

【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2017-511824(P2017-511824A)

【公表日】平成29年4月27日(2017.4.27)

【年通号数】公開・登録公報2017-017

【出願番号】特願2016-551835(P2016-551835)

【国際特許分類】

C 10 G	47/02	(2006.01)
C 10 G	47/26	(2006.01)
B 01 J	21/18	(2006.01)
B 01 J	35/10	(2006.01)
B 01 J	37/14	(2006.01)

【F I】

C 10 G	47/02	
C 10 G	47/26	
B 01 J	21/18	M
B 01 J	35/10	301A
B 01 J	35/10	301H
B 01 J	37/14	

【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し；

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し；及び/又は

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10nmの細孔径を有する細孔に由来する、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、少なくとも2nm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6000pp

m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VIB(5)族、第VIB(6)族、及び第VII(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10nm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-999mbarg～約20bar 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】

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し、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し、及び/又は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10nmの細孔径を有する細孔に由来する、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】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

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2nm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75%は少なくとも約5nm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%は少なくとも約10nm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照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し；

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し；及び／又は

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10nmの細孔径を有する細孔に由来する、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、少なくとも2nm、好ましくは2nm～10nm、より好ましくは2.25nm～8nm、更により好ましくは2.5nm～6nm、更により好ましくは更には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VIIB(6)族、及び第VIIA(8)族からの金属から、好ましくは第VIIA(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2nm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5nm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10nm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、100m<sup>2</sup>/g～3000m<sup>2</sup>/g、好ましくは200m<sup>2</sup>/g～1000m<sup>2</sup>/g、より好ましくは300m<sup>2</sup>/g～800m<sup>2</sup>/g、更により好ましくは350m<sup>2</sup>/g～700m<sup>2</sup>/g、例えば400m<sup>2</sup>/g～650m<sup>2</sup>/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、0.1cm<sup>3</sup>/g～5cm<sup>3</sup>/g、好ましくは0.2cm<sup>3</sup>/g～2cm<sup>3</sup>/g、より好ましくは0.3cm<sup>3</sup>/g～1.5cm<sup>3</sup>/g、更により好ましくは0.5cm<sup>3</sup>/g～1.25cm<sup>3</sup>/g、更により好ましくは更には0.7cm<sup>3</sup>/g～1cm<sup>3</sup>/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-999mbarg~約20barg、約-500mbarg~約10barg、約-250mbarg~約5barg、約-200mbarg~約2barg、約-150mbarg~約1barg、又は約-100mbarg~約500mbargである、[12]~[15]のいずれか一項の方法。

[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材料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、タングステン酸、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]のいずれかの方法。

[20]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し、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し、及び/又は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10nmの細孔径を有する細孔に由来する、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。