

【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 2 部門第 1 区分

【発行日】平成28年2月4日 (2016.2.4)

【公表番号】特表2014-510614(P2014-510614A)

【公表日】平成26年5月1日 (2014.5.1)

【年通号数】公開・登録公報2014-022

【出願番号】特願2013-545119(P2013-545119)

【国際特許分類】

B 0 1 J 29/16 (2006.01)

C 1 0 G 47/16 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 29/16 Z

C 1 0 G 47/16

【誤訳訂正書】

【提出日】平成27年11月30日 (2015.11.30)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

改質ゼオライト Y 系の水素化転換用触媒を製造する方法であって、

(A) フォーサイト構造の改質ゼオライト Y を製造する工程と、

(B) 前記ゼオライトとバインダーとを混合し、その混合物を成形し、焼成する工程と、

(C) V I I I B 族および / 又は V I B 族の金属から選択される 1 以上の触媒金属を導入して、焼成する工程と、を含み、

前記工程 (A) において製造された前記改質ゼオライト Y は、その結晶内において微細孔の 1 以上のネットワークと、平均直径 2 ~ 5 nm の小さなメソ細孔の 1 以上のネットワークと、平均直径 10 ~ 50 nm の大きなメソ細孔の 1 以上のネットワークと、を含み、そして、これらの様々なネットワークは相互接続している、前記工程 (A) の後で前記工程 (B) または (C) の前に、250 ~ 450 でのスチーム処理を 2 ~ 6 時間行う、方法。

【請求項 2】

前記工程 (C) を、工程 (A) において製造された前記ゼオライトに対して、前記工程 (B) の前に行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記工程 (B) において、成形が押出成形である、請求項 1 ~ 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4】

前記押出成形が、

(i) 前記ゼオライトを 1 以上のバインダーと混合し、

(i i) 前記混合物に、1 以上のバインダーと、必要に応じて、凝集剤、解膠剤、又は、可塑剤から選択された 1 以上の試薬とを含む水性懸濁液を加えることによってペーストを形成し、

(i i i) 前記ペーストを押出し、切って所定の形状及び長さの押出物を得、

(i v) 前記押出物を乾燥させ、

(v) 乾燥させた前記押出物を焼成する

ことを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記工程 (B) または (C) における焼成を、400 ~ 700 の温度にて行う、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記工程 (B) において使用される前記バインダーが、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、及び、チタニアのうちいずれか又はそれらの混合物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記工程 (B) における前記混合物が、前記混合物の総重量に対して 10 ~ 90 重量 % のバインダーを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記工程 (A) において処理された前記ゼオライトにおいて、大きなメソ細孔の容積 ( $V_L$ ) に対する小さなメソ細孔の容積 ( $V_S$ ) の比率、 $V_S / V_L$  が 1 以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記工程 (A) において処理された前記ゼオライトが、0.20 ml / g 以上の総メソ細孔容積を有している、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記工程 (A) において処理された前記ゼオライトの微細孔の容積が、0.20 ml / g 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記工程 (A) において処理された前記ゼオライトの総メソ細孔の容積 / 微細孔の容積の比率が、1 以上である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記工程 (A) が、

- a) 磁気又は機械攪拌の下で室温にて 0.001 ~ 0.5 M 濃度の 1 以上の塩基を含む塩基性水溶液とゼオライト Y を接触させるステップ、
- b) それによって得られたゼオライトをろ過し、それを溶媒で洗浄するステップ、
- c) 必要に応じて、洗浄した前記ゼオライトを乾燥させるステップ、
- d) 前記洗浄し、必要に応じて前記乾燥させたゼオライトを、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の溶液と接触させるステップ、
- e) 中性 pH まで前記ゼオライトを蒸留水で洗浄するステップ、
- f) 得られた前記ゼオライトを焼成するステップ、及び
- g) 前記ゼオライトを回収するステップ

を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記ステップ a) において処理された前記ゼオライト Y が、12 以上の  $\text{Si} / \text{Al}$  比を有するゼオライト Y である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記ステップ a) において処理された前記ゼオライト Y が、1 以上の酸、および / 又はスチームによる、1 以上の脱アルミニウム化処理を経たゼオライト Y である、請求項 12 又は 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記ステップ a) において、1 以上の塩基が、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{KOH}$ 、炭酸ナトリウム、または、クエン酸ナトリウムから選ばれる、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

前記ステップ b) において、溶媒が極性溶媒である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 17】

