

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6080980号
(P6080980)

(45) 発行日 平成29年2月15日(2017.2.15)

(24) 登録日 平成29年1月27日(2017.1.27)

(51) Int. Cl. F I
C O 1 B 33/12 (2006.01) C O 1 B 33/12 A

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-550481 (P2015-550481)	(73) 特許権者	512174387 ピーキュー コーポレーション アメリカ合衆国 19355-1740 ペンシルバニア州 メルバーン バレーブ ルック コーポレート センター リンデ ンウッド ドライブ 300
(86) (22) 出願日	平成25年12月18日(2013.12.18)	(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(65) 公表番号	特表2016-502971 (P2016-502971A)	(72) 発明者	クーパー、デイヴィッド、アレン アメリカ合衆国、ペンシルヴァニア、モリ スビル、ハーパー アベニュー 124
(43) 公表日	平成28年2月1日(2016.2.1)	(72) 発明者	オング、レイ、ファ オランダ国、アムステルダム、グラスヴェ ク 31
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/076069		
(87) 国際公開番号	W02014/105558		
(87) 国際公開日	平成26年7月3日(2014.7.3)		
審査請求日	平成27年12月14日(2015.12.14)		
(31) 優先権主張番号	61/746, 207		
(32) 優先日	平成24年12月27日(2012.12.27)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカーアルミナ組成物の調製

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

30 ~ 70 wt % のシリカ及び70 ~ 30 wt % のアルミナを含むシリカ - アルミナ組成物の調製方法であって、

(a) 硫酸アルミニウムを含み、1.0 ~ 6.5 の範囲の pH を有する水性混合物を調製するステップと、

(b) アルカリ金属アルミン酸塩を、ステップ (a) で得られた混合物に添加して前記混合物の pH を 7.1 ~ 12 の範囲内に増大させるステップと、

(c) 硫酸アルミニウムを、ステップ (b) で得られた混合物に添加して前記混合物の pH を 1.5 ~ 6.5 の範囲内に低下させるステップと、

(d) アルカリ金属ケイ酸塩を、ステップ (c) で得られた混合物に添加して前記混合物の pH を 6.5 ~ 11 の範囲内に増大させるステップと、

を含み、前記調製方法の最終ステップが、

(v) 硫酸アルミニウムを、ステップ (a) ~ (d) を含む方法で得られた混合物に添加して前記混合物の pH を 2 ~ 8 の範囲内に低下させるステップと、

(w) アルカリ金属ケイ酸塩を、ステップ (v) で得られた混合物に添加して前記混合物の pH を増大させるステップと、

(x) ステップ (w) で得られた混合物に、(i) 前記混合物の pH を 7.8 ~ 12 に変化させるためのアルカリ金属アルミン酸塩、及び (ii) 前記混合物の pH を 1.5 ~ 7.7 の範囲内に変化させるための硫酸アルミニウムを添加するステップであって、ステ

10

20

ップ (i) がステップ (i i) に先行しても後続してもよいステップと、

(y) ステップ (x) で得られた混合物を 7 . 5 ~ 1 2 の p H を有するアルカリ溶液で処理するステップと、

(z) ステップ (y) で得られた混合物から沈澱固体を回収して、30 ~ 70 w t % のシリカ及び 70 ~ 30 w t % のアルミナを含むシリカ - アルミナ組成物を得るステップである、

前記調製方法。

【請求項 2】

前記調製方法が、

(e) 硫酸アルミニウムを、ステップ (d) で得られた混合物に添加して前記混合物の p H を 1 . 5 ~ 7 . 0 の範囲内に低下させるステップと、

(f) アルカリ金属アルミン酸塩を、ステップ (e) で得られた混合物に添加して前記混合物の p H を 7 . 5 ~ 1 2 の範囲内に増大させるステップと、

をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記アルカリ金属アルミン酸塩がアルミン酸ナトリウムである、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記アルカリ金属ケイ酸塩がケイ酸ナトリウムである、請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

ステップ (z) が、回収された沈澱固体を、洗浄及び / 又はイオン交換に付すステップをさらに含む、請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

ステップ (z) で得られた前記シリカ - アルミナ組成物を、乾燥及び / 又は焼成するステップをさらに含む、請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

ステップ (z) で得られた前記シリカ - アルミナ組成物を噴霧乾燥するステップを含む、請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、30 ~ 70 w t % のシリカ及び 70 ~ 30 w t % のアルミナを含むシリカ - アルミナ組成物を調製する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シリカ - アルミナ組成物を調製する方法は当技術分野において周知である。特に望ましい方法は、反応混合物の p H を変化させ、それによってシリカ及びアルミナを沈澱させることによって、単一の容器中で非晶質シリカ - アルミナを製造できるようにする、いわゆる p H スイング調製法である。p H スイング調製法の欠点は、得られるシリカ - アルミナの表面積が比較的小さい、すなわち、300 m² / グラムよりはるかに小さい傾向があるという点である。

