

【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30年3月29日(2018.3.29)

【公表番号】特表2017-510672(P2017-510672A)

【公表日】平成29年4月13日(2017.4.13)

【年通号数】公開・登録公報2017-015

【出願番号】特願2016-551819(P2016-551819)

【国際特許分類】

C 10 G 47/26 (2006.01)

【F I】

C 10 G 47/26

【手続補正書】

【提出日】平成30年2月9日(2018.2.9)

【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】

(a) 重質油及び/又は残渣油を、水素含有気体の存在下、250～600の温度において非金属化炭素質添加剤と接触させる；

工程を含み；

非金属化炭素質添加剤は少なくとも2nmの平均細孔径を有する、重質油及び/又は残渣油を水素化処理する方法。

【請求項2】

非金属化炭素質添加剤は、2nm～10nmの平均細孔径を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

非金属化炭素質添加剤は、無煙炭コークス、褐炭コークス、カーボンブラック、活性コークス、石油コークス、炉ダスト、石炭のワインクラーガス化からのダスト、赤泥、静電フィルターダスト、及びサイクロンダストからなるリストから選択される、請求項1～2のいずれかに記載の方法。

【請求項4】

非金属化炭素質添加剤は、非金属化炭素質添加剤の重量基準で少なくとも6000ppmの合計量の1種類以上の金属を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

1種類以上の金属は、第VB(5)族、第VIB(6)族、及び第VIII(8)族からの金属から選択される、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

非金属化炭素質添加剤は、細孔径分布において少なくとも2つのモードを含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

非金属化炭素質添加剤の積算細孔容積の少なくとも80%は、少なくとも2nmの細孔径を有する細孔に由来する、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

非金属化炭素質添加剤の積算細孔容積の少なくとも50%は、少なくとも5nmの細孔径を有する細孔に由来する、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 9】**

非金属化炭素質添加剤の積算細孔容積の少なくとも 30 % は、少なくとも 10 nm の細孔径を有する細孔に由来する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 10】**

非金属化炭素質添加剤は、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  ~  $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 11】**

非金属化炭素質添加剤は、 $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$  ~  $5 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の全細孔容積を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 12】**

工程 (a) の前に、

(i) 非金属化炭素質材料を、少なくとも 120 の温度で酸素含有気体と接触させて非金属化炭素質添加剤を形成する；

工程を更に含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 13】**

非金属化炭素質材料を、200 ~ 600 の温度で酸素含有気体と接触させる、請求項 12 に記載の方法。

**【請求項 14】**

非金属化炭素質材料を、バッチプロセス又は連続プロセスで酸素含有気体と接触させる、請求項 12 又は 13 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 15】**

工程 (i) における酸素の分圧は、約  $999 \text{ mbar g}$  ~ 約  $20 \text{ bar g}$  である、請求項 12 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 16】**

工程 (a) の前に非金属化炭素質添加剤を酸と接触させる工程を更に含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 17】**

酸は、水溶液の重量基準で 1 % ~ 99 % の量で酸が存在する水溶液の形態である、請求項 16 に記載の方法。

**【請求項 18】**

酸は、無機酸である、請求項 16 又は 17 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 19】**

少なくとも 2 nm の平均細孔径及び少なくとも  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する、重質油及び / 又は残渣油を水素化処理するための非金属化炭素質添加剤。

**【請求項 20】**

工程 (i) の前に非金属化炭素質材料を酸と接触させる工程を更に含む、請求項 12 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

**【手続補正 2】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

細孔径分布の更なる非限定的な例として、積算細孔容積の少なくとも約 90 % は少なくとも約 2 nm の細孔径を有する細孔に由来するものであってよく、更には又は或いは、積算細孔容積の少なくとも 75 % は少なくとも约 5 nm の細孔径を有する細孔に由来するものであってよく、更には又は或いは、積算細孔容積の少なくとも約 50 % は少なくとも约 10 nm の細孔径を有する細孔に由来するものであってよく、或いはこれらの任意の組合せであってよい。

**【手続補正 3】**

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

本発明の実施例3：

比較例Bと同じ手順を、本発明の実施例3において用いた。しかしながら、本発明の実施例1に記載したようにして処理した褐炭コークスを、比較例Aの未処理の褐炭コークスの代わりに添加剤として用いた。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

相互参照又は関連する特許若しくは出願を含む本明細書において引用する各文献は、明確に除外されていない限りにおいて、又は他に限定されていない限りにおいて、その全体を参照として本明細書中に包含する。任意の文献の引用は、それが本発明において開示し特許請求する発明に対する従来技術であること、或いはそれが単独か又は任意の他の1つ又は複数の参照文献と組み合わせて任意のかかる発明を教示、示唆、又は開示していることを認めることにはならない。更に、本明細書における用語の意味又は定義が参考として包含される文献における同じ用語の意味又は定義と一致しない限りにおいては、本明細書においてその用語に割り当てられる意味又は定義が支配する。本発明の特定の態様を示し且つ記載したが、発明の精神及び範囲から逸脱することなく種々の他の変更及び修正を行うことができることは、当業者には明らかであろう。したがって、本発明の範囲及び精神の範囲内であるかかる変更及び修正は全て、添付の特許請求の範囲内にカバーされると意図される。

