

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6852094号
(P6852094)

(45) 発行日 令和3年3月31日 (2021.3.31)

(24) 登録日 令和3年3月12日 (2021.3.12)

(51) Int. Cl. F I
C 1 O C 3/02 (2006.01) C 1 O C 3/02 C

請求項の数 15 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2018-562261 (P2018-562261)	(73) 特許権者	518415484
(86) (22) 出願日	平成28年6月14日 (2016.6.14)		ストーン, リチャード
(65) 公表番号	特表2019-523791 (P2019-523791A)		アメリカ合衆国 70131 ルイジアナ
(43) 公表日	令和1年8月29日 (2019.8.29)		州, ニューオーリンズ パターソン ドラ
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/037340		イブ 4153
(87) 国際公開番号	W02017/217972	(74) 代理人	100091683
(87) 国際公開日	平成29年12月21日 (2017.12.21)		弁理士 ▲吉▼川 俊雄
審査請求日	令和1年6月11日 (2019.6.11)	(74) 代理人	100179316
			弁理士 市川 寛奈
		(72) 発明者	マローン, ドナルド, ピー.
			アメリカ合衆国 41143 ケンタッキ
			ー州, グレーソン クレストビュー ドラ
			イブ 685

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乱流メソフェーズピッチプロセス及び生成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族液体供給材料からメソフェーズピッチを製造するプロセスであって、

a.) 前記芳香族液体供給材料及び蒸気の供給源を、熱重合条件で動作する管型反応器に投入する工程、

b.) 乱流並びに前記芳香族液体供給材料をメソフェーズピッチにする熱重合を誘発するのに十分であり、かつコークスを製造するのに十分に高い温度を含む、熱重合条件を、前記管型反応器内に維持する工程、

c.) 1分未満、かつ前記芳香族液体供給材料の少なくとも3分の1 (重量による) をメソフェーズピッチに変換するのに十分な長さの滞留時間の後、メソフェーズピッチ含有生成物流を、前記管型反応器から排出する工程、

を含み、コークスよりも少なくとも1桁多いメソフェーズピッチが製造され、前記管型反応器は、480～595℃の温度で作動する、プロセス。

【請求項 2】

前記芳香族液体供給材料の少なくとも大半 (重量による) は、メソフェーズピッチに変換される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記蒸気は、水蒸気である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記管型反応器は、その長さの少なくとも一部分が電気抵抗加熱、電気誘導加熱、又は

10

20

その両方によって加熱されて熱重合条件を維持する管型反応器である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記管型反応器は、その長さの少なくとも一部分が、塩若しくは溶融金属浴との熱交換によって、又は加熱炉内、若しくは加熱炉の下流対流部分に配置することによって加熱される、管型反応器である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記管型反応器は、入口及び出口を有する管型反応器であり、前記管型反応器の前記入口において $4.5 \sim 215 \text{ psia}$ ($310 \sim 1482 \text{ kPa}$) の圧力及び $1 \sim 20 \text{ psia}$ ($6.9 \sim 138 \text{ kPa}$) の出口圧力を含む熱重合処理条件を有する、請求項 1 に記載のプロセス。

10

【請求項 7】

前記熱重合条件は、十分に高い温度、及び十分に低い出口圧力を含み、その結果、管型反応器からの排出の際に、未変換又は部分的に変換された芳香族液体供給材料のうちの少なくとも 90 重量%は、メソフェーズピッチの液体残渣相から、蒸気相としてフラッシングされる、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

完全に発達した乱流ミスト環状流が、前記管型反応器の少なくとも一部分で維持され、前記熱重合条件は、前記管型反応器の表面蒸気速度 $50 \sim 2000 \text{ フィート/秒}$ ($15 \sim 600 \text{ m/秒}$) を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

20

【請求項 9】

前記滞留時間は、10 秒未満である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記滞留時間は、1 秒未満である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記水蒸気は、前記芳香族液体供給材料の $5 \sim 500 \text{ 重量\%}$ に等しい量で、前記管型反応器に添加される、請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記メソフェーズピッチは、メソフェーズ含有量が少なくとも 80 重量%である、請求項 1 に記載のプロセス。

30

【請求項 13】

ある沸騰範囲を有する等方性ピッチ供給材料であって、前記等方性ピッチ供給材料の少なくとも大半は蒸留不可能な残渣液体である等方性ピッチ供給材料を、管壁を有する管型反応器の入口に投入し、ある圧力及び温度を含む熱重合条件及び乱流条件で、前記等方性ピッチ供給材料の少なくとも一部分を熱重合し、かつ前記等方性ピッチ供給材料の少なくとも一部分を熱分解及び脱アルキル化して、前記等方性ピッチよりも低い沸点を有する炭化水素及び前記管型反応器内に付着する望ましくない副生成物としてのコークスを蒸発させるのに十分な時間にわたって動作させることによって、等方性ピッチをメソフェーズピッチに変換する連続プロセスにおいて、水又は水蒸気の等方性ピッチ供給材料に対する重量比 $0.5 : 1 \sim 5 : 1$ で、水又は水蒸気を前記管型反応器に添加すること、前記管型反応器内の物質の少なくとも大半（体積による）を気相に維持するために前記圧力を十分に低く、前記温度を十分に高く維持すること、前記管型反応器内で 10 秒未満の滞留時間及び前記等方性ピッチ供給材料の少なくとも 3 分の 1（重量による）をメソフェーズピッチ及び前記等方性ピッチ供給材料よりも低い沸騰範囲を有する蒸発可能な物質に変換するのに十分な温度を維持すること、を含むプロセスであって、前記等方性ピッチ供給速度、前記水又は水蒸気添加、及び前記管型反応器内の速度が、前記管型反応器の壁内のコークス付着を 0.001 "/時 (2.5 E-5 m/時) 未満まで低減するのに十分であり、前記管型反応器は、 $480 \sim 595 \text{ °C}$ の温度で作動する、プロセス。

40

【請求項 14】

前記等方性ピッチ供給材料の少なくとも大半（重量による）は、クラッキング、脱アル

50

キル化、又は蒸発されて、フラッシングにより前記等方性ピッチ供給材料よりも低い沸騰範囲を有するオーバーヘッド物質及び前記等方性ピッチ供給材料の少なくとも40重量%に等しい液体残渣生成物を生じる反応器排出液を生成し、前記残渣生成物は70～90重量%のメソフェーズピッチを含有する、請求項13に記載のプロセス。

【請求項15】

前記メソフェーズピッチは、メソフェーズ含有量が少なくとも80重量%である、請求項13に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、炭化繊維、炭素発泡体及びその他の炭素若しくはピッチ系製品の製造に有用な、メソフェーズピッチの形成に関する。

【背景技術】

【0002】

メソフェーズピッチは、重要かつ比較的最近になって確認されたピッチの一種である。メソフェーズピッチは、光学特性を有し、炭素繊維、炭素発泡体及びその他の新種で価値のある材料の製造に使用できる。

【0003】

芳香族ベースを有する天然又は合成ピッチを、静止条件下、350℃～500℃の範囲の温度で加熱すると、小さな不溶性液状球体がピッチ内に現れ始め、加熱を継続するにつれて徐々にサイズが大きくなる。電子回折及び偏光法により観察したとき、これらの球体は、同じ方向に整列した配向分子の層からなるように見える。加熱を継続すると、これらの球体はサイズが大きくなり続けることから、互いに接触し、徐々に互いに合体して、層が整列した大きな塊を生成する。合体が継続すると、もとの球体のドメインよりもはるかに大きい整列分子のドメインが形成される。これらのドメインは、合わさってバルクメソフェーズを生成し、その際1つの配向ドメインから別の配向ドメインへの遷移が、時には徐々にカーブしたラメラを経て、時にはより鋭くカーブしたラメラを経て、滑らかにかつ連続的に起こる。ドメイン間の配向の差異は、バルクメソフェーズにおいて、分子配列における様々な種類の直線的な不連続性に対応する複雑に配列する偏光消光形状を生じる。生成する配向ドメインの最終的なサイズは、形成されるメソフェーズの粘度及び粘度上昇速度に依存し、それは具体的なピッチ及び加速速度に依存する。ある特定のピッチでは、200µm超～1000µm超のサイズを有するドメインが生成する。他のピッチでは、メソフェーズの粘度は、合着及び層の再配列がわずかしき起こらないような粘度であり、その結果、最終的なドメインサイズは100µmを超えない。

