

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-525802

(P2017-525802A)

(43) 公表日 平成29年9月7日 (2017.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O G 55/04 (2006.01)	C 1 O G 55/04	4 H O 1 2
C 1 O B 57/04 (2006.01)	C 1 O B 57/04 1 O 1	4 H 1 2 9
C 1 O G 27/04 (2006.01)	C 1 O G 27/04	
C 1 O G 9/02 (2006.01)	C 1 O G 9/02	
C 1 O G 21/14 (2006.01)	C 1 O G 21/14	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)		

(21) 出願番号 特願2017-504041 (P2017-504041)
 (86) (22) 出願日 平成27年7月27日 (2015.7.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年2月24日 (2017.2.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/042234
 (87) 国際公開番号 W02016/015045
 (87) 国際公開日 平成28年1月28日 (2016.1.28)
 (31) 優先権主張番号 62/028,892
 (32) 優先日 平成26年7月25日 (2014.7.25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 513185700
 サウジ アラビアン オイル カンパニー
 SAUDI ARABIAN OIL COMPANY
 サウジアラビア王国、ダーラン 31311、ボックス 5000
 Box 5000, Dhahran, 31311 SAUDI ARABIA
 (74) 代理人 100130111
 弁理士 新保 斉
 (72) 発明者 コセオグル、オマー、レファ
 サウジアラビア王国、ダーラン 31311、サウジ アラムコ、ピー、オー、ボックス 8560
 Fターム (参考) 4H012 NA03 NA06

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アスファルト、石油生コークス、並びに液体及びガスコークス化ユニット生成物の統合製造プロセス

(57) 【要約】

アスファルト、高品質石油生コークス、並びに液体及びガスコークス化ユニット生成物を製造する統合プロセスを提供する。有機硫黄分子、特定の実施形態では有機窒素分子、を含む、重質石油留分に含有される硫黄分子が酸化される。極性の酸化硫黄化合物は油相からアスファルト相に移る。脱アスファルト／脱硫油相は、コーカーユニットに通され、流出物ストリームとして、液体及びガスコークス生成物を生成し、高品質石油生コークスを回収する。

【選択図】 図1

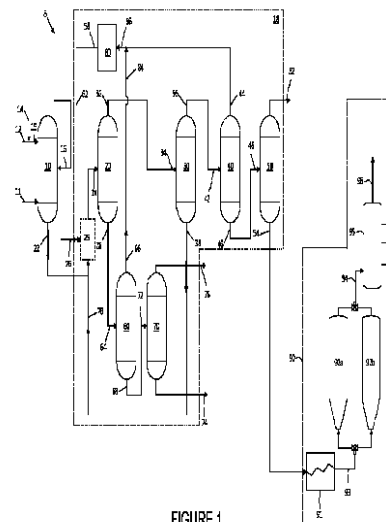


FIGURE 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アスファルト、コーカー油及びガス生成物、並びに石油生コークスを製造する精製装置の境界内で動作する統合プロセスであって、

有効量の酸化剤と共に、供給原料を酸化ユニットに充填し、酸化された有機硫黄化合物を含む中間充填材料を生成する工程と、

前記中間充填材料を、有効量の溶剤と共に溶剤脱歴ユニット中に通し、脱アスファルト／脱硫油相及び酸化有機硫黄化合物を含むアスファルト相を生成する工程と、

前記脱アスファルト／脱硫油相を、コーカー炉及び少なくとも 1 個のコーカードラムを備えたコーカーユニットに通し、流出物ストリームとして、液体及びガスコーカー生成物を生成し、前記コーカードラムから石油生コークスを回収する工程と、を有する

ことを特徴とするプロセス。

【請求項 2】

前記コーカーユニットが、ディレードコーカーユニットである

請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記コーカーユニットが、2 個以上の平行ドラムを備えるように構成され、スイングモードで操作され、プロセスが連続的である

請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記脱アスファルト／脱硫油相が、2.5 W% 未満の硫黄を含む

請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記未変換残油ストリームが、700 ppmw 未満の金属を含む

請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記コーカードラムから回収された前記石油生コークスが、か焼して、負極グレードコークス（スポンジ）または電極グレードコークス（ニードル）を得るために効果的な原材料である

請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記酸化ユニットが、アスファルト酸化装置である

請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記中間充填材料が、酸化有機硫黄化合物及び酸化有機窒素化合物を含む

請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記酸化有機硫黄化合物及び酸化有機窒素化合物が、前記溶剤脱歴ユニットに使用される溶剤に不溶であり、それにより前記アスファルト相に移る

請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記酸化ユニットが、100～300℃の範囲の注入口温度で動作する

請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記酸化ユニットが、150～200℃の範囲の注入口温度で動作する

請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記酸化ユニットが、150～400℃の範囲の温度で動作する

請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記酸化ユニットが、250～300℃の範囲の温度で動作する
請求項1に記載のプロセス。

【請求項14】

前記酸化ユニットが、周囲圧力～60バールの範囲の圧力で動作する
請求項1に記載のプロセス。

【請求項15】

前記酸化ユニットが、周囲圧力～30バールの範囲の圧力で動作する
請求項1に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本出願は、2014年7月25日出願の特許文献1の利益を主張する。この仮出願の開示は、参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、アスファルト、高品質石油生コークス、並びに液体及びガスコークス化ユニット生成物の統合製造プロセス及びシステムに関する。

【背景技術】

【0003】

原油は、原油留分の精製処理に影響を与える量の、ヘテロ原子成分、例えば、硫黄、窒素、ニッケル、バナジウム等を有する、多環芳香族分子などのヘテロ原子含有分子を含む。軽質原油またはコンデンセートが、硫黄を0.01重量%（W%）と低い濃度で含有するのとは対照的に、重質原油並びに重質石油留分は5～6W%もの高い濃度で硫黄を含有する。同様に、原油の窒素含量は0.001～1.0W%の範囲にある。種々のサウジアラビア原油のヘテロ原子含量を表1に示す。表から明らかなように、重質度が高くなると、同じファミリー内での原油のヘテロ原子含量は、API比重の減少と共に増加する。原油留分のヘテロ原子含量もまた、沸点が高くなるにつれて増加する（表2）。

20

【0004】

【表1】

特性	ASL	AEL	AL	AM	AH
比重、°	51.4	39.5	33.0	31.1	27.6
硫黄、W%	0.05	1.07	1.83	2.42	2.94
窒素、ppmw	70	446	1064	1417	1651
RCR、W%	0.51	1.72	3.87	5.27	7.62
Ni+V、ppmw	<0.1	2.9	21	34.0	67

30

ASL—アラブ超軽質

AEL—アラブ極軽質

AL—アラブ軽質

AM—アラブ中質

AH—アラブ重質

40

【0005】

【表 2】

留分、℃	硫黄、W%	窒素、ppmw
C ₅ - 90	0.01	
93 - 160	0.03	
160-204	0.06	
204-260	0.34	
260-315	1.11	
315-370	2.00	253
370-430	2.06	412
430-482	2.65	848
482-570	3.09	1337

10

【0006】

原油留分中の硫黄、窒素、多核芳香族化合物などの汚染物質（有害化合物）は、水素処理、水添分解及び流動接触分解（FCC）などの下流の処理に影響を与える。原油留分中には、様々な構造及び濃度の汚染物質が含まれる。最終製品（例えば、ガソリン、ディーゼル、燃料油）または改質、異性化などのさらなる改良のための処理を行う必要がある中間精製ストリームは、これらの不純物を精製の間に除去して環境規制に適合しなければならない。窒素、硫黄及び重金属などの汚染物質は、触媒を不活性化するか、または毒する

