

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年7月6日 (06.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/070660 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C10G 25/00* (2006.01)    *C10G 45/08* (2006.01)  
*B01J 23/88* (2006.01)    *C10G 65/04* (2006.01)  
*C10G 45/04* (2006.01)    *C10L 1/04* (2006.01)  
*C10G 45/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023469
- (22) 国際出願日: 2005年12月21日 (21.12.2005)
- (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 2004-378832  
 2004年12月28日 (28.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
 ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門2丁目  
 10番1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): 荒木 泰博  
 (ARAKI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒3350026 埼玉県戸田市  
 新曽南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナ  
 ジー内 Saitama (JP). 石田 勝昭 (ISHIDA, Katsuaki)  
 [JP/JP]; 〒3350026 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番  
 35号 株式会社ジャパンエナジー内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 藤野 清也, 外 (FUJINO, Seiya et al.); 〒  
 1050001 東京都港区虎ノ門2丁目7番7号 虎ノ門  
 中田ビル4階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
 ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,  
 LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
 MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,  
 RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,  
 TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE,  
 IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SUPER-LOW SULFUR GAS OIL BASE MATERIAL OR SUPER-LOW SULFUR GAS OIL COMPOSITION, AND SUPER-LOW SULFUR GAS OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法及び超低硫黄軽油組成物

(57) Abstract: Provided are a method for producing a super-low sulfur gas oil base material or a super-low sulfur gas oil composition, which has a sulfur content of less than 5 mass ppm, under a relatively mild condition, without the great increase of hydrogen consumption and without the remarkable decrease of the aromatic content; and a super-low sulfur gas oil composition having a sulfur content of less than 5 mass ppm which exhibits a high heating value, is excellent in fuel economy and output, is free from the adverse effect on a sealing rubber member or the like being used in the fuel injection system, and does not cause the leakage of a fuel. A method for producing a super-low sulfur gas oil base material or a super-low sulfur gas oil composition both having a sulfur content of less than 5 mass ppm, which comprises contacting a low sulfur gas oil fraction having a sulfur content of 5 to 50 mass ppm with a porous desulfurization agent having a sulfur adsorbing function in the presence of hydrogen, to subject the low sulfur gas oil to a desulfurization treatment; and a super-low sulfur gas oil composition having a sulfur content of less than 5 mass ppm and an aromatic content of 13 to 30 vol %.

(57) 要約: 比較的マイルドな条件で水素の消費を大きく増やすことなく、しかも芳香族分を著しく減少させることなく、硫黄分5質量ppm未満の超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物を製造する方法及び発熱量が高く、燃費や出力に優れ、燃料噴射系で使用しているシールゴム部材等への影響がなく、燃料の漏れを生じない硫黄分5質量ppm未満の超低硫黄軽油組成物を提供すること。硫黄分5~50質量ppmの低硫黄軽油留分を水素共存下で、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させて脱硫処理することにより、硫黄分5質量ppm未満の超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物を製造する方法、及び硫黄分5質量ppm未満で芳香族分が13~30質量%である超低硫黄軽油組成物。

WO 2006/070660 A1

## 明 細 書

超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法及び超低硫黄  
軽油組成物

## 技術分野

[0001] 本発明は、硫黄分を5質量ppm未満に低減した超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法及び超低硫黄軽油組成物に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、大気環境改善のために、軽油の品質規制値が世界的に厳しくなる傾向にある。特に、軽油中の硫黄分はディーゼル車の排気ガス対策として期待されている酸化触媒、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)還元触媒、連続再生式ディーゼル排気微粒子除去フィルター等の後処理装置の耐久性に影響を及ぼす懸念があり、軽油の低硫黄化が要請されている。したがって、軽油中の硫黄分は低減すればするほど、排気ガス中の硫酸塩の生成を抑え、窒素酸化物還元触媒の劣化を抑制し、また後処理触媒上での粒子状物質の生成を低減して窒素酸化物及び粒子状物質の排出抑制が期待できる。

[0003] このような状況下で、軽油中の硫黄分を大幅に除去する超深度脱硫技術の開発が進められている。軽油中の硫黄分の低減化技術としては、通常、水素化脱硫の運転条件をより脱硫が進みやすい条件にすること、例えば、反応温度を上げることや液空間速度(LHSV)を下げることで考えられる。しかし、反応温度を上げると、触媒上に炭素質が析出して触媒の活性が急速に低下し、またLHSVを下げると、脱硫能は向上するものの、精製処理能力が低下するため設備の規模を拡張する必要が生じる。さらに、運転条件を過酷にすると芳香族の水素化反応が過度に進行し、多量の水素消費を伴い、製造コストが高くなるため好ましくない。