20

30

【0004】

ピッチをこの方法で処理することによって製造される、高配向性の光学異方性不溶性物質には、「メソフェーズ」という用語が付与されており、かかる物質を含有するピッチは「メソフェーズピッチ」として知られる。かかるピッチは、その軟化点を超えて加熱したとき、2つの本質的に不混和性の液体の混合物であり、その1つは光学異方性配向メソフェーズ部分であり、もう1つは等方性の非メソフェーズ部分である。

40

「メソフェーズ」という用語は、ギリシャ語の「mesos（メソス）」（中間）に由来し、この高配向性の光学異方性物質の擬晶性を示す。メソフェーズは、そのX線回折パターンによって証明されるように、その原子の秩序ある繰り返しの配列を有し、なおも応力が加えられたときに流動できることから、本質的に「液晶」である。この一見矛盾する挙動は、隣接する平行面における炭素原子の結合がかなり弱いことから生じる。

【0005】

ある意味では、メソフェーズピッチは、炭化水素をコークスへと熱縮合する過程の途中停止点にすぎない。時間及び温度の上昇につれて、芳香族液体炭化水素は、いくらかの熱的脱アルキルによって熱重合する。芳香族原油の大気又は真空残渣を熱処理する場合、第1の停止点は、供給材料よりも低い粘度及び低い分子量を有するビスブレーキング処理原

50

油である。熱処理過程の次の停止点は、石油ピッチを生成する熱重合によって支配される。このラインの終点はコークスである。メソフェーズピッチは、最後から2番目の停止点である。熱的プロセスは簡単に説明できるが、メソフェーズを製造するための多種多様はプロセスが、提案されるか又は少なくとも特許化されている。

【0006】

本発明者の新規プロセスをよりよく説明するために、ピッチに関する一般情報を以下に概説する。この概説は、最終生成物の考察、当該主題に関する本発明者の先行特許を含むメソフェーズ製造に関する特許、及び複数の種類のメソフェーズの考察を対象とする。

【0007】

ピッチという用語は、原油の残渣留分から熱重合の生成物までの範囲の多数の重質生成物に使用されてきた。本明細書で使用する時、ピッチは、熱重合によって製造され、軟化点が100℃を超える、高芳香族物質を指すことを意図する。

【0008】

石油ピッチは、数十年にわたり、精油業者によって製造されてきた。おそらく、最も広く知られている物質は、それぞれAshland Petroleum Company及びMarathon Oil Companyが製造しているA-240ピッチ及び／又はM-50である。好適な軟化点を有するこのようなピッチは、電極、アノード、及び炭素-炭素複合材、例えば、航空機ブレーキ及びロケットエンジンノズルなどの炭素-炭素繊維複合材のための含浸材料として満足に使用できる。これらのピッチは、原子力産業において、黒鉛減速炉用の燃料棒及び制御棒の調製にも使用できる。更に、かかるピッチは、メソフェーズピッチの製造の出発物質として使用することができ、当該メソフェーズピッチは、炭素繊維前駆体及び炭化繊維、すなわち、炭素繊維及び黒鉛繊維の製造に使用できる。炭素発泡体及びその他のピッチ系製品も、メソフェーズピッチから製造できる。

【0009】

炭素繊維及び黒鉛繊維（単独又は組み合わせ）の強度重量比が高いことにより、かかる繊維は、スポーツ用品、自動車部品、軽量飛行機、及びいくつかの航空宇宙用途に有用となっている。高い熱伝導性及び強度により、炭素発泡体は、熱管理用途等に有用となっている。最終生成物である炭素繊維、炭素発泡体等は、高価値特殊製品で、出発物質であるメソフェーズピッチの特性に大きく依存する。

【0010】

ピッチ調製及びピッチ使用特許をおおよそ年代順に以下に概説する。

【0011】

特許文献1及び特許文献2で、McHenryは、ピッチからの炭素繊維の製造を開示している。メソフェーズ含有量が約40重量%～約90重量%の範囲である、非揺変性紡糸用メソフェーズピッチが、350℃～450℃の範囲の温度で不活性ガスをピッチに通すことによって、より短い処理時間で製造される。

【0012】

特許文献3及び特許文献4で、Lewisらは、ピッチの不混和性メソフェーズ部分と非メソフェーズ部分との均質なエマルジョンを製造するために、メソフェーズの形成中にピッチを攪拌しながら、非揺変性メソフェーズピッチを調製することを開示している。ピッチを、不活性雰囲気中、380℃～440℃の範囲の温度で、メソフェーズ形成中にピッチを攪拌しながら50重量%～65重量%の範囲のメソフェーズ含有量を生じるのに十分な時間加熱することで、改善されたレオロジー特性及び紡糸特性が得られる。ピッチのメソフェーズ部分と非メソフェーズ部分の平均分子量の差も縮小される。

【0013】

特許文献5で、Lewisは、調製に要する時間を大幅に削減するため、メソフェーズの形成中にピッチを減圧処理することを開示している。

【0014】

特許文献6で、Singerは、結晶子を含む高配向構造を有する高弾性、高強度の炭素繊維を形成するプロセスを開示している。メソフェーズ含有繊維を、酸素含有雰囲気

10

20

30

40

50

気下、250℃～400℃で、当該繊維を非溶融性とするのに十分な時間加熱し、その後、不活性雰囲気下で少なくとも1,000℃まで加熱する。

【0015】

特許文献7で、Noguchiらは、重炭化水素油を窒素等の不活性ガス又は水蒸気と混合し、当該混合物を、複数の反応器内で350℃～500℃の温度で連続的に加熱し、その際反応器の少なくとも1つからの液体排出物を再循環することによる、重炭化水素油からのピッチの連続生産を開示している。最終反応器の液体流出物を、不活性雰囲気の後処理のダクト形状のチャンバに投入し、上記液体流出物を冷却することができる。かかる操作は、反応器システム内の反応条件の均一性をもたらす。

【0016】

特許文献8で、Anglerらは、最初に350℃～450℃で加熱し、次いで有機溶媒系で抽出することによって、炭素質等方性ピッチから光学異方性の変形可能なピッチを製造することを開示している。溶媒不溶性画分を、光学異方性ピッチに変換することができる。

【0017】

特許文献9で、Diefendorfらは、有機溶媒（例えばベンゼン又はトルエンなど）で抽出した炭素質等方性ピッチの溶媒不溶性画分から、光学異方性の変形可能なピッチを製造することを開示している。溶媒不溶性画分を、10分以下の間、230℃～400℃の温度に加熱し、75重量%を超える光学異方性相が得られる。この相は、75℃でキノリン抽出不可能な物質を約25重量%未満含有する。

【0018】

特許文献10で、Chwastiakは、数平均分子量が1000未満、正味のピリジン不溶物含有量が60重量%以下、軟化点が350℃以下、粘度が380℃で200ポアズ以下の、単相の本質的に100%異方性のメソフェーズピッチ及びそれに由来する炭素質繊維の両方の製造を開示している。不活性ガスは、等方性炭素質ピッチを十分な速度で通過し、その間上記ピッチを380℃～約430℃で加熱して、メソフェーズの均質なエマルションを生産し、揮発性の低分子量成分を確実に除去できるほど十分にピッチを攪拌する。「不活性ガス」は、プロセス条件の温度及び圧力で、接触しているピッチ物質の化学的性質の有意な変化を引き起こさないガスを意味する。

