

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3824490号
(P3824490)

(45) 発行日 平成18年9月20日(2006.9.20)

(24) 登録日 平成18年7月7日(2006.7.7)

(51) Int. Cl.		F I	
C 1 O L	1/08	(2006.01)	C 1 O L 1/08
C 1 O G	2/00	(2006.01)	C 1 O G 2/00
C 1 O G	45/00	(2006.01)	C 1 O G 45/00

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-574637 (P2000-574637)	(73) 特許権者	500456844
(86) (22) 出願日	平成11年9月17日 (1999.9.17)		セイソル テクノロジー (プロプライエタリー) リミテッド
(65) 公表番号	特表2002-526637 (P2002-526637A)		南アフリカ共和国 ヨハネスブルグ ローズバンク スターディー アベニュー 1
(43) 公表日	平成14年8月20日 (2002.8.20)	(74) 代理人	100059959
(86) 国際出願番号	PCT/ZA1999/000096		弁理士 中村 稔
(87) 国際公開番号	W02000/020535	(74) 代理人	100067013
(87) 国際公開日	平成12年4月13日 (2000.4.13)		弁理士 大塚 文昭
審査請求日	平成14年4月12日 (2002.4.12)	(74) 代理人	100082005
(31) 優先権主張番号	98/9038		弁理士 熊倉 禎男
(32) 優先日	平成10年10月5日 (1998.10.5)	(74) 代理人	100065189
(33) 優先権主張国	南アフリカ (ZA)		弁理士 穴戸 嘉一
(31) 優先権主張番号	09/209,762	(74) 代理人	100096194
(32) 優先日	平成10年12月11日 (1998.12.11)		弁理士 竹内 英人
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成中間留出物留分

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

50質量%より多いC₁₆より軽いパラフィンを含有する合成中間留出物留分であって、該中間留出物留分の全パラフィンの50質量%より多くがイソパラフィンであり、及び、該イソパラフィンが、主に、メチル及び/又はエチル及び/又はプロピル分枝であることを特徴とする合成中間留出物留分。

【請求項 2】

合成中間留出物留分のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比プロファイルの傾きが、C₈に対する約1:1からC₁₅に対する8.54:1に増加し、かつC₁₈に対する約3:1に再び減少する、請求項1に記載の合成中間留出物留分。

【請求項 3】

C₁₀~C₁₈の炭素数範囲における合成中間留出物留分の画分が、合成中間留出物留分のC₈~C₉画分より高いイソパラフィン対n-パラフィン比を有する、請求項1又は請求項2に記載の合成中間留出物留分。

【請求項 4】

中間留出物留分のC₁₉~C₂₄画分が、3.3:1~5:1のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比範囲を有する、請求項1~3のいずれかに記載の合成中間留出物留分。

【請求項 5】

30%の直留成分を有するときは、C₁₀~C₁₈画分のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比を1:1~2.5:1に選択し、又は20%の直留成分を有するときは、C₁₀~C₁₈画分のイソパ

10

20

ラフィン対n-パラフィンの質量比を1.5:1~3.5:1に選択し、又は、10%の直留成分を有するときは、C₁₀~C₁₈画分のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比を2.3:1~4.3:1に選択し、又は、水素化分解された成分だけを有するときは、実質的に水素化分解された成分だけを有するC₁₀~C₁₈画分のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比が、4:1~9:1である、請求項1~4に記載の合成中間留出物留分。

【請求項6】

少なくともいくつかのイソパラフィンが、ジメチル分枝である、請求項1~5のいずれかに記載の中間留出物留分。

【請求項7】

中間留出物留分のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比が、約1:1~約12:1である、請求項1~6のいずれかに記載の中間留出物留分。

10

【請求項8】

160~270の沸騰範囲にある軽質画分を有し、該軽質画分のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比が1:2~4:1である、請求項1~7のいずれかに記載の合成中間留出物留分。

【請求項9】

270~370の沸騰範囲にある重質画分を有し、該重質留分のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比が4:1~14:1である、請求項1~8のいずれかに記載の合成中間留出物留分。

【請求項10】

合成留出物が、1種以上のFT第一生成物から由来する、請求項1~9のいずれかに記載の合成中間留出物留分。

20

【請求項11】

少なくとも10%の請求項1に記載の合成中間留出物留分と1種以上の他のディーゼル燃料を0~90%とを含み、前記中間留出物留分を少なくとも20%含むときは、47より高いセタン価及び-22より低いIP309に従うCFPPを有し、又は前記中間留出物留分を少なくとも20%含むときは、47より高いセタン価及び-22より低いIP309に従うCFPPを有し、又は前記中間留出物留分を少なくとも30%含むときは、50より高いセタン価及び-22より低いIP309に従うCFPPを有し、又は前記中間留出物留分を少なくとも50%含むときは、52より高いセタン価及び-25より低いIP309に従うCFPPを有し、又は前記中間留出物留分を少なくとも70%含むときは、60より高いセタン価及び-30より低いIP309に従うCFPPを有することを特徴とするディーゼル燃料組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、良好な寒冷流動特性、例えば、IP法309に従って測定されるコールドフィルタープラギングポイント(CFPP)、及び高いセタン価を有する中間留出物、並びにこのような留出物の生成方法に関する。特に、本発明は、CO及びH₂の反応によって、典型的にフィッシャー-トロプシュ(FT)方法によって生産されるパラフィン系合成原料から主に生産される中間留出物に関する。

