

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3827723号

(P3827723)

(45) 発行日 平成18年9月27日(2006.9.27)

(24) 登録日 平成18年7月14日(2006.7.14)

(51) Int. Cl.

C10G 31/06 (2006.01)

F1

C10G 31/06

請求項の数 10 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-525039	(73) 特許権者	エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー
(86) (22) 出願日	平成8年2月9日(1996.2.9)		アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08801-0900 アナンデイル ルート 22 イースト 1545 ピー・オー・ボックス 900
(65) 公表番号	特表平11-500164	(74) 代理人	弁理士 河備 健二
(43) 公表日	平成11年1月6日(1999.1.6)	(74) 代理人	弁理士 深谷 光敏
(86) 国際出願番号	PCT/US1996/001817	(72) 発明者	ブラム・ソール・シー
(87) 国際公開番号	W01996/025471		アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08820、エディソン、ワトソン コート イースト 4
(87) 国際公開日	平成8年8月22日(1996.8.22)		
審査請求日	平成15年1月31日(2003.1.31)		
(31) 優先権主張番号	08/390,729		
(32) 優先日	平成7年2月17日(1995.2.17)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	08/571,049		
(32) 優先日	平成7年12月12日(1995.12.12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナフテン酸類の熱分解

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

全原油又は原油留分からなるナフテン酸含有の石油供給原料の全酸価(TAN)を低下させるための方法であって、

(a) 上記供給原料を、処理帯域内において、少なくとも205(400°F)の温度で、TANを実質的に低下させるに十分な時間、ナフテン酸を除去するためのいかなる物質も使用しないで熱処理する工程、及び

(b) 水蒸気、CO及びCO<sub>2</sub>を含むナフテン酸分解成分であるガス状反応生成物を、上記熱処理する工程(a)の間に、水蒸気を含むしない不活性掃気ガスを導入することによって、処理帯域から連続的に除去する工程、

を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

ガス状反応生成物は、CO+CO<sub>2</sub>分圧が3.45KPa(0.5psia)より低く、水分圧が1.38KPa(0.2psia)より低くなるように、除去することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

## 【請求項 3】

掃気ガスは、天然ガスであることを特徴とする請求の範囲第1又は2項に記載の方法。

## 【請求項 4】

掃気ガスは、石油供給原料1バレル当たり1~2000標準立方フィート(SCF/Bbl)の範囲のページ速度で用いられることを特徴とする請求の範囲第1~3項のいずれか

に記載の方法。

【請求項 5】

処理温度が少なくとも  $315$  ( $600^{\circ}\text{F}$ ) であることを特徴とする請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

処理温度が  $315 \sim 482$  ( $600 \sim 900^{\circ}\text{F}$ ) の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第 5 項に記載の方法。

【請求項 7】

処理時間が  $1 \sim 90$  分間の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第 5 又は 6 項に記載の方法。

10

【請求項 8】

処理圧力が  $1 \sim 10$  気圧であることを特徴とする請求の範囲第 1 ~ 7 項のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

供給原料は、全原油、脱水原油、抜頭原油、常圧残油、又は  $343 \sim 566$  ( $650 \sim 1050^{\circ}\text{F}$ ) の減圧軽油であることを特徴とする請求の範囲第 1 ~ 8 項のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

供給原料は、ASTM方法 D - 664 により測定したとき、 $2\text{mg KOH/g}$  油を越える初期全酸価 (TAN) を有することを特徴とする請求の範囲第 1 ~ 9 項のいずれかに記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

本特許出願は、1995年2月17日出願された米国特許出願第390,729号の部分継続出願である1995年10月20日出願の米国特許出願第546,202号の部分継続出願である。

発明の分野

本発明は、原油中に存在するナフテン酸類の分解に関する。更に詳細には、本発明はこれらのナフテン酸類を分解するための熱非接触処理に関する。

発明の背景

原油又はその留分中の、比較的高レベルの石油酸、例えばナフテン酸の存在は、石油精製業者にとって及び更に最近と同様に石油製造業者にとっても悩みの種である。本質的に、  
 実際上全ての原油中に多かれ少なかれ存在するこれらの酸は、腐食性であり、装置故障を  
 起こす傾向があり、高い保全費用をもたらし、存在しない場合に比べて頻繁に点検修理を  
 必要とし、製品の品質を低下させ、環境処理問題を起こす。

