

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-95587

(P2010-95587A)

(43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 1 O L	1/04	(2006.01)	C 1 O L 1/04
C 1 O L	1/16	(2006.01)	C 1 O L 1/16
			4 H O 1 3

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-266233 (P2008-266233)	(71) 出願人	000186913
(22) 出願日	平成20年10月15日(2008.10.15)		昭和シェル石油株式会社
			東京都港区台場二丁目3番2号
		(74) 代理人	100134647
			弁理士 宮部 岳志
		(72) 発明者	岡部 伸宏
			東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェ
			ル石油株式会社内
		(72) 発明者	柏尾 剛
			東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェ
			ル石油株式会社内
		(72) 発明者	佐々木 伸也
			東京都港区台場二丁目3番2号 昭和シェ
			ル石油株式会社内
		Fターム(参考)	4H013 CB02

(54) 【発明の名称】 A重油組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】通常の石油精製工程で得られる残留炭素分付与基材を用いながら、スラッジが遊離水分と結びつくことによって生じるフィルター閉塞の問題を生じないA重油組成物を提供する。

【解決手段】本発明に係るA重油組成物は、以下の性状(1)～(4)を満たす残留炭素分付与基材を含有する。

- (1) 密度が 1.0 g/cm^3 以下
- (2) 比誘電率が3.0以下
- (3) アスファルテン含有量が10質量%以下
- (4) レジン含有量が6質量%以下

前記残留炭素分付与基材は、上記(1)～(4)に加え、更に、金属分含有率が5質量ppm以下であることが好ましい。本発明のA重油組成物の製造方法は、中間留分基材に上記(1)～(4)を満たす残留炭素分付与基材を添加する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の性状（１）～（４）を満たす残留炭素分付与基材を含有することを特徴とする A 重油組成物。

- （１）密度が 1.0 g/cm^3 以下
- （２）比誘電率が 3.0 以下
- （３）アスファルテン含有量が 10 質量％以下
- （４）レジン含有量が 10 質量％以下

【請求項 2】

残留炭素分付与基材の金属分含有量が 5 質量 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の A 重油組成物。 10

【請求項 3】

中間留分基材に、以下の性状（１）～（４）を満たす残留炭素分付与基材を添加することを特徴とする A 重油組成物の製造方法。

- （１）密度が 1.0 g/cm^3 以下
- （２）比誘電率が 3.0 以下
- （３）アスファルテン含有量が 10 質量％以下
- （４）レジン含有量が 10 質量％以下

【請求項 4】

残留炭素分付与基材の金属分含有量が 5 質量 ppm 以下であることを特徴とする請求項 3 記載の A 重油組成物の製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、農漁業用、定置型発電用、建設機器用等、陸上輸送用以外のディーゼルエンジン、及びボイラー等の燃焼機器用の燃料として広く用いられている A 重油組成物に関するものである。更に詳しくは、水分の析出や混入によって生成するスラッジが燃料フィルターの目詰まりを起こさない、フィルター通油性に優れる A 重油組成物に関するものである。 30

【背景技術】

【0002】

A 重油は、JIS K 2205「重油」の 1 種 1 号あるいは 2 号に分類される重油の一種であるが、その成分の殆どは直留軽油や脱硫軽油、分解軽油などの留分で占められている。そこで、製造後の A 重油が地方税法第 700 条の 2 第 1 項第 1 号に規定される軽油の対象から除外されるように、その 10％残油の残留炭素分（以下、10％残炭という）が 0.2 質量％よりも多くなるように、残渣油などの重質留分が残留炭素分付与基材として少量添加されている。

【0003】

一般に、残留炭素分付与基材である重質留分中には、残留炭素分に相当するアスファルテン分やレジン分などの他、微量の金属分などの不純物が含まれており、それらがドライスラッジとして A 重油組成物中に微粒子として存在している。スラッジがフィルターにおける目詰まりの要因となることは一般に知られており、スラッジを低減させるためにスラッジ安定性を向上させ、或いは通油性を向上させるための手法が提案されている。例えば、特開 2004-091676 号公報には、特定の石油樹脂類を残留炭素分付与基材として用いることにより通油性を向上させた A 重油組成物が、また、特開 2007-231121 号公報には、基材として特定の脂肪酸アルキルエステル類を配合することによりドライスラッジを低減した A 重油組成物が開示されている。 40

