

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5269089号

(P5269089)

(45) 発行日 平成25年8月21日 (2013. 8. 21)

(24) 登録日 平成25年5月17日 (2013. 5. 17)

(51) Int. Cl. F I
C 1 O G 31/08 (2006. 01) C 1 O G 31/08
C 1 O G 31/06 (2006. 01) C 1 O G 31/06

請求項の数 30 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-536102 (P2010-536102)	(73) 特許権者	506018363
(86) (22) 出願日	平成20年11月24日 (2008. 11. 24)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(65) 公表番号	特表2011-504965 (P2011-504965A)		サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン
(43) 公表日	平成23年2月17日 (2011. 2. 17)		、 イースタン アベニュー 1
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/084542	(74) 代理人	110000855
(87) 国際公開番号	W02009/073446		特許業務法人浅村特許事務所
(87) 国際公開日	平成21年6月11日 (2009. 6. 11)	(74) 代理人	100066692
審査請求日	平成23年10月4日 (2011. 10. 4)		弁理士 浅村 皓
(31) 優先権主張番号	60/990, 662	(74) 代理人	100072040
(32) 優先日	平成19年11月28日 (2007. 11. 28)		弁理士 浅村 肇
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100107504
(31) 優先権主張番号	60/990, 648		弁理士 安藤 克則
(32) 優先日	平成19年11月28日 (2007. 11. 28)	(74) 代理人	100102897
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱加圧水によって高ワックス質原油をアップグレードする方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

20～40. 6℃の流動点を有する原油の流動点及びパラフィン含量を下げるための連続法であって、

50～150℃の温度の前記20～40. 6℃の流動点を有する原油を混合ゾーン内で熱加圧水と混合するステップであって、それにより原油／水混合物を形成するステップであり、ここで水と20～40. 6℃の流動点を有する原油の混合比が、室温で測定して、10：1重量／重量～1：10重量／重量の範囲にあり、前記熱加圧水が水温及び水圧を有しており、前記水圧及び水温は得られる原油／水混合物が前記原油／水混合物をポンピングに適したものとする物理的性質を決定するように選択されており、ここで前記原油／水混合物の温度が150℃を超えない、ステップ、

前記原油／水混合物を加熱ゾーンへポンピングするステップであって、それにより予備加熱した混合物を作るステップ、

前記予備加熱した混合物を反応ゾーン内へ供給する、及び前記予備加熱した混合物の炭化水素の少なくとも一部がクラッキングを受けるように温度を上げる、ステップであって、それにより熱適合された混合物を作るステップであり、前記反応ゾーンが第1反応器の内側部分を含んでおり、前記第1反応器は水の臨界温度及び臨界圧を超える温度及び圧力に耐えて操作可能であり、前記反応ゾーンには外部から提供される触媒が本質的にない及び外部から提供される水素源が本質的になく、前記反応ゾーン内の温度及び圧力が水の臨界温度及び臨界圧である又はそれを越えている、ステップ、

10

20

前記反応ゾーンから前記熱適合された混合物を取り出す、及び前記熱適合された混合物を冷却するステップであって、それにより冷却適合された混合物を形成するステップ、並びに、

前記冷却適合された混合物を分離するステップであって、それによりアップグレードされた油及び回収水を作るステップであり、ここで前記アップグレードされた油は、−12℃を超えない流動点を有し、前記アップグレードされた油の全液収率は、20～40.6℃の流動点を有する原油の90体積%を超え、並びに、前記アップグレードされた油は、前記20～40.6℃の流動点を有する原油と比較して、パラフィン、硫黄、窒素及び／又は金属性不純物のより低い含量を有する、ステップ、

を含む、連続法。

10

【請求項2】

前記反応ゾーンには外部から提供される流動点降下添加剤が本質的にない、請求項1に記載の連続法。

【請求項3】

さらに、前記反応ゾーンが、前記予備加熱した混合物を水の臨界温度である又はそれを超える温度にさらに加熱可能な第2反応器の内側部分を含んでいる、請求項1に記載の連続法。

【請求項4】

第1反応器が鉛直に配置された反応器であり、それにより前記予備加熱した混合物が前記鉛直に配置された反応器を通して下方へ流れる、請求項1に記載の連続法。

20

【請求項5】

前記水と原油の混合比の範囲が10：1～1.5：1である、請求項1に記載の連続法。

【請求項6】

前記水と原油の混合比の範囲が1：2～1：10である、請求項1に記載の連続法。

【請求項7】

前記反応ゾーンの温度が875°F～932°F（468°C～500°C）に維持される、請求項1に記載の連続法。

【請求項8】

前記第2反応器が被覆管を含んでいる、請求項3に記載の連続法。

30

【請求項9】

前記被覆管が熱伝導管を含んでいる、請求項8に記載の連続法。

【請求項10】

水の臨界圧を超える圧力を維持しながら875°F～1112°F（468°C～600°C）の範囲の温度に熱伝導管が加熱されている、請求項9に記載の連続法。

【請求項11】

20～40.6℃の流動点を有する原油の流動点を降下させるための連続法であって、20～40.6℃の流動点を有する原油を50～150°Cで供給水と混合するステップであって、それにより原油／水混合物を形成するステップ、

前記原油／水混合物を前記加熱ゾーンで150°C～350°Cの範囲の温度に加熱するステップであり、それにより予備加熱した混合物を形成するステップ、

40

前記予備加熱した混合物を反応ゾーン内へ供給するステップ、

前記反応ゾーン内の温度を水の臨界温度である又はそれを超える目標温度に上げるステップであって、それにより前記予備加熱した混合物の炭化水素の少なくとも一部がクラッキングを受け、熱適合された混合物を形成するステップであり、前記反応ゾーンには外部から提供される触媒が本質的にない及び外部から提供される水素源が本質的にない、ステップ、

前記熱適合された混合物を冷却する及び減圧するステップであって、それにより減圧適合された混合物を形成するステップ、

少なくとも1つの液体－気体分離器を用いて、前記減圧適合された混合物を、気体部分

50

及び液体部分に分離するステップ、

少なくとも1つの油－水分離器を用いて、前記液体部分を、アップグレードされた油及び回収水に分離するステップ、並びに、

少なくとも1つの油－水分離器から、回収される前記アップグレードされた油を集めるステップであって、前記アップグレードされた油は、−12℃を超えない流動点を有し、前記アップグレードされた油の全液収率は、20～40.6℃の流動点を有する原油の90体積%を超える、ステップ、

