



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201113360 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：099129315

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl.：

*C10G45/02 (2006.01)*

*C10L1/04 (2006.01)*

*C10L1/10 (2006.01)*

*C10L10/16 (2006.01)*

*C10G45/08 (2006.01)*

(30)優先權：2009/08/31 日本

2009-200777

(71)申請人：吉坤日礦日石能源股份有限公司(日本)JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION  
(JP)

日本

(72)發明人：井口靖敏 IGUCHI, YASUTOSHI (JP)；尾野秀樹 ONO, HIDEKI (JP)；小山成  
KOYAMA, AKIRA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

燃料油基底材料及含有其之航空燃料組合物

(57)摘要

本發明之航空燃料油基底材料，其係藉由對含有源自動植物油脂之含氧烴化合物與含硫烴化合物之被處理油進行氫化處理，其次實施氫化異構化處理而獲得；沸點範圍為 140~300°C 之餾分產率為 70 質量%以上；異烷烴之含有率為 80 質量%以上；2 分支以上之異烷烴含有率為 17 質量%以上；芳香族份未滿 0.1 體積%；烯烴份未滿 0.1 體積%；硫份未滿 1 質量 ppm；及氧含量未滿 0.1 質量%。



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201113360 A1

(43) 公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 16 日

(21) 申請案號：099129315

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 31 日

(51) Int. Cl. :

*C10G45/02 (2006.01)*

*C10L1/04 (2006.01)*

*C10L1/10 (2006.01)*

*C10L10/16 (2006.01)*

*C10G45/08 (2006.01)*

(30) 優先權：2009/08/31 日本

2009-200777

(71) 申請人：吉坤日礦日石能源股份有限公司 (日本) JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION  
(JP)

日本

(72) 發明人：井口靖敏 IGUCHI, YASUTOSHI (JP) ; 尾野秀樹 ONO, HIDEKI (JP) ; 小山成  
KOYAMA, AKIRA (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 43 頁

(54) 名稱

燃料油基底材料及含有其之航空燃料組合物

(57) 摘要

本發明之航空燃料油基底材料，其係藉由對含有源自動植物油脂之含氧烴化合物與含硫烴化合物之被處理油進行氫化處理，其次實施氫化異構化處理而獲得；沸點範圍為 140~300°C 之餾分產率為 70 質量% 以上；異烷烴之含有率為 80 質量% 以上；2 分支以上之異烷烴含有率為 17 質量% 以上；芳香族份未滿 0.1 體積%；烯烴份未滿 0.1 體積%；硫份未滿 1 質量 ppm；及氧含量未滿 0.1 質量%。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種以作為源自動植物油脂及/或動植物油脂之成分的含三酸甘油酯之烴為原料而製造之環境低負荷型燃料油基底材料及含有其之航空燃料組合物。

### 【先前技術】

作為防止全球暖化之對策，而關注於生質所具有之能量之有效利用。其中源自植物之生質能量可有效地利用於植物之成長過程中藉由光合作用而自大氣中之二氧化碳固定化之碳，因此若就生命週期之觀點而言，則具有不會引起大氣中之二氧化碳之增加、所謂碳中和之性質。又，就石油資源之枯竭、原油價格之上漲等觀點而言，亦非常期望生質燃料作為石油替代能量。

此種生質能量之利用於運輸用燃料之領域中亦進行有各種研究。例如，若可使用源自動植物油之燃料作為柴油燃料，則期待藉由與柴油引擎之高能量效率之協同效果，而於二氧化碳之排出量減少方面發揮有效之作用。作為利用動植物油之柴油燃料，一般已知有脂肪酸甲酯油(根據 Fatty Acid Methyl Ester 之首字母而簡稱為「FAME」)。FAME 係藉由利用鹼觸媒等之作用使作為動植物油之一般結構的三酸甘油酯與甲醇進行酯交換反應而製造。

然而，於製造 FAME 之工序中，如下述專利文獻 1 中所記載，指出有如下等問題：必須對副生之甘油進行處理，另外生成油之清洗等需要成本及能量。

## 先前技術文獻

### 專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2005-154647號公報

#### 【發明內容】

#### 發明所欲解決之問題

然而，正在研究該FAME不僅利用於柴油燃料，亦利用於航空燃料油、即所謂之噴射機燃料。飛機亦存在燃料使用量巨大之情況，受到近年來之原油價格上漲很大影響。在此種形勢下，生質燃料不僅於防止全球暖化方面受到注目，而且作為擔負作為石油替代燃料之作用的重要項目而受到注目。目前，於多家航空公司中，正在實施將FAME混合於石油系噴射機燃料中而利用之試驗。

然而，FAME於低溫性能及氧化穩定性方面存在疑慮。尤其是於航空燃料中，由於在較高之高度下之飛行時暴露於極低溫中，因此設有非常嚴格之低溫性能規格，於利用FAME之情形時，實際狀況係不得不混合於石油系噴射機燃料中而利用，且其混合量亦必須設為低濃度。又，關於氧化穩定性，雖然航空燃料規格並未限定抗氧化劑之添加，但若考慮到作為基底材料之穩定性，則與低溫性能同樣，其混合比例亦必須限定於低濃度。

除FAME以外，亦正在研究藉由如下方法所製造之生質燃料之利用。即，使動植物油脂(亦包含藻類)於氫氣、觸媒之存在下，於高溫高壓下反應而獲得之煙。根據該方法，與FAME不同，能夠製造不含氧或不飽和鍵而具有與

石油系烴燃料同等之性狀的烴。若使用該烴作為航空燃料油基底材料，則能夠實現比FAME高之濃度之使用，可對航空領域中之環境負荷降低作出很大貢獻。然而，航空燃料油如上所述，與柴油燃料相比要求嚴格之低溫性能規格(析出點： $-47^{\circ}\text{C}$ 以下)。因此，使用對動植物油脂類進行氫化處理所獲得之先前之烴作為航空燃料油之基底材料時仍有改善之餘地。

本發明係鑒於該實際情況而成者，其目的在於提供一種航空燃料組合物，其含有以動植物油脂及/或作為源自動植物油脂之成分的含三酸甘油酯之烴作為原料而製造的環境低負荷型基底材料，生命週期 $\text{CO}_2$ 排出特性及氧化穩定性優異，且低溫流動性優異。

#### 解決問題之技術手段

本發明之航空燃料油基底材料之特徵在於：其係藉由於氫氣之存在下，對含有源自動植物油脂之含氧烴化合物與含硫烴化合物之被處理油進行氫化處理，其次實施氫化異構化處理而獲得；沸點範圍為 $140\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之餾分產率為70質量%以上；異烷烴之含有率為80質量%以上；2分支以上之異烷烴含有率為17質量%以上；芳香族份未滿0.1體積%；烯烴份未滿0.1體積%；硫份未滿1質量ppm；及氧含量為0.1質量%以。

本發明之航空燃料油基底材料，由於異烷烴之含有率及2分支以上之異烷烴含有率滿足上述條件，故具有充分之低溫性能。因此，於製備航空燃料組合物時，能夠以高濃

度調配該基底材料。再者，通常，若進行提高烷烴之異構化度及分支度之工序處理，則輕質餾分由於分解而變多，結果本發明之航空燃料油基底材料的沸點範圍為140~300°C之餾分產率為70質量%以上。

上述被處理油較好的是含有石油系基底材料者。此處所謂之石油系基底材料，係表示藉由原油之常壓蒸餾或減壓蒸餾所獲得之餾分或利用氫化脫硫、氫化分解、流動接觸分解、接觸改質等反應所獲得之餾分及對源自化學品之化合物或經由費托反應而獲得之合成油等進行精製而獲得之餾分。

上述氫化處理較好的是如下之步驟：於氫氣之存在下，使用於包含含有自鋁、矽、鋯、硼、鈦及鎂中選擇之2種以上之元素而構成的多孔性無機氧化物之載體上擔載自週期表第6A族及第8族之元素中選擇的1種以上之金屬而成之觸媒，於氫氣壓力2~13 MPa、液體空間速度0.1~3.0 h<sup>-1</sup>、氫氣/油比150~1500 NL/L、反應溫度150~480°C之條件下對上述被處理油進行氫化處理。

