

(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2017-507204

(P2017-507204A)

(43) 公表日 平成29年3月16日 (2017.3.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O G 9/36 (2006.01)	C 1 O G 9/36	4 D O 7 6
C 1 O G 31/06 (2006.01)	C 1 O G 31/06	4 H 1 2 9
C 1 O G 31/08 (2006.01)	C 1 O G 31/08	
B O 1 D 3/14 (2006.01)	B O 1 D 3/14	A

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2016-546962 (P2016-546962)	(71) 出願人	515010224 アブライド リサーチ アソシエーツ, インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューメキシコ 871 10, アルバカーキ, サン マテオ ブルーバード 4300, エヌ.イー. , スイート エー 220
(86) (22) 出願日	平成27年1月13日 (2015.1.13)	(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(85) 翻訳文提出日	平成28年8月26日 (2016.8.26)	(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/011253	(74) 代理人	100181674 弁理士 飯田 貴敏
(87) 国際公開番号	W02015/108883	(74) 代理人	100181641 弁理士 石川 大輔
(87) 国際公開日	平成27年7月23日 (2015.7.23)		
(31) 優先権主張番号	61/929, 341		
(32) 優先日	平成26年1月20日 (2014.1.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高効率の流動点低減プロセス

(57) 【要約】

良好な低温性質（曇点、流動点、および粘度）ならびに向上した輸送可能性を呈する、改良型生成物に高流動点有機原料油を変換するためのプロセスおよびシステム。高効率プロセスは、連続流の高速熱水反応器システムと、高品質改良型生成物の低い複雑性、小さい設置面積、高いエネルギー効率、および高い収率をもたらす統合分離システムとを含む。本システムは、具体的には、黄色および黒色ろう原油ならびにフィッシャー・トロプシュ（F T）プロセスからのろう等のろう状原料油を、高いディーゼル留分、それに対応して、低い真空軽油（V G O）留分を呈する、改良型原油に変換する際に使用するために望ましい。

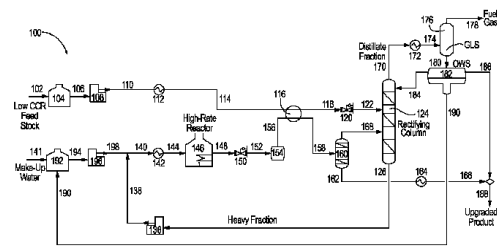


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高流動点有機原料油を改良型生成物に変換するための連続流プロセスであって、
高流動点有機原料油を提供するステップと、
蒸留留分および重質留分を産生するように、前記高流動点有機原料油を分離システムの中へ送給するステップと、
改良型重質留分を産生するように、前記分離システムからの前記重質留分を高速熱水反応器システムの中へ送給するステップと、
前記改良型重質留分を前記分離システムの中へ送給するか、または改良型生成物を形成するように前記改良型重質留分を前記蒸留留分と組み合わせるステップと
を含む、プロセス。

10

【請求項 2】

前記高速熱水反応器システムは、前記改良型重質留分が前記分離システムの中へ送給されるときに、所定量のエネルギーが前記蒸留留分および前記重質留分の分離を達成するために十分であるように、前記所定量のエネルギーを前記改良型重質留分に伝達する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

重質留分混合物を産生するように、前記分離システムからの前記重質留分を水および水・油混合物のうちの 1 つと混合し、前記重質留分混合物を前記高速熱水反応器システムの中へ送給するステップをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

20

【請求項 4】

再生利用のための水を回収するために前記蒸留留分または前記改良型重質留分から水を分離し、前記重質留分と組み合わせるステップをさらに含む、請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 5】

低流動点を有する改良型重質留分を産生するために十分な時間にわたって前記高速熱水反応器システムの中で前記水および重質留分混合物の温度および圧力を維持するステップをさらに含む、請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記高流動点有機原料油は、10 を上回る流動点を有し、重質原油、タールサンドピチューメン、シェール油、黄色ろうおよび黒色ろうを含むろう状原油、石油留分、合成原油、およびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

30

【請求項 7】

前記合成原油は、フィッシャー・トロプシュプロセスからのろうを含む、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記分離システムは、2 psig ~ 30 psig の正味正圧で操作され、1 つまたはそれを上回るフラッシュドラム、1 つまたはそれを上回る精留塔、1 つまたはそれを上回る蒸留塔、もしくはそれらの任意の組み合わせのうちの少なくとも 1 つを備える、請求項 1 に記載のプロセス。

40

【請求項 9】

前記高速熱水反応器システムから流出する前記改良型重質留分を減圧するステップと、減圧改良型重質留分を濾過するステップと、送給・流出熱交換器の中で前記濾過された減圧改良型重質留分を部分的に冷却するステップと、前記改良型生成物を形成するように、耐火化合物を含有する残留物部分が前記分離システムからの前記蒸留留分と組み合わせられる、フラッシュドラムに、前記部分的に冷却された重質留分を送給するステップとをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記分離システムからの前記蒸留留分を凝縮して燃料ガスおよび還流を産生するように、1 つまたはそれを上回る凝縮器を提供するステップをさらに含み、前記還流の第 1 の部

50

分は、前記分離システムの中へ送給される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 1】

前記還流の第 2 の部分は、前記改良型生成物を産生するように、前記高速熱水反応器からの前記改良型重質留分の一部と組み合わせられる、請求項 1 0 に記載のプロセス。

【請求項 1 2】

いかなる液体副生成物も産生されない、請求項 1 1 に記載のプロセス。

【請求項 1 3】

前記重質留分が前記高速熱水反応器システムに送給される前に、高いコンラドソン残留炭素分（CCR）を呈する原料油からコークス前駆物質を除去するように、脱歴プロセスにおいて前記分離システムからの前記重質留分を処理するステップをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

10

【請求項 1 4】

前記脱歴プロセスは、溶媒脱歴プロセスおよび真空蒸留のうちの 1 つを含む、請求項 1 3 に記載のプロセス。

【請求項 1 5】

前記高速熱水反応器システムの中の水対油重量比は、1 : 20 ~ 1 : 1 である、請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 1 6】

前記水対油重量比は、1 : 10 ~ 1 : 2 である、請求項 1 5 に記載のプロセス。

【請求項 1 7】

前記重質留分および油・水混合物は、400 ~ 600 の温度まで前記高速熱水反応器システムの中で加熱される、請求項 3 に記載のプロセス。

20

【請求項 1 8】

前記重質留分および油・水混合物は、450 ~ 550 の温度まで加熱される、請求項 1 7 に記載のプロセス。

【請求項 1 9】

前記高速熱水反応器システム内の圧力は、1500 psig ~ 6000 psig で維持される、請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 2 0】

前記高速熱水反応器システム内の圧力は、3000 psig ~ 4000 psig で維持される、請求項 1 9 に記載のプロセス。

30

【請求項 2 1】

動作条件における前記高速熱水反応器システム内の前記重質留分の滞留時間は、1 分未満である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 2 2】

前記高速熱水反応器システムから流出する前記改良型重質留分を減圧するステップと、減圧改良型重質留分を濾過するステップと、前記濾過された改良型重質留分を送給・流出熱交換器に送給するステップと、前記濾過された改良型重質留分を冷却するステップと、そこから燃料ガスおよび水を除去するように、前記冷却された改良型重質留分を 1 つまたはそれを上回る分離器に送給するステップと、液体副生成物を産生することなく前記改良型生成物を形成するように、前記 1 つまたはそれを上回る分離器から流出する前記改良型重質留分を前記蒸留留分と組み合わせるステップとを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

40

【請求項 2 3】

前記重質留分が前記高速熱水反応器システムに送給される前に、高いコンラドソン残留炭素分（CCR）を呈する原料油からコークス前駆物質を除去するように、脱歴プロセスにおいて前記分離システムからの前記重質留分を処理するステップをさらに含み、前記脱歴プロセスは、溶媒脱歴プロセスおよび真空蒸留のうちの 1 つを含む、請求項 2 2 に記載のプロセス。

【請求項 2 4】

高流動点有機原料油を改良型生成物に変換するための連続流システムであって、

50

高流動点有機原料油を受容するため、ならびに前記高流動点有機原料油を蒸留留分および重質留分に分離するための分離システムと、

前記分離システムから前記重質留分を受容するため、および前記重質留分を改良型重質留分に改良するための高速熱水反応器システムであって、前記改良型重質留分は、前記分離システムの中へ送給されることができ、または前記改良型生成物を形成するように前記蒸留留分と組み合わせられることができる、高速熱水反応器システムと

を備える、システム。

【請求項 25】

前記高速熱水反応器システムは、前記改良型重質生成物が前記分離システムの中へ送給されるときに、所定量のエネルギーが前記蒸留留分および前記重質留分の分離を達成するために十分であるように、前記所定量のエネルギーを前記重質留分に伝達するための温度および圧力で動作するように構成される、請求項 24 に記載のシステム。

【請求項 26】

前記高速熱水反応器システムの前の一列に並んだ場所で前記分離システムからの前記重質留分と混合するための水または水・油混合物送給を含む、請求項 24 に記載のシステム。

【請求項 27】

前記高流動点有機原料油は、10 を上回る流動点を有し、重質原油、タールサンドピチューメン、シェール油、黄色ろうおよび黒色ろうを含むろう状原油、石油留分、合成原油、およびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 24 に記載のシステム。

【請求項 28】

前記高速熱水反応器システムから流出する前記改良型重質留分を減圧するための減圧デバイスと、減圧改良型重質留分を濾過するためのフィルタと、前記濾過された減圧重質留分を部分的に冷却するための送給・流出熱交換器と、前記改良型生成物を形成するように、耐火化合物を含有する残留物部分が前記分離システムからの前記蒸留留分と組み合わせられる、前記部分的に冷却された重質留分を受容するためのフラッシュドラムとをさらに備える、請求項 24 に記載のシステム。

【請求項 29】

前記分離システムからの前記蒸留留分を凝縮して燃料ガスおよび還流を産生するように、1 つまたはそれを上回る凝縮器をさらに備え、前記還流の第 1 の部分は、前記分離システムの中へ送給される、請求項 24 に記載のシステム。

