(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年4 月2 日 (02.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/041487 A1

(51) 国際特許分類:
C10G 65/14 (2006.01) *C10G 47/00* (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01) *C10L 1/08* (2006.01)
C10G 45/58 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/067284

(22) 国際出願日: 2008 年9 月25 日 (25.09.2008)

(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2007-256544 2007 年9 月28 日 (28.09.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JAPAN OIL, GAS AND METALS NATIONAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒2128554 神奈川県川崎市幸区大宮町１３１０番 Kanagawa (JP). 国際石油開発株式会社 (INPEX CORPORATION) [JP/JP]; 〒1500013 東京都渋谷区恵比寿４－１－１８ Tokyo (JP). 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１２号 Tokyo (JP). 石油資源開発株式会社 (JAPAN PETROLEUM EXPLORATION CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目７番１２号 Tokyo (JP). コスモ石油株式会社 (COSMO OIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058528 東京都港区芝浦１－１－１ Tokyo (JP). 新日鉄エンジニアリング株式会社 (NIPPON STEEL ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 Tokyo (JP).

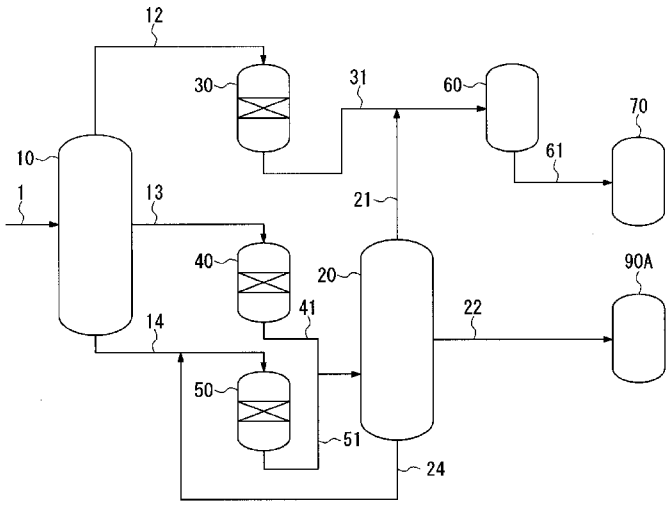
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 祐一

[続葉有]

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCING DIESEL FUEL BASE AND DIESEL FUEL BASE OBTAINED

(54) 発明の名称: ディーゼル燃料基材の製造方法および得られるディーゼル燃料基材

[図1]



(57) **Abstract:** A process for producing a diesel fuel base having improved low-temperature flowability which comprises: fractionating an FT synthetic oil in a first rectifier into a first intermediate fraction and a wax fraction heavier than the first intermediate fraction; hydroisomerizing the first intermediate fraction to obtain an isomerized intermediate fraction; hydrocracking the wax fraction to obtain a cracked wax fraction; and then subjecting a mixture of the resultant isomerized intermediate fraction and cracked wax fraction to fractional distillation in a second rectifier to obtain a diesel fuel base as a second intermediate fraction. Rectification conditions in the first rectifier and/or second rectifier are regulated to selectively reduce the content of n-paraffins having 19 or more carbon atoms in the heavy components of the diesel fuel base. Also provided is a diesel fuel base obtained by the process.

(57) 要約: 本発明は、ＦＴ合成油を第１の精留塔で、第１の中間留分と、当該第１の中間留分よりも重質なワックス留分とに分留し、第１の中間留分は水素化異性化させて異性化中間留分とし、ワックス分は水素化分解してワックス分解分とし、次いで、得られる異性化中間留分とワックス分解分との混合物を第２の精留塔で分留して第２の中間留分としてディーゼル燃料基材を得る方法において、第１

[続葉有]

WO 2009/041487 A1

(TANAKA, Yuichi) [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). 佐藤 一仁 (SATO, Kazuhito) [JP/JP]; 〒3400193 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 Saitama (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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

の精留塔および／または第２の精留塔の精留条件を調整して、ディーゼル燃料基材の重質分における、炭素数が１９以上のｎ－パラフィン分を選択的に減少させる低温流動性の改善されたディーゼル燃料基材の製造方法、及び該製造方法によって得られるディーゼル燃料基材を提供することを目的とする。

明 細 書

ディーゼル燃料基材の製造方法および得られるディーゼル燃料基材

技術分野

[0001] 本発明は、フィッシャー・トロプシュ合成法により得られる合成油からディーゼル燃料基材を製造する方法、及びディーゼル燃料基材に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境負荷低減の観点から、硫黄分及び芳香族炭化水素の含有量が低く、環境にやさしいクリーンな液体燃料が求められている。そこで、石油業界においては、クリーン燃料の製造方法として、一酸化炭素と水素を原料としたフィッシャー・トロプシュ合成法(以下、「FT合成法」と略す。)が検討されている。FT合成法によれば、パラフィン含有量に富み、かつ硫黄分を含まない液体燃料基材、例えばディーゼル燃料基材を製造することができるため、その期待は非常に大きい。例えば環境対応燃料油は特許文献1でも提案されている。

[0003] 特許文献1:特開2004－323626号公報

[0004] ところで、FT合成法によって得られる合成油(以下、「FT合成油」ということがある。)は広い炭素数分布を有しており、このFT合成油からは、例えば、沸点範囲150℃以下の炭化水素を多く含むFTナフサ留分、沸点150℃～360℃の炭化水素を多く含むFT中間留分及びこの中間留分より重質なFTワックス留分を得ることができる。

ここで、FT中間留分は、n－パラフィン分が多く、そのままでは低温性能が不足する恐れがある。

さらにFTワックス留分はそれ自体相当量が併産されるので、これを水素化分解して中間留分へ軽質化できれば、ディーゼル燃料の増産につながる。

[0005] したがって、FT合成油からFT中間留分とワックス留分に分留し、FT中間留分の方は水素化異性化してイソパラフィン分を増大させて、その低温性能を改良する。

一方ワックス分の方は水素化分解して軽質化させてそこから中間留分を増産させることとすれば、FT合成油から中間留分としてディーゼル燃料が性能上もまた量的にも十分なものが得られることとなる。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、水素化分解においては、異性化反応も進行するものの、水素化分解原料(ワックス分)の軽質留分に対する異性化選択性が低いため、分解生成物の低温性能が十分改善されるとは言いがたい。

