(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4838964号
(P4838964)
(45)発行日　平成23年12月14日(2011.12.14)　(24)登録日　平成23年10月7日(2011.10.7)

(51)Int.Cl.　F I
C10G 17/08 (2006.01)　C10G 17/08

請求項の数 7　(全 8 頁)

(21)出願番号	特願2001-553894 (P2001-553894)
(86)(22)出願日	平成13年1月16日 (2001.1.16)
(65)公表番号	特表2003-520887 (P2003-520887A)
(43)公表日	平成15年7月8日 (2003.7.8)
(86)国際出願番号	PCT/US2001/001257
(87)国際公開番号	WO2001/053431
(87)国際公開日	平成13年7月26日 (2001.7.26)
審査請求日	平成19年12月5日 (2007.12.5)
(31)優先権主張番号	09/483,943
(32)優先日	平成12年1月18日 (2000.1.18)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　390023630
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
ＥＸＸＯＮ　ＲＥＳＥＡＲＣＨ　ＡＮＤ　ＥＮＧＩＮＥＥＲＩＮＧ　ＣＯＭＰＡＮＹ
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
(74)代理人　100106596
弁理士　河備　健二
(72)発明者　ブルーム，サウル，チャールス
アメリカ合衆国，ニュージャージー州　０８８２０－２３０７，エジソン，ワトソン　コート　イースト　４

最終頁に続く

(54)【発明の名称】原油からの有機的結合金属イオン除去のためのＣＯ２処理

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

＋２イオン価金属を含有する石油原料の有機相から＋２イオン価金属を除去するための方法であって、

圧力反応器中に前記原料と固体二酸化炭素と水とを添加し、前記圧力反応器を密閉した後、４０℃～２００℃の温度、前記固体二酸化炭素の気化膨張および水への溶解に伴って自然に発生する圧力の下に、前記原料を二酸化炭素水溶液と接触させて、エマルジョン形成のない脱金属化原油、および金属炭酸水素塩リッチな水性ストリームを生成することからなり、

