(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5378657号
(P5378657)

(45)発行日　平成25年12月25日(2013.12.25)　(24)登録日　平成25年10月4日(2013.10.4)

(51)Int.Cl.　　F I
C10G 9/00 (2006.01)　　C10G 9/00
C10G 31/06 (2006.01)　　C10G 31/06

請求項の数 4　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2007-145821 (P2007-145821)
(22)出願日　平成19年5月31日 (2007.5.31)
(65)公開番号　特開2008-297465 (P2008-297465A)
(43)公開日　平成20年12月11日 (2008.12.11)
審査請求日　平成22年2月24日 (2010.2.24)

(73)特許権者　000004444
ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番３号
(74)代理人　100147485
弁理士　杉村　憲司
(74)代理人　100072051
弁理士　杉村　興作
(74)代理人　100114292
弁理士　来間　清志
(74)代理人　100107227
弁理士　藤谷　史朗
(74)代理人　100134005
弁理士　澤田　達也
(74)代理人　100119530
弁理士　冨田　和幸

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭化水素油の分解方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
重質熱分解油及びエキストラクトから選択される少なくとも一種の炭化水素油と軽質炭化水素とを、該炭化水素油の軽質炭化水素に対するモル比（原料炭化水素油／軽質炭化水素）が０．０１～１００の割合で均一に混合し、
前記炭化水素油と軽質炭化水素との混合物を、温度が２４０～５８０℃で、圧力が軽質炭化水素の臨界圧力の１．０～５．０倍の軽質炭化水素の超臨界状態で分解反応させる炭化水素油の分解方法であって、
前記軽質炭化水素が炭素数４～１０の飽和炭化水素である
ことを特徴とする炭化水素油の分解方法。
【請求項２】
前記炭化水素油と軽質炭化水素との混合物を軽質炭化水素の超臨界状態で３０秒～６０分間分解反応させることを特徴とする請求項１に記載の炭化水素油の分解方法。
【請求項３】
前記軽質炭化水素が、ノルマルペンタン、シクロペンタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン及びこれら炭化水素中の水素がアルキル基で置換された炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１に記載の炭化水素油の分解方法。
【請求項４】
前記軽質炭化水素が、ノルマルヘキサン又はシクロヘキサンであることを特徴とする請

求項３に記載の炭化水素油の分解方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、炭化水素油の分解方法、特には軽質化の難しい重質熱分解油及びエキストラクトを、コークスを発生させること無く分解する方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来、原油に対して常圧蒸留、減圧蒸留等を施すことによって、原油から有用成分を回収しているが、この際、多量の残渣油成分が生成する。そして、更に該残渣油成分を熱分解して油分を回収して使用しているが、尚重質熱分解油の収率が高く、また、重合物であるコークスが大量に発生する。ここで、重質熱分解油（ＨＦＯ）とは、重質油留分に熱を加えて、ラジカル反応を主体にした反応により得られた油であり、例えば、ディレードコーキング法、ビスブレーキング法あるいはフルードコーキング法等により得られる留分をいう。該重質熱分解油は、一旦熱分解を受けた油であるため、分解反応に対して非常に安定であり、更に軽質化することが難しい。
【０００３】
一方、例えば、潤滑油原料製造用の減圧蒸留装置において原油の常圧蒸留残渣油を減圧蒸留して得られる留分を、フルフラール等で溶剤抽出して得られエキストラクト（ＥＸＴ）は、芳香族分が多く溶解性が高いため、重油調合剤、ゴムの配合油等に使用されているものの、昨今、該エキストラクトを軽質化して他の用途に使用することが求められことがある。しかしながら、該エキストラクトは、芳香族分が多いため、分解反応に対して非常に安定であり、更に軽質化することが難しい。このため、重質油の軽質化には大量に水素を必要とする水素化分解が一般的である（非特許文献１）。
【０００４】
また、オイルサンド等の重質油の改質方法として、超臨界水を用いた改質方法（特許文献１）や、重質炭素質源と水を含む改質方法（特許文献２）が知られている。
【特許文献１】特開平６－２７０７６３号公報
【特許文献２】特開２００２－１５５２８６号公報
【非特許文献１】Hydrocracking of pyrolysis oil, Hung. J. Ind. Chem., vol.17, No. 1, page 31-40, 1989
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
上述のように重質熱分解油及びエキストラクトは、分解反応に対して非常に安定であり、更に軽質化することが難しい。これに対して、反応温度を上昇させる等して分解反応の条件を厳しくすると、コークスが発生してしまう。
【０００６】
そこで、本発明の目的は、軽質化の難しい重質熱分解油及びエキストラクトをコークスを発生させること無く分解する方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、重質熱分解油又はエキストラクトを軽質炭化水素と特定のモル比で混合し、得られた混合物を軽質炭化水素の超臨界状態で分解反応させることにより、コークスを発生させること無く重質熱分解油又はエキストラクトを分解して軽質化できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
【０００８】
即ち、本発明の炭化水素油の分解方法は、重質熱分解油及びエキストラクトから選択される少なくとも一種の炭化水素油と軽質炭化水素とを、該炭化水素油の軽質炭化水素に対するモル比（原料炭化水素油／軽質炭化水素）が０．０１～１００の割合で均一に混合し

