(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2007-84724
(P2007-84724A)
(43)公開日　平成19年4月5日(2007.4.5)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
C10L	1/06	(2006.01)	C10L	1/06		4H013
C10L	1/182	(2006.01)	C10L	1/18	C	

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願2005-276445 (P2005-276445)
(22)出願日　平成17年9月22日 (2005.9.22)

(71)出願人　000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目１番１号
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(74)代理人　100081765
弁理士　東平　正道
(72)発明者　秋元　恭志
千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地
(72)発明者　高橋　剛
千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地

Fターム(参考)　4H013 CD06

(54)【発明の名称】ガソリン組成物

(57)【要約】
【課題】　排気ガス中の粒子状物質（全ＰＭ）を低減すると同時に、微小粒子（ナノＰＭ）をも低減できるガソリン組成物を提供すること。
【解決手段】エチルターシャリーブチルエーテルを１～２０容量％含有し、炭素数１０以上の芳香族分が５容量％以下、１５℃における密度が０．７１～０．７６ｇ／ｃｍ^{3}であり、かつ硫黄分が３質量ｐｐｍ以下であることを特徴とするガソリン組成物である。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
エチルターシャリーブチルエーテルを１～２０容量％含有し、炭素数１０以上の芳香族分が５容量％以下、１５℃における密度が０．７１～０．７６ｇ／ｃｍ^{3}であり、かつ硫黄分が３質量ｐｐｍ以下であることを特徴とするガソリン組成物。
【請求項２】
リサーチ法オクタン価が８９以上、芳香族分が４５容量％以下、ベンゼン含有量が１容量％以下、オレフィン分が２５容量％以下である請求項１に記載のガソリン組成物。
【請求項３】
５０％留出温度が７５～１０５℃、７０％留出温度が１００～１３５℃、９０％留出温度が１１０～１７５℃である請求項１又は２に記載のガソリン組成物。
【請求項４】
直接噴射式ガソリンエンジン用である請求項１～３のいずれかに記載のガソリン組成物。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ガソリン組成物に関し、より詳しくは粒子状物質と共に微小粒子状物質の排出量を低減し得る新規なガソリン組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来のガソリンエンジンは、いわゆるＭＰＩ方式と称される、燃料と空気を予混合し、その予混合気を燃焼室に導入する方式のものであった。ところが、近年、燃料を直接燃焼室へ噴射する直接噴射式エンジンが出現した。このタイプのエンジンには、リーンバーン燃焼タイプとストイキ燃焼タイプが知られているが、いずれのタイプのものも圧縮比を高くできるため燃費が向上し、CO_2の排出を低減できるといわれている。
しかしながら、直接噴射式エンジンに通常のガソリンを用いると、ガソリンと空気との混合が充分でないため排気ガス中の粒子状物質（ＰＭ）の排出量が増大することが知られており、環境汚染対策が必要である。
【０００３】
ところで、上記粒子状物質（ＰＭ）には、種々の粒子径のものが含まれており、粒子径がおよそ５０～１０００ｎｍの粒子、それ以上の粒子径を有する粒子の他に、粒子径がおよそ５０ｎｍ以下の微小粒子（以下、「ナノＰＭ」ということがある）も存在している。粒子径がおよそ５０～１０００ｎｍの粒子は、Ａｃｃｕｍｕｌａｔｉｏｎモード粒子と呼ばれ、通常、表面に有機物質又は無機物質が吸着した炭素質の凝集体からなる粒子であり、これに対し粒子径が５０ｎｍ以下の微小粒子は、Ｎｕｃｌｅｉモード粒子やナノ粒子と呼ばれ、排気ガス中の揮発性前駆物質が希釈・冷却される過程で凝集して生成する粒子である。いずれにせよ排気ガスに含まれるＰＭ、すなわち全ＰＭには、これらが混ざりあって含まれている。
また、直接噴射式エンジンにおいては、特に高速、高負荷運転時においてはＰＭ（全ＰＭ）の中でも、ナノＰＭの排出量が増加する傾向にある。したがって、全ＰＭの排出量を抑制しても、ナノＰＭの排出量が増加することもある。しかも、このナノＰＭはＡｃｃｕｍｕｌａｔｉｏｎモード粒子に比べて、呼吸器系統のみならず人体に様々な影響を及ぼす可能性があるといわれている。
【０００４】
一方、排気ガス中のＣＯを低減するために、ガソリンに含酸素化合物を配合することが広く検討されており、特にエチルターシャリーブチルエーテル（ＥＴＢＥ）が注目されている。このＥＴＢＥを含む含酸素化合物を配合した燃料油は全ＰＭを低減できることが知られている（例えば、特許文献１参照）。

