

(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2011-236282

(P2011-236282A)

(43) 公開日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(51) Int.Cl.

C10G 21/18 (2006.01)

F1

C10G 21/18

テーマコード (参考)

4H129

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2010-107124 (P2010-107124)
 (22) 出願日 平成22年5月7日 (2010.5.7)

(71) 出願人 000004444
 J X 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 110000774
 特許業務法人 もえぎ特許事務所
 (72) 発明者 青柳 功
 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
 Fターム(参考) 4H129 AA02 CA06 CA07 CA26 DA06
 HA30 HB03 NA02 NA44 NA45

(54) 【発明の名称】 炭化水素油中の硫黄化合物を低減する方法

(57) 【要約】

【課題】硫黄化合物を含む炭化水素油から、高温かつ高圧の装置を必要とせず、高価な触媒や吸着剤を用いることなく、簡易に硫黄化合物を効率よく分離する方法を提供する。

【解決手段】硫黄化合物を含有する炭化水素油を、ハイドロフルオロエーテルおよびハイドロフルオロカーボンから選ばれる一種以上の抽出溶剤と接触する炭化水素油中の硫黄化合物を低減する方法、及び前記炭化水素油と抽出溶剤との接触混合物を、静置分離及び/又は遠心分離により炭化水素油に富む相と抽出溶剤に富む相に分離し、分離された前記抽出溶剤に富む相から抽出溶剤を揮発させて硫黄化合物を不揮発分として回収する方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

硫黄化合物を含有する炭化水素油を、ハイドロフルオロエーテルおよびハイドロフルオロカーボンから選ばれる一種以上の抽出溶剤と接触することを特徴とする炭化水素油中の硫黄化合物を低減する方法。

【請求項 2】

炭化水素油が沸点 140 ~ 350 であり、抽出溶剤が沸点 30 ~ 140 である請求項 1 に記載の炭化水素油中の硫黄化合物を低減する方法。

【請求項 3】

抽出溶剤が、25 における飽和炭化水素の溶解度 20g / 100g 未満であり、かつ、芳香族炭化水素の溶解度 40g / 100g 以上である請求項 1 又は 2 に記載の炭化水素油の硫黄化合物を低減する方法

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の炭化水素油と抽出溶剤との接触混合物を、静置分離及び / 又は遠心分離により炭化水素油に富む相と抽出溶剤に富む相に分離し、分離された前記抽出溶剤に富む相から抽出溶剤を揮発させて硫黄化合物を不揮発分として回収することを特徴とする炭化水素油中の硫黄化合物を低減する方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、溶剤抽出法によって炭化水素油中の硫黄分を低減する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

炭化水素油中の硫黄分を低減する方法として水素化脱硫方法がある。水素化脱硫方法は、高温かつ高圧の水素ガス雰囲気内で触媒の存在下で反応を行うことから、装置が大規模で、かつ、運転コストも大きい。また、水素化脱硫においては、水素ガスが脱硫反応以外の芳香環やオレフィンの水素化反応等にも消費されるために経済的でない。更には、脱硫する硫黄原子数に相当するモル量の毒性の硫化水素が副生する。

また、炭化水素油中の硫黄分を低減する方法として吸着剤法がある。この方法では、吸着剤に吸着した化合物の量がある一定量を超えると、脱硫活性が急激に低下するので運転管理が容易でない。また、脱硫活性が低下した吸着剤の脱硫活性を回復させる場合には、溶解力の強い溶媒を用いて吸着剤に吸着した硫黄化合物を吸着剤から脱離させたり、吸着剤を加熱して吸着剤に吸着した硫黄化合物を留去させる等の操作を追加しなければならない。そして、炭化水素油中から分離された硫黄化合物の利用は殆ど考慮されていない。

30

【0003】

また、炭化水素油中の硫黄化合物を低減する方法として溶剤抽出法も広く知られている。抽出用溶剤としては、液体二酸化硫黄、アニリン、ニトロベンゼン、クロレックス、フェノール、フルフラール、メチルピロリドン、スルフォラン、エチレングリコール等が知られているが、蒸気圧が高い、毒性が強い、腐食性がある、沸点が高い、凝固点が高い、臭気がある等の欠点を有している。特に、沸点が 140 ~ 350 の炭化水素油の脱硫においては、前記炭化水素油との沸点差が充分にあり、かつ、取り扱いの容易な抽出溶剤が無いのが現状である。例えば、工業用に最も良く使われている抽出溶剤であるフルフラールは、沸点が 162 であるため、前記炭化水素油とは沸点が重なる。従って、フルフラールに抽出された前記炭化水素油を蒸留法のみで回収するのは容易ではない。

