(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2007-514836
(P2007-514836A)
(43)公表日　平成19年6月7日(2007.6.7)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C10G 67/02	(2006.01)	C10G	67/02	4H013
C10G 47/12	(2006.01)	C10G	47/12	4H029
C10L 1/00	(2006.01)	C10L	1/00	4H104
C10M 101/02	(2006.01)	C10M	101/02	
C10M 177/00	(2006.01)	C10M	177/00	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 66 頁）　最終頁に続く

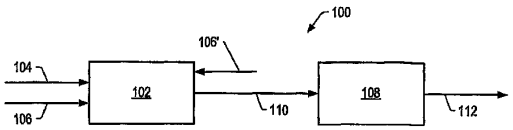
(21)出願番号　特願2006-545445 (P2006-545445)
(86)(22)出願日　平成16年12月16日 (2004.12.16)
(85)翻訳文提出日　平成18年8月11日 (2006.8.11)
(86)国際出願番号　PCT/US2004/042310
(87)国際公開番号　WO2005/061667
(87)国際公開日　平成17年7月7日 (2005.7.7)
(31)優先権主張番号　60/531,506
(32)優先日　平成15年12月19日 (2003.12.19)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　60/618,892
(32)優先日　平成16年10月14日 (2004.10.14)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　390023685
シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・マーチヤツピイ・ベー・ウイ
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ BESLOTEN VENNOOTSHAP
オランダ国　２５９６　ハーエル，ザ・ハーグ，カレル・ヴァン・ビラントラーン　３０
(74)代理人　100064355
弁理士　川原田　一穂

最終頁に続く

(54)【発明の名称】原油生成物を製造するためのシステム、方法及び触媒

(57)【要約】
原油原料を１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する。原油生成物の１つ以上の他の特性は、原油原料のそれぞれの特性に比べて１０％以上変化できる。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．１以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を触媒１ｇ当たり、金属の重量として計算して、０．００１ｇ以上含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び
接触帯での液体の時間当たり空間速度が$10h^{-1}$を超えると共に、原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程、
を含む原油生成物の製造方法。
【請求項２】
全酸価（ＴＡＮ）（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．１以上で硫黄含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ４２９４で測定）が原油原料１ｇ当たり０．０００１ｇ以上である原油原料を、水素源の存在下に、触媒の少なくとも１種は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び
１つ以上の接触帯での液体の時間当たり空間速度が$10h^{-1}$を超え、原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下で原油生成物の硫黄含有量が原油原料の硫黄含有量に対し７０～１３０％となるように、接触条件を制御する工程、
を含む原油生成物の製造方法。
【請求項３】
原油生成物の硫黄含有量が原油原料の硫黄含有量に対し８０～１２０％、又は９０～１１０％である請求項２に記載の方法。
【請求項４】
原油原料の硫黄含有量が原油原料１ｇ当たり０．００５ｇ以上、０．０１ｇ以上、又は０．０２ｇ以上である請求項１又は２に記載の方法。
【請求項５】
原油生成物のＴＡＮが、原油原料のＴＡＮに対し５０％以下、３０％以下、又は１０％以下である請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
原油生成物のＴＡＮが、原油原料のＴＡＮに対し１～８０％、２０～７０％、３０～６０％、又は４０～５０％の範囲である請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
原油生成物のＴＡＮが、０．００１～０．５、０．０１～０．２、又は０．０５～０．１の範囲である請求項１～６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項８】
原油原料のＴＡＮが０．３～２０、０．４～１０、又は０．５～５の範囲である請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００２ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を触媒１ｇ当たり、金属の重量として計算して、０．００１ｇ以上含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び
接触帯での液体の時間当たり空間速度が$10h^{-1}$を超えると共に、原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程、
を含む原油生成物の製造方法。

【請求項１０】
原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が、原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し５０％以下、１０％以下、５％以下、又は３％以下である請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が、原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し１～８０％、１０～７０％、２０～６０％、又は３０～５０％の範囲である請求項９に記載の方法。
【請求項１２】
原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が、原油生成物１ｇ当たり０．０００００１～０．０００００５ｇ、０．０００００００５～０．０００００１ｇ、又は０．０００００１～０．０００００５ｇの範囲である請求項９～１１のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１３】
周期表第６欄の１種以上の金属が、モリブデン及び／又はタングステンである請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１４】
周期表第６欄金属触媒は、中央値細孔径が６０Å以上、９０Å以上、又は１８０Å以上である細孔サイズ分布を有する請求項１～１３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１５】
周期表第６欄金属触媒が、周期表第５欄の１種以上の金属、１種以上の第５欄金属の１種以上の化合物、周期表第７～１０欄の１種以上の金属、第７～１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、及び／又はそれらの混合物を更に含む請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１６】
周期表第６欄金属触媒が、周期表第１５欄の１種以上の元素、及び／又は１種以上の第１５欄元素の１種以上の化合物を更に含む請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１７】
１種以上の触媒は、中央値細孔径が６０Å以上、又は１８０Å以上である細孔サイズ分布を有する追加の触媒を更に含む請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１８】
原油原料が、沖合設備上にあるか又は該設備に連結した接触帯中で接触する請求項１～１７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１９】
接触工程が水素源及び／又は不活性ガスの存在下で接触させる工程を含む請求項１～１８のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２０】
接触中、原油原料の相分離を防止するため、原油原料が選択された割合で分子状水素を吸収する請求項１９に記載の方法。
【請求項２１】
原油生成物を、原油原料と同じか又は異なる原油と組合わせてブレンドを形成する工程を更に含む請求項１～２０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２２】
請求項１～２１のいずれか１項に記載の方法で得られる原油生成物又はブレンド。
【請求項２３】
請求項２２に記載の原油生成物又はブレンドを処理する工程を含む輸送用燃料、加熱用燃料、潤滑剤又は化学薬品の製造方法。
【請求項２４】
処理工程が、原油生成物又はブレンドを１種以上の蒸留物フラクションに蒸留する工程を含む請求項２３に記載の方法。
【請求項２５】
処理工程が水素化処理工程を含む請求項２３又は２４に記載の方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
発明の分野
本発明は、一般には原油原料（ｃｒｕｄｅ　ｆｅｅｄ）を処理するためのシステム、方法及び触媒に関し、またこのようなシステム、方法及び触媒を用いて製造できる組成物に関する。更に詳しくは、ここで説明した特定の実施態様は、原油原料を、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物であって、該原油原料の特性に対してそれぞれ変化させた１種以上の特性を有する原油生成物を含む全生成物に転化するためのシステム、方法及び触媒に関する。
【背景技術】
【０００２】
関連技術の説明
原油を経済的に輸送できないか、或いは従来の設備を用いて処理できないような不適当な特性を１つ以上有する原油（ｃｒｕｄｅ）は、普通、“不利な原油”と言われている。
【０００３】
不利な原油は、原油原料の全酸価（“ＴＡＮ”）の一因となる酸性成分を含有する可能性がある。比較的高いＴＡＮを持った不利な原油は、輸送中及び／又は処理中、金属成分の腐食の一因となる可能性がある。不利な原油から酸性成分を除去するには、各種塩基により酸性成分を化学的に中和して行なってよい。或いは、輸送設備及び／又は処理設備に耐腐食性金属を使用してもよい。耐腐食性金属の使用すると、非常に高価になることが多く、したがって、現存の設備に耐腐食性金属を使用するのは望ましくないかも知れない。他の腐食防止方法は、不利な原油の輸送及び／又は処理前にこれに腐食防止剤を添加することも可能である。しかし腐食防止剤を使用すると、原油の処理に使用する設備及び／又は原油から製造する生成物に悪影響を与える恐れがある。
【０００４】
不利な原油は、比較的高水準の残留物を含有することが多い。このような高水準の残留物は、従来設備を用いて輸送及び／又は処理するのを困難かつ高価にする傾向がある。
【０００５】
不利な原油は、有機的に結合したヘテロ原子（例えば硫黄、酸素及び窒素）を含有することが多い。有機的に結合したヘテロ原子は、幾つかの場合、触媒に対し悪影響を及ぼす恐れがある。
不利な原油は、比較的多量の金属汚染物、例えばニッケル、バナジウム、及び／又は鉄を含有する可能性がある。このような原油の処理中、金属の汚染物及び／又は化合物は、触媒の表面又は空隙内に沈着するかも知れない。このような沈着は、触媒の活性を減退させる恐れがある。
不利な原油の処理中、触媒表面にはコークスが高速度で生成及び／又は沈着する。コークスで汚染された触媒の触媒活性を再生するには高価になる可能性がある。再生中に使用する高温は、触媒の活性を低下させ、及び／又は触媒を劣化させる恐れもある。
【０００６】
不利な原油は、有機酸の金属塩中の金属（例えばカルシウム、カリウム及び／又はナトリウム）を含有する可能性がある。有機酸金属塩中の金属は、通常、従来法、例えば脱塩及び／又は洗浄では不利な原油から分離しない。
従来法では、有機酸金属塩中の金属が存在する場合が多い。通常、触媒の該表面附近に沈着するニッケル及びバナジウムに対し、有機酸金属塩中の金属は、特に触媒床頂部の触媒粒子間の空隙に優先的に沈着する可能性がある。汚染物、例えば有機酸金属塩中の金属が触媒床の頂部に沈着すると、触媒床内の圧力降下が増大し、触媒床を効果的に閉塞させる恐れがある。更に、有機酸金属塩中の金属が触媒を急速に不活性化させる恐れがある。
【０００７】

不利な原油には有機酸素化合物が含まれるかも知れない。不利な原油１ｇ当たり酸素を０．００２ｇ以上含有する不利な原油を処理する処理設備は、処理中、種々の問題が起こる可能性がある。処理中、加熱すると、有機酸素化合物は、高級酸化化合物（例えばアルコールの酸化により形成されたケトン及び／又は酸、及び／又はエーテルの酸化により形成された酸）を形成する可能性がある。これらの酸化化合物は、処理した原油から除去することが困難であり、及び／又は処理中、設備を汚染／腐食して、輸送ラインに閉塞を生じるかも知れない。

【０００８】

不利な原油は、水素不足の炭化水素を含有する可能性がある。水素不足の炭化水素を処理する際は、特に分解処理により不飽和片が生成する場合、一般に定常量の水素を添加する必要がある。処理中、不飽和片のコークス化を防止するため、通常、活性水素化触媒を含む水素化を必要とするかも知れない。水素を作るには費用がかかり、及び／又はこれを処理設備に輸送するには費用がかかる。

【０００９】

不利な原油は、従来の設備で処理中に不安定性を示す傾向もある。原油の不安定性は、処理中、成分の相分離及び／又は望ましくない副生物（例えば硫化水素、水及び二酸化炭素）の生成で起こりやすい。

従来法は、不利な原油の選択した特性を変化させる場合、他の特性を大きく変化させることもなく、選択した特性を変化させる能力に欠けることが多い。例えば従来法は、多くの場合、不利な原油中の特定成分（例えば硫黄又は金属汚染物）の含有量を単に所望量まで変化させながら、同時にＴＡＮを大きく低下させる能力に欠けている。

【００１０】

原油の品質を改良する幾つかの方法として、不利な原油に希釈剤を添加して、不利な特性を与える成分の重量割合を低下させる方法がある。しかし、希釈剤の添加は、希釈剤費及び／又は不利な原油を取扱うために増加した費用により、一般に不利な原油の処理費は増大する。幾つかの場合、不利な原油に希釈剤を添加するのは、このような原油の安定性を低下させる。

【００１１】

Ｓｕｄｈａｋａｒ等のＵＳＰ　６，５４７，９５７、Ｍｅｙｅｒｓ等のＵＳＰ　６，２７７，２６９、Ｇｒａｎｄｅ等のＵＳＰ　６，０６３，２６６、Ｂｅａｒｄｅｎ等のＵＳＰ　５，９２８，５０２、Ｂｅａｒｄｅｎ等のＵＳＰ　５，９１４，０３０、Ｔｒａｃｈｔｅ等のＵＳＰ　５，８９７，７６９、Ｔｒａｃｈｔｅ等のＵＳＰ　５，８７１，６３６、Ｔａｎａｋａ等のＵＳＰ　５，８５１，３８１には、原油を処理するための各種方法、システム及び触媒が記載されている。しかし、これらの特許に記載された方法、システム及び触媒は、前記多くの技術的問題のため、適用性が制限されている。

【００１２】

要するに、不利な原油は、一般に望ましくない特性（例えば比較的高いＴＡＮ、処理中、不安定化する傾向、及び／又は処理中、比較的多量の水素を消費する傾向）を有する。他の望ましくない特性は、望ましくない成分（例えば残留物、有機的に結合したヘテロ原子、金属汚染物、有機酸金属塩中の金属、及び／又は有機酸素化合物）を比較的多量に含有することである。これらの特性は、従来の輸送及び／又は処理設備において、腐食の増大、触媒寿命の低下、プロセスの閉塞、及び／又は処理中の水素の使用量増大等の問題を起こしやすい。

【特許文献１】ＵＳＰ　６，５４７，９５７
【特許文献２】ＵＳＰ　６，２７７，２６９
【特許文献３】ＵＳＰ　６，０６３，２６６
【特許文献４】ＵＳＰ　５，９２８，５０２
【特許文献５】ＵＳＰ　５，９１４，０３０
【特許文献６】ＵＳＰ　５，８９７，７６９
【特許文献７】ＵＳＰ　５，８７１，６３６

【特許文献８】ＵＳＰ　５，８５１，３８１
【特許文献９】ＵＳＰ　６，２１８，３３３
【特許文献１０】ＵＳＰ　６，２９０，８４１
【特許文献１１】ＵＳＰ　５，７４４，０２５
【特許文献１２】米国出願公開Ｎｏ．２００３０１１１３９１
【特許文献１３】ＵＳＰ　５，４６８，３７２
【特許文献１４】ＵＳＰ　５，６８８，７３６
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１３】
したがって、不利な原油を更に望ましい特性を有する原油生成物に転化するために改良したシステム、方法、及び／又は触媒が極めて経済的かつ技術的に必要である。また、不利な原油の選択した特性を変える場合、他の特性だけを選択的に変化させながら、選択した特性を変化できるシステム、方法、及び／又は触媒も極めて経済的かつ技術的に必要である。
【課題を解決するための手段】
【００１４】
発明の概要
ここに記載の発明は、一般的には原油原料を、原油生成物及び、幾つかの実施態様では、非凝縮性ガスを含む全生成物に転化するためのシステム、方法及び触媒に関する。ここに記載の発明は、一般的には各種成分の新規な組合わせからなる新規な組成物にも関する。このような組成物は、ここに記載のシステム及び方法を用いて得られる。
本発明は、全酸価（ＴＡＮ）（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．３以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が９０～１８０Åの範囲にあり、かつ細孔サイズ分布における全細孔数の６０％以上が中央値細孔径の４５Å以内の細孔径を有する細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を示す１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法を提供する。
【００１５】
また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．３以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が９０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有し、該細孔サイズ分布の触媒は触媒１ｇ当たり、モリブデン、１種以上のモリブデン化合物又はそれらの混合物を、モリブデンの重量として計算して、０．０００１～０．０８ｇ含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。
【００１６】
また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．３以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が１８０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有し、該細孔サイズ分布の触媒は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。
【００１７】
また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．３以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、（ａ）周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物、及び（ｂ）周期表第１０欄の１種以

上の金属、周期表第１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を合計第１０欄金属対合計第６欄金属のモル比で１～１０の範囲で含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００１８】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．３以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、（ａ）周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を、第一触媒１ｇ当たり金属の重量として計算して、０．０００１～０．０６ｇの範囲で有する第一触媒、及び（ｂ）周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を、第二触媒１ｇ当たり金属の重量として計算して、０．０２ｇ以上有する第二触媒を含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００１９】

また本発明は、（ａ）周期表第５欄の１種以上の金属、周期表第５欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物、及び（ｂ）Ｘ線回折で測定したθ－アルミナ含有量が支持体材料１ｇ当たり０．１ｇ以上である支持体材料を含むと共に、触媒は中央値細孔径が２３０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有する触媒組成物も提供する。

【００２０】

また本発明は、（ａ）周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物、及び（ｂ）Ｘ線回折で測定したθ－アルミナ含有量が支持体材料１ｇ当たり０．１ｇ以上である支持体材料を含むと共に、触媒は中央値細孔径が２３０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有する触媒組成物も提供する。

【００２１】

また本発明は、（ａ）周期表第５欄の１種以上の金属、周期表第５欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物、及び（ｂ）Ｘ線回折で測定したθ－アルミナ含有量が支持体材料１ｇ当たり０．１ｇ以上である支持体材料を含むと共に、触媒は中央値細孔径が２３０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有する触媒組成物も提供する。

【００２２】

また本発明は、θ－アルミナを含有する支持体と、１種以上の金属とを組合わせて支持体／金属混合物を形成する工程であって、該金属の１種以上は、周期表第５欄の１種以上の金属、周期表第５欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含有する該工程、得られたθ－アルミナ支持体／金属混合物を４００℃以上の温度で熱処理する工程、及び中央値細孔径が２３０Å以上である細孔サイズ分布（ＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有する触媒を形成する工程を含む触媒の製造方法も提供する。

【００２３】

また本発明は、θ－アルミナを含有する支持体と、１種以上の金属とを組合わせて支持体／金属混合物を形成する工程であって、該金属の１種以上は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含有する該工程、得られたθ－アルミナ支持体／金属混合物を４００℃以上の温度で熱処理する工程、及び中央値細孔径が２３０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有する触媒を形成する工程を含む触媒の製造方法も提供する。

【００２４】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．３以上である原油原料を、１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程であって、該触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が１８０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有し、該細孔サイズ分布の触媒はθ－アルミナと周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物とを含む該工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００２５】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．３以上で酸素含有量（ＡＳＴＭ法Ｅ３８５で測定）が原油原料１ｇ当たり０．０００１ｇ以上である原油原料を、水素源の存在下で１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程であって、該触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が９０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有する該工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、かつ原油生成物の酸素含有量が原油原料の酸素含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００２６】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．１以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を触媒１ｇ当たり、金属の重量として計算して、０．００１ｇ以上含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び接触帯での液体の時間当たり空間速度が$10h^{-1}$を超えると共に、原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００２７】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．１以上で硫黄含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ４２９４で測定）が原油原料１ｇ当たり０．０００１ｇ以上である原油原料を、水素源の存在下に、触媒の少なくとも１種は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び接触中、原油原料の相分離を防止するため、該原油原料が選択された割合で分子状水素を吸収し、１つ以上の接触帯での液体の時間当たり空間速度が$10h^{-1}$を超え、原油生成物の硫黄含有量が原油の硫黄含有量に対し７０～１３０％で原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００２８】

また本発明は、原油原料をガス状水素源の存在下に１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び接触中、原油原料の相分離を防止するため、該原油原料が選択された割合で分子状水素を吸収するように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００２９】

また本発明は、原油原料を１種以上の触媒の存在下に水素と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油原料が第二水素吸収条件とは異なる第一水素吸収条件及び次いで第二水素吸収条件で水素と接触するように、原油原料／全生成物混合物のＰ値が１．５未満に低下するのを防止するため、第一水素吸収条件での総水素吸収量が制御されるように、かつ原油生成物の１つ以上の特性が原油原料のそれぞれの特性の９０％以下、変化するように、接触条件を

制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００３０】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．３以上である原油原料を第一温度で及び引き続き第二温度で１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び第一接触温度が第二接触温度よりも３０℃以上低く、かつ原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００３１】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．３以上で硫黄含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ４２９４で測定）が原油原料１ｇ当たり０．０００１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油のＴＡＮに対し９０％以下で原油生成物の硫黄含有量が原油原料の硫黄含有量に対し７０～１３０％となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００３２】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．１以上で残留物含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定）が原油原料１ｇ当たり０．１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下で原油生成物の硫黄含有量が原油原料の硫黄含有量に対し７０～１３０％となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００３３】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．１以上で真空ガス油（ＶＧＯ）含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定）が原油原料１ｇ当たり０．１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下で原油生成物のＶＧＯ含有量が原油原料のＶＧＯ含有量に対し７０～１３０％となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００３４】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．３以上でＶＧＯ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定）が原油原料１ｇ当たり０．１ｇ以上である原油原料を１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程であって、触媒の少なくとも１種は支持体を、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物と組合わせて触媒前駆体とし、次いでこれを１種以上の硫黄含有化合物の存在下に５００℃未満の温度で加熱して触媒を形成することにより得られる該工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００３５】

また本発明は、粘度（ＡＳＴＭ法Ｄ２６６９で測定）が３７．８℃（１００°Ｆ）で１０ｃＳｔ以上でＡＰＩ比重（ＡＳＴＭ法Ｄ６８２２で測定）が１０以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃

、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の３７．８℃での粘度が原油原料の３７．８℃での粘度に対し９０％以下で原油生成物のＡＰＩ比重が原油原料のＡＰＩ比重に対し７０～１３０％となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００３６】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．１以上である原油原料を、バナジウム、バナジウムの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む少なくとも１種の触媒及び周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの組合わせを含む追加の触媒を含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００３７】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．１以上である原油原料を１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、接触中、水素を発生させる工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００３８】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．１以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種はバナジウム、バナジウムの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び接触温度が２００℃以上で原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００３９】

また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．１以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種はバナジウム、バナジウムの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、接触中、水素源含有ガスを原油原料流とは反対方向のガス流で供給する工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００４０】

また本発明は、合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００２ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種はバナジウム、バナジウムの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、該バナジウム触媒は中央値細孔径が１８０Å以上である細孔サイズ分布を有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００４１】

また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含み、有機酸金属塩中のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の合計含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ１３１８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種はバナジウム、バナジウムの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計

含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００４２】

また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の合計含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ１３１８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が９０～１８０Åの範囲であり、かつ全細孔数の６０％以上が中央値細孔径の４５Å以内の細孔径を有する細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を示す１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００４３】

また本発明は、合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００２ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が９０～１８０Åの範囲であり、かつ細孔サイズ分布での全細孔数の６０％以上が中央値細孔径の４５Å以内の細孔径を有する細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を示す１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００４４】

また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の合計含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ１３１８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が１８０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有し、該細孔サイズ分布の触媒は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００４５】

また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の合計含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ１３１８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が２３０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有し、該細孔サイズ分布の触媒は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００４６】
また本発明は、合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００２ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が２３０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有し、該細孔サイズ分布の触媒は周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００４７】
また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の合計含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ１３１８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が９０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有し、該細孔サイズ分布の触媒は触媒１ｇ当たりモリブデン、１種以上のモリブデン化合物又はそれらの混合物を、モリブデンの重量として計算して、０．０００１～０．３ｇ含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００４８】
また本発明は、ＴＡＮ（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）が０．３以上であり、合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００２ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が９０Å以上である細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を有し、該細孔サイズ分布の触媒は触媒１ｇ当たり、モリブデン、１種以上のモリブデン化合物又はそれらの混合物を、モリブデンの重量として計算して、合計０．０００１～０．３ｇ含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下で原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００４９】
また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の合計含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ１３１８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、（ａ）周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物及び（ｂ）周期表第１０欄の１種以上の金属、周期表第１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を合計第１０欄金属対合計第６欄金属のモル比で１～１０の範囲で含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００５０】
また本発明は、合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００２ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、（ａ）周

期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物及び（ｂ）周期表第１０欄の１種以上の金属、周期表第１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を合計第１０欄金属対合計第６欄金属のモル比で１～１０の範囲で含む１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００５１】

また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の合計含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ１３１８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００１ｇ以上である原油原料を、（ａ）周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を、第一触媒１ｇ当たり、金属の重量として計算して、０．０００１～０．０６ｇ含有する第一触媒及び（ｂ）周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を第二触媒１ｇ当たり、金属の重量として計算して、０．０２ｇ以上含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００５２】

また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の合計含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ１３１８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を触媒１ｇ当たり、金属の重量として計算して、０．００１ｇ含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び接触帯での液体の時間当たり空間速度が１０h^{-1}を超えると共に、原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００５３】

また本発明は、合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００２ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を触媒１ｇ当たり、金属の重量として計算して、０．００１ｇ以上含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び接触帯での液体の時間当たり空間速度が１０h^{-1}を超えると共に、原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００５４】

また本発明は、酸素含有量（ＡＳＴＭ法Ｅ３８５で測定）が原油原料１ｇ当たり０．０００１ｇ以上で硫黄含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ４２９４で測定）が原油原料１ｇ当たり０．０００１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油

生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の酸素含有量が原油の酸素含有量に対し９０％以下で原油生成物の硫黄含有量が原油原料の硫黄含有量に対し７０～１３０％となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００５５】

また本発明は、合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００２ｇ以上で硫黄含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ４２９４で測定）が原油原料１ｇ当たり０．０００１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下で原油生成物の硫黄含有量が原油原料の硫黄含有量に対し７０～１３０％となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００５６】

また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の合計含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ１３１８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００１ｇ以上で残留物含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定）が原油原料１ｇ当たり０．１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し９０％以下で原油生成物の残留物含有量が原油原料の残留物含有量に対し７０～１３０％となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００５７】

また本発明は、残留物含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定）が原油原料１ｇ当たり０．１ｇ以上で合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００２ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下で原油生成物の残留物含有量が原油原料の残留物含有量に対し７０～１３０％となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００５８】

また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の合計含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ１３１８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．０００１ｇ以上で真空ガス油（ＶＧＯ）含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定）が原油原料１ｇ当たり０．１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し９０％以下で原油生成物のＶＧＯ含有量が原油原料のＶＧＯ含有量に対し７０～１３０％となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００５９】

また本発明は、合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００２ｇ以上でＶＧＯ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定）が原油原料１ｇ当たり０．１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含有する１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下で原油生成物のＶＧＯ含有量が原油原料のＶＧＯ含有量に対し７０～１３０％となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００６０】

また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の合計含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ１３１８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００１ｇ以上である原油原料を１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程であって、触媒の少なくとも１種は支持体を、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物と組合わせて触媒前駆体とし、次いでこれを１種以上の硫黄含有化合物の存在下に４００℃未満の温度で加熱して触媒を形成することにより得られる該工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００６１】

