

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-16541

(P2006-16541A)

(43) 公開日 平成18年1月19日(2006.1.19)

(51) Int. Cl.

C10L 1/04 (2006.01)

F1

C10L 1/04

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-197085 (P2004-197085)	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成16年7月2日(2004.7.2)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(特許庁注：以下のものは登録商標)		(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
1. テフロン		(72) 発明者	野村 守 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成15年度、石油公団、「天然ガス有効利用技術」に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)			

(54) 【発明の名称】 燃料油組成物

(57) 【要約】

【課題】 G T L 軽油の燃焼に起因する環境汚染物質の発生の少ない特徴を維持しつつ、特に低温流動性の向上のための流動性向上剤の添加効果が大きく、ゴム膨潤性が既存の軽油と比較して遜色のない燃料油組成物を提供すること。

【解決手段】 基材として(A) G T L (Gas To Liquid) を含み、以下の性状値有する燃料油組成物である。

- (a) 沸点； 155 ~ 380
- (b) 密度； 15 で測定した値が 0.77 ~ 0.83 g / cm³
- (c) 動粘度； 2.0 ~ 3.5 mm² / s
- (d) 硫黄分含有量； 10 質量 ppm 以下
- (e) 全芳香族化合物含有量； 3 ~ 20 容量 %
- (f) 2 環芳香族化合物含有量； 3 容量 % 以下
- (g) 3 環以上の芳香族化合物含有量； 0.5 容量 % 以下
- (h) 曇り点； 3 以下
- (i) 目詰まり点； - 5 以下
- (j) 流動点； - 7.5 以下
- (k) セタン価； 50 ~ 75
- (l) アニリン点； 70 ~ 90

【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材として(A)GTL(Gas To Liquid)を含み、以下の性状値を有することを特徴とする燃料油組成物。

(a) 沸点；155～380

(b) 密度；15 で測定した値が0.77～0.83 g/cm³

(c) 動粘度；2.0～3.5 mm²/s

(d) 硫黄分含有量；10質量ppm以下

(e) 全芳香族化合物含有量；3～20容量%

(f) 2環芳香族化合物含有量；3容量%以下

10

(g) 3環以上の芳香族化合物含有量；0.5容量%以下

(h) 曇り点；3 以下

(i) 目詰まり点；-5 以下

(j) 流動点；-7.5 以下

(k) セタン価；50～75

(l) アニリン点；70～90

【請求項2】

さらに、(m)炭素数20以上のノルマルパラフィン中に含まれる炭素数25以上のノルマルパラフィンの割合が1.5質量%以上、である請求項1記載の燃料油組成物。

【請求項3】

20

基材として、(A)GTL10～80容量%、(B)灯油留分15～60容量%、(C)その他の軽油基材0～75容量%の割合で含む請求項1又は2記載の燃料油組成物。

【請求項4】

(A)成分に対する(B)成分の容量比(B)/(A)が、0.25～1.5である請求項3記載の燃料油組成物。

【請求項5】

(A)成分が、ノルマルパラフィンの含有量が50～60質量%である請求項1～4いずれか1項に記載の燃料油組成物。

【請求項6】

(A)成分が、炭素数20以上のパラフィン中に含まれるノルマルパラフィンの割合が0～50質量%である請求項1～5のいずれか1項に記載の燃料油組成物。

30

【請求項7】

(A)成分が、炭素数6～30の飽和炭化水素の含有量97質量%以上であって、炭素数20以上のノルマルパラフィン中に含まれる炭素数25以上のノルマルパラフィン含有量3質量%以上、かつ90容量%留出時の蒸留温度330～360 である請求項1～6のいずれか1項に記載の燃料油組成物。

【請求項8】

(B)成分が、沸点範囲150～300、単環芳香族化合物含有量10～30容量%、2環芳香族化合物含有量1.0容量%以下、3環以上の芳香族化合物含有量0.1容量%以下、アニリン点70 以下、硫黄含有量10 ppm以下である請求項3又は4記載の燃料油組成物。

40

【請求項9】

(C)成分が、曇り点5 以下、ワックス析出率0.45質量%/ 以下、炭素数20以上のノルマルパラフィン中に含まれる炭素数25以上のノルマルパラフィン含有量3質量%以上、かつ、95容量%留出温度と80容量%留出温度の差が25 以上である請求項3又は4記載の燃料油組成物。

【請求項10】

30 で測定した動粘度が2.5～3.5 mm²/sである請求項1～9いずれか1項に記載の燃料油組成物。

【請求項11】

50

目詰まり点 - 12 以下、流動点 - 20 以下であって、かつ、30 で測定した動粘度が $2.0 \sim 3.0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ である請求項 1 ~ 9 いずれか 1 項に記載の燃料油組成物。

【請求項 12】

流動性向上剤 50 ~ 1000 質量 ppm を含む請求項 1 ~ 11 いずれか 1 項に記載の燃料油組成物。

【請求項 13】

流動性向上剤がエチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) を主成分とする請求項 12 記載の燃料油組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は燃料油組成物に関し、良好な燃焼排ガス性状及びゴム膨潤性を有すると共に、特に低温流動性に優れる燃料油組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、大気環境の改善のために、燃料油の燃焼に起因する二酸化炭素ガス、粒子状物質 (PM)、窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x) などの環境汚染物質の削減が求められており、それに伴い、自動車排ガス規制の強化と燃料の品質規制の強化が図られている。

