

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4565834号  
(P4565834)

(45) 発行日 平成22年10月20日(2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月13日(2010.8.13)

(51) Int.Cl. F I  
C 1 0 L 1/04 (2006.01) C 1 0 L 1/04

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-423366 (P2003-423366)	(73) 特許権者	000186913
(22) 出願日	平成15年12月19日(2003.12.19)		昭和シェル石油株式会社
(65) 公開番号	特開2005-179532 (P2005-179532A)		東京都港区台場二丁目3番2号
(43) 公開日	平成17年7月7日(2005.7.7)	(74) 代理人	100116481
審査請求日	平成18年11月15日(2006.11.15)		弁理士 岡本 利郎
		(74) 代理人	100094466
			弁理士 友松 英爾
		(72) 発明者	渋谷 昌彦
			東京都港区台場2丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内
		(72) 発明者	吉田 強
			東京都港区台場2丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 灯油組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

n - パラフィンおよび iso - パラフィンよりなる成分が全体の99重量%以上を占める灯油組成物であって、かつ下記式

(A) 6.0 FBP(終点) - 95%蒸留点 11.0

(B) 240 FBP 270

(C) 160 IBP(初留点) 165

で示される物性を有することを特徴とする灯油組成物。

【請求項2】

炭素数8~12のn - パラフィンと炭素数8~12のiso - パラフィンよりなるパラフィン混合物と炭素数13~16のiso - パラフィンで構成される請求項1記載の灯油組成物。

10

【請求項3】

n - パラフィンおよび iso - パラフィンよりなる成分が全体の99重量%以上を占め、炭素数8~12のn - パラフィンと炭素数8~12のiso - パラフィンよりなるパラフィン混合物と炭素数13~16のiso - パラフィンで構成される灯油組成物であって、かつ下記式

(A) 6.0 FBP(終点) - 95%蒸留点 11.0

(B) 240 FBP 270

(C) 150 IBP(初留点) 165

20

で示される物性を有することを特徴とする灯油組成物。

【請求項 4】

炭素数 8 ~ 12 の n - パラフィンと炭素数 8 ~ 12 の i s o - パラフィンよりなるパラフィン混合物と炭素数 13 ~ 16 の i s o - パラフィンの混合比が重量割合で 80 : 20 ~ 40 : 60 である請求項 2 または 3 に記載の灯油組成物。

【請求項 5】

J I S S 3031 による消火時間が 125 秒以内、流動点が - 50 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の灯油組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、暖房用燃料として取り扱い時、点火時および消火時に不快臭がなく、燃焼の排ガスがクリーンで、貯蔵安定性が高いなどの優れた性能を備え、さらに消火時間が短く、暖房性能に優れた灯油組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

灯油は暖房用、厨房用として広く用いられている。従来の灯油は、暖房用として使用する場合、給油等で灯油を取り扱う際に油臭く、使用者に不快感を与えていた。また、ポータブルストーブ、ファンヒーター等の開放型ストーブに使用する際あるいは厨房用として石油コンロ等に使用する際の点火時や消火時に不完全燃焼し、その際発生する未燃焼の炭化水素により不快な臭気がするといった欠点を有していた。

20

一方、使用者が要望する石油ストーブに対する安全性や快適性（NO<sub>x</sub>、炭化水素化合物、CO、SO<sub>2</sub>などの発生が少なく、かつ不快臭を伴わない）なども年々レベルが高まっている。また、近年、夏越し灯油が出回り、それを使用することにより石油ストーブが故障するという問題も発生しており、灯油の貯蔵安定性の改善についても要望されている。このような状況から、石油ストーブに使用される灯油は、使用者の要望に十分応え得るものでなければならない。

【0003】

灯油一般に認められる取り扱い時の不快感、点火時、消火時の不快臭の欠点を解決する方法としては、灯油気化触媒を用いる方法（特許文献 1）、灯油に消臭剤を添加する方法（特許文献 2）、n - パラフィンおよび i s o - パラフィン類よりなる灯油（特許文献 3）などが提案されている。

