

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4570685号
(P4570685)

(45) 発行日 平成22年10月27日(2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月20日(2010.8.20)

(51) Int.Cl.

F 1

C 1 O G 25/06 (2006.01)

C 1 O G 25/06

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-533400 (P2009-533400)	(73) 特許権者	599130449
(86) (22) 出願日	平成19年10月19日(2007.10.19)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(65) 公表番号	特表2010-512424 (P2010-512424A)		サウジアラビア王国 3 1 3 1 1, ダーラ
(43) 公表日	平成22年4月22日(2010.4.22)		ン, ノース アドミニストレーション ビ
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/022381		ルディング, アール- 3 3 0 2
(87) 国際公開番号	W02008/051498	(74) 代理人	100087398
(87) 国際公開日	平成20年5月2日(2008.5.2)		弁理士 水野 勝文
審査請求日	平成22年4月28日(2010.4.28)	(74) 代理人	100067541
(31) 優先権主張番号	11/584, 771		弁理士 岸田 正行
(32) 優先日	平成18年10月20日(2006.10.20)	(74) 代理人	100103506
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 高野 弘晋
早期審査対象出願		(72) 発明者	コセオグル, オマール, レファ
			サウジアラビア王国 3 1 3 1 1, ダーラ
			ン, マニファ サークル 6 0 0
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体吸着剤を利用した重炭化水素供給原料のための増強された溶媒脱アスファルト化プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a . アスファルテンを含む炭化水素油原料を、パラフィン系溶媒及びアタプルガス粘土、アルミナ、シリカ、活性炭、及びゼオライト触媒物質からなるグループから選ばれた固体吸着剤と共に、攪拌槽へ導入し、

b . パラフィン系溶媒相で形成された固体のアスファルテンを、硫黄及び窒素含有の多核芳香族の分子を前記吸着剤で吸着するのに十分な時間だけ、前記吸着剤と攪拌し、

c . アスファルテン及び吸着剤を含む固相を、油 / 溶媒混合物から分離し、

d . 前記油 / 溶媒混合物を分離槽へ渡して、脱アスファルト化された油とパラフィン系溶媒とを分離し、前記攪拌槽に再循環させるために溶媒を回収し、

e . 芳香族又は極性溶媒と共にアスファルト / 吸着剤混合物を濾過槽へ渡して、吸着された化合物を取り除き、固相アスファルトを回収し、及び、

f . 芳香族又は極性溶媒混合物を精留塔へ渡して、溶媒を回収すること

を含む溶媒脱アスファルト化プロセス。

【請求項 2】

2 0 ° 乃至 2 0 0 の温度範囲で、及び 1 乃至 1 0 0 k g / c m ² の圧力で実施されることを特徴とする請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 3】

ステップ (c) で前記固相は、濾過によって分離され、吸着剤が実質的に無い清浄化された供給流を提供することを特徴とする請求項 1 のプロセス。

【請求項 4】

前記濾過ステップの後に、吸着剤物質から窒素含有の PNA を脱着させて除去することによって、吸着剤物質を再生成することを特徴とする請求項 3 記載の プロセス。

【請求項 5】

前記炭化水素原料は、原油、タールサンド、ピチューメン、及びシェール油から選ばれた自然源から抽出されることを特徴とする請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 6】

前記炭化水素原料は、常圧及び減圧残油、流動式接触分解油、スラリー油、コーキング残油、ビスブレーキング残油、及び石炭液化油からなる群から選ばれた精製過程から抽出されることを特徴とする請求項 1 記載のプロセス。

10

【請求項 7】

炭化水素原料の 1 乃至 50 V % は、水素化分解法、流動式接触分解法、及びビスブレーキング法を含むさらなる精製過程のための脱アスファルト化された油として回収されることを特徴とする請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 8】

炭化水素原料の 1 乃至 50 V % は、水素化分解法、コーキング法、及びビスブレーキング法を含む、アスファルト・ユニット及び精製過程で処理するためのアスファルトとして回収されることを特徴とする請求項 2 記載のプロセス。

【請求項 9】

高い窒素含有量の留分が、重油中で混合されるか、或いはアスファルト・ユニット、水素化分解、コーキング、またはビスブレーキング・ユニットで処理されることを特徴とする請求項 8 記載のプロセス。

20

【請求項 10】

前記吸着剤物質は、固定床カラムに充填されることを特徴とする請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 11】

吸着剤が、4 ~ 60 メッシュの範囲のサイズのペレット、球体、成形品、及び天然産物からなる吸着性物質から選ばれることを特徴とする請求項 2 記載のプロセス。

【請求項 12】

a . 原油、ピチューメン、タールサンド、及びシェール油を含む天然源から、或いは、常圧又は減圧残留物、コークス軽油、流動接触分解運転からの重質軽油、及びビスブローケン (visbroken) 軽油を含む精製プロセスから抽出された、アスファルテンを含有する重炭化水素供給原料と、高い窒素分及び PNA 分子を有する混合物と、を供給し、

