

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3933580号

(P3933580)

(45) 発行日 平成19年6月20日(2007.6.20)

(24) 登録日 平成19年3月30日(2007.3.30)

| | | |
|------------------------|--------------|---|
| (51) Int. Cl. | F I | |
| C 1 O C 3/16 (2006.01) | C 1 O C 3/16 | |
| C 1 O C 3/02 (2006.01) | C 1 O C 3/02 | Z |
| C 1 O C 3/06 (2006.01) | C 1 O C 3/06 | |
| C 1 O G 1/00 (2006.01) | C 1 O G 1/00 | A |
| C 1 O G 2/00 (2006.01) | C 1 O G 2/00 | |

請求項の数 20 (全 14 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2002-576572 (P2002-576572) | (73) 特許権者 | 502212589 |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年3月1日(2002.3.1) | | エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー |
| (65) 公表番号 | 特表2004-528438 (P2004-528438A) | | アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O 8801-0900, アナンデイル, ルート 22 イースト, 1545, ピー. オー. ボックス 900 |
| (43) 公表日 | 平成16年9月16日(2004.9.16) | | |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2002/008006 | (74) 代理人 | 100106596 |
| (87) 国際公開番号 | W02002/077128 | | 弁理士 河備 健二 |
| (87) 国際公開日 | 平成14年10月3日(2002.10.3) | (72) 発明者 | デイビス, ステフェン, マーク |
| 審査請求日 | 平成17年1月26日(2005.1.26) | | アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O 8886, スチュワートビル, イボンヌ ウェイ 209 |
| (31) 優先権主張番号 | 09/818, 439 | | |
| (32) 優先日 | 平成13年3月27日(2001.3.27) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビチューメンからのディーゼル燃料油の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) ディーゼル炭化水素留分およびスチームを製造する天然ガス供給ガス転化プロセスから得られるスチームを用いて、ビチューメンの生産を促進する工程；

(ii) 前記ビチューメンを品質向上し、ディーゼル留分を含む低沸点炭化水素とする工程；および

(iii) 前記両ディーゼル留分の混合物を形成する工程を含むことを特徴とするビチューメンからのディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 2】

前記ガス転化により製造されたディーゼル留分は、前記ビチューメンから製造された前記ディーゼル留分のセタン価よりも高いセタン価を有することを特徴とする請求項 1 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 3】

前記スチームは、(i) 高圧スチームまたは(ii) 中圧スチームの少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 2 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 4】

前記ビチューメンから製造された前記ディーゼル留分は、ヘテロ原子および不飽和芳香族化合物を含むことを特徴とする請求項 3 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 5】

前記ビチューメンから製造された前記留分を処理して、前記ヘテロ原子および不飽和芳香

10

20

香族化合物の量を低減することを特徴とする請求項 4 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 6】

前記処理は、前記混合の前に行われることを特徴とする請求項 5 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 7】

前記処理は、水素化処理を含むことを特徴とする請求項 6 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 8】

(i) スチームによる促進を用いてピチューメンを生産する工程；
 (i i) 前記ピチューメンを品質向上し、硫黄含有ピチューメンディーゼル留分を含む低沸点炭化水素とする工程；
 (i i i) 前記ピチューメンディーゼル留分を処理して、前記硫黄含有量を低減する工程；
 (i v) 天然ガス供給ガス転化プロセスによって、スチームと、ディーゼル留分を含む炭化水素を製造する工程であって、前記スチームの少なくとも一部を、前記ピチューメンの生産に用いる工程；および
 (v) 前記ガス転化ディーゼル留分の少なくとも一部を処理して、その流動点を低下させる工程

10

を含むことを特徴とするピチューメンからのディーゼル燃料留分の製造方法。

20

【請求項 9】

前記両ディーゼル留分の少なくとも一部をブレンドすることを特徴とする請求項 8 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 10】

前記両ディーゼル留分の少なくとも一部を、前記処理後にブレンドすることを特徴とする請求項 9 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 11】

前記ピチューメンディーゼル留分は、前記ガス転化によって製造された前記ディーゼル留分より低いセタン含有量を有することを特徴とする請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記ブレンド物のセタン価は、前記ピチューメンディーゼル留分のセタン価よりも高いことを特徴とする請求項 11 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

30

【請求項 13】

前記ピチューメン品質向上は、コーキングおよび分留を含むことを特徴とする請求項 12 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 14】

前記処理は、前記ガス転化ディーゼル留分の水素異性化および前記ピチューメンディーゼル留分の水素化処理を含むことを特徴とする請求項 13 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 15】

前記水素化処理は、硫黄の除去に加えて、前記未処理ピチューメンディーゼル留分に存在する他のヘテロ原子、芳香族不飽和物および金属の量をも低減することを特徴とする請求項 14 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

40

【請求項 16】

前記ガス転化は、水と、前記水からスチームを発生させるために使用される燃料として有用なテールガスを更に製造することを特徴とする請求項 15 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 17】

(i) 天然ガスを、 H_2 と CO の混合物を含む高温の合成ガスに転化し、水を用いる間接熱交換器によってこれを冷却して、スチームを製造する工程；

50

(i i) 一つ以上の炭化水素合成反応器において、前記合成ガスを、前記ガス中の前記 H₂ および CO が反応し、熱、ディーゼル燃料留分を含む液体炭化水素、並びにメタンおよび水蒸気を含むガスを製造するのに有効な反応条件で、炭化水素合成触媒と接触させる工程；

