

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5328973号
(P5328973)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl. F I
C I O L 1/08 (2006.01) C I O L 1/08

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2012-257806 (P2012-257806)	(73) 特許権者	000105567
(22) 出願日	平成24年11月26日(2012.11.26)		コスモ石油株式会社
(62) 分割の表示	特願2008-147497 (P2008-147497) の分割		東京都港区芝浦1丁目1番1号
原出願日	平成20年6月4日(2008.6.4)	(74) 代理人	100090343
(65) 公開番号	特開2013-40352 (P2013-40352A)		弁理士 濱田 百合子
(43) 公開日	平成25年2月28日(2013.2.28)	(74) 代理人	100129160
審査請求日	平成24年11月26日(2012.11.26)		弁理士 古館 久丹子
		(74) 代理人	100177460
			弁理士 山崎 智子
		(74) 代理人	100108589
			弁理士 市川 利光
		(72) 発明者	齊藤 和久
			埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ 石油株式会社 中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジン用燃料油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イソパラフィン含有量が25容量%以上、90容量%留出温度が290～350、パラフィン分岐度指数が0.3～0.75である燃料油基材を5～40容量%含有し、

10容量%留出温度が180～225、90容量%留出温度が315～350の蒸留性状を有し、硫黄分が10質量ppm以下であり、飽和炭化水素が70～98容量%、芳香族炭化水素が2～30容量%で、かつ、2環芳香族類の含有量が1.5容量%以下及び3環以上の多環芳香族類の含有量が0.5容量%以下であり、ナフテン類の含有量が39.2～68容量%、多環ナフテン類の含有量が35容量%以下、イソパラフィンの含有量が5～15.1容量%、低温流動性向上剤の含有量が10～1000容量ppmであることを特徴とするディーゼルエンジン用燃料油組成物。

10

【請求項2】

燃料噴射圧力が50MPa以上であるディーゼルエンジンに用いられる、請求項1に記載のディーゼルエンジン用燃料油組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コモンレール式燃料噴射装置、ユニットインジェクタ式燃料噴射装置などの、燃料高圧噴射式のディーゼルエンジンに用いられる燃料油組成物に関するものである。

【背景技術】

20

【 0 0 0 2 】

近年、環境問題から自動車から排出される排気ガスの低減や熱効率の向上が求められている。ディーゼル車は、ガソリン車に比べ熱効率に優れ、 CO_2 排出が少ないものの、燃焼がディーゼル特有の拡散燃焼であることに起因する粒子状物質 (PM) の排出や NO_x の排出などによる人体への影響の懸念や環境に対する悪影響が問題となっている。

【 0 0 0 3 】

これらディーゼル車から排出される PM や NO_x の問題に対し、燃焼形態を改善するため、コモンレール式燃料噴射装置や、ユニットインジェクタ方式に代表される燃料高圧噴射装置の導入が進んでいる。燃料の高圧噴射は、エンジン筒内に噴射される燃料の微粒化を促進し、かつ、筒内空気との混合を促進することにより、燃焼形態を改善することができる。コモンレール式燃料噴射装置や、ユニットインジェクタ式燃料噴射装置による最大燃料噴射圧力は、従来車の代表である列型噴射装置の噴射圧力が 50 MPa 程度であるのに対し、160 ~ 200 MPa 程度と非常に高く、その高圧化は更に進んでいる。また、これら燃料高圧噴射装置は、電子制御により、これまでのエンジン回転数に応じた燃料噴射圧力ではなく、あらかじめ高圧化された燃料をプールしておき、運転条件により最適な燃料噴射圧力を判断し、噴射圧力を調整して噴射する方式となっているため、全運転領域において最適な燃焼状態の維持が可能となっている。更に、上記の高圧噴射型の車両においては、インジェクタノズル噴射孔のサイズもこれまでより小さくなっており、噴射燃料の微細化の一助となっている。

