

(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2020-527638

(P2020-527638A)

(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 69/06 (2006.01)	C 1 O G 69/06	4 H 1 2 9
C 1 O G 45/02 (2006.01)	C 1 O G 45/02	
C 1 O G 47/16 (2006.01)	C 1 O G 47/16	
C 1 O G 9/36 (2006.01)	C 1 O G 9/36	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

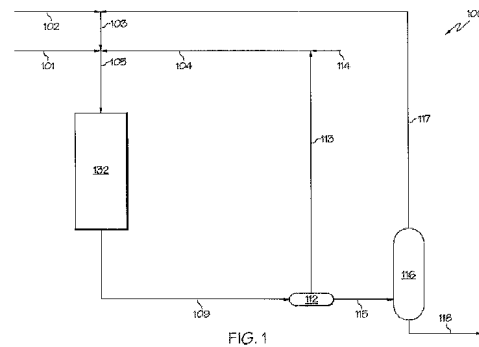
(21) 出願番号	特願2020-502474 (P2020-502474)	(71) 出願人	316017181
(86) (22) 出願日	平成30年7月13日 (2018.7.13)		サウジ アラビアン オイル カンパニー
(85) 翻訳文提出日	令和2年1月17日 (2020.1.17)		Saudi Arabian Oil Company
(86) 国際出願番号	PCT/US2018/042011		サウジアラビア国 31311 ダーラン
(87) 国際公開番号	W02019/018221		ビーオー ボックス 5000
(87) 国際公開日	平成31年1月24日 (2019.1.24)	(74) 代理人	110001896
(31) 優先権主張番号	62/533, 416		特許業務法人朝日奈特許事務所
(32) 優先日	平成29年7月17日 (2017.7.17)	(72) 発明者	シャイク、カリマディン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		サウジアラビア王国、31311 ダーラン、ポスト オフィス ボックス 5000、ケア・オブ サウジ アラビアン オイル カンパニー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油アップグレードに続く蒸気分解により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をアップグレードして、アップグレードされた油を形成することを含み得る方法により処理されてもよく、アップグレードには、重質油を、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱窒素触媒、および水素化分解触媒と接触させて、重質油から、金属、窒素、または芳香族成分の少なくとも一部を除去し、アップグレードされた油を形成することと、アップグレードされた油を蒸気分解装置に渡し、アップグレードされた油を蒸気分解して、蒸気分解された流出物を形成することと、が含まれ、アップグレードされた油の最終沸点は540以下である。



**【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をアップグレードして、アップグレードされた油を形成することであって、前記アップグレードには、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、および水素化分解触媒と接触させて、前記重質油から、金属、窒素、または芳香族成分の少なくとも一部を除去することが含まれる、前記アップグレードされた油を形成することと、

前記アップグレードされた油を蒸気分解装置に渡し、前記アップグレードされた油を蒸気分解して、蒸気分解された流出物を形成することと、を含み、

10

前記アップグレードされた油の最終沸点が、540 以下である、方法。

**【請求項 2】**

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をアップグレードして、アップグレードされた油を形成することであって、前記アップグレードには、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、および水素化分解触媒と接触させて、前記重質油から、金属、窒素、または芳香族成分の少なくとも一部を除去することが含まれる、前記アップグレードされた油を形成することと、

前記アップグレードされた油を蒸気分解装置に渡し、前記アップグレードされた油を蒸気分解して、蒸気分解された流出物流を形成することと、を含み、

20

前記アップグレードされた油の少なくとも最も重質な成分が、前記蒸気分解装置に直接渡される、方法。

**【請求項 3】**

原料油を重質原料留分と軽質原料留分とに分けることと、

前記軽質原料留分を前記蒸気分解装置に渡すことと、をさらに含み、

前記重質原料留分が、アップグレードされる重質油である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記重質原料留分に対する前記軽質原料留分の留分境界点が 300 ~ 400 である、請求項 3 に記載の方法。

30

**【請求項 5】**

前記軽質原料留分と前記重質原料留分との留分境界点が 120 ~ 230 である、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 6】**

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配置される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記水素化分解触媒が、前記複数の反応器の下流にある反応器内に配置される、請求項 6 に記載の方法。

40

**【請求項 8】**

前記複数の反応器の下流にある前記反応器が充填床反応器である、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記複数の反応器の下流にある前記反応器が流動床反応器である、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記水素化分解触媒が、メソ細孔性ゼオライトと 1 つ以上の金属とを含み、前記メソ細孔性ゼオライトが、2 nm ~ 50 nm の平均孔径を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 11】**

50

前記水素化脱窒素触媒が、アルミナ担体上の1つ以上の金属を含み、前記アルミナ担体が、2 nm ~ 50 nmの平均孔径を有する、請求項1 ~ 10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

ガス凝縮物を前記アップグレードされた油で蒸気分解することをさらに含む、請求項1 ~ 11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記原料油が、25度 ~ 50度のアメリカ石油協会 (API) 比重を有する原油である、請求項1 ~ 12のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2017年7月17日に出願された米国仮特許出願第62/533,416号に対する優先権を主張し、その全体の内容は参照により組み込まれる。

【0002】

本開示は、石油系原料を処理する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。

20

【背景技術】

【0003】

原油などの石油化学原料は、石油化学産業の大部分の基礎的な中間体であるエチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、ならびに芳香族化合物、例えばベンゼン、トルエン、およびキシレンなどの化学中間体に転化され得る。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。加えて、石油化学原料は、輸送用燃料、例えば、ガソリン、ディーゼルなどに転化されてもよい。しかしながら、これらの基本中間体化合物および燃料の需要が増加するにつれて、従来の精製プロセス以外の他の生産方法を検討する必要がある。

【発明の概要】

30

【0004】

原油などの重質油原料から、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、ならびに芳香族化合物、例えば、ベンゼン、トルエン、およびキシレンなどの化学中間体を生成するプロセスが必要とされる。1つ以上の実施形態において、触媒処理プロセス（本明細書では前処理、水素化加工、または水素化処理と称されることもある）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る。1つ以上の実施形態において、そのようなプロセスで使用するための触媒は、触媒機能が強化され、特に芳香族分解機能が強化されており、そのような触媒処理プロセスにより、重質油がアップグレードされ、後続の蒸気分解により少なくとも化学中間体に転化され得る。蒸気分解は、アップグレードされた油の最終沸点を低下させる一切の中間ステップなく行われてもよい。

40

【0005】

本明細書に記載される触媒処理プロセス（すなわち、アップグレード）により、本明細書に開示のある数の様々なプロセスにより後に精製されて所望の石油化学製品となり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下させることに関する触媒機能性が強化され得る。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4つの触媒によって処理されてもよく、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、および窒素を除去すること、ならびに第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、窒素、硫黄、またはそれらの両方を

50

さらに除去し、芳香族を飽和させることであり、第4の触媒（すなわち、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下させることである。総合的な前処理プロセスにより、パラフィンの濃度の増加、多核芳香族炭化水素の濃度の低下、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下のうちの1つ以上が得られてもよい。