40

【0004】

一方、抽出溶剤として、アセトン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ニトロメタン、トリメチル燐酸エステル、メタノール、ヘキサメチル燐酸アミド、酢酸、N - メチルピロリジノン、ピリジン等、及びそれらと水の混合液を用いる溶剤抽出法によりナフサ、ガソリン、灯油、直留軽質軽油から有機硫黄化合物を回収する方法が提案されている（特許文献 1 ~ 3）。しかし、これらの抽出溶剤による抽出効率は低い。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平7-197036号公報

【特許文献2】特開平10-168464号公報

【特許文献3】特開2001-247876号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、硫黄化合物を含む炭化水素油から、高温かつ高压の装置を必要とせず、高価な触媒や吸着剤を用いることなく、簡易に硫黄化合物を効率よく分離する方法を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の硫黄化合物を含む炭化水素油中の硫黄分を低減する方法は、前記炭化水素油をハイドロフルオロエーテルおよびハイドロフルオロカーボンから選ばれる一種以上の抽出溶剤と接触することを特徴とするものである。

さらに、本発明は、前記炭化水素油と前記抽出溶剤との接触混合物を、静置分離及び/又は遠心分離により炭化水素油に富む相と前記抽出溶剤に富む相に分離し、分離された前記抽出溶剤に富む相から抽出溶剤を揮発させて前記硫黄化合物を不揮発分として回収する方法である。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明は、硫黄化合物を含む炭化水素油から、高温かつ高压の装置を必要とせず、高価な触媒や吸着剤を用いることなく、簡易に硫黄化合物を効率よく分離し、しかも炭化水素油から分離された硫黄化合物を、硫化水素や二酸化硫黄などにガス化することなく回収できるという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

前記硫黄化合物を含む炭化水素油は、特に制限がないが、炭素83～87重量%、水素11～14重量%、硫黄5重量%以下、窒素0.4重量%以下、酸素0.5重量%以下、かつ、金属0.5重量%以下の元素組成を有する原油から蒸留工程、水素化脱硫工程、水素化分解工程、接触改質工程、接触分解工程等の精製工程を経て得られた沸点が140～350の範囲のものが好ましく、145～300の沸点範囲の炭化水素油がより好ましい。沸点が140未満の場合は、前記炭化水素油と前記抽出溶剤との沸点差が小さく、前記炭化水素油から前記抽出溶剤へ抽出された前記硫黄化合物と前記抽出溶剤を蒸留法によって分離するのが難しいために好ましくない。また、沸点が350を超えると、粘性が高く、ハンドリングが難しいために好ましくない。具体的には、灯油留分、軽油留分、重質油留分などが好適である。

30

【0010】

40

前記抽出溶剤としては、ハイドロフルオロエーテルおよびハイドロフルオロカーボンから選ばれる一種以上を用いる。この抽出溶剤は、沸点が30～140の範囲のものが好ましく、35～135の範囲のものがより好ましい。沸点が30未満の場合は、室温で揮発性が高く、ハンドリングが難しいために好ましくない。また、沸点が140を超えると、蒸留法によって前記抽出溶剤を留去して、炭化水素油から抽出された硫黄化合物を回収する際の運転コストが大きく、また前記抽出溶剤と前記硫黄化合物との沸点差が小さくなるために、蒸留法によって両者を分離することが困難であることから好ましくない。

【0011】

さらに、この抽出溶剤は、25における抽出溶剤への飽和炭化水素の溶解度が20g

50

/ 100g未満のものが好ましく、より好ましくは10g/100g未満のもので、また、25における抽出溶剤への芳香族炭化水素の溶解度が40g/100g以上のものが好ましく、50g/100g以上のものがより好ましい。ここで、溶解度とは、100gの前記抽出溶剤に炭化水素油を添加していくとき、混合液が均一な液を保つ最大の添加量である。

【0012】

これは、原油の炭化水素組成が、軽質留分ではパラフィンと単環ナフテン（シクロパラフィン）が多く、重質になるに連れて芳香族化合物の割合が増えてくるので、25における抽出溶剤への飽和炭化水素の溶解度が20g/100g以上では、硫黄分が低減された炭化水素油の回収率が低くなるために好ましくない。

一方、原油中の硫黄化合物は、軽質留分ではメルカプタン類およびサルファイド類が多く、重質になるに連れて芳香族化合物であるチオフェン類が多くなる。したがって、25における芳香族炭化水素の溶解度が40g/100g未満の場合には、炭化水素油から分離される硫黄化合物の量が少なくなるために好ましくない。