【0002】

40

【従来の技術】

本発明に対する背景

FT炭化水素合成方法のワックス様生産物、特に、コバルト及び/又は鉄ベース触媒方法の生産物は、高い割合のノルマルパラフィンを含む。第一FT生産物は、周知のごとく寒冷流動特性が乏しく、寒冷流動特性が重要な場合、そのような生成物を、例えば、潤滑油ベースやジェット燃料に使用することを困難にしている。中間留出物、例えばジェット燃料の寒冷流動特性が、適当な沸点範囲での留出物のパラフィンの分枝の増加によって、並びに重質成分を水素化分解及び水素化異性することによって改善され得ることは、当該技術で公知である。しかしながら、水素化分解は、少量のガス及び軽質生成物を生産し、これらが価値ある留出物の収率を減少する。良好な寒冷特性及び高いセタン価を有するFTワック

50

スから得られる中間留出物を最大にするための方法にインセンティブが残っている。
本発明の中間留出物は、合成ガス(syngas)からFT反応のような反応を経て得られる高パラフィンの合成原油(syncrude)から生産される。このFT第一生成物は、メタンから分子量約1400の化学種までの炭化水素の広い範囲をカバーし、主に、パラフィン系炭化水素及び非常に少量の他の化学種、例えばオレフィン及び酸素化物を含む。

従来技術US 5,378,348は、フィッシャー-トロプシュ反応器からの生成物を水素化処理及び異性化することにより、燃料のイソパラフィン性によって凝固点-34以下のジェット燃料を得ることができる。生産物の分枝性がワックス様パラフィン供給(feed)と比べて向上すると、ノルマル(直鎖)パラフィンよりもセタン価(燃焼)が低くなる、つまり、分枝の増加は、パラフィン系炭化水素燃料のセタン価を減少することを示している。

更に、WO 97/14769は、優れた潤滑性、酸化安定性及び高セタン価を有する、非シフトフィッシャー-トロプシュ方法から生成され、かつ、>95質量%で、イソ対ノルマル比が0.3~3.0であるパラフィンを有するディーゼル燃料を開示する。これは、寒冷流動特性又はセタン価に対する分枝の効果に関しては言及されていない。

更に、WO 98/34998は、添加組成物の製造方法、特に、フィッシャー-トロプシュ反応を経由して、セタン価又は中間留出物ディーゼル燃料の潤滑性を改善するために有用である。この添加物は、フィッシャー-トロプシュ反応の生産物を低沸騰371画分と高沸騰画分とに分別し、高沸騰画分を低沸騰画分に水素化異性し、低沸騰画分と水素化異性した高沸騰画分を混合して、>50質量%がイソパラフィンの>90質量%のC16~C20パラフィンを有する添加物を生じることによって調製される。この開示は、良好な寒冷流動特性及び高いセタン価を有するディーゼル燃料を生成し得ることを開示せず、添加物のみを開示し、及び、この開示は、ディーゼル沸騰範囲からより軽い物質に物質をロスするようになり、及び分枝の異性体を形成するようになる高沸騰画分の水素化異性を要求し、これは、n-パラフィンに相当するより低いセタンの評価になる。この開示は、さらに、寒冷流動特性の問題、同時にセタン価の問題に向けられていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

意外にも、水素化処理された中間留出物、例えばディーゼルが、高いセタン価並びに良好な寒冷流動特性を有して提供されることが、今回、本出願人によって見いだされた。本発明の中間留出物は、それ自身で、又は現在の及び/又は提唱されたより厳しい燃料質仕様を満たさない他の燃料の質を改善するために混合して使用されて得る。

【0004】

【課題を解決するための手段】

発明の要約

従って、本発明の第一態様により、高いセタン価並びに良好な寒冷流動特性を有する中間留出物又は留出物ブレンド、例えばディーゼルの生産方法が提供される。

この合成中間留出物留分は、50%より多く、主にメチル及び/又はエチル及び/又はプロピルで分枝されたイソパラフィンを有してもよい。

合成中間留出物留分は、50質量%より多いC₁₆より軽いパラフィンを含んでもよい。

合成中間留出物留分のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比プロフィールの傾きは、C₈に対する約1:1からC₁₅に対する8.54:1に増加し、及びC₁₈に対する約3:1に再び減少してもよい。典型的に、C₁₀~C₁₈の炭素数範囲における合成中間留出物留分の画分は、合成中間留出物留分のC₈~C₉画分より高いイソパラフィン対n-パラフィン比を有する。C₁₀~C₁₈画分のイソパラフィン対n-パラフィン質量比は、1:1~9:1であってよい。

イソパラフィン対n-パラフィンの質量比は、合成中間留出物留分のC₁₅画分に対し、8.54:1であってよい。中間留出物留分のC₁₉~C₂₄画分は、イソパラフィン対n-パラフィンが狭い質量比範囲、3.3:1~5:1、一般的には4:1~4.9:1であってよい。イソパラフィン対n-パラフィンの質量比は、合成中間留出物留分の水素化分解物対直留成分の混合比を制御して調整されてもよい。したがって、30%の直留成分を有するC₁₀~C₁₈画分のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比は、1:1~2.5:1であってよい。20%の直留成分を有するC₁₀

10

20

30

40

50

~C₁₈画分のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比は、1.5:1~3.5:1であってもよい。10%の直留成分を有するC₁₀~C₁₈画分のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比は、2.3:1~4.3:1であってもよい。実質的に水素化分解された成分だけを有するC₁₀~C₁₈画分のイソパラフィン対n-パラフィンの質量比は、4:1~9:1であってもよい。少なくとも、中間留物留分の一定のイソパラフィンは、メチル分枝であってもよい。典型的に、少なくとも一定のイソパラフィンは、ジメチル分枝であってもよい。イソパラフィンの少なくとも30%(質量)は、モノメチル分枝である。しかしながら、一定のイソパラフィンは、エチル分枝されていてもよい。

