

(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2008-512557
(P2008-512557A)

(43) 公表日 平成20年4月24日(2008.4.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C10G 49/12 (2006.01)	C10G 49/12	4H029
B01J 38/00 (2006.01)	B01J 38/00 3O1G	
B01J 38/02 (2006.01)	B01J 38/02	
C10G 45/16 (2006.01)	C10G 45/16	
C10G 47/26 (2006.01)	C10G 47/26	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-531310 (P2007-531310)
 (86) (22) 出願日 平成17年9月7日(2005.9.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年4月23日(2007.4.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/031892
 (87) 国際公開番号 WO2006/031571
 (87) 国際公開日 平成18年3月23日(2006.3.23)
 (31) 優先権主張番号 10/938,438
 (32) 優先日 平成16年9月10日(2004.9.10)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

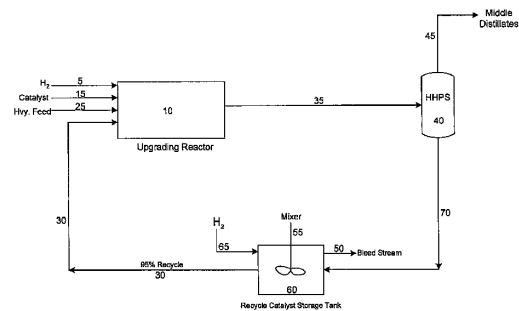
(71) 出願人 503148834
 シェブロン ユー. エス. エー. インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 カリフォルニア、サンラモン、ボリンガー キャニオン ロード 6001、ビルディング ティ、サード フロアー
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則
 (74) 代理人 100102897
 弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重油のアップグレードにおける活性スラリー触媒組成物のリサイクル法

(57) 【要約】

本発明は重油のアップグレードにおけるスラリー触媒組成物を用いた方法に向けられるものである。スラリー触媒組成物は、失活を生じる可能性のある沈殿を伴わない。スラリーは、反復利用のためにアップグレード反応器にリサイクルされ、生成物は触媒除去用に追加分離処理を必要としない。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

沈殿を伴わないスラリー触媒組成物を用いた重油のアップグレード法であって、

(a)水素化処理条件下のアップグレード用反応器中で、重質供給材料(heavy feed)、水素ガス、新鮮触媒スラリー組成物およびリサイクルスラリー組成物を配合し、

(b)アップグレード反応器流出液を分離ゾーンに通し、この分離ゾーンにおいて900°F(482)までの温度で沸騰する生成物が上方を通され、

(c)前記分離ゾーン中に残った材料を、工程(b)から定速攪拌触媒貯蔵タンクに通し、

(d)当該定速攪拌触媒貯蔵タンク中の材料の少なくとも一部を工程(a)のアップグレード反応器に通す、

(a)(b)(c)(d)の4工程を含むアップグレード法。

10

【請求項2】

前記重質供給物が、常圧軽油、減圧軽油、脱瀝油、オレフィン、タールサンドもしくはピチューメン由来油、石炭由来油、重質原油、フィシャー・トロプシュ法からの合成油およびリサイクル廃油およびポリマー由来油から成る群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記アップグレード法が、熱水素化分解、水素化処理、水素化脱硫、水素化脱窒素および水素化脱金属から成る群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記分離ゾーンが高温高圧分離器であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

20

【請求項5】

製品の少なくとも50重量%が180~650°F(82~343)の範囲で沸騰することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記アップグレード反応器が定速攪拌タンク反応器または沸騰床であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

リサイクルスラリー触媒が、前記アップグレード反応器中で使用される触媒の95重量%までを含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

30

【請求項8】

水素化処理条件が750°F(399)よりも高温、350~4500 psiの範囲の水素分圧、および、500~10,000 SCFBの範囲の水素対油比を含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記重油中の活性スラリー触媒濃度が、通常、重油フィードストック重量に対する金属(モリブデン)重量として表される約100~20,000 ppmであることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

900°F(482)よりも低温で沸騰する製品が触媒の除去に追加分離処理を必要としないことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

40

【請求項11】

900°F(482)よりも低温で沸騰する製品が、ヘテロ原子の除去のためにさらにアップグレードされることができると特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

前記アップグレードが、移動床反応器、沸騰床反応器および固定床反応器から成る群から選択される反応器中で起こることを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項13】

