

(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2005-290186

(P2005-290186A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C10L 1/04

F I

C10L 1/04

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2004-106778 (P2004-106778)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004.3.31)		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
		(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	秋元 恭志
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(54) 【発明の名称】 低発泡性灯油

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】硫黄分10質量ppm以下で、給油時の泡立ちが抑えられ、貯蔵安定性に優れた低発泡性灯油の提供。

【解決手段】硫黄分の低減により、燃焼排ガス中のSO<sub>x</sub>を低減し、極性物質(窒素分、硫黄分)の低減により、泡立ちを抑制し、窒素分、不飽和分の低減により貯蔵安定性が良好であり、特に、ベンゾチオフエン含有量が10質量ppm以下で、ジベンゾチオフエン含有量が10質量ppm以下、及び窒素分が1質量ppm以下で、複素環式化合物が1質量ppm以下に調整された灯油。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記の (a) ~ (n) の要件を満足する低発泡性灯油。

- (a) 引火点が 40 以上である。
- (b) 95 容量% 留出温度 (T95) が 270 以下である。
- (c) 煙点が 23 mm 以上である。
- (d) 銅板腐食が 1 以下である。
- (e) セイボルト色が +25 以上である。
- (f) 密度が  $0.780 \sim 0.801 \text{ g/cm}^3$  である。
- (g) 硫黄分が 10 質量 ppm 以下である。 10
- (h) ベンゾチオフエン含有量が 10 質量 ppm 以下で、ジベンゾチオフエン含有量が 10 質量 ppm 以下である。
- (i) 窒素分が 1 質量 ppm 以下で、複素環式化合物が 1 質量 ppm 以下である。
- (j) 飽和分が 80 容量% 以上、不飽和分が 0.1 容量% 以下及び全芳香族分が 20 容量% 以下であり、かつ芳香族分のうちの 2 環以上の芳香族分が 1 容量% 以下で、飽和分のうちの n-パラフィンが 30 容量% 以下である。
- (k) 過酸化物価が 2 質量 ppm 以下である。
- (l) 30 における動粘度が  $1.00 \sim 2.00 \text{ mm}^2/\text{s}$  である。
- (m) ドクター試験が陰性である。
- (n) セタン価が 40 以上である。 20

## 【請求項 2】

ベンゾチオフエン含有量が 5 質量 ppm 以下で、ジベンゾチオフエン含有量が 5 質量 ppm 以下である請求項 1 記載の低発泡性灯油。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、低発泡性灯油に関し、より詳しくは、硫黄分が低減され、かつ給油時の泡立ちが抑制されると共に、貯蔵安定性に優れた低発泡性灯油に関する。

## 【背景技術】 30

## 【0002】

従来から、JIS K 2203 の 1 号に規定されている灯油は家庭用暖房用燃料として広く用いられている。しかし、環境負荷低減のため、硫黄分を 10 質量 ppm 以下に低減した灯油が要望され、また、給油時の泡立ちが抑えられ、貯蔵安定性に優れた低発泡性灯油が要望されていた。

特許文献 1 には、「灯油留分に、炭素数 9 ~ 12 の脂環式化合物を配合することにより灯油留分の煙点を向上させることを特徴とする改質灯油」が開示され、しかも実施例及び比較例には硫黄分 10 ppm 以下の灯油が開示されているが、泡立ち性能、貯蔵安定性については不明である。

特許文献 2 には、「沸点が 170 ~ 230 の留分が 90 vol% 以上含まれる炭化水素混合物からなり、比重 0.77 ~ 0.82、芳香族炭化水素含量 2 ~ 10 vol% かつ炭素数 9 の芳香族炭化水素およびメチルナフタレン含有量がそれぞれ 1 vol% 以下、ナフテン系炭化水素含量 30 ~ 70 vol%、イオウ含量 10 ppm 以下、煙点 30 以上、引火点 50 以上であることを特徴とする高性能灯油」が開示されているが、泡立ち性能、貯蔵安定性については不明である。 40

## 【0003】

【特許文献 1】特開平 6 - 49463 号公報

【特許文献 2】特開平 2 - 113092 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】 50

## 【 0 0 0 4 】

本発明は、上記状況下でなされたもので、硫黄分が 10 質量 ppm 以下であり、給油時の泡立ちが抑えられ、また、貯蔵安定性に優れた低発泡性灯油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】

