

發明專利說明書 200535231

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：1313P06P

※ 申請日期：93-12-16

※IPC 分類：C10G47/06, C10L1/00,
C10G45/00**一、發明名稱：**(中文/英文)

製備原油產物之系統及方法

SYSTEMS AND METHODS OF PRODUCING A CRUDE PRODUCT

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

蜆殼國際研究公司

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

代表人：(中文/英文)(簽章)

艾伯特 威爾賀慕 喬安娜 耶斯特丹

ZEESTRATEN, ALBERTUS WILHELMUS JOANNES

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭，2596 HR 海牙，卡瑞·拜蘭路 30 號

Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR The Hague, The Netherlands

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 / The Netherlands

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 史坦利 內米克 米倫 / MILAM, STANLEY NEMEC

2. 史考特 李 威靈頓 / WELLINGTON, SCOTT LEE

國 籍：(中文/英文)

1.2. 美國 / USA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國專利；2003.12.19；60/531506

2. 美國專利；2004.10.14；60/618799

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明概括地關於處理原油進料的系統和方法，以及關於例如使用這類系統和方法所製得的組成物。更詳細言之，本文所說明的具體實例係關於將殘渣含量為每克原油進料至少 0.2 克殘渣的原油進料轉化成(a)在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，且(b)有一或多個性質相較於該原油進料之相同性質係有所改良之原油產物的系統和方法。

【先前技術】

具有一或多種不適當性質而不能使原油被經濟地運輸或使用傳統設施加工的原油，通常稱為”劣級原油 (disadvantaged crudes)”。

劣級原油常常含有相當高含量的殘渣。這類原油在運輸及/或使用傳統設施加工上常常是困難且昂貴的。高殘渣原油可在高溫處理後將原油轉化成焦炭。或者，高殘渣原油通常是在高溫下用水處理而產生較不黏稠的原油及/或原油混合物。在加工期間，使用習知手段可能難以將水自該較不黏稠的原油及/或原油混合物移除。

劣級原油可能包含貧氫烴 (hydrogen deficient hydrocarbons)。在加工貧氫烴時，通常需要添加一致量的氫，尤其是如果有因裂解程序所致的不飽和片段產生時。加工期間的氫化通常涉及活性氫化觸媒的使用，可能需要抑制不飽和片段形成焦炭。氫的製造及/或運輸到處理設施是很昂貴的。

焦炭可在劣級原油加工期間以很快的速率在觸媒表面上形成及/或沉積。要再生被焦炭污染之觸媒的觸媒活性可能很昂貴。再生期間使用的高溫亦可能削弱觸媒的活性及/或使觸媒退化。

劣級原油可包含助長原油進料總酸值（“TAN”）的酸性成分。具相當高 TAN 之劣級原油可在劣級原油運輸及/或加工期間導致金屬成分的腐蝕。自劣級原油除去酸性成分可包括用各種不同鹼以化學方式中和酸性成分。或者，可在運輸設備及/或加工設備中使用抗腐蝕金屬。抗腐蝕金屬的使用通常涉及可觀的花費，因此，抗腐蝕金屬在現有設備中的使用可能不合人意。另一個抑制腐蝕的方法可涉及在劣級原油的運輸及/或加工之前將腐蝕抑制劑添加到劣級原油中。腐蝕抑制劑的使用可能負面影響用以加工原油的設備及/或由該原油所製得產物的品質。

劣級原油可含有相當高量的金屬污染物，如鎳、鈳及/或鐵。在這類原油的加工期間，金屬污染物及/或金屬污染物的化合物可能沉積於觸媒的表面或觸媒的空隙體積上。這類沉積物可造成觸媒活性的低下。

劣級原油通常包含有機鍵結的雜原子（例如硫、氧和氮）。有機鍵結的雜原子在某些情況中可能對觸媒有反效果。鹼金屬鹽及/或鹼土金屬鹽已經用在殘餘物脫硫的程序中。這些程序容易引致不良的脫硫效率、產生不溶於油的淤渣、不良的脫金屬效率、形成實質上無法分離的鹽-油混合物、使用大量的氫氣及/或相當高的氫氣壓力。

一些改良原油品質的方法包括將稀釋劑添加到劣級原油中以降低導致劣級性質之成分的重量百分比。然而，添加稀釋劑通常會因為稀釋劑的成本及/或管理劣級原油的成本增加，而增加處理劣級原油的成本。將稀釋劑添加到劣級原油中，在某些情況中會降低這類原油的穩定性。

下列 U.S.專利案號：頒給 Gibson 等人之 3,136,714；頒給 Gleim 等人之 3,558,747；頒給 Pasternak 等人之 3,847,797；頒給 King 等人之 3,948,759；頒給 Fukui 等人之 3,957,620；頒給 McCollum 等人之 3,960,706；頒給 McCollum 等人之 3,960,708；頒給 Baird, Jr. 等人之 4,119,528；頒給 Baird, Jr. 等人之 4,127,470；頒給 Fujimori 等人之 4,224,140；頒給 Heredy 等人之 4,437,980；頒給 Krasuk 等人之 4,591,426；頒給 Mazurek 之 4,665,261；頒給 Kretschmar 等人之 5,064,523；頒給 Kretschmar 等人之 5,166,118；頒給 Gatsis 之 5,288,681；頒給 Sudhakar 等人之 6,547,957；及 U.S.專利申請公開案號：頒給 Reynolds 之 20030000867 和頒給 Rendina 之 20030149317，敘述用以處理原油的各種不同方法和系統。然而，在這些專利案中所敘述的方法、系統和觸媒，因為上述諸多技術上的問題而利用性有限。

總之，劣級原油一般具有不理想的性質（例如：相當高的殘渣，腐蝕設備的傾向，及/或在處理期間消耗相當大量氫的傾向）。其他不理想的性質包括相當高量的不想要成分（例如：相當高的 TAN、有機鍵結的雜原子及/或金

屬污染物)。這類性質常常在傳統運輸及/或處理設施中造成問題，包括增加的腐蝕性、減少的觸媒壽命及/或在處理期間氫使用的增加。因此，對於用來將劣級原油轉化成具有更理想性質之原油產物的改良系統、方法及/或觸媒，有明顯的經濟與技術上的需求。

【發明內容】

本文所說明之發明概括地關於用來使原油進料與一或多種觸媒接觸以產生包含原油產物及在某些具體實例中還包含不凝氣體之完全產物的系統和方法。本文所說明之發明亦概括地關於其中具有新穎成分組合的組成物。這類組成物可藉由使用本文所說明之系統和方法獲得。

本發明提供一種製備原油產物的方法，其包括使原油進料與氫源在一或多種觸媒存在下接觸，以製造原油產物，其中該觸媒的一或多者包含含有 $K_3Fe_{10}S_{14}$ 的觸媒。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在一或多種觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，觸媒中至少一者包含一或多種過渡金屬硫化物，且該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者；以及控制接觸條件，使得原油產物係每克原油產物含有至多 0.05 克的焦炭，原油產物係每克原油產物含有至少 0.001 克的輕油，而該輕油具有至少 70 的辛烷值。

本發明亦提供一種製備原油產物的方法，其包括：使

原油進料與氫源在一或多種觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，觸媒中至少一者包含一或多種過渡金屬硫化物，且該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者；以及控制接觸條件，使得原油產物包含煤油，該煤油係每克煤油含有至少 0.2 克的芳族化合物，如以 ASTM 法 D5186 所測定者，該煤油具有在至多 -30 °C 溫度的凝固點，如以 ASTM 法 D2386 所測定者，以及該原油產物係每克原油產物含有至多 0.05 克的焦炭。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在一或多種觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，觸媒中至少一者包含一或多種過渡金屬硫化物，且該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量；以及控制接觸條件，使得原油產物係每克原油產物含有至多 0.05 克的焦炭，其中原油產物中原子氫對原子碳的重量比為至多 1.75，如以 ASTM 法 D6730 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在一或多種觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，觸媒中至少一者包含一或多種過渡金屬硫化物，且該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克

殘渣的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者，而且原油進料中原子氫對原子碳的重量比（H/C）為至少 1.5；以及控制接觸條件，使得原油產物具有為該原油進料原子 H/C 比之 80-120% 的原子 H/C 比，該原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者，原油產物係每克原油產物含有至少 0.001 克的輕油，而該輕油具有至少 70 的辛烷值。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在一或多種觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，觸媒中至少一者包含一或多種過渡金屬硫化物，且該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者；以及控制接觸條件，使得原油產物係每克原油產物含有：至少 0.001 克的輕油，該輕油具有至少 70 的辛烷值；至少 0.001 克的煤油，該煤油包含芳族化合物，該煤油係每克煤油含有至少 0.2 克的芳族化合物，如以 ASTM 法 D5186 所測定者，而且該煤油具有在至多 -30 °C 溫度的凝固點，如以 ASTM 法 D2386 所測定者；至少 0.001 克的真空瓦斯油(VGO)，該 VGO 係每克 VGO 含有至少 0.3 克的芳族化合物，如以 IP 法 368/90 所測定者；以及至多 0.05 克的殘渣，如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在一或多種包含過渡金屬硫化物觸媒之觸

媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該過渡金屬硫化物觸媒係每克總過渡金屬硫化物觸媒含有總共至少 0.4 克的一或多種過渡金屬硫化物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者；以及控制接觸條件，使得原油產物係每克原油產物含有至多 0.05 克的焦炭，而且該原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在一或多種包含過渡金屬硫化物觸媒之觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該過渡金屬硫化物觸媒係每克總過渡金屬硫化物觸媒含有總共至少 0.4 克的一或多種過渡金屬硫化物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.001 克氮的氮含量，且該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量；以及控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料氮含量之 90% 的氮含量，且該原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，其中氮含量係如以 ASTM 法 D5762 所測定者，而殘渣含量係如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在一或多種包含過渡金屬硫化物觸媒之觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該

原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該過渡金屬硫化物觸媒係每克總過渡金屬硫化物觸媒含有總共至少 0.4 克的一或多種過渡金屬硫化物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.0001 克 Ni/V/Fe 的總 Ni/V/Fe 含量，且該原油進料具有每克原油進料至少 0.0001 克殘渣的殘渣含量；以及控制接觸條件，使得原油產物係每克原油產物含有至多 0.05 克的焦炭，原油產物具有至多為該原油進料 Ni/V/Fe 含量之 90% 的總 Ni/V/Fe 含量，原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，其中該 Ni/V/Fe 含量係如以 ASTM 法 D5863 所測定者，而殘渣含量係如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在一或多種包含過渡金屬硫化物觸媒之觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該過渡金屬硫化物觸媒係每克總過渡金屬硫化物觸媒含有總共至少 0.4 克的一或多種過渡金屬硫化物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.001 克硫的硫含量，且該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量；以及控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料硫含量之 70% 的硫含量，且該原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，其中硫含量係如以 ASTM 法 D4294 所測定者，而殘渣含量係如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造過渡金屬硫化物觸媒組成物的

方法，其包括：將過渡金屬氧化物與金屬鹽混合，以形成過渡金屬氧化物/金屬鹽混合物；使該過渡金屬氧化物/金屬鹽混合物與氫反應以形成中間物；以及使該中間物與硫在一或多種烴類存在下反應，以產生過渡金屬硫化物觸媒。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在一或多種包含過渡金屬硫化物觸媒之觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該過渡金屬硫化物觸媒包含過渡金屬硫化物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者；控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量；且其中該過渡金屬硫化物觸媒係獲得如下：將過渡金屬氧化物與金屬鹽混合，以形成過渡金屬氧化物/金屬鹽混合物；使該過渡金屬氧化物/金屬鹽混合物與氫反應以形成中間物；以及使該中間物與硫在一或多種烴類存在下反應，以產生過渡金屬硫化物觸媒。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在一或多種觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，且該原油進料係每克原油進料含有至少 0.2 克殘渣，如以 ASTM 法 D5307 所測定者；將至少一部分的完全產物製成蒸氣；在 25 °C 與 0.101 Mpa 下冷

凝至少一部分的該蒸氣；以及形成原油產物，其中該原油產物係每克原油產物含有：至少 0.001 克的輕油，該輕油具有至少 70 的辛烷值；至少 0.001 克的 VGO，該 VGO 係每克 VGO 含有至少 0.3 克的芳族化合物，如以 IP 法 368/90 所測定者；以及至多 0.05 克的殘渣，如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者，該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，且該原油產物係每克原油產物含有：至少 0.001 克的輕油，該輕油係每克輕油含有至少 0.001 克的單環式環芳族化合物，如以 ASTM 法 D6730 所測定者；至少 0.001 克的餾出液；以及至多 0.05 克的殘渣，如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者，該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，且該原油產物係每克原油產物含有：至少 0.001 克的柴油，且該柴油係每克柴油含有至少 0.3 克的芳族化合物，如以 IP 法 368/90 所測定者；至少 0.001 克的 VGO，且該 VGO 係

每克 VGO 含有至少 0.3 克的芳族化合物，如以 IP 法 368/90 所測定者；以及至多 0.05 克的殘渣，如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者，且該原油進料具有每克原油進料至多 0.1 克單環式環芳族化合物的單環式環芳族化合物含量；以及控制接觸條件，使得在接觸期間每克原油進料有至多 0.2 克在 25 °C 與 0.101 Mpa 時不可冷凝的烴類形成，如質量平衡所測定者，並且使得原油產物具有至少 5% 大於原油進料單環式環芳族化合物含量的單環式環芳族化合物含量，其中單環式環芳族化合物含量係如以 ASTM 法 D6730 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者，且該原油進料具有以每克原油進料之烯烴克數表示的烯烴含量；以及控制接觸條件，使得原油產物具有至少 5% 大於原油進料烯烴含量的烯烴含量，其中烯烴含量係如以 ASTM 法 D6730 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，且該無機鹽觸媒展現出在 50 °C 與 500 °C 之間溫度範圍內的排出氣體之排出氣體轉折點，如產物瞬時分析（Temporal Analysis of Products, TAP）所測定者；以及控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，其係以每克原油產物之殘渣克數表示，其中殘渣含量係如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，該無機鹽觸媒包含至少二種無機金屬鹽，且該無機鹽觸媒展現出在一溫度範圍內的排出氣體之排出氣體轉折點，如產物瞬時分析（TAP）所測定者，其中排出氣體轉折點溫度範圍是在(a)該二種無機金屬鹽中至少一種的 DSC 溫度與(b)該無機鹽觸媒的 DSC 溫度之間；以及控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，其係以每克原油產物之殘渣克數表示，其中殘渣含量係如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使

原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者，且該無機鹽觸媒展現出在 50 °C 與 500 °C 之間溫度範圍內的排出氣體之排出氣體轉折點，如產物瞬時分析（TAP）所測定者；以及製造原油產物，使得在 25 °C 和 0.101 MPa 測量體積時，所製得原油產物的體積係至少 5% 大於原油進料的體積。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，且該無機鹽觸媒展現出在 50 °C 與 500 °C 之間溫度範圍內的排出氣體之排出氣體轉折點，如產物瞬時分析（TAP）所測定者；以及控制接觸條件，使得在接觸期間每克原油進料有至多 0.2 克在 25 °C 與 0.101 Mpa 時不可冷凝的烴類形成，如質量平衡所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，且該無機鹽觸媒具有在 200 °C 與 500 °C 之間溫度範圍內的熱轉變，如藉由差示掃描量熱法

(DSC) 以每分鐘 10 °C 的速率所測定者；以及控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，其係以每克原油產物之殘渣克數表示，其中殘渣含量係如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，且該無機鹽觸媒的離子電導性至少為該無機鹽觸媒中無機鹽至少一者在 300 °C 至 500 °C 範圍內溫度下的離子電導性；以及控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，其係以每克原油產物之殘渣克數表示，其中殘渣含量係如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，該無機鹽觸媒包含鹼金屬鹽，其中該鹼金屬鹽中至少一者為鹼金屬碳酸鹽，且該鹼金屬具有至少 11 的原子序，且原子序至少 11 之鹼金屬對原子序大於 11 之鹼金屬的至少一種原子比是在 0.1 至 10 的範圍內；以及控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，其中殘渣含量係如以 ASTM

法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸以產生完全產物，其中該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，該無機鹽觸媒包含鹼金屬鹽，其中該鹼金屬鹽中至少一者為鹼金屬氫氧化物，且該鹼金屬具有至少 11 的原子序，且原子序至少 11 之鹼金屬對原子序大於 11 之鹼金屬的至少一種原子比是在 0.1 至 10 的範圍內；將至少一部分的完全產物製成蒸氣；在 25 °C 與 0.101 Mpa 下冷凝至少一部分的該蒸氣；以及形成該原油產物，其中原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸以產生完全產物，其中該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，該無機鹽觸媒包含鹼金屬鹽，其中該鹼金屬鹽中至少一者為鹼金屬氫化物，且該鹼金屬具有至少 11 的原子序，且原子序至少 11 之鹼金屬對原子序大於 11 之鹼金屬的至少一種原子比是在 0.1 至 10 的範圍內；將至少一部分的完全產物製成蒸氣；在 25 °C 與 0.101 Mpa 下冷凝至少一部分的該蒸氣；以及形成該原油產物，其中原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa

下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，該無機鹽觸媒包含一或多種鹼金屬鹽、一或多種鹼土金屬鹽或其混合物，其中鹼金屬鹽之一為鹼金屬碳酸鹽，其中該鹼金屬具有至少 11 的原子序；以及控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，其中殘渣含量係如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，該無機鹽觸媒包含一或多種鹼金屬氫氧化物、一或多種鹼土金屬鹽或其混合物，其中該鹼金屬具有至少 11 的原子序；以及控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，其中殘渣含量係如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，該無機鹽觸媒包含一或多種鹼金屬氫氧化物、一或多種鹼土金屬鹽或其混合物，且其中該鹼金屬具有至少 11 的原子序；以及控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，其

係以每克原油產物之殘渣克數表示，其中殘渣含量係如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種製造氫氣的方法，其包括：使原油進料與一或多種烴類在無機鹽觸媒和水存在下接觸，該烴類具有在 1 至 6 範圍內的碳數，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，且該無機鹽觸媒展現出在 50 °C 與 500 °C 之間溫度範圍內的排出氣體之排出氣體轉折點，如產物瞬時分析（TAP）所測定者；以及產生氫氣。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：使第一原油進料與無機鹽觸媒在蒸汽存在下接觸以產生一種氣流，該氣流包含氫，其中第一原油進料具有每克第一原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如使用 ASTM 法 D5307 所測定者，且該無機鹽觸媒展現出在 50 °C 與 500 °C 之間溫度範圍內的排出氣體之排出氣體轉折點，如產物瞬時分析（TAP）所測定者；使第二原油進料與第二觸媒在至少一部分該所產生之氣流存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物；以及控制接觸條件，使得原油產物的一或多個性質相較於該第二原油進料的各別一或多個性質，改變了至少 10%。

本發明亦提供一種產生氣流的方法，其包括：使原油進料與無機鹽觸媒在蒸汽存在下接觸，其中該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如以 ASTM

法 D5370 所測定者；以及產生一種氣流，該氣流包含氫、一氧化碳和二氧化碳，且其中一氧化碳對二氧化碳的莫耳比為至少 0.3。

本發明亦提供一種製造原油產物的方法，其包括：調節無機鹽觸媒；使原油進料與氫源在該經調節無機鹽觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 MPa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量；以及控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量，其係以每克原油產物之殘渣克數表示，其中殘渣含量係如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種原油組成物，其包含在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 30 °C 與 538 °C (1,000 °F) 之間的烴類，該烴類包含異鏈烷烴和正鏈烷烴，其中異鏈烷烴對正鏈烷烴之重量比為至多 1.4，如以 ASTM 法 D6730 所測定者。

本發明亦提供一種原油組成物，其每克組成物含有：至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈為至多 204 °C (400 °F) 的烴類，至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 204 °C 與 300 °C 之間的烴類，至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 300 °C 與 400 °C 之間的烴類，及至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 400 °C 與 538 °C (1,000 °F) 之間的烴類，且其中沸騰範圍分佈為至多 204 °C 的烴類包含異鏈烷烴和正鏈烷烴，其中異鏈烷烴對正鏈烷烴之重量比為至多 1.4，如以 ASTM 法 D6730 所測定者。

本發明亦提供一種原油組成物，其每克組成物含有：至少 0.001 克的輕油，該輕油具有至少 70 的辛烷值，且該輕油係每克輕油含有至多 0.15 克的烯烴，如以 ASTM 法 D6730 所測定者；至少 0.001 克的煤油，該煤油係每克煤油含有至少 0.2 克的芳族化合物，如以 ASTM 法 D5186 所測定者，且該煤油具有在至多 -30 °C 溫度的凝固點，如以 ASTM 法 D2386 所測定者；以及至多 0.05 克的殘渣，如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種原油組成物，其每克組成物含有：至多 0.15 克在 25 °C 與 0.101 Mpa 時不可冷凝的烴氣，該不凝烴氣係每克不凝烴氣含有至多 0.3 克碳數從 1 至 3 (C_1 至 C_3) 的烴類；至少 0.001 克的輕油，該輕油具有至少 70 的辛烷值；至少 0.001 克的煤油，該煤油具有在至多 -30 °C 溫度的凝固點，如以 ASTM 法 D2386 所測定者，且該煤油係每克煤油含有至少 0.2 克的芳族化合物，如以 ASTM 法 D5186 所測定者；以及至多 0.05 克的殘渣，如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

本發明亦提供一種原油組成物，其每克組成物含有：至多 0.05 克的殘渣，如以 ASTM 法 D5307 所測定者；至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈為至多 204 °C (400 °F) 的烴類；至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 204 °C 與 300 °C 之間的烴類；至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 300 °C 與 400 °C 之間的烴類；至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 400 °C 與 538 °C (1,000

°F) 之間的烴類；且其中在 20 °C 與 204 °C 之間沸騰範圍分佈內的烴類包含具末端雙鍵的烯烴和具分子內雙鍵的烯烴，其中具末端雙鍵的烯烴對具分子內雙鍵的烯烴之莫耳比為至少 0.4，如以 ASTM 法 D6730 所測定者。

本發明亦提供一種原油組成物，其每克組成物含有：至多 0.05 克的殘渣，如以 ASTM 法 D5307 所測定者；及至少 0.001 克沸騰範圍分佈在 20 °C 與 538 °C (1,000 °F) 之間的烴類混合物，如以 ASTM 法 D5307 所測定者，且該烴類混合物係每克烴類混合物含有：至少 0.001 克的鏈烷烴，如以 ASTM 法 D6730 所測定者；至少 0.001 克的烯烴，如以 ASTM 法 D6730 所測定者，且該烯烴係每克烯烴含有至少 0.001 克的末端烯烴，如以 ASTM 法 D6730 所測定者；至少 0.001 克的輕油；至少 0.001 克的煤油，該煤油係每克煤油含有至少 0.2 克的芳族化合物，如以 ASTM 法 D5186 所測定者；至少 0.001 克的柴油，該柴油係每克柴油含有至少 0.3 克的芳族化合物，如以 IP 法 368/90 所測定者；及至少 0.001 克的真空瓦斯油(VGO)，該 VGO 係每克 VGO 含有至少 0.3 克的芳族化合物，如以 IP 法 368/90 所測定者。

本發明亦提供一種原油組成物，其每克組成物含有：至多 0.05 克的殘渣，如以 ASTM 法 D5307 所測定者；至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈為至多 204 °C(400 °F) 的烴類；至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 204 °C 與 300 °C 之間的烴類；至少 0.001 克在 0.101 MPa

下沸騰範圍分佈在 300 °C 與 400 °C 之間的烴類；及至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 400 °C 與 538 °C (1,000 °F) 之間的烴類，如以 ASTM 法 D2887 所測定者；沸騰範圍分佈為至多 204 °C 的烴類係每克沸騰範圍分佈為至多 204 °C 的烴類含有：至少 0.001 克的烯烴，如以 ASTM 法 D6730 所測定者；以及至少 0.001 克的鏈烷烴，該鏈烷烴包含異鏈烷烴和正鏈烷烴，其中異鏈烷烴對正鏈烷烴之重量比為至多 1.4，如以 ASTM 法 D6730 所測定者。

本發明亦提供一種原油組成物，其每克組成物含有：至多 0.05 克的殘渣，如以 ASTM 法 D5307 所測定者；與至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈為至多 204 °C (400 °F) 的烴類；至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 204 °C 與 300 °C 之間的烴類；至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 300 °C 與 400 °C 之間的烴類；以及至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 400 °C 與 538 °C (1,000 °F) 之間的烴類，如以 ASTM 法 D2887 所測定者；且其中該沸騰範圍分佈在 -10 °C 與 204 °C 之間的烴類包含碳數 4 (C₄) 的化合物，該 C₄ 化合物係每克 C₄ 化合物含有至少 0.001 克的丁二烯。

本發明亦提供一種原油組成物，其每克組成物含有：至多 0.05 克的殘渣；至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈為至多 204 °C (400 °F) 的烴類、至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 204 °C 與 300 °C 之間的烴類、至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 300 °C 與 400 °C

之間的烴類及至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 400 °C 與 538 °C 之間的烴類；以及大於 0 克但小於 0.01 克的一或多種觸媒，其中該觸媒含有至少一或多種鹼金屬。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的原油進料，其：(a)尚未曾在煉油廠中處理、蒸餾及/或分餾；(b)包含碳數在 4 以上的成分，且該原油進料係每克原油進料含有至少 0.5 克的這類成分；(c)包含烴類，其中一部分具有：在 0.101 MPa 下低於 100 °C 的沸騰範圍分佈，在 0.101 MPa 下在 100 °C 與 200 °C 之間的沸騰範圍分佈，在 0.101 MPa 下在 200 °C 與 300 °C 之間的沸騰範圍分佈，在 0.101 MPa 下在 300 °C 與 400 °C 之間的沸騰範圍分佈，以及在 0.101 MPa 下在 400 °C 與 700 °C 之間的沸騰範圍分佈；(d)每克原油進料含有：至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈低於 100 °C 的烴類，至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 100 °C 與 200 °C 之間的烴類，至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 200 °C 與 300 °C 之間的烴類，至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 300 °C 與 400 °C 之間的烴類，及至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 400 °C 與 700 °C 之間的烴類；(e)具有一 TAN；(f)每克原油進料含有 0.2-0.99 克、0.3-0.8 克或 0.4-0.7 克的殘渣；(g)包含鎳、鈮、鐵或其混合物；(h)包含硫；及/或(i)含氮烴類。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方