しかしながら、特許文献１を含めた公知技術においては、問題のナノＰＭを低減する技術については何も開示していない。

したがって、全ＰＭを低減すると同時に、ナノＰＭを低減する燃料油の開発が望まれている。

【０００５】

【特許文献１】特開２００５－５４１０３号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、このような状況下でなされたもので、排気ガス中の粒子状物質（全ＰＭ）を低減すると同時に、全ＰＭ中の微小粒子（ナノＰＭ）をも低減できるガソリン組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者らは、特定の組成を有するガソリンにエチルターシャリーブチルエーテルを配合することによってその目的を達成できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【０００８】

すなわち、本発明は、

１．エチルターシャリーブチルエーテルを１～２０容量％含有し、炭素数１０以上の芳香族分が５容量％以下、１５℃における密度が０．７１～０．７６ｇ／ｃｍ^{3}であり、
かつ硫黄分が３質量ｐｐｍ以下であることを特徴とするガソリン組成物、

２．リサーチ法オクタン価が８９以上、芳香族分が４５容量％以下、ベンゼン含有量が１容量％以下、オレフィン分が２５容量％以下である前記１に記載のガソリン組成物、

３．５０％留出温度が７５～１０５℃、７０％留出温度が１００～１３５℃、９０％留出温度が１１０～１７５℃である請求項１又は２に記載のガソリン組成物、

４．直接噴射式ガソリンエンジン用である前記１～３のいずれかに記載のガソリン組成物、

を提供するものである。

【発明の効果】

【０００９】

本発明のガソリン組成物は、排気ガス中の粒子状物質（全ＰＭ）を低減すると同時に、微小粒子（ナノＰＭ）をも低減できるガソリン組成物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１０】

本発明のガソリン組成物は、エチルターシャリーブチルエーテル（以下、「ＥＴＢＥ」と称することがある）を１～２０容量％含有する。ＥＴＢＥの含有量が１容量％未満では、全ＰＭやナノＰＭを低減する効果が充分に得られないことがある。ＥＴＢＥの含有量は、好ましくは、５容量％以上、より好ましくは、７容量％以上である。一方、ＥＴＢＥの含有量が２０容量％を越えると、エンジンの空燃比制御が難しく、過度応答時のエンジン制御に影響を及ぼす恐れがある。したがって好ましいＥＴＢＥの含有量は、１５容量％以下である。なお、ＥＴＢＥの含有量は、ＪＩＳ　Ｋ　２５３６‐２「石油製品－成分試験方法」のガスクロマトグラフによる全成分試験方法によって測定した値である。

ＥＴＢＥの製造方法については、特に制限はなく、いかなる製造法によって得られるＥＴＢＥであっても使用が可能である。例えば、イソブチレンとエタノールを反応させる方法が挙げられる。この場合原料であるエタノールは公知の製造法から得られるものであればよいが、いわゆるバイオエタノール（さとうきびやとうもろこしの発酵など、バイオマスから製造したエタノール）であってもよい。原料エタノールとしてバイオエタノールを使用することはCO_2対策上好ましい。

【００１１】

本発明のガソリン組成物は、炭素数１０以上の芳香族分（以下、「Ｃ１０$^{+}$Ａ」と称することがある）が５容量％以下である。Ｃ１０$^{+}$Ａが５容量％を越えると、全ＰＭやナノＰＭを低減する効果が充分に得られないことがある。Ｃ１０$^{+}$Ａは３容量％が以下好ましく、１．５容量％以下がより好ましい。

なお、このＣ１０$^{+}$Ａは、ＪＩＳ　Ｋ　２５３６‐２「石油製品－成分試験方法」のガスクロマトグラフによる全成分試験方法によって測定した値である。

【００１２】

本発明のガソリン組成物は、１５℃における密度が０．７１～０．７６ｇ／ｃｍ^{3}である。１５℃における密度が０．７６ｇ／ｃｍ^{3}を越えると、全ＰＭやナノＰＭを低減する効果が充分に得られないことがある。また、１５℃における密度が０．７１ｇ／ｃｍ^{3}未満では、エンジンの出力低下や燃費の悪化を起し、好ましくない。