上述氫化異構化處理較好的是如下步驟：對藉由上述氫化處理而獲得之氫化處理油，進而於氫氣存在下，使用於包含含有自鋁、矽、鋯、硼、鈦、鎂及沸石中選擇之物質的多孔性無機氧化物之載體上擔載自週期表第8族之元素中選擇的金屬而成之觸媒，於氫氣壓力1~5 MPa、液體空間速度0.1~3.0 h<sup>-1</sup>、氫氣/油比250~1500 NL/L、反應溫度200~360°C之條件下進行異構化處理。

本發明之航空燃料組合物之特徵在於：含有上述航空燃料油基底材料，並且硫份為10質量ppm以下，且析出點為-47℃以下。

上述航空燃料油組合物較好的是含有自抗氧化劑、抗靜電劑、金屬減活劑及防結冰劑中選擇之一種以上之添加劑。又，上述航空燃料油組合物較好的是滿足JIS K2209中所規定之航空渦輪燃料油之規格值。

### 發明之效果

根據本發明，提供一種航空燃料油組合物，其藉由含有以源自動植物油脂之含氧烴化合物作為原料所製造的環境低負荷型輕油基底材料，而使先前之航空燃料油組合物難以實現之生命週期CO<sub>2</sub>排出特性及氧化穩定性，且使低溫流動性優異。

### 【實施方式】

以下，對本發明進行詳細說明。本發明之航空燃料油組合物係使用環境低負荷型航空燃料油基底材料作為構成成分。

#### (航空燃料油基底材料)

本發明之航空燃料油基底材料係以特定之被處理油作為氫化處理所獲得之低硫、低氧之餾分。更具體而言，該基底材料係於氫氣之存在下，對含有源自動植物油脂之含氧烴化合物與含硫烴化合物之被處理油進行氫化處理，其次實施氫化異構化處理所獲得者，滿足以下之條件。

#### (條件)

沸點範圍為140~300°C之餾分產率：70質量%以上(較好的是75質量%以上)，

異烷烴之含有率：80質量%以上(較好的是85質量%以上)，

2分支以上之異烷烴含有率：17質量%以上(較好的是20質量%以上)，

芳香族份：未滿0.1體積%，

烯烴份：未滿0.1體積%，

硫份：未滿1質量ppm，

氧含量：未滿0.1質量%。

若沸點範圍為140~300°C之餾分產率未滿70質量%，則無法充分地獲得航空燃料油基底材料。若異烷烴之含有率未滿80質量%，則作為航空燃料油無法滿足低溫性能之規格。若2分支以上之異烷烴含有率未滿17質量%，則作為航空燃料油無法滿足低溫性能之規格。若烯烴份超過0.1體積%，則氧化穩定性下降。若硫份超過1質量ppm，則腐蝕性惡化。若氧含量超過0.1質量%，則發熱量下降，燃料消耗率惡化。

上述含氧烴化合物必須為動植物油脂及/或源自動物油脂之成分。作為動植物油脂，例如可列舉牛油、菜籽油、亞麻薺油、大豆油、棕櫚油、特定之微藻類所生產之油脂類或烴等。所謂特定之微藻類，係指具有將體內之養分之一部分轉換為烴或油脂之形態的性質之藻類，例如可列舉綠藻、筏藻、螺旋藻、裸藻、布朗葡萄藻、微細綠藻。已

知綠藻、筏藻、螺旋藻、裸藻生產油脂類，布朗葡萄藻、微細綠藻生產煙。於本發明中，作為動植物油脂，可使用所有油脂，亦可為使用該等油脂後之廢油。又，亦可使用自微藻類萃取之蠟酯類或油脂精製中副生之游離脂肪酸等。即，本發明之動植物油脂中，包含上述油脂之廢油、自微藻類萃取之蠟酯類、油脂精製中副生之游離脂肪酸等。就碳中和之觀點而言，較好的是源自植物之油脂類，但就氫化處理後之煤油餾分產率之觀點而言，較好的是脂肪酸碳鏈之碳數為10~14的各脂肪酸基之構成比率(脂肪酸組成)較高者，就此觀點而言，作為考慮之植物油脂，可列舉椰子油、棕櫚仁油及亞麻薺油等，作為特定之微藻類所生產之油脂類，可列舉裸藻生產之油脂類。再者，上述油脂可單獨使用1種，或將2種以上混合使用。

再者，所謂脂肪酸組成，係指將根據基準油脂分析試驗法(日本油化學會制定)(1991)「2.4.20.2-91脂肪酸甲酯之製備方法(三氟化硼-甲醇法)」所製備之甲酯，使用具備火焰游離偵檢器(FID, Flame Ionization Detector)之程序升溫氣相層析儀，根據基準油脂分析試驗法(日本油化學會制定)(1993)「2.4.21.3-77脂肪酸組成(FID程序升溫氣相層析法)」所求得之值、即構成油脂之各脂肪酸基之構成比率(質量%)。

作為該等原料油(動植物油脂及/或源自動物油脂之成分)中所含有之甘油酯化合物之脂肪酸部分之代表性組成，可列舉稱為飽和脂肪酸之分子結構中不具有不飽和鍵的脂肪

酸即丁酸( $C_3H_7COOH$ )、己酸( $C_5H_{11}COOH$ )、辛酸( $C_7H_{15}COOH$ )、癸酸( $C_9H_{19}COOH$ )、月桂酸( $C_{11}H_{23}COOH$ )、肉豆蔻酸( $C_{13}H_{27}COOH$ )、棕櫚酸( $C_{15}H_{31}COOH$ )、硬脂酸( $C_{17}H_{35}COOH$ )、及具有1個或複數個不飽和鍵之不飽和脂肪酸即油酸( $C_{17}H_{33}COOH$ )、亞麻油酸( $C_{17}H_{31}COOH$ )、次亞麻油酸( $C_{17}H_{29}COOH$ )、蓖麻油酸( $C_{17}H_{32}(OH)COOH$ )等。自然界之物質中之該等脂肪酸之煙部一般為直鏈之情況較多，但於本發明中，只要滿足本發明中規定之性狀，則亦可使用具有側鏈之結構、即異構物。又，不飽和脂肪酸中之分子中之不飽和鍵之位置於本發明中亦只要滿足本發明中規定之性狀，則不僅可使用自然界一般確認存在者，亦可使用藉由化學合成而設定於任意之位置者。

上述原料油含有1種或複數種該等脂肪酸，該含有之脂肪酸類根據原料不同而不同。例如，椰子油比較多地含有月桂酸、肉豆蔻酸等飽和脂肪酸，大豆油較多地含有油酸、亞麻油酸等不飽和脂肪酸。

上述含硫烴化合物並無特別限定，具體而言，可列舉硫化物、二硫化物、多硫化物、硫醇、噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩及該等之衍生物等。被處理油中所含有之含硫烴化合物既可為單一之化合物，或者亦可為2種以上之混合物。進而，亦可將含有硫份之石油系烴餾分混合於被處理油中。

以被處理油總量為基準，進行硫原子換算，被處理油中所含有之硫份較好的是1~50質量ppm，更好的是5~30質量

ppm，進而較好的是10~20質量ppm。若進行硫原子換算而含量未滿1質量ppm，則存在難以穩定地維持脫氧活性之傾向。另一方面，若超過50質量ppm，則除氫化精製步驟中排出之輕質氣體中之硫濃度增加以外，亦存在氫化精製油中所含有之硫份含量增加之傾向，於用作航空燃料油等燃料之情形時，有構件之腐蝕等不良影響之虞。再者，本發明中之硫份係表示根據JIS K 2541「硫份試驗方法」或ASTM-5453中記載之方法所測定得硫份之質量含量。