(i i i) 水との間接的熱交換によって、前記一つ以上の反応器から前記熱を除去し、スチームを製造する工程；

(i v) 前記ディーゼル留分の少なくとも一部を水素異性化し、その流動点を低下させる工程；

(v) 前記工程 (i) および (i i i) のいずれかまたは両方において製造された前記スチームの少なくとも一部をタールサンド地層中に送って、前記層中のピチューメンを熱浸漬し、その粘度を低減する工程；

(v i) 前記地層から前記ピチューメンを取り出すことによって、前記ピチューメンを生産する工程；

(v i i) 前記ピチューメンを品質向上して、ヘテロ原子化合物含有ディーゼル燃料留分を含む低沸点炭化水素を製造する工程；

(v i i i) 前記ピチューメンディーゼル燃料留分を水素化処理して、そのヘテロ原子含有量を減少させる工程；および

(i x) 前記処理されたディーゼル燃料油留分のそれぞれについて、その少なくとも一部を組み合わせる工程

を含むことを特徴とするピチューメンからのディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 18】

前記ガスから前記水蒸気を除去して、メタンを含む燃料ガスを製造し、前記燃料ガスをを用いて、前記ピチューメンの刺激に用いられるスチームを更に加熱することを特徴とする請求項 17 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 19】

前記水素は、前記合成ガスから製造され、前記水素異性化に用いられることを特徴とする請求項 17 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【請求項 20】

前記触媒は、コバルト触媒成分を含むことを特徴とする請求項 17 に記載のディーゼル燃料留分の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ピチューメンと、天然ガスから合成された炭化水素からディーゼル燃料を製造するための統合された方法に関する。より詳しくは、本発明は、天然ガス転化プロセスによりスチーム、高セタン価ディーゼル燃料留分および水素を製造し、スチームをピチューメンの生産に用い、水素をピチューメンの転化に用い、ディーゼル留分をピチューメンから製造された低セタン価ディーゼル留分と混合する統合された方法に関する。

【背景技術】

【0002】

非常に重質の原油鉱床（カナダおよびベネズエラなどで見出されるタールサンド地層など）には、数兆バレルの非常に重質の粘稠石油が含まれ、これは一般にピチューメンと呼ばれる。ピチューメンの API 比重は、典型的には 5 ~ 10° であり、粘度は、地層の温度および圧力下では百万センチポアズ程度と高い。ピチューメンを構成する炭化水素分子は、水素が少なく、レジジン+アスファルテンの含有量が 70% 程度と高い。このことが、ピチューメンの生産、輸送および品質向上を困難にする。ピチューメンの粘度は、それが汲み出される（生産される）現場の地下で低減させなければならず、ピチューメンをパイプライン輸送する場合、これを溶媒で希釈する必要があり、またピチューメンの樹脂+アスファルテン含有率が高いため、ノルマルパラフィンの少ない炭化水素を製造する傾向がある。地下のピチューメンは一般に、高温のスチームを地層中に下向きに注入し、油の粘

10

20

30

40

50

度を、それを地中から汲み出すのに十分な粘度まで低下させるスチーム刺激によって生産される。これは、例えば特許文献1に開示される。特許文献2には、スチームおよび高温の水を交代で地中にポンプ注入する方法が開示される。スチーム刺激によるピチューメンの生産における重要な要件は、容易に入手可能なスチーム源である。その殆どはプロセス内で消失するか、消費され、回収することができない。ピチューメン質の分子の水素含有量が比較的低い結果として、ピチューメンのコーキングおよび水素化処理によって製造されたディーゼル燃料は、セタン価が低い傾向がある。従って、ピチューメンディーゼルの製造が望まれる場合には、より高セタン価の炭化水素混合成分を、より低セタン価のピチューメンディーゼルと混合することが必要となる。

【0003】

天然ガス由来の合成ガスから炭化水素を製造するガス転化プロセスはよく知られている。合成ガスには、 H_2 とCOの混合物が含まれ、これらがフィッシャー-トロプシュ触媒の存在下に反応して、炭化水素を形成する。固定床、流動床、およびスラリー炭化水素合成プロセスが用いられてきており、これらの全ては、種々の技術文献および特許に詳しく報告される。比較的セタン価の高いディーゼル留分をはじめとする、軽質および重質炭化水素の両方を合成することが可能である。これらのプロセスにより、炭化水素の製造に加えて、スチームおよび水も製造される。ピチューメンの生産とガスの転化を統合し、ガス転化プロセスの特徴を利用してピチューメンの生産および生成物を向上させ、且つ単にピチューメンから得たものよりセタン価の高いディーゼル燃料留分を製造すれば、技術上の進歩となる。

【0004】

【特許文献1】米国特許第4,607,699号明細書

【特許文献2】米国特許第4,874,043号明細書

【特許文献3】米国特許第5,883,138号明細書

【特許文献4】米国特許第5,689,031号明細書

【特許文献5】米国特許第6,080,301号明細書

【特許文献6】米国特許第6,043,288号明細書

【特許文献7】米国特許第6,147,126号明細書

【非特許文献1】サージェント-ウェルチの元素周期律表(サージェント-ウェルチサイエンティフィック社による1968年の著作権)(Sargent-Welch Periodic Table of the Elements, Copyrighted in 1968 by the Sargent-Welch Scientific Company)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、炭化水素ガスを合成ガスの原料に転化し、それからディーゼル留分を含有する液体炭化水素の合成、並びにスチームの発生を行って、ピチューメンの生産を促進し、またピチューメンから製造されるディーゼル油のセタン価を向上するプロセスに関する。天然ガスの合成ガスへの転化および合成ガスからの炭化水素の合成または製造を、以降「ガス転化」と称する。合成ガスを製造するのに用いられる天然ガスは、典型的には、また好ましくは、ピチューメン田または近傍のガス井から得られる。ガス転化により、液体炭化水素(ディーゼル留分を含む)、スチームおよび水が製造される。スチームを用いてピチューメンの生産を促進し、よりセタン価の高いガス転化ディーゼル油をよりセタン価の低いピチューメンディーゼル油とブレンドして、ディーゼル燃料材を製造する。従って本発明は、広義には、統合ガス転化/ピチューメン生産・品質向上プロセスに関する。このプロセスでは、ガス転化からのスチームおよびディーゼル留分含有液体炭化水素をそれぞれ用いて、ピチューメン生産の促進およびピチューメン由来ディーゼル留分の品質向上を行う。天然ガスの合成ガスへの転化は、あらゆる適切な合成ガスプロセスによって達成される。