【請求項 30】

前記還流の第 2 の部分は、いかなる液体副生成物も産生することなく前記改良型生成物を産生するように、前記高速熱水反応器からの前記改良型重質留分の一部と組み合わせられる、請求項 29 に記載のシステム。

【請求項 31】

前記重質留分が前記高速熱水反応器システムに送給される前に、高いコンラドソン残留炭素分 (CCR) を呈する原料油からコークス前駆物質を除去するように、前記分離システムから流出する前記重質留分を処理するための脱歴デバイスをさらに備える、請求項 24 に記載のシステム。

【請求項 32】

前記高速熱水反応器システムから流出する前記改良型重質留分を減圧するための減圧デバイスと、減圧改良型重質留分を濾過するためのフィルタと、前記濾過された改良型重質留分を冷却するための送給・流出熱交換器と、前記改良型重質留分から燃料ガスおよび水を分離するための 1 つまたはそれを上回る分離器とをさらに備え、前記 1 つまたはそれを上回る分離器から流出する前記改良型重質留分は、液体副生成物を産生することなく前記改良型生成物を形成するように、前記蒸留留分と組み合わせられる、請求項 24 に記載のシステム。

【請求項 33】

前記重質留分が前記高速熱水反応器システムに送給される前に、高いコンラドソン残留

10

20

30

40

50

炭素分（CCR）を呈する原料油からコークス前駆物質を除去するように、前記分離システムからの前記重質留分を処理するための脱歴デバイスをさらに備え、前記脱歴デバイスは、溶媒脱歴デバイスおよび真空蒸留デバイスのうちの１つを備える、請求項３２に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

（関連出願の相互参照）

本願は、２０１４年１月２０日に出願された米国仮特許出願第６１／９２９，３４１号に対する優先権を主張するものであり、該仮特許出願は、その全体の内容が参照により本明細書中に援用される。

10

【０００２】

本発明は、高流動点・高融点石油または合成有機原料油を、良好な低温性質（曇点、流動点、および粘度）ならびに向上した輸送可能性を呈する、改良型原油または燃料生成物に変換するための高効率プロセスおよびシステムを対象とする。高効率プロセスは、高速熱水反応器システムと、高品質改良型生成物の低い複雑性、小さい設置面積、高いエネルギー効率、および高い収率をもたらす統合分離システムとを含む。本システムは、具体的には、黄色および黒色ろう原油ならびにフィッシャー・トロプシュ（FT）プロセスからのろう等のろう状原料油を、高いディーゼル留分、それに対応して、低い真空軽油（VGO）留分を含む、改良型原油に変換することにおいて有用である。

20

【背景技術】

【０００３】

黄色ろうおよび黒色ろう原油は、高い流動点（１１０°Fを上回る）を呈し、周囲温度において半固体である。大量のろう状原油資源がユタ州にあるが、ろう状原油は、米国の他の地域および世界中でも産生される。ろう状原油は、重大な輸送および物流問題を提起する。ろう状原油は、断熱タンクトラックを介して油田から数時間以内の場所に輸送されることしかできない。地元地域外の市場への輸送は、加熱トラックまたは鉄道車両、もしくは加熱パイプラインを必要とする。加熱されたろう状原油は、それらの流動点に近い引火点を呈するため、安全性の問題を提起する。ユタ州では、ろう状原油は、断熱トラックによって地元の製油所に輸送される。これは、山岳地帯にわたって、補助道路によって、飲料水用貯水池の付近で、および人口集中地域を通して移動するために必要とされる大量のトラックによる、物流、安全性、および健康問題を生じさせる。

30

【０００４】

輸送問題の解決策は、大部分が流動点を低減させる添加剤の使用に焦点を合わせてきた。しかしながら、これらのアプローチは、タンクトラック、鉄道、パイプライン、および同等物等の従来の非加熱輸送システムの使用を可能にするために十分に流動点を低減させることができていない。他の原油を用いた希釈は、別の潜在的な解決策であるが、ろう状原油の容認可能な濃度が非常に低く、物流、生産、および経済問題を生じさせる。

【０００５】

ろう状原油を精製することは、付加的課題を提起し、現在の製油所運営および設備の変更を必要とする。ろう状原油は、通常、主に、パラフィンろうとして公知であるパラフィン炭化水素（C₁₈-C₅₀+）から成る、種々の軽質および中間炭化水素ならびにろうと、樹脂およびアスファルテンを含む種々の他の重質有機化合物とから成る。本明細書で使用されるように、炭化水素分子は、炭素原子の数によって定義され得る。例えば、１８個の炭素原子を有する任意の炭化水素分子は、C₁₈と称され、５０個の炭素原子を有する炭化水素分子は、C₅₀と称される。ろう状原油が、典型的には、軽質原油の特性である、高いAPI重力を呈したとしても、ディーゼルよりも高く沸騰する原油の留分、すなわち、６５０°Fを上回る周囲等価温度（AET）で蒸留する留分は、はるかに低いAPI重力を呈する典型的原油よりはるかに大きい。６５０°F～１０００°Fで沸騰する留分は、真空軽油（VGO）として定義され、１０００°Fを上回って沸騰する留分は、残

40

50

油 (r e s i d) として定義される。ろう状原油の V G O 留分は、典型的には、原油の 60 % を上回る。これは、30 ~ 40 % V G O および残油のみを含有し得る原油を加工するように設計されている従来の製油所にとって問題を提起する。従来の石油精製では、V G O 留分は、真空蒸留塔からのオーバーヘッド留分である。V G O 留分は、従来の水素化分解または流動接触分解 (F C C) 技術を使用して、留出燃料 (< 650 ° F) に分解されてもよい。本明細書で使用されるように、温度値または範囲 (「 < 650 ° F 」 等) による留分の言及は、その留分がその温度または範囲で沸騰することを意味する。しかしながら、ろう状原油の高い V G O 含有量は、典型的石油精製所において重大な障害を生じさせる。本障害の従来の解決策は、非常に高価な真空蒸留および水素化分解または F C C システムの追加である。

10

【 0 0 0 6 】

ろう状原油と関連付けられる物流、安全性、および精製問題により、これらの原油の価値は、ウエスト・テキサス・インターミディエート (W T I) 等の他の基準原油に対して 20 % も落ち込んでいる。ろう状原油の大量の堆積物は、既存の設備を用いて既存の条件下で回収可能ではないため、「確認埋蔵量」と見なされない。ろう状原油が、非加熱トラック、鉄道車両、およびパイプラインによる輸送を可能にするように改良されることができ、V G O 含有量が、修正を伴わずに典型的製油所において最大スループットを可能にするように低減させられた場合、これらの原油の価値は、W T I の価値を超えるであろう。加えて、「確認埋蔵量」として、次いで、付加的ろう状原油生産インフラストラクチャのための資金調達が可能となるであろう。

20

【 0 0 0 7 】

ろう状原油に加えて、他の材料が、類似輸送問題を呈する。重油およびビチューメン型材料は、高い粘度を呈し、粘度を低減させるように現場付近で加工されるか、またはパイプラインによる輸送を可能にするように軽質原油もしくはナフサで希釈されなければならない。フィッシャー・トロプシュ (F T) プロセスによって產生されるろう等の合成炭化水素は、ろう状原油よりもさらに高い融点および流動点を呈する。ウェルヘッドガスおよびストランドッドガスは、現場での F T ろうへの変換によって対処されることができる、油およびガス產生への問題を表す。しかしながら、固体ろうの輸送は、物流および精製問題により、法外な費用がかかる。現場で F T ろうを液体炭化水素に変換する能力は、F T ろう產生および変換の物流、経済、および技術的実現性を大いに向上させるであろう。

30

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、ろう状原油または F T ろう等の高流動点および高粘度有機原料油を、低減した流動点ならびに粘度を呈する改良型または合成原油 (s y n c r u d e) に変換するために、連続流の高速熱水反応器を使用する、プロセスおよびシステムである。熱水流動点低減は、コークスおよびガスの形成を最小限にしながらパラフィン分子の急速分解をもたらす条件で高温の超臨界水を有機原料油と組み合わせるプロセスにおいて、炭化水素原料を改良する。高速熱水反応器内の重質留分の滞留時間は、1 分未満である。黄色ろう原油のような原料油の場合、改良型生成物は、43 . 3 (110 ° F) から 0 (32 ° F) 未満までの流動点低減、および 60 % から 15 % までの V G O 留分低減を呈する。加えて、最大 65 % のディーゼル燃料留分が実現されてもよい。

40

【 0 0 0 9 】

本発明は、プロセス流の周囲圧力分離を行い、熱生成、反応、および回収プロセスの統合によって高い熱効率を達成するように、熱水反応器生成物流におけるエネルギーを利用する。改良中に生成される少量の副生成物ガスは、プロセスのための全ての熱要件を提供するために十分である。生成物の A P I 重力は、原料油より高く、95 ~ 100 % の高い体積収率をもたらす。いかなる副生成物または有機廃棄物も本発明のいくつかの実施形態に生成されず、加工水の 90 % 以上が再生利用されてもよい。

【 0 0 1 0 】

50

本発明は、他の熱水改良プロセス、従来の製油所改良プロセス、もしくは希釈および/または添加剤の使用を含む他の方法と比べて、多数の利点を有する。ろう状原油改良のための利点の概要は、1) 水素、真空蒸留、水素化分解、または流動接触分解(FCC)ユニット動作を必要としない、パラフィン原料の熱水分解、2) 従来の製油所と共同設置されるか、または油田の付近に実装されることができる、非常に小型のプロセス設備をもたらす、非常に短い滞留時間(> 1分)、3) 小さい設備およびシステム設置面積、触媒の要求がないこと、および水素生成設備がないことに起因する、低い資本費用、4) プロセス熱のための付加的エネルギー要求がないこと、触媒交換費用がないこと、添加剤の要求がないこと、最小限の廃棄物および副生成物生成、ならびに最小限の水使用および処理費用に起因する、低い運営費用、5) 従来の真空蒸留の必要性を排除する、生成物分離のための水を含む高エネルギープロセス流の使用、ならびに6) 32 ° Fを下回る流動点、40 (104 ° F)で5センチストーク(cSt)を下回る粘度、15%未満のVGO留分、および高いディーゼル燃料収率を伴う高収量の改良型原油の産生を含むが、それらに限定されない。

