

(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2020-527632

(P2020-527632A)

(43) 公表日 令和2年9月10日(2020.9.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O G 51/02 (2006.01)	C 1 O G 51/02	4 G 1 6 9
C 1 O G 47/16 (2006.01)	C 1 O G 47/16	4 H 1 2 9
C 1 O G 45/04 (2006.01)	C 1 O G 45/04	A
B O 1 J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10	3 O 1 C
B O 1 J 23/883 (2006.01)	B O 1 J 35/10	3 O 1 H
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-502157 (P2020-502157)
 (86) (22) 出願日 平成30年7月13日 (2018.7.13)
 (85) 翻訳文提出日 令和2年2月7日 (2020.2.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2018/042020
 (87) 国際公開番号 W02019/018225
 (87) 国際公開日 平成31年1月24日 (2019.1.24)
 (31) 優先権主張番号 62/533, 416
 (32) 優先日 平成29年7月17日 (2017.7.17)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(71) 出願人 316017181
 サウジ アラビアン オイル カンパニー
 Saudi Arabian Oil Company
 サウジアラビア国 31311 ダーラン
 ビーオー ボックス 5000
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100123652
 弁理士 坂野 博行
 (74) 代理人 100175042
 弁理士 高橋 秀明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重質油を処理するためのシステムおよび方法

(57) 【要約】

一実施形態によれば、重質油は、重質油の少なくとも一部分を改良して、改良された油を形成することを含み得る方法によって処理され得、改良することは、重質油を、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱窒素触媒、第1の水素化分解触媒、および第1の水素化分解触媒の下流の第2の水素化分解触媒と接触させて、重質油から、金属、窒素、または芳香族含有量のうちの少なくとも一部分を除去して、改良された油を形成することを含む。改良された油の最終沸点は、540 以下であり得る。第2の水素化分解触媒は、重質油中の真空軽油の少なくとも一部分を分解する。第1の水素化分解触媒は、第2の水素化分解触媒よりも大きい平均細孔サイズを含み得る。

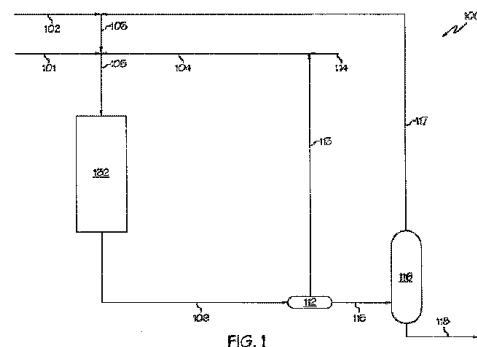


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

重質油を処理するための方法であって、

前記重質油の少なくとも一部分を改良して、改良された油を形成することであって、前記改良することが、前記重質油を、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱窒素触媒、第 1 の水素化分解触媒、および前記第 1 の水素化分解触媒の下流の第 2 の水素化分解触媒と接触させて、前記重質油から、金属、窒素、または芳香族含有量のうちの少なくとも一部分を除去して、前記改良された油を形成することを含む、改良することを含む、

前記改良された油の最終沸点が、540 以下であり、

前記第 2 の水素化分解触媒が、前記重質油中の真空軽油の少なくとも一部分を分解し、

前記第 1 の水素化分解触媒が、前記第 2 の水素化分解触媒よりも大きい平均細孔サイズを含む、方法。

10

【請求項 2】

前記改良された油を蒸気分解装置に送り、前記改良された油を蒸気分解して、蒸気分解流出物を形成することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

重質油を処理するための方法であって、

前記重質油の少なくとも一部分を改良して、改良された油を形成することであって、前記改良することが、前記重質油を、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱窒素触媒、第 1 の水素化分解触媒、および前記第 1 の水素化分解触媒の下流の第 2 の水素化分解触媒と接触させて、前記重質油から、金属、窒素、または芳香族含有量のうちの少なくとも一部分を除去して、前記改良された油を形成することを含む、改良することと、

20

前記改良された油を蒸気分解装置に送り、前記改良された油を蒸気分解して、蒸気分解流出物流を形成することと、を含む、

前記第 2 の水素化分解触媒が、前記重質油中の真空軽油の少なくとも一部分を分解し、

第 1 の水素化分解触媒が、前記第 2 の水素化分解触媒よりも大きい平均細孔サイズを含む、方法。

【請求項 4】

供給油を重質供給留分および軽質供給留分に分離することと、

前記軽質供給留分を前記蒸気分解装置に送ることと、をさらに含む、

30

前記重質供給留分が、前記改良された重質油である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記重質供給留分に対する前記軽質供給留分の切断点が、300 ~ 400 である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記軽質供給留分および重質供給留分の切断点が、120 ~ 230 である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

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が、複数の反応器内に直列に位置付けられ、

40

前記第 1 の水素化分解触媒、前記第 2 の水素化分解触媒、またはこれらの両方が、前記複数の反応器の下流の 1 つ以上の反応器内に位置付けられる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記複数の反応器の下流の前記 1 つ以上の反応器が、単一の充填床反応器である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記改良された油でガス凝縮物を蒸気分解することをさらに含む、請求項 2 に記載の方法。

50

【請求項 10】

前記第1の水素化分解触媒が、前記第2の水素化分解触媒よりも大きい平均細孔容積を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記第1の水素化分解触媒が、前記第2の水素化分解触媒よりも低い酸性度を含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記第1の水素化分解触媒が、前記第2の水素化分解触媒よりも小さい表面積を含む、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記第1の水素化分解触媒が、メソ細孔性ゼオライトおよび1つ以上の金属を含み、前記メソ細孔性ゼオライトが、2 nm～50 nmの平均細孔サイズを有する、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記水素化脱窒素触媒が、アルミナ担体上に1つ以上の金属を含み、前記アルミナ担体が、2 nm～50 nmの平均細孔サイズを有する、請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記供給油が、25度～50度の米国石油協会（API）比重を有する原油である、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【関連出願の相互参照】****【0001】**

本出願は、参照によりその内容全体が組み込まれる、2017年7月17日に出願された米国仮特許出願第62/533,416号の優先権を主張する。

【技術分野】**【0002】**

本開示は、石油系供給物の処理のためのプロセスおよび装置に関する。より具体的には、本開示の実施形態は、化学製品および中間体を形成するための、原油を含む重質油の処理に関する。

【背景技術】**【0003】**

原油などの石油化学供給物は、石油化学産業の大部分のために、基本的中間体である化学中間体（エチレン、プロピレン、ブテン、およびブタジエンなど）、ならびに芳香族化合物（ベンゼン、トルエン、およびキシレンなど）に転化することができる。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」と称されることもある）によって得られる。付加的に、石油化学供給物は、ガソリン、ディーゼルなどの輸送燃料に転化され得る。しかしながら、これらの基本的中間化合物および燃料に対する需要が高まるにつれて、従来の精製操作に勝る他の生産方法を考慮する必要がある。

【発明の概要】**【0004】**

原油などの重質油供給物から、化学中間体（エチレン、プロピレン、ブテン、およびブタジエンなど）、ならびに芳香族化合物（ベンゼン、トルエン、およびキシレンなど）を産生するプロセスに対する必要性が存在する。1つ以上の実施形態では、触媒処理プロセス（本明細書では、時に、前処理、水素化処理（「hydroprocessing」または「hydrotreating」と称される）およびそのようなプロセスで使用するための触媒が開示されている。1つ以上の実施形態では、そのようなプロセスで使用するための触媒は、強化された触媒機能性を有し、特に、強化された芳香族分解機能性を有しており、そのような触媒処理プロセスを通じて、重質油は、蒸気分解などのその後の処理

10

20

30

40

50

によって少なくとも化学中間体に改良かつ転化され得る。蒸気分解は、改良された油の最終沸点を低減させるいずれの中間工程も伴わずに実行され得る。他の実施形態では、改良された油は、輸送燃料に直接的に分離することができる。

【0005】

1つ以上の実施形態によれば、本明細書に記載される触媒処理プロセスは、次いで、本明細書に開示されるいくつかの異なるプロセスによって、所望の石油化学製品に精製され得る、原油供給原料中の少なくとも芳香族含有量、金属含有量、および窒素含有量を低減させることに関する強化された触媒機能性を有し得る。1つ以上の実施形態によれば、重質油は、直列に配置された5つの触媒によって処理され得、第1の触媒（すなわち、水素化脱金属触媒）の主な機能は、重質油から金属を除去することであり、第2の触媒（すなわち、遷移触媒）の主な機能は、重質油から金属、硫黄、および窒素を除去し、第1の触媒と第3の触媒との間の遷移領域を提供することであり、第3の触媒（すなわち、水素化脱窒素触媒）の主な機能は、重質油からの窒素、硫黄、またはこれらの両方を除去し、重質油から芳香族を飽和させることであり、第4の触媒（すなわち、第1の水素化分解触媒）の主な機能は、重質油中の芳香族含有量を低減させることであり、第5の触媒（すなわち、第2の水素化分解触媒）の主な機能は、重質油（特に、重質油の真空軽油構成成分のうち）中の芳香族含有量をさらに低減させることである。全体的な前処理プロセスは、パラフィン類の濃度の増加、多核芳香族炭化水素類の濃度の低下、および重質油供給原料に対する前処理油の最終沸点の低減のうちの1つ以上をもたらし得る。

10

【0006】

理論に束縛されるものではないが、第1の水素化分解触媒および第2の水素化分解触媒は、一緒になって重質油流の油成分を分解して、改良された油を産生するのに役立ち得ると考えられる。第2の水素化分解触媒は、供給油中の真空軽油成分の分解を標的とし得る。理論に束縛されるものではないが、1つ以上の実施形態の本明細書に記載される水素化分解触媒の比較的大きな細孔サイズ（すなわち、メソ細孔性）は、原油のより大きな分子が担体内部に拡散することを可能にし得るとも考えられ、これが、触媒の反応活性および選択性を強化すると考えられる。本明細書に記載される第1の水素化分解触媒と比較して、第2の水素化分解触媒は、より小さな平均細孔サイズ、より小さな細孔容積、より大きな表面積、またはより大きな酸性度のうちの1つ以上を有し、それにより、第2の水素化分解触媒が、真空軽油の分子をさらに分解する反応を促進するのにより適したものとなり得る。第1の水素化分解触媒のいくつかの実施形態と比較して、追加の微多孔性部位の存在に少なくとも起因して、真空軽油の分子は、第2の水素化分解触媒によって効率的に分解され得る。さらに、第2の水素化分解触媒によって転化された改良された油は、例えば、蒸気分解などの下流処理により適したものであり得る。

20

30

【0007】

一実施形態によれば、重質油は、重質油の少なくとも一部分を改良して、改良された油を形成することを含み得る方法によって処理され得、改良することは、重質油を、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱窒素触媒、第1の水素化分解触媒、および第1の水素化分解触媒の下流の第2の水素化分解触媒と接触させて、重質油から、金属、窒素、または芳香族含有量のうちの少なくとも一部分を除去して、改良された油を形成することを含み得る。改良された油の最終沸点は、540以下であり得、第1の水素化分解触媒は、第2の水素化分解触媒よりも大きい平均細孔サイズを含み得る。

40

【0008】

別の実施形態によれば、重質油は、重質油の少なくとも一部分を改良して、改良された油を形成することを含み得る方法によって処理され得、改良することは、重質油を、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱窒素触媒、第1の水素化分解触媒、および第1の水素化分解触媒の下流の第2の水素化分解触媒と接触させて、重質油から、金属、窒素、または芳香族含有量のうちの少なくとも一部分を除去して、改良された油を形成することを含む。この方法は、改良された油を蒸気分解装置に送り、改良された油を蒸気分解して、蒸気分解流出物流を形成することをさらに含み得る。改良された油の少なくとも最重質成分

50

は、蒸気分解装置に送られ得、第 1 の水素化分解触媒は、第 2 の水素化分解触媒よりも大きい平均細孔サイズを含み得る。

【 0 0 0 9 】

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。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