【0003】

非晶質シリカアルミナは、500 超などの高温に暴露される構造物において又はシステムの成分としてなどのある範囲の工業的用途を有する。

【0004】

非晶質シリカアルミナを調製するための p H スイング法は、WO - A - 2009 / 029580 に記載されている。得られる非晶質シリカアルミナは 225 ~ 325 m² / g の表面積を有すると記載されている。得られる組成物についてのさらなる情報は WO - A - 2009 / 029579 に示されており、その得られる組成物は、350 超の孔径を有

10

20

30

40

50

する細孔において、51%超、より具体的には54%超の細孔容積を有すると記載されている。上限は90%未満又は80%未満、さらには70%未満である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、高い表面積を有し、同時にWO-A-2009/029580の方法で調製されたシリカ-アルミナの有益な高いマクロ多孔性を更に有するシリカ-アルミナ組成物を調製することである。

【0006】

ここで、本発明の方法は、30~70wt%のシリカ及び70~30wt%のアルミナを含むシリカ-アルミナ組成物の調製方法であって、

(a) 硫酸アルミニウムを含み、1.0~6.5の範囲のpHを有する水性混合物を調製するステップと、

(b) アルカリ金属アルミン酸塩を、ステップ(a)で得られた混合物に添加してその混合物のpHを7.1~12の範囲内に増大させるステップと、

(c) 硫酸アルミニウムを、ステップ(b)で得られた混合物に添加してその混合物のpHを1.5~6.5の範囲内に低下させるステップと、

(d) アルカリ金属ケイ酸塩を、ステップ(c)で得られた混合物に添加してその混合物のpHを6.5~11の範囲内に増大させるステップを含み、

前記調製方法の最終ステップが、

(v) 硫酸アルミニウムを、ステップ(a)~(d)を含む方法で得られた混合物に添加してその混合物のpHを2~8の範囲内に低下させるステップと、

(w) アルカリ金属ケイ酸塩を、ステップ(v)で得られた混合物に添加してその混合物のpHを増大させるステップと、

(x) ステップ(w)で得られた混合物に、(i)その混合物のpHを7.8~12に変化させるためのアルカリ金属アルミン酸塩、及び(ii)その混合物のpHを1.5~7.7の範囲内に変化させるための硫酸アルミニウムを添加するステップであって、ステップ(i)がステップ(ii)に先行しても、それに後続してもよいステップと、

(y) ステップ(x)で得られた混合物を7.5~12のpHを有するアルカリ溶液で処理するステップと、

(z) ステップ(y)で得られた混合物から沈澱固体を回収して、30~70wt%のシリカ及び70~30wt%のアルミナを含むシリカ-アルミナ組成物を得るステップである、前記調製方法に関する。

【0007】

代替の方法は、(e) 硫酸アルミニウムを、ステップ(d)で得られた混合物に添加してその混合物のpHを1.5~7.0の範囲内に低下させるステップと、(f) アルカリ金属アルミン酸塩を、ステップ(e)で得られた混合物に添加してその混合物のpHを7.5~12の範囲内に増大させるステップを更に含む。

【0008】

いかなる理論にも拘泥するわけではないが、本発明に従って調製されたシリカ-アルミナの表面積が改善されるのは、沈澱プロセスの最終ステップが硫酸アルミニウム、続くケイ酸塩の添加、それに続くアルミン酸塩及び硫酸アルミニウムの添加(その場合、最後の2つの化合物は任意の順番で添加されてよい)からなるためであると考えられる。

【0009】

さらに、本発明によって得られるシリカアルミナは、その粒子の外側上のアルミナを相対的に大きなパーセンテージで含むことが分かった。これは、得られるシリカアルミナの押し出し性を改善することができる。本発明の方法自体の利点は、それが合理的にシンプルであり、経済的であるということである。

【0010】

本発明において適用されるアルカリ金属ケイ酸塩及びアルカリ金属アルミン酸塩は、任

10

20

30

40

50

意のアルカリ金属を含むことができる。好ましいアルカリ金属はカリウム及びナトリウムである。ナトリウムは、ケイ酸塩とアルミン酸塩の両方について最も好ましいアルカリ金属である。