【 0 0 0 4 】

このような燃料噴射装置の導入により、燃焼形態が大幅に改善され、PM 排出量や NO_x 排出量が大きく低減された。そしてエンジンアウトでの排出ガスが低減されたことにより、従来のエンジンから排出される PM、 NO_x 量では装着できなかったエンジン後段の各種後処理装置 (DPF、DPNR 等) も併用可能となり、PM、 NO_x の大幅な低減の達成がなされている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、物質の三態図を考えた場合、常温、常圧で液体の物質であっても、200 MPa のような超高压状態にさらされた場合には固体へと状態変化を起こしてしまう。新型の燃料噴射装置は従来のものと比べ、最高圧力では3倍以上、かつ最低でも50 MPa 以上の圧力が常時燃料にかかっていることから、高压下でプールされた燃料の固化・ゲル化といったものが懸念される。燃料の固化・ゲル化は、燃料が液体であることを想定されて設計されている燃料噴射の噴霧形状に大きな影響を与えることは明らかであり、かつ、固体またはゲル状態のものが200 MPa のような超高压で噴射された場合、インジェクタのノズルホールがより小さくなっているような高压噴射型の車両においてはこれらの箇所が破損する可能性が懸念される。そのため、高压噴射装置で使用されるような超高压下においても燃料の状態を液体状態として保持でき、燃料噴霧形態を維持することにより、適切な燃焼状態を保持できると共に、インジェクタのノズルホール破損などのトラブルを回避できるディーゼルエンジン用の燃料油組成物を提供することを目的とした技術の報告がなされている。(例えば特許文献1)

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特願 2006 - 328655

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

特許文献1に示される技術では、燃料油組成物の高压下での特性を維持するために芳香族炭化水素の含有量が15容量%以上と規定されているが、エンジン後段の各種後処理装置 (DPF、DPNR 等) の能力を十分に発揮させるためには、エンジンアウトでの排出ガスを低減すべく、さらに芳香族炭化水素含有量を低減させることが好ましい。

さらに、昨今の環境問題に起因する、排出ガスの清浄化の方策として重質油の白油化が進められている中、コーカーなどに代表される重質油を分解処理することで基材中に多く含有されるナフテン類を利用できる範囲が広がるのが好ましい。

また、燃料噴霧を適正に保ち、高圧噴射装置や、後処理装置の機能を十分に発揮せしめる運転状態をより広範な温度環境で得るために、さらなる低温においても燃料に析出物が発生しない燃料油組成物が望まれる。

【0008】

本発明は、上記の要求を燃料品質に反映させ、あらゆる状況下の運転状態においても燃料噴霧を適正に保ち、高圧噴射装置や、後処理装置の機能を十分に発揮させるために、高圧噴射装置で使用されるような超高压下においても燃料の状態を液体状態として保持でき、燃料噴霧形態を維持することにより、適切な燃焼状態を保持できると共に、インジェクタのノズルホール破損などのトラブルを回避できるディーゼルエンジン用の燃料油組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、特許文献1の知見をさらに詳細に検討した結果、芳香族炭化水素含有量を低減しながらも適切な組成、性状を有する燃料とすることで、高压下において適切な燃料噴霧を可能とする知見を得て、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、以下に示す特徴を有する、コモンレール式燃料噴射装置、ユニットインジェクタ式燃料噴射装置などの燃料高圧噴射式のディーゼルエンジンに適した燃料油組成物を提供するものである。

【0010】

(1) イソパラフィン含有量が25容量%以上、90容量%留出温度が290～350、パラフィン分岐度指数が0.3～0.75である燃料油基材を5～40容量%含有し、

10容量%留出温度が180～225、90容量%留出温度が315～350の蒸留性状を有し、硫黄分が10質量ppm以下であり、飽和炭化水素が70～98容量%、芳香族炭化水素が2～30容量%で、かつ、2環芳香族類の含有量が1.5容量%以下及び3環以上の多環芳香族類の含有量が0.5容量%以下であり、ナフテン類の含有量が39.2～68容量%、多環ナフテン類の含有量が35容量%以下、イソパラフィンの含有量が5～15.1容量%、低温流動性向上剤の含有量が10～1000容量ppmであることを特徴とするディーゼルエンジン用燃料油組成物。

(2) 燃料噴射圧力が50MPa以上であるディーゼルエンジンに用いられる、上記(1)に記載のディーゼルエンジン用燃料油組成物。

【発明の効果】

【0011】

本発明のディーゼル用燃料油組成物によれば、燃料を高圧にした際に生じる固化・ゲル化を抑制し、適切な燃焼状態を維持し、かつ噴射装置への機械的なダメージを回避することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】結晶析出圧力および固液平衡線の測定に使用した実験装置の概略図である。

【図2】実施例1および比較例1の固液平衡線をプロットしたグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に発明の詳細を記載する。

本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物に含まれる燃料油基材のイソパラフィン含有量は、25容量%以上、好ましくは25～98容量%である。

イソパラフィン含有量が25容量%以上であれば、後述する、燃料油組成物の固体状態と液体状態の境目を表す固液平衡線の傾きを大きく保つことが可能となり、好ましい。

10

20

30

40

50

【0014】

本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物に含まれる燃料油基材の90容量%留出温度は、290～350、好ましくは、292～347である。

