

【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27年3月26日(2015.3.26)

【公表番号】特表2015-502252(P2015-502252A)

【公表日】平成27年1月22日(2015.1.22)

【年通号数】公開・登録公報2015-005

【出願番号】特願2014-546273(P2014-546273)

【国際特許分類】

B 0 1 J 29/40 (2006.01)

B 0 1 J 29/70 (2006.01)

B 0 1 J 29/08 (2006.01)

B 0 1 J 37/02 (2006.01)

B 0 1 J 37/04 (2006.01)

C 0 1 B 39/24 (2006.01)

C 0 1 B 39/36 (2006.01)

B 0 1 J 37/06 (2006.01)

B 0 1 J 37/10 (2006.01)

C 1 0 G 11/05 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 29/40 M

B 0 1 J 29/70 M

B 0 1 J 29/08 M

B 0 1 J 37/02 1 0 1 B

B 0 1 J 37/02 1 0 1 D

B 0 1 J 37/04 1 0 2

C 0 1 B 39/24

C 0 1 B 39/36

B 0 1 J 37/06

B 0 1 J 37/10

C 1 0 G 11/05

【手続補正書】

【提出日】平成27年2月3日(2015.2.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

本発明に記載する触媒組成におけるほかのモレキュラーシーブは、Y型ゼオライト、Lゼオライト、ZSM-5ゼオライト、__ゼオライト、リン酸アルミニウムゼオライト、__ゼオライトから選ばれる1種又は1種以上のものであり、好ましいのはY型ゼオライト、ZSM-5ゼオライト、__ゼオライト、或は上記のゼオライトの通常物理又は化学変性されたものであり、HY、USY、REY、REHY、REUSY、H-ZSM-5、H__を含む。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

実施例に用いられる原料の仕様について

1. NaYモレキュラーシーブ：NaY-1(ケイバン比4.8、結晶化度92%)、NaY-2(ケイバン比4.1、結晶化度83%)、蘭州石化社触媒工場製。
2. 超安定1交換1焼成モレキュラーシーブサンプル：結晶化度60%、酸化ナトリウム4.3m%、蘭州石化社触媒工場製。
3. 希土類溶液：塩化希土類(酸化希土類 277.5g/l)、硝酸希土類(酸化希土類 252g/l)、いずれも工業製品であり、蘭州石化社触媒工場製。
4. セスパニア粉、ホウ酸、尿素、エタノール、ポリアクリルアミド、シュウ酸、アジピン酸、酢酸、ギ酸、塩酸、硝酸、クエン酸、サリチル酸、酒石酸、デンプン、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウムはいずれも化学用ものであり；塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウムはいずれも工業製品である。
5. 擬ペーマイト(熱灼減量36.2%)、カオリン(熱灼減量16.4%)、ハロイサイト(熱灼減量21.4%)、モンモリロナイト(熱灼減量15.8%)、パーライト(熱灼減量17.6%)は、固体であり；アルミニウムゾルは酸化アルミニウムを23.0重量%含み；シリコンゾルはシリカを24.5重量%含み、いずれも工業合格品である。
6. REY、REHY、USY、REUSYモレキュラーシーブは、いずれも合格工業品であり、蘭州石化社触媒工場製；__ゼオライトは、工業合格品、撫順石化社製；H-ZSM-5は、工業合格品、上海復旦大学製。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

水浴加熱付の反応槽に、水4.603リットル、カオリン1031g、擬ペーマイト976g及び塩酸90.8mlを添加して均一に混合し、1時間攪拌した後、変性モレキュラーシーブB-1 352g、__ゼオライト129g、REHY 806gを順に添加し、均一に混合された後アルミニウムゾル1304gを徐々に加えゲル化し、噴霧成形を経て、得られた微小球を400℃で1.0時間焼成させた。焼成された微小球2kgを取り、脱イオン水20kgを入れて均一に攪拌し、35℃で40分間洗浄し、濾過乾燥して本発明に調製される分解触媒が得られ、Bと表記する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

水浴加熱付の反応槽に、水4.620リットル、カオリン1024g、擬ペーマイト971g及び塩酸90.8mlを添加して均一に混合し、1時間攪拌した後、変性モレキュラーシーブF-1 338g、__ゼオライト129g、REHY 806gを順に添加し、均一に混合された後アルミニウムゾル1304gを徐々に加えゲル化し、噴霧成形を経て、得られた微小球400℃で1.0時間焼成させた。焼成された微小球2kgを取り、脱イオン水20kgを入れて均一に攪拌し、35℃で40分間洗浄し、濾過乾燥して本発明に調製される分解触媒が得られ、Fと表記する。

【手続補正5】

【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】

触媒の組成において、マグネシウム変性された超安定希土類Y型モレキュラーシーブを2～50重量%、1種又は複種のほかのモレキュラーシーブを0.5～30重量%、クレーを0.5～70重量%、耐高温無機酸化物を1.0～65重量%、及び酸化希土類を0.01～12.5重量%含む重質油接触分解触媒であって、

マグネシウム変性された超安定希土類Y型モレキュラーシーブは、希土類交換、分散予備交換、及びマグネシウム塩交換変性を含む調製過程により得られるものであり、酸化マグネシウムを0.2～5重量%、酸化希土類を1～20重量%含み、酸化ナトリウムが1.2重量%以下、結晶化度が46～63%、格子定数が2.454nm～2.471nmであり、

マグネシウム塩交換変性は希土類交換、分散予備交換の後に行われ、希土類交換と分散予備交換は順次に限定されず連続して行われ、その間に焼成過程がなく、

分散予備交換は、モレキュラーシーブスラリーの濃度を固形分として80～400g/Lに調整して、分散剤を0.2重量%～7重量%加えて分散予備交換を行うものであり、交換温度が0～100、交換時間が0.1～1.5時間であり；