30

しかしながら、灯油気化触媒を用いる方法では、触媒が経時的に劣化するため、長期間クリーンな燃焼を持続させることが困難であった。また、灯油に消臭剤を添加する方法は、匂いに対する個人の好みがあるため、あまり効果的ではなかった。また、n - パラフィンおよび i s o - パラフィン類よりなる灯油は、取り扱い時、点火時、消火時に不快な臭気がなく、排ガスもクリーンであるが、製造コストが大幅に上昇し、価格の高い灯油になってしまうという問題があった。また、炭素数 9、10 を主成分とする n - パラフィンおよび i s o - パラフィン類よりなる灯油は、従来の灯油より密度が低くなり、容積当たりの燃料消費量が大きくなるため、石油ストーブの表示燃料消費量に対する J I S 規格を満足しない惧れがあった。さらに、引火点が低くなり、消火時間等の安全性にも問題があった。

40

【0004】

【特許文献 1】特公昭 59 - 16814 号公報

【特許文献 2】特公昭 54 - 32003 号公報

【特許文献 3】特開昭 63 - 150380 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、消火時間、発熱量〔以下、発熱量もしくは暖房性能とは特にことわり

50

書きがない限り、時間当たりの発熱量（J/h）を意味する）が一般灯油と同等であり、従来の方法では得られなかった、灯油自体の臭気が著しく少なく、取り扱い時に不快な油臭がなく、点火時または消火時の臭気がなく、燃焼性もよく、燃焼時の排ガスもクリーンであり、さらに貯蔵安定性の優れ、消火時間が短く、暖房性能にも優れた灯油組成物を提供する点にある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、前記従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を行った結果、従来の原油蒸留により得られる灯油に代えて、*n*-パラフィンおよび*iso*-パラフィンを主成分とし、特定の蒸留性状もしくは特定の組成を有する灯油ならば前記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

10

【0007】

本発明の第1は、*n*-パラフィンおよび*iso*-パラフィンよりなる成分が全体の99重量%以上を占める灯油組成物であって、かつ下記式

(A) 6.0 FBP (終点) - 95%蒸留点 11.0

(B) 240 FBP 270、好ましくは250 FBP 270

(C) 160 IBP (初留点) 165

で示される物性を有することを特徴とする灯油組成物に関する。

本発明の第2は、炭素数8~12の*n*-パラフィンと炭素数8~12の*iso*-パラフィンよりなるパラフィン混合物と炭素数13~16の*iso*-パラフィンで構成される請求項1記載の灯油組成物に関する。

20

本発明の第3は、*n*-パラフィンおよび*iso*-パラフィンよりなる成分が全体の99重量%以上を占め、炭素数8~12の*n*-パラフィンと炭素数8~12の*iso*-パラフィンよりなるパラフィン混合物と炭素数13~16の*iso*-パラフィンで構成される灯油組成物であって、かつ下記式

(A) 6.0 FBP (終点) - 95%蒸留点 11.0

(B) 240 FBP 270

(C) 150 IBP (初留点) 165

で示される物性を有することを特徴とする灯油組成物に関する。

本発明の第4は、炭素数8~12の*n*-パラフィンと炭素数8~12の*iso*-パラフィンよりなるパラフィン混合物と炭素数13~16の*iso*-パラフィンの混合比が重量割合で80:20~40:60である請求項2または3記載の灯油組成物に関する。

30

本発明の第5は、JIS S3031による消火時間が125秒以内、流動点が-50以下である請求項1~4のいずれかに記載の灯油組成物に関する。

【0008】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

本発明の灯油組成物は、天然ガス、石炭等から部分酸化、スチームリフォーミング等で合成ガスを得て、フィッシャートロブシュ反応により長鎖のアルキル炭化水素重合油にし、その後、水素化分解、蒸留を行い、所望の物性を調製して得られる。また、製造コストが見合えば石油精製で得られる各留分から分離、合成等を行うことによっても得られる。