20

【0007】

従来の精製方式では、原油はまず、サワーガスと、メタン、エタン、プロパン、ブタンなどの軽質炭化水素と、硫化水素、ナフサ（36～180℃）、ケロシン（180～240℃）、軽油（240～370℃）と、370℃より高い沸点を有する炭化水素を含む常圧残油とを分離するために常圧塔中で蒸留される。

【0008】

常圧蒸留塔からの常圧残油は、精製装置の構成に応じて、燃料油として使用されるか、または減圧蒸留ユニットに送られる。残油が減圧蒸留塔でさらに蒸留される構成では、得られる生成物は、370～520℃の範囲の沸点を有する炭化水素を含む減圧軽油及び520℃よりも高い温度の沸点を有する炭化水素を含む減圧残油を含む。

30

【0009】

石油留分の沸点が高くなるほど、油品質は低下し、下流の処理ユニットに悪影響を与える。表3及び表4は、種々の原油産地より得られる常圧残油（沸点が370℃より高い）及び減圧残油（沸点が520℃より高い）の品質を示す。これらの表から、常圧または減圧残油はヘテロ原子で極めて汚染されており、高いコンラドソン残留炭素含量を有し、また、API比重の低下と共に品質が低下することが明らかである。

【0010】

【表 3】

産地	名称	API 比重、 °	硫黄、 W%	Ni+V、 ppmw	CCR、 W%
中東	アラビア軽質	16.80	3.14	550.00	7.60
中東	アラビア重質	12.70	4.30	125.00	13.20
南アジア	Mina	26.40	0.15	16.00	4.20
南アジア	デュリー	17.50	0.22	17.00	9.30
中国	勝利	18.70	1.23	19.00	8.60
中国	大慶	25.10	0.13	4.00	4.00
ラテン アメリカ	マヤ	8.30	4.82	494.00	17.40
ラテン アメリカ	イスマス	13.90	2.96	53.00	8.20

10

【0011】

【表 4】

産地	名称	API 比重、 °	硫黄、 W%	Ni+V、 ppmw	CCR、 W%
中東	アラビア軽質	6.90	4.34	141.00	20.30
中東	アラビア重質	3.00	6.00	269.00	27.70
南アジア	Mina	17.30	0.19	44.00	10.40
南アジア	デュリー	13.00	0.25	32.00	15.20
中国	勝利	11.70	1.66	28.00	16.40
中国	大慶	18.70	0.18	9.00	9.50
ラテン アメリカ	マヤ	-0.10	5.98	835.00	29.60
ラテン アメリカ	イスマス	4.00	4.09	143.00	21.10

20

30

【0012】

原油またはシェール油、ビチューメン及びタールサンドなどの他の天然資源由来のナフサ、ケロシン及び軽油ストリームは、規格値を越える量の汚染物質、主に硫黄を除去するように処理される。水素処理はこれらの汚染物質（他のプロセス／触媒に有害な化合物、または最終の燃料規格値に適合させるために除去すべき有害化合物）を除去するために最もよく使われる精製技術である。減圧軽油は、水添分解法ユニットで処理されてガソリン及びディーゼル油を生成するか、または FCC ユニットで処理されて主にガソリン、副生成物として LCO 及び HCO を生成する。前者はディーゼルプールまたは燃料油へのブレンド成分として使用され、後者は燃料油プールに直接送られる。

40

【0013】

常圧及び減圧蒸留ユニットからのより重質留分は、アスファルテンを含む場合がある。アスファルテンは本来固体であり、多核芳香族化合物、より低分子の芳香族化合物及びレジジン分子を含む。アスファルテンの化学構造は複雑であり、アルキル鎖で連結された 20,000 までの分子量を有する多核炭化水素を含む。また、アスファルテンは、窒素、硫黄、酸素及び金属、すなわち、ニッケル、バナジウムも含む。それらは、原油中及び重質留分中に様々な量で存在する。アスファルテンは、軽質原油中に少量存在するか、または全てのコンデンセート中またはより軽質留分中には全く存在しない。しかし、それらは、重質原油及び石油留分中に比較的大量に存在する。アスファルテンは、低沸点パラフィン溶剤、またはノルマルペンタンなどのパラフィンナフサの添加により沈殿し、二硫化炭素

50

及びベンゼン中に溶解する重質原油留分の成分として定義されている。特定の方法では、それらの濃度は石油学会 I P - 1 4 3 法で規定されているように、供給原料へのノルマルパラフィン溶剤の添加により沈殿したアスファルテンの量として決定される。重質留分は、石油、石炭またはオイルシェールなどの炭素質源に由来する場合、アスファルテンを含む場合がある。アスファルテン、レジン及び高分子量多環式炭化水素の間には、密接な関係がある。アスファルテンは天然レジンの酸化により形成されることが仮定されている。レジン及びアスファルテンを含むアスファルト質化合物の水素添加により、重質炭化水素油が生成される。すなわち、レジン及びアスファルテンは多環式芳香族またはヒドロ芳香族炭化水素へと水素添加される。それらは、種々の量の酸素及び硫黄の存在により、多環式芳香族炭化水素とは異なる。

10

【 0 0 1 4 】

約 3 0 0 ~ 4 0 0 °C より高温に加熱すると、アスファルテンは通常、融解せずに分解し、炭素及び揮発性生成物を形成する。これらの成分の多環芳香族構造に基づいて予測可能なように、それらは硫酸と反応してスルホン酸を形成する。アスファルテンの綿状沈澱物及び凝集体は、非極性溶剤、例えば、パラフィン系溶剤の原油及びその他の重質炭化水素油供給原料への添加により生ずる。

【 0 0 1 5 】

したがって、アスファルテンに対処するためには、原油及び重質留分の処理中に、有効な手段をとる必要があることが明白である。そうしないと、その後の精製操作が妨害される。

20

【 0 0 1 6 】

減圧残油留分に対しては、水素化処理、コークス化、ビスブレーキング、ガス化及び溶剤脱歴を含め、いくつかの処理選択肢がある。

【 0 0 1 7 】

付加的な構成では、減圧残油をアスファルトユニット中で処理し、空気酸化によりアスファルトを生産することができる。アスファルト酸化は、酸化剤カラム槽中で、供給原料またはピッチを通して空気をバブリングする、硫黄含有化合物を酸化するプロセスである。それは硫黄分子を油相からアスファルト相に移動させる非触媒プロセスである。

【 0 0 1 8 】

いくつかの精製構成では、減圧残油を溶剤脱歴ユニットで処理して、溶剤可溶性オイル（脱アスファルト油）及び不溶性油（アスファルテン）留分を分離することができる。

30

【 0 0 1 9 】

溶剤脱歴は、減圧蒸留プロセスの場合のような沸点の代わりに、極性により残油を分離するアスファルト分離プロセスである。溶剤脱歴プロセスは、汚染物質の少ない脱アスファルト油（D A O）を生成する。次に、これらの留分は、F C C ユニットまたは水添分解ユニットなどの従来の変換ユニットで処理することができる。溶剤脱歴プロセスは通常、臨界条件下で、またはそれより低い条件下で、パラフィン系 C₃ ~ C₇ 溶剤を用いて実施される。

