(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7649603号
(P7649603)

(45)発行日　令和7年3月21日(2025.3.21)

(24)登録日　令和7年3月12日(2025.3.12)

(51)国際特許分類		FI		
C10C 3/00 (2006.01)		C10C	3/00	
C10C 3/06 (2006.01)		C10C	3/06	
C10B 57/04 (2006.01)		C10B	57/04	101

請求項の数　16　（全44頁）

(21)出願番号　特願2022-505235(P2022-505235)
(86)(22)出願日　令和2年3月13日(2020.3.13)
(65)公表番号　特表2022-541649(P2022-541649A)
(43)公表日　令和4年9月26日(2022.9.26)
(86)国際出願番号　PCT/US2020/022692
(87)国際公開番号　WO2021/015824
(87)国際公開日　令和3年1月28日(2021.1.28)
審査請求日　令和5年3月13日(2023.3.13)
(31)優先権主張番号　16/520,135
(32)優先日　令和1年7月23日(2019.7.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　522032497
コッパーズ デラウェア インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 １５２１９ ピッツバーグ セブンス アベニュー ４３６
(74)代理人　100094569
弁理士　田中 伸一郎
(74)代理人　100103610
弁理士　▲吉▼田 和彦
(74)代理人　100109070
弁理士　須田 洋之
(74)代理人　100119013
弁理士　山崎 一夫
(74)代理人　100123777

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ピッチ収率を増加するための熱処理プロセス及びシステム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

出発原料からピッチを誘導する方法であって、

前記出発原料が流動可能な液相であり、前記出発原料を、熱伝達を促進する伝導性材料で少なくとも部分的に構築された導管の熱伝導性部分に導入するステップと、

前記出発原料を収容した前記導管の前記熱伝導性部分に、制御された方法で熱を適用し、前記出発原料の温度を、前記出発原料を液相に保ちながら、少なくとも約３．２ｂａｒ（ｇ）（４６ｐｓｉ（ｇ））の圧力において４５９～５３５℃に上昇させるステップと、

前記導管の前記熱伝導性部分の少なくとも一部を通る前記出発原料の近似等流を、メソフェーズ生成を０．７％以下に制限しながら前記出発原料の一部をピッチに変換するのに十分な時間にわたって、ほぼ一定の温度に維持し、前記出発原料と前記ピッチとを含有する併合ストリームを形成するステップと、

前記併合ストリームの温度を２７５～３８５℃に低下させるステップと、

前記ピッチを前記併合ストリームから分離し、分離したピッチを得るステップと、

を含む、方法。

【請求項２】

前記出発原料は、約４．１ｂａｒ（ｇ）（６０ｐｓｉ（ｇ））を超える圧力において、４７５～５１０℃の範囲の温度に上昇されたコールタール系重質留出油である、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記方法が以下の１つを満たす、
ａ．前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、３．０～４９．２分の範囲の時間にわたって発生する、
ｂ．前記分離したピッチの収率は、１５～４５％の範囲である、
ｃ．前記温度は４７５℃であり、前記圧力は約３．２ｂａｒ（ｇ）（４６．２ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、４９．２分間発生して、４５％のピッチを生じる、及び、
ｄ．前記温度は５１０℃であり、前記圧力は約１０．７ｂａｒ（ｇ）（１５５ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、３分間発生して、１５％のピッチを生じる、
請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記出発原料は、約４．２～８．７ｂａｒ（ｇ）（６０．７～１２６ｐｓｉ（ｇ））の範囲の圧力において、４９０～５１０℃の範囲の温度に上昇されたコールタール系重質留出油である、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記方法が以下の１つを満たす、
ａ．前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、４．３～２３．６分の範囲の時間にわたって発生する、
ｂ．前記分離したピッチの収率は、２０～４０％である、
ｃ．前記温度は４９０℃であり、前記圧力は約４．２ｂａｒ（ｇ）（６０．７ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、２３．６分間発生して、４０％のピッチを生じる、及び、
ｄ．前記温度は５１０℃であり、前記圧力は約８．７ｂａｒ（ｇ）（１２６ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、４．３分間発生して、２０％のピッチを生じる、
請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記出発原料は、約４．５～７．７ｂａｒ（ｇ）（６５．１～１１１．５ｐｓｉ（ｇ））の範囲の圧力において４９５～５１０℃の範囲の温度に上昇されたコールタール系重質留出油である、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記方法が以下の１つを満たす、
ａ．前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、５．７～１６．３分の範囲の時間にわたって発生する、
ｂ．前記分離したピッチの収率は２５～３５％の範囲である、
ｃ．前記温度は４９５℃であり、前記圧力は約４．５ｂａｒ（ｇ）（６５．１ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、１６．３分間発生して、３５％のピッチを生じる、及び、
ｄ．前記温度は５１０℃であり、前記圧力は約７．７ｂａｒ（ｇ）（１１１．５ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、５．７分間発生して、２５％のピッチを生じる、
請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記出発原料は、約５．８ｂａｒ（ｇ）（８３．９ｐｓｉ（ｇ））の圧力において５００℃の温度に上昇されたコールタール系重質留出油である、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、７．４分間発生して、３０％のピッチを生じる、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】

前記出発原料は、約５．５～２０．７ｂａｒ（ｇ）（８０～３００ｐｓｉ（ｇ））の範囲の圧力において４５９～４９６℃の範囲の温度に上昇された石油系デカント油である、請求項１に記載の方法。

【請求項１１】

前記方法が以下の１つを満たす、

ａ．前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、１～２５分の範囲の時間にわたって発生する、

ｂ．前記分離したピッチの収率は４０～５４．３％の範囲であり、コークス値は４７．３～５０．５質量％である、

ｃ．前記温度は４９６℃であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、１分間発生して、４７．３質量％のコークス値を有するピッチを５４％生じる、

ｄ．前記温度は４６８～４８２℃の範囲であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、１０分間発生して、４７．３～５０．５質量％の範囲のコークス値を有するピッチを４３～５４．３％の範囲で生じる、及び、

ｅ．前記温度は４５９～４７１℃の範囲であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、２０分間発生して、４７．７～５０．１質量％の範囲のコークス値を有するピッチを４０～４７．５％の範囲で生じる、

請求項１０に記載の方法。

【請求項１２】

前記出発原料を前記導管への導入前に加温する追加ステップを更に含む、請求項１に記載の方法。

【請求項１３】

前記併合ストリームからの前記ピッチ部分の前記分離は、蒸留によって達成される、請求項１に記載の方法。

【請求項１４】

予め選択された出発原料からピッチを誘導するための連続方法であって、前記ピッチ部分を前記出発原料として分離した後で、請求項１に記載の前記併合ストリームをリサイクルするステップを含む、方法。

【請求項１５】

前記出発原料が、デカント油、コールタール系重質留出油、またはこれらの組み合わせを含む、請求項１に記載の方法。

【請求項１６】

前記併合ストリームから分離したピッチが、（ｉ）デカント油に関して少なくとも２５％、及び（ｉｉ）コールタール系重質留出油に関して少なくとも１５％、のピッチ収率を有する、請求項１５に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本出願は、２０１９年７月２３日に出願された、現在出願中の米国特許出願第１６／５２０，１３５号の優先権を主張するものであり、その内容は全体が参照により本明細書に援用される。

本発明は、炭素系ピッチの製造における改善に関する。より具体的には、本発明は、ピッチ中のキノリン不溶分及びメソフェーズ生成を最小限に抑えながらピッチ収率を最適化するための、コールタール及び石油の処理からの蒸留副生成物の熱処理に関する。

【背景技術】

【０００２】

石炭は、近代化した世界が頼るようになった多数の有益製品の製造においてきわめて重要な出発原料である。中でも特に、地面から採掘された瀝青炭は、「コークス炉」と呼ばれる炉内で加熱されて、石炭の分解蒸留又は炭化によってコークスとコールタールとを生成し得る。コークスは、燃料として、及び鋼製造における試薬源として、広く利用されて

いる。コールタールは、コークス化プロセスで石炭から除去される暗色液体で、道路、アスファルト、屋根、処理木材及びその他の建設材料のシーリングに使用されるシールコートの成分として有用である。コールタールは、ベンゼン、トルエン、キシレン、インデン、フェノール、ナフタレン、ベンゾチオフェン、キノリン、メチルナフタレン、アセナフテン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、カルバゾール、フルオランテン、ピレン、テトラセン、トリフェニレン、クリセン、ベンゾ（ａ）ピレン（「ＢａＰ」）、コロネン及びベンゾ（ｇｈｉ）ペリレンなどであるがこれらに限定されない、一般に５０℃～５５０℃超の範囲の温度で沸騰する主に芳香族及び半芳香族の約１０，０００種の化合物の複雑な混合物である。従って、コールタールは、蒸留すると一連の留分となり、様々な構成成分が分離及び回収され、その各々が、それ自体で商業的に採算が取れる場合がある。蒸留されたコールタール材料のかなりの留分がコールタールピッチ残渣である。この材料は、アルミニウム精錬用のアノード、及び鉄鋼業で使用される電気アーク炉用の電極の製造に使用される。コールタールピッチの定性特性の評価において、産業界は、コールタールピッチ材料がアノード及び電極の製造プロセスでの使用に好適なバインダーを提供する能力に注目している。軟化点、比重、キノリン不溶分％、及びコークス値は、全て、これらの様々な製造プロセス及び産業への応用可能性について、コールタールピッチを特徴付ける役割を果たす。

ピッチは、石炭ではなく石油からも得られる。このような場合、デカント油又はエチレンクラッカーボトム（「ＥＣＢ」）などの石油の接触分解から得られる油を、石油ピッチの製造の出発原料として使用できる。デカント油は、石油精製において石油の接触分解及び蒸留から製造される。デカント油は貯蔵安定性であり、高沸点を有し、更には芳香族化合物と複素環式化合物とを含む。ＥＣＢはデカント油よりも熱安定性が低いことから、その蒸留生成物は貯蔵中に爆発する可能性があり、あまり好ましくない。コールタール及び石油のピッチ製造プロセスは互いに似ている場合があり、同じ装置を使用することさえあるが、運転条件は異なる。あるいは、石油とコールタールのピッチ製造システムは、互いに異なる場合もある。更に、石油ピッチは、軟化点、キノリン不溶分（「ＱＩ」）％、又はコークス値に関して、コールタールピッチと比べて異なる特性を有し得る。多くの場合、原料材料不足、コスト及び最終生成物に望ましい特性に対処するために、特定の比の石油ピッチとコールタールピッチのブレンドが使用される。

【０００３】

コールタール又は石油ピッチを製造する方法は多数存在する。例えば、図１Ａは、そのようなプロセスの一実施形態を示す。この従来技術の蒸留プロセスは、湿潤粗製材料（ｗｅｔ　ｃｒｕｄｅ）１の供給原料から始まる。湿潤粗製材料１は、コールタール、又はデカント油若しくはＥＣＢなどの石油系の油のいずれかであってもよい。湿潤粗製材料１は、Ｃ１供給ライン１０を通して第１塔Ｃ１に導入され、当該ラインは、湿潤粗製材料１の出発原料を第１塔Ｃ１へ移送するパイプ又は導管である。Ｃ１供給ライン１０は、第１塔Ｃ１の内部容積と比べて狭い場合があり、そのため湿潤粗製材料１は、Ｃ１供給ライン１０内で高圧下にある。湿潤粗製材料１は、オリフィス１１を通って第１塔Ｃ１に入るとき、「フラッシュ」又は圧力の急変を経験し、これにより構成部分が低沸点成分と高沸点成分に分離される。第１塔Ｃ１は、内容物を特定の温度で加熱して、軽質留分成分を除去する脱水容器である。あるいは、Ｃ１供給ライン１０は、塔に入る前の湿潤粗製材料１の温度を上げるために熱交換器を通ってもよい。第１塔Ｃ１は主に、水を除去して、特定の含水量を超えない「乾燥タール」又は「乾燥油」（出発原料によって異なる）を塔のボトムに生じるために使用される。例えば、第１塔Ｃ１を約１６０℃の温度に加熱してＣ１留出物１２を分別するために、スチームヒーターなどのヒーターを使用してもよく、当該留出物は、水蒸気と、比較的低沸点の軽質分子（例えば、水、一般に「ＢＴＸ」と呼ばれるベンゼン、トルエン及びキシレンを含む軽油など）とを含む。上記のＣ１留出物１２は、第１塔Ｃ１の頂部又は「オーバーヘッド」領域まで上昇し、Ｃ１蒸気ライン１３を通して除去される。残りの、より重質の分子は、多環芳香族炭化水素（「ＰＡＨ」）を含めて、塔のボトムまで下がる。「ボトム」は、質量及び高沸点の結果として、蒸留塔の底に分離す

る重質成分を有する留分を指す。従って、Ｃ１ボトムはＰＡＨと他の重質分子とを含み、しばしば「乾燥タール／油」１４と呼ばれる。

【０００４】

Ｃ１ボトムからの乾燥タール／油１４は、接続するＣ１～Ｃ２移送ライン１５を通って第２塔Ｃ２へ移送され、更に蒸留される。従って、第１塔Ｃ１Ａからの乾燥タール／油は、第２塔Ｃ２の供給原料である。第２塔Ｃ２は、多段蒸留を提供する分留塔である。多段を有する蒸留塔は、有用な化学物質の最適な回収及び純度をもたらす。蒸留塔は、塔の直径部分の少なくとも一部分に広がる複数のトレイ２０を有し、当該トレイは蒸留凝縮物形成のための段として機能し、構成成分の還流において成分の更なる分離を助ける。蒸留塔は、不規則又は規則充填物２１も含み、充填物を通って気化分子が上昇することで分離を助ける。塔の構造に関係なく、沸騰した蒸気は塔を上方へ進み、液体は重力によって下方に流れる。任意の段で、下方から入る蒸気は、下方に流れる液体よりも高温である。この蒸気と液体との対流接触は、蒸気から液体へ熱を伝達する。これは、液体中のより低沸点の軽質成分を気化し、蒸気中の重質成分を凝縮する。この軽質の気化と重質の凝縮が連続する段で起こることで、回収化学物質が分離及び精製される。

第２塔Ｃ２における蒸留は、典型的には、第２塔Ｃ２を、大気圧において、最低温度の約２５０～２７０℃から最高で３６０℃までヒーターで加熱することによって起こる。軽質留分２２は、ナフタレン（それ自体で販売することも染料及びプラスチックの製造に使用することもできる）を含め、この段で除去されてもよく、更には２１０～３１５℃で留出する精製化学油（「ＲＣＯ」）に濃縮されてもよい。軽質留分２２は、蒸気ライン２３を通して第２塔Ｃ２から除去される。軽質留分２２の一部分は、還流のため第２塔Ｃ２に戻されて、更なる蒸留及び分離を達成する。第２塔Ｃ２から得られるＣ２ボトムは、一般に「抜頭タール／油」２５と呼ばれ（これも出発原料に応じて異なる）、ＰＡＨなどの高分子量芳香族炭化水素を含有し、中間留分及び重質留分を構成する。

【０００５】

Ｃ２ボトムからの抜頭タール／油２５は、Ｃ２－Ｃ３移送ライン２６を通して第２塔Ｃ２から第３塔Ｃ３へ移送される。抜頭タール、中間ピッチ又は軟ピッチを含む追加的なタール及びピッチは、軟ピッチ２７として特徴づけられ、約４０～１２５℃、好ましくは約９０℃（最終ピッチの所望の最終軟化点に大いに依存するが）の軟化点を有し、追加の体積が必要である場合又は入ってくる供給原料の特徴を調節する場合に、Ｃ２－Ｃ３移送ライン２６に追加されて、第３塔Ｃ３の追加の供給原料として抜頭タール／油２５と一緒にされてもよい。この第３の蒸留塔Ｃ３は、充填物２１及び／又はトレイを含有してもよく、その内容物は、ヒーターによって３１５℃を超える温度に加熱される。しかし、メソフェーズは３９０℃の温度で形成し始めることから、この段階で注意が必要である。メソフェーズはコークスの前駆体であり、生成したピッチ内で固体粒子として現れることとなる。しかし、用語「メソフェーズ」は、本明細書で使用するとき、４μｍよりも大きい「報告できる」メソフェーズのみを指す。４μｍ以下の「未発達の」（ｅｍｂｒｙｏｎｉｃ）メソフェーズは、本開示の目的でメソフェーズとみなされない。ピッチ中のコークスは、アルミニウム製造用アノード作製及び製鋼用電極に使用したときにピッチの機能を低下し、アノード又は電極などの炭素人工物を作製するためにピッチが混合ステップでコークスを適切に湿潤する能力を制限し、得られる製品に導電性低下をもたらすことから、この特定の製造プロセスで避けるべきである。従って、構成成分が分離及び留出する沸点を下げるために、第３塔Ｃ３に真空を用いてもよい。

【０００６】

様々な留分が第３塔Ｃ３から得られ、その各々が様々な成分の混合物である。例えば、第１中間留分３５は最初に留出し、第３塔Ｃ３から留出物ライン３６を通して除去され得る。第１中間留分３５は、少なくとも１２個の炭素を有し、従って高分子量を有する分子などの様々な炭素系分子の混合物である。上記分子はカーボンブラック供給原料（「ＣＢＦ」）と呼ばれることもあり、ゴム産業の原材料を製造するためにカーボンブラック産業に販売される場合がある。第１中間留分３５の一部分は、還流及び更なる分離のために第

３塔Ｃ３に戻されてもよい。
第２中間留分３８は、第３塔Ｃ３から留出物ライン３９を通して除去され得る。第２中間留分３８は、クレオソート木材防腐剤の製造に使用される化合物を含む場合があり、当該化合物は更なる精製及び他の用途での使用（枕木処理、電柱、その他の木材防腐剤用途など）のために残りの留出物から分離されてもよい。第２中間留分３８の一部分は、還流及び更なる分離のために第３塔Ｃ３に戻され得る。
重質留分４１は、更に高分子量の成分を含む。重質留分は、第３塔Ｃ３から蒸気ライン４２を通って除去され得る。重質留分４１は、連産物であり、カーボンブラック供給原料を含み得る。重質留分４１の一部分は、還流及び更なる分離のために第３塔Ｃ３に戻され得る。
第３塔Ｃ３においてＣ３ボトム内に残るのは、コールタールピッチ５０である。このピッチ５０は、ＰＡＨなどの化学物質の混合物を含有する濃厚な黒色液体であり、上記のピッチ製造システムの所望の最終生成物である。ピッチは、ピッチ出口ライン５１を通して第３塔Ｃ３から除去し、その後の用途に使用することができる。このピッチ５０は、その品質及び様々な製造プロセス及び産業における適用可能性を判断するために、軟化点、比重、ＱＩ％、コークス値などの様々な品質で特徴付される。蒸留プロセスは、留出物の様々な留分が、異なる時間に及び／又は異なる体積で除去されるように調節することで、製造されるピッチ５０に得られる特徴を所望に応じて選択的に変更し得る。例えば、約１０８～１４０℃のメトラー軟化点及び１０～２０％以下のＱＩを有するコールタールピッチ５０を、アノード及び電極製造においてバインダーとして使用できる。含浸ピッチには、更に低いＱＩが必要になる。
【０００７】
従来技術のピッチ製造の第２の実施形態では、図１Ｂに示すように、湿潤粗製材料１供給原料は、オリフィス１１を通して第１塔Ｃ１内にフラッシングされ、脱水される。軽油及び水は、Ｃ１留出物１２として除去され、乾燥タール／油１４は、移送ライン１５を通して第２塔Ｃ２へ移送される。
第２塔Ｃ２は、他の従来技術プロセスと同様に多段分留装置であり、大気圧において約２５０～２７０℃の温度までヒーターで加熱される。しかし、この実施形態では、軽質留分２２は蒸気ライン２３によって第２塔Ｃ２から留去され、中間留分３８は留出物ライン３９によって留去される。軽質留分２２は、精製化学油（「ＲＣＯ」）と、他の軽質蒸留油を含み得る。中間留分３８は、クレオソートを含む場合あがり、これは更に分離及び精製されてもよい。軽質及び中間留分２２、３８を併合して一緒に保管してもよく、精製クレオソート製造のために後続処理を行ってもよい。
この実施形態では、Ｃ２ボトム中の抜頭タール／油２５を、次いでＣ２－Ｃ４移送ライン２６’を通して第４の（この実施形態では第３の）塔Ｃ４に移動させ、オリフィス１１（スパージャーであってもよい）によって第４塔Ｃ４に導入又はフラッシングしてもよい。このフラッシングは、重油などの重質留分４１を残りの残留物から分離し、重質留分４１が蒸気ライン４２によって第４塔Ｃ４から除去されるようにする。重質留分４１の成分は、その後更なる蒸留又は処理によって分離され、カーボンブラックピッチ及び他の芳香族化合物を生じ得る。第４塔Ｃ４のボトムの残留物はピッチ５０であり、これはコールタールで出発した場合はコールタールピッチであり得、デカント油から出発した場合は石油ピッチであり得る。
【０００８】
従来技術のピッチ製造の第３の実施形態は、図１Ｃに示すように、ピッチ生成において残留物から油を蒸留及び／又は分離するために４つの塔を使用する。具体的には、湿潤粗製材料１は、最初に第１塔Ｃ１で脱水されて、水と軽油とを含むＣ１留出物１２が除去される。次いで、乾燥タール／油１４が蒸留装置の第２塔Ｃ２内で蒸留され、軽質留分２２が除去される。得られた抜頭タール／油２５は、次いで、別の蒸留装置の第３塔Ｃ３へ移送され、そこで中間留分３８が除去される。この実施形態では、第３塔Ｃ３からの残留物は、フラッシュカラムである第４塔Ｃ４へ移送され、そこで急激な差圧により重質留分４