法或組成物的一或多者組合的氫源，其：(a)為氣態；(b)包含分子氫；(c)包含輕質烴類；(d)包含甲烷、乙烷、丙烷或其混合物；(e)包含水；及/或(f)其混合物。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的一種方法，其包括調節該無機鹽觸媒，其中調節該無機觸媒包括：(a)將無機鹽觸媒加熱到至少 300 °C 的溫度；及/或(b)將無機鹽觸媒加熱到至少 300 °C 的溫度及將無機鹽觸媒冷卻到至多 500 °C 的溫度。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的一種方法，其包括使原油進料與一或多種觸媒接觸並控制接觸條件：(a)使得在接觸期間每克原油進料有至多 0.2 克、至多 0.15 克、至多 0.1 克或至多 0.05 克在 25 °C 與 0.101 Mpa 時不可冷凝的烴類形成，如質量平衡所測定者；(b)使得接觸溫度是在 250-750 °C 的範圍內或介於 260-550 °C 之間；(c)壓力是在 0.1-20 MPa 的範圍內；(d)使得氣態氫源對原油進料的比例是在每立方米原油進料 1-16100 或 5-320 標準立方米氫源的範圍內；(e)以抑制焦炭生成；(f)以抑制接觸期間焦炭在完全產物或在原油進料中的生成；(g)使得該原油產物係每克原油產物亦含有至多 0.05 克、至多 0.03 克、至多 0.01 克或至多 0.003 克的焦炭；(h)使得至少一部分的無機鹽觸媒在這類接觸條件下為半液體或液體；(i)使得原油產物具有至多為該原油進料 TAN 之 90% 的 TAN；(j)使得原油產物具有為該原油進

料 Ni/V/Fe 含量之至多 90%、至多 50% 或至多 10% 的總 Ni/V/Fe 含量；(k)使得原油產物具有為該原油進料硫含量之至多 90%、至多 60% 或至多 30% 的硫含量；(l)使得原油產物具有為該原油進料氮含量之至多 90%、至多 70%、至多 50% 或至多 10% 的氮含量；(m)使得原油產物具有為該原油進料殘渣含量之至多 30%、至多 10% 或至多 5% 的殘渣含量；(n)使得氮係與原油產物共同產生；(o)使得該原油產物包含甲醇，且該方法進一步包括：自該原油產物回收甲醇；將回收的甲醇與額外的原油進料合併，以形成額外的原油進料/甲醇混合物；以及加熱該額外的原油進料/甲醇混合物，使得該額外原油進料的 TAN 降低到 1 以下；(p)使得原油產物的一或多個性質相較於該原油進料的個別一或多種性質，改變了至多 90%；(q)使得接觸區中觸媒的量範圍是每 100 克原油進料 1-60 克的總觸媒；及/或(r)使得氮源是在接觸之前或期間加到原油進料中。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的接觸條件，其包括：(a)在 500 °C 以下的溫度將無機鹽觸媒與原油進料混合，其中該無機鹽觸媒實質上不溶於該原油進料中；(b)在原油進料中攪拌無機觸媒；及/或(c)使該原油進料與無機鹽觸媒在水及/或蒸汽存在下接觸，以製造包含在 STP 下為液體混合物之原油產物的完全產物。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的一種方法，其包括使原油進

料與無機鹽觸媒接觸且其進一步包括：(a)在接觸之前或期間將蒸汽提供到接觸區；(b)在使原油進料與無機鹽觸媒和氫源接觸之前，形成原油進料與水的乳液；(c)將原油進料噴霧至接觸區內；及/或(d)使蒸汽與無機鹽觸媒接觸以便自無機鹽觸媒表面至少部分地除去焦炭。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的一種方法，其包括使原油進料與無機鹽觸媒接觸，以製造一種完全產物，其中至少一部分的完全產物係以蒸氣製得，且該方法進一步包括在 25 °C 與 0.101 Mpa 下冷凝至少一部分的該蒸氣以形成該原油產物，該接觸條件係經控制使得：(a)原油產物進一步包含具有所選擇沸騰範圍分佈的成分；及/或(b)原油產物包含具有所選擇 API 比重的成分。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的一種方法，其包括使原油進料與一或多種觸媒接觸且該一或多種觸媒為非酸性的。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的 $K_3Fe_{10}S_{14}$ 觸媒或過渡金屬硫化物觸媒，其：(a) 每克該 $K_3Fe_{10}S_{14}$ 觸媒或過渡金屬硫化物觸媒含有總共至少 0.4 克、至少 0.6 克或至少 0.8 克的至少一種過渡金屬硫化物；(b)在 $K_3Fe_{10}S_{14}$ 觸媒或過渡金屬硫化物觸媒中之過渡金屬對硫的原子比是在 0.2 至 20 的範圍內；(c)進一步包含一或多種鹼金屬、一或多種鹼金屬的一或多種化合物或其混合物；(d)進一步包含一或多種鹼土

金屬、一或多種鹼土金屬的一或多種化合物或其混合物；(e)進一步包含一或多種鹼金屬、一或多種鹼金屬的一或多種化合物或其混合物，其中在該 $K_3Fe_{10}S_{14}$ 觸媒或過渡金屬硫化物觸媒中之過渡金屬對硫的原子比是在 0.5-2.5 的範圍內，而鹼金屬對過渡金屬的原子比是在 0 以上至 1 的範圍內；(f)進一步包含一或多種鹼土金屬、一或多種鹼土金屬的一或多種化合物或其混合物，在該 $K_3Fe_{10}S_{14}$ 觸媒或過渡金屬硫化物觸媒中之過渡金屬對硫的原子比是在 0.5-2.5 的範圍內；且鹼土金屬對過渡金屬的原子比是在 0 以上至 1 的範圍內；(g)進一步包含鋅；(h)進一步包含 KFe_2S_3 ；(i)進一步包含 $KFeS_2$ ；及/或(j)為非酸性的。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合者，其中 $K_3Fe_{10}S_{14}$ 觸媒係當場形成。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的一或多種過渡金屬硫化物，其或其中：(a)包含一或多種選自週期表第 6-10 欄的過渡金屬、一或多種選自第 6-10 欄之過渡金屬的一或多種化合物或其混合物；(b)包含一或多種鐵硫化物；(c)包含 FeS ；(d)包含 FeS_2 ；(e)包含鐵硫化物的混合物，其中該鐵硫化物係以化學式 $Fe_{(1-b)}S$ 表示，其中 b 是在 0 以上至 0.17 的範圍內；(f)在與該原油進料接觸之後進一步包含 $K_3Fe_{10}S_{14}$ ；(g)該一或多種過渡金屬硫化物之過渡金屬中至少一者為鐵；及/或(h)係沉積於一載體上，且該過渡金屬

硫化物觸媒係每 100 克觸媒含有至多 0.25 克的總載體。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物之一或多者組合的一種形成過渡金屬硫化物觸媒組成物的方法，該方法包括將過渡金屬氧化物與金屬鹽混合，以形成過渡金屬氧化物/金屬鹽混合物；使該過渡金屬氧化物/金屬鹽混合物與氫反應以形成中間物；以及使該中間物與硫在一或多種烴類存在下反應，以產生過渡金屬硫化物觸媒：(a)該金屬鹽包含鹼金屬碳酸鹽；(b)其進一步包括將該中間物分散於一或多種液體烴類中，同時使其與硫反應；(c)其中該烴類之一或多種具有至少 100 °C 的沸點；(d)其中該烴類之一或多種為 VGO、二甲苯或其混合物；(e)其中將過渡金屬氧化物和金屬鹽混合包括：將過渡金屬氧化物與金屬鹽在去離子水存在下混合以形成濕糊；使該濕糊在範圍從 150-250 °C 的溫度下乾燥；以及在範圍從 300-600 °C 的溫度下煅燒該乾燥的糊；(f)其中使該中間物與硫反應包括在該烴類之至少一種存在下將中間物加熱到範圍從 240-350 °C 的溫度；及/或(g)其進一步包括使觸媒組成物與包含硫和氫源的原油進料接觸。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物之一或多者組合的無機鹽觸媒，其包含：(a)一或多種鹼金屬碳酸鹽、一或多種鹼土金屬碳酸鹽或其混合物；(b)一或多種鹼金屬氫氧化物、一或多種鹼土金屬氫氧化物或其混合物；(c)一或多種鹼金屬氫化物、一或多種鹼土金屬氫化物或其混合物；(d)一或多種鹼金屬的一或多種

硫化物、一或多種鹼土金屬的一或多種硫化物或其混合物；(e)一或多種鹼金屬的一或多種醯胺、一或多種鹼土金屬的一或多種醯胺或其混合物；(f)一或多種選自週期表第 6-10 欄之金屬、一或多種選自週期表第 6-10 欄之金屬的一或多種化合物或其混合物；(g)一或多種無機金屬鹽，且其中該無機金屬鹽中至少一者在觸媒的使用期間產生氫化物；(h)鈉、鉀、銣、鉍或其混合物；(i)鈣及/或鎂；(j)鈉鹽和鉀鹽的混合物，且該鉀鹽包含碳酸鉀、氫氧化鉀、氫化鉀或其混合物，而該鈉鹽包含碳酸鈉、氫氧化鈉、氫化鈉或其混合物；及/或(k)其混合物。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的包含鹼金屬之無機鹽觸媒，其中：(a)原子序至少 11 之鹼金屬對原子序大於 11 之鹼金屬的原子比是在 0.1 至 4 的範圍內；(b)該鹼金屬中至少二者為鈉和鉀，且鈉對鉀的原子比是在 0.1 至 4 的範圍內；(c)該鹼金屬中至少三者為鈉、鉀和銣，且鈉對鉀、鈉對銣及鉀對銣的原子比各是在 0.1 至 5 的範圍內；(d)該鹼金屬中至少三者為鈉、鉀和鉍，且鈉對鉀、鈉對鉍及鉀對鉍的原子比各是在 0.1 至 5 的範圍內；(e)該鹼金屬中至少三者為鉀、鉍、銣，且鉀對鉍、鉀對銣及鉍對銣的原子比各是在 0.1 至 5 的範圍內。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的包含載體材料之無機鹽觸媒，且：(a)該載體材料包含氧化鋅、氧化鈣、氧化鎂、氧

化鈦、水滑石、氧化鋁、氧化鋳、氧化鐵、氧化鎳、氧化鋅、氧化鎘、氧化銻或其混合物；及/或(b)摻入該載體材料中的有：一或多種選自週期表第 6-10 欄之金屬、一或多種選自週期表第 6-10 欄之金屬的一或多種化合物；一或多種鹼金屬碳酸鹽、一或多種鹼金屬氫氧化物、一或多種鹼金屬氮化物、一或多種鹼土金屬碳酸鹽、一或多種鹼土金屬氫氧化物、一或多種鹼土金屬氮化物及/或其混合物。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的一種方法，其包括使原油進料與無機鹽觸媒接觸，其中：(a)該無機鹽觸媒的觸媒活性在硫存在下實質上是不變的；及/或(b)將該無機鹽觸媒連續地添加到該原油進料中。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的無機鹽觸媒，其展現出：(a)在 TAP 溫度範圍內的排出氣體轉折點，且該排出氣體包含水蒸氣及/或二氧化碳；(b)在 200-500 °C、250-450 °C 或 300-400 °C 之間溫度範圍內的熱轉變，如差示掃描量熱法以每分鐘 10 °C 的加熱速率所測定者；(c)在 200-500 °C 或 250-450 °C 之間範圍內的 DSC 溫度；(d)在至少 100 °C 的溫度下，比該無機鹽觸媒在 100 °C 以下之 x-射線繞射圖樣寬廣的 x-射線繞射圖樣；及/或(e)在調節之後，300 °C 時的離子電導性係小於該無機鹽觸媒在調節之前的離子電導性。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方

法或組成物的一或多者組合的無機鹽觸媒，其展現出在一溫度範圍內的排出轉折點，如 TAP 所測定者，並且亦控制接觸條件，使得接觸溫度為：(a)在 T_1 以上，其中 T_1 是在該無機鹽觸媒的 TAP 溫度以下 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；(b)於 TAP 溫度或在其以上；及/或(c)至少該無機鹽觸媒的 TAP 溫度。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的無機鹽觸媒，其或其中：(a)至少在該無機鹽觸媒的 TAP 溫度時為液體或半液體，且該無機鹽觸媒至少在該 TAP 溫度下實質上不溶於該原油進料，其中該 TAP 溫度為該無機鹽觸媒展現出排出氣體轉折點的最小溫度；(b)在範圍從 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溫度下為液相和固相的混合物；及/或(c)該二無機鹽中至少一者具有在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的 DSC 溫度。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的無機鹽觸媒，其在以可通過 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 過濾器的顆粒形式試驗時，當被加熱到至少 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溫度，會在重力下及/或在至少 0.007 MPa 的壓力下自變形，使得該無機鹽觸媒從第一形態轉變成第二形態，且該第二形態在將該無機鹽觸媒冷卻到 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時並不能變回該第一形態。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的無機鹽觸媒，其每克無機鹽觸媒含有：(a)至多 0.01 g 的鋰或鋰的化合物，此係以鋰

的重量計算；(b)至多 0.001 克的鹵化物，此係以鹵素的重量計算；及/或(c)至多 0.001 克的玻璃狀氧化物化合物。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物之一或多者組合的完全產物，其每克完全產物含有至少 0.8 克的原油產物。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物之一或多者組合的原油產物，其：

- (a)每克原油產物含有至多 0.003 克、至多 0.02 克、至多 0.01 克、至多 0.05 克、最多 0.001 克、0.000001-0.1 克、0.00001-0.05 克或 0.0001-0.03 克的殘渣；
- (b)每克原油產物含有從 0 克至 0.05 克、0.00001-0.03 克或 0.0001-0.01 克的焦炭；
- (c)具有至少 10% 大於原油進料烯烴含量的烯烴含量；
- (d)每克原油產物含有大於 0 克但小於 0.01 克的總無機鹽觸媒，如質量平衡所測定者；
- (e)每克原油產物含有至少 0.1 克、0.00001-0.99 克、0.04-0.9 克、0.6-0.8 克的 VGO；
- (f)包含 VGO 且該 VGO 係每克 VGO 含有至少 0.3 克的芳族化合物；
- (g)含有 0.001 克或 0.1-0.5 克的餾出液；
- (h)至多 1.4 的原子 H/C；
- (i)具有該原油進料 H/C 之 90-110% 的原子 H/C；
- (j)具有至少 10% 大於該原油進料之單環式環芳族化合物含量的單環式環芳族化合物含量；
- (k)含有包括二甲苯類、乙苯或乙苯化合物的單環式環芳族化合物；
- (l)每克原油產物含有至多 0.1 克的苯、0.05-0.15 克的甲苯、0.3-0.9 克的間二甲苯、0.5-0.15 克的鄰二甲苯及 0.2-0.6 克的對二甲苯；
- (m)含有至少 0.0001 克或 0.01-0.5 克的柴油；
- (n)包含柴油，

且該柴油係每克柴油含有至少 0.3 克的芳族化合物；(o)含有至少 0.001 克、從 0 以上至 0.7 克或 0.001-0.5 克的煤油；(p)包含煤油，且該煤油係每克煤油含有至少 0.2 克或至少 0.5 克的芳族化合物，及/或在至多 -30 °C、至多 -40 °C 或至多 -50 °C 溫度的凝固點；(q)含有至少 0.001 克或至少 0.5 克的輕油；(r)包含輕油，且該輕油係每克輕油含有至多 0.01 克、至多 0.05 克或至多 0.002 克的苯、至少 70、至少 80 或至少 90 的辛烷值及/或異鏈烷烴和正鏈烷烴，其中在該輕油中異鏈烷烴對正鏈烷烴的重量比為至多 1.4；及/或(s)具有至少 10% 大於原油進料體積的體積。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的一種方法，其包括使原油進料與觸媒接觸以形成包含原油產物的完全產物，該方法進一步包括：(a)將原油產物與一相同或不同於該原油進料的原油合併，以形成適合運輸的摻合物；(b)將原油產物與一相同或不同於該原油進料的原油合併，以形成適合處理設施的摻合物；(c)分餾該原油產物；(d)將該原油產物分餾成一或多種餾分，並自該餾分中至少一者製造運輸燃料；及/或(e)當觸媒為一種過渡金屬硫化物觸媒時，處理該過渡金屬硫化物觸媒以便自該過渡金屬硫化物觸媒回收金屬。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物的一或多者組合的一種原油產物，其每克原油產物含有：(a)至少 0.001 克的 VGO，且該 VGO 係每克 VGO 含有至少 0.3 克的芳族化合物；(b)至少 0.001 克的柴油，

且該柴油係每克柴油含有至少 0.3 克的芳族化合物；(c)至少 0.001 克的輕油，且該輕油：每克輕油含有至多 0.5 克的苯，至少 70 的辛烷值，及/或異鏈烷烴和正鏈烷烴，其中該異鏈烷烴對該正鏈烷烴的重量比為至多 1.4；(d)總共至少 0.001 克沸騰範圍分佈為至多 204 °C (400 °F) 之成分的混合物，且該混合物係每克混合物含有至多 0.15 克的烯烴；(e)該組成物中原子氫對原子碳的重量比為至多 1.75 或至多 1.8；(f)至少 0.001 克的煤油，且該煤油：每克煤油含有至少 0.5 克的芳族化合物及/或具有在至多 -30 °C 溫度的凝固點；(g)每克組成物從 0.09-0.13 克的原子氫；(h)不凝烴氣和輕油，當合併時，其每克合併的不凝烴氣和輕油含有至多 0.15 克的烯烴；(i)不凝烴氣和輕油，當合併時，其包含異鏈烷烴和正鏈烷烴，其中在合併的輕油和不凝烴氣中，異鏈烷烴對正鏈烷烴的重量比為至多 1.4；(j)碳數至高達 3 之烴類，其包含：碳數 2 (C_2) 和 3 (C_3) 的烯烴和鏈烷烴，且所合併 C_2 和 C_3 烯烴對所合併 C_2 和 C_3 鏈烷烴的重量比為至多 0.3；碳數 2 (C_2) 的烯烴和鏈烷烴，其中 C_2 烯烴對 C_2 鏈烷烴的重量比為至多 0.2；及/或碳數 3 (C_3) 的烯烴和鏈烷烴，其中 C_3 烯烴對 C_3 鏈烷烴的重量比為至多 0.3；(k)具有至少 0.005 克的丁二烯含量；(l)具有 15.5 °C 時在 15 至 30 範圍內的 API 比重；(m)具有每克組成物至多 0.00001 克的總 Ni/V/Fe；(n)沸騰範圍分佈為至多 204 °C 的烴類的鏈烷烴含量是在 0.7-0.98 克範圍內；(o)沸騰範圍分佈為至多 204 °C 的烴類，其每克沸騰範圍

分佈為至多 204 °C 的烴類含有 0.001-0.5 克的烯烴 (p) 包含烯烴之沸騰範圍分佈為至多 204 °C 的烴類，且該烯烴係每克烯烴含有至少 0.001 克的末端烯烴；(q) 包含烯烴之沸騰範圍分佈為至多 204 °C 的烴類，且該烯烴具有至少 0.4 的末端烯烴對分子內烯烴之莫耳比；及/或 (r) 每克在 20 °C 與 204 °C 之間沸騰範圍分佈內的烴類從 0.001-0.5 克的烯烴。

在某些具體實例中，本發明亦提供與根據本發明之方法或組成物之一或多者組合的一種原油產物，其含有該包含一或多種鹼金屬之觸媒的至少一者，其中：(a) 該鹼金屬中至少一者為鉀、銣或銇或其混合物；及/或 (b) 該觸媒中至少一者進一步包含過渡金屬、過渡金屬硫化物及/或褐硫鐵鉀礦 (bartonite)。

在進一步具體實例中，來自本發明特定具體實例的特徵可與來自本發明其他具體實例的特徵合併。舉例言之，來自某一個具體實例的特徵可與來自其他具體實例中任一者的特徵合併。

在進一步具體實例中，原油產物係經由本文所說明之方法和系統中任一者獲得。

在進一步具體實例中，可在本文所說明的特定具體實例中增添額外的特徵。

【實施方式】

發明詳細說明

在此更詳細地說明本發明的某些具體實例。本文所使

用的名詞係定義如下。

“鹼金屬”係指一或多種選自週期表第 1 欄之金屬、一或多種選自週期表第 1 欄之金屬的一或多種化合物或其混合物。

“鹼土金屬”係指一或多種選自週期表第 2 欄之金屬、一或多種選自週期表第 2 欄之金屬的一或多種化合物或其混合物。

“AMU”係指原子質量單位。

“ASTM”係指美國標準試驗和材料（American Standard Testing and Materials）。

“C₅ 瀝青質”係指不溶於戊烷的瀝青質。C₅ 瀝青質含量係如以 ASTM 法 D2007 所測定者。

原油進料、原油產物、輕油、煤油、柴油和 VGO 的原子氫百分比和原子碳百分比係如以 ASTM 法 D5291 所測定者。

“API 比重”係指 15.5 °C 時的 API 比重。API 比重係如以 ASTM 法 D6822 所測定者。

“瀝青”係指一種由烴生成物所製造及/或甆餾得到的原油類型。

除非另外提及，否則原油進料及/或完全產物的沸騰範圍分佈係如以 ASTM 法 D5307 所測定者。烴成分，例如鏈烷烴、異鏈烷烴、烯烴、環烷烴及芳族化合物，其在輕油中的含量係如以 ASTM 法 D6730 所測定者。芳族化合物在柴油和 VGO 中的含量係如以 IP 法 368/90 所測定者。芳族

化合物在煤油中的含量係如以 ASTM 法 D5186 所測定者。

“布忍斯特-羅瑞 (Brønsted-Lowry) 酸”係指具有將質子給予另一分子本體之能力的分子本體。

“布忍斯特-羅瑞鹼”係指能夠接受來自另一分子本體之質子的分子本體。布忍斯特-羅瑞鹼的例子包括氫氧根 (OH^-)、水 (H_2O)、羧酸根 (RCO_2^-)、鹵離子 (Br^- 、 Cl^- 、 F^- 、 I^-)、硫酸氫根 (HSO_4^-) 及硫酸根 (SO_4^{2-})。

“碳數”係指分子中碳原子的總數。

“焦炭”係指含有在方法條件下不會汽化之碳質固體的固體。焦炭含量係如以質量平衡所測定者。焦炭重量是減去輸入觸媒總重量的固體總重量。

“含量”係指一成分在基質（例如原油進料、完全產物或原油產物）中的重量，係表示成佔基質總重量的重量分率或重量百分比。“Wtppm”係指以重量表示的每百萬份之份數。

“柴油”係指在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 260 °C 與 343°C (500-650 °F) 之間的烴類。柴油含量係如以 ASTM 法 D2887 所測定者。

“餾出液”係指在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 204 °C 與 343°C (400-650 °F) 之間的烴類。餾出液含量係如以 ASTM 法 D2887 所測定者。餾出液可包含煤油和柴油。

“DSC”係指差示掃描量熱法。

“冰點”和“凝固點”係指在液體中出現結晶顆粒形成的溫度。凝固點係如以 ASTM D2386 所測定者。

“GC/MS”係指與質譜法組合的氣相層析法。

“硬鹼”係指如皮爾森在 *Journal of American Chemical Society*, 1963, 85, p. 3533 中所說明的陰離子。

“H/C”係指原子氫對原子碳的重量比。H/C 係如以 ASTM 法 D5291 對氫重量百分比和碳重量百分比所測得之數值所測定者。

“雜原子”係指在烴的分子結構中所包含的氧、氮及/或硫。雜原子含量係如以 ASTM 法 E385 對氧、D5762 對氮及 D4294 對硫所測定者。

“氫源”係指氫及/或一種在原油進料和觸媒存在下會反應而提供氫給原油進料中一或多種化合物的化合物及/或化合物群。氫源可包括但不限於：烴類（例如 C₁ 至 C₆ 烴類，如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、輕油），水或其混合物。質量平衡係用來評估提供給原油進料中一或多種化合物之氫的淨量。

“無機鹽”係指一種由金屬陽離子與陰離子所構成的化合物。

“IP”係指石油協會（the Institute of Petroleum），現在的英國倫敦能源協會（the Energy Institute of London, United Kingdom）。

“異鏈烷烴”係指支鏈飽和烴類。

“煤油”係指在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 204 °C 與 260°C（400-500 °F）之間的烴類。煤油含量係如以 ASTM 法 D2887 所測定者。

“路易士（Lewis）酸”係指具有接受來自另一種化合物的一或多個電子之能力的化合物或物質。

“路易士鹼”係指具有將一或多個電子給予另一種化合物之能力的化合物及/或物質。

“輕質烴類”係指碳數在 1 至 6 個範圍內的烴類。

“液體混合物”係指包含一或多種在標準溫度和壓力（25 °C，0.101 Mpa，後文稱為“STP”）下為液體之化合物的組成物，或指包含一或多種在 STP 下為液體之化合物與一或多種在 STP 下為固體之化合物組合的組成物。

“微碳殘餘物”（“MCR”）係指在物質蒸發和熱解後剩餘的碳殘餘物量。MCR 含量係如以 ASTM 法 D4530 所測定者。

“輕油”係指在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 38 °C 與 204 °C（100-400 °F）之間的烴成分。輕油含量係如以 ASTM 法 D2887 所測定者。

“Ni/V/Fe”係指鎳、釩、鐵或其組合。

“Ni/V/Fe 含量”係指 Ni/V/Fe 在一基質中的含量。Ni/V/Fe 含量係如以 ASTM 法 D5863 所測定者。

“Nm³/m³”係指每立方米原油進料的標準立方米氣體。

“非酸性”係指路易士鹼及/或布忍斯特-羅瑞鹼性質。

“不凝氣體”係指在標準溫度和壓力（25 °C，0.101 Mpa，後文稱為“STP”）下為氣體的成分及/或成分混合物。

“正鏈烷烴”係指正（直鏈）飽和烴類。

“辛烷值”係指一內燃機燃料相較於標準參考燃料的計

算抗爆性質數值表示。輕油的計算辛烷值係如以 ASTM 法 D6730 所測定者。

“烯烴”係指具有非芳族碳-碳雙鍵的化合物。烯烴的種類包括但不限於：順式、反式、末端、分子內、支鏈及直鏈。

“週期表”係指由國際純粹與應用化學聯合會（IUPAC）於 2003 年 11 月所規定的週期表。

“多芳族化合物”係指包含二或更多個芳族環的化合物。多芳族化合物的例子包括但不限於：茚，萘，蒽，菲，苯并噻吩及二苯并噻吩。

“殘渣”係指在 0.101 Mpa 下沸騰範圍分佈在 538 °C（1000 °F）以上的成分，如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

