

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 4 月 28 日(28.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/048642 A1

- (51) 国際特許分類:
C10G 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/006855
- (22) 国際出願日: 2009 年 12 月 14 日(14.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-241766 2009 年 10 月 20 日(20.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日揮株式会社 (JGC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番地 1 号 Tokyo (JP). 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JAPAN OIL, GAS AND METALS NATIONAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒2128554 神奈川県川崎市幸区大宮町 1 3 1 0 番 Kanagawa (JP).

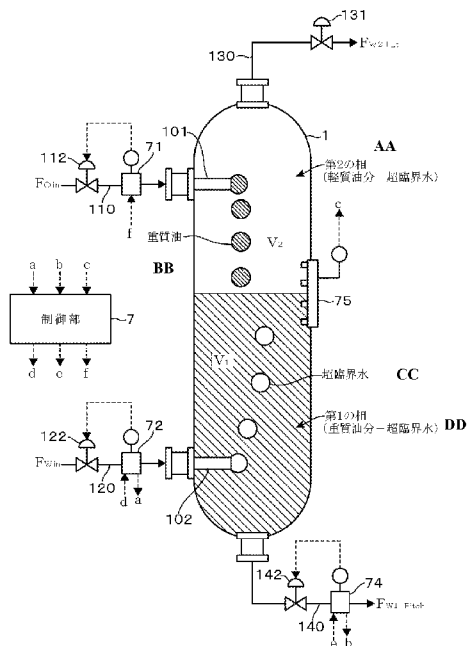
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永松茂樹 (NAGAMATSU, Shigeki) [JP/JP]; 〒3111313 茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社技術研究所内 Ibaraki (JP). 粥川智生 (KAYUKAWA, Tomoki) [JP/JP]; 〒3111313 茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社技術研究所内 Ibaraki (JP). 江上日加里 (EGAMI, Hikari) [JP/JP]; 〒3111313 茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社技術研究所内 Ibaraki (JP). 藤本高義 (FUJIMOTO, Takayoshi) [JP/JP]; 〒3111313 茨城県東茨城郡大洗町成田町 2 2 0 5 日揮株式会社技術研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 井上俊夫 (INOUE, Toshio); 〒2310013 神奈川県横浜市中区住吉町 3 - 2 9 関内住吉ビル 3 A Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

[続葉有]

(54) Title: DEVICE FOR REFORMING HEAVY OIL AND METHOD OF REFORMING HEAVY OIL

(54) 発明の名称: 重質油の改質装置及び重質油の改質方法

[図2]



AA SECOND PHASE (LIGHT-OIL MATTER PLUS SUPERCRITICAL WATER)
BB HEAVY OIL
CC SUPERCRITICAL WATER
DD FIRST PHASE (HEAVY-OIL MATTER PLUS SUPERCRITICAL WATER)
7 CONTROL UNIT

(57) Abstract: A device and method for reforming a heavy oil are provided with which it is possible to control the degree of progress of the thermal cracking of the heavy oil when the heavy oil is reformed using supercritical water. A reactor (1) is kept at a temperature and a pressure which are equal to or higher than the critical points of water, and a heavy oil is brought into contact with supercritical water. While thermal cracking of the heavy oil is allowed to proceed, the reaction mixture is separated into a first phase comprising heavy-oil matter obtained by the thermal cracking of the heavy oil and supercritical water dissolved in the heavy-oil matter and a second phase comprising supercritical water and light-oil matter extracted and dissolved in the supercritical water. An interface detector (75) detects the level of the interface between the first phase and the second phase in the reactor. A control unit (7) controls, on the basis of the volume of the first phase determined from the level of the interface, the discharge rate of the mixed fluid composed of the heavy-oil matter and the supercritical water dissolved therein, so that the residence time of the heavy-oil matter/supercritical water mixed fluid is a first residence time preset.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/048642 A1



GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】超臨界水を利用して重質油を改質するにあたって、重質油の熱分解の進行度を制御することが可能な重質油の改質装置及び改質方法を提供する。【解決手段】反応器 1 は水の臨界点以上の温度、圧力に維持され、重質油と超臨界水とを接触させて、当該重質油の熱分解を進行させつつ、この重質油が熱分解して得られた重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水とからなる第 1 の相と、前記超臨界水と、この超臨界水中に抽出された軽質油分とからなる第 2 の相とに分離し、界面検出部 7 5 は、反応器における第 1 の相と第 2 の相との間の界面の高さ位置を検出する。制御部 7 は前記界面の高さ位置から求めた第 1 の相の体積に基づいて重質油分及び当該重質油分中に溶解した超臨界水の混合流体の滞留時間が予め設定した第 1 の滞留時間となるように前記重質油分と超臨界水との混合流体の抜き出し量を制御する。

明 細 書

発明の名称 : 重質油の改質装置及び重質油の改質方法

技術分野

[0001] 本発明は、超臨界水を利用して重質油を改質する技術に関する。

背景技術

[0002] 今後、中国やインドなどの発展途上国を中心に原油需要の高まりが予想される中、従来から利用されてきた軽質原油の生産はピークを迎えつつあり、これまではあまり利用されていなかった重質原油や超重質原油を利用する必要性が高まってきている。超重質油の中でも、カナダのオイルサンドビチュメンやベネズエラのオリノコタールは、すでに経済的な生産手法も確立され、生産量は増加しつつある。

[0003] これらの超重質原油は密度や粘度が非常に高いため、生産地の井戸から消費地の製油所まで輸送するために、そのままパイプラインなどを用いて輸送することができない。そのため、井戸元では、希釈剤を混合して粘度を低下させる希釈法と、すぐそばにアップグレーダーと呼ばれる熱分解や水素化処理を行うプラントを建設して軽質な合成原油を製造する改質法との2つの手法が選択されている。

[0004] しかしながら、希釈法ではコンデンセートなどの希釈剤を十分に確保しなければならない問題や、希釈する分だけ輸送量が増えるため輸送コストが増大するといった問題が発生する。また、改質法においても、井戸元に製油所並の大規模なプラントを必要とするため、大規模油田の近隣でしか経済性が成り立たないという問題や、コークスや硫黄などの副生成物処理の問題、改質に必要となる水素を確保しなければならないという問題が発生する。

[0005] また既存の重質油のアップグレーディング技術として、ディレードコーカーやフルードコーカーなどの熱分解プロセスやH-Oil、LC-Finishingなどの水素化分解プロセスがある。熱分解プロセスは重質油を熱分解し、分解油とガス、コークスを製造する技術である。ここで大量に生成するコ

ークスや硫黄などの副生成物は、用途がない地域では野積みにせざるを得ない場合があるなどの問題がある。

[0006] 一方、水素化分解プロセスは、高温高压水素条件下で触媒を用いて重質油を分解する技術である。ここでは大量の水素が必要なことからナフサや天然ガスが必要となり、その供給が問題となる。さらに、触媒の供給や使用済み触媒の廃棄なども考慮しなければならない。

以上のように、既存の技術では副生成物の処理、水素の製造、触媒の供給、廃触媒の処理が問題となる。

[0007] これらの問題に対し、本件発明者らは超臨界水を利用して重質原油や超重質原油（以下、重質油という）を改質し、シンプルな改質スキームで、希釈剤を必要とせずにパイプライン輸送可能な合成原油を製造する技術に着目した。この技術では、反応器内部において、重質油と超臨界水とが接触することによる重質油の熱分解反応と、熱分解によって生成した軽質油分の超臨界水側への抽出とを並行して進行させ、抽出された軽質油分を分離回収することで、パイプライン輸送が可能な合成原油を得ることができる。また、超臨界水に抽出されなかった重質油分は残渣油としてボイラー燃料などの用途で使用する事ができる。

[0008] 超臨界水を利用して重質油の改質を行う技術として、例えば特許文献 1 には反応器の上部から鉛直下向きに重質油を供給し、下部から超臨界水（または亜臨界水）を供給して反応器内部で接触、改質することにより、超臨界水に溶解した軽質油分と、これに溶解しない重質油分とに分離する技術が記載されている。

[0009] また特許文献 2 には、縦型反応器内の下部で重質油を超臨界水と共に加熱・混合して原料の一部を軽質成分に分解して気化させる一次熱分解部と、同反応器内上下方向の中央部から上部にかけて、気化した軽質成分の一部をさらに高温にて改質成分に分解する二次分解部とを有する改質装置が提案されている。一次熱分解部には反応器内に熱分解容器を設けて、その内部で重質油を反応させる一方、熱分解せずにこの熱分解容器からオーバーフローした

液体は残油として反応器の下部から排出される。このほか特許文献3には、反応器内で重質油を超臨界水と反応させて改質油のエマルションと共にコークスを生成し、改質油のエマルションを連続的に抜き出す一方、コークスを間欠的に抜き出す技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特許4171062号公報：請求項1、段落0030～段落0033、図1

特許文献2：特開2008-208170号公報：請求項1、段落0012～段落0017、図1

特許文献3：特開2007-51224号公報：請求項1、段落0024～段落0030、図3

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 上述の各先行技術のうち特許文献1に記載の技術は、重質油を超臨界水と接触させて軽質油分を超臨界水側に溶解させることにより、重質油に含まれているバナジウムなどの重金属を除去し、高温腐食などを引き起こしにくいガスタービン燃料を得ている。このとき、重質油に含まれていた重金属は、超臨界水に溶解しない重質油分側に濃縮され、この重質油分はボイラーなどの燃料として使用される。

[0012] 特に特許文献1の段落0012には、重質油分を超臨界水と接触させる際に改質が進行するものの、当該技術の主眼は軽質油分を超臨界水側に溶解させることであり、これに溶解しない重質分はさらに改質することなく沈降分離される旨が明記されている。従って、当該特許文献1には超臨界水に溶解しなかった重質油分を改質して密度や粘度を低減して合成原油を製造するための技術は開示されていない。

[0013] また特許文献2に記載の技術によれば、一次熱分解部を380℃～450

℃に加熱し、その上部側の二次熱分解部については、一次熱分解部よりも高温の450℃～550℃に加熱することにより、超臨界水と接触させた重質油を軽質油分に分解し、さらに改質成分へと2段階で分解している。しかしながら当該技術のように軽質成分の分解を積極的に進行させると、過分解によるガス生成量の増大(液収率の低下)や、軽質成分中オレフィン濃度の上昇を引き起こしてしまうため、合成原油の製造技術に適した技術とはいえない。

[0014] ここで特許文献2の段落0018には、一次熱分解部に配置された熱分解容器内における重質油の反応時間は重質油の供給量や熱分解容器の容積を変更することにより調整され、また二次熱分解部における反応時間は、超臨界水の流量を変更したり、二次熱分解部に充填物を詰めてその内容積を変えたりすることにより調整される旨が記載されている。

