(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3600330号
(P3600330)
(45)発行日　平成16年12月15日(2004.12.15)　(24)登録日　平成16年9月24日(2004.9.24)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C10L　1/06　C10L　1/06

請求項の数 7　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平7-293607
(22)出願日　平成7年10月16日(1995.10.16)
(65)公開番号　特開平9-111258
(43)公開日　平成9年4月28日(1997.4.28)
審査請求日　平成13年3月6日(2001.3.6)

(73)特許権者　000004444
新日本石油株式会社
東京都港区西新橋１丁目３番１２号
(74)代理人　100103285
弁理士　森田　順之
(74)代理人　100093540
弁理士　岡澤　英世
(74)代理人　100080942
弁理士　野村　滋衛
(72)発明者　金子　タカシ
横浜市中区千鳥町８番地　日本石油株式会社中央技術研究所内
(72)発明者　尾山　宏次
横浜市中区千鳥町８番地　日本石油株式会社中央技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】無鉛ガソリン

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記（１）～（１２）の条件を満たす無鉛ガソリン。
（１）リサーチ法オクタン価９６以上
（２）硫黄含有量５０ｐｐｍ以下
（３）５０％留出温度が７５～１００℃
（４）９０％留出温度が１１０～１６０℃
（５）蒸留終点が１３０～２１０℃
（６）未洗実在ガムが２０ｍｇ／１００ｍｌ以下および洗浄実在ガムが３ｍｇ／１００ｍｌ以下
（７）含酸素化合物含有量が酸素原子換算で０～２．７質量％
（８）密度（１５℃）が０．７３～０．７７ｇ／ｃｍ３
（９）総発熱量が４００００Ｊ／ｇ以上
（１０）酸化安定度が４８０分以上
（１１）銅板腐食が１
（１２）各芳香族成分が以下のような条件を満たす
▲１▼Ｖ（Ａｒ）：４０容量％以下
▲２▼Ｖ（Ｂｚ）：０～１容量％
▲３▼Ｖ（Ｔｏｌ）：５～３０容量％
▲４▼Ｖ（Ｃ８Ａ）：０～２０容量％

▲５▼Ｖ（Ｃ９Ａ）：０～５容量％
▲６▼Ｖ（Ｃ１０＋Ａ）：０～３容量％
▲７▼（Ｖ（Ｃ９Ａ）＋Ｖ（Ｃ１０＋Ａ））／（Ｖ（Ｔｏｌ）＋Ｖ（Ｃ８Ａ））：０～０．２
▲８▼Ｖ（ＰＡ）＝０またはＶ（ＰＡ）≠０の際にＶ（ＭＡ）／Ｖ（ＰＡ）：１以上
（上記▲１▼～▲８▼において、Ｖ（Ａｒ）、Ｖ（Ｂｚ）、Ｖ（Ｔｏｌ）、Ｖ（Ｃ８Ａ）、Ｖ（Ｃ９Ａ）、Ｖ（Ｃ１０＋Ａ）、Ｖ（ＭＡ）およびＶ（ＰＡ）は、それぞれ無鉛ガソリン全量基準の全芳香族分、ベンゼン、トルエン、炭素数８の芳香族化合物、炭素数９の芳香族化合物、炭素数１０以上の芳香族化合物、モノアルキル置換芳香族化合物および２以上のアルキル基で置換された芳香族化合物の含有量を表す。）

【請求項２】
前記（１）～（１１）および下記（１３）の条件を満たす無鉛ガソリン。
（１３）各脂肪族分が以下の条件を満たす
▲１▼Ｖ（Ｃ５）：１５～３５容量％
▲２▼Ｖ（Ｃ６）：１０～３０容量％
▲３▼Ｖ（Ｃ７＋ｐ）：１０～３０容量％
（上記において、Ｖ（Ｃ５）、Ｖ（Ｃ６）およびＶ（Ｃ７＋ｐ）は、それぞれ無鉛ガソリン全量基準の炭素数５の脂肪族炭化水素化合物、炭素数６の脂肪族炭化水素化合物および炭素数７以上の飽和脂肪族炭化水素化合物の含有量を表す。）

【請求項３】
前記（１）～（１１）および下記（１４）の条件を満たす無鉛ガソリン。
（１４）炭素数４の炭化水素化合物の含有量が０～５容量％

【請求項４】
前記（１）～（１３）の条件を満たす無鉛ガソリン。

【請求項５】
前記（１）～（１２）および前記（１４）の条件を満たす無鉛ガソリン。

【請求項６】
前記（１）～（１１）、（１３）および（１４）の条件を満たす無鉛ガソリン。

【請求項７】
前記（１）～（１４）の条件を満たす無鉛ガソリン。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、新規な無鉛ガソリンに関し、詳しくは自動車の運転性能に優れ、さらに大気汚染の少ない無鉛ガソリンに関する。

【０００２】
【従来の技術】
近年の自動車エンジンの高性能化に伴い、ガソリンの品質は、自動車の運転性に大きく影響する。特に、オクタン価の高低は、自動車の運転性と密接な関係があるため、市販ガソリンには軽質接触分解ガソリン、改質ガソリン、アルキレート、メチルターシャリーブチルエーテル（ＭＴＢＥ）等の高オクタン価ガソリン基材を配合したものが多い。
一方、自動車排ガス中には環境汚染物質が含まれていることから、その低減化が求められて来ており、排ガス中のＮＯｘ、ＣＯ、ＨＣについては、既にその規制が実施されている。最近ではこれらの汚染物質以外でも、人体に悪影響を及ぼす自動車排ガス成分が注目され、特に、排ガス中のベンゼンについては、その発ガン性が検討されている。また、米国では走行中の排出ガスだけではなく、エンジン停止時にガソリンが燃料タンクを含む燃料系統から蒸発して大気中に放出される、いわゆるエバポエミッションに対しても規制が導入されつつある。