前記水対原料の容積比が、２：１～１０：１であり、かつ前記CO_2対金属イオンのモル比が、２：１～５００：１であることを特徴とする＋２イオン価金属の除去方法。

【請求項２】

前記金属が、第ＩＩａ族金属、並びにＭｎ、Ｚｎ、およびＦｅから選択されることを特徴とする、請求項１に記載の＋２イオン価金属の除去方法。

【請求項３】

前記金属が、カルシウムまたはマグネシウムから選択されることを特徴とする、請求項１に記載の＋２イオン価金属の除去方法。

【請求項４】

前記イオン価金属が、ナフテネートの形態にあることを特徴とする、請求項１に記載の＋２イオン価金属の除去方法。

【請求項５】
前記イオン価金属が、フェノレートの形態にあることを特徴とする、請求項１に記載の＋２イオン価金属の除去方法。
【請求項６】
前記二酸化炭素水溶液は、水とＣＯ$_2$とを予め混合することによって形成され、ついで石油原料と混合されることを特徴とする、請求項１に記載の＋２イオン価金属の除去方法。
【請求項７】
前記二酸化炭素水溶液は、石油原料中でＣＯ$_2$と水とから生成されることを特徴とする、請求項１に記載の＋２イオン価金属の除去方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
発明の背景
本発明は、原油から一定の有機的結合金属イオンを除去する方法に関する。
【０００２】
塩基性金属、例えばカルシウムが原油中に存在する場合、これは加熱器および熱交換器の汚損を生じ、原油処理に用いられている触媒を活性低下させることがある。これらの塩は、無機塩例えば塩化物として、通常は油－封入水性相中に存在する時、加水分解して腐食性の鉱酸を放出することがある。このような塩は、慣例的には製油所の脱塩器によって除去される。しかしながら、油溶性金属塩、例えばナフテナートは、通常の脱塩によっては除去されない。したがって、油溶性塩基性金属リッチな原油は、このような金属を低レベルで有する原油よりも価値が低い。金属イオン除去方法によって、このような原油の価値の向上が可能になる。
【０００３】
Ｈｕｎｇらは、炭化水素原料から油溶性カルシウムを除去するために、水素の存在下に固定床触媒を用いた（米国特許第４，７４１，８２１号、第４，８３０，７３６号、第５，１０２，８５２号）。Ｒｅｙｎｏｌｄｓらは、ヒドロキシカルボン酸（米国特許第４，７７８，５８９号）、アミノカルボン酸（米国特許第４，７７８，５９０号；第４，７７８，５９２号）、炭酸（米国特許第４，７７８，５９１号）、二塩基カルボン酸（米国特許第４，８５３，１０９号）、および一塩基カルボン酸（米国特許第４，９８８，４３３号）の水性酸および／または塩溶液を用いて、水性相への炭化水素原料からカルシウムおよび／または鉄を除去している。これらの化学処理は、すべて、エマルジョン形成の問題を克服するための商用抗乳化剤に加えて、２よりも大きいｐＨ、好ましくはｐＨ５～９へのｐＨ調節が必要であった。もう１つの方法において、Ｅｃｋｅｒｍａｎら（Ｃｈｅｍ．Ｅｎｇ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．（１９９０），１３（４），２５８－６４）およびＦｕｎｋ（Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｄｉｖ．Ｆｕｅｌ Ｃｈｅｍ．，（１９８５）３０（３），１４８，１４８ａ，１４９，１４９ａ，１５０－３）は、アスファルテンと会合したポルフィリン金属（Ｎｉ、Ｖ）のみをいくらか除去することを伴なう、重油を脱アスファルテンするための超臨界ＣＯ$_2$流体の使用について報告している。当業者に知られているように、超臨界ＣＯ$_2$は、水性ＣＯ$_2$とは異なる特性および異なる分離選択性を有する。最後に、出願中の特許出願（１９９８年４月９日に公開された米国特許出願第９６１，８１６号、ＷＯ第９８１４５３４号）において、油溶性カルシウムの除去は、水が加えられていないＣＯ$_2$を用いて実施されている。この処理は、１つの液体（油）相を維持し、その結果、固体ＣａＣＯ$_3$の形成を生じ、これによって油相からの分離を可能とする。
【０００４】
抗乳化剤および溶液のｐＨを維持するための薬剤を加える必要もなく、エマルジョン形成の問題に取組みそれを克服できる、カルシウムなど油溶性金属の除去方法を開発することが望まれていた。本出願人の発明は、このようなニーズに取組んだものである。
【０００５】
発明の概要

本出願人らは、石油原料からの＋２イオン価有機的結合金属の除去方法を見出した。１つの実施態様は、４０℃～２００℃の温度、自然圧力において、石油原料と有効量のCO_2水溶液とを、水中原油エマルジョンの形成を最小限にするのに十分な条件下に接触させて、減少した金属含量を有する処理済み原油を生成する工程を含んでいる。CO_2水溶液は、水中に有効量のCO_2を溶解することによって形成される。

【０００６】

２：１よりも大きい水対有機相の容積比によって、エマルジョン形成が排除される。酸性ｐＨは、十分な容積の水中に溶解されたCO_2の添加によって生じる。CO_2水溶液またはこれの個々の成分は、ここに特定されている容積比の範囲内の石油原料と組合わされてもよい。

【０００７】

好ましい実施態様において、この油溶性金属は、第ＩＩａ族（アルカリ土類）金属である。特に、除去されることになる油溶性金属は、第ＩＩａ族金属、Ｍｎ、Ｚｎ、およびＦｅである。

【０００８】

本発明は、ここに挙げられている工程からなるか、これらを含むか本質的にこれらを含んでいてもよい。

【０００９】

好ましい実施態様の説明

本発明の１つの実施態様は、水性二酸化炭素、すなわち有効量の水中にCO_2を溶解して形成された溶液を、＋２金属含有石油原料に、エマルジョン形成を防ぐのに有効な水性CO_2対石油原料比において添加することによって、石油原料から＋２イオン価金属を除去する方法である。CO_2は、一般的には水中のドライアイスの形態で添加される。

【００１０】

もう１つの実施態様において、液体または気体形態にあるCO_2が、水溶液をつくるために用いられる。もう１つの実施態様において、CO_2水溶液は、石油原料と水および固体二酸化炭素とを段階的に組合わせることによって現場でつくられる。もう１つの実施態様において、CO_2が原油に添加され、ついで水が添加される。もう１つの実施態様において、石油原料がCO_2水溶液に添加される。本発明のもう１つの実施態様において、CO_2および水が、石油原料と共に同時添加されて、現場で水性CO_2が形成される。容積およびモル比は、下記に特定されている。使用される方法は、現地の状況に応じ、当業者が選択することができる。

【００１１】

本発明の方法で用いられる水の量は、石油原料中に自然発生する量よりも多い。水対石油原料の容積比は、好ましくは２：１またはそれ以上であり、より好ましくは２：１～１０：１、最も好ましくは２：１～５：１である。CO_2対金属イオンのモル比は、好ましくは５００：１～２：１、より好ましくは２００：１～１０：１である。