【 0 0 2 0 】

溶剤脱歴に関するさらなる説明は、特許文献 2 ~ 特許文献 1 2 で見出すことができる。これらの特許は、参照により本明細書に援用される。

40

【 0 0 2 1 】

脱アスファルト油は、硫黄、窒素及び重質炭化水素のコークス形成特性の指標となるマイクロ残留炭素（M C R）またはコンラドソン残留炭素（C C R）またはラムズボトム残留炭素（R C R）として定義される残留炭素などの高濃度の汚染物質を含む。M C R、R C R、C C R は、それぞれ、A S T M 法 D - 4 5 3 0、D - 5 2 4 及び D - 1 8 9 により測定される。これらの試験では、指定期間の蒸発及び熱分解後に残っている残留物が、元の試料のパーセンテージとして表される。例えば、アラビア原油の減圧残油から得られた脱アスファルト油は、4 . 4 W % の硫黄、2 , 7 0 0 p p m w の窒素、及び 1 1 W % の M C R を含む。別の例では、極東起源の脱アスファルト油は、0 . 1 4 W % の硫黄、2 , 5

50

00ppmwの窒素、及び5.5W%のCCRを含む。脱アスファルト油中の、これらの高レベルの汚染物質、特に窒素は、水添分解法またはFCCユニットによる変換を制限する。FCCプラント中の窒素及びマイクロ残留炭素の有害作用が次のように報告されている：1000ppmwの窒素当たり、0.4～0.6W%多いコークス生成、4～6V%少ないガソリン生成及び5～8V%少ない変換。（非特許文献1参照）。同様に、供給原料中の1W%のCCR当たり、コークス生成が0.33～0.6W%多くなる。水添分解プラントでは、触媒失活は、供給原料窒素及びCCR含量の関数である。触媒失活は、1000ppmwの窒素当たり、約3～5℃、1W%のCCR当たり、2～4℃である。

【0022】

有機窒素は、上記で特定した供給源由来の炭化水素ストリーム中に存在する最も有害な触媒毒である。有機窒素化合物は、活性触媒位置を毒し、触媒失活をもたらし、それが次には触媒サイクル、プロセス長さ、触媒寿命、生成物収率、及び生成物品質を低下させ、また、動作条件の厳格さ、並びにプラント構築及び操作関連コストを高める。触媒を毒する窒素、硫黄、金属及びその他の汚染物質の除去により、精製操作が改善され、精製装置は、より多くの及び／またはより重質の供給原料を処理することが可能となる利点を有することになる。

【0023】

コークス化プロセスでは、重質供給原材料が熱分解されて、コークス、ガス及び様々な沸点範囲の液体生成物ストリームを生成する。コークスは通常、低価値の副産物として処理される。コークスはユニットから除去され、その品質に応じて、種々の用途用として回収することができる。

【0024】

最初の供給原料としての、高い金属及び硫黄含量を有する重質原油の使用は、その低い市場価値のために興味の対象となる。これらの供給原材料を使った従来のコークス化プロセスは、かなりの硫黄及び金属含量のコークスを生成する。生成されたガス及び液体が比較的容易に除去可能な形態の硫黄を含有することから、大気汚染を最小限にするという目標が、コークス化ユニット中で残油を処理することに対するさらなる動機付けとなっている。

【0025】

個々の、及び別個のアスファルト酸化及び溶剤脱歴及びコークス化操業プロセスは十分に開発されており、その意図する目的に適するものであるが、この技術分野においては、アスファルテン、N、S及び金属汚染物質を含む常圧残油及び／または減圧残油などの重質供給原材料から生成物を得るためにより安価で効率的なプロセスに対する要求が残されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0026】

【特許文献1】米国特許仮出願第62／028,892号明細書

【特許文献2】米国特許第4,816,140号明細書

【特許文献3】米国特許第4,810,367号明細書

【特許文献4】米国特許第4,747,936号明細書

【特許文献5】米国特許第4,572,781号明細書

【特許文献6】米国特許第4,502,944号明細書

【特許文献7】米国特許第4,411,790号明細書

【特許文献8】米国特許第4,239,616号明細書

【特許文献9】米国特許第4,305,814号明細書

【特許文献10】米国特許第4,290,880号明細書

【特許文献11】米国特許第4,482,453号明細書

【特許文献12】米国特許第4,663,028号明細書

【特許文献13】米国特許第7,566,634号明細書

10

20

30

40

50

【非特許文献】

【0027】

【非特許文献1】Sok Yui et al., Oil and Gas Journal, Jan. 19, 1998

【発明の概要】

【0028】

アスファルト、高品質石油生コークス、並びに液体及びガスコークス化ユニット生成物の統合製造システム及びプロセスが提供される。

【0029】

一実施形態では、統合プロセスは、有効量の酸化剤と共に、重質供給原料を酸化ユニットに充填し、酸化された有機硫黄化合物を含む中間充填材料を生成することを含む。中間充填材料は、有効量の溶剤と共に溶剤脱歴ユニット中に送られ、脱アスファルト／脱硫油相及び酸化有機硫黄化合物を含むアスファルト相を生成する。脱アスファルト／脱硫油相は、コーカー炉及び少なくとも1個のコーカードラムを備えたコーカーユニットに通され、流出物ストリームとして、液体及びガスコーカー生成物を生成し、コーカードラムから石油生コークスが回収される。

【0030】

統合プロセスの特定の実施形態では、このプロセスは、精製装置の境界内で実行することができ、脱アスファルト／脱硫油中間ストリームのコークス化ユニットへの供給原料としての使用により、負極グレードコークス（スポンジ）及び／または電極グレードコークス（ニードル）などの低硫黄の市場性の高いグレードのコークスを製造する原材料として使用できる高品質石油コークスの回収が可能となる。

本発明は、添付図面を参照しながら以下でさらに詳細に記載される。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】統合されたアスファルト酸化、溶剤脱歴及びディレードコーキングプロセスのプロセスフロー図

【発明を実施するための形態】

【0032】

アスファルト、石油生コークス、並びに液体及びガスコークス化ユニット生成物を製造する統合プロセスが提供される。本明細書に記載のプロセスでは、重質石油留分中（例えば、常圧残油中）に含まれる、硫黄分子、特定の実施形態では窒素分子が酸化される。このプロセスで使用される溶剤に通常不溶である、極性酸化硫黄化合物、特定の実施形態では酸化窒素化合物が、一般に、可溶性油相から不溶性アスファルト相に移る。好都合にも、本プロセス及びシステムは、既存の精製装置の溶剤脱歴ユニットと統合され、比較的低コストで不純物を除去できる。

【0033】

脱アスファルト／脱硫油は、ディレードコーキングなどのコークス化ユニット中で熱分解される。コークスが市場価値の低い副産物である典型的なコークス化操作とは対照的に、本明細書の統合プロセスでは、最初の供給原料として、低減されたアスファルテン、金属及び硫黄含量の重質原油または留分を使うことにより、コーカーユニットドラムから回収される高品質石油生コークスは、硫黄及び金属が少ない。回収した高品質石油生コークスは、高品質、低硫黄及び低金属含量燃料グレードの（ショット）コークス、及び／または負極グレードコークス（スポンジ）及び／または電極グレードコークス（ニードル）などの低硫黄及び低金属含量市場性の高いグレードのコークスの製造用原材料として使用できる。表5にこれらのタイプのコークスの特性を示す。本明細書のプロセスの特定の実施形態では、コークス化ドラムから回収した石油生コークスのか焼により、例えば、アルミニウム及びスチール産業における使用に好適するスポンジ及び／またはニードルグレードコークスが生成される。か焼は熱処理により行われ、湿気を除き、揮発性で可燃性の物質を低減する。

