

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-520338

(P2020-520338A)

(43) 公表日 令和2年7月9日(2020.7.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 39/48 (2006.01)	C O 1 B 39/48	4 G O 7 3
B O 1 J 29/70 (2006.01)	B O 1 J 29/70	Z 4 G 1 6 9
B O 1 J 29/78 (2006.01)	B O 1 J 29/78	Z 4 H 1 2 9
B O 1 J 29/76 (2006.01)	B O 1 J 29/76	Z
C 1 O G 47/16 (2006.01)	C 1 O G 47/16	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-563487 (P2019-563487)	(71) 出願人	316017181
(86) (22) 出願日	平成30年5月1日 (2018.5.1)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(85) 翻訳文提出日	令和1年12月10日 (2019.12.10)		Saudi Arabian Oil Company
(86) 国際出願番号	PCT/US2018/030430		サウジアラビア国 31311 ダーラン
(87) 国際公開番号	W02018/212984		ビーオー ボックス 5000
(87) 国際公開日	平成30年11月22日 (2018.11.22)	(74) 代理人	100073184
(31) 優先権主張番号	62/507, 515		弁理士 柳田 征史
(32) 優先日	平成29年5月17日 (2017.5.17)	(74) 代理人	100123652
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 坂野 博行
(31) 優先権主張番号	15/790, 361	(74) 代理人	100175042
(32) 優先日	平成29年10月23日 (2017.10.23)		弁理士 高橋 秀明
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼオライト、その生成、および重質油をアップグレードするためのそれらの使用

(57) 【要約】

1 つ以上の実施形態によれば、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子は、2 nm以下の直径を有する複数の微細孔およびB E Aフレームワークタイプを含む微細孔性フレームワークを含み得る。ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子はまた、2 nm超、かつ50 nm以下の直径を有する複数のメソ細孔を含み得る。ゼオライト粒子は、水素化分解触媒に組み込まれ、前処理プロセスで重質油の分解に利用される。

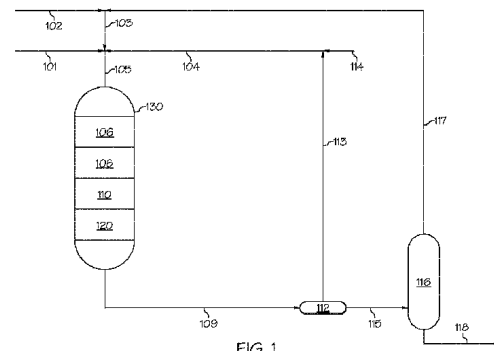


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子であって、
2 nm以下の直径を有する複数の微細孔およびB E Aフレームワークタイプを含む微細孔性フレームワークと、

2 nm超、かつ50 nm以下の直径を有する複数のメソ細孔と、
を含み、

前記ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、100 nm以下の粒子サイズを有する、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子。

【請求項 2】

前記ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、0.5 ~ 1.0 mL / gの細孔容積、または500 m² / g ~ 700 m² / gの表面積を有するか、または、5 nm ~ 15 nmの平均細孔サイズ、またはそれらの組み合わせを有する、請求項1に記載のナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子。

【請求項 3】

ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトを合成するための方法であって、

第1の混合物を、塩基または臭化セトリモニウムの中の1つ以上と組み合わせて第2の混合物を形成することであって、前記第1の混合物が、100 nm以下の粒子サイズを有する1つ以上のナノサイズのゼオライト粒子を含む、形成することと、

加熱時間にわたって前記第2の混合物を高温に加熱して前記ナノサイズのゼオライト粒子内にメソ細孔を形成することと、
を含む、方法。

【請求項 4】

少なくとも四級アンモニウム塩、シリカ源材料、アルミナ源材料、および水を組み合わせて前駆体混合物を形成することと、

前記前駆体混合物をオートクレーブして、前記第1の混合物の前記ナノサイズのゼオライト粒子を形成することと、

を含む方法によって前記第1の混合物を形成することをさらに含む、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

前記第1の混合物が、コロイド混合物である、請求項3または4に記載の方法。

【請求項 6】

メソ細孔を含む前記ナノサイズのゼオライト粒子が、

2 nm以下の直径を有する複数の微細孔およびB E Aフレームワークタイプを含む微細孔性フレームワークと、

2 nm超かつ、50 nm以下の直径を有する複数のメソ細孔と、
を含む、請求項3 ~ 5のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

1つ以上のナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子であって、

2 nm以下の直径を有する複数の微細孔およびB E Aフレームワークタイプを含む微細孔性フレームワークと、

2 nm超、かつ50 nm以下の直径を有する複数のメソ細孔と、
を各々含み、

前記ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、100 nm以下の粒子サイズを有する、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトと、

金属酸化物担体材料と、

1つ以上の金属触媒材料と、を含む、触媒。

【請求項 8】

前記金属酸化物担体材料が、アルミナを含む、請求項7に記載の触媒。

【請求項 9】

前記金属触媒材料のうちの１つ以上が、W、Mo、Ni、またはCoの酸化物または硫化物を含む、請求項７または請求項８に記載の触媒。

【請求項１０】

重質油をアップグレードするためのプロセスであって、

前記重質油を、１つ以上のナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子を含む水素化分解触媒と接触させることによって、前記重質油中の芳香族含有量を低減することを含み、１つ以上のナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、

２nm以下の直径を有する複数の微細孔およびBEAフレームワークタイプを含む微細孔性フレームワークと、

２nm超、かつ５０nm以下の直径を有する複数のメソ細孔と、を各々含み、

前記ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、１００nm以下の粒子サイズを有する、プロセス。

10

【請求項１１】

前記重質油を１つ以上の追加の水素化処理触媒と接触させることによって、前記重質油から金属、窒素、または硫黄のうちの１つ以上の少なくとも一部を除去することをさらに含む、請求項１０に記載のプロセス。

【請求項１２】

前記１つ以上の追加の水素化処理触媒が、モリブデンを含む水素化脱金属触媒、モリブデンおよびニッケルを含む遷移触媒、またはモリブデンおよびニッケルを含む水素化脱窒素触媒のうちの１つ以上を含む、請求項１０または請求項１１に記載のプロセス。

20

【請求項１３】

水素化処理システムであって、

水素化脱金属触媒、遷移触媒、または水素化脱窒素触媒のうちの１つ以上と、

前記水素化脱金属触媒、前記遷移触媒、または前記水素化脱窒素触媒のうちの前記１つ以上の下流に位置決めされた水素化分解触媒と、を含み、前記水素化分解触媒が、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子を含み、各ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、

２nm以下の直径を有する複数の微細孔およびBEAフレームワークタイプを含む微細孔性フレームワークと、

２nm超、かつ５０nm以下の直径を有する複数のメソ細孔と、を含み、

30

前記ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、１００nm以下の粒子サイズを有する、水素化処理システム。

【請求項１４】

前記水素化処理システムが、前記水素化脱金属触媒、前記遷移触媒、および前記水素化脱窒素触媒を含む、請求項１３に記載の水素化処理システム。

【請求項１５】

前記水素化脱金属触媒、前記遷移触媒、前記水素化脱窒素触媒が、充填床反応器内にある、請求項１３または１４に記載の水素化処理システム。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

40

【０００１】

本出願は、２０１７年１０月２３日に出願された米国実用特許出願第１５／７９０，３６１号および２０１７年５月１７日に出願され、「ZEOLITE BETA CATALYSTS, THE PRODUCTION THEREOF, AND THEIR USES FOR UPGRADING HEAVY OILS」と題された米国仮特許出願第６２／５０７，５１５の優先権を主張し、その内容全体が参照により組み込まれる。

【技術分野】

【０００２】

本開示は、ゼオライトに関し、より具体的には、触媒前処理プロセスを使用して、原油を含む重質油の処理に使用するために好適であり得るゼオライトに関する。

50

【背景技術】

【0003】

エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、および芳香族化合物、例えばベンゼン、トルエン、およびキシレンは、石油化学産業の大部分の基礎的な中間体である。それらは主に、石油ガスおよび、ナフサ、灯油、またはさらには軽油などの留出物の熱分解（「蒸気熱分解」または「蒸気分解」と呼ばれることもある）によって得られる。これらの中間体化合物はまた、軽油または残留物などの重質原料を転化する精製流動接触分解（FCC）プロセスによって生成され得る。例えば、プロピレン生成のための重要な供給源は、FCCユニットからの精製プロピレンである。しかしながら、軽油または残留物などの留出物供給原料は、通常限定され、精製装置内のいくつかの高価でエネルギー集約的な処理ステップから生じる。

10

【0004】

しかしながら、これらの基本中間体化合物の需要が増加するにつれて、石油ガスおよび留出物を原料として利用する伝統的な熱分解プロセス以外の他の生産源を考慮しなければならない。

【発明の概要】

【0005】

したがって、ブテンなどのこれらの中間石油化学製品の増え続ける需要に鑑みて、比較的低コストで大量に入手可能な他の種類の供給原料からこれらの中間化合物を生成するプロセスが必要である。本開示は、いくつかの実施形態において、原油などの重質油供給原料油の直接転化によって、本開示では「システム生成物」と称されることもある、これらの中間化合物を生成するプロセスおよびシステムで利用可能なゼオライトに関する。供給原料としての原油からの転化は、概して、他の供給原料材料よりも安価であるか、より広く入手可能であるか、またはその両方であるため、これらの中間化合物の生成において他の原料と比較して有益であり得る。

20

【0006】

1つ以上の実施形態によれば、重質油は、水蒸気分解により、ブテンなどの軽質オレフィンなどのシステム製品を形成するために分解され得る。ただし、重質油の蒸気分解は、コークスの増加につながる可能性があり、コークス除去のための精製操作の停止が必要になる場合がある。さらに、重質油中の比較的多量の芳香族化合物は、重質油の蒸気分解を引き起こして、望ましくない生成物および低軽質オレフィン含量を形成する可能性がある。場合によっては、重質油原料に存在する多環芳香族は、蒸気分解により転化できない場合がある。重質油原料を前処理して芳香族やその他の望ましくない種、例えば金属、硫黄、窒素のうちの1つ以上などを低減または除去すると、軽質オレフィンの生成が増加し、コーキングが減少し得ることが分かっている。1つ以上の実施形態によれば、そのような前処理は、芳香族化合物の水素化脱金属、水素化脱窒素、水素化脱硫、および水素化分解のうちの1つ以上を含み得る。