[0004] また、硫黄分が5～10質量ppmの水素化精製油を水素化触媒の存在下で深度水素化処理して、硫黄分を5質量ppm以下の深度水素化精製軽油を得、この深度水素化精製軽油と未精製油及び/又は水素化精製油を原料とし、水素化精製触媒の存在下に硫黄分5質量ppm以下、全芳香族分が3～12容量%或いは10容量%以

下の軽油組成物を製造する方法が、開示されている(特許文献1及び2)。しかし、この方法は深度水素化処理において、2~10MPaという高圧水素存在下で反応を行うことや、0.1~2hr<sup>-1</sup>という低いLHSVが必要であるため大きな反応器を要することや、芳香族分をほとんど水素化してしまうため水素消費量がかかなり大きいことから、経済的な製造といった観点からは問題がある。また、全芳香族分が12容量%以下まで低減されているために密度が低下し、発熱量が低減するため燃費の悪化や出力低下が起こり、さらには、燃料噴射系で使用しているシールゴム部材等への影響により、燃料の漏れ(リーク)等も懸念される。

- [0005] これに対して、本出願人は、先に吸着脱硫によって芳香族分をほとんど減らすことなく軽油中の硫黄分を10質量ppm以下に低減する方法を提案した(特許文献3)。しかし、この吸着脱硫では硫黄を取り込む能力が低く、長期間にわたって運転を行う場合には頻繁に再生処理を行う必要があり経済的ではない。

特許文献1:特開2004-269683号公報

特許文献2:特開2004-269685号公報

特許文献3:国際公開第03/097771号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記問題を解決するもので、比較的マイルドな条件で水素の消費を大きく増やすことなく、しかも芳香族分を著しく減少させることなく、硫黄分5質量ppm未満の超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物を製造する方法を提供し、さらに発熱量が高く、燃費や出力に優れ、燃料噴射系で使用しているシールゴム部材等への影響がなく、燃料の漏れを生じない、硫黄分5質量ppm未満の超低硫黄軽油組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 上記課題を解決するための手段としての本発明には、次のものが包含される。(1) 硫黄分5~50質量ppmの低硫黄軽油留分を水素共存下で、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させて脱硫処理し、硫黄分5質量ppm未満とすることからなる超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法。

- [0008] (2) 硫黄分2～50質量ppmの低硫黄軽油留分を水素共存下で、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させて脱硫処理し、硫黄分1質量ppm以下とすることからなる超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法。
- [0009] (3) 軽油留分を水素共存下で、周期律表6A族の元素と8族の元素を含む水素化脱硫触媒と接触させて得られた硫黄分5～50質量ppmの低硫黄軽油留分を水素共存下で、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させて脱硫処理し、硫黄分5質量ppm未満とすることからなる超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法。
- [0010] (4) 軽油留分を水素共存下で、周期律表6A族の元素と8族の元素を含む水素化脱硫触媒と接触させて得られた硫黄分2～50質量ppmの低硫黄軽油留分を水素共存下で、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させて脱硫処理し、硫黄分1質量ppm以下とすることからなる超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法。
- [0011] (5) 前記硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤が、銅、亜鉛、ニッケル及び鉄から選ばれる少なくとも1種を含むものである上記(1)～(4)のいずれかの超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法。
- [0012] (6) 上記(1)、(3)及び(5)のいずれかの方法によって製造された超低硫黄軽油基材を用いることからなる硫黄分5質量ppm未満の超低硫黄軽油組成物。
- [0013] (7) 上記(2)、(4)及び(5)のいずれかの方法によって製造された超低硫黄軽油基材を用いることを特徴とする硫黄分1質量ppm以下の超低硫黄軽油組成物。
- [0014] (8) 硫黄分5質量ppm未満、かつ芳香族分が13～30容量%であり、さらに好ましくは、15°Cにおける密度が0.80～0.87g/cm<sup>3</sup>で、真発熱量が34.5MJ/L以上である超低硫黄軽油組成物。

### 発明の効果

- [0015] 本発明の超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法は、比較的マイルドな条件で、芳香族分を著しく減少させることなく、硫黄分を5質量ppm未満にすることができ、水素の消費が少なくて済み、製造コストを低く押さえることができる等の格別の効果を奏する。

また、本発明の超低硫黄軽油組成物は、硫黄分が5質量ppm未満、好ましくは2質量ppm未満、より好ましくは1質量ppm以下であるので、排気ガス中の硫黄酸化物の排出量を低減でき、また窒素酸化物還元触媒の劣化を抑制し、後処理触媒上での粒子状物質の生成を低減して窒素酸化物及び粒子状物質の排出抑制ができる等の環境負荷を低減できるとともに、発熱量が高く、自動車等の燃費や運転出力に優れ、燃料噴射系で使用しているシールゴム部材等への影響がなく、燃料の漏れを生じないという格別の効果を奏する。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### [0016] [硫黄収着機能をもった脱硫剤による脱硫工程]

