

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 12 月 6 日 (06.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/138776 A1(51) 国際特許分類:
C10L 1/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/055310

(22) 国際出願日: 2007 年 3 月 9 日 (09.03.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-152579 2006 年 5 月 31 日 (31.05.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目 3 番 1 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅野秀昭 (SUG-ANO, Hideaki) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 森田順之 (MORITA, Nobuyuki); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目 5 番 8 号渡瀬ビル Tokyo (JP).

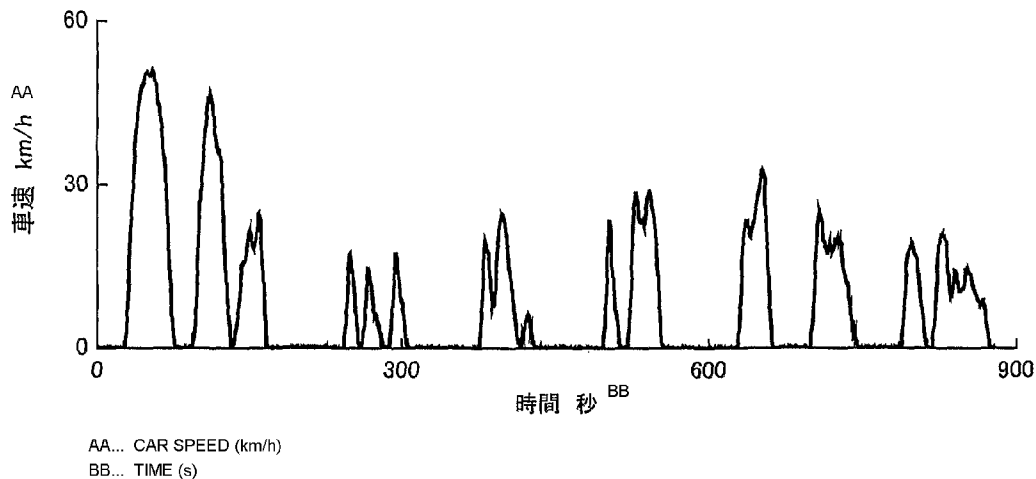
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

/ 続葉有 /

(54) Title: GAS OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 軽油組成物



(57) Abstract: A winter gas oil composition satisfactory in environmental load reduction, low-temperature performance and fuel consumption, obtained by adding an ethylene/vinyl acetate copolymer and/or a low-temperature fluidity improver having a surfactant effect to a composition which comprises 70 to 98% by volume (based on the whole gas oil composition) of an F-T synthesis base oil having specific properties and/or a hydrogenated animal or vegetable oil and 2 to 30% by volume (based on the whole gas oil composition) of a petroleum base oil having specific properties.

(57) 要約: 環境負荷低減と低温性能、燃費との両立を図ることができる冬季向け軽油組成物として、特定の性状を有する F T 合成基材および/または動植物油の水素化処理油を軽油組成物全量に対し 70 容量%以上 98 容量%以下含有し、特定の性状を有する石油系基材を軽油組成物全量に対し 2 容量%以上 30 容量%以下含有し、エチレン酢酸ビニル共重合体および/または界面活性効果を有する低温流動性向上剤を添加混合してなる軽油組成物が提供される。



WO 2007/138776 A1



TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

軽 油 組 成 物

[技術分野]

本発明は、F T合成基材を主として含有する軽油組成物に関するものであり、より詳しくは環境負荷低減と低温性能、燃費との両立を図ることができる冬季向け軽油組成物に関するものである。

[背景技術]

一般に軽油組成物は、原油の常圧蒸留装置から得られる直留軽油に水素化精製処理や水素化脱硫処理を施したもの、原油の常圧蒸留装置から得られる直留灯油に水素化精製処理や水素化脱硫処理を施したものを1種または2種以上配合することにより製造されている。特に、冬場の低温流動性を確保するためには、上記灯油基材と軽油基材の配合比を制御している場合が多く、必要に応じてセタン価向上剤や清浄剤、低温流動性向上剤等の添加剤が配合される（例えば、非特許文献1参照。）。

低硫黄分含有量および低芳香族分含有量はエンジン排出ガス中のNO_xやPMといった有害排気成分の抑制に繋がるとされており、その観点では、例えば、天然ガスや石炭、バイオマス、汚泥等から一酸化炭素と水素を主成分とする混合ガス（合成ガスと称する場合もある）を製造し、これに対してフィッシャートロブシュ（F T）反応を適用させて得られるナフサ、灯油、軽油相当の液体留分、およびこれらを水素化精製、水素化分解することによって得られる炭化水素混合物、およびF T反応により液体留分およびF Tワックスを生成し、これを水素化精製、水素化分解することにより得られる炭化水素混合物からなるF T合成基材は環境負荷低減に貢献する燃料として近年着目されている。

しかしながら、F T反応自体がワックス生成工程を有しているため、その水素化処理物も比較的直鎖飽和炭化水素（ノルマルパラフィン）化合物の含有量が多く、特に重質なノルマルパラフィン化合物を含有した場合には、そのもの自体がまさにワックスとして析出してしまう可能性が指摘されている。また、F T合成

基材は上述のノルマルパラフィンと側鎖を有する飽和炭化水素(イソパラフィン)化合物が大部分を占めた炭化水素混合物であるため、一般には油溶性が乏しく、油溶性基(直鎖アルキル基等)に多くを依存して軽油等の燃料油に溶解するタイプの添加剤は溶解自体が困難になる可能性がある。そのような添加剤の中で、特にエチレン-酢酸ビニル共重合体混合物から構成される一般的な低温流動性向上剤(CFI)の使用が、燃料への溶解性制約によって発生する可能性がある。

特許文献1には、実施例としてFT合成基材のみで製造された軽油留分を有する合成燃料が挙げられている。しかしながら、上述の低温始動性の課題を含んでいるため、低温流動性向上剤による低温性能改善手法を選択することができず、いわゆる灯油留分を大量に混合した過度な軽質燃料となっている。そのため、密度、動粘度、容量発熱量等の大幅な低下が避けられないため、ひいては燃費の大幅な悪化、噴射ポンプの焼付、キャビテーションダメージや高温再始動性に不具合が生じる可能性に繋がってしまうことが否めない。

すなわち、環境負荷低減性能と優れた冬季環境下での実用性能、燃費悪化抑制を同時に有する軽油組成物に求められる要件を高水準で同時に達成できる高品質の燃料を設計することは非常に困難であり、これ以外の燃料油として求められている諸性能を十分満たし、また現実的な製造方法の検討を踏まえた例、知見は存在していない。

(1) 特許文献1：特表2005-529213号公報

(2) 非特許文献1：小西誠一著、「燃料工学概論」，裳華房，1991年3月，
p.136-144

[発明の開示]

本発明は、かかる実状に鑑みてなされたものであり、その目的は、FT合成基材を主として含有する軽油組成物に関するものであり、より詳しくは環境負荷低減と低温性能、燃費との両立を図ることができる冬季向け軽油組成物を提供することにある。本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、蒸留性状の10%留出温度が160℃以上230℃以下、90%留出温度が280℃以上340℃以下、終点が360℃以下、高級脂肪族

アルコール含有量が100質量ppm以下、硫黄分含有量が1質量ppm以下、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和が8質量%未満であるFT合成基材および／または動植物油の水素化処理油を軽油組成物全量に対し70容量%以上98容量%以下含有し、蒸留性状の10%留出温度が150℃以上250℃以下、90%留出温度が210℃以上355℃以下、終点が365℃以下、硫黄分含有量が10質量ppm以下、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和が6質量%未満、芳香族分含有量が10容量%以上60容量%以下、ナフテン分含有量が10容量%以上60容量%以下である石油系基材を軽油組成物全量に対し2容量%以上30容量%以下含有し、エチレン酢酸ビニル共重合体および／または界面活性効果を有する低温流動性向上剤を活性分として20mg/L以上1000mg/L以下を添加混合してなる、くもり点が-3℃以下、目詰まり点が-10℃以下、くもり点から目詰まり点を差し引いた値が3℃以上、流動点が-12.5℃以下、溶解性指数が0以上、芳香族分含有量が1容量%以上15容量%以下、セタン価が50以上80以下、HFRR摩耗痕径(WS1.4)が400μm以下を満たす軽油組成物である。

また、該軽油組成物は、15℃における密度が760kg/m³以上840kg/m³以下、蒸留性状の90%留出温度が280℃以上350℃以下、30℃における動粘度が2.5mm²/s以上5.0mm²/s以下、水分が100容量ppm以下であることが好ましい。

本発明の意図する所は以下のとおりである。過度の燃料の軽質化によりワックス含有量自体を大幅に減少させる方法では燃費等への悪影響が顕在化し、FT合成基材および／または動植物油の水素化処理油のみで製造した油溶性の低下している燃料には添加剤が溶解しにくくなり、添加剤本来の効果を発揮できなくなる可能性がある。そこで、本発明では油溶性が低下した燃料に対して、特定の性状を有する燃料基材を適用させて油溶性を回復せしめ、CFI等の添加剤による低温流動性向上効果を付加させるために必要となる品質設計法を開発、提案することにある。

[発明の効果]

本発明によれば、上記の製造方法、留分規定等により製造された軽油組成物を使用することにより、従来の軽油組成物では実現が困難であった、環境負荷低減と低温性能、燃費との両立を図ることができる冬季向け軽油組成物を容易に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]

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の軽油組成物には特定の性状を有するF T合成基材および／または動植物油の水素化処理油を配合する必要がある。F T合成基材および／または動植物油の水素化処理油は飽和炭化水素化合物から構成されており、これらの配合を制御することで本発明の軽油組成物を容易に製造することができる。

F T合成基材とは、水素および一酸化炭素を主成分とする混合ガス（合成ガスと称する場合もある）に対してフィッシャートロプシュ（F T）反応を適用させて得られるナフサ、灯油、軽油相当の液体留分、およびこれらの水素化精製、水素化分解することによって得られる炭化水素混合物、およびF T反応により液体留分およびF Tワックスを生成し、これを水素化精製、水素化分解することにより得られる炭化水素混合物からなる基材のことを示す。

F T合成基材の原料となる混合ガスは、炭素を含有する物質を、酸素および／または水および／または二酸化炭素を酸化剤に用いて酸化し、更に必要に応じて水を用いたシフト反応により所定の水素および一酸化炭素濃度に調整して得られる。

炭素を含有する物質としては、天然ガス、石油液化ガス、メタンガス等の常温で気体となっている炭化水素からなるガス成分や、石油アスファルト、バイオマス、石炭、建材やゴミ等の廃棄物、汚泥、および通常の方法では処理しがたい重質な原油、非在来型石油資源等を高温に晒すことで得られる混合ガスが一般的であるが、水素および一酸化炭素を主成分とする混合ガスが得られる限りにおいては、本発明はその原料を限定するものではない。

フィッシャートロプシュ反応には金属触媒が必要である。好ましくは周期律表第8族の金属、例えば、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、ニッケ