## 【 0 0 0 5 】

本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、硫黄の低減により、燃焼排ガス中の  $SO_x$  を低減し得ること、極性物質（窒素分、硫黄分）の低減により、泡立ちを抑制し得ること、及び窒素分、不飽和分の低減により、貯蔵安定性が良好になること、そして、特にベンゾチオフェン含有量、ジベンゾチオフェン含有量及び窒素分を特定量以下に調整した灯油がその目的に十分に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに到った。すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. 下記の (a) ~ (n) の要件を満足する低発泡性灯油。

(a) 引火点が 40 以上である。

(b) 95 容量% 留出温度 (T95) が 270 以下である。

(c) 煙点が 23 mm 以上である。

(d) 銅板腐食が 1 以下である。

(e) セイボルト色が +25 以上である。

(f) 密度が 0.780 ~ 0.801 g/cm<sup>3</sup> である。

(g) 硫黄分が 10 質量 ppm 以下である。

(h) ベンゾチオフェン含有量が 10 質量 ppm 以下で、ジベンゾチオフェン含有量が 10 質量 ppm 以下である。

(i) 窒素分が 1 質量 ppm 以下で、複素環式化合物が 1 質量 ppm 以下である。

(j) 飽和分が 80 容量% 以上、不飽和分が 0.1 容量% 以下及び全芳香族分が 20 容量% 以下であり、かつ芳香族分のうちの 2 環以上の芳香族分が 1 容量% 以下で、飽和分のうちの n-パラフィンが 30 容量% 以下である。

(k) 過酸化物価が 2 質量 ppm 以下である。

(l) 30 における動粘度が 1.00 ~ 2.00 mm<sup>2</sup>/s である。

(m) ドクター試験が陰性である。

(n) セタン価が 40 以上である。

2. ベンゾチオフェン含有量が 5 質量 ppm 以下で、ジベンゾチオフェン含有量が 5 質量 ppm 以下である上記 1 記載の低発泡性灯油。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、下記の効果を奏する。

(i) 硫黄分の低減により、燃焼排出ガス中の  $SO_x$  を低減できる。

(ii) 極性物質（窒素分、硫黄分）の低減により、泡立ちを抑制できる。

(iii) 窒素分、不飽和分の低減により、貯蔵安定性が良好となる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 0 7 】

本発明の低発泡性灯油は、下記の (a) ~ (n) の要件を満たすことが必須であり、順に説明する。

(a) 引火点が 40 以上である。

引火点が 40 未満であると、常温で可燃性蒸気が発生し、静電気などにより着火するおそれがある。好ましくは 43 以上、より好ましくは 45 以上である。

なお、引火点は JIS K 2265 (タグ密閉式引火点試験方法) により測定される値である。

(b) 95 容量% 留出温度 (T95) が 270 以下である。

T95 が 270 を超えると、芯式ストーブに利用する際、芯に未燃分が残存し不具合が発生する。好ましくは 268 以下、より好ましくは 265 以下である。

なお、T 9 5 は J I S K 2 2 5 4 ( 蒸発法蒸留試験方法 ) により測定される、留出量が 9 5 容量 % となる温度である。

【 0 0 0 8 】

( c ) 煙点が 2 3 mm 以上である。

煙点が 2 3 mm 未満であると、芯式ストーブに使用する際、煤が発生する。好ましくは 2 5 mm 以上である。煙点の上限は特に制限はないが、通常 2 3 ~ 2 7 mm 程度である。

なお、煙点は J I S K 2 5 3 7 により測定される値である。

( d ) 銅板腐食が 1 以下である。

銅板腐食が 1 を超えると、燃焼機器の腐食の原因となる。

なお、銅板腐食は J I S K 2 5 1 3 により測定される値である。

10

( e ) セイボルト色が + 2 5 以上である。

セイボルト色が + 2 5 未満であると、灯油が着色し、劣化灯油とみなされる。

なお、セイボルト色は J I S K 2 5 8 0 により測定される値である。

【 0 0 0 9 】

( f ) 密度が 0 . 7 8 0 ~ 0 . 8 0 1 g / c m <sup>3</sup> である。

密度が 0 . 7 8 0 g / c m <sup>3</sup> 未満であると、発熱量が低下し、燃料消費率が悪化する。また、この密度の範囲を逸脱すると、芯式ストーブ、ファンヒーターで J I S の燃料消費を満足しない場合もある。

