

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成21年2月12日(2009.2.12)

【公表番号】特表2008-524413(P2008-524413A)
 【公表日】平成20年7月10日(2008.7.10)
 【年通号数】公開・登録公報2008-027
 【出願番号】特願2007-547355(P2007-547355)
 【国際特許分類】

C 1 0 G 67/04 (2006.01)
 C 1 0 G 1/04 (2006.01)
 C 1 0 G 7/00 (2006.01)
 C 1 0 G 47/26 (2006.01)
 C 1 0 G 45/16 (2006.01)

【F I】

C 1 0 G 67/04
 C 1 0 G 1/04
 C 1 0 G 7/00
 C 1 0 G 47/26
 C 1 0 G 45/16

【手続補正書】

【提出日】平成20年12月19日(2008.12.19)

【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】

下記の工程を含むことを特徴とする、重質および超重質原油、蒸留残渣、接触法に由来する“重質油”、“熱タール”、“オイルサンド”由来の瀝青、各種性質を有する石炭およびブラックオイルとして知られている炭化水素起源の他の高沸点投入物から選ばれた重質投入物の、少なくとも以下の3つのプロセス単位：脱瀝(SDA1)、スラリー相中での触媒による水素化転換(HT1)、蒸留またはフラッシング(D))の組合せ使用による転換方法：

前記重質投入物を溶媒の存在下の脱瀝区域(SDA1)に送って、2つの流れであって、脱瀝オイル((SDA1)からのDAO 1)からなる1つの流れと、アスファルテン類を含有する他の流れとを得る工程；

脱瀝区域(SDA1)から出て来る脱瀝オイル((SDA1)からのDAO 1)からなる流れを適切な水素添加触媒と混合し、そのようにして得られた混合物を水素化処理区域(HT1)に送り、該区域に水素または水素とH₂Sを含有する混合物を導入する工程；

脱瀝区域(SDA1)から出て来るアスファルテン類からなる流れを適切な水素添加触媒と混合し、そのようにして得られた混合物を第2の水素化処理区域(HT2)に送り、該区域に水素または水素とH₂Sを含有する混合物を導入する工程；

水素化処理区域(HT1)からの反応生成物を前記分散相中の触媒と一緒に含有する流れおよび前記第2の水素化処理区域(HT2)からの反応生成物を前記分散相中の触媒と一緒に含有する流れの双方を1以上の蒸留またはフラッシング工程(D)に送り、それによって、前記2つの水素化処理反応(HT1およびHT2)において生成したガス類を含むより揮発性の画分を蒸留残渣(タール)またはフラッシング単位から出て来る液体から分離する工程；

分散相中の触媒を含有し、さらに前記投入物の脱金属化によって生成した高含有量

の硫化金属類を含む前記蒸留残渣(タール)またはフラッシング単位から出て来る液体を溶媒の存在下の第2の脱瀝区域(SDA2)に送って、2つの流れであって、脱瀝オイル((SDA2由来)のDAO 2)からなる1つの流れと、アスファルテン類からなる他の流れとを得；排水が存在しない限り、前記アスファルテンからなる流れの一部を水素化処理区域(HT1)に再循環させ、他の一部を第2の水素化処理区域(HT2)に再循環させる工程。

【請求項2】

水素化処理区域(HT1)に再循環させる第2脱瀝区域(SDA2)から得られたアスファルテンの一部と第2の水素化処理区域(HT2)に再循環させる一部の質量比が、8/1~1/1である、請求項1記載の方法。

【請求項3】

水素化処理区域(HT1)に再循環させる一部と第2の水素化処理区域(HT2)に再循環させる一部との質量比が、4/1~2/1である、請求項2記載の方法。

【請求項4】

水素化処理区域(HT1)に再循環させる一部と第2の水素化処理区域(HT2)に再循環させる一部との質量比が約3/1である、請求項3記載の方法。

【請求項5】

前記水素化処理工程(HT1)を、380~470 の温度および3~30 MPaの圧力で実施する、請求項1記載の方法。

【請求項6】

前記脱瀝工程(SDA1)を、40~200 の温度および0.1~7 MPaの圧力で実施する、請求項1記載の方法。

【請求項7】

前記脱瀝工程(SDA1)の溶媒が、3~6個の炭素原子数を有する軽質パラフィンである、請求項1記載の方法。

【請求項8】

前記第2の脱瀝工程(SDA2)の溶媒が、3~6個の炭素原子数を有する軽質パラフィンである、請求項1記載の方法。

【請求項9】

前記第2の脱瀝工程(SDA2)を、40~160 の温度および0.1~6 MPaの圧力で実施する、請求項15に記載の方法。

【請求項10】

前記第2の水素化処理工程(HT2)を、360~450 の温度および3~30 MPaの圧力で実施する、請求項1記載の方法。

【請求項11】

前記水素添加触媒が、1種以上の遷移金属をベースとする容易に分解可能なプレカーサーまたは成形コンパウンドである、請求項1記載の方法。

【請求項12】

前記遷移金属がモリブデンである、請求項11記載の方法。

【請求項13】

存在する単数または複数の金属によって決定する水素化転換反応器(HT1およびHT2)中の触媒濃度が、350~100000 ppmである、請求項1記載の方法。

【請求項14】

水素化転換反応器(HT1およびHT2)中の前記触媒濃度が、5000~30000 ppmである、請求項13記載の方法。

【請求項15】

2つの水素化処理区域(HT1およびHT2)中の前記触媒濃度が、8000~15000 ppmである、請求項14記載の方法。

【請求項16】

水素化処理区域(HT1)の反応生成物と分散相中の触媒とを含有する流れおよび/または第2の水素化処理区域(HT2)の反応生成物と分散相中の触媒とを含有する流れを、1以上の

