

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5619356号  
(P5619356)

(45) 発行日 平成26年11月5日(2014.11.5)

(24) 登録日 平成26年9月26日(2014.9.26)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 0 L 1/08 (2006.01)

C 1 0 L 1/08

F 0 2 D 19/08 (2006.01)

F 0 2 D 19/08

Z

F 0 2 D 19/08 Z A B B

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2008-528026 (P2008-528026)  
 (86) (22) 出願日 平成18年8月18日 (2006.8.18)  
 (65) 公表番号 特表2009-504900 (P2009-504900A)  
 (43) 公表日 平成21年2月5日 (2009.2.5)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/032473  
 (87) 国際公開番号 W02007/024747  
 (87) 国際公開日 平成19年3月1日 (2007.3.1)  
 審査請求日 平成21年8月11日 (2009.8.11)  
 審判番号 不服2013-23565 (P2013-23565/J1)  
 審判請求日 平成25年12月2日 (2013.12.2)  
 (31) 優先権主張番号 60/710,321  
 (32) 優先日 平成17年8月22日 (2005.8.22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023685  
 シエル・インターナショナル・リサーチ  
 ・マーチャツピイ・ベー・ワイ  
 SHELL INTERNATIONAL  
 E RESEARCH MAATSCHA  
 PPIJ BESLOTEN VENNO  
 OTSHAP  
 オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ  
 ーグ, カレル・ヴァン・ビラントラーン  
 30  
 (74) 代理人 100140109  
 弁理士 小野 新次郎  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル燃料及びディーゼルエンジンの操作法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ディーゼルエンジンの操作法であって、ブレンドを含有するディーゼル燃料をディーゼルエンジン中で燃焼させる工程を含み、ここで前記ブレンドが (i) フィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル燃料と、(ii) 硫黄含有量が 100 ppmw 未満の鉱油系ディーゼル燃料とからなり；

前記ディーゼルエンジンより生じる窒素の酸化物の放出が、成分 (i) および (ii) の直線的ブレンド挙動に基づいて計算できる窒素酸化物の放出と比較して P % 低く；

前記方法が：

(aa) 成分 (i) および (ii) の非直線的ブレンド挙動に基づいて P を計算することにより、前記ディーゼル燃料に関して成分 (i) および (ii) のブレンドであると決定する工程、ここで P は下記式により定義される、

$$P = A \cdot X \cdot (1 - X)$$

(ここで A は、1.4 ~ 1.6 の範囲の数であり、X は、ブレンド中の成分 (i) の重量分率で、0 ~ 1 の範囲の数で表される)

(a) 工程 (aa) で決定された成分 (i) および (ii) からなるブレンドを含むディーゼル燃料をディーゼルエンジンに供給する工程；

(b) 前記ディーゼルエンジン中で前記ディーゼル燃料を燃焼する工程；

(c) 成分 (i) および (ii) の直線的ブレンド挙動に基づいて計算できる窒素の酸化物の放出量よりも P % 低い前記燃焼からの窒素の酸化物の放出を生成する工程、

10

20

を含む前記方法。

【請求項 2】

少なくとも 50 台の重質ディーゼルエンジンが、交通に關与するディーゼルエンジン駆動自動車中で工程 (a) ~ (c) を操作する請求項 1 の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、フィッシャー・トロプシュ法から誘導されたディーゼル燃料、及び鉱油系ディーゼル燃料を含むディーゼル燃料に関する。また本発明は、このようなディーゼル燃料をディーゼルエンジン中で燃焼させる工程を含むディーゼルエンジンの操作法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

発明の背景

ディーゼルエンジンのメーカー及びディーゼル燃料の製造業者は、米国環境保護局 (EPA)、その他、世界中のこのような保護局により提示された低放出量基準に適合するよう絶えず挑戦している。ディーゼル及びガソリンの両エンジンについてのこれらの基準は、未燃焼炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物の限定を指示している。

窒素酸化物の毒性及びこれらが更に反応して別の有毒物を生成する能力のため、炭化水素の燃焼により望ましくない副生物が作られる。これらの化合物及びその生成物が大氣中に放出されると、普通、“スモッグ”と言われる、殆どの大都市圏に亘って茶色がかった曇りが見られる。

20

Engineering Society for Advancing Mobility Land Sea and Space の論文では、従来のディーゼル燃料をフィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル燃料とブレンドすると、一般にフィッシャー・トロプシュ燃料の添加量の増加に比例するように、放出物の濃度が減少するものと思われると述べている。特に窒素酸化物の放出量は、この傾向に従うものと思われる (SAE 技術論文 2000-01-1912, 第 6 頁参照)。

