

(11)特許出願公表番号

特表2012-503072

(P2012-503072A)

(43) 公表日 平成24年2月2日(2012.2.2)

(51) Int.Cl.

C10G 47/26 (2006.01)

C10G 47/06 (2006.01)

F I

C 1 O G 47/26

C 1 O G 47/06

テーマコード (参考)

4H129

審查請求 未請求 予備審查請求 未請求 (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2011-527897 (P2011-527897)

(86) (22) 出願日 平成21年9月15日 (2009. 9. 15)

(85) 翻訳文提出日 平成23年5月11日 (2011.5.11)

(86) 國際出願番号 PCT/US2009/056932

(87) 国際公開番号 W02010/033487

(87) 国際公開日 平成22年3月25日 (2010. 3. 25)

(31) 優先權主張番号 12/233,327

(32) 優先日 平成20年9月18日(2008.9.18)

(33) 優先權主張国 米国 (US)

(31) 優先權主張番号 12/212,796

(32) 優先日 平成20年9月18日 (2008. 9. 18)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(31) 優先權主張番号 12/233,439

(32) 優先日 平成20年9月18日 (2008. 9. 18)

(33) 優先權主張国 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 110000855

特許業務法人浅村特許事務所

(74) 代理人 100066692

100000002
 弁理士 浅村 皓

(74) 代理人 100072040

弁理士 浅村 肇

(74) 代理人 100117569

弁理士 亀岡 幹生

[最終頁に続く](#)

(54) 【発明の名称】粗生成物を生成するためのシステム及び方法

(57) 【要約】

重油供給原料を水素化処理するための柔軟なワンススループロセスを開示する。このプロセスは、複数の接触ゾーン及び少なくとも1つの分離ゾーンを用い、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、アップグレードされた生成物を形成する。接触ゾーンは、重油供給原料に対して500wppm超の活性金属触媒の濃度で、炭化水素油希釈剤中に少なくとも1ミクロンの平均粒径を有する活性金属触媒を含むスラリー触媒を用いて、水素化分解条件下にて動作する。複数の接触ゾーン及び分離ゾーンは、順序を変えられる態様で構成され、ワンススループロセスが、様々なモード：逐次モード；並列モード；並列及び逐次モードの組合せ；全てがオンライン；いくつかがオンライン及びいくつかが待機中；いくつかがオンライン及びいくつかがオフライン；並列モード（接触ゾーンからの流出物ストリームを接触ゾーンと直列である少なくとも1つの分離ゾーンに送る）；並列モード（接触ゾーンからの流出物ストリームを少なくとも別の接触ゾーンからの流出物ストリームと組合わせ、分離ゾーンに送る）；並びにこれらの組

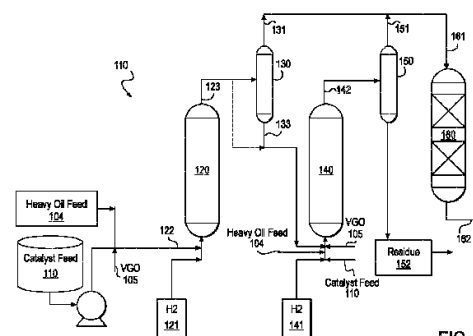


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の接触ゾーン及び第 1 の接触ゾーン以外の接触ゾーンを含めた複数の接触ゾーン及び少なくとも 1 つの分離ゾーンを用い、

水素含有ガス供給流を用意することと、

重油供給原料を用意することと、

重油供給原料に対して 500 w p p m 超の活性金属触媒の濃度で、炭化水素油希釈剤中に少なくとも 1 ミクロンの平均粒径を有する活性金属触媒を含むスラリー触媒供給流を用意することと、

水素化分解条件下にて第 1 の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を組み合わせ、第 1 の重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、アップグレードされた生成物を形成することと、

アップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料を含む、第 1 の接触ゾーンからの第 1 の流出物ストリームを、第 1 の分離ゾーンに送り、揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第 1 の塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒及び未変換重油供給原料が、第 1 の不揮発性ストリームとして取り出され、第 1 の不揮発性ストリームは、30%未満の固体を含有することと、

さらなる処理のために第 1 の塔頂ストリームを集めることと、

さらなる処理のために第 1 の不揮発性ストリームを集めることと

を含む、重油供給原料を水素化処理する方法。

【請求項 2】

第 1 の接触ゾーン及び第 1 の接触ゾーン以外の接触ゾーンを含めた複数の接触ゾーン及び少なくとも 1 つの分離ゾーンを用い、

水素含有ガス供給流を用意することと、

重油供給原料を用意することと、

重油供給原料の 1 重量%未満の量の、阻害剤添加物、消泡剤、安定剤、金属捕捉剤、金属汚染物質除去剤、金属不動態化剤、犠牲材料、及びこれらの混合物からなる群から選択される添加物材料を用意することと、

炭化水素油希釈剤中に少なくとも 1 ミクロンの平均粒径を有する活性金属触媒を含むスラリー触媒供給流を用意することと、

水素化分解条件下にて第 1 の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、添加物材料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を組み合わせ、第 1 の重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、アップグレードされた生成物を形成することと、

アップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料を含む、第 1 の接触ゾーンからの第 1 の流出物ストリームを、第 1 の分離ゾーンに送り、揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第 1 の塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒及び未変換重油供給原料が、第 1 の不揮発性ストリームとして取り出され、第 1 の不揮発性ストリームは、30%未満の固体を含有することと、

さらなる処理のために第 1 の塔頂ストリームを集めることと、

さらなる処理のために第 1 の不揮発性ストリームを集めることと

を含む、重油供給原料を水素化処理する方法。

【請求項 3】

複数の接触ゾーン及び少なくとも 1 つの分離ゾーンを用い、

水素含有ガス供給流を用意することと、

炭化水素油希釈剤中に活性触媒を含むスラリー触媒を用意することと、

十分な温度及び十分な圧力で水素化分解条件下にて第 1 の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒の少なくとも一部を組み合わせ、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、

アップグレードされた生成物を形成することと、

供給流としてアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料の混合物を含む、第1の接触ゾーンからの第1の流出物ストリームを、第1の分離ゾーンへ送り、揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第1の塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒及び未変換重油供給原料が、第1の不揮発性ストリームとして取り出されることと

を含み、

複数の接触ゾーン及び分離ゾーンは、複数の接触ゾーン及び分離ゾーンについて順序を変えられる態様で構成され、逐次モード；並列モード；並列及び逐次モードの組合せ；全てがオンライン；少なくとも1つがオンライン及び少なくとも1つが待機中；いくつかはオンライン及びいくつかはオフライン；並列モード（接触ゾーンからの流出物ストリームを接触ゾーンと直列である少なくとも1つの分離ゾーンに送る）；並列モード（接触ゾーンからの流出物ストリームを異なる接触ゾーンからの流出物ストリームと組み合わせ、分離ゾーンに送る）；並びにこれらの組合せで動作する、重油供給原料を水素化処理する方法。

10

【請求項4】

複数の接触ゾーン及び少なくとも1つの分離ゾーンを用い、

水素含有ガス供給流を用意することと、

重油供給原料を用意することと、

炭化水素油希釈剤中に、少なくとも1ミクロンの平均粒径を有する活性金属触媒を含むスラリー触媒供給流を用意することと、

20

水素化分解条件下にて第1の圧力で動作する第1の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、添加物材料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を組み合わせ、第1の重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、アップグレードされた生成物を形成し、第1の接触ゾーンは、Xの流出圧力を有することと、

第1の接触ゾーンからの第1の流出物ストリームを、Yの流入圧力を有する第1の分離ゾーンに送り、揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第1の塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒及び未変換重油供給原料が、第1の不揮発性ストリームとして取り出され、第1の不揮発性ストリームは、30%未満の固体を含有することと、

30

第1の塔頂ストリームを回収することと、

第1の不揮発性ストリームを回収することと

を含み、

第1の接触ゾーンの流出圧力Xと第1の分離ゾーンの流入圧力Yとの間に圧力低下Zがあり、Zは、100psi未満である、重油供給原料を水素化処理する方法。

【請求項5】

活性金属触媒が、1～20ミクロンの範囲の平均粒径を有する、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

スラリー触媒が、粒径が100nm未満のコロイドサイズの粒子のクラスターを含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項7】

スラリー触媒が、重油供給原料に対して1000wppm超の活性金属触媒の濃度で活性金属触媒を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

スラリー触媒が、重油供給原料に対して1000wppm～3重量%の活性金属触媒の濃度で活性金属触媒を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

スラリー触媒が、重油供給原料に対して少なくとも1200wppmの活性金属触媒の

50

濃度で活性金属触媒を含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

第 1 の接触ゾーンへの第 1 の重油供給原料の 30 重量%までの量の水を添加することをさらに含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

水の少なくとも一部を、スチーム注入として第 1 の接触ゾーンに直接添加する、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

重油供給原料の 2～30 重量%の範囲の量の、重油供給原料以外の追加の炭化水素油供給流を、第 1 の接触ゾーンに添加することをさらに含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 13】

追加の炭化水素油供給流が、減圧軽油、ナフサ、ミディウムサイクルオイル、ライトサイクルオイル、ヘビーサイクルオイル、溶媒ドナー、及び芳香族溶媒から選択される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

重油供給原料 1 グラム当たり、少なくとも 0.1 の TAN；少なくとも 10 cSt の粘度；最大で 15 の API 比重；少なくとも 0.0001 グラムの Ni/V/Fe；少なくとも 0.005 グラムのヘテロ原子；少なくとも 0.01 グラムの残渣；少なくとも 0.04 グラムの C5 アスファルテン；及び少なくとも 0.002 グラムの MCR を有する重油供給原料を処理するための、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 15】

当該方法における接触ゾーンの各々が、約 0.075 h^{-1} ～約 2 h^{-1} の範囲の液時空間速度 (LHSV) で運転される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

当該方法における接触ゾーンの各々が、約 0.1 h^{-1} ～約 1.5 h^{-1} の範囲の液時空間速度 (LHSV) で運転される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

十分な量の水素含有ガス供給流が、当該方法が液化石油ガス、ガソリン、ディーゼル、減圧軽油、並びにジェット油及び燃料油を含むアップグレードされた生成物中で 100% 超の容積収率を有するように提供される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 18】

第 1 の不揮発性ストリームが、スラリー触媒として 3～30 重量%の固体を含有する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

アップグレードされた生成物中の硫黄の少なくとも 70%、窒素の少なくとも 90%、及びヘテロ原子の少なくとも 90% を取り出すために、水素処理触媒を用い、且つ接触ゾーンの 50 psi 以内の圧力で動作するインライン水素処理器をさらに含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

第 1 の接触ゾーンが流出圧力 X で動作し、第 1 の接触ゾーンの流出圧力 X と第 1 の分離ゾーンの流入圧力 Y との間に圧力低下 Z があり、Z が 100 psi 未満である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 21】

圧力低下 Z が、75 psi 未満である、請求項 3 及び 20 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

圧力低下 Z が、50 psi 未満である、請求項 3 及び 20 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

50

圧力低下Zが、減圧装置に起因しない、請求項3及び20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項24】

圧力低下Zが、摩擦損失、ウォールドラッグ、容積増加、及び配管要素の少なくとも1つに起因する、請求項3及び20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項25】

第1の接触ゾーン及び第1の分離ゾーンが、直接流体連通している、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項26】

阻害剤添加物、消泡剤、安定剤、金属捕捉剤、金属汚染物質除去剤、金属不動態化剤、及び犠牲材料から選択される少なくとも1種の添加物材料を、第1の接触ゾーンへの重油供給原料の1重量%未満の量で用意することをさらに含む、請求項1、3から4のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項27】

添加物材料が、少なくとも $1\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積及び少なくとも $0.005\text{ cm}^3/\text{g}$ の総細孔容積を有する、重油供給流中の金属及びコークスをトラップするための犠牲材料である、請求項2及び26のいずれか一項に記載の方法。

【請求項27】

添加物が、シリコン化合物の群から選択される消泡剤である、請求項2及び26のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項28】

消泡剤が、少なくとも60,000cStの粘度を有するシロキサン化合物である、請求項27に記載の方法。

【請求項29】

消泡剤が、少なくとも100,000cSt以上の粘度を有するポリジメチルシロキサン(PDMS)である、請求項27に記載の方法。

【請求項30】

添加物が、油性多環芳香族化合物、弾性率低下剤、脂肪アミン誘導体、及び金属石けんの群から選択される阻害剤添加物である、請求項2及び26のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項31】

添加物が、重油供給流中の金属及びコークスをトラップするための、少なくとも $1\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する犠牲材料である、請求項2及び26のいずれか一項に記載の方法。

【請求項32】

添加物が、少なくとも $0.005\text{ cm}^3/\text{g}$ の総細孔容積を有する犠牲材料である、請求項2及び26のいずれか一項に記載の方法。

【請求項33】

添加物が、ヒュームドシリカ、酸化鉄、 Al_2O_3 、 MgO 、 MgAl_2O_4 、ゼオライト、か焼カオリン粘土のマイクロスフィア、チタニア、活性炭、カーボンブラック、及びこれらの混合物の群から選択される犠牲材料である、請求項2及び26のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項34】

添加物が、少なくとも100オングストロームの細孔で構成される、少なくとも20%のその細孔容積を有する犠牲材料である、請求項2及び26のいずれか一項に記載の方法。

【請求項35】

添加物が、1~100ミクロンの範囲の平均粒径及び少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するカーボンブラックである、請求項2及び26のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 36】

添加物が、 $10 \sim 2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の BET 表面積を有するカーボンブラックである、請求項 2 及び 26 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 37】

添加物が、その表面が阻害剤及び消泡剤の少なくとも 1 つによって処理されている犠牲材料である、請求項 2 及び 26 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 38】

添加物が、アルカリ土類金属化合物、アンチモン、及びビスマスの群から選択される金属不動態化剤である、請求項 2 及び 26 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 39】

添加物が、マクロ孔有機官能性ポリシロキサン群から選択される金属捕捉剤である、請求項 2 及び 26 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 40】

添加物が、使用済みスラリー触媒である、請求項 2 及び 26 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 41】

使用済みスラリー触媒が、少なくとも $1 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 表面積を有する、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 42】

接触ゾーンの少なくとも 1 つが、待機モードで維持され、

第 1 の接触ゾーンの水素化分解条件下の温度及び圧力と同様の温度及び圧力で、接触ゾーンを待機モードに維持することをさらに含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 43】

十分な量の加熱された水素含有ガス供給流を、待機モードにある接触ゾーンに提供し、第 1 の接触ゾーンと同様の温度及び圧力に維持する、請求項 42 に記載の方法。

【請求項 42】

複数の接触ゾーンが、複数の接触ゾーンについて順序を変えられる態様で構成され、逐次モード；並列モード；並列及び逐次モードの組合せ；全てがオンライン；いくつかはオンライン及びいくつかは待機中；いくつかはオンライン及びいくつかはオフライン；並列モード（接触ゾーンからの流出物ストリームを接触ゾーンと直列である少なくとも 1 つの分離ゾーンに送る）；並列モード（接触ゾーンからの流出物ストリームを少なくとも別の接触ゾーンからの流出物ストリームと組合わせ、分離ゾーンに送る）；並びにこれらの組合せで動作する、請求項 1、2、及び 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 42】

複数の接触ゾーンが、並列モードで動作し、

また、水素化分解条件下にて運転される第 2 の接触ゾーンに、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を提供することと、

第 2 の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を組合わせ、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成することと、

第 1 の流出物ストリーム、並びに追加のアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料を含む、第 2 の接触ゾーンからの第 2 の流出物ストリームを、第 1 の分離ゾーンに送ることと

をさらに含む、

第 1 の塔頂ストリーム及び第 1 の不揮発性ストリームが、さらなるプロセッシングのために取り出される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 43】

第 2 の接触ゾーンへのスラリー触媒供給流が、第 1 の接触ゾーンへのスラリー触媒供給流と異なるスラリー触媒である、請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 4】

追加の重油供給流が、第 2 の接触ゾーン中に供給され、追加の重油供給流が、第 1 の接触ゾーンへの重油供給流と同じ又は異なる、請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 5】

追加のスラリー触媒が、第 2 の接触ゾーン中に供給され、スラリー触媒が、第 1 の接触ゾーンへのスラリー触媒と同じ又は異なる、請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 6】

複数の接触ゾーンが、並列モードで動作し、

また、水素化分解条件下にて動作している第 2 の接触ゾーンに、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を提供することと、

第 2 の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒の少なくとも一部を組合わせ、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成することと、

追加のアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料を含む、第 2 の接触ゾーンからの第 2 の流出物ストリームを、第 2 の分離ゾーンに送り、追加の揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第 2 の塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒及び未変換重油供給原料が、30%未満の固体を含有する第 2 の不揮発性ストリームとして取り出されることと、

生成物精製ユニット中でのさらなる処理のために第 2 の塔頂ストリームを集めることと、

スラリー触媒分離及び回収を含めたさらなる処理のために第 2 の不揮発性ストリームを集めることと

をさらに含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 7】

複数の接触ゾーンが、逐次モードで動作し、第 1 の流出物ストリームを第 1 の分離ゾーンに送る前に、

第 1 の接触ゾーンからの第 1 の流出物ストリームを、水素化分解条件下にまた維持されている第 2 の接触ゾーンに、追加の水素含有ガス供給流と共に送り、流出物ストリーム中の未変換重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成することと、

第 1 の分離ゾーン中への供給流として、第 2 の接触ゾーンからのアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料の混合物を集めることとをさらに含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 8】

複数の接触ゾーンが、逐次モードで動作し、

第 1 の分離ゾーンからの第 1 の不揮発性ストリームを、水素化分解条件下にまた維持されている第 2 の接触ゾーンに、追加の水素含有ガス供給流と共に送り、未変換重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成することと、

追加のアップグレードされた生成物、スラリー触媒、追加の水素含有ガス、及び未変換重油供給原料を含む混合物を第 2 の分離ゾーンに送り、それによって追加の揮発性のアップグレードされた生成物が、追加の水素含有ガスと共に塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒及び未変換重油供給原料が、第 2 の不揮発性ストリームとして取り出されることと

をさらに含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 9】

複数の接触ゾーンが、並列で作動している少なくとも2つの接触ゾーンと並列モードで動作し、

水素化分解条件下にて第2の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒の少なくとも一部を組合わせ、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成し、第2の接触ゾーンは、第1の接触ゾーンと並列で作動することと、

第1の接触ゾーンからの第1の流出物ストリーム、並びに追加のアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガスの混合物を含む、第2の接触ゾーンからの流出物ストリームを、第1の分離ゾーンに送ることと

をさらに含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項50】

複数の接触ゾーンが、並列で作動している少なくとも2つの接触ゾーンと並列モードで動作し、

水素化分解条件下にて第2の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒の少なくとも一部を組合わせ、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成し、第2の接触ゾーンは、第1の接触ゾーンと並列で作動することと、

