(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2019-178251
(P2019-178251A)
(43)公開日　令和1年10月17日(2019.10.17)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C10G 45/50	(2006.01)	C10G	45/50	4H129
C10L 1/04	(2006.01)	C10L	1/04	

審査請求 未請求　請求項の数 2　ＯＬ　（全 19 頁）

(21)出願番号　特願2018-68900(P2018-68900)
(22)出願日　平成30年3月30日(2018.3.30)

(71)出願人　000105567
コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦１丁目１番１号
(74)代理人　100146835
弁理士　佐伯　義文
(74)代理人　100126882
弁理士　五十嵐　光永
(74)代理人　100147267
弁理士　大槻　真紀子
(72)発明者　廣瀬　敏之
埼玉県幸手市権現堂１１３４－２　コスモ石油株式会社　中央研究所内
(72)発明者　植木　弘之
埼玉県幸手市権現堂１１３４－２　コスモ石油株式会社　中央研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】高発熱量灯油基材の製造方法

(57)【要約】
【課題】密度が高く、高い発熱量を有する灯油基材の製造方法を提供すること。
【解決手段】９０容量％留出温度が３２０～３６０℃であり、芳香族炭化水素を３７～６５質量％含む原料油を、水素分圧１０～１８ＭＰａで水素化処理を行う工程を含むことを特徴とする、１５℃における密度が０．７９～０．８６ｇ／ｍＬであり、１０容量％留出温度が１７０～２２０℃であり、９５容量％留出温度が１９０～３００℃であり、発熱量が３５，０００～３６，５００Ｊ／ｍＬである灯油基材の製造方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
９０容量％留出温度が３２０～３６０℃であり、芳香族炭化水素を３７～６５質量％含む原料油を、水素分圧１０～１８ＭＰａで水素化処理を行う工程を含むことを特徴とする、
１５℃における密度が０．７９～０．８６ｇ／ｍＬであり、１０容量％留出温度が１７０～２２０℃であり、９５容量％留出温度が１９０～３００℃であり、発熱量が３５，０００～３６，５００Ｊ／ｍＬである灯油基材の製造方法。
【請求項２】
前記原料油は、熱分解軽質軽油（ＬＣＧＯ）、接触分解軽油（ＬＣＯ）、及び熱分解重質軽油を水素化処理して得られた軽質軽油（ＤＳ－ＬＨＣＧＯ）からなる群から選ばれる少なくとも１種の基材を含む請求項１に記載の灯油基材の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高い発熱量を有する灯油基材の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、灯油基材としては、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が知られている。従来の灯油組成物は上記灯油基材より製造されている。
【０００３】
一方、最近の石油製品の需要は軽質化傾向にあり、重油の需要が低迷し、重油の基材として用いられる芳香族炭化水素の含有量が多い流動接触分解装置（ＦＣＣ装置）から得られる接触分解軽油（ＬＣＯ；Ｌｉｇｈｔ　Ｃｙｃｌｅ　Ｏｉｌ）や、熱分解装置から得られる熱分解軽油等の分解軽油が余剰となりつつある。そこで、これら分解軽油を、灯油を製造する際の原料油に混合して処理することが考えられる。
【０００４】
さらに芳香族炭化水素の含有量が多い接触分解循環油や熱分解軽油を水素化処理するとナフテン環を有する化合物が生成するため、前記化合物を有する留分の密度が高まり、それに伴う発熱量の向上が期待される。
【０００５】
特許文献１には、直留軽油を６５～８８容量％、分解軽油（接触分解軽油と熱分解軽油の総量）を１２～３５容量％含む原料油を水素化処理することによって、硫黄分が１０質量ｐｐｍ以下と低く、かつ色相が良好な灯油を、水素分圧８ＭＰａで、簡素な脱硫処理設備を用いて経済的に製造できる、灯油の製造方法が開示されている。
【０００６】
一方、オレフィン及び芳香族炭化水素の含有量が多い接触分解軽油、熱分解軽油を水素化処理すると、多量のコークが発生し、触媒の寿命が短くなるという問題があり、特許文献１に記載の原料油においても原料油中の分解軽油の含有量を低くする必要がある。
従って、特許文献１に記載の方法で製造された灯油基材においては、ナフテン環を有する化合物の含有量が低いため、軽油基材の密度が低く、それに伴い発熱量も低いという問題がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開２０１２－２１１２８７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】

本発明は、密度が高く、高い発熱量を有する灯油基材の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、９０容量％留出温度が３２０～３６０℃であり、芳香族炭化水素を３７～６５質量％含む原料油を、水素分圧１０～１８ＭＰａで水素化処理を行うことによって、１５℃における密度が０．７９～０．８６ｇ／ｍＬであり、１０容量％留出温度が１７０～２２０℃であり、９５容量％留出温度が１９０～３００℃であり、発熱量が３５，０００～３６，５００Ｊ／ｍＬである灯油基材を得られることを見出し、本発明を完成させた。

【００１０】

すなわち、本発明は灯油基材の製造方法に関する。

［１］　９０容量％留出温度が３２０～３６０℃であり、芳香族炭化水素を３７～６５質量％含む原料油を、水素分圧１０～１８ＭＰａで水素化処理を行う工程を含むことを特徴とする、１５℃における密度が０．７９～０．８６ｇ／ｍＬであり、１０容量％留出温度が１７０～２２０℃であり、９５容量％留出温度が１９０～３００℃であり、発熱量が３５，０００～３６，５００Ｊ／ｍＬである灯油基材の製造方法。