【特許文献 1】EP - A - 0583836

30

【特許文献 2】WO - A - 9714768

【特許文献 3】WO - A - 9714769

【特許文献 4】WO - A - 0011116

【特許文献 5】WO - A - 0011117

【特許文献 6】WO - A - 0183406

【特許文献 7】WO - A - 0183648

【特許文献 8】WO - A - 0183647

【特許文献 9】WO - A - 0183641

【特許文献 10】WO - A - 0020535

【特許文献 11】WO - A - 0020534

40

【特許文献 12】EP - A - 1101813

【特許文献 13】米国特許 No. 6,204,426

【特許文献 14】米国特許 No. 4,686,238

【特許文献 15】米国特許 No. 5,037,856

【特許文献 16】米国特許 No. 5,958,985

【特許文献 17】米国特許 No. 6,759,440 B2

【特許文献 18】米国特許 No. 6,806,297 B2

【特許文献 19】米国特許 No. 6,852,762 B2

【特許文献 20】GB - A - 960493

【特許文献 21】EP - A - 0147240

50

【特許文献22】EP-A-0482253

【特許文献23】EP-A-0613938

【特許文献24】EP-A-0557516

【特許文献25】WO-A-98/42808

【特許文献26】WO-A-94/33805

【特許文献27】WO-A-94/17160

【特許文献28】米国特許No. 5490864

【特許文献29】WO-A-98/01516

【非特許文献1】SAE技術論文2000-01-1912, 第6頁

【非特許文献2】Damping Wei及びH. A. Spikesによる論文、“The Lubricity of Diesel Fuels” Wear, III (1986) 217-235

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

窒素酸化物の放出量減少が達成できる方法は有用である。

【課題を解決するための手段】

【0004】

発明の概要

本発明は、(a)フィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル燃料と、(b)硫黄含有量が100ppmw未満の鉱油系ディーゼル燃料とからなるブレンドを含むディーゼル燃料を提供する。

20

また本発明は、(a)フィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル燃料と、(b)硫黄含有量が100ppmw未満の鉱油系ディーゼル燃料とからなるブレンドを含むディーゼル燃料を、ディーゼルエンジン中で燃焼させる工程を含むディーゼルエンジンの操作法を提供する。

【0005】

一実施態様では本発明は、(a)フィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル燃料と、(b)硫黄含有量が100ppmw未満の鉱油系ディーゼル燃料とからなるブレンドであって、ブレンド中の成分(a)の重量分率が0.2~0.5である該ブレンドを含むディーゼル燃料を提供する。

30

他の一実施態様では本発明は、(a)フィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル燃料と、(b)硫黄含有量が100ppmw未満の鉱油系ディーゼル燃料とからなるブレンドであって、ブレンド中の成分(a)の重量分率が0.2~0.5である該ブレンドを含むディーゼル燃料を、ディーゼルエンジン中で燃焼させる工程を含むディーゼルエンジンの操作法を提供する。

【0006】

他の一実施態様では本発明は、(a)フィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル燃料と、(b)硫黄含有量が100ppmw未満で、かつ $T_{50}$ が261を超える鉱油系ディーゼル燃料とからなるブレンドを含むディーゼル燃料を提供する。

40

他の一実施態様では本発明は、(a)フィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル燃料と、(b)硫黄含有量が100ppmw未満で、かつ $T_{50}$ が261を超える鉱油系ディーゼル燃料とからなるブレンドを含むディーゼル燃料を、ディーゼルエンジン中で燃焼させる工程を含むディーゼルエンジンの操作法を提供する。

【0007】

他の一実施態様では本発明は、(a)フィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル燃料と、(b)硫黄含有量が100ppmw未満の鉱油系ディーゼル燃料とからなるブレンドを含むディーゼル燃料を重質ディーゼルエンジン中で燃焼させる工程を含む重質ディーゼルエンジンの操作法を提供する。

【0008】

50

他の一実施態様では本発明は、(a) フィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル燃料と、(b) 硫黄含有量が100ppmw未満の鉱油系ディーゼル燃料とからなるブレンドを含むディーゼル燃料をディーゼルエンジン中で燃焼させる工程を含むディーゼルエンジンの操作法であって、該ディーゼルエンジンは、成分(a)及び(b)の直線のブレンド挙動に基づいて計算できる窒素酸化物放出量よりもP%少ない窒素酸化物放出物を生成し、Pは前記鉱油系ディーゼル燃料による窒素酸化物放出量に比例すると共に、下記式

$$P = A \cdot X \cdot (1 - X)$$

(ここでAは、10～25の範囲の数であり、Xは、ブレンド中の成分(a)の重量分率で、0～1の範囲の数で表される)

で定義される該方法も提供する。

#### 【0009】

他の一実施態様では本発明は、(a) フィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル燃料と、(b) 硫黄含有量が100ppmw未満の鉱油系ディーゼル燃料とからなるブレンドであって、ブレンド中の成分(a)の重量分率が0.2～0.5である該ブレンドを含むディーゼル燃料を供給する工程；及び交通に關与する少なくとも50台のディーゼルエンジン駆動自動車のディーゼルエンジン中で該ディーゼル燃料を燃焼させる工程；を含む、交通に關与するディーゼルエンジン駆動自動車による窒素酸化物の放出量を減少させる方法を提供する。