【0005】

表A：SR、HX及びSPDディーゼルの混合物の分枝特性の比較

	SR ディーゼル			HX ディーゼル			SPD ディーゼル		
	n-パラフィン	I-パラフィン	合計	n-パラフィン	I-パラフィン	合計	n-パラフィン	I-パラフィン	合計
C8	1.07		1.07	0.38		0.38	0.58		0.58
C9	22.64	1.57	24.21	1.86	5.37	7.23	6.01	3.60	9.61
C10	14.73	1.74	16.47	1.90	8.43	10.33	6.48	6.12	12.60
C11	5.43	0.32	5.75	1.60	8.75	10.35	6.13	6.31	12.44
C12	11.79	0.67	12.46	1.41	8.88	10.29	6.57	5.94	12.51
C13	11.16	0.65	11.81	1.32	8.46	9.78	6.31	6.03	12.34
C14	11.66	0.70	12.36	1.27	8.95	10.22	6.41	5.82	12.23
C15	9.19	0.46	9.65	1.03	8.80	9.83	4.98	4.97	9.95
C16	4.94	0.31	5.25	0.96	6.38	7.34	2.58	3.53	6.11
C17	0.88		0.88	0.88	3.92	4.80	0.76	2.33	3.09
C18	0.08		0.08	0.90	2.73	3.63	0.66	1.93	2.59
C19				0.60	2.69	3.29	0.38	1.47	1.85
C20				0.54	2.38	2.92	0.32	0.78	1.10
C21				0.56	2.73	3.29	0.29	0.72	1.01
C22				0.60	2.12	2.72	0.29	0.53	0.82
C23				0.41	1.93	2.34	0.25	0.40	0.65
C24				0.23	0.92	1.15	0.16	0.38	0.54
C25					0.14	0.14			
合計	93.57	6.42	99.99	16.45	83.58	100.03	49.16	50.86	100.02

表中、SPD：サソールスラリー相留出物

S R：直留物

10

20

30

40

50

HX : 水素化分解物

【 0 0 0 6 】

表B : SR及びRXディーゼルの混合物の特性

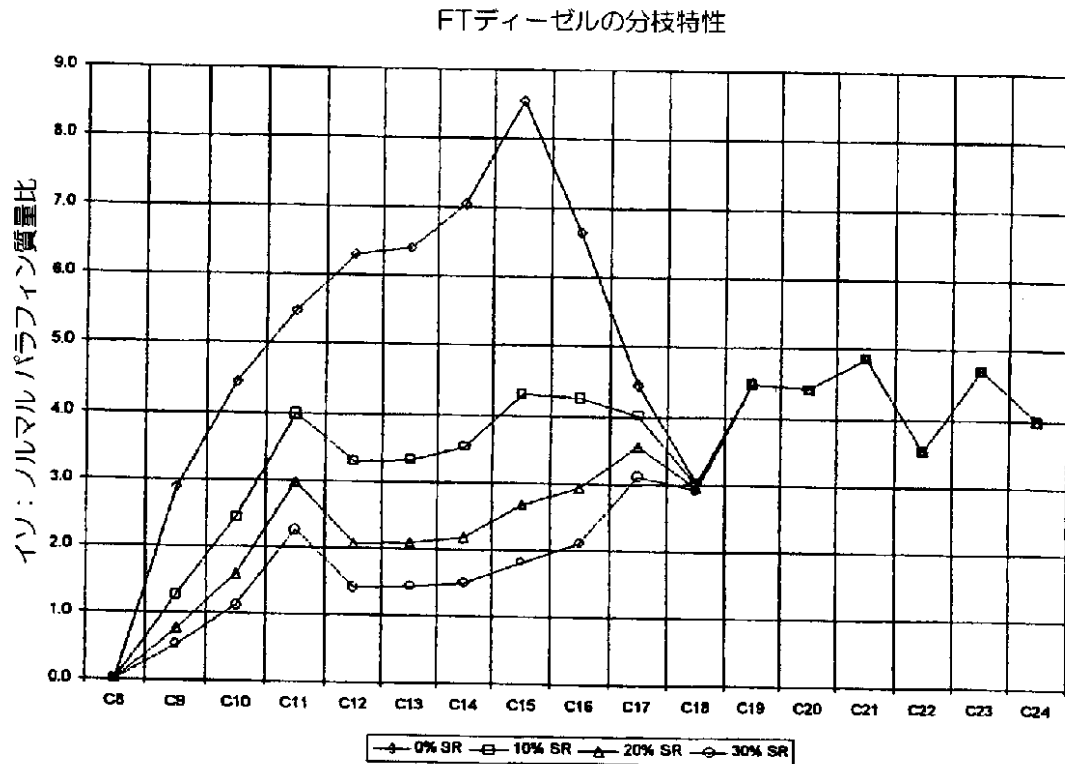
SDディーゼル(質量)	イソ：ノルマルパラフィン比 (質量)			
	0%	10%	20%	30%
C8	0.0	0.0	0.0	0.0
C9	2.9	1.3	0.8	0.5
C10	4.4	2.4	1.6	1.1
C11	5.5	4.0	3.0	2.3
C12	6.3	3.3	2.1	1.4
C13	6.4	3.3	2.1	1.4
C14	7.0	3.5	2.2	1.5
C15	8.5	4.3	2.7	1.8
C16	6.6	4.3	2.9	2.1
C17	4.5	4.0	3.6	3.1
C18	3.0	3.0	3.0	2.9
C19	4.5	4.5	4.5	4.5
C20	4.4	4.4	4.4	4.4
C21	4.9	4.9	4.9	4.9
C22	3.5	3.5	3.5	3.5
C23	4.7	4.7	4.7	4.7
C24	4.0	4.0	4.0	4.0
C25				