【 0 0 3 4 】

【表 5】

特性	単位	燃料 コークス	か焼スポンジ コークス	か焼ニードル コークス
かさ密度	Kg/m ³	880	720-800	670-720
硫黄	W% (最大)	3.5-7.5	1.0-3.5	0.2-0.5
窒素	ppmw (最大)	6,000	-	50
ニッケル	ppmw (最大)	500	200	7
バナジウム	ppmw	150	350	-
揮発性、可燃性物質	W% (最大)	12	0.5	0.5
灰分	W% (最大)	0.35	0.40	0.1
湿分含量	W% (最大)	8-12	0.3	0.1
ハードグローブ粉碎能指数 (HGI)	W%	35-70	60-100	-
熱膨張係数、E+7	°C	-	-	1-5

10

【 0 0 3 5 】

本明細書で使用される場合、「高品質石油生コークス」は、か焼すると、表 5 に示す特性を有し、特定の実施形態では表 5 のか焼スポンジコークスまたはか焼ニードルコークスに関する表 5 の特性を有するコーカーユニットから回収された石油生コークスを意味する。

20

【 0 0 3 6 】

本明細書で使用される場合、「精製装置の境界内」で動作するプロセスは、それらの関連付帯設備及びサービスと共に、一連の単位操作で動作するプロセスを意味する。このプロセスは、単位操作からの流出物が、収集、貯蔵及び／または別の単位操作または一連の単位操作に輸送されるプロセスとは区別される。

【 0 0 3 7 】

本明細書のプロセスの一実施形態では、このプロセスは、精製装置の境界内で、連続的または半連続的の原則に基づき行うことができ、例えば、沸点 370 °C 以上の常圧残油留分などの重質供給原料を、アスファルトユニットに通し、触媒の存在下または不存在下で、空気酸化して脱硫及び／または脱窒を促進する。油相がアスファルト相よりも相対的に軽いので、アスファルトユニット生成物を溶剤脱歴ユニットに導入し、低含量の有機硫黄化合物を含み、特定の実施形態では低含量の有機窒素化合物も含む油留分をアスファルト生成物から分離させる。脱アスファルト／脱硫油は、ディレードコーキングなどのコークス化ユニット中で熱分解され、コーカー液体及びガス生成物が高品質石油生コークスと共に回収される。

30

【 0 0 3 8 】

このプロセスは、次のステップを含む。

36 ~ 1500 °C の範囲、特定の実施形態では約 370 °C を超える温度、さらなる実施形態では約 520 °C を超える温度の沸点を有し、硫黄、窒素、ニッケル、バナジウム、鉄、及びモリブデン化合物などの不純物を含む炭化水素供給原料を、通常は原油源より用意するステップ。

40

任意選択で、均一系触媒を供給原料に添加するステップ。この均一系触媒として、活性種が Mo (VI)、W (VI)、V (V)、Ti (IV) であり、高ルイス酸性度と、弱酸化電位とを有する均一系遷移金属触媒を用いる。

酸化剤と供給原料とをアスファルト酸化ユニットの注入口で混合するステップ。特定の実施形態では、酸化剤は空気または酸素または亜酸化窒素またはオゾンなどの気体酸化剤とすることができる。他の実施形態では、酸化剤には、有機過酸化物または過酸化水素などの水性の過酸化物を含めることができる。有機過酸化物は、アルキルヒドロペルオキシドもしくはアリーールヒドロペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ジアリーールペルオキ

50

シド、または前述の有機過酸化物の少なくとも１種を含む組み合わせなどの有機ヒドロペルオキシドとすることができる。ジアルキル及びジアリールペルオキシドは、一般式 $R_1-O-O-R_2$ を有し、式中、 R_1 及び R_2 は、同じまたは異なるアルキル基またはアリール基である。利用可能な酸素の油に対する割合は $1 \sim 50 \text{ V} : \text{V} \%$ 、特定の実施形態では、 $3 \sim 20 \text{ V} : \text{V} \%$ または酸素以外の気体酸化剤の当量である。アスファルトユニットを $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、特定の実施形態では注入口で $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 及び $150 \sim 400^\circ\text{C}$ 、特定の実施形態では酸化帯を $250 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で、周囲圧力 ~ 60 バール、特定の実施形態では周囲圧力 ~ 30 バールの範囲の圧力レベルで動作させる。

槽中にあるアスファルト反応装置の流出物と、 $C_3 \sim C_7$ のパラフィン系溶剤とを、特定の実施形態では C_4 の直鎖及びイソブタンの混合物とを、溶剤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りマルテン溶液中でアスファルテンの平衡を崩し、固体アスファルテン粒子を凝集させるステップ。パラフィン系溶剤の臨界温度及び圧力は表 6 に示され、その他の溶剤特性は表 7 に示される。

任意選択で、例えば、参照により本明細書に援用される特許文献 13 に記載されるように、溶剤脱歴段階で吸着剤を用いて、窒素、硫黄及び多環芳香族化合物を選択的にさらに分離するステップ。

固相アスファルテンを液相より第一分離槽で分離し、残油をアスファルトプールに、上部液体層を第二分離槽に移すステップ。

脱アスファルト／脱硫油を第二分離槽で分離し、混合槽への再循環用のパラフィン系溶剤を回収するステップ。及び

脱アスファルト／脱硫油をディレードコーカーユニットに投入し、高品質石油生コークス並びに液体及びガスコークス化ユニット生成物を製造するステップ。

【0039】

【表 6】

炭素数	臨界温度、 $^\circ\text{C}$	臨界圧、バール
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

【0040】

【表 7】

名称	式	MW g/g-モル	沸点 $^\circ\text{C}$	比重	臨界温度 $^\circ\text{C}$	臨界圧 バール
プロパン	C_3H_8	44.1	-42.1	0.508	96.8	42.5
n-ブタン	C_4H_{10}	58.1	-0.5	0.585	152.1	37.9
i-ブタン	C_4H_{10}	58.1	-11.7	0.563	135.0	36.5
n-ペンタン	C_5H_{12}	72.2	36.1	0.631	196.7	33.8
i-ペンタン	C_5H_{12}	72.2	27.9	0.625	187.3	33.8

【0041】

図 1 を参照すると、アスファルト及び脱硫油の生産のための統合装置 8 のプロセスフロー図が提供される。統合装置 8 は、酸化ユニット 10（酸化剤カラム槽など）、溶剤脱歴ユニット 18 及びディレードコーキングユニット 90 を含み、溶剤脱歴ユニット 18 は、第一分離槽 20、第二分離槽 30、脱アスファルト／脱硫油分離装置 40、溶剤水蒸気ストリップング槽 50、アスファルト分離槽 60、アスファルトストリッパー槽 70 及び再循環用溶剤槽 80 を含む。

【0042】

10

20

30

40

50

酸化ユニット 10 は、残油原料 12 中の有機硫黄化合物を、特定の実施形態では有機窒素化合物を、脱アスファルトユニット溶剤に不溶の、その酸化物に変換するのに効果的な任意の好適な酸化装置とすることができる。特定の実施形態では、酸化ユニット 10 は、酸化剤カラム槽とすることができ、この酸化剤カラム槽は、残油原料 12 及び任意選択の、触媒 14 を受け入れるための注入口 15（1 台または複数台の熱交換器（図示されていない）の下流にある）、ブランケット蒸気を受け入れるための注入口 16、酸化剤注入口 11、及び酸化残油排出口 22 を含む。

【0043】

溶剤脱圧ユニット 18 は、第一分離槽 20、例えば、一次セトラーは、酸化剤カラム槽 10 の排出口 22 と流体連通する注入口 24、アスファルト相を排出するための排出口 28、及び脱アスファルト／脱硫油相を排出するための排出口 32 を含む。補充用溶剤ストリーム 26、再循環溶剤ストリーム 62 及び第二分離槽の残油ストリーム 78 もまた、任意の混合槽 25 を介して第一分離槽 20 に充填される。