を含む、連続法。

【請求項12】

さらに、

超臨界の条件下で前記回収水を酸化するステップであって、それにより処理水流を形成するステップ、及び

前記処理水流を前記供給水と合わせることで前記処理水流をリサイクルするステップ、

を含む、請求項11に記載の連続法。

【請求項13】

前記反応ゾーンが鉛直に配置された反応器の内側部分を含んでおり、それにより前記予備加熱した混合物が前記鉛直に配置された反応器を通して下方へ流れる、請求項11に記載の連続法。

【請求項14】

前記熱適合された混合物が圧力調整装置によって減圧されており、前記圧力調整装置は少なくとも1つの背圧調整器を含んでいる、請求項11に記載の連続法。

【請求項15】

前記圧力調整装置が並列の2つ又はそれを超える背圧調整器を含んでいる、請求項14に記載の連続法。

【請求項16】

さらに、

前記連続法の他の場所で熱交換に使用のために操作可能である、前記反応ゾーンからの熱適合された混合物に含まれている熱エネルギーを捕捉するステップ、

を含む、請求項11に記載の連続法。

【請求項17】

前記供給水対前記原油の重量比が、室温で測定して、10:1～1.5:1の範囲である、請求項11に記載の連続法。

【請求項18】

前記供給水対前記原油の重量比が、室温で測定して、1:2～1:10の範囲である、請求項11に記載の連続法。

【請求項19】

前記反応ゾーンの温度が875°F～932°F（468°C～500°C）に維持されている、請求項17に記載の連続法。

【請求項20】

前記反応ゾーンの温度が875°F～932°F（468°C～500°C）に維持されている、請求項18に記載の連続法。

【請求項21】

20～40.6℃の流動点を有する原油の流動点を降下させるための連続法であって、高温に供給水を加熱するステップであって、それにより超臨界状態にある加熱水流を形成するステップ、

混合ゾーンで20～40.6℃の流動点を有する原油を前記加熱水流と混合するステップであって、それにより予備加熱した混合物を形成するステップであり、ここで前記混合ゾーンは反応ゾーンの近い位置にあり、それにより前記予備加熱した混合物が超臨界状態に保たれる、ステップ、

10

20

30

40

50

前記予備加熱した混合物を前記反応ゾーン内へ供給するステップ、

前記反応ゾーン内の温度を水の臨界温度である又はそれを超える目標温度に上げるステップであり、それにより前記予備加熱した混合物の炭化水素の少なくとも一部がクラッキングを受け、熱適合された混合物を形成するステップであり、前記反応ゾーンには外部から提供される触媒が本質的にない及び外部から提供される水素源が本質的にない、ステップ、

前記熱適合された混合物を冷却する及び減圧するステップであって、それにより減圧適合された混合物を形成するステップ、

少なくとも1つの液体-気体分離器を用いて前記減圧適合された混合物を気体部分及び液体部分に分離するステップ、

少なくとも1つの油-水分離器を用いて前記液体部分をアップグレードされた油及び回収水に分離するステップ、並びに、

前記少なくとも1つの油-水分離器から回収される前記アップグレードされた油を集めるステップであって、前記アップグレードされた油は、-12℃を超えない流動点を有し、前記アップグレードされた油の全液収率は、20～40.6℃の流動点を有する原油の90体積%を超える、ステップ、

を含む、連続法。

【請求項22】

さらに、

超臨界の条件下で前記回収水を酸化するステップであって、それにより処理水流を形成するステップ、及び、

前記処理水流を前記供給水と合わせることで前記処理水流をリサイクルするステップ、

を含む、請求項21に記載の連続法。

【請求項23】

前記反応ゾーンが鉛直に配置された反応器の内側部分を含んでおり、それにより前記予備加熱した混合物が前記鉛直に配置された反応器を通して下方へ流れる、請求項21に記載の連続法。

【請求項24】

前記熱適合された混合物が圧力調整装置によって減圧されており、前記圧力調整装置は少なくとも1つの背圧調整器を含んでいる、請求項21に記載の連続法。

【請求項25】

前記圧力調整装置が並列の2つ又はそれを超える背圧調整器を含んでいる、請求項24に記載の連続法。

【請求項26】

さらに、

前記連続法の他の場所で熱交換に使用のために操作可能である、前記反応ゾーンからの前記熱適合された混合物に含まれている熱エネルギーを捕捉するステップ、

を含む、請求項21に記載の連続法。

【請求項27】

前記供給水対前記原油の重量比が、室温で測定して、10:1～1.5:1である、請求項21に記載の連続法。

【請求項28】

前記供給水対前記原油の重量比が、室温で測定して、1:2～1:10である、請求項21に記載の連続法。

【請求項29】

前記反応ゾーンの温度が875°F～932°F(468°C～500°C)で維持されている、請求項27に記載の連続法。

【請求項30】

前記反応ゾーンの温度が875°F～932°F(468°C～500°C)で維持さ

10

20

30

40

50

れている、請求項 28 に記載の連続法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本特許出願は、2008年11月28日に申請された米国特許仮出願第60/990,658、60/990,648、60/990,662、60/990,670及び60/990,641号の優先権を主張し、これらはすべて全体が引用により本明細書に包含される。

【0002】

本発明は、炭化水素供給原料として使用するための、低硫黄、低窒素及び低金属性不純物を有する低流動点、高価値の原油を製造するために、高ワックス質原油を超臨界水流体と接触させることにより高ワックス質原油をアップグレードする連続法に関する。

【背景技術】

【0003】

パイプラインとタンカーは、長い距離にわたって原油を輸送するために長く使用されてきた。通常の原油は、これらのパイプラインとタンカーによって原油の輸送を可能にする適切な特性を有することが認識されている。これらの特性は低流動点、低曇り点及び低粘度を含む。

【0004】

石油供給原料に対する増加する需要及び入手可能な原油の低下する品質は、現在の精製方法に使用するための、通常とは異なる原油などの他の潜在的な資源をアップグレードすることを必要としている。

【0005】

高ワックス質原油は通常とは異なる原油石油資源とみなされる。高ワックス質原油は大量の高沸点及び高分子量のパラフィン化合物を含んでおり、高い流動点をもたらし、原油をパイプラインによって移動させる能力を制限する。したがって、パイプラインによって移動させる前に産出地で高ワックス質原油をアップグレードすることが強く望まれる。