ル、鉄等、更に好ましくは第8族第4周期の金属を活性触媒成分として利用する方法である。また、これらの金属を適量混合した金属群を用いることもできる。これらの活性金属はシリカやアルミナ、チタニア、シリカアルミナなどの担体上に担持して得られる触媒の形態で使用する事が一般的である。また、これら触媒に上記活性金属に加えて第2金属を組合せて使用することにより、触媒性能を向上させることもできる。第2金属としては、ナトリウム、リチウム、マグネシウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の他に、ジルコニウム、ハフニウム、チタニウムなどが挙げられ、一酸化炭素の転化率向上やワックス生成量の指標となる連鎖成長確率(α)の増加など、目的に応じて適宜使用されている。

フィッシャートロプシュ反応は、混合ガスを原料として、液体留分およびF Tワックスを生成する合成法である。この合成法を効率的に行うために、一般には混合ガス中の水素と一酸化炭素の比を制御することが好ましい。一酸化炭素に対する水素のモル混合比(水素/一酸化炭素)は1.2以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましく、1.8以上であることが更に好ましい。また、この比率は3以下であることが好ましく、2.6以下であることがより好ましく、2.2以下であることが更に好ましい。

上記触媒を用いてフィッシャートロプシュ反応を行う場合の反応温度は、180℃以上320℃以下であることが好ましく、200℃以上300℃以下であることがより好ましい。反応温度が180℃未満では一酸化炭素がほとんど反応せず、炭化水素収率が低い傾向にある。また、反応温度が320℃を超えると、メタンなどのガス生成量が増加し、液体留分およびF Tワックスの生成効率が低下してしまう。

触媒に対するガス空間速度に特に制限は無いが、500 h⁻¹以上4000 h⁻¹以下が好ましく、1000 h⁻¹以上3000 h⁻¹以下がより好ましい。ガス空間速度が500 h⁻¹未満では液体燃料の生産性が低下する傾向にあり、また4000 h⁻¹を超えると反応温度を高くせざるを得なくなると共にガス生成が大きくなり、目的物の収率が低下してしまう。

反応圧力(一酸化炭素と水素からなる合成ガスの分圧)は特に制限が無いが、0.5 MPa以上7 MPa以下が好ましく、2 MPa以上4 MPa以下がより好ましい。反応圧力が0.5 MPa未満では液体燃料の収率が低下する傾向にあり、

また7MPaを超えると設備投資額が大きくなる傾向にあり、非経済的になる。

F T合成基材は上記F T反応により生成された液体留分およびF Tワックスを任意の方法で水素化精製または水素化分解し、目的にあった蒸留性状、組成等に調整することで得られる。水素化精製および水素化分解は目的に即して選択すればよく、どちらか一方のみまたは両方法の組み合わせ等の選択も本発明の軽油組成物を製造しうる範囲において何ら限定されるものではない。

水素化精製に用いる触媒は水素化活性金属を多孔質担体に担持したものが一般的であるが、同様の効果が得られる触媒であれば本発明はその形態を何ら限定するものではない。

多孔質担体としては無機酸化物が好ましく用いられる。具体的には、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ボリア、シリカ、ゼオライトなどが挙げられる。

ゼオライトは結晶性アルミノシリケートであり、フォージャサイト、ペントシル、モルデナイトなどが挙げられ、好ましくはフォージャサイト、ベータ、モルデナイト、特に好ましくはY型、ベータ型が用いられる。なかでも、Y型は超安定化したものが好ましい。

活性金属としては以下に示す2つの種類（活性金属Aタイプおよび活性金属Bタイプ）が好ましく用いられる。

活性金属Aタイプは周期律表第8族金属から選ばれる少なくとも1種類の金属である。好ましくはRu、Rh、Ir、PdおよびPtから選ばれる少なくとも1種類であり、さらに好ましくはPdまたはPtおよびPtである。活性金属としてはこれらの金属を組み合わせたものでよく、例えば、Pt-Pd、Pt-Rh、Pt-Ru、Ir-Pd、Ir-Rh、Ir-Ru、Pt-Pd-Rh、Pt-Rh-Ru、Ir-Pd-Rh、Ir-Rh-Ruなどがある。これらの金属からなる貴金属系触媒を使う際には、水素気流下において予備還元処理を施した後で用いることができる。一般的には水素を含むガスを流通し、200℃以上の熱を所定の手順に従って与えることにより触媒上の活性金属が還元され、水素化活性を発現することになる。

また活性金属Bタイプとして、周期律表第6A族および第8族金属から選ばれる少なくとも1種類の金属を含有し、望ましくは第6A族および第8族から選択される二種類以上の金属を含有しているものも使用することができる。例えば、

Co-Mo、Ni-Mo、Ni-Co-Mo、Ni-Wが挙げられ、これらの金属からなる金属硫化物触媒を使う際には予備硫化工程を含む必要がある。

金属源としては一般的な無機塩、錯塩化合物を用いることができ、担持方法としては含浸法、イオン交換法など通常の水素化触媒で用いられる担持方法のいずれの方法も用いることができる。また、複数の金属を担持する場合には混合溶液を用いて同時に担持してもよく、または単独溶液を用いて逐次担持してもよい。金属溶液は水溶液でもよく有機溶剤を用いてもよい。

活性金属Aタイプからなる触媒を用いて水素化精製を行う場合の反応温度は、180℃以上400℃以下であることが好ましく、200℃以上370℃以下であることがより好ましく、250℃以上350℃以下であることが更に好ましく、280℃以上350℃以下が更により好ましい。水素化精製における反応温度が400℃を超えると、ナフサ留分へ分解する副反応が増えて中間留分の収率が極度に減少するため好ましくない。また、反応温度が180℃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。

活性金属Bタイプからなる触媒を用いて水素化精製を行う場合の反応温度は、170℃以上320℃以下であることが好ましく、175℃以上300℃以下であることがより好ましく、180℃以上280℃以下であることが更に好ましい。水素化精製における反応温度が320℃を超えると、ナフサ留分へ分解する副反応が増えて中間留分の収率が極度に減少するため好ましくない。また、反応温度が170℃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。

活性金属Aタイプからなる触媒を用いて水素化精製を行う場合の水素圧力は、0.5MPa以上12MPa以下であることが好ましく、1.0MPa以上5.0MPa以下であることがより好ましい。水素圧力は高いほど水素化反応が促進されるが、一般には経済的に最適点が存在する。

活性金属Bタイプからなる触媒を用いて水素化精製を行う場合の水素圧力は、2MPa以上10MPa以下であることが好ましく、2.5MPa以上8MPa以下であることがより好ましく、3MPa以上7MPa以下であることが更に好ましい。水素圧力は高いほど水素化反応が促進されるが、一般には経済的に最適点が存在する。

活性金属Aタイプからなる触媒を用いて水素化精製を行う場合の液空間速度(LHSV)は、 0.1 h^{-1} 以上 10.0 h^{-1} 以下であることが好ましく、 0.3 h^{-1} 以上 3.5 h^{-1} 以下であることがより好ましい。LHSVは低いほど反応に有利であるが、低すぎる場合には極めて大きな反応塔容積が必要となり過大な設備投資となるので経済的に好ましくない。

活性金属Bタイプからなる触媒を用いて水素化精製を行う場合の液空間速度(LHSV)は、 0.1 h^{-1} 以上 2 h^{-1} 以下であることが好ましく、 0.2 h^{-1} 以上 1.5 h^{-1} 以下であることがより好ましく、 0.3 h^{-1} 以上 1.2 h^{-1} 以下であることが更に好ましい。LHSVは低いほど反応に有利であるが、低すぎる場合には極めて大きな反応塔容積が必要となり過大な設備投資となるので経済的に好ましくない。

活性金属Aタイプからなる触媒を用いて水素化精製を行う場合の水素/油比は、 50 NL/L 以上 1000 NL/L 以下であることが好ましく、 70 NL/L 以上 800 NL/L 以下であることがより好ましい。水素/油比は高いほど水素化反応が促進されるが、一般には経済的に最適点が存在する。

活性金属Bタイプからなる触媒を用いて水素化精製を行う場合の水素/油比は、 100 NL/L 以上 800 NL/L 以下であることが好ましく、 120 NL/L 以上 600 NL/L 以下であることがより好ましく、 150 NL/L 以上 500 NL/L 以下であることが更に好ましい。水素/油比は高いほど水素化反応が促進されるが、一般には経済的に最適点が存在する。

水素化分解に用いる触媒は水素化活性金属を固体酸性質を有する担体に担持したものが一般的であるが、同様の効果が得られる触媒であれば本発明はその形態を何ら限定するものではない。

固体酸性質を有する担体にはアモルファス系と結晶系のゼオライトがある。具体的にはアモルファス系のシリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、シリカーチタニアとゼオライトのフォージャサイト型、ベータ型、MFI型、モルデナイト型などがある。好ましくはフォージャサイト型、ベータ型、MFI型、モルデナイト型のゼオライト、より好ましくはY型、ベータ型である。Y型は超安定化したものが好ましい。

活性金属としては以下に示す2つの種類(活性金属Aタイプおよび活性金属B

タイプ) が好ましく用いられる。

活性金属Aタイプとしては主に周期律表第6A族および第8族金属から選ばれる少なくとも1種類の金属である。好ましくはNi、Co、Mo、Pt、PdおよびWから選ばれる少なくとも1種類の金属である。これらの金属からなる貴金属系触媒を使う際には、水素気流下において予備還元処理を施した後に用いることができる。一般的には水素を含むガスを流通し、200℃以上の熱を所定の手順に従って与えることにより触媒上の活性金属が還元され、水素化活性を発現することになる。

また活性金属Bタイプとしてはこれらの金属を組み合わせたものでよく、例えば、Pt-Pd、Co-Mo、Ni-Mo、Ni-W、Ni-Co-Moなどが挙げられる。また、これらの金属からなる触媒を使う際には、予備硫化したのち使用するのが好ましい。

金属源としては一般的な無機塩、錯塩化合物を用いることができ、担持方法としては含浸法、イオン交換法など通常の水素化触媒で用いられる担持方法のいずれの方法も用いることができる。また、複数の金属を担持する場合には混合溶液を用いて同時に担持してもよく、または単独溶液を用いて逐次担持してもよい。金属溶液は水溶液でもよく有機溶剤を用いてもよい。

活性金属Aタイプおよび活性金属Bタイプからなる触媒を用いて水素化分解を行う場合の反応温度は、200℃以上450℃以下であることが好ましく、250℃以上430℃以下であることがより好ましく、300℃以上400℃以下であることが更に好ましい。水素化分解における反応温度が450℃を超えると、ナフサ留分へ分解する副反応が増えて中間留分の収率が極度に減少するため好ましくない。一方、200℃未満の場合は触媒の活性が著しく低下するので好ましくない。

活性金属Aタイプおよび活性金属Bタイプからなる触媒を用いて水素化分解を行う場合の水素圧力は、1MPa以上20MPa以下であることが好ましく、4MPa以上16MPa以下であることがより好ましく、6MPa以上13MPa以下であることが更に好ましい。水素圧力は高いほど水素化反応が促進されるが、分解反応はむしろ進行が鈍化し反応温度の上昇で進行を調整する必要が生じるため、転じて触媒寿命の低下に繋がってしまう。そのため、一般に反応温度には経

