

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6008534号
(P6008534)

(45) 発行日 平成28年10月19日 (2016. 10. 19)

(24) 登録日 平成28年9月23日 (2016. 9. 23)

(51) Int. Cl.		F I	
C 1 O G	65/14	(2006. 01)	C 1 O G 65/14
C 1 O G	45/62	(2006. 01)	C 1 O G 45/62
C 1 O G	47/16	(2006. 01)	C 1 O G 47/16
C 1 O L	1/08	(2006. 01)	C 1 O L 1/08

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-75017 (P2012-75017)	(73) 特許権者	504117958
(22) 出願日	平成24年3月28日 (2012. 3. 28)		独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構
(65) 公開番号	特開2013-203901 (P2013-203901A)		東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
(43) 公開日	平成25年10月7日 (2013. 10. 7)	(73) 特許権者	509001630
審査請求日	平成27年2月26日 (2015. 2. 26)		国際石油開発帝石株式会社
前置審査			東京都港区赤坂五丁目3番1号
		(73) 特許権者	000004444
			J X エネルギー株式会社
			東京都千代田区大手町一丁目1番2号
		(73) 特許権者	591090736
			石油資源開発株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目7番12号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フィッシャー・トロプシュ合成により得られる、中間留分及び/又はこれより重質なワックスを含むF T合成油を、水素化異性化触媒と接触させて水素化異性化油を得る水素化異性化工程(A 1)及び水素化分解触媒と接触させて水素化分解油を得る水素化分解工程(A 2)を含む水素化処理工程(A)と、

前記水素化異性化油(a 1)及び水素化分解油(a 2)からなる水素化処理油(a)の少なくとも一部を精留塔に移送し、少なくとも、5%留出温度が130~170、95%留出温度が240~300の中間留分(b 1)及びこれより重質な重質油(b 2)を得る精留工程(B)と、を備え、

前記水素化異性化工程(A 1)における水素化処理原料が、10%留出温度が85~180、90%留出温度が325~355であるF T合成中間留分(F 1)であり、

前記水素化異性化油(a 1)において、炭素数18の炭化水素に占める炭素数18の分岐パラフィンの割合が、85~98質量%であり、

前記中間留分(b 1)において、炭素数14~16の炭化水素に占める炭素数14~16の分岐パラフィンの割合が75質量%以上、炭素数17の炭化水素の割合が10質量%以下であり、

前記水素化処理工程(A)における水素化処理条件及び/又は前記精留工程(B)における精留条件を調整し、引火点が30~40であり、パラフィン全量に占める分岐パラフィンの割合が60質量%以上となる前記中間留分(b 1)を、ディーゼル燃料又はディ

ーゼル燃料基材として得ることを特徴とするディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

【請求項 2】

前記水素化処理油 (a) が、前記水素化異性化油 (a 1) の少なくとも一部及び水素化分解油 (a 2) の少なくとも一部との混合物であることを特徴とする請求項 1 記載のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

【請求項 3】

前記水素化分解工程 (A 2) における水素化処理原料が、前記 F T 合成中間留分 (F 1) より重質なワックス (F 2) であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

10

【請求項 4】

前記重質油 (b 2) の少なくとも一部を前記水素化異性化工程 (A 1) 及び / 又は水素化分解工程 (A 2) に供する原料と混合して再水素化処理するリサイクル工程 (C) を備えることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

【請求項 5】

前記リサイクル工程 (C) において、前記重質油 (b 2) の少なくとも一部が炭素数 15 の炭化水素及びそれ以上の炭化水素を含む精留塔ボトム留分であり、該精留塔ボトム留分を前記水素化分解工程 (A 2) に供する原料と混合して再水素化処理することを特徴とする請求項 4 記載のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

20

【請求項 6】

前記水素化分解工程 (A 2) において、リサイクルされる前記重質油 (b 2) のワンパス分解率が、75 ~ 90 容量%であることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

【請求項 7】

前記中間留分 (b 1) において、炭素数 9 の炭化水素の割合が 5 ~ 30 質量%、炭素数 16 の炭化水素の割合が 0.5 ~ 10 質量%であり、炭素数 9 の炭化水素に占める炭素数 9 の分岐パラフィンの割合が 45 ~ 75 質量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境負荷低減の観点から、硫黄分及び芳香族炭化水素の含有量が低く、環境にやさしいクリーンな液体燃料が求められている。そこで、石油業界においては、クリーン燃料の製造方法として、一酸化炭素と水素を原料としたフィッシャー・トロブシュ合成法 (以下、「F T 合成法」と記すこともある。) が検討されている。F T 合成法によれば、パラフィン含有量に富み、かつ硫黄分を含まない液体燃料基材、例えばディーゼル燃料基材を製造することができるため、その期待は非常に大きい。例えば、環境対応燃料油については、特許文献 1 でも提案されている。

40

【0003】

ところで、F T 合成法によって得られる合成油 (以下、「F T 合成油」ともいう。) は n - パラフィン分が多く、この F T 合成油を分留してディーゼル燃料基材を得たとしても、該ディーゼル燃料基材はそのままでは低温性能が不足するおそれがある。

さらに、ディーゼル燃料基材より重質な成分であるワックス留分は、相当量が併産されるので、これを水素化分解して中間留分へ軽質化できれば、ディーゼル燃料基材の増産につながる。

【0004】

50

そこで、水素化異性化された第1の中間留分と、ワックス留分を水素化分解により軽質化した中間留分相当部分（ワックス分解分）とを混合して、ディーゼル燃料基材を製造するとともに、その際、得られるディーゼル燃料基材の重質部分におけるn-パラフィンを選択的に減少させるようにした、ディーゼル燃料基材の製造方法が提案されている（特許文献2）。この製造方法によれば、ディーゼル燃料基材自体の低温特性を向上することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-323626号公報

10

【特許文献2】国際公開第09/041487号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、前記特許文献2の技術では、流動点が $-7.5 \sim -17.5$ 程度のディーゼル燃料基材しか得られていないため、より気温が低い寒冷地で使用するには、さらなる低温特性の改善が必要となる。また、運転時の油膜切れ等の理由から一定以上の動粘度（例えば30における動粘度）も要求されるが、流動点と動粘度とはトレードオフの関係にあるので、ディーゼル燃料基材を製造する際に、単純に流動点を下げるように製造しようとしても、動粘度が下がり過ぎてしまい、得られるディーゼル燃料基材としては不適格になってしまう。