40

【0009】

灯油組成物は多種の化合物の混合物であり、個々の化合物の性状や単に蒸留曲線から、一般性状を予測することは非常に難しいが、本発明者らは鋭意検討の結果、優れた消火時間および発熱量を有する*n*-パラフィンおよび*iso*-パラフィンを主成分とする灯油組成物の物性を前記(A)~(C)の条件を満たすことにより目的を達成できることを見出したものである。

本発明の灯油組成物は、従来の方法では得られなかった、灯油自体の臭気が著しく少なく、取り扱い時に不快な油臭がなく、点火時または消火時の臭気がなく、燃焼性もよく、燃焼時の排ガスもクリーンであり、さらに貯蔵安定性のすぐれた灯油組成物であり、消火時間が短く、暖房性能にも優れたものである。

50

## 【0010】

本発明において、*n*-パラフィン含有量および*i s o*-パラフィンよりなる成分が全体の99重量%未満であると、芳香族成分、オレフィン成分、含酸素成分等が混入し、また、場合によっては窒素成分や硫黄成分などが混入し、灯油取り扱い時または点火時、消火時に臭気を感じられるようになったり、貯蔵安定性が一般灯油と同程度になる。

## 【0011】

灯油組成物が、すぐれた暖房性能を発揮し、かつ消火時間を短くするためには、前記(A)~(C)の要件は不可欠である。この(A)~(C)の規定を満たした「重い留分とくに炭素数13~16の*i s o*-パラフィン」を含有することにより低沸点留分の蒸発を抑え、消火時間の短縮という効果を奏するのである。一方、「重い留分」が多すぎる場合には表面張力が必要以上に大きくなり、燃料がストーブの芯に吸い上げられにくくなり、暖房性能の低下を招く。さらに、*n*-パラフィンと*i s o*-パラフィンが灯油組成物全体に対して99重量%以上を占めることにより、芳香族成分などによる不快臭がなくなり、排ガスもきれいで、かつ貯蔵安定性もよいという結果をもたらす。

10

また、FBP(終点)が250以上のものを用いれば、さらに消火時間が短くなる。

## 【0012】

本発明において、パラフィンの炭素数が7以下であると引火点が低すぎてJIS K 2203に規定されている灯油の引火点40以上の規定を外れる可能性があり、また*n*-パラフィンの炭素数が12を超えると低温流動性が悪化し好ましくない。さらに*i s o*-パラフィンの炭素数が16を超えるとJIS K 2203に規定されている95%蒸留点270以下を外れる可能性があり好ましくない。さらに炭素数8~12のパラフィン混合物の割合が多すぎると消火時間が長くなり、かつ芯式ストーブにおいて燃料が過剰に供給され発熱量が増大しすぎ安全上好ましくない。また炭素数13~16の*i s o*-パラフィンが多すぎると逆に、芯式ストーブにおいて燃料が十分に供給されずに発熱量が低下し十分な暖房性能が得られない。

20

## 【0013】

なお、本発明の炭素数8~12の*n*-パラフィンと炭素数8~12の*i s o*-パラフィンは任意の混合比で構成することができる。この範囲の炭素数のものであれば、ノルマルも*i s o*も本発明においては、ほぼ均等物とみることができるからである。このパラフィン混合物と炭素数13~16の*i s o*-パラフィンの重量比は、80:20~40:60、好ましくは70:30~50:50である。

30

## 【0014】

C13~16の*i s o*-パラフィンの含有量が多くなると、暖房性能(発熱量)が下がり好ましくなく、特にC13~16の*i s o*-パラフィンの含有量が70%を超えると暖房性能(発熱量)が悪化するので特に好ましくない。またC8~12のパラフィンの含有量が多くなると、消火時間が長くなり好ましくなく、特に*n*-パラフィンの含有量が80%を超えると、JIS規格には適応するが市販灯油より若干消火時間が長くなり好ましくない。さらに芯式ストーブにおいて燃料が過剰に供給され発熱量が増大し安全上好ましくない。

