

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5202644号
(P5202644)

(45) 発行日 平成25年6月5日 (2013. 6. 5)

(24) 登録日 平成25年2月22日 (2013. 2. 22)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O G 31/08 (2006. 01)

C 1 O G 32/00 (2006. 01)

C 1 O G 9/00 (2006. 01)

C 1 O G 31/08

C 1 O G 32/00 Z

C 1 O G 9/00

請求項の数 15 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-536096 (P2010-536096)	(73) 特許権者	506018363
(86) (22) 出願日	平成20年11月24日 (2008. 11. 24)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(65) 公表番号	特表2011-505464 (P2011-505464A)		サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン
(43) 公表日	平成23年2月24日 (2011. 2. 24)		、 イースタン アベニュー 1
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/084526	(74) 代理人	110000855
(87) 国際公開番号	W02009/073440		特許業務法人浅村特許事務所
(87) 国際公開日	平成21年6月11日 (2009. 6. 11)	(74) 代理人	100066692
審査請求日	平成23年10月4日 (2011. 10. 4)		弁理士 浅村 皓
(31) 優先権主張番号	60/990, 658	(74) 代理人	100072040
(32) 優先日	平成19年11月28日 (2007. 11. 28)		弁理士 浅村 肇
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100102897
(31) 優先権主張番号	60/990, 648		弁理士 池田 幸弘
(32) 優先日	平成19年11月28日 (2007. 11. 28)	(74) 代理人	100088926
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 長沼 暉夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温加圧水及び超音波発生予混合器により重質油を品質改良する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

外部供給触媒がなく、外部供給水素源がない環境で重質油を品質改良する方法であって、

重質油を供給水と混合区域で混ぜ合わせて重質油 / 水混合物を形成するステップであって、重質油 / 水混合物の温度は 1 5 0 を超えず、混合区域は超音波発生器を含む上記ステップと、

重質油 / 水混合物を超音波発生器により発生する超音波に曝してサブミクロン乳化液を生成するステップであって、超音波は約 1 0 から 5 0 k H z の範囲の周波数で作用する上記ステップと、

サブミクロン乳化液を高圧ポンプを用いて予備加熱区域を通じてポンプ輸送するステップであって、高圧ポンプはサブミクロン乳化液の圧力を水の臨界圧以上の目的圧に昇圧するステップと、

サブミクロン乳化液を第 1 目的温度に加熱して予備加熱サブミクロン乳化液を生成するステップであって、第 1 目的温度が約 1 5 0 から 3 5 0 の範囲である上記ステップと、

予備加熱サブミクロン乳化液を反応区域に供給するステップと、

予備加熱サブミクロン乳化液を反応区域で水の臨界温度以上である第 2 目的温度に加熱して、予備加熱サブミクロン乳化液の少なくとも一部の炭化水素がクラッキングを受けて高温適合混合物を生成し、反応区域は、内側を有する主反応器を含み、主反応器は水の臨

界温度及び臨界圧力を超える温度及び圧力に耐えることができ、反応区域には外部供給触媒が本質的になく、外部供給水素源が本質的にないステップと、

高温適合混合物を反応区域から除去し、高温適合混合物を冷却して冷却適合混合物を形成するステップと、

冷却適合混合物を分離して品質改良された石油及び回収水を生成するステップであって、品質改良された石油は重質油と比較してアスファルテン、硫黄、窒素又は金属含有物質の量が少ない品質改良された重質油である上記ステップとを含む上記方法。

【請求項 2】

前記サブミクロン乳化液が化学乳化剤を外部供給せずに生成される、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記サブミクロン乳化液が 1 ミクロン未満の平均直径を有する油滴を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

回収水を超臨界条件下で酸化して処理水流を形成するステップと、

処理水流と供給水を混ぜ合わせるにより処理水流をリサイクルするステップとをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

超音波発生器から発生する超音波の前記周波数の範囲が約 20 から 40 k H z である、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記サブミクロン乳化液が 10 から 120 分の範囲の混合区域内の滞留時間を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

外部供給触媒がなく、外部供給水素源がない環境で重質油を品質改良する方法であって、

重質油を供給水と混合区域内で混合して重質油 / 水混合物を形成するステップであって、重質油 / 水混合物はわずかに高い温度で混合され、わずかに高い温度は 150 を超えず、混合区域は超音波発生器を含む上記ステップと、

重質油 / 水混合物を混合区域内で超音波発生器により発生する超音波に曝してサブミクロン乳化液を生成するステップであって、超音波は約 10 から 50 k H z の範囲の周波数で作用し、サブミクロン乳化液は化学乳化剤を外部供給せずに生成される上記ステップと

30

サブミクロン乳化液を高圧ポンプ輸送手段を用いて予備加熱区域にポンプ輸送するステップであって、高圧ポンプ輸送手段はサブミクロン乳化液の圧力を水の臨界圧を超える目的圧に昇圧する上記ステップと、