20

【0007】

そこで、本願発明は、極低温環境下での使用に適した流動点と動粘度を有する、FT合成油由来のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材とその製造方法を提供することを目的とする。より具体的には、流動点 -45 以下、 30 での動粘度が $1.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材とその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記課題を解決するべく鋭意検討した結果、FT合成油から、水素化処理条件及び/又は精留条件を調整することで、動粘度が一定レベル以上であり、流動点が十分に低く低温特性に優れたディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材を製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

30

【0009】

すなわち、本発明のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法は、次の通りである。

(1) フィッシャー・トロプシュ合成により得られる、中間留分及び/又はこれより重質なワックスを含むFT合成油を、水素化異性化触媒と接触させて水素化異性化油を得る水素化異性化工程(A1)及び水素化分解触媒と接触させて水素化分解油を得る水素化分解工程(A2)を含む水素化処理工程(A)と、

40

前記水素化異性化油(a1)及び水素化分解油(a2)からなる水素化処理油(a)の少なくとも一部を精留塔に移送し、少なくとも、5%留出温度が $130 \sim 170$ 、95%留出温度が $240 \sim 300$ の中間留分(b1)及びこれより重質な重質油(b2)を得る精留工程(B)と、を備え、

前記水素化異性化工程(A1)における水素化処理原料が、10%留出温度が $85 \sim 180$ 、90%留出温度が $325 \sim 355$ であるFT合成中間留分(F1)であり、

前記水素化異性化油(a1)において、炭素数18の炭化水素に占める炭素数18の分岐パラフィンの割合が、85~98質量%であり、

前記中間留分(b1)において、炭素数14~16の炭化水素に占める炭素数14~16の分岐パラフィンの割合が75質量%以上、炭素数17の炭化水素の割合が10質量%

50

以下であり、

前記水素化処理工程（Ａ）における水素化処理条件及び／又は前記精留工程（Ｂ）における精留条件を調整し、引火点が $30 \sim 40$ であり、パラフィン全量に占める分岐パラフィンの割合が 60 質量％以上となる前記中間留分（ $b1$ ）を、ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材として得ることを特徴とするディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

（２）前記水素化処理油（ a ）が、前記水素化異性化油（ $a1$ ）の少なくとも一部及び水素化分解油（ $a2$ ）の少なくとも一部との混合物であることを特徴とする（１）に記載のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

（３）前記水素化分解工程（ $A2$ ）における水素化処理原料が、前記 FT 合成中間留分（ $F1$ ）より重質なワックス（ $F2$ ）であることを特徴とする（１）又は（２）に記載のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

（４）前記重質油（ $b2$ ）の少なくとも一部を前記水素化異性化工程（ $A1$ ）及び／又は水素化分解工程（ $A2$ ）に供する原料と混合して再水素化処理するリサイクル工程（ C ）を備えることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

（５）前記リサイクル工程（ C ）において、前記重質油（ $b2$ ）の少なくとも一部が炭素数 15 の炭化水素及びそれ以上の炭化水素を含む精留塔ボトム留分であり、該精留塔ボトム留分を前記水素化分解工程（ $A2$ ）に供する原料と混合して再水素化処理することを特徴とする（４）に記載のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

（６）前記水素化分解工程（ $A2$ ）において、リサイクルされる前記重質油（ $b2$ ）のワックス分解率が、 $75 \sim 90$ 容量％であることを特徴とする（４）又は（５）に記載のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

（7）前記中間留分（ $b1$ ）において、炭素数 9 の炭化水素の割合が $5 \sim 30$ 質量％、炭素数 16 の炭化水素の割合が $0.5 \sim 10$ 質量％であり、炭素数 9 の炭化水素に占める炭素数 9 の分岐パラフィンの割合が $45 \sim 75$ 質量％であることを特徴とする（１）～（6）のいずれかに記載のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法。

【発明の効果】

【 0011 】

本発明によれば、極低温環境下での使用に適した流動点と動粘度を有する、 FT 合成油由来のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材とその製造方法を提供できる。より具体的には、流動点 -45 以下、 30 での動粘度が $1.3 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材とその製造方法を提供できる。例えば、流動点降下剤を配合しなくても、流動点が -55 以下であり、 20 での動粘度が $1.5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の $RussiA-A$ 規格（ $GOST 305-82$ ）のような厳しい規格にも適合しうる、極寒冷地向けのディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材とその製造方法を提供できる、格別な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【 0012 】

【図1】本発明に係るディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法に使用されるプラントの、概略構成を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0013 】

以下、本発明の実施形態について、具体的に説明する。

まず、本発明のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法に使用されるプラントの好適な態様について、図1を参照して説明する。

図1に示すディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造プラント 100 は、 FT 合成油を分留する第1の精留塔 10 と、第1の精留塔 10 で分留された FT 合成中間留分（ $F1$ ）、ワックス留分（ $F2$ ）をそれぞれ処理する装置である水素化異性化装置 40 及び水素化分解装置 50 、さらに第2の精留塔 20 を主に備える。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

水素化異性化装置 4 0、水素化分解装置 5 0 を出たそれぞれの被処理物は、混合されて水素化処理油 (a) とされ、本発明における精留工程 B を行う第 2 の精留塔 2 0 に導入される。第 2 の精留塔 2 0 では、中間留分 (b 1) をライン 2 2 からタンク 9 0 に抜き出し、ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材として貯蔵する。図 1 では、中間留分 (b 1) は一つとして示しているが、例えば、ケロシン留分、ガスオイル留分などの複数の留分に分留することもできる。

【 0 0 1 5 】

第 2 の精留塔 2 0 のボトム留分 (精留塔ボトム留分) は、ライン 2 4 から、水素化分解装置 5 0 の前のライン 1 4 へ戻されてリサイクルされ、水素化分解装置 5 0 にて水素化分解される。また、第 2 の精留塔 2 0 の軽質な塔頂分は、ライン 2 1 からスタビライザー 6 0 の前のライン 3 1 に戻され、スタビライザー 6 0 に導入される。

【 0 0 1 6 】

第 1 の精留塔 1 0 は、F T 合成油を、1 0 % 留出温度が 8 5 ~ 1 8 0 、9 0 % 留出温度が 3 2 5 ~ 3 5 5 の F T 合成中間留分 (F 1) と、当該中間留分よりも重質なワックス分を含むワックス留分 (F 2) の、少なくとも 2 つの留分に分留する。