30

【0007】

従来の水素化処理触媒は、それらの比較的弱い酸性に少なくとも部分的に起因して、多環芳香族および飽和多環式種を効果的に転化しない場合がある。水蒸気分解で使用されるものなど、主要な分解成分としてゼオライトを有する水素化分解触媒は、従来の水素化処理触媒よりもはるかに強い酸性度を有し得、芳香族化合物の転化率を大幅に高めることができる。しかしながら、ゼオライトYおよびゼオライトベータなどの従来のゼオライト触媒の細孔開口部は、重質油原料の大きい分子がゼオライト内部に位置する活性部位に拡散するには小さすぎる場合がある。さらに、これらの従来のゼオライト触媒の比較的大きな粒子サイズは、重質油の触媒上の活性触媒部位へのアクセスを制限する可能性がある。

40

【0008】

この問題（すなわち、重質油流に存在する比較的大きい分子の芳香族化合物転化を増加させる問題）を解決する2つの方法は、ゼオライトの細孔サイズを大きくすること、およびゼオライトの粒子サイズを低減することであることが見いだされている。ナノサイズの

50

ゼオライトは、外部表面積を大幅に増加させ、分子の拡散経路を短くすることができ、また、ゼオライトにメソ細孔を添加すると、追加の活性部位が触媒活性に利用できるようになる。本明細書に記載されるように、1つ以上の実施形態において、ゼオライトにメソ細孔を組み込むことにより、細孔サイズの増大を達成することができる。1つ以上の実施形態によれば、本明細書に記載の特定のゼオライト製作技術により、粒子サイズの低減を達成することができる。

【0009】

本明細書に開示される実施形態によれば、ゼオライトベータは、比較的小さい粒子サイズ（例えば、100nm以下）を有し、メソ細孔を含む水素化分解触媒として生成および利用され得る。本明細書に記載されているように、いくつかの実施形態では、底床水素化分解触媒として現在記載されているゼオライトベータを用いて、水素化処理されたアラブ軽質原油の540 + 留分は、パラフィン含有率の高い軽留分に完全に転化し得る。

10

【0010】

1つ以上の実施形態によれば、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子は、2nm以下の直径を有する複数の微細孔およびBEAフレームワークタイプを含む微細孔性フレームワークを含み得る。ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子はまた、2nm超、かつ50nm以下の直径を有する複数のメソ細孔を含み得る。ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子は、100nm以下の粒子サイズを有し得る。

【0011】

別の実施形態によれば、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子は、第1の混合物を、塩基または臭化セトリモニウムの中の1つ以上と組み合わせて第2の混合物を形成することを含み得る方法によって合成され得る。第1の混合物は、100nm以下の粒子サイズを有する1つ以上のナノサイズのゼオライト粒子を含むことができる。方法は、加熱時間にわたって第2の混合物を高温に加熱してナノサイズのゼオライト粒子にメソ細孔を形成することをさらに含み得る。いくつかの実施形態では、方法は、少なくとも四級アンモニウム塩、シリカ源材料、アルミナ源材料、および水を組み合わせて前駆体混合物を形成することと、前駆体混合物をオートクレーブして、第1の混合物のナノサイズのゼオライト粒子を形成することと、を含む方法によって第1の混合物を形成することをさらに含み得る。

20

【0012】

別の実施形態によれば、触媒は、1つ以上のナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子、金属酸化物担体材料、および1つ以上の金属触媒材料を含み得る。ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子の各々は、2nm以下の直径を有する複数の微細孔およびBEAフレームワークタイプを含む微細孔フレームワークを含み得る。ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子の各々はまた、2nm超、かつ50nm以下の直径を有する複数のメソ細孔を含み得る。ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子は、100nm以下の粒子サイズを有し得る。

30

【0013】

別の実施形態によれば、重質油は、重質油を、1つ以上のナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子を含む水素化分解触媒と接触させることによって、重質油中の芳香族含有量を低減することを含み得るプロセスによってアップグレードされ得る。各ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子は、2nm以下の直径を有する複数の微細孔およびBEAフレームワークタイプを含む微細孔性フレームワークを含み得る。ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子の各々はまた、2nm超、かつ50nm以下の直径を有する複数のメソ細孔を含み得る。ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子は、100nm以下の粒子サイズを有し得る。

40

【0014】

別の実施形態によれば、水素化処理システムは、水素化脱金属触媒、遷移触媒、または水素化脱窒素触媒のうちの1つ以上を含み得、水素化脱金属触媒、遷移触媒、または水素化脱窒素触媒のうちの1つ以上の下流に位置決めされた水素化分解触媒をさらに含み得る

50

。水素化分解触媒は、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子を含み得、各ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子は、2 nm以下の直径を有する複数の微細孔およびB E Aフレームワークタイプを含む微細孔性フレームワークを含み得る。各ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子はまた、2 nm超、かつ50 nm以下の直径を有する複数のメソ細孔を含み得る。ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子は、100 nm以下の粒子サイズを有し得る。

【0015】

本開示に記載された技術のさらなる特徴および利点は、以下の詳細な説明に記載され、部分的には、明細書の記載から当業者に容易に明らかになるか、または以下の詳細な説明、特許請求の範囲、ならびに添付の図面を含む、本開示に記載される技術を実施することによって認識されるであろう。

10

【図面の簡単な説明】

【0016】

本開示の特定の実施形態の以下の詳細な説明は、同様の構造が同様の参照番号で示されている以下の図面と併せて読むことで、最もよく理解することができる。

【図1】本開示において記載される1つ以上の実施形態による、水素化脱金属(HDM)触媒、遷移触媒、水素化脱硫(HDS)/水素化脱窒素(HDN)触媒、および水素化分解触媒を含む前処理反応器を含む化学前処理システムの一般図であり、

【図2】本開示で説明される1つ以上の実施形態による、蒸気分解ユニットを含む図1の化学的前処理システムに続いて利用される化学処理システムの一般の図である。

20

【0017】

図1および2の簡略の概略図および説明のために、特定の化学処理操作の当業者に使用され、よく知られている多数のバルブ、温度センサ、電子コントローラなどは含まれない。さらに、例えば、空気供給、触媒ホッパー、および煙道ガス処理などの精製装置のような従来の化学処理操作に多くの場合含まれる付随する構成要素は、図示されていない。これらの構成要素は、開示された本実施形態の趣旨および範囲内にあることが分かるであろう。しかしながら、本開示に記載されているものなどの操作構成要素は、本開示に記載された実施形態に追加されてもよい。

【0018】

図面中の矢印は、プロセス流を指すことにさらに留意されたい。しかしながら、矢印は、2つ以上のシステム構成要素間でプロセス蒸気を移送するのに役立ち得る移送ラインを等価的に指してもよい。加えて、システムの構成要素に接続する矢印は、それぞれの所定のシステムの構成要素の流入口または流出口を定義する。矢印の方向は、矢印によって示される物理的移送ライン内に含まれる材料の流れの主な移動方向に概ね対応する。さらに、2つ以上のシステムの構成要素を接続しない矢印は、図示されたシステムから流出する生成物流または図示されたシステムに流入するシステム流入流を示す。生成物流は、付随する化学処理システムでさらに処理されてもよく、または最終製品として市販されてもよい。システム流入流は、付随する化学処理システムから移送される流れであってもよく、または未処理の原料流であってもよい。

30

【0019】

ここで、様々な実施形態をより詳細に参照し、そのいくつかの実施形態が添付の図面に示される。可能な限り、図面全体を通して同じまたは類似の部分の指すために同じ参照番号が使用される。

40

【発明を実施するための形態】

【0020】

本開示に一般的に記載されているのは、水素化処理触媒に組み込まれ得る、ゼオライトベータなどのB E Aフレームワークタイプのゼオライトなどのゼオライトの実施形態である。いくつかの実施形態では、水素化処理触媒を利用して、水蒸気分解または他の下流処理の前に起こり得る前処理プロセスで重質油中の芳香族を分解することができる。本開示はまた、そのようなゼオライトの生成方法、ならびに生成されたゼオライトの特性および

50

構造に関する。1つ以上の実施形態によれば、ゼオライト組成物は、比較的小さな粒子サイズを含み得、メソ多孔性を含み得る。このようなゼオライト材料は、本開示を通して「ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト」と称され得る。本開示を通して使用される場合、「ゼオライト」とは、規則的な結晶内空洞および分子寸法のチャネルを備えた微細孔含有無機材料を指す。ゼオライトの微細孔性構造（例えば、0.3 nm ~ 1 nmの細孔サイズ）は、大きな表面積と望ましいサイズ/形状選択性を与える可能性があり、これは触媒作用に有利であり得る。記載されているメソ多孔性ゼオライトには、例えば、アルミノケイ酸塩、チタノケイ酸塩、または純粋なケイ酸塩が含まれ得る。1つ以上の実施形態において、記載されるゼオライトは、微細孔（ゼオライトの微細構造に存在する）を含み得、メソ細孔をさらに含み得る。本開示全体で使用されるように、微細孔は、2 nm以下かつ0.1 nm以上の直径を有するゼオライト型構造内の細孔を指し、メソ細孔は、2 nm超、かつ50 nm以下の直径を有するゼオライト型構造内の細孔を指す。現在記載されているゼオライトは、ベータとして特徴付けられる（すなわち、アルミノケイ酸塩BEAフレームワークタイプを有する）。

10

20

30

40

50

【0021】

本開示において使用される場合、「反応器」は、任意に1つ以上の触媒の存在下で1つ以上の反応物間で1つ以上の化学反応が起こり得る容器を指す。例えば、反応器は、バッチ反応器、連続攪拌タンク反応器（CSTR）、またはプラグフロー反応器として動作するように構成されたタンクまたは管状反応器を含むことができる。反応器の例としては、固定床反応器、および流動床反応器などの充填床反応器が挙げられる。1つ以上の「反応ゾーン」を反応器に配置することができる。本開示において使用される場合、「反応ゾーン」は、反応器内で特定の反応が起こる領域を指す。例えば、複数の触媒床を有する充填床反応器は、複数の反応ゾーンを有することができ、各反応ゾーンは、各触媒床の面積によって画定される。

【0022】

本開示において使用される場合、「分離ユニット」は、プロセス流中で互いに混合される1つ以上の化学物質を少なくとも部分的に分離する任意の分離装置を指す。例えば、分離ユニットは、異なる化学種を互いに選択的に分離して、1つ以上の化学留分を形成することができる。分離ユニットの例としては、蒸留カラム、フラッシュドラム、ノックアウトドラム、ノックアウトポット、遠心分離機、濾過装置、トラップ、スクラバー、膨張装置、膜、溶媒抽出装置が挙げられるが、これらに限定されない。本開示に記載された分離プロセスは、1つの一貫性のある化学的成分の全てを別の化学的構成成分の全てから完全に分離することはできないことを理解されたい。本開示に記載された分離プロセスは、異なる化学成分を互いに「少なくとも部分的に」分離し、明示していないとしても、分離は部分的な分離のみを含み得ることを理解されたい。本開示で使用される場合、1つ以上の化学構成成分をプロセス流から「分離して」新しいプロセス流を形成することができる。一般に、プロセス流は、分離ユニットに流入し、所望の組成の2つ以上のプロセス流に分割、または分離されてもよい。さらに、いくつかの分離プロセスでは、「軽質留分」および「重質留分」が分離ユニットから流出してもよく、一般に軽質留分流は、重質留分流よりも低い沸点を有する。

