

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7659552号  
(P7659552)

(45)発行日 令和7年4月9日(2025.4.9)

(24)登録日 令和7年4月1日(2025.4.1)

(51)国際特許分類

F I

C 1 0 G 65/12 (2006.01)

C 1 0 G 65/12

C 1 0 G 69/06 (2006.01)

C 1 0 G 69/06

請求項の数 50 (全68頁)

(21)出願番号	特願2022-525048(P2022-525048)	(73)特許権者	503191287
(86)(22)出願日	令和2年10月30日(2020.10.30)		中国石油化工股 ぶん 有限公司
(65)公表番号	特表2023-501180(P2023-501180 A)		中華人民共和国 1 0 0 7 2 8 北京市朝陽区朝陽門北大街 2 2 號
(43)公表日	令和5年1月18日(2023.1.18)	(73)特許権者	509059424
(86)国際出願番号	PCT/CN2020/125109		中国石油化工股 ぶん 有限公司石油化工科学研究院
(87)国際公開番号	WO2021/083305		中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区学院路 1 8 号
(87)国際公開日	令和3年5月6日(2021.5.6)	(74)代理人	110000338
審査請求日	令和5年8月8日(2023.8.8)		弁理士法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K
(31)優先権主張番号	201911054710.1	(72)発明者	楊清河
(32)優先日	令和1年10月31日(2019.10.31)		中華人民共和国 1 0 0 0 8 3 北京市海淀区
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)		最終頁に続く
(31)優先権主張番号	201911054142.5		
(32)優先日	令和1年10月31日(2019.10.31)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 脱油アスファルトを水素化処理するための方法およびシステム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脱油アスファルトを水素化処理するための方法であって、  
重油供給原料を溶媒脱アスファルトユニットに導入し、溶媒脱アスファルト処理し、脱油アスファルトおよび脱アスファルト油を提供する工程（１）と；  
前記脱油アスファルトおよび芳香族含有流を混合することによって得られた混合供給原料を、第１の反応ユニットに導入し、水素化反応させる工程であって、ここで、前記脱油アスファルトおよび前記芳香族含有流の組成および比率は、前記混合供給原料が４００以下の温度で液体状態である組成および比率である、工程（２）と；  
前記脱アスファルト油を第３の水素化ユニットに導入し、水素化反応させ、前記第３の水素化ユニットにおいて得られた液相流出物をＤＣＣユニットに導入し、反応させ、プロピレン、ＬＣＯ、ＨＣＯおよびスラリー油を提供する工程（１１）と；  
前記第１の反応ユニットからの液相生成物を、第１の軽質成分および第１の重質成分に分離する工程であって、ここで、前記第１の軽質成分および前記第１の重質成分は２４０～４５０のカットポイントを有し、前記分離は分留によって行われる、工程（２１）と；  
前記第１の軽質成分を第２の反応ユニットに導入し、反応させ、ガソリン成分、ディーゼル成分およびＢＴＸ供給原料成分からなる群から選択される少なくとも１つの生成物を提供する工程であって、ここで、前記第２の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニットおよびディーゼル水素化アップグレードユニットからなる群から選択される少なくとも１つである、工程（３１）と；

10

20

前記第 1 の重質成分をディレードコーキングユニットに導入し、反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供する；または、前記第 1 の重質成分を低硫黄船舶燃料油成分として使用する、工程（32）と、

を含む、方法。

#### 【請求項 2】

工程（2）において、前記脱油アスファルトおよび前記芳香族含有流は、前記脱油アスファルトおよび前記芳香族含有流から形成される前記混合供給原料が  $100$  で  $400\text{ m}^2/\text{s}$  以下の粘度を有する比率で、使用される、

請求項 1 に記載の方法。

10

#### 【請求項 3】

工程（2）において、前記芳香族含有流は、芳香族リッチ分留油および／または芳香族化合物である、

請求項 1 に記載の方法。

#### 【請求項 4】

前記芳香族リッチ分留油は、 $200 \sim 540$  の終留点を有し、 $20$  重量％以上の芳香族炭化水素含有量を有し；前記芳香族リッチ分留油は、 $\text{LCO}$ 、 $\text{HCO}$ 、エチレンタール、コールタール、コーカーディーゼルおよびコーカーワックス油からなる群から選択される少なくとも 1 つであり；及び／又は

前記芳香族化合物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、少なくとも 1 つの  $\text{C}_{1 \sim 6}$  アルキル基で置換されたナフタレン、三環式またはそれ以上の芳香族炭化水素からなる群から選択される少なくとも 1 つである、

20

請求項 3 に記載の方法。

#### 【請求項 5】

工程（2）において、前記芳香族含有流は芳香族リッチ分留油であり、前記脱油アスファルトおよび前記芳香族含有流は  $1 : 10 \sim 50 : 10$  の重量比率で使用される、

請求項 3 に記載の方法。

#### 【請求項 6】

工程（2）において、前記芳香族含有流は芳香族化合物であり、前記脱油アスファルトおよび前記芳香族化合物は  $1 : 10 \sim 50 : 10$  の重量比率で使用される、

30

請求項 3 に記載の方法。

#### 【請求項 7】

前記工程（2）において、前記脱油アスファルトは、重油供給原料を溶媒脱アスファルトユニットにおける溶媒脱アスファルト処理に供することによって得られる脱油アスファルトであり；

前記溶媒脱アスファルトユニットにおいて、前記脱油アスファルトは、 $50$  重量％以下の収率で得られる、

請求項 1 に記載の方法。

#### 【請求項 8】

前記方法は、前記芳香族含有流の少なくとも一部として、工程（32）で得られた前記コーカーディーゼルおよび／または前記コーカーワックス油を工程（2）に戻し、再利用する工程をさらに含む、

40

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

#### 【請求項 9】

工程（2）において、前記第 1 の反応ユニットは、反応温度  $280 \sim 450$ 、反応圧力  $8.0 \sim 20.0\text{ MPa}$ 、油に対する水素の体積比率  $400 \sim 2000$ 、および液空間速度  $0.05 \sim 1.2\text{ h}^{-1}$ 、の条件下で運転される、

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

#### 【請求項 10】

工程（31）において、前記第 2 の反応ユニットは水素化分解ユニットであり、ここで

50

前記水素化分解ユニットは、反応温度  $330 \sim 420$  、反応圧力  $5.0 \sim 18.0$  MPa、油に対する水素の体積比率  $500 \sim 2000$ 、および液空間速度  $0.3 \sim 3.0$  h<sup>-1</sup>、の条件下で運転され；及び／又は前記水素化分解ユニットは、少なくとも1つの水素化処理触媒、および少なくとも1つの水素化分解触媒が装填されている、

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

工程 (31) において、前記第 2 の反応ユニットは接触分解ユニットであり、前記接触分解ユニットは、流動接触分解ユニットであり；ここで、前記流動接触分解ユニットは、反応温度  $500 \sim 600$  、触媒対油の比率  $3 \sim 12$ 、および保持時間  $1 \sim 10$  秒の条件下で運転される、

10

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

工程 (31) において、前記第 2 の反応ユニットはディーゼル水素化アップグレードユニットであり、ここで、前記ディーゼル水素化アップグレードユニットは、反応温度  $330 \sim 420$  、反応圧力  $5.0 \sim 18.0$  MPa、油に対する水素の体積比率  $500 \sim 2000$ 、および液空間速度  $0.3 \sim 3.0$  h<sup>-1</sup>、の条件下で運転され；及び／又は前記ディーゼル水素化アップグレードユニットは、少なくとも1つのディーゼル水素化アップグレード触媒が装填されている、

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

20

工程 (32) において、前記第 1 の重質成分は、ディレードコーキングユニットに供給され、反応し、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも1つの生成物を提供し、前記ディレードコーキングユニットは、反応温度  $440 \sim 520$  、および保持時間  $0.1 \sim 4$  時間の、条件下で運転され；及び／又は

工程 (32) において、前記第 1 の重質成分は  $1.8$  重量%以下の硫黄含有量を有し、前記第 1 の重質成分は、ディレードコーキングユニットに供給され、反応し、低硫黄石油コークスであって、 $3$  重量%以下の硫黄含有量を有する前記低硫黄石油コークスを提供する、

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

30

工程 (32) において、前記第 1 の重質成分は低硫黄船舶燃料油成分として有用であり、前記低硫黄船舶燃料油成分は  $0.5$  重量%以下の硫黄含有量を有する、

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記第 1 の反応ユニットは、固定床水素化ユニット、移動床 - 固定床水素化複合ユニット、または移動床水素化ユニットである、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記第 1 の反応ユニットは、ミネラルリッチ前駆体材料および／または水素化触媒を含み、前記水素化触媒は、水素脱金属反応、水素脱硫反応、水素脱アスファルト反応および水素脱炭反応から選択される少なくとも1つの反応を触媒することができ、前記ミネラルリッチ前駆体材料は、V、Ni、Fe、CaおよびMgから選択される少なくとも1つの金属を吸着することができる材料である、

40

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

工程 (2) において、前記ミネラルリッチ前駆体材料は、担体、および前記担体上に装填された活性成分元素を含み、前記担体は、水酸化アルミニウム、アルミナおよびシリカからなる群から選択される少なくとも1つであり、前記活性成分元素は、第 VIB 族および第 VII 族から選択される少なくとも1つの金属元素である、

請求項 16 に記載の方法。

50

## 【請求項 18】

工程(2)において、前記ミネラルリッチ前駆体材料は、3重量%以上の強熱減量、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、および $0.9\text{ g/g}$ 以上の吸水率を有し；

ここで、工程(2)において、反応物の流れ方向に従って、第1の反応ユニットは、第1のミネラルリッチ前駆体材料および第2のミネラルリッチ前駆体材料が連続的に装填されており、前記第2のミネラルリッチ前駆体材料は、前記第1のミネラルリッチ前駆体材料以上の強熱減量を有する、

請求項16に記載の方法。

## 【請求項 19】

工程(2)において、前記第1のミネラルリッチ前駆体材料は3～15重量%の強熱減量を有し、前記第2のミネラルリッチ前駆体材料は15重量%以上の強熱減量を有し；及び/又は

前記第1のミネラルリッチ前駆体材料および前記第2のミネラルリッチ前駆体材料は、5：95～95：5の体積比率で装填されている、

請求項18に記載の方法。

## 【請求項 20】

工程(2)において、前記第1の反応ユニットは移動床-固定床水素化複合ユニットであり、移動床はミネラルリッチ前駆体材料が装填されており、固定床はミネラルリッチ前駆体材料および水素化触媒が連続的に装填されているか、または、固定床は水素化触媒が装填されており；

移動床に装填されている前記ミネラルリッチ前駆体材料の体積の、固定床に装填されている前記ミネラルリッチ前駆体材料および前記水素化触媒の体積の合計に対する比率は、10：90～60：40である、

請求項1に記載の方法。

## 【請求項 21】

前記方法は、5～20日間ごとに、移動床に装填されている前記ミネラルリッチ前駆体材料を、新しいミネラルリッチ前駆体材料で置換する工程であって、ここで、置換割合は、移動床に装填されている前記ミネラルリッチ前駆体材料の総量の5～20重量%を占める、工程をさらに含む、

請求項20に記載の方法。

## 【請求項 22】

前記芳香族含有流は、芳香族リッチ分留油をさらに含み、前記芳香族リッチ分留油は、DCCユニットにおいて得られたLCOおよび/またはHCOを含む、

請求項1に記載の方法。

## 【請求項 23】

前記第3の水素化ユニットは固定床水素化ユニットである、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 24】

工程(11)において、前記DCCユニットの運転条件は、LCOおよび/またはHCOの芳香族含有量が60重量%以上となるように、制御される、

請求項1に記載の方法。

## 【請求項 25】

工程(11)において、前記第3の水素化ユニットは、反応温度 $280\sim 400$ 、反応圧力 $6.0\sim 14.0\text{ MPa}$ 、油に対する水素の体積比率 $600\sim 1200$ 、および液空間速度 $0.3\sim 2.0\text{ h}^{-1}$ 、の条件下で運転される、

請求項1に記載の方法。

## 【請求項 26】

工程(11)において、前記第3の水素化ユニットは、少なくとも2つの水素化触媒が装填されており；

ここで、前記水素化触媒は、水素脱金属反応、水素脱硫反応、および水素脱炭反応からなる群から選択される少なくとも1つの反応を触媒することができる触媒であり；及び/又は

10

20

30

40

50

前記水素化触媒は、担体としてアルミナと、活性成分元素として第ⅤⅠＢ族および／または第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属元素と、任意にP、Si、FおよびBから選択される少なくとも1つの補助元素と、を含む、

請求項1に記載の方法。

【請求項27】

工程(2)において、前記第1の反応ユニットは固定床水素化ユニットであり、前記第1の反応ユニットは少なくとも2つの水素化処理触媒が装填されており；

ここで、前記水素化処理触媒は、アスファルテン転換反応、水素脱金属反応、水素脱硫反応、および水素脱炭反応からなる群から選択される少なくとも1つの反応を触媒することができる触媒であり；及び／又は

前記水素化処理触媒は、担体としてアルミナと、活性成分元素として第ⅤⅠＢ族および／または第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属元素とを含み、任意にP、Si、FおよびBから選択される少なくとも1つの補助元素も含む、

請求項1に記載の方法。

【請求項28】

工程(2)において、前記第1の反応ユニットは移動床水素化ユニットであり、前記第1の反応ユニットは少なくとも1つの移動床水素化処理触媒が装填されており；

ここで、前記移動床水素化処理触媒は、担体としてアルミナと、活性成分元素として第ⅤⅠＢ族および／または第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属元素とを含み、任意にP、Si、FおよびBから選択される少なくとも1つの補助元素をさらに含む、

請求項1に記載の方法。

【請求項29】

前記DCCユニットにおいて得られたスラリー油を第4の水素化ユニットに導入し、脱金属反応させ、脱金属スラリー油を提供する工程(13)と；

前記DCCユニットにおいて得られた前記スラリー油および／または前記第4の水素化ユニットにおいて得られた前記脱金属スラリー油が、工程(2)において前記芳香族含有流に組み込まれる、工程と、

をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項30】

前記方法は、前記芳香族含有流の少なくとも一部として、工程(32)で得られた前記コーカーディーゼルおよび／または前記コーカーワックス油を工程(2)に戻し、再利用する工程をさらに含む、

請求項1に記載の方法。

【請求項31】

工程(13)において、前記第4の水素化ユニットは固定床水素化ユニットであり、前記第4の水素化ユニットは、反応温度200～280、反応圧力3.0～6.0MPa、油に対する水素の体積比率600～1200、および液空間速度0.5～2.5h<sup>-1</sup>、の条件下で運転される、

請求項29に記載の方法。

【請求項32】

前記DCCユニットにおいて得られた前記LCOおよび／または前記HCOを、工程(2)において前記芳香族含有流に組み込む工程をさらに含む、

請求項23に記載の方法。

【請求項33】

前記方法は、前記DCCユニットにおいて得られた前記スラリー油を前記溶媒脱アスファルトユニットに戻し、循環させ、溶媒脱アスファルトを行う工程をさらに含む、

請求項32に記載の方法。

【請求項34】

工程(16)：芳香族リッチ分留油を第5の反応ユニットに導入し、水素飽和させ、次いで分留し、第2の軽質成分および第2の重質成分を提供する工程であって、ここで、前

10

20

30

40

50

記第 2 の軽質成分および前記第 2 の重質成分は 100 ~ 250 のカットポイントを有し、前記第 2 の重質成分における芳香族含有量は 20 重量%以上である、工程と；

工程（ 2 ）において、前記第 2 の重質成分を前記芳香族含有流に組み込む工程と、  
をさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 35】

工程（ 2 ）において、前記芳香族含有流は、芳香族炭化水素および / または芳香族油をさらに含み、前記芳香族油は、 $\text{LCO}$ 、 $\text{HCO}$ 、 $\text{FGO}$ 、エチレンタール、コールタール、コーカーディーゼル、およびコーカーワックス油からなる群から選択される少なくとも 1 つである、

請求項 34 に記載の方法。

10

【請求項 36】

前記芳香族リッチ分留油における芳香族炭化水素含有量は、20 重量%以上である、

請求項 34 に記載の方法。

【請求項 37】

工程（ 16 ）において、前記第 5 の反応ユニットは、固定床反応器、移動床反応器、および沸騰床反応器のうちの少なくとも 1 つであり；

ここで、前記第 5 の反応ユニットは、反応温度 200 ~ 420 、反応圧力 2 ~ 18 MPa、液空間速度 0.3 ~ 10  $\text{h}^{-1}$ 、および油に対する水素の体積比率 50 ~ 5000、の条件下で運転される、

請求項 34 に記載の方法。

20

【請求項 38】

重油供給原料を前記溶媒脱アスファルトユニットに導入し、溶媒脱アスファルト処理し、脱油アスファルトおよび脱アスファルト油を提供する工程（ 1 ）と；

前記脱アスファルト油を第 6 の水素化ユニットに導入し、水素化反応させ、前記第 6 の水素化ユニットにおいて得られた液相流出物を DCC ユニットに導入し、反応させ、プロピレン、 $\text{LCO}$ 、 $\text{HCO}$  およびスラリー油を提供する工程であって、ここで、前記第 6 の水素化ユニットは固定床水素化ユニットである、工程（ 14 ）と；

前記 DCC ユニットからの  $\text{LCO}$  および / または  $\text{HCO}$  が、工程（ 16 ）において前記芳香族リッチ分留油に組み込まれるか、または工程（ 16 ）において前記芳香族リッチ分留油として使用される、工程と、

30

をさらに含む、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 39】

前記 DCC ユニットは、反応温度 500 ~ 650 、触媒対油の比率 3 ~ 12、および保持時間 0.6 ~ 6 秒、の条件下で運転される、

請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

前記方法は、工程（ 32 ）において得られた前記コーカーディーゼルおよび / または前記コーカーワックス油を前記第 5 の反応ユニットに戻し、水素飽和させ、再利用する工程をさらに含む、

請求項 38 に記載の方法。

40

【請求項 41】

工程（ 14 ）において、前記第 6 の水素化ユニットは、反応温度 280 ~ 400 、反応圧力 6.0 ~ 14.0 MPa、油に対する水素の体積比率 600 ~ 1200、および液空間速度 0.3 ~ 2.0  $\text{h}^{-1}$ 、の条件下で運転され；

ここで、工程（ 14 ）において、前記第 6 の水素化ユニットは、少なくとも 2 つの水素化触媒が装填されており；前記水素化触媒は、水素脱金属反応、水素脱硫反応、および水素脱炭反応からなる群から選択される少なくとも 1 つの反応を触媒することができる触媒であり；及び / または前記水素化触媒は、担体としてアルミナと、活性成分元素として第 VIB 族および / または第 VII 族からの金属元素とを含み、前記水素化触媒は、任意に P、Si、F および B から選択される少なくとも 1 つの補助元素をさらに含む、

50

請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 2】

重油供給原料を処理するためのシステムであって、

前記重油供給原料をその中で溶媒脱アスファルト処理に供し、脱油アスファルトおよび脱アスファルト油を提供するために使用される、溶媒脱アスファルトユニットと；

前記溶媒脱アスファルトユニットと流体連通している第 3 の水素化ユニットであって、前記第 3 の水素化ユニットは、前記溶媒脱アスファルトユニットからの脱アスファルト油をその中で水素化反応に供するための固定床水素化ユニットである、第 3 の水素化ユニットと；

前記第 3 の水素化ユニットにおいて得られた液相流出物をその中で反応させ、プロピレン、 $\text{LCO}$ 、 $\text{HCO}$  およびスラリー油を提供するための、前記第 3 の水素化ユニットと流体連通している  $\text{DCC}$  ユニットと；

固定床水素化ユニットまたは移動床水素化ユニットのいずれかである第 1 の反応ユニットであって、前記第 1 の反応ユニットは、前記  $\text{DCC}$  ユニットからの  $\text{LCO}$  および / または  $\text{HCO}$  と前記溶媒脱アスファルトユニットからの前記脱油アスファルトとの転換反応をその中で実施するために、前記  $\text{DCC}$  ユニットおよび前記溶媒脱アスファルトユニットと流体連通している、第 1 の反応ユニットと；

第 1 の軽質成分及び第 1 の重質成分を得るために、前記第 1 の反応ユニットからの液相流出物をその中で分留するための、前記第 1 の反応ユニットおよび前記  $\text{DCC}$  ユニットそれぞれと流体連通している分離ユニットであって、前記分離ユニットにおいて得られた前記第 1 の軽質成分を前記  $\text{DCC}$  ユニットに戻し、再利用することができる、分離ユニットと；

前記分離ユニットにおいて得られた前記第 1 の軽質成分をその中で反応させ、ガソリン留分、ディーゼル留分、および  $\text{BTX}$  供給原料成分からなる群から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供するための、前記分離ユニットと流体連通している第 2 の反応ユニットと；

前記分離ユニットから得られた前記第 1 の重質成分をその中で反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油、および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供するための、前記分離ユニットと流体連通しているディレードコーキングユニットと、

を含む、システム。

【請求項 4 3】

前記ディレードコーキングユニットは、前記ディレードコーキングユニットにおいて得られた前記コーカーディーゼルおよび / または前記コーカーワックス油を、前記第 1 の反応ユニットに戻し、再利用するために、前記第 1 の反応ユニットと流体連通している、

請求項 4 2 に記載のシステム。

【請求項 4 4】

前記  $\text{DCC}$  ユニットにおいて得られた前記スラリー油をその中で脱金属反応に供し、脱金属スラリー油を提供するための、前記  $\text{DCC}$  ユニットと流体連通している第 4 の水素化ユニットを含み；

ここで、前記第 1 の反応ユニットは、前記第 4 の水素化ユニットからの前記脱金属スラリー油および / または前記  $\text{DCC}$  ユニットからの前記スラリー油と前記溶媒脱アスファルトユニットからの前記脱油アスファルトとの転換反応をその中で実施するために、前記  $\text{DCC}$  ユニット、前記第 4 の水素化ユニット、および前記溶媒脱アスファルトユニットと流体連通している、第 1 の反応ユニットであり；

前記第 2 の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニット、およびディーゼル水素化アップグレードユニットからなる群から選択される少なくとも 1 つである、

請求項 4 2 に記載のシステム。

【請求項 4 5】

前記  $\text{DCC}$  ユニットは、前記  $\text{DCC}$  ユニットから得られたスラリー油を前記溶媒脱アスファルトユニットに戻し、再利用して、溶媒脱アスファルトするために、前記溶媒脱アス

10

20

30

40

50

ファルトユニットと流体連通している、

請求項 4 4 に記載のシステム。

【請求項 4 6】

芳香族リッチ分留油を処理するためのシステムであって、

前記芳香族リッチ分留油を水素飽和および分留し、第 2 の軽質成分および第 2 の重質成分を提供するための、第 5 の反応ユニットと；

脱油アスファルトおよび前記第 5 の反応ユニットからの前記第 2 の重質成分を含む芳香族含有流をその中で水素化反応させるための、前記第 5 の反応ユニットと流体連通している固定床水素化ユニットである第 1 の反応ユニットと；

第 1 の軽質成分及び第 1 の重質成分を得るために、前記第 1 の反応ユニットからの液相生成物をその中で分留するための、前記第 1 の反応ユニットと流体連通している分離ユニットと；

10

前記分離ユニットにおいて得られた前記第 1 の軽質成分をその中で反応させるための、前記分離ユニットと流体連通している第 2 の反応ユニットであって、前記第 2 の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニット、およびディーゼル水素化アップグレードユニットからなる群から選択される少なくとも 1 つである、第 2 の反応ユニットと；

前記分離ユニットから得られた前記第 1 の重質成分をその中で反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油、および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供するための、前記分離ユニットと流体連通しているディレードコーキングユニットと、

20

を含むことを特徴とする、システム。

【請求項 4 7】

前記ディレードコーキングユニットは、前記ディレードコーキングユニットにおいて得られた前記コーカーディーゼルおよび / または前記コーカーワックス油を、前記芳香族含有流の少なくとも一部として、前記第 1 の反応ユニットに戻し、再利用するために、前記第 1 の反応ユニットと流体連通している、

請求項 4 6 に記載のシステム。

【請求項 4 8】

前記第 1 の反応ユニットと流体連通しており、その中にある重油供給原料を溶媒脱アスファルトして脱油アスファルト及び脱アスファルト油を得て、溶媒脱アスファルト後に得られた前記脱油アスファルトを前記第 1 の反応ユニットに導入するために使用される、溶媒脱アスファルトユニットをさらに含む、

30

請求項 4 6 に記載のシステム。

【請求項 4 9】

重油供給原料および芳香族リッチ分留油を処理するためのシステムであって、

溶媒脱アスファルトユニット中の重油供給原料を溶媒脱アスファルト処理し、脱油アスファルトおよび脱アスファルト油を提供するために使用される、溶媒脱アスファルトユニットと；

前記溶媒脱アスファルトユニットと流体連通している第 6 の水素化ユニットであって、前記第 6 の水素化ユニットは、前記溶媒脱アスファルトユニットからの前記脱アスファルト油をその中で水素化反応させるための固定床水素化ユニットである、第 6 の水素化ユニットと；

40

前記第 6 の水素化ユニットにおいて得られた液相流出物をその中で反応させ、プロピレン、 $\text{LCO}$ 、 $\text{HCO}$  およびスラリー油を提供するための、前記第 6 の水素化ユニットと流体連通している  $\text{DCC}$  ユニットと；

