

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-514929

(P2017-514929A)

(43) 公表日 平成29年6月8日(2017.6.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 95/00 (2006.01)</b>	CO8L 95/00	4J002
<b>CO8K 5/01 (2006.01)</b>	CO8K 5/01	
<b>CO8K 3/08 (2006.01)</b>	CO8K 3/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-555821 (P2016-555821)	(71) 出願人	510063177 トタル ラフィナージュ シミ フランス国 92400 クルブヴォア ラ デファンス 6 プラス ジャン ミ リエ 2
(86) (22) 出願日	平成27年3月24日 (2015.3.24)	(74) 代理人	100092277 弁理士 越場 隆
(85) 翻訳文提出日	平成28年9月6日 (2016.9.6)	(74) 代理人	100155446 弁理士 越場 洋
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/056229	(72) 発明者	ボリエ, クリストフ フランス国 69003 リヨン リュ ジュール ベルヌ 15
(87) 国際公開番号	W02015/144689	(72) 発明者	ヴァンドレル, グロリア フランス国 76600 ル アーブル リュ ド ラ ボールドネ 24 最終頁に続く
(87) 国際公開日	平成27年10月1日 (2015.10.1)		
(31) 優先権主張番号	1452614		
(32) 優先日	平成26年3月27日 (2014.3.27)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

(54) 【発明の名称】 スラリー残渣を含むピチューメンを製造するためのピチューメンベースの組成物

## (57) 【要約】

本発明は、少なくとも (a) 70 ~ 99 重量% の 25 での針入度が  $220 \times 10^{-1} \text{ mm}$  以下で、軟化点が 35 以上である少なくとも一種のピチューメンベースと、(b) 1 ~ 30 重量% の 25 での針入度が  $50 \times 10^{-1} \text{ mm}$  以下で、軟化点が 50 以上であるスラリー相水素化プロセスで得られる少なくとも 1 種のスラリー残渣とを含むピチューメンベースの組成物に関するものである。本発明によって減圧蒸留の最終スラリー残渣のグレードを上げて、道路工事用ピチューメン製造で使用できるようになる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも下記の (a) と (b) を含むピチュームベースの組成物：

(a) 70 ~ 99 重量%の、25 での針入度が  $220 \times 10^{-1}$  mm 以下で、軟化点が 35 以上である少なくとも一種のピチューメンベース、

(b) 1 ~ 30 重量%の、25 での針入度が  $50 \times 10^{-1}$  mm 以下で、軟化点が 50 以上であるスラリー相水素化プロセスで得られる少なくとも一種のスラリー残渣。

## 【請求項 2】

(a) で定義のピチューメンベースの少なくとも 75 ~ 99 重量%と、(b) で定義の少なくとも一種のスラリー残渣の 1 ~ 25 重量%とを含む請求項 1 に記載のピチューメンベースの組成物。

10

## 【請求項 3】

(a) で定義のピチューメンベースの少なくとも 85 ~ 99 重量%と、(b) で定義の少なくとも一種のスラリー残渣の 1 ~ 15 重量%とを含む請求項 1 に記載のピチューメンベースの組成物。

## 【請求項 4】

触媒粒子の含有量が 0 ~ 3 重量%である少なくとも一種のスラリー残渣を 1 ~ 30 重量%、例えば 1 ~ 25 重量%含む請求項 1 または 2 に記載のピチューメンベースの組成物。

## 【請求項 5】

触媒粒子の含有量が 0 ~ 5 重量%である少なくとも一種のスラリー残渣を 1 ~ 15 重量%含む請求項 3 に記載のピチューメンベースの組成物。

20

## 【請求項 6】

(a) で定義のピチューメンベースが原油の常圧蒸留および/または減圧蒸留からのベースである請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のピチューメンベースの組成物。

## 【請求項 7】

(b) で定義の少なくとも一種のスラリー残渣が、H/C 比が少なくとも 0.25 である原料のスラリー相水素化転化プロセスで得られ、このスラリー相水素化転化プロセスが 400 ~ 500 の温度で、90 ~ 250 パールの水素圧下で、0.05 ~ 1.5 h<sup>-1</sup> の V/V/H で、少なくとも一つの金属を含む触媒を特にその前駆体の形で添加し、上記原料中に分散させて実施したものである請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のピチューメンベースの組成物。

30

## 【請求項 8】

(a) で定義の少なくとも一種のピチューメンベースの 25 での針入度が  $5 \times 10^{-1}$  mm ~  $220 \times 10^{-1}$  mm、例えば  $10 \times 10^{-1}$  mm ~  $100 \times 10^{-1}$  mm または  $35 \times 10^{-1}$  mm ~  $100 \times 10^{-1}$  mm である請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のピチューメンベースの組成物。

## 【請求項 9】

(a) で定義の少なくとも一種のピチューメンベースの軟化点が 43 以上、例えば 50 以上である請求項 1 または 2 に記載のピチューメンベースの組成物。

## 【請求項 10】

スラリー反応器でのスラリー相水素化プロセスで得られた残渣の道路工事用ピチューメンのピチューメンベースとしての使用。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はピチューメン (ピチューム、bitumes) に関するものであり、特に、道路工事や土木工事用ピチューメンに関するものである。

本発明は、第 1 ピチューメンベース (first bitumen base) と、スラリー相水素化プロセス (slurry-phase hydroconversion process) の残渣である第 2 ベース (second base) とから成るピチューメンベースで作られる組成物に関するものである。

50

本発明のさらに他の対象は、スラリー相水素化プロセス残渣のビチューメンでの使用にある。

【背景技術】

【0002】

ビチューメンは道路建設や土木工学の分野で使用される主たる炭化水素成分である。ビチューメン (bitumen) とは複数の「ビチューメンベース (bitumen bases)」の混合物と定義できる。ビチューメンベースの組成物は2つ以上のビチューメンベースを混合して形成される。ビチューメンはビチューメンベースの組成物を用いて形成できる。また、このビチューメンはビチューメンベースで形成された2つまたはそれ以上の組成物を混合して得ることもできる。

10

【0003】

一般に、「ビチューメンベース」を作るにはビチューメン製造用にビチューメンベースの生産能力に応じて均質化 (homologated) した原油または粗油 (フランス語で「ビチューム用ブルー」、bruts dits "a bitumes") を選択する。この「ビチューメンベース」を生産できるのは原油のわずか10%以下である。

【0004】

このビチューメンベースは一般に原油の減圧蒸留および/または常圧蒸留で生じる残渣から得られる。ビチューメン製造用の均質化 (homologated) した原油の主たる選択基準は以下のものである：