また本発明は、合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００００２ｇ以上である原油原料を１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程であって、触媒の少なくとも１種は支持体を、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物と組合わせて触媒前駆体とし、次いでこれを１種以上の硫黄含有化合物の存在下に４００℃未満の温度で加熱して触媒を形成することにより得られる該工程、及び原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００６２】

また本発明は、０．１０１ＭＰａにおいて９５～２６０℃の沸点範囲を有する炭化水素を原油組成物１ｇ当たり０．００１ｇ以上、０．１０１ＭＰａにおいて２６０～３２０℃の沸点範囲を有する炭化水素を原油組成物１ｇ当たり０．００１ｇ以上、０．１０１ＭＰａにおいて３２０～６５０℃の沸点範囲を有する炭化水素を原油組成物１ｇ当たり０．００１ｇ以上、及び１種以上の触媒を原油組成物１ｇ当たり０gを超え０．０１ｇ未満含有する原油組成物も提供する。

【００６３】

また本発明は、それぞれ組成物１ｇ当たり、硫黄を０．０１ｇ以上（ＡＳＴＭ法Ｄ４２９４で測定）、残留物を０．２ｇ以上（ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定）含有すると共に、ＭＣＲ含有量（重量、ＡＳＴＭ法Ｄ４５３０で測定）対C_5アスファルテン含有量（重量、ＡＳＴＭ法Ｄ２００７で測定）の重量比が１．５以上である原油組成物も提供する。

【００６４】

また本発明は、ＭＣＲ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ４５３０で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００１ｇ以上である原油原料を１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて凝縮可能な原油生成物を含む全生成物を製造する工程であって、触媒の少なくとも１種は支持体を、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物と組合わせて触媒前駆体とし、次いでこれを１種

以上の硫黄含有化合物の存在下に５００℃未満の温度で加熱して触媒を形成することにより得られる該工程、及び原油生成物のＭＣＲ含有量が原油原料のＭＣＲ含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００６５】

また本発明は、ＭＣＲ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ４５３０で測定）が原油原料１ｇ当たり０．００１ｇ以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、中央値細孔径が７０～１８０Åの範囲にあり、かつ細孔サイズ分布における全細孔数の６０％以上が中央値細孔径の４５Å以内の細孔径を有する細孔サイズ分布（ＡＳＴＭ法Ｄ４２８２で測定）を示す１種以上の触媒と接触させて、２５℃、０．１０１ＭＰａにおいて凝縮可能な原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物のＭＣＲ含有量が原油原料のＭＣＲ含有量に対し９０％以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【００６６】

また本発明は、それぞれ原油組成物１ｇ当たり、酸素を０．００４ｇ以下（ＡＳＴＭ法Ｅ３８５で測定）、硫黄を０．００３ｇ以下（ＡＳＴＭ法Ｄ４２９４で測定）、及び残留物を０．３ｇ以上（ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定）含有する原油組成物も提供する。

【００６７】

また本発明は、それぞれ原油組成物１ｇ当たり、酸素を０．００４ｇ以下（ＡＳＴＭ法Ｅ３８５で測定）、硫黄を０．００３ｇ以下（ＡＳＴＭ法Ｄ４２９４で測定）、塩基性窒素を０．０４ｇ以下（ＡＳＴＭ法Ｄ２８９６で測定）、及び残留物を０．２ｇ以上（ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定）含有すると共に、ＴＡＮが０．５以下（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）である原油組成物も提供する。

【００６８】

また本発明は、硫黄を０．００１ｇ以上（ＡＳＴＭ法Ｄ４２９４で測定）、残留物を０．２ｇ以上（ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定）含有すると共に、ＭＣＲ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ４５３０で測定）対C_5アスファルテン含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ２００７で測定）の重量比が１．５以上でＴＡＮが０．５以下（ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定）である原油組成物も提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００６９】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、以下の原油原料も提供する。この原油原料は、（ａ）製油所で処理、蒸留、及び／又は分別蒸留されされていない、（ｂ）炭素数が５以上の成分を原油原料１ｇ当たり０．５ｇ以上含有し、（ｃ）炭化水素の一部は、０．１０１ＭＰａで１００℃未満の沸点範囲分布、０．１０１ＭＰａで１００～２００℃の沸点範囲分布、０．１０１ＭＰａで２００～３００℃の沸点範囲分布、０．１０１Ｍｐａで３００～４００℃の沸点範囲分布、及び０．１０１ＭＰａで４００～６５０℃の沸点範囲分布である炭化水素を含み、（ｄ）原油原料１ｇ当たり、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａで１００℃未満の炭化水素を０．００１ｇ以上、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａで１００～２００℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、沸点範囲分布が０．１０１Ｍｐａで２００～３００℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａで３００～４００℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、及び沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａで４００～６５０℃の炭化水素を０．００１ｇ以上含み、（ｅ）ＴＡＮが０．１以上、０．３以上、或いは０．３～２０、０．４～１０又は０．５～５の範囲であり、（ｆ）初期沸点が０．１０１ＭＰａで２００℃以上であり、（ｇ）ニッケル、バナジウム及び鉄を含み、（ｈ）合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油原料１ｇ当たり０．００００２ｇ以上であり、（ｉ）硫黄を含有し、（ｊ）硫黄含有量が原油原料１ｇ当たり少なくとも０．０００１ｇ又は０．０５ｇであり、（ｋ）ＶＧＯ含有量が原油原料１ｇ当たり０．００１ｇ以上であり、（ｌ）残留物含有量が原油原料１ｇ当たり０．１ｇ以上であり、（ｍ）酸素含有炭化水素を含み、（ｎ）１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物

を含み、（ｏ）有機酸の少なくとも１種の亜鉛塩を含み、及び／又は（ｐ）有機酸の少なくとも１種の砒素塩を含む。

【００７０】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、原油（ｃｒｕｄｅ）からナフサ及びナフサよりも揮発性の化合物を除去して得られる原油原料も提供する。

【００７１】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、以下の方法も提供する。この方法は、C_5アスファルテン及びＭＣＲを含有する原油原料を１種以上の触媒と接触させて、C_5アスファルテン及びＭＣＲを含有する原油生成物を含む全生成物を製造する方法において、（ａ）原油生成物のC_5アスファルテン含有量とＭＣＲ含有量との合計Ｓ’が原油原料のC_5アスファルテン含有量とＭＣＲ含有量との合計Ｓに対し９９％以下になるように、接触条件を制御し、及び／又は（ｂ）原油生成物のＭＣＲ含有量対原油生成物のC_5アスファルテン含有量の重量比が１．２～２．０又は１．３～１．９の範囲になるように、接触条件を制御するというものである。

【００７２】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、（ａ）ガス状、（ｂ）水素ガス、（ｃ）メタン、（ｄ）軽質炭化水素、（ｅ）不活性ガス、及び／又は（ｆ）それらの混合物である水素源も提供する。

【００７３】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、原油原料を、沖合設備上にあるか又は該設備に連結した接触帯中で１種以上の触媒と接触させて、原油生成物を含む全生成物を製造する方法も提供する。

【００７４】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、原油原料をガス及び／又は水素源の存在下に１種以上の触媒と接触させて、原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び接触条件を、（ａ）ガス状水素源対原油原料の比が、１種以上の触媒と接触した原油原料１m^3当たりガス状水素源５～８００標準m^3の範囲であり、（ｂ）選択した総水素吸収速度が水素源の部分圧により制御され、（ｃ）原油生成物のＴＡＮは０．３未満であるが、水素吸収は接触中、原油原料と全生成物との相分離を実質的に起こさせる水素吸収量よりも少なくなるように、水素吸収速度が制御され、（ｄ）選択した水素吸収速度が、原油原料１m^3当たり水素源１～３０又は１～８０標準m^3の範囲であり、（ｅ）ガス及び／又は水素源の時間当たり液体の空間速度が１１h^{-1}以上、１５h^{-1}以上、又は２０h^{-1}以下であり、（ｆ）接触中、ガス及び／又は水素源の部分圧が制御され、（ｇ）接触温度が５０～５００℃の範囲であり、ガス及び／又は水素源の時間当たり全液体空間速度が０．１～３０h^{-1}の範囲であり、またガス及び／又は水素源の全圧が１．０～２０ＭＰａの範囲であり、（ｈ）ガス及び／又は水素源の流れが原油原料流とは反対方向であり、（ｉ）原油生成物のＨ／Ｃが原油原料のＨ／Ｃに対し７０～１３０％であり、（ｊ）原油原料の水素吸収が、原油原料１m^3当たり水素８０標準m^3以下、及び／又は１～８０又は１～５０標準m^3の範囲であり、（ｋ）原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量（ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定）が原油原料のＮｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下、５０％以下又は１０％以下であり、（ｌ）原油生成物の硫黄含有量が原油原料の硫黄含有量に対し７０～１３０％又は８０～１２０％であり、（ｍ）原油生成物のＶＧＯ含有量が原油原料のＶＧＯ含有量に対し７０～１３０％又は９０～１１０％であり、（ｎ）原油生成物の残留物含有量が原油原料の残留物含有量に対し７０～１３０％又は９０～１１０％であり、（ｏ）原油生成物の酸素含有量が原油原料の酸素含有量に対し９０％以下、７０％以下、５０％以下、４０％以下又は１０％以下であり、（ｐ）原油生成物における有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が、原油原料における有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の含有量に対し９０％以下、５０％以下又は１０％以下であり、（ｑ）接触中の原油原料のＰ値が１

．５以上であり、（ｒ）原油生成物の３７．８℃での粘度が原油原料の３７．８℃での粘度に対し９０％以下、５０％以下又は１０％以下であり、（ｓ）原油生成物のＡＰＩ比重が原油原料のＡＰＩ比重に対し７０～１３０％であり、及び／又は（ｔ）原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下、５０％以下、３０％以下、２０％以下、１０％以下、及び／又は０．００１～０．５、０．０１～０．２、又は０．０５～０．１の範囲となるように、制御する工程を含む方法も提供する。

【００７５】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、原油原料を１種以上の触媒と接触させて、原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び接触条件を制御して、有機酸素含有化合物を低下させる工程であって、（ａ）粗生成生物の酸素含有量が原油原料の酸素含有量の９０％以下になるように、選択した有機酸素化合物の含有量を低下させ、（ｂ）有機酸素含有化合物の少なくとも１種の化合物は、カルボン酸の金属塩を含有し、（ｃ）有機酸素含有化合物の少なくとも１種の化合物は、カルボン酸のアルカリ金属塩を含有し、（ｄ）有機酸素含有化合物の少なくとも１種の化合物は、カルボン酸のアルカリ土類金属塩を含有し、（ｅ）有機酸素含有化合物の少なくとも１種の化合物は、カルボン酸の金属塩（但し、該金属は周期表第１２欄の１種以上の金属を含む）を含有し、（ｆ）原油生成物中のカルボキシル非含有有機化合物の含有量は、原油原料中のカルボキシル非含有有機化合物の含有量に対し９０％以下であり、及び／又は（ｇ）原油原料中の酸素含有化合物の少なくとも１種は、ナフテン酸又はカルボキシル非含有有機酸素化合物から生じる該制御工程を含む方法も提供する。

【００７６】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、原油原料を１種以上の触媒と接触させる工程を含む方法であって、（ａ）原油原料は触媒の少なくとも１種と第一温度で接触させた後、第二温度で接触させると共に、第一接触温度は第二接触温度よりも３０℃以上低くなるように、接触条件を制御し、（ｂ）原油原料は水素と第一水素吸収条件で、次いで第二水素吸収条件で接触させると共に、第一水素吸収条件の温度は、第二水素吸収条件の温度よりも３０℃以上低くし、（ｃ）原油原料は、触媒の少なくとも１種と第一温度で接触させた後、第二温度で接触させると共に、第一接触温度は第二接触温度よりも２００℃以下低くなるように、接触条件を制御し、（ｄ）接触中、水素ガスを発生させ、（ｅ）接触中、水素ガスを発生させると共に、原油原料が発生水素の少なくとも一部を吸収するように、接触条件も制御し、（ｆ）原油原料を第一触媒及び第二触媒と接触させ、原油と第一触媒との接触により、原油原料のＴＡＮに対し９０％以下であるＴＡＮを有する第一原油生成物を生成させると共に、第一原油生成物と第二触媒との接触により、第一原油生成物のＴＡＮに対し９０％以下であるＴＡＮを有する原油生成物を生成させ、（ｇ）接触を積重ね床反応器で行い、（ｈ）接触を沸騰床反応器で行い、（ｉ）原油原料は、１種以上の触媒と接触させた後、引き続き追加の触媒と接触させ、（ｊ）触媒の１種以上は、バナジウム触媒であり、原油原料はバナジウム触媒と接触させた後、水素源の存在下で追加の触媒と接触させ、（ｋ）水素を原油原料１m^3当たり１～２０標準m^3の範囲で発生させ、（ｌ）接触中、水素を発生させ、原油原料をガス及び／又は発生した水素の少なくとも一部の存在下に追加触媒と接触させると共に、ガスの流れが原油原料及び発生水素の流れとは反対方向になるように、接触条件も制御し、（ｍ）原油原料を第一温度でバナジウム触媒と接触させ、引き続き第二温度で追加の触媒と接触させると共に、第一温度が第二温度よりも３０℃以上低くなるように、接触条件を制御し、（ｎ）接触中、水素ガスを発生させ、原油原料を追加の触媒と接触させると共に、追加触媒が発生水素ガスの少なくとも一部を吸収するように、接触条件を制御し、及び／又は（ｏ）引き続き、原油原料を第二温度で追加触媒と接触させると共に、第二温度が１８０℃以上になるように、接触条件を制御する該方法も提供する。

【００７７】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、原油原料を１種以上の触媒と接触させる工程を含む方法であって、（ａ）触媒は、アルミナ

、シリカ、シリカ－アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、又はそれらの混合物を含む支持体に担持された触媒であり、（ｂ）触媒は多孔質支持体に担持された触媒であり、（ｃ）該方法は更に硫化の前に４００℃を超える温度で熱処理した追加の触媒を含み、（ｄ）触媒の少なくとも１種の寿命が、０．５年以上であり、及び／又は（ｅ）触媒の少なくとも１種は、固定床中にあるか、或いは原油原料中にスラリー化される該方法も提供する。

【００７８】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、原油原料を１種以上の触媒と接触させる工程を含む方法も提供する。ここで、該触媒の少なくとも１種は、担持触媒又は塊状金属触媒であって、担持触媒又は塊状金属触媒は、（ａ）周期表第５～１０欄の１種以上の金属、周期表第５～１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｂ）触媒１ｇ当たり、周期表第５～１０欄の１種以上の金属、周期表第５～１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を０．０００１ｇ以上、又は０．０００１～０．６ｇ又は０．００１～０．３ｇ含有し、（ｃ）周期表第６～１０欄の１種以上の金属、周期表第６～１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｄ）周期表第７～１０欄の１種以上の金属、周期表第７～１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｅ）触媒１ｇ当たり、周期表第７～１０欄の１種以上の金属、周期表第７～１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を０．０００１～０．６ｇ又は０．００１～０．３ｇ含有し、（ｆ）周期表第５～６欄の１種以上の金属、周期表第５～６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｇ）周期表第５欄の１種以上の金属、周期表第５欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｈ）触媒１ｇ当たり、周期表第５欄の１種以上の金属、周期表第５欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を０．０００１ｇ以上、又は０．０００１～０．６ｇ、０．００１～０．３ｇ、０．００５～０．１ｇ又は０．０１～０．０８ｇ含有し、（ｉ）周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｊ）触媒１ｇ当たり、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を０．０００１～０．６ｇ、０．００１～０．３ｇ、０．００５～０．１ｇ又は０．０１～０．０８ｇ含有し、（ｋ）周期表第１０欄の１種以上の金属、周期表第１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｌ）触媒１ｇ当たり、周期表第１０欄の１種以上の金属、周期表第１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を０．０００１～０．６ｇ又は０．００１～０．３ｇ含有し、（ｍ）バナジウム、バナジウムの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｎ）ニッケル、ニッケルの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｏ）コバルト、コバルトの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｐ）モリブデン、モリブデンの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｑ）触媒１ｇ当たり、モリブデン、モリブデンの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を０．００１～０．３ｇ又は０．００５～０．１ｇ含有し、（ｒ）タングステン、タングステンの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｓ）触媒１ｇ当たり、モリブデン、モリブデンの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を０．００１～０．３ｇ含有し、（ｔ）周期表第６欄の１種以上の金属及び周期表第１０欄の１種以上の金属を第１０欄金属対第６欄金属の比で１～５含有し、（ｕ）周期表第１５欄の１種以上の元素、周期表第１５欄の１種以上の元素の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｖ）　触媒１ｇ当たり、周期表第１５欄の１種以上の元素、周期表第１５欄の１種以上の元素の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を０．００００１～０．０６ｇ含有し、（ｗ）燐、燐の１種以上の化合物又はそれらの混合物を含み、（ｘ）触媒１ｇ当たり、α－アルミナを０．１ｇ以下含有し、及び／又は（ｙ）触媒１ｇ当たり、θ－アルミナを０．５ｇ以上含有する。

【００７９】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、触

媒を形成する方法も提供する。この方法は、θ－アルミナを含有する支持体と、１種以上の金属とを組合わせて支持体／金属混合物を形成する工程及びθ－アルミナ支持体／金属混合物を４００℃以上の温度で熱処理する工程を含み、更に（ａ）支持体／金属混合物を水と配合してペーストを形成し、ペーストを押出す工程、及び（ｂ）アルミナを８００℃以上の温度で熱処理して、θ－アルミナを得る工程、及び／又は（ｃ）触媒を硫化する工程を含む。

【００８０】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、原油原料を１種以上の触媒と接触させる工程を含む方法も提供する。この方法で、触媒の少なくとも１種の細孔サイズ分布は、（ａ）中央値細孔径が６０Å以上、９０Å以上、１８０Å以上、２００Å以上、２３０Å以上、３００Å以上、２３０Å以下、５００Å以下、又は９０～１８０Å、１００～１４０Å、１２０～１３０Å、２３０～２５０Å、１８０～５００Å、２３０～５００Å又は６０～３００Åの範囲であり、（ｂ）全細孔数の６０％以上が中央値細孔径の４５Å以内、３５Å以内、又は２５Å以内の細孔径を有し、（ｃ）表面積が６０m^2／ｇ以上、９０m^2／ｇ以上、１００m^2／ｇ以上、１２０m^2／ｇ以上、１５０m^2／ｇ以上、２００m^2／ｇ以上、又は２２０m^2／ｇ以上であり、及び／又は（ｄ）全細孔の合計容積が０．３cm^3／ｇ以上、０．４cm^3／ｇ以上、０．５cm^3／ｇ以上、又は０．７cm^3／ｇ以上である。

【００８１】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、原油原料を支持体に担持された１種以上の触媒と接触させる工程を含む方法も提供する。ここで、支持体は、（ａ）アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、又はそれらの混合物、及び／又はゼオライトを含み、（ｂ）γ－アルミナ及び／又はδ－アルミナを含み、（ｃ）支持体１ｇ当たり、γ－アルミナを０．５ｇ以上含有し、（ｄ）支持体１ｇ当たり、θ－アルミナを０．３ｇ以上又は０．５ｇ以上含有し、（ｅ）α－アルミナ、γ－アルミナ、δ－アルミナ、θ－アルミナ、又はそれらの混合物を含み、（ｆ）支持体１ｇ当たり、α－アルミナを０．１ｇ以下含有する。

【００８２】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、バナジウム触媒も提供する。このバナジウム触媒は、（ａ）中央値細孔径が６０Å以上である細孔サイズ分布を有し、（ｂ）θ－アルミナ含有支持体を有すると共に、中央値細孔径が６０Å以上である細孔サイズ分布を有し、（ｃ）周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｄ）触媒１ｇ当たり、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を０．００１ｇ以上含有する。

【００８３】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、原油生成物も提供する。この原油生成物は、（ａ）ＴＡＮが０．１以下、又は０．００１～０．５、０．０１～０．２、又は０．０５～０．１であり、（ｂ）有機酸金属塩中にアルカリ金属及びアルカリ土類金属を、原油生成物１ｇ当たり０．０００００９ｇ以下含有し、（ｃ）Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅを原油生成物１ｇ当たり０．００００２ｇ以下含有し、及び／又は（ｄ）原油生成物１ｇ当たり、触媒の少なくとも１種を、０ｇを超え０．０１ｇ未満含有する。

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物も提供する。ここで、（ａ）アルカリ金属の少なくとも１種はリチウム、ナトリウム又はカリウムであり、及び／又は（ｂ）アルカリ土類金属の少なくとも１種はマグネシウム又はカルシウムである。

【００８４】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、原油原料を１種以上の触媒と接触させて原油生成物を含む全生成物を製造する工程を含む方法も提供する。この方法は、更に（ａ）原油原料を、該原油原料と同じか又は異なる原油と配合して、輸送用に好適なブレンドを形成する工程、（ｂ）原油原料を、該原油原料と同じか又は異なる原油と組合わせて、処理設備用に好適なブレンドを形成する工程、（ｃ）原油生成物を精留（ｆｒａｃｔｉｏｎａｔｅ）する工程、及び／又は（ｄ）原油生成物を１種以上の蒸留物フラクションに精留して、蒸留物フラクションの少なくとも１種から輸送用燃料を製造する工程を含む。

【００８５】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、支持体に担持した触媒組成物も提供する。この触媒組成物は、（ａ）支持体１ｇ当たり、θ－アルミナを０．３ｇ以上又は０．５ｇ以上含有し、（ｂ）支持体中にδ－アルミナを含有し、（ｃ）支持体１ｇ当たり、α－アルミナを０．１ｇ以下含有し、（ｄ）中央値細孔径が２３０Å以上である細孔サイズ分布を有し、（ｅ）細孔サイズ分布での細孔の細孔容積が０．３ｃｍ^3／ｇ以上又は０．７ｃｍ^3／ｇ以上であり、（ｆ）表面積が６０ｍ^2／ｇ以上又は９０ｍ^2／ｇ以上であり、（ｇ）周期表第７～１０欄の１種以上の金属、第７～１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｈ）周期表第５欄の１種以上の金属、第５欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｉ）周期表第５欄の１種以上の金属、第５欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を、触媒１ｇ当たり０．０００１～０．６ｇ又は０．００１～０．３ｇ含有し、（ｊ）周期表第６欄の１種以上の金属、第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｋ）周期表第６欄の１種以上の金属、第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を、触媒１ｇ当たり０．０００１～０．６ｇ又は０．００１～０．３ｇ含有し、（ｌ）バナジウム、バナジウムの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｍ）モリブデン、モリブデンの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｎ）タングステン、タングステンの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｏ）コバルト、コバルトの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、及び／又は（ｐ）ニッケル、ニッケルの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む。

【００８６】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、原油組成物も提供する。この原油組成物は、（ａ）ＴＡＮが１以下、０．５以下、０．３以下又は０．１以下であり、（ｂ）組成物１ｇ当たり、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａで９５～２６０℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａで２６０～３２０℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、０．００５ｇ以上、又は０．０１ｇ以上、及び沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａで３２０～６５０℃の炭化水素を０．００１ｇ以上含有し、（ｃ）塩基性窒素を組成物１ｇ当たり０．０００５ｇ以上含有し、（ｄ）全窒素を組成物１ｇ当たり０．００１ｇ以上又は０．０１ｇ以上含有し、及び／又は（ｅ）合計ニッケル及びバナジウムを組成物１ｇ当たり０．００００５ｇ以下含有する。

【００８７】

幾つかの実施態様では、本発明は、本発明方法又は組成物の１つ以上と組合わせて、１種以上の触媒を含む原油組成物も提供する。ここで、触媒の少なくとも１種は、（ａ）中央値細孔径が１８０Å以上、５００Å以下、及び／又は９０～１８０Å、１００～１４０Å、１２０～１３０Åの範囲である細孔サイズ分布を有し、（ｂ）中央値細孔径が９０Å以上であり、かつ細孔サイズ分布での全細孔数の６０％を超える細孔が中央値細孔径の４５Å以内、３５Å以内、又は２５Å以内の細孔径を有し、（ｃ）表面積が１００ｍ^2／ｇ以上、１２０ｍ^2／ｇ以上又は２２０ｍ^2／ｇ以上であり、及び／又は（ｄ）アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、ゼオライト、及び／又はそれらの混合物を含む支持体を有し、（ｅ）周期表第５～１０欄の１種以上の金属、第５～１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を

含み、（ｆ）周期表第５欄の１種以上の金属、第５欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｇ）周期表第５欄の１種以上の金属、第５欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を、触媒１ｇ当たり０．０００１ｇ以上含有し、（ｈ）周期表第６欄の１種以上の金属、第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、（ｉ）周期表第６欄の１種以上の金属、第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を、触媒１ｇ当たり０．０００１ｇ以上含有し、（ｊ）周期表第１０欄の１種以上の金属、第１０欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含み、及び／又は（ｋ）周期表第１５欄の１種以上の元素、第１５欄の１種以上の元素の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む。