追加のアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料の混合物を含む、第2の接触ゾーンからの第2の流出物ストリームを、供給流として第2の分離ゾーンへ送り、追加の揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第2の塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒及び未変換重油供給原料が、第2の不揮発性ストリームとして取り出されることと

20

をさらに含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項51】

第2の不揮発性ストリームが、第1の不揮発性ストリームと組合わせられる、請求項50に記載の方法。

【請求項52】

第2の塔頂ストリームが、第1の塔頂ストリームと組合わせられる、請求項51に記載の方法。

【請求項53】

複数の接触ゾーンが、並列で作動している少なくとも2つの接触ゾーンと並列モードで動作し、

第2のスラリー触媒を用意し、第2のスラリー触媒が、第1の接触ゾーンのために提供されるスラリー触媒と異なることと、

水素化分解条件下にて第2の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及び第2のスラリー触媒の少なくとも一部を組合わせ、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成し、第2の接触ゾーンは、第1の接触ゾーンと並列で作動することと、

追加のアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料の混合物を含む、第2の接触ゾーンからの第2の流出物ストリームを、供給流として第2の分離ゾーンへ送り、追加の揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第2の塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒及び未変換重油供給原料が、第2の不揮発性ストリームとして取り出されることと

40

をさらに含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項54】

複数の接触ゾーンが、並列モードで動作し、

また、水素化分解条件下にて運転される第2の接触ゾーンに、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を提供することと、

50

第2の接触ゾーンにおいて、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を組合わせ、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成することと、

追加のアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料を含む、第2の接触ゾーンからの第2の流出物ストリームを、第1の流出物ストリームと共に第1の分離ゾーンに送ることと

をさらに含み、

第1の塔頂ストリーム及び第1の不揮発性ストリームが、さらなる処理のために取り出される、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項55】

第2の接触ゾーンへのスラリー触媒供給流が、第1の接触ゾーンへのスラリー触媒供給流と異なるスラリー触媒である、請求項54に記載の方法。

【請求項56】

重油供給原料の30重量%までの量の水を、第1の接触ゾーン及び第2の接触ゾーンの少なくとも1つに添加することをさらに含む、請求項54に記載の方法。

【請求項57】

第1の接触ゾーンへのスラリー触媒供給流が、Niのみのスラリー触媒又はNiに富んだスラリー触媒であり、第2の接触ゾーンへの触媒供給流が、Moのみのスラリー触媒又はMoに富んだスラリー触媒である、請求項54に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、全て2008年9月18日の出願日である米国特許出願第12/233, 171号、同第12/233, 327号、同第12/233, 393号、同第12/233, 439号、同第12/212, 796号、及び同第12/212, 737号、並びに全て2009年7月21日の出願日である同第12/506, 987号、同第12/506, 937号、及び同第12/506, 840号の優先権を主張する。本出願は、上記の優先権及び利益を主張し、その開示は、参照により本明細書中に組み込まれている。

30

【0002】

本発明は、重油供給流 (heavy oil feed) を処理又はアップグレード (upgrade) するためのシステム及び方法、並びにこのようなシステム及び方法を使用して生成した粗生成物に関する。

【背景技術】

【0003】

石油産業は、供給原料の源として、重質原油、残油、石炭、タールサンドなどの重油供給流にますます依存している。これらの供給原料は、高濃度のアスファルテンに富んだ残渣、及び低いAPI比重 (あるものは、0°API未満ほど低い) によって特徴付けられる。

40

【0004】

米国特許第7390398号、同第7431822号、同第7431823号、及び同第7431831号は、重油供給流を処理 (process: プロセス) するためのプロセス (process: 方法)、システム、及び触媒を記載している。従来技術における様々な実施形態において、使用済みスラリー触媒及び未変換重油供給流は、そのプロセスにリサイクルされ、新鮮な重油供給流と組合わされ、このように重油の変換 (conversion: 変換率; 転化; 転化率) が最大化する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

50

プロセス重油供給流をアップグレード／処理する改善されたシステム及び方法、特により少ない触媒の使用でより良好な原料を利用するための改善されたシステムへの必要性がまだ存在する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

一態様によれば、本発明は、重油供給原料を水素化処理（hydroprocess：ハイドロプロセス）するプロセスに関し、このプロセスは、複数の接触ゾーン及び少なくとも1つの分離ゾーンを用い、このプロセスは、水素含有ガス供給流を用意することと、炭化水素油希釈剤中に活性触媒を含むスラリー触媒を用意することと、十分な温度及び十分な圧力で水素化分解条件下にて第1の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒の少なくとも一部を組み合わせ（combining）、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、アップグレード（upgrade）された生成物を形成することと、アップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料の混合物を含む、第1の接触ゾーンからの第1の流出物ストリームを、第1の分離ゾーンへの供給流として送り、揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第1の塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒、より重い水素化分解された液体生成物、及び未変換重油供給原料が、第1の不揮発性ストリームとして取り出されることを含み、複数の接触ゾーン及び分離ゾーンは、複数の接触ゾーン及び分離ゾーンについて順序を変えられる態様で構成され、逐次モード；並列モード；並列及び逐次モードの組合せ；全てがオンライン（online）；いくつかがオンライン及びいくつかが待機中（stand-by）；いくつかがオンライン及びいくつかがオフライン（offline）；並列モード（接触ゾーンからの流出物ストリームを接触ゾーンと直列である少なくとも1つの分離ゾーンに送る）；並列モード（接触ゾーンからの流出物ストリームを少なくとも別の接触ゾーンからの流出物ストリームと組み合わせ、分離ゾーンに送る）；並びにこれらの組合せで動作する。

【0007】

別の態様において、本発明は、重油供給原料を水素化処理するプロセスに関し、このプロセスは、第1の接触ゾーン及び第1の接触ゾーン以外の接触ゾーンを含めた複数の接触ゾーン及び少なくとも1つの分離ゾーンを用い、このプロセスは、水素含有ガス供給流を用意することと、重油供給原料を用意することと、炭化水素油希釈剤中に少なくとも1ミクロンの平均粒径を有する活性金属触媒を含むスラリー触媒供給流を、重油供給原料に対して500wppm超の活性金属触媒の濃度で用意することと、水素化分解条件下にて第1の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を組み合わせ、第1の重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、アップグレードされた生成物を形成することと、アップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料を含む、第1の接触ゾーンからの第1の流出物ストリームを、第1の分離ゾーンに送り、揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第1の塔頂（overhead）ストリームとして取り出され、スラリー触媒、より重い水素化分解された液体生成物、及び未変換重油供給原料が、第1の不揮発性ストリームとして分離及び取り出され、第1の不揮発性ストリームは、30%未満の固体を含有することと、生成物精製ユニットにおけるさらなる処理（processing：プロセッシング）のために第1の塔頂ストリームを集めることと、スラリー触媒分離及び回収を含めたさらなる処理（processing：プロセッシング）のために第1の不揮発性ストリーム集め、スラリー触媒を未変換重油供給原料から分離し、より重い水素化分解された液体生成物を回収することを含む。

【0008】

第3の態様において、本発明は、重油供給原料を水素化処理するプロセスに関し、このプロセスは、第1の接触ゾーン及び第1の接触ゾーン以外の接触ゾーンを含めた複数の接

触ゾーン及び少なくとも1つの分離ゾーンを用い、このプロセスは、水素含有ガス供給流を用意することと、重油供給原料を用意することと、阻害剤添加物、消泡剤、安定剤、金属捕捉剤、金属汚染物質除去剤、金属不動態化剤、及び犠牲材料（sacrificial material）から選択される少なくとも1種の添加物材料を、重油供給原料の1重量%未満の量で用意することと、炭化水素油希釈剤中に少なくとも1ミクロンの平均粒径を有する活性金属触媒を含むスラリー触媒供給流を用意することと、水素化分解条件下にて第1の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、添加物材料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を組合わせ、第1の重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、アップグレードされた生成物を形成することと、第1の接触ゾーンからの第1の流出物ストリームを第1の分離ゾーンに送り、揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第1の塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒、より重い水素化分解された液体生成物、及び未変換重油供給原料が、第1の不揮発性ストリームとして分離及び取り出され、第1の不揮発性ストリームは、30%未満の固体を含有することと、生成物精製ユニットにおけるさらなる処理のために第1の塔頂ストリームを集めることと、及び触媒回収ユニットにおけるさらなる処理のために第1の不揮発性ストリームを集めることとを含む。

10

【0009】

さらに別の態様において、本発明は、重油供給原料を水素化処理するプロセスに関し、このプロセスは、複数の接触ゾーン及び少なくとも1つの分離ゾーンを用い、このプロセスは、水素含有ガス供給流を用意することと、重油供給原料を用意することと、炭化水素油希釈剤中に少なくとも1ミクロンの平均粒径を有する活性金属触媒を含むスラリー触媒供給流を用意することと、水素化分解条件下にて第1の圧力で動作する第1の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を組合わせ、第1の重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、アップグレードされた生成物を形成することと、第1の接触ゾーンからの第1の流出物ストリームを、第1の圧力より最大で100psi低い流入圧力を有する第1の分離ゾーンに送り、揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第1の塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒、より重い水素化分解された液体生成物、及び未変換重油供給原料が、第1の不揮発性ストリームとして取り出され、第1の不揮発性ストリームは、30%未満の固体を含有することと、生成物精製ユニットにおける処理のために第1の塔頂ストリームを集めることと、及び触媒回収ユニットにおけるさらなる処理のために第1の不揮発性ストリームを集めることとを含む。

20

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】逐次モードで作動している2つの接触ゾーン（直列）を有するワンススルー（once-through）アップグレードシステムの実施形態を図式的に例示する流れ図である。

【図2】逐次モードで作動している3つの接触ゾーンを有するアップグレードプロセスの第2の実施形態の流れ図であり、接触ゾーンの各々は任意選択のバイパスと直列である分離ゾーンを有する。

40

【図3】タンデム（並列）で作動している3つの接触ゾーンを有するワンススルーアップグレードプロセスの別の実施形態の流れ図であり、接触ゾーンの各々は任意選択のバイパスと直列である分離ゾーンを有する。

【図4】複数の接触ゾーン及び分離ゾーンを有する柔軟なワンススルーアップグレードプロセスの実施形態の流れ図であり、接触ゾーンのいくつかは逐次モードで作動しており、第3の反応器は、待機中であるか、又は別々の供給流ストリームとタンデムで作動している。

【図5】柔軟なワンススルーアップグレードプロセスの別の実施形態の流れ図であり、ユニットは、接触ゾーンのいくつかへのスチーム注入、VGO及び添加物供給流とタンデム

50

(並列)で作動している。

【図6】柔軟なワンススルーアップグレードプロセスの別の実施形態の流れ図であり、3つの接触ゾーンは、タンデム（並列）で作動しており、1つの分離ゾーンを共有している。

【図7】ワンススルーアップグレードプロセスのまた別の実施形態の流れ図であり、2つの接触ゾーンは逐次モードで作動しており、この逐次運転は、それ自体の重油供給流、任意選択のVGO供給流、及び触媒供給流を伴うアップグレード運転において、単一の接触とタンデムである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

10

本発明は、重油供給流、特に高レベルの重金属を有する重油供給原料を処理又はアップグレードするための改善されたシステムに関する。

【0012】

下記の用語を明細書にわたって使用し、他に示さない限り下記の意味を有する。

【0013】

本明細書において使用する場合、「重油」供給流又は供給原料は、これらに限定されないが、残油、石炭、ビチューメン、シェール油、タールサンドなどを含めた重質原油及び超重質原油を意味する。重油供給原料は、液体、半固体、及び／又は固体でもよい。本明細書に記載されているようにアップグレードし得る重油供給原料の例には、これらに限定されないが、カナダのタールサンド、ブラジルのサントス及びカンボス盆地、エジプトの 20 スエズ湾、チャド、ベネズエラのスリア、マレーシア、並びにインドネシアのスマトラからの減圧残油が含まれる。重油供給原料の他の例には、「バレル底物」及び「残留物」（又は「残油」）（常圧塔底物（少なくとも343℃（650°F）の沸点を有する）、又は減圧塔底物（少なくとも524℃（975°F）の沸点を有する）、又は「残油ピッチ」及び「減圧残渣」（524℃（975°F）以上の沸点を有する））を含めた、精製プロセスからのバレル底物及び残余残留物が含まれる。

【0014】

重油供給原料の特性には、これらに限定されないが、少なくとも0.1、少なくとも0.3、又は少なくとも1のTAN；少なくとも10cStの粘度；一実施形態において最大で15、別の実施形態において最大で10のAPI比重が含まれてもよい。1グラムの 30 重油供給原料は典型的には、少なくとも0.0001グラムのNi/V/Fe；少なくとも0.005グラムのヘテロ原子；少なくとも0.01グラムの残渣；少なくとも0.04グラムのC5アスファルテン；少なくとも0.002グラムのMCR；（粗製物1グラム当たり）；1種又は複数の少なくとも0.00001グラムの有機酸のアルカリ金属塩；及び少なくとも0.005グラムの硫黄を含有する。一実施形態において、重油供給原料は、少なくとも5重量%の硫黄含量、及び-5から+5のAPI比重を有する。

【0015】

一実施形態において、重油供給原料は、少なくとも50容量%の減圧残油を有するアサバスカビチューメン（カナダ）を含む。別の実施形態において、供給原料は、少なくとも 40 64容量%の減圧残渣を有するボスカン（ベネズエラ）供給流である。一実施形態において、重油供給原料は、（重油供給原料1グラム当たり）少なくとも100ppm Vを含有する。別の実施形態において、Vレベルは、500～1000ppmの範囲である。第3の実施形態において、少なくとも2000ppmである。

【0016】

「処理（treatment）」、「処理された（treated）」、「アップグレード」、「アップグレードする」及び「アップグレードされた」という用語は、重油供給原料と併せて使用するとき、水素化処理（hydroprocessing：ハイドロプロセッシング）にかけられている、又はかけられた重油供給原料、或いはこのように得られた材料又は粗生成物（重油供給原料の分子量の減少、重油供給原料の沸点範囲の減少、アスファルテンの濃度の減少、炭化水素フリーラジカルの濃度の減少、並びに／又は硫 50

黄、窒素、酸素、ハロゲン化物、及び金属などの不純物の量の減少を有する）を説明する。

【0017】

重油供給流のアップグレード又は処理は一般に、本明細書において「水素化処理（hydroprocessing：ハイドロプロセッシング）」と称される。水素化処理は、これらに限定されないが、水素化変換、水素化分解、水素付加、水素処理（hydrotreating）、水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化脱金属、水素化脱芳香族化、水素化異性化、水素化脱ろう及び水素化分解（選択的水素化分解を含めた）を含めた、水素の存在下で行われる任意のプロセスを意味する。水素化処理の生成物は、改善された粘度、粘度指数、飽和物含量、低い温度特性、揮発性及び脱分極などを示し得る。

10

【0018】

本明細書において使用する場合、水素とは、水素、並びに／又は重油供給流及び触媒の存在下にあるとき反応して水素を提供する化合物（単数又は複数）を意味する。

【0019】

SCF／BBL（又はscf／bbl）とは、1バレルの炭化水素供給流毎のガス（ N_2 、 H_2 など）の標準立方フィートの単位を意味する。

【0020】

Nm^3/m^3 とは、1立方メートルの重油供給流毎のガスの標準立方メートルを意味する。

【0021】

VGO又は減圧軽油とは、0.101MPaにて343℃（650°F）～538℃（1000°F）の沸点範囲分布を有する炭化水素を意味する。

20

【0022】

「wppm」は、重量百万分率を意味する。

【0023】

本明細書において使用する場合、「触媒前駆体」という用語は、1種又は複数の触媒活性の金属を含有する化合物を意味し、この化合物から触媒が最終的に形成される。触媒前駆体は、水素化処理触媒として触媒活性でもよいことに留意すべきである。本明細書において使用する場合、「触媒前駆体」は、本明細書において触媒供給流との関連で使用されるとき、「触媒」と称することができる。

30

【0024】

本明細書において使用する場合、「新鮮な触媒」（fresh catalyst）という用語は、水素化処理運転において反応器中で使用されてこなかった触媒又は触媒前駆体を意味する。新鮮な触媒という用語には本明細書においてまた、「再生した」又は「復旧した」触媒、例えば、水素化処理運転において少なくとも1つの反応器中で使用されてきたが（「使用済み触媒」）、その触媒活性が回復し、又は少なくとも使用済み触媒活性レベルをかなり上回ったレベルに増加した触媒が含まれる。「新鮮な触媒」という用語は、「新鮮なスラリー触媒」と互換的に使用し得る。

【0025】

本明細書において使用する場合、「スラリー触媒」（又は、「スラリー」、若しくは「分散した触媒」と称されるときがある）という用語は、触媒及び／又は触媒前駆体粒子（凝集物、微粒子又は結晶子）がその中に分散している液体媒体、例えば、油、水、又はその混合物を意味する。スラリー触媒という用語は、新鮮な触媒、又は重油のアップグレードにおいて使用されてきており減少した活性を有する触媒を意味する。

40

【0026】

一実施形態において、スラリー触媒供給流ストリームは、新鮮な触媒を含有する。別の実施形態において、スラリー触媒供給流は、供給流加熱器及び／又は接触ゾーン内にてインサイチュ（in situ）で活性触媒を形成することができる十分に分散した触媒前駆体組成物を含有する。触媒粒子は、一実施形態において粉末として、別の実施形態において前駆体として、又は第3の実施形態において前処理ステップの後で、媒体（希釈剤）

50

中に導入することができる。一実施形態において、媒体（又は希釈剤）は、炭化水素油希釈剤である。別の実施形態において、液体媒体は、重油供給原料自体である。さらに別の実施形態において、液体媒体は、重油供給原料以外の炭化水素油、例えば、VGO媒体又は希釈剤である。

【0027】

本明細書において使用する場合、「触媒供給流」には、重油供給流ストックをアップグレードするのに適した任意の触媒、例えば、1種若しくは複数のバルク触媒及び／又は1種若しくは複数の担持触媒が含まれる。一実施形態において、触媒供給流は、スラリー触媒の形態である。

【0028】

本明細書において使用する場合、「バルク触媒」という用語は、「担持されていない触媒」と互換的に使用してもよく、触媒組成物が、例えば、予め調製され成形された触媒担体を有しており、次いで含浸又は堆積（デポジション）触媒によって金属で充填されている、従来の触媒形態ではないことを意味する。一実施形態において、バルク触媒は、沈殿によって形成される。別の実施形態において、バルク触媒は、触媒組成物中に組み込まれているバインダーを有する。さらに別の実施形態において、バルク触媒は、金属化合物から形成され、バインダーを含まない。第4の実施形態において、バルク触媒は、液体（例えば、炭化水素油）の混合物中の分散した触媒粒子として使用するための分散タイプの触媒である。一実施形態において、触媒は、1種又は複数の商業的に公知の触媒、例えば、ExxonMobil CorpからのMicrocat（商標）を含む。