10

20

30

40



10

20

【0007】

本発明のさらなる態様によれば、70より高いセタン価、及び-20より低いIP309に従うCFPPを有する合成中間留出物を提供し、前記留出物は、上記イソパラフィン含量を有する。ある態様において、合成中間留出物留分は、FT生成物である。本発明は、上記中間留出物留分を10%~100%含むディーゼル燃料組成物に及ぶ。典型的に、このディーゼル燃料組成物は、1種以上の他のディーゼル燃料を0~90%含んでもよい。このディーゼル燃料組成物は、中間留出物留分を少なくとも20%含んでもよく、この組成物は、47より大きいセタン価、及び-22より低いIP309に従うCFPPを有する。このディーゼル燃料組成物は、中間留出物を少なくとも30%含んでもよく、この組成物は、50より大きいセタン価、及び-22より低いIP309に従うCFPPを有する。このディーゼル燃料組成物は、中間留出物を少なくとも50%含んでもよく、この組成物は、52より大きいセタン価、及び-25より低いIP309に従うCFPPを有する。このディーゼル燃料組成物は、中間留出物を少なくとも70%含んでもよく、この組成物は、60より大きいセタン価、及び-30より低いIP309に従うCFPPを有する。

30

このディーゼル燃料組成物は、添加剤を0~10%含んでもよい。この添加剤は、潤滑性向上剤を含んでもよい。この潤滑性向上剤は、本組成物に対して0~0.5%、典型的に本組成物に対して0.00001%~0.05%含んでもよい。ある態様において、この潤滑性向上剤は、本組成物に対して0.008%~0.02%含む。

40

このディーゼル燃料組成物は、他のディーゼル燃料として、原油由来ディーゼル、例えば、US2-Dグレード(ASTM D 975-94で規格されるようなディーゼル燃料用低硫黄No.2-Dグレード)および/またはCARB(カリフォルニア航空資源委員会(California Air Resources Board) 1993規格)ディーゼル燃料を含んでもよい。

【0008】

本発明の更に別の態様により、70より高いセタン価を有する合成中間留出物を生産するための方法であって、以下を含む方法が提供される。

(a) 合成ガスからFT合成反応を経由して得られる生成物を、1種以上の重質画分及び1種以上の軽質画分に分離する工程；

(b) 主に中間留出物を生ずる条件下で、前記重質画分を触媒的に処理する工程；

50

(c) 工程 (b) の中間留出物生成物を、工程 (b) で生成した軽生成物画分及び重生成物画分から分離する工程；及び

(d) 工程 (c) で得られた中間留出物留分と、工程 (a) の 1 種以上の軽質画分又はその生成物の少なくとも一部を混合する工程。

工程 (b) の触媒処理は、水素化処理工程、例えば水素化分解であってもよい。合成中間留出物を生産するための方法は、工程 (d) の前に、1 種以上の工程 (a) の軽質画分又はその生成物の少なくともいくつかを分別する 1 種以上の付加的な工程を含んでもよい。合成中間留出物を生産するための方法は、工程 (d) の前に、1 種以上の工程 (a) の軽質画分又はその生成物の少なくともいくつかを水素処理する付加的な工程を含んでもよい。1 種以上の工程 (a) の重質画分は、約 270 より高い沸点を有してもよく、300 より高くてもよい。1 種以上の軽質画分は、C₅ から重質画分の沸点までの範囲の沸点を有してもよく、典型的に 160 ~ 270 の範囲である。工程 (d) の生成物は、100 ~ 400 の範囲で沸騰してもよい。工程 (d) の生成物は、160 ~ 370 の範囲で沸騰してもよい。工程 (d) の生成物は、ディーゼル燃料であってもよい。工程 (d) の生成物は、- 20 より低い、典型的には、- 30、さらに - 35 より低い CFPP を有していてもよい。

10

工程 (d) の生成物は、工程 (c) で得られた中間留出物画分と、1 種以上の工程 (a) の軽質画分又はその生成物の少なくとも一部とを、体積比で 1:1 ~ 9:1、典型的に、2:1 ~ 6:1 で、及び 1 態様として体積比 84:16 で混合することによって得られてもよい。

【 0 0 0 9 】

本発明は、さらに、主に長鎖直鎖パラフィンを含む、FT 第一生産物からの中間留出物燃料の生産方法に及ぶ。

20

この方法において、FT 方法からのワックス生産物は、少なくとも 2 つの画分、重質及び少なくとも 1 種の軽質画分に分離される。軽質成分を穏やかな触媒水素化にかけて、ヘテロ原子化合物、例えば、酸素を除去し、オレフィン飽和し、それによって、ナフサ、溶媒、ディーゼル及びノ又はこれらのための混合成分として有用な物質を生産する。重質画分は、最初に水素処理することなく触媒的に水素化処理して良好な寒冷流動特性を有する生産物を生産してもよい。この水素化処理した重質画分は、水素化及びノ又は非水素化した軽質画分の全部又は一部と混合して、分別の後、ナフサ及び高いセタン価によって特徴づけられるディーゼル燃料を得る。水素化処理工程に好適な触媒は、市場で入手でき、及び所望の最終生成物の改善された質に選択される。

30

【 0 0 1 0 】

【 発明の実施の形態 】

本発明は、第一 FT 生成物のナフサ及び中間留出物への転換、例えば、70 より大きい高いセタン価を有し、さらに良好な寒冷流動特性を有する上述のようなディーゼルへの転換を記載する。