被處理油中所含有之含硫烴化合物既可預先與源自動植物油脂之含氧烴化合物混合，並將該混合物導入至氫化精製裝置之反應器中，或者亦可在將源自動植物油脂之含氧烴化合物導入至反應器中時，於反應器之前段供給。

作為被處理油中所含有之石油系基底材料，亦可含有：對利用原油之常壓蒸餾裝置所獲得之直餾輕油、利用常壓蒸餾裝置所獲得之直餾重質油或渣油進行減壓蒸餾裝置處理而獲得之減壓輕油、減壓重質輕油或者對脫硫重油進行接觸分解或氫化分解而獲得之接觸分解輕油或氫化分解輕油、對該等石油系烴進行氫化精製而獲得之氫化精製輕油或氫化脫硫輕油、源自化學品之化合物或經由費托反應而獲得之合成油等。只要航空燃料油基底材料中所含有之硫份滿足上述條件，則可使被處理油中含有1種或2種以上該等餾分。被處理油中之對原油等進行精製所獲得之石油系基底材料之含有比例並無特別限定，較好的是20~70體積%，更好的是30~60體積%。

## (氫化處理步驟)

本發明之被處理油之氫化處理較好的是包含以下之氫化處理步驟。於本發明之氫化處理步驟中，作為氫化處理條件，期望於氫氣壓力為2~13 MPa、液體空間速度為0.1~3.0 h<sup>-1</sup>、氫氣/油比為150~1500 NL/L、反應溫度為150~480°C之條件下進行，更期望氫氣壓力為2~13 MPa、液體空間速度為0.1~3.0 h<sup>-1</sup>、氫氣/油比為150~1500 NL/L、反應溫度為200~400°C之條件，進而更期望氫氣壓力為3~10.5 MPa、液體空間速度為0.25~1.0 h<sup>-1</sup>、氫氣/油比為300~1000 NL/L、反應溫度為260~360°C之條件。該等條件均為左右反應活性之因素，例如，於氫氣壓力及氫氣/油比未滿上述下限值之情形時，有導致反應性下降或活性急速下降之虞，於氫氣壓力及氫氣/油比超過上述上限值之情形時，有需要壓縮機等過大之設備投資之虞。雖存在液體空間速度越低，越對反應有利之傾向，但於未滿上述下限之情形時，存在必需極大之反應塔容積而導致過大之設備投資之傾向，另一方面，於超過上述上限之情形時，存在反應不會充分地進行之傾向。於反應溫度未滿150°C之情形時，有反應不會充分地進行之虞，於超過480°C之情形時，存在分解過度地進行而導致液體生成物產率下降之傾向。

作為氫化處理之觸媒，係使用於包含含有2種以上自鋁、矽、鋯、硼、鈦及鎂中選擇之元素而構成的多孔性無機氧化物之載體上擔持自週期表第6A族及第8族之元素中

選擇的金屬而成之觸媒。

作為氫化處理觸媒之載體，係使用含有2種以上自鋁、矽、鋯、硼、鈦及鎂中選擇之元素而構成的多孔性無機氧化物。一般係含有氧化鋁之多孔性無機氧化物，作為其他載體構成成分，可列舉二氧化矽、氧化鋯、氧化硼、二氧化鈦、氧化鎂等。期望為含有氧化鋁與自其他構成成分中選擇之至少1種以上之複合氧化物，作為一例，可例示二氧化矽-氧化鋁等。又，作為此外之成分，亦可含有磷。氧化鋁以外之成分之合計含量較好的是1~20重量%，更期望為2~15重量%。於氧化鋁以外之成分之合計含量未滿1重量%之情形時，無法獲得充分之觸媒表面積，有活性下降之虞，另一方面，於含量超過20重量%之情形時，有載體之酸性質上升、生成焦炭而導致活性下降之虞。於含有磷作為載體構成成分之情形時，其含量以氧化物換算期望為1~5重量%，更期望為2~3.5重量%。

成為作為氧化鋁以外之載體構成成分的二氧化矽、氧化鋯、氧化硼、二氧化鈦、氧化鎂之前驅物的原料並無特別限定，可使用一般之含有矽、鋯、硼、鈦或鎂之溶液。例如，關於矽，可使用矽酸、水玻璃、二氧化矽溶膠等，關於鈦，可使用硫酸鈦、四氯化鈦或各種烷醇鹽等，關於鋯，可使用硫酸鋯、各種烷醇鹽等，關於硼，可使用硼酸等。關於鎂，可使用硝酸鎂等。作為磷，可使用磷酸或者磷酸之鹼金屬鹽等。

期望於載體之煅燒前之任一步驟添加該等氧化鋁以外之

載體構成成分之原料的方法。例如可於預先添加至鋁水溶液後，製成含有該等構成成分之氫氧化鋁凝膠，亦可添加至所調合之氫氧化鋁凝膠中，或者亦可於將水或者酸性水溶液添加至市售之氧化鋁中間體或水鋁土粉末中進行混練之步驟中添加，但更期望於調和氫氧化鋁凝膠之階段中使其共存之方法。該等氧化鋁以外之載體構成成分之效果表現機構並不明確，一般認為，認為與鋁形成複合氧化物狀態，這會增加載體表面積或與活性金屬產生某些相互作用，由此對活性造成影響。

作為氫化處理觸媒之活性金屬，含有自週期表第6A族及第8族金屬中選擇之至少一種金屬，期望含有自第6A族及第8族中選擇之兩種以上之金屬。例如，可列舉Co-Mo、Ni-Mo、Ni-Co-Mo、Ni-W等，進行氫化處理時，將該等金屬轉化為硫化物之狀態而使用。

關於活性金屬之含量，例如W與Mo之合計擔載量，期望以氧化物換算相對於觸媒重量為12~35重量%，更期望為15~30重量%。於W與Mo之合計擔載量未滿12重量%之情形時，有可能由於活性點數之減少而使活性下降，於超過35重量%之情形時，不會使金屬有效地分散，同樣有可能導致活性下降。又，關於Co與Ni之合計擔載量，期望為以氧化物換算相對於觸媒重量為1.5~10重量%，更期望為2~8重量%。於Co與Ni之合計擔載量未滿1.5重量%之情形時，有無法獲得充分之助觸媒效果、活性下降之虞，於多於10重量%之情形時，不會使金屬有效地分散，同樣有可能導致

活性下降。

於上述氫化處理觸媒之任一種觸媒中，使活性金屬擔載於載體之方法並無特別限定，可使用通常之製造脫硫觸媒時應用之公知之方法。通常，可較好地採用使含有活性金屬之鹽的溶液含浸於觸媒載體之方法。又，亦可較好地採用平衡吸附法、Pore-filling法(孔隙填充法)、Incipient-wetness法(初濕含浸法)等。例如，Pore-filling法係預先測定載體之細孔容積、並含浸與其相同之容積之金屬鹽溶液的方法，含浸方法並無特別限定，可根據金屬擔載量或觸媒載體之物性而以適當之方法進行含浸。

氫化處理之反應器形式亦可為固定床方式。即，氫氣可採用相對於原料油為對流或並流之任一形式，又，亦可為具有複數個反應塔而組合並流之形式者。作為一般之形式，為降流，可採用氣液兩相並流形式。又，反應器可單獨或組合複數個，亦採用將一個反應器內部區分為複數個觸媒床之結構。於本發明中，於反應器內經氫化處理之氫化處理油經由氣液分離步驟、精餾步驟等而分離為特定之餾分。此時，為去除伴隨反應所生成之水、一氧化碳、二氧化碳、硫化氫等副生氣體，亦可於複數個反應器之間或生成物回收步驟中設置氣液分離設備或其他副生氣體去除裝置。作為去除副生物之裝置，可較好地舉出高壓分離器等。