20

ところで、ディーゼルエンジン車は、ガソリンエンジン車に比べて、燃費効率がよく、二酸化炭素の削減に有効である上、燃料油として用いられる軽油は、ガソリンに比べてコストが低いというメリットがある。しかしながら、ディーゼル車から排出される燃焼ガス中に含まれる PM が、近年、環境汚染の問題で大きくとりあげられている。この PM は、すすなどの燃料油の細かな燃えかすであって、人体に入ると呼吸器系に悪影響を与えることが知られている。したがって、排出ガス中の PM の削減がディーゼル車の最大の課題となっている。

そのため、わが国では、2005 年に達成をめざす新規制において、メーカー各社は現行規制の 1/3 まで PM 排出量を削減しなければならず、また、東京都においては都内を走るディーゼル車に DPf (ディーゼル微粒子除去装置: ディーゼル・パティキュレート・フィルター) の装着を義務づけられており、他の自治体にも広がる可能性が大きい。

30

【0003】

一方、PM 排出量の削減のために、燃料の面からも検討がなされており、その一つとして GTL (Gas to Liquid) 軽油の利用が注目されている。GTL 軽油は天然ガスや重質油を水性ガスに変換し、これをフィッシュアトロプッシュ合成 (FT 合成) によって合成油を得、さらに該合成油中の高沸点留分を分取し、必要に応じて水素化分解、異性化等を行って得る軽油の沸点範囲に相当する留分である。

GTL 軽油はその合成経路から明らかなように、排ガス中の PM の原因と考えられる芳香族成分、 SO_x の原因である硫黄分をほとんど含まないため、低環境負荷型の燃料油基

40

材として適しているといえる。しかしながら、GTL 軽油を用いた燃料油は、従来の軽油を前提として設計されたディーゼルエンジンにおいては、GTL 軽油が低密度であるため出力が低下し、燃費が悪化するという問題がある。またノルマルパラフィンの含有量が高いことから、燃料油として用いた場合には低温流動性が十分でなく、冬季使用において燃料系に設置されているフィルタを閉塞するという問題がある。

【0004】

GTL 軽油の低温流動性を改善するために、蒸留により重質留分をカットすること (以下軽質カットということがある) による重質パラフィンを減少させる方法や、異性化率をあげることが検討されているが、前者は中間留分得率低下が問題となり、後者は過分解に

50

よる中間留分収率の低下、二次処理コスト増大等が問題となる。

一方、芳香族成分が実質的に含まれていないため、噴射ポンプで使用されているゴムシール材（特にNBR系ゴム）に対して膨潤性が小さく、通常の軽油からGTL軽油に燃料を切り替えた際にゴムシール材の収縮によりシール部からの燃料漏れが懸念される。

GTL軽油の低温流動性を改善する方法や、石油系燃料と混合する方法などこれまで種々検討されており、実質的に硫黄を含まないパラフィン組成物と極性基含有潤滑性向上剤を含む異性化率の低い軽油（例えば、特許文献1参照）、異性化GTL軽油（例えば、特許文献2参照）、従来のディーゼル燃料油より沸点範囲の広い、ワイドカットフィッシャートロブシュ由来の異性化GTL軽油（例えば、特許文献3参照）、分解軽油基材とGTL軽油の混合（例えば、特許文献4参照）、水素化分解軽油とGTL軽油の混合（例えば、特許文献5参照）、蒸留範囲が150～380の精製された基油とGTL軽油の混合（例えば、特許文献6参照）等が挙げられるが、低温流動性が不十分であったり、低温流動性が改善されていても軽質カットまたは異性化率の向上しか検討はなされておらず、低温流動性向上剤の効果を引き出す方法は見出されておらず、満足のいくものではなかった。

10

【0005】

【特許文献1】特開平11-12581号公報

【特許文献2】特表2002-526637号公報

【特許文献3】特表2003-531949号公報

【特許文献4】特表2003-531950号公報

【特許文献5】特開2003-105354号公報

【特許文献6】特開2004-51964号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような状況下で、GTL軽油の燃焼に起因する環境汚染物質の発生の少ない特徴を維持しつつ、ゴム膨潤性を従来の軽油と比較して遜色のない性状に改善し、かつ冬季低温下での使用においても十分な流動性を持つ燃料油組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

30

【0007】

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の性状を有する燃料油組成物が上記課題を解決し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0008】

