

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6159316号
(P6159316)

(45) 発行日 平成29年7月5日 (2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日 (2017.6.16)

(51) Int. Cl.

F I

C 1 O G 1/00 (2006.01)

C 1 O G 2/00 (2006.01)

C 1 O G 1/00 Z

C 1 O G 2/00

請求項の数 19 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2014-505467 (P2014-505467)	(73) 特許権者	513204089
(86) (22) 出願日	平成23年7月18日 (2011.7.18)		スティーブ・クルースニャク
(65) 公表番号	特表2014-515779 (P2014-515779A)		カナダ国アルバータ ティー2ワイ 5ビ
(43) 公表日	平成26年7月3日 (2014.7.3)		ー2, カルガリー, エバーグリーン・プラ
(86) 国際出願番号	PCT/CA2011/000813		ザ・サウスウエスト 101
(87) 国際公開番号	W02012/142690	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開日	平成24年10月26日 (2012.10.26)		弁理士 小野 新次郎
審査請求日	平成26年7月11日 (2014.7.11)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	13/091,025		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成23年4月20日 (2011.4.20)	(74) 代理人	100101373
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 竹内 茂雄
		(74) 代理人	100118902
			弁理士 山本 修
		(74) 代理人	100129311
			弁理士 新井 規之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重油およびピチューメンの高品質化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

合成炭化水素産物を産出するための重質油またはピチューメンの高品質化方法であって、以下の、

- (a) 重質油またはピチューメンを含む供給原料を提供することと、
- (b) 前記供給原料を処理して、1 以上の蒸留留分、および常圧残渣、減圧残渣、および / またはアスファルテンを含む非蒸留性の塔底油留分を生成することと、
- (c) 前記非蒸留性の塔底油留分を、非触媒的部分酸化反応により水素希薄合成ガス流を産出するために合成ガス発生回路に供給し、フィッシャー・トロプシュ (F T) 反応器中で前記合成ガスを反応させて、炭化水素産物を合成することと、
- (d) 前記水素希薄合成ガスにさらなる水素供給源を付加して、その少なくとも 1 つが合成原油である合成炭化水素産物の合成を最適化することと、
- を包含する方法。

【請求項 2】

前記水素供給源が、水素濃化合成ガス発生器から生成される水素濃化合成ガス流を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記水素濃化合成ガス発生器が、水蒸気メタン改質装置 (S M R)、自己熱交換改質装置 (A T R) およびその組合せからなる群から選択される請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記水素濃化合成ガス発生器が水素濃化供給を用いて前記水素濃化合成ガス流を生じる請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】

前記水素濃化供給が、天然ガス、F T 蒸気、F T ナフサ、水素化処理蒸気およびその組合せからなる群から選択される請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記水素濃化合成ガスの少なくとも一部分を精製することをさらに包含する請求項 2 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記水素濃化合成ガスの精製が、圧力変動吸着、膜または液体吸着により実施される請求項 6 記載の方法。

10

【請求項 8】

炭化水素産物を産出するための重質油またはピチューメンの高品質化方法であって、以下の、

i) ピチューメンまたは重質油供給原料の供給源を提供し、前記供給原料を処理して、常圧残渣、減圧残渣、および / またはアスファルテンを含む非蒸留性の塔底油留分を生成することと、

i i) 非触媒的部分酸化反応により水素希薄合成ガス流を産出するために合成ガス発生回路に前記非蒸留性の塔底油留分を供給することと、

i i i) 前記水素希薄合成ガス流の少なくとも一部を水性ガスシフト (W G S) 反応で処理して、最適水素濃化合成ガス流を生成することと、

20

i v) フィッシャー・トロプシュユニット中で前記最適水素濃化合成ガス流を処理して前記炭化水素産物を合成することと (この場合、その少なくとも 1 つは合成原油である)、

を包含する方法。

【請求項 9】

前記水素濃化合成ガスの少なくとも一部分を精製することをさらに包含する請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記水素濃化合成ガスの精製が、圧力変動吸着、膜または液体吸着により実施される請求項 8 記載の方法。

30

【請求項 11】

炭化水素産物を産出するためのピチューメンまたは重質油の非蒸留性の塔底油留分の高品質化方法であって、以下の、

(a) ピチューメンまたは重質油の非蒸留性の塔底油留分であって常圧残渣、減圧残渣、および / またはアスファルテンを含む非蒸留塔底油留分を提供することと、

(b) 前記非蒸留性の塔底油留分の非触媒的部分酸化反応から水素希薄合成ガスを生成することと、

(c) 前記水素希薄合成ガスにさらなる水素供給源を付加して、最適合成ガス組成を生成することと、

40

(d) 前記最適合成ガス組成をフィッシャー・トロプシュ反応に供して、その少なくとも 1 つが合成原油である炭化水素産物を合成すること、

を包含する方法。

【請求項 12】

前記水素供給源が、水素濃化合成ガス発生器から生成される水素濃化合成ガス流を含む請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記水素濃化合成ガス発生器が、水蒸気メタン改質装置 (S M R)、自己熱交換改質装置 (A T R) およびその組合せからなる群から選択される請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

50

前記水素濃化合成ガス発生器が水素濃化供給を用いて前記水素濃化合成ガス流を生じる請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 1 5】

前記水素濃化供給が、天然ガス、F T 蒸気、F T ナフサ、水素化処理蒸気およびその組合せからなる群から選択される請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 6】

前記水素濃化合成ガスの少なくとも一部分を精製することをさらに包含する請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 7】

前記水素濃化合成ガスの精製が、圧力変動吸着、膜または液体吸着により実施される請求項 1 6 記載の方法。

【請求項 1 8】

前記水素希薄合成ガス流の少なくとも一部を水性ガスシフト (W G S) 反応へ供することをさらに含む、請求項 1 または 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記水素濃化合成ガス流の少なくとも一部を水性ガスシフト (W G S) 反応へ供することをさらに含む、請求項 2 または 1 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、効率的やり方での合成原油を合成するためのピチューメンおよび重油高品質化方法ならびにその他の有益な炭化水素副産物作業工程の修正に関する。

【背景技術】

【0002】

ある形態の炭化水素は、それらを輸送するかまたは販売のための価値を増大するために、高品質化を要する、ということは十分に確立されている。さらに、精油所は、重油、ピチューメン等を加工処理するのに適しておらず、したがって粘度、密度および不純物含量、例えばこのような重質物質中に存在する重金属、イオウおよび窒素は、精製を可能にするために、変更されなければならない。高品質化は、主に、ピチューメン中の粘度、イオウ、金属およびアスファルテン含量を低減することに集中される。

【0003】

重油およびピチューメン高品質化に伴う問題の 1 つは、価値および製品収率を作り出すためには、アスファルテンおよび重質留分が除去されるかまたは改質されなければならない、ということである。典型的高品質化装置は、望ましくない不用物質を生じる石油コークスまたは残留物の精製により問題を悪化させる。この物質は、それが慣用的方法により容易に転換され得ないため、一般に当該工程から除去されて、高品質化工程からの価値のある炭化水素物質の全体的収率を低減する。

【0004】

フィッシャー・トロプシュ法は、炭化水素合成手法および燃料合成に有意の有用性を見出してきた。当該方法は、石炭、残留物、石油コークスおよびバイオマスのようないくつかの物質からの炭化水素の産出を手助けするために数十年間用いられてきた。ここ数年は、代替エネルギー源の転換が大きな関心事となってきた、汚染に関する環境問題の拡大を考えると、世界的な従来型の炭化水素源の減少、そして尾鉱沈澱池管理に及ぶ関心の増大は、費用対抽出物の増大とともに、重質炭化水素源を高品質化し、精製する。合成燃料の領域における主な生産者は、多数の特許を受けた進歩および継続中の出願を伴って、この技術領域において有意に応用分野を拡大してきた。出願人の同時係属中の米国特許出願第 1 3 / 0 2 4 , 9 2 5 号は、燃料合成プロトコルを教示する。

【0005】

この技術領域でなされてきた近年の進歩の例としては、米国特許第 6 , 9 5 8 , 3 6 3 (E s p i n o z a 等に発行、2005 年 1 0 月 2 5 日)、米国特許第 7 , 2 1 4 , 7 2

10

20

30

40

50

0号, (Bayle等、2007年5月8日発行)、米国特許第6,696,501号 (Schanke等、2004年2月24日発行)で教示された特徴が挙げられる。

【0006】

この技術分野でなされてきたその他の進歩に関しては、固体炭素供給のガス化だけでなく、特に、合成ガスの製造方法、GTLプラントでの水素および一酸化炭素の管理、水素のフィッシャー・トロプシュ反応器管理、ならびに炭化水素液体輸送燃料へのバイオマス供給原料の転換においても、当業界は有意の前進が豊富である。その他のこのような参考文献の代表例を以下に挙げる：米国特許第7,776,114号；第6,765,025号；第6,512,018号；第6,147,126号；第6,133,328号；第7,855,235号；第7,846,979号；第6,147,126号；第7,004,985号；第6,048,449号；第7,208,530号；第6,730,285号；第6,872,753号、ならびに米国特許出願公開番号US2010/0113624；US2004/0181313；US2010/0036181；US2010/0216898；US2008/0021122；US2008/0115415；およびUS2010/0000153。