水素化転換用触媒であって、

前記触媒が、その結晶内において微細孔の1以上のネットワークと、平均直径2～5 nmの小さなメソ細孔の1以上のネットワークと、平均直径10～50 nmの大きなメソ細孔の1以上のネットワークと、を含み、そして、これらの様々なネットワークは相互接続している改質ゼオライトYと、1以上のバインダーと、V I I I Bおよび/又はV I B族の金属から選択された1以上の触媒金属と、を含む成形混合物で構成され、前記触媒が以下の特徴を有する触媒。

結晶化度：3～80%

B E T比表面積：150～550 m<sup>2</sup> / g

外比表面積：50～250 m<sup>2</sup> / g

総細孔容積：0.2～0.6 ml / g

ブロンステッド酸部位の量：0.1～3 mmol NH<sub>3</sub> / g

ゼオライト含有量：10～90重量%

【請求項18】

前記触媒の結晶化度が、3～20%である、請求項17に記載の触媒。

【請求項19】

以下の特徴を有する請求項17に記載の触媒。

結晶化度：3～10%

B E T比表面積：150～300 m<sup>2</sup> / g

外比表面積：100～250 m<sup>2</sup> / g

総細孔容積：0.2～0.5 ml / g

ブロンステッド酸部位の量：0.1～3 mmol NH<sub>3</sub> / g

ゼオライト含有量：20～80重量%

【請求項20】

重質の残渣または石油の水素化転換方法であって、原料を、請求項17～19のいずれか一項に記載の触媒と接触させる、または、請求項1～16のいずれか一項に記載の方法によって製造する、水素化転換方法。

【請求項21】

前記水素化転換方法が、水素化分解または水素化異性化である、請求項20に記載の水素化転換方法。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0019

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0019】

本発明は、前述した方法によって得られた触媒、所謂水素化転換用触媒に関する。この触媒は、改質ゼオライトYと、1以上のバインダーと、V I I I Bおよび/又はV I B族の金属から選択された1以上の触媒金属と、を含む成形混合物で構成され、

前記改質ゼオライトYは、その結晶内において微細孔の1以上のネットワークと、平均直径2～5 nmの小さなメソ細孔の1以上のネットワークと、平均直径10～50 nmの大きなメソ細孔の1以上のネットワークと、を含み、そして、これらの様々なネットワークは相互接続している。

【誤訳訂正3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0033

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0033】

工程(A)にて製造されたゼオライトは、0.20 ml / g以下、0.18 ml / g以下、0.16 ml / g以下、0.125 ml / g以下、0.10 ml / g以下の微細孔容

積 (micropore volume) を有しても良い。

【誤訳訂正 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0034

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0034】

工程 (A) にて製造されたゼオライトは、1 以上、1.5 以上、3 以上、3.5 以上、4 以上、4.5 以上、5 以上の全メソ細孔容積 / 微細孔容積の比率 (total mesopore volume/micropore volume ratio) を有しても良い。

【誤訳訂正 5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0045

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0045】

三棒性改質ゼオライト Y の製造方法は、第 1 のろ過の前に前記溶液を中和するステップを含んでも良い。中和の目的は、脱ケイ酸 (desilication) を止めるとともに、ゼオライトの結晶構造の広範囲に及ぶ損失、微細孔性の損失をもたらし、材料の本来の活性を減少させる材料の望まれない破壊を防止することにある。

【誤訳訂正 6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0058

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0058】

前述したプロセスによって、出発ゼオライト Y の微細孔容積 (micropore volume) よりも 30 %、特に 40 %、45 %、50 % 少ない微細孔容積を有する三棒性改質ゼオライト Y を得ることができる。

【誤訳訂正 7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0060

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0060】

必要に応じて、工程 A) の後、及び、工程 B) または C) の前に、250 ~ 450 の温度にて 2 ~ 6 時間水蒸気による処理を行う。こうした所謂蒸し加熱 (steaming) は、アルカリ処理の際に破壊され得るアルミニウムとの結合を修復 / 加水分解することを助けることができる。

【誤訳訂正 8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0082

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0082】

種々の特性の測定を行うために使用される方法は、一般に標準的な技術である。より具体的には、以下の技術が本発明の文脈で使用された。

i) 化学組成は、特に Si / Al 原子比及びナトリウム含有量は、X 線蛍光分光法によって測定された。

ii) ゼオライトの構造は X 線回折 (XRD) によって決定された。XRD は、B r u k e r A v

ance D 8 回折計上で、Cu<sub>1</sub> 放射線 (Cat-HY30 及び Cat-HYA に対して) では 3 ~ 50 ° の範囲で、そして、Co<sub>12</sub> 放射線 (HY30, HYA 及び HYB に対して) では 5 ~ 50 ° の範囲のいずれかで行われた。サンプルの結晶化度は、ZSM-5 結晶の特性反射強度に対する反射強度の正規化によって決定された。