【 0 0 1 7 】

すなわち、第 1 精留塔 1 0 には、F T 合成油を導入するためのライン 1 と、分留した各留分を移送するためのライン 1 3 及びライン 1 4 等が連結されている。図示しないライン、ライン 1 3、ライン 1 4 は、それぞれ、通常、1 5 0 未満の温度条件で分留されるナフサ留分、1 5 0 以上 3 6 0 以下の温度条件で分留される中間留分、3 6 0 を超える温度条件で分留されるワックス留分を、移送するためのラインである。

なお、本発明における 5 % 留出温度、1 0 % 留出温度、9 0 % 留出温度等の蒸留性状は、J I S K 2 2 5 4 「石油製品 - 蒸留試験方法」に準拠して求めた値である。

【 0 0 1 8 】

次に、このような構成の製造プラント 1 0 0 による、本発明のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造方法の一実施形態を説明する。

(F T 合成油)

本実施形態に供される F T 合成油は、F T 合成法により生成されるものであれば、特に限定されない。例えば、沸点 1 5 0 以上の炭化水素を F T 合成油全量基準で 8 0 質量% 以上含み、且つ、沸点 3 6 0 以上の炭化水素を F T 合成油全量基準で 3 5 質量% 以上含むものが好ましい。なお、ここでいう F T 合成油全量とは、F T 合成法により生成される炭素数 5 以上の炭化水素の合計を意味する。

【 0 0 1 9 】

(第 1 の精留工程)

第 1 の精留工程では、前記の F T 合成油を第 1 の精留塔 1 0 に移送 (導入) し、1 0 % 留出温度が 8 5 ~ 1 8 0 、9 0 % 留出温度が 3 2 5 ~ 3 5 5 の F T 合成中間留分 (F 1) と、当該中間留分よりも重質なワックス分を含むワックス留分 (F 2) の、少なくとも 2 つの留分に分留する。F T 合成中間留分 (F 1) としては、1 0 % 留出温度は 8 5 ~ 1 0 5 であることが好ましく、9 0 ~ 1 0 0 であることがより好ましい。9 0 % 留出温度は 3 4 0 ~ 3 5 0 であることが好ましい。なお、第 1 の精留塔 1 0 ではナフサ留分と灯軽油留分とこれよりも重質なワックス分を含む少なくとも 1 つ以上のワックス留分とに分留し、その後、ナフサ留分と灯軽油留分とを任意の割合で混合することにより、前記 F T 合成中間留分 (F 1) を得るようにしてもよい。

【 0 0 2 0 】

F T 合成中間留分 (F 1) の 1 0 % 留出温度を 8 5 以上とすることにより、後述する水素化異性化工程 (A 1) において軽質分が多くなり過ぎ、第 2 の精留工程 (精留工程 (B)) で得られるディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の収率が低下するのを防止することができる。また、1 0 % 留出温度を 1 8 0 以下、好ましくは 1 0 5 以下とすることにより、得られるディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の低温特性を良好にすること

10

20

30

40

50

ができる。

さらに、F T合成中間留分(F 1)の90%留出温度を325 以上にすることにより、得られるディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の収率を良好にすることができる。また、90%留出温度を355 以下にすることにより、得られるディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の低温特性を良好にすることができる。

また、前記ワックス留分については、10%留出温度が295 ~ 315 、90%留出温度555 ~ 575 であることが好ましい。

【0021】

第1の精留塔10では、少なくとも1つのカットポイントを設定してF T合成油を分留する。すなわち、当該カットポイント以下の留分をライン13からF T合成中間留分(F 1)として得、当該カットポイント以上の留分をワックス留分(F 2)としてライン14から得る。

10

また、第1の精留塔10における圧力は、減圧または常圧蒸留とすることができる。通常は常圧蒸留である。

【0022】

なお、この第1の精留工程では、F T合成中間留分(F 1)とワックス留分(F 2)とを得るようにしたが、いずれか一方のみを得るようにしてもよい。その場合に、この第1の精留工程を行うことなく、別途、前記F T合成油から前記F T合成中間留分(F 1)あるいはワックス留分(F 2)を分留しておき、この分留分を後述する水素化処理工程(A)での原料油として用いてもよい。また、第1の精留工程を設けず、F T合成反応器における反応温度での気体成分を凝縮させて得たF T合成油をF T合成中間留分(F 1)とし、F T合成反応器における反応温度での液体留分を抜き出した成分を前記F T合成中間留分(F 1)より重質なワックス留分(F 2)とし、これらを後述する水素化処理工程(A)での原料油として用いてもよい。

20

【0023】

(水素化処理工程(A))

「水素化異性化工程(A1)」

前記F T合成中間留分(F 1)は、ライン13によって水素化異性化装置40に送られ、ここで水素化異性化触媒と接触させられることにより、水素化異性化処理される(水素化異性化工程(A1))。すなわち、この水素化異性化工程(A1)では、水素化異性化装置40によってF T合成中間留分(F 1)を水素化異性化処理することにより、水素化異性化油(a1)を得る。

30

【0024】

前記F T合成中間留分(F 1)は、相当量n-パラフィンを含むため、その低温流動性等の低温特性は必ずしも良くない。そこで、本実施形態では、低温特性を改善すべく、前記F T合成中間留分(F 1)に対して水素化異性化を施し、水素化異性化油(a1)とする。水素化による異性化を施すことにより、異性化のほかに、オレフィンの水素化やアルコールの脱水酸化処理も同時に施すことができる。F T合成中間留分(F 1)には、オレフィンやアルコールが比較的多く含まれることがある。したがって、このような水素化異性化を行うことにより、オレフィンやアルコールをパラフィンに転換し、これを更にイソパラフィンに転換できるため、効率がよい。なお、水素化異性化油(a1)におけるアルコールの含有量は、好ましくは10質量ppm未満、より好ましくは1質量ppm未満とすることが望ましい。

40

【0025】

この水素化異性化工程(A1)で得る水素化異性化油(a1)については、炭素数18の炭化水素に占める炭素数18の分岐パラフィンの割合が、85~98質量%であることが好ましく、このような水素化異性化油(a1)が得られるように、水素化異性化工程(A1)の水素化処理条件を適宜に調整するのが好ましい。低温特性をより改善するためには、前記分岐パラフィンの割合が85質量%以上であることが好ましく、92質量%であることがより好ましい。また、分岐パラフィンの割合が高過ぎると、分解反応が進行する