90容量%留出温度が290以上であれば、動粘度を適切に保つことができ、350以下であれば軽油中の重質成分、特に芳香族炭化水素を低いレベルに抑えることができ、燃焼性を良好に保つことが出来るため、好ましい。

【0015】

本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物に含まれる燃料油基材のパラフィン分岐度指数は、0.3～0.75、好ましくは0.3～0.73である。パラフィン分岐度指数とは、パラフィン分子の平均的な分岐度合いを表す指標であり、¹H-NMRにより測定される全プロトンの積分値を1とした際の、末端メチル基のプロトン比率で表される。パラフィン分岐度指数が大きいほど、パラフィン中のイソパラフィンの割合が多く、またはイソパラフィン分子自体の分岐度合いが大きいことを意味する。

【0016】

基材のパラフィン分岐度指数が0.3以上であれば、n-パラフィン比率が小さくなり、低温流動性が良好にあり、かつ、溶剤としての効果も高くなり、燃料油組成物の曇り点を下げることができるため好ましい。また、パラフィン分岐度指数が大きすぎる場合、粘度が高くなりすぎ通油性が低下する可能性があり、かつ、セタン価低下の可能性があるが、0.75以下であれば適切な粘度、セタン価にすることが可能であるため好ましい。

【0017】

本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物における上記燃料油基材の含有量は、5～80容量%、好ましくは、7～80容量%である。

含有量が5容量%以上であれば燃料油の曇り点を下げることができ、かつ、燃料油組成物の固体状態と液体状態の境目を表す固液平衡線の傾きを大きく保つことが可能となり、好ましい。また、含有量が多すぎる場合、粘度が高くなりすぎ通油性が低下する可能性があり、かつ、セタン価低下の可能性があるので、80容量%以下とすることが好適である。

【0018】

本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物の蒸留性状は、10容量%留出温度が180～225、好ましくは183～222、90容量%留出温度が315～350、好ましくは317～347である。

【0019】

10容量%留出温度が180以上であれば、軽油として適切な引火点、動粘度を保つことができ、225以下であれば、適度な揮発性を有することから、燃焼室内での空気との混合が促進され、不均一混合燃焼に由来するPM等を低減することができるため好ましい。90容量%留出温度が315以上であれば、動粘度を適切に保つことができ、350以下であれば軽油中の重質成分、特に芳香族炭化水素を低いレベルに抑えることができ、燃焼性を良好に保つことが出来るため、好ましい。

【0020】

また本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物に含まれる硫黄分は10質量ppm以下、好ましくは8質量ppm以下である。硫黄分を10質量ppm以下とすることで、エンジンから排出される粒子状物質(PM)の成分であるサルフェートの排出量を少なくし、排ガス後処理装置の性能に対する影響も小さくなり好ましい。

なお、本発明における蒸留性状はJIS K 2254の常圧法蒸留試験、硫黄分はJIS K 2541の微量電量滴定式酸化法により、それぞれ測定できる。

【0021】

本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物における飽和炭化水素は、70～98容量%、好ましくは75～97容量%、芳香族炭化水素は2～15容量%、好ましくは3～10容量%、さらに好ましくは3～6容量%である。芳香族炭化水素の内2環芳香族類含有量は1.5容量%以下、好ましくは1.4容量%以下であり、下限についての限定はなく

10

20

30

40

50

、少ないほど好ましく、0容量%であることがより好ましい。3環以上の多環芳香族類の含有量は0.5容量%以下、好ましくは0.3容量%以下であり、下限についての限定はなく、少ないほど好ましく、0容量%であることがより好ましい。

【0022】

飽和炭化水素を70容量%以上、芳香族炭化水素を30容量%以下として、特に2環芳香族および3環以上の多環芳香族を低レベルに抑えることにより、燃焼時にPMおよびNO_xの排出量を低減できる。また、芳香族炭化水素を2容量%以上とすることで、エンジンの燃料供給ラインに使用されているゴム製の各種シーリングを適度に膨潤させ、シール性を確保させることが可能となる。よって、飽和炭化水素は98容量%以下とすることが好ましい。