サブミクロン乳化液を予備加熱区域で約 150 から 350 の範囲である第 1 目的温度に加熱して予備加熱サブミクロン乳化液を形成するステップと、

予備加熱サブミクロン乳化液を反応区域に供給するステップと、

反応区域内の温度を水の臨界温度以上である第 2 目的温度に昇温して、予備加熱サブミクロン乳化液の少なくとも一部の炭化水素がクラッキングを受けて高温適合混合物を形成し、反応区域には外部供給触媒が本質的になく、外部供給水素源が本質的にないステップと、

40

高温適合混合物を冷却及び減圧して減圧適合混合物を形成するステップと、

少なくとも 1 台の気液分離器を用いて減圧適合混合物を気体部分及び液体部分に分離するステップと、

少なくとも 1 台の油水分離器を用いて液体部分を品質改良された石油及び回収水流に分離するステップと、

少なくとも 1 台の油水分離器から回収される品質改良された石油を集めるステップであって、品質改良された石油は重質油と比較してアスファルテン、硫黄、窒素又は金属含有

50

物質の量が少ない品質改良された石油である上記ステップと、

回収水を超臨界条件下で酸化して処理水流を形成するステップと、

処理水流と供給水を混ぜ合わせるにより処理水流をリサイクルするステップとを含む上記方法。

【請求項 8】

前記サブミクロン乳化液が 1 ミクロン未満の平均直径を有する油滴を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

超音波発生器から発生する超音波の周波数の前記範囲が 20 から 40 k H z である、請求項 7 に記載の方法。

10

【請求項 10】

前記超音波発生器が、スティック型超音波発生器、コイン型超音波発生器、又はそれらの組合せから成る群から選択される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

前記サブミクロン乳化液が 10 から 120 分の範囲の混合区域内の滞留時間を有する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

外部供給触媒がなく、外部供給水素源がない環境で重質油を品質改良する方法であって、

重質油を供給水と混合区域内で混ぜ合わせて重質油 / 水混合物を形成するステップであって、重質油 / 水混合物はわずかに高い温度で混合され、わずかに高い温度は 150 を超えない上記ステップと、

20

重質油 / 水混合物を超音波エネルギーに曝すステップと、

水の超臨界圧以上の圧力下の間に、重質油 / 水混合物中の少なくとも一部の炭化水素がクラッキングを受けるように、重質油 / 水混合物を水の超臨界温度以上の温度に加熱するステップと、

重質油 / 水混合物を冷却及び減圧して減圧適合混合物を形成するステップと、

少なくとも 1 台の気液分離器を用いて減圧適合混合物を気体部分及び液体部分に分離するステップと、

少なくとも 1 台の油水分離器を用いて液体部分を品質改良された石油及び回収水流に分離するステップと、

30

少なくとも 1 台の油水分離器から回収される品質改良された石油を集めるステップであって、品質改良された石油は重質油と比較してアスファルテン、硫黄、窒素又は金属含有物質の量が少ない品質改良された石油である上記ステップとを含む上記方法。

【請求項 13】

外部供給触媒がなく、外部供給水素源がない環境で重質油を品質改良する装置であって、

重質油を供給水とわずかに高い温度で混ぜ合わせて重質油 / 水混合物を生成できる混合区域であって、超音波発生器を含む上記混合区域と、

混合区域に流体的に接続される予備加熱区域であって、重質油 / 水混合物を約 350 までの温度に加熱できる上記予備加熱区域と、

40

重質油 / 水混合物の圧力を少なくとも水の臨界圧力に昇圧できる高圧ポンプ輸送手段と、

内側部分を有する主反応器を含み、予備加熱区域と流体的に接続された反応区域であって、主反応器は少なくとも水の臨界温度と同じ高さの温度に耐えることができ、主反応器は水の臨界圧を超える圧力に耐えることができ、反応区域には外部供給触媒が本質的になく、外部供給水素源が本質的にない上記反応区域とを含む上記装置。

【請求項 14】

圧力調整装置と、

圧力調整装置に流体的に接続された気液分離装置であり、液体流及び気体流を生成する

50

ことができる気液分離装置と、

液体流を通じて気液分離装置に流体的に接続された油水分離装置であり、回収水流及び品質改良された炭化水素流を生成できる上記油水分離装置とをさらに含む、請求項 1 3 に記載の装置。

【請求項 1 5】

前記回収水流をリサイクルして供給水と混ぜ合わせることができ、回収水流に流体的に接続される酸化反応器をさらに含み、酸化反応器が酸化を通じて回収水流を清浄化できる、請求項 1 4 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本特許出願は、これらすべての全体が参照により本明細書に組み込まれた、2008年11月28日出願の米国仮特許出願第60/990648号、第60/990662号、第60/990658号、第60/990670号、及び第60/990641号に対して優先権を請求する。

【0002】

本発明は、重質油を超臨界水流体に接触させることにより重質油を品質改良する方法に関する。特に、水熱で品質改良する方法は、超音波発生器を用いて水及び重質油を予混合することにより加速される。さらに、この方法は外部供給水素を使用せずに実施されて、硫黄が少なく、窒素が少なく、金属不純物が少ない、炭化水素原料として使用するための高価値原油を生成する。