【0006】

水素化加工に続いて、アップグレードされた重質油は、蒸気分解によりさらに処理されてもよい。例えば、アップグレードされた重質油は、処理のために蒸気分解装置に直接送られてもよい。追加の実施形態では、いくつかの中間ステップが存在してもよいが、アップグレードされた重質油の最も重質な部分は、蒸気分解される流れの中に保持されてもよい。

10

【0007】

本明細書に開示の1つ以上の実施形態によれば、重質油は、重質油の少なくとも一部をアップグレードして、アップグレードされた油を形成することを含み得る方法により処理されてもよく、アップグレードには、重質油を、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱窒素触媒、および水素化分解触媒と接触させて、重質油から、金属、窒素、または芳香族成分の少なくとも一部を除去し、アップグレードされた油を形成することと、アップグレードされた油を蒸気分解装置に渡し、アップグレードされた油を蒸気分解して、蒸気分解された流出物を形成することと、が含まれ、アップグレードされた油の最終沸点は540以下である。

20

【0008】

本明細書に開示の1つ以上の追加の実施形態によれば、重質油は、重質油の少なくとも一部をアップグレードして、アップグレードされた油を形成することを含み得る方法により処理されてもよく、アップグレードには、重質油を、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱窒素触媒、および水素化分解触媒と接触させて、重質油から、金属、窒素、または芳香族成分の少なくとも一部を除去し、アップグレードされた油を形成することと、アップグレードされた油を蒸気分解装置に渡し、アップグレードされた油を蒸気分解して、蒸気分解された流出物流を形成することと、が含まれ、アップグレードされた油の少なくとも最も重質な成分は、流れ分解装置に直接渡される。

【0009】

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。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

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。

【0011】

【図1】本開示に記載の1つ以上の実施形態による化学前処理システムの一般化された図を示す。

40

【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、および水素化分解触媒を含む化学前処理システムの一般化された図を示す。

【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、および水素化脱窒素（HDN）触媒を含む化学前処理システム、ならびに水素化分解触媒を含む下流の充填床前処理反応器の一般化された図を示す。

【図4】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）触媒を含む化学前処理システム、ならびに水素化分解触媒を含む下流の流動床前処理反応器の一般化された図を示す。

【図5】本開示に記載の1つ以上の実施形態による、アップグレードされた重質油が蒸気

50

分解装置に直接導入される、化学前処理システムの後に利用される化学処理システムの一般化された図を示す。

【図 6】本開示に記載の 1 つ以上の実施形態による、アップグレードされた重質油の軽質留分が蒸気分解装置に直接導入され、アップグレードされた重質油の重質留分が前処理システムにリサイクルされる、化学前処理システムの後に利用される化学処理システムの一般化された図を示す。

【 0 0 1 2 】

図 1 ~ 6 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採用され、よく知られている多数のパルプ、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、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、本開示に記載の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てもよい。

10

【 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、システム構成要素に接続する矢印は、各所定のシステム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、2 つ以上のシステム構成要素を接続しない矢印は、描写されるシステムを出てもよい生成物流、または描写されるシステムに入ってもよいシステム流入口流を示す。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、最終生成物として市販されてもよい。システム流入口流は、付随する化学処理システムから伝達される流れであっても、未処理の供給原料流であってもよい。加えて、破線または点線は、任意選択のステップまたは流れを示してもよい。例えば、システム内のリサイクル流は任意選択であってもよい。しかしながら、全ての実線が必要とされる移送ラインまたは化学流を表すとは限らないことを理解されたい。

20

【 0 0 1 4 】

ここで、様々な実施形態をより詳細に参照し、それら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。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

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、重質油処理には、アップグレードプロセスに続く蒸気分解が含まれてもよい。概して、アップグレードプロセスは、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複数の反応器内に収容されるかのいずれであってもよい。

40

【 0 0 1 6 】

前処理プロセスの実施形態、および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「後処理プロセス」もしくは「下流処理」と称されてもよい。開示の化学処理システムのいずれも、本明細書に記載の前処理プロセスのいずれかと組み合わせることで実施され得ることを理解されたい。例えば、図 1 ~ 4 は前処理プロセスの実施形態を示し、図 5 および 6 は蒸気分解

50

による化学処理システム（すなわち後処理プロセス）の実施形態を示す。図１～４に示される、または図１～４に関して説明されるものなどの前処理システムの実施形態のいずれも、図５もしくは６のいずれかのもの、または図５もしくは６に関して説明される他の処理構成のいずれかなどの本明細書に記載の下流処理構成のいずれかとともに利用され得ることを理解されたい。

#### 【００１７】

本開示で使用される場合、「反応器」は、任意選択で１つ以上の触媒の存在下、１つ以上の反応物間で１つ以上の化学反応が生じ得る、任意の容器、入れ物、または同様のものを指す。例えば、反応器は、パッチ反応器、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んでもよい。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」を反応器内に配置してもよい。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は、複数の反応ゾーンを有してもよく、各反応ゾーンは、各触媒床の面積によって画定される。

10

#### 【００１８】

本開示で使用される場合、「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してもよい。分離ユニットの例には、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」分離し、明示していないとしても、分離は部分的でしかない分離を含んでもよいことを理解されたい。本開示で使用される場合、１つ以上の化学成分は、プロセス流から「分離」されて、新たなプロセス流を形成してもよい。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別々に流出してもよい。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。加えて、１つの分離ユニットのみが図に示されているかまたは説明されている場合、２つ以上の分離ユニットを用いて、同一または実質的に同一の分離を実行してもよいことを理解されたい。例えば、複数の出口を備えた蒸留塔が説明される場合、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ることが企図され、そのような実施形態は本明細書に記載の実施形態の範囲内である。

20

30

#### 【００１９】

「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すことを理解されたい。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。流出物が別のシステムユニットに渡されるとき、そのシステム流の一部のみが渡されてもよいことを理解されたい。例えば、スリップ流は流出物の一部を運んでもよく、これは、流出物の一部のみが下流のシステムユニットに流入することを意味する。

40

#### 【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、水素化脱芳香族、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。本開示において使用される場合、「分解」とは、一般に、炭素-炭素結合を有する分子が、１つ以上の炭素-炭素結合の切断によって２つ以上の分子に分解されるか、芳香族などの環状部分を含む化合物から環状部分を含まない化合物へ転化されるか、または炭素-炭素二重結合を有する分子が還元されて炭素

50

- 炭素単結合になる化学反応を指す。いくつかの触媒は、複数の形態の触媒活性を有してもよく、触媒がある特定の機能によって呼称されても、その触媒が他の機能に対して触媒的に活性になることができないことにはならない。

【0021】

図1～6の概略的な流れ図において2つ以上のラインが交差するとき、2つ以上のプロセス流が「混合」または「結合」されることを理解されたい。混合または組み合わせはまた、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へと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。

