

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成20年1月31日(2008.1.31)

【公表番号】特表2007-514841(P2007-514841A)

【公表日】平成19年6月7日(2007.6.7)

【年通号数】公開・登録公報2007-021

【出願番号】特願2006-545471(P2006-545471)

【国際特許分類】

C 1 0 G 65/04 (2006.01)

C 2 2 C 27/02 (2006.01)

B 0 1 J 35/10 (2006.01)

B 0 1 J 23/22 (2006.01)

B 0 1 J 23/28 (2006.01)

B 0 1 J 27/224 (2006.01)

C 1 0 G 45/04 (2006.01)

【F I】

C 1 0 G 65/04

C 2 2 C 27/02 1 0 1 Z

B 0 1 J 35/10 3 0 1 A

B 0 1 J 23/22 M

B 0 1 J 23/28 M

B 0 1 J 27/224 M

C 1 0 G 45/04 Z

C 1 0 G 45/04 A

【手続補正書】

【提出日】平成19年12月4日(2007.12.4)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

全酸価(ＴＡＮ)(ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定)が０．３以上である原油原料を第一温度で及び引き続き第二温度で１種以上の触媒と接触させて、２５、０．１０１ＭＰaにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び

第一接触温度が第二接触温度よりも３０以上低く、かつ原油生成物のＴＡＮが原油原料のＴＡＮに対し９０％以下となるように、温度、圧力、原油原料流、又はそれらの組合わせからなる接触条件を制御する工程、  
を含む原油生成物の製造方法。

【請求項 2】

少なくとも１種の触媒が、周期表第５欄の１種以上の金属及び／又は周期表第５欄の１種以上の金属の１種以上の化合物を含む請求項１に記載の方法。

【請求項 3】

全酸価(ＴＡＮ)(ＡＳＴＭ法Ｄ６６４で測定)が０．１以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種はバナジウム、バナジウムの１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む塊状金属又は担持された触媒である１種以上の触媒と接触させて、２５、０．１０１ＭＰaにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び

接触温度が 200 以上であり、かつ原油生成物の T A N が原油原料の T A N に対し 90 % 以下となるように、温度、圧力、原油原料流、又はそれらの組合わせからなる接触条件を制御する工程、  
を含む原油生成物の製造方法。

【請求項 4】

原油生成物の T A N が、原油生成物の T A N に対し 50 % 以下、又は 10 % 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

原油生成物の T A N が、原油原料の T A N に対し 1 ~ 80 %、20 ~ 70 %、30 ~ 60 %、又は 40 ~ 50 % の範囲である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

原油生成物の T A N が、0.001 ~ 0.5、0.01 ~ 0.2、又は 0.05 ~ 0.1 の範囲である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

原油原料の T A N が 0.3 ~ 20、0.4 ~ 10、又は 0.5 ~ 5 の範囲である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

少なくとも 1 種の触媒が、周期表第 6 ~ 10 欄の 1 種以上の金属及び / 又は周期表第 6 ~ 10 欄の 1 種以上の金属の 1 種以上の化合物を含む請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも 1 種の触媒が、周期表第 15 欄の 1 種以上の元素及び / 又は周期表第 15 欄の 1 種以上の元素の 1 種以上の化合物を含む請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

少なくとも 1 種の触媒は、中央値細孔径が 60 以上、90 以上、180 以上、又は 230 以上である細孔サイズ分布 ( A S T M 法 D 4 2 8 2 で測定 ) を有する請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

少なくとも 1 種の触媒の細孔サイズ分布は、該分布での全細孔数の 60 % 以上が中央値細孔径の 70 以内、45 以内、35 以内、又は 25 以内の細孔径を有するような分布である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

原油原料が、沖合設備上にあるか又は該設備に連結した接触帯中で接触する請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

接触工程が水素源、不活性ガス、又はそれらの混合物を含んだガスの存在下で原油原料を接触させる工程を含む請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