10

20

30

40

50

【0006】

炭化水素は、 H_2 と CO の混合物を含む合成ガスから製造される。このガスを、ガス中の H_2 と CO を反応させて炭化水素（その少なくとも一部は液体であり、ディーゼル留分を含有する）を製造するに有効な反応条件で、適当な炭化水素合成触媒に接触させる。セタン価の高いディーゼル留分を製造するためには、合成炭化水素は主にパラフィン性炭化水素を含むことが好ましい。コバルトおよび/またはルテニウム、好ましくはコバルト触媒成分を含む炭化水素合成触媒を使用することにより、これを達成することが可能である。ガス転化により合成されたディーゼル留分の少なくとも一部を水素異性化により品質向上し、その流動点および凝固点を低下させる。より高沸点のディーゼル炭化水素（例えば、 $500 \sim 700^\circ F$ ）はセタン価が最も高く、好ましくは、これをセタン価が保持される温和な条件下で水素異性化させる。このプロセスのガス転化部分で高圧および中圧スチームが発生する。その全部または一部を地面に注入してピチューメンの生産を促進する。炭化水素合成反応により水も製造される。その全部または一部を加熱して、ピチューメン生産用、設備用またはその両方のスチームを発生させることも可能である。従って、本明細書の文脈において、「ガス転化スチーム」または「ガス転化プロセスから得られた、またはそれに由来するスチーム」とは、(i)ガス転化プロセスより製造された高圧および中圧スチーム、(ii)炭化水素合成反応水を加熱することにより製造されたスチーム、並びにそれらの組み合わせのうちいずれかまたはすべてを包含したものを意味する。ピチューメンの生産とは、スチームをピチューメンの地層中に注入し、ピチューメンを軟化させてその粘度を低減させることにより、ピチューメンを地中から汲み出すことができるようにする、スチームによって促進されるピチューメンの生産を意味する。

10

20

【0007】

品質向上には、分留および1つ以上の転化操作が包含される。転化とは、分子の少なくとも一部を変化させる少なくとも1つの操作を意味し、水素が反応体として含まれていても、含まれていなくてもよい。水素が反応体として存在する場合、広義には、それを水素転化と称する。知られているように、ピチューメンについては、転化には、分解（コーキング（非接触）または接触分解）および水素転化が含まれ、これについては以下により詳細に説明される。本発明の他の実施形態では、本方法のガス転化部分で生成した合成ガスから、合成炭化水素を転化するのに有用な水素を製造する。炭化水素合成反応では、メタンと未反応水素を含有するテールガスも生成する。更なる実施形態においては、このテールガスを燃料として用い、ピチューメン生産、ポンプまたは他のプロセス設備に供されるスチームを製造してもよい。

30

【0008】

簡潔に述べると、本発明の方法は、(i)ディーゼル炭化水素留分およびスチームを製造する天然ガス供給ガス転化プロセスから得られるスチームを用いて、ピチューメンの生産を促進する工程；(ii)前記ピチューメンを転化し、ディーゼル留分を含む低沸点炭化水素を形成する工程；および(iii)前記ガス転化ディーゼル留分と前記ピチューメンディーゼル留分の混合物を形成する工程より詳細な実施形態においては、本発明は、(i)スチームによる促進を用いてピチューメンを生産する工程；(ii)前記ピチューメンを品質向上し、硫黄含有ピチューメンディーゼル留分を含む低沸点炭化水素とする工程；(iii)前記ピチューメンディーゼル留分を処理して、その硫黄含有量を低減する工程；(iv)天然ガス供給ガス転化プロセスによって、スチームと、ディーゼル留分を含む炭化水素を製造する工程であって、前記スチームの少なくとも一部を、前記ピチューメンの生産に用いる工程；および(v)前記ガス転化ディーゼル留分の少なくとも一部を処理して、その流動点を低下させる工程を含む。次いで、処理された両ディーゼル留分の少なくとも一部を混合し、ディーゼル材を形成する。更により詳細な実施形態においては、本発明の方法は、

40

【0009】

(i)天然ガスを、 H_2 と CO の混合物を含む高温の合成ガスに転化し、水との間接的熱交換によってこれを冷却して、スチームを製造する工程；

50

【 0 0 1 0 】

(i i) 一つ以上の炭化水素合成反応器において、前記合成ガスを、前記ガス中の前記 H₂ および CO が反応し、熱、ディーゼル燃料留分を含む液体炭化水素、並びにメタンおよび水蒸気を含むガスを製造するのに有効な反応条件で、炭化水素合成触媒と接触させる工程；

【 0 0 1 1 】

(i i i) 水との間接的熱交換によって、前記一つ以上の反応器から前記熱を除去し、スチームを製造する工程；

【 0 0 1 2 】

(i v) 前記ディーゼル留分の少なくとも一部を水素異性化し、その流動点を低下させる工程； 10

【 0 0 1 3 】

(v) 前記工程 (i) および (i i i) のいずれかまたは両方において製造された前記スチームの少なくとも一部をタールサンド地層中に送って、前記ピチューメンを熱浸漬し、その粘度を低減する工程；