済的な最適点が存在する。

活性金属Aタイプからなる触媒を用いて水素化分解を行う場合の液空間速度(LHSV)は、 0.1 h^{-1} 以上 10 h^{-1} 以下であることが好ましく、 0.3 h^{-1} 以上 3.5 h^{-1} 以下であることがより好ましい。LHSVは低いほど反応に有利であるが、低すぎる場合には極めて大きな反応塔容積が必要となり過大な設備投資となるので経済的に好ましくない。

活性金属Bタイプからなる触媒を用いて水素化分解を行う場合の液空間速度(LHSV)は、 0.1 h^{-1} 以上 2 h^{-1} 以下であることが好ましく、 0.2 h^{-1} 以上 1.7 h^{-1} 以下であることがより好ましく、 0.3 h^{-1} 以上 1.5 h^{-1} 以下であることが更に好ましい。LHSVは低いほど反応に有利であるが、低すぎる場合には極めて大きな反応塔容積が必要となり過大な設備投資となるので経済的に好ましくない。

活性金属Aタイプからなる触媒を用いて水素化分解を行う場合の水素／油比は、 50 NL/L 以上 1000 NL/L 以下であることが好ましく、 70 NL/L 以上 800 NL/L 以下であることがより好ましく、 400 NL/L 以上 1500 NL/L 以下であることが更に好ましい。水素／油比は高いほど水素化反応が促進されるが、一般には経済的に最適点が存在する。

活性金属Bタイプからなる触媒を用いて水素化分解を行う場合の水素／油比は、 150 NL/L 以上 2000 NL/L 以下であることが好ましく、 300 NL/L 以上 1700 NL/L 以下であることがより好ましく、 400 NL/L 以上 1500 NL/L 以下であることが更に好ましい。水素／油比は高いほど水素化反応が促進されるが、一般には経済的に最適点が存在する。

水素化处理する装置はいかなる構成でもよく、反応塔は単独または複数を組み合わせてもよく、複数の反応塔の間に水素を追加注入してもよく、気液分離操作や硫化水素除去設備、水素化生成物を分留し、所望の留分を得るための蒸留塔を有していてもよい。

水素化处理装置の反応形式は、固定床方式をとりうる。水素は原料油に対して、向流または並流のいずれの形式をとることもでき、また、複数の反応塔を有し向流、並流を組み合わせた形式のものでもよい。一般的な形式としてはダウンフローであり、気液双並流形式がある。反応塔の中段には反応熱の除去、あるいは水

素分圧を上げる目的で水素ガスをクエンチとして注入してもよい。

また、本発明の軽油組成物には、F T合成基材と同等の組成および性状を有する動植物油の水素化処理油を配合することもできる。

動植物油の水素化処理油とは、石油系基材を得る際に適用する化学反応処理を動植物原料から産出、生成される油および油脂に対して適用することで得られる主として鎖状飽和炭化水素で構成された基材である。より具体的には、動植物油脂および動物油脂由来成分を含有した炭化水素留分を原料油として、周期律表第6 A族および第8族から選ばれる少なくとも一種類以上の金属と酸性質を有する無機酸化物を含有する水素化分解触媒と水素加圧下で接触させることを特徴とする含炭化水素混合基材である。動植物油の水素化処理油の原料油としては、動植物油脂および動物油脂由来成分であることが必要である。本発明で動植物油脂および動植物油脂由来成分とは、天然もしくは人工的に生産、製造される動植物油脂および動植物油脂由来成分を示している。動物油脂および動物油の原料としては、牛脂、牛乳脂質（バター）、豚脂、羊脂、鯨油、魚油、肝油等、植物油脂および植物油原料としては、ココヤシ、パームヤシ、オリーブ、べにばな、菜種（菜の花）、米ぬか、ひまわり、綿実、とうもろこし、大豆、ごま、アマニ、ヤトロファ等の種子部およびその他の部分が挙げられるが、これ以外の油脂、油であっても使用に問題はない。これらの原料油に関してはその状態が固体、液体であることは問わないが、取り扱いの容易さおよび二酸化炭素吸収能や生産性の高さから植物油脂、植物油を原料とする方が好ましい。また、本発明においては、これらの動物油、植物油を民生用、産業用、食用等で使用した廃油も雑物等の除去工程を加えた後に原料とすることができる。

これらの原料中に含有されるグリセライド化合物の脂肪酸部分の代表的な組成としては、飽和脂肪酸と称する分子構造中に不飽和結合を有しない脂肪酸である酪酸（ C_3H_7COOH ）、カプロン酸（ $C_5H_{11}COOH$ ）、カプリル酸（ $C_7H_{15}COOH$ ）、カプリン酸（ $C_9H_{19}COOH$ ）、ラウリン酸（ $C_{11}H_{23}COOH$ ）、ミリスチン酸（ $C_{13}H_{27}COOH$ ）、パルミチン酸（ $C_{15}H_{31}COOH$ ）、ステアリン酸（ $C_{17}H_{35}COOH$ ）、および不飽和結合を1つもしくは複数有する不飽和脂肪酸であるオレイン酸（ $C_{17}H_{33}COOH$ ）、リノール酸（ $C_{17}H_{31}COOH$ ）、リノレン酸（ $C_{17}H_{29}COOH$ ）、リシノレン酸（ $C_{17}H_{32}(OH)C$

OOH) 等が挙げられる。自然界の物質におけるこれら脂肪酸の炭化水素部は一般に直鎖であることが多いが、本発明において本発明で規定する性状を満たす限りで、側鎖を有する構造、すなわち異性体であっても使用することができる。また、不飽和脂肪酸における分子中の不飽和結合の位置も、本発明において本発明で規定する性状を満たす限りで、自然界で一般に存在確認されているものだけでなく、化学合成によって任意の位置に設定されたものも使用することができる。

上述の原料油（動植物油脂および動植物油脂由来成分）はこれらの脂肪酸を1種または複数種有しており、原料によってその有する脂肪酸類は異なっている。例えば、ココヤシ油はラウリン酸、ミリスチン酸等の飽和脂肪酸を比較的多く有しているが、大豆油はオレイン酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸を多く有している。

また、原料油としては250℃以上の留分を含有していることが好ましく、300℃以上の留分を含有していることがより好ましく、360℃以上の留分を含有していることが更に好ましい。沸点が230℃以上の留分を含有していない場合には、製造時にガス分の生成が増加するため液生成物の収率が減少し、ライフサイクル二酸化炭素が増加する恐れがある。

また、動植物油の水素化処理油の原料油としては、動植物油脂および動植物油脂由来成分に石油系炭化水素留分を混合しているものを用いてもよい。この場合、石油系炭化水素留分の比率は原料油全体の容量に対して10～99容量%が望ましく、30～99容量%がより望ましく、60～98容量%がさらにより望ましい。石油系炭化水素留分の比率が前記下限値に満たない場合には、副生する水の処理に要する設備が必要となる可能性があり、石油系炭化水素留分の比率が前記上限値を超える場合にはライフサイクル二酸化炭素削減の観点からは好ましくない。

原料油の水素化処理における水素化処理条件としては、水素圧力6～20MPa、液空間速度(LHSV)0.1～1.5h⁻¹、水素/油比200～2000NL/L、反応温度180～440℃といった条件で行われることが望ましく、水素圧力8～17MPa、液空間速度0.2～1.1h⁻¹、水素/油比300～1800NL/L、反応温度200～420℃といった条件がより望ましく、水素圧力10～16MPa、液空間速度0.3～0.9h⁻¹、水素/油比350～

1600NL/L、反応温度220～400℃といった条件がさらにより望ましい。これらの条件はいずれも反応活性を左右する因子であり、例えば、水素圧力および水素油比が前記下限値に満たない場合には反応性の低下や急速な活性低下を招く恐れがあり、水素圧力および水素油比が前記上限値を超える場合には圧縮機等の過大な設備投資を要する恐れがある。液空間速度は低いほど反応に有利な傾向にあるが、 0.1 h^{-1} 未満の場合は極めて大きな反応塔容積が必要となり過大な設備投資となる傾向にあり、他方、 1.5 h^{-1} を超えている場合は反応が十分進行しなくなる傾向にある。

本発明の軽油組成物は、PMや未燃炭化水素等の有害排出成分低減のために特定の性状を有するFT合成基材および／または動植物油の水素化処理油を軽油組成物全量に対し70容量%以上配合することが必要であり、72容量%以上配合することが好ましく、75容量%以上配合することがより好ましい。また、軽油組成物の油溶性を向上させるために、FT合成基材および／または動植物油の水素化処理油を軽油組成物全量に対し98容量%以下配合することが必要であり、97容量%以下配合することが好ましく、95容量%以下配合することがより好ましい。

本発明の軽油組成物に配合するFT合成基材および／または動植物油の水素化処理油は、蒸留性状の10%留出温度が160℃以上230℃以下、90%留出温度が280℃以上340℃以下、終点が360℃以下、高級脂肪族アルコール含有量が100質量ppm以下、硫黄分含有量が1質量ppm以下、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和が8質量%未満であることが必要である。

なお、本発明で規定した特定の性状を有する限りにおいて、本発明の軽油組成物に配合するFT合成基材および／または動植物油脂の水素化処理油は1種、または2種以上混合したものを用いることができる。

本発明の軽油組成物に配合するFT合成基材および／または動植物油の水素化処理油の蒸留性状、高級脂肪族アルコール含有量、硫黄分含有量、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和が前記範囲から外れた場合、本発明の軽油組成物が環境負荷低減と低温性能・燃費との両立を図ることが困難になるため好ましくない。かかる理由から、FT合成基材および／または動植物油の

水素化処理油の10%留出温度の下限は165℃以上、上限は225℃以下、90%留出温度の下限は285℃以上、上限は335℃以下、終点は358℃以下、高級脂肪族アルコール含有量は80質量ppm以下、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和は7.5質量%以下が好ましく、10%留出温度の下限は170℃以上、上限は220℃以下、90%留出温度の下限は290℃以上、上限は330℃以下、終点は355℃以下、高級脂肪族アルコール含有量は60質量ppm以下、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和は7.0質量%以下がさらに好ましい。

なお、ここでいう10%留出温度、90%留出温度、終点とは、全てJIS K 2254「石油製品—蒸留試験方法—常圧法」により測定される値を示し、高級脂肪族アルコール含有量は表1に示す条件にて極性カラムを用いたガスクロマトグラフィーにより測定される基材全量に対する高級脂肪族アルコールの含有量を示し、硫黄分含有量はJIS K 2541「硫黄分試験方法」により測定される値を示し、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和（質量%）は、GC-FIDを用いて測定される値（質量%）であり、カラムにはメチルシリコンのキャピラリーカラム（ULTRAALLOY-1）、キャリアガスにはヘリウムを、検出器には水素イオン検出器（FID）を用い、カラム長30m、キャリアガス流量1.0mL/min、分割比1:79、試料注入温度360℃、カラム昇温条件140℃→（8℃/min）→355℃、検出器温度360℃の条件で測定される全ピーク面積に対する炭素数20から30までの各ノルマルパラフィンピーク面積の総和の割合を示す。