【0006】

また、原油中の低レベルの芳香族及びオレフィン化合物は、ガソリンのオクタン価などの燃料規格を満たすために、さらなる水素化処理をしばしば必要とする。多くの精油所では、原油を蒸留して様々な留分を蒸留した後、水素化処理を実施しているが、このことは各留分を別々に水素化処理しなければならないということを意味している。一般に、要求仕様を充足するため、大量の水素が様々な留分の特性を調整するために必要である。

【0007】

また、高ワックス質原油は、これに含まれる不飽和炭化水素の非常に低い含量により、ある種の精製プロセス及び石油化学プロセス用の供給原料としては不適當である。例えば、高ワックス質原油からの直留ナフサは、自動車ガソリンのオクタン価の改善のためには、芳香族及びオレフィン含量を増加させる過酷な改質処理を必要とする。

【0008】

不飽和炭化水素の含量を増加させ、且つ容易な移動に対する改善された流動点流動特性を生成するために、高ワックス質原油をアップグレードするいくつかの方法が示唆されてきた。例えば、高ワックス質原油の高い流動点は、熱コークス化、接触水素化分解、溶媒脱蠟、及び／又は流動点降下剤の添加によって降下させることができる。

【0009】

熱コークス化は、通常のパイプラインとタンカーによって移動させるための流動点及び流動性を改善するために、高ワックス質原油をアップグレードする、可能な方法の1つである。クラッキングは、熱コークス化の間に起きるが、パラフィンの結合を切り、低沸点炭化水素及び不飽和炭化水素を生成する。その結果、高ワックス質原油の芳香族及びオレフィン含量は増加し、流動点は降下する。しかし、熱コークス化は、副産物として大量の

10

20

30

40

50

固体コークスを生成するが、これは価値のある炭化水素供給原料の大きな損失を意味する。また、有意な量の高ワックス質原油が低い価値のコークスに転換され、コークスは連続法で運転する際に問題を引き起こす。

【0010】

高ワックス質原油のアップグレードは従来の接触水素化分解によって可能である。しかし、この種の処理は、大量の水素及び触媒の規則的な交換を必要とし、運転費用の増加をもたらす。さらに、プロセス設備の複雑さのために、原油産出場所でこの種の処理プロセスを設置するのは容易ではない。

【0011】

溶媒脱蠟法は、マトリックスからワックス部分を分離する周知の方法である。ワックス分離にはメチルエチルケトン（MEK）、トルエン及びプロパンが用いられる。しかし、溶媒脱蠟は、大量の溶媒及び費用のかかる溶媒回収、並びにワックスを処分するシステムを必要とする。

10

【0012】

高度ワックス質原油の流動点を降下させる添加剤も提案されてきた。高ワックス質原油の流動特性を改善するために流動点降下剤を用いることは、高い運転費用を必要とする。加えて、流動点降下剤は最終生成物の品質に悪影響を及ぼす。

【0013】

超臨界水は、外部からの水素源を加えて、炭化水素のクラッキングのための反応媒体として使用されてきた。水は約 705°F (374°C) の臨界温度及び約 22.1MPa の臨界圧を有する。これらの条件より上では、水の液体と気体の間の相境界は消滅し、結果物の超臨界水は有機化合物に対して高い溶解性及び気体と高い混和性を示す。さらに、超臨界水はラジカル種を安定させる。

20

【0014】

しかし、クラッキングの反応媒体として記述された手法で超臨界水を使用することには、超臨界水流体中の炭化水素のアップグレード中に起きるコークス形成などのいくつかの欠点がある。非ワックス質原油、すなわち、重質原油は、コークスを生成することがあるマトリックスの低い水素／カーボン比を有する。コークスが反応器の内部に蓄積すると、コークスは絶縁体として働き、反応器の全体にわたって放射することから効果的に熱を遮断し、運転者はビルドアップを償うために運転温度を上げなければならないので、エネルギーコストを増加させる。さらに、蓄積したコークスは、また、プロセスラインの至る所で圧力損失を増加させる場合があり、エネルギーコストのさらなる増加を引き起こす。この種の炭化水素のアップグレードから生成されたコークスの量は、通常、熱コークス化プロセスによって生成された量より少ないが、液収率を上げ、且つプロセス操作全体の安定性を改善するためにコークス化を最小限に抑えなければならない。

30

【0015】

水素の利用可能性が限定的な場合、超臨界水を用いるクラッキングにおいてコークス形成が起きることが産業界で知られている。超臨界水流体で処理した供給炭化水素に外部からの水素を供給するいくつかの提案が示唆されてきた。例えば、水素ガスは供給流に直接添加することができる。一酸化炭素も、一酸化炭素と水の間の水性ガスシフト（WGS）反応によって水素を発生させるために供給流に直接添加することができる。ギ酸などの有機物質も供給流に添加することができ、添加された有機物質及び水の分解から生成される一酸化炭素とのWGS反応によって水素を発生させる。加えて、少量の酸素を供給流に含めることができ、一酸化炭素を発生させるための供給マトリックス内の酸化を可能にする。次いで、この一酸化炭素は水素を生成するためにWGS反応で用いることができる。しかし、液体流に何らかの外部からの気体を供給することは、コストを上げてプロセスに余分な複雑さを導入することになる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

50

高ワックス質原油は、高沸点及び相当の分子量を有する、実質的な量のパラフィン化合物を含む。これらの特性は高い流動点、及びパイプラインと石油タンカーの中を移動させる原油の能力に困難をもたらす。こうして、高ワックス質原油は通常とは異なる石油資源とみなされるようになった。

【0017】

高ワックス質原油のアップグレードは通常熱又は接触分解によって可能である。しかし、この種の処理は実質的な量のコークスを生成し、大量の水素及び触媒を消費する。熱及び接触分解に加えて、高ワックス質原油の高い流動点によって引き起こされる問題は、溶媒脱蠟及び／又は流動点降下剤の添加によって軽減することができる。しかし、これらの方法はすべて不都合を被る。