【0013】

このようなハイドロフルオロエーテルの具体例としては、1,2,2,2 テトラフルオロエチル ヘプタフルオロプロピルエーテル、1,1,2,2 テトラフルオロエチル 2,2,2 トリフルオロエチルエーテル、ノナフルオロブチルメチルエーテル、ノナフルオロブチルエチルエーテル、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5 デカフルオロ 3 メトキシ 4 (トリフルオロメチル) ペンタン、1,1,1,2,3,3 ヘキサフルオロ 2 ヘプタフルオロプロピロキシ 3 (1,2,2,2 テトラフルオロエトキシ) プロパン、1,1,1,2,3,3 ヘキサフルオロ 4 (1,1,2,3,3,3 ヘキサフルオロプロポキシ) ペンタンなどを挙げることができる。

また、ハイドロフルオロカーボンの具体例としては、1,1,1,3,3 ペンタフルオロブタン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5 デカフルオロペンタン、1,1,2,2,3,3,4,5 オクタフルオロシクロペンタン、1,1,2,2,3,3,4 ヘプタフルオロシクロペンタンなどを挙げることができる。

【0014】

なお、これらのハイドロフルオロエーテル及びハイドロフルオロカーボンは、単独で用いても良く又は2種類以上混合して用いてもよい。

ハイドロフルオロエーテル及びハイドロフルオロカーボンの沸点、並びに25における抽出溶剤への飽和炭化水素（n トリデカン）と芳香族炭化水素（エチルベンゼン）の溶解度を表1に示す。

【0015】

10

20

30

【表 1】

化合物名	沸点 (℃)	飽和炭化水素の 溶解度 (g/100g)	芳香族炭化水素の 溶解度 (g/100g)
1,1,2,2 - テトラフルオロエチル - 2,2,2 - トリフルオロエチルエー テル	56	< 5	> 100
ノナフルオロブチルメチルエーテル	61	< 5	> 100
ノナフルオロブチルエチルエーテル	76	15	> 100
1,1,1,2,2,3,4,5,5,5 - デカフ ルオロ - 3 - メトキシ - 4 - (トリフ ルオロメチル) - ペンタン	98	< 5	> 100
1,1,1,2,3,3 - ヘキサフルオロ - 4 - (1,1,2,3,3,3 - ヘキサフル オロプロポキシ) - ペンタン	131	< 5	> 100
1,1,1,3,3 - ペンタフルオロブタ ン	40	< 5	> 100
1,1,1,2,2,3,4,5,5,5 - デカフ ルオロペンタン	55	< 5	> 100
1,1,2,2,3,3,4 - ヘプタフルオ ロシクロペンタン	83	< 5	> 100

10

20

【0016】

本発明においては、上記炭化水素油と抽出溶剤と接触させるが、この接触は、どのような方法でも特に支障はなく、例えば、攪拌混合器を用いてバッチで行っても良く、スタティックミキサーのような静止型混合器や内部に上下方向に複数段の抽出層（例えば20段）を有する抽出塔を用いて、連続的に行うことでもよい。

この場合、炭化水素油に対する抽出溶剤は、重量比で0.1～100とすることが好ましく、0.2～50がより好ましい。0.1未満では、十分に硫黄化合物を抽出できず、また、100を超えると抽出溶剤の回収にコストがかかるため好ましくない。

30

接触温度は、好ましくは0～140、より好ましくは20～120で、接触時間は、好ましくは0.05～50時間、より好ましくは0.5～5時間である。

【0017】

炭化水素油と抽出溶剤と接触させた後は、静置して分離させるか、遠心分離などによって炭化水素油に富む相（ラフィネート）と抽出溶剤に富む相（エキストラクト）とに分離し、ラフィネート、エキストラクトのそれぞれから、蒸留などにより抽出溶剤を揮発させて、回収する。回収された抽出溶剤は炭化水素油との接触に再使用される。なお、エキストラクトからは、芳香族化合物と共に硫黄化合物が回収され、溶剤抽出法などにより、硫黄化合物を分離、回収する。芳香族化合物は、そのまま利用することもでき、また炭化水素油に戻すこともでき、硫黄化合物は、医薬品、農薬、染料、樹脂等の原料として利用できる。

40

【実施例】

【0018】

以下、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定して解釈されるものではない。

実施例、比較例で使用した石油留分の性状を表2に示す。

【0019】

【表 2】

石油留分	履 歴	沸点範囲 (°C)	硫黄分 (ppm)	窒素分 (ppm)
1	中東系の原油から蒸留工程を経て得られた灯油留分	145～289	3,440	5
2	中東系の原油から蒸留工程と水素化脱硫工程を経て得られた軽油留分	213～270	12	<1