30

b . 槽内で、前記炭化水素供給原料を、 $C_3 \sim C_7$ のパラフィン溶媒と、当該溶媒の臨界圧及び温度未満の温度及び圧力で混合して、マルテン溶液中のアスファルテンの平衡を妨害し且つ固相のアスファルテン粒子状物質を凝集させ、

c . 原料に対して吸着性があり、攪拌槽中に 20 : 0 . 1 W / W 以上の重量比で存在する、コーティングされていない固体吸着剤に接触して、マルテン及びアスファルテンから、窒素含有の多核芳香族化合物を吸着し、

d . 第 1 の分離槽内で、液相から、固相アスファルテン粒子及びコーティングされていない吸着剤を分離し、タンクボトムを濾過槽に、上部液体層を第 2 の分離槽に移送し、

40

e . 第 2 の分離槽内で脱アスファルト化された油を分離し、攪拌槽に再循環させるためにパラフィン系溶媒を回収し、

f . 前記コーティングされていない吸着剤を芳香族及び / 又は極性溶媒で洗浄することにより、濾過槽内で前記吸着剤から固相アスファルト粒子を分離し、溶媒及び油の混合物を精留塔へ移送して前記溶媒を回収し、前記濾過槽からアスファルト混合物を放出し、

g . 前記精留塔内で溶媒を分留して、前記濾過槽に再循環させるために芳香族及び / 又は極性溶媒を回収し、及び、

h . 窒素及び硫黄化合物の高位の濃度を有する重油多環状炭化水素流を回収する、ことを含む溶媒脱アスファルト化プロセス。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の技術分野)

本発明は、固体吸着剤の存在下での重油の溶媒脱アスファルト化に関する。

【背景技術】

【0002】

(本発明の背景技術)

原油は、原油留分の精油処理に悪影響をもたらす、硫黄、窒素、ニッケル、バナジウム、及び他の物質の化合物を含むヘテロ原子の多環芳香族分子を多量に含有する。軽質原油又はコンデンセートは、0.01重量パーセント(W%)程度の低い硫黄濃度を有している。対照的に、重質原油及び重質石油留分は、5乃至6W%程度の高い硫黄濃度を有している。同様に、原油の窒素含有量は、0.001乃至1.0W%の範囲にあり得る。これらの不純物は、最終生産物(例えば、ガソリン、ディーゼル油、重油)のための、或いは異性化改質のように更にアップグレードするために処理される中間精製流のための確立された環境規則を満たすために、精製中に除去されなければならない。窒素、硫黄、及び重金属のような汚染物質は、触媒を非活性化または汚染することが知られている。

【0003】

アスファルテン(Asphaltene)は、しばしばasphalteneとも呼ばれ、自然界において固体であり、より小さな芳香族化合物及び樹脂分子の溶液中に存在する多核芳香族化合物を含むものであり、また、原油及び重油留中に様々な量で存在する。アスファルテンは、全てのコンデンセート又は軽質原油中には存在しない;一方、それらは比較的大量の重質原油及び石油留分中に存在する。アスファルテンは、不溶性の成分又は留分であり、また、それらの濃縮は、石油学会メソッドIP-143で規定されるような供給原料へのn-パラフィン溶媒の添加によって沈殿されたアスファルテンの量として定義される。

【0004】

アスファルテンの化学構造は、複合体であり、アルキル鎖によって連結された20,000までの分子量の多核芳香族炭化水素で構成される。アスファルテンは、窒素、硫黄、及び酸素を含有する。アスファルテンは、ノルマルペンタンのような低い沸騰のパラフィン溶媒又はパラフィンナフサの添加によって促進され、二硫化炭素とベンゼンにおいて溶解しやすい、重質原油留分の成分として定義された。当該重質留分は、石油、石炭あるいはオイルシェールのような炭素に富む資源に由来する場合に、アスファルテンを含むことができる。アスファルト器質性(Asphaltogenic)の化合物は、微量の石油中に存在する。アスファルテンと樹脂及び高分子量多環式炭化水素との間には、緊密な関係がある。アスファルテンは、天然樹脂の酸化によって形成されると仮定される。中性の樹脂及びアスファルテンを含有するアスファルト質の化合物の水素化は、重炭化水素油を生産する、すなわち、中性の樹脂及びアスファルテンは、多環芳香剤又はヒドロ芳香族炭化水素へ水素化する。それらは、様々な量の酸素及び硫黄の存在により、多環芳香族炭化水素とは相違する。

【0005】

300°~400°を超えて熱せられると、アスファルテンは、溶解はしないが、炭素及び揮発性の生成物を形成して分解する。これらの成分の多環芳香族の構造に基づいて期待され得るものとして、それらは硫酸で反応してスルホン基の酸を形成する。アスファルテンの塊(floc)及び凝集体は、原油及び他の重炭化水素油供給原料への無極性の溶媒、例えばパラフィン系溶媒の添加に起因するであろう。