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と、最もよく理解することができる。

10

【 0 0 1 1 】

【図 1】本開示に記載の 1 つ以上の実施形態による、化学的前処理システムの一般化された図を描写する。

【図 2】本開示に記載の 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、水素化脱窒素（HDN）触媒、第 1 の水素化分解触媒、および第 2 の水素化分解触媒を含む、化学的前処理システムの一般化された図を描写する。

【図 3】本開示に記載の 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、水素化脱窒素（HDN）触媒、ならびに第 1 の水素化分解触媒および第 2 の水素化分解触媒を含む下流充填床前処理反応器を含む、化学的前処理システムの一般化された図を描写する。

20

【図 4】本開示に記載の 1 つ以上の実施形態によって、化学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化された図を描写し、改良された重質油は、精留塔に導入され、結果として生じる流れの一部は、水素化分解装置に送られる。

【図 5】本開示に記載の 1 つ以上の実施形態によって、化学前処理システムに続いて利用される別の化学処理システムの一般化された図を描写し、改良された重質油は、精製装置精留塔に導入され、結果として生じる流れの一部は、流動接触分解（FCC）転化ユニットに送られる。

【図 6】本開示に記載の 1 つ以上の実施形態によって、化学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化された図を描写し、改良された重質油は、流れ分解装置に導入される。

30

【図 7】本開示に記載の 1 つ以上の実施形態によって、化学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化された図を描写し、改良された重質油の軽質留分は、流れ分解装置に導入され、改良された重質油の重質留分は、前処理システムに再利用される。

【図 8】本開示に記載の 1 つ以上の実施形態によって、化学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化された図を描写し、改良された重質油は、蒸留塔に直接的に導入されて、輸送燃料を回収する。

【 0 0 1 2 】

図 1 ~ 図 8 の簡略化した概略図および説明のために、ある特定の化学処理操作の当業者に利用され得かつ周知の多数の弁、温度センサ、電子コントローラなどは含まれていない。さらに、精製装置、空気供給、触媒ホッパ、および煙道ガス処理などの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、描写されていない。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、本開示に記載の実施形態に追加され得る。

40

【 0 0 1 3 】

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伝達するのに役立ち得る伝達線を等価的に指し得る。加えて、システム構成要素に接続する矢印は、各所定のシステム構成要素

50

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伝達線内に含有される流れの材料の主な移動方向に概ね対応する。さらにまた、2つ以上のシステム構成要素を接続しない矢印は、描写されたシステムを出得る生成物流、または描写されたシステムに入り得るシステム入口流を意味する。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得るか、または最終生成物として商業化され得る。システム入口流は、付随する化学処理システムから伝達される流れであり得るか、または未処理の供給原料流であり得る。付加的に、破線または点線は、任意選択的な工程または流れを意味する場合がある。例えば、システム内のリサイクル流は、任意選択的であってもよい。しかしながら、全ての実線が、必要な伝達線または化学流を表し得るとは限らないことを理解されたい。

10

【0014】

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参照番号を使用して、同じまたは類似の部分を目指す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

概して、原油などの重質油を処理するためのシステムおよび方法の様々な実施形態が、本開示に記載される。1つ以上の実施形態によれば、重油処理は、改良プロセスに続く、蒸気分解などの下流処理を含み得る。概して、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分のうちの1つ以上を除去し得、重質油中の芳香族部分を付加的に分解し得る。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）、第1の水素化分解触媒、および第2の水素化分解触媒で処理することができる。本明細書に記載されるように、「第1の水素化分解触媒」および「第2の水素化分解触媒」は同じ触媒ではない。例えば、それらは、組成、多孔性、またはこれらの両方によって異なる場合がある。しかしながら、「第1」および「第2」は、記載されたシステムで位置付けることを必ずしも指すとは限らないことを理解されたい。HDM触媒、遷移触媒、HDN触媒、第1の水素化分解触媒、および第2の水素化分解触媒は、複数の床を有する充填床反応器などの単一の反応器内に含まれるか、または直列に配置された2つ以上の反応器内に含まれるかのいずれかで、直列に位置付けられ得る。

20

30

【0016】

前処理プロセスの実施形態、ならびに前処理プロセスに続く他のプロセスが本明細書に記載されている。前処理後に利用され得るシステムは、「化学処理システム」、または代替的に「前処理後プロセス」もしくは「下流処理」と称され得る。開示された化学処理システムのいずれも、本明細書に記載される前処理プロセスのいずれかと併せて実践され得ることを理解されたい。例えば、図1～図3は、前処理処理の実施形態を描写し、図4～図8は、蒸気分解による化学処理システム（例えば、前処理後処理）の実施形態を描写する。図1～図3に描写される、または図1～図3に関して記載されるものなどの前処理システムの実施形態のいずれかは、図4～図8のいずれか、または図4～図8に関して記載される任意の他の処理構成などの本明細書に記載される下流処理構成のいずれかと共に利用され得ることを理解されたい。

40

【0017】

本開示において使用される場合、「反応器」は、1つ以上の化学反応が、任意選択的に1つ以上の触媒の存在下で、1つ以上の反応物の間で起こり得る任意の容器を指す。例えば、反応器は、バッチ反応器、連続攪拌タンク反応器（CSTR）、または栓流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み得る。反応器の例には、固定床反応器などの充填床反応器、および流動床反応器が含まれる。1つ以上の「反応ゾーン」を反応器内に配置することができる。本開示で使用される場合、「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

50

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。

【0018】

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デバイスを指す。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、蒸留塔、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、濾過デバイス、トラップ、スクラパー、膨張デバイス、膜、溶媒抽出デバイスなどが挙げられるが、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つの化学構成成分の全てを別の化学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」分離することを理解されたい。また、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つ以上の化学成分をプロセス流から「分離」して、新たなプロセス流を形成することができる。概して、プロセス流は、分離ユニットに入り、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得る。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」が分離ユニットを別々に出てもよい。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。1つの分離ユニットのみが図に描写されるか、または説明される場合、2つ以上の分離ユニットを利用して、同一または実質的に同一の分離を実施し得ることをさらに理解されたい。例えば、複数の出口を有する蒸留塔が記載されている場合、直列に配置されたいくつかの分離器が、供給流を等しく分離し得、かつそのような実施形態が、本明細書に記載される実施形態の範囲内であることが企図される。

10

20

【0019】

「反応流出物」は、概して、特定の反応または分離に続いて、分離ユニット、反応器、または反応ゾーンを出る流れを指すことを理解されたい。概して、反応流出物は、分離ユニット、反応器、または反応ゾーンに入った流れとは異なる組成を有する。流出物が別のシステムユニットに送られるとき、そのシステム流の一部分のみが送られ得ることを理解されたい。例えば、スリップ流は、流出物の部分を運び去ってもよく、つまり、流出物の一部分のみが、下流システムユニットに入る。

30

【0020】

本開示で使用される場合、「触媒」は、特定の化学反応の速度を促進させる任意の物質を指す。本開示に記載の触媒は、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、水素化脱芳香族化、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得る。本開示において使用される場合、「分解」とは、概して、炭素-炭素結合を有する分子が、炭素-炭素結合のうちの1つ以上の切断によって2つ以上の分子に分解される場合、芳香族などの環状部分を含む化合物が、環状部分を含まない化合物に転化される場合、または炭素-炭素二重結合を有する分子が、炭素-炭素単結合に還元される場合の化学反応を指す。いくつかの触媒は、複数の形態の触媒活性を有し得、1つの特定の機能によって触媒と呼ぶことは、その触媒が他の機能性に対して触媒的に活性できないことを意味しない。

40

【0021】

図1～図8の概略フロー図において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。混合することまたは組み合わせることはまた、両方の流れを同様の反応器、分離ユニット、または他のシステム構成要素に直接的に導入することによって混合することを含み得る。

【0022】

本開示に記載されるような触媒によって促進される反応は、化学構成成分の一部分のみなどの化学構成成分をプロセス流から除去し得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分を除去する反応を促進す

50

るのに有効な量で存在し得る。水素化脱窒素（H D N）触媒は、プロセス流内に存在する窒素の一部分を除去する反応を促進するのに有効な量で存在し得る。水素化脱硫（H D S）触媒は、プロセス流内に存在する硫黄の一部分を除去する反応を促進するのに有効な量で存在し得る。さらに、水素化脱芳香族化（H D A）触媒などの第 1 の水素化分解触媒は、芳香族部分を飽和および分解することによって、プロセス流の芳香族部分の量を低減させる反応を促進するのに有効な量で存在し得、第 2 の水素化分解触媒は、芳香族部分をさらに飽和および分解することによって、第 1 の水素化分解ゾーンに続くプロセス流中の芳香族部分の量をさらに低減させる反応を促進するのに有効な量で存在し得る。本開示を通して、特定の触媒が、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 H D N 触媒として特定された触媒は、H D A 機能性、H D S 機能性、またはそれらの両方をさらに提供し得る。

10

【0023】

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 重量パーセント（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。

【0024】

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、Brunauer - Emmett - Teller（BET）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。

20

【0025】

ここで図 1 を参照すると、一般化された水素化処理触媒系 132 を含む前処理システム 100 が描写されている。図 1 の水素化処理触媒系 132 の追加の実施形態は、図 2 ~ 図 3 で詳細に説明されることを理解されたい。しかしながら、図 1 の一般化された前処理システム 100 の供給原料、製品、リサイクル流などは、図 2 ~ 図 8 を参照して説明された実施形態にも適用されることを理解されたい。

【0026】

図 1 を参照すると、本開示の実施形態によれば、重質油供給流 101 は、水素流 104 と混合され得る。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、重質油供給流 101 と混合し、前処理触媒投入流 105 を形成し得る。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、水素化処理触媒系 132 に入り、水素化処理触媒系 132 を通過し得る。本明細書に記載されるように、水素化処理触媒系 132 は、H D M 反応ゾーン、遷移反応ゾーン、H D N 反応ゾーン、第 1 の水素化分解反応ゾーン、および第 2 の水素化分解反応ゾーンを含む一連の反応ゾーンを含み得る。

30

【0027】

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。重質油供給物が原油である場合、これは 25 度 ~ 50 度の米国石油協会（API）比重を有することができる。例えば、利用される重質油供給物は、アラブ重質原油であってもよい。アラブ重質原油の典型的な特性を表 1 に示す。

40

【表 1】

表 1ーアラブ重質輸出原材料

分析	単位	値
米国石油協会 (API) 比重	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
コンラドソン炭素	重量%	8.2
残留物 (CCR)		
C5 アスファルテン	重量%	7.8
C7 アスファルテン	重量%	4.2

10

【 0 0 2 8 】

引き続き図 1 を参照すると、前処理触媒反応流出物流 1 0 9 は、前処理触媒投入流 1 0 5 と水素化処理触媒系 1 3 2 との相互作用により形成され得る。前処理触媒反応流出物流 1 0 9 は、分離ユニット 1 1 2 に入り得、再利用されるプロセスガス成分流 1 1 3 および中間液体生成物流 1 1 5 に分離し得る。一実施形態では、前処理触媒反応流出物流 1 0 9 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 1 1 3 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、蒸気もしくはナフサ改質装置または他の供給源に由来し得る補給水素供給流 1 1 4 からの新鮮な水素の添加によって補償することができる。再利用されるプロセスガス成分流 1 1 3 および新鮮な補給水素供給流 1 1 4 は、組み合わせり、水素流 1 0 4 を形成し得る。一実施形態では、中間液体生成物流 1 1 5 を分離ユニット 1 1 6 内で分離して、軽質炭化水素留分 1 1 7 および前処理最終液体生成物流 1 1 8 を分離し得るが、この分離工程が任意選択的であることを理解されたい。さらなる実施形態では、分離ユニット 1 1 6 はフラッシュ容器であってもよい。一実施形態では、軽質炭化水素留分 1 1 7 はリサイクルとして作用し、軽質炭化水素希釈剤流 1 0 2 と混合されて、軽質炭化水素希釈剤流 1 0 3 を生成する。新鮮な軽質炭化水素希釈剤流 1 0 2 は、水素化処理触媒系 1 3 2 内の触媒のうちの 1 つ以上の失活をさらに低減させるのを補助するために、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

