

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5068669号
(P5068669)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月24日(2012.8.24)

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 O L	1/06 (2006.01)	C 1 O L	1/06
C 1 O L	1/182 (2006.01)	C 1 O L	1/182
C 1 O L	1/188 (2006.01)	C 1 O L	1/188
C 1 O L	1/222 (2006.01)	C 1 O L	1/222

請求項の数 16 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-553128 (P2007-553128)	(73) 特許権者	503259381
(86) (22) 出願日	平成18年1月17日 (2006.1.17)		ビービー・コーポレーション・ノース・アメリカ・インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2008-528758 (P2008-528758A)		アメリカ合衆国テキサス州77079,
(43) 公表日	平成20年7月31日 (2008.7.31)		ヒューストン, ウェストレイク・パーク・ブルヴァード 501
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/001472	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02006/081089		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成18年8月3日 (2006.8.3)	(74) 代理人	100075270
審査請求日	平成20年10月16日 (2008.10.16)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	60/646, 741	(74) 代理人	100080137
(32) 優先日	平成17年1月25日 (2005.1.25)		弁理士 千葉 昭男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低下したRVPの含酸素ガソリン組成物及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) ガソリンブレンドストック；
(b) 1種以上の酸素化剤；及び
(c) 酢酸、2-エトキシエタノール、2-プロパノール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、トリエチルアミン及びこれらの組み合わせから選択される1種以上の21kPa未満のRVP配合値を有するRVP低下化合物；
を含み、1種以上の酸素化剤は10容量%で存在し、1種以上のRVP低下化合物は1~5容量%で存在する、ガソリン組成物。

【請求項2】

RVP低下化合物が0.0kPa未満のRVP配合値を有する請求項1に記載のガソリン組成物。

【請求項3】

1種以上の酸素化剤がアルコールである請求項1に記載のガソリン組成物。

【請求項4】

ガソリンブレンドストックと1種以上の酸素化剤との混合物が少なくとも47.5kPaのRVP値を有する請求項1~3のいずれかに記載のガソリン組成物。

【請求項5】

ガソリンブレンドストック、1種以上の酸素化剤、及び1種以上のRVP低下化合物の混合物が、0.045未満の規格化相対吸光度を有する請求項1~4のいずれかに記載の

ガソリン組成物。

【請求項 6】

ガソリンブレンドストックと1種以上の酸化剤とのブレンドが0.05より大きな規格化相対吸光度を有する請求項5に記載のガソリン組成物。

【請求項 7】

ガソリンブレンドストック、1種以上の酸化剤、及び酢酸、2-エトキシエタノール、2-プロパノール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、トリエチルアミン及びこれらの組み合わせから選択される1種以上の21kPa未満のRVP配合値を有するRVP低下化合物を配合することを含み、1種以上の酸化剤は10容量%で存在し、1種以上のRVP低下化合物は1~5容量%で存在するガソリン組成物を提供し、含酸素ガソリンのRVPを低下させる方法。

10

【請求項 8】

RVP低下化合物が0.0kPa未満のRVP配合値を有する請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

ガソリンブレンドストックと1種以上の酸化剤との混合物が少なくとも47.5kPaのRVP値を有する請求項7又は8に記載の方法。

【請求項 10】

1種以上の酸化剤又は1種以上のRVP低下化合物を、ターミナルにおいて配合する請求項7~9のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

1種以上の酸化剤及び1種以上のRVP低下化合物を、同時にガソリンブレンドストックと配合する請求項7~10のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 12】

1種以上のRVP低下化合物、ガソリンブレンドストック及び1種以上の酸化剤を含む混合物が、0.045未満の規格化相対吸光度を有する請求項7~11のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

ガソリンブレンドストックと1種以上の酸化剤との混合物が、0.05より大きな規格化相対吸光度を有する請求項12に記載の方法。

【請求項 14】

ガソリンブレンドストック、1種以上の酸化剤、及び酢酸、2-エトキシエタノール、2-プロパノール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、トリエチルアミン及びこれらの組み合わせから選択される1種以上の21kPa未満のRVP配合値を有するRVP低下化合物を配合することを含み、1種以上の酸化剤は10容量%で存在し、1種以上のRVP低下化合物は1~5容量%で存在するガソリン組成物を提供し、ガソリンブレンドストックと1種以上の酸化剤との混合物が予め定められた最大RVP限界よりも大きなRVP値を有し、ガソリンブレンドストック、1種以上の酸化剤及びRVP低下化合物の混合物が予め定められた最大RVP限界以下のRVP値を有する、予め定められた最大RVP限界を有する含酸素ガソリンの製造におけるガソリンブレンドストックに対するRVPの制約を減少する方法。

30

【請求項 15】

1種以上のRVP低下化合物及び含酸素ガソリンを含む混合物が、0.045未満の規格化相対吸光度を有する請求項14に記載の方法。

【請求項 16】

含酸素ガソリンが、0.05より大きな規格化相対吸光度を有する請求項15に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料、より詳しくはエタノールを含むガソリンをはじめとする含酸素ガソリ

50

ンに関する。本発明は、低下したリード蒸気圧（RVP）を有し、それによってRVP限界を超えることなくより高い割合の低沸点成分をガソリン中に配合することを可能にする含酸素ガソリンを提供する。本発明は、また、含酸素ガソリンのRVPを低下させる方法も提供する。

【背景技術】

【0002】

ガソリンは、火花点火エンジンにおいて用いるのに好適であり、概して、主成分として、異なる沸点を有し、通常、大気圧下で約26 ~ 約225 の範囲の沸点を有する多数の炭化水素の混合物を含む燃料である。この温度範囲は概算であり、存在する炭化水素分子の実際の混合物、（存在する場合には）存在する添加剤又は他の化合物、及び環境条件によって変動する可能性がある。通常は、ガソリンの炭化水素成分は、 $C_4 \sim C_{10}$ 炭化水素を含む。

10

【0003】

ガソリンは、通常、一定の物理的標準規格及び性能標準規格を満足することが求められている。幾つかの特性は、エンジン又は他の燃料燃焼装置の適切な運転のために与えられる。しかしながら、多くの物理的特性及び性能特性は、環境管理のような他の理由のための国又は地域的な規制によって定められる。物理的特性の例としては、RVP、イオウ含量、酸素含量、芳香族炭化水素含量、ベンゼン含量、オレフィン含量、燃料の90%が蒸留する温度（ T_{90} ）、燃料の50%が蒸留する温度（ T_{50} ）などが挙げられる。性能特性としては、オクタン価（アンチノック指数とも呼ばれる）、燃焼特性、及び放出成分を挙げることができる。