【0006】

典型的な精油所では、原油は、最初に常圧蒸留カラムで留出され、メタン、エタン、プロパン、ブタン及び硫化水素、ナフサ(36°~180°)、灯油(180°~240°)、軽油(240°~370°)、及び370°を超えて沸騰する炭化水素留分である常

10

20

30

40

50

圧留分を含むサワーガスに分離される。常圧蒸留カラムからの常圧留分は、重油として使用されるか、あるいは精油所の配置に依存する減圧蒸留ユニットに送られる。この減圧蒸留からの主製品は、 $370^{\circ}\sim 520^{\circ}$ の範囲で沸騰する炭化水素を含む減圧軽油であり、また、 520° を超えて沸騰する炭化水素を含む減圧残油である。

【0007】

シェール油、ビチューメン (bitumen)、及びタールサンドのような、原油あるいは他の天然源に由来したナフサ、灯油及び軽油の流れ (stream) は、最終生産物用に設定された規格を超過する硫黄のような汚染物質を除去するように処理される。水素処理法は、これらの汚染物質を除去するために使用される最も一般的な精製技術である。減圧軽油は、ガソリンとディーゼルを生産するために水素化分解装置で、又は副産物として主にガソリン、軽質留分油 (LCO) 及び重質留分油 (HCO) を生産するために流動接触分解 (FCC) 装置で処理され、前者はディーゼルプール又は重油のいずれかにおける混合成分として使用され、後者は重油プールへ直接送られる。

【0008】

減圧蒸留残油に対しては、水素化処理、コーキング、ビスブレーキング、ガス化、及び溶媒脱アスファルト化を含むいくつかの処理の選択肢がある。溶媒脱アスファルト化は、商業的に世界中で実行されている。溶媒脱アスファルト化プロセスでは、高い温度及び圧力でパラフィン系溶媒 (3乃至8に変動する炭素数) と接触することによって、減圧残油から、水素の6乃至8W%を含むアスファルト留分が分離される。9乃至11W%の水素を含む脱アスファルト化された油は、アスファルテン分子がなく、水素化分解装置或いは流動接触分解装置のような更なる処理のための他の転化ユニットに送ることができる重炭化水素留分としての特性を示す。

【0009】

脱アスファルト化された油は、硫黄、窒素、及び重炭化水素のコークス成形加工特性の指標で、極小のコンラドソン残分 (MCR: micro-Conradson residue) あるいはコンラドソン残留炭素分 (CCR: Conradson carbon residue) として定義されたコンラドソンのような汚染物質を、高濃度で含有する。MCRは、ASTMメソッドD-4530によって判定される。このテストでは、蒸発及び熱分解の指定された期間の後に残った残分は、元のサンプルの割合として表わされ、例えば、アラビアの原油の減圧残分から得られた脱アスファルト化された油は、4.4W%の硫黄、2700ppmwの窒素、及び11W%の極小の残留炭素分を含有する。別の例では、極東産の脱アスファルト化された油は、0.14W%の硫黄、2500ppmwの窒素、及び5.5W%のCCRを含有する。脱アスファルト化された油中のこれらの汚染物質の高いレベル、特に窒素は、水素化分解又はFCCユニットでの転化の実行の悪化を引き起こす。FCCの運転における窒素及び極小の残留炭素分の悪影響は、以下の通りであると報告された: 0.4~0.6のより高いコークス収率、4~6V%のより少ないガソリン収率、及び窒素の1000ppmwに対して5~8V%のより少ない転化 (Sok Yui 他、石油及びガス・ジャーナル、1998年1月19日号を参照。)。同様に、コークス収率は、供給原料中のMCRのそれぞれの一つのW%に対して0.33~0.6W%より大きい。水素化分解法の運転において、触媒失活は、供給原料窒素及びMCR含有物の機能を担う。かかる触媒失活は、窒素の1000ppmw当たり約3~5で、かつMCRのそれぞれの一つのW%に対して2~4である。

【0010】

上に特定された資料から、炭化水素供給流中に存在する最も不利益な触媒毒が有機性窒素であることが確証された。有機窒素化合物は、活性な触媒部位を汚染することにより、当該触媒の非活性化をもたらし、触媒サイクル又はプロセスの長さ、当該触媒の寿命、製品収率、製品品質に次々に悪影響を及ぼし、運転条件の困難性、及びプラント構築及び運転に関連するコストを増加させる。窒素、硫黄、金属、及び触媒を汚染する他の汚染物質を除去することは、精錬の運用を改善し、精製機がより多くの処理及び/又はより重質の原料の処理を可能にするという利点を得るであろう。