50

ことに伴うナフサに相当する留分（分解ナフサ）が増えて、後述する精留工程で得られる中間留分（b 1）の収率が低下すること、及び、運転条件が厳しくなることで運転コストが高くなることなどから、前記分岐パラフィンの割合は、9 8 質量%以下であることが好ましく、9 6 質量%以下であることがより好ましい。

【0026】

「水素化分解工程（A 2）」

一方、ワックス留分（F 2）は、第1の精留塔10のボトムライン14から抜き出されて水素化分解装置50に移送され、ここで水素化分解触媒と接触させられることにより、水素化分解処理される（水素化分解工程（A 2））。すなわち、この水素化分解工程（A 2）では、水素化分解装置50によってワックス留分（F 2）を水素化分解処理することにより、水素化分解油（a 2）を得る。ワックス留分（F 2）の水素化分解では、水素添加を行うため、オレフィンやアルコールをいずれもパラフィンに転換できるため、効率がよい。なお、水素化分解油（a 2）におけるアルコールの含有量は、好ましくは10質量ppm未満、より好ましくは1質量ppm未満とすることが望ましい。

10

【0027】

このような水素化異性化工程（A 1）及び/又は水素化分解工程（A 2）により、本発明に係る水素化処理工程（A）が構成される。また、水素化異性化油（a 1）及び/又は水素化分解油（a 2）により、水素化処理油（a）が形成される。本実施形態では、水素化異性化油（a 1）の少なくとも一部と水素化分解油（a 2）の少なくとも一部とが混合されることにより、水素化処理油（a）が得られるものとする。なお、水素化異性化油（a）と水素化分解油（a 2）との混合については、特に限定されることなく、タンクブレンドであってもラインブレンドであってもよい。

20

【0028】

（精留工程（B））

前記水素化異性化油（a 1）と水素化分解油（a 2）との混合油である前記水素化処理油（a）の少なくとも一部を、本発明に係る精留塔となる第2の精留塔20に導入し、該第2の精留塔20で分留することにより、少なくとも、5%留出温度が130～170、95%留出温度が240～300の中間留分（b 1）と、これより重質な重質油（b 2）とを得る。

このようにして得られる中間留分（b 1）は、本発明に係るディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材となる。

30

なお、本実施形態では、水素化異性化油（a 1）をライン41によって移送し、水素化分解油（a 2）をライン51によって移送し、これらライン41、51を合流させることでラインブレンドを行っている。

【0029】

（リサイクル工程（C））

前記重質油（b 2）の少なくとも一部を、前記水素化異性化工程（A 1）及び/又は水素化分解工程（A 2）に供する原料と混合して再水素化処理する（リサイクル工程（C））。すなわち、重質油（b 2）の少なくとも一部を、図示しないものの、例えばライン24を介してライン13に戻し、水素化異性化装置40にリサイクルすることにより、前記FT合成中間留分（F 1）と共に水素化異性化工程（A 1）に供する。及び/又は、重質油（b 2）の少なくとも一部を、図1に示すようにライン24を介してライン14に戻し、水素化分解装置50にリサイクルすることにより、前記ワックス留分（F 2）と共に水素化分解工程（A 2）に供する。

40

【0030】

ここで、前記重質油（b 2）としては、炭素数15の炭化水素及びそれ以上の炭化水素を含むガスオイル留分とこれよりも重質な精留塔ボトム留分あるいは、炭素数15の炭化水素及びそれ以上の炭化水素を含む精留塔ボトム留分が挙げられ、いずれの態様であってもよいが、本発明においては、前記重質油（b 2）としては、炭素数15の炭化水素及びそれ以上の炭化水素を含む精留塔ボトム留分であることが好ましい。また、このリサイク

50

ル工程(C)では、前記精留塔ボトム留分を、前記水素化分解工程(A2)に供する原料(ワックス留分(F2))と混合して再水素化処理することが好ましく、本実施形態では図1に示したように精留塔ボトム留分をライン14に戻して水素化分解装置50にリサイクルしている。

【0031】

このように水素化処理油(a)の重質留分である重質油(b2)については、該重質油(b2)を水素化分解装置50の原料油(ワックス留分(F2))にリサイクルして水素化分解する。これにより、前記中間留分(b1)の流動点と動粘度を、低温特性に優れたディーゼル燃料基材の品質にするとともに、該中間留分(b1)の収率を増加させることができる。

10

【0032】

また、前記水素化分解装置50での水素化分解反応では、その水素化分解時の前記重質油(b2)、すなわち、好ましくは、炭素数15の炭化水素及びそれ以上の炭化水素を含む留分についてのワンパス分解率(例えば、前記リサイクルの場合は、前記ワックス留分(F2)と前記重質油(b2)との合計原料油が水素化分解装置50に供給されるので、該合計原料油中の炭素数15の炭化水素及びそれ以上の炭化水素を含む留分を基準とした分解率)を、75~90容量%とすることが好ましく、75~85容量%することがより好ましい。すなわち、前記中間留分(b1)の低温特性及び収率を良好にするためには、前記ワンパス分解率を75容量%以上とすることが好ましい。また、前記ワンパス分解率が高過ぎると、前記中間留分(b1)の収率が低下するため、前記ワンパス分解率を90容量%以下とすることが好ましい。

20

【0033】

(ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材)

前述したように精留工程(B)では、前記水素化処理油(a)を第2の精留塔20で分留することにより、5%留出温度が130~170、95%留出温度が240~300の中間留分(b1)を得、これを本発明に係るディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材としている。

なお、第2の精留塔20で分留された軽質分(塔頂分)は、ライン21、ライン31を経てスタビライザー60に移送される。そして、ここでガスなどの軽質分がその塔頂から抜かれ、そのボトムから得られるナフサ留分は、ライン61を経てナフサ貯蔵タンク70に貯蔵される。

30

【0034】

また、第2の精留塔20で分留された中間留分(b1)は、ライン22からディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材として取り出される(得られる)。

ここで、この中間留分(b1)を得るためには、例えば、灯油留分、軽油留分といった複数の留分を分留し、その後これら留分を混合して、中間留分(b1)としてもよい。このような中間留分(b1)を得るための複数の留分の混合については、特に限定されることなく、タンクブレンドであってもラインブレンドであってもよい。