10

【0023】

なお、ここでの組成割合は、JPI-5S-49-97「石油製品-炭化水素タイプ試験方法-高速液体クロマトグラフ法(HPLC)」に基づいて求められる。

【0024】

本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成におけるナフテン類含有割合は、68容量%以下、好ましくは65容量%以下であり、下限についての限定はなく、少ないほど好ましく、0容量%であることがより好ましい。そのうち2環以上の多環ナフテン類含有量は35容量%以下、好ましくは30容量%以下であり、下限についての限定はなく、少ないほど好ましく、0容量%であることがより好ましい。ナフテン類、多環ナフテン類は、一般的に芳香族化合物に続き、溶解力が高いものの、50MPa以上の超高压下においては、その多くが分子的に平面構造に近い形を有していることにより固化しやすい傾向がある。ここで、ナフテン類としては、シクロヘキサンやシクロペンチルシクロヘキサン、2環ナフテン類としては、例えばジシクロヘキシルエタンやデカリンなどが挙げられる。3環以上のナフテン類としては、例えばテトラデカヒドロアントラセンなどが挙げられる。ナフテン類が68容量%以下、特に多環ナフテン類が35容量%以下であることにより、固液平衡線(圧力-温度曲線)の2次曲線の傾きを大きく保つことができるため、好ましい。

20

【0025】

なおここでのナフテン類含有割合は、高速液体クロマトグラフ法(HPLC)によりディーゼルエンジン用燃料油組成物を芳香族炭化水素と飽和炭化水素に分画採取した後、飽和炭化水素をガスクロマトグラフ法-質量分析法(GC-MS)で分析し、ASTMD 2786に従って解析を行い、各環数別のナフテン類割合を算出し、ここで得られた割合を、JPI-5S-49-97「石油製品-炭化水素タイプ試験方法-高速液体クロマトグラフ法」により求めた飽和炭化水素の割合に乗ずることで求められる。

30

【0026】

本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物におけるイソパラフィンの含有量は5~90容量%、好ましくは10~90容量%である。イソパラフィンが5容量%以上であることにより、固液平衡線(圧力-温度曲線)の2次曲線の傾きを大きく保つことができ、90容量%以下であれば、燃料油組成物の燃焼性を適正な範囲に保つことができる。

【0027】

なおここでのイソパラフィン含有割合は、JPI-5S-49-97「石油製品-炭化水素タイプ試験方法-高速液体クロマトグラフ法」により求めた飽和炭化水素からナフテン類含有量とn-パラフィン含有量との和を引くことにより求めることができる。また、n-パラフィン含有量は、ガスクロマトグラフ法(GC)により得ることができ、これを容量%に換算することで求めることができる。

40

【0028】

本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物の、50MPaにおける結晶析出温度は20以下であり、15以下であればさらに好ましく、これに加え、燃料油組成物の固体状態と液体状態の境目を表す固液平衡線の傾きが、-0.030以上であれば好ましく、-0.028以上であればさらに好ましい。

【0029】

50

50 MPaにおける結晶析出温度が20以下であれば、エンジン始動直後の燃料高圧噴射装置の圧力において燃料が液体状態を保つことができ、始動直後のエンジン不調を防ぐことができる。固液平衡線の傾きが-0.030以上であれば、ある任意の圧力上昇により結晶が析出した場合でも、小さな温度上昇(少量の熱量の投入)により固相状態から液相状態へ状態変化を起こすため、液相状態を維持するために好ましい。

【0030】

なお、50 MPaにおける結晶析出圧力、および固液平衡線は、図1に示す実験装置を用いて得ることができる。固液平衡線は、図2に示すように高圧室内の温度を-30~80の任意の温度に固定し、圧力を5 MPa刻みで昇圧させたときに、試料室内に結晶が析出した圧力を、横軸：温度、縦軸：結晶析出圧力のグラフにプロットし、その点を複数点結ぶことにより、2次関数のグラフとして描くことができる。

10

【0031】

本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物は、上述したように、特定量のイソパラフィン、90容量%留出温度、パラフィン分岐度指数を有する燃料油基材を必須とする。この基材としては沸点300以上のパラフィンWAXを、ゼオライト触媒等を用いて、水素化分解を行った後、常圧蒸留により分留することにより製造されるもの、もしくはイソパラフィン溶剤として市販されているものを用いることができる。

【0032】

さらにまた、上記以外の基材としては、例えば、種々の石油留分から蒸留によりその蒸留性状を調整し、水素化脱硫、芳香族抽出処理等の処理を行った軽油留分に、灯油等を適宜配合して製造することができる。JIS規格軽油としては、特1号、1号、2号、3号、特3号全般が使用可能であり、特に限定されない。その他、灯油留分を混合していない軽油基材や、重油を接触分解、水素化脱硫、水素化分解処理、脱アロマ処理およびコーカー等で重質油分をアップグレーディング等した後に分留される軽油留分等でも、その性状が上述の性状を満たすものであれば使用可能であり、特に限定されるものではないが、超高压下で固化を促進するようなナフテン、多環ナフテンを含まないような原油を選択するか、水素化脱硫反応においてこれら物質を水添するなどした基材を選択的に使用することで好適に製造することができる。