本発明の超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法においては、低硫黄軽油留分を水素の共存下で硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させる方法を用いる。

[0017] 本発明に用いる上記硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤とは、有機硫黄化合物中の硫黄原子を脱硫剤に固定化するとともに、有機硫黄化合物中の硫黄原子以外の炭化水素残基については、有機硫黄化合物中の炭素－硫黄結合が開裂することによって脱硫剤から脱離させる機能をもった多孔質脱硫剤をいう。この炭化水素残基が脱離する際には、硫黄との結合が開裂した炭素に、系内に存在する水素が付加する。したがって、有機硫黄化合物から硫黄原子が除かれた炭化水素化合物が生成物として得られることになる。ただし、硫黄原子が除かれた炭化水素化合物が、さらに水素化、異性化、分解等の反応を受けた生成物を与えることがあっても構わない。一方、硫黄は脱硫剤に固定化されるため、水素化精製とは異なり、生成物として硫化水素などの硫黄化合物を発生しない。

[0018] この多孔質脱硫剤は、硫黄化合物に対する収着機能を有するものであれば特に限定はないが、銅、亜鉛、ニッケル及び鉄から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、亜鉛とニッケルを含むことが特に好ましい。好ましくは銅などの金属成分を0.5～85質量%、特には1～80質量%含む多孔質脱硫剤が好適である。この多孔質脱硫剤は、アルミナのような多孔質担体に銅などの金属成分を含浸、担持して焼成する製造方法や、共沈法によって銅などの金属成分とアルミニウムなどの成分とを沈殿

させて成形、焼成等の製造方法により、簡便に調製できる。この中で特に好ましいのは共沈法であり、脱硫に有効な銅などの金属成分を脱硫剤中に多く含ませることができ、脱硫剤の長寿命化を達成できる。また、成形、焼成された多孔質脱硫剤にさらに金属成分を含浸、担持して、焼成することにより、担持される金属量を多くすることができる。この多孔質脱硫剤は、焼成されたものをそのまま用いてもよいし、水素雰囲気下で還元処理して用いてもよいが、還元処理して用いた方が好ましい。

[0019] この多孔質脱硫剤は、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特には $50\sim 600\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するものが好ましい。また、特許第3324746号公報、特許第3230864号公報及び特開平11-61154号公報に開示されているような多孔質脱硫剤を用いることができる。

[0020] 上記の多孔質脱硫剤を用いる脱硫処理は、バッチ式で行っても、流通式で行っても特に支障はないが、固定床流通式反応装置に充填された硫黄収着機能をもった多孔質脱硫剤に水素と原料油とを連続的に供給して接触させる形式が好ましい。脱硫処理する温度は $0\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶことができ、好ましくは $100\sim 380^\circ\text{C}$ 、さらには $200\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶとよい。脱硫処理する圧力は $10\text{MPa}$ 以下、好ましくは $5\text{MPa}$ 以下、さらには $3\text{MPa}$ 以下、特には $2\sim 3\text{MPa}$ がよい。固定床流通式で多孔質脱硫剤と軽油留分を接触させて脱硫処理を行う場合、LHSVは $0.01\sim 10,000\text{hr}^{-1}$ の範囲、好ましくは $1\sim 100\text{hr}^{-1}$ の範囲、さらには $2\sim 30\text{hr}^{-1}$ の範囲、特には $3\sim 10\text{hr}^{-1}$ の範囲から選ぶことが好ましい。水素／油供給比は $0.01\sim 10,000\text{NL}/\text{L}$ の範囲、好ましくは $0.02\sim 1,000\text{NL}/\text{L}$ の範囲、さらには $10\sim 500\text{NL}/\text{L}$ の範囲、特には $100\sim 500\text{NL}/\text{L}$ の範囲から選ぶことが好ましい。

[0021] 本発明の超低硫黄軽油基材及び超低硫黄軽油組成物の製造方法において、得られる超低硫黄軽油基材及び超低硫黄軽油組成物の硫黄分は、5質量ppm未満とし、好ましくは2質量ppm未満、より好ましくは1質量ppm以下であり、少ないほど好ましい。このため収着脱硫工程に供する低硫黄軽油留分は、硫黄分5質量ppm未満の超低硫黄軽油基材及び超低硫黄軽油組成物を得る場合においては硫黄分が $5\sim 50$ 質量ppm、好ましくは $5\sim 30$ 質量ppm、特には $5\sim 10$ 質量ppmであり、硫黄分2質量ppm未満の超低硫黄軽油基材及び超低硫黄軽油組成物を得る場合においては

硫黄分が3～50質量ppm、好ましくは3～30質量ppm、特に3～10質量ppmである。硫黄分1質量ppm以下の超低硫黄軽油基材及び超低硫黄軽油組成物を得る場合においては硫黄分が2～50質量ppm、好ましくは2～30質量ppm、特に2～10質量ppmである。