本発明の軽油組成物は、軽油組成物の油溶性を向上させるために後述の特定の性状を有する石油系基材を2容量%以上配合することが必要であり、4容量%以上配合することが好ましく、5容量%以上配合することがより好ましい。また、本発明の軽油組成物を用いた際のPMや未燃炭化水素等の有害排出成分低減のために、石油系基材は30容量%以下配合することが必要であり、27容量%以下配合することが好ましく、25容量%以下配合することがより好ましい。

本発明の軽油組成物に配合する石油系基材とは、原油を処理することにより得られる炭化水素基材であり、一般には常圧蒸留装置から得られる直留基材、常圧

蒸留装置から得られる直留重質油や残渣油を減圧蒸留装置で処理して得られる減圧基材、減圧重質基材あるいは脱硫重油を接触分解または水素化分解して得られる接触分解基材または水素化分解基材、これらの石油系炭化水素を水素化精製して得られる水素化精製基材若しくは水素化脱硫基材等が挙げられる。また、原油以外に非在来型石油資源と称される資源、例えばオイルシェール、オイルサンド、オリノコタル等に適切な処理を施し、上述の基材と同等の性能にまで仕上げた基材も石油系基材に準じて使用することができる。

原料油が軽油留分である場合の水素化精製条件は石油精製において一般的な水素化脱硫装置を用いて処理されたものでよい。一般的には反応温度 $300\sim380^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力 $3\sim8\text{MPa}$ 、 $\text{LHSV}0.3\sim2\text{h}^{-1}$ 、水素／油比 $100\sim500\text{NL/L}$ といった条件で行われる。原料油が灯油留分である場合の水素化精製条件は石油精製において一般的な水素化脱硫装置を用いて処理されたものでよい。一般的には反応温度 $220\sim350^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力 $1\sim6\text{MPa}$ 、 $\text{LHSV}0.1\sim10\text{h}^{-1}$ 、水素／油比 $10\sim300\text{NL/L}$ である。好ましくは反応温度 $250^{\circ}\text{C}\sim340^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力 $2\sim5\text{MPa}$ 、 $\text{LHSV}1\sim10\text{h}^{-1}$ 、水素／油比 $30\sim200\text{NL/L}$ であり、さらに好ましくは反応度 $270^{\circ}\text{C}\sim330^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力 $2\sim4\text{MPa}$ 、 $\text{LHSV}2\sim10\text{h}^{-1}$ 、水素／油比 $50\sim200\text{NL/L}$ である。

反応温度は低温ほど水素化反応には有利であるが、脱硫反応には好ましくない。水素圧力、水素／油比は高いほど脱硫、水素化反応とも促進されるが、経済的に最適点が存在する。 LHSV は低いほど反応に有利であるが、低すぎる場合には極めて大きな反応塔容積が必要となり過大な設備投資となるので不利である。

これらの水素化精製に用いられる触媒は一般的な水素化脱硫用触媒を適用できる。活性金属としては、通常周期律表第6A族および第8族金属の硫化物であり、例えば Co-Mo 、 Ni-Mo 、 Co-W 、 Ni-W が挙げられる。担体としてはアルミナを主成分とした多孔質無機酸化物が用いられる。これらの条件、触媒は原料油の性状を満たす限りにおいて特に限定されるものではない。

また、本発明の軽油組成物に配合する石油系基材には所定の原料油を水素化処理した後にさらに水素化処理をすることにより得られる高度に水素化処理された灯軽油留分も用いることができる。これらの原料油としては、原油の常圧蒸留装

置から得られる直留灯軽油、常圧蒸留装置から得られる直留重質油や残渣油を減圧蒸留装置で処理して得られる減圧灯軽油、脱硫または未脱硫の減圧灯軽油、減圧重質軽油あるいは脱硫重油を接触分解して得られる接触分解灯軽油を水素化処理して得られる水素化精製灯軽油および水素化脱硫灯軽油等が挙げられる。

高度な水素化処理は上述の水素化精製灯軽油を原料とし、さらに水素化触媒の存在下で水素化処理することによって得られる。

高度な水素化処理条件は反応温度 $170\sim 320^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力 $2\sim 10\text{MPa}$ 、 $\text{LHSV } 0.1\sim 2\text{h}^{-1}$ 、水素／油比 $100\sim 800\text{NL/L}$ である。好ましくは反応温度 $175^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力 $2.5\sim 8\text{MPa}$ 、 $\text{LHSV } 0.2\sim 1.5\text{h}^{-1}$ 、水素／油比 $150\sim 600\text{NL/L}$ であり、さらに好ましくは反応温度 $180^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、水素圧力 $3\sim 7\text{MPa}$ 、 $\text{LHSV } 0.3\sim 1.2\text{h}^{-1}$ 、水素／油比 $150\sim 500\text{NL/L}$ である。反応温度は低温ほど水素化反応には有利であるが、脱硫反応には好ましくない。水素圧力、水素／油比は高いほど脱硫、水素化反応とも促進されるが、経済的に最適点が存在する。 LHSV は低いほど反応に有利であるが、低すぎる場合には極めて大きな反応塔容積が必要となり過大な設備投資となるので不利である。

水素化精製された原料油を水素化処理する装置はいかなる構成でもよく、反応塔は単独または複数を組み合わせてもよく、複数の反応塔の間に水素を追加注入してもよく、気液分離操作や硫化水素除去設備を有していてもよい。

本発明の水素化処理装置の反応形式は、固定床方式をとりうる。水素は原料油に対して、向流または並流のいずれの形式をとることもでき、また、複数の反応塔を有し向流、並流を組み合わせた形式のものでもよい。一般的な形式としてはダウンフローであり、気液双並流形式がある。反応塔の中段には反応熱の除去、あるいは水素分圧を上げる目的で水素ガスをクエンチとして注入してもよい。

水素化処理に用いる触媒は水素化活性金属を多孔質担体に担持したものである。多孔質担体としてはアルミナなどの無機酸化物が挙げられる。具体的な無機酸化物としてはアルミナ、チタニア、ジルコニア、ボリア、シリカ、あるいはゼオライトがあり、本発明ではこのうちチタニア、ジルコニア、ボリア、シリカ、ゼオライトのうち少なくとも1種類とアルミナによって構成されているものがよい。その製造法は特に限定されないが、各元素に対応した各種ゾル、塩化合物などの

状態の原料を用いて任意の調製法を採用することができる。さらには一旦シリカアルミナ、シリカジルコニア、アルミナチタニア、シリカチタニア、アルミナボリアなどの複合水酸化物あるいは複合酸化物を調製した後に、アルミナゲルやその他水酸化物の状態あるいは適当な溶液の状態です製工程の任意の工程で添加して調製してもよい。アルミナと他の酸化物との比率は多孔質担体に対して任意の割合を取りうるが、好ましくはアルミナが90質量%以下、さらに好ましくは60質量%以下、より好ましくは40質量%以下である。

ゼオライトは結晶性アルミノシリケートであり、フォージャサイト、ペントシル、モルデナイトなどが挙げられ、所定の水熱処理および／または酸処理によって超安定化したもの、あるいはゼオライト中のアルミナ含有量を調整したものをを用いることができる。好ましくはフォージャサイト、ベータ、モルデナイト、特に好ましくはY型、ベータ型が用いられる。Y型は超安定化したものが好ましく、水熱処理により超安定化したゼオライトは本来の20 Å以下のマイクロ細孔と呼ばれる細孔構造に加え、20～100 Åの範囲に新たな細孔が形成される。水熱処理条件は公知の条件を用いることができる。

水素化処理に用いる触媒の活性金属としては周期律表第8族金属から選ばれる少なくとも1種類の金属である。好ましくはRu、Rh、Ir、PdおよびPtから選ばれる少なくとも1種類であり、さらに好ましくはPdまたは／およびPtである。活性金属としてはこれらの金属を組み合わせたものでよく、例えばPt-Pd、Pt-Rh、Pt-Ru、Ir-Pd、Ir-Rh、Ir-Ru、Pt-Pd-Rh、Pt-Rh-Ru、Ir-Pd-Rh、Ir-Rh-Ruなどの組み合わせを採用することができる。金属源としては一般的な無機塩、錯塩化合物を用いることができ、担持方法としては含浸法、イオン交換法など通常の水素化触媒で用いられる担持方法のいずれの方法も用いることができる。また、複数の金属を担持する場合には混合溶液を用いて同時に担持してもよく、または単独溶液を用いて逐次担持してもよい。金属溶液は水溶液でもよく有機溶剤を用いてもよい。

金属担持は、構成されている多孔質担体の調製全工程終了後に行ってもよく、多孔質担体調製中間工程における適当な酸化物、複合酸化物、ゼオライトに予め担持した後に更なるゲル調合工程あるいは加熱濃縮、混練をおこなってもよい。

活性金属の担持量は特に限定されないが、触媒質量に対し金属量合計で0.1～10質量%、好ましくは0.15～5質量%、さらに好ましくは0.2～3質量%である。

本発明にある触媒は、水素気流下において予備還元処理を施した後に用いる。一般的には水素を含むガスを流通し、200℃以上の熱を所定の手順に従って与えることにより触媒上の活性金属が還元され、水素化活性を発現することになる。

本発明の軽油組成物に配合する石油系基材は、蒸留性状の10%留出温度が150℃以上250℃以下、90%留出温度が210℃以上355℃以下、終点が365℃以下、硫黄分含有量が10質量ppm以下、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和が6質量%未満、芳香族分含有量が10容量%以上60容量%以下、ナフテン分含有量が10容量%以上60容量%以下であることが必要である。

なお、本発明で規定した特定の性状を有する限りにおいて、本発明の軽油組成物に配合する石油系基材は1種、または2種以上混合したものを用いることができる。

本発明の軽油組成物に配合する石油系基材は、蒸留性状、硫黄分含有量、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和、芳香族分含有量、ナフテン分含有量が前記範囲から外れた場合、本発明の軽油組成物の油溶性が低下して添加剤の効果が得られ難くなるとともに、環境負荷低減と低温性能・燃費との両立を図ることが困難になるため好ましくない。かかる理由から、石油系基材の10%留出温度の下限は155℃以上、上限は245℃以下、90%留出温度の下限は215℃以上、上限は352℃以下、終点は362℃以下、硫黄分含有量は9質量ppm以下、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和は5.5質量%以下、芳香族分含有量の下限は12容量%以上、上限は58容量%以下、ナフテン分含有量の下限は12容量%以上、上限は58容量%以下が好ましく、10%留出温度の下限は160℃以上、上限は240℃以下、90%留出温度の下限は220℃以上、上限は350℃以下、終点は360℃以下、硫黄分含有量は8質量ppm以下、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和は5質量%以下、芳香族分含有量の下限は14容量%以上、上限は56容量%以下、ナフテン分含有量の下限は14容量%以上、上限は56容量%