【特許文献 1】特開 2004-091676 号公報

【特許文献 2】特開 2007-231121 号公報 50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、残留炭素分付与基材として特定の石油樹脂類を用いることや、基材として特定の脂肪酸アルキルエステル類を用いることは、特定の製造設備を新たに設置するか、あるいは市販品を購入して用いる必要があり、結果的に製造コストを上昇させてしまうために好ましくない。またドライスラッジ量が低減されたとしても、フィルターにおける目詰まりや閉塞が発生し得るという問題は、以下に説明するように、遊離水分との関係で依然として残ることになる。

【0005】

即ち、A重油組成物中に存在する微粒子状のドライスラッジは、通常、その量が過度に多くならない限り、燃料フィルターのメッシュを容易に通過するため、フィルターを閉塞させてしまう等の問題には至らないことが多い。その一方で、例えば貯蔵中のA重油組成物の温度変化によって飽和水分量が減少し、溶解していた水分が析出したような場合や、貯蔵タンク内側の結露などによって水分が混入したような場合、遊離水分の多くはコアレッサーなどによって容易に分離除去することが可能であるが、一部の遊離水分は微粒子状のドライスラッジと結合し、組成物中に浮遊し、コアレッサーで分離除去できないものとなる。そして、その粒径が燃料フィルターのメッシュよりも大きくなってしまった場合に、しばしば燃料フィルターを閉塞させてしまうことがある。

【0006】

従って、このような問題を解決するためには、A重油組成物中のドライスラッジを減少させることは勿論であるが、水分がドライスラッジと結合することを抑制することが必要である。しかしながら、上記文献を含む従来技術では、ドライスラッジと遊離水分とが結びつくことによって生じるフィルター閉塞問題の解決に言及したものはない。

【0007】

そこで、本発明の目的は、通常の石油精製工程で得られる残留炭素分付与基材を用いながら、ドライスラッジが遊離水分と結びつくことによって生じるフィルター閉塞の問題を生じないA重油組成物及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らはA重油組成物において通常の石油精製工程で得られる残留炭素分付与基材を使用しつつ、水分とドライスラッジとの結合を促進する要素について鋭意研究を行った。その結果、特定の性状を有する残留炭素分付与基材を用いた場合において、水分とドライスラッジとの結合を抑制しやすくなる傾向があることを見出した。本発明は、その新たな知見によるものであり、即ち、以下の性状(1)～(4)を満たす残留炭素分付与基材を含有することを特徴とするA重油組成物である。

- (1) 密度が 1.0 g/cm^3 以下
- (2) 比誘電率が 3.0 以下
- (3) アスファルテン含有量が 10 質量% 以下
- (4) レジン含有量が 10 質量% 以下

【0009】

本発明において残留炭素分付与基材とは、残留炭素を付与するものであればよい。一般的には、そのような残留炭素分付与基材として、原油を常圧蒸留或いは減圧蒸留した残渣油やアスファルト留分、接触分解や水素化分解などの分解装置残渣油等が用いられるが、本発明においては、上記(1)～(4)の性状を満たすものであることが必要であり、そのような基材としては、例えば中東系の軽質原油などから得られる常圧蒸留残渣油や減圧蒸留残渣油から溶剤抽出などによりアスファルトを除去して得られる脱れき油などが好適である。

【0010】

本発明のA重油組成物は、上記(1)～(4)に加え金属分含有量が 5 質量 ppm 以下

10

20

30

40

50

であることを満足する残留炭素分付与基材を含有するものであってもよい。なお、金属分含有量に計上される主な金属として、ナトリウム、カリウム、バナジウム、ニッケル、鉄、アルミニウム、シリコンが考えられるが、その他の金属についてもこれらと同様、残留炭素分付与基材に含まれていないことが好ましい。

【0011】

本発明のA重油組成物の製造方法は、中間留分基材に上記(1)～(4)を満たす残留炭素分付与基材を添加する。ここで添加される残留炭素分付与基材は、上記(1)～(4)に加え金属分含有量が5質量ppm以下であることを満足するものであってもよい。