【００８８】

更なる実施態様では、本発明の特定の実施態様の特徴を本発明の他の実施態様の特徴と組合わせてよい。例えば本発明の一実施態様を他の実施態様のいずれかと組合わせてよい。

更なる実施態様では、原油生成物は、ここで説明した方法及びシステムのいずれかで得られる。

更なる実施態様では、ここで説明した特定の実施態様に他の特徴を追加してよい。

【００８９】

図面の簡単な説明

本発明の利点は、以下の詳細な説明により添付図面を参照して、当業者に明かとなろう。

図１は、接触システムの一実施態様の概略図である。

図２Ａ、２Ｂは、２つの接触帯を有する接触システムの一実施態様の概略図である。

図３Ａ、３Ｂは、３つの接触帯を有する接触システムの一実施態様の概略図である。

図４は、接触システムと組合わせた配合帯の一実施態様の概略図である。

図５は、接触システムと組合わせた配合帯の一実施態様の概略図である。

図６は、分離帯と接触システムと配合帯とを組合わせた一実施態様の概略図である。

【００９０】

図７は、原油原料を３種の触媒と接触させる一実施態様での原油原料及び原油生成物の代表的な特性表である。

図８は、原油原料を１種以上の触媒と接触させる一実施態様での荷重した平均床温度対運転長さのグラフである。

図９は、原油原料を２種の触媒と接触させる一実施態様での原油原料及び原油生成物の代表的な特性表である。

図１０は、原油原料を２種の触媒と接触させる一実施態様での原油原料及び原油生成物の代表的な他の特性表である。

図１１は、原油原料を４種の異なる触媒系（ｓｙｓｔｅｍ）と接触させる実施態様での原油原料及び原油生成物の表である。

図１２は、原油原料を４種の異なる触媒系と接触させる実施態様での原油生成物のＰ値対運転時間のグラフである。

図１３は、原油原料を４種の異なる触媒系と接触させる実施態様での原油原料による総水素吸収量対運転時間のグラフである。

図１４は、原油原料を４種の異なる触媒系と接触させる実施態様での原油生成物の残留物含有量（重量％）対運転時間のグラフである。

【００９１】

図１５は、原油原料を４種の異なる触媒系と接触させる実施態様での原油生成物のＡＰＩ比重の変化対運転時間のグラフである。

図１６は、原油原料を４種の異なる触媒系と接触させる実施態様での原油生成物の酸素含有量（重量％）対運転時間のグラフである。

図１７は、原油原料を、モリブデン触媒及びバナジウム触媒を種々の量で含む触媒系；バナジウム触媒及びモリブデン／バナジウム触媒を含む触媒系；及びガラスビーズと接触

させる実施態様での原油原料及び原油生成物の代表的な特性表である。
図１８は、原油原料を種々の時間当たり液体の空間速度で１種以上の触媒と接触させる実施態様での原油原料及び原油生成物の特性表である。
【００９２】
図１９は、原油原料を種々の接触温度で接触させる実施態様で原油原料及び原油生成物の特性表である。
本発明は種々の変形及び代替形態に対し感受性であるが、その特定の実施態様を図面で例示する。これらの図面は一定の縮小比になり得ない。図面及びその詳細な説明は、本発明を開示した特定の形態に限定することを意図するものではなく、逆に本発明は付属の特許請求の範囲で定義した本発明の精神及び範囲内に含まれる、あらゆる変形、均等物及び代替物を含むことを理解すべきである。
【００９３】
詳細な説明
本発明の特定の実施態様を、ここで更に詳細に説明する。使用した用語は以下のように定義する。
“ＡＳＴＭ”とは、Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｔｅｓｔｉｎｇ ａｎｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓを言う。
“ＡＰＩ比重”とは、１５．５℃（６０°Ｆ）でのＡＰＩ比重を言う。ＡＰＩ比重はＡＳＴＭ法Ｄ６８２２で測定する。
原油原料及び原油生成物の水素原子の割合（％）及び炭素原子の割合（％）は、ＡＳＴＭ法Ｄ５２９１で測定する。原油原料、全生成物及び／又は原油生成物の沸点範囲分布は、特に断らない限り、ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定する。
“C_5アスファルテン”とはペンタンに不溶のアスファルテンを言う。C_5アスファルテン含有量はＡＳＴＭ法Ｄ２００７で測定する。
【００９４】
“第Ｘ欄（ｃｏｌｕｍｎ）金属”とは、周期表第Ｘ欄の１種以上の金属、及び／又は周期表第Ｘ欄の１種以上の金属の１種以上の化合物を言う。但し、Ｘは周期表の欄番号（例えば１～１２）に相当する。例えば“第６欄金属”とは、周期表第６欄の１種以上の金属、及び／又は周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物を言う。
“第Ｘ欄元素”とは、周期表第Ｘ欄の１種以上の元素、及び／又は周期表第Ｘ欄の１種以上の元素の１種以上の化合物を言う。但し、Ｘは周期表の列番号（例えば１３～１８）に相当する。例えば“第１５欄元素”とは、周期表第１５欄の１種以上の元素、及び／又は周期表第１５欄の１種以上の元素の１種以上の化合物を言う。
【００９５】
本出願の範囲では、周期表金属の重量、周期表金属の化合物の重量、周期表元素の重量、又は周期表元素の化合物の重量は、金属の重量又は元素の重量として計算する。例えばMoO_3を触媒１ｇ当たり０．１ｇ使用するならば、触媒中のモリブデン金属の計算重量は、触媒１ｇ当たり０．０６７ｇである。
“含有量”とは、基質（例えば原油原料、全生成物又は原油生成物）の全重量に対し、重量分率又は重量百分率として表した基質中の成分の重量を言う。“重量ｐｐｍ”とは、百万重量部当たりの重量部を言う。
“原油原料／全生成物混合物”とは、処理中、触媒と接触させる混合物を言う。
【００９６】
“蒸留物”とは、０．１０１ＭＰａにおいて２０４℃（４００°Ｆ）～３４３℃（６５０°Ｆ）の沸点範囲分布を有する炭化水素を言う。蒸留物含有量は、ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定する。
“ヘテロ原子”とは、炭化水素の分子構造中に含まれる酸素、窒素及び／又は硫黄を言う。ヘテロ原子含有量は、酸素についてはＡＳＴＭ法Ｅ３８５、全窒素については同Ｄ５７６２、硫黄については同Ｄ４２９４で測定する。“全塩基性窒素”とは、ｐＫａが４０未満の窒素化合物を言う。塩基性窒素（“ｂｎ”）はＡＳＴＭ法Ｄ２８９６で測定する。

【００９７】
“水素源”とは、水素、及び／又は、原油原料及び触媒の存在下で反応して原油原料中の化合物に水素を与える際の化合物を言う。水素源としては、炭化水素（例えばメタン、エタン、プロパン、ブタンのようなC_1～C_4炭化水素）、水又はそれらの混合物が挙げられる。原油原料中の化合物に付与した総水素量を評価するため、物質収支を行ってよい。
【００９８】
“平板圧潰強度”とは、触媒の破壊に必要な圧縮力を言う。平板圧潰強度はＡＳＴＭ法Ｄ４１７９で測定する。
“ＬＨＳＶ”とは、触媒の全容積当たり液体原油原料の容積割合（速度）を言い、時間（h^{-1}）で表す。触媒の全容積は、ここで説明した接触帯中の全ての触媒の容積を合計して算出する。
【００９９】
“液体混合物”とは、標準温度及び圧力（２５℃、０．１０１ＭＰａ；以下、“ＳＴＰ”と言う）において液体である１種以上の化合物を含む組成物、又はＳＴＰにおいて液体である１種以上の化合物とＳＴＰにおいて固体である１種以上の化合物との組合わせを含む組成物を言う。
“周期表”とは、Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｕｎｉｏｎ ｏｆ Ｐｕｒｅ ａｎｄ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ（ＩＵＰＡＣ）で２００３年１１月に規定された周期表を言う。
【０１００】
“有機酸金属塩中の金属”とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、砒素、クロム又はそれらの組合わせを言う。有機酸金属塩中の金属含有量は、ＡＳＴＭ法Ｄ１３１８で測定する。“ミクロ炭素残留物”（“ＭＣＲ”）とは、基質の蒸発及び熱分解後に残存する炭素残留物の量を言う。ＭＣＲ含有量は、ＡＳＴＭ法Ｄ４５３０で測定する。
【０１０１】
“ナフサ”とは、０．１０１ＭＰａにおいて３８℃（１００°Ｆ）～２００℃（３９２°Ｆ）の沸点範囲分布を有する炭化水素を言う。ナフサ含有量は、ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定する。
“Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ”とは、ニッケル、バナジウム、鉄、又はそれらの組合わせを言う。
“Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量”とは、ニッケル、バナジウム、鉄、又はそれらの組合わせの含有量を言う。Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量は、ＡＳＴＭ法Ｄ５７０８で測定する。
【０１０２】
“Nm^3/m^3”とは、原油原料１m^3当たりガスの標準m^3を言う。
“カルボキシル非含有有機酸素化合物”とは、カルボキシル（－CO_2－）基を含有しない有機酸素化合物を言う。カルボキシル非含有有機酸素化合物としては、限定されるものではないが、いずれもカルボキシル基を含有しない、エーテル、環式エーテル、アルコール、芳香族アルコール、ケトン、アルデヒド、又はそれらの組合わせが挙げられる。
【０１０３】
“非凝縮性ガス”とは、ＳＴＰにおいてガスである成分及び／又は成分の混合物を言う。
“Ｐ（解凝固）値”とは、原油原料中のアスファルテンの凝固傾向を表す数値を言う。Ｐ値の測定法は、Ｊ．Ｊ．Ｈｅｉｔｈａｕｓ“Ｍｅａｓｕｒｅｍｅｎｔ ａｎｄ Ｓｉｇｎｉｆｉｃａｎｃｅ ｏｆ Ａｓｐｈａｌｔｅｎｅ Ｐｅｐｔｉｔｉｚａｔｉｏｎ”，Ｊｏｕｎａｌ ｏｆ Ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ，第４８巻，第４５８号，１９６２年２月，ｐｐ．４５～５３に記載されている。
【０１０４】
“細孔径”、“中央値細孔径”及び“細孔容積”とは、ＡＳＴＭ法Ｄ４２８４（接触角１４０°での水銀多孔度測定）で測定した細孔径、中央値細孔径及び細孔容積を言う。これら値の測定には、ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ（登録商標）Ａ９２２０（Ｍｉｃｒｏｍ

ｅｒｉｔｉｃｓ Ｉｎｃ．，Ｎｏｒｃｒｏｓｓ，Ｇｅｏｒｇｉａ，Ｕ．Ｓ．Ａ．）が使用できる。

“残留物”とは、ＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定して、沸点範囲分布が５３８℃（１０００°Ｆ）を超える成分を言う。

【０１０５】

“ＳＣＦＢ”とは、原油原料１バレル当たりガスの標準立方フィートを言う。

触媒の“表面積”は、ＡＳＴＭ法Ｄ３６６３で測定する。

“ＴＡＮ”とは、サンプル１ｇ当たりＫＯＨのｍｇとして表した全酸価を言う。ＴＡＮは、ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定する。

“ＶＧＯ”とは、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて３４３℃（６５０°Ｆ）～５３８℃（１０００°Ｆ）の炭化水素を言う。ＶＧＯ含有量はＡＳＴＭ法Ｄ５３０７で測定する。

【０１０６】

“粘度”とは、３７．８℃（１００°Ｆ）での動粘度を言う。粘度はＡＳＴＭ法Ｄ４４５で測定する。

本出願に関連して、基質の特性について試験して得られた値が試験法の限界値外であれば、試験法を改変及び／又は再較正して、このような特性を試験してよいものと理解すべきである。

【０１０７】

原油は、炭化水素含有配合物から製造及び／又は乾留（ｒｅｔｏｒｔ）し、次いで安定化してよい。原油は生原油（ｃｒｕｄｅ ｏｉｌ）を含有してよい。原油は、一般に固体、半固体、及び／又は液体である。安定化法としては、限定されるものではないが、原油から非凝縮性ガス、水、塩又はそれらの組合わせを除去して、安定化原油を形成する方法が挙げられる。このような安定化は、多くの場合、製造及び／又は乾留場所又はその近辺で行ってよい。

【０１０８】

安定化原油は、通常、特定の沸点範囲分布を有する複数の成分（例えばナフサ、蒸留物、ＶＧＯ、及び／又は潤滑油）を製造するために、処理設備で蒸留又は精留を行っていない。蒸留法としては、限定されるものではないが、常圧蒸留法及び／又は真空蒸留法が挙げられる。未蒸留及び／又は非精留安定化原油は、炭素数が５以上の成分を、原油１ｇ当たり０．５ｇ以上の量で含有してよい。安定化原油の例としては、原油全体、トッピング済み（ｔｏｐｐｅｄ）原油、脱塩原油、トッピング済み脱塩原油、又はそれらの組合わせが挙げられる。“トッピング済み”とは、０．１０１ＭＰａにおいて３５℃未満（１気圧で９５°Ｆ未満）の沸点を有する複数成分の少なくとも幾つかの成分が除去されるように、処理した原油を言う。通常、トッピング済み原油は、これらの成分を、トッピング済み原油１ｇ当たり０．１ｇ以下、０．０５ｇ以下又は０．０２ｇ以下含有する。

【０１０９】

幾つかの安定化原油は、輸送キャリヤー（例えばパイプライン、トラック又は船舶）により従来の処理設備に輸送可能な特性を有する。その他の原油は、不利になる不適当な特性を１つ以上有する。不利な原油は、輸送キャリヤー及び／又は処理設備に受入れ不能かも知れず、したがって、不利な原油に与える経済的価値は低い。この経済的価値は、不利な原油を含むリザーバーが製造、輸送及び／又は処理にコストがかかり過ぎるとみなされるような価値であるかも知れない。

【０１１０】

不利な原油の特性としては、限定されるものではないが、（ａ）ＴＡＮが０．１以上、０．３以上、ｂ）粘度が１０ｃＳｔ以上、ｃ）ＡＰＩ比重が１９以下、ｄ）合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が原油１ｇ当たり０．００００２ｇ以上又は０．０００１ｇ以上、ｅ）合計ヘテロ原子含有量が原油１ｇ当たり０．００５ｇ以上、（ｆ）残留物含有量が原油１ｇ当たり０．０１ｇ以上、ｇ）C_5アスファルテン含有量が原油１ｇ当たり０．０４ｇ以上、ｈ）ＭＣＲ含有量が原油１ｇ当たり０．００２ｇ以上、ｉ）有機酸金属塩中の金属の含有

量が原油１ｇ当たり０．００００１ｇ以上、又はｊ）それらの組合わせが挙げられる。幾つかの実施態様では不利な原油は、該原油１ｇ当たり、残留物を０．２ｇ以上、０．３ｇ以上、０．５ｇ以上又は０．９ｇ以上含有するかも知れない。幾つかの実施態様では不利な原油は、ＴＡＮが０．１又は０．３～２０、０．３又は０．５～１０、０．４又は０．５～５の範囲にあってよい。特定の実施態様では不利な原油は、該原油１ｇ当たり、硫黄を０．００５ｇ以上、０．０１ｇ以上又は０．０２ｇ以上含有してよい。

【０１１１】

不利な原油は、限定されるものではないが、以下の特性：（ａ）ＴＡＮが０．５以上、ｂ）酸素含有量が原油原料１ｇ当たり０．００５ｇ以上、ｃ）C_5アスファルテン含有量が原油原料１ｇ当たり０．０４ｇ以上、ｄ）１０以上のＡＰＩ比重を有する原油原料について、所望粘度（例えば＞１０ｃＳｔ）よりも高い粘度、ｅ）有機酸金属塩中の金属の含有量が原油１ｇ当たり０．００００１ｇ以上、又はｆ）それらの組合わせを有する。

【０１１２】

不利な原油は、該原油１ｇ当たり、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて９５～２００℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、０．００５ｇ以上又は０．０１ｇ以上；沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて２００～３００℃の炭化水素を０．０１ｇ以上、０．００５ｇ以上又は０．００１ｇ以上；沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて３００～４００℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、０．００５ｇ以上又は０．０１ｇ以上；及び沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて４００～６５０℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、０．００５ｇ以上又は０．０１ｇ以上含有してよい。

【０１１３】

不利な原油は、該原油１ｇ当たり、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて１００℃以下の炭化水素を０．００１ｇ以上、０．００５ｇ以上又は０．０１ｇ以上；沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて１００～２００℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、０．００５ｇ以上又は０．０１ｇ以上；沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて２００～３００℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、０．００５ｇ以上又は０．０１ｇ以上；沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて３００～４００℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、０．００５ｇ以上又は０．０１ｇ以上；及び沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて４００～６５０℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、０．００５ｇ以上又は０．０１ｇ以上含有してよい。

【０１１４】

幾つかの不利な原油は、沸点が１００℃を超える成分の他に、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて１００℃以下の炭化水素を、該原油１ｇ当たり０．００１ｇ以上、０．００５ｇ以上又は０．０１ｇ以上含有してよい。通常、不利な原油は、このような炭化水素を、該原油１ｇ当たり０．２ｇ以下又は０．１ｇ以下含有してよい。

【０１１５】

幾つかの不利な原油は、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて２００℃以上の炭化水素を、該原油１ｇ当たり０．００１ｇ以上、０．００５ｇ以上又は０．０１ｇ以上含有してよい。

幾つかの不利な原油は、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａにおいて６５０℃以上の炭化水素を、該原油１ｇ当たり０．００１ｇ以上、０．００５ｇ以上又は０．０１ｇ以上含有してよい。

【０１１６】

ここで説明した方法で処理してよい不利な原油の例としては、限定されるものではないが、世界中の以下の地域：米国の湾岸（Ｇｕｌｆ　Ｃｏａｓｔ）及び南カリフォルニア、カナダのタールサンド、ブラジルのＳａｎｔｏｓ及びＣａｍｐｏｓ流域、エジプトのスエズ運河、チャド、英国の北海、アンゴラの沖合、中国のＢｏｈａｉ湾、ベネゼラのＺｕｌｉａ、マレーシア、及びインドネシアのスマトラの原油が挙げられる。

【０１１７】

処理すべき原油及び／又は不利な原油は、ここでは“原油原料”と言う。原油原料は、

ここで説明したようにトッピングしてよい。原油原料の処理で得られる原油生成物は、一般に輸送及び／又は処理用に好適である。ここで説明したように製造した原油生成物の特性は、原油原料よりもＷｅｓｔ　Ｔｅｘａｓ　Ｉｎｔｅｒｍｅｄｉａｔｅ原油の対応する特性に近いか、或いはＢｒｅｎｔ原油の対応する特性に近いので、原油原料の経済的価値が高まる。このような原油生成物は、予備処理を少なくするか、予備処理しないで、精製できるので、精製効率が高まる。予備処理には、不純物を除去するための、脱硫、脱金属及び／又は大気圧蒸留を含んでよい。

【０１１８】

ここで説明した本発明による原油原料の処理には、１つの接触帯及び／又は２つ以上の接触帯での触媒による処理を含んでよい。接触帯では、原油原料の少なくとも１種の特性は、原油原料と１種以上の触媒との接触により、原油原料の前記特性に比べて変化できる。幾つかの実施態様では接触は、水素源の存在下で行われる。幾つかの実施態様では、水素源は、特定の接触条件下で反応して原油原料中の化合物に比較的少量の水素を供給する１種以上の炭化水素である。

【０１１９】

図１は、接触帯１０２を有する接触システム１００の該略図である。原油原料は導管１０４経由で接触帯１０２に入る。接触帯は反応器、反応器の一部、反応器の複数部分、又はそれらの組合わせであってよい。接触帯の例としては、積重ね床反応器、固定床反応器、沸騰床反応器、連続撹拌槽反応器（“ＣＳＴＲ”）、流動床反応器、噴霧反応器、及び液／液接触器が挙げられる。幾つかの実施態様では、接触システムは、沖合設備上又は該設備に連結している。接触システム１００での原油原料と触媒との接触は、連続式又はバッチ式であってよい。

【０１２０】

接触帯は、１種以上（例えば２種）の触媒を含有してよい。幾つかの実施態様では、原油原料と２種の触媒の最初の触媒との接触で、原油のＴＡＮを低下できる。引き続き、ＴＡＮが低下した原油と第二の触媒との接触で、ヘテロ原子の含有量は低下し、ＡＰＩ比重は増大する。他の実施態様では、原油原料と１種以上の触媒との接触後、原油生成物のＴＡＮ、粘度、Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量、ヘテロ原子含有量、残留物含有量、ＡＰＩ比重、又はこれら特性の組合わせは、原油原料の同じ特性に比べて、１０％以上変化する。

【０１２１】

幾つかの実施態様では、接触帯における触媒の容積は、接触帯中の原油原料の全容積に対し、１０～６０容量％、２０～５０容量％又は３０～４０容量％の範囲である。幾つかの実施態様では、触媒と原油原料とのスラリーは、触媒を、接触帯中の原油原料１００ｇ当たり０．００１～１０ｇ、０．００５～５ｇ、又は０．０１～３ｇ含有する。

【０１２２】

接触帯での接触条件としては、限定されるものではないが、温度、圧力、水素源の流れ、原油原料の流れ、又はそれらの組合わせが挙げられる。幾つかの実施態様では接触条件は、特定の特性を有する原油生成物を製造するため、制御される。接触帯の温度は、５０～５００℃、６０～４４０℃、７０～４３０℃、又は８０～４２０℃の範囲であってよい。接触帯の圧力は、０．１～２０ＭＰａ、１～１２ＭＰａ、４～１０ＭＰａ、又は６～８ＭＰａの範囲であってよい。原油原料のＬＨＳＶは、一般に０．１～３０h^{-1}、０．５～２５h^{-1}、１～２０h^{-1}、１．５～１５h^{-1}、又は２～１０h^{-1}の範囲である。。幾つかの実施態様ではＬＨＳＶは、５h^{-1}以上、１１h^{-1}以上、１５h^{-1}以上、又は２０h^{-1}以上である。

【０１２３】

水素源をガス（例えば水素ガス）として供給する場合、ガス状水素源対原油原料の比が、通常、０．１～１００，０００Nm^3/m^3、０．５～１０，０００Nm^3/m^3、１～８，０００Nm^3/m^3、２～５，０００Nm^3/m^3、５～３，０００Nm^3/m^3、又は１０～８００Nm^3/m^3の範囲で触媒と接触させる。幾つかの実施態様では水素源は、担体ガスと組合わせて、接触帯に再循環させる。担体ガスは、例えば窒素、ヘリウ

ム及び／又はアルゴンであってよい。担体ガスは、接触帯での原油原料の流れ及び／又は水素源の流れを容易にする。担体ガスは、接触帯での混合も増進する可能性がある。幾つかの実施態様では水素源（例えば水素、メタン又はエタン）を担体ガスとして使用し、接触帯に再循環させてよい。

【０１２４】

水素源は、導管１０４内の原油原料と並流で、又は導管１０６経由で別途に接触帯１０２に入れてよい。接触帯１０２では、原油原料と触媒との接触により、原油生成物を含む全生成物、及び幾つかの実施態様では、ガスを生成する。幾つかの実施態様では、担体ガスを原油原料及び／又は導管１０６中の水素源と組み合わせる。全生成物は、接触帯１０２を出て、導管１１０経由で分離帯１０８に入ってよい。

【０１２５】

分離帯１０８では、公知の分離技術、例えば気－液分離を用いて、全生成物から原油生成物及びガスを分離できる。原油生成物は、導管１１２経由で分離帯１０８を出た後、輸送キャリヤー、パイプライン、貯蔵容器、製油所、その他の処理帯、又はそれらの組合わせに輸送できる。ガスとしては、処理中に生成したガス（例えば硫化水素、二酸化炭素、及び／又は一酸化炭素）、過剰のガス状水素源、及び／又は担体ガスが挙げられる。過剰ガスは、接触システム１００に再循環し、精製し、他の処理帯、貯蔵容器、又はそれらの組合わせに輸送してよい。

【０１２６】

幾つかの実施態様では、全生成物を製造するための原油原料と触媒との接触は、２つ以上の接触帯で行われる。全生成物を分離して、原油生成物及びガスを生成できる。

図２及び図３は、２つ又は３つの接触帯を有する接触システム１００の実施態様の概略図である。図２Ａ、２Ｂにおいて、接触システム１００は接触帯１０２、１１４を有する。図３Ａ、３Ｂでは、接触帯１０２、１１４、１１６を有する。図２Ａ、３Ａでは、接触帯１０２、１１４、１１６は一反応器中で別々の接触帯として示す。原油原料は導管１０４経由で接触帯１０２に入る。

【０１２７】

幾つかの実施態様では、担体ガスは導管１０６中の水素源と組合わせ、混合物として接触帯中に導入される。特定の実施態様では、図１、３Ａ、３Ｂに示すように、水素源及び／又は担体ガスは導管１０６経由で別途に、及び／又は例えば導管１０６’経由の原油原料流とは反対方向で、原油原料と一緒に１つ以上の接触帯に入ってよい。原油原料流とは反対に水素源及び／又は担体ガスを加えると、原油原料と触媒との混合及び／又は接触を増進できる。

【０１２８】

接触帯１０２での原油原料と触媒との接触により原料流が生成する。原料流は、接触帯１０２から接触帯１１４に流れる。図３Ａ、３Ｂでは、原料流は接触帯１１４から接触帯１１６に流れる。

接触帯１０２、１１４、１１６は、１種以上の触媒を含有してよい。図２Ｂに示すように、原料流は導管１１８経由で接触帯１０２を出て、接触帯１１４に入る。図３Ｂに示すように、原料流は導管１１８経由で接触帯１１４を出て、接触帯１１６に入る。

【０１２９】

原料流は、接触帯１１４及び／又は接触帯１１６中で追加の触媒と接触して、全生成物を生成できる。全生成物は接触帯１１４及び／又は接触帯１１６を出て、導管１１０経由で分離帯１０８に入る。全生成物からは原油生成物及び／又はガスが分離される。原油生成物は、導管１１２経由で分離帯１０８を出る。

【０１３０】

図４は、接触システム１００上流の分離帯の一実施態様の概略図である。不利な原油（トッピングしたものでも、しないものでもよい）は、導管１２２経由で分離帯１２０に入る。分離帯１２０では、当該技術分野で公知の分離技術（例えばスパージング（ｓｐａｒｇｉｎｇ）、膜分離、減圧）を用いて、不利な原油の少なくとも一部を分離して、原油原

料が生成する。例えば不利な原油から水を少なくとも一部分離できる。他の例では、不利な原油から、沸点範囲分布が９５℃未満又は１００℃未満の成分が少なくとも一部分離して、原油原料を生成できる。幾つかの実施態様では、不利な原油からナフサ及びナフサよりも揮発しやすい化合物の少なくとも一部が分離される。幾つかの実施態様では、これら分離した成分の少なくとも一部は、導管１２４経由で分離帯１２０を出る。