すなわち、本発明は、

(1) 基材として(A)GTL(Gas To Liquid)を含み、以下の性状値を有することを特徴とする燃料油組成物、

(a) 沸点；155～380

(b) 密度；15で測定した値が0.77～0.83g/cm³

40

(c) 動粘度；2.0～3.5mm²/s

(d) 硫黄分含有量；10質量ppm以下

(e) 全芳香族化合物含有量；3～20容量%

(f) 2環芳香族化合物含有量；3容量%以下

(g) 3環以上の芳香族化合物含有量；0.5容量%以下

(h) 曇り点；3以下

(i) 目詰まり点；-5以下

(j) 流動点；-7.5以下

(k) セタン価；50～75

(l) アニリン点；70～90

50

- (2) さらに、(m)炭素数20以上のノルマルパラフィン中に含まれる炭素数25以上のノルマルパラフィンの割合が1.5質量%以上、である上記(1)の燃料油組成物、
- (3) 基材として、(A)GTL10~80容量%、(B)灯油留分15~60容量%、(C)その他の軽油基材0~75容量%の割合で含む上記(1)又は(2)の燃料油組成物、
- (4) (A)成分に対する(B)成分の容量比(B)/(A)が、0.25~1.5である上記(3)の燃料油組成物、
- (5) (A)成分が、ノルマルパラフィンの含有量が50~60質量%である上記(1)~(4)の燃料油組成物、
- (6) (A)成分が、炭素数20以上のパラフィン中に含まれるノルマルパラフィンの割合が0~50質量%である上記(1)~(5)の燃料油組成物、
- (7) (A)成分が、炭素数6~30の飽和炭化水素の含有量97質量%以上であって、炭素数20以上のノルマルパラフィン中に含まれる炭素数25以上のノルマルパラフィン含有量3質量%以上、かつ90容量%留出時の蒸留温度330~360である上記(1)~(6)の燃料油組成物、
- (8) (B)成分が、沸点範囲150~300、単環芳香族化合物含有量10~30容量%、2環芳香族化合物含有量1.0容量%以下、3環以上の芳香族化合物含有量0.1容量%以下、アニリン点70以下、硫黄含有量10ppm以下である上記(3)又は(4)の燃料油組成物、
- (9) (C)成分が、曇り点5以下、ワックス析出率0.45質量%/以下、炭素数20以上のノルマルパラフィン中に含まれる炭素数25以上のノルマルパラフィン含有量3質量%以上、かつ、95容量%留出温度と80容量%留出温度の差が25以上である請求3又は4記載の燃料油組成物、
- (10) 30で測定した動粘度が2.5~3.5mm²/sである上記(1)~(9)の燃料油組成物、
- (11) 目詰まり点-12以下、流動点-20以下であって、かつ、30で測定した動粘度が2.0~3.0mm²/sである上記(1)~(9)の燃料油組成物、
- (12) 流動性向上剤50~1000質量ppmを含む上記(1)~(11)の燃料油組成物、及び
- (13) 流動性向上剤がエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)を主成分とする上記(12)の燃料油組成物、
- を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、流動性向上剤の添加効果が大きく、かつ燃焼に起因する環境汚染物質の発生が少なく、さらに、ゴム膨潤性を従来の軽油と同等に維持することができる燃料油組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の燃料油組成物は、基材として(A)GTL(Gas To Liquid)を含み、以下の性状値有することを特徴とするものである。

- (a) 沸点；155~380
- (b) 密度；15で測定した値が0.77~0.83g/cm³
- (c) 動粘度；2.0~3.5mm²/s
- (d) 硫黄分含有量；10質量ppm以下
- (e) 全芳香族化合物含有量；3~20容量%
- (f) 2環芳香族化合物含有量；3容量%以下
- (g) 3環以上の芳香族化合物含有量；0.5容量%以下
- (h) 曇り点；3以下
- (i) 目詰まり点；-5以下

(j) 流動点； - 7 . 5 以下

(k) セタン価； 5 0 ~ 7 5

(l) アニリン点； 7 0 ~ 9 0

【 0 0 1 1 】

本発明の燃料油組成物の沸点は 1 5 5 ~ 3 8 0 であることが必要である。沸点を上記範囲にすることで、引火点低下による問題はなく、排ガス中の、特に、粒状物質の発生をおさえることができる。

ここでいう沸点とは、J I S K 2 2 5 4 「蒸圧法蒸留試験方法」により測定される初留点から終点までの範囲を示す。

さらに、当該燃料油組成物の密度は、1 5 において、0 . 7 7 ~ 0 . 8 3 g / c m³ であることを要し、密度を上記範囲にすることで発熱量の低下を抑え、燃料消費率の悪化を抑制することができる。密度は、J I S K 2 2 4 9 「原油及び石油製品 - 密度試験方法」により測定される。

【 0 0 1 2 】

また、当該燃料油組成物の動粘度は、3 0 において、2 . 0 ~ 3 . 5 m m² / s であることを要し、動粘度を上記範囲にすることで、潤滑性の低下による噴射ポンプ、噴射ノズル等の摩耗を抑え、また、燃焼性の悪化を抑制することができる。

動粘度は、J I S K 2 2 8 3 「原油及び石油製品 - 動粘度試験方法及び粘度指数算出方法」により測定される。

動粘度の範囲を 2 . 5 ~ 3 . 5 m m² / s に設定することで 2 号軽油として、また、2 . 0 ~ 3 . 0 m m² / s に設定することで 3 号軽油として好適に適用することができる。

さらに、当該燃料油組成物の硫黄含有量は、1 0 質量 p p m 以下であることを要し、好ましくは 5 質量 p p m 以下である。硫黄含有量を上記範囲にすることにより排気ガス中の硫黄酸化物 (S O_x) の発生量を抑制するとともに、排気ガス後処理触媒の硫黄被毒を抑制することができる。この触媒再生の頻度を減少させることができることから燃料消費量も改善することができる。

硫黄分は、J I S K 2 5 4 1 - 2 「原油及び石油製品 - 硫黄分試験方法第 2 部微量電量滴定式酸化法」により測定できる。

【 0 0 1 3 】

また、当該燃料油組成物の全芳香族化合物の含有量は、3 ~ 2 0 容量 % であることを要し、全芳香族化合物の含有量を上記範囲に設定することによりゴム膨潤性の低下を抑え、排ガス中の特に P M の増加を抑制することができる。さらに、全芳香族化合物中の 2 環芳香族化合物の含有量は 3 容量 % 以下、好ましくは 2 容量 % 以下、さらに好ましくは 1 容量 % 以下であることを要し、3 環以上の芳香族化合物の含有量は 0 . 5 容量 % 以下、好ましくは 0 . 3 容量 % 以下、さらに好ましくは 0 . 2 容量 % 以下であることを要し、2 環芳香族化合物及び 3 環以上の芳香族化合物の含有量を上記範囲にすることで、排ガス中の特に P M の増加を抑制することができる。全芳香族化合物、2 環芳香族化合物及び 3 環以上の芳香族化合物の組成については、石油学会規格 J P I - 5 S - 4 9 - 9 7 により測定できる。