[0015] ところが特許文献2の明細書中には、例えば一次熱分解部と二次熱分解部との間の空間や一次熱分解部の反応器内に配置された熱分解容器と反応器との隙間、また熱分解容からオーバーフローした液体が溜まる反応器底部の温度条件などが開示されていない。しかしながら例えば380℃～550℃にもなる空間と接するこれらの空間においても当該空間を流れる軽質成分や液体の分解反応、重合反応が進行するものと考えられ、上述の手法では反応器内で進行する反応を十分に制御することは困難である。

[0016] なお特許文献3に記載の技術は、積極的にコークスを生成する条件を選択して運転しており、コークスの処理が問題となる。またコークスを生成するほどの過酷な条件下では軽質油分の過分解によるガス生成量の増大(液収率の低下)や、改質油中オレフィン濃度の増大が懸念される。

[0017] 本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、超臨界水を利用して重質油を改質するにあたって、重質油の熱分解の進行度を制御することが可能な重質油の改質装置及び改質方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明に係る重質油の改質装置は、水の臨界点以上の温度、圧力に維持さ

れ、重質油と超臨界水とを接触させて、当該重質油の熱分解を進行させつつ、この重質油が熱分解して得られた重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水とからなる第１の相と、前記超臨界水と、この超臨界水中に抽出された軽質油分とからなる第２の相とに分離するための反応器と、

この反応器に重質油を供給する重質油供給部と、

前記反応器に超臨界水を供給する超臨界水供給部と、

前記第１の相から重質油分と超臨界水との混合流体を抜き出す第１の抜き出し部と、

前記第２の相から超臨界水と軽質油分との混合流体を抜き出す第２の抜き出し部と、

前記反応器における第１の相と第２の相との間の界面の高さ位置を検出する界面検出部と、

この界面検出部で検出された界面の高さ位置に基づいて前記第１の相の体積を求め、この第１の相の体積に基づいて重質油分及び当該重質油分中に溶解した超臨界水の混合流体の滞留時間が予め設定した第１の滞留時間となるように前記重質油分と超臨界水との混合流体の抜き出し量を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする。

[0019] また他の発明に係る重質油の改質装置は水の臨界点以上の温度、圧力に維持され、重質油と超臨界水とを接触させて、当該重質油の熱分解を進行させつつ、この重質油が熱分解して得られた重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水とからなる第１の相と、前記超臨界水と、この超臨界水中に抽出された軽質油分とからなる第２の相とに分離するための反応器と、

この反応器に重質油を供給する重質油供給部と、

前記反応器に超臨界水を供給する超臨界水供給部と、

前記第１の相から重質油分と超臨界水との混合流体を抜き出す第１の抜き出し部と、

前記第２の相から超臨界水と軽質油分との混合流体を抜き出す第２の抜き出し部と、

前記重質油の供給量に基づいて、重質油分及び当該重質油分中に溶解した超臨界水の混合流体の滞留時間が予め設定した第 1 の滞留時間となるように前記重質油分と超臨界水との混合流体の抜き出し量を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする。

[0020] 前記の重質油の改質装置は、以下の特徴を備えていてもよい。

(a) 前記重質油分におけるコークの形成を抑えるため、前記制御部は、前記第 1 の滞留時間が 3 分以上、95 分以下となるように前記重質油分と超臨界水との混合流体の抜き出し量を制御すること。

(b) 前記第 1 の滞留時間は、コークスの生成量が前記重質油分の 0 重量%以上、20 重量%以下となる範囲内で前記重質油の熱分解を進行させる滞留時間であること。

(c) 前記第 1 の滞留時間は、350℃における前記重質油分の動粘度が $3.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下となるまで前記重質油の熱分解を進行させる滞留時間であること。

(d) 前記制御部は、前記界面検出部で検出された界面の高さ位置に基づいて前記第 2 の相の体積を求め、この第 2 の相の体積に基づいて超臨界水及びこの超臨界水中に抽出された軽質油分の混合流体の滞留時間が予め設定した第 2 の滞留時間となるように超臨界水の供給量を制御すること。

(e) 前記制御部は、前記重質油の供給量に基づいて、超臨界水及びこの超臨界水中に抽出された軽質油分の混合流体の滞留時間が予め設定した第 2 の滞留時間となるように超臨界水の供給量を制御すること。

(f) 前記軽質油分の過分解を抑えるため、前記制御部は、前記第 2 の滞留時間が 1 分以上、25 分以下となるように超臨界水の供給量を制御すること。

(g) 前記第 2 の滞留時間は、過分解によるガスの生成量が前記重質油の 0 重量%以上、5 重量%以下となる範囲内で当該重質油の熱分解を進行させる滞留時間であること。

(h) 前記第 2 の滞留時間は、10℃における前記軽質油分の動粘度が 5

・ $0 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ 以下となるまで前記重質油の熱分解を進行させる滞留時間であること。

(i) 前記重質油は、オイルサンドビチューメン、オリノコタール、常圧蒸留残渣油、減圧蒸留残渣油からなる重質油群から選ばれること。

[0021] さらに他の発明に係る重質油の改質方法は、反応器に重質油を供給する工程と、

前記反応器に超臨界水を供給する工程と、

前記反応器内を水の臨界点以上の温度、圧力に維持し、重質油と超臨界水とを接触させて、当該重質油の熱分解を進行させつつ、この重質油が熱分解して得られた重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水とからなる第1の相と、前記超臨界水と、この超臨界水中に抽出された軽質油分とからなる第2の相とに分離する工程と、

前記第1の相から重質油分と超臨界水との混合流体を抜き出す工程と、

前記第2の相から超臨界水と軽質油分との混合流体を抜き出す工程と、

前記反応器における第1の相と第2の相との間の界面の高さ位置を検出する工程と、

この工程で検出された界面の高さ位置に基づいて前記第1の相の体積を求め、この第1の相の体積に基づいて重質油分及び当該重質油分中に溶解した超臨界水の混合流体の滞留時間が予め設定した第1の滞留時間となるように前記重質油分と超臨界水との混合流体の抜き出し量を制御する工程と、を含むことを特徴とする。

[0022] また更に他の発明に係る重質油の改質方法は、反応器に重質油を供給する工程と、

前記反応器に超臨界水を供給する工程と、

前記反応器内を水の臨界点以上の温度、圧力に維持し、重質油と超臨界水とを接触させて、当該重質油の熱分解を進行させつつ、この重質油が熱分解して得られた重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水とからなる第1の相と、前記超臨界水と、この超臨界水中に抽出された軽質油分とからなる

第2の相とに分離する工程と、

前記第1の相から重質油分と超臨界水との混合流体を抜き出す工程と、

前記第2の相から超臨界水と軽質油分との混合流体を抜き出す工程と、

前記重質油の供給量に基づいて、重質油分及び当該重質油分中に溶解した超臨界水の混合流体の滞留時間が予め設定した第1の滞留時間となるように前記重質油分と超臨界水との混合流体の抜き出し量を制御する工程と、を含むことを特徴とする。

[0023] さらに前記重質油の改質方法は、以下の特徴を備えてもよい。

(j) 前記重質油分におけるコークの形成を抑えるため、前記第1の滞留時間を3分以上、95分以下の範囲内に調節すること。

(k) 前記第1の滞留時間は、コークスの生成量が前記重質油分の0重量%以上、20重量%以下となる範囲内で前記重質油の熱分解を進行させる滞留時間であること。

(l) 前記第1の滞留時間は、350℃における前記重質油分の動粘度が $3.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下となるまで前記重質油の熱分解を進行させる滞留時間であることを特徴とする。

(m) 前記第1の相と第2の相との間の界面の高さ位置を検出する工程にて検出された界面の高さ位置に基づいて前記第2の相の体積を求め、この第2の相における超臨界水及び超臨界水中に抽出された軽質油分の混合流体の滞留時間が予め設定した第2の滞留時間となるように超臨界水の供給量を制御する工程を含むこと。

(n) 前記重質油の供給量に基づいて、超臨界水及びこの超臨界水中に抽出された軽質油分の混合流体の滞留時間が予め設定した第2の滞留時間となるように超臨界水の供給量を制御する工程を含むこと。

(o) 前記軽質油分の過分解を抑えるため、前記第2の滞留時間を1分以上、25分以下の範囲内に調節すること。

(p) 前記第2の滞留時間は、過分解によるガスの生成量が前記重質油の0重量%以上、5重量%以下となる範囲内で当該重質油の熱分解を進行させ

る滞留時間であること。

(q) 前記第2の滞留時間は、 10°C における前記軽質油分の動粘度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下となるまで前記重質油の熱分解を進行させる滞留時間であること。

[0024] (r) 前記第1の相から抜き出した重質油分と超臨界水との混合流体を降温、降圧して、重質油分と水とに分離する工程を含むこと。

(s) 前記第1の相から抜き出した重質油分と超臨界水との混合流体を降温して、重質油分中に水分を含んだ状態の燃料油を得る工程を含むこと。

(t) 前記第1の相から抜き出した重質油分と超臨界水との混合流体は、重質油分の3重量%以上、100重量%以下の範囲の水分を含んでいること。

(u) 前記第2の相から抜き出した超臨界水と軽質油分との混合流体を降温、降圧して、軽質油分と水とに分離する工程を含むこと。

(v) 前記反応器に供給される超臨界水として再利用するために、前記重質油分または軽質油分から分離された水を回収する工程を含むこと。

(w) 前記第1の相から抜き出した重質油分と超臨界水との混合流体を降温、降圧して、重質油分と水とに分離する工程と、

前記第2の相から抜き出した超臨界水と軽質油分との混合流体を降温、降圧して、軽質油分と水とに分離する工程と、

水と分離された後の重質油分と軽質油分とを混合する工程と、を含むこと。

(x) 前記重質油は、オイルサンドピチュメン、オリノコタル、常圧蒸留残渣油、減圧蒸留残渣油からなる重質油群から選ばれること。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、重質油と超臨界水とを反応器内で接触させることによりこれらの流体を第1の相（重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水との混合流体からなる相）と第2の相（前記超臨界水とこの超臨界水中に抽出された軽質油分との混合流体からなる相）との2つの相に分離させ、第1の

相を構成する混合流体の当該第 1 の相内における滞留時間が予め設定した第 1 の滞留時間となるように前記重質油分と超臨界水との混合流体の抜き出し量を調節する。これにより、当該第 1 の相内で進行する重質油分の熱分解の進行度合いを制御することが可能となり、例えば重質油分からのコークスの生成が抑えられる範囲で最大限熱分解を進行させたり、重質油分の動粘度が所望の範囲となるように熱分解を進行させたりするなど、最適な条件で改質装置を稼働させることが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1]本実施の形態の重質油の改質装置に係るプロセスフロー図である。
- [図2]前記改質装置に設けられている反応器の構成を示す説明図である。
- [図3]実施例に係る実験装置のプロセスフロー図である。
- [図4]反応器内に形成される第 1 の相と第 2 の相との界面を示す説明図である。

