

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成28年12月28日 (2016.12.28)

【公表番号】特表2016-503821(P2016-503821A)

【公表日】平成28年2月8日 (2016.2.8)

【年通号数】公開・登録公報2016-009

【出願番号】特願2015-546051(P2015-546051)

【国際特許分類】

C 1 0 G 65/08 (2006.01)

C 1 0 G 45/02 (2006.01)

C 1 0 G 45/44 (2006.01)

C 1 0 G 45/58 (2006.01)

【F I】

C 1 0 G 65/08

C 1 0 G 45/02

C 1 0 G 45/44

C 1 0 G 45/58

【手続補正書】

【提出日】平成28年11月7日 (2016.11.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素溶媒の製造方法であって、該炭化水素溶媒は

硫黄含有量が 10 ppm 未満、

芳香族炭化水素含有量が 500 ppm 未満、

A S T M D 8 6 規格に基づいて決定される、最大 100 の分留温度幅に対し、初留点が 300 以上、終留点が 500 以下、

A S T M D 5 9 5 0 に基づく、流動点が - 25 未満であり、

該方法は：

任意の精製手段による原油の精製により得られる軽油留分を蒸留して得られた初留点 300 超の炭化水素留分を脱ろうし (2)、脱ろう生成物の全部または一部を回収する (14) 工程と；

前記脱ろう生成物の硫黄含有量が 15 ppm を超える場合には、必要に応じ、事前に脱硫を行った後、アルミナに担持されたニッケルを含む触媒の存在下、圧力 60 ~ 200 bar、温度 80 ~ 250 の条件下で、前記脱ろう生成物の全部または一部を水素化脱芳香族化する工程 (3) と；

必要に応じ脱硫した後、脱芳香族化した前記脱ろう留分を回収する工程と；

前記脱ろうされ脱芳香族化された留分を、複数の留分に蒸留する (DA1) 工程と；

最終的に、溶媒として使用可能な、分留温度幅 100 未満、流動点 25 未満の少なくとも一つの 300 + 留分を回収する工程と、

を含む方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記任意の精製手段により得られる軽油留分は、常圧蒸留軽油、減圧蒸留軽油、水素化

分解軽油、接触分解で得られる軽油、ピスブレーキングで得られる軽油、コーキング法で得られる軽油、脱瀝軽油から選択され、

軽油の硫黄含有量が 15 ppm を超える場合には、水素化精製および / または水素化分解により脱硫されることを特徴とする、方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、前記沸点 300 以上の留分は、軽油留分を終留点が 300 未満の軽質留分 (C1) と、初留点 300 以上の、少なくとも一つの重質留分 (CL) からなる留分の二種類の留分に分留 (DF) することにより得られることを特徴とする、方法。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法であって、前記脱ろう工程は、シリカ / アルミナ比が 130 を超え、少なくとも一部の V I I I 族金属を 0 ~ 10 重量 %、任意に V I 族金属を 0 ~ 10 重量 % 含むシリカライト系触媒の存在下でマイルド分解を行う、少なくとも一の第 1 段階を備える、方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法であって、前記脱ろう工程が、少なくとも 2 回の前記マイルド分解の段階 (S1) を備える、方法。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載の方法であって、前記脱ろう触媒が、シリカ / アルミナ比が 200 を超えるシリカライトより選択され、これらのシリカライトは、ニッケル単体、またはニッケル / タングステンの組み合わせを担持することができ、前記オレフィンの水素化触媒は、コバルト / モリブデン、ニッケル / タングステン、コバルト / タングステン、ニッケル / モリブデンの組み合わせより選択される、金属の組み合わせを担持するアルミナである、方法。

【請求項 7】

請求項 4 から 6 のいずれか一項に記載の方法であって、前記脱ろう工程が、温度 150 ~ 450、全圧 10 ~ 400 bar の、水素圧下で行われる、方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法であって、前記脱ろう生成物は、水素化脱芳香族化工程の前に、さらに分留工程 (DA2) に付され、C1 ~ C4 よりなる炭化水素留分 (21) と、少なくとも一部が 300 を超える温度で蒸留し、流動点が -25 以下である、少なくとも一種の脱ろう留分 (15) からなる、少なくとも二種の生成物に分離される、方法。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法であって、前記脱ろう生成物は、以下の二種の脱ろう留分、三種の脱ろう留分、または四種の脱ろう留分に分離され得る方法。