【 0 0 1 4 】

さらに、当該燃料油組成物の炭素数 2 0 以上のノルマルパラフィン中に含まれる炭素数 2 5 以上のノルマルパラフィンの割合が 2 質量 % 以上であることを要する。

好ましくは 3 質量 % 以上、さらに好ましくは 5 質量 % 以上である。炭素数 2 0 以上のノルマルパラフィン中に含まれる炭素数 2 5 以上のノルマルパラフィンの割合を上記範囲にすることによって流動性向上剤の効果が大きくなり、目詰まり点と流動点を下げることができる。特に目詰まり点を下げることにより有効である。

この割合の上限については、特に制限はないが、通常、1 5 質量 % 程度である。

炭素数 2 0 以上および炭素数 2 5 以上のノルマルパラフィンの量については、ガスクロマトグラフィ (G C) によって測定できる。

【 0 0 1 5 】

10

20

30

40

50

また、当該燃料油組成物の曇り点が3以下、目詰まり点が-5以下、流動点が-7.5以下であることを要する。これらの性状値は、燃料油組成物の低温流動性を左右する値であり、これらの値を上記範囲にすることで、低温時におけるフィルタの目詰まりの発生を抑え、始動性、走行性に不具合が発生することを防止することができる。

目詰まり点及び流動点を上記範囲に設定することで2号軽油として、また、目詰まり点を-12以下、流動点を-20以下に設定することで3号軽油として好適に適用することができる。

曇り点及び流動点については、JIS K 2269「原油及び石油製品の流動点並びに石油製品曇り点試験方法」により測定される。

目詰まり点については、JIS K 2288「石油製品 - 軽油 - 目詰まり点試験方法」により測定できる。 10

【0016】

さらに、当該燃料油組成物は、セタン価が50~75、アニリン点が70~90であることを要する。セタン価を上記範囲にすることで燃焼性の低下、始動時の白煙発生、排ガスの増加を抑え改善することができる。また、アニリン点がゴム膨潤性と高い相関があることが知られており(2003年石油製品討論会予稿集31~35頁)アニリン点を上記範囲にすることで、ゴム膨潤性が既存の軽油並みであり、燃料切り替え時の燃料漏れを防止することができる。

セタン価は、JIS K 2280「石油製品 - 燃料油 - オクタン価及びセタン価試験方法並びにセタン指数算出方法」により測定できる。 20

また、アニリン点については、JIS K 2256「石油製品 - アニリン点及び混合アニリン点試験方法」により測定できる。

【0017】

以上のように、多くの性状値をそれぞれ上述の範囲に特定することによって、上記課題を解決し得る燃料油組成物を得ることが出来る。

【0018】

本発明の燃料油組成物は、基材として、(A)GTL軽油10~80容量%、(B)灯油留分15~60容量%、および、本発明の効果を阻害しない範囲で(C)その他の軽油基材0~75容量%の割合で混合することが好ましい。

(A)成分の混合割合は、容量%で10~80が好ましい。さらに好ましくは 30
15~60容量%である。(A)成分の混合割合を上記範囲にすることによって(A)成分による排ガスのPM低減効果を確保し、密度の低下による燃費の悪化を抑え、低温流動性向上剤の添加効果を得ることができる。

また、(B)成分の混合割合は、容量%で15~60が好ましい。さらに好ましくは20~55容量%である。(B)成分の混合割合を上記範囲にすることで、低温流動性の悪化および動粘度の低下を抑えることができる。(C)成分の混合割合は、容量%で0~75が好ましい。さらに好ましくは5~50容量%である。(C)成分の混合割合を上記範囲にすることで(B)成分に由来する低温流動性改善効果、及び(A)成分に由来する排ガスのPM低減効果を確保することができる。

【0019】

また、本発明の燃料油組成物は、(A)成分に対する(B)成分の容量比(B)/(A)が容量比で0.25~1.5であることが好ましい。さらに好ましくは 40
0.3~1.3である。(A)成分に対する(B)成分の容量比を上記範囲にすることで曇り点、ゴム膨潤性及び動粘度を適正な範囲に保ち、噴射ポンプや噴射ノズル等の摩耗を抑えることができる。

【0020】

本発明の燃料油組成物の基材として用いられる(A)成分は、炭素数6~30の飽和炭化水素の含有量97質量%以上、炭素数20以上のノルマルパラフィン中に含まれる炭素数25以上のノルマルパラフィン含有量3質量%以上、90容量%留出時の蒸留温度330~360、全パラフィン中のノルマルパラフィン含有量50~60質量%、かつ、炭 50