１を分離する。残りが、所望のピッチ５０である。
【０００９】
上記の従来技術のピッチ製造プロセスは、出発原料のコールタール及びデカント油のうちの１つから計算して、プロセスパラメータに応じて、１５～６０％のピッチ収率を生じ得る。プロセスの最適化及び生成物収率の増加は、重要であるが判定が難しく、商業的に販売できる品物を工業規模で生産することは、更に困難であることが判明している。
収率を最適化する方法の一つには、ピッチ製造において供給原料として使用する留出物及び副生成物の熱処理（温熱処理又はヒートソーキング（灼熱処理）とも呼ばれる）が挙げられる。熱処理プロセスは、温度、圧力、及び滞留時間の３つの主要パラメータを有することが認識されている。
ピッチ収率（及び他の特性）を熱処理の使用により改善する方法を特定するために多数の試みがなされてきたが、その能力は多種多様であり、商業的開発に必要な工業生産レベルで商業的に成功しているものはほとんどない。各引用文献は、幅広い時間と温度を開示しており、収率増加につながる機序はほとんど理解されておらず、特定の収率に関連する実際の時間と温度の開示は不十分である。
【００１０】
米国特許第３，１４０，２４８号明細書は、ソーキングステップを用いたバインダーピッチの調製を開示している。２００～６５０℃の沸点を有する石油留分を接触分解し、次いで熱分解する。熱分解から得られた熱残留物を、温度４８０～５９０℃の熱分解帯（ｓｏａｋｉｎｇ　ｚｏｎｅ）で、４～２０分、２．１～２７．６ｂａｒ（３０～４００ｐｓｉ）で処理する。コークス化を最小限に抑えるためには、短い滞留時間と高い線速度が好ましい。ソーキングコイルの使用が開示されているが詳細な説明はない。
米国特許第３，３１８，８０１号明細書は、熱ソーキングドラム及び短いチューブヒーターを開示している。熱ソーキングドラムは、温度３４０～４２５℃及び０～２．１ｂａｒ（ｇ）（０～３０ｐｓｉ（ｇ））で３～９０分間使用される。加熱チューブは、１．７～１７．２ｂａｒ（ｇ）（２５～２５０ｐｓｉ（ｇ））で４２５～５１０℃への２～３０分間の急速加熱を誘導する。
米国特許第３，６７３，０７７号明細書は、トルエン不溶分（「ＴＩ」）を増加するためのバインダーピッチ製造用のヒートソーキングを開示している。条件は、３５０～４５０℃、圧力約５．２ｂａｒ（ｇ）（７５ｐｓｉ（ｇ））及び滞留時間１５分～２５時間である。任意選択的に空気が反応器を通過することも開示している。
米国特許第４，０３９，４２３号明細書は、石油ピッチを形成するためのデカント油の熱処理を開示している。条件には、４１３～５２４℃、１５．２～３０．３ｂａｒ（ｇ）（２２０～４４０ｐｓｉ（ｇ））、滞留時間３～３００分が含まれる。コークス生成を最小限に抑え、懸濁液中のＱＩを維持するためには、層流よりも乱流の連続流条件が好ましい。これはまた、材料の効率的混合を増し、反応時間を短縮する。生成物の軟化点は７９～１３５℃の範囲である。
欧州特許出願公開第１７３９１５３号明細書は、不活性雰囲気下でのコールタール及び留出物の温熱処理の使用を開示している。条件は、３４０～４００℃、１０．０ｂａｒ（ｇ）（１４５ｐｓｉ（ｇ））未満、及び３～１０時間の滞留時間である。好ましい実施形態は、３７０～４００℃、１．０ｂａｒ（ｇ）（１４ｐｓｉ（ｇ））、４～６時間である。不活性条件下での温熱処理は、分子の平面性及び反応生成物の安定性を増し、副反応を制限すると推測される。これは、湿潤性、黒鉛化性、及び反応収率を改善する。出発原料は、アントラセン油を含む。
米国特許第８，７５７，６５１号明細書は、ピッチ製造のための３５０～４４０℃、圧力３．５～８．３ｂａｒ（ｇ）（５０～１２０ｐｓｉ（ｇ））でのコールタール留出物の熱処理の使用を開示している。滞留時間は１～７時間の範囲である。出発原料は、低ＱＩのクレオソート油である。熱処理は、比較的低分子量の成分を重合して、より大きな分子にできると推測される。生成物の下流蒸留は、異なる種を分離することが企図される。最終生成物は、５５～７０％のコークス値と９０～１４０℃の軟化点とを有し得る。１５％

未満のＱＩも目標である。バッチ式と連続式の熱処理が企図されているが、反応器の詳細は示されていない。

米国特許第９，２２２，０２７号明細書は、高速及び高圧で作動する電気加熱式管型反応器を使用した熱処理を開示している。塩及び溶融金属浴も開示されている。条件は、４５０～５６０℃、３４．５～６２．１ｂａｒ（ｇ）（５００～９００ｐｓｉ（ｇ））、滞留時間１～２分である。反応器のパイプ内の層流と乱流が扱われており、乱流が好ましい。乱流のレイノルズ数は、一般に４０００超として受け入れられる。１００００超のレイノルズ数が好ましく、２５０００で最も良い実験結果が得られる。５００００超のレイノルズ数の使用の推測が示されているが、経験又は実験データはない。

米国特許出願公開第２０１７０１２１８３４号明細書は、熱処理を利用した石油ピッチの製造を開示している。ソーカー反応器は、３６０～４６０℃の範囲、１４．８～１８．３ｂａｒ（２１５－２６５ｐｓｉ）で、１５分～５時間使用される。不活性環境、又は少なくとも酸素を含まないことが要求される。出発原料には、デカント油、潤滑剤抽出物、及びガソリンが含まれる。

【００１１】

これらの取り組みにもかかわらず、従来技術の解決策は商業的成功を達成していないことから、まだ改善の余地がある。従って、当該技術分野で依然として未知の事項は、コールタール及び石油副生成物に適用でき、商業規模の運転で予想可能かつ再現可能な結果を生じる熱処理の方法及び装置である。従来技術の適用に対する重大な制限としては、出発原料の連続処理を妨げる、熱処理後の過剰なコークス又はメソフェーズの生成がある。これは、典型的には、処理の過剰な適用、又は処理の時間及び温度の過剰な変動に起因する。バッチ式反応器の内容物の再循環を利用する従来技術の教示からは、再循環はピッチの品質に有害なものとして識別される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

コークス化及びメソフェーズ生成を最小限に抑えるため、コールタール又は石油製造からの留出副生成物に、時間、温度、及び圧力に関するパラメータを特に重視した温熱処理を行う熱処理プロセスが開示される。当該熱処理プロセスを利用した、対応するコールタール又は石油ピッチ製造プロセスが開示される。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

具体的には、本発明の熱処理プロセスは、後段のピッチ製造で留出した重質留分及び石油製造からのデカント油を出発原料として利用する。本発明の熱処理プロセスはこれらの出発原料を、特定の温度、圧力及び滞留時間で熱処理することで、追加のピッチを回収し、全ピッチ収率を増加させる。従って、本発明の熱処理プロセスは、全体的なピッチ製造の効率を高めながら、他の方法では経済性が低くなる副生成物を有益なものとする。熱処理プロセスにおいて関連する温度、圧力及び滞留時間の変数を制御することは、ＱＩレベルを最低限に保ち、メソフェーズ生成を避けるためにきわめて重要である。本発明は、５１０℃を超え得る高温範囲及び４．１～２０．７ｂａｒ（ｇ）（６０～３００ｐｓｉ（ｇ））を超える圧力範囲を利用して、出発原材料と反応物質とを液相に保持することで、出発原材料と反応物質が熱処理システム全体を常に移動する。しかし、メソフェーズは約３９０℃で形成することが知られていることから、本発明は、メソフェーズ生成及びそれによるコークス化の可能性を最小限に抑えるために、対応するプロセスでの滞留時間を最小にすることを企図する。本発明はまた、実世界の条件で物理的に可能な限り、供給材料の乱流加熱と、それに続く熱処理装置の反応器セクションの栓流とを達成することも試み、その目標は、出発原料が熱にほぼ等しく曝露するように、システム内で連続かつ一貫した流れを維持することであり、この流れを独自に「近似等流」（ｎｅａｒ－ｕｎｉｆｏｒｍ ｆｌｏｗ）として識別する。本明細書において、栓流への言及は、近似等流として理解されるべきである。システム内での時間が長いほど、メソフェーズ生成及びコークス化の可

能性が高くなり、温度を下げることでこれに対応し得るが、好ましいものではない。熱処理された出発原料を、その後、追加の供給原料として、連続プロセスの一環としてのピッチ製造プロセスへ戻すことで収率が増加し得る。

【００１４】

加えて、商業的に使用されるピッチの軟化点は、今後上昇する傾向があることが指摘されている。現在、ほとんどの商業用ピッチ及びピッチブレンドの軟化点は９０～１５０℃の範囲である。ピッチの軟化点の低下はＰＡＨ含有量が高い結果であり、この含有量を低減すると軟化点が上昇する。ＰＡＨ化合物の多くは、発癌性の可能性があり、一部の州及び国は、これらの物質への人々と環境の曝露に対してますます敏感になりつつある。従って、これらの高ＰＡＨ化合物をより多く除去することで、潜在的に発癌性の化合物が除去されるが、結果として軟化点の上昇も生じることから、ピッチの軟化点が今後上昇する可能性がある。重質留分は、多数の高芳香族化合物を含み、ピッチ生成中に除去される重質留分の量の増加により、得られるピッチの軟化点が高くなることが知られている。この除去した追加の重質留分を利用する方法は、特に更なるピッチ発生に使用できる場合に有益となる。本明細書に開示されるシステム及びプロセスは、そのような利益を提供する。

以下の発明を実施するための形態及び添付図面を参照することで、熱処理及びピッチ製造のシステム及びプロセスが、その特徴及び利点と共に、より明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

【図１Ａ】湿潤粗製コールタール又はデカント油からピッチを製造するための従来技術のシステムの第１の実施形態の概略図である。

【図１Ｂ】ピッチを製造するための従来技術のシステムの第２の実施形態の概略図である。

【図１Ｃ】ピッチを製造するための従来技術のシステムの第３の実施形態の概略図である。

【図２Ａ】収率増加したピッチをコールタールから製造するための、熱処理を組み込んだ本発明のピッチ製造システムの第１の実施形態の概略図である。

【図２Ｂ】収率増加したピッチをコールタールから製造するための、熱処理を組み込んだ本発明のピッチ製造システムの第２の実施形態の概略図である。

【図２Ｃ】収率増加したピッチをコールタールから製造するための、熱処理を組み込んだ本発明のピッチ製造システムの第３の実施形態の概略図である。

【図３Ａ】収率増加したピッチをデカント油などの石油副生成物から製造するための、熱処理を組み込んだ本発明のピッチ製造システムの第１の実施形態の概略図である。

【図３Ｂ】収率増加したピッチを石油から製造するための、熱処理を組み込んだ本発明のピッチ製造システムの第２の実施形態の概略図である。

【図３Ｃ】収率増加したピッチを石油から製造するための、熱処理を組み込んだ本発明のピッチ製造システムの第３の実施形態の概略図である。

【図３Ｄ】収率増加したピッチをデカント油などの石油副生成物から製造するための、熱処理を組み込んだ本発明のピッチ製造システムの第４の実施形態の概略図である。

【図３Ｅ】収率増加したピッチを石油から製造するための、熱処理を組み込んだ本発明のピッチ製造システムの第５の実施形態の概略図である。

【図３Ｆ】収率増加したピッチを石油から製造するための、熱処理を組み込んだ本発明のピッチ製造システムの第６の実施形態の概略図である。

【図４Ａ】本発明の熱処理システムの第１の実施形態の概略図である。

【図４Ｂ】本発明の熱処理システムの第２の実施形態の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

複数の図面を通して、同様の参照番号は同様の部品を指す。

【００１７】

添付図面に示すように、本発明は、熱処理システム３００、３００’、並びに当該システムを利用するピッチ製造システム１００、１００’、１００”（コールタールから）及び２００、２００’、２００”（石油から）に関する。例えば、図２Ａ～２Ｃは、コールタール

ピッチ１５０をコールタール１０２から製造する様々な実施形態を図示し、図３Ａ～３Ｃは、石油ピッチ２５０をデカント油２０３から製造する様々な実施形態を示す。ピッチ製造システムのいずれかと共に使用できる様々な熱処理システム３００、３００’を図４Ａ～４Ｂに示す。

【００１８】

コールタール

最初にコールタールピッチ製造システムに注目すると、（図２Ａに概略的に示す）ピッチ製造システム１００の第１の実施形態は、コールタール１０２の脱水から始まる。粗製コールタール１０２は、初期コークス化プロセスからの水又は水分を多少有する可能性が高いが、タール処理を低速にしないように、水分は約４質量％未満であるべきである。コールタール１０２は、脱水のためにＣ１供給ライン１１０で第１塔Ｃ１へ移送される。Ｃ１供給ライン１１０は少なくとも１つの熱交換器（図示せず）を通り、そこでシステムの他の要素からの熱がＣ１供給ライン１１０に適用され、Ｃ１供給ライン１１０中のタール１０２を予熱すると同時に他の成分を冷却する。

本明細書に開示される熱交換器及び図中の熱交換器は、成分を混合させないが、高温成分から低温成分への熱の移動を可能にする十分な接触状態にある。これにより、システム内で発生した熱が効率的に使用される。システムの構成要素を加熱するコストが非常に高額になる可能性があり、多量の燃料を必要とし得る工業規模の製造において、これは特に重要である。熱を有効に使用するために、システム全体を通して複数の熱交換器が配置されてもよい。少なくとも１つの実施形態において、熱交換器は、対応する留出物を貯蔵のために冷却すると同時にタール１０２供給原料などの他の成分を加熱するように、様々な留出物ラインの経路を含んでもよい。他の実施形態では、より低温の成分を加熱するため、熱交換油を熱交換器に使用してもよい。

【００１９】

少なくとも１つの実施形態において、コールタール１０２は、約５０℃の初期温度を有する。コールタール１０２は、Ｃ１供給ライン１１０が少なくとも１つ、又は場合によっては２つ以上の熱交換器を通ると、約１６０℃まで加熱される。従って、コールタール１０２は、第１塔Ｃ１に入るとき、少なくとも１６０℃の温度である。コールタール１０２は、Ｃ１供給ライン１１０内を圧送されることから、例えば約６．９ｂａｒ（１００ｐｓｉ）の圧力を受けている。第１塔Ｃ１は、約１ａｔｍの圧力（約１４．７ｐｓｉａ）の大気圧塔である。コールタール１０２がオリフィス１１１を通って第１塔Ｃ１に入ると、突然の圧力降下がコールタール１０２をフラッシングし、その構成成分の分離を開始させる。好ましくは、第１塔Ｃ１を加熱するためのリボイラーや他のヒーターが存在しないことから、第１塔Ｃ１の熱は、概ね、入っている湿潤コールタール１０２の熱であり、少なくとも１６０℃である。

水蒸気及び留出軽油（ＢＴＸなど）は、第１塔Ｃ１を上方に移動し、Ｃ１蒸気ライン１１３によって除去され、Ｃ１留出物１１２として回収される前に、最高温度約７５℃で冷却水凝縮器によって凝縮されてもよい。水は、おおよそ約１００℃の温度で留出する。軽油も、ほぼ同じ温度で留出する：ベンゼン（８０℃）、トルエン（１１０℃）及び場合によりキシレン（１４４℃）。そのため、これらの軽油及び水は、一緒に蒸留及び回収される。軽油は、コールタール供給材料の約１％を占め、水に不混和性であり、Ｃ１留出物１１２の最上層としてデカンテーションされ、貯蔵のため圧送される。軽油の比重は、監視する必要があり、例えば１５．５℃で約０．９２以下など、高すぎないようにする。上記値を超えると凝縮水からの分離が不十分となり得る。これは、第１塔Ｃ１のための湿潤コールタール１０２が高すぎる場合に起こり得る。

第１塔Ｃ１における蒸留は、Ｃ１ボトムに回収される乾燥タール１１４が含水量約２．５質量％以下、好ましくは０．５％未満に低下し、更に１５．５℃で少なくとも１．１５の比重を有することを特徴とし得るまで継続される。乾燥タール１１４は、その後移送ライン１１５を通して第１塔Ｃ１から除去されてもよく、これは少なくとも１つの熱交換器を通って、タールトッピングのために第２塔Ｃ２に入る前の乾燥タール１１４の温度を約