【 0 0 1 4 】

(v i) 前記地層から前記ピチューメンを取り出すことによって、前記ピチューメンを生産する工程；

【 0 0 1 5 】

(v i i) 前記ピチューメンを品質向上して、ヘテロ原子化合物含有ディーゼル燃料留分を含む低沸点炭化水素とする工程； 20

【 0 0 1 6 】

(v i i i) 前記ピチューメンディーゼル燃料留分を水素化処理して、そのヘテロ原子含有量を減少させる工程；および

【 0 0 1 7 】

(i x) 前記処理されたディーゼル燃料留分のそれぞれについて、その少なくとも一部を組み合わせる工程を含む。

【 0 0 1 8 】

水素化処理を行うと、不飽和芳香族化合物および金属化合物の量も減少する。先に述べたピチューメンディーゼル留分とは、コーキングや分留をはじめとするピチューメンの品質向上により製造されたディーゼル燃料留分を意味する。タールサンド層は、好ましくは、少なくとも一つの油井によって貫通されるドレナージュエリアを有する地下または地中の地層であり、軟化され粘度の低下したピチューメンは、この油井を介して地層から取り出すことにより生産される。 30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

ピチューメンの品質向上で得られる液体生成物（ディーゼル留分など）はノルマルパラフィンが少ない。その結果、ピチューメンの品質向上から回収されるディーゼル留分のセタン価は、典型的には約 35 ~ 45 の範囲である。この値は、大型路上車用ディーゼル燃料には十分である可能性もあるが、他のディーゼル燃料について望まれる値よりは小さい。従って、ピチューメン由来のディーゼル留分を混合成分、例えばより高いセタン価を有するディーゼル留分とブレンドする。ピチューメンのコーキングにより製造されたピチューメンディーゼル留分を水素化処理して、芳香族化合物並びに金属およびヘテロ原子（硫黄、窒素等）化合物を除去することにより、混合材として有用な処理されたディーゼル留分を製造する。ガス転化プロセスで製造された高セタン価のディーゼル留分を 1 種以上の処理されたディーゼル留分とブレンドして、ディーゼル燃料材を製造する。適当な添加剤パッケージとディーゼル燃料材の混合物を形成することにより、ディーゼル燃料を製造する。本明細書中で使用される「水素化処理」という用語は、ヘテロ原子（例えば、硫黄および窒素）や金属の除去、芳香族化合物の飽和および任意に脂肪族不飽和化合物の飽和に 40 50

対して活性な1種以上の触媒の存在下で、水素または水素含有処理剤ガス中の水素を原料と反応させるプロセスを意味する。そのような水素化処理触媒には、任意の従来の水素化処理触媒、例えば、少なくとも1種の第VII族金属触媒成分、好ましくはFe、CoまたはNiのうちの少なくとも1つ、並びに好ましくは少なくとも1種の第VI族金属触媒成分、好ましくはMoおよびWを、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナのような高表面積担体材料に担持してなる水素化処理触媒が包含される。他の適当な水素化処理触媒は、ゼオライト成分を含有する。水素化処理条件は周知であり、原料および触媒にもよるが、約450 までの温度および3,000 psigまでの圧力を含む。ピチューメンはタールサンドから生産される。タールサンドとは、ピチューメン状の特に重質の油を、それを経済的に生産する、またはより有用かつより低沸点の生成物に精製または品質向上するの

10

【0020】

ピチューメンの品質向上には、分留並びに水素および/または触媒の存在下または不在下で分子構造の少なくとも一部を変化させる1つ以上の転化操作が含まれる。ピチューメンの転化には、接触または非接触分解、および水素が反応体である水素処理操作（水素化処理分解、水素化処理および水素異性化など）が含まれる。より典型的にはコーキングを分解に使用し、触媒の存在なしに、ピチューメンを低沸点物質とコークスに分解する。コーキングは、低沸点炭化水素が製造されるディレードコーキング、流動コーキング、接触

20

【0021】

合成ガスを製造するために使用される天然ガスは、典型的には、また好ましくは、ピチューメン鉱区または近くのガス井から得られる。典型的には、タールサンド層中またはその近傍に豊富な天然ガス源が見いだされる。天然ガスのメタン含有率が高いと、合成ガスの製造に理想的な天然燃料になる。天然ガスが92+モル%ものメタンを含有することも珍しくなく、残りは主にC₂+炭化水素、窒素およびCO₂である。従って、天然ガスは合成ガスの製造に理想的な、比較的クリーンな燃料であり、典型的にはタールサンド層に付随して、またはその近傍で大量に見いだされる。必要であれば、ヘテロ原子化合物（特にHCN、NH₃および硫黄）を除去してクリーンな合成ガスを形成し、次いでそれを炭化水素合成ガス反応器に送る。合成ガス製造において、ガス中に存在するC₂~C₅炭化水素が残留する可能性もあるが、それらは典型的にはLPG用として分離される。一方、C₅+炭化水素は凝縮除去され、これはガス井凝縮物として知られる。高級炭化水素、硫黄およびヘテロ原子化合物、並びに場合によっては更に窒素およびCO₂の分離後に残留するメタンリッチガスを、燃料として合成ガス発生器に送る。合成ガスを製造する公知の方法としては、部分酸化、接触水蒸気改質、水性ガスシフト反応およびそれらの組み合わせが挙げられる。これらの方法には、気相部分酸化(GPOX)、自己熱改質(ATR)、流動床合成ガス製造(FBSG)、部分酸化(POX)、接触部分酸化(CPO)および水蒸気改質が包含される。ATRおよびFBSGでは、部分酸化および接触水蒸気改質が利用される。これらの方法およびそれらの優劣に関する総説は、例えば、特許文献3に見いださる。合成ガスプロセスは極めて発熱的であり、反応器から送り出される合成ガスが、例えば2000°F程度という高温且つ50気圧もの圧力であることも珍しくない。反応器から送り出される高温合成ガスは、水との間接的熱交換により冷却される。これにより、実質量の高圧(例えば、600~900/2000 psia)スチームが、約490~535/635~700°Fのそれぞれの温度で製造する。これを更に加熱しても