【 0 0 2 9 】

1 つ以上の実施形態において、前処理触媒反応流出流 1 0 9 、中間液体生成物流 1 1 5 、および前処理最終液体生成物流 1 1 8 のうちの 1 つ以上は、重質油供給流 1 0 1 と比較して低減され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流 1 0 9 、中間液体生成物流 1 1 5 、および前処理最終液体生成物流 1 1 8 のうちの 1 つ以上は、重質油供給流 1 0 1 と比較して、著しく低減された硫黄、金属、アスファルテン、コンラドソン炭素、窒素の含有量、またはこれらの組み合わせ、ならびに増加した API 比重および増加したディーゼルならびに減圧留出物の収率を有し得る。

40

【 0 0 3 0 】

1 つ以上の実施形態によれば、前処理触媒反応流出物流 1 0 9 は、重質油供給流 1 0 1 と比べて、窒素の少なくとも約 8 0 重量%の低減、少なくとも 9 0 重量%の低減、またはさらには少なくとも 9 5 重量%の低減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 1 0 9 は、重質油供給流 1 0 1 と比べて、硫黄の少なくとも約 8 5 重量%の低減、少なくとも 9 0 重量%の低減、またはさらには少なくとも 9 9 重量%の低減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 1 0 9 は、重

50

質油供給流 101 と比べて、芳香族含有量の少なくとも約 70 重量%の低減、少なくとも 80 重量%の低減、またはさらには少なくとも 85 重量%の低減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 と比べて、金属の少なくとも約 80 重量%の低減、少なくとも 90 重量%の低減、またはさらには少なくとも 99 重量%の低減を有することができる。

【0031】

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、下流処理のための改良された油流 220 として使用するのに好適であり得、その実施形態は、本開示において後で説明する。本開示で使用されるように、前処理触媒反応流出流 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、少なくとも図 4 ~ 図 8 の下流システムによって下流処理され得る「改良された油」と称され得る。いくつかの実施形態では、改良された油は、540 以下の最終沸点を有し得、これにより、下流蒸気分解における効率またはさらなる転化を増加させ得る。追加の実施形態では、改良された油の少なくとも 90 重量%、少なくとも 95 重量%、または少なくとも 99 重量%でさえもが、540 以下の沸点を有し得る。追加の実施形態では、改良された油は、520、500、480、460、440、420、400、380、360、340、320、さらには 300 以下の最終沸点を有し得る。改良された油の最終沸点は、前処理システム 100 の後続の任意選択的な分離工程によって軽留分のみが除去されるため、前処理反応触媒流出物流 109 の最終沸点到等しいことを理解されたい。

【0032】

ここで図 2 を参照すると、1 つ以上の実施形態によれば、水素化処理触媒系 132 は、直列に配置された複数の充填床反応ゾーン（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、第 1 の水素化分解反応ゾーン 120、および第 2 の水素化分解反応ゾーン 125）を含むまたはそれらから成り得、これらの反応ゾーンの各々は、触媒床を備え得る。これらの反応ゾーンの各々は、図 2 の前処理反応器 130 として示されるように、直列の複数の床を有する充填床反応器として単一の反応器内に含まれ得る。そ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 内に HDM 触媒を含む HDM 触媒床、遷移反応ゾーン 108 内に遷移触媒を含む遷移触媒床、HDN 反応ゾーン 110 内に HDN 触媒を含む HDN 触媒床、水素化分解反応ゾーン 120 内に第 1 の水素化分解触媒を含む第 1 の水素化分解触媒床、および第 2 の水素化分解反応ゾーン 125 内に第 2 の水素化分解触媒を含む第 2 の水素化分解触媒床を含む。他の実施形態では、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 は各々、直列に配置された複数の充填床反応器内に含まれ得る。さらなる実施形態では、各反応ゾーンは、別個の単一充填床反応器内に含まれる。企図される実施形態には、直列に配置された充填触媒床が、単一の反応器内、または各々が 1 つ以上の触媒床を含有する複数の反応器内に含まれる実施形態が含まれることを理解されたい。比較的大量の触媒が必要とされる場合、それらの触媒を別々の反応器に収容することが望ましい場合があることを理解されたい。）。

【0033】

1 つ以上の実施形態によれば、重質油を含む前処理触媒投入流 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 105 との接触は、前処理触媒投入流 105 中に存在する金属の少なくとも一部分を除去する反応を促進し得る。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、前処理触媒投入流 105 の含有量と比較して、低減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 として、少なくとも 70 重量%未満、少なくとも 80 重量%未満、またはさらには少なくとも 95 重量%未満の金属を有し得る。

【0034】

10

20

30

40

50

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し得、90 パール ~ 110 パールなどの30 パール ~ 200 パールの圧力を有し得る。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。

【0035】

HDM触媒は、国際純粋および応用化学連合(IUPAC)の周期表の5、6、または8 ~ 10族からの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み得、金属は、担体材料上に配設され得る。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」と称されることもある)。開示された触媒のいずれかの中に含有される金属が、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。

【0036】

一実施形態では、HDM触媒は、担体材料上に金属硫化物を含むことができ、ここで、金属は、周期表のIUPAC 5、6、および8 ~ 10族の元素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。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。

【0037】

一実施形態では、HDM触媒は、100 m²/g ~ 160 m²/g (100 m²/g ~ 130 m²/g、または130 m²/g ~ 160 m²/g など)の表面積を有するガンマ-アルミナ担体を含み得る。HDM触媒は、少なくとも0.8 cm³/g (例えば、少なくとも0.9 cm³/g、またはさらには少なくとも1.0 cm³/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、50 nm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選択的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。

【0038】

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)とを含み得る。

【0039】

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内での反応の間に、HDM触媒は、重質油中に存在するポルフィリン型化合物の、水素を介して水素化を促進して、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。最終金属硫化物をHDM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、並行経路を介して硫黄含有有機化合物から除去される。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。残部の硫黄不含炭化水素断片は、液体炭化水素流中に残る。

【0040】

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。遷移触媒と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分を除去する反応、ならびにHDM反応流出物流中に存在する窒素の少なくとも一部分を除去し得る反応を促進し得る。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、低減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反応流出物として、少なくとも50重量%未満、少なくとも80重量%未満、またはさらには少なくとも90重量%未満の金属含有量を有し得る。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。

【0041】

実施形態によれば、遷移反応ゾーン108は、約370 ~ 410 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。

【0042】

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。

【0043】

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。IUPACの8 ~ 10族の金属の例としては、ニッケルおよびコバルトが挙げられる。例えば、遷移触媒は、チタニア担体上にMoおよびNiを含み得る（時に「Mo-Ni/Al₂O₃触媒」と称される）。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み得る。遷移触媒は、140 m²/g ~ 200 m²/g (140 m²/g ~ 170 m²/g、または170 m²/g ~ 200 m²/g など) 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細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。

【0044】

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）とを含み得る。

【0045】

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分を除去する反応を促進してもよい。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、低減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%の窒素含有量の低減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%、またはさらには少なくとも95重量%の硫黄含有量の低減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減を有することができる。

【0046】

実施形態によれば、HDN反応ゾーン110は、370 ~ 410 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、HDN触媒はHDN反応ゾーン110の全体を満たすことができる。

10

20

30

40

50

【0047】

一実施形態では、HDN触媒は、担体材料上に金属酸化物または硫化物を含むことができ、ここで、金属は、周期表のIUPACの5、6、および8~10族の元素、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。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、メソ細孔性アルミナ、シリカまたはそれらの両方を含むことができる。

【0048】

一実施形態では、HDN触媒は、 $180\text{ m}^2/\text{g} \sim 240\text{ m}^2/\text{g}$ （例えば、 $180\text{ m}^2/\text{g} \sim 210\text{ m}^2/\text{g}$ 、または $210\text{ m}^2/\text{g} \sim 240\text{ m}^2/\text{g}$ ）の表面積を有するガンマ-アルミナ系担体を含有する。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）を可能にする。一実施形態では、HDN触媒は、モリブデンなどのIUPACの6族からの少なくとも1つの金属と、ニッケルなどのIUPACの8~10族からの少なくとも1つの金属とを含有する。HDN触媒はまた、ホウ素、リン、シリコン、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、HDN触媒は、コバルトを含み得、コバルトは、さらに脱硫を促進する。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。

【0049】

別の実施形態によれば、HDN触媒は、少なくとも 25 nm の平均細孔サイズを有することができるメソ細孔性アルミナなどのメソ細孔性材料を含有することができる。例えば、HDN触媒は、少なくとも 30 nm 、またはさらには少なくとも 35 nm の平均細孔サイズを有するメソ細孔性アルミナを含み得る。 2 nm 未満などの比較的小さな平均細孔サイズを有するHDN触媒は、本開示では従来のHDN触媒と称され得、より大きな細孔サイズを有する本明細書に開示されるHDN触媒と比較して、比較的不良な触媒性能を有し得る。 $2\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ の平均細孔サイズを有するアルミナ担体を有するHDN触媒の実施形態は、本開示において「メソ多孔質アルミナ支持触媒」と称され得る。1つ以上の実施形態では、HDM触媒のメソ多孔質アルミナは、 $2\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ 、 $25\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ 、 $30\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ 、または $35\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ の範囲の平均細孔サイズを有し得る。実施形態によれば、HDN触媒は、比較的大きな表面積、比較的大きな細孔容積、またはそれらの両方を有するアルミナを含むことができる。例えば、メソポーラスアルミナは、約 $225\text{ m}^2/\text{g}$ 、少なくとも約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 、少なくとも約 $275\text{ m}^2/\text{g}$ 、少なくとも約 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、またはさらには少なくとも約 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 、例えば $225\text{ m}^2/\text{g} \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $200\text{ m}^2/\text{g} \sim 450\text{ m}^2/\text{g}$ 、または $300\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有することによって、比較的大きな表面積を有することができる。1つ以上の実施形態では、メソ細孔性アルミナは、少なくとも約 $1\text{ mL}/\text{g}$ 、少なくとも約 $1.1\text{ mL}/\text{g}$ 、少なくとも約 $1.2\text{ mL}/\text{g}$ 、またはさらには少なくとも約 $1.2\text{ mL}/\text{g}$ 、例えば、 $1\text{ mL}/\text{g} \sim 5\text{ mL}/\text{g}$ 、 $1.1\text{ mL}/\text{g} \sim 3$ 、または $1.2\text{ mL}/\text{g} \sim 2\text{ mL}/\text{g}$ の細孔容積を有することによって、比較的大きな細孔容積を有することができる。理論に束縛されるものではないが、メソ細孔性アルミナ担持HDN触媒は、より大きな分子が触媒の内外に移動することを容易にし得、追加の活性部位およびより大きな細孔チャネルを提供し得ると考えられる。追加の活性部位およびより大きい細孔チャネルは、より高い触媒活性、より長い触媒寿命、またはそれらの両方をもたらし得る。一実施形態では、HDN触媒は、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ドーパントを含み得る。

【0050】

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、酸解膠アルミナなどの結合剤と混合することによって製造することができる。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）で乾燥させ、次いで、好適な温度（例えば、少なくとも400 、少なくとも450 の温度、500 など）で焼され得る。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得る。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。

10

【0051】

メソ細孔性アルミナ担体が利用される実施形態では、メソ細孔性アルミナは、60 ~ 90 の水中にベーマイト粉末を分散させることによって合成することができる。次いで、HNO₃などの酸をベーマイト水溶液中に、0.3 ~ 3.0のHNO₃ : Al³⁺の比で添加してもよく、この溶液を60 ~ 90 で数時間、例えば、6時間攪拌して、ゾルを得る。トリブロックコポリマーなどのコポリマーを室温でゾルに添加することができ、このコポリマー : Alのモル比は0.02 ~ 0.05であり、3時間などの数時間、熟成される。ゾル/コポリマー混合物を数時間乾燥し、次いで焼する。