【0023】

「反応流出物」は、一般に、特定の反応または分離に続いて分離ユニット、反応器、または反応ゾーンから流出する流れを指し、一般に、分離ユニット、反応器、または反応ゾーンに流入した流れとは異なる組成を有することを理解されたい。

【0024】

本開示において使用される、「触媒」は、特定の化学反応の速度を増加させる任意の物質を指す。本開示に記載された触媒は、限定されるものではないが、水素化脱金属、水素化脱硫、水素化脱窒素、芳香族分解、またはこれらの組み合わせなどの様々な反応を促進するために利用されてもよい。本開示で使用される「分解」とは、一般に、炭素-炭素結合を有する分子が、炭素-炭素結合のうちの1つ以上の分裂により複数の分子に分裂する

か、または芳香族などの環式部分を含む化合物から環式部分を含まないか、反応前よりも飽和している化合物に転化される化学反応を指す。

【0025】

図1および2の概略的なフロー図で2つ以上の線が交差するとき、2つ以上のプロセス流が「混合される」または「組み合わせられる」ことを理解されたい。混合または組み合わせは、両方の流れを同様の反応器、分離装置、または他のシステム構成要素に直接導入することによって混合することを含んでもよい。

【0026】

本開示に記載されるような触媒によって行われる反応は、化学構成成分（例えば、化学構成成分の一部のみ）をプロセス流から除去することができることを理解されたい。例えば、水素化脱金属（HDM）触媒は、プロセス流から1つ以上の金属の一部を除去し、水素化脱窒素（HDN）触媒はプロセス流中に存在する窒素の一部を除去し、水素化脱硫（HDS）触媒は、プロセス流中に存在する硫黄の一部を除去することができる。さらに、脱芳香族化（HDA）機能を備えたものなどの水素化分解触媒は、芳香族部分を分解することによってプロセス流内の芳香族部分の量を低減し得る。本開示を通して、特定の触媒が、特定の化学構成成分または部分が特定の機能性を有すると言われる場合、その機能性が必ずしも特定の化学的構成成分または部分の除去または分解に限定されないことを理解されたい。例えば、本開示においてHDN触媒として特定された触媒は、HDA機能性、HDS機能性、またはそれらの両方をさらに提供し得る。

10

【0027】

また、流れは流れの成分について命名することができ、流れを命名する成分は、流れの主成分であってもよい（例えば、流れの内容物の50重量%から、70重量%から、90重量%から、95重量%から、またはさらには95重量%から流れの内容物の100重量%までを含む）ことをさらに理解されたい。

20

【0028】

1つ以上の実施形態によれば、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトは、2nm～50nmの平均細孔サイズを有することにより、メソ多孔性として特徴付けられ得る。比較として、水素化分解触媒で利用できる従来のゼオライトは、微細孔性のゼオライトを含有しており、平均細孔サイズが、2nm未満であるが、メソ細孔を含み得ることを意味する。1つ以上の実施形態によれば、現在開示されているナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータは、2nm～25nm、4nm～20nm、5nm～15nm、5nm～10nm、または10nm～15nmの平均細孔サイズを有し得る。本開示を通じて使用される細孔サイズは、他に特定されない限り、平均細孔サイズに関するものであることを理解されたい。平均細孔サイズは、窒素物理吸着分析から決定することができる。さらに、平均細孔サイズは、透過型電子顕微鏡（TEM）特性化によって確認することができる。

30

【0029】

さらなる実施形態では、本明細書に記載のナノサイズのメソ多孔性ゼオライトは、0.5～1.0mL/gの細孔容積を有し得る。例えば、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータの実施形態は、0.5～0.6mL/g、0.5～0.7mL/g、0.5～0.8mL/g、0.5～0.9mL/g、0.6mL/g～1.0mL/g、0.7mL/g～1.0mL/g、0.8mL/g～1.0mL/g、または0.9mL/g～1.0mL/gの細孔容積を有し得る。本開示で使用される「細孔容積」は、測定された総細孔容積を指す。

40

【0030】

さらなる実施形態では、本明細書に記載のナノサイズのメソ多孔性ゼオライトは、500m²/g～700m²/gの表面積を有し得る。例えば、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータの実施形態では、500m²/g～550m²/g、500m²/g～600m²/g、500m²/g～650m²/g、550m²/g～700m²/g、600m²/g～700m²/g、または650m²/g～700m²/gの表面積を有し得る。

50

【 0 0 3 1 】

理論に束縛されることなく、現在説明されているナノサイズのメソ多孔性ゼオライトと、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトを含む水素化分解触媒の比較的大きい細孔サイズ（すなわち、メソ多孔性）により、より大きい分子が内部に拡散でき、これが、触媒の反応活性と選択性を高めると考えられていと考えられる。細孔サイズが増大すると、芳香族含有分子が触媒中により拡散しやすくなり、芳香族分解が増加する可能性がある。例えば、いくつかの従来の実施形態では、水素化処理触媒によって転化された供給原料は、例えば、流動接触分解反応器からの減圧軽油、軽質サイクル油、または例えばコーキングユニットからのコーカー軽油であってもよい。これらの油中の分子サイズは、ここに記載された方法およびシステムの供給原料であり得る原油（c r u d e）および常圧残留物などの重質油の分子サイズに比較して比較的小さい。重質油は、一般に、従来のゼオライトの内部に拡散することができず、ゼオライト内部に位置する活性部位で転化することができない。したがって、より大きな細孔サイズを有するゼオライト（すなわち、メソ多孔性ゼオライト）は、重質油のより大きな分子が拡散限界に打ち勝つようにさせることができ、重質油のより大きな分子の反応および転化を可能にすることができる。

10

【 0 0 3 2 】

メソ細孔を含むことに加えて、本明細書に記載されているゼオライトは、100 nm以下の粒子サイズを有し得る（すなわち、ナノサイズであり得る）。本明細書に記載されるように、「ナノサイズの」ゼオライトまたは粒子は、100 nm以下の粒子サイズを有するものを指す。本明細書に記載されるナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータは、一般に球形または不規則な球形（すなわち、非球形）であり得る粒子として形成され得る。実施形態において、粒子は、単一のゼオライト粒子上に位置する2点間の最大距離として測定される「粒子サイズ」を有する。例えば、球状粒子の粒子サイズは、その直径に等しい。他の形状では、粒子サイズは、同じ粒子の最も遠い2つの点間の距離として測定され、これらの点は、粒子の外部表面にある場合がある。粒子は、10 nm～100 nm、20 nm～100 nm、30 nm～100 nm、40 nm～100 nm、50 nm～100 nm、60 nm～100 nm、70 nm～100 nm、80 nm～100 nm、90 nm～100 nm、10 nm～80 nm、10 nm～70 nm、10 nm～60 nm、10 nm～50 nm、10 nm～40 nm、10 nm～30 nm、または10 nm～20 nmの粒子サイズを有し得る。理論に縛られることなく、比較的小さい粒子サイズにより、重質油中の分子がゼオライトの活性部位に容易にアクセスできると考えられている。例えば、外部表面積の増加は、触媒活性を高める可能性のある小さな粒子サイズによって引き起こされ得る。

20

30

【 0 0 3 3 】

ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子を含有する触媒はまた、ナノサイズではないか（すなわち、100 nm超の）、メソ細孔を含有しないか、またはその両方のゼオライトも含有し得ることを理解されたい。したがって、「ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子」とは、100 nm以下の粒子サイズを有し、メソ細孔を含有し、これらの特徴を有しない他のゼオライトを含まないゼオライトを指すことを理解されたい。例えば、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子の粒子サイズが100 nm以下であると言われるとき、この記述は、100 nm以下の粒子サイズのナノサイズゼオライトのみを指し、100 nm超の粒子サイズで存在し得る他のゼオライトについては記載していない。

40

【 0 0 3 4 】

現在説明されているナノサイズのメソ多孔性ゼオライト材料は、コロイド混合物中にナノサイズのゼオライトベータを形成さなければ提供するステップ、ナノサイズのゼオライト粒子を、例えばNaOHまたはアンモニアを含む塩基性水溶液などの塩基で処理するステップ、および/またはナノサイズのゼオライト粒子を臭化セトリモニウム（「CTAB」）で処理してメソ細孔を形成するステップ、その後、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータ粒子を洗浄、乾燥、か焼などのプロセスで分離するステップのうちの1つ以上を含み得るいくつかの製作ステップを含むプロセスによって生成され得る。

50

【 0 0 3 5 】

1つ以上の実施形態において、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトを形成するための合成プロセスは、ナノサイズのゼオライト結晶粒子を提供するステップにより開始され得る。ナノサイズのゼオライト結晶は、コロイド混合物であり得る。ナノサイズのゼオライト粒子を含むコロイド混合物を提供するステップは、限定されないが、コロイド混合物中でナノサイズのゼオライト粒子を製作するプロセス、またはナノサイズのゼオライト粒子を含むコロイド混合物を直接取得するプロセスを含み得る。ナノサイズのゼオライト粒子を含有するコロイド混合物を製作するための多数の方法が利用可能であり、ナノサイズのゼオライト粒子を含有するコロイド混合物を製作するために明確に記載されていない方法が本開示で考慮されることを理解されたい。本開示で使用する「コロイド混合物」とは、混合物が、媒体に分散した分子または多分子粒子が約1 nm ~ 1 ミクロン (μm) の間の少なくとも1つの寸法を有するような細分化状態を有する少なくとも2つの材料の混合物を指す。