20

【0004】

例えば、合衆国の殆どの州内で販売するためのガソリンに関する標準規格は、概して、ASTM標準仕様No. D4814 - 01a（ASTM4814）（参照として本明細書中に包含する）において示されている。更なる連邦及び州の規制がこの標準規格を補完する。

【0005】

ASTM4814において示されているガソリンに関する仕様は、天候、季節、地理的位置及び高度のような揮発性及び燃焼に影響を与える多数のパラメーターに基づいて変動する。この理由のために、ASTM4814にしたがって生産されたガソリンは、揮発性区分AA、A、B、C、D及びE、並びにベーパーロック防止区分1、2、3、4、5及び6に分類される。ここで、それぞれの区分はそれぞれの分類の要求を満足するガソリンを表す一連の仕様を有する。また、この仕様は、仕様におけるパラメーターを測定するための試験法も示す。

30

【0006】

例えば、比較的温暖な気候における夏季運転中に用いるために配合される区分AA - 2のガソリンは、54 kPaの最大蒸気圧、70 のその成分の10容量%が蒸留する最高温度（ T_{10} ）、77 ~ 121 の間のその成分の50容量%が蒸留する温度範囲（ T_{50} ）、190 のその成分の90容量%が蒸留する最高温度（ T_{90} ）、190 の蒸留終点、2容量%の蒸留残渣最大量、597 の「操縦性指数」又は「DI」最高温度（ここで、DIは $1.5 \times T_{10} + 3.0 \times T_{50} + T_{90}$ として算出される）、及び56 の試験温度において20の蒸気/液の最大比を有していなければならない。

40

【0007】

ASTM4814において取り扱われており、多くの規制において通常規定されているガソリンの一つの物理的特性は、RVPである。RVPは、ASTM標準仕様D5191 - 04a（D5191）（参照として本明細書中に包含する）にしたがって測定することができる。RVP標準規格は、通常、特定の規制において市販されているガソリンが満足しなければならない最大RVP限界として表される。RVPはより軽質の炭化水素の割合が増加するにつれて上昇するので、かかるRVP限界はガソリン中の炭化水素の組成に大きな制約を与える。通常、低下したRVPを有するガソリンを生産するためには、より軽

50

質の炭化水素、例えばC₄炭化水素の割合を減少させる。このようなより軽質の炭化水素を減少させることにより、ガソリンの特性に悪影響を与える可能性がある。例えば、ガソリン燃料中のブタンの量を減少させると、その燃料のRVPが低下するが、同時にオクタン価が減少する。

【0008】

ガソリンの組成に制約を与えることにより、RVP限界は、また、製油所に対して負担をかけることになる。概して、製油所においては、ガソリンを生産するのに用いる種々の製油所流の割合を制御することによってガソリンの組成を調節している。例えば、より高い沸点を有するガソリンを生産するためには、製油所において、ガソリンを生産するために用いる低沸点製油所流の割合を減少させる必要がある。適用されるRVP限界を満足するガソリンを生産するためには、製油所において、通常、ガソリン中のより低沸点の炭化水素の割合を減少させる。RVPは、通常、実験的に決定されたRVP配合値を用いて制御又は調節される。RVP配合値は、特定の混合物のRVPに対する特定の組成物の寄与を表す。かかるRVPの製油所に対する制約の一つの結果は、それぞれの石油のパレルからより少ない量のガソリンしか精製できないということである。これは、消費者の要求を満足するように適用されるガソリンの供給量に大きな影響を与える。

【0009】

ガソリン中における酸素化剤の使用が増大しているために、RVP限界の影響が大きくなっている。酸素化剤は、ガソリン中において化学的な酸素含量を増大させるために用いられる。残念なことに、酸素化剤は、燃料中に配合した際に、RVPに対して非線形的な効果を有する。したがって、酸素化剤のRVP配合値は、特定の燃料中の特定の酸素化剤の特定の濃度に関して実験的に決定される。より完全な燃焼を促進するために、多くの規制が、ガソリンに関する酸素化剤の要求を有している。メチル-tert-ブチルエーテル(MTBE)は、ガソリン酸素化剤として通常用いられていた。しかしながら、多くの規制が、MTBE及び類似のエーテルの使用を禁止するか大きく制限している。

【0010】

MTBEの使用に対する制限のために、あまり好ましくないRVPを有する他の酸素化剤が、通常ガソリン中において用いられている。エタノールは、多くの規制によってガソリン中において10容量%以下のエタノールを使用するように提示されている税額免除をはじめとする多くのファクターのために、ガソリン酸素化剤として広く用いられている。Schmidtらの米国特許6,258,987及びScottらの米国特許6,540,797(参照として本明細書中に包含する)においては、ガソリン中にエタノールを配合することが議論されている。残念なことに、ガソリン中に配合することが認められている酸素化剤の多くは、輸送及び取り扱いの困難性を引き起こす水に対する親和性、及び酸素化剤と配合した際のガソリンのRVPの上昇をはじめとする大きな不利益を有している。水に対する親和性は、輸送及び取り扱いの困難性を引き起こす。RVPが上昇することによって、適用されるRVP限界内のガソリンを製造する困難性が增大する。エタノールは、上記の効果の両方を示す。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

酸素化剤をガソリン中に配合することによって生じる可能性のある有害な影響を減少する組成物又は方法に関する必要性が存在する。特に、酸素化剤をガソリン中に配合することに起因するRVP上昇の少なくとも一部を抑えることが望ましいであろう。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、ある種の化合物が、通常含酸素ガソリンと配合するための予期しないほど低いRVP配合値を示すことができることを見出した。驚くべきことに、いくつかの場合においては、かかる化合物は負のRVP配合値すら示すことができる。

【0013】

10

20

30

40

50

本発明は、酸素化剤をガソリン中に配合することに起因するRVPの上昇を減少し、これによって製油所がガソリンブレンドストック中においてより高い割合の低沸点炭化水素を使用することを可能にし、それによって製油所のガソリン精製能力を増加させる。本発明を用いて、含酸素ガソリンのRVPを低下させることができる。適用される最大RVP限界を超えるRVP値を有する含酸素ガソリンを配合する幾つかの場合においては、本発明を用いてRVP限界に適合する含酸素ガソリンを製造することができる。