【0052】

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。

20

【0053】

HDN触媒と同様に、やはりいかなる理論にも束縛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。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、触媒の各々の量または種類に応じて異なる程度で発生し得、これは、各触媒が、ある種類の伝達を他の種類よりも選択的に促進し得、伝達が競合しているためである。

30

【0054】

本明細書に記載される方法およびシステムのいくつかの実施形態が、少なくとも25 nmの平均細孔サイズを有する多孔性アルミナを含むHDN触媒を利用し得ることを理解されたい。しかしながら、他の実施形態では、多孔性アルミナの平均細孔サイズは約25 nm未満であり、さらに微多孔性（すなわち、2 nm未満の平均細孔サイズを有する）であってもよい。

40

【0055】

引き続き図2を参照すると、HDN反応流出物は、HDN反応ゾーン110から第1の水素化分解反応ゾーン120に送られることができ、ここでは、HDN反応流出物が第1の水素化分解触媒によって接触される。第1の水素化分解触媒と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減させる反応を促進してもよい。第1の水素化分解触媒との接触後、HDN反応流出物は、主な水素化分解反応流出物に転化される。主な水素化分解反応流出物は、HDN反応流出物と比較して、低減した芳香族含有量を有し得る。例えば、主な水素化分解反応流出物は、HDN反応流出物として、少なくとも50重量%未満、少なくとも60重量%未満、またはさらには少なくとも80重

50

量%未満の芳香族含有量を有し得る。

【0056】

第1の水素化分解触媒は、周期表のIUPACの5、6、8、9、または10族からの1つ以上の金属を含むことができる。例えば、第1の水素化分解触媒は、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、第1の水素化分解触媒は、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み得る。第1の水素化分解触媒は、ゼオライトなどの担体材料をさらに含み得、金属は、担体材料上に配置され得る。一実施形態では、第1の水素化分解触媒は、メソ細孔性であるゼオライト担体上にタングステンおよびニッケル金属触媒を含み得る（時に「W-Ni/メソゼオライト触媒」と称される）。別の実施形態では、第1の水素化分解触媒は、メソ細孔性であるゼオライト担体上にモリブデンおよびニッケル金属触媒を含み得る（時に「Mo-Ni/メソゼオライト触媒」と称される）。

10

【0057】

本開示に記載の水素化処理触媒系の第1の水素化分解触媒の実施形態によれば、担体材料（すなわち、メソ細孔性ゼオライト）は、2nm~50nmの平均細孔サイズを有することによってメソ細孔性であることを特徴としてもよい。比較のために、従来のゼオライトベースの水素化分解触媒は、ゼオライトが2nm未満の平均細孔サイズを有することを意味する、微多孔性であるゼオライトを含有している。理論に束縛されるものではないが、本明細書に記載される第1の水素化分解触媒の比較的大きな細孔サイズ（すなわち、メソ細孔性）が、より大きな分子がゼオライト内部に拡散することを可能にすると考えられ、これが、触媒の反応活性および選択性を強化すると考えられる。細孔サイズの増大のために、芳香族含有分子が触媒中により容易に拡散することができ、芳香族分解が増加し得る。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、真空軽油；例えば、流動接触分解反応器からの軽質サイクル油；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、本方法およびシステムの供給原料であってもよい原油および常圧残留物などの重質油の分子サイズと比べて比較的小さい。重質油は、概して、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上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、例えば、メソ細孔性ゼオライト）は、重質油のより大きな分子が拡散限界を克服することを可能にし得、重質油のより大きな分子の反応および転化を促進し得る。

20

30

【0058】

第1の水素化分解触媒のゼオライト担体材料は、特定の種類のゼオライトに必ずしも限定されない。しかしながら、Y、Beta、AWLZ-15、LZ-45、Y-82、Y-84、LZ-210、LZ-25、シリカライト、またはモルデナイトなどのゼオライトが、本明細書に記載される第1の水素化分解触媒で使用するのに好適であり得ることが企図される。例えば、W、Ni、Mo、またはこれらの組み合わせなどの1つ以上の触媒金属で含浸することができる好適なメソ細孔性ゼオライトは、少なくとも米国特許第7,785,563号、Zhangら、Powder Technology 183(2008)73-78、Liuら、Microporous and Mesoporous Materials 181(2013)116-122、Garcia-Martinezら、Catalysis Science & Technology, 2012(DOI:10.1039/c2cy00309k)に記載されている。

40

【0059】

1つ以上の実施形態では、第1の水素化分解触媒は、18重量%~28重量%のタングステンの硫化物または酸化物（例えば、20重量%~27重量%、または22重量%~26重量%のタングステンまたはタングステンの硫化物もしくは酸化物）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、5重量%~40重量%のメソ細孔性ゼ

50

オライト（例えば、10重量%～35重量%、または10重量%～30重量%のゼオライト）とを含むことができる。別の実施形態では、第1の水素化分解触媒は、12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、5重量%～40重量%のメソ細孔性ゼオライト（例えば、10重量%～35重量%、または10重量%～30重量%のメソ細孔性ゼオライト）とを含むことができる。

【0060】

記載された第1の水素化分解触媒は、メソ細孔性ゼオライトを選択し、かつメソ細孔性ゼオライトに1つ以上の触媒金属を含浸させることによって、またはメソ細孔性ゼオライトを他の成分と共混練することによって調整してもよい。含浸法については、メソ細孔性ゼオライト、活性アルミナ（例えば、ペーマイトアルミナ）、および結合剤（例えば、酸解膠したアルミナ）を混合することができる。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、次いで、500～550で4時間～6時間か焼され得る。か焼された押出物は、Ni、W、Mo、Co、またはこれらの組み合わせを含む化合物によって調製された水溶液で含浸され得る。2つの触媒金属が所望される場合、2つ以上の触媒金属前駆体を利用され得る。しかしながら、いくつかの実施形態では、Ni、W、Mo、またはCoのうちの1つのみを含むことができる。例えば、触媒担体材料は、W-Ni水素化分解触媒が所望される場合、硝酸ニッケル六水和物（すなわち、Ni(NO₃)₂・6H₂O）とメタタングステン酸アンモニウム（すなわち、(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀）との混合物によって含浸され得る。含浸された押出物は、80～120で4時間～10時間乾燥させ、次いで、450～500で4時間～6時間か焼され得る。共混練法については、メソ細孔性ゼオライトは、アルミナ、結合剤、およびWまたはMo、NiまたはCoを含む化合物（例えば、Mo-Niが所望される場合、MoO₃または硝酸ニッケル六水和物）と混合され得る。

【0061】

本明細書に記載される方法およびシステムのいくつかの実施形態が、メソ細孔性ゼオライト（すなわち、2nm～50nmの平均細孔サイズを有する）を含む第1の水素化分解触媒を利用し得ることを理解されたい。しかしながら、他の実施形態では、ゼオライトの平均細孔サイズは2nm未満（すなわち、微多孔性）であってもよい。

【0062】

引き続き図2を参照すると、主な水素化分解反応流出物は、第1の水素化分解反応ゾーン120から第2の水素化分解反応ゾーン125に送られることができ、ここでは、主な水素化分解反応流出物が第2の水素化分解触媒によって接触される。第2の水素化分解触媒と主な水素化分解反応流出物との接触は、主な水素化分解反応流出物内に存在する芳香族含有量を減少させる反応を促進し、これには真空軽油および中間留出物が含まれる。第2の水素化分解触媒との接触後、主な水素化分解反応流出物は、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、主な水素化分解反応流出物と比較して、低減した芳香族含有量を有し得る。例えば、前処理触媒反応流出物流109は、主な水素化分解反応流出物として少なくとも10重量%未満、少なくとも50重量%未満、またはさらには少なくとも80重量%未満の芳香族含有量を有することができる。

【0063】

第2の水素化分解触媒は、周期表のIUPACの5、6、8、9、または10族からの1つ以上の金属を含むことができる。例えば、第2の水素化分解触媒は、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、第2の水素化分解触媒は、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み得る。第2の水素化分解触媒は、ゼオライトなどの担体

材料をさらに含んでもよく、金属は、担体材料上に配置され得る。一実施形態では、第2の水素化分解触媒は、ゼオライト担体上にタングステンおよびニッケル金属触媒を含み得る。別の実施形態では、第2の水素化分解触媒は、ゼオライト担体上にモリブデンおよびニッケル金属触媒を含み得る。第2の水素化分解触媒は、アルミナをさらに含み得る。

【0064】

本開示に記載される水素化処理触媒系の第2の水素化分解触媒の実施形態によれば、本明細書に記載される第1の水素化分解触媒と比較した場合、第2の水素化分解触媒は、より小さい平均細孔サイズ、より小さい細孔容積、より大きな表面積、またはより高い酸性度のうちの1つ以上を有し得る。追加の実施形態では、第2の水素化分解触媒は、第1の水素化分解触媒よりも微多孔性を含み、メソ細孔を実質的に含まない場合がある。追加の実施形態では、第1の水素化分解触媒がメソ細孔を含むのに対し、第2の水素化分解触媒がメソ細孔(2~50nm)を実質的に含まないため、第2の水素化分解触媒の平均細孔サイズは、第1の水素化分解触媒よりも小さくてもよい。理論に束縛されるものではないが、第2の水素化分解触媒のより高い酸性度および所望の細孔構造により、第2の水素化分解触媒は、真空軽油の分子のサイズを転化する反応を促進するのにより適していることを可能にすると考えられる。細孔サイズのため、真空軽油の分子は、第2の水素化分解触媒により容易に拡散することができ、芳香族分解は増加し得る。例えば、いくつかの従来の実施形態では、第2の水素化分解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、本方法およびシステムの供給原料であってもよい、原油および常圧残留物などの重質油、ならびに真空軽油の分子サイズと比べて比較的小さい。

【0065】

1つ以上の実施形態では、ゼオライト担体材料を第2の水素化分解触媒に利用することができ、必ずしも特定のタイプのゼオライトに限定されない。しかしながら、Y、Beta、AWLZ-15、LZ-45、Y-82、Y-84、LZ-210、LZ-25、シリカライト、またはモルデナイトなどのゼオライトが、本明細書に記載される第2の水素化分解触媒で使用するのに好適であり得ることが企図される。本開示において前に参照したように、例えば、W、Ni、Mo、またはこれらの組み合わせなどの1つ以上の触媒金属で含浸することができる好適なメソ細孔性ゼオライトは、少なくとも米国特許第7,785,563号、Zhangら、Powder Technology 183(2008)73-78、Liuら、Microporous and Mesoporous Materials 181(2013)116-122、Garcia-Martinezら、Catalysis Science & Technology, 2012(DOI:10.1039/c2cy00309k)に記載されている。

【0066】

1つ以上の実施形態では、第2の水素化分解触媒は、20重量%~25重量%のタングステンの硫化物または酸化物(例えば、20重量%~23重量%、または22重量%~25重量%のタングステンまたはタングステンの硫化物もしくは酸化物)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、20重量%~60重量%のメソ細孔性ゼオライト(例えば、20重量%~40重量%、または40重量%~60重量%のゼオライト)とを含むことができる。別の実施形態では、第2の水素化分解触媒は、12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、20重量%~60重量%のメソ細孔性ゼオライト(例えば、20重量%~40重量%、または40重量%~60重量%のゼオライト)とを含むことができる。

