

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5290317号  
(P5290317)

(45) 発行日 平成25年9月18日(2013.9.18)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.

C10G 29/16 (2006.01)  
C10G 31/08 (2006.01)

F 1

C10G 29/16  
C10G 31/08

請求項の数 25 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2010-536099 (P2010-536099)  
 (86) (22) 出願日 平成20年11月24日 (2008.11.24)  
 (65) 公表番号 特表2011-504963 (P2011-504963A)  
 (43) 公表日 平成23年2月17日 (2011.2.17)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2008/084530  
 (87) 國際公開番号 WO2009/073442  
 (87) 國際公開日 平成21年6月11日 (2009.6.11)  
 審査請求日 平成23年10月4日 (2011.10.4)  
 (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 60/990,641  
 (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)

(73) 特許権者 506018363  
 サウジ アラビアン オイル カンパニー  
 サウジアラビア国 31311 ダーラン  
 、イースタン アベニュー 1  
 (74) 代理人 110000855  
 特許業務法人浅村特許事務所  
 (74) 代理人 100066692  
 弁理士 浅村 皓  
 (74) 代理人 100072040  
 弁理士 浅村 肇  
 (74) 代理人 100107504  
 弁理士 安藤 克則  
 (74) 代理人 100102897  
 弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】原油の酸性度を低下させる方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸性原油の酸性度を低下させるための方法であって、  
 油層から酸性原油の供給を得るステップであって、ここで前記油層が現地産出設備を有している、ステップ、  
 前記酸性原油を水と 10 : 1 ~ 1 : 50 の重量比で混合するステップであって、それにより原油 / 水混合物を形成するステップであり、その混合が現地産出設備で実施可能である、ステップ、

10 °C ~ 150 °C の範囲の原油 / 水温度に、前記原油 / 水混合物を加熱するステップであって、それによりポンピング可能原油 / 水混合物を形成するステップ、

少なくとも 22.1 MPa の圧力に前記ポンピング可能原油 / 水混合物をポンピングするステップであって、それにより加圧原油 / 水混合物を形成するステップ、

150 °C ~ 350 °C の範囲の加圧温度に前記加圧原油 / 水混合物を予備加熱するステップ、

反応ゾーン内で前記加圧原油 / 水混合物を金属酸化物触媒と接触させるステップであって、ここで前記反応ゾーンは内側部分を有する主反応器を含んでいる、ステップ、

374 °C ~ 600 °C の反応温度範囲に前記加圧原油 / 水混合物を加熱するステップであって、前記酸性原油の TAN と比較して有意に低下した TAN を有する処理済み原油を生成するために操作可能な反応時間の間、圧力を少なくとも 22.1 MPa 又はそれを超える圧に維持しながら行われるステップ、

圧力調整装置を用いて前記処理済み原油の圧力を低下させるステップであって、それにより圧力低下した処理済み混合物を作るステップ、

前記圧力低下した処理済み混合物を気体部分及び液体部分に分離するステップ、

前記液体部分を回収水及び低酸性度油に分離するステップ、並びに、

前記低酸性度油を集めるステップであって、ここで前記低酸性度油が、前記酸性原油と比較して減量されたアスファルテン、硫黄、窒素又は金属含有物質を有する、アップグレードされた原油である、ステップ、

を含む、方法。

**【請求項 2】**

前記酸性原油が少なくとも 0 . 3 の T A N を有する、請求項 1 に記載の方法。 10

**【請求項 3】**

前記主反応器が略鉛直配置であり、それにより前記加圧原油 / 水混合物が前記鉛直に配置された反応器を通って下方へ流れ、前記加圧原油 / 水混合物が前記反応ゾーンを通って下方へ流れる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記液体部分を回収水及び低酸性度油に分離する前記ステップが、前記圧力低下した処理済み混合物を油 - 水分離設備に供給するステップをさらに含み、それにより前記低酸性度油が前記回収水から概ね分離される、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記酸性原油を水と混合する前記ステップが 1 0 : 1 ~ 1 : 1 0 の重量比で行われ、それにより原油 / 水混合物を形成する、請求項 1 に記載の方法。 20

**【請求項 6】**

前記圧力調整装置が少なくとも 1 つの圧力調整装置を含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

水素の外部供給なしで行われる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記金属酸化物触媒が Z r O<sub>2</sub> を含んでいる、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記酸性原油が、初期の密度及び粘度並びに初期濃度の硫黄及び重金属を有しており、

前記低酸性度油が、前記酸性原油の密度及び粘度より低い密度及び粘度を有しており、並びに、

前記低酸性度油中の硫黄及び重金属の濃度が、前記酸性原油の硫黄及び重金属の濃度より低い、

請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

さらに、

前記回収水の少なくとも一部を水と合わせることにより前記回収水をリサイクルするステップであって、それにより前記原油 / 水混合物を形成するステップ、

を含む、請求項 1 に記載の方法。 40

**【請求項 11】**

さらに、

前記回収水を超臨界の条件又はそれを超える条件にポンピングする及び加熱するステップ、

前記回収水に酸素を加えるステップ、

前記回収水を超臨界の条件又はそれを超える条件で酸化反応器で酸素を用いて処理するステップであって、それにより浄化した回収水流が前記回収水より実質的に少ない炭化水素含量を含むように、浄化した回収水流を作るステップ、

を含む、請求項 10 に記載の方法。

**【請求項 12】**

50

請求項 1 1 に記載の方法であって、  
前記酸化反応器で酸素を用いて前記回収水を処理する前記ステップが、酸化反応から放出された熱エネルギーを作り、及び、

酸化反応から放出された前記熱エネルギーの少なくとも一部を、熱交換を通して、酸性原油の酸性度を低下させるための前記方法の上流に伝えるステップ、  
をさらに含む、方法。

**【請求項 1 3】**

空気、液化酸素、過酸化水素、有機過酸化物及びこれらの組合せから成る酸素源の群から選択される酸素源によって、前記酸素が供給されている、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の方法。 10

**【請求項 1 4】**

現地産出設備で酸性原油の酸性度を低下させるための方法であって、  
水の臨界圧又はそれを超える圧力に酸性原油をポンピングするステップであって、それにより加圧酸性原油を作るステップであり、ここで前記加圧酸性原油が 150 °C を超えない温度に維持される、ステップ、

水の供給を得る、及び、水の臨界圧又はそれを超える圧力に前記水をポンピングする、及び、水の臨界温度又はそれを超える温度に前記水を加熱する、ステップであって、それにより加圧水を作るステップ、

