

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年7月16日 (16.07.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/087740 A1

(51) 国際特許分類:

C10L 1/08 (2006.01) C10G 45/08 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01) C10G 65/02 (2006.01)
C10G 45/06 (2006.01)〒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).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/004004

(22) 国際出願日:

2008年12月26日 (26.12.2008)

(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2008-001290 2008年1月8日 (08.01.2008) JP

(74) 代理人: 森田順之 (MORITA, Nobuyuki); 〒1050003 東
京都港区西新橋三丁目5番8号渡瀬ビル 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, 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).(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小山成
(KOYAMA, Akira) [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). 井口靖敏 (IGUCHI, Yasutoshi) [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). 荻崎英 (IKI, Hideshi) [JP/JP];添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: GAS OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 軽油組成物

(57) Abstract: A gas oil composition which contains a low environmental load type gas oil base prepared by using, as the raw material, either an animal or vegetable oil or fat or hydrocarbons containing triglycerides resulting from an animal or vegetable oil or fat and which is excellent in life cycle CO₂ emission characteristics, oxidation resistance and influence on members, specifically, a gas oil composition which is produced by blending 5 to 90vol% of a low environmental load type gas oil base prepared by subjecting an oil to be treated, which is obtained by mixing an animal or vegetable oil or fat and/or a component resulting from an animal or vegetable oil or fat with a sulfur-containing hydrocarbon compound in such amounts as to give a sulfur content of 1ppm to 2% by mass, to hydrotreating in the presence of hydrogen under prescribed conditions in two stages with 95 to 10vol% of a hydrotreated oil prepared from crude oil or the like and adding a predetermined amount of a low-temperature fluidity improver to the obtained blend and of which the 90% distillation temperature, flash point, cetane number, cold filter plugging point, sulfur content, oxygen content, triglyceride content, fatty acid alkyl ester content, total acid value, and acid value increase after oxidation resistance test fall within specific ranges respectively.(57) 要約: 動植物油脂および動植物油脂由来成分であるトリグリセリド含有炭化水素を原料として製造された環
境低負荷型軽油基材を含有し、ライフサイクルCO₂排出特性および酸化安定性に優れ、かつ部材安定性に優れた
軽油組成物として、水素の存在下、動植物油脂および/または動植物油脂由来成分に含硫黄炭化水素化合物を硫黄
分含有量が1質量ppm~2質量%となるように混合した被処理油を所定条件下にて2段階で水素化処理すること
により得られる環境低負荷型軽油基材5~90容量%と原油等から精製された水素化精製油95~100容量%とを
混合し、且つ低温流動性向上剤を所定量添加して製造される、90%留出温度、引火点、セタン価、目詰まり点、
硫黄分、酸素分、トリグリセリド分、脂肪酸アルキルエステル分、全酸価、酸化安定性試験後の酸価増加量が特
定範囲にある軽油組成物が提供される。

WO 2009/087740 A1

明 細 書

軽油組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、動植物油脂および／または動植物油脂由来成分であるトリグリセリド含有炭化水素を原料として製造された環境低負荷型軽油基材と原油等から精製された軽油留分を有する水素化精製油を混合することによって得られる留分に、低温流動性向上剤を混合することで得られる、ライフサイクル CO_2 排出特性および酸化安定性に優れ、且つ低温流動性に優れた軽油組成物に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来、軽油の基材としては、原油の常圧蒸留装置から得られる直留軽油に水素化精製処理や水素化脱硫処理を施したもの、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等が知られている。従来の軽油組成物は上記軽油基材及び灯油基材を１種または２種以上配合することにより製造されている。また、これらの軽油組成物には、必要に応じてセタン価向上剤や清浄剤等の添加剤が配合される（例えば、非特許文献１参照。）。

非特許文献１：小西誠一著，「燃料工学概論」，裳華房，１９９１年３月，p. １３６－１４４

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] ところで、近年、早急な大気環境改善及び環境負荷低減を目指して、内燃機関用燃料である軽油中の硫黄分含有量及び芳香族分含有量の低減が求められている。また同時に地球温暖化問題に対応するため、一層の燃費向上に貢献しかつ二酸化炭素（ CO_2 ）削減に効果的な燃料性状が求められており、その解決手段の１つとして合成燃料や再生可能エネルギーであるバイオディーゼル燃料（以降ＢＤＦとも表記する。）を代替燃料として用いることが検討

されている。

- [0004] B D Fは天然の動植物油脂を原料にした脂肪酸アルキルエステル混合物が主であり、排出ガス中のすす生成寄与度が大きいとされている芳香族化合物分や排出ガス後処理触媒への被毒等の影響が大きいとされている硫黄分をほとんど含まないため、代替燃料の有力な候補として着目されている。また、植物由来であることから再生可能エネルギーと位置づけられているため、1997年に締結された国際間での二酸化炭素削減プロトコル、いわゆる京都議定書においてはB D F起因の二酸化炭素は排出量として計上されないルールである点も、B D Fは政策的なメリットとして有している。

特許文献1：特開2004-189885

- [0005] しかしながら、天然の動植物油脂を原料とした脂肪酸アルキルエステルは本来重質な成分が多く、エンジン燃焼等における燃え切り性が悪くなり、燃焼時の未燃炭化水素排出を増加させる懸念がある。また、脂肪酸アルキルエステルは含酸素化合物であるため、燃焼時のアルデヒド類の排出を増加させる懸念がある。飽和脂肪酸基を多く有する脂肪酸アルキルエステルを含有するB D Fの場合は、常温でも固体であるために燃料としての取り扱いに劣り、また低温時の流動性能も確保することが困難である。一方、不飽和脂肪酸基を多く含有するB D Fの場合は、その化学組成上酸化安定性に劣り、色相の劣化やスラッジの生成およびエンジン部材への悪影響が懸念されている。更には、脂肪酸アルキルエステルを精製する際の原料である脂肪酸グリセライド、アルキルアルコール及び副生成物であるグリセリン混合物はエンジン部材や燃料噴射系への悪影響が極めて懸念されているものである。

これらの傾向は既存の軽油等には見られなかった傾向であり、そのためB D F単独で使用する場合だけでなく、既存の軽油等に混合して使用する場合においても同様に問題となっており、B D F自体の性状に留意するだけでなく、既存軽油との混合使用時においても酸化安定性や低温性能、燃焼性等に従来以上に留意する必要がある。

- [0006] 従って、有害排気成分の低減と共にライフサイクルCO₂排出特性および酸

化安定性に優れ、良好な低温性能を有する軽油組成物の提供に関して、天然の動植物油脂を原料にした脂肪酸アルキルエステル混合物であるBDFの使用では、これらの性能改善を同時に達成することはできない。さらに、これらのエンジン性能は他の燃料性状とも密接に関連するため、これらの要求性能を高水準で同時に達成できる高品質の燃料を設計することは非常に困難であり、なおかつ市販燃料油として求められている諸性能を十分満たし、また現実的な製造方法の検討を踏まえた例、知見は存在していない。

[0007] 本発明は、かかる実状に鑑みてなされたものであり、その目的は、動植物油脂および／または動植物油脂由来成分であるトリグリセリド含有炭化水素を原料として製造された環境低負荷型軽油基材と原油等から精製された軽油留分を有する水素化精製油を混合することによって得られる留分に低温流動性向上剤を適正量添加・混合することで、ライフサイクルCO₂排出特性および酸化安定性に優れ、且つ低温流動性に優れた軽油組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、水素の存在下、動植物油脂および／または動植物油脂由来成分に含硫黄炭化水素化合物を硫黄分含有量が1質量ppm～2質量%となるように混合した被処理油と、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる元素を2種以上含んで構成される多孔性無機酸化物並びに該多孔性無機酸化物に担持された周期表第6A族及び第8族の元素から選ばれる金属を1種以上含有する硫化物触媒とを、水素圧力2～13MPa、液空間速度0.1～3.0h⁻¹、水素／油比150～1500NL／L、反応温度180～480℃の条件下で水素化处理（第1段目）して得られる留分をさらにアルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン、マグネシウム及びゼオライトから選ばれる物質より構成される多孔性無機酸化物並びに該多孔性無機酸化物に担持された周期表第

8族の元素から選ばれる金属を1種以上含有する触媒を用いて水素圧力2～13MPa、液空間速度0.1～3.0h⁻¹、水素／油比250～1500NL／L、反応温度150～380℃の条件下でさらに水素化处理（第2段目）して得られる環境低負荷型軽油基材5～90容量%と原油等から精製された水素化精製油95～100容量%とを混合し、且つ低温流動性向上剤を10～1000質量ppm添加して製造される、90%留出温度が360℃以下、引火点が45℃以上、セタン価が50以上、目詰まり点が-5℃以下、（曇り点－目詰まり点）の値が+5℃以上、硫黄分が10質量ppm以下、酸素分が1質量%以下、トリグリセライド分が0.01質量%以下、脂肪酸アルキルエステル分が3.5質量%以下、全酸価が0.13mg KOH／g以下、且つ酸化安定性試験後の酸価増加量が0.12mg KOH／g以下であることを特徴とする軽油組成物に関するものである。