20

【0033】

本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物には、低温流動性向上剤を10~1000容量ppm、好ましくは50~700容量ppm添加することが好ましい。低温流動性向上剤を10容量ppm以上添加することにより、目詰まり点(CFP)や流動点(PP)を改善することができ好ましい。また低温流動性向上剤の添加量が1000容量ppm以下であることにより、添加剤自体の凝集等を防ぐことができ好ましい。

30

【0034】

本発明において使用する低温流動性向上剤は、種々のものが使用でき、例えばアルケニルコハク酸イミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アルキルアクリレート共重合体、ポリエチレングリコール誘導体等の共重合ポリマー、塩素化ポリエチレン、ポリアルキルアクリレート等のポリマーが挙げられる。これらの低温流動性向上剤は、1種単独でもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

40

【0035】

また、本発明のディーゼルエンジン用燃料油組成物には必要に応じて、その他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、潤滑性向上剤、セタン価向上剤、界面活性剤、防腐剤、防錆剤、泡消剤、清浄剤、酸化防止剤、色相改善剤、など公知の燃料添加剤が挙げられる。これらを一種または数種組合せて添加することができる。

【実施例】

【0036】

次に、本発明を実施例、比較例によりさらに具体的に説明する。なお本発明は、これらの例によって何ら制限されるものではない。

50

【0037】

実施例、比較例において、引火点、蒸留性状、硫黄分、30 動粘度、JIS K 2204に準拠して測定を行った。その他に、15 密度はJIS K 2249、曇り点はJIS K 2269に準拠して測定を行った。

【0038】

イソパラフィンA、B、Cのパラフィン分岐度指数は、 ^1H -NMRにより測定される全プロトンの積算値を1とした際の、末端メチル基のプロトン比率として算出した。 ^1H -NMRの測定条件を下記に示す。

装置：日本電子（株）製核磁気共鳴装置Alpha-400

試料管：5 mm

試料量：0.1 g

溶媒：重水素化クロロホルム（0.5 ml）

積算回数：4回

プロトンの化学シフト範囲

・メチルプロトン：0.5 - 1.0 ppm

・メチレンおよびメチンプロトン：1.0 - 2.0 ppm

【0039】

飽和炭化水素、芳香族炭化水素の割合と、芳香族炭化水素の環数別割合は、JPI-5S-49-97に準拠して測定を行った。HPLCの装置構成及び分析条件を以下に示す。

装置：Agilent 1100 Series (ALS: G1329A, Bin Pump: G1312A, Degasser: G1379A, RID: G1362A, Colcom: G1316A)

移動相：n-ヘキサン

流量：1.0 ml/min

カラム：硝酸銀含浸シリカカラム（4.6 mm I.D. * 70 mm L. センシュー科学製AgNO₃-1071-Y）

アミン修飾カラム（4.0 mm I.D. * 250 mm L. 2本 センシュー科学製LICHROSORB-NH₂）

カラム温度：35

試料濃度：10 vol %

注入量：5 µl

【0040】

ナフテン類および環数別ナフテン類の含有量、およびイソパラフィン分析は下記方法で行った。

まず試料をHPLCにより飽和炭化水素と芳香族炭化水素により分画後、飽和炭化水素についてGC-MSによりタイプ分析を行った。ここで得られた分析結果を基に、ASTM D 2786に従って解析を行い、飽和炭化水素中のパラフィン類と、ナフテン類および環数別ナフテン類の含有割合を求めた。ここで得られた飽和炭化水素中のナフテン類および環数別ナフテン類の割合を、上記のように求めた飽和炭化水素の割合に乗ずることで、ナフテン類および環数別ナフテン類の含有量を求めた。

【0041】

イソパラフィンの含有量は、上記方法で求めたナフテン類と、下記に示すn-パラフィンの含有量を容量%に換算したものとを和を、JPI-5S-49-97「石油製品-炭化水素タイプ試験方法-高速液体クロマトグラフ法」により求めた飽和炭化水素より引くことにより求めた。

分析条件を下記に示す。

装置：HP-6890 HP5973 四重極質量分析計

カラム：DB-1: 30 m x 0.25 mm I.D. x 0.25 µm

オープン温度：40 (1 min) 10 / min 280 (5 min)

10

20

30

40

50

注入口温度：43 Oven track mode ON
 インターフェース温度：300
 キャリアガス：He：55 kPa Constant flow mode ON
 Solvent Delay：4.5 min
 質量範囲：50～500 Threshold = 100 Sampling 3
 イオン化電圧：70 eV
 注入方法：オンカラム注入 1.0 μ l