$\text{LCO}$  および / または  $\text{HCO}$  を含む芳香族リッチ分留油をその中で水素飽和および分留し、第 2 の軽質成分および第 2 の重質成分を提供するための、前記  $\text{DCC}$  ユニットと流体連通している第 5 の反応ユニットと；

前記溶媒脱アスファルトユニットからの脱アスファルトピッチ、および前記第 5 の反応ユニットからの前記第 2 の重質成分を含む芳香族含有流を水素化反応させるための、前記

50



第5の反応ユニットおよび前記溶媒脱アスファルトユニットそれぞれと流体連通している固定床水素化ユニットである、第1の反応ユニットと；

第1の軽質成分及び第1の重質成分を得るために、分離ユニットにおいて得られた前記第1の軽質成分を前記DCCユニットに戻し、再利用することができる、前記第1の反応ユニットからの液相生成物をその中で分留するための、前記第1の反応ユニットおよび前記DCCユニットそれぞれと流体連通している分離ユニットと；

前記分離ユニットにおいて得られた前記第1の軽質成分をその中で反応させるための、前記分離ユニットと流体連通している第2の反応ユニットであって、前記第2の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニット、およびディーゼル水素化アップグレードユニットからなる群から選択される少なくとも1つである、第2の反応ユニットと；

前記分離ユニットから得られた前記第1の重質成分をその中で反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油、および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも1つの生成物を提供するための、前記分離ユニットと流体連通しているディレードコーキングユニットと、

を含むことを特徴とする、システム。

#### 【請求項50】

前記ディレードコーキングユニットは、前記ディレードコーキングユニットにおいて得られた前記コーカーディーゼルおよび/または前記コーカーワックス油を、前記第5の反応ユニットに戻し、再利用するために、前記第1の反応ユニットと流体連通している、

請求項49に記載のシステム。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 〔技術分野〕

本発明は、炭化水素油処理の分野に関し、特に、脱油アスファルトを水素化処理するための方法および脱油アスファルトを水素化処理するためのシステムに関する。

##### 【0002】

##### 〔背景〕

残油の高効率転換は、石油精製企業の中核である。固定床上での残油水素化は、残油の高効率転換のための重要な技術であり、良好な生成物品質、熟成処理などの特徴を有する。

##### 【0003】

しかしながら、残油における高い含有量のアスファルテンおよび金属は、固定床上での残油水素化の運転期間を制限する因子である。

##### 【0004】

この課題を解決するために、SINOPEC石油加工研究所(RIPP)によって開発された残油の溶媒脱アスファルト(脱金属)、水素化処理-接触分解複合処理技術(SHF)は、低価値の真空残油からクリーンな車両用燃料を最大限に製造する、運転期間を延長する革新的な技術である。しかしながら、脱油アスファルテン(DOA)は軟化点が高いため、輸送および利用が困難であり、SHF技術の普及が限定されている。

##### 【0005】

残油の水素化-深接触分解(DCC)によってプロピレンリッチな生成物を製造する新しい複合処理もまた、残油中のアスファルテンおよび金属の影響によって、制限されている。水素化された残油の水素含有量は低く、残油水素化の運転期間は短く、DCCからのプロピレンの収率は低く、複合技術の経済的利益は限定されている。

##### 【0006】

加えて、2020年には、硫黄分0.5重量%以下の新しい低硫黄船舶燃料規格、および硫黄分3.0重量%以下の低硫黄石油コークス規格が導入される予定である。低硫黄船舶燃料(低硫黄石油コークス)を低コストで製造する技術もまた、現在緊急に解決すべき課題である。

##### 【0007】

したがって、DOAの、低硫黄船舶燃料または低硫黄石油コークス生産のための材料へ

10

20

30

40

50

の転換は、取り組む必要がある技術的課題である。

【 0 0 0 8 】

〔 発明の概要 〕

本発明の目的は、従来技術の欠点を克服し、D O A の高価値利用を実現することができる、脱油アスファルトを水素化処理するための方法およびシステムを提供することである。

【 0 0 0 9 】

前記の目的を達成するために、本発明の第 1 の態様は、脱油アスファルトを水素化処理するための方法であって、

脱油アスファルトおよび芳香族含有流を第 1 の反応ユニットに導入し、水素化反応させる工程であって、ここで、第 1 の反応ユニットは、ミネラルリッチ前駆体材料および/または水素化触媒を含み、水素化触媒は、水素脱金属反応、水素脱硫反応、水素脱アスファルト反応および水素脱炭反応から選択される少なくとも 1 つの反応を触媒することができ、第 1 の反応ユニットは、固定床水素化ユニットであり、脱油アスファルトおよび芳香族含有流は、脱油アスファルトおよび芳香族含有流から形成される混合供給原料が 4 0 0 以下の温度で液体状態である量比率で使用され、ミネラルリッチ前駆体材料は、V、N i、F e、C a および M g から選択される少なくとも 1 つの金属を吸着することができる材料である、工程 ( 2 ) と；

第 1 の反応ユニットからの液相生成物を分留し、第 1 の軽質成分および第 1 の重質成分を提供する工程であって、ここで、第 1 の軽質成分および第 1 の重質成分のカットポイントは 2 4 0 ~ 4 5 0 である、工程 ( 2 1 ) と；

第 1 の軽質成分を第 2 の反応ユニットに導入し、反応させ、ガソリン成分、ディーゼル成分および B T X 供給原料成分から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供する工程であって、ここで、第 2 の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニットおよびディーゼル水素化アップグレードユニットからなる群から選択される少なくとも 1 つである、工程 ( 3 1 ) と；

第 1 の重質成分をディレードコーキングユニットに導入し、反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供する；または、第 1 の重質成分を低硫黄船舶燃料油の成分として使用する、工程 ( 3 2 ) と、

を含む、方法を提供する。

【 0 0 1 0 】

本発明はまた、第 1 の態様の方法の変形例にも関する。

【 0 0 1 1 】

本発明の第 2 の態様は、脱油アスファルトを水素化処理するためのシステムであって、固定床水素化ユニットであり、脱油アスファルトおよび芳香族含有流の水素化反応をその中で実施するために使用される、第 1 の反応ユニットと；

第 1 の反応ユニットからの液相生成物をその中で分留するための、第 1 の反応ユニットと流体連通している分離ユニットと；

分離ユニットにおいて得られた第 1 の軽質成分をその中で反応させるための、分離ユニットと流体連通している第 2 の反応ユニットであって、第 2 の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニット、およびディーゼル水素化アップグレードユニットからなる群から選択される少なくとも 1 つである、第 2 の反応ユニットと；

分離ユニットから得られた第 1 の重質成分をその中で反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油、および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供するための、分離ユニットと流体連通しているディレードコーキングユニットと；

分離ユニットから得られた第 1 の重質成分を低硫黄船舶燃料油留分としてシステムから排出するための、分離ユニットと流体連通している排出口と、

を含む、システムを提供する。

【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

本発明はまた、第２の態様のシステムの変形例にも関する。

【００１３】

本発明によれば、ＤＯＡおよび芳香族含有流を共に固定床による水素化処理（水素脱硫など）に供し、水素化された第１の軽質成分を、水素化分解（ＲＬＧまたはＲＬＡ）に供してＢＴＸおよびディーゼル留分を生成するか、または接触分解（ＬＴＡＧ）に供しガソリン留分（および液化ガス）を生成し；水素化された第１の重質成分によって低硫黄石油コークスまたは重質低硫黄船舶燃料を生成する。

【００１４】

本発明によって提供される処理方法は、高価値のＤＯＡ利用を実現することができる。

【００１５】

〔図面の説明〕

図１は、本発明の第１の態様の第１の変形例の一実施形態に係る、脱油アスファルトを水素化処理するための方法のフローチャートである。

【００１６】

図２は、本発明の第１の態様の第２の変形例の一実施形態に係る、脱油アスファルトを水素化処理するための方法のフローチャートである。

【００１７】

図３は、本発明の第１の態様の第３の変形例の一実施形態に係る、脱油アスファルトを水素化処理するための方法のフローチャートである。

【００１８】

図４は、本発明の第１の態様の第４の変形例の一実施形態に係る、脱油アスファルトを水素化処理するための方法のフローチャートである。

【００１９】

図５は、本発明の第１の態様の第５の変形例の一実施形態に係る、脱油アスファルトを水素化処理するための方法のフローチャートである。

【００２０】

図６は、本発明の第１の態様の第６の変形例の一実施形態に係る、脱油アスファルトを水素化処理するための方法のフローチャートである。

【００２１】

10

20

30

40

50

## 【表 1】

## 引用符号の説明

1	重油供給原料	2	溶媒脱アスファルトユニット	
3	脱アスファルト油	4	脱油アスファルト	
5	芳香族含有流	6	混合供給原料	
7	第 1 の反応ユニット	8	第 1 の軽質成分	
9	第 1 の重質成分	10	第 2 の反応ユニット	
11	ディレードコーキングユニット	12	BTX 供給原料成分	10
13	ガソリン成分	14	ディーゼル成分	
15	コーカーガソリン	16	コーカーディーゼル	
17	コーカーワックス油	18	低硫黄石油コークス	
19	分離ユニット	20	液相流出物	
21	DCC ユニット	22	プロピレン	
23	LCO	24	HCO	
25	スラリー油	26	第 4 の水素化ユニット	
27	脱金属スラリー油	29	第 3 の水素化ユニット	20
		30	芳香族リッチ分留油	
31	第 5 の反応ユニット	32	第 2 の重質成分	
33	スラリー油	34	第 6 の水素化ユニット	
35	DCC ユニット	36	プロピレン	
37	LCO	38	HCO	

## 【 0 0 2 2 】

## 〔実施形態〕

本明細書中に開示される範囲の終点および任意の値は、正確な範囲または値に限定されない一方、これらの範囲または値は、これらの範囲または値に近い値を包含するものと理解されるべきである。数値範囲については、その終点と個々の点の値との間の範囲それぞれ、および個々の点の値それぞれを互いに組み合わせ、1つ以上の新しい数値範囲をもたらすことができ、このような新しい数値範囲は、本明細書中で具体的に開示されているように解釈されるべきである。

30

## 【 0 0 2 3 】

なお、本発明において、工程を示す(1)、(2)、(3)、(31)などのコード番号、様々な実施形態/変形例を示す第1、第2などのコード番号、および図面のそれぞれの符号は、主に互いを区別するために付されたものであり、特に断らない限り、方法における工程の順序または各部の組み合わせの順序として解釈されるべきではない。さらに、(水素化)反応ユニットに言及する場合、本発明の反応ユニットのいくつかの例示的な実施形態は、水素化反応によって実施され、したがって、便宜上、本発明が第1、第2などの反応ユニットという用語に向けられる場合、これらの用語は、特定の実施形態に係る第1、第2などの水素化ユニットという用語と交換可能に使用され得る。当業者は、これらが、この特定の実施形態における同じ物体を指すことを理解する。

40

## 【 0 0 2 4 】

上述したように、本発明の第1の態様は、脱油アスファルトを水素化処理するための方法を提供する。第1の態様の方法は一般に、

脱油アスファルトおよび芳香族含有流を第1の反応ユニットに導入し、水素化反応させる工程であって、ここで、脱油アスファルトおよび芳香族含有流は、脱油アスファルトお

50

よび芳香族含有流から形成される混合供給原料が 400 以下の温度で液体状態である量比率で使用される、工程(2)と；

第1の反応ユニットからの液相生成物を分留し、第1の軽質成分および第1の重質成分を提供する工程であって、ここで、第1の軽質成分および第1の重質成分のカットポイントは 240 ~ 450 である、工程(21)と；

第1の軽質成分を第2の反応ユニットに導入し、反応させ、ガソリン成分、ディーゼル成分およびBTX供給原料成分から選択される少なくとも1つの生成物を提供する工程であって、ここで、第2の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニットおよびディーゼル水素化アップグレードユニットからなる群から選択される少なくとも1つである、工程(31)と；

第1の重質成分をディレードコーキングユニットに導入し、反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも1つの生成物を提供する；または、第1の重質成分を低硫黄船舶燃料油の成分として使用する、工程(32)と、を含む。

#### 【0025】

さらに、本発明は、第1の態様の複数の実施形態および変形例を提供する。本発明の第1、第2、または他の態様の実施形態および変形例が同じ目的のために記載されている本発明の文脈において、採用される様々な特徴のための説明および/または定義は、その態様またはその特定の実施形態もしくは変形例のために、異なる、またはより具体的な説明および/または定義が提供されない限り、本発明の態様それぞれ、ならびにその実施形態および変形例それぞれに適用されてもよい。

#### 【0026】

好ましくは、脱油アスファルトおよび芳香族含有流は、脱油アスファルトおよび芳香族含有流から形成される混合供給原料が 280 以下の温度で液体状態である量比率で使用される。脱油アスファルトおよび芳香族含有流は、脱油アスファルトおよび芳香族含有流から形成される混合供給原料が 100 以下の温度で液体状態である比率で使用されることがさらに好ましい。

#### 【0027】

特に好ましくは、第1の軽質成分および第1の重質成分は、350 のカットポイントを有する。

#### 【0028】

一実施形態において、工程(2)において、第1の反応ユニットにおける水素化反応は、水素化触媒の存在下で行われる。

#### 【0029】

好ましくは、工程(2)において、脱油アスファルトおよび芳香族含有流は、脱油アスファルトおよび芳香族含有流から形成される混合供給原料の 100 での粘度が  $400 \text{ mm}^2/\text{s}$  以下、より好ましくは  $200 \text{ mm}^2/\text{s}$  以下、さらに好ましくは  $100 \text{ mm}^2/\text{s}$  以下である比率で、使用される。

#### 【0030】

好ましくは、工程(2)において、芳香族含有流は、芳香族リッチ分留油および/または芳香族炭化水素化合物である。

#### 【0031】

好ましくは、芳香族リッチ分留油は、200 ~ 540 の終留点を有し、20重量%以上、好ましくは40重量%以上、より好ましくは50重量%以上の芳香族含有量を有する。

#### 【0032】

好ましくは、芳香族リッチ分留油は、LCO、HCO、エチレンタール、コールタール、コーカーディーゼルおよびコーカーワックス油から選択される少なくとも1つである。本発明に係る芳香族リッチ分留油は、本発明に係る方法外の別の方法から得られてもよく

10

20

30

40

50

、または本発明に係る方法から得られてもよい。

【0033】

好ましくは、芳香族炭化水素は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、メチルナフタレン、多分岐ナフタレンおよび2つ以上の環を有する芳香族炭化水素から選択される1つ以上であり、好ましくは3つ以下の環を有する多環式芳香族炭化水素またはこれらの混合物から選択される1つ以上である。特に好ましくは、芳香族炭化水素は、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、少なくとも1つのC<sub>1</sub>~6アルキル基で置換されたナフタレン、および三環式またはそれ以上の芳香族炭化水素からなる群から選択される少なくとも1つである。

【0034】

好ましい実施形態によれば、工程(2)において、芳香族含有流は芳香族リッチ分留油であり、脱油アスファルトの量の芳香族含有流の量に対する重量比率は1:10~50:10、より好ましくは3:10~30:10である。

【0035】

別の好ましい実施形態によれば、工程(2)において、芳香族含有流は芳香族炭化水素であり、脱油アスファルトの芳香族炭化水素に対する重量比率は1:10~50:10;より好ましくは3:10~20:10である。

【0036】

好ましくは、工程(2)において、脱油アスファルトは、重油供給原料を溶媒脱アスファルトユニットにおける溶媒脱アスファルト処理に供することによって得られる。

【0037】

好ましくは、溶媒脱アスファルトユニットにおいて、脱油アスファルトの収率は、50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、さらにより好ましくは30重量%以下である。

【0038】

好ましくは、本発明の方法は、芳香族含有流の少なくとも一部として、工程(32)で得られたコーカーディーゼルおよび/またはコーカーワックス油を工程(2)に戻し、再利用することをさらに含む。

【0039】

好ましくは、工程(2)において、第1の反応ユニットは、反応温度280~450、反応圧力8.0~20.0MPa、油に対する水素の体積比率400~2000、および液空間速度0.05~1.2h<sup>-1</sup>、の条件下で運転される。より好ましくは、第1の反応ユニットは、反応温度330~420、反応圧力10.0~18.0MPa、油に対する水素の体積比率600~1200、および液空間速度0.10~0.8h<sup>-1</sup>、の条件下で運転される。液空間速度および反応圧力は、処理される材料の特性、ならびに所望の転換率および精製深度に応じて、選択される。

【0040】

特に明記しない限り、本明細書中に記載される圧力はすべて、ゲージ圧として表される。

【0041】

本発明の水素化触媒は異なる触媒の等級的な組み合わせであってもよく、好ましくは、水素化触媒は少なくとも水素脱金属および水素脱硫反応を触媒することができる。

【0042】

本発明によれば、水素脱金属反応、水素脱硫反応、水素脱アスファルト反応および水素脱炭反応を触媒することができる特定のタイプの触媒は、特に限定されず、従来から用いられている前記反応を触媒することができる触媒を用いてもよい。

【0043】

本発明の水素化触媒は、例えば、担体として多孔質耐熱性無機酸化物、活性成分として第VIB族および/または第VIII族の金属の酸化物または硫化物、ならびに、任意に助剤を加えて、使用することができる。

【0044】

10

20

30

40

50

一実施形態において、第1の反応ユニットは、固定床水素化ユニット、移動床 - 固定床水素化複合ユニット、または移動床水素化ユニットである。

【0045】

本発明はさらに、以下に記載される、第1の態様の技術的解決手段の第1の変形例を提供する。

【0046】

第1の変形例において、第1の反応ユニットは、ミネラルリッチ前駆体材料、および/または、水素脱金属反応、水素脱硫反応、水素脱アスファルト反応および水素脱炭反応から選択される少なくとも1つの反応を触媒することができる水素化触媒を含み、ミネラルリッチ前駆体材料は、V、Ni、Fe、CaおよびMgから選択される少なくとも1つの金属を吸着することができる材料である。

10

【0047】

一実施形態において、第1の反応ユニットは、固定床水素化ユニットである。

【0048】

好ましくは、工程(2)において、ミネラルリッチ前駆体材料は、担体、および担体上に装填された活性成分元素を含み、担体は、水酸化アルミニウム、アルミナおよびシリカからなる群から選択される少なくとも1つであり、活性成分元素は、第VIB族および第VII族からなる群から選択される少なくとも1つの金属元素である。より好ましくは、ミネラルリッチ前駆体材料中の活性成分は、第VIB族および第VII族から選択される金属元素の酸化物および/または硫化物である。

20

【0049】

より好ましくは、工程(2)において、ミネラルリッチ前駆体材料は、3重量%以上の強熱減量、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積、および $0.9\text{ g/g}$ 以上の吸水率を有する。強熱減量とは、焼成前の重量と比較した、600 / 2時間の焼成処理後のミネラルリッチ前駆体材料の減少した重量の割合を指し；吸水率とは、浸漬前の重量と比較した、室温(例えば25 )で30分間水に浸漬した後のミネラルリッチ前駆体材料の増加した重量の割合を指す。

【0050】

好ましい実施形態によれば、工程(2)において、第1の反応ユニットは、反応物の流れ方向に続いて、第1のミネラルリッチ前駆体材料および第2のミネラルリッチ前駆体材料が連続的に装填されており、第2のミネラルリッチ前駆体材料は、第1のミネラルリッチ前駆体材料以上の強熱減量を有する。

30

【0051】

前記の好ましい実施形態によれば、第1のミネラルリッチ前駆体材料は3~15重量%の強熱減量を有し、第2のミネラルリッチ前駆体材料は15重量%以上の強熱減量を有することがさらに好ましい。

【0052】

前記の好ましい実施形態によれば、第1のミネラルリッチ前駆体材料および第2のミネラルリッチ前駆体材料は、5:95~95:5の体積比率で装填されていることがさらに好ましい。

40

【0053】

好ましくは、本発明の第1の反応ユニットを長期間運転した後、ミネラルリッチ前駆体材料をバナジウムリッチ材料に交換し、バナジウムリッチ材料中のバナジウム含有量は10重量%以上である。

【0054】

本発明の第1の反応ユニットについて、好ましい実施形態を以下に示す。

【0055】

本発明の第1の反応ユニットに含まれる供給原料を水素化処理するための技術は、固定床水素化処理技術であり、一例として、重油および残油のための従来の固定床水素化処理技術を挙げる。反応器または反応床層は少なくともミネラルリッチ前駆体材料および/ま

50

たは水素化触媒を含み、ミネラルリッチ前駆体材料は2つの部分：油中のバナジウム含有有機化合物を吸着する強力な能力を有する担体、および水素化活性機能を有する活性成分、によって主に構成されている。担体は主に、シリカ、水酸化アルミニウム、または水酸化アルミニウム／アルミナの混合物を押し出し、成形し、乾燥させることによって、得られる。担体の表面は、OHリッチである。担体は、油中のバナジウム含有有機化合物に対する強い吸着能力を有する。担体は、600 で2時間焼成した後の強熱減量が5%以上である。活性成分は主に、W、Mo、Co、Niなどの第VIB族および／または第VIII族の金属の酸化物または硫化物を含む。

【0056】

前述の好ましい実施形態に關与する水素化触媒は一般に重残油水素化触媒である。重残油水素化触媒とは、重残油水素脱金属、水素脱硫、水素脱炭などの機能を有する複合触媒を指す。これらの触媒には一般に、アルミナなどの多孔質耐熱性無機酸化物が担体として使用され、W、Mo、Co、Niなどの第VIB族および／または第VIII族からの金属の酸化物または硫化物が活性成分として使用され、元素P、Si、F、Bなどの他の様々な助剤が任意に添加される。このような触媒としては、RIPPによって開発されたRDM、RCS系重残油水素脱金属触媒および脱硫触媒などがある。現在、固定床残油水素化技術では、複数の触媒と一緒に使用されることが多い。本発明において、ミネラルリッチ前駆体材料、水素脱金属脱硫触媒および水素脱硫触媒が好ましく使用され、これらは一般に、供給原料がミネラルリッチ前駆体材料、水素脱金属脱硫および水素脱硫触媒と順に接触するような順番で装填されている。もちろん、これらの触媒の混合物を装填する技術

10

20

【0057】

好ましくは、工程(31)において、第2の反応ユニットは水素化分解ユニットであり、反応温度330～420、反応圧力5.0～18.0MPa、油に対する水素の体積比率500～2000、および液空間速度0.3～3.0h<sup>-1</sup>、の条件下で運転される。

【0058】

好ましくは、水素化分解ユニットは、少なくとも1つの水素化処理触媒、および少なくとも1つの水素化分解触媒が装填されている。

【0059】

好ましくは、水素化分解ユニットは、固定床水素化分解ユニットである。

30

【0060】

本発明の第2の反応ユニットにおける好ましい実施形態を以下に示す。

【0061】

工程(31)において、固定床水素化分解技術を用いて、第1の軽質成分を第2の反応ユニットに導入し、反応させる。一例として、工業的な固定床によるワックス油の水素化分解の従来技術を挙げると、反応器または反応床層は、少なくとも2つの水素化分解触媒、すなわち前処理触媒および水素化分解触媒を含む。固定床水素化処理とそれに続く分留から得られる材料は、金属、硫黄および窒素の含有量が高く、炭素残留値が高いため、その後の水素化分解触媒の活性を確保するために、前処理触媒は脱金属活性が強く、脱硫および脱窒活性が良好であることが好ましい。水素化分解触媒は、良好な水素化分解活性を有することが好ましい。これらの触媒には一般に、アルミナまたはモレキュラーシーブなどの多孔質耐熱性無機酸化物が担体として使用され、W、Mo、Co、Niなどの第VIB族および／または第VIII族からの金属の酸化物または硫化物が活性成分として使用され、元素P、Si、F、Bなどの他の様々な助剤が任意に添加される。このような触媒には、RIPPによって開発されたRS系前処理触媒およびRHC系水素化分解触媒などがある。RS系触媒はNiW触媒であり、RHC系触媒はNiMoモレキュラーシーブ触媒である。

40

【0062】

好ましくは、工程(31)において、第2の反応ユニットは接触分解ユニットであり、接触分解ユニットは流動接触分解(FCC)ユニットである。

50



## 【 0 0 6 3 】

好ましくは、第 1 の軽質成分を接触分解するために使用される技術は、F C C 技術、好ましくは R I P P によって開発された L T A G 技術であり、主にガソリン留分および液化ガスを生成する。

## 【 0 0 6 4 】

好ましくは、流動接触分解ユニットは、反応温度 5 0 0 ~ 6 0 0 、触媒対油の比率 3 ~ 1 2、および保持時間 1 ~ 1 0 秒、の条件下で運転される。より好ましくは、流動接触分解ユニットは、反応温度 5 2 0 ~ 5 8 0 、触媒対油の比率 4 ~ 1 0、および保持時間 2 ~ 5 秒、の条件下で運転される。

## 【 0 0 6 5 】

本発明の、触媒対油の比率は、触媒対油の重量比率を示す。

## 【 0 0 6 6 】

好ましくは、工程 ( 3 1 ) において、第 2 の反応ユニットはディーゼル水素化アップグレードユニットであり、反応温度 3 3 0 ~ 4 2 0 、反応圧力 5 . 0 ~ 1 8 . 0 M P a、油に対する水素の体積比率 5 0 0 ~ 2 0 0 0、および液空間速度 0 . 3 ~ 3 . 0 h<sup>-1</sup>、の条件下で運転される。