現地産出設備で、前記加圧酸性原油及び前記加圧水を混合するステップであって、それにより加圧原油 / 水混合物を形成するステップ、 20

前記加圧原油 / 水混合物を 150 °C ~ 350 °C に予備加熱するステップであって、それにより予備加熱した混合物を形成するステップ、

前記予備加熱した混合物を反応ゾーンで金属酸化物触媒と接触させる、及び 374 °C ~ 600 °C の反応温度範囲に前記予備加熱した混合物を加熱する、ステップであって、前記酸性原油の TAN と比較して有意に低下した TAN を有する処理済み原油を生成するために操作可能な反応時間の間、圧力を少なくとも 22.1 MPa 又はそれを超える圧に維持しながら行われるステップ、

冷却器で前記処理済み原油を冷却するステップ、

圧力調整装置を用いて前記処理済み原油の圧力を低下させるステップであり、それにより圧力低下した処理済み混合物を作るステップ、 30

前記圧力低下した処理済み混合物を気体部分及び液体部分に分離するステップ、

前記液体部分を回収水及び低酸性度油に分離するステップ、並びに、

前記低酸性度油を集めるステップであって、ここで前記低酸性度油は、前記酸性原油と比較して減量されたアスファルテン、硫黄、窒素又は金属含有物質を有する、アップグレードされた原油である、ステップ、

を含む、方法。

**【請求項 1 5】**

前記酸性原油と前記水が 10 : 1 ~ 1 : 10 の重量比で混合される、請求項 1 4 に記載の方法。 40

**【請求項 1 6】**

前記反応ゾーンが主反応器を含んでおり、前記主反応器が略鉛直配置であり、それにより前記加圧原油 / 水混合物が前記鉛直に配置された反応器を通って下方へ流れ、前記加圧原油 / 水混合物が前記反応ゾーンを通って下方へ流れる、請求項 1 4 に記載の方法。

**【請求項 1 7】**

前記液体部分を回収水及び低酸性度油に分離する前記ステップが、前記圧力低下した処理済み混合物を油 - 水分離設備に供給するステップをさらに含み、それにより前記低酸性度油が前記回収水から概ね分離される、請求項 1 4 に記載の方法。

**【請求項 1 8】**

前記酸性原油を水と混合する前記ステップが、10 : 1 ~ 1 : 10 の重量比で行われ、それにより原油 / 水混合物を形成する、請求項 1 4 に記載の方法。 50

**【請求項 19】**

前記圧力調整装置が少なくとも 1 つの圧力調整装置を含んでいる、請求項 14 に記載の方法。

**【請求項 20】**

水素の外部供給なしで行われる、請求項 14 に記載の方法。

**【請求項 21】**

前記金属酸化物触媒が ZrO<sub>2</sub> を含んでいる、請求項 14 に記載の方法。

**【請求項 22】**

前記酸性原油が、初期の密度及び粘度並びに初期濃度の硫黄及び重金属を有しており、  
前記低酸性度油が、前記酸性原油の密度及び粘度より低い密度及び粘度を有しており、  
並びに、  
10

前記低酸性度油中の硫黄及び重金属の濃度が、前記酸性原油の硫黄及び重金属の濃度より低い、

請求項 14 に記載の方法。

**【請求項 23】**

さらに、

前記回収水の少なくとも一部を水と合わせることにより前記回収水をリサイクルするステップであって、それにより前記原油 / 水混合物を形成するステップ、

を含む、請求項 14 に記載の方法。

**【請求項 24】**

20

さらに、

前記回収水を超臨界の条件又はそれを超える条件にポンピングする及び加熱するステップ、

前記回収水に酸素を加えるステップ、

前記回収水を超臨界の条件又はそれを超える条件で酸化反応器で酸素を用いて処理するステップであって、それにより浄化した回収水流が前記回収水より実質的に少ない炭化水素含量を含むように、浄化した回収水流を作るステップ、

を含む、請求項 23 に記載の方法。

**【請求項 25】**

30

請求項 23 に記載の方法であって、

前記酸化反応器で酸素を用いて前記回収水を処理する前記ステップが、酸化反応から放出された熱エネルギーを作り、及び、

酸化反応から放出された前記熱エネルギーの少なくとも一部を、熱交換を通して、酸性原油の酸性度を低下させるための前記方法の上流に伝えるステップ、

をさらに含む、方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本特許出願は、2008年11月28日に申請された米国特許仮出願第60/990,670、60/990,641、60/990,662、60/990,648、及び60/990,658号の優先権を主張し、これらはすべて全体が引用により本明細書に包含される。

本発明は、高酸性原油の酸性度を、金属酸化物触媒の存在下で超臨界水で処理することによって低下させるための方法に関する。より詳しくは、本発明は、輸送、貯蔵及び通常の精製方法による処理の間に金属表面が腐食する傾向を低下させるために、高酸性原油を脱酸する方法に関する。本発明は、また、粘度低下、密度低下（ビスブレーキングなどの）、硫黄除去、窒素除去及び金属除去を達成する。有利なことに、原油はアップグレードされ、API 比重が改善される。

**【背景技術】**

50

## 【0002】

石油供給原料に対して増加する需要及び入手可能な原油の低下する品質は、現在利用可能な精製方法によって処理される低品質の原油をアップグレードすることを必要としている。特に、高酸性原油は、炭化水素資源に対して急速に増加しつつある需要に備えて、処理されなければならない。

## 【0003】

高酸性原油は、腐食の強い傾向により輸送、貯蔵及び精製方法の間の多くの問題を提起する。金属表面の腐食によって、腐食した部品の頻繁な交換又は高価な耐火金属の使用が必要になる。腐食によって分離した金属化合物は、また配管に重大な閉塞の問題を引き起こす。

10

## 【0004】

シクロペンタンを有する長鎖パラフィンの炭化水素分子にカルボン酸官能基を有する代表的な有機酸化合物は、ナフテン酸であると知られている。しかし、酸性原油に含まれる酸性化合物の詳細な分析は、酸性化合物の化学組成及び構造の幅広い変形を明らかにした。これらのうちのほとんどはカルボン酸官能基を有する。

## 【0005】

したがって、大量の有機酸を含む原油は、処理する際の困難さにより低い経済的価値を有している。

## 【0006】

1グラムの原油を滴定するのに必要とするKOHのミリグラムとして全酸価（「TAN」）を見積るために、原油の酸性度が水酸化カリウムを用いる滴定によって測定される。0.3を超えるTANを有する原油は、一般に、酸性原油とみなされる。この定義は国家間で変わる場合があり、又は、より低いTANが最終生成物について規定されることがある。本発明は原油中の酸に取り組み、したがって、一般に酸を低下させるべき場合に有用である。