【0022】

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する反応を促進するのに有効な量で存在してもよい。水素化脱窒素（HDN）触媒は、プロセス流に存在する窒素の一部を除去する反応を促進するのに有効な量で存在してもよい。水素化脱硫（HDS）触媒は、プロセス流に存在する硫黄の一部を除去する反応を促進するのに有効な量で存在してもよい。加えて、水素化脱芳香族（HDA）触媒などの水素化分解触媒は、その芳香族部分を飽和および分解することにより、プロセス流中の芳香族部分の量を低下させる反応を促進するのに有効な量で存在してもよい。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てもよい。

【0023】

また、流れは流れの成分について命名されることができ、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孔径は、他に特定されない限り、平均孔径に関するものであることを理解されたい。平均孔径は、Brunauer-Emmett-Teller（BET）分析から決定することができる。さらに、平均孔径は、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。

【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システム132を含む前処理システム100が示されている。図1の水素化処理触媒システム132の追加の実施形態は、図2～4で詳述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2～4に関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を水素流104と混合してもよい。水素流104は、リサイクル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を形成してもよい。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してもよい。前処理触媒投入流105は、水素化処理触媒システム132に流入し、それを通過してもよい。本明細書で説明するように、水素化処理触媒システム132は、HDM反応ゾーン、遷移反応ゾーン、HDN反応ゾーン、および水素化分解反応ゾーンを含む一連の反応ゾーンを含んでもよい。

【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

10

20

30

40

50

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。重質油供給原料が原油である場合、これは 25 度～50 度のアメリカ石油協会（API）比重を有することができる。例えば、利用される重質油原料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。

【0028】

【表 1】

表1ーアラブ重質輸出供給原料

分析	単位	値
アメリカ石油協会(API)比重	度	27
密度	グラム毎立方センチメートル(g/cm <sup>3</sup> )	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

20

【0029】

引き続き図 1 を参照すると、前処理触媒反応流出物流 109 が、前処理触媒投入流 105 と水素化処理触媒システム 132 との相互作用により形成されてもよい。前処理触媒反応流出物流 109 は、分離ユニット 112 に流入してもよく、リサイクルされるプロセスガス成分流 113 と中間液体生成物流 115 とに分離されてもよい。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、リサイクル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 114 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。リサイクルされるプロセスガス成分流 113 および補給水素供給流 114 は、組み合わせたり、水素流 104 を形成してもよい。一実施形態では、中間液体生成物流 115 を分離ユニット 116 内で分離して、軽質炭化水素留分 117 と前処理最終液体生成物流 118 とを分離してもよいが、この分離工程は任意選択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 116 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 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 を必要に応じて使用し、補給希釈剤をプロセスに提供して、水素化処理触媒システム 132 内の触媒の 1 つ以上の失活をさらに低減させるのを補助することができる。

30

40

【0030】

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 と比較して低減した芳香族含有量を有してもよい。加えて、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、重質油供給流 101 と比較して、顕著に低減した硫黄、金属、アスファルテン、コンラッドソン炭素、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

50



A P I 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てもよい。

【0031】

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と比べて、窒素の少なくとも約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95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、硫黄の少なくとも約85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。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、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。

10

【0032】

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、それぞれ図5および6の蒸気分解システム400および500のアップグレードされた油流220として使用するのに好適であってもよい。本開示で使用されるように、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、少なくとも図5または6のシステムによって下流処理されてもよい「アップグレードされた油」と称されてもよい。いくつかの実施形態では、アップグレードされた油は、540以下の最終沸点を有してもよく、これにより、下流蒸気分解におけるさらなる転化の効率が增大してもよい。追加の実施形態では、アップグレード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以下の沸点を有してもよい。追加の実施形態では、アップグレードされた油は、520、500、480、460、440、420、400、380、360、340、320、またはさらには300以下の最終沸点を有してもよい。アップグレードされた油の最終沸点は、前処理システム100の後続する任意選択の分離工程によって軽質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。

20

30

【0033】

ここで図2を参照すると、1つ以上の実施形態によれば、水素化処理触媒システム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、および水素化分解反応ゾーン120）を含むまたはそれらからなってもよく、これらの反応ゾーンの各々は、触媒床を備えてもよい。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てもよい。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、および水素化分解反応ゾーン120内に水素化分解触媒を含む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てもよい。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。

40

【0034】

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

50

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を除去する反応を促進してもよい。HDM 触媒と接触した後、前処理触媒投入流 105 を HDM 反応流出物に転化してもよい。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、低下した金属含有量を有してもよい。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%未満の金属を有してもよい。

#### 【0035】

1 つ以上の実施形態によれば、HDM 反応ゾーン 106 は、重量平均床温度が、370 ~ 415 など、350 ~ 450、圧力が、90 バール ~ 110 バールなど、30 バール ~ 200 バールであってもよい。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 の全体を満たしてもよい。

10

#### 【0036】

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 つ以上の金属を含んでもよい。例えば、HDM 触媒は、モリブデンを含んでもよい。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んでもよい (「Mo / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒」と称されることもある)。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。

20

#### 【0037】

一実施形態では、HDM 触媒は、担体材料上に金属硫化物を含んでもよく、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。

#### 【0038】

一実施形態では、HDM 触媒は、100 m<sup>2</sup> / g ~ 160 m<sup>2</sup> / g (100 m<sup>2</sup> / g ~ 130 m<sup>2</sup> / g、または 130 m<sup>2</sup> / g ~ 160 m<sup>2</sup> / g など) 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 0.8 cm<sup>3</sup> / g (例えば、少なくとも 0.9 cm<sup>3</sup> / g、またはさらには少なくとも 1.0 cm<sup>3</sup> / 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 触媒の孔径は、主としてマクロ細孔性 (すなわち、50 nm 超の孔径を有する) であってもよい。これは、HDM 触媒の表面および任意選択で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。

30

#### 【0039】

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) とを含んでもよい。

40

#### 【0040】

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た水素化を促進して、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 (H<sub>2</sub>S) 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 H<sub>2</sub>S 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。

50

## 【 0 0 4 1 】

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を促進してもよく、かつ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てもよい。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てもよい。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てもよい。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%未満の窒素を有してもよい。

10

## 【 0 0 4 2 】

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の全体を満たしてもよい。

## 【 0 0 4 3 】

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可能であってもよい。遷移触媒は、押出物の形態のアルミナ系担体を含んでもよい。

20

## 【 0 0 4 4 】

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を含んでもよい(「Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒」と称されることもある)。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 m<sup>2</sup>/g ~ 200 m<sup>2</sup>/g (140 m<sup>2</sup>/g ~ 170 m<sup>2</sup>/g、または170 m<sup>2</sup>/g ~ 200 m<sup>2</sup>/g など)の表面積を有し得る。遷移触媒は、0.5 cm<sup>3</sup>/g ~ 0.7 cm<sup>3</sup>/g (0.6 cm<sup>3</sup>/g など)の中間細孔容積を有し得る。遷移触媒は、一般に、12 nm ~ 50 nmの範囲の孔径を有するメソ細孔性構造を含んでもよい。これらの特性により、HDMおよびHDSにおけるバランスの取れた活性が提供される。