20

【背景技術】

【0003】

石油製品に対する世界全体の需要は近年劇的に増加しており、既知で高価値の軽質原油貯留層は大半が枯渇しつつある。その結果、製産会社は、常に増加する将来の需要を満たすために、低価値の重質油を使用することに関心を移している。しかし、重質油を使用する現在の精製方法は、軽質原油を使用する精製よりも効率が低いので、より重質の原油から石油製品を製産する精油所は、同量の最終製品を得るために、より重質の原油をより多量に精製しなければならない。しかし、残念なことに、これは将来の需要の増加予想を考慮しているわけではない。さらに問題を悪化させているのは、多数の国が石油系輸送燃料の規格に関して、より厳しい規制を施行したこと、又は施行を計画していることである。その結果、石油業界は、常に増加する石油原料需要を満たし、精製工程に用いられる利用可能な石油の品質を改良する努力を払って精製する前に重質油を処理する新しい方法を発見すべく探索している。

30

【0004】

一般的に、重質油では、より価値がある軽質及び中質留出物の量は少なくなる。加えて、重質油は、硫黄、窒素及び金属等の不純物の量を一般的に多く含有する。これらすべての不純物は、最終製品中の不純物含有量の厳しい規制を満たすことを目的とした水素化処理のために、水素及びエネルギー量を多く必要とする。

【0005】

40

一般的に常圧及び減圧の蒸留器からの底部留分として定義される重質油は、また高アスファルテン含有量、低中質留出物収率、高硫黄含有量、高窒素含有量及び高金属含有量も含む。これらの性質により、厳しい政府規制を満たす規格を有する最終石油製品を生産するために従来の精製工程により重質油を精製することが困難になる。

【0006】

低価値の重質油は、従来知られている様々な方法を用いて重質留分をクラッキングすることにより高価値の軽質油に転換できる。従来、クラッキング及び清浄化は、触媒を用いて、水素の存在下、高温で実施されてきた。しかし、この種の水素化処理は重質サワー油の処理に明確な限界がある。

【0007】

50

加えて、重質粗原料油の蒸留及び／又は水素化処理では、大量のアスファルテン及び重質炭化水素が生成し、これらを利用するにはさらにクラッキング及び水素処理を行わなければならない。アスファルテン留分及び重質留分用の従来の水素化分解及び水素化処理工程も、高額な設備投資及び多数の工程が必要になる。

【 0 0 0 8 】

多数の石油精油所では、石油を様々な留分に蒸留した後に従来の水素化処理を行っており、各留分は別々に水素化処理される。それゆえ、精油所は各留分ごとに複雑な単位操作を利用しなければならない。さらに、従来の水素化分解及び水素化処理工程では、かなりの量の水素及び高額な触媒が利用される。これらの工程は、激しい反応条件下で実施されて、重質油からより価値がある中質留出物への収率が増加し、硫黄、窒素及び金属等の不純物が除去される。

10

【 0 0 0 9 】

現在、最終製品に必要な低分子量規格を満たすため、硫黄、窒素及び金属等の不純物を除去するため、及びマトリクスの水素対炭素比を増加させるために、大量の水素が従来の精製工程からの留分の性質調整に使用されている。アスファルテン留分及び重質留分の水素化分解及び水素化処理は大量の水素が必要な工程の例であり、両工程は触媒の寿命を低下させる。

【 0 0 1 0 】

超臨界水は、外部源の水素を添加して炭化水素をクラッキングするための反応媒体として使用されている。水は、約 705 °F (374) 及び約 22 . 1 MPa の臨界点を有する。これらの条件を超えると、水の液体と気体の間の界面が消失し、得られた超臨界水は有機化合物に対する高溶解性及び気体との高混和性を示す。

20

【 0 0 1 1 】

高温加圧水は、物質拡散、熱移動、分子内及び分子間の水素移動の容易化、コークス形成を抑制するためのラジカル化合物の安定化、並びに硫黄、窒素及び金属含有分子等の不純物の除去を通じて低分子量炭化水素にクラッキングされる重質成分の反応媒体を提供する。不純物除去の正確な機構は特定されていないが、不純物はコークス中又は品質改良された生成物の重質留分中に濃縮されると考えられる。超臨界水を使用すると、これらの不純物が酸化される、又はさもなければ有害な効果を防ぐために改良される。超臨界流体抽出の基本原理は、Kirk Othmer 著 Encyclopedia of Chemical Technology 3rd Edition、John Wiley & Sons、Supplemental Volume、872 ~ 893 頁 (1984) に概説されている。

30

【 0 0 1 2 】

しかし、重質油を品質改良するための超臨界水の利用は重大な欠点を有することがある。重質炭化水素分子は、その軽質対応物と比べてよりゆっくりと超臨界水内に溶解する。さらに、複雑に絡み合った構造であるアスファルテン分子は、超臨界水を用いても容易に解れない。その結果、超臨界水と接触させられないことがない重質炭化水素分子の一部は、それ自体が分解して大量のコークスになる。それゆえ、現在の方法を用いた重質油と超臨界水の反応は、反応器内部のコークスの蓄積に繋がる。