【 0 0 1 1 】

アスファルテンに回収することができる沈殿を成形させるパラフィン系溶媒の使用に基づく炭化水素油の脱アスファルト化のための沢山のプロセスが開示されている。

【 0 0 1 2 】

米国特許第 4 , 8 1 6 , 1 4 0 号明細書では、溶媒中にアスファルト質の相及び脱アスファルト化された油の溶液をもたらし、3 ~ 8 の炭素原子を有する溶媒を備えた炭化水素油の脱アスファルト化のためのプロセスが記載される。かかる溶媒は、その後、2 乃至 15 ナノメートルの気孔半径の無機の薄膜を横切って溶液を通過することによって、脱アスファルト化された油から分離される。この脱アスファルト化された油は、薄膜の上流側に選択的に保持される。

10

【 0 0 1 3 】

米国特許第 4 , 8 1 0 , 3 6 7 号明細書では、それぞれ、重質溶媒及び軽質溶媒を用いて、アスファルテン留分単独の又は、二者択一的に、アスファルテン留分に加えた樹脂留分の供給原料からの 2 段階の沈殿からなる、重炭化水素供給原料の脱アスファルト化のプロセスが開示される。このプロセスに従って、重質溶媒及び軽質溶媒の両方は、異なる大きさで、3 つの炭素原子を有する少なくとも 1 つの炭化水素、及び少なくとも 5 つの炭素原子を有する少なくとも 1 つの炭化水素を含有し、3 つの炭素原子を有する炭化水素の割合は、重質溶媒よりも軽質溶媒の方が高い。

【 0 0 1 4 】

米国特許第 4 , 7 4 7 , 9 3 6 号明細書では、脱アスファルト化及び重質油をデメタライズ (demetallizing) するプロセスは、多重段階抽出領域での溶媒を含んだ向流の流れにおいて重油供給ストリームと接触し、その結果生じた軽質相流が加熱され沈降領域に渡されることにより生成物油の収率を増加させる、向流洗浄ステップを含む。脱アスファルト化された生成物及びデメタライズ化 (demetallized) された油からなる第 2 の軽質相流、及び、溶媒は、沈降領域で、樹脂相と名付けられた汚染物質を含んだ重質相から分離される。この沈降領域は、DMO と溶媒の平衡量を含む。DMO に富む溶媒は、純粋な溶媒を使用する向流洗浄プロセスによって、樹脂流から移しかえられる。

20

【 0 0 1 5 】

米国特許第 4 , 5 7 2 , 7 8 1 号明細書では、以下のような幾つかのステップを含み、重質炭化水素物質から高い軟化点の本質的に乾燥したアスファルテンを分離する、固相での溶媒脱アスファルト化プロセスが記載される；

30

(a) 脱アスファルト化された油の溶液及びアスファルテンを含む重質炭化水素物質と、脂肪族炭化水素沈殿剤とを、第 1 の混合領域で混合して、混合物及び沈殿したアスファルテンを形成し、

(b) 第 1 の分離領域において、ステップ (a) からの混合物を、(i) 脱アスファルト化された油及び沈殿剤の第 1 の溶液と、(i i) 沈殿剤及び脱アスファルト化された油の溶液中の固体のアスファルテン粒子のスラリーと、に分け、

(c) ステップ (b) の第 1 の溶液を分離して、前記沈殿剤及びアスファルテンが殆ど無い脱アスファルト化された油を取得し、

(d) ステップ (b) のアスファルテンのスラリーを第 2 の混合領域へ導入し、該スラリーを多量の未使用の沈殿剤で洗浄することで脱アスファルト化された油を除去し、

40

(e) 前記第 2 の混合領域からの混合物を遠心分離装置のデカンターを含む第 2 の分離領域へ導入して、固体のアスファルテンの高濃縮スラリーから液相を分離し、

(f) 前記第 2 の分離領域からの前記液相を前記第 1 の混合領域へ再循環させ、

(g) 前記第 2 の分離領域からの固体のアスファルテンの濃縮スラリーを溶媒除去システムへ導入して、溶媒を回収し且つ高い軟化点のアスファルテンの粉体を含む生成物を取得し、及び、

(h) 前記溶媒除去システムで回収された溶媒を第 2 の混合領域へ再循環させる。

【 0 0 1 6 】

米国特許第 4 , 5 0 2 , 9 4 4 号明細書では、重質炭化水素プロセス物質樹脂及びアス

50

ファルテンを少なくとも3つの留分へ分留するためのプロセスが開示される。当該プロセス物質は、約3乃至約8の間の炭素原子を持つパラフィン系炭化水素から成るグループから選ばれた溶媒を備えた混合領域で混合される。当該プロセス物質と溶媒との混合物は、第1の分離領域へ導入されて、第1の液液界面により分離されアスファルテンに富む第1の重質留分及び樹脂に富む中間留分を形成し、かつ、第2の液液界面により前記中間留分から分離され、溶媒及び油に富む第1の軽質留分と、を形成する。かかる第1の重質留分及び中間留分は、第1の分離領域から回収される。当該第1の軽質留分は、第2の分離領域に導入されて、油分に富む第2の重質留分と溶媒に富む第2の軽質留分とに分離される。