【0044】

第二分離槽 30、例えば、二次セトラーは、一次セトラー槽 20 の脱アスファルト／脱硫油 32 と流体連通する注入口 34、脱アスファルト／脱硫油相を排出するための排出口 36、及びアスファルト相を排出するための排出口 38 を含む。

【0045】

脱アスファルト／脱硫油分離装置 40 は、典型的には、溶剤を回収するためのフラッシュ分離装置であり、第二分離槽 30 の頂部排出口 36 と流体連通する注入口 42、脱アスファルト／脱硫油分離装置の残油を排出するための排出口 46、及び再循環溶剤を排出するための排出口 44 を含む。

【0046】

溶剤蒸気ストリップング槽 50 は、脱アスファルト／脱硫油分離装置 40 の排出口 46 と流体連通する注入口 48、蒸気及び過剰な溶剤を排出するための排出口 52、及び脱アスファルト／脱硫油ストリームを排出するための排出口 54 を含む。

【0047】

排出口 54 は、コークス化ユニット 90 と流体連通し、このコークス化ユニット 90 は、特定の実施形態では、コークス化炉 91、2 個以上の平行ドラム 92 a 及び 92 b、及びコークス化生成物分留塔 95 を含むディレードコーカーユニットである。

【0048】

アスファルト分離槽 60 は、第一分離槽 20 のアスファルト相排出口 28 と流体連通する注入口 64、アスファルト分離槽残油を排出するための排出口 68、及び再循環溶剤を再循環溶剤槽 80 に排出するための排出口 66 を含む。

【0049】

アスファルトストリッパー槽 70 は、アスファルト分離槽 60 の残油排出口 68 と流体連通する注入口 72、溶剤を排出するための排出口 76 及びアスファルト生成物を排出するための排出口 74 を含む。

【0050】

再循環溶剤槽 80 は脱アスファルト／脱硫油分離装置 40 の頂部排出口 44 と流体連通する注入口 56、及びアスファルト分離槽 60 の排出口 66 と流体連通するコンジット 84 を含む。再循環溶剤槽 80 の排出口 58 は、供給原料と混合するためのコンジット 62 と流体連通している。

【0051】

1 台または複数台の熱交換器（図示せず）を通した後で、残油原料を酸化剤カラム槽 10 の注入口 12 に投入する。特定の実施形態では、均一系触媒をコンジット 14 を介して投入できる。ブランケット蒸気は、注入口 16 を介して酸化剤カラム槽 10 に連続的に注入される。残油原料を酸化し、排出口 22 を通して排出する。気体酸化剤が用いられる実施形態では、圧縮（これに使う圧縮機は図示せず）後に、ガスがノックアウトドラム（図示せず）を通り、例えば酸化剤カラムの底部の上にある分配器に送られる。

10

20

30

40

50

【0052】

本プロセスで効果的に使用される気体酸化剤には、空気または酸素または亜酸化窒素またはオゾンが含まれる。酸素の油に対する割合は1～50V：V%、好ましくは3～20V：V%の範囲または他の気体酸化剤の当量である。酸化ユニットは、注入口で150～200℃、酸化帯で250～300℃の温度及び周囲圧力から30バールの範囲の圧力レベルで動作する。

【0053】

アスファルト酸化は、重質炭化水素分子に酸素原子を付加することにより、アスファルテン成分の分子の大きさを大きくする役割をする。これにより、減圧塔残油ピッチ原料（230～250mmの針入度）よりも、粘稠で、密度が高いアスファルト生成物（60～70mmの針入度）が得られる。本発明のプロセスでは、常圧残油などの供給原料は、硫黄及び窒素含有有機化合物を選択的に酸化し、それらをアスファルト相に移すのに使用される。したがって、統合されたアスファルト酸化及び溶剤脱圧ユニットの主たる目的は、脱硫油を生成することであり、副生成物としてアスファルトが生成される。

【0054】

酸化剤カラム槽10の排出口22からの酸化残油原料を、補充用溶剤26及び再循環溶剤62と、例えば1台または複数台のインライン混合機（図示せず）を介して、あるいは任意の混合槽25を介して混合する。

【0055】

アスファルト酸化反応装置の流出物を、 $C_3 \sim C_7$ パラフィン系溶剤と、特定の実施形態では C_4 直鎖及びイソブタンの混合物と、溶剤の臨界圧及び温度未満の温度及び圧力で混合し、それによりマルテン溶液中でのアスファルテンの平衡を崩し、固体アスファルテン粒子を凝集させる。パラフィン系溶剤の臨界温度及び圧力は表5に示されており、他の溶剤の特性が表6に示されている。混合は、1台または複数台の混合槽で、及び／または1台または複数台のインライン混合機により行なうことができる。

【0056】

任意選択で、例えば、特許文献13に記載されるように、溶剤脱圧段階で吸着剤を用いて、窒素、硫黄及び多環芳香族化合物を選択的にさらに分離してもよい。この特許は参照により本明細書に援用される。

【0057】

混合物を、第一分離槽20、例えば、溶剤脱圧ユニットの一次セトラーの注入口24に通し、そこでその混合物を、排出口32から排出される脱アスファルト／脱硫油相と排出口28から排出されるアスファルト相に相分離させる。残油原料の内、酸化された部分は極性があり、その溶剤への不溶の性質に起因して、アスファルト相への移動が生じる。一次セトラーの圧力及び温度は溶剤の臨界特性値以下である。一次セトラーの温度は、酸化残油充填物から大部分の脱アスファルト／脱硫油を回収するために低い。例えば、収集パイプを介して一次セトラーより収集される溶剤可溶性脱アスファルト／脱硫油相は、より大きい比率の溶剤及び脱アスファルト／脱硫油、及び小さい比率のアスファルトを含む。例えば、1つまたは複数のアスファルト収集パイプを介して回収される溶剤不溶性アスファルト相は、より大きい比率のアスファルト、及び小さな比率の溶剤、油相及び酸化有機硫黄化合物（及び、特定の実施形態では、酸化有機窒素化合物）を含む。

【0058】

脱アスファルト／脱硫油を、第二分離槽30、例えば、溶剤脱圧ユニットの二次セトラーの注入口34に通し、排出口36（例えば、垂直収集パイプ）から排出される脱アスファルト／脱硫油相、及び排出口38（例えば、1つまたは複数のアスファルト収集パイプ）から排出されるアスファルト相に分離する。酸化有機硫黄化合物（及び、特定の実施形態では、酸化有機窒素化合物）を含有する残りのアスファルト混合物は、一次セトラーの操作温度と比べて高温であることが理由で、二次セトラー槽30ではアスファルト相として受け入れられない。二次セトラーは、典型的には、溶剤の臨界温度で、あるいはその付近の温度で動作し、相対的に少量の溶剤及び一次セトラー槽20に再循環により戻される

脱アスファルト油を含有する底部で、アスファルト相の形成を可能とする。排出口 38 から排出される脱アスファルト／脱硫油相は、より大きい比率の溶剤及び脱アスファルト／脱硫油を含み、脱硫油の回収用のコンジット 78 を介して一次セトラ槽 20 に再循環される。

【0059】

第二分離槽の排出口 36 からの脱アスファルト／脱硫油相を、分離装置 40 の注入口 42 に通し、脱アスファルト／脱硫油生成物ストリーム 46 と、溶剤再循環ストリーム 44 に分離する。排出口 44 からの再循環溶剤を、再循環溶剤槽 80 に通し、例えば、混合槽 90 を介して一次セトラ槽 20 に戻す。脱アスファルト／脱硫油分離装置 40 は、迅速で、効率的なフラッシュ分離を可能とするような構成及び寸法にされる。