40

【 0 0 1 3 】

反応器の内部にコークスが蓄積すると、コークスが断熱材の役割を果たして反応器全体に亘る放射からの熱を効果的に遮るため、作業者が堆積を相殺するために操作温度を上げなければならないので、エネルギーコストの増加に繋がる。さらに、蓄積したコークスにより工程ライン全体の圧力低下も増すので、さらなるエネルギーコスト増加の要因となる。

【 0 0 1 4 】

超臨界水を用いたコークス形成の原因の 1 つは、水素の供給性が限られていることに起因する。外部水素を供給して超臨界水流体で処理した炭化水素を供給する提案が数件提示されている。例えば、水素ガスは供給流に直接添加できる。一酸化炭素も供給流に直接添

50

加できて、一酸化炭素と水との間の水性ガスシフト (water - gas - shift : WGS) 反応により水素を生成する。ギ酸等の有機物質も供給流に添加できて、添加した有機物質の分解から生成した一酸化炭素及び水を用いたWGS反応により水素を生成する。加えて、少量の酸素が供給流中に含まれてもよく、一酸化炭素を生成するために供給マトリクス内で酸化できる。この一酸化炭素は次に水素を生成するためのWGS反応で利用できる。しかし、任意の外部気体を液体流中に供給すると、コストが上がり、工程がさらに複雑になる。

【0015】

コークスの堆積を防ぐ他の1つの可能な解決法は、すべての炭化水素を超臨界水内に溶解させるために反応器内の重質油の滞留時間を増やすことである。しかし、全体的な工程の経済性は低下することがある。加えて、反応器設計の改善は有用な場合があるが、この改善は設計コストで多額の出費が必要となり、最終的には有効であると立証されないことがある。それゆえ、工程で重質油と超臨界水との効果的な接触を容易にするという要求がある。これにより、多量のコークスが生成せず、操作コストが大幅に増えることがなくなる。

10

【0016】

前述の通り、コークス化は重質炭化水素分子と超臨界水との不十分な接触に起因する。それゆえ、低価値のコークスの生成を制限するために、超臨界水が大部分の重質炭化水素に接触する能力を向上させる方法を提供することは有益であろう。

【0017】

20

さらに、外部供給の水素又は外部供給された触媒の存在のどちらも必要としない超臨界水を用いた重質油を品質改良するために改善された方法を有することは望ましいことであろう。精製工程及び様々な補助施設が単純化できるように、個別の留分よりは重質油の品質改良をする工程と装置を作り出し、所望の品質に到達することは有利な場合がある。

【0018】

加えて、生産現場で実施され得るような、水素供給、又はコークス除去システムを必要とする他の工程を伴う複雑な設備又は施設が不要である改善された方法を有することは有益であろう。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

30

【0019】

本発明は、これらの要求を少なくとも1つは満たす方法に関する。本発明は、水素を外部供給せずに重質油を品質改良する方法を含む。本方法は、一般的に重質油と供給水を混合区域内で混ぜ合わせて、重質油/水混合物を形成するステップと、超臨界水を用いた重質油/水混合物の重質成分のクラッキングの前に重質油/水混合物が超音波に曝されるステップとを含む。音波は、重質炭化水素分子の部分を分解し、水との混合を容易にして、本明細書中でサブミクロン乳化液と称されるエマルジョン状の相を形成する。この、サブミクロン乳化液は、一般的に1ミクロン未満の平均直径を有する油滴を含有する。サブミクロン乳化液は、化学乳化剤を外部供給せずに生成される。

【0020】

40

本発明の1つの実施形態では、重質油を品質改良する方法は、重質油と供給水を混合区域内で混ぜ合わせて重質油/水混合物を形成するステップを含む。1つの実施形態では、重質油/水混合物の温度は150℃を超えない。この実施形態は、重質油/水混合物を音波に曝すステップをさらに含む。超音波は、水相内にすでに懸濁されている油滴の大きさを1ミクロン未満の直径に減少させて、サブミクロン乳化液を生成する。サブミクロン乳化液は、次に高圧ポンプ輸送手段を用いて予備加熱区域を通じてポンプ輸送される。1つの実施形態では、高圧ポンプ輸送手段は高圧ポンプである。しかし、当業者の一部は、他の許容可能な手段を認識するであろう。高圧ポンプは、サブミクロン乳化液の圧力を水の臨界圧を超える目的圧に昇圧する。サブミクロン乳化液が予備加熱区域内にある間に、サブミクロン乳化液は、約150℃から350℃の範囲である第1目的温度に曝されて予備