発明を実施するための形態

- [0027] はじめに本実施の形態に係る重質油の改質装置の全体構成について図 1 のプロセスフロー図を参照しながら説明する。本実施の形態に係る改質装置は、例えばオイルサンドビッチュメンやオリノコタルなどの高密度、高粘度の原油が生産される井戸元などに設置され、当該重質油を低密度、低粘度の合成原油に改質する役割を果たす。
- [0028] 図 1 に示すように改質装置は、重質油と超臨界水とを接触させて当該重質油を改質し、重質油分と軽質油分とに分離する反応器 1 と、反応器 1 から流出した軽質油分と超臨界水との混合流体を例えば反応器 1 内の圧力と同程度の圧力条件下で油水分離する高圧セパレーター 2 と、この高圧セパレーター 2 から流出した軽質油と水との混合流体を高圧セパレーター 2 よりも低い圧力条件下で油水分離する低圧セパレーター 3 と、反応器 1 から流出した重質油分と超臨界水との混合流体を反応器 1 よりも低い圧力条件下で油水分離するフラッシュドラム 4 と、油水分離後の水をリサイクルするためのリサイクル水タンク 5 と、を備えている。

[0029] 反応器 1 は、昇温、昇圧された重質油と超臨界水とを例えば向流接触させることにより当該重質油を熱分解し。これにより得られた軽質油分と重質油分とを別々に分離して抜き出す役割を果たす。反応器 1 は、内部が空洞で例えば塔形状に形成された耐圧容器であり、当該反応容器の例えば上部側側壁部には、重質油供給源 11 より重質油を受け入れるための重質油供給ライン 110 が接続されている。重質油供給源 11 は例えば重質油を貯蔵するタンクなどから構成される。

[0030] 重質油供給ライン 110 には重質油供給源 11 から受け入れた重質油を水の臨界圧力である 22.1 MPa 以上の例えば 25 MPa ~ 30 MPa に昇圧して反応器 1 へ向けて送り出す重質油供給ポンプ 111 と、当該重質油の供給量を調整する流量調節弁 112 と、反応器 1 に供給される重質油を例えば 300℃ ~ 450℃ に加熱するための、例えば加熱炉などからなる加熱器 113 とが介設されている。ここで重質油は重質油供給ライン 110 や加熱器 113 内における重縮合を防ぐため、反応器 1 内の温度（例えば 374℃ ~ 500℃）よりも低い温度で供給される。重質油供給ライン 110、重質油供給ポンプ 111、流量調節弁 112、加熱器 113 などは本実施の形態の重質油供給部に相当する。

[0031] 一方、反応容器の例えば下部側側壁部には、貯水タンクなどからなる水供給源 12 より受け入れた水を超臨界状態にして反応器 1 へ供給するための超臨界水供給ライン 120 が接続されている。超臨界水供給ライン 120 には水供給源 12 から受け入れた水をその臨界圧力（22.1 MPa）以上の例えば 25 MPa ~ 30 MPa に昇圧して反応器 1 へ向けて送り出す超臨界水供給ポンプ 121 と、超臨界水の供給量を調整する流量調節弁 122 と、反応器 1 に供給される超臨界水をその臨界温度（374℃）以上の例えば 450℃ ~ 600℃ に加熱するための、例えば加熱炉などからなる加熱器 123 とが介設されている。ここで既述のように重質油供給ライン 110 から供給される重質油は重縮合を防ぐ目的で反応器 1 内の温度よりも低い温度で供給されることから、超臨界水供給ライン 120 から供給される超臨界水を反応

器 1 内の温度よりも高い温度で供給することにより、重質油の熱分解反応に必要な熱を供給している。超臨界水供給ライン 120、超臨界水供給ポンプ 121、流量調節弁 122、加熱器 123などは本実施の形態の超臨界水供給部に相当する。

[0032] また反応器 1 の例えば塔頂部には、重質油が反応器 1 内で分解して得られた軽質油分がこの超臨界水中に抽出されて形成された混合流体を抜き出すための軽質油分抽出ライン 130 が接続されている。軽質油分抽出ライン 130 には軽質油分抽出ライン 130 内を流れる混合流体を、水の臨界圧力より低い例えば 200℃～374℃の温度に冷却するための熱交換器などからなる冷却器 132 と、反応器 1 内の圧力を例えば 25 MPa～30 MPa に調節するための圧力調整弁 131 とが介設されている。軽質油分抽出ライン 130、圧力調整弁 131、冷却器 132 は本実施の形態の第 2 の抜き出し部に相当する。

[0033] この軽質油分抽出ライン 130 の下流には、反応器 1 内の圧力とほぼ同等の圧力で、冷却器 132 にて冷却された混合流体を軽質油分（但し当該軽質油分中にも水分が含まれている）と水とに分離するための高圧セパレーター 2 が設けられている。高圧セパレーター 2 の上部側には軽質油分を抜き出して低圧セパレーター 3 へと送り出す軽質油分ライン 210 が接続されており、当該軽質油分ライン 210 には軽質油分を 40℃～100℃程度の温度に冷却するための熱交換器などからなる冷却器 212 と、このライン 210 内を流れる当該軽質油分の圧力を例えば常圧よりも高い 0.2 MPa～1.0 MPa 程度まで減圧するための減圧弁 211 と、が介設されている。

[0034] 一方、高圧セパレーター 2 の底部側には 25 MPa～30 MPa 程度の圧力、200℃～374℃程度の温度条件下で軽質油分から分離した水を抜き出すための高圧分離水ライン 220 が設けられている。高圧分離水ライン 220 は後述のリサイクル水ライン 510 に接続されていて、高圧セパレーター 2 からの分離水を再度反応器 1 へと供給することができるようになっている。高圧分離水ライン 220 に介設された 221 は高圧セパレーター 2 から

の分離水を送液するための高圧分離水リサイクルポンプである。

[0035] 次に軽質油分ライン 210 の下流側に設けられた低圧セパレーター 3 について説明すると、低圧セパレーター 3 は、高圧セパレーター 2 から流出した水分を含む軽質油分について、0.2 MPa ~ 1.0 MPa 程度の圧力、40 °C ~ 100 °C 程度の温度条件下で、再度、軽質油分と水とに分離する役割を果たす。320 は水と分離された軽質油分を合成原油として合成原油タンク 62 へ払い出すための合成原油ラインである。

[0036] 一方、低圧セパレーター 3 の例えば底部には、低圧分離水リサイクルライン 330 が接続されており、低圧分離水リサイクルライン 330 は軽質油分から分離された水を抜き出し、超臨界水としてリサイクルするためのリサイクル水タンク 5 へと送液する役割を果たしている。また低圧分離水リサイクルライン 330 からはリサイクルされる水の一部を排水処理設備 63 へ向けて抜き出す排水ライン 340 が分岐しており、排水処理設備 63 への送液量を増減することにより、改質装置内を循環するリサイクル水中の油分の濃度や塩分の濃度を所定の値以下に調節することができるようになっている。図中 310 は、軽質油分から揮発したガスを排ガス処理設備 61 へ送るための排ガスラインである。

[0037] 以上に説明した反応器 1 の塔頂系のプロセスフローに対し、反応器 1 の例えば塔底部には、反応器 1 内で分解させた重質油のうち、超臨界水中に抽出されなかった重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水との混合流体を抜き出すための重質油分拔出ライン 140 が接続されている。重質油分拔出ライン 140 には、当該ライン 140 内を流れる混合流体を 200 °C ~ 350 °C 程度まで冷却するための熱交換器などからなる冷却器 141 と、反応器 1 の塔底部からの混合流体の抜き出し量を調節すると共に、重質油分拔出ライン 140 内を流れる混合流体の圧力を例えば常圧よりも高い 0.2 MPa ~ 1.0 MPa 程度まで減圧するための流量調節弁 142 とが介設されている。重質油分拔出ライン 140、冷却器 141、流量調節弁 142 は本実施の形態の第 1 の抜き出し部に相当する。

[0038] 流量調節弁 142 はフラッシュドラム 4 に接続されており、フラッシュドラム 4 は 0.2 MPa ~ 1.0 MPa 程度の圧力条件、200℃ ~ 350℃ 程度の温度条件下で、重質油分とこの重質油分中に溶解した水とを分離する役割を果たす。フラッシュドラム 4 に設けられた 410 は、フラッシュドラム 4 内で分離した水を低圧分離水リサイクルライン 330 に向けて抜き出して水のリサイクルを行うためのドラム分離水ライン、420 は水と分離された重質油分を例えばボイラー燃焼用の残渣油として残渣油タンク 64 に抜き出すための残渣油ラインである。

[0039] 前記残渣油ライン 420 にはフラッシュドラム 4 から抜き出された重質油分の全量または一部を、低圧セパレーター 3 側から抜き出された軽質油分と混合して合成原油タンク 62 へと送り出すための合成原油混合ライン 430 が分岐して設けられている。軽質油分に重質油分を混合することにより、ボイラー燃料と比べて付加価値の高い合成原油の収率を向上させることができる。ここで軽質油分に対する重質油分の混合量は、混合後の合成原油の相溶性が確保される範囲、言い替えると、混合後の合成原油が重軽質油分に再分離しない範囲の混合量に調整されるようになっている。

[0040] 合成原油の相溶性を判断する指標としては、例えば以下の (1) 式に示す C I I (Colloidal Instability Index) が挙げられる。C I I は、重軽質油分の混合後の合成原油について、例えば S A R A 分析を実施し、合成原油に含まれる飽和分 (Saturated hydrocarbons)、芳香族分 (Aromatic hydrocarbons)、レジン分 (Resins)、アスファルテン分 (Asphaltenes) の量を測定し、(1) 式から C I I を求めてその値が 0.5 以下となるように重質油分の混合量が調整される。

$$C I I = \{(\text{飽和分} + \text{アスファルテン分}) / (\text{芳香族分} + \text{レジン分})\} \leq 0.5$$

… (1)

[0041] 次に超臨界水用の水のリサイクル系統について説明すると、低圧分離水リサイクルライン 330 の下流に設けられたリサイクル水タンク 5 は、低圧セパレーター 3 にて軽質油分から分離された水、及びフラッシュドラム 4 にて

重質油分から分離された水を受け入れ、リサイクル水タンク 5 内に集められた水を超臨界水供給ライン 120 に再供給する役割を果たす。ここで 510 はリサイクル水タンク 5 と超臨界水供給ライン 120 とを接続するリサイクル水ライン、511 はリサイクル水タンク 5 から払い出された水を臨界圧力（22.1 MPa）以上の例えば 22.1 MPa ~ 40 MPa に昇圧して超臨界水供給ライン 120 へ向けて送り出すためのリサイクル水ポンプである。また既述のようにリサイクル水ライン 510 には高圧セパレーター 2 にて分離された水をリサイクルするための高圧分離水ライン 220 が合流している。超臨界水として用いる水をリサイクル利用することによって新水の使用量を削減し、重質油の改質に必要な水の確保を容易にするとともに、環境負荷を小さくすることが可能となる。