10

【0007】

フィッシャー・トロプシュ (FT) 法は、ビチューメン高品質化法に適用された場合、いくつかの有意の利益を有し、その1つは、予め生成された石油コークスおよび残留物を、パラフィン含量の顕著な増大を示す有益な高品質合成原油 (SCO) に転換することができる、ということである。さらなる有意の利益は、未精製ビチューメン収率はSCOに対してほぼ100%またはそれ以上で、ある一般的高品質化方法に比して収率を20%増大する、ということである。別の利益は、環境に影響を与えるような石油コークスおよび残留物不産物は存在せず、したがって全体的ビチューメン供給源利用を改善する、ということである。

20

【0008】

ビチューメン高品質化装置へのFT法の適用のさらなる利益は、スイート高パラフィンおよび高セタン含量合成原油 (SCO) が生産される、ということである。さらに具体的には、TF方の有益な副産物、例えばパラフィン系ナフサおよびFT蒸気 (例えばメタンおよび液体石油ガス (LPG)) は、ビチューメン高品質化法および上流ユニット作業工程内で特別な価値を有する。事実上イオウ化合物を含有しないFT蒸気は、高品質化装置燃料として、または水素発生のための供給原料として用いられて、天然ガスに関する要件を埋め合わせる。現実では主にパラフィン系であるFTナフサも、水素の発生に用いられ得るが、しかしさらに、その独特のパラフィン系性質のため、一般的高品質化作業工程からは容易に利用可能でない効率的脱アスファルト溶媒としても用いられ得る。

30

【0009】

オイルサンド浮渣のための溶媒としてのFTパラフィン系ナフサの使用は、希釈剤対ビチューメン (D/B) 比低減および相対的に低い蒸気圧での微細尾鉱および水除去の作業工程および有効性を改良する、ということも十分に実証されている。これは、高価な分離装置および沈澱装置のサイズおよびコストを下げることに、ならびにそれらの分離性能および能力評定を増大することに関して、有意の利点を有する。これは、事実上、尾鉱池に及ぼす影響を改良しながら、高品質化装置への乾燥ビチューメン浮渣供給 (< 0.5の塩基性沈澱および水) を生じる。

40

【0010】

合成ガスをFT液に合成するに際してのフィッシャー・トロプシュ技法の適合性をこのように一般的に考察してきたが、従来技術の考察、特に重質炭化水素供給の高品質化およびガス化に関連した技術が有用である。

【0011】

従来技術のこの領域における例の1つは、米国特許第7,407,571号 (Retterger等、2008年8月5日発行)の教示である。この参考文献は、譲受人としてOrmat Industries Ltd.の名を挙げて、重質炭化水素供給物からスー

50

ト合成原油を製造するための方法を教示する。当該方法では、特許権所有者は、重質炭化水素が高品質化されて、サワー生成物および高炭素副産物を含む蒸留供給物を生じる、ということを示している。高炭素含量副産物は、ガス化装置でガス化されて、合成ガスおよびサワー副産物を生成する。当該方法はさらに、サワー生成物を水素ガスとともに水素化処理して、ガスとスイート原油を生成する。水素は、合成燃料ガスから回収ユニット中で回収される。当該工程は、さらなる水素ガスが加工処理されて、水素無含有合成燃料ガスも生成される、ということも示す。さらなる水素ガスが水素化処理ユニットに供給されて、ガス化ステップが空気または酸素の存在下で実行される。ガス混合物は、スクラブ処理されて、サワー水および正常サワーガス混合物を生じる。サワーガス混合物は、その後、加工処理され、膜を用いて合成燃料ガスからスイート合成燃料ガスおよび水素濃化ガス混合物を生成する。工程全体は完全に有効であるが、しかしながらそれは、合成原油の生成、のための水素化処理ユニット中への導入、高品質化装置に用いるための独自流の再循環のために有用である合成流の転換を利用していないし、あるいはSCO収率を最大にし、天然ガス依存を低減するために、工程回路にフィッシャー・トロプシュ法を組入れることや、SMRおよび/またはATRを用いる工程に対する利益を認識するといったことを具体的に示していない。

【0012】

Iqbal等は、米国特許第7,381,320号(2008年6月3日発行)において、重油およびピチューメン高品質化のための方法を教示している。要するに、当該方法は、地下のレザバーからの原油を高品質化することが可能である。当該方法は、レザバーから重油またはピチューメンを生成するのに用いるために、アスファルテンを蒸気動力、燃料ガスまたはこれらの組合せに転換することを包含する。重油またはピチューメンの一部分は、アスファルテン留分、および脱アスファルト化油(アスファルテンを含まない、低金属含量の留分として当該技術分野でDAOと呼ばれている)を生成するために脱アスファルト化された溶媒である。溶媒脱アスファルト化からのアスファルテン留分は、アスファルテン転換ユニットに供給され、DAO留分を含む供給物は、DAO留分から金属の部分捕捉するためのFCC触媒を有する流動接触分解(FCC)ユニットの反応帯に供給される。炭化水素流出物は、これから回収されて、低金属含量を有する。米国特許第7,407,571号で教示された方法と同様に、この方法は有用であるが、しかしそれは、そうでなければ無駄の多いアスファルテンを固体燃料またはペレットの製造に転換することを、あるいは燃料用の合成ガス、水素または電力生成への転換を制限する。フィッシャー・トロプシュ法を組み込むことは具体的に教示されていない。

【0013】

米国特許第7,708,877号(Farsheid等、2010年5月4日発行)では、統合重油高品質化法およびインライン水素仕上げ法が教示されている。当該方法では、混合物を閉じ込めずに反応器全体を通して触媒費転換油および転換油を連続混合物中で循環させる、水素転換スラリー反応器系が教示されている。混合物は、部分的に反応器間に分離されて、転換油のみを除去するが、スラリー触媒中の非転換油は次の連続反応器に引き続き、そこで、非転換油の一部が転換されて低沸点となる。油を完全に転換するために、付加的水素化処理が付加的な反応器で起こる。いわゆる完全転換油は、その後、イオウおよび窒素のような異種原子をほぼ完全に除去するために、水素仕上げされる。

【0014】

この文書は、主に、重質炭化水素の水素化転換に関するが、しかしピチューメン高品質化には適していない。フィッシャー・トロプシュ法の使用、再循環流の非有用性、水素生成、または未精製ピチューメンを首尾よく高品質化するのに重要な他の有益且つ効率的なユニット作業工程に関する如何なる教示も提供することができない。

【0015】

Caldern等は、米国特許第7,413,647号(2008年8月19日発行)において、ピチューメン物質を高品質化するための方法および装置を教示している。当該方法は、一連の4つの異なる構成成分、すなわち分留装置、重質ガス油触媒処理装置、

10

20

30

40

50

触媒再生装置 / ガス化装置、ならびにガス浄化アセンブリーを包含する。当該特許は、当該方法を実行するに際して、液体形態のピチューメンが大量のピチューメンを有する留分の一次分離のために分留装置に供給されて、重質ガス油の形態で分留装置の底部をから出て、これはその後、触媒処理装置にポンプ輸送され、熱触媒上に噴霧されて、重質ガス油を分解し、したがって、触媒上に炭素を沈着しながら、水素濃化揮発性物質の形態で炭化水素を放出する、ということを示す。処理装置からの揮発性物質は分留装置に通されて、ここで、凝縮可能留分が非凝縮可能な水素濃化ガスから分離される。処理装置からの炭素含有触媒は、再生装置 / ガス化装置に再循環され、触媒は、再生後に、処理装置に熱供給される。

【 0 0 1 6 】

10

当該方法は、特に有益なフィッシャー・トロプシュ法を組入れないし、またはフィッシャー・トロプシュ反応を実行するためのユニットを提供せず、さらに、当該方法は、イオウ損害が十分に疑われる触媒の使用により制限され、そしてこのため、ピチューメン中のイオウの取扱いに関する現実的な準備がない。

【 0 0 1 7 】

米国特許出願公告 US 2009 / 0200209 (2009年8月13日公開)において、Surry等は、パラフィン系浮渣処理法におけるピチューメンの高品質化を教示している。当該方法は、ピチューメン浮渣乳濁液に溶媒を付加して、乳濁液中に存在するアスファルテンおよび無機固体少なくとも一部分の沈降速度を誘導して、溶媒ピチューメン - 浮渣混合物の生成を生じることを含む。アスファルテンおよび無機固体の沈降速度を増大するために、水滴が溶媒ピチューメン - 浮渣混合物に付加される。本公告の主眼は、主に、浮渣に対処することである。ピチューメンの高品質化に有意の進歩は認められない。

20

【 0 0 1 8 】

多数の利点が、開発されてきた、そして本明細書中に記載されている技法から導き出される。これらは、例えば以下のような多数の方法で実現される：

i) 石油コークスまたは残留物を無駄に生成することなく、重油またはピチューメンからほぼ100%以上の合成原油が生じる；

ii) 合成原油 (SCO) スレートは、生成物スレート中に高パラフィン系および低芳香族性で、重質ガス油構成成分を有する高品質なスイート軽質原油である；

30

iii) FTナフサ、FT蒸気および水素化処理蒸気は再循環されて水素濃化合成ガスを生成し得るので、高品質化のための水素を発生するには、天然ガスは余り必要とされない；

iv) 水素化処理 (水素化分解、異性化、水素処理) ユニットで用いるために、膜、吸収または圧力変動吸着ユニットを用いて、水素濃化合成ガスから純水素が生成され得る；

v) フィッシャー・トロプシュ (FT) 液は、事実上、主にパラフィンで、SCO生成物スレートの品質および価値を改良する；

vi) FTナフサは、現行高品質化装置では如何なる量でもめったに利用可能でなく、溶媒脱アスファルト化ユニット (SDA) において、そしてオイルサンド浮渣処理ユニットにおいて、減圧塔底油を脱アスファルト化するために極めて選択的に用いられる；