(1) 原油から得られるビチューメンベースの技術的特徴 (針入度 (penetrability)、粘度、軟化点等)

20

(2) 精製プラントの妥当性 (appropriateness)、特に減圧蒸留のカット温度に対する収率

【0005】

ビチューメン製造用に均質化した原油からビチューメンを生産する際には所定時間内で上記の特定基準に合うように原油精製プラントを運転する必要があるが、そうすると運用コストが増加してしまう。

【0006】

安価に入手可能なビチューメンベースを得るという目的で、ビスブレーキングプロセスからの残基をビチューメンベースとして使用することも公知である。しかし、このビスブレーキング残基の性質上、望ましい生成物にすることはできない。すなわち、ビスブレーキング残基を組み込んでも、ビチューメンの特性は改善しないことが分かっている。

30

【0007】

さらに、Nova Husky Research Corporation社の特許文献1 (米国特許第4,904,305号明細書) に記載の「H-オイル」として知られるプロセスの水素化分解工程からの残基をビチューメンベースとして使用することもできる。この残渣から得られる生成物は中間製品 (非最終製品) で、この非最終製品をビチューメンバインダーのストリップングを阻止する役目のある添加剤としてビチューメンに入れることができる。しかし、硬度および粘度に対しては特別な性能はない。換言すれば、この残渣から得られた生成物は本発明で定義するビチューメンベースではない。

40

【0008】

道路建設や土木工学の分野で使用できるようにするためには、ビチューメンが特定の物理化学的特性を有していなければならない。最も重要な特性の1つは使用温度でのビチューメンの「硬さ、硬度」である。この硬度は交通によって生じる「わだち (ruts)」の形成を防ぐのに十分な硬度でなければならない。他の非常に重要な特性はビチューメンの「粘度」である。施工時に塗布・施工ができ、しかも、煙の発生が少ないようにするためにビチューメンは可能最低温度で十分な流動性を有していなければならない。従って、ビチューメンベースを使用するには室温でビチューメンの硬度が十分に高く、溶融状態時に粘度が低いという両方の特性を併せて有する必要がある。

【0009】

50

ビチューメンの硬度の調整には下記の高価なプロセスが使用されている。

(1) ビチューメン製造用に均質化した原油を常圧蒸留した後に、カット温度を上昇させるか、低圧力で運転することで残渣を減圧蒸留し、軽質留分を除去する。しかし、この方法は必ずしも十分に効果的ではなく、軽質留分から重質留分を完全に無くすることはできない。

【0010】

(2) ビチューメンを硬くするための第2の手段はビチューメンをブロイング (blowing) することである。この方法ではブロイングプラント (blowing plant) で、硬化すべきビチューメン中に空気流および/または酸素流を通過させてブローンビチューメン (blown bitumens) にする。この操作は酸化触媒、例えばポリリン酸の存在下で行うことができる。ブロイングは一般に高温、例えば200～300 で、比較的長期間、一般には30分～2時間間、連続的またはバッチで行われる。しかし、このブロイングプロセスには下記a)、b)のような多くの欠点がある。

10

【0011】

a) ブローンビチューメンを生産するためには、その目的のために特別に設けたブロイングプラントが必要になる。

b) 所定温度でのブローンビチューメンの粘度はブローン前のビチューメン粘度より高いため、塗布・施工する時には同じタイプの非ブローンビチューメンより高い温度に加熱する必要がある。そうするとエネルギーコストが増加し、施工装置に追加の保護装置を設ける必要がある。

20

【0012】

(3) ビチューメンを硬くするための第3の手段はポリマーを追加することである。このポリマーはビチューメンの凝集性と弾性特性を改善する。これらの特性によって使用温度が大幅に改善されるが、加熱状態でビチューメン組成物にポリマーを添加するとビチューメン組成物の粘度が増加するため、舗装で使用できるようにするためにはポリマーを添加したビチューメンを同じタイプのポリマーを含まないビチューメンより高い施工温度まで加熱する必要がある。

【0013】

水素変換プロセスの残渣の価値を上げる上記以外の方法も当業者には公知である。すなわち、スラリー相での水素変換プロセスの残渣 (スラリー残渣、slurry residueとよばれる) をガス化プロセスに通して水素を生成させ、一定の金属 (ニッケル、バナジウム、源流中に含まれるその他の全ての金属) を回収する方法で水素変換プロセスの残渣の価値を上げる方法が当業者に公知である。しかし、この処理を行った残基の経済的価値はゼロまたはマイナスである。

30

【0014】

残渣をペレット (顆粒) の形で固体燃料として回収することもできる。しかし、この固体燃料の価値は低く、石油コークスの価値以下である。さらに、ペレット燃焼時にフィラメントが形成されるため、この方法で得られるペレットの品質は良いものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0015】

【特許文献1】米国特許第4,904,305号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

従って、硬度および粘度において有利な特性を有するビチューメンベースの組成物を低コストで利用可能にするというニーズがある。

【0017】

本発明者は、スラリー相水素化プロセスからの残渣をビチューメンベースとして組み入れることによって、そのビチューメンベースから作ったビチューメン組成物、特に道路舗

50

装用ピチューメン組成物の粘度が改善されるということ偶然に発見した。この改善によってピチューメンをより低い温度で塗布・施工でき、従って、煙（フューム）の形成を回避でき、施工装置にエネルギーを消費する追加の保護装置を使用する必要が無い、という利点が得られる。

【0018】

さらに、上記スラリー残渣をピチューメンベースとして組み込むことによって、ピチューメンベースから作られる組成物に有利な2つの所望特性である硬度特性および粘度特性を得ることが可能になる。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は、従来のピチューメンベース（スラリー残渣を除く）にスラリー残渣を混合したもので成るピチューメンベースの組成物を提供する。

本発明は、少なくとも下記の（a）と（b）を含むピチューメンベースの組成物を提供する：

（a）70～99重量%の、25 $\mu$ mでの針入度が $220 \times 10^{-1}$ mm以下で、軟化点が35 $\mu$ m以上である少なくとも一種のピチューメンベース、

（b）1～30重量%の、25 $\mu$ mでの針入度が $50 \times 10^{-1}$ mm以下で、軟化点が50 $\mu$ m以上であるスラリー相水素化プロセスで得られる少なくとも一種のスラリー残渣。

【発明を実施するための形態】

【0020】

理解を容易にするために、以下の用語を定義する。

「ピチューメンベース」または「ベース」：

この用語は本発明では精製工程（常圧蒸留、減圧蒸留等）から得られる生成物を意味する。複数のピチューメンベースを混合してピチューメンを形成するという意味で、これは非最終製品である。