前記アップグレードが固定床反応器中で起こることを特徴とする、請求項12に記載の方法。

50

【請求項14】

脱金属転換率が約99%であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項15】

コーク収率が約1%よりも低いことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、重油のアップグレードにおけるスラリー触媒組成物を用いた方法に関する。 10
これらの重油は、低水素対炭素比および高炭素残留物、ならびに、アスファルテン、窒素、イオウおよび金属の高含量を特徴とする。

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

重油のアップグレードに使用されるスラリー触媒組成物は、一般に、1~20ミクロンの 20
範囲の傾向の粒度のためにリサイクルされない。これらの触媒粒子のリサイクルを試みる方法は、最終生成物からの当該触媒の分離および濃縮に複数の工程を必要とする傾向がある。使用工程は、精製技術上周知である。当該方法は、次の工程を含むが、それらに制約されない。即ち、溶媒脱離、遠心分離、濾過、沈殿、蒸留および乾燥である。これらの工程で使用される他の設備は、水旋器、押出機、掃引(wiped)液膜蒸発装置を含むことができるが、それらに制約されない。

【0003】

これらの触媒粒子は、分離および濃縮法工程中、触媒活性を失う傾向がある。これは、リサイクリングの目的には不利である。この触媒活性損失は、触媒上への重縮合物およびコークの沈殿が原因であると考えられる。重縮合物およびコークは、触媒分離および濃縮工程中の温度および圧力の低下によって生成される。スラリー触媒水素化処理において、新鮮触媒コストは、触媒分離、触媒濃縮および触媒再生の各コストと比較考量されなければならない。

【0004】

米国特許第5,298,152号(参照することによって、組み入れられている)は、再生や活性を増強する追加加工を伴わない、触媒前駆物から生成される活性触媒の水素添加ゾーンへのリサイクリングを説明している。当該活性触媒は、生成物から分離されながら、前記水素添加ゾーン中で使用される条件と実質的に同一の条件下で維持され、それによって、重縮合物およびコークの沈殿を回避する。このように、当該触媒は、生成物から分離される際にしばしば起こる急速失活を起こさない。本発明と異なり、Kramerは、高圧分離機が高圧沈殿器として働くことができる、と説明している。本発明では、触媒は、まったく沈殿されない。 30

【0005】

米国特許第5,374,348号は、重質炭化水素油の水素化分解法を説明しており、当該方法において、当該オイルは、硫酸鉄添加剤粒子を含有する分画重油リサイクル流と混合される。次に、当該混合物は、反応部上方へ通される。反応器流出液は、加熱分離器内に通され、生成物と、重質炭化水素および硫酸鉄粒子を含む液体炭化水素流を得る。当該重質炭化水素流は、さらに分画され、前記添加剤粒子を含有する、450 よりも高温で沸騰する重油を得る。この材料は、リサイクルのため、水素化分解器に戻される。 40

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

(発明の要旨)

本発明は、活性スラリー触媒組成物を用いた重油の水素化転換法に向けられるものであ 50

る。

【0007】

沈殿されないスラリー触媒組成物を用いた重油のアップグレード法は、

- (a)水素化処理条件下のアップグレード用反応器中で、重質供給材料(heavy feed)、水素ガス、新鮮触媒スラリー組成物およびリサイクルスラリー組成物を配合し、
- (b)アップグレード反応器流出液を分離ゾーンに通し、当該ゾーンで、900 °F(482)までの温度で沸騰する生成物が上方を通され、
- (c)前記分離ゾーン中に残った材料を、工程(b)から定速攪拌触媒貯蔵タンクに通し、
- (d)当該定速攪拌触媒貯蔵タンク中の材料の少なくとも一部を工程(a)のアップグレード反応器に通す、

10

(a)(b)(c)(d)の上記4工程を含む。

【0008】

本発明の長所は、以下のものを含む。

- ・触媒を沈殿させないことによる、触媒凝集(触媒失活源)の防止、
- ・上部での水素化ゾーンからの中間留分の除去(高温高圧分離器からのガス蒸気として)
- ・当該水素化ゾーンからの無触媒生成物(沈殿、濾過、遠心分離などの必要なし)
- ・100%転換によって実質的な圧力および/または温度降下が起こった場合、触媒の大幅な失活がない。
- ・超縮合物(アスファルテン)およびコークの生成量のごくわずかであり、前記触媒組成物の活性にそれほど影響しない。
- ・前記分離工程での触媒濃縮 - 追加濃縮が必要ない。

20

【0009】

(発明の詳細な説明)