20

## 【0007】

水の臨界点は374°C且つ22.1 MPaである。これらの条件より上では、水は超臨界性になり液体と気体の間の相境界は消滅する。亜臨界水と異なり、超臨界水には様々な特異な性質がある。超臨界水は、有機化合物に対する非常に高い溶解性及び気体との無限の混和性を有する。

30

## 【0008】

酸性石油を脱酸するためにいくつかの方法が示唆してきた。石油の酸性度を中和するために塩基性化合物が添加された。原油の酸性化合物を捕らえるか又は中和するのに十分な塩基度を有する高分子化合物も、原油の酸性度を減少させるために使用された。ナフテン酸化合物は、原油中に見出される代表的な酸性化合物であるが、触媒の存在下又は不存在下でアルコール化合物との反応によってエステルの化合物に転換することができる。抽出分離は、ナフテン酸化合物を含む有機酸性化合物を石油から分離することで知られている。別々の濃厚なナフテン酸化合物を含む塩及び水油乳濁液などの有機酸性化合物を分離するために、様々な溶媒が試みられた。触媒反応法も、典型的には穏やかな反応条件で評価してきた。既知の方法は、同じように、原油流の全体ではなく単に原油流の留分を処理する傾向がある。金属表面を腐食から守るために、酸性原油にさらす前に金属表面を不動態化するために腐食防止剤を使用することができる。保護膜を金属表面に形成する良好な性能を有する、有機多硫化物若しくは亜リン酸塩、又はリン酸が提案された。

40

## 【0009】

現地産出設備で又はそうでなければ源泉の近くで、酸性原油を脱酸することができる方法が必要である。原油原料の単なる留分とは異なり、原油流の全体を処理する方法を提案することは有利であろう。

## 【0010】

米国特許第6,325,921号明細書（Anderson）は、固体触媒の存在下で超臨界水で原油の特定の留分を処理することにより、重質石油供給原料に含まれる金属不

50

純物を除去する方法を開示している。Andersenは常圧残油を生成する分留を教示し、これは、次いで、酸化ジルコニウム触媒で処理される。分留は、通常、産出場所ではなく精油所内で実行される。したがって、Andersenは精油所の場所に腐食性の酸性原油を輸送することになるであろう。さらに、Andersenは、分留カラムが酸性原油にさらされ、したがって、コスト高の精製方法に帰結することを教示する。最終的に、Andersenの方法は、急速にラインを閉塞する恐れのあるスラッジの生成及びコークス形成を被る。

#### 【0011】

米国特許第4,840,725号明細書(Paspekら)は、触媒の不存在下で超臨界の条件の水を用いる、高沸点炭化水素から低沸点石油への転換のための方法を開示している。Paspekは酸性化合物の除去を教示せず、Paspekによって教示される方法もこの種の化合物を除去しないであろう。さらに、Paspekは現地産出設備で原油を処理することを教示しないので、Paspekにおいて認識される原油は輸送されるはずであり、原油が酸性である場合、腐食を起こすであろう。生成する量は従来法を下回るが、最終的に、Paspekの方法はコークスの形成を被る。

#### 【0012】

米国特許第4,818,370号明細書(Gregoliら)は、塩水の存在下で超臨界水によって、タール及び瀝青などの重質炭化水素を軽質炭化水素に転換する方法を開示している。

#### 【0013】

関連技術の説明の項で論じられるように、酸性原油を単に脱酸することに関連する問題がいくつかある。代表的な有機酸性酸は、炭化水素にカルボン酸官能基を有するナフテン酸化合物である。この種の酸性化合物の酸性度は、塩基性薬剤での中和、アルコールとの反応によるエステルへの転換、及び極性溶媒を用いることによる抽出分離によって、減少又は除去ができる。また、水素の存在下又は不存在下で、触媒を用いるこの種の酸性官能基の処理は、カルボン酸の強い酸性度を除去するのに効果的になり得る。しかし、先行技術で開示された高酸性原油を脱酸する方法は、元の原油に存在しない特殊な化学薬剤、又は現地産出設備で行うことができない複雑な方法を必要とする。さらに、先行技術で開示された方法は、粘度、密度並びに硫黄及び金属含有量などの原油の品質を下げるか、又はそうでなければ他の品質を有意には改善又はアップグレードしない。

#### 【0014】

塩基性化合物は石油の酸性度を中和するために添加された。ナフテン酸を捕らえるか中和するのに十分な塩基度を有する高分子化合物も、原油の酸性度を減少させるために用いられた。しかし、それらの方法は、高価な中和剤の使用を必要とし、脱酸した生成物から容易に回収されない。

#### 【0015】

ナフテン酸化合物は、原油に見出される代表的な酸性化合物であるが、触媒の存在下又は不存在下でアルコール化合物との既知の反応によってエステルの化合物に転換することもできる。この技術は、アルコールの消費の欠点とともに加水分解によるカルボン酸化合物への転換と関係するエステル化合物の不安定性を被る。

#### 【0016】

抽出分離も、ナフテン酸化合物を石油から分離すると知られている。ナフテン酸化合物又は濃厚なナフテン酸化合物を含む塩及び水油乳濁液などのこれらの誘導体を分離するために、様々な溶媒が用いられてきた。しかし、溶媒抽出は大量の溶媒を必要とし、溶媒は有機酸性化合物に対して高い親和性があるので、容易に再利用されない。また、価値の高い炭化水素部分を含むナフテン化合物は、溶媒に溶けたさらなる価値のある炭化水素成分と共に、完全に除去される。

#### 【0017】

腐食から金属表面を守るために、金属表面を不動態化する腐食防止剤が提案されてきた。金属表面に保護膜を形成して良好な性能を提供する有機多硫化物又は亜リン酸塩、又は

10

20

30

40

50

リン酸が提案された。この技術では、保護膜の十分な厚さを維持するために、阻害剤の投入及び再投入の費用がかかる。また、酸性原油と接触する各金属品は、問題になる官能基を原油から単に除去する代わりに、処理可能な量の腐食防止剤と接触させなければならない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