30

## 【 0 0 4 5 】

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)とを含んでもよい。

40

## 【 0 0 4 6 】

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に渡されてもよく、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触媒との接触により、遷移反応流出物流が、HDN反応流出物に転化され得る。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てもよい。例えば、HDN反応流出物は、窒素含有量が、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%低減していてもよい。別の実施形態では、HDN反応流出物は、硫黄含有量が、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

50

も 95 重量% 低減していてもよい。別の実施形態では、HDN 反応流出物は、芳香族含有量が、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% 低減していてもよい。

#### 【0047】

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 の全体を満たしてもよい。

#### 【0048】

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み、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、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、押出物、球体、シリンダー、およびペレットの形態で含んでもよい。

10

#### 【0049】

一実施形態では、HDN 触媒は、 $180 \text{ m}^2/\text{g} \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $180 \text{ m}^2/\text{g} \sim 210 \text{ m}^2/\text{g}$ 、または  $210 \text{ m}^2/\text{g} \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$  など) 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により、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) が可能となる。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んでもよく、これにより脱硫がさらに促進される。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により、触媒活性の増加が生じ得る。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、 $0.1 \sim 0.3$  ( $0.1 \sim 0.2$  または  $0.2 \sim 0.3$  など) 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、 $0.25 \sim 0.85$  ( $0.25 \sim 0.5$  または  $0.5 \sim 0.85$  など) の範囲であってもよい。

20

30

#### 【0050】

別の実施形態によれば、HDN 触媒は、少なくとも 25 nm の平均孔径を有し得る、メソ細孔性アルミナなどのメソ細孔性材料を含有してもよい。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 の平均孔径を有するメソ細孔性アルミナを含んでもよい。2 nm 未満などの比較的小さな平均孔径を有する HDN 触媒は、本開示では従来の HDN 触媒と称されてもよく、より大きな孔径を有する本明細書に開示される HDN 触媒と比較して、触媒性能が比較的不良であり得る。2 nm ~ 50 nm の平均細孔径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「メソ細孔性アルミナ支持触媒」と称されてもよい。1 つ以上の実施形態では、HDM 触媒のメソ細孔性アルミナは、2 nm ~ 50 nm、25 nm ~ 50 nm、30 nm ~ 50 nm、または 35 nm ~ 50 nm の範囲の平均孔径を有してもよい。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んでもよい。例えば、メソ細孔性アルミナは、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してもよい。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

40

50

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することができる追加の活性部位およびより大きな細孔チャン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ンネルにより、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がもたらされてもよい。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され得るドーパントを含んでもよい。

#### 【0051】

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、次いでこれを所望の形状に押出する。押出物は、高温（100 超、例えば、110 など）で乾燥され、次いで、好適な温度で（少なくとも400 または少なくとも450 、例えば500 の温度などで）か焼することができる。か焼された押出物は、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触媒を形成してもよい。

#### 【0052】

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 の水中にペーマイト粉末を分散させることによって合成してもよい。次いで、HNO<sub>3</sub>などの酸を、ペーマイト水溶液中に、0.3 ~ 3.0のHNO<sub>3</sub>: Al<sup>3+</sup>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してもよく、このコポリマー: Alのモル比は0.02 ~ 0.05であり、数時間、例えば、3時間、熟成される。ゾル/コポリマー混合物を数時間乾燥させた後、か焼する。

#### 【0053】

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）とを含んでもよい。

#### 【0054】

HDN触媒と同様の様式で、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。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てもよく、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。

#### 【0055】

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は、少なくとも25 nmの平均孔径を有する多孔性アルミナを含むHDN触媒を利用してもよい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孔径は約25 nm未満であってもよく、さらに微細孔性（すなわち、2 nm未満の平均孔径を有する）であってもよい。

#### 【0056】

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から水素化

10

20

30

40

50

分解反応ゾーン１２０に渡されてもよく、ここでは、ＨＤＮ反応流出物が水素化分解触媒によって接触される。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下させる反応を促進してもよい。水素化分解触媒と接触した後、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、低下した芳香族含有量を有してもよい。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してもよい。

#### 【００５７】

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つ以上の金属を含んでもよい。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んでもよい。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んでもよい。ＨＤＭ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、この担体材料上に配置されてもよい。一実施形態では、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んでもよい（「Ｗ－Ｎｉ／メソゼオライト触媒」と称されることもある）。別の実施形態では、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んでもよい（「Ｍｏ－Ｎｉ／メソゼオライト触媒」と称されることもある）。

#### 【００５８】

本開示に記載の水素化処理触媒システム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の平均孔径を有することによって、メソ細孔性であると特徴付けられてもよい。比較として、従来のゼオライト系の水素化分解触媒は、２ｎｍ未満の平均孔径を有することを意味する微細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水素化分解触媒の比較的大きな孔径（すなわち、メソ細孔性）により、より大きな分子がゼオライト内部に拡散することが可能となると考えられ、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。孔径の増大のために、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、水素化加工触媒によって転化された供給原料は、減圧軽油、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、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上で転化されることができない。したがって、より大きな孔径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てもよく、重質油のより大きな分子の反応および転化を促進してもよい。

#### 【００５９】

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号明細書、Ｚｈａｎｇ ｅｔ ａｌ．，Ｐｏｗｄｅｒ ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ １８３（２００８）７３－７８、Ｌｉｕ ｅｔ ａｌ．，Ｍｉｃｒｏｐｏｒｏｕｓ ａｎｄ Ｍｅｓｏｐｏｒｏｕｓ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ １８１（２０１３）１１６－１２２、およびＧａｒｃｉａ－Ｍａｒｔｉｎｅｚ ｅｔ ａｌ．，Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ｓｃｉｅｎｃｅ＆Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，２０１２（ＤＯＩ：１０．１０３９／ｃ２ｃｙ００３０９ｋ）に記載されている

。

## 【0060】

1つ以上の実施形態では、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）とを含んでもよい。別の実施形態では、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）とを含んでもよい。

10

## 【0061】

記載の水素化分解触媒は、メソ細孔性ゼオライトを選択し、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製されてもよい。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、酸解膠アルミナ）を混合してもよい。適切な量の水を添加して生地を形成してもよく、この生地は、押出機を使用して押出することができる。押出物は、80～120で4時間～10時間乾燥させた後、500～550で4時間～6時間か焼してもよい。か焼した押出物は、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してもよい。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してもよい。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つのみを含んでもよい。例えば、W-Ni蒸気分解触媒が所望される場合は、触媒担体材料を、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してもよい。含浸した押出物は、80～120で4時間～10時間乾燥させた後、450～500で4時間～6時間か焼してもよい。共混練法については、メソ細孔性ゼオライトを、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、 $\text{MoO}_3$ または硝酸ニッケル六水和物）と混合してもよい。

20

30

## 【0062】

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は、メソ細孔性ゼオライト（すなわち、2nm～50nmの平均孔径を有する）を含む水素化分解触媒を利用してもよいことを理解されたい。しかしながら、他の実施形態では、ゼオライトの平均孔径は2nm未満（すなわち、微細孔性）であってもよい。