以下がさらに好ましい。

なお、ここでいう10%留出温度、90%留出温度、終点とは、全てJIS K 2254「石油製品—蒸留試験方法—常圧法」により測定される値を示し、硫黄分含有量はJIS K 2541「硫黄分試験方法」により測定される値を示し、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和（質量%）は、GC-FIDを用いて測定される値（質量%）であり、カラムにはメチルシリコンのキャピラリーカラム(ULTRAALLOY-1)、キャリアガスにはヘリウムを、検出器には水素イオン検出器(FID)を用い、カラム長30m、キャリアガス流量1.0mL/min、分割比1:79、試料注入温度360℃、カラム昇温条件140℃→(8℃/min)→355℃、検出器温度360℃の条件で測定される全ピーク面積に対する炭素数20から30までの各ノルマルパラフィンピーク面積の総和の割合を示し、芳香族分含有量は社団法人石油学会により発行されている石油学会法JPI-5S-49-97「炭化水素タイプ試験方法—高速液体クロマトグラフ法」に準拠され測定された芳香族分含有量の容量百分率（容量%）を意味し、ナフテン分含有量は、ASTM D2786「Standard Test Method for Hydrocarbon Types Analysis of Gas-Oil Saturates Fractions by High Ionizing Voltage Mass Spectrometry」に準拠して測定されるナフテン分の容量百分率（容量%）を示す。

本発明の軽油組成物には、ディーゼル自動車のフィルター閉塞防止の点から、エチレン—酢酸ビニル共重合体および／または界面活性効果を有する低温流動性向上剤を活性分として20mg/L以上、1000mg/L以下添加混合することが必要であり、300mg/L以上、800mg/L以下であることがより好ましい。

配合する低温流動性向上剤は、エチレン—酢酸ビニル共重合体および／または界面活性効果を有する低温流動性向上剤であることが必要であり、例えば、界面活性効果を有する低温流動性向上剤としては、エチレンとメタクリル酸メチルとの共重合体、エチレンと α -オレフィンとの共重合体、塩素化メチレン—酢酸ビニル共重合体、不飽和カルボン酸のアルキルエステル重合体、水酸基を有する含窒素化合物と飽和脂肪酸から合成されるエステルもしくはその塩、多価アルコー

ルと飽和脂肪酸から合成されるエステルもしくはそのアミド誘導体、ポリオキシアルキレングリコールと飽和脂肪酸から合成されるエステル、多価アルコールまたはその部分エステルのアルキレンオキサイド付加物と飽和脂肪酸から合成されるエステル、塩素化パラフィン／ナフタレン縮合物、アルケニルコハク酸アミド、スルホ安息香酸のアミン塩などから選ばれる1種または2種以上を組み合わせたものが挙げられる。

また、本発明の軽油組成物には上述の低温流動性向上剤以外に、アルケニル琥珀酸アミド、ポリエチレングリコールのジベヘン酸エステルなどの線状の化合物、フタル酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ酢酸などの酸またはその酸無水物などとヒドロカルビル置換アミンの反応生成物からなる極性窒素化合物、アルキルフマレートまたはアルキルイタコネートー不飽和エステル共重合体などからなるくし形ポリマーなどの低温流動性向上剤の1種または2種以上が使用できる。

なお、低温流動性向上剤と称して市販されている商品は、低温流動性に寄与する有効成分（活性分）が適当な溶剤で希釈されていることがあるため、こうした市販品を本発明の軽油組成物に添加する場合にあたっては、上記の添加量は、有効成分（活性分）としての添加量（活性分濃度）を意味している。

本発明の軽油組成物は、特定の性状を有するF T合成基材および／または動植物油の水素化処理油を主として含有し、かつ特定の性状を有する石油系基材、および特定の低温流動性向上剤を含有し、なおかつ以下の特定の性状を有することが必要である。

すなわち、くもり点が -3°C 以下、目詰まり点が -10°C 以下、くもり点から目詰まり点を差し引いた値が 3°C 以上、流動点が -12.5°C 以下、溶解性指数が0以上、芳香族分含有量が1容量%以上15容量%以下、セタン価が50以上80以下、HFRR摩耗痕径（WS1.4）が $400\mu\text{m}$ 以下であることが必要であり、 15°C における密度が $760\text{kg}/\text{m}^3$ 以上 $840\text{kg}/\text{m}^3$ 以下、蒸留性状の90%留出温度が 280°C 以上 350°C 以下、 30°C における動粘度が $2.5\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $5.0\text{mm}^2/\text{s}$ 以下、水分が10.0容量ppm以下であることが好ましい軽油組成物である。

本発明の軽油組成物のくもり点は、低温始動性確保ないしは低温運転性確保の

観点、並びに電子制御式燃料噴射ポンプにおける噴射性能維持の観点から -3°C 以下であることが必要であり、 -4°C 以下であることが好ましく、 -5°C 以下であることがより好ましい。ここでくもり点とは、J I S K 2269「原油および石油製品の流動点並びに石油製品曇り点試験方法」に準じて測定されるくもり点を意味する。

本発明の軽油組成物の目詰まり点は -10°C 以下であることが必要である。さらに、ディーゼル車のプレフィルタ閉塞防止の点、並びに電子制御式燃料噴射ポンプにおける噴射性能維持の観点から、 -11°C 以下であることが好ましく、 -12°C 以下であることがより好ましい。ここで目詰まり点とはJ I S K 2288「軽油一目詰まり点試験方法」により測定される目詰まり点を意味する。

本発明の軽油組成物のくもり点から目詰まり点を差し引いた値は 3°C 以上であることが必要である。さらに、ディーゼル車のプレフィルタ閉塞防止の点、並びに電子制御式燃料噴射ポンプにおける噴射性能維持の観点から、 5°C 以上であることが好ましく、 6°C 以上であることがより好ましい。なお、くもり点および目詰まり点とは前述のJ I S法により測定される値を意味する。

本発明の軽油組成物の流動点は -12.5°C 以下であることが必要である。さらに、低温始動性確保ないしは低温運転性確保の観点、並びに電子制御式燃料噴射ポンプにおける噴射性能維持の観点から、 -15°C 以下であることが好ましい。ここで流動点とは、J I S K 2269「原油および石油製品の流動点並びに石油製品曇り点試験方法」に準じて測定される流動点を意味する。

本発明の軽油組成物は溶解性指数が0以上であることが必要である。本発明は低温時の燃料の流動性を向上させるためにC F I等の使用を前提としたものであり、この使用における最大の課題は溶媒となる燃料自体に溶解性が欠落していることである。そのため、発明者らはいかなる性状を適用させれば溶解性が向上するかを研究した結果、統計的解析を踏まえた上で、下記の式1で定義される溶解性指数で判断できることを見出した。

溶解性指数＝芳香族分含有量 $\times 6$ ＋ナフテン分含有量－炭素数20から30のノルマルパラフィン含有量 $\times 2$ (式1)

本式が意味するところは、添加するC F Iが芳香族分およびナフテン分に対して易溶解性を有し、反面重質なノルマルパラフィンが溶解性阻害要因として機能

していることを示すものである。これらの作用の寄与度合いは多くの実験結果から統計的に算出することができ、式1にはこれを反映させている。

C F I に対する十分な溶解性ならびに一度溶解したものが再度析出する退行現象を抑制する観点から、溶解性指数は0以上であることが必要であり、2以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましい。

なお、ここでいう芳香族分含有量とは社団法人石油学会により発行されている石油学会法 J P I - 5 S - 4 9 - 9 7 「炭化水素タイプ試験方法—高速液体クロマトグラフ法」に準拠され測定された芳香族分含有量の容量百分率（容量%）を意味し、ナフテン分含有量は、A S T M D 2 7 8 6 「Standard Test Method for Hydrocarbon Types Analysis of Gas-Oil Saturates Fractions by High Ionizing Voltage Mass Spectrometry」に準拠して測定されるナフテン分の容量百分率（容量%）を示し、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和（質量%）は、G C - F I D を用いて測定される値（質量%）であり、カラムにはメチルシリコンのキャピラリーカラム（U L T R A A L L O Y - 1）、キャリアガスにはヘリウムを、検出器には水素イオン検出器（F I D）を用い、カラム長30 m、キャリアガス流量1.0 mL/min、分割比1:79、試料注入温度360℃、カラム昇温条件140℃→（8℃/min）→355℃、検出器温度360℃の条件で測定される全ピーク面積に対する炭素数20から30までの各ノルマルパラフィンピーク面積の総和の割合を示す。

本発明の軽油組成物の芳香族分含有量の上限は、15容量%以下であることが必要であり、10容量%以下であることが好ましく、8容量%以下であることがより好ましい。芳香族分含有量が15容量%以下であると、PM等の生成を抑制して環境対応性能を発揮することができ、また本発明の軽油組成物において規定される性状をより容易に且つ確実に達成することができる。一方、下限は軽油組成物の油溶性を向上させるために、1容量%以上であることが必要であり、2容量%以上が好ましく、2.5容量%以上がさらに好ましい。

なお、ここでいう芳香族分含有量は、社団法人石油学会により発行されている石油学会誌 J P I - 5 S - 4 9 - 9 7 「炭化水素タイプ試験法—高速液体クロマトグラフ法」に準拠され測定された、芳香族分含有量の容量百分率（容量%）を意味する。

本発明の軽油組成物のセタン価は、ディーゼル燃焼時のノック防止、排出ガス中の NO_x 、PMおよびアルデヒド類の排出量抑制の観点から、下限は50以上であることが必要であり、好ましくは60以上であり、さらに好ましいのは65以上である。また、排ガス中の黒煙低減の観点から、上限は80以下であることが必要であり、75以下であることが好ましく、73以下であることがさらに好ましい。なお、ここでいうセタン価とは、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」の「7. セタン価試験方法」に準拠して測定されるセタン価を意味する。

本発明の軽油組成物は、その潤滑性能についてHFRR摩耗痕径（WS1.4）が $400\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。潤滑性能が低い場合は、特に分配型噴射ポンプを搭載したディーゼルエンジンにおいて、運転中のポンプの駆動トルク増、ポンプ各部の摩耗増を引き起こし、排ガス性能の悪化のみならずエンジン自体が破壊される恐れがある。また、高圧噴射が可能な電子制御式燃料噴射ポンプにおいても、摺動面等の摩耗が懸念されている。従って、本発明の軽油組成物は、その潤滑性能についてHFRR摩耗痕径（WS1.4）が $400\mu\text{m}$ 以下であることが必要であり、 $390\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $380\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。ここで潤滑性能およびHFRR摩耗痕径とは、社団法人石油学会から発行されている石油学会規格JPI-5S-50-98「軽油—潤滑性試験方法」により測定される潤滑性能を指す