［２］　前記原料油は、熱分解軽質軽油（ＬＣＧＯ）、接触分解軽油（ＬＣＯ）、及び熱分解重質軽油を水素化処理して得られた軽質軽油（ＤＳ－ＬＨＣＧＯ）からなる群から選ばれる少なくとも１種の基材を含む［１］に記載の灯油基材の製造方法。

【発明の効果】

【００１１】

本発明の灯油基材の製造方法によれば、高発熱量が得られる灯油基材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】本発明の一実施形態に係る灯油基材の製造フローの模式図である。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下の記載は本発明の実施態様の一例であり、本発明はこれらの内容に限定されず、その要旨の範囲内で変形して実施することができる。

【００１４】

本発明に係る灯油基材の製造方法は、９０容量％留出温度が３２０～３６０℃であり、芳香族炭化水素を３７～６５質量％含む原料油を、水素分圧１０～１８ＭＰａで水素化処理を行う工程を含み、前記灯油基材は、１５℃における密度が０．７９～０．８６ｇ／ｍＬであり、１０容量％留出温度が１７０～２２０℃であり、９５容量％留出温度が１９０～３００℃であり、発熱量が３５，０００～３６，５００Ｊ／ｍＬである。

【００１５】

＜原料油＞

本実施形態の灯油基材の製造方法で用いる原料油は、９０容量％留出温度が３２０～３６０℃であり、芳香族炭化水素を３７～６５質量％含む原料油である。

【００１６】

原料油の９０容量％留出温度（以下、単にＴ９０ともいう）は、３２０～３６０℃であり、３３０～３６０℃が好ましく、３４０～３６０℃がより好ましい。Ｔ９０が前記範囲の下限値以上であると、原料油中の芳香族炭化水素の含有量が高くなり、水素化処理によりナフテン環を有する化合物が多く生成し、得られる灯油基材の発熱量が向上する。Ｔ９０が前記範囲の上限値以下であると、原料油中の芳香族炭化水素の含有量が高くなりすぎず、水素化処理反応におけるコークの発生が抑制され、水素化処理触媒の寿命が長くなる。

なお、９０容量％留出温度、後述する９５容量％留出温度、５０容量％留出温度、及び１０容量％留出温度とは、それぞれＪＩＳ　Ｋ２２５４「石油製品－蒸留試験方法－常圧法蒸留試験方法」に準拠して測定される値を意味する。

【００１７】

原料油中の芳香族炭化水素の含有量は、３７～６５質量％であり、４０～６０質量％が好ましく、４５～６０質量％がより好ましく、５０～６０質量％が特に好ましい。芳香族炭化水素の含有量が前記範囲の下限値以上であると、水素化処理によりナフテン環を有する化合物が多く生成し、得られる灯油基材の発熱量が向上する。芳香族炭化水素の含有量が前記範囲の上限値以下であると、水素化処理反応におけるコークの発生が抑制され、水素化処理触媒の寿命が長くなる。

なお、芳香族炭化水素の含有量とは、ＩＰ５４８「 Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates - High performance liquid chromatography method with refractive index detection」に準拠して測定される値を意味する。

【００１８】

原料油中の硫黄分の含有量は３質量ｐｐｍ以下が好ましく、２質量ｐｐｍ以下がより好ましい。硫黄分の含有量が前記上限値以下であると、水素化処理の運転条件を厳しくする必要がないため、触媒の寿命が長くなり、かつ経済的にも有利である。

硫黄分の含有量は低ければ低いほど好ましいため、硫黄分の含有量の下限値は特に限定されないが、通常０．５質量ｐｐｍ以上である。

なお、硫黄分の含有量とは、ＪＩＳ　Ｋ　２５４１「原油及び石油製品－硫黄分試験方法」に準拠して測定される値を意味する。

【００１９】

原料油中の窒素分の含有量は１，０００質量ｐｐｍ以下が好ましく、８００質量ｐｐｍ以下がより好ましい。窒素分の含有量が上限値以下であると、水素化処理の運転条件を厳しくする必要がないため、触媒の寿命が長くなり、かつ経済的にも有利である。また、製造した灯油基材の色相にも悪影響を及ぼさない。

窒素分の含有量は低ければ低いほど好ましいため、窒素分の含有量の下限値は特に限定されないが、通常１００質量ｐｐｍ以上である。

なお、窒素分の含有量とは、ＪＩＳ　Ｋ　２６０９「原油及び石油製品－窒素分試験方法」に準拠して測定される値を意味する。

【００２０】

原料油の１５℃における密度は、０．８６～０．９１ｇ／ｍＬが好ましく、０．８６５～０．９０５ｇ／ｍＬがより好ましい。１５℃における密度が前記範囲内であると、脱硫反応時に使用する原料油の送液ポンプのキャビテーションが防止され、かつ経済的にも有利である。

なお、１５℃における密度とは、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」に準拠して測定される値を意味する。

【００２１】

本実施形態の原料油は、熱分解軽質軽油（ＬＣＧＯ）、接触分解軽油（ＬＣＯ）、及び熱分解重質軽油を水素化処理して得られた軽質軽油（ＤＳ－ＬＨＣＧＯ）からなる群から選ばれる少なくとも１種の基材を含むことが好ましい。