30

転化又は吸収によるナフテン酸除去を取り扱った非常に大量の文献、即ち特許及び刊行物の両方が存在している。例えば、ナフテン酸を、除去することができるか又は腐食性のより少ない塩などの他の物質に転化するために、多数の水性物質を原油又は原油留分に添加することができる。例えば、ゼオライトへの吸収を含む、その他のナフテン酸除去方法もよく知られている。更に、ナフテン酸問題を克服するための一つの一般的な実施は、比較的高いナフテン酸濃度に遭遇する製油所又は製造業者装置に高価な合金材料を使用することである。もう一つの一般的な実施は、高い全酸価 (TAN) を有する原油を、より小さい  
 TANの原油とブレンドすることが含まれるが、後者は前者よりも相当費用が高む。一  
 つの文献、即ちLazar他 (米国特許第1,953,353号) には、大気圧で  $600^{\circ}\text{F} \sim 750^{\circ}\text{F}$  で実施した、抜頭原油又は留出物のナフテン酸分解が教示されている。しかしながら、これはナフテン酸分解生成物の単独のガス状非炭化水素として  $\text{CO}_2$  だけを認めているもので、反応抑制剤の蓄積を避けるために連続的に不活性ガスを掃気しながら反応が起こることはない。

40

やはり少ない費用で製油所に好都合に、原油又はその留分、特に、ASTM方法 D - 664 により決定したとき、全酸価 (TAN) が約  $2\text{mg KOH/g}$  油より大きい原油又はその留分中の石油酸濃度を除去するか少なくとも大幅に減少させる必要性が残っている。

発明の要約

50

本発明により、供給原料を熱処理し、それによって酸を分解することにより、このような酸を含有する供給原料の石油酸濃度を実質的に低下させることができるか又は少なくともこれらの供給原料を普通の炭素鋼容器内で処理することができるレベルまで低下させることができる。その結果、TANを著しく低下させることができる。本発明の状況に於いては、熱処理は、その普通の意味の他に、ナフテン酸の転化を促進するための如何なる触媒も存在しないこと、ナフテン酸と反応又は錯化させるために添加される如何なる物質も存在しないこと及びナフテン酸のための吸収材が存在しないこと、即ちナフテン酸を除去する目的で使用される如何なる物質も存在しないことも意味する。

この熱処理は、固有の又は分解の間に生成する抑制剤を常に掃気除去しながら、供給原料を少なくとも約400°F、好ましくは少なくとも約600°Fの温度に、供給原料のTANを大幅に低下させるために十分な時間加熱することにあたる。抑制剤は主として水蒸気であり、CO<sub>2</sub>及び/又はCOが存在することによって強められる。

勿論、この熱処理工程は、閾値温度レベルに到達すると時間-温度依存関係である。それで、より高い温度で滞留時間が対応して短縮されるので、このより高い温度も有用である。しかしながら、供給原料の性質のために、大量の炭化水素の早過ぎる分解は避けられるか又は最小にされるべきであり、例えば、供給原料基準で、約0.5重量%より少ないガス状炭化水素生成物、好ましくは供給原料基準で、0.2重量%より少ないガス状炭化水素生成物が生成される。生成されるガスは、ナフテン酸の分解であるために、主として水蒸気、CO<sub>2</sub>及びCOである。非常に低レベルの分解によって生成されるかもしれない他のガスとしては、軽質炭化水素ガス、例えばC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル類又はイソアルキル類及び少量の水素などがある。

本発明の方法によって、TANが、ASTM D-664によって測定したとき、約1.5mg KOH/g油未満、更に好ましくは約1mg KOH/g油未満、尚更に好ましくは約0.5mg KOH/g油未満のレベルにまで低下することが好ましい。

#### 【図面の簡単な説明】

図1は、実施例4についてのTAN低下対水を示す。

#### 好ましい態様の説明

本発明の熱処理方法によって有効に処理することができる供給原料は、全原油又は原油留分のようなナフテン酸を含有する供給原料などがある。処理することができる原油留分は、抜頭原油(400°F-ナフサ中に僅かのナフテン酸が存在している)、常圧残油及び例えば650~1050°Fの減圧軽油である。好ましい供給原料には、全原油、抜頭原油及び減圧軽油、特に全原油及び抜頭原油が含まれる。