【０００３】
【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況を鑑み、自動車ガソリンとして性能に優れるばかりでなく、排ガスに含まれる各種の有害成分（ＮＯｘ、ＣＯ、ＨＣ、ベンゼン、オゾン生成能、エバポエミッション等）の量を低減させ得る環境対応型無鉛ガソリンを提供することを目的とする。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明に係る無鉛ガソリンは、下記の（１）～（１１）に示す条件を悉く満足し、かつ、下記の（１２）～（１４）に示す条件の少なくとも１つを満たすものである。

（１）リサーチ法オクタン価９６以上

（２）硫黄含有量５０ｐｐｍ以下

（３）５０％留出温度が７５～１００℃

（４）９０％留出温度が１１０～１６０℃

（５）蒸留終点が１３０～２１０℃

（６）未洗実在ガム２０ｍｇ／１００ｍｌ以下および洗浄実在ガム３ｍｇ／１００ｍｌ以下

（７）含酸素化合物含有量が酸素原子換算で０～２．７質量％

（８）密度（１５℃）が０．７３～０．７７ｇ／ｃｍ^3

（９）総発熱量が４００００Ｊ／ｇ以上

（１０）酸化安定度が４８０分以上

（１１）銅板腐食が１

（１２）各芳香族成分が以下のような条件を満たす

▲１▼Ｖ（Ａｒ）：４０容量％以下

▲２▼Ｖ（Ｂｚ）：０～１容量％

▲３▼Ｖ（Ｔｏｌ）：５～３０容量％

▲４▼Ｖ（C_8Ａ）：０～２０容量％

▲５▼Ｖ（C_9Ａ）：０～５容量％

▲６▼Ｖ（C_{10}^{+}Ａ）：０～３容量％

▲７▼（Ｖ（C_9Ａ）＋Ｖ（C_{10}^{+}Ａ））／（Ｖ（Ｔｏｌ）＋Ｖ（C_8Ａ））：０～０．２

▲８▼Ｖ（ＰＡ）＝０またはＶ（ＰＡ）≠０の際にＶ（ＭＡ）／Ｖ（ＰＡ）：１以上

（上記▲１▼～▲８▼において、Ｖ（Ａｒ）、Ｖ（Ｂｚ）、Ｖ（Ｔｏｌ）、Ｖ（C_8Ａ）、Ｖ（C_9Ａ）、Ｖ（C_{10}^{+}Ａ）、Ｖ（ＭＡ）およびＶ（ＰＡ）は、それぞれ無鉛ガソリン全量基準の全芳香族分、ベンゼン、トルエン、炭素数８の芳香族化合物、炭素数９の芳香族化合物、炭素数１０以上の芳香族化合物、モノアルキル置換芳香族化合物および２以上のアルキル基で置換された芳香族化合物の含有量を表す。）

（１３）各脂肪族分が以下の条件を満たす

▲１▼Ｖ（C_5）：１５～３５容量％

▲２▼Ｖ（C_6）：１０～３０容量％

▲３▼Ｖ（C_{7+}ｐ）：１０～３０容量％

（上記において、Ｖ（C_5）、Ｖ（C_6）およびＶ（C_{7+}ｐ）は、それぞれ無鉛ガソリン全量基準の炭素数５の脂肪族炭化水素化合物、炭素数６の脂肪族炭化水素化合物および炭素数７以上の飽和脂肪族炭化水素化合物の含有量を表す。）

（１４）炭素数４の炭化水素化合物の含有量が０～５容量％

【０００５】

以下本発明の無鉛ガソリンに課せられる諸条件に関して詳述する。

（１）　本発明の無鉛ガソリンは、リサーチ法オクタン価（ＲＯＮ）が９６以上、好ましくは９８以上、より好ましくは９９．５以上、最も好ましくは１００以上である。本発明の無鉛ガソリンにおいて、ＲＯＮが９６に満たない場合は、耐ノッキング性が悪くなり好ましくない。本発明の無鉛ガソリンでは、ＲＯＮが９６以上であると共に、モーター法オクタン価（ＭＯＮ）が８６以上、好ましくは８７．５以上、最も好ましくは８８以上であ