一般而言，氫氣係伴隨通過加熱爐前或者通過加熱爐後之被處理油而自最初之反應器之入口導入，在此之外，亦

可以控制反應器內之溫度、並且儘可能遍及反應器內整體而維持氫氣壓力為目的，而導入至觸媒床之間或複數個反應器之間。將如此導入之氫氣稱為淬冷氫氣。此時，淬冷氫氣相對於伴隨被處理油所導入之氫氣的比例期望為10~60體積%，更期望為15~50體積%。於淬冷氫氣之比例未滿10體積%之情形時，有後段反應部位之反應不會充分地進行之虞，於超過60體積%之情形時，有反應器入口附近之反應不會充分地進行之虞。

於製造本發明之航空燃料油基底材料之方法中，對被處理油進行氫化處理時，為抑制氫化處理反應器中之發熱量，可使被處理油中含有特定量之循環油。循環油之含量相對於源自動植物油脂之含氧烴化合物較好的是0.5~5質量倍，可根據氫化處理反應器之最高使用溫度而於上述範圍內設定適宜之比率。其原因在於，於假定兩者之比熱相同之情形時，若以1：1將兩者混合，則溫度上升成為使源自動植物油脂之物質單獨反應之情形之一半，因此若於上述範圍內，則可使反應熱充分地下降。再者，若循環油之含量多於含氧烴化合物之5質量倍，則含氧烴化合物之濃度下降，反應性降低，又，配管等之流量增加而負荷增大。另一方面，於循環油之含量少於含氧烴化合物之0.5質量倍之情形時，無法充分地抑制溫度上升。

被處理油與循環油之混合方法並無特別限定，例如既可預先混合並將該混合物導入至氫化處理裝置之反應器中，或者亦可在將被處理油導入至反應器時，於反應器之前段

供給。進而，亦可將複數個反應器串聯並導入至反應器間，或者於單獨之反應器內分割觸媒層並導入至觸媒層間。

又，循環油較好的是含有於進行被處理油之氫化處理後去除副生之水、一氧化碳、二氧化碳、硫化氫等所獲得之氫化處理油之一部分。進而，較好的是含有分別對自氫化處理油分餾之輕質餾分、中間餾分或重質餾分進行異構化處理所得之一部分，或者自進而對氫化處理油進行異構化處理所得者分餾之中間餾分之一部分。

(氫化異構化處理步驟)

於本發明之氫化處理中，必須包含對上述氫化處理步驟中所獲得之氫化處理油其次進行氫化異構化處理之步驟(第二氫化步驟)。

作為異構化處理之原料油的氫化處理油中所含有之硫份含量，較好的是1質量ppm以下，更好的是0.5質量ppm。若硫份含量超過1質量ppm，則有妨礙氫化異構化進行之虞。並且，出於同樣之理由，關於含有與氫化處理油一併導入之氫氣之反應氣體，硫份濃度亦必須足夠低，較好的是1體積ppm以下，更好的是0.5體積ppm以下。

異構化處理步驟期望於氫氣存在下、氫氣壓力為1~5 MPa、液體空間速度為0.1~3.0 h<sup>-1</sup>、氫氣/油比為250~1500 NL/L、反應溫度為200~360°C之條件下進行，更期望於氫氣壓力為0.3~4.5 MPa、液體空間速度為0.5~2.0 h<sup>-1</sup>、氫氣/油比為380~1200 NL/L、反應溫度為220~350°C之條件下進

行，進而期望於氫氣壓力為0.5~4.0 MPa、液體空間速度為0.8~1.8 h<sup>-1</sup>、氫氣/油比為350~1000 NL/L、反應溫度為250~340°C之條件下進行。該等條件均為左右反應活性之因素，例如於氫氣壓力及氫氣/油比未滿上述下限值之情形時，有導致反應性下降或活性急速下降之虞，於氫氣壓力及氫氣/油比超過上述上限值之情形時，有需要壓縮機等過大之設備投資之虞。雖存在液體空間速度越低，越對反應有利之傾向，但於未滿上述下限之情形時，存在必需極大之反應塔容積而導致過大之設備投資之傾向，另一方面，於超過上述上限之情形時，存在反應不會充分地進行之傾向。於反應溫度未滿下限之情形時，有不進行充分之氫化異構化反應之虞，於高於上限值之情形時，有進行過度之分解或者其他副反應、導致液體生成物產率下降之虞。

作為氫化異構化處理之觸媒，係使用於包含含有自鋁、矽、銦、硼、鈦、鎂及沸石中選擇之物質的多孔性無機氧化物之載體上擔載1種以上自週期表第8族之元素中選擇的金屬而成之觸媒。

作為用作異構化處理觸媒之載體的多孔性無機氧化物，可列舉氧化鋁、二氧化鈦、氧化銦、氧化硼、二氧化矽、或者沸石，於本發明中，其中較好的是包含之二氧化鈦、氧化銦、氧化硼、二氧化矽及沸石中之至少1種與氧化鋁者。其製造法並無特別限定，可使用對應於各元素之各種溶膠、氯化物等狀態之原料，並採用任意之製備法。進

而亦可於暫時製備二氧化矽氧化鋁、二氧化矽氧化鋯、氧化鋁二氧化鈦、二氧化矽二氧化鈦、氧化鋁氧化硼等複合氫氧化物或者複合氧化物後，以氧化鋁凝膠或其他氫氧化物之狀態或者適當之溶液之狀態，於製備步驟之任意之步驟中添加而製備。氧化鋁與其他氧化物之比率相對於載體可採用任意之比例，較好的是氧化鋁為90質量%以下，進而較好的是60質量%以下，更好的是40質量%以下，較好的是10質量%以上，更好的是20質量%以上。

沸石為結晶性鋁矽酸鹽，可列舉八面沸石、pentasil型沸石、絲光沸石、TON、MTT、MRE等，可使用藉由特定之水熱處理及/或酸處理而超穩定化者、或者調整沸石中之氧化鋁含量者。較好的是使用八面沸石、絲光沸石，特別好的是使用Y型、 $\beta$ 型。Y型較好的是超穩定化者，藉由水熱處理而超穩定化之沸石除本來之20 Å以下之稱為微孔之細孔結構以外，亦於20~100 Å之範圍內形成新的細孔。水熱處理條件可使用公知之條件。

作為異構化處理觸媒之活性金屬，係使用自週期表第8族之元素中選擇之1種以上之金屬。該等金屬之中，較好的是使用自Pd、Pt、Rh、Ir、Au、Ni中選擇之1種以上之金屬，更好的是組合使用。作為較好之組合，例如可列舉Pd-Pt、Pd-Ir、Pd-Rh、Pd-Au、Pd-Ni、Pt-Rh、Pt-Ir、Pt-Au、Pt-Ni、Rh-Ir、Rh-Au、Rh-Ni、Ir-Au、Ir-Ni、Au-Ni、Pd-Pt-Rh、Pd-Pt-Ir、Pt-Pd-Ni等。其中，更好的是Pd-Pt、Pd-Ni、Pt-Ni、Pd-Ir、Pt-Rh、Pt-Ir、Rh-Ir、Pd-Pt-

Rh、Pd-Pt-Ni、Pd-Pt-Ir之組合，進而更好的是Pd-Pt、Pd-Ni、Pt-Ni、Pd-Ir、Pt-Ir、Pd-Pt-Ni、Pd-Pt-Ir之組合。

作為以觸媒質量為基準之活性金屬之合計含量，以金屬計較好的是0.1~2質量%，更好的是0.2~1.5質量%，進而更好的是0.5~1.3質量%。若金屬之合計擔載量未滿0.1質量%，則存在活性點變少、無法獲得充分之活性之傾向。另一方面，若超過2質量%，則存在不會使金屬有效地分散、無法獲得充分之活性之傾向。

於上述異構化處理觸媒之任一種觸媒中，使活性金屬擔載於載體之方法並無特別限定，可使用通常之製造脫硫觸媒時應用之公知之方法。通常較好的是採用使含有活性金屬之鹽的溶液含浸於觸媒載體之方法。又，亦可較好地採用平衡吸附法、Pore-filling法、Incipient-wetness法等。例如，Pore-filling法係預先測定載體之細孔容積、並含浸與其相同之容積之金屬鹽溶液的方法，含浸方法並無特別限定，可根據金屬擔載量或觸媒載體之物性而以適當之方法含浸。