・ C1 ~ C4 からなる一の炭化水素留分 (21) と、炭素数が 5 を超える (C5+) 一の炭化水素留分 (15) ;

または、

・ C1 ~ C4 からなる一の炭化水素留分 (21) と、150 で蒸留される C5 留分 (C5 - 150) (22) と蒸留温度が 150 を超える留分 (150+) (15) からなる二種の炭化水素留分 ; または、

・ C1 ~ C4 からなる一の炭化水素留分 (21) と、第一の 150 で蒸留される C5 留分 (C5 - 150) (22) と、第二の 150 - 300 で蒸留される留分 (150 - 300) (23) と、第三の 300 超で蒸留される留分 (300+) (15) からなる三種の炭化水素留分。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法であって、前記脱ろう生成物から得られる、初留点が最も高い脱ろう留分が前記水素化脱芳香族化工程に送られ、後者の工程は、一以上の水素化脱芳香族化段階を含む、方法。

【請求項 1 1】

請求項 3 から 1 0 のいずれか一項に記載の方法であって、軽油留分を二種類の留分に分離することにより得られる前記軽質留分（C 1）は、その全部または一部が、水素化脱芳香族化工程に送られる脱ろう留分（C D P）と混合される（2 4）、方法。

【請求項 1 2】

請求項 3 から 1 0 のいずれか一項に記載の方法であって、軽油留分を少なくとも二種類の留分に分離することにより得られる前記重質留分（C L）の少なくとも一部が前記脱ろう工程に送られ、他の部分は脱ろう生成物の分離工程の出口で回収される脱ろう留分と混合され（2 0）、水素化脱芳香族化工程に送られる、方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の方法であって、常圧蒸留の最終工程の後に回収される、流動点 - 2 5 未満の 3 0 0 + 留分は、その全体または一部が回収され、少なくとも一部が、水素化脱芳香族化に送られる脱ろう留分中で再利用される（2 8）、方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法であって、脱ろう工程及び脱芳香族化工程が、水素雰囲気中、温度 1 5 0 ~ 4 5 0 で、6 0 ~ 2 0 0 b a r の範囲の同じ圧力で行われ、前記脱ろう生成物の温度は、前記脱芳香族化工程の前に、前記脱ろう生成物より、少なくとも 5 0 低い温度を有する少なくとも一の液状またはガス状の化合物の注入（3 3）により、調整される、方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の方法であって、前記液状またはガス状の化合物が、水素；沸点 3 0 0 未満の軽質留分（C 1）；脱ろう生成物の蒸留後に回収される、必要に応じ脱硫された後、脱芳香族化された、流動点 - 2 5 未満の 3 0 0 + 留分；から選択される、方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 から 1 5 のいずれか一項に記載の方法であって、前記水素化脱芳香族化工程と、前記脱ろう工程は、同じ反応器で行われ、触媒床は脱ろう生成物と、液状またはガス状の化合物とを混合しうる空洞（3 0）で隔てられており、前記化合物は、水素、再利用される沸点 3 0 0 未満の軽質留分（2 4）、および / または、常圧蒸留塔（D A 1）の後に回収される流動点 - 2 5 未満の 3 0 0 + 留分（2 8）からなる方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の方法を実施するシステムであって、
脱ろう反応器（R 1）に接続された分留器（D F）と、
マイルド分解（S 1）と、オレフィン水素化（S 2）用の少なくとも二つの触媒床を備えた脱ろう反応器（R 1）と、
一方で、前記脱ろう反応器（R 1）に接続され、他方で少なくとも一の常圧蒸留塔（D A 1）に接続された、少なくとも一つの脱芳香族化反応器（R 2）と、
少なくとも一つの常圧蒸留塔（D A 1）とを備え、
前記脱ろう反応器には、任意のプロセスで精製された原油から得られる軽油留分を蒸留して 1 5 0 ~ 3 0 0 （1 5 0 - 3 0 0）留分と、3 0 0 + 留分に分離する分留器（D F）から得られる、3 0 0 より高い沸点を有する炭化水素留分（3 0 0 +）が供給される、
システム。