30

40

50

よい。必要であれば、このスチームを圧縮してタールサンド層中に送り、ピチューメンを加熱軟化させてその粘度を低下させることにより、ピチューメンの生産を促進する。合成ガスおよび炭化水素の製造反応は、いずれも極めて発熱的である。炭化水素合成反応器の冷却に用いる水は、典型的には中圧スチームを生成する。これを、本発明の全プロセス中のピチューメン生産またはその他の操作で使用することが可能である。

【0022】

合成ガスを、必要であればクリーンアップを行った後炭化水素合成反応器に送り、そこでフィッシャー・トロプシュ型触媒の存在下で H_2 とCOを反応させることにより、軽質および重質留分を含む炭化水素を製造する。軽質（例えば、 $700^\circ F$ -）留分は、ディーゼル燃料の範囲で沸騰する炭化水素を含有する。ディーゼル燃料留分は、 $250 \sim 700^\circ F$ 程度の広い温度範囲で沸騰する可能性があるが、ある種の用途では $350 \sim 650^\circ F$ が好ましい。 $500 \sim 700^\circ F$ の合成ディーゼル燃料炭化水素は、セタン価、流動点および凝固点が最も高く、より軽質の約 $500^\circ F$ -の部分は、ディーゼル燃料に良好な潤滑性を付与する酸素化物が比較的多い。より軽質のディーゼル物質を水素異性化すると酸素化物が除去される。一方、より重質の物質を水素異性化してその流動点および凝固点を低下させると、セタン価が減少する可能性がある。従って、少なくとも、合成ガスにより製造された $500 \sim 700^\circ F$ ディーゼル留分は、温和な条件で水素異性化して、セタン価の減少を最小限に抑えつつその流動点を低下させる。温和な水素異性化は、典型的には、約 $100 \sim 1500$ psig および $500 \sim 850^\circ F$ の圧力および温度条件下で行われる。このことは公知であり、例えば、参照によりその開示内容が本明細書に組み入れられるものとする特許文献4に開示されている。フィッシャー・トロプシュガス転化プロセスにより製造されるディーゼル留分炭化水素生成物のセタン価は、温和な水素異性化の後、 $65 \sim 75+$ の値をとりうるが、高セタン価物質のほとんどは、より高沸点の $500 \sim 700^\circ F$ 炭化水素中に存在する。ディーゼル油の製造を最大にすることが望まれる場合、ガス転化ディーゼル留分の全部または大部分、少なくとも、ガス転化により製造された高セタン価のより重質のディーゼル留分（例えば、 $500 / 550 \sim 700^\circ F$ ）を、ピチューメンから製造された水素処理ディーゼル留分とブレンドする。本発明の方法においてディーゼル油の製造を最大にするためには、合成ガスから製造された重質（例えば約 $700^\circ F$ +）炭化水素留分を水素異性化し、ディーゼル燃料範囲で沸騰する炭化水素をより多く製造する。

【0023】

下記の表は、チタニアを含有するシリカおよびアルミナ担体成分に、コバルト触媒成分を担持してなる触媒を利用するスラリーフィッシャー・トロプシュ炭化水素合成反応器の典型的な炭化水素製造物分布を、沸点範囲に沿って示したものである。

【0024】

【表1】

| スラリー炭化水素合成反応器からの 生成物の分布（重量%） | |
|---------------------------------|----|
| IBP(C_5) $\sim 320^\circ F$ | 13 |
| 320 $\sim 500^\circ F$ | 23 |
| 500 $\sim 700^\circ F$ | 19 |
| 700 $\sim 1050^\circ F$ | 34 |
| 1050 $^\circ F$ + | 11 |

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

表中のデータからわかるように、全ディーゼル留分は42重量%よりも多い。500～700°Fの高セタン価留分は、生成物全体の19重量%であり、またディーゼル留分としての留分全体の45重量%よりも多い。示されていないが、留分全体(C5～400°F)は、生成物全体の約18～20重量%である。ディーゼル油の製造を最大にする場合、700°F+のワックス質留分を、中間留出範囲で沸騰する炭化水素に転化する。700°F+のワックス質留分の水素異性化には、温和な水素化分解(特許文献5を参照されたい。ここでは、700°F+留分の水素異性化により、50%が低沸点炭化水素に異性化されている)が含まれることは、当業者の知るところである。従って、所望により、より重質の700°F+の留分の全部または一部を水素化分解および水素異性化に付して、更なるディーゼル物質を製造することも可能である。図面を参照すれば、本発明に対する理解が更に深まる。