【0014】

[発明の概要]

本発明者らは、本明細書において更に説明するように、RVP低下化合物を使用することにより、含酸素ガソリンに対して驚くべきRVP低下効果を与えることができることを見出した。かかるRVP低下化合物は、酸素化剤と相互作用して、酸素化剤をガソリンブレンドストックと配合することから予測されるRVPの上昇を低めることができる。いくつかの場合においては、RVP低下化合物の効果は極めて劇的であり、RVP低下化合物は負のRVP配合値を示す。

10

【0015】

本発明は、適用されるRVP限界を満足することができ、従来法で可能であるものよりもより多量のより軽質の成分を更に含むことができる含酸素ガソリンを提供する。本発明により、製油所においてガソリンのためにより大きな割合の原油を用いることが可能になり、これによりガソリンの供給量を増大させることが可能になる。本発明は、また、含酸素ガソリンのRVPを低下させる方法も提供する。かかる低下はターミナルで行うことができ、RVP超過規制を有する可能性があるガソリンに関するウェーバーを得る必要性を減じるのに役立つことができる。本発明は、また、最大RVP限界を有する規制のために含酸素ガソリンの製造において酸素化剤配合のためのガソリンブレンドストックに対するRVPの制約を減少する方法を提供する。

20

【0016】

一態様においては、本発明者らは、ガソリンブレンドストック、好適な酸素化剤、及び有効量のRVP低下化合物を含むガソリンを提供する。好ましくは、RVP低下化合物は、約21kPa未満、より好ましくは約0.0kPa未満のRVP配合値を有する。場合によっては、ガソリンブレンドストック及び好適な酸素化剤の混合物のRVP値は、少なくとも約47.5kPaである。好ましくは、好適な酸素化剤は、アルコール、より好ましくはエタノールである。RVP低下化合物は、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、酢酸、及びこれらの組み合わせからなる群から選択することができる。好ましくは、2容量%を超える量の好適な酸素化剤を存在させる。好ましくは、15容量%未満のRVP低下化合物を存在させる。一つを超える好適な酸素化剤を用いることができる。一つを超えるRVP低下化合物を用いることができる。

30

【0017】

他の態様においては、含酸素ガソリンのRVPを低下させる方法が提供される。この方法は、ガソリンブレンドストックと1以上の好適な酸素化剤とを配合して含酸素ガソリンを形成する工程、及び、含酸素ガソリンを、少なくとも一つのRVP低下化合物が約21kPa未満、好ましくは約0.0kPa未満のRVP配合値を有する1以上のRVP低下化合物と混合する工程を含む。好適な酸素化剤は、アルコール、好ましくはエタノールであることができ、RVP低下化合物は、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、酢酸、及びこれらの組み合わせからなる群から選択することができる。配合工程又は混合工程のいずれか又は両方を、ターミナルで行うことができる。場合によっては、配合工程は、混合工程と同時に進行することができる。好ましくは、2容量%を超える量の好適な酸素化剤を存在させる。好ましくは、15容量%未満のRVP低下化合物を存在させる。

40

【0018】

他の態様においては、予め定められた最大RVP限界を有する含酸素ガソリンの製造に

50

おけるガソリンブレンドストックに対するRVPの制約を減少する方法が提供される。この方法は、ガソリンブレンドストックと1以上の好適な酸素化剤とを配合して予め定められた最大RVP限界よりも高いRVP値を有する含酸素ガソリンを形成する配合工程、及び、有効量の1以上のRVP低下化合物を加えて予め定められた最大RVP限界以下のRVP値を有するガソリンを形成する添加工程を含む。配合工程及び添加工程は、同時に行うことができる。好適な酸素化剤は、好ましくはエタノールである。RVP低下化合物は、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、酢酸、及びこれらの組み合わせからなる群から選択することができる。好ましくは、2容量%を超える量の好適な酸素化剤を存在させる。好ましくは、15容量%未満のRVP低下化合物を存在させる。

10

【0019】

本明細書において更に説明する相対吸光度は、特に有効なRVP低下化合物を同定する有用な方法である。また、相対吸光度を用いて、RVP低下化合物を用いて特にRVPを低下させやすい含酸素ガソリンを同定することもできる。いずれの態様においても、ガソリンブレンドストック、1以上の好適な酸素化剤、及び1以上のRVP低下化合物は、ガソリンブレンドストック、好適な酸素化剤、及びRVP化合物の混合物が約0.045未満の規格化相対吸光度を有するように選択することができる。好ましくは、ガソリンブレンドストックと好適な酸素化剤との配合物は、約0.05より大きな規格化相対吸光度を有する。

【0020】

20

[好ましい態様の説明]

ガソリンは、当該技術において周知であり、概して、異なる沸点を有し、通常は大気圧下において約26 ~ 約225 の範囲の沸点を有する炭化水素の混合物を主成分として含む。この範囲は概算値であり、存在する炭化水素分子の実際の混合物、(存在する場合には)存在する添加剤又は他の化合物、及び環境条件に応じて変動する可能性がある。含酸素ガソリンは、ガソリンブレンドストックと1以上の酸素化剤との配合物である。

【0021】

ガソリンブレンドストックは、製油所アルキル化ユニット又は他の製油所流からの生成物のような単一の成分から製造することができる。しかしながら、ガソリンブレンドストックは、より一般的には、1を超える成分を用いて配合される。ガソリンブレンドストックは、所望の物理特性及び性能特性を満足するように、且つ規制基準を満足するように配合され、少数、たとえば3種又は4種の成分を含むことができ、或いは多数、例えば12種以上の成分を含むこともできる。

30

【0022】

ガソリン及びガソリンブレンドストックは、場合によっては、他の化学物質又は添加剤を含むことができる。例えば、規制基準を満足するようにガソリンの特性を調整したり、所望の特性を加えるか又は向上させたり、望ましくない有害な効果を減少したり、性能特性を調整したり、或いはガソリンの特性を変化させたりするために、添加剤又は他の化学物質を加えることができる。かかる化学物質又は添加剤の例としては、洗浄剤、酸化防止剤、安定性向上剤、乳化破壊剤、腐食抑制剤、金属失活剤などが挙げられる。1を超える添加剤又は化学物質を用いることができる。