【発明の態様】

[1] (a) 重質油及び/又は残渣油を、水素含有気体の存在下、250～600の温度において非金属化炭素質添加剤と接触させる；

工程を含み；

非金属化炭素質添加剤は少なくとも2nmの平均細孔径を有する、重質油及び/又は残渣油を水素化処理する方法。

[2] 非金属化炭素質添加剤は、2nm～10nm、好ましくは2.25nm～8nm、より好ましくは2.5nm～6nm、更により好ましくは3nm～5nmの平均細孔径を有する、[1]の方法。

[3] 非金属化炭素質添加剤は、無煙炭コークス、褐炭コークス、カーボンブラック、活性コークス、石油コークス、炉ダスト、石炭のワインクラーガス化からのダスト、赤泥、静電フィルターダスト、及びサイクロンダストからなるリストから選択され；好ましくは非金属化炭素質添加剤は褐炭コークスである、[1]～[2]のいずれかの方法。

[4] 非金属化炭素質添加剤は、非金属化炭素質添加剤の重量基準で少なくとも6000ppm、好ましくは6000ppm～100000ppm、より好ましくは7000ppm～30000ppm、更により好ましくは8000ppm～20000ppm、更により好ましくは更には9000ppm～15000ppm、更により好ましくは更には10000ppm～13000ppmの合計量の1種類以上の金属を含む、[1]～[3]のいずれかの方法。

[5] 1種類以上の金属は、第VIB(5)族、第VIB(6)族、及び第VIIC(8)族からの金属から、好ましくは第VIIC(8)族からの金属から選択され、より好ましくは金属は鉄である、[4]の方法。

[6] 非金属化炭素質添加剤は、細孔径分布において少なくとも2つのモードを含む、[

[1] ~ [5] のいずれかの方法。

[7] 非金属化炭素質添加剤の積算細孔容積の少なくとも 80%、好ましくは少なくとも 90% は、少なくとも 2 nm の細孔径を有する細孔に由来する、[1] ~ [6] のいずれかの方法。

[8] 非金属化炭素質添加剤の積算細孔容積の少なくとも 50%、好ましくは少なくとも 75% は、少なくとも 5 nm の細孔径を有する細孔に由来する、[1] ~ [7] のいずれかの方法。

[9] 非金属化炭素質添加剤の積算細孔容積の少なくとも 30%、好ましくは少なくとも 50% は、少なくとも 10 nm の細孔径を有する細孔に由来する、[1] ~ [8] のいずれかの方法。

[10] 非金属化炭素質添加剤は、 $100 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは  $200 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは  $300 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、更により好ましくは  $350 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 700 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、例えば  $400 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 650 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する、[1] ~ [9] のいずれかの方法。

[11] 非金属化炭素質添加剤は、 $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは  $0.2 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、より好ましくは  $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 1.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、更により好ましくは  $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 1.25 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、更により好ましくは更には  $0.7 \text{ cm}^3 / \text{g} \sim 1 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の全細孔容積を有する、[1] ~ [10] のいずれかの方法。

[12] 工程 (a) の前に、

(i) 非金属化炭素質材料を、少なくとも 120 の温度で酸素含有気体と接触させて非金属化炭素質添加剤を形成する；

工程を更に含む、[1] ~ [11] のいずれかの方法。

[13] 非金属化炭素質材料を、200 ~ 600、好ましくは 250 ~ 450、より好ましくは 300 ~ 400、更により好ましくは 330 ~ 370 の温度で酸素含有気体と接触させる、[12] の方法。

[14] 非金属化炭素質材料を、バッチプロセスで、好ましくは少なくとも 1 時間、より好ましくは 1 時間 ~ 24 時間、更により好ましくは 2 時間 ~ 12 時間、更により好ましくは更には 3 時間 ~ 10 時間、更により好ましくは 4 時間 ~ 5 時間の間、酸素含有気体と接触させる、[12] 又は [13] のいずれかの方法。

[15] 非金属化炭素質材料を連続プロセスで酸素含有気体と接触させる、[12] 又は [13] のいずれかの方法。

[16] 工程 (i) における酸素の分圧は、約 -999 mbarg ~ 約 20 barg、約 -500 mbarg ~ 約 10 barg、約 -250 mbarg ~ 約 5 barg、約 -200 mbarg ~ 約 2 barg、約 -150 mbarg ~ 約 1 barg、又は約 -100 mbarg ~ 約 500 mbarg である、[12] ~ [15] のいずれかの方法。

[17] 工程 (a) の前に非金属化炭素質材料又は非金属化炭素質添加剤を酸と接触させる工程を更に含む [1] ~ [16] のいずれか、好ましくは [12] ~ [16] のいずれかの方法であり；より好ましくは、工程 (i) の前に非金属化炭素質添加剤を酸と接触させる工程を更に含む、[12] ~ [16] のいずれかの方法。

[18] 酸は、水溶液の重量基準で 1% ~ 99%、好ましくは水溶液の重量基準で 5% ~ 95%、より好ましくは 10% ~ 90%、更により好ましくは 20% ~ 70%、更により好ましくは更には 25% ~ 50%、更により好ましくは 30% ~ 35% の量で酸が存在する水溶液の形態である、[17] の方法。

[19] 酸は、無機酸であり、好ましくは酸は、タンゲステン酸、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸、及びこれらの混合物から選択され、より好ましくは、酸は、硝酸である、[17] 又は [18] の方法。

[20] 少なくとも 2 nm の平均細孔径及び少なくとも  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する、重質油及び／又は残渣油を水素化処理するための非金属化炭素質添加剤。