【0042】

n - パラフィン含有量は、ガスクロマトグラフィ (GC) により測定を行った。以下に測定条件を示す。

10

・脱硫軽油とディーゼルエンジン用燃料油組成物について

装置：5890 series 2 (Agilent Technologies)
 カラム：Ultra 1 (Agilent) Crosslinked Methyl Silicone Gum、50m \times 0.20mm I.D. 膜厚0.33 μ m
 検出器：FID
 オープン温度：60 (0 min) - (6 / min) 340 (10 min)
 Run 56.7 min

注入口：On-column

注入口温度：オープントラックモード (オープン温度 + 3)

検出器温度：350

20

キャリアガス：He 280 kPa (定圧) 1.3 mL/min 線速度 29.7 cm/sec (at 60)

メイクアップガス：He

FID 燃焼ガス：H₂ 30 mL/min , Air 400 mL/min

注入量：0.2 μ l

定量法：内標準法 (内標準物質：フタル酸ジブチルエステル)

・イソパラフィンA、B、およびCについて

装置：6890 (Agilent Technologies)
 カラム：DB-1 30m \times 0.25mm I.D. 膜厚0.25 μ m
 検出器：FID
 オープン温度：50 (1 min) - (5 / min) 340 (20 min)
 Run 79 min
 注入口：Split (Back) 100:1
 キャリアガス：He 83 kPa (定圧) 1.0 mL/min Total 100 mL/min

30

平均線速度：26 cm/sec

メイクアップガス：He

FID 燃焼ガス：H₂ 30 mL/min , Air 400 mL/min

注入量：0.1 μ l

試料希釈：二硫化炭素で1/2に希釈

40

ベースライン：補正あり

【0043】

本発明における実験装置を図1に示す。本実験装置は、実験試料を入れる高圧室と、圧媒 (常温時：水、低温時：エタノール) からの圧力に応じて上下するガラス製のピストンから成る。ポンプにより圧媒を圧送することにより、高圧室内の圧力を常圧から、300 MPaまでの任意の圧力に昇圧することができる。この際、図に示した高圧セル自体も圧媒に満たすことにより、高圧室及びピストンの外壁が圧力により変形、破損することなく観測を行うことが出来る。高圧室内の観察は、装置上下のサファイア窓よりガラス製のピストンを通してマイクロスコプ等によって光学的に行うことができる。

【0044】

50

< 基材 >

・脱硫軽油基材

ナフテン、多環ナフテン含有量の多いナフテン基原油を常圧蒸留することにより得られた沸点範囲 185 ~ 380 で 90% 留出温度が 350 の軽油留分を硫黄分 10 質量 ppm 以下に水素化脱硫ならびに脱アロマ処理し、表 1 に示す性状の脱硫軽油基材を得た。

・イソパラフィン A

沸点 300 以上のパラフィン WAX を、ゼオライト触媒を用いて、反応温度 260、水素圧力 10 MPa の条件で水素化分解を行った後、常圧蒸留により分留し、沸点範囲が 177 ~ 324.5 で、表 2 に示す性状のイソパラフィン A を得た。

・イソパラフィン B

市販のイソパラフィン（イソパラフィン含有量が 97.9 容量%）を用いて沸点範囲が 207 ~ 341.5 になるよう調整し、表 2 に示す性状のイソパラフィン B を得た。

・イソパラフィン C

沸点 300 以上のパラフィン WAX を、ゼオライト触媒を用いて、反応温度 260、水素圧力 10 MPa の条件で水素化分解を行った後、常圧蒸留により分留したもの 20 容量%と、市販の n - パラフィン溶剤（n - C9 ~ n - C21）および、市販の n - パラフィン試薬を用いて沸点範囲が 220 ~ 310 になるように調整したもの 80 容量%を混合することで、沸点範囲が 216 ~ 319.5 で、表 2 に示す性状のイソパラフィン C を得た。

【 0045 】

< 実施例 1 >

脱硫軽油基材 60 容量%に、イソパラフィン A を 40 容量% 混合することにより、ディーゼルエンジン用燃料油組成物を得た。そして得られたディーゼルエンジン用燃料油組成物に、エチレン - 酢酸ビニル共重合体から成る流動性向上剤をディーゼルエンジン用燃料油組成物全量に対し 300 容量 ppm、また長鎖アルキルエステルから成る潤滑性向上剤をディーゼルエンジン用燃料油組成物全量に対し 100 mg / kg 添加した。得られたディーゼルエンジン用燃料油組成物の性状を表 3 に示す。