40

【0023】

有用な添加剤及び化学物質は、Colucciらの米国特許5,782,937(参照として本明細書に包含する)に記載されている。かかる添加剤及び化学物質は、Wolfの米国特許6,083,228及びIshidaらの米国特許5,755,833(両方も、参照として本明細書に包含する)にも記載されている。ガソリン及びガソリンブレンドストックは、また、溶媒又はキャリア溶液を含んでいてもよく、これらは添加剤を燃料中に加えるためにしばしば用いられる。かかる溶媒又はキャリア溶液の例としては、鉱油、アルコール、カルボン酸、合成油、及び当該技術において公知の多数の他のものが挙げられるが、これらに限定されない。

50

【0024】

本発明の組成物に好適なガソリンブレンドストックは、通常、火花点火エンジン又はガソリンを燃焼する他のエンジンにおいて消費するためのガソリンを製造するのに使用することができるブレンドストックである。好適なガソリンブレンドストックとしては、ASTM 4814を満足するガソリンのためのブレンドストック、及び改質ガソリンのためのブレンドストックが挙げられる。好適なガソリンブレンドストックとしては、また、規制基準を満足することが望まれる低いイオウ含量、例えば約150ppmv未満のイオウ、より好ましくは約100ppmv未満のイオウ、より好ましくは約80ppmv未満のイオウを有するブレンドストックも挙げられる。かかる好適なガソリンブレンドストックとしては、また、地域的な規制を満足することが望まれる低い芳香族物質含量、例えば約8000ppmv未満のベンゼン、より好ましくは約7000ppmv未満のベンゼン、或いは更なる例として約35容量%未満の全芳香族物質含量、より好ましくは約25容量%未満の全芳香族物質含量を有するブレンドストックも挙げられる。本明細書で用いる「全芳香族物質含量」という用語は、存在する全芳香族種の全量を指す。

10

【0025】

本明細書で用いる「酸素化剤」という用語は、炭素、水素、及び1以上の酸素原子のみを有する $C_2 \sim C_8$ 化合物を意味する。例えば、酸素化剤は、アルコール、ケトン、エステル、アルデヒド、カルボン酸、エーテル、エーテルアルコール、ケトンアルコール及びポリアルコールであることができる。その幅広い入手可能性をはじめとするいくつかの理由のために、エタノールが好ましい酸素化剤である。本明細書で用いる「好適な酸素化剤」という用語は、少なくとも44.8kPaのRVP配合値を有し、製造される特定の含酸素ガソリン中に可溶の酸素化剤を意味する。好ましくは、約2容量%よりも大きい量の酸素化剤を存在させる。

20

【0026】

「RVP配合値」又は「ブレンドRVP」は、燃料混合物中に配合した際の組成物の有効なRVPである。ブレンドRVP値は、混合物のRVPに対する組成物の寄与を表し、混合物に関するRVPは、それぞれの成分のブレンドRVPに、その成分の体積分率をかけた加重値に等しい。例えば、[A]及び[B]の燃料混合物に関しては、 $RVP = ([A] \text{のブレンドRVP} \times [A] \text{の体積分率}) + ([B] \text{のブレンドRVP} \times [B] \text{の体積分率})$ である。

30

【0027】

本明細書において用いるように、化合物の混合物が、他に言及しない限りにおいて約-40 から混合物の初留点の興味対象の温度範囲に亘って所望の濃度で単一の液相を示す場合に、ある化合物は第2の化合物中に可溶である。

【0028】

本明細書で用いる「RVP低下化合物」という用語は、炭素及び水素及びそれぞれが酸素及び窒素からなる群から選択される1以上のヘテロ原子のみを有し、選択された含酸素ガソリン中に可溶で、選択された含酸素ガソリン中に配合されると選択された含酸素ガソリンのRVPを低下させる $C_2 \sim C_8$ 化合物を意味する。RVP低下化合物の有効量は、特定のRVP低下化合物濃度に関して少なくとも0.34kPaだけ、含酸素ガソリンのRVPを低下させる量である。RVPは、統計学的に有意な測定のために十分な測定法を用いてASTM D5191にしたがって測定することができる。好ましくは、RVP低下化合物の全濃度は、約15容量%未満、より好ましくは約10容量%未満、最も好ましくは約5容量%以下である。

40

【0029】

RVP低下化合物は、アルコール、ケトン、エステル、カルボン酸、エーテル、エーテルアルコール、ケトンアルコール、ポリアルコール、アミン、アミンアルコール、及びこれらの組み合わせであることができる。RVP低下化合物の例としては、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、2-ブタノン、3-メチル-2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸、ジイ

50

ソプロピルエーテル、メチル *tert*-ブチルエーテル、2-エトキシエタノール、4-メチル-4-ヒドロキシ-2-ペンタノン、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、2-エチルヘキサノール、トリエチルアミン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0030】

含酸素ガソリンのRVPを低下させるのに特に有効なRVP低下化合物は、含酸素ガソリンとRVP低下化合物との混合物の規格化相対吸光度を測定することによって同定することができる。更に、かかる特に有効なRVP低下に特に影響を受けやすい好適な酸素化剤は、含酸素ガソリン(RVP低下化合物を含まない)の規格化相対吸光度を測定することによって同定することができる。

10

【0031】

いかなる特定の理論にも限定されるものではないが、RVP低下化合物は、含酸素ガソリン中の酸素化剤と相互作用して、酸素化剤が液相中にとどまる傾向を増大し、それによって含酸素ガソリンのRVPを低下させると考えられる。相対吸光度は、RVPの相乗的な低下を生起するかかる相互作用に特に影響を受ける好適な酸素化剤及びRVP低下化合物を確認するのに用いることができる分析技術である。

【0032】

相対吸光度は、異なる方法である2点ベースライン法、及び赤外定量分析仕様の一般的技術のためのASTM標準規格手順E168-99(E168)(参照として本明細書中に包含する)において記載されている赤外定量分析技術を用いる。

20

【0033】

RVP低下化合物及び含酸素ガソリンを含む混合物の相対吸光度は、混合物の吸光度スペクトルから好適な酸素化剤を全く含まない含酸素ガソリンの吸光度スペクトルを減じることによって得られる差スペクトルを用い、且つ、2点ベースライン法を用いて 3680 cm^{-1} ~ 3100 cm^{-1} のバンド領域に対する 3680 cm^{-1} ~ 3550 cm^{-1} のバンド領域の比を算出することによって測定する。上記のように差スペクトルを用いることによって、異なるガソリンブレンドストックを用いることによる変動が最小になる。