[0022] 多孔質脱硫剤による脱硫処理の際、共存させる水素の純度は50容量%以上、さらには80容量%以上、特に95容量%以上が好ましい。水素純度が50容量%未満であると、水素を供給する水素コンプレッサーが大きくなって好ましくない。多孔質脱硫剤による脱硫処理の際、共存させる水素中の不純物として、硫化水素や硫化カルボニル等の硫黄化合物は、収着剤の収着容量を低下させるので極力含まない方がよい。好ましくは、脱硫処理時の水素中の硫黄濃度は硫黄分として1容量%以下、さらには0.1容量%以下、特に0.01容量%以下である。

[0023] [水素化脱硫触媒による水素化脱硫工程]

石油精製において、原油を蒸留して得られる軽油留分には硫黄分が通常5,000～20,000質量ppm含まれるが、これを何も処理せずに硫黄収着機能をもった多孔質脱硫剤による脱硫処理を行うと、多孔質脱硫剤の寿命が著しく短くなり好ましくない。このため、多孔質脱硫剤による脱硫処理の前に、硫黄分が5質量ppm未満の超低硫黄軽油基材を製造する場合は、硫黄分が5～50質量ppmになるように脱硫処理するのであるが、この硫黄分が5～50質量ppmの低硫黄軽油留分を得る方法は、硫黄分がこの範囲に入ればどんな方法で行っても良いが、水素化脱硫触媒による水素化脱硫処理が好ましい方法である。また、硫黄分が1質量ppm以下の超低硫黄軽油基材を製造する場合は、硫黄分が2～50質量ppmとなるように脱硫するのであるが、この硫黄分2～50質量ppmの低硫黄軽油留分を得る方法も、硫黄分がこの範囲に入ればどんな方法で行っても良いが、水素化脱硫による水素化脱硫処理が好ましい方法である。

[0024] この水素化脱硫処理に用いる水素化脱硫触媒としては、周期律表6A族の元素と8族の元素を含む触媒が好適に用いられる。周期律表6A族の元素としてはモリブデン、タングステン、8族の元素としてはニッケル、コバルトが特に好ましい。これら周期律表6A族の元素と8族の元素は、無機多孔質酸化物担体に担持して用いられることが

好ましい。無機多孔質酸化物担体としては、周期律表第2、第4、第13、及び第14族の元素の酸化物を用いることができる(周期律表はIUPAC、1990年勧告のものによる)。このうちでも、シリカ、アルミナ、マグネシア、ジルコニア、ボリア、カルシア等が好適であり、これらは単独或いは2種類以上を組み合わせると良い。特に、アルミナ( $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\eta$ 、 $\alpha$ 等の各結晶構造を有するもの)、シリカーアルミナ、シリカ、アルミナーマグネシア、シリカーマグネシア、アルミナーシリカーマグネシアが好ましい。

[0025] 上記無機多孔質酸化物担体は、共沈法や混練法等により無機含水酸化物を製造し、これを成形した後、乾燥・焼成を行う方法により、簡便に調製できる。

金属成分等の担持は、通常用いられるスプレー含浸法や浸漬法等で行うことが好適であり、無機多孔質酸化物担体の吸水率に相当する溶液を含浸させるポアフィリング法が特に好ましい。金属の担持状態を制御するために、有機化合物又は有機塩類等を金属担持液に共存させるとよい。金属成分等を含む溶液を含浸したのち50～180℃、好ましくは80～150℃の温度範囲で、10分～24時間乾燥し、さらに金属成分等をより多く担持するために、乾燥と担持とを繰り返して行ってもよい。所望の金属成分等を担持した後、乾燥して得られる乾燥物を焼成処理することによって水素化処理触媒前駆体が製造される。この焼成処理は、好ましくは400～600℃、特に450～580℃の温度範囲で行われ、焼成温度までの昇温時間は10～240分、焼成温度での保持時間は1～240分が好適である。

[0026] [水素化脱硫触媒の硫化処理]

上記水素化脱硫触媒前駆体は、硫化処理することによって、水素化脱硫触媒としての活性点を発現する。通常、硫化処理は、水素化処理触媒前駆体を、水素化処理に用いる反応装置内に充填した後に行われる。この硫化処理は、硫化剤を水素化処理触媒前駆体に通じながら徐々に昇温して行うが、最終的な硫化処理温度は450℃以下、好ましくは100～400℃である。常圧あるいはそれ以上の水素分圧の水素雰囲気下、硫化剤として硫黄化合物を含む石油蒸留物、それに硫黄含有化合物を添加したもの、あるいは硫化水素を用いて行う。石油蒸留物に硫黄含有化合物を添加して用いる場合の硫黄含有化合物は、硫化処理条件下で分解して硫化水素に転化し得るものであれば特に限定はないが、好ましくは、チオール類、二硫化炭素、チ