またディーゼル燃料基材自体の低温性能は、上記分解生成物の低温性能の影響を受けることが大きいため、かかる分解生成物における低温性能を改善する必要がある。

[0007] したがって、本願発明では、FT合成油からディーゼル燃料基材を得るに際し、量的に増産すると共に低温特性をも改善し、かくして低温性能の良いディーゼル燃料基材を増産することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 従って、本発明においては水素化異性化された第1の中間留分をディーゼル燃料基材とし、それにワックス留分の水素化分解からの軽質化した中間留分相当部分(ワックス分解分)を混合して、ディーゼル燃料基材を製造することとする。そして、この際、得られるディーゼル燃料基材の重質部分においてn－パラフィンを選択的に減少させ、その結果ディーゼル燃料基材自体の低温特性を向上させるものである。

[0009] すなわち、本発明は以下の態様に関する。

(1) フィッシャー・トロプシュ合成法により得られる合成油を第1の精留塔で、ディーゼル燃料油に相当する沸点範囲の成分を含む第1の中間留分と、当該第1の中間留分よりも重質なワックス分を含むワックス留分の少なくとも二つの留分に分留し、

前記第1の中間留分は水素化異性化触媒に接触させることにより水素化異性化させて異性化中間留分とし、前記ワックス留分は水素化分解触媒に接触させて水素化分解してワックス分解分とし、

次いで、得られる前記異性化中間留分とワックス分解分との混合物を第2の精留塔で分留してディーゼル燃料基材を得る方法において、

前記第1の精留塔および／または第2の精留塔の精留条件を調整して、前記ディーゼル燃料基材の重質分における、炭素数が19以上のn－パラフィン分を選択的に

減少させることを特徴とする低温流動性の改善されたディーゼル燃料基材の製造方法。

(2) 前記第1の精留塔の精留条件として、前記水素化異性化の原料である前記第1の中間留分の蒸留90容量%留出温度T90が、前記ディーゼル燃料基材のT90に比べ、20℃以上高くなるように分留することを特徴とする(1)に記載の製造方法。

(3) 前記水素化異性化の原料である前記第1の中間留分のT90が360℃以上であり、前記ディーゼル燃料基材のT90が340℃以下であることを特徴とする(1)又は(2)のいずれかに記載の製造方法。

(4) 前記第1の中間留分と前記水素化異性化触媒とを接触させるときの反応温度が180～400℃、水素分圧が0．5～12MPaおよび液空間速度が0．1～10．0h^{-1}であり、且つ、前記ワックス留分と前記水素化分解触媒とを接触させるときの反応温度が180～400℃、水素分圧が0．5～12MPaおよび液空間速度が0．1～10．0h^{-1}であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の製造方法。

(5) (1)～(4)のいずれかに記載の製造方法により得られる、流動点が－7．5℃以下であり、且つ、30℃での動粘度が2．5mm^2／s以上であることを特徴とするディーゼル燃料基材。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、FT合成油から、ディーゼル燃料基材を製造するに際し、量的にも、また低温特性という特性的にも、増産を達成することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明によるディーゼル燃料基材の製造プラントの一実施形態を示した模式図である。該製造プラントは、FT合成油を分留する第1の精留塔10と、第1の精留塔10で分留されたナフサ留分、中間留分、ワックス留分をそれぞれ処理する、水素化精製装置30、水素化異性化装置40、水素化分解装置50を備える、ディーゼル燃料基材の製造プラントである。

符号の説明

[0012] 10 FT合成油を分留する第1の精留塔

20 水素化異性化装置40と水素化分解装置50からの生成物を共に分留する第

2の精留塔

30　第1の精留塔10から分留されるナフサ留分の水素化精製装置

40　第1の精留塔10から分留される第1の中間留分の水素化異性化装置

50　第1の精留塔10から分留されるワックス留分の水素化分解装置

60　水素化精製装置30からの被処理物の軽質ガス分を塔頂から抜き出すスタビライザー

70　ナフサ貯蔵タンク

90A　ディーゼル燃料基材の貯蔵タンク

発明を実施するための最良の形態

[0013]　以下では、本発明のディーゼル燃料基材の製造方法に使用されるプラントの好適な態様について図1を参照しながら本発明を説明する。

図1に示すディーゼル燃料基材の製造プラントは、FT合成油を分留する第1の精留塔10と、第1の精留塔10で分留されたナフサ留分、中間留分、ワックス留分をそれぞれ処理する装置である、水素化精製装置30、水素化異性化装置40、水素化分解装置50を備える。

[0014]　水素化精製装置30を出たナフサ留分はスタビライザー60を経て、ライン61からナフサとしてナフサ貯蔵タンク70に貯蔵される。

[0015]　水素化異性化装置40、水素化分解装置50を出たそれぞれの被処理物は混合されて共に第2の精留塔20へ導入され、第2の精留塔20では第2の中間留分をライン22からタンク90Aに抜き出して、ディーゼル燃料基材として使用される。図1の態様では、第2の中間留分は一つであるが、適宜に、例えばケロシン留分、ガスオイル留分などの複数の留分に分留することができる。

なお、第2の精留塔20のボトム留分は、ライン24から、水素化分解装置50の前のライン14へ戻されてリサイクルされて水素化分解される。また第2の精留塔20の軽質な塔頂留分はライン21からスタビライザー60の前のライン31へ戻されてスタビライザー60へ導入される。

[0016]　第1の精留塔10は、FT合成油を、例えば沸点温度150℃及び360℃で区切られる三つの留分、ナフサ留分、灯軽油留分、ワックス留分に分留することができる。第1

精留塔10は、FT合成油を導入するためのライン1と、並びに、分留された各留分を移送するためのライン12、ライン13及びライン14が連結されている。ライン12、ライン13及びライン14はそれぞれ、150℃未満の温度条件で分留されるナフサ留分、150℃以上360℃以下の温度条件で分留される中間留分及び360℃を超える温度条件で分留されるワックス留分を移送するためのラインである。なお、FT合成油を分留する際、各々の留分のカットポイントは、ターゲットとする最終製品の収率等を加味して適宜選択されるものである。

[0017] (FT合成油の分留)

まず、本発明に供されるFT合成油としては、FT合成法により生成されるものであれば特に限定されないが、沸点150℃以上の炭化水素をFT合成油全量基準で80質量%以上含み、且つ、沸点360℃以上の炭化水素をFT合成油全量基準で35質量%以上含むものが好ましい。なお、FT合成油全量とは、FT合成法により生成される炭素数5以上の炭化水素の合計を意味する。

[0018] 第1の精留塔10では、少なくとも2つのカットポイントを設定してFT合成油を分留することにより、第1のカットポイント未満の留分をライン12からナフサ軽質留分、第1のカットポイントから第2のカットポイントまでの留分をライン13から灯軽油留分としての中間留分、第2のカットポイントを超える留分をワックス留分である塔底油(重質なワックス分)としてライン14から得ることができる。