【0021】

ピチューメンベースは一般に原油、特にピチューメンを製造するために均質化された原油の精製で製造できる。すなわち、炉中で原油を300 $\mu$ mに加熱して一部を気化させ、常圧蒸留塔に移して異なる画分に分離し、軽質物は気化させ、重質物（大気圧残基）を塔底に残す。この重質物を第2熱交換器を通過させてから減圧蒸留塔で処理する。最後に、この減圧蒸留塔の底部からピチューメンベースを回収する。このピチューメンベースは例えば減圧蒸留の560 $\mu$ mのカットに対応する。

【0022】

さらに追加の処理（ブローイング、脱硫等）を使用してピチューメンベースの特性を調整することもできる。

【0023】

一般に、減圧蒸留後に処理した（または処理しない）複数のピチューメンベースを混合して所望の特性、例えば所望の硬度を有するピチューメンを形成する。

【0024】

「ピチューメンバインダー、bituminous binder」または「ピチューメン、bitumen」：

この用語は複数のピチューメンベースの混合物である完成品を定義する。複数のピチューメンベースを混合することで、使用する特定用途の所望特性を有するピチューメンバインダーにフォーミュレート（配合）にすることができる。

【0025】

道路工事用ピチューメンの分類：

道路工事用ピチューメンはその特性および標準測定方法に応じて以下の6つのグループに分類できる。

（1）カテゴリー1

添加物またはポリマーで変性されていない、いわゆる純粋なピチューメン。これは建設工事および道路工事または道路の舗装・維持で使用される。このカテゴリー1に属するグ

10

20

30

40

50

レードは例えば 25 での針入度 (EN 1426 規格の方法で測定) によって分類される 20/30、35/50、50/70、70/100 および 160/220 のグレード、および、その TBA 軟化点 (EN 1427 規格) によって分類される各々 55-63、50-58、46-54、43-51 および 35-43 である。これらのグレードは例えば標準規格 NF EN 12591 の仕様に従った等級に対応する。グレード X/Y ビチューメンは 25 での針入度が  $X \times 10^{-1}$  から  $Y \times 10^{-1}$  であることを表す。

#### 【0026】

##### (2) カテゴリ 2

これはハードグレードの道路用ビチューメンである。例えば、このカテゴリ 2 のグレードはその 25 での針入度 (EN 1426 規格で測定) が 10/20、15/25 および 5/15 で、軟化点 TBA (EN 1427 規格で測定) がそれぞれ 58~78、55~71、60~76 である。これらのグレードは例えば NF EN 13924 規格に代わる NF EN 12594-1 規格プロジェクトの仕様に対応するビチューメンのグレードである。

10

#### 【0027】

##### (3) カテゴリ 3

これはマルチグレードの道路用ビチューメンである。このカテゴリ 3 のグレードは例えばその 25 での針入度 (EN 1426 規格で測定) が 20/30、35/50、50/70 で、軟化点 TBA (EN 1427 規格で測定) がそれぞれ 54~63、57~66、63~72 である。これらのグレードは例えば規格 NF EN 13924 規格に代わる NF EN 12594-2 規格プロジェクトの仕様に対応するビチューメンのグレードである。

20

#### 【0028】

##### (4) カテゴリ 4

これはポリマーで改質したビチューメンである。このビチューメンは例えば EN 14023 規格を満たすものである。

#### 【0029】

##### (5) カテゴリ 5

これはカチオンエマルジョンのビチューメンバインダーである。このエマルジョンは例えば NF EN 13808 規格の仕様を満たすものである。

30

#### 【0030】

##### (6) カテゴリ 6

これはフラックスまたは流動化ビチューメンである。このビチューメンは例えば EN 15322 規格の仕様を満たすものである。

#### 【0031】

ビチューメンの特性は以下の標準化された方法で測定される。

#### 針入度

針入度 (penetrability) は EN 1426 規格で測定する。この針入度は 25 または 15 に維持ビチューメンのサンプルに直径 1 ミリメートルの正規化された針を 100 グラムの荷重下に 5 秒間押し込んだ時の深さで、1/10 ミリメートルで表される。

40

#### 【0032】

#### 軟化点 (TBA)

環球 (ring and ball) 軟化点 (TBA) は EN 1427 規格で測定する。この環球軟化点はビチューメンの第 2 の基本的特性を表し、内径が 19.8 ミリメートルのリング中に予め注型したビチューメンのディスク (これ自体は規格化された支持体上に配置される) 上に重さ 3.5 グラム、直径 9.5 ミリメートルの小さな鋼球を置き、その全体を最初に 5 の温度に安定化させた水浴中に設置する。ビチューメンリングの下面は支持体の底板の上面から 25.4 mm にあり、これはテスト中にボールが落下する距離に対応する。水浴を攪拌しながら 5 / 分の一定速度で加熱する。環球軟化点 (TBA とよばれる) は球が落下する間に形成されるビチューメンポケットがビチューメンリングの下側 25.4

50

ミリメートルの所に配置した基準プレート（上記）に達した時の温度である。このテストは軟化点が高い程、ピチューメンが硬いことを示す。

【0033】

#### ファイファー浸透指数（IP）

このファイファー浸透指数（Pfeiffer penetration index）はNF EN 12591規格に従った指数で、ピチューメンの温度感受性を示す。このIPはピチューメンの25での針入度と所定TBA値から式を用いて計算され、結果は無次元で表される。

【0034】

#### 脆化点FRASS

この脆化点（Fraass breaking point）（FRASS）はNF EN 12593規格によるもので、低温でのピチューメンの脆弱性を評価するためのものである。最初にピチューメン試料を鋼帯上に均一厚さに広げる。鋼帯を連続的に冷却し、バインダー層が割れるまで繰り返し曲げる。最初の亀裂が現れた温度を脆弱性を表す脆化点として記録する。

【0035】

#### 引火点（Cleveland method、クリーブランド法）

この引火点ではDIN EN ISO 2592規格に従ってクリーブランド開放カップテスト装置を使用して石油製品の引火点（flash point）、発火点（fire point）を求める。この規格は開放カップ引火点が79以上である石油製品（燃料を除く）に適用される。テスト容器の指定されたレベルまで試料を入れる。試料温度を急激に上げた後、引火点に近づてからゆっくりと上げる。特定温度範囲で、テスト容器上で小さな炎を通過させる。火炎が液面上を通過した時に蒸気が発火する最低温度を周囲大気圧の引火点とする。火炎を通過させるテストを継続し、少なくとも5秒間でサンプルが燃焼する発火点を求める。周囲大気圧で求めた引火点、発火点を標準大気圧に補正するために以下の式を使用する。結果はで表される。