供給原料は、大気圧より上で、大気圧で又は大気圧より下の、例えば0.1~100気圧で、好ましくは約15気圧より下で、更に好ましくは1~10気圧で、そして好ましくは例えば、窒素又は他の非酸化性ガス不活性雰囲気中で処理することができる。熱処理によって酸分解が起こるので、ガス状分解生成物、即ちH<sub>2</sub>O蒸気、CO<sub>2</sub>及びCO並びに最少量の分解生成物を排気するための設備が適当である。酸分解工程の抑制を最小にするために、酸分解で生成される又は供給原料に固有の水蒸気を連続的に掃気除去することが特に必要である。全てのライトエンド又は軽分解炭化水素生成物を凝縮によって回収することができ、所望により、処理した供給原料と再び結合させることができる。実際には、この熱処理方法を実施するために、排気設備を有するソーキングドラムを使用することができる。好ましい態様に於いては、CO<sub>2</sub>及びCOも掃気除去される。この掃気ガスは、一般的に製油所又は製造設備で入手することができるような天然ガス又はその他の軽炭化水素ガスであってよい。掃気ガスのパーシ速度は、供給原料1バレル当たり1~2000標準立方フィート(SCF/Bbl)の範囲である。好ましくは、CO+CO<sub>2</sub>分圧が0.5psiaより低く、H<sub>2</sub>O分圧が約0.2psiaより低いように、ガス状生成物を反応帯域から除去する。

処理は時間-温度依存性であるが、温度は好ましくは600~900°F、更に好ましくは700~800°Fの範囲内である。処理時間(温度での滞留時間)は広範囲に変化させることができ、温度に反比例して関係しており、例えば、30秒~10時間、好ましく

10

20

30

40

50

は1～90分間、更に好ましくは30～90分間である。勿論、どのような所定の温度でも、前記の分解レベルを越えないように注意を払いながら処理時間を長くすれば一般的により小さいTAN値になる。

前記のように、この方法を回分式又は連続式で実施するために、ソーキングドラムを使用することができる。当業者であればこの方法を実施する管型反応を容易に考えられる。

下記の実施例は本発明を更に説明するものであり、如何なる形においても限定することを意図するものではない。

#### 実施例 1

実験は、ASTM D-2892又はASTM D-5236に記載されているものと同様の蒸留装置を含む開放反応器内で（他に記載しない限り全て）行った。原油の650°F + 部分のサンプル約300グラムを、蒸留フラスコに入れた。（全原油は容易に使用することができるけれども、サンプルの600°F - 部分の物理的損失を防ぐために使用しなかった。）このサンプルを急速に所望の温度まで加熱し、その温度で最長6時間、不活性雰囲気、例えば窒素下で維持した。サンプルに窒素をバブリングすることにより、好ましくは磁気攪拌棒で攪拌することにより攪拌を行った。TAN測定のためにアリコート

10

を定期的に取り出した。一連の実験に於いて、アフリカ原油（Bolobo）の650°F + 留分を、室温への一夜冷却を介在させた400°F～650°Fの温度範囲内の6時間熱ソーキングに、連続3日間暴露させた。これらの実験は窒素雰囲気下で大気圧で行った。熱ソーキングは連続的に行った。即ち、第1時間400°F、第2時間450°F、第3時間500°F、第4時間550°F、第5時間600°F、第6時間650°Fであった。サンプルを室温に冷却し、一夜静置し、その後アリコートを得た。ナフテン酸含有量を、最初及び各日の処理の後にTANによってモニターした。その結果を下記の表1に示す。

20

表 1

試験日	TAN	(mg KOH / g 油)
0 (初期 TAN)	3.02	(1)
1	2.22	2.22 (2)
2	1.80	1.77 (2)
3	1.17	1.25 (2)

30

#### (1) 原油分析から

#### (2) 各日の処理の後で2個のアリコートを採取し、個別に試験した。

この試験の経過に亘って、TANは殆ど直線的に低下した。

#### 実施例 2

一連の実験に於いて、熱処理によるナフテン酸分解を開放及び密閉反応器内で実施した。開放反応器に於いては、生成ガスはゆっくり逃げたが、密閉反応器に於いては、生成ガスは保持された。TAN低下及びガス生成を決定し、結果を表2に示す。

40

表 2

試験 番号	供給原料	温度	時間	型	T A N	ガス生成
		(°F)	(分)		低下%	重量%
1	Bolobo原油	700	20	密閉	0	0.03
2	Bolobo原油	700	50	密閉	0	0.04
3	Bolobo原油	700	100	密閉	0	0.05
4	Kome 650°F+	725	240	密閉	40	n.a.
5	Kome 650°F+	725	240	開放	66	n.a.