なお、第1の精留塔10における圧力は、減圧または常圧蒸留とすることができる。通常は常圧蒸留である。

[0019] ナフサ留分は第1の精留塔10の塔頂のライン12から水素化精製装置30へ送られ、そこで水素化処理をされる。

灯軽油留分の中間留分は第1の精留塔10のライン13から水素化異性化装置40へ送られ、そこで水素化異性化処理をされる。

ワックス留分は第1の精留塔10のボトムのライン14から抜き出されて、水素化分解装置50へ移送されて、水素化分解処理をされる。

[0020] 第1の精留塔10の塔頂のライン12から抜き出されるナフサ留分は、いわゆるナフサとして、石油化学原料、あるいはガソリン基材に使用することができる。

ここで、原油からのナフサと比較すると、FT合成油からの上記ナフサ留分には相対的にオレフィン分やアルコール分が多く、その分いわゆるナフサとしては使用しがたい。なお、FT合成油中では、オレフィン分やアルコール分は、その含有割合としては、より軽質留分中に多くなるので、結果的にはナフサ留分がこれらの含有割合は最も多く、ワックス留分は最も少ない。

[0021] そこで、水素化精製装置30では、水素化処理によりオレフィンに水素添加して、これをパラフィンに転換したり、またアルコールを水素化処理することで脱水酸基を行い、これを同じくパラフィンに転換するなどを行う。なお、ナフサ使用としては、n－パラフィンをイソ－パラフィンとする異性化や、分解作用を講じることは不要である。つまり水素化精製装置30を出て、ライン31でスタビライザー60に移送されて、そこでガスなどの軽質分がその塔頂から抜かれ、そのボトムから得られるナフサ留分は、ライン61を経て、ナフサ貯蔵タンク70に貯蔵される。

[0022] 次に、第1の精留塔10からライン13を介して抜き出される第1の中間留分である灯軽油留分は、たとえばディーゼル燃料の基材として使用される。

[0023] このFT合成油からの第1の中間留分には、相当量n－パラフィンが含まれるため、その低温流動性等の低温特性は必ずしも良くない。そこで、低温特性を改善すべく、上記第1の中間留分に対して水素化異性化を施す。水素化による異性化を施すことにより、異性化のほかに、オレフィンの水素化やアルコールの脱水酸基化処理も同時に施される。FT合成油を分留してなる中間留分は、オレフィンやアルコールを含むことがあるので、このような水素化異性化は、これらオレフィンやアルコールをパラフィンに転換し、これを更にイソパラフィンに転換することができるので都合が良い。

[0024] なお、水素化の条件によっては、水素化分解反応を併発することが可能であるが、分解反応を併発させると中間留分の沸点が変動したり、中間留分収率が悪化したりするので、中間留分の異性化工程では分解反応は避けるようにする。

[0025] ボトムライン14からはワックス留分が抜き出される。FT合成油を分留して得られるワックス留分は、その量も相当であるので、これを分解して少なくとも中間留分を回収し、中間留分を増産する。

ワックス分解は水素化分解である。水素化分解では、水素添加するため、含まれる

ことがあるオレフィンやアルコールはいずれもパラフィンに転換されるので都合が良い。

ここで、水素化分解では水素化分解原料（ワックス分）の軽質留分に対する異性化選択性が低いため、分解生成物の低温性能は必ずしも十分とは言えない。

[0026] 一方で、先に述べたように、ディーゼル燃料基材自体の低温性能は、その分解生成物（ワックス分解分）の低温性能に左右されるものであるので、このような分解生成物の低温性能を改善する必要がある。

そこで、本発明においては、第1の精留塔10でライン13から抜き出される第1の中間留分は、その成分としては、水素化分解装置50において処理するとした場合に異性化選択性の低い軽質ワックス分（炭素数20～25の範囲のn－パラフィン分）を含むように分留されることが好ましい。

[0027] すなわち、第1の中間留分は、精留条件として、いわゆる深絞り(粗抽出)をする。より具体的には、第1の中間留分の沸点範囲の上限としては、第2の精留塔より得られるディーゼル燃料基材の上限にあわせるのではなく、ディーゼル燃料基材に要求される沸点範囲よりもわずかであるが高く設定することが好ましい。このような条件下では、より重質な部分をも、当該中間留分に取り込むように分留することが可能だからである。

より具体的な精留条件としては、前記第1の精留塔の精留条件として、前記水素化異性化の原料である前記中間留分の蒸留90容量％留出温度（T90）が、前記ディーゼル燃料基材のT90に比べ、20℃以上高くなるように分留するものである。また、この第1の中間留分のT90とディーゼル燃料基材のT90との差の上限は、特に限定されるものではないが、一般的には40℃以下である。

なお、ここでいう蒸留90容量％留出温度（T90）とは、JIS K2254「石油製品－蒸留試験方法」に準拠して求めた値である。

[0028] 例えば、前記水素化異性化の原料である前記中間留分のT90が360℃以上であり、得られるディーゼル燃料基材のT90が340℃以下となるように分留することができるものであり、かくしてディーゼル燃料基材のT90に比べ、20℃以上高くなるように分留することとなる。

ここで、該第1の中間留分のT90の上限は、特に限定されるものでもないが、中間留分中の重質分に対し十分な水素化異性化処理を容易に行える観点でいえば、該第1の中間留分のT90は一般的には380℃以下とすることが好ましい。また、ディーゼル燃料基材のT90の下限についても、特に限定されるものでもないが、ディーゼル燃料基材の得率を良好なものとし、かつ、以下に説明の動粘度の値が過度に小さくなることを防止する観点から言えば、ディーゼル燃料基材のT90は一般的に320℃以上とすることが好ましい。

[0029] 以上のような深絞りの分留の結果、第1の精留塔のライン14からのワックス留分には、水素化分解における異性化選択性の低い軽質ワックス分（炭素数20から25の範囲のn－パラフィン分）が実質的に含まれないこととなり、そしてこの軽質ワックス分はライン13を経て水素化異性化装置40で異性化されることとなり、かくして得られるディーゼル燃料基材には炭素数20から25の範囲のn－パラフィンがより少なくなり、ディーゼル燃料油自体の低温特性が向上することとなる。

[0030] 更に説明を続けると、水素化異性化装置40からの被処理物は、ライン41を経て第2の精留塔20へ導入される。

同様に、水素化分解装置50からの被処理物もライン51を経て第2の精留塔20へ導入される。

[0031] 水素化異性化生成物と水素化分解生成物とを混合後に、第2の精留塔では分留し、軽質分はライン21からナフサ留分系へ移送させ、第2の中間留分としてライン22からディーゼル燃料基材を取り出す。先の説明のように、第2の中間留分として複数の留分を分留して取り出しても良い。