、該炭化水素油と軽質炭化水素との混合物を、温度が２４０～５８０℃で、圧力が軽質炭化水素の臨界圧力の１．０～５．０倍の軽質炭化水素の超臨界状態で分解反応させる炭化水素油の分解方法であって、前記軽質炭化水素が炭素数４～１０の飽和炭化水素であることを特徴とする。

【０００９】

本発明の炭化水素油の分解方法においては、前記炭化水素油と軽質炭化水素との混合物を軽質炭化水素の超臨界状態で３０秒～６０分間分解反応させることが好ましい。

【００１０】

本発明の炭化水素油の分解方法において、前記軽質炭化水素としては、炭素数４～１０の飽和炭化水素であり、ノルマルペンタン、シクロペンタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン及びこれら炭化水素中の水素がアルキル基で置換された炭化水素が更に好ましく、ノルマルヘキサン及びシクロヘキサンが特に好ましい。

【発明の効果】

【００１１】

本発明の炭化水素油の分解方法によれば、超臨界状態の軽質炭化水素がケージエフェクト（Cage Effect）により熱分解反応で発生した熱分解フラグメントをかご（Cage）のように取り囲んで安定化させることにより、熱分解フラグメントの再重合を抑制するため、コークスの発生を防止しつつ、重質熱分解油及び／又はエキストラクトを分解して軽質化することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明で用いる原料の炭化水素油は、重質熱分解油（ＨＦＯ）及び／又はエキストラクト（ＥＸＴ）である。ここで、重質熱分解油とは、重質油留分に熱を加えて、ラジカル反応を主体にした反応により得られた油であり、例えば、常圧蒸留残渣、減圧蒸留残渣、タールサンド、オイルシェール、ビチューメン、シェールオイル、天然重油などを原料としたディレードコーキング法、ビスブレーキング法あるいはフルードコーキング法等により得られる留分をいう。なお、本発明で用いる重質熱分解油は、硫黄分が０～０．３質量％であることが好ましく、０．０１～０．２０質量％であることがより好ましく、更には０．０４４～０．１５質量％であることが好ましく、密度（１５℃）が０．９～１．２０ｇ／ｃｍ^3、より好ましくは０．９９～１．１０／ｃｍ^3、更には１．０～１．０６ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、５０℃での動粘度が３．０～１０．５ｍｍ^2／ｓ、より好ましくは３．５～１０．２ｍｍ^2／ｓ、更には３．９～１０．０ｍｍ^2／ｓであることが好ましい。

【００１３】

一方、エキストラクトとは、一般に溶剤抽出法により、溶剤中に溶解分離された油を言い、石油精製では、特に潤滑油の溶剤精製装置で、例えばフルフラールによって抽出分離される油をエキストラクトと称している。該エキストラクトは、上述のように、芳香族分が多く、溶解性が高いため、主として重油調合剤、ゴムの配合油等に使用されている。なお、溶剤によって抽出されない油分をラフィネートといい、潤滑油基油等として使用されている。本発明で用いるエキストラクトは、密度（１５℃）が０．９５～１．２ｇ／ｃｍ^3、より好ましくは０．９９～１．１０／ｃｍ^3、更には１．００～１．０６ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、７５℃での動粘度が１５．０～２０．０ｍｍ^2／ｓ、より好ましくは１６．０～１９．５ｍｍ^2／ｓ、更には１７．５～１８．８ｍｍ^2／ｓであることが好ましい。