“半液體”係指一物質相，其具有該物質液相與固相的性質。半液體無機鹽觸媒的例子包括淤漿及/或具有如太妃糖、布丁或牙膏稠度的相。

“SCFB”係指每桶原油進料的標準立方呎氣體。

“超鹼（Superbase）”係指可在反應條件下使鏈烷烴和烯烴之類的烴類脫去質子的物質。

“TAN”係指以每克（“g”）樣品的 KOH 毫克數（“mg”）表示的總酸數。TAN 係如以 ASTM 法 D664 所測定者。

“TAP”係指產物瞬時分析。

“TMS”係指過渡金屬硫化物。

“VGO”係指在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 343 °C 與 538 °C（650-1000 °F）之間的成分。VGO 含量係如以 ASTM

法 D2887 所測定者。

在本申請案的上下文中，要瞭解的是，如果對於所試驗組成物性質所獲得的數值落在試驗方法的極限值之外，則可重新校準該試驗方法以試驗該性質。應瞭解的是，可使用其他被認為等同於所提及試驗方法的標準化試驗方法。

原油可自含烴生成物製造及/或甑餾得到，然後使之穩定。原油通常為固體、半固體及/或液體。原油可包含粗製石油。穩定化作用可包括但不限於：自原油中除去不凝氣體、水、鹽或彼等之組合以形成穩定的原油。這種穩定化作用可在製造及/或甑餾場所或其附近進行。

穩定的原油通常尚未曾在處理設施中被蒸餾及/或分餾以製造具有特定沸騰範圍分佈的多重成分（例如輕油、餾出液、VGO 及/或潤滑油）。蒸餾包括但不限於：常壓蒸餾法及/或真空蒸餾法。未蒸餾及/或未分餾的穩定原油可包含碳數在 4 以上的成分，其量為每克原油至少 0.5 克的成分。穩定原油的例子包括全原油、拔頂（topped）原油、脫鹽原油、脫鹽拔頂原油或彼等之組合。“拔頂”係指一種經過處理使得至少某些在 0.101 MPa 下沸點在 35 °C 以下的成分已經被除去的原油。典型而言，拔頂原油係每克拔頂原油含有至多 0.1 克、至多 0.05 克或至多 0.02 克含量的這類成分。

某些穩定原油具有可讓穩定原油得經由運輸工具（例如管路、貨車或船隻）運輸到傳統處理設施的性質。其它

原油則具有一或多種使它們變得劣級的不適當性質。劣級原油對於運輸工具及/或處理設施可能是不能接受的，因此賦予該劣級原油很低的經濟價值。經濟價值可在於容納被認為在製造、運輸及/或處理方面太昂貴之劣級原油的貯器。

劣級原油的性質可包括但不限於：a)至少 0.5 的 TAN；b)至少 0.2 Pa·s 的黏度；c)至多 19 的 API 比重；d)每克原油至少 0.00005 克或至少 0.0001 克 Ni/V/Fe 的總 Ni/V/Fe 含量；e)每克原油至少 0.005 克雜原子的總雜原子含量；f)每克原油至少 0.01 克殘渣的殘渣含量；g)每克原油至少 0.04 克瀝青質的瀝青質含量；h)每克原油至少 0.02 克 MCR 的 MCR 含量；或 i)彼等的組合。在一些具體實例中，劣級原油係每克劣級原油可包含至少 0.2 克的殘渣、至少 0.3 克的殘渣、至少 0.5 克的殘渣或至少 0.9 克的殘渣。在某些具體實例中，劣級原油係每克劣級原油含有 0.2-0.99 克、0.3-0.9 克或 0.4-0.7 克的殘渣。在某些具體實例中，劣級原油可具有每克劣級原油至少 0.001 克、至少 0.005 克、至少 0.01 克或至少 0.02 克的硫含量。

劣級原油可包含具有一範圍沸點之烴類的混合物。劣級原油係每克劣級原油可包含：至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 200 °C 與 300 °C 之間的烴類；至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 300 °C 與 400 °C 之間的烴類；以及至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01

克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 400 °C 與 700 °C 之間的烴類或彼等的組合。

在一些具體實例中，除了較高沸騰的成分之外，劣級原油係每克劣級原油亦可包含：至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈為至多 200 °C 的烴類。典型而言，該劣級原油係每克劣級原油具有至多 0.2 克或至多 0.1 克的這類烴類含量。

在某些具體實例中，劣級原油係每克劣級原油可包含高達 0.9 克或高達 0.99 克沸騰範圍分佈為至少 300 °C 的烴類。在某些具體實例中，劣級原油係每克劣級原油亦可包含至少 0.001 克沸騰範圍分佈為至少 650 °C 的烴類。在某些具體實例中，劣級原油係每克劣級原油可包含高達 0.9 克或高達 0.99 克沸騰範圍分佈在 300 °C 與 1000 °C 之間的烴類。

可利用本文所敘述方法處理的劣級原油例子包括但不限於得自下列國家和該國家地區的原油：加拿大亞伯達（Canadian Alberta），委內瑞拉奧拉諾科河（Venezuelan Orinoco），美國南加州和阿拉斯加北坡（U.S. southern Californian and north slope Alaska），墨西哥千伯徹灣（Mexico Bay of Campeche），阿根廷聖喬治盆地（Argentinean San Jorge basin），巴西聖多斯與坎波斯盆地（Brazilian Santos and Campos basins），中國渤海灣（China Bohai Gulf），中國克拉瑪依（China Karamay），伊拉克札格羅斯（Iraq Zagros），哈薩克裏海（Kazakhstan

Caspian) , 奈及利亞近海 (Nigeria Offshore) , 英國北海 (United Kingdom North Sea) , 馬達加斯加西北 (Madagascar northwest) , 阿曼 (Oman) 及荷蘭匈貝克 (Netherlands Schoonebek) 。

劣級原油的處理可增進劣級原油的性質，使得該原油可為運輸及/或處理所接受。所要處理的原油及/或劣級原油可稱為“原油進料”。該原油進料可如本文所述者被拔頂。使用本文所說明的方法，由原油進料處理所得到的原油產物係適合運輸及/或精煉。該原油產物的性質比該原油進料更接近西德州中級 (West Texas Intermediate) 原油的對應性質或比該原油進料更接近布倫特 (Brent) 原油的對應性質，因此具有相較於該原油進料經濟價值有所增進的經濟價值。這類原油產物可用較少或不用前處理即可精煉，因此增進精煉效率。前處理可包括脫硫、脫金屬及/或常壓蒸餾而從原油產物除去雜質。

在此說明根據本發明接觸原油進料的方法。此外，並說明製造具有各種不同濃度輕油、煤油、柴油及/或 VGO 之產物的具體實例，它們通常無法以傳統類型的方法製得。

原油進料可與氫源於一或多種觸媒存在下在接觸區及/或在二或更多個接觸區之組合中接觸。

在一些具體實例中，氫源係當場產生。氫源的當場產生可包括使至少一部分的原油進料與無機鹽觸媒在範圍從 200-500 °C 或 300-400 °C 的溫度下反應，而形成氫及/或輕

質烴類。氫的當場產生可包括至少一部分包含例如鹼金屬甲酸鹽之無機鹽觸媒的反應。

完全產物通常包含在接觸期間所產生的氣體、蒸氣、液體或其混合物。完全產物包含在 STP 下為液體混合物的原油產物，而且，在一些具體實例中，並包含在 STP 下不可冷凝的烴類。在一些具體實例中，完全產物及/或原油產物可包含固體（例如無機固體及/或焦炭）。在某些具體實例中，固體可能在接觸期間被夾帶於所產生的液體及/或蒸氣中。

接觸區通常包括一個反應器、反應器的一部分、反應器的多個部分或多個反應器。可用以使原油進料與氫源在觸媒存在下接觸的反應器例子包括：堆積床反應器，固定床反應器，連續攪拌槽反應器（CSTR），噴霧反應器，活塞流反應器，以及液/液接觸器。CSTR 的例子包括流體化床反應器和沸騰床反應器。

接觸條件通常包括溫度、壓力、原油進料流量、完全產物流量、停留時間、氫源流量或它們的組合。可控制接觸條件以產生具有特定性質的原油產物。

接觸溫度範圍可為 200-800 °C、300-700 °C 或 400-600 °C。在其中氫源係以氣體（例如氫氣、甲烷或乙烷）供應的具體實例中，氣體對原油進料的比例通常範圍為 1-16,100 Nm³/m³、2-8000 Nm³/m³、3-4000 Nm³/m³ 或 5-300 Nm³/m³。接觸通常是在 0.1-20 Mpa、1-16 Mpa、2-10 Mpa 或 4-8 MPa 之間的壓力範圍內進行。在一些其中添加蒸汽的具體實例

中，蒸汽對原油進料的比例是在每公斤原油進料 0.01-3 公斤、0.03-2.5 公斤或 0.1-1 公斤蒸汽的範圍內。原油進料的流速可足以使接觸區中的原油進料體積維持在接觸區總體積的至少 10%、至少 50% 或至少 90%。典型而言，接觸區中的原油進料體積為接觸區總體積的 40%、60% 或 80%。在一些具體實例中，接觸可在額外氣體如氫、氮、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、丙烯、丁烯或它們之組合的存在下完成。

圖 1 是用來製造完全產物為蒸氣之接觸系統 100 的具體實例示意圖。原油進料離開原油進料供應源 101 並經由導管 104 進入接觸區 102 中。用於接觸區中的觸媒量範圍可為接觸區中每 100 克原油進料用 1-100 克、2-80 克、3-70 克或 4-60 克。在某些具體實例中，可將稀釋劑添加到原油進料中以降低原油進料的黏度。在一些具體實例中，原油進料係經由導管 104 進入接觸區 102 的底部。在某些具體實例中，可在將原油進料送至接觸區 102 之前及/或期間將該原油進料加熱到至少 100 °C 或至少 300 °C 的溫度。典型而言，可將原油進料加熱到在 100-500 °C 或 200-400 °C 範圍內的溫度。

在一些具體實例中，係將觸媒與原油進料合併，然後傳送到接觸區 102 中。可將原油進料/觸媒混合物在送入接觸區 102 之前加熱到至少 100 °C 或至少 300 °C 的溫度。典型而言，可將原油進料加熱到在 200-500 °C 或 300-400 °C 範圍內的溫度。在一些具體實例中，原油進料/觸媒混合物

為淤漿。在某些具體實例中，可在將原油進料送入接觸區之前將原油進料的 TAN 降低。例如，在 100-400 °C 或 200-300 °C 範圍內的溫度下加熱原油進料/觸媒混合物時，可在原油進料中形成酸性成分的鹼金屬鹽。這些鹼金屬鹽的形成可從原油進料中除去一些酸性成分以降低原油進料的 TAN。

在一些具體實例中，係將原油進料連續地添加到接觸區 102 中。在接觸區 102 中混合可足以抑制觸媒與原油進料/觸媒混合物分離。在某些具體實例中，可從接觸區 102 移除至少一部分的觸媒，而在一些具體實例中，係將這類觸媒再生並再利用。在某些具體實例中，可在反應程序期間將新鮮觸媒添加到接觸區 102 中。

在一些具體實例中，係將原油進料及/或原油進料與無機鹽觸媒的混合物以乳液送入接觸區中。該乳液可經由將無機鹽觸媒/水混合物與原油進料/界面活性劑混合物合併而製得。在一些具體實例中，係將穩定劑添加到乳液中。該乳液可保持穩定至少 2 天、至少 4 天或至少 7 天。典型而言，乳液可保持穩定 30 天、10 天、5 天或 3 天。界面活性劑包括但不限於：有機聚羧酸（Tenax 2010；MeadWestvaco Specialty Product Group；Charleston, South Carolina, U.S.A.），C₂₁ 二羧脂肪酸（DIACID 1550；MeadWestvaco Specialty Product Group），石油磺酸鹽（Hostapur SAS 30；Clarient Corporation, Charlotte, North Carolina, U.S.A.），Tergital NP-40 界面活性劑（Union

Carbide ; Danbury, Connecticut, U.S.A.) 或其混合物。穩定劑包括但不限於：二伸乙基胺 (Aldrich Chemical Co. ; Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.) 及 / 或單乙醇胺 (J. T. Baker ; Phillipsburg, New Jersey, U.S.A.) 。

循環導管 106 可連接導管 108 與導管 104。在一些具體實例中，循環導管 106 可直接進入及 / 或離開接觸區 102。循環導管 106 可包含流量控制閥 110。流量控制閥 110 可容許至少一部分的物料從導管 108 循環至導管 104 及 / 或接觸區 102 中。在一些具體實例中，可將冷凝單元置於導管 108 中以容許至少一部分的物料被冷凝並循環至接觸區 102 中。在某些具體實例中，循環導管 106 可為氣體循環管線。流量控制閥 110 和 110' 可用來控制進出接觸區 102 的流量，如此可接觸區中維持有固定體積的液體。在一些具體實例中，在接觸區 102 中可維持實質上所選擇體積範圍的液體。接觸區 102 中的進料體積可使用標準儀器監測。氣體入口 112 可用來使氫源及 / 或額外氣體得在原油進料進入接觸區 102 時添加到該原油進料中。在一些具體實例中，蒸汽入口 114 可用來使蒸汽添加到接觸區 102 中。在某些具體實例中，含水蒸汽係經由蒸汽入口 114 送入接觸區 102 中。

在一些具體實例中，至少一部分的完全產物係以蒸氣從接觸區 102 產生。在某些具體實例中，完全產物係以蒸氣及 / 或含小量液體和固體的蒸氣從接觸區 102 的頂部產生。將該蒸氣經由導管 108 運輸至分離區 116 中。可改變

接觸區 102 中氫源對原油進料的比值及/或接觸區中的壓力，以控制從接觸區 102 頂部所產生的蒸氣及/或液相。在一些具體實例中，從接觸區 102 頂部所產生的蒸氣係每克原油進料包含至少 0.5 克、至少 0.8 克、至少 0.9 克或至少 0.97 克的原油產物。在某些具體實例中，從接觸區 102 頂部所產生的蒸氣係每克原油進料包含 0.8-0.99 克或 0.9-0.98 克的原油產物。

用過的觸媒及/或固體可留在接觸區 102 中作為接觸程序的副產物。固體及/或用過的觸媒可包含殘餘的原油進料及/或焦炭。

在分離單元 116 中，使用標準分離技術將蒸氣冷卻並分離以形成原油產物和氣體。原油產物離開分離單元 116，然後經由導管 118 進入原油產物接收器 119 中。所得原油產物可適合運輸及/或處理。原油產物接收器 119 可包含一或多條管線、一或多個貯存單元、一或多個運輸容器或它們的組合。在一些具體實例中，係將所分離的氣體（例如氫、一氧化碳、二氧化碳、硫化氫或甲烷）運輸到其他加工單元（例如以供用於燃料電池或硫回收設備）及/或經由導管 120 循環到接觸區 102。在某些具體實例中，可使用標準物理分離方法（例如過濾、離心或薄膜分離）來移除原油產物中所夾帶的固體及/或液體。

圖 2 描繪用於以一或多種觸媒處理原油進料以製造完全產物的接觸系統 122，該完全產物可為液體或混有氣體或固體的液體。原油進料可經由導管 104 進入接觸區 102

中。在一些具體實例中，原油進料係接收自原油進料供應源。導管 104 可包括氣體入口 112。在一些具體實例中，氣體入口 112 可直接進入接觸區 102。在某些具體實例中，蒸汽入口 114 可用來使蒸汽得添加到接觸區 102 中。可使原油進料與觸媒在接觸區 102 中接觸以製造完全產物。在一些具體實例中，導管 106 容許至少一部分的完全產物循環至接觸區 102。包含完全產物及/或固體及/或未反應原油進料的混合物離開接觸區 102，並經由導管 108 進入分離區 124。在一些具體實例中，可安置冷凝單元（例如置於導管 106 中）以使導管中至少一部分的混合物可被冷凝並循環至接觸區 102 以供進一步加工用。在某些具體實例中，循環導管 106 可為氣體循環管線。在一些具體實例中，導管 108 可包含用以從完全產物除去顆粒的過濾器。

在分離區 124 中。至少一部分的原油產物可從完全產物及/或觸媒分離出來。在完全產物包含固體的具體實例中，可使用標準固體分離技術（例如離心、過濾、傾析、薄膜分離）將固體從完全產物分離出來。舉例來說，固體包括觸媒、用過的觸媒及/或焦炭的組合。在一些具體實例中，一部分的氣體係從完全產物分離出來。在一些具體實例中，可將至少一部分的完全產物及/或固體循環至導管 104，及/或在一些具體實例中，係經由導管 126 循環至接觸區 102。舉例來說，循環的部分可與原油進料合併，然後進入接觸區 102 以供進一步加工用。原油產物可經由導管 128 離開分離區 124。在某些具體實例中，可將原油產

物運輸到原油產物接收器中。

在一些具體實例中，完全產物及/或原油產物可包含至少一部分的觸媒。夾帶於完全產物及/或原油產物中的氣體可利用標準氣/液分離技術，例如噴射、薄膜分離及降壓，而予以分離。在一些具體實例中，係將所分離的氣體運輸至其他加工單元（例如以供用於燃料電池、硫回收設備、其他加工單元或它們的組合）及/或循環至接觸區。

在一些具體實例中，至少一部分的原油進料的分離是在原油進料進入接觸區之前進行。圖 3 是分離區與接觸系統組合的具體實例示意圖。接觸系統 130 可為接觸系統 100 及/或接觸系統 122（示於圖 1 和 2 中）。原油進料係經由導管 104 進入分離區 132。在分離區 132 中，使用標準分離技術將至少一部分的原油進料分離，以製造分離的原油進料和烴類。該分離的原油進料，在一些具體實例中，係包含沸騰範圍分佈至少 100 °C、至少 120 °C 之成分的混合物，或者，在一些具體實例中，係包含沸騰範圍分佈至少 200 °C 者。典型而言，分離的原油進料包含沸騰範圍分佈在 100-1000 °C、120-900 °C 或 200-800 °C 之間的成分混合物。從原油進料分離的烴類係經由導管 134 離開分離區 132 而被運輸至其他加工單元、處理設施、貯存設施或它們的組合中。

至少一部分分離的原油進料離開分離區 132 並經由導管 136 進入接觸系統 130，以被進一步加工形成原油產物，其係經由導管 138 離開觸系統 130。

在一些具體實例中，藉由本文所述任一種方法由原油進料製得的原油產物，係與一種與該原油進料相同或不同的原油摻合。例如，該原油產物可與具有不同黏度的原油合併，藉此產生一種黏度介於該原油產物黏度與該原油黏度之間的摻合產物。所得摻合產物可適合運輸及/或處理。

圖 4 為摻合區 140 與接觸系統 130 組合之具體實例示意圖。在某些具體實例中，至少一部分的原油產物經由導管 138 離開接觸系統 130 而進入摻合區 140。在摻合區 140 中，至少一部分的原油產物與一或多種加工物流（例如由分離一或多種原油進料製得的煙物流或輕油）、原油、原油進料或其混合物合併以製造摻合產物。加工物流、原油進料、原油或其混合物係被直接送入摻合區 140 中或經由導管 142 送至摻合區的上游。混合系統可位於摻合區 140 中或附近。摻合產物可符合特定產物規格。特定產物規格包括但不限於：一範圍或限度的 API 比重、TAN、黏度或它們的組合。摻合產物係經由導管 144 離開摻合區 140 而被運輸及/或加工。

在一些具體實例中，甲醇是在接觸程序期間利用觸媒產生。例如，氫和一氧化碳可反應生成甲醇。回收的甲醇可含有溶解的鹽類，例如氫氧化鉀。回收的甲醇可與額外的原油進料合併，而形成原油進料/甲醇混合物。將甲醇與原油進料合併容易降低該原油進料的黏度。將原油進料/甲醇混合物加熱到至多 500 °C 可使該原油進料的 TAN 降低至小於 1。

圖 5 為分離區與接觸系統組合與摻合區組合的具體實例示意圖。原油進料係經由導管 104 進入分離區 132。原油進料係如先前所述地分離而形成分離的原油進料。分離的原油進料經由導管 136 進入接觸系統 130。原油產物離開接觸系統 130 並經由導管 138 進入摻合區 140。在摻合區 140 中，經由導管 142 送入的其他加工物流及/或原油係與該原油產物合併而形成摻合產物。摻合產物係經由導管 144 離開摻合區 140。

圖 6 為多重接觸系統 146 的示意圖。接觸系統 100（示於圖 1）可置於接觸系統 148 之前。在一替代具體實例中，可將接觸系統的位置互換。接觸系統 100 包括無機鹽觸媒。接觸系統 148 可包括一或多種觸媒。接觸系統 148 中的觸媒可為額外的無機鹽觸媒、過渡金屬硫化物觸媒、市售觸媒或其混合物。原油進料係經由導管 104 進入接觸系統 100，然後與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸以產生完全產物。該完全產物包含氫，在一些具體實例中，還包含原油產物。該完全產物可經由導管 108 離開接觸系統 100。從無機鹽觸媒與原油進料接觸所產生的氫可用作接觸系統 148 的氫源。至少一部分所產生的氫係經由導管 150 從接觸系統 100 傳送至接觸系統 148。

在一替代具體實例中，可將如是產生的氫分離及/或處理，然後經由導管 150 傳送至接觸系統 148。在某些具體實例中，接觸系統 148 可為接觸系統 100 的一部分，使所產生的氫得直接從接觸系統 100 流至接觸系統 148。在一

些具體實例中，從接觸系統 100 製得的蒸氣流係直接與進入接觸系統 148 的原油進料混合。

第二原油進料係經由導管 152 進入接觸系統 148。在接觸系統 148 中，該原油進料與至少一部分所產生的氫和觸媒的接觸製得一種產物。該產物在一些具體實例中為完全產物。該產物係經由導管 154 離開接觸系統 148。

在某些具體實例中，一種包括接觸系統、接觸區、分離區及/或摻合區的系統，如圖 1-6 所示者，可位於或靠近製造劣級原油進料的製造場所。在經由該觸媒系統加工之後，該原油進料可視為適合運輸及/或用於精煉程序中。

在一些具體實例中，係將原油產物及/或摻合產物運輸至精煉及/或處理設施。原油產物及/或摻合產物可被加工而製造市售產物，例如運輸燃料、加熱燃料、潤滑劑或化學品。加工可包括將原油產物及/或摻合產物蒸餾及/或分餾以製造一或多種餾分。在一些具體實例中，可將原油產物、摻合產物及/或一或多種餾分加氫處理。

在一些具體實例中，完全產物係每克完全產物包含至多 0.05 克、至多 0.03 克或至多 0.01 克的焦炭。在某些具體實例中，完全產物實質上不含焦炭（亦即，焦炭係偵測不到的）。在一些具體實例中，原油產物係每克原油產物可包含至多 0.05 克、至多 0.03 克、至多 0.01 克、至多 0.005 克或至多 0.003 克的焦炭。在某些具體實例中，原油產物具有在每克原油產物從 0 以上至 0.05、0.00001-0.03 克、0.0001-0.01 克或 0.001-0.005 克範圍內的焦炭含量，或者

是偵測不到。

在某些具體實例中，原油產物具有為原油進料 MCR 含量之至多 90%、至多 80%、至多 50%、至多 30% 或至多 10% 的 MCR 含量。在一些具體實例中，原油產物具有可忽略的 MCR 含量。在一些具體實例中，原油產物係每克原油產物含有至多 0.05 克、至多 0.03 克、至多 0.01 克或至多 0.001 克的 MCR。典型而言，原油產物係每克原油產物含有從 0 克至 0.04 克、0.000001-0.03 克或 0.00001-0.01 克的 MCR。

在一些具體實例中，完全產物包含不凝氣體。不凝氣體通常包括但不限於：二氧化碳、氨、硫化氫、氫、一氧化碳、甲烷、其他在 STP 下不可冷凝的烴類或它們的混合物。

在某些具體實例中，氫氣、二氧化碳、一氧化碳或它們的組合，可經由蒸汽和輕質烴類與無機鹽觸媒接觸而當場形成。典型而言，在熱動力條件下，一氧化碳對二氧化碳的莫耳比為 0.07。在一些具體實例中，所產生一氧化碳對所產生二氧化碳的莫耳比為至少 0.3、至少 0.5 或至少 0.7。在一些具體實例中，所產生一氧化碳對所產生二氧化碳的莫耳比是在 0.3-1.0、0.4-0.9 或 0.5-0.8 的範圍內。當場產生一氧化碳優先於二氧化碳的能力可有利於其他位於該程序附近區域或上游的其他程序。例如，所產生的一氧化碳可在處理烴生成物中用作還原劑，或用於其他程序如合成氣程序中。

在一些具體實例中，如本文所製得的完全產物可包含沸騰範圍分佈在 -10°C 與 538°C 之間的化合物混合物。該混合物可包含碳數在 1 至 4 範圍內的烴類。該混合物係每克這種混合物可包含 0.001-0.8 克、0.003-0.1 克或 0.005-0.01 克的 C_4 烴類。該 C_4 烴類係每克 C_4 烴類可包含 0.001-0.8 克、0.003-0.1 克或 0.005-0.01 克的丁二烯。在一些具體實例中，異鏈烷烴係以相對於正鏈烷烴為至多 1.5、至多 1.4、至多 1.0、至多 0.8、至多 0.3 或至多 0.1 的重量比製得。在某些具體實例中，異鏈烷烴係以相對於正鏈烷烴為 0.00001-1.5、0.0001-1.0 或 0.001-0.1 範圍內的重量比製得。鏈烷烴可包含異鏈烷烴及/或正鏈烷烴。

在一些具體實例中，完全產物及/或原油產物可包含比例或數量通常未見於由生成物所製造及/或甑餾得到之原油中的烯烴及/或鏈烷烴。該烯烴包含具有末端雙鍵之烯烴(“ α 烯烴”)與具有分子內雙鍵之烯烴的混合物。在某些具體實例中，原油產物的烯烴含量係比原油進料的烯烴含量大了 2、10、50、100 或至少 200 的因數。在一些具體實例中，原油產物的烯烴含量係比原油進料的烯烴含量大了至多 1,000、至多 500 至多 300 或至多 250 的因數。

在某些具體實例中，沸騰範圍分佈在 $20-400^{\circ}\text{C}$ 的烴類具有每克沸騰範圍分佈在 $20-400^{\circ}\text{C}$ 的烴類在 0.00001-0.1 克、0.0001-0.05 克或 0.01-0.04 克範圍內的烯烴含量。

在一些具體實例中，每克原油產物可製得至少 0.001 克、至少 0.005 克或至少 0.01 克的 α 烯烴。在某些具體實

例中，原油產物係每克原油產物含有 0.0001-0.5 克、0.001-0.2 克或 0.01-0.1 克的 α 烯烴。在某些具體實例中，沸騰範圍分佈在 20-400 °C 之間的烴類具有每克沸騰範圍分佈在 20-400 °C 之間的烴類在 0.0001-0.08 克、0.001-0.05 克或 0.01-0.04 克範圍內的 α 烯烴含量。

