

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6895994号  
(P6895994)

(45) 発行日 令和3年6月30日(2021.6.30)

(24) 登録日 令和3年6月10日(2021.6.10)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O G 69/06 (2006.01)

C 1 O G 69/06

C 1 O G 45/08 (2006.01)

C 1 O G 45/08

Z

C O 7 C 15/04 (2006.01)

C O 7 C 15/04

C O 7 C 15/06 (2006.01)

C O 7 C 15/06

C O 7 C 15/08 (2006.01)

C O 7 C 15/08

請求項の数 19 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-559704 (P2018-559704)  
 (86) (22) 出願日 平成29年5月9日(2017.5.9)  
 (65) 公表番号 特表2019-520443 (P2019-520443A)  
 (43) 公表日 令和1年7月18日(2019.7.18)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/031670  
 (87) 国際公開番号 W02017/196791  
 (87) 国際公開日 平成29年11月16日(2017.11.16)  
 審査請求日 令和2年5月11日(2020.5.11)  
 (31) 優先権主張番号 62/336,055  
 (32) 優先日 平成28年5月13日(2016.5.13)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国 (US)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原油の石油化学製品への転化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原油をアップグレードするプロセスであって、

原油流を水素流と混合して原油と水素との混合物を得ることと、

前記原油と水素との混合物を、300～450 の温度及び30～200バールの圧力  
 で作動する水素化処理反応器に通すことであって、前記水素化処理反応器は、前記原油と  
 水素との混合物を脱硫及び脱金属して水素化処理された混合物を生成する水素化処理触媒  
 を含む、前記水素化処理反応器に通すことと、

前記水素化処理された混合物を分離ユニットに通して、前記水素化処理された混合物を  
 低沸点留分と高沸点留分とに分離することであって、前記高沸点留分は芳香族の濃度がよ  
 り高く、沸点が前記低沸点留分よりも高く、前記高沸点留分は少なくとも500 の沸点  
 を有する、前記低沸点留分と前記高沸点留分とに分離することであって、前記分離ユニ  
 ヲによる分離が、

前記水素化処理された混合物を、第1の低沸点留分と第1の高沸点留分とに分離する  
 フラッシュ容器であって、前記第1の低沸点留分は350 未満の沸点範囲を有し、前記  
 第1の高沸点留分は350 を超える沸点範囲を有する、前記フラッシュ容器と、

前記第1の高沸点留分を第2の低沸点留分と前記高沸点留分とに分離する蒸留容器で  
 あって、前記第2の低沸点留分は350 超～500 未満の沸点範囲を有し、前記高沸  
 点留分は500 超の沸点範囲を有する、前記蒸留容器と、  
 を含み、前記低沸点留分が前記第1の低沸点留分及び/または前記第2の低沸点留分を含

10

20

むことと、

700 ~ 850 未満の温度で作動する蒸気分解炉において前記低沸点留分を熱分解して、オレフィン及び芳香族を含む分解流出物を得ることと、

前記水素化処理反応器の上流で前記原油と水素との混合物と混合して前記原油のさらなるアップグレードを容易にするために、前記高沸点留分の全てを再循環させることと、を含むプロセス。

【請求項 2】

前記第 1 の低沸点留分と前記第 2 の低沸点留分とを組み合わせることで前記低沸点留分を得ることをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記水素流と混合する前に、前記原油流を少なくとも 300 の温度に予熱することをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記水素化処理触媒が、少なくとも 1 つの第 V I I I 族金属、少なくとも 1 つの第 V I 族金属、またはそれらの組み合わせを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記水素化処理触媒が、C o 及び N i を含む、請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記水素化処理触媒が、担体材料上に担持された M o 及び W を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記担体材料が、アルミナを含む、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記原油流が、25 ° ~ 50 ° の A P I 比重 ( ° ) を有する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記水素流が、水素及び再循環水素を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記水素化処理反応器が、複数の触媒層を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記水素化処理反応器の液空間速度 ( L H S V ) が、0 . 1 ~ 2 . 0 h <sup>-1</sup> である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記蒸気分解炉が、対流セクションと、前記対流セクションの下流にある熱分解セクションとを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記対流セクションが、0 . 3 : 1 ~ 2 : 0 . 1 の蒸気対軽質留分比を有し、前記軽質留分が前記低沸点留分の流れを表す、請求項 12 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記対流セクションが、0 . 05 ~ 2 秒の反応滞留時間を可能にする、請求項 12 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記分解流出物の芳香族が、ベンゼン、トルエン、及びキシレンのうちの 1 つ以上を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記分解流出物を 200 未満の温度に冷却することをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 17】

前記分解流出物を気液セパレータ、油液セパレータ、またはそれらの組み合わせに送達することをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

10

20

30

40

50

## 【請求項 18】

精留塔において前記分解流出物からオレフィンを分離することをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 19】

前記低沸点留分の熱分解が、オレフィン及び芳香族を含む前記分解流出物を得るために、700 ～ 800 未満の温度で作動する前記蒸気分解炉において完了される、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

10

本開示は、オレフィン及び芳香族等の石油化学製品の収率を増加させるために、アップグレードされた原油の重質留分の再循環を用いる原油の処理のための統合された水素化及び蒸気熱分解プロセスに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

低級オレフィン（例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、及び C<sub>4</sub> 誘導体）及び芳香族（例えばベンゼン、トルエン、及びキシレン）は、石油化学及び化学工業において広く使用されている基本的かつ必須な中間体である。熱分解または蒸気熱分解は、典型的には水蒸気の下及び酸素の不在下で、これらの材料を形成するための主要なタイプのプロセスである。熱分解のための供給原料は、石油ガス及び留出物、例えばナフサ、ケロシン、及び軽油を含むことができる。しかしながら、これらの供給原料の利用可能性は通常は限定されており、原油精製所では高価でエネルギー集約的なプロセスステップを要する。

20

## 【0003】

研究は、蒸気熱分解反応器の供給原料として重質炭化水素を使用して行われてきた。従来の重質炭化水素蒸気熱分解操作の主な欠点はコークス形成である。

## 【0004】

さらに、重質炭化水素を蒸気熱分解反応器の供給原料として使用するオレフィン及び芳香族の収率及び分布は、軽質炭化水素供給原料を使用するそれとは異なる。重質炭化水素は、軽質炭化水素よりも芳香族の含量が高く、沸点がより高い。より大きな芳香族性は、より大きな鉱山局相関指数（Bureau of Mines Correlation Index, BMCI）によって示すことができる。BMCI は、供給原料の芳香族性の測定値であり、以下のように計算される：

30

$$BMCI = 87552 / VAPB + 473.5 * (sp.gr.) - 456.8 \quad (1)$$

式中、

VAPB = 体積平均したランキン度での沸点

sp.gr. = 供給原料の比重

## 【0005】

BMCI が低下するにつれて、エチレン収率は増加すると予想される。したがって、蒸気熱分解には、高度にパラフィン性または低い芳香族性の供給物が通常使用され、これにより高収率で所望のオレフィンが得られ、かつ反応器コイル区域での望ましくない生成物及びコークス形成の増加が回避される。この沸点差に照らして、本明細書はまた、重質炭化水素に注目する際にはより高い沸点の留分、及び軽質炭化水素に注目する際にはより低い沸点の留分を利用することもできる。

40

## 【0006】

これらの石油化学製品の需要の高まりに対応するためには、原油等の大量に利用することができる他のタイプの供給物が生産者にとっては魅力的である。「原油」とは、従来の供給源から得られる原油全体、ならびに何らかの前処理を経た原油を含むと理解されるべきである。「原油」という用語はまた、水 - 油分離、ガス - 油分離、脱塩、安定化、また