## 【 0 0 6 7 】

好ましくは、ディーゼル水素化アップグレードユニットは、少なくとも 1 つのディーゼル水素化アップグレード触媒が装填されている。

## 【 0 0 6 8 】

ディーゼル水素化アップグレード触媒は、ディーゼル水素脱硫、水素脱窒などの機能を有する複合触媒であってもよい。これらの触媒には一般に、アルミナなどの多孔質耐熱性無機酸化物が担体として使用され、W、M o、C o、N i などの第 V I B 族および / または第 V I I I 族からの金属の酸化物または硫化物が活性成分として使用され、元素 P、S i、F、B などの他の様々な助剤が任意に添加される。このような触媒としては、R I P P によって開発された、R S 系ディーゼル油水素脱金属触媒および脱硫触媒などがある。

## 【 0 0 6 9 】

好ましくは、工程 ( 3 2 ) において、第 1 の重質成分は、ディレードコーキングユニットに導入され、反応し、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油および低硫黄石油コークスから選択される少なくとも 1 つの生成物を提供し、ディレードコーキングユニットは、反応温度 4 4 0 ~ 5 2 0 、および保持時間 0 . 1 ~ 4 時間の、条件下で運転される。

## 【 0 0 7 0 】

好ましくは、工程 ( 3 2 ) において、第 1 の重質成分の硫黄含有量は 1 . 8 重量 % 以下であり、第 1 の重質成分は、ディレードコーキングユニットに導入され、反応し、低硫黄石油コークスを提供する。より好ましくは、ディレードコーキングユニットの状態は、低硫黄石油コークスの硫黄含有量が 3 重量 % 以下であるように制御される。

## 【 0 0 7 1 】

好ましくは、工程 ( 3 2 ) において、第 1 の重質成分は低硫黄船舶燃料油成分として使用され、低硫黄船舶燃料油成分の硫黄含有量は 0 . 5 重量 % 以下である。

## 【 0 0 7 2 】

本発明によれば、溶媒脱アスファルト処理の具体的な操作は特に限定されず、従来の溶媒脱アスファルト処理を用いることができる。溶媒脱アスファルト処理の操作パラメータは本発明の実施例において例示されているが、これは、本発明を限定するものとして当業者に理解されるべきではない。

## 【 0 0 7 3 】

本発明の方法は、常圧残渣および真空残渣の水素化転換、特に、高含有量の金属 ( N i + V が 1 5 0 μ g / g 超、特に N i + V が 2 0 0 μ g / g 超 )、高含有量の炭素残渣 ( 炭素残渣の重量分率が 1 7 % 超、特に炭素残渣の重量分率が 2 0 % 超 ) および高含有量の縮合環物質を有する貧残油の水素化変換に適している。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 4 】

一実施形態において、水素化触媒は、水素脱金属反応、水素脱硫反応、水素脱アスファルト反応および水素脱炭反応からなる群から選択される少なくとも1つの反応を触媒することができ、ミネラルリッチ前駆体材料は、V、Ni、Fe、CaおよびMgからなる群から選択される少なくとも1つの金属を吸着することができる材料である。

## 【 0 0 7 5 】

第1の態様の技術的解決手段の第1の変形例の例示的な実施形態は、図1に見ることができる。

## 【 0 0 7 6 】

第1の変形例の、脱油アスファルトを水素化処理するための方法は、図1を参照して以下にさらに詳細に説明される。

10

## 【 0 0 7 7 】

図1に示すように、重油供給原料1は、溶媒脱アスファルトユニット2に供給され、溶媒脱アスファルト処理によって脱油アスファルト4および脱アスファルト油3を提供し；脱油アスファルト4および芳香族含有流5は混合され、混合供給原料6を形成し、これは第1の反応ユニット7に供給され、水素化反応し、ここで、第1の反応ユニットはミネラルリッチ前駆体材料および/または水素化触媒を含み、第1の反応ユニットは固定床水素化ユニットであり；第1の反応ユニット7からの液相生成物は、分離ユニット19に供給され、分留され、第1の軽質成分8および第1の重質成分9を提供し；第1の軽質成分8は、第2の反応ユニット10に供給され、反応し、ガソリン成分13、BTX供給原料成分12およびディーゼル成分14から選択される少なくとも1つの生成物を提供し；第1の重質成分9は、ディレードコーキングユニット11に供給され、反応し、コーカーガソリン15、コーカーディーゼル16、コーカーワックス油17および低硫黄石油コークス18からなる群から選択される少なくとも1つの生成物を提供する；または、第1の重質成分9は、低硫黄船舶燃料油成分として使用される。

20

## 【 0 0 7 8 】

第1の態様の技術的解決手段の第1の変形例における特徴の説明および/または定義は、他の態様またはその様々な変形例において異なる、またはより具体的な説明および/または定義がない限り、本発明の第1の態様の様々な変形例、ならびに他の態様およびその様々な変形例に適用されてもよい。同様に、本発明の第1の態様の様々な変形例の様々な特徴、ならびに他の様々な態様およびその様々な変形例の様々な特徴（特に、この第1の変形例において具体的に説明および/または定義されていない特徴）の説明および/または定義は、第1の態様の第1の変形例において異なる、またはより具体的な説明および/または定義がない限り、第1の態様の第1の変形例において使用されてもよい。

30

## 【 0 0 7 9 】

本発明はさらに、以下に記載される、第1の態様の技術的解決手段の第2の変形例を提供する。

## 【 0 0 8 0 】

この第2の変形例において、本発明の第1の反応ユニットは、移動床 - 固定床水素化複合ユニットまたは移動床水素化ユニットである。第1の好ましい場合において、第1の反応ユニットは移動床 - 固定床水素化複合ユニットであり、第2の好ましい態様において、第1の反応ユニットは移動床水素化ユニットである。

40

## 【 0 0 8 1 】

本発明によれば、第1の反応ユニットは、特に好ましくは移動床 - 固定床水素化複合ユニットである。

## 【 0 0 8 2 】

好ましい実施形態によれば、工程(2)において、第1の反応ユニットは移動床 - 固定床水素化複合ユニットであり、移動床はミネラルリッチ前駆体材料が装填されており；固定床はミネラルリッチ前駆体材料および水素化触媒が連続的に装填されているか、または、固定床は水素化触媒が装填されている。

50

## 【 0 0 8 3 】

好ましくは、工程（ 2 ）において、第 1 の反応ユニットは移動床 - 固定床水素化複合ユニットであり、移動床はミネラルリッチ前駆体材料および水素化触媒が連続的に装填されており；固定床はミネラルリッチ前駆体材料および水素化触媒が連続的に装填されているか、または、固定床は水素化触媒が装填されている。

## 【 0 0 8 4 】

前記の好ましい実施形態において、より好ましくは、移動床に装填されているミネラルリッチ前駆体材料の体積の、固定床に装填されているミネラルリッチ前駆体材料および水素化触媒の体積の合計に対する比率は、10：90～60：40、好ましくは20：80～40：60である。なお、水素化触媒のみが固定床に装填されている場合、前記の装填体積比率は、移動床に装填されているミネラルリッチ前駆体材料の体積の、固定床に装填されている水素化触媒の体積に対する比率を表す。

10

## 【 0 0 8 5 】

好ましくは、本発明の方法は、それぞれの期間ごとに、移動床に装填されているミネラルリッチ前駆体材料を、新しいミネラルリッチ前駆体材料で置換する工程であって、ここで、置換割合は、移動床に装填されているミネラルリッチ前駆体材料の総量に対して5～20重量%、より好ましくは10～15重量%を占める、工程をさらに含む。

## 【 0 0 8 6 】

好ましくは、期間は、5～20日間、好ましくは10～15日間である。

## 【 0 0 8 7 】

本発明のミネラルリッチ前駆体材料は、円筒形および／または球形であり得、好ましくは球形であり得る。

20

## 【 0 0 8 8 】

好ましくは、ミネラルリッチ前駆体材料は、0.1～6mm、より好ましくは0.3～4mm、さらにより好ましくは0.5～1.5mmの平均粒径を有する。

## 【 0 0 8 9 】

移動床に装填されているミネラルリッチ前駆体材料を置換するために使用される新しいミネラルリッチ前駆体材料は、酸化状態または加硫状態であり、好ましくは加硫状態である。

## 【 0 0 9 0 】

好ましい実施形態によれば、工程（ 2 ）において、反応物の流れ方向に関して、第 1 の反応ユニットは、第 1 のミネラルリッチ前駆体材料および第 2 のミネラルリッチ前駆体材料が連続的に装填されており、第 2 のミネラルリッチ前駆体材料は、第 1 のミネラルリッチ前駆体材料以上の強熱減量を有する。本発明によれば、第 1 および第 2 のミネラルリッチ前駆体材料の具体的な装填位置は、それらが、第 2 のミネラルリッチ前駆体材料に対して、反応材料が、第 1 のミネラルリッチ前駆体材料と最初に接触し、次いで、第 2 のミネラルリッチ前駆体材料と接触することを達成することができる限り、特に限定されない。

30

## 【 0 0 9 1 】

この第 2 の変形例において、本発明の第 1 の反応ユニットに含まれる供給原料水素化処理技術は、移動床 - 固定床水素化処理技術または移動床水素化処理技術である。移動床反応器は、0.1～6mmの平均粒径を有する球状のミネラルリッチ前駆体材料が装填されている。固定床反応床層は少なくともミネラルリッチ前駆体材料および／または水素化触媒を含み、ミネラルリッチ前駆体材料は2つの部分：一部は油中のバナジウム含有有機化合物を吸着する強力な能力を有する担体、もう一部は水素化活性機能を有する活性成分、を主に含む。反応器または反応床層は少なくともミネラルリッチ前駆体材料および水素化触媒を含み、ミネラルリッチ前駆体材料は2つの部分：一部は油中のバナジウム含有有機化合物を吸着する強力な能力を有する担体、もう一部は水素化活性機能を有する活性成分、を主に含む。

40

## 【 0 0 9 2 】

第 1 の態様の第 2 の変形例の例示的な実施形態は、図 2 に見ることができる。

50

## 【 0 0 9 3 】

第 1 の態様の技術的解決手段の第 2 の変形例における特徴の説明および / または定義は、他の態様またはその様々な変形例において異なる、またはより具体的な説明および / または定義がない限り、本発明の第 1 の態様の様々な変形例、ならびに他の態様およびその様々な変形例に適用されてもよい。同様に、本発明の第 1 の態様の様々な変形例の様々な特徴、ならびに他の様々な態様およびその様々な変形例の様々な特徴（特に、この第 2 の変形例において具体的に説明および / または定義されていない特徴）の説明および / または定義は、第 1 の態様の第 2 の変形例において異なる、またはより具体的な説明および / または定義がない限り、第 1 の態様の第 2 の変形例において使用されてもよい。

## 【 0 0 9 4 】

本発明はさらに、以下に記載される、第 1 の態様の技術的解決手段の第 3 の変形例を提供する。

## 【 0 0 9 5 】

この第 3 の変形例によれば、本発明の方法は、

重質原油を溶媒脱アスファルトユニットに導入し、溶媒脱アスファルト処理し、脱油アスファルトおよび脱アスファルト油を提供する工程（ 1 ）と；

脱アスファルト油を第 3 の水素化ユニットに導入し、水素化反応させ、第 3 の水素化ユニットにおいて得られた液相流出物を D C C ユニットに導入し、反応させ、プロピレン、L C O、H C O およびスラリー油を提供する工程であって、ここで、第 3 の水素化ユニットは固定床水素化ユニットである、工程（ 1 1 ）と；

D C C ユニットにおいて得られたスラリー油を第 4 の水素化ユニットに導入し、脱金属反応させ、脱金属スラリー油を提供する工程（ 1 3 ）と；

D C C ユニットにおいて得られたスラリーおよび / または第 4 の水素化ユニットにおいて得られた脱金属スラリーを含む芳香族含有流を、第 1 の変形例または第 2 の変形例、好ましくは第 1 の変形例において、工程（ 2 ）における芳香族含有流（ 5 ）として使用する、工程と、

をさらに含む。

## 【 0 0 9 6 】

なお、D C C ユニットにおいて得られたスラリー油および溶媒脱アスファルトユニットにおいて得られた脱油アスファルトを、第 1 の水素化ユニットに導入し、転換反応させるときには、スラリー油を濾過に供してもよく、供さなくともよく、固形分が 1 0 p p m 以下に制御されるように、濾過に供することが好ましい。

## 【 0 0 9 7 】

好ましくは、前記芳香族含有流は、芳香族リッチ分留油も含み、前記芳香族リッチ分留油は、D C C ユニットにおいて得られた L C O および / または H C O を含む。

## 【 0 0 9 8 】

好ましくは、工程（ 1 1 ）において、D C C ユニットの運転条件は、L C O および / または H C O の芳香族含有量が 6 0 重量 % 以上となるように、制御される。

## 【 0 0 9 9 】

好ましくは、L C O および H C O のカットポイントは 1 8 0 ~ 2 0 5 であり；好ましくは、H C O およびスラリー油のカットポイントは 3 3 0 ~ 3 6 0 である。

## 【 0 1 0 0 】

〔この第 3 の変形例は、溶媒脱アスファルトユニットに関する、以下の好ましい実施形態を提供する〕

好ましくは、工程（ 1 ）において、溶媒脱アスファルトユニットからの脱油アスファルトは、5 0 重量 % 以下、より好ましくは 4 0 重量 % 以下、さらにより好ましくは 3 0 重量 % 以下の収率を有する。

## 【 0 1 0 1 】

好ましくは、工程（ 1 ）において、重質原油は、残油および / または重油である。

## 【 0 1 0 2 】

第3の変形例によれば、溶媒脱アスファルト処理の具体的な操作は特に限定されず、当技術分野で公知の溶媒脱アスファルト処理によって実施することができる。この第3の変形例は、溶媒脱アスファルト処理のための特定の操作パラメータを列挙するものではなく、当業者は、この第3の変形例に対する限定として理解されるべきではない。

【0103】

〔この第3の変形例は、第3の水素化ユニットに関する、以下の好ましい実施形態を提供する〕

好ましくは、工程(11)において、第3の水素化ユニットは、反応温度 $280 \sim 400$ 、反応圧力 $6.0 \sim 14.0 \text{ MPa}$ 、油に対する水素の体積比率 $600 \sim 1200$ 、および液空間速度 $0.3 \sim 2.0 \text{ h}^{-1}$ 、の条件下で運転される。

10

【0104】

好ましくは、工程(11)において、第3の水素化ユニットは、少なくとも2つの水素化触媒が装填されている。より好ましくは、工程(11)において、水素化触媒は、水素脱金属反応、水素脱硫反応、および水素脱炭反応からなる群から選択される少なくとも1つの反応を触媒することができる触媒である。水素化触媒は一般に、アルミナなどの多孔質耐熱性無機酸化物上に担持されている。特に好ましくは、工程(11)において、水素化触媒は、担体としてアルミナと、活性成分元素として第VIB族および/または第VII族からの金属元素とを含み、任意にP、Si、FおよびBから選択される少なくとも1つの補助元素も含む。水素化触媒において、第VIB族および第VII族からの金属元素は例えば、W、Mo、Co、Niなどであり得る。水素化触媒において、活性成分は、前記の活性成分元素の酸化物および/または硫化物であり得る。

20

【0105】

この第3の変形例の第3の水素化ユニットに関する好ましい実施形態を以下に示す。

【0106】

水素の存在下での脱アスファルト油(DAO)のための第3の水素化ユニットの状態は一般に、以下の通りである：DAOの水素化処理技術は、固定床水素化処理技術である。現代の工業的な固定床重残油水素化技術を一例に挙げると、反応器または反応床層は少なくとも2つの水素化触媒を含み、重残油水素化触媒とは、重油および残油の両方について水素脱金属、水素脱硫、水素脱窒、水素脱炭などの機能を有する複合触媒を指す。これらの触媒には一般に、アルミナなどの多孔質耐熱性無機酸化物が担体として使用され、W、Mo、Co、Niなどの第VIB族および/または第VII族からの金属の酸化物または硫化物が活性成分として使用され、元素P、Si、F、Bなどの他の様々な助剤が任意に添加される。このような触媒としては、RIPPによって開発されたRDM、RCS系重残油水素脱金属触媒および脱硫触媒などがある。現在、固定床残油水素化技術では、複数の触媒が一緒に使用されることが多い。原油が水素脱金属触媒、水素脱硫触媒および水素脱窒触媒と連続的に接触するような一般的な装填順序で、水素脱金属触媒、水素脱硫触媒および水素脱窒触媒が使用される。場合によっては、1つまたは2つの触媒は存在しないことがある。例えば、水素脱金属触媒および水素脱硫触媒のみが装填されているが、水素脱窒触媒は装填されていない。もちろん、これらの触媒を混合物として装填する技術が存在する。液空間速度および反応圧力は一般に、処理される材料の性質、ならびに所望の転換率および精製の深度に応じて、選択される。

30

40

【0107】

〔この第3の変形例は、第2の反応ユニットに関する、以下の好ましい実施形態を提供する〕

好ましくは、工程(31)において、第2の反応ユニットは固定床水素化分解ユニットであり；好ましくは、固定床水素化分解ユニットは、少なくとも2つの触媒が装填されており；触媒は一般に、アルミナなどの多孔質耐熱性無機酸化物を担体として含み；好ましくは、固定床水素化分解ユニットに装填されている触媒は、担体としてアルミナと、活性成分元素として第VIB族および/または第VII族からの金属元素とを含み、触媒は任意にP、Si、FおよびBから選択される少なくとも1つの補助元素をさらに含む。触

50

媒中の第ⅤⅠⅢ族および第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属元素は例えば、W、Mo、Co、Niなどであり得る。また、触媒において、活性成分は、前記の活性成分元素の酸化物および/または硫化物であり得る。特に好ましくは、工程(31)において、第2の反応ユニットは、反応物の流れ方向において前処理触媒および水素化分解触媒が連続的に装填されている。

【0108】

好ましくは、第2の反応ユニットは固定床水素化分解ユニットであり、第2の反応ユニットは、反応温度330～420、反応圧力5.0～18.0MPa、油に対する水素の体積比率500～2000、および液空間速度0.3～3.0h<sup>-1</sup>、の条件下で運転される。より好ましくは、第2の反応ユニットは、反応物の流れ方向において前処理触媒および水素化分解触媒が連続的に装填されている。

10

【0109】

好ましい実施形態によれば、工程(31)において、第2の反応ユニットは接触分解ユニットであり、接触分解ユニットは、流動接触分解ユニットである。

【0110】

〔この第3の変形例は、第4の水素化ユニットに関する、以下の好ましい実施形態を提供する〕

好ましくは、工程(13)において、第4の水素化ユニットは固定床水素化ユニットであり、第4の水素化ユニットは、反応温度200～280、反応圧力3.0～6.0MPa、油に対する水素の体積比率600～1200、および液空間速度0.5～2.5h<sup>-1</sup>、の条件下で運転される。

20

【0111】

好ましくは、工程(13)において、第4の水素化ユニットは、少なくとも2つの水素化触媒が装填されており；より好ましくは、工程(13)において、水素化触媒は、水素脱金属反応、水素脱硫反応、および水素脱炭反応からなる群から選択される少なくとも1つの反応を触媒することができる触媒であり；水素化触媒は一般に、アルミナなどの多孔質耐熱性無機酸化物を単体として含み；特に好ましくは、工程(13)において、水素化触媒は、担体としてアルミナと、活性成分元素として第ⅤⅠⅢ族および/または第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属元素とを含み、水素化触媒は、任意にP、Si、FおよびBから選択される少なくとも1つの補助元素をさらに含む。工程(13)において、水素化触媒において、第ⅤⅠⅢ族および第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属元素は例えば、W、Mo、Co、Niなどであり得る。水素化触媒において、活性成分は、前記の活性成分元素の酸化物および/または硫化物であり得る。

30

【0112】

この第3の変形例の第4の水素化ユニットに関する好ましい実施形態を以下に示す。

【0113】

スラリー油の水素化处理技術は、低圧固定床水素化处理技術である。現代の工業的な固定床重残油水素化技術を一例に挙げると、反応器または反応床層は少なくとも2つの水素化触媒を含み、重残油水素化触媒とは、重残油のアスファルテン転換、ならびに重油および残油の両方について水素脱金属、水素脱硫、水素脱窒、水素脱炭などの機能を有する複合触媒を指す。これらの触媒には一般に、アルミナなどの多孔質耐熱性無機酸化物が担体として使用され、W、Mo、Co、Niなどの第ⅤⅠⅢ族および/または第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属の酸化物または硫化物が活性成分として使用され、元素P、Si、F、Bなどの他の様々な助剤が任意に添加される。このような触媒としては、RIPPによって開発されたRDM、RCS系重残油水素脱金属触媒および脱硫触媒などがある。現在、固定床残油水素化技術では、複数の触媒と一緒に使用されることが多い。原油が水素脱金属触媒、水素脱硫触媒および水素脱窒触媒と連続的に接触するような一般的な装填順序で、水素脱金属触媒、水素脱硫触媒および水素脱窒触媒が使用される。場合によっては、1つまたは2つの触媒は存在しないことがある。例えば、水素脱金属触媒および水素脱硫触媒のみが装填されているが、水素脱窒触媒は装填されていない。もちろん、これらの触媒の混合物

40

50

を装填する技術が存在する。液空間速度および反応圧力は一般に、処理される材料の性質、ならびに所望の転換率および精製の深度に応じて、選択される。

【 0 1 1 4 】

第 3 の変形例の重油供給原料を処理する方法は、図 3 を参照して以下にさらに詳細に説明される。

【 0 1 1 5 】

図 1 に示すように、重油供給原料 1 は、溶媒脱アスファルトユニット 2 に供給され、溶媒脱アスファルト処理され、溶媒脱アスファルト処理によって脱油アスファルト 4 および脱アスファルト油 3 を提供し；脱アスファルト油 3 は、第 3 の水素化ユニット 2 9 に供給され、水素化反応し、第 3 の水素化ユニットにおいて得られた液相流出物 2 0 は、D C C ユニット 2 1 に供給され、反応し、プロピレン 2 2、L C O 2 3、H C O 2 4 およびスラリー油 2 5 を提供し、ここで、第 3 の水素化ユニットは固定床水素化ユニットであり；D C C ユニット 2 1 において得られたスラリー油 2 5 は、第 4 の水素化ユニット 2 6 に供給され、脱金属反応し、脱金属スラリー油 2 7 を提供し；芳香族含有流と、溶媒脱アスファルトユニット 2 において得られた脱油アスファルト 4 とから形成された混合供給原料 6 は、第 1 の水素化ユニット 7 に供給され、転換反応し、ここで、芳香族含有流は、D C C ユニット 2 1 において得られた L C O 2 3、D C C ユニット 2 1 において得られた H C O 2 4、第 4 の水素化ユニット 2 6 において得られた脱金属スラリー 2 7、および外部からの芳香族化合物 5 からなる群から選択される少なくとも 1 つを含み、第 1 の水素化ユニットは、固定床水素化ユニットまたは移動床水素化ユニットであり；第 1 の水素化ユニット 7 において得られた液相流出物は分離され、分離によって得られた第 1 の軽質成分 8 は、第 2 の反応ユニット 1 0 に供給され、反応し、ガソリン成分 1 3、ディーゼル成分 1 4 および B T X 供給原料成分 1 2 からなる群から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供するか、または第 1 の軽質成分 8 の少なくとも一部は D C C ユニット 2 1 に戻され、再利用され；分離によって得られた第 1 の重質成分 9 は、ディレードコーキングユニット 1 1 に供給され、反応し、コーカーガソリン 1 5、コーカーディーゼル 1 6、コーカーワックス油 1 7 および低硫黄石油コークス 1 8 からなる群から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供するか、または第 1 の重質成分 9 は低硫黄船舶燃料油成分として使用される。

【 0 1 1 6 】

第 1 の態様の技術的解決手段の第 3 の変形例における特徴の説明および / または定義は、他の態様またはその様々な変形例において異なる、またはより具体的な説明および / または定義がない限り、本発明の第 1 の態様の様々な変形例、ならびに他の態様およびその様々な変形例に適用されてもよい。同様に、本発明の第 1 の態様の様々な変形例の様々な特徴、ならびに他の様々な態様およびその様々な変形例の様々な特徴（特に、この第 3 の変形例において具体的に説明および / または定義されていない特徴）の説明および / または定義は、第 1 の態様の第 3 の変形例において異なる、またはより具体的な説明および / または定義がない限り、第 1 の態様の第 3 の変形例において使用されてもよい。

【 0 1 1 7 】

本発明はさらに、以下に記載される、第 1 の態様の技術的解決手段の第 4 の変形例を提供する。

【 0 1 1 8 】

第 4 の変形例は、第 3 の変形例と本質的には類似するが、主な違いは、D C C ユニットにおいて得られた L C O および / または H C O が、工程（ 2 ）における芳香族含有流（ 5 ）に組み込まれ、スラリー油（ 2 5 ）が工程（ 1 3 ）における第 4 の水素化ユニットに供給されず、溶媒脱アスファルトのために溶媒脱アスファルトユニットに再利用される点である。