２５０～２７０℃まで上昇させ得る。

【００２０】

第２塔Ｃ２では、乾燥タール１１４の最低沸騰留分、すなわち塔頂留出物を除去することから「タールトッピング」と呼ばれるプロセスにおいて、乾燥タール１１４を更に蒸留して軽質留分１２２を回収する。当該留分は粗製ナフタレンをＲＣＯとして含み得る。入ってくる乾燥タール１１４は、第２塔Ｃ２に入るときに既に約２５０～２７０℃の温度であり、流量制御下、第２塔Ｃ２に関連するヒーター、真空及び凝縮器システムに基づくＣ２供給流速で圧送され得る。第２塔Ｃは、圧力１ａｔｍの大気圧塔で、乾燥タール１１４供給点よりも下に蒸留トレイ１２０を有する。少なくとも１つの実施形態では、第２塔Ｃ２には２０～３０個のトレイが存在する。更に、軽質留分１２２が留出したときの純度を高めるために乾燥タール１１４供給点の上に少なくとも１つの充填塔セクション又は充填物１２１が存在してもよい。ヒーター、例えば、火力プロセスヒーターリボイラー又はその他の好適な熱源を、第２塔Ｃ２に附属して、ボトム内容物を約３５０～３６０℃の温度に加熱し、更なる軽質留分１２２を留出してもよい。軽質留分１２２蒸気は第２塔Ｃ２を上方に移動し、典型的には、Ｃ２供給速度の約１５～２２％の速度で留出物ライン１２３を通って除去される。次いで、軽質留分１２２は、凝縮器で凝縮されて液体形態に変換される。これはＲＣＯをナフタレンと共に含む場合があり、更には熱交換器で冷却された水であり得る。好ましくは、軽質留分１２２は、５５～６５％のナフタレン含有量を有してもよく、ナフタレンを分離精製するために更に精製装置で処理されてもよい。軽質留分１２２はまた、好ましくは７０℃で１．０３の最大比重も有する。軽質留分１２２の特徴を、下記の表１及び２にも示している。軽質留分１２２の少なくとも一部は、第２塔Ｃ２の頂部に戻され、軽質留分１２２中の高沸点化合物の量を制限し、軽質留分１２２のナフサ含有量を増加するために還流される。本開示全体を通して、当業者に周知であるように、全ての蒸留及び蒸気ストリームは、別の方法として、除去されて将来の更なる使用のために貯蔵され、これらのプロセスに適切な時点で挿入されてもよいことを明記しておく必要がある。この液体Ｃ２還流は、蒸気中の高沸点化合物を供給点よりも上方で凝縮し、第２塔Ｃ２の塔頂精留セクションの分離効率を改善する。軽質留分１２２は、軽質留分１２２中のナフタレン含有量を増加するために、Ｃ２供給速度の少なくとも１０％で還流され得る。当初のコールタール１０２の約１５～２２％が軽質留分１２２として除去され得る。

Ｃ２ボトムは抜頭タール１２５を含有し、所望の軟化点でピッチを製造するために移送ライン１２６を通して第３塔Ｃ３へ移送される。熱は移送ライン１２６に沿って保持されることから、第３塔Ｃ３に入る抜頭タール１２５はＣ２ボトムとほぼ同じ温度である。任意選択的に、軟ピッチ１２７を、第３塔Ｃ３の前に移送ライン１２６に添加し、抜頭タール１２５と合わせてＣ３供給原料とすることで、温度調節、供給原料の増量、又は添加軟ピッチからの残留油除去を行ってもよい。第３塔Ｃ３は、好ましくは約４０～１００ミリバールの絶対圧（絶対圧約０．７７～１．９ｐｓｉａ）で作動する真空塔である。第３塔はまた、多段蒸留のためのトレイ１２０と充填塔頂セクション１２１との組み合わせを有し得る。ヒーター（例えば火力プロセスヒーターリボイラーであるがこれに限定されない）は、Ｃ３塔ボトムを約３５０～３６０℃の温度に加熱し、Ｃ３ボトム液体の再循環によって抜頭タール１２５から重油留出物を沸騰除去するために使用され得る。

抜頭タール１２５が第３塔Ｃ３で蒸留されると、蒸留物の蒸気が塔内を上昇し、様々な留出物の再循環により凝縮される。具体的には、第１中間留分１３５は留出物ライン１３６を通して抽出され、他のプロセス、熱伝達油ストリーム、又は水で外部冷却されて凝縮し得る。当該留分は、下記の表１及び２に記載の特徴を有する。第１中間留分１３５は、主に他の製品の品質を支持するため、ブレンド油として製造される、中間カーボンブラック供給原料である。その一部は、還流して第３塔Ｃ３に戻されてもよく、又は貯蔵及び販売に送られてもよい。初期コールタール１０２の約５％未満が第１中間留分１３５として留出される。

【００２１】

第３塔Ｃ３からの第２の生成物は、第２中間留分１３８で、ＷＥＩ－Ｃ又はＡＷＰＡク

レオソート基油などのクレオソートとして使用される成分を含み得る。第２中間留分１３８は留出物ライン１３９から除去され、他のプロセス、熱伝達油ストリーム、又は水で外部冷却されて凝縮し得る。全粗製タール１０２の約１３～２２％が第２中間留分１３８として留出される。第２中間留分１３８は、下記の表１及び２に記載の特徴を有し、及び／又は３００℃までに最大１０％の留出、３５５℃までに最大６５～９０％の留出、特定の場合（特に欧州）で最大１０ｐｐｍのベンゾ（ａ）ピレンを特徴とする。留出した第２中間留分１３８の少なくとも一部は、還流のため第３塔Ｃ３に返送又は再循環され得る。第２中間留分１３８に含有されるクレオソートは、木材防腐剤など、他の産業で非常に有用であり、そのため、品質管理のための監視を、蒸留範囲及びベンゾ（ａ）ピレンの含有量を監視することで行ってもよい。第２中間留分１３８の品質は、その製造速度（好ましくは全粗製コールタール１０２の１４～２０％の範囲）、及び還流のため第３塔Ｃ３に再循環されたときの温度（好ましくは１００～１１５℃の範囲）によって制御される。

第３塔Ｃ３において抜頭タール１２５の蒸留から得られる第３の生成物は、重質留分１４１で、これは留出物ライン１４２から除去され、他のプロセス、熱伝達油ストリーム、又は水で外部冷却されて凝縮し得る。この重質留分１４１は、下記の表１に示すように、主にカーボンブラック供給原料を含むが第１中間留分１３５に見られない追加成分を有する成分の混合物でもあり、当該成分が重質留分１４１のＰＡＨレベル及び沸点を上昇する。更に、重質留分１４１は、ＱＩ及びトルエン不溶分の濃度がきわめて低く、実質的にゼロである。当該留分は、３５５℃までに最大１０％の留出も特徴とし得る。重質留分１４１の少なくとも一部分は、還流による更なる蒸留及び分離のために第３塔Ｃ３に戻され得る。全粗製タール１０２の約１４％が重質留分１４１として留去され得る。

【００２２】

コールタール製造システム１００の第１の実施形態に関する様々な留出物は、一般的に、下記の表１及び２に示す特徴を有し、その成分量は、製造されるピッチの標的軟化点に応じて変動し得る。

【表１】

表1

成分	軽質留分（合計%）	第1中間留分（合計%）	第2中間留分（合計%）	重質留分（合計%）
ベンゼン	0. 20			
トルエン	0. 30			
エチルベンゼン	0. 20			
m＋pキシレン	0. 30			
スチレン	0. 20			
oキシレン	0. 24			
3＋4エチルトルエン	0. 10	0. 07		
1, 3, 5トリメチルベンゼン	1. 14	0. 03		
フェノール	0. 73	0. 05		
1, 2, 3トリエチルベンゼン	0. 10	0. 08		
インダン	0. 48	0. 05	0. 08	
インデン	4. 53	0. 75	0. 01	
ナフタレン	62. 40	3. 49	0. 20	
メチルナフタレン	11. 75	11. 38	0. 20	0. 08
キノリン	0. 77	0. 37	0. 34	0. 03
アセナフテン	0. 70	17. 68	8. 20	0. 44
アセナフチレン	1. 09	7. 75	4. 23	0. 26
ジベンゾフラン	1. 29	0. 59	0. 43	0. 03
フルオレン	1. 85	10. 14	7. 53	0. 04
フェナントレン	1. 59	12. 70	26. 22	5. 23
アントラセン	0. 24	2. 90	4. 45	1. 46
カルバゾール		1. 78	4. 75	2. 02
4Hーシクロペンタ[def]フェナントレン		0. 89	3. 36	1. 35
フルオランテン		1. 33	8. 66	15. 13
ピレン		0. 51	3. 89	13. 86
ベンゾ[a]アントラセン			0. 01	5. 29
クリセン				5. 25
ベンゾフルオランテン				4. 84
ベンゾ(e)ピレン				1. 48
ベンゾ(a)ピレン				1. 76
沸点	80～340℃	248～425℃	265～437℃	308→496℃

【００２３】

【表２】

表2

成分	第1中間留分		第2中間留分		重質留分	
	軟化点 115℃(%)	軟化点 130℃(%)	軟化点 115℃(%)	軟化点 130℃(%)	軟化点 115℃(%)	軟化点 130℃(%)
インデン	0.4	0.6	0.1		0.1	0.1
ナフタレン	3.3-4.9	3.2-6.2	0.3-0.9	0.4-0.8	0.1	0.1
チオナフタレン	0.1-0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
キノリン	1.4-2.2	1.2-1.6	0.4-0.6	0.3-0.5	0.1	0.1
イソキノリン	0.5-0.7	0.4-0.6	0.1	0.1		
インドール	1.0-1.4	1.0-1.2	0.2-0.4	0.3		
2－メチルナフタレン	5.5-6.9	5.3-5.9	1.1-1.5	1.0-1.4	0.2	0.2
1－メチルナフタレン	2.6-3.2	2.4-2.8	0.5-0.7	0.5-0.7	0.1	0.1
ビフェニル	2.2-2.4	2.0-2.6	0.7	0.5-0.9	0.1	0.1
ジメチルナフタレン	2.7-3.1	2.5-3.1	0.8-1.0	0.7-1.1	0.1	0.2
アセナフテン	0.3-0.5	0.3-0.5	0.1	0.1	0.1	0.0
アセナフチレン	14.7-16.1	15.9-17.3	5.5-6.3	5.7-7.3	0.8-1.0	1.0
ジベンゾフラン	7.6-8.6	7.3-8.7	3.6-4.0	3.3-4.5	0.6-0.8	0.8
フルオレン	9.9-10.9	10.5-10.7	5.7-6.5	6.0-7.0	1.0-1.2	1.3
2－メチルフルオレン	0.6-0.8	0.7	0.5-0.7	0.6	0.1	0.1
1－メチルフルオレン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1
ジベンゾチオフェン	1.4-1.6	1.5	1.6-1.8	1.7-1.9	0.5	0.6
フェナントレン	19.6-22.6	21.4-22.0	25.7-30.1	28.2-30.8	7.5-8.5	9.0-10.0
アントラセン	5.3-5.9	5.6-5.8	6.4-8.2	7.9-8.9	2.1-2.5	2.5-2.9
カルバゾール	2.3-3.1	2.2-2.8	4.2-5.8	4.9-5.5	1.6-2.0	1.9-2.1
3－メチルフェナントレン	0.7	0.7	1.2-1.4	1.3	0.5	0.6
2－メチルフェナントレン	1.0	0.8-1.0	1.7-2.1	1.6-2.0	0.7-0.9	0.9
シクロペンタ[def]フェナントレン	1.5-1.7	1.5-1.7	3.2-3.8	3.4-3.6	1.4-1.6	1.6-1.8
(4＋1)－メチルフェナントレン	0.3	0.3	0.6-0.8	0.7	0.3	0.4
フルオランテン	3.9-5.1	3.5-4.5	14.5-17.3	13.3-15.5	14.5-16.1	16.2-18.2
ピレン	2.3-3.1	2.0-2.6	9.8-11.8	8.3-9.9	14.5-16.1	15.9-17.7
ベンゾ[a]フルオレン	0.2	0.1	0.7-0.9	0.6-0.8	3.1-3.5	3.4-3.6
ベンゾ[b]フルオレン	0.2	0.2	0.9-1.1	0.7-1.1	3.5-3.9	3.7-4.1
ベンゾ[a]アントラセン					8.2-8.7	9.1-9.7
クリセン					7.5-8.3	8.2-8.8
ベンゾ(bjk)フルオランテン					7.1-7.9	10.0-10.8
B(e)P					2.4-2.6	3.5-3.7
B(a)P					2.7-3.1	4.1-4.3

【００２４】

Ｃ３ボトムに残る残留物が所望のコールタールピッチ１５０であり、その品質は、限定するものではないが、その軟化点、３５５℃までの留出物のパーセンテージ、ＱＩ及びトルエン不溶分によって決定される。上記の３つのパラメータは全て、Ｃ３ボトム液体温度及び重質留分１４１製造速度によって制御される。好ましくは、得られるピッチ１５０の軟化点は１００～１４０℃の範囲であり、ＱＩは２０％以下である。更に、最終ピッチ１５０の灰分は好ましくは０．４％以下であり、３５５℃までの留出物は、好ましくは４％以下である。このシステム１００及びプロセスは、少なくとも約４０％のピッチ収率を生じ得る。このピッチ１５０は、第３塔Ｃ３からピッチ出口ライン１５１を経て除去されて、貯蔵、輸送、使用又は販売される。

【００２５】

ピッチ製造システム１００は、熱処理システム３００も含む。熱処理システム３００の詳細は、以下に図４Ａ及び４Ｂを参照して更に十分に示すが、熱処理プロセス３００は、

全ピッチ１５０収率を２～１０％増加し、合計で約４２～５０％の収率とし得ることに注意すべきである。特定の実施形態では、ピッチ収率は、４４％の全ピッチ収率という好ましい目標まで増加し得る。この追加のピッチ１５０は、蒸留された重質留分１４１を特定の予め選択した温度及び滞留時間で熱処理し、図２Ａに示すように、その後、熱処理生成物を第３塔Ｃ３に導入して、ピッチ製造システム１００においてピッチを更に蒸留及び分離することで得られる。

【００２６】

本発明は、図２Ｂに概略的に示すコールタールピッチ製造システム１００’の第２の実施形態も含む。コールタール１０２は、Ｃ１供給ライン１１０内で少なくとも１つの熱交換器（図示せず）を通るときに、約６．９ｂａｒ（１００ｐｓｉ）の圧力下で約１６０～１７０℃に加熱される。コールタール１０２は、オリフィス１１１を通って第１塔Ｃ１内へフラッシングされ、当該オリフィスでＣ１供給ライン１１０と第１塔Ｃ１とが流体連通して出会う。第１塔Ｃ１は、この実施形態において、約９００ｍｍＨｇ（１７．４ｐｓｉａ）の大気圧下における脱水装置である。Ｃ１供給ライン１１０と第１塔Ｃ１との間の圧力差が、湿潤コールタール１０２をフラッシングして、水蒸気と軽油（ベンゼン、トルエン及びキシレンなど）とをＣ１留出物１１２として分離する。前述のように、第１塔Ｃ１のボトムに残る残留物は乾燥タール１１４であり、これは乾燥タール１１４の含水量が約２．５％以下、好ましくは０．５％以下になるまで第１塔Ｃ１に残る。これは上記の乾燥タール１１４と同様の特徴を有する。

乾燥タール１１４は、Ｃ１－Ｃ２移送ライン１１５を通って第２塔Ｃ２へ移送され、第２塔は上記のように分留装置又は多段蒸留塔である。ここで、第２塔Ｃ２は約１２０～１８０ｍｍＨｇ（２．３～３．４８ｐｓｉａ）の圧力で真空下にあってもよく、約１８２～２３０℃の内部温度に加熱されてもよい。この製造システム１００’の第２の実施形態において、軽質留分１２２’が留出し、留出物ライン１２３によって回収される。軽質留分１２２’は、下記の表３に示す組成及び特徴を有し得る。中間留分１３８’も蒸留されて、第２塔Ｃ２から除去される。中間留分１３８’は、下記の表３に示す組成及び特徴を有し得る。Ｃ２ボトムは、残留物を循環させて蒸留を補佐するため、約３５０～３６５℃の温度までヒーター（図示せず）で加熱される。蒸留された軽質及び中間留分１２２’、１３８’は、併合して一緒に貯蔵されてもよく、又は別々に貯蔵されて、後で、例えば販売又は他の用途に使用できる精製クレオソート製造のためなどに処理されてもよい。

Ｃ２ボトムは抜頭タール１２５’を含有し、これは前述のものと同様の特徴を有し、約３５０～３６５℃の温度及び約１８０～２２０ｍｍＨｇ（３．４８～４．２５ｐｓｉａ）の圧力であってもよい。ただし、ピッチ製造プロセス１００’のこの第２の実施形態では、抜頭タール１２５’はＣ２－Ｃ４移送ライン１２６’を通して第２塔Ｃ２から第４塔Ｃ４へ移送される。第４塔Ｃ４は、上記の分留装置第３塔Ｃ３ではなく、フラッシュカラムである。抜頭タール１２５’は、オリフィス１１１（スパージャー又はその他の適切な導入開口部など）を通して第４塔Ｃ４’にフラッシングされ得る。第４塔Ｃ４は、圧力約４０～７０ｍｍＨｇ（０．７７～１．３５ｐｓｉａ）の真空下であってもよい。抜頭タール１２５が第４塔Ｃ４にフラッシングされると、重質留分１４１’が約２９０～３６５℃の温度で分離し、留出物ライン１４２を通して除去され得る。この重質留分１４１’は、下記の表３に示す組成及び特徴を有する。次いで、重質留分１４１’は、ピッチ製造を増加する熱処理のため、下記の熱処理システム３００へ移送される。熱処理システム３００を通った後、熱処理生成物はＣ１－Ｃ２移送ライン１１５に導入され、追加の分留及び蒸留のためＣ２供給原料に追加される。このプロセスを通じて製造されるピッチ１５０’の収率は、重質留分１４１’の熱処理なしの当初収率よりも２０～４０％増加している。

【００２７】

ピッチ製造システムの第２の好ましい実施形態によって製造される様々な留出物は、表３の特徴を有し得る。

【００２８】

【表３】

表3

成分	軽質留分（合計%）	中間留分（合計%）	重質留分（合計%）
ベンゼン	0. 16		
トルエン	0. 17		
エチルベンゼン	0. 07		
m＋pキシレン	0. 32		
スチレン	0. 23		
oキシレン	0. 13		
3＋4エチルトルエン	0. 00		
1, 3, 5トリメチルベンゼン	0. 00		
フェノール	0. 12		
1, 2, 3トリエチルベンゼン	0. 00		
インダン	1. 45	0. 07	
インデン	3. 21	0. 22	
ナフタレン	53. 76	12. 86	
メチルナフタレン	7. 58	0. 90	
キノリン	0. 61	5. 16	
アセナフテン	3. 79	0. 63	2. 35
アセナフチレン	1. 36	1. 96	0. 07
ジベンゾフラン	2. 26	3. 71	0. 29
フルオレン	2. 88	17. 03	0. 83
フェナントレン	4. 43	2. 91	9. 77
アントラセン	0. 97	1. 62	3. 19
カルバゾール		1. 61	1. 83
4Hーシクロペンタ[def]フェナントレン		2. 00	2. 00
フルオランテン		11. 56	16. 23
ピレン		8. 03	14. 74
ベンゾ[a]アントラセン		0. 50	4. 71
クリセン		1. 76	4. 98
ベンゾフルオランテン		0. 82	4. 09
ベンゾ(e)ピレン		0. 39	1. 16
ベンゾ(a)ピレン		0. 62	1. 46
沸点	80～340℃	265→496℃	279→496℃

【００２９】

図２Ｃに示すピッチ製造システム１００”の第３の実施形態では、コールタール１０２は、Ｃ１供給ライン１１０内で少なくとも１つの熱交換器（図示せず）を通るときに、約１０．９～１１．１ｂａｒ（１５８～１６１ｐｓｉ）の圧力下で約１２４～１８４℃に加熱される。コールタール１０２は、オリフィス１１１を通して第１塔Ｃ１内へフラッシングされ、当該オリフィスでＣ１供給ライン１１０と第１塔Ｃ１とが流体連通して出会う。第１塔Ｃ１は、この実施形態において、約５１．７ｍｍＨｇ（１５．６ｐｓｉａ）の大気圧下における脱水装置である。Ｃ１供給ライン１１０と第１塔Ｃ１との間の圧力差が、湿潤コールタール１０２をフラッシングして、水蒸気と軽油（ＢＴＸなど）とを約１１５℃の