40

vii) 濃縮CO₂は、ガス化装置 (XTL) 合成ガス処理ユニットから利用可能で、高品質化を、炭素捕捉および炭素回収および貯留 (CCS) プロジェクトのための低コスト炭素捕捉即時CO₂源にさせる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 9 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 6 , 9 5 8 , 3 6 3 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許第 7 , 2 1 4 , 7 2 0 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許第 6 , 6 9 6 , 5 0 1 号明細書

50

【特許文献 4】米国特許第 7, 7 7 6, 1 1 4 号明細書
 【特許文献 5】米国特許第 6, 7 6 5, 0 2 5 号明細書
 【特許文献 6】米国特許第 6, 5 1 2, 0 1 8 号明細書
 【特許文献 7】米国特許第 6, 1 4 7, 1 2 6 号明細書
 【特許文献 8】米国特許第 6, 1 3 3, 3 2 8 号明細書
 【特許文献 9】米国特許第 7, 8 5 5, 2 3 5 号明細書
 【特許文献 10】米国特許第 7, 8 4 6, 9 7 9 号明細書
 【特許文献 11】米国特許第 6, 1 4 7, 1 2 6 号明細書
 【特許文献 12】米国特許第 7, 0 0 4, 9 8 5 号明細書
 【特許文献 13】米国特許第 6, 0 4 8, 4 4 9 号明細書
 【特許文献 14】米国特許第 7, 2 0 8, 5 3 0 号明細書
 【特許文献 15】米国特許第 6, 7 3 0, 2 8 5 号明細書
 【特許文献 16】米国特許第 6, 8 7 2, 7 5 3 号明細書
 【特許文献 17】米国特許出願公開 US 2 0 1 0 / 0 1 1 3 6 2 4 号明細書
 【特許文献 18】米国特許出願公開 US 2 0 0 4 / 0 1 8 1 3 1 3 号明細書
 【特許文献 19】米国特許出願公開 US 2 0 1 0 / 0 0 3 6 1 8 1 号明細書
 【特許文献 20】米国特許出願公開 US 2 0 1 0 / 0 2 1 6 8 9 8 号明細書
 【特許文献 21】米国特許出願公開 US 2 0 0 8 / 0 0 2 I 1 2 2 号明細書
 【特許文献 22】米国特許出願公開 US 2 0 0 8 / 0 1 1 5 4 1 5 号明細書
 【特許文献 23】米国特許出願公開 US 2 0 1 0 / 0 0 0 0 1 5 3 号明細書
 【特許文献 24】米国特許第 7, 4 0 7, 5 7 1 号明細書
 【特許文献 25】米国特許第 7, 3 8 1, 3 2 0 号明細書
 【特許文献 26】米国特許第 7, 7 0 8, 8 7 7 号明細書
 【特許文献 27】米国特許第 7, 4 1 3, 6 4 7 号明細書
 【特許文献 28】米国特許出願公開 US 2 0 0 9 / 0 2 0 0 2 0 9 号明細書

10

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明の一実施形態のさらなる態様は、炭化水素副産物を産出するためのピチューメンの高品質化方法であって、以下の：

30

- i) ピチューメンまたは重油供給原料の供給源を提供すること；
 - ii) 前記供給原料を処理して、非蒸留塔底油留分を生成すること；
 - iii) 非触媒的部分酸化反応により水素希薄合成ガス流を産出するために合成ガス発生回路に前記塔底油留分を供給すること、そしてフィッシャー・トロプシュ反応器中で前記合成ガスを反応させて、炭化水素副産物を合成すること；
 - iv) その少なくとも 1 つが合成原油である炭化水素の合成を最適化するために前記水素希薄合成ガスに水素の供給源を付加すること
- を包含する方法を提供することである。

【0021】

本発明の技法は、従来技術参考文献中で例示された手拔かりを軽減する。従来技術は、特許公告、発行済み特許、およびその他の学術的出版物の形態で、すべて、フィッシャー・トロプシュ法、水蒸気メタン改質、自己熱交換改質、炭化水素高品質化、合成油産出、蒸気再循環およびその他の方法の有用性を認識している、という事実にもかかわらず、従来技術は、独立して採用される場合、または寄せ集めの用いられる場合、残留物および/または石油コークス生成の非存在下でピチューメンおよび重油の効率的な高品質化を提供する方法を欠く。

40

【0022】

合成原油は、採掘可能オイルサンドおよび *in situ* 製造からのピチューメンおよび重油と連結して用いられるピチューメン/重油高品質化装置からの生産物である。それは、シェール油とも呼ばれることがあり、油頁岩熱分解からの生産物である。合成原油の

50

特性は、高品質化で用いられる工程によって決まる。典型的には、それは低イオウで、慣用的精油所供給原料に適した約 30 の API 重力を有する。それは、「高品質化原油」としても知られている。

【0023】

合成原油は、選鉱可能オイルサンドおよび *in situ* 製造からのピチューメンおよび重油と連結して用いられるピチューメン / 重油高品質化装置からの生産物である。それは、シェイル油とも呼ばれることがあり、油頁岩熱分解からの生産物である。合成原油の特性は、高品質化で用いられる工程によって決まる。典型的には、それは低イオウで、慣用的精油所供給原料に適した約 30 の API 重力を有する。それは、「高品質化原油」としても知られている。

10

【0024】

本発明は、従来認識されていない組合せで、一連の既知のユニット作業工程を、合成炭化水素の高収率、高品質製造のために大いに改良された合成経路と融合する。フィッシャー・トロプシュ法の組込み、さらに具体的には、水蒸気メタン改質装置 (SMR) および / または自己熱交換改質装置 (ATR) において FT ナフサおよび / または FT / 高品質化装置蒸気を一次燃料として天然ガスと組み合わせて用いる水素濃化合成ガス発生装置を伴うフィッシャー・トロプシュ法の組込みは、石油コークスおよび残留物の非存在下で合成可能である優れたスイート合成原油を生じる。

【0025】

FT ナフサおよび FT / 高品質化装置蒸気を天然ガスと組み合わせて用いて、水素濃化合成ガス発生装置として水蒸気メタン改質装置 (SMR) を用いることにより、非蒸留ピチューメンまたは重油塔底油のガス化により作られる水素希薄合成ガスと配合された場合、有意の結果が得られる、ということが発見された。中間蒸留物構成炭化水素範囲での有意の生産増大が実現される。一般的反応を以下に示す：

20

天然ガス + FT ナフサ (v) + FT / 高品質化装置蒸気 + 蒸気 + 熱 \rightarrow $\text{CO} + n\text{H}_2 + \text{CO}_2$

【0026】

当業者に周知であるように、水蒸気メタン改質は、任意の適切な条件で作業されて、(蒸気方程式で示されたような一例で) 水素 H_2 および一酸化炭素 CO への、あるいは合成ガスとして、または具体的には水素濃化合成ガスとして言及されるものへの供給流の転換を促進し得る。中間蒸留物合成炭化水素における 30 % より多くの増大を生じたことは、有意の利益である。蒸気および天然ガスは、水素対一酸化炭素の所望の割合を約 3 : 1 ~ 6 : 1 の範囲に最適化するために付加される。水性ガスシフト反応 (WGS)、圧力変動吸着 (PSA) または膜ユニットも、SMR 合成ガス回路の任意の部分に付加されて、水素濃化流をさらに濃化し、水素化処理で用いるためのほぼ純粋な水素流を生成する。一般的に、SMR 炉のための熱エネルギーを提供するために、天然ガスまたは任意のその他の適切な燃料が用いられる。

30

【0027】

蒸気改質装置は、任意の適切な触媒を含有し得るが、1 つ以上の触媒的に活性な構成成分の一例としては、パラジウム、プラチナ、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、ニッケル、クロム、コバルト、セリウム、ランタンまたはその混合物が挙げられる。触媒的に活性な構成成分は、セラミックペレットまたは耐熱性金属酸化物の上に支持され得る。その他の形態は、当業者には容易に明らかになる。

40

【0028】

単独水素濃化合成ガス発生装置として、または SMR と組み合わせて、または XTR として言及される ATR / SMR ハイブリッド組合せとして、自己熱交換改質装置 (ATR) を用いる場合、FT 中間蒸留物合成炭化水素の 200 % 以上の増加での有意の利益が生じる、ということがさらに発見された。ATR または XTR のための供給流は、FT ナフサ、FT 蒸気、 H_2 濃化高品質化装置蒸気、 CO_2 、 O_2 および天然ガスからなる。

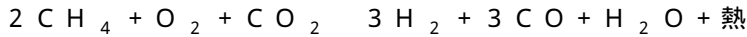
【0029】

50

同様に、当業者に周知であるように、自己熱交換改質は、軽質炭化水素ガス、例えば天然ガス、F T ナフサ蒸気および高品質化装置蒸気との反応において、二酸化炭素および酸素または水蒸気を用いて、合成ガスを生成する。これは、酸化手法にかんがみて、発熱反応である。自己熱交換改質装置が二酸化炭素を用いる場合、生成される水素対一酸化炭素比は1 : 1であり、自己熱交換改質装置が水蒸気を用いる場合、その比は約2 . 5 : 1、通常は3 . 5 : 1という高い値である。