10

【 0 0 3 6 】

ナノサイズのゼオライト粒子を含むコロイド混合物を提供するための1つ以上の実施形態によれば、ナノサイズのゼオライト粒子を含むコロイド混合物は、少なくとも四級アンモニウム塩、シリカ源材料、アルミナ源材料、および水を混合することと、少なくとも四級アンモニウム塩、シリカ源材料、アルミナ源材料、および水を含有する混合物をオートクレーブして、コロイド混合物中にナノサイズのゼオライト結晶を形成することと、によって生成され得る。一実施形態では、四級アンモニウム塩は、水酸化テトラエチルアンモニウム (T E A O H) であり得る。1つ以上の実施形態によれば、少なくとも四級アンモニウム塩、シリカ源材料、アルミナ源材料、および水を含有する混合物は、1モルのアルミナ源材料、15モル ~ 40モルの四級アンモニウム塩 (15モル ~ 30モル、または30モル ~ 40モルなど)、20モル ~ 500モルのシリカ源材料 (20モル ~ 250モル、または250 ~ 500モルなど)、および500モル ~ 1000モルの水 (500モル ~ 750モル、または750モル ~ 100モルなど) のこれらの含有量のモル比を有し得る。一実施形態によれば、本開示において前述したように、少なくとも四級アンモニウム塩、シリカ源材料、アルミナ源材料、および水を含有する混合物は、例えば、摂氏100度 () ~ 150 (130 ~ 150 または140 など) で、1分あたり40回転 (r p m) ~ 80 r p m (60 r p m など) で、1 ~ 7日間オートクレーブされて、ナノサイズのゼオライト結晶を形成し得る。オートクレーブの前に、少なくとも四級アンモニウム塩、シリカ源材料、アルミナ源材料、および水を含有する混合物を、室温で4時間攪拌するなどして熟成させてもよい。記載されたオートクレーブおよび熟成ステップは、オートクレーブされる混合物の正確な成分および形成される所望のゼオライト結晶構造に応じて、ある程度修正され得ることを理解されたい。

20

30

【 0 0 3 7 】

1つ以上の実施形態では、ナノサイズのゼオライト結晶を含有する混合物は、塩基性水溶液 (例えば、NaOHまたはアンモニアを含有する) など塩基および臭化セトリモニウムのうちの1つ以上と組み合わせられ、第2の混合物を形成する。例えば、塩基性水溶液 (例えば、NaOHまたは水中のアンモニア) をナノサイズのゼオライト結晶を含有する混合物に添加し、次に臭化セトリモニウムを続けて添加してもよい。1つ以上の実施形態において、塩基性水溶液濃度は0.05 M ~ 2 Mの塩基であり得、臭化セトリモニウム対ゼオライト重量比は0.1 ~ 1.5であり得る。次いで、加熱時間にわたってこの第2の混合物を高温に加熱して、ナノサイズのゼオライト結晶にメソ細孔を形成することができる。例えば、高温は、100 ~ 150 であり得、加熱時間は、1 ~ 5日であり得る。次いで、ナノサイズのゼオライト結晶を第2の混合物の他の内容物から分離して、触媒の製作に使用するのに好適な純粋またはほぼ純粋なナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータ粒子を生成することができる。1つ以上の実施形態によれば、分離は、固体 / 液体分離技術 (例えば、遠心分離、濾過など) を含み得、その後、水で洗浄し、例えば、100 で数時間乾燥し、次いで、少なくとも400、例えば500 ~ 600 の温度に数時間

40

50

、例えば3時間～6時間曝すことによってか焼する。

【0038】

本明細書に記載の1つ以上の実施形態によれば、CTAB、塩基、またはその両方を第1の混合物に直接添加され得る。したがって、本明細書で開示されているプロセスは、いくつかの従来のゼオライト製造方法で必要であるように、生成されたゼオライト粒子を分離、洗浄、乾燥、およびか焼しない場合がある。この態様は、合成コストを低減し得る。付加的な実施形態において、本開示のプロセスは、従来の技術によりメソ細孔を製作する際に時々必要であるように、メソ細孔生成工程において酢酸などのpH調整材料を利用しない場合がある。

【0039】

1つ以上の実施形態によれば、本明細書で開示されているナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータは、触媒に組み込まれ得る。この触媒は、後で詳細に説明するように、重質油の前処理で水素化分解触媒として利用され得る。そのため、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータを含む触媒は、本明細書では「水素化分解触媒」と称される場合がある。しかしながら、水素化分解触媒は、重質油の前処理（例えば、水素化処理）の文脈で説明されているが、本明細書で説明されている水素化分解触媒は、他の石油化学製品の生産のための他の触媒反応に有用であり得ることを理解されたい。

【0040】

1つ以上の実施形態において、水素化分解触媒は、現在説明されているナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子、1つ以上の金属酸化物担体材料、および1つ以上の金属触媒を含み得る。現在記載されている水素化分解触媒は、10重量%～80重量%の1つ以上の金属酸化物担体材料（例えば、アルミナ）、18重量%～32重量%の金属触媒材料、および10重量%～60重量%のナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子を含む材料組成を有し得る。

【0041】

金属触媒材料は、周期表のIUPACの5、6、8、9、または10族からの1つ以上の金属を含み得る。例えば、水素化分解触媒は、IUPACの5または6族からの1つ以上の金属と、周期表のIUPACの8、9、または10族からの1つ以上の金属とを含むことができる。例えば、水素化分解触媒は、IUPACの6族からのモリブデンまたはタングステンと、IUPACの8、9、または10族からのニッケルまたはコバルトとを含むことができる。一実施形態では、水素化分解触媒は、タングステンおよびニッケル金属触媒を含み得る。別の実施形態において、水素化分解触媒は、モリブデンおよびニッケル金属触媒を含み得る。例えば、一実施形態では、水素化分解触媒は、20重量%～26重量%のタングステンの硫化物または酸化物、4重量%～6重量%のニッケルの酸化物または硫化物、10重量%～70重量%アルミナなどの金属酸化物担体材料、および10重量%～60重量%のナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータを含み得る。別の実施形態では、水素化分解触媒は、14重量%～16重量%のモリブデンの硫化物または酸化物、4重量%～6重量%のニッケルの酸化物または硫化物、20重量%～80重量%のアルミナなどの金属酸化物担体材料、および10重量%～60重量%のナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータを含み得る。

【0042】

記載された水素化分解触媒は、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子を提供し、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子に1つ以上の触媒金属を含浸させるか、メソ多孔性ゼオライトを他の成分と混ぜ合わせるにより製作され得る。一実施形態において、メソ多孔性ゼオライト、活性アルミナ（例えば、ベーマイトアルミナ）、および結合剤（例えば、酸解膠したアルミナ）を混合し得る。適切な量の水を添加して、押出成形機を使用して押出することができる生地を形成することができる。押出物は、80～120で4時間～10時間乾燥させた後、500～600で4時間～6時間か焼することができる。次いで、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトを含むこのアルミナ担体材料に、Mo、Ni、W、またはNiの酸化物または硫化物などの金属触媒材料を添加し得る。例えば、

一実施形態では、担体材料に1つ以上の金属を含浸させて、水素化分解触媒を形成し得る。記載された実施形態によれば、担体材料の含浸は、担体材料を1つ以上の金属触媒前駆体を含む溶液と接触させることを含み得る。例えば、担体材料は、1つ以上の金属触媒前駆体を含む溶液に浸漬されてもよく、含浸法は、ときに飽和含浸と称される場合もある。飽和含浸の実施形態では、担体は、担体に吸収される金属触媒前駆体の2～4倍を含む量の溶液に浸漬され、残りの溶液はその後除去される。別の実施形態によれば、含浸は、毛細管含浸または乾式含浸と称されることもある初期湿潤含浸によるものであり得る。初期湿潤含浸の実施形態において、金属触媒前駆体含有溶液は、担体と接触し、溶液の量は、担体の細孔容積にほぼ等しく、毛細管現象により溶液が細孔内に引き込まれる場合がある。担体材料を溶液と接触させた後、担体材料を少なくとも500の温度(500～600など)で、少なくとも3時間(3時間～6時間など)か焼してもよい。例えば、か焼は、500の温度で4時間であり得る。一般に、含浸プロセスでは、金属触媒を担体材料(すなわち、ゼオライトと金属酸化物の担体)に付着させることができる。金属触媒前駆体は、Ni、W、Mo、Coのうちの1つ以上を含むことができ、含浸後、Ni、W、Mo、Co、またはそれらの組み合わせを含む化合物として触媒担体上に存在する。2つ以上の金属触媒前駆体は、2つの金属触媒が望ましい場合に利用されてもよい。しかしながら、いくつかの実施形態は、Ni、W、Mo、またはCoのうちの1つのみを含み得る。例えば、触媒担体材料は、W-Ni触媒が望ましい場合、硝酸ニッケル六水和物(すなわち、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)メタタングステン酸アンモニウム(すなわち、 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$)の混合物によって含浸され得る。本開示の範囲は、選択された金属触媒前駆体によって限定されるべきではないが、他の好適な金属触媒前駆体には、硝酸コバルト六水和物($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、ヘプタモリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、またはモリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$)が挙げられ得る。含浸に続いて、含浸金属触媒は、 WO_3 、 MoO_3 、 NiO 、および CoO などの金属酸化物として存在する場合があります。本開示では「金属触媒材料」と称される。これらの金属触媒材料は、金属酸化物を含んでもよいが、金属触媒材料は、いくつかの実施形態ではアルミナであり得る触媒の金属酸化物担体材料とは異なることを理解されたい。

【0043】

本明細書に記載されるように、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータは、原油などの重質油のアップグレード処理における水素化分解触媒として利用され得る。そのようなアップグレードプロセスは、例えば、蒸気分解、水素化分解、熱分解、または流動接触分解のうちの1つ以上を利用する精製操作などの他の石油化学処理前の前処理ステップであり得る。一般に、改良プロセスは、重質油から窒素、硫黄、および1つ以上の金属の少なくとも一部のうちの1つ以上を除去することができ、重質油中の芳香族部分をさらに分解することができる。1つ以上の実施形態によれば、重質油は、水素化脱金属触媒(本明細書では「HDM触媒」と称されることがある)、遷移触媒、水素化脱窒素触媒(本明細書では「HDN触媒」と称されることがある)、および水素化分解触媒で処理することができる。HDM触媒、遷移触媒、HDN触媒、および水素化分解触媒は、複数の床を有する充填床反応器などの単一の反応器に収容されるか、または直列に配置された2つ以上の反応器内に収容されてもよい。

【0044】

ここで図1を参照すると、HDM反応ゾーン106、遷移反応ゾーン108、HDN反応ゾーン110、および水素化分解反応ゾーン120のうちの1つ以上を含む前処理システムが概略的に描写されている。本開示の実施形態によれば、重質油供給流101を水素流104と混合することができる。水素流104は、再利用されたプロセスガス成分流113からの未使用水素ガス、水素供給流114からの補給水素、またはそれらの両方を含み、前処理触媒投入流105を形成することができる。1つ以上の実施形態では、前処理触媒投入流105を摂氏350度()～450のプロセス温度に加熱することができる。前処理触媒投入流105は、HDM反応ゾーン106、遷移反応ゾーン108、HDN反