50

はそれらの組み合わせが行われた原油を含むとも理解されるべきである。原油供給物を使用すると、これらの石油化学製品の製造において、製油所がボトルネックになる可能性が最小化または排除される。現在の統合された粗製コンディショニング蒸気分解プロセスは、アップグレードされた原油の重質留分を、石油化学製品、例えばオレフィン及び芳香族に効率的に転化させることができず、高レベルのコークスが形成される。

【発明の概要】

【0007】

したがって、オレフィン及び芳香族等の石油化学製品の収率の増加と、コークス形成のレベルの減少とを達成する、原油を転化するための改良されたプロセスに関する継続的なニーズが存在する。

10

【0008】

本開示の実施形態は、オレフィン及び芳香族等の石油化学製品の収率を増加させるために、アップグレードされた原油の重質留分の再循環を用いて原油を直接処理するための統合された水素化処理及び蒸気熱分解プロセスを提供することによって、それらのニーズを満たす。

【0009】

一実施形態に従って、原油をアップグレードするプロセスが提供される。そのプロセスは、原油流を水素流と混合して原油と水素との混合物を得ることと、原油及び水素を摂氏300~450°( )の温度及び30~200バールの圧力で作動する水素化処理反応器に通すことと、を含む。水素化処理反応器は水素化処理触媒を含む。水素化処理触媒は、原油と水素との混合物を水素化脱硫、水素化脱金属化、水素化脱窒素化(またはそれらの組み合わせ)して水素化処理された混合物を生成するのに役立ち得る。そのプロセスは、その水素化処理された混合物をセパレータユニットに通して、水素化処理された混合物を低沸点留分と高沸点留分とに分離することをさらに含む。高沸点留分は芳香族の濃度がより高く、沸点が低沸点留分よりも高く、高沸点留分は少なくとも500の沸点を有する。そのプロセスはさらに、700~900のコイル出口温度で作動する蒸気分解炉中で低沸点留分を熱分解して、オレフィン及び芳香族を含む分解流出物を得ることと、水素化処理反応器の上流で原油と水素混合物との混合物と混合するために、高沸点留分を再循環させて、原油のさらなるアップグレードを容易にすることと、をさらに含む。

20

【0010】

実施形態の追加的な特徴及び利点は、以下の詳細な説明に記載されており、以下の詳細な説明、特許請求の範囲、ならびに添付の図面を含む、本出願に記載の実施形態を実施することにより、当業者に容易にある程度明らかになるか、または認識されるであろう。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】アップグレードされた原油の高沸点留分の再循環を用いる統合された水素化処理及び蒸気熱分解プロセスの実施形態のプロセス流れ図である。

【図2】アップグレードされた原油の高沸点留分の再循環を用いる統合された水素化処理及び蒸気熱分解プロセスの追加の実施形態に関するプロセス流れ図である。

【図3】アップグレードされた原油の高沸点留分の再循環を用いる統合された水素化処理及び蒸気熱分解プロセスの別の実施形態のプロセス流れ図である。

40

【図4】アップグレードされた原油の高沸点留分の再循環を用いる統合された水素化処理及び蒸気熱分解プロセスのさらなる実施形態のプロセス流れ図である。

【0012】

図面に記載される実施形態は、本質的に例示的なものであり、特許請求の範囲を限定することを意図するものではない。さらに、図面の個別の特徴は、発明を実施するための形態を考慮することで完全に明白になり、理解されるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示の実施形態は、オレフィン及び芳香族等の石油化学製品の収率を増加させるため

50

に、アップグレードされた原油の高沸点留分の再循環を用いて原油を直接処理するための統合された水素化処理及び蒸気熱分解プロセスに関する。

【 0 0 1 4 】

アップグレードされた原油の高沸点留分の再循環を用いる統合された水素化処理及び蒸気熱分解プロセスを含むプロセス流れ図を図 1 ~ 4 に示す。いくつかの実施形態では、原油をアップグレードするためのプロセスは、原油流 1 0 1 を水素流 1 0 2 と混合して、原油と水素との混合物 1 1 2 を得ることを含む。先に記載したように、「原油」とは、従来の供給源からの全原油、ならびにいくつかの前処理が施された原油を含むと理解されるべきである。いくつかの実施形態では、「原油」は、フラッキング軽質油及び他の天然ガス凝縮物等の従来のものとは異なる供給源由来の原油を含むことができる。「原油」という用語はまた、水 - 油分離、ガス - 油分離、脱塩、安定化、またはそれらの組み合わせが行われた原油を含むとも理解されるべきである。このプロセスのある特定の実施形態では、原油流 1 0 1 は 2 5 ° ~ 5 0 ° の A P I 比重 ( ° ) を有する。例えば、図 2 ~ 図 4 に記載のように、原油流 1 0 1 は、最初に、任意選択的にポンプ 1 0 3 に通されて、水素流 1 0 2 と混合する前に加圧原油流 1 0 4 を生成することができる。而して、ある特定の実施形態では、そのプロセスは、原油流 1 0 1 を加圧することを含む。いくつかの実施形態では、原油流 1 0 1 または加圧原油流 1 0 4 は、ヒーター 1 0 5 に通されて、予熱された原油流または予熱かつ加圧された原油蒸気 1 0 6 それぞれを生成することができる。而して、ある特定の実施形態では、そのプロセスは、水素流 1 0 2 と混合する前に、原油流 1 0 1 を少なくとも 3 0 0 ° の温度に予熱することを含む。いくつかの実施形態では、水素流 1 0 2 は、取り込まれた水素、下流ユニットからの再循環水素、またはそれらの組み合わせの混合物であることができる。水素蒸気 1 2 0 のための再循環された水素 1 1 9 を提供することができる下流ユニットは、例えば、任意選択的な高圧低音または高温セパレータ 1 1 6、水蒸気分解炉 1 4 0、及びそれらの組み合わせを含む。ある特定の実施形態では、再循環された水素の使用を含む原油をアップグレードするプロセスは、再循環ループ内の汚染物質の蓄積を回避するために、再循環された水素の最小限のパーズをさらに含むことができる。さらに、その水素流は、任意選択的に、圧縮機 1 0 7 を通過して加圧水素流 1 0 8 を生成し、次いで、原油流 1 0 1、加圧原油流 1 0 4、または予熱かつ加圧された原油流 1 0 6 と混合することができる。さらに、その水素流は、任意選択的に、加熱器 1 0 9 を通過して、予熱水素流または予熱かつ加圧された水素流 1 1 1 を生成し、次いで、原油流 1 0 1、加圧原油流 1 0 4、または予熱かつ加圧された原油流 1 0 6 と混合することができる。いくつかの実施形態では、加熱器は、水素流 ( または加圧水素流 ) を少なくとも 3 0 0 ° の温度に加熱するのに役立つ。