在一些具體實例中，沸騰範圍分佈在 20-204 °C 之間的烴類具有至少 0.7、至少 0.8、至少 0.9、至少 1.0、至少 1.4 或至少 1.5 的 α 烯烴對分子內雙鍵烯烴的重量比。在一些具體實例中，沸騰範圍分佈在 20-204 °C 之間的烴類具有在 0.7-10、0.8-5、0.9-3 或 1-2 範圍內的 α 烯烴對分子內雙鍵烯烴的重量比。原油和市售產物的 α 烯烴對分子內雙鍵烯烴的重量比通常為至多 0.5。製造對具有分子內雙鍵之烯烴有增加量之 α 烯烴的能力，可有助於將原油產物轉化成市售產物。

在一些具體實例中，原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下的接觸可製得包含直鏈烯烴之沸騰範圍分佈在 20-204 °C 之間的烴類。該直鏈烯烴具有順式和反式雙鍵。具反式雙鍵之直鏈烯烴對具順式雙鍵之直鏈烯烴的重量比為至多 0.4、至多 1.0 或至多 1.4。在某些具體實例中，具反式雙鍵之直鏈烯烴對具順式雙鍵之直鏈烯烴的重量比是在 0.001-1.4、0.01-1.0 或 0.1-0.4 的範圍內。

在某些具體實例中，沸騰範圍分佈在 20-204 °C 之間範圍內的烴類具有每克沸騰範圍分佈在 20-400 °C 之間範圍內的烴類至少 0.1 克、至少 0.15 克、至少 0.20 克或至少

0.30 克的正鏈烷烴含量。這類烴類的正鏈烷烴含量可在每克烴類 0.001-0.9 克、0.1-0.8 克或 0.2-0.5 克的範圍內。在一些具體實例中，這類烴類具有至多 1.5、至多 1.4、至多 1.0、至多 0.8 或至多 0.3 的異鏈烷烴對正鏈烷烴之重量比。從這類烴類中的正鏈烷烴含量，可估計原油產物的正鏈烷烴含量是在每克原油產物 0.001-0.9 克、0.01-0.8 克或 0.1-0.5 克的範圍內。

在一些具體實例中，原油產物具有為原油進料 Ni/V/Fe 含量之至多 90%、至多 50%、至多 10%、至多 5% 或至多 3% 的總 Ni/V/Fe 含量。在某些具體實例中，原油產物係每克原油產物包含至多 0.0001 克、至多 1×10^{-5} 克或至多 1×10^{-6} 克的 Ni/V/Fe。在某些具體實例中，原油產物具有在每克原油產物 1×10^{-7} 克至 5×10^{-5} 克、 3×10^{-7} 克至 2×10^{-5} 克或 1×10^{-6} 克至 1×10^{-5} 克範圍內的總 Ni/V/Fe 含量。

在一些具體實例中，原油產物具有為原油進料 TAN 之至多 90%、至多 50% 或至多 10% 的 TAN。在某些具體實例中，原油產物可具有至多 1、至多 0.5、至多 0.1 或至多 0.05 的 TAN。在一些具體實例中，原油產物的 TAN 可在 0.001 至 0.5、0.01 至 0.2 或 0.05 至 0.1 的範圍內。

在某些具體實例中，原油產物的 API 比重係比原油進料的 API 比重高出至少 10%、至少 50% 或至少 90%。在某些具體實例中，原油產物的 API 比重是在 13-50、15-30 或 16-20 之間。

在一些具體實例中，原油產物具有為原油進料總雜原子含量之至多 70%、至多 50% 或至多 30% 的總雜原子含量。在某些具體實例中，原油產物具有為原油進料總雜原子含量之至少 10%、至少 40% 或至少 60% 的總雜原子含量。

原油產物可具有為原油進料硫含量之至多 90%、至多 70% 或至多 60% 的硫含量。原油產物的硫含量，以每克原油產物計，可為至多 0.02 克、至多 0.008 克、至多 0.005 克、至多 0.004 克、至多 0.003 克或至多 0.001 克。在某些具體實例中，原油產物係每克原油產物具有在 0.0001-0.02 克或 0.005-0.01 克範圍內的硫含量。

在某些具體實例中，原油產物可具有為原油進料氮含量之至多 90% 或至多 80% 的氮含量。原油產物的氮含量，以每克原油產物計，可為至多 0.004 克、至多 0.003 克或至多 0.001 克。在一些具體實例中，該原油產物係每克原油產物具有在 0.0001-0.005 克或 0.001-0.003 克範圍內的氮含量。

在一些具體實例中，原油產物係每克原油產物含有 0.05-0.2 克或 0.09-0.15 克的氫。原油產物的 H/C 可為至多 1.8、至多 1.7、至多 1.6、至多 1.5 或至多 1.4。在一些具體實例中，原油產物的 H/C 為原油進料 H/C 的 80-120% 或 90-110%。在其他具體實例中，原油產物的 H/C 為原油進料 H/C 的 100-120%。在原油進料 H/C 的 20% 之內的原油產物 H/C 表示氫在該程序中的吸收及/或消耗是最小

的。

原油產物包含具有一範圍沸點的成分。在一些具體實例中，原油產物包含：至少 0.001 克或從 0.001 至 0.5 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈為至多 200 °C 或至多 204 °C 的烴類；至少 0.001 克或從 0.001 至 0.5 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 200 °C 與 300 °C 之間的烴類；至少 0.001 克或從 0.001 至 0.5 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 300 °C 與 400 °C 之間的烴類；以及至少 0.001 克或從 0.001 至 0.5 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 400 °C 與 538 °C 之間的烴類。

在一些具體實例中，原油產物係每克原油產物具有 0.00001-0.2 克、0.0001-0.1 克或 0.001-0.05 克的輕油含量。在某些具體實例中，原油產物含有 0.001-0.2 克或 0.01-0.05 克的輕油。在一些具體實例中，輕油係每克輕油含有至多 0.15 克、至多 0.1 克或至多 0.05 克的烯烴。在某些具體實例中，原油產物係每克原油產物含有 0.00001-0.15 克、0.0001-0.1 克或 0.001-0.05 克的烯烴。在一些具體實例中，輕油係每克輕油具有至多 0.01 克、至多 0.005 克或至多 0.002 克的苯含量。在某些具體實例中，輕油具有偵測不到或在 1×10^{-7} 克至 1×10^{-2} 克、 1×10^{-6} 克至 1×10^{-5} 克、 5×10^{-6} 克至 1×10^{-4} 克範圍內的苯含量。含有苯的組成物可視為處理上有危害者，因此具有相當低苯含量的原油產物可不需特殊處理。

在某些具體實例中，輕油可包含芳族化合物。芳族化

合物可包括單環式環化合物及/或多環式環化合物。單環式環化合物可包括但不限於：苯，甲苯，鄰二甲苯，間二甲苯，對二甲苯，乙苯，1-乙基-3-甲基苯；1-乙基-2-甲基苯；1,2,3-三甲基苯；1,3,5-三甲基苯；1-甲基-3-丙基苯；1-甲基-2-丙基苯；2-乙基-1,4-二甲基苯；2-乙基-2,4-二甲基苯；1,2,3,4-四甲基苯；乙基，戊基甲基苯；1,3 二乙基-2,4,5,6-四甲基苯；三異丙基-鄰二甲苯；苯、甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯或其混合物的經取代同族物。單環式芳族化合物係用於各種不同的市售產物中及/或以單獨成分販售。如本文所述而製得的原油產物通常具有增進的單環式芳族化合物含量。

在某些具體實例中，原油產物係每克原油產物具有 0.001-0.2 克、0.05-0.15 克或 0.01-0.1 克的甲苯含量。原油產物係每克原油產物具有 0.001-0.1 克、0.005-0.09 克或 0.05-0.08 克的間二甲苯含量。原油產物係每克原油產物具有 0.001-0.2 克、0.005-0.1 克或 0.01-0.05 克的鄰二甲苯含量。該原油產物係每克原油產物具有 0.001-0.09 克、0.005-0.08 克或 0.001-0.06 克的對二甲苯含量。

輕油中芳族化合物含量的增加傾向於增加該輕油的辛烷值。原油可依據該原油汽油潛能的估計來做評估。汽油潛能可包括但不限於對原油中輕油部分計算的辛烷值。原油通常具有在 35-60 範圍內的計算辛烷值。汽油的辛烷值傾向於減少對於增加汽油辛烷值之添加劑的需求。在某些具體實例中，原油產物包含具有至少 60、至少 70、至少 80

或至少 90 之辛烷值的輕油。典型而言，輕油的辛烷值是在 60-99、70-98 或 80-95 的範圍內。

在一些具體實例中，相較於原油進料之總輕油與煤油中之總芳族化合物含量，原油產物在沸騰範圍分佈在 204 °C 與 500 °C 之間的烴類（總“輕油與煤油”）中具有較高的總芳族化合物含量，且高出至少 5%、至少 10%、至少 50% 或至少 99%。典型而言，原油產物中總輕油與煤油的總芳族化合物含量係比原油進料中總輕油與煤油的總芳族化合物含量高 8%、20%、75% 或 100%。

在一些具體實例中，煤油與輕油可具有在每克總煤油與輕油 0.00001-0.5 克、0.0001-0.2 克或 0.001-0.1 克範圍內的總聚芳族化合物含量。

原油產物係每克原油產物具有在 0.0001-0.9 克、0.001-0.5 克、0.005-0.3 克或 0.01-0.2 克範圍內的餾出液含量。在一些具體實例中，餾出液中煤油對柴油的重量比是在 1：4 至 4：1、1：3 至 3：1 或 2：5 至 5：2 的範圍內。

在一些具體實例中，原油產物係每克原油產物含有至少 0.001 克、從 0 以上至 0.7 克、0.001-0.5 克或 0.01-0.1 克的煤油。在某些具體實例中，原油產物含有 0.001-0.5 克或 0.01-0.3 克的煤油。在一些具體實例中，煤油係每克煤油具有至少 0.2 克、至少 0.3 克或至少 0.4 克的芳族化合物含量。在某些具體實例中，煤油係每克煤油具有在 0.1-0.5 克或從 0.2-0.4 克範圍內的芳族化合物含量。

在某些具體實例中，煤油的凝固點可在 -30 °C 以下、-

40 °C 以下或 -50 °C 以下。原油產物煤油部分之芳族化合物含量的增加傾向於增加該原油產物煤油部分的密度並降低凝固點。可將煤油部分具有高密度與低凝固點的原油產物精煉以製造具有所欲高密度與低凝固點性質的航空渦輪機燃料。

在某些具體實例中，原油產物係每克原油產物具有在 0.001-0.8 克或從 0.01-0.4 克範圍內的柴油含量。在某些具體實例中，柴油係每克柴油具有至少 0.1 克、至少 0.3 克或至少 0.5 克的芳族化合物含量。在一些具體實例中，柴油係每克柴油具有在 0.1-1 克、0.3-0.8 克或 0.2-0.5 克範圍內的芳族化合物含量。

在一些具體實例中，該原油產物係每克原油產物具有在 0.0001-0.99 克、從 0.001-0.8 克或從 0.1-0.3 克範圍內的 VGO 含量。在某些具體實例中，原油產物中的 VGO 含量是在每克原油產物 0.4-0.9 克或 0.6-0.8 克的範圍內。在某些具體實例中，VGO 係每克 VGO 具有在 0.1-0.99 克、0.3-0.8 克或 0.5-0.6 克範圍內的芳族化合物含量。

在一些具體實例中，原油產物具有為原油進料之至多 70%、至多 50%、至多 30%、至多 10% 或至多 1% 的殘渣含量。在某些具體實例中，原油產物係每克原油產物具有至多 0.1 克、至多 0.05 克、至多 0.03 克、至多 0.02 克、至多 0.01 克、至多 0.005 克或至多 0.001 克的殘渣含量。在一些具體實例中，原油產物係每克原油產物具有在 0.000001-0.1 克、0.00001-0.05 克、0.001-0.03 克或 0.005-

0.04 克範圍內的殘渣含量。

在一些具體實例中，原油產物可包含至少一部分的觸媒。在一些具體實例中，原油產物係每克原油產物包含大於 0 克但小於 0.01 克、0.000001-0.001 克或 0.00001-0.0001 克的觸媒。觸媒可在運輸及/或在加工設施中處理期間幫助穩定原油產物。觸媒可抑制腐蝕、抑制摩擦及/或增加原油產物之水分離能力。可將包含至少一部分觸媒的原油產物進一步加工以製造潤滑劑及/或其他市售產品。

用來在氫源存在下處理原油進料以製造完全產物的觸媒可為單一觸媒或多種觸媒。該應用的觸媒可先是一種觸媒前驅物，其在氫及/或含硫原油進料與該觸媒前驅物接觸時，在接觸區中轉化成觸媒。

用於使原油進料與氫源接觸以製造完全產物的觸媒可幫助原油進料分子量的降低。不欲受理論拘束，觸媒與氫源組合可經由鹼性成分（路易士鹼或布忍斯特-羅瑞鹼）及/或超鹼成分在觸媒中的作用而降低原油進料中成分的分子量。可具有路易士鹼及/或布忍斯特-羅瑞鹼性質之觸媒的例子包括本文所敘述的觸媒。

在一些具體實例中，觸媒是一種 TMS 觸媒。TMS 觸媒包含一種含有過渡金屬硫化物的化合物。為此應用之目的，過渡金屬硫化物在 TMS 觸媒中的重量係由將過渡金屬之總重量加到觸媒中硫之總重量來決定。過渡金屬對硫的原子比通常是在 0.2-20、0.5-10 或 1-5 的範圍內。過渡金屬硫化物的例子可見於 G. Nickless 所編著之“無機硫化

學”；（“Inorganic Sulfur chemistry”；Elsevier Publishing Company；Amsterdam – London – New York；Copyright 1968）第 19 章。

在某些具體實例中，TMS 觸媒係每克觸媒可包含總共至少 0.4 克、至少 0.5 克、至少 0.8 克或至少 0.99 克的一或多種過渡金屬硫化物。在某些具體實例中，TMS 觸媒係每克觸媒具有在 0.4-0.999 克、0.5-0.9 克或 0.6-0.8 克範圍內的一或多種過渡金屬硫化物總含量。

TMS 觸媒包含一或多種過渡金屬硫化物。過渡金屬硫化物的例子包括：鎳黃鐵礦（ $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8$ ），菱硫鐵礦（ $\text{Fe}_{6.75}\text{Ni}_{2.25}\text{S}_{11}$ ），方硫鐵鎳礦（ $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{S}_2$ ），四方硫鐵礦（ $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}_{0.9}$ ），銀鎳黃鐵礦（ $\text{AgFe}_6\text{Ni}_2\text{S}_8$ ），等軸古巴礦（ CuFe_2S_3 ），等軸黃銅礦（ $\text{Cu}_8\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ ），閃鋅礦（ $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{S}$ ），褐硫鐵銅礦（ $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ ），硫錫鐵銅礦（ $\text{Cu}_6\text{FeSn}_2\text{S}_8$ ），硫鐵銀礦（ AgFe_2S_3 ），黃銅礦（ CuFeS_2 ），隕硫鐵（ FeS ），黃鐵礦（ FeS_2 ），磁黃鐵礦（ $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ （ $x = 0$ 至 0.17 ）），赫硫鎳礦（ Ni_3S_2 ）或方硫鎳礦（ NiS_2 ）。

在一些具體實例中，TMS 觸媒包含一或多種與鹼金屬、鹼土金屬、鋅、鋅化合物或其混合物組合的過渡金屬硫化物。在一些具體實例中，TMS 觸媒係以一般化學式 $\text{A}_c[\text{M}_a\text{S}_b]_d$ 表示，式中 A 表示鹼金屬、鹼土金屬或鋅；M 表示選自週期表第 6-10 欄的過渡金屬；以及 S 為硫。 a 對 b 的原子比是在 0.5 至 2.5 或 1 至 2 的範圍內。 c 對 a 的原子比是在 0.0001 至 1、0.1 至 0.8 或 0.3 至 0.5 的範圍內。

在一些具體實例中，過渡金屬是鐵。

在一些具體實例中，TMS 觸媒可包含普遍已知的鹼金屬及/或鹼土金屬/過渡金屬硫化物（例如褐硫鐵鉀礦（ $\text{K}_3\text{Fe}_{10}\text{S}_{14}$ ））、硫鐵鉀礦（ KFe_2S_3 ）、硫鐵銅鉀礦（ $\text{K}_6\text{NaFe}_{19}\text{Cu}_4\text{NiS}_{26}\text{Cl}$ ）、氯褐硫鐵鉀礦（ $\text{K}_{6.1}\text{Fe}_{24}\text{Cu}_{0.2}\text{S}_{26.1}\text{Cl}_{0.7}$ ）及/或水鐵鈉石（ $\text{NaFe}_3\text{S}_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ）。在一些具體實例中，TMS 觸媒包含當場製備的褐硫鐵鉀礦。當場製備的褐硫鐵鉀礦可稱為人工褐硫鐵鉀礦。天然及/或人工褐硫鐵鉀礦可在本文所述的方法中用作 TMS 觸媒。

在一些具體實例中，TMS 觸媒係每 100 克 TMS 觸媒可包含至多 25 克、至多 15 克或至多 1 克的載體材料。典型而言，TMS 觸媒係每 100 克 TMS 觸媒含有 0 至 25 克、0.00001 至 20 克、0.0001 克至 10 克的載體材料。可與 TMS 觸媒一起使用之載體材料例子包括耐火氧化物、多孔性碳材料、沸石或其混合物。在一些具體實例中，TMS 觸媒係實質上不含或不含載體材料。

包含鹼金屬、鹼土金屬、鋅、鋅化合物或其混合物的 TMS 觸媒可含有一或多種過渡金屬硫化物、雙金屬鹼金屬-過渡金屬硫化物、高價過渡金屬硫化物、過渡金屬氧化物或其混合物，如使用 x-射線繞射所測定者。TMS 觸媒的一部分鹼金屬成分、鹼土金屬成分、鋅成分及/或一部分過渡金屬硫化物成分，在一些具體實例中，係以不能藉由 x-射線繞射技術偵測的非晶形組成物存在。

在一些具體實例中，TMS 觸媒的晶粒及/或 TMS 觸媒晶粒的混合物具有至多 10^8 Å、至多 10^3 Å、至多 100 Å 或至多 40 Å 的粒子大小。在一般實務中，TMS 觸媒晶粒的粒子大小通常為至少 10 Å。

包含鹼金屬、鹼土金屬、鋅、鋅化合物或其混合物的 TMS 觸媒可經由將足量的去離子水、所需量的過渡金屬氧化物及所需量的第 1-2 欄金屬碳酸鹽、第 1-2 欄金屬草酸鹽、第 1-2 欄金屬醋酸鹽、碳酸鋅、醋酸鋅、草酸鋅或其混合物混合以形成濕糊而製得。可使該濕糊在 100-300 °C 或 150-250 °C 的溫度下乾燥而形成過渡金屬氧化物/鹽混合物。可將該過渡金屬氧化物/鹽混合物在範圍從 300-1000 °C、500-800 °C 或 600-700 °C 的溫度下煅燒，而形成過渡金屬氧化物金屬鹽混合物。該過渡金屬氧化物金屬鹽混合物可與氫反應而形成還原的中間物固體。氫的添加可在足以提供過量氫給過渡金屬氧化物金屬鹽混合物的流速下進行。可在 10-50 小時或 20-40 小時期間將氫加到過渡金屬氧化物金屬鹽混合物中，以製造包含元素過渡金屬的經還原中間物固體。氫添加可在 35-500 °C、50-400 °C 或 100-300 °C 的溫度與 10-15 MPa、11-14 MPa 或 12-13 MPa 的總壓力下進行。應瞭解的是，用以製備該中間物固體的還原時間、反應溫度、還原氣的選擇、還原氣的壓力及/或還原氣的流速通常係相對於所選擇過渡金屬氧化物的絕對質量做改變。在一些具體實例中，經還原中間物固體可以最小的力通過 40-篩目的篩具。

該經還原中間物固體可以可控制熱釋放與氣體產生的速率而遞增地加到熱的（例如 100 °C）稀釋劑/元素硫及/或硫的一或多種化合物混合物中。稀釋劑可包括任何提供分散硫化熱方式的適當稀釋劑。稀釋劑可包含沸騰範圍分佈為至少 100 °C、至少 150 °C、小於 200 °C 或至少 300 °C 的溶劑。通常稀釋劑具有在 100-500 °C、150-400 °C 或 200-300 °C 之間的沸騰範圍分佈。在一些具體實例中，稀釋劑是 VGO 及/或二甲苯。硫化合物包括但不限於：硫化氫及/或硫醇類。硫及/或硫化合物的量，以第 1-2 欄金屬鹽或鋅鹽中第 1-2 欄金屬或鋅的莫耳數為基準，其範圍可從 1-100 莫耳%、2-80 莫耳%、5-50 莫耳%、10-30 莫耳%。在將經還原中間物固體添加到稀釋劑/元素硫混合物中之後，可將所得混合物遞增地加熱到 200-500 °C、250-450 °C 或 300-400 °C 的最終溫度，並維持在該最終溫度下至少 1 小時、至少 2 小時或至少 10 小時。典型而言，最終溫度係維持 15 小時、10 小時、5 小時或 1.5 小時。在加熱到升高的硫化反應溫度之後，可將稀釋劑/觸媒混合物冷卻到在 0-100 °C、30-90 °C 或 50-80 °C 範圍內的溫度，以助從混合物回收該觸媒。使用標準技術可在無氧氣氛中將硫化觸媒從稀釋劑離析出來，然後用至少一部分的低沸點溶劑（例如戊烷、庚烷或己烷）洗滌而製得 TMS 觸媒。可使用標準技術將該 TMS 觸媒粉化。

在一些具體實例中，觸媒是無機鹽觸媒。無機鹽觸媒的陰離子包括無機化合物、有機化合物或其混合物。無機

鹽觸媒包括鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬氫化物、鹼金屬醯胺、鹼金屬硫化物、鹼金屬醋酸鹽、鹼金屬草酸鹽、鹼金屬甲酸鹽、鹼金屬丙酮酸鹽、鹼土金屬碳酸鹽、鹼土金屬氫氧化物、鹼土金屬氫化物、鹼土金屬醯胺、鹼土金屬硫化物、鹼土金屬醋酸鹽、鹼土金屬草酸鹽、鹼土金屬甲酸鹽、鹼土金屬丙酮酸鹽或其混合物。

無機鹽觸媒包括但不限於下列各物的混合物：

NaOH/RbOH/CsOH ； KOH/RbOH/CsOH ； NaOH/KOH/RbOH ；

NaOH/KOH/CsOH ； $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ；

$\text{Na}_2\text{O/K}_2\text{O/K}_2\text{CO}_3$ ； $\text{NaHCO}_3/\text{KHCO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ；

$\text{LiHCO}_3/\text{KHCO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ；與 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 混合物

混合的 KOH/RbOH/CsOH ； $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ ； $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$ ；

$\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ ； $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$ ； $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Ca(OH)}_2$ ； KH/CsCO_3 ；

KOCHO/CaO ； CsOCHO/CaCO_3 ； CsOCHO/Ca(OCHO)_2 ；

$\text{NaNH}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{O}$ ； $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ；

$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ； $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ；

$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ；或與 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 混合物

混合的 Ca(OH)_2 。

在一些具體實例中，無機鹽觸媒係每克無機鹽觸媒含有至多 0.00001 克、至多 0.001 克或至多 0.01 克的鋰，此係以鋰重量計算。在一些具體實例中，無機鹽觸媒係每克無機鹽觸媒含有從 0 克但小於 0.01 克、0.0000001-0.001 克或 0.00001-0.0001 克的鋰，此係以鋰重量計算。

在某些具體實例中，無機鹽觸媒包含一或多種包含原

子序至少 11 之鹼金屬的鹼金屬鹽。在一些具體實例中，當無機鹽觸媒含有二或更多種鹼金屬時，原子序至少 11 之鹼金屬對原子序大於 11 之鹼金屬的原子比是在 0.1 至 10、0.2 至 6 或 0.3 至 4 的範圍內。例如，無機鹽觸媒可包含鈉、鉀和銣的鹽類，其中鈉對鉀的比是在 0.1-6 的範圍內；鈉對銣的比是在 0.1-6 的範圍內；以及鉀對銣的比是在 0.1-6 的範圍內。在另一個實施例中，無機鹽觸媒包含鈉鹽和鉀鹽，其中鈉對鉀之原子比是在 0.1 至 4 的範圍內。

在一些具體實例中，無機鹽觸媒亦包含選自週期表第 8-10 欄之金屬、選自週期表第 8-10 欄之金屬的化合物、選自週期表第 6 欄之金屬、選自週期表第 6 欄之金屬的化合物或其混合物。選自第 8-10 欄之金屬包括但不限於：鐵、鈮、鈷或鎳。選自第 6 欄之金屬包括但不限於：鉻、鉬或鎢。在一些具體實例中，無機鹽觸媒係每克無機鹽觸媒包含 0.1-0.5 克或 0.2-0.4 克的阮內（Raney）鎳。

在某些具體實例中，該無機鹽觸媒亦包括選自週期表第 1-2 欄及/或第 13 欄之金屬氧化物。選自第 13 欄之金屬包括但不限於：硼或鋁。金屬氧化物的非限制性實例包括氧化鋰（ Li_2O ）、氧化鉀（ K_2O ）、氧化鈣（ CaO ）或氧化鋁（ Al_2O_3 ）。

該無機鹽觸媒在某些具體實例中係不含或實質上不含路易斯酸（例如 BCl_3 、 AlCl_3 和 SO_3 ）、布忍斯特-羅瑞酸（例如 H_3O^+ 、 H_2SO_4 、 HCl 和 HNO_3 ）、成氣組成物（例如硼酸鹽和矽酸鹽）及鹵化物。無機鹽係每克無機鹽觸媒

可含有：從 0 克至 0.1 克、0.000001-0.01 克或 0.00001-0.005 克的：a) 鹵化物；b) 在至少 350 °C 或至多 1000 °C 的溫度下形成氣體的組成物；c) 路易士酸；d) 布忍斯特-羅瑞酸；或 e) 其混合物。

無機鹽觸媒可使用標準技術製備。舉例來說，可使用標準混合技術（例如研磨及/或粉碎）將所需量的觸媒各成分合併。在其他具體實例中，係將無機組成物溶解於溶劑（例如水或適當有機溶劑）中以形成無機組成物/溶劑混合物。可使用標準分離技術除去溶劑以製得無機鹽觸媒。