本發明中所使用之上述異構化處理觸媒較好的是於供至反應前對觸媒中所含有之活性金屬進行還原處理。還原條件並無特別限定，可藉由於氫氣流下、於200~400°C之溫度下進行處理而還原。較好的是於240~380°C之範圍內進行處理。於還原溫度未滿200°C之情形時，有活性金屬之還原不會充分地進行、無法發揮氫化脫氧及氫化異構化活性之虞。又，於還原溫度超過400°C之情形時，有會進行

活性金屬之凝聚、同樣無法發揮活性之虞。

氫化處理之反應器形式可為固定床方式。即，氫氣可採用相對於原料油為對流或並流之任一形式，又，亦可為具有複數個反應塔而組合並流之形式者。作為一般之形式，為降流，可採用氣液兩相並流形式。又，反應器可單獨或組合複數個，亦採用將一個反應器內部區分為複數個觸媒床之結構。

一般而言，氫氣係伴隨通過加熱爐前或者通過加熱爐後之原料油而自最初之反應器之入口導入，在此之外，亦可以控制反應器內之溫度、並且儘可能遍及反應器內整體而維持氫氣壓力為目的，而導入至觸媒床之間或複數個反應器之間。將如此導入之氫氣稱為淬冷氫氣。此時，淬冷氫氣相對於伴隨原料油所導入之氫氣的比例期望為10~60體積%，更期望為15~50體積%。於淬冷氫氣之比例未滿10體積%之情形時，有後段反應部位之反應不會充分地進行之虞，於超過60體積%之情形時，有反應器入口附近之反應不會充分地進行之虞。

氫化異構化處理步驟後所獲得之氫化異構化處理油亦可視需要利用精餾塔分餾為複數種餾分。例如，可分餾為氣體、石腦油餾分等輕質餾分，煤油、噴射機燃料、輕油餾分等中間餾分，殘渣分等重質餾分。於此情形時，輕質餾分與中間餾分之截餾溫度較好的是100~200℃，更好的是120~180℃，進而較好的是120~160℃，進而更好的是130~150℃。中間餾分與重質餾分之截餾溫度較好的是

250~360°C，更好的是250~320°C，進而較好的是250~300°C，進而更好的是250~280°C。可藉由將生成之此種輕質煙餾分之一部分於水蒸氣改質裝置中改質而製造氫氣。由於水蒸氣改質中所使用之原料為源自生質之煙，故如此製造之氫氣具有碳中和之特徵，可減少對環境之負荷。再者，將異構化處理油分餾所獲得之中間餾分可較好地用作航空燃料油基底材料。

(航空燃料油組合物)

本發明之航空燃料油組合物含有上述航空燃料油基底材料，並且硫份為10質量ppm以下，且析出點為-47°C以下。本發明中，可將上述製造之環境低負荷型航空燃料油基底材料與由原油等精製所得之氫化精製油加以混合，而製造滿足特定性能之航空燃料油組合物。本發明之航空燃料油基底材料相對於航空燃料油組合物之含量並無特別限定，就降低環境負荷之觀點而言，較好的是含有1體積%以上，更好的是含有3體積%以上，進而較好的是含有5體積%以上。所謂將原油等精製所獲得之石油系基底材料，可列舉藉由原油之常壓蒸餾或減壓蒸餾而獲得之餾分或利用氫化脫硫、氫化分解、流動接觸分解、接觸改質等反應而獲得之餾分等。進而，將原油等精製所獲得之石油系基底材料亦可為源自化學品之化合物或經由費托反應而獲得之合成油。

本發明之航空燃料油組合物中可使用先前添加至航空燃料油中之各種添加劑。作為該添加劑，可列舉自抗氧化

劑、抗靜電劑、金屬減活劑及防結冰劑中選擇之一種以上之添加劑。

作為抗氧化劑，為抑制航空燃料油中之膠質之產生，可於不超過 24.0 mg/l 之範圍內，添加 N,N-二異丙基對苯二胺、2,6-二第三丁基苯酚 75% 以上與第三及三第三丁基苯酚 25% 以下之混合物、2,4-二甲基-6-第三丁基苯酚 72% 以上與單甲基及二甲基第三丁基苯酚 28% 以下之混合物、2,4-二甲基-6-第三丁基苯酚 55% 以上與第三及二第三丁基苯酚 45% 以下之混合物、2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚等。

作為抗靜電劑，為防止航空燃料油高速地於燃料配管系內部流動時由於與配管內壁之摩擦而產生之靜電之蓄積，提高導電率，可於不超過 3.0 mg/l 之範圍內，添加 OCTEL 公司製造之 STADIS450 等。

作為金屬減活劑，為防止航空燃料油中含有之游離金屬成分反應而使燃料變得不穩定，可於不超過 5.7 mg/l 之範圍內，添加 N,N-二亞柳基-1,2-丙二胺等。

作為防結冰劑，為防止航空燃料油中所含有之微量之水結冰而堵塞配管，可於 0.1~0.15 體積 % 之範圍內添加乙二醇單甲醚等。

於不脫離本發明之範圍內，本發明之航空燃料油組合物可進而適當地添加抗靜電劑、腐蝕抑制劑及殺菌劑等任意之添加劑。

本發明之航空燃料油組合物較好的是滿足 JIS K2209 「航空渦輪燃料油」之規格值者。

就燃料消耗率之觀點而言，本發明之航空燃料油組合物於15°C下之密度較好的是0.775 g/cm<sup>3</sup>以上，更好的是0.780 g/cm<sup>3</sup>以上。另一方面，就燃燒性之觀點而言，較好的是0.839 g/cm<sup>3</sup>以下，更好的是0.830 g/cm<sup>3</sup>以下，進而較好的是0.820 g/cm<sup>3</sup>以下。再者，此處所謂於15°C下之密度，係表示利用JIS K2249「原油及石油產品-密度試驗方法以及密度、質量、體積換算表」所測定之值。

關於本發明之航空燃料油組合物之蒸餾性狀，就蒸發特性之觀點而言，10體積%餾出溫度較好的是204°C以下，更好的是200°C以下。就燃燒特性(燃盡性)之觀點而言，終點較好的是300°C以下，更好的是290°C以下，進而較好的是280°C以下。再者，此處所謂之蒸餾性狀，係表示利用JIS K2254「石油產品-蒸餾試驗方法」所測定之值。

就防止由燃料導入系統等中生成析出物所致之不良情況之觀點而言，本發明之航空燃料油組合物之實際膠質份較好的是7 mg/100 ml以下，更好的是5 mg/100 ml以下，進而較好的是3 mg/100 ml以下。再者，此處所謂之實際膠質份，係表示利用JIS K2261「汽油及航空燃料油實際膠質試驗方法」所測定之值。

就燃料消耗率之觀點而言，本發明之航空燃料油組合物之低熱值較好的是42.8 MJ/kg以上，更好的是45 MJ/kg以上。再者，此處所謂之低熱值，係表示利用JIS K2279「原油及燃料油發熱量試驗方法」所測定之值。

關於本發明之航空燃料油組合物之動態黏度，就燃料配

管之流動性或實現均勻之燃料噴射之觀點而言， $-20^{\circ}\text{C}$ 下之動態黏度較好的是 $8\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下，更好的是 $7\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下，進而較好的是 $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下。再者，此處所謂之動態黏度，係表示利用JIS K2283「原油及石油產品之動態黏度試驗方法」所測定之值。

就燃料箱或配管之腐蝕性之觀點而言，本發明之航空燃料油組合物之銅板腐蝕較好的是1以下。此處所謂之銅板腐蝕，係表示利用JIS K2513「石油產品-銅板腐蝕試驗方法」所測定之值。

就燃燒性(防止產生煤煙)之觀點而言，本發明之航空燃料油組合物之芳香族份較好的是25體積%以下，更好的是20體積%。此處所謂之芳香族份，係表示利用JIS K2536「燃料油煙成分試驗方法(螢光指示劑吸附法)」所測定之值。