これら及び他の技術は、酸性原油を脱酸するか、又は設備を酸性原油による腐食から保護すると、当業界で知られている。脱酸する方法は、通常、精油所にある。精油所では水素を容易に利用できる傾向がある。多くの脱酸方法が水素を必要とするので、このことはこの種の方法が産出地ではなく精油所で実行するよう指示する。しかし、これは、パイプラインと運搬用車両においても、産出井戸と精油所の間のすべての接触する設備においても、腐食問題を引き起こす。産出設備の現場で酸性官能基を除去することは有利であろう。脱酸への既知の応用の多くは、水素の使用を含む。一般に、水素は産出地で利用可能でないので、外部添加水素の不存在下で産出地で脱酸することは有利であろう。

10

【0019】

既知の技術は、また通常、炭化水素流の留分を処理する。これは酸性度の処理をする容積を低下させるためのことができるが、そのすべてが腐食に侵されやすい分離処理（すなわち分留塔）によって追加の資本コストを生ずる。資本コスト、加工費及び腐食性の暴露を最小限に抑えるには、原油全体を処理することが有用であろう。輸送及び通常の精製方法による処理に先立って、炭化水素流を脱酸することは有利であろう。

20

【0020】

したがって、酸性原油の脱酸に関連していくつかの欠点がある。酸性度は原油の中で最も高難度の特性の1つである。石油の脱酸は、費用のかかる化学中和剤、溶媒の使用を必要とし、石油中に不純物を増加させる。さらに、先行技術で開示されたほとんどの方法は、いかなる手法でも原油を改良せず、価値のある添加剤又は原油を永続的に損失することになる。中和に続く溶媒抽出の結果、価値のある石油が失われる。高温での、原油単独又は原油の留分の触媒処理は、触媒活性を非常に急速に低下させるコークスを触媒表面に形成しやすい。

【0021】

30

したがって、酸性原油の輸送及び処理の間に一般に遭遇するような原油との接触を来す金属表面の腐食を低下させるために、高酸性原油を脱酸する効率的で簡単な方法を獲得する必要性が、現地産出設備に関して発生した。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明によると、特に金属酸化物触媒の存在下での脱炭酸によって、酸性原油の酸性度を低下させるために、超臨界水及び金属酸化物触媒が使用される。

【0023】

本明細書に記載された方法は、パイプライン、タンカー船及びタンク車による移動を含む原油の処理中の腐食を阻止するために酸性原油の酸性度を低下させる。実質的な量の有機酸、特にナフテン酸化合物を有する原油が、超臨界水及び脱酸の金属酸化物触媒と接触される。処理済み原油生成物は、元の酸性原油より低い量の有機酸化合物を有する。

40

【0024】

したがって、本発明の一実施形態は、高酸性原油に含まれる有機酸性化合物を分解するための金属酸化物触媒の存在下で、超臨界水と高酸性原油を接触させるステップを含む。加えて、硫黄、窒素及び金属化合物などの酸性原油に含まれる不純物が除去される。さらに、本発明は、結果的に軽質及び中質範囲の留出物へのAPI比重の改善をもたらす。なおさらに、処理済み原油の粘度も低下する。

【0025】

本発明の一実施形態は酸性原油の酸性度を低下させるための方法であり、少なくとも約

50

0.3のTANを有する酸性原油の油層の供給を得るステップを含む。酸性油は、一般に、0.3又はそれを超えるTANを有する油であるとみなされている。特に、本発明は、除去がなお望ましいと考えられる場合、0.3を超えるTANを含まない油の酸性度を下げる。有利なことに、本発明の方法は現地産出設備で油層の近くで実施することができる。

#### 【0026】

本実施形態は、原油／水混合物を形成するために、約10：1～約1：50、より好ましくは10：1～約1：10の重量比（室温で測定して）で、酸性原油を水と混合するステップを含む。ポンピング可能原油／水混合物を形成するために、原油／水混合物は約10°C～約150°Cの範囲の原油／水温度に加熱することができる。次いで、ポンピング可能原油／水混合物は、少なくとも約22.1MPaの圧力にポンピングされ、加圧原油／水混合物を形成する。ポンピング可能原油／水混合物の目標圧力は水の臨界圧である又はそれを超える。加圧原油／水混合物は、好ましくは、約150°C～約400°Cの範囲、より好ましくは150°C～350°Cの加圧温度に加熱ゾーンで加熱される。次いで、加圧原油／水混合物は、反応ゾーンにおいて金属酸化物触媒と接触される。ここで、反応ゾーンは内側部分を有する主反応器を含み、約374°C～約600°Cの反応温度範囲に加熱される。好ましい一実施形態において、加熱は加熱ゾーンで実行され、次いで反応ゾーンで加熱されるが、これらのゾーンを1つの要素に合わせることができる。反応ゾーンの温度は、一般に、超臨界水の温度であり又はそれを超え、400°C～500°Cの範囲が好ましい。圧力は、少なくとも、水の臨界圧である約22.1MPa又はそれを超える圧に維持される。加圧原油／水混合物は、酸性原油のTANと比較して有意に低下したTANを有する処理済み原油を生成するために操作可能な反応時間の間、触媒と接触される。最終生成物のTAN規格に依存して、この滞留時間は秒又は分単位であってもよい。好ましい一実施形態においては、滞留時間は約90分を越えない。

#### 【0027】

処理済み原油は、圧力下及び高温で反応ゾーンから取り出される。処理済み原油は、冷却器で冷却されることができ、圧力解除、すなわち、圧力を低下させ、圧力低下した処理済み混合物を作る。当業界で知られている任意の圧力調整装置を用いることができる。本発明に有用な圧力調整装置は、バルブが一実施形態であり、背圧調整器が別の例示の装置である、当業界で知られている装置であってよい。一実施形態において、2つ又はそれを超える圧力調整装置が並列で用いられる。これによって、1つの圧力調整装置が運転停止している間に別のものが運転できて、有利である。

#### 【0028】

圧力低下した処理済み混合物は、一般に当業界で知られている手段を用いて、気体部分と液体部分に分離される。液体部分はさらに分離を受け、回収水及び低酸性度油を与える。油と水の分離は、既知の油・水分離器、又はガスオイル分離装置（GOSP）などの分離設備で遂行することができる。低酸性度油は油と水の分離ステップから集められる。結果物の低酸性度油は多数の利点を示すことができる。酸性度の低下以外に、本方法からアップグレードされた原油が結果として得られる。さらに、低酸性油はまた、酸性原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を低下させることができた。

#### 【0029】

本発明の反応ゾーンは先行技術で既知の任意の反応ゾーンであってよい。一実施形態において、反応ゾーンは主反応器を含む。ここで、主反応器は、略鉛直配置であり、加圧原油／水混合物は、前記略鉛直に配置した反応器を通って下方へ流れる。このように、流れは重力で支援され得、触媒も広げられて触媒の活性を維持する。略鉛直に配置された反応器ゾーン内の流れパターンは、他の配置の流れパターンと異なる。