【0029】

本明細書において使用する場合、「接触ゾーン」（contacting zone）という用語は、重油供給流が水素の存在下でスラリー触媒供給流と接触することによって処理又はアップグレードされる装置を意味する。接触ゾーンにおいて、粗供給流の少なくとも1つの特性を、変化又はアップグレードし得る。接触ゾーンは、反応器、反応器の一部、反応器の複数の部分、又はこれらの組合せでもよい。「接触ゾーン」という用語は、「反応ゾーン」と互換的に使用し得る。

【0030】

一実施形態において、アップグレード方法は、接触ゾーンとして用いられる複数の反応器を含み、反応器の構成は同じか又は異なっている。本明細書において使用することができる反応器の例には、積層床反応器、固定床反応器、沸騰床反応器、連続攪拌槽型反応器、流動床反応器、スプレー反応器、液体／液体接触器、スラリー反応器、液体再循環反応器、及びこれらの組合せが含まれる。一実施形態において、反応器は、アップフロー反応器である。別の実施形態において、ダウンフロー反応器である。一実施形態において、接触ゾーンとは、少なくとも1つの固定床水素処理反応器と直列である少なくとも1つのスラリー床水素化分解反応器を意味する。別の実施形態において、接触ゾーンの少なくとも1つは、処理（process）されている粗生成物中の硫黄の70%超、窒素の90%超、及びヘテロ原子の90%超を取り出すことができるインライン水素処理器をさらに含む。

【0031】

本明細書において使用する場合、「分離ゾーン」（separation zone）という用語は、接触ゾーンからのアップグレードされた重油供給流を分離ゾーンに直接供給し、又は1つ若しくは複数の中間のプロセスに供し、次いで分離ゾーン、例えば、高圧高温フラッシュドラム又はフラッシュセパレーター（そこで、ガス及び揮発性液体は、不揮発性留分から分離される）に直接供給する装置を意味する。一実施形態において、不揮発性留分ストリームは、未変換重油供給流、少量のより重い水素化分解された液体生成物（合成又はより不揮発性でない／不揮発性のアップグレードされた生成物）、スラリー触媒及び任意の同伴固体（アスファルテン、コークスなど）を含む。一実施形態において、分離ゾーンは、1つの接触ゾーンから直列の次の接触ゾーンへの圧力低下を実現する。分離ゾーンによって誘発される圧力低下により、ガス及び揮発性液体が不揮発性留分から分

10

20

30

40

50

離されることが可能となる。

【0032】

一実施形態において、接触ゾーン及び分離ゾーンの両方を、1つの装置、例えば、内部セパレーターを有する反応器、又は多段式反応器－セパレーターに組み合わせる。このタイプの反応器－セパレーターの構成において、蒸気生成物は、装置の上から排出され、不揮発性留分は、装置の側面又は底からスラリー触媒及び同伴固体留分（もしあれば）と共に排出される。

【0033】

一実施形態において、アップグレードシステムは、単一の反応器に続くセパレーターを含む。別の実施形態において、このシステムは、少なくとも1つのセパレーターと直列である少なくとも2つのアップフロー反応器を含み、少なくとも1つのセパレーターは、直列の最後の反応器の直後に位置する。さらに別の実施形態において、直列の複数の反応器は、単一のトレイン（train）として動作する。第4の実施形態において、複数の反応器を有する並列トレインである。第5の実施形態において、複数の反応器は、並列及び直列運転の組合せで構成される。アップグレードシステムが柔軟な運転のために構成される他の実施形態が存在し、1つの運転モードからの別のモード、例えば、反応器／フラッシュセパレーターの異なる組合せで並列（タンデム）での作動から直列（逐次）での作動に移行する。

【0034】

一実施形態において、アップグレードシステムは、多段式反応器－セパレーターと直列である反応器及びセパレーターの組合せを含んでもよく、溶媒脱アスファルト（SDA）ユニットは、直列の任意の2つの反応器の間、又は直列の第1の反応器の前の中間の処理システムとして位置する。

【0035】

アップグレードシステムは、ワンススルーモードで動作することを特徴とし、スラリー触媒及び重油供給原料が、従来技術におけるようにそのシステムでリサイクル又は再循環される代わりに、接触ゾーン（単数又は複数）を一度流れる点が、従来技術におけるアップグレードシステムと異なる。ワンススルーアップグレードシステムにおいて、未変換材料及びスラリー触媒混合物は、直列の第1の（又は前の）接触ゾーン又は反応器に事実上リサイクルされない。一実施形態において、未変換材料、より重い水素化分解された液体生成物（合成生成物又は不揮発性／より揮発性でないアップグレードされた生成物）、スラリー触媒、少量のコークス、アスファルテンなどを含む、アップグレードシステムにおける最後の分離ゾーンからの不揮発性材料は、触媒のさらなる処理／再生のためにオフサイトに、又は使用済み触媒を炭化水素から分離するために脱油ユニットに送られ、続いて金属回収ユニットに送られ、使用済み触媒から貴金属を回収する。

【0036】

脱油ユニット及び／若しくは金属回収ユニットは、ワンススルーアップグレードシステムと同じ場所にあってもよく、又は脱油ユニット及び／若しくは金属回収ユニットは、ワンススルーアップグレードシステムと異なる場所にあってもよく、例えば、脱油は、異なる場所若しくは国において異なる関係者によって処理され、且つ／又は金属回収は、異なる場所若しくは国において請負業者によってオフサイトで行われる。

【0037】

プロセス条件：一実施形態において、アップグレードシステムは、水素化分解条件下にて、例えば、重油供給原料の水素化分解をもたらす最低温度に維持される。一実施形態において、このシステムは、400℃（752°F）～600℃（1112°F）の範囲の温度、及び10MPa（1450psi）～25MPa（3625psi）の範囲の圧力で動作する。一実施形態において、プロセス条件を、接触ゾーンに亘ってある程度均一になるように制御する。別の実施形態において、条件は、特定の特性を有するアップグレード生成物について接触ゾーンの間で異なる。

【0038】

10

20

30

40

50

一実施形態において、接触ゾーンのプロセス温度は、約 400°C (752°F) ～ 約 600°C (1112°F) の範囲であり、別の実施形態において 500°C (932°F) 未満、及び別の実施形態において 425°C (797°F) 超である。一実施形態において、このシステムは、 $5\sim 50^{\circ}\text{F}$ の範囲の接触ゾーンの入口と出口の間の温度差を伴い動作する。

【0039】

分離ゾーンの温度を、一実施形態において接触ゾーンの温度の $\pm 90^{\circ}\text{F}$ (約 $\pm 50^{\circ}\text{C}$) 以内、第2の実施形態において $\pm 70^{\circ}\text{F}$ (約 $\pm 38.9^{\circ}\text{C}$) 以内、第3の実施形態において $\pm 15^{\circ}\text{F}$ (約 $\pm 8.3^{\circ}\text{C}$) 以内、及び第4の実施形態において $\pm 5^{\circ}\text{F}$ (約 $\pm 2.8^{\circ}\text{C}$) 以内に維持する。一実施形態において、最後の分離ゾーンと直前の接触ゾーンとの間の温度差は、 $\pm 50^{\circ}\text{F}$ (約 $\pm 28^{\circ}\text{C}$) 以内である。

10

【0040】

接触ゾーン中におけるプロセス圧力は、一実施形態において約 10MPa ($1,450\text{psi}$) ～ 約 25MPa ($3,625\text{psi}$) の範囲、第2の実施形態において約 15MPa ($2,175\text{psi}$) ～ 約 20MPa ($2,900\text{psi}$) の範囲、第3の実施形態において 22MPa ($3,190\text{psi}$) 未満、及び第4の実施形態において 14MPa ($2,030\text{psi}$) 超である。

【0041】

ワンスルーアップグレードシステムは、従来技術におけるアップグレードシステム（未変換重油供給流のリサイクルを伴う）と比較して非常に高い処理量（ throughput ）である速度によって特徴付けられる。接触ゾーンの各々における重油供給流の液時空間速度（ LHSV ）は一般に、一実施形態において約 0.075h^{-1} ～ 約 2h^{-1} 、第2の実施形態において約 0.1h^{-1} ～ 約 1.5h^{-1} 、第3の実施形態において約 0.15h^{-1} ～ 約 1.75h^{-1} 、第4の実施形態において約 0.2h^{-1} ～ 約 1h^{-1} 、及び第5の実施形態において約 0.2h^{-1} ～ 約 0.5h^{-1} の範囲である。一実施形態において、 LHSV は、少なくとも 0.1h^{-1} である。別の実施形態において、 LHSV は、 0.3h^{-1} 未満である。

20

【0042】

一実施形態において、接触ゾーンは、単一の反応器又は直列の複数の反応器を含み、 $0.1\sim 15$ 時間の範囲の総滞留時間を実現する。第2の実施形態において、滞留時間は、 $0.5\sim 5$ 時間の範囲である。第3の実施形態において、接触ゾーンにおける総滞留時間は、 $0.2\sim 2$ 時間の範囲である。

30

【0043】

圧力低下の最小化：従来技術において、重油アップグレードシステムにおけるより高い圧力低下、すなわち、分離ゾーンに入ることによる、 1000psi までの、好ましくは $300\sim 700\text{psi}$ の範囲の圧力低下によって、より低沸点の材料を、分離ゾーンを介してアップグレードシステムからより容易に分離／取り出すことができることが開示されている。高い圧力低下は、減圧装置の導入によって誘発することができる。しかし、より高い圧力低下を伴うアップグレードシステムは、特に装置中の堆積物による頻繁な目詰まり、及び／又は一般のバルブ動作の問題（バルブの入口若しくは出口の目詰まり、バルブの腐蝕若しくは腐食による設定圧力での開口不能を含む）によって運転上不安定であることが見出される。

40

【0044】

一実施形態において、ワンスルーアップグレードシステムは、最適な運転、例えば、 100psi 未満の圧力低下を有する、従来技術と比較して装置の目詰まりによる休止時間が非常に少ないことを伴う効率のために構成される。一実施形態において、最適な効率はシステムにおける最小の圧力低下と共に得られ、分離ゾーンの圧力は、一実施形態において前の接触ゾーンの $\pm 10\sim \pm 100\text{psi}$ 以内、第2の実施形態において $\pm 20\sim \pm 75\text{psi}$ 以内、及び第3の実施形態において $\pm 50\sim \pm 100\text{psi}$ 以内に維持される。本明細書で使用されるように、圧力低下とは、前の接触ゾーンの流出圧力 X と分離ゾー

50

ンの流入圧力 Y との差を意味し、 $(X - Y)$ は 100 p s i 未満である。

【0045】

最適な効率はまだ、逐次に動作するシステムについて 1 つの接触ゾーンから次の接触ゾーンへの最小圧力によって得ることができ、圧力低下は、一実施形態において 100 p s i 以下、及び第 2 の実施形態において 75 p s i 以下、及び第 3 の実施形態において 50 p s i 未満となるように維持される。本明細書における圧力低下とは、1 つの接触ゾーンの流出圧力及び次の接触ゾーンの流入圧力の間の差を意味する。

【0046】

一実施形態において、接触ゾーンは、最小の圧力低下のために、次の分離ゾーン又は接触ゾーンと直接流体連通している。本明細書において使用する場合、直接の流体連通は、接触ゾーンから直列の次の分離ゾーン（又は次の接触ゾーン）へ、流れの制限がなく自由流れがあることを意味する。一実施形態において、直接の流体連通は、バルブ、オリフィス（若しくは同様の装置）の存在、又はパイプ直径の変化によって、流れの制限がなく得られる。

【0047】

一実施形態において、接触ゾーンから次の分離ゾーン又は接触ゾーンへの最小の圧力低下（分離ゾーン又は接触ゾーンに入ることによる）は、配管要素、例えば、ラインにおけるエルボー、ベンド、T 字管などに起因し、従来技術におけるような圧力低下を誘発するためのバルブ、コントロールバルブなどの減圧装置の使用に起因しない。従来技術において、分離ゾーンは中間の圧力差セパレーターとして機能することが教示されている。

【0048】

一実施形態において、最小の圧力低下は、摩擦損失、ウォールドラッグ、容積増加、及び流出物が接触ゾーンから直列の次の装置に流れるにつれての高さの変化によって誘発される。バルブがワンスルーシステムにおいて使用される場合、1 つの装置、例えば接触ゾーンから、次の装置への圧力低下が 100 p s i 以下に維持されるように、バルブを選択／構成する。

【0049】

水素供給流：一実施形態において、水素源をプロセスに提供する。水素はまた、予熱器に入る前に、又は予熱器の後に、重油供給流に添加することができる。一実施形態において、水素供給流は、同じ導管で重油供給流と並流的に接触ゾーンに入る。別の実施形態において、水素源は、供給流の流れと反対の方向で接触ゾーンに添加し得る。第 3 の実施形態において、水素は、組合わせた重油及びスラリー触媒供給流ストリームと別々に、ガス導管を介して接触ゾーンに入る。第 4 の実施形態において、水素供給流は、接触ゾーンに導入される前に、組合わせた触媒及び重油供給原料に直接導入する。さらに別の実施形態において、水素ガス並びに組合わせた重油及び触媒供給流は、別々のストリームとして反応器の底に導入する。さらに別の実施形態において、水素ガスは、接触ゾーンのいくつかのセクション／場所に供給することができる。

【0050】

一実施形態において、水素源を、 $0.1 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3 \sim \text{約} 100,000 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3$ ($0.563 \sim 563, 380 \text{ SCF} / \text{bbl}$)、 $\text{約} 0.5 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3 \sim \text{約} 10,000 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3$ ($2.82 \sim 56, 338 \text{ SCF} / \text{bbl}$)、 $\text{約} 1 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3 \sim \text{約} 8,000 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3$ ($5.63 \sim 45, 070 \text{ SCF} / \text{bbl}$)、 $\text{約} 2 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3 \sim \text{約} 5,000 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3$ ($11.27 \sim 28, 169 \text{ SCF} / \text{bbl}$)、 $\text{約} 5 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3 \sim \text{約} 3,000 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3$ ($28.2 \sim 16, 901 \text{ SCF} / \text{bbl}$)、又は $\text{約} 10 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3 \sim \text{約} 800 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3$ ($56.3 \sim 4, 507 \text{ SCF} / \text{bbl}$) の速度（ガス状の水素源と重油供給流の比に基づいて）で、プロセスに提供する。

【0051】

一実施形態において、水素のいくらか（25～75%）を、第 1 の接触ゾーンに供給し、残りを、システムにおける他の接触ゾーンへの補足の水素として添加する。

【0052】

いくつかの実施形態において、水素源をキャリアガス（単数又は複数）と組み合わせ、接触ゾーンを通して再循環させる。キャリアガスは、例えば、窒素、ヘリウム、及び／又はアルゴンでもよい。キャリアガスは、接触ゾーン（単数又は複数）における重油供給流の流れ及び／又は水素源の流れを促進し得る。キャリアガスはまた、接触ゾーン（単数又は複数）における混合を増強し得る。いくつかの実施形態において、水素源（例えば、水素、メタン又はエタン）を、キャリアガスとして使用し、接触ゾーンを通して再循環させてもよい。

【0053】

触媒供給流：逐次モードで作動するアップグレードシステムのための一実施形態において、スラリー触媒供給流の全てを、第1の接触ゾーンに提供する。逐次モードの他の実施形態において、触媒供給流の少なくとも一部を、システムにおける少なくとも1つの他の接触ゾーン（第1の接触ゾーン以外）に「分割」又は転送する。タンデム（並列）で作動する接触ゾーンを有する別の実施形態において、運転中の全ての接触ゾーンは、スラリー触媒供給流を（重油供給流と共に）受け取る。

【0054】

一実施形態において、「少なくとも一部」は、触媒供給流の少なくとも10%を意味する。別の実施形態において、少なくとも20%である。第3の実施形態において、少なくとも40%である。第4の実施形態において、触媒供給流の少なくとも50%を、第1の接触ゾーン以外の少なくとも1つの接触ゾーンに転送する。

【0055】

逐次運転の一実施形態において、触媒供給流の60%未満を、システムにおける第1の接触ゾーンに供給し、新鮮な触媒の40%以上を、システムにおける他の接触ゾーン（単数又は複数）に転送する。別の実施形態において、触媒供給流をシステムにおける接触ゾーンの間等に分割する。一実施形態において、新鮮な触媒供給流の少なくとも一部を、システムにおける中間の接触ゾーン及び／又は最後の接触ゾーンの少なくとも1つに送る。

【0056】

さらに別の実施形態において、場合によって触媒供給流が、全割合（必要とされる触媒割合の100%）をシステムにおける第1の反応器に一定期間供給され、次いで所定の時間システムにおける反応器の全てに等しく若しくは所定の割合によって分割され、又は触媒供給流が異なる濃度で異なる反応器に供給されるように所定の割合によって分割されることができるように、このプロセスは柔軟な触媒供給スキームのために構成される。

【0057】

本明細書において使用されるスラリー触媒供給流は、単一の触媒供給流ストリーム又は別々の供給流ストリームとして、1種又は複数の異なるスラリー触媒を含み得る。一実施形態において、単一の新鮮な触媒供給流ストリームを、接触ゾーンに供給する。別の実施形態において、新鮮な触媒供給流は複数及び異なる触媒タイプを含み、特定の触媒タイプは、1つ又は複数の接触ゾーン（例えば、システムにおける第1の接触ゾーン）に別々のストリームとして入り、異なるスラリー触媒は、システムにおける第1の接触ゾーン以外の接触ゾーン（単数又は複数）に異なる触媒ストリームとして入る。

【0058】

一実施形態において、異なる触媒を前部及び後部の接触ゾーンに送ることは、バナジウムトラッピングの問題を軽減し、全体的なアップグレード性能を持続させるのに有用であり得る。一実施形態において、Niのみ又はNiに富んだNiMo硫化物スラリー触媒を、前部の反応器に送り、システムにおけるバナジウムトラッピングの減少を助長させ、一方、一実施形態において異なる触媒、例えば、Moに富んだMo硫化物又はNiMo硫化物触媒を、後部の反応器（単数又は複数）中に注入し、全体的な高変換率を維持し、生成物の質を改善し、ガス収率を恐らく減少させることができる。本明細書において使用する場合、Niに富んだスラリー触媒とは、Ni/Mo比が0.15超（重量%として）であることを意味する。逆に、Moに富んだスラリー触媒とは、Ni/Mo比が0.05未満