【0067】

記載された第2の水素化分解触媒は、ゼオライトを選択し、かつゼオライトに1つ以上の触媒金属を含浸させることによって、またはゼオライトを他の成分と共混練することによって調整してもよい。含浸法については、ゼオライト、活性アルミナ（例えば、ペーマイトアルミナ）、および結合剤（例えば、酸解膠したアルミナ）を混合することができる。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、次いで、500 ~ 550 で4時間~6時間か焼され得る。か焼された押出物は、Ni、W、Mo、Co、またはこれらの組み合わせを含む化合物によって調製された水溶液で含浸され得る。2つの触媒金属が所望される場合、2つ以上の触媒金属前駆体を利用され得る。しかしながら、いくつかの実施形態では、Ni、W、Mo、またはCoのうちの1つのみを含むことができる。例えば、触媒担体材料は、W-Ni水素化分解触媒が所望される場合、硝酸ニッケル六水和物（すなわち、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）とメタタングステン酸アンモニウム（すなわち、 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ）との混合物によって含浸され得る。含浸された押出物は、80 ~ 120 で4時間~10時間乾燥させ、次いで、450 ~ 500 で4時間~6時間か焼され得る。共混練法については、メソ細孔性ゼオライトは、アルミナ、結合剤、およびWまたはMo、NiまたはCoを含む化合物（例えば、Mo-Niが所望される場合、 MoO_3 または硝酸ニッケル六水和物）と混合され得る。

10

【0068】

本明細書に記載される方法およびシステムのいくつかの実施形態が、微多孔性ゼオライト（すなわち、2nm未満の平均細孔サイズを有する）を含む第2の水素化分解触媒を利用し得ることを理解されたい。しかしながら、他の実施形態では、ゼオライトの平均細孔サイズは2nm~50nm未満（すなわち、メソ細孔性）であってもよい。

20

【0069】

記載された1つ以上の実施形態によれば、HDM触媒：遷移触媒：HDN触媒：水素化分解触媒：第2の水素化分解触媒の容積比は、5~20：5~30：30~70：5~30：5~30であってもよい。触媒の比は、処理される油供給原料中の金属含有量に少なくとも部分的に依存し得る。

【0070】

追加の実施形態によれば、水素化処理触媒システム132は、上流充填床水素化処理反応器134および1つ以上の追加の下流反応器を備え得る。例えば、下流反応器は、バッチ反応器、連続攪拌タンク反応器（CSTR）、または栓流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み得る。反応器の例には、固定床反応器などの充填床反応器、および流動床反応器が含まれる。下流反応器（複数可）は、第1の水素化分解反応ゾーン120および第2の水素化分解反応ゾーン125を含む1つ以上の反応ゾーンを有し得る。上流充填床水素化処理反応器134は、HDM反応ゾーン106、遷移反応ゾーン108、およびHDN反応ゾーン110を含み得る。そのような実施形態では、HDM反応ゾーン106、遷移反応ゾーン108、HDN反応ゾーン110、第1の水素化分解反応ゾーン120、および第2の水素化分解反応ゾーン125は、図2のシステムに関して開示されたそれぞれの触媒、処理条件などを利用し得る。水素化処理触媒システム132の構成は、これらに限定されないが、水素含有量、温度、または圧力などの反応条件が、上流充填床水素化処理反応器134および下流の1つ以上の反応器の操作で異なる場合に、特に有益であり得る。1つ以上の流動床反応器を含み得る実施形態は、充填層構成と比較して、特定の第1の水素化分解触媒、第2の水素化分解触媒、またはこれらの両方を用いると有益であり得る。

30

40

【0071】

ここで図3を参照すると、追加の実施形態によれば、水素化処理触媒系132は、直列に配置された複数の充填床反応ゾーン（例えば、HDM反応ゾーン106、遷移反応ゾーン108、およびHDN反応ゾーン110）を含み得、これらの反応ゾーンの各々は、触媒床を備え得る。これらのゾーンの各々は、図3の上流充填ビーズ水素化処理反応器13

50

4 および下流充填床水素化分解反応器 136 として示される、直列の複数の床を有する充填床反応器として単一の反応器内に含まれ得る。他の実施形態では、HDM 反応ゾーン 106、遷移反応ゾーン 108、および HDN 反応ゾーン 110 は、下流充填床水素化分解反応器 136 と直列に配置された複数の充填床反応器内に含まれ得る。さらなる実施形態では、各反応ゾーンは、別個の単一充填床反応器内に含まれる。上流充填床水素化処理反応器 134 または複数の上流充填床反応器は、HDM 反応ゾーン 106、遷移反応ゾーン 108、および HDN 反応ゾーン 110 を含み得る。下流充填床水素化分解反応器 136 は、第 1 の水素化分解反応ゾーン 120 および第 2 の水素化分解反応ゾーン 125 を含み得る。そのような実施形態では、HDM 反応ゾーン 106、遷移反応ゾーン 108、HDN 反応ゾーン 110、第 1 の水素化分解反応ゾーン 120、および第 2 の水素化分解反応ゾーン 125 は、図 2 のシステムに関して開示されたそれぞれの触媒、処理条件などを利用し得る。図 3 の上流充填床水素化処理反応器 134 または複数の上流充填床反応器の構成は、これらに限定されないが、水素含有量、温度、または圧力などの反応条件が、上流充填床水素化処理反応器 134 または複数の上流充填床反応器および下流充填床水素化分解反応器 136 の操作で異なる場合に、特に有益であり得る。そのような実施形態では、流れ 131 は、上流充填床水素化処理反応器 134 または複数の上流充填床反応器から下流充填床水素化分解反応器 136 に送られる。

10

【0072】

別個の反応器内の各触媒、または反応器を共有する 1 つ以上の触媒など、他の反応器構成が企図されることを理解されたい。様々な反応器は、充填床または流動床として操作してもよい。しかしながら、いくつかの実施形態では、流動床反応器は、通常、触媒が実質的に混合されないように、単一の触媒のみを含み得ることが企図される。

20

【0073】

ここで図 4 および図 5 を参照すると、記載されたシステムおよびプロセスの実施形態では、改良された油流 220 は、図 4 に示されるような水素化分解プロセスユニットを有するコーキング精製装置 200、または図 5 に示されるような流動接触分解 (FCC) 転化ユニットを有するコーキング精製装置 300 などの下流精製装置操作のための供給原料として、または供給原料の一部として使用され得る。そのような実施形態では、改良された油流 220 は、改良された油を精製装置精留塔 (図 4 および図 5 の常圧蒸留塔 230) に導入し、次いで、水素化分解処理または FCC 処理のうちの 1 つ以上などの精製処理に精製装置精留塔の留分を供することによって、1 つ以上の精製留分 (例えばガソリン、留出油、燃料油、コークスなど) を形成するように処理される。改良された油流 220 が供給原料の一部として使用される場合、供給原料の残部は、図 1 を参照して説明した前処理工程に由来するものではない原油であり得る。例示的なコーキング精製装置の簡略図が、図 4 に描写されている。下流精製処理システムの実施形態が、図 4 および図 5 を参照して本開示に記載されているが、これらの下流プロセスは、図 1 ~ 図 3 を参照して説明した前処理改良処理に限定するものではないことを理解されたい。付加的に、図 4 および図 5 は、いくつかの精製装置システムの表示を描写しているが、原油から輸送燃料を形成するために現在利用されている任意の精製システムなどの他の精製装置システムが企図されることを理解されたい。

30

40

【0074】

図 4 は、水素化分解プロセスユニットを有するコーキング精製装置を有する半連続式コーキング精製装置 200 の第 1 の実施形態を表す。図 4 では、図 1 からの前処理触媒反応流出物流 109、中間液体生成物流 115、または前処理最終液体生成物流 118 のいずれかを含み得る改良された油流 220 は、常圧蒸留塔 230 に入り、そこで、限定されるものではないが、少なくとも 3 つの留分に分離され得る。3 つの留分は、直留ナフサ流 232、常圧軽油流 234、および常圧残留物流 236 を含み得る。追加の実施形態では、未精製原油は、図 4 および図 5 の半連続式コーキング精製装置 200、300 のための供給原料として、改良された油流 220 と共に添加され得る。

【0075】

50

常圧残留物流 236 は、真空蒸留塔 240 に流入することができ、そこで常圧残留物流 236 は、真空ガス油流 242 と真空残留物流 244 とに分離することができる。図 4 に示される実施形態では、スリップ流 246 を真空残留物流 244 から除去し、燃料油収集タンク 206 に送ってもよい。真空残留物流 244 の残りの部分は、半連続式コーキングプロセスユニット 250 に流入し、真空残留物流 244 が処理されて、コーカーナフサ流 252、コーカー軽油流 254、重質コーカー軽油流 256、およびグリーンコークス流 258 を生成することができ、グリーンコークス流 258 はその後、コークス収集タンク 208 に送られる。本開示で使用されるグリーンコークスは、より高品質のコークスの別の名称である。より低いコークス収率と相まって、より大きな液体収率が観察され得、コーカー軽油流 254 および重質コーカー軽油流 256 の量がより多くなる。開示されたシステムおよび方法におけるコーカー軽油流 254 は、軽油水素化処理装置 270 に供給することができる。いくつかの実施形態によれば、コーカー軽油流 254 は、下流の HDN 触媒を失活させることがある比較的多量の不飽和含有量の、特にオレフィンを含む場合がある。この流れの増加した収率は、通常、軽油水素化装置 270 の触媒サイクル長さを制限することになる。しかしながら、開示されたシステムおよび方法の実施形態では、軽油水素化処理装置 270 へのこの増加した給送は、常圧軽油流 234 の改善された特性（すなわち、供給中の硫黄および芳香族がより少ない）により処理することができる。

10

【0076】

引き続き図 4 を参照すると、不純物をさらに除去するために、コーカー軽油流 254 は常圧軽油流 234 と共に軽油水素化処理装置 270 に送られ得る。いくつかの実施形態によれば、コーカー軽油流 254 および常圧軽油流 234 は、下流 HDN 触媒を失活することができる多量の不飽和含有量、特にオレフィンを含む。これらの流れの増加した収率は、通常、軽油水素化装置 270 の触媒サイクル長さを制限する場合がある。しかしながら、開示されたシステムおよび方法の実施形態によると、軽油水素化処理装置 270 へのこの増加した給送は、常圧軽油流 234 およびコーカー軽油流 254 の改善された特性により処理することができる。留出物油流 272 が軽油水素化処理装置 270 を出て、留出物燃料収集タンク 204 内に導入される。

20

【0077】

コーカーナフサ流 252 は、直留ナフサ流 232 と一緒に、ナフサ水素化処理装置 280 に送られる。コーカーナフサ流 252 および直留ナフサ流 232 は、図 1 ~ 図 3 を参照して説明した前処理工程がなければ通常含有されるであろう硫黄および芳香族化合物よりも少ない量の硫黄および芳香族を含むという事実により、ナフサ水素化処理装置 280 は、通常必要とされるであろう同じ程度の水素化脱硫を実行する必要はなくてもよく、これが処理量の増加、最終的にはガソリン留分のより大きな収率を可能にする。

30

【0078】

半連続式コーキングプロセスユニット 250 における処理量の増加をさらに可能にする、開示されたシステムおよび方法の実施形態の別の利点は、常圧軽油流 234 が著しくより少ない硫黄含有量を有し得るという事実である。

【0079】

重質コーカー軽油流 256 と一緒になった真空軽油流 242 は、改良用に水素化分解装置 260 に送られて、水素化分解ナフサ流 262 および水素化分解中間留出物流 264 を形成することができ、水素化分解中間留出物流 264 が留出物燃料流 272 と一緒に、留出物燃料収集タンク 204 に送られる。

40

【0080】

水素化処理ナフサ流 282 および水素化分解ナフサ流 262 は、ナフサ改質装置 290 に導入され、ここでは水素化処理されたナフサ流 282 および水素化分解されたナフサ流 262 が、低オクタン価燃料からガソリン 292 として知られる高オクタン価液体生成物に転化され得る。ナフサ改質装置 290 は、ナフサ供給原料中の炭化水素分子を再配列または再構成し、ならびに分子のいくつかをより小さな分子に分解することができると考えられる。全体の効果は、生成物改質物が、ナフサ供給原料中の炭化水素よりも大きなオク