10

【 0 0 2 6 】

図1を参照すると、ピチューメン生産設備12に隣接して、またはその近傍に、ガス転化設備10が配置される。これは、地下層からピチューメンを生産し、ライン22を介してそれを輸送する。生産設備12には、地下のタールサンド地層、並びにスチームをその地層中に注入し、軟化させたピチューメンをポンプで汲み出し、生産したピチューメンからガスおよび水を分離する手段(図示せず)が含まれる。典型的には、ピチューメンは次いで、親和性のある希釈剤で希釈され、パイプラインによって品質向上設備に輸送される。メタン含有天然ガスおよび空気または酸素を、それぞれライン16および18を介してガス転化設備に送る。ガス転化設備により合成ガスを製造し、次いで合成ガスを、少なくとも一つまたは二つの炭化水素合成反応器において、重質および軽質炭化水素に転化する。この軽質炭化水素には、ディーゼル油範囲で沸騰する炭化水素が含まれる。ガス転化設備により、更に、高圧および中圧スチーム、水、燃料として有用なテールガス並びに任意に水素も製造される。ガス転化設備で得られる高圧スチームは、ピチューメンの生産を促進するためにライン20を介してタールサンド層に送られる。高セタン価ディーゼル留分は、ライン28を介してガス転化設備から取り出され、ライン30に送られる。品質向上設備においては、分留、コーキングおよび水素化処理によりピチューメンを品質向上し、ディーゼル留分を製造する。このディーゼル留分は、ライン26を介して取り出されライン30に送られる。高セタン価のガス転化ディーゼル留分と低セタン価のピチューメンディーゼル油を、30中で混合し、両方のディーゼル留分を含む混合物を形成する。この混合物は、ライン32を介して、ディーゼル材としてタンク設備(図示せず)に送られる。水素化処理用の水素は、ライン24を介して14に送られる。簡潔にするために、他のプロセスストリームは示されていない。

20

30

【 0 0 2 7 】

次に図2について説明する。この実施形態では、ガス転化設備10には、合成ガス生成装置32、少なくとも1台の炭化水素合成反応器(図示せず)を含む炭化水素合成反応装置34、重質炭化水素留分水素異性化装置36、ディーゼル留分水素異性化装置38、分留カラム40および水素製造装置41が含まれる。処理されて、ヘテロ原子(特に硫黄)化合物およびC₂～C₃+炭化水素が除去された天然ガスは、ライン42を介して合成ガス生成装置32に送られる。好ましい実施形態においては、天然ガスは極低温で処理され、ヘテロ原子化合物およびC₂～C₃+炭化水素に加えて、窒素およびCO₂が除去されている。酸素または空気、好ましくは酸素設備からの酸素は、ライン44を介して合成ガス生成器に供給される。水または水蒸気は、任意に、ライン46を介して合成ガス生成器に送られる。生成器で製造された高温の合成ガスは、ライン49を介して装置に入る水との間接的熱交換(示されない)によって冷却される。これにより高圧スチームが製造される。その全てまたは一部を、ライン50を介してピチューメン生産設備に送り、ピチューメンの生産を促進してもよい。このスチームの圧力および温度は、2000/2200 psiaおよび635/650°F程度とすることができる。ピチューメンの生産に使用する前に、このスチームを更に加熱してもよい。低温の合成ガスは、ライン48を介して、

40

50

装置 3 2 から炭化水素合成装置 3 4 に送られる。合成ガスのスリップストリームは、ライン 5 2 を介して取り出され、水素製造装置 4 1 に送られ、そこでガスから水素が製造され、ライン 5 4 を介して重質炭化水素の水素異性化装置 3 6 に送られる。装置 4 1 においては、(i) 物理的分離手段 (圧力スイング吸着 (P S A) 、温度スイング吸着 (T S A) 、膜分離など) および (i i) 化学的手段 (水性ガスシフト反応器など) のうち一種以上によって、合成ガスから水素が製造される。合成ガス生成器の能力が不十分なためにシフト反応器を用いる場合でも、水素の純粋ストリームをシフト反応器のガス流出物から分離するのに、物理的分離手段が用いられる。水素を製造するための物理的分離手段は、通常、水性ガスシフト反応などの化学的手段が用いられるか否かに関係なく、水素を合成ガスから分離するのに用いられ、望ましい純度 (例えば少なくとも約 9 0 %) の水素が得られる。モレキュラーシーブを用いる T S A または P S A は、純度 9 9 + % の水素ストリームを製造することができ、膜分離は、典型的には少なくとも純度 8 0 % の水素を製造する。C O リッチなオフガスは、T S A または P S A においては吸着パーズガスと呼ばれることがあり、膜分離においてはしばしば非透過ガスと呼ばれる。好ましい実施形態においては、合成ガス生成器により、炭化水素合成反応、および物理的分離手段による、水素異性化に必要な水素の少なくとも一部の製造の両方に十分な合成ガスが製造される。そのため、水性ガスシフト反応器は必要とされない。物理的分離手段を用いて合成ガスから水素を製造することにより、水素が減少し、C O リッチな H₂ と C O の混合物からなるオフガスと共に、比較的純粋な水素が提供される。この C O リッチオフガスは、ライン 5 6 を介して 4 1 から取り出され、燃料として使用されるか、炭化水素合成装置 3 4 に供給される。可能であれば、合成ガスから水素を製造する場合、ガス中の H₂ 対 C O のモル比が化学量論量よりも高く、C O リッチオフガスの少なくとも一部が回収され、ライン 5 6 を介してライン 4 8 に戻されることが好ましい。プロセスを調節して、炭化水素合成反応器に戻される C O リッチオフガスを、3 4 に送られる合成ガス中の H₂ 対 C O のモル比が概ね化学量論比となるよう調節するのに十分な量とすることが特に好ましい。これにより、燃料として燃焼することにより有用な C O を浪費することが回避される。(P S A) 、(T S A) 、膜分離または水性ガスシフト反応のうち一種以上によって合成ガスから水素を製造することは公知であり、特許文献 6 および特許文献 7 に開示される。他の好ましい実施形態では、分離された水素の一部を、ライン 5 8 を介してライン 5 4 から取り出し、(i) ピチューメン品質向上設備 (十分に近接していれば) (反応水素を提供し、ピチューメンを水素化転化するため、特にピチューメンディーゼル留分を水素化処理するため) ; および (i i) 水素異性化装置 3 8 (少なくとも重質ガス転化ディーゼル留分を温和な条件で水素異性化し、セタン価に及ぼす影響を最小限に抑えつつ流動点を低下させるため) のうちの 1 つ以上、好ましくは少なくとも装置 3 8 に送る。炭化水素合成反応装置 3 4 において、合成ガス中の H₂ および C O が、適切な炭化水素合成触媒、好ましくはコバルト触媒成分が担持されてなる炭化水素合成触媒の存在下に反応して、軽質留分および重質留分を含む炭化水素が生成する。合成反応は高度に発熱性であり、反応器の内部を冷却しなければならない。これは、冷却水により望ましい反応温度を維持する、反応器内の熱交換手段、例えば管 (図示せず) によって達成される。これにより冷却水は、典型的には、例えば 1 5 0 ~ 6 0 0 p s i a および 2 5 0 ~ 4 9 0 ° F の圧力および温度を有する中圧スチームに転化される。かくして冷却水は、ライン 6 0 を介して装置に入り、合成反応器 (図示せず) の内部を冷却し、ライン 6 2 を介して送り出される中圧スチームに変化する。このスチームの全てまたは一部を、ピチューメンの生産、ガス転化プロセスのユーティリティ、分留などにも用いてよい。ピチューメン品質向上設備が十分に近接している場合には、このスチームの全てまたは一部をピチューメン品質向上装置に送り、そこでそれを、発電、分留のための熱供給、コーカーからのコークスの取り出しなどに用いてもよい。この中圧スチームを、ピチューメンの生産に用いる前に過熱状態の品質まで加熱することが好ましい。重質炭化水素留分 (例えば、7 0 0 ° F +) はライン 7 4 を介して 3 4 から取り出され、水素異性化装置 3 6 に送られ、水素異性化および温和な水素化分解に付される。これにより、重質炭化水素の一部が、ディーゼル油範囲で沸騰する炭化水素を含む低沸点炭化水