【００１４】

また、本発明において軽質炭化水素とは、沸点が３５℃以上１８０℃以下の炭化水素を意味し、分子中に酸素が含まれていても差し支えなく、炭素数４～１０の飽和炭化水素である。ここで、炭素数４～１０の飽和炭化水素としては、ノルマルペンタン、シクロペンタン、ノルマルヘキサン及びシクロヘキサンの他、これら炭化水素中の水素がアルキル基で置換された炭化水素が好適に挙げられ、これらの中でも、ノルマルヘキサン及びシクロ

ヘキサンが特に好ましい。

【００１５】
本発明の炭化水素油の分解方法では、まず、上記重質熱分解油及びエキストラクトから選択される炭化水素油と軽質炭化水素とを均一に混合して混合物を得る。ここで、炭化水素油の軽質炭化水素に対するモル比（原料油／軽質炭化水素）は、０．０１～１００の範囲であり、０．０１～５０の範囲が好ましく、０．０１～１０の範囲が更に好ましく、０．１～１の範囲が特に好ましい。炭化水素油に対して軽質炭化水素が多過ぎると、炭化水素油の処理量が減って、生産性が低下し、一方、炭化水素油に対して軽質炭化水素が少な過ぎると、超臨界流体のかご効果が低減し、コークスを大量に発生するため好ましくない。

【００１６】
本発明の炭化水素油の分解方法では、次に、上記炭化水素油と軽質炭化水素との混合物を反応相に供給し、超臨界状態の軽質炭化水素中で分解反応させる。該分解反応において、反応温度は、２４０～５８０℃の範囲であり、３３０～５５０℃の範囲が好ましく、３８０～５００℃の範囲が更に好ましく、４３０～４８０℃の範囲が特に好ましい。また、反応圧力は、使用する軽質炭化水素の臨界圧力の１．０～５．０倍の範囲であり、１．０～４．０倍の範囲が好ましく、１．０～３．０倍の範囲が更に好ましい。反応温度が高過ぎると、超臨界状態の軽質炭化水素中での分解反応においても固形重合物（コークス）が発生し、一方、反応温度が低過ぎると、原料の炭化水素油を十分に軽質化することができない。また、反応圧力が高過ぎると、高圧の装置を設計することが必要となり、経済的でなく、一方、反応圧力が使用する軽質炭化水素の臨界圧力未満では、軽質炭化水素が超臨界状態にならない。

【００１７】
本発明の炭化水素油の分解方法においては、上記炭化水素油と軽質炭化水素との混合物を軽質炭化水素の超臨界状態で３０秒～６０分間分解反応させることが好ましい。反応時間が３０秒未満では、原料の炭化水素油を十分に軽質化することができず、一方、反応時間が６０分を超えると、過分解やコーキングが発現し、目的とする炭化水素油の収率が大きく低下するため好ましくない。

【００１８】
なお、上記炭化水素油／軽質炭化水素のモル比、温度条件、圧力条件及び反応時間は、回収目的である生成物中に含まれる高付加価値成分の割合により適宜選択される。また、反応は、バッチ式で行っても、流通式で行ってもよい。

【００１９】
上記軽質炭化水素の超臨界状態では、熱分解反応及び水素添加反応が起こる。即ち、軽質炭化水素の超臨界状態では、原料炭化水素油中の水素結合などの非共有性結合が解離して膨張し、これにより、分解反応がより進行し易くなる。また、熱分解反応では、原料の炭化水素油が単純に熱分解して低分子化する。一方、水素添加反応では、原料炭化水素油の熱分解反応中に生成した熱分解フラグメント（ラジカル）にＨが付加し、これにより熱分解種が安定化される。これは、超臨界状態の軽質炭化水素が有するケージエフェクトにより、熱分解フラグメントが超臨界状態の軽質炭化水素に取り囲まれて安定化されるためである。これによって、熱分解フラグメントの再重合が抑制されるため、コークスの発生を防止することができる。このように超臨界状態の軽質炭化水素中では、熱分解反応及び水素添加反応が複合的に行われ、コークスを発生させることなく、分解反応が進行する。