【0036】

#### 可溶性

可溶性ではNF EN 12592規格に従ってピチューメン混合物から回収されたもの以外に無機物をほとんど又は全く含まないピチューメンの特定溶媒への溶解度を求める。このテストでは参照溶媒としてトルエンを使用する。ピチューメン試料を溶媒に溶解させ、得られた溶液（溶解したサンプルを含む）を焼結ガラスルツボのガラス粉末層を通して濾過する。不溶物を洗浄した後、乾燥し、秤量する。結果は可溶物の重量パーセントで表す。

【0037】

#### 60での動的粘性率（VD60）

60での動的粘性率（dynamic viscosity）（VD60）はEN 12596規格に準拠して測定する。ここでは減圧毛細管粘度計を用いて0.0036 Pa・s ~ 580, 000 Pa・sの間の60でのピチューメンの動的粘度を求める。一定量の液体が減圧吸引によって減圧度と温度を厳密に制御された条件下で毛細管を流るのに必要な時間を決定する。粘度は流出時間（秒）に粘度計の較正係数を乗じて計算する。結果はPa・sで表す。

【0038】

#### 135での動粘度（VC135）

動粘度（kinematic viscosity）はNF EN 12595規格に従って6 mm<sup>2</sup>/秒 ~ 300, 000 mm<sup>2</sup>/秒の間で、135でピチューメンの動粘度を求める。正確に制御された温度で一定量の液体流が再現可能な較正済み静水圧下に粘度計のガラスキャピラリーを通るのに必要な時間（流通時間）を求める。動粘度は流出時間（秒）に粘度計の較正係数を乗じて算出され、結果はmm<sup>2</sup>/秒で表される。

【0039】

#### RTFOT（「ローリング薄膜オープンテスト」）

このRTFOT（「Rolling Thin Film Oven Test」）法ではEN 12607-1規格

10

20

30

40

50

に準拠して熱および空気の影響による硬化抵抗性をテストするもので、常に更新されるビチューメン薄膜上での熱と空気を組み合わせたの作用を測定することができる。これはコーティングプラントでの混合時にビチューメンに加わる硬化をシミュレートするものである。常に更新されるビチューメン薄膜に一定の空気を絶えず供給しながら一定時間、所定温度の炉中で加熱する。熱と空気による影響を、炉中での加熱前と後で測定したビチューメンフィルム試料の質量変化（パーセンテージで表示）またはビチューメンバインダー特性の変化、例えば針入度（EN 1 4 2 6）の変化、環球軟化点（EN 1 4 2 7）の変化または動的粘性率（EN 1 2 5 9 6）の変化から求める。

【 0 0 4 0 】

#### スラリー相（懸濁状）水素化変換プロセス

このスラリー相（懸濁状）水素化変換プロセス（Slurry-phase (in form of a suspension) hydroconversion process）またはスラリー法が炭化水素の重質留分の水素化に使用されることは当業者に周知である。残渣のスラリー相水素化変換プロセスでは非常に小さい寸法の粒子の形で分散した触媒が用いられ、脂溶性前駆体の場合の寸法は500 μm以下、好ましくは1～20 nm、より好ましくは1～200 nmである。この触媒またはその前駆体は被変換物のフィードと一緒に反応装置の入口から注入され、被変換物のフィードおよび製品と一緒に反応装置中を運ばれた後、反応生成物と一緒に反応装置から取り出される。触媒またはその前駆体は分離後の重質残留画分中にある。一般に、スラリーで使用する触媒はMo、Fe、Ni、W、Co、V、Crおよび/またはRuからなる群の中から選ばれる少なくとも一種の金属の硫化触媒を含むのが好ましい。これらの元素を組み合わせることで二元金属触媒を形成することもできる。このタイプのプロセスで使用される触媒は一般に非担持触媒で、活性相は固体支持体の表面（多孔性）上に堆積されておらず、フィード中に直接分散している。一般に、この触媒は前駆体とよばれる非活性の形態で提供される。前駆体中に存在する触媒金属が硫化されてできる金属硫化物が触媒の活性相を形成する。一般に、前駆体は従来の化学物質（金属塩、リンモリブデン酸、硫黄化合物、有機金属化合物または天然鉱石）であり、反応器中またはスラリー相水素化転化プロセスの一部を成す前処理装置で、インサイチュ（in-situ）で活性触媒に変換される。前駆体の例はオクタン酸塩、ナフテネート、メタロセン、金属酸化物または粉碎鉱石である。

【 0 0 4 1 】

触媒は単一パスで使用するか、再循環して使用することができる。

【 0 0 4 2 】

触媒が不活性な形をしている場合すなわち前駆体の形をしている場合には、脂質可溶性または水溶性の形にするか、固体（無機）の形にすることができる。本発明方法で 사용되는前駆体および触媒は多くの文献に記載されている。

【 0 0 4 3 】

「単一パス」または再循環でフィード中に添加可能な触媒の量の例を以下の[表1]に示した。

【 0 0 4 4 】

【表1】

	Mo	Fe
脂質可溶性	50～6000ppm (重量)	1000ppm～1% (重量)
水可溶性	300～6000ppm (重量)	1500ppm～2% (重量)
固体（無機）	300～6000ppm (重量)	0.5%～2% (重量)

【 0 0 4 5 】

スラリー相水素化プロセスは複雑なフィードを変換するためにシビアな条件で運転される。炭化水素原油のH/C比は少なくとも0.25である。従って、本発明プロセスで処理可能な炭化水素フィードは下記の中から選択することができる：常圧蒸留残基および減圧蒸留残基、脱ピチューメン設備からの残基、脱ピチューメン油、低粘化流（熱分解）、FCC（流動接触分解）からの350 +の重質留分、FCCスラリー、シェールオイル、バイオマス、石炭、コークス再処理装置（delayed coking plant）から石油コークスまたはこれらの1つまたは複数の混合物。上記以外の原材料、例えばタイヤ、ポリマー、道路ピチューメンを石油残渣と一緒に処理（contreated）することもできる。

【0046】

本発明プロセスは通常400～500（限界値を含む）、好ましくは410～470の（限界値を含む）の範囲の温度条件で運転される。水素圧は一般に90～250バール、好ましくは100～170バールである。反応容量に対するフィードの流量の比に対応する液体毎時空間速度（hourly liquid space velocity、 $h^{-1}$ ）は例えば0.05～1.5  $h^{-1}$ の間（限界値を含む）である。

