

【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2017-511823(P2017-511823A)

【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2016-551805(P2016-551805)

【国際特許分類】

C 1 0 G 47/02 (2006.01)

【F I】

C 1 0 G 47/02

【手続補正書】

【提出日】平成30年2月13日 (2018.2.13)

【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) 非金属化炭素質材料を、少なくとも 120 の温度において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し；そして

(b) 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；

工程を含む、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 2 nm の平均細孔径を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

非金属化炭素質材料は、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、石炭のウィ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 6000 ppm 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 V B ( 5 ) 族、第 V I B ( 6 ) 族、及び第 V I I I ( 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 2 nm 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 5 nm 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、 $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ 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、 $0.1\text{ cm}^3/\text{g} \sim 5\text{ cm}^3/\text{g}$ 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】

重質油及び/又は残渣油を、水素含有気体の存在下、250～500の温度において非金属化炭素質添加剤と接触させる、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1～12のいずれか一項に記載の方法。

## 【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1～13のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 15】

工程(a)における酸素の分圧は、約999mbar<sub>g</sub>～約20bar<sub>g</sub>である、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 16】

工程(b)の前に非金属化炭素質材料及び/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、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を形成するために少なくとも120の温度において酸素含有気体と接触させた非金属化炭素質材料を含むか、又はこれから構成される、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(a)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1～15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】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

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】 0 0 5 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 6 】

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】 0 0 6 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 6 2 】

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 ) 非金属化炭素質材料を、少なくとも 1 2 0 の温度において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し；そして

( b ) 重質油及び / 又は残渣油を、水素含有気体の存在下、2 5 0 ~ 6 0 0 の温度において非金属化炭素質添加剤と接触させる；

工程を含む、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 2 n m、好ましくは 2 n m ~ 1 0 n m、より好ましくは 2 . 2 5 n m ~ 8 n m、更により好ましくは 2 . 5 n m ~ 6 n m、更により好ましくは更には 3 n m ~ 5 n m の平均細孔径を有する、【 1 】の方法。

【 3 】 非金属化炭素質材料は、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、石炭のウインクラ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材料は、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 6 0 0 0 p p m、好ましくは 6 0 0 0 p p m ~ 1 0 0 0 0 0 p p m、より好ましくは 7 0 0 0 p p m ~ 3 0 0 0 0 p p m、更により好ましくは 8 0 0 0 p p m ~ 2 0 0 0 0 p p m、更により好ましくは更には 9 0 0 0 p p m ~ 1 5 0 0 0 p p m、更により好ましくは更には 1 0 0 0 0 p p m ~ 1 3 0 0 0 p p m 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 V B ( 5 ) 族、第 V I B ( 6 ) 族、及び第 V I I I ( 8 ) 族からの金属から、好ましくは第 V I I I ( 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 ] 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。

[ 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 ] 重質油及び / 又は残渣油を、水素含有気体の存在下、 $250 \sim 500$ 、好ましくは  $400 \sim 490$ 、より好ましくは  $425 \sim 485$ 、更により好ましくは  $440 \sim 480$ 、更により好ましくは更には  $450 \sim 475$  の温度において非金属化炭素質添加剤と接触させる、[ 1 ] ~ [ 11 ] のいずれかの方法。

[ 13 ] 非金属化炭素質材料を、 $200 \sim 600$ 、好ましくは  $250 \sim 450$ 、より好ましくは  $300 \sim 400$ 、更により好ましくは  $330 \sim 370$  の温度で酸素含有気体と接触させる、[ 1 ] ~ [ 12 ] のいずれかの方法。

[ 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、[ 1 ] ~ [ 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、[ 1 ] ~ [ 14 ] のいずれかの方法。

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

[ 17 ] 工程 ( b ) の前、好ましくは工程 ( a ) の前に非金属化炭素質材料及び / 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を形成するために少なくとも  $120$  の温度において酸素含有気体と接触させた非金属化炭素質材料を含むか、又はこれから構成される、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。