【００２０】
なお、既存の技術（例えば、気相熱分解等）では、分解温度を上昇させて高温状態で転換した場合には、熱分解フラグメントが再結合（再重合）するためコークス生成量が増加するが、上記超臨界状態の軽質炭化水素中での分解反応は、ケージエフェクトにより熱分解フラグメントが安定化されるため高温状態で転換してもコークス生成量が増加することはない。但し、超臨界状態の軽質炭化水素中での分解反応においても、５８０℃を超える

反応温度では固形重合物（コークス）が生成するため、本発明においては、５８０℃以下で分解反応を行う。

【００２１】

また、超臨界状態とする溶媒が水の場合、水の臨界圧力は２２．１ＭＰａと高いため、かかる高い臨界圧力に合わせて非常に高圧の装置を設計することが必要となり、経済的ではない。一方、超臨界状態とする溶媒が軽質炭化水素の場合、臨界圧力が低いため、より低圧の装置を使用することができる。なお、装置の経済性の観点からは、臨界圧力が４．０～１０．０ＭＰａの軽質炭化水素を選択することが好ましい。

【００２２】

上記のようにして得られた生成物は、一般的な常圧蒸留、減圧蒸留によって、ナフサ、灯油、軽油、Ａ重油等の油分、ガス、残渣に分離することが出来る。また、油分及びガスは、有効成分として所望の用途に使用され、更に油分から溶媒として用いた軽質炭化水素を回収し、超臨界流体として再度使用することができる。

【実施例】

【００２３】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【００２４】

（実施例１）

試料として、石油減圧蒸留残渣を熱分解して得られた重質熱分解油（硫黄分：２．５質量％、密度：０．９４５７ｇ／ｃｍ^3、５０℃での動粘度：１８．１ｍｍ^2／ｓ）を用意した。この試料とノルマルヘキサンとを試料／ノルマルヘキサンのモル比が０．１８の割合で混合して混合物を調製した。次に混合物を反応器に供給して、温度４５０℃、圧力４．２ＭＰａのノルマルヘキサンの超臨界状態で１０分間反応させて、ガス、油分、残渣に分解反応させた。なお、試験方法はバッチ式で行った。次いで、生成物の分子量、ＦＤ－ＭＳ分析における炭素数分布で、炭素数が３１以上の成分の含有率、炭素数が１４以上３０以下の成分の含有率、Ｕ値分類でＵ値２及び－６のフラクションに属し且つ炭素数３１以上の成分の含有率、Ｕ値分類でＵ値２及び－６のフラクションに属し且つ炭素数１４～３０の成分の含有率、コークス生成量を測定した。

【００２５】

なお、炭化水素油の分子量は、ＦＤ－ＭＳにより測定された平均分子量（Ｍｎ）と等しいものと定義する。また、炭素数分布もＦＤ－ＭＳにより測定された炭素数から算出したものと定義する。また、生成物のＵ値は、下記式：

$$MW = 14n + U$$

［式中、ＭＷは分子量であり、ｎは自然数であり、Ｕは２、０、－２、－４、－６、－８又は－１０である］におけるＵの値であり、Ｕ値分類によれば、生成物は７種類に分類される（上田等，石油学会誌，34(1)，62 (1991)；青柳等，アロマティックス，vol.57，春季号，2005，p50-56参照）。処理前の重質熱分解油と処理後の重質熱分解油の比較を表１に示す。

【００２６】

【表１】

	処理前の重質熱分解油	処理後の重質熱分解油
平均分子量	582	549
炭素数31以上の成分の含有率	54.7 質量%	51.9 質量%
炭素数14以上30以下の成分の含有率	45.2 質量%	47.9 質量%
U値＝2、炭素数31以上の成分の含有率	9.9 質量%	8.1 質量%
U値＝－6、炭素数31以上の成分の含有率	7.3 質量%	5.6 質量%
U値＝2、炭素数14～30の成分の含有率	12.0 質量%	20.0 質量%
U値＝－6、炭素数14～30の成分の含有率	6.0 質量%	5.7 質量%
コークス生成量	-	0g