オフエン類、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド及び種々のポリスルフィド類である。水素化処理触媒前駆体を反応装置に充填した後、硫化処理を開始する前に、水素化処理触媒前駆体に付着した水分を除去するための乾燥処理を行ってもよい。この乾燥処理は、水素又は不活性ガスの雰囲気下で、常圧あるいはそれ以上の圧力でガスを流通させ、常温～220℃、好ましくは200℃以下で行う。

- [0027] 水素化脱硫触媒による水素化脱硫処理における反応装置は、バッチ式、流通式、固定床式、流動床式等、反応形式に特に制限はないが、固定床流通式反応装置に充填された水素化処理触媒に水素と原料油とを連続的に供給して接触させる形式が好ましい。水素化脱硫処理の好ましい反応条件は、反応温度が100～500℃、特に200～450℃、水素圧力が0.1～30MPa、特に2～20MPa、水素／油供給比が50～2000NL/L、特に100～1000NL/L、LHSVが0.05～20hr<sup>-1</sup>、特に0.1～10hr<sup>-1</sup>である。
- [0028] 水素化脱硫触媒による水素化脱硫処理によって生成した低硫黄軽油には、脱硫によって生成した硫化水素が溶存しており、その後続く多孔質脱硫剤による脱硫処理において多孔質脱硫剤の硫黄収着容量を損なうことがないように、好ましくは硫化水素を多孔質脱硫剤による脱硫処理の前に極力取り除く。硫化水素除去方法については、特に限定しないが、硫化水素を含まないガスやスチーム注入によるストリッピング、精留、吸着剤による除去等を単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。
- [0029] [軽油留分]
- 本発明の超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法における原料となる軽油留分は、好ましくは、硫黄分が0.5質量%以上のもので、通常、硫黄分が0.5～5質量%、特に1～2質量%であり、窒素分が50質量ppm以上、特に80～500質量ppmであり、密度(15℃)が0.80～0.90g/cm<sup>3</sup>である。
- [0030] この軽油留分としては、直留軽油留分を用いることが好ましく、直留軽油留分単独でもよいが、熱分解油や接触分解油を直留軽油留分に混合した混合軽油留分でもよい。この直留軽油留分は、原油を常圧蒸留して得られ、おおよそ10容量%留出温度が200～290℃、50容量%留出温度が260～320℃、90%容量留出温度が30

0～370℃である。

[0031] 熱分解油とは、重質留分に熱を加えて、ラジカル反応を主体にした分解反応により得られる軽質留分油で、例えば、ディレードコーキング法、ビスプレーキング法あるいはフルードコーキング法等により得られる留分をいう。これらの留分は得られる全留分を熱分解油として用いてもよいが、留出温度が150～520℃の範囲内にある留分を用いることが好適である。

[0032] 接触分解油とは、中間留分や重質留分、特に減圧軽油留分や常圧蒸留残油等をゼオライト系触媒と接触分解する際に得られる留分、特に高オクタン価ガソリン製造を目的とした流動接触分解装置において副生する分解軽油留分である。この留分は、一般に、沸点が相対的に低い軽質接触分解油と沸点が相対的に高い重質接触分解油とが別々に採取されている。本発明においては、これらの留分のいずれをも用いることができるが、前者の軽質接触分解油、いわゆるライトサイクルオイル(LCO)を用いることが好ましい。このLCOは、一般に、10容量%留出温度が200～250℃、50容量%留出温度が250～290℃、90容量%留出温度が300～355℃の範囲内にある。また、重質接触分解油、いわゆるヘビーサイクルオイル(HCO)は、10容量%留出温度が280～340℃、50容量%留出温度が390～420℃、90容量%留出温度が450℃以上にある。

[0033] [超低硫黄軽油組成物]

本発明の超低硫黄軽油組成物は、硫黄分が5質量ppm未満である。好ましくは、硫黄分が2質量ppm未満、さらには1質量ppm以下である。この硫黄分はASTM D 5453(紫外蛍光法)に規定された方法により測定されるものである。

芳香族分は13～30容量%で、好ましくは15～28容量%であり、さらに好ましくは17～25容量%がよい。芳香族分が13容量%未満であると発熱量が低下し、燃費が低下するので好ましくない。芳香族分が30容量%以上であるとエンジンから排出される粒子状物質の量が増え好ましくない。この芳香族分はJPI-5S-49-97に規定された方法により測定されるものである。