【 0 1 1 9 】

第 1 の軽質成分を D C C ユニットに戻し再利用する場合、再利用比は 0 . 1 ~ 0 . 5 : 1 であることが好ましい。

【 0 1 2 0 】

本発明の重油供給原料を処理するための方法は、図 4 を参照して以下にさらに詳細に説明される。

【 0 1 2 1 】

図 4 に示すように、重質原油 1 は、溶媒脱アスファルトユニット 2 に供給され、溶媒脱アスファルト処理によって脱油アスファルト 4 および脱アスファルト油 3 を提供し；脱アスファルト油 3 は、第 3 の水素化ユニット 2 9 に供給され、水素化反応し、第 3 の水素化ユニットにおいて得られた液相流出物 2 0 は、D C C ユニット 2 1 に供給され、反応し、プロピレン 2 2、L C O 2 3、H C O 2 4 およびスラリー油 2 5 を提供し、ここで、第 3 の水素化ユニットは固定床水素化ユニットであり；D C C ユニット 2 1 において得られた L C O 2 3 および / または H C O 2 4、ならびに溶媒脱アスファルトユニット 2 において得られた脱アスファルトピッチ 4 は、混合され、混合供給原料 6 を形成し、第 1 の水素化ユニット 7 に供給され、転換反応し、ここで、芳香族含有流は、D C C ユニット 2 1 からの L C O 2 3、D C C ユニット 2 1 からの H C O 2 4、および外部からの芳香族炭化水素 5 からなる群から選択される少なくとも 1 つであり、第 1 の水素化ユニット 7 は、固定床水素化ユニットまたは移動床水素化ユニットであり；第 1 の水素化ユニット 7 において得られた液相流出物は分離され、分離によって得られた第 1 の軽質成分 8 は、第 2 の反応ユニット 1 0 に供給され、反応し、ガソリン成分 1 3、ディーゼル成分 1 4 および B T X 供給原料成分 1 2 からなる群から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供するか、または第 1 の軽質成分 8 の少なくとも一部は D C C ユニット 2 1 に戻され、再利用され；第 1 の重質成分 9 は、ディレードコーキングユニット 1 1 に供給され、反応し、コーカーガソリン 1 5、コーカーディーゼル 1 6、コーカーワックス油 1 7 および低硫黄石油コークス 1 8 からなる群から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供するか、または第 1 の重質成分 9 は低硫黄船舶燃料油成分として使用される。

【 0 1 2 2 】

第 1 の態様の技術的解決手段の第 4 の変形例における特徴の説明および / または定義は、他の態様またはその様々な変形例において異なる、またはより具体的な説明および / または定義がない限り、本発明の第 1 の態様の様々な変形例、ならびに他の態様およびその様々な変形例に適用されてもよい。同様に、本発明の第 1 の態様の様々な変形例の様々な特徴、ならびに他の様々な態様およびその様々な変形例の様々な特徴（特に、この第 4 の変形例において具体的に説明および / または定義されていない特徴）の説明および / または定義は、第 1 の態様の第 4 の変形例において異なる、またはより具体的な説明および / または定義がない限り、第 1 の態様の第 4 の変形例において使用されてもよい。

【 0 1 2 3 】

本発明はさらに、以下に記載される、第 1 の態様の技術的解決手段の第 5 の変形例を提供する。

【 0 1 2 4 】

第 5 の変形例は、

工程（ 1 6 ）：芳香族リッチ分留油を第 5 の反応ユニットに導入し、水素飽和させ、次いで分留し、第 2 の軽質成分および第 2 の重質成分を提供する工程であって、ここで、第 2 の軽質成分および第 2 の重質成分は 1 0 0 ~ 2 5 0 のカットポイントを有し、第 2 の重質成分における芳香族含有量は 2 0 重量 % 以上である、工程と；

第 1 ~ 第 4 の変形例のいずれか 1 つ、好ましくは第 1 の変形例の工程（ 2 ）において、第 2 の重質成分を芳香族含有流（ 5 ）に組み込む工程と、を含む。

【 0 1 2 5 】

好ましくは、第 5 の変形例の第 5 の反応ユニットにおいて実施される水素飽和反応は、部分水素飽和であり、特に好ましくは第 2 の軽質成分および第 2 の重質成分は、 1 8 0 のカットポイントを有する。

【 0 1 2 6 】

第 2 の軽質成分は、好ましくは接触分解ユニットに供給され、低級オレフィンを生成す



る。

【0127】

好ましくは、工程(16)において、第5の反応ユニットは、固定床反応器、移動床反応器、および沸騰床反応器のうちの少なくとも1つの反応器である。

【0128】

好ましくは、第5の反応ユニットは、反応温度200～420、反応圧力2～18 MPa、液空間速度0.3～10 h<sup>-1</sup>、および油に対する水素の体積比率50～5000、の条件下で運転される。より好ましくは、第5の反応ユニットは、反応温度220～400、反応圧力2～15 MPa、液空間速度0.3～5 h<sup>-1</sup>、および油に対する水素の体積比率50～4000、の条件下で運転される。

10

【0129】

この第5の変形例の第5の反応ユニットに関する好ましい実施形態を以下に示す。

【0130】

水素の存在下での芳香族リッチ分留油の部分水素飽和は一般に、芳香族リッチ分留油の部分水素飽和技術が固定床/沸騰床/移動床水素化処理技術である条件下で運転される。現代の工業的な固定床ディーゼルまたはワックス油水素化技術を一例に挙げると、反応器または反応床層は少なくとも水素化精製触媒を含む。芳香族リッチ分留油の部分水素飽和において使用される水素化生成触媒は好ましくは、良好かつ適度な水素飽和活性を有する。これにより、テトラリン様構造が、水素供与能力がより低いデカヒドロナフタレンまたはシクロアルカン構造へとさらに飽和されることを回避する。これらの触媒には一般に、アルミナまたはモレキュラーシーブなどの多孔質耐熱性無機酸化物が担体として使用され、W、Mo、Co、Niなどの第VIB族および/または第VII族からの金属の酸化物または硫化物が活性成分として使用され、元素P、Si、F、Bなどの他の様々な助剤が任意に添加される。このような触媒には、RIPPによって開発されたRS系前処理触媒などがある。RS系触媒はNiMo触媒である。

20

【0131】

第5の変形例のための第1の反応ユニットは、好ましくは中/低圧固定床水素化ユニットである。

【0132】

好ましくは、工程(2)において、第1の反応ユニットは、反応温度260～500、反応圧力2.0～20.0 MPa、好ましくは2～12 MPa、油に対する水素の体積比率100～1200、および液空間速度0.1～1.5 h<sup>-1</sup>、の条件下で運転される。液空間速度および反応圧力は、処理される材料の性質、ならびに所望の転換率および精製深度に応じて、選択される。

30

【0133】

本発明に係る芳香族リッチ分留油を処理する方法は、図5を参照して以下にさらに詳細に説明される。

【0134】

図5に示すように、芳香族リッチ分留油30は、第5の反応ユニット31に供給され、水素飽和され、続いて分留され、第2の軽質成分および第2の重質成分32を提供し；重油供給原料1は、溶媒脱アスファルトユニット2に供給され、溶媒脱アスファルト処理され、脱油アスファルト4および脱アスファルト油3を提供し；脱油アスファルト4と第2の重質成分32を含む芳香族含有流とが混合され、混合供給原料6を形成し、第1の反応ユニット7に供給され、水素化反応し、ここで、芳香族含有流は好ましくは外部からの芳香族炭化水素5も含み、第1の反応ユニットは、ミネラルリッチ前駆体材料と、水素脱金属反応、水素脱硫反応、水素脱アスファルト反応および水素脱炭反応から選択される少なくとも1つの反応を触媒することができる水素化触媒とを含み、第1の反応ユニットは固定床水素化ユニットであり；第1の反応ユニット7からの液相生成物は、分離ユニット19に供給され、分留され、第1の軽質成分8および第1の重質成分9を提供し、ここで、第1の軽質成分および第1の重質成分は240～450のカットポイントを有し；第1

40

50

の軽質成分 8 は、第 2 の反応ユニット 10 に供給され、反応し、ガソリン成分 13、ＢＴＸ 供給原料成分 12 およびディーゼル成分 14 から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供し、ここで、第 2 の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニットおよびディーゼル水素化アップグレードユニットから選択される少なくとも 1 つであり；第 1 の重質成分 9 は、ディレードコーキングユニット 11 に供給され、反応し、コーカーガソリン 15、コーカーディーゼル 16、コーカーワックス油 17 および低硫黄石油コークス 18 からなる群から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供するか；または第 1 の重質成分 9 は、低硫黄船舶燃料油成分として使用される。

【 0 1 3 5 】

第 1 の態様の技術的解決手段の第 5 の変形例における特徴の説明および / または定義は、他の態様またはその様々な変形例において異なる、またはより具体的な説明および / または定義がない限り、本発明の第 1 の態様の様々な変形例、ならびに他の態様およびその様々な変形例に適用されてもよい。同様に、本発明の第 1 の態様の様々な変形例の様々な特徴、ならびに他の様々な態様およびその様々な変形例の様々な特徴（特に、この第 5 の変形例において具体的に説明および / または定義されていない特徴）の説明および / または定義は、第 1 の態様の第 5 の変形例において異なる、またはより具体的な説明および / または定義がない限り、第 1 の態様の第 5 の変形例において使用されてもよい。

【 0 1 3 6 】

本発明はさらに、以下に記載される、第 1 の態様の技術的解決手段の第 6 の変形例を提供する。

【 0 1 3 7 】

この第 6 の変形例は、

重質原油を溶媒脱アスファルトユニットに導入し、溶媒脱アスファルト処理し、脱油アスファルトおよび脱アスファルト油を提供する工程（ 1 ）と；

脱アスファルト油を第 6 の水素化ユニットに導入し、水素化反応させ、第 6 の水素化ユニットにおいて得られた液相流出物を ＤＣＣユニットに導入し、反応させ、プロピレン、ＬＣＯ、ＨＣＯおよびスラリー油を提供する工程であって、ここで、第 6 の水素化ユニットは固定床水素化ユニットである、工程（ 14 ）と；

ＤＣＣユニットからの ＬＣＯおよび / または ＨＣＯを、工程（ 16 ）において芳香族リッチ分留油に組み込むか、また ＬＣＯおよび / または ＨＣＯを、第 5 の変形例の工程（ 16 ）において芳香族リッチ分留油として使用する、工程と、を含む。

【 0 1 3 8 】

すなわち、一実施形態において、第 6 の変形例の工程（ 1 ）は、第 3 の変形例の工程（ 1 ）について説明したものと実質的に同一の特徴を含む。

【 0 1 3 9 】

さらに、一実施形態において、第 6 の変形例の工程（ 14 ）は、第 3 の変形例の工程（ 11 ）について説明したものと実質的に同一の特徴を含む。

【 0 1 4 0 】

好ましくは、第 6 の変形例の ＤＣＣユニットは、反応温度 500 ~ 650 、触媒対油の比率 3 ~ 12、および保持時間 0.6 ~ 6 秒、の条件下で運転される。

【 0 1 4 1 】

一実施形態において、第 6 の変形例では、ＬＣＯおよび前記 ＨＣＯは 300 ~ 400 のカットポイントを有し；ＨＣＯおよびスラリー油は 400 ~ 500 のカットポイントを有することが好ましい。

【 0 1 4 2 】

一実施形態において、第 6 の変形例は、工程（ 32 ）において得られたコーカーディーゼルおよび / またはコーカーワックス油を第 5 の水素化ユニットに再利用し、水素飽和させる工程をさらに含む。

【 0 1 4 3 】

10

20

30

40

50

一実施形態において、この第6の変形例の工程(14)において、第6の水素化ユニットは、反応温度280~400、反応圧力6.0~14.0MPa、油に対する水素の体積比率600~1200、および液空間速度0.3~2.0h<sup>-1</sup>、の条件下で運転される。

【0144】

一実施形態において、この第6の変形例の工程(14)において、第6の水素化ユニットは、少なくとも2つの水素化触媒が装填されている。

【0145】

一実施形態において、この第6の変形例の工程(14)において、水素化触媒は、水素脱金属反応、水素脱硫反応、および水素脱炭反応からなる群から選択される少なくとも1つの反応を触媒することができる触媒である。

10

【0146】

一実施形態において、この第6の変形例の工程(14)において、水素化触媒は、担体としてアルミナと、活性成分元素として第VIB族および/または第VII族からの金属元素と、任意にP、Si、FおよびBから選択される少なくとも1つの補助元素とを含む。

【0147】

第6の変形例に係る重質原油および芳香族リッチ分留油を処理するための方法は、図6を参照して以下にさらに詳細に説明される。

【0148】

20

図1に示すように、重油供給原料1は、溶媒脱アスファルトユニット2に供給され、溶媒脱アスファルト処理され、脱油アスファルト4および脱アスファルト油3を提供し；脱アスファルト油3は、第6の水素化ユニット24に供給され、水素化反応し、第6の水素化ユニット24において得られた液相流出物は、DCCユニット35に供給され、反応し、プロピレン36、LCO37、HCO38およびスラリー油33を提供し；LCO37および/またはHCO38を含む芳香族リッチ分留油30は、第5の水素化ユニット31に供給され、水素飽和され、続いて分留され、第2の重質成分32および第2の軽質成分を提供し；脱油アスファルト4と第2の重質成分32を含む芳香族含有流とから形成された混合供給原料6は、第1の反応ユニット7に供給され、水素化反応し、芳香族含有流は好ましくは外部からの芳香族炭化水素5も含み、ここで、第1の反応ユニット7は、ミネラルリッチ前駆体材料と、水素脱金属反応、水素脱硫反応、水素脱アスファルト反応および水素脱炭反応から選択される少なくとも1つの反応を触媒することができる水素化触媒とを含み；第1の反応ユニット7からの液相生成物は、分離ユニット19に供給され、分留され、第1の軽質成分8および第1の重質成分9を提供し；第1の軽質成分8は、第2の反応ユニット10に供給され、反応し、ガソリン成分13、BTX供給原料成分12、ディーゼル成分14からなる群から選択される少なくとも1つの生成物を提供するか、第1の軽質成分8の少なくとも一部は、DCCユニット35に戻され、再利用され；第1の重質成分9は、ディーゼルコーキングユニット11に供給され、反応し、コーカーガソリン15、コーカーディーゼル16、コーカーワックス油17および低硫黄石油コークス18からなる群から選択される少なくとも1つの生成物を提供するか；または第1の重質成分9は、低硫黄船舶燃料油成分として使用される。

30

40

【0149】

第1の態様の技術的解決手段の第6の変形例における特徴の説明および/または定義は、他の態様またはその様々な変形例において異なる、またはより具体的な説明および/または定義がない限り、本発明の第1の態様の様々な変形例、ならびに他の態様およびその様々な変形例に適用されてもよい。同様に、本発明の第1の態様の様々な変形例の様々な特徴、ならびに他の様々な態様およびその様々な変形例の様々な特徴(特に、この第6の変形例において具体的に説明および/または定義されていない特徴)の説明および/または定義は、第1の態様の第6の変形例において異なる、またはより具体的な説明および/または定義がない限り、第1の態様の第6の変形例において使用されてもよい。

50

## 【 0 1 5 0 】

前述したように、本発明の第2の態様は、脱油アスファルトを水素化処理するためのシステムを提供し、第2の態様の第1の変形例のシステムは、

固定床水素化ユニットであり、脱油アスファルトおよび芳香族含有流の水素化反応をその中で実施するために使用される、第1の反応ユニットと；

第1の反応ユニットからの液相生成物をその中で分留するための、第1の反応ユニットと流体連通している分離ユニットと；

分離ユニットにおいて得られた第1の軽質成分をその中で反応させるための、分離ユニットと流体連通している第2の反応ユニットであって、第2の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニット、およびディーゼル水素化アップグレードユニットからなる群から選択される少なくとも1つである、第2の反応ユニットと；

10

分離ユニットから得られた第1の重質成分をその中で反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油、および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも1つの生成物を提供するための、分離ユニットと流体連通しているディレードコーキングユニットと；

分離ユニットから得られた第1の重質成分を低硫黄船舶燃料油留分としてシステムから排出するための、分離ユニットと流体連通している排出口と、

を含む。

## 【 0 1 5 1 】

好ましくは、ディレードコーキングユニットは、ディレードコーキングユニットにおいて得られたコーカーワックス油および/またはコーカーワックス油を、第1の反応ユニットに戻し、再利用するために、第1の反応ユニットと流体連通している。

20

## 【 0 1 5 2 】

好ましくは、本システムは溶媒脱アスファルトユニットをさらに含み、本システムは、その中にある重油供給原料の溶媒脱アスファルト処理後に得られた脱油アスファルトを第1の反応ユニットに導入するために使用される、第1の反応ユニットと流体連通している溶媒脱アスファルトユニットをさらに含む。

## 【 0 1 5 3 】

好ましい実施形態によれば、本発明のシステムにおいて、第2の反応ユニットは水素化分解ユニットである。

30

## 【 0 1 5 4 】

別の好ましい実施形態によれば、本発明のシステムにおいて、第2の反応ユニットは接触分解ユニットであり、接触分解ユニットは流動接触分解ユニットである。

## 【 0 1 5 5 】

別の好ましい実施形態によれば、本発明のシステムにおいて、第2の反応ユニットは、ディーゼル水素化アップグレードユニットである。

## 【 0 1 5 6 】

本発明はさらに、以下の第2の態様の第2の変形例を提供する：

この第2の変形例において、システムは、

移動床 - 固定床水素化複合ユニットまたは移動床水素化ユニットであり、脱油アスファルトおよび芳香族含有流の水素化反応を実施するための、第1の反応ユニットと；

40

第1の反応ユニットからの液相生成物をその中で分留するための、第1の反応ユニットと流体連通している分離ユニットと；

分離ユニットにおいて得られた第1の軽質成分をその中で反応させるための、分離ユニットと流体連通している第2の反応ユニットであって、第2の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニット、およびディーゼル水素化アップグレードユニットからなる群から選択される少なくとも1つである、第2の反応ユニットと；

分離ユニットから得られた第1の重質成分をその中で反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油、および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも1つの生成物を提供するための、分離ユニットと流体連通しているディ

50

レードコーキングユニットと；

分離ユニットから得られた第１の重質成分を低硫黄船舶燃料油留分としてシステムから排出するための、分離ユニットと流体連通している排出口と、  
を含む。

【０１５７】

好ましくは、ディレードコーキングユニットは、ディレードコーキングユニットにおいて得られたコーカーワックス油および／またはコーカーワックス油を、第１の反応ユニットに戻し、再利用するために、第１の反応ユニットと流体連通している。

【０１５８】

好ましくは、本システムは、その中にある重油供給原料の溶媒脱アスファルト処理後に得られた脱油アスファルトを第１の反応ユニットに導入するために使用される、第１の反応ユニットと流体連通している溶媒脱アスファルトユニットをさらに含む。

【０１５９】

好ましい実施形態によれば、本発明のシステムにおいて、第２の反応ユニットは水素化分解ユニットである。

【０１６０】

別の好ましい実施形態によれば、本発明のシステムにおいて、第２の反応ユニットは接触分解ユニットであり、接触分解ユニットは流動接触分解ユニットである。

【０１６１】

別の好ましい実施形態によれば、本発明のシステムにおいて、第２の反応ユニットは、ディーゼル水素化アップグレードユニットである。

【０１６２】

本発明はさらに、以下に記載される、第２の態様の第３の変形例を提供する。

【０１６３】

第３の変形例において、溶媒脱アスファルトユニットは、重質原油をその中で溶媒脱アスファルト処理に供し、脱油アスファルトおよび脱アスファルト油を提供するために使用され；

溶媒脱アスファルトユニットと流体連通している第３の水素化ユニットであって、第３の水素化ユニットは、溶媒脱アスファルトユニットからの脱アスファルト油をその中で水素化反応に供するための固定床水素化ユニットである、第３の水素化ユニットと；

第３の水素化ユニットにおいて得られた液相流出物をその中で反応させ、プロピレン、ＬＣＯ、ＨＣＯおよびスラリー油を提供するための、第３の水素化ユニットと流体連通しているＤＣＣユニットと；

ＤＣＣユニットにおいて得られたスラリー油をその中で脱金属反応に供し、脱金属スラリーを提供するための、ＤＣＣユニットと流体連通している第４の水素化ユニットと；

固定床水素化ユニットまたは移動床水素化ユニットのいずれかである第１の水素化ユニットであって、第１の水素化ユニットは、第４の水素化ユニットからの脱金属スラリー油および／またはＤＣＣユニットからのスラリー油と溶媒脱アスファルトユニットからの脱油アスファルトとの転換反応をその中で実施するために、ＤＣＣユニット、第４の水素化ユニット、および溶媒脱アスファルトユニットと流体連通している、第１の水素化ユニットと；

第１の水素化ユニットからの液相流出物をその中で分留するための、第１の水素化ユニットおよびＤＣＣユニットそれぞれと流体連通している分離ユニットであって、分離ユニットにおいて得られた第１の軽質成分をＤＣＣユニットに戻し、再利用することができる、分離ユニットと；

分離ユニットにおいて得られた第１の軽質成分をその中で反応させるための、分離ユニットと流体連通している第２の反応ユニットであって、第２の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニット、およびディーゼル水素化アップグレードユニットからなる群から選択される少なくとも１つである、第２の反応ユニットと；

分離ユニットから得られた第１の重質成分をその中で反応させ、コーカーガソリン、コ

10

20

30

40

50

ーカーディーゼル、コーカーワックス油、および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも1つの生成物を提供するための、分離ユニットと流体連通しているディレードコーキングユニットと；

分離ユニットから得られた第1の重質成分を低硫黄船舶燃料油留分としてシステムから排出するための、分離ユニットと流体連通している排出口と。

【0164】

好ましくは、ディレードコーキングユニットは、ディレードコーキングユニットにおいて得られたコーカーディーゼルおよび/またはコーカーワックス油を、第1の水素化ユニットに戻し、再利用するために、第1の水素化ユニットと流体連通している。

【0165】

本発明はさらに、以下に記載される、第2の態様の技術的解決手段の第4の変形例を提供する。

【0166】

この第4の変形例において、システムは、

溶媒脱アスファルトユニット中の重質原油を溶媒脱アスファルト処理し、脱油アスファルトおよび脱アスファルト油を提供するために使用される、溶媒脱アスファルトユニットと；

溶媒脱アスファルトユニットと流体連通している第3の水素化ユニットであって、第3の水素化ユニットは、溶媒脱アスファルトユニットからの脱アスファルト油をその中で水素化反応させるための固定床水素化ユニットである、第3の水素化ユニットと；

第3の水素化ユニットにおいて得られた液相流出物をその中で反応させ、プロピレン、 $\text{LCO}$ 、 $\text{HCO}$ およびスラリー油を提供するための、第3の水素化ユニットと流体連通している $\text{DCC}$ ユニットと；

固定床水素化ユニットまたは移動床水素化ユニットのいずれかである第1の水素化ユニットであって、第1の水素化ユニットは、 $\text{DCC}$ ユニットからの $\text{LCO}$ および/または $\text{HCO}$ と溶媒脱アスファルトユニットからの脱アスファルトピッチとの転換反応をその中で実施するために、 $\text{DCC}$ ユニットおよび溶媒脱アスファルトユニットと流体連通している、第1の水素化ユニットと；

第1の水素化ユニットからの液相流出物をその中で分留するための、第1の水素化ユニットおよび $\text{DCC}$ ユニットそれぞれと流体連通している分離ユニットであって、分離ユニットにおいて得られた第1の軽質成分を $\text{DCC}$ ユニットに戻し、再利用することができる、分離ユニットと；

分離ユニットにおいて得られた第1の軽質成分をその中で反応させ、ガソリン留分、ディーゼル留分、および $\text{BTX}$ 供給原料成分からなる群から選択される少なくとも1つの生成物を提供するための、分離ユニットと流体連通している第2の反応ユニットと；

分離ユニットから得られた第1の重質成分をその中で反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油、および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも1つの生成物を提供するための、分離ユニットと流体連通しているディレードコーキングユニットと；

分離ユニットから得られた第1の重質成分を低硫黄船舶燃料油留分としてシステムから排出するための、分離ユニットと流体連通している排出口と、を含む。

【0167】

好ましくは、 $\text{DCC}$ ユニットは、 $\text{DCC}$ ユニットから得られたスラリーを溶媒脱アスファルトユニットに戻し、再利用して、溶媒脱アスファルトするために、溶媒脱アスファルトユニットと流体連通している。

【0168】

本発明はさらに、以下に記載される、第2の態様の技術的解決手段の第5の変形例を提供する。

【0169】

10

20

30

40

50

この第 5 の変形例において、システムは、

芳香族リッチ分留油を水素飽和および分留し、第 2 の軽質成分および第 2 の重質成分を提供するための、第 5 の反応ユニットと；

脱油アスファルトおよび第 5 の反応ユニットからの第 2 の重質成分を含む芳香族含有流をその中で水素化反応させるための、第 5 の反応ユニットと流体連通している固定床水素化ユニットである第 1 の反応ユニットと；

第 1 の反応ユニットからの液相生成物をその中で分留するための、第 1 の反応ユニットと流体連通している分離ユニットと；

分離ユニットにおいて得られた第 1 の軽質成分をその中で反応させるための、分離ユニットと流体連通している第 2 の反応ユニットであって、第 2 の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニット、およびディーゼル水素化アップグレードユニットからなる群から選択される少なくとも 1 つである、第 2 の反応ユニットと；

10

分離ユニットから得られた第 1 の重質成分をその中で反応させ、コークーガソリン、コークーディーゼル、コークーワックス油、および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも 1 つの生成物を提供するための、分離ユニットと流体連通しているディレードコーキングユニットと；

分離ユニットから得られた第 1 の重質成分を低硫黄船舶燃料油留分としてシステムから排出するための、分離ユニットと流体連通している排出口と、

を含む。

【 0 1 7 0 】

20

好ましくは、ディレードコーキングユニットは、ディレードコーキングユニットにおいて得られたコークーディーゼルおよび/またはコークーワックス油を、芳香族含有流の少なくとも一部として、第 1 の反応ユニットに戻し、再利用するために、第 1 の反応ユニットと流体連通している。