10

20

30

40

50

応ゾーン 110、および水素化分解反応ゾーン 120 を含む一連の反応ゾーンに流入し、それらを通過することができる。HDM 反応ゾーン 106 は、HDM 触媒を含み、遷移反応ゾーン 108 は、遷移触媒を含み、HDN 反応ゾーン 110 は、HDN 触媒を含み、水素化分解反応ゾーン 120 は、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトを含む水素化分解触媒を含む。

【0045】

記載されたシステムおよびプロセスは、接触水素化処理前処理プロセスを使用して、原油、減圧残留物、タールサンド、ピチューメンおよび減圧軽油を含む、多種多様な重質油供給物（重質油供給流 101 中）に適用可能である。例えば、重質油の原料が原油である場合、25 度以上、例えば 25 度～50 度、25 度～30 度、30 度～35 度、35 度～40 度、40 度～45 度、45 度～50 度、またはこれらの範囲の任意の組み合わせなどの American Petroleum Institute (API) 度を有し得る。例えば、利用される重質油原料は、アラブ重質原油であり得る。アラブ重質原油の典型的な特性を表 1 に示す。

【0046】

【表 1】

表 1ーアラブ重質輸出供給原料

分析	単位	値
米国石油協会 (API) 比重度	度	27
密度	グラム毎立方センチメートル (g/cm^3)	0.8904
硫黄含有量	重量パーセント (重量%)	2.83
ニッケル	重量での百万分率 (ppmW)	16.4
バナジウム	ppmW	56.4
NaCl 含有量	ppmW	<5
コンラッドソンカーボン	重量%	8.2
残留物 (CCR)		
C ₅ アスファルテン	重量%	7.8
C ₇ アスファルテン	重量%	4.2

【0047】

さらに図 1 を参照すると、本明細書に記載のナノサイズのメソ多孔性ゼオライトを利用できるシステムの一例である前処理システムが描写されている。図 1 の実施形態によれば、前処理触媒投入流 105 を前処理反応器 130 に導入することができる。1 つ以上の実施形態によれば、前処理反応器 130 は、直列に配置された複数の反応ゾーン（例えば、HDM 反応ゾーン 106、遷移反応ゾーン 108、HDN 反応ゾーン 110、および水素化分解反応ゾーン 120）を含むことができ、これらの反応ゾーンのそれぞれは触媒床を含むことができる。このような実施形態では、前処理反応器 130 は、HDM 反応ゾーン 106 に HDM 触媒を含む HDM 触媒床、遷移反応ゾーン 108 に遷移触媒を含む遷移触媒床、HDN 触媒床を含む HDN 触媒床、HDN 反応ゾーン 110、および水素化分解反応ゾーン 120 に水素化分解触媒を含む水素化分解触媒床を含む。

【0048】

1 つ以上の実施形態によれば、重質油を含む前処理触媒流 105 は、HDM 反応ゾーン 106 に導入され、HDM 触媒によって接触される。HDM 触媒と前処理触媒投入流れ 105 との接触は、前処理触媒投入流れ 105 中に存在する金属の少なくとも一部を除去することができる。HDM 触媒と接触した後、前処理触媒投入流 105、を HDM 反応流出物に転化することができる。HDM 反応流出物は、前処理触媒流 105 の含有量と比較して、低下した金属含有量を有し得る。例えば、HDM 反応流出物は、前処理触媒投入流 105 より少なくとも 70 重量% 少ない、少なくとも 80 重量% 少ない、または少なくとも 90 重量% 少ない金属を有することができる。

【0049】

1つ以上の実施形態によれば、HDM反応ゾーン106は370 ~ 415 などの350 ~ 450 の重量平均床温度を有することができ、90パール~110パールなどの30パール~200パールの圧力を有することができる。HDM反応ゾーン106はHDM触媒を含み、HDM触媒はHDM反応ゾーン106の全体を満たすことができる。

【0050】

HDM触媒は、周期表のInternational Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) 群5、6、または8~10からの1つ以上の金属を含むことができる。例えば、HDM触媒は、モリブデンを含むことができる。HDM触媒は、担体材料をさらに含んでもよく、金属は、担体材料上に配設されてもよい。一実施形態では、HDM触媒は、アルミナ担体上にモリブデン金属触媒を含むことができる(「Mo/Al₂O₃触媒」と呼ばれることもある)。開示された触媒のいずれか中に含有される金属は、硫化物または酸化物として、またはさらには他の化合物として存在してもよいことは、本開示を通じて理解されたい。

10

【0051】

一実施形態では、HDM触媒は、担体材料上の金属硫化物を含み得、金属は、周期表のIUPAC第5、6、および8~10族元素、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される。担体材料は、ガンマ-アルミナまたはシリカ/アルミナ押出物、球体、シリンダー、ビーズ、ペレット、およびこれらの組み合わせであってもよい。

【0052】

一実施形態では、HDM触媒は、100m²/g~160m²/g(例えば、100m²/g~130m²/g、または130m²/g~160m²/g)の表面積を有するガンマ-アルミナ担体を含んでもよい。HDM触媒は、少なくとも0.8cm³/g(例えば、少なくとも0.9cm³/g、またはさらには少なくとも1.0cm³/g)などの比較的大きな細孔容積を有するものとして最もよく説明することができる。HDM触媒の細孔サイズは、主としてマクロ細孔性(すなわち、50nm超の細孔サイズを有する)であってもよい。これは、HDM触媒の表面および任意にドーパント上の金属の取り込みのための大きな能力を提供し得る。一実施形態では、ドーパントは、ホウ素、ケイ素、ハロゲン、リン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択することができる。

20

【0053】

1つ以上の実施形態では、HDM触媒は、0.5重量%~12重量%のモリブデンの酸化物または硫化物(例えば、2重量%~10重量%、または3重量%~7重量%のモリブデンの酸化物または硫化物)と、88重量%~99.5重量%のアルミナ(例えば、90重量%~98重量%、または93重量%~97重量%のアルミナ)とを含むことができる。

30

【0054】

理論に束縛されるものではないが、いくつかの実施形態では、HDM反応ゾーン106での反応の間に、重質油中に存在するポルフィリン型化合物が、水素を用いて触媒によって最初に水素化されて中間体を生成すると考えられる。この一次水素化の後、ポルフィリン分子の中心に存在するニッケルまたはバナジウムは水素で還元され、次いで硫化水素(H₂S)で対応する硫化物にさらに還元される。最終的な金属硫化物を触媒上に堆積させ、これにより、未精製原油から金属硫化物を除去する。硫黄はまた、硫黄含有有機化合物からも除去される。これは、並行経路を介して行われる。これらの並行反応の速度は、考慮される硫黄種に依存し得る。全体として、水素はプロセス中でH₂Sに転化される硫黄を抽出するために使用される。残部の硫黄を含まない炭化水素断片は、液体炭化水素流中に残る。

40

【0055】

HDM反応流出物は、HDM反応ゾーン106から遷移反応ゾーン108に移されることができ、ここで遷移触媒によって接触される。遷移触媒によるHDM反応流出物との接触は、HDM反応流出物流中に存在する金属の少なくとも一部を除去することができ、な

50

らびにHDM反応流出物流中に存在する窒素の少なくとも一部を除去することができる。遷移触媒との接触後、HDM反応流出物は、遷移反応流出物に転化される。遷移反応流出物は、HDM反応流出物と比較して、低下した金属含有量および窒素含有量を有し得る。例えば、遷移反応流出物は、HDM反応流出物より少なくとも1重量%少ない、少なくとも3重量%少ない、またはさらには少なくとも5重量%少ない金属含有量を有することができる。加えて、遷移反応流出物は、HDM反応流出物として、少なくとも10重量%未満、少なくとも15重量%未満、またはさらには少なくとも20重量%未満の窒素を有することができる。

【0056】

実施形態によれば、遷移反応ゾーン108は、約370 ~ 440 の重量平均床温度を有する。遷移反応ゾーン108は遷移触媒を含み、遷移触媒は遷移反応ゾーン108の全体を満たすことができる。

10

【0057】

一実施形態では、遷移反応ゾーン108は、ある量の金属成分およびある量の硫黄成分をHDM反応流出物流から除去するように操作することができる。遷移触媒は、押出物の形態のアルミナ系担体を含むことができる。

【0058】

一実施形態では、遷移触媒は、IUPACの6族からの1つの金属と、IUPACの8 ~ 10族からの1つの金属とを含む。例示的なIUPACの6族の金属としては、モリブデンおよびタングステンが挙げられる。例示的なIUPACの8 ~ 10族の金属としては、モリブデンおよびタングステンが挙げられる。例えば、遷移触媒は、チタニア担体上にMoおよびNiを含んでもよい(「Mo-Ni/Al₂O₃触媒」と呼ばれることもある)。遷移触媒はまた、ホウ素、リン、ハロゲン、ケイ素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるドーパントも含んでもよい。遷移触媒は、140 m²/g ~ 200 m²/g (例えば140 m²/g ~ 170 m²/g、または170 m²/g ~ 200 m²/g)の表面積を有することができる。遷移触媒は、0.5 cm³/g ~ 0.7 cm³/g (例えば、0.6 cm³/g)の中間細孔容積を有することができる。遷移触媒は、一般に、12 nm ~ 50 nmの範囲の細孔サイズを有するメソ多孔性構造を含むことができる。これらの特性は、HDMおよびHDSにおけるバランスの取れた活性を提供する。

20

【0059】

1つ以上の実施形態では、遷移触媒は、10重量% ~ 18重量%のモリブデンの酸化物または硫化物(例えば、11重量% ~ 17重量%、または12重量% ~ 16重量%のモリブデンの酸化物または硫化物)と、1重量% ~ 7重量%のニッケルの酸化物または硫化物(例えば、2重量% ~ 6重量%、または3重量% ~ 5重量%のニッケルの酸化物または硫化物)と、75重量% ~ 89重量%のアルミナ(例えば、77重量% ~ 87重量%、または79重量% ~ 85重量%のアルミナ)とを含むことができる。

30

【0060】

遷移反応流出物は、遷移反応ゾーン108からHDN反応ゾーン110に移されることができ、ここでHDN触媒によって接触される。HDN触媒と遷移反応流出物との接触は、遷移反応流出物流中に存在する窒素の少なくとも一部を除去することができる。HDN触媒との接触は、遷移反応流出物流を、HDN反応流出物に転化することができる。HDN反応流出物は、遷移反応流出物と比較して、低下した金属含有量および窒素含有量を有し得る。例えば、HDN反応流出物は、遷移反応流出物と比べて、少なくとも80重量%、少なくとも85重量%、またはさらには少なくとも90重量%の窒素含有量の低下を有することができる。別の実施形態では、HDN反応流出物は、遷移反応流出物と比べて、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、または少なくとも95重量%の硫黄含有量の低下を有することができる。別の実施形態では、HDN反応流出物は、遷移反応流出物と比べて、少なくとも25重量%、少なくとも30重量%未満、またはさらには少なくとも40重量%の芳香族含有量の低下を有することができる。