50

加熱乳化液を生成する。この実施形態は、予備加熱サブミクロン乳化液を反応区域に供給するステップ、及び予備加熱サブミクロン乳化液を水の臨界温度以上である第2目的温度に曝して、予備加熱サブミクロン乳化液の少なくとも一部の炭化水素がクラッキングを受けて高温適合混合物を生成するステップも含む。反応区域は、内側部分を有する主反応器を含み、主反応器は水の臨界温度及び臨界圧力を超える温度及び圧力に耐えることができ、反応区域には外部供給触媒が本質的になく、外部供給水素源が本質的にない。このため、高温適合混合物には外部供給触媒が本質的になく、外部供給水素源が本質的にない。この実施形態は、高温適合混合物を反応区域から除去するステップと、高温適合混合物を冷却して冷却適合混合物を形成するステップと、及び冷却適合混合物を分離して品質改良された石油及び回収水を生成するステップであり、品質改良された石油が、重質油と比較してアスファルテン、硫黄、窒素又は金属含有物質の量が少ない、品質改良された重質油であるステップとをさらに含むことができる。

10

【0021】

好ましくは、回収水は超臨界条件下で酸化されて処理水流を形成し、処理水流は次に処理水流と供給水を混ぜ合わせるにより工程に戻る。別の実施形態では、反応区域からの高温適合混合物及び／又は酸化ステップからの処理水流に含有される熱エネルギーは捕捉できて、熱エネルギーが使用されている工程内の任意の場所で熱交換に使用できる。

【0022】

本発明のさらなる実施形態では、混合区域は、好ましくはスティック型超音波発生器、コイン型超音波発生器、又はそれらの組合せである超音波発生器を含む。加えて、重質油を供給水と混合するステップは、超音波発生器から発生する超音波を使用して混合効果を生成するステップを含むことができる。超音波は、好ましくは約10から50kHz、より好ましくは約20から40kHzの周波数で作用する。重質油／水混合物は、混合区域内で、好ましくは10から120分の範囲の滞留時間を有する。さらに別のさらなる実施形態では、主反応器は、縦型反応器でよく、予備加熱サブミクロン乳化液は縦型反応器を通過して下方に流れる。

20

【0023】

本発明の代替の実施形態では、外部供給触媒がなく、外部供給水素源がない環境で重質油を品質改良する方法は、重質油を供給水と混合区域内で混合して重質油／水混合物を形成するステップであって、重質油／水混合物は150を超えないわずかに高い温度で混合されるステップを含む。このわずかに高い温度は、混合前に供給流を加熱すること、又は混合区域内で重質油／水混合物を加熱することのどちらでも達成できる。わずかに高い温度とは、室温に比べてわずかに昇温された温度である。典型的な昇温された温度として、50～150の範囲の温度が挙げられる。

30

【0024】

この代替の実施形態は、重質油／水混合物を超音波に曝し、これによりサブミクロン乳化液を生成するステップと、サブミクロン乳化液を水の臨界圧を超える圧力で予備加熱区域にポンプ輸送するステップと、サブミクロン乳化液を予備加熱区域で約150から350の範囲である第1目的温度に加熱して予備加熱サブミクロン乳化液を形成するステップとをさらに含む。予備加熱サブミクロン乳化液は、次に反応区域に供給され、温度は、反応区域内で水の臨界温度以上の第2目的温度に昇温される。これにより、少なくともある程度の予備加熱サブミクロン乳化液の炭化水素がクラッキングを受けて、高温適合混合物を形成する。加えて、反応区域には外部供給触媒が本質的になく、外部供給水素源が本質的にない。高温適合混合物は次に冷却及び減圧されて、減圧適合混合物を形成する。減圧適合混合物は、次に少なくとも1台の気液分離器を用いて気体部分及び液体部分に分離され、液体部分は、さらに少なくとも1台の油水分離器を用いて品質改良された石油及び回収水流に分離される。少なくとも1台の油水分離器から回収される品質改良された石油が集められる。品質改良された石油は、重質油と比較してアスファルテン、硫黄、窒素又は金属含有物質の量が少ない品質改良された重質油である。

40

【0025】

50

回収水は、超臨界条件下で酸化されて処理水流を形成し、処理水流は、次に処理水流と供給水を混ぜ合わせるにより工程に戻る。１つの実施形態では、反応区域からの高温適合混合物及び／又は酸化ステップからの処理水流に含有される熱エネルギーは捕捉できて、本方法内の他の場所で熱交換に使用できる。

【 0 0 2 6 】

本発明のさらなる実施形態では、混合区域は、好ましくはスティック型超音波発生器、コイン型超音波発生器、又はそれらの組合せである超音波発生器を含む。加えて、重質油を供給水と混合するステップは、超音波発生器から発生する超音波を使用して混合効果を生成するステップを含むことができる。超音波は、好ましくは約 1 0 から 5 0 k H z、より好ましくは約 2 0 から 4 0 k H z の周波数で作用する。重質油 / 水混合物は、混合区域内で、好ましくは 1 0 から 1 2 0 分の範囲の滞留時間を有する。さらに別のさらなる実施形態では、反応区域は内側部分を有する主反応器を含み、主反応器は、縦型反応器を含み、予備加熱サブミクロン乳化液は縦型反応器を通して下方に流れる。