温度を有するＣ１留出物１１２として分離する。前述のように、第１塔Ｃ１のボトムに残る残留物は乾燥タール１１４であり、これは乾燥タール１１４の含水量が２．５％以下、好ましくは約０．５％以下になり、温度が約２３０℃になるまで第１塔Ｃ１に残る。これは上記の乾燥タール１１４と同様の特徴を有し得る。

【００３０】

このシステム１００”の第３の実施形態は、ピッチ生成において油の蒸留と分離に４つの塔を使用する点で、前述の実施形態とは異なる。具体的には、乾燥タール１１４は第２塔Ｃ２へ移送され、該塔はＣ１－Ｃ２移送ライン１１５を通る分留装置であり、ヒーター（図示せず）で約２６２℃の温度に加熱され得る。軽質留分１２２”は、この第２塔Ｃ２から留去され、更なる分離のために還流され得る。軽質留分１２２”は、下記の表４に示す特徴を有し、ＲＣＯ及び他の軽油を含み得る。得られる抜頭タール１２５”は第２塔Ｃ２のボトムに生成し、更なる蒸留のためＣ２－Ｃ３移送ライン１２６を通して第３塔Ｃ３へ移送される。

第３塔Ｃ３において、タールは、中間留分１３８”を蒸留するためにヒーター（図示せず）で約３３０℃の温度に加熱され得る。上記中間留分１３８”は、表４に示す特徴を有する場合があり、クレオソート及び特定のカーボンブラック供給化合物を含み得る。中間留分１３８”は、更なる蒸留及び分解のため第３塔Ｃ３に還流される場合もある。得られる軟ピッチ１２７”は第３塔Ｃ３のボトムに生成し、所望のピッチに近い場合もあるが、軟化点が低すぎる（約９０℃の範囲など）場合もある。ピッチの軟化点を上昇させるには、更に油を除去しなければならない。

従って、軟ピッチ１２７”はＣ３－Ｃ４移送ラインを通して第４塔Ｃ４へ移送され、該塔は、差圧を利用して固体から油を除去するフラッシュカラムであってもよい。例えば、第４塔Ｃ４は、約８０６．８ｍｍＨｇ（１ｐｓｉａ）の真空下にあってもよい。差圧は、重質留分１４１”の留去を引き起こし、所望のコールタールピッチ１５０”を第４塔のボトムに残し、これは更なる使用又は販売のために除去され得る。重質留分１４１”は、温度約３１０℃及び圧力約７．６ｍｂａｒ（ｇ）（０．１１ｐｓｉ（ｇ））であってもよく、更に下記の表４に示す特徴を有し得る。

以下に詳述するように、プロセス１００”は、留出した重質留分１４１”の熱処理を、熱処理システム３００を通して継続する。熱処理された後、重質留分１４１”は、Ｃ３供給原料として抜頭タール１２５”と一緒にされる、又は中間留分１３８”の蒸留及びその後の新たに生成した追加ピッチからの重質留分１４１”の蒸留のため、別に第３塔Ｃ３に導入される。

【００３１】

コールタールピッチ製造システム１００”の第３の好ましい実施形態によって製造される留出物は、表４の特徴を有し得る。

【００３２】

【表４】

表4

成分	軽質留分 （合計%）	中間留分 （合計%）	重質留分 （合計%）
ベンゼン			
トルエン			
エチルベンゼン	0-0.58	0-0.55	
m＋pキシレン			
スチレン	0-0.43	0-0.32	
oキシレン			
3＋4エチルトルエン			
1，3，5トリメチルベンゼン	0-1.23	0-0.58	
フェノール			
1，2，3トリエチルベンゼン			
インダン	0.55-0.74	0-0.29	
インデン	6.45-6.58	3.00-4.28	0-0.28
ナフタレン	47.89-56.51	3.48-6.00	
メチルナフタレン	6.56-11.19	1.32-5.00	
キノリン	0-1.47		
アセナフテン	2.12-3.88	6.00-6.71	2.01-4.41
アセナフチレン	1.71-2.16	0-3.00	0-2.00
ジベンゾフラン	1.50-3.69	2.50-3.38	0.16-0.53
フルオレン	0.71-2.85	4.81-5.00	0.78-1.73
フェナントレン	0.04-0.96	17.00-17.11	6.51-12.81
アントラセン		1.55-3.00	2.25-4.18
カルバゾール		1.49-3.00	1.39-3.24
4H－シクロペンタ[def]フェナントレン		0-2.17	0-1.92
フルオランテン		10.00-13.60	14.82-18.35
ピレン		10.00-10.93	13.51-19.27
ベンゾ[a]アントラセン		2.50-2.53	5.18-5.46
クリセン		1.29-1.50	4.56-5.85
ベンゾフルオランテン		0.50-1.47	3.72-3.93
ベンゾ(e)ピレン		0.41-0.50	1.02-1.20
ベンゾ(a)ピレン		0.50-0.56	1.36-1.54
沸点	176～336℃	265→496℃	308→496℃

【００３３】

石油ピッチ

石油製品は、図３Ａ～３Ｃに示すように、石油ピッチ２５０製造の出発原料として使用され得る。例えば、図３Ａに示すように、デカント油などの石油留分は、概して油２０３として識別され、ピッチ製造の出発製品として使用される。デカント油２０３は、石油の接触分解から得られる重油の混合物である。デカント油は多くの点でコールタール１０２と似ているが、石油由来の脂肪族炭化水素をより多く含む点が異なり、このことがデカント油２０３処理の化学をより複雑にしている。しかし、ステップの多くは同様である。特定の実施形態では、ＥＣＢは、独立で又はデカント油と併合して、ピッチ製造２００のための油２０３として使用され得る。しかし、ＥＣＢは、特に蒸気としての安定性が低く、

爆発する傾向を示し得ることから、出発試薬として信頼性を持って扱うことは困難である。ＥＣＢは、一般的に含浸ピッチの製造にも適さない。デカント油は貯蔵安定性が非常に高く、取り扱いが容易であることから、少なくとも１つの実施形態において好ましくなり得る。石油ピッチ製造システム２００、２００’、２００”を、出発原料としてのデカント油２０３の使用に関して記載するが、硫黄分、炭素分、又はコークス値の特性が適切である石油の分解（接触分解など）から得られた重油又はその組成物が出発原料として使用され得ることは理解されるべきである。

【００３４】

図３Ａ～３Ｃ及び図３Ｄ～３Ｆに示す石油ピッチ製造システム２００、２００’、２００”の脱水及び蒸留特性は、それぞれ図２Ａ～２Ｃのコールタール製造システムｓ１００、１００’、１００”の当該特性に類似し得る。しかし、石油ピッチ製造システム２００、２００’、２００”は、各ステップにおける運転パラメータが異なり得る。異なるものとして明確に識別されない限り、コールタールの運転パラメータは石油にも等しく適用され得ることに当業者は注意すべきである。更に、図３Ａ～３Ｃに示すように、熱処理プロセス３００、３００’は、石油ピッチ２５０の製造の場合はプロセスの第１ステップとして出発原料の脱水及び蒸留の前に実施され得るのに対し、コールタールピッチ１５０製造の場合は脱水及び蒸留の後に実施される。これは主にデカント油の化学組成が、コールタールと比べて重質成分がなく、一般的に送達時の含水量が低いためである。従って、デカント油蒸留副生成物は一般的に独立した熱処理には適さない。従って、石油ピッチ製造システム２００、２００’、２００”における熱処理システム３００、３００’の投入物はデカント油２０３である。熱処理システム３００、３００’を、図４Ａ及び４Ｂを参照して、以下に更に詳細に記載する。該システムは、コールタールピッチ１５０、１５０’、１５０”の製造で使用したシステムと同じであってもよい。

【００３５】

図３Ａを参照すると、ピッチ製造システム２００の第１の実施形態において、デカント油２０３は最初に熱処理システム３００を通して処理され、次いで残りの蒸留システムへと送られる。具体的な処理経路は、バッチ処理又は連続処理のいずれであるかと、含水量とによって決定される。デカント油２０３が脱水を必要としない限り、以下に図３Ａ～３Ｃに関して述べるように、Ｃ１脱水装置を省いてもよく、当業者の知識にあるように、ストリーム３２６’と２１５とを併合してもよい。Ｃ１脱水装置が必要である限り又は潜在的に連続プロセスの一部として、デカント油２０３又は併合した軽質留分２２２、第１中間留分２３５、第２中間留分２３８、重質留分２４１又はこれらの任意の組み合わせ若しくは部分的組み合わせを、以下に更に詳述するように、熱処理システム３００又はＣ１脱水装置に再導入してもよい。その場合、図３Ｄ～３Ｆに示すように、デカント油２０３を、別の方法として、投入ストリーム３１０Ａを通してＣ１脱水装置に送ってもよい。後述するように、脱水後、デカント油を熱処理システム３００に導入するために産出ストリーム２１５Ａを通して熱処理に戻してもよい。更に、連続システムの一部として、留出物のストリーム２４３を、第１塔Ｃ１脱水装置に再導入するため、投入ストリーム３１０Ａを通して戻してもよい。脱水装置Ｃ１を使用する実施形態では、材料は第１塔Ｃ１脱水装置に導入及びフラッシングされる。入ってくる熱処理された油と第１塔Ｃ１との間の差圧により、ナフサ又はＢＴＸ（ベンゼン、トルエン及びキシレン）などの軽油がデカント油２０３の残部から分離され、これが留出物ライン２１３を通してＣ１留出物２１２として除去される。以下に更に詳述するように、ＢＴＸ及び他の軽油は、反応器３２０から抽出されてもよい。

残りの乾燥油２１４はＣ１－Ｃ２移送ライン２１５を通して分留装置第２塔Ｃ２へ移送されるか、又は上記のように熱処理に戻される。この第２塔Ｃ２は、油（ＲＣＯ及びクレオソートを含み得る）から軽質留分２２２を留去するため、事前にヒーターで約３５０～３６５℃の温度まで加熱される。軽質留分２２２はまた、更なる熱処理のためにシステム２００を通して、及び更なる蒸留のために軽質留分ストリーム２２４を通して、リサイクルに送られ得る。

Ｃ２ボトムの残留物は、抜頭熱処理油２２５を含み、該処理油は熱交換器へ移送されて、抜頭油２２５の温度を、第３塔Ｃ３（ここで更に蒸留される）に入る前に約３７５～４１５℃に上昇する。抜頭油２２５が蒸留されるにつれて、様々な留出物が石油ピッチ２５０から除去され得る。具体的には、カーボンブラック供給材料及び他の成分に相当する第１中間留分２３５が最初に留出され得る。第２中間留分２３８は、抽出され、わずかにより重い分子を含み得る。重質留分２４１は、最後に留出され、最も重い油及び成分を有し得る。これらの留出物の各々は、様々な組み合わせで併合されて、それぞれ第１中間留分ストリーム２３７、第２中間留分ストリーム２４０、及び重質留分ストリーム２４３を通して、更なる熱処理及び蒸留のためにシステム２００を通してリサイクルに送られ得る。後述するように、ピッチ２５０は、熱処理を通したリサイクルの前に除去しなければならないことに注意すべきである。図３Ａからわかるように、様々な留出物ストリーム２２４、２３７、２４０及び２４３は全て、任意の組み合わせ又は部分的組み合わせで併合されて、ピッチ製造プロセス２００の最初に熱処理システム３００に入る新鮮なデカント油２０３と合わせるための単一の投入物を形成してもよく、又は必要に応じてＣ１脱水装置に導入されてもよい。しかし、様々な留出物ストリーム２２４、２３７、２４０及び２４３は、リサイクルのため別々に熱処理システム３００に適用されてもよい。

【００３６】

ピッチ製造システム２００’の第２の実施形態は、図３Ｂに示すように、非常に似ているが、蒸留手順が異なる。具体的には、軽質留分２２２’及び中間留分２３８’は両方とも、３５０～４１５℃に加熱された第２塔Ｃ２で蒸留されてもよい。得られた抜頭油２２５’は、次いで、前述のとおりフラッシュカラムである第４塔Ｃ４へ移送される。重質留分２４１’は、この第４塔Ｃ４で蒸留されて、結果として石油ピッチ２５０’を生成する。軽質留分２２２’、中間留分２３８’及び重質留分２４１’の各々は、それぞれ軽質留分ストリーム２２４、中間留分ストリーム２４０及び重質留分ストリーム２４３の更なる熱処理及び蒸留のため、システム２００’を通してリサイクルに送られ、熱処理システム３００への再投入のために併合されてもよく、又は別々に投入されてもよい。

【００３７】

図３Ｃに示す、ピッチ製造システム２００”の第３の実施形態は、同様であるが、脱水及び蒸留プロセスに４つの塔を使用している点が異なる。この場合、軽質留分２２２”は、抜頭油２２５”生成の際に第２塔Ｃ２分留装置で除去され、中間留分２３８”は軟ピッチ２２７’生成の際に第３塔Ｃ３分留装置から除去され、重質留分２４１”は最終石油ピッチ２５０”生成の際に第４塔Ｃ４フラッシュカラムから除去される。軽質留分２２２”、中間留分２３８”及び重質留分２４１”の各々は、それぞれ軽質留分ストリーム２２４、中間留分ストリーム２４０及び重質留分ストリーム２４３を通した更なる熱処理及び蒸留のため、システム２００”を通してリサイクルに送られ、熱処理システム３００への再投入のために併合されてもよく、又は別々に投入されてもよい。

好ましい実施形態において、軽質留分２２２’、中間留分２３８’及び重質留分２４１’は、石油ピッチ製造システム２００’の第２の実施形態から誘導された状態で、下記の表５に示す特性を有し得るが、他の実施形態から誘導された留出物も同様となり得る。

【００３８】

【表５】

表5

成分	軽質留分 （合計%）	中間留分 （合計%）	重質留分 （合計%）
ベンゼン	0. 88		
トルエン	1. 00		
エチルベンゼン	1. 73		
m＋pキシレン	4. 00		
スチレン	1. 64		
oキシレン	5. 81		
3＋4エチルトルエン	1. 65	0. 20	
1, 3, 5トリメチルベンゼン	4. 88	0. 23	
フェノール	1. 35	0. 17	
1, 2, 3トリエチルベンゼン	5. 22	0. 08	
インダン	0. 53	0. 09	
インデン	0. 50	0. 14	
ナフタレン	0. 63	0. 90	0. 09
メチルナフタレン	1. 50	5. 06	0. 61
キノリン	0. 07	0. 26	0. 40
アセナフテン	0. 04	0. 87	0. 14
アセナフチレン	0. 03	1. 32	0. 15
ジベンゾフラン	0. 05	1. 32	0. 18
フルオレン	0. 06	1. 00	0. 11
フェナントレン		1. 73	1. 68
アントラセン		0. 47	0. 46
カルバゾール		0. 37	0. 30
4Hーシクロペンタ[def]フェナントレン		0. 46	1. 35
フルオランテン		1. 00	1. 43
ピレン		1. 57	6. 92
ベンゾ[a]アントラセン		0. 20	1. 47
クリセン		0. 05	2. 35
ベンゾフルオランテン		0. 17	0. 26
ベンゾ(e)ピレン			0. 11
ベンゾ(a)ピレン			0. 04
沸点	＞80～340℃	160～425℃	218～495℃

【００３９】

熱処理

本発明は、コールタールピッチ製造１００、１００’、１００”からの留出物、又は石油ピッチ製造２００、２００’、２００”は出発物質のデカント油を加熱するための熱処理システム３００、３００’も含む。熱処理システム３００、３００’の各々は、特定の温度及び保持時間を使用して、熱処理なしでは発生しないと思われる追加のピッチを製造するために熱処理された材料を濃縮し、それによって全ピッチ製造収率を増加する。これらのシステムは、意図的に互換可能であり、本明細書に記載のシステムのいずれかにおいて代用可能な実施形態を構成することは特記すべきである。

【００４０】

図４Ａは、熱処理システム３００の第１の実施形態を示す。システム３００への投入物はピッチ製造システムからであり、例えばコールタールピッチ製造１００からの重質留分１４１、石油ピッチ製造２００からのデカント油２０３又は軽質留分２２２と、中間留分２３８（又は第１及び第２中間留分２３５、２３８）と、重質留分２４１との組み合わせである。種類に関係なく、投入物は、熱処理投入ストリーム３１０を通って熱処理システム３００に入る。この投入材料は、２６５～３００℃の範囲の温度、流速約４～９ＭＴ／時での移動、及び圧力約３．３～７．５ｂａｒ（ｇ）（４７．８６～１０８．７８ｐｓｉ（ｇ））；より好ましくは２７３～２９３℃の範囲の温度、流速約５．５～９ＭＴ／時及び圧力約３．５～６．５ｂａｒ（ｇ）（５０．７６～９４．２７ｐｓｉ（ｇ））；更により好ましくは、約２７８～２８８℃の温度、流速約６．５～９ＭＴ／時及び圧力約３．８～５．５ｂａｒ（ｇ）（５５．１１～７９．７７ｐｓｉ（ｇ））；最も好ましくは、温度約２８３℃、流速約７ＭＴ／時、及び圧力約４．５ｂａｒ（ｇ）（６５．２７ｐｓｉ（ｇ））であってもよい。開示された流速は、プロセスの制限を意図するものではないことは特記すべきである。上記範囲を超える流速については、本明細書による変数の残りを再計算する必要があるにすぎない。熱処理投入ストリーム３１０は、直径５０．８ｍｍ（約２インチ）のパイプ又はその他の導管であってもよい。ポンプ３１１は、例えば圧力ポンプであるがこれに限定されず、熱処理投入ストリーム３１０に使用されて、中を通る投入材料を移動させ、圧力約６．２～１１．７ｂａｒ（ｇ）（８９．９２～１６９．６９ｐｓｉ（ｇ））、より好ましくは圧力約７．２～９．７ｂａｒ（ｇ）（１０４．４２～１４０．６９ｐｓｉ（ｇ））、更により好ましくは圧力約７．５～８．７ｂａｒ（ｇ）（１０８．７８～１２６．１８ｐｓｉ（ｇ））、最も好ましくは圧力約８．８ｂａｒ（ｇ）（１２７．６３ｐｓｉ（ｇ））まで加圧する。熱処理投入ストリーム３１０は、投入材料を熱交換器３１２に送り、熱交換器は投入材料の温度を約４５５～４９０℃、より好ましくは約４７０～４９０℃、更により好ましくは約４７５～４９０℃、最も好ましくは約４８０℃に上昇させる。投入材料は、熱交換器３１２からライン３１３（加熱されていてもよい）を通してプロセスヒーター３１４へと移動され、好ましくはその内部は乱流である。このプロセスヒーター３１４は、例えば誘導加熱であるがこれに限定されない任意の種類の熱反応器であってもよい。例えば、少なくとも１つの実施形態では、プロセスヒーター３１４は、熱伝達を促進する熱伝導性材料で出来たソーキングコイル３１５を含んでもよく、ソーキングコイル３１５はライン３１３と流体連通している。「熱伝導性」は、熱を伝達する、又は熱伝達を促進する材料を意味することを意図し、特定の加熱機構又は体制を意図するものではないことは理解されるべきである。必須ではないが、材料の投入ストリームの乱流は、プロセスヒーター３１４内において非常に望ましい。少なくとも１つの動力源３１６が存在してもよく、例えば交流（ＡＣ）、直流（ＤＣ）又はその他の種類の仕事、出力又はエネルギーをプロセスヒーター３１４に提供して、熱コイル３１５を加熱する。エネルギーの適用は、誘導加熱、炎、塩若しくは金属などの溶融材料、電気コイルなど、任意の公知の種類のものであってもよいことは特記すべきである。唯一の制約は、指定された量で熱を適用することである。投入材料は、コイル３１５及びプロセスヒーター３１４を通ると、約４７５～５１０℃の温度及び約４．２～１１．７ｂａｒ（ｇ）（６０．９２～１６９．６９ｐｓｉ（ｇ））の圧力、より好ましくは約５．２～９．７ｂａｒ（ｇ）（７５．４２～１４０．６９ｐｓｉ（ｇ））で約４９０～５１０℃、更により好ましくは約５．５～８．７ｂａｒ（ｇ）（７９．７７～１２６．１８ｐｓｉ（ｇ））で約４９５～５１０℃、最も好ましくは約６．８ｂａｒ（ｇ）（９８．６３ｐｓｉ（ｇ））で約５００℃になる。