#### 【0030】

圧力低下した処理済み混合物は、流れに有意な量の水を含んでいる。一実施形態において、酸性原油は水と約10：1～約1：10の重量比で混合され、原油／水混合物を形成する。

10

20

30

40

50

## 【0031】

低酸性度原油を作る方法は、水素の外部供給なしで行うことができるのが有利である。一実施形態において、本発明に有用な金属酸化物触媒は $ZrO_2$ である。低酸性度原油を作るために酸性官能基を低下させることに加え、密度と粘度の利点が本発明の方法で得ることができる。酸性原油の油層の供給は初期の密度及び粘度、並びに硫黄と重金属の初期濃度を有している。本発明の方法から結果として生じる低酸性度油は、酸性原油の密度及び粘度より低い密度及び粘度を有することができる。低酸性度油の硫黄及び重金属の濃度は、また、酸性原油の硫黄及び重金属の濃度より低くなり得るのが有利である。

## 【0032】

本発明の別の実施形態において、供給水を形成する水と回収水の少なくとも一部を合わせることにより、回収水は再利用される。前記供給水は酸性原油と合わさり、原油／水混合物を形成する。回収水は供給水を補うために直接用いることができ、又は、ある種の不純物、特に回収水中の炭化水素を除去するためにさらに処理することができる。一実施形態において、回収水はポンピングされるか、又はそうでなければ超臨界水の圧力又はそれを超える圧力に加圧される。回収水は、また、超臨界水の温度又はそれを超える温度に加熱される。酸素源が回収水に添加される。ここで、超臨界水の酸素と同等又はそれを超える酸素を含む酸素を有している前記回収水は酸化反応器内で反応して浄化した回収水流を作り、ここで、前記浄化した回収水流は前記回収水より実質的に少ない炭化水素含量を含む。酸化反応器は熱エネルギーを放出する。一実施形態において、この熱エネルギーは、効率を増すために方法の他の場所で用いられる。熱エネルギー又はその一部分は、熱交換によって酸性原油の酸性度を低下させるためのプロセスの上流に伝えられる。例示としては、供給水の水、酸性原油又は方法内の任意のヒーターへ熱を提供する。典型的な酸素源は、空気、液化酸素、過酸化水素、有機過酸化物及びこれらの組合せを含む。

10

20

## 【0033】

本方法は、酸性原油の輸送と関係する腐食の問題を回避するために、現地産出設備で行うことができるのが有利である。

## 【0034】

本発明の別の実施形態において、酸性原油は、加圧酸性原油を作るために水の臨界圧又はそれを超える圧力にポンピングされ、加圧酸性原油は $150^{\circ}C$ を越えない温度に維持される。水の供給は別々に得られ、水は、水の臨界圧又はそれを超える圧力にポンピングされる。加圧水を作るために、水もまた、水の臨界温度又はそれを超える温度に加熱される。次いで、加熱した加圧水及び酸性原油流は混合され、加圧原油／水混合物を形成する。この加圧原油／水混合物は加熱ゾーンで約 $150^{\circ}C$ ～約 $400^{\circ}C$ 、好ましくは $150^{\circ}C$ ～ $350^{\circ}C$ に予備加熱され、予備加熱した混合物を形成する。予備加熱した混合物は、反応ゾーンにおいて金属酸化物触媒と接触され、約 $374^{\circ}C$ ～約 $600^{\circ}C$ に加熱される。この間、酸性原油のTANと比較して有意に低下したTANを有する処理済み原油を生成するために操作可能な反応時間の間、圧力を少なくとも約 $22.1\text{ MPa}$ 又はそれを超える圧力に維持しておく。この方法は、水素の外部供給なしで行うことができるのが有利である。

30

## 【0035】

本発明の上記特徴、態様及び利点並びに明白になる他の事項が獲得され、詳細に理解され得るように、上で簡単に纏めた本発明のより詳しい説明は、本明細書の一部を形成する図面で説明される本発明の実施形態によって参照することができる。しかし、添付された図面は本発明の単なる好ましい実施形態を説明し、したがって、本発明の範囲を限定するものと考えてはならず、本発明は他の同じように効果的な実施形態を受け入れることができることに留意されるべきである。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0036】

【図1】本発明の好ましい一実施形態を示す図である。

【図2】本発明の別の好ましい実施形態を示す図である。

50

【図3】本発明の代替実施形態を示す図である。

【図4】本発明の代替実施形態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

本発明は、油層から製造された酸性原油の酸性度を低下させるために、現地産出設備で、水素の外部供給なしで、金属酸化物触媒の存在下で超臨界水を使用する。特に本発明は、輸送、貯蔵及び通常の精製方法による処理の間の金属表面の腐食がはるかに少ない傾向を有する高酸性原油の、特に脱炭酸による脱酸の方法に関する。粘度低下、密度低下（ビスピレーティングと考えられる）、硫黄除去、窒素除去及び金属除去も、相当な量のコークスの形成を伴わないので、同時に達成される。

10

【0038】

一実施形態は、原油原料の単なる留分とは異なって原油全体の使用を含む。全体の原油は様々な望ましくない成分を含んでいる。本発明は単なる酸性官能基を超えるものを処理する。したがって、原油全体の処理によって、酸性原油のアップグレード及びさらなる不純物、硫黄化合物及び金属の除去に関連する有意なさらなる利点が、脱酸に加えて、達成される。

【0039】

留分の脱酸を含む方法は、アスファルテン（高い割合の複雑な環状芳香族化合物）、重金属との化合物、及び容易にコークスを形成する高分子化合物などの「処理することが困難な」成分を放置する傾向がある。本発明の方法の原油全体への適用は、追加コストを招くことなく、これらの「処理することが困難な」化合物を処理する際に有意な利点を備えている。

20

【0040】

本発明は、超臨界水及び金属酸化物触媒を用いて、高酸性原油を脱酸する効果的な方法を提供する。原油の高酸度及び強い腐食性の原因であるカルボン酸官能基を有するナフテン酸化合物は分解され、カルボン酸基を二酸化炭素に転換する。

【0041】

本発明は、化学中和剤の不存在下で実行することができ、したがって、原油のTANを低下するための化学薬品の消費に関連する費用を回避する。さらに、環境上無害の水は反応媒体として有用であり、したがって、本方法は、有毒又は有害な極性の有機又は無機溶媒の使用の回避が可能になる。