【0030】

自己熱交換改質装置に組入れられる反応を、以下に示す：



水蒸気を用いられる場合、反応方程式は以下の通りである：



【0031】

A T Rを用いることにより有意の利益のうちの1つは、水素対一酸化炭素比の変動可能性により実現される。本発明の技法において、A T Rは、前記のように、水素濃化合成ガス発生装置としても考えられ得る。水蒸気メタン改質装置（S M R）として上記の例で示した水素濃化合成ガス発生回路と組合せた回路へのA T R作業工程の付加は、工程全体からの炭化水素生産性に有意の影響を及ぼす、ということが見出されている。同様に、水性ガスシフト反応（W G S）、圧力変動吸着（P S A）または膜ユニットも、A T Rの任意の部分に付加され得るし、A T R / S M RまたはX T R合成ガス回路と組み合わせられて、水素濃化流をさらに濃化し、水素化処理使用のためのほぼ純粋な水素流を生成し得る。一般的に、A T R、S M RおよびX T R炉のための熱エネルギーを提供するために、天然ガスまたは任意のその他の適切な燃料が用いられる。

【0032】

したがって、本発明の一実施形態のさらなる態様は、炭化水素副産物を産出するための重油またはピチューメンの高品質化方法であって、以下の：

i) ピチューメンまたは重油供給原料の供給源を提供し、前記供給原料を蒸留処理して、非蒸留塔底油留分を生成すること；

i i) 非触媒的部分酸化反応により水素希薄合成ガス流を産出するために合成ガス発生回路に前記塔底油留分を供給すること；

i i i) 水性ガスシフト（W G S）反応への前記水素希薄合成ガス流を処理して、最適フィッシャー・トロプシュ合成ガスを生成すること；そして

i v) フィッシャー・トロプシュユニット中で前記最適フィッシャー・トロプシュ合成ガス流を処理して炭化水素副産物を合成すること（この場合、その少なくとも1つは合成原油である）

を包含する方法を提供することである。

【0033】

本発明の一実施形態のさらなる態様に従って、炭化水素副産物を産出するためのピチューメンの高品質化のための系であって、以下の：

i) 前記ピチューメンを蒸留により液体および残留物物質に加工処理するための第一ピチューメン加工処理段階；

i i) 前記残留物物質をガス化し、フィッシャー・トロプシュ生成物を産出するための第二段階；

i i i) 前記フィッシャー・トロプシュ生成物を水素化処理して、合成原油および過剰量の水素流を生成するための第三段階；

i v) 前記第三段階からの過剰量の水素との組合せのための炭化水素合成のための第四段階（フィッシャー・トロプシュ反応器への供給物として水素対炭素比を最適化するための前記組合せ：これにより合成原油が合成され得る）

を包含する系が提供される。

【0034】

本発明の一実施形態のさらなる態様に従って、炭化水素副産物を処方するためのピチュ

ーメンの高品質化のための系であって、以下の：

i) 前記ピチューメンを蒸留により液体および残留物物質に加工処理するための第一ピチューメン加工処理段階；

ii) 前記残留物物質をガス化し、フィッシャー・トロプシュ生成物を処方するための第二段階；

iii) 前記フィッシャー・トロプシュ生成物を水素化処理して、合成原油および過剰量の水素流を生成するための第三段階；

iv) 前記第三段階からの過剰量の水素との組合せのための炭化水素合成のための第四段階（フィッシャー・トロプシュ反応器への供給物として水素対炭素比を最適化するための前記組合せ：これにより合成原油が合成され得る）

を包含する系が提供される。

【0035】

上記工程におけるさらなる変形に関して、フィッシャー・トロプシュ反応は、水性ガスシフト反応（WGS）でさらに処理され得る。したがって、水性ガスシフト反応装置（WGS）が、水蒸気メタン改質装置（SMR）、自己熱交換改質装置（ATR）またはその組合せからなる群から選択される水素濃化合成ガス発生装置（XTR）に取り替えられる工程を提供することは、本発明の一実施形態の別の目的である。

【0036】

【図1】採掘可能および *in situ* 重油およびピチューメンの加工処理のための従来技術で既知の方法の工程流れ図である。

【図2】当該技術分野で既知のさらなる技法を例証する図1と同様の工程流れ図である。

【図3】従来技術の技法のさらなる変形を例証する工程流れ図である。

【図4】従来技術の技法のさらなる変形を例証する工程流れ図である。

【図5】本発明の一実施形態を例証する工程流れ図である。

【図6】本発明のさらなる一実施形態を例証する工程流れ図である。

【図7】本発明のさらに別の実施形態を例証する工程流れ図である。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】選鉱可能および *in situ* 重油およびピチューメンの加工処理のための従来技術で既知の方法の工程流れ図である。

【図2】当該技術分野で既知のさらなる技法を例証する図1と同様の工程流れ図である。

【図3】従来技術の技法のさらなる変形を例証する工程流れ図である。

【図4】従来技術の技法のさらなる変形を例証する工程流れ図である。

【図5】本発明の一実施形態を例証する工程流れ図である。

【図6】本発明のさらなる一実施形態を例証する工程流れ図である。

【図7】本発明のさらに別の実施形態を例証する工程流れ図である。

【0038】

ここで、図1を参照すると、従来技術に基づいたピチューメン生産流れ図の第一の実施形態が示されている。工程全体を、10で示す。この工程において、重油またはピチューメン供給源12は、ピチューメンレザバーを含み得るが、これは採掘可能であるかまたは *in situ* であり得る。概して、ピチューメンは次に、重油またはピチューメン生産ユニット14に運搬され、その中に希釈剤または溶媒が、重油またはピチューメン高品質化装置18からライン16を介して導入され得る。希釈剤または溶媒は、当業者に周知の任意の適切な物質、一例としては適切な液体アルカンを含み得る。希釈剤がライン16を介して生産ユニット14中に一旦導入されると、その結果は、動員可能なピチューメン配合物（デイルビット）である。デイルビットまたは希釈ピチューメン配合物が高品質化装置18中で一旦加工処理されると、そのように形成された合成原油（全体的に20で示されている）は、次に、精油所22中で処理され、ここでは、その後、精製産物が産出される（精製産物は全て24で示される）。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 9 】

ここで、図 1 を参照すると、従来技術に基づいたピチューメン生産流れ図の第一の実施形態が示されている。工程全体を、10 で示す。この工程において、重油またはピチューメン供給源 12 は、ピチューメンレザバーを含み得るが、これは選鉱可能であるかまたは *in situ* であり得る。概して、ピチューメンは次に、重油またはピチューメン生産ユニット 14 に運搬され、その中に希釈剤または溶媒が、重油またはピチューメン高品質化装置 18 からライン 16 を介して導入され得る。希釈剤または溶媒は、当業者に周知の任意の適切な物質、一例としては適切な液体アルカンを含み得る。希釈剤がライン 16 を介して生産ユニット 14 中に一旦導入されると、その結果は、動員可能なピチューメン配合物（ディルビット）である。ディルビットまたは希釈ピチューメン配合物が高品質化装置 18 中で一旦加工処理されると、そのように形成された合成原油（全体的に 20 で示されている）は、次に、精油所 22 中で処理され、ここでは、その後、精製産物が処方される（精製産物は全て 24 で示される）。

10

【 0 0 4 0 】

図 2 に関しては、ピチューメン高品質化のためのオイルサンド作業工程の模式的工程流れ図が示されている。この流れ図における工程全体を、30 で示す。示された実施形態以外に、当該系は、採掘可能なオイルサンドピチューメン生産工程に関するが、ここでは、採鉱所からの未精製選鉱オイルサンド鉱石（一般的に 32 で示される）は、鉱石調製ユニット 36 中で水 34 と混合され、その後一次抽出プラント（38 で示される）に水力輸送される。抽出プラント 38 では、大部分の水 34 および粗尾鉱 40 を分離して、尾鉱池 42 に戻す。

20

【 0 0 4 1 】

図 2 に関しては、ピチューメン高品質化のためのオイルサンド作業工程の模式的工程流れ図が示されている。この流れ図における工程全体を、30 で示す。示された実施形態以外に、当該系は、選鉱可能なオイルサンドピチューメン生産工程に関するが、ここでは、採鉱所からの未精製選鉱オイルサンド鉱石（一般的に 32 で示される）は、鉱石調製ユニット 36 中で水 34 と混合され、その後一次抽出プラント（38 で示される）に水力輸送される。抽出プラント 38 では、大部分の水 34 および粗尾鉱 40 を分離して、尾鉱池 42 に戻す。

30

【 0 0 4 2 】

部分脱水ピチューメン（一般的に 44 で示す）を、浮渣処理ユニット 46 に移す。これは、溶媒、典型的には高芳香族ナフサ（ピチューメン由来）またはパラフィン系溶媒（天然ガス液由来）が 48 で吹かされて、残りの水および生成粘土、ならびに微細尾鉱を分離する場所である。浮渣は、次に、溶媒回収ユニット 40 で処理されるが、ここでは、溶媒の大多数が浮渣処理ユニットへの再循環のために回収される。分離微細尾鉱を、溶媒の最終回収のために尾鉱溶媒回収ユニット 50 に通す。微細尾鉱を尾鉱池 42 に移す。次に、清浄乾燥浮渣をピチューメン高品質化装置（一般的に 54 で示し、図 2 では破線で示している）中に導入する。概して、ピチューメン高品質化装置 54 は、2 つの一般的工程、すなわち第一および第二高品質化を組入れる。第一高品質化装置は、典型的には、2 つの加工処理法からなる。第一の、すなわち炭素排除またはコーキングで、この場合、ピチューメンの重質留分は石油コークスとして除去される。一般的に、合成原油収率は、約 80 ~ 約 85 容積 % であって、主に石油コークスにより転換される残りの部分は、貯蔵のために採鉱所に戻される。さらに、コーキング工程は難儀な加工処理法であって、合成原油中の高芳香族含量をもたらす。第二工程、すなわち水素付加は、ピチューメン配合物を処理し、アスファルテン排除および合成原油産物を生成するために水素の付加を伴うスラリーベースの触媒式水素化処理系を用いる。