FT 法は、石炭、天然ガス、バイオマス又は重油流に由来する合成ガスを、メタンから 1400 より大きい分子量を有する化学種までにわたる炭化水素に転換するために産業的に使用される。主な生成物が、直鎖パラフィン系物質であるのに対し、他の種、例えば、分枝パラフィン、オレフィン及び酸素化された成分は、生成物スレートの一部を形成する。まさにその生成物スレートは、反応器の配置、操作条件及び使用される触媒に依存し、これは、例えば、Catal. Rev. - Sci. Eng., 23(1&2), 265 ~ 278 頁 (1981 年) から明らかである。

40

より重い炭化水素の生産に好ましい反応器は、スラリー床又は管状固定床タイプである。ここで、典型的な操作条件は、160 ~ 280、いくらかの場合、210 ~ 260、及び 1.8 ~ 5.0 Pa (18 ~ 50 Bar)、及びいくらかの場合 2.0 ~ 3.0 Pa (20 ~ 30 Bar) である。

触媒において好ましい活性金属は、鉄、ルテニウム又はコバルトである。各触媒がそれ自身の固有の生成物スレートを与える一方、すべての場合において、この生成物スレートは、有用な生成物にさらに改良を加えられる必要がある、いくらかワックス様で高度にパラフィン系の物質を含む。FT 生成物は、最終生産物、例えば中間留出物、ガソリン、溶媒、潤滑油基剤等の範囲に転換されてもよい。通常、水素化分解、水素化処理及び蒸留のような方法の範囲からなるこのような転換は、FT ワークアップ法と呼ばれている。

50

【0011】

本発明のFTワークアップ法は、FT法から由来するC₅及びより高級の炭化水素からなる供給流を使用する。この供給は、少なくとも2つの各画分、より重質画分と少なくとも一つの軽質画分とに分離される。2つの画分の切点は、好ましくは300 未満及び典型的に約270 未満である。

以下の表は、±10%精度内で、2つの画分の典型的な組成物を与える。

表1 - 2つの画分へ分離後の典型的なフィッシャー-トロプシュ生成物(体積%)

沸点範囲	凝縮物	ワックス
	(<270°C画分)	(>270°C画分)
C ₅ ~160°C	45	
160~270°C	51	3
270~370°C	4	35
370~500°C		42
>500°C		20

10

20

>270 画分は(ワックスと称する)、かなりの量の炭化水素物質を含み、これは、標準ディーゼルの範囲より高く沸騰する。ディーゼルの沸点範囲が、160~370 と考えられると、約370 より重いすべての物質は、しばしば水素化処理、例えば水素化分解と称する触媒方法によってより軽い物質に転換される必要があることを意味する。この工程のための触媒は、二機能性のタイプである；すなわち、この触媒は、クラッキング及び水素化のための活性部位を含む。水素化に活性な触媒金属は、VIII族貴金属、例えば白金又はパラジウム、又は硫化VIII族ベース金属、例えばニッケル、コバルトを含み、硫化VI族金属、例えばモリブデンを含む又は含まないものである。この金属に対する支持体は、あらゆる難溶性酸化物、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、バナジウム、及び他のII、IV、VA及びVI族の酸化物それ自身、又は他の難溶性酸化物との組み合わせであり得る。これとは別に、この支持体は、部分的に又は全体としてゼオライトからなるものであってもよい。しかしながら、本発明で好ましい支持体は、アモルファスシリカアルミナである。

30

【0012】

水素化分解のためのプロセス条件は、広範囲で変化され得、及び、中間留出物の収率を最適化するための通常広範な実験の後に苦労して選択される。この点に関して、多くの化学反応にあるように、転換と選択性との間に交換条件があることは注目に値する。転換が非常に高いと、ガスの収率が高くなり、及び留出物燃料の収率が低くなる。従って、>370の炭化水素の転換を制限するために、きめ細かにプロセス条件を調整することが重要である。表2は、好ましい条件を記載する。

40

表2： - 典型的水素化分解プロセス条件

プロセス条件	幅広い範囲	好ましい範囲
温度、℃	150~450	340~400
圧力 P a(bar(g))	1.0~20.0(10~200)	3.0~8.0(30~80)
水素流量、 m^3_n/m^3 供給	100~2000	800~1600
>370℃物質の転換、質量%	30~80	50~70

10

これにも関わらず、水素化分解方法の間、転換されない一部をリサイクルすることによって供給ストックにおける全ての>370 の物質を転換することができる。

【 0 0 1 3 】

表1から明らかなように、270 未満で沸騰する画分の大部分は、すでにディーゼルの典型的沸点範囲内、すなわち160~370 にある。この画分は、水素処理を受けても受けなくてもよい。水素処理によって、ヘテロ原子は除去され、及び、不飽和化合物は水素化される。水素処理は、水素化作用を有するいかなる触媒、例えば、VIII族貴金属又は硫化ベース金属又はVI族金属、又はこれらの組み合わせによっても触媒される、周知の産業的方法である。好ましい支持体は、アルミナ及びシリカである。

20

表3は、水素処理法に対する典型的な操作条件を記載する。

【 0 0 1 4 】

表3 - 典型的水素処理法プロセス条件

プロセス条件	幅広い範囲	好ましい範囲
温度、℃	150~450	200~400
圧力 P a(bar(g))	1.0~20.0(10~200)	3.0~8.0(30~80)
水素流量、 m^3_n/m^3 供給	100~2000	400~1600

30

水素化処理された画分が、溶媒として有用なパラフィン系物質に分別されてもよい一方、出願人は、今回、水素化処理された画分を、水素化分解ワックスから得られる生成物と直接混合してもよいことを見出した。凝縮物流に含まれる物質を水素化異性し得るにもかかわらず、出願人は、これにより、より軽い物質に対するディーゼル沸点範囲の物質が、わずかではあるがかなり喪失することを見いだした。さらに、異性化により分枝異性体を形成し、セタン価を、対応するノルマルパラフィンのセタン価よりも低くすることを見いだした。