以下、各基材について図１を参照して説明を行う。

【００２２】

（熱分解軽質軽油）

本実施形態の原料油に含まれる基材としては、熱分解軽質軽油（以下、「ＬＣＧＯ」ともいう）が例として挙げられる。ＬＣＧＯとは、図１に示すように減圧蒸留残渣を熱分解して得られる軽油のうちの軽質留分であり、１０容量％留出温度が１８０～２６０℃、９０容量％留出温度が３１０～３８０℃である留分である。

ＬＣＧＯは、芳香族含有量が多い留分であるため、得られる灯油基材の総発熱量の向上に寄与する。

原料油の総容積に対するＬＣＧＯの含有量は、１０～９０容量％が好ましく、２０～８０容量％がより好ましく、３０～７０容量％がさらに好ましい。
ＬＣＧＯの含有量が前記範囲の下限値以上であると、原料油中の芳香族炭化水素の含有量が高くなり、水素化処理によりナフテン環を有する化合物が多く生成し、得られる灯油基材の発熱量が向上する。ＬＣＧＯの含有量が前記範囲の上限値以下であると、原料油中の芳香族炭化水素の含有量が高くなりすぎず、水素化処理反応におけるコークの発生が抑制され、水素化処理触媒の寿命が長くなる。

【００２３】

（接触分解軽油）

本実施形態の原料油に含まれる基材としては、接触分解軽油（以下、「ＬＣＯ」ともいう）が例として挙げられる。ＬＣＯとは、図１に示すように流動接触分解装置から留出される留分であり、例えば、１０容量％留出温度が１８５～２５０℃、９０容量％留出温度が２７０～３７０℃である留分である。
ＬＣＯは、芳香族含有量が多い留分であるため、得られる灯油基材の総発熱量の向上に寄与する。
原料油の総容積に対するＬＣＯの含有量は、１０～６５容量％が好ましく、２０～６５容量％がより好ましく、２２～６３容量％がさらに好ましい。
ＬＣＯの含有量が前記範囲の下限値以上であると、原料油中の芳香族炭化水素の含有量が高くなり、水素化処理によりナフテン環を有する化合物が多く生成し、得られる灯油基材の発熱量が向上する。ＬＣＯの含有量が前記範囲の上限値以下であると、原料油中の芳香族炭化水素の含有量が高くなりすぎず、水素化処理反応におけるコークの発生が抑制され、水素化処理触媒の寿命が長くなる。

【００２４】

（熱分解重質軽油を水素化処理して得られた軽質軽油）

本実施形態の原料油に含まれる基材としては、熱分解重質軽油（ＨＣＧＯ）を水素化処理して得られた軽質軽油（以下、「ＤＳ－ＬＨＣＧＯ」ともいう）が例として挙げられる。ＤＳ－ＬＨＣＧＯとは、図１に示すように減圧蒸留残渣を熱分解し得られる軽油のうちＬＣＧＯよりも重質留分であるＨＣＧＯを水素化処理して得られた軽質軽油である。
ＤＳ－ＬＨＣＧＯは、芳香族含有量が多い留分であるため、得られる軽油基材の総発熱量の向上に寄与する。
ＤＳ－ＬＨＣＧＯは、１０容量％留出温度が２００～２６０℃である。また、ＤＳ－ＬＨＣＧＯは、９０容量％留出温度が３００～３５０℃である。
原料油の総容積に対するＤＳ－ＬＨＣＧＯの含有量は、３～１０容量％が好ましく、４～１０容量％がより好ましく、５～１０容量％がさらに好ましい。
ＤＳ－ＬＨＣＧＯの含有量が前記範囲の下限値以上であると、原料油中の芳香族炭化水素の含有量が高くなり、水素化処理によりナフテン環を有する化合物が多く生成し、得られる軽油基材の発熱量が向上する。ＤＳ－ＬＨＣＧＯの含有量が前記範囲の上限値以下であると、原料油中の芳香族炭化水素の含有量が高くなりすぎず、水素化処理反応におけるコークの発生が抑制され、水素化処理触媒の寿命が長くなる。

【００２５】

上述の本実施形態の原料油に含まれる基材の中でも芳香族含有量が多い留分であるＬＣＧＯ、及びＬＣＯを含有することが好ましい。
原料油の総容積に対するＬＣＧＯとＬＧＯの合計含有量は、３０～１００容量％が好ましく、４０～９８容量％がより好ましく、５０～９５容量％がさらに好ましく、６０～９５容量％が特に好ましい。
ＬＣＧＯとＬＣＯの合計含有量が前記範囲の下限値以上であると、原料油中の芳香族炭化水素の含有量が高くなり、水素化処理によりナフテン環を有する化合物が多く生成し、得られる灯油基材の発熱量が向上する。ＬＣＧＯとＬＣＯの含有量が前記範囲の上限値以下であると、原料油中の芳香族炭化水素の含有量が高くなりすぎず、水素化処理反応におけるコークの発生が抑制され、水素化処理触媒の寿命が長くなる。

本発明の一つの側面としては、原料油の総容積に対して、ＬＣＧＯの含有量が３０～６０容量％で、かつＬＣＯの含有量が３５～６５容量％が好ましい。

ＬＣＧＯ及びＬＣＯの含有量がそれぞれ前記範囲の下限値以上であると、原料油中の芳香族炭化水素の含有量が高くなり、水素化処理によりナフテン環を有する化合物が多く生成し、得られる灯油基材の発熱量が向上する。ＬＣＧＯ及びＬＣＯの含有量がそれぞれ前記範囲の上限値以下であると、原料油中の芳香族炭化水素の含有量が高くなりすぎず、水素化処理反応におけるコークの発生が抑制され、水素化処理触媒の寿命が長くなる。