40

【0061】

50

実施形態によれば、遷移反応ゾーン 110 は、約 370 ~ 440 の重量平均床温度を有する。HDN 反応ゾーン 110 は、HDN 触媒を含み得、HDN 触媒は HDN 反応ゾーン 110 の全体を満たし得る。

【0062】

一実施形態では、HDN 触媒は、担体材料上の金属硫化物を含み得、金属は、周期表の IUPAC 第 5、6、および 8 ~ 10 族、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される。担体材料は、押出物、球体、シリンダーおよびペレットの形態のガンマ - アルミナ、メソ多孔性アルミナ、シリカまたはそれらの両方を含むことができる。

【0063】

一実施形態では、HDN 触媒は、表面積が、 $180 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 240 \text{ m}^2 / \text{g}$ （例えば、 $180 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 210 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または $210 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 240 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）のガンマアルミナベース担体を含有し得る。HDN 触媒のこの比較的大きな表面積は、より小さな細孔容積（例えば、 $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満、 $0.95 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満、またはさらには $0.9 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満）を可能にし得る。一実施形態では、HDN 触媒は、モリブデンのような IUPAC の 6 族からの 1 つの金属と、ニッケルのような IUPAC の 8 ~ 10 族からの 1 つの金属とを含有する。HDN 触媒はまた、ホウ素、リン、ケイ素、ハロゲン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つのドーパントも含むことができる。一実施形態では、コバルトを使用して、HDN 触媒の脱硫を増加させることができる。一実施形態では、HDN 触媒は、HDM 触媒と比較して、活性相に対してより高い金属充填量を有する。この増加した金属充填量は、触媒活性の増加を引き起こす可能性がある。一実施形態では、HDN 触媒は、ニッケルおよびモリブデンを含み、 $0.1 \sim 0.3$ （例えば、 $0.1 \sim 0.2$ または $0.2 \sim 0.3$ ）のニッケル対モリブデンのモル比（ $\text{Ni} / (\text{Ni} + \text{Mo})$ ）を有する。コバルトを含む実施形態では、 $(\text{Co} + \text{Ni}) / \text{Mo}$ のモル比は、 $0.25 \sim 0.85$ （例えば、 $0.25 \sim 0.5$ または $0.5 \sim 0.85$ ）の範囲であってもよい。

【0064】

ここに記載された実施形態によれば、HDN 触媒は、アルミナなどの担体材料を、酸解膠されたアルミナなどの結合剤と混合することによって生成され得る。水または別の溶媒を、担体材料および結合剤の混合物に添加して押出可能な相を形成することができ、次いでこれが所望の形状に押出される。押出物は、高温（例えば 100 超、110 など）で乾燥され、次いで、適切な温度（例えば、少なくとも 400、少なくとも 500 の温度で、550 など）で焼することができる。焼された押出物は、Mo, Ni、またはこれらの組み合わせを含む触媒前駆体材料などの触媒前駆体材料を含有する水溶液で含浸されてもよい。例えば、水溶液は、ヘプタンモリブデン酸アンモニウム、硝酸ニッケル、およびリン酸を含有して、モリブデン、ニッケル、およびリンを含む化合物を含む HDN 触媒を形成することができる。

【0065】

1 つ以上の実施形態によれば、HDN 触媒は、10 重量% ~ 18 重量%のモリブデンの酸化物または硫化物（例えば、13 重量% ~ 17 重量%、または 14 重量% ~ 16 重量%のモリブデンの酸化物または硫化物）と、2 重量% ~ 8 重量%のニッケルの酸化物または硫化物（例えば、3 重量% ~ 7 重量%または 4 重量% ~ 6 重量%のニッケルの酸化物または硫化物）と、74 重量% ~ 88 重量%のアルミナ（例えば、76 重量% ~ 84 重量%、または 78 重量% ~ 82 重量%のアルミナ）とを含むことができる。

【0066】

HDM 触媒と同様のやり方で、やはりいかなる理論にも拘束されるものではないが、水素化脱窒素および水素化脱芳香族化は、関連する反応機構を介して作用することができると考えられる。両方ともある程度の水素化を伴うことがある。水素化脱窒素のために、有機窒素化合物は、通常、複素環式構造の形態であり、ヘテロ原子は窒素である。これらの複素環式構造は、窒素のヘテロ原子の除去に先立って飽和されていてもよい。同様に、水素化脱芳香族化は芳香族環の飽和を伴う。これらの反応の各々は、触媒が他の種類の移動

10

20

30

40

50

よりも1つの種類の移動を有利に選択し、かつこの移動が競合しているので、触媒系のそれぞれにおいて異なる量で生じ得る。

【0067】

引き続き図1を参照すると、HDN反応流出物は、HDN反応ゾーン110から水素化分解反応ゾーン120に移されることができ、それが上述の水素化分解触媒によって接触される。水素化分解触媒によるHDN反応流出物との接触は、HDN反応流出物中に存在する芳香族含有量を低下させることができる。水素化分解触媒との接触後、HDN反応流出物は、前処理触媒反応流出物流109に転化される。前処理触媒反応流出物流109は、HDN反応流出物と比較して、芳香族含有量を低下させることができる。例えば、前処理触媒反応流出物流109は、HDN反応流出物より少なくとも50重量%少ない、少なくとも60重量%少ない、またはさらには少なくとも80重量%少ない芳香族含有量を有することができる。

10

【0068】

記載される1つ以上の実施形態によれば、HDM触媒：転移触媒：HDN触媒：水素化分解触媒の体積比は、5～20：5～30：30～70：5～30（例えば、5～15：5～15：50～60：15～20、または約10：10：60：20の体積比など）であり得る。触媒の比率は、少なくとも部分的には、処理される油供給原料の金属含有量に依存し得る。

【0069】

引き続き図1を参照すると、前処理触媒反応流出物流109は、分離ユニット112に流入することができ、再利用されるプロセスガス成分流113と中間液体生成物流115とに分離することができる。一実施形態では、前処理触媒反応流出物流109を精製して、硫化水素および他のプロセスガスを除去して、再利用されるプロセスガス成分流113中の水素の純度を高めることもできる。このプロセスで消費される水素は、蒸気またはナフサ改質装置もしくは他の供給源に由来し得る水素供給流114からの新鮮な水素の添加によって補うことができる。再利用されるプロセスガス成分流113および新鮮な補給水素供給流114は、水素流104を形成するように結合することができる。一実施形態では、プロセスからの中間液体生成物流115をフラッシュ容器116内でフラッシュして軽質炭化水素留分流117と前処理最終液体生成物流118とを分離することができるが、このフラッシュ工程は任意であることを理解されたい。一実施形態では、軽質炭化水素留分流117はリサイクルとして作用し、軽質炭化水素希釈剤流102と混合されて、軽質炭化水素希釈剤流103を生成する。新鮮な軽質炭化水素希釈剤流102は、前処理反応器130内の触媒のうちの1つ以上の失活をさらに減少させるのを助けるために、必要に応じてプロセスに補給希釈剤を提供するために使用することができる。

20

30

【0070】

1つ以上の実施形態において、前処理触媒反応流出物流109、中間液体生成物流115、および前処理最終液体生成物流118のうちの1つ以上は、重質油供給流101と比較して低下した芳香族含有量を有することができる。付加的に、実施形態では、前処理触媒反応流出物流109、中間液体生成物流115、および前処理最終液体生成物流118のうちの1つ以上は、大幅に低減された、硫黄、金属、アスファルテン、Conradson炭素、窒素含有量、またはそれらの組み合わせ、ならびに、増加したAPI、増加したナフサ、重質油供給流101と比較して、中間、および真空蒸留物の収率を有し得る。

40

【0071】

1つ以上の実施形態によれば、前処理触媒反応流出物流109は、重質油供給流101に関して、窒素の、少なくとも80重量%の減少、少なくとも90重量%の減少、または少なくとも95重量%の減少さえも有し得る。別の実施形態によれば、前処理触媒反応流出物流109は、重質油供給流101に関して、硫黄の少なくとも85重量%の減少、少なくとも90重量%の減少、またはさらには少なくとも99重量%の減少を有することができる。別の実施形態によれば、前処理触媒反応流出物流109は、重質油供給流101に関して、芳香族含有量の少なくとも70重量%の減少、少なくとも80重量%の減少、

50

またはさらには少なくとも 85 重量 % の減少を有することができる。別の実施形態によれば、前処理触媒反応流出物流 109 は、重質油供給流 101 に関して、金属の少なくとも 80 重量 % の減少、少なくとも 90 重量 % の減少、またはさらには少なくとも 99 重量 % の減少を有することができる。

【0072】

引き続き図 1 を参照すると、様々な実施形態では、前処理触媒反応流出物流 109、中間液体生成物流 115、および前処理最終液体生成物流 118 のうちの 1 つ以上は、本開示において後で説明するように、図 2 に示されるような精製プロセスの改良された燃料流 203 として使用するために好適であり得る。本開示で使用される場合、前処理触媒反応流出物流 109、中間液体生成物流 115、および前処理最終液体生成物流 118 のうちの 1 つ以上は、図 2 を参照して説明したように、精製により下流処理され得る「アップグレード燃料」と称され得る。

10

【0073】

ここで図 2 を参照すると、蒸気分解および分離システムが描写されている。アップグレードされた燃料流 203 は、蒸気分解ユニット 248 に送られ得る。蒸気分解ユニット 248 は、対流ゾーン 250 および熱分解ゾーン 251 を含んでもよい。低沸点炭化水素留分流 203 は、蒸気 205 と共に対流ゾーン 250 に送られ得る。対流ゾーン 250 では、アップグレードされた燃料流 203 を、400 ~ 650 などの所望の温度に予熱してもよい。次いで、対流ゾーン 250 に存在するアップグレードされた燃料流 203 の含有物を熱分解ゾーン 251 に通し、ここで蒸気分解してもよい。蒸気分解流出物流 207 は、蒸気分解ユニット 248 を出て、熱交換器 208 を通過することができ、水または熱分解燃料油などのプロセス流体 209 は、蒸気分解流出物流 207 を冷却して、冷却蒸気分解流出物流 210 を形成し得る。蒸気分解流出物流 207 および冷却された蒸気分解流出物流 210 は、1 つ以上のシステム生成物流に含まれる 1 つ以上の石油化学製品に分離し得る分解された炭化水素系材料の混合物を含み得る。例えば、蒸気分解流出物流 207 および冷却された蒸気分解流出物流 210 は、燃料油、ガソリン、混合ブテン、ブタジエン、プロペン、エチレン、メタン、および水素のうちの 1 つ以上を含んでもよく、流れ分解からの水とさらに混合されてもよい。