50

タン価を有するより複雑な分子形状を有する炭化水素を含有することであり得る。このようにすれば、ナフサ改質装置 290 は、水素原子を炭化水素分子から分離し、図 1 ~ 図 3 の補給水素供給流 114 として使用するために有意な量の副産物水素ガスを産生する。

【0081】

従来運転されているコーキング精製装置は、半連続式コーキング処理ユニット 250 による処理量が制限されると考えられる。したがって、精製装置の最大処理量もまた、半連続式コーキング処理ユニット 250 を介して可能な最大処理量によっても制限されることになる。しかしながら、開示された前処理システムおよび方法は、驚くほど改善された結果を有する精製装置を通る増加した量の重質油の処理を有利に可能にする。

【0082】

開示されたシステムおよび方法の場合のように、改良された重質油を図 4 に示されるような精製装置構成で処理してもよい場合、少なくとも硫黄および芳香族含有量の減少により、下流プロセスの性能が有利に影響を受けるようになるであろう。

【0083】

後続の精製プロセス（図示せず）、例えば、半連続式コーキングプロセスユニットを有する半連続式コーキング設備のための供給原料として、改良された重質油が未処理の原油と組み合わせられる実施形態では、半連続式コーキングプロセスユニットは、それが元々設計されていたものと本質的に同じコークス処理能力で実行することができるが、液体生成物の全てにおける改善された収率および石油コークス品質（低硫黄および金属）の向上を伴うことができる。半連続式コーキングプロセスユニット 250 に対する肯定的な影響のうちの 1 つは、改良された原油が希釈剤のように作用するので、供給流がより少ない金属、炭素および硫黄を有するようになることである。より少ない硫黄の影響は、最終コークス生成物がより高い等級となり、グリーンコークス流 258 の増加をもたらすことを意味するであろう。

【0084】

図 5 に示される別の精製装置の実施形態 300 は、同じ底面転化を利用するが、異なる真空軽油転化を有する、FCC 転化ユニットを有するコーキング精製装置を含む。この実施形態では、図 4 と同様に、改良された油流 220 をこの精製装置に供給することができる。図 4 および図 5 の実施形態は、図 5 が水素化分解装置の代わりに真空軽油水素化处理装置 255 および FCC 転化ユニット 265 の組み合わせを使用することを除いて、類似している。図 4 に描写されるプロセスを参照して説明したように、改良された油流 220 の前処理済みの処理は、図 5 の精製装置構成内のプロセスユニットの多くまたは全てに影響を与えるであろう。半連続式コーキングプロセスユニット 250 で見られる利点は、液体収率の増加およびコークス生成の低下など、前の実施形態と類似していてもよい。前述のように、これは、半連続式コーキング処理ユニット 250 を介してのより大きな処理量を可能にし、その結果、精製装置を介してのより大きな処理量を可能にするであろう。加えて、コーカー軽油流 254 の硫黄含有量がより低く、軽油水素化处理装置 270 からの HDS 必要量が低減されるため、コークス軽油流 254 を軽油水素化处理装置 270 でさらに処理する能力が増大する可能性がある。

【0085】

図 5 に描写されるように、脱硫された真空軽油流 257（真空軽油水素化处理装置 255 からの）は、FCC 転化ユニット 265 に導入され、そこで水素化分解されて複数の流れを産生してもよい。これらの流れは、軽質サイクル油流 266、FCC ガソリン流 267、および重質サイクル油流 269 を含むことができる。軽質サイクル油流 266 は、軽油水素化处理装置 270 内の常圧軽油流 234 およびコーカー軽油流 254 と組み合わせ、留出物油流 272 を形成し得る。重質サイクル油流 269 は、燃料油収集タンク 206 でスリップ流 246 と組み合わせることができる。FCC ガソリン流 267 は、ガソリンプール収集タンク 202 でガソリン流 292 によって結合され得る。

【0086】

ここで図 6 を参照すると、蒸気分解および分離システム 400 が描写される。改良され

10

20

30

40

50

た油流 303 (図 1 ~ 図 3 の前処理システム 100 からの触媒反応流出物流 109、中間液体生成物流 115、または前処理最終液体生成物流 118 のいずれか 1 つ以上を含み得る) は、蒸気分解装置ユニット 348 に送られ得る。蒸気分解装置ユニット 348 は、対流ゾーン 350 および熱分解ゾーン 351 を含み得る。改良された油流 303 は、蒸気 305 と共に対流ゾーン 350 内に通過してもよい。対流ゾーン 350 では、改良された油流 303 は、400 ~ 650 などからの所望の温度に予熱され得る。次いで、対流ゾーン 350 内に存在する改良された油流 303 の内容物は、熱分解ゾーン 351 に送られ得、そこで、それは蒸気分解される。蒸気分解流出物流 307 は、蒸気分解装置ユニット 348 を出て、熱交換器 308 を通過し得、そこで、水または熱分解燃料油などのプロセス流体 309 が、蒸気分解流出物流 307 を冷却して、冷却された蒸気分解流出物流 310 を形成する。蒸気分解流出物流 307 および冷却された蒸気分解流出物流 310 は、1 つ以上のシステム生成物流内に含まれる 1 つ以上の石油化学生成物に分離され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 307 および冷却された蒸気分解流出物流 310 は、熱分解燃料油、熱分解ガソリン、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 つ以上を含み得、それらは流れ分解からの水とさらに混合され得る。

【0087】

1 つ以上の実施形態によれば、熱分解ゾーン 351 は、700 ~ 900 の温度で操作し得る。熱分解ゾーン 351 は、0.05 秒 ~ 2 秒の滞留時間で操作し得る。蒸気 305 対改良された油流 303 の質量比は、約 0.3 : 1 ~ 約 2 : 1 であり得る。

【0088】

冷却された蒸気分解流出物流 310 は、分離ユニット 311 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 311 は、冷却された蒸気分解流出物流 310 の内容物を、燃料油流 312、ガソリン流 313、混合ブテン流 314、ブタジエン流 315、プロペン流 316、エチレン流 317、メタン流 318、および水素流 319 のうちの 1 つ以上に分離する一連の分離容器であり得る。本開示で使用される場合、システム生成物流 (燃料油流 312、ガソリン流 313、混合ブテン流 314、ブタジエン流 315、プロペン流 316、エチレン流 317、およびメタン流 318 など) は、下流化学処理において時に供給物として使用されるシステム生成物と称され得る。

【0089】

追加の実施形態によれば、燃料油流 312 の全部または一部分は、図 1 ~ 図 3 の前処理システム 100 に再利用され得る。燃料油流 312 は、燃料油リサイクル流 362 を介して前処理システム 100 に輸送され得る。燃料油リサイクル流は、水素化処理触媒システム 132 につながる前処理システム 100 内の任意の流れと組み合わせられ得る。

【0090】

追加の実施形態では、ガス凝縮物 364 は、改良された油流 303 と組み合わせられ得、改良された油およびガス凝縮物は、蒸気分解ユニット 348 に入る。代替的に、ガス凝縮物は、蒸気分解ユニット 348 に直接的に入り得る。

【0091】

ガス凝縮物は、K h u f f 地層から入手可能なガス凝縮物であり得る。K h u f f ガス凝縮物の特性が表 2 に示される。

【表 2】

表 2－K h u f f ガス凝縮物の例

特性	単位	値
米国石油協会 (API) 比重	度	52.8
密度	グラム毎立方センチメートル (g/cm ³)	0.7695
硫黄含有量	重量パーセント (重量%)	0.03
ニッケル	重量での 1 0 億分率 (ppbw)	20 未満
バナジウム	ppbw	20 未満
鉄	ppbw	20 未満
銅	ppbw	20 未満
塩化ナトリウム (NaCl) 含有量	ppbw	50
コンラドソン炭素	重量%	0.03
塩基性窒素	100 万分率 (ppm)	10 未満

10

【 0 0 9 2 】

ここで図 7 を参照すると、追加の実施形態では、原油などの供給流 1 0 1 は、軽質供給留分流 3 7 2 および重質供給留分流 3 7 4 に分離され得る。分離は、フラッシュドラムまたは他の好適な分離デバイスであり得る分離ユニット 3 7 6 内で行われ得る。重質留分流 3 7 4 の重質留分、および軽質留分流 3 7 2 の軽質留分は、切断点によって分割され得、重質留分の内容物は、概して、切断点よりも高い沸点を有し、軽質留分の内容物は、概して、切断点よりも低い沸点を有する。1 つ以上の実施形態によれば、分離ユニット 3 7 6 における分離の切断点は、3 2 5 ～ 3 7 5 、 3 4 0 ～ 3 6 0 、または 3 4 5 ～ 3 5 5 などの 3 0 0 ～ 4 0 0 であり得る。追加の実施形態によれば、分離ユニット 3 7 6 における分離の切断点は、1 5 0 ～ 2 1 0 、 1 6 0 ～ 2 0 0 、 1 7 0 ～ 1 9 0 、または 1 7 5 ～ 1 8 5 などの 1 2 0 ～ 2 3 0 であり得る。重質留分流 3 7 4 は、図 1 ～ 図 4 のいずれかの前処理システム 1 0 0 に送られ得、そこで、それは、水素化処理触媒システム 1 3 2 を介して水素化処理される。軽質供給留分流は、蒸気分解装置ユニット 3 4 8 に直接的に送られ得る。そのような実施形態では、供給流の比較的軽質な成分は、前処理を回避し得、したがって、組み合わせされたシステムの効率を向上させる。図 7 は、軽質供給留分流 3 7 2 と改良された油流 3 0 3 との組み合わせを描写するが、これらの流れは、蒸気分解装置ユニット 3 4 8 に別々に送られ得ることに留意されたい。

20

30

【 0 0 9 3 】

ここで図 8 を参照すると、1 つ以上の実施形態では、改良された油（分離投入流 4 1 0 内に存在する）は、改良された油を 1 つ以上の輸送燃料に分離する分離ユニット 4 1 2 に導入され得る。例えば、分離投入流 4 1 0 は、ガソリン 4 1 4 、灯油 4 1 6 、またはディーゼル 4 1 8 のうちの 1 つ以上に分離され得る。図 8 に描写されるような一実施形態では、単一の蒸留塔は、分離投入流 4 1 0 の内容物を分離する。追加の実施形態では、複数の分離ユニットは、分離投入流 4 1 0 を 3 つ以上の流れに分離するために利用される。

40

【 0 0 9 4 】

追加の実施形態では、他のプロセス生成物は、本明細書に記載される輸送燃料に加えて、またはそれと組み合わせで企図される。例えば、分離投入流 4 1 0 の何らかの留分は、さらなる処理のためにシステム内でさらに処理または再利用され得る非輸送燃料であり得る。

【 実施例 】

【 0 0 9 5 】

50

重質燃料の改良のための方法およびシステムの様々な実施形態は、以下の実施例によってさらに明らかになるであろう。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。

【0096】

実施例1 - メソ細孔性水素化分解触媒の調製

本開示で先に記載したメソ細孔性ゼオライトを含む第1の水素化分解触媒を合成した。74.0gの市販のNaYゼオライト(ZeolystからCBV-100として市販されている)を、400ミリリットル(mL)の3モル(M)の水酸化ナトリウム(NaOH)溶液中に添加し、100で12時間撹拌した。次いで、60.0gの臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)を、調製した混合物中に添加し、この間、3Mの塩酸溶液を用いて、酸度を10のpHに制御した。この混合物を80で9時間熟成させた後、テフロン(登録商標)で裏打ちステンレス鋼製オートクレーブに移し、100で24時間結晶化させた。結晶化後、試料を脱イオン水で洗浄し、110で12時間乾燥させ、550で6時間か焼した。このように作製した試料を、2.5Mの硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)溶液で、90で2時間イオン交換した後、水蒸気処理(1ミリリットル毎分(mL/分)の流量で)を500で1時間行った。次に、試料を再び2.5Mの NH_4NO_3 溶液でイオン交換した。最後に、試料を100で12時間乾燥させ、550で4時間か焼して、メソ細孔性ゼオライトYを形成した。モルタル中に、34グラム(g)のメソ細孔性ゼオライトY、15gの三酸化モリブデン(MoO_3)、20gの硝酸ニッケル(II)六水和物($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、および30.9gのアルミナ(SasolからPURALOX(登録商標)HP14/150として市販されている)を均一に混合した。次いで、アルミナ(SasolからCATAPAL(登録商標)として市販されている)および希硝酸(HNO_3) (強熱減量: 70重量%)から作製された結合剤98.6gを添加し、この結合剤は、適切な量の水を添加することによって、混合物をペースト状にして、生地を形成した。この生地を押出機で押出して円筒状押出物を形成した。この押出物を110で一晩乾燥し、500で4時間か焼した。