ることが望ましい。モーター法オクタン価が８６に満たない場合は、高速走行中のアンチノック性が劣るからである。
ここで、リサーチ法オクタン価およびモーター法オクタン価とは、それぞれ、ＪＩＳ　Ｋ　２２８０「オクタン価及びセタン価試験方法」により測定されるリサーチ法オクタン価およびモーター法オクタン価を意味する。
（２）　本発明の無鉛ガソリンは、硫黄分含有量がガソリン全量基準で、５０ｐｐｍ以下、好ましくは３０ｐｐｍ以下、より好ましくは２０ｐｐｍ以下、最も好ましくは１０ｐｐｍ以下であることが必要である。硫黄分含有量が５０ｐｐｍを越える場合、排出ガス処理触媒の性能に悪影響を及ぼし、排出ガス中のＮＯｘ、ＣＯ、ＨＣの濃度が高くなる可能性があり、またベンゼンの排出量も増加する可能性がある。
ここで、硫黄分とは、ＪＩＳ　Ｋ　２５４１「原油及び石油製品－硫黄分試験方法」により測定される硫黄分を意味している。
本発明の無鉛ガソリンは、また、ＪＩＳ　Ｋ　２２５４「石油製品－蒸留試験方法」によって測定される蒸留性状が、
（３）５０容量％留出温度（Ｔ５０）：７５～１００℃
（４）９０容量％留出温度（Ｔ９０）：１１０～１６０℃
（５）終点：１３０～２１０℃
であることが必要である。
Ｔ５０の下限値は７５℃、好ましくは８０℃であり、７５℃に満たない場合は高温運転性に不具合が生じる可能性がある。一方、Ｔ５０の上限値は１００℃、好ましくは９５℃、より好ましくは９０℃であり、１００℃を超える場合には、中低温運転性に不具合が生じる可能性がある。
Ｔ９０の上限値は、１６０℃、好ましくは１５５℃、より好ましくは１５０℃、最も好ましくは１４５℃であり、１６０℃を越える場合は加速応答性に不具合が生じる、排出ガス中のＨＣの量が多くなる、排出ガスのオゾン生成能が高くなる、ベンゼン濃度が高くなるなどの可能性がある。またＴ９０の下限値は１１０℃である。
蒸留終点の上限値は、２１０℃、好ましくは２００℃、より好ましくは１９０℃、最も好ましくは１８０℃であり、終点が２１０℃を越える場合は吸気弁および燃焼室内にデポジットが増加する可能性があり、またプラグのくすぶりが起きやすくなる可能性がある。蒸留終点の下限値は１３０℃である。
（６）　本発明の無鉛ガソリンは、ＪＩＳ　Ｋ　２２６１「石油製品－自動車ガソリン及び航空燃料油－実在ガム試験方法－噴射蒸発法」により測定した未洗実在ガムが、２０ｍｇ／１００ｍｌ以下であって、洗浄実在ガムが３ｍｇ／１００ｍｌ以下、好ましくは１ｍｇ／１００ｍｌ以下であることが必要である。未洗実在ガムおよび洗浄実在ガムが上記の値を超えた場合は、燃料導入系統において析出物が生成したり、吸入弁が膠着する心配がある。
（７）　本発明の無鉛ガソリンにおいて、含酸素化合物の含有量は無鉛ガソリン全量基準で酸素元素換算で０～２．７質量％、好ましくは０～２．０質量％であることが必要である。２．７質量％を越える場合は、無鉛ガソリンの燃費が悪化し、また排出ガス中のＮＯｘが増加する可能性がある。
ここで含酸素化合物とは、炭素数２～４のアルコール類、炭素数４～８のエーテル類などを指す。本発明の無鉛ガソリンに配合可能な含酸素化合物としては、エタノール、メチルターシャリーブチルエーテル（ＭＴＢＥ）、エチルターシャリーブチルエーテル、ターシャリーアミルメチルエーテル（ＴＡＭＥ）、ターシャリーアミルエチルエーテルなどがあり、なかでもＭＴＢＥ、ＴＡＭＥが好ましく、最も好ましくはＭＴＢＥである。なお、メタノールは排出ガス中のアルデヒド濃度が高くなる可能性があり、腐食性もあるので好ましくない。
（８）　本発明の無鉛ガソリンの密度（１５℃）は、０．７３～０．７７ｇ／ｃｍ^{3}であることが必要である。密度の下限値は０．７３ｇ／ｃｍ^3、好ましくは０．７３５ｇ／ｃｍ^{3}であり、０．７３ｇ／ｃｍ^{3}に満たない場合は燃費が悪化する可能性がある。一方、

密度の上限値は０．７７ｇ／ｃｍ^3、好ましくは０．７６ｇ／ｃｍ^{3}であり、０．７７ｇ／ｃｍ^{3}を超える場合は加速性の悪化やプラグのくすぶりを生じる可能性がある。
ここで、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。
（９）　本発明の無鉛ガソリンの、ＪＩＳ　Ｋ　２２７９「原油及び石油製品－発熱量試験方法及び計算による推定方法」により測定した総発熱量は、４００００Ｊ／ｇ以上、好ましくは４５０００Ｊ／ｇ以上であることが必要である。
（１０）　本発明の無鉛ガソリンの、ＪＩＳ　Ｋ　２２８７「ガソリン酸化安定度試験方法（誘導期間法）」によって測定した酸化安定度は、４８０分以上、好ましくは１４４０分以上であることが必要である。酸化安定度が４８０分に満たない場合は、貯蔵中にガムが生成する可能性がある。
（１１）　本発明の無鉛ガソリンは、銅板腐食（５０℃、３ｈ）が１、好ましくは１ａであることが望ましい。銅板腐食が１を越える場合は、燃料系統の導管が腐食する可能性がある。
ここで、銅板腐食とは、ＪＩＳ　Ｋ　２５１３「石油製品－銅板腐食試験方法」（試験温度５０℃、試験時間３時間）に準拠して測定されるものである。
【０００６】
本発明の無鉛ガソリンは、上記した全１１条件をすべて満たすと共に、芳香族成分含有量に関する条件（１２）、脂肪族成分含有量に関する条件（１３）およびＣ４炭化水素含有量に関する条件（１４）の３条件の少なくとも１つを満たすものである。もちろん、本発明の無鉛ガソリンは、（１）～（１１）の条件に加えて、（１２）～（１４）の３条件の任意の２つを同時に満足していて差し支えなく、また３条件すべてを満足していても差し支えない。すなわち、本発明の無鉛ガソリンには、
（１）～（１１）＋（１２）
（１）～（１１）＋（１３）
（１）～（１１）＋（１４）
（１）～（１１）＋（１２）＋（１３）
（１）～（１１）＋（１２）＋（１４）
（１）～（１１）＋（１３）＋（１４）
（１）～（１１）＋（１２）＋（１３）＋（１４）
の条件を満足する各ガソリンが包含される。
（１２）芳香族成分含有量に関する条件は次のように規定される。
▲１▼Ｖ（Ａｒ）：４０容量％以下
▲２▼Ｖ（Ｂｚ）：０～１容量％
▲３▼Ｖ（Ｔｏｌ）：５～３０容量％
▲４▼Ｖ（C_8A）：０～２０容量％
▲５▼Ｖ（C_9A）：０～５容量％
▲６▼Ｖ（$C_{10}^{+}A$）：０～３容量％
▲７▼（Ｖ（C_9A）＋Ｖ（$C_{10}^{+}A$））／（Ｖ（Ｔｏｌ）＋Ｖ（C_8A））：０～０．２
▲８▼Ｖ（ＰＡ）＝０またはＶ（ＰＡ）≠０の際にＶ（ＭＡ）／Ｖ（ＰＡ）：１以上
上記のＶ（Ａｒ）は、ガソリン全量基準の全芳香族分含有量を示すが、これはＪＩＳ　Ｋ　２５３６「石油製品－炭化水素タイプ試験方法」の蛍光指示薬吸着法により測定される値である。本発明の無鉛ガソリンの全芳香族分含有量は、プラグのくすぶりを低減させる、排出ガスのオゾン生成能を低く抑える、排出ガス中のベンゼン濃度を低減させるなどの観点から、無鉛ガソリン全量基準で４０容量％以下、好ましくは３５容量％以下、より好ましくは３０容量％以下、最も好ましくは２５容量％以下にある。また、上述の方法によって測定される飽和分、オレフィン分の含有量は、それぞれ無鉛ガソリン全量基準で３０～８０容量％、０～３０容量％であることが望ましい。
上記のＶ（Ｂｚ）は、ガソリン全量基準のベンゼン含有量を示し、本発明ではその値が０