水素化異性化生成物と水素化分解生成物との混合は、特に限定されず、タンクブレンドでもラインブレンドでも良い。

なお、第2の精留塔における圧力は、減圧または常圧蒸留とすることができる。通常は常圧蒸留である。

[0032] 第2の精留塔20のボトム成分は、ワックスの水素化分解装置50の前へライン24からリサイクルし、再度水素化分解して、分解収率を向上させる。

ここで、第2の精留塔20では、基本的にディーゼル燃料基材が得られることになる。

[0033] そこで、ディーゼル燃料基材の低温特性は、その重質部分で決定されるところから、第2の精留塔での分留は、当該重質部分に相当するn－パラフィン分（炭素数19以上のn－パラフィン分）が第2の精留塔のボトムへ抜けるよう、その精留度を上げて分留する。n－パラフィン分が選択的により多く第2の精留塔20のボトムへ抜ければ、それはライン24を経てリサイクルすることによる分解収率の向上にも寄与する。第2の精留塔での精留度向上は、公知の方法によることができる。たとえば、精留段数を増やす、精留性能のよいトレーを選択するなどである。

[0034] そして、ディーゼル燃料基材は抜き出して、又は複数に分留した中間留分ではこれを適宜に混合し、ディーゼル燃料のタンクである90Aに貯蔵し、その使用に備える。

[0035] ここで、ディーゼル燃料基材としては、運転時の油膜切れ等の理由から一定以上の30℃での動粘度が要求されている。具体的には30℃での動粘度は、2．5mm^2／s以上であることが必要であり、上限は特に限定されるものでもないが、6．0mm^2／s以下であることが好ましい。30℃での動粘度が6．0mm^2／sを超えると、黒煙が増加することがあるので好ましくない。

そして、寒冷地での使用から低温特性、例えば低い流動点も要求されている。具体的には流動点は－7．5℃以下が好ましい。該流動点は、低温性能向上の観点からは、一般的に低ければ低いほど好適であり、その下限は特に限定されるものではない。しかし、流動点が低すぎると上記30℃における動粘度の値が小さくなり過ぎ、高温下における良好なエンジンの始動性、アイドリング時のエンジン回転の安定性、燃料噴射ポンプの耐久性等の確保が困難となる場合がある。したがって、このような高温下で本発明のディーゼル燃料基材を使用する場合には、例えば、流動点は－25℃以上であることが好ましい。また、流動点を－25℃から－7．5℃の範囲に調整したディーゼル燃料基材は、寒暖差の激しい地域であっても優れた性能を発揮できるため、好適に使用できる。

なお、ここでいう30℃での動粘度はJIS K2283「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、流動点はJIS K2269「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」に準拠して測定される値である。

[0036] 次には、ディーゼル燃料基材を製造するために、より具体的に、各反応装置の操業

条件等を説明する。

[0037] ＜第1の中間留分の水素化異性化＞

水素化異性化装置40では、第1の精留塔で分留した第1の中間留分を水素化異性化する。水素化異性化装置40としては、公知の固定床反応塔を用いることができる。本実施形態では、反応塔において、所定の水素化異性化触媒を固定床の流通式反応器に充填し、第1の精留塔20で得られた第1の中間留分を水素化異性化する。ここでいう水素化異性化処理には、n－パラフィンのイソパラフィンへの異性化のほかに、水素添加によるオレフィンのパラフィンへの転化や、脱水酸基によるアルコールのパラフィンへの転化が含まれる。

[0038] 水素化異性化触媒としては、例えば、固体酸を含んで構成される担体に、活性金属として周期律表第VIII族に属する金属を担持したものが挙げられる。

[0039] 好適な担体としては、シリカアルミナ、シリカジルコニア及びアルミナボリアなどの耐熱性を有する無定形金属酸化物の中から選ばれる1種類以上の固体酸を含んで構成されるものが挙げられる。

[0040] 触媒担体は、上記固体酸とバインダーとを含む混合物を成形した後、焼成することにより製造することができる。固体酸の配合割合は、担体全量を基準として1～70質量％であることが好ましく、2～60質量％であることがより好ましい。

[0041] バインダーとしては、特に制限はないが、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、マグネシアが好ましく、アルミナがより好ましい。バインダーの配合量は、担体全量を基準として30～99質量％であることが好ましく、40～98質量％であることがより好ましい。

[0042] 混合物の焼成温度は、400～550℃の範囲内であることが好ましく、470～530℃の範囲内であることがより好ましく、490～530℃の範囲内であることが更に好ましい。

[0043] 第VIII族の金属としては、具体的にはコバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金などが挙げられる。これらのうち、ニッケル、パラジウム及び白金の中から選ばれる金属を、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好ましい。

[0044] これらの金属は、含浸やイオン交換等の常法によって上述の担体に担持させること

ができる。担持する金属量は特に制限はないが、金属の合計量が担体に対して0．1～3．0質量％であることが好ましい。

[0045] 中間留分の水素化異性化は、次のような反応条件下で行うことができる。水素分圧としては、0．5～12MPaが挙げられるが、1．0～5．0MPaが好ましい。中間留分の液空間速度（LHSV）としては、0．1～10．0h^{-1}が挙げられるが、0．3～3．5h^{-1}が好ましい。水素／油比としては、特に制限はないが、50～1000NL／Lが挙げられ、70～800NL／Lが好ましい。

[0046] なお、本明細書において、「LHSV（liquid hourly space velocity；液空間速度）」とは、触媒が充填されている触媒層の容量当たりの、標準状態（25℃、101325Pa）における原料油の体積流量のことをいい、単位「h^{-1}」は時間（hour）の逆数を示す。また、水素／油比における水素容量の単位である「NL」は、正規状態（0℃、101325Pa）における水素容量（L）を示す。

[0047] また、水素化異性化における反応温度としては、180～400℃が挙げられるが、200～370℃が好ましく、250～350℃がより好ましく、280～350℃がさらにより好ましい。反応温度が400℃を越えると、軽質留分へ分解する副反応が増えて中間留分の収率が減少するだけでなく、生成物が着色し、燃料基材としての使用が制限され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。

[0048] ＜ワックス留分の水素化分解＞

水素化分解装置50では、第1の精留塔10で得られたワックス留分が水素化処理されて分解される。水素化分解装置50としては、公知の固定床反応塔を用いることができる。本実施形態においては、本実施形態では、反応塔において、所定の水素化分解触媒を固定床の流通式反応器に充填し、第1の精留塔10で分留されて得られたワックス留分を水素化分解する。好ましくは、第2の精留塔20でボトムから抜き出される重質留分をライン24からライン14へ戻し、第1の精留塔10からのワックス留分と共に水素化分解装置50で水素化分解する。