素数 20 以上のパラフィン中に含まれるノルマルパラフィン含有量 0 ~ 50 質量%であることが好ましい。

【0021】

(A) 成分である G T L 軽油を得るための方法としては、上記物性を有するものであれば特に限定されないが、通常水素と一酸化炭素からなる水性ガス反応 (F T 反応) を固定床反応器等にて、触媒を用いて行う。触媒としては、コバルト、ルテニウム、ニッケル、鉄等を活性金属として担持した不均一系触媒が好適に用いられ、これらの中でも特にコバルト及び / 又はルテニウムを含むものが好ましい。反応圧力としては 0.5 ~ 3.0 MPa の範囲であるのが好ましく、反応温度としては 150 ~ 330 の範囲で行われるのが好ましい。水性ガス中の水素と一酸化炭素の比率については、比較的一酸化炭素の分圧が低い方が好ましく、具体的には 1 ~ 3 の範囲であることが好ましく、さらには 1.5 ~ 2.5 の範囲であることが好ましい。

【0022】

上記 F T 反応によって得られた合成油は、水素化分解により高沸点留分を分解する。水素化分解の触媒としては、白金、パラジウム、コバルト、モリブデン、ニッケル、タンゲステン等の活性金属種をアルミナ、シリカ - アルミナ、ゼオライト等の担体に担持した通常用いられる水素化分解触媒を使用することができる。反応温度としては 250 ~ 450 の範囲、反応圧力としては 0.1 ~ 10 MPa の範囲、L H S V としては 0.3 ~ 5 h r⁻¹ の範囲で好適に水素化分解が行われる。

また、異性化触媒としては白金、ルテニウム、パラジウム等をアルミナ、シリカ - アルミナ、ゼオライト等の担体に担持した通常用いられる異性化触媒を使用することができる。反応温度としては 200 ~ 400 の範囲、反応圧力としては 0.3 ~ 10 MPa の範囲、L H S V としては 0.3 ~ 10 h r⁻¹ の範囲で好適に異性化反応が行われる。

【0023】

前述のように、(A) 成分は、炭素数 6 ~ 30 の飽和炭化水素の含有量 97 質量%以上であることが好ましい。炭素数を上記範囲にすることによって低温流動性および引火点を適正な範囲に保つことができる。

また、炭素数 20 以上のノルマルパラフィン中に含まれる炭素数 25 以上のノルマルパラフィン含有量 3 質量%以上であることが好ましく、より好ましくは 5 質量%以上、さらに好ましくは 8 質量%以上である。上記範囲にすることで流動性向上剤の添加効果を十分確保することができる。

さらに、90 容量% 留出温度 330 ~ 360 が好ましく、さらに好ましくは、340 ~ 355 である。90 容量% 留出温度を上記温度範囲にすることによって、流動性向上剤の添加効果を確保し曇り点を適正な範囲に保つことができる。90 容量% 留出温度については、J I S K 2254「蒸圧法蒸留試験方法」により測定できる。

また、全パラフィン中のノルマルパラフィン含有量が 50 ~ 60 質量%であることが好ましい。

さらに、炭素数 20 以上のパラフィン中に含まれるノルマルパラフィン含有量 0 ~ 50 質量%であることが好ましい。より好ましくは 10 ~ 40 質量%である。炭素数 20 以上のパラフィン中に含まれるノルマルパラフィン含有量を上記範囲にすることで異性化時の収率低下及び処理コストの増大、低温流動性の悪化を抑えることができる。

【0024】

本発明の燃料油組成物の基材として用いられる (B) 成分は、環境性能を考慮した場合には硫黄含有量が、10 質量 ppm 以下であることが好ましい。(B) 成分として、例えば、脱硫灯油 (D K)、水素化分解灯油、又は F C C 装置から得られる灯油留分、さらにはこれらを脱硫した脱硫品等の灯油基材を単独で又は混合して使用することができる。

【0025】

さらに、本発明の効果を阻害しない範囲で基材として用いられる (C) 成分は、曇り点 5 以下、ワックス析出率 0.45 質量% / 以下、炭素数 20 以上のノルマルパラフィン中に含まれる炭素数 25 以上のノルマルパラフィン含有量 3 質量%以上であることが好

ましい。かつ、95容量%留出温度と80容量%留出温度の差が25以上であることが好ましく、30以上であることがさらに好ましい。これらの性状を満足することで特に流動性向上剤の添加効果が確保される。

具体的には、上記性状を有する(C)成分として、脱硫軽油(DGO)、間脱軽油の脱硫品、水素化分解軽油、脱ろう軽油等の基材を単独で又は混合して使用することができる。

【0026】

さらに、本発明の燃料油組成物は、流動性向上剤を含有することが好ましい。

ここで流動性向上剤とは、流動点等を低下させる目的で配合される添加剤をいい、このようなものとしては、例えば界面活性剤系流動性向上剤、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、エチレン-アルキルアクリレート系共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリアルキルアクリレート、アルケニルこはく酸アミド系化合物等が使用できる。流動性向上剤の添加量については特に制限されないが、効果及び経済性のバランスを考慮すると50~1,000質量ppmの範囲で添加することが好ましく、100~700質量ppmの範囲がさらに好ましく、200~500質量ppmの範囲が特に好ましい。

10

【0027】

本発明の燃料油組成物は、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、上記添加剤の他に通常、燃料油に使用される各種添加剤、例えば潤滑性向上剤、酸化防止剤、PM低減剤、NO_x低減剤、水抜き剤、セタン価向上剤などの中から、一種又は二種以上を適宜選択し、添加することができる。