【0011】

ろう状原油およびFTろう生成物全体は、ナフサと、改良を必要としないディーゼル留分とを含む。蒸留留分は、加工を必要とする原油の量を低減させるように、従来の蒸留によって分離されてもよい。本発明による代替的アプローチでは、分離システムの中で未使用原料油の蒸留留分を取り除き、改良型原油蒸留物とともに原料油のより軽質の蒸留留分をより重質の留分から分離させるために、高エネルギー反応器流出物流が使用されてもよい。次いで、原油原料のより重質の留分(> 650 ° F)および未変換生成物はさらに、高速熱水反応器システムの中で蒸留物に改良されてもよい。分離システムは、1つまたはそれを上回るフラッシュドラムと、1つまたはそれを上回る蒸留もしくは精留塔と、1つまたはそれを上回る凝縮器と、1つまたはそれを上回る油・水分離器とを含んでもよい。生成物流によって提供されるエネルギーは、分離システムの低圧動作を可能にし、真空蒸留の必要性を無効にするために十分である。

【0012】

いくつかの原油は、十分なレベルのアスファルテンを含むか、または高いコンラッドソン残留炭素分(CCR)を呈する。VGO型材料の加工のための業界標準は、約0.5%のCCR値を有する。したがって、高いCCRを呈する原油は、0.5%を上回り、低いCCRを呈する原油は、約0.5%未満であろう。これらの油は、加工可能性を向上させるために残油留分の分離を必要とし得る。本発明の別の実施形態によると、原料油の重質留分(> 650 ° F)は、高速熱水反応器の中で改良される前にアスファルテンを除去するように、脱歴プロセスを受けてもよい。代替的なアプローチは、残留物(アスファルト)留分の中のアスファルテンを除去するために重質留分の真空蒸留を採用し、さらなる改良のためにVGO等価中間生成物を提供することである。

【0013】

本発明によると、高流動点有機原料油を改良型生成物に変換するための連続流プロセスは、高流動点有機原料油を提供するステップと、蒸留留分および重質留分を産生するように、高流動点有機原料油を分離システムの中へ送給するステップと、改良型重質留分を産生するように、分離システムからの重質留分を高速熱水反応器システムの中へ送給するステップと、改良型重質留分を分離システムの中へ送給するか、または改良型生成物を形成するように改良型重質留分を蒸留留分と組み合わせるステップとを含む。

【0014】

改良型重質留分が分離システムの中へ送給されることができるときに、高速熱水反応器システムは、改良型重質留分が分離システムの中へ送給されるときに、所定量のエネルギーが蒸留留分および重質留分の分離を達成するために十分であるように、所定量のエネルギーを重質留分に伝達することが可能である。

【0015】

本プロセスはさらに、重質留分混合物を産生するように、分離システムからの重質留分

10

20

30

40

50

を水および水・油混合物のうちの１つと混合し、重質留分混合物を高速熱水反応器システムの中へ送給するステップを含む。本プロセスはまた、再生利用のための水を回収するための蒸留留分または改良型重質留分と関連付けられる１つまたはそれを上回る分離器を提供し、重質留分と組み合わせるステップも含む。

【００１６】

本プロセスはまた、低流動点を有する改良型重質留分を産生するために十分な時間にわたって高速熱水反応器システムの中で水および重質留分混合物の温度および圧力を維持するステップも含む。

【００１７】

高流動点有機原料油は、１０（５０°F）を上回る流動点を呈し、重質原油、タールサンドピチューメン、シェール油、黄色ろうおよび黒色ろうを含むろう状原油、石油留分、フィッシャー・トロプシュ（ＦＴ）プロセスからのろう等の合成原油、およびそれらの混合物から成る群から選択される、任意の原料油であり得る。

10

【００１８】

分離システムは、２ｐｓｉｇ～３０ｐｓｉｇの正味正圧で操作されることができ、１つまたはそれを上回るフラッシュドラム、１つまたはそれを上回る精留塔、１つまたはそれを上回る蒸留塔、もしくはそれらの任意の組み合わせのうちの少なくとも１つを備えることができる。

【００１９】

本プロセスはさらに、高速熱水反応器システムから流出する改良型重質留分を減圧するステップと、減圧改良型重質留分を濾過するステップと、送給・流出熱交換器の中で濾過された減圧改良型重質留分を部分的に冷却するステップと、改良型生成物を形成するように、耐火化合物を含有する残留物部分が分離システムからの蒸留留分と組み合わせられる、フラッシュドラムに、部分的に冷却された重質留分を送給するステップとを含むことができる。

20

【００２０】

本プロセスはまた、分離システムからの蒸留留分を凝縮して燃料ガスおよび還流を産生するように、１つまたはそれを上回る凝縮器を提供するステップを含むこともでき、還流の第１の部分は、分離システムの中へ送給され、還流の第２の部分は、いかなる液体副生成物も伴わずに改良型生成物を産生するように、高速熱水反応器からの改良型重質留分の一部と組み合わせられる。

30

【００２１】

本プロセスはまた、重質留分が高速反応器システムに送給される前に、高いコンラドソン残留炭素分（ＣＣＲ）を呈する原料油からコークス前駆物質を除去するように、脱歴プロセスにおいて分離システムから流出する重質留分を処理するステップを含むこともできる。脱歴プロセスは、溶媒脱歴プロセス、真空蒸留、および同等物等の任意の公知のプロセスであり得ることを理解されたい。

【００２２】

本発明の一側面によると、高速熱水反応器システムの中の水対油重量比は、１：２０～１：１、またはさらに１：１０～１：２であり得る。重質留分および油・水混合物は、４００（７５２°F）～６００（１１１２°F）の温度まで、またはさらに４５０（８４２°F）～５５０（１０２２°F）の温度まで高速熱水反応器システムの中で加熱されることができる。加えて、高速熱水反応器システム内の圧力は、１５００ｐｓｉｇ～６０００ｐｓｉｇ、またはさらに３０００ｐｓｉｇ～４０００ｐｓｉｇで維持されることができる。また、動作条件における高速熱水反応器システム滞留時間は、１分未満であり得る。

40

【００２３】

改良型重質留分が改良型生成物を形成するように蒸留留分と組み合わせられるとき、本プロセスはさらに、高速熱水反応器システムから流出する改良型重質留分を減圧するステップと、減圧改良型重質留分を濾過するステップと、濾過された改良型重質留分を送給・

50

流出熱交換器に送給するステップと、濾過された改良型重質留分を冷却するステップと、そこから燃料ガスおよび水を除去するように、冷却された改良型重質留分を１つまたはそれを上回る分離器に送給するステップと、液体副生成物を産生することなく改良型生成物を形成するように、１つまたはそれを上回る分離器から流出する改良型重質留分を蒸留留分と組み合わせるステップとを含むことができる。本プロセスはまた、重質留分が高速熱水反応器システムに送給される前に、高いＣＣＲを呈する原料油からコークス前駆物質を除去するように、脱歴プロセスにおいて分離システムからの重質留分を処理するステップを含むこともでき、脱歴プロセスは、溶媒脱歴プロセス、真空蒸留、および同等物等の公知の脱歴プロセスを含む。

【００２４】

本発明の別の側面によると、高流動点有機原料油を改良型生成物に変換するための連続流システムは、高流動点有機原料油と、高流動点生成物を受容するため、ならびに高流動点生成物を蒸留留分および重質留分に分離するための分離システムと、分離システムから重質留分を受容するため、および重質留分を改良型重質留分に改良するための高速熱水反応器システムとを備え、改良型重質留分は、分離システムの中へ送給されることができるか、または改良型生成物を形成するように蒸留留分と組み合わせられることができる。高速熱水反応器システムは、改良型重質生成物が分離システムの中へ送給されるときに、所定量のエネルギーが蒸留留分および重質留分の分離を達成するために十分であるように、所定量のエネルギーを重質留分に伝達するための温度および圧力で動作するように構成される。本システムはさらに、高速熱水反応器システムの前の一列に並んだ場所で分離システムからの重質留分と混合するための水または水・油混合物送給を含むことができる。高流動点有機原料油は、１０（５０°F）を上回る流動点を有し、重質原油、タールサンドピチューメン、シェール油、黄色ろうおよび黒色ろうを含むろう状原油、石油留分、合成原油、およびそれらの混合物から成る群から選択される。

【００２５】

本システムはさらに、高速熱水反応器システムから流出する改良型重質留分を減圧するための減圧デバイスと、減圧改良型重質留分を濾過するためのフィルタと、濾過された減圧重質留分を部分的に冷却するための送給・流出熱交換器と、改良型生成物を形成するように、耐火化合物を含有する残留物が分離システムからの蒸留留分と組み合わせられる、部分的に冷却された重質留分を受容するためのフラッシュドラムとを備えることができる。本システムはまた、分離システムからの蒸留留分を凝縮して燃料ガスおよび還流を産生するように、１つまたはそれを上回る凝縮器を含むこともでき、還流の第１の部分は、分離システムの中へ送給され、還流の第２の部分は、いかなる液体副生成物も産生することなく改良型生成物を産生するように、高速熱水反応器からの改良型重質留分の一部と組み合わせられる。

【００２６】

本システムはさらに、重質留分が高速熱水反応器システムに送給される前に、高いＣＣＲを呈する原料油からコークス前駆物質を除去するように、分離システムからの重質留分を処理するための脱歴デバイスを備えることができる。

【００２７】

本システムはさらに、高速熱水反応器システムから流出する改良型重質留分を減圧するための減圧デバイスと、減圧改良型重質留分を濾過するためのフィルタと、濾過された改良型重質留分を冷却するための送給・流出熱交換器と、改良型重質留分から燃料ガスおよび水を分離するための１つまたはそれを上回る分離器とを備えることができ、１つまたはそれを上回る分離器から流出する改良型重質留分は、液体副生成物を産生することなく改良型生成物を形成するように、蒸留留分と組み合わせられる。脱歴デバイスは、溶媒脱歴デバイス、真空蒸留デバイス、および同等物を備えることができる。