【 0 0 1 5 】

いくつかの実施形態では、原油をアップグレードするためのプロセスは、原油と水素との混合物 1 1 2 を水素化処理反応器 1 2 0 に通すことをさらに含む。水素化処理反応器 1 2 0 は、原油と水素との混合物 1 1 2 を受け入れるための入口と、水素化処理された混合物 1 2 2 を排出するための出口とを含む。ある特定の実施形態では、水素化処理反応器 1 2 0 は、水素化脱金属、水素化脱芳香族、水素化脱窒素、水素化脱硫、水素化分解、または係る原油と水素との混合物 1 1 2 の組み合わせに有効なパラメータの下で作動し、水素化処理された混合物 1 2 2 を生成する。例えば、いくつかの実施形態では、水素化処理反応器 1 2 0 は 3 0 0 ~ 4 5 0 ° の温度で作動することができる。さらなる温度範囲としては、3 0 0 ~ 3 3 0 °、3 0 0 ~ 3 5 0 °、3 2 0 ~ 3 6 0 °、3 4 0 ~ 3 8 0 °、3 6 0 ~ 4 0 0 °、3 8 0 ~ 4 2 0 °、4 0 0 ~ 4 3 0 °、及び 4 2 0 ~ 4 5 0 ° が挙げられる。いくつかの実施形態では、水素化処理反応器 1 2 0 は 3 0 ~ 2 0 0 バールの圧力で作動することができる。さらなる圧力範囲としては、3 0 ~ 6 0 バール、3 0 ~ 1 0 0 バール、5 0 ~ 1 0 0 バール、7 5 ~ 1 2 5 バール、1 0 0 ~ 1 5 0 バール、1 2 5 ~ 1 7 5 バール、及び 1 5 0 ~ 2 0 0 バールが挙げられる。いくつかの実施形態では、水素化処理反応器 1 2 0 の液空間速度 ( L H S V ) は 0 . 1 ~ 2 . 0 h <sup>-1</sup> である。L H S V に関するさらなる範囲としては、0 . 1 ~ 0 . 5 h <sup>-1</sup>、0 . 5 ~ 1 . 0 h <sup>-1</sup>、1 . 0 ~ 1 .

10

20

30

40

50

$5 \text{ h}^{-1}$ 、及び  $1.5 \sim 2.0 \text{ h}^{-1}$  が挙げられる。

【0016】

ある特定の実施形態では、水素化処理反応器120は、当業者に知られているような1つ以上のユニット操作を含むことができる。例えば、水素化処理反応器120は、1つ以上の触媒、例えば水素化脱金属触媒、及び水素化脱芳香族、水素化脱窒素、水素化脱硫、水素化分解機能、またはそれらの組み合わせを有する水素化処理触媒の有効量をそれぞれ含有する複数の反応容器を含むことができる。あるいは、水素化処理反応器120は、1つ以上の分離ゾーンを含むことができ、その各々は、有効量の水素化脱金属触媒と、水素化脱芳香族、水素化脱窒素、水素化脱硫、水素化分解機能、またはそれらの組み合わせを有する有効量の水素化処理触媒とを含有することができる。あるいは、水素化処理反応器120は、有効量の水素化脱金属触媒を含有する1つ以上の触媒層と、有効量の水素化脱芳香族、水素化脱窒素、水素化脱硫、水素化分解機能、またはそれらの組み合わせを有する有効量の水素化処理触媒とを含有する1つ以上の触媒層とを含むことができる。いくつかの実施形態では、水素化処理反応器120は、当業者に知られているように、1つ以上の水素クエンチを含むことができる。1つ以上の水素クエンチが、水素化処理反応器内の反応温度を制御するために使用され、また、1つ以上の水素クエンチは、水素化処理反応器120の1つ以上の反応容器の間に、1つ以上の分離ゾーンの間に、または1つ以上の触媒層の間に水素流を導入することによって達成される。水素クエンチのために使用される水素流は、移入された水素、下流ユニットから再循環された水素、またはそれらの組み合わせであることができる。水素クエンチのために再循環された水素を提供することができる下流ユニットは、例えば、任意選択の高圧の低音もしくは高温セパレータまたは蒸気、蒸気分解炉140、及びそれらの組み合わせを含む。

【0017】

いくつかの実施形態では、水素化処理反応器120は、複数の触媒層を含む。図2~4に示すように、水素化処理反応器120は、2つ以上の触媒層123及び124を含むことができる。さらなる実施形態では、水素化処理反応器120は、例えば異なる機能の1つ以上の触媒層を各々が含有する複数の反応容器を含む。ある特定の実施形態では、水素化処理反応器120は、原油と水素との混合物を脱金属化及び脱硫して水素化処理混合物122を生成する水素化処理触媒を含むことができる。いくつかの実施形態では、水素化処理触媒は、周期律表第8族~第10族からの少なくとも1つの金属、第6族からの少なくとも1つの金属、または第8族~第10族からの少なくとも1つの金属、及び第6族からの少なくとも1つの金属を含む。他の実施形態では、水素化処理触媒は、コバルト(Co)及びニッケル(Ni)を含む。さらなる実施形態では、水素化処理触媒は、担体材料上に担持されたモリブデン(Mo)及びタングステン(W)を含む。ある特定の実施形態では、担体材料はアルミナを含む。

【0018】

いくつかの実施形態では、水素化処理反応器120は水素化脱金属触媒を含む。他の実施形態では、水素化脱金属触媒は、芳香族反応容器(図示せず)または分離ゾーン中に含めることができる。例えば、ある特定の実施形態では、水素化脱金属触媒は、他の触媒層とは別の触媒層中に含まれる。他の実施形態では、水素化脱金属触媒は、別の反応容器(図示せず)または別の分離ゾーン中に含めることができる。ある特定の実施形態では、水素化脱金属触媒は、担体材料上に担持することができる。いくつかの実施形態では、担体材料はアルミナを含む。ある特定の実施形態では、水素化脱金属触媒は、 $140 \sim 240 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有するガンマアルミナ担体材料に基づくことができる。さらなる表面積の範囲としては、 $140 \sim 160 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $160 \sim 180 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $180 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $200 \sim 220 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、及び $220 \sim 240 \text{ m}^2 / \text{g}$ が挙げられる。この触媒は、例えば $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ を超えて非常に高い細孔容積を有する。細孔径自体は、典型的には主にマクロ多孔性であり、それは $75 \text{ }\mu\text{m}$ より大きい細孔である。これは、触媒の表面及び任意選択的にはドーパント上における金属の取り込みのための大きな容積を提供するためであ

る。触媒表面上の活性金属は、Ni 及び Mo の硫化物であり、 $Ni / Ni + Mo < 0.15$  の比で存在する。いくらかの Ni 及びバナジウム (V) は、除去中に供給原料それ自体から堆積して触媒として作用することが予想されるため、Ni の濃度は、水素化脱金属触媒上では他の触媒より少ない。使用されるドーパントは、リン (P)、ホウ素 (B)、シリコン (Si)、及びハロゲンのうちの 1 つ以上であり得る。ある特定の実施形態では、触媒は、アルミナ押出物またはアルミナビーズの形態であり得る。他の実施形態では、金属の取り込みが層の頂部で 30 ~ 100 % の範囲になることから、反応器中の触媒水素化脱金属層の取り出しを容易にするためにアルミナビーズが使用される。