30

【0042】

本方法は水素設備を必要とせず、したがって、その高生産性及び水素の外部供給が必要であることにより、高酸性原油の産出地で有用であるのが有利である。本発明は、高酸性原油 - 水混合段階、予備加熱段階、主反応器段階、冷却及び分離段階を含む。さらに、分離段階から回収水に含まれる有機化合物は、酸素の存在下で超臨界水で完全に酸化することができ、再利用のための浄水、及び酸化反応から放出された熱エネルギーを得る。

【0043】

本発明は、はるかに低い腐食性を有しており、通常のパイプラインによる移動、タンカー及び腐食のない精製方法を含む現在利用可能なプロセスに適する、より価値のある炭化水素供給原料に、高酸性原油を転換する方法を提供する。さらに、本発明によって得られる供給原料は、通常の精製方法に対して良好な品質を有しており、低い不純物含量を有するガソリン及びディーゼル燃料などの石油生成物を生成する。加えて、酸性原油の粘度も炭化水素のクラッキングによって低下し、その結果、より容易な移動及び処理をもたらす。

40

【0044】

本発明において、超臨界水は、高い質量拡散、高い熱伝導、分子内又は分子間の水素転移、コークス形成を抑える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などの不純物の除去を容易にすることによって、酸性原油中の有機酸性成分をはるかに低い酸性特性に分解するのに安定した反応媒体を提供する。

50

## 【0045】

本発明を用いると、脱酸と共に、粘度が低下し密度が低下し、供給原油に含まれる硫黄、窒素及び金属などの不純物は、超臨界水を用いる反応によって少なくとも部分的に除去される。本発明で開示された方法は、高酸性原油の産出地で容易に使用することができる。本方法へのエネルギー入力を最適化するために、エネルギーは、熱交換及び酸化により回収することができる。

## 【0046】

0.3を超える全酸価(TAN)を有する原油は、一般に「酸性原油」と考えられ、腐食を生じる強い傾向を有している。TAN数の試験をするために、一般に、KOHでの滴定が用いられる。本発明の一実施形態において、処理油のKOH滴定が、触媒作用及び供給スループットの最適化を決定するために用いられる。TANの少ない変動は本方法の運転条件をそろえるのに有用である。ほぼ定常状態の運転中のTANの大きい変化は、触媒が有用な運転の終わりに達していることを示すことがある。

10

## 【0047】

図1は水貯蔵タンク[10]に供給される供給水[2]を示し、供給水[2]からの水を、続いて、高圧計量水ポンプ[20]によってポンピングし、22.1 MPa又はそれを超える圧力、好ましくは23~25 MPaの供給水圧にする。一実施形態において、供給水は374°C又はそれを超える温度、より好ましくは400~450°Cの温度に加熱することができる。酸性原油[4]は同様に酸性原油貯蔵タンク[11]に供給することができ、続いて、高圧計量酸性原油ポンプ[21]によって酸性原油[4]をポンピングし、22.1 MPa又はそれを超える圧、好ましくは23~25 MPaの酸性原油圧にする。酸性原油[4]は、酸性原油の特徴に基づく流れを促進する酸性原油温度に、予備ヒーター[25]で加熱することができるが、150°Cを超えない。驚いたことに、酸性原油を高圧で150°C未満に維持することによって、コークス化をなくす又は最小限に抑えることができる。約150°Cを超えると、酸性原油は予備加熱ラインで高い粘度のある石油スラッジを形成し始めることがあり、主反応器内で固体物質に変換する恐れがある。固体物質は排出ラインを塞いで、予期しないプロセス停止を引き起こす場合がある。本発明は酸性原油の温度制御によってこの問題を克服する。コークス形成を回避するさらなる有利な要素は、反応ゾーンの配置を含む。供給水[2]は、今、超臨界状態にあり、混合ゾーン[30]によって酸性原油[4]と混合される。混合ゾーン[30]は、当業界で知られている、ラインで単に混合を可能にするT字型継ぎ手又は他の混合装置であつてよい。供給水[2]及び酸性原油[4]は混合ゾーン[30]で合わさり、原油/水混合物[32]を形成する。図1において、原油/水混合物[32]は加圧原油/水混合物流である。次いで、原油/水混合物[32]は予備加熱のための加熱ゾーン[40]に供給され、温度は、150~400°Cの範囲内、より好ましくは150~350°Cの範囲の温度に上げられ、予備加熱した混合物[42]を形成する。

20

## 【0048】

次いで、予備加熱した混合物[42]は、内側部分を有する主反応器[50]を含む反応ゾーン内へ供給され、予備加熱した混合物[42]は金属酸化物触媒と接触する。温度と圧力が水の超臨界点付近又はそれを超えるように、また、酸性官能基が転換され、酸性原油のTANと比較して有意に低下したTANを有する処理済み原油を生成するよう少なくとも一部の化学転換が達成されるように、さらなる加熱は反応ゾーンで提供され得る。予備加熱した混合物[42]の炭化水素の少なくとも一部は、処理済み原油が酸性原油と比較してアップグレードもされるように、クラッキングをも受けるのが有利である。

30

## 【0049】

水及び酸性油を別々に加熱することにより、酸性油が反応器に入る前に短時間のみ高温にさらされるプロセスを作ることが、有利である。このようにして、コークスの形成は大いに阻止することができる。

40

## 【0050】

酸性官能基は、-COOHなどのナフテン酸基を含む。この基は、触媒の存在下で反応

50

ゾーン内で CO<sub>2</sub> などに転換され、酸性官能基は除去される。

#### 【0051】

処理済み原油は、任意の許容できる冷却器 [60]、好ましくは熱交換器、を用いて冷却され、冷却した処理済み原油混合物 [62] を作る。次いで、冷却した処理済み混合物 [62] は、圧力調整装置 [70] を用いて減圧され、圧力低下した処理済み混合物 [72] すなわち減圧した処理済み混合物を作る。次いで、圧力低下した処理済み混合物 [72] は液体 - 気体分離器 [80] に入り、圧力低下した処理済み混合物 [72] は、気体部分 [82] と液体部分 [84] に分離される。次いで、液体部分 [84] は、油 - 水分離設備 [90] 又は油 - 水分離器に供給され、低酸性度油 [92] 及び回収水 [94] を与える。図2に示される代替実施形態においては、回収水 [94] は、本法の上流の水貯蔵タンク [10] の前又は後の地点へリサイクルし、供給水 [2] への組立てとして再度用いることができる。  
10