なお、ワックス分の水素化処理は、分子量の低下を伴う化学反応が主に進行するものであるが、かかる水素化処理には水素化異性化も包含される。

[0049] 水素化分解触媒としては、例えば、固体酸を含んで構成される担体に、活性金属として周期律表第VIII族に属する金属を担持したものが挙げられる。

[0050] 好適な担体としては、超安定化Y型(USY)ゼオライト、HYゼオライト、モルデナイト及びβゼオライトなどの結晶性ゼオライト、並びに、シリカアルミナ、シリカジルコニア及びアルミナボリアなどの耐熱性を有する無定形金属酸化物の中から選ばれる1種類以上の固体酸を含んで構成されるものが挙げられる。更に、担体は、USYゼオライトと、シリカアルミナ、アルミナボリア及びシリカジルコニアの中から選ばれる1種類以上の固体酸とを含んで構成されるものであることがより好ましく、USYゼオライトとシリカアルミナとを含んで構成されるものであることが更に好ましい。

[0051] USYゼオライトは、Y型のゼオライトを水熱処理及び/又は酸処理により超安定化したものであり、Y型ゼオライトが本来有する20Å以下のミクロ細孔と呼ばれる微細細孔構造に加え、20～100Åの範囲に新たな細孔が形成されている。水素化精製触媒の担体としてUSYゼオライトを使用する場合、その平均粒子径に特に制限は無いが、好ましくは1.0μm以下、より好ましくは0.5μm以下である。また、USYゼオライトにおいて、シリカ/アルミナのモル比率(アルミナに対するシリカのモル比率;以下、「シリカ/アルミナ比」という。)は10～200であると好ましく、15～100であるとより好ましく、20～60であるとさらにより好ましい。

[0052] また、担体は、結晶性ゼオライト0.1質量%～80質量%と、耐熱性を有する無定形金属酸化物0.1質量%～60質量%とを含んで構成されるものであることが好ましい。

[0053] 触媒担体は、上記固体酸とバインダーとを含む混合物を成形した後、焼成することにより製造することができる。固体酸の配合割合は、担体全量を基準として1～70質量%であることが好ましく、2～60質量%であることがより好ましい。また、担体がUSYゼオライトを含んで構成される場合、USYゼオライトの配合量は、担体全量を基準として0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることがより好ましい。更に、担体がUSYゼオライト及びアルミナボリアを含んで構成される場合、USYゼオライトとアルミナボリアとの配合比(USYゼオライト/アルミナボリア)は、質量比で0.03～1であることが好ましい。また、担体がUSYゼオライト及びシリカアルミナを

含んで構成される場合、USYゼオライトとシリカアルミナとの配合比（USYゼオライト／シリカアルミナ）は、質量比で0．03～1であることが好ましい。

[0054] バインダーとしては、特に制限はないが、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、マグネシアが好ましく、アルミナがより好ましい。バインダーの配合量は、担体全量を基準として20～98質量％であることが好ましく、30～96質量％であることがより好ましい。

[0055] 混合物の焼成温度は、400～550℃の範囲内であることが好ましく、470～530℃の範囲内であることがより好ましく、490～530℃の範囲内であることが更に好ましい。

[0056] 第VIII族の金属としては、具体的にはコバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金などが挙げられる。これらのうち、ニッケル、パラジウム及び白金の中から選ばれる金属を、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好ましい。

[0057] これらの金属は、含浸やイオン交換等の常法によって上述の担体に担持させることができる。担持する金属量は特に制限はないが、金属の合計量が担体に対して0．1～3．0質量％であることが好ましい。

[0058] ワックス分の水素化分解は、次のような反応条件下で行うことができる。すなわち水素分圧としては、0．5～12MPaが挙げられるが、1．0～5．0MPaが好ましい。中間留分の液空間速度（LHSV）としては、0．1～10．0h^{-1}が挙げられるが、0．3～3．5h^{-1}が好ましい。水素／油比としては、特に制限はないが、50～1000NL／Lが挙げられ、70～800NL／Lが好ましい。

[0059] また、水素化分解における反応温度としては、180～400℃が挙げられるが、200～370℃が好ましく、250～350℃がより好ましく、280～350℃がさらにより好ましい。反応温度が400℃を越えると、軽質留分へ分解する副反応が増えて中間留分の収率が減少するだけでなく、生成物が着色し、燃料基材としての使用が制限され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。

[0060] 本発明の方法により、好ましくは、流動点が－7．5℃以下であり、且つ、30℃での動粘度が2．5mm^2／s以上であるディーゼル燃料基材が製造される。

実施例

[0061] 以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

＜触媒の調整＞

(触媒A)

シリカアルミナ(シリカ／アルミナのモル比:14)及びアルミナバインダーを重量比60:40で混合混練し、これを直径約1．6mm、長さ約4mmの円柱状に成型した後、500℃で1時間焼成し担体を得た。この担体に、塩化白金酸水溶液を含浸し、白金を担持した。これを120℃で3時間乾燥し、次いで500℃で1時間焼成することで触媒Aを得た。なお、白金の担持量は、担体に対して0．8質量％であった。

[0062] (触媒B)

平均粒子径1．1μmのUSYゼオライト(シリカ／アルミナのモル比:37)、シリカアルミナ(シリカ／アルミナのモル比:14)及びアルミナバインダーを重量比3:57:40で混合混練し、これを直径約1．6mm、長さ約4mmの円柱状に成型した後、500℃で1時間焼成し担体を得た。この担体に、塩化白金酸水溶液を含浸し、白金を担持した。これを120℃で3時間乾燥し、次いで500℃で1時間焼成することで触媒Bを得た。なお、白金の担持量は、担体に対して0．8質量％であった。

(実施例1)

[0063] ＜ディーゼル燃料基材の製造＞

(FT合成油の分留)

FT合成法により得られた生成油(FT合成油)(沸点150℃以上の炭化水素の含有量:84質量％、沸点360℃以上の炭化水素の含有量:42質量％、炭素数20～25の炭化水素含有量:25．2質量％、いずれの含有量もFT合成油全量(炭素数5以上の炭化水素の合計)基準)を第1の精留塔で、沸点150℃未満のナフサ留分と、第1の中間留分のT90が360．0℃となるように第1の中間留分とワックス留分とに分留した。

得られた第1の中間留分のT90、炭素数20以上25以下(C_{20}～C_{25})のn－パラフィン含有量、およびワックス留分のC_{20}～C_{25}のn-パラフィン含有量を表1に示す。

[0064] なお、C_{20}～C_{25}のn－パラフィン含有量（質量％）は、無極性カラム（ウルトラアロイ－1HT（30m×0．25mmφ）、FID（水素炎イオン化検出器）を装着し、所定の温度プログラム、キャリアーガスにHeを使用したガスクロマトグラフ（島津GC－2010）にて分離・定量された組成分析結果に基づき求めた。また、T90はJIS K2254「石油製品－蒸留試験方法」に準拠して求めた。以降、特にことわりがないかぎり、実施例2～4、および比較例1も同様の方法で値を求めた。