【図面の簡単な説明】

【００２８】

【図１】図１は、精留塔内の生成物および低ＣＣＲ原料油を蒸留および重質留分に分割す

10

20

30

40

50

るために高エネルギー反応器生成物を使用する、本発明による流動点低減プロセスの概略図であり、重質留分は、高速熱水反応器システムに直接送給される。

【図2】図2は、図1に類似する高CCR原料油のための本発明による流動点低減プロセスの概略図であるが、精留塔からの重質留分は、高速熱水反応器システムの中で加工する前に脱歴を受ける。

【図3】図3は、低CCR原料油が蒸留および重質留分に蒸留され、原料油の重質留分のみが高速熱水反応器システムの中で改良される、本発明による流動点低減システムの概略図である。

【図4】図4は、図3に類似する高CCR原料油のための本発明による流動点低減システムの概略図であるが、原料油の重質留分は、高速熱水反応器システムの中で改良される前に脱歴を受ける。

【発明を実施するための形態】

【0029】

本明細書で使用されるように、別様に明示的に規定されない限り、値、範囲、量、またはパーセンテージを表すものの全ての数字は、単語「約」が明示的に表出しない場合でも、それによって前置きされるように読まれ得る。本明細書に列挙される任意の数値範囲は、その中に組み込まれる全下位範囲を含むことが意図される。複数形は、単数形を包含し、その逆も同様である。例えば、本発明が、「ある(a)」ポリエステル安定剤、「ある(an)」エチレン性不飽和モノマー、「ある(an)」有機溶媒、および同等物の観点から説明された場合、微粒子の混合物を含む、これらおよび他の成分の混合物が、使用されることができる。範囲が与えられるとき、それらの範囲の任意の終点および/またはそれらの範囲内の数字は、本発明の範囲と組み合わせられることができる。「含む(including)」、「等(such as)」、「例えば(for example)」、および類似用語は、「限定されないが、～を含む/～等/例えば～」を意味する。

【0030】

本明細書における説明の目的のために、用語「上側(upper)」、「下側(lower)」、「右(right)」、「左(left)」、「垂直(vertical)」、「水平(horizontal)」、「上部(top)」、「底部(bottom)」、「横方向(lateral)」、「縦方向(longitudinal)」、およびその派生語は、図面内での配向の観点から本発明に関連するものとする。しかしながら、本発明は、そうではないことが明示的に規定されない限り、種々の代替変形例をとり得ることを理解されたい。また、添付の図面に図示され、以下の明細書に説明される具体的デバイスは、単に、本発明の例示的实施形態にすぎないことを理解されたい。故に、本明細書に開示される実施形態に関連する具体的寸法および他の物理的特性は、限定と見なされない。

【0031】

本明細書に列挙される任意の数値範囲は、その中に組み込まれる全下位範囲を含むことが意図されることを理解されたい。例えば、「1~10」の範囲は、列挙される最小値1および列挙される最大値10の間ならびにそれらを含む、あらゆる下位範囲、すなわち、最小値1に等しいまたはそれを上回るものから開始し、最大値10に等しいまたはそれ未満で終了する全ての下位範囲と、例えば、1~6.3、または5.5~10、または2.7~6.1の全ての下位範囲とを含むことが意図される。

【0032】

本発明は、ろう状原油、フィッシャー・トロプシュ(FT)ろう、重質原油、またはピチューメン等の高流動点(典型的には、10 または50 °Fを上回る、もしくはさらに110 °Fを上回る流動点を有する送給物)高粘度原料油を、生成物が非加熱トラック、鉄道車両、およびパイプラインで輸送されることができる、より低い粘度およびより低い流動点を有する改良型生成物に改良するために特に有用である、向上した原料油改良プロセスおよびシステムを対象とする。本発明はまた、シェール油、石油留分、合成原油、およびそれらの混合物を含む、他の原料油を変換するために使用されることもできる。本

ロセスおよびシステムは、蒸留物（ $< 650^{\circ}\text{F}$ または > 353 ）の有意に増大した収率と、低減したVGOおよび残油含有量（ $> 650^{\circ}\text{F}$ または > 343 ）とをもたらす。本システムは、コークスおよびガス形成を最小限にするように、超臨界水中で高分子量パラフィンろうを選択的に分解する、高速熱水反応器システムに依拠する。反応器流出物からのエネルギーは、高速熱水反応器システムの中でさらに改良される未反応および未使用重質留分から原料油および反応器流出物の蒸留留分を分離するために採用される。このような動作は、未使用原料油のごく一部のみを処理するように設計されているため、高いエネルギー効率、比較的穏和な条件での変換、高い生成物収率、およびより小型の高速反応器システムをもたらす。高流動点原料油の重質留分のみを加工することの他の利点は、高圧設備のサイズの縮小、（必要とされる場合）脱歴設備のサイズの縮小、真空蒸留の必要性の排除、低いエネルギー消費、低い燃料ガスおよび廃棄物生成、ならびに向上した油/水分離を含み、最大限の水回収および再利用を可能にする。

10

20

30

40

50

【0033】

ここで、低いコンラドソン残留炭素分（CCR）（すなわち、0.5%未満）を呈する未使用高流動点原料油が、分離システムまたは精留塔の中で高速熱水反応器システムから流出する改良型残留物と直接組み合わせられる、図1を参照する。本実施形態では、反応器流出物からのエネルギーが、蒸留留分を蒸発させ、反応器流出物を冷却して重質留分を凝縮するように、未使用原料油に直接伝達される。未使用原料油の蒸留留分および改良型重質留分の蒸留留分は、オーバーヘッド流において回収される。未使用原料油の重質留分（ $> 650^{\circ}\text{F}$ または > 343 ）または高速熱水反応器システムの中で変換後に残留する重質留分は、残留物流において回収される。未分解重質留分が高速反応器に再循環させられるため、重質留分耐火化合物のわずかな後流を除去して、本プロセスにおいてこれらの化合物の蓄積を防止するように、機構が提供される。後流は、改良型生成物を形成するように蒸留留分と組み合わせられる。直接接触アプローチの利益は、1）分離システムにおける直接熱伝達および熱交換器要件の対応する低減と、2）高速熱水反応器への未分解高分子量パラフィンろうの再循環と、3）未分解生成物の再生利用の結果として、あまり厳しくない動作条件と、4）高い蒸留物収率ならびに低いガスおよびVGO収率とを含む。

【0034】

図3では、低CCR未使用原料油のみが、精留塔の中で蒸留留分および重質留分に分割され、次いで、高速熱水反応器システムに直接送給される。原料油は、他のプロセス流との熱交換によって間接的に加熱される。高速熱水反応器流出物は、冷却され、燃料ガスおよび水から分離され、改良型生成物を形成するようにその全体において蒸留留分と組み合わせられる。間接的接触アプローチの利益は、1）より小型の高速反応器および分離システムと、2）簡略化された設計および動作と、3）高速反応器システム内のコークス形成速度を低減させるであろう重質留分の低い臭素価とを含む。

【0035】

図2および4は、高いCCR（すなわち、0.5%を上回る）を呈する原料油を対象とする。CCRは、炭化水素原料の相対的コークス形成傾向の指標を提供する。高いCCRを呈する原料油は、高温設備、すなわち、燃焼炉、熱交換器等の中で加工する前に、CCRを低減させるように加工されなければならない。CCRは、従来の溶媒脱歴または真空蒸留によって低減させられることができる。これらのプロセスの両方は、アスファルテン化合物中で高いわずかな後流をもたらす。本流は、生成物仕様および原料油性質に応じて、改良型生成物に添加されてもよい。

【0036】

ここで、高流動点低CCR原料油を改良型生成物に変換するための、本発明による、概して100として示される、流動点低減プロセスおよびシステムの概略図を示す、図1を参照する。本プロセスおよびシステムは、有機高流動点原料油102を提供するステップを含む。原油原料102は、均等化槽104の中へ送給されてもよい。概して、均等化槽は、原料油流の均等化を可能にする汚物集合槽の役割を果たす。均等化槽はまた、原料油の温度が適切な流動特性を維持するように制御される、調整動作の役割を果たすことでも

きる。高流動点原料油 106 は、均等化槽 104 から流出し、後続の加熱中にガス状炭化水素の形成を防止するために十分な圧力で加圧送給流 110 を形成するように、ポンプ 108 の中へ送給される。加圧送給流 110 は、さらなる加熱送給流 118 を形成するように送給・流出熱交換器 116 によってさらに加熱され得る、加熱送給流 114 を形成するように、熱交換器 112 等の加熱デバイスによって加熱されることができ、加圧送給流 110 および加熱送給流 114 は、任意の公知のプロセスまたはデバイスによって加熱されることができ、全体的な熱効率を最適化するように他のプロセス流との交換を含み得ることを理解されたい。

【0037】

次いで、高流動点原料油のさらなる加熱送給流 118 は、次いで、分離システムの中へ送給される加熱減圧流 122 を形成するように、圧力制御弁または減圧デバイス 120 を通して送給される。本開示の目的で、分離システムは、精留塔 (rectification または rectifying column) と称され、本明細書および図面の全体を通して、参照数字 124、224、324、および / または 424 によって指定されるであろう。しかしながら、分離システムは、1 つまたはそれを上回るフラッシュドラム、1 つまたはそれを上回る精留塔、1 つまたはそれを上回る蒸留塔、もしくはそれらの任意の組み合わせのうちの少なくとも 1 つを備え得ることを理解されたい。加えて、本開示の分離システムは、2 psig ~ 30 psig の正味正圧で操作される。