10

【0018】

前に述べたように、熱コークス化は副産物として大量の固体コークスを生み出すが、これは価値のある炭化水素供給原料の損失の指標である。接触水素化分解は大量の水素及び使用済みの触媒の規則的な交換を必要とする。溶媒脱蠟はワックスを処分するシステム及び溶媒回収システムを必要とし、複雑さと費用を増す。流動点降下剤は高価で、望ましくない方向に最終生成物を変える。

【0019】

したがって、水素の外部供給、外部から供給される触媒の存在、溶媒の使用又は流動点降下剤の使用を必要としない、高ワックス質原油をアップグレードする、及びその流動点を抑制する、ための改良された方法を取得することが望ましい。さらに、本方法を連続的に運転することができるような、大量のコークスの作成をもたらさない方法を取得することが望ましい。加えて、複雑な設備を使用しないで産出地で方法を実行することができたら、有利であろう。

20

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明は、少なくともこれらのニーズの1つを満たす連続法を対象とする。本発明の一実施形態は、高ワックス質原油を通常のパイプライン及びタンカーによって移動させるのに適する低流動点炭化水素供給原料に転換するための連続法を提供する。低流動点原油は、超臨界水流体とも呼ばれる熱加圧水を使用によって調製される。これは、水素の外部供給又は外部から供給される触媒を伴わないで行われる。超臨界水と的高ワックス質原油の接触は、一部の高流動点及び他の大きいパラフィン成分のクラッキングをもたらし、高ワックス質原油と比較して、より低い流動点及びより低いパラフィン含量を有する、アップグレードされた油を与える。

30

【0021】

本発明の一実施形態において、高ワックス質原油の流動点及びパラフィン含量を下げるための連続法は、高ワックス質原油／水混合物を形成するために高ワックス質原油を混合ゾーン内で熱加圧水と混合するステップを含むことができる。そこでは、水と高ワックス質原油の混合比は、室温で測定して、10：1重量／重量～1：10重量／重量の範囲にある。熱加圧水の温度は得られる高ワックス質原油／水混合物が、高ワックス質原油／水混合物がポンピングに適したものとする物理的性質を決定するように選択され、高ワックス質原油／水混合物の温度が150℃を超えないように選択される。

40

【0022】

次いで、高ワックス質原油／水混合物は加熱ゾーンを通してポンピングされ、予備加熱した混合物を作る。次いで、この予備加熱した混合物は、反応ゾーン内へ供給され、予備加熱した混合物の炭化水素のうちの少なくとも一部がクラッキングを受け、熱適合された混合物を作るように、温度が上げられる。本発明の一実施形態において、反応ゾーンは、第1反応器の内側部分を含み、第1反応器は水の臨界温度及び臨界圧を超える温度及び圧力に耐えて操作可能である。本発明のさらなる実施形態において、反応ゾーンには外部から提供される触媒が本質的になく、外部から提供される水素源が本質的になく、外部から提供される流動点降下添加剤が本質的でない。次いで、熱適合された混合物は、反応ゾー

50

ンから取り出され、アップグレードされた油及び回収水に分離される前に冷却される。アップグレードされた油は、高ワックス質原油と比較してより低い流動点及び／又はより低いパラフィン含量によって規定され、それは、パイプラインとタンカーをより効果的に移動できる改良された流動特性を原油生成物に与える。有利なことに、高ワックス質原油のマトリックスの高い水素／カーボン比が重質原油からのコークス形成を抑えるので、高ワックス質原油の使用は重質原油に対してコークス形成を低下する。

【0023】

代替実施形態において、さらに、反応ゾーンは第2反応器の内側部分を含み、第2反応器は、予備加熱した混合物を水の臨界温度である又はそれを超える温度にさらに加熱可能である。さらなる実施形態において、第2反応器は、水の臨界圧を超える圧力を維持しながら、1112°F (600°C)までの温度に耐えて操作可能な熱伝動管である被覆管であってもよい。なお別のさらなる実施形態において、第1反応器は鉛直に配置された反応器であり、それにより予備加熱した混合物が前記鉛直に配置された反応器を通して下方へ流れる。

10

【0024】

本発明の代替実施形態において、高ワックス質原油の流動点及びパラフィン含量を下げるための連続法は、高ワックス質原油／水混合物を形成するために高ワックス質原油を若干高温で供給水と混合するステップを含むことができ、前記若干高温の高ワックス質原油／水混合物が容易にポンピングされ得るような範囲でその温度が選択され、前記若干高温は150°Cを超えず、水と高ワックス質原油の混合比は、室温で測定して、10:1重量／重量～1:10重量／重量の範囲にある。

20

【0025】

次いで、高ワックス質原油／水混合物は加熱ゾーンを通してポンピングされ、約150°C～350°Cの範囲の温度に加熱され、予備加熱した混合物を形成する。次いで、予備加熱した混合物は反応ゾーン内へ供給され、そこで、予備加熱した混合物の炭化水素の少なくとも一部がクラッキングを受け、熱適合された混合物を形成するように、温度は、水の臨界温度である又はそれを超える目標温度に上げられる。反応ゾーンには外部から提供される触媒が本質的になく、また、外部から提供される水素源が本質的にない。次いで、熱適合された混合物は冷却され、圧力調整装置によって圧力低下を受け、圧力低下適合された混合物を形成する。圧力調整装置には背圧調整器が好ましく、より好ましくは並列の2つ又はそれを超える背圧調整器である。次いで、減圧適合された混合物は、少なくとも1つの液体－気体分離器を用いて、気体部分及び液体部分に分離され、液体部分は、少なくとも1つの油－水分離器を用いて、アップグレードされた油及び回収水に分離される。油－水分離器から回収されたアップグレードされた油は、高ワックス質原油と比較して、低下した流動点を有する原油である。

30

【0026】

代替実施形態において、回収水は、処理水流を形成するために超臨界の条件下で酸化することができ、次いで、処理水流は、処理水流を供給水と合わせることにより、本プロセスにリサイクルされる。追加の実施形態において、反応ゾーンからの熱適合された混合物及び／又は酸化ステップからの処理水流に含まれる熱エネルギーは、本プロセスの他の場所での熱交換のための使用に対して、捕捉し実施可能にすることができる。さらに別の実施形態において、第1反応器は鉛直に配置された反応器であり、それにより予備加熱した混合物が前記鉛直に配置された反応器の中を下方へ流れる。