10

20

30

40

50

(重量%として)であることを意味する。

【0059】

一実施形態において、スラリー触媒供給流を、接触ゾーンの1つに入れる前に、又は接触ゾーンに入れる前に重油供給流と接触させる前に、最初に事前調整する。一例では、触媒を、水素と共に500～7500 SCF/BBL (BBLとは、本明細書においてシステムへの重油供給流の総容量を意味する)の速度で事前調整ユニットに入れる。事前調整ステップは、冷たい触媒を重油供給流と接触させる代わりに、活性触媒部位への水素吸着、及び最終的には変換率に役立つと考えられる。事前調整ユニットにおける一実施形態において、スラリー触媒/水素混合物を、300°F～1000°F (149～538℃)の温度に加熱する。別の実施形態において、触媒を、500～725°F (260～385℃)の温度にて水素中で事前調整する。さらに別の実施形態において、混合物を、一実施形態において300～3200 psi、第2の実施形態において500～3000 psi、第3の実施形態において600～2500 psiの圧力下で加熱する。

10

【0060】

用いるスラリー触媒：スラリー触媒は、炭化水素油希釈剤中に活性触媒を含む。一実施形態において、触媒は、少なくとも1種の第VIB族金属、又は少なくとも1種の第VII族金属、又は少なくとも1種の第IIIB族金属を含む硫化触媒、例えば、硫化鉄触媒、硫化亜鉛、硫化ニッケル、硫化モリブデン、又は硫化鉄亜鉛触媒である。別の実施形態において、触媒は、少なくとも1種の第VIB族金属及び少なくとも1種の第VII族金属 (促進剤 (promoter: 助触媒) として) を含む多重金属触媒であり、金属は、元素形態又は金属の化合物の形態でもよい。一例では、触媒は、少なくとも1種の第VII族金属化合物によって促進されるMoS₂触媒である。

20

【0061】

一実施形態において、触媒は、少なくとも1種の第VII族非貴金属及び少なくとも2種の第VIB族金属を含むバルク多重金属触媒であり、少なくとも2種の第VIB族金属と第VII族非貴金属の比は、約10:1～約1:10である。別の実施形態において、触媒は、式 (M^t)_a (X^u)_b (S^v)_d (C^w)_e (H^x)_f (O^y)_g (N^z)_h のものであり、式中、Mは、少なくとも1種の第VIB族金属 (Mo、Wなど又はこれらの組合せなど) を表し、Xは、促進剤金属として機能し、Ni、Coなどの第VII族非貴金属、Feなどの第VII族金属、Crなどの第VIB族金属、Tiなどの第IVB族金属、Znなどの第IIIB族金属、及びこれらの組合せの少なくとも1つを表す (Xは、以下「促進剤金属」と称する)。また式において、t、u、v、w、x、y、zは、成分 (各々、M、X、S、C、H、O及びN) の各々についての総電荷を表し、ta+ub+vd+we+xf+yg+zh=0である。bとaの下付き文字の比は、0～5の値を有す (0≤b/a≤5)。Sは硫黄を表し、下付き文字dの値は (a+0.5b)～(5a+2b)の範囲である。Cは炭素を表し、下付き文字eは0～11 (a+b)の値を有する。Hは水素であり、fの値は0～7 (a+b)の範囲である。Oは酸素を表し、gの値は0～5 (a+b)の範囲であり、Nは窒素を表し、hは0～0.5 (a+b)の値を有する。一実施形態において、単一の金属成分触媒、例えば、Moのみの触媒 (促進剤を有さない) について、下付き文字bは0の値を有する。

30

40

【0062】

一実施形態において、触媒は、有機金属錯体又は有機金属化合物、例えば、遷移金属及び有機酸の油性化合物又は錯体を含めた触媒前駆体組成物から調製される。このような化合物の例には、第VIB族及び第VII族金属 (Mo、Co、Wなど) のナフテン酸塩、ペンタンジオン酸塩、オクタン酸塩、及び酢酸塩 (ナフテン酸モリブデン、ナフテン酸バナジウム、オクタン酸バナジウム、モリブデンヘキサカルボニル、及びバナジウムヘキサカルボニルなど) が含まれる。

【0063】

一実施形態において、スラリー触媒は、少なくとも1ミクロンの平均粒径を有する。別の実施形態において、スラリー触媒は、1～20ミクロンの範囲の平均粒径を有する。第

50

3の実施形態において、スラリー触媒は、2～10ミクロンの範囲の平均粒径を有する。一実施形態において、スラリー触媒粒子は、触媒分子及び／又はコロイドサイズの非常に小さな粒子（例えば、100nm未満、約10nm未満、約5nm未満、及び約1nm未満）の凝集物を含む。さらに別の実施形態において、触媒粒子は、ナノメートルサイズ、例えば、端部が5～10nmの単層の MoS_2 クラスターの凝集物を含む。運転中、炭化水素希釈剤中のコロイド／ナノメートルサイズの粒子凝集物は、1～20ミクロンの範囲の平均粒径を有するスラリー触媒を形成する。

【0064】

一実施形態において、十分な量のスラリー触媒を、各接触ゾーンが少なくとも500wppm～3重量%（触媒金属と重油の比）のスラリー（固体）触媒濃度を有するように、接触ゾーン（単数又は複数）に供給する。

【0065】

少なくとも0.15LHSVの高処理での、重油供給原料から1000°F（538°C）未満の沸点の材料への少なくとも75%の変換についての一実施形態において、接触ゾーン（単数又は複数）中への触媒供給流の量は、500～7500wppmの範囲の重油供給流中の触媒金属である。第2の実施形態において、新鮮な触媒供給流の濃度は、750～5000wppmの範囲の触媒金属である。第3の実施形態において、1000～3000wppmである。第4の実施形態において、濃度は、3000wppm未満である。第5の実施形態において、濃度は、少なくとも1200ppmである。触媒金属とは、触媒中の活性金属を意味し、例えば、Niが促進剤として使用されるNiMo硫化物スラリー触媒について、本明細書における触媒金属は、Mo濃度を意味する。

【0066】

アップグレードシステムのためにより少ない触媒、例えば、500ppm未満、又はさらに200ppm未満、又は100ppmを使用することが考えられる。しかし、これによって、一実施形態において50%未満、及び第2の実施形態においてさらに10%未満の非常に乏しい／望ましくない変換率がもたらされる。低い触媒レベルは、装置、特に反応器中の未変換重油による不安定な運転、例えば、失速、コークス化、目詰まりなどをさらにもたらす。

【0067】

任意選択の処理システム—SDA：一実施形態において、溶媒脱アスファルトユニット（SDA）を第1の接触ゾーンの前に用い、重油供給原料を前処理する。さらに別の実施形態において、SDAを、中間の分離ゾーンの1つの後に位置する中間のユニットとして用いる。SDAユニットを典型的には、精製装置中で使用し、漸進的に軽くなる炭化水素を重炭化水素ストリームから抽出し、それによって抽出された油は典型的には、脱アスファルト油（DAO）と称され、一方、典型的にはSDAタール、SDA底物などとして知られている重い分子及びヘテロ原子がより濃縮されている残渣ストリームがその後に残される。SDAは、別々のユニット、又はアップグレードシステムに統合されているユニットでよい。

【0068】

接触ゾーンに供給する前の所望のレベルの脱アスファルトによって、プロパンからヘキサンの範囲の様々な溶媒をSDA中で使用し得る。一実施形態において、SDAは、触媒供給流とブレンドするための、又は重油供給流の代わりに若しくは重油供給流に加えて接触ゾーン中に直接供給するための、脱アスファルト油（DAO）を生成するように構成される。したがって、溶媒のタイプ及び運転条件は、高容量及び許容される量のDAOが生成され、接触ゾーンに供給されるように最適化することができる。この実施形態において、使用される適切な溶媒には、これらだけに限られないが、低容量SDAタール及び高容量DAOのためのヘキサン又は同様のC6+溶媒が含まれる。このスキームによって、重油供給流の大部分が後の接触ゾーンにおいてアップグレードされることが可能となり、一方、大量の水素添加を必要とすることによって好ましい漸進的な変換の経済的側面をもたらさない最も重いバレル底物は、他の態様で使用される。

【0069】

一実施形態において、重油供給流の全てをS D A中で前処理し、D A O生成物を第1の接触ゾーン中に供給し、又は分割供給スキームによって供給し、少なくとも一部は、第1の接触ゾーン以外の直列の接触ゾーンに入る。別の実施形態において、重油供給流のいくらか（源によって）を、最初にS D A中で前処理し、供給原料のいくらかを、接触ゾーン（単数又は複数）中に未処理で直接供給する。さらに別の実施形態において、D A Oを、接触ゾーン（単数又は複数）への1つの供給流ストリームとして未処理重油供給原料と組み合わせる。別の実施形態において、D A O及び未処理重油供給原料を、別々の供給流導管中でシステムに供給し、D A Oは接触ゾーンの1つ又は複数に入り、未処理重油供給流は同じ又は異なる接触ゾーンの1つ又は複数に入る。

10

【0070】

S D Aが中間のユニットとして用いられる実施形態において、分離ゾーンの少なくとも1つからのスラリー触媒、及び任意選択で最少量のコークス／アスファルテンなどを含む不揮発性留分を、処理のためにS D Aに送る。D A Oを、S D Aユニットから、供給流として重油供給原料と組み合わせて、又は供給流として分離ゾーンの1つからの底のストリームと組み合わせて、それ自体で供給流ストリームとして接触ゾーンの少なくとも1つに送る。アスファルテンを含むD A O底物を、持ち越されたスラリー触媒中の金属を回収するために、又はアスファルテンを必要とする用途、例えば、燃料油とのブレンド、アスファルト中での使用、若しくはいくつかの他の用途における利用のために送る。

20

【0071】

一実施形態において、D A O及びD A O底物の質は、使用する溶媒、及び重油供給流に対するD A Oの所望の回収を調節することによって変化する。S D Aなどの任意選択の前処理ユニットにおいて、より多くのD A O油が回収されると、D A Oの全体的な質はより乏しくなり、D A O底物の全体的な質はより乏しくなる。溶媒の選択に関して、典型的には、より軽い溶媒がS D Aのために使用されると、より少ないD A Oが生じるが、質はよりよくなる。一方より重い溶媒が使用される場合、より多くのD A Oが生成するが、質はより低くなる。これは、他の要因の中でも、アスファルテン及び溶媒中の他の重い分子の溶解性に起因する。

【0072】

重油供給流：本明細書における重油供給流は、単一の供給流ストリーム又は別々の重油供給流ストリームとして、異なる源からの1種又は複数の異なる重油供給流を含み得る。一実施形態において、単一の重油導管パイプは、全ての接触ゾーンに入る。別の実施形態において、複数の重油導管を用いて、重油供給流を異なる接触ゾーンに供給し、いくつかの重油供給流ストリーム（単数又は複数）は1つ又は複数の接触ゾーンに入り、他の重油供給流ストリーム（単数又は複数）は1つ又は複数の異なる接触ゾーンに入る。

30

【0073】

いくつかの実施形態において、（アップグレードされる）重油供給流の少なくとも一部は、少なくとも1つの他の接触ゾーン（第1の接触ゾーン以外）に、又は接触ゾーン中に供給される前にS D Aユニットに「分割」又は転送される。逐次運転の一実施形態において、未変換重油供給流の90%未満をシステムにおける第1の反応器に供給し、未変換重油供給流の10%以上をシステムにおける他の接触ゾーン（単数又は複数）に転送する。タンデム運転の別の実施形態において、重油供給流を、システムにおける接触ゾーンの間に等しく分割する。さらに別の実施形態において、未変換重油供給流の80%未満をシステムにおける第1の接触ゾーンに供給し、残りの重油供給流をシステムにおける最後の接触ゾーンに転送する。第4の実施形態において、重油供給流の60%未満をシステムにおける第1の接触ゾーンに供給し、未変換重油供給流の残りをシステムにおける他の接触ゾーンの間に等しく分割する。

40

【0074】

一実施形態において、重油供給原料を、スラリー触媒供給流ストリーム（単数又は複数）とブレンドする前に予熱する。別の実施形態において、重油供給原料及びスラリー触媒

50

供給流のブレンドを予熱して、供給原料中への触媒の良好な混合を可能にするのに十分な低粘度の供給原料を生じさせる。一実施形態において、予熱は、接触ゾーン内の水素化分解温度より少なくとも約100℃(212°F)低い温度で行う。別の実施形態において、予熱は、接触ゾーン内の水素化分解温度より少なくとも約50℃低い温度である。第3の実施形態において、重油供給原料並びに／又は重油供給原料及びスラリー触媒の混合物の予熱は、500～700°F(260～371℃)の温度である。

【0075】

任意選択の添加物－消泡剤注入：本明細書において使用する場合、前部(front-end)の接触ゾーン(又は第1の接触ゾーン)とは、複数の接触ゾーンを伴う逐次運転における第1の反応器を意味する。少なくとも3つの接触ゾーンを有するシステムの一実施形態において、第1の前部の接触ゾーンは、第1及び第2の反応器の両方を含み得る。一実施形態において、少なくとも1種の消泡剤を、システムにおける少なくとも1つの接触ゾーンに注入し、泡の量を最小化し、反応ゾーンの完全な利用を可能とする。本明細書において使用する場合、消泡剤という用語には、泡が生じることを防止し、且つ／又は発泡の程度を減少させるための、消泡剤及び脱泡剤材料の両方が含まれる。さらに、いくつかの消泡剤材料は、両方の機能(例えば、特定の条件下で発泡を減少／軽減し、且つ他の運転条件下で泡が生じるのを防止する)を有し得る。

【0076】

消泡剤は、重油供給原料の1～500ppmの量で、シリコン、例えば、ポリジメチルシロキサン(PDMS)、ポリジフェニルシロキサン、フッ素化シロキサンなどの広範囲の市販の製品から選択することができる。一実施形態において、例えば、一実施形態において60,000cSt超の粘度、別の実施形態において100,000cSt超の粘度、及び第3の実施形態において600,000cSt超の粘度を有する高分子PDMSを使用する。より高い粘度(より高い分子量)の消泡剤は、よりゆっくりと分解し、Si汚染による触媒被毒が低い傾向にあると考えられる。

【0077】

一実施形態において、消泡剤を、灯油などの炭化水素溶媒に添加し、それによって消泡剤の粘度を低下させ、ポンプでくみ上げることが可能となる。一実施形態において、消泡剤と溶媒の比は、1：1～1：1000の範囲である。別の実施形態において、1：2～1：100である。第3の実施形態において、1：3～1：50である。一実施形態において、消泡剤は、1000cSt未満の粘度を有するように十分な量の炭化水素溶媒中で希釈され、そのため標準的な装置を使用して処理することができる。

【0078】

一実施形態において、消泡剤を、重油供給原料に直接添加する。別の実施形態において、混合物を、アップフロー反応器に沿って複数のポイントに注入する。さらに別の実施形態において、消泡剤溶媒混合物は、アップフロー反応器の上部に注入する。第4の実施形態において、注入は、反応器の高さの上部30%以内の領域に行う。一実施形態において、反応器の上部への消泡剤の注入は、反応器中の液体逆混合を増加させる。

【0079】

任意選択の添加物－阻害剤／安定剤／犠牲材料：一実施形態において、消泡剤に加えて又は代わりに、阻害剤、安定剤、金属捕捉剤、金属汚染物質除去剤、金属不動態化剤、及び犠牲材料から選択される少なくとも1種の添加物を、重油供給流の1～20,000ppmの範囲の量で接触ゾーンに添加する(集合的に、「添加物材料」)。第2の実施形態において、添加物材料を、10,000ppm未満の量で添加する。第3の実施形態において、添加物材料は、50～1000ppmの範囲である。

【0080】

いくつかの添加物は、複数の機能を有し得ることに留意すべきである。一実施形態において、いくつかの金属捕捉剤はまた、適切な条件下で、金属汚染物質除去剤及び／又は金属不動態化剤として機能し得る。別の実施形態において、使用される犠牲材料は、重油供給流中の重金属を吸収するための金属捕捉剤として機能し得る。いくつかの他の犠牲材料

はまた、金属を吸収するための金属捕捉剤として機能するのに加えて、堆積したコークスを含めた他の材料を吸収又はトラップする。

【0081】

一実施形態において、添加物材料を、重油供給原料に直接添加する。別の実施形態において、添加物材料を、スラリー触媒供給流に添加する。第3の実施形態において、添加物材料を、別々の供給流ストリームとして接触ゾーンに添加する。

【0082】

一実施形態において、添加物材料は、そのまま、又は適切な希釈剤若しくは担体溶媒中で添加することができる。例示的な担体溶媒には、これらに限定されないが、芳香族炭化水素溶媒（トルエン、キシレン、及び原油に由来する芳香族留出物など）が含まれる。例示的な希釈剤には、減圧軽油、ディーゼル、デカント油、サイクルオイル、及び／又は軽油が含まれる。いくつかの実施形態において、添加物材料は、少量の重油供給原料に分散し得る。

【0083】

一実施形態において、添加物材料を、反応器の上部セクション中に注入する。別の実施形態において、添加物材料を、アップフロー反応器に沿って複数の供給ポート中に注入する。

【0084】

一実施形態において、添加物材料は、重油中のアスファルテンの良好な乳化又は分散をもたらすように選択する。さらに別の実施形態において、添加物は、重油供給原料の保存安定性及び／又は改善されたポンパビリティ（pumpability：ポンプ能力）を増加させるように選択する。さらに別の実施形態において、添加物は、重油供給流の0.001～0.01重量%の量で添加する、アセトン、ジエチルケトン、及びニトロベンゼンなどの極性結合を含有する安定剤化合物である。

【0085】

一実施形態において、添加物材料は、油溶性多環芳香族化合物、弾性率低下剤、例えば、有機酸、無機酸、有機塩基及び無機塩基、並びにメタローポルフィリンの群から選択される阻害剤添加物である。別の実施形態において、添加物は、アルコキシル化脂肪アミン又は脂肪アミン誘導体及び特別な金属塩化合物、例えば、金属石けんから選択される。

【0086】

一実施形態において、添加物材料は、トラップする働きをし（又は重油供給流中の堆積したコークス及び／若しくは金属（Ni、V、Fe、Na）の堆積、及び／若しくは固定化のため）、触媒及び／又は装置へのこれらの材料に対する有害な影響を軽減する、「犠牲材料」（又は「トラッピング材料」）である。別の実施形態において、添加物材料は、重油供給原料中のアスファルテンを固定化／吸着する働きをし、したがって触媒の非活性化を軽減する。一実施形態において、犠牲材料は、例えば一実施形態において少なくとも $1\text{ m}^2/\text{g}$ 、第2の実施形態において少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ 、別の実施形態において少なくとも $25\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する大きな細孔を有する。さらに別の実施形態において、添加物材料は、少なくとも $0.005\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有する犠牲材料である。第2の実施形態において、少なくとも $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積である。第3の実施形態において、少なくとも $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ の総細孔容積である。第4の実施形態において、少なくとも $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積である。一実施形態において、犠牲材料は、少なくとも $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有する。別の実施形態において、少なくとも $1\text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0087】

一実施形態において、犠牲材料は、か焼カオリン粘土のマイクロスフィア（microsphere）などの大きな細孔の不活性材料を含む。犠牲材料は、別の実施形態において少なくとも100オングストローム、及び第2の実施形態において150～600オングストロームの細孔で構成される、少なくとも20%のその細孔容積を有することによって特徴付けられる。