【0012】

本発明の中間留分基材とは、10%残炭を除く、A重油組成物として必要な性状、例えば密度、蒸留性状、動粘度や硫黄分などに応じて適宜配合される基材であって、主に原油の常圧蒸留や重油を分解して得られる、沸点範囲が約150～400℃の範囲の各留分を意味する。具体的には、沸点範囲が約150～280℃程度の直留灯油留分や分解灯油留分、沸点範囲が約200～400℃程度の直留軽油留分や分解軽油留分およびこれらの水素化脱硫物などである。

【発明の効果】

【0013】

本発明のA重油組成物、及び本発明の製造方法によるA重油組成物は、通常の石油精製工程で得られる残留炭素分付与基材を用いながら、従来のA重油組成物と比較し、貯蔵中或いは輸送中等に析出、あるいは混入した水分とドライスラッジとの結合性が低く、燃料

10

20

【0014】

本発明のA重油組成物に配合される残留炭素分付与基材の密度は 1.0 g/cm^3 以下であれば、その他上記(2)乃至(4)の条件を満たす限り本発明の効果を得ることができる。密度が 1.0 g/cm^3 よりも大きくなると、他の条件を満たしていても、A重油組成物中のドライスラッジと水分との分離性が悪くなり好ましくない。更に、よりその効果を高めるためには、好ましくは 0.95 g/cm^3 以下であり、より好ましくは 0.94 g/cm^3 以下である。

【0015】

本発明のA重油組成物に配合される残留炭素分付与基材の比誘電率は3.0以下であれば、その他上記(1)、(3)及び(4)の条件を満たす限り本発明の効果を得ることができる。比誘電率が3.0よりも大きくなると、他の条件を満たしていても、その効果を得ることができないため好ましくない。更に、よりその効果を高めるためには、比誘電率は2.9以下であることが好ましい。

30

【0016】

本発明のA重油組成物に配合される残留炭素分付与基材のアスファルテン含有量は10質量%以下であれば、その他上記(1)、(2)及び(4)の条件を満たす限り本発明の効果を得ることができるが、その効果を高めるためには5質量%以下がより好ましく、3質量%以下であることが更に好ましく、最も好ましくは1質量%以下である。

【0017】

本発明のA重油組成物に配合される残留炭素分付与基材のレジン含有量は10質量%以下であれば、その他上記(1)乃至(3)の条件を満たす限り本発明の効果を得ることができるが、その効果を高めるためには6質量%以下がより好ましい。

40

【0018】

また、残留炭素分付与基材が、上記(1)乃至(4)の条件を満たすことに加え、更に、金属分含有量が5質量ppm以下のものであれば、水分とドライスラッジとの混合がより生成しにくいものとなる。更に、よりその効果を高めるためには、金属分含有量は3質量ppm以下であることが好ましく、最も好ましくは1質量ppm以下である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

50

以下、本発明のA重油組成物及びその製造方法について詳しく説明する。

本発明のA重油組成物は、公知の軽油基材、例えば、直留灯油留分、直留軽油留分、分解軽油留分、分解灯油留分およびこれらの水素化脱硫物等から選択される1種以上（本発明の中間留分基材に相当）に、特定の性状を有する残留炭素分付与基材を添加して得ることができる。ここで、直留灯油留分及び直留軽油留分とは原油を常圧蒸留して得ることができる。分解軽油留分、分解灯油留分は重質油を接触分解や熱分解、水素化分解等することにより得ることができる。また、前記分解軽油留分、分解灯油留分の硫黄分を予め低減しておくことを目的に、重質油を接触分解や熱分解、水素化分解等する前に予め間接脱硫法や直接脱硫法等の水素化脱硫処理を行うことができる。加えて、前記脱硫反応に伴い生成する軽質炭化水素留分も、分解軽油留分、分解灯油留分として使用することができる。通常はこれらの留分を所望の性状となるように、例えば密度、蒸留性状、硫黄分や動粘度が所望の範囲となるように配合して使用する。

10

【0020】

残留炭素分付与基材は、A重油に分類する燃料油についての税法上の規定を満たすために、上記のように、A重油組成物の10%残炭を0.2質量%よりも多くなるように添加される基材であり、(1)密度が 1.0 g/cm^3 以下、(2)比誘電率が3.0以下、(3)アスファルテン含有量が10質量%以下、(4)レジン含有量が10質量%以下の性状を満たすものであることが必要である。そのような基材としては、例えば、中東系の軽質原油などから得られる常圧蒸留残渣油や減圧蒸留残渣油から溶剤抽出などによりアスファルトを除去して得られる脱れき油などが好適である。