#### 【0019】

ある特定の実施形態では、水素化処理反応器 120 は中間触媒を含む。中間触媒はまた、水素化脱金属と水素化脱硫機能との間の移行を行うために使用することもできる。いくつかの実施形態では、中間触媒は、別の反応容器 (図示せず) または分離ゾーン中に含めることができる。いくつかの実施形態では、中間触媒は、水素化脱金属触媒と一緒に含まれる。例えば、中間触媒は水素化脱金属触媒層中に含めることができる。いくつかの実施形態では、中間触媒は、水素化脱硫触媒と一緒に含まれる。例えば、中間触媒を水素化脱硫触媒層に含めることができる。ある特定の実施形態では、中間触媒は、別の触媒層に含まれる。例えば、水素化脱金属触媒、中間触媒、及び水素化脱硫触媒は、別の触媒層に含まれる。いくつかの実施形態では、中間触媒は、担体材料上に担持され得る。担体材料はアルミナを含むことができる。中間触媒は、中間金属装填及び細孔径分布を含むことができる。触媒は、押出物の形態のアルミナ系担体、任意選択的に、第 6 族からの少なくとも 1 つの触媒金属 (例えば Mo、W、またはそれらの組み合わせ)、または第 8 族 ~ 第 10 族の少なくとも 1 つの触媒金属 (例えば Ni、Co、またはそれらの組み合わせ)、またはそれらの組み合わせを含むことができる。中間触媒はまた、任意選択的に、B、P、Si、及びハロゲンから選択される少なくとも 1 つのドーパントを含有することもできる。物理的特性は  $140 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を含む。さらなる表面積の範囲としては、 $140 \sim 160 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $160 \sim 180 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または  $180 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$  が挙げられる。物理的特性には、少なくとも  $0.6 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の細孔容積も含まれる。物理的特性は、メソポーラスであり、 $12 \sim 50 \text{ nm}$  の範囲の細孔をさらに含む。追加の範囲としては、 $12 \sim 20 \text{ nm}$ 、 $20 \sim 30 \text{ nm}$ 、 $30 \sim 40 \text{ nm}$ 、または  $40 \sim 50 \text{ nm}$  が挙げられる。

#### 【0020】

いくつかの実施形態では、水素化処理反応器 120 は水素化脱硫触媒を含む。いくつかの実施形態では、水素化脱硫触媒は、別の反応容器 (図示せず) または分離ゾーンに含めることができる。例えば、水素化脱硫触媒は、他の触媒層とは別の触媒層に含めることができる。ある特定の実施形態では、水素化脱金属触媒、中間触媒、及び水素化脱硫触媒は、別の触媒層に含まれる。ある特定の実施形態では、水素化脱金属触媒は、担体材料上に担持され得る。いくつかの実施形態では、担体材料はアルミナを含む。いくつかの実施形態では、水素化脱硫触媒は、水素化脱金属範囲の上限近く、例えば  $180 \sim 240 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲の上限近くの表面積を有するアルミナ系担体材料を有する触媒を含むことができる。追加の範囲としては、 $180 \sim 195 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $195 \sim 210 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $210 \sim 225 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または  $225 \sim 240 \text{ m}^2 / \text{g}$  が挙げられる。水素化脱硫のためのこの必要なより大きな表面により、比較的より小さな細孔容積、例えば  $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$  未満の細孔容積がもたらされる。水素化脱硫触媒は、第 6 族からの少なくとも 1 つの元素、例えば Mo、及び第 8 族 ~ 第 10 族からの少なくとも 1 つの元素、例えば Ni を含有する。触媒はまた、B、P、Si、及びハロゲンから選択される少なくとも 1 つのドーパントも含む。ある特定の実施形態では、コバルトは、比較的増加したレベルの脱硫を提供するために使用される。活性相のための金属充填量は、要求される活性が大きいほど増加され、その結果、 $Ni / Ni + Mo$  のモル比は  $0.1 \sim 0.3$  の範囲であり、 $(Co + Ni) / Mo$  のモル比は  $0.25 \sim 0.85$  の範囲である。

#### 【0021】

ある特定の実施形態では、水素化処理反応器 120 は、例えば、App1. Catal. A General, 204 (2000) 251 に記載されているように、(水素化脱硫の第 1 の機能ではなく) 供給原料の水素化を行うように設計された最終触媒を含むことができる。他の実施形態では、最終触媒を別の反応容器(図示せず)、または分離ゾーンに含めることができる。例えば、最終触媒は、他の触媒層とは別の触媒層に含めることができる。ある特定の実施形態では、最終触媒は、担体材料上に担持され得る。ある特定の実施形態では、担体材料はアルミナを含むことができる。最終触媒は Ni によって促進することができる。物理的特性は、範囲の上限近く、例えば  $180 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$  の上限近くの表面積を含む。追加の範囲としては、 $180 \sim 195 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $195 \sim 210 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $210 \sim 225 \text{ m}^2/\text{g}$ 、及び  $225 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$  が挙げられる。水素化を行うために必要とされるこの増加した表面積は、比較的より小さな細孔容積、例えば  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  未満の細孔容積をもたらす。

10

#### 【0022】

図 1 ~ 図 4 を参照すると、原油をアップグレードするプロセスは、任意選択的に、熱交換器(図示せず)において水素化処理反応器 120 からの水素化処理された混合物 122 を冷却し、その水素化処理された混合物 122 を高圧の低音または高温セパレータ 116 に通すことをさらに含む。高圧の低温または高温セパレータ 116 は、水素化処理された混合物 122 のガス及び液体の生成物を分離するのに役立つ。セパレータ頂部 117 は、アミンユニット 118 において清浄化され、得られた水素リッチガス流 113 は、任意選択的に、再循環圧縮機 114 に送られて、水素化処理反応器 120 において再循環ガス 119 として使用される。高圧セパレータ 116 からの実質的に液相である底部流 115 は、冷却され、低音セパレータ 121 に導入され、そこでガス流及び液体流 125 に分離される。低音セパレータ 121 からのガスには、水素、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 、及び任意の軽質炭化水素、例えば C1 - C4 炭化水素が含まれる。これらのガスは、任意選択的に、フレア処理または燃料ガス処理等のさらなる処理のために通すことができる。

20

#### 【0023】

図 1 ~ 4 を参照すると、原油をアップグレードするためのプロセスは、低音セパレータ 121 からセパレータユニット 130 に液体流 125 を通すことをさらに含む。分離器ユニット 130 は、水素化処理された混合物 122 の高沸点留分 132 から低沸点留分 131 を分離するように機能する。いくつかの実施形態では、高沸点留分 132 は、少なくとも 500 の沸点を有する。いくつかの実施形態では、低沸点留分 131 は 500 未満の沸点を有する。他の実施形態では、低沸点留分 131 は、500 未満 ~ 560 未満の沸点範囲を有し、高沸点留分 132 は 500 超 ~ 560 超の沸点範囲を有する。低沸点留分 131 の特徴及び組成としては、軽質ナフサ留分、重質ナフサ留分、灯油留分、ディーゼル留分、及び 370 ~ 540 で沸騰する軽油留分が挙げられる。高沸点留分 132 の特徴及び組成としては、540 を超えて沸騰する真空残留物留分が挙げられる。而して、低沸点留分 131 は、高沸点留分 132 よりも高濃度の「 $\text{C}_{40}$  炭化水素」(40 個未満の炭素原子を有する炭化水素)を含み、その高沸点留分 132 は、低沸点留分 131 よりも高濃度の「 $\text{C}_{40}$ 」炭化水素(40 個を超える炭素原子を有する炭化水素)を有する。さらに、高沸点留分 132 は、低沸点留分 131 よりも高い芳香族濃度を含む。セパレータユニット 130 は、水素化処理された混合物 122 を受け入れるための入口、低沸点留分 131 を排出するための出口、及び高沸点留分 132 を排出するための出口を含む。

30

40

#### 【0024】

分離ユニット 130 に関しては、様々な構成要素が考えられる。ある特定の実施形態では、分離ユニット 130 は、図 3 及び 4 に記載のように、フラッシュ容器 133 及びフラッシュ容器 133 の下流に蒸留容器 136 を含む。いくつかの実施形態では、分離ユニット 130 は、1 つ以上のフラッシュ容器 133 を含むことができる。ある特定の実施形態では、フラッシュ容器 133 はフラッシュドラムである。原油をアップグレードさせるための方法のいくつかの実施形態では、セパレータユニット 130 による分離は、フラッシュ