[0009] また本発明は、上記環境低負荷型軽油基材の総パラフィン量に対するイソパラフィン量の割合が0.20以上0.80以下であることを特徴とする前記記載の軽油組成物に関するものである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、動植物油脂および動植物油脂由来成分であるトリグリセリド含有炭化水素を原料として製造された環境低負荷型軽油基材を含有することにより、従来の軽油組成物では実現が困難であったライフサイクルCO₂排出特性に優れ、且つ従来の動植物油脂由来燃料では実現が困難であった酸化安定性、低温流動性の全てに優れた軽油組成物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の軽油組成物の構成成分として、水素の存在下、動植物油脂および／または動植物油脂由来成分に含硫黄炭化水素化合物を硫黄分含有量が1質量ppm～2質量%となるように混合した被処理油と、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる元素を2種以上含んで構成される多孔性無機酸化物並びに該多孔性無機酸化物に担持

された周期表第6 A族及び第8族の元素から選ばれる金属を1種以上含有する硫化物触媒とを、水素圧力2～13 MPa、液空間速度0.1～3.0 h⁻¹、水素／油比150～1500 NL／L、反応温度180～480℃の条件下で水素化処理（第1段目）して得られる留分をさらにアルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン、マグネシウム及びゼオライトから選ばれる物質より構成される多孔性無機酸化物並びに該多孔性無機酸化物に担持された周期表第8族の元素から選ばれる金属を1種以上含有する触媒を用いて水素圧力2～13 MPa、液空間速度0.1～3.0 h⁻¹、水素／油比250～1500 NL／L、反応温度150～380℃の条件下でさらに水素化処理（第2段目）して得られる環境低負荷型軽油基材が用いられる。

[0012] 本発明にかかる環境低負荷型軽油基材とは、所定の原料油を特定条件下に水素化処理して得られる低硫黄の軽油留分、灯油留分、若しくはそれらの混合物である。

該所定の原料油としては、動植物油脂および／または動植物油脂由来成分に含硫黄炭化水素化合物を硫黄分含有量が1質量ppm～2質量%、好ましくは1質量ppm～1質量%となるように混合した被処理油が用いられる。

本発明における動植物油脂および／または動植物油脂由来成分とは、天然もしくは人工的に生産、製造される動植物油脂および／またはこれらの油脂を由来して生産、製造される成分をいう。動物油脂および動物油の原料としては、牛脂、牛乳脂質（バター）、豚脂、羊脂、鯨油、魚油、肝油等が挙げられ、植物油脂および植物油原料としては、ココヤシ、パームヤシ、オリーブ、べにばな、菜種（菜の花）、米ぬか、ひまわり、綿実、とうもろこし、大豆、ごま、アマニ等の種子部及びその他の部分が挙げられるが、これ以外の油脂、油であっても使用に問題はない。これらの原料油に関してはその状態が固体、液体であることは問わないが、取り扱いの容易さおよび二酸化炭素吸収能や生産性の高さから植物油脂、植物油を原料とする方が好ましい。また、本発明においては、これらの動物油、植物油を民生用、産業用、食用等で使用した廃油も雑物等の除去工程を加えた後に原料とすることができる。

。

[0013] 動植物油脂および動植物油脂由来成分中に含有されるグリセライド化合物の脂肪酸部分の代表的な組成としては、飽和脂肪酸と称する分子構造中に不飽和結合を有しない脂肪酸である酪酸 (C_3H_7COOH)、カプロン酸 ($C_5H_{11}COOH$)、カプリル酸 ($C_7H_{15}COOH$)、カプリン酸 ($C_9H_{19}COOH$)、ラウリン酸 ($C_{11}H_{23}COOH$)、ミリスチン酸 ($C_{13}H_{27}COOH$)、パルミチン酸 ($C_{15}H_{31}COOH$)、ステアリン酸 ($C_{17}H_{35}COOH$)、及び不飽和結合を1つもしくは複数有する不飽和脂肪酸であるオレイン酸 ($C_{17}H_{33}COOH$)、リノール酸 ($C_{17}H_{31}COOH$)、リノレン酸 ($C_{17}H_{29}COOH$)、リシノレン酸 ($C_{17}H_{32}(OH)COOH$) 等が挙げられる。自然界の物質におけるこれら脂肪酸の炭化水素部は一般に直鎖であることが多いが、本発明において本発明で規定する性状を満たす限りで、側鎖を有する構造、すなわち異性体であっても使用することができる。また、不飽和脂肪酸における分子中の不飽和結合の位置も、本発明において本発明で規定する性状を満たす限りで、自然界で一般に存在確認されているものだけでなく、化学合成によって任意の位置に設定されたものも使用することができる。

動植物油脂および動植物油脂由来成分はこれらの脂肪酸を1種または複数種有しており、原料によってその有する脂肪酸類は異なっている。例えば、ココヤシ油はラウリン酸、ミリスチン酸等の飽和脂肪酸を比較的多く有しているが、大豆油はオレイン酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸を多く有している。

[0014] また、原料油（被処理油）に含まれる含硫黄炭化水素化合物は特に制限されないが、具体的には、スルフィド、ジスルフィド、ポリスルフィド、チオール、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン及びこれらの誘導体などが挙げられる。被処理油に含まれる含硫黄炭化水素化合物は単一の化合物であってもよく、あるいは2種以上の混合物であってもよい。さらに、硫黄分を含有する石油系炭化水素留分を動植物油脂および動植物油脂由来

成分に混合してもよい。

[0015] 本発明においては、前記原料油（被処理油）に２段階の水素化処理を施すことにより、

所定の環境低負荷型軽油基材を製造する。

[0016] 原料油の水素化処理（第１段目）条件としては、水素圧力が $2 \sim 13 \text{ MPa}$ 、液空間速度が $0.1 \sim 3.0 \text{ h}^{-1}$ 、水素／油比が $150 \sim 1500 \text{ NL/L}$ である条件下で行われることが望ましく、水素圧力が $3 \sim 12 \text{ MPa}$ 、液空間速度が $0.2 \sim 2.0 \text{ h}^{-1}$ 、水素／油比が $200 \sim 1200 \text{ NL/L}$ である条件がより望ましく、水素圧力が $4 \sim 10.5 \text{ MPa}$ 、液空間速度が $0.25 \sim 1.0 \text{ h}^{-1}$ 、水素／油比が $300 \sim 1000 \text{ NL/L}$ である条件がさらに望ましい。

これらの条件はいずれも反応活性を左右する因子であり、例えば、水素圧力および水素／油比が前記下限値に満たない場合には反応性の低下や急速な活性低下を招く恐れがあり、水素圧力および水素／油比が前記上限値を超える場合には圧縮機等の過大な設備投資を要する恐れがある。液空間速度は低いほど反応に有利な傾向にあるが、前記下限未満の場合は極めて大きな反応塔容積が必要となり過大な設備投資となる傾向にあり、他方、前記上限を超えている場合は反応が十分進行しなくなる傾向にある。

[0017] 反応温度は目的とする原料油重質留分の分解率あるいは目的とする留分収率を得るために任意に設定することができる。さらに、水素化処理（第１段目）における前処理触媒によって処理された留出油に含まれる酸素分を上記上限値内の抑えるために、水素化処理（第１段目）における前処理触媒部分の反応温度と水素化分解触媒部分の反応温度をそれぞれ任意に設定することができる。反応器全体の平均温度としては、一般的には $180 \sim 480^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、望ましくは $220 \sim 400^\circ\text{C}$ 、さらに望ましくは $260 \sim 360^\circ\text{C}$ の範囲に設定する。反応温度が前記下限値に満たない場合には、反応が十分に進行しなくなる恐れがあり、前記上限値を超える場合には過度に分解が進行し、液生成物留率の低下を招く傾向にある。