原油生成物を、原油原料と同じか又は異なる原油と組合わせてブレンドを形成する工程を更に含む請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記原油生成物又はブレンドを処理して、輸送用燃料、加熱用燃料、潤滑剤又は化学薬品を製造する工程を更に含む請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

処理工程が、原油生成物又はブレンドを 1 種以上の蒸留物フラクションに蒸留する工程を含む請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

処理工程が水素化処理工程を含む請求項 15 又は 16 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 1 】

また本発明は、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ金属塩、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含み、有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量（ASTM法D1318で測定）が原油原料1g当たり0.00001g以上である原油原料を、触媒の少なくとも1種はバナジウム、バナジウムの1種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む1種以上の触媒と接触させて、25、0.101MPaにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し90%以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 2 】

また本発明は、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ金属塩、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量（ASTM法D1318で測定）が原油原料1g当たり0.00001g以上である原油を、触媒の少なくとも1種は、中央値細孔径が90～180の範囲であり、かつ全細孔数の60%以上が中央値細孔径の45以内の細孔径を有する細孔サイズ分布（ASTM法D4282で測定）を示す1種以上の触媒と接触させて、25、0.101MPaにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し90%以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 4 】

また本発明は、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ金属塩、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量（ASTM法D1318で測定）が原油原料1g当たり0.00001g以上である原油原料を、触媒の少なくとも1種は、中央値細孔径が180以上である細孔サイズ分布（ASTM法D4282で測定）を有し、該細孔サイズ分布の触媒は周期表第6欄の1種以上の金属、周期表第6欄の1種以上の金属の1種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む1種以上の触媒と接触させて、25、0.101MPaにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し90%以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 5 】

また本発明は、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ金属塩、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量（ASTM法D1318で測定）が原油原料1g当たり0.00001g以上である原油原料を、触媒の少なくとも1種は、中央値細孔径が230以上である細孔サイズ分布（ASTM法D4282で測定）を有し、該細孔サイズ分布の触媒は周期表第6欄の1種以上の金属、周期表第6欄の1種以上の金属の1種以上の化合物、又はそれらの混合物を含む1種以上の触媒と接触させて、25、0.101MPaにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し90%以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 7 】

また本発明は、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ金属塩、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量（ASTM法D1318で測定）が原油原料1g当たり0.00001g以上である原油原料を、触媒の少なくとも1種は、中央値細孔径が90以上である細孔サイズ分布（ASTM法D4282で測定）を有し、該細孔サイズ分布の触媒は触媒1g当たりモリブデン、1種以上のモリブデン化合物又はそれらの混合物を、モリブデンの重量として計算して、0.0001～0.3g含有する1種以上の触媒と接触させて、25、0.101MPaにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し90%以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 9 】

また本発明は、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ金属塩、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量（ASTM法D1318で測定）が原油原料1g当たり0.00001g以上である原油原料を、触媒の少なくとも1種は、(a)周期表第6欄の1種以上の金属、周期表第6欄の1種以上の金属の1種以上の化合物、又はそれらの混合物及び(b)周期表第10欄の1種以上の金属、周期表第10欄の1種以上の金属の1種以上の化合物、又はそれらの混合物を合計第10欄金属対合計第6欄金属のモル比で1～10の範囲で含む1種以上の触媒と接触させて、25、0.101MPaにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し90%以下となるよ

うに、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

また本発明は、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ金属塩、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量（ASTM法D1318で測定）が原油原料1g当たり0.00001g以上である原油原料を、（a）周期表第6欄の1種以上の金属、周期表第6欄の1種以上の金属の1種以上の化合物、又はそれらの混合物を、第一触媒1g当たり、金属の重量として計算して、0.0001～0.06g含有する第一触媒及び（b）周期表第6欄の1種以上の金属、周期表第6欄の1種以上の金属の1種以上の化合物、又はそれらの混合物を第二触媒1g当たり、金属の重量として計算して、0.02g以上含有する1種以上の触媒と接触させて、25、0.101MPaにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し90%以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