20

【実施例】

【0021】

<実施例1>

直留軽油留分(GO)を69.6容量%、分解軽油(LCO)を30.0容量%、残留炭素分付与基材として中東系軽質原油を常圧蒸留して得られる常圧蒸留残渣油(LSLR)を0.4容量%配合し、JIS K 2205を満たすA重油組成物を調整した。

<実施例2>

直留軽油留分(GO)を69.7容量%、分解軽油(LCO)を30.0容量%、残留炭素分付与基材として減圧蒸留残渣油を更に溶剤抽出によって得られる脱れき油(DAO)を0.3容量%配合し、JIS K 2205を満たすA重油組成物を調整した。

30

<比較例1>

直留軽油留分(GO)を69.8容量%、分解軽油(LCO)を30.0容量%、残留炭素分付与基材として中東系中質原油を常圧蒸留および減圧蒸留することによって得られる減圧蒸留残渣油(MSSR)を0.2容量%配合し、JIS K 2205を満たすA重油組成物を調整した。

<比較例2>

直留軽油留分(GO)を69.7容量%、分解軽油(LCO)を30.0容量%、残留炭素分付与基材として原料である減圧軽油を接触分解して得られる、沸点約300~550℃の範囲の重質サイクル油とスラリーオイルの混合物(HCO/SL)を0.3容量%配合し、JIS K 2205を満たすA重油組成物を調整した。

40

<比較例3>

直留軽油留分(GO)を69.7容量%、分解軽油(LCO)を30.0容量%、残留炭素分付与基材として中東系重質原油を常圧蒸留して得られる常圧蒸留残渣油(HSLR)を0.3容量%配合し、JIS K 2205を満たすA重油組成物を調整した。

<参考例>

参考例として、残留炭素分付与基材を配合せず、直留軽油留分(GO)を70.0容量%、分解軽油(LCO)を30.0容量%配合した組成物を調整した。

【0022】

実施例1、実施例2、比較例1乃至比較例3で配合した残留炭素分付与基材の性状を表1に示す。なお、各測定は以下の通り行った。

50

<比誘電率>

J I S K 6 9 1 1 「熱硬化性プラスチック一般試験法」内誘電率試験相互誘導ブリッジ法により測定した。

<密度>

J I S K 2 2 4 9 「原油及び石油製品 - 密度試験方法」振動式密度試験方法により測定した。

<硫黄分>

J I S K 2 5 4 1 - 4 「原油及び石油製品 - 硫黄分試験方法」放射線式励起法により測定した。

<残留炭素分>

J I S K 2 2 7 0 「原油及び石油製品 - 残留炭素分試験方法」マイクロ法により測定した。

<灰分>

J I S K 2 2 7 2 「原油及び石油製品 - 灰分及び硫酸灰分試験方法」灰分試験方法により測定した。

<窒素分>

J I S K 2 6 0 9 「原油及び石油製品 - 窒素分試験方法」化学発光法により測定した。

<金属分含有量>

石油学会規格 J P I - 5 S - 6 2 - 2 0 0 0 「石油製品 - 金属分試験方法」により測定した。試験方法として、アルミニウム (A l)、シリコン (S i)、鉄 (F e)、ニッケル (N i)、バナジウム (V) の測定には I C P - 発光法、ナトリウム (N a)、カリウム (K) の測定には原子吸光法を採用した。