【0017】

10

米国特許第4,411,790号明細書では、廃油の再生及び炭化水素装填中のアスファルテンの比率の縮小に役立つと考えられている、高温限外濾過法による炭化水素装填の処理のためのプロセスが開示される。このプロセスは、100を越えた温度で作動する少なくとも1つの金属酸化膜の感受性鉬物層でコーティングされた少なくとも1つの鉬物の限外濾過障壁を有するモジュール中で、当該装填を循環させるステップを含む。この障壁は、好ましくはセラミック又は金属の支持材を有し、二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、スピネル $MgAl_2O_4$ 、及びシリカから選ばれた感受性層でコーティングされる。

【0018】

20

米国特許第4,239,616号明細書では、不適当な混入された樹脂体の存在により発生する抽出油の品質低下を起こさせない、重質炭化水素原料における大幅削減達成のためのプロセスが記載される。当該重質炭化水素原料は、溶媒と混合され、高い温度及び圧力で維持された第1の分離領域へ導入されることで、当該供給流が第1の軽質相と、アスファルテン及びいくらかの溶媒を含む第1の重質相とに分離される。この第1の軽質相は、高い温度及び圧力で維持された第2の分離領域へ導入されることで、当該第1の軽質相が油及び溶媒を含む第2の軽質相と、樹脂及びいくらかの溶媒を含む第2の重質相とに分離される。第1の重質相の一部は、回収され、第2の分離領域の上部へ導入されることで、（後にそこから分離する）第2の軽質相と接触する。この接触は、第2の軽質相に含まれる油から、混入されたあらゆる樹脂体の少なくとも一部を除去する。

【0019】

30

米国特許第4,305,814号明細書では、炭化水素質の原料を様々な留分に分離するための、エネルギー効率の良いプロセスが開示される。炭化水素質の原料は溶媒と混合させられ、当該混合物は、高められた第1の温度及び圧力で維持された第1の分離領域へ導入される。当該供給された混合物は、溶媒及び最軽量の炭化水素質の原料の少なくとも一部を含む第1の軽質相と、当該炭化水素質の原料の残余及びいくらかの溶媒を含む第1の重質相と、に分離される。この第1の重質相は、第1の温度レベルを超えた第2の温度レベル及び高められた圧力に維持された第2の分離領域へ導入される。第1の重質相は、溶媒を含む第2の軽質相と、炭化水素質の原料の少なくとも一部を含む第2の重質相と、に分離される。当該分離された炭化水素質の原料の留分は回収される。

【0020】

40

米国特許第4,290,880号明細書では、脱アスファルト化されたデメタライズ化（demetallized）及び脱樹脂化（deresined）された油を生産する臨界超過の過程が開示される。不適当な混入された樹脂体及び有機金属化合物の存在より発生する抽出油の品質低下を起こさせない、重質炭化水素原料における大幅削減達成のためのプロセスである。重質炭化水素原料は、高められた温度及び圧力で維持された第1の分離領域で溶媒と接触されることにより、第1の軽質相と、アスファルテン及びいくらかの溶媒を含む第1の重質相と、への当該供給原料の分離を達成する。第1の軽質相は、高められた温度及び圧力で維持された第2の分離領域へ導入されることで、油及び溶媒を含む第2の軽質相と、樹脂及びいくらかの溶媒を含む第2の重質相と、への第1の軽質相の分離を達成する。当該第2の重質相の一部は、回収され、第2の分離領域の上部へ導入されることで、第2の軽

50

質相と逆向きに流れて接触する。この接触は、第2の軽質相に含まれる油から、混入されたあらゆる樹脂体及び有機金属化合物の少なくとも一部を除去する。

【0021】

米国特許第4,482,453号明細書では、超臨界抽出プロセスが開示されており、ここでは、抽出の間にアスファルト生成物の一部の回収及び向流の溶媒流の適切な制御を備えた超臨界抽出によって、高い金属含有量を有する供給流からの炭化水素値の回収が、より効率的に実行されることができる。

【0022】

米国特許第4,663,028号明細書では、液化された石炭が蒸留され、約350°Fよりも低い沸点を有する留分と、約350°Fよりも高い沸点を有する留分とに分離するための石炭液化用のドナー溶媒を準備する過程が記載される。この蒸留からの残分は、より低い分子量化合物及び飽和化合物を含む第1の油を実質的に抽出することができる第1の溶媒中で、脱アスファルト化される。第1の脱アスファルト化ステップからの残分は、その後、濃縮された芳香族及び複素環式化合物を含み、残分アスファルテン及び灰の中に残る第2の油を実質的に抽出することができる第2の溶媒中で、脱アスファルト化される。第2の油は、ドナー溶媒として使用することができる。第2の脱アスファルト化ステップで抽出された第2の油は、石炭の液化用ドナー溶媒としての使用に先立って、好ましくは部分的に、水素と化合する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