密閉反応器はチューブポンベ（反応器体積65cc中25gの油）又はミニポンベ（反応器体積12cc中5g油）からなっていた。

この結果は、密閉システムに於いてはTAN低下が達成されなかったことを示し、自己圧力上昇が酸分解を阻止したことを示唆した。実験4及び5に於ける、開放システムと密閉システムとの直接比較により、開放システムについて密閉システムよりも50%以上も良いTAN低下の増加が示された。

#### 実施例 3

他の一連の実験に於いて、反応帯域からガス状生成物を掃気することの有益な効果を示すために、熱処理ナフテン酸分解をオートクレーブ内で行った。実験試験1に於いて、生成ガスをヘリウムで1275SCF/Bblの速度で連続的に掃気し、他方、実験試験2に於いて、最高圧力が100psigまで上昇するように、生成ガスを留めた。TANを決定し、結果を表3に示す。

表 3

試験 番号	供給原料	温度 (°F)	時間 (分)	最高圧力 (psig)	掃気速度 (SCF/Bbl)	T A N 低下%
1	Kome/Bolobo原油 ブレンド物	725	60	45	1275	84.9
2	Kome/Bolobo原油 ブレンド物	725	60	100	0	44.3

この結果は、反応帯域からガスを掃気することによって、5.3の初期TANに対して82%という顕著に改良されたTAN低下が生じることを証明している。反対に、ガス掃気がない場合は45.5%のTAN低下しか得られなかった。

#### 実施例 4

他の一連のオートクレーブ実験に於いて、CO<sub>2</sub>及び/又はCOの存在下又は不存在下での水蒸気による抑制の影響を、熱処理によるTAN低下に関して研究した。その結果を表4に示す。各試験に於いて、TAN変化から得られる推定水分圧(H<sub>2</sub>O、psia)は0.2（添加した水ラインとは区別した）より低かった。

表 4

## 供給原料として脱水したKome+Bolobo原油ブレンド物

## (TAN=5.33)での試験

(750°Fで60分間、45 psig及び1275 SCF/Bblガス掃気での熱処理)

試験番号	1	2	3	4	5	6	7
CO <sub>2</sub> +CO、psia	0.45	0.42	0.43	0.32	0.34	0.38	0.42
CO <sub>2</sub> 添加、psia	--	--	--	--	12.3	--	6.2
CO添加、psia	--	--	--	--	--	12.1	6.2
H <sub>2</sub> O添加、psia	--	3.1	27.6	51.3	16.6	16.4	16.6
H <sub>2</sub> O添加、g/分	--	0.016	0.14	0.27	0.08	0.08	0.08
TAN低下%	86.2	82.8	74.9	61.2	60.6	68.2	74.1

10

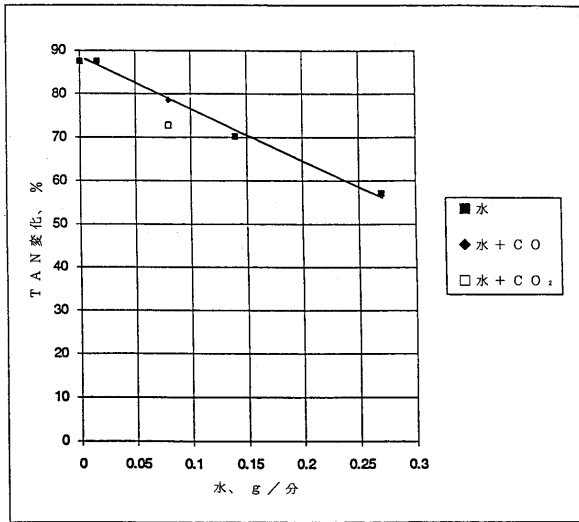
20

水蒸気の添加無しでナフテン酸分解から得られる炭素酸化物のみの実験試験1に於いて、この組の試験で86.2%という最高のTAN低下が得られた。試験2、試験3及び試験4に於いては、掃気ガスに水蒸気を徐々に量を増やして添加したところ、基本ケースとくらべてTAN低下が次第に減少した。試験5、試験6及び試験7に於いては、それぞれ、CO<sub>2</sub>、CO及びCO<sub>2</sub>+COと共に、同量の水を添加した。三つのケースとも全て、参照試験2に比較して小さいTAN低下%レベルを示した。

これらの影響は、表4からの結果を使用した、TAN低下%対g/分で添加したH<sub>2</sub>Oのプロットである図1で容易に見ることができる。

【 図 1 】

TAN低下%への水の影響



---

フロントページの続き

- (72)発明者 オルムステッド・ウィリアム・エヌ  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 07974、ミューレイ ヒル、ガリンソン ドライブ  
200
- (72)発明者 バーデン・ロビー・ジュニア  
アメリカ合衆国、ルイジアナ州 70808、ベイトン ルージュ、スタンフォード アベニュー  
505

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 米国特許第01953353 (US, A)  
特開昭59-179588 (JP, A)  
特開昭55-012198 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C10G