50



ュ容器 133 において、水素化処理された混合物 122 を、第 1 の低沸点留分 134 及び第 1 の高沸点留分 135 に分離することを含み、第 1 の低沸点留分 134 は 350 未満の沸点範囲を有し、第 1 高沸点留分 135 は 350 を超える沸点範囲を有する。第 1 の低沸点留分 134 の特徴及び組成としては、軽質ナフサ留分、重質ナフサ留分、灯油留分、及びディーゼル留分が挙げられる。第 1 の高沸点留分 135 の特徴及び組成としては、370 ~ 540 で沸騰する軽油留分及び 540 超で沸点する真空残留物留分が挙げられる。而して、第 1 の低沸点留分 134 は、第 1 の高沸点留分 135 よりも高濃度の「 $C_{18}$  炭化水素」(18 個未満の炭素原子を有する炭化水素)を含み、その第 1 の高沸点留分 135 は、第 1 の低沸点留分 134 よりも高濃度の「 $C_{18}$ 」炭化水素(18 個未満の炭素原子を有する炭化水素)を有する。フラッシュ容器 133 は、水素化処理された混合物 122 を受け入れるための入口、第 1 の低沸点留分 134 を排出するための出口、及び第 1 の高沸点留分 135 を排出するための出口を含むことができる。ある特定の実施形態では、水素化処理された混合物 122 は、大気圧及び 350 ~ 450 の入口温度においてフラッシュ容器 133 でフラッシュされる。追加の入口温度範囲としては、350 ~ 370、370 ~ 390、390 ~ 410、410 ~ 430、及び 430 ~ 450 が挙げられる。

#### 【0025】

図 3 及び 4 を参照すると、ある特定の実施形態では、原油をアップグレードするプロセスは、第 1 の高沸点留分 135 を蒸留容器 136 に通すことをさらに含む。いくつかの実施形態では、分離ユニット 130 は、1 つ以上の蒸留容器 136 を含むことができる。ある特定の実施形態では、蒸留容器 136 は、減圧蒸留塔等の蒸留塔であることができる。したがって、原油をアップグレードさせるためのプロセスのいくつかの実施形態は、蒸留容器 136 において、第 1 の高沸点留分 135 を分離して、第 2 の低沸点留分 137 及び高沸点留分 132 を得ることをさらに含み、第 2 の低沸点留分 137 は 350 超 ~ 500 未満の沸点範囲を有し、高沸点留分 132 は 500 を超える沸点を有する。他の実施形態では、第 2 の低沸点留分 137 は 350 超 ~ 500 未満 ~ 560 未満の沸点範囲を有し、高沸点留分 132 は 500 超 ~ 560 超の沸点範囲を有する。第 2 の低沸点留分 137 の特徴及び組成としては、370 ~ 540 で沸騰する軽油留分が挙げられる。上記のように、高沸点留分 132 の特徴及び組成としては、540 を超えて沸騰する真空残留物留分が挙げられる。而して、第 2 の低沸点留分 137 は、高沸点留分 132 よりも高濃度の  $C_{18} - C_{40}$  炭化水素を含み、高沸点留分 132 は、第 2 の低沸点留分 137 よりも高濃度の「 $C_{40}$ 」炭化水素を有する。蒸留容器 136 は、第 1 の高沸点留分 135 を受け入れるための入口、第 2 の低沸点留分 137 を排出するための出口、及び高沸点留分 132 を排出するための出口を含むことができる。ある特定の実施形態では、蒸留塔は、350 ~ 450 の温度及び 10 ミリメートル水銀柱 (mmHg) ~ 40 mmHg の絶対圧力で作動する。追加の絶対圧範囲としては、10 ~ 20 mmHg、20 ~ 30 mmHg、及び 30 ~ 40 mmHg が挙げられる。

#### 【0026】

図 1 ~ 4 を参照すると、いくつかの実施形態では、原油をアップグレードするためのプロセスは、セパレータユニット 130 からの低沸点留分 131 を蒸気分解炉 140 に通すことをさらに含む。分離ユニット 130 が、フラッシュ容器 133、及びフラッシュ容器 133 の下流に蒸留容器 136 を含む実施形態では、原油をアップグレードするプロセスは、フラッシュ容器 133 からの第 1 の低沸点留分 134 と、蒸留容器 136 からの第 2 の低沸点留分 137 とをミキサー 138 において組み合わせ、低沸点留分 131 を得ることをさらに含むことができる。したがって、ある特定の態様では、プロセスは、蒸気 142 の存在下で、蒸気分解炉 140 において低沸点留分 131 を熱分解することをさらに含む。蒸気分解炉 140 は、低沸点留分 131 を、オレフィン(エチレン、プロピレン、ブテン、及びブタジエンを含む)、芳香族(ベンゼン、トルエン、及びキシレンを含む)、熱分解ガソリン、熱分解ガソイル、及び熱分解油を含む所望の生成物へと分解するのに有効なパラメータ下で作動する。ある特定の実施形態では、水蒸気分解炉 140 は、70

0 ~ 900 の温度で作動して、オレフィン及び芳香族を含む分解流出物 141 を得る。さらなる可能な温度範囲としては、700 ~ 750 、750 ~ 800 、800 ~ 850 、または850 ~ 900 が挙げられる。

#### 【0027】

図4を参照すると、いくつかの実施形態では、蒸気分解炉 140 は、対流セクション 143 と、対流セクション 143 の下流にある熱分解セクション 145 とを含む。対流セクション 143 及び熱分解セクション 145 は、当業者によく知られている蒸気熱分解ユニット操作に基づいて作動することができ、すなわち、蒸気 142 の存在下で低沸点留分 131 を対流セクション 143 に通す。熱分解供給流として働く低沸点留分 131 は、最初に、蒸気の有効量の存在下で対流セクション 143 の入口、例えば蒸気入口に通される。「蒸気の有効量」とは、低沸点留分 131 の炭化水素分子を分離した状態に保つための希釈剤として働く蒸気の種類である。対流セクション 143 において、低沸点留分 131 と蒸気 142 との混合物は、例えば1つ以上の廃熱流または他の適切な加熱配置を使用して、所定の温度に加熱される。ある特定の実施形態では、対流セクション 143 は700 ~ 900 の温度で作動する。さらなる温度範囲は、700 ~ 750 、750 ~ 800 、800 ~ 850 、または850 ~ 900 を挙げることができる。対流セクション 143 からの、低沸点留分 131 と追加の蒸気 142 との加熱混合物は、対流後軽質留分 144 を形成する。

#### 【0028】

さらに図4を参照すると、いくつかの実施形態では、対流後軽質セクション 144 は、対流セクション 143 から熱分解セクション 145 に通される。熱分解セクション 145 は、対流後軽質セクション 144 を分解流出物 141 に分解するのに有効なパラメータ下で作動する。分解流出物 141 は、オレフィン（エチレン、プロピレン、ブテン、及びブタジエンを含む）、芳香族（ベンゼン、トルエン、及びキシレンを含む）及び熱分解ガソリンを含む所望の生成物を含む。ある特定の実施形態では、対流セクション 143 及び熱分解セクション 145 における蒸気分解は、対流セクション 143 及び熱分解セクション 145 において700 ~ 900 の範囲の温度、及び対流セクション 143 において蒸気 142 対軽質留分 132 の比0.3 : 1 ~ 2.0 : 1 の範囲、対流セクション 143 及び熱分解セクション 145 における滞留時間0.05秒 ~ 2秒の範囲を使用して行われる。