【0034】

含酸素ガソリンの相対吸光度は、含酸素ガソリンの吸光度スペクトルから好適な酸素化剤を含まない含酸素ガソリンの吸光度スペクトルを減じることによって得られる差スペクトルを用い、且つ、2点ベースライン法を用いて 3680 cm^{-1} ~ 3100 cm^{-1} のバンド領域に対する 3680 cm^{-1} ~ 3550 cm^{-1} のバンド領域の比を算出することによって測定する。

30

【0035】

下Table 1に、ASTM D4814を満足する代替無鉛レギュラーガソリン中に異なる濃度の二つの酸素化剤化合物を有するいくつかの含酸素ガソリンの相対吸光度を示す。図1にこのデータのプロットを示す。

【0036】

【表 1】

Table 1

無鉛レギュラーガソリン中の種々の濃度の酸素化剤化合物の相対吸光度

酸素化剤化合物	濃度, 重量%	相対吸光度
エタノール	1.05	0.104
エタノール	2.11	0.049
エタノール	5.27	0.009
2-ブタノール	0.938	0.211
2-ブタノール	1.88	0.174
2-ブタノール	4.69	0.047

10

【0037】

Table 1 及び図 1 において示されるように、相対吸光度は、化合物及び濃度によって変動する。Table 1 は、また、相対吸光度と濃度との間の非線形性も示す。相対吸光度は、概して、実験的に決定される。Table 1 において用いられている特定の無鉛レギュラーガソリンに関しては、エタノール及び 2-ブタノールの両方とも、本発明のこの特定の態様のための酸素化剤化合物であろう。

20

【0038】

Table 2 に、RVP 低下化合物及び含酸素ガソリンと、Table 1 に関して用いたものと同じ代替無鉛レギュラーガソリンとのいくつかの混合物の相対吸光度を示す。図 2 はこのデータのグラフである。

【0039】

【表 2】

Table 2

含酸素ガソリン (2 重量%エタノール) 中の RVP 低下化合物の相対吸光度

RVP 低下化合物	濃度, 重量%	相対吸光度
なし		0.049
2-ブタノール	2.0	0.019
メチルエチルケトン	2.0	0.015
酢酸ブチル	3.0	0.027
トリエチルアミン	3.0	0.037

30

【0040】

Table 2 及び図 2 において示されるように、含酸素ガソリン中に RVP 低下化合物を加えると、混合物の相対吸光度に対して大きな影響を与える。この影響は、異なる RVP 低下化合物によって変動するが、相対吸光度におけるかかる変化は、驚くべき RVP 低下効果を与える成分間の相乗的な相互作用を示す。

40

【0041】

いくつかの態様においては、RVP 低下化合物は、1 以上の RVP 低下化合物及び含酸素ガソリンを含む混合物の規格化相対吸光度が、約 0.045 未満、好ましくは約 0.030 未満となるように選択する。好ましくは、1 以上の好適な酸素化剤は、かかる好適な酸素化剤を含む含酸素ガソリン (RVP 低下化合物を含まない) の規格化相対吸光度が、約 0.05 より大きく、好ましくは約 0.1 より大きくなるように選択する。

【0042】

RVP 低下化合物及び含酸素ガソリンを含む混合物の規格化相対吸光度は、RVP 低下

50

化合物が、好適な酸素化剤の好適な濃度で混合物中に約 0.5 重量%より多量に存在する場合の混合物の相対吸光度として定義される。

【0043】

含酸素ガソリン（RVP低下化合物を含まない）の規格化相対吸光度は、好適な酸素化剤が含酸素ガソリン中に約 1.0 重量%で存在している場合の相対吸光度を算出することによって決定される。

【0044】

好ましくは、RVP低下化合物は、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、又は酢酸である。より好ましくは、好適なRVP低下化合物は、1-ブタノール、2-ブタノール、又はtert-ブタノールである。RVP低下化合物の他の例としては、トリエチルアミン、tert-オクチルアミンが挙げられる。

10

【0045】

他の態様においては、含酸素ガソリンは、ガソリンブレンドストック、1以上の好適な酸素化剤、及び1-ブタノールを含む1以上のRVP低下化合物のブレンドを含む。更に他の態様においては、含酸素ガソリンは、ガソリンブレンドストック、エタノールを含む1以上の好適な酸素化剤、及び1-ブタノールを含む1以上のRVP低下化合物のブレンドである。

【0046】

ガソリンブレンドストックと、酸素化剤、RVP低下化合物又は両方との混合物の幾つかの特性は、用いるそれぞれの成分の量に対して直線的に変動しない。特に、かかる混合物の揮発性に関連する特性は、用いるそれぞれの成分の量に対する直線的な比例関係から逸れる可能性がある。図3に、ガソリンのRVPが燃料中のエタノールの容量%に対してどのように変動するかを示す。図3は、42kPaの基礎RVPを有する無鉛レギュラーガソリンのRVPを、そのガソリン中のエタノールの容量%の関数としてプロットしたものである。図3において示されるように、エタノールの容量%とRVPとの間に非線形関係が存在する。この非線形効果により、ガソリン中の酸素化剤のRVPに対する実際の影響を予測することが特に困難になっている。含酸素ガソリンの実際のRVPは、用いるガソリンブレンドストック、用いる特定の酸素化剤、及び含酸素ガソリン中の酸素化剤の比濃度によって変動する。この非線形変動性のために、含酸素ガソリンのRVPは実験的に求められる。RVPデータは、通常、一定範囲の酸素化剤濃度及び一定範囲のガソリンブレンドストックに亘って実験的に収集される。

20

30

【0047】

酸素化剤のブレンドRVPは、通常、かかる酸素化剤を加える前及びかかる酸素化剤を加えた後の燃料のRVPを測定することによって算出される。かかる実験データから算出することができる酸素化剤のブレンドRVP値も、また、特定の含酸素ガソリン中の酸素化剤の濃度に対して非線形挙動を示し、これにより、かかるブレンドRVP値を予測することが困難になる。RVPに対するこの非線形効果のために、算出されたブレンドRVP値は、特定の燃料に加えた特定の酸素化剤の濃度に特有のものである。