【0047】

本発明プロセスは直列または並列に配置された1つ以上の反応器で実施でき、各反応器は互いに異なる種類の反応器にすることができ、例えば等温気泡塔反応器にすることができる。

【0048】

このスラリー相水素化プロセスは、水素化ステップでの少なくとも金属を含む触媒スラリーを収容した少なくとも1つの反応器の後に、水素化流出物を分離する工程含むことができる。この分離ステップには以下の3つのステップが含まれる。

【0049】

(1) 第1サブステップ：

水素化転化段階の流出液を高温、例えば約300で且つ高圧、例えば約150バールでC6カットおよびC6+カットに例えば蒸留塔で分離する。

(2) 第2サブステップ：

上記工程で回収したC6+カットを大気圧と高温、例えば約300で350カットと350+カットに例えば蒸留塔で分離する。

(3) 第3サブステップ：

上記工程で回収した350+カットを例えば高温、例えば300以上の高温で減圧蒸留によって525カットと525+カットに分離する。この525+カットが本発明で使用する最終スラリー残渣に相当する。

【0050】

スラリー残渣

本発明の意味では、スラリー残渣はスラリー相水素化プロセスから出る最終的な減圧蒸留残渣（final vacuum residue）を意味する。

スラリー相水素化プロセスの運転がシビアであるため「スラリー残渣」とよばれる基本的に未転化の生成物が生じる。この残基は極めて複雑な分子で構成されている。この最終スラリー残渣の通常的基本的組成は以下である。

- 炭素：84～87%（重量）
- 水素：7～14%（重量）。
- ヘテロ元素：硫黄0.5～2%（重量）、窒素2～6%（重量）
- 金属：ニッケル、バナジウム：40～2000ppmの（重量）
- 含まれる可能性のある痕跡量の他の元素。

【0051】

大多数の分子はパラフィン鎖に結合していてもよい芳香環（少なくとも6員環）の分子を有している。それらは不飽和鎖中に60%以上の炭素を含むことができる。従って、芳香H/C比は小さい。

【0052】

10

20

30

40

50

通常、スラリー残渣はスラリー相水素化分解工程からの流出物の 525 + カットに対応し、主として SARA 分画で得られる 2 種類の化合物：マルテン (malthenes) とアスファルテン (asphaltenes) のファミリーで構成される。この分別は石油成分を 4 つの画分：飽和物 (Saturates)、芳香族 (Aromatics)、樹脂 (Resins) およびアスファルテン (Asphaltenes) に分離することから成る。これらの比率は原油の起源に依存して変化する。例えば、スラリー残渣はアスファルテンを 15 ~ 50 重量% 含有することができる。従って、本発明で使用するスラリー残渣はピチューメン製造用に均質化した原油のスラリー相水素化転化から得られるものに限定されるものではなく、任意の原油処理で得られたものにすることができる。

【0053】

上記で得られたスラリー残渣は細かい触媒を 0.05% ~ 5% (重量) 含むことができる。スラリー残渣は 0.8 ~ 3 μm のフィルタをで濾過することができる。従って、濾過後の触媒は残渣を 0 重量% ~ 0.25% (重量) 含むことができる。

【0054】

本発明で使用するスラリー残渣はスラリー相水素化プロセスからの流出物の 525 + カット (濾過されたものでもよい) にすることができる。これは最終減圧蒸留残渣 (final slurry vacuum residue) または VR スラリーとよばれる。

【0055】

上記定義のスラリー残渣は常圧蒸留残渣、減圧蒸留残渣、ビスブレーキング残渣または触媒クラッキングの残渣とは異なる化学組成、物理化学特性およびレオロジー特性を有するという事は当業者に知られている。

【0056】

特に、常圧蒸留または減圧蒸留の残渣では分子が変換を受けないか (またはほとんど受けずに) 分離プロセスから来る。原油蒸留からの常圧蒸留または減圧蒸留残渣はアスファルテンを 2 ~ 25 重量% 含むことができる。

【0057】

ビスブレーキング残渣、より正確には減圧ビスブレーキング残渣はビスブレーキングプロセスからの製品の減圧蒸留残基である。ビスブレーキングでは重質炭化水素原料を炉中で液体状態のより重質な炭化水素のクラッキング温度で処理することは知られている。この分解反応は追加の加熱なしに熟成装置 (maturation device) でも続く。供給原料はその温度で重い分子が軽い分子に分解されるに十分な滞留時間となる速度で送られる。その温度は一般に約 400 ~ 500 で、圧力は約 2 ~ 30 x 10<sup>5</sup> パスカルである。処理した供給原料の粘度はクラッキング後に低下する。ガスを含むこともあるクラッキング生成物を取り出し、常圧蒸留の分別ユニットへ送り、次いで減圧蒸留する。ビスブレーキング残渣 (RVR) はアスファルテンを 10 ~ 30 重量% 含むことができる。

【0058】

FCC (流動接触分解) プロセスのような接触分解の残渣は、特定のクラッキング触媒の存在下で分子をより軽い分子にクラッキングし、必要に応じてさらに二水素化するプロセスで作られる。一般に、FCC プロセスは 2 ~ 3 パールの圧力条件と 480 ~ 540 の温度条件下で行われる。350 + カットは 0.1 ~ 8 重量% のアスファルテンを含むことができる。

【0059】

本発明の上記以外の利点および特徴は以下の説明からより明らかになるであろう。しかし、以下の本発明の特定の実施形態は非限定的な例として示すものである。

【0060】

本発明は、従来のピチューメンベース (スラリー残渣を除く) にスラリー残渣を混合したもので成るピチューメンベースの組成物を提供する。

【0061】

本発明は、少なくとも下記の (a) と (b) を含むピチューメンベースの組成物を提供する：

10

20

30

40

50

(a) 70～99重量%の、25 での針入度が $220 \times 10^{-1}$  mm以下で、軟化点が35 以上である少なくとも一種のピチューメンベース、

(b) 1～30重量%の、25 での針入度が $50 \times 10^{-1}$  mm以下で、軟化点が50 以上であるスラリー相水素化プロセスで得られる少なくとも一種のスラリー残渣。