【請求項 1 8】

請求項 1 7 に記載のシステムであって、脱ろう反応器（R 1）から取り出される脱ろう生成物のパイプライン上に設置され、二以上の留分に分留を行う、分留器（D A 2）を備えた、システム。

【請求項 1 9】

請求項 1 から 1 6 のいずれか一項に記載の方法によって得られる、流動点が - 2 5 未

満、初留点が300より高く、終留点が500より低く、分留温度幅が100未満、硫黄含有量が10ppm未満、芳香族炭化水素含有量が500ppm未満の留分(300+)であって、ナフテン系化合物の含有量が30重量%を超え、ノルマルパラフィンが10重量%未満、モノナフテン系化合物が、前記ナフテン系化合物の20重量%超を占める、

留分(300+)。

【請求項20】

請求項19に記載の留分であって、ノルマルパラフィンの含有量が5重量%未満の留分。

【請求項21】

請求項19または20に記載の留分であって、流動点が-30未満、40における動粘度が15mm²/g以下で、アニリン点が120未満の留分。

【請求項22】

請求項19から21のいずれか一項に記載の留分であって、炭素数が22を超える鎖長の炭化水素の含有量が35重量%未満、炭素数が22未満の鎖長の炭化水素の含有量が65重量%超である、留分。

【請求項23】

請求項19から22のいずれか一項に記載の留分の使用であって、植物防疫製品、インク、封止パテ、または金属加工用流体の溶媒としての使用。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

以下の記載において、本発明のパフォーマンスを例示するが、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されるものではない。本発明は、下記の実施態様を含んでもよい。

[実施態様1]

炭化水素溶媒の製造方法であって、該炭化水素溶媒は
硫黄含有量が10ppm未満、
芳香族炭化水素含有量が500ppm未満、
ASTM D86規格に基づいて決定される、最大100の分留温度幅に対し、初留
点が300以上、終留点が500以下、
ASTM D5950に基づく、流動点が-25未満であり、
該方法は：
任意の精製手段による原油の精製により得られる軽油留分を蒸留して得られた初留点3
00超の炭化水素留分を脱ろうし(2)、脱ろう生成物の全部または一部を回収する(
14)工程と；
前記脱ろう生成物の硫黄含有量が15ppmを超える場合には、必要に応じ、事前に脱
硫を行った後、アルミナに担持されたニッケルを含む触媒の存在下、圧力60～200b
ar、温度80～250の条件下で、前記脱ろう生成物の全部または一部を水素化脱
芳香族化する工程(3)と；
必要に応じ脱硫した後、脱芳香族化した前記脱ろう留分を回収する工程と；
前記脱ろうされ脱芳香族化された留分を、複数の留分に蒸留する(DA1)工程と；
最終的に、溶媒として使用可能な、分留温度幅100未満、流動点25未満の少
なくとも一つの300+留分を回収する工程と、
を含む方法。

[実施態様2]

実施態様1に記載の方法であって、
前記任意の精製手段により得られる軽油留分は、常圧蒸留軽油、減圧蒸留軽油、水素化

分解軽油、接触分解で得られる軽油、ピスプレーキングで得られる軽油、コーキング法で得られる軽油、脱瀝軽油から選択され、

軽油の硫黄含有量が15ppmを超える場合には、水素化精製および/または水素化分解により脱硫されることを特徴とする、方法。

[実施態様3]

実施態様1または2に記載の方法であって、前記沸点300以上の留分は、軽油留分を終留点が300未満の軽質留分(C1)と、初留点300以上の、少なくとも一つの重質留分(CL)からなる留分の二種類の留分に分留(DF)することにより得られることを特徴とする、方法。

[実施態様4]

実施態様1から3のいずれか一つの態様に記載の方法であって、前記脱ろう工程は、シリカ/アルミナ比が130を超え、少なくとも一部のVⅡⅡⅡ族金属を0~10重量%、任意にVⅠ族金属を0~10重量%含むシリカライト系触媒の存在下でマイルド分解を行う、少なくとも一の第1段階を備え、(好ましくは、VⅡⅡⅡ族金属を0.1~10重量%、VⅠ族金属を0.1~20重量%含むシリカ系、アルミナ系、および/またはシリカ/アルミナ系の触媒の存在下でオレフィンの水素化を行う第2段階を備え)る、方法。