40

## 【0063】

記載される1つ以上の実施形態によれば、HDM触媒：遷移触媒：HDN触媒：水素化分解触媒の容積比は、5～20：5～30：30～70：5～30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。

## 【0064】

ここで図3を参照すると、追加の実施形態によれば、水素化処理触媒システム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）を含んでもよく、これらの反応ゾーンの各々は、触媒床を備え得てもよい。これらのゾーンの各々は、図3の上流充填ピーズ水素化処理反応器134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てもよい。他の実施形態で

50

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てもよい。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を含んでもよい。下流充填床水素化分解反応器136は、水素化分解反応ゾーン120を含んでもよい。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、および水素化分解反応ゾーン120は、図2のシステムに関して開示されるそれぞれの触媒、処理条件などを利用してよい。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、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と下流充填床水素化分解反応器136と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に渡される。

10

20

30

40

50

#### 【0065】

ここで図4を参照すると、追加の実施形態によれば、水素化処理触媒システム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）を含んでもよく、これらの反応ゾーンの各々は、触媒床を備えてもよい。これらのゾーンの各々は、図3の上流充填床水素化処理反応器134および下流流動床水素化分解反応器138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てもよい。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、各々、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てもよい。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を含んでもよい。下流流動床水素化分解反応器138は、水素化分解反応ゾーン120を含んでもよい。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、および水素化分解反応ゾーン120は、図2のシステムに関して開示されるそれぞれの触媒、処理条件などを利用してよい。図4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、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と下流流動床水素化分解反応器138との操作で異なる場合に、特に有益であり得る。プロセス流体139は、水素化分解反応ゾーン120の水素化分解触媒を流動化してもよい。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流動床水素化分解反応器138に渡される。図4の実施形態の流動床は、図2および3の充填床構成と比較して、特定の水素化分解触媒を用いると有益であり得る。

#### 【0066】

ここで図5を参照すると、蒸気分解および分離システム400が示されている。アップグレードされた油流303（触媒反応流出物流109、中間液体生成物流115、または図1～4の前処理システム100からの前処理最終液体生成物流118のうちのいずれか1つ以上を含んでもよい）は、蒸気分解装置ユニット348に直接渡されてもよい。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を含んでもよい。アップグレードされた油流303は、蒸気305とともに対流ゾーン350に渡されてもよい。対流ゾーン350では、アップグレードされた油流303は、400～650などの所望の温度に予熱されてもよい。次いで、対流ゾーン350に存在するアップグレードされた油流303の内容物は、熱分解ゾーン351に渡されてもよく、そこで蒸気分解される。蒸気分解流出物流307は、蒸気分解装置ユニット348から流出して、熱交換器308を通過してもよく、そこで、水または熱分解燃料油などのプロセス流体30



9 が、蒸気分解流出物流 3 0 7 を冷却して、冷却された蒸気分解流出物流 3 1 0 を形成する。蒸気分解流出物流 3 0 7 および冷却された蒸気分解流出物流 3 1 0 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され得る分解された炭化水素系材料の混合物を含んでもよい。例えば、蒸気分解流出物流 3 0 7 および冷却された蒸気分解流出物流 3 1 0 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。

【 0 0 6 7 】

1 つ以上の実施形態によれば、熱分解ゾーン 3 5 1 は、7 0 0 ~ 9 0 0 の温度で動作してもよい。熱分解ゾーン 3 5 1 は、0 . 0 5 秒 ~ 2 秒の滞留時間で動作してもよい。蒸気 3 0 5 対アップグレードされた油流 3 0 3 の質量比は約 0 . 3 : 1 ~ 約 2 : 1 であってもよい。

10

【 0 0 6 8 】

冷却された蒸気分解流出物流 3 1 0 は、分離ユニット 3 1 1 によってシステム生成物流に分離されてもよい。例えば、分離ユニット 3 1 1 は、冷却された蒸気分解流出物流 3 1 0 の内容物を、燃料油流 3 1 2、ガソリン流 3 1 3、混合ブテン流 3 1 4、ブタジエン流 3 1 5、プロペン流 3 1 6、エチレン流 3 1 7、メタン流 3 1 8、および水素流 3 1 9 のうちの 1 つ以上に分離する一連の分離容器であってもよい。本開示で使用される場合、システム生成物流（燃料油流 3 1 2、ガソリン流 3 1 3、混合ブテン流 3 1 4、ブタジエン流 3 1 5、プロペン流 3 1 6、エチレン流 3 1 7、およびメタン流 3 1 8）は、下流の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てもよい。

20

【 0 0 6 9 】

追加の実施形態によれば、燃料油流 3 1 2 の全部または一部は、図 1 ~ 4 の前処理システム 1 0 0 にリサイクルされてもよい。燃料油流 3 1 2 は、燃料油リサイクル流 3 6 2 を介して前処理システム 1 0 0 に輸送されてもよい。燃料油リサイクル流は、水素化処理触媒システム 1 3 2 につながる前処理システム 1 0 0 内のいずれの流れと組み合わせられてもよい。

【 0 0 7 0 】

追加の実施形態では、ガス凝縮物 3 6 4 は、アップグレードされた油流 3 0 3 と組み合わせられてもよく、アップグレードされた油およびガス凝縮物は、蒸気分解ユニット 3 4 8 に流入する。あるいは、ガス凝縮物は、蒸気分解ユニット 3 4 8 に直接流入してもよい。

30

【 0 0 7 1 】

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ってもよい。K h u f f ガス凝縮物の特性を表 2 に示す。

【 0 0 7 2 】

## 【表 2】

表2ーKhuffガス凝縮物の例

特性	単位	値
アメリカ石油協会(API)比重	度	52. 8
密度	グラム毎立方センチメートル(g/cm <sup>3</sup> )	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10億分率(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
コンラッドソン炭素	重量%	0. 03
塩基性窒素	100万分率(ppm)	10未満

10

## 【0073】

20

ここで図6を参照すると、追加の実施形態では、原油などの供給流101は、軽質原料留分流372と重質原料留分流374とに分離されてもよい。分離は、フラッシュドラムまたは他の好適な分離装置であってもよい分離ユニット376で行われてもよい。重質留分流374の重質留分および軽質留分流372の軽質留分は、留分境界点によって分割されてもよく、重質留分の内容物は、一般に、沸点が留分境界点よりも高く、軽質留分の内容物は、一般に、沸点が留分境界点よりも低い。1つ以上の実施形態によると、分離ユニット376における分離の留分境界点は、300～400、例えば、325～375、340～360、または345～355であってもよい。追加の実施形態によると、分離ユニット376における分離の留分境界点は、120～230、例えば、150～210、160～200、170～190、または175～185であってもよい。重質留分流374は、図1～4のいずれかの前処理システム100に渡されてもよく、そこで水素化処理触媒システム132を介して水素化処理される。軽質原料留分流は、蒸気分解装置ユニット348に直接渡されてもよい。そのような実施形態では、原料流の比較的軽質な成分は前処理を回避してもよく、その結果、組み合わせシステムの効率が向上する。図6は軽質原料留分流372とアップグレードされた油流303との組み合わせを示しているが、これらの流れは、蒸気分解装置ユニット348に別々に渡されてもよいことに留意されたい。