【０１３１】

分離帯１２０で得られた原油原料は、幾つかの実施態様では沸点範囲分布が１００℃以上の複数成分の混合物、或いは幾つかの実施態様では沸点範囲分布が１２０℃以上の複数成分の混合物を含有する。通常、分離した原油原料は、沸点範囲分布が１００～１０００℃、１２０～９００℃、又は２００～８００℃の複数成分の混合物を含有する。原油原料の少なくとも一部は、分離帯１２０を出て、導管１２６経由で接触帯１００（例えば図１～３の接触帯参照）に入り、更に処理されて、原油生成物を生成する。幾つかの実施態様では、分離帯１２０は脱塩ユニットの上流又は下流に配置できる。処理後、原油生成物は導管１１２経由で接触システム１００を出る。

【０１３２】

幾つかの実施態様では原油生成物は、原油原料と同じか又は異なる原油とブレンドされる。例えば原油生成物は、異なる粘度を有する原油と組合わされて、原油生成物の粘度と原油の粘度との間の粘度を有するブレンド生成物を得ることができる。他の例では、ＴＡＮの異なる原油とブレンドして、原油生成物のＴＡＮと原油のＴＡＮとの間のＴＡＮを有する生成物を得ることができる。このようなブレンド生成物は、輸送及び／又は処理用に好適かも知れない。

【０１３３】

図５に示すように、特定の実施態様では、原油は、導管１０４経由で接触システム１００には入り、得られる原油生成物の少なくとも一部は、導管１２８経由で接触システム１００を出た後、配合帯１３０に導入される。配合帯１３０では原油生成物の少なくとも一部は、１種以上のプロセス流（例えば１種以上の原油原料の分離で生じたナフサのような炭化水素流）、原油、原油原料又はそれらの混合物と組合わされて、ブレンド生成物が生成する。プロセス流、原油、原油原料又はそれらの混合物は、配合帯１３０に直接、又は導管１３２経由でこのような配合帯の上流に導入される。配合帯の中又は近くに混合システムを設けてもよい。ブレンド生成物は、製油所及び／又は輸送キャリヤーにより指定された製品規格に適合するかも知れない。製品規格としては、限定されるものではないが、ＡＰＩ比重、ＴＡＮ、粘度又はそれらの組合わせの限界値又は範囲が挙げられる。ブレンド生成物は、輸送又は処理のため、導管１３４経由で配合帯１３０を出る。

【０１３４】

図６では、不利な原油は、導管１２２から分離帯１２０に入り、前述のように分離されて、原油原料を形成する。次いで原油原料は、導管１２６から接触システム１００に入る。不利な原油から分離された少なくとも幾つかの成分は、導管１２４経由で分離帯１２０を出る。原油生成物の少なくとも一部は、接触システム１００を出て、導管１２８から配合帯１３０に入る。その他のプロセス流及び／又は原油は配合帯１３０に直接、又は導管１３２経由で入り、原油生成物と組合わされて、ブレンド生成物を形成する。ブレンド生成物は、導管１３４経由で配合帯１３０を出る。

【０１３５】

原油生成物及び／又はブレンド生成物は、製油所及び／又は処理設備に輸送される。原油生成物及び／又はブレンド生成物は、輸送用燃料、加熱用燃料、潤滑剤又は化学薬品のような工業製品を製造するため、処理してよい。処理には、１種以上の蒸留物フラクションを製造するための原油生成物及び／又はブレンド生成物の蒸留及び／又は分別蒸留が含まれる。幾つかの実施態様では、原油生成物、ブレンド生成物及び／又は１種以上の蒸留物フラクションを水素化してよい。

【０１３６】

幾つかの実施態様では原油生成物のＴＡＮは、原油原料のＴＡＮに対し９０％以下、５

０％以下、３０％以下又は１０％以下である。幾つかの実施態様では原油生成物のＴＡＮは、原油原料のＴＡＮに対し１～８０％、２０～７０％、３０～６０％、又は４０～５０％の範囲である。幾つかの実施態様では原油生成物のＴＡＮは、１以下、０．５以下、０．３以下、０．２以下、０．１以下、又は０．０５以下である。原油生成物のＴＡＮは、多くの場合、０．０００１以上であり、更に多くの場合、０．００１以上である。幾つかの実施態様では、原油生成物のＴＡＮは、０．００１～０．５、０．０１～０．２、又は０．０５～０．１の範囲であってよい。

【０１３７】

幾つかの実施態様では原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量は、原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し９０％以下、５０％以下、１０％以下、５％以下、又は３％以下である。幾つかの実施態様では原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量は、原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し１～８０％、１０～７０％、２０～６０％、又は３０～５０％の範囲である。特定の実施態様では原油生成物中の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量は、1×10^{-7}～5×10^{-5}ｇ、3×10^{-7}～2×10^{-5}ｇ、又は1×10^{-6}～1×10^{-5}ｇの範囲である。特定の実施態様では原油生成物のＮｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量は、2×10^{-5}ｇ以下である。幾つかの実施態様では原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量は、原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し７０～１３０％、８０～１２０％、又は９０～１１０％の範囲である。

【０１３８】

幾つかの実施態様では原油生成物における有機酸金属塩中の金属の合計含有量は、原油原料における有機酸金属塩中の金属の合計含有量に対し９０％以下、５０％以下、１０％以下、又は５％以下である。特定の実施態様では、原油生成物における有機酸金属塩中の金属の合計含有量は、原油原料における有機酸金属塩中の金属の合計含有量に対し１～８０％、１０～７０％、２０～６０％、又は３０～５０％の範囲である。金属塩を形成する有機酸としては、限定されるものではないが、カルボン酸、チオール、イミド、スルホン酸及びスルホネートが挙げられる。カルボン酸の例としては、限定されるものではないが、ナフテン酸、フェナントレン酸及び安息香酸が挙げられる。金属塩の金属部分としては、アルカリ金属（例えばリチウム、ナトリウム、カリウム）、アルカリ土類金属（例えばマグネシウム、カルシウム、バリウム）、第１２欄金属（例えば亜鉛、カドミウム）、第１５欄金属（例えば砒素）、第６欄金属（例えばクロム）又はそれらの混合物が挙げられる。

【０１３９】

特定の実施態様では、原油生成物における有機酸金属塩の金属の合計含有量は、原油生成物１ｇ当たり０．００００００１～０．０００００５ｇ、０．０００００００３～０．０００００２ｇ、又は０．０００００１～０．０００００１ｇの範囲である。幾つかの実施態様では原油生成物における有機酸金属塩の金属の合計含有量は、原油原料における有機酸金属塩の金属の合計含有量に対し７０～１３０％、８０～１２０％又は９０～１１０％の範囲である。

【０１４０】

特定の実施態様では、接触条件下で原油原料と触媒との接触により製造された原油生成物のＡＰＩ比重は、原油原料のＡＰＩ比重に対し７０～１３０％、８０～１２０％、９０～１１０％又は１００～１３０％の範囲である。特定の実施態様では原油生成物のＡＰＩ比重は、１４～４０、１５～３０又は１６～２５である。

特定の実施態様では原油生成物の粘度は、原油原料の粘度に対し９０％以下、８０％以下、又は７０％以下である。幾つかの実施態様では原油生成物の粘度は、原油原料の粘度に対し１０～６０％、２０～５０％、又は３０～４０％の範囲である。幾つかの実施態様では原油生成物の粘度は原油原料の粘度に対し９０％以下であるが、原油生成物のＡＰＩ比重は原油原料のＡＰＩ比重に対し７０～１３０％、８０～１２０％又は９０～１１０％の範囲である。

【０１４１】

幾つかの実施態様では原油生成物の合計ヘテロ原子含有量は、原油原料の合計ヘテロ原子含有量に対し９０％以下、５０％以下、１０％以下、又は５％以下である。幾つかの実施態様では原油生成物の合計ヘテロ原子含有量は、原油原料の合計ヘテロ原子含有量に対し１％以上、３０％以上、８０％以上、又は９９％以上である。

幾つかの実施態様では原油生成物の硫黄含有量は、原油原料の硫黄含有量に対し９０％以下、５０％以下、１０％以下、又は５％以下である。特定の実施態様では原油生成物の硫黄含有量は、原油原料の硫黄含有量に対し１％以上、３０％以上、８０％以上、又は９９％以上である。幾つかの実施態様では原油生成物の硫黄含有量は、原油原料の硫黄含有量に対し７０～１３０％、８０～１２０％、又は９０～１１０％の範囲である。

【０１４２】

幾つかの実施態様では原油生成物の合計窒素含有量は、原油原料の合計窒素含有量に対し９０％以下、８０％以下、１０％以下、又は５％以下であってよい。特定の実施態様では原油生成物の合計窒素含有量は、原油原料の合計窒素含有量に対し１％以上、３０％以上、８０％以上、又は９９％以上である。

幾つかの実施態様では原油生成物の塩基性窒素含有量は、原油原料の塩基性窒素含有量に対し９５％以下、９０％以下、５０％以下、１０％以下、又は５％以下である。特定の実施態様では、原油生成物の塩基性窒素含有量は、原油原料の塩基性窒素含有量に対し１％以上、３０％以上、８０％以上、又は９９％以上である。

【０１４３】

幾つかの実施態様では、原油生成物の酸素含有量は、原油原料の酸素含有量に対し９０％以下、５０％以下、３０％以下、１０％以下、又は５％以下であってよい。特定の実施態様では原油生成物の酸素含有量は、原油原料の酸素含有量に対し１％以上、３０％以上、８０％以上、又は９９％以上である。幾つかの実施態様では原油生成物の酸素含有量は、原油原料の酸素含有量に対し１～８０％、１０～７０％、２０～６０％、又は３０～５０％の範囲である。幾つかの実施態様では原油生成物中のカルボン酸化合物の合計含有量は、原油原料中のカルボン酸化合物の合計含有量に対し９０％以下、５０％以下、１０％以下、又は５％以下であってよい。特定の実施態様では、原油生成物中のカルボン酸化合物の合計含有量は、原油原料中のカルボン酸化合物の合計含有量に対し１％以上、３０％以上、８０％以上、又は９９％以上である。

【０１４４】

幾つかの実施態様では、選択した有機酸素化合物を原油原料中で減少させてよい。幾つかの実施態様では、カルボキシル非含有有機酸素化合物の前に、カルボン酸及び／又はカルボン酸金属塩を化学的に減少させてよい。原油生成物中のカルボン酸及びカルボキシル非含有有機酸素化合物は、一般に公知の分光分析法（例えば赤外線分析、質量分析、及び／又はガスクロマトグラフィ）を用いた原油生成物の分析により区別できる。

【０１４５】

特定の実施態様では原油生成物の酸素含有量は、原油原料の酸素含有量に対し９０％以下、８０％以下、７０％以下、又は５０％以下であり、また原油生成物のＴＡＮは、原油原料のＴＡＮに対し９０％以下、７０％以下、５０％以下、又は４０％以下である。特定の実施態様では、原油生成物の酸素含有量は、原油原料の酸素含有量に対し１％以上、３０％以上、８０％以上、又は９９％以上であり、また原油生成物のＴＡＮは、原油原料のＴＡＮに対し１％以上、３０％以上、８０％以上、又は９９％以上である。

【０１４６】

更に原油生成物中のカルボン酸及び／又はカルボン酸金属塩の含有量は、原油原料中のカルボン酸及び／又はカルボン酸金属塩の含有量に対し９０％以下、７０％以下、５０％以下、又は４０％以下であり、また原油生成物中のカルボキシル非含有有機酸素化合物の含有量は、原油原料中のカルボキシル非含有有機酸素化合物の含有量に対し７０～１３０％、８０～１２０％、又は９０～１１０％の範囲内であってよい。

【０１４７】

幾つかの実施態様では原油生成物は、分子構造中に水素を原油生成物１ｇ当たり０．０

５～０．１５ｇ又は０．０９～０．１３ｇ含有する。原油生成物は、分子構造中に炭素を原油生成物１ｇ当たり０．８～０．９ｇ又は０．８２～０．８８ｇ含有してよい。原油生成物の水素原子対炭素原子（Ｈ／Ｃ）の比は、原油原料のＨ／Ｃ原子比に対し７０～１３０％、８０～１２０％、又は９０～１１０％の範囲内であってよい。原油原料のＨ／Ｃ原子比に対し原油生成物のＨ／Ｃ原子比が１０～３０％以内であれば、このプロセスでの水素の吸収及び／又は消費が少なく、及び／又は水素が現場で生成することを示す。

【０１４８】

原油生成物は、或る沸点範囲の成分を含有する。幾つかの実施態様では原油生成物は、原油生成物１ｇ当たり、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａで１００℃以下の炭化水素を０．００１ｇ以上、又は０．００１～０．５ｇ；沸点範囲分布が０．１０１Ｍｐａで１００～２００℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、又は０．００１～０．５ｇ；沸点範囲分布が０．１０１Ｍｐａで２００～３００℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、又は０．００１～０．５ｇ；沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａで３００～４００℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、又は０．００１～０．５ｇ ；及び沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａで４００～５３８℃の炭化水素を０．００１ｇ以上、又は０．００１～０．５ｇ含有する。

【０１４９】

幾つかの実施態様では原油生成物は、原油生成物１ｇ当たり、沸点範囲分布が０．１０１ＭＰａで１００℃以下の炭化水素を０．００１ｇ以上、及び／又は沸点範囲分布が０．１０１Ｍｐａで１００～２００℃の炭化水素を０．００１ｇ以上含有する。

幾つかの実施態様では原油生成物は、ナフサを原油生成物１ｇ当たり０．００１ｇ以上又は０．０１ｇ以上含有してよい。他の実施態様では原油生成物は、ナフサを原油生成物１ｇ当たり０．６ｇ以下又は０．８ｇ以下の含有量で含有してよい。

【０１５０】

幾つかの実施態様では原油生成物の蒸留物含有量は、原油原料の蒸留物含有量に対し７０～１３０％、８０～１２０％、又は９０～１１０％の範囲である。原油生成物の蒸留物含有量は、原油生成物１ｇ当たり０．００００１～０．５ｇ、０．００１～０．３ｇ又は０．００２～０．２ｇの範囲であってよい。

特定の実施態様では原油生成物のＶＧＯ含有量は、原油原料のＶＧＯ含有量に対し７０～１３０％、８０～１２０％、又は９０～１１０％の範囲である。幾つかの実施態様では原油生成物のＶＧＯ含有量は、原油生成物１ｇ当たり０．００００１～０．８ｇ、０．００１～０．５ｇ、０．００２～０．４ｇ又は０．００１～０．３ｇの範囲である。

【０１５１】

幾つかの実施態様では原油生成物の残留物含有量は、原油原料の残留物含有量に対し７０～１３０％、８０～１２０％、又は９０～１１０％の範囲である。原油生成物の残留物含有量は、原油生成物１ｇ当たり０．００００１～０．８ｇ、０．０００１～０．５ｇ、０．０００５～０．４ｇ、０．００１～０．３ｇ、０．００５～０．２ｇ又は０．０１～０．１ｇの範囲である。

【０１５２】

特定の実施態様では原油生成物のＭＣＲ含有量は、原油原料のＭＣＲ含有量に対し７０～１３０％、８０～１２０％、又は９０～１１０％の範囲であるが、原油生成物のC_5アスファルテン含有量は、原油原料のC_5アスファルテン含有量に対し９０％以下、８０％以下、又は５０％以下である。特定の実施態様では原油生成物のC_5アスファルテン含有量は、原油原料のC_5アスファルテン含有量に対し１０％以上、６０％以上、又は７０％以上であるが、原油生成物のＭＣＲ含有量は、原油原料のＭＣＲ含有量に対し１０～３０％の範囲内である。幾つかの実施態様では、ＭＣＲ含有量を比較的安定に維持しながら、原油生成物のC_5アスファルテン含有量を低下させると、原油原料及び／又は全生成物混合物の安定性が向上するかも知れない。

【０１５３】

幾つかの実施態様では、原油原料中の高粘度成分に対する原油生成物中の高粘度成分間の数学的関係を得るため、C_5アスファルテン含有量及びＭＣＲ含有量を組合わせてもよ

い。例えば原油原料のＭＣＲ含有量と原油原料のＣ$_5$アスファルテン含有量との合計をＳとし、原油生成物のＭＣ含有量と原油生成物のＣ$_5$アスファルテン含有量との合計をＳ’とすれば、これらの合計を原油原料中の高粘度成分の総減量を評価するのに比較（Ｓ’対Ｓ）できる。原油原料のＳ’は、Ｓに対し１～９９％、１０～９０％、又は２０～８０％の範囲であってよい。幾つかの実施態様では原油生成物のＭＣＲ含有量対Ｃ$_5$アスファルテン含有量の比は、１．０～３．０、１．２～２．０、又は１．３～１．９の範囲である。

【０１５４】

特定の実施態様では原油生成物のＭＣＲ含有量は、原油原料に対し９０％以下、８０％以下、５０％以下、又は１０％以下である。幾つかの実施態様では原油生成物のＭＣＲ含有量は、原油原料のＭＣＲ含有量に対し１～８０％、１０～７０％、２０～６０％、又は３０～５０％の範囲である。幾つかの実施態様では原油生成物は、ＭＣＲを原油生成物１ｇ当たり０．０００１～０．１ｇ、０．００５～０．０８ｇ、又は０．０１～０．０５ｇ含有する。

【０１５５】

幾つかの実施態様では原油生成物は、触媒を原油生成物１ｇ当たり、０ｇを超え０．０１ｇ未満、０．０００００１～０．００１ｇ、又は０．０００００１～０．０００１ｇ含有する。この触媒は、輸送及び／又は処理中、原油生成物の安定化を助ける。また触媒は、腐食及び摩擦を防止し、及び／又は原油生成物の水分離能力を向上できる。ここで説明した方法は、処理中、原油生成物に、ここで説明した１種以上の触媒を加えるように構成してもよい。

【０１５６】

接触システム１００で製造された原油生成物は原油原料とは異なる特性を有する。このような特性としては、限定されるものではないが、ａ）ＴＡＮの低下、ｂ）粘度の低下、ｃ）合計Ｎｉ／Ｖ／ｆｅ含有量の減少、ｄ）硫黄、酸素、窒素又はそれらの組合わせ含有量の減少、ｅ）残留物含有量の減少、ｆ）Ｃ$_5$アスファルテン含有量の減少，ｇ）ＭＣＲ含有量の減少、ｈ）ＡＰＩ比重の増大、ｉ）有機酸金属塩中の金属含有量の減少、ｊ）又はそれらの組合わせが挙げられる。幾つかの実施態様では原油原料に対する原油生成物の１種以上の特性は、その他の特性は大きく変化させずに、或いは実質的に変化させずに、選択的に変化させてよい。例えばＴＡＮ以外の他の成分（例えば硫黄、残留物、Ｎｉ／Ｖ／ｆｅ、又はＶＧＯ）の量を大きく変化させることなく、原油原料のＴＡＮだけを選択的に低下させることが望ましいかも知れない。このようにして、接触中の水素吸収は、他の成分では濃厚にならないが、ＴＡＮの低下で“濃厚”になり得る。したがって、水素の使用量を少なくしながら、しかも、このような少量の水素は、原油原料中の他の成分を減少させるのにも使用されるので、原油原料のＴＡＮを低下できる。例えば不利な原油はＴＡＮが高いが、硫黄含有量が処理及び／又は輸送規格に適合するのに受入れ可能であれば、このような原油原料は、硫黄を減少させることもなく、一層効率的に処理して、ＴＡＮを低下できる。

【０１５７】

本発明の１つ以上の実施態様で使用される触媒は、１種以上の塊状金属及び／又は支持体上に担持した金属を含有してよい。これらの金属は、元素状であっても金属化合物の形態であってもよい。ここで説明する触媒は、前駆体として接触帯中に導入し（例えば硫黄及び／又は硫黄含有原油原料を前駆体と接触させる）、次いで接触帯中で触媒として活性となってもよい。使用される触媒又は触媒の組合わせは、市販品であってもなくてもよい。使用される市販触媒の例としては、HDS3; HDS22; HDN60; C234; C311; C344; C411; C424; C344; C444; C447; C454; C448; C524; C534; DN110; DN120; DN130; DN140; DN190; DN200; DN800; DN2118; DN2318; DN3100; DN3110; DN3300; DN3310; RC400; RC410; RN412; RN400; RN420; RN440; RN450; RN650; RN5210; RN5610; RN5650; RM430; RM5030; Z603; Z623; Z673; Z703; Z713; Z723; Z753;及びZ763（以上はＣＲＩ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ，Ｉｎｃ．，米国テキサス州ヒューストンから得られる）が挙げられる。

【０１５８】
幾つかの実施態様では原油原料の特性変化に使用される触媒は、支持体上に第５～１０欄金属を含む。第５～１０欄金属としては、限定されるものではないが、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、白金、又はそれらの混合物が挙げられる。触媒の第５～１０欄金属含有量は、触媒１ｇ当たり０．０００１ｇ以上、０．００１ｇ以上、０．０１ｇ以上、又は０．０００１～０．６ｇ、０．００５～０．３ｇ、０．００１～０．１ｇ又は０．０１～０．０８ｇの範囲であってよい。幾つかの実施態様では触媒は、第５～１０欄金属の他に第１５欄元素を含有する。第１５欄元素の例としては燐がある。触媒の第１５欄元素の合計含有量は、触媒１ｇ当たり０．０００００１～０．1g、０．０００００１～０．０６ｇ、０．０００００５～０．０３ｇ又は０．０００１～０．００１ｇの範囲であってよい。

【０１５９】
特定の実施態様では触媒は第６欄金属を含む。触媒の合計第６欄金属含有量は、触媒１ｇ当たり０．０００１ｇ以上、０．０１ｇ以上、０．０２ｇ以上、及び／又は０．０００１～０．６ｇ、０．００１～０．３ｇ、０．００５～０．１ｇ又は０．０１～０．０８ｇの範囲であってよい。幾つかの実施態様では触媒は、触媒１ｇ当たり、ダイ６欄金属を０．０００１～０．０６ｇ含有する。幾つかの実施態様では触媒は、第６欄金属の他に第１５欄元素を含有する。

【０１６０】
幾つかの実施態様では触媒は、第６欄金属と第５欄金属及び／又は第７～１０欄金属との組合わせを含有する。第６欄金属対第５欄金属のモル比は０．１～２０、１～１０、又は２～５の範囲であってよい。第６欄金属対第７～１０欄金属のモル比は０．１～２０、１～１０、又は２～５の範囲であってよい。幾つかの実施態様では触媒は、第６欄金属と第５欄金属及び／又は第７～１０欄金属との組合わせの他に、第１５欄元素を含有する。他の実施態様では触媒は、第６欄金属と第１０欄金属とを含有する。触媒中の合計第１０欄金属対合計第６欄金属のモル比は、１～１０又は２～５の範囲である。特定の実施態様では触媒は、第５欄金属と第１０欄金属とを含有する。触媒中の合計第１０欄金属対合計第５欄金属のモル比は、１～１０又は２～５の範囲である。

【０１６１】
幾つかの実施態様では第５～１０欄金属は、触媒を形成するため、支持体に導入されるか担持される。特定の実施態様では第５～１０欄金属は第１５欄元素と組合わせて、触媒を形成するため、支持体に導入されるか担持される。金属及び／又は元素を担持する実施態様では、触媒の重量は、全支持体、全金属及び全元素を含む。支持体は多孔質であってよく、耐火性酸化物、多孔質炭素系材料、ゼオライト、又はそれらの組合わせが挙げられる。耐火性酸化物としては、限定されるものではないが、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム又はそれらの組合わせが挙げられる。支持体は、市場のメーカー、例えばＣｒｉｔｅｒｉｏｎ　Ｃａｔａｌｙｓｔｓ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ　ＬＰ（米国テキサス州ヒューストン）から入手できる。多孔質炭素系材料としては、限定されるものではないが、活性炭及び／又は多孔質グラファイトが挙げられる。ゼオライトの例としては、Ｙ－ゼオライト、β－ゼオライト、モルデナイトゼオライト、ＺＳＭ－５ゼオライト、及びフェリエライトゼオライトが挙げられる。ゼオライトは、市場のメーカー、例えばＺｅｏｌｙｓｔ（米国ペンシルバニア州Ｖａｌｌａｙ　Ｆｏｒｇｅ）から入手できる。

【０１６２】
幾つかの実施態様では支持体は、平均細孔径が１５０Å以上、１７０Å以上又は１８０Å以上の支持体から作られる。特定の実施態様では支持体は、支持体材料の水性ペーストを成形して作られる。幾つかの実施態様では、ペーストの押出しを助けるため、ペーストに酸が添加される。押出し可能なペーストに所望の稠度を付与するのに必要とするような量及び／又は方法で水及び希酸を加える。酸の例としては、限定されるものではないが、

硝酸、酢酸、硫酸及び塩酸が挙げられる。

【０１６３】

ペーストは、一般に公知の触媒押出法及び触媒切断法を用いて押出し、切断し、押出物を形成してよい。押出物は、５～２６０℃又は８５～２３５℃の温度範囲で所定時間（例えば０．５～８時間）、熱処理し、及び／又は押出物の水分が所望水準に達するまで乾燥してよい。熱処理した押出物は、平均細孔径が１５０Å以上の支持体を形成するため、８００～１２００℃又は９００～１１００℃の範囲の温度で熱処理してよい。

【０１６４】

特定の実施態様では支持体は、γ－アルミナ、θ－アルミナ、δ－アルミナ、α－アルミナ、又はそれらの組合わせを含む。γ－アルミナ、δ－アルミナ、α－アルミナ、又はそれらの組合わせの量は、Ｘ線回折で測定して、触媒支持体１ｇ当たり０．０００１～０．９９ｇ、０．００１～０．５ｇ、０．０１～０．１ｇの範囲、又は０．１ｇ以下であってよい。幾つかの実施態様では、Ｘ線回折で測定した支持体のθ－アルミナ含有量は、単独で又は他の形態のアルミナとの組合わせで、支持体１ｇ当たり０．１～０．９９ｇ、０．５～０．９ｇ又は０．６～０．８ｇの範囲である。幾つかの実施態様では支持体は、θ－アルミナを、Ｘ線回折で測定して、０．１ｇ以上、０．３ｇ以上、０．５ｇ以上、又は０．８ｇ以上含有する。