【 0 0 2 7 】

本発明のさらに別の実施形態では、外部供給触媒がなく、外部供給水素源がない環境で重質油を品質改良する方法は、重質油を供給水と混合区域内で混ぜ合わせて重質油 / 水混合物を形成するステップであって、重質油 / 水混合物は、1 5 0 を超えないわずかに高い温度で混合されるステップを含む。重質油 / 水混合物は、混合物の液滴の大きさを減少させるために作用する超音波エネルギーに曝される。混合物は、次に水の超臨界圧以上の圧力下の間に、重質油 / 水混合物中の少なくとも一部の炭化水素がクラッキングを受けるように、水の臨界温度以上の温度に加熱される。クラッキングされた重質油 / 水混合物は、次に冷却、減圧、さらに気液分離器及び油水分離器を用いて気相、回収炭化水素相及び回収水相に分離できる。回収炭化水素相は、重質油と比較してアスファルテン、硫黄、窒素又は金属含有物質の量が少ない品質改良された石油である。

【 0 0 2 8 】

本発明は、また外部供給触媒がなく、外部供給水素源がない環境で重質油を品質改良する装置に関する。本発明の１つの実施形態では、装置は混合区域、予備加熱区域、高圧ポンプ輸送手段及び反応区域を含む。１つの実施形態では、混合区域は超音波発生器を含む。さらに、混合区域は、わずかに高い温度で重質油を供給水と混ぜ合わせることができる。予備加熱区域は混合区域に流体的に接続され、予備加熱区域はその内容物を約 3 5 0 までの温度に加熱できる。高圧ポンプ輸送手段は、装置内を水の臨界圧を超えるまで昇圧できる。反応区域は、内側部分を有する主反応器を含み、反応区域は予備加熱区域に流体的に接続され、主反応器は少なくとも水の臨界温度と同じ高さの温度に耐えることができる。加えて、主反応器は水の臨界圧を超える圧力に耐えることができる。本発明の１つの実施形態では、反応区域には外部供給触媒が本質的になく、外部供給水素源が本質的にない。

【 0 0 2 9 】

本発明の他の実施形態では、装置は、圧力調整装置、圧力調整装置に流体的に接続された気液分離器、及び気液分離器に流体的に接続された油水分離器を含むこともできる。気液分離器は液体流及び気体流を生成でき、油水分離器は回収水流及び品質改良された炭化水素流を生成できる。本発明の追加の実施形態では、装置は、回収水流を通じて油水分離器に流体的に接続されている酸化反応器を含むこともできる。酸化反応器は、回収水がリサイクルされ供給水と混ぜ合わされる前に回収水を清浄化できる。

【 0 0 3 0 】

本発明のこれら及び他の特徴、観点及び利点は、以下の説明、請求項及び添付の図面によって、より理解されるようになる。しかし、図面は本発明の数件の実施形態のみを説明し、それゆえ、他の同等に有効な実施形態を是認できるように、発明の範囲を制限することを考慮していないということに注意するべきである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 1 】

【図 1】本発明の実施形態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明を数件の実施形態と関連して説明するが、本発明をこれらの実施形態に制限されることを意図していないことは理解されよう。一方、添付の請求項により規定される本発明の精神及び範囲に含まれてもよいように、すべての代替物、改良物及び等価物を網羅することが意図される。

【0033】

本発明は、水素を外部供給せずに、重質油をより価値がある原油原料に転化する方法を提供する。本発明の 1 つの実施形態では、本発明の方法は、超音波発生器を用いて重質油を供給水と混合して重質油 / 水混合物を生成するステップと、その後に重質油 / 水混合物を予備加熱段階、反応区域段階、冷却段階、減圧段階及び多重分離段階に暴露するステップとを含む。好ましくは、反応区域からの生成物流に含有される熱エネルギーは、適切な省エネ装置を用いて供給流を加熱することに利用できる。分離段階からの回収水に含まれる有機化合物は、酸素の存在下で高温加圧水を用いて完全に酸化し、リサイクル用の清浄水を得ることができる。酸化反応からの生成物流に含有される熱エネルギーも、上流の熱交換を目的として使用できる。

【0034】

高温加圧水は、物質拡散、熱移動、分子内及び分子間の水素移動の容易化、コークス形成を抑制するためのラジカル化合物の安定化、並びに硫黄、窒素及び金属含有分子等の不純物の除去を通じて低流動点の低分子量炭化水素にクラッキングされる重質成分の反応媒体を提供する。不純物除去の正確な機構は特定されていないが、不純物は、コークス中、水中又は品質改良された生成物中の重質留分に濃縮されると考えられる。超臨界水を使用すると、これらの不純物が酸化される、又はさもなければ有害な効果を防ぐために改良される。

【0035】

本発明の 1 つの実施形態によれば、重質油及び供給水は、好ましくは 10 から 150 の間、より好ましくは 30 から 70 の間であるわずかに高い温度に維持される混合区域に導入される。水に対する重質油の比率は、室温で測定すると、10 : 1 から 1 : 10 w t / w t の間である。混合区域は、スティック型、コイン型、又はそれらの組合せであり得る、超音波発生器を含む。好ましくは、超音波発生器はスティック型である。超音波発生器の周波数は、好ましくは 10 k H z から 50 k H z 、より好ましくは 20 k H z から 60 k H z の範囲に調整される。重質油 / 水混合物の滞留時間は、10 分から 120 分に調整できる。