30

## 【実施例】

## 【0074】

重質燃料のアップグレード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。

40

## 【0075】

## 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

50

ロン（登録商標）で裏打ちした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（ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ）溶液を用いて90 で2時間イオン交換した後、蒸気処理（1ミリリットル毎分（ $\text{mL}/\text{分}$ ）の流量で）を500 で1時間行った。次に、試料を再び2.5Mの $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 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（ $\text{MoO}_3$ ）、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（ $\text{HNO}_3$ ）（強熱減量：70重量%）から作製した結合剤98.6gを添加すると、混合物がペースト状になり、適切な量の水を添加することによって、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 で一晚乾燥させ、500 で4時間か焼した。

#### 【0076】

#### 実施例2 - 従来の水素化分解触媒の調製

市販の微細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（微細孔性ゼオライトを含む）を製造した。モルタル中に、34gの微細孔性ゼオライト（MicrometricsからZEOLYST（登録商標）CBV-600として市販されている）、15gの $\text{MoO}_3$ 、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（ $\text{HNO}_3$ ）（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。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 で一晚乾燥させ、500 で4時間か焼した。

#### 【0077】

#### 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。加えて、微細孔（2nm未満）およびメソ細孔（2nm超）の表面積および細孔容積を測定した。結果を表3に示し、この表3は、実施例1の触媒（従来型）が、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細孔表面積および微細孔の細孔容積を有していたことを示している。加えて、実施例2の触媒は、微細孔表面積および微細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の触媒が微細孔性（すなわち、平均孔径が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の平均孔径）であることを示している。

#### 【0078】

## 【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( $\text{m}^2/\text{g}$ )	902	895
微細孔( $<2\text{nm}$ )( $\text{m}^2/\text{g}$ )	747	415
メソ細孔( $>2\text{nm}$ )( $\text{m}^2/\text{g}$ )	155	480
メソ細孔比(%)	17. 2	53. 6
細孔容積、 $\text{mL}/\text{g}$	0. 69	1. 05
微細孔( $<2\text{nm}$ )、( $\text{mL}/\text{g}$ )	0. 41	0. 25
メソ細孔( $>2\text{nm}$ )、( $\text{mL}/\text{g}$ )	0. 28	0. 8
メソ細孔比(%)	40. 6	76. 2

10

## 【0079】

## 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、 $29.0\text{nm}$ の測定された平均孔径を有していた。まず、 $68.35\text{g}$ 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 $1000\text{mL}$ の水中に $80^\circ\text{C}$ で混合することにより、 $50\text{g}$ のメソ細孔性アルミナを調製した。次いで、 $378\text{mL}$ の $1\text{M}$   $\text{HNO}_3$ を、 $\text{H}^+$ 対 $\text{Al}^{3+}$ のモル比が $1.5$ になるように転化し、混合物を $80^\circ\text{C}$ で6時間攪拌して、ゾルを得た。次いで、 $113.5\text{g}$ 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)。その後、混合物を $110^\circ\text{C}$ で一晩乾燥させ、次いで $500^\circ\text{C}$ で4時間か焼して、メソ細孔性アルミナを形成した。

20

## 【0080】

触媒を、メソ細孔性アルミナ $50\text{g}$ (乾燥基準)を酸解膠アルミナ(SasolからCATAPAL(登録商標)として市販されている) $41.7\text{g}$ (乾燥基準で $12.5\text{g}$ 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 $110^\circ\text{C}$ で一晩乾燥させ、 $550^\circ\text{C}$ で4時間か焼した。か焼した押出物を、 $94.75\text{g}$ のヘプタンモリブデン酸アンモニウム、 $12.5\text{g}$ の硝酸ニッケル、および $3.16\text{g}$ のリン酸を含有する水溶液 $50\text{mL}$ でウェットインシピエント含浸させた。含浸した触媒を $110^\circ\text{C}$ で一晩乾燥させ、 $500^\circ\text{C}$ で4時間か焼した。

30

## 【0081】

## 実施例5 - 従来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) $50\text{g}$ (乾燥基準)を、酸解膠アルミナ(SasolからCATAPAL(登録商標)として市販されている) $41.7\text{g}$ (すなわち、乾燥基準で、 $12.5\text{g}$ 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 $110^\circ\text{C}$ で一晩乾燥させ、 $550^\circ\text{C}$ で4時間か焼した。か焼した押出物を、 $94.75\text{g}$ のヘプタンモリブデン酸アンモニウム、 $12.5\text{g}$ の硝酸ニッケル、および $3.16\text{g}$ のリン酸を含有する水溶液 $50\text{mL}$ でウェットインシピエント含浸させた。含浸した触媒を $110^\circ\text{C}$ で一晩乾燥させ、 $500^\circ\text{C}$ で4時間か焼した。従来HDN触媒は、 $10.4\text{nm}$ の測定された平均孔径を有していた。

40

## 【0082】

50

## 実施例 6 - 調製された H D N 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。これらの結果により、実施例 4 の触媒の水素化脱窒素性能が、実施例 5 の従来の触媒の水素化脱窒素性能より良好であることが示された。

【 0 0 8 3 】

【 表 4 】

表4ー実施例4および実施例5の触媒の多孔性分析

触媒	原料油	実施例5	実施例4
条件			
温度(°C)		390	390
圧力(バール)		150	150
液空間速度(LHSV)(時間 <sup>-1</sup> )		0.5	0.5
H <sub>2</sub> /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

【 0 0 8 4 】

## 実施例 7 - H D N 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システムを、実施例 1 の触媒および実施例 4 の触媒を含む触媒システムと比較するために、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、H D M 触媒、遷移触媒、H D N 触媒、および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 に報告したものと同一であった。表 5 は、試料システム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。

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

【表 5】

表5－触媒床充填量

	試料システム1(従来型)	試料システム2	容積(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

10

【0086】

表6は、液空間速度が0.2時間<sup>-1</sup>および0.3時間<sup>-1</sup>である表4の試料システム1および試料システム2についての触媒結果を報告する。これらの結果により、実施例1および実施例4の触媒を含んだ触媒システム(試料システム2)が、水素化脱窒素、水素化脱硫、および540℃+残留物の転化におけるより良好な性能を呈したことが示された。

20

【0087】

【表 6】

表6－触媒性能の結果

LHSV(時間 <sup>-1</sup> )	0.2		0.3	
触媒システム	試料システム1 (従来型)	試料システム2	試料システム1 (従来型)	試料システム2
<b>生成物特性</b>				
密度	0.8306	0.771	0.8442	0.8181
S(ppmw)	73	230	301.7	238
N(ppmw)	5	<5	237.3	23
<b>生成物収率、重量%FF</b>				
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