蒸留またはフラッシング工程に送る前に、高圧下に軽質および重質画分を得るような方法で実施する分離予備工程に供し、該重質画分のみを前記1以上の該蒸留工程(D)に送る、請求項1記載の方法。

【請求項17】

前記高圧分離工程から得られる軽質画分を、第2の水素化後処理区域に送り、それによってガス C_1-C_4 および H_2S を含有するより軽質の画分と、水素化処理ナフサおよび燃料油を含有するあまり軽質ではない画分とを製造する、請求項1.6記載の方法。

【請求項18】

第2脱瀝区域(SDA2)から出て来るアスファルテン類および排水流を含有する流れの画分を、適切な溶媒により処理区域に送って、生成物を固形物と液体画分に分離し、その後、液体画分から前記溶媒を分離し得る、請求項1記載の方法。

【請求項19】

前記排水流が、新鮮投入物に対し容量で0.5~10容量%の量で存在する、請求項1.8記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

(背景技術)

重質原油、“オイルサンド”由来の瀝青およびオイル残渣の液体生成物への転換は、本質的に2つの方法でなし得る：1つは専ら熱的方法であり、もう1つは水素添加処理による。

現在、全ての研究は、熱処理法が、副生成物、とりわけ、コークスのような副生成物(投入物に対して30質量%よりも幾分多い量で得られる)の廃棄および転換生成物の低い量に関連する問題を有することから、主として水素添加処理に取り組んでいる。

水素添加法は、水素および適切な触媒の存在下に投入物を処理することからなる。

現在商業化されている水素添加法は、固定床または沸騰床反応器を使用し、シリカ/アルミナ(または同等の材料)上に支持された1種以上の遷移金属(Mo、W、Ni、Co、Ru等)から一般的になる触媒を使用している。

固定床法は、とりわけ高割合のエーテロアトム(etheroatom)類、金属類およびアスファルテン類を含有する重質投入物を処理するのに、上記の汚染物が触媒の急速な失活をもたらすことから、考慮すべき問題を有している。

上記の投入物を処理するために、興味ある性能を有する沸騰床法が開発されたが、複雑で費用高である。

分散相中の触媒によって操作する水素化処理法は、上記固定床または沸騰床法を使用して見出された問題に対する魅力的な解決法であり得る。スラリー法は、事実、投入物に対して十分に柔軟性である利点と転換率および品質向上の点での高性能を兼ね備えており、技術的見地からは少なくとも原理的にははるかに簡単であることが判明している。

スラリー法は、極めて小さい平均寸法を有し且つ媒質中で効率的に分散する触媒粒子の存在に特徴を有する：このため、水素添加過程は、反応器のあらゆる部分においてより容易で迅速となる。コークスの形成は著しく低減し、投入物品質向上性は高い。

触媒は、十分に小さい寸法を有する粉末(米国特許第4303634号)として或いは可溶性プレカーサー(米国特許第5288681号)として導入し得る。後者の場合、触媒の活性形(一般的には、金属の硫化物)は、反応自体中または適切な予備処理後に、使用する化合物の熱分解によってその場で形成される(米国特許第4470295号)。

分散触媒を構成する金属は、一般に、1種以上の遷移金属(好ましくは、Mo、W、Ni、CoまたはRu)である。モリブデンおよびタンゲステンは、ニッケル、コバルトまたはルテニウムよりも明らかに満足し得る性能を有し、或いはバナジウムまたは鉄よりも幾分満足し

得る性能を有する(N. Panariti et al., Appl. Catal. A: Gen. 2000, 204, 203)。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

下降流および好ましくは上昇流方式のいずれかで操作し得る反応器に、水素を供給する。このガスは、反応器に種々の部分で供給し得る。

蒸留工程は、好ましくは、0.001~0.5MPa、好ましくは0.01~0.3MPaの範囲の低圧で操作する。

水素化処理工程(HT1)および第2の水素化処理工程(HT2)は、上述した範囲の条件で操作する1基以上の反応器から構成し得る。第1反応器内で生成した留出物の一部を同じ工程の後の反応器に再循環させ得る。

炭化水素または非炭化水素溶媒による抽出によって行なう脱瀝工程(SDA1)は、一般に、40~200 の範囲の温度および0.1~7MPaの圧力において実施する。

また、上記工程は、同じ溶媒により或いは異なる溶媒により操作する1以上の区域によって構成される；溶媒の回収は、多工程において未臨界条件または超臨界条件で実施し、そのようにして脱瀝オイルと樹脂類のさらなる分別を可能にする。

望ましくは、上記脱瀝工程の溶媒は、3~6個の炭素原子を有する、好ましくは4~5個の炭素原子を有する、より好ましくは5個の炭素原子を有する軽質パラフィン類の中から選択する。

炭化水素またはそうでない溶媒による抽出によって行なう第2の脱瀝工程(SDA2)は、一般に、40~160 の範囲の温度および0.1~6MPa (1~60気圧)の圧力において実施する。

望ましくは、上記脱瀝工程の溶媒は、3~6個の炭素原子を有する、好ましくは3~4個の炭素原子を有する、より好ましくは3個の炭素原子を有する軽質パラフィン類の中から選択する。

脱瀝オイル(DAO)からなる流れは、その現状のまま合成原油として使用し得、或いはハイドロクラッキング処理のための流動床による接触クラッキング処理用の投入物として使用し得る。