20

【0074】

1 つ以上の実施形態によれば、熱分解ゾーン 251 は、700 ~ 900 の温度で動作し得る。熱分解ゾーン 251 は、0.05 秒 ~ 2 秒の滞留時間で動作し得る。蒸気 205 対アップグレードされた燃料流 203 の質量比は、0.3 : 1 から 2 : 1 であり得る。

30

【0075】

冷却された蒸気分解流出物流 210 は、分離ユニット 211 によってシステム生成物流に分離され得る。例えば、分離ユニット 211 は、冷却された蒸気分解流出物流 210 の内容物を、燃料油流 212、ガソリン流 213、混合ブテン流 214、ブタジエン流 215、プロペン流 216、エチレン流 217、メタン流 218、および水素流 219 うちの 1 つ以上に分離する蒸留塔であってもよい。本開示で使用されるように、システム生成物流（燃料油流 212、ガソリン流 213、混合ブテン流 214、ブタジエン流 215、プロペン流 216、エチレン流 217、およびメタン流 218 など）は、時々下流の化学処理で原料として使用されるシステム生成物と称され得る。

40

【0076】

1 つ以上の実施形態によれば、アップグレードされた燃料流 203 の少なくとも 5 重量 %、10 重量 %、または 15 重量 % でさえもが 540 以上の沸点を有し得る。本明細書で説明しているナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータを含む水素化分解触媒を含まないもののシステムなど、従来のシステムでは、この 540 + 留分は、過剰なコークスの形成と蒸気分解の滑らかでない操作のために、図 2 に示す蒸気分解プロセス ~ 除外する必要がある。しかしながら、本明細書で説明されているナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータを含む本明細書で説明されている水素化分解触媒を使用すると、この 540 + 留分は、アップグレードされた燃料流 203 の重量 % で減少し得る。540 + 留分の

50

割合が減少するため、蒸気分解がより効率的になる。理論に拘束されることなく、本明細書で説明され、水素化分解触媒に含まれるゼオライトベータ中のメソ細孔の比較的小さな粒子サイズと存在は、これらの比較的大きな分子（例えば、540 + の残基）は活性部位にアクセスできるため、したがって軽質留分に転化され、蒸気分解により容易に転化され、より多くの軽質オレフィンが生成されるため、重質油供給流101中の540 + 留分のより良い転化（例えば、芳香族還元）に寄与すると考えられている。

【実施例】

【0077】

ナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータを生成する方法の様々な実施形態は、以下の実施例によってさらに明確にされるであろう。これらの実施例は、本質的に例示的なものであり、本開示の主題を限定するものと理解されるべきではない。

実施例1 - 本明細書で開示されているナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータの合成

ナノサイズのゼオライトベータを形成するために、ヒュームドシリカ（AEROSIL（登録商標）200、Evonik Industriesから入手可能）、アルミニウム粉末、および水酸化テトラエチルアンモニウム（TEAOH）（35重量%水溶液、Alldrichから入手可能）を、それぞれシリカ源、アルミニウム供給源、およびテンプレート剤として使用した。前駆体ゲルは、15 ~ 40 TEAOH : 20 ~ 500 SiO₂ : Al₂O₃ : 500 ~ 1000 H₂Oの酸化物モル組成比を有していた。金属アルミニウムをTEAOH含有水溶液の一部に溶解して透明な溶液を形成し、その後、ヒュームドシリカとTEAOH含有水溶液の他の部分でできたスラリーに添加した。形成されたアルミノケイ酸塩流体ゲルを周囲温度でピーカー内で4時間攪拌し、次いでポリテトラフルオロエチレン（PTFE）で裏打ちされたステンレス鋼オートクレーブに移した。結晶化は、オープン内の静止状態または回転オープン内で60 rpmの回転状態のいずれかで、100 ~ 150 で1 ~ 7時間実行された。

【0078】

生成されたナノサイズのゼオライトベータは、室温で4 ~ 24時間攪拌しながら、ナノサイズのゼオライトベータを0.05 ~ 2 MのNaOHまたはアンモニア水溶液と混ぜ合わせることで、塩基水溶液（NaOHまたはアンモニア）で処理された。次に、臭化セトリモニウム対ゼオライト重量比が0.1 ~ 1.5である臭化セトリモニウムを混合物に添加し、混合物を室温で4 ~ 24時間攪拌した。次いで、この混合物を100 ~ 150 で1 ~ 5日間オートクレーブし、ナノサイズのゼオライトベータにメソ細孔を形成した。次に、混合物を分離し、精製水で3回洗浄した後、100 で一晩乾燥させた後、500 ~ 600 で3 ~ 6時間焼した。

実施例2 - 本明細書で開示されているナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータの特性評価

ナノサイズのゼオライトベータおよびナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータの主な特性に対する合成条件の効果は、実施例1に記載されているように合成され、実験室で研究された。ナノサイズのゼオライトとナノサイズのメソ多孔性ゼオライトベータの主な特性は、BET、XRD、TEM、NMRなどによって特徴付けられ、結果は、それぞれ表2A、2B、3にまとめられている。

【0079】

10

20

30

40

【表 2 A】

表 2 A

サンプル #	1	2	3	4
合成条件	静的	60 rpm での回転	静的	60 rpm での回転
出発ゲル組成				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ モル比	41.6	50	50	50
TEAOH/Siモル比	0.2	0.6	0.2	0.4
H ₂ O/Al ₂ O ₃ モル比	800	1000	700	1000
合成条件				
温度、℃	140	140	140	140
時間、日数	6	6	8	8
製品の主な特性				
XRD	ベータ	ベータ	ベータ	ベータ
TEMによる平均粒子サイズ、nm	450	35	550	120

10

【0080】

20

【表 2 B】

表 2 B

サンプル #	5	6	7	8
合成条件	60 rpm での回転	60 rpm での回転	60 rpm での回転	60 rpm での回転
出発ゲル組成				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ モル比	41.6	50	50	50
TEAOH/Siモル比	0.4	0.6	0.6	0.6
H ₂ O/Al ₂ O ₃ モル比	750	750	500	500
合成条件				
温度、℃	140	140	140	140
時間、日数	5	3	4	3
製品の主な特性				
XRD	ベータ	ベータ	ベータ	ベータ
TEMによる平均粒子サイズ、nm	45	38	32	40

30

【0081】

【表 3】

表 3

サンプル#	9	10	11	12	13
開始ナノゼオライトサンプル#	1	5	2	4	7
ナノメソゼオライト開始ゲル組成					
SDA／ゼオライト重量比	1	1	1	1	1
H ₂ O／ゼオライト重量比	30	30	30	30	30
NaOH／ゼオライト重量比	0.1	0.1	0.05	0.05	0.1
NaOH、濃度 (m)	0.1	0.1	0.05	0.05	0.1
オートクレープでの処理条件					
温度、℃	120	120	120	120	120
時間、日数	7	7	7	7	7
最終製品の主な特性					
TEMによる粒子サイズ、nm	470	70	43	100	25
XRD	ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト
表面積 (m ² /g)	430	510	500	580	510
細孔容積 (ml/g)	0.4	0.92	0.53	0.9	0.95
細孔サイズ (nm)	3.7	7.2	4.2	6.2	7.5

10

20

【0082】

以下の特許請求の範囲のうちの1つ以上は、用語「wherein」を移行句として利用することに留意すべきである。本技術を定義する目的のために、この用語は、構造の一連の特性の列挙を導入するために使用される非限定型の移行句として、特許請求の範囲に導入され、より一般的に使用される非限定型の前提用語「含む (comprising)」と同様に解釈されるべきであることに留意されたい。

【0083】

特性に割り当てられた任意の2つの定量値は、その特性の範囲を構成することができ、所与の特性の全ての記載された定量値から形成される範囲の全ての組み合わせが、本明細書において企図されることを理解されたい。

30

【0084】

特許請求された主題の趣旨および範囲から逸脱することなく、記載された実施形態に種々の変更および変形がなされ得ることは、当業者には明らかであるはずである。したがって、様々な記載した実施形態の変形および変更が、添付の特許請求の範囲およびそれらの等価物の範囲に含まれる場合には、本明細書は、係る実施形態の変形および変更を包含するものである。

【0085】

本明細書で説明されている主題は、1つ以上の態様を含むことができ、これは、本開示の教示を限定するものと見なされるべきではない。第1の態様は、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子であって、2nm以下の直径およびBEAフレームワークタイプを有する複数の微細孔を含む微細孔性フレームワークと、2nm超、かつ50nm以下の直径を有する複数のメソ細孔と、を含み、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、100nm以下の粒子サイズを有する、ゼオライト粒子を含み得る。

40

【0086】

第2の態様は、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子を合成するための方法であって、第1の混合物を塩基または臭化セトリモニウムの中の1つ以上と組み合わせることで第2の混合物を形成することであって、第1の混合物は、100nm以下の粒子サイズを有する1つ以上のナノサイズのゼオライト粒子を含む、形成することと、加熱時間にわたって第2の混合物を高温に加熱してナノサイズのゼオライト粒子内にメソ細孔を形成することと、を含む方法、を含み得る。

50

【 0 0 8 7 】

第3の態様は、1つ以上のナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子であって、2 nm以下の直径およびB E Aフレームワークタイプを有する複数の微細孔を含む微細孔性フレームワークと、2 nm超、かつ50 nm以下の直径を有する複数のメソ細孔と、を各々含み、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、100 nm以下の粒子サイズを有する、ゼオライト粒子と、金属酸化物担体材料と、1つ以上の金額触媒材料と、を含む、触媒を含み得る。

【 0 0 8 8 】

第4の態様は、重質油をグレードアップするためのプロセスであって、重質油を水素分離触媒と接触させることによって、重質油中の芳香族含有量を低減することを含み、水素分解触媒が、2 nm以下の直径を有する複数の微細孔およびB E Aフレームワークタイプを含む微細孔性フレームワークと、2 nm超、かつ50 nm以下の直径を有する複数のメソ細孔と、を各々含む1つ以上のナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子を含み、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、100 nm以下の粒子サイズを有する、プロセスを含み得る。