10

20

【0097】

実施例2 - 従来の水素化分解触媒の調製

市販の微多孔性ゼオライトを用いた実施例1と同様の方法により、従来の水素化分解触媒(微多孔性ゼオライトを含む)を製造した。モルタル中に、34gの微多孔性ゼオライト(MicrometricsからZEOLYST(登録商標)CBV-600として市販されている)、15gの MoO_3 、20gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、および30.9gのアルミナ(SasolからPURALOX(登録商標)HP14/150として市販されている)を均一に混合した。次いで、ベーマイトアルミナ(SasolからCATAPAL(登録商標)として市販されている)および希硝酸(HNO_3) (強熱減量: 70重量%)から作製された結合剤98.6gを添加し、この結合剤は、適切な量の水を添加することによって、混合物をペースト状にして、生地を形成した。この生地を押出機で押出して円筒状押出物を形成した。この押出物を110で一晩乾燥し、500で4時間か焼した。

30

【0098】

実施例3 - 調製された水素化分解触媒の分析

実施例1および2の調製した触媒を、BET分析によって分析して、表面積および細孔容積を測定した。さらに、微小孔(2nm未満)およびメソ細孔(2nm超)表面積および細孔容積を測定した。結果を表3に示し、表2は、実施例1の触媒(従来型)は、メソ細孔表面積およびメソ細孔の細孔容積よりも大きい微小孔表面積および微小孔の細孔容積を有していたことを示している。さらに、実施例2の触媒は、微小孔表面積および微小孔の細孔容積よりも大きいメソ細孔表面積およびメソ細孔の細孔容積を有していた。これらの結果は、実施例1の触媒が微多孔性(すなわち、平均細孔サイズが2nm未満)であり、実施例2の触媒がメソ細孔性(すなわち、少なくとも2nmの平均細孔サイズ)であることを示している。

40

50

【表 3】

表 3－実施例 1 および実施例 2 の触媒の多孔性分析

試料	実施例 2 の触媒 (従来型)	実施例 1 の触媒
表面積(m ² /g)	902	895
微小孔 (<2 nm) (m ² /g)	747	415
メソ細孔(>2 nm) (m ² /g)	155	480
メソ細孔比 (%)	17.2	53.6
細孔容積、mL/g	0.69	1.05
微小孔 (<2 nm)、(mL/g)	0.41	0.25
メソ細孔 (>2 nm)、(mL/g)	0.28	0.8
メソ細孔比 (%)	40.6	76.2

10

【0099】

実施例 4 - メソ細孔性 HDN 触媒の調製

メソ細孔性 HDN 触媒を、記載された方法によって調製し、このメソ細孔性 HDN 触媒は、29.0 nm の測定された平均細孔サイズを有していた。まず、68.35 g のペー
マイトアルミナ粉末 (Sasol から CATAPAL (登録商標) として市販されている)
を 1000 mL の水中に 80 で混合することにより、50 g のメソ細孔性アルミナを
調製した。次いで、1 M の HNO₃ 378 mL を、H⁺ 対 Al³⁺ のモル比が 1.5 に
なるように転化し、混合物を 80 で 6 時間攪拌して、ゾルを得た。次いで、113.5
g の三元ブロックコポリマー (BASF から PLURONIC (登録商標) P123 とし
て市販されている) を室温でゾル中に溶解し、3 時間熟成した (コポリマー対 Al のモ
ル比は 0.04 であった)。混合物を 110 で一晩乾燥させ、次いで 500 で 4 時間か
焼して、メソ細孔性アルミナを形成した。

20

【0100】

触媒を、メソ細孔性アルミナ 50 g (乾燥基準) を酸解膠アルミナ (Sasol から C
ATAPAL (登録商標) として市販されている) 41.7 g (乾燥基準で 12.5 g の
アルミナ) と混合することによって調製した。適切な量の水を混合物に添加して生地を形
成し、生地材料を押出して三葉状押出物を形成した。押出物を 110 で一晩乾燥し、5
50 で 4 時間か焼した。か焼した押出物を、94.75 g のヘプタンモリブデン酸アン
モニウム、12.5 g の硝酸ニッケル、および 3.16 g のリン酸を含有する水溶液 50
mL でウェットインシピエント含浸させた。含浸された触媒を 110 で一晩乾燥し、5
00 で 4 時間か焼した。

30

【0101】

実施例 5 - 従来型の HDN 触媒の調製

触媒を、アルミナ (Sasol から PURALOX (登録商標) HP14/150 とし
て市販されている) 50 g (乾燥基準) を、酸解膠アルミナ (Sasol から CATAP
AL (登録商標) として市販されている) 41.7 g (すなわち、乾燥基準で、12.5
g のアルミナ) と混合することによって調製した。適切な量の水を混合物に添加して生地
を形成し、生地材料を押出して三葉状押出物を形成した。押出物を 110 で一晩乾燥し
、550 で 4 時間か焼した。か焼した押出物を、94.75 g のヘプタンモリブデン酸
アンモニウム、12.5 g の硝酸ニッケル、および 3.16 g のリン酸を含有する水溶液
50 mL でウェットインシピエント含浸させた。含浸された触媒を 110 で一晩乾燥し
、500 で 4 時間か焼した。従来型の HDN 触媒は、10.4 nm の測定された平均細
孔サイズを有していた。

40

【0102】

実施例 6 - 調製された HDN 触媒の触媒性能

実施例 4 および実施例 5 の触媒の反応性能を比較するために、両方の触媒を固定床反応

50

器内で試験した。各実験について、80 mLの選択された触媒を充填した。供給原料の特性、操作条件、および結果を表4に要約する。これらの結果は、実施例4の触媒の水素化脱窒素性能が、実施例5の従来型の触媒の水素化脱窒素性能より良好であることを示した。

【表4】

表4－実施例4および実施例5の触媒の多孔性分析

触媒	供給油	実施例5 (従来型)	実施例4
条件			
温度 (°C)		390	390
圧力 (バー)		150	150
液空間速度 (LHSV) (時間 ⁻¹)		0.5	0.5
H ₂ /油比 (L/L)		1200	1200
生成物特性			
密度	0.8607	0.8423	0.8391
C (重量%)	85.58	86.43	86.51
H (重量%)	12.37	13.45	13.44
S (ppmw)	19810	764	298
N (ppmw)	733	388	169
C5-180°C (重量%)	20.19	17.00	17.62
180～350°C (重量%)	30.79	36.93	39.00
350～540°C (重量%)	30.27	30.65	29.12
>540°C (重量%)	18.75	14.32	12.67

10

20

30

【0103】

実施例7 - HDNおよび水素化処理触媒の触媒性能

実施例2の触媒および実施例5の触媒を含む従来の触媒系を、実施例1の触媒および実施例4の触媒を含む触媒系と比較するために、四床反応器ユニット内で実験を実行した。四床反応器ユニットは、HDM触媒、遷移触媒、HDN触媒、および第1の水素化分解触媒を全て直列に含んでいた。供給原料および反応器の条件は、表4に報告されたものと同じであった。表5は、試料系における構成成分および各構成成分の容積量を示す。300 mL反応器を試験に利用した。

【表5】

表5－触媒床充填量

	試料系1 (従来型)	試料系2	容量 (mL)
HDM触媒	市販のHDM触媒	市販のHDM触媒	15
遷移触媒	HDMおよびHDS機能の市販の 遷移触媒	HDMおよびHDS機能の市販の 遷移触媒	15
HDN触媒	実施例5の触媒	実施例4の触媒	90
水素化分解触媒	実施例2の触媒	実施例1の触媒	30

40

【0104】

表6は、液空間速度が0.2時間⁻¹および0.3時間⁻¹である表4の試料系1およ

50

び試料系 2 についての触媒結果を報告する。これらの結果は、実施例 1 および実施例 4 の触媒を含んだ触媒系（試料系 2）が、水素化脱窒素、水素化脱硫、および 5 4 0 + 残留物の転化におけるより良好な性能を呈した。

【表 6】

表 6－触媒性能の結果

LHSV (時間 ⁻¹)	0.2		0.3	
触媒系	試料系 1 (従来型)	試料系 2	試料系 1 (従来型)	試料系 2
生成物特性				
密度	0.8306	0.771	0.8442	0.8181
S (ppmw)	73	230	301.7	238
N (ppmw)	5	<5	237.3	23
生成物収率、重量%FF				
C1	0.3	0.4	0.4	0.6
C2	0.3	0.6	0.4	0.3
C3	0.4	2.1	0.8	0.5
nC4	0.1	3.8	0.1	0.1
iC4	0.4	2.7	0.5	0.6
<180℃	18.4	53.3	17.0	24.4
180～350℃	41.4	31.7	37.4	46.1
350～540℃	30.5	3.2	30.6	22.0
>540℃	8.4	0.0	13.0	3.9
C5+	98.7	88.1	98.1	96.4

【0105】

以下の特許請求の範囲のうちの 1 つ以上は、「where」という用語を移行句として利用することに留意されたい。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「含む (comprising)」という非限定型の前提用語と同様に解釈されるべきであることに留意されたい。

【0106】

ある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述べられる定量値から形成される範囲の全ての組み合わせが、本開示において企図されることを理解されたい。

【0107】

本開示の主題を詳細に、かつ特定の実施形態を参照して説明したが、本開示に記載された様々な詳細は、本明細書に付随する図面の各々に特定の要素が示されている場合であっても、これらの詳細が本開示に記載された様々な実施形態の必須構成要素であることを暗示するものととられるべきではないことに留意されたい。むしろ、本明細書に添付された特許請求の範囲は、本開示の広がりおよび本開示に記載の様々な実施形態の対応する範囲の単なる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の範疇から逸脱することなく、修正および変形が可能であることは明らかであろう。

【0108】

本開示は、1 つ以上の非限定的な態様を含む。第 1 の態様は、重質油を処理するための方法を含み得、この方法は、重質油の少なくとも一部分を改良して、改良された油を形成することであって、改良することは、重質油を、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱

窒素触媒、第1の水素化分解触媒、および第1の水素化分解触媒の下流の第2の水素化分解触媒と接触させて、重質油から、金属、窒素、または芳香族含有量のうちの少なくとも一部分を除去して、改良された油を形成することを含み、改良された油の最終沸点は、540以下であり、第2の水素化分解触媒は、重質油中の真空軽油の少なくとも一部分を分解し、第1の水素化分解触媒は、第2の水素化分解触媒よりも大きい平均細孔サイズを含む。

【0109】

第2の態様は、第1の態様を含み、改良された油を蒸気分解装置に送り、改良された油を蒸気分解して、蒸気分解流出物を形成することをさらに含む。

【0110】

第3の態様は、前述の態様のいずれかを含み、第1の水素化分解触媒は、第2の水素化分解触媒よりも大きい細孔容積を含む。

【0111】

第4の態様は、前述の態様のいずれかを含み、第1の水素化分解触媒は、第2の水素化分解触媒よりも低い酸性度を含む。

【0112】

第5の態様は、前述の態様のいずれかを含み、第1の水素化分解触媒は、第2の水素化分解触媒よりも小さい表面積を含む。

【0113】

第6の態様は、前述の態様のいずれかを含み、供給油は、25度～50度の米国石油協会（API）比重を有する原油である。

【0114】

第7の態様は、前述の態様のいずれかを含み、供給油を重質供給留分および軽質供給留分に分離することと、軽質供給留分を蒸気分解装置に送ることと、をさらに含み、重質供給留分は、改良された重質油である。