#### 【0010】

図面の簡単な説明

図1は、以下の実施例で詳細に説明する燃料A、燃料B、及び燃料Aと燃料Bとのブレンドのテストにおいて窒素酸化物の放出量(“y”)をプロットしたものである。“x”は、ブレンド中の燃料Bの重量分率を重量%で表したものである。燃料Aで見られた放出量の値は、100に標準化した(即ち、x=0の時、y=100)。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

発明の詳細な説明

低硫黄含有量の鉱油系ディーゼル燃料とフィッシャー・トロプシュ法誘導ディーゼル燃料とのブレンドを含むディーゼル燃料を本発明に従ってディーゼルエンジン中で燃焼させると、窒素酸化物放出量の顕著な減少が達成される。

意外にも窒素酸化物の放出量は、ブレンド組成物に対し非直線的に現れる。この非直線的なブレンド挙動は、直線的なブレンド挙動を推定して計算できる窒素酸化物の放出量に比べて、ブレンドが窒素酸化物の放出量を一層減少させるような挙動である。本発明の重要な面は、これにより比較的低い重量分率のフィッシャー・トロプシュ誘導ディーゼル燃料を有するブレンドが比較的少ない量で窒素酸化物を放出できることである。

#### 【0012】

本発明の他の重要な一面は、鉱油系ディーゼル燃料とのブレンド形態のフィッシャー・トロプシュ誘導ディーゼル燃料をディーゼルエンジン駆動自動車で燃焼させると、鉱油系ディーゼル燃料とは別個にフィッシャー・トロプシュ誘導ディーゼル燃料を燃焼させた場合とは対照的に、特定量のフィッシャー・トロプシュ誘導ディーゼル燃料を基準として、交通に關与する多数のディーゼルエンジン駆動自動車による窒素酸化物の累積放出量を大幅に減少できるという見識を得たことである。比較的低重量分率のブレンド、例えば重量分率が0.2～0.5のブレンドを採用すると、累積放出量の最大の減少が達成できる。

#### 【0013】

また本発明によれば、フィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル燃料と鉱油系ディーゼル燃料とのブレンドは、10%でのラムスボトム値が低く有利である。この値は、10%でのラムスボトム値における、このようなディーゼル燃料の直線的ブレンド挙動を推定する際、予測可能値よりも更に良く、このようなブレンドは、コークスの生成が少ない傾向に有利な挙動を示すことが判る。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

ディーゼルエンジンは、ディーゼル燃料を燃焼するのに好適ないかなる燃焼エンジンであってもよく、ディーゼル燃料の燃焼に好適な方法で操作できるものである。一般に、ディーゼルエンジンは、重質ディーゼルエンジンでも軽質ディーゼルエンジンであってもよい。ここで使用する重質ディーゼルエンジンは、8.3リットルを超える置換容量を有し、軽質ディーゼルエンジンは、8.3リットル以下の置換容量を有する。ディーゼルエンジンは、例えば燃焼機、トラクター・トレーラー及びバスで使用されるような重質エンジンが好ましい。しかし、例えばピックアップ、スポーツタイプの自動車、クラス3の運送トラック、バン、タクシー及び乗用車に使用されるような軽質ディーゼルエンジンも同様

10

## 【0015】

本明細書の目的のため、各種の特性が次のようにして測定される。密度  $g/ml$  : ASTM法D4052、硫黄含有量  $ppmw$  : ASTM法D5453、窒素含有量  $ppmw$  : ASTM法D4629、沸点及び沸点範囲 ( ) : ASTM法D0086、芳香族含有量 (重量%) : ASTM法D5186、多核芳香族 (PNA) 含有量 (重量%) : ASTM法D5186、セタン価 : ASTM法D0613、線状 -、イソ - 及びシクロ - パラフィン含有量 (重量%) : ASTM法D2425、10%でのラムスポット : ASTM法D524。ここで使用した “  $ppmw$  ” は100万部当たり重量部を意味する。更に、 $T_{90}$  とは、燃料の90%が蒸発した時の蒸留温度を意味する。

20

## 【0016】

窒素酸化物、炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素及び微粒子物質 (いずれも  $g/hp-hr$ ) の放出量の有用な測定法は、EPA連邦規定コードの連邦試験法 (Federal Test Procedure in the Code of Federal Regulations), タイトル40, パート86, サブパートN (40 CFR § 86 (N)) に詳細に記載されている。ここで詳細に説明し、後記実施例で使用方法による放出量の測定は、本発明を実施して達成できる窒素酸化物の減少に好適な尺度となり得る。

本発明を実施する際、フィッシャー・トロプシュ法から誘導したディーゼル油 (“成分 (a)”) と鉱油系ディーゼル油 (“成分 (b)”) とからなるブレンドを含むディーゼル燃料が使用される。成分 (b) の硫黄含有量は100  $ppmw$  未満である。

30

## 【0017】

ブレンド中の成分 (a) の重量分率は広範囲に変化できる。成分 (a) の重量分率は、通常、0.2を超え、更に通常、0.25以上、好ましくは0.28以上、更に好ましくは0.3以上である。成分 (a) の重量分率は、通常、0.5未満、更に通常、0.4以下、好ましくは0.35以下である。成分 (b) は、ブレンド中、バランス量で表す。