[実施態様5]

実施態様4に記載の方法であって、前記脱ろう工程が、少なくとも2回の前記マイルド分解の段階(S1)を備え、(好ましくは、これと交互に行われる、前記オレフィンの水素化の段階(S2)を備え)る、方法。

[実施態様6]

実施態様4または5に記載の方法であって、前記脱ろう触媒が、シリカ/アルミナ比が200を超えるシリカライトより選択され、これらのシリカライトは、ニッケル単体、またはニッケル/タングステンの組み合わせを担持することができ、前記オレフィンの水素化触媒は、コバルト/モリブデン、ニッケル/タングステン、コバルト/タングステン、ニッケル/モリブデンの組み合わせより選択される、金属の組み合わせを担持するアルミナである、方法。

[実施態様7]

実施態様4から6のいずれか一つの態様に記載の方法であって、前記脱ろう工程が、温度150~450、全圧10~400bar、(好ましくは温度280~380、全圧20~200bar)の、水素圧下で行われる、方法。

[実施態様8]

実施態様1から7のいずれか一つの態様に記載の方法であって、前記脱ろう生成物は、水素化脱芳香族化工程の前に、さらに分留工程(DA2)に付され、C1~C4よりなる炭化水素留分(21)と、少なくとも一部が300を超える温度で蒸留し、流動点が-25以下である、少なくとも一種の脱ろう留分(15)からなる、少なくとも二種の生成物に分離される、方法。

[実施態様9]

実施態様1から8のいずれか一つの態様に記載の方法であって、前記脱ろう生成物は、以下の二種の脱ろう留分、三種の脱ろう留分、または四種の脱ろう留分に分離され得る方法。

・C1~C4からなる一の炭化水素留分(21)と、炭素数が5を超える(C5+)一の炭化水素留分(15)；

または、

・C1~C4からなる一の炭化水素留分(21)と、150で蒸留されるC5留分(C5-150)(22)と蒸留温度が150を超える留分(150+)(15)からなる二種の炭化水素留分；または、

・C1~C4からなる一の炭化水素留分(21)と、第一の150で蒸留されるC5留分(C5-150)(22)と、第二の150-300で蒸留される留分(150-300)(23)と、第三の300超で蒸留される留分(300+)(15)からな

る三種の炭化水素留分。

[実施態様 1 0]

実施態様 1 から 9 のいずれか一つの態様に記載の方法であって、前記脱ろう生成物から得られる、初留点が最も高い脱ろう留分が前記水素化脱芳香族化工程に送られ、後者の工程は、一以上の水素化脱芳香族化段階を含む、方法。

[実施態様 1 1]

実施態様 3 から 1 0 のいずれか一つの態様に記載の方法であって、軽油留分を二種類の留分に分離することにより得られる前記軽質留分 (C 1) は、その全部または一部が、水素化脱芳香族化工程に送られる脱ろう留分 (C D P) と混合される (2 4)、方法。

[実施態様 1 2]

実施態様 3 から 1 0 のいずれか一つの態様に記載の方法であって、軽油留分を少なくとも二種類の留分に分離することにより得られる前記重質留分 (C L) の少なくとも一部が前記脱ろう工程に送られ、他の部分は脱ろう生成物の分離工程の出口で回収される脱ろう留分と混合され (2 0)、水素化脱芳香族化工程に送られる、方法。

[実施態様 1 3]

実施態様 1 から 1 2 のいずれか一つの態様に記載の方法であって、常圧蒸留の最終工程の後に回収される、流動点 - 2 5 未満の 3 0 0 + 留分は、その全体または一部が回収され、少なくとも一部が、水素化脱芳香族化に送られる脱ろう留分中で再利用される (2 8)、方法。

[実施態様 1 4]