在一些具體實例中，可將無機鹽觸媒的無機鹽摻入載體中形成載體上的無機鹽觸媒。載體的例子包括但不限於：氧化鋯、氧化鈣、氧化鎂、氧化鈦、水滑石、氧化鋁、氧化鋇、氧化鐵、氧化鎳、氧化鋅、氧化鎘、氧化銻及其混合物。在一些具體實例中，可將無機鹽、第 6-10 欄金屬及/或第 6-10 欄金屬的化合物浸漬於載體中。或者，可用熱將無機鹽熔化或軟化而強加於金屬載體或金屬氧化物載體之內及/或之上以形成載體上的無機鹽觸媒。

無機鹽觸媒的結構在預設溫度或在觸媒結構中發生次序損失的溫度範圍內，通常會變得不均勻、可滲透及/或可遷移。無機鹽觸媒可變得無序但在組成上沒有實質上的變化（例如沒有鹽的分解）。不欲受理論拘束，咸信無機鹽觸媒在該無機鹽觸媒晶格中的離子之間距離增加時變得無序（可遷移）。當離子距離增加，原油進料及/或氫源可經由無機鹽觸媒滲透，而非跨越無機鹽觸媒的表面。原油進

料及/或氫源經由無機鹽的滲透常常致使該無機鹽觸媒與原油進料及/或氫源之間的接觸面積增加。無機鹽觸媒之接觸面積及/或活性面積的增加通常可增加原油產物的產率、限制殘渣及/或焦炭的產生及/或促進原油產物中性質相較於原油進料相同性質的改變。無機鹽觸媒的無序（例如不均勻性、滲透性及/或遷移性）可使用 DSC 法、離子電導性測量法、TAP 法、目視、x-射線繞射法或它們的組合予以測定。

使用 TAP 來測定觸媒特性的方法係敘述於下列美國專利案號中：頒給 Ebner 等人之 4,626,412；頒給 Gleaves 等人之 5,039,489；及頒給 Ebner 等人之 5,264,183。TAP 系統可得自 Mithra Technologies (Foley, Missouri, U.S.A.)。TAP 分析可在 25-850 °C、50-500 °C 或 60-400 °C 的溫度範圍內，以在 10-50 °C 或 20-40 °C 範圍內的加熱速率及在 1×10^{-13} 至 1×10^{-8} 托耳範圍內的真空下進行。溫度可保持不變及/或呈時間函數增加。當無機鹽觸媒的溫度增加，測量由該無機鹽觸媒的氣體排出。由無機鹽觸媒排出的氣體例子包括一氧化碳、二氧化碳、氫、水或其混合物。偵測到無機鹽觸媒氣體釋放之轉折點（急遽增加）的溫度被認為是該無機鹽觸媒變得無序的溫度。

在一些具體實例中，無機鹽觸媒排出氣體的轉折點可在一範圍的溫度內偵測，如使用 TAP 所測定者。該溫度或該溫度範圍稱為“TAP 溫度”。使用 TAP 所測定之溫度範圍的起始溫度稱為“最小 TAP 溫度”。

由適合與原油進料接觸之無機鹽觸媒展現的排出氣體轉折點是在 100-600 °C、200-500 °C 或 300-400 °C 的 TAP 溫度範圍內。典型而言，TAP 溫度是在 300-500 °C 的範圍內。在一些具體實例中，適當無機鹽觸媒的不同組成物亦展現出氣體轉折點，但是在不同的 TAP 溫度下。

與排出氣體有關之電離轉折點的大小可為晶體結構中粒子次序的指標。在高度有序的晶體結構中，離子粒子通常係緊緊地締合，故離子、分子、氣體或其組合從該結構的釋放需要更多的能量（也就是更多的熱量）。在無序的晶體結構中，離子並非如高度有序晶體結構中的離子般地彼此強力締合。由於此較低的離子締合，故從無序晶體結構釋放離子、分子及/或氣體通常需要較少的能量，也因此，在所選擇溫度下，從無序晶體結構釋放的離子及/或氣體的量通常大於從高度有序晶體結構釋放的離子及/或氣體的量。

在一些具體實例中，當利用差示掃描量熱法以 10 °C 的加熱速率或冷卻速率測定時，可在 50 °C 至 500 °C 範圍內觀察到無機鹽觸媒的解離熱。在 DSC 法中，可將樣品加熱到第一溫度，冷卻到室溫，然後再加熱一次。在第一次加熱期間所觀察到的轉變通常代表所夾帶的水及/或溶劑，而可能不是代表解離熱。舉例來說，很容易觀察到的潮濕或水合樣品的乾燥熱通常可能出現在 250 °C 以下，典型是在 100-150 °C 之間。在冷卻循環與第二次加熱期間所觀察到的轉變相當於樣品的解離熱。

“熱轉變”係指在 DSC 分析期間，當溫度增高時，在一結構中的有序分子及/或原子變得無序時發生的過程。“冷轉變”係指在 DSC 分析期間，當溫度降低時，在一結構中的有序分子及/或原子變得更均勻時發生的過程。在一些具體實例中，無機鹽觸媒的熱/冷轉變係在使用 DSC 偵測的一範圍溫度內出現。在第二次加熱循環期間出現無機鹽觸媒熱轉變的溫度或溫度範圍稱為“DSC 溫度”。在第二次加熱循環期間溫度範圍的最低 DSC 溫度稱為“最小 DSC 溫度”。無機鹽觸媒可在 200-500 °C、250-450 °C 或 300-400 °C 之間的範圍內展現熱轉變。

在含有呈相當均勻混合物之無機鹽粒子的無機鹽中，伴隨在第二次加熱循環期間所吸收熱的尖峰可能相當狹窄。在含有呈相當不均勻混合物之無機鹽粒子的無機鹽觸媒中，伴隨在第二次加熱循環期間所吸收熱的尖峰可能相當寬廣。在 DSC 圖譜中不存在尖峰表示該鹽在所掃描的溫度範圍內不吸收或釋放熱。沒有熱轉變通常表示樣品結構不會在加熱時變化。

當無機鹽混合物中粒子的均勻性增加，混合物在加熱期間要維持固體及/或半液體的能力則下降。無機混合物的均勻性可能與混合物中陽離子的離子半徑有關。就具有較小離子半徑的陽離子而言，陽離子與對應陰離子一起分享電子密度的能力增加，故對應陰離子的酸性增加。就一系列類似電荷的離子而言，如果陰離子是一種硬鹼，則較小的離子半徑導致在陽離子與陰離子之間有較高的離子間吸

引力。較高的離子間吸引力傾向於導致鹽有較高的熱轉變溫度及/或該鹽中有更均勻的粒子混合物（較尖銳的尖峰和增加的 DSC 曲線下面積）。包含具有小離子半徑之陽離子的混合物傾向於比較大離子半徑的陽離子更具酸性，因此無機鹽混合物的酸性隨陽離子半徑減少而增加。舉例來說，原油進料與氫源在包含鋰陽離子之無機混合物存在下的接觸，相較於該原油進料與氫源在包含離子半徑比鋰大之陽離子的無機鹽觸媒存在下的接觸，傾向於製得增加量的氣體及/或焦炭。抑制氣體及/或焦炭產生的能力增加該程序的總液體產物產量。

在某些具體實例中，無機鹽觸媒可包含二或更多種無機鹽。可測定出無機鹽各者的最小 DSC 溫度。無機鹽觸媒的最小 DSC 溫度可在無機鹽觸媒中之無機金屬鹽至少一者的最小 DSC 溫度以下。舉例來說，無機鹽觸媒可包含碳酸鉀和碳酸銫。碳酸鉀和碳酸銫展現出大於 500 °C 的 DSC 溫度。 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒展現出在 290-300 °C 範圍內的 DSC 溫度。

在一些具體實例中，TAP 溫度可在無機鹽中至少一者的 DSC 溫度與該無機鹽觸媒的 DSC 溫度之間。舉例來說，無機鹽觸媒的 TAP 溫度可在 350-500 °C 的範圍內。相同無機鹽觸媒的 DSC 溫度可在 200-300 °C 的範圍內，而個別鹽類的 DSC 溫度可為至少 500 °C 或至多 1000 °C。

在許多具體實例中，具有在 150-500 °C、200-450 °C 或 300-400 °C 之間的 TAP 及/或 DSC 溫度且不會在這些

溫度下進行分解的無機鹽觸媒，可用來催化高分子量及/或高黏度組成物（例如原油進料）轉化成液體產物的作用。

在某些具體實例中，在 200-600 °C, 300-500 °C 或 350-450 °C 溫度範圍內加熱無機鹽觸媒期間，無機鹽觸媒可展現出相較於個別無機鹽為增加的電導性。無機鹽觸媒增加的電導性通常是因為該無機鹽觸媒中的粒子變得可遷移所致。一些無機鹽觸媒的離子電導性發生變化的溫度係比該無機鹽觸媒中單一成分離子電導性發生變化的溫度低。

無機鹽的離子電導性可應用歐姆定律來決定： $V = IR$ ，其中 V 是電壓， I 是電流，而 R 是電阻。為測量離子電導性，可將無機鹽觸媒置於備有二條彼此分離但浸沒於該無機鹽觸媒中之金屬線（例如銅線或鉑線）的石英容器中。

圖 7 為可用來測量離子電導性的系統示意圖。可將含有樣品 158 的石英容器 156 置於加熱裝置中並遞增地加熱到所要的溫度。在加熱期間將來自電源 160 的電壓施加於金屬線 162。所得電流通過金屬線 162 和 164 並在儀表 166 處測量。儀表 166 可為（但不限於）萬用表或惠斯通電橋（Wheatstone bridge）。當樣品 158 變得愈不均勻（更可遷移）但無發生分解，樣品的電阻應該減少而在儀表 166 所觀察到的電流應該增加。

在一些具體實例中，在所欲溫度下，無機鹽觸媒在加熱、冷卻、然後加熱之後，可有不同的離子電導性。離子電導性的差異可表示無機鹽觸媒的晶體結構在加熱期間已

經從原來的形狀（第一形態）改變成不同的形狀（第二形態）。加熱之後，如果無機鹽觸媒形態在加熱期間沒有變化，則預期離子電導性是類似或相同的。

在某些具體實例中，無機鹽觸媒具有在 10-1000 微米、20-500 微米或 50-100 微米範圍內的粒子大小，如使該無機鹽觸媒通過網具或篩具所測定者。

無機鹽觸媒在被加熱到 50 °C 以上且在 500 °C 以下的溫度時可能軟化。當無機鹽觸媒軟化，液體與觸媒粒子可在無機鹽觸媒基質中共存。在一些具體實例中，觸媒粒子當被加熱到至少 300 °C 或至多 800 °C 的溫度時，在重力或在至少 0.007 MPa 或至多 0.101 MPa 的壓力下，可自變形，使得無機鹽觸媒從第一形態轉變成第二形態。當無機鹽觸媒冷卻到 20 °C 時，無機鹽觸媒的第二形態無法回到無機鹽觸媒的第一形態。無機鹽從第一形態轉變成第二形態的溫度稱為“形變”溫度。形變溫度可為一個溫度範圍或單一溫度。在某些具體實例中，無機鹽觸媒粒子在加熱至低於個別無機金屬鹽任一者形變溫度以下的形變溫度時，會在重力或壓力下自變形。在一些具體實例中，無機鹽觸媒包含二或更多種具有不同形變溫度的無機鹽。在一些具體實例中，無機鹽觸媒的形變溫度與個別無機金屬鹽的形變溫度不同。

在某些具體實例中，無機鹽觸媒在 TAP 及/或 DSC 溫度或以上時為液體及/或半液體。在一些具體實例中，無機鹽觸媒在最小 TAP 及/或 DSC 溫度時為液體或半液體。在

最小 TAP 及/或 DSC 溫度或以上，在一些具體實例中，與原油進料混合的液體或半液體無機鹽觸媒會形成與該原油進料分離的相。在一些具體實例中，在最小 TAP 溫度下，液體或半液體無機鹽觸媒在原油進料中有低溶解度（例如每克原油進料從 0 克至 0.5 克、0.0000001-0.2 克或 0.0001-0.1 克的無機鹽觸媒）或是不溶於原油進料（例如每克原油進料從 0 克至 0.05 克、0.000001-0.01 克或 0.00001-0.001 克的無機鹽觸媒）。

在一些具體實例中，係使用粉末 x-射線繞射法來測定無機鹽觸媒中原子的間隔。可監測 x-射線圖譜中 D_{001} 峰的形狀而可估計無機鹽粒子的相對次序。x-射線繞射中的尖峰代表無機鹽觸媒的不同化合物。在粉末 x-射線繞射中，可監測 D_{001} 峰而可估計原子之間的間隔。在含有高度有序無機鹽原子的無機鹽觸媒中， D_{001} 峰的形狀相當狹窄。在含有無規則秩序無機鹽原子的無機鹽觸媒（例如 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒）中， D_{001} 峰的形狀可能相當寬廣，或者 D_{001} 峰可能不存在。為測定無機鹽原子的無序在加熱期間是否改變，可取得該無機鹽觸媒在加熱之前的 x-射線繞射圖譜，並與加熱之後取得的 x-射線繞射圖譜做比較。在 50 °C 以上溫度所取得的 x-射線繞射圖譜中， D_{001} 峰（對應於無機鹽原子）可能不存在，或者比在 50 °C 以下溫度所取得 x-射線繞射圖譜中的 D_{001} 峰寬廣。此外，個別無機鹽的 x-射線繞射圖樣可在相同溫度下展現出相當窄的 D_{001} 峰。

除了限制及/或抑制副產物的生成之外，可控制接觸條件使得完全產物組成物（也就是使得原油產物）可就既定原油進料改變。完全產物組成物包括但不限於：鏈烷烴、烯烴、芳族化合物或其混合物。這些化合物構成原油產物與不凝烴氣的組成物。

控制接觸條件與本文所說明的觸媒組合，可製得焦炭含量比所預期低的完全產物。比較各種原油之 MCR 含量可使原油得根據它們形成焦炭的傾向分級。舉例來說，具有每克原油 0.1 克 MCR 之 MCR 含量的原油預期會比具有每克原油 0.001 克 MCR 之 MCR 含量的原油形成更多的焦炭。劣級原油通常具有每克劣級原油至少 0.05 克 MCR 的 MCR 含量。

在一些具體實例中，在反應期間沉積於觸媒上的殘渣含量及/或焦炭含量可為每克觸媒至多 0.1 克、至多 0.05 克或至多 0.03 克的殘渣及/或焦炭。在某些具體實例中，沉積於觸媒上的殘渣及/或焦炭的重量是在 0.0001-0.1 克、0.001-0.05 克或 0.01-0.03 克的範圍內。在一些具體實例中，用過的觸媒實質上不含殘渣及/或焦炭。在某些具體實例中，係控制接觸條件使得每克原油產物有至多 0.015 克、至多 0.01 克、至多 0.005 克或至多 0.003 克的焦炭形成。使原油進料與觸媒在控制的條件下接觸，相對於經由使用相同接觸條件在精煉觸媒存在下或觸媒不存在下加熱原油進料所製得焦炭及/或殘渣的量，係產生降低的焦炭及/或殘渣量。

在一些具體實例中，可控制接觸條件使得每克原油進料有至少 0.5 克、至少 0.7 克、至少 0.8 克或至少 0.9 克的原油進料被轉化成原油產物。典型而言，在接觸期間每克原油進料有 0.5-0.99 克、0.6-0.9 克或 0.7-0.8 克之間的原油產物產生。以原油產物中有最少的殘渣及/或焦炭產量(若有的話)將原油進料轉化成原油產物，使得該原油產物可在精煉廠以最少量的前處理被轉化成商業產品。在某些具體實例中，每克原油進料有至多 0.2 克、至多 0.1 克、至多 0.05 克、至多 0.03 克或至多 0.01 克的原油進料被轉化成不凝烴類。在一些具體實例中，每克原油進料有 0 至 0.2 克、0.0001-0.1 克、0.001-0.05 克或 0.01-0.03 克的不凝烴類產生。

控制接觸區溫度、原油進料的流速、完全產物的流速、觸媒進料的流速及/或用量或它們的組合，可進行以維持所要的反應溫度。在一些具體實例中，接觸區中溫度的控制可藉由改變氣態氫源及/或惰性氣體經由該接觸區的流量以稀釋氫的量及/或從該接觸區除去過量的熱來進行。

在一些具體實例中，可控制接觸區中的溫度，使得接觸區中的溫度為所要的溫度“ T_1 ”或在其以上或以下。在某些具體實例中，係控制接觸溫度使得接觸區溫度是在最小 TAP 溫度及/或最小 DSC 溫度以下。在某些具體實例中， T_1 可在最小 TAP 溫度及/或最小 DSC 溫度以下 30 °C、以下 20 °C 或以下 10 °C。舉例來說，在一個具體實例中，當最小 TAP 溫度及/或最小 DSC 溫度為 400 °C 時，在反應期間可

將接觸溫度控制成 370 °C、380 °C 或 390 °C。

在其他具體實例中，係控制接觸溫度使得溫度為觸媒 TAP 溫度及/或觸媒 DSC 溫度或在其以上。舉例來說，當最小 TAP 溫度及/或最小 DSC 溫度為 450 °C 時，在反應期間可將接觸溫度成 450 °C、500 °C 或 550 °C。根據觸媒 TAP 溫度及/或觸媒 DSC 溫度來控制接觸溫度，可得到改良的原油產物性質。舉例來說，這種控制可減少焦炭生成、減少不凝氣體生成或它們的組合。

在某些具體實例中，可在添加原油進料之前調節無機鹽觸媒。在一些具體實例中，該調節可在原油進料存在下進行。調節無機鹽觸媒可包括將無機鹽觸媒加熱到至少 100 °C、至少 300 °C、至少 400 °C 或至少 500 °C 的第一溫度，然後將無機鹽觸媒冷卻到至多 250 °C、至多 200 °C 或至多 100 °C 的第二溫度。在某些具體實例中，係將無機鹽觸媒加熱到在 150-700 °C、200-600 °C 或 300-500 °C 範圍內的溫度，然後冷卻到在 25-240 °C、30-200 °C 或 50-90 °C 範圍內的第二溫度。調節溫度可藉由測定不同溫度下的離子電導性測量來決定。在一些具體實例中，調節溫度可從經由在 DSC 中多次加熱和冷卻無機鹽觸媒所得熱/冷轉變的 DSC 溫度來決定。無機鹽觸媒的調節可容許原油進料的接觸在比傳統加氫處理觸媒所用溫度為低的反應溫度下進行。

在一些具體實例中，輕油、餾出液、VGO 或其混合物在完全產物中的含量，可藉由改變從接觸區移除完全產物

的速率予以改變。舉例來說，降低完全產物移除速率傾向於增加原油進料與觸媒的接觸時間。或者，增加相對於起始壓力的壓力，可增加接觸時間，可增加原油產物的產量，就既定質量流速的原油進料或氫源而言可增加氫由氣體進入原油產物的摻合，或者可改變這些效果的組合。原油進料與觸媒增加的接觸時間，相較於在較短接觸時間所製得柴油、煤油、輕油及 VGO 的量而言，可製得增加量的柴油、煤油或輕油及減少量的 VGO。增加完全產物在接觸區中的接觸時間亦可改變原油產物的平均碳數。增加的接觸時間可得到較高重量百分比的較低碳數（因此有較高的 API 比重）。

在一些具體實例中，接觸條件可隨時間變化。舉例來說，可增加接觸壓力及/或接觸溫度以增加原油進料所吸收來製造原油產物之氫的量。改變原油進料之氫吸收量，同時改良原油進料其他性質的能力，增加可從單一原油進料製得之原油產物的類型。從單一原油進料製造多種原油產物的能力可容許不同的運輸及/或處理規格被滿足。

氫的吸收可藉由比較原油進料的 H/C 與原油產物的 H/C 來評估。原油產物 H/C 相對於原油進料 H/C 的增加表示氫自氫源摻入原油產物中。原油產物 H/C 方面相當低的增加（20%，與原油進料比較時）表示在加工期間有相當低的氫氣消耗量。以最小氫消耗所獲得原油產物性質相對於原油進料者的顯著改善是理想的。

亦可改變氫源對原油進料的比值以改變原油產物的性

質。舉例來說，增加氫源對原油進料的比值可得到每克原油產物有增加 VGO 含量的原油產物。

在某些具體實例中，原油進料與無機鹽觸媒於輕質烴類及/或蒸汽存在下的接觸，相較於原油進料與無機鹽觸媒在氫和蒸汽存在下的接觸，係在原油產物中產生較多的液體烴類和較少的焦炭。在包括原油進料與甲烷在無機鹽觸媒存在下接觸的具體實例中，原油產物至少一部分的成分可包含已經被摻入成分分子結構中的原子碳和氫（來自甲烷）。

在某些具體實例中，從與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸之原油進料所製得原油產物的體積，係比從 STP 下之熱製程所製得原油產物的體積大了至少 5%、至少 10% 或至少 15% 或至多 100%。經由原油進料與無機鹽觸媒的接觸所製得原油產物的總體積可為該原油進料在 STP 下之體積的至少 110 體積%。體積方面的增加據信係因為密度降低所致。較低的密度通常至少有部分係因原油進料的氫化作用所致。

在某些具體實例中，每克原油進料含有至少 0.02 克、至少 0.05 克或至少 0.1 克硫及/或至少 0.001 克 Ni/V/Fe 的原油進料係與氫源在無機鹽觸媒存在下接觸而不減損該觸媒的活性。

在一些具體實例中，無機鹽觸媒可經由除去一或多種污染該觸媒的成分而至少部分地再生。污染物包括但不限於：金屬、硫化物、氮、焦炭或其混合物。硫化物污染物

可經由使蒸汽和二氧化碳與用過的觸媒接觸產生硫化氫而自用過的無機鹽觸媒除去。氮污染物可經由使用過的無機鹽觸媒與蒸汽接觸產生氫而除去。焦炭污染物可經由使用過的無機鹽觸媒與蒸汽及/或甲烷接觸產生氫和碳氧化物而自用過的無機鹽觸媒除去。在一些具體實例中，一或多種氣體係由無機鹽觸媒與殘餘原油進料的混合物產生。

在某些具體實例中，可將用過的無機鹽（例如 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ ； KOH/Al_2O_3 ； $Cs_2CO_3/CaCO_3$ ；或 $NaOH/KOH/LiOH/ZrO_2$ ）、未反應的原油進料及/或殘渣及/或焦炭的混合物於蒸汽、氫、二氧化碳及/或輕質烴類存在下加熱到在 $700-1000\text{ }^{\circ}C$ 或 $800-900\text{ }^{\circ}C$ 範圍內的溫度，直到氣體及/或液體的產生最小為止，以產生液相及/或氣體。氣體可包含相對於反應氣體為增加量的氫及/或二氧化碳。例如，氣體可包含每莫耳反應氣體 0.1-99 莫耳或 0.2-8 莫耳的氫及/或二氧化碳。氣體可含有相當低量的輕質烴類及/或一氧化碳。例如，每克氣體小於 0.05 克的輕質烴類和每克氣體小於 0.01 克的一氧化碳。液相可含有水，例如，每克液體大於 0.5-0.99 克或大於 0.9-0.9 克的水。

在一些具體實例中，可處理接觸區中用過的觸媒及/或固體以便自該用過的觸媒及/或固體回收金屬（例如鈮及/或鎳）。通常可使用已知的金屬分離技術，例如加熱、化學處理及/或氣化來處理用過的觸媒及/或固體。

實施例

觸媒製備、觸媒之試驗及具有控制接觸條件之系統的

非限制性實施例係說明於下文。

實施例 1. K-Fe 硫化物觸媒的製備。 一種 K-Fe 硫化物觸媒係製備如下：將 1000 克氧化鐵 (Fe_2O_3) 和 580 克碳酸鉀與 412 克的去離子水合併以形成一種濕糊。將該濕糊在 200 °C 乾燥以形成氧化鐵/碳酸鉀混合物。將該氧化鐵/碳酸鉀混合物在 500 °C 煅燒以形成氧化鐵/碳酸鉀混合物。使該氧化鐵/碳酸鉀混合物與氫反應以形成包含鐵金屬的經還原中間物固體。氫的加成係在 450 °C 與 11.5-12.2 MPa (1665-1765 psi) 下進行 48 小時。以最小的力使該中間物固體通過 40-篩目的篩具。

以可控制放熱的速率遞增地添加該中間物固體而在 100 °C 產生氣體給 VGO/間二甲苯/元素硫混合物。在添加中間物固體之後，將所得混合物遞增地加熱到 300 °C 並在 300 °C 下維持 1 小時。將溶劑/觸媒混合物冷卻到 100 °C 以下，並將硫化觸媒與混合物分離。將硫化觸媒經由在乾燥箱中於氫氣氛下過濾離析，然後用間二甲苯洗滌而製得 544.7 克的 K-Fe 硫化物觸媒。藉由使該 K-Fe 硫化物觸媒通過 40-篩目篩具而將該觸媒粉化。

使用 x-射線繞射技術分析所得的 K-Fe 硫化物觸媒。由 x-射線繞射圖譜的分析，測定出該觸媒包含隕硫鐵 (FeS)、K-Fe 硫化物 (KFeS_2)、磁黃鐵礦及鐵氧化物（例如磁鐵礦， Fe_3O_4 ）。在該 x-射線繞射圖譜中並未觀察到與二硫化鐵（例如黃鐵礦， FeS_2 ）有關的峰。

實施例 2. 原油進料與氫源在 K-Fe 硫化物觸媒存在下

的接觸。將 600 毫升連續攪拌槽反應器（由 316 不銹鋼構成）裝配一個底部入口進料口、單一蒸氣流出口、三個位於反應器內部的熱電偶及軸動 1.25-吋直徑六葉 Rushton 渦輪機。

將如實施例 1 中所述者製得的 K-Fe 硫化物觸媒（110.3 克）裝填至該反應器中。以 $8,000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ （50,000 SCFB）將氫氣計量至反應器內與瀝青（加拿大羅明斯特地區（Lloydminster region））混合。瀝青經由底部入口進料口進入反應器而形成氫/原油進料混合物。在 185 小時的反應運轉期間內，將氫氣和原油進料連續地餵入反應器中，並經由該反應器的流出蒸氣口將產物連續地取出。將原油進料以 67.0 克/小時的速率送入以使該原油進料液面維持在反應器體積的 60%。使用 50 微居禮 ^{137}Cs γ 射線源和碘化鈉閃爍偵測器來測量反應器中的液面。