#### 【0029】

図1 ~ 4を参照すると、いくつかの実施形態では、原油をアップグレードするプロセスは、原油流 101（または、加圧された原油流 104 もしくは予熱かつ加圧された原油蒸気 106）と、水素流 102（あるいは、加圧された水素流 108）とを水素化处理反応器 120 の上流において混合して原油のさらなるアップグレードを促進するために、セパレータユニット 130 からの高沸点留分 132 を再循環させることをさらに含む。ある特定の実施形態では、高沸点留分 132 は、原油流 101（または、加圧された原油流 104 もしくは予熱かつ加圧された原油蒸気 106）及び水素流 102（あるいは加圧水素流 108）と混合するために、ミキサー 110 に再循環される。予想外にも、原油のさらなるアップグレードのために、セパレータユニット 130 から（あるいは蒸留容器 136 から）未転化油の高沸点留分 132 を再循環させると、高沸点留分 132 のそのような再循環を含まないプロセスに対して、蒸気分解炉 140 におけるオレフィン（エチレン、プロピレン、ブテン、及びブタジエンを含む）及び芳香族（ベンゼン、トルエン、及びキシレンを含む）の収率が改善される。ある特定の実施形態では、高沸点留分 132 の再循環を含む原油をアップグレードするプロセスは、エチレン、プロピレン、ブテン、及びブタジエンの少なくとも1つの収率の改善をもたらす。他の実施形態では、高沸点留分 132 の再循環を含む原油をアップグレードするプロセスは、ベンゼン、トルエン、及びキシレンの少なくとも1つの収率の改善をもたらす。さらに、原油をさらにアップグレードするために、セパレータユニット 130 から（あるいは蒸留容器 136 から）未転化油の高沸点留分 132 をそのように再循環させると、高沸点留分 132 のそのような再循環を含まない

プロセスに対して、蒸気分解炉 140 におけるコークス形成が減少する。ある特定の実施形態では、高沸点留分 132 の再循環を含む原油をアップグレードするプロセスは、再循環ループにおける汚染物質の蓄積を回避するために、高沸点留分 132 の最小限のパージをさらに含むことができる。

#### 【0030】

いくつかの実施形態では、原油をアップグレードするためのプロセスは、分解流出物 141 を冷却することをさらに含む。ある特定の実施形態では、プロセスは、分解流出物 141 を、200 未満の温度、例えば周囲温度から 200 までの温度に冷却することを含む。いくつかの実施形態では、原油をアップグレードするプロセスは、分解流出物を、追加の分離ユニット 150、例えば、当該技術分野で知られているような冷却器、気液セパレータ、オイルガスセパレータ、油液セパレータ、精留塔、またはそれらの組み合わせに送達することをさらに含む。さらに、いくつかの実施形態では、原油をアップグレードするためのプロセスは、当該技術分野で知られているように、精留塔 150 において分解流出物 141 からオレフィンを分離することをさらに含む。

#### 【0031】

例えば、分解流出物 141 は、別の入口を介して導入されるクエンチング溶液（例えば、水、熱分解燃料油、またはそれらの組み合わせ）を有するクエンチングゾーン（図示せず）の入口に通されて、例えば 200 ~ 300 の低下した温度を有する中間の急冷された混合生成物流を生成し、使用済みクエンチング溶液は排出される。蒸気分解炉 140 からのガス混合物流出物は、典型的には、水素、メタン、炭化水素、二酸化炭素、及び硫化水素の混合物である。水またはオイルクエンチで冷却した後、その混合物は、多段圧縮ゾーン、例えば 4 から 6 段階で圧縮されて、圧縮ガス混合物を生成することができる。その圧縮ガス混合物は、苛性処理ユニットで処理されて、硫化水素及び二酸化炭素が除去されたガス混合物を生成することができる。そのガス混合物は、さらに、圧縮器ゾーンで圧縮することができ、得られた分解ガスは、典型的には、極低温処理されて脱水され、モレキュラーシーブを使用してさらに乾燥される。

#### 【0032】

さらに、低温分解ガス流を脱メタン塔（図示せず）に通すことができ、その分解ガス流から水素及びメタンを含有する塔頂流が生成される。脱メタン塔からの塔底流は、次いで、脱エタン塔、脱プロパン塔、及び脱ブタン塔を含む精留塔を含む生成物分離ゾーンでのさらなる処理のために送ることができる。脱メタン化装置、脱エタン装置、脱プロパン装置、及び脱ブタン装置を異なる配列で有するプロセス構成も使用することができる。

#### 【0033】

脱メタン塔でメタンから分離し、水素回収ユニットで水素を回収した後、典型的には純度 80 ~ 95 体積 % (vol %) の水素が得られる。水素回収ユニットにおける回収方法には、極低温回収（例えば約 -157 の温度で）が含まれる。次いで、水素流を、圧力スイング吸着 (PSA) ユニット等の水素精製ユニットに通して 99.9 % + の純度を有する水素流を得るか、または膜分離ユニットに通して純度約 95 % の水素流を得ることができる。次いで、その精製された水素流の大部分は、水素化処理ゾーンに必須の水素として役立つように再循環させることができる。さらに、少量の割合を、アセチレン、メチルアセチレン、及びプロパジエンの水素化反応に利用することができる。さらに、水素回収ユニットからのメタン流は、任意選択的に、バーナ、ヒーター、またはそれらの組み合わせのための燃料として使用するために蒸気分解装置に再循環させることができる。

#### 【0034】

さらに、脱メタン塔からの塔底流は、生成物分離ゾーンの入口に搬送され、メタン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、混合ブチレン、及び熱分解ガソリンに分離され、別の出口を介して排出することができる。熱分解ガソリンは、一般に C<sub>5</sub> - C<sub>9</sub> 炭化水素を含み、このカットからはベンゼン、トルエン、及びキシレンを抽出することができる。

#### 【0035】

本実施形態の特徴は、以下の実施例にさらに例証されるであろう。

## 【実施例】

## 【0036】

アップグレードされた原油の高沸点留分の再循環により、芳香族及びオレフィンの収率は増加する。

## 【0037】

表1に示すように、水素化処理原油を蒸気分解することによる石油化学製品の収率を評価するために、高沸点留分の再循環を伴うものと、高沸点留分の再循環を伴わないものとと比較研究を行った。蒸気分解プロセスをシミュレートするために、SPYROソフトウェア（オランダのZoetermeerにあるTechnip Benelux BV）を使用した。SPYROシミュレーションの処理パラメータは、700～900の温度、0.3:1～2.0:1の蒸気対炭化水素比、及び0.05秒～0.2秒の滞留時間を含んでいた。表1には蒸気分解装置に関する追加条件が掲げてある。

10

## 【0038】

表1に示すように、高沸点留分の係る再循環を含まない同じプロセスと比較して、アップグレードされた原油の高沸点留分の再循環は、芳香族化合物及びオレフィンの収率の増加をもたらす。