なお、密度は J I S K 2 2 4 9 により測定される、1 5 における密度である。

( g ) 硫黄分が 1 0 質量 p p m 以下である。

20

硫黄分が 1 0 質量 p p m を超えると、芯式ストーブもしくはファンヒーターにて燃焼する際、S O x 発生量が増加する。

なお、硫黄分は J I S K 2 5 4 1 ( 原油及び石油製品 - 硫黄分試験方法 ) により測定される値である。

( h ) ベンゾチオフェン含有量が 1 0 質量 p p m 以下で、ジベンゾチオフェン含有量が 1 0 質量 p p m 以下である。

ベンゾチオフェン含有量、ジベンゾチオフェン含有量のいずれかが 1 0 質量 p p m を超えると、消泡性が悪化し、給油器のノズルから給油する際に泡が立つ。好ましくはベンゾチオフェン含有量が 5 質量 p p m 以下で、ジベンゾチオフェン含有量が 5 質量 p p m 以下である。

30

なお、ベンゾチオフェン含有量、ジベンゾチオフェン含有量は電量測定法により測定される値である。

【 0 0 1 0 】

( i ) 窒素分が 1 質量 p p m 以下で、複素環式化合物が 1 質量 p p m 以下である。

複素環式化合物として、ピロール、ピリジン、チアゾール、イミダゾール、ピリミジン、インドール、キノリン、プリン等の化合物、およびこれらの化合物に置換基が付いた化合物が挙げられる。窒素分又は複素環式化合物が 1 質量 p p m を超えると、消泡性が悪化し、給油器のノズルから給油する際に泡が立つ。

また、窒素分、複素環式化合物が 1 質量 p p m を超えると、芯式ストーブもしくはファンヒーターにて燃焼する際、N O x 発生量が増加する。

40

なお、窒素分は化学発光法で測定される値であり、複素環式化合物はガスクロ - 原子発光法もしくはガスクロ - 化学発光法で測定される値である。

( j ) 飽和分が 8 0 容量 % 以上、不飽和分が 0 . 1 容量 % 以下及び全芳香族分が 2 0 容量 % 以下であり、かつ芳香族分のうちの 2 環以上の芳香族分が 1 容量 % 以下で、飽和分のうちの n - パラフィンが 3 0 容量 % 以下である。

不飽和分が 0 . 1 容量 % を超えると、貯蔵安定性が悪化する。また、芳香族分が 2 0 容量 % を超えると、燃焼性が悪化し、煤が発生する。さらに、芳香族分のうちの 2 環以上の芳香族分が 1 容量 % を超えると、燃焼時にタールの生成の原因となる。また、飽和分のうちの n - パラフィンが 3 0 容量 % を超えると、炎検知しないことがある。

なお、上記の組成は J I S K 2 5 3 6 により測定される値である。

50

## 【0011】

(k) 過酸化物价が2質量ppm以下である。

過酸化物价が2質量ppmを超えると、貯蔵安定性が悪化する。好ましくは1質量ppm以下である。

なお、過酸化物价はJIS K 2276により測定される値である。

(l) 30 における動粘度が $1.00 \sim 2.00 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。

動粘度が $1.00 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると、常温で可燃性蒸気が発生し、静電気などにより着火するおそれがあり、 $2.00 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超えると、毛細管現象にて燃料を供給する芯式ストーブの燃料に用いる場合、燃料が安定して供給されない。

なお、動粘度はJIS K 2283により測定される値である。

10

(m) ドクター試験が陰性である。

ドクター試験が陽性であると、燃焼機器の腐食や、悪臭が問題となるおそれがある。

なお、ドクター試験はJIS K 2276により測定されるものである。

(n) セタン指数が40以上である。

セタン指数が40未満であると、燃焼性が悪化し煤が発生する。

なお、セタン指数はJIS K 2280により測定される値である。

## 【0012】

本発明の低発泡性灯油の製造方法については、特に制限はないが、例えば、原油を常圧蒸留処理し、常圧蒸留装置から留出される灯油留分を、下記の条件で、水素化脱硫処理することにより得ることができる。