【0048】

RVP低下化合物のブレンドRVPをかかるとRVP低下化合物の体積分率の関数として算出すると、非線形挙動を示し、これにより得られる混合物のRVPを予測することがより困難になる。好適なRVP低下化合物のブレンドRVPは、通常、かかるRVP低下化合物を加える前及びかかるRVP低下化合物を加えた後の燃料のRVPを測定することによって算出される。RVP低下化合物は、燃料に加えるとRVPに対して非線形効果を示すので、測定されたブレンドRVPは、特定の燃料に加えたRVP低下化合物の濃度に特有のものである。

40

【0049】

本発明者らは、驚くべきことに、1以上の好適な酸素化剤と1以上のRVP低下化合物を組み合わせるにより、製造されるガソリンのRVP値に対して相乗効果を与えるこ

50

とができることを見出した。

【0050】

いずれの態様においても、ガソリンブレンドストック、好適な酸素化剤、及びRVP低下化合物は、任意の順番で配合することができる。例えば、RVP低下化合物を、ガソリンブレンドストック及び好適な酸素化剤を含む混合物に加えることができる。他の例としては、1以上の好適な酸素化剤及び1以上のRVP低下化合物を、幾つかの異なる場所か、或いは多段階で加えることができる。更なる例に関しては、RVP低下化合物を、好適な酸素化剤と共に加えたり、好適な酸素化剤の前に加えたり、或いはガソリンブレンドストックに加える前に好適な酸素化剤と配合することができる。好ましい態様においては、1以上のRVP低下化合物を含酸素ガソリンに加える。他の好ましい態様においては、1

10

【0051】

いずれの態様においても、1を超える好適な酸素化剤を単一の好適な酸素化剤に代えて用いることができ、場合によっては、1を超えるRVP低下化合物を丁度一つのRVP低下化合物の代わりに用いることができる。好適な酸素化剤及びRVP低下化合物は、流通網内の任意の地点で加えることができる。例えば、ガソリンブレンドストックをターミナルに輸送し、次にターミナルにおいて好適な酸素化剤及びRVP低下化合物を個別に又は組み合わせてガソリンブレンドストックと配合することができる。更なる例としては、ガソリンブレンドストック、1以上の好適な酸素化剤、及び1以上のRVP低下化合物を、

20

製油所において配合することができる。他の成分又は添加剤を、流通網内の任意の地点において加えることができる。

【0052】

更に他の態様においては、含酸素ガソリンのRVPを低下させる方法が提供される。この方法は、製油所、ターミナル、小売現場、又は流通網内の任意の他の好適な地点で行うことができる。好ましくは、この方法は、エタノール又は幾つかの他の酸素化剤をガソリンブレンドストックと配合するように設計されたターミナル、或いはかかる配合を行うように適合させることができるターミナルにおいて行う。

【0053】

他の態様によれば、ガソリンブレンドストックを、エタノール、他の好適な酸素化剤、或いは好適な酸素化剤の組み合わせ、及びRVP低下化合物又はRVP低下化合物の組み合わせのいずれかと配合して、RVP低下化合物を含まない含酸素ガソリンよりも低いRVPを有する含酸素ガソリン燃料を製造する。

30

【0054】

任意の態様において用いる特定のRVP低下化合物は、用いる特定のガソリンブレンドストック及び用いる特定の好適な酸素化剤に依存する。好ましくは、RVP低下化合物は、RVP低下化合物のブレンドRVP値が残りの混合物のRVP値よりも小さくなるように選択する。より好ましくは、RVP低下化合物は、RVP低下化合物のブレンドRVPが残りの混合物のRVPの最大で約50%となるように選択する。また、RVP低下化合物は、RVP低下化合物のブレンドRVPが約31kPa未満、より好ましくは約21kPa未満、より好ましくは約0.0kPa未満となるように選択することができる。

40

【0055】

ガソリンに関する規制は、通常RVPに対する上限をはじめとする燃料の種々の特性に対する限界値を設定している。かかるRVP限界は、国、地域及び季節によって変動する可能性がある。かかるRVP限界は、ガソリンとして用いることができる製油所製品に対して制約を与える。通常、酸素化剤をガソリンブレンドストック中に配合すると、得られるブレンドのRVPが上昇する。酸素化剤を配合するためのガソリンブレンドストックは、通常、酸素化剤の予測される効果を計上した任意の適切な上限を十分に下回るRVPを有する。ガソリンブレンドストックに関してより少ない量の高揮発性燃料成分しか用いることができないので、これはガソリンのために用いることができる製油所製品に対する制

50

約となる。このようなRVPの制約は、消費可能なガソリンの量を制限し得る。

【0056】

他の態様においては、酸素化剤を配合するためのガソリンブレンドストックの製造に関する製油所に対するRVPの制約を減少する方法が提供される。そうでなければRVP適合酸素ガソリンを製造するために使用することができなかつたであろうガソリンブレンドストックを用いてRVP規制限界に従う酸素ガソリンを製造することができるので、製油所に対するRVPの制約が減少する。他の態様は、そうでなければRVP規制限界を満足することができなかつたであろう幾つかの酸素ガソリンを更に配合してかかるRVP規制限界に適合するようにすることができる、酸素ガソリンのRVPを低下させる方法を提供する。

10

【0057】

更に他の態様においては、選択されたガソリンブレンドストック、選択された好適な酸素化剤、及び選択されたRVP低下化合物を配合して酸素ガソリンを形成することによって酸素ガソリンを製造する。RVP低下化合物は、酸素ガソリンのRVP値を低下させる。特定の好適な酸素化剤及び特定のガソリンブレンドストックに関して、RVP低下化合物を用いることによって、適用されるRVP規制を満足する酸素ガソリンを製造するのに通常用いることができたものよりも高いRVP値を有するガソリンブレンドストックを用いることが可能になる。

【0058】

与えられた最大RVP値に関しては、ガソリンブレンドストック、好適な酸素化剤、及びRVP低下化合物は、ガソリンブレンドストック及び好適な酸素化剤の混合物のRVP値は最大RVP値を超えないが、ガソリンブレンドストック、好適な酸素化剤、及びRVP低下化合物を含む酸素ガソリン混合物のRVP値が最大RVP値以下になるように選択する。

20

【0059】

発明の範囲を制限することなく、以下の実施例によって本発明の種々の態様を説明する。以下の特定の実施例は、ASTM D4814の性能特性を満足する無鉛ガソリン燃料に関して議論しているが、本発明はかかる燃料に限定されるものではなく、本明細書の記載に合致する任意のガソリンブレンドストック又は燃料と共に用いることができることは当業者には明らかであろう。