## 【0018】

成分 (a) のフィッシャー・トロプシュ誘導ディーゼル油は、フィッシャー・トロプシュ法で製造されるいかなるディーゼル燃料でもよい。このディーゼル燃料生成物は、このようなフィッシャー・トロプシュ法生成物の分別によるか、又は水素化転化 (水素化分解 / 水素化異性化による) フィッシャー・トロプシュ法生成物から得られる。フィッシャー・トロプシュ誘導ディーゼル燃料の例は、EP-A-0583836、WO-A-9714768、WO-A-9714769、WO-A-0011116、WO-A-0011117、WO-A-0183406、WO-A-0183648、WO-A-0183647、WO-A-0183641、WO-A-0020535、WO-A-0020534、EP-A-1101813、及び米国特許No. 6, 204, 426 (以上の文献はここに援用する) に記載されている。フィッシャー・トロプシュ法は、周知の炭化水素製造法で、例えば米国特許No. 4, 686, 238; 同5, 037, 856; 同5, 958, 985; 同6, 759, 440B2; 同6, 806, 297B2; 及び同6, 852, 762B2 (以上の文献はここに援用する) 参照。

40

50

## 【0019】

成分(a)のフィッシャー・トロプシュ誘導ディーゼル燃料は、イソ-及び線状-パラフィンを好適には90重量%以上、更に好ましくは95重量%以上、例えば最大99.9重量%まで含有してよい。イソパラフィンとノーマルパラフィンとの重量比は、好適には0.3を超えてよい。この比は12以下、好適には2~6である。この比の実用値は、フィッシャー・トロプシュ合成生成物からフィッシャー・トロプシュ誘導ディーゼル燃料を製造するのに使用した水素化転化法により、一部、測定できる。環状パラフィンは存在してもよいが、その量は、通常、5重量%未満で、多くの場合、0.1重量%以上である。フィッシャー・トロプシュ法により成分(a)は硫黄及び窒素を本質的に含まない(或いは含有しても検出不能な量である)。硫黄含有量は、通常、0.1ppmw未満かも知れない。窒素含有量は、通常、0.1ppmw未満かも知れない。これらのヘテロ原子化合物は、フィッシャー・トロプシュ触媒に有毒で、通常、フィッシャー・トロプシュ法の原料となる合成ガスから除去される。この方法は、普通、芳香族を作らないか、或いは通常の操作では芳香族は、実質的に生成しない。芳香族の含有量は、通常、2重量%未満、更に通常、1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、多くの場合、0.01重量%以上である。多核芳香族(PNA)の含有量は、通常、1重量%未満、好ましくは0.5重量%以下、多くの場合、0.005重量%以上である。

10

## 【0020】

成分(a)のフィッシャー・トロプシュ誘導ディーゼル燃料は、好適には約150~400の沸点範囲を有してよい。成分(a)は、280~340の $T_{90}$ を有してよい。成分(a)の15での密度は、0.76~0.79g/mlの範囲であってよい。成分(a)のセタン価は、60以上、好ましくは70以上、更に好ましくは74以上であってよい。多くの場合、成分(a)のセタン価は、90以下、更に多くの場合、85以下、特に80以下であってよい。成分(a)の40での粘度は、2.5~4cStの範囲であってよい。

20

## 【0021】

成分(b)のディーゼル燃料は、いかなる鉱油からも製造できる。成分(b)の鉱油系ディーゼル燃料は、好適には158~355の沸点範囲を有してよい。 $T_{90}$ 沸点は、好適には261を超え、更に好適には265以上、好ましくは275以上、更に好ましくは285以上であってよい。 $T_{90}$ は、好ましくは330以下、更に好ましくは325以下であってよい。芳香族含有量は、好適には30重量%未満、好ましくは20重量%以下、最も好ましくは10重量%以下であってよい。芳香族含有量は、通常、2重量%以上、更に通常、5重量%以上であってよい。多核芳香族(PNA)含有量は、好ましくは20重量%以下、更に好ましくは15重量%以下、最も好ましくは5重量%以下であってよい。多核芳香族(PNA)含有量は、通常、1重量%以上、更に通常、1.5重量%以上であってよい。セタン価は、好適には25以上、更に好適には35以上、好ましくは40以上であってよい。セタン価は、好適には55以下、更に好適には50以下、好ましくは45以下であってよい。硫黄含有量は、好ましくは50ppmw以下、更に好ましくは10ppmw以下、最も好ましくは5ppmw以下であってよい。硫黄含有量は、通常、1ppmw以上、更に通常、1.5ppmw以上であってよい。10%でのラムスボトムは、好適には0.15以下、好ましくは0.10以下、更に好ましくは0.07以下であってよい。本発明の普通のやり方では、10%でのラムスボトムは、多くの場合、0.01以上、更に多くの場合、0.02以上であってよい。成分(b)の窒素含有量は、好適には100ppmw以下、好ましくは50ppmw以下、更に好ましくは25ppmw以下であってよい。窒素含有量は、多くの場合、1ppmw以上、更に多くの場合、2ppmw以上であってよい。環状パラフィン含有量は、5重量%以上、通常、10重量%以下であってよい。