【 0 1 7 1 】

好ましくは、システムは、第 1 の反応ユニットと流体連通しており、その中にある重油供給原料を溶媒脱アスファルトし、溶媒脱アスファルト後に得られた脱油アスファルトを第 1 の反応ユニットに導入するために使用される、溶媒脱アスファルトユニットをさらに含む。

【 0 1 7 2 】

30

好ましい実施形態によれば、本発明のシステムにおいて、第 2 の反応ユニットは水素化分解ユニットである。

【 0 1 7 3 】

別の好ましい実施形態によれば、本発明のシステムにおいて、第 2 の反応ユニットは接触分解ユニットであり、接触分解ユニットは流動接触分解ユニットである。

【 0 1 7 4 】

別の好ましい実施形態によれば、本発明のシステムにおいて、第 2 の反応ユニットは、ディーゼル水素化アップグレードユニットである。

【 0 1 7 5 】

本発明はさらに、以下に記載される、第 2 の態様の技術的解決手段の第 6 の変形例を提供する。

40

【 0 1 7 6 】

この第 6 の変形例において、システムは、

溶媒脱アスファルトユニット中の重質原油を溶媒脱アスファルト処理し、脱油アスファルトおよび脱アスファルト油を提供するために使用される、溶媒脱アスファルトユニットと；

溶媒脱アスファルトユニットと流体連通している第 6 の水素化ユニットであって、第 6 の水素化ユニットは、溶媒脱アスファルトユニットからの脱アスファルト油をその中で水素化反応させるための固定床水素化ユニットである、第 6 の水素化ユニットと；

第 6 の水素化ユニットにおいて得られた液相流出物をその中で反応させ、プロピレン、

50

LCO、HCOおよびスラリー油を提供するための、第6の水素化ユニットと流体連通しているDCCユニットと；

LCOおよび/またはHCOを含む芳香族リッチ分留油をその中で水素飽和および分留し、第2の軽質成分および第2の重質成分を提供するための、DCCユニットと流体連通している第5の水素ユニットと；

溶媒脱アスファルトユニットからの脱アスファルトピッチ、および第5の水素化ユニットからの第2の重質成分を含む芳香族含有流を水素化反応させるための、第5の水素化ユニットおよび溶媒脱アスファルトユニットそれぞれと流体連通している固定床水素化ユニットである、第1の反応ユニットと；

分離ユニットにおいて得られた第1の軽質成分をDCCユニットに戻し、再利用することができる、第1の反応ユニットからの液相生成物をその中で分留するための、第1の反応ユニットおよびDCCユニットそれぞれと流体連通している分離ユニットと；

10

分離ユニットにおいて得られた第1の軽質成分をその中で反応させるための、分離ユニットと流体連通している第2の反応ユニットであって、第2の反応ユニットは、水素化分解ユニット、接触分解ユニット、およびディーゼル水素化アップグレードユニットからなる群から選択される少なくとも1つである、第2の反応ユニットと；

分離ユニットから得られた第1の重質成分をその中で反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼル、コーカーワックス油、および低硫黄石油コークスからなる群から選択される少なくとも1つの生成物を提供するための、分離ユニットと流体連通しているディレードコーキングユニットと；

20

分離ユニットから得られた第1の重質成分を低硫黄船舶燃料油留分としてシステムから排出するための、分離ユニットと流体連通している排出口と、を含む。

#### 【0177】

好ましくは、ディレードコーキングユニットは、ディレードコーキングユニットにおいて得られたコーカーディーゼルおよび/またはコーカーワックス油を、第5の水素化ユニットに戻し、再利用するために、第1の反応ユニットと流体連通している。

#### 【0178】

好ましい実施形態によれば、本発明のシステムにおいて、第2の反応ユニットは水素化分解ユニットである。

30

#### 【0179】

別の好ましい実施形態によれば、本発明のシステムにおいて、第2の反応ユニットは接触分解ユニットであり、接触分解ユニットは流動接触分解ユニットである。

#### 【0180】

別の好ましい実施形態によれば、本発明のシステムにおいて、第2の反応ユニットは、ディーゼル水素化アップグレードユニットである。

#### 【0181】

本発明の好ましい実施形態を使用すると、従来技術と比較して、本発明は、溶媒脱アスファルト、重油水素化、水素化分解もしくは接触分解またはコーキングなどの方法の有効な組み合わせを採用し、その結果、軽質石油留分が高効率で利用されるだけでなく、低い値を有するDOAが、環境保護要件を満たす低硫黄船舶燃料成分および低硫黄石油コークス供給原料に転換され、それによって、重質石油資源の高効率、環境保護的かつ包括的な利用を実現する。

40

#### 【0182】

以下、本発明を実施例して詳細に説明する。以下の実施例は特に断らない限り、図1に示す工程の流れを用いて行った。

#### 【0183】

以下の実施例の表2の結果は特に断らない限り、装置を100時間連続で運転したときの、25時間毎の試料採取試験から得られた結果の平均値であった。

#### 【0184】

50



接触分解触媒 MLC - 500、RS - 2100 水素化精製触媒、RHC - 131 水素化分解触媒、RG - 30B、RDM - 33B および RCS - 31 はすべて、SINOPEC CATALYST CO., LTD. CHANGLING DIVISION 製の触媒であった。

【0185】

それぞれの実施例で使用した芳香族リッチ分留油の特性を表 6 に示した。

【0186】

下記における常温とは、 $25 \pm 3$  であった。

【0187】

〔実施例 I - A〕

ミネラルリッチ前駆体材料 1 の調製：SINOPEC CATALYST CO., LTD. CHANGLING DIVISION 製の RPB 110 擬ペーマイト 2000 g を使用し、うち 1000 g を 550 で 2 時間処理してアルミナ約 700 g を得て、アルミナ約 700 g と残りの擬ペーマイト 1000 g とをよく混合した。次いでセスバニア粉末 40 g、クエン酸約 20 g を加え、脱イオン水 2200 g を加え、混合物を混練してストリップ状に押出成形し、300 で 3 時間乾燥して約 1730 g の担体を得て、これに Mo と Ni とを含む溶液 2100 mL を加えて飽和含浸させた。ここで、溶液中の Mo 含有量は  $\text{MoO}_3$  として計算して 5.5 重量%であり、Ni 含有量は NiO として計算して 1.5 重量%であり、30 分含浸後、180 で 4 時間処理して、ミネラルリッチ前駆体材料 1 を得た。特性を表 I - 5 に示す。

【0188】

ミネラルリッチ前駆体材料 2 の調製：SINOPEC CATALYST CO., LTD. CHANGLING DIVISION 製の RPB 110 擬ペーマイト 2000 g を使用し、セスバニア粉末 30 g、クエン酸 30 g を加え、脱イオン水 2400 g を加え、混合物を混練してストリップ状に押出成形し、120 で 5 時間乾燥して約 2040 g の担体を得て、これに Mo と Ni とを含む溶液 2200 mL を加えて飽和含浸させた。ここで、溶液中の Mo 含有量は  $\text{MoO}_3$  として計算して 7.5 重量%、Ni 含有量は NiO として計算して 1.7 重量%であり、30 分含浸後、200 で 3 時間処理して、ミネラルリッチ前駆体材料 2 を得た。特性を表 I - 5 に示す。

【0189】

ミネラルリッチ前駆体材料 3 の調製：市販のシリカ 2000 g を使用し、セスバニア粉末 30 g、水酸化ナトリウム 30 g を加え、脱イオン水 2400 g を加え、混合物を混練してストリップ状に押出成形し、120 で 5 時間乾燥して担体を得て、これに Mo と Ni とを含む溶液 2200 mL を加えて飽和含浸させた。ここで、溶液中の Mo 含有量は  $\text{MoO}_3$  として計算して 4.5 重量%、Ni 含有量は NiO として計算して 1.0 重量%であり、30 分含浸後、200 で 3 時間処理して、ミネラルリッチ前駆体材料 3 を得た。特性を表 I - 5 に示す。

【0190】

〔実施例 I - B〕

溶媒脱アスファルトは供給原料として中東産の真空残渣を使用することによって実施され、溶媒はブタン（75 重量%のブタン含有量）を主に含み、少量のプロパンおよびペンタンを含む炭化水素混合物であり、溶媒脱アスファルトは 120 で実施され、溶媒：真空残渣 = 1.5 : 1（重量比率）であり、収率 68.1 重量%で脱アスファルト油（DAO）が生じ、収率 31.9 重量%で脱油アスファルト（DOA）が生じた。

【0191】

〔実施例 I - 1〕

供給原料：実施例 I - B の DOA を 1 : 10 の重量比率で LCO と混合し、ここで混合供給原料は室温で液体であり、混合供給原料の特性を表 I - 1 に示した。

【0192】

第 1 の反応ユニット：混合供給原料を中規模固定床重油水素化処理装置で試験した。反応物の流れ方向に従って、RG - 30B 保護触媒、ミネラルリッチ前駆体材料 1、ミネラルリッチ前駆体材料 2、RDM - 33B 残油脱金属および脱硫遷移触媒、ならびに RCS

10

20

30

40

50

- 3 1 脱硫触媒を、以下の体積比で第 1 の反応ユニットの反応器に連続的に装填した：R G - 3 0 B : ミネラルリッチ前駆体材料 1 : ミネラルリッチ前駆体材料 2 : R D M - 3 3 B : R C S - 3 1 = 6 : 3 0 : 3 0 : 1 4 : 2 0 。固定床重油水素化処理は、温度 3 8 0 、反応圧力 1 6 M P a 、液空間速度 0 . 1 8 h <sup>-1</sup> 、水素 / 油比 ( 体積比 ) 1 0 0 0 : 1 の条件下で行った。混合供給原料を固定床水素化処理した後の生成物の特性を表 I - 2 に示した。

【 0 1 9 3 】

分離：固定床重油水素化処理から得られた液相生成物を分留し、3 3 5 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I - 3 に示した。

【 0 1 9 4 】

第 2 の反応ユニット：第 1 の軽質成分について、固定床水素化分解装置で 3 3 5 未満の温度で水素化分解試験を実施した。触媒の装填比は以下の通りであった：R S - 2 1 0 0 : R H C - 1 3 1 = 4 0 : 6 0 ( V / V ) 。水素化分解処理は、精製部温度 3 7 0 、分解部温度 3 8 5 、反応圧力 7 M P a 、液空間速度 2 . 0 h <sup>-1</sup> 、水素 / 油の体積比 1 2 0 0 : 1 の条件下で行った。得られた水素化分解ガソリン生成物の特性を表 I - 4 に示した。

【 0 1 9 5 】

〔 実施例 I - 2 〕

供給原料：実施例 I - B の D O A を 5 : 1 0 の重量比率で H C O と混合し、ここで混合供給原料は室温で液体であり、混合供給原料の特性を表 I - 1 に示した。

【 0 1 9 6 】

触媒の装填および処理条件は実施例 I - 1 の固定床重油水素化処理と同様であり、水素化処理後の生成物の特性を表 I - 2 に示した。

【 0 1 9 7 】

分離：固定床残油水素化処理から得られた液相生成物を分留し、3 7 8 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I - 3 に示した。

【 0 1 9 8 】

第 2 の反応ユニット：第 1 の軽質成分について、3 7 8 未満の温度で、固定床水素化分解装置で試験を行った。触媒および試験条件は、実施例 I - 1 における 3 3 5 未満での第 1 の軽質成分の水素化分解試験と同様であり、水素化分解生成物を得て、その特性を表 I - 4 に示した。

【 0 1 9 9 】

〔 実施例 I - 3 〕

供給原料：実施例 I - B の D O A を 1 0 : 1 0 の重量比率で L C O と混合し、ここで混合供給原料は室温で液体であり、混合供給原料の特性を表 I - 1 に示した。

【 0 2 0 0 】

第 1 の反応ユニット：混合供給原料を中規模固定床重油水素化処理装置で試験した。触媒の装填および処理条件は実施例 I - 1 の固定床重油水素化処理と同様であり、水素化処理後の生成物の特性を表 I - 2 に示した。

【 0 2 0 1 】

分離：固定床重油水素化処理から得られた液相生成物を分留し、3 5 0 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I - 3 に示した。

【 0 2 0 2 】

第 2 の反応ユニット：第 1 の軽質成分について、3 5 0 未満の温度で、固定床水素化分解装置で試験を行った。触媒および試験条件は、実施例 I - 1 における 3 3 5 未満での第 1 の軽質成分の水素化分解試験と同様であり、水素化分解生成物を得て、その特性を表 I - 4 に示した。

【 0 2 0 3 】

〔 実施例 I - 4 〕

供給原料：実施例 I - B の D O A を 1 0 : 1 5 の重量比率でコールタールと混合し、こ

10

20

30

40

50

ここで混合供給原料は室温で液体であり、混合供給原料の特性を表 I - 1 に示した。

【 0 2 0 4 】

第 1 の反応ユニット：混合供給原料を中規模固定床重油水素化処理装置で試験した。触媒の装填および処理条件は実施例 I - 1 の固定床重油水素化処理と同様であり、水素化処理後の生成物の特性を表 I - 2 に示した。

【 0 2 0 5 】

分離：固定床重油水素化処理から得られた液相生成物を分留し、355 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I - 3 に示した。

【 0 2 0 6 】

第 2 の反応ユニット：第 1 の軽質成分について、355 未満の温度で、固定床水素化分解装置で試験を行った。触媒および試験条件は、実施例 I - 1 における 335 未満での第 1 の軽質成分の水素化分解試験と同様であり、水素化分解生成物を得て、その特性を表 I - 4 に示した。

10

【 0 2 0 7 】

〔実施例 I - 5〕

以下の点を除き、実施例 I - 3 と同様の方法を使用した：

第 1 の反応ユニット：本実施例では、固定床重油水素化処理の温度は 395 であった。反応物の流れ方向に従って、RG - 30B 保護触媒、ミネラルリッチ前駆体材料 1、および RCS - 31 脱硫触媒を、以下の体積比で第 1 の反応ユニットの反応器に装填した：RG - 30B：ミネラルリッチ前駆体材料 1：RCS - 31 = 7：65：28。

20

【 0 2 0 8 】

他の条件は実施例 I - 3 と同一であった。

【 0 2 0 9 】

得られた第 1 の重質成分の 350 超での主な物理化学的特性を表 I - 3 に示した。

【 0 2 1 0 】

〔実施例 I - 6〕

実施例 I - B の DOA を 10：10 の重量比率で LCO と混合し、ここで、混合供給原料は室温で液体であり、混合供給原料の特性を表 I - 1 に示した。

【 0 2 1 1 】

触媒の装填および固定床重油水素化処理の条件は、実施例 I - 3 と同様とした。

30

【 0 2 1 2 】

30 日毎に固定床の反応温度を 3 上昇させ、水素化試験の運転 300 日後に運転を停止した。水素化によって生成した油は、0.46 ~ 0.50 % の硫黄の重量分率および 10 ~ 15  $\mu\text{g/g}$  のバナジウムの含有量を有していた。

【 0 2 1 3 】

反応器に最初に装填されたミネラルリッチ前駆体材料 1 およびミネラルリッチ前駆体材料 2 は反応後、V リッチ材料 1 および V リッチ材料 2 となった。V リッチ材料 1 および V リッチ材料 2 は、焼成分析後にそれぞれ 55 重量% および 45 重量% の V 含有量を有した。したがって、これらは、高価値の  $\text{V}_2\text{O}_5$  を調製するための高品質材料であった。

【 0 2 1 4 】

40

〔実施例 I - 7〕

実施例 I - 3 からの 350 以上の温度での第 1 の重質成分をコーキング処理のためのディレードコーキングユニットに供給し、このディレードコーキングユニットを反応温度 490 および保持時間 1.5 時間の条件で運転した。

【 0 2 1 5 】

低硫黄石油コークスを 28.7 重量% の収率で得て、石油コークス中の硫黄の重量分率は 2.7 % であった。

【 0 2 1 6 】

〔実施例 I - 8〕

触媒が接触分解触媒 MLC - 500 である小規模接触分解固定流動床試験装置において

50

、実施例Ⅰ - 3からの350 未満の温度での第1の軽質成分について接触分解試験を実施し、流動触媒ユニットを、反応温度540 、触媒対油の比率6、および保持時間3秒の条件で運転した。

【0217】

その結果、収率55.2重量%で生成物のガソリンが得られ、そのRONオクタン価は95.8であった。

【0218】

〔実施例Ⅰ - 9〕

供給原料：混合供給原料は実施例Ⅰ - 3と同一であった。

【0219】

第1の反応ユニット：触媒の装填が異なったことを除いて、実施例Ⅰ - 3と同様である。本実施例では、反応物の流れ方向に従って、RG - 30B：ミネラルリッチ前駆体材料1：ミネラルリッチ前駆体材料2 = 5：60：35 (V/V)を連続的に装填した。固定床重油水素化処理の条件は、実施例Ⅰ - 3と同一であった。

【0220】

30日毎に固定床の反応温度を3 上昇させ、水素化試験の運転330日後に運転を停止した。水素化によって生成した油は、硫黄の重量分率が0.55~0.65%、バナジウムの含有量が4~7 μg/gであった。

【0221】

反応器に最初に装填されたミネラルリッチ前駆体材料1およびミネラルリッチ前駆体材料2は反応後、Vリッチ材料1およびVリッチ材料2となった。Vリッチ材料1およびVリッチ材料2は、焼成分析後にそれぞれ58重量%および47重量%のV含有量を有した。したがって、これらは、高価値のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を調製するための高品質材料であった。

【0222】

〔実施例Ⅰ - 10〕

供給原料：混合供給原料は実施例Ⅰ - 3と同一であった。

【0223】

第1の反応ユニット：触媒の装填が異なったことを除いて、実施例Ⅰ - 3と同様である。本実施例では、反応物の流れ方向に従って、RG - 30B：ミネラルリッチ前駆体材料1： = 10：90 (V/V)を連続的に装填した。固定床重油水素化処理の条件は、実施例Ⅰ - 3と同一であった。

【0224】

30日毎に固定床の反応温度を3 上昇させ、水素化試験の運転300日後に運転を停止した。水素化によって生成した油は、硫黄の重量分率が0.56~0.68%、バナジウムの含有量が2~4 μg/gであった。

【0225】

最初に反応器に装填されたミネラルリッチ前駆体材料1は焼成分析後に61重量%のV含有量を有するVリッチ材料1となり、したがって、高価値のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を調製するための高品質材料であった。

【0226】

〔実施例Ⅰ - 11〕

供給原料：実施例Ⅰ - BのDOAをLCOおよびコールタールII (実施例Ⅰ - 7から入手)と15：5：5の重量比率で混合し、ここで混合供給原料は室温で液体であり、混合供給原料の特性を表Ⅰ - 1に示した。

【0227】

第1の反応ユニット：混合供給原料を中規模固定床重油水素化処理装置で試験した。触媒の装填および処理条件は実施例Ⅰ - 1の固定床重油水素化処理と同様であり、水素化処理後の生成物の特性を表Ⅰ - 2に示した。

【0228】

分離：固定床重油水素化処理から得られた液相生成物を分留し、355 以上の温度で

10

20

30

40

50

の第 1 の重質成分の特性を表 I - 3 に示した。

【 0 2 2 9 】

第 2 の反応ユニット：第 1 の軽質成分について、3 5 5 未満の温度で、固定床水素化分解装置で試験を行った。触媒および試験条件は、実施例 I - 1 における 3 3 5 未満での第 1 の軽質成分の水素化分解試験と同様であり、水素化分解生成物を得て、その特性を表 I - 4 に示した。

【 0 2 3 0 】

〔実施例 I - 1 2 〕

供給原料：実施例 I - B の D O A を、1 : 1 0 の重量比率で Q Y 1 と混合し、ここで混合供給原料は室温で液体であり、混合供給原料の特性を表 I - 1 に示した。

10

【 0 2 3 1 】

第 1 の反応ユニット：混合供給原料を中規模固定床重油水素化处理装置で試験した。触媒の装填および処理条件は実施例 I - 1 の固定床重油水素化处理と同様であり、水素化处理後の生成物の特性を表 I - 2 に示した。

【 0 2 3 2 】

分離：固定床重油水素化处理から得られた液相生成物を分留し、3 5 0 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I - 3 に示した。

【 0 2 3 3 】

第 2 の反応ユニット：第 1 の軽質成分について、3 5 0 未満の温度で、固定床水素化分解装置で試験を行った。触媒および試験条件は、実施例 I - 1 における 3 3 5 未満での第 1 の軽質成分の水素化分解試験と同様であり、水素化分解生成物を得て、その特性を表 I - 4 に示した。

20

【 0 2 3 4 】

〔実施例 I - 1 3 〕

供給原料：実施例 I - B の D O A を、2 : 1 0 の重量比率で Q Y 2 と混合し、ここで混合供給原料は室温で液体であり、混合供給原料の特性を表 I - 1 に示した。

【 0 2 3 5 】

第 1 の反応ユニット：混合供給原料を中規模固定床重油水素化处理装置で試験した。触媒の装填および処理条件は実施例 I - 1 の固定床重油水素化处理と同様であり、水素化处理後の生成物の特性を表 I - 2 に示した。

30

【 0 2 3 6 】

分離：固定床重油水素化处理から得られた液相生成物を分留し、3 3 5 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I - 3 に示した。

【 0 2 3 7 】

第 2 の反応ユニット：第 1 の軽質成分について、3 3 5 未満の温度で、固定床水素化分解装置で試験を行った。触媒および試験条件は、実施例 I - 1 における 3 3 5 未満での第 1 の軽質成分の水素化分解試験と同様であり、水素化分解生成物を得て、その特性を表 I - 4 に示した。

【 0 2 3 8 】

〔実施例 I - 1 4 〕

供給原料：混合供給原料は実施例 I - 1 と同一であった。

40

【 0 2 3 9 】

第 1 の反応ユニット：触媒の装填が異なったことを除いて、実施例 I - 1 と同様である。本実施例では、反応物の流れ方向に従って、R G - 3 0 B 保護触媒、ミネラルリッチ前駆体材料 1、R D M - 3 3 B 残油脱金属および脱硫遷移触媒、ならびに R C S - 3 1 脱硫触媒を、以下の体積比で第 1 の反応ユニットの反応器に連続的に装填した：R G - 3 0 B : ミネラルリッチ前駆体材料 1 : R D M - 3 3 B : R C S - 3 1 = 6 : 6 0 : 1 4 : 2 0。

【 0 2 4 0 】

他の条件は実施例 I - 1 と同一であった。

【 0 2 4 1 】

50

混合供給原料を固定床水素化処理した後、生成物の特性を表 I - 2 に示した。

【 0 2 4 2 】

固定床重油水素化処理から得られた液相生成物を分留し、335 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I - 3 に示した。

【 0 2 4 3 】

〔実施例 I - 1 5 〕

供給原料：混合供給原料は、実施例 I - 1 と同一であった。

【 0 2 4 4 】

第 1 の反応ユニット：触媒の装填が異なったことを除いて、実施例 I - 1 と同様であった。本実施例では、反応物の流れ方向に従って、第 1 の反応ユニットの反応器に、最初にミネラルリッチ前駆体材料 2 を装填し、続いて、ミネラルリッチ前駆体材料 1 を装填した。

【 0 2 4 5 】

反応物の流れ方向に従って、R G - 3 0 B 保護触媒、ミネラルリッチ前駆体材料 2、ミネラルリッチ前駆体材料 1、R D M - 3 3 B 残油脱金属および脱硫遷移触媒、ならびに R C S - 3 1 脱硫触媒を、以下の体積比で、第 1 の反応ユニットの反応器に装填した：R G - 3 0 B : ミネラルリッチ前駆体材料 2 : ミネラルリッチ前駆体材料 1 : R D M - 3 3 B : R C S - 3 1 = 6 : 3 0 : 3 0 : 1 4 : 2 0。

【 0 2 4 6 】

他の条件は実施例 I - 1 と同一であった。

【 0 2 4 7 】

混合供給原料を固定床水素化処理した後、生成物の特性を表 I - 2 に示した。

【 0 2 4 8 】

固定床重油水素化処理から得られた液相生成物を分留し、335 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I - 3 に示した。

【 0 2 4 9 】

〔実施例 I - 1 6 〕

供給原料：混合供給原料は、実施例 I - 1 と同一であった。

【 0 2 5 0 】

第 1 の反応ユニット：触媒の装填が異なったことを除いて、実施例 I - 1 と同様である。本実施例では、反応物の流れ方向に従って、R G - 3 0 B 保護触媒、R D M - 3 3 B 残油脱金属および脱硫遷移触媒、ならびに R C S - 3 1 脱硫触媒を、R G - 3 0 B : R D M - 3 3 B : R C S - 3 1 = 1 0 : 4 0 : 5 0 の体積比で、第 1 の反応ユニットの反応器に連続的に装填した。

【 0 2 5 1 】

他の条件は実施例 I - 1 と同一であった。

【 0 2 5 2 】

混合供給原料を固定床水素化処理した後、生成物の特性を表 I - 2 に示した。

【 0 2 5 3 】

固定床重油水素化処理から得られた液相生成物を分留し、335 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I - 3 に示した。

【 0 2 5 4 】

〔実施例 I - 1 7 〕

供給原料：混合供給原料は、実施例 I - 1 と同一であった。

【 0 2 5 5 】

第 1 の反応ユニット：触媒の装填が異なったことを除いて、実施例 I - 1 と同様である。本実施例では、反応物の流れ方向に従って、R G - 3 0 B 保護触媒、ミネラルリッチ前駆体材料 3、ミネラルリッチ前駆体材料 2、R D M - 3 3 B 残油脱金属および脱硫遷移触媒、ならびに R C S - 3 1 脱硫触媒を、以下の体積比で、第 1 の反応ユニットの反応器に連続的に装填した：R G - 3 0 B : ミネラルリッチ前駆体材料 3 : ミネラルリッチ前駆体材料 2 : R D M - 3 3 B : R C S - 3 1 = 6 : 3 0 : 3 0 : 1 4 : 2 0。