40

【0027】

代替実施形態において、供給水を高温に加熱することができ、加熱水流を形成し、それにより加熱水流を超臨界状態とする。次いで、高ワックス質原油は予備加熱した混合物を形成するために混合ゾーン内で加熱水流と混合される。ここで、混合ゾーンは、予備加熱した混合物が超臨界状態に保たれるように反応ゾーンの近い位置にある。次いで、予備加熱した混合物は反応ゾーン内へ供給され、そこで、予備加熱した混合物の炭化水素の少なくとも一部がクラッキングを受け、熱適合された混合物を形成するように、反応ゾーン内

50

で水の臨界温度である又はそれを超える目標温度に、温度は上げられる。ただし、反応ゾーンには外部から提供される触媒が本質的になく、且つ、外部から提供される水素源が本質的でない。次いで、熱適合された混合物は冷却され、圧力調整装置によって圧力低下を受け、圧力低下適合された混合物を形成する。圧力調整装置には背圧調整器が好ましく、より好ましくは、並列の2つ又はそれを超える背圧調整器である。次いで、減圧適合された混合物は、少なくとも1つの液体－気体分離器を用いて、気体部分及び液体部分に分離され、液体部分は、少なくとも1つの油－水分離器を用いて、アップグレードされた油及び回収水に分離される。油－水分離器から回収されたアップグレードされた油は、高ワックス質原油と比較して、低下した流動点を有する原油である。

【0028】

10

代替実施形態において、回収水は、処理水流を形成するために超臨界の条件下で酸化することができ、次いで、処理水流は、処理水流を供給水と合わせることにより、本プロセスにリサイクルされる。追加の実施形態において、反応ゾーン及び／又は酸化ステップから放出された熱エネルギーは、本プロセスの他の場所での熱交換のための使用に対して捕捉され実施可能にすることができる。さらに別の実施形態において、第1反応器は鉛直に配置された反応器であり、それにより予備加熱した混合物が前記鉛直に配置された反応器を通過して下方へ流れる。

【0029】

本発明の他の実施形態において、液体分離段階からの回収水は、熱加圧水と合わされ得る。本発明のなお別の実施形態において、回収水は、何らかの油残渣又は他の不純物を除去することにより回収水を処理するために、酸化ステップを用いて、熱加圧水と合わさる前に酸化反応器内で処理することができる。本発明のさらなる実施形態において、反応ゾーンからの熱適合された混合物及び／又は酸化反応器からの処理水流に含まれる熱エネルギーは、本プロセスの他の場所でも熱交換するために、捕捉し使用することができる。さらに、本連続法は、任意の外部から供給される触媒の支援を伴わないで行うことができる。

20

【0030】

本発明によって得られる低流動点供給原料は、ガソリン及びディーゼル燃料などの石油生成物を製造する通常の精製プロセスで使用される良好な特性を有している。さらに、本発明は、石油化学プロセスのための通常の精製生成物及び通常の供給原料に適している、高ワックス質原油の芳香族及びオレフィン含量を上げる連続法を提供する。

30

【0031】

本発明の連続法は、水素の外部から供給される及び／又はパラフィンの結合を切断する触媒を必要としない。外部触媒の不存在により、外部触媒を用いる運転上の欠点とともに触媒のコストを回避することにより、コスト効率の良いプロセスを作る。

【0032】

また、本発明の連続法において、超臨界水流体は、他のクラッキング法と比較して、コークスの形成を抑え、その結果、液収率を上げる。さらに、超臨界水流体は、反応速度を上げる物質移動を容易にする。別の実施形態において、反応ゾーン内の予備加熱する混合物の滞留時間は、0.1～10分、より好ましくは1～3分である。

40

【0033】

加えて、好ましい実施形態は水素供給又はコークス除去システムを必要とする他の方法に関連する複雑な設備や設備を必要としないので、本発明の連続法は、高ワックス質原油の産出地で容易に使用することができる。さらに、低流動点原油は、低レベルの硫黄、窒素、金属、コークス及び不純物と共に、高い芳香族及びオレフィン含量を有しており、さらにコストのかかる水素化処理をそれによって回避することができるので、供給原料の価値を上げる。

【0034】

本発明のこれら及び他の特徴、態様及び利点は、以下の説明、請求項及び添付の図面に関連してよりよく理解されるようになるだろう。しかし、図面は発明の単にいくつかの実

50

施形態を説明し、したがって、本発明の範囲を限定するものと考えてはならず、他の同様に効果的な実施形態を認めることができることを留意すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の一実施形態による連続法ダイアグラムの透視図である。

【0036】

【図2】本発明の代替実施形態による連続法ダイアグラムの透視図である。

【0037】

【図3】本発明の代替実施形態である。

【発明を実施するための形態】

10

【0038】

本発明は、高ワックス質原油を水素の外部供給を伴わずにより価値のある原油供給原料に転換する連続法を提供する。本連続法は、一般に、高ワックス質原油を熱加圧水と接触させるステップを含み、低流動点、低硫黄含量、低窒素分、低金属含量、高芳香族含量及び高オレフィン含量を有する原油供給原料を製造する。本方法は、添加される水素の不存在下で行われる。熱加圧水は、水の臨界温度及び圧力を超え、所望の最終結果を達成するために本発明において用いられる、ユニークな特性を示す。

【0039】

通常、供給原油は実質的な量の高ワックス質炭化水素を有する。ワックス質炭化水素は、通常90 ° Fを超える流動点を有しており、パイプラインを通過してタンカー船又は離れた精製設備へ移動させるのが困難である。加えて、ガソリンのオクタン価などの燃料規格を満たすために、芳香族及びオレフィン化合物が低レベルであることによって供給原油への追加の水素化処理を実行することがしばしば必要である。

20

【0040】

本発明の実施形態において、本発明の連続法は、高ワックス質原油／水混合物を製造するために高ワックス質原油を混合工程で高圧水と混合し、その後、予備加熱段階、反応ゾーン段階、冷却段階及び複数の分離段階に高ワックス質原油／水混合物をさらすステップを含む。他の場合には、本発明の連続法は、予備加熱した混合物を製造するために、水の予備加熱段階に続いて高ワックス質原油を予備加熱した高圧水と混合し、その後、反応ゾーン段階、冷却段階及び複数の分離段階に予備加熱した混合物をさらすステップを含む。反応ゾーンからの熱適合された混合物に含まれる熱エネルギーは、適切な経済性のある設備を用いることにより供給流を加熱するために使用される。分離段階からの回収水に含まれる有機化合物は、リサイクル用の浄水を得るために酸素の存在下で熱加圧水で完全に酸化することができる。酸化反応から放出される熱エネルギーも、熱交換目的に、本プロセスの他の場所で用いることができる。