～１容量％、好ましくは０～０．５容量％である。ベンゼンの含有量を０～１容量％とすることによって、排出ガス中のベンゼン濃度を低く抑えることができる。
上記のＶ（Ｔｏｌ）およびＶ（C_8Ａ）は、それぞれガソリン全量基準のトルエン含有量およびＣ８芳香族炭化水素含有量を示し、本発明ではこれがそれぞれ５～３０容量％および０～２０容量％の範囲にある。なお、Ｃ８芳香族炭化水素には、エチルベンゼン、キシレン（全ての置換異性体を含む）等が含まれる。
上記のＶ（C_9Ａ）は、ガソリン全量基準のＣ９芳香族炭化水素含有量を示し、本発明では排出ガスのオゾン生成能を低く抑えるために、その値は０～５容量％、好ましくは０～３容量％に抑えられる。Ｃ９芳香族炭化水素には、ｎ－プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン（クメン）、エチルメチルベンゼン（全ての置換異性体を含む）、トリメチルベンゼン（全ての置換異性体を含む）等が包含される。
上記のＶ（C_{10}^{+}Ａ）は、ガソリン全量基準のＣ１０以上の芳香族炭化水素含有量を示し、本発明では排出ガスのオゾン生成能を低く抑えるために、その量が０～３容量％、好ましくは０～１容量％、より好ましくは０容量％に抑えられる。Ｃ１０以上の芳香族炭化水素には、ジエチルベンゼン（全ての置換異性体を含む）、ジメチルエチルベンゼン（全ての置換異性体を含む）、テトラメチルベンゼン（全ての置換異性体を含む）、ｎ－ブチルメチルベンゼン（全ての置換異性体を含む）等が包含される。
本発明の無鉛ガソリンにあっては、排気ガスのオゾン生成能を低く抑え、高い運転性を保証するために、炭素数９以上の芳香族炭化水素の含有量の合計量（Ｖ（C_9^{+}））と、トルエンおよび炭素数８の芳香族炭化水素の含有量の合計量（Ｖ（$C_{7,8}$））の比、すなわちＶ（C_9^{+}）／Ｖ（$C_{7,8}$）が、０～０．２、好ましくは０～０．１に維持される。
上記のＶ（ＭＡ）およびＶ（ＰＡ）は、それぞれガソリン全量を基準としたモノアルキル置換芳香族炭化水素含有量および２つ以上のアルキル基で置換された芳香族炭化水素の含有量を示すが、本発明にあってはＶ（ＰＡ）が０またはＶ（ＰＡ）が０でない場合、前者の含有量と、後者の含有量の比、Ｖ（ＭＡ）／Ｖ（ＰＡ）は１以上、好ましくは１．５以上、より好ましくは２以上に維持される。なお、上記したＶ（Ｂｚ）、Ｖ（Ｔｏｌ）、Ｖ（C_8Ａ）、Ｖ（C_9Ａ）、Ｖ（C_{10}^{+}Ａ）、Ｖ（C_9^{+}）、Ｖ（$C_{7,8}$）、Ｖ（ＭＡ）およびＶ（ＰＡ）は、いずれもＪＩＳ　Ｋ　２５３６「石油製品－炭化水素タイプ試験方法」のガスクロマトグラフ法で定量して得られる値である。
（１３）脂肪族成分含有量に関する条件は次のように規定される。
▲１▼Ｖ（C_5）：１５～３５容量％
▲２▼Ｖ（C_6）：１０～３０容量％
▲３▼Ｖ（C_{7+}ｐ）：１０～３０容量％
上記のＶ（C_5）は、ガソリン全量を基準とした炭素数５の脂肪族炭化水素含有量を示し、本発明ではその量が１５～３５容量％の範囲にある。炭素数５の脂肪族炭化水素の含有量を１５容量％以上にすることで、常温運転性に優れた無鉛ガソリンが得られる。また、これを３５容量％以下にすることで高温運転性に優れた無鉛ガソリンが得られる。そして、炭素数５の脂肪族炭化水素の中の不飽和炭化水素の含有量が０であるか、あるいは炭素数５の脂肪族炭化水素の中の飽和炭化水素の含有量（Ｖ（C_5　ｐ））と、不飽和炭化水素の含有量（Ｖ（C_5　ｏ））との比、すなわち、Ｖ（C_5　ｐ）／Ｖ（C_5　ｏ）が１以上、好ましくは１．５以上であることが望ましい。炭素数５の飽和脂肪族炭化水素には、ｎ－ペンタン、２－メチルブタン（イソペンタン）、２，２－ジメチルプロパン（ネオペンタン）等が包含され、同じく不飽和脂肪族炭化水素にては、１－ペンテン、２－ペンテン、２－メチル－１－ブテン、２－メチル－２－ブテン、３－メチル－１－ブテン等が包含される。
上記のＶ（C_6）は、ガソリン全量を基準とした炭素数６の脂肪族炭化水素の含有量を示し、本発明ではその量が１０～３０容量％の範囲にある。炭素数６の脂肪族炭化水素化合物の含有量を１０容量％以上にすることで、常温運転性に優れた無鉛ガソリンが得られる。また、これを３０容量％以下にすることで高温運転性に優れた無鉛ガソリンが得られる