就燃燒性(防止產生煤煙)之觀點而言，本發明之航空燃料油組合物之發煙點較好的是25 mm以上，更好的是27 mm以上，進而較好的是30 mm以上。再者，此處所謂之發煙點，係表示利用JIS K2537「燃料油發煙點試驗方法」所測定之值。

就腐蝕性之觀點而言，本發明之航空燃料油組合物之硫份較好的是0.3質量%以下，更好的是0.2質量%以下，進而較好的是0.1質量%以下。又，就同樣之腐蝕性之觀點而言，硫醇硫份較好的是0.003質量%以下，更好的是0.002質量%以下，進而較好的是0.001質量%以下。再者，此處

所謂之硫份，係表示利用 JIS K2541「原油及石油產品硫份試驗方法」所測定之值，硫醇硫份係表示利用 JIS K2276「硫醇硫份試驗方法(電位差滴定法)」所測定之值。

就安全性之觀點而言，本發明之航空燃料油組合物之閃點較好的是 $38^{\circ}\text{C}$ 以上，更好的是 $40^{\circ}\text{C}$ 以上，進而較好的是 $45^{\circ}\text{C}$ 以上。再者，此處所謂之閃點，係表示利用 JIS K2265「原油及石油產品-閃點試驗方法-特式閉杯式閃點試驗方法」所求得之值。

就腐蝕性之觀點而言，本發明之航空燃料油組合物之總酸值較好的是 $0.1\text{ mgKOH/g}$ 以下，更好的是 $0.08\text{ mgKOH/g}$ 以下，進而較好的是 $0.05\text{ mgKOH/g}$ 以下。再者，此處所謂之總酸值，係表示利用 JIS K2276「總酸值試驗方法」所測定之值。

就防止由飛行時之暴露於低溫下之燃料結冰所致之燃料供給下降之觀點而言，本發明之航空燃料油組合物之析出點較好的是 $-47^{\circ}\text{C}$ 以下，更好的是 $-48^{\circ}\text{C}$ 以下，進而較好的是 $-50^{\circ}\text{C}$ 以下。再者，此處所謂之析出點，係表示利用 JIS K2276「析出點試驗方法」所測定之值。

就防止由暴露於高溫下時之析出物生成所致之燃料過濾器堵塞等觀點而言，本發明之航空燃料油組合物之熱穩定度較好的是，A法中之壓力差為 $10.1\text{ kPa}$ 以下，預熱管堆積物評價值未滿3，B法中之壓力差為 $3.3\text{ kPa}$ 以下，預熱管堆積物評價值未滿3。再者，此處所謂之熱穩定度，係表

示利用 JIS K2276 「熱穩定度試驗方法 A 法、B 法」所測定之值。

為防止由暴露於低溫時之溶解水之析出所致之故障，本發明之航空燃料油組合物之水溶解度較好的是分離狀態為 2 以下，界面狀態為 1b 以下。再者，此處所謂之水溶解度，係表示利用 JIS K2276 「水溶解度試驗方法」所測定之值。

含有本發明之將動植物油脂作為原料所製造的環境低負荷型基底材料之航空燃料油基底材料、及航空燃料油組合物係燃燒性、氧化穩定性、生命週期 CO<sub>2</sub> 排出特性均優異者。

#### 實施例

以下，基於實施例及比較例更詳細地說明本發明，但本發明並不受該等實施例任何限定。

(觸媒之製備)

#### <觸媒 A>

於濃度 5 質量%之鋁酸鈉水溶液 3000 g 中添加水玻璃 3 號 18.0 g，加入至保溫為 65°C 之容器中。另一方面，於保溫為 65°C 之其他容器中，製備於濃度 2.5 質量%之硫酸鋁水溶液 3000 g 中添加磷酸(濃度 85%)6.0 g 而成之溶液，向其中滴加上述含有鋁酸鈉之水溶液。將混合溶液之 pH 值成為 7.0 之時刻作為終點，使所獲得之漿料狀之生成物通過過濾而進行濾取，獲得餅狀之漿料。

將該餅狀之漿料轉移至安裝有回流冷卻器之容器中，添

加蒸餾水 150 ml 與 27% 氨水溶液 10 g，於 75°C 加熱攪拌 20 小時。將該漿料放入混練裝置中，一面加熱至 80°C 以上而去除水分，一面進行混練，獲得黏土狀之混練物。利用擠壓成形機將所獲得之混練物擠壓為直徑 1.5 mm 筒之形狀，於 110°C 乾燥 1 小時後於 550°C 進行煅燒，獲得成形載體。

將所獲得之成形載體 50 g 放入梨型燒瓶中，一面利用旋轉蒸發器進行脫氣，一面將含有三氧化鉬 17.3 g、硝酸鎳(II) 6 水和物 13.2 g、磷酸(濃度 85%) 3.9 g 及蘋果酸 4.0 g 之含浸溶液注入至燒瓶內。將經含浸之試樣於 120°C 乾燥 1 小時後，於 550°C 進行煅燒，獲得觸媒 A。將觸媒 A 之物性示於表 1。

#### <觸媒 B>

將二氧化矽-氧化鋁比(質量比)為 70:30 之二氧化矽氧化鋁載體 50 g 放入梨型燒瓶中，一面利用旋轉蒸發器進行脫氣，一面將氯化四氬鉑(II) 水溶液注入至燒瓶內。將經含浸之試樣於 110°C 乾燥後，於 350°C 進行煅燒，獲得觸媒 B。以觸媒總量為基準，觸媒 B 中之鉑之擔載量為 0.5 質量%。將觸媒 B 之物性示於表 1。

#### <觸媒 C>

藉由非專利文獻(Appl. Catal.A, 299(2006)、167-174頁)中記載之方法合成 ZSM-48 沸石。將合成之 ZSM-48 沸石於空氣流通下、於 95°C 乾燥 3 小時後，於空氣環境下、於 550°C 煅燒 3 小時而獲得煅燒沸石。

準備市售之水鋁土粉末(商品名：CATALOID-AP)作為氧

化鋁黏合劑。於添加適當量之水而製成漿料狀之水鋁土粉末中，以沸石：氧化鋁成為70：30(質量%)之方式充分地混練煅燒沸石與水鋁土粉末而獲得混練物。將該混練物供給至擠壓成型機，獲得筒狀(直徑：1.5 mm、長度：1 cm)之成形載體。將所獲得之成形載體於空氣流通下、於95°C乾燥3小時後，於空氣環境下、於550°C煅燒3小時。

將經煅燒之成形載體50 g放入梨型燒瓶中，一面利用旋轉蒸發器進行脫氣，一面添加二亞硝基二胺鉑、二亞硝基二胺鈾，使成形載體中含浸該等而獲得含浸試樣。以所獲得之觸媒為基準，以鉑及鈾之擔載量分別成為0.3質量%及0.3質量%之方式調整含浸量。將含浸試樣於空氣環境下、於120°C乾燥1小時後，於空氣環境下、於550°C進行煅燒，而獲得觸媒C。將觸媒C之物性示於表1。

#### (實施例1)

將填充有觸媒A(100 ml)之反應管(內徑20 mm)對流地安裝於固定床流通式反應裝置中。其後，使用添加有二甲基二硫醚之直餾輕油(硫份3質量%)，於觸媒層平均溫度300°C、氫氣分壓6 MPa、液體空間速度 $1\text{h}^{-1}$ 、氫氣/油比200 NL/L之條件下進行4小時觸媒之預硫化。

預硫化後，將相對於植物油脂1成為1質量倍之量的後述之導入高壓分離器後之氫化處理油的一部分再利用於具有表2所示之性狀之植物油脂1中，以硫份含量(硫原子換算)相對於被處理油成為10質量ppm之方式添加二甲基硫醚而製備被處理油。其後，進行被處理油之氫化處理。又，氫