【0115】

第8の態様は、前述の態様のいずれかを含み、重質供給留分に対する軽質供給留分の切断点は、300～400である。

【0116】

第9の態様は、前述の態様のいずれかを含み、軽質供給留分および重質供給留分の切断点は、120～230である。

【0117】

第10の態様は、前述の態様のいずれかを含み、水素化脱金属触媒、遷移触媒、および水素化脱窒素触媒は、複数の反応器内に直列に位置付けられ、第1の水素化分解触媒、第2の水素化分解触媒、またはこれらの両方は、複数の反応器の下流の1つ以上の反応器内に位置付けられる。

【0118】

第11の態様は、前述の態様のいずれかを含み、複数の反応器の下流の1つ以上の反応器は、単一の充填床反応器である。

【0119】

第12の態様は、前述の態様のいずれかを含み、第1の水素化分解触媒は、メソ細孔性ゼオライトおよび1つ以上の金属を含み、メソ細孔性ゼオライトは、2nm～50nmの平均細孔サイズを有するか、または、水素化脱窒素触媒は、アルミナ担体上に1つ以上の金属を含み、アルミナ担体は、2nm～50nmの平均細孔サイズを有する。

【0120】

第13の態様は、前述の態様のいずれかを含み、改良された油でガス凝縮物を蒸気分解することをさらに含む。

【0121】

第14の態様は、重質油を処理する方法を含み得、この方法は、重質油を処理するための方法であって、重質油の少なくとも一部分を改良して、改良された油を形成することで

10

20

30

40

50

あって、改良することは、重質油を、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱窒素触媒、第1の水素化分解触媒、および第1の水素化分解触媒の下流の第2の水素化分解と接触させて、重質油から、金属、窒素、または芳香族含有量のうちの少なくとも一部分を除去して、改良された油を形成することと、改良された油を蒸気分解装置に送り、改良された油を蒸気分解して、蒸気分解流出物流を形成することと、を含み、第2の水素化分解触媒は、重質油中の真空軽油の少なくとも一部分を分解し、第1の水素化分解触媒は、第2の水素化分解触媒よりも大きい平均細孔サイズを含む。

【0122】

第15の態様は、第14の態様を含み、供給油を重質供給留分および軽質供給留分に分離することと、軽質供給留分を蒸気分解装置に送ることと、をさらに含み、重質供給留分は、改良された重質油である。

10

【0123】

第16の態様には、第14または15の態様のいずれかを含み、水素化脱金属触媒、遷移触媒、および水素化脱窒素触媒は、複数の反応器内に直列に位置付けられ、第1の水素化分解触媒、第2の水素化分解触媒、またはこれらの両方は、複数の反応器の下流の1つ以上の反応器内に位置付けられる。

【0124】

第17の態様は、第16の態様を含み、複数の反応器の下流の1つ以上の反応器は、充填床反応器である。

【0125】

第18の態様は、第14～17の態様のいずれかを含み、第1の水素化分解触媒は、第2の水素化分解触媒よりも大きい平均細孔容積、低い酸性度、および小さい表面積のうちの1つ以上を含む。

20

【0126】

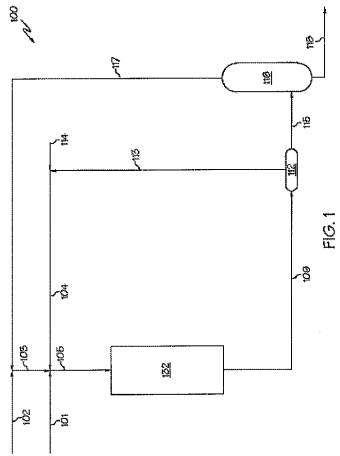
第19の態様は、第14～18の態様のいずれかを含み、第1の水素化分解触媒は、メソ細孔性ゼオライトおよび1つ以上の金属を含み、メソ細孔性ゼオライトは、2 nm～50 nmの平均細孔サイズを有するか、または、水素化脱窒素触媒は、アルミナ担体上に1つ以上の金属を含み、アルミナ担体は、2 nm～50 nmの平均細孔サイズを有する。

【0127】

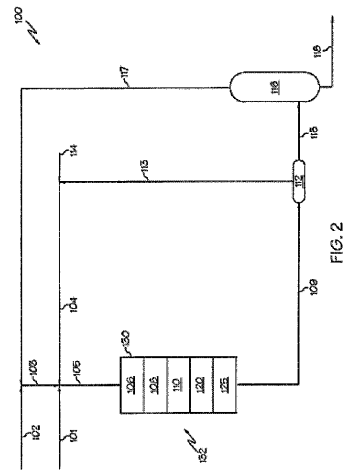
第20の態様は、態様14から19のいずれかを含み、供給油は、25度～50度の米国石油協会（API）比重を有する原油である。

30

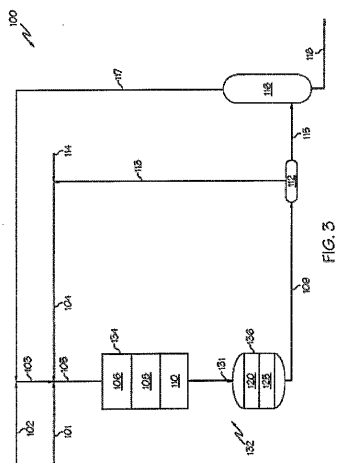
【図 1】



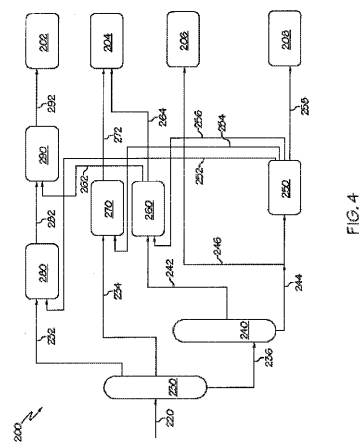
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

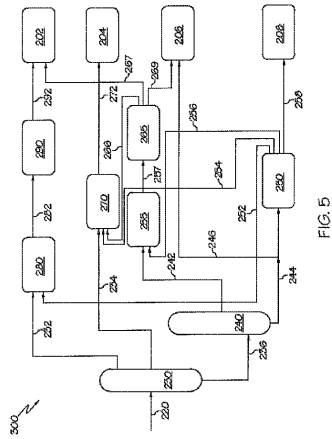


FIG. 5

【図 6】

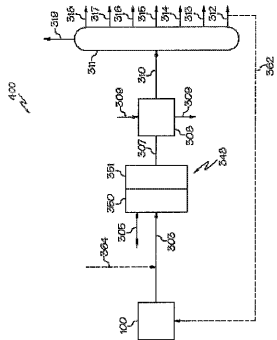


FIG. 6

【図 8】

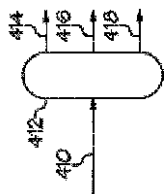


FIG. 8

【図 7】

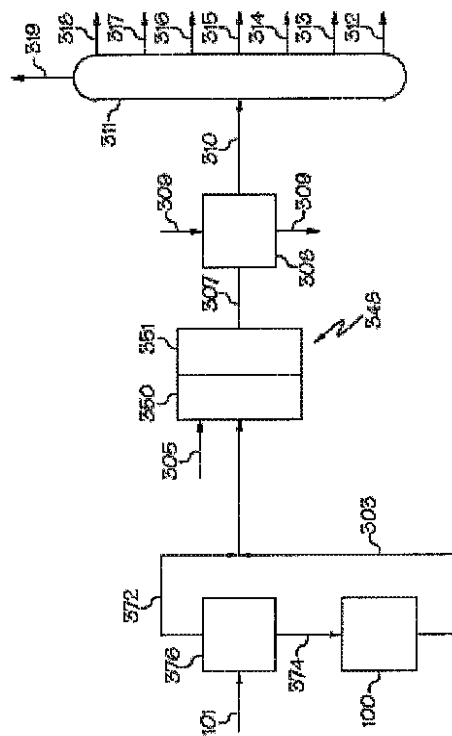


FIG. 7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2018/042020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10G45/08 C10G47/20 C10G69/06 C10G65/12
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)

C10G

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	US 2010/155293 A1 (VERSTRAETE JAN JEROUM [FR] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24)	1-3, 7-12, 14, 15
Y	paragraphs [0014], [0026], [0028], [0035], [0048], [0049], [0079], [0095], [0101], [0107] -----	4-6, 13
Y	US 2016/369185 A1 (WARD ANDREW MARK [GB] ET AL) 22 December 2016 (2016-12-22) paragraphs [0024], [0031], [0040], [0080], [0086], [0090], [0095] -----	4, 5
Y	EP 1 600 491 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 30 November 2005 (2005-11-30) page 5, line 4 - page 6, line 9 ----- -/-	6, 13

☒ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2018

Date of mailing of the international search report

08/10/2018

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

Galleiske, Anke

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2018/042020

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>RANA ET AL: "A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua", FUEL, IPC SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS, GUILDFORD, GB, vol. 86, no. 9, 26 January 2007 (2007-01-26), pages 1216-1231, XP005862835, ISSN: 0016-2361, DOI: 10.1016/J.FUEL.2006.08.004 page 1221 - page 1222 -----</p>	1-15
A	<p>US 2010/018904 A1 (KRESSMANN STEPHANE CYRILLE [SA] ET AL) 28 January 2010 (2010-01-28) claim 1 -----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2018/042020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010155293	A1	24-06-2010	AU 2009248470 A1 08-07-2010
			CA 2688843 A1 18-06-2010
			CN 101824337 A 08-09-2010
			FR 2940313 A1 25-06-2010
			JP 6106354 B2 29-03-2017
			JP 2010159416 A 22-07-2010
			KR 20100071020 A 28-06-2010
			RU 2009146977 A 27-06-2011
			US 2010155293 A1 24-06-2010

US 2016369185	A1	22-12-2016	CN 105408456 A 16-03-2016
			EA 201690125 A1 29-07-2016
			EP 3017023 A1 11-05-2016
			ES 2670004 T3 29-05-2018
			JP 2016527343 A 08-09-2016
			KR 20160029801 A 15-03-2016
			SG 11201509165W A 28-01-2016
			US 2016369185 A1 22-12-2016
			WO 2015000845 A1 08-01-2015

EP 1600491	A1	30-11-2005	CN 1756831 A 05-04-2006
			EP 1600491 A1 30-11-2005
			JP 2004263117 A 24-09-2004
			MX PA05009298 A 21-03-2006
			WO 2004078889 A1 16-09-2004

US 2010018904	A1	28-01-2010	US 2010018904 A1 28-01-2010
			WO 2010009082 A1 21-01-2010

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B 0 1 J 27/19 (2006.01)		B 0 1 J 23/883		M
		B 0 1 J 27/19		M

(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 シャイク, カリーマディン
 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 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 タミミ, マジン
 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 アッパ, イブラヒム
 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 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) 4G169 AA03 BA01A BA01B BA07A BA07B BA42A BB14B BC29A BC59B BC68B
 CC02 CC05 DA06 EC01X EC01Y EC14X EC15X EC18Y EE08 FA01
 FB04 FB18 FB27 FB29 FB30 FB31 FB67 ZA04B ZC07
 4H129 AA02 CA01 CA08 KC03X KC03Y KC14X KC14Y KC33X KC33Y KD15Y
 KD24Y KD37Y MA01 MA13 MB14A MB20B MB20C NA02 NA04 NA05
 NA06 NA20 NA22 NA23 NA37