【0020】

10

〔実施例 1〕

石油留分 1 を 10g (13mL) と、1, 1, 1, 3, 3 ペンタフルオロブタン 10g (7mL) を容器に入れて、35 で 60 分間攪拌した。その後、室温で 12 時間静置して、ラフィネートとエキストラクトに分離した。ラフィネートをビーカーに分取して、40 で 1, 1, 1, 3, 3 ペンタフルオロブタンを留去した後に、硫黄分を JIS K 2541 にて測定した。硫黄分は 2480 ppm であり、脱硫率は 28 % であった。

また、分離したエキストラクトをビーカーに分取し、40 で 1, 1, 1, 3, 3 ペンタフルオロブタンを留去した後に、硫黄分を JIS K 2541 に規定された方法 (硫黄分の測定方法は以下同じ) で測定した。硫黄分は 5,850 ppm であった。

【0021】

20

〔実施例 2〕

1, 1, 1, 3, 3 ペンタフルオロブタンに代えて 1, 1, 2, 2 テトラフルオロエチル 2, 2, 2 トリフルオロエチルエーテル 10g (7mL) を用いた以外は実施例 1 と同じ操作を行った。硫黄分は 2,680 ppm であり、脱硫率は 22 % であった。

また、分離したエキストラクトをビーカーに分取し、40 で 1, 1, 2, 2 テトラフルオロエチル 2, 2, 2 トリフルオロエチルエーテルを留去した後に、硫黄分を測定した。硫黄分は 13,500 ppm であった。

【0022】

〔実施例 3〕

1, 1, 1, 3, 3 ペンタフルオロブタンに代えて 1, 1, 1, 2, 3, 3 ヘキサフルオロ 4 (1, 1, 2, 3, 3, 3 ヘキサフルオロプロボキシ) ペンタン 10g (7mL) を用いた以外は実施例 1 と同じ操作を行った。硫黄分は 2,580 ppm であり、脱硫率は 25 % であった。

30

【0023】

〔実施例 4〕

石油留分 2 を 10g (13mL) と、1, 1, 1, 3, 3 ペンタフルオロブタン 10g (7mL) を容器に入れて、35 で 60 分間攪拌した。その後、室温で 12 時間静置してラフィネートとエキストラクトに分離した。ラフィネートをビーカーに分取して、40 で 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンを留去した後に、硫黄分を測定した。硫黄分は 9 ppm であり、脱硫率は 25 % であった。

40

【0024】

〔実施例 5〕

1, 1, 1, 3, 3 ペンタフルオロブタンに代えて 1, 1, 2, 2 テトラフルオロエチル 2, 2, 2 トリフルオロエチルエーテル 10g (7mL) を用いた以外は実施例 4 と同じ操作を行った。硫黄分は 9 ppm であり、脱硫率は 25 % であった。

【0025】

〔実施例 6〕

1, 1, 1, 3, 3 ペンタフルオロブタンに代えて 1, 1, 1, 2, 3, 3 ヘキサフルオロ 4 (1, 1, 2, 3, 3, 3 ヘキサフルオロプロボキシ) ペンタン 10g (7mL) を用いた以外は実施例 4 と同じ操作を行った。硫黄分は 9 ppm であり、脱硫率は 25 % であった。

50

た。

【 0 0 2 6 】

〔 比較例 1 〕

1, 1, 1, 3, 3 ペンタフルオロブタンに代えてメタノール 10 g (13 mL) を用いた以外は実施例 1 と同じ操作を行った。硫黄分は 2, 880 ppm であり、脱硫率は 16 % であった。

【 0 0 2 7 】

〔 比較例 2 〕

1, 1, 1, 3, 3 ペンタフルオロブタンに代えてメタノール 10 g (13 mL) を用いた以外は実施例 4 と同じ操作を行った。硫黄分は 11 ppm であり、脱硫率は 8 % であった。

10

【 0 0 2 8 】

〔 比較例 3 〕

1, 1, 1, 3, 3 ペンタフルオロブタンに代えてエタノール 10 g (13 mL) を用いた以外は実施例 4 と同じ操作を行ったが、室温で 12 時間静置してもラフィネートとエキストラクトに相分離しなかった。

【 0 0 2 9 】

〔 比較例 4 〕

1, 1, 1, 3, 3 ペンタフルオロブタンに代えてアセトン 10 g (13 mL) を用いた以外は実施例 4 と同じ操作を行ったが、室温で 12 時間静置してもラフィネートとエキストラクトに相分離しなかった。

20

【 0 0 3 0 】

〔 比較例 5 〕

1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンに代えてパーフルオロヘブタン 10 g (6 mL) を用いた以外は実施例 4 と同じ操作を行った。硫黄分は 12 ppm であり、脱硫率は 0 % であった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 3 1 】

本発明は、硫黄化合物を含有する炭化水素油、特に灯油留分や軽油留分中の硫黄化合物の低減のために利用することができる。