芳香族分のうち、2環以上の多環芳香族分については、5容量%以下が好ましく、さらには1～4容量%がよい。多環芳香族が5容量%を超えると、エンジンから排出さ

れる粒子状物質の量が増え好ましくない。この2環以上の多環芳香族分はJPI-5S-49-97に規定された方法により測定されるものである。

- [0034] 90容量%留出温度は360°C以下が好ましく、さらに好ましくは350°C以下である。90容量%留出温度が360°Cを超えるとエンジンから排出される粒子状物質の量が増え好ましくない。この90容量%留出温度はJIS K 2254に規定された方法により測定されるものである。
- [0035] 15°Cにおける密度は0.80~0.87g/cm<sup>3</sup>が好ましく、0.82~0.86g/cm<sup>3</sup>がさらに好ましく、0.83~0.85g/cm<sup>3</sup>が特に好ましい。15°Cにおける密度が0.80g/cm<sup>3</sup>未満であると発熱量が低下し燃費及び加速性の悪化を招くので好ましくない。15°Cにおける密度が0.87g/cm<sup>3</sup>を超えると、排出ガスの粒子状物質濃度が増加し好ましくない。この15°Cにおける密度はJIS K 2249に規定された方法により測定されるものである。
- [0036] 真発熱量は34.5MJ/L以上が好ましく、さらには35MJ/L以上である。真発熱量が34.5MJ/L未満であると出力低下を招くので好ましくない。この真発熱量はJIS K 2279に規定された方法により測定されるものである。
- [0037] 30°Cにおける動粘度は1.5~5.0mm<sup>2</sup>/sが好ましく、さらには2.5~5.0mm<sup>2</sup>/sが好ましい。30°Cにおける動粘度が1.5mm<sup>2</sup>/s未満であると、ディーゼル車の燃料噴射量が少なくなり出力低下を引き起こすおそれがあることや、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、好ましくない。30°Cにおける動粘度が5.0mm<sup>2</sup>/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<sub>x</sub>、粒子状物質濃度が高くなり好ましくない。この30°Cにおける動粘度JIS K 2283に規定された方法により測定されるものである。
- [0038] 本発明の超低硫黄軽油組成物は、超低硫黄軽油基材を50容量%以上、特に80容量%以上含むことが好ましい。なお、超低硫黄軽油基材をそのまま超低硫黄軽油組成物とすることもできる。また、硫黄分が5質量ppm未満、好ましくは硫黄分が2質量ppm未満、さらには1質量ppm以下であり、芳香族分が13~30容量%、密度(15°C)が0.80~0.87g/cm<sup>3</sup>、真発熱量が34.5MJ/L以上を満たすよう、他の基材を混合してもよい。他の基材としては、直留灯油、熱分解灯油や接触分解灯油などを

水素化脱硫触媒による水素化脱硫処理等によって硫黄分を10質量ppm以下にした超低硫黄灯油、減圧軽油を水素化分解して得られる水素化分解灯油及び水素化分解軽油、天然ガスやアスファルト分等を化学合成させて得られる合成灯油及び合成軽油などがあげられる。

- [0039] 軽油への添加剤としては、低温流動性向上剤、耐摩耗性向上剤、セタン価向上剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、腐食防止剤等の公知の燃料添加剤を添加してもよい。低温流動性向上剤としては、エチレン共重合体などを用いることができるが、特には、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなどの飽和脂肪酸のビニルエステルが好ましく用いられる。耐摩耗性向上剤としては、例えば長鎖脂肪酸(炭素数12～24)又はその脂肪酸エステルが好ましく用いられる。10～500ppm、好ましくは50～100ppmの添加量で十分に耐摩耗性が向上する。

### 実施例

- [0040] 以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

#### [低硫黄軽油の調製]

中東系の原油を蒸留して得られた直留軽油Aを70容量%、中東系の原油を蒸留して得られた減圧軽油留分を水素化脱硫した後に接触分解して得られた軽質接触分解油Bを10容量%及び減圧残油を主成分とする重質油を熱分解処理して得られた熱分解油Cを20容量%混合し軽油留分Dを得た。上記原料軽油留分A、B、C及びDの性状を表1に示す。

担持法にて調製したCoMo/アルミナ(コバルト含有量3重量%、モリブデン含有量13重量%)とNiMo/アルミナ(ニッケル含有量3重量%、モリブデン含有量12重量%)とを容積比で1:3となるように反応管に充填した。この反応管に、前処理としてジメチルジスルフィド1重量%を含む軽油を300℃、5MPaの水素共存下で通油し、硫化処理を行った。

その後、この反応管に軽油留分Dを通油し、反応温度345℃、水素分圧7.0MPa、LHSVが $1.2\text{hr}^{-1}$ 、水素/油供給比が440NL/Lの条件下で反応させ、低硫黄軽油Eを得た。