<飽和分、アロマ分、レジン分、アスファルテン分>

イヤトロスキャン M K - 5 (製品名、ヤترون株式会社製) を用い、薄層クロマトグラフィー/水素炎イオン化検出器法により測定した。

【 0 0 2 3 】

【表 1】

表 1

		LSLR (実施例 1)	DAO (実施例 2)	MSSR (比較例 1)	HCO (比較例 2)	HSLR (比較例 3)
比誘電率		2.89	2.87	3.19	3.29	3.3
密度	g/cm ³	0.9434	0.9229	1.0170	1.0333	0.9780
硫黄分	重量%	2.43	1.75	3.68	0.79	3.57
残留炭素分	重量%	6.71	1.55	19.25	5.82	11.87
灰分	重量%	0.007	<0.001	0.027	0.003	0.034
窒素分	重量%	0.12	0.08	0.41	0.15	0.26
ナトリウム分	質量 p p m	<1	<1	6	<1	36
カリウム分	質量 p p m	<1	<1	<1	<1	<1
バナジウム分	質量 p p m	14	<1	150	<1	110
ニッケル分	質量 p p m	5	<1	45	<1	35
鉄分	質量 p p m	3	<1	10	<1	4
アルミニウム分	質量 p p m	<1	<1	4	3	2
シリコン分	質量 p p m	<1	<1	1	3	<1
金属分合計	質量 p p m	22	<1	216	6	187
飽和分	質量%	34.6	46.6	11.4	14.9	21.2
アロマ分	質量%	55.9	46.8	53.6	76.5	54.9
レジン分	質量%	5.9	5.8	22	7.8	13.3
アスファルテン分	質量%	3.6	0.8	13	0.8	10.6

【0024】

実施例1、実施例2、比較例1乃至比較例3及び参考例について、以下に示す測定を行った。その結果を表2に示す。

<10%残留炭素分>

JIS K 2270「原油及び石油製品 - 残留炭素分試験方法」により、10%残炭の調整を行った後、マイクロ法により測定した。

<水分+スラッジ含有量（遠心分離試験）>

分液ロートに実施例又は比較例のA重油組成物、或いは参考例の組成物を100mlとり、そこに水を3ml（A重油組成物或いは参考例の組成物との容量比100：3）混入させ30分間振とう後、遠心分離用の目盛試験管に移しJPI-5S-18-80の「使用潤滑油中の不溶解分試験方法」に準拠した遠心分離を120分間行った。そして、目盛試験管の底部に形成された水の層の直上に形成された、水分とスラッジとの混合層の容量を測定し、遠心分離後のA重油組成物と水の総容量に対する、この混合層の容積比率を「水分+スラッジ混合率」として算出した。なお、振とうには、Shaker SA31（製品名、ヤマト化学株式会社）を使用し、ストローク40mm、振とうスピードは毎分225回とした。

【0025】

【表2】

表2

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	参考例
GO	容量%	69.60	69.70	69.80	69.70	69.70	70.0
LCO	容量%	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.0
残留炭素分付与基材	(略称)	LSLR	DAO	MSSR	HCO	HSLR	—
	容量%	0.40	0.30	0.20	0.30	0.30	0.00
10%残留炭素分	質量%	0.25	0.26	0.25	0.30	0.27	0.00
水分+スラッジ混合率	容量%	0.4	0.0	3.5	1.5	3.0	0.0

【0026】

表2の結果から明らかなように、水分+スラッジ混合率は、比較例1乃至比較例3のA重油組成物で高くなっているのに対し、実施例1及び実施例2のA重油組成物で低くなっており、水分とスラッジの混合層が生成しにくい傾向を有していることがわかる。そして、表1から、実施例1及び実施例2に使用された残留炭素分付与基材は、いずれも、（1）密度が 1.0 g/cm^3 以下、（2）比誘電率が3.0以下、（3）アスファルテン含有量が10質量%以下、（4）レジン含有量が10質量%以下の性状を満たすものとなっている。これに対して、比較例1乃至比較例3に使用された残留炭素分付与基材は、これら全ての条件を満たしておらず、水分とスラッジの混合層が生成しやすい傾向のものであることが確認された。

【0027】

また、表2の結果から、実施例2は、残留炭素分を付与しているにもかかわらず、水分とスラッジの混合層が生成していないことがわかる。そして、表1から、実施例2に使用された残留炭素分付与基材は、金属分含有量が極めて低く（1質量ppm以下）になっていることがわかる。これらの結果から、残留炭素分付与基材が、上記（1）乃至（4）に加え、更に、金属分含有量が1質量ppm以下のものであれば、水分とスラッジの混合層がより生成しにくいものとなることが確認された。

【0028】

なお、上記水分+スラッジ含有量とは、水分含有量とは異なるものである。参考例では水分とスラッジの混合層が生成していないことから、上記水分+スラッジ含有量を得るための遠心分離試験には、水分とは別に、ドライスラッジの要因を含む残留炭素分付与基材の影響が反映されることが確認された。従って、上記遠心分離試験は、水分とドライスラッジとの結合性の測定において有効な試験といえる。