なお、ここでいう１５℃における密度は、ＪＩＳ　Ｋ　２２４９「原油及び石油製品－密度試験方法及び密度・質量・容量換算表」によって測定した値である。

【００１３】

本発明のガソリン組成物は、さらに硫黄分が３質量ｐｐｍ以下であることが必要である。硫黄分が３質量ｐｐｍを越えると、ナノＰＭ（Ｎｕｃｌｅｉモード粒子、ナノ粒子）を抑制することは困難になる。つまり、上記の要件を満たし、かつ硫黄分を３質量ｐｐｍ以下にすることによって、ナノＰＭの排出量を低減することができる。したがって、硫黄分は２質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、１質量ｐｐｍ以下であることが更に好ましい。

なお、この硫黄分は、ＪＩＳ　Ｋ　２５４１－２「原油及び石油製品－硫黄分試験方法」に従って測定した値である。

【００１４】

本発明のガソリン組成物は、リサーチ法オクタン価（ＲＯＮ）が８９以上であることが好ましく、９０以上であることがより好ましい。ＲＯＮが８９以上であれば、ノッキングを生じるなど運転性能が低下する恐れがない。但し、プレミアム仕様では９６以上が好ましい。一方、ＲＯＮの上限値については特に制限はないが、通常およそ１０５である。なお、このリサーチ法オクタン価は、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」により測定した値である。

【００１５】

本発明のガソリン組成物は、芳香族分が４５容量％以下であることが好ましく、４０容量％以下であることがより好ましく、３５容量％以下であることがさらに好ましい。芳香族分が４５容量％以下であれば、排気ガス中の炭化水素（ＴＨＣ）やＣＯが増大する恐れや、点火プラグがくすぶりを生ずる恐れがなく、運転性能を良好に保つことができる。一方、芳香族分の下限については特に制限はないが、燃費が悪化したり、運転性能の低下を防止する観点から、５容量％以上であることが好ましい。なお、芳香族分は、ＪＩＳ　Ｋ　２５３６－１「石油製品－成分試験方法」の蛍光指示薬吸着法で測定した値である。

【００１６】

本発明のガソリン組成物は、ベンゼン含有量が１容量％以下であることが好ましく、０．５容量％以下であることがより好ましい。ベンゼンが１容量％であれば、排気ガス中のベンゼン含有量が少なくなり、環境汚染が問題になる恐れがない。また、ガソリン自体が人体に悪影響を及ぼす恐れもない。

なお、ベンゼン含有量は、ＪＩＳ　Ｋ　２５３６－２「石油製品－成分試験方法」のガスクロマトグラフによる全成分試験方法によって測定した値である。

【００１７】

本発明のガソリン組成物は、オレフィン分が３０容量％以下であることが好ましく、２５容量％以下であることがより好ましい。オレフィン分が３０容量％以下であれば、排気ガス中の窒素酸化物が増加することがなく、大気中に蒸発したガソリンがオゾンを生成する恐れもない。さらにガソリン自体の酸化安定性も悪化する可能性もない。また、オレフィン分の下限は３容量％であることが好ましい。オレフィン分の下限が３容量％以上であ

ると、希薄燃焼状態で失火を起こす恐れがなく、直接噴射式エンジン車の運転性能を確保できる。なお、オレフィン分は、ＪＩＳ　Ｋ　２５３６－２「石油製品成－分試験方法」で測定した値である。

【００１８】

本発明のガソリン組成物は、以下の蒸留性状を有することが好ましい。なお、（）内は、より好ましい範囲を示す。

５０％留出温度（Ｔ５０）：７５～１０５℃（７８～１００℃）
７０％留出温度（Ｔ７０）：１００～１３５℃（１０５～１３０℃）
９０％留出温度（Ｔ９０）：１１０～１７５℃（１１０～１７０℃）
蒸留終点（ＥＰ）　　：２１０℃以下（２００℃以下）

Ｔ５０、Ｔ７０、Ｔ９０及びＥＰが上記の範囲にあれば、加速性など運転性能を良好に保ち、また燃費を悪化させることもない。

なお、上記Ｔ５０、Ｔ７０、Ｔ９０及びＥＰは、ＪＩＳ　Ｋ　２２５４「石油製品－蒸留試験方法」に基づいて測定した蒸留性状から求めた値である。

【００１９】

本発明のガソリン組成物は、任意の方法で製造することができる。例えば、ＥＴＢＥとともに、次に示すガソリン基材を用いて調製することができる。そのガソリン基材としては、例えば、原油を常圧蒸留して得られる軽質ナフサ、接触分解法や水素化分解法で得られる分解ガソリン、接触改質法で得られる改質ガソリン中のベンゼンを取り除いた留分（脱ベンゼン改質ガソリン）、オレフィンの重合により得られる重合ガソリン、イソブタンなどの炭化水素に低級オレフィンを付加して得られるアルキレート、直鎖の低級パラフィン系炭化水素の異性化によって得られる異性化ガソリン（アイソメレート）、脱n―パラフィン油、及びこれらの特定範囲の留分や芳香族炭化水素などが挙げられる。