- [0018] 水素化処理（第１段目）の触媒としては、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる元素を２種以上含んで構成される多孔性無機酸化物並びに該多孔性無機酸化物に担持された周期表第６Ａ族及び第８族の元素から選ばれる金属を１種以上含有する硫化物触媒が用いられる。
- [0019] 水素化処理（第１段目）触媒の担体としては、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる元素を２種以上含んで構成される多孔性の無機酸化物が用いられる。一般的にはアルミナを含む多孔性無機酸化物であり、その他の担体構成成分としてはシリカ、ジルコニア、ボリア、チタニア、マグネシアなどが挙げられる。望ましくはアルミナとその他構成成分から選ばれる少なくとも１種類以上を含む複合酸化物である。また、このほかの成分として、リンを含んでいてもよい。アルミナ以外の成分の合計含有量は１～２０重量％であることが好ましく、２～１５重量％がより望ましい。アルミナ以外の成分の合計含有量が１重量％に満たない場合、十分な触媒表面積を得ることが出来ず、活性が低くなる恐れがあり、一方含有量が２０重量％を超える場合、担体の酸性質が上昇し、コーク生成による活性低下を招く恐れがある。リンを担体構成成分として含む場合には、その含有量は、酸化物換算で１～５重量％であることが望ましく、２～３．５重量％がさらに望ましい。
- [0020] アルミナ以外の担体構成成分である、シリカ、ジルコニア、ボリア、チタニア、マグネシアの前駆体となる原料は特に限定されず、一般的なケイ素、ジルコニウム、ボロン、チタン又はマグネシウムを含む溶液を用いることができる。例えば、ケイ素についてはケイ酸、水ガラス、シリカゾルなど、チタンについては硫酸チタン、四塩化チタンや各種アルコキサイド塩など、ジルコニウムについては硫酸ジルコニウム、各種アルコキサイド塩など、ボロンについてはホウ酸などを用いることができる。マグネシウムについては、硝酸マグネシウムなどを用いることができる。リンとしては、リン酸あるいはリン酸のアルカリ金属塩などを用いることができる。

- [0021] これらのアルミナ以外の担体構成成分の原料は、担体の焼成より前のいずれかの工程において添加する方法が望ましい。例えば予めアルミニウム水溶液に添加した後にこれらの構成成分を含む水酸化アルミニウムゲルとしてもよく、調合した水酸化アルミニウムゲルに添加してもよく、あるいは市販のアルミナ中間体やベーマイトパウダーに水あるいは酸性水溶液を添加して混練する工程に添加してもよいが、水酸化アルミニウムゲルを調合する段階で共存させる方法がより望ましい。これらのアルミナ以外の担体構成成分の効果発現機構は解明できていないが、アルミニウムと複合的な酸化物状態を形成していると思われ、このことが担体表面積の増加や、活性金属となんらかの相互作用を生じることにより、活性に影響を及ぼしていることが考えられる。
- [0022] 水素化処理（第１段目）触媒の活性金属としては、周期表第６Ａ族および第８族金属から選ばれる少なくとも一種類の金属を含有し、望ましくは第６Ａ族および第８族から選択される二種類以上の金属を含有している。例えば、 Co-Mo 、 Ni-Mo 、 Ni-Co-Mo 、 Ni-W などが挙げられ、水素化処理（第１段目）に際しては、これらの金属を硫化物の状態に転換して使用する。
- [0023] 活性金属の含有量は、例えば、 W と Mo の合計担持量は、望ましくは酸化物換算で触媒重量に対して１２～３５重量％、より望ましくは１５～３０重量％である。 W と Mo の合計担持量が前記下限値に満たない場合、活性点数の減少により活性が低下する可能性があり、前記上限値を超える場合には、金属が効果的に分散せず、同様に活性の低下を招く可能性がある。また、 Co と Ni の合計担持量は、望ましくは酸化物換算で触媒重量に対して１．５～１０重量％、より望ましくは２～８重量％である。 Co と Ni の合計担持量が１．５重量％未満の場合には十分な助触媒効果が得られず活性が低下してしまう恐れがあり、１０重量％より多い場合には、金属が効果的に分散せず、同様に活性の低下を招く可能性がある。
- [0024] 上記水素化処理（第１段目）触媒のいずれの触媒において、活性金属を触

媒に含有させる方法は特に限定されず、通常、脱硫触媒を製造する際に適用される公知の方法を用いることができる。通常は、活性金属の塩を含む溶液を触媒担体に含浸する方法が好ましく採用される。また平衡吸着法、Pore-filling法、Incipient-wetness法なども好ましく採用される。例えば、Pore-filling法は、担体の細孔容積を予め測定しておき、これと同じ容積の金属塩溶液を含浸する方法であるが、含浸方法は特に限定されるものではなく、金属担持量や触媒担体の物性に応じて適当な方法で含浸することができる。

[0025] 水素化処理（第1段目）の反応器形式は、固定床方式であってもよい。すなわち、水素は原料油に対して向流または並流のいずれの形式をとることもでき、また、複数の反応塔を有し向流、並流を組み合わせた形式のものでもよい。一般的な形式としてはダウフローであり、気液双並流形式を採用することができる。また、反応器は単独または複数を組み合わせてもよく、一つの反応器内部を複数の触媒床に区分した構造を採用しても良い。本発明において、反応器内で水素化精製された留出油は気液分離工程、精留工程等を経て所定の留分に分画される。このとき、反応に伴い生成する水分あるいは原料油に硫黄分が含まれている場合には硫化水素が発生する可能性があるが、複数の反応器の間や生成物回収工程に気液分離設備やその他の副生ガス除去装置を設置しても良い。

[0026] 一般的に水素ガスは加熱炉を通過前あるいは通過後の原料油に随伴して最初の反応器の入口から導入するが、これとは別に、反応器内の温度を制御するとともに、できるだけ反応器内全体に渡って水素圧力を維持する目的で触媒床の間や複数の反応器の間に導入してもよい。このようにして導入される水素をクエンチ水素と呼称する。このとき、原料油に随伴して導入する水素に対するクエンチ水素との割合は望ましくは10～60容量%以上、より望ましくは15～50容量%以上である。クエンチ水素の割合が前記下限値より低い場合には後段反応部位での反応が十分進行しない恐れがあり、前記上限値を超える場合には反応器入口付近での反応が十分進行しない恐れがある

。

[0027] 上記水素化処理（第１段目）により得られる留分は、さらに第２段目の水素化処理が施される。

水素化処理（第２段目）条件としては、水素圧力が $2 \sim 13 \text{ MPa}$ 、液空間速度が $0.1 \sim 3.0 \text{ h}^{-1}$ 、水素／油比が $250 \sim 1500 \text{ NL/L}$ である条件下で行われることが望ましく、水素圧力が $2.5 \sim 10 \text{ MPa}$ 、液空間速度が $0.5 \sim 2.0 \text{ h}^{-1}$ 、水素／油比が $380 \sim 1200 \text{ NL/L}$ である条件がより望ましく、水素圧力が $3 \sim 8 \text{ MPa}$ 、液空間速度が $0.8 \sim 1.8 \text{ h}^{-1}$ 、水素／油比が $350 \sim 1000 \text{ NL/L}$ である条件がさらにより望ましい。

これらの条件はいずれも反応活性を左右する因子であり、例えば水素圧力および水素／油比が前記下限値に満たない場合には反応性の低下や急速な活性低下を招く恐れがあり、水素圧力および水素／油比が前記上限値を超える場合には圧縮機等の過大な設備投資を要する恐れがある。液空間速度は低いほど反応に有利な傾向にあるが、前記下限未満の場合は極めて大きな反応塔容積が必要となり過大な設備投資となる傾向にあり、他方、前記上限を超えている場合は反応が十分進行しなくなる傾向にある。

[0028] 反応温度は目的とする原料油重質留分の分解率あるいは目的とする留分収率を得るために任意に設定することができる。さらに、水素化処理（第２段目）における前処理触媒によって処理された留出油に含まれる酸素分を上記上限値内の抑えるために、水素化処理（第２段目）における前処理触媒部分の反応温度と水素化分解触媒部分の反応温度をそれぞれ任意に設定することができる。反応器全体の平均温度としては、一般的には $150 \sim 380^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、望ましくは $180 \sim 350^\circ\text{C}$ 、さらに望ましくは $210 \sim 330^\circ\text{C}$ の範囲に設定する。反応温度が前記下限値に満たない場合には、反応が十分に進行しなくなる恐れがあり、前記上限値を超える場合には過度に分解が進行し、液生成物留率の低下を招く傾向にある。

[0029] 水素化処理（第２段目）の触媒としては、アルミニウム、ケイ素、ジルコ

ニウム、ホウ素、チタン、マグネシウム及びゼオライトから選ばれる物質より構成される多孔性の無機酸化物並びに該多孔性無機酸化物に担持された周期表第 8 族の元素から選ばれる金属を 1 種以上含有する触媒が用いられる。