本発明の軽油組成物の 15°C における密度は、発熱量確保の点から $760\text{kg}/\text{m}^3$ 以上であることが好ましく、 $765\text{kg}/\text{m}^3$ 以上がより好ましく、 $770\text{kg}/\text{m}^3$ 以上がさらに好ましい。また、当該密度は、 NO_x 、PMの排出量を低減する点から、 $840\text{kg}/\text{m}^3$ 以下であることが好ましく、 $835\text{kg}/\text{m}^3$ 以下がより好ましく、 $830\text{kg}/\text{m}^3$ 以下がさらに好ましい。なお、ここでいう密度とは、JIS K 2249「原油及び石油製品の密度試験方法並びに密度・質量・容量換算表」により測定される密度を意味する。

本発明の軽油組成物における蒸留性状としては、90%留出温度が 350°C 以下であることが好ましい。90%留出温度が 350°C を超えるとPMや微小粒子の排出量が増加する傾向にあるため、より好ましくは 345°C 以下、さらに好ましくは 340°C 以下、さらにより好ましくは 335°C 以下である。また、90%

留出温度の下限值が低すぎると燃費の悪化や、エンジン出力の低下を誘引してしまうため、 280°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 285°C 以上、さらに好ましくは 290°C 以上である。

また、初留点は 140°C 以上であることが好ましい。初留点が 140°C に満たないとエンジン出力や高温時の始動性の悪化を招く可能性がある。そのため、初留点は 145°C 以上がより好ましく、 150°C 以上がさらに好ましい。終点は 360°C 以下であることが好ましい。終点が 360°C を越えるとPMや微小粒子の排出量が増加する傾向にある。そのため、終点は 365°C 以下が好ましく、 360°C 以下がより好ましい。

10% 留出温度の下限值に関しては、エンジン出力や燃費の悪化を抑制するため、好ましくは 160°C 以上、より好ましくは 170°C 以上、さらに好ましくは 180°C 以上である。一方、上限値に関しては排ガス性能が悪化を抑制する目的から、好ましくは 250°C 以下、より好ましくは 245°C 以下、さらに好ましくは 230°C 以下である。なお、ここでいう初留点、 10% 留出温度、 90% 留出温度、終点とは、全てJIS K 2254「石油製品—蒸留試験方法—常圧法」により測定される値を意味する。

本発明の軽油組成物の 30°C における動粘度は $2.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることが好ましく、 $2.55\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $2.6\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることがさらに好ましい。当該動粘度が $2.5\text{ mm}^2/\text{s}$ に満たない場合は、燃料噴射ポンプ側の燃料噴射時期制御が困難となる傾向にあり、またエンジンに搭載された燃料噴射ポンプの各部における潤滑性が損なわれるおそれがある。一方、 30°C における動粘度の上限には制限はないが、燃料噴射システム内部の抵抗が増加して噴射系が不安定化し、排出ガス中の NO_x 、PMの濃度が高くなることを抑制する観点から、 $5.0\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $4.8\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $4.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。なお、ここでいう動粘度とは、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」により測定される動粘度を意味する。

本発明の軽油組成物の水分含有量は、低温下での凍結防止やエンジン内部での腐食防止の観点から、 100 ppm 以下であることが好ましく、より好まし

くは50容量ppm以下、さらにより好ましくは20容量ppm以下である。なお、ここでいう水分含有量とは、JIS K 2275「原油及び石油製品—水分試験方法—カールフィッシャー式電量滴定法」により測定される値を意味する。

本発明の軽油組成物の硫黄含有量は、エンジンから排出される有害排気成分低減と排ガス後処理装置の性能向上の点から5質量ppm以下であることが好ましく、より好ましくは4質量ppm以下、さらに好ましくは3質量ppm以下である。なお、ここでいう硫黄含有量とは、JIS K 2541「硫黄分試験方法」により測定される軽油組成物全量基準の硫黄分の質量含有量を意味する。

本発明の軽油組成物においては、貯蔵安定性の点から、酸化安定性試験後の全不溶解分が1.0mg/100mL以下であることが好ましく、0.8mg/100mL以下であることがより好ましく、0.5mg/100mL以下であることがさらに好ましい。なお、ここでいう酸化安定性試験とは、ASTM D2274-94に準拠して、95℃、酸素バブリング下、16時間の条件で実施するものである。また、ここでいう酸化安定性試験後の全不溶解分とは、前記酸化安定性試験に準拠して測定される値を意味する。

本発明の軽油組成物の加速酸化試験（酸化安定性試験）後の過酸化物価は、貯蔵安定性、部材への適合性の点から、50質量ppm以下であることが好ましく、40質量ppm以下であることがより好ましく、30質量ppm以下であることがさらに好ましい。なお、ここでいう加速酸化試験後の過酸化物価とは、ASTM D2274-94に準拠して、95℃、酸素バブリング下、16時間の条件で加速酸化試験を実施した後、石油学会規格JPI-5S-46-96に準拠して測定した過酸化物価の値を意味する。本発明の極低温地向け軽油組成物には、過酸化物価を低減するために、酸化防止剤や金属不活性剤等の添加剤を適宜添加することができる。

本発明の軽油組成物の引火点は45℃以上であることが好ましい。引火点が45℃に満たない場合には、安全上の観点から好ましくないため、引火点は47℃以上であることがより好ましく、50℃以上であることがさらに好ましい。なお、本発明でいう引火点はJIS K 2265「原油及び石油製品引火点試験方法」で測定される値を示す。

本発明の軽油組成物の10%残油の残留炭素分に対する制約は特にはないが、微

小粒子やPM低減の観点、並びにエンジンに搭載される排ガス後処理装置の性能維持、スラッジによるフィルター目詰まり防止の点から0.1質量%以下であることが好ましく、0.08質量%以下がより好ましく、0.05質量%以下がさらに好ましい。なお、ここでのいう10%残留炭素分とは、JIS K 2270「原油及び石油製品—残留炭素分試験方法」により測定される値を意味する。

本発明の軽油組成物において、ナフテン化合物含有量は、溶解性指数が上述の範囲に入る限り特に制限はないが、排ガス性能への影響の点から、ナフテン化合物含有量は15容量%以下であることが好ましく、12容量%以下であることがより好ましく、10容量%以下であることがさらに好ましい。

また、本発明でいうナフテン化合物含有量は、ASTM D2786「Standard Test Method for Hydrocarbon Types Analysis of Gas-Oil Saturates Fractions by High Ionizing Voltage Mass Spectrometry」に準拠して測定されるナフテン分の容量百分率（容量%）を意味する。

本発明の軽油組成物には、前述のエチレン酢酸ビニル共重合体および／または界面活性効果を有する低温流動性向上剤以外の添加剤の配合については特に限定は無いが、必要に応じて潤滑性向上剤を添加しても良い。添加に際しては、燃料噴射ポンプの摩耗防止の理由から、その添加量が活性分濃度で20mg/L以上、300mg/L以下であることが好ましく、50mg/L以上、200mg/L以下であることがより好ましい。潤滑性向上剤の添加量が前記の範囲内であると、添加された潤滑性向上剤の効能を有効に引き出すことができ、例えば分配型噴射ポンプを搭載したディーゼルエンジンにおいて、運転中のポンプの駆動トルク増を抑制し、ポンプの摩耗を低減させることができる。

潤滑性向上剤の種類は、脂肪酸および／または脂肪酸エステルからなる極性基を有する化合物を含有した潤滑性向上剤でなければならない。詳細な化合物名等は特に限定されるものではないが、例えば、カルボン酸系、エステル系、アルコール系およびフェノール系の各潤滑性向上剤の1種または2種以上が任意に使用可能である。これらの中でも、カルボン酸系およびエステル系の潤滑性向上剤が好ましい。カルボン酸系の潤滑性向上剤としては、例えば、リノール酸、オレイン酸、サリチル酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ヘキサデセン酸および上記カ

ルボン酸の2種以上の混合物が例示できる。エステル系の潤滑性向上剤としては、グリセリンのカルボン酸エステルが挙げられる。カルボン酸エステルを構成するカルボン酸は、1種であっても2種以上であってもよく、その具体例としては、リノール酸、オレイン酸、サリチル酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ヘキサデセン酸等がある。

本発明の軽油組成物には必要に応じて清浄剤を添加することができる。ただし、清浄剤を添加する際は潤滑性向上剤の添加以降、流動性向上剤の添加前、もしくは潤滑性向上剤と同時に添加する必要がある。清浄剤の成分は特に限定されるものではないが、例えば、ブチレンオキサイドとアミンとの反応物であるポリエーテルアミン化合物、イソブチレン重合体とアミンとの反応物であるポリブテニルアミン化合物、イミド系化合物；ポリブテニルコハク酸無水物とエチレンポリアミン類とから合成されるポリブテニルコハク酸イミドなどのアルケニルコハク酸イミド；ペンタエリスリトールなどの多価アルコールとポリブテニルコハク酸無水物から合成されるポリブテニルコハク酸エステルなどのコハク酸エステル、ジアルキルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ビニルピロリドンなどとアルキルメタクリレートとのコポリマーなどの共重合系ポリマー、カルボン酸とアミンの反応生成物等の無灰清浄剤等が挙げられ、中でもアルケニルコハク酸イミドおよびカルボン酸とアミンとの反応生成物が好ましい。これらの清浄剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる使用することができる。アルケニルコハク酸イミドを使用する例としては、分子量1000～3000程度のアルケニルコハク酸イミドを単独使用する場合と、分子量700～2000程度のアルケニルコハク酸イミドと分子量10000～20000程度のアルケニルコハク酸イミドとを混合して使用する場合とがある。カルボン酸とアミンとの反応生成物を構成するカルボン酸は1種であっても2種以上であってもよく、その具体例としては、炭素数12～24の脂肪酸および炭素数7～24の芳香族カルボン酸等が挙げられる。炭素数12～24の脂肪酸としては、リノール酸、オレイン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、炭素数7～24の芳香族カルボン酸としては、安息香酸、サリチル酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、カルボン酸とアミンとの反応生成物を構成するアミンは、1種であっても

2種以上であってもよい。ここで用いられるアミンとしては、オレイルアミンが代表的であるが、これに限定されるものではなく、各種アミンが使用可能である。

清浄剤の配合量は特に制限されないが、清浄剤を配合した効果、具体的には、燃料噴射ノズルの閉塞抑制効果を引き出すためには、清浄剤の配合量を組成物全量基準で20mg/L以上とすることが好ましく、50mg/L以上とすることがより好ましく、100mg/L以上とすることがさらに好ましい。20mg/Lに満たない量を添加しても効果が現れない可能性がある。一方、配合量が多すぎても、それに見合う効果が期待できず、逆にディーゼルエンジン排出ガス中のNO_x、PM、アルデヒド類等を増加させる恐れがあることから、清浄剤の配合量は500mg/L以下であることが好ましく、300mg/L以下、200mg/L以下であることがより好ましい。なお、市販の清浄剤は清浄に寄与する有効成分が適当な溶剤で希釈された状態で入手されるのが通例である。このような市販品を本発明の軽油組成物に配合する際には、軽油組成物中の当該有効成分の含有量が上述の範囲内となることが好ましい。