素に転化される。軽質炭化水素留分（ 700°F -）はライン64を介して34から取り出され、温和な水素異性化装置38に送られる。水素異性化反応の水素は、ライン37を介して38に入る。この軽質留分は、この留分中に酸素化物を保持することが望ましいか否に依存して、全ディーゼル留分中の 500°F -の炭化水素を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい（特許文献4参照）。炭化水素合成反応のガス状生成物には、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ +炭化水素（ナフサ沸点範囲および軽質ディーゼル油の沸点範囲で沸騰する炭化水素を含む）、水蒸気、 CO_2 および未反応合成ガスが含まれる。この蒸気は、一つ以上の段（図示せず）で冷却され、その間に水および $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$ +炭化水素が凝縮されて、ガスの残りの部分から分離され、ライン64を介して反応器から送り出される。水はライン66を介して排出され、液体の軽質炭化水素はライン70を介して排出される。これらの軽質炭化水素は、ナフサおよびディーゼル油の範囲で沸騰する炭化水素を含み、ライン80に送られる。水は、冷却（高温の合成ガスの冷却を含む）、スチーム発生などのために使用することが可能である。残留する未凝縮ガスには、主にメタン、 CO_2 、少量の C_3 -軽質炭化水素および未反応合成ガスが含まれる。このガスをライン72を介して取り出し、ボイラーを加熱するための燃料として用いて、発電、ピチューメンの促進およびその品質向上等のためのスチームを製造・加熱する。ライン66を介して取り出された水についても、その全部または一部を、加熱してこれらのいずれかの目的のためのスチームとしてもよく、適当な水に富んだ水源が利用できない場合、好ましくは、少なくとも、高温の合成ガスを冷却してピチューメン生産用高圧スチームを発生させるために使用することが可能である。水素異性化された重質留分は、ライン76を介して36から取り出され、ライン80に送られる。緩やかに水素異性化されたディーゼル物質は、ライン78を介して38から取り出され、ライン80に送られ、そこで水素異性化された重質留分と混合される。この混合物は、ライン70からの凝縮された軽質炭化水素と共に分留器40に送られる。40で製造される留分には、ナフサ留分82、ディーゼル留分84および潤滑油留分86が含まれる。分留器中に C_3 -炭化水素が存在していれば、ライン88を介して取り出され、燃料として使用される。任意に、潤滑油留分の全てまたは一部を、ライン89を介して水素異性化装置36にリサイクルして戻し、ディーゼル油範囲で沸騰する炭化水素に転化して、ディーゼル油の全製造量を増大させることも可能である。

【0028】

本発明を実施するのに有用なピチューメン品質向上設備14の実施形態を図3に示す。これには、常圧パイプスチル90、減圧分留装置92、流動コーカー94、軽油水素化装置96、ナフサ/中間留出油混合物の水素化装置98並びに留出油分留装置100が含まれる。ピチューメンは、ライン22を介してピチューメン生産設備から常圧パイプスチル90に送られる。分留装置90において、より重質の $650 \sim 750^{\circ}\text{F}$ +炭化水素から、より軽質の $650 \sim 750^{\circ}\text{F}$ -炭化水素が分離され、ライン102を介して水素化处理装置98に送られる。 $650 \sim 750^{\circ}\text{F}$ +炭化水素は、ライン104を介して減圧分留装置92に送られる。92では、90で製造されたより重質の留分が、 1000°F -の重質軽油留分と、 1000°F +のボトムに分離される。ボトムは、ライン106を介して流動コーカー94に送られ、重質軽油留分は、ライン108および110を介して軽油水素化处理装置96に送られる。流動コーカー94は、 1000°F +の留分が高温コークス粒子に接触して、より低沸点の炭化水素とコークスに熱分解される非触媒的な装置である。コークスは、ライン112を介してコーカーのボトムから排出される。示されていないが、このコークスを、一部燃焼させて約 $900 \sim 1100^{\circ}\text{F}$ のピチューメン分解温度まで加熱する。これにより、コークスの一部を消費し、残留する高温のコークスをコーカーに送り戻して、熱分解のための熱を提供する。コーカーで製造されたより低い沸点の炭化水素には、ナフサ、中間留出油および重質軽油が含まれる。所望のディーゼル油範囲で沸騰する 700°F -の炭化水素を含むこれらのより低沸点の炭化水素は、ライン114および102を介して水素化处理装置98に送られる。 700°F +の軽油は、ライン110を介して軽油水素化处理装置96に送られる。水素または水素含有処理ガスは、ライン116および118を介して水素化处理装置に送られる。水素化装置において、硫