。そして、炭素数６の脂肪族炭化水素の中の飽和炭化水素の含有量が０であるか、或るいは炭素数６の脂肪族炭化水素の中の飽和炭化水素の含有量（Ｖ（C_6　ｐ））と、不飽和炭化水素の含有量（Ｖ（C_6　ｏ））との比、すなわち、Ｖ（C_6　ｐ）／Ｖ（C_6　ｏ）は２以上、好ましくは３以上であることが望ましい。炭素数６の飽和脂肪族炭化水素化合物としては、ｎ－ヘキサン、２－メチルペンタン、３－メチルペンタン、２，２－ジメチルブタン、２，３－ジメチルブタン等があり、同じく不飽和脂肪族炭化水素化合物としては、１－ヘキセン、２－ヘキセン、３－ヘキセン、２－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、２－メチル－２－ペンテン、３－メチル－２－ペンテン、４－メチル－２－ペンテン、２，３－ジメチル－１－ブテン、３，３－ジメチル－１－ブテン、２，３－ジメチル－２－ブテン等がある。

上記のＶ（C_{7+}ｐ）は、ガソリン全量を基準とした炭素数７以上の飽和脂肪族炭化水素の含有量を示し、本発明ではその量が１０～３０容量％の範囲にある。炭素数７以上の飽和脂肪族炭化水素の含有量を１０容量％以上にすることで、常温運転性に優れた無鉛ガソリンが得られ、これを３０容量％以下にすることで高温運転性に優れた無鉛ガソリンが得られる。炭素数７以上の飽和脂肪族炭化水素としては、ｎ－ヘプタン、２－メチルヘキサン、３－メチルヘキサン、２，２－ジメチルペンタン、２，３－ジメチルペンタン、２，４－ジメチルペンタン、３，３－ジメチルペンタン、３－エチルペンタン、２，２，３－トリメチルブタン等ある。

なお、上記したＶ（C_5）（Ｖ（C_5　ｐ）、（Ｖ（C_5　ｏ）、Ｖ（C_6）、（Ｖ（C_6　ｐ）、（Ｖ（C_6　ｏ）およびＶ（C_{7+}ｐ）は、以下に示すガスクロマトグラフィー法により定量される値である。すなわち、カラムにはメチルシリコンのキャピラリーカラム、キャリアガスにはヘリウムまたは窒素を、検出器には水素イオン化検出器（ＦＩＤ）を用い、カラム長２５～５０ｍ、キャリアガス流量０．５～１．５ｍｌ／ｍｉｎ、分割比１：５０～１：２５０、注入口温度１５０～２５０℃、初期カラム温度－１０～１０℃、終期カラム温度１５０～２５０℃、検出器温１５０～２５０℃の条件で測定した値である。

（１４）　炭素数４の炭化水素含有量に関する条件は、その量がガソリン全量基準で０～５容量％、好ましくは０～３容量％であることである。炭素数４の炭化水素化合物の含有量を５容量％以下にすることによって、エバポエミッションの量を低く抑えられる。なお、炭素数４の炭化水素化合物の含有量は、上記したガスクロマトグラフィー法により測定される値であり、炭素数４の炭化水素化合物としては、ｎ－ブタン、２－メチルブタン（イソブタン）、１－ブテン、２－ブテン、２－メチルプロペン等がある。

【０００７】

本発明の無鉛ガソリンは、四エチル鉛などのアルキル鉛化合物を実質的に含有しないガソリンであり、たとえ極微量の鉛化合物を含有する場合でも、その含有量はＪＩＳ　Ｋ　２２５５「ガソリン中の鉛分試験方法」の適用区分下限値以下である。

本発明の無鉛ガソリンは、上記したような諸条件を満足することに加えて、高いガソリン性能を維持するため、下記の式（１）

ＮＤＩ＝４Ｅ１＋３Ｅ２＋２Ｅ３－Ｅ４－４Ｅ５　　（１）

（式中、Ｅ１、Ｅ２、Ｅ３、Ｅ４、Ｅ５はそれぞれ、ＪＩＳ　Ｋ　２２５４の蒸留試験によって得られた蒸留曲線から求められる、７０℃未満の留分量（容量％）、７０～１００℃の留分量（容量％）、１００～１３０℃の留分量（容量％）、１３０～１６０℃の留分量（容量％）、１６０℃以上の留分量（容量％）を表す。）

で表される運転性指標ＮＤＩが、２００以上、好ましくは２２５以上であることが望ましい。

そしてまた、本発明の無鉛ガソリンは、下のような蒸留性状を有することが望ましい。

１０容量％留出温度（Ｔ１０）：４０～６０℃

３０容量％留出温度（Ｔ３０）：６０～８０℃

７０容量％留出温度（Ｔ７０）：１０５～１３０℃

なお、これらの値は前述したＪＩＳ　Ｋ　２２５４によって測定された値を表す。

本発明の無鉛ガソリンの蒸気圧にはなんら制限はないが、ベーパーロックによる運転性の不具合が生じず、またエバポエミッションの量が抑えられることから、蒸気圧が７０ｋＰａ以下、好ましくは６５ｋＰａ以下、より好ましくは６０ｋＰａ以下、最も好ましくは５５ｋＰａ以下であることが望ましい。ここで言う蒸気圧とは、ＪＩＳ　Ｋ　２２５８「原油及び燃料油蒸気圧試験方法（リード法）」により測定される蒸気圧（リード蒸気圧（ＲＶＰ））を意味する。