30

40

## 【0022】

成分(a)と成分(b)とのブレンドは、好適には160~355の沸点範囲を有してよい。 $T_{90}$ は、好適には310以上、好ましくは315以上、更に好ましくは3

50

20 以上であってよい。T<sub>90</sub>は、好適には340 以下、好ましくは335 以下、更に好ましくは330 以下であってよい。芳香族含有量は、好適には30重量%以下、好ましくは15重量%以下、最も好ましくは10重量%以下であってよい。本発明の普通のやり方では、芳香族含有量は、多くの場合、0.5重量%以上、更に多くの場合、1重量%以上であってよい。セタン価は、通常、42以上、好ましくは45以上、更に好ましくは50以上であってよい。セタン価は、通常、68以下、更に通常、65以下、好ましくは60以下、更に好ましくは55以下であってよい。硫黄含有量は、好ましくは50 ppm未満、更に好ましくは10 ppm未満、最も好ましくは5 ppm未満であってよい。硫黄含有量は、多くの場合、0.1 ppmw以上、更に多くの場合、0.2 ppmw以上であってよい。10%でのラムスポットムは、好適には0.15未満、好ましくは0.10未満、更に好ましくは0.07未満であってよい。ブレンドの窒素含有量は、好適には10 ppm未満、好ましくは8 ppm未満、更に好ましくは6 ppmw以下であってよい。窒素含有量は、多くの場合、0.1 ppmw以上、更に多くの場合、1 ppmw以上である。

10

#### 【0023】

ディーゼル燃料は、添加剤含有燃料でも添加剤を含有しない燃料でもよい。添加剤を含有すれば、燃料は、例えば帯電防止剤、パイプラインドラッグレデューサー (drug reducer)、流れ改良剤 (例えばエチレン/酢酸ビニル共重合体又はアクリレート/無水マレイン酸共重合体)、潤滑性添加剤、酸化防止剤及び蠟沈降防止剤から選択された1種以上の添加剤を少量含有してよい。通常、成分(a)と成分(b)とのブレンドは、本発明のディーゼル油又は本発明に使用されるディーゼル油の90重量%以上を構成してよい。更に通常、成分(a)と成分(b)とのブレンドは、該ディーゼル油の少なくとも95重量%、更にはそれ以上、例えば98重量%又は99重量%を構成してよい。通常、成分(a)と成分(b)とのブレンドは、該ディーゼル燃料の100重量%以下、更に通常、99.9重量%以下又は99.5重量%以下を構成してよい。

20

#### 【0024】

洗浄剤含有ディーゼル燃料添加剤は公知で市販されている。このような添加剤は、エンジン沈着物の堆積を減少、除去又は遅らせるよう意図した水準でディーゼル燃料に添加してよい。

この目的で燃料添加剤として使用するのに好適な洗浄剤の例としては、ポリオレフィン置換スクシンイミド又はポリアミンのスクシンアミド、例えばポリイソブチレンスクシンイミド又はポリイソブチレンアミンスクシンアミド、脂肪族アミン、マンニッヒ塩基又はアミン及びポリオレフィン (例えばポリイソブチレン) 無水マレイン酸が挙げられる。スクシンイミド分散性添加剤は、例えばGB-A-960493、EP-A-0147240、EP-A-0482253、EP-A-0613938、EP-A-0557516及びWO-A-98/42808に記載されている。ポリイソブチレンスクシンイミドのようなポリオレフィン置換スクシンイミドが特に好ましい。

30

#### 【0025】

添加剤は、洗浄剤以外に他の成分を含んでいてよい。例えば、潤滑性強化剤；曇り除去剤 (dehazer)、例えばアルコキシル化フェノールホルムアルデヒドポリマー、消泡剤 (例えばポリエーテル変性ポリシロキサン)；点火改良剤 (セタン改良剤) (例えば2-エチルヘキシルナイトレート (EHN)、シクロヘキシルナイトレート、ジ-tre-t-ブチルパーオキシド及び米国特許No. 4, 208, 190の第2欄27行~第3欄21行に開示のもの)；防錆剤 (例えばテトラプロペニル琥珀酸のプロパン-1, 2-ジオール半エステル、又は琥珀酸誘導体の多価アルコールエステル、炭素原子の少なくとも1つ上に炭素原子数20~500の非置換又は置換脂肪族炭化水素基を有する琥珀酸誘導体、例えばポリイソブチレン置換琥珀酸のペンタエリスリトールジエステル)；腐蝕防止剤；付香剤；摩耗防止添加剤；酸化防止剤 (例えば2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールのようなフェノール類、又はN, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミンのようなフェニレンジアミン類)；金属奪活剤；及び燃焼改良剤がある。