加熱された材料は、反応器産出ライン３１７を通ってプロセスヒーター３１４を出て、反応器３２０へと移動する。反応器産出ライン３１７は、前の投入ストリーム３１０よりも小さい直径、例えば高速又は乱流移動の場合３１．７５ｍｍ（約５／４インチ）であってもよい。反応器３２０は、複数の容器、パイプ又は導管を含んでもよく、加熱された材料はそれを通って、熱処理のためにシステム３００内で所望の保持時間又は滞留時間を達成する。従って、反応器３２０は、所望の保持時間を達成するために、当業者に公知の様

々な長さ、形状、寸法及び配置を有してもよい。理論に束縛されるものではないが、加熱された材料は反応器３２０に導入され、連続ストリームとしてその中を通り、当該ストリームは一般に、従来の配管又はリザーバ流動特性の制限の範囲内で、均一又はほぼ均一な栓流及び速度で移動する。しかし、好ましくは、細長い容器において、長さ対直径比は約１０：１である。

【００４１】

例えば、少なくともこの第１の実施形態では、反応器産出ライン３１７は第１容器３２１と流体連通しており、加熱された材料を第１容器３２１に送達する。加熱された材料は高温であることから、第１容器３２１の内部容積は、酸素を第１容器３２１に入れないように、窒素又はアルゴンガスなどであるがこれらに限定されない不活性ガス３１８下にある。第１容器３２１は上記のように様々な形状及び／又は直径を有してもよく、少なくとも１つの実施形態において、長さ約１６ｍ、直径０．３ｍ（約１４インチ）を有してもよい。該容器はまた、加熱された材料の熱を保持し、温度を約５００℃に維持するため、断熱されていてもよい。第１容器３２１はまた、約６～７ｂａｒ（ｇ）（８７～１０１．５ｐｓｉ（ｇ））の圧力下にあり、当該圧力は、上記温度と共に、加熱された材料を液相に保つよう作用し、その結果材料はシステム３００内を容易に移動する。真の断熱状態は現実的に不可能であるが、第１容器３２１（及び、特に企図される単一容器の実施形態を含む、任意の他の実施形態の対応するセグメント）の温度は、その中を通る加熱された材料の横断面のかなりの部分が、ほぼ一定レベルに維持されることが意図され、これが「ほぼ一定の温度」として適宜識別される。この好ましい実施形態の目的で、プラス又はマイナス３０℃、より好ましくはプラス又はマイナス１０℃、最も好ましくはプラス又はマイナス５℃は、ほぼ均一とみなされる。更に、実用的な範囲内で、加熱された材料は、近似等流で出来るだけ均一に容器を通過することが意図される。

【００４２】

加熱された材料は、ボトムから第１容器３２１に入り、追加の加熱された材料が第１容器３２１に送達されるにつれて、液位が上昇する。加熱された材料は、第１容器３２１内を本質的に栓流で移動し、その結果、加熱された材料の分子は全て、可能な限り、ほぼ同じ速度で第１容器３２１内を移動する。容器の内面との流体相互作用の力学を考慮すると、全体的な栓流は達成の可能性が低いが、容器及び反応器３２０の設計は、全体として、できるだけ近似等流を達成すべきであることは理解されるべきである。第１容器３２１内の流動又は流速の変化は避けるべきである。これは、反応器３２０内における加熱された材料の分子の移動をできるだけ均一な速度に保つことで、分子の滞留時間を知ることができるようにするためである。滞留時間が長いほど、加熱された材料の分子は所与の反応温度に曝され、コークス形成の原因となり得るメソフェーズ生成のリスクが高くなる。従って、乱流は、ほぼ均一な栓流の発生に有用であるが、一部の分子が急速に移動する一方で、一部が渦又は局所的再循環に捕まる程ではない。過度の乱流によって生じるこの非一貫性は、熱処理プロセス３００の非一貫性を招き、従って該プロセスによって形成される追加ピッチ１５０、２５０の品質に有害であると考えられる。

加熱された材料が第１容器３２１の中を上昇すると、軽鎖（ｌｉｇｈｔ　Ｃｈａｉｎ）３２２を含有する蒸気が液体前方に生成する。これらの軽鎖３２２は、他の分子と結合できなかった又はピッチ生成中に副生成物として破断した、短い炭素鎖分子を含み得る。これらの軽鎖３２２は、更なる処理のために、スクラビング又は他の任意の非凝縮性ガス回収方法によって、第１容器３２１から除去され、回収され得る。理論に束縛されるものではないが、この蒸気材料は容器を通る流れの均一性を助ける。加熱された材料の液位が第１容器３２１の所定の出口点まで上昇すると、材料は、第１容器３２１及び第２容器３２４と流体連通している中間反応器ライン３２３に入る。中間反応器ライン３２３は、第１又は第２容器３２１、３２３よりも小さいか、ほぼ同じサイズであってもよい。少なくとも１つの実施形態では、中間反応器ライン３２３は直径７６．２ｍｍ（約３インチ）であり、好ましくは最大で第１容器３２１の直径の５分の１である。上記ラインは、加熱された材料を更なる保持のため第１容器３２１から第２容器３２４へ移送する。

【００４３】
少なくとも１つの実施形態では、第２容器３２４は、直径０．１５ｍ（約６インチ）及び長さ約５ｍを有する直立管又はその他の類似の細長い構造体であってもよい。当該容器は、更なる反応を抑えるために最小のサイズとすること、及び材料の熱を保存して約５００℃の温度を維持するために断熱することが望ましい。加熱された材料はまた、上記のように疑似等流又は栓流（本明細書で互換可能に用いられる）によって第２容器３２４を通って移動する。反応器産出ライン３２５は第２容器３２４と流体連通しており、加熱された材料を第２容器３２４から熱交換器３１２へ移送する。これは上記と同じ熱交換器３１２であってもよく、異なる熱交換器であってもよいが、好ましくは同じである。反応器産出ライン３２５は、高速移送のため、反応器産出ライン３１７と類似の直径、例えば３１．７５ｍｍ（約１．２５インチ）であってもよい。反応器３２０を出て熱交換器３１２に戻る加熱された材料は、反応器３２０を通って移動する間に多少の熱を失う場合があり、この時点で、約４６５～５１０℃、より好ましくは約４８０～５１０℃、更により好ましくは約４８５～５１０℃、最も好ましくは約４９０℃の温度を有し得る。この点で加熱された材料は、熱交換器３１２内で温度約２７５～３２５℃及び圧力約３．７～１１．７ｂａｒ（ｇ）（５３．６６～１６９．６９ｐｓｉ（ｇ））、より好ましくは約２８０～３１５℃及び５．２～９．７ｂａｒ（ｇ）（７５．４２～１４０．６９ｐｓｉ（ｇ））、更により好ましくは約２８８～３０５℃及び５．０～８．７ｂａｒ（ｇ）（７２．５２～１２６．１８ｐｓｉ（ｇ））、最も好ましくは約３００℃及び６．５ｂａｒ（ｇ）（９４．２７ｐｓｉ（ｇ））まで冷却され、圧力がわずかに低下する。この熱処理された材料は、熱処理への曝露によって生成した追加ピッチを含む。この追加ピッチを得るため、熱処理された材料は、ピッチ製造システム１００、１００’、１００”、２００’、２００’、２００”の様々な位置（実施形態及びシステムの種類によって異なる）で交差する産出ライン３２６によって、熱交換器３１２から運び去られ、熱処理生成物を蒸留及び油の除去による追加ピッチ抽出のために送達する。具体的には、産出ライン３２６はコールタールピッチ製造システム１００及び１００”のＣ２－Ｃ３移送ライン１２６と交差して、それぞれ図２Ａ及び２Ｃに示すように、追加Ｃ３供給原料となってもよく；図２Ｂに示すように、コールタールピッチ製造システム１００’のＣ１－Ｃ２移送ライン１１５に入って、追加のＣ２供給原料となってもよく；図３Ａ～３Ｃに示すように、石油ピッチ製造システム２００、２００’、２００”において、第１塔Ｃ１に直接入って、脱水及びその後の蒸留が行われてもよい。他の実施形態は、熱処理生成物を、ピッチ製造システムに沿った異なる点で導入してもよい。コールタール実施形態において、熱処理した材料を、抜頭タール１２５、１２５”又は乾燥タール１１４と組み合わせると、温度、流速及び圧力が更に低下し、その結果、Ｃ３供給原料又はＣ２供給原料はそれぞれ、約３５８～３７５℃、流速約９８～１３０m^3／時、及び圧力約２．３～５．５ｂａｒ（ｇ）（３３．３５～７９．７７ｐｓｉ（ｇ））、より好ましくは約３６２～３７３℃、約９９～１２０m^3／時、及び約２．５～４．９ｂａｒ（ｇ）（３６．２６～７１．０７ｐｓｉ（ｇ））、更により好ましくは約３６４～３７０℃、約９９～１１０m^3／時及び約２．８～４．５ｂａｒ（ｇ）（４０．６１～６５．２７ｐｓｉ（ｇ））、最も好ましくは約３６７℃、約９９m^3／時及び約３．５ｂａｒ（ｇ）（５０．７６ｐｓｉ（ｇ））となり得る。任意の連続プロセスにおいて、熱処理された材料に含有される他の油は、これらの残留する他の油を更なる処理及び追加ピッチ生成のために熱処理システムに再導入する前に、熱処理によって生成したピッチから分離する必要があることを特記すべきである。理論に束縛されるものではないが、追加の熱処理時にメソフェーズ又はコークスが生成する可能性が高いことから、ピッチ材料を熱処理する場合、ピッチを熱処理に再導入する前に蒸留によって分離すべきであることは、一般的に理解されるであろう。

【００４４】
熱処理システム３００における加熱された材料の滞留時間は、互換可能に「滞留時間」又は「保持時間」と呼ばれる場合がある。これは熱処理プロセスの持続時間であって、加熱された材料が熱交換器３１２から反応器３２０を通って冷却のため熱交換器３１２に戻

る回路を形成するのに要する時間として定義され得る。この回路は、加熱された材料が約５００℃の高温に曝される時間、すなわち、メソフェーズ生成を避けるよう注意を払う必要がある時間を定める。滞留時間は、システムの厳密な温度及び圧力に応じて変動する場合があり、温度又は圧力が高いほど、対応する滞留時間は短くなる。少なくとも１つの実施形態では、熱処理システム３００は、投入材料を、温度約５００℃及び圧力約６．０～７．０ｂａｒ（ｇ）（８７～１０１．５ｐｓｉ（ｇ））で、約３～７分、好ましくは７分間、加熱するステップを含む。

ピッチ製造システム１００、１００’、１００”からの様々な蒸留留分は、上記のようにかなり十分に定義され、特徴付けされる。従って、コールタール出発原料、重質留分１４１に一貫性があることは、様々なパラメータ間の固有の関係はやや複雑であるものの、保持時間及び反応温度が比較的予測可能であることを意味する。以下は、重質留分の熱処理プロセスの運転パラメータのいくつかの代表的範囲である。

【００４５】

【表６】

表6

パラメータ	最大範囲		好ましい範囲		最も好ましい範囲		目標
温度(℃)	475～510		490～510		495～510		500
圧力[bar(g)(psi(g))]	490℃で 3.2 (46.2)	510℃で 10.7 (155)	490℃で 4.2 (60.7)	510℃で 8.7 (126)	495℃で 4.5 (65.1)	510℃で 7.7 (111.5)	5.8 (83.9)
保持時間[分]	475℃で 49.2	510℃で 3.0	490℃で 23.6	510℃で4.3	495℃で 16.3	510℃で 5.7	500℃で 7.4
ピッチ収率[%]	45	15	40	20	35	25	30

【００４６】

コールタール重質留分の熱処理に関して、様々な流速におけるピッチ収率予測のためのパラメータの追加計算を、下記の表７に示す。これは上記と同じ複雑な関係に基づく。

【表７】

表7

流速[lp／時]	温度(℃)	圧力 [bar(g)(psi(g))]	ピッチ収率予測 [%]	保持時間 [分]
1250	470	>3.4(50)	22.7	16.4
	475	>3.7(54)	25.6	16.3
	480	>4.1(60)	28.8	16.2
	485	>4.3(63)	32.3	16.1
	490	>4.6(66)	36.2	16.0
	495	>4.9(71)	40.3	15.9
	500	>5.1(74)	44.6	15.8
	505	>5.7(83)	48.8	15.7
1000	470	>3.4(50)	26.3	20.5
	475	>3.8(55)	29.6	20.4
	480	>4.1(60)	33.2	20.3
	485	>4.3(63)	37.1	20.1
	490	>4.6(66)	41.3	20.0
	495	>4.9(71)	45.5	19.8
	500	>5.1(74)	49.9	19.7
	505	>5.7(83)	54.7	19.6
750	470	>3.4(50)	31.5	27.4
	475	>3.8(55)	35.4	27.2
	480	>4.1(60)	39.5	27.0
	485	>4.3(63)	43.9	26.9
	490	>4.6(66)	48.5	26.7
	495	>4.9(71)	53.2	26.5
	500	>5.1(74)	58.1	26.3

【００４７】

熱処理システム３００’の第２の実施形態を図４Ｂに示す。これもピッチ製造システムのいずれかと接続して使用され得る。このような熱処理がない場合、ピッチは、最初のデカント油２０３の約１５～２５％の量で製造され得る。本明細書に記載の熱処理をシステム３００’に用いると、収率は約２５～３０％増加して、合計ピッチ収率は約４０～５０％となる。留出物がリサイクルされ更に熱処理される場合、全ピッチ収率は、出発原料及び留出物の品質レベルに応じて、約６０～８０％まで増加し得る。

熱処理システム３００’のこの実施形態では、熱処理システム３００’全体の運転パラメータの一部が異なり得るように、反応器３２０’の構成要素は前述のものとはわずかに異なり得る。事前試験計画の非限定例として、投入材料は、熱処理システム３００’に入るときに、温度約４９～１０４℃、流速約７．２～１３．１ＭＴ／時、及び圧力約１．４～４．８ｂａｒ（ｇ）（２０～７０ｐｓｉ（ｇ））であり得る。圧力ポンプ３１１は、２０．７ｂａｒ（ｇ）（３００ｐｓｉ（ｇ））において約２ｇｐｍで作動する高圧供給ポンプであり得るが、他の速度及び圧力も企図される。圧力ポンプ３１１は、投入材料が熱交換器３１２に入る前に、投入材料の流速を約２０．３ＭＴ／時まで、圧力を約１３．８～１８．０ｂａｒ（ｇ）（２００～２６０ｐｓｉ（ｇ））まで上昇し得る。

熱交換器３１２は、より高温の成分（例えばシステム３００’において下流からの加熱された生成物）を、熱交換器３１２に通すことで、投入材料の温度を約４１３～４３０℃に上昇させる。そこから、材料はプロセスヒーター３１４へ移送され、該ヒーターで投入材

料の特徴に応じて約４６５～５００℃の温度まで更に加熱される。
【００４８】
前述の実施形態のように、プロセスヒーター３１４は誘導加熱されるかソーキングコイルであってもよく、１MWの出力で作動する表示の変換器などであるがこれに限定されない任意の好適な動力源３１６で駆動されてもよい。動力源３１６からプロセスヒーター３１４及び／又はその中のコイル３１５へは複数の接続があり、それはコイル３１５の３周毎などの定間隔であってもよい。ただし、プロセスヒーター３１４に十分な動力を提供する任意の構成が企図される。プロセスヒーター３１４は、十分な長さのコイル３１５をその中に有してもよく、投入材料が反応器出口ライン３１７を通ってプロセスヒーター３１４を離れる前に、所望の目標温度に維持及び加熱する。
反応器出口ライン３１７は反応器３２０’の第１容器３２１’と流体連通している。この第１容器３２１’は、前述のとおり、栓流反応器であってもよい。加熱された材料は、ボトムから第１容器３２１’に入り、ほぼ均一な速度で上昇することで、乱流を避け、加熱された材料の全分子について同じ流速を維持する。第１容器３２１’は、圧力約６．９～１３．８ｂａｒ（ｇ）（１００～２００ｐｓｉ（ｇ））、好ましくは６．９～１２．１ｂａｒ（ｇ）（１００～１７５ｐｓｉ（ｇ））の範囲であってもよく、更に、高温であることを考慮して、第１容器３２１’内に存在する酸素を制限するため、窒素又はアルゴンなどの不活性ガス３１８下であってもよい。加熱された材料は、第１容器３２１’に入るとき、好ましくは約４８２．２～４９６℃であり得る。当該材料は、第１容器３２１’を上方に移動するにつれて、多少の熱、例えば約２０～３０℃を失う場合がある。
【００４９】
実施形態において、第１容器３２１’は、その一部に沿って画定された、好ましくは容器３２１’の頂部付近の離脱ゾーン（ｄｉｓｅｎｇａｇｅｍｅｎｔ　ｚｏｎｅ）３２８を含み得る。離脱ゾーン３２８は、第１容器３２１’の残りの部分よりも大きい直径（従って大きい内部容積）を有する。実施形態において、この追加スペースは、ピッチ製造プロセスでピッチ１５０、２５０を生成しなかった小さい炭化水素分子を含む蒸気を、液体から分離し、ＬＣ１　３２２’として除去させ得る。この抽出はまた、発泡（これは乱流を発生することから望ましくない）を制限し得る。これらのＬＣ１　３２２’は、第１容器３２１’の頂部まで上昇する。ＬＣ１　３２２’は、約４３７．８～４４３．３℃の温度であってもよく、好ましくは離脱ゾーン３２８の上方の点で．第１容器３２１’から除去され得る。除去されたＬＣ１　３２２’は、凝縮器に送られてもよく、そこで凝縮され、及び／又は汚染防止デバイスで熱分解される。
ＬＣ２　３３３は、離脱ゾーン３２８において泡及び／又は蒸気として生成し得る。ＬＣ２　３３３は非凝縮性ガスを含有し、第１容器３２１’の離脱ゾーン３２８から除去されて、第２容器３２４’へ移送され得る。好ましい実施形態では、追加の軽鎖ＬＣ２　３３３は、第２容器３２４’の長手方向中央点で該容器に入る。第１容器３２１’内の加熱された材料の液位が特定のレベルまで上昇するにつれて、第１容器３２１’から出た液体の加熱された材料も、中間反応器ライン３２３’を通って第２容器３２４’へ移送される。第１容器３２１’からの加熱された材料は、第２容器３２４’を通る追加の栓流のために第２容器３２４’のＬＣ２　３３３と併合される。第２容器３２４’はまた、不活性ガス３１８下にあり、不活性ガスは第１容器３２１’のガスと同じでも異なっていてもよい。加熱された材料は、第２容器３２４’内で、第１容器３２１’内と実質的に同じ温度及び圧力であるが、加熱された材料が反応器３２０’を通る際に多少の損失を生じ得る。
第２容器３２４’の頂部に集まる蒸気は、軽鎖ＬＣ３　３４０として除去されてもよく、その後ＬＣ１　３２２’と併合されて、凝縮により液体に戻されてもよい。上記の併合されたＬＣ１　３２２’及びＬＣ３　３４０は、ナフサを含有してもよく、ナフサは、販売又は更なる使用のため、ナフサ精製装置で精製及び分離されてもよい。ＬＣ１　３２２’及びＬＣ３　３４０の残りは、上記のように熱分解されてもよい。第２容器３２４’のボトムは熱処理された材料を含有し、その後冷却のため反応器産出ライン３２５を通して熱交換器３１２に戻される。冷却後、熱処理された材料は、実施形態及びシステムの種類に応じて、