【００２６】

＜その他の基材＞

本実施形態の原料油は、前記ＬＣＧＯ、ＬＣＯ、及びＤＳ－ＬＨＣＧＯ以外のその他の基材を含有してもよい。

その他の基材としては、常圧蒸留によって得られる直留軽油、間接脱硫装置から得られる軽油留分、直接脱硫装置から得られる軽油留分等が例として挙げられる。

原料油の総容積に対するその他の基材の含有量は、０～７０容量％が好ましく、２～６０容量％がより好ましく、５～５０容量％がさらに好ましい。

【００２７】

＜水素化処理＞

本発明に係る灯油基材の製造方法における水素化処理は、水素分圧１０～１８ＭＰａで行う。以下、水素化処理の条件の詳細を説明する。

【００２８】

（水素化処理触媒）

水素化処理触媒を構成する担体を構成する混合物としては、アルミナを含有する多孔質無機酸化物が使用できる。

水素化処理触媒を構成する活性成分としては、周期表第６族から選ばれる少なくとも１種の金属元素、周期表第８～１０族から選ばれる少なくとも１種の金属元素が例として挙げられる。

周期表第６族から選ばれる少なくとも１種の金属元素としては、モリブデン、タングステンが好ましい。モリブデン化合物としては、三酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム等が好ましく、タングステン化合物としては、三酸化タングステン、タングステン酸アンモニウム等が好ましい。第６族金属の担持量は、酸化物換算で水素化処理触媒の総質量に対して８～２０質量％が好ましい。

周期表第８～１０族から選ばれる少なくとも１種の金属元素としては、コバルト、ニッケルが好ましい。コバルト化合物としては、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、硝酸コバルト等が好ましく、ニッケル化合物としては、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硝酸ニッケル等が好ましい。第９族と第１０族の金属元素の担持量は、酸化物換算で水素化処理触媒の総質量に対して２～６質量％が好ましい。

上述した活性成分のなかでは、モリブデンとニッケルとを組み合わせたモリブデンニッケル系触媒が好ましい。

また、上述の水素化処理触媒を、水素雰囲気下で、３００～４００℃で、１～３６時間、水素還元処理して使用することが好ましい。

【００２９】

（水素化処理条件）

水素化処理における水素分圧は、１０～１８ＭＰａであり、１１～１６ＭＰａが好ましく、１３～１５ＭＰａがより好ましい。水素分圧が前記範囲の下限値以上であると、本実施形態のようなオレフィン、芳香族炭化水素の含有量の多い原料油を水素化処理してもコークの発生が抑制され、水素化処理触媒の寿命が長くなる。水素分圧が前記範囲の上限値以下であると、水素化処理設備にコストがかかりすぎないため経済的に有利である。

【００３０】

水素化処理を流通式反応装置で実施する場合、反応器入り口の水素/油比(以下、「水素/油比」と記載)は、例えば１００～８００Nm^3／ＫＬであり、２００～７００Nm^3／

ＫＬが好ましく、３００～６５０Ｎｍ^{3}／ＫＬがより好ましい。
水素／油比が前記範囲の下限値以上であると、充分に水素化処理反応が進行する。水素／油比が前記範囲の上限値以下であると、過剰に水素を消費することもなく、処理コストを削減できる。また、反応器内の発熱に応じてクエンチ水素を加えても良い。
【００３１】
水素化処理を流通式反応装置で実施する場合、液空間速度（ＬＨＳＶ）は、例えば０．１～３ｈｒ$^{-1}$であり、０．２～２ｈｒ$^{-1}$が好ましく、０．２５～１ｈｒ$^{-1}$がより好ましい。
液空間速度が前記範囲の下限値以上であると、水素化処理の効率が向上する。液空間速度が前記範囲の上限値以下であると、水素化処理触媒と原料油との接触時間が充分となり、水素化処理触媒の活性が充分に発揮される。
【００３２】
触媒層の温度は、例えば３００～４２０℃であり、３１０～４００℃が好ましく、３１０～３９０℃がより好ましい。
触媒層の温度が前記範囲の下限値以上であると、水素化触媒の触媒活性が向上する。触媒層の温度が前記範囲の上限値以下であると、水素化処理油の着色や、水素化処理触媒の寿命の低下が起こりにくくなる。
【００３３】
反応形式としては、固定床、移動床又は流動床が例として挙げられ、この反応器に上記の原料油を導入し、上記の水素化処理条件で処理すればよい。最も一般的には、上述の触媒を上記の態様で固定床として維持し、原料油が前記固定床を下方に通過するようにする。
【００３４】
水素化処理して得られた基材を蒸留分離して、１５℃における密度が０．７９～０．８６ｇ／ｍＬであり、１０容量％留出温度が１７０～２２０℃であり、９５容量％留出温度が１９０～３００℃であり、発熱量が３５，０００～３６，５００Ｊ／ｍＬである灯油基材を得る。
【００３５】
前記蒸留分離には、蒸留装置を用いることが好ましい。ここで、蒸留装置とは、液体混合物を沸点の差を利用して分離する装置で、常温、常圧で液体又は固体の混合物でも温度と圧力調節により液体混合物として蒸留により分離できる装置を意味する。
【００３６】
＜灯油基材＞
本発明に係る灯油基材は、１５℃における密度が０．７９～０．８６ｇ／ｍＬであり、１０容量％留出温度が１７０～２２０℃であり、９５容量％留出温度が１９０～３００℃であり、発熱量が３５，０００～３６，５００Ｊ／ｍＬである灯油基材である。
【００３７】
灯油基材の１５℃における密度は、０．７９～０．８６ｇ／ｍＬであり、０．８０～０．８５ｇ／ｍＬが好ましく、０．８１～０．８５ｇ／ｍＬがより好ましい。１５℃における密度が前記範囲の下限値以上であると、容量あたりの炭化水素の含有量が多くなり、灯油基材の発熱量が向上する。
【００３８】
灯油基材の１０容量％留出温度（以下、単にＴ１０ともいう）は、１７０～２２０℃であり、１８０～２１０℃が好ましく、１９０～２１０℃がより好ましい。
Ｔ１０が範囲の下限値以上であると、所望の引火点を得ることができるとともに、容量あたりの炭化水素の含有量が多くなり、灯油基材の発熱量が向上する。Ｔ１０が前記範囲の上限値以下であると、灯油の得率を高くすることができる。
灯油基材の９５容量％留出温度（以下、単にＴ９５ともいう）は、１９０～３００℃であり、２００～２９０℃が好ましく、２１０～２９０℃がより好ましく、２３５～２９０℃がさらに好ましい。