40

50

## 【 0 0 2 6 】

添加剤は、特に燃料組成物の硫黄含有量が少ない場合、潤滑性強化剤を含有することが特に好ましい。添加剤含有燃料組成物では、潤滑性強化剤は1000ppmw未満、好ましくは50～1000ppmw、更に好ましくは100～1000ppmwの濃度で存在するのが都合良い。市販の好適な潤滑性強化剤は、エステル系及び酸系の添加剤を含有する。その他の潤滑性強化剤は、上記特許文献、特に低硫黄含有量ディーゼル燃料との併用と関連して、例えば以下の文献（これらの文献はここに援用する）に記載されている。

## 【 0 0 2 7 】

・Damping Wei及びH. A. Spikesによる論文、“The Lubricity of Diesel Fuels” Wear, III (1986) 217 - 235 10

・WO-A-94/33805：低硫黄燃料の潤滑性を強化するための低温流れ改良剤  
 ・WO-A-94/17160：ディーゼルエンジン噴射システムの摩擦低下用燃料添加物として、カルボン酸（炭素原子数2～50）とアルコール（炭素原子数1以上）との特定のエステル、特にグリセロールモノオレエート及びジ-イソデシルアジペートを含む。

・米国特許No. 5490864：低硫黄ディーゼル燃料用耐摩耗潤滑性添加物として特定のジチオ磷酸ジエステル-ジアルコール

・WO-A-98/01516：特に低硫黄ディーゼル燃料に耐摩耗潤滑性効果を与えるための、芳香族核に結合した少なくとも1つのカルボキシル基を有する特定のアルキル芳香族化合物 20

また添加剤は、消泡剤を含むことが好ましく、更に好ましくは錆防止剤及び/又は腐蝕防止剤及び/又は潤滑添加剤と組合わせて消泡剤を含む。

## 【 0 0 2 8 】

特記しない限り、添加剤含有燃料組成物中の各添加成分の（活性分）濃度は、好ましくは10000ppmw以下、更に好ましくは0.1～1000ppmw、有利には0.1～300ppmwの範囲、例えば0.1～150ppmwの範囲である。

## 【 0 0 2 9 】

燃料組成物中の曇り除去剤の（活性分）濃度は、ディーゼル燃料の重量に対し、好ましくは0.1～20ppmw、更に好ましくは1～15ppmw、なお更に好ましくは1～10ppmw、有利には1～5ppmwの範囲である。点火改良剤が存在すれば、その（活性分）濃度は、ディーゼル燃料の重量に対し、好ましくは2600ppmw以下、更に好ましくは2000ppmw、便利には300～1500ppmwである。

## 【 0 0 3 0 】

添加剤は、通常、任意に前述のような他の成分と共に、洗浄剤、及びディーゼル燃料と相溶性の希釈剤（担体オイル（例えば鉱油）であってよい）、ポリエーテル（キャップされてもキャップされなくてもよい）、トルエン、キシレン、ホワイトスピリット及び“SHELL SOL”の商標でシェル社により販売されているような非極性溶剤、及び/又はエステル、特にアルコール、例えばヘキサノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、イソトリデカノール及びアルコール混合物、例えば“LINEVOL”、特にLINEVOL（商標）79アルコール（C<sub>7-9</sub>第一アルコールの混合物）の商標でシェル社により販売されているアルコール混合物、又は市販されているC<sub>12-14</sub>アルコールの混合物のような極性溶剤を含有する。

## 【 0 0 3 1 】

所望ならば前述のような添加剤成分は、好ましくは好適な希釈剤と一緒に混合して添加剤濃厚物としてもよく、またこの添加剤濃厚物を燃料中に好適な量、分散して、本発明の組成物を製造しもよい。成分（a）と成分（b）とのブレンドは、成分（a）と成分（b）とをブレンドして製造できる。

## 【 0 0 3 2 】

前述のように、窒素酸化物放出量の著しい減少は、本発明に従って、フィッシャー・ト 50

ロブシュ法から誘導したディーゼル燃料と、硫黄含有量が100ppmw未満の鉱油系ディーゼル燃料とからなるブレンドを含むディーゼル燃料を、ディーゼルエンジン中で燃焼させた際に見られる。この減少は、フィッシャー・トロブシュ法から誘導したディーゼル燃料を含まない鉱油系ディーゼル燃料含有ディーゼル燃料を燃焼させた際に見られる放出量に比例し、通常、5%以上、更に通常、7%以上で、通常、25%以下、更に通常、20%以下であるかも知れない。