30

40

【0088】

以下の特許請求の範囲のうちの1つ以上は、用語「where」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

50

、より一般的に使用される非限定型の前提用語「含む ( c o m p r i s i n g ) 」と同様に解釈されるべきであることに留意されたい。

【 0 0 8 9 】

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。

【 0 0 9 0 】

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。

【 0 0 9 1 】

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んでもよく、本方法は、重質油の少なくとも一部をアップグレードして、アップグレードされた油を形成することであって、アップグレードには、重質油を、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱窒素触媒、および水素化分解触媒と接触させて、重質油から、金属、窒素、または芳香族成分の少なくとも一部を除去し、アップグレードされた油を形成することを含む、アップグレードされた油を形成することと、アップグレードされた油を蒸気分解装置に渡し、アップグレードされた油を蒸気分解して、蒸気分解された流出物を形成することと、を含み、アップグレードされた油の最終沸点は 5 4 0 以下である。

【 0 0 9 2 】

第 2 の態様は、重質油を処理するための方法を含んでもよく、本方法は、重質油の少なくとも一部をアップグレードして、アップグレードされた油を形成することであって、アップグレードには、重質油を、水素化脱金属触媒、遷移触媒、水素化脱窒素触媒、および水素化分解触媒と接触させて、重質油から、金属、窒素、または芳香族成分の少なくとも一部を除去し、アップグレードされた油を形成することを含む、アップグレードされた油を形成することと、アップグレードされた油を蒸気分解装置に渡し、アップグレードされた油を蒸気分解して、蒸気分解された流出物流を形成することと、を含み、アップグレードされた油の少なくとも最も重質な成分は、流れ分解装置に直接渡される。

【 0 0 9 3 】

別の態様は、原料油が、2 5 度 ~ 5 0 度のアメリカ石油協会 ( A P I ) 比重を有する原油である、前述の態様のいずれかを含む。

【 0 0 9 4 】

別の態様は、原料油を重質留分と軽質留分とに分離することと、軽質原料留分を蒸気分解装置に渡すことと、をさらに含み、重質原料留分が、アップグレードされた重質油である、前述の態様のいずれかを含む。

【 0 0 9 5 】

別の態様は、重質原料留分に対する軽質原料留分の留分境界点が 3 0 0 ~ 4 0 0 である、前述の態様のいずれかを含む。

【 0 0 9 6 】

別の態様は、軽質原料留分と重質原料留分との留分境界点が 1 2 0 ~ 2 3 0 である、前述の態様のいずれかを含む。

【 0 0 9 7 】

別の態様は、水素化脱金属触媒、遷移触媒、および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、水素化分解触媒が、複数の反応器の下流にある反応器内に位置付けられる、前述の態様のいずれかを含む。

## 【 0 0 9 8 】

別の態様は、複数の反応器の下流にある反応器が充填床反応器である、前述の態様のいずれかを含む。

## 【 0 0 9 9 】

別の態様は、複数の反応器の下流にある反応器が流動床反応器である、前述の態様のいずれかを含む。

## 【 0 1 0 0 】

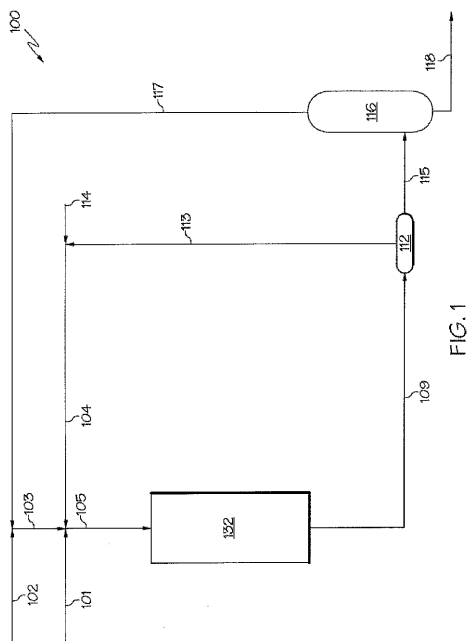
別の態様は、水素化分解触媒がメソ細孔性ゼオライトおよび1つ以上の金属を含み、メソ細孔性ゼオライトが2 nm ~ 50 nmの平均孔径を有するか、または水素化脱窒素触媒がアルミナ担体上に1つ以上の金属を含み、アルミナ担体が2 nm ~ 50 nmの平均孔径を有するか、またはそれらの両方のである、前述の態様のいずれかを含む。