20

【0028】

潤滑性向上剤とは、摩擦係数を低下せしめる目的で配合される添加剤をいい、例えばオレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などの高級脂肪酸及びそのエステル、あるいはオレイルアルコールなどの高級アルコール、アミン、硫化油脂、塩素化油脂などが用いられる。また、直鎖の酸性リン酸エステル、酸性亜リン酸エステルなども使用可能である。潤滑性向上剤の添加量としては特に制限されないが、効果及び経済性のバランス等を考慮すると50~200質量ppmの範囲であることが好ましい。また植物油由来の高級脂肪酸のメチルエステル(FAME)を1~10質量%混合することも好適であり、十分な潤滑性を付与することが可能である。また、FAMEはアニリン点を下げる効果が高いのでゴム膨潤性の視点からも好適である。

30

【0029】

酸化防止剤の種類としては特に制限はなく、従来燃料油の酸化防止剤として慣用されているものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができ、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤等が好適に用いられる。

具体的には、アミン系酸化防止剤として、N,N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミンやN,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン等が挙げられ、フェノール系酸化防止剤として、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール等が挙げられ、これらは一種

40

を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、セタン価向上剤としては、例えば硝酸ヘキシル、硝酸オクチル等の硝酸アルキル等が使用される。

【実施例】

【0030】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

<GTL軽油の製造>

GTL軽油は天然ガスや重質油を水性ガスに変換し、これをフィッシャートロプッシュ合成(FT合成)によって合成油を得、さらに該合成油中の高沸点留分を分取し、必要に

50

応じて水素化分解、異性化等を行って得る軽油の沸点範囲に相当する留分である。図 1 に F T プラントの 2 段処理方法の概要図をしめす。

以下図 1 に基づいて製造工程の概要を説明する。

1 は F T プラント、2 は軽質分、3 は重質分、4 - 1、4 - 2、4 - 3、4 - 4、は蒸留工程、5 は水素化分解処理工程、6 は異性化処理工程である。(a) は灯軽油留分、(b) は減圧軽油相当留分、(c) は中間留分(灯軽油)、(d) はナフサ留分、(e) はガス、(f - 1)、(f - 2)、(f - 3) はそれぞれ蒸留残分を示す。

【 0 0 3 1 】

G T L 軽油は、軽質分(炭素数 6 ~ 3 0 の炭化水素、流動点 3、沸点 6 8 ~ 4 3 9、) 2 を蒸留工程(4 - 1) により灯軽油留分(a)、ナフサ留分(d)、蒸留残分(f - 1) に分離し、得られた灯軽油留分(a) は異性化処理工程 6 によって異性化される。その際ガス(e) が分離される。更に蒸留工程(4 - 4) によってナフサ留分(d) と、G T L 軽油として用いられる中間留分(灯軽油)(c) に分けられる。

一方、重質分(炭素数 7 ~ 9 5 の炭化水素、流動点 7 8、沸点 8 8 ~ 7 2 4) (3) は、蒸留工程(4 - 2) により灯軽油留分(a)、減圧軽油相当留分(b)、ナフサ留分(d)、蒸留残分(f - 2) 沸点 5 0 0 以上に分離される。灯軽油留分(a) は異性化処理工程 6 へ、引き続き減圧軽油相当留分(b) は、水素化分解処理工程 5 によって高沸点留分を分解する。その際ガス(e) が分離される。

分解された留分はさらに蒸留工程(4 - 3) で灯軽油留分(a)、ナフサ留分(d)、蒸留残分(f - 3) 沸点 4 2 0 以上に分離される。

灯軽油留分(a) は異性化処理工程 6 によって異性化処理され蒸留工程(4 - 4) によって G T L 軽油として用いられる中間留分(灯軽油)(c) が得られる。

尚、水素化分解条件は第 1 表に、異性化条件は第 2 表に示す。

【 0 0 3 2 】

【表 1】

第 1 表 水素化分解条件

	実施例(二段処理)
触媒	貴金属(Pt)担持アルミナボリア系触媒
反応温度: WAT (°C)	375
LHSV: (hr ⁻¹)	0.85
水素分圧(MPa)	3
水素モル比(Nm ³ /kL)	500

【 0 0 3 3 】

【表 2】

第 2 表 異性化条件

	実施例(二段処理)
触媒	貴金属(Pt)担持ゼオライト系触媒
反応温度: WAT (°C)	240
LHSV: (hr ⁻¹)	4
水素分圧(MPa)	5
水素モル比(Nm ³ /kL)	500

【 0 0 3 4 】

異性化処理後の中間留分(灯軽油)(c) は蒸留工程〔(4 - 4)、1 5 段蒸留及び減圧蒸留〕により 4 成分にカットした。各留分の得率を第 3 表に示す。当然のことながら、重質にカットすることにより軽油留分の得率が増加する。

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

50

【表 3】

第 3 表 2 段処理による各沸点竜分の得率

留分	沸点範囲	得率 (質量%)
a	IBP~180°C	8.7
b	180~380°C	79.8
c	380~420°C	8.2
d	420~450°C	2.6
b+c	180~420°C	88.0

10

【0036】

基材として第 3 表に示す留分 b、留分 b + c、さらに異性化条件を厳しくし異性化率を上げて別途製造した G T L 軽油 (1 8 0 ~ 3 8 0 留分)、石油由来の深度脱硫灯油 (D K) および深度脱硫軽油 (D G O) の性状を第 4 表に示す。