10

【0060】

より大きな比率の脱アスファルト／脱硫油と、少ない比率の溶剤及び蒸気とを含む、脱アスファルト／脱硫油生成物ストリーム 46 を、例えば、150 psig の乾燥蒸気を使って、溶剤を蒸気ストリップングするために槽 50 の注入口 48 に送る。脱アスファルト／脱硫油を排出口 54 から回収し、蒸気と過剰量の溶剤の混合物を排出口 52 から排出する。

【0061】

排出口 54 からの脱アスファルト／脱硫油ストリームをコークス化ユニット 90 に投入する。特定の実施形態では、コークス化ユニット 90 は、ディレードコーカーユニットであり、そのユニット中で、脱アスファルト／脱硫油ストリームをコークス化炉 91 に投入し、そこで 480℃～530℃の範囲のコークス化温度に急速に加熱した後、コークス化ドラム 92a または 92b に供給する。コークス化ユニット 90 は、2 個以上の平行ドラム 92a 及び 92b を有するように構成でき、1 個のドラムがコークスで充たされると、脱アスファルト／脱硫油ストリームが空の平行ドラムに移され、コークス、特定の実施形態では、高品質石油生コークスを回収するように、スイングモードで操作できる。したがって、アスファルト、高品質石油生コークス、並びに液体及びガスコークス化ユニット生成物を製造する統合及び連続または半連続プロセスが提供される。

20

【0062】

コーカードラム 92a または 92b からの液体及びガスストリーム 94 は、コークス化生成物分留塔 95 に供給される。コークスドラム中に残っているいずれの炭化水素蒸気も、蒸気注入により除去される。コークスは水を使って冷却後、液圧及び／または機械的な手段を使って、コークスドラムから取り出される。本明細書のシステム及びプロセスによる特定の実施形態では、この回収コークスは、燃料グレードコークスまたは負極グレードコークスである。

30

【0063】

液体及びガスコークス化ユニット生成物ストリーム 94 は、コークス化生成物ストリーム分留塔 95 に投入される。コークス化生成物ストリーム 94 は、分留されて、軽質ガスストリーム 96、コーカーナフサストリーム 97、軽質コーカー軽油ストリーム 98 及び重質コーカー軽油ストリーム 99 を含む得る別の生成物ストリームを生成する。これらのストリームは、分留塔から回収される。

40

【0064】

好都合にも、統合プロセスは、そのプロセスへの供給原料の、脱アスファルト／脱硫油ストリームが望ましい特性であるために、市場性の高いコークスの生産を促進する。特に、本プロセスの排出口 54 からの脱アスファルト／脱硫油ストリームは、一般に、約 3.5 重量%未満、特定の実施形態では約 2.5 重量%未満及びさらなる実施形態では約 1 重量%未満の硫黄含量、及び約 700 ppmw 未満、特定の実施形態では約 400 ppmw 未満、さらなる実施形態では、約 100 ppmw 未満の金属含量であることを特徴とする。効果的な統合プロセスにおいて、この供給ストリームを使用することにより、負極グレードコークス（スポンジ）及び／または電極グレードコークス（ニードル）などの低硫黄の市場性の高いグレードのコークスを製造する原材料として使用可能な高品質石油コーク

50

ス生成物が得られる。

【0065】

排出口28からの一次セトラーのアスファルト相は、排出口68から排出されるアスファルト相と、排出口66から排出される再循環溶剤とにフラッシュ分離するためのアスファルト分離槽60の注入口64に通される。より大きい比率のアスファルトと、小さい比率の溶剤とを含むアスファルト相68は、例えば、150psigの乾燥蒸気を用いて溶剤を蒸気ストリッピングするためのアスファルトストリッパー槽70の注入口72に送られる。溶剤（再循環可能、図示せず）は、排出口76を介して回収され、酸化有機硫黄化合物（及び、特定の実施形態では酸化有機窒素化合物）を含有するアスファルト生成物は、排出口74を介して回収され、アスファルトプールに送られ得る。

10

【0066】

コークス化は、炭素排除プロセスであり、価値の低い常圧または減圧蒸留残油がより軽質生成物に変換され、これが次に水素処理されて、ガソリン及びディーゼル油などの輸送燃料を生成できる。従来法では、重質高硫黄、またはサワー原油由来の残油のコークス化は、主としてこのような価値の低い炭化水素ストリームを、物質の一部をより価値のある液体及びガス生成物に変換することにより利用する手段として行われている。典型的なコークス化プロセスには、ディレードコーキング及び流動コーキングが挙げられる。

【0067】

ディレードコーキングプロセスでは、供給原料は通常、コークス化供給材料分留塔の低位部に投入され、そこで、1種または複数種のより軽質物質が塔頂留分として回収され、残油はコークス化炉へ通される。炉中では、分留塔の残油及び任意の重質再循環物質が混合され、コークス化炉中で急速に、例えば、480℃～530℃の範囲のコークス化温度に加熱され、その後、コークス化ドラムに供給される。加熱混合された新しい及び再循環供給ストリームが、コークス化条件の温度と圧力でコークスドラム中で維持され、供給原料は分解またはクラッキングされて、コークスと揮発性成分が形成される。

20

【0068】

表8は、本明細書でのプロセスにおける特定のグレードの石油生コークスの製造のためのディレードコーカー動作条件を示す。

【0069】

【表8】

30

変数	単位	燃料コークス	スポンジコークス	ニードルコークス
温度	℃	488-500	496-510	496-510
圧力	Kg/cm ²	1	1.2-4.1	3.4-6.2
再循環比	%	0-5	0-50	60-120
コークス化時間	時間	9-18	24	36

【0070】

揮発性成分は蒸気として回収され、コークス化生成物分留塔に移される。1種または複数種のコークスドラム蒸気の重質留分は、例えば、急冷または熱交換により、凝縮させることができる。特定の実施形態では、コークスドラム蒸気は、コークス化ユニット生成物分留塔中で重質ガス油と接触して、重質留分は、全てまたは一部の、凝縮コークス化ユニット生成物蒸気及び重質ガス油を含む再循環油ストリームを形成する。特定の実施形態では、コークス化供給材料分留塔からの重質ガス油は、分留塔のフラッシュ帯に添加され、コークス化ユニット生成物蒸気からの最重質成分を凝縮させる。

40

【0071】

コークス化ユニットは通常、2個の平行ドラムを備えるように構成され、スイングモードで操作される。コークスドラムがコークスで満たされた場合、供給物は別のドラムに切り替えられ、満たされたドラムは冷却される。コークスドラムからの液体及びガスストリームは、回収するために、コークス化生成物分留塔に通される。コークスドラム中に残っ

50

ているいずれの炭化水素蒸気も、蒸気注入により除去される。ドラム中に残っているコークスは通常、水で冷却され、その後、回収するために、例えば、液圧及び／または機械的技術を使ってドラム壁から生コークスを取り出す従来の方法により、コークスドラムから取り出される。

【0072】

回収した石油生コークスは、市場性の高いコークス、及び特に、アルミニウム産業で使うための負極（スポンジ）グレードコークス、または鉄鋼産業での使用に効果的な電極（ニードル）グレードコークスの製造に好適する。高品質石油生コークスのディレードコーキング生産では、か焼された生コークス中間体生成物の未変換ピッチ及び揮発性で可燃性の物質含量は、約15重量%以下、好ましくは6～12重量%の範囲であろう。