iii) 窒素吸脱着測定は、Micromeritics Tristar3000 マシン上で液体窒素の温度で行われた。各測定の前に、サンプルを 300 ° の温度にて 840 分間窒素下で脱気した。外表面積 ( $S_{ext}$ )、微細孔容積 ( $V_{micro}$ ) 及びメソ細孔容積 ( $V_{meso}$ ) によって定義された組織特徴 (textural property) が、最先端の技術を適用することによって 77 K において記録された吸着等温線を用いる、窒素による容積測定により確認 (同定) した。文献 [Barett, E. P.; JoYner, L.G.; Halenda, P.P. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373-380. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Adsorption bY powders and porous solids; Academic Press: San Diego, 1999] 参考。BET 方法 [S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc, 1938, 60, 309] を使用して、比表面積を計算することができる。外部比表面積 (external specific surface area) および比細孔容積 (specific pore volume) は、t - プロット法、多孔性サンプルの吸着等温線データと同じ化学組成および表面特性を有する非多孔性サンプル間の比較に基づく経験的セミ定量法 (empirical semi-quantitative method) によって測定した [K.S.W. Sing, Chem. And Ind., (1968) 1520]。統計的厚さは、ハーキンス-ジュラ式 (Harkins-Jura formula) によって計算した。t-プロット法は、多孔性サンプル、および、同じ化学組成および表面特性を有する非多孔性サンプルに対する吸着等温線データの比較に基づく。

iv) ゼオライトの微細構造 (microstructure) は 100 kV の電圧 (20000 ~ 120000 倍) で作動する Jeol 1200 EX II 顕微鏡を使用する透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。

v) 電子線単層撮影術の研究は 200 kV の電圧での電子透過顕微鏡 Tecnai 20 上で行われた。一連の画像は、-75 ~ 75 ° までの角度傾斜範囲 (angular tilt range) 用の明視野像条件下で 19000 または 29000 の倍率のための 1 ° の傾斜増加で取得された。三次元再構成は、IMOD ソフトウェアを使用して、取得した傾斜シリーズから計算された。

vi) 触媒の酸性 (酸度) は、伝導性によって脱着されたアンモニアをモニターすることによって、100 ~ 650 ° 間のアンモニアのプログラムされた熱脱着 (TPD NH<sub>3</sub>) によって確立された。文献 [Niwa, M.; Iwamoto, M.; Segawa, K. B. Chem. Soc. Jpn. 1986, 59] 参照。

【誤訳訂正 9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0101

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0101】

【表 1】

HY30、HYA 及び HYB の窒素吸着結果

サンプル		HY30	HYA	HYB
$S_{ext+meso}^a$	m <sup>2</sup> /g	213	339	443
$V_{micro}^b$	ml/g	0.21	0.16	0.07
$V_{meso}^c$	ml/g	0.16	0.25	0.37
$V_{small\ meso}^d$	ml/g	0.07	0.14	0.23
$V_{large\ meso}^e$	ml/g	0.09	0.11	0.14
$V_{macro}^f$	ml/g	0.02	0.02	0.03
$V_{tot}^g$	ml/g	0.45	0.51	0.55
細孔の直径 <sup>h</sup> (nm)	小さい	-	2.7	3.1
	大きい	28	27	27

<sup>a</sup> t-プロットから計算されたメソ細孔の表面積及び外表面積；<sup>b</sup> t-プロットによって得られた微細孔容積；<sup>c</sup> 直径 2～50 nm の孔に対して dV/dD BJH 吸着曲線を積分することによって得られたメソ細孔容積；<sup>d</sup> 直径 2～8 nm の孔に対して BJH dV/dD 吸着曲線を積分することによって得られた小さいメソ細孔の容積；<sup>e</sup> 直径 8～50 nm の孔に対して BJH dV/dD 吸着曲線を積分することによって得られた大きいメソ細孔の容積；<sup>f</sup> 直径 50 nm を超える孔に対して BJH dV/dD 吸着曲線を積分することによって得られたマクロ孔 (macropore) の容積；<sup>g</sup> p/p<sub>0</sub> = 0.99 において吸着された容積；<sup>h</sup> BJH dV/dlogD 吸着曲線から得られた孔サイズ分布

【誤訳訂正 10】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0114

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0114】

この理論に束縛されるものではないが、3D-TEM 分析によれば、微細孔及びメソ細孔のこれらの様々なネットワークは、特に、新たな細孔（小さいメソ細孔のネットワーク）は、相互接続する（メソ細孔ネットワークは、微細孔を介して互いに接続している）。これによって、いままで遭遇していた分子の拡散制限を減少させ、それにより、以下の実施例に示すように、三棒性の多孔性を有するゼオライトの触媒活性を増加させることができる。