[0042] また図 2 に示すように、改質装置は制御部 7 を備えている。制御部 7 は例えば CPU と記憶部とを備えたコンピュータからなり、記憶部には当該改質装置の作用、即ち、重質油と超臨界水とを反応器 1 内で接触させて熱分解を進行させ、重質油分と軽質油分とに分離した後、各油分の水分を除去し、軽質油分単独、または軽質油分と重質油分とが混合された合成原油、及び重質油分からなる残渣油を得る動作に係わる制御についてのステップ（命令）群が組まれたプログラムが記録されている。このプログラムは、例えばハードディスク、コンパクトディスク、マグネットオプティカルディスク、メモリーカード等の記憶媒体に格納され、そこからコンピュータにインストールされる。

[0043] 以上にプロセスフロー全体の概要を説明した本実施の形態に係る改質装置は、（1）重質油分におけるコークス発生の抑制しつつ、重質油分の動粘度を低下させる制御と、（2）軽質油分の過分解に伴うガス生成を抑制しつつ軽質油分の動粘度を低下させる制御とを、各々独立した操作変数を用いて調整することが可能な構成を備えている。以下、その詳細な構成について説明する。

[0044] 図 2 は既述の反応器 1 の内部構造及び当該反応器 1 に設けられた制御系統

の構成を模式的に示している。重質油供給ライン 110 を通って昇温、加熱された重質油は反応器 1 の上部側から供給される一方、超臨界水供給ライン 120 を通って昇温、加熱された超臨界水は反応器 1 の底部側から供給される。そして、両流体が接触すると超臨界水により持ち込まれた熱により重質油の熱分解が進行して重質油全体が軽質化することになる。ここで図 2 に示した 101 は重質油の供給ノズル、102 は超臨界水の供給ノズルである。

[0045] またこれらの流体を接触させると、まず重質油に予め含まれている軽質油分が超臨界水へ抽出され、超臨界水中に抽出されずに残った重質油分が熱分解し、この熱分解により生成した軽質油分が超臨界水中に抽出することにより、超臨界水と軽質油分とからなる連続相（以下、第 2 の相という）を形成し、また超臨界水中に抽出されなかった重質油分が連続相（以下、第 1 の相という）を形成して 2 つの相に分離する。重質油分は超臨界水と軽質油分との混合流体よりも比重が大きいことから、第 1 の相は反応器 1 の下部側に形成され、第 2 の相は反応器 1 の上部側に形成されることになる。

[0046] また実際には、重質油の種類や反応器 1 の温度、圧力条件にもよるが、第 1 の相を構成する重質油分中には、重質油分（水分を含んでいないドライ状態基準）の 3 重量%～100 重量%程度の超臨界水が溶解する。この観点においては、第 1 の相は重質油分と超臨界水との混合流体から構成されているといえる。このように重質油分中に超臨界水が溶解することによって、熱分解が進行する重質油分を構成する例えば多環芳香族の分子間に水分子が入り込んで、多環芳香族同士の重縮合によるアスファルテンの生成、アスファルテン同士の重縮合によるコークスの生成を抑制するケージ効果を発揮させることができる。

[0047] 本実施の形態に係る反応器 1 では、下部側の第 1 の相内に超臨界水供給ノズル 102 から超臨界水が供給され、また上部側の第 2 の相内に重質油供給ノズル 101 から重質油が供給されることになる。このとき軽質油分の超臨界水側への抽出、超臨界水の重質油分側への溶解は、第 1 の相を上昇する超臨界水（分散相）との界面、第 2 の相を沈降する重質油（分散相）との界面

、及び第１の相と第２の相との接触界面にて進行することになる。

[0048] 一方で、本発明者らは第１の相を上昇する超臨界水の上昇速度、第２の相を沈降する重質油の沈降速度は非常に速く、各超臨界水及び重質油は例えば数秒～数十秒程度で第１、第２の相内を通過してしまうことを把握している。このため重質油の熱分解は、実際には第１の相内にて重質油分の熱分解が進行し、その結果生成した軽質油分が第２の相側に抽出されると共に、第２の相内にて軽質油分及び第１の相側から供給された軽質油分のさらなる熱分解が進行することになる。

[0049] そして第１の相を構成する混合流体が重質油分抽出ライン１４０より抜き出されて冷却器１４１で冷却されることにより重質油分の熱分解が停止される一方、第２の相を構成する混合流体が軽質油分抽出ライン１３０より抜き出されて冷却器１３２で冷却されることにより軽質油分の熱分解が停止されることになる。

[0050] 以上に説明した熱分解機構によれば、重質油分の熱分解の進行度合いは、第１の相内における重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水との混合流体（以下、第１の混合流体という）の滞留時間にて制御することができる。重質油は熱分解を進行させるほど軽質油分の収率が増え、また重質油分中に超臨界水を溶解させてケージ効果が発揮される条件下で重質油分の分解を適度に進行させることにより、重質油分の粘度が低下してボイラー燃料などとして使用する際や軽質油分と混合された後の合成原油のハンドリングが容易になる。一方で、既述のケージ効果が相殺される程度まで熱分解が進行してしまうと重質油分中にコークスが生成される。

[0051] そこで本実施の形態に係る改質装置においては残渣油となる重質油分の例えば３５０℃における動粘度を $3.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下（３０ｃＳｔ以下）とし、且つ、コークスの生成が抑制される程度に重質油分の熱分解を進行させるように第１の相内における第１の混合流体の滞留時間を調節する機構を備えている。

[0052] また軽質油分の熱分解の進行度合いについては、第２の相内における超臨

界水とこの超臨界水中に抽出された軽質油分との混合流体（以下、第2の混合流体という）の滞留時間にて調節することができる。軽質油分は熱分解を進行させるほど動粘度が低下して、例えば寒冷地などにおいても特別な加熱設備を設けることなく合成原油の輸送が可能になる。一方で、軽質油分が過分解すると軽質油分からのガス生成量が増大して、合成原油の収率が低下してしまう。

[0053] そこで本改質装置においては軽質油分単独、または重質油分と混合後の合成原油の例えば10℃における動粘度を $5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下（5000 cSt以下）とし、且つ、ガスの生成が抑制される程度に軽質油分の熱分解を進行させるように第2の相内における第2の混合流体の滞留時間を調節する機構を備えている。ここで重質油分と混合後の合成原油の動粘度を $5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下（5000 cSt以下）とするためには、比較的動粘度の大きな重質油分と混合される軽質油分単独の動粘度はさらに低い値となるように第2の滞留時間が調整される。

[0054] 例えば第1の相内における第1混合流体の滞留時間を θ_{pitch} 、第2の相内における第2混合流体の滞留時間を θ_{Lt} とし、重質油供給ライン110からの重質油の単位時間当たりの供給量を F_{oin} 、超臨界水供給ライン120からの超臨界水の単位時間当たりの供給量を F_{win} 、重質油分抽出ライン140からの第1の混合流体の単位時間当たりの抜き出し量を $F_{w1+pitch}$ 、軽質油分抽出ライン130からの第2の混合流体の単位時間当たりの抜き出し量を F_{w2+Lt} と表すと、反応器1への流体の供給、抜き出しバランスは、以下の（2）式で表される。

$$F_{oin} + F_{win} = F_{w1+pitch} + F_{w2+Lt} \cdots (2)$$

[0055] また、第2の相に抽出される軽質油分の割合は、重質油の性状や反応器1の温度、圧力条件、重質油分の熱分解の進行度合いによっても変化するが、本例においては、例えば沸点が540℃以下のVGO（Vacuumed Gas Oil：減圧軽油）より軽質な留分が軽質油分として超臨界水側に抽出され、540℃よりも沸点の高いVR（Vacuumed Residue）に相当する留分が超臨界水中

に抽出されない重質油分として抜き出される重質油を用いる場合について考える。ここで本実施の形態においては、 θ_{pitch} を例えば目標値の ± 1 分程度の変動範囲内で制御し、熱分解の進行度を一定の範囲内に制御することによりVGOの得率（即ちVRの得率）は、ほぼ一定として取り扱えるものとする。

[0056] また、反応器1に供給される重質油のうち、重質油分として抜き出される流量を F_{Pitch} 、軽質油分として抜き出される流量を F_{Lt} とし、同じく反応器1に供給される超臨界水のうち重質油分に溶解して第1の相から抜き出される流量を F_{w1} 、軽質油分を抽出して第2の相から抜き出される流量を F_{w2} とすると、第1の流体、第2の流体の抜き出し量は以下の（3）式、（4）式で表される。

$$F_{W1+Pitch} = F_{W1} + F_{Pitch} \cdots (3)$$

$$F_{W2+Lt} = F_{W2} + F_{Lt} \cdots (4)$$

[0057] そして、反応器1内における第1の相の体積を V_1 、第2の相の体積を V_2 と表すとき、第1の相内における第1混合流体の滞留時間 θ_{pitch} 、第2の相内における第2混合流体の滞留時間 θ_{Lt} は以下の（5）式、（6）式で表される。

$$\begin{aligned} \theta_{pitch} &= V_1 / F_{W1+Pitch} \\ &= V_1 / (F_{W1} + F_{Pitch}) \cdots (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \theta_{Lt} &= V_2 / F_{W2+Lt} \\ &= V_2 / (F_{W2} + F_{Lt}) \cdots (6) \end{aligned}$$

[0058] （5）式によれば、第1の相の体積 V_1 が一定の場合、重質油分拔出ライン140からの第1の混合流体の抜き出し量 $F_{W1+Pitch}$ を増減することにより、第1の相内における第1の混合流体の滞留時間 θ_{pitch} を調節することができる。本実施の形態に係る改質装置においては、後述の実施例の結果から「 $3 \text{分} \leq \theta_{pitch} \leq 95 \text{分}$ 」の範囲内で滞留時間 θ_{pitch} を設定することにより、重質油分中のコークスの生成を抑制し、且つ 350°C における残渣油の動粘度を $3.0 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ 以下（ 30cSt 以下）に調節することができ

ることを確認している。

[0059] また温度、圧力が一定の条件の下では重質油分中への超臨界水の溶解度は一定となるので、第1の相から抜き出される重質油分の流出量 F_{Pitch} が決まれば、この重質油分中に溶解する超臨界水の量 F_{W1} は一定の値となる。この状態で超臨界水の供給量 F_{Win} を増減すると、重質油分中に溶解しない超臨界水の量、即ち、第2の相を形成する超臨界水の量 F_{W2} を増減することが可能となる。重質油分の流出量 F_{Pitch} に対する超臨界水の溶解量 F_{W1} は、例えば予備実験などにより把握しておけばよい。