水素化処理（第 2 段目）触媒の担体として用いられる多孔性の無機酸化物としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ボリア、シリカ、あるいはゼオライトがあり、本発明ではこのうちチタニア、ジルコニア、ボリア、シリカおよびゼオライトのうち少なくとも 1 種類とアルミナによって構成されているものが好ましい。その製造法は特に限定されないが、各元素に対応した各種ゾル、塩化合物などの状態の原料を用いて任意の調製法を採用することができる。さらには一旦シリカアルミナ、シリカジルコニア、アルミナチタニア、シリカチタニア、アルミナボリアなどの複合水酸化物あるいは複合酸化物を調製した後に、アルミナゲルやその他水酸化物の状態あるいは適当な溶液の状態に調製工程の任意の工程で添加して調製してもよい。アルミナと他の酸化物との比率は多孔質担体に対して任意の割合を取り得るが、好ましくはアルミナが 90 質量%以下、さらに好ましくは 60 質量%以下、より好ましくは 40 質量%以下であり、好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 20 質量%以上である。

[0030] ゼオライトは結晶性アルミノシリケートであり、フォージャサイト、ペントシル、モルデナイトなどが挙げられ、所定の水熱処理および／または酸処理によって超安定化したもの、あるいはゼオライト中のアルミナ含有量を調整したものを用いることができる。好ましくはフォージャサイト、モルデナイト、特に好ましくは Y 型、ベータ型が用いられる。Y 型は超安定化したものが好ましく、水熱処理により超安定化したゼオライトは本来の 20 Å 以下のミクロ細孔と呼ばれる細孔構造に加え、20～100 Å の範囲に新たな細孔が形成される。水熱処理条件は公知の条件を用いることができる。

[0031] 水素化処理（第 2 段目）触媒の活性金属としては、周期表第 8 族の元素から選ばれる 1 種以上の金属が用いられる。これらの金属の中でも、Pd、Pt、Rh、Ir、Au、Ni から選ばれる 1 種以上の金属を用いることが好

ましく、組み合わせて用いることがより好ましい。好適な組み合わせとしては、例えば、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などが挙げられる。このうち、Pd-Pt、Pd-Ni、Pt-Ni、Pd-Ir、Pt-Rh、Pt-Ir、Rh-Ir、Pd-Pt-Rh、Pd-Pt-Ni、Pd-Pt-Irの組み合わせがより好ましく、Pd-Pt、Pd-Ni、Pt-Ni、Pd-Ir、Pt-Ir、Pd-Pt-Ni、Pd-Pt-Irの組み合わせがさらに好ましい。

[0032] 触媒質量を基準とする活性金属の合計含有量としては、金属として0.1～2質量%が好ましく、0.2～1.5質量%がより好ましく、0.5～1.3質量%がさらに好ましい。金属の合計担持量が0.1質量%未満であると、活性点が少なくなり、十分な活性が得られなくなる傾向がある。他方、2質量%を越えると、金属が効果的に分散せず、十分な活性が得られなくなる傾向がある。

[0033] 上記水素化処理（第2段目）触媒のいずれの触媒において、活性金属を触媒に含有させる方法は特に限定されず、通常の脱硫触媒を製造する際に適用される公知の方法を用いることができる。通常は、活性金属の塩を含む溶液を触媒担体に含浸する方法が好ましく採用される。また平衡吸着法、Pore-filling法、Incipient-wetness法なども好ましく採用される。例えば、Pore-filling法は、担体の細孔容積を予め測定しておき、これと同じ容積の金属塩溶液を含浸する方法であるが、含浸方法は特に限定されるものではなく、金属担持量や触媒担体の物性に応じて適当な方法で含浸することができる。

[0034] 本発明で用いられる上記水素化処理（第2段目）触媒は、反応に供する前に触媒に含まれる活性金属を還元処理しておくことが好ましい。還元条件は特に限定されないが、水素気流下、200～400℃の温度で処理すること

によって還元される。好ましくは、 $240 \sim 380^{\circ}\text{C}$ の範囲で処理することが好ましい。還元温度が 200°C に満たない場合、活性金属の還元が十分進行せず、水素化脱酸素および水素化異性化活性が発揮できない恐れがある。また、還元温度が 400°C を超える場合、活性金属の凝集が進行し、同様に活性が発揮できなくなる恐れがある。

[0035] 水素化処理（第２段目）の反応器形式は、固定床方式であってもよい。すなわち、水素は原料油に対して向流または並流のいずれの形式をとることもでき、また、複数の反応塔を有し向流、並流を組み合わせた形式のものでもよい。一般的な形式としてはダウンフローであり、気液双並流形式を採用することができる。また、反応器は単独または複数を組み合わせてもよく、一つの反応器内部を複数の触媒床に区分した構造を採用しても良い。本発明において、反応器内で水素化精製された留出油は気液分離工程、精留工程等を経て所定の留分に分画される。このとき、反応に伴い生成する水分あるいは原料油に硫黄分が含まれている場合には硫化水素が発生する可能性があるが、複数の反応器の間や生成物回収工程に気液分離設備やその他の副生ガス除去装置を設置しても良い。

[0036] 一般的に水素ガスは加熱炉を通過前あるいは通過後の原料油に随伴して最初の反応器の入口から導入するが、これとは別に、反応器内の温度を制御するとともに、できるだけ反応器内全体に渡って水素圧力を維持する目的で触媒床の間や複数の反応器の間に導入してもよい。このようにして導入される水素をクエンチ水素と呼称する。このとき、原料油に随伴して導入する水素に対するクエンチ水素との割合は望ましくは $10 \sim 60$ 容量%以上、より望ましくは $15 \sim 50$ 容量%以上である。クエンチ水素の割合が前記下限値より低い場合には後段反応部位での反応が十分進行しない恐れがあり、前記上限値を超える場合には反応器入口付近での反応が十分進行しない恐れがある。

[0037] 上記の２段階の水素化処理により本発明の構成成分である環境低負荷型軽油基材が得られる。

上記環境低負荷型軽油基材において、基材中の総パラフィン量に対するイソパラフィン量の割合は0.20以上0.80以下であることが好ましい。当該割合は、0.30以上0.75以下であることがより好ましく、0.40以上0.70以下であることがさらに好ましい。イソパラフィン量の割合が0.20未満では、ノルマルパラフィン量が多いために流動性向上剤の核剤が共結晶化することができず、流動性向上剤による析出ワックスの微細化が困難となるため好ましくなく、イソパラフィン量の割合が0.80を超えると基材としてのセタン価が低下してしまうために製品軽油としての燃焼性が低下し、やはり好ましくない。

[0038] 本発明の軽油組成物は、前記の環境低負荷型軽油基材と以下に述べる原油等から精製された水素化精製油を所定割合で混合し、かつ低温流動性向上剤を所定量添加することにより製造される。

[0039] 該原油等から精製された水素化精製油としては、原油の常圧蒸留装置から得られる直留軽油、常圧蒸留装置から得られる直留重質油や残査油を減圧蒸留装置で処理して得られる減圧軽油、減圧重質軽油あるいは脱硫重油を接触分解または水素化分解して得られる接触分解軽油または水素化分解軽油、これらの石油系炭化水素を水素化精製して得られる水素化精製軽油若しくは水素化脱硫軽油、原油の常圧蒸留により得られる直留灯油、水素化分解軽油と共に製造される水素化分解灯油、上記の灯油留分を水素化精製して得られる水素化精製灯油等が挙げられる。

これらの水素化精製油は、所定の条件を満たす範疇で、複数の軽油留分基材及び灯油留分基材を配合して構成することができる。また、天然ガス、アスファルト、石炭、バイオマスなどを原料にして合成される合成軽油等も使用することができる。

[0040] 該水素化精製油を製造する際の水素化処理は、石油精製における一般的な水素化脱硫装置を用いて行うことができる。水素化処理条件は、通常、反応温度170～320℃、水素圧力2～10MPa、LHSV0.1～2h⁻¹、水素／油比100～800NL／Lである。好ましくは反応温度175℃

～300℃、水素圧力2.5～8MPa、LHSV0.2～1.5h⁻¹、水素／油比150～600NL／Lであり、さらに好ましくは反応温度180℃～280℃、水素圧力3～7MPa、LHSV0.3～1.2h⁻¹、水素／油比150～500NL／Lである。反応温度は低温ほど水素化反応には有利であるが、脱硫反応には好ましくない。水素圧力、水素／油比は高いほど脱硫、水素化反応とも促進されるが、経済的に最適点が存在する。LHSVは低いほど反応に有利であるが、低すぎる場合には極めて大きな反応塔容積が必要となり過大な設備投資となるので不利である。

水素化精製に用いられる触媒は一般的な水素化脱硫用触媒を適用できる。活性金属としては、通常、周期表第6A族および第8族金属が好ましく用いられ、例えばCo-Mo, Ni-Mo, Co-W, Ni-Wが挙げられる。担体としてはアルミナを主成分とした多孔質無機酸化物が用いられる。これらの条件、触媒は原料油の性状を満たす限りにおいて特に限定されるものではない。