40

【 0 0 4 3 】

第一高品質化からの炭化水素生成物流は、合成原油生成物（一般的に 56 として示される）を安定化し、イオウおよび窒素不純物を低減するために、水素を用いる水素処理ユニットからなる第二高品質化でさらに処理される。高品質化装置に必要な水素を生成し、高

50

品質化装置使用のための電力を同時発生するために、天然ガスが水素ユニットで用いられる。ピチューメン高品質化装置における作業工程全体が破線内に示されているが、これらの作業工程は当業者に周知である。

【0044】

図3では、この配列で、従来技術で既知のさらなる部分的品質化工程が示されており、工程流れ図は、in situピチューメン製造ユニットを示す。工程全体を60で現している。このような配列において、in situ重油またはピチューメンは、油を抽出するための流れに曝露される。未精製ピチューメン62は、通常型SAGDまたはCSSプラント64で処理されて、水66を除去する。希釈剤68は、典型的には、プランと64中の未精製ピチューメン62に付加されて、水油分離を生じ、さらに（より一般に当業界では「ディルビット」と呼ばれる）パイプライン輸送のための希釈配合物を提供する（70）。ディルビットは、パイプライン（示されていない）中を長距離に亘って遠隔の精油所に運ばれて、ここで、供給原料として慣用的原油と配合される。さらに組み込まれる機器構成は、蒸留、脱アスファルト化またはビスブレーキング、精油所に供給するためのほぼ無限のサワー重質原油を作り出すための加工処理を用い得る。この作業工程は、処分を要するアスファルテンまたは減圧残渣を生じる。この部分的品質化ピチューメンは、パイプライン輸送に適している。しばしば、原油パイプライン規定を満たすために、少量の希釈剤が依然として必要とされる。ディルビットは、ピチューメン部分品質化装置（72）中で加工処理される（作業工程は破線区画内に示されている）。輸送可能なピチューメンを、図3では74で示す。

【0045】

当業者に理解されるように、現存ピチューメンおよび重油製造施設の図1～3に示した工程変形は、石油コークスまたは残留物のような廃棄物を作り出し、これが有意の損失をもたらすか、あるいは精油所供給原料として適切であるために、生成物を高品質化するためにさらに有意量の水素または希釈剤を要する。本質的に、現行工程は、ピチューメンまたは重油の最大限の固有の価値を捕捉できる技術を提供せず、望ましくない廃棄物の処分および管理に関連した環境的影響を生じてきた。

【0046】

図4を参照すると、増強されたピチューメン高品質化工程の従来技術におけるさらなる変形が示されている。それは、カナダ国特許第2,439,038号および米国特許相当物、米国特許第7,407,571号（Rettinger等（Ormat Industries Ltd.）に発行）の対象物である。

【0047】

工程全体は、80で示されている。

【0048】

ディルビットまたは浮渣70は、蒸留ユニット82の大気中に導入され、非蒸留重質塔底油は運搬されて、溶媒脱アスファルト化ユニット（SDA）84に導入され、次いで、アスファルテン塔底油はその後ガス化装置86に供給されるが、このガス化装置はOrmatガス化ユニット（88）内にある。脱アスファルト化物質（一般にDAOと示される）は、合成原油に高品質化するために、水素化处理ユニット108に移される。一選択肢として、水素化处理ユニット108中への導入のために捕捉減圧ガス油を導入し得る回路中に減圧蒸留ユニット110が存在し得る。同様に、減圧塔底油は、工程配置を最適にするために、SDA84に導入される。

【0049】

ガス化ユニットにより精製されたサワー合成ガスは、次に、酸性ガス除去のために合成ガス処理装置90に通される。酸性ガスは、92で除去され、イオウプラント94で処理されて、少なくとも液体イオウ96およびCO₂98のような生成物を生じる。処理されたまたは「スイート」合成ガスは、次に、図4に示されたような、COシフト反応器100と呼ばれる水性ガスシフト反応（WGS）工程で加工処理される。水蒸気は、反応器100中で増大される。水性ガスシフト反応は、COからCO₂への単なるシフトで、水素

濃化合成ガスを作り出す。水素濃化合成ガスは、次に、典型的圧力変動ユニット（PSA）または膜ユニットでさらに処理され、ここで、水素は99%より高い値に濃縮される。それはユニット104で生じる。104により生成された水素（106）は、その場合、水素化处理ユニット108のための供給原料である。一旦、水素化处理が起きると、その結果は合成原油（SCO）（116）および燃料ガス（114）である。

【0050】

要するに、水素回収ユニット104に戻ると、ユニット104の副産物は、尾鉱または低BTU合成ガスで、これは、燃料としてSAGD熱水蒸気発生器中で用いられて、一次燃料としての天然ガスに対する必要性を埋め合わせる。当該工程は、天然ガスが供給薄であるか、または有意の歴史的価格変動が存在し得る場合、増強された高品質化工程は天然ガスに余り依存せず、全体的工程利益のために合成燃料に頼ることができる、という点で長所を有する。

10

【0051】

図5では、フィッシャー・トロプシュ技法および水素合成を組み入れている増強されたピチューメン高品質化回路工程の第一の実施形態が示されている。工程全体の実施形態は120で示されている。工程全体は、スイート炭素濃化合成ガスは水性ガス反応（図4の100）を通過せず、むしろ、高品質パラフィン系フィッシャー・トロプシュ液を製造するためにフィッシャー・トロプシュ反応器への供給物として外部水素138を供給されて、最適合成ガス組成（典型的には水素対一酸化炭素比は1.8:1~2.2:1より大きく、好ましくは2:1）を作り出す、という点で、従来技術で以前に提案された工程に比して特に有益である。

20

【0052】

廃棄石油コークス/残留物生成およびその後の、ガス化炭素の転換を最大にするための水素供給源付加の回避と一緒に、フィッシャー・トロプシュ反応器の有用性を認識することによって、合成原油（SCO）に関して生成される収率を考えると、提案される暫定技法を経済的で、便利な且つ高効率である範囲に引き上げることができる。

【0053】

明らかに、従来技術と共通の、すなわち常圧蒸留、減圧蒸留、溶媒脱アスファルト化、水素化处理、ガス化および合成ガス処理といった多数のユニット作業工程が存在する。

【0054】

30

示された実施形態では、一般にユニット88として示され、図4に関して考察されたオーマットガス化は、破線中に示され、122により示されたさらなる一連の作業工程（XTL作業工程）と取り替えられる。この実施形態では、ガス化装置86は、典型的には酸素（O₂）124を有する非蒸留塔底油残渣を転換して、0.5:1~1.5:1、さらに具体的には約1:1の水素対二酸化炭素比を有する水素希薄または炭素濃化合成ガス88を生成する。この一例を表1に示す。

【0055】

【表 1】

表1：典型的XTLガス化装置 水素希薄合成ガス組成

供給原料型	重質燃料油	減圧残渣	アスファルテン
合成ガス組成物 (mole %)			
二酸化炭素 (CO ₂)	2.75%	2.30%	5.0%
一酸化炭素 (CO)	49.52%	52.27%	50.4%
水素 (H ₂)	46.40%	43.80%	42.9%
メタン (CH ₄)	0.30%	0.30%	0.3%
窒素 (+アルゴン) (N ₂)	0.23%	0.25%	0.4%
硫化水素 (H ₂ S)	0.78%	1.08%	1.0%

10

【0056】

ガス化からの、重質物質および灰を含有する共通副産物は、126として示されるスラグとして放出される。水素希薄合成ガス88は、次に、酸性ガス92の除去のために合成ガス処理ユニット90に通されて、スイート水素希薄合成ガス91を作り出す。当業者に周知の付加的スクラブ処理、吸着および洗浄技法（示されていない）は、典型的には、スイート合成ガスが、フィッシャー・トロプシュ触媒に有意の有害作用を及ぼすイオウ化合物のような夾雑物を欠いている、ということを保証するために用いられる。酸性ガスは、さらに、イオウプラント92で処理されて、図4の工程に関する場合と同様に、元素イオウ96および二酸化炭素(CO₂)を生成する。スイート水素希薄合成ガス91は、次に、フィッシャー・トロプシュユニット反応器(128)に通される。フィッシャー・トロプシュ反応器128内での反応の後に生成される炭化水素副産物は、フィッシャー・トロプシュ蒸気184(CO + H₂ + C1 + C2 + C3 + C4)、ナフサ130、軽質フィッシャー・トロプシュ液132(LFTL)および重質フィッシャー・トロプシュ液(HFTL)134(またはFT蠟として一般に既知である)を包含する、ということも考えられる。