10

20

30

40

50

【0088】

堆積物トラッピング／金属捕捉において使用するための添加物材料の例には、これらに限定されないが、シリケート化合物 (Mg_2SiO_4 及び Fe_2SiO_4 など)；無機酸化物 (酸化鉄化合物、例えば、 FeO 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 など) が含まれる。添加物材料の他の例には、シリケート化合物 (ヒュームドシリカ、 Al_2O_3 、 MgO 、 MgAl_2O_4 、ゼオライト、か焼カオリン粘土のマイクロスフィア、チタニア、活性炭、カーボンブラック、及びこれらの組合せなど) が含まれる。金属不動態化剤の例には、これらに限定されないが、アルカリ土類金属化合物、アンチモン、及びビスマスが含まれる。

【0089】

一実施形態において、添加物材料は、Degussa、Albermale、Phosphonics、及びPolysciencesなどの供給源からの市販の金属捕捉剤である。一実施形態において、金属捕捉剤は、Degussaからの商品名DELOXANE (商標) のマクロポーラス有機官能性ポリシロキサンである。

【0090】

一実施形態において、捕捉剤／トラッピング／捕捉剤材料は、スラリー触媒、具体的には、乾燥粉末形態の使用済みスラリー触媒に由来する。一実施形態において、使用済みスラリー触媒は、重油の少なくとも75%が当技術分野において公知の手段、例えば、膜濾過による脱油、溶媒抽出などを使用して取り出されている重油アップグレードシステムからのものである。一実施形態において犠牲材料として使用するための使用済みスラリー触媒は、さもないと反応器内部に沿って堆積するであろうコークス／金属のトラッピングのために、少なくとも $1\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する。第2の実施形態において、使用済みスラリー触媒は、少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する。第3の実施形態において、BET表面積は、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 超である。

【0091】

一実施形態において、添加物は、使用済み脱油スラリー触媒由来の捕捉剤／トラッピング／捕捉剤材料であり、金属のいくらか又は大部分が取り出されている。一実施形態において、添加物は、ニッケル、モリブデン、コバルトなどの金属の少なくともいくらか又は大部分が使用済み触媒から取り出されている、使用済み乾燥スラリー触媒の形態である。一実施形態において、犠牲材料は、コークス及びいくつかの第VB族金属錯体 (メタバナジウム酸アンモニウムなど) を含む固体残渣の形態であり、残渣は、モリブデン及びニッケルなどの金属の大部分が加圧浸出プロセスにおいて取り出された後に得られる。さらに別の実施形態において、犠牲材料は、非常に少量の (メタバナジウム酸アンモニウムの形態の) バナジウムが残った、主にコークスを含む固体残渣の形態である。

【0092】

別の実施形態において、犠牲材料は、その高表面積、様々な孔径構造、及び燃焼による重金属からの容易な回収／分離によって選択されるカーボンブラックである。さらに、炭素材料は、比較的柔らかく、したがって減圧バルブ (let down valve) 及び他の工場資材への損傷を最小化させる。一実施形態において、炭素材料は、任意の一般に公知及び市販の材料でよい。例には、これらに限定されないが、1～100ミクロンの範囲のサイズ分布、及び $10\sim 2,000\text{ m}^2/\text{g}$ 超の範囲のBET表面積によって特徴付けられる多孔性微粒子炭素固体が含まれる。一実施形態において、炭素材料は、1～50ミクロンの範囲の平均粒径及び約 $90\sim 1,500\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のBET表面積を有する。別の実施形態において、炭素材料は、10～30ミクロンの範囲の平均粒径を有する。任意選択で、触媒材料は、アップグレードシステムへ供給される、且つ／又は重油供給原料と混合される前に、か焼及び／又はスラリー触媒で最初に含浸するなど、一般に当技術分野において公知のように1つ又は複数の技術によって前処理することができる。

【0093】

一実施形態において、添加物材料は、大きな表面積、例えば、少なくとも $100\text{ m}^2/\text{g}$ の細孔面積、及び100～400オングストロームの細孔直径範囲を有する活性炭を含

10

20

30

40

50

む。一実施形態において、添加物材料は、40ミクロンのD-90を有するDARCO KB-G（商標）としてNoritから市販の粉末状活性炭である。別の実施形態において、市販の炭素材料は、23ミクロンのD-90を有するDARCO INSUL（商標）である。さらに別の実施形態において、添加物材料は、使用済みスラリー触媒から金属を回収／分離する金属回収プロセスからの重油残渣中の使用済みスラリー触媒のコークス化によって得たカーボンブラックを含む。

【0094】

一実施形態において、添加物材料は、表面処理された犠牲材料を使用することによって、例えば、堆積物トラッピング／金属捕捉及び消泡、堆積物トラッピング／金属捕捉及び中間相（mesophase）抑制などの複数の機能を果たす。一実施形態において、犠牲材料は、阻害剤及び／又は消泡剤などの少なくとも1種の添加物材料で表面処理（又はコーティング）されている。

10

【0095】

一実施形態において、添加物材料は、表面改質されたカーボンブラックである。一実施形態において、表面処理されたカーボンブラックは、表面上に消泡特性を実現する反応性官能基を含有し、重油供給流中の堆積したコークス及び／又は金属（Ni、V、Fe、Na）をトラップ及び／又は固定化するのに必要な表面積及び孔径構造を有する。一実施形態において、添加物は、炭素が重油添加物、例えば、シリコン化合物（ジアルキルシロキサンポリマー、ポリジメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリジフェニルジメチルシロキサン、フッ素化シロキサン、及びこれらの混合物など）と接触している、表面処理したカーボンブラックである。

20

【0096】

別の実施形態において、多機能の添加物は、カルボン酸及びカルボン酸の塩、油溶性多環芳香族化合物、弾性率低下剤、及び当技術分野において公知の他の添加物材料などの、油溶性金属化合物で表面処理された犠牲材料である。

【0097】

さらに別の実施形態において、消泡剤、例えば、シリコン化合物、炭化水素をベースとする消泡剤を、カーボンブラック、チタニアなどの担体上に次々と噴霧し、アップグレードシステムにおいて使用するための多機能の表面処理された添加物を生じさせる。

【0098】

任意選択の水注入－重金属堆積物の制御：本明細書において使用する場合、前部の接触ゾーン（又は第1の接触ゾーン）とは、逐次モード（直列）で動作する複数の接触ゾーンを有するシステムにおける第1の反応器を意味する。少なくとも3つの接触ゾーンを有するシステムの一実施形態において、第1の前部の接触ゾーンには、第1及び第2の反応器の両方が含まれてもよい。別の実施形態において、第1の接触ゾーンとは、第1の反応器のみを意味する。

30

【0099】

本明細書において使用する場合、「水」という用語は、水及び／又はスチームを示すために使用する。

【0100】

重金属堆積物を制御する一実施形態において、水を、（重油供給原料に対して）約1～25重量％の速度で、ワンスルーアップグレードシステム中に任意選択で注入する。一実施形態において、十分な量の水を、システムにおいて2～15重量％の範囲の水の濃度で注入する。第3の実施形態において、十分な量を、4～10重量％の範囲の水の濃度で注入する。

40

【0101】

水を必要に応じ連続的又は断続的に添加（注入）し、重金属堆積物を制御し、且つ／又は触媒の活性を改善することができる。予熱の前又は後に、水を重油供給原料に添加することができる。一実施形態において、相当な量の水を、予熱する重油供給原料混合物に添加し、相当な量の水を、前部の接触ゾーン（単数又は複数）に直接添加する。別の実施形

50

態において、水を、重油供給原料のみを介して前部の接触ゾーン（単数又は複数）に添加する。さらに別の実施形態において、水の少なくとも50%を、加熱する重油供給原料混合物に添加し、水の残りを前部の接触ゾーン（単数又は複数）に直接添加する。

【0102】

一実施形態において、水を、スラリー触媒供給流の一部としてシステムに導入する。一実施形態において、水をスラリー触媒供給流に添加し、重油供給流と共に、又は別々の供給流ストリームとしてシステムに供給する前に、スラリー触媒及び水素と共に予め調整（pre-condition）する。

【0103】

一実施形態において、水を、流入する重油供給原料の約1～約25重量%の量で、予熱段階（重油供給原料の予熱の前）においてシステム中に導入する。一実施形態において、水を、接触ゾーンの全てに重油供給流の一部として添加する。別の実施形態において、水を、第1の接触ゾーンのみへの重油供給流に添加する。さらに別の実施形態において、水を、最初の2つの接触ゾーンのみへの供給流に添加する。

【0104】

一実施形態において、重油供給原料の1～25重量%の比で、接触ゾーンに沿って複数のポイントにおいて接触ゾーン中に、水を直接添加する。さらに別の実施形態において、重金属の堆積を最も起こしやすいプロセスにおける最初のいくつかの接触ゾーン中に、水を直接添加する。

【0105】

一実施形態において、水のいくらかを、希釈スチームの形態でプロセスに添加する。一実施形態において、添加した水の少なくとも30%は、スチームの形態である。水を希釈スチームとして添加する実施形態において、プロセスにおいていずれかの時点でスチームを添加し得る。例えば、スチームは、予熱の前又は後に重油供給原料に、触媒／重油混合物ストリームに、及び／又は接触ゾーンの蒸気相中に直接、又は第1の接触ゾーンに沿って複数のポイントで添加し得る。希釈スチームストリームは、プロセススチーム又は浄化したスチームを含み得る。スチームを、アップグレードプロセス中に供給する前に、炉中で加熱又は過熱し得る。

【0106】

プロセスにおける水の存在は、金属化合物と硫黄分子の平衡状態を有利に変化させ、このようにして重金属堆積物を減少させると考えられる。第1の接触ゾーンにおける水／スチームは、装置への重金属堆積物を減少させることが期待される。一実施形態において、水の添加はまた、接触ゾーンにおける所望の温度プロファイルの制御／維持に役立つと考えられる。さらに別の実施形態において、前部の接触ゾーン（単数又は複数）への水の添加は、反応器（単数又は複数）の温度を低下させると考えられる。第1の接触ゾーンの温度は、直列の次の接触ゾーンの温度より少なくとも5～25度（華氏）低く維持してもよい。

【0107】

反応器温度が下がるにつれ、大部分の反応性バナジウム種の反応速度が低下し、スラリー触媒へのバナジウム堆積がより制御された態様で進行し、且つ触媒がバナジウム堆積物を反応器の外へ運ぶことを可能にし、このようにして反応器装置中の固体堆積物を制限すると考えられる。

【0108】

一実施形態において、水を添加させることによって、運転中の比較可能な時間の間、例えば、少なくとも2カ月間、水の添加を伴わない運転と比較して、少なくとも25%の反応器装置中の重金属堆積物を減少させる。別の実施形態において、水を添加させることによって、水の添加を伴わない運転と比較して、少なくとも50%の重金属堆積物を減少させる。第3の実施形態において、水を添加させることによって、水の添加を伴わない運転と比較して、少なくとも75%の重金属堆積物を減少させる。

【0109】

追加の炭化水素供給流：一実施形態において、重油供給流の2～40重量%の範囲の量の、追加の炭化水素油供給流、例えば、VGO（減圧軽油）、ナフサ、MCO（ミディウムサイクルオイル）、ライトサイクルオイル（LCO）、ヘビーサイクルオイル（HCO）、溶媒ドナー、又は他の芳香族溶媒などを、重油供給流ストリームの一部としてシステムにおける接触ゾーンのいずれかに任意選択で添加することができる。一実施形態において、追加の炭化水素供給流は、重油供給流の粘度を低下させる希釈剤として機能する。

【0110】

反応器温度による重金属堆積物の制御：一実施形態において、逐次運転において前部の接触ゾーン（単数又は複数）に水を添加する代わりに及び／又は添加に加えて、重金属の堆積を最も起こしやすい前部の接触ゾーン（単数又は複数）の温度を下げる。

10

【0111】

一実施形態において、第1の反応器の温度を、直列の次の反応器より少なくとも10°F（5.56℃）低くなるように設定する。第2の実施形態において、第1の反応器の温度を、直列の次の反応器より少なくとも15°F（8.33℃）低くなるように設定する。第3の実施形態において、温度を、少なくとも20°F（11.11℃）低くなるように設定する。第4の実施形態において、温度を、直列の次の反応器より少なくとも25°F（13.89℃）低くなるように設定する。

【0112】

システム性能：ワンスルーアップグレードシステムの一実施形態において、リサイクルストリームを伴う従来技術のプロセスにおけるより実質的に低い触媒濃度、例えば、5000 wppm未満の触媒金属の濃度で、重油供給流の少なくとも75重量%は、高処理量のワンスループロセスにおいてより軽い生成物に変換される（1つのみの反応器が用いられる、又は複数の反応器がタンDEM／並列で作動する）。別の実施形態において、逐次モードで作動する2つの反応器を有するプロセスにおいて、750～4000 wppmの範囲の触媒金属のスラリー触媒濃度で、少なくとも80%の変換率が得られる。第3の実施形態において、750～2500 wppmの範囲の触媒濃度、及び0.15 LHSVの高い重油処理量によって、少なくとも80%の変換率である。第4の実施形態において、1000～1500 wppmの範囲の触媒金属の濃度である。直列の3つの反応器を伴う一実施形態において、リサイクル及び高い触媒濃度（例えば、4200 pppm）を伴う従来技術におけるシステムよりも実質的により低い触媒濃度（例えば、2500 pppm）で、ワンスルーアップグレードシステムについての変換率は等しい又はより良好であることが、驚いたことに見出された。本明細書において使用する場合、変換率とは、重油供給原料から1000°F（538℃）未満の沸点の材料への変換を意味する。

20

30

【0113】

一実施形態において、直列の3つの反応器を有し、リサイクルを伴わないプロセスにおいて、重油供給流の少なくとも98%は、5000 wppm未満の触媒金属で、より軽い生成物に変換される。別の実施形態において、変換率は、2500 wppm未満の触媒金属で少なくとも98%である。さらに別の実施形態において、1500～5000 wppmの触媒金属の濃度を有するスラリー触媒で、変換率は少なくとも80%である。第4の実施形態において、1500～5000 wppmの触媒金属の濃度を有するスラリー触媒で、変換率は少なくとも95%である。

40

【0114】

一実施形態において、ワンスルーアップグレードシステムは、750～5000 wppmの範囲の触媒金属のスラリー触媒濃度について、少なくとも60%の硫黄変換率、少なくとも20%の窒素変換、及び少なくとも50%のMCR変換を実現する。

【0115】

一実施形態において、ワンスルーアップグレードシステムは、添加した水素が重油の総容量を増加させるため、アップグレードされた生成物において100%を超える（重油投与量と比較して）容積収率を生じさせる。一実施形態において、アップグレードされた生成物、例えば、より低沸点の炭化水素には、液化石油ガス（LPG）、ガソリン、ディ

50

ーゼル、減圧軽油（VGO）、並びにジェット油及び燃料油が含まれる。第2の実施形態において、アップグレードシステムは、LPG、ナフサ、ジェット油及び燃料油、並びにVGOの形態で少なくとも110%の容積収率を実現する。第3の実施形態において、少なくとも115%の容積収率である。

【0116】

一実施形態において、分離ゾーンの条件及び場所によって、不揮発性留分ストリーム中のより重い水素化分解された生成物の量は、（不揮発性ストリームの総重量に対して）50重量%未満である。第2の実施形態において、分離ゾーンからの不揮発性ストリーム中のより重い水素化分解された生成物の量は、25重量%未満である。第3の実施形態において、分離ゾーンからの不揮発性ストリーム中のより重い水素化分解された生成物の量は、15重量%未満である。残渣ストリーム中の固体の量は、変換レベル、及びもしあれば、用いられる任意選択の添加物材料、例えば、犠牲材料によって変わる。一実施形態において、残渣ストリーム中の固体レベルは、一実施形態において1～10%の範囲の固体、別の実施形態において2～5%の範囲の固体、第3の実施形態において30重量%未満の固体、及び第4の実施形態において40重量%未満の固体である。

【0117】

実施形態を例示する図面：本発明の実施形態をさらに例示する図面を参照されたい。

【0118】

図1は、ワンスルーモードのスラリー触媒を使用する重油供給原料をアップグレードするためのアップグレードシステム110を概略的に例示するブロックダイアグラムである。最初に、重油供給原料104が、スラリー触媒供給流110と一緒に、本システムにおける第1接触ゾーン120に導入される。図面において、重油供給原料104は、接触ゾーンに供給される前に加熱装置（図示されていない）で予熱することができる。水素121を、示されたように同じ導管122に、又は任意選択で別々の供給流ストリームとして、重油／スラリー触媒供給流と一緒に導入することができる。図示されていないが、水及び／又はスチームを、同じ導管に又は別々の供給流ストリームとして、供給流及びスラリー触媒と一緒に導入することができる。さらに、水、重油供給流、及びスラリー触媒の混合物を、接触ゾーンに供給する前に加熱装置で予熱することができる。重油供給流の2から30重量%の範囲の量の、さらなる炭化水素油供給流105、例えば、VGO、ナフサを、本システムにおける接触ゾーンのいずれかに供給流ストリームの一部として任意選択で添加することができる。一実施形態において、重油供給流の半分超が、第1接触ゾーンで変換され、水素供給流の少なくとも25%が、第1接触ゾーンで消費される。

【0119】

アップグレードされた原料、使用済みスラリー触媒、及び未変換重油供給流、水素などを含む流出物ストリーム123は、第1接触ゾーン120から抜き取られ、分離ゾーン130、例えば、ホットセパレーターに送られる。

【0120】

分離ゾーン130は、不揮発性留分からの気体及び揮発性液体の分離を引き起こす又は可能にする。一実施形態において、ガス状及び揮発性液体留分131は、分離ゾーンの頂部から抜き取られ、さらなるリーン接触器（lean contactor）における処理又は下流プロセス160のために取られる。スラリー触媒及び同伴固体、コークス、未変換重油供給原料、ホットセパレーターで新たに生成された炭化水素などを含む塔底ストリーム133は、抜き取られ、直列の次の接触ゾーン140に供給され、よりアップグレードされた原料のためのさらなる反応をもたらす。別の実施形態（図示されていない）において、流出物ストリーム123は、分離ゾーン130をバイパスし、直列の次の接触ゾーン140に直接送られる。

【0121】

一実施形態において、新鮮な触媒供給流110及び重油供給原料104の追加の部分が、別々のストリーム又は組合わせた供給流ストリームとして、直列の接触ゾーン140に直接供給される。さらなる別の実施形態において、VGO（減圧軽油）などの任意選択の