## [0041] 実施例1

共沈法にて調製したニッケル亜鉛複合酸化物(ニッケル含有量36質量%、亜鉛含有量41質量%)を反応管に充填し、これに水素ガスを温度300℃にて6hr流通させ、還元処理を行った。その後、この反応管に低硫黄軽油Eと水素を通油し、反応温度300℃、反応圧力1.0MPa、LHSVが5.0hr<sup>-1</sup>、水素/油供給比が160NL/Lの条件で20時間反応させ、超低硫黄軽油Fを得た。得られた低硫黄軽油E、超低硫黄軽油Fの性状を表2に示す。

なお、密度はJIS K 2249、蒸留性状はJIS K 2254、窒素分はJIS K 2609、硫黄分はASTM D 5453(紫外蛍光法)、動粘度はJIS K 2283、色はJIS K 2580のASTM色試験法、真発熱量はJIS K 2279に準拠して測定した。芳香族含有量はJPI-5S-49-97で測定した。

## [0042] [表1]

	直留軽油 A	軽質接触 分解油 B	熱分解油 C	混合軽油 D
密度 (15℃) (g/cm <sup>3</sup> )	0.8520	0.9264	0.8598	0.8609
硫黄分 (質量 ppm)	10500	1100	21600	11600
窒素分 (質量 ppm)	110	250	580	220
蒸留性状 (℃)				
初留点	252.5	150.5	174.0	200.5
10 容量% 留出温度	282.0	222.0	204.5	251.5
50 容量% 留出温度	306.0	264.5	268.5	298.0
90 容量% 留出温度	337.0	314.0	340.0	340.5
終点	350.5	334.0	372.5	365.0

## [0043] [表2]

	低硫黄 軽油 E	超低硫 黄軽油 F	超低硫 黄軽油 G	低硫黄 軽油 H	低硫黄 軽油 I
	(原料)	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
密度 (15°C) (g/cm <sup>3</sup> )	0.8363	0.8367	0.8345	0.8363	0.8357
硫黄分 (質量 ppm)	6.5	0.9	0.2	3.0	2.1
窒素分 (質量 ppm)	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
動粘度 (30°C) (mm <sup>2</sup> /s)	4.460	4.449	4.462	4.413	4.428
色 (ASTM)	L0.5	L1.0	L0.5	L1.0	L0.5
真発熱量 (MJ/L)	35.9	35.9		35.9	35.9
芳香族含有量 (容量%)	20.8	19.4	17.5	20.2	19.2
1 環芳香族	17.4	16.0	15.5	16.9	16.8
2 環以上芳香族	3.4	3.4	2.0	3.3	2.4
蒸留性状 (°C)					
初留点	196.5	197.0	196.0	195.0	195.0
10 容量%留出温度	243.5	244.0	242.0	243.0	241.0
50 容量%留出温度	290.5	291.0	289.5	290.5	290.0
90 容量%留出温度	334.5	336.0	335.0	335.5	335.0
終点	362.0	361.5	359.5	363.5	363.0

[0044] この結果から明らかなように、軽油留分を、高圧の水素共存下、周期律表6A族の元素と8族の元素を含む水素化脱硫触媒と接触させて、硫黄分5～50質量ppmの低硫黄軽油を得る工程の後、得られた低硫黄軽油を水素共存下、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させて脱硫処理することにより、硫黄分5質量ppm未満の超低硫黄軽油を得ることができる。

[0045] 実施例2

共沈法にて調製したニッケル亜鉛複合酸化物(ニッケル含有量36質量%、亜鉛含有量41質量%)を反応管に充填し、これに水素ガスを温度300°Cにて6hr流通させ、還元処理を行った。その後、この反応管に低硫黄軽油Eと水素を通油し、反応温度300°C、反応圧力3.0MPa、LHSVが5.0hr<sup>-1</sup>、水素/油供給比が160NL/Lの条件で20時間反応させ、超低硫黄軽油Gを得た。得られた超低硫黄軽油Gの性状を表2に示す。

[0046] 比較例1

担持法にて調製したCoMo/アルミナ(コバルト含有量3重量%、モリブデン含有量13重量%)を反応管に充填し、前処理としてジメチルジスルフィド1重量%を含む軽油を300°C、5MPaの水素共存下で通油し、硫化処理を行った。その後、この反応

管に軽油留分Eを通油し、反応温度300℃、水素分圧1.0MPa、LHSVが5.0hr<sup>-1</sup>、水素／油供給比が160NL／Lの条件下で反応させ、低硫黄軽油Hを得た。得られた低硫黄軽油Hの性状を表2に示す。

[0047] 比較例2

担持法にて調製したCoMo／アルミナ(コバルト含有量3重量%、モリブデン含有量13重量%)を反応管に充填し、前処理としてジメチルジスルフィド1重量%を含む軽油を300℃、5MPaの水素共存下で通油し、硫化処理を行った。その後、この反応管に軽油留分Eを通油し、反応温度300℃、水素分圧3.0MPa、LHSVが5.0hr<sup>-1</sup>、水素／油供給比が160NL／Lの条件下で反応させ、低硫黄軽油Iを得た。得られた低硫黄軽油Iの性状を表2に示す。

