

(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2005-290159

(P2005-290159A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 L 1/06	C 1 0 L 1/06	4 H 0 1 3
C 1 0 G 69/06	C 1 0 G 69/06	4 H 0 2 9
C 1 0 L 1/00	C 1 0 L 1/00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-106016 (P2004-106016)	(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
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004.3.31)	(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	瀬尾 昌裕 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		Fターム(参考)	4H013 AA02 AA03 4H029 DA02 DA10

(54) 【発明の名称】 ガソリン組成物

(57) 【要約】

【課題】 環境汚染、特に、排気ガスによる有害成分の排出を低減する機能を維持しつつ、ガソリンの増産を可能にするガソリン組成物を提供すること。

【解決手段】 ナフサを熱分解してエチレンを製造する際に生成する分解油を、水素化して得られる留分であって、炭素数5の炭化水素を50容量%以上含み、析出点が0以下、かつ90%留出温度が100以下である留分を基材として配合してな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】**

ナフサを熱分解してエチレンを製造する際に生成する分解油を水素化して得られる留分であって、炭素数 5 の炭化水素を 50 容量%以上含み、析出点が 0 以下、かつ 90% 留出温度が 100 以下である留分を基材として配合してなるガソリン組成物。

【請求項 2】

以下の(1)～(9)の条件を満たす請求項 1 に記載のガソリン組成物。

- (1) リサーチ法オクタン価が 89 以上
- (2) 硫黄含有量が 30 質量 ppm 以下
- (3) 芳香族分が 35 容量% 以下
- (4) オレフィン分が 10～30 容量%
- (5) ベンゼン含有量が 1 容量% 以下
- (6) ジエン分含有量が 1.5 質量% 以下
- (7) シクロペンタジエン含有量が 0.1 質量% 以下
- (8) 70% 留出温度が 130 以下
- (9) 90% 留出温度が 180 以下

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、ガソリン組成物に関し、より詳しくは酸化安定性、及び清浄性が優れたガソリン組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、自動車の高性能化とその生産台数の増加に伴い、益々高性能ガソリンの需要が増加している状況下で、高性能ガソリンを多量に生産できる技術の必要性が高まっている。

ガソリンの生産量を上げる方法の一つに、石油化学の各種ラフィネート留分をガソリン基材として使用する方法がある。中でも、エチレン装置から留出する分解ガソリンの炭素数 5 の炭化水素留分が、高性能ガソリンの基材として利用できる可能性があると考えられている(例えば、特許文献 1 参照)。

30

しかしながら、このような留分はオレフィン分やジエン類を多く含むため、ガム分や過酸化物を生成してエンジン清浄性を悪化させる可能性があり、また、自動車の燃料系統などに使用されるゴム部材に亀裂を生じさせる恐れもあるため、高性能ガソリン基材として実用化するには問題がある。

一方、ガソリンは、自動車の排気ガスによる環境汚染が大きな社会問題とされ、従来からの課題である運転性能の向上とともに、排気ガスに含まれる有害物質を低減する、いわゆる環境対応型ガソリンの開発が集中的になされている。その結果、排気ガス中の SOx の増加を防止するとともに、有害物質を除去する三元触媒の活性を維持するためにガソリン中の硫黄分を極度に低減し、また、排気ガス中のベンゼンの発生を抑制するためにガソリン中の芳香族分やベンゼンを低減するなどによって環境汚染を低減し、さらにその上で、ガソリンの蒸留性状を制御することによって運転性能も改良がなされている(例えば、特許文献 2～4 参照)。

40

【0003】

以上の状況から、高性能ガソリンの生産量を上げる方法としては、それによって生産したガソリンが、運転性能の向上や環境対応型ガソリンの要件を満たすものでなければならず、新たなガソリン増産技術が望まれている。