Ｔ９５が前記範囲内であると灯油の色相を良好にするとともに、容量あたりの炭化水素の含有量が多くなり、灯油基材の発熱量が向上するために好ましい。

【００３９】

灯油基材中の芳香族分は、１０～４５質量％が好ましく、１３～４０質量％がより好ましく、２０～３５質量％がさらに好ましい。芳香族分が前記範囲の下限値以上であると、容量あたりの炭化水素の含有量が多くなり、灯油基材の発熱量が向上する。芳香族分が前記範囲の上限値以下であると、後述の煙点の範囲にすることができ好ましい。

【００４０】

灯油基材の発熱量は、３５，０００～３６，５００Ｊ／ｍＬであり、３５，１００～３６，３００Ｊ／ｍＬが好ましく、３５，１５０～３６，０００Ｊ／ｍＬがより好ましく、３５，５００～３６，０００Ｊ／ｍＬがさらに好ましい。

発熱量が前記範囲内であると、灯油の燃焼効率が向上する。

なお、発熱量とは、ＪＩＳ　Ｋ２２７９「原油及び石油製品－発熱量試験方法及び計算による推定方法」に準拠して測定される値を意味する。

なお、ＪＩＳ　Ｋ２２７９の式中の芳香族分（容量％）は前述のＩＰ５４８により求めた芳香族分（質量％）の値を使用し、密度を０．９ｇ／ｍＬとして容量％に計算して求めることができる。

【００４１】

灯油基材の硫黄分の含有量は、１５質量ｐｐｍ以下であり、１０質量ｐｐｍ以下が好ましく、８質量ｐｐｍ以下がより好ましい。硫黄分の含有量は低ければ低いほど好ましいため、硫黄分の含有量の下限値は特に限定されないが、通常０．１質量ｐｐｍ以上である。

【００４２】

灯油基材の煙点は、１０ｍｍ以上が好ましく。１３ｍｍ以上がより好ましい。

煙点が前記範囲の下限値以上であると、芯式ストーブにおけるすすの発生や不完全燃焼防止の効果が高まる。

なお、煙点とは、ＪＩＳ　Ｋ２５３７「石油製品－灯油製品及び航空タービン燃料油－煙点試験方法」に準拠して測定される値を意味する。

【００４３】

灯油基材の引火点は、４０～７０℃が好ましく、５０～７０℃がより好ましい。引火点が前記範囲内であると、常温で可燃性蒸気が発生することがなく、静電気などで着火する危険性を低減できるので好ましい。

なお、引火点とは、ＪＩＳ　Ｋ２２６５－１「原油及び石油製品－引火点試験方法」（タグ密閉式引火点試験方法）に準拠して測定される値を意味する。

【００４４】

本実施形態の灯油基材は、通常そのまま灯油製品として用いることができる。また灯油基材の他に各種添加剤を含有していてもよい。

添加剤としては、フェノール系、アミン系化合物などの酸化防止剤、シッフ型、チオアミド型化合物などの金属不活性剤、有機リン系化合物などの表面着火剤、アルケニルコハク酸イミド、ポリアルキルアミン、ポリエーテルアミンなどの清浄分散剤、多価アルコールやそのエーテルなどの氷結防止剤、有機酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、高級アルコールの硫酸エステル、１－メトキシ－２－アセトキシプロパンなどの助燃剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などの帯電防止剤、アゾ染料などの着色剤、クマリン等の識別剤などが挙げられる。これらの添加剤は１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。これら添加剤の添加量は任意であるが、その合計添加量は、本発明の灯油基材を含む灯油製品全量に対して、０．５質量％以下が好ましく、０．０５質量％以下がより好ましい。

【００４５】

上述の添加剤としては、常法に従い合成したものを用いてもよく、また市販の添加剤を用いてもよい。なお、市販されている添加剤は、その添加剤が目的としている効果に寄与する有効成分を適当な溶剤で希釈している場合もある。有効成分が希釈されている市販添