30

【0041】

質量拡散、伝熱、分子内又は分子間の水素転移、コークス形成を抑えるためのラジカル化合物の安定化及び硫黄、窒素及び金属含有分子などの不純物の除去を容易にすることにより、熱加圧水は、高ワックス質成分を低流動点及び低分子量炭化水素に分解する、反応媒体を提供する。不純物除去の正確な機構は確認されていないが、不純物はコークス、水又はアップグレードされた生成物の重質留分に濃縮されるようである。超臨界水の使用によって、これらの不純物は、酸化されるか又はそうでなければ改質され、有害な作用を回避する。

40

【0042】

本発明の一実施形態によると、室温で測定して、高ワックス質原油は、1：10～10：1の重量比で若干高温で水と混合される。選択される前記若干高温はポンピング可能液体を生成する。若干高温とは、周囲温度と比較して若干高い温度である。例示の高温は50～150 ° Cの範囲の温度を含む。高ワックス質原油／水混合物又は供給水の加熱は、当業界で知られている熱交換設備を用いて、高ワックス質原油流（又は水流）と、例えば、反応ゾーン段階から出る生成物流との熱交換によって提供され得る。

50

【0043】

次いで、高ワックス質原油／水混合物は、好ましくはヒーターと管を含む予備加熱段階に導入され、150～350℃まで供給流の温度を上げる。代替実施形態においては、水流のみが、ヒーターと管を含む予備加熱段階へ導入され、水の臨界温度を超える温度まで水流の温度を上げる。この目的のための加熱は、例えば反応ゾーン段階からの生成物流又は酸化反応器からの処理水流と、供給流を熱交換することによって提供され得る。

【0044】

次いで、予備加熱した供給流は反応ゾーン内へ供給される。ヒーターに取り巻かれた反応ゾーンは、374～600℃まで供給流の温度を上げ、その間、水の臨界圧を超える圧力を維持している。反応ゾーンにおいて、大きいワックス質分子は、低流動点及び良好な流動特性を有する小分子に分解される。加えて、芳香族及びオレフィン化合物含量は、反応ゾーンで起こるクラッキング、水素転移反応によって増加する。加えて、硫黄、窒素及び金属含有分子などの不純物は、この段階で除去される。次いで、熱適合された混合物である反応ゾーンからの生成物流は、冷却され、圧力調整装置によって減圧され、減圧適合された混合物を作り、次いで、直列の適切な分離器によって気体部分及び液体部分に分離される。

10

【0045】

次いで、減圧適合された混合物の液体部分は油－水分離器によってアップグレードされた油及び回収水に分離される。場合により、油－水分離器からの回収水は、超臨界の条件下で酸素で処理され、回収水に含まれている油性不純物を酸化反応器によって除去し処理水流を形成する。この目的に用いられる酸素は、酸素ガス、過酸化水素、有機過酸化物及び空気から供給することができる。酸化反応器を出る処理水流は、酸化反応から結果として生じる高い熱エネルギーを有する。したがって、処理水流は、例えば、反応ゾーン及び／又は酸化反応器の供給流と熱交換することができる。

20

【0046】

油－水分離器から回収された、アップグレードされた油は、供給高度ワックス質原油より低下した量のワックス質状の成分及びより大量の芳香族及びオレフィン成分を含む。ASTM D-86によって測定される蒸留曲線も、本発明によってより低温にシフトする。アップグレードされた油は、高ワックス質原油供給より低下した量の硫黄、窒素及び金属化合物を含む。したがって、アップグレードされた油は、パイプライン中を及びタンカーで移動させるのにより適している。さらに、アップグレードされた油は、高い量のオレフィン及び芳香族化合物、低下した量の硫黄、窒素及び金属化合物のために、精製プロセスで使用される高品質供給原料である。

30

【0047】

本発明の連続法を以下の例示の実施形態によってさらに示すが、本発明の連続法を限定するものではない。

【0048】

本発明において開示された連続法に適用可能な、高ワックス質原油の特性は、表1にリスト化される。流動点は非常に高く（すなわち105°F）、高ワックス質原油が室温（20～30℃）で固体状態であることを意味する。

40

【0049】

【表 1】

表 I－例示の実施形態

特性	値
API 比重	34.3
硫黄（全重量％）	1.8
リード蒸気圧（psi）	4.1
流動点（高温側）（°F）	105
塩分（ポンド，NaCl/1000 バレル （PTB））	1
灰分（重量 ppm）	33
バナジウム（重量 ppm）	15
マイクロカーボン残渣（重量％）	3.84
ニッケル（重量 ppm）	4
窒素（重量 ppm）	542
発熱量総計（BTU/ポンド）	19091
70 °F での動粘度（SUS）	55.18
100 °F での動粘度（SUS）	42.61
脱ブタン化原油 API 比重	33.20
特性 API 比重	28.60

10

20

【0050】

表 I の特性を有する高ワックス質原油を本発明の連続法によって処理する。一実施形態において、水を 22.1 MPa 超に加圧した後に 450 °C に予備加熱する。高ワックス質原油は、22.1 MPa 超に加圧した後に 150 °C に予備加熱する。次いで、加熱した水流及び予備加熱した高ワックス質原油を、T 字型継ぎ手などの適切な混合装置によって合わせ、次いで、反応ゾーンへ注入する。反応ゾーンの温度及び圧力は、それぞれ 480 °C 及び 25 MPa に維持する。適切な混合装置から反応ゾーンまで、水の臨界点を超える温度及び圧力に混合物を維持する。反応ゾーンにおいて混合物の滞留時間を約 3 分に調整する。高ワックス質原油及び水を予備加熱するために、反応ゾーンからのアウトプットを熱交換器で用いる。熱交換器からのアウトプットは、圧力調整装置、好ましくは背圧調整器によって放出し約 0.1 MPa にする。次いで、圧力調整装置からのアウトプットは液体－気体分離器に供給する。次いで、液体－気体分離器からの液体部分を油－水分離器に供給する。油は集めて分析する。液収率の合計は 90 体積％を超える。液体生成物の流動点は 10 °F（-12 °C）未満である。