#### 【0033】

窒素酸化物の放出量については、また前述のとおり、フィッシャー・トロブシュ法から誘導したディーゼル燃料、及び硫黄含有量が100ppmw未満の鉱油系ディーゼル燃料は、非直線的なブレンド挙動を示し、直線的な挙動に基づいて予想される窒素酸化物放出量の減少よりも意外にも大幅な減少を示す。フィッシャー・トロブシュ法から誘導したディーゼル燃料と、硫黄含有量が100ppmw未満の鉱油系ディーゼル燃料とからなるブレンドを含むディーゼル燃料を、ディーゼルエンジン中で燃焼させた際、該ディーゼルエンジンは意外にも、ブレンド中のこれら2成分の直線的ブレンド挙動に基づいて計算できる窒素酸化物放出量よりもP%少ない窒素酸化物放出物を生成する。ここでPは、前記鉱油系ディーゼル燃料による窒素酸化物放出量に比例すると共に、下記式

$$P = A \cdot X \cdot (1 - X)$$

(ここでAは、10~25の範囲の数であり、Xは、ブレンド中のフィッシャー・トロブシュ法誘導ディーゼル燃料の重量分率で、0~1の範囲の数で表される)で定義される。

Aの値は、通常、12以上であり、更に通常、14以上である。Aの値は、通常、20以下であり、更に通常、18以下である。Aの値は、例えば16であってよい。

#### 【0034】

本発明の重要な面は、このような有利な非直線的ブレンド挙動により、交通に關与するディーゼルエンジン駆動自動車による窒素酸化物排出量に挑戦する際、フィッシャー・トロブシュ法誘導ディーゼル燃料を一層有効に使用できることである。このような交通は田舎の交通であってもよいし、或いは市街地又は町や村のような同様の地域社会での局地的な交通であってもよい。交通に含まれる自動車は、例えば少なくとも50台又は少なくとも100台、好ましくは少なくとも1000台、更に好ましくは10,000台より多くてもよい。自動車は、集団(fleet)の自動車であってもなくてもよい。集団の自動車は、普通に所有されているか或いは管理されている自動車であると理解される。このような集団は、自動車を少なくとも50台、通常、少なくとも100台、更に通常、少なくとも500台、好ましくは少なくとも1000台含むことが好ましい。この集団に属する自動車は、例えばバス、トラクター・トレーラー、又はタクシーであってよい。前記交通に關与するディーゼルエンジン駆動自動車が本発明のブレンド含有ディーゼル燃料を燃料にすると、前述のように特定量のフィッシャー・トロブシュ法誘導ディーゼル燃料により、鉱油系ディーゼル燃料を含まないフィッシャー・トロブシュ法誘導ディーゼル燃料を燃料とした場合よりも窒素酸化物の累積放出量を大幅に減少できる。

以下の実施例は本発明を更に説明することを意図するもので、本発明の範囲を限定するものと解釈すべきではない。

#### 【実施例】

#### 【0035】

フィッシャー・トロブシュ誘導ディーゼル燃料(燃料B)単独、鉱油系ディーゼル燃料(燃料A)、及び燃料Aと燃料Bとのブレンドを試験する実験を行なった。これら実施例で使用した燃料及びブレンドの1つの特性及び相当するASTM分析法を表Iに示す。

#### 【0036】

【表 1】

表 I

特性	方法 (ASTM)	燃料 A	燃料 B	45wt%の燃料 A と 55wt%の燃料 B とのブレンド*
密度 (g/mL)	D4052	0.8314	0.7865	0.8067
硫黄 (ppmw)	D5453	1.6	0.3	1.0
窒素 (ppmw)	D4629	5.7	<1.0	3.0
T <sub>10</sub> (°C)	D0086	181	246	192
T <sub>50</sub> (°C)	D0086	298	298	272
T <sub>90</sub> (°C)	D0086	331	331	330
芳香族 (wt%)	D5186	9.2	0.5	4.5
PNA (wt%)	D5186	2.5	0.1	0.8
セタン価	D0613	42.7	>76	65
10%でのラウスボトム	D524	0.07	0.03	0.04

10

## 【0037】

実施例の試験記録 (protocol) は、代替 (alternative) 燃料 - 代替 3 についての放出物減少証明用カリフォルニア空気資源局 (California Air Resources Board) (CARB) 方法である。操作したディーゼルエンジンは、一時的な能力のあるテストセルに取付けた重質エンジンである 1991 Detroit Diesel Corporation シリーズ 60 HDD エンジンである。試験は、各燃料での走行間に 20 分のエンジンオフ浸漬 (soak) を含む 1 日当たり 3 回連続熱始動する 7 日を含む。EPA 連邦規定コードの連邦試験法、タイトル 40, パート 86, サブパート N (40 CFR § 86 (N)) に従って、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) 及び微粒子物質 (PM) の放出量を測定した。結果を表 I I に示す。

20

## 【0038】

【表 2】

表 I I

燃料 A (wt%)	燃料 B (wt%)	HC (g/hp-hr)	CO (g/hp-hr)	CO <sub>2</sub> (g/hp-hr)	NO <sub>x</sub> (g/hp-hr)	PM (g/hp-hr)
100	0	0.112	2.21	552.4	4.906	0.146
80*)	20*)	0.093	2.08	547.7	4.542	0.158
67*)	33*)	0.082	2.00	545.5	4.421	0.154
45*)	55*)	0.066	1.84	545.1	4.254	0.148
25*)	75*)	0.055	1.76	541.5	4.046	0.139
0	100	0.041	1.62	532.9	4.007	0.127