炭化水素油供給原料 105 も、次の接触ゾーン 140 に供給される。一実施形態（図示されていない）において、水及び／又はスチームも、別々の供給流ストリームとして接触ゾーン 140 に供給されるか、又は同じ導管に供給流及びスラリー触媒と一緒に導入される。水素 141 は、同じ導管に供給流と一緒に、又は任意選択で別々の供給流ストリームとして導入することができる。さらなる別の実施形態（図示されていない）において、少なくとも一部又は全ての水素供給流が、分離ゾーンからの液体ストリーム 133 と混合され、反応器 140 に供給される。第 1 接触ゾーン 120 からの水素の大部分が蒸気ストリーム 131 を含むので、一実施形態におけるクエンチ水素は、反応水素を供給する。

【0122】

スラリー触媒、水素ガス、コークス、未変換重油などと一緒にアップグレードされた原料を含む流出物ストリーム 142 は、不揮発性留分 152 からの気体及び揮発性液体 151 の分離のために、直列の次の分離ゾーン 150 に流れる。ガス状及び揮発性液体留分が、分離ゾーンの頂部から抜き取られ、水素化処理システム 160 又は下流生成物精製システムにおけるさらなる処理のために、ストリーム 161 として、先行する分離ゾーンからのガス状及び揮発性液体留分と組合わされる。不揮発性（又はあまり揮発性ではない）留分ストリームは、抜き取られ、脱油／金属回収のために残渣ストリーム 152 として送られる。さらに別の実施形態（図示されていない）において、ストリーム 161 は、リーンオイル接触器（lean oil contactor）において LGO などの炭化水素ストリームによってクエンチされる。

【0123】

一実施形態における水素処理器（hydrotreater）160 は、従来の水素処理触媒を使用し、他のアップグレードシステムと類似の高圧（10 psig 以内）で運転され、>99.99% の HDN 変換レベルでアップグレードされた生成物から硫黄、窒素及び他の不純物を取り除くことができ、ストリーム 162 中の 70 ° F を上回る沸点の留分中の硫黄レベルを、一実施形態では 20 ppm 未満に、第二の実施形態では 10 ppm 未満に低下させることができる。別の実施形態において、インライン水素処理器は、接触ゾーンの温度の 10 ° F 未満の温度で動作する。

【0124】

図 2 は、3 つの接触ゾーン、例えば、反応器 120、135、及び 140 が逐次モードで作動しており、接触ゾーンの各々が、任意選択のバイパスを備えた直列の分離ゾーンを有する、ワンススルーアップグレードプロセスの別の実施形態のフローダイヤグラムである。図示されたように、第 1 接触ゾーン 120 から抜き取られた、アップグレードされた原料、使用されたスラリー触媒、及び未変換重油供給流、水素などを含む流出物ストリーム 123 は、分離ゾーン 130 に送られるか、又はさらなるアップグレードのために直列の第 2 接触ゾーン 135 に直接送られる。別法として（破線として図示されている）、流出物ストリーム 123 は、分離ゾーン 130 をバイパスし、直列の次の接触ゾーン 135 に直接行くことができる。さらなる触媒供給流、重油供給原料及び VGO などの他の炭化水素供給原料も、追加の水素供給流 137 と一緒に第 2 接触ゾーンに供給され得る。流出物ストリーム 136 は、接触ゾーン 135 を出て、分離ゾーン 145 に流れ、ここで、気体（水素を含む）及び揮発性液体の形態のアップグレードされた生成物は、不揮発性液体留分 147 から分離され、ストリーム 146 として塔頂へ取り出される。不揮発性ストリーム 147 は、さらなるアップグレードのために直列の次の接触ゾーン 140 に送られる。

【0125】

不揮発性ストリーム 147 は、いくつかの実施形態において、未変換油、より重い水素化分解された液体生成物、任意選択の犠牲材料、及び少量のコークス及びアスファルテンと一緒にスラリー触媒を含み、図示されたように次の反応器 140 へ続く。水素を含むガス、任意選択の VGO 供給流、任意選択の（さらなる）重油供給流、及び任意選択の触媒供給流を含むさらなる供給流ストリーム（単数又は複数）は、次の反応器 140 におけるさらなるアップグレード反応のために不揮発性ストリーム 147 と組合わせることができ

る。アップグレードされた重油供給原料を含む上記反応器からの流出物ストリーム142は、分離ゾーン150に流れ、ここで、アップグレードされた生成物は、水素と組み合わせられ、塔頂ストリーム151として取り出される。不揮発性留分、例えば、触媒スラリー、コークス及びアスファルテンを含む未変換油、より重い水素化分解された液体生成物、任意選択の犠牲材料などを含む塔底ストリームは、下流での触媒回収／再生のために残渣152として取り出される。

【0126】

図3は、3つの接触ゾーン、例えば、反応器120、135、及び140を有し、1つの分離ゾーンが全ての3つの反応器のために使用できるように任意選択のバイパスを有する、並列トレインとしてのワンスルーアップグレードプロセスの別の実施形態のフローダイアグラムである。一実施形態において、本システムは、高いスループットレートで運転され、全ての3つの反応器は、それ自体の重油供給流、触媒供給流、任意選択のVGO供給流などを有する各反応器と同時に動作し、流出物は、1つの同じセパレーター150又は個々に別の反応器に行き、セパレーターからの不揮発性留分は、残渣152としてさらなる処理のために集められる。一実施形態（図示されていないか、又は破線で表されている）において、本システムは、より遅い速度で動作し、反応器の少なくとも2つは、直列で動作し、セパレーターからの不揮発性留分は、直列の次の反応器に送られる。一実施形態において、反応器から抜き取られた流出物ストリームは、各反応器の後に直列に位置するセパレーターに送ることができ、例えば、ストリーム123はセパレーター130に流れ、ストリーム136はセパレーター145に流れ、ストリーム142はセパレーター150に流れ、分離ゾーンのいずれかからの不揮発性ストリームは、取り出し／下流での触媒回収／再生のために残渣タンク152に送ることができる。

【0127】

全て反応器が1つのセパレーターを共用する一実施形態（破線として示された通り）において、全ての流出物ストリームは、セパレーター150に送られ、ここで、塔頂ストリームは、ストリーム151として抜き取られ、リーン接触器又は下流プロセス160へ送られる。

【0128】

柔軟な運転：複数の接触ゾーン及び分離ゾーンが、柔軟な運転を提供し、様々な運転モードを供給するために、順序を変えられる態様で構成された図3に例示された通りのワンスルーアップグレードプロセス。図3に示されていないが、適宜、開き／閉じて、ワンスループロセスシステムを1つの動作モードから別のモードに切り替えるために、適切なバルブをプロセスパイプ中に設置することができる。

【0129】

様々なモードには、それだけには限らないが、以下のもの及びそれらの組合せが含まれる。a) 1つの反応器から2つ、又は3つ（若しくはそれ以上）の反応器を用いる運転；b) 複数の反応器が、逐次的に動作し、すなわち、直列に動作し、1つの反応器からの流出物又はセパレーターからの塔底液体ストリームが、さらなる変換のために、直列の次の反応器に送られる、低スループットレートであるが高変換率の運転；c) 反応器の少なくともいくつかは、タンデム（並列）で作動し、反応器の各々への重油供給原料及び反応器（単数又は複数）のいくつかは待機又はオフラインモードにある高スループットレートでの運転；d) 1つの反応器が、タンデム（並列）で作動し、他の複数の反応器が直列で作動している混合された運転モード；e) 反応器が、タンデム（並列）で作動し、各反応器からの流出物ストリームが、反応器（単数又は複数）と直列のセパレーターに送られる運転；及びf) 反応器が、タンデム（並列）で作動し、反応器からの流出物ストリーム（単数又は複数）が組み合わせられ、アップグレードされた生成物の分離及び回収のために1つ又は2つのセパレーターに送られる運転。

【0130】

本明細書に記載されていないが、上記の運転モードの他の順序変更、例えば、1つの反応器からの流出物又はセパレーターからの塔底液体ストリームが、直列の2つ以上の反応

器への複数の供給流ストリームに分割される複合モードが存在し得る。さらに、システムが柔軟な運転として設定されている場合、反応器のいずれも、主要な又は唯一の反応器として運転することができ、逐次的（又は混合逐次／並列モデル）に作動しているプロセスにおける第1反応器（又は第2反応器、第3反応器など）、及び分離ゾーンのいずれも、連続プロセスにおける主要な又は唯一のセパレーターとして、あるいは、第1（第2、若しくは第3など）分離ゾーン又は唯一の分離ゾーンとして運転することができる。

【0131】

一実施形態において、プロセスは、反応器が、それら自体の供給システムと並列で作動する、様々な種類の重油供給流、触媒種類などを用いる柔軟な運転を可能にする。並列で且つ／又は直列で作動することの柔軟性によっても、1つの反応器を、システムの残りが

10

【0132】

一実施形態において、プロセスによって、装置の停止及び再始動を必要としない1つの運転モードから別のモードへの柔軟な変換が可能になる。単一反応器作動のような接触ゾーンのいくつかだけしか運転中ではない一実施形態において、他の反応器（単数又は複数）は、熱待機モード、すなわち、運転中の反応器（単数又は複数）中のように高い圧力及び温度に維持される。一実施形態において、圧力及び温度は、高温水素が、運転中ではなく待機状態に保たれた反応器（単数又は複数）を循環している待機状態の装置中で維持さ

20

【0133】

一実施形態において、反応器が運転中の反応器とほぼ同じ温度及び圧力になるために十分な量の加熱された水素を含むガス供給流を、待機反応器の各々に供給する。本明細書で使用される、ほぼ同じ（又は類似した）温度は、待機反応器の温度が、運転中の反応器の温度の50°F以内であり、待機中の反応器の圧力が、運転中の反応器の圧力の100 p s i以内であることを意味する。

【0134】

一実施形態において、水素の十分な量は、運転中の反応器（単数又は複数）に供給される水素の10から100%の範囲に及ぶ。別の実施形態において、水素のこの十分な量は、10から30%の範囲に及ぶ。第4の実施形態において、水素の十分な量は、まだ運転中の反応器に供給される水素の全量の15から25%の範囲に及ぶ。高温の水素ストリームは、待機反応器（単数又は複数）を出て、分離ゾーンに入り、ここで、それは、続いて、塔頂ストリームと一緒にになり、生成物の精製のために、リーン接触器又は下流プロセスに送られる。

30

【0135】

図4は、柔軟なワンスルーアップグレードプロセス（図3の変形）の一実施形態を示しており、ここで、システムにおける反応器120及び135の2つのみが、重油のアップグレードに関与しており、第3反応器システム140は、待機又はH₂供給流のみのバックアップモードにあるか、又は図示されたように（異なる触媒及び／又は重油供給原料を使用して）重油のアップグレードに使用し得る。第3反応器140システムは、維持管理のために停止することもできるが、他の2つは作動したままである。

40

【0136】

図示されたように、反応器120及び135は、直列で動かされ、高压高温（HPHT）セパレーター130からの塔底液体ストリーム133は、さらなるアップグレードのために反応器135に送られる。塔頂HPHTセパレーターからの揮発性生成物ストリームは、待機装置からの高温水素151（又は反応器140が運転中である場合、アップグレード生成物を含む塔頂ストリーム）と一緒にになり、リーン接触器又は下流精製プロセスに送られる。セパレーター、例えば、147からの未変換重油、使用された触媒スラリー、アスファルテンなどを含む塔底ストリームは、残渣152として集められ、脱油及び／又

50

は金属回収装置における金属回収のために、下流プロセスに送られる。

【0137】

図5は、柔軟なワンスルーアップグレードシステム（図3の変形）の別の実施形態を例示しており、ここで、全ての装置は、スループットを最大にするための重油アップグレードに参与しており、重油供給流104、スラリー触媒供給流110、反応器のいくつかへの任意選択のスチーム噴射、反応器のいくつかへの消泡剤噴射及び／又は犠牲材料などの任意選択の添加材料、及びタンデムで作動している反応器のいくつかへの任意選択のVGO供給流と並列で作動している。図示されていないが、反応器のいずれか又は全てからの流出物は、反応器に直列に接続されたセパレーターに通す代わりに、1つのHPHTセパレーターに向けることができ、例えば、それぞれ反応器120及び140からの流出物ストリーム123及び136は、HPHTセパレーター150への供給流として、トレインの最終反応基である反応器140からの流出物ストリーム142と一緒にすることができることに留意されたい。反応器が、それら自体の各々のHPHTセパレーターとの別々の装置として動いている場合、未変換重油、使用された触媒を含む塔底ストリーム、例えば、133、147を、1つの残渣ストリーム152に集め、脱油及び／又は金属回収装置における金属回収のために、下流プロセスに送ることができる。

10

【0138】

残渣ストリーム152は、未処理油中の5から30重量%の量で、少量のコークス及びアスファルテン、もしあれば任意選択の犠牲材料、及び使用されたスラリー触媒を含む。塔頂HPHTセパレーターからの揮発性生成物ストリームと一緒にし、リーン接触器又は下流生成物精製プロセスに送る。

20

【0139】

図6は、3つの接触ゾーンが、タンデム（並列）で作動しており、1つの分離ゾーンを共用しているワンスルーアップグレードプロセスの別の実施形態のフローダイアグラムである。図示されたように、各反応器120、135、及び140は、それら自体の別々の重油、触媒、任意選択のVGO、任意選択のスチーム噴射（図示されていない）、及び任意選択の添加剤供給流（図示されていない）でタンデムに作動する。反応器からの流出物ストリーム123、136、及び142が組合わされ、アップグレードされた生成物が、使用されたスラリー触媒、より重い炭化水素、及び未変換重油供給流を含む残渣ストリームから分離されるように、1つの分離ゾーン150に送られる。反応器が、別々のアップグレード反応器としてタンデムに動作する場合、重油供給原料及び触媒供給流は、反応器全てにわたって同じ又は異なっていてよい。

30

【0140】

図7は、柔軟なアップグレードシステムの別の順序変更であり、ここで、第1及び第2反応器120及び135は、逐次モードで作動する。示されていないが、さらなる重油供給流及び触媒、任意選択の添加剤、VGO供給流なども、第1反応器からの流出物ストリーム123と一緒に、第2反応器135に添加することができる。最終反応器は、高温H₂が反応器を流れる待機モードに保つことができ、又は図示されたように重油アップグレードのためにも使用することができる。最終反応器140は、逐次運転（反応器120及び135）と並列で作動する。最終反応器140への重油供給原料、触媒供給流、及びVGO供給流は、逐次運転への供給流と同じ又は異なっていてよい。図示されたように、両方の運転からの流出物ストリーム136及び142は、組合わされ、分離ゾーン150へ送られる。

40

【0141】

図面の全てに示されていないが、ワンスルーアップグレードシステムは、反応器中に乱流混合を引き起こし、重油金属沈着を減らすために、特に第1接触ゾーンへの高い再循環流速を用いて、接触ゾーンにおける反応物、触媒、及び重油供給原料の分散を促進するために、再循環／リサイクルチャンネル及びポンプ（図示されていない）を含むことができる。一実施形態において、再循環ポンプは、ループ反応器を循環し、1から50°F、又は2〜25°Fの間の範囲にわたる反応器供給点から出口点の間の温度差異を維持する

50

。別の実施形態において、再循環は、発熱反応による接触ゾーン（単数又は複数）の全てにわたる温度差を制限し、水素及び反応物の良好な接触を確実にするためである。

【0142】

水素化分解条件下の接触ゾーンにおいて、重油供給原料の少なくとも一部（より高沸点の炭化水素）が、より低沸点の炭化水素に変換されて、アップグレードされた生成物が形成される。アップグレードされた原料が、接触ゾーンから抜き取られ、分離ゾーンに供給され、使用されたスラリー触媒が、分離ゾーンで利用可能であり続け、不揮発性液体留分と共に分離ゾーンを出るので、スラリー触媒の少なくとも一部は、使用されたスラリー触媒としてアップグレードされた供給原料に残ることに留意されたい。

【0143】

以下の例は、本発明の態様の限定されない例示として与えられる。

【0144】

例：重油アップグレード実験を、各々が、それぞれ第2及び第3反応器と直列に接続されている、2つのホットセパレーターと直列に接続された3つの気体－液体スラリー相反応器を有するシステムで実施した。

【0145】

全ての例について、新鮮なスラリー触媒を、米国特許出願第2006/0058174号の教示に従って調製し、例えば、Mo化合物を、水性アンモニアと最初に混合し、水性Mo化合物混合物を形成し、硫黄含有化合物で硫化物化し、Ni化合物で助触し（promote：促進し）、次いで炭化水素油、例えば、VGO中で少なくとも350°Fの温度及び少なくとも200psigの圧力において転換し、活性スラリー触媒を形成し第1反応器に送る。VGO中のMo濃度は5%であり、Ni/Mo比は10重量%である。

【0146】

例における重油供給原料は表1に示された特性を有する。

【表1】

供給流種類	VR-1	VR-H	VR-2
供給流 API	2.5	1.35	2.70
供給流比重	1.06	1.07	1.06
粘度 (100C), cst	14548	-	-
粘度 (130C), cst	1547	51847	8710
粘度 (150C), cst	NA	5647	2102
供給流硫黄, 重量%	5.53	4.3675	5.12
供給流窒素, ppm	5688	9907	7900
供給流 MCR, 重量%	25.4	27.9	29.9
供給流バナジウム, ppm	517.7	759.8	671.6
供給流ニッケル, ppm	102.2	174.3	141.9
高温ヘプタン アスファルテン, 重量%	16.3	19.2	25.7
供給流 VR (1000 F+) 含有率, 重量%	86.4	95.5	95.7
供給流 HVGO (800 F+) 含有率, 重量%	97.8	98.9	100
供給流 VGO (650 F+) 含有率, 重量%	99.6	100	100
供給流 C, 重量%	83.71	84.30	83.24
供給流 H, 重量%	9.88	9.75	9.53
H/C 比	0.118	0.116	0.114

【0147】

アップグレードシステムを2つのモード下、すなわちリサイクル及びワンススルーで運

転した。先行技術におけるようなリサイクルモードにおいて、最終反応器からの不揮発性ストリーム（STB又は「ストリッパー底物」生成物）の一部を、第1反応器に再循環し、一部をブリード（bleed）ストリームとして取り出した。STBストリームは、システムへの重油供給原料の約30%に等しい。ブリードストリームは、システムへの重油供給原料の約15重量%に等しい。STBストリームは、約10から15重量%のスラリー触媒を含む。

【0148】

全ての運転において、第1反応器から取られた流出物は、アップグレード反応を続けるために第2反応器に送られた。第2及び第3反応器からの流出物ストリームは、それぞれ第2及び第3反応器に直列に接続されたセパレーターに送られ、熱蒸気ストリーム及び不揮発性ストリームに分離された。蒸気ストリーム（「HPO」又は高圧塔頂ストリーム）を、高圧セパレーターの頂部から取り出し、さらなる分析のために集めた。第1セパレーターからのスラリー触媒及び未変換重油供給原料を含む不揮発性ストリームを第3反応器に送った。第2（最終）セパレーターからのスラリー触媒及び未変換重油供給原料を含む不揮発性ストリームは、STBストリームであり、これは、第1反応器（「リサイクル」実験用）にリサイクルされるか、又は残渣ストリーム（「ワンスルー」実験用）として送られるかのいずれかであった。