[0065] （第1の中間留分の水素化異性化）

触媒A（150ml）を固定床の流通式反応器である水素化異性化反応塔40に充填し、上記で得られた中間留分を水素化異性化反応塔40の塔頂より225ml／hの速度で供給して、水素気流下、表2記載の反応条件で水素化処理した。

[0066] すなわち、中間留分に対して水素／油比338NL／Lで水素を塔頂より供給し、反応塔圧力が入口圧3．0MPaで一定となるように背圧弁を調節し、この条件にて水素化異性化反応を行った。反応温度は308℃であった。

[0067] （ワックス留分の水素化分解）

反応塔50において、触媒A（150ml）を固定床の流通式反応器である水素化分解装置50の反応塔に充填し、上記で得られたワックス留分を水素化分解装置50の反応塔の塔頂より300ml／hの速度で供給して、水素気流下、表2記載の反応条件で水素化処理した。

[0068] すなわち、ワックス分に対して水素／油比667NL／Lで水素を塔頂より供給し、反応塔圧力が入口圧4．0MPaで一定となるように背圧弁を調節し、この条件にて水素化分解した。このときの反応温度は329℃であった。

[0069] （水素化異性化生成物及び水素化分解生成物の分留）

上記で得られた、中間留分の水素化異性化生成物（異性化中間留分）とワックス分の水素化分解生成物（ワックス分解分）とを、それぞれの得率どおりの割合でラインブレンドし、この混合物を第2の精留塔20で得られるディーゼル燃料基材のT90が340．0℃となるよう分留し、ディーゼル燃料基材を抜き出し、タンク90Aに貯蔵した。

[0070] 第2の精留塔20のボトムは、水素化分解反応装置50の入り口のライン14へ連続的に戻して、再度水素化分解をした。

また、第2の精留塔の塔頂成分は、ライン21から抜き出して、水素化精製装置30からの抜き出し線31へ導入し、スタビライザー60へ導いた。

得られたディーゼル燃料基材の得率および性状を表3に示す。

[0071] ここで、炭素数19(C_{19})以上のn-パラフィン含有量(質量%)、およびT90は前述の分析法にて測定した。また、30℃での動粘度(動粘度@30℃)はJIS K2283「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、流動点はJIS K2269「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」に準拠して求めた。以降、特にことわりがないかぎり、実施例2～4、および比較例1も同様の方法で値を求めた。

(実施例2)

[0072] (FT合成油の分留)

実施例1に用いたのと同じFT合成油を第1の精留塔で、沸点150℃未満のナフサ留分と、第1の中間留分のT90が370．0℃となるように第1の中間留分とワックス留分とに分留した。

得られた第1の中間留分のT90、炭素数20以上25以下(C_{20}～C_{25})のn－パラフィン含有量、およびワックス留分のC_{20}～C_{25}のn－パラフィン含有量を表1に示す。

[0073] (第1の中間留分の水素化異性化)

触媒A(150ml)を固定床の流通式反応器に充填し、上記で得られた中間留分を水素化異性化反応塔40の塔頂より270ml／hの速度で供給して、水素気流下、表2記載の反応条件で水素化処理した。

[0074] すなわち、中間留分に対して水素／油比338NL／Lで水素を塔頂より供給し、反応塔圧力が入口圧3．0MPaで一定となるように背圧弁を調節し、この条件にて水素化異性化反応を行った。反応温度は312℃であった。

[0075] (ワックス留分の水素化分解)

反応塔50において、触媒A(150ml)を固定床の流通式反応器に充填し、上記で得られたワックス留分を反応塔の塔頂より255ml／hの速度で供給して、水素気流下、表2記載の反応条件で水素化処理した。

[0076] すなわち、ワックス分に対して水素／油比667NL／Lで水素を塔頂より供給し、反

応塔圧力が入口圧4．0MPaで一定となるように背圧弁を調節し、この条件にて水素化分解した。このときの反応温度は323℃であった。

[0077] （水素化異性化生成物及び水素化分解生成物の分留）

上記で得られた、中間留分の水素化異性化生成物（異性化中間留分）とワックス分の水素化分解生成物（ワックス分解分）とを、それぞれの得率どおりの割合でラインブレンドし、この混合物を第2の精留塔20で得られるディーゼル燃料基材のT90が340．0℃となるよう分留し、ディーゼル燃料基材を抜き出し、タンク90Aに貯蔵した。

[0078] 第2の精留塔20のボトムは、水素化分解反応装置50の入り口のライン14へ連続的に戻して、再度水素化分解をした。

また、第2の精留塔の塔頂成分は、ライン21から抜き出して、水素化精製反応器30からの抜き出し線31へ導入し、スタビライザー60へ導いた。

得られたディーゼル燃料基材の得率および性状を表3に示す。

（実施例3）

[0079] （FT合成油の分留）

実施例1に用いたのと同じFT合成油を第1の精留塔で、沸点150℃未満のナフサ留分と、第1の中間留分のT90が375．0℃となるように第1の中間留分とワックス留分とに分留した。

得られた第1の中間留分のT90、炭素数20以上25以下（C_{20}～C_{25}）のn－パラフィン含有量、およびワックス留分のC_{20}～C_{25}のn－パラフィン含有量を表1に示す。

[0080] （第1の中間留分の水素化異性化）

触媒A（150ml）を固定床の流通式反応器である水素化異性化反応塔40に充填し、上記で得られた中間留分を水素化異性化反応塔40の塔頂より300ml／hの速度で供給して、水素気流下、表2記載の反応条件で水素化処理した。

[0081] すなわち、中間留分に対して水素／油比338NL／Lで水素を塔頂より供給し、反応塔圧力が入口圧3．0MPaで一定となるように背圧弁を調節し、この条件にて水素化異性化反応を行った。反応温度は315℃であった。

[0082] （ワックス留分の水素化分解）

反応塔50において、触媒A（150ml）を固定床の流通式反応器に充填し、上記で

得られたワックス留分を反応塔の塔頂より225ml／hの速度で供給して、水素気流下、表2記載の反応条件で水素化処理した。

[0083] すなわち、ワックス分に対して水素／油比667NL／Lで水素を塔頂より供給し、反応塔圧力が入口圧4．0MPaで一定となるように背圧弁を調節し、この条件にて水素化分解した。このときの反応温度は319℃であった。