上に記述された先行技術プロセスは、脱アスファルト石油留分のための様々な溶媒抽出の仕組みを利用して、川下製品の品質及び精油所の全体的効率を改善する。しかしながら、製品品質及びプロセス効率における一層の改良が強く望まれている。

【0024】

したがって、本発明の目的は、処理された供給原料が、窒素、硫黄及び金属化合物のような汚染物質の大幅に縮小されたレベルを有するようになる、改善された溶媒脱アスファルト化プロセスを提供することにある。

【0025】

本発明の他の目的は、溶媒が使用のために回収され再循環される、改善された溶媒脱アスファルト化プロセスを提供することにある。

【0026】

さらに、本発明の目的は、比較的穏やかで容易に制御された条件下で、効率的で有効な重質の残分油又は留分とし、これにより多用途性を提供する、改善された溶媒脱アスファルト化のためのプロセスを提供することにある。

【0027】

本プロセスは、原油、ピチューメン(bitumen)、重油、シェール油、大気及び減圧残分を含む製油ストリーム、流動接触分解スラリー油、コーキング残油、ビスブレーキング残油、及び石炭液化油副生成物のような自然発生の炭化水素に適用可能である。

【課題を解決するための手段】

【0028】

(発明の要約)

上記の目的及び利点は、脱アスファルト化された油から窒素含有の多核芳香族炭化水素を除去する吸着剤の存在下で、重質炭化水素供給原料の溶媒脱アスファルト化を広く包含する本発明のプロセスによって達成され、これにより水素化分解及び流動接触分解ユニットを含む精製処理装置のパフォーマンスを改善する。本発明に従って、原油又は石油の重質留分及び残分の溶媒脱アスファルト化は、汚染物質を吸着し、再生利用のために溶媒が回収されるものとは別個の流れとして溶媒油留分が除去されることを可能にする、粘土、シリカ、アルミナ、活性炭及び未使用又は使用済みのゼオライト触媒物質のような固体吸着剤の存在下で実行される。汚染物質を備えた吸着剤及びアスファルト残油(bottom)は

10

20

30

40

50

、汚染物質を除去するために芳香族及び／又は極性溶媒で混合され、必要に応じて、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン及びテトラヒドロフランで洗浄され、好ましく回収され再生利用することができるように吸着剤を清浄化する。溶媒とアスファルトの混合物は、芳香剤又は極性溶媒の回収及び再生利用のために、精留塔に送り込まれる。当該精留塔からの残油は、濃縮されたPNA及び汚染物質を含有しており、さらに適切に処理される。

【0029】

一の特に好ましい実施形態では、プロセスは、以下のステップを含む。

a．原油、ピチューメン、タールサンド、及びシェール油を含む天然源から、或いは、常圧又は減圧残留物、コークス軽油、流動接触分解運転からの重質軽油、及びビスブロー

10

クン(visbroken)軽油を含む精製プロセスから抽出された、アスファルテンを含有する重炭化水素供給原料と、高い窒素分及びPNA分子を有する混合物と、を供給し、

b．槽内で、前記炭化水素供給原料を、 $C_3 \sim C_7$ のパラフィン溶媒、好ましくは C_4 ノルマル及びイソ・ブタンの混合物と、当該溶媒の臨界圧及び温度未満の温度及び圧力で混合することによって、マルテン溶液中のアスファルテンの平衡を妨げて固相のアスファル

ルテン粒子状物質を凝集させ、

20

c．原料に対して吸着性があり、撹拌槽中に20:0.1W/W以上の、好ましくは10:1W/Wの重量比で存在する固体吸着剤に接触して、マルテン及びアスファルテンから、窒素含有の多核芳香族化合物を吸着し、

d．第1の分離槽内で、液相から、固相アスファルテン粒子及び吸着剤を分離し、タンクボトムを濾過槽に、上部液体層を第2の分離槽に移送し、

e．第2の分離槽内で脱アスファルト化された油を分離し、撹拌槽に再循環させるためにパラフィン系溶媒を回収し、

f．前記吸着剤を芳香族及び／又は極性溶媒で洗浄することにより、濾過槽内で前記吸着剤からアスファルトを分離し、溶媒及び油の混合物を精留塔へ移送して前記溶媒を回収し、前記濾過槽からアスファルト混合物を放出し、

g．前記精留塔内で溶媒を分留して、前記濾過槽に再循環させるために芳香族及び／又は極性溶媒を回収し、及び、

h．窒素及び硫黄化合物の高位の濃度を有する重油多環状炭化水素流を回収する。

30

【発明の効果】

【0030】

本発明は、現在の運転の効率を一層改善するために、プロセス供給流から望ましくない重炭化水素留分及び残分を除去し、精製者に改善されたプロセスをこのように提供する。本発明のプロセスは、使用された2つの溶媒の再生利用を、さらには固体吸着剤の再生利用を提供し、これにより、経済面及び環境面での利点を提供する。