30

【0060】

[比較例A]

幾つかの酸素化剤を、ASTM D4814-01aの性能特性を満足する無鉛レギュラーガソリンブレンドストック中の溶解性に関して試験した。溶解性は、1容量%の酸素化剤化合物及び10容量%の酸素化剤化合物において測定した。結果を下Table 3に示す。

【0061】

【表 3】

Table 3
無鉛レギュラーガソリン中の溶解性

酸素化剤化合物	1%	10%
2-プロパノール	S	S
1-ブタノール	S	S
2-ブタノール	S	S
1, 3-プロパンジオール	I	I
2, 3-ブタンジオール	I	I
グリセロール	I	I
酢酸	S	S
エタノール	S	S

S = 可溶； I = 不溶

【0062】

上Table 3 に示す結果から、1, 3-プロパンジオール、2, 3-ブタンジオール及びグリセロールは、不溶であり、したがってこの特定の無鉛ガソリン製品のための好適な酸素化剤ではない。

【0063】

[比較例 B]

比較例 A からの好適な酸素化剤を試験して、比較例 A の無鉛レギュラーガソリンブレンドストックと配合するためのそれぞれの化合物の RVP 配合値を測定した。ガソリンブレンドストックの RVP は、ASTM D 5191 にしたがって測定して 59.5 kPa と測定された。それぞれの酸素化剤を、示された容量%でガソリンブレンドストックと配合し、得られた含酸素ガソリンの RVP を同様の方法で測定した。試験した特定の化合物及び用いた材料の容量%を、下Table 4 に示す。次に、示された容量濃度に関する酸素化剤の RVP 配合値を算出し、結果をTable 4 に示す。

【0064】

【表 4】

Table 4
RVP 配合値 (psi)

酸素化剤	無鉛レギュラーガソリンブレンドストック					
	1%		5%		10%	
2-プロパノール	33.63	231.1kPa	15.23	104.6kPa	11.93	81.9kPa
1-ブタノール	12.63	86.8kPa	4.03	27.7kPa	5.03	34.6kPa
2-ブタノール	8.63	59.3kPa	4.03	27.7kPa	5.83	40.1kPa
酢酸	5.63	38.7kPa	4.23	29.1kPa	5.63	38.7kPa
エタノール	試験せず		31.03	213.2kPa	19.83	136.3kPa

【0065】

Table 4 における結果によって示されるように、ブレンド RVP 値は、これらの好適な酸素化剤化合物の容量%と直線的に相関しない。好適な酸素化剤は、酸素化剤化合物の容量%に対して非線形的な RVP に対する効果を示す。Table 4 における結果は、また、異なる酸素化剤の濃度を増加させることによって特定の酸素化剤のブレンド RVP 値に対する異なる効果を有することができることも示す。1-ブタノール、2-ブタノール及び酢酸のそれぞれの濃度を 5 容量%から 10 容量%に増加させることによって、酸素化剤のブレンド RVP 値が上昇した。しかしながら、2-プロパノール及びエタノールのそれぞれに関して同等の濃度増加を行うと、酸素化剤のブレンド RVP 値が低下した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

[実施例 1]

上記比較例 A のガソリンブレンドストックを、5 容量%の好適な酸素化剤と配合した。好適な酸素化剤としてエタノールを用いた。得られた含酸素ガソリンの R V P を A S T M D 5 1 9 1 にしたがって測定すると、6 7 . 2 k P a と測定された。幾つかの潜在的な R V P 低下化合物を含酸素ガソリンと配合して、その化合物が可溶であるかを測定し、ブレンド R V P 値を測定した。A S T M D 5 1 9 1 にしたがって得られたガソリンの R V P を測定することによって、ブレンド R V P 値を 1 容量%及び 5 容量%のブレンドに関して算出した。結果を下 Table 5 に示す。

【 0 0 6 7 】

【 表 5 】

Table 5
R V P 配合値 (p s i)

化合物	5 容量%のエタノールを含む 無鉛レギュラーガソリン			
	1%		5%	
2-プロパノール	-0.25	-1.8kPa	2.15	14.8kPa
1-ブタノール	-11.25	-77.3kPa	-2.25	-15.5kPa
2-ブタノール	-6.25	-43.0kPa	-1.25	-8.6kPa
1, 3-プロパンジオール	I		I	
2, 3-ブタンジオール	-8.25	-56.7kPa	I	
グリセロール	I		I	
酢酸	-16.25	-111.7kPa	-4.45	-30.6kPa

I=不溶

【 0 0 6 8 】

Table 5 は、酸素化剤及び R V P 低下化合物をガソリンブレンドストックと配合することの予期しなかった性質を示す。この特定のガソリンブレンドストック中に不溶であった 1, 3 - プロパンジオール及びグリセロールは (比較例 A 参照)、この実施例の含酸素ガソリン混合物中にも不溶であり、したがってこの特定の混合物のための R V P 低下化合物ではない。2, 3 - ブタンジオールはこの特定のガソリンブレンドストック中に不溶であったが (比較例 A 参照)、この特定のガソリンブレンドストック及び 5 容量%のエタノールと配合すると 1 容量%において R V P 低下化合物であった。2, 3 - ブタンジオールは可溶でなく、この特定のガソリンブレンドストック及び 5 容量%のエタノールと配合すると 5 容量%において R V P 低下化合物ではない。

【 0 0 6 9 】

Table 5 に示す結果は、驚くべきことに、幾つかの R V P 低下化合物が負のブレンド R V P 値を示すことを現す。かかる劇的に低い R V P 配合値は、含酸素ガソリンの R V P に対する大きな低下効果を有する R V P 低下化合物を示す。

【 0 0 7 0 】

[実施例 2]

上記比較例 A のガソリンブレンドストックを、10 容量%の好適な酸素化剤と配合した。好適な酸素化剤としてエタノールを用いた。得られた含酸素ガソリンの R V P を、A S T M D 5 1 9 1 にしたがって測定すると 6 7 . 2 k P a と測定された。幾つかの潜在的な R V P 低下化合物を含酸素ガソリンと配合し、A S T M D 5 1 9 1 にしたがって得られた混合物の R V P を測定することによって 1 容量%及び 5 容量%のブレンドに関してブレンド R V P 値を算出した。結果を下 Table 6 に示す。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