[0041] 原料油を水素化処理する装置はいかなる構成でもよく、反応塔は単独でもまたは複数を組み合わせてもよく、複数の反応塔の間に水素を追加注入してもよく、気液分離操作や硫化水素除去設備を有していてもよい。

水素化処理装置の反応形式は、固定床方式が好ましく採用される。水素は原料油に対して、向流または並流のいずれの形式をとることができ、また、複数の反応塔を有し、向流、並流を組み合わせた形式のものでもよい。一般的な形式としてはダウンフローであり、気液双並流形式が好ましい。反応塔の中段には反応熱の除去、あるいは水素分圧を上げる目的で水素ガスをクエンチとして注入してもよい。

[0042] 本発明において、前記の環境低負荷型軽油基材と原油等から精製された水素化精製油の混合割合は、環境低負荷型軽油基材が5～90容量%、好ましくは10～80容量%、より好ましくは20～70容量%、原油等から精製された水素化精製油が95～10容量%、好ましくは90～20容量%、より好ましくは80～30容量%である。

上記の混合油には、低温性能を向上させるために低温流動性向上剤を配合する。配合割合は、混合油に対して10～1000質量ppmであり、好ましくは50～750質量ppm、より好ましくは100～500質量ppm、更に好ましくは150～300質量ppmである。低温流動性向上剤の種類は特に限定されないが、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アルケニルコハク酸アミドなどの一般的なものが使用できる。

[0043] 本発明の軽油組成物は、90%留出温度が360℃以下、引火点が45℃以上、セタン価が50以上、目詰まり点が-5℃以下、硫黄分が10質量ppm以下、酸素分が1質量%以下、トリグリセライド分が0.01質量%以下、脂肪酸アルキルエステル分が3.5質量%以下、全酸価が0.13mg KOH/g以下、且つ酸化安定性試験後の酸価増加量が0.12mg KOH/g以下であり、また（曇り点-目詰まり点）の値が+5℃以上であるものが好ましい。

[0044] 本発明の軽油組成物の目詰まり点（CFPP）は、JIS 2号軽油規格である-5℃以下を満たすことが必要であり、さらに、ディーゼル車のプレフィルタ閉塞防止の点から、-6℃以下であることが好ましく、-7℃以下であることがより好ましい。ここで目詰まり点とはJIS K 2288「軽油-目詰まり点試験方法」により測定される目詰まり点を指す。

[0045] 本発明の軽油組成物の（曇り点-目詰まり点）の値が+5℃以上であることが好ましく、より好ましくは+6℃以上、さらに好ましくは+7℃以上である。（曇り点-目詰まり点）の値が小さい場合、目詰まり点を下げる為に多量の灯油留分を混合する必要がある。灯油留分の混合量が増えると、製品の密度、動粘度が低下し、軽油のJIS規格に抵触する可能性があるとともに、実車性能への悪影響も考えられる。また、灯油留分は冬季には需要が逼迫する為、軽油への灯油留分の混合量を減らせることは、製品化のうえでコストダウンにも繋がる。なお、ここでいう曇り点とは、JIS K 2269「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」により測定される曇り点を意味する。

- [0046] 本発明の軽油組成物の硫黄分は、エンジンから排出される有害排気成分低減と排ガス後処理装置の性能向上の点から10質量ppm以下であることが必要であり、好ましくは7質量ppm以下、より好ましくは5質量ppm以下、さらに好ましくは3質量ppm以下、さらにより好ましくは1質量ppm以下である。なお、ここでいう硫黄分とは、JIS K 2541「硫黄分試験方法」により測定される軽油組成物全量基準の硫黄分の質量含有量を意味する。
- [0047] 本発明の軽油組成物の酸素分は、酸化安定性向上の観点から1質量%以下であることが必要であり、好ましくは0.8質量%以下、より好ましくは0.6質量%以下、さらに好ましくは0.4質量%以下、さらにより好ましくは0.2質量%以下である。なお、酸素分は一般的な元素分析装置で測定することができ、例えば、試料を白金炭素上でCOに転換し、あるいはさらにCO₂に転換した後に熱伝導度検出器を用いて測定することもできる。
- [0048] 本発明の軽油組成物の引火点は、45℃以上であることが必要である。引火点が45℃に満たない場合には、安全上の理由により軽油組成物として取り扱うことができない。同様の理由により、引火点は54℃以上であることが好ましく、58℃以上であることがより好ましい。なお、本発明でいう引火点はJIS K 2265「原油及び石油製品引火点試験方法」で測定される値を示す。
- [0049] 本発明の軽油組成物のトリグリセリド分は、部材への影響等も考慮し、0.01質量%以下であることが必要であり、好ましくは0.008質量%以下、より好ましくは0.005質量%以下である。なお、本発明でいうトリグリセリド分とは、EN 14105に準拠して測定される値を示す。
- [0050] 本発明の軽油組成物においては、エンジン燃焼等における燃え切り性の悪化の観点から脂肪酸アルキルエステル分は3.5質量%以下であることが必要である。好ましくは2.0質量%以下、より好ましくは1.0質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以下である。なお、ここでいう脂肪酸アルキルエステル分とはEN 14103に準拠して測定される脂肪酸アルキルエ

ステル分を意味する。

[0051] 本発明の軽油組成物におけるセタン価は50以上であることが必要であり、好ましくは52以上、より好ましくは54以上であり、さらに好ましくは55以上である。セタン価が50に満たない場合には、排出ガス中の NO_x 、PM及びアルデヒド類の濃度が高くなりやすい。また、排ガス中の黒煙低減の観点から、セタン価は90以下であることが好ましく、88以下であることがより好ましく、85以下であることがさらに好ましい。また本発明の軽油組成物においては、必要に応じてセタン価向上剤を適量配合し、得られる軽油組成物のセタン価を向上させることができる。なお、ここでいうセタン価とは、JIS K 2280「石油製品—燃料油—オクタン価及びセタン価試験方法並びにセタン指数算出方法」の「7. セタン価試験方法」に準拠して測定されるセタン価を意味する。

[0052] 本発明の軽油組成物の15°Cにおける密度は、発熱量確保の点から、750 kg/m³以上であることが好ましく、760 kg/m³以上がより好ましく、770 kg/m³以上がさらに好ましい。また、当該密度は、 NO_x 、PMの排出量を低減する点から、850 kg/m³以下であることが好ましく、845 kg/m³以下がより好ましく、840 kg/m³以下がさらに好ましい。なお、ここでいう密度とは、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」により測定される密度を意味する。

[0053] 本発明の軽油組成物は、HFRR摩耗痕径（WS1.4）が好ましくは410 μm 以下、より好ましくは400 μm 以下となる潤滑性能を有することが望ましい。HFRR摩耗痕径（WS1.4）が410 μm を超える場合は、特に分配型噴射ポンプを搭載したディーゼルエンジンにおいて、運転中のポンプの駆動トルク増、ポンプ各部の摩耗増を引き起こし、排ガス性能、微小粒子性能の悪化のみならずエンジン自体が破壊される恐れがある。また、高圧噴射が可能な電子制御式燃料噴射ポンプにおいても、摺動面等の摩耗が懸念される。

なお、本発明でいうHFRR摩耗痕径（WS 1. 4）とは、社団法人石油学会から発行されている石油学会規格JPI-5S-50-98「軽油－潤滑性試験方法」により測定される値を意味する。

[0054] 本発明の軽油組成物における芳香族分は、環境負荷低減効果を高め、NO_x及びPM低減の観点から、15容量%以下であることが好ましく、より好ましくは13容量%以下、さらに好ましくは10容量%以下である。なお、本発明でいう芳香族分とは、社団法人石油学会により発行されている石油学会法JPI-5S-49-97「炭化水素タイプ試験方法－高速液体クロマトグラフ法」に準拠され測定された芳香族分含有量の容量百分率（容量%）を意味する。

[0055] 本発明の軽油組成物の水分は、燃料タンク等への部材への悪影響、及びエステル化合物の加水分解抑制の観点から、300容量ppm以下であることが好ましく、250容量ppm以下であることがより好ましく、200容量ppm以下であることがさらに好ましい。なお、ここでいう水分とは、JIS K 2275「水分試験方法（原油及び石油製品）」で規定される水分である。

[0056] 本発明の軽油組成物における蒸留性状としては、90%留出温度が360℃以下であることが必要である。好ましくは340℃以下、より好ましくは330℃以下、さらに好ましくは320℃以下である。90%留出温度が前記上限値を超えると、PMや微小粒子の排出量が増加する傾向にある。また、90%留出温度は、好ましくは280℃以上、より好ましくは285℃以上、さらに好ましくは290℃以上、さらにより好ましくは295℃以上である。90%留出温度が前記下限値に満たないと、燃費向上効果が不十分となり、エンジン出力が低下する傾向にある。