【0038】

図 1 を続けて参照すると、精留塔 124 は、蒸留留分 170 および重質留分 126 を產生する。蒸留留分 170 は、凝縮され、冷却された蒸留生成物 174 を形成するように、凝縮器 172 の中で冷却および凝縮される。蒸留生成物 174 は、1 つまたはそれを上回る分離器の中へ送給される。冷却された蒸留生成物 174 は、ガス・液体分離器 (GLS) 176 の中で、燃料ガス 178 および油・水分離器 182 の中へ送給される油・水流 180 に分離される。油・水分離器 182 は、プロセス水流 190、蒸留物還流 184、および蒸留生成物 186 を產生する。精留塔の状態は、フラッシュドラム 160 (以下で説明される) からの残留物留分 162 と混合されたときに、必要流動点および流動特性を満たす改良型生成物をもたらす、蒸留生成物を產生するように制御される。プロセス水流 190 は、給水均等化槽 192 に再循環させられてもよい。給水 194 は、均等化槽 192 から流出し、ポンプ 196 の中へ送給され、そこで高圧水流 198 を形成するように加圧される。精留塔 124 からの重質留分または残留生成物 126 は、加圧流 138 を形成するようにポンプ 136 によって加圧され、重質留分および水加圧送給流 140 を形成するように高圧水流 198 と組み合わせられる。混合弁および静的混合要素等の従来の混合デバイスが採用されてもよいが、油および水相は、プロセス動作条件で完全に混和性である。重質留分および水加圧送給流 140 は、高速熱水反応器システム (または高速反応器) 146 の中へ送給される加熱送給流を形成するように、熱交換器 142 によってさらに加熱されてもよい。

【0039】

使用されることができ、高速熱水反応器 146 の一実施例は、その開示がその全体として本明細書に組み込まれる、出願第 US 14 / 060,225 号で開示される高速反応器である。高速反応器 146 は、反応器流体動態を改善し、400 ~ 700 (752 °F ~ 1292 °F)、または 400 ~ 600 (752 °F ~ 1112 °F)、もしくはさらに 450 ~ 550 (842 °F ~ 1022 °F) の動作温度等のより高い動作温度を達成するように設計されている。高速反応器 146 が先行技術システムよりはるかに高い温度で動作するため、反応率が大幅に増加させられ、滞留時間および反応器サイズが縮小される。しかしながら、反応温度が上昇させられるにつれて、コークス形成およびガス化の潜在性もまた、増加する。高速反応器 146 は、特徴の組み合わせを採用することによって、高温動作の影響を緩和させる。これらの特徴のうちの 1 つは、コークス形成を緩和させるための水濃度の管理を含む。高速反応器 146 は、1 : 10 ~ 1 : 1 等の 1 : 100 ~ 1 : 1 の水対有機物体積比を利用し、本発明では、水対油重量比は、1 : 1

10

20

30

40

50

0 ~ 1 : 2 等の 1 : 2 0 ~ 1 : 1 である。高速反応器は、典型的には、反応温度に達するための内容物の急速加熱（毎分 1 0 ~ 5 0 （5 0 ° F ~ 1 2 2 ° F）の加熱速度等）と、過剰な分解およびガス形成を緩和させるための高い圧力（2 0 0 0 p s i g ~ 3 5 0 0 p s i g の範囲内または 3 0 0 0 p s i g ~ 4 0 0 0 p s i g の範囲内等の 1 5 0 0 ~ 6 0 0 0 p s i g の範囲内の反応圧力等）とを使用する。高速反応器 1 4 6 はまた、混合を最適化し、熱伝達を最大限にし、反応器汚染を最小限にし、形成または沈殿する固体を懸濁させるために、乱流の特徴も利用する。さらに別の特徴は、二次分解およびコークス形成を最小限にするための短滞留時間の使用を含む。1 ~ 1 2 0 秒、またはさらに 1 分未満の表面滞留時間が、採用されてもよい。急冷が、二次分解、コークス形成、望ましくない二次反応、および腐食を最小限にするために使用されてもよい。急冷は、水の添加によって達成されることができ、または本発明では、急冷は、高流動点原料油の添加によって達成されることができ、

10

【0040】

高速反応器 1 4 6 は、分解、異性化、改質、脱水素環化、および脱アルキル化率を増加させる温度で動作し、超短滞留時間を達成するが、従来の蒸気分解反応器において利用されるよりはるかに低い温度で動作する。従来の蒸気分解反応器より低い温度で動作することによって、本発明は、ガスおよびコークス形成を最小限にする。最適変換条件は、原料油品質に依存し、動作条件は、所望の生成物収率および化学的性質を達成するために変動されることができ、これを理解されたい。例えば、高分子量原料油を処理するとき、動作条件は、ディーゼル、灯油、またはナフサの収率を最大限にするように、もしくは環化および芳香化の程度を制御するように変動されることができ、

20

【0041】

高速反応器 1 4 6 は、管状反応器であって、管または複数の管の内径は、反応域全体を通して、混合物の乱流を維持するように設計される。乱流は、高レイノズル係数、すなわち、慣性力と粘性力の比率の尺度で生じ、乱渦、渦巻、および他の流動不安定性を産生する傾向にある、慣性力によって支配される。高レイノズル係数は、高熱伝達率、均質混合をもたらし、反応器汚染率を低減させる。短滞留時間および 2 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の範囲内またはさらに 1 0 0 , 0 0 0 より高い高レイノズル係数（Re）の組み合わせが、反応域全体を通して最適な結果を達成するために使用されることができ、

30

【0042】

高速熱水反応器システム 1 4 6 では、高分子量パラフィン分子が、より低い流動点およびより低い粘度を呈するより小さい分子に、熱水的に分解される。改良型重質生成物または反応器流出物 1 4 8 は、圧力制御弁 1 5 0 を通して送給され、そこで減圧反応器流出物 1 5 2 を形成する。減圧反応器流出物 1 5 2 は、従来の濾過システムから成り得るフィルタシステム 1 5 4、または単純にノックアウトドラムを通過する。濾過された反応器流出物 1 5 6 は、部分的に冷却された反応器流出物流 1 5 8 を産生するように、熱交換器 1 1 6 の中で部分的に冷却されてもよい。次いで、反応器流出物流 1 5 8 は、フラッシュドラム 1 6 0 の中へ送給され、そこで、反応器流出物 1 5 8 の蒸気部分 1 6 8 は、精留塔 1 2 4 に送給され、反応器流出物 1 5 8 の液体残留物部分 1 6 2 は、冷却された反応器流出物 1 6 6 を形成するように熱交換器 1 6 4 によって冷却され、これは、次いで、改良型生成物 1 8 8 を形成するように蒸留生成物 1 8 6 と組み合わせられる。一実施形態によると、高速熱水反応器システム 1 4 6 は、改良型重質生成物または反応器流出物 1 4 8 が分離システム 1 2 4 の中へ送給されるときに、所定量のエネルギー（すなわち、反応器流出物 1 4 8 が本所定温度および圧力で供給される）が、蒸留留分 1 7 0 および重質留分 1 2 6 の分離を達成するため、または分離を引き起こすための十分なエネルギーを精留塔 1 2 4 に供給するために十分であるように、所定量のエネルギー（熱および圧力等）を重質生成物 1 4 4 に伝達することが可能である。反応器流出蒸気 1 6 8 および液体残留物 1 6 2 の割合は、熱交換器 1 1 6 によって除去される熱の量を制御することによって制御され得ることを理解されたい。また、液体残留物部分 1 6 2 は、反応器流出物流 1 5 8 から重質耐火化合物を除去するように後流を提供し、残留物 1 6 2 の体積および性質は、改良型生成物

40

50

仕様を満たすように制御され得ることも、理解されることができる。

【0043】

ここで、高CCR原料油202を、アスファルテンまたは樹脂等の構成物質によって引き起こされる高レベルのCCRを呈する原料油に対処するように構成される改良型生成物に変換するための、概して200として示される、高流動点原油変換プロセスおよびシステムの概略図を示す、図2を参照する。精留塔224からの重質留分226は、アスファルテンおよび樹脂の低減した濃度を呈する重質留分234を産生するように、脱歴システム230に送給される。脱歴システム230は、従来の溶媒脱歴システムまたは真空蒸留から成ってもよい。これらのプロセスの両方は、高レベルのアスファルテンを含有する、わずかな後流232をもたらす。後流232は、アスファルト混合成分またはコーカー原料油として使用されることができる、別個の副生成物として産生されてもよい。代替として、後流232は、生成物仕様が満たされることができる限り、改良型生成物（図示せず）に添加されてもよい。

10

【0044】

図2を続けて参照すると、プロセスおよびシステム200は、高CCR原料油202を均等化槽204の中へ提供するステップを含む。高流動点原料油206は、均等化槽204から流出し、次いで、後続の加熱中にガス状炭化水素の形成を防止するために十分な圧力で加圧送給流210を形成するように、ポンプ208の中へ送給される。加圧送給流210は、さらなる加熱送給流218を形成するように送給・流出熱交換器216によってさらに加熱され得る、加熱送給流214を形成するように、熱交換器212等の加熱デバイスによって加熱されることができる。上記のように、加圧送給流210および加熱送給流214は、任意の公知のプロセスまたはデバイスによって加熱されることができ、全体的な熱効率を最適化するように他のプロセス流との交換を含み得ることを理解されたい。

20

【0045】

次いで、高流動点原料油のさらなる加熱送給流218は、次いで、精留塔(rectificationまたはrectifying column)224の中へ送給される加熱減圧流222を形成するように、圧力制御弁または減圧デバイス220を通して送給される。精留塔224は、蒸留留分270および重質留分226を産生する。上記で議論されるように、重質留分226は、アスファルテンおよび樹脂の低減した濃度を呈する重質留分234を産生するように、脱歴システム230に送給される。蒸留留分270は、凝縮され、冷却された蒸留生成物274を形成するように、凝縮器272の中で冷却および凝縮される。冷却された蒸留生成物274は、ガス・液体分離器(GLS)276の中へ送給され、そこで、燃料ガス278および油・水分離器282の中へ送給される油・水流280に分離される。油・水分離器282は、プロセス水流290、蒸留物還流284、および蒸留生成物286を産生する。精留塔224の状態は、フラッシュドラム260から残留物留分262と混合されたときに、必要流動点および流動特性を満たす改良型生成物をもたらす、蒸留生成物を産生するように制御される。プロセス水流290は、給水均等化槽292に再循環させられてもよい。給水294は、均等化槽292から流出し、ポンプ296の中へ送給され、そこで高圧水流298を形成するように加圧される。脱歴システム230からの重質留分234は、加圧流238を形成するようにポンプ236によって加圧され、重質留分および水加圧送給流240を形成するように高圧水流298と組み合わせられる。加圧送給流は、高速熱水反応器システム246の中へ送給される加熱送給流244を形成するように、熱交換器242によってさらに加熱されてもよい。