## 【 0 2 5 6 】

他の条件は実施例 I - 1 と同一であった。

## 【 0 2 5 7 】

混合供給原料を固定床水素化処理した後、生成物の特性を表 I - 2 に示した。

## 【 0 2 5 8 】

固定床重油水素化処理から得られた液相生成物を分留し、335 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I - 3 に示した。

## 【 0 2 5 9 】

〔比較例 I - 1 〕

供給原料：実施例 I - B の DOA を QY 3 と 3 : 1 0 の重量比率で混合したところ、DOA は 1 0 0 で完全には溶解できず、すなわち得られた混合物は非液体であり、混合供給原料の特性を表 I - 1 に示した。

## 【 0 2 6 0 】

混合供給原料は大量の固体を含んでいたため、次の実験は実施できなかった。

## 【 0 2 6 1 】

## 【表 2 】

表 I - 1 : 混合供給原料の特性

項目	種類	比率、重量	C <sub>7</sub> 不溶性物質、重量%	炭素残渣、重量%	硫黄、重量%	粘度 (100℃) (mm <sup>2</sup> /s)	Ni+V, (μg/g)
実施例 I-1	DOA:LCO	1:10	3	4.46	1.51	1.7	33.2
実施例 I-2	DOA:HCO	5:10	10.1	9.2	2.41	3.35	108.1
実施例 I-3	DOA:LCO	10:10	15.3	23.3	3.21	140.2	252.2
実施例 I-4	DOA: コールターール I	15:10	18.4	27.3	3.55	286.4	302.6
実施例 I-11	DOA:LCO: コールターール I I	15: 5: 5	16.3	21.5	3.12	290.3	300.1
実施例 I-12	DOA: QY 1	1:10	2.9	4.53	1.42	2.8	36.2
実施例 I-13	DOA: QY 2	2:10	5.4	8.41	2.53	15.4	66.2
比較例 I-1	DOA: QY 3	3:10	DOA は完全には溶解できなかった				

## 【 0 2 6 2 】

## 【表 3 】

表 I - 2 : 固定床重油水素化処理後の生成物の特性

項目	C <sub>7</sub> 不溶性物質、重量%	炭素残渣、重量%	硫黄、重量%	粘度 (100℃), mm <sup>2</sup> /s	Ni + V (μg/g)
実施例 I-1	0.5	3.2	0.20	3.1	5.1
実施例 I-2	0.5	5.1	0.27	3.8	7.1
実施例 I-3	1.5	9.4	0.35	6.08	14.6
実施例 I-4	1.8	10.4	0.39	18.4	25.8
実施例 I-5	0.3	8.1	0.32	5.3	12.4
実施例 I-11	1.9	10.8	0.31	19.3	26.2
実施例 I-12	0.9	2.2	0.19	3.6	7.1
実施例 I-13	1.8	4.5	0.50	30.1	15.1
実施例 I-14	0.6	3.3	0.26	5.1	7.3
実施例 I-15	0.7	3.8	0.29	6.2	8.4
実施例 I-16	1.0	4.5	0.4	3.3	6.8
実施例 I-17	0.6	3.4	0.3	4.5	6.0

【 0 2 6 3 】

【表 4】

表 I - 3 : 第 1 の重質成分の特性

項目	初留点	収率	密度 /20℃	C <sub>7</sub> 不溶性 物質	炭素残 渣	硫黄	粘度 (100℃)	(Ni + V)
	℃	重量%	g/cm <sup>3</sup>	重量%	重量%	重量%	mm <sup>2</sup> /s	μg/g
実施例 I-1	335	11.1	0.9323	3.5	7.2	0.42	80.1	15.1
実施例 I-2	378	60.1	0.9528	5.5	8.1	0.63	93.2	17.1
実施例 I-3	350	28.8	0.9732	6.5	23..2	1.31	105.3	30.6
実施例 I-4	355	70.1	0.9801	7.8	26.4	1.40	118.4	45.1
実施例 I-5	350	26.1	0.971	3.0	14.5	0.38	65.1	22.3
実施例 I-11	353	60.1	0.9841	6.8	25.9	1.02	119.3	43.2
実施例 I-12	/	/	0.9355	3.9	6.2	0.80	83.6	20.2
実施例 I-13	/	/	0.9527	5.8	8.5	0.98	100.1	40.3
実施例 I-14	335	12.0	0.9328	3.7	7.5	0.45	82.5	16.5
実施例 I-15	335	12.5	0.9331	3.9	7.7	0.48	85.3	17.2
実施例 I-16	337	13.1	0.9343	3.8	8.1	0.48	86.5	17.2
実施例 I-17	336	13.8	0.9341	3.7	7.4	0.46	85.1	15.9

10

20

【 0 2 6 4 】

【表 5】

表 I - 4 : 水素化分解ガソリン生成物の特性

項目	収率、重量%	密度 (20℃)/g/cm <sup>3</sup>	RON	硫黄含有量、 μg/g
実施例 I-1	84.12	0.7256	95	5.9
実施例 I-2	82.04	0.7323	92	6.6
実施例 I-3	79.11	0.7494	90	7.3
実施例 I-4	75.36	0.7792	89	9.1
実施例 I-11	74.21	0.7782	88	9.3
実施例 I-12	81.30	0.7488	94	7.0
実施例 I-13	78.33	0.7603	92	9.5
実施例 I-14	84.01	0.7266	95	6.0
実施例 I-15	83.98	0.7260	95	6.1
実施例 I-16	84.05	0.7271	95	6.3
実施例 I-17	83.84	0.7310	95	6.9

30

【 0 2 6 5 】

40

50



## 【表 6】

表 I - 5 : ミネラルリッチ前駆体材料の特性

	強熱減量、重量%	比表面積、 $\text{m}^2/\text{g}$	吸水率、 $\text{g/g}$
ミネラルリッチ前駆体材料 1	13.5	263	1.08
ミネラルリッチ前駆体材料 2	29.9	279	1.22
ミネラルリッチ前駆体材料 3	20.5	99	1.05

10

## 【0266】

## 【表 7】

表 I - 6 : 芳香族リッチ分留油の特性

	終留点	芳香族炭化水素含有量、重量%	由来
LCO	310 °C	51	-
HCO	350 °C	54	-
コールタール I	345 °C	55	-
コールタール I I	315 °C	50	実施例 I-7
QY1	300 °C	40	製油所の軽油生成物
QY2	298 °C	30	製油所の軽油生成物
QY3	295 °C	20	製油所の軽油生成物

20

## 【0267】

## 〔実施例 I I - 1〕

供給原料：実施例 I - B の D O A を 1 : 1 0 の重量比率で L C O と混合し、ここで混合供給原料は室温で液体であり、混合供給原料の特性を表 I I - 1 に示した。

30

## 【0268】

第 1 の反応ユニット：混合供給原料を、中規模移動床 - 固定床重油水素化処理装置で試験した。移動流動床反応器にミネラルリッチ前駆体材料 1 を装填し、反応物の流れ方向に従って、固定流動床反応器にミネラルリッチ前駆体材料 2、R D M - 3 3 B 残油脱金属および脱硫遷移触媒、ならびに R C S - 3 1 脱硫触媒を装填し、体積比は以下の通りであった：ミネラルリッチ前駆体材料 1 : ミネラルリッチ前駆体材料 2 : R D M - 3 3 B : R C S - 3 1 = 3 0 : 3 6 : 1 4 : 2 0。水素化処理は圧力 1 6 M P a、液空間速度 0 . 1 8  $\text{h}^{-1}$ 、および水素 / 油比（体積比）1 0 0 0 : 1 の条件下で運転し、ここで、移動流動床反応器の水素化は温度 3 8 5 で反応させ、固定流動床反応器の水素化は温度 3 7 0 で反応させた。混合供給原料に固定床水素化処理を行った後、生成物の特性を表 I I - 2 に示した。

40

## 【0269】

分離：水素化処理で得られた液相生成物を分留し、3 3 5 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I I - 3 に示した。

## 【0270】

第 2 の反応ユニット：第 1 の軽質成分について、固定床水素化分解装置で 3 3 5 未満の温度で水素化分解試験を実施し、触媒の装填比は以下の通りであった：R S - 2 1 0 0 : R H C - 1 3 1 = 4 0 : 6 0 ( V / V )。水素化分解処理は、精製部温度 3 7 0、分解部温度 3 8 5、反応圧力 7 M P a、液空間速度 2 . 0  $\text{h}^{-1}$ 、水素 / 油の体積比率 1 2 0 0 : 1 の条件下で運転した。得られた水素化分解ガソリン生成物の特性を表 I I - 4

50

に示した。

【 0 2 7 1 】

〔 実施例 I I - 2 〕

供給原料：実施例 I - B の D O A を 5 : 1 0 の重量比率で H C O と混合し、ここで混合供給原料は室温で液体であり、混合供給原料の特性を表 I I - 1 に示した。

【 0 2 7 2 】

第 1 の反応ユニット：混合供給原料を中規模移動床 - 固定床重油水素化处理装置で試験した。触媒の装填および処理条件は実施例 I I - 1 の固定床重油水素化处理と同様であり、水素化处理後の生成物の特性を表 I I - 2 に示した。

【 0 2 7 3 】

分離：水素化处理で得られた液相生成物を分留し、378 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I I - 3 に示した。

【 0 2 7 4 】

第 2 の反応ユニット：第 1 の軽質成分について、378 未満の温度で、固定床水素化分解装置で試験を行った。触媒および試験条件は、実施例 I I - 1 における 378 未満での第 1 の軽質成分の水素化分解試験と同様であり、水素化分解生成物を得て、その特性を表 I I - 4 に示した。

【 0 2 7 5 】

【表 8】

表 I I - 1 : 混合供給原料の特性

項目	種類	比率、 重量	C <sub>7</sub> 不溶 性物質、 重量%	炭素残 渣、重 量%	硫黄、重 量%	粘度 (100℃) (mm <sup>2</sup> /s)	Ni+V, (μg/g)
実施例 1	DOA:LCO	1:10	3	4.46	1.51	1.7	33.2
実施例 2	DOA:HCO	5:10	10.1	9.2	2.41	3.35	108.1

【 0 2 7 6 】

【表 9】

表 I I - 2 : 重油水素化处理後の生成物の特性

項目	C <sub>7</sub> 不溶性物 質、重量%	炭素残渣、重 量%	硫黄、重 量%	粘度 (100℃), mm <sup>2</sup> /s	Ni + V (μg/g)
実施例 1	0.4	3.1	0.19	3.0	4.9
実施例 2	0.4	4.8	0.26	3.7	6.8

【 0 2 7 7 】

【表 10】

表 I I - 3 : 第 1 の重質成分の特性

項目	初留点	収率	密度 /20℃	C <sub>7</sub> 不溶 性物質	炭素残 渣	硫黄	粘度 (100℃)	(Ni + V)
	℃	重量%	g/cm <sup>3</sup>	重量%	重量%	重量%	mm <sup>2</sup> /s	μg/g
実施例 1	335	10.9	0.9302	3.3	6.8	0.40	79.4	11.1
実施例 2	378	58.7	0.9499	5.2	7.9	0.61	92.7	13.5

【 0 2 7 8 】

10

20

30

40

50

## 【表 1 1】

表 I I - 4 : 水素化分解ガソリン生成物の特性

項目	収率、重量%	密度 (20℃), g/cm <sup>3</sup>	RON	硫黄含有量、 μg/g
実施例 1	80.22	0.7122	95.5	5.3
実施例 2	79.63	0.7233	92.8	6.1

## 【0 2 7 9】

〔実施例 I I I - A〕

溶媒脱アスファルトは供給原料として中東産の真空残渣を使用することによって実施され、溶媒はブタンを主に含み（ブタン含有量 7 5 重量%）、少量のプロパンおよびペンタンを含む炭化水素混合物であり、溶媒脱アスファルトは 1 2 0 で実施され、溶媒：真空残渣 = 4 : 1（重量比率）であり、7 2 . 4 重量%の収率で脱アスファルト油（D A O）を生じ、2 7 . 2 重量%の収率で脱油アスファルト（D O A）を生じた。

## 【0 2 8 0】

〔実施例 I I I - 1〕

本実施例で使用した D A O および D O A の両方は実施例 I I I - A 由来のものであり、D A O および D O A の特性を表 I I I - 1 に示した。

## 【0 2 8 1】

第 3 の水素化ユニットに供した D A O から得られた液相生成物の特性を表 I I I - 1 に示した。

## 【0 2 8 2】

D C C ユニットは、反応温度 4 1 0 、触媒対油の比率 3、および保持時間 5 秒の条件下で運転され、D C C ユニットは L C O 1（特性については表 I I I - 6 を参照）、H C O 1、およびスラリー油 1 を生じた。

## 【0 2 8 3】

D C C ユニットで得られたスラリー油 1 を第 4 の水素化ユニット（固定床残油水素化ユニット）に供して脱金属スラリー油 1 を得て、その特性を表 I I I - 1 に示した。

## 【0 2 8 4】

D O A と脱金属スラリー油 1 とを重量比率 1 : 1 0 で混合し、混合供給原料（その特性については表 I I I - 2 参照）を第 1 の水素化ユニット（固定床残油水素化处理ユニット）による水素化处理に供した。生成物の特性を表 I I I - 3 に示した。

## 【0 2 8 5】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留し、3 5 0 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I I I - 4 に示した。

## 【0 2 8 6】

固定床水素化分解装置で 3 5 0 未満の温度で第 1 の軽質成分について試験を行った。得られた水素化分解生成物の特性を表 I I I - 5 に示した。

## 【0 2 8 7】

〔実施例 I I I - 2〕

実施例に使用した D A O および D O A は、実施例 I I I - 1 と同一であった。

## 【0 2 8 8】

第 3 の水素化ユニットに供した D A O から得られた液相生成物の特性は、実施例 I I I - 1 と同一であった。

## 【0 2 8 9】

D C C ユニットは反応温度 4 2 0 、触媒対油の比率 3、および保持時間 5 秒の条件下で運転され、D C C ユニットは L C O 2、H C O 2、およびスラリー油 2 を生じた。

## 【0 2 9 0】

D C C ユニットで得られたスラリー油 2 を第 4 の水素化ユニット（固定床残油水素化ユ

10

20

30

40

50

ニット) に供して脱金属スラリー油 2 を得て、その特性を表 I I I - 1 に示した。

【 0 2 9 1 】

D O A と脱金属スラリー油 2 とを重量比率 5 : 1 0 で混合し、混合供給原料 ( その特性については表 I I I - 2 参照 ) を第 1 の水素化ユニット ( 固定床残油水素化处理ユニット ) による水素化处理に供した。生成物の特性を表 I I I - 3 に示した。

【 0 2 9 2 】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留し、 3 5 0 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I I I - 4 に示した。

【 0 2 9 3 】

固定床水素化分解装置で 3 5 0 未満の温度で第 1 の軽質成分について試験を行った。得られた水素化分解生成物の特性を表 I I I - 5 に示した。

10

【 0 2 9 4 】

〔 実施例 I I I - 3 〕

実施例に使用した D A O および D O A は、実施例 I I I - 1 と同一であった。

【 0 2 9 5 】

第 3 の水素化ユニットに供した D A O から得られた液相生成物の特性は、実施例 I I I - 1 と同一であった。

【 0 2 9 6 】

D C C ユニットは、反応温度 4 4 0 、触媒対油の比率 3、および保持時間 5 秒の条件下で運転され、D C C ユニットは L C O 3、H C O 3、およびスラリー油 3 を生じた。

20

【 0 2 9 7 】

D C C ユニットにより得られたスラリー油 3 を第 4 の水素化ユニット ( 固定床残油水素化处理ユニット ) に供して脱金属スラリー油 3 を得て、その特性を表 I I I - 1 に示した。

【 0 2 9 8 】

D O A と脱金属スラリー油 3 とを 1 0 : 1 0 の重量比率で混合し、混合供給原料 ( その特性については表 I I I - 2 参照 ) を第 1 の水素化ユニット ( 固定床残油水素化处理ユニット ) による水素化处理に供した。生成物の特性を表 I I I - 3 に示した。

【 0 2 9 9 】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留し、 3 5 0 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I I I - 4 に示した。

30

【 0 3 0 0 】

固定床水素化分解装置で 3 5 0 未満の温度で第 1 の軽質成分について試験を行った。得られた水素化分解生成物の特性を表 I I I - 5 に示した。

【 0 3 0 1 】

〔 実施例 I I I - 4 〕

D O A ( 実施例 I I I - A から ) および脱金属スラリー油 1 を 1 5 : 1 0 の重量比率で混合し、混合供給原料 ( その特性については表 I I I - 2 を参照 ) を第 1 の水素化ユニット ( 移動床残油水素化处理ユニット ) による水素化处理に供した。生成物の特性を表 I I I - 3 に示した。

【 0 3 0 2 】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留し、 3 5 0 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 I I I - 4 に示した。

40

【 0 3 0 3 】

固定床水素化分解装置で 3 5 0 未満の温度で第 1 の軽質成分について試験を行った。得られた水素化分解生成物の特性を表 I I I - 5 に示した。

【 0 3 0 4 】

〔 実施例 I I I - 5 〕

D O A ( 実施例 I I I - A から ) と L C O 1、H C O 1 および脱金属スラリー油 1 とを 1 : 3 : 3 : 4 の重量比率で混合し、混合供給原料 ( その特性については表 I I I - 2 参照 ) を第 1 の水素化ユニット ( 固定床残油水素化处理ユニット ) による水素化处理に供し

50

た。生成物の特性を表ⅠⅠⅠ - 3 に示した。

【0305】

第1の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留し、350 以上の温度での第1の重質成分の特性を表ⅠⅠⅠ - 4 に示した。

【0306】

固定床水素化分解装置で350 未満の温度で第1の軽質成分について試験を行った。得られた水素化分解生成物の特性を表ⅠⅠⅠ - 5 に示した。

【0307】

〔実施例ⅠⅠⅠ - 6〕

実施例ⅠⅠⅠ - 1 で得られた第1の重質成分をディレードコーキングユニットに供給して反応させ、コーカーガソリンを得た。

10

【0308】

ディレードコーキングユニットは、反応温度490 および保持時間1.5時間の条件下で運転した。

【0309】

その結果、コーカーガソリンは29.7重量%の収率で得られ、石油コークス中の硫黄の重量分率は2.7%であった。

【0310】

〔実施例ⅠⅠⅠ - 7〕

得られた第1の重質成分をディレードコーキングユニットに供給して反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼルおよびコーカーワックス油を得たことを除いて、手順は実施例ⅠⅠⅠ - 1と同様であった。

20

【0311】

ディレードコーキングユニットは、反応温度500 および保持時間1.2時間の条件下で運転した。

【0312】

その結果、コーカーガソリンは30.8重量%の収率で得られ、石油コークス中の硫黄の重量分率は2.5%であった。

【0313】

コーカーディーゼルおよびコーカーワックス油は、水素化処理のために第1の水素化ユニット（固定床残油水素化ユニット）に再利用され、ここで、混合供給原料（その特性は表ⅠⅠⅠ - 2に示された）は、DOA：脱金属スラリー1：コーカーディーゼル：コーカーワックス油が1：5：3：2の重量比率により構成された。水素化処理後、生成物の特性を表ⅠⅠⅠ - 3に示した。

30

【0314】

本実施例の第1の水素化ユニットは、実施例ⅠⅠⅠ - 1と同様の条件下で運転した。

【0315】

第1の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留し、350 以上の温度での第1の重質成分の特性を表ⅠⅠⅠ - 4 に示した。

【0316】

固定床水素化分解装置で350 未満の温度で第1の軽質成分について試験を行った。得られた水素化分解生成物の特性を表ⅠⅠⅠ - 5 に示した。

40

【0317】

〔実施例ⅠⅠⅠ - 8〕

実施例ⅠⅠⅠ - 1 から得た350 未満での第1の軽質成分について、固定床水素化分解装置で試験を行った。ディーゼル成分を得た。

【0318】

使用した触媒は、SINOPEC CATALYST CO.,LTD. CHANGLING DIVISION製のRS - 2100水素化精製触媒およびRHC - 131水素化分解触媒であった。触媒間の装填比率は、RS - 2100：RHC - 131 = 40：60（V/V）であった。水素化分解処

50

理は、精製部温度 370、分解部温度 385、反応圧力 7 MPa、液空間速度 2.0 h<sup>-1</sup>、水素 / 油の体積比 1200 : 1 の条件下で行った。得られた水素化分解ガソリン生成物の特性を表 III - 4 に示した。

【0319】

〔実施例 III - 9〕

実施例 III - 1 と同じ混合供給原料を第 1 の水素化ユニット（移動床残油水素化处理ユニット）で水素化处理して生成物を得たが、その特性は表 III - 3 に示す通りであった。

【0320】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留し、350 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 III - 4 に示した。

10

【0321】

固定床水素化分解装置で 350 未満の温度で第 1 の軽質成分について試験を行った。得られた水素化分解生成物の特性を表 III - 5 に示した。

【0322】

〔実施例 III - 10〕

実施例で使用した DOA（実施例 III - A より）を、製油所軽油 QY1 および脱金属スラリー油 1 と 1 : 5 : 5 の重量比率で混合し、混合供給原料（その特性については表 III - 2 参照）を第 1 の水素化ユニット（固定床残油水素化处理ユニット）による水素化处理に供した。生成物の特性を表 III - 3 に示した。

20

【0323】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留し、350 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 III - 4 に示した。

【0324】

固定床水素化分解装置で 350 未満の温度で第 1 の軽質成分について試験を行った。得られた水素化分解生成物の特性を表 III - 5 に示した。

【0325】

〔実施例 III - 11〕

実施例で使用した DOA（実施例 III - A より）を製油所軽油 QY2 および脱金属スラリー油 1 と 2 : 5 : 5 の重量比率で混合し、その混合供給原料（特性については表 III - 2 参照）を第 1 の水素化ユニット（固定床残油水素化处理ユニット）による水素化处理に供した。生成物の特性を表 III - 3 に示した。

30

【0326】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留し、350 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 III - 4 に示した。

【0327】

固定床水素化分解装置で 350 未満の温度で第 1 の軽質成分について試験を行った。得られた水素化分解生成物の特性を表 III - 5 に示した。

【0328】

〔実施例 III - 12〕

実施例で使用した DOA（実施例 III - A より）に濾過スラリー油 1（固形分 5 μg / g）を重量比率 1 : 10 で混合し、その混合供給原料（特性については表 III - 2 参照）を第 1 の水素化ユニット（固定床残油水素化处理ユニット）による水素化处理に供した。生成物の特性を表 III - 3 に示した。

40

【0329】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留し、350 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 III - 4 に示した。

【0330】

得られた水素化分解生成物の特性を表 III - 5 に示した。

【0331】

50

## 〔実施例ⅠⅠⅠ - 13〕

本実施例において350 未満の第1の軽質成分を0.1の再利用比率でDCCユニットに再利用したことを除いて、本実施例は実施例ⅠⅠⅠ - 1と同様の方法で実施した。

## 【0332】

DCCユニットは、LCO13、HCO13、およびスラリー油13を生じた。

## 【0333】

DCCユニットにより得られたスラリー油13を第4の水素化ユニット（固定床残油水素化ユニット）に供して脱金属スラリー油13を得て、その特性を表ⅠⅠⅠ - 1に示した。

## 【0334】

DOAと脱金属スラリー油13とを重量比率1:10で混合し、混合供給原料（その特性については表ⅠⅠⅠ - 2参照）を第1の水素化ユニット（固定床残油水素化处理ユニット）による水素化处理に供した。生成物の特性を表ⅠⅠⅠ - 3に示した。

## 【0335】

固定床水素化分解装置で350 未満の温度で第1の軽質成分について試験を行った。得られた水素化分解生成物の特性を表ⅠⅠⅠ - 5に示した。

## 【0336】

## 〔比較例ⅠⅠⅠ - 1〕

触媒および装置は実施例ⅠⅠⅠ - 1と同一であった。

## 【0337】

DOAを軽油QY3および脱金属スラリー油1と3:5:5の重量比率で混合し、DOAは100 で完全には溶解しなかった。

## 【0338】

混合供給原料は大量の固体を含んでいたため、次の実験は実施できなかった。

## 【0339】

## 【表12】

表ⅠⅠⅠ - 1：第3の水素化ユニットによる処理後のDOA、DAOおよび液相生成物の特性

項目	DOA	DAO	液相生成物 <sup>1</sup>	脱金属スラリー油1	脱金属スラリー油2	脱金属スラリー油3	脱金属スラリー油4	脱金属スラリー油13
密度 (20℃), g/cm <sup>3</sup>	1132.69	989.6	943.2	1020	1032	1043	1028	1002
炭素残渣、重量%,	54.56	13.6	5.2	8.5	8.7	9.1	8.9	7.9
硫黄含有量、重量%	6.13	3.815	0.24	0.21	0.20	0.21	0.21	0.20
窒素含有量、重量%	0.772	0.235	0.15	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10
(Ni + V), μg/g	378	32.78	5.41	4	5	6	4	4
芳香族炭化水素含有量、重量%	63	45	40	65	63	62	65	65
終留点、℃	/	348	342	351	350	346	352	358