30

【0051】

反応ゾーンにおいて熱エネルギーによって発生したラジカルは、超臨界水によって安定化されるので、反応ゾーンでのコークス形成は超臨界水の存在によって最小限に抑えられる。加えて、150 °C 未満に予備加熱した高ワックス質原油の温度を維持することにより、コークス形成はさらに最小限に抑えられる。超臨界水流体での高ワックス質原油のアップグレードは、水素及び／又は触媒の外部供給を必要としない。また超臨界水流体は、コークスの形成を抑えて、その結果、液収率を上げる。さらに、超臨界水流体は物質移動を容易にし、それが反応速度を上げる。

40

【0052】

図 1 は、供給水 [2] を水貯蔵タンク [10] に供給する実施形態を示し、続いて、供給水 [2] を、高圧調量水ポンプ [20] を用いて、混合ゾーン [30] で本連続法にポンピングする。高ワックス質原油 [4] を、同様に、高ワックス質原油貯蔵タンク [11] に供給し、続いて、高ワックス質原油 [4] を、高圧調量高度ワックスポンプ [21] を用いて、混合ゾーン [30] で本連続法にポンピングする。混合ゾーン [30] は、単

50

にラインで混合を可能にするT字型継ぎ手又は当業界で知られている他の混合装置であってもよい。混合ゾーン〔30〕の前で、高ワックス質原油〔4〕は流動可能な温度であるが、150℃を超えない。2つの流れは混合ゾーン〔30〕で合わさり、高ワックス質原油／水混合物〔32〕を形成する。次いで、高ワックス質原油／水混合物〔32〕を加熱ゾーン〔40〕に供給し、その温度を150～350℃の範囲内の温度に上げ、予備加熱した混合物〔42〕を形成する。

【0053】

次いで、予備加熱した混合物〔42〕を、主反応器〔50〕に供給し、温度と圧力は水の臨界点付近又はそれを超え、予備加熱した混合物〔42〕の炭化水素の少なくとも一部はクラッキングを受け、熱適合された混合物〔52〕を形成する。ここで、主反応器〔50〕は、外部から提供される触媒が本質的になく外部から提供される水素源が本質的にない反応ゾーン、を有する。次いで、熱適合された混合物〔52〕は、何らかの許容できる冷却手段〔60〕、好ましくは熱交換器を用いて冷却し、冷却適合された混合物〔62〕を作る。次いで、冷却適合された混合物〔62〕は、圧力調整装置〔70〕によって減圧され、減圧適合された混合物〔72〕を作る。別の実施形態において、圧力調整装置〔70〕は、並列に連結した少なくとも2つの背圧調整器、より好ましくは3つの背圧調整器〔70a、70b、70c〕を含む。この配置によって、主要な背圧調整器が塞がった場合に継続的な操作を提供することが有利である。次いで、減圧適合された混合物〔72〕は液体－気体分離器〔80〕に入り、減圧適合された混合物〔72〕を、気体部分〔82〕及び液体部分〔84〕に分離する。次いで、液体部分〔84〕を油－水分離器〔90〕に供給し、アップグレードされた油〔92〕及び回収水〔94〕を与える。代替実施形態において、回収水〔94〕は、水貯蔵タンク〔10〕の前又は後のいずれかでリサイクルし、供給水〔2〕として再使用することができる。

【0054】

図2は、混合ゾーン〔30〕の前で供給水〔2〕を超臨界の条件に予備加熱する、別の実施形態を表す。混合ゾーン〔30〕は、単に、ラインで混合を可能にするT字型継ぎ手又は当業界で知られている他の混合装置であってよい。この実施形態において、供給水〔2〕を水貯蔵タンク〔10〕に供給し、続いて供給水〔2〕は高圧調量水ポンプ〔20〕を用いて、本連続法にポンピングする。しかし、高ワックス質原油〔4〕と第1の混合をする代わりに、供給水〔2〕を加熱ゾーン〔40〕で加熱し、加熱水流〔41〕を形成する。ここで、加熱水流〔41〕は超臨界状態にある。

【0055】

高ワックス質原油〔4〕を高ワックス質原油貯蔵タンク〔11〕へ同様に供給し、続いて、高ワックス質原油〔4〕は高圧調量高ワックスポンプ〔21〕を用いて、混合ゾーン〔30〕で本連続法にポンピングする。混合ゾーン〔30〕の前で、高ワックス質原油〔4〕は流動可能な温度であるが、150℃を超えない。高ワックス質原油〔4〕及び加熱水流〔41〕は、混合ゾーン〔30〕、好ましくは主反応器〔50〕付近で合わさり、予備加熱した混合物〔42〕を作る。

【0056】

予備加熱した混合物〔42〕は主反応器〔50〕に入り、温度と圧力は水の臨界点付近又はそれを超え、予備加熱した混合物〔42〕の炭化水素の少なくとも一部はクラッキングを受け、熱適合された混合物〔52〕を形成する。ここで、主反応器〔50〕は、外部から提供される触媒が本質的になく外部から提供される水素源が本質的にない反応ゾーン、を有する。次いで、熱適合された混合物〔52〕は、何らかの許容できる冷却手段〔60〕、好ましくは熱交換器を用いて冷却し、冷却適合された混合物〔62〕を作る。次いで、冷却適合された混合物〔62〕は、圧力調整装置〔70〕によって減圧され、減圧適合された混合物〔72〕を作る。別の実施形態において、圧力調整装置〔70〕は、並列に連結した少なくとも2つの背圧調整器、より好ましくは3つの背圧調整器〔70a、70b、70c〕を含む。この配置によって、主要な背圧調整器が塞がった場合に継続的な操作を提供することが有利である。次いで、減圧適合された混合物〔72〕は液体－気体

分離器〔８０〕に入る。そこでは減圧適合された混合物〔７２〕は、気体部分〔８２〕及び液体部分〔８４〕に分離する。次いで、液体部分〔８４〕を油－水分離器〔９０〕に供給し、アップグレードされた油〔９２〕及び回収水〔９４〕を与える。代替実施形態において、回収水〔９４〕は、水貯蔵タンク〔１０〕の前又は後のいずれかでリサイクルし、供給水〔２〕として再使用することができる。