実施態様 1 から 7 のいずれか一つの態様に記載の方法であって、脱ろう工程及び脱芳香族化工程が、水素雰囲気中、温度 1 5 0 ~ 4 5 0 で (好ましくは、脱ろう工程には 2 8 0 ~ 3 8 0 、水素化脱芳香族化工程には 8 0 ~ 2 5 0)、6 0 ~ 2 0 0 b a r の範囲の同じ圧力で行われ、前記脱ろう生成物の温度は、前記脱芳香族化工程の前に、前記脱ろう生成物より、少なくとも 5 0 低い温度を有する少なくとも一の液状またはガス状の化合物の注入 (3 3) により、調整される、方法。

[実施態様 1 5]

実施態様 1 4 に記載の方法であって、前記液状またはガス状の化合物が、水素；沸点 3 0 0 未満の軽質留分 (C 1)；脱ろう生成物の蒸留後に回収される、必要に応じ脱硫された後、脱芳香族化された、流動点 - 2 5 未満の 3 0 0 + 留分；から選択される、方法。

[実施態様 1 6]

実施態様 1 から 1 5 のいずれか一つの態様に記載の方法であって、前記水素化脱芳香族化工程と、前記脱ろう工程は、同じ反応器で行われ、触媒床は脱ろう生成物と、液状またはガス状の化合物とを混合しうる空洞 (3 0) で隔てられており、前記化合物は、水素、再利用される沸点 3 0 0 未満の軽質留分 (2 4)、および / または、常圧蒸留塔 (D A 1) の後に回収される流動点 - 2 5 未満の 3 0 0 + 留分 (2 8) からなる方法。

[実施態様 1 7]

実施態様 1 ~ 1 6 のいずれか一つの態様に記載の方法を実施するシステムであって、脱ろう反応器 (R 1) に接続された分留器 (D F) と、マイルド分解 (S 1) と、オレフィン水素化 (S 2) 用の少なくとも二つの触媒床を備えた脱ろう反応器 (R 1) と、

一方で、前記脱ろう反応器 (R 1) に接続され、他方で少なくとも一の常圧蒸留塔 (D A 1) に接続された、少なくとも一つの脱芳香族化反応器 (R 2) と、

少なくとも一つの常圧蒸留塔 (D A 1) とを備え、

前記脱ろう反応器には、任意のプロセスで精製された原油から得られる軽油留分を蒸留して 1 5 0 ~ 3 0 0 (1 5 0 - 3 0 0) 留分と、3 0 0 + 留分に分離する分留器 (D F) から得られる、3 0 0 より高い沸点を有する炭化水素留分 (3 0 0 +) が供給される、

システム。

[実施態様 18]

実施態様 17 に記載のシステムであって、脱ろう反応器 (R 1) から取り出される脱ろう生成物のパイプライン上に設置され、二以上の留分に分留を行う、分留器 (D A 2) を備えた、システム。

[実施態様 19]

実施態様 1 から 16 のいずれか一つの態様に記載の方法によって得られる、流動点が - 25 未満、初留点が 300 より高く、終留点が 500 より低く、分留温度幅が 100 未満、硫黄含有量が 10 p p m 未満、芳香族炭化水素含有量が 500 p p m 未満の留分 (300 +) であって、ナフテン系化合物の含有量が 30 重量 % を超え、ノルマルパラフィンが 10 重量 % 未満、モノナフテン系化合物が、前記ナフテン系化合物の 20 重量 % 超を占める、
留分 (300 +) 。

[実施態様 20]

実施態様 19 に記載の留分であって、ノルマルパラフィンの含有量が 5 重量 % 未満の留分。

[実施態様 21]

実施態様 19 または 20 に記載の留分であって、流動点が - 30 未満、40 における動粘度が $15 \text{ mm}^2 / \text{g}$ 以下 (好ましくは $5 \sim 10 \text{ mm}^2 / \text{g}$ の範囲) で、アニリン点が 120 未満の留分。

[実施態様 22]

実施態様 19 から 21 のいずれか一つの態様に記載の留分であって、炭素数が 22 を超える鎖長の炭化水素の含有量が 35 重量 % 未満、炭素数が 22 未満の鎖長の炭化水素の含有量が 65 重量 % 超である、留分。

[実施態様 23]

実施態様 19 から 22 のいずれか一つの態様に記載の留分の使用であって、植物防疫製品、インク、封止パテ、または金属加工用流体の溶媒としての使用。