加剤を使用する場合には、灯油製品中の前記有効成分の含有量が前記範囲になるように市販添加剤を添加することが好ましい。

【実施例】

【００４６】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【００４７】

原料油、及び灯油基材の性状は次の方法に準拠して求めた。

［１５℃における密度］

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」に準拠して測定した。

［硫黄分の含有量］

ＪＩＳ　Ｋ　２５４１「原油及び石油製品－硫黄分試験方法」に準拠して測定した。

［芳香族炭化水素の含有量］

ＩＰ５４８「 Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates - High performance liquid chromatography method with refractive index detection」に準拠して測定した。

［１０容量％留出温度、５０容量％留出温度、９０容量％留出温度、９５容量％留出温度］

ＪＩＳ　Ｋ２２５４「石油製品－蒸留試験方法－常圧法蒸留試験方法」に準拠して測定した。

［窒素分］

ＪＩＳ　Ｋ　２６０９「原油及び石油製品－窒素分試験方法」に準拠して測定した。

［発熱量］

ＪＩＳ　Ｋ２２７９「原油及び石油製品－発熱量試験方法及び計算による推定方法」に準拠して測定した。

なお、ＪＩＳ　Ｋ２２７９の式中の芳香族分（容量％）は前述のＩＰ５４８により求めた芳香族分（質量％）の値を使用し、密度を０．９ｇ／ｍＬとして容量％に計算して求めた。

［煙点］

ＪＩＳ　Ｋ２５３７「石油製品－灯油製品及び航空タービン燃料油－煙点試験方法」に準拠して測定した。

［引火点］

ＪＩＳ　Ｋ２２６５－１「原油及び石油製品－引火点試験方法」（タグ密閉式引火点試験方法）に準拠して測定した。

【００４８】

熱分解軽質軽油（ＬＣＧＯ）、接触分解軽油（ＬＣＯ）、熱分解重質軽油を水素化処理して得られた軽質軽油（ＤＳ－ＬＨＣＧＯ）、及び直留軽油（ＬＧＯ）を用意した。使用したＬＣＧＯ、ＬＣＯ、ＤＳ－ＬＨＣＧＯ、及びＬＧＯの１５℃における密度、硫黄分の含有量、窒素分の含有量、芳香族炭化水素の含有量、Ｔ１０、５０容量％留出温度（以下、単にＴ５０ともいう）、及びＴ９０を表１～４に示す。さらに表５に示す割合で配合し、原料油とした。配合１～１１の原料油の１５℃における密度、硫黄分の含有量、窒素分の含有量、芳香族炭化水素の含有量、Ｔ１０、Ｔ５０、及びＴ９０を表５に示す。

【００４９】

【表１】

		LCGO-1	LCGO-2	LCGO-3	LCGO-4	LCGO-5	LCGO-6	LCGO-7	LCGO-8	LCGO-9	LCGO-10	LCGO-11
密度(15℃)	g/mL	0.8814	0.8819	0.8719	0.8774	0.8704	0.8859	0.8725	0.8719	0.8791	0.8755	0.8717
硫黄分	質量ppm	2.32	2.53	2.30	2.49	2.05	2.98	2.83	2.42	2.52	2.55	2.48
窒素分	質量ppm	615	700	560	680	550	1010	691	496	680	610	478
芳香族炭化水素	質量%	27.9	35.8	32.6	34.3	33.9	36.2	33.3	33.1	33.7	35.7	33.1
T10	℃	218.0	215.0	213.0	210.5	218.0	240.0	213.5	207.0	216.5	213.5	212.0
T50	℃	286.5	283.0	280.0	289.0	284.0	297.5	280.5	280.5	287.0	278.0	283.0
T90	℃	357.0	351.5	343.5	360.5	344.5	369.0	348.5	354.5	351.5	339.0	358.0

【００５０】

【表２】

		LCO-1	LCO-2	LCO-3	LCO-4	LCO-5	LCO-6	LCO-7	LCO-8	LCO-9	LCO-10	LCO-11
密度(15℃)	g/mL	0.9092	0.9192	0.9111	0.9273	0.9006	0.9150	0.9150	0.9237	0.9007	0.9096	0.9003
硫黄分	質量ppm	0.17	0.18	0.18	0.29	0.10	0.25	0.25	0.28	0.22	0.13	0.33
窒素分	質量ppm	307	286	248	285	126	377	377	406	199	168	406
芳香族炭化水素	質量%	58.7	73.9	69.5	72.5	67.8	72.2	72.2	81.6	71.1	72.7	73.0
T10	℃	204.0	208.5	202.5	224.5	202.0	199.5	199.5	210.0	201.5	203.0	213.5
T50	℃	246.5	252.5	247.0	268.0	239.0	250.5	250.5	258.5	243.5	240.5	268.0
T90	℃	312.0	312.0	313.5	332.5	290.0	334.5	334.5	330.5	305.5	294.5	343.0

【００５１】

【表３】

		LGO-1	LGO-2	LGO-3	LGO-4	LGO-5	LGO-6	LGO-7
密度(15℃)	g/mL	0.8520	0.8529	0.8527	0.8567	0.8558	0.8537	0.8507
硫黄分	質量ppm	1.27	1.35	1.22	1.52	1.69	1.48	1.63
窒素分	質量ppm	86	71	94	213	124	121	85
芳香族炭化水素	質量%	29.8	29.9	29.7	30.1	30.3	29.5	25.3
T10	℃	251.0	251.0	259.5	257.5	260.5	252.5	264.5
T50	℃	299.0	299.5	306.5	303.5	301.5	301.5	307.0
T90	℃	357.0	361.0	360.0	355.5	345.0	367.5	355.5