[0057] 本発明の軽油組成物の30℃における動粘度は特に制限はないが、2.5 mm²/s以上であることが必要であり、2.7 mm²/s以上であることが好ましく、2.9 mm²/s以上であることがより好ましい。当該動粘度が2.5 mm²/sに満たない場合は、燃料噴射ポンプ側の燃料噴射時期制御が困

難となる傾向にあり、またエンジンに搭載された燃料噴射ポンプの各部における潤滑性が損なわれるおそれがある。また、本発明の軽油組成物の30℃における動粘度は $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $4.7\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $4.5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。当該動粘度が $5\text{ mm}^2/\text{s}$ を超えると、燃料噴射システム内部の抵抗が増加して噴射系が不安定化し、排出ガス中の NO_x 、PMの濃度が高くなってしまう。なお、ここでいう動粘度とは、JIS K 2283「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」により測定される動粘度を意味する。

[0058] 本発明の軽油組成物における10%残油の残留炭素分は、JIS 2号軽油規格である0.1質量%以下であることが必要である。さらに、微小粒子やPM低減の観点、並びにエンジンに搭載される排ガス後処理装置の性能維持の観点から、0.08質量%以下であることが好ましく、0.06質量%以下であることがより好ましい。なお、ここでいう10%残油の残留炭素分とは、JIS K 2270「原油及び石油製品—残留炭素分試験方法」により測定される10%残油の残留炭素分を意味する。

[0059] また、本発明の軽油組成物の全酸価は 0.13 mg KOH/g 以下であることが必要であり、好ましくは 0.10 mg KOH/g 以下、より好ましくは 0.08 mg KOH/g 以下である。全酸価は混合物内の遊離脂肪酸量を示しているため、この値が大きいと酸性化合物による部材への悪影響が懸念される。なお、ここでいう全酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」により測定される酸価を意味する。

[0060] 本発明の軽油組成物は、貯蔵安定性、部材への適合性の点から、酸化安定性試験後の酸価増加量は 0.12 mg KOH/g 以下であることが必要である。この酸価増加量は、 0.10 mg KOH/g 以下であることがより好ましく、 0.08 mg KOH/g 以下であることがさらに好ましい。なお、本発明でいう酸化安定性試験とは、ASTM D 2274-94に準拠して、115℃、酸素バブリング下、16時間の条件で実施するものである。

[0061] 本発明の軽油組成物においては、必要に応じてセタン価向上剤を適量配合し、得られる軽油組成物のセタン価を向上させることができる。

セタン価向上剤としては、軽油のセタン価向上剤として知られる各種の化合物を任意に使用することができ、例えば、硝酸エステルや有機過酸化物等が挙げられる。これらのセタン価向上剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いても良い。

[0062] 本発明においては、上述のセタン価向上剤の中でも硝酸エステルを用いることが好ましい。かかる硝酸エステルには、2-クロロエチルナイトレート、2-エトキシエチルナイトレート、イソプロピルナイトレート、ブチルナイトレート、第一アミルナイトレート、第二アミルナイトレート、イソアミルナイトレート、第一ヘキシルナイトレート、第二ヘキシルナイトレート、*n*-ヘプチルナイトレート、*n*-オクチルナイトレート、2-エチルヘキシルナイトレート、シクロヘキシルナイトレート、エチレングリコールジナイトレートなどの種々のナイトレート等が包含されるが、特に、炭素数6～8のアルキルナイトレートが好ましい。

[0063] セタン価向上剤の含有量は、組成物全量基準で500質量ppm以上であることが好ましく、600質量ppm以上であることがより好ましく、700質量ppm以上であることがさらに好ましく、800質量ppm以上であることがさらにより好ましく、900質量ppm以上であることが最も好ましい。セタン価向上剤の含有量が500質量ppmに満たない場合は、十分なセタン価向上効果が得られず、ディーゼルエンジン排出ガスのPM、アルデヒド類、さらにはNO_xが十分に低減されない傾向にある。また、セタン価向上剤の含有量の上限値は特に限定されないが、軽油組成物全量基準で、1400質量ppm以下であることが好ましく、1250質量ppm以下であることがより好ましく、1100質量ppm以下であることがさらに好ましく、1000質量ppm以下であることが最も好ましい。

[0064] セタン価向上剤は、常法に従い合成したものをを用いてもよく、また、市販品を用いてもよい。なお、セタン価向上剤と称して市販されているものは、

セタン価向上に寄与する有効成分（すなわちセタン価向上剤自体）を適当な溶剤で希釈した状態で入手されるのが通例である。このような市販品を使用して本発明の軽油組成物を調製する場合には、軽油組成物中の当該有効成分の含有量が上述の範囲内となることが好ましい。

[0065] 本発明の軽油組成物においては、上記セタン価向上剤以外の添加剤を必要に応じて配合することができ、特に、潤滑性向上剤および／または清浄剤が好ましく配合される。

[0066] 潤滑性向上剤としては、例えば、カルボン酸系、エステル系、アルコール系およびフェノール系の各潤滑性向上剤の１種又は２種以上が任意に使用可能である。これらの中でも、カルボン酸系及びエステル系の潤滑性向上剤が好ましい。

カルボン酸系の潤滑性向上剤としては、例えば、リノール酸、オレイン酸、サリチル酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ヘキサデセン酸及び上記カルボン酸の２種以上の混合物が例示できる。

エステル系の潤滑性向上剤としては、グリセリンのカルボン酸エステルが挙げられる。カルボン酸エステルを構成するカルボン酸は、１種であっても２種以上であってもよく、その具体例としては、リノール酸、オレイン酸、サリチル酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ヘキサデセン酸等がある。

[0067] 潤滑性向上剤の配合量は、HFRR摩耗痕径（WS 1. 4）が前述の好ましい範囲内であれば特に制限されないが、組成物全量基準で３５質量ppm以上であることが好ましく、５０質量ppm以上であることがより好ましい。潤滑性向上剤の配合量が前記の範囲内であると、配合された潤滑性向上剤の効能を有効に引き出すことができ、例えば分配型噴射ポンプを搭載したディーゼルエンジンにおいて、運転中のポンプの駆動トルク増を抑制し、ポンプの摩耗を低減させることができる。また、配合量の上限值は、それ以上加えても添加量に見合う効果が得られないことから、組成物全量基準で１５０質量ppm以下であることが好ましく、１０５質量ppm以下であることがより好ましい。

[0068] 清浄剤としては、例えば、イミド系化合物；ポリブテニルコハク酸無水物とエチレンポリアミン類とから合成されるポリブテニルコハク酸イミドなどのアルケニルコハク酸イミド；ペンタエリスリトールなどの多価アルコールとポリブテニルコハク酸無水物から合成されるポリブテニルコハク酸エステルなどのコハク酸エステル；ジアルキルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ビニルピロリドンなどとアルキルメタクリレートとのコポリマーなどの共重合系ポリマー、カルボン酸とアミンの反応生成物等の無灰清浄剤等が挙げられ、中でもアルケニルコハク酸イミド及びカルボン酸とアミンとの反応生成物が好ましい。これらの清浄剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0069] アルケニルコハク酸イミドを使用する例としては、分子量1000～3000程度のアルケニルコハク酸イミドを単独使用する場合と、分子量700～2000程度のアルケニルコハク酸イミドと分子量10000～20000程度のアルケニルコハク酸イミドとを混合して使用する場合とがある。

カルボン酸とアミンとの反応生成物を構成するカルボン酸は1種であっても2種以上であってもよく、その具体例としては、炭素数12～24の脂肪酸および炭素数7～24の芳香族カルボン酸等が挙げられる。炭素数12～24の脂肪酸としては、リノール酸、オレイン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、炭素数7～24の芳香族カルボン酸としては、安息香酸、サリチル酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、カルボン酸とアミンとの反応生成物を構成するアミンは、1種であっても2種以上であってもよい。ここで用いられるアミンとしては、オレイルアミンが代表的であるが、これに限定されるものではなく、各種アミンが使用可能である。

[0070] 清浄剤の配合量は特に制限されないが、清浄剤を配合した効果、具体的には、燃料噴射ノズルの閉塞抑制効果を引き出すためには、清浄剤の配合量を組成物全量基準で30質量ppm以上とすることが好ましく、60質量ppm以上とすることがより好ましく、80質量ppm以上とすることがさらに