【００５７】

図３は、本発明の代替実施形態を表す。供給水〔２〕を加熱ゾーン〔４０〕、好ましくは熱交換器へ供給し、そこで加熱ゾーン〔４０〕は供給水〔２〕を水の臨界点を超える温度及び圧力にさらし、超臨界状態にある加熱水流〔４１〕をもたらす。次いで、高ワックス質原油〔４〕を、主反応器〔５０〕の近くの点〔３０〕で加熱水流〔４１〕に加え、予備加熱した混合物〔４２〕を与える。予備加熱した混合物〔４２〕は主反応器〔５０〕に入り、主反応器〔５０〕の温度と圧力は水の臨界点付近又はそれを超え、予備加熱した混合物〔４２〕の炭化水素の少なくとも一部はクラッキングを受け、熱適合された混合物〔５２〕を形成する。ここで、主反応器〔５０〕は、外部から提供される触媒が本質的になく外部から提供される水素源が本質的にない反応ゾーン、を有する。熱適合された混合物〔５２〕が供給水〔２〕を加熱するのに必要なエネルギーを供給する場合には、後ろの加熱ゾーン〔４０〕を通す。加熱ゾーン〔４０〕を通した後、熱適合された混合物〔５２〕を冷却し、冷却適合された混合物〔６２〕をもたらす。次いで、冷却適合された混合物〔６２〕は圧力調整装置〔７０〕に通し、減圧適合された混合物〔７２〕をもたらす。次いで、減圧適合された混合物〔７２〕は液体－気体分離器〔８０〕に入り、減圧適合された混合物〔７２〕を、気体部分〔８２〕及び液体部分〔８４〕に分離する。次いで、液体部分〔８４〕は油－水分離器〔９０〕に供給し、アップグレードされた油〔９２〕及び回収水〔９４〕を与える。

【００５８】

次いで、回収水〔９４〕は予備酸化ヒーター〔１００〕、好ましくは熱交換器に入る。次いで、回収水〔９４〕は酸化反応器〔１１０〕に入り、好ましくは 705°F (374°C) 及び 22.1MPa をそれぞれ超える、高めた温度及び圧力にさらされる。油－水分離器〔９０〕からの回収水〔９４〕に含まれる有機化合物は、酸素の存在下で熱加圧水で完全に酸化することができ、リサイクルのための処理水流〔１１２〕を得る。破線は代替実施形態を表し、処理水流〔１１２a〕からの熱エネルギーを予備酸化ヒーター〔１００〕ではなく加熱ゾーン〔４０〕によって用いる。

【００５９】

本明細書で使用する、第１及び第２などの用語は、独自に要素を同定するものと解釈されるべきであり、要素又はステップの何か特定の配列を意味又は制限するものではない。

【００６０】

本発明はその形態の単に一部を示し又は記載したが、本発明はそのように限定されず、本発明の範囲から外れずに様々な変更を受けることは当業者にとって明白であるに違いない。

【図 1】

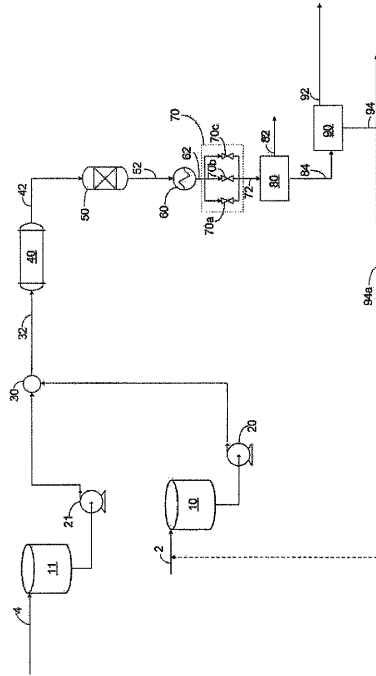


FIG. 1

【図 2】

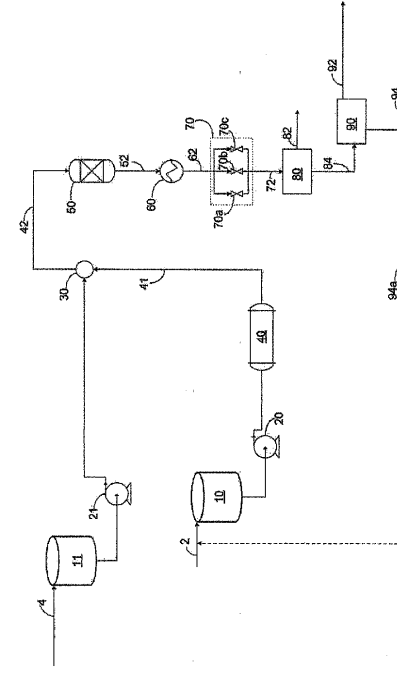


FIG. 2

【図 3】

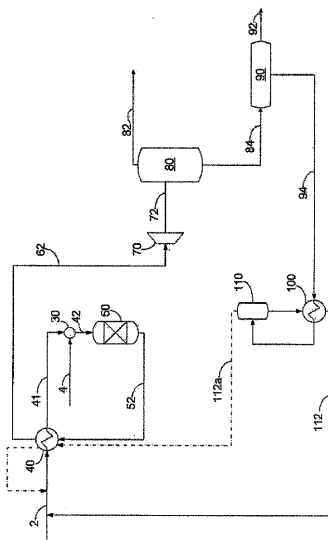


FIG. 3

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 60/990,658
(32)優先日 平成19年11月28日(2007.11.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 60/990,670
(32)優先日 平成19年11月28日(2007.11.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 60/990,641
(32)優先日 平成19年11月28日(2007.11.28)
(33)優先権主張国 米国(US)
- (74)代理人 100117569
弁理士 亀岡 幹生
(74)代理人 100122655
弁理士 浅野 裕一郎
(74)代理人 100149799
弁理士 上村 陽一郎
(72)発明者 チョイ、キー ヒョク
サウジアラビア国、シャラー サークル 656、ダーラン、サウジ アラムコ、ピー、オー、ボ
ックス 8257
(72)発明者 アル - マジノウニ、カリド、アリ
サウジアラビア国、ダーラム、ピー、オー、ボックス 6989
(72)発明者 アル - シャリーフ、アリ
サウジアラビア国、アルナシラ - カティーフ、カディ イリアス ストリート

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 米国特許第04818370 (US, A)
特表平10-508058 (JP, A)
特開平11-080750 (JP, A)
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C10G 1/00-99/00