[0084] （水素化異性化生成物及び水素化分解生成物の分留）

上記で得られた、中間留分の水素化異性化生成物（異性化中間留分）とワックス分の水素化分解生成物（ワックス分解分）とを、それぞれの得率どおりの割合でラインブレンドし、この混合物を第2の精留塔20で得られるディーゼル燃料基材のT90が340．0℃となるよう分留し、ディーゼル燃料基材を抜き出し、タンク90Aに貯蔵した。

[0085] 第2の精留塔20のボトムは、水素化分解反応装置50の入り口のライン14へ連続的に戻して、再度水素化分解をした。

また、第2の精留塔の塔頂成分は、ライン21から抜き出して、水素化精製装置30からの抜き出し線31へ導入し、スタビライザー60へ導いた。

得られたディーゼル燃料基材の得率および性状を表3に示す。

[0086] （比較例1）

（FT合成油の分留）

実施例1に用いたのと同じFT合成油を第1の精留塔で、沸点150℃未満のナフサ留分と、第1の中間留分のT90が340．0℃となるように第1の中間留分とワックス留分とに分留した。

得られた第1の中間留分のT90、炭素数20以上25以下（C_{20}～C_{25}）のn－パラフィン含有量、およびワックス留分のC_{20}～C_{25}のn－パラフィン含有量を表1に示す。

[0087] （第1の中間留分の水素化異性化）

触媒A（150ml）を固定床の流通式反応器である水素化異性化反応塔40に充填し、上記で得られた中間留分を水素化異性化反応塔40の塔頂より180ml／hの速度で供給して、水素気流下、表2記載の反応条件で水素化処理した。

[0088] すなわち、中間留分に対して水素／油比338NL／Lで水素を塔頂より供給し、反応塔圧力が入口圧3．0MPaで一定となるように背圧弁を調節し、この条件にて水素

化異性化反応を行った。反応温度は301℃であった。

[0089] (ワックス留分の水素化分解)

反応塔50において、触媒A(150ml)を固定床の流通式反応器に充填し、上記で得られたワックス留分を反応塔の塔頂より345ml/hの速度で供給して、水素気流下、表2記載の反応条件で水素化処理した。

[0090] すなわち、ワックス分に対して水素/油比667NL/Lで水素を塔頂より供給し、反応塔圧力が入口圧4.0MPaで一定となるように背圧弁を調節し、この条件にて水素化分解した。このときの反応温度は335℃であった。

[0091] (水素化異性化生成物及び水素化分解生成物の分留)

上記で得られた、中間留分の水素化異性化生成物(異性化中間留分)とワックス分の水素化分解生成物(ワックス分解分)とを、それぞれの得率どおりの割合でラインブレンドし、この混合物を第2の精留塔20で得られるディーゼル燃料基材のT90が340.0℃となるよう分留し、ディーゼル燃料基材を抜き出し、タンク90Aに貯蔵した。

[0092] 第2の精留塔20のボトムは、水素化分解反応装置50の入り口のライン14へ連続的に戻して、再度水素化分解をした。

また、第2の精留塔の塔頂成分は、ライン21から抜き出して、水素化精製装置30からの抜き出し線31へ導入し、スタビライザー60へ導いた。

得られたディーゼル燃料基材の得率および性状を表3に示す。

[0093] [表1]

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
第1の中間留分	T90 ℃	360.0	370.0	375.0	340.0
	C20～25のn-パラフィン含有量※1 質量%	15.0	23.2	25.1	2.1
ワックス留分	C20～25のn-パラフィン含有量※1 質量%	10.2	2.0	0.1	23.1

※1： ＦＴ合成油全量（C5以上の炭化水素の合計）基準

[0094] [表2]

表2

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
第1の中間留分の水素化異性化条件	触媒	触媒A	触媒A	触媒A	触媒A
	LHSV h^{-1}	1.5	1.8	2.0	1.2
	反応温度 ℃	308	312	315	301
	水素分圧 MPa	3.0	3.0	3.0	3.0
	水素/油比 NL／L	338	338	338	338
ワックス留分の水素化分解条件	触媒	触媒B	触媒B	触媒B	触媒B
	LHSV h^{-1}	2.0	1.7	1.5	2.3
	反応温度 ℃	329	323	319	335
	水素分圧 MPa	4.0	4.0	4.0	4.0
	水素/油比 NL／L	667	667	667	667

[0095] [表3]

表3

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
第1の中間留分とディーゼル燃料基材とのT90の差	℃	20.0	30.0	35.0	0.0
ディーゼル燃料基材の得率※1	質量%	57.0	57.0	57.0	57.0
T90	℃	340.0	340.0	340.0	340.0
C19以上のn-パラフィン含有量※2	質量%	4.0	2.7	1.9	5.1
流動点	℃	-7.5	-15.0	-17.5	-5.0
動粘度@30℃	mm^2/s	2.5	2.5	2.5	2.5

※1： FT合成油全量（C5以上の炭化水素の合計）基準

※2： ディーゼル燃料基材基準

[0096] 実施例1～3は、第1の中間留分を深絞りし、第1の中間留分に含まれるC_{20}～C_{25}のn－パラフィン量を増やすことにより異性化選択性を向上させ、その結果、得られる

ディーゼル燃料基材の低温性能が向上していることが分かる。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明のディーゼル燃料基材の製造方法によれば、FT合成油から低温特性の良いディーゼル燃料基材が製造可能であるので、該ディーゼル燃料基材から製造される燃料は、従来、困難であった低温環境下においても適用することができる。したがって、本発明は、GTL(Gas to Liquid)・石油精製等の産業分野で高い利用可能性を有する。

請求の範囲

[1] フィッシャー・トロプシュ合成法により得られる合成油を第1の精留塔で、ディーゼル燃料油に相当する沸点範囲の成分を含む第1の中間留分と、当該第1の中間留分よりも重質なワックス分を含むワックス留分の少なくとも二つの留分に分留し、

前記第1の中間留分は水素化異性化触媒に接触させることにより水素化異性化させて異性化中間留分とし、前記ワックス留分は水素化分解触媒に接触させて水素化分解してワックス分解分とし、

次いで、得られる前記異性化中間留分とワックス分解分との混合物を第2の精留塔で分留してディーゼル燃料基材を得る方法において、

前記第1の精留塔および／または第2の精留塔の精留条件を調整して、前記ディーゼル燃料基材の重質分における、炭素数が19以上のn－パラフィン分を選択的に減少させることを特徴とする低温流動性の改善されたディーゼル燃料基材の製造方法。