【0004】

【特許文献 1】 特開平 9 - 235575 号公報

【特許文献 2】 特開平 7 - 207286 号公報

【特許文献 3】 特開平 9 - 111261 号公報

50

【特許文献4】特開2000-73074号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような状況下でなされたもので、環境汚染、特に、排気ガスによる有害成分の排出を低減する機能を維持しつつ、ガソリンの増産を可能にす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】

【0006】

本発明者らは、環境汚染を低減する機能を維持しつつ、ガソリンの増産を可能にする基材を開発すべく鋭意研究した結果、特定性状の石油化学副産物を基材として含有するガソリンが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。

10

【0007】

すなわち、本発明は、

〔1〕 ナフサを熱分解してエチレンを製造する際に生成する分解油を水素化して得られる留分であって、炭素数5の炭化水素を50容量%以上含み、析出点が0以下、かつ90%留出温度が100以下である留分を基材として配合してなるガソリン組成物、

〔2〕 以下の(1)~(9)の条件を満たす前記〔1〕に記載のガソリン組成物。

(1) リサーチ法オクタン価が89以上

(2) 硫黄含有量が30質量ppm以下

(3) 芳香族分が35容量%以下

(4) オレフィン分が10~30容量%

(5) ベンゼン含有量が1容量%以下

(6) ジエン分含有量が1.5質量%以下

(7) シクロペンタジエン含有量が0.1質量%以下

(8) 70%留出温度が130以下

(9) 90%留出温度が180以下

を提供するものである。

20

【発明の効果】

30

【0008】

本発明のガソリン組成物によれば、ベンゼンや硫黄分などの含有量が少ないため、排気ガスによる有害物質など、環境汚染物質を低減する効果を有すると共に、酸化安定性、清浄性に優れたガソリン組成物であり、同時に高性能ガソリンの増産を可能にできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のガソリン組成物は、ナフサを熱分解してエチレンを製造する際に得られる分解油を分留して得られる炭素数5の炭化水素を主成分とする留分を、さらに水素化して得られる留分を基材として配合する。これによって、ガソリン生産量拡大が可能になる。

このような基材は、原油を常圧蒸留して得られるナフサ留分を、通常のいわゆるナフサ分解法によって、エチレン等を含む分解ガスとともに生成する分解油を利用する。すなわち、この分解油から蒸留、抽出などによって得られる炭素数5の炭化水素を主成分とする留分を得て、次いでこの留分を水素化することによって得ることができる。

40

これら分留、抽出、水素化などの条件は、下記の本発明の基材が有すべき条件に合わせて適宜選択すればよい。

【0010】

本発明においては、この基材は以下の条件を満たすものである。

まず本発明の基材は、炭素数5の炭化水素を50容量%以上、好ましくは70容量%以上、特に好ましくは90容量%以上含むものである。炭素数5の炭化水素はガソリンの実体を構成する基本的構成要素だからである。

50

また、本発明の基材は、析出点が0以下、好ましくは-10以下、さらに好ましくは-65以下のものである。さらに本発明の基材は、90%留出温度(T90)が100以下、好ましくは80以下、特に好ましくは50以下である。基材の析出点が0以下であって、T90が100以下であれば、基材中のシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン及びそれらの水素化物などの含有量が少なく、酸化安定性、及び清浄性が良好な基材となる。

なお、析出点は、JIS K 2276(析出点試験法)に基づいて測定した値であり、T90はJIS K 2254に基づいて測定した蒸留性状から求めた値である。

【0011】

本発明における基材としては上記の条件を満たすものであればよいが、その他さらに以下の性状を有するものが好適である。 10

RON	80~94
蒸留範囲	30~110
芳香族分	0~5容量%
オレフィン分	20~50容量%
ベンゼン含有量	0~2容量%
硫黄含有量	0~30質量ppm
ジエン含有量	0~5容量%
シクロペンタジエン含有量	0~5容量%