20

水素化脱硫条件

- ・反応温度； $250 \sim 390$
- ・LHSV； $0.1 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$
- ・触媒；Co-Mo系、Ni-Mo系
- ・水素分圧； $1 \sim 10 \text{ MPa}$
- ・水素/油比； $50 \sim 500 \text{ Nm}^3/\text{kL}$

## 【0013】

本発明の低発泡性灯油には、必要に応じて公知の燃料油添加剤を添加することができる。公知の燃料油添加剤としては、例えば、酸化防止剤、金属不活性化剤、氷結防止剤、腐食防止剤、帯電防止剤、着色剤、識別剤、消臭剤などを挙げることができる。これら添加剤は、単独でまたは二種以上を組み合わせ用いることができる。またその添加量は任意に決めることができるが、添加剤個々の添加量は、灯油全量基準でそれぞれ0.2質量%以下、好ましくは、0.02質量%以下とするのが通常である。

30

## 【実施例】

## 【0014】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～3及び比較例1、2

第1表に実施例及び比較例として用いた灯油の性状を示す。これら各灯油について、燃焼排ガス中の $\text{SO}_x$ 分濃度、泡立ち性、貯蔵安定性について下記の方法により評価し、その結果を第1表に示す。

40

## 【0015】

排ガス中の $\text{SO}_x$ 分測定

芯上下式石油ストーブ（自然通気型）を用いて、点火1時間後の排出ガス中の $\text{SO}_2$ を測定した。

## 【0016】

泡立ち試験

下記の要領で測定した。

(1) 容量100mLの共栓付の目盛り1mLのメスシリンダを容器内に油などの汚染物質が残存しないように洗浄する。その後、水分を完全に除去し、室温になるまで放冷する

50

。

(2) 上記洗浄した室温のメスシリンダに、試料 60 mL を採取する。

(3) 振幅幅 125 ~ 250 mm、1 秒間に 2 回の割合で 30 秒間振とう (60 回) し、直ちにメスシリンダを平面台に置くと同時に時計をスタートさせ、発泡した泡の容量と消失時間を読む。

【0017】

## 貯蔵安定性試験

4 L の金属容器にて 43 で 90 日間貯蔵し、その後、過酸化物品を測定した。

【0018】

【表 1】

10

第1表

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
硫黄分	(質量ppm)	9	5.8	3.1	66	20
ベンゾチオフェン	(質量ppm)	1.5	3.3	2.2	32.2	4.0
ジベンゾチオフェン	(質量ppm)	7.5	2.5	0.9	33.8	16.0
窒素分	(質量ppm)	1>	1>	1>	1>	5
複素環式化合物	(質量ppm)	1>	1>	1>	1>	2
組成 飽和分	(vol%)	80.6	85.6	83.1	84.0	80.6
不飽和分	(vol%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
芳香族分	(vol%)	19.4	14.0	16.6	16.0	19.4
2環以上の芳香族分	(vol%)	0.3	0.5	0.3	0.4	0.3
n-パラフィン	(vol%)	24.1	22.3	23.0	21.3	23.5
密度 (15℃)	(g/cm <sup>3</sup> )	0.7987	0.7904	0.7890	0.7968	0.7990
動粘度 (30℃)	(mm <sup>2</sup> /s)	1.527	1.454	1.320	1.494	1.515
セイボルト色	(-)	+30	+30	+30	+30	+30
引火点	(℃)	47.0	44.5	42.0	46.0	46.5
煙点	(mm)	25.0	25.0	26.0	25.0	24.5
過酸化物品	(質量ppm)	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	0.1>
銅板腐食		1a	1a	1a	1a	1a
ドクター試験		陰性	陰性	陰性	陰性	陰性
セタン指数	(-)	49.5	51.3	48.6	49.0	49.6
蒸留性状	IBP	(℃)	153.0	154.5	151.0	152.0
	10vol%	(℃)	175.5	169.0	165.0	167.0
	50vol%	(℃)	207.0	201.5	193.0	203.5
	95vol%	(℃)	259.0	266.0	248.0	265.5
	EP	(℃)	267.5	275.0	258.5	274.5
評価項目						
排出ガス中のSO <sub>2</sub>	(容量ppm)	0.1>	0.1>	0.1>	0.8	0.3
泡立ち試験	泡量	ml	19	21	20	18
	消失時間	秒	3	4	4	3
過酸化物品 (質量ppm)		0.1>	0.1>	0.1>	0.1>	28

20

30