【００１２】

除去されることになる油溶性金属には、第ＩＩａ族金属、特にＣａおよびＭｇ、並びにＺｎ、Ｆｅ、およびＭｎが含まれる。カルシウムが特に重要である。除去されることになる金属は、ナフテネートおよびフェノレートを含むいくつかの形態にあってもよい。

【００１３】

反応は、あらゆる適切な反応器、例えば自然圧力下のオートクレーブで実施される。温度は、原油の容易な攪拌を可能にするのに十分なほど高いものであるべきである。反応温度は、一般的には４０℃～２００℃である。一例としてカルシウムを用いると、石油原料において、おそらくは下記のような反応が生じているであろう。：

$(RCOO)_2Ca + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2RCOOH + Ca(HCO_3)_2$

式中、Ｒは、当業者に知られているような、原料中に存在するあらゆる適当なオルガノまたはヒドロカルビル基である。

【００１４】

本出願人の方法は、先行技術の方法と比較すると、下記のような利点が与えられる。すなわち、石油原料と、炭酸の塩基性塩としてのCO_2ではなく、CO_2および水（すなわちCO_2水溶液）とを混合することによって、薬剤での処理によるｐＨ制御の必要性が省かれ、抗乳化剤を添加する必要性もなくなるが、それは、この方法が、水対石油原料のより高い容積比を用いることによるエマルジョン形成の問題を最小限にするからである。

【００１５】

この方法によって、本質的なエマルジョン形成の不存在下に、溶液を再酸性化するための薬剤を用いる必要性もなく、処理済み石油原料が製造される。

【００１６】

本発明は、カルシウムリッチな原油が、耐蝕性環境において処理される時に特に価値があり、この場合、本発明の方法に伴なう酸性度の増加は、不都合ではない。

【００１７】

下記実施例は、本発明を例示するものである。

【００１８】

実施例１

反応装置は、攪拌機を備えた３００ｍｌ　Ｐａｒｒオートクレーブとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油２５ｇを、オートクレーブに入れた。この原油は、カルシウム９３０ｐｐｍ、マンガン４２ｐｐｍ、カリウム９３５ｐｐｍ、およびナトリウム１３ｐｐｍを含んでいた。水１００ｍｌおよび固体二酸化炭素（ドライアイス）２．５ｇを添加し、ついでオートクレーブを素早く閉鎖し、攪拌しつつ８０℃まで加熱した。２４時間後、オートクレーブを冷却し開放した。内容物を分液漏斗に移し替えた。油相を約５０℃まで加熱し、遠心分離して残留水性相を除去した。ついで、この油を分析すると、カルシウム６７ｐｐｍ、マンガン７ｐｐｍ、カリウム１６４ｐｐｍ、およびナトリウム６ｐｐｍを含むことが分かった。

【００１９】

水性相を蒸発させて乾燥し、残渣を１００℃で３時間加熱した。Ｘ線検査の結果、これが大部分炭酸カルシウム（方解石）から成り、いくらかの塩化カリウムを含むことを示した。

【００２０】

実施例２

反応装置は、実施例１と同じものとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油２５ｇ、水１００ｍｌ、および固体二酸化炭素（ドライアイス）０．２５ｇを、オートクレーブに入れた。ついで、これを素早く閉鎖し、攪拌しつつ８０℃にした。２４時間後、オートクレーブを開け、内容物を分液漏斗に入れた。油相を分析すると、カルシウム３１１ｐｐｍ、マンガン３１ｐｐｍ、カリウム１３０ｐｐｍ、およびナトリウム４ｐｐｍを含むことが分かった。

【００２１】

実施例３

反応装置は、実施例１と同じものとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油２５ｇ、水１００ｇ、固体二酸化炭素（ドライアイス）５ｇをオートクレーブに入れ、ついで、これを素早く密閉し、攪拌しつつ８０℃に加熱した。２４時間後、オートクレーブを冷却し、内容物を分液漏斗に移し替えた。油相を遠心分離して残留水性相を除去し、ついで分析した。これは、カルシウム５０ｐｐｍ、マンガン２．３ｐｐｍ、カリウム１９５ｐｐｍ、およびナトリウム５．５ｐｐｍを含んでいた。

【００２２】

実施例４

反応装置は、実施例１と同じものとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油３３ｇ、水１００ｇ、固体二酸化炭素（ドライアイス）３．３ｇをオートクレーブに入れ、ついで、これを素早く閉鎖し、攪拌しつつ８０℃に加熱した。２４時間後、オートクレーブを冷却し、内容物を分液漏斗に移し替えた。油相を遠心分離して残留水性相を除去した。油相は、カルシウム９０ｐｐｍ、マンガン４．７ｐｐｍ、カリウム１８０ｐｐｍ、およびナトリウム３．３ｐ