【００５２】

【表４】

		DS-LHCGO-1	DS-LHCGO-2	DS-LHCGO-3	DS-LHCGO-4	DS-LHCGO-5	DS-LHCGO-6	DS-LHCGO-7	DS-LHCGO-8	DS-LHCGO-9	DS-LHCGO-10	DS-LHCGO-11
密度(15℃)	g/mL	0.8923	0.8935	0.8883	0.8852	0.8894	0.8859	0.8897	0.8867	0.8898	0.8885	0.8856
硫黄分	質量ppm	57	103	214	49	71	188	97	188	68	214	196
窒素分	質量ppm	8.3	10.9	10.9	5.7	9.9	12.5	4.9	7.6	9.9	7.2	8.1
芳香族炭化水素	質量%	65.7	56.3	56.1	59.5	64.3	56.4	63.0	61.4	64.3	65.4	57.9
T10	℃	235.0	230.0	226.0	222.5	230.5	234.0	236.5	231.5	230.5	226.0	222.5
T50	℃	292.0	285.5	297.0	287.0	286.0	296.5	298.5	293.5	286.0	297.0	289.5
T90	℃	320.5	313.0	333.0	319.0	316.5	331.0	332.5	327.0	316.5	333.0	323.5

【００５３】

【表５】

			配合1	配合2	配合3	配合4	配合5	配合6	配合7	配合8	配合9	配合10	配合11
原料基材種	LCGO		LCGO-1	LCGO-2	LCGO-3	LCGO-4	LCGO-5	LCGO-6	LCGO-7	LCGO-8	LCGO-9	LCGO-10	LCGO-11
	LCO		LCO-1	LCO-2	LCO-3	LCO-4	LCO-5	LCO-6	LCO-7	LCO-8	LCO-9	LCO-10	LCO-11
	LGO		－	－	LGO-1	LGO-2	LGO-3	LGO-4	－	－	LGO-5	LGO-6	LGO-7
	DS-LHCGO		DS-LHCGO-1	DS-LHCGO-2	DS-LHCGO-3	DS-LHCGO-4	DS-LHCGO-5	DS-LHCGO-6	DS-LHCGO-7	DS-LHCGO-8	DS-LHCGO-9	DS-LHCGO-10	DS-LHCGO-11
原料基材配合比	LCGO	容量%	56.1	56.0	41.5	63.0	49.3	28.7	32.5	75.1	58.9	45.4	4.8
	LCO	容量%	37.1	37.2	10.0	11.2	15.2	39.3	60.6	16.4	24.0	5.5	38.5
	LGO	容量%	－	－	41.6	18.2	29.1	22.8	－	－	7.6	41.8	51.8
	DS-LHCGO	容量%	6.9	6.8	6.9	7.6	6.4	9.2	6.9	8.4	9.6	7.3	5.0
密度(15℃)		g/mL	0.8923	0.8938	0.8692	0.8792	0.8710	0.8913	0.9001	0.8810	0.8836	0.8703	0.8712
硫黄分		質量ppm	1.33	1.48	1.53	1.85	1.34	1.29	1.05	1.87	1.71	1.84	1.07
窒素分		質量ppm	479	533	317	486	302	533	530	436	481	342	241
芳香族炭化水素		質量%	40.3	54.3	37.8	40.6	38.0	49.7	57.9	43.7	47.6	36.8	36.3
T10		℃	211.0	210.0	226.0	215.0	222.0	222.0	213.0	218.5	207.5	226.0	228.0
T50		℃	268.5	268.5	288.5	286.0	284.0	286.0	274.0	280.5	272.0	288.5	288.0
T90		℃	335.0	337.5	349.5	353.0	346.0	352.0	337.5	345.5	336.5	348.0	348.0