液相生成物<sup>1</sup>は、第3の水素化ユニットによる処理後の液相生成物を指す。

## 【0340】

10

20

30

40

50

## 【表 1 3】

表 I I I - 2 : 混合供給原料の特性

	実施例 III-1	実施例 III-2	実施例 III-3	実施例 III-4	実施例 III-5
混合供給原料					
種類	DOA: 脱金属スラリー油 1	DOA: 脱金属スラリー油 2	DOA: 脱金属スラリー油 3	DOA: 脱金属スラリー油 4	DOA: LCO 1: HCO 1: 脱金属スラリー油
比率、重量	1:10	5:10	10:10	15:10	1: 3: 3: 4
20℃での状態	液体状態	液体状態	液体状態	液体状態	液体状態
C <sub>7</sub> 不溶性物質/重量%	3	10.1	15.3	18.4	3.8
炭素残渣、重量%	4.46	9.2	23.3	27.3	4.56
硫黄、重量%	1.51	2.41	3.21	3.85	1.72
粘度 (100℃), (mm <sup>2</sup> /s)	1.7	3.35	140.2	286.4	3.3
Ni + V (μg/g)	33.2	108.1	252.2	302.6	40.1

10

20

## 【 0 3 4 1】

## 【表 1 4】

表 I I I - 2 (表 I I I - 2 の続き) : 混合供給原料の特性

	実施例 III-7	実施例 III-10	実施例 III-11	実施例 III-12	実施例 III-13
混合供給原料					
種類	DOA: 脱金属スラリー油 1 : コーカーディーゼル : コーカーワックス油	DOA: QY 1	DOA: QY 2	DOA: 濾過スラリー油 1	DOA: 脱金属スラリー油 13
比率、重量	1: 5: 3:2	1:10	2:10	1: 10	1: 10
20℃での状態	液体	液体	液体	液体	液体
C <sub>7</sub> 不溶性物質/重量%	5	2.9	5.4	6	5
炭素残渣、重量%	5.45	4.53	8.41	8.45	6.67
硫黄、重量%	2.10	1.42	2.53	3.09	2.45
粘度 (100℃) /(mm <sup>2</sup> /s)	3.5	2.8	15.4	3.9	4.3
Ni + V/(μg/g)	45.2	36.2	66.2	59.4	33.6

30

40

## 【 0 3 4 2】

50



## 【表 1 5】

表 I I I - 3 : 第 1 の水素化ユニットにおける固定床／移動床による残渣水素化処理後の生成物の特性

項目	C <sub>7</sub> 不溶性物質、重量%	炭素残渣、重量%	硫黄、重量%	粘度 (100℃), mm <sup>2</sup> /s	(Ni + V), µg/g
実施例 III-1	0.5	3.2	0.20	3.1	5.1
実施例 III-2	0.5	5.1	0.27	3.8	7.1
実施例 III-3	1.5	9.4	0.35	6.08	14.6
実施例 III-4	1.6	8.9	0.33	16.4	22.1
実施例 III-5	0.5	3.2	0.20	3.1	5.1
実施例 III-9	0.2	3.1	0.21	1.1	3.8
実施例 III-10	0.9	2.2	0.19	3.6	7.1
実施例 III-11	1.8	4.5	0.50	30.1	15.1
実施例 III-12	0.6	3.3	0.24	5.1	7.3
実施例 III-13	0.65	3.19	0.23	4.6	6.0

10

## 【 0 3 4 3 】

20

## 【表 1 6】

表 I I I - 4 : 第 1 の重質成分の特性

項目	C <sub>7</sub> 不溶性物質、重量%	炭素残渣、重量%	硫黄、重量%	粘度 (100℃), mm <sup>2</sup> /s	(Ni + V), µg/g
実施例 III-1	3.5	7.2	0.42	80.1	15.1
実施例 III-2	5.5	8.1	0.63	93.2	17.1
実施例 III-3	6.5	14.4	0.70	105.3	20.6
実施例 III-4	5.5	18.9	0.45	104.2	39.1
実施例 III-5	3.7	8.1	0.45	88.0	16.1
実施例 III-9	4.5	7.4	0.85	90.1	25.3
実施例 III-10	3.9	6.2	0.80	83.6	20.2
実施例 III-11	5.8	8.5	0.98	100.1	40.3
実施例 III-12	3.9	9.1	0.47	90.5	17.1
実施例 III-13	3.3	6.2	0.41	78.2	14.2

30

## 【 0 3 4 4 】

40

50

## 【表 17】

表 I I I - 5 : 水素化分解生成物の特性

項目	密度 (20℃), g/cm <sup>3</sup>	硫黄, µg/g	RON
実施例 III-1	0.72	< 10	> 92
実施例 III-2	0.72	< 10	> 92
実施例 III-3	0.72	< 10	> 92
実施例 III-4	0.72	< 10	> 92
実施例 III-5	0.72	< 10	> 92
実施例 III-9	0.72	< 10	> 92
実施例 III-10	0.72	< 10	> 92
実施例 III-11	0.71	< 10	> 92
実施例 III-12	0.72	< 10	> 92
実施例 III-13	0.71	< 10	> 92

10

## 【0345】

## 【表 18】

表 I I I - 6

	終留点, °C	芳香族の含有量、重量%
LCO1	270	55
HCO1	310	61
LCO2	267	60
LCO3	285	59
QY1	300	40
QY2	203	30
QY3	210	20

20

30

## 【0346】

表 I I I - 4 から、本発明の技術は、D O A から高品質の低硫黄船舶燃料または低硫黄コークス生成物供給原料を製造することができたことが分かった。

## 【0347】

表 I I I - 5 より、本発明の技術は、オレフィン含有量が少なく、国家 V 規格を満たす、良質なガソリン生成物を D O A から製造できたことがわかった。

## 【0348】

〔実施例 I V - 1〕

本実施例で使用した D A O および D O A の両方は実施例 I V - A 由来のものであり、D A O および D O A の特性を表 I V - 1 に示した。

## 【0349】

第 3 の水素化ユニットに供した D A O から得られた液相生成物の特性を表 I V - 1 に示した。

## 【0350】

D C C ユニットは反応温度 410、触媒対油の比率 3.0、および保持時間 3 秒の条件下で運転され、D C C ユニットは L C O 1 (特性については表 I V - 6 を参照)、H C O 1 (特性については表 I V - 6 を参照)、およびスラリー油 1 を生じた。

## 【0351】

40

50

DOAとLCO1とを重量比率1：10で混合し、混合供給原料（その特性については表IV-2参照）を第2の水素化ユニット（固定床残油水素化处理ユニット）による水素化处理に供した。生成物の特性を表IV-3に示した。

【0352】

第1の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留し、350以上の温度での第1の重質成分の特性を表IV-4に示した。

【0353】

固定床水素化分解装置で350未満の温度で第1の軽質成分について試験を行った。得られた水素化分解生成物の特性を表IV-5に示した。

【0354】

〔実施例IV-2〕

実施例に使用したDAOおよびDOAは、実施例IV-1と同一であった。

【0355】

第3の水素化ユニットに供したDAOから得られた液相生成物の特性は、実施例IV-1と同一であった。

【0356】

DCCユニットは反応温度420、触媒対油の比率3.0、および保持時間3秒の条件下で運転され、DCCユニットはLCO2（特性については表IV-6を参照）、HCO2、およびスラリー油2を生じた。

【0357】

DOAとLCO2とを5：10の重量比率で混合し、混合供給原料（その特性については表IV-2参照）を第1の水素化ユニット（固定床残油水素化处理ユニット）による水素化处理に供した。生成物の特性を表IV-3に示した。

【0358】

第1の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留し、350以上の温度での第1の重質成分の特性を表IV-4に示した。

【0359】

固定床水素化分解装置で350未満の温度で第1の軽質成分について試験を行った。得られた水素化分解生成物の特性を表IV-5に示した。

【0360】

【表19】

表IV-1：第3の水素化ユニットによる処理後のDOA、DAOおよび液相生成物の特性

項目	DOA	DAO	液相生成物 <sup>1</sup>	コール タール	DAO11	DOA11
密度 (20℃), g/cm <sup>3</sup>	1132.69	989.6	943.2	985.1	965.3	1123.22
炭素残渣、重量%	54.56	13.6	5.2	20.3	12.4	52.31
硫黄含有量、重量%	6.13	3.815	0.24	4.7	3.621	6.02
窒素含有量、重量%	0.772	0.235	0.15	0.431	0.225	0.765
(Ni + V), μg/g	378	32.78	5.41	67.2	30.81	331

液相生成物<sup>1</sup>は、第3の水素化ユニットによる水素化处理後の液相生成物を指す。

【0361】

## 【表 2 0】

表 I V - 2 : 混合供給原料の特性

	実施例 IV-1	実施例 IV-2
混合供給原料		
種類	DOA:LCO1	DOA:LCO2
重量比率	1:10	5:10
20℃での状態	液体	液体
C <sub>7</sub> 不溶性物質/重量%	3.1	10.4
炭素残渣、重量%	4.54	9.5
硫黄、重量%	1.33	2.56
粘度 (100℃) (mm <sup>2</sup> /s)	1.7	3.45
Ni + V (μg/g)	34.3	109.8

10

## 【0 3 6 2】

## 【表 2 1】

表 I V - 3 : 第 1 の水素化ユニットにおける固定床／移動床残油水素化処理後の生成物の特性

項目	C <sub>7</sub> 不溶性物質、重量%	炭素残渣、重量%	硫黄、重量%	粘度 (100℃), mm <sup>2</sup> /s	(Ni + V), μg/g
実施例 IV-1	0.5	3.2	0.20	3.1	5.1
実施例 IV-2	0.5	5.1	0.27	3.8	7.1

20

## 【0 3 6 3】

## 【表 2 2】

表 I V - 4 : 第 1 の重質成分の特性

項目	C <sub>7</sub> 不溶性物質、重量%	炭素残渣、重量%	硫黄、重量%	粘度 (100℃), mm <sup>2</sup> /s	(Ni + V), μg/g
実施例 IV-1	3.5	7.2	0.42	80.1	15.1
実施例 IV-2	5.5	8.1	0.63	93.2	17.1

30

## 【0 3 6 4】

## 【表 2 3】

表 I V - 5 : 水素化分解生成物の特性

項目	密度 (20℃), g/cm <sup>3</sup>	硫黄 μg/g	RON
実施例 IV-1	0.72	< 10	> 92
実施例 IV-2	0.72	< 10	> 92

40

## 【0 3 6 5】

## 〔実施例 V - 1〕

第 5 の反応ユニット：芳香族リッチ分留油の供給原料は L C O 1（特性を表 V - 1 に示す）であり、SINOPEC YANGZI PETROCHEMICAL CO., LTDの接触分解装置由来であった。第 5 の反応ユニットを、反応温度 2 9 0 、反応圧力 4 M P a、液空間速度 1 h<sup>-1</sup>、および油に対する水素の体積比率 8 0 0 : 1、の条件下で運転した。

50

## 【0366】

第1の分留：第2の軽質成分および第2の重質成分1（特性を表V-1に示す）のカットポイントは180であった；

第1の反応ユニット：供給原料DOA（イラン産重油の真空残渣由来）および第2の重質成分1を1：10の重量比率で混合した。その特性を表V-2に示した。200mLの全反応器容積を有する中規模固定床残油水素化処理装置を使用した。反応物の流れ方向に従って、RG-30B保護触媒、ミネラルリッチ前駆体材料1、ミネラルリッチ前駆体材料2、RDM-33B残油脱金属および脱硫遷移触媒、ならびにRCS-31脱硫触媒を、以下の装填堆積比で第1の反応ユニットに連続的に装填した：RG-30B：ミネラルリッチ前駆体材料V-1：ミネラルリッチ前駆体材料V-2：RDM-33B：RCS-31 = 6：30：30：14：20（V/V）。運転条件は、以下の通りであった：反応温度360、反応圧力8MPa、液空間速度0.3h<sup>-1</sup>、および油に対する水素の体積比率800：1。水素化後の混合供給原料の特性を表V-3に示した。

10

## 【0367】

第2の分留：第1の反応ユニットの処理によって得られた液相生成物を分留し、350未満の温度で第1の軽質成分と、350以上の温度で第1の重質成分とを得た。第1の重質成分の特性を表V-4に示した。

## 【0368】

第1の軽質成分を第2の反応ユニットで試験した。

## 【0369】

第2の反応ユニット：RS-2100：RHC-131 = 40：60（V/V）で連続的に装填された固定床水素化分解装置が、精製部の反応温度370、分解部の反応温度385、反応圧力10MPa、液空間速度2.0h<sup>-1</sup>、および水素/油体積比1200：1の条件下で運転された。得られた水素化分解生成物の特性を表V-5に示した。

20

## 【0370】

〔実施例V-2〕

第5の反応ユニット：芳香族リッチ分留油の供給原料はHCO2（特性を表V-1に示す）であり、SINOPEC ZHENHAI REFINNING & CHEMICAL COMPANYの接触分解装置由来であった。第5の反応ユニットを、反応温度330、反応圧力6MPa、液空間速度1h<sup>-1</sup>、および油に対する水素の体積比率800：1、の条件下で運転した。

30

## 【0371】

第1の分留：第2の軽質成分および第2の重質成分2（特性を表V-1に示す）のカットポイントは190であった；

第1の反応ユニット：供給原料DOA（イラン産重油の真空残渣由来）および第2の重質成分2を5：10の重量比率で混合した。その特性を表V-2に示した。処理装置および触媒の装填は実施例V-1と同一であった。運転条件は、以下の通りであった：反応温度380、反応圧力10MPa、液空間速度0.3h<sup>-1</sup>、および油に対する水素の体積比率800：1。水素化後の混合供給原料の特性を表V-3に示した。

## 【0372】

第2の分留：第1の反応ユニットの処理によって得られた液相生成物を分留し、350未満の温度で第1の軽質成分と、350以上の温度で第1の重質成分とを得た。第1の重質成分の特性を表V-4に示した。

40

## 【0373】

第1の軽質成分を第2の反応ユニットで試験した。

## 【0374】

第2の反応ユニット：実施例V-1と同様にして水素化分解生成物を得た。その特性を表V-5に示した。

## 【0375】

〔実施例V-3〕

第5の反応ユニット：芳香族リッチ分留油の供給原料はLCO1（特性を表V-1に示

50

す)であり、SINOPEC YANGZI PETROCHEMICAL CO., LTD.の接触分解装置由来であった。第5の反応ユニットを、反応温度320、反応圧力6 MPa、液空間速度 $1\text{ h}^{-1}$ 、および油に対する水素の体積比率800:1、の条件下で運転した。

【0376】

第1の分留：第2の軽質成分および第2の重質成分3（特性を表V-1に示す）のカットポイントは190であった；

第1の反応ユニット：供給原料DOA（イラン産重油の真空残渣由来）および第2の重質成分3を10:10の重量比率で混合した。その特性を表V-2に示した。処理装置および触媒の装填は実施例V-1と同一であった。運転条件は、以下の通りであった：反応温度370、反応圧力6 MPa、液空間速度 $0.3\text{ h}^{-1}$ 、および油に対する水素の体積比率800:1。水素化後の混合供給原料の特性を表V-3に示した。

10

【0377】

第2の分留：第1の反応ユニットの処理によって得られた液相生成物を分留し、350未満の温度で第1の軽質成分と、350以上の温度で第1の重質成分とを得た。第1の重質成分の特性を表V-4に示した。

【0378】

第1の重質成分を反応温度500、保持時間0.5時間でコーキング反応に供し、硫黄含有量が2.7重量%である石油コークス（収率30重量%）を得た。

【0379】

第1の軽質成分を第2の反応ユニットで試験した。

20

【0380】

第2の反応ユニット：実施例V-1と同様にして水素化分解生成物を得た。その特性を表V-5に示した。

【0381】

【表24】

表V-1：水素化前後の芳香族リッチ分留油の特性

項目		パラフィン アルカン	シクロ アルカン	単環式 芳香族	アルキ ルベン ゼン	インダ ンまたはテト ラリン	インデ ン	二環以 上の芳 香族
		重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
実施例 V-1	LCO1	10.5	3.5	22.8	12	8	2.8	63.2
	第2の重質成分 1	2	10.5	72.8	18.5	46.4	7.9	14.7
実施例 V-2	HCO2	11.6	20.0	9.8	5	4	0.8	61.6
	第2の重質成分 2	2.3	22.5	67.9	15	41.5	11.4	7.3
実施例 V-3	LCO1	10.5	3.5	22.8	12	8	2.8	63.2
	第2の重質成分 3	5.0	8.2	72.1	19	47.6	5.5	14.7

30

40

【0382】

50

## 【表 2 5】

表 V-2 : 混合供給原料の特性

	実施例 V-1	実施例 V-2	実施例 V-3	実施例 V-4
20℃での状態	液体	液体	液体	液体
C <sub>7</sub> 不溶性物質、重量%	2.09	7.67	13.50	16.80
炭素残渣、重量%	2.27	8.33	19.50	25.00
硫黄、重量%	1.4	2.14	3.21	3.85
粘度 (100℃) (mm <sup>2</sup> /s)	1.9	8.6	35.1	36.0
Ni + V (μg/g)	23	104	153	195

10

## 【0383】

## 【表 2 6】

表 V-2 (続き) : 混合供給原料の特性

	実施例 V-8	比較例 1	比較例 2
20℃での状態	液体	液体	液体
C <sub>7</sub> 不溶性物質、重量%	2.18	1.99	3.83
炭素残渣、重量%	3.7	2.58	4.17
硫黄、重量%	1.68	1.55	2.47
粘度 (100℃) (mm <sup>2</sup> /s)	3.9	3.1	5.6
Ni + V (μg/g)	32	25	41

20

30

## 【0384】

## 【表 2 7】

表 V-3 : 混合供給原料の水素化後の生成物の特性

項目	C <sub>7</sub> 不溶性物質/ 重量%	炭素残渣、 重量%	硫黄、重 量%	粘度 (100℃)/mm <sup>2</sup> /s	Ni + V/(μg/g)
実施例 V-1	0.6	1.0	0.12	1.7	10.1
実施例 V-2	0.6	3.1	0.27	3.2	17.1
実施例 V-3	0.5	9.6	0.45	6.1	24.6

40

## 【0385】

50

## 【表 28】

表 V-4 : 第 1 の重質成分の特性

項目	密度 (20℃)	C <sub>7</sub> 不溶性 物質	炭素残渣	硫黄	粘度 (100℃)	(Ni + V)
	g/cm <sup>3</sup>	重量%	重量%	重量%	mm <sup>2</sup> /s	μg/g
実施例 V-1	0.9123	1.1	2.5	0.28	78.1	15.2
実施例 V-2	0.9330	2.9	6.7	0.41	81.2	25.7
実施例 V-3	0.9698	3.8	14.4	1.18	100.2	36.9

10

## 【0386】

## 【表 29】

表 V-5 : 水素化分解生成物の特性

項目	密度 (20℃), g/cm <sup>3</sup>	RON	硫黄含有量、 μg/g
実施例 V-1	0.72	> 92	< 10
実施例 V-2	0.72	> 92	< 10
実施例 V-3	0.72	> 92	< 10

20

## 【0387】

## 〔実施例 V I - B〕

溶媒脱アスファルトは供給原料として真空残渣を用いて行った。溶媒はブタンを含む炭化水素混合物（ブタン含有量 75 重量%）であり、溶媒脱アスファルトは 120、溶媒：真空残渣 = 2：1（重量比率）で行われ、収率 68 重量%で D A O が得られ、収率 32 重量%で D O A が得られた。

## 【0388】

得られた D A O および D O A の特性を表 V I - 1 に示した。

## 【0389】

## 〔実施例 V I - 1〕

本実施例で使用した D A O および D O A は、実施例 V I - B 由来であった。

## 【0390】

第 6 の水素化ユニットにおける水素化反応に供された D A O から得られた液相生成物の特性を表 V I - 1 に示した。液体生成物を D C C ユニットに供給して反応させ、L C O 1（終留点 350、芳香族含有量 54%）および H C O 1 を得た。

## 【0391】

L C O 1 を第 5 の水素化ユニットにおける水素飽和に供し、次いで分留して、180 のカットポイントを有する第 2 の軽質成分 1 および第 2 の重質成分 1 を得た。第 5 の水素化ユニットは、反応温度 290、反応圧力 4 M P a、液空間速度 1 h<sup>-1</sup>、および油に対する水素の体積比率 800：1 の条件下で運転した。L C O 1 および第 2 の重質成分 1 の特性を表 V I - 2 に示した。

40

## 【0392】

D O A と第 2 の重質成分 1 とを重量比率 1：10 で混合した。混合供給原料の特性を表 V I - 3 に示した。

## 【0393】

第 1 の反応ユニットは、D O A と第 2 の重質成分 1 との混合供給原料について、反応温度 360、反応圧力 8 M P a、液空間速度 0.3 h<sup>-1</sup>、油に対する水素の体積比率 800：1 の条件下で運転した。水素化後、混合供給原料の特性を表 V I - 4 に示した。

## 【0394】

50



第1の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留した。350 以上の温度での第1の重質成分の特性を表V I - 5に示した。

【0395】

350 未満の温度での第1の軽質成分を第2の反応ユニットで試験し、水素化分解生成物を得た。その特性を表V I - 6に示した。

【0396】

〔実施例V I - 2〕

本実施例で使用したD A OおよびD O Aは、実施例V I - B由来であった。

【0397】

第6の水素化ユニットにおける水素化反応に供されたD A Oから得られた液相生成物の特性を表V I - 1に示した。液相生成物をD C Cユニットに供給して反応させ、L C O 2およびH C O 2を得た。

10

【0398】

H C O 2を第5の水素ユニットにおける水素飽和に供し、次いで分留して、180 のカットポイントを有する第2の軽質成分2および第2の重質成分2を得た。第5の水素化ユニットは、反応温度330 、反応圧力6 M P a、液空間速度 $1\text{ h}^{-1}$ 、および油に対する水素の体積比率800 : 1の条件下で運転した。H C O 2および第2の重質成分2の特性を表V I - 2に示した。

【0399】

D O Aと第2の重質成分2とを重量比率5 : 10で混合した。混合供給原料の特性を表V I - 3に示した。

20

【0400】

第1の反応ユニットは、D O Aと第2の重質成分2との混合供給原料について、反応温度380 、反応圧力10 M P a、液空間速度 $0.3\text{ h}^{-1}$ 、油に対する水素の体積比率800 : 1の条件下で運転した。水素化後、混合供給原料の特性を表V I - 4に示した。

【0401】

第1の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留した。350 以上の温度での第1の重質成分の特性を表V I - 5に示した。

【0402】

350 未満の温度での第1の軽質成分を第2の反応ユニットで試験し、水素化分解生成物を得た。その特性を表V I - 6に示した。

30

【0403】

〔実施例V I - 3〕

本実施例で使用したD A OおよびD O Aは、実施例V I - B由来であった。

【0404】

第6の水素化ユニットにおける水素化反応に供されたD A Oから得られた液相生成物の特性を表V I - 1に示した。液相生成物をD C Cユニットに供給して反応させ、L C O 1およびH C O 1を得た。

【0405】

L C O 1を第5の水素ユニットにおける水素飽和に供し、次いで分留して、180 のカットポイントを有する第2の軽質成分3および第2の重質成分3を得た。第5の水素化ユニットは、反応温度320 、反応圧力6 M P a、液空間速度 $1\text{ h}^{-1}$ 、および油に対する水素の体積比率800 : 1の条件下で運転した。L C O 1および第2の重質成分3の特性を表V I - 2に示した。

40

【0406】

D O Aと第2の重質成分3とを重量比率10 : 10で混合した。混合供給原料の特性を表V I - 3に示した。

【0407】

第1の反応ユニットは、D O Aと第2の重質成分3との混合供給原料について、反応温度370 、反応圧力6 M P a、液空間速度 $0.3\text{ h}^{-1}$ 、油に対する水素の体積比率8

50

0 0 : 1 の条件下で運転した。水素化後、混合供給原料の特性を表 V I - 4 に示した。

【 0 4 0 8 】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留した。3 5 0 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 V I - 5 に示した。

【 0 4 0 9 】

第 1 の重質成分を反応温度 5 0 0 、保持時間 0 . 5 時間でコーキング反応に供し、硫黄含有量が 2 . 6 重量 % である石油コークス ( 収率 3 1 重量 % ) を得た。

【 0 4 1 0 】

3 5 0 未満の温度での第 1 の軽質成分を第 2 の反応ユニットで試験し、水素化分解生成物を得た。その特性を表 V I - 6 に示した。

【 0 4 1 1 】

〔 実施例 V I - 4 〕

本実施例で使用した D A O および D O A は、実施例 V I - B 由来であった。

【 0 4 1 2 】

第 6 の水素化ユニットにおける水素化反応に供された D A O から得られた液相生成物の特性を表 V I - 1 に示した。液相生成物を D C C ユニットに供給して反応させ、L C O 1 および H C O 1 を得た。

【 0 4 1 3 】

本実施例で使用した芳香族リッチ分留油は、中国産のコールタールユニットからのコールタール ( 表 V I - 1 に示す特性 ) および L C O 1 であった。L C O 1 およびコールタールは重量比率 1 : 1 で使用した。芳香族リッチ分留油を第 5 の水素ユニットにおける水素飽和に供し、次いで分留して、1 8 0 のカットポイントを有する第 2 の軽質成分 4 および第 2 の重質成分 4 を得た。第 5 の水素化ユニットは、反応温度 3 0 0 、反応圧力 1 0 M P a 、液空間速度 0 . 8 h <sup>-1</sup> 、および油に対する水素の体積比率 8 0 0 : 1 の条件下で運転した。芳香族リッチ分留油および第 2 の重質成分 4 の特性を表 V I - 2 に示した。