分散予備交換過程における上記の分散剤は、セスバニア粉、ホウ酸、尿素、エタノール、ポリアクリルアミド、酢酸、シュウ酸、アジピン酸、ギ酸、塩酸、硝酸、クエン酸、サリチル酸、酒石酸、安息香酸、デンプンから選ばれる1種又は複種のものであり；

希土類交換、分散予備交換においてアンモニウム塩を使用されないことを特徴とする重質油接触分解触媒。

【請求項2】

ほかのモレキュラーシーブは、Y型ゼオライト、Lゼオライト、ZSM-5ゼオライト、__ゼオライト、リン酸アルミニウムゼオライト、__ゼオライト、又は変性された上記のゼオライトから選ばれる1種又は複種のものであることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

ほかのモレキュラーシーブは、Y型ゼオライト、ZSM-5ゼオライト、HY、USY、REY、REHY、REUSY、H-ZSM-5、__ゼオライトの1種又は複種のものであることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項4】

クレーは、カオリン、ハロイサイト、モンモリロナイト、セピオライト、パーライトから選ばれる1種又は複種のものであることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項5】

耐高温無機酸化物は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 $AlPO_4$ から選ばれる1種又は複種のものであることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項6】

触媒の製造過程において、

(1) NaYモレキュラーシーブを原料として、順次に限定されなく希土類交換、分散予備交換を経て、モレキュラーシーブスラリーをさらに濾過、水洗及び1回目焼成して、「1交換1焼成」希土類ナトリウムYモレキュラーシーブが得られ、

「1交換1焼成」希土類ナトリウムYモレキュラーシーブをアンモニウム塩交換によるナトリウム低減し、マグネシウム塩交換変性し、2回目焼成して、マグネシウム変性された超安定希土類Y型モレキュラーシーブが得られ、中でもマグネシウム塩とアンモニウム塩の添加手順は限定されるものではなく、2回目焼成は、アンモニウム塩交換によるナトリウム低減した後に行うものであり、マグネシウム塩交換変性は、2回目焼成前に行っても、2回目焼成後に行ってもよく、又は2回目焼成の前後に同時に行っても良い、マグネシウム変性された超安定希土類Y型モレキュラーシーブの調製工程と、

(2) 上記のマグネシウム変性された超安定希土類Y型モレキュラーシーブと、クレー、耐高温無機酸化物の前駆体を混合均質化し、噴霧成形、焼成及び水洗して、触媒完成品が得られる重質油触媒の調製工程と、

を含むことを特徴とする請求項1に記載の触媒の製造方法。

【請求項7】

希土類交換の際に、その RE_2O_3/Y ゼオライト質量比は0.005～0.25であり、交換温度は0

~100 であり、交換pH値は2.5~6.0であり、交換時間は0.1~2時間であることを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項8】

マグネシウム塩交換変性の際に、マグネシウムの添加量は0.2重量%~8重量%であり、交換温度は0~100 であり、交換時間は0.3~1.5時間であることを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項9】

希土類交換の際に、そのRE₂O₃/Yゼオライト質量比は0.01~0.20であり、交換温度は60~95 であり、交換pH値は3.5~5.5であり、交換時間は0.3~1.5時間であり；分散予備交換の際に、分散剤の添加量は0.2重量%~5重量%であり、交換温度は60~95 であり、交換時間は0.1~1.5時間であり、マグネシウム塩交換変性の際に、マグネシウムの添加量が0.2重量%~8重量%であり、交換温度が60~95 であり、交換時間が0.3~1.5時間あることを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項10】

希土類交換と分散予備交換との間に、モレキュラーシーブスラリーは洗浄、濾過しなくてもよく、洗浄、濾過してもよいであることを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項11】

希土類交換又は分散予備交換の交換過程にポット式交換、ベルト式交換及び/又はケーキ交換を採用することを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項12】

希土類交換を行う際に、希土類化合物溶液を複数部に分けて、ポット式交換、ベルト式交換及び/又はケーキ交換を行い、即ち複数回の交換を行うことを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項13】

分散予備交換過程において、分散剤を複数部に分けて、ポット式交換、ベルト式交換及び/又はケーキ交換を行い、即ち複数回の交換を行うことを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項14】

希土類交換及び分散予備交換は複数回の交換である場合に、二種類の交換は交互に行うことを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項15】

モレキュラーシーブの1回目焼成の焼成条件は、350 ~700 、0~100%水蒸気で0.3~3.5時間焼成することを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項16】

耐高温無機酸化物の前駆体は、シリカアルミナゲル、シリカゾル、アルミナゾル、シリカアルミナ複合ゾル、擬ペーサイトから選ばれるものであることを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項17】

希土類化合物は、塩化希土類又は硝酸希土類又は硫酸希土類であることを特徴とする請求項13に記載の触媒の製造方法。

【請求項18】

本発明に記載する希土類は、ランタン濃化希土類又は、セリウム濃化希土類、純ランタン希土類、純セリウム希土類であることを特徴とする請求項17に記載の触媒の製造方法。

【請求項19】

マグネシウム塩が塩化マグネシウム又は硝酸マグネシウム又は硫酸マグネシウムであることを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項20】

工程(2)における焼成条件は、噴霧微小球を200 ~700 で焼成させ、時間は0.05~4時間であることを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項 2 1】

工程(2)における焼成条件は、噴霧微小球を300 ~ 650 で焼成させ、時間は0.1 ~ 3.5時間であることを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項 2 2】

工程(2)における水洗条件は、水/触媒重量が0.5 ~ 35、水洗温度が20 ~ 100 、時間が0.1 ~ 0.3時間であることを特徴とする請求項6に記載の触媒の製造方法。