【0062】

(b)で定義したスラリー残渣は、25 での針入度を $5 \times 10^{-1}$  mm以上にし、軟化点を90 以下にすることができる。

【0063】

本発明のピチューメンベースの組成物は少なくとも、

上記の(a)で定義の少なくとも一つのピチューメンベースを75～99重量%と、

上記の(b)で定義の少なくとも一つのスラリー残渣を1～25重量%と、

を含むのが有利であるが、これに限定されるものではない。

【0064】

本発明のピチューメンベースの組成物は少なくとも、

上記の(a)で定義の少なくとも一つのピチューメンベースを85～99重量%と、

上記の(b)で定義の少なくとも一つのスラリー残渣を1～15重量%と、

含むことができる。

【0065】

(b)に定義のスラリー残渣は細かい触媒(触媒粒子)を含むことができ、この触媒の量は変化する。一般に観測される触媒の含有量は0.05～5重量%であるが、スラリー残渣の濾過または触媒粒子を分離するその他の任意処理で例えば0～0.25重量%まで触媒量を低減させることができる。

【0066】

本発明のピチューメンベースの組成物は触媒粒子の含有量が0～3重量%である少なくとも一種のスラリー残渣を1～30重量%、例えば1～25重量%含むのが有利である。

【0067】

本発明のピチューメンベースの組成物は触媒粒子の含有量が0～5重量%である少なくとも一種のスラリー残渣を1～15重量%含むのが有利である。

【0068】

(a)および(b)で定義のピチューメンベースの比率の合計は100%に等しい。換言すれば、本発明のピチューメンベースの組成物は(a)で定義の一種または複数のピチューメンベースと、(b)で定義の一種または複数のスラリー残渣とで構成できる。特に、本発明のピチューメンベースの組成物は(a)で定義の単一のピチューメンベースと、(b)で定義の単一のスラリー残渣とで構成できる。

【0069】

上記ピチューメンベース(a)は「ピチューメン」と呼ばれる原油の精製で生じる従来のピチューメンベースにすることができる。換言すれば、(a)で定義の少なくとも一種のピチューメンベースはいわゆる「ピチューメン」とよばれる原油の常圧蒸留および/または減圧蒸留のピチューメンベースにすることができる。

【0070】

(b)のスラリー残渣は上記のスラリー残渣である。特に、このスラリー残渣はスラリー相水素化プロセスの最終減圧蒸留残渣にすることができる。従って、このスラリー残渣はH/C比が少なくとも0.25であるフィード(供給原料)を500～400 の温度、90～250バールの水素圧、0.05～1.5 h<sup>-1</sup>のHSVの条件で、少なくとも一つの金属を含む触媒を前駆体の形でフィード中に分散添加したスラリー相水素化プロセスで得ることができる。のスラリー残渣(最終減圧蒸留残渣)には上記の3段階の分離を行うことができる。

【0071】

本発明のピチューメン組成物ベースは(a)および(b)で定義のピチューメンベースを十分な温度でこれらのピチューメンベースが均質な混合物となるまで単に攪拌するだけ

10

20

30

40

50

で得ることができる。その温度は一般に各ベース（ピチューメンベースおよびスラリー残渣）の軟化点より80 高い温度である。

【0072】

(a)で定義の少なくとも1つのピチューメンベースの25 における針入度は $5 \times 10^{-1} \sim 220 \times 10^{-1} \text{mm}$ 、例えば $10 \times 10^{-1} \sim 100 \times 10^{-1} \text{mm}$ または $35 \times 10^{-1} \sim 100 \times 10^{-1} \text{mm}$ にすることができる。

【0073】

上記で述べたように、(a)で定義の少なくとも1つのピチューメンベースは、上記針入度の他に35 以上の軟化点、例えば43 以上、例えば50 以上の軟化点を有する。特に、この軟化点は35 ~ 78 、例えば43 ~ 78 または43 ~ 58 または58 ~ 78 にすることができる。

10

【0074】

特に、(a)で定義の少なくとも1種のピチューメンベースは以下の特性を有することができる。

(1) 25 における針入度が $5 \times 10^{-1} \sim 70 \times 10^{-1} \text{mm}$ で、軟化点が54 以上、例えば54 ~ 78 である。例えば25 における針入度が $15 \times 10^{-1} \sim 25 \times 10^{-1} \text{mm}$ で、軟化点が55 以上、例えば55 ~ 71 であるか、25 における針入度が $10 \times 10^{-1} \sim 20 \times 10^{-1} \text{mm}$ で、軟化点が58 以上、例えば58 ~ 78 であるか、さらには25 における針入度が $5 \times 10^{-1} \sim 15 \times 10^{-1} \text{mm}$ で、軟化点が60 以上、例えば60 ~ 76 であるか、さらには25 における針入度が $20 \times 10^{-1} \sim 30 \times 10^{-1} \text{mm}$ で、軟化点が54 以上、例えば54 ~ 63 であるか、さらには25 における針入度が $35 \times 10^{-1} \sim 50 \times 10^{-1} \text{mm}$ で、軟化点が57 以上、例えば57 ~ 66 であるか、さらには25 における針入度が $50 \times 10^{-1} \sim 70 \times 10^{-1} \text{mm}$ で、軟化点が63 以上、例えば63 ~ 72 であるか、または、

20

(2) 25 における針入度が $35 \times 10^{-1} \sim 50 \times 10^{-1} \text{mm}$ で、軟化点が50 以上、例えば50 ~ 58 であるか、または

(3) 25 における針入度が $70 \times 10^{-1} \sim 100 \times 10^{-1} \text{mm}$ で、軟化点が43 以上、例えば43 ~ 51 である。

【0075】

特に、(a)で定義の少なくとも1種のピチューメンベースは上記定義のピチューメンのテゴリ1~3のいずれか一つのピチューメンベースにすることができる。

30

【0076】

本発明はさらに、スラリー反応器を用いた水素化プロセスからの残渣の道路用ピチューメンのピチューメンベースとしての使用にも関するものである。

【0077】

例えば、この道路用ピチューメンのピチューメンベースは下記から成る方法で製造できる：

(1) 少なくとも一つの反応器内でスラリー相水素化転化法を用いて原油を処理する工程、

(2) 少なくとも一つの反応器の流出物を分離、特にスラリー残渣を3つのサブステップで分離する行程、

40

(3) スラリー残渣を回収する工程。

【0078】

既に述べたように、このスラリー残渣は、道路ピチューメンを製造するためのピチューメンベースを形成するために使用できる。

【実施例】

【0079】

本明細書全体を通してピチューメンベースの特性は下記[表2]に示す方法で測定される。

【表 2】

特性	省略記号	単位	規格番号
25℃での針入度	P25	1/10mm	EN1426
環/球軟化点	TBA	℃	EN1427
脆化点 FRAASS	Fraass	℃	EN12593
135℃での動粘度	KV135	mm <sup>2</sup> /s	EN12505
60℃での動的粘性率	VD60	Pa·s	EN12596
ファイファー指数	PI	なし	EN12591