【０１６５】

触媒は一般に公知の触媒製造法を用いて製造される。触媒製造法の例は、Ｇａｂｒｉｅｌｏｖ等のＵＳＰ　６，２１８，３３３、Ｇａｂｒｉｅｌｏｖ等のＵＳＰ　６，２９０，８４１、Ｂｏｏｎ等のＵＳＰ　５，７４４，０２５、及びＢｈａｎ等の米国出願公開Ｎｏ．２００３０１１１３９１に記載されている。

幾つかの実施態様では支持体は、触媒を形成するため、金属を含浸してよい。特定の実施態様では支持体は、金属を含浸する前に、４００～１２００℃、４５０～１０００℃、又は６００～９００℃の範囲の温度で熱処理してよい。幾つかの実施態様では触媒の製造中、含浸助剤を使用してよい。含浸助剤の例としては、クエン酸成分、エチレンジアミンテトラ酢酸（ＥＤＴＡ）、アンモニア、又はそれらの混合物が挙げられる。

【０１６６】

特定の実施態様では触媒は、支持体の熱処理造形混合物に第５～１０欄金属を添加又は導入して（“上張り（ｏｖｅｒｌａｙｉｎｇ）”）、形成してもよい。ほぼ均一な又は比較的均一な金属濃度を有する熱処理造形支持体の上に金属を上張りすると、有利な触媒特性が得られることが多い。金属を各々上張り後、造形した支持体を熱処理すると、触媒の触媒活性が向上する傾向がある。上張り法を用いた触媒の製造法は、Ｂｈａｎ等の米国出願公開Ｎｏ．２００３０１１１３９１に記載されている。

【０１６７】

第５～１０欄金属／支持体混合物を形成するため、第５～１０欄金属は、好適な混合装置で混合してよい。第５～１０族金属／支持体混合物は、好適な混合装置を用いて混合してよい。好適な混合装置の例としては、タンブラー、固定シェル又はトラフ、マラーミキサー（例えばバッチタイプ又は連続タイプ）、衝撃ミキサー、その他、第５～１０欄金属／支持体混合物が好適に得られる、一般に公知のミキサー又は一般に公知の装置が挙げられる。特定の実施態様では、第５～１０欄金属が支持体中にほぼ均一に分散するまでこれらの材料を混合する。

【０１６８】

幾つかの実施態様では、支持体と金属とを配合後、触媒は１５０～７５０℃、２００～７４０℃、又は４００～７３０℃の温度に加熱する。

幾つかの実施態様では、第５～１０族金属の少なくとも一部が、対応する金属酸化物に転化するよう、揮発分を除去するため、触媒は、熱空気及び／又は酸素に富む空気の存在下、４００～１０００℃の温度で熱処理してよい。

【０１６９】

しかし、他の実施態様では第５～１０欄金属を金属酸化物に転化することなく、大部分

の揮発成分を除去するため、３５～５００℃（例えば３００℃未満、４００℃未満又は５００℃未満）の範囲の温度で、１～３時間の範囲の時間、触媒は、空気の存在下、熱処理してもよい。このような方法で作った触媒は、一般に“未焼成”触媒と言われる。硫化法と組み合せて、この方法で触媒を作ると、活性金属は支持体中にほぼ分散できる。このような触媒の製造法は、Ｇａｂｒｉｅｌｏｖ等のＵＳＰ　６，２１８，３３３及びＵＳＰ６，２９０，８４１に記載されている。

【０１７０】

特定の実施態様では、θ－アルミナ支持体／第５～１０欄金属混合物を形成するため、θ－アルミナ支持体は第５～１０族金属と組合わせてよい。θ－アルミナ支持体／第５～１０欄金属混合物は、中央値細孔径が２３０Å以上の細孔サイズ分布を有する触媒を形成するため、４００℃以上の温度で熱処理してよい。通常、このような熱処理は、１２００℃以下の温度で行われる。

【０１７１】

幾つかの実施態様では支持体（市販の支持体でも、或いはここで説明したようにして作った支持体でも）は、担持した触媒及び／又は塊状金属触媒と組合わせてよい。幾つかの実施態様では担持触媒は第１５欄金属を含有してよい。例えば担持触媒及び／又は塊状金属触媒は、平均粒度が１～５０μ、２～４５μ、又は５～４０μの粉末に圧潰してよい。この粉末は、埋込み金属触媒を形成するため、支持体と組合わせてよい。幾つかの実施態様では、中央値細孔径が８０～２００Å、９０～１８０Å、又は１２０～１３０Åの範囲の細孔サイズ分布を有する触媒を形成するため、前記粉末は支持体と組合わせた後、標準的な方法で押出してよい。

【０１７２】

幾つかの実施態様では、触媒と支持体とを組合わせると、金属の少なくとも一部は、埋込み金属触媒（例えば支持体中に埋込む）の表面下に存在し、これにより埋込まない金属触媒の場合よりも表面上の金属を少なくできる。幾つかの実施態様では触媒表面上の金属が少ないと、接触中、金属の少なくとも一部が触媒表面に移動することにより、触媒の寿命及び／又は触媒活性が増大する。これらの金属は、触媒と原油原料との接触中、触媒表面の侵食により、触媒表面に移動する可能性がある。

【０１７３】

幾つかの実施態様では、触媒成分の内部添加及び／又は混合により、第６欄酸化物結晶構造中の第６欄金属の構造化オーダーは、埋込み触媒の結晶構造中の第６欄金属のほぼランダムなオーダーに変化する。第６欄金属のオーダーは、粉末Ｘ線回折法により測定できる。金属酸化物中の元素状金属のオーダーに対する触媒中の元素状金属のオーダーは、第６欄酸化物のＸ線回折中の第６欄金属のピークのオーダーを触媒のＸ線回折スペクトル中の第６欄金属のピークのオーダーと比較することにより測定できる。Ｘ線回折スペクトル中の第６欄金属と関連するパターンの広がり及び／又は不存在から、第６欄金属は結晶構造中にほぼランダムに整列していると評価できる。

【０１７４】

例えば三酸化モリブテンと中央値細孔径が１８０Å以上のアルミナ支持体とを組合わせて、アルミナ／三酸化モリブデン混合物を形成できる。三酸化モリブデンは、明確なパターン（例えば、明確なD_{001}、D_{002}、及び／又はD_{003}ピークス）を有する。アルミナ／第６欄三酸化物混合物は、５３８℃（１０００°Ｆ）以上の温度で熱処理して、Ｘ線回折スペクトルで二酸化モリブデンのパターンを示さない（例えばD_{001}ピークがない）触媒を製造できる。

【０１７５】

幾つかの実施態様では触媒は、細孔構造で特徴付けられる。各種細孔構造のパラメーターとしては、限定されるものではないが、細孔径、細孔容積、表面積又はそれらの組合わせが挙げられる。触媒は、合計量の細孔サイズ対細孔径の分布を持ってよい。この細孔サイズ分布の中央値細孔径は、３０～１０００Å、５０～５００Å、又は６０～３００Åの範囲であってよい。幾つかの実施態様では、触媒１ｇ当たりγ－アルミナを０．５ｇ以上

含有する触媒は、中央値細孔径が６０～２００Å、９０～１８０Å、１００～１４０Å、又は１２０～１３０Åの範囲の細孔サイズ分布を有する。他の実施態様では、触媒１ｇ当たりθ－アルミナを０．１ｇ以上含有する触媒は、中央値細孔径が１８０～５００Å、２００～３００Å、又は２３０～２５０Åの範囲の細孔サイズ分布を有する。幾つかの実施態様では細孔サイズ分布の中央値細孔径は、１２０Å以上、１５０Å以上、１８０Å以上、２００Å以上、２２０Å以上、２３０Å以上、又は３００Å以上である。このような中央値細孔径は、通常、１０００Å以下である。

【０１７６】

触媒は、中央値細孔径が６０Å以上又は９０Å以上の細孔サイズ分布を持っていてよい。幾つかの実施態様では触媒は、中央値細孔径が９０～１８０Å、１００～１４０Å、又は１２０～１３０Åの範囲の細孔サイズ分布を有すると共に、細孔サイズ分布での全細孔数の６０％以上が中央値細孔径の４５Å以内、３５Å以内、又は２５Å以内の細孔径を有する。特定の実施態様では触媒は、中央値細孔径が７０～１８０Åの範囲の細孔サイズ分布を有すると共に、細孔サイズ分布での全細孔数の６０％以上が中央値細孔径の４５Å以内、３５Å以内、又は２５Å以内の細孔径を有する。

【０１７７】

細孔サイズ分布の中央値細孔径が１８０Å以上、２００Å以上、又は２３０Å以上である実施態様では、細孔サイズ分布での全細孔数の６０％を超える細孔は、中央値細孔径の５０Å以内、７０Å以内、又は９０Å以内の細孔径を有する。幾つかの実施態様では触媒は、中央値細孔径が１８０～５００Å、２００～４００Å又は２３０～３００Åの範囲であり、かつ細孔サイズ分布での全細孔数の６０％以上が中央値細孔径の５０Å以内、７０Å以内、又は９０Å以内の細孔径を有する。

【０１７８】

幾つかの実施態様では細孔の細孔容積は、０．３cm^3／ｇ以上、０．７cm^3／ｇ以上又は０．９cm^3／ｇ以上であってよい。特定の実施態様では、細孔の細孔容積は、０．３～０．９９cm^3／ｇ、０．４～０．８cm^3／ｇ又は０．５～０．７cm^3／ｇの範囲であってよい。

幾つかの実施態様では、中央値細孔径が９０～１８０Åの範囲である細孔サイズ分布を有する触媒は、表面積が１００m^2／ｇ以上、１２０m^2／ｇ以上、１７０m^2／ｇ以上、２２０m^2／ｇ以上、又は２７０m^2／ｇ以上である。このような表面積は、１００～３００m^2／ｇ、１２０～２７０m^2／ｇ、１３０～２５０m^2／ｇ、又は１７０～２２０m^2／ｇの範囲であってよい。

【０１７９】

特定の実施態様では、中央値細孔径が１８０～３００Åの範囲である細孔サイズ分布を有する触媒は、表面積が表面積が６０m^2／ｇ以上、９０m^2／ｇ以上、１００m^2／ｇ以上、１２０m^2／ｇ以上、又は２７０m^2／ｇ以上である。このような表面積は、６０～３００m^2／ｇ、９０～２８０m^2／ｇ、１００～２７０m^2／ｇ、又は１２０～２５０m^2／ｇの範囲であってよい。

特定の実施態様では触媒は、造形形態、例えばペレット、円柱及び／又は押出物で存在する。触媒は、通常、平板圧潰強度が５０～５００Ｎ／ｃｍ、６０～４００Ｎ／ｃｍ、１００～３５０Ｎ／ｃｍ、２００～３００Ｎ／ｃｍ、又は２２０～２８０Ｎ／ｃｍの範囲である。

【０１８０】

幾つかの実施態様では触媒及び／又は触媒前駆体は、当該技術分野で公知の技術（例えばＡＣＴＩＣＡＴ（登録商標）法、ＣＲＩ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ，Ｉｎｃ．）を用いて（使用前に）金属硫化物を形成するため、硫化する。或いは触媒は、触媒と硫黄含有化合物を含む原油原料との接触により現場で硫化してもよい。現場での硫化は、水素の存在下にガス状硫化水素、又は有機硫黄化合物（アルキルスルフィド、ポリスルフィド、チオール、及びスルホキシド等）のような液相硫化剤を利用してもよい。現場外（ｅｘ－ｓｉｔｕ）硫化方法が等のＳｅａｍａｎｓ等のＵＳＰ　５，４６８，３７２及びＳｅａｍ

ａｎｓ等のＵＳＰ　５，６８８，７３６に記載されている。

【０１８１】

特定の実施態様では第一タイプの触媒（“第一触媒”）は、支持体と組合わせた第５～１０欄金属を含み、中央値細孔径が１５０～２５０Åの範囲の細孔サイズ分布を有する。第一触媒の表面積は１００m^2／ｇ以上であってよい。第一触媒の細孔容積は０．５cm^3／ｇ以上であってよい。第一触媒のγ－アルミナ含有量は０．５ｇ以上で、第一触媒は、通常、γ－アルミナを第一触媒１ｇ当たり０．９９９９ｇ以下含有する。幾つかの実施態様では第一触媒の合計第６欄金属含有量は、触媒１ｇ当たり０．０００１～０．１ｇの範囲である。第一触媒は、原油原料からＮｉ／Ｖ／Ｆｅの一部を除去し、原油原料のＴＡＮの一因となる成分の一部を除去し、原油原料からC_5アスファルテンの少なくとも一部を除去し、原油原料中の有機酸金属塩の金属の少なくとも一部を除去し、又はそれらの組合わせを除去できる。原油原料を触媒と接触させた際、他の特性（例えば硫黄含有量、ＶＧＯ含有量、ＡＰＩ比重、残留物含有量、又はそれらの組合わせ）の変化は比較的小さいかも知れない。原油原料の特性を選択的に変化させながら、他の特性は比較的小さい変化だけで済むので、原油原料を一層効率的に処理できる。幾つかの実施態様では１種以上の第一触媒は、いかなる順序で使用してもよい。

【０１８２】

特定の実施態様では第二タイプの触媒（“第二触媒”）は、支持体と組合わせた第５～１０欄金属を含み、中央値細孔径が９０～１８０Åの範囲の細孔サイズ分布を有する。第二触媒の細孔サイズ分布では全細孔数の６０％以上は、中央値細孔径の４５Å以内の細孔径を有する。好適な接触条件下での原油原料と第二触媒との接触により、選択した特性（例えばＴＡＮ）は、原油原料の同じ特性に比べて大きく変化しながら、他の特性は少ししか変化しない原油生成物を製造できる。幾つかの実施態様では、接触中、水素源が存在してもよい。

【０１８３】

第二触媒は、原油原料のＴＡＮの一因となる成分の少なくとも一部、及び比較的高い粘度の一因となる成分の少なくとも一部を減少させると共に、原油生成物のＮｉ／Ｖ／Ｆｅの少なくとも一部を減少できる。更に、原油原料と第二触媒との接触により、原油原料の硫黄含有量に対する硫黄含有量の変化が比較的少ない原油生成物を製造できる。例えば原油生成物の硫黄含有量は、原油原料の硫黄含有量に対し７０～１３０％である。また原油原料に対する原油生成物の蒸留物含有量、ＶＧＯ含有量、及び残留物含有量の変化は比較的少ない。

【０１８４】

幾つかの実施態様では原油原料のＮｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量は比較的少ない（例えば５０重量ｐｐｍ以下）が、ＴＡＮ、アスファルテン含有量又は有機酸金属塩の金属含有量は比較的高い（又は多い）。ＴＡＮが比較的高い（例えば０．３以上）と、原油原料は輸送及び／又は精製に受入れできない。C_5アスファルテン含有量が比較的多い不利な原油は、C_5アスファルテン含有量が比較的少ない他の原油よりも処理中の安定性が悪い可能性がある。原油原料と第二触媒との接触により、原油原料からＴＡＮの一因となる酸性成分及び／又はC_5アスファルテンを除去できる。幾つかの実施態様では、ＴＡＮの一因となる成分及び／又はC_5アスファルテンの減少により、原油原料の粘度に比べて、原油原料及び／又は全生成物混合物の粘度を低下できる。特定の実施態様では第二触媒の１種以上組合わせは、ここで説明した原油原料を使用した際、原油原料及び／又は全生成物混合物の安定性を増進し、触媒寿命を延ばし、原油原料による総水素吸収量を最小化し、又はそれらの組合わせを可能にする。

【０１８５】

幾つかの実施態様では第三タイプの触媒（“第三触媒”）は、支持体を第６欄金属と組合わせて触媒前駆体を製造して得られる。触媒前駆体は、１種以上の硫黄含有化合物の存在下、５００℃未満（例えば４８２℃未満）の温度で比較的短時間加熱して、未焼成第三触媒を形成できる。通常、触媒前駆体は１００℃以上で２時間加熱する。特定の実施態様

では第三触媒は、第１５欄元素を触媒１ｇ当たり０．００１～０．０３ｇ、０．００５～０．０２ｇ、又は０．００８～０．０１ｇの範囲の含有量で含有してよい。第三触媒は、ここで説明した原油原料の処理に使用すると、著しい活性及び安定性を示す可能性がある。幾つかの実施態様では触媒前駆体は、１種以上の硫黄化合物の存在下で５００℃未満の温度に加熱する。

【０１８６】

第三触媒は、原油原料のＴＡＮの一因となる成分の少なくとも一部を減少させ、有機酸金属塩の金属の少なくとも一部を減少させ、原油生成物のＮｉ／Ｖ／Ｆｅの少なくとも一部を減少させると共に、原油原料の粘度を低下できる。更に、原油原料と第三触媒との接触により、原油原料の硫黄含有量に対する硫黄含有量の変化が比較的少なく、かつ原油原料による総水素吸収量が最小限の原油生成物を製造できる。例えば原油生成物の硫黄含有量は、原油原料の硫黄含有量に対し７０～１３０％である。また第三触媒を用いて製造した原油生成物は、原油原料に対するＡＰＩ比重、蒸留物含有量、ＶＧＯ含有量、及び残留物含有量の変化は比較的少ない可能性がある。原油原料に対するＡＰＩ比重、蒸留物含有量、ＶＧＯ含有量、及び残留物含有量が少し変化するだけで、ＴＡＮ、有機酸金属塩の金属、Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量、及び原油生成物の粘度を低下又は減少させる能力により、原油生成物を各種の処理設備に使用することが可能になる。

【０１８７】

幾つかの実施態様では第三触媒は、原油原料／全生成物の安定性を維持しながら、原油原料のＭＣＲ含有量の少なくとも一部を少なくできる。特定の実施態様では第三触媒は、第６欄金属を触媒１ｇ当たり０．０００１～０．１ｇ、０．００５～０．０５ｇ、又は０．００１～０．０１ｇの範囲の含有量及び第１０欄金属を触媒１ｇ当たり０．０００１～０．０５ｇ、０．００５～０．０３ｇ、又は０．００１～０．０１ｇの範囲の含有量で含有してよい。第６及び１０欄金属触媒は、３００～５００℃又は３５０～４５０℃の範囲の温度及び０．１～１０ＭＰａ、１～８ＭＰａ、又は２～５ＭＰａの範囲の圧力において、原油原料中のＭＣＲの一因となる成分の少なくとも一部を減少しやすくする。

【０１８８】

特定の実施態様では第四タイプの触媒（“第四触媒”）は、θ－アルミナ支持体と組合わせた第５欄金属を含有する。第四触媒は、中央値細孔径が１８０Å以上の細孔サイズ分布を有する。幾つかの実施態様では第四触媒の中央値細孔径は、２２０Å以上、２３０Å以上、２５０Å以上、又は３００Å以上であってよい。支持体は、θ－アルミナを支持体１ｇ当たり０．１ｇ以上、０．５ｇ以上、０．８ｇ以上、又は０．９ｇ以上含有する。第四触媒は、第５欄金属を触媒１ｇ当たり０．１ｇ以下で、かつ０．０００１ｇ以上含有する。特定の実施態様では第５欄金属はバナジウムである。

【０１８９】

幾つかの実施態様では原油原料は、第四触媒との接触に続いて、追加の触媒と接触させてよい。追加の触媒は以下の触媒：第一触媒、第二触媒、第三触媒、第五触媒、第六触媒、第七触媒、ここで説明した市販の触媒、又はそれらの組合わせの１種以上であってよい。

【０１９０】

幾つかの実施態様では、原油原料を第四触媒と３００～４００℃、３２０～３８０℃又は３３０～３７０℃の範囲の温度で接触中、水素を発生させてもよい。このような接触で製造した原油生成物のＴＡＮは、原油原料のＴＡＮに対し９０％以下、８０％以下、５０％以下、又は１０％以下であってよい。水素発生量は、１～５０Nm^3/m^3、１０～４０Nm^3/m^3、又は１５～２５Nm^3/m^3の範囲であってよい。原油生成物のＮｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量は、原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量に対し、９０％以下、８０％以下、７０％以下、５０％以下、１０％以下、又は１％以上であってよい。

【０１９１】

特定の実施態様では第五タイプの触媒（“第五触媒”）は、θ－アルミナ支持体と組合わせた第６欄金属を含有する。第五触媒は、中央値細孔径が１８０Å以上、２２０Å以上

、２３０Å以上、２５０Å以上、３００Å以上、又は５００Å以下の細孔サイズ分布を有する。支持体はθ－アルミナを支持体１ｇ当たり０．５ｇ以上、０．５ｇ以上、又は０．９９９ｇ以下の含有量で含有する。幾つかの実施態様では支持体は、α－アルミナを支持体１ｇ当たり０．１ｇ未満の含有量で含有する。幾つかの実施態様では該触媒は、第６欄金属を触媒１ｇ当たり０．１ｇ以下で、かつ０．０００１ｇ以上含有する。幾つかの実施態様では第６欄金属はモリブデン及び／又はタングステンである。

【０１９２】

特定の実施態様では、原油原料を第五触媒と３１０～４００℃、３２０～３７０℃又は３３０～３６０℃の範囲の温度で接触させた際、原油原料による総水素吸収量は比較的少なくてよい（例えば０．０１～１００Ｎｍ^3／ｍ^3、１～８０Ｎｍ^3／ｍ^3、５～５０Ｎｍ^3／ｍ^3、又は１０～３０Ｎｍ^3／ｍ^3）。幾つかの実施態様では原油原料による総水素吸収量は、１～２０Ｎｍ^3／ｍ^3、２～１５Ｎｍ^3／ｍ^3、又は３～１０Ｎｍ^3／ｍ^{3}であってよい。原油原料と第五触媒との接触で製造された原油生成物のＴＡＮは、原油原料のＴＡＮに対し９０％以下、８０％以下、５０％以下、１０％以下であってよい。原油生成物のＴＡＮは、０．０１～０．１、０．０３～０．０５、又は０．０２～０．０３の範囲であってよい。

【０１９３】

特定の実施態様では、第六タイプの触媒（“第六触媒”）は、θ－アルミナ支持体と組合わせた第５欄金属及び第６欄金属を含有する。第六触媒は、中央値細孔径が１８０Å以上の細孔サイズ分布を有する。幾つかの実施態様では細孔サイズ分布の中央値細孔径は、２２０Å以上、２３０Å以上、２５０Å以上、３００Å以上、又は５００Å以下である。支持体は、θ－アルミナを支持体１ｇ当たり０．１ｇ以上、０．５ｇ以上、０．８ｇ以上、０．９ｇ以上、又は０．９９ｇ以下の含有量で含有してよい。幾つかの実施態様では支持体は、第５欄金属及び第６欄金属を触媒１ｇ当たり０．１ｇ以下で、かつ０．０００１ｇ以上の合計含有量で含有する。幾つかの実施態様では第６欄金属対第５欄金属のモル比は、０．１～２０、１～１０、又は２～５の範囲であってよい。特定の実施態様では第５欄金属はバナジウムであり、第６欄金属はモリブデン及び／又はタングステンである。

【０１９４】

原油原料を第六触媒と３１０～４００℃、３２０～３７０℃又は３３０～３６０℃の範囲の温度で接触させた際、原油原料による総水素吸収量は－１０～２０Ｎｍ^3／ｍ^3、－７～１０Ｎｍ^3／ｍ^3、又は－５～５Ｎｍ^3／ｍ^{3}の範囲であってよい。負の総水素吸収量は、現場で水素が発生している一指標である。原油原料と第六触媒との接触で製造された原油生成物のＴＡＮは、原油原料のＴＡＮに対し９０％以下、８０％以下、５０％以下、１０％以下、又は１％以上であってよい。原油生成物のＴＡＮは、０．０１～０．１、０．０２～０．０５、又は０．０３～０．０４の範囲であってよい。

【０１９５】

原油原料と第四触媒、第五触媒又は第六触媒との接触中、総水素吸収量が少ないと、処理中の水素の全体の必要量を低下させながら、原油原料の輸送及び／又は処理受入れが可能な原油生成物を製造できる。水素の製造及び／又は輸送は費用がかかるので、処理の際、水素の使用量が少ないと、全体の処理費用は低下する。

特定の実施態様では、第七タイプの触媒（“第七触媒”）は、第６欄金属を触媒１ｇ当たり０．０００１～０．０６ｇの範囲の合計含有量で含有する。第６欄金属はモリブデン及び／又はタングステンである。第七触媒は、ＴＡＮが原油原料に対し９０％以下の原油生成物を製造するのに有益である。

【０１９６】

第一、第二、第三、第四、第五、第六及び第七触媒の他の実施態様は、ここで説明したように作り、及び／又は使用してもよい。

本出願の触媒を選択し、操作条件を制御することにより、原油原料に対するＴＡＮ及び選択した特性は変化しながら、原油原料の他の特性は大きく変化しない原油生成物を製造できる。得られた原油生成物は、原油原料に比べて特性が向上し、したがって輸送及び／

又は精製に受入れ可能となる。

【０１９７】

２種以上の触媒を選択した順序で配列すると、原油原料の特性改良の順序を制御できる。例えば原油原料でのＴＡＮ、ＡＰＩ比重、C_5アスファルテンの少なくとも一部、鉄の少なくとも一部、ニッケルの少なくとも一部、及び／又はバナジウムの少なくとも一部は、原油原料中のヘテロ原子の少なくとも一部が減少する前に、低下又は減少できる。

幾つかの実施態様では複数触媒の配列及び／又は選択により、触媒の寿命及び／又は原油原料／全生成物混合物の安定性を向上できる。処理中の触媒寿命及び／又は原油原料／全生成物混合物の安定性の向上により、接触システムを３ヶ月以上、６ヶ月以上、又は１年以上、接触システム中の触媒を取替えることなく操作できる。

【０１９８】

選択した触媒を組合わせることにより、処理中、原油原料／全生成物混合物の安定性を維持しながら（例えば原油原料のＰ値を１．５より大きく維持する）、原油原料の他の特性を変化させる前の原油原料から、Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅの少なくとも一部、C_5アスファルテンの少なくとも一部、有機酸金属塩の金属の少なくとも一部、ＴＡＮの一因となる成分の少なくとも一部、残留物の少なくとも一部、又はそれらの組合わせを低下又は減少できる。或いは原油原料と選択した触媒との接触により、C_5アスファルテン、ＴＡＮ及び／又はＡＰＩ比重を漸増的に低下できる。原油原料の特性を漸増的及び／又は選択的に変化させる能力により、処理中、原油原料／全生成物混合物の安定性が維持できる。