好ましい。30質量ppmに満たない量を添加しても効果が現れない可能性がある。一方、配合量が多すぎても、それに見合う効果が期待できず、逆にディーゼルエンジン排出ガス中のNO_x、PM、アルデヒド類等を増加させる恐れがあることから、清浄剤の配合量は300質量ppm以下であることが好ましく、180質量ppm以下であることがより好ましい。

[0071] なお、先のセタン価向上剤の場合と同様、潤滑性向上剤又は清浄剤と称して市販されているものは、それぞれ潤滑性向上または清浄に寄与する有効成分が適当な溶剤で希釈された状態で入手されるのが通例である。このような市販品を本発明の軽油組成物に配合する際には、軽油組成物中の当該有効成分の含有量が上述の範囲内となることが好ましい。

[0072] また、本発明における軽油組成物の性能をさらに高める目的で、後述するその他の公知の燃料油添加剤（以下、便宜上「その他の添加剤」という。）を単独で、または数種類組み合わせて添加することもできる。その他の添加剤としては、フェノール系、アミン系などの酸化防止剤；サリチリデン誘導体などの金属不活性化剤；ポリグリコールエーテルなどの氷結防止剤；脂肪族アミン、アルケニルコハク酸エステルなどの腐食防止剤；アニオン系、カチオン系、両性系界面活性剤などの帯電防止剤；アゾ染料などの着色剤；シリコン系などの消泡剤等が挙げられる。

その他の添加剤の添加量は任意に決めることができるが、添加剤個々の添加量は、軽油組成物全量基準でそれぞれ好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.2質量%以下である。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明の動植物油脂および動植物油脂由来成分であるトリグリセリド含有炭化水素を原料として製造された環境低負荷型軽油基材を含有した軽油組成物は、ライフサイクルCO₂排出特性ならびに低温流動性、酸化安定性の全てに優れるものである。

実施例

[0074] 以下、実施例及び比較例に基づいて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何ら限定されるものではない。

[0075] (実施例 1 ～ 2 および比較例 1 ～ 4)

表 1 に示す性状を有する植物油脂を用い、該植物油脂に硫黄化合物 (DMDS ; ジメチルジサルファイド) を 5 質量 ppm 添加して原料油 (被処理油) を調製した。この被処理油を表 2 および表 3 に示す反応条件で水素化処理し、環境低負荷型軽油基材 1 ～ 4 を調製した。

また、表 1 に示す植物油脂をエステル化して植物油脂のアルキルエステル化合物を得た。この植物油脂のアルキルエステル化合物は、植物油脂とメタノールとの反応により得られたメチルエステル化合物であり、ここではアルカリ触媒 (ナトリウムメチラート) の存在下で 70℃、1 時間程度の攪拌を行い、アルキルアルコールと直接反応させてエステル化合物を得るエステル交換反応を用いた。

表 4 に示した環境低負荷型軽油基材、植物油脂のメチルエステル化合物および水素化精製油を調合して軽油組成物を製造した (実施例 1 ～ 2 および比較例 1 ～ 4)。

[0076] 調合した軽油組成物の調合比率、及びこの調合した軽油組成物に対して、15℃における密度、30℃における動粘度、引火点、硫黄分、酸素分、曇り点、目詰まり点、(曇り点－目詰まり点)、蒸留性状、芳香族含有量、セタン価、10%残油の残留炭素分、脂肪酸メチルエステル分、メタノール分、グリセライド分、全酸価、酸化安定性試験 (加速試験前後の酸価)、ライフサイクルCO₂排出量の計算結果を表 5 に示す。

[0077] なお、燃料油の性状は以下の方法により測定した。

密度は、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」により測定される密度を指す。

動粘度は、JIS K 2283「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」により測定される動粘度を指す。

引火点は、JIS K 2265「原油及び石油製品引火点試験方法」で測定される値を示す。

硫黄分は、J I S K 2 5 4 1「硫黄分試験方法」により測定される軽油組成物全量基準の硫黄分の質量含有量を指す。

酸素分は、元素分析法により測定した。

曇り点は、J I S K 2 2 6 9「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」により測定される曇り点を意味する。

目詰まり点は、J I S K 2 2 8 8「軽油一目詰まり点試験方法」により測定される目詰まり点を指す。

[0078] 蒸留性状は、全てJ I S K 2 2 5 4「石油製品－蒸留試験方法」によって測定される値である。

芳香族分は、社団法人石油学会により発行されている石油学会法J P I ー 5 S ー 4 9 ー 9 7「炭化水素タイプ試験方法－高速液体クロマトグラフ法」に準拠され測定された芳香族含有量の容量百分率（容量%）を意味する。

全酸価とは、J I S K 2 5 0 1「石油製品及び潤滑油－中和価試験方法」により測定される全酸価を意味する。

[0079] セタン価は、J I S K 2 2 8 0「石油製品－燃料油－オクタン価及びセタン価試験方法並びにセタン指数算出方法」の「7. セタン価試験方法」に準拠して測定されるセタン価を意味する。

10%残油の残留炭素分は、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」により測定される10%残油の残留炭素分を意味する。

脂肪酸メチルエステル分は、E N 1 4 1 0 3に準拠して測定される脂肪酸メチルエステル分を意味する。

トリグリセライド分は、E N 1 4 1 0 5に準拠して測定される値を示す。

[0080] （ライフサイクルCO₂算出）

ライフサイクルCO₂は、ディーゼルエンジン搭載車両における軽油組成物の燃焼に伴い発生したCO₂と、採掘から車両タンクへの燃料給油までに発生したCO₂と分けて算出した。

燃焼に伴い発生したCO₂（以下、「Tank to Wheel CO₂

」という。

) は、上記車両試験を行ったときの CO_2 排出量、走行燃費及び燃料密度に基づいて、各軽油組成物単位発熱量当たりの排出量として算出した。

また、採掘から車両タンクへの燃料給油までに発生した CO_2 （以下、「Well to Tank CO_2 」という。）は、原料及び原油ソースの採掘、輸送、加工、配送、車両への給油までの一連の流れにおける CO_2 排出量の総和として算出した。なお、「Well to Tank CO_2 」の算出にあたっては、下記（1 B）～（5 B）に示す二酸化炭素の排出量を加味して演算を行った。かかる演算に必要なデータとしては、本発明者らが有する製油所運転実績データを用いた。

[0081] （1 B）各種処理装置、ボイラー等設備の燃料使用に伴う二酸化炭素の排出量。

（2 B）水素を使用する処理においては、水素製造装置における改質反応に伴う二酸化炭素の排出量。

（3 B）接触分解装置等の連続触媒再生を伴う装置を経由する場合は、触媒再生に伴う二酸化炭素の排出量。

（4 B）軽油組成物を、横浜で製造又は陸揚げし、横浜から仙台まで配送し、仙台で車両に給油したときの二酸化炭素の排出量。

（5 B）動植物油脂および動植物油脂由来の成分は原産地をマレーシアおよびその周辺地域とし、製造を横浜で行うとした際の二酸化炭素の排出量。

なお、動植物油脂および動植物油脂由来の成分を使用した場合、いわゆる京都議定書においてはこれらの燃料に起因する二酸化炭素は排出量として計上されないルールが適用される。本計算においては、燃焼時に発生する「Tank to Wheel CO_2 」に対してこれを適用させた。

[0082] （酸化安定性試験）

115℃、酸素バブリング下、16時間の条件で燃料を加速劣化させ、試験前後での酸化を測定した。なお、ここでいう酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」により測定される全酸価を意

味する。

[0083] 実施例および比較例で使用した軽油組成物は、表 5 に示すとおり、水環境低負荷型軽油基材、植物油脂のメチルエステル化物および水素化精製油を特定の割合で調合して製造したものである。

[0084] 表 5 から明らかなように、所定条件下にて 2 段階で水素化処理することにより得られる環境低負荷型軽油基材および水素化精製油とを混合し、かつ低温流動性向上剤を、それぞれ本発明で規定される範囲内で配合した実施例 1、2 においては、90%留出温度が 360℃以下、引火点 45℃以上、セタン価が 50 以上、目詰まり点 -5℃以下、(曇り点 - 目詰まり点) の値が +5℃以上、硫黄分が 10 質量 ppm 以下、酸素分 1 質量%以下、トリグリセライド分 0.01 質量%以下、脂肪酸アルキルエステル分 3.5 質量%以下、酸価 0.13 mg KOH/g 以下、且つ酸化安定性試験後の酸価増加量が 0.12 mg KOH/g 以下の軽油組成物を容易にかつ確実に得ることができた。一方、上記特定の環境低負荷型軽油基材を用いずに軽油組成物を調製した比較例 1 ~ 4 においては、本発明の目的とする軽油組成物は必ずしも得られない。

[0085]

[表1]