40

【 0 0 1 5 】

< 270 画分から得られた高度に直鎖のパラフィンと、> 270 画分から得られた主に分枝のパラフィンとの組み合わせは、上等のディーゼルになる。

FTワークアップ法に重要なパラメーターは、生産物の収率、生産物の質及びコストの最大化である。提唱された方法スキームが単純で、コスト効率的であるときは、> 70 のセタン価、及び良好な収率のナフサを有する高性能ディーゼルを提供する。実際、本発明の方法は、これまでのディーゼルない質を提供でき、これは、高いセタン価と優れた寒冷流動特性の固有の組み合わせによって特徴づけられる。これは、ディーゼルの160~270 画分における低い程度の異性化と、これとは反対に、ディーゼルの270~370 画分における高い程度の異性化に関連すると考えられる。

50

ディーゼル（160～270 画分）の軽沸点範囲及びディーゼル（270～370）のより重い範囲における異性体の総量を、以下の表4に示す。

【0016】

表4 - 中質留分画分のイソパラフィン：n-パラフィン

沸点範囲	対応する炭素範囲	平均 イソ:ノルマル パラフィン比	
		範囲	典型的な値
160～270℃	C ₁₀ ～C ₁₇	0.5～4.0	2.2
270～370℃	C ₁₇ ～C ₂₃	4.0～14.0	10.5

10

軽質沸点範囲においてノルマルパラフィンのパーセンテージが比較的高いことは、寒冷流動特性に影響することなく、ディーゼル燃料の高いセタン価に寄与する。一方、ディーゼルの重い範囲において、分枝は、最も重要なもので、これは、この範囲の直鎖炭化水素は、冷却流動特性が非常に乏しく、場合によっては、結晶化までするからである。従って、この範囲におけるイソパラフィンの量は、ここで記載したプロセス条件下で水素化処理している間、最大にされる。

前記燃料の固有の特性を導くのは、まさにこの合成燃料のこの固有の組成物であり、これは、本発明のFTワークアップ方法を作用する方法によって直接生ずる。

20

【0017】

出願人は、燃料品質の視点から、<270 画分を水素処理する必要はなく、前記画分を、ワックスを水素化分解した生成物に直接添加することを、さらに見いだした。これは、最終的なディーゼルに酸素化物及び不飽和化合物を包含することになるが、燃料規格は、通常これを許容する。凝縮物の水素化処理の必要性を回避すると、資本及び運転コストのかなりの節減になる。

図1の記載されているFTワークアップ方法は、多くの配列で結ばれてもよい。出願人は、これらを、プロセス合成最適化(Process Synthesis Optimisation)として知られた技術の使用と考えている。

30

しかしながら、FT第一生成物のワークアップのための特異的なプロセス条件、表5で概説される可能性あるプロセス配列は、広く面倒な実験及び設計の後に得られた。

【0018】

表5 - 可能性あるフィッシャー-トロプシュ生成物ワークアップ方法の配置

プロセス工程		プロセス配置					
		A	B	C	D	E	F
2	軽質 FT 生成物分別装置			×			×
3	軽質 FT 生成物水素処理装置	×	×			×	×
4	水素化処理生成物分別装置		×			×	×
5	ワックス様 FT 生成物水素化分解装置	×	×	×	×	×	×
6	水素化分解生成物分別装置	×	×	×	×	×	×

40

FT：フィッシャー-トロプシュ

基本的プロセスは、添付の図1において概説される。合成ガス（syngas）、つまり水素及び一酸化炭素の混合物は、FT反応器1に入り、ここで合成ガスを炭化水素に、FT法によって転換する。

より軽いFT画分は、ライン7で回収され、及び精留塔2及び水素処理装置3を通過又は通過しない。水素処理装置からの生成物9は、精留塔4において分離されてもよく、又はその代わりに、水素化分解装置生成物16と混合されてもよく、及び一般的な精留塔6に送られてもよい。ワックス様のFT画分は、ライン13で回収され、水素化分解装置5に送られる。分画2を考慮する場合、底部留分12は、さらに水素化分解装置5に送られる。生成物16を、そのまま、あるいは軽質画分9aと混合して、精留塔6で分離する。方法スキームに従い、軽質生成物画分、つまりナフサ19は、精留塔6から、又は同等の画分10及び17を混合することによって得られる。これは、ナフサとして有用なC₅～160画分である。

いくぶんより重い留分、すなわち合成ディーゼル20は、精留塔6から又は同等の画分11及び18を混合する同様の方法によって得られ得る。この留分は、ディーゼルで有用な160～370画分として回収される。精留塔6からの重い未転換物質21は、消滅のために水素化分解装置5にリサイクルされる。これとは別に、残渣は合成潤滑油基剤の生産のために使用されてもよい。少量のC₁～C₄ガスは、さらに精留塔6において分離される。

以下の実施例において、本発明を更に説明する。

【0019】

【実施例】

実施例1

市場で入手できる水素化分解触媒を、非水素処理FT炭化水素画分の水素化分解に約280の初期沸点で使用する。触媒上の活性金属は、コバルト及びモリブデンを含み、支持体は、アモルファスシリカ-アルミナである。操作条件は、温度375～385、圧力7.0 Pa (70 bar)及び水素流量1500 m³_n/m³供給であった。実験は、パイロットプラントで行われた。>370物質の軽質物質への転換は、65～80%の範囲にある。ディーゼル成分Aは、反応器生成物の分画後に得られる。このディーゼル成分の特性を、表1に示す。