【０１９９】

幾つかの実施態様では第一触媒（前述）は、一連の触媒の上流に配置してよい。第一触媒のこのような配置により、原油原料／全生成物混合物の安定性が維持しながら、高分子量汚染物、金属汚染物、及び／又は有機酸金属塩の金属を除去できる。

幾つかの実施態様では第一触媒は、原油原料からの、Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅの少なくとも一部の除去、酸性成分の除去、接触システム中の触媒の寿命を低下させる一因となる成分の除去、又はそれらの組合わせを行う。例えば原油原料／全生成物混合物からのC_5アスファルテンの少なくとも一部を原油原料と比べて減少させると、下流に配置した他の触媒の閉塞が防止され、こうして、触媒の取替えなく、接触システムを操作できる時間が延びる。幾つかの実施態様では原油原料からＮｉ／Ｖ／Ｆｅの少なくとも一部を除去すると、第一触媒の後に配置した１種以上の触媒の寿命が延びる。

【０２００】

第二触媒及び／又は第三触媒は、第一触媒の下流に配置してよい。原油原料／全生成物混合物と第二触媒及び／又は第三触媒とを更に接触させることにより、更にＴＡＮが低下し、Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量が減少し、硫黄含有量が減少し、酸素含有量が減少し、及び／又は有機酸金属塩の金属含有量が減少できる。

【０２０１】

幾つかの実施態様では原油原料と第二触媒及び／又は第三触媒との接触により、処理中、原油原料／全生成物混合物の安定性を維持しながら、原油原料のそれぞれの特性と比べて、ＴＡＮが低下し、硫黄含有量が減少し、酸素含有量が減少し、有機酸金属塩の金属含有量が減少し、アスファルテン含有量が減少し、又はそれらを組合わせた原油原料／全生成物混合物が製造できる。第二触媒は、第三触媒の上流又はその逆に、第三触媒と直列に配置してよい。

【０２０２】

特定の接触帯に水素を配送する能力は、接触中の水素の使用量を減少させる傾向がある。接触中、水素を容易に発生させる触媒と、接触中、比較的少量の水素を吸収する触媒との組合わせを使用して、原油生成物の選択した特性を原油原料の同じ特性に比べて変化させることができる。例えば原油原料の選択した特性以外の他の特性だけを、選択した量で変化させながら、及び／又は原油原料／全生成物混合物の安定性を維持しながら、原油原料の選択した特性を変化させるため、第四触媒を第一触媒、第二触媒、第三触媒、第五触媒、第六触媒及び／又は第七触媒と組合わせて使用してよい。複数触媒の順序及び／又は

数は、原油原料／全生成物混合物の安定性を維持しながら、総水素吸収量を最小化するように選択してよい。最小限の総水素吸収量により、原油生成物のＴＡＮ及び／又は粘度を原油原料のＴＡＮ及び／又は粘度に対し９０％以下にしながら、原油原料のＶＧＯ含有量、蒸留物含有量、ＡＰＩ比重、又はそれらの組合わせを原油原料のそれぞれの特性の２０％以内に維持できる。

【０２０３】

原油原料による総水素吸収量の減少により、原油原料の沸点分布と同様な沸点範囲分布を有すると共に、原油原料のＴＡＮに比べてＴＡＮが低下した原油生成物が製造できる。原油生成物のＨ／Ｃ原子比も原油原料のＨ／Ｃ原子比と比べて比較的小さく変化するだけかも知れない。

特定接触帯での水素の発生により、他の接触帯に水素を選択的に添加することが可能となり、及び／又は原油原料の特性を選択的に低下又は減少させることが可能となる。幾つかの実施態様では第四触媒は、ここで説明した追加触媒の上流、下流又は間に配置してよい。水素は、原油原料と第四触媒との接触中に発生させてよいし、また追加の触媒を有する接触帯に配送してよい。水素の配送は、原油原料の流れと反対流であってよい。幾つかの実施態様では水素の配送は、原油原料の流れと並流であってよい。

【０２０４】

例えば積重ね構造（例えば図２Ｂ参照）では水素は、一接触帯（例えば図２Ｂの接触帯１０２）で接触中、発生させてよく、また別の接触帯（例えば図２Ｂの接触帯１１４）に原油原料の流れと反対方向で配送してよい。幾つかの実施態様では水素流は、原油原料の流れと並流であってよい。或いは、積重ね構造（例えば図３Ｂ参照）では水素は、一接触帯（例えば図３Ｂの接触帯１０２）で接触中、発生させてよい。水素源は、第一追加接触帯には原油原料の流れと反対方向で配送してよいし（例えば図３Ｂにおいて、水素は導管１０６’から接触帯１１４に添加）、また第二追加接触帯には原油原料の流れと並流方向で配送してよい（例えば図３Ｂにおいて、水素は導管１０６’から接触帯１１６に添加）。

【０２０５】

幾つかの実施態様では大触媒及び第六触媒を、第四触媒は第六触媒の上流にあり、又はその逆になるように、直列で使用してよい。第四触媒と別の触媒との組合わせにより、ＴＡＮは低下し、Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量は減少し、及び／又は有機酸金属塩の金属含有量が減少し、しかも原油原料による総水素吸収量は減少するかも知れない。総水素吸収量が少ないと、原油生成物の他の特性は、原油原料の同じ特性に比べて少し変化するだけかも知れない。

【０２０６】

幾つかの実施態様では、２種の異なる第七触媒を組合わせて使用してよい。下流の第七触媒の上流に使用した第七触媒は、第６欄金属を触媒１ｇ当たり０．０００１～０．０６ｇの範囲の合計含有量で含有してよい。下流の第七触媒は、第６欄金属を下流の第七触媒１ｇ当たり、上流の第七触媒と同じか又は多い合計含有量で、或いは第６欄金属を触媒１ｇ当たり０．０２ｇ以上含有してよい。幾つかの実施態様では上流第七触媒及び下流第七触媒の位置は、逆であってもよい。下流の第七触媒において触媒活性金属を比較的少量使用する能力は、原油生成物の他の特性を原油原料の同じ特性を少し変化させるだけかも知れない（例えばヘテロ原子の含有量、ＡＰＩ比重、残留物含有量、ＶＧＯ含有量、又はそれらの組合わせの変化は比較的少ない）。

原油原料と上流及び下流の第七触媒との接触により、ＴＡＮが、原油原料のＴＡＮに対し９０％以下、８０％以下、５０％以下、１０％以下、又は１％以上の原油生成物を製造できる。幾つかの実施態様では原油原料のＴＡＮは、上流及び下流の第七触媒との接触により漸増的に低下する可能性がある（例えば原油原料と触媒との接触により、原油原料と比べて変化した特性を有する初期原油生成物が生成し、次に初期原油生成物と追加触媒との接触により、初期原油生成物と比べて変化した特性を有する原油生成物が作られる）。ＴＡＮを漸増的に低下させる能力は、処理中、原油原料／全生成物混合物の安定性を維

持するのに助けとなるかも知れない。

【０２０７】

幾つかの実施態様では、接触条件の制御と組合わせた、触媒の選択及び／又は複数触媒の順序は、原油原料による水素吸収量を減少させ、処理中、原油原料／全生成物混合物の安定性を維持すると共に、原油生成物の１つ以上の特性を原油原料のそれぞれの特性と比べて変化させるのに助けとなるかも知れない。原油原料／全生成物混合物の安定性は、原油原料／全生成物混合物から分離する種々の相により影響を受ける可能性がある。相分離は、例えば原油原料／全生成物混合物に原油原料及び／又は全生成物混合物が溶解しないこと、原油原料／全生成物混合物からアスファルテンが凝集すること、原油原料／全生成物混合物中で成分が沈澱すること、又はそれらの組合わせによるのかも知れない。

【０２０８】

接触中、特定の時間で原油原料及び／又は全生成物混合物の濃度が変化するかも知れない。原油原料／全生成物混合物中の全生成物の濃度が全生成物の生成により変化すると、原油原料／全生成物混合物中の原油原料の成分及び／又は全生成物の成分の溶解性が変化する傾向がある。例えば原油生成物は、処理の初期には、原油原料に可溶の成分を含有する可能性がある。原油原料の特性（例えばＴＡＮ、ＭＣＲ、C_5アスファルテン、Ｐ値、又はそれらの組合わせ）が変化すると、これらの成分は、原油原料／全生成物混合物への溶解性が低下しやすくなるかも知れない。幾つかの例では、原油原料及び全生成物は、２つの相を形成し、及び／又は互いに不溶となるかも知れない。溶解性の変化によって原油原料／全生成物混合物は２つ以上の相を形成するかも知れない。アスファルテンの凝集による２相の形成、原油原料及び全生成物の濃度変化、及び／又は成分の沈澱により、触媒の１種以上の寿命は低下する傾向がある。更に、処理の効率が低下するかも知れない。例えば所望の特性を有する原油生成物を製造するのに、原油原料／全生成物混合物の繰り返し処理が必要かも知れない。

【０２０９】

処理中、原油原料／全生成物混合物のＰ値をモニターすると共に、処理、原油原料、及び／又は原油原料／全生成物混合物の安定性を評価してよい。通常、１．５以下のＰ値は、一般に原油生成物からアスファルテンが凝集を起こしたことを示す。Ｐ値が初期では１．５以上であり、接触中、このＰ値が増大するか、比較的安定であれば、原油原料が接触中、比較的安定であることを示す。Ｐ値で評価する原油原料／全生成物混合物の安定性は、接触条件の制御、触媒の選択、複数触媒の選択順序、又はそれらの組合わせにより制御してよい。このような接触条件の制御には、ＬＨＳＶ、温度、圧力、水素吸収量、原油原料流、又はそれらの組合わせが含まれる。

【０２１０】

幾つかの実施態様では接触温度は、原油原料のＭＣＲ含有量を維持しながら、C_5アスファルテン及び／又は他のアスファルテンが除去されるような温度に制御する。水素の吸収及び／又は高い接触温度によりＭＣＲ含有量が減少すると、原油原料／全生成物混合物の安定性及び／又は触媒の１種以上の寿命を低下させる恐れがある２相を形成するかも知れない。ここで説明した触媒と組合わせて、接触温度及び水素吸収を制御することにより、原油原料のＭＣＲ含有量を単に比較的少なく変化させながら、C_5アスファルテンを減少できる。

【０２１１】

幾つかの実施態様では接触条件は、１つ以上の接触帯の温度が異なるように制御する。異なる温度で操作すると、原油原料／全生成物混合物の安定性を維持しながら、原油原料の特性を選択的に変化させることが可能である。処理の開始時、原油原料は第一接触帯に入る。第一接触温度は、第一接触帯の温度である。その他の接触温度（例えば第二温度、第三温度、第四温度等）は、第一接触帯の後に配置した接触帯の温度である。第一接触温度は、１００～４２０℃の範囲であってよく、また第二接触温度は、第一接触温度とは異なる２０～１００℃、３０～９０℃、又は４０～６０℃の範囲であってよい。幾つかの実施態様では第二接触温度は、第二接触温度よりも高い。異なる接触温度にすると、原油原

料のＴＡＮ及び／又はC_5アスファルテン含有量に比べて、原油生成物のＴＡＮ及び／又はC_5アスファルテン含有量は、第一及び第二接触温度が同じか、互いに１０℃以内である場合の（あれば）ＴＡＮ及び／又はC_5アスファルテン含有量の低下又は減少よりも大きな程度まで低下するかも知れない。

【０２１２】

例えば第一接触帯は、第一触媒及び／又は第四触媒を含有してよいし、また第二接触帯は、ここで説明したその他の触媒を含有してよい。第一接触温度は３５０℃であってよく、また第二接触温度は３００℃であってよい。第二接触帯で他の触媒と接触させる前に、高温で第一接触帯で原油原料と第一触媒及び／又は第四触媒とを接触させると、第一接触温度及び第二接触温度が１０℃以内である場合の原油原料のＴＡＮ及び／又はC_5アスファルテン含有量の低下又は減少に比べて、同じ原油原料のＴＡＮ及び／又はC_5アスファルテン含有量が大幅に低下又は減少する可能性がある。

【実施例】

【０２１３】

支持体の製造、触媒の製造、及び触媒を選択的に配列したシステム、並びに制御した接触条件の非限定的例を以下に述べる。

【０２１４】

例１：触媒支持体の製造

アルミナ（Ｃｒｉｔｅｒｉｏｎ Ｃａｔａｌｙｓｔｓ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ ＬＰ（米国ミシガン州ミシガン市）５７６ｇを水５８５ｇ及び氷硝酸８ｇと３５分間、磨砕して支持体を製造した。得られた磨砕混合物を１．３Ｔｒｉｌｏｂｅ（商標）ダイプレートで押し出し、９０～１２５℃で乾燥し、次いで９１８℃で焼成して、中央値細孔径１８２Åの焼成支持体６５０ｇを得た。この焼成支持体をＬｉｎｄｂｅｒｇ炉に入れ、炉の温度を１．５時間かけて１０００～１１００℃に上げ、次いで２時間保持して、支持体を製造した。支持体は、Ｘ線回折で測定して支持体１ｇ当たり、γ－アルミナを０．０００３ｇ、α－アルミナを０．０００８ｇ、δ－アルミナを０．０２０８ｇ、及びθ－アルミナを０．９７８１ｇ含有していた。支持体の表面積は１１０m^2／ｇ、合計細孔容積は０．８２１cm^3／ｇであった。支持体は、中央値細孔径が２３２Åで、細孔サイズ分布での全細孔数の６６．７％が中央値細孔径の８５Å以内の細孔径を有する細孔サイズ分布を示した。

本例は、１８０Å以上の細孔サイズ分布を有すると共に、θ－アルミナを０．１ｇ以上含有する支持体の製造法を示す。

【０２１５】

例２：中央値細孔径が２３０Å以上の細孔サイズ分布を有するバナジウム触媒の製造

以下の方法でバナジウム触媒を製造した。例１に記載の方法で製造したアルミナ支持体を、$VOSO_4$　７．６９ｇを脱イオン水８２ｇと配合して作ったバナジウム含浸溶液に含浸した。溶液のｐＨは２．２７である。

アルミナ支持体（１００ｇ）をバナジウム含浸溶液に含浸し、時々、撹拌しながら２時間熟成し、１２５℃で数時間乾燥し、次いで４８０℃で２時間焼成した。得られた触媒は、バナジウムを触媒１ｇ当たり０．０４ｇ含有し、残部は支持体である。このバナジウム触媒は、中央値細孔径が３５０Åの細孔サイズ分布を有し、細孔容積は０．６９cm^3／ｇ、表面積は１１０m^2／ｇであった。更に、バナジウム触媒の細孔サイズ分布での全細孔数の６６．７％は、中央値細孔径の７０Å以内の細孔径を持っていた。

本例は、中央値細孔径が２３０Å以上の細孔サイズ分布を有する第５欄金属触媒の製造法を示す。

【０２１６】

例３：中央値細孔径が２３０Å以上の細孔サイズ分布を有するモリブデン触媒の製造

以下の方法でモリブデン触媒を製造した。例１に記載の方法で製造したアルミナ支持体をモリブデン含浸溶液に含浸した。このモリブデン含浸溶液は、$(NH_4)_2Mo_2O_7$　４．２６ｇ、MoO_3　６．３８ｇ、３０％H_2O_2　１．１２ｇ、モノエタノールア

ミン（ＭＥＡ）０．２７ｇ及び脱イオン水６．５１ｇを配合して、スラリーを形成することにより作った。スラリーを６５℃で固体が溶解するまで加熱した。この加熱溶液を室温まで冷却した。溶液のｐＨは５．３６である。溶液の容積を脱イオン水で８２ｍＬに調節した。

【０２１７】

アルミナ支持体（１００ｇ）をモリブデン含浸溶液に含浸し、時々、撹拌しながら２時間熟成し、１２５℃で数時間乾燥し、次いで４８０℃で２時間焼成した。得られた触媒は、モリブデンを触媒１ｇ当たり０．０４ｇ含有し、残部は支持体である。このモリブデン触媒は、中央値細孔径が２５０Åの細孔サイズ分布を有し、細孔容積は０．７７ｃｍ^3／ｇ、表面積は１１６ｍ^2／ｇであった。更に、バナジウム触媒の細孔サイズ分布での全細孔数の６７．７％は、中央値細孔径の８６Å以内の細孔径を持っていた。

本例は、中央値細孔径が２３０Å以上の細孔サイズ分布を有する第６欄金属触媒の製造法を示す。

【０２１８】

例４：中央値細孔径が２３０Å以上の細孔サイズ分布を有するモリブデン／バナジウム触媒の製造

以下の方法でモリブデン／バナジウム触媒を製造した。例１に記載の方法で製造したアルミナ支持体を、以下のようにして作ったモリブデン／バナジウム含浸溶液に含浸した。$(NH_4)_2Mo_2O_7$ ２．１４ｇ、MoO_3 ３．２１ｇ、３０％過酸化水素（H_2O_2）０．５６ｇ、モノエタノールアミン（ＭＥＡ）０．１４ｇ及び脱イオン水３．２８ｇを配合して、スラリーを形成することにより第一溶液を作った。スラリーを６５℃で固体が溶解するまで加熱した。この加熱溶液を室温まで冷却した。

【０２１９】

$VOSO_4$ ３．５７ｇを脱イオン水４０ｇと配合して第二溶液を作った。第一溶液と第二溶液とを配合し、容積８２ｍＬの配合溶液となるまで十分な脱イオン水を加えて、モリブデン／バナジウム含浸溶液を作った。アルミナ支持体をモリブデン／バナジウム含浸溶液に含浸し、時々、撹拌しながら２時間熟成し、１２５℃で数時間乾燥し、次いで４８０℃で２時間焼成した。得られた触媒は、触媒１ｇ当たりバナジウムを０．０２ｇ及びモリブデンを０．０２含有し、残部は支持体である。このモリブデン／バナジウム触媒は、中央値細孔径が３００Åの細孔サイズ分布を有していた。

本例は、中央値細孔径が２３０Å以上の細孔サイズ分布を有する第６欄金属及び第５欄金属含有触媒の製造法を示す。

【０２２０】

例５：原油原料と３種の触媒との接触

中央にサーモウエルを配置した管状反応器にサーモカップルを備えて触媒床中の温度を測定した。触媒床は、反応器のサーモウエルと内壁間の空間に触媒及び炭化珪素（２０－グリッド、Ｓｔａｎｆｏｒｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ、カナダのＡｌｉｓｏ Ｖｉｅｊｏ）を充填して形成した。このような炭化珪素は、ここで説明した処理条件下では触媒特性があっても、低いと考えられる。全ての触媒を等容量の炭化珪素とブレンドしてから、この混合物を反応器の接触帯部に入れた。

【０２２１】

反応器への原油原料流は、反応器の塔頂から塔底までである。炭化珪素は、塔底支持体として役立たせるため、塔底に配置した。塔底触媒／炭化珪素混合物（４２ｃｍ^3）を、前記炭化珪素上に配置して塔底接触帯を形成した。塔底触媒は、中央値細孔径が７７Åの細孔サイズ分布を有し、細孔サイズ分布での全細孔数の６６．７％は、中央値細孔径の２０Å以内の細孔径を持っていた。塔底触媒は、触媒１ｇ当たりモリブデンを０．０９５ｇ及びニッケルを０．０２５ｇ含有し、残部はアルミナ支持体である。

【０２２２】

中間部触媒／炭化珪素混合物（５６ｃｍ^3）を塔底接触帯上に配置して中間部接触帯を形成した。中間部触媒は、中央値細孔径が９８Åの細孔サイズ分布を有し、細孔サイズ分

布での全細孔数の６６．７％は、中央値細孔径の２４Å以内の細孔径を持っていた。中間部触媒は、触媒１ｇ当たりニッケルを０．０２ｇ及びモリブデンを０．０８ｇ含有し、残部はアルミナ支持体である。

【０２２３】

塔頂触媒／炭化珪素混合物（４２ｃｍ^3）を中間部接触帯上に配置して塔頂接触帯を形成した。塔頂触媒は、中央値細孔径が１９２Åの細孔サイズ分布を有し、触媒１ｇ当たりモリブデンを０．０４ｇ含有し、残部はγ－アルミナ支持体である。

炭化珪素を塔頂接触帯上に配置してデッドスペースを充填すると共に、予備加熱帯として役立たせた。この触媒床を、Ｌｉｎｄｂｅｒｇ炉に装填した。この炉は、予備加熱帯、塔頂接触帯、中間部接触帯、塔底接触帯及び塔底支持体に相当する５つの加熱帯を有する。

【０２２４】

これらの接触帯に、硫化水素５容量％と水素ガス９５容量％とのガス状混合物を、全触媒１ｍｌ容積（炭化珪素は、触媒の容量の一部として計算しない）当たりガス状混合物１．５リットルの割合で導入して、触媒を硫化した。接触帯の温度を１時間に亘って２０４℃（４００°Ｆ）に上げ、この温度で２時間保持した。２０４℃に保持後、接触帯の温度を１時間当たり１０℃（５０°Ｆ）の割合で３１６℃（６００°Ｆ）に漸増的に上げた。接触帯を３１６℃で１時間維持し、次いで１時間に亘って３７０℃（７００°Ｆ）に漸増的に上げ、この温度で２時間保持した。接触帯を周囲温度まで冷却した。

【０２２５】

メキシコ湾のＭａｒｓプラットホームからの原油を濾過し、次いでオーブン中、９３℃（２００°Ｆ）で１２～２４時間加熱して、図７の第１表に示す特性を有する原油原料を形成した。この原油原料を反応器の塔頂に供給して、予備加熱帯、塔頂接触帯、中間部接触帯、塔底接触帯及び塔底支持体に流した。原油原料は、水素ガスの存在下で各触媒と接触した。接触条件は次のとおりである。反応器に供給した、水素ガス対原油原料の比は３２８Ｎｍ^3／ｍ^3（２０００ＳＣＦＢ）、ＬＨＳＶは１ｈ$^{-1}$、圧力は６．９ＭＰａ（１０１４．７ｐｓｉ）である。これら３つの接触帯を３７０℃（７００°Ｆ）に加熱し、この温度で５００時間維持した。次いで３つの接触帯の温度を次の順序：３７９℃（７１５°Ｆ）で５００時間、次いで３８８℃（７３０°Ｆ）で５００時間、次いで３９０℃（７３４°Ｆ）で１８００時間、次いで３９４℃（７４２°Ｆ）で２４００時間、加熱、維持した。

【０２２６】

全生成物（即ち、原油生成物及びガス）は触媒床を出た後、気－液相分離器に導入した。気－液分離器中で全生成物は、原油生成物及びガスに分離された。このシステムのガス投入量は質量流量制御計で測定した。このシステムを出るガスは、湿潤テストメーターで測定した。原油生成物は、その成分の重量割合（％）を測定するため、周期的に分析した。表記の結果は、測定した成分の重量割合（％）の平均である。原油生成物の特性を図７の第１表にまとめた。

第１表に示すように、原油生成物は、原油生成物１ｇ当たり硫黄を０．００７５ｇ、残留物を０．２５５ｇ、酸素を０．０００７ｇ含有していた。原油生成物中のＭＣＲ含有量対C_5アスファルテン含有量の比は１．９であり、ＴＡＮは０．０９であった。ニッケル及びバナジウムの合計量は２２．４重量ｐｐｍであった。

【０２２７】

触媒の寿命は、荷重平均床温度（“ＷＡＢＴ”）対原油原料のランレングスを測定して求めた。触媒の寿命は、触媒床の温度と相関している可能性がある。触媒寿命の低に従って、ＷＡＢＴは上昇するものと考えられる。図８は、本例で説明した接触帯での原油原料の改良について、ＷＡＢＴ対時間（“ｔ”）のグラフである。点１３６は、原油原料と塔頂触媒、中間部触媒及び塔底触媒との接触の運転時間（ｈｒ）に対する３つの接触帯の平均ＷＡＢＴを示す。運転時間の大部分に亘って接触帯のＷＡＢＴは、約２０℃変化したにすぎない。このように比較的安定なＷＡＢＴから、触媒の触媒活性は影響を受けなかった

と評価できる。通常、パイロットユニットの運転時間３０００～３５００時間は、工業的操作の１年と相関する。

【０２２８】

本例は、制御した接触条件下で、原油原料を、中央値細孔径が１８０Å以上の細孔サイズ分布を有する一触媒及び中央値細孔径が９０～１８０Å以上の細孔サイズ分布を有し、細孔サイズ分布での全細孔数の６０％は、中央値細孔径の４５Å以内の細孔径である別の触媒と接触させて、原油生成物を含む全生成物を製造する例を示す。測定したＰ値から判るように、原油原料／全生成物混合物の安定性は維持された。原油生成物のＴＡＮ、Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量、硫黄含有量及び酸素含有量は、それぞれ原油原料に比べて、低下又は減少し、一方、原油生成物の残留物含有量及びＶＧＯ含有量は原油原料のこれら特性の９０～１１０％であった。

【０２２９】

例６：原油原料と、中央値細孔径が９０～１８０Å以上の細孔サイズ分布を有する２種の触媒との接触

反応装置（接触帯の数及び内容物を除く）、触媒硫化方法、全生成物の分離方法、及び原油生成物の分析方法は、例５と同じである。各触媒を等容量の炭化珪素と混合した。

【０２３０】

反応器への原油原料流は、反応器の塔頂から塔底までである。反応器の塔底から塔頂まで次のようにして充填した。炭化珪素は、塔底支持体として役立たせるため、塔底に配置した。塔底触媒／炭化珪素混合物（８０ｃｍ^3）を、前記炭化珪素上に配置して塔底接触帯を形成した。塔底触媒は、中央値細孔径が１２７Åの細孔サイズ分布を有し、細孔サイズ分布での全細孔数の６６．７％は、中央値細孔径の３２Å以内の細孔径を持っていた。塔底触媒は、触媒１ｇ当たりモリブデンを０．１１ｇ及びニッケルを０．０２ｇ含有し、残部は支持体である。