		植物油脂
密度(15°C) kg/m ³		916
動粘度(30°C) mm ² /s		—
C 質量%		77.3
H 質量%		12.0
窒素分 質量ppm		10.6
硫黄分 質量%		<1
全酸価 mgKOH/g		0.07
油脂中の 脂肪酸基 構成比率	酪酸基	0
	カプロン酸基	0
	カプリル酸基	0
	カプリン酸基	0
	ラウリン酸基	0
	ミリスチン酸基	1
	パルミチン酸基	44
	ステアリン酸基	5
	オレイン酸基	39
	リノール酸基	10
質量%		リノレン酸基 0

[表2]

水素化処理条件1(第1段目)	
触媒	Ni-Mo/シリカ・アルミナ
処理温度 °C	280
水素分圧 MPa	11
LHSV h ⁻¹	0.5
水素／油比 NL/L	510

[表3]

水素化処理条件2(第2段目)		
触媒	前段	Ni-Mo/シリカ・アルミナ
	後段	Pt-Pd/ZSM-5
処理温度 °C		300~340°C
水素分圧 MPa		6
LHSV h ⁻¹		0.5
水素／油比 NL/L		510

[表4]

	環境低負荷型軽油基材					植物油脂 メチルエステル	水素化 精製油 1	水素化 精製油 2
	植物油脂 水素化処理油1	植物油脂 水素化処理油2	植物油脂 水素化処理油3	植物油脂 水素化処理油4	植物油脂 水素化処理油4			
密度(15°C) kg/m ³	775	781	780	812	812	874	793	840
動粘度(30°C) mm ² /s	4.1	3.8	3.5	2.9	2.9	5.1	1.5	3.6
引火点 °C	116	112	90	132	132	181	45	72
硫黄分 質量ppm	<1	<1	<1	<1	<1	<1	8	6
酸素分 質量%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	11.9	<0.1	<0.1
雲り点 °C	20.0	-2.0	-13.0	<-45	<-45	16.0	<-45	-1.0
目詰まり点 °C	20.0	-2.0	-13.0	<-45	<-45	16.0	<-45	-1.0
10%留出温度	285.0	274.0	260.5	281.0	281.0	335.0	177.5	226.0
50%留出温度	290.5	282.5	276.0	286.5	286.5	354.0	183.5	278.0
90%留出温度	301.0	294.5	288.5	295.0	295.0	359.0	189.0	331.0
95%留出温度	304.0	298.5	292.5	298.0	298.0	-	191.0	347.0
(イソパラフィン量/総パラフィン量)	0	0.5	0.75	1.0	1.0	-	-	-
芳香族分 全芳香族分	<1	<1	<1	<1	<1	-	17.9	22.9
容量% 1環芳香族分	<1	<1	<1	<1	<1	-	17.0	19.4
セタン価	100	58	39	19	19	52	45	54
全酸価 mgKOH/g	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	0.01

[表5]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
水素化精製油1 容量%		35	10	10	40	10	40
水素化精製油2 容量%		55	70	90	40	70	40
植物油脂水素化处理油1 容量%							20
植物油脂水素化处理油2 容量%		10					
植物油脂水素化处理油3 容量%			20				
植物油脂水素化处理油4 容量%						20	
植物油脂メチルエステル化物 容量%					20		
低温流動性向上剤 mg/L		150	150	150	150	150	150
密度(15℃) kg/m ³		818	823	818	828	830	809
動粘度(30℃) mm ² /s		3.1	4.2	3.3	3.1	5.0	2.9
引火点 °C		62	71	62	77	75	63
硫黄分 質量ppm		7	6	7	4	6	6
酸素分 質量%		<1	<1	<1	<1	<1	<1
曇り点		-7	-3	-2	-6	-3	-7
目詰まり点		-15	-12	-6	-8	-15	-9
(曇り点)-(目詰まり点)		8	9	4	2	12	2
蒸留 性状 °C	10%留出温度	187.0	209.5	185.5	220.5	210.5	186.0
	50%留出温度	244.5	271.0	263.5	280.0	275.5	241.5
	90%留出温度	314.0	321.0	325.5	340.5	321.0	321.5
芳香族分 容量%	全芳香族分	18.5	17.7	17.7	14.3	17.7	15.9
	1環芳香族分	16.3	15.2	16.2	12.7	15.2	14.3
セタン価		51	50	57	59	46	60
10%残油の残留炭素分 質量%		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
脂肪酸メチルエステル含有量 質量%		0	0	0	19.7	0.0	0.0
メタノール分 質量%		0	0	0	0	0	0
トリグリセライド分 質量%		0	0	0	0	0	0
全酸価 mgKOH/g		0.00	0.01	0.01	0.08	0.00	0.00
二酸化炭素 排出量	Well to Wheel gCO ₂ /MJ	76.3	68.5	78.1	68.7	68.7	68.3
	相対値	98	88	100	88	88	87
酸化安定性試験 酸価増加量 mgKOH/g		0.01	0.00	0.02	0.30	0.01	0.01

請求の範囲

- [1] 水素の存在下、動植物油脂および／または動植物油脂由来成分に含硫黄炭化水素化合物を硫黄分含有量が1質量ppm～2質量%となるように混合した被処理油と、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン及びマグネシウムから選ばれる元素を2種以上含んで構成される多孔性無機酸化物並びに該多孔性無機酸化物に担持された周期表第6A族及び第8族の元素から選ばれる金属を1種以上含有する硫化物触媒とを、水素圧力2～13MPa、液空間速度0.1～3.0h⁻¹、水素／油比150～1500NL／L、反応温度180～480℃の条件下で水素化处理（第1段目）して得られる留分をさらにアルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、ホウ素、チタン、マグネシウム及びゼオライトから選ばれる物質より構成される多孔性無機酸化物並びに該多孔性無機酸化物に担持された周期表第8族の元素から選ばれる金属を1種以上含有する触媒を用いて水素圧力2～13MPa、液空間速度0.1～3.0h⁻¹、水素／油比250～1500NL／L、反応温度150～380℃の条件下でさらに水素化处理（第2段目）して得られる環境低負荷型軽油基材5～90容量%と原油等から精製された水素化精製油95～100容量%とを混合し、且つ低温流動性向上剤を10～1000質量ppm添加して製造される、90%留出温度が360℃以下、引火点が45℃以上、セタン価が50以上、目詰まり点が-5℃以下、（曇り点-目詰まり点）の値が+5℃以上、硫黄分が10質量ppm以下、酸素分が1質量%以下、トリグリセライド分が0.01質量%以下、脂肪酸アルキルエステル分が3.5質量%以下、全酸価が0.13mg KOH／g以下、且つ酸化安定性試験後の酸価増加量が0.12mg KOH／g以下であることを特徴とする軽油組成物。
- [2] 上記環境低負荷型軽油基材の総パラフィン量に対するイソパラフィン量の割合が0.20以上0.80以下であることを特徴とする請求項1に記載の軽油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/004004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10L1/08(2006.01)i, C10G3/00(2006.01)i, C10G45/06(2006.01)i, C10G45/08(2006.01)i, C10G65/02(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)

C10L1/08, C10G3/00, C10G45/06, C10G45/08, C10G65/02

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-332359 A (Nippon Oil Corp.), 27 December, 2007 (27.12.07), Claims; Par. Nos. [0031], [0034], [0055], [0070]; tables 3, 4 & WO 2007/132939 A1	1-2
A	WO 2006/100584 A2 (BEN-GURION UNIVERSITY OF THE NEGEV RESEARCH & DEVELOPMENT AUTHORITY), 28 September, 2006 (28.09.06), Full text & US 2006/0207166 A1 & EP 1866266 A	1-2

☐ 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
23 March, 2009 (23.03.09)

Date of mailing of the international search report
31 March, 2009 (31.03.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10L1/08(2006.01)i, C10G3/00(2006.01)i, C10G45/06(2006.01)i, C10G45/08(2006.01)i,
C10G65/02(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 (I P C))

Int.Cl. C10L1/08, C10G3/00, C10G45/06, C10G45/08, C10G65/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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
X	JP 2007-332359 A (新日本石油株式会社) 2007. 12. 27, 【特許請求の範囲】 , 【0 0 3 1】 , 【0 0 3 4】 , 【0 0 5 5】 , 【0 0 7 0】 , 【表 3】 , 【表 4】 & WO 2007/132939 A1	1-2
A	WO 2006/100584 A2 (BEN-GURION UNIVERSITY OF THE NEGEV RESEARCH & DEVELOPMENT AUTHORITY) 2006. 09. 28, 全文 & US 2006/0207166 A1 & EP 1866266 A	1-2

☐ 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

2 3 . 0 3 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 3 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

藤原 浩子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

3 8 5 0