【0037】

【表 4】

第 4 表 GTL 軽油及び石油系灯軽油の性状

			GTL-1	GTL-2	GTL-3	脱硫灯油	脱硫軽油
			留分 b	留分 b + c	高異性化	DK	DGO
密度	@ 15°C	g/cm ³	0.773	0.775	0.785	0.790	0.837
動粘度	@ 30°C	mm ² /s	3.00	3.33	4.23	1.30	4.96
組成 1	窒素分	質量 ppm	<1	<1	<1	<1	6
	硫黄分	質量 ppm	<1	<1	<1	6	18
組成 2	飽和分	容量%	100.0	100.0	98.9	80.8	79.4
	1環状アロマ	容量%	0.0	0.0	1.1	18.8	18.2
	2環状アロマ	容量%	0.0	0.0	0.0	0.4	1.7
	3環状アロマ以上	容量%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7
	全芳香族化合物	容量%	0.0	0.0	1.1	19.2	20.6
組成 3	n-P/P* ⁴	質量%	56.7	57.2	24.7	—	—
	n-P(C20+)/P(C20+)* ⁵	質量%	27.9	31.0	14.6	—	—
	n-PC20+* ⁶	質量%	4.2	6.6	4.3	—	4.6
	n-PC25+* ⁷	質量%	0.0	0.9	0.1	—	0.6
	n-P(C25+)/n-P(C20+)* ⁸	質量%	0.0	13.1	1.4	—	13.9
蒸留	初留点	°C	205	203	178	156	163
	10%留出温度	°C	222	224	245	167	251
	50%留出温度	°C	265	271	299	190	298
	80%留出温度	°C	306	320	323	220	336
	90%留出温度	°C	324	343	334	235	354
	95%留出温度	°C	335	259	343	248	371
	終点	°C	345	371	351	265	380
Δ (T95-T80)	°C	29.0	39.0	20.0	28.0	35.0	
引火点	°C	86.0	88.0	68.0	45.5	74.0	
アニリン点	°C	93.2	96.2	98.3	59.7	77.5	
セタン指数		85.6	85.0	92.0	47.1	61.2	
セタン価	—	86.5	85.7	79.5	45.0	60.0	
ワックス析出率	質量%/°C	—	—	—	—	0.41	
曇り点	°C	-2	5	1	—	4	
目詰り点 °C	FI* ¹ 添加前		-4	5	-2	—	3
	FI-1* ² 添加500ppm		0	4	1	—	-5
	FI-2* ³ 添加500ppm		-2	4	-2	—	-3
流動点 °C	FI添加前		-5	3	-1	—	1
	FI-1添加500ppm		-11	-3	<-35	—	-15
	FI-2添加500ppm		-8	2	-5	—	-10

* 1 : 流動性向上剤

* 2 : エチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) 系流動性向上剤 (インフィニウム社製「Infineum R240」)

* 3 : 界面活性剤系流動性向上剤 (日本油脂 (株) 製「サンヒブ S-203」)

* 4 : 全パラフィン中のノルマルパラフィン含有量

* 5 : 炭素数 20 以上のパラフィン中に含まれるノルマルパラフィン含有量

* 6 : 炭素数 20 以上のノルマルパラフィンの含有量

* 7 : 炭素数 25 以上のノルマルパラフィンの含有量

10

20

30

40

50

* 8 : 炭素数 20 以上のノルマルパラフィン中に含まれる炭素数 25 以上のノルマルパラフィンの含有量

【0038】

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 2

第 5 表に示す割合で表 4 に示した基材を混合して G T L 混合軽油を製造した。

【0039】

【表 5】

第 5 表

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
(A) 成分: G T L-1			-	-	-	50	85
(A) 成分: G T L-2			50	-	50	-	-
(A) 成分: G T L-3			-	43	-	-	-
(B) 成分: 脱硫灯油 (DK)			30	57	50	-	15
(C) 成分: 脱硫軽油 (DGO)			20	-	-	50	-
(B) 成分 / (A) 成分: 容量比			0.60	1.33	1.00	0.00	0.18
密度 @15℃		g/cm ³	0.792	0.787	0.783	0.805	0.776
動粘度 @30℃		mm ² /s	2.66	2.07	2.06	3.77	2.64
組成 1	窒素分	質量 ppm	1	<1	<1	3	<1
	硫黄分	質量 ppm	5	3	3	9	1
組成 2	飽和分	容量%	90.1	88.6	90.4	89.6	97.1
	1 環状アロマ	容量%	9.3	11.2	9.4	9.1	2.8
	2 環状アロマ	容量%	0.5	0.2	0.2	0.9	0.1
	3 環状アロマ以上	容量%	0.1	0.0	0.0	0.4	0.0
	全芳香族化合物	容量%	9.9	11.4	9.6	10.4	2.9
組成 3	C20+		3.87	1.87	3.20	4.44	3.59
	C25+		0.45	0.03	0.37	0.34	0.00
	n-P(25+)/n-P(20+)		11.63	1.60	11.56	7.66	0.00
組成 4	初留点	℃	169	158	164	177	177
	10%留出温度	℃	193	177	182	233	206
	50%留出温度	℃	253	231	227	284	255
	80%留出温度	℃	311	301	286	321	299
	90%留出温度	℃	338	323	323	338	321
	95%留出温度	℃	357	337	347	353	334
	終点	℃	372	345	361	369	341
Δ (T95-80)		℃	46	36	61	32	35
引火点		℃	58	51	55	77	66
アニリン点		℃	82.4	80.2	79.3	86.1	87.2
セタン指数		-	66.7	61.5	62.2	72.8	78.5
セタン価		-	66.4	57.8	63.4	71.3	78.3
ワックス析出率		Wt%/℃	0.28	0.26	0.23	0.38	0.50
曇り点	℃	FI 添加前	2	-10	-2	1	-3
目詰り点	℃	FI 添加前	0	-11	-5	0	-4
		FI-1 添加 500ppm	-8	-13	-12	0	-4
		FI-2 添加 500ppm	-7	-14	-8	-3	-4
流動点	℃	FI 添加前	-5	-16	-8	-2	-7
		FI-1 添加 500ppm	-15	<-35	-24	-20	-20
		FI-2 添加 500ppm	-11	<-35	-23	-7	-14
Δ CP-CFPP ^{*9} (F11)		℃	10	3	10	1	0
Δ CP-CFPP (F12)		℃	9	4	6	4	1
HFRR ^{*10} WS1.4 (LI 添加後)		μm	374	442	409	272	403
低温流動性			○	○	○	x	x
ゴム膨潤性			○	○	○	Δ	Δ