また、第2の精留塔における圧力は、減圧または常圧蒸留とすることができる。通常は常圧蒸留である。

40

【0035】

なお、リサイクル工程(C)で示したように、第2の精留塔20の精留塔ボトム留分(重質油(b2))については、ワックス留分を移送するライン14に向けてライン24からリサイクルし、水素化分解装置50にて再度水素化分解する。したがって、第2の精留塔20では、基本的にディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材(中間留分(b1))が得られることになる。

【0036】

中間留分(b1)は、前述したように5%留出温度が130~170であるが、150~165とすることが好ましく、また、95%留出温度が240~300であるが、240~270とすることが好ましく、245~255とすることがより好ましい

50

。ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の低温特性と収率、さらには動粘度を全て満足させるためには、5%留出温度が130~170 で、95%留出温度が240~300 である必要がある。

【0037】

また、この中間留分(b1)としては、炭素数14~16の炭化水素に占める炭素数14~16の分岐パラフィンの割合が、低温特性の観点から75質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。また、水素化処理コストの観点から98質量%以下であることが好ましく、94質量%以下であることがより好ましい。

また、低温特性と動粘度、さらには水素化処理コストを全て満足させる観点から、炭素数9の炭化水素の割合が好ましくは5~30質量%、より好ましくは10~20質量%であり、炭素数16の炭化水素の割合が好ましくは0.5~10質量%、より好ましくは2~10質量%であり、炭素数9の炭化水素に占める炭素数9の分岐パラフィンの割合が好ましくは45~75質量%、より好ましくは50~65質量%である。

さらに、低温特性の観点から、炭素数17の炭化水素の割合が好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下、特に好ましくは2質量%以下であり、好ましくは0.1質量%以上である。

炭素数16、17の炭化水素の割合を前記範囲とすることで、得られるディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の動粘度を、所定レベル以上に確保しやすくなる。

【0038】

このような中間留分(b1)としては、前記水素化処理工程(A)における水素化処理条件及び/又は前記精留工程(B)における精留条件を適宜に調整することにより、前記性状のものを得ることができる。そして、このように水素化処理条件及び/又は精留条件を適宜に調整することにより、中間留分(b1)として、特に引火点が30 以上40 以下(30~40)又は30 以上40 未満、好ましくは30 以上37 以下(30~37)又は30 以上37 未満であり、パラフィン全量に占める分岐パラフィンの割合が60質量%以上、好ましくは65質量%以上、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下となるように調製することにより、本発明に係るディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材が得られる。

【0039】

このような中間留分(b1)は、ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材として第2の精留塔20から抜き出され、ライン22によってディーゼル燃料タンク90に移送され、貯蔵されて、その使用に備えられる。また、第2の精留塔20で複数の中間留分に分留した場合には、これら留分は前記の蒸留性状を満たすように適宜に混合され、ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材とされた後、ディーゼル燃料タンク90に貯蔵され、その使用に備えられる。

【0040】

ここで、ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材としては、気温が非常に低い寒冷地、すなわち極低温環境下で使用される場合、運転時の油膜切れ等の理由から、30 での動粘度が一定以上であることが要求される。具体的には、30 での動粘度は1.3mm²/s以上、20 での動粘度が1.5mm²/s以上であることが好ましく、低温での流動性に優れる観点から、30 での動粘度は2.5mm²/s以下であることが好ましく、2.0mm²/s以下であることがより好ましい。また、気温が非常に低い寒冷地での使用であるため、低温特性、例えば低い流動点も要求される。具体的には、流動点は-45 以下であることが好ましく、-50 以下であることがより好ましく、-55 以下であることがさらに好ましい。

本実施形態によれば、30 での動粘度が1.3mm²/s以上であり、流動点が-45 以下である、ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材を製造することができる。このようにして得られたディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材は、そのままディーゼル燃料製品としても使用可能であるほか、他のFT合成ディーゼル燃料基材、石油系ディーゼル燃料基材及びバイオディーゼル燃料基材あるいは添加剤を混合して、ディーゼル燃料製品

10

20

30

40

50

を得るためのディーゼル燃料基材としても使用可能である。

なお、ここでいう30の動粘度は、JIS K 2283「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」に準拠して測定される値であり、流動点は、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」に準拠して測定される値である。

【0041】

次に、ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材を製造するための、各反応装置の操作条件等についてより具体的に説明する。

【0042】

<水素化異性化工程(A1)>

水素化異性化装置40では、第1の精留塔10で分留されたFT合成中間留分F1を水素化異性化する。水素化異性化装置40としては、公知の固定床反応塔を用いることができる。本実施形態では、反応塔において、所定の水素化異性化触媒を固定床の流通式反応器に充填し、第1の精留塔20で得られたFT合成中間留分(F1)を水素化異性化する。ここでいう水素化異性化処理には、n-パラフィンのイソパラフィンへの異性化のほかに、水素添加によるオレフィンのパラフィンへの転化や、脱水酸基によるアルコールのパラフィンへの転化も含まれる。

【0043】

水素化異性化触媒としては、例えば、固体酸を含んで構成される担体に、活性金属として周期律表第VIII族に属する金属を担持したものが挙げられる。

好適な担体としては、シリカアルミナ、シリカジルコニア及びアルミナボリアなどの耐熱性を有する無定形金属酸化物の中から選ばれる、1種類以上の固体酸を含んで構成されるものが挙げられる。

【0044】

触媒担体は、前記固体酸とバインダーとを含む混合物を成形した後、焼成することによって製造することができる。固体酸の配合割合は、担体全量を基準として1~70質量%であることが好ましく、2~60質量%であることがより好ましい。

バインダーとしては、特に制限はないが、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、マグネシアが好ましく、アルミナがより好ましい。バインダーの配合量は、担体全量を基準として30~99質量%であることが好ましく、40~98質量%であることがより好ましい。

【0045】

混合物の焼成温度は、400~550の範囲内であることが好ましく、470~530の範囲内であることがより好ましく、490~530の範囲内であることが更に好ましい。

【0046】

前記第VIII族の金属としては、具体的にはコバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金などが挙げられる。これらのうち、ニッケル、パラジウム及び白金の中から選ばれる金属を、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることが好ましい。

これらの金属は、含浸やイオン交換等の常法によって前述の担体に担持させることができる。担持する金属量は特に制限はないが、金属の合計量が担体に対して0.1~3.0質量%であることが好ましい。