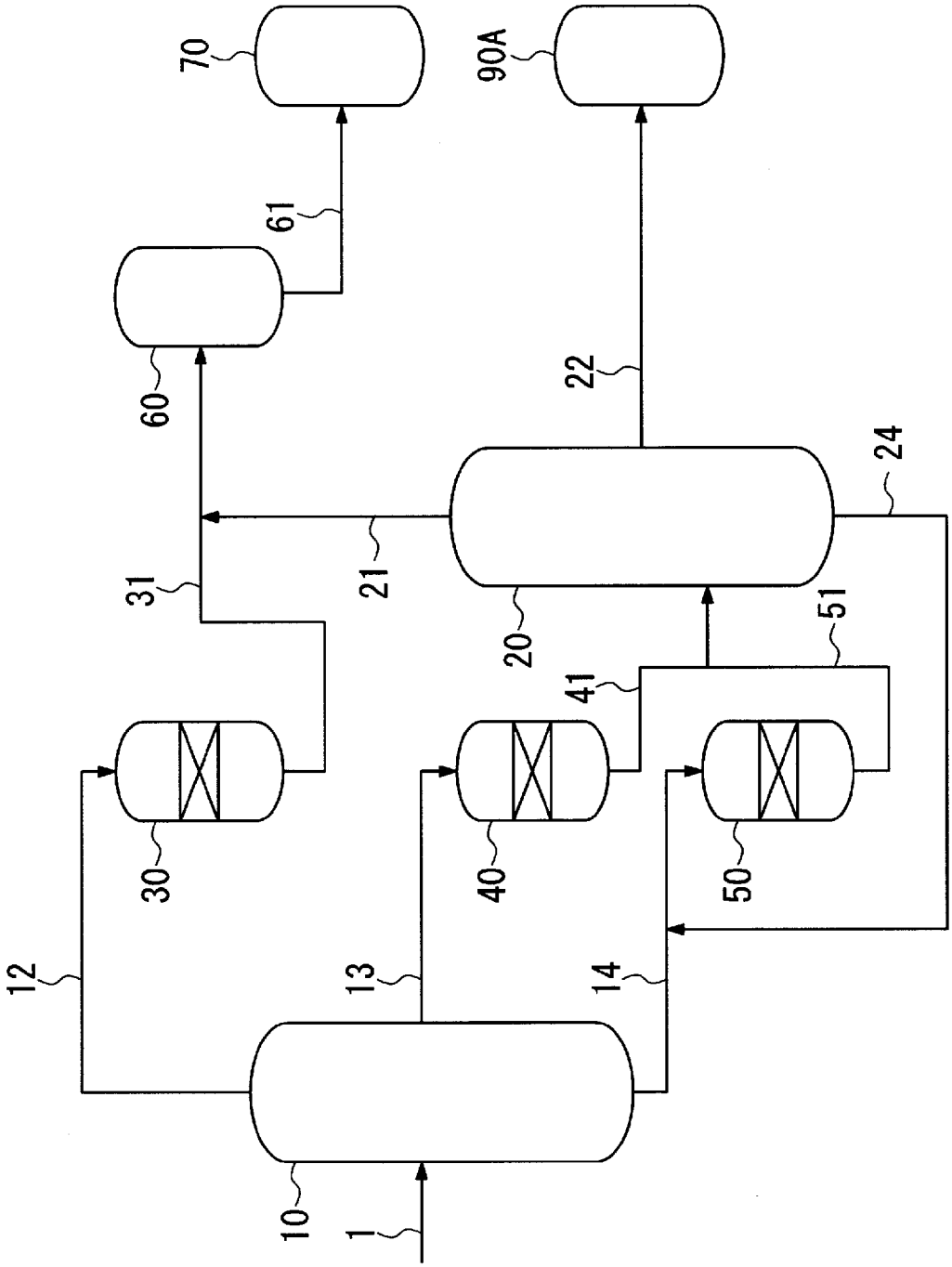
[2] 前記第1の精留塔の精留条件として、前記水素化異性化の原料である前記第1の中間留分の蒸留90容量％留出温度T90が、前記ディーゼル燃料基材のT90に比べ、20℃以上高くなるように分留することを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

[3] 前記水素化異性化の原料である前記第1の中間留分のT90が360℃以上であり、前記ディーゼル燃料基材のT90が340℃以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の製造方法。

[4] 前記第1の中間留分と前記水素化異性化触媒とを接触させるときの反応温度が180～400℃、水素分圧が0．5～12MPaおよび液空間速度が0．1～10．0h^{-1}であり、且つ、前記ワックス留分と前記水素化分解触媒とを接触させるときの反応温度が180～400℃、水素分圧が0．5～12MPaおよび液空間速度が0．1～10．0h^{-1}であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の製造方法。

[5] 請求項1乃至4のいずれか1項に記載の製造方法により得られる、流動点が－7．5℃以下であり、且つ、30℃での動粘度が2．5mm^2／s以上であることを特徴とするディーゼル燃料基材。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/067284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C10G65/14(2006.01)i, *C10G2/00*(2006.01)i, *C10G45/58*(2006.01)i, *C10G47/00*(2006.01)i, *C10L1/08*(2006.01)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)
C10G65/14, C10G2/00, C10G45/58, C10G47/00, C10L1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-526034 A (Chevron USA Inc.), 26 August, 2004 (26.08.04), Full text & US 6656342 B2 & WO 2002/081598 A1	1-5
A	JP 2004-526035 A (Chevron USA Inc.), 26 August, 2004 (26.08.04), Full text & US 6589415 B2 & WO 2002/081599 A1	1-5
X A	JP 2004-269686 A (Nippon Oil Corp.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claim 2 (Family: none)	5 1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* 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	Date of mailing of the international search report
12 December, 2008 (12.12.08)	22 December, 2008 (22.12.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/067284

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2007/113967 A1 (Nippon Oil Corp.), 11 October, 2007 (11.10.07), Full text & JP 2007-269899 A	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６７２８４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10G65/14(2006.01)i, C10G2/00(2006.01)i, C10G45/58(2006.01)i, C10G47/00(2006.01)i, 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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10G65/14, C10G2/00, C10G45/58, C10G47/00, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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）

CAplus(STN)

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 2004-526034 A (シェブロン ユー．エス．エー．インコーポレイテッド) 2004.08.26, 全文 & US 6656342 B2 & WO 2002/081598 A1	1-5
A	JP 2004-526035 A (シェブロン ユー．エス．エー．インコーポレイテッド) 2004.08.26, 全文 & US 6589415 B2 & WO 2002/081599 A1	1-5
X	JP 2004-269686 A (新日本石油株式会社) 2004.09.30, 【請求項２】	5
A	(ファミリーなし)	1-4

☑　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の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	国際調査報告の発送日
１２．１２．２００８	２２．１２．２００８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｖ　３８５０
藤原　浩子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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
P,A	WO 2007/113967 A1 (新日本石油株式会社) 2007.10.11, 全文 & JP 2007-269899 A	1-5