【0019】

特許文献11で、Lewisらは、少なくとも50重量%は約300℃未満で沸騰し、少なくとも約70重量%は360℃未満で沸騰する、エチレンタール、エチレンタール留出物、石油精製から生じる軽油、石油コーキングから生じる軽油、芳香族炭化水素、及びコールタール留出物などの前駆体物質からの炭素繊維の製造を開示している。これらの前駆体物質のうちの1つを加圧下で数回に分けて加熱してピッチを得て、そのピッチが70重量%以上のメソフェーズ部分を得るため溶媒抽出される。不溶性メソフェーズ部分は、炭素繊維に変換することができる。

【0020】

特許文献12で、Takashimaらは、ピッチを、大気圧以下で窒素などの不活性ガス流下、340～450℃で加熱し、得られた物質を溶融紡糸してピッチ繊維を形成し、その後それを非溶融化及び炭化又は黒鉛化することによる、炭素繊維の製造を開示している。

【0021】

特許文献13及び特許文献14で、Otaniらは、メソフェーズピッチの部分水素化メソフェーズ部分である、キノリン溶解性潜在的異方性炭化水素成分を含む炭素質ピッチを開示している。炭素質ピッチは、剪断力を受けると配向可能となる潜在的メソフェーズを有し、本質的に光学的等方性である。潜在的メソフェーズピッチは、メソフェーズピッチのメソフェーズを、実質的に全てのメソフェーズがキノリン可溶性となるまで水素化することによって調製される。これらのピッチからの炭素繊維の製造も開示されている。上記欧州出願では、メソフェーズピッチをキノリン不溶物とキノリン可溶物に溶媒抽出し、

10

20

30

40

50

その後キノリン不溶分を水素化処理することによって、潜在的メソフェーズピッチを調製する。キノリン不溶性画分の計量比率が高いほど、存在するメソフェーズ成分の量も多くなる。

【0022】

特許文献15で、Shibataniらは、抽出により、40%以上のキノリン可溶物を含むメソフェーズピッチを製造することを開示している。芳香族水素含有量が50%～90%のピッチを、少なくとも40%のメソフェーズが形成されるまで、不活性ガスを流しながら、430℃～550℃に加熱する。

【0023】

特許文献16で、Watanabeは、(1)石油系ピッチを、メソフェーズ含有量が10%～50%となるまで、低分子量炭化水素ガス雰囲気下、大気圧又は超大気圧下で、攪拌しながら360～450℃の温度まで加熱すること、(2)熱処理された当該ピッチを、攪拌することなく280℃を超えるが350℃未満の温度に保ち、非メソフェーズ層とメソフェーズ層とに分離させること、(3)非メソフェーズ層をメソフェーズ層から分離すること、による、キノリン不溶性及びキノリン可溶性成分の100%メソフェーズピッチを製造することを開示している。得られるメソフェーズ層から、高強度高弾性炭素繊維を製造することができる。

【0024】

特許文献17で、Watanabeは、特許文献16の方法に、分離した非メソフェーズ物質を、工程(1)、(2)、及び(3)で少なくとも3回処理し、キノリン不溶性及びキノリン可溶性成分のみを含む100%メソフェーズを調製することを追加している。

【0025】

特許文献18で、Uemuraらは、5mm以下の炭素質ピッチのフィルムを、当該前駆体ピッチが40%以上のメソフェーズ材料を含むまで、250℃～390℃の温度及び100mmHg以下の圧力で加熱することによって、軟化点が200℃～280℃の溶融紡糸可能な炭素繊維前駆体ピッチを製造することを開示している。当該メソフェーズピッチは、0重量%～40重量%の異方性キノリン不溶性相及び85重量%～100重量%の異方性キノリン可溶性相を有する。

【0026】

特許文献19及び特許文献20で、Sawranらは、ワイプフィルムエバポレーターを用いて実質的に非メソフェーズピッチを製造することを開示している。

【0027】

特許文献21で、Oerlemansらは、ワイプフィルムエバポレーターを用いてメソフェーズピッチを製造することを開示している。

【0028】

特許文献22及びその分割出願である特許文献23で、Sumnerらは、重質等方性ピッチを、約327℃～約454℃の範囲の温度で、最小メソフェーズ含有量が約60体積%であるメソフェーズピッチを製造するのに十分な時間攪拌することを開示している。実施例は、市販の等方性ピッチA-240を、ワイプフィルムエバポレーターで蒸留して、重質等方性ピッチを製造することを示した。この重質ピッチを、ストリッピング容器内で、窒素ガスを通気しながら、4.5時間、404℃まで穏やかに加熱攪拌することによって、メソフェーズに変換した。

【0029】

特許文献24におけるストリッピングを伴うChwastiakの方法は、ベースピッチからメソフェーズ紡糸可能なピッチを得るために、比較的長い時間を必要とする。ストリッピング時間がかかるだけでなく、ストリッピング中に、発泡等により、低分子量物質と共に高分子量物質がキャリアオーバーする可能性もある。ストリッピングからの揮発性物質のキャリアオーバーで、高希釈のストリッピングガス及び高温での滞留時間と共に増加する高度に分解された物質の存在により、回収が困難な潜在的に有用な成分を失うことがある。

10

20

30

40

50

【0030】

特許文献25におけるDieffendorferらの方法は、実施がやや困難な溶媒抽出による低分子量成分除去を伴う。

【0031】

炭素繊維又は高強度黒鉛繊維を製造するための炭素質物質（繊維前駆体と呼ばれることもある）は、従来ポリアクリロニトリル又はメソフェーズピッチを用いる。しかし、特許文献26でLewisら、特許文献27でSinger、特許文献28でSchulzが示すように、メソフェーズピッチの調製は、高温で何時間も加熱するという、時間がかかり高額なバッチプロセスを必要とする。不適切な加熱は、メソフェーズピッチの粘度を、紡糸に適さなくなるほど上昇させる。さらに、ポリアクリロニトリルは、しばしば、メソフェーズピッチよりも高額な供給原料である。

10

【0032】

特許文献29で、Rogersは、メソフェーズピッチの製造方法を概説している。

【0033】

ピッチ形成は、熱誘導重合を含む熱的プロセスである。その生成物は、供給材料よりも高い分子量を有する。対照的に、熱を使用して供給材料を分解又は脱水する、他の熱精製プロセスがある。これらのプロセスは、供給材料よりも低い分子量の生成物を生じる。ビスブレーキングのような熱分解プロセス、例えば、Universal Oil Productsによって広く使用許諾されている熱分解プロセスは、原油の高分子量成分を熱分解して、それ自体のカッター材を形成し、重油製品の粘度を低下させる。ナフサ又はその他の軽質の、通常はパラフィン系の、供給材料からオレフィンへの水蒸気分解は、エチレン及びその他の軽質オレフィンの重要な製造方法である。水蒸気及びナフサを合わせて混合し、850℃という超高温及び音速を超える速度で、ヒーターに通した後、クエンチする。スチレン製造は、触媒作用によるが、大量の過熱水蒸気を使用して、エチルベンゼン原料を、触媒作用によって及び吸熱的にスチレンに変換できる温度まで加熱する。

20

【0034】

メソフェーズピッチ製造の最新技術は、以下のようにまとめることができる。メソフェーズを形成できるプロセスは多数存在し、そのほとんどが比較的長いバッチプロセスを要する。いくつかは、連続的で、ワイプフィルムエバポレーター使用後に、大量の留出物質を除去するために強力な機械的攪拌又は不活性ガスの注入による攪拌を使用する。温度が高く、メソフェーズピッチ前駆体及びピッチ生成物がコークスを形成する可能性があることから、全てが制御困難である。メソフェーズ形成は、一般的に、熱重合の間に存在し得る軽質副生成物又は比較的軽質の物質をストリップングする低圧によって増進される。これらのプロセスは、所望のメソフェーズ製品を製造するために数時間から数日までの滞留時間を必要とする。