\*)本発明による。その他は比較用

30

## 【0039】

表 I I I に、燃料 A (即ち、鉱油系ディーゼル燃料。燃料 A は 100 とする) の場合に見られた窒素酸化物の放出量と比較した窒素酸化物の放出量及び燃料 A の場合に見られた放出量と比較した放出量の減少を示す。

## 【0040】

【表 3】

表 I I I

燃料 A (wt%)	燃料 B (wt%)	NO <sub>x</sub> 放出量 (燃料 A=100)	燃料 A による放出量に対する NO <sub>x</sub> 放出量の減少 (%)	P (%)
100*)	0	100	0	0
80*)	20*)	92.6	7.42	3.74
67*)	33*)	90.1	9.89	3.86
45*)	55*)	86.7	13.3	3.24
25*)	75*)	82.5	17.5	3.78
0	100	81.7	18.3	0

\*)本発明による。その他は比較用

40

## 【0041】

図に、燃料 A (即ち、鉱油系ディーゼル燃料。燃料 A は 100 とする) の場合に見られた窒素酸化物の放出量と比較した窒素酸化物の放出量をプロットして示すと共に、これらのデータに合わせた曲線を示す。曲線は式：

$$y = 0.0015x^2 - 0.3322x + 99.689 \quad (1)$$

(但し、y は、燃料 A についての値を 100 とした場合の酸化物の放出量を表し、x は、ブレンド中の燃料 B (フィッシャー・トロプシュ誘導ディーゼル燃料) の分率を重量 % で

50

表す)

に従う。またこの図は、燃料 A 及び B の純理論的な直線的ブレンド挙動を示す直線も表す。この直線は式：

$$y = -0.183x + 100 \quad (2)$$

(x、y は前記定義したとおりである)

に従う。非直線的ブレンド挙動のため、窒素酸化物放出量が余分に減少するのは意外で有利である。

#### 【0042】

各ブレンドについて、非直線的ブレンド挙動による余分の減少値を、表 I I I の右欄に示した値及び式 (2) で算出可能な値から計算した。計算した余分な減少値 (燃料 A の場合に見られた窒素酸化物の放出量に対する P (%)) を表 I I I に示した。P は式：

$$P = 0.0016 \cdot x \cdot (100 - x)、又は$$

$$P = 16 \cdot X \cdot (1 - X)$$

(但し、x は前記定義したとおりである。X は、ブレンド中の燃料 B (フィッシャー・トロプシュ誘導ディーゼル燃料) の重量分率で、0 ~ 1 の範囲の数 (即ち、 $x = 100 \cdot X$ ) として表される)

に従うものと思われる。本例では、前記定義した A の値は、おおよそ 16 に等しいことが判った。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0043】

【図 1】実施例における鉱油系ディーゼル燃料 (燃料 A)、フィッシャー・トロプシュ誘導ディーゼル燃料 (燃料 B)、及び燃料 A と燃料 B とのブレンドのテストにおいて窒素酸化物の放出量をプロットした図である。

#### 【符号の説明】

#### 【0044】

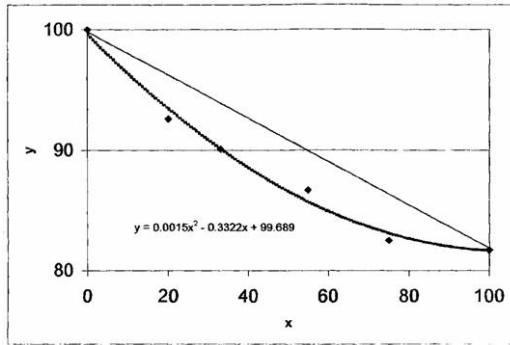
x      ブレンド中の燃料 B の重量分率 (重量%)

y      燃料 A での放出量を 100 とした時の窒素酸化物の放出量

10

20

【図 1】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100101373  
弁理士 竹内 茂雄
- (74)代理人 100118902  
弁理士 山本 修
- (74)代理人 100122644  
弁理士 寺地 拓己
- (72)発明者 ラルフ・アンソニー・チェッリッロ  
アメリカ合衆国 テキサス州 77079-6615 ヒューストン シンディウッド ドライブ  
14326
- (72)発明者 リチャード・ヒュー・クラーク  
イギリス国 チェシャー シーエイチ2 4エヌユー チェスター インス プール レーン (番地なし)
- (72)発明者 メアリー・アン・ダールストロム  
アメリカ合衆国 テキサス州 77450 ケイティ エヌ・レイク ヴィレッジ ドライブ 2  
2306
- (72)発明者 イアン・ジョフリー・ヴィレルス  
イギリス国 シーエイチ2 4エヌユー チェスター インス (番地なし) シェル グローバル ソリューション内

## 合議体

審判長 山田 靖  
審判官 菅野 芳男  
審判官 日比野 隆治

- (56)参考文献 特表2004-515562(JP,A)  
特開2004-51964(JP,A)  
特表2002-523554(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C10L1/08