【０２３１】

塔頂触媒／炭化珪素混合物（８０ｃｍ^3）を塔底接触帯上に配置して塔頂接触帯を形成した。塔頂触媒は、中央値細孔径が１００Åの細孔サイズ分布を有し、細孔サイズ分布での全細孔数の６６．７％は、中央値細孔径の２０Å以内の細孔径を持っていた。塔頂触媒は、触媒１ｇ当たりニッケルを０．０３ｇ及びモリブデンを０．１２ｇ含有し、残部はアルミナである。炭化珪素を塔頂接触帯上に配置してデッドスペースを充填すると共に、予備加熱帯として役立たせた。この触媒床を、Ｌｉｎｄｂｅｒｇ炉に装填した。この炉は、予備加熱帯、２つの接触帯、及び塔底支持体に相当する４つの加熱帯を有する。

【０２３２】

図９の第２表に示す特性を有するＢＳ－４原油（ベネゼラ）を反応器の塔頂に供給した。この原油原料を反応器の予備加熱帯、塔頂接触帯、塔底接触帯及び塔底支持体に流した。原油原料は、水素ガスの存在下で各触媒と接触した。接触条件は次のとおりである。反応器に供給した、水素ガス対原油原料の比は１６０Ｎｍ^3／ｍ^3（１０００ＳＣＦＢ）、ＬＨＳＶは１ｈ$^{-1}$、圧力は６．９ＭＰａ（１０１４．７ｐｓｉ）である。これら２つの接触帯を２６０℃（５００°Ｆ）に加熱し、この温度で２８７時間維持した。次いで２つの接触帯の温度を次の順序：２７０℃（５２５°Ｆ）で１９０時間、次いで２８８℃（５５０°Ｆ）で２１６時間、次いで３１５℃（６００°Ｆ）で３６０時間、次いで３４３℃（６５０°Ｆ）で１２０時間、即ち、全運転時間１１７３時間、加熱、維持した。

【０２３３】

反応器を出た全生成物は、例５と同様にして分離した。処理中、原油生成物の平均ＴＡＮは０．４２、平均ＡＰＩ比重は１２．５であった。原油生成物は、原油生成物１ｇ当たり硫黄を０．００２３ｇ、酸素を０．００３４ｇ、ＶＧＯを０．４４１ｇ、残留物を０．３７８ｇ含有していた。

本例は、原油原料を、中央値細孔径が９０～１８０Åの細孔サイズ分布を有する触媒と接触させて、原油生成物を製造する例を示したが、原油生成物のＴＡＮ、Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量、及び酸素含有量は、それぞれ原油原料に比べて、低下又は減少し、一方、原油生

成物の残留物含有量及びＶＧＯ含有量は原油原料のそれぞれの特性の９９％、１００％であった。

【０２３４】

例７：原油原料と２種の触媒との接触

反応装置（接触帯の数及び内容物を除く）、触媒、全生成物の分離方法、原油生成物の分析及び触媒の硫化方法は、例６と同じである。

図１０の第３表に示す特性を有する原油原料（ＢＣ－１０原油）を反応器の塔頂に供給した。原油原料を反応器の予備加熱帯、塔頂接触帯、塔底接触帯及び塔底支持体に流した。接触条件は次のとおりである。反応器に供給した、水素ガス対原油原料の比は８０Nm^3／m^3（５００ＳＣＦＢ）、ＬＨＳＶは$2h^{-1}$、圧力は６．９ＭＰａ（１０１４．７ｐｓｉ）である。これら２つの接触帯を漸増的に３４３℃（６５０°Ｆ）に加熱した。合計運転時間は１００７時間である。

【０２３５】

処理中、原油生成物の平均ＴＡＮは０．１６、平均ＡＰＩ比重は１６．２であった。原油生成物は、カルシウムを１．９重量ｐｐｍ、ナトリウムを６重量ｐｐｍ、亜鉛を０．６重量ｐｐｍ、カリウムを３重量ｐｐｍ含有していた。また原油生成物は、原油生成物１ｇ当たり硫黄を０．００３３ｇ、酸素を０．００２ｇ、ＶＧＯを０．３７６ｇ、残留物を０．４０１ｇ含有していた。原油生成物の他の特性を図１０の第３表に示す。

本例は、原油原料を、中央値細孔径が９０～１８０Åの細孔サイズ分布を有する選択した触媒と接触させて、原油生成物を製造する例を示したが、原油生成物のＴＡＮ；カルシウム、ナトリウム、亜鉛及びカリウムの合計含有量は、それぞれ原油原料に比べて、低下又は減少し、一方、原油生成物の硫黄含有量、ＶＧＯ含有量及び残留物含有量は原油原料のそれぞれの特性の７６％、９４％、１０３％であった。

【０２３６】

例８～１１：各種接触条件での原油原料と４種の触媒系との接触

各反応装置（接触帯の数及び内容物を除く）、各触媒硫化方法、各全生成物の分離方法、及び各原油生成物の分析方法は、例５と同じである。特に指示しない限り、全触媒を炭化珪素２部対触媒１部の容量比で炭化珪素と混合した。各反応器中の原油原料流は、塔頂から塔底までである。炭化珪素は、塔底支持体として役立たせるため、各反応器の塔底に配置した。各反応器は、塔底接触帯及び塔頂接触帯を有する。触媒／炭化珪素混合物を各反応器の接触帯に配置した後、各反応器において、炭化珪素を塔頂接触帯上に配置してデッドスペースを充填すると共に、予備加熱帯として役立たせた。各反応器を、予備加熱帯、２つの接触帯、及び塔底支持体に相当する４つの加熱帯を有するＬｉｎｄｂｅｒｇ炉に装填した。

【０２３７】

例８では未焼成モリブデン／ニッケル触媒／炭化珪素混合物（４８cm^3）は、塔底接触帯に配置した。この触媒は、触媒１ｇ当たりモリブデンを０．１４６ｇ、ニッケルを０．０４７ｇ、及び燐を０．０２１ｇ含有し、残部はアルミナ支持体である。

触媒の中央値細孔径が１８０Åの細孔サイズ分布を有するモリブデン触媒／炭化珪素混合物（１２cm^3）を塔頂接触帯に配置した。モリブデン触媒は、触媒１ｇ当たりモリブデンを合計０．０４ｇ含有し、残部は支持体１ｇ当たりγ－アルミナを０．５０ｇ以上含有する支持体である。

【０２３８】

例９では未焼成モリブデン／コバルト触媒／炭化珪素混合物（４８cm^3）を両接触帯に配置した。未焼成モリブデン／コバルト触媒は、モリブデンを０．１４３ｇ、コバルトを０．０４３ｇ、燐を０．０２１ｇ含有し、残部はアルミナ支持体である。

モリブデン触媒／炭化珪素混合物（１２cm^3）を塔頂接触帯に配置した。このモリブデン触媒は、例８の塔頂接触帯のものと同じである。

例１０では例８の塔頂接触帯で述べたモリブデン触媒を炭化珪素と混合し、両接触帯に配置した（６０cm^3）。

【０２３９】
例１１では未焼成モリブデン／ニッケル触媒／炭化珪素混合物（４８ｃｍ^3）を両接触帯に配置した。未焼成モリブデン／ニッケル触媒は、触媒１ｇ当たりモリブデンを０．０９ｇ、ニッケルを０．０２５ｇ、燐を０．０１ｇ含有し、残部はアルミナ支持体である。
モリブデン触媒／炭化珪素混合物（１２ｃｍ^3）を塔頂接触帯に配置した。このモリブデン触媒は、例８の塔頂接触帯のものと同じである。
【０２４０】
Ｍａｒｓプラットホーム（メキシコ湾）からの原油を濾過し、次いでオーブン中、９３℃（２００°Ｆ）で１２～２４時間加熱して、図１１の第４表に示す特性を有する例８～１１の原油原料を形成した。この原油原料をこれら例の各反応器の塔頂に供給して、予備加熱帯、塔頂接触帯、塔底接触帯及び塔底支持体に流した。原油原料は、水素ガスの存在下で各触媒と接触した。各例の接触条件は次のとおりである。反応器に供給した、接触中の水素ガス対原油原料の比は１６０Ｎｍ^3／ｍ^3（１０００ＳＣＦＢ）、各システムの全圧は６．９ＭＰａ（１０１４．７ｐｓｉ）、ＬＨＳＶは接触の最初の２００時間では２．０ｈ$^{-1}$、次いで残りの接触時間では１．０ｈ$^{-1}$に低下させた。全接触帯の温度は接触５００時間では３４３℃（６５０°Ｆ）で、５００時間後の全接触帯の温度は次のように制御した。接触帯の温度を３５４℃（６７０°Ｆ）に上げ、この温度で２００時間保持し、次に３６６℃（６９０°Ｆ）に上げ、この温度で２００時間保持し、次に３７１℃（７００°Ｆ）に上げ、この温度で１０００時間保持し、次に３８５℃（７２５°Ｆ）に上げ、この温度で２００時間保持し、次に３９９℃（７５０°Ｆ）の最終温度に上げ、この温度で２００時間保持した。合計接触時間は２３００時間である。
【０２４１】
原油生成物のＴＡＮ、原油原料による水素吸収量、Ｐ値、ＶＧＯ含有量、残留物含有量及び酸素含有量を測定するため、周期的に原油生成物を分析した。例８～１１で製造した原油生成物の平均特性値を図１１の第５表にまとめた。
【０２４２】
図１２は、例８～１１の各触媒系についての原油生成物のＰ値（“Ｐ”）対運転時間のグラフである。原油原料のＰ値は１．５以上であった。点１４０、１４２、１４４、１４６は、それぞれ、原油原料と例８～１１の触媒系との接触により得られた原油生成物のＰ値を表す。例８～１０の触媒系では、２３００時間、Ｐ値は１．５以上のままであった。例１１では、殆どの運転時間中、Ｐ値は１．５を超えた。例１１の運転終了時（２３００時間）には、Ｐ値は１．４となった。各試験での原油生成物のＰ値から、各試験での原油原料は接触中、比較的安定なままであった（例えば原油原料は相分離しなかった）と推定できる。図１２に示すように、例１０のようにＰ値が増大した場合を除き、原油生成物のＰ値は各試験の大部分の間、比較的一定のままであった。
【０２４３】
図１３は、水素ガスの存在下における４種の触媒系についての原油原料による総水素吸収量（“H_2”）対運転時間（“ｔ”）のグラフである。点１４８、１５０、１５２、１５４は、原油原料と、それぞれ例８～１１の各触媒系との接触により得られた総水素吸収量を表す。２３００時間の運転時間に亘る原油原料による総水素吸収量は、７～４８Ｎｍ^3／ｍ^3（４３．８～３００ＳＣＦＢ）であった。図１３に示すように、原油原料による総水素吸収量は、各試験中、比較的安定であった。
【０２４４】
図１４は、例８～１１の各触媒系についての、原油生成物の残留物含有量（“Ｒ”）（重量％として表す）対運転時間（“ｔ”）のグラフである。４つの各試験において、原油生成物の残留物含有量は、原油原料の残留物含有量に対し８８～９０％であった。点１５６、１５８、１６０、１６２は、原油原料と、それぞれ例８～１１の各触媒系との接触により得られた原油生成物の残留物含有量を表す。図１４に示すように、各試験の大部分の間、原油生成物の残留物含有量は比較的安定したままであった。
【０２４５】

図１５は、例８～１１の各触媒系についての、原油生成物のＡＰＩ比重の変化（“ΔＡＰＩ”）対運転時間（“ｔ”）のグラフである。点１６４、１６６、１６８、１７０は、原油原料と、それぞれ例８～１１の各触媒系との接触により得られた原油生成物のＡＰＩ比重を表す。４つの各試験において、各原油生成物の粘度は、５８．３～７２．７ｃＳｔの範囲であった。各原油生成物のＡＰＩ比重は、１．５～４．１度、増大した。この増大したＡＰＩ比重は、２１．７～２２．９５の範囲の原油生成物のＡＰＩ比重に相当する。この範囲のＡＰＩ比重は、原油原料のＡＰＩ比重に対し１１０～１１７％である。

【０２４６】

図１６は、例８～１１の各触媒系についての、原油生成物の酸素含有量（“O_2”）（重量％として表す）対運転時間（“ｔ”）のグラフである。点１７２、１７４、１７６、１７８は、原油原料と、それぞれ例８～１１の各触媒系との接触により得られた原油生成物の酸素含有量を表す。各試験中、各原油生成物の酸素含有量は、原油生成物１ｇ当たり０．００１４～０．００１５ｇの範囲であった。図１６に示すように、原油生成物の酸素含有量は、２００時間の接触時間後、比較的安定したままであった。このように原油生成物の酸素含有量が比較的一定であることは、接触中、選択した有機酸素化合物が減少したことを示す。これらの例では、ＴＡＮも低下したので、カルボキシル含有有機酸素化合物の少なくとも一部はカルボキシル非含有非含有有機酸素化合物に比べて選択的に減少したものと推定できる。

【０２４７】

例１１では、３７１℃（７００°Ｆ）、圧力６．９ＭＰａ（１０１４．７ｐｓｉ）、水素対原油原料比１６０Ｎｍ^3／ｍ^3（１０００ＳＣＦＢ）の反応条件において、原油原料のＭＣＲ含有量は、原油原料の重量基準で１７．５重量％減少した。温度を３９９℃（７５０°Ｆ）とした他は、同じ圧力及び水素対原油原料比では、原油原料のＭＣＲ含有量は、原油原料の重量基準で２５．４重量％減少した。

例９では、３７１℃（７００°Ｆ）、圧力６．９ＭＰａ（１０１４．７ｐｓｉ）、水素対原油原料比１６０Ｎｍ^3／ｍ^3（１０００ＳＣＦＢ）の反応条件において、原油原料のＭＣＲ含有量は、原油原料の重量基準で１７．５重量％減少した。温度を３９９℃（７５０°Ｆ）とした他は、同じ圧力及び水素対原油原料比では、原油原料のＭＣＲ含有量は、原油原料の重量基準で１９重量％減少した。

【０２４８】

このように原油原料のＭＣＲ含有量の減少量が増大したことは、未焼成第６欄及び１０欄金属触媒が未焼成第６欄及び９欄金属触媒よりも高温ではＭＣＲ含有量を減少しやくすることを示す。

これらの例は、ＴＡＮが比較的高い（ＴＡＮ０．８）原油原料と１種以上の触媒との接触により、原油原料／全生成物混合物の安定性を維持しながら、比較的少ない総水素吸収量で原油生成物が製造されることを示す。原油生成物の選択した特性は、原油原料の同じ特性の７０％以下であり、一方、原油生成物の選択した特性は、原油原料の同じ特性の２０～３０％以内であった。

【０２４９】

詳しくは、第４表に示すように、各々、原油原料による総水素吸収量が４４Ｎｍ^3／ｍ^3（２７５ＳＣＦＢ）以下の原油生成物が製造された。これら生成物は、原油原料に対し、３を超えるＰ値を維持しながら、平均ＴＡＮは原油原料の４％以下であり、平均合計Ｎｉ／Ｖ含有量は原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ含有量の６１％以下であった。各原油生成物の平均残留物含有量は、原油原料の残留物含有量の８８～９０％であった。各原油生成物の平均ＶＧＯ含有量は、原油原料のＶＧＯ含有量の１１５～１１７％であった。各原油生成物の平均ＡＰＩ比重は、原油原料のＡＰＩ比重の１１０～１１７％であり、一方、各原油生成物の粘度は、原油原料の粘度の４５％以下であった。

【０２５０】

例１２～１４：最小限の水素消費での原油原料と、中央値細孔径が１８０Å以上の細孔サイズ分布を有する触媒との接触

例１２～１４において、各反応装置（接触帯の数及び内容物を除く）、各触媒硫化方法、各全生成物の分離方法、及び各原油生成物の分析方法は、例５と同じである。全触媒を等容量の炭化珪素と混合した。各反応器中の原油原料流は、塔頂から塔底までである。炭化珪素は、塔底支持体として役立たせるため、各反応器の塔底に配置した。各反応器は１つの接触帯を有する。触媒／炭化珪素混合物を各反応器の接触帯に配置した後、各反応器において、炭化珪素を塔頂接触帯上に配置してデッドスペースを充填すると共に、予備加熱帯として役立たせた。各反応器を、予備加熱帯、接触帯、及び塔底支持体に相当する３つの加熱帯を有するＬｉｎｄｂｅｒｇ炉に装填した。原油原料は、水素ガスの存在下で各触媒と接触させた。

【０２５１】

触媒／炭化珪素混合物（４０ｃｍ^3）を炭化珪素上に配置して接触帯を形成した。例１２では触媒は、例２で製造したバナジウム触媒である。例１３では触媒は、例３で製造したモリブデン触媒である。例１４では触媒は、例４で製造したモリブデン／バナジウム触媒である。

例１２～１４の接触条件は次のとおりである。反応器に供給した、水素対原油原料の比は１６０Ｎｍ^3／ｍ^3（１０００ＳＣＦＢ）、ＬＨＳＶは１ｈ$^{-1}$、圧力は６．９ＭＰａ（１０１４．７ｐｓｉ）である。接触帯を所定時間に亘って漸増的に３４３℃（６５０°Ｆ）に加熱し、この温度で１２０時間、合計運転時間で３６０時間維持した。

【０２５２】

反応器を出た全生成物は、例５と同様にして分離した。接触中の総水素吸収量を各触媒系について測定した。例１２では総水素吸収量は－１０．７Ｎｍ^3／ｍ^3（－６５ＳＣＦＢ）であり、原油生成物のＴＡＮは６．７５であった。例１３では総水素吸収量は２．２～３．０Ｎｍ^3／ｍ^3（１３．９～１８．７ＳＣＦＢ）の範囲であり、原油生成物のＴＡＮは０．３～０．５の範囲であった。例１４では原油原料とモリブデン／バナジウム触媒との接触中、総水素吸収量は－０．０５Ｎｍ^3／ｍ^3～０．６Ｎｍ^3／ｍ^3（－０．３６ＳＣＦＢ～４．０ＳＣＦＢ）の範囲であり、原油生成物のＴＡＮは０．２～０．５の範囲であった。

【０２５３】

接触中の総水素吸収値から、原油原料とバナジウム触媒との接触中、１０．７Ｎｍ^3／ｍ^3（６５ＳＣＦＢ）の割合で水素が発生するものと見積った。接触中の水素の発生により、この処理には、不利な原油の特性を改良するため、従来、使用されている水素量よりも少量の水素が使用できる。接触中、少量の水素で済むので、原油の処理費用を低くしやすい。

更に、原油原料とモリブデン／バナジウム触媒との接触により、個別のモリブデン触媒で製造される原油生成物のＴＡＮよりも低いＴＡＮの原油生成物が製造された。

【０２５４】

例１５～１８：原油原料と、バナジウム触媒及び追加の触媒との接触

各反応装置（接触帯の数及び内容物を除く）、各触媒硫化方法、各全生成物の分離方法、及び各原油生成物の分析方法は、例５と同じである。特に指示しない限り、全触媒を炭化珪素２部対触媒１部の容量比で炭化珪素と混合した。各反応器中の原油原料流は、塔頂から塔底までである。炭化珪素は、塔底支持体として役立たせるため、各反応器の塔底に配置した。各反応器は、塔底接触帯及び塔頂接触帯を有する。触媒／炭化珪素混合物を各反応器の接触帯に配置した後、各反応器において、炭化珪素を塔頂接触帯上に配置してデッドスペースを充填すると共に、予備加熱帯として役立たせた。各反応器を、予備加熱帯、２つの接触帯、及び塔底支持体に相当する４つの加熱帯を有するＬｉｎｄｂｅｒｇ炉に装填した。

【０２５５】

各例では、例２と同様にしてバナジウム触媒を製造し、追加の触媒と併用した。

例１５では、追加触媒／炭化珪素混合物（４５ｃｍ^3）を塔底接触帯に配置した。この追加触媒は、例３と同様にして製造したモリブデン触媒である。塔頂接触帯には、バナジ

ウム触媒／炭化珪素混合物（１５ｃｍ^3）を配置した。
例１６では、追加触媒／炭化珪素混合物（３０ｃｍ^3）を塔底接触帯に配置した。この追加触媒は、例３と同様にして製造したモリブデン触媒である。塔頂接触帯には、バナジウム触媒／炭化珪素混合物（３０ｃｍ^3）を配置した。
【０２５６】
例１７では、追加触媒／炭化珪素混合物（３０ｃｍ^3）を塔底接触帯に配置した。この追加触媒は、例４と同様にして製造したモリブデン／バナジウム触媒である。塔頂接触帯には、バナジウム触媒／炭化珪素混合物（３０ｃｍ^3）を配置した。
例１８では、パイレックス（登録商標）（Ｇｌａｓｓ Ｗｏｒｋｓ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，米国ニューヨーク）ビーズ（３０ｃｍ^3）を各接触帯に配置した。
【０２５７】
例１５～１８では、図１７の第５表にまとめた特性を有する原油（ブラジルのＳａｎｔｏｓ Ｂａｓｉｎ）を反応器の塔頂に供給した。原油原料は、予備加熱帯、塔頂接触帯、塔底接触帯及び塔底支持体に流れた。原油原料は、水素ガスの存在下で各触媒と接触した。各例の接触条件は次のとおりである。反応器に供給した、水素ガス対原油原料の比は、最初の８６時間では１６０Ｎｍ^3／ｍ^3（１０００ＳＣＦＢ）、残りの時間では８０Ｎｍ^3／ｍ^3（５００ＳＣＦＢ）であり、ＬＨＳＶは１ｈ$^{-1}$、圧力は６．９ＭＰａ（１０１４．７ｐｓｉ）である。これら接触帯を３４３℃（６５０°Ｆ）に所定時間かけて漸増的に加熱し、この温度で合計運転時間１４００時間維持した。
【０２５８】
これらの例は、水素源の存在下での原油原料と、中央値細孔径が２５０～３００Åの範囲の細孔サイズ分布を有する追加触媒を組合わせた、中央値細孔径が３５０Åの細孔サイズ分布を有する第５欄金属触媒との接触により、選択した特性は、原油原料の同じ特性に比べて大きく変化しながら、他の特性は原油原料の同じ特性に比べて少ししか変化しない原油生成物が製造されることを示す。更に、接触中、原油原料による水素吸収は比較的少ないことが観察された。
【０２５９】
詳しくは、図１７の第５表に示すように、例１５～１７では原油生成物のＴＡＮは、原油原料のＴＡＮの１５％以下であった。例１５～１７で製造した原油生成物の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量は、各々、原油原料の合計Ｎｉ／Ｖ／Ｆｅ含有量の４４％以下であり、酸素含有量は原油原料の同じ特性に比べて５０％以下であり、また粘度は同じく７５％以下であった。更に、例１５～１７で製造した原油生成物のＡＰＩ比重は、原油原料のＡＰＩ比重の１００～１０３％であった。
【０２６０】
これに対し、非接触条件下で製造した原油生成物（例１８）の粘度及びＡＰＩ比重は、原油原料の粘度に比べて増大し、原油原料のＡＰＩ比重に比べて低下した。粘度の増大及びＡＰＩ比重の低下から、原油原料のコークス生成及び／又は重合が始まったものと推定できる。
【０２６１】
例１９：種々のＬＨＳＶでの原油原料の接触
接触システム及び触媒は、例６のものと同じである。原油原料の特性を図１８の第６表に示す。接触条件は次のとおりである。反応器に供給した、水素ガス対原油原料の比は１６０Ｎｍ^3／ｍ^3（１０００ＳＣＦＢ）、圧力は６．９ＭＰａ（１０１４．７ｐｓｉ）、接触帯の温度は合計運転時間中、３７１℃（７００°Ｆ）である。例１９では接触中のＬＨＳＶは、所定時間に亘って１ｈ$^{-1}$から１２ｈ$^{-1}$まで上げ、１２ｈ$^{-1}$で４８時間維持した後、２０．７ｈ$^{-1}$まで上げ、このＬＨＳＶで９６時間維持した。
例１９では、ＬＨＳＶが１２ｈ$^{-1}$及び２０．７ｈ$^{-1}$で運転時間中のＴＡＮ、粘度、密度、ＶＧＯ含有量、残留物含有量、ヘテロ原子含有量、及び有機酸金属塩中の金属の含有量を測定するため、原油生成物を分析した。これら原油生成物の特性の平均値を図１８の第６表に示す。

【０２６２】
図１８の第６表に示すように、例１９の原油生成物のＴＡＮ及び粘度は原油原料のＴＡＮ及び粘度に比べて低下し、一方、原油生成物のＡＰＩ比重は、原油原料のＡＰＩ比重の１０４～１１０％であった。ＭＣＲ含有量対$Ｃ_5$アスファルテン含有量の重量比は、１．５以上であった。ＭＣＲ含有量及び$Ｃ_5$アスファルテン含有量の合計は、原油原料のＭＣＲ含有量及び$Ｃ_5$アスファルテン含有量の合計に比べて減少した。ＭＣＲ含有量対$Ｃ_5$アスファルテン含有量の重量比並びにＭＣＲ含有量及び$Ｃ_5$アスファルテン含有量の合計量の減少から、コークスを生成しやすい成分よりもむしろアスファルテンが減少しているものと推定できる。また原油生成物のカリウム、ナトリウム、亜鉛及びカルシウムの含有量は、原油原料の同じ金属の含有量の６０％以下であった。原油生成物の硫黄含有量は、原油原料の硫黄含有量の８０～９０％であった。

【０２６３】
例６及び例１９は、同様な特性を有する原油生成物を製造するのに、接触中、ＬＨＳＶが$１ｈ^{-1}$のＬＨＳＶでの処理に比べて、$１０ｈ^{-1}$を超えるように接触条件を制御できることを示す。$１０ｈ^{-1}$を超えるＬＨＳＶ（時間当たり液体の空間速度）で原油原料の一特性を選択的に変化させる能力により、市販の容器に比べて小さい容器で、この接触法が行なえる。容器の小型化により、大きさの制約がある製造用地（例えば沖合び設備）で、不利な原油の処理が行なえるかも知れない。