10

20

30

40

50

黄および芳香族に耐性がある適切な水素化触媒の存在下に、炭化水素が水素と反応し、ヘテロ原子（例えば硫黄および窒素）化合物、不飽和芳香族および金属が除去される。軽油留分は、これらの望ましくない化合物を、留出燃料留分よりも多く含んでいるので、より過酷な水素化処理が必要である。水素化処理された軽油は、水素化処理装置 96 から取り出され、ライン 120 を介して送られ、輸送に供すべく保存されるか、更なる品質向上操作に付される。水素化処理された 700 °F - の炭化水素は、ライン 122 を介して水素化処理装置 98 から分留装置 100 に送られ、軽質ナフサ留分とディーゼル留分に分離される。ナフサはライン 124 を介して取り出され、ディーゼル油はライン 126 を介して取り出される。ガス転化設備から得られたより高セタン価のディーゼル油がライン 84 からライン 126 に送られて、これら 2 種のディーゼル油からなる混合物が形成され、分留装置 100 から取り出されたピチューメンディーゼル留分よりも高いセタン価を有するディーゼル燃料材が生成する。このブレンドされたディーゼル燃料材は貯蔵設備に送られる。

10

【0029】

炭化水素合成触媒は周知であり、触媒金属成分を、一種以上の触媒金属担体成分（一種以上の適切なゼオライト成分を含んでいても、含んでいなくてもよい）と複合化することによって調製される。これは、イオン交換、含浸、初期湿潤または複合化によって、或いは溶融塩から、触媒前駆体を形成することによって行う。このような触媒には、典型的には、少なくとも一種の無機耐火性金属酸化物担体物質（例えばアルミナ、非晶質、シリカ - アルミナ、ゼオライトなど）に担持または複合化された、少なくとも一種の第 V I I I 族触媒金属成分からなる複合物が含まれる。本明細書で参照する元素族は、非特許文献 1 に見出されるものである。コバルト、またはコバルトおよびレニウム触媒成分を含む触媒は、特にチタニア成分と複合化されると、合成ガスからの脂肪族炭化水素の製造を最大にすることが知られており、鉄触媒は、より多量の脂肪族不飽和物を製造することが知られている。これらおよび他の炭化水素合成触媒およびその特性、並びに運転条件は周知であり、文献および特許に開示されている。

20

【0030】

本発明を実施するに際して、種々の他の実施形態および変更形態は、上記された本発明の範囲および精神から逸脱することなく、当業者に自明であり、また当業者により容易に実施されると解される。従って、本明細書に添付される請求の範囲は、上記の正確な記載に限定されるものではなく、むしろ請求の範囲は、本発明が属する分野の当業者によりその均等物として扱われるすべての特徴および実施形態を含めて、本発明に帰属する特許を受けることができる新規性の特徴をすべて包含するものとみなされる。

30

【図面の簡単な説明】**【0031】**

【図 1】本発明の統合ピチューメン生産 / ガス転化プロセスについての簡単なブロック流れ図である。

【図 2】本発明を実施する際に有用なガス転化プロセスの流れ図である。

【図 3】本発明を実施する際に有用なピチューメン品質向上プロセスのブロック流れ図である。

40

フロントページの続き

| | | | |
|--------------------------------|--|---------------|-------|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| C 1 0 G 7/00 (2006.01) | | C 1 0 G 7/00 | |
| C 1 0 G 9/32 (2006.01) | | C 1 0 G 9/32 | |
| C 1 0 G 45/02 (2006.01) | | C 1 0 G 45/02 | |
| C 1 0 G 45/44 (2006.01) | | C 1 0 G 45/44 | |
| C 1 0 G 69/06 (2006.01) | | C 1 0 G 69/06 | Z A B |
| C 1 0 L 1/08 (2006.01) | | C 1 0 L 1/08 | |

(72)発明者 マトゥーロ, マイケル, ジェラルド
 アメリカ合衆国, ニュージャージー州 0 8 5 3 0 , ランバートビル, ヨーク ストリート 4 1

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 Fluid 6 , 1 9 8 9 年 , p.343-350
 Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. , 2 0 0 0 年 , 45(4) , p.599-602
 Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem. , 1 9 8 9 年 , 34(4) , p.1149-1159
 Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. , 1 9 8 6 年 , 25(4) , p.505-511
 Oil Gas J. , 1 9 8 1 年 , 79(22) , p.102-105

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C10C 3/16
 C10C 3/02
 C10C 3/06
 C10G 1/00
 C10G 2/00
 C10G 7/00
 C10G 9/32
 C10G 45/02
 C10G 45/44
 C10G 69/06
 C10L 1/08
 CAplus(STN)
 Science Direct
 JST7580(JDream2)
 JSTPlus(JDream2)