【００２０】

本発明のガソリン組成物の好ましい配合例としては、下記のものが挙げられる。

（１）脱ベンゼン改質ガソリン　　０～７０容量％
（２）分解ガソリン　　０～８０容量％
（軽質分解ガソリンと脱硫した重質分解ガソリンの混合物）
（３）軽質分解ガソリン　　０～５５容量
（４）アルキレート　　０～６０容量％
（５）脱硫軽質ナフサ　　０～３０容量％
（６）ブタン、ＬＰＧ　　０～１５容量％
（７）ＥＴＢＥ　　１～２０容量％

【００２１】

本発明のガソリン組成物には、更に必要に応じて各種の添加剤を適宜配合することができる。このような添加剤としては、フェノール系やアミン系などの酸化防止剤、シッフ型化合物やチオアミド型化合物などの金属不活性剤、有機リン化合物などの表面着火防止剤、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剤、多価アルコール及びエーテルなどの氷結防止剤、有機酸のアルカリ金属やアルカリ土類金属塩、高級アルコールの硫酸エステルなどの助燃剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両面界面活性剤などの帯電防止剤、アルケニルコハク酸のエステルなどのさび止め剤、キリザニン、クマリンなどの識別剤、天然精油、合成香料などの着臭剤、アゾ染料などの着色剤など、公知のガソリン添加剤が挙げられ、これらの添加剤を１種又は２種以上添加することができる。また、これら添加剤の添加量は状況に応じて適宜選定すればよいが、通常は添加剤の合計量としてガソリン組成物に対して０．１質量％以下とすることが好ましい。

【実施例】

【００２２】

次に実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。なお、ガソリン組成物の性状及び性能は次の方法に従って求めた。

〔ガソリン組成物の性状〕
（１）リサーチ法オクタン価、
ＪＩＳ　Ｋ　２２８０に従って測定した。
（２）硫黄分
ＪＩＳ　Ｋ　２５４１－２に従って測定した。
（３）芳香族分、オレフィン分、ベンゼン、炭素数１０以上の芳香族分
これらについては、ＪＩＳ　Ｋ　２５３６－２に従って測定した。
（４）蒸留性状
ＪＩＳ　Ｋ　２５４１に従って測定した。
（５）密度
ＪＩＳ　Ｋ　２２４９に従って測定した。
【００２３】
〔全ＰＭ，ナノＰＭ排出量〕
（１）使用したエンジン
　排気量２．５Ｌの４気筒直接噴射リーンバーン式ガソリンエンジン
（２）エンジンの運転方法
　６０ｋｍ／ｈで１５分走行した後に、１０．１５モードで走行させ、暖機運転を行った。その後、０→６０→１００→１２０ｋｍ／ｈまで段階的に速度を上げ、１２０ｋｍ／ｈに達した後、１０分間排出される粒子を捕集し、全ＰＭ、及びナノＰＭの濃度を測定した。
（３）全ＰＭ，ナノＰＭの計測条件
　計測装置：ＳＭＰＳ（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｍｏｂｉｌｉｔｙ　Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｓｉｚｅｒ）
　希釈装置：マイクロトンネル
　　温度：２５℃
　　湿度：５０％
　　希釈比：２５
【００２４】
実施例１～５及び比較例１～３
　第１表に示したガソリン基材を用いて、第２表に示す割合で混合して、ガソリン組成物を調製し、その性状・組成及び性能を第２表に示す。
　なお、第１表、及び第２表中のＬＦＧは軽質分解ガソリン，ＰＧは脱ベンゼン改質ガソリン，ＰＧ（Ｃ１０＋Ａ）は炭素数９以下の留分を除いた改質ガソリン，ＡＬＫはアルキレートガソリン，ＦＧは分解ガソリン，ＥＴＢＥはエチルターシャリーブチルエーテル，ＤＬＮは脱硫軽質ナフサ，ＬＰＧは液化石油ガスを示す。
【００２５】