[0048] 比較例に示す従来から知られている水素化脱硫法では硫黄分1質量ppm以下を達成できないが、実施例に示す硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤による処理により硫黄分1質量ppm以下を達成できることが明らかである。

## 請求の範囲

- [1] 硫黄分5～50質量ppmの低硫黄軽油留分を水素共存下で、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させて脱硫処理し、硫黄分5質量ppm未満とすることを特徴とする超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法。
- [2] 硫黄分2～50質量ppmの低硫黄軽油留分を水素共存下で、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させて脱硫処理し、硫黄分1質量ppm以下とすることを特徴とする超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法。
- [3] 軽油留分を水素共存下で、周期律表6A族の元素と8族の元素を含む水素化脱硫触媒と接触させて得られた硫黄分5～50質量ppmの低硫黄軽油留分を水素共存下で、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させて脱硫処理し、硫黄分5質量ppm未満とすることを特徴とする超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法。
- [4] 軽油留分を水素共存下で、周期律表6A族の元素と8族の元素を含む水素化脱硫触媒と接触させて得られた硫黄分2～50質量ppmの低硫黄軽油留分を水素共存下で、硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤と接触させて脱硫処理し、硫黄分1質量ppm以下とすることを特徴とする超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法。
- [5] 硫黄収着機能を持った多孔質脱硫剤が、銅、亜鉛、ニッケル及び鉄から選ばれる少なくとも1種を含むものである請求項1～4のいずれかに記載された超低硫黄軽油基材又は超低硫黄軽油組成物の製造方法。
- [6] 請求項1、3及び5に記載のいずれかの方法によって製造された超低硫黄軽油基材を用いることを特徴とする硫黄分5質量ppm未満の超低硫黄軽油組成物。
- [7] 請求項2、4及び5に記載のいずれかの方法によって製造された超低硫黄軽油基材を用いることを特徴とする硫黄分1質量ppm以下の超低硫黄軽油組成物。
- [8] 硫黄分5質量ppm未満、かつ芳香族分が13～30容量%である超低硫黄軽油組成物。
- [9] 15℃における密度が0.80～0.87g/cm<sup>3</sup>で、真発熱量が34.5MJ/L以上である請求項8に記載された超低硫黄軽油組成物。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023469

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C10G25/00**(2006.01), **B01J23/88**(2006.01), **C10G45/04**(2006.01), **C10G45/06**(2006.01), **C10G45/08**(2006.01), **C10G65/04**(2006.01), **C10L1/04**(2006.01)

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)

**C10G25/00**(2006.01), **B01J23/88**(2006.01), **C10G45/04**(2006.01), **C10G45/06**(2006.01), **C10G45/08**(2006.01), **C10G65/04**(2006.01), **C10L1/04**(2006.01)

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 1996-2006  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-508580 A (Exxon Research & Engineering Co.), 04 March, 2003 (04.03.03), Claims; page 9; Par. Nos. [0019], [0041] & US 6495029 A & EP 1240275 A1	1-7
X	JP 2002-249787 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Examples 6 to 9; table 1 (Family: none)	8, 9
X	JP 2004-74148 A (Petroleum Energy Center (PEC)), 11 March, 2004 (11.03.04), Par. No. [0043]; table 6 (Family: none)	8, 9

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  
09 March, 2006 (09.03.06)

Date of mailing of the international search report  
28 March, 2006 (28.03.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/023469

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-269685 A (Nippon Oil Corp.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claims & WO 2004/078885 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C10G25/00(2006.01), B01J23/88(2006.01), C10G45/04(2006.01), C10G45/06(2006.01), C10G45/08(2006.01), C10G65/04(2006.01), C10L1/04(2006.01)

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. C10G25/00(2006.01), B01J23/88(2006.01), C10G45/04(2006.01), C10G45/06(2006.01), C10G45/08(2006.01), C10G65/04(2006.01), C10L1/04(2006.01)

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 1971-2006年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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)

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 2003-508580 A (エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー) 2003.03.04, 特許請求の範囲、9頁、【0019】、【0041】 & US 6495029 A & EP 1240275 A1	1-7
X	JP 2002-249787 A (触媒化成工業株式会社) 2002.09.06, 実施例6~9、表1 (ファミリーなし)	8、9

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 09.03.2006  
 国際調査報告の発送日 28.03.2006

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)  
 渡辺 陽子  
 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
X	JP 2004-74148 A (財団法人石油産業活性化センター) 2004.03.11, 【0043】、第6表 (ファミリーなし)	8, 9
A	JP 2004-269685 A (新日本石油株式会社) 2004.09.30, 特許請求の範囲 & WO 2004/078885 A1	1-9