【0031】

本発明のプロセスでの使用に選択される溶媒の種類は、製品収量を達成し、また、脱アスファルト化された石油流の所望の品質に基づくことができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

40

本発明は、発明の実施での使用に適合した装置の1つの具体化の概要の実例である添付の図面に、及び当該図面に関してさらに記述される。

【図1】本発明の実施に好適な装置の一の実施形態を示す概要図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

(発明の詳細な記述)

本発明の好ましい実施形態の例証となる図面を参照すると、重炭化水素供給流11は、適切な撹拌手段、例えば、穏やかであるが完全な内容物の混合を提供する回転式の撹拌翼(ブレード)あるいは羽根(パドル)を装備した撹拌槽10へ導入される。さらに、この槽には現在、 C_3 乃至 C_7 のパラフィン溶媒12と、固体吸着剤のスラリー13を構成す

50

る供給流がある。定められた槽及び吸着剤、溶媒、及び供給原料の混合物に対する攪拌速度は、吸着剤粒子の摩滅が、たとえあったとしても最小となるように選択される。状態は、溶媒の臨界温度及び圧力未満に維持される。この攪拌は、当該混合物の成分と関係している期間として30～150分の間継続される。

【0034】

この混合物は、ライン15を通して、当該溶媒の臨界値未満の温度及び圧力にある第1の分離槽20へ放出され、当該供給混合物を、流れ(stream)22として移転される軽質でより少ない極性留分を含む上部層と、流れ21として移転されるアスファルテン及び固体吸着剤を含むタンクボトムと、に分離する。垂直型フラッシュドラム(vertical flash drum)は、この分離ステップで使用することができる。

10

【0035】

回収された流れ22は、脱アスファルト化された油から溶媒を分離するための1ないし3バールの間の圧力を維持する間に、当該溶媒の沸点ないし臨界温度の間の温度で維持された第2の分離槽30へ導入される。かかる溶媒の流れ32は、好ましくは連続運転で回収され、攪拌槽10に戻される。脱アスファルト化された油の流れ31は、槽30の底から放出される。ASTM D5453を使用する硫黄、ASTM D5291を使用する窒素、及びASTM D3605を使用する金属(ニッケルとバナジウム)のための分析は、油が汚染物質の非常に縮小された水準を有していることを示すものであり、すなわち、それは金属を含有せず、また、原初の供給流中に存在した窒素の約80W%及び硫黄の20～50W%が除去されたことを示す。

20

【0036】

アスファルト及び吸着剤のスラリー流21を含む、第1の分離槽20からの残油は、芳香族の及び/又は極性の溶媒流41と混合される。かかる吸着剤を分離し清浄化するために、溶媒流41は、濾過槽40中において、ベンゼン、トルエン、キシレンあるいはテトラヒドロフランから成ることができる。

【0037】

溶媒は、それらのヒルデブランド溶解因子あるいは二次元の溶解因子に基づいて選択することができる。一般的なヒルデブランドの溶解パラメーターは、良く知られた極性の基準であり、また、多数の化合物のために作表された(例えば、ペイント技術ジャーナル、第39巻、第505、1967年2月号を参照。)。溶媒は、二次元の溶解パラメーター、すなわち錯化剤溶解パラメーターと、力場溶解パラメーターによっても記述することができる(例えば、I. A. Wiehe, Ind. & Eng. Res. 第34(1995年)、661を参照。)。水素結合及び電荷移動(electron donor-acceptor)相互作用について記述する錯化剤溶解パラメーター成分は、1つの分子の原子と、異なる分子の別の原子と、の間の特定の配向を要求する相互作用エネルギーを測定する。ファン・デル・ワールの及び双極子相互作用を記述する力場溶解パラメーターは、分子の配向の変化によって達成されない液体の相互作用エネルギーを測定する。

30

【0038】

本発明に従って、極性溶媒又は1つ以上が使用される場合の溶媒らは、好ましくは、約8.5より大きな全般的な溶解パラメーターを持っているもの、又は、1よりも大きい錯化剤溶解パラメーター及び8を越える力場パラメーター値を有するものである。この望ましい溶解パラメーターに合致する極性溶媒の例は、トルエン(8.91)、ベンゼン(9.15)、キシレン(8.85)、及びテトラヒドロフラン(9.52)である。本発明の実施で使用される好ましい極性溶媒は、トルエンとテトラヒドロフランである。

40

【0039】

吸着剤は、吸着された化合物を溶解し除去するために、好ましくは、芳香族又は極性の溶媒の2つ以上のアリコート(aliquot)で洗浄される。当該洗浄された固形吸着剤流44は、回収され攪拌槽10に再循環させられる。溶媒とアスファルトの混合物は、濾過槽40から流れ43として引き出されて精留塔50に送り込まれ、適切な廃棄のための流れ51として引き出される重多核性の芳香族化合物を含む物質から、溶媒を分離する。当該