10

【0080】

ピチューメンベース

ベース A :

下記【表 3】に示す特性を有するグレード 20 / 30 のハードベース。

【表 3】

特徴	値
P25	18
TBA	61.4
Fraass	0
PI	-0.8

20

【0081】

ベース B :

スラリー残渣 (RSVスラリー)

ウラル原油を減圧蒸留して得た減圧蒸留残渣にモリブデンベースの触媒と水素とを混合し、炉中で加熱する。得られた混合物を攪拌反応器に供給し、そこでスラリー相変換反応を進める。上記の3段階の分離を行って525 + カットに対応する最終減圧蒸留残渣を得る。

得られたスラリー残渣の分析結果を下記の【表 4】および【表 5】に示す。

【0082】

30

【表 4】

	単位	値
キシレン不溶物	%	< 3 %
15℃密度	Kg/m <sup>3</sup>	1087.8
軟化点T℃	℃	68.2
135℃粘度	mm <sup>2</sup> /s	1103
150℃粘度	mm <sup>2</sup> /s	496
水素	%m	9
炭素	%m	86.4
酸素	%m	0.71
硫黄	%m	2.3

10

20

【0083】

【表 5】

特徴	値
P25	10
TBA	69
Fraass	11
PI	-0.51

30

【0084】

ベースC:

下記【表 6】に示す特性を有するグレード160/220の軟質ベース

【表 6】

特徴	値
P25	185
TBA	39.6
Fraass	<-15
PI	-0.55

40

【0085】

ベースD:

下記【表 7】に示す特性を有するグレード10/20のベースに対応する減圧蒸留残渣

【表 7】

特徴	値
P 2 5	14
T B A	64.1
Fraass	-1
I P	0.83
V C 1 3 5	1882
可溶性 (質量%)	100
引火点 (°C) (クリーブランド法)	374

10

## 【 0 0 8 6 】

ベース A と B の混合物の製造：

ビチューメンベース組成物の製造

混合する前にベース A と B を 1 4 0 の換気オープンで予備加熱する。この予熱時間は流動性のある均一なベースが得られる時間で、1 キロのベースに対して 1 時間 3 0 分が基本である。

各混合物を作るために 5 0 0 g のベース A および B を取り、下記重量パーセントにする

：

混合物 1 : B 2 5 % - A 7 5 %

混合物 2 : B 5 0 % - A 5 0 %

混合物 3 : B 7 5 % - A 2 5 %

## 【 0 0 8 7 】

混合物を電気ヒータ、サーモスタットおよび熱電対 P T 1 0 0 温度センサーを有する「加熱マントル」システムで加熱する。攪拌は速度制御システム ( 0 ~ 2 0 0 0 回転 / 分 ) を備えた攪拌システムに連結された金属求心タービンである「Rayner i」タイプのシステムで実施した。

混合物を攪拌下 ( 2 5 0 ~ 3 0 0 回転 / 分 ) に 1 6 0 で 4 5 分間加熱して均質な混合物を得た。

標準方法に従って各混合物の針入度、T B A および F R A A S S を求めた。結果は [ 表 8 ] にまとめて示した。

## 【 0 0 8 8 】

20

30

【表 8】

特徴	混合物 0 : 100A	混合物 1 : 25%B-75%A	混合物 2 : 50%B-50%A	混合物 3 : 75%B-25%A
P 2 5	18	13	11	10
T B A	61.4	63.8	65.2	67.4
Fraass	0	NM	NM	NM
P I	-0.80	-0.92	-0.95	-0.75

NM : 測定せず。

## 【 0 0 8 9 】

調製したピチューメンベースの組成物からのグレード 3 5 / 5 0 のピチューメンを製造 (混合物 1 - 3 )

ベース C は混合物前に 1 2 0 の換気オープン中で予熱する。予熱時間は流動性のある均一なベースが得られる時間で、1 キロのベースに対して 1 時間 3 0 分が基本である。

混合物 A / B の調製時に、混合物 A / B へのベース C の混合も行う。

標準方法に従って各混合物の針入度、T B A および F R A A S S を求めた。結果は [ 表 9 ] にまとめて示した。

## 【 0 0 9 0 】

【表 9】

特徴	テスト 1 : 混合物 0 + 3 6 % ベース C	テスト 2 : 混合物 1 + 4 4 % ベース C	テスト 3 : 混合物 2 + 4 7 % ベース C	テスト 4 : 混合物 3 + 4 9 % ベース C
P 2 5	33	36	37	35
T B A	53.6	53	52.6	52.4
Fraass	-5	-4	-2	-1
P I	-1.22	-1.18	-1.22	-1.37
K V 1 3 5	654	534	453	400
D V 6 0	567	448	409	383
R T F O T エージング 後の Δ A R B T	5.4	6.2	8.0	10.4
混合物全体 中の R S V - スラリー %	0%	14%	26.5%	38.25%

## 【 0 0 9 1 】

テスト 2 の結果は、ピチューメンの特性を損なわずに R S V - スラリーを組み込むことができることを示している。この特性は E N 1 2 5 9 1 規格で必要とされる 2 5 の針

入度と軟化点（TBA）の両方の特性を併せたものである。

同様に、テスト2および3は、ビチューメン配合の制限制約となるRTFOTエージング後のTBAの変化の影響（NF EN 12607-1規格）が8以下であることが分かる。これはEN 12591規格の仕様に合うことを意味している。

また、RSV-スラリーを組み込むことによって135における動粘度および60での動的粘性率にプラスの影響が与えられることが明らかである。すなわち、最終製品が14%のRSVスラリーを含むと135での動粘度は18%減少する。このように粘度が減少することでビチューメンをより低い温度でポンプ輸送可能になり、ビチューメンをより低い温度で施工できる。

【0092】

従って、EN 12591規格に合った道路工事グレードのカテゴリ1に、スラリー反応の水素化プロセスで得られる525+スラリー残渣を組み込むことができるということが示された。この組み込み量は下記のレベルに相当すると考えられる：

- (1) 溶解度99%の最低仕様を満たすためには残渣中に存在する触媒微粉の割合を考慮して（重量で）約14%、
- (2) 触媒微粉の量を例えば濾過プロセスで減少させる道路用グレードの場合には（重量で）約25%。

【0093】

同じ理由で、EN 12591規格で定義されるカテゴリ1よりも規制が厳しくないNF EN 13924-1規格およびNF EN 13924-2規格の仕様で要求される特性を有するカテゴリ2および3の場合にも525+スラリー残渣を組み込むことができる。