【0047】

第1の中間留分の水素化異性化の反応条件としては、炭素数18の異性体率が92~98質量%である水素化異性化油を得ることができれば、特に制限はない。例えば、次のような反応条件下から、適宜選択して行うことができる。

水素分圧としては、0.5~12MPaが挙げられるが、1.0~5.0MPaが好ましい。中間留分の液空間速度(LHSV)としては、0.1~10.0h⁻¹が挙げられるが、0.3~3.5h⁻¹が好ましい。水素/油比としては、特に制限はないが、50

10

20

30

40

50

～ 1000NL/L が挙げられ、70～800NL/L が好ましい。

【0048】

なお、本明細書において、「LHSV (liquid hourly space velocity; 液空間速度)」とは、触媒が充填されている触媒層の容量当たりの、標準状態 (25、101325 Pa) における原料油の体積流量のことをいい、単位「 h^{-1} 」は時間 (hour) の逆数を示す。また、水素/油比における水素容量の単位である「NL」は、正規状態 (0、101325 Pa) における水素容量 (L) を示す。

【0049】

また、水素化異性化における反応温度としては、炭素数18の炭化水素に占める炭素数18の分岐パラフィンの割合が、85～98質量%である水素化異性化油 (a1) が得られるようにする。例えば、200～370 が挙げられるが、低温特性を向上させるためには、320～350 とすることがより好ましい。反応温度が370 を超えると、軽質分へ分解する副反応が増えて精留工程 (B) での中間留分 (b1) の収率が減少するだけでなく、生成物が着色し、燃料基材としての使用が制限されるため、好ましくない。また、反応温度が200 を下回ると、アルコール分が除去しきれずに残存するため、好ましくない。

【0050】

<水素化分解工程 (A2)>

水素化分解装置50では、第1の精留塔10で得られたワックス留分 (F2) を水素化処理し、水素化分解する。水素化分解装置50としては、公知の固定床反応塔を用いることができる。本実施形態では、反応塔において、所定の水素化分解触媒を固定床の流通式反応器に充填し、第1の精留塔10で分留されて得られたワックス留分 (F2) を水素化分解する。また、第2の精留塔20でボトムから抜き出された重質油 (b2) (精留塔ボトム留分) を、ライン24からライン14へ戻し、第1の精留塔10からのワックス留分 (F2) と共にこの水素化分解装置50で水素化分解する。

なお、ワックス留分 (F2) の水素化処理は、分子量の低下を伴う化学反応が主に進行するものの、この水素化処理には水素化異性化も包含される。

【0051】

水素化分解触媒としては、例えば、固体酸を含んで構成される担体に、活性金属として周期律表第VIII族に属する金属を担持したものが挙げられる。

好適な担体としては、超安定化Y型 (USY) ゼオライト、HYゼオライト、モルデナイト及びゼオライトなどの結晶性ゼオライト、並びに、シリカアルミナ、シリカジルコニア及びアルミナボリアなどの耐熱性を有する無定形金属酸化物の中から選ばれる1種類以上の固体酸を含んで構成されるものが挙げられる。更に、担体は、USYゼオライトと、シリカアルミナ、アルミナボリア及びシリカジルコニアの中から選ばれる1種類以上の固体酸とを含んで構成されるものであることがより好ましく、USYゼオライトとシリカアルミナとを含んで構成されるものであることが更に好ましい。

【0052】

USYゼオライトは、Y型のゼオライトを水熱処理及び/又は酸処理により超安定化したものであり、Y型ゼオライトが本来有する20以下のマイクロ細孔と呼ばれる微細細孔構造に加え、20～100の範囲に新たな細孔が形成されている。水素化精製触媒の担体としてUSYゼオライトを使用する場合、その平均粒子径に特に制限は無いが、好ましくは1.0 μm 以下、より好ましくは0.5 μm 以下である。また、USYゼオライトにおいて、シリカ/アルミナのモル比率 (アルミナに対するシリカのモル比率; 以下、「シリカ/アルミナ比」という。) は10～200であると好ましく、15～100であるとより好ましく、20～60であるとさらにより好ましい。

また、担体は、結晶性ゼオライト0.1質量%～80質量%と、耐熱性を有する無定形金属酸化物0.1質量%～60質量%とを含んで構成されるものであることが好ましい。

【0053】

触媒担体は、前記固体酸とバインダーとを含む混合物を成形した後、焼成することによ

10

20

30

40

50

り製造することができる。固体酸の配合割合は、担体全量を基準として1～70質量%であることが好ましく、2～60質量%であることがより好ましい。また、担体がUSYゼオライトを含んで構成される場合、USYゼオライトの配合量は、担体全量を基準として0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることがより好ましい。更に、担体がUSYゼオライト及びアルミナボリアを含んで構成される場合、USYゼオライトとアルミナボリアとの配合比（USYゼオライト/アルミナボリア）は、質量比で0.03～1であることが好ましい。また、担体がUSYゼオライト及びシリカアルミナを含んで構成される場合、USYゼオライトとシリカアルミナとの配合比（USYゼオライト/シリカアルミナ）は、質量比で0.03～1であることが好ましい。

【0054】

10

バインダーとしては、特に制限はないが、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、マグネシアが好ましく、アルミナがより好ましい。バインダーの配合量は、担体全量を基準として20～98質量%であることが好ましく、30～96質量%であることがより好ましい。

【0055】

混合物の焼成温度は、400～550の範囲内であることが好ましく、470～530の範囲内であることがより好ましく、490～530の範囲内であることが更に好ましい。

【0056】

第VIII族の金属としては、具体的にはコバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金などが挙げられる。これらのうち、ニッケル、パラジウム及び白金の中から選ばれる金属を、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることが好ましい。

20

これらの金属は、含浸やイオン交換等の常法によって前述の担体に担持させることができる。担持する金属量は特に制限はないが、金属の合計量が担体に対して0.1～3.0質量%であることが好ましい。

【0057】

ワックス留分の水素化分解は、次のような反応条件下で行うことができる。すなわち水素分圧としては、0.5～12MPaが挙げられるが、1.0～5.0MPaが好ましい。ワックス留分の液空間速度（LHSV）としては、0.1～10.0h⁻¹が挙げられるが、0.3～3.5h⁻¹が好ましい。水素/油比としては、特に制限はないが、50～1000NL/Lが挙げられ、70～800NL/Lが好ましい。