本発明は、同時係属出願T-6344(S.N.)およびT-6393(S.N.)に開示されているものなど、活性スラリー触媒組成物を用いた、重油の水素化転換法に向けられたものである。これらの出願は、参照することによって本明細書に組み入れられている。当該触媒組成物は、モリブデンなどのVIB群金属化合物を含む。スラリー触媒組成物は、触媒の失活がそれほど起こることなく、単一分離工程のみを使用してリサイクルされることができる。当該単一分離工程は、好ましくは、高温高圧分離器を用いる。

30

【0010】

前記スラリー触媒組成物は、常圧軽油、減圧軽油、脱瀝油、オレフィン、タールサンドもしくはピチューメン由来油、石炭由来油、重質原油、Fischer-Tropsch(フッシャー・トロプシュ)法からの合成油およびリサイクル廃油およびポリマー由来油を含む炭素系フィードストックのアップグレードに有用である。当該触媒組成物は、熱水素化処理、水素化処理、水素化脱硫法などの水素化アップグレード法に有用であるが、それらに制約されない。当該触媒は、固定床および沸騰床を用いる方法で使用されることができる。

【0011】

本発明の方法は、一工程もしくは二工程方式で運転されることができる。アップグレード反応器10(図参照)は、第一工程のみである。一体化水素化処理器であることができる第二工程(使用される場合)は、図示されていない。一工程運転では、重油供給材料(ライン25)は、連続攪拌タンク反応器または沸騰床触媒反応器中、昇温、昇圧で、前記活性触媒スラリーおよび水素含有ガス(ライン5)と接触される。当該活性触媒スラリーは、95重量%までのリサイクル材料(ライン30)および5重量%新鮮触媒(ライン15)から成る。前記供給材料、触媒スラリーおよび水素含有ガスは、アップグレード反応器10中、かなりの熱分解速度を達成するのに十分な滞留時間および温度で混合される。

40

【0012】

アップグレード反応器10からの流出液は、ライン35を通過して、高温高圧分離器40に到る。得られた軽油は、高温高圧分離器40中で、固体触媒および未転換の重油から分離され、ライン45を通過して、中間留分貯蔵器に入る。あるいは、当該軽油は、第二工程反応器(図示せず)に送られることができる。この反応器は、典型的には、イオウおよび窒素をさら

50

に除去し、製品品質を向上させるための油の水素化処理に使用される固定床反応器である。生成物は、触媒を含まず、沈殿、濾過、遠心分離などを必要としない。

【0013】

高温高压分離器40中では、重油水素化転換アップグレードゾーン10から生成されたアップグレードされた生成物の実質的に全部が、ガス-蒸気流45として上方を通る。高温高压分離器40底部の液体は、主に未転換油および活性触媒から成り、ライン70を経てリサイクル触媒貯蔵タンク60まで通される。このタンクは、ミキサー55で図示されるように、定速攪拌されており、一定の還元雰囲気、水素添加(ライン65)によって維持される。過剰の水素は、放出流50によって除去されることができる。前記触媒スラリーは、必要に応じて、アップグレード反応器10に戻され、リサイクルされる(ライン30経由)。リサイクル分の構成は、当該アップグレード反応器で使用される触媒の95重量%程度であることができる。

10

【0014】

前記触媒活性は、アップグレード法稼動によって100%転換率を維持され、当該方法は、アップグレード、分離および貯蔵中終始、少なくとも最少の還元雰囲気を維持し、前記触媒組成物を沈殿させない。高温高压分離器での分離後、分離工程を追加する必要がない。当該方法中終始、実質的な温度および圧力の変動は、耐えられ、超縮合物およびコークの沈殿形成はごく微量である。リサイクルが用いられていた過去の方法では、スラリー触媒組成物は、実質的な汚染と失活を引き起こしている。

【0015】

(方法の条件)

アップグレード反応器10に示される第一工程の運転に関して、高転換率を達成するには、重油フィードストックの温度は、普通、約700°F(371)よりも高く、好ましくは750°F(399)よりも高く、最も好ましくは800°F(427)よりも高い。水素分圧は、350~4500 psiの範囲で、水素対油比は、500~10,000 SCFBである。重油中の前記活性スラリー触媒の濃度は、通常、重油フィードストック重量に対する金属(モリブデン)重量として表される約100~20,000 ppmである。典型的には、触媒対油比が高いほど、イオウ、窒素および金属の除去に関して高転換率、ならびに、高分解転換率を生じる。高压分離器温度は、800°F(427)程度であることができる。重油の100%近くの脱金属(demetallation)転換率および1000°F(538)+分解転換率が、適切な方法条件で達成されることができ、一方、コーク収率は、約1%よりも少なく維持されることができる。