#### 【0052】

図3は本発明の追加の実施形態を示し、ここでは、回収水 [94] は超臨界水の圧力又はそれを超える圧力に高圧ポンプ [100] で加圧される。回収水 [94] は空気混合機 [110] 内で空気と混合される。空気混合機 [110] は当業界で知られている任意のタイプの混合装置であってよく、ラインの中への空気又は他の酸素源の投入を含む。回収水 [94] 及び空気は、超臨界水の温度及び圧力又はそれを超える温度及び圧力で酸化反応器 [120] 内で反応にかけられる。このようにして浄化した回収水流を生み出し、浄化した回収水流は、回収水より実質的に少ない炭化水素含量を含む。次いで、この浄化した回収水流は、水圧力調整装置 [140] によって減圧され得て、供給水 [2] 又は水貯蔵タンク [10] に添加される。或いは、回収水を高圧に維持し、それにより水圧力調整装置 [140] に対する必要性を除き、本法の、既に圧力をかけている地点にリサイクルすることができる。  
20

#### 【0053】

図4は、供給水 [2] 及び酸性原油 [4] がともに混合され、原油 / 水混合物 [12] を形成する、追加の実施形態を示す。原油 / 水混合物 [12] は、高圧計量酸性原油ポンプ [21] で少なくとも水の臨界圧にポンピングされ、少なくとも水の臨界温度に加熱ゾーン [40] 中で加熱される。予備加熱した混合物 [42] が金属酸化物触媒と接触するように、予備加熱した混合物 [42] は反応ゾーンの主反応器 [50] に入る。温度と圧力が水の超臨界点付近又はそれを超えるように、また、酸性官能基が転換され、酸性原油のTANと比較して有意に低下したTANを有する処理済み原油を生成するように化学転換が達成されるように、さらなる加熱は反応ゾーンで提供され得る。  
30

#### 【0054】

反応器に入る直前及び / 又は反応器内で、合わさった水及び酸性原油の温度を上げることによって、酸性原油が反応器に入る前に短時間のみ高温にさらされるプロセスを作るのが、有利である。このようにして、コークスの形成を大いに阻止することができる。炭化水素分子間の緩衝剤としての十分な水の存在は、またコークスの形成の回避を助ける。

#### (例1)

以下の例示の実施形態によって本発明の方法がさらに示されるが、本発明の請求の範囲を限定するものではない。例示の実施データは予想される結果を表す。本方法が適用可能な高酸性原油は PETROBRAS によって製造されるMalm油を含み、この典型的な特性は表1にリストされている。  
40

【表1】

表1

| 特性             | 値     |
|----------------|-------|
| API比重          | 19.2  |
| 硫黄（全重量%）       | 0.78  |
| 固体廃棄物（重量%）     | 0.012 |
| 総酸性度(mg KOH/g) | 1.26  |
| アスファルテン（重量%）   | 2.6   |
| 窒素（重量%）        | 0.49  |
| バナジウム（重量ppm）   | 25    |
| ニッケル（重量ppm）    | 20    |

表1の特性を有する高酸性原油は、本発明の方法によって処理することができる。高酸性原油を約25MPaにポンピングし、原油供給ラインを取り巻く電気ヒーターによって、約50°Cに予備加熱する。供給水ラインは、熱交換器、次いで電気炉を通過して、断熱材に取り巻かれている。原油と水の流れは、T字型コネクター又は当業界で知られている任意の混合装置、例えばインペラなど適切な装置によって合わさる。原油／水混合物は予備加熱するゾーンに供給することができ、約250°C～400°C、より好ましくは約250°C～350°Cに温度を上げる。次いで、加圧混合物を、約25MPaの圧力及び約400°Cの温度を維持しながら、主反応器ゾーンへ導入することができる。主反応器内の混合物の滞留時間は好ましくは1分～30分に調整することができる。典型的な触媒は、23m<sup>2</sup>/gの比表面積及び12mmの粒径を有するZrO<sub>2</sub>触媒を含む。熱の最適化には、予備加熱ゾーン又は酸化反応器での供給混合物と熱交換する反応ゾーンからの出力を含むことができる。次いで、熱交換器からの出力は液体・気体分離器に供給し、気体部分[82]及び液体部分[84]を作ることができる。ここで、当業界で知られている任意の適切な液体・気体分離器を用いてもよい。次いで、液体部分[84]は液体・気体分離器から油・水分離設備[90]に供給することができる。産出井戸の近くに設置したGOSP設備は、この目的に用いることができる。このようにして製造された低酸性度油は集めて分析することができる。低酸性度油のTANを測定するために、TANの分析はKOH又はNaOHを用いる滴定を含むことができる。液収率の合計の概算は、供給原料の90.8重量%を超えることができ、処理中形成されたコークスと気体の量は3.2重量%及び6.0重量%である。低酸性の油の予想されるTANは0.23であり、全硫黄含量は0.54重量%であって、原料に含まれていたバナジウムは完全除去されている。

## 【0055】

本発明の方法は、現地産出設備で酸性原油を脱酸するのに適した方法を提供し、腐食が

10

20

30

40

50

すべての下流の設備で最小限に抑えられ得るので、既知の方法に対して有利である。

**【0056】**

一実施形態において、主反応器は  $ZrO_2$  触媒で充填することができる。触媒は、充填床での圧力の増加を最小限に抑えるために寸法を合わせることができ、大きい粒子が好まれる。主反応器は、予備加熱した供給原料が最上部から入る、鉛直型にできるのが好ましい。

**【0057】**

必要な場合、本方法の穏やかな加熱は、供給原油流を主反応器からの生成物流と熱交換することによって部分的に達成することができる。

**【0058】**

酸性原油の例示の加熱法は、供給流の温度を  $150 \sim 350^\circ C$  まで上げるチューブヒーター、トレーシング、被覆又は他の方法を含む。必要に応じて、この目的の加熱は、供給流を主反応器からの生成物流と熱交換することによって部分的に達成することができる。

**【0059】**

一実施形態の反応ゾーンは、ヒーターに取り巻かれた主反応器を含む。反応ゾーンは、球体、三葉形 (trilobe) 又は押出し物などの様々な形状の 1 種又は複数を有する触媒で装填することができる。大きいサイズの触媒は、触媒を通る流体の流れの自由空間を作るのに有用である。