化處理之條件係將觸媒層平均溫度(反應溫度)設為300°C，將氫氣壓力設為6.0 MPa，將液體空間速度設為1.0 h<sup>-1</sup>，將氫氣/油比設為500 NL/L。將氫化處理後之處理油導入高壓分離器中，自處理油去除氫、硫化氫、二氧化碳及水。

將導入高壓分離器後之氫化處理油之一部分以冷卻水冷卻至40°C，如上所述再利用於作為原料油之植物油脂中，將再利用之殘留之氫化處理油導入至設置有填充有觸媒B(150 ml)之反應管(內徑20 mm)的固定床流通式反應裝置(異構化裝置)中，進行氫化異構化處理。首先，以觸媒層平均溫度320°C、氫氣壓力5 MPa、氫氣量83 ml/min之條件下，對觸媒B進行6小時還原處理，其次，以觸媒層平均溫度(反應溫度)設為320°C、氫氣壓力設3 MPa、液體空間速度設為1.0 h<sup>-1</sup>、氫氣/油比設為500 NL/L之條件進行氫化異構化處理。將異構化處理後之氫化異構化處理油導入至精餾塔，分餾為沸點範圍未滿140°C之輕質餾分、140~300°C之中間餾分、超過300°C之重質餾分。其中將140~300°C之中間餾分作為航空燃料油基底材料1。將氫化處理條件及氫化異構化處理條件及所獲得之航空燃料油基底材料1之性狀示於表3。

(實施例2~4、比較例1~4)

除使觸媒、植物油脂、氫化處理步驟之反應條件、氫化異構化處理步驟之反應條件為表3中記載之條件以外，進行與實施例1相同之處理。將所獲得之航空燃料油基底材料2~8之性狀一併示於表3。

又，作為石油系航空燃料基底材料，係使用將利用原油之常壓蒸餾裝置所獲得之直餾煤油以反應溫度320℃、氫氣壓力3 MPa、LHSV 3.0 h<sup>-1</sup>、氫氣/油比150 NL/L之條件進行處理所得之氫化脫硫基底材料，將其性狀示於表2。

[表 1]

	觸媒A	觸媒B	觸媒C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量(質量%，載體質量基準)	91.2	30.0	30.0
SiO <sub>2</sub> 含量(質量%，載體質量基準)	4.8	70.0	0.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量(質量%，載體質量基準)	4.0	0.0	0.0
結晶性物質含量(質量%，載體質量基準)	-	-	70
結晶性物質名	-	-	MRE
MoO <sub>3</sub> 含量(質量%，觸媒質量基準)	24.0	0.0	0.0
NiO含量(質量%，觸媒質量基準)	2.6	0.0	0.0
Pt含量(質量%，觸媒質量基準)	0.0	0.5	0.3
Pd含量(質量%，觸媒質量基準)	0.0	0.0	0.3

[表 2]

		植物油脂1 (棕櫚油)	植物油脂2 (椰子油)	石油系航空 燃料油基底 材料
15℃下之密度(kg/m <sup>3</sup> )		916	900	790
30℃下之動態黏度(mm <sup>2</sup> /s)		-	-	1.3
元素分析	C(質量%)	77.3	77.0	85.0
	H(質量%)	12.0	12.0	15.0
氧份(質量%)		10.6	11.5	<0.1
硫份(質量%)		<1	<1	0.05
酸值(mgKOH/g)		0.07	0.10	0.00
油脂中之 脂肪酸基 (脂肪酸碳 鏈之碳數) 之構成比 率(質量%)	丁酸基(C3)	0	0	-
	己酸基(C5)	0	0	-
	辛酸基(C7)	0	4	-
	癸酸基(C9)	0	4	-
	月桂酸基(C11)	0	49	-
	肉豆蔻酸基(C13)	1	17	-
	棕櫚酸基(C14)	44	9	-
	硬脂酸基(C16)	5	3	-
	油酸基(C17)	39	7	-
	亞麻油酸基(C17)	10	2	-
次亞麻油酸基(C17)	0	0	-	

(實施例4~8及比較例6、7)

將具有表3所示之性狀的環境低負荷型航空燃料油基底材料與具有表2所示之性狀的石油系航空燃料油基底材料混合，製備表4所示之航空燃料油組合物。再者，實施例4~7中均添加下述添加劑。

- 抗氧化劑(2,6-ditertiary-butyl-phenol, 2,6-二第三丁基苯酚) 20質量ppm

- 抗靜電劑(STADIS 450) 2.0 mg/l

(原料油、航空燃料油基底材料及航空燃料油之一般性狀)

表2、表3及表4所示之原料油、航空燃料油基底材料及航空燃料油組合物之一般性狀係利用以下方法測定之值。

15°C下之密度(密度@15°C)表示利用JIS K2249「原油及石油產品-密度試驗方法以及密度、質量、體積換算表」所測定之值。

30°C或-20°C下之動態黏度表示利用JIS K2283「原油及石油產品-動態黏度試驗方法及黏度指數計算方法」所測定之值。

元素分析C(質量%)、H(質量%)表示利用ASTM D 5291「Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants」中規定之方法所測定之值。

氧份表示利用UOP649-74「Total Oxygen in Organic Materials by Pyrolysis Gas Chromatographic Technique」等

之方法所測定之值。

硫份表示利用 JIS K2541「原油及石油產品硫份試驗方法」所測定之值。

硫醇硫份表示利用 JIS K2276「硫醇硫份試驗方法(電位差滴定法)」所測定之值。

酸值表示利用 JIS K 2501「石油產品及潤滑油-中和價試驗方法」之方法所測定之值。

油脂中之脂肪酸基之構成比率係指根據上述基準油脂分析試驗法(日本油化學會制定)(1993)「2.4.21.3-77脂肪酸組成(FID程序升溫氣相層析法)」所求得之值。

閃點表示利用 JIS K2265「原油及石油產品-閃點試驗方法-特式閉杯式閃點試驗方法」所求得之值。

蒸餾性狀表示利用 JIS K2254「石油產品-蒸餾試驗方法」所測定之值。

芳香族份表示利用 JIS K2536「燃料油煙成分試驗方法(螢光指示劑吸附法)」所測定之值。

總酸值表示利用 JIS K2276「石油產品-航空燃料油試驗方法-總酸值試驗方法」所測定之值。

析出點表示利用 JIS K2276「石油產品-航空燃料油試驗方法-析出點試驗方法」所測定之值。

發煙點表示利用 JIS K2537「燃料油發煙點試驗方法」所測定之值。

熱穩定度表示利用 JIS K2276「石油產品-航空燃料油試驗方法-熱穩定度試驗方法 A法、B法」所測定之值。

低熱值表示利用 JIS K2279「原油及燃料油發熱量試驗方法」所測定之值。

銅板腐蝕(50°C、4 hr)表示利用 JIS K2513「石油產品-銅板腐蝕試驗方法」所測定之值。

導電率表示利用 JIS K 2276「石油產品-航空燃料油試驗方法-導電率試驗方法」所測定之值。

實際膠質份表示利用 JIS K2261「汽油及航空燃料油實際膠質試驗方法」所測定之值。

水溶解度表示利用 JIS K2276「石油產品-航空燃料油試驗方法-水溶解度試驗方法」所測定之值。

異構化率(2分支以上之異烷烴含有率)表示利用氣相層析儀、飛行小時質量分析計所測定之值。

2分支以上之異烷烴含有率表示利用氣相層析儀、飛行小時質量分析計所測定之值。

所謂140~300°C餾分產率，係表示140~300°C之餾分相對於對被處理油進行氫化處理及氫化異構化處理所得之氫化異構化處理油的總量之質量比例。

(生命週期特性)

本實施例中記載之生命週期特性(生命週期CO<sub>2</sub>計算)係利用以下之方法計算。

生命週期CO<sub>2</sub>係分為伴隨飛機使用航空燃料油進行飛行(燃料之燃燒)所產生之CO<sub>2</sub>、與自燃料製造中之原料採掘至燃料加油為止所產生的CO<sub>2</sub>而算出。