氫氣/原油進料係與觸媒在 430°C 的平均內部反應器溫度下接觸。氫/原油進料與觸媒的接觸製得呈反應器流出蒸氣形式的完全產物。反應器流出蒸氣係經由該單一上方出口離開容器。將反應器頂部用電加熱到 430°C 以避免反應器流出蒸氣在反應器頂部的內部冷凝。

在離開反應器之後，將反應器流出蒸氣冷卻並在高壓氣/液分離器與低壓氣/液分離器中分離，以製得液流和氣流。將氣流送至逆流鹼洗氣器以除去酸性氣體，然後使用標準層析技術定量。完全產物係每克完全產物包含 0.918 克的原油產物和 0.089 克的不凝烴氣。在反應器中，每克

原油進料有 0.027 克的固體殘留。藉此方法所製得之原油產物和不凝烴氣的性質與組成係摘述於圖 8 的表 1、圖 9 的表 2 及圖 10 的表 3 中。

本實施例示範一種使原油進料與氫在過渡金屬硫化物觸媒存在下接觸而以最小的焦炭污染物產生製得完全產物的方法。該完全產物包含在 STP 下為液體混合物的原油產物且每克完全產物含有至多 0.1 克的不凝烴氣。

藉由比較表 1 中原油進料的 MCR 含量（13.7 重量％）與在本方法期間所形成的固體（2.7 重量％），可見受控制條件與觸媒的組合產生比藉由 ASTM 法 D4530 所示者更低量的焦炭。

不凝烴類包括 C_2 、 C_3 和 C_4 烴類。從表 2 中所列 C_2 烴類重量百分比的總和（20.5 克），可計算出每克總 C_2 烴類的乙烯含量。烴氣的 C_2 烴類係每克總 C_2 烴類包含 0.073 克的乙烯。從表 2 中所列 C_3 烴類重量百分比的總和（23.9 克），可計算出每克總 C_3 烴類的丙烯含量。不凝烴氣的 C_3 烴類係每克總 C_3 烴類包含 0.21 克的丙烯。不凝烴氣的 C_4 烴類具有 0.2 的異丁烷對正丁烷之重量比。

本實施例示範一種製備包含下列各物之原油產物的方法：至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈為至多 204 °C（400 °F）的烴類、至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 204 °C 與 300 °C 之間的烴類、至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 300 °C 與 400 °C 之間的烴類及至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 400 °C 與

538 °C (1,000 °F) 之間的烴類。沸騰範圍分佈在 204 °C 以下的烴類包含異鏈烷烴和正鏈烷烴，且這類異鏈烷烴對正鏈烷烴的比值為至多 1.4。

該原油產物包括與輕油、煤油、柴油及 VGO 有關的沸點分佈。該原油產物含有至少 0.001 克的輕油，而且該原油產物的輕油部分具有至少 70 的辛烷值。該原油產物的輕油部分具有每克輕油至多 0.01 克苯的苯含量。該原油產物的輕油部分係每克輕油含有至多 0.15 克的烯烴。該原油產物的輕油部分係每克輕油含有至少 0.1 克的單環式環芳族化合物。

該原油產物含有至少 0.001 克的煤油。該原油產物的煤油部分具有低於 -30 °C 的凝固點。該原油產物的煤油部分包含芳族化合物，而且該原油產物的煤油部分具有每克煤油至少 0.3 克芳族化合物的芳族化合物含量。該原油產物的煤油部分係每克煤油含有至少 0.2 克的單環式環芳族化合物。

該原油產物含有至少 0.001 克的柴油。該原油產物的柴油餾分包含芳族化合物，而且該原油產物的柴油餾分具有每克柴油至少 0.4 克芳族化合物的芳族化合物含量。

該原油產物具有至少 0.001 克的 VGO。該原油產物的 VGO 部分包含芳族化合物，而且該 VGO 具有每克 VGO 至少 0.5 克芳族化合物的芳族化合物含量。

實施例 3. K-Fe 硫化物觸媒於烴稀釋劑不存在下的製備. K-Fe 硫化物觸媒係製備如下：將 1000 克氧化鐵和 173

克碳酸鉀與 423 克去離子水合併以形成濕糊。如實施例 1 中所述者處理該濕糊以形成中間物固體。以最小的力使該中間物固體通過 40-篩目的篩具。

與實施例 2 相反，該中間物固體係與元素硫在煙稀釋劑不存在下混合。在使用氫氣氮的乾箱中，將中間物固體與粉末狀元素硫混合，置於密封的碳鋼筒中，加熱到 400 °C，並在 400 °C 下維持 1 小時。硫化觸媒係以固體從碳鋼反應器回收。使用研鉢和研杵將該鉀-鐵硫化物觸媒搗成粉末，使得所得觸媒粉末可通過 40-篩目的篩具。

使用 x-射線繞射技術分析所得的鉀鐵硫化物觸媒。由 x-射線繞射圖譜的分析，測定出該觸媒包含黃鐵礦 (FeS_2)、硫化鐵 (FeS) 及磁黃鐵礦 (Fe_{1-x}S)。使用 x-射線繞射技術未偵測到混合的鉀-鐵硫化物或氧化鐵物種。

實施例 4. 原油進料與氫源在 K-Fe 硫化物觸媒存在下以增加氣態氫對原油進料比的接觸。 裝置、原油進料及反應步驟係與實施例 2 中相同，但氫氣對原油進料的比為 16,000 Nm^3/m^3 (100,000 SCFB)。將如實施例 3 中所述者製得的 K-Fe 硫化物觸媒 (75.0 克) 裝填至該反應器中。

由此方法所製得原油產物的性質係摘述於圖 8 的表 1 和圖 10 的表 3 中。實施例 4 中所製得 VGO 的重量百分比係大於實施例 2 中所製得 VGO 的重量百分比。實施例 4 中所製得餾出液的重重量百分比係小於實施例 2 中所製得餾出液的重重量百分比。實施例 4 中所製得原油產物的 API 比重係低於實施例 2 中所製得原油產物的 API 比重。較高的

API 比重表示製得具有較高碳數的烴類。

在與原油進料接觸之後，分析在反應器中的 TMS 觸媒。由此分析可知，過渡金屬硫化物觸媒，在處於原油進料與氫的存在下之後，係包含 $K_3Fe_{10}S_{14}$ 。

實施例 5. $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒和個別無機鹽的 TAP 試驗。 在所有的 TAP 試驗中，取 300 毫克樣品在 TAP 系統的反應器中以每分鐘 $50^\circ C$ 的速率從室溫 ($27^\circ C$) 加熱到 $500^\circ C$ 。排出的水蒸氣和二氧化碳氣體係使用該 TAP 系統的質譜儀監測。

承載於氧化鋁上的 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒在 $360^\circ C$ 顯示出從該無機鹽觸媒排出的二氧化碳有大於 0.2 伏特的電流轉折點及排出的水有 0.01 伏特的電流轉折點。最小 TAP 溫度為 $360^\circ C$ ，如離子電流之 $\log 10$ 對溫度作圖所測定者。圖 11 為從 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒排出氣體之離子電流之 $\log 10$ (“ $\log(I)$ ”) 對溫度 (“ T ”) 作圖的圖示。曲線 168 和 170 為從無機鹽觸媒排出的水和 CO_2 之離子電流的 $\log 10$ 數值。從該無機鹽觸媒排出的水和 CO_2 的尖銳轉折點出現在 $360^\circ C$ 。

與 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒相反，碳酸鉀和碳酸銨在 $360^\circ C$ 對於排出的水和二氧化碳二者都有偵測不到的電流轉折點。

對於 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒在排出氣體方面的實質增加證實：由二或更多種不同無機鹽所構成的無機鹽觸媒可比個別純碳酸鹽更為無序。

實施例 6. 無機鹽觸媒與個別無機鹽的 DSC 試驗. 在

所有的 DSC 試驗中，將 10 毫克樣品以每分鐘 10 °C 的速率加熱到 520 °C，以每分鐘 10 °C 的速率從 520 °C 冷卻至 0.0 °C，然後使用差示掃描量熱計（DSC）DSC-7 型（Perkin-Elmer (Norwalk, Connecticut, U.S.A.)製造）以每分鐘 10.0 °C 的速率從 0 °C 加熱至 600 °C。

在該樣品第二次加熱期間的 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒 DSC 分析顯示：該鹽混合物展現出在 219 °C 和 260 °C 之間的寬廣熱轉變。該溫度範圍的中點為 250 °C。在熱轉變曲線下的面積經計算為 -1.75 焦耳/克。晶體無序的開始經測定是在 219 °C 的最小 DSC 溫度開始。

與這些結果相反，對於碳酸鉀並未觀察到明確的熱轉變。

在第二次加熱循環期間的 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 與 K_2CO_3 的混合物 DSC 分析顯示： $Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$ 混合物展現出在 390 °C 至 400 °C 之間的尖銳熱轉變。該溫度範圍的中點為 385 °C。在熱轉變曲線下的面積經計算為 -182 焦耳/克。遷移性的開始經測定是在 390 °C 的最小 DSC 溫度開始。尖銳的熱轉變表示實質上均勻的鹽類混合物。

實施例 7. 無機鹽觸媒或個別無機鹽相對於 K_2CO_3 的離子電導性試驗. 所有試驗係進行如下：將 3.81 公分（1.5 吋）的無機鹽觸媒或個別無機鹽置於馬弗爐（muffle furnace）中一個備有彼此分離但浸沒於樣品中之鉑線或銅線的石英容器中。這些金屬線係連接到一個 9.55 伏特乾電

池和一個 220,000 歐姆的限流電阻器。將馬弗爐加熱到 600 °C 並使用微安培計測量電流。

圖 12 為樣品電阻相對於碳酸鉀電阻 (“ $\log (r \text{ K}_2\text{CO}_3)$ ”) 對溫度 (“T”) 之 $\log$ 作圖的圖示。曲線 172、174、176、178 和 180 分別為 K_2CO_3 電阻、 CaO 電阻、 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒電阻、 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒電阻及 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒電阻的 $\log$ 作圖。

CaO (曲線 174) 在 380-500 °C 之間範圍內的溫度下展現出相對於 K_2CO_3 相當大的穩定電阻 (曲線 172)。穩定的電阻表示有序的結構及/或在加熱期間不傾向彼此分離移動的離子。 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒、 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒和 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒 (見曲線 176、178 和 180) 在 350-500 °C 範圍內的溫度下顯示出相對於 K_2CO_3 電阻率的急遽減少。電阻率的減少通常表示在將電壓施加到包埋於無機鹽觸媒中之金屬線的期間偵測到電流。圖 12 的數據證實在 350-600 °C 範圍內的溫度下，無機鹽觸媒通常比純的無機鹽更具遷移性。

圖 13 為 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒電阻相對於 K_2CO_3 電阻 (“ $\log (r \text{ K}_2\text{CO}_3)$ ”) 對溫度 (“T”) 之 $\log$ 作圖的圖示。曲線 182 為在 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒加熱期間，該 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒電阻相對於 K_2CO_3 電阻 (曲線 172) 之比值對溫度的作圖。在加

熱之後，將該 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒冷卻到室溫，然後在電導性裝置中加熱。曲線 184 為在從 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 冷卻到 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 之後，在 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒加熱期間，該無機鹽觸媒電阻相對於 K_2CO_3 電阻對溫度的 $\log$ 作圖。再加熱的 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒的離子電導性相對於原來 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒的離子電導性是增加的。

從該無機鹽觸媒離子電導性在第一加熱與第二加熱期間的差異，可推知該無機鹽觸媒在冷卻時形成不同的形態（第二形態），其與在任何加熱之前的形態（第一形態）不同。

實施例 8. 無機鹽觸媒的流動性質試驗。 將一層 1-2 公分厚的粉末狀 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒置於石英盤中。將該盤置於爐中並加熱到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 歷時 1 小時。為測量觸媒的流動性質，在加熱後以手動方式使該盤在烘箱中傾斜。該 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒並不流動。當用刮勺加壓時，該觸媒具有太妃糖的稠度。

相反地，個別的碳酸鹽在相同條件下為自由流動的粉末。

在相同條件下， $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒在該盤中變成液體而且容易流動（舉例來說，類似水）。

實施例 9 - 10：原油進料與氫源在 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒和蒸汽存在下的接觸。 在實施例 9-27 中使用下列設備和一般步驟，但有說明變數之情況除外。

反應器：250 毫升 Hastelloy C Parr 壓熱器 (Parr Model #4576)，在 500 °C 下額定在 35 MPa 操作壓力 (5000 psi)，其裝配有機械攪拌器和位於能夠使壓熱器保持於周圍溫度至 625 °C ± 5 °C 的 Eurotherm 控制器上之 800 瓦特 Gaumer 帶式加熱器、氣體入口、蒸汽入口、一個出口和熱電偶來記錄內部溫度。在加熱之前，壓熱器的上方係用玻璃布隔離。

添加容器：添加容器 (250 毫升，316 不銹鋼霍克 (hoke) 容器) 裝備有受控制的加熱系統、適當的氣體控制閥、壓力解除裝置、熱電偶、壓力計及高溫度控制閥 (Swagelok Valve # SS-4UW)，能夠以 0-500 克/分的流速調節熱、黏稠及/或壓縮的原油進料。在將原油進料裝填至此添加容器之後，將高溫控制閥的一出口側連接於反應器的第一入口。在使用之前，該添加容器管線是被隔離的。

產物收集：來自反應器的蒸氣從反應器出口離開而被送入一系列遞減溫度的冷阱 (連接一系列 150 毫升、316 不銹鋼霍克容器的浸漬管)。來自該蒸氣的液體在冷阱中冷凝而形成氣流和液體冷凝物流。視需要，使用回壓調節閥調整來自反應器和經過冷阱之蒸氣的流速。離開冷阱之氣流的流速和總氣體體積係使用濕式流量計 (wet test meter (Ritter Model # TG 05 Wet Test Meter)) 測量。在離開濕式流量計之後，將氣流收集在氣袋中 (一種 Tedlar 氣體採樣袋) 以供分析。使用 GC/MS (Hewlett-Packard Model 5890，現為 Agilent Model 5890；Agilent Technologies, Zion

Illinois, U.S.A. 製造) 分析該氣體。將液體冷凝物流從冷阱取出並稱重。將原油產物和水從液體冷凝物流分離出來。將原油產物稱重並分析。

步驟：將 Cerro Negro (137.5 克) 裝填至該添加容器。原油進料具有 6.7 的 API 比重。該原油進料係每克原油進料具有 0.042 克的硫含量、0.011 克的氮含量及 0.009 克的總 Ni/V 含量。將該原油進料加熱到 150 °C。將 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒 (31.39 克) 裝填至反應器中。

$K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒係製備如下：將 16.44 克 K_2CO_3 、19.44 克 Rb_2CO_3 與 24.49 克 Cs_2CO_3 合併。該 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒具有 360 °C 的最小 TAP 溫度。該 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒具有 250 °C 的 DSC 溫度。個別鹽類 (K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 和 Cs_2CO_3) 並未展現出在 50-500 °C 範圍內的 DSC 溫度。此 TAP 溫度係高於無機鹽觸媒的 DSC 溫度而低於個別金屬碳酸鹽的 DSC 溫度。

在 250 公分³/分甲烷的常壓流量下，將觸媒快速地加熱到 450 °C。在到達所要的反應溫度後，將蒸汽以 0.4 毫升/分的速率和甲烷以 250 公分³/分的速率計量供至反應器中。在將原油進料加到反應器期間連續地計量該蒸汽和甲烷歷時 2.6 小時。使用 1.5 Mpa (229 psi) 的 CH_4 將原油進料加壓至反應器內歷時 16 分鐘。在完成原油進料的添加之後，殘餘的原油進料 (0.56 克) 留在添加容器中。在該原油進料添加期間觀察到溫度降低到 370 °C。

將觸媒/原油進料混合物加熱到 450 °C 的反應溫度並

維持在該溫度 2 小時。二小時後，將反應器冷卻並將所得殘渣/觸媒混合物稱重以測定在反應中所產生及/或未消耗之焦炭百分比。

從起始觸媒重量與焦炭/觸媒混合物重量的差異可知，每克原油進料有 0.046 克的焦炭留在反應器中。完全產物包含 0.87 克平均 API 比重為 13 之原油產物及氣體。該氣體包含未反應的 CH_4 、氫、 C_2 與 $\text{C}_4\text{-C}_6$ 烴類及 CO_2 （每克氣體 0.08 克的 CO_2 ）。

該原油產物係每克原油產物含有 0.01 克的硫和 0.000005 克的總 Ni 與 V。該原油產物未做進一步分析。

在實施例 10 中，反應步驟、條件、原油進料及觸媒係與實施例 9 中相同。實施例 10 的原油產物係經分析以測定該原油產物的沸騰範圍分佈。該原油產物係每克原油產物含有 0.14 克的輕油、0.19 克的餾出液、0.45 克的 VGO 及 0.001 克的殘渣含量，以及偵測不到量的焦炭。

實施例 9 和 10 示範原油進料與氫源在每 100 克原油進料至多 3 克觸媒存在下的接觸，製得包含在 STP 下為液體混合物之原油產物的完全產物。該原油產物具有至多為該原油進料殘渣含量之 30% 的殘渣含量。該原油產物具有至多為該原油進料硫含量和 Ni/V 含量之 90% 的硫含量和總 Ni/V 含量。

該原油產物包含至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈為至多 200 °C 的烴類、至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 200-300 °C 之間的烴類、至少 0.001 克

在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 400-538 °C (1000 °F) 之間的烴類。

實施例 11-12：原油進料與氫源在 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒和蒸汽存在下的接觸。 實施例 11 和 12 中的反應步驟、條件及 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒係與實施例 9 中相同，但使用 130 克的原油進料 (Cerro Negro) 和 60 克的 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒。在實施例 11 中，使用甲烷作為氫源。在實施例 12 中，使用氫氣作為氫源。不凝氣體、原油產物及焦炭量的圖示係描繪於圖 14 中。長條 186 和 188 代表所製得焦炭的重量%，長條 190 和 192 代表所製得液體烴類的重量%，而長條 194 和 196 代表所製得氣體的重量%，此係以原油進料的重量為基準。

在實施例 11 中，製得 93 重量%的原油產物(長條 192)、3 重量%的氣體(長條 196)及 4 重量%的焦炭(長條 188)，此係以 Cerro Negro 的重量為基準。

在實施例 12 中，製得 84 重量%的原油產物(長條 190)、7 重量%的氣體(長條 194)及 9 重量%的焦炭(長條 186)，此係 Cerro Negro 的重量為基準。

實施例 11 和 12 提供使用甲烷作為氫源與使用氫氣作為氫源的比較。甲烷在製造及/或運輸方面通常比氫便宜，因此利用甲烷的方法是理想。如所證實者，在使原油進料在無機鹽觸媒存在下接觸以製造完全產物時，甲烷至少如氫氣一樣可有效作為氫源。

實施例 13-14：製造具有所選擇 API 比重的原油產物。

裝置、反應步驟及無機鹽觸媒係與實施例 9 中所述者相同，但改變反應器壓力。

實施例 13，在接觸期間的反應器壓力為 0.1 MPa (14.7 psi)。製得 15.5 °C 時 API 比重為 25 的原油產物。該完全產物具有碳數分佈在 5 至 32 範圍內的烴類（參見圖 15 的曲線 198）。

在實施例 14 中，在接觸期間的反應器壓力為 3.4 MPa (514.7 psi)。製得 15.5 °C 時 API 比重為 51.6 的原油產物。該完全產物具有碳數分佈在 5 至 15 範圍內的烴類（參見圖 15 的曲線 200）。

這些實施例示範原油進料與氫在無機鹽觸媒存在下於不同壓力下接觸以製得具有所選擇 API 比重的原油產物的方法。藉由改變壓力，製得具有較高或較低 API 比重的原油產物。

實施例 15-16：原油進料在 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒或碳化矽存在下於外部氫源不存在下的接觸。 在實施例 15 和 16 中，裝置、原油進料及反應步驟係與實施例 9 中相同，但將原油進料和觸媒（或碳化矽）同時直接裝入反應器中。使用二氧化碳（ CO_2 ）作為載氣。在實施例 15 中，將 138 克 Cerro Negro 與 60.4 克 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒（與實施例 9 中相同的觸媒）合併。在實施例 16 中，將 132 克 Cerro Negro 與 83.13 克碳化矽（40 篩目，Stanford Materials；Aliso Viejo, CA）合併。據信這種碳化矽在本文所述的方法條件下具有（若有的話）低的觸媒性質。

在各樣品中，於 2 小時期間將混合物加熱到 500 °C 的反應溫度。將 CO₂ 以 100 公分³/分的速率計量至反應器內。使用 3.2 MPa (479.7 psi) 的回壓將從反應器產生的蒸氣收集在冷阱和氣袋中。將來自冷阱的原油產物固結並分析。

在實施例 15 中，從該原油進料與無機鹽觸媒在二氧化碳氣氬下的接觸製得 36.82 克 (26.68 重量%，以該原油進料的重量為基準) API 比重至少為 50 的無色烴液體。

在實施例 16 中，從該原油進料與碳化矽在二氧化碳氣氬下的接觸製得 15.78 克 (11.95 重量%，以該原油進料的重量為基準) API 比重為 12 的黃色烴液體。

雖然實施例 15 中的產率很低，但氫源在無機鹽觸媒存在下的當場產生係大於氫在無觸媒條件下的當場產生。實施例 16 中的原油產物產率為實施例 15 中的原油產物產率的一半。實施例 15 亦證實氫是在該原油進料在無機鹽存在下及氣態氫源不存在下的接觸期間產生。

實施例 17-20：原油進料與氫源在 K₂CO₃/Rb₂CO₃/Cs₂CO₃ 觸媒、氧化鈣及碳化矽存在下於常壓條件的接觸。

裝置、反應步驟、原油進料及無機鹽觸媒係與在實施例 9 中相同，但將 Cerro Negro 直接添加到反應器代替經由添加容器添加，且使用氫氣作為氫源。在接觸期間的反應器壓力為 0.101 MPa (14.7 psi)。氫氣流速為 250 公分³/分。反應溫度、蒸汽流速及所產生之原油產物、氣體和焦炭的百分比係列表於圖 16 的表 4 中。

在實施例 17 和 18 中，係使用 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒。在實施例 17 中，接觸溫度為 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在實施例 18 中，接觸溫度是在 $500\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內。

如表 4（圖 16）所示者，對於實施例 17 和 18，當溫度從 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，氣體產量從每克完全產物 0.02 克增加至 0.05 克的氣體。然而，焦炭產量在較高溫度下從每克原油進料 0.17 克減少至 0.09 克的焦炭。原油產物的硫含量在較高溫度下亦從每克原油產物 0.01 克減少至 0.008 克的硫。二原油產物都具有 1.8 的 H/C。

在實施例 19 中，原油進料與 $CaCO_3$ 係在類似實施例 18 所述條件的條件下接觸。原油產物、氣體和焦炭產量的百分比係列表於圖 16 的表 4 中。氣體產量在實施例 19 中相對於在實施例 18 中的氣體產量是增加的。原油進料的脫硫作用並不如在實施例 18 中者有效。相較於在實施例 18 中所產生原油產物的每克原油產物 0.008 克的硫含量，在實施例 19 中所產生的原油產物係每克原油產物含有 0.01 克的硫。

實施例 20 是對實施例 18 的比較實施例。在實施例 20 中，將 83.13 克的碳化矽代替無機鹽觸媒裝填至反應器中。實施例 20 中的氣體產量和焦炭產量相對於實施例 18 中的氣體產量和焦炭產量是增加的。在這些無觸媒條件下，製得每克原油產物 0.22 克的焦炭、0.25 克的不凝氣體及 0.5 克的原油產物。相較於在實施例 18 中所產生每克原油產物 0.01 克的硫，在實施例 20 中所產生的原油產物係每克原

油產物含有 0.036 克的硫。

這些實施例證實了在實施例 17 和 18 中所用的觸媒提供優於無觸媒條件和習知金屬鹽的改良結果。在 500 °C 及 250 公分³/分的氫流速下，焦炭和不凝氣體的量顯著低於在無觸媒條件下所產生之焦炭和不凝氣體的量。

在使用無機鹽觸媒的實施例中（參見圖 16 表 4 中的實施例 17-18），相對於在控制實驗（例如圖 16 表 4 中的實施例 20）期間所形成之氣體，係觀察到所產生氣體之重量百分比減少。從所產生氣體中的煙量，估計該原油進料的熱裂解為至多 20 重量％、至多 15 重量％、至多 10 重量％、至多 5 重量％或無，以與氫源接觸之原油進料總量為基準。

實施例 21 和 22：原油進料與氣態氫源在水和 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒或碳化矽存在下的接觸。 在實施例 21 和 22 中的裝置係與在實施例 9 中相同，但使用氫氣作為氫源。在實施例 21 中，將 130.4 克的 Cerro Negro 與 30.88 克的 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒合併以形成原油進料混合物。在實施例 22 中，將 139.6 克的 Cerro Negro 與 80.14 克的碳化矽合併以形成原油進料混合物。

將原油進料混合物直接裝入反應器內。在加熱與停留期間將氫氣以 250 公分³/分計量至反應器中。於 1.5 小時期間將原油進料混合物加熱到 300 °並維持在 300 °C 下 1 小時。於 1 小時期間將反應溫度增加到 400 °C 並維持在 400 °C 下 1 小時。在反應溫度到達 400 °C 後，將水以 0.4 克/

分的速率送入反應器內與氫氣結合。將水和氫計量至反應器內以供維持加熱和停留時間。在將反應混合物維持在 400 °C 之後，將反應溫度增加到 500 °C 並維持在 500 °C 下 2 小時。將從反應器產生的蒸氣收集在冷阱和氣袋中。將來自冷阱的液體產物固結並分析。

在實施例 21 中，86.17 克（66.1 重量%，以原油進料的重量為基準）深紅棕色烴液體（原油產物）和水（97.5 克）係由原油進料與 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒在氫氣氛下的接觸以蒸氣產生。

在實施例 22 中，從反應器產生水蒸氣和小量的氣體。檢查反應器，並從反應器取出深棕色黏稠烴液體。從原油進料與碳化矽在氫氣氛下的接觸產生小於 50 重量%的深棕色黏稠烴液體。相較於在實施例 22 中所產生原油產物的產率，在實施例 21 中觀察到原油產物產率增加 25%。

實施例 21 證實使用本文所述方法所產生原油產物的性質相對於使用熱水所產生原油產物的改良。具體言之，在實施例 21 中的原油產物比得自實施例 22 的原油產物低沸騰，如在實施例 22 中所產生原油產物不能夠以蒸氣產生所證實者。相較於在實施例 22 中所產生的原油產物，在實施例 21 中所產生的原油產物具有增強的流動性質，如目視檢查所測定者。