【 0 4 1 4 】

D O A と第 2 の重質成分 4 とを重量比率 1 5 : 1 0 で混合した。混合供給原料の特性を表 V I - 3 に示した。

【 0 4 1 5 】

第 1 の反応ユニットは、D O A と第 2 の重質成分 4 との混合供給原料について、反応温度 3 5 0 、反応圧力 1 2 M P a 、液空間速度 0 . 3 h <sup>-1</sup> 、油に対する水素の体積比率 8 0 0 : 1 の条件下で運転した。水素化後、混合供給原料の特性を表 V I - 4 に示した。

【 0 4 1 6 】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留した。3 5 0 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 V I - 5 に示した。

【 0 4 1 7 】

3 5 0 未満の温度での第 1 の軽質成分を第 2 の反応ユニットで試験し、水素化分解生成物を得た。その特性を表 V I - 6 に示した。

【 0 4 1 8 】

〔 実施例 V I - 5 〕

以下の点を除き、実施例 I - 3 と同様の方法を使用した：

本実施例では、第 1 の反応ユニットの水素化処理のための温度は 3 9 5 であった。

【 0 4 1 9 】

他の条件は実施例 V I - 3 と同一であった。

【 0 4 2 0 】

水素化後、混合供給原料の特性を表 V I - 4 に示した。

【 0 4 2 1 】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留した。3 5 0 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 V I - 5 に示した。

【 0 4 2 2 】

10

20

30

40

50

## 〔実施例 V I - 6 〕

触媒の装填および水素化処理の条件は実施例 V I - 3 と同一であった。

## 【 0 4 2 3 〕

実施例 V I - 3 と同一の混合供給原料を第 1 の反応ユニットにおいて水素化処理した後、30 日毎に固定床の反応温度を3 上昇させ、水素化試験の運転360 日後に運転を停止した。

## 【 0 4 2 4 〕

反応器に最初に装填されたミネラルリッチ前駆体材料 1 およびミネラルリッチ前駆体材料 2 は反応後、V リッチ材料 1 および V リッチ材料 2 となった。V リッチ材料 1 および V リッチ材料 2 は、焼成分析後にそれぞれ 56 重量% および 47 重量% の V 含有量を有し、天然鉍石の V 含有量の 10 倍以上であり、したがって、これらは、高価値の  $V_2O_5$  を調製するための高品質材料であった。

## 【 0 4 2 5 〕

## 〔実施例 V I - 7 〕

触媒が SINOPEC CATALYST CO., LTD. CHANGLING DIVISION 製の接触分解触媒 M L C - 500 である小規模接触分解固定流動床試験装置において、実施例 V I - 3 からの 350 未満の温度での第 1 の軽質成分について接触分解試験を実施し、反応温度 540 、触媒対油の比率 5 、および保持時間 2 秒の条件で運転する。

## 【 0 4 2 6 〕

その結果、収率 43 重量% の生成物ガソリンが得られ、その RON オクタン価は 92 であった。

## 【 0 4 2 7 〕

## 〔実施例 V I - 8 〕

得られた第 1 の重質成分をディレードコーキングユニットに供給して反応させ、コーカーガソリン、コーカーディーゼルおよびコーカーワックス油を得たことを除いて、本実施例において手順は実施例 V I - 1 と同様であった。

## 【 0 4 2 8 〕

コーカーディーゼルの硫黄含有量は 0.16 重量% であり、凝結点は -13 であり、セタン価は 49 であった。

## 【 0 4 2 9 〕

ディレードコーキングユニットは、反応温度 500 および滞留時間 0.5 時間の条件下で運転した。

## 【 0 4 3 0 〕

コーカーワックス油の硫黄含有量は 0.76 重量% であり、凝結点は 32 であった。

## 【 0 4 3 1 〕

コーカーガソリンは、収率 15%、硫黄含有量 0.08 重量% および MON 60 で得られた。

## 【 0 4 3 2 〕

コーカーディーゼルおよびコーカーワックス油を第 5 の水素化ユニットに再利用し、L C O 1 と混合して水素飽和させ、次いで分留して、180 のカットポイントを有する第 2 の軽質成分 8 および第 2 の重質成分 8 を得た。反応条件は、実施例 V I - 1 と同一であった。コーカーディーゼル、コーカーワックス油および L C O 1 の混合油の特性、ならびに第 2 の重質成分 8 の特性を表 V I - 2 に示した。

## 【 0 4 3 3 〕

実施例 V I - B 由来の D O A と第 2 の重質成分 8 とを 1 : 10 の重量比率で混合した。混合供給原料の特性を表 V I - 3 に示した。

## 【 0 4 3 4 〕

第 1 の反応ユニットは、D O A と第 2 の重質成分 8 との混合供給原料について、反応温度 360 、反応圧力 8 MPa、液空間速度  $0.3 \text{ h}^{-1}$ 、油に対する水素の体積比率 800 : 1 の条件下で運転した。水素化後、混合供給原料の特性を表 V I - 4 に示した。

10

20

30

40

50

## 【 0 4 3 5 】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留した。3 5 0 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 V I - 5 に示した。

## 【 0 4 3 6 】

3 5 0 未満の温度での第 1 の軽質成分を第 2 の反応ユニットで試験し、水素化分解生成物を得た。その特性を表 V I - 6 に示した。

## 【 0 4 3 7 】

〔実施例 V I - 9 〕

実施例 V I - 1 から得た 3 5 0 未満の温度での第 1 の軽質成分について、ディーゼル水素化アップグレード装置で試験を行った。ディーゼル成分を得た。

## 【 0 4 3 8 】

水素化アップグレード装置は、反応温度 3 5 0 、反応圧力 7 M P a、油に対する水素の体積比率 8 0 0、および液空間速度  $1.0 \text{ h}^{-1}$  の条件下で運転した。

## 【 0 4 3 9 】

その結果、得られたディーゼル成分の硫黄含有量は 9 p p m であり、凝結点は - 3 2 であり、セタン価は 5 1 . 9 であった。

## 【 0 4 4 0 】

〔実施例 V I - 1 0 〕

第 1 の反応ユニットにおける触媒の装填が以下の通りであったことを除いて、本実施例において手順は実施例 V I - 1 の手順と同様であった：

反応物の流れ方向に従って、水素化保護触媒、ミネラルリッチ前駆体材料 1、水素脱金属および脱硫触媒、ならびに水素脱硫触媒を連続的に装填した。第 1 の反応ユニットにおいて、触媒間の装填比率は以下の通りであった：R G - 3 0 B : ミネラルリッチ前駆体材料 1 : R D M - 3 3 B : R C S - 3 1 = 6 : 6 0 : 1 4 : 2 0 ( V / V )。

## 【 0 4 4 1 】

水素化後、混合供給原料の特性を表 V I - 4 に示した。

## 【 0 4 4 2 】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留した。3 5 0 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 V I - 5 に示した。

## 【 0 4 4 3 】

3 5 0 未満の温度での第 1 の軽質成分を第 2 の反応ユニットで試験し、水素化分解生成物を得た。その特性を表 V I - 6 に示した。

## 【 0 4 4 4 】

〔実施例 V I - 1 1 〕

第 1 の反応ユニットにおける触媒の装填が以下の通りであったことを除いて、本実施例において手順は実施例 V I - 1 の手順と同様であった：

反応物の流れ方向に従って、水素化保護触媒、ミネラルリッチ前駆体材料 2、ミネラルリッチ前駆体材料 1、水素脱金属および脱硫触媒、ならびに水素脱硫触媒を連続的に装填した。第 1 の反応ユニットにおいて、触媒間の装填比率は以下の通りであった：R G - 3 0 B : ミネラルリッチ前駆体材料 2 : ミネラルリッチ前駆体材料 1 : R D M - 3 3 B : R C S - 3 1 = 6 : 3 0 : 3 0 : 1 4 : 2 0 ( V / V )。

## 【 0 4 4 5 】

水素化後、混合供給原料の特性を表 V I - 4 に示した。

## 【 0 4 4 6 】

第 1 の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留した。3 5 0 以上の温度での第 1 の重質成分の特性を表 V I - 5 に示した。

## 【 0 4 4 7 】

3 5 0 未満の温度での第 1 の軽質成分を第 2 の反応ユニットで試験し、水素化分解生成物を得た。その特性を表 V I - 6 に示した。

## 【 0 4 4 8 】

10

20

30

40

50

## 〔実施例ⅤⅠ - 12〕

第1の反応ユニットにおける触媒の装填が以下の通りであったことを除いて、本実施例において手順は実施例ⅤⅠ - 1の手順と同様であった：

反応物の流れ方向に従って、水素化保護触媒、水素脱金属および脱硫触媒、ならびに水素脱硫触媒を連続的に装填した。第1の反応ユニットにおいて、触媒間の装填比率は以下の通りであった：RG - 30B : RDM - 33B : RCS - 31 = 12 : 38 : 50 (V / V)。

## 【0449】

水素化後、混合供給原料の特性を表ⅤⅠ - 4に示した。

## 【0450】

第1の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留した。350 以上の温度での第1の重質成分の特性を表ⅤⅠ - 5に示した。

## 【0451】

350 未満の温度での第1の軽質成分を第2の反応ユニットで試験し、水素化分解生成物を得た。その特性を表ⅤⅠ - 6に示した。

## 【0452】

## 〔実施例ⅤⅠ - 13〕

第1の反応ユニットにおける触媒の装填が以下の通りであったことを除いて、本実施例において手順は実施例ⅤⅠ - 1の手順と同様であった：

反応物の流れ方向に従って、水素化保護触媒、ミネラルリッチ前駆体材料3、水素脱金属および脱硫触媒、ならびに水素脱硫触媒を連続的に装填した。第1の反応ユニットにおいて、触媒間の装填比率は以下の通りであった：RG - 30B : ミネラルリッチ前駆体材料3 : RDM - 33B : RCS - 31 = 5 : 40 : 20 : 35 (V / V)。

## 【0453】

水素化後、混合供給原料の特性を表ⅤⅠ - 4に示した。

## 【0454】

第1の水素化ユニットから得られた液相生成物を分留した。350 以上の温度での第1の重質成分の特性を表ⅤⅠ - 5に示した。

## 【0455】

350 未満の温度での第1の軽質成分を第2の反応ユニットで試験し、水素化分解生成物を得た。その特性を表ⅤⅠ - 6に示した。

## 【0456】

## 〔比較例ⅤⅠ - 1〕

以下を除いて、触媒および装置は実施例ⅤⅠ - 1と同様であった：

本比較例では、芳香族リッチ分留油QY（芳香族含有量20重量%）を、部分水素飽和ユニットを通さずにすぐにDOAと混合した。DOAとQYとを重量比率1 : 10で混合した。混合供給原料の特性を表ⅤⅠ - 3に示した。

## 【0457】

第1の反応ユニットによる混合供給原料をの水素化処理の後、生成物の特性を表ⅤⅠ - 4に示した。

## 【0458】

第1の水素化ユニットによる水素化処理から得られた液相生成物を分留した。350 以上の温度での第1の重質成分の特性を表ⅤⅠ - 5に示した。

## 【0459】

350 未満の温度での第1の軽質成分を第2の反応ユニットで試験し、水素化分解生成物を得た。その特性を表ⅤⅠ - 6に示した。

## 【0460】

## 〔比較例ⅤⅠ - 2〕

以下を除いて、触媒および装置は実施例ⅤⅠ - 1と同様であった：

本比較例では、芳香族リッチ分留油QYを、部分水素飽和ユニットを通さずにすぐにD

10

20

30

40

50

ＯＡと混合した。ＤＯＡとＱＹとを重量比率２：１０で混合した。混合供給原料の特性を表ⅤⅠ－３に示した。

【０４６１】

第１の反応ユニットによる混合供給原料をの水素化処理の後、生成物の特性を表ⅤⅠ－４に示した。

【０４６２】

第１の水素化ユニットによる水素化処理から得られた液相生成物を分留した。３５０以上の温度での第１の重質成分の特性を表ⅤⅠ－５に示した。

【０４６３】

３５０未満の温度での第１の軽質成分を第２の反応ユニットで試験し、水素化分解生成物を得た。その特性を表ⅤⅠ－６に示した。

10

【０４６４】

〔比較例ⅤⅠ－３〕

以下を除いて、触媒および装置は実施例ⅤⅠ－１と同様であった：

本比較例では、芳香族リッチ分留油ＱＹを、部分水素飽和ユニットを通さずにすぐにＤＯＡと混合した。ＤＯＡとＱＹとを重量比率３：１０で混合した。混合供給原料は大量の固形分（１００で）を含んでいたため、次の実験は実施できなかった。

【０４６５】

【表３０】

表ⅤⅠ－１：第６の水素化ユニットによる水素化処理後のＤＯＡ、ＤＡＯおよび液相生成物の特性

20

項目	DOA	DAO	第６の水素化ユニットによる水素化処理後の液相生成物
密度 (20℃), g/cm <sup>3</sup>	1135.1	990.3	946.2
炭素残渣、重量％	48.9	11.6	4.7
硫黄含有量、重量％	6.42	3.6	0.32
窒素含有量、重量％	1.4	0.68	0.35
(Ni + V), μg/g	481	45.6	6.1

30

【０４６６】

40

50

【表 3 1】

表 V I - 2 : 水素化前後の芳香族リッチ分留油の特性

項目		パラフィン アルカン	シクロ アルカン	単環式 芳香族	アルキ ルベン ゼン	インダ ンまた はテト ラリン	インデ ン	二環以上 の芳香族
		重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
実施例 VI-1	LCO 1	12.5	3.5	25.9	12	6	7.9	58.1
	第 2 の重質 成分 1	3	9.8	70.8	18.5	45.9	6.4	16.4
実施例 VI-2	HCO2	11.6	20	11.9	5	4	2.9	56.5
	第 2 の重質 成分 2	1.3	22.5	68.3	12	41.5	14.8	7.9
実施例 VI-3	LCO1	12.5	3.5	25.9	12	6	7.9	58.1
	第 2 の重質 成分 3	9	8.2	71.9	12	45.8	14.1	10.9
実施例 VI-4	LCO1+ コ ールタール	19.6	13.6	16.9	9.2	7.1	0.6	49.9
	第 2 の重質 成分 4	9.8	14.9	73.9	15	51	7.9	1.4
実施例 VI-8	コーカー ワックス 油+ コー カーディ ーゼル + LCO1	25.6	32.4	20.1	11	6.9	2.2	21.9
	第 2 の重質 成分 8	10.1	29.1	48.9	9.1	36.9	2.9	11.9

【 0 4 6 7 】

【表 3 2】

表 V I - 3 : 混合供給原料の特性

	実施例 VI-1	実施例 VI-2	実施例 VI-3	実施例 VI-4
種類	DOA: 第 2 の 重質成分 1	DOA: 第 2 の 重質成分 2	DOA: 第 2 の 重質成分 3	DOA: 第 2 の 重質成分 4
比率、重量	1:10	5:10	10:10	15:10
20℃での状態	液体	液体	液体	液体
C <sub>7</sub> 不溶性物質、重 量%	3.3	10.1	15.3	18.2
炭素残渣、重量	4.5	9.2	23.3	27.3
硫黄、重量%	1.01	2.01	3.33	3.91
粘 度 (100 ℃ ) (mm <sup>2</sup> /s)	3.2	5.3	40.1	56.4
Ni + V (μg/g)	39.2	148.1	252.2	292.6

【 0 4 6 8 】

## 【表 3 3】

表 V I - 3 (続き) : 混合供給原料の特性

	実施例 VI-8	比較例 VI-1	比較例 VI-2
種類	DOA: 第 2 の重質成分 8	DOA: QY	DOA: QY
比率、重量	1: 10	1:10	2:10
20℃での状態	液体	液体	液体
C <sub>7</sub> 不溶性物質、重量%	3.4	2.9	5.4
炭素残渣、重量%	4.81	4.73	5.41
硫黄、重量%	1.51	1.02	1.73
粘度 (100℃) (mm <sup>2</sup> /s)	3.1	3.8	4.4
Ni + V (μg/g)	39.9	36.2	56.2

10

## 【 0 4 6 9】

## 【表 3 4】

表 V I - 4 : 混合供給原料の水素化処理後の生成物の特性

項目	C <sub>7</sub> 不溶性物質、重量%	炭素残渣、重量%	硫黄、重量%	粘度 (100℃), mm <sup>2</sup> /s	Ni + V (μg/g)
実施例 VI-1	0.5	2.1	0.20	2.1	7.2
実施例 VI-2	0.6	4.3	0.27	3.2	15.1
実施例 VI-3	1.6	10.7	0.35	10.5	34.6
実施例 VI-4	1.9	11.6	0.59	23.1	39.8
実施例 VI-5	1.5	10.1	0.33	9.8	32.1
実施例 VI-8	0.6	2.5	0.25	3.1	8.5
実施例 VI-10	0.6	2.6	0.22	2.8	7.9
実施例 VI-11	0.7	2.8	0.25	3.0	8.1
実施例 VI-12	0.9	2.9	0.27	3.0	9.0
実施例 VI-13	0.7	2.9	0.26	3.1	8.2
比較例 VI-1	2.1	3.4	0.51	3.2	15.6
比較例 VI-2	3.5	4.3	0.56	4.1	39.9

20

30

## 【 0 4 7 0】

40

50



## 【表 3 5】

表 V I - 5 : 第 1 の重質成分の特性

項目	密度 (20℃)	C <sub>7</sub> 不溶 性物質	炭素残渣	硫黄	粘度 (100℃)	(Ni + V)
	g/cm <sup>3</sup>	重量%	重量%	重量%	mm <sup>2</sup> /s	μg/g
実施例 VI-1	0.9221	3.8	3.2	0.33	79.3	10.9
実施例 VI-2	0.9327	5.9	6.5	0.49	83.2	22.9
実施例 VI-3	0.9730	6.4	16.1	0.63	99.9	54.1
実施例 VI-4	0.9811	8.9	17.4	0.89	109.6	60.9
実施例 VI-5	0.9710	6.2	15.2	0.50	93.1	48.7
実施例 VI-8	0.9229	4.1	3.8	0.38	82.3	13.1
実施例 VI-10	0.9218	3.9	3.9	0.33	80.5	12
実施例 VI-11	0.9219	3.9	4.1	0.35	83.4	12
実施例 VI-12	0.9222	4.1	4.4	0.41	86.7	14
実施例 VI-13	0.9220	4.0	4.2	0.39	85.0	12
比較例 VI-1	0.9456	4.5	5.1	0.97	95.1	33
比較例 VI-2	0.9517	4.6	5.0	1.14	98.7	50

## 【0 4 7 1】

## 【表 3 6】

表 V I - 6 : 水素化分解生成物の特性

項目	密度 (20℃)/g/cm <sup>3</sup>	RON	硫黄含有量、 μg/g
実施例 VI-1	0.72	> 92	< 10
実施例 VI-2	0.72	> 92	< 10
実施例 VI-3	0.72	> 92	< 10
実施例 VI-4	0.72	> 92	< 10
実施例 VI-8	0.72	> 92	< 10
実施例 VI-10	0.72	> 92	< 10
実施例 VI-11	0.72	> 92	< 10
実施例 VI-12	0.72	> 92	< 10
実施例 VI-13	0.72	> 92	< 10
比較例 VI-1	0.72	<92	12
比較例 VI-2	0.72	<92	13

## 【0 4 7 2】

## 【表 3 7】

表 V I - 7 : ミネラルリッチ前駆体材料の特性

	強熱減量、重量%	比表面積、m <sup>2</sup> /g	吸水率、g/g
ミネラルリッチ前駆体 材料 1	13.5	263	1.08
ミネラルリッチ前駆体 材料 2	29.9	279	1.22
ミネラルリッチ前駆体 材料 3	20.5	99	1.05

## 【 0 4 7 3 】

前記の結果から、本発明の技術は、D O Aから低硫黄船舶燃料または低硫黄コークス生成物を製造するための高品質原料を可能にすることが分かる。

## 【 0 4 7 4 】

さらに、本発明の技術は、国家V規格を満たす高品質のガソリン生成物を提供することができる。

## 【 0 4 7 5 】

以上、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明してきたが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明の技術的思想の範囲内で、様々な技術的特徴が任意の他の適切な方法で組み合わせられることを含めて、本発明の技術的解決手段に多くの単純な変形を行うことができる。これらの単純な修正および組み合わせもまた、本発明の開示とみなされるべきであり、すべてが本発明の範囲内に入る。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 4 7 6 】

【図1】図1は、本発明の第1の態様の第1の変形例の一実施形態に係る、脱油アスファルトを水素化処理するための方法のフローチャートである。

【図2】図2は、本発明の第1の態様の第2の変形例の一実施形態に係る、脱油アスファルトを水素化処理するための方法のフローチャートである。

【図3】図3は、本発明の第1の態様の第3の変形例の一実施形態に係る、脱油アスファルトを水素化処理するための方法のフローチャートである。

20

【図4】図4は、本発明の第1の態様の第4の変形例の一実施形態に係る、脱油アスファルトを水素化処理するための方法のフローチャートである。

【図5】図5は、本発明の第1の態様の第5の変形例の一実施形態に係る、脱油アスファルトを水素化処理するための方法のフローチャートである。

【図6】図6は、本発明の第1の態様の第6の変形例の一実施形態に係る、脱油アスファルトを水素化処理するための方法のフローチャートである。

30

40

50

【図面】

【図 1】

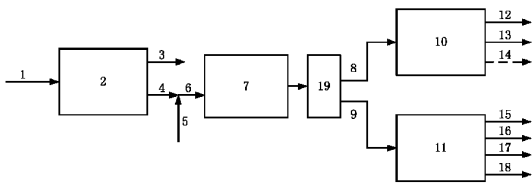


図 1

【図 2】

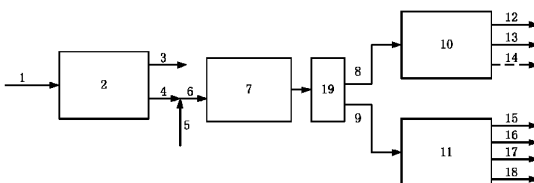


図 2

10

【図 3】

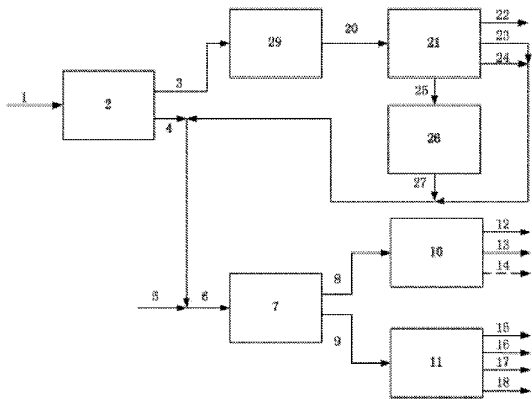


図 3

【図 4】

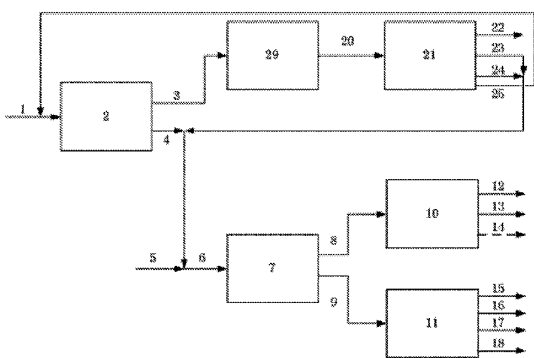


図 4

20

【図 5】

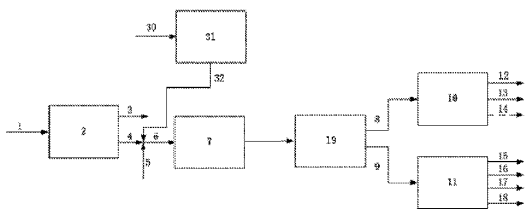


図 5

【図 6】

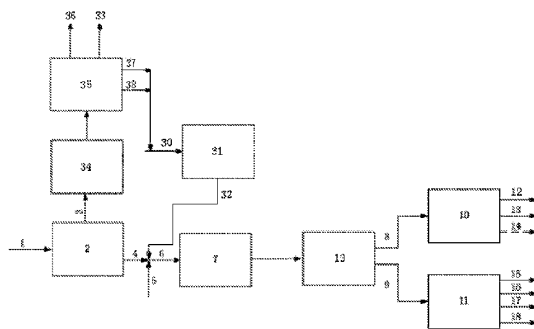


図 6

30

40

50

## フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

中国(CN)

(31)優先権主張番号 201911053430.9

(32)優先日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関

中国(CN)

(31)優先権主張番号 201911053414.X

(32)優先日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関

中国(CN)

(31)優先権主張番号 201911054170.7

(32)優先日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関

中国(CN)

(31)優先権主張番号 201911053706.3

(32)優先日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関

中国(CN)

区学院路18号

(72)発明者 孫淑玲

中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 胡大為

中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 牛傳峰

中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 賈燕子

中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 戴立順

中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 王振

中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 戸安鵬

中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 任亮

中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

(72)発明者 李大東

中華人民共和国100083北京市海淀区学院路18号

審査官 上坊寺 宏枝

(56)参考文献 特開2019-104920(JP,A)

特表2017-511828(JP,A)

米国特許出願公開第2016/0053189(US,A1)

中国特許出願公開第102311799(CN,A)

中国特許出願公開第103102980(CN,A)

米国特許出願公開第2017/0022433(US,A1)

中国特許出願公開第1654603(CN,A)

特表2018-526492(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C10G 1/00-99/00