[0060] 以上の関係から、第2の相の体積 V_2 が一定の場合、超臨界水供給ライン120からの超臨界水の供給量 F_{Win} を増減することによって(6)式中の F_{W2} が増減し、第2の相内における第2の混合流体の滞留時間 θ_{Lt} を調節することができる。本実施の形態に係る改質装置においては、後述の実施例の結果から「 $1分 \leq \theta_{Lt} \leq 25分$ 」の範囲内で滞留時間 θ_{Lt} を設定することにより、重質油分中のコークスの生成を抑制し、且つ $10^{\circ}C$ における軽質油分単独、または重質油分と混合後の合成原油の動粘度を $5.0 \times 10^{-3} m^2/s$ 以下 ($5000 cSt$ 以下) に調節することができることを確認している。

[0061] 以上に説明した考え方にに基づき、重質油分抽出ライン140には第1の混合流体の抜き出し量 $F_{W1+Pitch}$ を調節するための流量コントローラー74が設けられており、この流量コントローラー74の指示値(b)が制御部7へ出力されるようになっている。制御部7では(5)式に基づいて滞留時間 θ_{Pitch} が計算され、当該 θ_{Pitch} が予め設定した目標値となるように、流量コントローラー74の流量設定値(e)を増減して流量調節弁142の開度が調節される。

[0062] また、超臨界水供給ライン120には超臨界水の供給量 F_{Win} (即ち F_{W2}) を調節するための流量コントローラー72が設けられており、この流量コントローラー72の指示値(a)が制御部7へ出力されるようになっている。制御部7では(6)式に基づいて滞留時間 θ_{Lt} が計算され、当該 θ_{Lt} が予め設定した目標値となるように、流量コントローラー74の流量設定値(d)

を増減して流量調節弁 122 の開度が調節される。

- [0063] また反応器 1 には本実施の形態の界面検出部である例えば差圧式、超音波式、X線式などの界面レベル計 75 が設けられており、反応器 1 内の第 1 の相と第 2 の相との界面のレベルが予め設定した範囲を上回るか、下回るかすると「界面レベル高」または「界面レベル低」を示す信号 (c) が制御部 7 へ出力されるようになっている。制御部 7 では前記界面レベルが設定範囲内の高さ位置に復帰するように重質油供給ライン 110 に設けられた流量コントローラ 71 の流量設定値 (f) を増減して重質油の供給量 F_{oin} を調節することにより第 1 の相の体積 V_1 (即ち第 2 の相の体積 V_2) を一定に保つ構成となっている。

ここで反応器 1 内の圧力は図 1 に示す高圧セパレーター 2 の軽質油分ライン 210 に設けられた不図示の圧力コントローラにより、減圧弁 211 を開閉することにより行われる。

- [0064] 以上説明した構成を備えた改質装置において、各滞留時間 θ_{pitch} 、 θ_{Lt} を調節する動作について説明する。今、第 1 の相における第 1 の混合流体の滞留時間 θ_{pitch} が設定値を上回ったとすると、(5) 式によれば第 1 の混合流体の抜き出し量 F_{pitch} を増やすことにより θ_{pitch} を低下させ、設定値に復帰させることができる。ところが F_{pitch} を増やすと界面レベルが低下するので界面レベル計 75 から「界面レベル低」の信号が出力され、流量調節弁 112 を作動させて重質油供給ライン 110 からの重質油の供給量 F_{oin} を増加させる。

- [0065] このとき重質油の供給量の増分 ΔF_{oin} のうち「 ΔF_{pitch} 」は第 1 の相に分配されるが、「 ΔF_{Lt} 」は第 2 の相側に分配される。この結果、(6) 式より θ_{Lt} が小さくなることになるが、この変化については超臨界水の供給量 F_{win} (即ち F_{w2}) を減らすことにより θ_{Lt} を上昇させて設定値に復帰させることができる。

- [0066] また反対に、第 2 の相における第 2 の混合流体の滞留時間 θ_{Lt} が設定値を上回ったとすると (6) 式によれば超臨界流体の供給量 F_{win} (即ち F_{w2}) を

増やすことにより θ_{L_t} を低下させ、設定値に復帰させる。 $F_{W_{in}}$ を増やしても例えば反応器 1 内の圧力を一定にするように $F_{W_{in}}$ (F_{W_2}) の増加量にあわせて第 2 の相からの抜き出し量が $F_{W_2+L_t}$ が増え、第 1 の相と第 2 の相との界面が一定レベルに保たれる。

[0067] 本実施の形態に係る改質装置によれば、重質油と超臨界水とを反応器内で接触させることによりこれらの流体を第 1 の相（重質油分及びこの重質油分に溶解した超臨界水からなる相）と第 2 の相（前記超臨界水及びこの超臨界水中に抽出された軽質油分からなる相）との 2 つの相に分離させ、第 1 の相を構成する混合流体の当該第 1 の相内における滞留時間が予め設定した第 1 の滞留時間（例えば 3 分～95 分の範囲内の所定の値に設定される）となるように重質油分と超臨界水との混合流体（第 1 の混合流体）の抜き出し量を調節する。これにより、当該第 1 の相内で進行する重質油分の熱分解の進行度合いを制御することが可能となり、例えば重質油分からのコークスの生成が抑えられる範囲で熱分解を進行させたり、重質油の動粘度が所望の範囲となるように熱分解を進行させたりするなど、最適な条件で改質装置を稼働させることが可能となる。

[0068] また第 2 の相を構成する混合流体の当該第 2 の相内における滞留時間が予め設定した第 2 の滞留時間（例えば 1 分～25 分の範囲内の所定の値に設定される）となるように第 2 の混合流体（軽質油分と超臨界水との混合流体）の抜き出し量を調節する。これにより、当該第 2 の相内で進行する軽質油分の熱分解の進行度合いを制御することが可能となり、例えば軽質油分の過分解を抑制してガスの生成が抑えられる範囲で熱分解を進行させたり、軽質油分からえられる合成原油の動粘度が所望の範囲となるように熱分解を進行させたりすることもできる。

[0069] ここで図 2 に示した例では界面レベル計 75 を設け、第 1、第 2 の相の界面を実測して V_1 、 V_2 が一定となるようにしているが、改質装置は必ずしも界面レベル計 75 を備えていなくてもよい。例えば、重質油の油種や温度、圧力条件などに応じた VGO より軽質の留分、VR 留分の得率を予め実験な

どにより把握しておき、 F_{Oin} 、 F_{Win} 、 F_{Pitch} 、 F_{Lt} 、 F_{w1} 、 F_{w2} の値から反応器 1 内の界面レベルを推定し、この推定界面レベルに基づいて V_1 、 V_2 を一定に保ち、(5)、(6)式に基づいて各滞留時間 θ_{pitch} 、 θ_{Lt} を調節してもよい。

[0070] また図 2 に示した例では、 V_1 、 V_2 を一定に保ち、各滞留時間 θ_{pitch} 、 θ_{Lt} を調節する例を示したが V_1 、 V_2 を変化させつつ滞留時間 θ_{pitch} 、 θ_{Lt} を調節することも可能である。例えば第 1 の相における第 1 の混合流体の滞留時間 θ_{pitch} が設定値を上回ったとき、(5)式より第 1 の混合流体の抜き出し量 F_{Pitch} を増やすと共に第 1 の相の体積 V_1 を小さくすることにより、 θ_{pitch} を低下させ、設定値に復帰させる。この結果、第 2 の相の体積 V_2 が増大することになり、第 2 の混合流体の滞留時間 θ_{Lt} に影響を与えるが、体積 V_2 の増大分を相殺するように超臨界水の供給量 F_{Win} （即ち F_{w2} ）を増やすことにより θ_{Lt} を設定値に復帰させることができる。

[0071] さらに上述の各例では、第 1 の相内における第 1 混合流体の滞留時間 θ_{pitch} を第 1 の混合流体の抜き出し量 F_{Pitch} により調節し、第 2 の相内における第 2 混合流体の滞留時間 θ_{Lt} を超臨界水の供給量 F_{Win} により調節する例を示したが、これらの滞留時間を(5)式、(6)式に示した他の操作変数、例えば重質油の供給量 F_{Oin} や第 2 の混合流体の抜き出し量 $F_{w2+Ltout}$ で調節することを否定するものではない。

[0072] 図 1 に示したプロセスフロー図では、フラッシュドラム 4 にて重質油分から水を分離し、残渣油として残渣油タンク 6 4 に送液する例を示したが、かならずしもフラッシュドラム 4 は設けなくてもよい。例えば改質装置の近接のプラントにて残渣油をボイラー燃料として利用する場合には、フラッシュドラム 4 を省略することもできる。例えば第 1 の流体の降圧操作を行わずに残渣油中に水分が分散した状態のままボイラー燃料とすることにより、残渣油の粘度をさらに低下させて残渣油をよりハンドリングし易くすることが可能となると共に、残渣油中に分散した水の効果によりボイラー燃料として使用の際のベーパーライズが促進されて、ボイラーにおける燃焼性を改善する

こともできる。

- [0073] そして上述の実施の形態においては、改質装置にて改質される重質油はオイルサンドビチュメンやオリノコタルなどの超重質原油を処理する場合について説明したが、本改質装置にて処理可能な重質油は原油に限られない。例えば常圧蒸留残渣油や減圧蒸留残渣油の改質処理を行う場合についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

- [0074] (実験 1)

図 1 に示した改質装置のモデル装置として、図 3 に記載の試験装置を製作し、重質油の改質実験を行った。

- [0075] A. 実験条件

図 3 中、200 は反応器 1 の上部側から抜き出された第 2 の混合流体をガスと軽質油分／水の混合流体に分離するための気液分離タンク、143 は反応器 1 の下部側から重質油分（第 2 の混合流体）を抜き出さすためのボール弁である。本装置では第 1 の混合流体の滞留時間 θ_{pitch} は残渣油の抜き出し量 F_{pitch} 、第 2 の混合流体の滞留時間 θ_{Lt} は超臨界水の供給量 F_{win} にて制御した。重質油としては（表 1）に示す性状のカナダ産のオイルサンドビチュメンを使用した。

（表 1）

密度(g/cm ³)	1.012
動粘度@40°C(m ² /s)	1.7×10^{-2}

- [0076] (実施例 1)

以下の条件で実験を行った。

反応器 1 内の反応温度：430°C

反応器 1 内の反応圧力：25 MPa

水/油重量比：1.0

第 1 の混合流体の滞留時間 θ_{pitch} ：82 分

第2の混合流体の滞留時間 θ_{Lt} : 2. 3分

(実施例2)

反応器1内の反応温度 : 450℃

第1の混合流体の滞留時間 θ_{Pitch} : 4. 9分

第2の混合流体の滞留時間 θ_{Lt} : 1. 1分

とした他は(実施例1)同様の条件で実験を行った。

(実施例3)

水/油重量比 : 0. 5

第1の混合流体の滞留時間 θ_{Pitch} : 3. 8分

第2の混合流体の滞留時間 θ_{Lt} : 2. 2分

とした他は(実施例1)同様の条件で実験を行った。

(実施例4)