【0020】

実施例2

約285の最終沸点及び約4.3質量%のアルコール含量を有する非水素処理FT炭化水素画分は、n-ヘキサノールとして表現され、市場で入手できる触媒を使用して厳格に水素処理された。触媒上の活性金属は、モリブデン及びコバルトを含み、支持体は、アルミナである。操作条件は、温度約250、圧力6.8 Pa (68 bar)及び水素流量1070 m³_n/m³供給であった。実験は、商業スケールの固定床反応器で行われた。ディーゼル成分B及びCは、それぞれ反応器供給及び反応器生成物の分画後に得られる。これらのディーゼル成分の特性を、表6に示す。

表6：ディーゼル混合成分

10

20

30

	成分A	成分B	成分C
ASTM D 86 蒸留			
IBP、℃	185	161	186
10%、℃	211	188	198
50%、℃	269	224	223
90%、℃	338	263	259
FBP、℃	361	285	279
密度、kg/dm ³ @20℃	0.7766	0.7641	0.7515
粘性、cSt@40℃	2.66	1.81	1.54
引火点、℃	76	61	72
コールドフィルタープラグイン	-32	-18	-17
グポイント、℃			
セタン価	69	71	>74

10

20

【 0 0 2 1 】

実施例 3

重質FT物質(成分A)を水素化分解して得られるディーゼル画分を、水素化した軽質FT物質(成分B)と、体積比84:16で混合した。最終ブレンドの特性を、ブレンドIとして、表7に示す。

当業者は、ブレンドIをそれ自体だけでなく、混合供給ストックとして使用してもよいことを理解するだろう。高いセタン価(70より大きい)と優れた寒冷流動特性(実質的に-20よりよいCFPP)との組み合わせにより、ブレンドIは、原油由来ディーゼルを改良するための理想的な混合供給ストックになる。

30

【 0 0 2 2 】

実施例 4

重質FT物質(成分A)を水素化分解して得られるディーゼル画分を、より軽い水素化していないFT物質(成分C)と、体積比84:16で直接混合した。最終ブレンドの特性を、ブレンドIIとして、表7に示す。

実施例3と同様に、ブレンドIIをそれ自体だけでなく、混合供給ストックとして使用してもよい。高いセタン価(70より大きい)及び優れた寒冷流動特性(実質的に-20よりよいCFPP)に加え、ブレンドIIは、アルコール及び少量の多の酸化物を含み、そのレベルは、ブレンドを用意するために使用した混合比に依存する。

40

表7：ディーゼルブレンド

	ブレンド I	ブレンド II
ASTM D 86 蒸留		
IBP、℃	189	185
10%、℃	209	208
50%、℃	256	257
90%、℃	331	332
FBP、℃	356	358
密度、kg/dm ³ @20℃	0.7769	0.7779
粘性、cSt@40℃	2.43	2.42
引火点、℃	73	67
コールドフィルタープラグ ポイント、℃	-37	-34
セタン価	>73.7	73.3

10

20

【 0 0 2 3 】

実施例 5

実施例 3 のディーゼルブレンド I を、所望の表 8 に示すようなセタン価及びCFPP特性を有する US 2-D グレードディーゼルと混合し、以下のチャート 1 及び 2 を得た。

表 8 : サソール SPD ディーゼル、2D ディーゼル及びブレンドの性能特性

特性	試験方法	サンプル SPD ディーゼル	80:20 SPD:2D	50:50 SPD:2D	30:70 SPD:2D	US2-D グレードディーゼル
セタン価	ASTM D 270	>73.7	62.2	55.2	50.9	47(分)
CFPP(°C)	IP 309	-37	-37	-34	-31	-21
熱安定性 (%反射率)	Octel F21-61 試験 (180 分、 150°C)	99.1	90	81.2	70.4	66.5
潤滑性:SL BOCLE(g) HFRR(WS D in um)	ASTM D 6078/CEC F-06-A-96	2700/567	2700/491	3050/473	3650/491	3950/485