本発明における上記基材の配合量については、特に制限はなく任意に選択できるが、通常ガソリン組成物を基準にして0.1~30容量%であるのが好ましく、さらには、0.1~10容量%が好ましい。この基材の配合割合が、ガソリン組成物を基準にして0.1~30容量%であれば、ガソリンの増産効果を達成でき、しかもベーパロックなどの発生による運転性能が悪化する恐れもない。 20

【0012】

本発明のガソリン組成物の性状については特に制限はないが、好ましい態様として、以下の(1)~(9)の条件を満たすガソリン組成物が挙げられる。以下にそれらの各条件について説明する。

(1)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い。RONが89以上であれば、ノッキングを生ずるなど運転性能が低下する恐れがない。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95である。なお、このリサーチ法オクタン価は、JIS K 2280により測定した値である。 30

【0013】

(2)本発明のガソリン組成物は、硫黄分が30質量ppm以下であることが好ましく、10質量ppm以下であることがより好ましい。硫黄分が30質量ppm以下であれば、排ガス中のSOxが増加することを抑え、有害物質を除去するための三元触媒の活性が低下することを回避し、その結果排気ガス中のCO、炭化水素、NOxなどが増加することを抑制することができる。なお、硫黄分の含有量はJIS K 2541の微量電量滴定酸化法に従って測定した値である。 40

【0014】

(3)本発明のガソリン組成物は、芳香族分が35容量%以下であることが好ましく、30容量%以下であることがより好ましい。芳香族分が35容量%以下であれば、排気ガス中の炭化水素やCOが増大したり、点火プラグがくすぶりを生ずるなど、運転性能に悪影響を与える恐れがない。一方、芳香族分の下限については特に制限することはないが、燃費が悪化したり、運転性能の低下を防止する観点から、15容量%以上であることが好ましく、20容量%以上であることが更に好ましい。なお、芳香族分は、JIS K 2536「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。

【0015】

(4)本発明のガソリン組成物は、オレフィン分が10~30容量%であることが好まし 50

く、10～25容量%であることがさらに好ましい。オレフィン分が10容量%以上であれば、希薄燃焼状態で失火を起こす恐れがなく、直噴エンジン車などの運転性能を確保できる。また、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恐れがなく、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良好である。なお、オレフィン分は、JIS K 2536「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】

(5)本発明のガソリン組成物は、ベンゼン含有量が1容量%以下が好ましく、0.5容量%以下がより好ましい。ベンゼンが1容量%以下の場合、排気ガス中のベンゼン含有量が少なくなつて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。

10

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

【0017】

(6)本発明のガソリン組成物は、ジエン分含有量が1.5質量%以下が好ましく、さらには1.0質量%以下、特に0.6質量%以下であることが好ましい。ガソリン組成物中のジエン分含有量が1.5質量%以下であれば酸化安定性や清浄性が低下低下する恐れがない。

(7)本発明のガソリン組成物は、シクロペンタジエン含有量が0.1質量%以下であることが好ましい。シクロペンタジエン含有量が0.1質量%以下であればガム分を抑制することができ、エンジン清浄性、酸化安定性が良好に保たれる。

20

なお、ジエン分、及びシクロペンタジエン含有量は、JIS K 2536「石油製品成分試験方法」によって測定した値である。

(8)本発明のガソリン組成物は、70%留出温度(T70)が130以下であることが好ましく、125以下であることがより好ましい。T70が130以下であれば良好な運転性能が保たれる。

【0018】

(9)本発明のガソリン組成物は、90%留出温度(T90)が170以下であることが好ましく、165以下であることがより好ましい。T90が170以下である場合は、良好な運転性能を保つことができる。なお、上記T70、及びT90は、JIS K 2254に基づいて測定した蒸留性状から求めた値である。