20

30

【0057】

工程全体の効率を整えるかまたは改良するために、XTLユニット122は、具体的には合成ガス処理ユニット90および/またはフィッシャー・トロプシュ反応器128より前に、水素の外部供給(それぞれ136および138)を加増され得る。さらに、フィッシャー・トロプシュ反応器からの蒸気の少なくとも多少は、合成ガス処理ユニット90の前に再導入され得る(140)し、および/または高品質化装置中の燃料114を用いられ得る。液体130、132および134は、水素化処理ユニット108中に導入される。これは、常圧蒸留作業工程82から導入され得る直留蒸留物ナフサ144、減圧蒸留作業工程110からの軽質減圧ガス油(LVGO)142、および任意にSDAユニット84からの脱アスファルト化油112(DAO)によっても加増され得る。一連の水素化処理108、一例として、水素化分解、熱分解、異性化、水素化処理および分留は、当業者に周知の組合せ流に、単独または所望の組合せで、適用されて、少なくとも合成原油生成物116を作り出す。さらなる選択肢として、フィッシャー・トロプシュナフサ130の任意の部分、特にパラフィン系ナフサ(150)は、152で脱アスファルト化ユニット84中に再導入され得るし、またはさらに、オイルサンド浮渣処理ユニット(示されていないが、一般的に158で示される)中への導入のために溶媒構成156として分配され得る。

40

【0058】

さらに、付加的な水素が、166および164で水素化処理ユニット108および水素処

50

理ユニット１６０に導入され得る。水素供給は、本明細書中で前記した水素供給から取られ得る。分留装置、水素処理装置１６０、水素化処理ユニット１０８およびフィッシャー・トロプシュユニット１２８の各々から、それぞれ１７０または１７２、１７４で示されるこれらの作業工程の各々からの生成物は、燃料ガス１１４に導入される。さらに、１７２および１７０の一部分は、８８または９１で水素濃化が水素希薄合成ガスと組み合わせられて、フィッシャー・トロプシュユニットの最適性能のためにこの流れを濃縮化する。

【００５９】

図６では、工程流れ図で示されているのは、本発明の方法におけるさらに別の変形である。この実施形態における工程全体は、１８０で示されている。図４および５で確立されたものからの同様のユニット作業工程は、図６に適用可能である。

【００６０】

図５対図６に関する主な変化は、ＸＴＬ、ユニット１２２の修正、ならびに水素濃化合成ガス生成の組入れおよびフィッシャー・トロプシュユニット１２８で生成される水素濃化合成ガスの再循環を包含する。

【００６１】

さらなる詳細に説明すると、ＸＴＬ、ユニット１２２は、水素濃化合成ガス発生装置（１８２）を組入れるよう修正される。水素濃化合成ガス発生装置１８２は、典型的には、水蒸気メタン改質装置（ＳＭＲ）（示されていない）または自己熱改質装置（ＡＴＲ）（示されていない）およびその組合せで構成される。水素化処理装置１０８および分留ユニット１６０からの天然ガス１８８、フィッシャー・トロプシュ蒸気１８４、水素濃化燃料ガス１７４等、ならびにフィッシャー・トロプシュナフサ１８６は、個別に、またはユニット１２２と組合せ手供給されて、水素濃化合成ガス１９０を発生し得るが、この場合、水素および一酸化炭素間の割合は、２：５～６：１の範囲である。これは本発明の重要な一態様であり、フィッシャー・トロプシュ１２８と共同して働いて、図５～６に関して本明細書中で考察されたような技法を実行することにより実現される有効な結果を提供する。天然ガス１８８は、任意の場所または時間での現行市場状況によって、水素濃化合成ガス発生装置１８２への主供給原料として用いられ、水蒸気１７４，１３０および１８４は、高品質化作業工程を最大限にするために用いられ得る。代替的には、天然ガス市場が余り好ましくない場合、流れ１７４，１３０および１８４は十分に利用されて、天然ガスの必要性を埋め合わせる。水素濃化合成ガス１９０は、処理が必要とされる場合、１９０で合成ガス処理ユニット９０の前に導入され、あるいは代替的には、水素濃化合成ガス１９０の任意の部分は、フィッシャー・トロプシュユニット１２８に直接回送され得る。

【００６２】

このようにして、水素濃化合成ガス１９０は、炭素濃化合成ガスと組み合わせられて、最適フィッシャー・トロプシュ合成ガスを作り出すが、この場合、水素対一酸化炭素の割合は、好ましくは２：１である。ユニット１２２への組合せ供給流は、最適フィッシャー・トロプシュ供給流を達成するために必要とされる天然ガスの量を低減し、それにより高品質化装置が天然ガスに依存することの商業的利点を提供するが、しかし天然ガスの現行低経費供給の利点も利用する。

【００６３】

付加的に、水素濃化合成ガス１９０の一部分は、水素ユニット１９２に導入され得るが、ここでは、水素化処理ユニット１０８および１７０で用いるために、精製水素流１６４が発生される。水素ユニット１９２は、当業者に周知の圧力変動吸着（ＰＳＡ）、膜または吸収技法で構成され得る。

【００６４】

図７では、工程流れ図は、本発明の概念全体におけるさらなる変形を図示しており、このようにして、ＸＴＬユニット１２２は、さらなる変形を受けるが、この場合、水素ユニット１９２および水素濃化合成ガス発生装置１８２（図６の実施形態に固有）は、水性ガスシフト（ＷＧＳ）反応ユニット作業工程と取り替えられる。図７の工程全体は、２００で示されている。水性ガスシフトユニットは、未精製合成ガスを濃化するために有用であ

10

20

30

40

50

り、これは順次、フィッシャー・トロプシュ合成ガスに関する水素対一酸化炭素比の最適化を生じる。WGS反応ユニット202に関する上記供給は、ガス化装置86から提供される(204として示される)。付加的には、水素化処理装置ユニットからの水素濃化ガス171および173は、FT蒸気と組み合わせられて、FT合成ガス供給を濃化し得る。
【0065】

本発明の適し実施形態が示され、記載されてきたが、本発明の精神および教示を逸脱しない限り、当業者によりその修正がなされ得る。本発明の任意の所定の履行のための反応器設計判定基準、炭化水素加工処理設備等は、本明細書中の開示に基づいて、当業者に容易に確認可能である。本明細書中に記載される実施形態は単なる例に過ぎず、本発明を限定するものではない。本明細書中に開示される本発明の多数の変更および修正は、可能であり、本発明の範囲内である。特許請求の範囲の任意の要素に関する「任意に」という用語の使用は、対象要素が必要とされるか、代替的には必要とされないということを意味するよう意図される。代替物はともに、特許請求の範囲内であるよう意図される。

【0066】

したがって、保護の範囲は、上記の記述により限定されないが、しかし以下の特許請求の範囲によってのみ限定され、その範囲は、特許請求の範囲の対象物のすべての等価物を包含する。各々のおよびすべての特許請求項が、本発明の一実施形態として本明細書中に組入れられる。したがって、特許請求の範囲は、さらなる説明であり、本発明の適し実施形態への付加である。本発明の背景における参照の考察は、本発明に対する渋滞技術であり、本出願の優先事項の日付の後の公開日付を有し得る任意の参考文献であるということの承認ではない。本明細書中で引用されるすべての特許、特許出願および出版物の開示内容は、それらが例示的、手続き的またはその他の詳細を提供する範囲で、本明細書中で記述されるものを補足する。

以下に本発明の態様を示す。

(1) 炭化水素副産物を産出するための重質油またはピチューメンの高品質化方法であって、以下の、

(a) 重質油またはピチューメン供給原料の供給源を提供することと、

(b) 前記供給原料を処理して、非蒸留塔底油留分を生成することと、

(c) 前記塔底油留分を、非触媒的部分酸化反応により水素希薄合成ガス流を産出するために合成ガス発生回路に供給し、フィッシャー・トロプシュ反応器中で前記合成ガスを反応させて、炭化水素副産物を合成することと、

(d) 前記水素希薄合成ガスに水素供給源を付加して、その少なくとも1つが合成原油である炭化水素の合成を最適化することと、
を包含する方法。

(2) 前記水素供給源が、水素濃化合成ガス発生器から生成される水素濃化合成ガス流を含む請求項1記載の方法。

(3) 前記水素濃化合成ガス発生器が、水蒸気メタン改質装置(SMR)、自己熱交換改質装置(ATR)およびその組合せからなる群から選択される(2)記載の方法。

(4) 前記水素濃化合成ガス発生器が水素濃化供給を用いて前記水素濃化合成ガス流を生じる(2)記載の方法。

(5) 前記水素濃化供給が、天然ガス、FT蒸気、FTナフサ、水素化処理蒸気およびその組合せからなる群から選択される(4)記載の方法。

(6) 前記水素濃化合成ガスの少なくとも一部分を精製することをさらに包含する(2)~(5)のいずれか一項に記載の方法。

(7) 前記水素濃化合成ガスの精製が、圧力変動吸着、膜または液体吸着により実施される(6)記載の方法。

(8) 前記ピチューメンを処理することが、常圧蒸留ユニットへの供給のような浮渣または希釈ピチューメン(ディルビット)として前記ピチューメンを提供することを包含する(1)~(7)のいずれか一項に記載の方法。

(9) 前記塔底油留分が前記合成ガス発生回路内のガス化装置に供給される(1)~(8)

10

20

30

40

50

）のいずれか一項に記載の方法。

（１０）前記塔底油留分がサワー水素希薄合成ガス流に転換される（９）記載の方法。

（１１）サワー合成ガス処理作業工程への前記流を処理するステップをさらに包含する（１０）記載の方法。

（１２）前記フィッシャー・トロプシュユニット中での反応の前に、一連のユニット作業工程への前記流を処理するステップをさらに包含する（１１）記載の方法。

（１３）前記炭化水素副産物が、フィッシャー・トロプシュ蒸気、パラフィン系ナフサ、軽質フィッシャー・トロプシュ液および重質フィッシャー・トロプシュ液のうちの少なくとも１つを含む（１）～（１２）のいずれか一項に記載の方法。