30

【0035】

発明者らの最近の特許活動を次に概説する。

【0036】

発明者らの第1の特許である特許文献30は、より高い軟化点のピッチを、1秒未満という極めて短い滞留時間で製造するため、過熱水蒸気を使用してピッチを有効に水蒸気ストリップングする方法を教示している。実施例では、メソフェーズ製造は報告していない。発明者らの第2の特許である特許文献31は、メソフェーズピッチの製造への水蒸気及びオキシダントの使用を教示している。

40

【0037】

Marathon Ashland Petroleum LLCに譲渡された特許文献30（Maloneら）は、高軟化点のピッチの製造方法を教示している。実施例は、A-240ピッチを過熱水蒸気と接触させることを示した。ピッチの軟化点が上昇し、水蒸気ストリップング又は蒸留による軽質成分の除去のような何かが起こったことを示している。メソフェーズという用語が使用され、実施例及び実験結果を報告する表にも含まれているが、全ての実施例は、使用した条件で、生成物の中に確認されたメソフェーズが「

50

なし」であったことを示した。

【0038】

Marathon Ashland Petroleum Co LLCに譲渡された特許文献31 (Maloneら)は、より重質の炭化水素材料の連続酸化及び蒸留プロセスに関する。当該特許は、主に、使用済み潤滑油再精製プロセスの改良に関するものであるが、スラリー油、アスファルト又は石油ピッチなどの他の供給材料も記載している。プロセスは、重質供給材料を、過熱水蒸気及び酸化ガスとの接触によって加熱する。燃焼により供給材料を加熱し、分留を促進する。重質供給材料、水蒸気及びオキシダントをノズル内で混合し、容器に排出する。プロセス条件は、「約5.5フィート/秒(1.7m/秒)以下、好ましくは約3フィート/秒(0.9m/秒)の表面速度」を含む。液体の飛沫同伴を制限するために、速度が制限される。当該特許で唯一の実施例である実施例1では、圧力は報告されていないが、特許に「水蒸気-軽質オーバーヘッドの混合物を、最初に225°F(107℃)に冷却する。ここで、オーバーヘッド生成物の大部分が凝縮される。水蒸気は凝縮され、凝縮水蓄積器に収集される」と報告されている。報告された温度、すなわち、225°F(107℃)から、圧力は、1気圧よりもわずかに高かった。この特許の教示を要約すると、水蒸気ストリップングと共に酸化を使用して、使用済みモーター油の軽質成分を加熱及び揮発させることができる。他の流れも加熱されてもよい。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0039】

20

【特許文献1】米国特許第3974264号明細書

【特許文献2】米国特許第4026788号明細書

【特許文献3】米国特許第3976729号明細書

【特許文献4】米国特許第4017327号明細書

【特許文献5】米国特許第3995014号明細書

【特許文献6】米国特許第4005183号明細書

【特許文献7】米国特許第4080283号明細書

【特許文献8】米国特許第4184942号明細書

【特許文献9】米国特許第4208267号明細書

【特許文献10】米国特許第4209500号明細書

30

【特許文献11】米国特許第4402928号明細書

【特許文献12】米国特許第4460557号明細書

【特許文献13】米国特許第4504455号明細書

【特許文献14】欧州特許出願公開第0054437号明細書

【特許文献15】米国特許第4528087号明細書

【特許文献16】米国特許第4529498号明細書

【特許文献17】米国特許第4529499号明細書

【特許文献18】米国特許第4575411号明細書

【特許文献19】米国特許第4497789号明細書

【特許文献20】米国特許第4671864号明細書

40

【特許文献21】米国特許第4976845号明細書

【特許文献22】米国特許第5238672号明細書

【特許文献23】米国特許第5614164号明細書

【特許文献24】米国特許第4209500号明細書

【特許文献25】米国特許第4208267号明細書

【特許文献26】米国特許第3967729号明細書

【特許文献27】米国特許第4005183号明細書

【特許文献28】米国特許第4014725号明細書

【特許文献29】米国特許第6833012号明細書

【特許文献30】米国特許第7220348号明細書

50

【特許文献 3 1】 米国特許第 7 3 4 1 6 5 6 号明細書

【特許文献 3 2】 米国特許第 3 6 6 5 1 5 4 号明細書

【特許文献 3 3】 米国特許第 3 9 7 5 6 1 7 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0040】

メソフェーズピッチの製造技術は大量に存在するが、完全に満足できるものはない。反応は、単純な熱重合、及び通常はいくらかの熱的脱アルキル化であるが、これまで、信頼できるプロセスを構築しようとする試みでは、困難に遭遇してきた。任意の芳香族含有出発物質からメソフェーズピッチを製造することは容易であり、つまり、どのディレードコーカーでも、メソフェーズを形成し、それを直ちに低価値のコークスへと変える。熱重合を誘導するために必要な閾値ちょうどの温度で実施することによる低速処理及び慎重な温度制御は、過去にある程度有効であった。低速処理で、プロセス全体がいくらか制御できるようになる。他のプロセスは、高温及びワイプフィルムエバポレーターを使用した集約的機械的作業を用いて、熱伝達を改良し、高温での滞留時間を制限し、停滞領域を防いでコークス生成を最小限に抑える。

10

【0041】

発明者らは、複雑で高額な機械装置を必要とせず、コークス形成によるファウリングを生じにくい、単純であるがロバストなプロセスを開発したかった。発明者らは、メソフェーズ形成に必要な高温を発生するためにその場での (i n - s i t u) 燃焼法を採用することは、プラントの設計を複雑にし、生成物の品質及び燃焼される副生成物の品質に影響を及ぼす可能性があることから、したくなかった。

20

【課題を解決するための手段】

【0042】

発明者らは、ピッチの蒸留に水蒸気、又は水蒸気とオキシダントを使用した本発明者らの先行特許に多少関係するいくつかの実験を実験室で実施していた。発明者らは、長管型反応器及び比較的厳しい熱的条件を、大気圧よりわずかに高い圧力で使用し、供給材料成分のより多くを液相に保った。発明者らは、長管型反応器では、0.1 秒のオーダーの短い滞留時間でも、かなりの量のメソフェーズピッチを作製できることを発見した。他の方法は、軟化点が約 240 ° F (116 ° C) の石油ピッチをメソフェーズに変換したが、数時間～数日間の滞留時間を必要とした。この滞留時間は、ワイプフィルムエバポレーター内で処理した後、強力な機械的攪拌を用いることで、1～2 時間に短縮できた。要約すると、発明者らは、単純な長尺の管型又は筒型反応器を使用して、数桁短い時間でメソフェーズピッチを作製できた。処理条件はかなり激しかった。管内でどの流動様式が起こっているかを正確に判断することは困難であり、完全に発達した乱流ミスト環状流である可能性がある。管内の流れの一部、又はおそらくは大部分若しくは全部が、噴霧又はミスト環状流であった可能性がある。重要要因は、強力な混合であり、その強度は、機械的によりもむしろ、流体力学によって提供された。

30

【0043】

この、温度が十分に高く、乱流条件であれば、大量のメソフェーズを 1 秒未満で製造できるという発見が、本発明のメソフェーズピッチへの新たな経路への出発点であった。

40

【0044】

本発明の出発物質は、大部分のピッチプロセスの出発物質と同じ、例えば、従来の石油ピッチであることができる。本発明は A 240 を使用した。これは、すでに商業的に製造されていないが、広く使用されている製品である。しかし、本発明のアプローチは、他のプロセスとは異なる。メソフェーズの製造に、回分反応器で長時間かけるか、又はワイプフィルムエバポレーター内でやや短い時間をかけるのではなく、本発明は、メソフェーズを、いかなる機械的攪拌もなく、数秒で製造する。発明者らは、真空下で操作するよりも、大気圧近くで操作することを好む。他のプロセスは、軽質物質の除去に真空を使用するが、本発明のプロセスでは、水蒸気が好ましくは添加される。必要な熱の大部分は、過熱