第1の混合流体の滞留時間 θ_{Pitch} : 6. 7分

第2の混合流体の滞留時間 θ_{Lt} : 1. 8分

とした他は(実施例1)同様の条件で実験を行った。

(比較例1)

第1の混合流体の滞留時間 θ_{Pitch} : 10. 5分

第2の混合流体の滞留時間 θ_{Lt} : 1. 1分

とした他は(実施例1)同様の条件で実験を行った。

各実施例、比較例の実験条件を(表2)にまとめた。

(表2)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
反応器温度(℃)	430	450	430	430	430
反応器圧力(MPa)	25	25	25	25	25
水/油重量比	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0
第1の混合流体の滞留時間 θ_{Pitch} (分)	96	4.9	32	67	106
第2の混合流体の滞留時間 θ_{Lt} (分)	23	11	25	1.8	1.1

[0077] B. 実験結果

(表3)に各実施例、比較例におけるガス、合成原油(軽質油分)、残渣油(重質油分)の収率を示す。(表4)に合成原油性状、(表5)に残渣油

性状を示す。

(表 3)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
ガス収率(重量%)	4	2	3	1	-
合成原油収率(重量%)	74	60	63	63	-
残渣油収率(重量%)	22	38	34	36	コーキング発生

(表 4)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
密度(g/cm ³)	0.918	0.915	0.911	0.918	-
動粘度@10°C(m ² /s)	2.6×10 ⁻⁵	2.0×10 ⁻⁵	1.6×10 ⁻⁵	2.8×10 ⁻⁵	-

(表 5)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
密度(g/cm ³)	1.173	1.100	1.116	1.101	-
動粘度@310°C(m ² /s)	1.8×10 ⁻⁶	1.2×10 ⁻⁶	1.2×10 ⁻⁶	1.4×10 ⁻⁶	-

[0078] また（実施例 1）で使用したのと同じオイルサンドピチュメンをビスブレーカー試験、ディレードコーカー試験にて処理した結果得られた各留分の得率を（実施例 1、2）の結果と比較した結果を（表 6）に示す。なお、（実施例 1、2）は、合成原油と残渣ウエハの得率を合成して沸点 540°C 以下の VGO 留分と沸点が 540°C より高い VR 留分とに換算して示してあるので、（表 3）に示した得率とは一致しない場合がある。

(表 6)

		実施例1	実施例2	ディレード コーカー	ビス ブレーカー
液体	ガス [wt%]	3	2	7	2
	VGO 留分 [wt%]	74	67	75	64
	VR 留分 [wt%]	22	31	0	32
コークス [wt%]		0	0	19	2

[0079] （実験 1）の結果によれば、実施例 2（ θ_{Pitch} : 4.9 分）→実施例 3（同 : 32 分）→実施例 1（同 : 95 分）と第 1 の滞留時間 θ_{Pitch} を長くするに連れて、残渣油収率が低下する一方、合成原油収率が上昇する結果が得られて

いる。また、 θ_{Pitch} が105分の比較例1ではコークスの発生（コーキング）が観察された。ここで第1の滞留時間 θ_{Pitch} が実施例3よりも長い実施例4（ θ_{Pitch} ：67分）において残渣油収率が実施例3よりも高くなる一方、合成原油収率が実施例3と同程度となった理由は明らかでないが、変動誤差の影響ではないかと考える。

[0080] またガス収率についてみると、ガス収率が最も多かった実施例1（ θ_{Lt} ：2.3分）を除いて、実施例4（同：1.8分）→実施例2（同：1.1分）→実施例3（同2.5分）の順に、第2の滞留時間 θ_{Lt} を長くするに連れてガスの収率が増大する傾向が見られる。第2の滞留時間 θ_{Lt} が2番目に短い実施例1においてガスの収率が4重量%と最大になった理由は明らかでないが、これも変動誤差の影響ではないかと考える。

[0081] そして（表4）に示した合成原油の動粘度の計測結果によれば、各実施例において、10°Cにおいて最大でも $2.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ （28 cSt）（規格値 $5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ （5000 cSt））と、実用上問題のない動粘度の合成原油が得られた。ここで実施例4（ θ_{Lt} ：1.8分）→実施例1（同：2.3分）→実施例2（同：1.1分）→実施例3（同：2.5分）と第2の滞留時間 θ_{Lt} を長くするにつれて合成原油の動粘度が低下する傾向が見られる。これは第2の滞留時間を長くするに従って、軽質油分の分解が進行した結果ではないかと考えられる。このことは、第2の滞留時間が長くなるに従って合成原油の密度が小さくなっていることから確認できる。

[0082] 次に（表5）に示した残渣油の動粘度の計測結果によれば、各実施例において、310°Cにおいて最大でも $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ （18 cSt）と、実用上問題のない動粘度の残渣油が得られた。当該残渣油を350°Cまで加熱した場合には、動粘度はさらに小さくなる。そして、実施例2（ θ_{Pitch} ：4.9分）、実施例3（同：3.2分）→実施例4（同：6.7分）→実施例1（同：9.5分）の順に第1の滞留時間 θ_{Pitch} を長くするに従って、残渣油の動粘度が増大する傾向が見られる。これは第1の滞留時間を長くするに従って、重質油分中に溶解する超臨界水のケージ効果に抗して重質油分の重合が進

行した結果ではないかと考えられる。このことは、第1の滞留時間が長くなるに従って残渣油の密度が大きくなっていることから確認できる。

[0083] 実施例1～4及び比較例1の結果を総合すると、オイルサンドビチューメンを原料の重質油としたとき、第1の滞留時間 θ_{Pitch} については、およそ3分以上、95分以下の範囲であれば、コークスの発生を抑えつつ、310℃における動粘度が $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (18 cSt) 以下となって、ハンドリングの容易な残渣油が得られることが分かる。また、第2の滞留時間 θ_{Lt} については、およそ1分以上、25分以下の範囲において、ガスの生成を4質量%程度以下に抑え、10℃における動粘度が $2.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (28 cSt) 以下の合成原油が得られるといえる。

[0084] また(表6)に示した結果によれば、コークスの生成が抑えられている一方、VGO留分の得率がビスブレーカーよりも高くなっており、実施例1ではディレードコーカーと同程度のVGO留分得率が得られている。このことから、超臨界水を利用した重質油の熱分解は、第1、第2の滞留時間を適切に制御することにより、コークスやガスの発生を抑えつつ、高得率でVGO留分(軽質油分)を得ることが可能な熱分解プロセスであることが分かる。

[0085] (実験2)

(実験1)と同様の実験装置の反応器1に内部観察用の覗き窓を設け、容器内の流体が第1の相と第2の相とに分離し、界面が形成されることを確認した。覗き窓から反応器1内の様子を撮影した結果を図4(a)に示し、その模式図を図4(b)に示す。図4(a)の結果によれば、反応器1の下部側には、重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水とからなる第1の相と、超臨界水とこの超臨界水中に抽出された軽質油分とからなる第2の相とが確認された。

符号の説明

[0086] 1 反応器
110 重質油供給ライン
112 流量調節弁

1 2 0	超臨界水供給ライン
1 2 2	流量調節弁
1 3 0	軽質油分抽出ライン
1 3 1	圧力調整弁
1 4 0	重質油分抽出ライン
1 4 2	流量調節弁
2	高圧セパレーター
3	低圧セパレーター
4	フラッシュドラム
5	リサイクル水タンク
7	制御部
7 1、7 2、7 4	流量コントローラー
7 3	圧力コントローラー
7 5	界面レベル計

請求の範囲

[請求項1]

水の臨界点以上の温度、圧力に維持され、重質油と超臨界水とを接触させて、当該重質油の熱分解を進行させつつ、この重質油が熱分解して得られた重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水とからなる第1の相と、前記超臨界水と、この超臨界水中に抽出された軽質油分とからなる第2の相とに分離するための反応器と、

この反応器に重質油を供給する重質油供給部と、

前記反応器に超臨界水を供給する超臨界水供給部と、

前記第1の相から重質油分と超臨界水との混合流体を抜き出す第1の抜き出し部と、

前記第2の相から超臨界水と軽質油分との混合流体を抜き出す第2の抜き出し部と、

前記反応器における第1の相と第2の相との間の界面の高さ位置を検出する界面検出部と、

この界面検出部で検出された界面の高さ位置に基づいて前記第1の相の体積を求め、この第1の相の体積に基づいて重質油分及び当該重質油分中に溶解した超臨界水の混合流体の滞留時間が予め設定した第1の滞留時間となるように前記重質油分と超臨界水との混合流体の抜き出し量を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする重質油の改質装置。

[請求項2]

水の臨界点以上の温度、圧力に維持され、重質油と超臨界水とを接触させて、当該重質油の熱分解を進行させつつ、この重質油が熱分解して得られた重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水とからなる第1の相と、前記超臨界水と、この超臨界水中に抽出された軽質油分とからなる第2の相とに分離するための反応器と、

この反応器に重質油を供給する重質油供給部と、

前記反応器に超臨界水を供給する超臨界水供給部と、

前記第1の相から重質油分と超臨界水との混合流体を抜き出す第1

の抜き出し部と、

前記第2の相から超臨界水と軽質油分との混合流体を抜き出す第2の抜き出し部と、

前記重質油の供給量に基づいて、重質油分及び当該重質油分中に溶解した超臨界水の混合流体の滞留時間が予め設定した第1の滞留時間となるように前記重質油分と超臨界水との混合流体の抜き出し量を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする重質油の改質装置。

[請求項3] 前記重質油分におけるコークの形成を抑えるため、前記制御部は、前記第1の滞留時間が3分以上、95分以下となるように前記重質油分と超臨界水との混合流体の抜き出し量を制御することを特徴とする請求項1または2に記載の重質油の改質装置。

[請求項4] 前記第1の滞留時間は、コークスの生成量が前記重質油分の0重量%以上、20重量%以下となる範囲内で前記重質油の熱分解を進行させる滞留時間であることを特徴とする請求項1または2に記載の重質油の改質装置。

[請求項5] 前記第1の滞留時間は、350℃における前記重質油分の動粘度が $3.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下となるまで前記重質油の熱分解を進行させる滞留時間であることを特徴とする請求項1または2に記載の重質油の改質装置。

[請求項6] 前記制御部は、前記界面検出部で検出された界面の高さ位置に基づいて前記第2の相の体積を求め、この第2の相の体積に基づいて超臨界水及びこの超臨界水中に抽出された軽質油分の混合流体の滞留時間が予め設定した第2の滞留時間となるように超臨界水の供給量を制御することを特長とする請求項1に記載の重質油の改質装置。

[請求項7] 前記制御部は、前記重質油の供給量に基づいて、超臨界水及びこの超臨界水中に抽出された軽質油分の混合流体の滞留時間が予め設定した第2の滞留時間となるように超臨界水の供給量を制御することを特長とする請求項2に記載の重質油の改質装置。