（１４）水素化処理ユニット中で前記副産物を加工処理するステップをさらに包含する（１）～（１３）のいずれか一項に記載の方法。

（１５）水素化処理ユニット中で前記直留蒸留液、減圧ガス油（VGO）留分および脱アスファルト油（DAO）を加工処理するステップをさらに包含する（１）～（１４）のいずれか一項に記載の方法。

（１６）前記水素化処理ユニットが、水素化分解、熱分解、水素化精製、異性化、精留およびその組合せからなる群から選択される少なくとも１つの作業工程を包含する（１５）記載の方法。

（１７）ガスの補助供給源を有する方法を増大するステップをさらに包含する（１）～（１６）のいずれか一項に記載の方法。

（１８）水素の前記補助供給源が水素化処理ユニットガスを含む（１７）記載の方法。

（１９）水素の前記補助供給源が、水素化分解装置、熱分解装置、水素化精製装置、異性化ユニット、精留装置およびその組合せからの水素濃化ガスを含む（１８）記載の方法。

（２０）水素の前記補助供給源が天然ガスを含む（１７）記載の方法。

（２１）前記水素発生器が、天然ガス、フィッシャー・トロプシュ蒸気、フィッシャー・トロプシュナフサ、自家燃料ガスおよびその組合せのうちの少なくとも１つを供給原料として受容するために、自己熱交換改質装置、水蒸気メタン改質装置およびその組合せのうちの少なくとも１つを包含する（１）～（２０）のいずれか一項に記載の方法。

（２２）前記ピチューメンが in situ 供給源である（１）～（２１）のいずれか一項に記載の方法。

（２３）前記ピチューメンが採掘可能な供給源である（１）～（２２）のいずれか一項に記載の方法。

（２４）炭化水素副産物を産出するための重質油またはピチューメンの高品質化方法であって、以下の、

i) ピチューメンまたは重質油供給原料の供給源を提供し、前記供給原料を処理して、非蒸留塔底油留分を生成することと、

ii) 非触媒的部分酸化反応により水素希薄合成ガス流を産出するために合成ガス発生回路に前記塔底油留分を供給することと、

iii) 水性ガスシフト（WGS）反応への前記水素希薄合成ガス流を処理して、最適フィッシャー・トロプシュ合成ガスを生成することと、

iv) フィッシャー・トロプシュユニット中で前記最適フィッシャー・トロプシュ合成ガス流を処理して炭化水素副産物を合成することと（この場合、その少なくとも１つは合成原油である）、

を包含する方法。

（２５）前記水素濃化合成ガスの少なくとも一部分を精製することをさらに包含する（２４）記載の方法。

（２６）前記水素濃化合成ガスの精製が、圧力変動吸着、膜または液体吸着により実施される（２５）記載の方法。

（２７）前記ピチューメンを処理することが、常圧蒸留ユニットへの供給のような浮渣または希釈ピチューメン（デイルビット）として前記ピチューメンを提供することを包含する（２４）～（２６）のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

(2 8) 前記塔底油留分が、任意に、脱アスファルトユニットに供給される (2 4) ~ (2 7) のいずれか一項に記載の方法。

(2 9) 前記塔底油留分が前記合成ガス発生回路内のガス化装置に供給される (2 4) ~ (2 8) のいずれか一項に記載の方法。

(3 0) 前記塔底油留分がサワー水素希薄合成ガス流に転換される (2 9) 記載の方法。

(3 1) サワー合成ガス処理作業工程への前記流を処理するステップをさらに包含する (3 0) 記載の方法。

(3 2) 前記炭化水素副産物が、F T 蒸気、パラフィン系ナフサ、軽質フィッシャー・トロプシュ液および重質フィッシャー・トロプシュ液のうちの少なくとも1つを含む (2 4) ~ (3 1) のいずれか一項に記載の方法。

(3 3) 水素化処理ユニット中で前記副産物を加工処理するステップをさらに包含する (3 2) 記載の方法。

(3 4) 前記水素化処理ユニットが、精留、水素化分解、熱分解、水素化精製、異性化およびその組合せからなる群から選択される少なくとも1つの作業工程を包含する (3 3) 記載の方法。

(3 5) ガスの補助供給源を有する方法を増大するステップをさらに包含する (2 4) ~ (3 4) のいずれか一項に記載の方法。

(3 6) ガスの前記補助供給源が水素を含む (3 5) 記載の方法。

(3 7) 前記ビチューメンが *i n s i t u* 供給源である (2 4) ~ (3 6) のいずれか一項に記載の方法。

(3 8) 前記ビチューメンが採掘可能な供給源である (2 4) ~ (3 7) のいずれか一項に記載の方法。

(3 9) 炭化水素副産物を産出するためのビチューメンの高品質化のための系であって、以下の、

(a) 前記ビチューメンを蒸留により液体および残留物物質に加工処理するための第一ビチューメン加工処理段階と、

(b) 前記残留物物質をガス化し、フィッシャー・トロプシュ生成物を産出するための第二段階と、

(c) 前記フィッシャー・トロプシュ生成物を水素化処理して、合成原油を生成するための第三段階と、

(d) 前記第二段階からの水素との組合せのための水素合成のための第四段階 (フィッシャー・トロプシュ反応器への供給原料として水素対炭素比を最適化するための前記組合せ：これにより合成原油が合成され得る) と、
を包含する系。

(4 0) 前記第一段階が常圧蒸留を用いて付加希釈物および直留蒸留物を除去する (3 9) 記載の系。

(4 1) 前記第一段階からの残留物が減圧蒸留ユニット中で蒸留されて、軽質減圧ガス油および減圧残留物を生成し、前記減圧残留物がアスファルテンを含む (4 0) 記載の系。

(4 2) 前記第一段階からの前記減圧残留物が溶媒脱アスファルトユニット中で処理されて、脱アスファルト化油およびアスファルテンを生成する (4 1) 記載の系。

(4 3) 前記減圧残留物が前記第二段階のための供給原料を含み、前記第二段階が合成ガスを生成するためのガス化装置および前記合成ガスからのフィッシャー・トロプシュ生成物を含む (4 1) 記載の系。

(4 4) 前記アスファルテンが前記第二段階のための供給原料を含み、前記第二段階が合成ガスを生成するためのガス化装置および前記合成ガスからのフィッシャー・トロプシュ生成物を含む (4 2) 記載の系。

(4 5) 前記第三段階が、前記フィッシャー・トロプシュ生成物を水素化処理して合成原油および水素濃化ガスを産出することを包含する (3 9) ~ (4 4) のいずれか一項に記載の方法。

(4 6) 前記第四段階からの前記水素が、前記第二および第三段階からの前記水素と組み

10

20

30

40

50

合わされた場合に、合成原油生成を最適化するために前記フィッシャー・トロプシュ反応器中に導入するために2：1の水素対炭素比を生じる(45)に記載の系。

(47)前記合成原油の前記生成が、少なくとも100%の収率で生じ、利用されない石油コークスおよび残留物の非存在下で産出される(39)～(46)のいずれか一項に記載の系。

(48)炭化水素副産物を産出するためのピチューメンの高品質化方法であって、以下の、

(a)非蒸留塔底油留分の形態で処理済みピチューメンまたは重質油供給原料の供給源を提供することと、

(b)非蒸留塔底油留分の非触媒的部分酸化反応から生成される水素希薄合成ガスの反応からフィッシャー・トロプシュ炭化水素を生成することと、

(c)前記水素希薄合成ガスに水素供給源を付加して、その少なくとも1つが合成原油である炭化水素の合成を最適化することと、
を包含する方法。

(49)前記水素供給源が、水素濃化合成ガス発生器から生成される水素濃化合成ガス流を含む(48)記載の方法。

(50)前記水素濃化合成ガス発生器が、水蒸気メタン改質装置(SMR)、自己熱交換改質装置(ATR)およびその組合せからなる群から選択される(49)記載の方法。

(51)前記水素濃化合成ガス発生器が水素濃化供給を用いて前記水素濃化合成ガス流を生じる(50)記載の方法。

(52)前記水素濃化供給が、天然ガス、FT蒸気、FTナフサ、水素化処理蒸気およびその組合せからなる群から選択される(51)記載の方法。

(53)前記水素濃化合成ガスの少なくとも一部分を精製することをさらに包含する(51)記載の方法。

(54)前記水素濃化合成ガスの精製が、圧力変動吸着、膜または液体吸着により実施される(53)記載の方法。

(55)前記ピチューメンを処理することが、常圧蒸留ユニットへの供給のような浮渣または希釈ピチューメン(デイルビット)として前記ピチューメンを提供することを包含する(48)～(54)のいずれか一項に記載の方法。

【符号の説明】

【0067】

図1中

- 12：ピチューメンレザバー（選鉱可能またはin situ）
- 14：重油またはピチューメン製造ユニット
- 16：希釈剤または溶媒
- 18：重油またはピチューメン高品質化装置
- 20：合成原油(SCO)
- 22：精油所

図2中

- 32：選鉱可能オイルサンド
- 36：ピチューメン鉱石準備ユニット
- 38：抽出(PSU)
- 40：粗尾鉱
- 42：尾鉱池
- 48：溶媒
- 50：尾鉱溶媒回収
- 52：溶媒回収ユニット
- 54：ピチューメン高品質化装置

図3中

- 1 2 : i n s i t u ビチューメンレザバー
- 6 2 : 未精製ビチューメン
- 6 4 : 通常型 S A G D または C S S プラント
- 6 6 : 水
- 7 0 : デイルビット
- 7 2 : ビチューメン部分的の高品質化装置