30

【0058】

また、水素化分解における反応温度としては、200～370が挙げられるが、前記中間留分（b1）の低温特性及び収率を良好にするためには、300～320とすることが好ましい。反応温度が370を超えると、軽質分へ分解する副反応が増えて精留工程（B）での中間留分（b1）の収率が減少するだけでなく、生成物が着色し、燃料基材としての使用が制限されるため好ましくない。また、反応温度が200を下回ると、アルコール分が除去しきれずに残存するため好ましくない。

【0059】

本発明の製造方法により、流動点が-45以下で、かつ、30での動粘度が1.3mm²/s以上であるディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材を製造することができる。したがって、例えば、流動点降下剤を配合しなくても、流動点が-55以下であり、20での動粘度が1.5mm²/sのRussia-A規格（GOST 305-82）のような厳しい規格にも適合し得る、極寒冷地向けディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材を製造することができる。

40

【0060】

以上、本発明の好適な実施形態について図面を参照して説明したが、具体的な構成はこの実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨あるいは各請求項に記載の要件を逸脱しない範囲の設計変更等も含まれる。

例えば、本発明のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材が得られる限りにおいて、第

50

1の精留工程を設けず、F T合成反応器における反応温度でのガス化留分を凝縮させて液化したF T合成油をF T合成中間留分(F 1)、F T合成反応器における反応温度での液体留分を抜き出した、前記F T合成中間留分(F 1)より重質なワックス(F 2)、及びこれらの混合物のいずれかを水素化異性化工程(A 1)及び/又は水素化分解工程(A 2)からなる水素化処理工程(A)における原料油として用い、本発明のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材を得てもよい。また、リサイクル工程(C)を設けず、水素化処理工程(A)における水素化条件及び/又は精留工程(B)における精留条件を調整し、本発明のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材を得てもよい。

【実施例】

【0061】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<触媒の調整>

(触媒A)

シリカアルミナ(シリカ/アルミナのモル比:1.4)及びアルミナバインダーを重量比60:40で混合混練し、これを直径約1.6mm、長さ約4mmの円柱状に成型した後、500℃で1時間焼成して担体を得た。この担体に、塩化白金酸水溶液を含浸し、白金を担持した。これを120℃で3時間乾燥し、次いで500℃で1時間焼成することにより、触媒Aを得た。なお、白金の担持量は、担体に対して0.8質量%であった。

【0062】

(触媒B)

平均粒子径1.1µmのUSYゼオライト(シリカ/アルミナのモル比:3.7)、シリカアルミナ(シリカ/アルミナのモル比:1.4)及びアルミナバインダーを重量比3:5.7:40で混合混練し、これを直径約1.6mm、長さ約4mmの円柱状に成型した後、500℃で1時間焼成し担体を得た。この担体に、塩化白金酸水溶液を含浸し、白金を担持した。これを120℃で3時間乾燥し、次いで500℃で1時間焼成することにより、触媒Bを得た。なお、白金の担持量は、担体に対して0.8質量%であった。

【0063】

[実施例1]

<ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の製造>

(F T合成油の分留)

F T合成法により得られた生成油(F T合成油)として、沸点150℃以上の炭化水素の含有量が8.4質量%、沸点360℃以上の炭化水素の含有量が4.2質量%、炭素数20~25の炭化水素含有量が1.5質量%(いずれの含有量もF T合成油全量(炭素数5以上の炭化水素の合計)基準)の、生成油を用意した。この生成油(F T合成油)を第1の精留塔10に供し、ナフサ留分、ケロシン(灯油)留分及びガスオイル(軽油)留分を含む中間留分、並びにこれより重質なワックス留分の3つに分留し、ナフサ留分と中間留分を混合して、10%留出温度が90℃、90%留出温度が333℃のF T合成中間留分(F 1)と、ワックス留分(F 2)を得た。

【0064】

F T合成法により得られた生成油(F T合成油)として、沸点150℃以上の炭化水素の含有量が8.4質量%、沸点360℃以上の炭化水素の含有量が4.2質量%、炭素数20~25の炭化水素含有量が2.5.2質量%(いずれの含有量もF T合成油全量(炭素数5以上の炭化水素の合計)基準)の、生成油を用意した。この生成油(F T合成油)を第1の精留塔10に供し、10%留出温度が85~185℃、90%留出温度が325~355℃のF T合成中間留分(F 1)と、ワックス留分(F 2)とに分留した。

【0065】

(水素化異性化工程)

触媒A(150ml)を、固定床の流通式反応器である水素化異性化装置40に充填した。そして、この水素化異性化装置40に、前記F T合成中間留分(F 1)をその塔頂か

10

20

30

40

50

ら 300 ml/h の速度で供給し、水素気流下において水素化処理した。

【0066】

すなわち、第1の中間留分に対して水素/油比 338 NL/L で水素を塔頂より供給し、反応塔圧力における水素分圧が入口圧 3.0 MPa で一定となるように背圧弁を調節した。このような条件で水素化異性化反応を行うことにより、水素化異性化油 (a1) を得た。このときの反応温度は 330 であった。

【0067】

(水素化分解工程)

触媒 B (150 ml) を、固定床の流通式反応器である水素化分解装置 50 に充填した。そして、この水素化分解装置 50 に、前記ワックス留分をその塔頂から 300 ml/h の速度で供給し、水素気流下において水素化処理した。

10

【0068】

すなわち、ワックス分に対して水素/油比 667 NL/L で水素を塔頂より供給し、反応塔圧力における水素分圧が入口圧 4.0 MPa で一定となるように背圧弁を調節した。このような条件で水素化分解を行うことにより、水素化分解油を得た。このときの反応温度は 310 であった。また、この水素化分解時の、前記炭素数 15 以上の精留塔ボトム留分のワンパス分解率は、80 容量%であった。

【0069】

(精留工程)

FT合成中間留分 (F1) から得られた水素化異性化油 (a1) と、ワックス留分 (F2) から得られた水素化分解油 (a2) とを、それぞれの収率どおりの割合でラインブレンドした。そして、得られた混合油 (水素化処理油 (a)) を第2の精留塔 20 にて分留し、5%留出温度が 156、95%留出温度が 246 の中間留分 (b1) 及び炭素数 15 の炭化水素及びこれ以上の炭化水素を含む精留塔ボトム留分 (b2) を得た。

20

【0070】

(リサイクル工程)