50

水蒸気を注入することによって提供されるが、水蒸気注入の量を少量に保つため、発明者らは、加熱長管内で反応を実施することによって、追加の熱を加えることを好む。この長管は、好ましくは、電気抵抗若しくは誘導加熱によって、又は長管を塩浴等に浸漬することによって、又は管を加熱炉内に入れることによって、加熱される。

均一な精密温度制御が有用であるが、管を通る流れは非常に高速であり、管内の条件が乱流であることから、昇温若しくは降温又はいくつかのその他の温度プロファイルを、所望であれば、使用できる。

【0045】

長管型熱反応器内に異常な高速を使用することによって、発明者らは、短時間でのメソフェーズ形成を促進する条件を生むことができた。更に、流動様式が非常に激しいため、高温を使用するにもかかわらず、コークスを形成することなく長時間長管反応器を作動させることが可能であった。

10

【0046】

メソフェーズへの新規経路であることに加え、発明者らの新規メソフェーズピッチは、新規組成物である可能性がある。James Klett博士が指摘したように、2種の材料をメソフェーズピッチと呼ぶことができるが、大きく異なる分子構造及び異なる特性を有する。ナフタレンから製造されたメソフェーズピッチ(Mitsubishi AR)は、軟化点が273℃、炭素収率が78%であり、これは特許権で保護されているConocoプロセスによって石油ピッチから製造されるメソフェーズピッチ(融点355℃、炭素収率87%)よりも低い(www-physics.lbl.gov/~gilg/ATLASUpgradeRandD/HighKFoam/Graphite_Foams.pdf)。

20

【0047】

本発明によって製造されたメソフェーズピッチを分析した結果、軟化点(ASTM D 3104)は323℃、メソフェーズ含有量(ASTM D 4616)は82体積%、キノリン不溶物(QI)含有量(ASTM D 2318)は34.7%、コーキング値(ASTM D 2416)は90%であった。本発明を異なる条件で実施することによって、異なる特性のメソフェーズピッチを製造できる。メソフェーズ含有量が82%でコーキング値が90%のメソフェーズピッチが、35%未満のQIを有することは注目値する。典型的には、かかるピッチのQIは、55%以上になると考えられる。一般的に、所与のメソフェーズ含有量に対してQIが低いことは、非常に望ましいとみなされる。

30

【0048】

本発明は、芳香族液体供給材料からメソフェーズピッチを製造するプロセスであって、芳香族液体供給材料及び蒸気供給源を、熱重合条件で作動する反応器に投入すること、乱流及び上記供給材料をメソフェーズピッチにする熱重合を誘発するのに十分であり、コークスを生成するのに十分に高い温度を含む熱重合条件を上記反応器内で維持すること、並びに、1分未満であって、上記供給材料の大半(重量による)をメソフェーズピッチに変換するのに十分に長く、コークス形成を防止又は低減するのに十分に短い滞留時間の後で、生成物流を含有するメソフェーズピッチを上記反応器から排出すること、を含み、コークスよりも少なくとも1桁多いメソフェーズピッチが製造される、プロセスを提供する。

40

【0049】

別の実施形態では、本発明は、長管型反応器内で、等方性ピッチを含む液体炭化水素供給材料を水蒸気と混合して、上記等方性ピッチを熱重合して異方性ピッチのメソフェーズピッチにするのに十分な熱重合処理条件において、ピッチ液体と水蒸気の混合物を生成すること；上記等方性ピッチを上記長管型反応器内で、乱流を含む上記熱重合条件で熱重合して、液体メソフェーズピッチと上記水蒸気及び上記熱重合の間に生成した軽質炭化水素副生成物を含む蒸気との混合物を生成すること；並びに液体メソフェーズピッチ、水蒸気及び軽質炭化水素の蒸気混合物を上記長管型反応器の出口から排出し、プロセスの生成物としてメソフェーズピッチを分離及び回収すること、を含む、メソフェーズピッチを製造するプロセスを提供する。

50

【0050】

別の実施形態において、本発明は、少なくとも90重量%のコーキング値及び35重量%未満のQI含有量を有するメソフェーズを、少なくとも80重量%含む、メソフェーズピッチ組成物を提供する。

【0051】

さらに別の実施形態では、本発明は、ある沸騰範囲を有する等方性ピッチ供給材料であって、上記供給材料の少なくとも大半は蒸留不可能な残渣液体である供給材料を、管壁を有する管型反応器の入口に投入し、ある圧力及び温度を含む熱重合条件で、上記等方性ピッチ供給材料の少なくとも一部分を熱重合し、かつ上記等方性ピッチ供給材料の少なくとも一部分を熱分解及び脱アルキル化して、上記等方性ピッチよりも低い沸点を有する炭化水素及びコークスを、上記管型反応器内に付着する望ましくない副生成物として蒸発させるのに十分な時間にわたって作動することによって、等方性ピッチをメソフェーズピッチに変換する連続プロセスにおいて、水又は水蒸気の等方性ピッチ供給材料に対する重量比1:10~10:1で、水又は水蒸気を上記管型反応器に添加すること、上記管型反応器内の物質の少なくとも大半（体積による）を気相に維持するために上記圧力を十分に低く、上記温度を十分に高く維持すること、上記管型反応器内で滞留時間及び温度を、上記等方性ピッチ供給材料の少なくとも大半（重量による）をメソフェーズピッチ及び上記等方性ピッチ供給材料よりも低い沸騰範囲を有する蒸発可能な物質に変換するのに十分なものに維持すること、を含む改良であって、上記等方性ピッチ供給速度、上記水又は水蒸気添加、及び上記管型反応器内の速度が、上記管型反応器の壁内のコークス付着を0.001”/時（2.5E-5メートル/時）未満まで低減するのに十分である、改良を提供する。

【0052】

更に別の実施形態では、本発明は、芳香族液体供給材料からメソフェーズピッチを製造するプロセスであって、上記芳香族液体供給材料及び蒸気供給源を、熱重合条件で作動する反応器に投入すること、乱流及び上記供給材料をメソフェーズピッチにする熱重合を誘発するのに十分であり、コークスを生成するのに十分に高い温度を含む熱重合条件を上記反応器内で維持すること、1分未満であって、上記供給材料の少なくとも3分の1（重量による）をメソフェーズピッチに変換するのに十分に長く、コークス形成を低減するのに十分に短い滞留時間の後で、生成物流を含有するメソフェーズピッチを蒸気反応器から排出すること、を含み、コークスよりも少なくとも1桁多いメソフェーズピッチが製造される、プロセスを提供する。

【0053】

更に別の実施形態では、本発明は、ある沸騰範囲を有する等方性ピッチ供給材料であって、上記供給材料の少なくとも大半は蒸留不可能な残渣液体である供給材料を、管壁を有する管型反応器の入口に投入し、ある圧力及び温度を含む熱重合条件で、上記等方性ピッチ供給材料の少なくとも一部分を熱重合し、かつ上記等方性ピッチ供給材料の少なくとも一部分を熱分解及び脱アルキル化して、上記等方性ピッチよりも低沸点の炭化水素及びコークスを、上記管型反応器内に付着する望ましくない副生成物として蒸発させるのに十分な時間にわたって作動することによって、等方性ピッチをメソフェーズピッチに変換する連続プロセスを提供し、その改良は、水又は水蒸気の等方性ピッチ供給材料に対する重量比0.5:1~5:1で、水又は水蒸気を上記管型反応器に添加すること、上記管型反応器内の物質の少なくとも大半（体積による）を気相に維持するために上記圧力を十分に低く、上記温度を十分に高く維持すること、上記管型反応器内で10秒未満の滞留時間及び上記等方性ピッチ供給材料の少なくとも3分の1（重量による）をメソフェーズピッチ及び上記等方性ピッチ供給材料よりも低い沸騰範囲を有する蒸発可能な物質に変換するのに十分な温度を維持すること、を含み、上記等方性ピッチ供給速度、上記水又は水蒸気添加、及び上記管型反応器内の速度が、上記管型反応器の壁内のコークス付着を0.001”/時（2.5E-5メートル/時）未満まで低減するのに十分である。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】メソフェーズピッチを製造するためのプロセスの、単純化したプロセスフローチャートである。