30

本発明の良好な態様としてのガソリン組成物は、上記(1)～(9)の各条件を満たしていれば、環境汚染を低減し、運転性能を向上する効果を確保した上で、酸化安定性や清浄性に優れたガソリンが得られ、本発明のガソリン組成物は、通常さらに次の性状を有することがより好ましい。すなわち、モータ法オクタン価(MON)が80以上、さらに好ましくは81以上である。MONが80以上であれば高速においてノッキングを生ずるおそれなく、運転性能に影響を及ぼすことがない。一方、MONの上限値については特に制限はないが、通常およそ85である。

また、リード蒸気圧(RVP)が44～93kPaであることが好ましい。RVPが44～93kPaであれば、十分な低温始動性が得られ、またペーパーロック現象により運転性能の低下をまねく恐れはない。

40

【0019】

本発明のガソリン組成物は、前記本発明の基材を使用すること以外は、任意の方法で製造することができる。例えば、本発明の好適な態様であるガソリン組成物についての製造方法について説明すると、次に示すガソリン基材を用いて、上記(1)～(9)の条件を満たすように適宜配合することにより調製することができる。そのガソリン基材としては、前記の基材以外に、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

50

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、さらにアルコール、エーテルなどの含酸素化合物などが挙げられる。

【0020】

該アルコール、エーテルなどの含酸素化合物としては、主にエタノール、エチルターシャリーブチルエーテル、エチルターシャリアミルエーテルなどが挙げられる。

上記改質ガソリン中のベンゼン低減方法としては、通常改質ガソリンからベンゼン留分を蒸留によって取り除く方法が用いられるが、その他の方法、例えばベンゼン留分を溶剤で抽出して取り除く方法、ベンゼンと低級オレフィンや低級アルコールを用いてアルキル化する方法などによっても得ることができる。

10

【0021】

次に、本発明の好ましい態様のガソリン組成物の製造方法については、特に制限はないが、好適な製造方法としては、例えば、

- (i) 本発明の基材 0.1 ~ 30 容量%
- (ii) 脱ベンゼン改質ガソリン 0 ~ 90 容量%
- (iii) 分解ガソリン 10 ~ 90 容量%
- (iv) 軽質分解ガソリン 0 ~ 50 容量%
- (v) アルキレート 0 ~ 40 容量%
- (vi) 軽質ナフサ 0 ~ 20 容量%
- (vii) ブタン 0 ~ 10 容量%
- (viii) 含酸素化合物 0 ~ 30 容量%

20

を上記(1) ~ (9)の条件を満たすように調製すればよい。

【0022】

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分散剤、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、

30

【実施例】

【0023】

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〕

40

・リサーチ法オクタン価

JIS K 2280に準拠して測定した。

・硫黄分

JIS K 2541の微量電量滴定酸化法によって測定した。

・芳香族分、オレフィン分

JIS K 2536に準拠して測定した。

・ベンゼン、各沸点範囲の成分分析

これらについては、JIS K 2536「石油製品成分試験方法」ガスクロマトグラフィーによる全成分試験法により測定した。

・蒸留性状

50

J I S K 2 5 4 1 により測定した。

・酸化安定性

J I S K 2 2 8 7 により測定した。

・実在ガム

J I S K 2 2 6 1 により測定した。

・過酸化物価

A S T M D 1 0 2 2 - 7 6 により測定した。

・析出点

J I S K 2 2 7 6 により測定した。

【 0 0 2 4 】

〔ガソリン組成物の性能〕

エンジン清浄性の評価方法

J A S O M 3 5 2 - 9 8 「自動車用ガソリン機関 吸気系清浄剤による燃焼室デポジットへの影響性試験法」に準拠して、エンジンを運転し、運転後に吸気弁に付着したデポジット（I V D）と燃焼室に堆積したデポジット（C C D）を測定した。

【 0 0 2 5 】

実施例 1、2 及び比較例 1、2

第 1 表に示した基材 1 ~ 基材 5 及びブタン留分を用いて、第 2 表に示す割合で混合して、実施例及び比較例のガソリン組成物を調製し、その性状・組成及び性能を測定した。その結果を第 2 表に示す。