さらに、本発明の無鉛ガソリンは、灯油混入量が４容量％以下であることが望ましい。ここで、灯油混入量とは無鉛ガソリン全量基準での炭素数１３～１４の炭化水素含有量（容量％）を表し、この量は以下に示すガスクロマトグラフィー法により定量して得られるものである。すなわち、カラムにはメチルシリコンのキャピラリーカラム、キャリアガスにはヘリウムまたは窒素を、検出器には水素イオン化検出器（ＦＩＤ）を用い、カラム長２５～５０ｍ、キャリアガス流量０．５～１．５ｍｌ／ｍｉｎ、分割比１：５０～１：２５０、注入口温度１５０～２５０℃、初期カラム温度－１０～１０℃、終期カラム温度１５０～２５０℃、検出器温１５０～２５０℃の条件で測定した値である。

【０００８】

【発明の実施の形態】

本発明の無鉛ガソリンは任意の方法で製造することができる。この際用いられるガソリン基材としては、例えば、任意の性状を有する、原油を常圧蒸留して得られる軽質ナフサ；接触分解法、水素化分解法など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；オレフィンの重合によって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（アルキル化）することによって得られるアルキレート；軽質ナフサを異性化装置でイソパラフィンに転化して得られる異性化ガソリン；脱ｎ－パラフィン油；ブタン；芳香族炭化水素化合物；プロピレンを二量化し、続いてこれを水素化して得られるパラフィン留分などが挙げられる。

典型的な配合例を説明すると、本発明の無鉛ガソリンは、例えば

（１）改質ガソリン：０～７０容量％

（２）改質ガソリンの軽質留分（沸点範囲：２５～１２０℃程度）：０～３５容量％

（３）改質ガソリンの重質留分（沸点範囲：１１０℃～２００℃程度）：０～　４５容量％

（４）分解ガソリン：０～５０容量％

（５）分解ガソリンの軽質留分（沸点範囲：２５～９０℃程度）：０～４５容量％

（６）アルキレート：０～４０容量％

（７）プロピレンを二量化し、続いてこれを水素化して得られるパラフィン留分：０～３０容量％

（８）異性化ガソリン：０～３０容量％

（９）ＭＴＢＥ：０～１５容量％

（１０）軽質ナフサ：０～１０容量％

（１１）ブタン：０～１０容量％

を調合することによって得られる。この場合、各調合基材の個々の配合量は、最終的に得られる無鉛ガソリンが、本発明の規定を満足するように、上に示した範囲から選択されることはもちろんである。

また、本発明の無鉛ガソリンを製造するにあたって、ベンゼンの含有量を低減させる場合、その低減方法は任意であるが、特にベンゼンは改質ガソリン中に多く含まれていることから、改質ガソリンの配合割合を少なくすること、および

（１）改質ガソリンを蒸留してベンゼン留分を除去する

（２）改質ガソリン中のベンゼンをスルホラン等の溶剤を用いて抽出する

（３）改質ガソリン中のベンゼンを他の化合物に転化する

（Ａ）ベンゼンを水素化しシクロヘキサン、メチルシクロペンタン等に転化する

（Ｂ）ベンゼンおよび炭素数９以上の芳香族炭化水素化合物とを反応させ、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等に転化する

（Ｃ）ベンゼンを低級オレフィン（エチレン、プロピレン等）または低級アルコール（メタノール、エタノール等）を用いてアルキル化する
（４）接触改質装置の原料として、炭素数６の炭化水素化合物を蒸留して除去した脱硫重質ナフサを用いる
（５）接触改質装置の運転条件を変更する
などの方法によって、改質ガソリン中のベンゼン濃度を低下させる処理を行い、これをガソリン基材として用いることなどが、好適なものとして挙げられる。
本発明の無鉛ガソリンには、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分散剤を添加することが望ましいが、その清浄分散剤は空気中３００℃熱分解をした場合に、残分が無いものが好ましい。
また、本発明の無鉛ガソリンには、必要に応じて、その他の公知の燃料油添加剤を添加することができる。この様な添加剤としては、具体的には例えばフェノール系、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化剤；有機リン系化合物などの表面着火防止剤；多価アルコールおよびそのエーテルなどの氷結防止剤；有機酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、高級アルコール硫酸エステルなどの助燃剤；アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などの帯電防止剤；アゾ染料などの着色剤；アルケニルコハク酸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等が挙げられる。これらの添加剤は、１種または２種以上を添加することができ、その合計添加量はガソリン全量基準で０．１質量％以下とすることが好ましい。
【０００９】
【実施例】
次に実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。
実施例１～５および比較例１～４
まず、実施例、比較例で用いたガソリン基材の組成、性状を表１に示す。
【表１】

		（A）軽質接触分解ガソリンI	（B）軽質接触分解ガソリンII	（C）改質ガソリンI	（D）改質ガソリンII	（E）改質ガソリンIII	（F）アルキレート	（G）MTBE	（H）直留ナフサ	（I）異性化ガソリン	（J）ブタン
RON		95.3	94.7	107.1	107.3	115	95.8	118	74.5	84	100.3
MON		82.2	82	96.6	96.7	102	92.8	101	72.9	82.5	97.6
蒸留性状（℃）	初留点	26.0	34.5	94.0	101.0	113.0	32.5		31.5	35	
	T10	32.5	38	115	120	128	62.5		33.5	45	
	T30	36	42	123.5	125	135	95		36	48	
	T50	40	45	132	135	144	104		39	52.5	
	T70	45	48	141	144	158	109		42.5	58	
	T90	56	55	154	156	170	123		52.5	72.5	
	終点	95	90	196	178	203.5	198.5		109	121	
RVP（kPa）		118.7	71.2	5.4	5	5.4	56.4	53.3	112.8	55.3	355.8
密度（g/cm³）		0.653	0.661	0.852	0.853	0.858	0.695	0.747	0.638	0.680	0.579
組成（容量%）	芳香族分	0	0	90.5	91.5	95.5	0		0.8	0.7	
	オレフィン分	52.1	47.7	9.5	8.5	4.5	0		0	0.	5
	飽和分	47.8	52.3	0	0	0	98.5		99.2	99.3	95
	Bz	0	0	3.7	0.5	0.1	1.5	0	0	0	
	灯油留分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
硫黄含有量（質量ppm）		7	5	0	0	1	2	0	1	3	