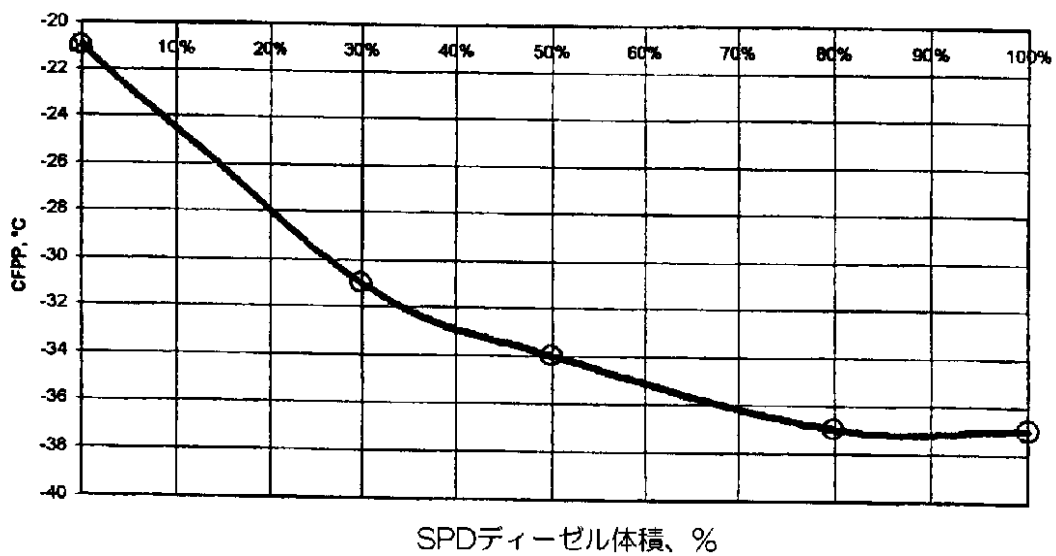
10

20

30

40

SPDディーゼル、2Dディーゼル及びブレンドの寒冷流動特性



SPDディーゼル、2Dディーゼル及びブレンドのセタン価

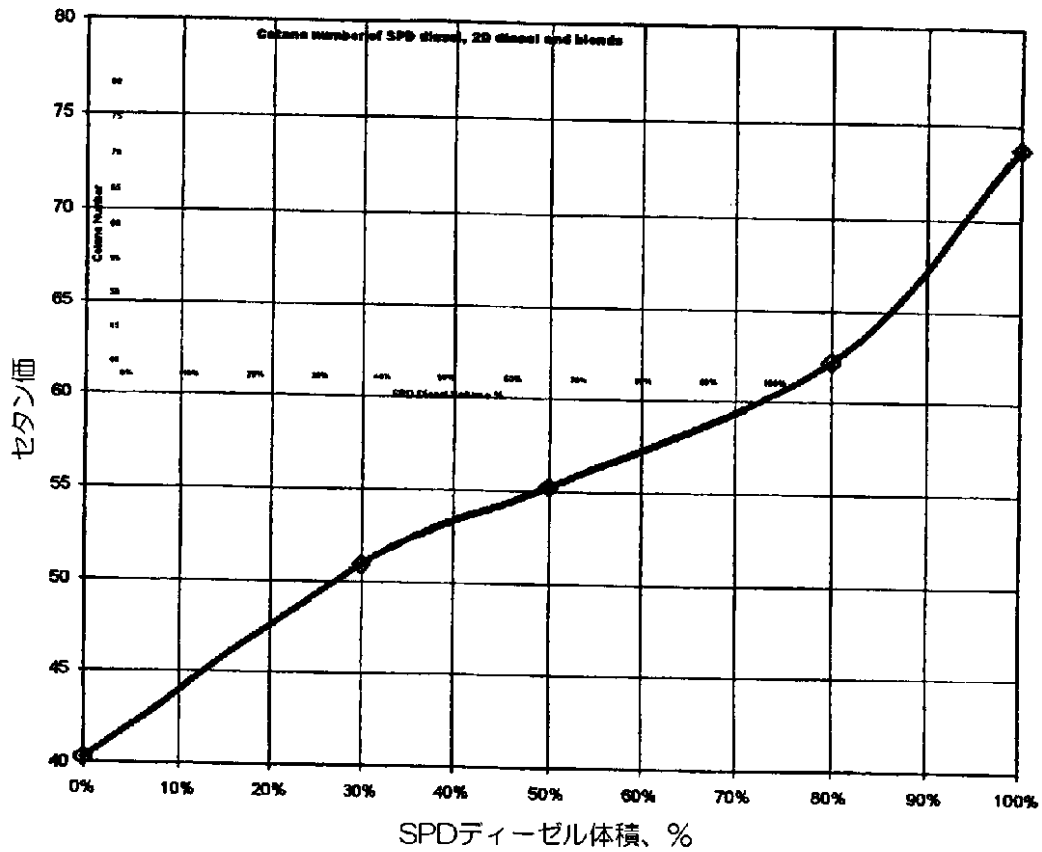


チャート2：出願人のディーゼル及びそのブレンドのセタン価

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のFTワークアップ方法の概略図である。

【符号の説明】

- 1：FT反応器
- 2：精留塔
- 3：水素処理装置
- 4：精留塔
- 5：水素化分解装置
- 6：精留塔
- 7：ライン
- 9 (9a)：生成物
- 10：画分
- 11：画分
- 12：底部留分
- 13：ライン
- 17：画分
- 18：画分
- 19：ナフサ
- 20：合成ディーゼル
- 21：未転換物質

10

20

30

40

【 1 】

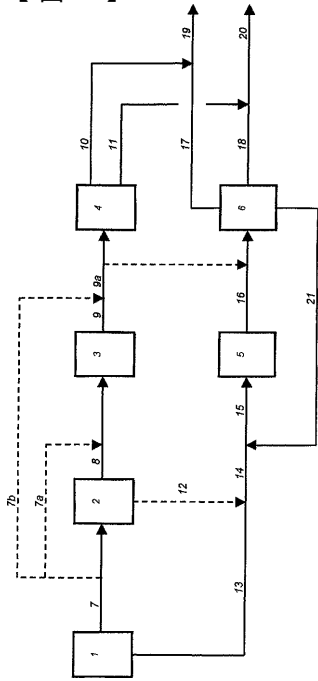


Figure 1

フロントページの続き

- (74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (72)発明者 デ ハーン ロバート
南アフリカ共和国 セイソルブルグ 9 5 7 0 フェリックスストーウ ストリート 2 5
- (72)発明者 ダンキュアート ルイス パブロ
南アフリカ共和国 セイソルブルグ 9 5 7 0 パールパーク ロンバード ストリート 2 0
- (72)発明者 プリンズ マーク ジャン
南アフリカ共和国 セイソルブルグ 9 5 7 0 ウォーターソン ストリート 6 1
- (72)発明者 デウエット エワード ウォーターメイヤー
南アフリカ共和国 ヴァンダービールパーク 1 9 1 1 ベートーヴェン ストリート 2 4

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 特表平11-513730(JP,A)
特表平11-513729(JP,A)
FUEL, 1989年, 68, p.776-781
JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 1989年, 372, p.117-127

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10L 1/08
C10G 2/00
C10G 45/00
JST7580(JDream2)
JSTPlus(JDream2)
エルゼビア