實施例 23- 24：原油進料與氫源在 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒存在下的接觸，以製造相較於在無觸媒條件下所製造原油產物的體積有增加體積的原油產物。裝置、

原油進料、無機觸媒和反應步驟係與實施例9中所述者相同，但將原油進料直接裝填至反應器並使用氫氣作為氫源。原油進料（Cerro Negro）具有 6.7 的 API 比重和 15.5 °C 時 1.02 克/毫升的密度。

在實施例23中，將 102 克的原油進料（100 毫升的原油進料）和 31 克的 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒裝填至反應器中。製得 API 比重為 50 且密度為 15.5 °C 時 0.7796 克/毫升（112 毫升）的原油產物（87.6 克）。

在實施例24中，將 102 克的原油進料（100 毫升的原油進料）和 80 克的碳化矽裝填至反應器中。製得 API 比重為 12 且密度為 15.5 °C 時 0.9861 克/毫升（70 毫升）的原油產物（70 克）。

在這些條件下，從實施例23製得之原油產物的體積係大約 10% 大於原油進料的體積。實施例24中所產生原油產物的體積顯著小於（40% 小於）在實施例23中所產生原油產物的體積。產物體積的顯著增加增進製造者就每體積輸入原油產生更多體積原油產物的能力。

實施例 25. 原油進料與氫源在 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒、硫和焦炭存在下的接觸。裝置和反應步驟係與實施例9中所述者相同，但將蒸汽以 300 公分³/分計量至反應器內。 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒係經由將 27.2 克 K_2CO_3 、32.2 克 Rb_2CO_3 與 40.6 克 Cs_2CO_3 合併而製得。

將原油進料（130.35 克）和 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒（31.6 克）裝填至反應器中。Cerro Negro 原油係每克原

油進料包含 0.04 克沸騰範圍分佈在 149-260 °C (300-500 °F) 之間的總芳族化合物含量、0.000640 克合併的鎳和釩、0.042 克的硫及 0.56 克的殘渣。該原油進料的 API 比重為 6.7。

該原油進料與甲烷在 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒存在下的接觸，以每克原油進料計，係產生 0.95 克的完全產物和 0.041 克的焦炭。

該完全產物係每克完全產物包含 0.91 克的原油產物和 0.028 克的烴氣。所收集的總氣體係每莫耳氣體包含 0.16 莫耳的氫、0.045 莫耳的二氧化碳及 0.025 莫耳的 C_2 及 C_4-C_6 烴類，如 GC/MS 所測定者。氣體的其餘部分為甲烷、空氣、一氧化碳及微量 (0.004 莫耳) 的蒸發原油產物。

原油產物係使用氣體層析與質譜法的組合予以分析。原油產物包含沸騰範圍在 100-538 °C 之間的烴類混合物。總液體產物混合物係每克混合物包含 0.006 克的乙基苯 (在 0.101 MPa 下沸點為 136.2 °C 的單環式環化合物)。此產物並未在原油進料中偵測到。

將用過的觸媒 (“第一用過的觸媒”) 從反應器取出、稱重、然後分析。該第一用過的觸媒重量從 31.6 克增加到 37.38 克的總重量 (以原來的 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒重量為基準，增加 18 重量%)。該第一用過的觸媒係每克用過的觸媒包含 0.15 克的額外焦炭、0.0035 克的硫、0.0014 克的 Ni/V 及 0.845 克的 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 。

使額外的原油進料 (152.71 克) 與第一用過的觸媒

(36.63 克) 接觸，以製造 150 克在損失後的回收完全產物。該完全產物係每克完全產物包含 0.92 克的液體原油產物、0.058 克的額外焦炭及 0.017 克的氣體。該氣體係每莫耳氣體包含 0.18 莫耳的氫、0.07 克的二氧化碳及 0.035 莫耳的 C_2-C_6 烴類。氣體的其餘部分為甲烷、氮、一些空氣和微量的蒸發石油產物 (<1% 莫耳)。

該原油產物包含沸騰範圍在 100-538 °C 之間的烴類混合物。沸騰範圍分佈在 149 °C 以下之混合物部分係每莫耳總液體烴類包含 0.018 莫耳% 的乙基苯、0.04 莫耳% 的甲苯、0.03 莫耳% 的間二甲苯及 0.060 莫耳% 的對二甲苯 (在 0.101 MPa 下沸點在 149 °C 以下的單環式環化合物)。這些產物在該原油進料中是偵測不到的。

將用過的觸媒 (“第二用過的觸媒”) 從反應器取出、稱重、然後分析。該第二用過的觸媒重量從 36.63 克增加到 45.44 克的總重量 (以原來的 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒重量為基準，增加 43 重量%)。該第二用過的觸媒係每克第二用過的觸媒包含 0.32 克的焦炭、0.01 克的硫及 0.67 克。

使額外原油進料 (104 克) 與該第二用過的觸媒 (44.84 克) 接觸，以每克原油進料計，製得 104 克的完全產物，並收集到 0.114 克的焦炭。由於所傳送的 133 克原油進料有 104.1 克為原油進料，一部分的焦炭係歸因於在添加容器中因過度加熱添加容器所致之焦炭生成。

該完全產物係每克完全產物包含 0.86 克的原油產物和

0.025 克的烴氣。總氣體係每莫耳氣體包含 0.18 莫耳的氫、0.052 莫耳的二氧化碳及 0.03 莫耳的 C_2-C_6 烴類。氣體的其餘部分為甲烷、空氣、一氧化碳、硫化氫及小量的蒸發石油。

該原油產物包含沸騰範圍在 100-538 °C 之間的烴類混合物。沸騰範圍分佈在 149 °C 以下之混合物部分係每克烴類混合物包含 0.021 克的乙基苯、0.027 克的甲苯、0.042 克的間二甲苯及 0.020 克的對二甲苯，如先前以 GC/MS 所測定者。

將用過的觸媒（“第三用過的觸媒”）從反應器取出、稱重、然後分析。該第三用過的觸媒重量從 44.84 克增加到 56.59 克的總重量（以原來的 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒重量為基準，增加 79 重量%）。進行該第三用過的觸媒的詳細元素分析。該第三用過的觸媒係每克額外物質包含 0.90 克的碳、0.028 克的氫、0.0025 克的氧、0.046 克的硫、0.017 克的氮、0.0018 克的鈮、0.0007 克的鎳、0.0015 克的鐵及 0.00025 克的氯離子，其餘部分為其他過渡金屬，例如鉻、鈦和鋇。

如本實施例中所證實者，沉積在無機鹽觸媒之上及/或之中的焦炭、硫及/或金屬並不影響經由原油進料與氫源在無機鹽觸媒存在下的接觸所產生原油產物的總產率（每次試驗至少 80%）。該原油產物在 149 °C 以下的沸騰範圍分佈中具有該原油進料單環式環芳族化合物含量之至少 100 倍的單環式芳族化合物含量。

對這三次試驗，平均原油產物產率（以原油進料的重量為基準）為 89.7 重量%，標準偏差為 2.6%；平均焦炭產率為 7.5 重量%（以原油進料的重量為基準），標準偏差為 2.7%，以及氣態裂解烴類的平均重量產率為 2.3 重量%（以原油進料的重量為基準），標準偏差為 0.46%。液體和焦炭二者比較大的標準偏差係由於第三次試驗中進料容器的溫度控制器故障，過度加熱添加容器內的原油進料所致。即使如此，甚至在此所測試的大量焦炭，對於觸媒系統的活性也沒有明顯重大的不利效應。

C_2 烯烴對總 C_2 的比值為 0.19。 C_3 烯烴對總 C_3 的比值為 0.4。 C_4 烴類之 α 烯烴對分子內烯烴的比值為 0.61。 C_4 順/反烯烴比為 6.34。此比值可觀地高於所預測之 0.68 的熱動力 C_4 順/反烯烴比。 C_5 烴類之 α 烯烴對分子內烯烴的比值為 0.92。此比值係大於所預測之 0.194 的熱動力 C_5 α 烯烴對 C_5 分子內烯烴的比值。 C_5 順/反烯烴比為 1.25。此比值係大於所預測之 0.9 的熱動力 C_5 順/反烯烴比。

實施例 26：含相當高硫之原油進料與氫源在 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒存在下的接觸。 裝置和反應步驟係與實施例 9 中所述者相同，但將原油進料、甲烷及蒸汽連續餵入反應器中。進料在反應器中的含量係利用反應器重量的變化予以監測。將甲烷氣體以 500 公分³/分連續計量至反應器中。將蒸汽以 6 克/分連續計量至反應器中。

無機鹽觸媒係經由將 27.2 克的 K_2CO_3 、32.2 克的 Rb_2CO_3 與 40.6 克的 Cs_2CO_3 合併而製得。將該 $K_2CO_3/$

$\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒 (59.88 克) 裝填至反應器中。

將每克原油進料具有 9.4 的 API 比重、0.02 克硫的硫含量和 0.40 克的殘渣含量的原油進料 (瀝青, 加拿大羅明斯特地區) 在添加容器中加熱到 150 °C。將該熱瀝青從添加容器以 10.5 克/分連續計量至反應器中, 以試圖使原油進料液面維持在反應器體積的 50%, 然而, 該速率不足以維持該液面。

甲烷/蒸汽/原油進料係與觸媒在 456 °C 的平均內部反應器溫度下接觸。甲烷/蒸汽/原油進料與觸媒的接觸製得一種完全產物 (在此實施例中係呈反應器流出蒸氣的形式)。

於 6 小時期間加工總共 1640 克的原油進料。從起始觸媒重量與殘渣/觸媒混合物重量的差值可知, 每克原油進料有 0.085 克的焦炭留在反應器中。從原油進料與甲烷在 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 觸媒存在下的接觸, 每克原油進料製得 0.93 克的完全產物。該完全產物係每克完全產物包含 0.03 克的氣體和 0.97 克的原油產物, 不包括用於反應中的甲烷和水的量。

氣體係每克氣體包含 0.014 克的氫、0.018 克的一氧化碳、0.08 克的二氧化碳、0.13 克的硫化氫及 0.68 克的不凝烴類。從所產生之硫化氫的量, 可估計原油進料的硫含量降低了 18 重量%。如本實施例中所示者, 有氫、一氧化碳和二氧化碳產生。一氧化碳對二氧化碳的莫耳比為 0.4。

$\text{C}_2\text{-C}_5$ 烴類係每克烴類包含 0.30 克的 C_2 化合物、0.32

克的 C_3 化合物、0.26 克的 C_4 化合物及 0.10 克的 C_5 化合物。不凝烴類中異戊烷對正戊烷的重量比為 0.3。不凝烴類中異丁烷對正丁烷的重量比為 0.189。該 C_4 化合物係每克 C_4 化合物具有 0.003 克的丁二烯含量。 αC_4 烯烴對分子內 C_4 烯烴的重量比為 0.75。 αC_5 烯烴對分子內 C_5 烯烴的重量比為 1.08。

在實施例 25 中的數據證實：相當高硫原油進料與相同觸媒於焦炭存在下的連續加工並未削弱無機鹽觸媒的活性，並製得適合運輸的原油產物。

實施例 27：原油進料與氫源在 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒和焦炭存在下的接觸。裝置和反應步驟係利用如實施例 26 中所述的條件進行。將該 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ 觸媒（56.5 克）裝填至反應器中。於 6 小時期間加工總共 2550 克的原油進料。從起始觸媒重量與殘渣/觸媒混合物重量的差值可知，以原油進料的重量為基準，每克原油進料有 0.114 克的焦炭留在反應器中。每克原油進料產生總共 0.89 克的完全產物。該完全產物係每克完全產物包含 0.04 克的氣體和 0.96 克的原油產物，不包括用於反應中的甲烷和水的量。

氣體係每克氣體包含 0.021 克的氫、0.018 克的一氧化碳、0.052 克的二氧化碳、0.18 克的硫化氫及 0.65 克的不凝烴類。由所產生之硫化氫的量，可估計原油進料的硫含量降低了 14 重量%，此係以原油進料的重量為基準。如本實施例所示者，有氫、一氧化碳和二氧化碳產生。一氧

化碳對二氧化碳的莫耳比為 0.6。

C_2 - C_6 烴類係每克 C_2 - C_6 烴類包含 0.44 克的 C_2 化合物、0.31 克的 C_3 化合物、0.19 克的 C_4 化合物及 0.068 克的 C_5 化合物。不凝烴類中異戊烷對正戊烷的重量比為 0.25。不凝烴類中異丁烷對正丁烷的重量比為 0.15。 C_4 化合物係每克 C_4 化合物具有 0.003 克的丁二烯含量。

本實施例證實：相當高硫原油進料（2550 克的原油進料）與相同觸媒（56.5 克）在焦炭存在下的重複加工並未削弱無機鹽觸媒的活性，並製得適合運輸的原油產物。

鑑於本說明，本發明各種不同態樣的修改和替代具體實例對於本發明所屬技術領域中具有通常知識者將是顯而易見的。因此，本說明應解釋為僅作例示且係為了教示本發明所屬技術領域中具有通常知識者實施本發明的一般方式。應瞭解的是，本文所顯示及說明的本發明形式是要當作具體實例的例子。元件和材料可取代本文所例示及說明者，份數和程序可予以倒反，而且本發明的某些特徵可獨立利用，在獲益於本發明說明之後，全部都將為本發明所屬技術領域中具有通常知識者所明白。在本文所說明的元件中可做變化而不脫離在下列申請專利範圍中所述之本發明精神與範疇。

【圖式簡單說明】

本發明的優點在借助以上詳細的說明並參考所附圖式之後，對本發明所屬技術領域中具有通常知識者將更形明白，圖中：

圖 1 是用於使原油進料與氫源在一或多種觸媒存在下接觸以製造完全產物之接觸系統的具體實例示意圖。

圖 2 是用於使原油進料與氫源在一或多種觸媒存在下接觸以製造完全產物之接觸系統的另一個具體實例示意圖。

圖 3 是一個與接觸系統組合之分離區具體實例示意圖。

圖 4 是一個與接觸系統組合之摻合區具體實例示意圖。

圖 5 是一個分離區、接觸區和摻合區之具體實例示意圖。

圖 6 是一個多重接觸系統之具體實例示意圖。

圖 7 是一個離子電導性測量系統具體實例示意圖。

圖 8 是從使原油進料與過渡金屬硫化物觸媒接觸之具體實例獲得的原油進料性質與原油產物性質的列表。

圖 9 是從使原油進料與過渡金屬硫化物觸媒接觸之具體實例獲得的原油進料組成與不凝烴類組成的列表。

圖 10 是從使原油進料與過渡金屬硫化物觸媒接觸之具體實例獲得的原油產物之性質與組成的列表。

圖 11 是如 TAP 所測定，無機鹽觸媒排出氣體之離子電流對溫度之 $\log 10$ 作圖的圖示。

圖 12 是相對於碳酸鉀電阻之無機鹽觸媒與無機鹽之電阻對溫度之 $\log 10$ 作圖的圖示。

圖 13 是相對於碳酸鉀電阻之 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3$

觸媒電阻對溫度之 $\log 10$ 作圖的圖示。

圖 14 是焦炭、液體烴類和氣體對各種不同從使原油進料與無機鹽觸媒接觸之具體實例所製得氫源之重量百分比的圖示。

圖 15 是從使原油進料與無機鹽觸媒接觸之具體實例所製得原油產物的重量百分比對碳數的圖示。

圖 16 是從使原油進料與無機鹽觸媒、金屬鹽或碳化矽接觸之具體實例所製得成分的列表。

雖然本發明很容易有各種修改和替代形式，但將其特定具體實例作為實例顯示於圖式中，並將在本文詳細說明。圖式可能未按比例繪製。應瞭解的是，圖式及其詳細說明並無意將本發明限制於所揭露的特殊形式，相反地，本發明是要涵蓋落於本發明精神與範疇內的所有變化、均等物及替代物。

【主要元件符號說明】

100	接觸系統
101	原油進料供應源
102	接觸區
104	導管
106	循環導管
108	導管
110	流量控制閥
110'	流量控制閥
112	氣體入口

114	蒸 汽 入 口
116	分 離 區
118	導 管
119	原 油 產 物 接 收 器
120	導 管
122	接 觸 系 統
124	分 離 區
126	導 管
128	導 管
130	接 觸 系 統
132	分 離 區
134	導 管
136	導 管
138	導 管
140	摻 合 區
142	導 管
144	導 管
146	多 重 接 觸 系 統
148	接 觸 系 統
150	導 管
152	導 管
154	導 管
156	石 英 容 器
158	樣 品

160	電 源
162	金 屬 線
164	金 屬 線
166	儀 表
168-170	離 子 電 流 對 溫 度 的 作 圖
172-180	電 阻 曲 線 對 溫 度 的 作 圖
182-184	相 對 電 阻 曲 線 對 溫 度 的 作 圖
186-188	所 產 生 焦 炭 的 重 量 %
190-192	所 產 生 液 態 烴 類 的 重 量 %
194-196	所 產 生 氣 體 的 重 量 %
198-200	碳 數 分 佈 的 作 圖

五、中文發明摘要：

原油進料與一或多種觸媒的接觸製得一種包含原油產物的完全產物。該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量。該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物。該原油產物的一或多種性質可相對於該原油進料的個別性質改變至少 10%。在一些具體實例中，在一或多種觸媒與原油進料接觸期間有氣體產生。

六、英文發明摘要：

Contact of a crude feed with one or more catalysts produces a total product that includes a crude product. The crude feed has a residue content of at least 0.2 grams of residue per gram of crude feed. The crude product is a liquid mixture at 25 °C and 0.101 MPa. One or more properties of the crude product may be changed by at least 10% relative to the respective properties of the crude feed. In some embodiments, gas is produced during contact with one or more catalysts and the crude feed.

十、申請專利範圍：

1.一種製備過渡金屬硫化物觸媒的方法，其包括：

將過渡金屬氧化物與金屬鹽混合以形成過渡金屬氧化物/金屬鹽混合物；

使該過渡金屬氧化物/金屬鹽混合物與氫反應以形成中間物；及

使該中間物與硫及/或硫的一或多種化合物於一或多種烴類存在下反應，以製備過渡金屬硫化物觸媒。

2.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中將過渡金屬氧化物與金屬鹽混合包括：

在去離子水存在下將過渡金屬氧化物與金屬鹽混合以形成濕糊；

在 150 °C 至 250 °C 範圍內的溫度下乾燥該濕糊；及

在 300 °C 至 600 °C 範圍內的溫度下煅燒該乾燥的濕糊。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，其中使該中間物與硫反應包括在該烴類至少一者存在下將該中間物加熱到在 240 °C 至 350 °C 範圍內的溫度。

4.如申請專利範圍第 1-3 項中任一項的方法，其中該烴類的一或多者具有至少 100 °C 的沸點且/或為真空瓦斯油、二甲苯或其混合物。

5.如申請專利範圍第 1-4 項中任一項的方法，其中該方法進一步包括在該中間物與硫反應的同時，將其分散於一或多種液體烴類中。

6.如申請專利範圍第 1-5 項中任一項的方法，其中過渡金屬氧化物的過渡金屬係選自週期表第 6-10 欄。

7.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中該過渡金屬是鐵。

8.如申請專利範圍第 1-7 項中任一項的方法，其中該金屬鹽包含一或多種鹼金屬、該一或多種鹼金屬的一或多種化合物、一或多種鹼土金屬、該一或多種鹼土金屬的一或多種化合物、鋅、鋅的一或多種化合物或它們的混合物。

9.如申請專利範圍第 1-8 項中任一項的方法，其中以該金屬鹽中的金屬莫耳數為基準，硫的量是在 1-100 莫耳 %、2-80 莫耳 %、5-50 莫耳 % 或 10-30 莫耳 % 的範圍內。

10.一種過渡金屬硫化物觸媒，其中過渡金屬硫化物觸媒可經由申請專利範圍第 1-9 項中任一項的方法獲得。

11.如申請專利範圍第 10 項的過渡金屬硫化物觸媒，其中該過渡金屬硫化物觸媒中之過渡金屬對硫的原子比為 0.5 至 10。

12.一種製造原油產物的方法，其包括：

使原油進料與氫源在一或多種包含如申請專利範圍第 10 或 11 項之過渡金屬硫化物觸媒的觸媒存在下接觸，以製造包含原油產物的完全產物，其中該原油產物在 25 °C 與 0.101 Mpa 下為液體混合物，該原油進料具有每克原油進料至少 0.2 克殘渣的殘渣含量，如以 ASTM 法 D5307 所測定者；及

控制接觸條件，使得原油產物具有至多為該原油進料

殘渣含量之 30% 的殘渣含量。

13.如申請專利範圍第 12 項的方法，其中亦控制接觸條件使得在接觸期間每克原油進料有至多 0.2 克、至多 0.15 克或至多 0.1 克在 25 °C 與 0.101 MPa 下不可冷凝之烴類形成，如質量平衡所測定者。

14.如申請專利範圍第 12 或 13 項的方法，其中該原油進料係每克原油進料含有 0.2-0.99 克或 0.3-0.8 克的殘渣。

15.如申請專利範圍第 12-14 項中任一項的方法，其中至少一部分的該完全產物係以蒸氣製得，且該方法進一步包括在 25 °C 與 0.101 MPa 下冷凝至少一部分的蒸氣以形成原油產物。

16.如申請專利範圍第 12-15 項中任一項的方法，其中該方法進一步包括將該原油產物和一種與該原油進料相同或不同的原油合併，以形成一種摻合物。

17.一種原油產物或摻合物，其可藉由申請專利範圍第 12-16 項中任一項的方法獲得。

18,一種原油產物，其包含在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 30 °C 與 538 °C (1,000 °F) 之間的烴類，該烴類包含異鏈烷烴和正鏈烷烴，其中異鏈烷烴對正鏈烷烴之重量比為至多 1.4，如以 ASTM 法 D6730 所測定者。

19.一種原油產物，其每克原油產物含有：至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈為至多 204 °C (400 °F) 的烴類、至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 204 °C 與 300 °C 之間的烴類、至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸

騰範圍分佈在 300 °C 與 400 °C 之間的烴類及至少 0.001 克在 0.101 MPa 下沸騰範圍分佈在 400 °C 與 538 °C (1,000 °F) 之間的烴類，且其中沸騰範圍分佈為至多 204 °C 的烴類包含異鏈烷烴和正鏈烷烴，其中異鏈烷烴對正鏈烷烴之重量比為至多 1.4，如以 ASTM 法 D6730 所測定者。

20.一種原油產物，其每克原油產物含有：

至少 0.001 克的輕油，該輕油具有至少 70 的辛烷值，且該輕油係每克輕油含有至多 0.15 克的烯烴，如以 ASTM 法 D6730 所測定者；

至少 0.001 克的煤油，該煤油係每克煤油含有至少 0.2 克的芳族化合物，如以 ASTM 法 D5186 所測定者，且該煤油具有在至多 -30 °C 溫度的凝固點，如以 ASTM 法 D2386 所測定者；及

至多 0.05 克的殘渣，如以 ASTM 法 D5307 所測定者。

21.如申請專利範圍第 17-20 項中任一項的原油產物，其中該原油產物具有至多 1.75 之原子氫對原子碳的重量比，如以 ASTM 法 D6730 所測定者。

22.如申請專利範圍第 17-21 項中任一項的原油產物，其中原油產物係每克原油產物含有 0.001-0.2 克的輕油，該輕油係每克輕油含有至多 0.01 克的苯及/或 0.00001-0.15 克、0.0001-0.1 克或 0.001-0.05 克的烯烴。

23.如申請專利範圍第 17-22 項中任一項的原油產物，其中原油產物係每克原油產物含有 0.001-0.5 克的煤油，該煤油係每克煤油含有至少 0.3 克的芳族化合物，如以 ASTM

法 D5186 所測定者，及/或該煤油具有在至多 -30°C 溫度的凝固點，如以 ASTM 法 D2386 所測定者。

24.如申請專利範圍第 17-23 項中任一項的原油產物，其中該原油產物係每克原油產物亦含有至少 0.001 克的柴油，該柴油係每克柴油含有至少 0.3 克的芳族化合物，如以 IP 法 368/90 所測定者。

25.如申請專利範圍第 17-24 項中任一項的原油產物，其中該原油產物係每克原油產物亦含有至少 0.001 克的 VGO，該 VGO 係每克 VGO 含有至少 0.3 克的芳族化合物，如以 IP 法 368/90 所測定者。

26.如申請專利範圍第 17-25 項中任一項的原油產物，其中原油產物係每克原油產物含有 0.00001-0.05 克或 0.001-0.03 克的殘渣。

27.一種製造運輸燃料、加熱燃料、潤滑劑或化學品的方法，其包括加工如申請專利範圍第 26 項中的原油產物或摻合物。

28.如申請專利範圍第 27 項的方法，其中該加工包括將該原油產物或該摻合物蒸餾成一或多種餾分。

29.如申請專利範圍第 27 或 28 項的方法，其中該加工包括加氫處理。

十一、圖式：

如次頁。

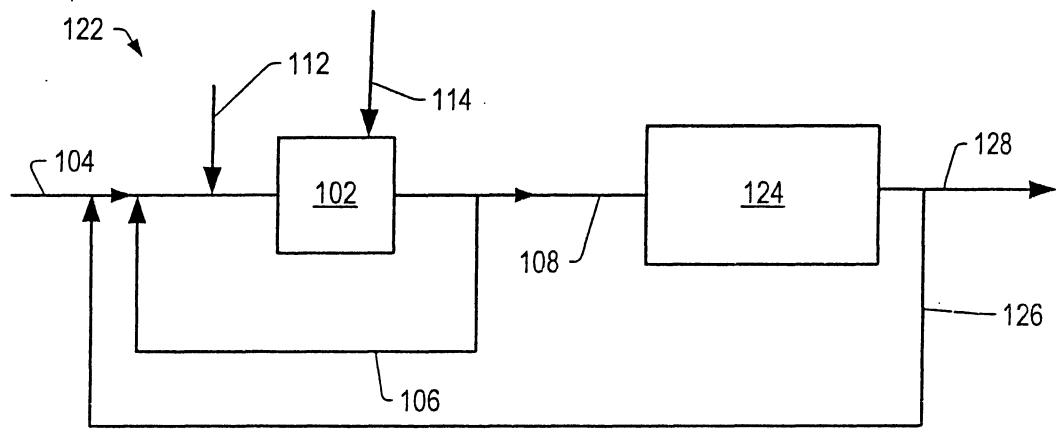
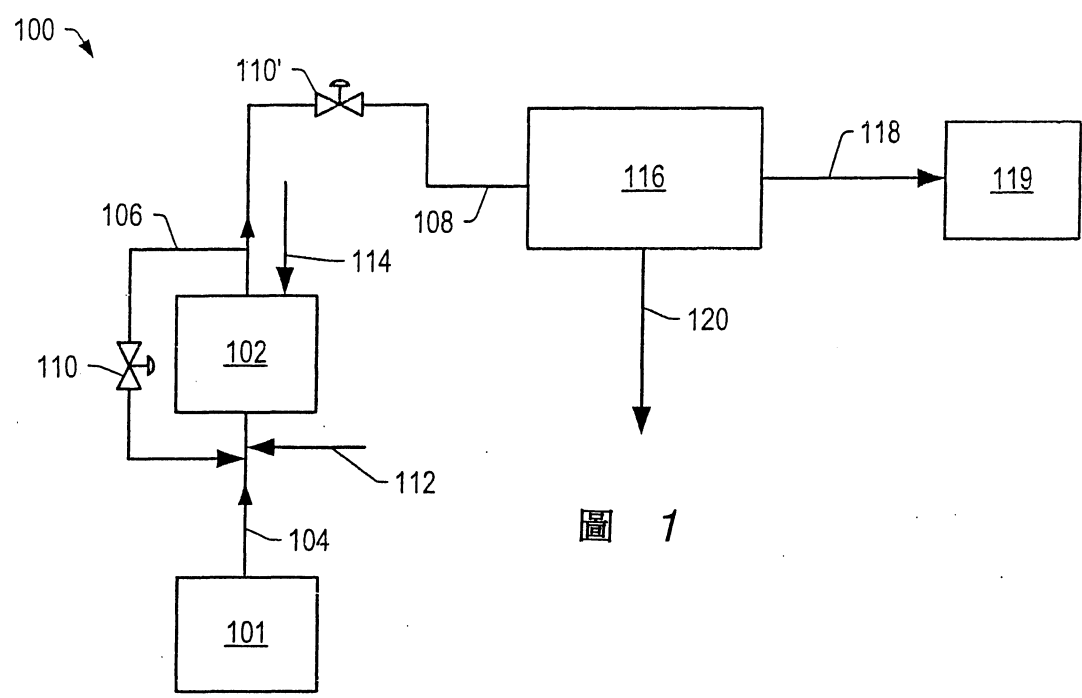