【 0 0 2 6 】

【表 1】

第 1 表

	基材1		基材2		基材3		基材4		基材5	
	改質ガソリン	分解ガソリン	脱硫軽質ナフサ	C5留分A	脱硫軽質ナフサ	C5留分A	脱硫軽質ナフサ	C5留分A	脱硫軽質ナフサ	C5留分B
RON	96.6	91.8	64.5	93.7	64.5	93.7	64.5	93.7	64.5	85.4
密度(°C)	g/cm ³		0.774	0.725	0.658	0.665	0.658	0.665	0.658	0.635
蒸気圧	kPa		65.0	62.0	80.0	120.0	80.0	120.0	80.0	115.0
蒸	T10		59.5	50.0	44.5	36.0	44.5	36.0	44.5	36.0
留	T30		107.5	64.5	48.5	40.0	48.5	40.0	48.5	37.0
性	T50		120.5	87.0	53.5	43.0	53.5	43.0	53.5	38.0
状	T70		134.5	120.5	60.5	53.0	60.5	53.0	60.5	39.0
(°C)	T90		143.5	159.5	71.5	102.0	71.5	102.0	71.5	45.0
芳香族分	容量%		53.8	23.1	1.1	0.3	1.1	0.3	1.1	0.1
オレフィン分	容量%		0.5	30.4	0	40	0	40	0	36.6
ベンゼン含有量	容量%		0.1	0.4	0.9	0.3	0.9	0.3	0.9	0.1
シクロペンタジエン	質量%		0	0.1	0	6	0	6	0	0.3
ジエン分	質量%		0	0.1	0	24.3	0	24.3	0	1
硫黄分	質量ppm		0	40	0	10	0	10	0	10
析出点	°C		—	—	—	—65以下	—	—65以下	—	—65以下
炭素数5の炭化水素含有量	容量%		—	—	—	83	—	83	—	92

10

20

30

40

50

【表 2】

第 2 表

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
配合割合 (vol%)				
基材1	30	30	30	30
基材2	50	50	50	50
基材3	15	8	15	8
基材4	0	0	3	10
基材5	3	10	0	0
ブタン留分	2	2	2	2
RON	90.1	92.3	90.3	92.3
密度(°C)	0.724	0.726	0.725	0.726
蒸気圧 kPa	75.0	78.0	75.0	78.0
蒸留性状 (°C)				
T10	49.0	48.0	49.0	48.0
T30	62.5	59.5	62.5	59.5
T50	86.0	85.0	86.0	85.0
T70	117.0	117.0	117.0	117.0
T90	147.0	147.0	147.0	147.0
芳香族分 容量%	27.9	27.8	27.9	27.8
オレフィン分 容量%	17.7	20.6	17.8	20.6
ベンゼン含有量 容量%	0.4	0.3	0.4	0.3
硫黄分 質量ppm	20	21	20	21
シクロペンタジエン 質量%	0.0	0.0	0.2	0.5
ジエン分 質量%	0.1	0.1	0.7	2.2
酸化安定度 分	800	800	800	800
未洗実在ガム/実在ガム mg / 100ml	2/0	2/0	2/1	2/1
過酸化物価 質量ppm	2	2	2	2
酸化安定度(3ヶ月後) 分	790	780	710	700
未洗実在ガム/実在ガム (3ヶ月後) mg / 100ml	2/0	3/0	6/3	9/4
過酸化物価(3ヶ月後) 質量ppm	3	2/0	13	20
IVD mg / ハルブ	115	113	154	168
CCD mg / 気筒	442	438	493	525
性能				

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0028】

本発明のガソリン組成物によれば、環境汚染物質を低減する効果を有すると共に、酸化安定性、清浄性に優れたガソリン組成物であり、同時に高性能ガソリンの増産を可能にできる技術として利用できる。

40