【００５４】

（水素化処理触媒）
水素化処理触媒としては、モリブデンニッケル系触媒を使用した。
【００５５】
実施例１
配合１の原料油を水素／油比：６５０Ｎｍ^{3}／ＫＬ、水素分圧：１４．１ＭＰａ、液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．３２ｈｒ$^{-1}$、反応温度：３２８℃で水素化処理し、その後分留することにより灯油基材を得た。得られた灯油基材の性状（１５℃における密度、硫黄分の含有量、引火点、煙点、芳香族炭化水素の含有量、Ｔ１０、Ｔ５０、Ｔ９０、Ｔ９５、発熱量）を表６に示す。
【００５６】
実施例２
配合２の原料油を水素／油比：６３０Ｎｍ^{3}／ＫＬ、水素分圧：１４．０ＭＰａ、液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．３３ｈｒ$^{-1}$、反応温度：３２９℃で水素化処理し、その後分留することにより灯油基材を得た。得られた灯油基材の性状を表６に示す。
【００５７】
実施例３
配合３の原料油を水素／油比：４８０Ｎｍ^{3}／ＫＬ、水素分圧：１４．０ＭＰａ、液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．４２ｈｒ$^{-1}$、反応温度：３４１℃で水素化処理し、その後分留することにより灯油基材を得た。得られた灯油基材の性状を表６に示す。
【００５８】
実施例４
配合４の原料油を水素／油比：５８０Ｎｍ^{3}／ＫＬ、水素分圧：１３．５ＭＰａ、液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．３７ｈｒ$^{-1}$、反応温度：３３５℃で水素化処理し、その後分留することにより灯油基材を得た。得られた灯油基材の性状を表６に示す。
【００５９】
実施例５
配合５の原料油を水素／油比：５１０Ｎｍ^{3}／ＫＬ、水素分圧：１４．０ＭＰａ、液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．３９ｈｒ$^{-1}$、反応温度：３３４℃で水素化処理し、その後分留することにより灯油基材を得た。得られた灯油基材の性状を表６に示す。
【００６０】
実施例６
配合６の原料油を水素／油比：５７０Ｎｍ^{3}／ＫＬ、水素分圧：１３．５ＭＰａ、液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．３７ｈｒ$^{-1}$、反応温度：３４２℃で水素化処理し、その後分留することにより灯油基材を得た。得られた灯油基材の性状を表６に示す。
【００６１】
実施例７
配合７の原料油を水素／油比：４００Ｎｍ^{3}／ＫＬ、水素分圧：１４．２ＭＰａ、液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．５４ｈｒ$^{-1}$、反応温度：３４０℃で水素化処理し、その後分留することにより灯油基材を得た。得られた灯油基材の性状を表６に示す。
【００６２】
実施例８
配合８の原料油を水素／油比：５７０Ｎｍ^{3}／ＫＬ、水素分圧：１３．４ＭＰａ、液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．３２ｈｒ$^{-1}$、反応温度：３３４℃で水素化処理し、その後分留することにより灯油基材を得た。得られた灯油基材の性状を表６に示す。
【００６３】
実施例９
配合９の原料油を水素／油比：６３０Ｎｍ^{3}／ＫＬ、水素分圧：１３．８ＭＰａ、液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．３１ｈｒ$^{-1}$、反応温度：３３４℃で水素化処理し、その後分留することにより灯油基材を得た。得られた灯油基材の性状を表６に示す。
【００６４】

比較例１

配合１０の原料油を水素／油比：５１０Ｎｍ^{3}／ＫＬ、水素分圧：１３．９ＭＰａ、液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．４０ｈｒ$^{-1}$、反応温度：３３６℃で水素化処理し、その後分留することにより灯油基材を得た。得られた灯油基材の性状を表６に示す。

【００６５】

比較例２

配合１１の原料油を水素／油比：６１０Ｎｍ^{3}／ＫＬ、水素分圧：１２．８ＭＰａ、液空間速度（ＬＨＳＶ）：０．３３ｈｒ$^{-1}$、反応温度：３３５℃で水素化処理し、その後分留することにより灯油基材を得た。得られた灯油基材の性状を表６に示す。

【００６６】

【表６】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2
原料油			配合1	配合2	配合3	配合4	配合5	配合6	配合7	配合8	配合9	配合10	配合11
運転条件	水素/油比	Nm^3/KL	650	630	480	580	510	570	400	570	630	510	610
	水素分圧	MPa	14.1	14.0	14.0	13.5	14.0	13.5	14.2	13.4	13.8	13.9	12.8
	LHSV	hr^{-1}	0.32	0.33	0.42	0.37	0.39	0.37	0.54	0.32	0.31	0.40	0.33
	反応温度	℃	328	329	341	335	334	342	340	334	334	336	335
密度(15℃)		g/mL	0.8340	0.8332	0.8140	0.8156	0.8174	0.8384	0.8400	0.8370	0.8181	0.8078	0.8051
硫黄分		質量ppm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0未満	1.0未満	1.0	1.0	1.0	1.0
引火点		℃	66.0	63.0	60.0	56.5	58.0	58.5	51.5	69.0	56.0	56.5	58.5
煙点ASTM		mm	20.0	19.0	21.5	20.0	22.5	17.0	16.0	20.0	18.5	21.0	23.0
芳香族炭化水素		質量%	21.1	28.0	13.2	24.6	16.9	27.8	32.0	20.0	28.1	18.5	17.1
T10		℃	195.0	193.5	192.0	187.0	191.0	196.0	185.5	203.0	183.5	183.0	186.5
T50		℃	213.0	212.0	208.5	205.0	205.0	218.5	212.5	217.0	196.0	194.0	200.0
T90		℃	240.0	238.5	231.0	227.0	230.5	248.0	244.5	242.5	213.5	209.0	218.5
T95		℃	246.5	245.0	236.5	232.0	229.5	254.0	257.0	249.5	218.5	213.0	223.5
発熱量		J/mL	35,820	35,710	35,200	35,110	35,270	35,920	35,900	35,950	35,120	34,870	34,820

【００６７】

表６に示されるように本発明の製造方法によって製造された灯油基材は、発熱量が非常に高いことがわかった。

【図１】

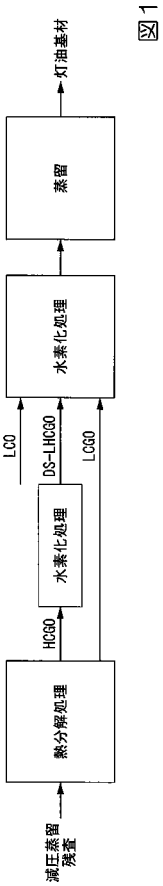

図１

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4H129 AA02 CA07 DA20 KA11 KB02 KD15Y KD24Y KD44Y NA34