10

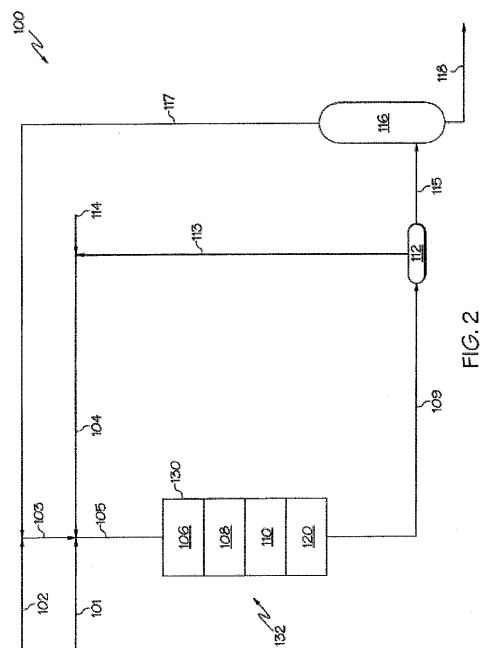
## 【 0 1 0 1 】

別の態様は、ガス凝縮物をアップグレードされた油で蒸気分解することをさらに含む、前述の態様のいずれかを含む。

【 図 1 】

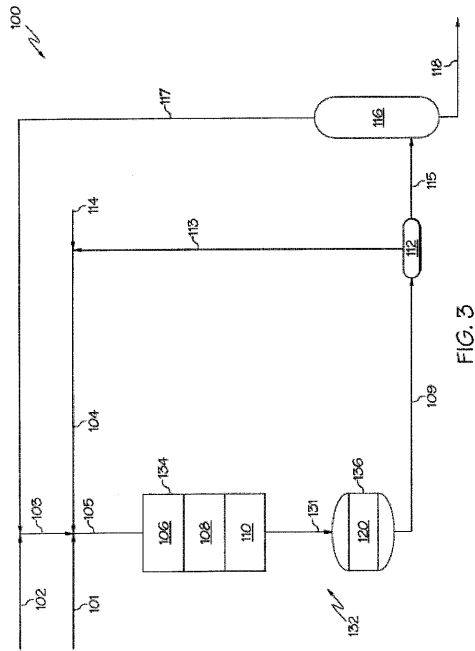


【 図 2 】

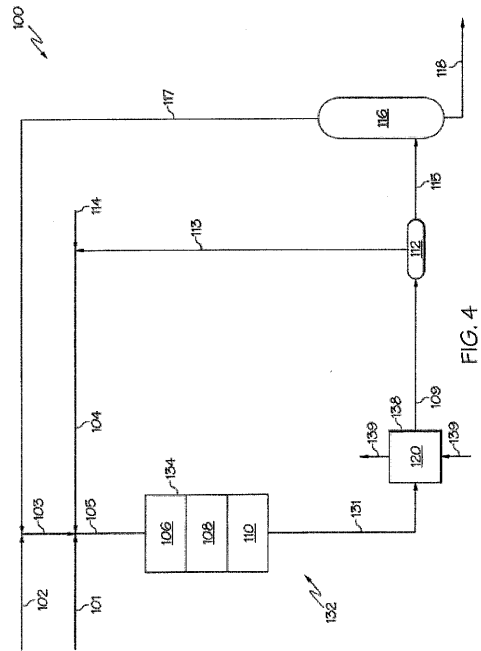




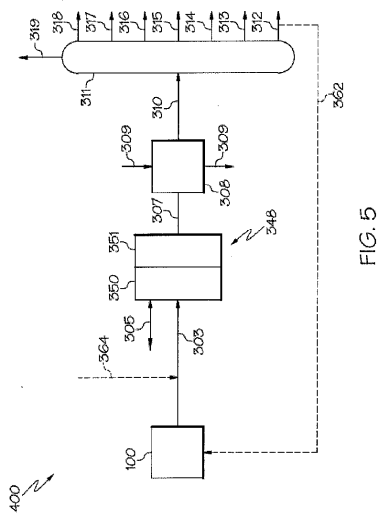
【 図 3 】



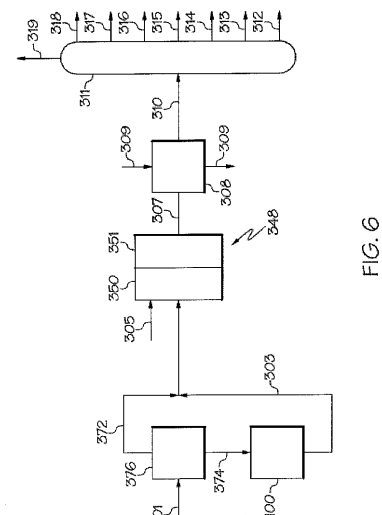
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



**【手続補正書】****【提出日】**令和2年7月29日(2020.7.29)**【手続補正 1】****【補正対象書類名】**特許請求の範囲**【補正対象項目名】**全文**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

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をアップグレードして、アップグレードされた油を形成することであって、前記アップグレードには、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、および水素化分解触媒と接触させて、前記重質油から、金属、窒素、または芳香族成分の少なくとも一部を除去することが含まれる、前記アップグレードされた油を形成することと、

前記アップグレードされた油を蒸気分解装置に渡し、前記アップグレードされた油を蒸気分解して、蒸気分解された流出物を形成することと、を含み、

前記アップグレードされた油の最終沸点が、540 以下である、方法。

**【請求項 2】**

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をアップグレードして、アップグレードされた油を形成することであって、前記アップグレードには、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、および水素化分解触媒と接触させて、前記重質油から、金属、窒素、または芳香族成分の少なくとも一部を除去することが含まれる、前記アップグレードされた油を形成することと、

前記アップグレードされた油を蒸気分解装置に渡し、前記アップグレードされた油を蒸気分解して、蒸気分解された流出物流を形成することと、を含み、

前記アップグレードされた油の少なくとも最も重質な成分が、前記蒸気分解装置に直接渡される、方法。

**【請求項 3】**

原料油を重質原料留分と軽質原料留分とに分けることと、

前記軽質原料留分を前記蒸気分解装置に渡すことと、をさらに含み、

前記重質原料留分が、アップグレードされる重質油である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記重質原料留分に対する前記軽質原料留分の留分境界点が 300 ~ 400 である、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記軽質原料留分と前記重質原料留分との留分境界点が 120 ~ 230 である、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 6】**

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配置される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記水素化分解触媒が、前記複数の反応器の下流にある反応器内に配置される、請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記複数の反応器の下流にある前記反応器が充填床反応器である、請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記複数の反応器の下流にある前記反応器が流動床反応器である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記水素化分解触媒が、メソ細孔性ゼオライトと 1 つ以上の金属とを含み、前記メソ細孔性ゼオライトが、2 nm ~ 50 nm の平均孔径を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記水素化脱窒素触媒が、アルミナ担体上の 1 つ以上の金属を含み、前記アルミナ担体が、2 nm ~ 50 nm の平均孔径を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

ガス凝縮物を前記アップグレードされた油で蒸気分解することをさらに含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記原料油が、25 度 ~ 50 度のアメリカ石油協会 (API) 比重を有する原油である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

遷移触媒が、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可能である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

重質油の最終沸点が 540 よりも高い、請求項 1 記載の方法。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2018/042011

## 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)	1-9, 11-13
Y	paragraphs [0014], [0026], [0028], [0035], [0048], [0049], [0079], [0095], [0101], [0107]	10
X	US 2016/369185 A1 (WARD ANDREW MARK [GB] ET AL) 22 December 2016 (2016-12-22)	1,3-9, 11-13
Y	paragraphs [0024], [0031], [0040], [0080], [0086], [0090], [0095]	10
Y	EP 1 600 491 A1 (IDEMITSU KOSAN CO [JP]) 30 November 2005 (2005-11-30) page 5, line 4 - page 6, line 9	10
	----- -/--	

☒ 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

18 December 2018

Date of mailing of the international search report

02/01/2019

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/US2018/042011

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>	1,3-13
A	<p>US 2010/230323 A1 (ANCHEYTA JUAREZ JORGE  [MX] ET AL) 16 September 2010 (2010-09-16)  paragraphs [0025], [0056], [0057],  [0059]  -----</p>	1,3-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2018/042011**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ 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:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
  
3. ☐ 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.:
  
4. ☐ 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.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ 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.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2018/ 042011

**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(completely); 3-13(partially)

Method for processing heavy oil comprising contacting the oil with HDM, transition, HDN and hydrocracking catalyst, steam cracking the upgraded oil, wherein final boiling point of upgraded oil is 540°C or less.

---

2. claims: 2(completely); 3-13(partially)

Method for processing heavy oil comprising contacting the oil with HDM, transition, HDN and hydrocracking catalyst, steam cracking the upgraded oil, wherein at least the heaviest components of the upgraded oil are directly passed to the steam cracker.

---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2018/042011

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 2010230323	A1	16-09-2010	NONE



## フロントページの続き

(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、リェンフイ

サウジアラビア王国、 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

サウジアラビア王国、 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 アバ、イブラヒム

サウジアラビア王国、 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 ボウラン、アブデヌール

サウジアラビア王国、 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) 4H129 AA02 CA01 CA04 CA05 CA08 KA07 KA08 KA09 KA12 KB03

KC03X KC03Y KC13X KC13Y KC33X KC33Y LA09 LA10 MA01 MA07

MA12 MB02B MB13A NA02 NA04 NA05 NA20 NA21 NA45