本発明の軽油組成物においては、必要に応じてセタン価向上剤を適量配合し、得られる軽油組成物のセタン価を向上させることができる。

セタン価向上剤としては、軽油のセタン価向上剤として知られる各種の化合物を任意に使用することができ、例えば、硝酸エステルや有機過酸化物等が挙げられる。これらのセタン価向上剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良いが、上述のセタン価向上剤の中では硝酸エステルを用いることが好ましい。かかる硝酸エステルには、2-クロロエチルナイトレート、2-エトキシエチルナイトレート、イソプロピルナイトレート、ブチルナイトレート、第一アミルナイトレート、第二アミルナイトレート、イソアミルナイトレート、第一ヘキシルナイトレート、第二ヘキシルナイトレート、n-ヘプチルナイトレート、n-オクチルナイトレート、2-エチルヘキシルナイトレート、シクロヘキシルナイトレート、エチレングリコールジナイトレートなどの種々のナイトレート等が包含されるが、特に、炭素数6～8のアルキルナイトレートが好ましい。

セタン価向上剤の含有量は、組成物全量基準で500mg/L以上であることが好ましく、600mg/L以上であることがより好ましく、700mg/L以上であることがさらに好ましく、800mg/L以上であることがさらに好ましく、

ましく、 900 mg/L 以上であることが最も好ましい。セタン価向上剤の含有量が 500 mg/L に満たない場合は、十分なセタン価向上効果が得られず、ディーゼルエンジン排出ガスのPM、アルデヒド類、さらには NO_x が十分に低減されない傾向にある。また、セタン価向上剤の含有量の上限值は特に限定されないが、軽油組成物全量基準で、 1400 mg/L 以下であることが好ましく、 1250 mg/L 以下であることがより好ましく、 1100 mg/L 以下であることがさらに好ましく、 1000 mg/L 以下であることが最も好ましい。

セタン価向上剤は、常法に従い合成したものを用いてもよく、また、市販品を用いてもよい。なお、セタン価向上剤と称して市販されているものは、セタン価向上に寄与する有効成分（すなわちセタン価向上剤自体）を適当な溶剤で希釈した状態で入手されるのが通例である。このような市販品を使用して本発明の軽油組成物を調製する場合には、軽油組成物中の当該有効成分の含有量が上述の範囲内となることが好ましい。

また、本発明における軽油組成物の性能をさらに高める目的で、後述するその他の公知の燃料油添加剤（以下、便宜上「その他の添加剤」という）を単独で、または数種類組み合わせて添加することもできる。その他の添加剤としては、例えば、フェノール系、アミン系などの酸化防止剤；サリチリデン誘導体などの金属不活性化剤；脂肪族アミン、アルケニルコハク酸エステルなどの腐食防止剤；アニオン系、カチオン系、両性系界面活性剤などの帯電防止剤；アゾ染料などの着色剤；シリコン系などの消泡剤；2-メトキシエタノール、イソプロピルアルコール、ポリグリコールエーテルなどの凍結防止剤等が挙げられる。

その他の添加剤の添加量は任意に決めることができるが、添加剤個々の添加量は、軽油組成物の全量基準でそれぞれ好ましくは 0.5 質量%以下、より好ましくは 0.2 質量%以下である。

以上のように、本発明によれば、上記の基材割合、添加剤の配合法、により製造された特定の性状を有する軽油組成物を使用することにより、従来の軽油組成物では実現が困難であったFT合成基材および／または動植物油の水素化処理油を主として含有する軽油組成物の環境負荷低減と低温性能、燃費との両立を高水準で図ることができる冬季向け軽油組成物を提供することができる。

なお、本発明の軽油組成物を適用するディーゼルエンジンのその他の諸元、用

途、使用環境に関しては、本発明は何ら制限を加えるものではない。

[産業上の利用可能性]

本発明の軽油組成物は、環境負荷低減と低温性能、燃費との両立を図ることができる冬季向け軽油組成物として好適に使用し得る。

[実施例]

以下、実施例および比較例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

なお、燃料油の性状は以下の方法により測定した。

密度は、J I S K 2249「原油及び石油製品の密度試験方法並びに密度・質量・容量換算表」により測定される密度を指す。

動粘度は、J I S 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」により測定される動粘度を指す。

引火点は、J I S K 2265「原油及び石油製品引火点試験方法」で測定される値を示す。

硫黄分含有量は、J I S K 2541「硫黄分試験方法」により測定される軽油組成物全量基準の硫黄分の質量含有量を指す。

酸素分含有量は、試料を白金炭素上でCOに転換し、あるいはさらにCO₂に転換した後に熱伝導度検出器を用いて測定した値を示す。

蒸留性状は、全てJ I S K 2254「石油製品—蒸留試験方法」によって測定される値である。

セタン指数及びセタン価は、J I S 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」の「8. 4 変数方程式を用いたセタン指数の算出方法」によって算出した価及び「7. セタン価試験方法」に準拠して測定された値を指す。

炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量（C20—C30のノルパラ、質量%）は、GC—FIDを用いて測定される値（質量%）であり、カラムにはメチルシリコンのキャピラリーカラム（ULTRAALLOY—1）、キャリアガスにはヘリウムを、検出器には水素イオン検出器（FID）を用い、カラ

ム長 30 m、キャリアガス流量 1.0 mL/min、分割比 1 : 79、試料注入温度 360℃、カラム昇温条件 140℃ → (8℃/min) → 355℃、検出器温度 360℃ の条件で測定される全ピーク面積に対する炭素数 20 から 30 までの各ノルマルパラフィンピーク面積の総和の割合を示す。

芳香族分含有量は、社団法人石油学会により発行されている石油学会法 J P I - 5 S - 49 - 97 「炭化水素タイプ試験方法—高速液体クロマトグラフ法」に準拠され測定された芳香族分含有量の容量百分率（容量%）を意味する。

ナフテン化合物含有量は、ASTM D 2786 「Standard Test Method for Hydrocarbon Types Analysis of Gas-Oil Saturates Fractions by High Ionizing Voltage Mass Spectrometry」に準拠して測定されるナフテン分の容量百分率（容量%）を指す。

溶解性指数は、前述の式 1 により算出される値を指す。

くもり点は、J I S 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」に準じて測定されるくもり点を意味する。

目詰まり点は、J I S K 2288 「軽油—目詰まり点試験方法」により測定される目詰まり点を意味する。

くもり点—目詰まり点は、くもり点から目詰まり点を引いた値を意味する。

流動点は、J I S 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」に準じて測定される流動点を意味する。

H F R R 摩耗痕径 (WS 1.4) は、社団法人石油学会から発行されている石油学会規格 J P I - 5 S - 50 - 98 「軽油—潤滑性試験方法」により測定した潤滑性能を指す。

10% 残油の残留炭素分とは、J I S K 2270 「原油及び石油製品—残留炭素分試験方法」により測定される 10% 残油の残留炭素分を意味する。

酸化安定性試験後の過酸化価（過酸化価）とは、ASTM D 2274 - 94 に準拠して、95℃、酸素バブリング下、16 時間の条件で加速酸化した後、石油学会規格 J P I - 5 S - 46 - 96 に準拠して測定される値を意味する。

酸化安定性試験後の全不溶解分（全不溶解分）とは、ASTM D 2274 - 94 に準拠して、95℃、酸素バブリング下、16 時間の条件で加速酸化した後、に測定する値を意味する。

水分は、J I S K 2 2 7 5「原油及び石油製品－水分試験方法」に記載のカールフイッシャー式電量滴定法により測定される水分を指す。

(実施例 1、2 および比較例 1、2)

表 2 に示す性状を有する F T 合成基材および動植物油の水素化処理油と表 3 に示す性状を有する石油系基材を表 4 に示す配合割合で調合して、実施例 1、2 および比較例 1、2 の軽油組成物を調製した。F T 合成基材 1、2 は天然ガスを F T 反応によりワックスおよび中間留分化し、これに水素化処理を施して得られた炭化水素混合物であるが、それぞれの反応条件は異なっており、F T 合成基材 1 は異性化を積極的に行った基材であり、F T 合成基材 2 はあまり異性化に重きを置かない処理を行った基材である。高度水素化処理基材は軽油基材に更に水素化処理を施し、更なる低硫黄化と低芳香族化をはかった炭化水素基材である。動植物油の水素化処理油はパーム油（ホール成分）を原料として水素化処理を行い、雑成分を取り除いたものである。水素化精製軽油は冬季に使用されている市販の J I S 2 号軽油に相当する。これらを適量配合または全量使用して、実施例 1、2 と比較例 1、2 を製造した。

なお、本例で使用した添加剤は以下の通りである。

潤滑性向上剤：インフィニウムジャパン社製 *I n f i n e u m* R 6 5 5

(活性分：脂肪酸を原料とした直鎖アルキルエステル混合物、平均分子量 2 5 0 MW)

清浄剤：アルケニルコハク酸イミド混合物

低温流動性向上剤：インフィニウムジャパン社製 *I n f i n e u m* R 2 4 0

(活性分：エチレン－酢酸ビニル共重合体混合物、溶剤：アルキルベンゼン (融点は－5 0℃以下))

調合した軽油組成物の調合比率、およびこの調合した軽油組成物に対して、1 5℃における密度、3 0℃における動粘度、引火点、硫黄分含有量（硫黄分）、酸素分含有量（酸素分）、蒸留性状、セタン指数、セタン価、炭素数 2 0 から 3 0 までのノルマルパラフィン含有量（C 2 0－C 3 0 のノルパラ）、芳香族分含有量（芳香族分）、ナフテン分含有量（ナフテン分）、溶解性指数、くもり点、目詰まり点、くもり点－目詰まり点、流動点、摩耗痕径、1 0 % 残油の残留炭素分、酸化安定

性試験後の過酸化物価および全不溶解分（過酸化物価、全不溶解分）、水分を測定した結果を表4に示す。

実施例で使用した軽油組成物は、表2～4に示すとおり、F T合成基材および／または動植物油の水素化処理油、石油系基材を所定の割合で配合して製造されたものである。また、表4から明らかなように、F T合成基材および／または動植物油の水素化処理油を本発明で規定されたとおり配合した実施例1、2においては、規定した性状を満足した本発明の軽油組成物を容易にかつ確実に得ることができた。一方、比較例1のように所定の性状を有しないF T合成基材および石油系基材を配合した場合、および比較例2のようにF T合成基材のみからなる場合は、本発明の軽油組成物の性状を有するものが得られない。

次に実施例1、2及び比較例1、2の各軽油組成物を用いて、以下に示す各種試験を行った。全ての試験結果を表5に示す。表5の結果からわかるように、実施例1、2の軽油組成物は、比較例1、2の軽油組成物に比べ、燃費性能及び低温始動性に優れた環境負荷低減能を有する軽油組成物であることが明確であり、従来の軽油組成物では実現が困難であった優れた冬季環境下での優れた燃費性能と低温始動性とを高水準で同時に達成できる高品質の燃料を提供することができる。