- [請求項8] 前記軽質油分の過分解を抑えるため、前記制御部は、前記第2の滞留時間が1分以上、25分以下となるように超臨界水の供給量を制御することを特徴とする請求項6または7に記載の重質油の改質装置。
- [請求項9] 前記第2の滞留時間は、過分解によるガスの生成量が前記重質油の0重量%以上、5重量%以下となる範囲内で当該重質油の熱分解を進行させる滞留時間であることをと特徴とする請求項6または7に記載の重質の改質装置。
- [請求項10] 前記第2の滞留時間は、10℃における前記軽質油分の動粘度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下となるまで前記重質油の熱分解を進行させる滞留時間であることを特徴とする請求項6または7に記載の重質油の改質装置。
- [請求項11] 前記重質油は、オイルサンドビチューメン、オリノコタル、常圧蒸留残渣油、減圧蒸留残渣油からなる重質油群から選ばれることを特徴とする請求項1または2に記載の重質油の改質装置。
- [請求項12] 反応器に重質油を供給する工程と、
前記反応器に超臨界水を供給する工程と、
前記反応器内を水の臨界点以上の温度、圧力に維持し、重質油と超臨界水とを接触させて、当該重質油の熱分解を進行させつつ、この重質油が熱分解して得られた重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水とからなる第1の相と、前記超臨界水と、この超臨界水中に抽出された軽質油分とからなる第2の相とに分離する工程と、
前記第1の相から重質油分と超臨界水との混合流体を抜き出す工程と、
前記第2の相から超臨界水と軽質油分との混合流体を抜き出す工程と、
前記反応器における第1の相と第2の相との間の界面の高さ位置を検出する工程と、
この工程で検出された界面の高さ位置に基づいて前記第1の相の体

積を求め、この第1の相の体積に基づいて重質油分及び当該重質油分中に溶解した超臨界水の混合流体の滞留時間が予め設定した第1の滞留時間となるように前記重質油分と超臨界水との混合流体の抜き出し量を制御する工程と、を含むことを特徴とする重質油の改質方法。

[請求項13]

反応器に重質油を供給する工程と、

前記反応器に超臨界水を供給する工程と、

前記反応器内を水の臨界点以上の温度、圧力に維持し、重質油と超臨界水とを接触させて、当該重質油の熱分解を進行させつつ、この重質油が熱分解して得られた重質油分とこの重質油分中に溶解した超臨界水とからなる第1の相と、前記超臨界水と、この超臨界水中に抽出された軽質油分とからなる第2の相とに分離する工程と、

前記第1の相から重質油分と超臨界水との混合流体を抜き出す工程と、

前記第2の相から超臨界水と軽質油分との混合流体を抜き出す工程と、

前記重質油の供給量に基づいて、重質油分及び当該重質油分中に溶解した超臨界水の混合流体の滞留時間が予め設定した第1の滞留時間となるように前記重質油分と超臨界水との混合流体の抜き出し量を制御する工程と、を含むことを特徴とする重質油の改質方法。

[請求項14]

前記重質油分におけるコークの形成を抑えるため、前記第1の滞留時間を3分以上、95分以下の範囲内に調節することを特徴とする請求項12または13に記載の重質油の改質方法。

[請求項15]

前記第1の滞留時間は、コークスの生成量が前記重質油分の0重量%以上、20重量%以下となる範囲内で前記重質油の熱分解を進行させる滞留時間であることを特徴とする請求項12または13に記載の重質油の改質方法。

[請求項16]

前記第1の滞留時間は、350℃における前記重質油分の動粘度が $3.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下となるまで前記重質油の熱分解を進行さ

せる滞留時間であることを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の重質油の改質方法。

[請求項17] 前記第 1 の相と第 2 の相との間の界面の高さ位置を検出する工程にて検出された界面の高さ位置に基づいて前記第 2 の相の体積を求め、この第 2 の相における超臨界水及び超臨界水中に抽出された軽質油分の混合流体の滞留時間が予め設定した第 2 の滞留時間となるように超臨界水の供給量を制御する工程を含むことを特徴とする請求項 1 2 に記載の重質油の改質方法。

[請求項18] 前記重質油の供給量に基づいて、超臨界水及びこの超臨界水中に抽出された軽質油分の混合流体の滞留時間が予め設定した第 2 の滞留時間となるように超臨界水の供給量を制御する工程を含むことを特徴とする請求項 1 3 に記載の重質油の改質方法。

[請求項19] 前記軽質油分の過分解を抑えるため、前記第 2 の滞留時間を 1 分以上、2 5 分以下の範囲内に調節することを特徴とする請求項 1 7 または 1 8 に記載の重質油の改質方法。

[請求項20] 前記第 2 の滞留時間は、過分解によるガスの生成量が前記重質油の 0 重量%以上、5 重量%以下となる範囲内で当該重質油の熱分解を進行させる滞留時間であることを特徴とする請求項 1 7 または 1 8 に記載の重質油の改質方法。

[請求項21] 前記第 2 の滞留時間は、 10°C における前記軽質油分の動粘度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下となるまで前記重質油の熱分解を進行させる滞留時間であることを特徴とする請求項 1 7 または 1 8 に記載の重質油の改質方法。

[請求項22] 前記第 1 の相から抜き出した重質油分と超臨界水との混合流体を降温、降圧して、重質油分と水とに分離する工程を含むことを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の重質油の改質方法。

[請求項23] 前記第 1 の相から抜き出した重質油分と超臨界水との混合流体を降温して、重質油分中に水分を含んだ状態の燃料油を得る工程を含むこ

とを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の重質油の改質方法。

[請求項24] 前記第 1 の相から抜き出した重質油分と超臨界水との混合流体は、重質油分の 3 重量%以上、100 重量%以下の範囲の水分を含んでいることを特徴とする請求項 2 2 に記載の重質油の改質方法。

[請求項25] 前記第 1 の相から抜き出した重質油分と超臨界水との混合流体は、重質油分の 3 重量%以上、100 重量%以下の範囲の水分を含んでいることを特徴とする請求項 2 3 に記載の重質油の改質方法。

[請求項26] 前記第 2 の相から抜き出した超臨界水と軽質油分との混合流体を降温、降圧して、軽質油分と水とに分離する工程を含むことを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の重質油の改質方法。

[請求項27] 前記反応器に供給される超臨界水として再利用するために、前記重質油分または軽質油分から分離された水を回収する工程を含むことを特徴とする請求項 2 2 に記載の重質油の改質方法。

[請求項28] 前記反応器に供給される超臨界水として再利用するために、前記重質油分または軽質油分から分離された水を回収する工程を含むことを特徴とする請求項 2 6 に記載の重質油の改質方法。

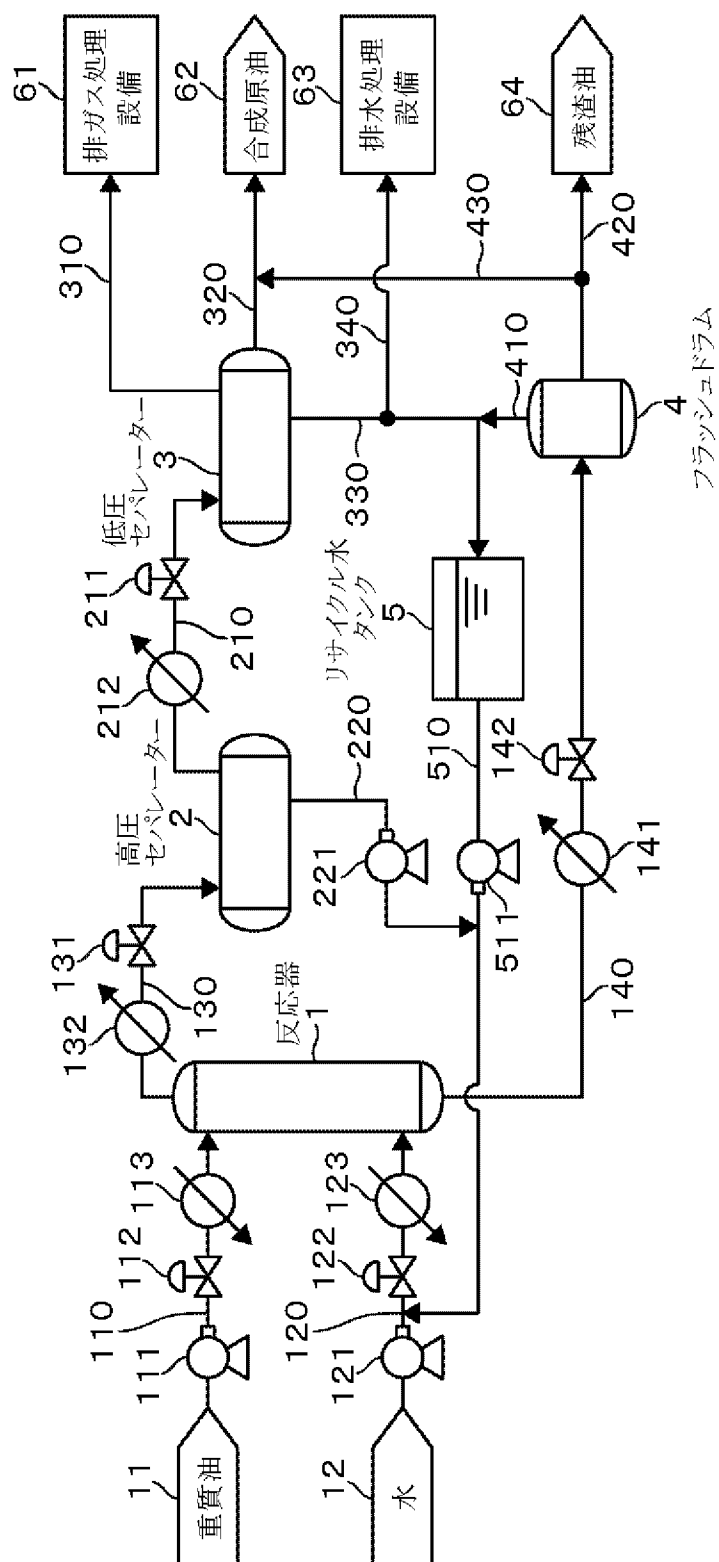
[請求項29] 前記第 1 の相から抜き出した重質油分と超臨界水との混合流体を降温、降圧して、重質油分と水とに分離する工程と、