**【0060】**

予備加熱した供給流は、比較的短時間、主反応器内に存在する。約  $1 \sim 60$  分の滞留時間が TAN 数を実質的に調節するのに効果的であることが分かった。より長い時間が可能であるが、主反応器内での追加の時間から恩恵は低下する。何時間も反応器内で滞留時間を継続することは可能であるが、 $60$  分を超過する時間が転換において実質的増加を生ずるとは予想されない。ほとんどの転換は、反応器に入ると急速に起こる。予備加熱した供給流が重力支援されて主反応器内を移動するように、主反応器の最上部から供給されるのが好ましい。

**【0061】**

次いで、主な反応器からの生成物流を冷却し、圧力調整装置によって放出する。

**【0062】**

次いで、冷却した生成物流を一連の適切な分離器によって気体と液相に分離する。生成する気体は、フレアー行き又は大気行きを含む従来の方式で除去することができる。次いで、生成物流の液体部分を油 - 水分離器技術によって油及び水相に分離する。

**【0063】**

一実施形態において、油 - 水分離器から回収する水の相は、水相に含まれている油性不純物を除去する超臨界的な条件下で、酸化反応器によって酸素で処理する。この目的に用いる酸素は、液化酸素ガス、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。酸化反応器からの生成物は酸化反応から放出された高い熱エネルギーを有する。したがって、この熱エネルギーは  $10^\circ C \sim 150^\circ C$  への初期加熱及び / 又は主反応器の供給流及び / 又は酸化反応器への水と熱交換することができる。油 - 水分離器から回収した処理済み原油生成物は、はるかに低い量の有機酸性化合物を含む。処理済み原油生成物は、高酸性原油より低い量の硫黄、窒素及び金属化合物を含む。したがって、処理済み原油生成物は、その非常に低い腐食性により、通常の移動及び精製プロセスによる処理に適している。

**【0064】**

本発明は、反応媒体としての超臨界水及び二酸化炭素へのカルボン酸基の分解を容易にする金属酸化物触媒を用いることにより、非常に効率的に脱酸を達成した。本発明で開示された方法からの生成物は、低下した TAN、さらに、より低い量の不純物を含む。加えて、処理済み原油生成物の流動性は、通常のパイプライン及びタンカーによる輸送に対して十分に改良されている。

10

20

30

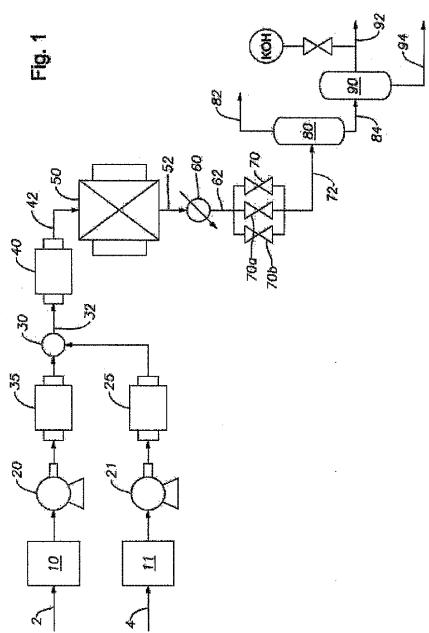
40

50

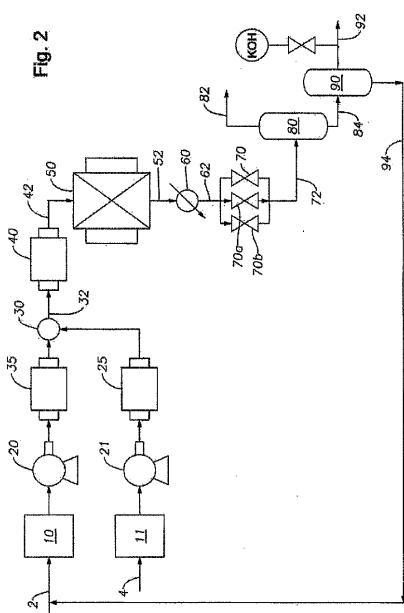
## 【 0 0 6 5 】

上に本発明を説明したので、技術の様々な修正、手順、材料及び設備は、当業者に明白であろう。様々な実施形態が示され記載されたが、様々な修正及び代替をそれに対してすることができる。したがって、本発明が限定ではなく例証（単数又は複数）として記載されたことは理解されるはずである。本発明の範囲及び精神内のこの種の変形はすべて、添付された特許請求項の範囲内に含まれることが意図される。

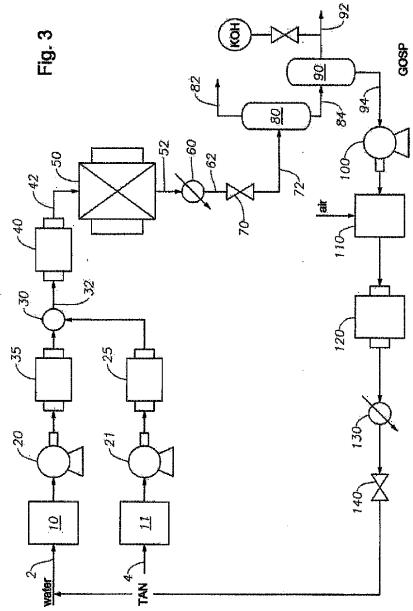
【 図 1 】



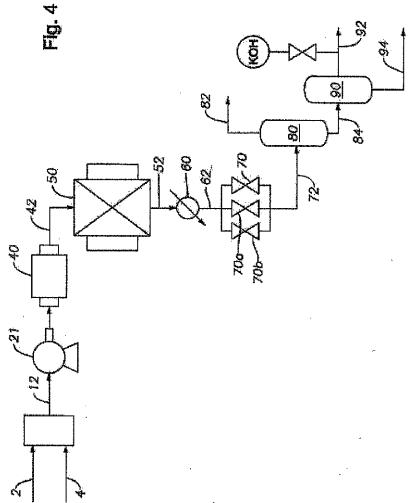
【 図 2 】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/990,648  
(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 60/990,658  
(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)

(74)代理人 100117569  
弁理士 龜岡 幹生  
(74)代理人 100122655  
弁理士 浅野 裕一郎  
(74)代理人 100149799  
弁理士 上村 陽一郎  
(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 656、ダーラン、サウジ アラムコ、ピー・オー・ボ  
ックス 8257  
(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 特表2000-503040(JP,A)  
米国特許第05871637(US,A)  
米国特許第00496779(US,A)  
米国特許第05389240(US,A)  
国際公開第2006/014486(WO,A1)  
特表2007-514821(JP,A)  
特表2007-516330(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 1/00-99/00  
E21B 43/00-43/40