ピッチ製造システム１００、１００’、１００”、２００’、２００’、２００”に戻り、上記と同様の交差点を有する。あるいは、熱処理された材料は、反応器３２０’から塔Ｃ１へ戻されてもよく、従来手段によって温度が低下されてもよい。

システム３００’の第２の実施形態を使用した熱処理プロセスの滞留時間は、少なくとも使用温度に応じて変動する。例えば、約４８２．２～５００℃の温度の加熱されたコールタール材料は、熱処理プロセス２００’を約１０～２０分の保持時間で通過するのに対し、約５３７．８℃の温度の場合は、約５分の保持時間しか持続しなくてもよい。更に低い反応温度の場合、最長で６０分の保持時間が可能である。これらは、ほんの数例の非限定例である。

【００５０】

投入材料を本発明の熱処理システム３００’に１回通すことで、ピッチ収率が２．５倍に増大し、熱処理なしの場合のピッチ収率約１５％と比べて、約４０％の全ピッチ収率が得られることが明らかになっている。追加ピッチ１５０、２５０は、投入材料をリサイクルして熱処理システム３００’に少なくとも１回通すことによって、複数回ではなくても、更に発生し得る。ただし、ピッチ負荷が増えるとメソフェーズ蓄積が起こる危険がある。従って、いくつかの実施形態では、熱処理生成物を蒸留に通して得られるピッチ１５０、２５０を除去し、熱処理システム３００’に再度リサイクルしないことが有益、又は必要になることさえあり得る。これは、ピッチ１５０、２５０中のメソフェーズ生成を制限又は防止する。

【００５１】

コールタール１０２の出発原料と比べて、デカント油２０３は、バッチ間で組成及び濃度のばらつきが大きい。これは、温度と、保持時間と、圧力との間の関係に複雑さを増す原因となる。しかし、＞４７％のコークス値及び＜０．７％のメソフェーズという所望のピッチパラメータは、許容可能なピッチ収率増加の上限と下限を制御する。増加が大きすぎる又は小さすぎると、コークス値が不十分又はメソフェーズが多すぎる、のいずれかのピッチを生成するからである。上記の限度から、熱処理したデカント油における保持時間と温度の間の関係は、次式で記載できる。

$２５＝０．１（（１．８\times T_r＋３２）－T_c）＋０．１（R_t）$

式中、２５は、熱処理なしで得られる収率に対する収率増加のパーセント（少なくとも４７％のコークス値及び０．７％の以下メソフェーズという所望のピッチパラメータによって決定される）であり；T_rは摂氏単位の反応温度であり；T_cは６５３であり、R_tは分単位の保持時間である。最初の０．１は、華氏温度１度に対する収率（％）増加を示し、２つ目の０．１は、１分追加ごとの収率（％）増加を示す。特定のシステムの制約に応じて、上記の式は、保持時間R_t又は反応温度T_rに関して、それぞれ以下のように表すこともできる。

$R_t＝２５０－（１．８\times T_r＋３２）＋T_c$

【数１】

$$T_r = \frac{(250 - R_t + T_c) - 32}{1.8}$$

【００５２】

本発明に記載の好ましい実施形態において、デカント油２０３の熱処理の場合、T_r反応温度は４５４～４８３℃の範囲であり、R_t保持時間は３～２５分の範囲である。興味深いことに、２５％の収率増加（上記式で「２５」及び「２５０」に対応する）は、－５～０のＡＰＩ比重を有するデカント油２０３出発原料に等しく良好に当てはまる。上記よりも高い又は低い収率は、許容できないレベルのメソフェーズ又は不十分なコークス値のいずれかを生じる傾向がある。石油産業で一般的に理解されているように、ＡＰＩ比重と比重（ＳＰ）には以下のような関係がある：

【数２】

$$API = \frac{141.5}{SG}$$

【００５３】

従って、石油ピッチ製造２００”におけるデカント油２０３の比重は、システム２００”の運転パラメータを変える場合があるが、上記の式はデカント油２０３出発原料の様々な比重に等しく良好に当てはまる。

反応温度及び反応時間を予測するための上記式は、平均的な反応器勾配（ｒｅａｃｔｏｒ　ｇｒａｄｉｅｎｔ）の場合、本明細書に開示された熱処理システム３００’を使用した石油留出物の熱処理プロセスの運転パラメータについて、以下の表８に示す代表的範囲を提供する。

【００５４】

【表８】

表8

反応温度（分）	温度（℃）	ピッチ収率（質量%）	コークス値（質量%）	全メソフェーズ
1	496	54	47.3	0.9
2.5	482	47.5	49.4	0.6
5	482	53.7	49.2	0.4
10	482	54.3	50.5	0.5
10	468	43	47.3	0.1
10	477	53.7	48.0	0.2
20	459	44.7	47.7	0.6
20	460	43.8	49.4	0.3
20	463	46.4	47.8	0.6
20	459	47.5	50.1	0.5
20	468	40.0	47.6	0.0
20	471	40.0	50.0	0.7

【００５５】

本明細書の好ましい実施形態の上記特徴及びその他の特徴は、以下の非限定例により例証され得る。

【実施例】

【００５６】

以下の実施例は、本明細書に記載のピッチ製造システム及び／又は熱処理システムの特定のパラメータの決定及び／又は試験において誘導された実験データを提供する。特定の実施形態への参照が適宜示される。

【００５７】

実施例１　重質留分除去率の決定

上記のコールタールピッチ製造システム１００の第１の実施形態の第３塔Ｃ３からピッチ製造システム１００の全体的性能を損なうことなく重質留分１４１を除去し得る最大流速を決定するために、ある実験を実施した。重質留分１４１の熱処理は、Ｂ（ａ）Ｐの分離のため、並びに得られるピッチ１５０の高い軟化点（例えば、約１３０℃、メトラー法）を維持するために、重要である。

ピッチ収率を５％増加するという目標を仮定し、熱処理システム３００に必要な流速を

次のように計算した。年間タール生産量を約３００，０００ＭＴ／年と仮定すると、この数字の５％は約１５，０００ＭＴ／年であり、これが要求される追加ピッチとなる。この１５，０００ＭＴ／年という速度を予測収率の３０％で除算すると約５０，０００ＭＴ／年で、３００日／年の運転日で除算すると、追加で５％のピッチ収率を達成するための熱処理システム３００の流速は、１６６ＭＴ／日又は７ＭＴ／時となる。

コールタールピッチ製造システム１００は、典型的には、ピッチ製造のために約３１．５ＭＴ／時の速度で運転され得る。重質留分１４１が、熱処理プロセス３００を約７ＭＴ／時の速度で通過するには、ピッチ製造の速度を同様に低下する必要がある。このことから、ピッチ製造速度の十分な低下が達成されれば、既存のピッチ製造プロセスを妨げることなく追加のピッチ収率を達成できるか否かを判定するために試験を実施した。

これを試験するため、第３塔Ｃ３から留出物ライン１４２へのバルブを様々な量で部分的に閉じることで、重質留分１４１の熱処理ドローを試験的にシミュレートした。これは、油のドローの流速を制限した。５５％閉鎖（通常位置）から開始し、次いで３５％閉鎖、３０％及び２５％閉鎖と、閉鎖率の異なる４種のバルブ位置を試験した。各バルブ位置について、流速を測定して、シミュレートした重質留分１４１のドローを監視した。システムの効果を監視するために熱負荷も測定し、得られたピッチの軟化点（メトラー）を、ピッチ製造プロセスの品質管理として測定した。他の項目も、コントロールとして測定した。分離の影響の理解を深めるために、Ｂ（ａ）Ｐ及び蒸留間隔も測定した。これらの試験の結果を下記の表９にまとめる。

【００５８】

【表９】

表9

流量計バルブ閉鎖[%]	55	35	30	25
重質留分流速[MT／時]	31. 5	22. 4	18. 8	10. 8
重質留分生成速度	6. 5	6. 5	6. 3	6. 5
E3熱負荷[MW]	1. 32	1. 20	1. 09	0. 70
重質留分ゾーン冷却[MW]	1. 04	0. 85	0. 72	0. 27
重質留分トレイ温度[℃]	279. 4	288. 2	293. 7	301. 4
フラッシュ圧力[mbara]	112. 5	116. 7	114. 4	112. 6
第2中間留分トレイ温度[℃]	207. 3	211. 7	214. 8	220. 8
第2中間留分バルブ(コントロール)	100(低温)	100(低温)	100(低温)	100(低温)
頂部圧力[mbar(a)]	73. 5	74. 2	75. 9	78. 0
第1中間留分収率[－]	6. 9	7. 2	8. 4	10. 0
重質留分トレイレベル[%]	80. 52	77. 74	78. 48	70. 42
推定メトラー[℃]	128. 0	130. 3	127. 8	127. 7
B(a)P[ppm]	－	－	3. 69	3. 95
蒸留間隔[0～300℃]	－	－	1	1
蒸留間隔[0～355℃]	－	－	76	68

【００５９】

この結果は、ピッチ製造システム１００の通常運転を維持しながら、重質留分１４１熱処理流速を低下できることを示す。これは、流速低下の熱負荷に対する影響によって実証される。５５％におけるプロセス条件は、標準的な運転条件でありながら、通常変動の一部を示す。これは、第２中間留分トレイ温度が、２１０℃の通常温度とは異なることからわかる。

通常運転は維持されているものの、第２中間留分冷却ループは最大を超えていることに

注目すべきである。このため、第２中間留分トレイ温度は実験が進むにつれて上昇し、それが第１中間留分収率の増加を招いた。第２中間留分冷却が最大に達することは、特に重質留分速度の低下により追加の冷却負荷が除去された場合に、問題である。

総じて、温度管理と実験結果の両方が、塔の冷却が不十分であることを示す。追加の流れが管理ループから除去されると、この効果は増大する。従って、冷却負荷の損失を克服するため、又はエネルギー入力を低減するために、追加の冷却が必要となり得る。

上記の結果は、合わせると、７ＭＴ／時の流速を用いた熱処理は可能であるが、低ＰＡＨクレオソート製造には、追加の冷却が必要となり得ることを示す。

【００６０】

実施例２　反応器温度の決定

熱処理システム３００のフルスケール適用を更に設計するため、いくつかの基本事例を、特にプロセスヒーター３１４温度について評価した。ここでは、４２０、４４５、４７１、４９７及び５２２℃の温度を評価した。この評価の下限は、反応性の限度を示した予備的オートクレーブの結果に基づく。上限は、重質留分の自然発火温度（測定値５４２℃）に基づく。安全上の理由から、最終反応器温度は５２２℃に制限される。

過去の実験で、重質留分は、メソフェーズ又はコークスを形成することなく、５５０℃の温度で５．２分間処理できることが明らかになっている。更に、長い保持時間に関する過去の実験から、以下の表１０に示すデータが得られた。

【００６１】

【表１０】

表10

温度(℃)	保持時間（時間）	収率:（軟化点115℃）
395	4	15．7
401	2	10．6
420	5	26．7

【００６２】

これらの過去のデータに基づき、速度論に基づくシミュレーションを、実施例１から識別されたように、７ＭＴ／時の重質留分流速と、全体で３０％という所望のピッチ収率とを使用して決定した。これらの速度論的計算は、以下の表１１に示すデータを提供する。

【００６３】

【表１１】

表11

出口反応器温度	420	445	471	497	522
反応器容積[m^3]	17．9	8．2	3．71	1．74	0．82
保持時間[分]	142．7	64．3	28．6	13．1	6．1
必要入力エネルギー[kW]	360	374	376	391	383

【００６４】

実験室で使用した最大保持時間は５．２分である。表１１からわかるように、計算結果の大部分は、この時間をはるかに超えた。従って、これらの速度論的計算は、反応速度を過大評価する可能性がある。

【００６５】

実施例３　様々な温度及び保持時間の試験－コールタール

重質留分をピッチに変換する熱処理の実現可能性を評価するための試験を実施した。こ

れらの初期実験は、３６５～５１０℃の様々な温度及び４．５分～２時間の範囲の保持時間で実施した。これらの結果から反応定数を導出した。反応が吸熱か否かを測定するために、反応器を十分に断熱し、測定された反応器の温度がオーブンの温度によるものではなく、内部の重質留分によることを確実として、２つの追加実験を断熱的に実施した。実験は、栓流反応器を用いて実施した。

実験は全て、同じ一般的方法で実施した。重質留分を供給タンクに入れ、回転ポンプで反応器に通した。反応器は、プレヒーターを有するオーブンに収容され、２９９～３３０ｍＬの範囲の異なるサイズの反応器も使用した。重質留分をポンプで反応器に通し、所与の温度で所定の保持時間を得た。オーブンの後、重質留分を、冷却コイルを通して温度を低下させた後、廃棄物タンク又はサンプルタンクに進めた。反応器の温度が安定になった後、サンプル回収を実施した。ほとんどの実験で、１０００ｇのサンプルが回収された。

重質留分が実験を通して液体であることを確実とするため、すべてのパイプにヒートトレースを追加した。供給タンクは１００℃、冷却コイルは１８０℃、サンプル及び廃棄物タンクは１５０℃に維持した。温度センサーをプレヒーター及び反応器上の複数の場所に設置し、重質留分の温度プロファイルを追跡した。実験中は、不活性雰囲気とするために窒素パージフローを使用した。実験は、重質留分の蒸気圧力に打ち勝つために高圧で実施した。実験は、一般に、約６．９ｂａｒ（ｇ）（１００ｐｓｉ（ｇ））で実施した。

得られた熱処理油は、サンプルのピッチ収率を確認するために蒸留する必要があった。蒸留のため、減圧蒸留を用意した。各蒸留は、丸底フラスコ内で約４００ｇのサンプルで実施した。使用した蒸留塔は、長さ１ｍのビグリューカラムであった。全てのサンプルを、完全真空下で蒸留した。ボトム温度は、蒸留開始時に２５０℃に設定し、その後、十分な油が蒸留されて期待した収率が得られるまで徐々に上昇させた。ピッチが適切な融点範囲の１０５～１３０℃にないとき、蒸留を最初から再度実施した。２回目の蒸留の間、より高融点又は低融点のピッチを製造するため、それぞれ、より多い又は少ない留出物が留去されるように、ボトム温度を上昇又は低下させた。

熱処理油、ピッチ及び留出物について、数種類の分析を実施した。熱処理油を、フーリエ変換赤外分光法（ＦＴＩＲ）で測定して、芳香族性を計算した。ピッチの融点を測定した。融点が許容されるには、１０５～１３０℃である必要があった。ピッチのＱＩを測定した。ＱＩはできるだけ低いことが望ましかった。ピッチをＢ（ａ）Ｐについても分析した。ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）を留出物に実施して、重質留分中の化合物の変換率を計算し、反応定数を計算した。油の一部を、ガスクロマトグラフィー質量分光法（ＧＣＭＳ）でも測定し、ＧＣの結果と比較した。

様々な試験のデータを下記の表１２にまとめる。

【００６６】

【表１２－１】

表12

実験	F18024	F18025	F18027	F18028	F18029	F18031	F18032	F18033	F18034
ピッチ収率%	13.83	16.55	38.31	37.23	23.94	17.79	30.45	45.24	55.01
メトラー[℃]	103.35	126.35	125.8	119.7	128.85	116.9	119.25	121.85	118.8
QI%	0.1	0.08	0.11	0.00	0.513	0.22	0.84	0.2	0.31
訂正ピッチ収率	11.34	18.97	40.62	38.23	26.90	18.20	31.36	46.70	55.82
反応器容積[ml]	205.89	205.89	205.89	139.52	139.52	139.52	205.89	205.89	205.89
平均温度[℃]	479.2	501.5	539.8	538.0	521.8	499.7	519.8	551.2	562.7
保持時間[分]	4.7	4.5	4.4	2.9	3.0	3.1	4.5	4.2	4.1

【００６７】
【表１２－２】

実験	F19008	F19012	F19015	F19016
ピッチ収率%	27. 6	24. 54	19. 13	30. 42
メトラー[℃]	111. 35	129. 85	119. 9	118. 7
QI%		0. 19	0	
訂正ピッチ収率	26. 82	27. 71	20. 18	31. 21
反応器容積[ml]	67	327. 0	326. 7	326. 7
平均温度[℃]	528	465. 2	488. 8	514. 4
保持時間[分]	1. 78	37. 8	8. 6	8. 2

【００６８】
これらのデータは、試験した温度及び保持時間に対するピッチ収率（%）の増加を示し、重質留分の熱処理がピッチ収率を増加し得ることを示唆した。
反応が吸熱か否かを試験するための断熱実験の結果を下の表１３に示す。
【表１３】
表13

実験	F19020	F19021
反応器入口[℃]	482	499. 8
反応器中央[℃]	483	499. 8
反応器出口[℃]	483. 75	500. 8

【００６９】
実施例４　様々な温度及び保持時間の試験－石油
石油由来デカント油の熱処理について、様々な実験室スケールの試験を、様々な温度及び保持時間で実施した。未加工のデカント油を、１３．８ｂａｒ（ｇ）（２００ｐｓｉ（ｇ））で一定のオートクレーブ内でヒートソーキングにより実施した。デカント油が所望の温度に加熱されるにつれて、わずかなラグタイムが生じた。所望の温度に熱処理した後、生成物を急冷してヒートソーキングを中止し、メソフェーズ生成を制限した。熱処理プロセス中に生成したピッチを蒸留によって単離して、未反応のデカント油を除去し、得られたピッチをコークス値及びメソフェーズにより特性決定した。これらの実験の結果を下記の表１４にまとめる。
【００７０】

【表１４】

表14

温度における時間（分）	ラグタイム（分）	処理時間（分）	温度（℃）	ピッチ収率（質量%）	コークス値（質量%）	全メソフェーズ
0	1	1	496	54	47.3	0.9
2.5	2	4.5	482	47.5	49.4	0.6
5	2	7	482	53.7	49.2	0.4
10	2	12	482	54.3	50.5	0.5
10	2	12	468	43	47.3	0.1
10	2	12	477	53.7	48.0	0.2
20	5	25	459	44.7	47.7	0.6
20	5	25	460	43.8	49.4	0.3
20	2	22	463	46.4	47.8	0.6
20	5	25	459	47.5	50.1	0.5

【００７１】

上記実験の各々で、＞４７％のコークス値及び＜０．７％のメソフェーズを特徴とする許容可能なピッチが生成された。

記載した好ましい実施形態には、細部に多数の変更、変形及び変化を行うことができることから、上記の記載及び添付図面に記載の事項は全て、例示であって限定的な意味ではないと解釈されることを意図する。従って、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲及びその法的等価物によって決定されるべきである。以上、本発明を説明した。

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

〔１〕予め選択された出発原料からピッチを誘導する方法であって、

（ｉ）石油系デカント油と（ｉｉ）コールタール系重質留出油とからなる群から出発原料を選択するステップと、

前記出発原料を、流動可能な液相中で、熱伝達を促進する伝導性材料で少なくとも部分的に構築された導管に導入するステップと、

前記出発原料を収容した前記導管の前記熱伝導性部分に、制御された方法で熱を適用し、前記出発原料の温度を、約３．２～２０．７ｂａｒ（ｇ）（４６～３００ｐｓｉ（ｇ））の圧力において４５９～５３５℃に上昇させるステップと、