【0149】

水素化処理条件は以下の通りとした。平均反応器温度が表に示された通りの、805～820°Fの範囲の反応器温度（3つの反応器中）；2400から2600 psigの範囲の全圧力；LHSVは表に示された通りであり、0.1から0.30 h⁻¹の範囲にわたり；7500から20000のH₂ガス速度（SCF/bbl）。実験のいくつかについて、反応器のいくつかは、（運転中の反応器の数を含む表に示された通りの）全体の供給流スループットを増すために非直結で取られた。

【0150】

表3及び類似のLHSVに示されたように、ワンスルーモード及び低触媒濃度（2500 ppm Mo/VR）における例8は、リサイクルモード及びずっと高い触媒濃度（4200 ppm）で作動しているアップグレードプロセスのための比較例3において得られた変換率に匹敵する変換率を与える。高いHDS、HDN、HDMCR及びHDM変換率に加えて、HVG O及びVG O変換率は、それぞれ93%及び78%であった。全体生成物API比重は、リサイクル運転と類似のほぼ31度増加した。実験によって、リサイクルストリームを、全体の性能に影響を与えることなく、取り出すことができ、触媒濃度（2500又は4200 ppm）を減少又は増加させても、性能は著しく変化しないことが示された。

【0151】

リサイクルモード及び2500 ppm（Mo/VR）の同等の（低い）触媒濃度でアップグレードシステムを作動する試みは、システムが安定することなく、リサイクルモードにおける低変換率による装置問題（反応器中のコークス形成及び固体堆積）で、比較例4において不成功であった。

【0152】

例1、比較例1及び比較例2からの結果を、様々なスループットレート及び高触媒率（2.1% Mo）における変換率を比較するために評価した。減圧残油（VR）変換率は、より高いスループットレートにおいて予想通りに減少したが、依然として>70%（71.74%）の変換率であった。さらに、供給流中のV及びNiの95%超を、生成物から取り出し、全体の生成物のAPI比重は、VR供給流と比べて約17度増加した。

【0153】

例2～7は、様々なスループットレート及び低触媒濃度（1500～2500 ppm）においてワンスルーアップグレードシステムを評価することであった。例2に示されたように、>75%のVR変換率は、0.3 VRのLHSV及び4200 ppmのMoで得られた。HVG O及びVG O変換率は、各々62%及び50%であり、VRの大部分は、

軽い炭化水素／油に変換されたことを示している。触媒濃度が 2 5 0 0 p p m（例 3）又は 1 5 0 0 p p m（例 4）に減少した場合、全体の L H S V のわずかな減少によって、V R 変換率は、わずかに増加した。反応器温度が、8 1 8 ～ 8 1 9 ° F から 8 2 5 ° F に増加した場合、V R 変換率は、7 9 % に増加し、2 5 0 0 p p m M o の低触媒濃度であり、これは、リサイクルモード（比較例 3）における使用量と比べて触媒使用量の 4 0 % 減少である。例 6 ～ 7 に示されたように、9 2 ～ 9 4 % の V R 変換率が、2 5 0 0 p p m の M o で得られ、2 6 度を上回る全体生成物 A P I 増加であった。

【0 1 5 4】

記載されたように、ワンスルーモードにおける低い触媒対油比（1 5 0 0 ～ 4 2 0 0 p p m）、少なくとも 7 5 % の V R（1 0 0 0 ° F）変換率（7 5 ～ 7 9 %）が、高い V R スループット（0. 3 L H S V）及び 8 1 8 ～ 8 2 5 ° F の高い反応器温度において得られる。V R 変換率は、0. 1 5 L H S V において 9 2 ～ 9 4 % に増加し、0. 1 L H S V 及び 8 1 8 ～ 8 2 5 ° F の高い反応器温度で > 9 8 % のほぼ完全な変換率であった。同様に記載されたように、アップグレードシステムがリサイクルモード又はワンスルーモードのいずれかで動作していたかに関わらず、反応器中の触媒濃度は、1 つの反応器から次の反応器（直列）へと増加した。

【0 1 5 5】

比較例 1 0

非常に低い触媒濃度（2 5 0 p p m の M o ／ V R）を用いるワンスルーモードにおけるアップグレードシステムを作動することは、恐らく低触媒濃度による低変換率により、システムが、閉塞問題によって安定しないので不成功となることが予想される。

【0 1 5 6】

例 1 3

この例において、アップグレードシステムにおけるアスファルテン及び他の堆積物の吸収を試験するために、犠牲材料を使用した。面倒なアスファルテンを選択的に吸着する高い能力を有する材料を使用した。この材料は、アスファルテンを吸着し、アスファルテンが触媒を失活させるのを防ぎ、システムが、依然として高い変換率を維持しつつ、より少ない触媒で作動することを可能にした。

【0 1 5 7】

例 1 3（表 4 参照）において、2 つの異なる犠牲吸着剤材料が評価された。C - 2 は、2 ～ 1 2 ミクロンの平均サイズを有する S T R E M C h e m i c a l s 製の市販カーボンブラック材料である。C - 1 は、先のアップグレード処理から得られた重油残渣中の使用されたスラリー触媒のコークス化により得られたカーボンブラックであり、1 0 ミクロンの D - 9 0（2 から 1 2 ミクロンの範囲にわたる粒径を有する）、及び 4 0 0 m² / g の B E T 表面積を有する。重油 V R - 1 / サイクル油（3 : 2 の比率）のブレンドの 1 1 2. 5 g、及び V R - 1 重油供給流に対する 1. 2 5 % の M o の触媒濃度を用いるバッチ反応実験において、炭素質材料を、3 0 0 0 p p m の C a r b o n / V R（w t / w t）で加えた。1 6 0 0 p s i g の水素の存在下で 2 又は 5 時間の 8 2 5 ° F における浸漬（s o a k : ソーク）を用いて、この反応を行った。炭素質材料による処理を、犠牲吸着剤を用いないバッチ反応実験と比較した。表 4 は、触媒性能を要約している。

【表 2】

表 4

例 13		%変換率					
処理タイプ	浸漬 (hr)	HDN	HDS	HDMCR	VR	at. H/C	乾燥 固体
対照 - C 材料なし	2	33.9	78.1	64.7	88.0	1.33	2.70
C-2 材料	2	38.4	77.6	63.8	83.6	1.33	2.60
C-1 材料	2	38.8	77.2	64.3	74.6	1.32	2.50
対照 - C 材料なし	5	45.8	85.7	77.7	96.1	1.29	2.10
C-2 材料	5	52.9	86.3	75.7	94.6	1.35	2.60
C-1 材料	5	50.0	85.4	76.7	94.3	1.30	2.30

【0158】

H D N は、水素化脱窒素を意味し；H D S は、水素化脱硫を意味し；H D M C R は、水素化脱マイクロカーボン残渣を意味し；V R は、減圧残油を意味し；a t . H / C は、原子状水素対炭素比を意味し；乾燥固体値は、当技術分野で知られている方法に従って測定された。H D N は、触媒の水素化活性の共通の尺度である。示されたように、炭素質犠牲材料を使用する処理は、炭素を含まない対照と比べて、2 及び 5 時間の浸漬時間の両方で H D N 活性の堅実な増加を示した。

【0159】

本明細書及び添付の特許請求の範囲の目的について、他に指示がない限り、本明細書及び特許請求の範囲において使用される量、百分率又は割合、及び他の数値を表す全ての数は、用語「約」によって全ての場合に修正されるものと理解されたい。したがって、他に指示のない限り、以下の明細書及び添付の特許請求の範囲に記載された数値パラメーターは、得ようとされた所望の特性及び／又は数値を求めるために使用される器具又は方法についての誤差の標準偏差を含めた、数値を測定するための機器の精度に応じて変化し得る近似である。特許請求の範囲における用語「又は」の使用は、本開示は、代案のみ及び「及び／又は」を意味する定義を支持するが、代案のみ又は代案は互いに相容れないことを意味するよう明示的に示されない限り、「及び／又は」を意味するよう使用される。特許請求の範囲及び／又は本明細書における用語「含む (c o m p r i s i n g) 」と共に使用される場合の用語「1つの (a) 」又は「1つの (a n) 」の使用は、「1つの (o n e) 」を意味し得るが、「1つ又は複数の (o n e o r m o r e) 」、「少なくとも1つの (a t l e a s t o n e) 」及び「1つ以上の (o n e o r m o r e t h a n o n e) 」の意味とも一致する。さらに、本明細書に開示された全ての範囲は、端点を含み、独立に結合できる。一般に、特に指示のない限り、単数の要素は、複数であってよく、一般性を喪失することなく、逆もまた同様である。本明細書で使用される用語「含む (i n c l u d e) 」及びその文法的変形は、非限定的であるよう意図されており、したがって、表における項目の列挙は、挙げられた項目を置換し得る又は挙げられた項目に追加し得る他の同様の項目の排除ではない。

【0160】

本発明の一実施形態に関連して記載される本発明の任意の態様は、本発明の任意の他の実施形態に関して実行又は適用し得ると考えられる。同様に、本発明の任意の組成は、本発明の結果であり、又は本発明の任意の方法又はプロセスにおいて使用され得る。この記載された説明は、最良の形態を含めて、本発明を開示するために、及び同様に当業者が本発明を行い且つ使用するのを可能にするために例を使用する。特許性のある範囲は、特許請求の範囲によって定義され、当業者に想起される他の例を含み得る。このような他の例は、それらが、特許請求の範囲の文字通りの言葉と変わらない構造要素を有する場合、又はそれらが、特許請求の範囲の文字通りの言葉と実体のない差異を有する同等の構造要素を含む場合、特許請求の範囲に含まれるよう意図されている。本明細書で参照される全て

の引用は、参照により本明細書に明示的に組み込まれている。

【表 3】

供給流 ID	例 1	比較例 1	比較例 2	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 11	例 12
運転モード	VR-1 ワンス スルー	VR-1 ワンス スルー	VR-1 ワンス スルー	VR-H ワンス スルー	VR-H ワンス スルー	VR-H ワンス スルー	VR-H ワンス スルー	VR-H ワンス スルー	VR-H ワンス スルー	VR-2 ワンス スルー	VR-2 ワンス スルー
反応器の#	1	2	3	1	1	1	1	2	2	3	3
VR LHSV, h ⁻¹	0.201	0.101	0.065	0.30	0.30	0.30	0.30	0.15	0.15	0.09	0.09
全体 (触媒中の VR+VGO) LHSV, h ⁻¹	0.294	0.148	0.096	0.329	0.317	0.312	0.317	0.158	0.157	0.096	0.106
運転中の反応器への 全 H ₂ 速度, scf/bbl-VR	10782	10503	10914	2506	2512	2510	2502	2510	2508	2506	2506
装置圧力 (psig)	2482	2488	2480	4500	4500	4500	4500	9000	6000	13500	13500
運転中の反応器の平均温度, F	805	807	810	819	818	819	825	819	819	816.3	817.3
実際の Cat (Mo) 対油 (VR) 比 (ppm)	21192	21087	21782	4200	2500	1500	2500	2500	2500	3000	3000
VR 供給流 API	2.5	2.5	2.5	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	2.70	2.70
HPO API	41.8	43.8	44.3	7.6	6.4	5.5	7.0	4.6	5.3	2.2	1.7
STB API	15.8	21.1	26.9	43.2	42.0	42.9	44.3	37.4	40.1	36.1	35.9
全生成物 API	19.5	26.1	34.1	19.5	18.5	18.7	20.4	27.7	27.7	32.1	31.4
硫黄変換率, %	72.88	91.59	99.28	65.99	64.97	63.48	67.52	85.89	84.31	91.42	90.12
窒素変換率, %	26.08	56.33	91.43	21.90	21.02	20.84	25.56	42.59	41.66	59.77	60.01
MCR 変換率, %	62.17	85.10	98.87	56.53	56.41	55.34	58.16	82.46	78.55	94.54	93.11
1000 F+ 変換率, %	71.74	89.39	99.00	75.51	76.17	77.61	78.58	93.57	91.87	98.01	97.50
800 F+ 変換率, %	48.97	72.03	89.13	62.16	63.42	64.49	66.47	84.34	82.38	90.94	90.41
650 F+ 変換率, %	31.94	52.54	74.42	49.51	51.30	51.99	53.90	69.38	68.83	75.14	74.34
HD-パラジウム, %	95.48	99.84	100.00	86.40	85.18	83.66	87.31	98.49	97.69	-	-
HD-ニッケル, %	98.50	99.89	100.00	75.28	71.93	68.82	74.15	92.13	89.81	-	-

表 2

10

20

30

40

50

【表 4】

表 3

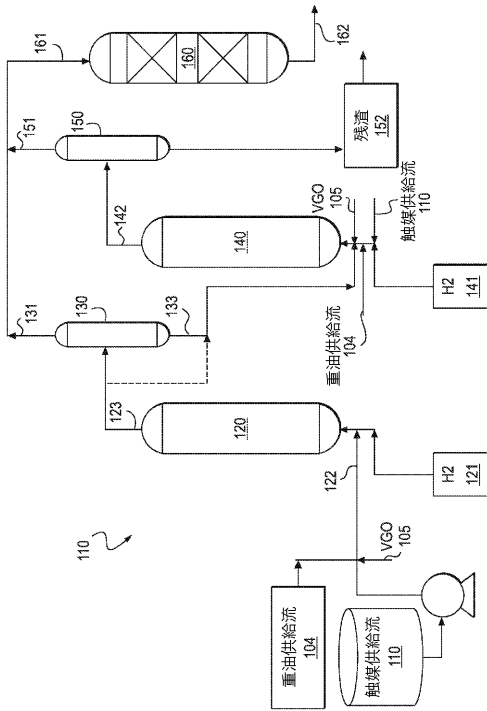
	例 8	例 9	例 10	比較例 10	比較例 3	比較例 4
供給流タイプ	VR-H	VR-H	VR-H	VR-H	VR-H	VR-H
運転モード	ワンス スルー	ワンス スルー	ワンス スルー	ワンス スルー	リサイクル	リサイクル
運転中の反応器の数	3	3	3	3	3	3
VR LHSV, h ⁻¹	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
全体 (触媒中の VR+VGO) LHSV, h ⁻¹	0.105	0.107	0.109	0.109	0.109	0.109
装置圧力, psig	2502	2505	2497	2497	2505	2505
全 H ₂ 速度, scf/bbl-VR	13500	13500	13500	13500	13500	13500
運転中の反応器の平均温度, F	818.7	818.7	819.3	819.3	819	819
Mo/VR 比, ppm	2500	3000	4200	250	4200	2500
VR 供給流 API	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
STB API	0.8	2.3	3.3	-	3.9	-
HPO API	36.2	36.3	36.1	-	35.9	-
全生成物 API	32.2	32.2	32.2	-	32.3	-
硫黄変換率, %	91.71	91.12	92.83	-	92.81	-
窒素変換率, %	55.96	59.94	61.11	-	58.90	-
MCR 変換率, %	94.18	94.47	94.77	-	94.36	-
VR (1000 F+) 変換率, %	98.34	98.37	98.37	-	98.18	-
HVGO (800 F+) 変換率, %	92.85	92.54	92.74	-	92.11	-
VGO (650 F+) 変換率, %	78.28	78.07	78.15	-	77.61	-
HD - パナジウム, %	99.79	99.83	99.86	-	99.83	-
HD - ニッケル, %	97.54	97.55	97.66	-	97.88	-
第1反応器中の Mo 濃度, ppm ^a	4050	na	na	-	16500	-
第2反応器中の Mo 濃度, ppm ^a	11500	na	na	-	26600	-
第3反応器中の Mo 濃度, ppm ^a	51900	66900	93500	-	44500	-
STB 生成物 (OUT) 中の Mo 濃度, ppm	17700	21700	30900	-	32500	-