表１に示した各ガソリン基材を、表２～表３に示すような配合割合で混合し、実施例、比較例の各試料油を調製した。これらの各試料油を用いて、次のような運転性試験を行った。結果を表２～表３に示す。

［加速性試験］

シャーシーダイナモ上で排気量２．０Ｌ、燃料噴射方式の車両を３０ｋｍ／ｈ一定で走行し、スロットルを全開にして３０ｋｍ／ｈ→１００ｋｍ／ｈの所要時間を求めた。

［応答性試験］

排気量２．０Ｌのエンジン単体を油水温８０℃、回転数１２００ｒｐｍで運転し、吸気圧を－６６．７ｋＰａから－４０ｋＰａに急開したときのトルク変化を測定した。スロットルを急開してからトルクが安定するまでの時間を応答時間として求めた。

【表２】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
ガソリン基材（容量%）	（A）	17	14	22	13	30	12	16
	（B）		17		17		16	8
	（C）			32				
	（D）	34	25		37	37	39	27
	（E）	2	16					
	（F）	35	16	41	23	28	28	32
	（G）	5	5	5	5	5	5	7
	（H）							
	（I）							10
	（J）	7	7	0	5	0	0	0
RON		100.9	101.2	100.2	100.7	100.1	100.2	99.9
MON		88.7	88.9	88.8	88.7	88.9	89.1	89.1
蒸留性状（℃）	T10	44	44.5	48.5	46	46.5	50	49.5
	T30	75.5	60.5	75	60	65	67	64
	T50	97.5	91.5	95	91	94.5	96	85
	T70	117.5	120	116	114	114.5	115	108.5
	T90	152	154	146	148.5	149	149.5	145.5
	終点	180	183	186	171	172	172	172
NDI		201	212	228	236	226	218	258
RVP(kPa)		71.3	69.3	53.6	64.8	55.9	46.0	48.0
密度(g/cm^3)		0.739	0.743	0.737	0.739	0.743	0.749	0.730
組成（容量%）	芳香族分	33	38.2	29.0	33.9	33.9	35.0	24.8
	Bz	0.2	0.1	1.2	0.2	0.2	0.2	0.1
	To	14.9	14.2	11.3	15.7	15.7	16.1	11.5
	C_8A	14.8	16.3	12.3	15.2	15.2	15.8	11.1
	C_9A	2.9	5.7	3.6	2.7	2.7	2.8	2.0
	$C_{10+}A$	0.3	1.9	0.6	0.1	0.1	0.1	0.1
	$C_{9+}/C_{7,8}$	0.11	0.25	0.18	0.09	0.09	0.09	0.09
	MA／PB	2.1	1.4	1.7	1.4	2.3	2.3	2.3
	飽和分	52.6	41.6	53.9	46.3	45.1	45.4	55.8
	オレフィン分	9.4	15.2	12.1	14.8	16.1	14.6	13.2
	C_4	10.1	9.8	3.9	7.9	4.4	2.9	3.0
	C_5p	7.4	9.8	9.3	10.0	10.7	9.8	13.9
	C_5o	5.9	9.2	7.6	8.9	10.2	8.4	7.6
	C_6p	4.3	7.2	5.4	7.4	5.9	7.2	10.2
	C_6o	2.1	4.5	2.7	4.5	3.5	4.2	3.3
	$C_{7+}p$	32.2	16.4	37.3	22.5	26.5	26.9	29.5
	灯油留分	0	0	0	0	0	0	0
酸素含有量（質量%）		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.3
硫黄含有量（質量ppm）		2	2	2	2	3	3	3
未洗実在ガム(mg/100ml)		1	1	1	1	1	1	1
洗浄実在ガム(mg/100ml)		0	0	0	0	0	0	0
発熱量(J/g)		45091	44709	45423	45059	45135	45085	45385
酸化安定度（分）		>1440	>1440	>1440	>1440	>1440	>1440	>1440
銅板腐食		1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A
運転性試験	加速性試験 sec	10.3	10.4	10.2	10.2	10.2	10.3	10.2
	応答性試験 sec	1.5	1.6	1.4	1.4	1.4	1.5	1.4