また、第2の精留塔 20 での、重質油 (炭素数 15 の炭化水素及びそれ以上の炭化水素を含む精留塔ボトム留分) は、水素化分解反応装置 50 の入り口のライン 14 へ連続的に戻してリサイクルし、前記ワックス留分 (F1) とともに再度水素化分解をした。

このときの水素化分解工程 (A2) における当該ボトム留分のワンパス分解率は、80 容量%であった。

30

また、このときの第2の精留塔 20 で得られる中間留分 (b1) の引火点は、30~40 となり、パラフィン全量に占める分岐パラフィンの割合は 69 質量%であった。そして、中間留分 (b1) を抜き出し、ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材としてタンク 90 に貯蔵した。

また、第2の精留塔の塔頂成分は、ライン 21 から抜き出してスタビライザー 60 に導入した。

【0071】

得られたディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材の各性状を表 1 に示す。なお、表 1 においては、流動点が -45 以下、かつ、30 における動粘度が 1.3 mm²/s 以上の場合に、本願発明の効果である、低温特性が非常に優れた、FT合成油由来のディーゼル燃料基材が製造できるとして「○」と記載し、それ以外は「×」と記載した。また、表 1 中の、「分岐パラフィンの割合」は、パラフィン全量に占める分岐パラフィンの割合を示し、「炭素数 14~16 の分岐パラフィンの割合」は、炭素数 14~16 の炭化水素に占める炭素数 14~16 の分岐パラフィンの割合を示し、「炭素数 9 の分岐パラフィンの割合」は、炭素数 9 の炭化水素に占める炭素数 9 の分岐パラフィンの割合を示している。なお、20 での動粘度は 1.5 mm²/s 以上であった。

40

【0072】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
5%留出温度 (°C)	156	158	169
95%留出温度 (°C)	246	262	329
流動点 (°C)	-59	-52	-42
30°Cにおける動粘度 (mm ² /s)	1.35	1.50	1.87
引火点 (°C)	33	34	37
分岐パラフィンの割合 (質量%)	69	71	85
炭素数 14~16 の分岐パラフィンの割合 (質量%)	86	87	86
炭素数 9 の炭化水素の割合 (質量%)	16	14	1
炭素数 9 の分岐パラフィンの割合 (質量%)	56	56	50
炭素数 16 の炭化水素の割合 (質量%)	3.1	6.2	12.4
炭素数 17 の炭化水素の割合 (質量%)	0.5	2.6	11.7
低温特性	○	○	×

【0073】

ここで、流動点は、JIS K2269「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」に準拠して求めた。また、30 での動粘度（動粘度@30）は、JIS K2283「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」に準拠して求めた。なお、以下の比較例 1 についても、同様の方法で各値を求めた。

【0074】

[実施例 2]

実施例 1 のリサイクル工程において、重質油の留分を重質化した以外は、実施例 1 と同様にしてディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材を得た。得られたディーゼル燃料基材の性状を表 1 に示す。なお、20 での動粘度は $1.5 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上であった。

【0075】

(比較例 1)

前記精留工程で得られた重質油（炭素数 15 の炭化水素及びそれ以上の炭化水素を含む

10

20

30

40

50

精留塔ボトム留分)をリサイクルしなかったこと及び中間留分(b1)の5%留出温度を169、95%留出温度を329とした以外は、実施例1と同様にして、ディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材を得た。得られたディーゼル燃料基材の性状を表1に示す。

【0076】

(参考例1)

WO2009/041478公報(国際公開第09/041487号)の実施例1及び3の方法により得られたケロシン留分1、2(同公報表2)では、いずれも分岐パラフィンの割合が60質量%未満、引火点は45以上であり、流動点が-42.5以上であった。なお、いずれも炭素数16以上の炭化水素を含んでいなかった(示さず)。

【0077】

(参考例2)

WO2009/041478公報(国際公開第09/041487号)の実施例1及び3の方法により得られたガスオイル留分1、2(同公報表2)及びこれらと前記ケロシン留分1、2との混合物(同公報表3)では、いずれも流動点が-20以上であった(示さず)。

【0078】

表2に示した結果より、実施例1、実施例2では、流動点が-45以下、30での動粘度が $1.3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上と、極低温環境下での使用に適した流動点と動粘度を有する、FT合成油由来のディーゼル燃料又はディーゼル燃料基材を製造できることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明は、FT合成油から低温特性の良いディーゼル燃料が製造可能であるので、従来では使用が困難であった非常に低温な環境下においても、使用可能なディーゼル燃料基材を提供することができる。

【符号の説明】

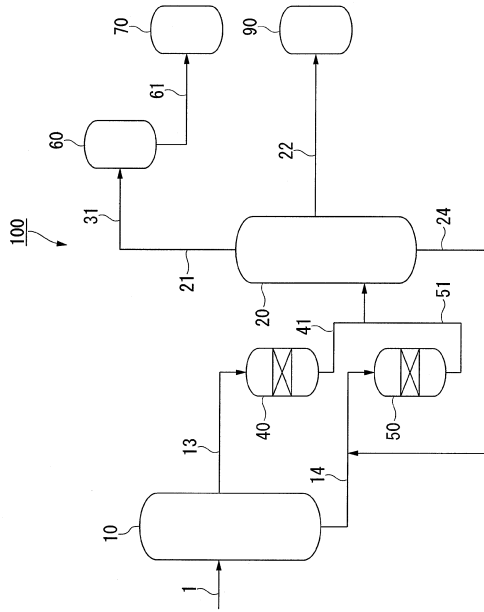
【0080】

10...第1の精留塔、20...第2の精留塔、40...水素化異性化装置、50...水素化分解装置、100...ディーゼル燃料基材の製造プラント

10

20

【 図 1 】



フロントページの続き

(73)特許権者 000105567

コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(73)特許権者 306022513

新日鉄住金エンジニアリング株式会社
東京都品川区大崎一丁目5番1号 大崎センタービル

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74)代理人 100106909

弁理士 棚井 澄雄

(72)発明者 新妻 拓弥

東京都千代田区大手町二丁目6番3号 JX日鉱日石エネルギー株式会社内

(72)発明者 岩間 真理絵

東京都千代田区大手町二丁目6番3号 JX日鉱日石エネルギー株式会社内

審査官 森 健一

(56)参考文献 国際公開第2009/041478(WO, A1)

特開2009-221298(JP, A)

特開2007-269901(JP, A)

特開2011-208004(JP, A)

特開2011-173987(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 45/62

C10G 47/16

C10G 65/14

C10L 1/08