## 【0015】

本発明で用いる*n*-パラフィンとしては、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカンなどを挙げることができ、*i s o*-パラフィンとしては、*n*-メチルウンデカン、2,2-ジメチルウンデカン、2-メチルドデカン、2,2-ジメチルドデカン、2-メチルトリデカン、2,2-ジメチルトリデカン、2-メチルトetraデカンなどを挙げることができる。

40

## 【0016】

本発明の灯油組成物は下記(1)~(4)の性状を有しており、煙点が高く燃焼性において優れている。煙点が高くなり燃焼性が向上すると、点火から完全燃焼に至るまでの時間が短くなり、定常燃焼時では完全燃焼が促進される。そのため、点火時の不快な臭気やすすが無くなり、点火時および定常燃焼時の排ガスもクリーンとなる。

50

- (1) 引火点：40 以上  
 (2) 硫黄分：10 p p b 以下  
 (3) 煙点：30 mm 以上 (35 mm 以上、更には40 mm のものも得られる)  
 (4) 密度15 : 0.77 g / c m <sup>3</sup> 以下

## 【0017】

J I S S 3 0 3 1 による消火時間が125秒以内であれば、市販灯油よりも消火時間が短くなり、極めて安全性が高い灯油組成物となる。また流動点を-50 以下に調整すると、冬期の寒冷地においても取扱いやすい。

## 【発明の効果】

## 【0018】

本発明によれば、灯油自体の臭気が著しく少なく、取り扱い時に不快な油臭がなく、点火時または消火時の臭気がなく、燃焼性もよく、燃焼時の排ガスもクリーンで貯蔵安定性もよく、更に消火時間が短く、暖房性能に優れた灯油組成物を提供できる。

## 【実施例】

## 【0019】

以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

## 【0020】

実施例1～2、比較例1～3、参考例1

天然ガスを部分酸化し、フィッシャー-トロプシュ合成により重質パラフィンを合成し、得られた重質パラフィン油を水素化分解・蒸留によりナフサ、灯油、軽油留分を得るS M D S ( S h e l l M i d d l e D i s t i l l a t e S y n t h e s i s ) プロセスにより製造し、表1に示す組成のn-パラフィン/iso-パラフィン混合油を得た。

## 【0021】

上記のようにしてS M D S プロセスより製造された実施例1～2および比較例1～3の灯油組成物、一般に販売されているJ I S 1号灯油(参考例1)の性状を表1に示す。

## 【表1】

	試験法	比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	参考例1	比較例3*
C8-C12 nおよび/またはiso-パラフィン		100	71	52	34	-	-
C13-C16 iso-パラフィン		0	29	48	66	-	-
市販灯油		0	0	0	0	100	0
密度:g/cm <sup>3</sup>	JISK2249	0.735	0.754	0.766	0.779	0.802	0.751
動粘度:mm <sup>2</sup> /s(30°C)	JISK2283	1.07	1.34	1.60	2.05	1.63	1.25
引火点:°C(TAG)	JISK2265	41	47	49	-	49	45
引火点:°C(PMCC)	JISK2265	-	-	-	61	-	-
煙点:mm	JISK2537	>30	>30	>30	>30	25	>50
蒸留:°C	JISK2254						
IBP		156.5	160.5	163.0	169.5	153.0	166.0
5%		162.0	167.0	171.5	181.0	170.0	174.0
10%		163.0	168.5	174.5	186.0	176.0	176.0
20%		164.5	171.5	179.5	193.0	184.5	181.0
30%		166.5	174.5	184.0	200.5	192.0	186.0
40%		168.5	179.5	190.5	209.0	199.5	192.0
50%		171.0	184.0	198.5	217.5	208.5	197.0
60%		174.0	190.5	208.5	226.0	217.5	201.0
70%		178.0	200.0	220.5	234.0	228.5	204.7
80%		183.0	213.5	233.0	241.0	240.5	210.0
90%		189.5	234.5	244.5	248.0	254.5	218.0
95%		195.0	245.5	250.0	252.0	264.0	223.0
FBP		207.5	253.5	256.0	258.0	273.5	236.0
流動点:°C	JISK2269	<-50	<-50	<-50	<-50	<-50	-30
目詰まり点:°C	JISK2288	<-35	<-35	<-35	<-35	<-35	<-35
真発熱量: MJ/L	JISK2279	32.5	33.3	33.7	34.2	34.7	32.9