また本発明は、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ金属塩、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量（ASTM法D1318で測定）が原油原料1g当たり0.00001g以上である原油原料を、触媒の少なくとも1種は、周期表第6欄の1種以上の金属、周期表第6欄の1種以上の金属の1種以上の化合物、又はそれらの混合物を触媒1g当たり、金属の重量として計算して、0.001g以上含有する1種以上の触媒と接触させて、25、0.101MPaにおいて液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び接触帯での液体の時間当たり空間速度が $10\text{ h}^{-1}$ を超えると共に、原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し90%以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

また本発明は、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ金属塩、1種以上の有機酸の1種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量（ASTM法D1318で測定）が原油原料1g当たり0.00001g以上で残留物含有量（ASTM法D5307で測定）が原油原料1g当たり0.1g以上である原油原料を、触媒の少なくとも1種は、周期表第6欄の1種以上の金属、周期表第6欄の1種以上の金属の1種以上の化合物、又はそれら

の混合物を含有する１種以上の触媒と接触させて、 $25^\circ\text{C}$ 、 $0.101\text{ MPa}$ において液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し $90\%$ 以下で原油生成物の残留物含有量が原油原料の残留物含有量に対し $70\sim 130\%$ となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【手続補正１１】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 $0058$

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 $0058$ 】

また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量（ＡＳＴＭ法 $D1318$ で測定）が原油原料 $1\text{ g}$ 当たり $0.0001\text{ g}$ 以上で真空ガス油（ＶＧＯ）含有量（ＡＳＴＭ法 $D5307$ で測定）が原油原料 $1\text{ g}$ 当たり $0.1\text{ g}$ 以上である原油原料 $1\text{ g}$ 当たり $0.00002\text{ g}$ 以上である原油原料を、触媒の少なくとも１種は、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物を含有する１種以上の触媒と接触させて、 $25^\circ\text{C}$ 、 $0.101\text{ MPa}$ において液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し $90\%$ 以下で原油生成物のＶＧＯ含有量が原油原料のＶＧＯ含有量に対し $70\sim 130\%$ となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【手続補正１２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 $0060$

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 $0060$ 】

また本発明は、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ金属塩、１種以上の有機酸の１種以上のアルカリ土類金属塩、又はそれらの混合物を含有すると共に、有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量（ＡＳＴＭ法 $D1318$ で測定）が原油原料 $1\text{ g}$ 当たり $0.00001\text{ g}$ 以上である原油原料を１種以上の触媒と接触させて、 $25^\circ\text{C}$ 、 $0.101\text{ MPa}$ において液体混合物である原油生成物を含む全生成物を製造する工程であって、触媒の少なくとも１種は支持体を、周期表第６欄の１種以上の金属、周期表第６欄の１種以上の金属の１種以上の化合物、又はそれらの混合物と組合わせて触媒前駆体とし、次いでこれを１種以上の硫黄含有化合物の存在下に $400^\circ\text{C}$ 未満の温度で加熱して触媒を形成することにより得られる該工程、及び原油生成物の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が原油原料の有機酸金属塩中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量に対し $90\%$ 以下となるように、接触条件を制御する工程を含む原油生成物の製造方法も提供する。

【手続補正１３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 $0068$

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 $0068$ 】

また本発明は、それぞれ組成物 $1\text{ g}$ 当たり、硫黄を $0.001\text{ g}$ 以上（ＡＳＴＭ法 $D4$

294で測定)、残留物を0.2g以上(ASTM法D5307で測定)含有すると共に、MCR含有量(ASTM法D4530で測定)対C<sub>5</sub>アスファルテン含有量(ASTM法D2007で測定)の重量比が1.5以上でTANが0.5以下(ASTM法D664で測定)である原油組成物も提供する。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

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

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0120

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0120】

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

。