【0036】

超音波発生器により発生した超音波は、重質油 / 水混合物全体に反響して油滴の分裂を本質的に起こし、水及び油のサブミクロン乳化液になる。これにより、油滴は一般的に 1 ミクロン未満の平均直径を有する。このサブミクロン乳化液は、超臨界条件下で有利に反応する。これは、サブミクロン乳化液では重質分子及び超臨界水の間の接触を改善でき、これにより低価値のコークスの生産を全体的に減少させるからである。加えて、超音波により放射されるエネルギーの一部は、熱エネルギーに変換され、その結果としてサブミクロン乳化液の温度を上昇させる。それゆえ、混合区域は温度調節器を好ましくは含み、上記の好ましいパラメーターの範囲内で混合区域内の温度を維持できる。

【0037】

サブミクロン乳化液は、次に予備加熱区域に高圧ポンプ輸送手段により水の臨界圧を超える圧力で導入される。本発明の 1 つの実施形態では、高圧ポンプ輸送手段は高圧ポンプである。好ましくはヒーター及びチューブを含む予備加熱区域は、サブミクロン乳化液を約 150 から 350 の範囲である第 1 目的温度に曝して予備加熱サブミクロン乳化液を形成する。この目的のための加熱は、供給流と、例えば、反応区域段階からの生成物流又は酸化反応器から処理水流との熱交換を行うことにより供給されてよい。

【 0 0 3 8 】

予備加熱サブミクロン乳化液は次に反応区域に供給される。1つの実施形態では、ヒーターに取り囲まれている反応区域では、水の臨界圧を超える圧力を維持しながら予備加熱サブミクロン乳化液の温度を374 から600 まで昇温する。反応区域では、大きな炭化水素分子は小さな分子に分解される。加えて、硫黄、窒素及び金属含有分子等の不純物は、この段階で除去される。高温適合混合物である反応区域からの生成物流は、次に冷却され圧力調整装置により減圧されて、減圧適合化合物を生成する。減圧適合化合物は、次に一連の適切な分離器により気体部分及び液体部分に分離される。

【 0 0 3 9 】

減圧適合混合物の液体部分は、次に油水分離器により品質改良された石油及び回収水に分離される。場合により、油水分離器からの回収水は、酸化反応器により超臨界条件下で酸素を用いて処理され、回収水に含有されている油状不純物を除去して、処理水流を形成する。この目的に用いられる酸素は、酸素ガス、過酸化水素、有機過酸化物及び空気から供給することができる。酸化反応器を出た処理水流は、酸化反応に起因する高い熱エネルギーを有する。それゆえ、処理水流は、例えば、反応区域及び/又は酸化反応器のための供給流と熱交換できる。

【 0 0 4 0 】

油水分離器から回収された品質改良された石油は、重質油供給物に比べて硫黄、窒素及び金属化合物の含有量が低い。このように、品質改良された石油は、精製工程に用いられる高品質の原料である。

【 0 0 4 1 】

図1に注目してみる。供給水(2)は、連続工程に入り、水貯蔵タンク(10)に供給される。水貯蔵タンク(10)から、供給水(2)は混合区域(20)に供給され、重質油(4)と混ぜ合わされて、重質油/水混合物混合物を形成する。重質油(4)は、重質油貯蔵タンク(11)から混合区域(20)に供給される。混合区域(20)は、超音波を混合区域に10kHzから50kHzの周波数で供給し、2つの液体がさらなる混合を起こしてサブミクロン乳化液(22)になる超音波発生器を含む。サブミクロン乳化液(22)は1ミクロン未満の平均直径を有する油滴を含み、化学乳化剤を外部供給せずに生成される。サブミクロン乳化液(22)は、次に高圧ポンプ(30)により水の臨界圧を超える圧力に加圧され、予備加熱区域(40)に供給される。温度は150 から350 の範囲内の第1目的温度に昇温されて、予備加熱サブミクロン乳化液(42)を形成する。

【 0 0 4 2 】

予備加熱サブミクロン乳化液(42)は次に主反応器(50)に供給される。圧力は水の臨界圧を超えた圧力が維持され、予備加熱サブミクロン乳化液(42)は少なくとも水の臨界温度と同じ高さの目的温度に加熱され、予備加熱サブミクロン乳化液(42)の少なくともある程度の炭化水素がクラッキングを受けて、高温適合混合物(52)を形成する。主反応器(50)は、外部供給の触媒が本質的になく、外部供給の水素源が本質的にない反応区域を有する。高温適合組成物(52)は、次に任意の許容可能な手段(60)、好ましくは熱交換器を用いて冷却されて、冷却適合混合物(62)を生成する。冷却適合混合物(62)は、次に圧力調整装置(70)により減圧されて、減圧適合混合物(72)を生成する。別の実施形態では、圧力調整装置(70)は、並列方式で接続された少なくとも2つの圧力調整弁を含み、より好ましくは3つの圧力調整弁(70a、70b、70c)を含む。この配置は、第1圧力調整弁が閉塞した場合にも連続して操作ができるという利点を提供する。減圧適合混合物(72)は、次に気液分離器(80)に入り、気体部分(82)及び液体部分(84)に分離される。液体部分(84)は、次に油水分離装置(90)に供給されて、改質重質留分(92)及び回収水(94)を生成する。代替の実施形態では、回収水(94)は、好ましくは水貯蔵タンク(10)の前に工程に戻ることができる。供給水(2)として再利用できる。