【図2】プロセス流体の精密で均一な温度制御を達成する手段を示す、単純化したプロセスフローチャートである。

【図3】メソフェーズピッチ生成物を回収するための、好ましいサイクロンセパレータの図である。

【発明を実施するための形態】

【0055】

図1を参照すると、フレッシュな供給材料10は、留出物リサイクル66と混合し、1つの加熱炉16入口流14を構成する。流れ12は、加熱炉16内で別に過熱される。過熱水蒸気20及び加熱された供給原料は、合わさって、精密ヒーター22への流入物21を構成する。精密ヒーター22内の典型的な速度は、30.5~305m/秒(100~1,000フィート/秒)で変動する。精密ヒーター流出物24は、気液分離手段に入る。これは、空容器で、内部に、サイクロン又はその他の気液分離手段を有する容器であってもよい。分離装置34からの蒸気26は、所与の動作圧力で水の飽和温度を超える温度まで流れを冷却する熱交換器30へと流れる。熱交換器30の流出物32は、第2の気液分離装置42へと流れる。分離装置42からの蒸気流40は、第2の熱交換器52へと流れ、そこで水蒸気のほぼ全てと少量の軽質炭化水素が凝縮する。第2の熱交換器52の出口からの流れ54は、第3の分離容器56へと流れる。軽質ガス58は、分離器56の上部から出る。水及び軽質炭化水素液体は、ライン60から取り出されるが、図示されていない手段によって分離器56から別々に取り出されてもよい。第2の分離装置42からの液体流44は、高芳香族重質留出物の流れである。上記液体流は、ポンプ62へと流れ、ライン64を経て排出されて、リサイクル流66となってもよく、又は他の用途のために生成物流68として取り出されてもよい。

【0056】

第1の気液分離装置34からライン28を経て取り出された残渣は、熱交換器36によって冷却されてもよい。熱交換器36の出口流38は、更なる処理のために容器46へと流れてもよい。この容器46の生成物流50は、メソフェーズピッチである。少量の蒸気48が、容器46内で発生する場合がある。この流れは、燃料ガス系に組み込まれてもよく、燃焼されてもよい。

【0057】

図2は、加熱及び／又は反応中の流体の温度を非常に精密かつ均一に制御するための特定の精密温度ヒーター及び／又は反応器を例示する。適切な冶金学（この条件では、オーステナイト系ステンレス鋼）、厚さ、内径及び長さの標準的な管又は筒11は、図1で加熱又は反応された蒸気のための流導管である。電流源15、17及び19は、導管11の壁へ電流を加えるか又は壁から電流を回収する。電氣的接地13及び21は、プロセスの他の部分に大量の電流が流れないことを確実にする。導管の壁の全長を通る電流は、導管の抵抗に比例する熱を発生する。誘導結合などの他の電氣的作用は意図しない。このデバイスの1つの実施形態は、交流（AC）ではなく、直流（DC）を使用する。ACは、DCとほぼ同じ抵抗加熱能力をもたらすが、計器などの機器及びその他の導電性材料に不要な電流を誘導し得る。DCはこの作用を最小限に抑える。

【0058】

電流は、電流源15、17及び19を通して導管壁11の内外へ流れることができることから、電流源15と接地部13との間のセクションは、精密プレヒーターとなり得ることは、当業者に明らかなはずである。同様に、電流源15と電流源17との間のセクションを、特定の温度に制御することができる。電流源17と電流源19との間のセクションを、第2の所定温度に制御することができる。電流源19と電流源21との間のセクションを、第3の所定温度に制御することができる。

【0059】

このデバイスの一実施形態は、コイル状導管 11 を使用する。コイルは、十分に分離され、電気絶縁されていることから、コイル間の短絡又は意図しない電氣的接地への短絡は存在しない。コイル状の構成は、長尺の導管 11、特に外径が 25 mm 未満である導管 11 の場合に、コンパクトな反応器システムを可能にする。

【0060】

このデバイスの別の実施形態は、180°の返しベンドを有する直線状導管 11 を使用する。導管の直線長さ方向を通る面は、垂直、水平、又は何等かの中間体であることができる。この構成は、長尺の導管 11、特に外径が 50 mm を超える導管 11 の場合に、コンパクトな反応器システムを可能にする。

【0061】

上記以外の精密ヒーター手段及び反応器温度制御手段を、図 1 に示すプロセスに使用してよい。例えば、上記ヒーター及び温度制御反応器に代わって特許文献 32 及び特許文献 33 に記載されているような表皮効果を利用することができる。

【0062】

図 3 では、蒸気に同伴された液体メソフェーズピッチの液滴の気相混合物が、サイクロンセパレータ 200 の入口 210 に投入される。蒸気と同伴液体との混合物は、サイクロンの蒸気出口管 220 の周囲を旋回する。液体はセパレータの側面に流れ込む傾向がある。液体はセパレータの内壁 230 上に集まり、セパレータの一般的に漏斗状の下部分を降下し、液体出口 240 を経て排出される。蒸気は、出口管 220 を経て取り出される。出口管 220 の下方部分には、フレアスカート 225 が取付けられている。スカート 225 の機能は、捕集された液体ピッチの液滴を放射状に移動させることであり、そうしなければ、液体ピッチは出口管 225 のベース部近くに集まる可能性がある。これらの液体の液滴は、出口管 220 の入口 227 付近に排出された場合、入口に入る大量の蒸気に同伴される可能性がある。メソフェーズは容易に凝縮して固体となり、下流の処理装置を閉塞し得るほどの高い軟化点を有することから、同伴されたメソフェーズピッチの液滴を蒸気から本質的に完全に分離することは重要である。プロセスが実施される高温（典型的には 900～1000 °F（482～538℃））を考慮すると、液滴がほんの数分でコークスに変わり得るため、蒸気管出口の中又は付近での長い滞留時間は、できるだけ少なくし、好ましくはなくすることが重要である。

【0063】

種々の供給材料及び生成物流の物理的特性及びそれらのいくつかの試験方法を、次に概説する。

【0064】

供給原料：好ましくは、軟化点が 50℃を超える、好ましくは 100℃を超える、理想的には 110℃を超える等方性ピッチが、出発物質として使用される。発明者らは、最近 Marathon Oil Company に製造された M-50、以前 Ashland Petroleum Company に製造されていた A-240、又は軟化点（ASTM D3104）が 100～150℃、コーキング値が少なくとも 45%（ASTM D2416）、灰分が 0.1 重量%未満（ASTM D2415）、QI が 0.5%未満（ASTM D2318）及び引火点が 240℃超（ASTM D92）である石油ピッチなどの石油ピッチの使用を好む。供給材料が、過剰な量の軽留分を含有しないか、除去するように変性されている場合、他の出発物質を使用することが可能である。

【0065】

所望の製品は、好ましくは、n-ヘプタン不溶物含有量（ASTM D3279-78）が約 85 重量%～約 100 重量%であり、下記の表 1 に示す特性を有する高軟化点メソフェーズピッチ物質である。これらの特性から、メソフェーズピッチを多数の商業用途で利用できる。

【0066】

メソフェーズ濃縮ピッチの特性

【0067】

【表 1】

特性	概値	好ましい	より好ましい
軟化点℃	177-399	288-357	316-327
コーキング値（重量%）	60-95	71-93	89-91
T g、備考（1）、℃	124-316	232-280	238-270
メソフェーズ含有量（体積%）	5-100	60-95	75-100
トルエン不溶物（重量%）	20-100	60-100	80-90
キノリン不溶物（重量%）	0-95	25-80	30-70
ヘリウム密度、備考（2）、g m / c c	1.25-1.35	1.30-1.33	1.30-1.33
硫黄（重量%）	0.1-3	0.1-2	0.1-2