【表 1】

表 1

供給物	再循環無し	540℃+再循環
蒸気分解装置に基づく		
条件		
H <sub>2</sub> C 流量、グラム/時 (g/h)	3600	3600
H <sub>2</sub> O-流量、g/h	3600	3600
COT, °C	840	840
COP、絶対圧 (bar abs)	1.8	1.8
収率、重量%		
総オレフィン	40.3	45.6
H <sub>2</sub>	0.6	0.7
CH <sub>4</sub>	10.2	11.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.7	2.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	20.7	23.2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.4	0.4
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10.3	11.6
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.1	0.1
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0	0
プロパジエン (PD)	0.3	0.3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.4	0.4
t-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.3	0.4
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1.1	1.1
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1.2	1.4
c-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.3	0.3
1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	3.7	4.6
メチルアセチレン (MeAc)	0.3	0.4
C <sub>5</sub> +	0.0	
ベンゼン	4.7	4.8
トルエン	3.8	4
キシレン類	1.2	1.1
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> (excl. BTX)	8.4	7.9
C <sub>10</sub> +	18.1	23
コークス形成		
反応器 (g コークス/時)	0.6	0.8

## 【0039】

複合ゼオライト触媒、その作製方法、それを用いたキシレン作製方法、及びそれを使用したキシレンを作製系の様々な態様が記載されており、係る態様は、様々な他の態様と関連して利用され得ると、理解するべきではない。

## 【0040】

第1の態様では、本開示は、原油をアップグレードするためのプロセスを提供する。そのプロセスは、原油流を水素流と混合して原油と水素との混合物を得ることを含む。さらに、そのプロセスは、原油と水素との混合物を、300～450 の温度及び30～200 パールの圧力で作動する水素化処理反応器に通すことを含む。水素化処理反応器は、原油と水素との混合物を脱硫及び脱金属して水素化処理された混合物を生成する水素化処理触媒を含む。さらに、そのプロセスは、水素化処理された混合物を分離ユニットに通して

、水素化处理された混合物を低沸点留分と高沸点留分とに分離することを含む。高沸点留分は、芳香族の濃度がより高く、低沸点留分よりも沸点が高い。高沸点留分は、少なくとも500の沸点を有する。その方法は、700～900の温度で作動する蒸気分解炉において低沸点留分を熱分解して、オレフィン及び芳香族を含む分解流出物を得ることをさらに含む。最後に、そのプロセスは、水素化处理反応器の上流で原油と水素との混合物と混合して原油のさらなるアップグレードを容易にするために、高沸点留分を再循環させることを含む。

【0041】

第2の態様では、本開示は、第1の態様のプロセスを提供し、そこでは、分離ユニットは、フラッシュ容器と、フラッシュ容器の下流にある蒸留容器とを含む。

10

【0042】

第3の態様では、本開示は、第1または第2の態様のプロセスを提供し、そこでは、セパレータユニットによる分離は、水素化处理された混合物を、第1の低沸点留分と第1の高沸点留分とに分離するフラッシュ容器を含む。第1の低沸点留分は350未満の沸点範囲を有し、第1の高沸点留分は350を超える沸点範囲を有する。セパレータユニットによる分離はまた、第1の高沸点留分を第2の低沸点留分と高沸点留分とに分離する蒸留容器も含む。第2の低沸点留分は350超～500未満の沸点範囲を有し、高沸点留分は500超の沸点範囲を有する。

【0043】

第4の態様では、本開示は、第3の態様のプロセスを提供し、そのプロセスは、第1の低沸点留分と第2の低沸点留分とを組み合わせることで低沸点留分を得ることをさらに含む。

20

【0044】

第5の態様では、本開示は、第1から第4の態様のいずれかのプロセスを提供し、そのプロセスは、水素流と混合する前に、原油を少なくとも300の温度に予熱することをさらに含む。

【0045】

第6の態様では、本開示は、第1から第5の態様のいずれかのプロセスを提供し、水素化处理触媒は、少なくとも1つの第8族金属、少なくとも1つの第6族金属、またはそれらの組み合わせを含む。

【0046】

30

第7の態様では、本開示は、第6の態様のプロセスを提供し、水素化处理触媒はCo及びNiを含む。

【0047】

第8の態様では、本開示は、第1～第7の態様のいずれかのプロセスを提供し、水素化处理触媒は担体材料上に担持されたMo及びWを含む。

【0048】

第9の態様では、本開示は、第1から第8の態様のいずれかのプロセスを提供し、担体材料はアルミナを含む。

【0049】

第10の態様では、本開示は、第1～第9の態様のいずれかのプロセスを提供し、原油流は25°～50°のAPI比重(°)を有する。

40

【0050】

第11の態様では、本開示は、第1～第10の態様のいずれかの方法を提供し、水素流は水素及び再循環水素を含む。

【0051】

第12の態様では、本開示は、第1から第11の態様のいずれかのプロセスを提供し、水素化处理反応器は複数の触媒層を含む。

【0052】

第13の態様では、本開示は、第1～第12の態様のいずれかのプロセスを提供し、水素化处理反応器の液空間速度(LHSV)は0.1～2.0h<sup>-1</sup>である。

50

## 【 0 0 5 3 】

第 1 4 の態様では、本開示は、第 1 ～ 第 1 3 の態様のいずれかのプロセスを提供し、蒸気分解炉は、対流セクションと、対流セクションの下流にある熱分解セクションとを含む。

## 【 0 0 5 4 】

第 1 5 の態様では、本開示は、第 1 4 の態様のプロセスを提供し、対流セクションは 0 . 3 : 1 ～ 2 : 0 . 1 の蒸気対軽質留分比を有する。

## 【 0 0 5 5 】

第 1 6 の態様では、本開示は、第 1 4 または第 1 5 の態様のプロセスを提供し、対流セクションは 0 . 0 5 ～ 2 秒の反応滞留時間を可能にする。

10

## 【 0 0 5 6 】

第 1 7 の態様では、本開示は、第 1 から第 1 6 のいずれかのプロセスを提供し、分解流出物の芳香族はベンゼン、トルエン、及びキシレンのうちの 1 つ以上を含む。

## 【 0 0 5 7 】

第 1 8 の態様では、本開示は、第 1 から第 1 7 の態様のいずれかのプロセスを提供し、そのプロセスは、分解流出物を 2 0 0 未満の温度に冷却することをさらに含む。

## 【 0 0 5 8 】

第 1 9 の態様では、本開示は、第 1 から第 1 8 のいずれかの態様のプロセスを提供し、そのプロセスは、分解流出物を、気液セパレータ、油液セパレータ、またはそれらの組み合わせに送達することをさらに含む。

20

## 【 0 0 5 9 】

第 2 0 の態様では、本開示は、第 1 ～ 第 1 9 の態様のいずれかのプロセスを提供し、そのプロセスは、精留塔において分解流出物からオレフィンを分離することをさらに含む。

## 【 0 0 6 0 】

特許請求された主題の主旨及び範囲から逸脱することなく、記載された実施形態に種々の変更及び変形がなされ得ることは、当業者には明らかであるはずである。而して、様々な記載した実施形態の変形及び変更が、添付の特許請求の範囲及びそれらの等価物の範囲に含まれる場合には、本明細書は、係る実施形態の変形及び変更を包含するものである。

## 【 0 0 6 1 】

本開示全体にわたって範囲が提供される。範囲に包含される各離散値も含まれることが想定される。さらに、明白に開示された範囲に包含される各離散値によって形成され得る範囲は、等しく想定される。

30

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

実施形態 1

原油をアップグレードするプロセスであって、

原油流を水素流と混合して原油と水素との混合物を得ることと、

前記原油と水素との混合物を、3 0 0 ～ 4 5 0 の温度及び 3 0 ～ 2 0 0 バールの圧力で作動する水素化処理反応器に通すことであって、前記水素化処理反応器は、前記原油と水素との混合物を脱硫及び脱金属して水素化処理された混合物を生成する水素化処理触媒を含む、前記水素化処理反応器に通すことと、