30

40

【0046】

以前に議論されたように、高速熱水反応器システム246では、高分子量パラフィン分子が、より低い流動点およびより低い粘度を呈するより小さい分子に、熱水的に分解される。反応器流出物248は、圧力制御弁250を通して送給され、そこで減圧反応器流出物252を形成する。減圧反応器流出物252は、濾過された反応器流出物256を形成するように、従来の濾過システムから成り得るフィルタシステム254、または単純にノックアウトドラムを通過する。濾過された反応器流出物256は、部分的に冷却された反

50

応器流出物流 2 5 8 を產生するように、熱交換器 2 1 6 の中で部分的に冷却されてもよい。次いで、反応器流出物流 2 5 8 は、フラッシュドラム 2 6 0 の中へ送給され、そこで、反応器流出物の蒸気部分 2 6 8 は、精留塔 2 2 4 に送給され、反応器流出物 2 5 8 の液体残留物部分 2 6 2 は、冷却された反応器流出物 2 6 6 を形成するように熱交換器 2 6 4 によって冷却され、これは、次いで、改良型生成物を形成するように蒸留生成物 2 8 6 と組み合わせられる。

【 0 0 4 7 】

ここで、高流動点低 C C R 原料油を改良型生成物に変換するための、本発明による、概して 3 0 0 として示される、流動点低減プロセスおよびシステムの概略図を示す、図 3 を参照する。低 C C R 未使用原料油 3 0 2 は、高流動点原料油 3 0 6 を形成するように均等化槽 3 0 4 の中へ送給され、これは、次いで、加圧送給流 3 1 0 を形成するようにポンプ 3 0 8 の中へ送給され、加熱送給流 3 1 4 を形成するように熱交換器システム 3 1 2 の中で予熱され、さらなる加熱送給流 3 1 8 を形成するように熱交換器 3 1 6 の中でさらに加熱され、圧力制御弁 3 2 0 を通して送給され、精留塔 3 2 4 の中へ送給される原料油流 3 2 2 を生じさせる。原料油流 3 2 2 は、蒸留留分 3 7 0 および重質留分 3 2 6 に分割される。蒸留留分 3 7 0 は、後に燃料ガス 3 7 8 を形成するように凝縮器またはアキュムレータ 3 7 6 を通して送給される、流動 3 7 4 を形成するように熱交換器 3 7 2 を通して送給される。次いで、燃料ガス 3 7 8 からの第 1 の部分または還流 3 8 0 は、その中の相の分離を増加させるように精留塔 3 2 4 の中へ戻して送給され、第 2 の部分または蒸留留分 3 8 2 は、改良型生成物 3 8 8 を形成するように反応器流出物 3 8 6 と組み合わせられる。重質留分 3 2 6 は、重質留分および水加圧送給流 3 4 0 を形成するように高圧給水流 3 9 8 と組み合わせられる、加圧送給物 3 3 8 を形成するように、ポンプ 3 3 6 によって加圧される。重質留分および水加圧送給流 3 4 0 は、高速熱水反応器システム 3 4 6 の中へ送給される加熱送給流 3 4 4 を形成するように、熱交換器 3 4 2 によってさらに加熱されてもよい。

【 0 0 4 8 】

反応器流出物 3 4 8 は、圧力制御弁 3 5 0 を通して送給され、そこで減圧反応器流出物 3 5 2 を形成する。減圧反応器流出物 3 5 2 は、従来の濾過システムから成り得るフィルタシステム 3 5 4、または単純にノックアウトドラムを通過する。濾過された反応器流出物 3 5 6 は、熱交換器 3 6 0 によってさらに冷却され得る、部分的に冷却された反応器流出物流 3 5 8 を產生するように、熱交換器 1 1 6 の中で冷却されてもよい。精留塔 3 2 4 動作のためのエネルギーを提供するように、十分な熱が反応器流出物流 3 5 6 において利用可能であることを理解されたい。また、熱回収は、全体的な熱効率を最適化するように他のプロセス流との交換を含み得ることも、理解されることができる。

【 0 0 4 9 】

冷却された反応器流出物 3 6 2 は、液体留分 3 6 8 から燃料ガス 3 6 6 を分離するようにガス・液体分離器 3 6 4 に送給され、次いで、反応器流出物 3 8 6 から水 3 9 0 を分離するように油・水分離器 3 8 3 に送給される。加工水 3 9 0 は、水均等化槽 3 9 2 に再循環させられてもよい。給水 3 9 4 は、均等化槽 3 9 2 から退出し、高圧給水流 3 9 8 を形成するようにポンプ 3 9 6 の中へ送給される。改良型残留物留分である反応器流出物 3 8 6 は、改良型生成物 3 8 8 を形成するように蒸留留分 3 8 2 と組み合わせられる。

【 0 0 5 0 】

ここで、高 C C R 原料油 4 0 2 を、アスファルテンまたは樹脂等の構成物質によって引き起こされる高レベルの C C R を呈する原料油に対処するように構成される改良型生成物に変換するための、本発明による、概して 4 0 0 として示される、高流動点原油変換プロセスおよびシステムの概略図を示す、図 4 を参照する。精留塔 4 2 4 からの重質留分 4 2 6 は、アスファルテンおよび樹脂の低減した濃度を呈する重質留分 4 3 4 を產生するように、脱歴システム 4 3 0 に送給される。脱歴システム 4 3 0 は、従来の溶媒脱歴システムまたは真空蒸留から成ってもよい。これらのプロセスの両方は、高レベルのアスファルテンを含有する、わずかな後流 4 3 2 をもたらず。後流 4 3 2 は、アスファルト混合成分ま

たはコーカー原料油として使用されることができ、別個の副生成物として産生されてもよい。代替として、後流４３２は、生成物仕様が満たされることができ、改良型生成物４８８に添加されてもよい。

【００５１】

図４を続けて参照すると、プロセスおよびシステム４００は、高ＣＣＲ原料油４０２を均等化槽４０４の中へ提供するステップを含む。高流動点原料油４０６は、均等化槽４０４から流出し、次いで、後続の加熱中にガス状炭化水素の形成を防止するために十分な圧力で加圧送給流４１０を形成するように、ポンプ４０８の中へ送給される。加圧送給流４１０は、さらなる加熱送給流４１８を形成するように送給・流出熱交換器４１６によってさらに加熱され得る、加熱送給流４１４を形成するように、熱交換器４１２等の加熱デバイスによって加熱されることができ、上記のように、加圧送給流４１０および加熱送給流４１４は、任意の公知のプロセスまたはデバイスによって加熱されることができ、全体的な熱効率を最適化するように他のプロセス流との交換を含み得ることを理解されたい。

【００５２】

次いで、高流動点原料油のさらなる加熱送給流４１８は、次いで、精留塔４２４の中へ送給される加熱減圧流４２２を形成するように、圧力制御弁または減圧デバイス４２０を通して送給される。精留塔４２４は、蒸留留分４７０および重質留分４２６を産生する。上記で議論されるように、重質留分４２６は、アスファルテンおよび樹脂の低減した濃度を呈する重質留分４３４を産生するように、脱歴システム４３０に送給される。図２に示されるシステム２００と同様に、脱歴システム４３０は、従来の溶媒脱歴システムまたは真空蒸留から成ってもよく、これらのプロセスの両方は、高レベルのアスファルテンを含有する、わずかな後流４３２をもたらし。後流４３２は、アスファルト混合成分またはコーカー原料油として使用されることができ、別個の副生成物として産生されてもよい。代替として、後流４３２は、生成物仕様が満たされることができ、改良型生成物４８８に添加されてもよい。

【００５３】

蒸留留分４７０は、凝縮され、冷却された蒸留生成物４７４を形成するように、凝縮器４７２の中で冷却および凝縮される。冷却された蒸留生成物４７４は、燃料ガス４７８を形成するように、凝縮器またはアキュムレータ４７６の中へ進入する。次いで、燃料ガス４７８からの第１の部分または還流４８０は、その中の相の分離を増加させるように精留塔４２４の中へ戻して送給され、第２の部分または蒸留留分４８２は、改良型生成物４８８を形成するように、以下でさらに詳細に議論されるように反応器流出物４８６と組み合わせられる。

【００５４】

脱歴システム４３０からの重質留分４３４は、加圧流４３８を形成するようにポンプ４３６によって加圧され、重質留分および水加圧送給流４４０を形成するように高圧水流４９８と組み合わせられる。加圧送給流は、高速熱水反応器システム４４６の中へ送給される加熱送給流４４４を形成するように、熱交換器４４２によってさらに加熱されてもよい。

【００５５】

反応器流出物４４８は、圧力制御弁または減圧デバイス４５０を通して送給され、そこで減圧反応器流出物４５２を形成する。減圧反応器流出物４５２は、濾過された反応器流出物４５６を形成するように、従来の濾過システムから成り得るフィルタシステム４５４、または単純にノックアウトドラムを通過する。濾過された反応器流出物４５６は、部分的に冷却された反応器流出物流４５８を産生するように、熱交換器４１６の中で部分的に冷却されてもよい。次いで、反応器流出物流４５８は、熱交換器４６０の中へ送給され、そこでさらに冷却される。冷却された反応器流出物４６２は、液体留分４６８から燃料ガス４６６を分離するようにガス・液体分離器４６４に送給され、次いで、反応器流出物４８６から水４９０を分離するように油・水分離器４８３に送給される。プロセス水４９０は、水均等化槽４９２に再循環させられてもよい。給水４９４は、均等化槽４９２から退

出し、脱歴システム 430 からの重質留分 434 の加圧流 438 と組み合わせられる高圧給水流 498 を形成するように、ポンプ 496 の中へ送給される。改良型残留物留分である反応器流出物 486 は、改良型生成物 488 を形成するように蒸留留分 482 と組み合わせられる。

【0056】

(実施例)