【 0046 】

< 実施例 2 >

脱硫軽油基材 90 容量%に、およびイソパラフィン B を 10 容量% 混合することにより、ディーゼルエンジン用燃料油組成物を得た。そして得られたディーゼルエンジン用燃料油組成物に、エチレン - 酢酸ビニル共重合体から成る流動性向上剤をディーゼルエンジン用燃料油組成物全量に対し 300 容量 ppm、また長鎖アルキルエステルから成る潤滑性向上剤をディーゼルエンジン用燃料油組成物全量に対し 100 mg / kg 添加した。得られたディーゼルエンジン用燃料油組成物の性状を表 3 に示す。

【 0047 】

< 比較例 1 >

脱硫軽油基材 97 容量%に、および、イソパラフィン B を 3 容量% 混合することにより、ディーゼルエンジン用燃料油組成物を得た。そして得られたディーゼルエンジン用燃料油組成物に、エチレン - 酢酸ビニル共重合体から成る流動性向上剤をディーゼルエンジン用燃料油組成物全量に対し 300 容量 ppm、また長鎖アルキルエステルから成る潤滑性向上剤をディーゼルエンジン用燃料油組成物全量に対し 100 mg / kg 添加した。得られたディーゼルエンジン用燃料油組成物の性状を表 3 に示す。

【 0048 】

< 比較例 2 >

脱硫軽油基材 90 容量%に、および、イソパラフィン C を 10 容量% 混合することにより、ディーゼルエンジン用燃料油組成物を得た。そして得られたディーゼルエンジン用燃料油組成物に、エチレン - 酢酸ビニル共重合体から成る流動性向上剤をディーゼルエンジン用燃料油組成物全量に対し 300 容量 ppm、また長鎖アルキルエステルから成る潤滑性向上剤をディーゼルエンジン用燃料油組成物全量に対し 100 mg / kg 添加した。得

10

20

30

40

50

られたディーゼルエンジン用燃料油組成物の性状を表3に示す。

【0049】

【表1】

脱硫軽油基材の性状

15°C密度(g/cm ³)		0.8293
30°C動粘度(mm ² /s)		3.852
硫黄分含有量(質量ppm)		3
蒸留性状 (°C)	初留点	186.0
	10容量%留出温度	215.0
	30容量%留出温度	255.0
	50容量%留出温度	275.0
	70容量%留出温度	315.0
	90容量%留出温度	351.0
	終点	372.0
飽和炭化水素含有量(容量%)		94.6
芳香族炭化水素含有量(容量%)		5.7
2環芳香族類含有量(容量%)		0.3
3環以上の芳香族類含有量(容量%)		0.0

10

【0050】

20

【表2】

		イソパラフィンA	イソパラフィンB	イソパラフィンC
15°C密度(g/cm ³)		0.7705	0.8015	0.7632
30°C動粘度(mm ² /s)		2.153	5.162	2.065
硫黄分含有量(質量ppm)		<1	<1	<1
イソパラフィン(容量%)		34.8	97.9	9.1
蒸留性状 (°C)	初留点	177.0	207.0	216.0
	10容量%留出温度	183.0	228.5	228.5
	30容量%留出温度	201.5	245.0	241.0
	50容量%留出温度	227.0	260.5	257.0
	70容量%留出温度	259.5	277.0	275.5
	90容量%留出温度	292.5	320.5	288.5
	終点	324.5	341.5	319.5
パラフィン分岐度指数		0.385	0.703	0.296

30

【0051】

【表 3】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
脱硫軽油(容量%)	60	90	97	90
イソパラフィンA(容量%)	40			
イソパラフィンB(容量%)		10	3	
イソパラフィンC(容量%)				10
流動性向上剤(容量ppm)	300	300	300	300
潤滑性向上剤(質量ppm)	100	100	100	100
15℃密度(g/cm ³)	0.7984	0.8244	0.8252	0.8104
30℃動粘度(mm ² /s)	2.577	4.022	3.870	3.522
硫黄分含有量(質量ppm)	2	3	3	3
引火点(℃)	74.0	70.0	76.0	71.0
飽和炭化水素含有量(容量%)	97.0	95.2	94.8	95.2
芳香族炭化水素含有量(容量%)	3.0	4.8	5.2	4.8
2環芳香族類含有量(容量%)	0.2	0.3	0.3	0.2
3環以上の芳香族類含有量(容量%)	0.0	0.0	0.0	0.0
ナフテン類含有量(容量%)	39.2	62.7	68.2	62.7
2環以上のナフテン類含有量(容量%)	17.8	28.5	31.0	28.5
3環以上のナフテン類含有量(容量%)	5.1	8.1	8.8	8.1
イソパラフィン含有量(容量%)	15.1	11	4.2	2.1
蒸留性 状 (℃)	初留点	192.0	188.0	187.0
	10容量%留出温度	217.5	217.0	214.5
	30容量%留出温度	250.0	255.0	243.5
	50容量%留出温度	280.0	273.5	274.5
	70容量%留出温度	322.0	312.5	310.0
	90容量%留出温度	348.0	345.0	350.0
	終点	370.0	372.0	372.0
曇り点(℃)	-15	-9	4	2
50MPaにおける結晶析出温度(℃)	-5	-3	16	17
固液平衡線の傾き	0.0501	0.0802	-0.0284	0.0012
15℃、50MPaにおける液体状態の維持	○	○	×	×