40

前記水素化処理された混合物を分離ユニットに通して、前記水素化処理された混合物を低沸点留分と高沸点留分とに分離することであって、前記高沸点留分は芳香族の濃度がより高く、沸点が前記低沸点留分よりも高く、前記高沸点留分は少なくとも 5 0 0 の沸点を有する、前記低沸点留分と前記高沸点留分とに分離することと、

7 0 0 ～ 9 0 0 の温度で作動する蒸気分解炉において前記低沸点留分を熱分解して、オレフィン及び芳香族を含む分解流出物を得ることと、

前記水素化処理反応器の上流で前記原油と水素との混合物と混合して前記原油のさらなるアップグレードを容易にするために、前記高沸点留分を再循環させることと、を含むプロセス。

実施形態 2

50

前記分離ユニットが、フラッシュ容器と、前記フラッシュ容器の下流にある蒸留容器とを含む、実施形態 1 に記載のプロセス。

#### 実施形態 3

前記セパレータユニットによる分離が、

前記水素化処理された混合物を、第 1 の低沸点留分と第 1 の高沸点留分とに分離するフラッシュ容器であって、前記第 1 の低沸点留分は 350 未満の沸点範囲を有し、前記第 1 の高沸点留分は 350 を超える沸点範囲を有する、前記フラッシュ容器と、

前記第 1 の高沸点留分を第 2 の低沸点留分と前記高沸点留分とに分離する蒸留容器であって、前記第 2 の低沸点留分は 350 超～500 未満の沸点範囲を有し、前記高沸点留分は 500 超の沸点範囲を有する、前記蒸留容器と、  
を含む、実施形態 1 または 2 に記載のプロセス。

10

#### 実施形態 4

前記第 1 の低沸点留分と前記第 2 の低沸点留分とを組み合わせる前記低沸点留分を得ることをさらに含む、実施形態 3 に記載のプロセス。

#### 実施形態 5

前記水素流と混合する前に、前記原油を少なくとも 300 の温度に予熱することをさらに含む、実施形態 1～4 のいずれかに記載のプロセス。

#### 実施形態 6

前記水素化処理触媒が、少なくとも 1 つの第 8 族金属、少なくとも 1 つの第 6 族金属、またはそれらの組み合わせを含む、実施形態 1～5 のいずれかに記載のプロセス。

20

#### 実施形態 7

水素化処理触媒が、Co 及び Ni を含む、実施形態 7 に記載のプロセス。

#### 実施形態 8

前記水素化処理触媒が、担体材料上に担持された Mo 及び W を含む、実施形態 1～7 のいずれかに記載のプロセス。

#### 実施形態 9

前記担体材料が、アルミナを含む、実施形態 1～8 のいずれかに記載のプロセス。

#### 実施形態 10

前記原油流が、25°～50°のAPI比重(°)を有する、実施形態 1～9 のいずれかに記載のプロセス。

30

#### 実施形態 11

前記水素流が、水素及び再循環水素を含む、実施形態 1～10 のいずれかに記載のプロセス。

#### 実施形態 12

前記水素化処理反応器が、複数の触媒層を含む、実施形態 1～11 のいずれかに記載のプロセス。

#### 実施形態 13

前記水素化処理反応器の液空間速度(LHSV)が、0.1～2.0 h<sup>-1</sup>である、実施形態 1～12 のいずれかに記載のプロセス。

#### 実施形態 14

前記蒸気分解炉が、対流セクションと、前記対流セクションの下流にある熱分解セクションとを含む、実施形態 1～13 のいずれかに記載のプロセス。

40

#### 実施形態 15

前記対流セクションが、0.3:1～2:0.1の蒸気対軽質留分比を有する、実施形態 14 に記載のプロセス。

#### 実施形態 16

前記対流セクションが、0.05～2秒の反応滞留時間を可能にする、実施形態 14 または 15 に記載のプロセス。

#### 実施形態 17

前記分解流出物の芳香族が、ベンゼン、トルエン、及びキシレンのうちの 1 つ以上を含

50



む、実施形態 1 ～ 1 6 のいずれかに記載のプロセス。

#### 実施形態 1 8

前記分解流出物を 2 0 0 未満の温度に冷却することをさらに含む、実施形態 1 ～ 1 7 のいずれかに記載のプロセス。

#### 実施形態 1 9

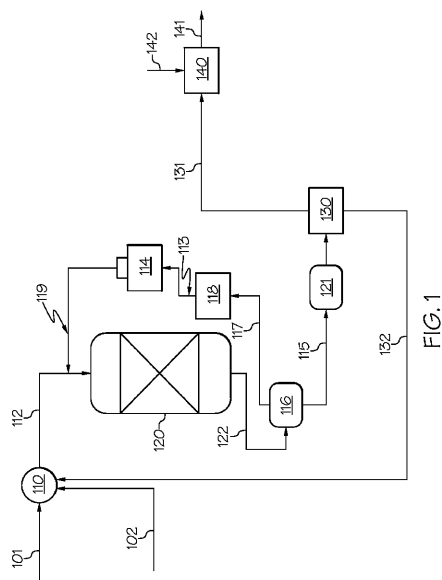
前記分解流出物を気液セパレータ、油液セパレータ、またはそれらの組み合わせに送達することをさらに含む、実施形態 1 ～ 1 8 のいずれかに記載のプロセス。

#### 実施形態 2 0

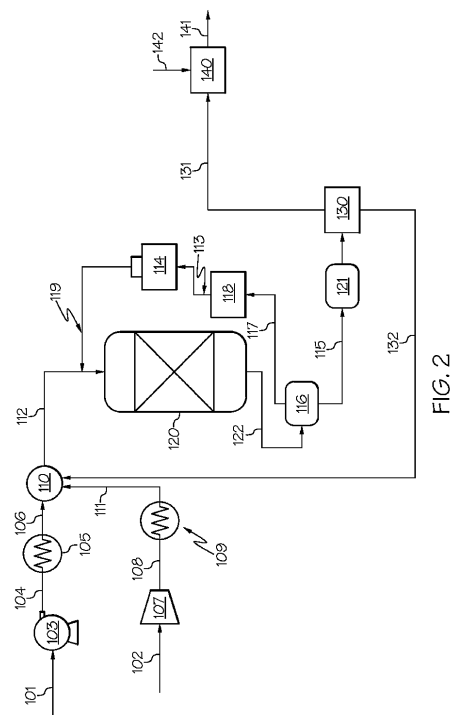
精留塔において前記分解流出物からオレフィンを分離することをさらに含む、実施形態 1 ～ 1 9 のいずれかに記載のプロセス。

10

【 図 1 】



【 図 2 】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	4/04 (2006.01)	C 0 7 C	4/04
B 0 1 J	23/883 (2006.01)	B 0 1 J	23/883 M
C 1 0 G	45/06 (2006.01)	C 1 0 G	45/06 Z

(72)発明者 ディン, リエンホイ  
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ  
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 アル - サイエド, エッサム  
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ  
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 アル - ヤミ, ドゥハイマン ユー  
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ  
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 ブラン, アブデヌール  
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ  
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 バレステロス, アルベルト ロサノ  
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ  
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 アッバ, イブラヒム  
 サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ  
 サウジ アラビアン オイル カンパニー

審査官 森 健一

(56)参考文献 特表 2 0 1 5 - 5 1 4 8 2 8 ( J P , A )  
 特表 2 0 1 5 - 5 1 1 6 5 5 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 1 5 / 1 2 8 0 4 0 ( W O , A 1 )  
 米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 0 9 0 0 1 8 ( U S , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)  
 C 1 0 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0