50

清浄化された芳香族及び／又は極性溶媒は、流れ５２として回収され、濾過槽４０に再循環させられる。

【００４０】

以下の表は、 C_3 乃至 C_7 のパラフィン系溶媒のための臨界温度及び圧力のデータを提供する：

【表１】

炭素数	温度 (°C)	圧力 (bar)
C_3	97	42.5
C_4	152	38.0
C_5	197	34.0
C_6	235	30.0
C_7	267	27.5

10

20

【００４１】

本技術分野における通常の知識を有する者に明白であるように、本発明の改善された溶媒脱アスファルト化プロセス用の補足設備及び必要条件は最小限であり、主要な追加分は濾過槽及び第２の分離槽である。

【００４２】

例１－溶媒のみを用いた溶媒脱アスファルト化

比較のための溶媒脱アスファルト化プロセスでは、アラビア産による５．４Ｗ％の硫黄、４３００ppmwの窒素、及び２４．６Ｗ％のＭＣＲを含有する減圧残分油の供給原料が、ノルマル及びイソペンタンの混合物である溶媒で処理され、脱アスファルト化された油及びアスファルテンを、それぞれ、７１Ｗ％及び２９Ｗ％産出する。脱アスファルト化された油の硫黄、窒素、及びＭＣＲの含有量は、それぞれ、４．４Ｗ％、２，７００ppmw、及び１３．７Ｗ％であった。この先行技術プロセスでは、硫黄の約２０Ｗ％、窒素の３７Ｗ％、及びＭＣＲの４４．６Ｗ％が、減圧残分油から除去された。

30

【００４３】

例２－溶媒と吸着剤を用いた溶媒脱アスファルト化

この例では、溶媒脱アスファルト化は、本発明に従って、溶媒へ固体吸着剤を加えて実行される。このプロセスは、ノルマルペンタンとアタプルガス粘土 (attapulugus clay) を用いて、３０ 及び ３ g / cm² の圧力で実施される。５．４Ｗ％の硫黄、４，３００ppmwの窒素、２４．６Ｗ％のＭＣＲを含むアラビア産のものからの減圧残分は、硫黄２．６Ｗ％、窒素１，４００ppmw、及び微小炭素残分８．２Ｗ％を備えた脱アスファルト化された油が産出された。

40

【００４４】

これらの結果は、以下のことを確証するものである。すなわち、溶媒脱アスファルト化処理とともに、汚染物質のうちのいくらかを吸着するために、ヘテロ原子含有の多環芳香族の分子である固体吸着剤を使用することは、下流の精製過程に関して有害な影響がある汚染物質の減少をもたらすものである。

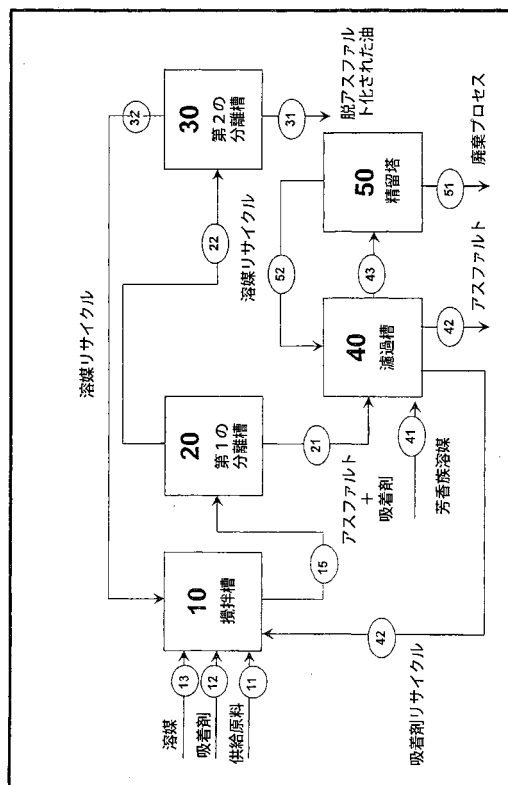
【００４５】

本発明のプロセスは、概要の工程図及び実施例に関して記述され説明された。上記の記

50

述及び続く請求項によって決定される発明の範囲に基づいて、追加的な変形や変更がなされ得ることは、当該技術分野における通常の知識を有する者にとって明白である。

【図 1】



フロントページの続き

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 特開昭51-082202(JP,A)
米国特許出願公開第2007/0267327(US,A1)
米国特許出願公開第2006/0175229(US,A1)
米国特許第04816140(US,A)
米国特許第04572781(US,A)
石油学会誌, 1976年, 19(2), p.118-122
石油精製プロセス 普及版, 株式会社幸書房, 1978年 1月25日, 第三刷, p.317-320
第32回 石油・石油化学討論会講演要旨, 2002年, p.117-118

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 25/06

CiNii

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)