20

30

【0016】

前記第二工程(図示せず)の方法条件は、重油水素化処理条件に特有のものである。前記第二工程反応器は、固定、沸騰床または移動床反応器のいずれかであることができる。当該第二工程反応器で使用される触媒は、耐熱金属酸化物上に沈殿されるVIB群および/またはVIII群金属を含有する触媒などの水素化処理触媒である。この一体化水素化処理法を使用することによって、製品油中のイオウおよび窒素含量は、非常に低い状態であることができ、当該製品油の品質も向上する。

【実施例1】

【0017】

本実施例は、リサイクル方式の重油のアップグレードを示す(Athabasca vacuum residuum(アサバスカ減圧残油))。触媒は、同時係属出願S.N. (T-6393)に開示されている方法を使って活性化される。この触媒は単一油種のみを使って活性化される。

40

【0018】

T-6393の方法によって調製される触媒は、2台の連続攪拌タンク反応器を用いた方法の装置中でのアサバスカ減圧残油(VR)および減圧軽油(VGO)供給材料のアップグレード用に使用された。触媒は、未転換重油とともにリサイクルされた。97%アサバスカVRおよび3%アサバスカVGOの供給材料ブレンド品が使用された。

【0019】

【表 1】

アサバスカ VR 供給材料の特性は、下表に挙げられる。

60/60 での API 比重	3.9
イオウ(重量%)	5.58
窒素(ppm)	5770
ニッケル(ppm)	93
バナジウム(ppm)	243
炭素(重量%)	83.57
水素(重量%)	10.04
MCRT	17.2
212° F(100°C)での粘度(cSt)	3727
ペンタンアスファルテン(重量%)	13.9
1050° F(565°C)よりも高温で沸騰する画分(重量%)	81

10

20

【 0 0 2 0 】

【表 2】

アサバスカ VGO 供給材料の特性は、下表に挙げられる。

60/60 での API 比重	15.6
イオウ(重量%)	3.28
窒素(ppm)	1177
炭素(重量%)	85.29
水素(重量%)	11.01
MCRT	0.04
650° F(343°C)よりも高温で沸騰する画分(重量%)	85

30

40

【 0 0 2 1 】

【表 3】

重油アップグレードに使用される方法条件は、下表に挙げられる。

総圧力(psig)	2500
新鮮 Mo/新鮮油比(%)	0.24
新鮮 Mo/総 Mo 比	0.1
新鮮油/総油比	0.75
総供給 LHSV	0.21
反応器温度(° F)	825(441°C)
H ₂ ガス流速(SCF/B)	9100

10

【 0 0 2 2 】

【表 4】

製品収率、特性および転換率は、下表に挙げられる。

C4-ガス(重量%)	12.1
C5-180° F(82°C)(重量%)	7.5
180~350° F(82~177°C)(重量%)	15.5
350~500° F(177~260°C)(重量%)	20.8
500~650° F(260~343°C)(重量%)	22.2
650~800° F(343~427°C)(重量%)	14.8
800~1000° F(427~538°C)(重量%)	3.9
1000° F+(538°C+)(重量%)	0.3
HDN 転換率(%)	62
HDS 転換率(%)	94
HDM 転換率(%)	99
液体製品 API 比重	33

20

30

40

【 0 0 2 3 】

中間留分は、製品の58.5重量%を構成し、ヘテロ原子含量は劇的に減少する。

【実施例 2】

【 0 0 2 4 】

本実施例は、リサイクル方式による重油アップグレード(ハマカ(Hamaca)減圧残油)を示す。触媒は、同時係属出願S.N. (T-6393)に開示されている方法を使って活性化さ

50

れる。この触媒は単一油種のみを使って活性化される。

【 0 0 2 5 】

T-6393の方法による触媒は、2台の連続攪拌タンク反応器を含む方法の装置中でのハマカ減圧残油 (VR) および減圧軽油 (VGO) 供給材料のアップグレード、および、未転換重油とともに触媒のリサイクルを可能にするリサイクル部分用に使用された。90%ハマカVRおよび10%ハマカVGOとの供給材料ブレンドが使用された。