（ディーゼル燃焼試験）

車両1を用いて、図1に示す試験モードを走行し、その際のNO_x、Smoke、燃費を測定した。結果は、比較例1の燃料を供試した場合の結果を100として、各結果を相対的に比較して評価した（数値が小さい方がよい結果を示す）。

（低温始動性試験）

車両1を用いて、環境温度の制御が可能なシャーシダイナモメータ上で、室温で、（1）供試ディーゼル自動車の燃料系統を評価燃料でフラッシング（洗浄）、（2）フラッシング燃料の抜き出し、（3）メインフィルタの新品への交換、（4）燃料タンクに評価燃料の規定量（供試車両の燃料タンク容量の1／2）の張り込みを行う。その後、（5）環境温度を室温から0℃まで急冷し、（6）0℃で1時間保持した後、（7）1℃／hの冷却速度で所定の温度（－10℃）に達するまで徐冷し、（8）所定の温度で1時間保持した後、エンジンを始動させる。10秒間のクランキングを30秒間隔で2回繰り返しても始動しない場合はこの時点で不可（×）とし

た。また、クランキングを2回繰り返す間でエンジンが始動した場合はそのままアイドリングで3分間保持し、その後15秒かけて車速を60 km/hに移行し、そのまま低速運転を行う。速度移行時及び60 km/h低速走行を20分継続する際に動作不良（ハンチング、スタンプル、車速低下、エンジン停止等）が見られた場合はその時点で不可（×）とし、最後まで支障なく走行した場合は可（○）とした。

（車両諸元）：車両1

エンジン種類：インタークーラー付過給EGR付直列4気筒ディーゼル

排気量：1.4 L

内径×行程：73 mm×81.4 mm

圧縮比：18.5（16.0に改良）

最高出力：72 kW/4000 rpm

規制適合：2002年排ガス規制適合

車両重量：排出ガス

ミッション：5MT

後処理装置：酸化触媒

表1

項目	仕様
GC Model	HP-6890
Column	FFAP (φ 0.32mm×25m)
Carr. Gas	He (26psi)
Detector	FID
Inj. Temp	280°C
Det. Temp	300°C
Oven Temp	100°C～260°C
Temp Rate	5°C/min
Inj. Vol.	0.2 μL (トルエン溶液)

表2

		FT合成 基材1	FT合成 基材2	動植物油の 水素化处理油
密度(15℃) kg/m ³		786	796	781
動粘度 (30℃) mm ² /s		3.6	3.6	3.4
蒸留 性状 ℃	10%留出温度	199.5	231.0	226.5
	50%留出温度	275.5	301.0	279.5
	90%留出温度	329.5	341.0	310.0
	終点	358.5	369.0	329.5
硫黄分 質量%		<1	2.0	<1
C20-C30のノルパラ 質量%		6.7	9.0	<1
高級脂肪族アルコール 質量ppm		<1	112	<1

表3

		石油系 基材1	石油系 基材2	石油系 基材3
密度(15℃) kg/m ³		830	865	829
動粘度 (30℃) mm ² /s		4.3	3.8	10.2
蒸留 性状 ℃	10%留出温度	225.0	232.0	256.0
	50%留出温度	293.0	271.0	256.5
	90%留出温度	345.0	348.5	356.0
	終点	359.0	359.0	371.0
硫黄分 質量%		7	9	15
C20-C30のノルパラ 質量%		4.2	5.5	8.9
芳香族分 容量%		18.2	58.7	5.2
ナフテン分 容量%		28.8	15.2	7.8

表4

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
FT合成基材1		80	75		100
FT合成基材2				60	
動植物油脂の水素化処理油			20		
石油系基材1		20			
石油系基材2			5		
石油系基材3				40	
密度(15℃) kg/m ³		795	789	809	786
動粘度 (30℃) mm ² /s		3.7	3.6	6.2	3.7
引火点 ℃		76	75	87	64
硫黄分 質量ppm		1	1	6	<1
酸素分 質量%		<0.1	<0.1	0.2	<0.1
蒸留 性状 ℃	初留点	190.0	205.0	204.0	181.0
	10%留出温度	204.5	213.0	229.0	199.5
	50%留出温度	283.0	289.0	293.0	275.5
	90%留出温度	334.0	339.0	348.0	329.5
	終点	359.0	358.5	369.0	358.5
セタン指数		76.1	82.1	72.1	78.9
セタン価		67.8	72.2	73.4	81.5
C20-C30のノルパラ 質量%		6.2	7.0	9.0	9.0
芳香族分 容量%		3.6	2.9	2.4	0.1
ナフテン分 容量%		5.8	0.8	3.0	0.1
溶解性指数		15.2	4.2	-0.5	-17.3
くもり点 ℃		-5	-6	-3	-2
目詰まり点 ℃		-12	-13	-5	-4
くもり点－目詰まり点		7	7	2	2
流動点 ℃		-15.0	-15.0	-5.0	-7.5
HFRR摩耗痕径(WS1.4) μm		360	380	460	480
10%残油の残留炭素分 質量%		0.00	0.00	0.00	0.00
過酸化物価 質量ppm		1	14	2	3
全不溶解分 mg/100mL		0.1	0.2	0.7	0.2
水分 容量ppm		25	19	47	23
潤滑性向上剤 mg/L		150	150	－	－
清浄剤 mg/L		－	100	－	－
低温流動性向上剤 mg/L		150	150	150	－
セタン価向上剤 mg/L		－	－	－	－

表5

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
燃費性能	98	99	100	101
車両排ガス				
NOx	96	98	100	98
Smoke	91	91	100	99
低温始動性試験 -10℃	○	○	×	×

[図面の簡単な説明]

図1は、実走行を模擬した過渡運転モードを示す図である。

請 求 の 範 囲

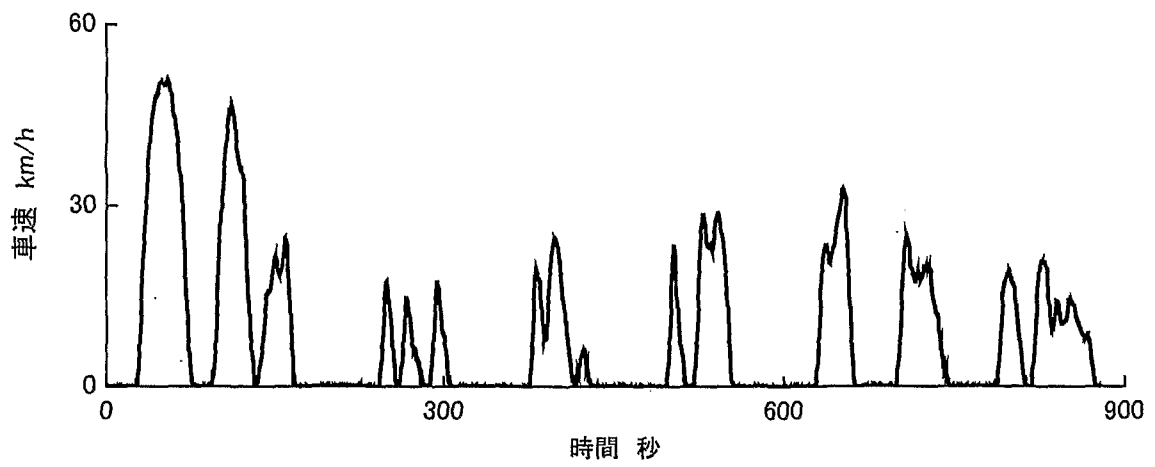
1. 蒸留性状の10%留出温度が160℃以上230℃以下、90%留出温度が280℃以上340℃以下、終点が360℃以下、高級脂肪族アルコール含有量が100質量ppm以下、硫黄分含有量が1質量ppm以下、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和が8質量%未満であるFT合成基材および／または動植物油の水素化処理油を軽油組成物全量に対し70容量%以上98容量%以下含有し、

蒸留性状の10%留出温度が150℃以上250℃以下、90%留出温度が210℃以上355℃以下、終点が365℃以下、硫黄分含有量が10質量ppm以下、炭素数20から30までのノルマルパラフィン含有量の総和が6質量%未満、芳香族分含有量が10容量%以上60容量%以下、ナフテン分含有量が10容量%以上60容量%以下である石油系基材を軽油組成物全量に対し2容量%以上30容量%以下含有し、

エチレン酢酸ビニル共重合体および／または界面活性効果を有する低温流動性向上剤を活性分として20mg/L以上1000mg/L以下を添加混合してなる、くもり点が-3℃以下、目詰まり点が-10℃以下、くもり点から目詰まり点を差し引いた値が3℃以上、流動点が-12.5℃以下、溶解性指数が0以上、芳香族分含有量が1容量%以上15容量%以下、セタン価が50以上80以下、HFRR摩耗痕径(WS1.4)が400μm以下であることを特徴とする軽油組成物。

2. 15℃における密度が760kg/m³以上840kg/m³以下、蒸留性状の90%留出温度が280℃以上350℃以下、30℃における動粘度が2.5mm²/s以上5.0mm²/s以下、水分が100容量ppm以下であることを満足する請求項1に記載の軽油組成物。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C10L1/08 (2006.01) i</i>										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C10L1/08</i>										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1922-1996</i></td> <td><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td><i>1996-2007</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2007</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2007</i></td> </tr> </table>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2007</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2007</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2007</i>
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2007</i>							
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2007</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2007</i>							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)</i>										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
A	JP 2005-2229 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 January, 2005 (06.01.05), Claims (Family: none)	1-2								
A	JP 2004-67905 A (Nippon Oil Corp.), 04 March, 2004 (04.03.04), Par. Nos. [0061] to [0067], [0104] (Family: none)	1-2								
A	Yoshifumi SUEHIRO et al., "IV-B-2 GTL Abura no Upgrading Oyobi Riyo Sokushin Kenkyu", Gijutsu Center Nenpo, Heisei 15 Nendo, Japan Oil, Gas and Metals National Corp., 2004 Nen, pages 116 to 117	1-2								
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.										
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family						
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family									
Date of the actual completion of the international search 22 May, 2007 (22.05.07)		Date of mailing of the international search report 05 June, 2007 (05.06.07)								
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer								
Facsimile No.		Telephone No.								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055310

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-538204 A (Fortum OYJ) , 15 December, 2005 (15.12.05) , Claims & EP 1398364 A1 & WO 2004/022674 A1	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C10L1/08 (2006. 01) i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C10L1/08			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 2005-2229 A (出光興産株式会社) 2005. 01. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-2	
A	JP 2004-67905 A (新日本石油株式会社) 2004. 03. 04, 【0061】～【0067】段落, 【0104】段落 (ファミリーなし)	1-2	
A	末廣能史 外 2 名, IV-B-2 G T L 油のアップグレーディングおよび利用促進研究, 技術センター年報 平成 15 年度, 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 2004 年, p. 116-117	1-2	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 2 . 0 5 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 0 5 . 0 6 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 近藤 政克 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3	4 V 9 7 3 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-538204 A(フォータム オイル オサケ ユキチュア) 2005. 12. 15, 特許請求の範囲&EP 1398364 A1&WO 2004/022674 A1	1-2