10

（1）ガラス転移温度

（2）B e c k m a n 比重計により測定、g m / c c、@ 2 5℃

【0068】

軟化点、すなわち、メトラー（M e t t l e r）軟化点は、当業者に周知の方法、好ましくは A S T M D 3 1 0 4 を改良し、関連するピッチの高い軟化点を考慮して、ステンレス鋼製カップ及びメトラー軟化点測定器を高温炉と共に使用する方法により、測定する。試料チャンバは、酸化を防止するために窒素でパージした。コーキング値（重量%）は、A S T M D 2 4 1 6 によって測定され、主に全ての処理が完了した後の残留炭素を表す。

20

【0069】

メソフェーズ含有量は、回転台を有する偏光顕微鏡及びメソフェーズ領域（光学活性）の相対的存在度を光学的に不活性な非メソフェーズ領域から定量的に識別する手段を用いて、A S T M m e t h o d D - 4 6 1 6 によって得た。メソフェーズ製造の供給原料として使用できる等方性ピッチは、典型的には表 2 に示す特性を有するであろう。

【0070】

等方性ピッチの特性

【0071】

【表 2】

特性	概値	好ましい	より好ましい
軟化点℃	127-288	232-277	256-268
コーキング値（重量%）	55-90	71-85	78-85
T g、℃	77-243	171-238	200-216
メソフェーズ含有量（体積%）	5 以下	2 以下	1 以下
トルエン不溶物（重量%）	6-50	25-45	30-40
キノリン不溶物（重量%）	0-5	0-1	0-0.5
ヘリウム密度、備考（1）、g m / c c	1.25-1.32		
硫黄（重量%）	0.1-4		

30

（1）B e c k m a n 比重計により測定、g m / c c、@ 2 5℃

【0072】

芳香族重質等方性ピッチ物質は、「メソフェーズ前駆体ピッチ」とも呼ばれ、原油の蒸留から得られる未酸化高芳香族高沸点留分から調製できるか、又は好ましくは、重合重質芳香族スラリー油から石油留出物の接触分解により調製できる。エチレンクラッカーのボトム油（E C B）は、スラリー油と類似しており、これもピッチの製造に使用できる。これらの芳香族リッチな流れから製造されたピッチは、時として「触媒ピッチ」と呼ばれる。重質等方性ピッチ物質は、芳香族重質等方性熱石油ピッチとして更に特徴付けられる。

40

【0073】

メソフェーズピッチ製造の出発物質として使用できるピッチは、好ましくは、表 3 に示すパラメータの組み合わせによって特徴付けることができる。

【0074】

50

触媒ピッチ又は等方性ピッチの特性パラメータ

【0075】

【表3】

	使用可能	好ましい
軟化点℃	約93～232	110～149
トルエン不溶物（重量%）	0～10	0～8
キノリン不溶物（重量%）	0～1	なし
コーキング値（重量%）	<約55	<約48
炭素／水素原子比	>約1.2	>約1.3
メソフェーズ含有量（%）	<約5	0～2
T _g 、℃	>約35	>約85
灰分（重量%）	0～0.2	0～0.1

【0076】

典型的には、本発明のプロセスで使用される等方性ピッチは、石油留分の接触分解で重質スラリーから、又はエチレン分解装置ボトムから、調製される。かかるピッチは、その融点に近い温度で剛性を維持する。

【0077】

メソフェーズピッチプロセスのための「フレッシュな供給材料」は、好ましくは表2及び表3に示す特性を有する材料であるが、プロセスは、比較的大量の不純物を有する供給材料又は仕様外の供給材料も十分に許容する。ナфта沸騰範囲物質からガス油又はディーゼル沸騰範囲までの軽留分が、大量に存在してもよく、本発明のプロセスによって十分に許容される。軽留分を、供給材料ピッチに溶媒又は希釈剤として添加して、A240等の比較的重質のピッチ供給材料の処理を促進してもよい。

【0078】

プロセス条件

【0079】

315～482℃（600～900°F）に予熱された供給原料を、好ましくは315～600℃（600～1112°F）の過熱水蒸気と、精密ヒーターで加熱した管の入口で、混合する。入口圧力は、342kPa～683kPa（50～100psig）又はそれ以上であってもよい。水蒸気の供給原料に対する比は、0.01～5kg/kg、好ましくは0.10～4.0kg/kgで、0.2～1kg/kgでは優れた結果が得られる。管型反応器内の滞留時間は、1分～0.00001秒で変動してもよく、10秒未満、好ましくは2秒未満、より好ましくは1秒未満、最小で0.1秒又はそれ以下が最も好ましい。管型反応器は、480～595℃（900～1100°F）の温度で作動し、510～538℃（950～1000°F）が好ましい。供給材料に残った蒸留可能成分又は反応過程で生成した軽質成分からのメソフェーズピッチのフラッシュ分離を促進するため、出口圧力は、反応器入口圧力よりもかなり低くする必要がある。排出圧力、又はフラッシュドラム圧力は、大きく変動し得るが、6.9kPa～172kPa（1～25psia）で、好ましくは108kPa（15.7psia）で動作され得る。

【0080】

蒸気は、容器又は好ましい気液サイクロン等の任意の適切な気液分離デバイスによって残渣から分離される。熱交換器内での水の凝縮を避けるため、フラッシングされた蒸気は、好ましくは、水蒸気の飽和温度を超える温度で凝縮される。凝縮された蒸気は、リサイクルされて供給原料とブレンドされるか、等方性ピッチの製造に使用されるか、又は高芳香族炭化水素特殊化学品として販売される。104～110℃の温度が、フラッシングされた蒸気の凝縮に十分に有効である。水蒸気及び軽質炭化水素は、下流で別の熱交換器で凝縮されてもよい。軽質炭化水素は、凝縮水からデカンテーションされる。凝縮水は、過熱水蒸気を生成するためリサイクルされてもよい。

【0081】

メソフェーズ生成物である残渣生成物は、例えば、フラッシュ容器のベース部に集まる

。生成物残渣は貯蔵のためにレベル制御される。生成物残渣の収率は、供給原料の 35～55 重量%の範囲である。生成物残渣は、70～90%又はそれ以上のメソフェーズ（ASTM D4616）を含有し、軟化点が 300～350℃（ASTM D3104）、コーキング値が 80～95%又はそれ以上（ASTM D2416）である。

【0082】

図 3 に示すサイクロンセパレータの使用は好ましいが、必須ではなく、他の従来手段を使用して、長管型反応器から排出された蒸気からメソフェーズピッチ液体を分離してもよい。例えば、排水流全体を素早く冷却し、熱分解又はコーキングを防止するために、大量のクエンチ流を追加又はリサイクルすることができる。その後、メソフェーズ生成物の更なる分留、フラッシング、抽出又はストリップングが、所望の特性を有するメソフェーズ生成物を得るために必要になる場合があるが、従来技術には、メソフェーズピッチ流からいくらかの量の不要成分を除去する方法の例が豊富にある。メソフェーズ生成物は、従来の分留装置で達成され得る温度を十分に上回る温度で「軽留分」が有効に除去されていることから、図に示すようなサイクロンセパレータの使用は好ましい。サイクロンの使用により、メソフェーズを高温かつ比較的純粋に、通常は、多数の用途で追加処理が必要ないほど十分に純粋な状態で回収することができる。

【実施例】

【0083】

発明者らは、外径（OD）9.52mm（3/8"）、長さ 15.24m（50 フィート）壁厚 0.711mm（0.028"）で、電流を反応管に通す Miller 300 CP 溶接機で加熱された 316L ステンレス鋼（SS）製の管を、実験研究に使用した。下の表に示す結果は、1 回連続 30 時間の動作時間に得られたものである。残渣及びオーバーヘッドは、2 時間毎に排出した。これらの排液から得たサンプルを、軟化点について分析し、コーキング値については一度分析した。