【0052】

表3中、15、50MPaにおける液体状態の維持について、高圧室内の燃料が液体状態ならば「○」の判定、結晶の析出が見られる、もしくは燃料が固化しているならば、「×」と判定した。

【0053】

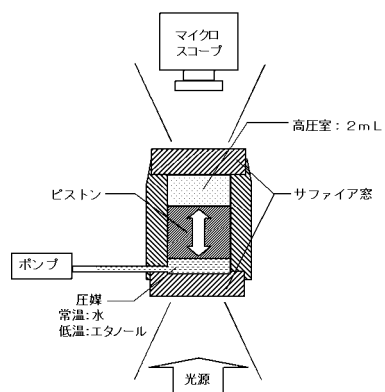
イソパラフィン含有量、およびパラフィン分岐度指数が高いイソパラフィンA、Bを十分量混合した実施例1、2では、15、50MPaにおいて結晶の析出は見られなかった。しかし、実施例1、2と同じ軽油基材にイソパラフィン含有量、およびパラフィン分岐度指数が高いイソパラフィンBを少量しか混合しなかった比較例1では、15、50MPaにおいて結晶の析出が観察された。また、実施例1、2と同じ軽油基材に十分量のイソパラフィンCを混合したケースでは、イソパラフィンCのイソパラフィン含有量、およびパラフィン分岐度指数が低いため、15、50MPaにおいて結晶の析出が観察される結果となった。

【0054】

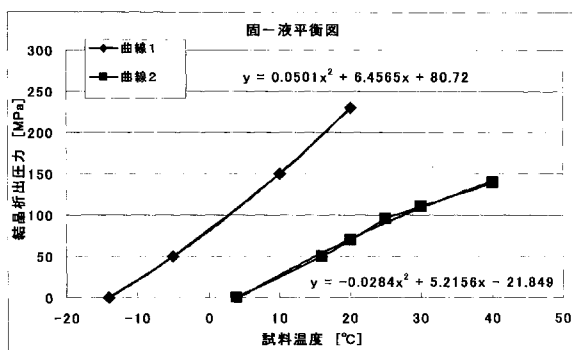
図2に、燃料油組成物の固-液平衡図を示す。横軸は試料温度[℃]、縦軸はある温度での結晶析出圧力[MPa]を示しており、任意の温度における結晶析出圧力を複数点プロットすることにより、固-液平衡線図は通常、2次曲線として描かれる。この固-液平衡線より左の部分は、試料に結晶が析出し、ゲルもしくは、固体状態となっていることを示している。固-液平衡線図の始点：圧力0の時の試料中への結晶析出温度は、いわゆる曇り点を示している。曇り点が同一の試料であっても、試料中の組成により、2次曲線の傾きが異なり、試料の固体状態の領域は大きく異なる。図中の曲線1は実施例1を、曲線2は比較例1を示している。実施例1では15、50MPaで液体状態であるが、比較

例 1 では固 - 液の境界面にあり、固体と液体の共存状態となっている。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 江頭 嘉朗

埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社 中央研究所内

審査官 森 健一

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 3 4 2 2 3 5 (J P , A)

特表 2 0 0 2 - 5 2 6 6 3 7 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 0 0 2 2 2 9 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 0 2 3 1 3 6 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 0 0 2 5 5 1 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 0 0 2 5 5 0 (J P , A)

特開 2 0 0 6 - 2 7 4 0 6 2 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 1 3 8 1 4 3 (J P , A)

特表 2 0 0 3 - 5 1 4 0 6 6 (J P , A)

特開昭 6 3 - 1 6 5 4 8 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 1 0 L 1 / 0 0 - 1 / 3 2