【表１】

第１表

		LFG-1	LFG-2	PG	PG(C10+A)	ALK	FG-1	FG-2	ETBE	DLN	LPG
RON	−	97.8	94.5	103.5	115.9	94.6	90.9	91.8	118.0	72.3	99.0
芳香族分	容量%	3.2	2.8	73.3	99.8	0.2	25.9	18.6	0.0	0.9	0.0
C10+A	容量%	0.01	0.01	1.07	95.2	0.0	2.37	2.18	0	0	0
ベンゼン	容量%	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>
オレフィン分	容量%	53.6	52.5	0.5	0.0	0.0	35.3	40.0	0.0	0.0	62.0
硫黄分	質量ppm	4	15	1>	1>	1>	5	30	1>	1>	1>
密度(15℃)	g／cm3	0.673	0.693	0.813	0.896	0.704	0.753	0.723	0.745	0.650	0.593
蒸留性状(℃)	IBP	30.0	24.0	40.0	183.0	37.5	38.0	32.0	70.5	27.0	—
	T10	39.0	40.0	70.0	186.0	78.0	63.0	49.0	72.0	36.0	—
	T30	15.0	43.0	113.0	187.5	100.0	86.0	66.0	72.5	41.0	—
	T50	50.0	50.0	127.0	189.0	106.5	112.0	88.0	72.5	47.0	—
	T70	59.0	59.0	136.0	190.5	112.0	136.0	116.0	72.5	55.0	—
	T90	72.0	70.0	151.0	194.0	138.0	151.0	150.0	74.0	67.0	—
	EP	88.0	90.0	183.5	201.5	203.0	183.5	173.0	84.0	81.0	—

【００２６】

【表２】

第２表

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
基材配合割合（容量%）	LFG-1	22	33	9	0	0	18	0	5
	LFG-2	0	0	0	0	0	0	10	0
	PG	45	38	21	0	10	11	50	71
	PG($C10^+A$)	0	0	0	0	0	16	0	0
	ALK	0	15	51	43	32	0	0	0
	FG-1	24	6	0	50	27	0	0	19
	FG-2	0	0	0	0	0	45	35	0
	ETBE	7	7	7	7	7	10	5	5
	DLN	0	0	12	0	24	0	0	0
	LPG	2	1	0	0	0	0	0	0
性状及び組成	RON	99.5	99.5	95.4	94.8	90.4	99.6	98.5	102
	芳香族分 容量%	39.8	30.0	16.1	9.3	12.5	35.9	46.0	55.4
	$C10^+A$ 容量%	1.05	0.56	0.25	1.20	0.76	16.34	1.30	1.21
	ベンゼン 容量%	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>
	オレフィン分 容量%	21.8	20.6	4.9	20.0	10.6	26.0	18.0	10.8
	硫黄分 質量ppm	2	1>	1>	2	1>	14	12	1>
	密度（15℃） g／cm^3	0.758	0.740	0.721	0.716	0.711	0.766	0.776	0.785
	蒸留性状（℃） IBP	36.5	35.0	37.5	32.5	30.0	33.5	34.5	33.5
	T10	50.0	49.0	58.0	58.5	49.5	57.0	57.5	58.0
	T30	76.0	70.0	82.0	84.5	69.5	80.5	85.0	88.0
	T50	92.5	83.0	98.0	99.0	83.0	98.5	111.0	115.0
	T70	126.5	113.0	112.5	115.0	107.0	150.0	133.5	133.5
	T90	153.5	145.0	143.5	154.5	143.0	186.0	161.5	154.5
	EP	177.5	174.5	175.5	178.5	174.5	192.0	170.0	159.0
性能	ナノPM粒子数濃度（粒子径10–50nm） 個／cm^3	1.9×10^7	1.6×10^7	9.2×10^6	1.0×10^7	1.3×10^7	8.8×10^7	8.0×10^7	4.4×10^7
	全PM粒子数濃度（粒子径10–500nm） 個／cm^3	2.9×10^7	2.5×10^7	1.4×10^7	1.6×10^7	2.0×10^7	1.5×10^8	1.3×10^8	5.3×10^7

【産業上の利用可能性】

【００２７】

本発明のガソリン組成物によれば、排気ガス中の粒子状物質（全ＰＭ）を低減すると同時に、微小粒子（ナノＰＭ）をも低減できる。したがって、環境汚染を防止し得るガソリンとして有用である。