10

【 0 0 8 9 】

第5の態様は、水素化処理システムであって、水素化脱金属触媒、遷移触媒、または水素化脱窒素触媒のうちの1つ以上と、水素化分解触媒、遷移触媒、または水素化脱窒素触媒のうちの1つ以上の下流に位置決めされた水素化分解触媒と、を含み、水素化分解触媒は、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子を含み、各ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子は、2 nm以下の直径を有する複数の微細孔およびB E Aフレームワークタイプを含む微細孔性フレームワークと、2 nm超、かつ50 nm以下の直径を有する複数のメソ細孔と、を含み、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、100 nm以下の粒子サイズを有する、水素化処理システムを含み得る。

20

【 0 0 9 0 】

別の態様は、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、0.5 ~ 1.0 mL / gの細孔容積を有する、前述の態様のいずれかを含む。

【 0 0 9 1 】

別の態様は、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、 $500 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 700 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有する、前述の態様のいずれかを含む。

30

【 0 0 9 2 】

別の態様は、ナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子が、5 nm ~ 15 nmの平均細孔サイズを有する、前述の態様のいずれかを含む。

【 0 0 9 3 】

別の態様は、第1の混合物を、少なくとも四級アンモニウム塩、シリカ源材料、アルミナ源材料、および水を組み合わせて前駆体混合物を形成することと、前駆体混合物をオートクレーブして、第1の混合物のナノサイズのゼオライト粒子を形成することと、を含む方法によって形成することをさらに含む、前述の態様のいずれかを含む。

【 0 0 9 4 】

別の態様は、第1の混合物が、コロイド混合物である、前述の態様のいずれかを含む。

40

【 0 0 9 5 】

別の態様は、ナノサイズのゼオライト粒子を第2の混合物の他の内容物から分離することをさらに含む、前述の態様のいずれかを含む。

【 0 0 9 6 】

別の態様は、分離することが、ナノサイズのゼオライト粒子を洗浄すること、乾燥すること、または焼することのうちの1つ以上を含む、前述の態様のいずれかを含む。

【 0 0 9 7 】

別の態様は、高温が、100 ~ 150 であり、加熱時間が、1 ~ 5日である、前述の態様のいずれかを含む。

【 0 0 9 8 】

50

別の態様は、塩基が、NaOHまたはアンモニアのうちの1つ以上を含む水溶液を含む、前述の態様のいずれかを含む。

【0099】

別の態様は、塩基が、第1の混合物と組み合わせられた後に、臭化セトリモニウムが、第1の混合物と組み合わせられる、前述の態様のいずれかを含む。

【0100】

別の態様は、メソ細孔を含むナノサイズのゼオライト粒子が、2nm以下の直径を有する複数の微細孔およびBEAフレームワークタイプを含む微細孔性フレームワークと、2nm超、かつ50nm以下の直径を有する複数のメソ細孔と、を含む、前述の態様のいずれかを含む。

10

【0101】

別の態様は、金属酸化物担体材料が、アルミナを含む、前述の態様のいずれかを含む。

【0102】

別の態様は、金属触媒材料のうちの1つ以上が、W、Mo、Ni、またはCoの酸化物または硫化物を含む、前述の態様のいずれかを含む。

【0103】

別の態様は、触媒が、Wの酸化物または硫化物およびNiの酸化物または硫化物を含む、前述の態様のいずれかを含む。

【0104】

別の態様は、触媒が、Moの酸化物または硫化物およびNiの酸化物または硫化物を含む、前述の態様のいずれかを含む。

20

【0105】

別の態様は、触媒が、20重量%～26重量%のWの酸化物または硫化物と、4重量%～6重量%のNiの酸化物または硫化物と、10重量%～60重量%のナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子と、10重量%～70重量%のアルミナと、を含む、前述の態様のいずれかを含む。

【0106】

別の態様は、触媒が、14重量%～16重量%のMoの酸化物または硫化物と、4重量%～6重量%のNiの酸化物または硫化物と、10重量%～60重量%のナノサイズのメソ多孔性ゼオライト粒子と、20重量%～80重量%のアルミナと、を含む、前述の態様のいずれかを含む。

30

【0107】

別の態様は、重質油を1つ以上の追加の水素化処理触媒と接触させることにより、重質油から金属、窒素、または硫黄のうちの1つ以上の少なくとも一部を除去することをさらに含む、前述の態様のいずれかを含む。

【0108】

別の態様は、1つ以上の追加の水素化処理触媒が、モリブデンを含む水素化脱金属触媒、モリブデンおよびニッケルを含む遷移触媒、またはモリブデンおよびニッケルを含む水素化脱窒素触媒のうちの1つ以上を含む、前述の態様のいずれかを含む。

【0109】

別の態様は、重質油が原油を含む、前述の態様のいずれかを含む。

40

【0110】

別の態様は、重質油が、少なくとも25度のAmerican Petroleum Institute (API)度を有する、前述の態様のいずれかを含む。

【0111】

別の態様は、水素化処理システムが、水素化脱金属触媒、遷移触媒、および水素化脱窒素触媒を含む、前述の態様のいずれかを含む。

【0112】

別の態様は、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱窒素触媒が、充填床反応器内にあり、前述の態様のいずれかを含む。

50

【 0 1 1 3 】

別の態様は、水素化分解触媒が、充填床反応器内にある、前述の態様のいずれかを含む。

【 0 1 1 4 】

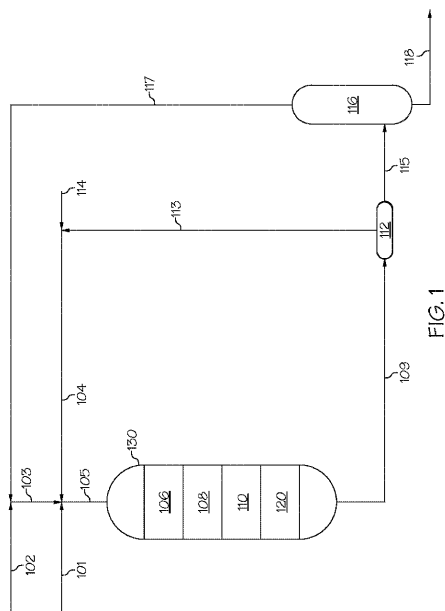
別の態様は、水素化分解触媒が、金属酸化物担体材料および１つ以上の金属触媒材料をさらに含む、前述の態様のいずれかを含む。

【 0 1 1 5 】

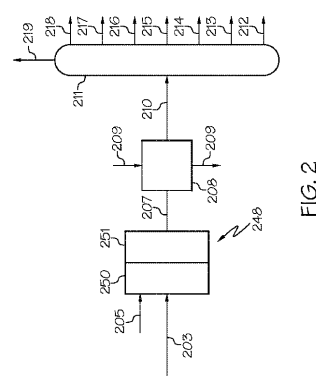
本開示の主題をその特定の実施形態を参照して詳細に説明したが、本明細書に開示された様々な詳細は、本明細書に付随する各図面に特定の要素が示されている場合であっても、これらの詳細が本明細書に記載された様々な実施形態の必須構成要素である要素に関係することを意味するものではないことに留意すべきである。むしろ、本明細書に添付される特許請求の範囲は、本開示の広さおよび本明細書で説明される様々な実施形態の対応する範囲の唯一の表現として解釈されるべきである。さらに、添付の特許請求の範囲から逸脱することなく、変更および変形が可能であることは明らかであろう。

10

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	International application No. PCT/US2018/030430
Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)	
<p>This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <p>1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</p> <p>2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:</p> <p>3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).</p>	
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)	
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:</p> <p style="text-align: center; margin: 20px 0;">see additional sheet</p> <p>1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.</p> <p>2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.</p> <p>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</p> <p>4. <input checked="" type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</p> <p style="margin-left: 40px;">1, 2</p> <p>Remark on Protest</p> <div style="margin-left: 100px;"> <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees. </div>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2018/030430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J29/70 B01J29/76 B01J29/78 B01J35/00 B01J35/02
 B01J35/10 C10G47/20 C01B39/02 C01B39/48

ADD.

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)

B01J C10G C01B

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)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>YINGXIA LI ET AL: "Transalkylation of Multi-secbutylbenzenes with Benzene over Hierarchical Beta Zeolite", CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, vol. 22, no. 8, 19 June 2014 (2014-06-19), pages 898-902, XP055487921, CN</p> <p>ISSN: 1004-9541, DOI: 10.1016/j.cjche.2014.06.013</p> <p>abstract related text on par. 3."Results and discussion"; figures 2,3,4 table 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,2

☐ 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 another 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2018

Date of mailing of the international search report

27/08/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Omegna, Anna

International Application No. PCT/ US2018/ 030430

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1, 2

A nano-sized, mesoporous zeolite particle comprising a microporous and a mesoporous framework and a BEA framework type, and a particle size of less than or equal to 100 nm

2. claims: 3-6

A method for generally preparing nano-sized, mesoporous zeolite particles

3. claims: 7-9

A catalyst comprising nano-sized, mesoporous zeolite particles comprising a microporous and a mesoporous framework and a BEA framework type, and a particle size of less than or equal to 100 nm

4. claims: 10-12

A process for upgrading heavy oil in the presence of a hydrocracking catalyst comprising nano-sized, mesoporous zeolite particles comprising a microporous and a mesoporous framework and a BEA framework type, and a particle size of less than or equal to 100 nm

5. claims: 13-15

A hydroprocessing system comprising a hydrocracking catalyst comprising nano-sized, mesoporous zeolite particles comprising a microporous and a mesoporous framework and a BEA framework type, and a particle size of less than or equal to 100 nm

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 1 0 G 45/08 (2006.01) C 1 0 G 45/08 Z

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 ディン, リエンホイ
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 アル - エイド, マナル
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 アル - サイド, エッサム
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 シャイク, カリマディン
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 ブラーヌ, アブデヌール
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

F ターム(参考) 4G073 BA02 BA04 BA29 BA30 BA40 BA44 BA57 BA63 BA69 BA75
 BA76 BA82 BB04 BB07 BB24 BB48 BD05 BD07 BD10 BD21
 CZ25 CZ50 FC04 FC13 FC17 FC19 GA01 GA11 GA12 GA13
 GA14 UA04
 4G169 AA02 AA03 AA09 BA01C BA02A BA02B BA07A BA07B BB02C BB19C
 BC02C BC59A BC60A BC67A BC68A BD13C BE01C BE17C CC02 DA06
 EC03Y EC04X EC04Y EC06Y EC07X EC07Y EC14X EC14Y EC15X FB06
 FB30 FC03 ZA19A ZA19B ZB03 ZB08 ZB09 ZC06 ZC07
 4H129 AA02 CA01 CA08 DA16 DA17 DA18 DA21 KA06 KA12 KB03
 KB04 KB09 KC03X KC03Y KC17X KC17Y KC33X KC33Y KD15X KD15Y
 KD16X KD16Y KD22X KD22Y KD24X KD24Y NA02 NA04 NA05 NA23
 NA37