10

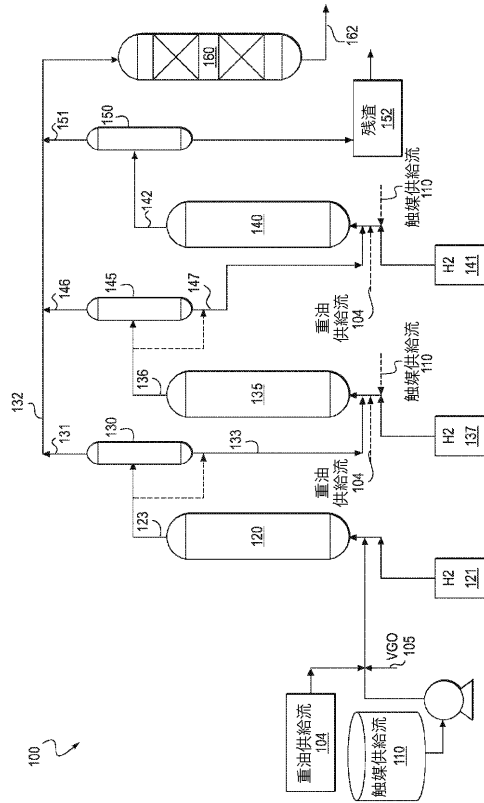
20

30

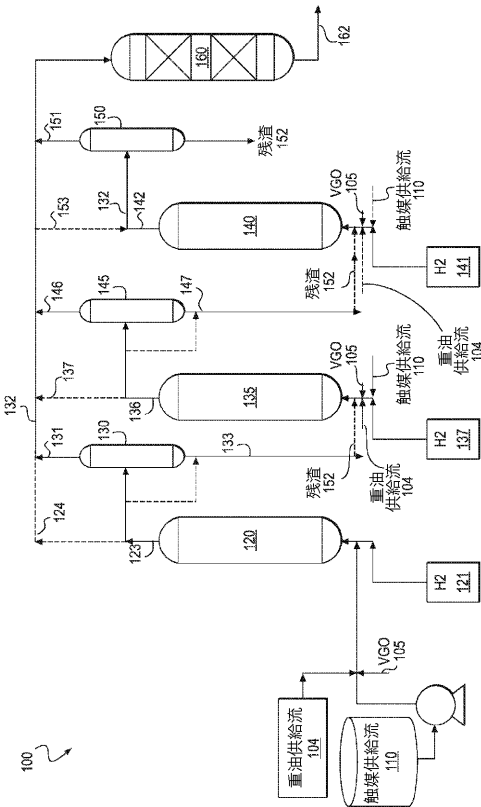
【図 1】



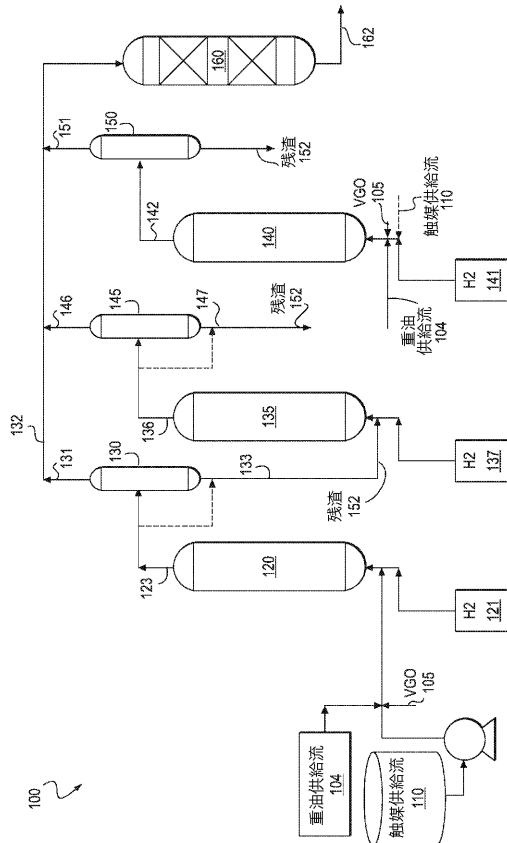
【図 2】



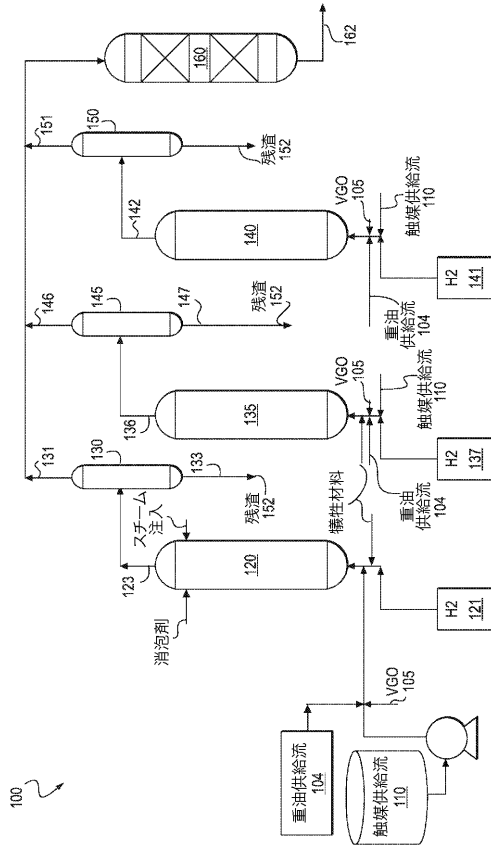
【図 3】



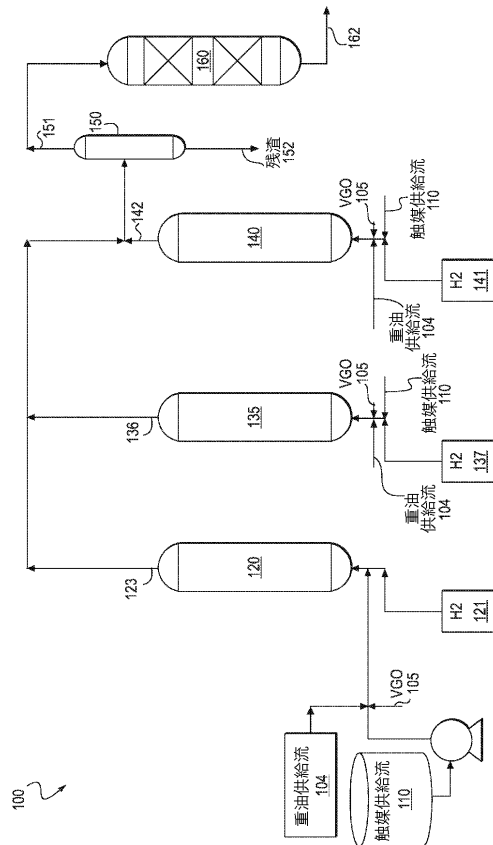
【図 4】



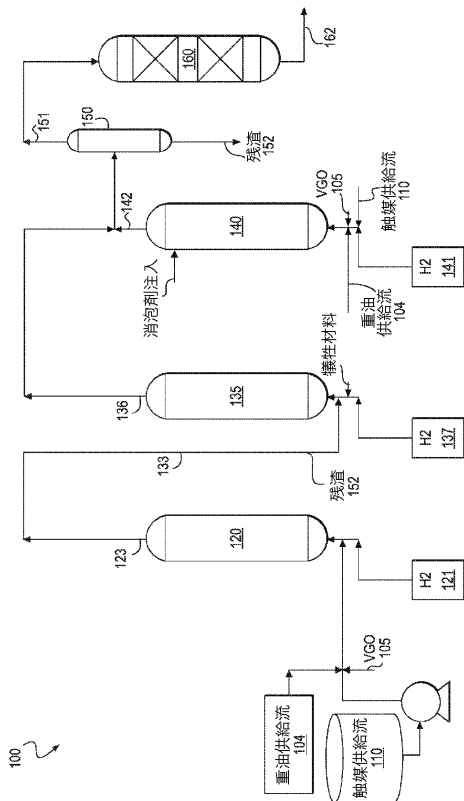
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【手続補正書】

【提出日】平成23年5月17日(2011.5.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の接触ゾーン及び第 1 の接触ゾーン以外の接触ゾーンを含めた複数の接触ゾーン及び少なくとも 1 つの分離ゾーンを用い、

水素含有ガス供給流を用意することと、

重油供給原料を用意することと、

重油供給原料に対して 500 w p p m 超の活性金属触媒の濃度で、炭化水素油希釈剤中に少なくとも 1 ミクロンの平均粒径を有する活性金属触媒を含むスラリー触媒供給流を用意することと、

水素化分解条件下にて第 1 の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を組み合わせ、第 1 の重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、アップグレードされた生成物を形成することと、

アップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料を含む、第 1 の接触ゾーンからの第 1 の流出物ストリームを、第 1 の分離ゾーンに送り、揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第 1 の塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒及び未変換重油供給原料が、第 1 の不揮発性ストリームとして取り出され、第 1 の不揮発性ストリームは、30%未満の固体を含有することと、

さらなる処理のために第 1 の塔頂ストリームを集めることと、

さらなる処理のために第 1 の不揮発性ストリームを集めることと

を含む、重油供給原料を水素化処理する方法。

【請求項 2】

重油供給原料の 1 重量%未満の量の、阻害剤添加物、消泡剤、安定剤、金属捕捉剤、金属汚染物質除去剤、金属不動態化剤、犠牲材料、及びこれらの混合物からなる群から選択される添加物材料を用意することをさらに含み、

組合せステップにおいて、添加物材料の少なくとも一部を、第 1 の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流、重油供給原料、及びスラリー触媒供給流と組み合わせる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

複数の接触ゾーン及び分離ゾーンが、複数の接触ゾーン及び分離ゾーンについて順序を変えられる態様で構成され、逐次モード；並列モード；並列及び逐次モードの組合せ；全てがオンライン；少なくとも 1 つがオンライン及び少なくとも 1 つが待機中；いくつかはオンライン及びいくつかはオフライン；並列モード（接触ゾーンからの流出物ストリームを接触ゾーンと直列である少なくとも 1 つの分離ゾーンに送る）；並列モード（接触ゾーンからの流出物ストリームを異なる接触ゾーンからの流出物ストリームと組み合わせ、分離ゾーンに送る）；並びにこれらの組合せで動作する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

第 1 の接触ゾーンが、第 1 の圧力で動作し、且つ X の流出圧力を有し、第 1 の分離ゾーンが、Y の流入圧力を有し、第 1 の接触ゾーンの流出圧力 X と第 1 の分離ゾーンの流入圧力 Y との間に圧力低下 Z があり、Z が 100 p s i 未満である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

圧力低下 Z が 75 p s i 未満であり、圧力低下 Z が減圧装置によるものではない、請求

項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

活性金属触媒が、1～20 ミクロンの範囲の平均粒径を有する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

スラリー触媒が、粒径が 100 nm 未満のコロイドサイズの粒子のクラスターを含み、このクラスターが、1～20 ミクロンの範囲の平均粒径を有する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

第 1 の接触ゾーンへの第 1 の重油供給原料の 30 重量%までの量の水を添加することをさらに含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

重油供給原料の 2～30 重量%の範囲の量の、重油供給原料以外の追加の炭化水素油供給流を、第 1 の接触ゾーンに添加することをさらに含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

十分な量の水素含有ガス供給流が、当該方法が液化石油ガス、ガソリン、ディーゼル、減圧軽油、並びにジェット油及び燃料油を含むアップグレードされた生成物中で 100% 超の容積収率を有するように提供される、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

添加物材料が、少なくとも $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積及び少なくとも $0.005 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の総細孔容積を有する、重油供給流中の金属及びコークスをトラップするための犠牲材料である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 12】

添加物が、使用済みスラリー触媒である、請求項 2 及び 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

接触ゾーンの少なくとも 1 つが、待機モードで維持され、

第 1 の接触ゾーンの水素化分解条件下の温度及び圧力と同様の温度及び圧力で、接触ゾーンを待機モードに維持することをさらに含む、

十分な量の加熱された水素含有ガス供給流が、待機モードにある接触ゾーンに提供され、第 1 の接触ゾーンと同様の温度及び圧力を維持する、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

複数の接触ゾーンが、並列モードで動作し、

また、水素化分解条件下にて運転される第 2 の接触ゾーンに、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を提供することと、

第 2 の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を組合わせ、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成することと、

第 1 の流出物ストリーム、並びに追加のアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料を含む、第 2 の接触ゾーンからの第 2 の流出物ストリームを、第 1 の分離ゾーンに送ることと

をさらに含む、

第 1 の塔頂ストリーム及び第 1 の不揮発性ストリームが、さらなる処理のために取り出され、

追加の重油供給流が、第 2 の接触ゾーン中に供給される、請求項 1 から 2、4 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

複数の接触ゾーンが、逐次モードで動作し、第1の流出物ストリームを第1の分離ゾーンに送る前に、

第1の接触ゾーンからの第1の流出物ストリームを、水素化分解条件下にまた維持されている第2の接触ゾーンに、追加の水素含有ガス供給流と共に送り、流出物ストリーム中の未変換重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成することと、

第1の分離ゾーン中への供給流として、第2の接触ゾーンからのアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料の混合物を集めることとをさらに含む、請求項1から2、4から13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

複数の接触ゾーンが、並列で作動している少なくとも2つの接触ゾーンと並列モードで動作し、

水素化分解条件下にて第2の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒の少なくとも一部を組合わせ、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成し、第2の接触ゾーンは、第1の接触ゾーンと並列で作動することと、

第1の接触ゾーンからの第1の流出物ストリーム、並びに追加のアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガスの混合物を含む、第2の接触ゾーンからの流出物ストリームを、第1の分離ゾーンに送ることと

をさらに含む、請求項1から2、4から13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

複数の接触ゾーンが、並列で作動している少なくとも2つの接触ゾーンと並列モードで動作し、

第2のスラリー触媒を用意し、第2のスラリー触媒が、第1の接触ゾーンのために提供されるスラリー触媒と異なることと、

水素化分解条件下にて第2の接触ゾーン中で、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及び第2のスラリー触媒の少なくとも一部を組合わせ、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成し、第2の接触ゾーンは、第1の接触ゾーンと並列で作動することと

、追加のアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料の混合物を含む、第2の接触ゾーンからの第2の流出物ストリームを、供給流として第2の分離ゾーンへ送り、追加の揮発性のアップグレードされた生成物が、水素含有ガスと共に第2の塔頂ストリームとして取り出され、スラリー触媒及び未変換重油供給原料が、第2の不揮発性ストリームとして取り出されることと

をさらに含む、請求項1から2、4から13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

複数の接触ゾーンが、並列モードで動作し、

また、水素化分解条件下にて運転される第2の接触ゾーンに、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を提供することと、

第2の接触ゾーンにおいて、水素含有ガス供給流の少なくとも一部、重油供給原料の少なくとも一部、及びスラリー触媒供給流の少なくとも一部を組合わせ、重油供給原料の少なくとも一部をより低沸点の炭化水素に変換し、追加のアップグレードされた生成物を形成することと、

追加のアップグレードされた生成物、スラリー触媒、水素含有ガス、及び未変換重油供給原料を含む、第2の接触ゾーンからの第2の流出物ストリームを、第1の流出物ストリームと共に第1の分離ゾーンに送ることと

をさらに含む、

第 1 の塔頂ストリーム及び第 1 の不揮発性ストリームが、さらなる処理のために取り出され、

任意選択で、第 2 の接触ゾーンへのスラリー触媒供給流は、第 1 の接触ゾーンへのスラリー触媒供給流と異なるスラリー触媒である、請求項 1 から 2、4 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

重油供給原料の 30 重量%までの量の水を、第 1 の接触ゾーン及び第 2 の接触ゾーンの少なくとも 1 つに添加することをさらに含む、請求項 14 から 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

第 1 の接触ゾーンへのスラリー触媒供給流が、Ni のみのスラリー触媒又は Ni に富んだスラリー触媒であり、第 2 の接触ゾーンへの触媒供給流が、Mo のみのスラリー触媒又は Mo に富んだスラリー触媒である、請求項 14 から 19 のいずれか一項に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2009/056932
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C10G 65/02(2006.01)i, C10G 45/02(2006.01)i</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) IPC C10G 47/02, 47/00, 47/04, 9/14		
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) eKOPASS(KIPO internal) "process, hydroprocessing, a heavy oil, feedstock, contacting zone, separation zone, hydrogen, slurry catalyst, hydrocarbons, non-volatile stream"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 20050241993 A1 (Roger K. Lott, etc.) 03 Nov. 2005 See abstract, columns 1-20, and claims 1-43	1-57
Y	US 20060060501 A1 (Thierry G., etc.) 23 Mar. 2006 See abstract, columns 1-8, and claims 1-32	1-57
Y	US 04591426 A (Julio H. K., etc.) 27 May. 1986 See abstract, columns 1-29, and claims 1-29	1-57
Y	US 04612109 A (Edward T. D., etc.) 16 Sep. 1986 See abstract, columns 1-5, and claims 1-15	2, 4, 26-41
Y	US 20070295647 A1 (Thomas F. B., etc.) 27 Dec. 2007 See abstract, columns 1-28, and claims 1-15	2, 4, 26-41
☐ 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 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 28 APRIL 2010 (28.04.2010)		Date of mailing of the international search report 30 APRIL 2010 (30.04.2010)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHO Jun Bac Telephone No. 82-42-481-8292 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International application No.
PCT/US2009/056932

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005-0241993 A1	03.11.2005	CA 2646492 A1 CN 101405370 A EP 1999233 A2 JP 2009-541499 A KR 10-2008-0113228 A US 07578928 B2 US 2006-0201854 A1 WO 2007-106783 A2 WO 2007-106783 A3	20.09.2007 08.04.2009 10.12.2008 26.11.2009 29.12.2008 25.08.2009 14.09.2006 20.09.2007 20.09.2007
US 2006-0060501 A1	23.03.2006	CA 2519847 A1 EP 1637576 A1 FR 2875509 A1 FR 2875509 B1 PA 05009912 A RU 2005129177 A	20.03.2006 22.03.2006 24.03.2006 24.11.2006 24.04.2006 10.04.2007
US 04591426 A	27.05.1986	None	
US 04612109 A	16.09.1986	JP 57-102206 A	25.06.1982
US 2007-295647 A1	27.12.2007	CA 2655576 A1 EP 2029697 A1 WO 2007-149917 A1	27.12.2007 04.03.2009 27.12.2007

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 12/233,393
 (32)優先日 平成20年9月18日(2008.9.18)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 12/233,171
 (32)優先日 平成20年9月18日(2008.9.18)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 12/212,737
 (32)優先日 平成20年9月18日(2008.9.18)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 12/506,937
 (32)優先日 平成21年7月21日(2009.7.21)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 12/506,987
 (32)優先日 平成21年7月21日(2009.7.21)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 12/506,885
 (32)優先日 平成21年7月21日(2009.7.21)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 12/506,840
 (32)優先日 平成21年7月21日(2009.7.21)
 (33)優先権主張国 米国(US)

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

- (74)代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則
 (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
 (74)代理人 100166109
 弁理士 田続 誠

- (72)発明者 ファーシッド、ダルシュ
 アメリカ合衆国、カリフォルニア、ラークスプア、ヒルクレスト アベニュー 19
 (72)発明者 レノルズ、ブルース
 アメリカ合衆国、カリフォルニア、マルチネス、ジーン サークル 1739
 (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、ノバート、メイベック ストリート 46
 (72)発明者 コウ、ボー
 アメリカ合衆国、カリフォルニア、アルバニー、ピアス ストリート 535、ナンバー2203
 (72)発明者 プレンナン、ビビオン、アンドリュウ
 アメリカ合衆国、カリフォルニア、サンフランシスコ、バルボア ストリート 2828
 (72)発明者 マリス、エリン

- アメリカ合衆国、カリフォルニア、アラメダ、アヴォセツ コート 1
- (72)発明者 ヤン、シュエ
アメリカ合衆国、カリフォルニア、リッチモンド、タングルウッド ドライブ 227
- (72)発明者 ビスワス、ゴウタン
アメリカ合衆国、カリフォルニア、ダンビル、ビチェンツァ コート 51
- (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、エブリン アベニュー 516
- (72)発明者 グエン、ジョセフ、ブイ.
アメリカ合衆国、カリフォルニア、アルバニー、ピアス ストリート 535、ナンバー 5405
- (72)発明者 ブライト、アクセル
アメリカ合衆国、カリフォルニア、サンラファエル、フンボルト ストリート 135
- (72)発明者 バドゥリ、ラウル、エス.
アメリカ合衆国、カリフォルニア、モラガ、リーム ビルディング 325
- (72)発明者 クパーマン、アレクサンダー、イー.
アメリカ合衆国、カリフォルニア、オリンダ、コートニー レーン 231
- Fターム(参考) 4H129 AA02 CA08 CA11 CA29 KA06 KA12 KB02 KC26X KC26Y KC33X
KC33Y KD15X KD15Y KD24X KD24Y KD44X KD44Y LA10 MA01 MA02
MA03 MA04 MA06 MA12 MA13 MA14 MB14B MB14C MB14D MB20A
MB20B MB20C NA02 NA04 NA05 NA06 NA21 NA22 NA23 NA45

【要約の続き】

合せて動作するよう柔軟であることを可能にする。一実施形態において、接触ゾーンからの流出物は、さらなるアップグレードのために直列の次の接触ゾーンに送られ、次の接触ゾーンは、最大で100psiの圧力低下を有し、圧力低下は、従来技術におけるように減圧装置に起因しない。一実施形態において、重油供給原料の1重量%未満の量の、阻害剤添加物、消泡剤、安定剤、金属捕捉剤、金属汚染物質除去剤、金属不動態化剤、及び犠牲材料から選択される少なくとも1種の添加物材料は、接触ゾーンの少なくとも1つに加えられる。