圖 2

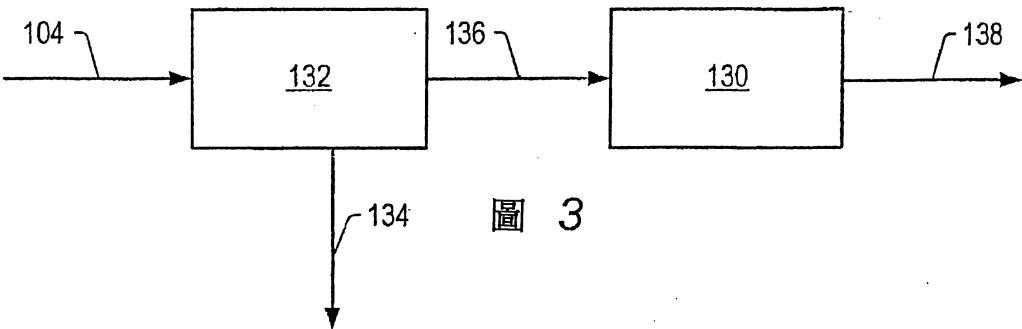


圖 3

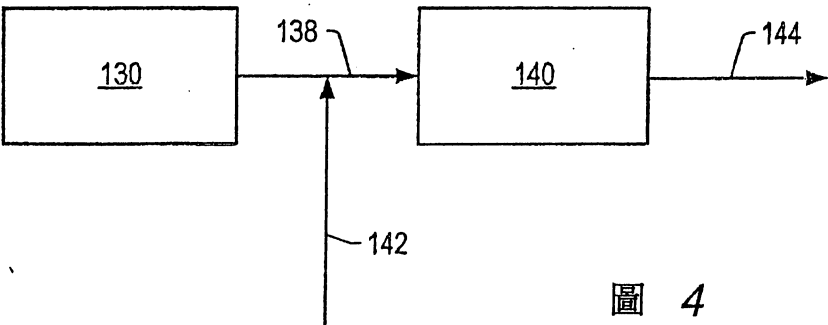


圖 4

3/12

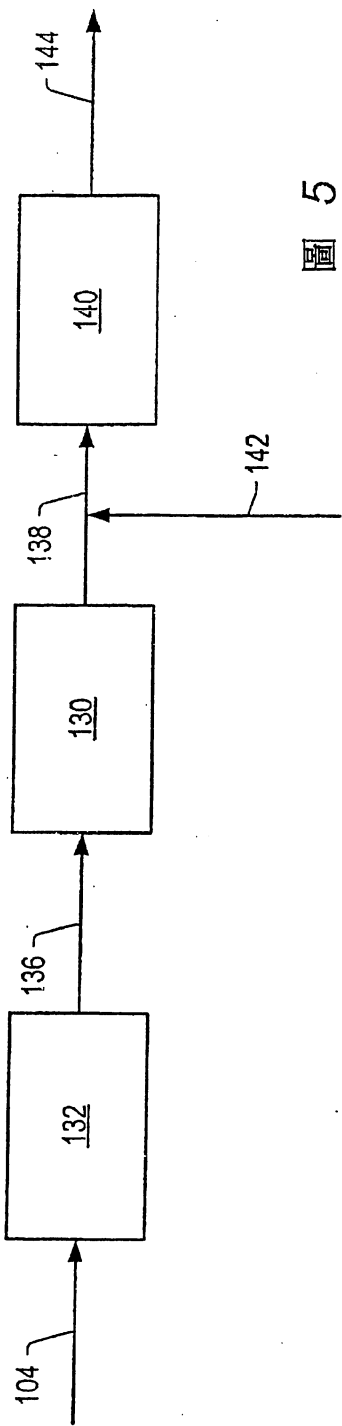


圖 5

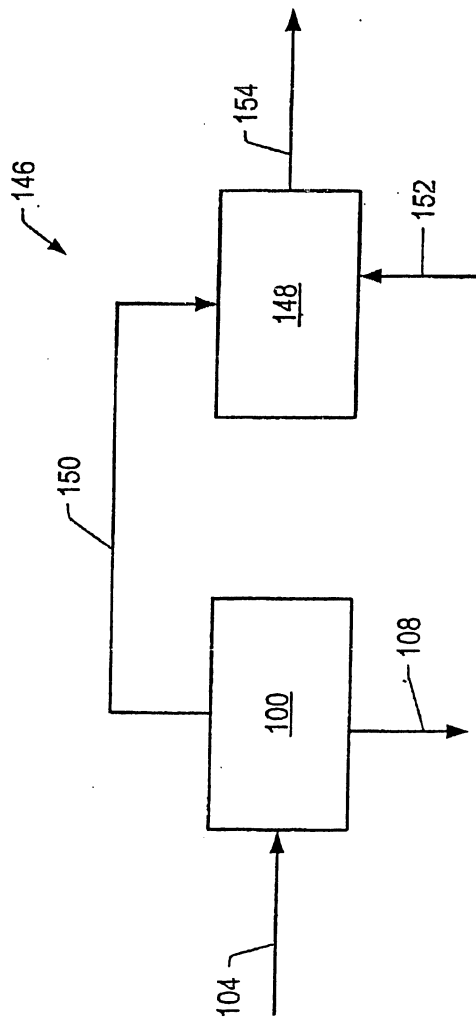


圖 6

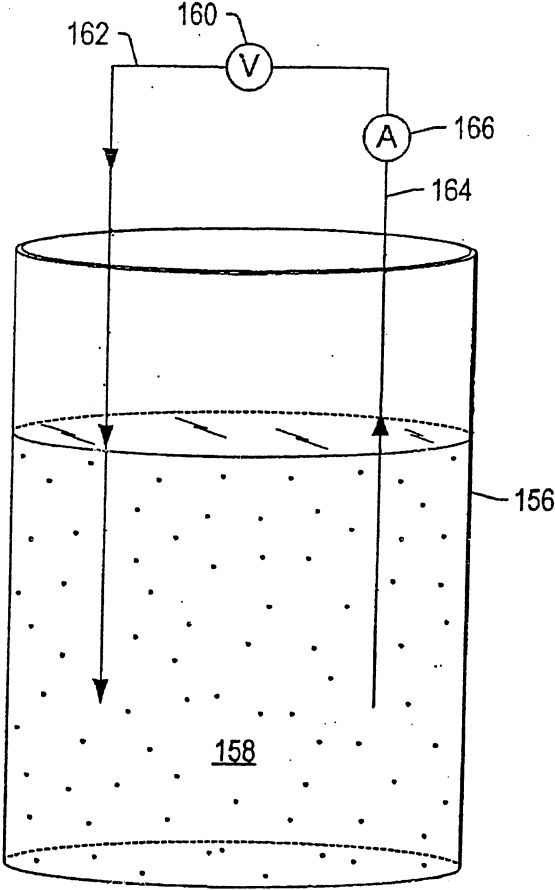


圖 7

表 1

性質	原油進料	原油產物	原油產物
實施例		2	4
氫對原油進料的比值, Nm ³ /m ³	----	8000	16000
氫含量, 重量%	10.6	11.6	11.5
碳含量, 重量%	84.3	86	85.9
H/C 比	1.5	1.6	1.6
氧含量, 重量%	0.5	----	----
氮含量, 重量%	0.4	0.3	0.3
硫含量, 重量%	4.1	1.8	2.0
鎳含量, wtpm	63.6	<1	<2
鈮含量, wtpm	149	<1	<1
鐵含量, wtpm	7.3	<1	<1
微碳殘渣, 重量%	13.73	*	*
C ₅ 瀝青質, 重量%	18.72	*	*
TAN	1.1	<0.1	<0.1
15.56 °C (60°F)時的密度, g/cm ³	1.0034	0.916	0.9301
15.56 °C (60°F)時的 API 比 重	9.38	22.82	20.6
黏度, Pa·s (cP)	21.7 (21,725) @ 37.8 °C (100 °F)	0.008 (7.9) @ 40 °C (104 °F)	0.0017 (17.2) @ 40 °C (104 °F)
沸騰範圍分佈	ASTM D5307 °C (°F)	ASTM D2887 °C (°F)	ASTM D2887 °C (°F)
IBP	207 (405)	54 (129)	97 (206)
5%	302 (576)	128 (262)	187 (369)
10%	336 (636)	178 (353)	238 (461)
15%	363 (683)	222 (431)	273 (524)
30%	422 (792)	301 (574)	342 (647)
50%	496 (925)	364 (687)	402 (756)
60%	537 (999)	391 (736)	427 (801)
70%	>538 (1000)	417 (783)	452 (845)
90%	>538 (1000)	480 (896)	506 (942)
95%	>538 (1000)	505 (941)	527 (980)
最終沸點	>538 (1000)	553 (1028)	581 (1078)
原油進料與原油產物中成分的重量百分比 (ASTM D2892 與 D5236)			
成分	原油進料	原油產物	原油產物
輕油成分重量%	0.14	11.8	7.5
煤油成分重量%	0.80	8.4	7.7
柴油成分重量%	6.42	20.7	18.8
餾出液成分重量%, (煤油加柴油)	7.20	29.1	26.5
VGO 成分, 重量%	38.7	55.6	61.1
殘渣, 重量%	53.8	2.8	4.4
焦炭, 重量%	未測得	未測得	未測得

圖 8

表 2

原油進料和使用 TMS 觸媒以 8000 Nm ³ /m ³ 所製得之不凝烴類中 烴成分的重量百分比		
成分	原油進料	不凝烴類
實施例	2	2
甲烷, 重量%	0	26.9
乙烷, 重量%	0	19
乙烯, 重量%	0	1.5
丙烷, 重量%	0	18.9
丙烯, 重量%	0	5
正丁烷, 重量%	0	14.4
異丁烷, 重量%	0	2.8

圖 9

表 3

實施例	2						4		
	8000						16000		
氫對原油進料的比值, Nm ³ /m ³									
	輕油	煤油	柴油	VGO	輕油	煤油	柴油	VGO	
氫含量, 重量%	13.88	12.19	11.75	11.01	13.54	12.18	11.78	11.08	
碳含量, 重量%	85.2	85.1	85.77	86.41	85.34	85.01	85.54	86.21	
氮含量, 重量%	0.12	0.17	0.19	0.42	0.17	0.16	0.16	0.40	
硫含量, 重量%	0.65	2.38	2.13	1.87	0.95	2.46	2.25	2.01	
正鏈烷烴, 重量%	20.5	非芳族 化合物 62.6	非芳族 化合物 52.0	非芳族 化合物 43.3	17.4	非芳族 化合物 62.5	非芳族 化合物 50.1	非芳族 化合物 37.8	
異鏈烷烴, 重量%	25.4				22.1				
烯烴, 重量%	7.8				4.8				
瀝青質, 重量%	16.7				13.4				
C ₁₄ ⁺ , 重量%	0.1				0.1				
其他成分, 重量%	9.9				18.6				
多取代芳族化合物, 重量%	13.2	---	---	---	16.1	---	---	---	
單環式環芳族化合物, 重量%	19.5	23.9	---	---	22.7	23.8	---	---	
苯, 重量%	0.3	----	---	---	0.12	---	---	---	
聚芳族化合物, 重量%	0.3	13.5	---	---	0.8	13.7	---	---	
總芳族化合物, 重量%	19.7	37.4	48.0	56.7	23.5	37.5	49.9	62.3	
凝固點, °C		-43.4				-39.5			
辛烷值	74.9				80.4				

圖 10

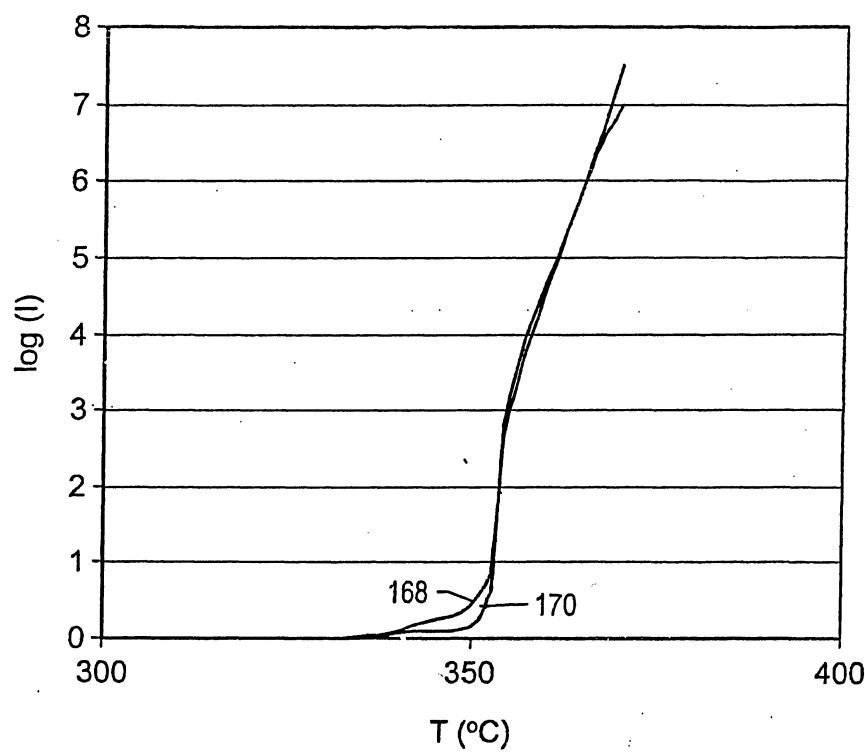


圖 11

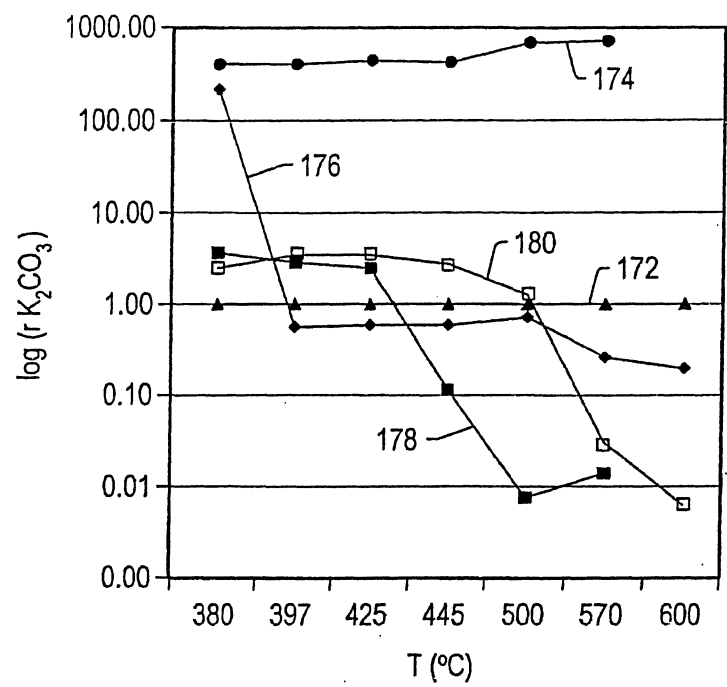


圖 12

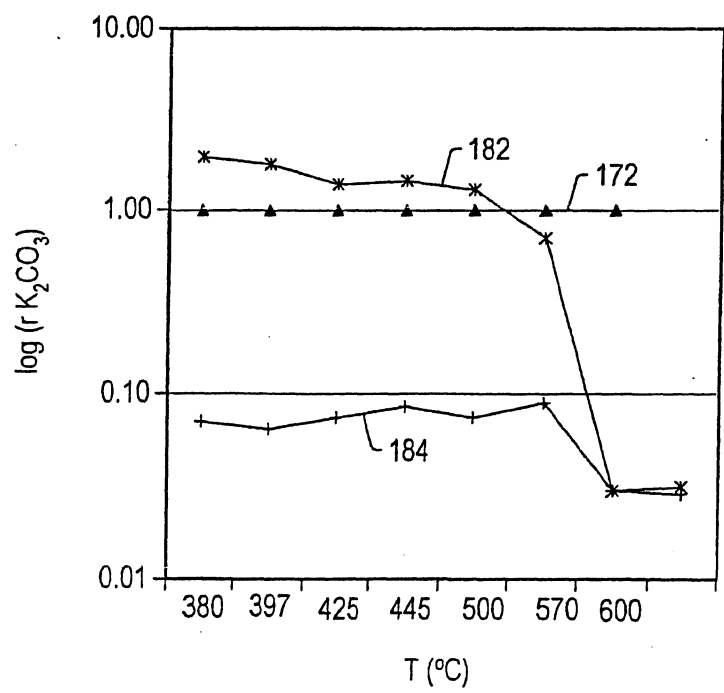


圖 13

10/12

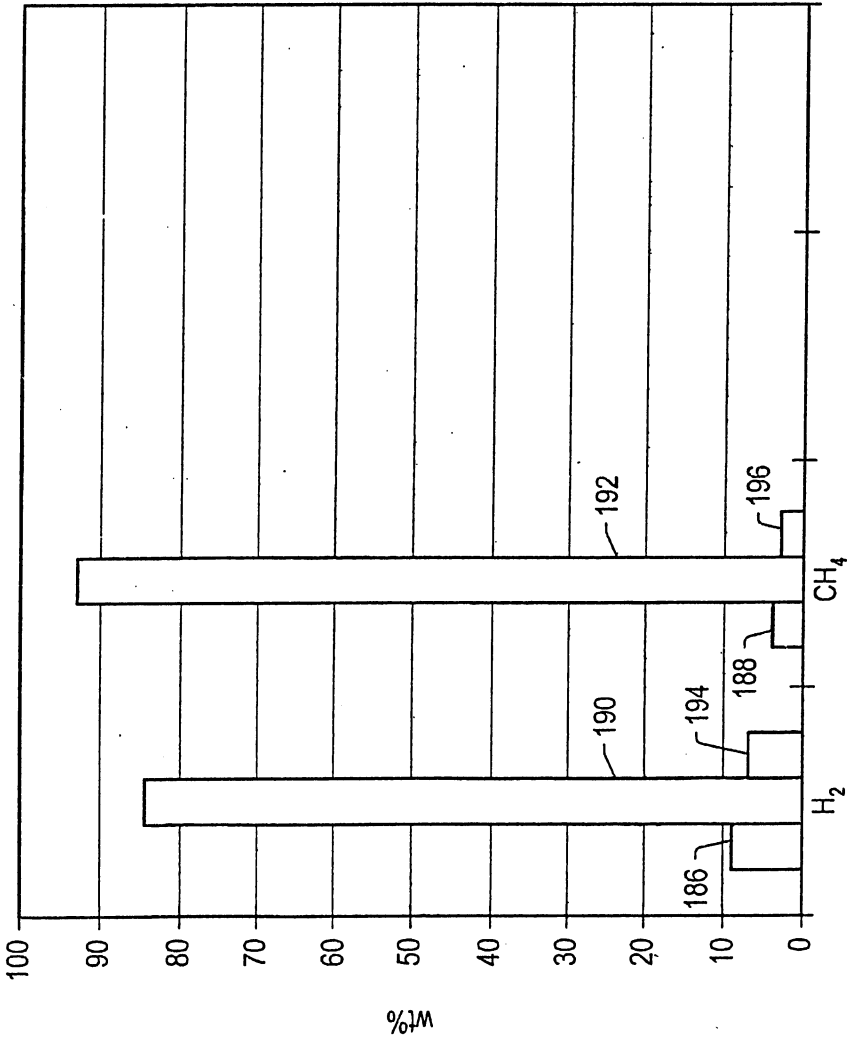


圖 14

11/12

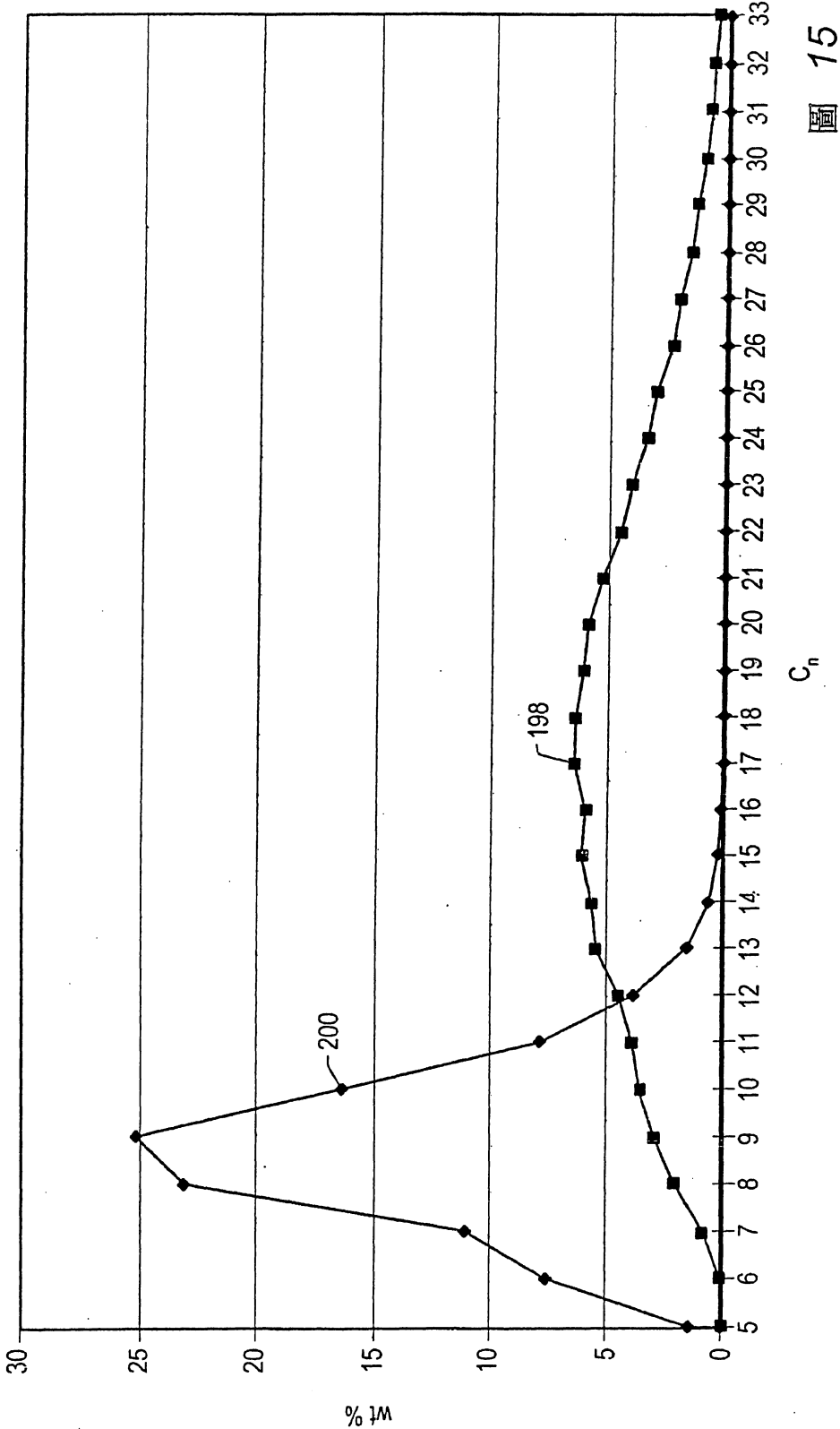


圖 15

12/12

表 4

實施例 編號	觸媒	接觸溫度 °C	蒸汽流速 g/min	0.1Mpa 下 H ₂ 流速 cm ³ /min	原油產物, 重量%	所產生的 氣體, 重量%	所產生的 焦炭, 重量%	原油產物中 的硫含量, 重量%	原油產物中 的原子 H/C
17	K ₂ CO ₃ /Rb ₂ CO ₃ /Cs ₂ CO ₃	375	0.4	250	79	2	17	1	1.8
18	K ₂ CO ₃ /Rb ₂ CO ₃ /Cs ₂ CO ₃	500 至 600	500 °C 時 0 ; 600 °C 時 0.4	250	85	5	9	0.8	1.8
19	CaCO ₃	500	0.4	250	82	9	9	>1	1.7
20	SiC	500	0	250	53	25	22	3.6	1.5

圖 16

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100	接 觸 系 統
101	原 油 進 料 供 應 源
102	接 觸 區
104	導 管
106	循 環 導 管
108	導 管
110	流 量 控 制 閥
110'	流 量 控 制 閥
112	氣 體 入 口
114	蒸 汽 入 口
116	分 離 區
118	導 管
119	原 油 產 物 接 收 器
120	導 管

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：