【 0 0 4 3 】

本発明の方法は、本発明の方法を制限しない以下の例示的实施形態でさらに実証される。

【 0 0 4 4 】

例示的实施形態

表 1 による性質を有する真空蒸留からの残渣は、本発明の方法により処理される。初めに、供給重質油及び蒸留水をそれぞれ 1 リットル及び 4 リットルの量で混合容器に投入する。混合容器は 8 リットルの容量を有し、30 kHz で動作する超音波ホモジナイザーが備えられている。ホモジナイザーは 500 ワットで 1 時間操作され、混合容器の温度は 50 に維持される。高圧ポンプを使用して、混合物は次に混合物の温度が 250 に升温される予備加熱区域に供給される。この加熱された混合物は、次に圧力を 25 MPa に維持しながら反応区域に導入され、450 の温度に約 60 分間加熱される。反応区域からの産生物は、供給物と予備加熱区域で熱交換され、次に圧力調整装置、好ましくは背圧調整器により約 0.1 MPa に開放される。圧力調整装置からの産生物は、次に気液分離器に供給される。気液分離器からの液体部分は、次に油水分離器に供給される。層分離を促進するために、解乳化剤が液体部分に添加される。油分を集めて分析する。全液体収率は 91.5 重量%を超える。処理の間に形成されたコークス及び気体の量は、それぞれ原料の 2.5 及び 6.0 重量%である。最終油分の API 比重は 12.5 であり、全硫黄含有量は 2.65 重量%である。ニッケル及びバナジウムは、最終油分中のこれらの金属が無視できる含有量であるので、実用上完全に除去されている。

【表 1】

表 1－例示的实施形態

性質	値
密度, °API	2.6
CCR, 重量%	29.6
窒素, 重量%	0.49
硫黄, 重量%	5.5
バナジウム及びニッケル, 重量 ppm	157

【 0 0 4 5 】

有利なことに、本発明は、乳化剤を必要とせずにサブミクロン乳化液の調製が可能である。同様に、本発明は驚くべきことにコークスをほとんど又はまったく生成しない。1つの実施形態では、コークス生成がより高い水準である従来技術と比較すると、本発明はわずか 2.5 重量%のコークスしか生成しないと思われる。

【 0 0 4 6 】

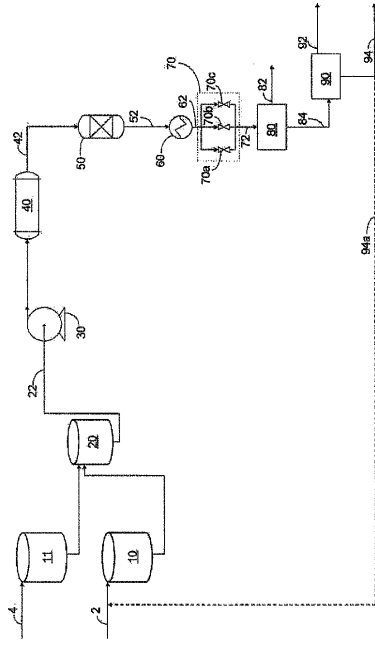
本明細書で使用されるように、用語第 1 及び第 2 及びその他は、独自に識別される要素と解釈されるべきであり、任意の特定の連続要素又は連続ステップを意味する又は制限することはない。

【 0 0 4 7 】

本発明を、その特定の实施形態とともに説明したが、上記の説明を考慮すれば、多数の代替、改良及び変更が当業者にとって明らかであることは明確である。したがって、添付の請求項の精神及び広範な範囲内に収められるように、すべてのそのような代替、改良及び変更を包括するように意図される。

【図 1】

FIG. 1



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/990,662

(32)優先日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 60/990,670

(32)優先日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 60/990,641

(32)優先日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100097870

弁理士 梶原 斎子

(74)代理人 100140556

弁理士 新村 守男

(74)代理人 100114719

弁理士 金森 久司

(74)代理人 100143258

弁理士 長瀬 裕子

(74)代理人 100124969

弁理士 井上 洋一

(74)代理人 100132492

弁理士 弓削 麻理

(74)代理人 100163485

弁理士 渡邊 義敬

(74)代理人 100112243

弁理士 下村 克彦

(72)発明者 チョイ、キー ヒョク

サウジアラビア国、シャラー サークル 6 5 6、ダーラン、サウジ アラムコ、ピー・オー・ボックス 8 2 5 7

(72)発明者 アル - シャリーフ、アリ

サウジアラビア国、アルナシラ - カティーフ、カディ イリアス ストリート

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開2001-139960(JP,A)

特開2002-155286(JP,A)

特開2004-000825(JP,A)

特開2006-169401(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00-99/00