\*特開昭63-150380号公報の実施例5相当

10

20

30

40

50

表1から分るように、本発明の灯油組成物の性状は、煙点が30mm以上と高く、消火時間が短く、暖房性能（発熱量）に優れている。

【0022】

実施例、比較例および参考例の灯油を用い、以下に示す試験を行った。

ストーブ燃焼試験

芯式対流型ストーブ（製造元コロナ、型式SL-221）を用いて消火時間（JISS3031）、発熱量（航空燃料油A法JISK2279）、燃料消費量を測定した。

燃焼性能評価方法

（1）消火時間（通常消火）

消火時間の計測はJISS3031にしたがって実施した。評価対象燃料で芯を上限の位置にし、1時間燃焼させた後、芯を下げた時間から炎が目視で完全に消えるまでの時間を消火時間とした。1燃料につき消火時間の評価は2回とした。なお、炎の確認のため暗室で試験を実施した。

評価は以下の手順で実施した。

（a）評価対象燃料を空のストーブ付属のタンクに入れるとともに、ストーブ側に残っていた燃料もスポイトで抜き取る。

（b）評価対象燃料をタンクに給油しストーブにセットする。

（c）1時間、芯を最も上の位置になるようにし、燃焼させた。

（d）1時間の燃焼の後、芯を一気に下げ消火する。

（e）芯を下げ終わった時から、目視で炎が完全に消えるまでの時間をストップウォッチで計測し、記録する。

（f）再びストーブに着火し、15分燃焼させた後、2回目の消火時間を計測した。

結果を表2に示す。

【表2】

		比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	参考例1	比較例3
計測1回:秒	JISS3031	150	88	71	66	137	145
計測2回:秒	JISS3031	153	80	78	58	116	135
計測平均:秒	JISS3031	152	84	75	62	127	140

【0023】

（2）燃料消費量試験

以下の要領で実施した。

（イ）ストーブに残っている燃料を抜き取った後、評価燃料を給油し、安定して燃焼することの確認、および燃料の入れ替えのため一定時間燃焼させた後、消火した。

（ロ）消火後、ストーブ本体を秤量した。

（ハ）それぞれのストーブにおける最大燃焼で7時間評価燃料を燃焼させた後、消火した。

（ニ）消火後、ストーブ本体を秤量し記録し、試験前重量と試験後重量の差から燃料消費量を求めた。

結果を表3に示す。

【0024】

（3）発熱量試験（航空燃料油A法 JISK2279）

結果を表3に示す。

10

20

30

40

【表 3】

		比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	参考例1	比較例3
実測燃料消費料:L/h		0.495	0.446	0.424	0.377	0.407	0.466
容量当たり発熱量:MJ/L	JISK2279	32.5	33.3	33.7	34.2	34.7	32.9
時間当たり発熱量:MJ/h	-	16.1	14.9	14.3	12.9	14.1	15.3
対市販灯油時間当たり発熱量 差(%)	-	14	6	1	-9	0	9

---

フロントページの続き

- (72)発明者 小松 泰幸  
東京都港区台場2丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内
- (72)発明者 竹平 野枝  
東京都港区台場2丁目3番2号 昭和シェル石油株式会社内

審査官 森 健一

- (56)参考文献 特開昭63-150380(JP,A)  
特開2000-212579(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C10L 1/00