前記導管の前記熱伝導性部分の少なくとも一部を通る前記出発原料の近似等流を、併合ストリーム中のメソフェーズ生成を０．７％以下に制限しながら前記出発原料の一部をピッチに変換するのに十分な時間にわたって、ほぼ一定の温度に維持するステップと、

前記併合ストリームの温度を２７５～３８５℃に低下させるステップと、

前記ピッチを前記併合ストリームから分離し、（ｉ）前記石油系デカント油に関して少なくとも２５％、及び（ｉｉ）前記コールタール系重質留出油に関して少なくとも１５％、のピッチ収率を得るステップと、

を含む、方法。

〔２〕前記出発原料は、約３．２～１０．７ｂａｒ（ｇ）（４６～１５５ｐｓｉ（ｇ））の範囲の圧力において４７５～５１０℃の範囲の温度に上昇されたコールタール系重質留出油である、前記〔１〕に記載の方法。

〔３〕前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、３．０～４９．２分の範囲の時間にわたって発生する、前記〔２〕に記載の方法。

〔４〕前記ピッチ収率は、１５～４５％の範囲である、前記〔２〕に記載の方法。

〔５〕前記温度は約４７５℃であり、前記圧力は約３．２ｂａｒ（ｇ）（約４６．２ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約４９．２分間発生して、約４５％のピッチを生じる、前記〔２〕に記載の方法。

〔６〕前記温度は約５１０℃であり、前記圧力は約１０．７ｂａｒ（ｇ）（約１５５ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約３分間発生して、約１５％のピッチを生じる、前記〔２〕に記載の方法。
〔７〕前記出発原料は、約４．２～８．７ｂａｒ（ｇ）（６０．７～１２６ｐｓｉ（ｇ））の範囲の圧力において、４９０～５１０℃の範囲の温度に上昇されたコールタール系重質留出油である、前記〔１〕に記載の方法。
〔８〕前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、４．３～２３．６分の範囲の時間にわたって発生する、前記〔７〕に記載の方法。
〔９〕前記ピッチ収率は、２０～４０％である、前記〔７〕に記載の方法。
〔１０〕前記温度は約４９０℃であり、前記圧力は約４．２ｂａｒ（ｇ）（約６０．７ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約２３．６分間発生して、約４０％のピッチを生じる、前記〔７〕に記載の方法。
〔１１〕前記温度は約５１０℃であり、前記圧力は約８．７ｂａｒ（ｇ）（約１２６ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約４．３分間発生して、約２０％のピッチを生じる、前記〔７〕に記載の方法。
〔１２〕前記出発原料は、約４．５～７．７ｂａｒ（ｇ）（６５．１～１１１．５ｐｓｉ（ｇ））の範囲の圧力において、４９５～５１０℃の範囲の温度に上昇されたコールタール系重質留出油である、前記〔１〕に記載の方法。
〔１３〕前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、５．７～１６．３分の範囲の時間にわたって発生する、前記〔１２〕に記載の方法。
〔１４〕前記ピッチ収率は、２５～３５％の範囲である、前記〔１２〕に記載の方法。
〔１５〕前記温度は約４９５℃であり、前記圧力は約４．５ｂａｒ（ｇ）（約６５．１ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約１６．３分間発生して、約３５％のピッチを生じる、前記〔１２〕に記載の方法。
〔１６〕前記温度は約５１０℃であり、前記圧力は約７．７ｂａｒ（ｇ）（約１１１．５ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約５．７分間発生して、約２５％のピッチを生じる、前記〔１２〕に記載の方法。
〔１７〕前記出発原料は、約５．８ｂａｒ（ｇ）（約８３．９ｐｓｉ（ｇ））の圧力において約５００℃の温度に上昇されたコールタール系重質留出油である、前記〔１〕に記載の方法。
〔１８〕前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約７．４分間発生して、約３０％のピッチを生じる、前記〔１７〕に記載の方法。
〔１９〕前記出発原料は、－５～０の範囲のＡＰＩ比重を有する石油系デカント油であり、前記出発原料は、約５．５～２０．７ｂａｒ（ｇ）（８０～３００ｐｓｉ（ｇ））の圧力を、ほぼ一定の温度で、次式による時間にわたって適用され：

$$２５＝０．１（（１．８\times T_r+３２）－T_c）＋０．１（R_t）$$

［式中、T_rは摂氏単位の反応温度であり、T_cは６５３であり、R_tは分単位の保持時間である］、少なくとも２５％のピッチ収率増加を生じ、前記ピッチは少なくとも４７質量％のコークス値を有する、前記〔１〕に記載の方法。
〔２０〕前記出発原料は、約５．５～２０．７ｂａｒ（ｇ）（８０～３００ｐｓｉ（ｇ））の範囲の圧力において、４５９～４９６℃の範囲の温度に上昇された石油系デカント油である、前記〔１〕に記載の方法。
〔２１〕前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、１～２５分の範囲の時間にわたって発生する、前記〔２０〕に記載の方法。
〔２２〕前記ピッチ収率は４０～５４．３％の範囲であり、コークス値は４７．３～５０．５質量％である、前記〔２０〕に記載の方法。
〔２３〕前記温度は約４９６℃であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約１分間発生して、約４７．３質量％のコークス値を有するピッチを約５４％生じる、前記〔２０〕に記載の方法。
〔２４〕前記温度は４６８～４８２℃の範囲であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温

度で、約１０分間発生して、４７．３～５０．５質量％の範囲のコークス値を有するピッチを約４３～５４．３％の範囲で生じる、前記〔２０〕に記載の方法。
〔２５〕前記温度は４５９～４７１℃の範囲であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約２０分間発生して、４７．７～５０．１質量％の範囲のコークス値を有するピッチを約４０～４７．５％の範囲で生じる、前記〔２０〕に記載の方法。
〔２６〕前記導管は、前記出発原料が乱流でその中を流れる熱伝導セクションと、前記出発原料が近似等流でその中を流れる反応器セクションとを更に備える、前記〔１〕に記載の方法。
〔２７〕前記出発原料の前記温度は、前記熱伝導性セクションで上昇され、前記反応器セクションで、ほぼ均一レベルに維持される、前記〔２６〕に記載の方法。
〔２８〕前記導管への導入前に前記出発原料を加温する追加ステップを更に含む、前記〔１〕に記載の方法。
〔２９〕前記加温ステップ及び前記温度低下ステップは、共通の熱交換器内で同時に達成される、前記〔２８〕に記載の方法。
〔３０〕（ｉ）石油系デカント油と（ｉｉ）コールタール系重質留出油とからなる群から選択される出発原料から誘導される、０．７％未満のメソフェーズ含有量を有するピッチ生成物であって、
前記出発原料を、流動可能な液相中で、熱伝達を促進する伝導性材料で少なくとも部分的に構築された導管に導入するステップと、
前記出発原料を収容した前記導管の前記熱伝導性部分に、制御された方法で熱を適用し、前記出発原料の温度を、約３．２～２０．７ｂａｒ（ｇ）（４６～３００ｐｓｉ（ｇ））の圧力において４５９～５３５℃に上昇させるステップと、
前記導管の前記熱伝導性部分の少なくとも一部を通る前記出発原料の近似等流を、前記出発原料の一部をピッチに変換するのに十分な時間にわたって、ほぼ一定の温度に維持するステップと、
前記併合ストリームの温度を２７５～３８５℃に低下させるステップと、
前記ピッチ部分を前記併合ストリームから分離するステップと、
を含む方法によって誘導される、ピッチ生成物。
〔３１〕前記出発原料は、約４３．２～１０．７ｂａｒ（ｇ）（４６～１５５ｐｓｉ（ｇ））の範囲の圧力において、４７５～５１０℃の範囲の温度に上昇されたコールタール系重質留出油である、前記〔３０〕に記載の方法。
〔３２〕前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、３．０～４９．２分の範囲の時間にわたって発生する、前記〔３１〕に記載の方法。
〔３３〕前記ピッチの収率は、１５～４５％の範囲である、前記〔３１〕に記載の方法。
〔３４〕前記温度は約４７５℃であり、前記圧力は約３．２ｂａｒ（ｇ）（約４６．２ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約４９．２分間発生して、約４５％のピッチを生じる、前記〔３１〕に記載の方法。
〔３５〕前記温度は約５１０℃であり、前記圧力は約１０．７ｂａｒ（ｇ）（約１５５ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約３分間発生して、約１５％のピッチを生じる、前記〔３１〕に記載の方法。
〔３６〕前記出発原料は、約４．２～８．７ｂａｒ（ｇ）（６０．７～１２６ｐｓｉ（ｇ））の範囲の圧力において、４９０～５１０℃の範囲の温度に上昇されたコールタール系重質留出油である、前記〔３０〕に記載の方法。
〔３７〕前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、４．３～２３．６分の範囲の時間にわたって発生する、前記〔３６〕に記載の方法。
〔３８〕前記ピッチ収率は、２０～４０％である、前記〔３６〕に記載の方法。
〔３９〕前記温度は約４９０℃であり、前記圧力は約４．２ｂａｒ（ｇ）（約６０．７ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約２３．６分間発生して、約４０％のピッチを生じる、前記〔３６〕に記載の方法。
〔４０〕前記温度は約５１０℃であり、前記圧力は約８．７ｂａｒ（ｇ）（約１２６ｐｓ

ｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約４．３分間発生して、約２０％のピッチを生じる、前記〔３６〕に記載の方法。
〔４１〕前記出発原料は、約４．５～７．７ｂａｒ（ｇ）（６５．１～１１１．５ｐｓｉ（ｇ））の範囲の圧力において４９５～５１０℃の範囲の温度に上昇されたコールタール系重質留出油である、前記〔３０〕に記載の方法。
〔４２〕前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、５．７～１６．３分の範囲の時間にわたって発生する、前記〔４１〕に記載の方法。
〔４３〕前記ピッチ収率は２５～３５％の範囲である、前記〔４１〕に記載の方法。
〔４４〕前記温度は約４９５℃であり、前記圧力は約４．５ｂａｒ（ｇ）（約６５．１ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約１６．３分間発生して、約３５％のピッチを生じる、前記〔４１〕に記載の方法。
〔４５〕前記温度は約５１０℃であり、前記圧力は約７．７ｂａｒ（ｇ）（約１１１．５ｐｓｉ（ｇ））であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約５．７分間発生して、約２５％のピッチを生じる、前記〔４１〕に記載の方法。
〔４６〕前記出発原料は、約５．８ｂａｒ（ｇ）（約８３．９ｐｓｉ（ｇ））の圧力において約５００℃の温度に上昇されたコールタール系重質留出油である、前記〔３０〕に記載の方法。
〔４７〕前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約７．４分間発生して、約３０％のピッチを生じる、前記〔４６〕に記載の方法。
〔４８〕前記出発原料は、－５～０の範囲のＡＰＩ比重を有する石油系デカント油であり、前記出発原料は、約５．５～２０．７ｂａｒ（ｇ）（８０～３００ｐｓｉ（ｇ））の圧力を、ほぼ一定の温度で、次式による時間にわたって適用され：

$$２５＝０．１（（１．８\times T_r+３２）－T_c）＋０．１（R_t）$$

［式中、T_rは摂氏単位の反応温度であり、T_cは６５３であり、R_tは分単位の保持時間である］、少なくとも２５％のピッチ収率増加を生じ、前記ピッチは少なくとも４７質量％のコークス値を有する、前記〔３０〕に記載の方法。
〔４９〕前記出発原料は、約５．５～２０．７ｂａｒ（ｇ）（８０～３００ｐｓｉ（ｇ））の範囲の圧力において４５９～４９６℃の範囲の温度に上昇された石油系デカント油である、前記〔３０〕に記載の方法。
〔５０〕前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、１～２５分の範囲の時間にわたって発生する、前記〔４９〕に記載の方法。
〔５１〕前記ピッチ収率は４０～５４．３％の範囲であり、コークス値は４７．３～５０．５質量％である、前記〔４９〕に記載の方法。
〔５２〕前記温度は約４９６℃であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約１分間発生して、約４７．３質量％のコークス値を有するピッチを約５４％生じる、前記〔４９〕に記載の方法。
〔５３〕前記温度は４６８～４８２℃の範囲であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約１０分間発生して、４７．３～５０．５質量％の範囲のコークス値を有するピッチを約４３～５４．３％の範囲で生じる、前記〔４９〕に記載の方法。
〔５４〕前記温度は４５９～４７１℃の範囲であり、前記近似等流は、前記ほぼ一定の温度で、約２０分間発生して、４７．７～５０．１質量％の範囲のコークス値を有するピッチを約４０～４７．５％の範囲で生じる、前記〔４９〕に記載の方法。
〔５５〕前記導管は、前記出発原料が乱流でその中を流れる熱伝導セクションと、前記出発原料が近似等流でその中を流れる反応器セクションとを更に備える、前記〔３０〕に記載の方法。
〔５６〕前記出発原料の前記温度は、前記熱伝導性セクションで上昇され、前記反応器セクションで、ほぼ均一レベルに維持される、前記〔５５〕に記載の方法。
〔５７〕前記出発原料を前記導管への導入前に加温する追加ステップを更に含む、前記〔３０〕に記載の方法。
〔５８〕前記加温ステップ及び前記温度低下ステップは、共通の熱交換器内で同時に達成

される、前記〔５７〕に記載の方法。
〔５９〕前記併合ストリームからの前記ピッチ部分の前記分離は、蒸留によって達成される、前記〔１〕に記載の方法。
〔６０〕予め選択された出発原料からピッチを誘導するための連続方法であって、前記ピッチ部分を前記出発原料として分離した後で、前記〔１〕に記載の前記併合ストリームをリサイクルするステップを含む、方法。
〔６１〕（ｉ）石油系デカント油と（ｉｉ）コールタール系重質留出油とからなる群から選択される出発原料からピッチを誘導するための熱処理システムであって、前記熱処理システムは、
少なくとも１つの成分セクションを有する導管を含み、前記少なくとも１つの成分セクションは、少なくとも部分的に、熱伝達を促進する伝導性材料で構成され、前記導管は、前記導管の前記熱伝導性材料部分の少なくとも一部を選択的に含み得る第１端部と、第２端部と、その間の中間部分とを有し、
前記導管の前記熱伝導性部分は、４５９～５３５℃の最大温度及び約３．２～２０．７ｂａｒ（ｇ）（４６～３００ｐｓｉ（ｇ））の最大圧力を有し、
前記導管の前記中間部分は、前記出発原料の連続する近似等流を、ほぼ一定の温度で、併合ストリームにおけるメソフェーズ生成を０．７％以下に制限しながら、前記出発原料の少なくとも一部をピッチに変換するのに十分な時間にわたって、維持するようなサイズ及び形状であり、（ｉ）前記石油系デカント油に関して少なくとも２５％、及び（ｉｉ）前記コールタール系重質留出油に関して少なくとも１５％、のピッチ収率を得る、
熱処理システム。
〔６２〕前記導管の前記中間部分は、反応器セクションを更に含む、前記〔６１〕に記載の熱処理システム。
〔６３〕前記熱伝導性セクションは、加熱セクションを更に含む、前記〔６１〕に記載の熱処理システム。
〔６４〕前記加熱セクションは、誘導加熱される、前記〔６３〕に記載の熱処理システム。
〔６５〕前記加熱セクションは、細長いコイル導管である、前記〔６３〕に記載の熱処理システム。
〔６６〕前記加熱セクションはそれを通して前記出発原料の乱流を誘発するようなサイズである、前記〔６３〕に記載の熱処理システム。
〔６７〕前記反応器セクションは、前記出発原料をほぼ一定の温度で維持するための少なくとも１つの保持容器を更に含む、前記〔６２〕に記載の熱処理システム。
〔６８〕前記反応器セクションは、それを通して前記出発原料の近似等流を維持するための少なくとも１つの保持容器を更に含む、前記〔６２〕に記載の熱処理システム。
〔６９〕前記反応器セクションは、複数の容器を更に含む、前記〔６２〕に記載の熱処理システム。
〔７０〕前記反応器セクションは、少なくとも１つの細長い円筒形状の容器を更に含む、前記〔６２〕に記載の熱処理システム。
〔７１〕前記反応器セクションは、不活性雰囲気を更に含む、前記〔６２〕に記載の熱処理システム。
〔７２〕非凝縮性ガスの回収のための空間を更に含む、前記〔６２〕に記載の熱処理システム。
〔７３〕前記導管に導入の前に、前記併合ストリームから前記出発原料へ熱エネルギーを交換するための熱交換器を更に含む、前記〔６１〕に記載の熱処理システム。
〔７４〕前記複数の容器は、第１及び第２の容器を更に含み、前記第１容器は前記第２容器よりも大容量のサイズである、前記〔６９〕に記載の熱処理システム。
〔７５〕前記第２容器は最小限のサイズである、前記〔７４〕に記載の熱処理システム。
〔７６〕前記容器は細長く、長さ対直径比が１０：１以上である、前記〔６８〕に記載の熱処理システム。
〔７７〕前記ほぼ一定の温度は、プラス又はマイナス３０℃の範囲内である、前記〔６１

〕に記載の熱処理システム。
〔７８〕前記ほぼ一定の温度は、プラス又はマイナス１０℃の範囲内である、前記〔７６〕に記載の熱処理システム。
〔７９〕前記ほぼ一定の温度は、プラス又はマイナス５℃である、前記〔７６〕に記載の熱処理システム。
〔８０〕０．７％以下のメソフェーズ含有量を有するピッチを石油系デカント油から誘導して、ピッチ収率を少なくとも２５％増加するための蒸留システムであって、
前記石油系デカント油を回収及び処理してそこからピッチを誘導するための前記〔６１〕に記載の熱処理システムと、
前記熱処理された石油系デカント油を受け取って、ピッチを含む成分留分に分留するため、前記熱処理システムと流体連通した少なくとも１つの蒸留塔と、
を含む、蒸留システム。
〔８１〕複数の蒸留塔を更に含む、前記〔８０〕に記載の蒸留システム。
〔８２〕前記蒸留塔のうちの少なくとも１つがフラッシュ蒸留を更に含む、前記〔８１〕に記載の蒸留システム。
〔８３〕前記デカント油は、前記蒸留塔における前記ピッチの除去の後に、前記熱処理システムに再循環される、前記〔８０〕に記載の蒸留システム。
〔８４〕コールタール系重質留出油から０．７％以下のメソフェーズ含有量を有するピッチを誘導して、少なくとも１５％のピッチ収率を得るための蒸留システムであって、
コールタールを受け取り、ピッチ及びコールタール系重質留出油を含む成分留分に分留するための少なくとも１つの蒸留塔と、
前記コールタール系重質留出油を受け取り、処理して、そこからピッチを誘導するための、前記少なくとも１つの蒸留塔システムと流体連通した前記〔６１〕に記載の熱処理システムと、
を含む、蒸留システム。
〔８５〕複数の蒸留塔を更に含む、前記〔８４〕に記載の蒸留システム。
〔８６〕前記蒸留塔のうちの少なくとも１つがフラッシュ蒸留を更に含む、前記〔８５〕に記載の蒸留システム。
〔８７〕前記蒸留塔のうちの少なくとも１つが脱水器を更に含む、前記〔８５〕に記載の蒸留システム。
〔８８〕前記コールタール系重質留出油は、前記蒸留塔における前記ピッチの除去の後に、前記熱処理システムに再循環される、前記〔８４〕に記載の蒸留システム。