【０２６４】
例２０：種々の接触温度での原油原料の接触
接触システム及び触媒は例６のものと同じである。図１９の第７表に示す特性を有する原油原料を反応器の塔頂に加え、水素の存在下で２つの接触帯中の２種の触媒と接触させ、原油生成物を製造した。２つの接触帯は、異なる温度で操作した。

【０２６５】
塔頂接触帯での接触条件は次のとおりである。ＬＨＳＶは$１ｈ^{-1}$、塔底接触帯の温度は２６０℃（５００°Ｆ）、水素対原油原料の比は$１６０Ｎｍ^3／ｍ^3$（１０００ＳＣＦＢ）、圧力は６．９ＭＰａ（１０１４．７ｐｓｉ）である。
塔底接触帯での接触条件は次のとおりである。ＬＨＳＶは$１ｈ^{-1}$、塔底接触帯の温度は３１５℃（６００°Ｆ）、水素対原油原料の比は$１６０Ｎｍ^3／ｍ^3$（１０００ＳＣＦＢ）、圧力は６．９ＭＰａ（１０１４．７ｐｓｉ）である。
塔底接触帯を出た原油生成物は気－液相分離器に導入した。気－液相分離器で全生成物は原油生成物及びガスに分離された。ＴＡＮ及び$Ｃ_5$アスファルテン含有量を測定するため、周期的に原油生成物を分析した。

【０２６６】
運転中に得られた原油生成物の平均特性値を図１９の第７表に示す。原油原料のＴＡＮは９．３、$Ｃ_5$アスファルテン含有量は原油原料１ｇ当たり０．０５５ｇであった。原油生成物の平均ＴＡＮは０．７、$Ｃ_5$アスファルテン含有量は原油生成物１ｇ当たり０．０３９ｇであった。原油生成物の$Ｃ_5$アスファルテン含有量は、原油生成物の$Ｃ_5$アスファルテン含有量の７１％以下であった。

【０２６７】
原油生成物中のカリウム及びナトリウムの合計含有量は、原油原料中の同じ金属の合計含有量の５３％以下であった。原油生成物のＴＡＮは、原油原料のＴＡＮの１０％以下であった。接触中、Ｐ値は１．５以上に維持された。
例６及び２０に示したとおり、第二接触帯（この場合は塔底接触帯）温度よりも５０℃低い第一接触帯（この場合は塔頂接触帯）温度では、原油原料中の$Ｃ_5$アスファルテン含有量に比べて、原油生成物中の$Ｃ_5$アスファルテン含有量の減少を増進する傾向がある。

【０２６８】
更に、有機酸金属塩中の金属含有量の減少は、制御した温度差を用いることにより向上した。各例ともＰ値の測定から、原油原料／全生成物混合物の安定性が比較的一定であったが、例２０で得られた原油生成物の合計カリウム及びナトリウム含有量は、例６で得ら

れた原油生成物の合計カリウム及びナトリウム含有量に比べて減少した。

【０２６９】

低温の第一接触帯を用いると、柔軟性及び／又は粘着性の物性を有する重合体及び／又は化合物（例えば、ゴム及び／又はタール）を形成しやすい高分子量化合物（例えばC_5アスファルテン及び／又は有機酸金属塩）を除去できる。こうして、これら化合物が触媒を閉塞し被覆する前に、低温で、これら化合物が除去できるので、第一接触帯の後に配置した高温操作用の触媒寿命を向上できる。

【０２７０】

例２１：原油原料と触媒とのスラリー状接触

幾つかの実施態様では塊状金属触媒及び／又は本願の触媒（原油原料１００ｇ当たり触媒０．０００１～５ｇ又は０．０２～４ｇ）は、原油原料とスラリー状にして、以下の条件で所定時間で反応させてよい。温度は８５～４２５℃（１８５～７９７°Ｆ）の範囲、圧力は０．５～１０ＭＰａの範囲、水素源対原油原料比は１６～１６００Ｎｍ^3／ｍ^{3}である。原油生成物を形成するのに十分な時間反応させた後、フィルター及び／又は遠心器のような分離装置を用いて原油生成物を分離する。原油生成物は、原油原料と比べてＴＡＮ、鉄、ニッケル及び／又はバナジウム含有量及びC_5アスファルテン含有量が変化又は減少できる。

【０２７１】

本発明の各種局面の更なる改変及び代替実施態様は、当業者ならば、以上の説明から明らかであろう。したがって、以上の説明は単に例示として解釈すべきであり、当業者に本発明を実施する一般的方法を教示することを目的とする。ここで明示し、説明した本発明の形態は実施態様の例とみなすものと解釈すべきである。要素及び材料は、ここで例証し、説明したものと取替えでき、部品及び方法は入れ替えでき、また本発明の特定の特徴は、独立に利用できることは、いずれも本発明の説明の利益を得た後、当業者ならば明かでなろう。ここで説明した要素は、特許請求の範囲に記載した本発明の範囲を逸脱しない限り、変化させてよい。

【図面の簡単な説明】

【０２７２】

【図１】接触システムの一実施態様の概略図である。

【図２】図２Ａ、２Ｂは、２つの接触帯を有する接触システムの一実施態様の概略図である。

【図３】図３Ａ、３Ｂは、３つの接触帯を有する接触システムの一実施態様の概略図である。

【図４】接触システムと組合わせた配合帯の一実施態様の概略図である。

【図５】接触システムと組合わせた配合帯の一実施態様の概略図である。

【図６】分離帯と接触システムと配合帯とを組合わせた一実施態様の概略図である。

【図７】原油原料を３種の触媒と接触させる一実施態様での原油原料及び原油生成物の代表的な特性表である。

【図８】原油原料を１種以上の触媒と接触させる一実施態様での荷重した平均床温度対運転長さのグラフである。

【図９】原油原料を２種の触媒と接触させる一実施態様での原油原料及び原油生成物の代表的な特性表である。

【図１０】原油原料を２種の触媒と接触させる一実施態様での原油原料及び原油生成物の代表的な他の特性表である。

【図１１】原油原料を４種の異なる触媒系と接触させる実施態様での原油原料及び原油生成物の表である。

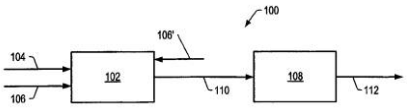
【図１２】原油原料を４種の異なる触媒系と接触させる実施態様での原油生成物のＰ値対運転時間のグラフである。

【図１３】原油原料を４種の異なる触媒系と接触させる実施態様での原油原料による総水素吸収量対運転時間のグラフである。

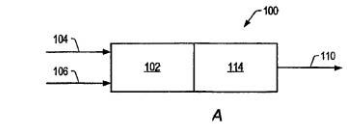
【図１４】原油原料を４種の異なる触媒系と接触させる実施態様での原油生成物の残留物含有量（重量％）対運転時間のグラフである。
【図１５】原油原料を４種の異なる触媒系と接触させる実施態様での原油生成物のＡＰＩ比重の変化対運転時間のグラフである。
【図１６】原油原料を４種の異なる触媒系と接触させる実施態様での原油生成物の酸素含有量（重量％）対運転時間のグラフである。
【図１７】原油原料を、モリブデン触媒及びバナジウム触媒を種々の量で含む触媒系；バナジウム触媒及びモリブデン／バナジウム触媒を含む触媒系；及びガラスビーズと接触させる実施態様での原油原料及び原油生成物の代表的な特性表である。
【図１８】原油原料を種々の時間当たり液体の空間速度で１種以上の触媒と接触させる実施態様での原油原料及び原油生成物の特性表である。
【図１９】原油原料を種々の接触温度で接触させる実施態様で原油原料及び原油生成物の特性表である。
【符号の説明】
【０２７３】
１００　接触システム
１０２　接触帯
１０４　原油原料導管
１０６　水素源及び／又は担体ガス導管
１０６’　原油原料導管
１０８　分離帯
１１０　全生成物導管
１１２　原油生成物導管
１１４　接触帯
１１６　接触帯
１１８　原油原料流導管
１２０　分離帯
１２２　不利な原油の導管
１２６　原油原料導管
１２８　原油生成物導管
１３０　配合帯
１３４　ブレンド生成物導管
点１３６　平均ＷＡＢＴ
点１４０　例８での原油生成物のＰ値
点１４２　例９での原油生成物のＰ値
点１４４　例１０での原油生成物のＰ値
点１４６　例１１での原油生成物のＰ値
点１４８　例８での総水素吸収量
点１５０　例９での総水素吸収量
点１５２　例１０での総水素吸収量
点１５４　例１１での総水素吸収量
点１５６　例８での原油生成物の残留物含有量
点１５８　例９での原油生成物の残留物含有量
点１６０　例１０での原油生成物の残留物含有量
点１６２　例１１での原油生成物の残留物含有量
点１６４　例８での原油生成物のＡＰＩ比重
点１６６　例９での原油生成物のＡＰＩ比重
点１６８　例１０での原油生成物のＡＰＩ比重
点１７０　例１１での原油生成物のＡＰＩ比重
点１７２　例８での原油生成物の酸素含有量

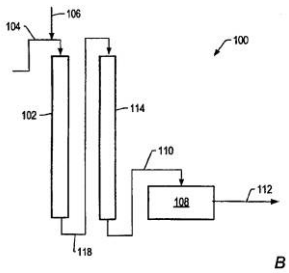
点１７４　　例９での原油生成物の酸素含有量
点１７６　　例１０での原油生成物の酸素含有量
点１７８　　例１１での原油生成物の酸素含有量

【図１】

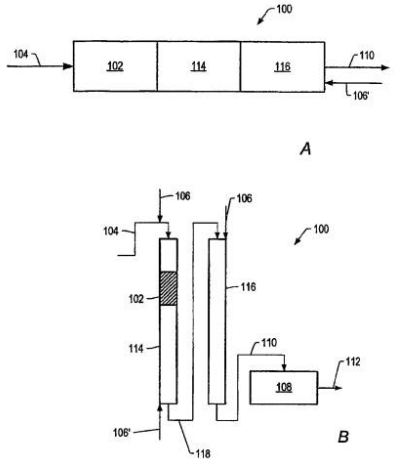


【図２】

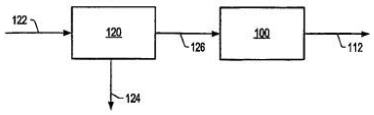




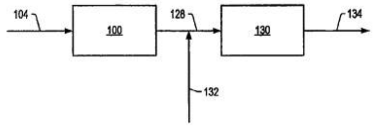
【図３】



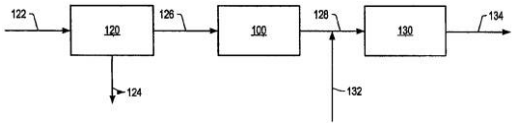
【図４】



【図５】



【図６】

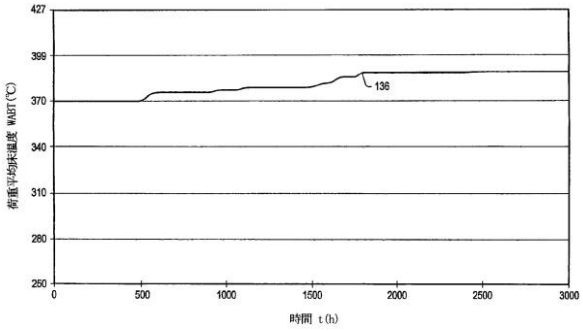


【図７】

第１表

特性	原油原料	原油生成物
例	5	5
TAN	0.8	0.09
API 比重	24.9	28.6
密度@15.56℃(60℉), g/cm^3	0.9046	0.8838
水素，重量%	11.68	12.54
炭素，重量%	85.24	86.43
硫黄，重量%	2.24	0.75
酸素，重量%	0.29	0.07
窒素，重量%	0.19	0.16
全塩基性窒素，重量%	0.05	0.05
ニッケル，重量 ppm	27	7.6
バナジウム，重量 ppm	59	14.8
ミクロ炭素残留物，重量%	6.6	4.4
C_5アスファルテン，重量%	5.21	2.3
蒸留物，重量%	20.5	22.1
VGO，重量%	31.3	31.8
残留物，重量%	28.3	25.5
P 値	4.5	4.5
粘度@37.8℃(100℉)，cSt	17.4	14.8

【図８】



【図９】

第２表

特性	原油原料	原油生成物
例 No.	6	6
TAN	10.3	0.42
API 比重	13.2	12.5
密度@15.56℃(60℉), g/cm^3	0.9776	0.9824
水素，重量%	11.54	11.71
炭素，重量%	86.89	87.28
硫黄，重量%	0.31	0.23
酸素，重量%	0.90	0.34
窒素，重量%	0.38	0.39
全塩基性窒素，重量%	0.14	0.15
ニッケル，重量 ppm	13.7	10.7
バナジウム，重量 ppm	3.4	2.9
鉄，重量%	19	2.5
ナトリウム，重量%	37	24
ミクロ炭素残留物，重量%	7.2	6.7
C_5 アスファルテン，重量%	4.8	4.8
蒸留物，重量%	17.6	17.8
VGO，重量%	44.6	44.1
残留物，重量%	37.8	37.8
P 値	5	5
粘度@37.8℃(100℉)，cSt	6880	3893

【図１０】

第３表

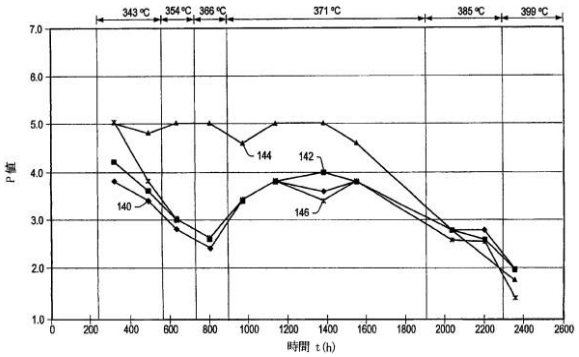
特性	原油原料	原油生成物
例 No.	7	7
TAN	3.7	0.16
API 比重	15.0	16.2
密度@15.56℃(60℉), g/cm^3	0.9659	0.9582
水素，重量%	11.4	11.6
炭素，重量%	87.1	87.4
硫黄，重量%	0.43	0.33
酸素，重量%	0.42	0.20
窒素，重量%	0.52	0.50
全塩基性窒素，重量%	0.16	0.18
ニッケル，重量 ppm	12.4	11.0
バナジウム，重量 ppm	19.2	15
鉄，重量%	10.4	0.8
カルシウム，重量%	5.4	1.9
ナトリウム，重量%	117	6
亜鉛，重量%	2.5	0.6
カリウム，重量%	46	3
ミクロ炭素残留物，重量%	8.3	7.9
C_5 アスファルテン，重量%		6.3
蒸留物，重量%	15.6	19.4
VGO，重量%	39.6	37.6
残留物，重量%	38.8	40.1
粘度@37.8℃(100℉)，cSt	1224	862

【図１１】

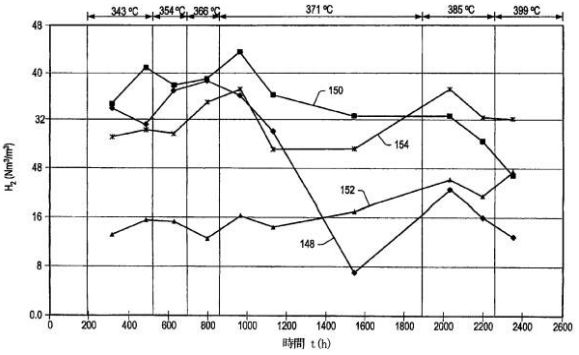
第４表

特性	原油原料	原油生成物	原油生成物	原油生成物	原油生成物
例 No.		8	9	10	11
TAN	0.8	0.04	0.04	0.04	0.05
API 比重	19.6	22.3	22.95	21.7	22.9
密度@15.56℃(60℉), g/cm^3	0.9363	0.9198	0.9162	0.9236	0.9165
水素，重量%	11.68	12.0	12.10	11.91	12.08
炭素，重量%	85.24	86.10	86.2	85.90	86.25
硫黄，重量%	1.91	1.6	1.3	1.8	1.3
酸素，重量%	0.9	0.15	0.14	0.15	0.14
窒素，重量%	0.22	0.20	0.19	0.22	0.20
全塩基性窒素，重量%	0.06	NA	NA	NA	NA
ニッケル，重量 ppm	27	18	15	14	14
バナジウム，重量 ppm	69	41	35	29	33
ミクロ炭素残留物，重量%	7.5	5.8	5.9	6.5	6.0
C_5 アスファルテン，重量%	6.0	4.0	4.0	3.4	3.9
VGO，重量%	30.0	34.6	34.6	35.1	34.8
残留物，重量%	34.9	31.5	31.2	31.2	31.0
P 値	…	3.1	3.2	4.5	3.2
水素吸収量，Nm^3/m^3	…	29.3	40.3	18.9	35.3
粘度@100℉, cSt	177	62.6	59.7	72.7	58.3

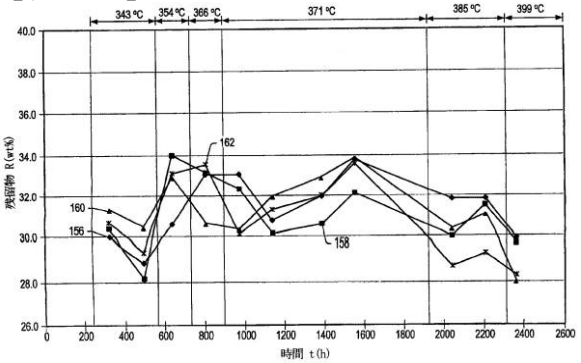
【図１２】



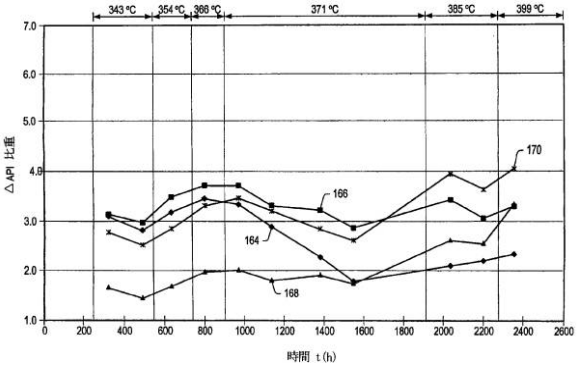
【図１３】



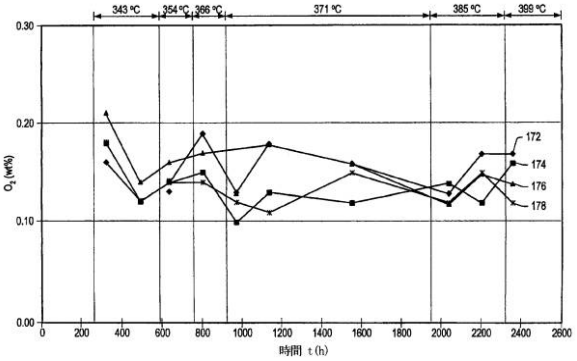
【図１４】



【図１５】



【図１６】



【図１７】

第５表

特性	原油原料	原油生成物	原油生成物	原油生成物	原油生成物
例 No.		15	16	17	18
触媒(全接触帯中の触媒の合計量の%)	…	V(25%)；Mo(75%)	V(50%)；Mo(50%)	V(50%)；Mo/V(50%)	ﾊﾟｲﾚｯｸｽﾋﾞｰｽﾞ
TAN	9.3	0.9	1.4	1.4	8
API 比重	13.8	14.2	14.1	13.8	13.5
密度@15.56℃(60°F)，g/cm³	0.9740	0.9712	0.9711	0.9716	0.9758
水素，重量%	11.50	11.59	11.62	11.58	11.48
炭素，重量%	86.83	87.23	87.26	87.28	86.80
硫黄，重量%	0.34	0.29	0.31	0.32	0.34
酸素，重量%	0.90	0.43	0.30	0.41	0.72
窒素，重量%	0.42	0.42	0.41	0.41	0.42
全塩基性窒素，重量%	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
ニッケル，重量 ppm	14	14	14	14	14
バナジウム，重量 ppm	4	4	4	4	4
鉄，重量 ppm	32	3	4	4	18
ナトリウム，重量 ppm	…	9	10	7	
カリウム，重量 ppm	…	84	60	90	147
カルシウム，重量 ppm	…	26	31	30	29
亜鉛，重量 ppm	…	9	4	3	5
ミクロ炭素残留物，重量%	7.4	7.2	7.2	7.3	7.9
C_5アスファルテン，重量%	5.5	4.1	4.0	4.1	5.0
VGO，重量%		41.7	41.3	41.3	40.8
残留物，重量%	37.8	41.9	41.7	42.4	43.2
P 値	5	5	5	5	5
水素吸収量，Nm^3/m^3	…	-1.0	1.9	-2.4	-8.9
粘度@37.8℃(100°F)，cSt	6830	4600	4240	5156	7576

【図１８】

第６表

特性	原油原料	原油生成物	原油原料	原油生成物	原油生成物
例 No.	6	6	19	19	19
LHSV, h^{-1}	…	1	…	12.3	20.7
TAN	10.3	0.42	9.3	4	5.4
API 比重	13.2	12.5	13.8	14.5	14.3
密度@15.56℃(60℉), g/cm^3	0.9776	0.9824	0.9740	0.9695	0.9709
水素, 重量%	11.54	11.71	11.50	44.68	11.58
炭素, 重量%	86.89	87.28	86.83	87.28	86.99
硫黄, 重量%	0.31	0.23	0.34	0.28	0.30
酸素, 重量%	0.90	0.34	…	0.42	0.72
窒素, 重量%	0.38	0.39	0.42	0.41	0.41
ニッケル, 重量 ppm	13.7	10.7	13.5	12.8	13.2
バナジウム, 重量 ppm	3.4	2.9	3.7	3.3	3.5
ナトリウム, 重量 ppm	37	24	37	20	34
カルシウム, 重量 ppm	72	…	72	52	50
亜鉛, 重量 ppm	46	…	46	<0.4	<0.4
カリウム, 重量 ppm	320	…	310	183	203
ミクロ炭素残留物, 重量%	7.2	6.7	7.4	7.1	7.2
C_5アスファルテン, 重量%	4.8	4.8	5.5	4.6	4.6
蒸留物, 重量%	17.6	17.8	…	18.33	17.97
VGO, 重量%	44.6	44.1	…	41.8	41.8
残留物, 重量%	37.8	37.8	37.8	38.6	39.4
粘度@37.8℃(100℉), cSt	6880	3893	6830	3774	4276

【図１９】

第７表

特性	原油原料	原油生成物	原油原料	原油生成物
例 No.	6	6	20	20
TAN	10.3	0.42	9.3	0.7
API 比重	13.2	12.5	13.8	14.7
密度@15.56℃(60℉), g/cm^3	0.9776	0.9824	0.9740	0.9678
水素, 重量%	11.54	11.71	11.50	11.68
炭素, 重量%	86.89	87.28	86.8	87.42
硫黄, 重量%	0.31	0.23	0.34	0.24
酸素, 重量%	0.90	0.34	…	0.20
窒素, 重量%	0.38	0.39	0.42	0.40
ニッケル, 重量 ppm	13.7	10.7	13.5	10.9
バナジウム, 重量 ppm	3.4	2.9	3.7	3.3
鉄, 重量 ppm	19	2.5	32	13
ナトリウム, 重量 ppm	37	24	37	9.8
カリウム, 重量 ppm	320	…	310	175
ミクロ炭素残留物, 重量%	7.2	6.7	7.4	6.8
C_5アスファルテン, 重量%	4.8	4.8	5.5	3.9
蒸留物, 重量%	17.6	17.8	…	17.8
VGO, 重量%	44.6	44.1	…	42.8
残留物, 重量%	37.8	37.8	37.8	40.1
P 値	5	5	5	5
粘度@37.8℃(100℉), cSt	6880	3893	6830	3781

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/042310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10G29/04 C10G29/06 C10G45/00

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)
IPC 7 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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 928 501 A (SUDHAKAR ET AL) 27 July 1999 (1999-07-27) cited in the application column 5, line 54 - line 64; claims 1-4,9,11,22,23; figure 1; tables 1,2 column 3, line 25 - line 34 column 5, line 28 - line 44 tables 1,to,7	1-8, 13-25
X	US 5 871 626 A (CRAFTS ET AL) 16 February 1999 (1999-02-16) cited in the application	22-25
A	column 3, line 9 - line 17	1-8, 13-21
A	US 3 547 585 A (PETER URBAN) 15 December 1970 (1970-12-15) the whole document	1-8, 13-25

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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	Date of mailing of the international search report
27 June 2005	02 09. 2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Deurinck, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2004/042310

Box 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 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 fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

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.:

1-8, 13-25 (relating to claims 1-5)

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2004/042310

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

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

1. claims: 1-8, 13-25 (relating to claims 1-5)

a method for producing a crude product with reduced TAN

---

2. claims: 9-12, 13-25 (relating to claims 9-12)

a method for producing a crude product with reduced Ni/V/Fe content

---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2004/042310

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5928501	A	27-07-1999	CA	2260649 A1	03-08-1999
			CN	1229834 A	29-09-1999
			ID	22083 A	02-09-1999
US 5871626	A	16-02-1999	US	5807469 A	15-09-1998
			AU	7076496 A	17-04-1997
			DE	69632591 D1	01-07-2004
			DE	69632591 T2	09-06-2005
			EP	0859877 A1	26-08-1998
			JP	2000500825 T	25-01-2000
			WO	9712079 A1	03-04-1997
US 3547585	A	15-12-1970	NONE		

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI			テーマコード（参考）
Ｃ１０Ｎ	*20/00*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	20:00	Ｚ	
Ｃ１０Ｎ	*70/00*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｎ	70:00		

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 オピンダー・キスハン・バーン
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７４５０ ケイティー クランフィールド コート ７１４
(72)発明者 スコット・リー・ウェリントン
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７４０１ ベレール アスペン ストリート ５１０９

Ｆターム(参考) 4H013 AA02 AA03 AA05
4H029 CA00 DA00 DA01 DA10 DA12
4H104 DA02A EA22A JA01