図 4 中

- 7 0 : デイルビットまたは浮渣
- 8 2 : 常圧蒸留
- 1 1 0 : 減圧蒸留
- 1 1 2 : 脱アスファルト化減圧塔底油 (D A O)
- 1 0 8 : 水素化処理ユニット
- 1 1 4 : 燃料ガス
- 1 1 6 : 合成粗生成物スレート
- 8 4 : 溶媒脱アスファルト化 (S D A) (任意)
- 8 8 : オーマットガス化ユニット
- 8 6 : 残渣ガス化装置
- 9 0 : 合成ガス処理ユニット
- 1 0 0 : 同時シフト反応器
- 1 0 2 : 水蒸気
- 1 0 4 : 水素回収ユニット
- 9 4 : イオウプラント

10

20

図 5 中

- 7 0 : デイルビットまたは浮渣
- 8 2 : 常圧蒸留
- 1 1 0 : 減圧蒸留
- 1 2 0 : 直留蒸留液、減圧ガス油 (V G O)、脱アスファルト化減圧塔底油 (D A O)
- 8 4 : 溶媒脱アスファルト化 (S D A) (任意)
- 1 5 0 : F T パラフィン系ナフサ
- 1 5 8 : 溶媒構成
- 8 6 : 残渣ガス化装置
- 1 2 6 : スラグ
- 9 0 : 合成ガス処理ユニット
- 9 2 : イオウプラント
- 9 6 : 液体イオウ
- 1 2 8 : フィッシャー・トロプシュユニット (F T)
- 1 7 4 : H₂ 濃化蒸気
- 1 0 8 : 水素化処理ユニット
- 1 6 4 : 水素 (H₂)
- 1 6 0 : 分留装置 + 水素化処理
- 1 1 4 : 燃料ガス
- 1 1 6 : 合成粗生成物スレート

30

40

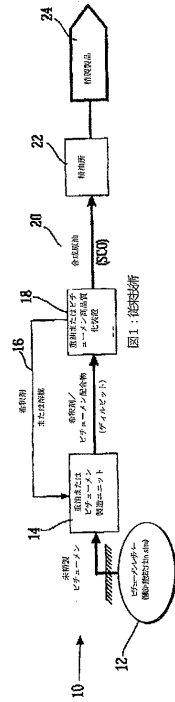
図 6 中

- 7 0 : デイルビットまたは浮渣
- 8 2 : 常圧蒸留
- 1 1 0 : 減圧蒸留
- 1 2 0 : 直留蒸留液、減圧ガス油 (V G O)、脱アスファルト化減圧塔底油 (D A O)
- 8 4 : 溶媒脱アスファルト化 (S D A) (任意)

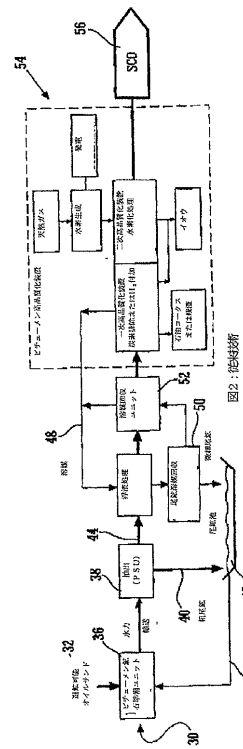
50

150 : FTパラフィン系ナフサ	
158 : 溶媒構成	
86 : 残渣ガス化装置	
126 : スラグ	
90 : 合成ガス処理ユニット	
92 : イオウプラント	
96 : 液体イオウ	
182 : 水素濃化合成ガス発生装置	
186 : ナフサ、FT蒸気	
128 : フィッシャー・トロプシュユニット (FT)	10
174 : H ₂ 濃化精油所ガス	
108 : 水素化処理ユニット	
164 : 水素 (H ₂)	
160 : 分留装置 + 水素化処理	
114 : 燃料ガス	
116 : 合成粗生成物スレート	
188 : 天然ガス	
192 : 水素ユニット	
図7中	
70 : ディルビットまたは浮渣	20
82 : 常圧蒸留	
110 : 減圧蒸留	
84 : 溶媒脱アスファルト化 (SDA) (任意)	
200 : 直留蒸留液、減圧ガス油 (VGO)、脱アスファルト化減圧塔底油 (DAO)	
)	
150 : FTパラフィン系ナフサ	
158 : 溶媒構成	
86 : 残渣ガス化装置	
126 : スラグ	
90 : 合成ガス処理ユニット	30
92 : イオウプラント	
96 : 液体イオウ	
202 : 水性ガスシフト反応	
128 : フィッシャー・トロプシュユニット (FT)	
174 : H ₂ 濃化蒸気	
108 : 水素化処理ユニット	
208 : 水素 (H ₂)	
160 : 分留装置 + 水素化処理	
114 : 燃料ガス	
116 : 合成粗生成物スレート	40
206 : H ₂ 供給	

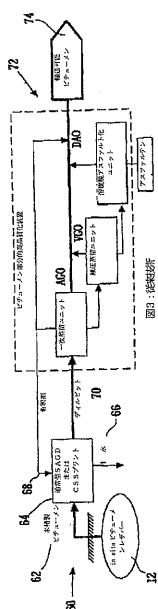
【 図 1 】



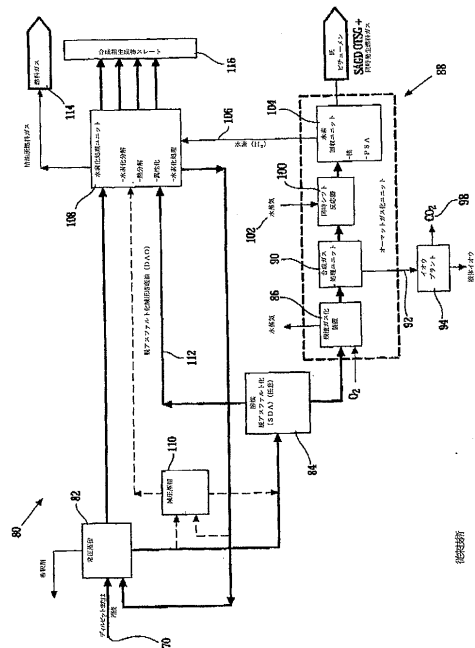
【 図 2 】



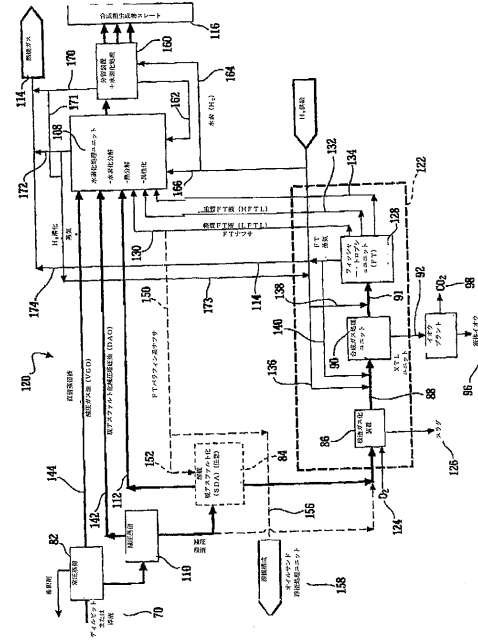
【 図 3 】



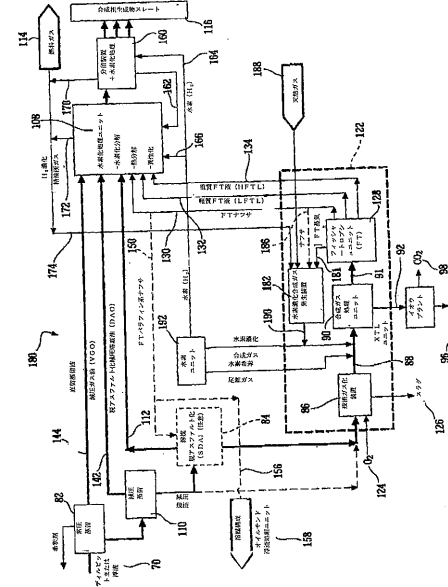
【 図 4 】



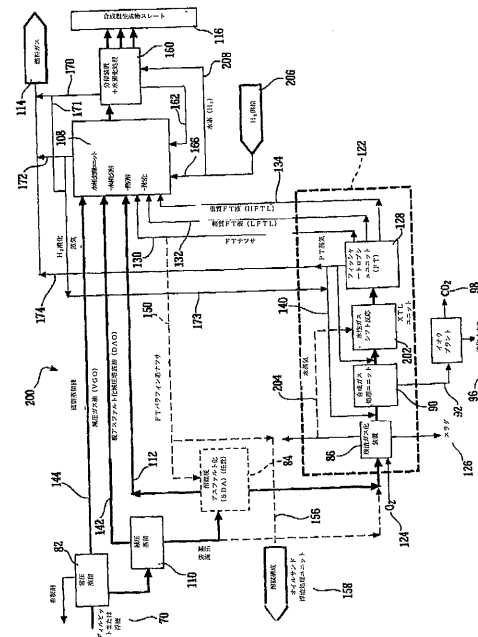
【 図 5 】



【 図 6 】



【圖 7】



フロントページの続き

(72)発明者 スティーブ・クルースニャク
カナダ国アルバータ ティー２ワイ ５ビー２，カルガリー，エバーグリーン・プラザ・サウスウ
エスト １０１

審査官 森 健一

(56)参考文献 米国特許出願公開第２０１０／０１１３６２４（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ１０Ｇ １／００－９９／００