* 9 : 曇り点 - 目詰り点

* 10 : High Frequency Reciprocation Wear Rig

* : それぞれの混合軽油に潤滑性向上剤 (三洋化成工業 (株) 製「サンフリック F M - 6」) 140 質量 ppm を添加

【0040】

本発明の実施例及び比較例に記載される燃料油組成物の評価は以下に示す要領に従って行った。また、組成分析は以下の方法によって行った。測定結果を第 4 表及び第 5 表に示

10

20

30

40

50

す。

< 評価方法 >

1. 密度；J I S K 2 2 4 9 に準じ、振動式密度試験方法にて測定した。
2. 動粘度；J I S K 2 2 8 3 に準じ、測定した。
3. 流動点；J I S K 2 2 6 9 に準じ、測定した。
4. 曇り点；J I S K 2 2 6 9 に準じ、測定した。
5. 目詰まり点；J I S K 2 2 8 8 に準じ、測定した。
6. 潤滑性；石油学会規格「J P I - 5 S - 5 0 - 9 7」に準じ、H F R R [High Frequency Reciprocation Wear Rig, P S C Instruments社製]を用いて、試験燃料バス中で、直径10 mm、材質E N 3 1 / 5 2 1 0 0 のディスク上で、直径6 mm、材質E N 3 1 / 5 2 1 0 0 のベアリングボールを、下記の条件にて摺動させた。試験油温度：60、室温：23 相对湿度：50%、荷重：1.96 N、振動ストローク：1 mm、振動周波数：50 Hz、試験時間：75分試験後、ボールの摩耗跡の直径をX、Y方向測定して、平均値を摩耗幅(μm)とした。尚、摩耗跡の測定は、測定用顕微鏡で約2 μmの測定精度で行った。
7. セタン価；J I S K 2 2 8 0 に基づいて測定した。
8. ワックス析出率；試料20 gにろ過助剤を200 ppm加え、所定の温度まで急冷して30分間保持した後、テフロン紙(目開き10 μm)で減圧ろ過した。残った油分をアセトン40 mlで4回洗浄し、ノルマルヘキサン300 mlでワックスを溶解、回収した。次にノルマルヘキサンを蒸発・除去した後105~110 で乾燥して秤量し、ワックス分とした。この操作を試料の曇り点-2、曇り点-4及び曇り点-6の条件で行い、横軸に冷却温度、縦軸にワックス析出量をプロットし、その傾きの絶対値をワックス析出率とした。ワックス析出率が低いほど、ワックスの析出に対する温度依存性が低く、良好な低温流動性を有する。
9. ゴム膨潤性；アニリン点が75~85 ()、85 を超え90 未満()、90 以上(x)としてアニリン点の値で評価した。

【0041】

< 組成分析 >

- 硫黄分；J I S K 2 5 4 1 - 2 「原油及び石油製品 - 硫黄分試験法 第2部微量電量滴定式酸化法」に準拠して測定した。
- 窒素分；J I S K 2 6 0 9 「化学発光法」に準拠して測定した。
- 芳香族分、多環芳香族分；石油学会規格「J P I - 5 S - 4 9 - 9 7」に準拠して測定した。
- ノルマルパラフィン、イソパラフィン；島津製作所製ガスクロマトグラフGC-9Aとクロマトパック3Aデータ処理装置を用い、次の条件で測定した。
- カラム；J & W製DB-1メガボアークラム60 m (30 mカラム2本接続)
- カラム温度；100~300 (5 / 分で昇温)
- キャリアーガス；ヘリウム
- インジェクター温度；340
- 検出器；水素化炭イオン検出器(FID)
- 上記データ処理装置を用い、得られたガスクロマトグラムにおいて、ベースラインから上の全面積(S)とノルマルパラフィンピークの谷から谷を結ぶ線より上の部分の面積(P_i)とを求め、(P_i/S)×100の式により炭素数iのノルマルパラフィン含有量(質量%)を算出した。

それぞれの評価結果を第4表および第5表に示す。

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明の燃料油組成物は、ディーゼルエンジン用、ガスタービン用、マイクロガスタービン用に好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 3 】

【 図 1 】 F T プラントの 2 段処理方法の概要図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 4 4 】

- 1 . F T プラント
- 2 . 軽質分
- 3 . 重質分
- 4 - 1、4 - 2、4 - 3、4 - 4 . 蒸留工程
- 5 . 水素化分解処理工程
- 6 . 異性化処理工程
- (a) . 灯軽油留分
- (b) . 減圧軽油相当留分
- (c) . 中間留分 (灯軽油)
- (d) . ナフサ留分
- (e) . ガス
- (f - 1)、(f - 2)、(f - 3) . 蒸留残分

10

【 図 1 】