ｐｍを含んでいた。
【００２３】
実施例５
反応装置は、実施例１と同じものとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油３３ｇ、水１００ｇ、および固体二酸化炭素（ドライアイス）６．６ｇをオートクレーブに入れ、ついで、これを素早く閉鎖し、攪拌しつつ８０℃にした。２４時間後、オートクレーブを開け、内容物を分液漏斗に移し替えた。油相を分析すると、カルシウム３３ｐｐｍ、マンガン１．４ｐｐｍ、カリウム６７ｐｐｍ、およびナトリウム３．６ｐｐｍを含んでいるのが分かった。
【００２４】
実施例６
反応装置は、実施例１と同じものとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油３３ｇおよび水３３ｍｌを室温で混合した。エマルジョンが形成された。このエマルジョンを、水６６ｍｌおよび固体二酸化炭素６．６ｇと共にオートクレーブに入れ、ついで、これを素早く閉鎖し、攪拌しつつ８０℃にした。２４時間後、オートクレーブを開け、内容物を分液漏斗に入れた。当初のエマルジョンが破壊されていた。油相を分析すると、カルシウム１７ｐｐｍ、マンガン２ｐｐｍ、カリウム７９ｐｐｍ、およびナトリウム５ｐｐｍを含んでいるのが分かった。
【００２５】
実施例７
反応装置は、実施例１と同じものを用いた。Ｋｏｍｅ　６／１原油１００ｇおよび水２０ｍｌを６０℃で一晩混合した。エマルジョンが形成された。エマルジョン４１．２５ｇを、水９０．７５ｍｌおよび固体二酸化炭素（ドライアイス）６．６ｇと共にオートクレーブに入れ、ついで、これを素早く閉鎖し、攪拌しつつ８０℃にした。２４時間後、オートクレーブを開け、内容物を分液漏斗に入れた。当初のエマルジョンは破壊されていた。油相を分析すると、カルシウム８１ｐｐｍ、マンガン１５ｐｐｍ、カリウム１２０ｐｐｍ、およびナトリウム６ｐｐｍを含んでいるのが分かった。実施例６および７は、エマルジョン形成を防ぐために用いた少なくとも２：１の水：原油容積比の臨界性を示している。
【００２６】
実施例８
反応装置は、実施例１と同じものとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油３３ｇ、水１００ｍｌ、および固体二酸化炭素（ドライアイス）６．６ｇをオートクレーブに入れ、ついで、これを素早く閉鎖し、攪拌しつつ８０℃にした。２時間後、オートクレーブを開け、内容物を分液漏斗に入れた。油相を分析すると、カルシウム９３ｐｐｍ、マンガン２．７ｐｐｍ、カリウム２１５ｐｐｍ、およびナトリウム１０ｐｐｍを含んでいることが分かった。
【００２７】
実施例９
反応装置は、実施例１と同じものとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油２１．２ｇ、Ｂｏｌｏｂｏ　２／５　３．８ｇ（カルシウム３３ｐｐｍ、マンガン１２ｐｐｍ、カリウム１３３ｐｐｍ、およびナトリウム１６ｐｐｍを含むもの）、水１００ｍｌ、および固体二酸化炭素（ドライアイス）２．５ｇをオートクレーブに入れ、ついで、これを素早く閉鎖し、攪拌しつつ８０℃にした。２４時間後、オートクレーブを開け、内容物を分液漏斗に入れた。油相を分析すると、カルシウム３６ｐｐｍ、マンガン４．５ｐｐｍ、カリウム４４ｐｐｍ、およびナトリウム４．５ｐｐｍを含んでいるのが分かった。
【００２８】
実施例１０
反応装置は、実施例１と同じものとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油２５ｇおよび水１００ｇをオートクレーブに入れた。固体二酸化炭素（ドライアイス）５ｇを添加し、ついでオートクレーブを素早く閉鎖し、攪拌しつつ８０℃に加熱した。２４時間後、オートクレーブを冷却し、内容物を分液漏斗に移し替えた。油相を分離し、遠心分離して水性相の最後の痕跡を除去した。元素分析は、カルシウム５０ｐｐｍ、マンガン２．３ｐｐｍ、カリウム

１８５ｐｐｍ、およびナトリウム５．５ｐｐｍを示した。

【００２９】

実施例１１

反応装置は、実施例１で用いたのと同じオートクレーブとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油２５ｇおよび水１００ｇをオートクレーブに入れた。固体二酸化炭素（ドライアイス）２．５ｇを添加し、ついでオートクレーブを素早く閉鎖し、攪拌しつつ４０℃に加熱した。２４時間後、オートクレーブを冷却し、内容物を分液漏斗に移し替えた。油相の元素分析は、カルシウム１６６ｐｐｍ、マンガン３．２ｐｐｍ、カリウム３７５ｐｐｍ、およびナトリウム１０．４ｐｐｍを示した。