10

【0073】

特定の実施形態では、コークス化ユニット炉中で供給ストリームを加熱する前に、1種または複数種の触媒及び添加物を新しい供給原料及び／または新しい及び再循環油混合物に添加できる。触媒は重質炭化水素化合物のクラッキングを促進し、下流で水素処理工程に供して、輸送燃料を形成可能な、より価値のある液体の形成を促進できる。触媒及び任意の添加剤（単一または複数）は、固体の場合、コークス化ユニット中でコークスと一緒に残されるか、または固体担体上に存在する。触媒（単一または複数）及び／または添加剤（単一または複数）が油に溶解する場合、それらは、蒸気と共に運ばれ、液体生成物に残される。高品質石油生コークスの生産では、油中に溶解する触媒（単一または複数）及び／または添加剤（単一または複数）が、特定の実施形態では、コークスの汚染物を最小限にするために、好ましい場合があることに留意されたい。

20

【0074】

アスファルト分離槽60の排出口66からの再循環溶剤は、コンジット84を介して、第二分離槽40からの再循環溶剤44と一緒に再循環溶剤槽80に通される。再循環溶剤は、例えば混合槽90で、及び／または1台または複数台のインライン混合機で、排出口22からの酸化された残油原料と混合するために、必要に応じて、排出口58を介して送られる。適宜、1個または複数個の中間溶剤ドラムを組み入れることができる。

【0075】

一次セトラー20中で、脱アスファルト油相は、大部分の溶剤及び脱アスファルト油を、一次セトラーの頂部（排出口32）から排出される少量のアスファルトと一緒に含む。40～50液体V%の溶剤を含有するアスファルト相は、槽の底部（排出口28）から出ていく。二次セトラー30中で、少しのアスファルトを含有する一次セトラー20からの脱アスファルト油相が槽に入る。二次セトラーに受け入れられなかったアスファルトは相対的に少量の溶剤及び脱アスファルト油を含有する。脱アスファルト／脱硫油分離装置40では、セトラーに充填された溶剤のうち90W%より多くが脱アスファルト／脱硫油分離装置に入り、その95W%を超える量が回収される。微量の溶剤を含有する、脱アスファルト／脱硫油分離装置からの脱アスファルト／脱硫油は、脱アスファルト油ストリッパ50に入る。蒸気ストリッピングにより、実質的に全ての溶剤が脱アスファルト油から除去される。アスファルト分離装置60は、アスファルトと溶剤のフラッシュ分離を可能とする。アスファルト相は40～50V%の溶剤を含有する。アスファルト分離装置からのアスファルトはアスファルトストリッパ70に入り、そこで残りの溶剤が蒸気ストリッピングによりアスファルトから除去される。高圧システムにより回収される約95W%の循環溶剤及び低圧システムにより回収される残りの循環溶剤を合わせ、高圧溶剤ドラム80に入れる。

30

40

【0076】

供給原料は一般に、370℃より高い沸点の常圧残油である。特定の実施形態では、供給原料は、最初の原料供給12の上流で1つまたは複数の分離ステップで処理した全原油とすることができる。供給原料は、原油、ピチューメン、重質油またはシェール油、及び／または水素処理、水素化処理、流動接触分解、コーキング及びビスブレーキングまたは石炭液化油を含む、1つまたは複数の精製プロセスからの残油などの1つまたは複数の天

50

然の供給源より得ることができる。

【0077】

1つまたは複数の実施態様では、第二供給原料は、任意選択で、注入口24での混合物と共に投入できる。1つまたは複数の実施態様では、特定の間油またはアスファルトストリームは酸化ユニット10に再循環できる。

【0078】

好都合にも、アスファルト酸化及び溶剤脱歴及びディレードコーキングを統合することにより、既存のユニットを使って常圧残油または減圧残油を脱硫して、従来の高圧脱硫プロセスより低コストで市場性の高いコークス並びに液体及びガスコカー生成物を製造するための原材料として、アスファルト、高品質石油生コークスが得られる。例えば、常圧残油は、特定の実施形態では、40W%の脱硫油を回収し、残りの部分をアスファルト相に移して、これもまた価値のある生成物となるように脱硫できる。その後、好都合にも、この脱硫油の40W%を、ガス及び液体コカー生成物及び市場性の高いコークスを製造するために使用できる。

10

【0079】

重質石油留分中の有機硫黄分子、特定の実施形態では有機窒素分子、などの重質石油留分に含まれる硫黄分子が酸化される。極性の酸化硫黄化合物は油相からアスファルト相に移る。好都合にも、本プロセス及びシステムは、既存の溶剤脱歴ユニットと統合して、比較的 low コストで不純物を除去でき、また、既存のコークス化ユニットと統合して脱硫油を処理して市場性の高いコークス並びにコカーガス及び液体生成物を製造できる。

20

【0080】

個々の、及び別個のアスファルト酸化、溶剤脱歴及びコークス化プロセスは十分に開発されているが、これらのプロセスを統合し、酸化により常圧残油原料を脱硫すること、及びその酸化原料を溶剤脱歴プロセスにより精製して脱硫油及びアスファルト生成物を製造すること、及びディレードコーキングなどのコークス化ユニットをさらに統合して高品質石油生コークス並びに液体及びガスコークス化ユニット生成物を製造することはこれまで示唆されなかった。

【実施例1】

【0081】

それぞれ154℃及び739℃の初期及び最終沸点で参照されるアラブ軽質原油由来の常圧残油を酸化槽中で脱硫した。供給原料油の特性を表8に示す。

30

【0082】

酸化反応では、ナトリウムタングステン $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と酢酸を化合させることにより得られるポリオキソアニオンが触媒系として使用される。30% $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 溶液が酸化剤として使用される。 H_2O_2 溶液の量は、 H_2O_2 の S に対するモル比が約5となるように選択された。酸化反応をマグネチックスタープレートで攪拌したガラス反応器中、70℃で行い、また、1気圧下、1.5時間を別に行った。その後、反応媒体を室温まで冷却する。水相を分離した後の特性を表9に示す。

【0083】

【表 9】

特性	常圧残油
硫黄、W%	3.34
窒素、ppmw	3.34
密度、Kg/Lt	0.9642
蒸留、ASTM D2887	°C
IBP	154
5W%	282
10W%	328
20W%	372
30W%	408
40W%	444
50W%	482
70W%	567
90W%	672
95W%	708
FBP	739

10

20

【0084】

2つの別々の実験で、常圧残油及び酸化常圧残油供給原料を溶剤脱歴ユニットに送り、アスファルトと脱アスファルト油を分離した。表10は、常圧残油の留分の収率と硫黄含量をまとめたものである。脱アスファルト油の硫黄含量は、1.98Wから1.2W%へと減少するが、約7.5W%の収率を費やした結果である。

【0085】

【表10】

	酸化前		酸化後	
	W%	S、W%	W%	S、W%
DAO	67.9	1.2	60.6	1.2
アスファルト	32.1	6.3	39.4	6.7
合計	100.1	3.4	100	3.4

30

【0086】

その後、脱硫・脱アスファルト油をディレードコーカーユニットに送り、高品質石油生コークスを製造する。本明細書の表5に示すように、このプロセスにより、負極グレード（か焼スポンジ）コークスの原材料としての使用に対し許容可能限度内の2.5W%の硫黄を含む14.3W%の石油生コークスを生成した。ディレードコーキング生成物の詳細収率を表11に示す。