伴隨燃燒所產生之CO<sub>2</sub>(以下，稱為「Tank to Wheel(油

箱到車輪)CO<sub>2</sub>」)係使用日本環境省之定義值(噴射機燃料：2.5 kg-CO<sub>2</sub>/L)、換算為單位發熱量之排出量而使用。又，自採掘至燃料箱之燃料加油所產生之CO<sub>2</sub>(以下，稱為「Well to Tank(油井到油箱)CO<sub>2</sub>」)係作為自原料及原油源之採掘、輸送、加工、配送、至向車輛加油為止之一系列流程中的CO<sub>2</sub>排出量之總和而算出。再者，計算「Well to Tank CO<sub>2</sub>」時，加上下述(1B)~(5B)所示之二氧化碳之排出量進行運算。作為該運算必需之資料，使用本發明者等人所持有之煉油廠運行實績資料。

(1B) 各種處理裝置、鍋爐等設備使用燃料時所伴隨之二氧化碳之排出量。

(2B) 於使用氫氣之處理中，氫氣製造裝置中之改質反應所伴隨之二氧化碳之排出量。

(3B) 經由接觸分解裝置等伴有連續觸媒再生之裝置的情形時，觸媒再生所伴隨之二氧化碳之排出量。

(4B) 將航空燃料組合物於橫濱製造或卸貨、自橫濱配送至仙台、於仙台加油至燃燒機器時之二氧化碳之排出量。

(5B) 源自動植物油脂及動植物油脂之成分在將原產地設為馬來西亞及其周邊地區、於橫濱進行製造時之二氧化碳之排出量。

再者，於使用源自動植物油脂及動植物油脂之成分之情形時，應用如下規則，即於所謂之京都議定書中，起因於該等燃料之二氧化碳並不算作排出量。於本計算中，對於

燃燒時產生之「Tank to Wheel CO<sub>2</sub>」應用該規則。

由表4可瞭解到，含有對源自動植物油脂之原料進行氫化處理所獲得之航空燃料油基底材料之航空燃料油成為如下之替代石油之新穎航空燃料油：具有與代表性之石油系航空燃料油相比毫不遜色之一般性狀，另一方面，生命週期特性優異，且有助於防止全球暖化。



[表 4]

調配比例	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 5	比較例 6	(參考例)代表性之市售航空燃料
航空燃料油基底材料1	5	-	-	-	-	-	-	-
航空燃料油基底材料2	-	5	15	-	-	-	-	-
航空燃料油基底材料3	-	-	-	5	-	-	-	-
航空燃料油基底材料4	-	-	-	-	50	-	-	-
航空燃料油基底材料5	-	-	-	-	-	5	-	-
航空燃料油基底材料6	-	-	-	-	-	-	5	-
石油系航空燃料油基底材料	95	95	85	95	50	95	95	-
密度@15°C	0.787	0.787	0.799	0.787	0.783	0.786	0.786	0.788
閃點	51	52	58	49	71	61	63	46
蒸餾性狀	T10	163.0	162.0	162.5	159.5	170.5	171.0	166.5
T50	193.0	198.5	201.5	192.0	197.5	194.5	194.0	191.5
T90	272.0	263.5	266.0	252.5	236.0	283.5	285.5	231.5
EP	297.0	297.5	298.0	296.0	296.5	298.0	298.0	251.5
硫份	3	3	3	3	2	3	3	4
硫醇硫份	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
芳香味份	16	16	14	16	8	16	16	17
總酸值	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
析出點	-48	-49	-47	-51	-48	-44	-45	-52
發煙點	27	26	29	26	33	26	26	25
動態黏度(@-20°C)	3.83	3.82	5.12	3.59	4.50	4.35	4.42	3.38
低熱值	43.4	43.4	43.6	43.4	44.2	43.4	43.4	43.4
銅板腐蝕(50°C, 4 hr)	1	1	1	1	1	1	1	1
導電率	210	210	220	210	200	210	210	210
實際膠質份	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
水溶解度	1	1	1	1	1	1	1	1
分離狀態	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b
界面狀態	0	0	0	0	0	0	0	0
過濾器差壓	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
管堆積度	79.5	79.8	76.9	79.5	63.4	79.4	79.3	81.3
生命週期特性(WtW-CO <sub>2</sub> 排放量)	g-CO <sub>2</sub> /MJ							

### 產業上之可利用性

根據本發明，提供一種航空燃料油組合物，其藉由含有以源自動植物油脂之含氧烴化合物為原料而製造的環境低負荷型輕油基底材料，而使先前之航空燃料油組合物難以實現之生命週期CO<sub>2</sub>排出特性及氧化穩定性優異，且使低溫流動性優異。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99123315

※申請日：99.8.31

※IPC 分類：E01H

一、發明名稱：(中文/英文)

燃料油基底材料及含有其之航空燃料組合物

二、中文發明摘要：

本發明之航空燃料油基底材料，其係藉由對含有源自動植物油脂之含氧烴化合物與含硫烴化合物之被處理油進行氫化處理，其次實施氫化異構化處理而獲得；沸點範圍為140~300°C之餾分產率為70質量%以上；異烷烴之含有率為80質量%以上；2分支以上之異烷烴含有率為17質量%以上；芳香族份未滿0.1體積%；烯烴份未滿0.1體積%；硫份未滿1質量ppm；及氧含量未滿0.1質量%。

三、英文發明摘要：

C10G 45/08 (2006.01)  
 C10C 1/08 (2006.01)  
 1/0  
 1/06 (2006.01)  
 C10G 45/08 (2006.01)

## 七、申請專利範圍：

1. 一種航空燃料油基底材料，其特徵在於：

其係藉由於氫氣之存在下，對含有源自動植物油脂之含氧烴化合物與含硫烴化合物之被處理油進行氫化處理，其次實施氫化異構化處理而獲得；

沸點範圍為140~300°C之餾分產率為70質量%以上；

異烷烴之含有率為80質量%以上；

2分支以上之異烷烴含有率為17質量%以上；

芳香族份未滿0.1體積%；

烯烴份未滿0.1體積%；

硫份未滿1質量ppm；及

氧含量未滿0.1質量%。

2. 如請求項1之航空燃料油基底材料，其中上述被處理油含有石油系基底材料。
3. 如請求項1或2之航空燃料油基底材料，其中上述氫化處理係如下之步驟：於氫氣之存在下，使用於包含含有自鋁、矽、鋯、硼、鈦及鎂中選擇之2種以上之元素而構成的多孔性無機氧化物之載體上擔載自週期表第6A族及第8族之元素中選擇的1種以上之金屬而成之觸媒，於氫氣壓力2~13 MPa、液體空間速度0.1~3.0 h<sup>-1</sup>、氫氣/油比150~1500 NL/L、反應溫度150~480°C之條件下對上述被處理油進行氫化處理。
4. 如請求項1至3中任一項之航空燃料油基底材料，其中上述氫化異構化處理係如下之步驟：對藉由上述氫化處理

所獲得之氫化處理油，進而於氫氣存在下，使用於包含含有自鋁、矽、鋯、硼、鈦、鎂及沸石中選擇之物質的多孔性無機氧化物之載體上擔載自週期表第8族之元素中選擇的金屬而成之觸媒，於氫氣壓力1~5 MPa、液體空間速度0.1~3.0 h<sup>-1</sup>、氫氣/油比250~1500 NL/L、反應溫度200~360°C之條件下進行異構化處理。

5. 一種航空燃料組合物，其特徵在於：含有如請求項1至4中任一項之航空燃料油基底材料，並且硫份為10質量ppm以下，且析出點為-47°C以下。
6. 如請求項5之航空燃料油組合物，其含有自抗氧化劑、抗靜電劑、金屬減活劑及防結冰劑中選擇之一種以上之添加劑。
7. 如請求項5或6之航空燃料油組合物，其滿足JIS K2209中規定之航空渦輪燃料油之規格值。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)