【００３０】

実施例１２

反応装置は、実施例１に記載したものと同じオートクレーブとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油２１．２ｇ、Ｂｏｌｏｂｏ　２／５　３．８ｇ、および水１００ｇをオートクレーブに入れた。固体二酸化炭素（ドライアイス）２．５ｇを添加し、ついでオートクレーブを素早く閉鎖し、攪拌しつつ８０℃に加熱した。２４時間後、オートクレーブを室温まで冷却した。攪拌を停止した。５日後、オートクレーブを開け、内容物を分液漏斗に移し替えた。油相の元素分析は、カルシウム１．６７ｐｐｍ、マンガン２．３ｐｐｍ、カリウム８８ｐｐｍ、およびナトリウム３．５ｐｐｍを示した。

【００３１】

実施例１３

下記実施例は、比較のためのものにすぎない。

【００３２】

反応装置は、実施例１と同じものとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油１００ｇをオートクレーブに入れた。固体CO_2（ドライアイス）９．９ｇを添加し、ついでオートクレーブを素早く密閉し、ゆっくりと８０℃にして、これを２４時間保持した。

【００３３】

冷却後、過剰CO_2を排出し、オートクレーブを開け、固体を遠心分離によって油から分離した。この油は、１８７ｐｐｍのＣａ、８．８ｐｐｍのＭｎ、９．８ｐｐｍのＮａ、および６５８ｐｐｍのＫを含んでいた。

【００３４】

同じCO_2／Ｋｏｍｅ比および同じ反応時間を用いた実施例１と比較すれば、水の添加が、これらの金属をより完全に除去できることが分かる。

【００３５】

実施例１４

この実施例の目的は、エマルジョンが形成されるかどうかに対する水／油比の影響を示すことである。

【００３６】

反応装置は、実施例１と同じものとした。Ｋｏｍｅ　６／１原油５０ｇおよび脱イオン水５０ｇをオートクレーブに入れ、ついでこれを閉鎖した。混合物を室温で一晩攪拌した。

【００３７】

こうして形成されたエマルジョンを分液漏斗に移し替え、翌日までそこに放置した。エマルジョンは破壊されなかった。これをオートクレーブの中に戻し、８０℃で一晩攪拌した。冷却後、オートクレーブの内容物を、分液漏斗に戻した。エマルジョンは破壊されていなかった。このことは、熱処理単独では、エマルジョンを破壊するには十分でないことを示している。分液漏斗の内容物を、水１００ｇと共にオートクレーブの中に戻した。固体二酸化炭素（ドライアイス）１０ｇを添加し、オートクレーブを素早く閉鎖し、攪拌しつつ８０℃に加熱し、２４時間そこに保持した。冷却後、オートクレーブの内容物を、分液漏斗に戻した。油相と水性相との間に即時の分離があった。油相を分析すると、カルシウム８５ｐｐｍ、マンガン８．４ｐｐｍ、カリウム１４９ｐｐｍ、およびナトリウム６．７ｐｐｍを含んでいるのが分かった。

【００３８】
このことは、十分に高い水／油容積比は、抗乳化剤を必要とせずにエマルジョンを破壊することを示している。

フロントページの続き

(72)発明者 サルトリ，グイド
アメリカ合衆国，ニュージャージー州 ０８８０１－１５１６，アナンデイル，ミードウビュー ドライブ ７３
(72)発明者 ゴルバティー，マーチン，レオ
アメリカ合衆国，ニュージャージー州 ０７０９０，ウエストフィールド，ツイン オークス テラス ２０４
(72)発明者 サベージ，デイビッド，ウイリアム
アメリカ合衆国，ニュージャージー州 ０８８３３，レバノン，フィールドストーン ドライブ ５
(72)発明者 ダリンプル，デイビッド，クレイグ
アメリカ合衆国，ニュージャージー州 ０８８０４，ブルームスベリ，スターツ ロード １９
(72)発明者 ウェイルズ，ウイリアム，エドワード
アメリカ合衆国，ニュージャージー州 ０８８６５，フィリップスバーグ，バトンウッド レイン ９１

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 米国特許第０４５１８４８９（ＵＳ，Ａ）
特表２００２－５１４２３６（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４７７８５９１（ＵＳ，Ａ）
特開平０３－２７７６９１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C10G 1/00～75/04