40

【0087】

【表11】

生成物	収率、W%
コークス	14.3
ガス	9.1
ナフサ	14.4
軽油	36.0
重質ガス油	26.2
	100.0

50

【実施例 2】

【0088】

ディレードコーカーユニットから回収した石油生コークスをか焼する。特に、約 3 kg の石油生コークス試料を次の加熱プログラムによりか焼した。室温～200℃の加熱速度：200℃/時間、200℃～800℃の加熱速度：30℃/時間、800℃～1100℃の加熱速度：50℃/時間、1100℃での保持：20時間。

【0089】

表 12 は、石油生コークス試料の特性、表 13 は、か焼試料の特性を示す。

【0090】

【表 12】

10

特性	方法	単位	範囲	試料 1	試料 2
含水量	IS011412	%	6.0-15.0	0.0	0.0
揮発性物質	IS09406	%	8.0-12.0	4.8	5.9
ハードグローブ 粉碎能指数	IS05074	—	60-100	41	50
通篩分析	IS012984				
>32mm			10.0-20.0	0.0	0.0
>16mm			20.0-40.0	0.0	0.0
16-8mm			10.0-20.0	37.1	17.2
8-4mm			10.0-20.0	23.5	18.2
4-2mm			10.0-20.0	15.2	14.4
2-1mm			10.0-20.0	11.9	16.1
1-0.5mm			5.0-15.0	7.0	12.2
0.50-0.25mm			5.0-15.0	3.6	8.5
<0.25mm			5.0-15.0	1.7	13.3
XRF分析	IS012980				
S			0.50-4.00	3.40	3.36
V			50-350	83	76
Ni			50-220	80	77
Si			20-250	71	45
Fe			50-400	92	154
Al		%/ppm	50-250	71	45
Na			20-120	44	27
Ca			20-120	18	13
P			1-20	2	1
K			5-15	0	0
Mg			10-30	13	11
Pb			1-5	0	0
灰分	IS08005	%	0.10-0.30	0.08	0.08

20

30

40

【0091】

【表 1 3】

特性	方法	単位	範囲	試料 1	試料 2
含水量	IS011412	%	0.0-0.2	0.0	0.0
揮発性物質	IS09406	%	0.0-0.5	0.3	0.5
ハードグローブ粉砕能指数	IS05074	-	-	41	49
通篩分析	IS012984	%			
>32mm			0.0-5.0	0.0	0.0
>16mm			0.0-15.0	0.0	0.0
16-8mm			10.0-20.0	27.4	11.9
8-4mm			10.0-20.0	31.4	19.7
4-2mm			15.0-25.0	14.5	13.4
2-1mm			10.0-20.0	12.2	16.8
1-0.5mm			5.0-15.0	7.7	14.1
0.50-0.25mm			5.0-15.0	4.4	9.9
<0.25mm			5.0-10.0	2.5	14.1
X R F 分析	IS012980	%/ppm			
S			0.50-3.50	3.13	3.01
V			50-400	89	84
Ni			50-250	98	89
Si			50-300	8	19
Fe			50-450	165	189
Al			50-250	10	11
Na			30-140	18	16
Ca			30-140	9	7
P			1-20	1	2
K			5-15	0	0
Mg			10-30	5	18
Pb			1-5	0	0
灰分	IS08005	%	0.10-0.30	0.04	0.07
微粉砕係数	M168	-	1.05-1.25	1.15	1.41
キシレン中の真密度	IS08004	kg/dm ³	2.05-2.10	2.102	2.092
結晶サイズ L _c	IS020203	Å	25.0-32.0	29.6	28.2
R e s i f l e x	IS010143				
比抵抗		μΩm	460-540	397	400
圧縮密度 (1.4-1.0mm)		kg/dm ³	0.85-0.92	0.92	0.94
空気反応性 5 2 5 °C	IS012982-1	%/分	0.05-0.30	0.06	0.07
C O ₂ 反応性	IS012981-1	%	3.0-15.0	1.6	1.9

【 0 0 9 2 】

本発明の方法及びシステムを上記し、また、添付図面により説明したが、その変形は当業者には明らかであり、本発明の保護範囲は以下の特許請求の範囲により定められる。

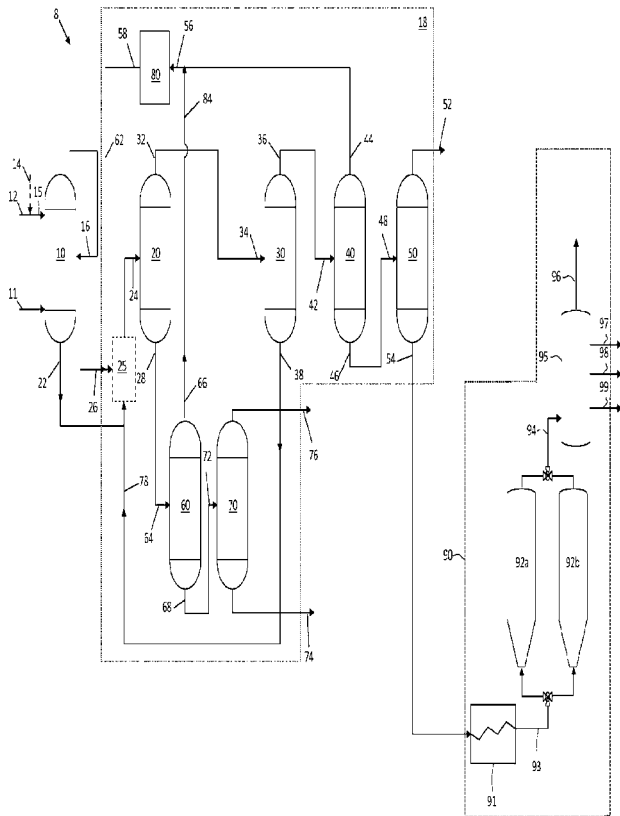
10

20

30

40

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2015/042234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C10G27/04 C10G27/14 C10G31/06 C10G53/04 C10G53/14	
ADD.	C10G55/04 C10G21/00 C10B55/00	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C10G C10B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EP0-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/060506 A1 (SISKIN MICHAEL [US] ET AL) 23 March 2006 (2006-03-23) paragraphs [0002], [0007] - [0012], [0020], [0026], [0029], [0046]; table 1	1-15
Y	US 2012/055845 A1 (BOURANE ABDENNOUR [SA] ET AL) 8 March 2012 (2012-03-08) paragraphs [0012], [0013]	1-15
Y	US 6 332 975 B1 (ABDEL-HALIM TAYSEER [US] ET AL) 25 December 2001 (2001-12-25) column 1, line 37 - line 38 column 2, line 62 - column 3, line 6	1-15
A	US 2012/055843 A1 (BOURANE ABDENNOUR [SA] ET AL) 8 March 2012 (2012-03-08) paragraph [0013]	1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
7 October 2015		14/10/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Chau, Thoi Dai

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/042234

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006060506 A1	23-03-2006	AR 056715 A1 US 2006060506 A1 WO 2007050350 A1	17-10-2007 23-03-2006 03-05-2007
US 2012055845 A1	08-03-2012	US 2012055845 A1 WO 2012033737 A1	08-03-2012 15-03-2012
US 6332975 B1	25-12-2001	BR 0005668 A CA 2326259 A1 MX PA00011887 A US 6332975 B1	31-07-2001 30-05-2001 11-12-2003 25-12-2001
US 2012055843 A1	08-03-2012	US 2012055843 A1 WO 2012033780 A1	08-03-2012 15-03-2012

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4H129 AA02 CA08 CA28 FA04 HA13 HA14 HB03 HB04 KB01 KD16Y
MA01 MB02C MB05B MB07A NA02