【表 6】

Table 6
RVP配合値 (psi)

潜在的なRVP低下化合物	10容量%のエタノールを含む 無鉛レギュラーガソリン			
	1%		5%	
2-プロパノール	-5.25	-36.1kPa	1.35	9.3kPa
1-ブタノール	-8.25	-56.7kPa	0.15	1.0kPa
2-ブタノール	-6.25	-42.9kPa	0.15	1.0kPa
1, 3-プロパンジオール	-9.25	-63.6kPa	I	
2, 3-ブタンジオール	-3.25	-22.3kPa	1.95	13.4kPa
グリセロール	I		I	
酢酸	-8.25	-56.7kPa	-1.25	-8.6kPa

I=不溶

10

【0072】

Table 6 は、酸素化剤及び RVP 低下化合物をガソリンブレンドストックと配合することの予期しなかった性質を更に示す。1, 3-プロパンジオールは、実施例 1 の含酸素ガソリン混合物のための好適な RVP 低下化合物ではなかったが、本実施例の含酸素ガソリン混合物に関して 1 容量%で好適な RVP 低下化合物である。同様に、2, 3-ブタンジオールは、実施例 1 の含酸素ガソリン混合物中において 5 容量%で好適な RVP 低下化合物ではなかったが、本実施例の含酸素ガソリン混合物に関して 5 容量%で好適な RVP 低下化合物である。

20

【0073】

Table 6 における結果は、また、これらの RVP 低下化合物が 1 容量%において負の RVP 配合値を示すことも現す。5 容量%の濃度においても、RVP 低下化合物は 13.8 kPa を下回る RVP 配合値を示した。かかる RVP 配合値は、顕著な RVP 低下効果を示す。

【0074】

上記の実施例は、RVP 低下化合物がいかにして含酸素ガソリンの RVP を低下させるかを示す。最大 RVP 限界を有する領域においては、製油所は、通常、酸素化剤の配合による RVP の上昇を見越してかかる限界を大きく下回るガソリンブレンドストックを製造している。好適な RVP 低下化合物を用いて含酸素ガソリンの RVP を低下させることができるので、製油所は、適用される RVP 限界に適合する含酸素ガソリンを製造するために、RVP 適合含酸素ガソリンを製造するために用いることができなかつたであろうガソリンブレンドストックを用いることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0075】

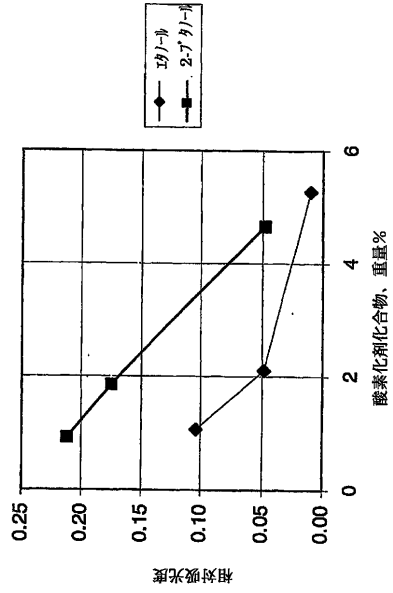
【図 1】図 1 は、重量%の関数として、二つの異なる酸素化剤を有する含酸素ガソリンの相対吸光度をプロットしたグラフである。

【図 2】図 2 は、いくつかの RVP 低下化合物を有する含酸素ガソリンの相対吸光度の棒グラフである。

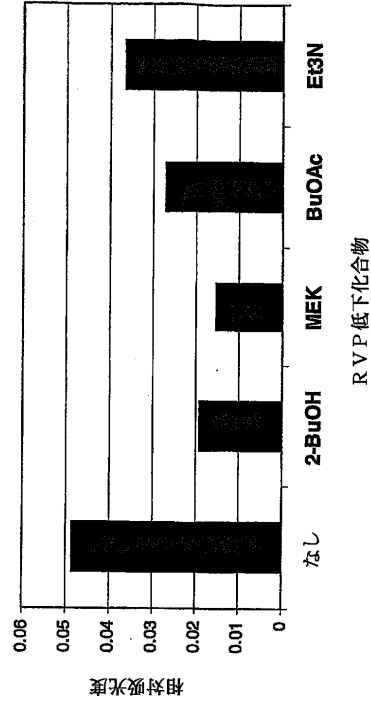
40

【図 3】図 3 は、ガソリン中のエタノールの容量%の関数として、42 kPa の基礎 RVP を有する無鉛レギュラーガソリンの RVP をプロットしたグラフである。

【 図 1 】

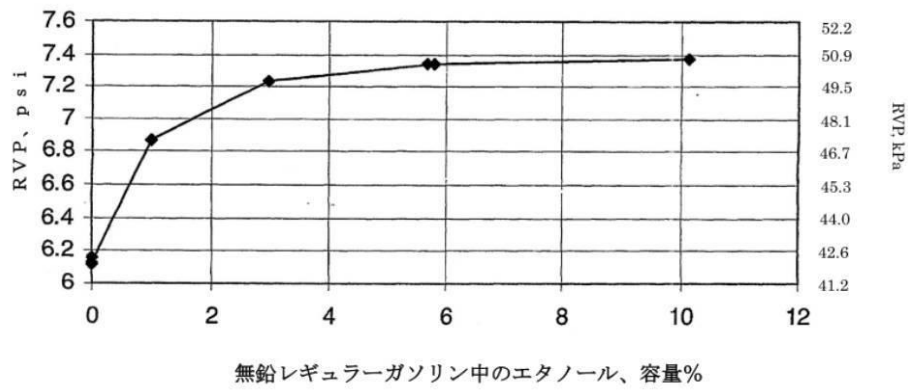


【 図 2 】



【 図 3 】

Figure 3



フロントページの続き

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(72)発明者 ウォルフ, レスリー・アール

アメリカ合衆国イリノイ州60564, ネイパーヴィル, シェイクスピア・レーン 3619

審査官 細井 龍史

(56)参考文献 米国特許第04541836 (US, A)

特表2003-520891 (JP, A)

米国特許第04316724 (US, A)

欧州特許出願公開第00146907 (EP, A1)

米国特許第04328004 (US, A)

米国特許出願公開第2004/0107634 (US, A1)

米国特許第01713530 (US, A)

特表平10-500710 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10L 1/00-1/32