【0084】

【表 4】

反応器出口供給速度、 kg/時	ピッチ収率	軟化点、℃	コーキング値
485℃（905° F） 4.81	41.6%	322.4	91.6%
471℃（880° F） 4.97	41.8%	313.8	
466℃（870° F） 4.92	43.8%	288.3	

【0085】

過熱水蒸気供給速度は、全ての試験で、ピッチ供給速度とほぼ同じであった。146.9kg の M-50 ピッチを供給材料として処理した後、装置は正常な作動により停止した。これは、管内壁上に付着したコークスの平均厚さが 0.0254mm（0.001"）未満であったか又は管内の圧力低下が許容できなくなったことを意味する。発明者らは、後に、45.4kg（100 ポンド）の高メソフェーズピッチを製造し、これを発明者らは粉砕及び混合して均一試料を作製した。その軟化点は 323℃、コーキング値は 91%、メソフェーズ含有量は 83%であった。

【0086】

メソフェーズ含有量が 80%を超える石油メソフェーズピッチを製造することは、一般的には必要ではなく、多くの場合、望ましくさえもない。場合によっては、メソフェーズピッチと混合された少量の等方性ピッチは、押出又は紡糸において潤滑剤として有益であり、そのほぼ全てが炭化工程中にメソフェーズへと変わる。

【0087】

考察

【0088】

発明者らの実験は、全て過熱水蒸気を用いて実施したが、過熱水蒸気を使用する必要はなく、又は水蒸気を添加することさえ必要ない。

【0089】

水蒸気は、システムにいくらかの追加の熱を加えるのに効率的なやり方であることと、水蒸気は本発明の長管型反応器においてコーキングの低減に有効であるという発明者らの考えから、水蒸気を使用した。水蒸気添加で、管内はさらに高速になり、使用した高温で炭素質付着物と反応し得る。水蒸気は、反応中に生成する中間体とも反応し得る。水蒸気は、全く反応しない場合があり、しかもどういうわけかコークス形成を遅延させる場合がある。水蒸気添加は、好ましくは過熱水蒸気の添加によって、又は飽和水蒸気若しくは水の添加によって、達成できる。氷と水は共に、本発明の反応器で使用する高温で素早く蒸気を生じるため、粉碎した氷を加えてもよい。必須であるのは、乱流及び短い滞留時間であり、滞留時間は1～5分未満、好ましくは1分未満、より好ましくは10秒未満、又は1秒若しくは0.1秒である。

10

【0090】

A240のようなピッチ物質を単に投入することで、管型反応器内に乱流及び高速を達成することは通常は不可能であろう。供給材料の分子量は高すぎ、また反応器内の物質を素早く移動させるために必要なガス容量を得るために十分な蒸気が存在しないか又は発生しない。純粋ではない供給原料又は溶媒希釈された供給原料を使用することによって必要なガス容量及び速度を達成することができる場合があるが、発明者らは、品質管理及び操

20

【0091】

水蒸気に加えて、他の物質を使用して、混合及び乱流を促進してもよい。上述のように、水蒸気は、安価であり、使用しやすく、炭素形成を妨げる可能性があり、十分に冷却してかかる蒸气流から水を凝縮することで、種々の蒸气流から除去できることから、好ましい。他の不活性ガスを添加してもよい。これらは、所望の高速及び乱流条件を達成するであろうが、管の壁へのコークス付着を防止しない場合がある。

【0092】

水素を使用してもよい。水素は、コークス形成を抑制し、オレフィン及びジエンが生成されると、それらの形成さえ抑制し、またおそらくはそれらを素早く飽和する。このように水素が有効となるためには、比較的高圧での操作が必要である。例えば、水素を用いた高圧操作が想定される場合、プラントの資本費用が大幅に上昇する。非常に高純度のメソフェーズピッチ生成物が要求されるいくつかの用途では、1～1000気圧の水素分圧での操作が好ましい場合がある。水素は、低圧で使用した場合、比較的不活性であるが、供給材料を反応器内に通すのに有用であると考えられる。精油所オフガス流、ヘリウム、窒素等のその他のガスを使用してもよい。発明者らは、酸素又は酸素含有ガスの使用を避けることを好む。オキシダントは、必要な熱の一部を供給できるが、生成物の一部を燃焼する。メソフェーズ生成物の価値は高く、ほとんどの領域で、副生成物の価値は比較的低いことから、状況によっては、酸化性ガスを高温及び短い滞留時間と組み合わせて使用することが合理的となり得る。

30

40

【0093】

本発明のプロセスは、単一管型反応器内で、ピッチ供給材料を、主となるメソフェーズ生成物及び少量の未変換又は部分変換供給材料を含む流れに変換することによって、メソフェーズピッチ生成物の製造を可能にする。理想的には、未変換又は部分変換物質が気相として除去され、メソフェーズピッチ生成物流がプロセスの直接の残渣生成物として得られるように、管型反応器内の温度は十分に高く、フラッシュ分離装置内の圧力は十分に低い。

【0094】

新規ピッチプロセスの生成物は独自性があると考えられる。当該生成物は、メソフェー

50

ズを少なくとも 80 重量% 含み、少なくとも 90 重量% のコーキング値及び 35 重量% 未満のキノリン不溶物含有量を有する、メソフェーズピッチ組成物を含む。かかるピッチは、従来技術のメソフェーズピッチのジエン含有量の 50 % 未満を有する。メソフェーズピッチはジエン含有量がきわめて少なく、これは通常はメソフェーズピッチの重要な製品特性とみなされないが、注目されるべきあり、この少ないジエン含有量がメソフェーズ生成物の一つの特徴である。

【 0 0 9 5 】

メソフェーズピッチプロセスの副生成物は、低レベルのオレフィン及び低いジエン含有量を有する点でも独自性がある。オレフィン及びジエンは、供給材料の熱分解のマーカである。本発明のプロセスの液体及び蒸気副生成物は、オレフィン含有量及びジエン含有量が、従来技術のメソフェーズピッチ製造プロセスの副生成物の当該含有量の50%未満、好ましくは10%未満である。

10

【図 1】

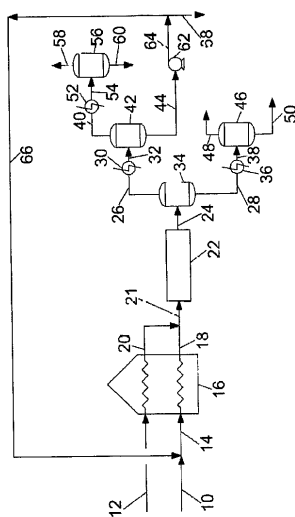


Fig. 1

【図 2】

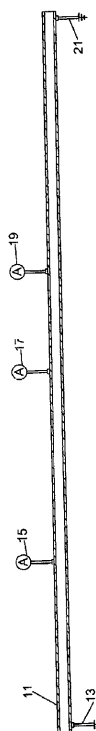


Fig. 2

【図 3】

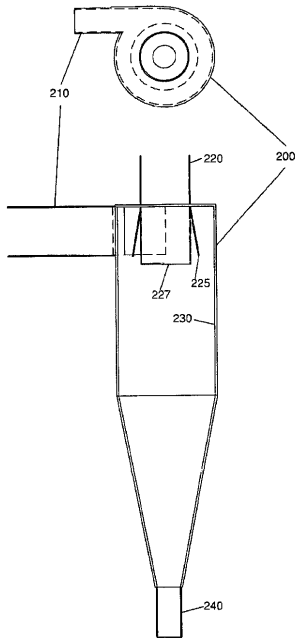


Fig 3

フロントページの続き

(72)発明者 リー, ドナルド, エム.
アメリカ合衆国 25701 ウェスト ヴァージニア州, ハンティントン サウス アルタモン
ト ロード 92

審査官 三須 大樹

(56)参考文献 特開昭61-163991 (JP, A)
特開昭54-011330 (JP, A)
米国特許第09376626 (US, B1)
特開平10-284063 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10C 1/00- 5/00
C10G 1/00-99/00