実施例 1 - 黄色ろう原油の流動点低減

【0057】

ユタ州のユーインタベysin産の黄色ろう原油が、図 3 で描写されるシステムによる、流動点低減プロセスのパイロット実証用の原料油であった。黄色ろう原料油は、低いCCR、約 43 (109 °F) の流動点、および 0.815 の比重 (API 重力 = 42.1) を呈した。表 1 は、沸点による原料油の近似組成を提供する。343 (650 °F) を下回って蒸留した留分は、原油送給物の約 40 % であり、流動点低減を必要としなかった低流動点蒸留留分を表した。343 を上回って沸騰した留分は、本源油の約 60 % であり、高速熱水反応器システム内の変換を介した流動点低減を必要とした重質留分を表した。

【0058】

【表 1】

表1 黄色ろう原油の組成

留分	温度範囲°C (°F)	体積%
軽質ナフサ	IBP*-74 (IBP-165)	1.8
重質ナフサ	74-140 (165-284)	6.8
灯油/ディーゼル	140-343 (284-650)	31.9
真空軽油 (VGO)	>343 (650)	59.5
343°C (650°F) を下回る		40.5
343°C (650°F) を上回る		59.5

*IBP=初留点

【0059】

本実施例に関して、連続流パイロットシステムが、図 3 に示されるように構成された。本構成では、原料油 (流 322) が、蒸留 (370) および重質 (326) 留分に分画され、重質留分が、高速熱水反応器システム (346) に送給された。次いで、冷却された蒸留留分 (382) および冷却された改良型重質留分 (386) が、改良型生成物 (388) を形成するように再結合された。パイロットシステムの公称加工容量は、約 5 bbl / 日であった。本プロセス用の蒸留塔は、蒸留および重質留分の分離を向上させるように還流とともに操作された、部分的に充填された 6 インチ直径 × 8 フィートの塔であった。本塔は、各留分が蒸留した温度を示すガスクロマトグラフ上で行われた、表 2 に示される模擬蒸留データに従って、2 つの留分を効果的に分離した。表 2 のデータは、蒸留留分が、主に軽質生成物 (343 およびそれを下回って沸騰する) を含有した一方で、重質留分が、主に重質生成物 (324 およびそれを上回って沸騰する) を含有したことを実証する。

【0060】

【表 2】

表2 蒸留および重質留分の模擬蒸留結果

蒸留された重量%	蒸留留分(°C)	重質留分(°C)
IBP: 0.5%	19	142
5.0%	64	281
10.0%	95	324
20.0%	124	367
30.0%	166	390
40.0%	195	410
50.0%	234	424
60.0%	258	441
70.0%	286	463
80.0%	315	495
90.0%	343	539
95.0%	367	574
FBP**: 99.5%	400	626

**FBP=最終沸点

【0061】

プロセス流流速およびシステム動作条件の概要が、表3に提供される。本実施例では、実際の重質留分は、送給物の約60%（体積）であった。複合送給物（344）中の油に対する水の体積比は、0.31であった。油に対する水の等価重量比は、0.375であった。

【0062】

【表 3】

表3 動作条件の概要

プロセスパラメータ	動作条件
黄色ろう送給物(302)、ml/分	540
蒸留留分(382)、ml/分	215
重質留分(326)、ml/分	325
プロセス水(398)、ml/分	100
油・水反応器送給物(344)、ml/分	425
動作条件における反応器滞留時間、秒	20
平均反応器温度、°C	515-525
平均反応器圧力、psig	3200-3500
燃料ガス産生(366)、std. ft ³ /bbl (SCFB)	200

【0063】

表4は、黄色ろう送給物および改良型生成物の性質を比較する概要を提供する。

【0064】

【表 4】

表4 原料油および改良型生成物の性質

性質	黄色ろう原料油	改良型生成物
軽質ナフ、IBP~74°C、体積%	1.8	12.9
重質ナフ、74~140°C、体積%	6.8	19.8
灯油/ディーゼル、140~343°C、体積%	31.9	57.3
真空軽油(VGO)、>343°C、体積%	59.5	10
留分<343°C、体積%	40.5	90.0
留分>343°C、体積%	59.5	10.0
流動点、°C	43	<0
比重	0.815	0.77

【 0 0 6 5 】

黄色ろう送給物の V G O 留分は、改良型生成物中で約 6 0 % からわずか 1 0 % まで低減させられた。灯油 / ディーゼル留分は、黄色ろう送給物中の約 3 2 % から改良型生成物中の約 5 7 % まで増加させられた。最も重要なこととして、黄色ろう送給物の流動点は、約 4 3 から 0 未満まで低減させられた。任意の所望の原料油に関して、蒸留および重質留分の割合ならびに高速熱水反応器の動作条件は、任意の所望の流動点を呈する改良型生成物を産生するように操作され得ることを理解されたい。

【 0 0 6 6 】

加えて、流動点低減は、制限された収率損失を伴って達成されてもよい。実施例 1 では、燃料ガスの産生 (2 0 0 S C F B) による液体生成物収率損失は、原料油の約 7 重量 % に等しかった。しかしながら、原料油の比重が 0 . 8 1 5 であり、生成物の比重が 0 . 7 7 であったため、実際の収率は、約 9 8 . 4 体積 % であった。

10

【 0 0 6 7 】

実施例 2 - 黄色ろう原油の流動点低減

【 0 0 6 8 】

ユタ州のユーインタベイン産の黄色ろう原油が、図 1 で描写されるシステムによる、流動点低減プロセスのパイロット実証用の原料油であった。黄色ろう原料油は、低いコンラドソン残留炭素分 (C C R)、約 4 0 (1 0 4 ° F) の流動点、および 0 . 7 8 2 の比重 (A P I 重力 = 4 9 . 4) を呈した。表 5 は、沸点による原料油の近似組成を提供する。3 4 3 (6 5 0 ° F) を下回って蒸留した留分は、原油送給物の約 4 4 . 8 % であり、流動点低減を必要としなかった低流動点蒸留留分を表した。3 4 3 (6 5 0 ° F) を上回って沸騰した留分は、本原油の約 5 5 . 2 % であり、高速熱水反応器システム内の変換を介した流動点低減を必要とした重質留分を表した。

20

【 0 0 6 9 】

【 表 5 】

表5 黄色ろう原料油の組成

留分	温度範囲°C (°F)	体積%
軽質ナフサ	IBP-66 (IBP-150)	2.1
重質ナフサ	66-140 (150-285)	10.5
灯油/ディーゼル	140-343 (285-650)	32.2
真空軽油 (VGO)	>343 (650)	55.2
343°C (650°F) を下回る		44.8
343°C (650°F) を上回る		55.2

30

【 0 0 7 0 】

連続流パイロットシステムが、図 1 に示されるように構成された。本構成では、原料油 (流 1 2 2) が、蒸留留分 (1 7 0) および重質留分 (1 2 6) を産生するように、改良型重質留分 (1 6 8) とともに精留塔 (1 2 4) の中へ同時送給された。蒸留留分が、冷却され、凝縮され、燃料ガスおよび水が、一次蒸留生成物 (1 8 6) を産生するように分離された。蒸留生成物は、原料油の蒸留留分および改良型残留生成物からの蒸留留分を表す。重質留分 (1 2 6) は、原料油の重質留分および未変換残留生成物の重質留分から成った。高速反応器からの重質留分の一部が、後流 (1 6 2) として産生された。次いで、残留物留分が、水と混合され、高速熱水反応器システム (1 4 6) の中へ送給された。本プロセス用の蒸留塔 (1 2 4) は、蒸留および重質留分の分離を向上させるように還流とともに操作された、部分的に充填された 6 インチ直径 × 8 フィートの塔であった。

40

【 0 0 7 1 】

実施例 2 に対するプロセス流流速およびシステム動作条件の概要が表 6 で提供される。複合送給物 (1 4 4) 中の油に対する水の体積比は、0 . 4 であった。油に対する水の等価重量比は、0 . 5 であった。

【 0 0 7 2 】

50

【表 6】

表6 動作条件の概要

プロセスパラメータ	動作条件
黄色ろう送給物(110)、ml/分	120
蒸留留分(186)、ml/分	50
重質留分(126)、ml/分	190
プロセス水(198)、ml/分	76
油・水反応器送給物(140)、ml/分	166
熱水反応器後流(166)	55
動作条件における反応器滞留時間、秒	25
平均反応器温度、℃	515-525
平均反応器圧力、psig	3200-3500
燃料ガス産生(366)、std. ft ³ /bbl (SCFB)	200

10

【0073】

表7は、黄色ろう送給物および改良型生成物の性質を比較する概要を提供する。黄色ろう送給物のVGO留分は、改良型生成物中で約55.2%からわずかに24.2%まで低減させられた。灯油/ディーゼル留分は、黄色ろう送給物中の約32.2%から改良型生成物中の約51.2%まで増加させられた。最も重要なこととして、黄色ろう送給物の流動点は、約40℃から-12℃未満まで低減させられた。任意の所望の原料油に関して、蒸留および重質留分の割合ならびに高速熱水反応器の動作条件は、任意の所望の流動点を呈する改良型生成物を産生するように操作され得ることを理解されたい。

20

【0074】

【表 7】

表7 原料油および改良型生成物の性質

性質	黄色ろう原料油	改良型生成物
軽質ナフサ、IBP~66℃	2.1	6.5
重質ナフサ、66~140℃	10.5	18.1
灯油/ディーゼル、140~343℃	32.2	51.2
真空軽油(VGO)、>343℃	55.2	24.2
343℃(650°F)を下回る	44.8	75.8
343℃(650°F)を上回る	55.2	24.2
流動点、℃	40	-12
比重	0.782	0.763