【図面】

【図１Ａ】

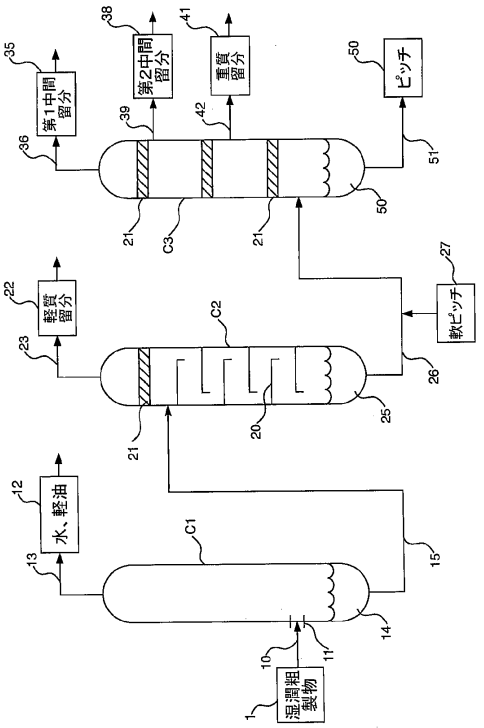


FIG. 1A（従来技術）

【図１Ｂ】

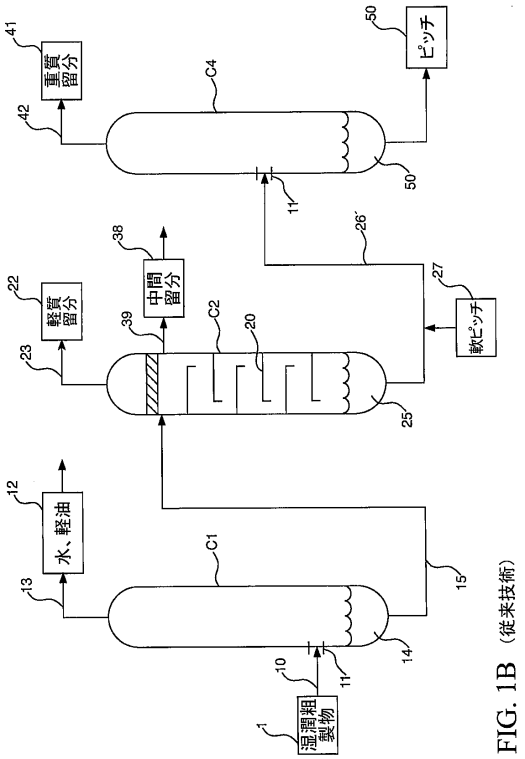


FIG. 1B（従来技術）

【図１Ｃ】

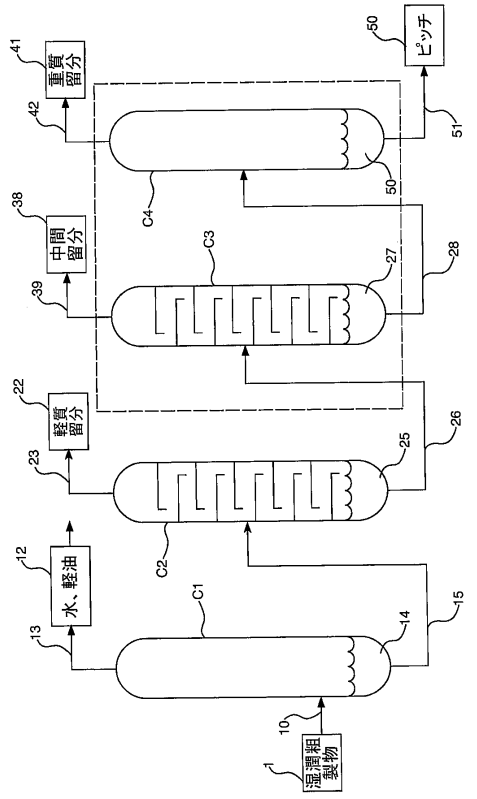


FIG. 1C（従来技術）

【図２Ａ】

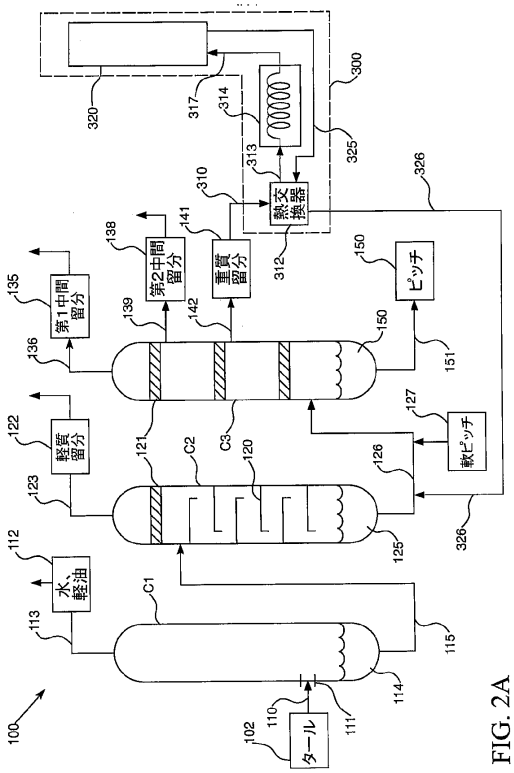


FIG. 2A

【図２Ｂ】

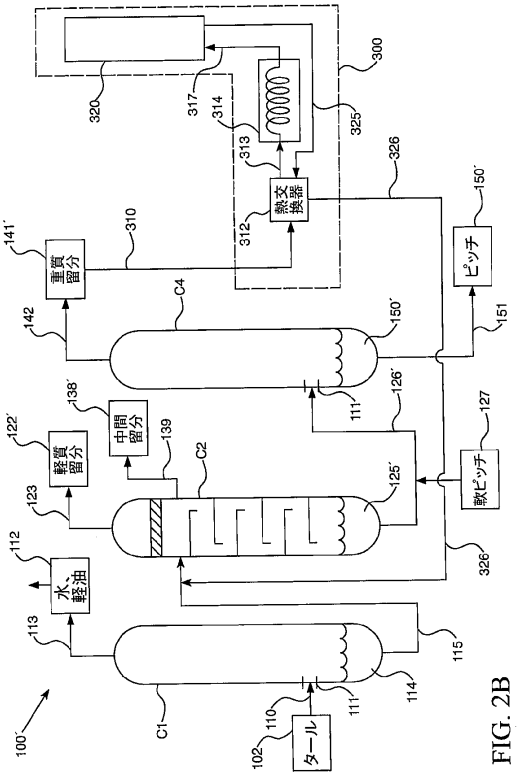


FIG. 2B

【図２Ｃ】

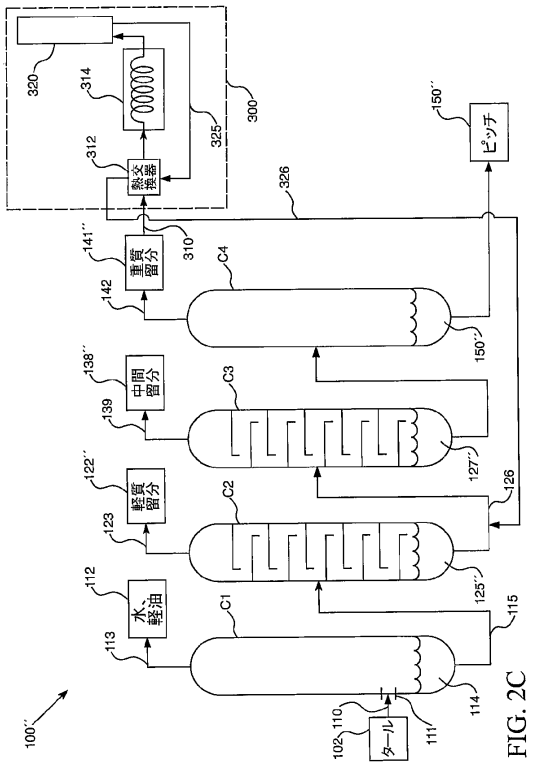


FIG. 2C

【図３Ａ】

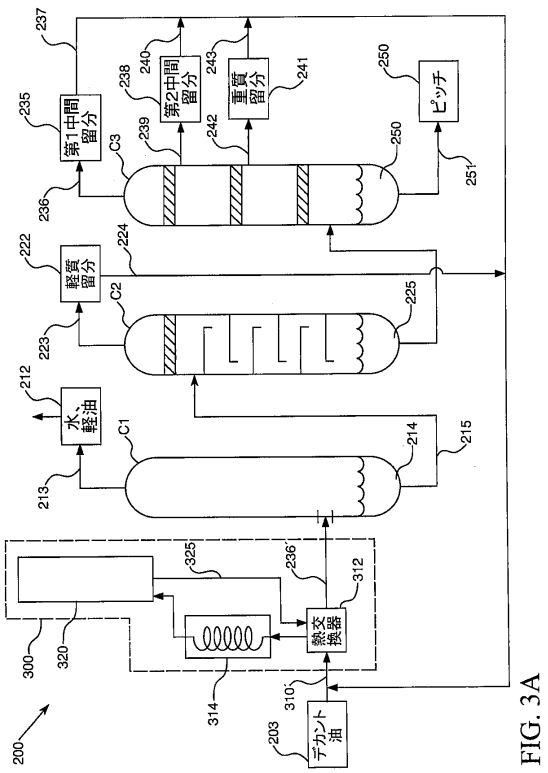


FIG. 3A

【図３Ｂ】

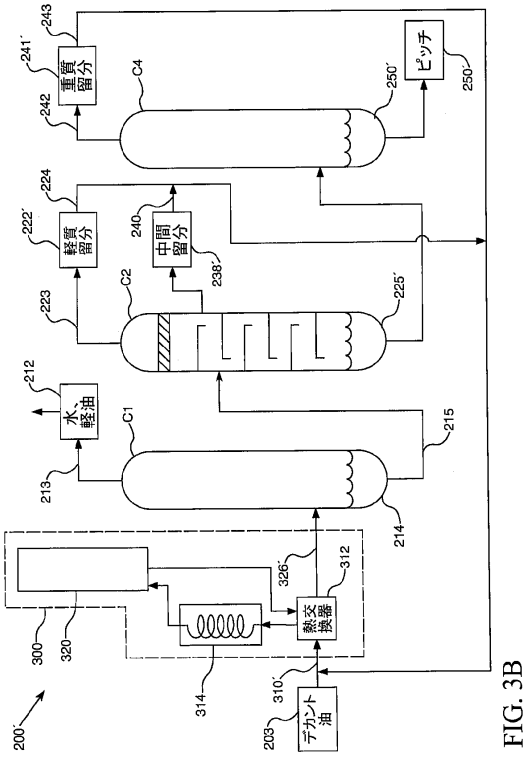


FIG. 3B

【図３Ｃ】

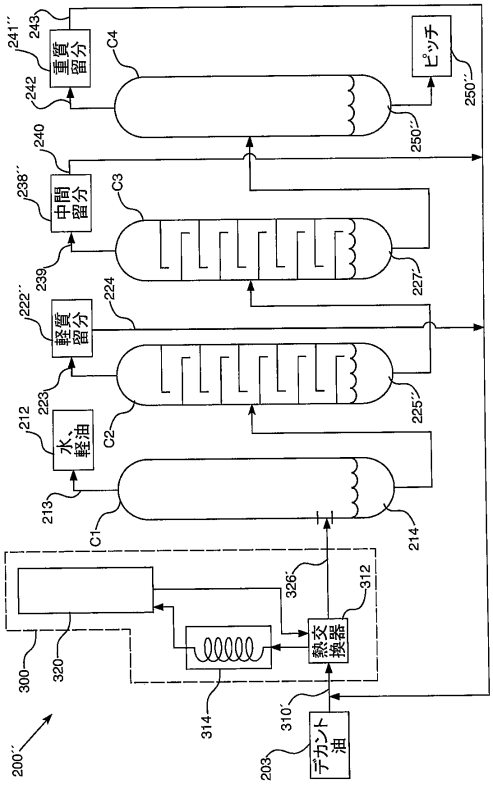


FIG. 3C

【図３Ｄ】

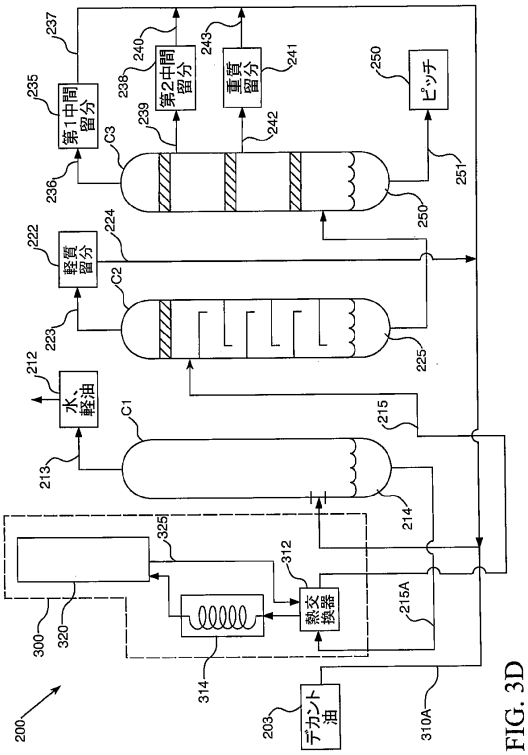


FIG. 3D

【図３Ｅ】

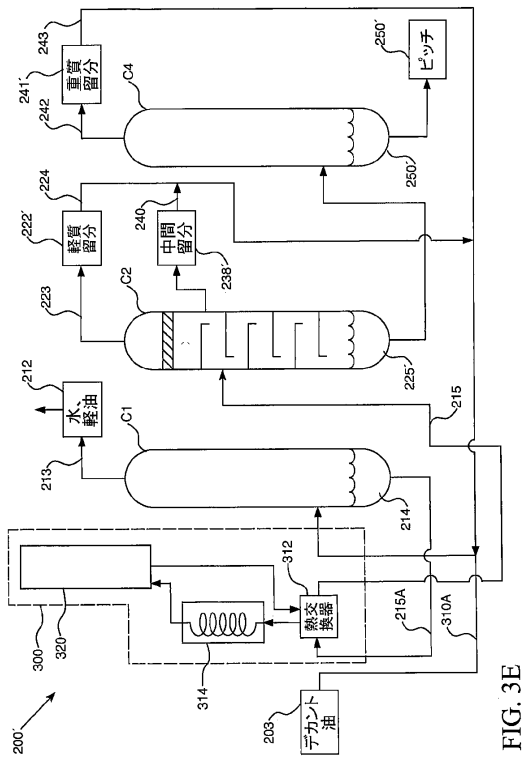


FIG. 3E

【図３Ｆ】

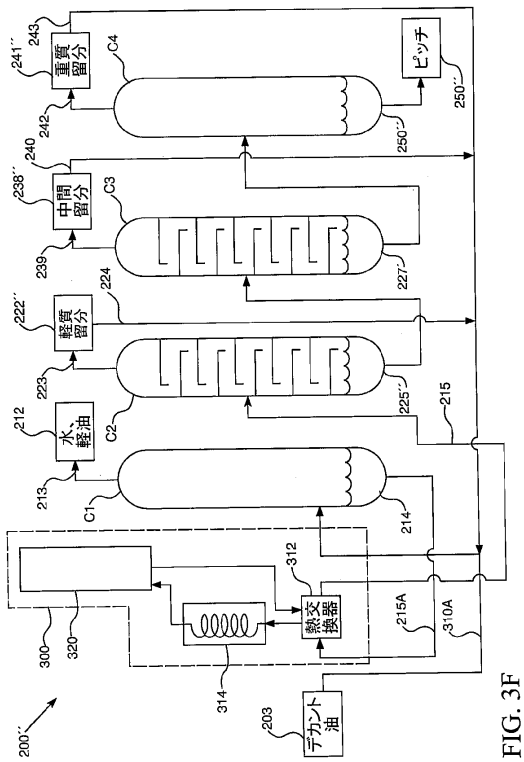


FIG. 3F

【図４Ａ】

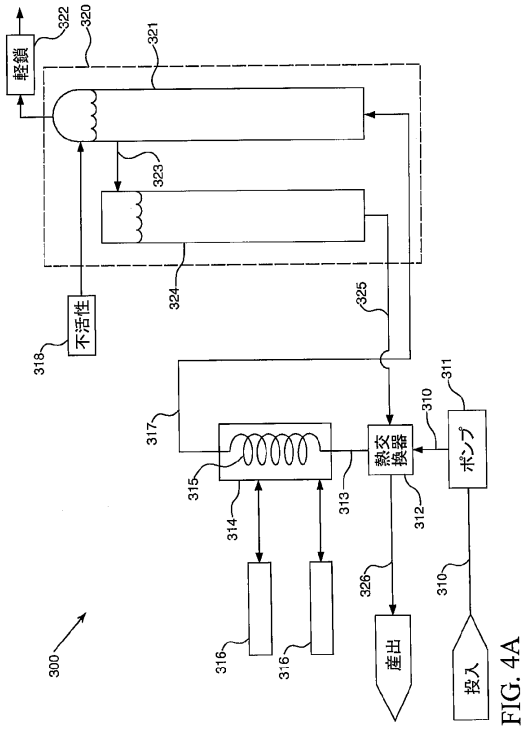


FIG. 4A

【図４Ｂ】

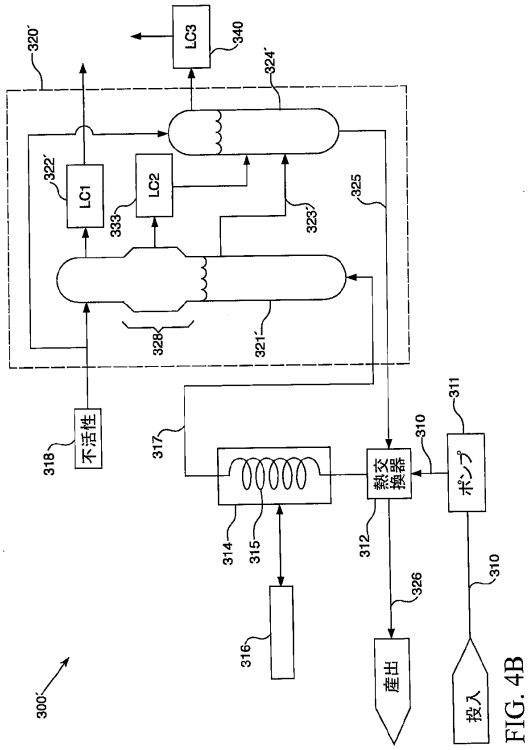


FIG. 4B

フロントページの続き

弁理士　市川 さつき
(74)代理人　100111796
弁理士　服部 博信
(72)発明者　マルムクヴィスト マイケル ベック
デンマーク エスオーイー ５２２０ オーゼンセ クロッケンス クヴァルタール ２４
(72)発明者　ケアンズ ビリー ジェイ
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 １５０６１ モナカ ダグラス レーン １１０
(72)発明者　ミューラー カール カミール
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 １５０４４ ギブソニア ウッドヒル ドライブ １０６１
(72)発明者　バロン ジョン トーマス
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 １６０６６ クランベリー タウンシップ ハンティントン ドライブ ６４９
(72)発明者　ディーツ ジェームズ ティー
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 １６０４６ マーズ マジェスティック ドライブ １２８
審査官　齊藤 光子

(56)参考文献　国際公開第２０１７／０８６９８５（WO，Ａ１）
特開昭５２－０４２５１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－１０９２１２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ１０Ｃ　３／００
Ｃ１０Ｃ　３／０６
Ｃ１０Ｂ　５７／０４