【表３】

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
ガソリン基材（容量%）	(A)		8		2	5	8
	(B)				18		16
	(C)	36	38			28	19
	(D)			40			
	(E)	10			27	20	20
	(F)	32	35	40	31	33	28
	(G)	5	5	5	5	5	5
	(H)	10	7	8	10	9	4
	(I)						
	(J)	7	7	7	7	0	0
RON		100.9	100.1	100.2	100.3	100.5	100.4
MON		88.7	88.4	88.5	88.6	88.6	88.7
蒸留性状（℃）	T10	45.5	46.5	46	45	42	50
	T30	90.5	90.5	88	57.5	91.5	67
	T50	107	90	102.5	80	107	96
	T70	130.5	127.5	122.5	115.5	134.5	125
	T90	153	154	151.5	157.5	159	156
	終点	182	178	180	193	187	185
NDI		177	216	193	226	152	196
RVP(kPa)		63.3	68.8	63.2	72.8	39.8	45.8
密度(g/cm^3)		0.757	0.742	0.748	0.721	0.767	0.749
組成（容量%）	芳香族分	42.2	34.4	36.7	25.9	44.5	36.3
	Bz	1.4	1.4	0.2	0.0	1.1	0.7
	To	15.0	13.4	17.0	6.1	14.4	11.2
	C_8A	17.6	14.6	16.5	10.1	18.2	14.8
	C_9A	6.5	4.3	2.9	6.5	8.0	7.0
	$C_{10+}A$	1.8	0.7	0.1	3.1	2.8	2.6
	$C_{9+}/C_{7,8}$	0.26	0.18	0.09	0.59	0.33	0.37
	MA／PB	1.4	1.7	2.3	0.8	1.2	1.1
	飽和分	43.7	55.9	57.7	59.5	47.4	46.8
	オレフィン分	0.5	4.7	0.6	9.7	3.1	11.8
	C_4	8.6	9.4	8.7	9.5	2.1	2.7
	C_5p	8.2	8.9	7.6	13.6	9.1	11.0
	C_6o	0.3	3.0	0.4	5.6	1.9	7.1
	C_6p	4.8	5.2	4.5	9.5	5.2	7.9
	C_7o	0.2	1.1	0.2	3.5	0.7	3.8
	$C_{7+}p$	30.8	33.0	37.0	27.5	31.3	26.3
	灯油留分	0	0	0	0	0	0
酸素含有量（質量%）		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
硫黄含有量（質量ppm）		2	2	2	2	2	2
未洗実在ガム(mg/100ml)		1	1	1	1	1	1
洗浄実在ガム(mg/100ml)		0	0	0	0	0	0
発熱量(J/g)		44460	44915	44894	45379	44475	44943
酸化安定度（分）		>1440	>1440	>1440	>1440	>1440	>1440
銅板腐食		1A	1A	1A	1A	1A	1A
運転性試験	加速性試験 sec	10.9	10.3	10.4	10.2	11.1	10.4
	応答性試験 sec	1.8	1.5	1.6	1.4	1.9	1.6

また、実施例、比較例の試料油を用いて、下記に示す方法により排出ガス中のベンゼン濃度、排出ガスのオゾン生成能、エバポエミッションの量、排出ガス中のＮＯｘ、ＣＯ、ＨＣの量を測定した。

［ベンゼン排出量］

排気量２．０Ｌ、燃料噴射方式の車両を用いて、ＴＲＩＡＳ　２３－４－１９９１「ガソリン自動車アイドリングおよび１０・１５モード排出ガス試験方法」に準拠して１０・１５モードの排気ガスを測定した。採取した排出ガスを高沸点炭化水素用ガスクロマトグラフィーと低沸点炭化水素ガスクロマトグラフィーを用いて炭化水素成分分析した。この結果よりベンゼン排出量を求めた。結果を表４に示す。

【表４】

	実施例						比較例		
	1	2	4	5	6	7	1	2	5
ベンゼン排出量(mg/km)	3.5	4.8	3.4	3.6	3.8	2.5	8.6	7.8	8.0

［排出ガスのオゾン生成能］

排気量２．０Ｌ、燃料噴射方式の車両を、ＴＲＩＡＳ　２３－４－１９９１「ガソリン自動車アイドリングおよび１０．１５モード排出ガス試験方法」に準拠して１０・１５モードの排気ガスを測定した。採取した排出ガスをガスクロマトグラフィーを用いて各炭化水素化合物の成分分析を行った。この分析結果より、ＳＡＥ　Ｐａｐｅｒ　９２０３２５に記載の方法に準拠して、すなわち各炭化水素化合物成分の個々のオゾン生成能の値から、排出ガス全体のオゾン生成能の指標であるＯＦＴ－ＭＩＲ、ＯＦＴ－ＭＯＲ、ＳＲ－ＭＩＲ、ＳＲ－ＭＯＲを求めた。結果を表５に示す。

【表５】

	実施例				比較例			
	1	5	6	7	1	2	4	5
OFP MIR(mgO_3/km)	160	113	115	101	361	250	263	336
OPF MOR(mgO_3/km)	59	48	48	45	129	75	82	111
SR MIR(mgO_3/MGNMOG)	2.3	2.0	2.0	2.0	4.2	2.7	3.1	4.1
SR MOR(mgO_3/MGNMOG)	1.0	0.7	0.7	0.7	2.8	1.3	1.6	2.8

［エバポエミッション量］

１０・１５モード（ＴＲＩＡＳ　２３－４－１９９１）を３回運転し、燃料系大気開口部に取り付けたトラップの重量変化を測定した。これにより車両からの蒸発ガス量を測定した。結果を表６に示す。

【表６】

	実施例				比較例			
	4	5	6	7	1	2	3	4
エバポエミッション量(g/TEST)	0.40	0.47	0.33	0.38	4.2	4.2	4.3	4.2

［排出ガス中のＮＯｘ、ＣＯ、ＨＣ濃度の測定方法］

排気量２．０Ｌ、燃料噴射方式の車両を用いて、ＴＲＩＡＳ　２３－４－１９９１「ガソリン自動車アイドリングおよび１０・１５モード排出ガス試験方法」に準拠して１０・１５モードの排気ガスを採取し、ＮＯｘ、ＣＯ、ＨＣの量を測定した。結果を表７に示す。

【表７】

	実施例			比較例		
	4	6	7	2	3	4
NOx (g/km)	0.120	0.117	0.117	0.122	0.151	0.124
CO (g/km)	0.487	0.425	0.411	0.508	0.515	0.502
HC (g/km)	0.103	0.106	0.101	0.125	0.124	0.109

フロントページの続き

(72)発明者　秋山　淳
横浜市中区千鳥町８番地　　日本石油株式会社中央技術研究所内

審査官　山田　泰之

(56)参考文献　特開平０７－０９７５８２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－３０４１４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３２０４９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３３９５８４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１７９８６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０９７５８０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１２８５７０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－００９２９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０９３８９４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０７２８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１９２６６４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C10L　1/06