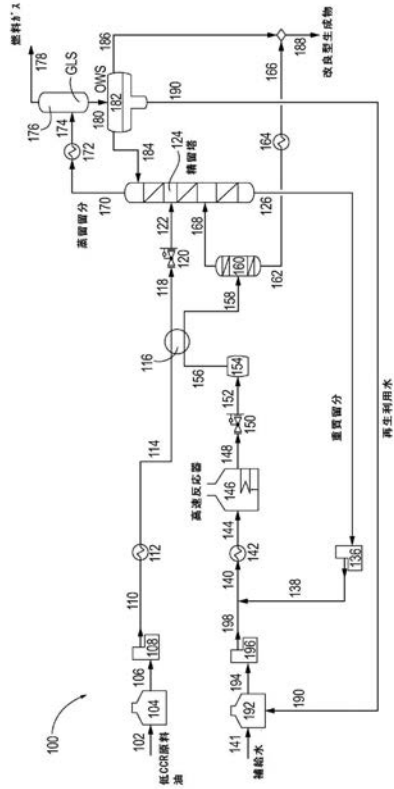
30

【0075】

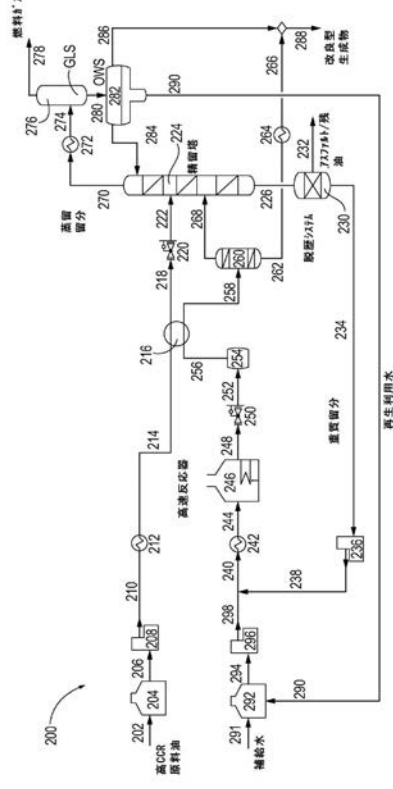
本発明は、現在、最も実践的かつ好ましい実施形態と考えられるものに基づいて、例証の目的のために詳細に説明されたが、そのような詳細は、単に、その目的のためであって、本発明は、開示される実施形態に限定されず、対照的に、本説明の精神および範囲内の修正および均等物配列を網羅することが意図されることを理解されたい。例えば、本発明は、可能な範囲内において、任意の実施形態の1つまたはそれを上回る特徴が、任意の他の実施形態の1つまたはそれを上回る特徴と組み合わせられることができることが想定することを理解されたい。

40

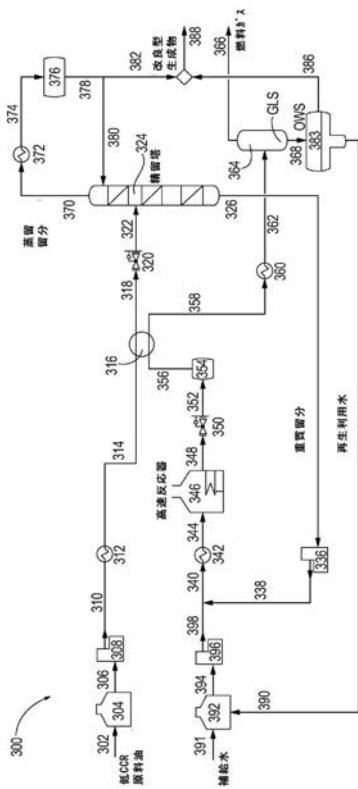
【 図 1 】



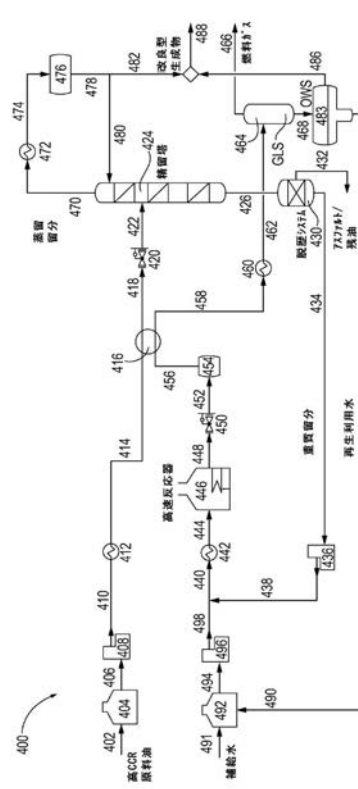
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/011253
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C10G 2/00(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) C10G 2/00; C07C 27/26; B01J 14/00; C10G 55/04; C07B 63/02; C10G 21/00; C10G 67/04; C10G 65/10; C10G 31/06; C10G 65/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: pour point, heavy crude oil, rectification column, high-rate hydrothermal reactor, water, wax		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009-073446 A2 (SAUDI ARABIAN OIL COMPANY) 11 June 2009 See abstract; paragraphs [0039]-[0046], [0052], [0053]; claims 1, 5-7, 11, 12, 14, 15; figure 1.	1-33
A	US 3136711 A (GLASER, M. B. et al.) 9 June 1964 See abstract; column 1, line 55-column 2, line 7; column 5, line 65-column 6, line 62; claims 1-3; figure 3.	1-33
A	US 2013-0313162 A1 (CHOI, K. H. et al.) 28 November 2013 See abstract; paragraphs [0012]-[0015], [0028]-[0036], [0038]; claims 1-3; figure 1.	1-33
A	US 4454023 A (LUTZ, I. H.) 12 June 1984 See abstract; column 4, line 22-column 5, line 20; claims 1, 2, 4-8; figure 1.	1-33
A	US 2005-0131082 A1 (HENDERSON, S. E. et al.) 16 June 2005 See abstract; paragraphs [0013]-[0015]; claims 1, 11; figure.	1-33
A	US 2013-0112594 A1 (SHIH, S. S. et al.) 9 May 2013 See abstract; paragraphs [0074]-[0076]; claims 1, 6, 7, 14; figures 1, 2.	1-33
☐ 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 21 April 2015 (21.04.2015)		Date of mailing of the international search report 21 April 2015 (21.04.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82 42 472 7140		Authorized officer LEE, Dong Wook Telephone No. +82-42-481-8163

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/011253

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009-073446 A2	11/06/2009	CN 101970609 A	09/02/2011
		CN 101970609 B	29/10/2014
		CN 101970610 A	09/02/2011
		CN 101970611 A	09/02/2011
		CN 101970611 B	12/03/2014
		CN 101983227 A	02/03/2011
		CN 101983227 B	14/08/2013
		CN 102159675 A	17/08/2011
		EP 2222819 A2	01/09/2010
		EP 2231823 A2	29/09/2010
		EP 2231824 A2	29/09/2010
		EP 2240556 A2	20/10/2010
		EP 2245119 A2	03/11/2010
		JP 2011-504962 A	17/02/2011
		JP 2011-504963 A	17/02/2011
		JP 2011-504965 A	17/02/2011
		JP 2011-505464 A	24/02/2011
		JP 5202644 B2	05/06/2013
		JP 5269089 B2	21/08/2013
		JP 5290317 B2	18/09/2013
		JP 5346036 B2	20/11/2013
		JP 5514118 B2	04/06/2014
		KR 10-1419977 B1	16/07/2014
		KR 10-1419978 B1	16/07/2014
		KR 10-1504384 B1	19/03/2015
		KR 10-2010-0105611 A	29/09/2010
		KR 10-2010-0107455 A	05/10/2010
		KR 10-2010-0107457 A	05/10/2010
		KR 10-2010-0107458 A	05/10/2010
		KR 10-2010-0107459 A	05/10/2010
		MX 2010005851 A	07/09/2010
		MX 2010005852 A	07/09/2010
		MX 2010005853 A	05/10/2010
		MX 2010005854 A	07/09/2010
		MX 2010005855 A	07/09/2010
		US 2009-0139715 A1	04/06/2009
		US 2009-0145805 A1	11/06/2009
		US 2009-0159504 A1	25/06/2009
		US 2009-0173664 A1	09/07/2009
		US 2009-0178952 A1	16/07/2009
		US 2011-297506 A1	08/12/2011
		US 2014-334985 A1	13/11/2014
		US 7740065 B2	22/06/2010
		US 8025790 B2	27/09/2011
		US 8216520 B2	10/07/2012
		US 8815081 B2	26/08/2014
		WO 2009-073440 A2	11/06/2009
		WO 2009-073440 A3	29/10/2009
		WO 2009-073442 A2	11/06/2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/011253

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		WO 2009-073442 A3	05/11/2009
		WO 2009-073442 A9	11/06/2009
		WO 2009-073442 A9	17/12/2009
		WO 2009-073446 A3	03/12/2009
		WO 2009-073447 A2	11/06/2009
		WO 2009-073447 A3	22/10/2009
		WO 2009-082585 A2	02/07/2009
		WO 2009-082585 A3	12/11/2009
US 3136711 A	09/06/1964	None	
US 2013-0313162 A1	28/11/2013	CN 103429335 A	04/12/2013
		EP 2665551 A1	27/11/2013
		US 2012-181217 A1	19/07/2012
		US 8535518 B2	17/09/2013
		WO 2012-099778 A1	26/07/2012
		WO 2012-099778 A8	13/09/2012
US 4454023 A	12/06/1984	EP 0121376 A2	10/10/1984
		EP 0121376 A3	08/01/1986
		EP 0121376 B1	25/01/1989
		JP 1842915 C	12/05/1994
		JP 5052350 B	05/08/1993
		JP 59-179695 A	12/10/1984
US 2005-0131082 A1	16/06/2005	WO 2005-061679 A1	07/07/2005
US 2013-0112594 A1	09/05/2013	CA 2854869 A1	16/05/2013
		EP 2776538 A1	17/09/2014
		WO 2013-070566 A1	16/05/2013

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

(74)代理人 230113332

弁護士 山本 健策

(72)発明者 コッボラ, エドワード エヌ.

アメリカ合衆国 フロリダ 32405, パナマ シティ, ブライアークリフ ロード 2601

(72)発明者 ナナ, サンジェイ

アメリカ合衆国 フロリダ 32404, パナマ シティ, インディアン スプリングス ロード 3945

(72)発明者 レッド, チャールズ ジュニア

アメリカ合衆国 フロリダ 32466, ヤングスタウン, ブフォード キング レーン 6400

F ターム(参考) 4D076 AA13 AA22 AA24 BB03 EA01Z EA02Z EA08Y EA14Y FA12 FA18

FA31 FA33 HA20 JA10

4H129 AA02 CA01 CA10 CA11 CA18 CA20 CA29 DA03 DA08 FA05

HA04 NA12 NA17 NA23 NA32