。

10

20

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/056229
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08K5/01 C10C3/00 C08L95/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K C10C C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, EMBASE, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 024 144 A (SHELL INT RESEARCH) 30 March 1966 (1966-03-30) claim 1	1-10
X	----- DE 39 19 209 A1 (RUETGERSWERKE AG [DE]; INST CHEMII PRZEMYSLOWEJ [PL]) 5 July 1990 (1990-07-05) claim 1	1-10
X	----- DE 19 63 489 A1 (WINTERSHALL AG) 17 February 1972 (1972-02-17) claim 1	1-10
X	----- DE 100 13 465 A1 (BUEHLER HANS JOACHIM [DE]) 27 September 2001 (2001-09-27) claim 1	1-10
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  21 May 2015		Date of mailing of the international search report  02/06/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Friedrich, Christof

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/056229
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 141 327 A (SHELL INT RESEARCH) 29 January 1969 (1969-01-29) claim 1 -----	1-10
X	GB 1 491 303 A (BRITISH PETROLEUM CO) 9 November 1977 (1977-11-09) claim 1 -----	1-10
X	GB 1 127 518 A (SHELL INT RESEARCH) 18 September 1968 (1968-09-18) claim 1 -----	1-10
X	GB 506 577 A (BAUGESELLSCHAFT MALCHOW G M B) 31 May 1939 (1939-05-31) claim 1 -----	1-10
X	GB 1 216 792 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 23 December 1970 (1970-12-23) claim 1 -----	1-10
X	GB 1 243 680 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO [US]) 25 August 1971 (1971-08-25) claim 1 -----	1-10
X	US 3 387 981 A (KING LAURENCE F) 11 June 1968 (1968-06-11) claim 1 -----	1-10
A	BELLUSSI GIUSEPPE ET AL: "Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives", JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 308, 17 August 2013 (2013-08-17), pages 189-200, XP028782857, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2013.07.002 the whole document -----	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/056229

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1024144	A	30-03-1966	BE 660043 A DE 1545348 A1 FR 1428663 A GB 1024144 A NL 6401698 A NO 117229 B US 3303122 A	23-08-1965 26-02-1970 18-02-1966 30-03-1966 25-08-1965 14-07-1969 07-02-1967
DE 3919209	A1	05-07-1990	DE 3919209 A1 PL 276882 A1	05-07-1990 09-07-1990
DE 1963489	A1	17-02-1972	NONE	
DE 10013465	A1	27-09-2001	NONE	
GB 1141327	A	29-01-1969	NONE	
GB 1491303	A	09-11-1977	NONE	
GB 1127518	A	18-09-1968	BE 698800 A CH 491166 A GB 1127518 A NL 6607081 A	22-11-1967 31-05-1970 18-09-1968 27-11-1967
GB 506577	A	31-05-1939	NONE	
GB 1216792	A	23-12-1970	NONE	
GB 1243680	A	25-08-1971	FR 1555876 A GB 1243680 A	31-01-1969 25-08-1971
US 3387981	A	11-06-1968	NONE	

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/056229

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C08K5/01 C10C3/00 C08L95/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K C10C C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, EMBASE, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 1 024 144 A (SHELL INT RESEARCH) 30 mars 1966 (1966-03-30) revendication 1 -----	1-10
X	DE 39 19 209 A1 (RUETGERSWERKE AG [DE]; INST CHEMII PRZEMYSLOWEJ [PL]) 5 juillet 1990 (1990-07-05) revendication 1 -----	1-10
X	DE 19 63 489 A1 (WINTERSHALL AG) 17 février 1972 (1972-02-17) revendication 1 -----	1-10
X	DE 100 13 465 A1 (BUEHLER HANS JOACHIM [DE]) 27 septembre 2001 (2001-09-27) revendication 1 -----	1-10
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 mai 2015		02/06/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Friedrich, Christof

1

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/056229

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 1 141 327 A (SHELL INT RESEARCH) 29 janvier 1969 (1969-01-29) revendication 1 -----	1-10
X	GB 1 491 303 A (BRITISH PETROLEUM CO) 9 novembre 1977 (1977-11-09) revendication 1 -----	1-10
X	GB 1 127 518 A (SHELL INT RESEARCH) 18 septembre 1968 (1968-09-18) revendication 1 -----	1-10
X	GB 506 577 A (BAUGESELLSCHAFT MALCHOW G M B) 31 mai 1939 (1939-05-31) revendication 1 -----	1-10
X	GB 1 216 792 A (SHELL INT RESEARCH [NL]) 23 décembre 1970 (1970-12-23) revendication 1 -----	1-10
X	GB 1 243 680 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO [US]) 25 août 1971 (1971-08-25) revendication 1 -----	1-10
X	US 3 387 981 A (KING LAURENCE F) 11 juin 1968 (1968-06-11) revendication 1 -----	1-10
A	BELLUSSI GIUSEPPE ET AL: "Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives", JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 308, 17 août 2013 (2013-08-17), pages 189-200, XP028782857, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/J.JCAT.2013.07.002 le document en entier -----	1-10

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/056229

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1024144	A	30-03-1966	BE 660043 A	23-08-1965
			DE 1545348 A1	26-02-1970
			FR 1428663 A	18-02-1966
			GB 1024144 A	30-03-1966
			NL 6401698 A	25-08-1965
			NO 117229 B	14-07-1969
			US 3303122 A	07-02-1967
-----				
DE 3919209	A1	05-07-1990	DE 3919209 A1	05-07-1990
			PL 276882 A1	09-07-1990
-----				
DE 1963489	A1	17-02-1972	AUCUN	
-----				
DE 10013465	A1	27-09-2001	AUCUN	
-----				
GB 1141327	A	29-01-1969	AUCUN	
-----				
GB 1491303	A	09-11-1977	AUCUN	
-----				
GB 1127518	A	18-09-1968	BE 698800 A	22-11-1967
			CH 491166 A	31-05-1970
			GB 1127518 A	18-09-1968
			NL 6607081 A	27-11-1967
-----				
GB 506577	A	31-05-1939	AUCUN	
-----				
GB 1216792	A	23-12-1970	AUCUN	
-----				
GB 1243680	A	25-08-1971	FR 1555876 A	31-01-1969
			GB 1243680 A	25-08-1971
-----				
US 3387981	A	11-06-1968	AUCUN	
-----				

## フロントページの続き

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

(72)発明者 セグエラ, マチュー

フランス国 69540 イリグニ リュ デ ゼェコル 2

Fターム(参考) 4J002 AG001 DA087 DA117 EA006 GL00