【 0 0 2 6 】

【表 5】

ハマカ VR 供給材料の特性は、下表に挙げられる。

60/60 での API 比重	1.7
イオウ(重量%)	4.56
窒素(ppm)	9222
ニッケル(ppm)	168
バナジウム(ppm)	714
炭素(重量%)	83.85
水素(重量%)	9.46
266° F(130°C)での粘度(cSt)	19882
ペンタンアスファルテン(重量%)	32
1050° F(566°C)よりも高温で沸騰する画分(重量%)	91

10

20

30

【 0 0 2 7 】

【表 6】

ハマカ VGO 供給材料の特性は、下表に上げられる。

60/60 での API 比重	14.2
イオウ(重量%)	3.53
窒素(ppm)	2296
炭素(重量%)	84.69
水素(重量%)	11.58
650° F(343°C)よりも高温で沸騰する画分(重量%)	89

40

【 0 0 2 8 】

50

【表 7】

重油アップグレードに使用される方法条件は、以下のとおりに挙げられる。

総圧力(psig)	2600
新鮮 Mo/新鮮油比(%)	0.55
新鮮 Mo/総 Mo 比	0.25
新鮮油/総油比	0.75
総 LHSV 供給材料	0.16
反応器温度(° F)	825(441°C)
H ₂ ガス流速(SCF/B)	9400

10

【 0 0 2 9 】

【表 8】

製品収率、特性および転換率は、下表に挙げられる。

C4-ガス(重量%)	14
C5-180° F(82°C) (重量%)	6.6
180~350° F(82~177°C) (重量%)	15.4
350~500° F(177~260°C) (重量%)	21.1
500~650° F(260~343°C) (重量%)	22.4
650~800° F(343~427°C) (重量%)	12.6
800~1000° F(427~538°C) (重量%)	4
1000° F(538°C)+ (重量%)	1.5
HDN 転換率(%)	63
HDS 転換率(%)	96
HDM 転換率(%)	99
液体製品 API 比重	33

20

30

40

【 0 0 3 0 】

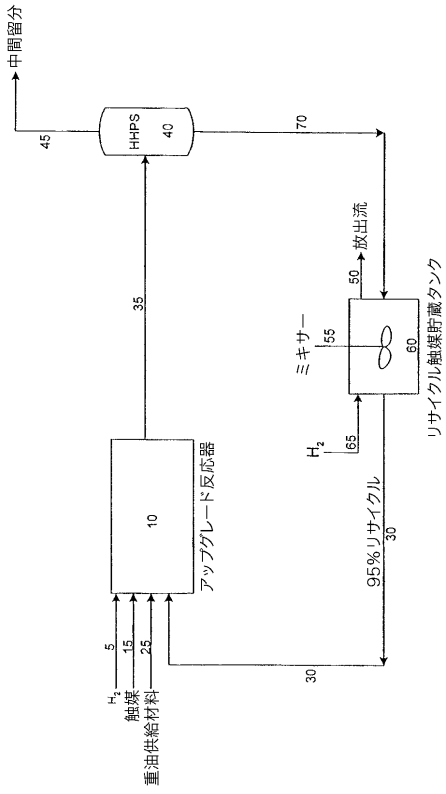
中間留分は、製品の58.9重量%を構成し、ヘテロ原子含量は劇的に減少する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 1 】

【図 1】図は、本発明の方法の工程を示す。

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

60700480028



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US05/31892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	
IPC: C10G 47/00(2006.01)	
USPC: 208/108,209,254 H	
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) U.S. : 208/108, 209, 254 H	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
X	US 5,298,152 (KRAMER) 29 March 1994 (03.29.1994), see entire patent.
Y	
Y	US 6,620,313 B1 16 September 2003 (16.09.2003), see col. 16, lines 1-5.
	Relevant to claim No.
	1-5, 7-11, 14, and 15
	6, 12, and 13
	6, 12, and 13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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
"B" earlier application or patent published on or after the international filing date	"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
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 01 April 2007 (01.04.2007)	Date of mailing of the international search report 03 MAY 2007
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201	Authorized Officer Gloria Calderon Telephone No. (571) 272-1700

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

19. 5. 2007

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
C 1 0 G 49/04 (2006.01) C 1 0 G 49/04

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

(72) 発明者 チェン、カイドン
アメリカ合衆国、カリフォルニア、アルバニー、クレイ ストリート 1 0 0 9

(72) 発明者 チャボット、ジュリー
アメリカ合衆国、カリフォルニア、ナヴァト、ペリカン レーン 2 2 6

Fターム(参考) 4H029 CA00 DA00