【００２７】
（実施例２）
ノルマルヘキサンに代えてシクロヘキサンを用い、反応温度：４７０℃、反応圧力；１４．４ＭＰａ、反応時間：１０分の条件とする以外は、実施例１と同様にして、重質熱分解油をシクロヘキサンの超臨界状態で分解反応させた。結果を表２に示す。
【００２８】

【表２】

	処理前の重質熱分解油	処理後の重質熱分解油
平均分子量	582	450
炭素数31以上の成分の含有率	54.7 質量%	33.1 質量%
炭素数14以上30以下の成分の含有率	45.2 質量%	66.4 質量%
U値＝2、炭素数31以上の成分の含有率	9.9 質量%	4.1 質量%
U値＝－6、炭素数31以上の成分の含有率	7.3 質量%	3.0 質量%
U値＝2、炭素数14～30の成分の含有率	12.0 質量%	14.6 質量%
U値＝－6、炭素数14～30の成分の含有率	6.0 質量%	4.4 質量%
コークス生成量	－	0g

【００２９】
（実施例３）
試料として、潤滑油の溶剤精製装置でフルフラールによって抽出分離してエキストラクト（密度：１．０１１７ｇ／ｃｍ^3、７５℃での動粘度：１８．２ｍｍ^2／ｓ）を用意した。この試料とシクロヘキサンとを試料／シクロヘキサンのモル比が０．１８の割合で混合して混合物を調製した。次に混合物を反応器に供給して、温度４７０℃、圧力１３．９ＭＰａのシクロヘキサンの超臨界状態で１０分間反応させて、ガス、油分、残渣に分解反応させた。なお、試験方法はバッチ式で行った。次いで、炭素数分布で、炭素数が３１以上の成分の含有率、炭素数が１４以上３０以下の成分の含有率、コークス生成量を測定した。生成物の分子量、ＦＤ－ＭＳ分析におけるＵ値分類でＵ値２及び－６のフラクションに属し且つ炭素数３１以上の成分の含有率、Ｕ値分類でＵ値２及び－６のフラクションに属し且つ炭素数１４～３０の成分の含有率、コークス生成量を測定した。処理前のエキストラクトと処理後のエキストラクトの比較を表３に示す。
【００３０】

【表３】

	処理前のエキストラクト	処理後のエキストラクト
平均分子量	477	363
炭素数31以上の成分の含有率	35.3 質量%	16.9 質量%
炭素数14以上30以下の成分の含有率	64.2 質量%	82.2 質量%
U値＝2、炭素数31以上の成分の含有率	5.1 質量%	1.7 質量%
U値＝－6、炭素数31以上の成分の含有率	5.9 質量%	2.1 質量%
U値＝2、炭素数14～30の成分の含有率	12.5 質量%	14.2 質量%
U値＝－6、炭素数14～30の成分の含有率	14.4 質量%	9.6 質量%
コークス生成量	－	0g

【００３１】

実施例１～３の結果から、分子量が低下すると共に、ＦＤ－ＭＳ分析における炭素数３１以上の成分が減少して、炭素数１４～３０の成分が増加しており、重質熱分解油及びエキストラクトが軽質化されていることが分かる。なお、Ｕ値２のフラクションにはアルカンが属し、また、Ｕ値－６のフラクションにはアルキルベンゼンが属しているため、これらアルカン及びアルキルベンゼンが分解されたものと考えられる。

フロントページの続き

(72)発明者　古田　智史
埼玉県戸田市新曽南三丁目１７番３５号　株式会社ジャパンエナジー内
(72)発明者　高田　智至
埼玉県戸田市新曽南三丁目１７番３５号　株式会社ジャパンエナジー内

審査官　古妻　泰一

(56)参考文献　特開平０５－１１７６６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１７９０８９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１７０１９１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２４６９９１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２６１３９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０２０５９３（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０４９１７４（ＪＰ，Ａ）
特表２００７－５３７３４５（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２９７４６８（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２９７４４４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ１０Ｇ　３１／０６
Ｃ１０Ｇ　９／００