前記第 2 の相から抜き出した超臨界水と軽質油分との混合流体を降温、降圧して、軽質油分と水とに分離する工程と、

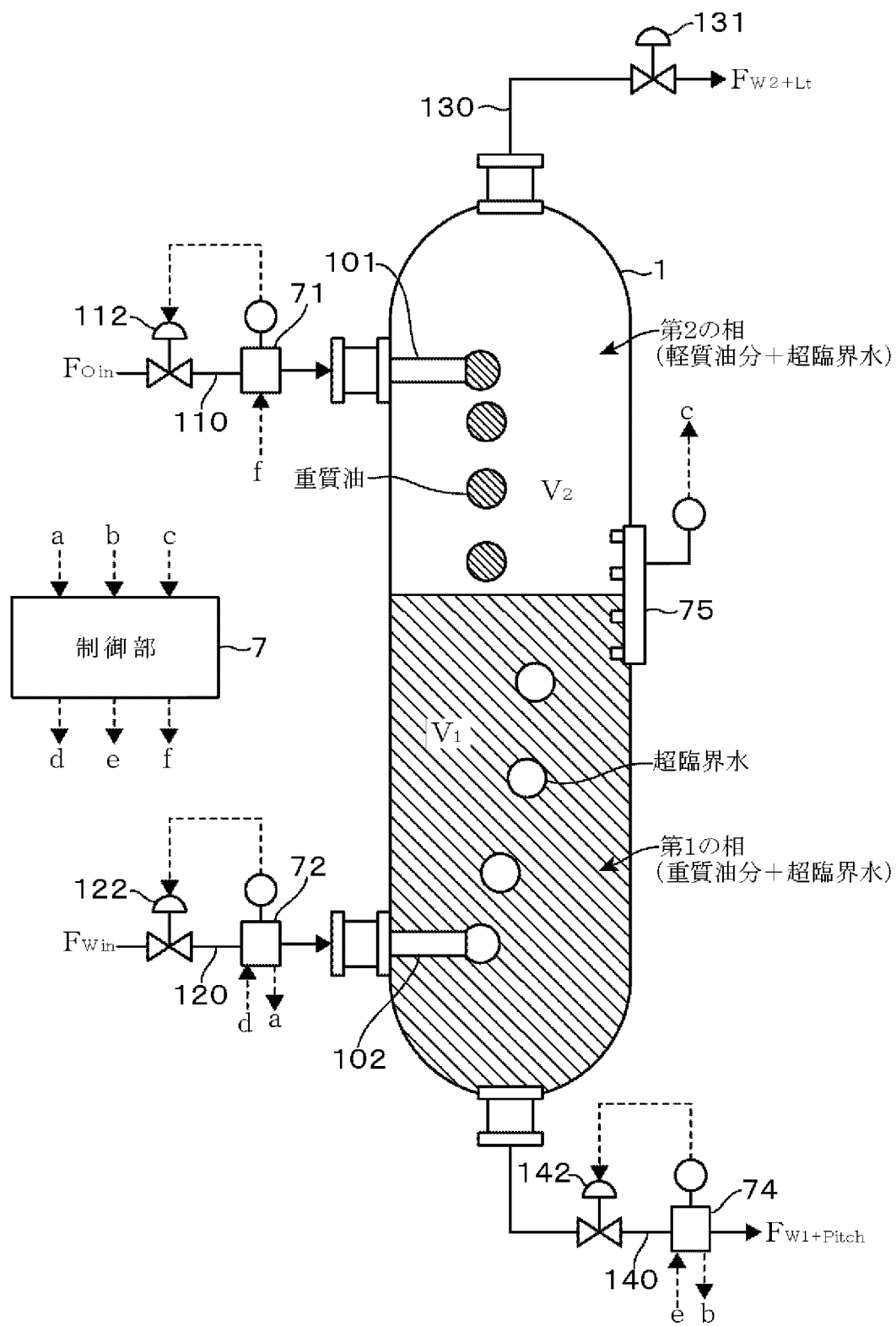
水と分離された後の重質油分と軽質油分とを混合する工程と、を含むことを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の重質油の改質方法。

[請求項30] 前記重質油は、オイルサンドビチューメン、オリノコタル、常圧蒸留残渣油、減圧蒸留残渣油からなる重質油群から選ばれることを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 に記載の重質油の改質方法。

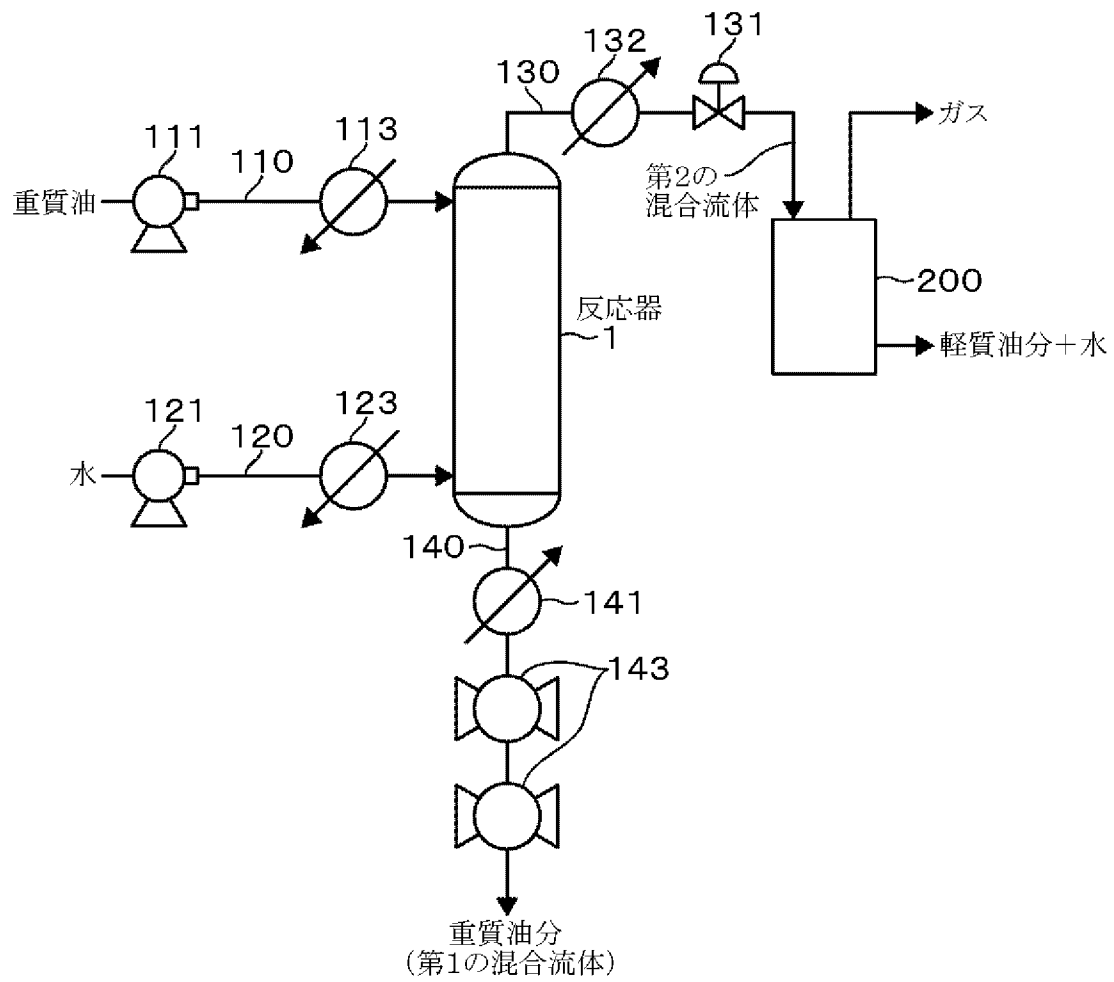
[図1]



[図2]

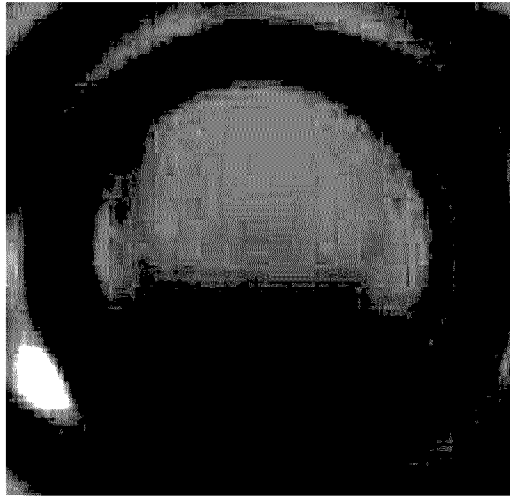


[図3]

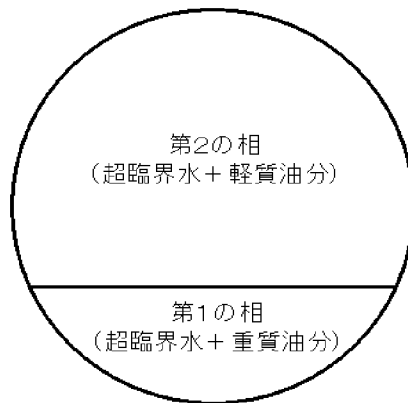


[図4]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/006855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G9/00 (2006.01) i

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)

C10G9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-49180 A (Hitachi, Ltd.), 21 February 2003 (21.02.2003), examples listed below paragraph [0021] (Family: none)	2, 7, 13, 18 1, 3-6, 8-12, 14-17, 19-30
Y	JP 10-314765 A (Organo Corp.), 02 December 1998 (02.12.1998), claims (Family: none)	1, 3-6, 8-12, 14-17, 19-30
Y	JP 6-26909 A (Japan Tobacco Inc.), 04 February 1994 (04.02.1994), claims (Family: none)	1, 3-6, 8-12, 14-17, 19-30

☒ 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
24 December, 2009 (24.12.09)Date of mailing of the international search report
12 January, 2010 (12.01.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/006855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-163346 A (Hitachi, Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims (Family: none)	1-30
A	JP 2007-51224 A (Chubu Electric Power Co., Inc.), 01 March 2007 (01.03.2007), claims (Family: none)	1-30
A	Shin'ichiro KAWASAKI et al., "Mizu o Tsukatta Jushitsuyu Shori Cho Rinkaisui no Seishitsu", J.Jpn.Inst.Energy, 2009 Nen 3 Gatsu, 88(3), pages 176 to 179	1-30

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10G9/00(2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C10G9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2003-49180 A(株式会社日立製作所) 2003.02.21, 【0021】段落以下の実施例(ファミリーなし)	2, 7, 13, 18 1, 3-6, 8-12, 14-17, 19-30
Y	JP 10-314765 A(オルガノ株式会社) 1998.12.02, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1, 3-6, 8-12, 14-17, 19-30
Y	JP 6-26909 A(日本たばこ産業株式会社) 1994.02.04, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1, 3-6, 8-12, 14-17, 19-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克

4 V

9 7 3 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-163346 A(株式会社日立製作所) 2008. 07. 17, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-30
A	JP 2007-51224 A(中部電力株式会社) 2007. 03. 01, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-30
A	川崎慎一郎 外 1 名, 水を使った重質油処理 超臨界水の性質, J. Jpn. Inst. Energy, 2009 年 3 月, 88(3), p. 176-179	1-30