【0011】

本発明の方法は、水と硫酸アルミニウムの混合物を調製するステップ、続いてアルミン酸塩を添加してその混合物のpHを増大させるステップ、硫酸アルミニウムを添加してその混合物のpHを低下させるステップ、ケイ酸塩を添加してその混合物のpHを増大させるステップ、任意選択で、硫酸アルミニウムとアルミン酸塩の連続的添加を繰り返すステップ、及び硫酸アルミニウム、次いでケイ酸塩を添加し、それに続いて、アルミン酸塩及び硫酸アルミニウム（この後者の化合物はいずれの順番で添加してもよい）を添加することによって調製方法を完成させるステップを含む。

10

【0012】

このpHスイング調製方法は、独特のさらなる物理的及び触媒的特性と組み合わせて、大きな表面積を有するシリカ-アルミナ組成物を提供すると考えられる。

【0013】

本発明のpHスイング法の有利な特徴の1つは、この方法の混合及び沈澱反応を実施するために、単一の容器の使用が可能になるということである。シリカ-アルミナを作製するための従来技術の方法の多くにおいて、この方法の種々のステップを実行するために、複数の処理タンクが必要であり、例えば、ゲル化ステップはシリカゾルを調製するために使用されるものとは異なる容器で実施され、異なる容器が、従来技術の方法の特定の他のステップを実施するのにも使用され得るということに留意すべきである。他方では、本発明の方法は、種々の成分が添加される単一の混合又は反応領域の使用を提供する。これは、複数の混合、反応及び移送のタンク又は容器の使用を必要とする従来技術のシリカ-アルミナ製造方法に付随することの多い製造の複雑さのいくらかを排除することになる。

20

【0014】

本発明のpHスイング法の別の利点は、本発明の方法の非晶質シリカ-アルミナを含む沈澱固体がそれから回収される最終スラリーを作製するのに要する調製及び沈澱の全時間を大幅に短縮できるという点である。1つ又は複数のpHスイングのステップのそれぞれに対して調製混合物にその成分を添加するための経過時間を最小化して、沈澱固体を含む最終スラリーの調製のための全沈澱時間を短くすることができる。多くの場合、最終スラリーの調製のための経過時間を、従来技術のプロセスの時間より大幅に短くすることができる。最初の硫酸アルミニウムの添加からステップ(z)の沈澱固体を回収するステップまでの本発明の方法を、10分間~6時間、より具体的には15~350分間、より具体的には20~300分間、最も具体的には30~200分間の時間枠で実施することができる。

30

【0015】

一般に、本発明の方法は、最初に、酸性のpH、望ましくは1.0~6.5、好ましくは1~6の範囲のpHを有する混合物を提供するような量で、水と硫酸アルミニウムを一緒にするステップを含む。最も好ましくは、この最初の混合物は1.0~5.0、特に好ましくは1.2~4.0の範囲のpHを有すべきである。

40

【0016】

この最初の混合物が形成されたら、本方法の次のステップは、得られる混合物のpHがアルカリ性、好ましくは7.1~12、好ましくは7.2~11の範囲に増大するような量のアルミン酸塩の量をその最初の混合物に添加するステップを含む。最も好ましくは、pHは7.2~10の範囲である。

【0017】

混合物のpHを低下させるための硫酸アルミニウムの添加、それに続く、その混合物のpHを増大させるためのアルミン酸ナトリウム又はケイ酸ナトリウムの別個の添加後の混合物のpHの変化を含む、これらの2つのプロセスステップを、一緒にして、本明細書では1つのpHスイングであると考えられる。

50

【 0 0 1 8 】

pHスイング法の2つの添加ステップの間に経過する時間は、長い必要はなく、添加された成分の実質的な混合が可能ないように十分長ければよい。それらの成分を単一の混合領域内で一緒にする場合、その混合時間は、それらの成分を混合して実質的に均一な調製混合物を可能にするのに十分であることが望ましい。本発明の方法の重要な特徴は、調製混合物の調製における複数のpHスイングの適用であり、この調製混合物は、シリカとアルミナの共ゲルでも或いはシリカ-アルミナを含む沈澱固体のスラリーでもあり得るシリカアルミナ組成物の最終スラリーになる。

【 0 0 1 9 】

混合又は反応容器は、当技術分野で公知の適切な任意の容器及び関連装置であり得、これは、その中の成分をブレンドし分散させ、そして、本発明の方法の調製混合物の沈澱固体を懸濁し分散させる回転翼などの容器の内容物を攪拌するための手段を備えた容器を含む。この容器は、容器内容物の温度を制御するために、容器の内容物と熱交換させるための手段も備えることができる。

10

【 0 0 2 0 】

本方法の各添加ステップの成分を混合するのに必要な時間は、混合領域内で均一な混合物を提供するのに必要なだけできるだけ短い時間にするのが望ましい。混合時間は、使用する装置の種類、装置の大きさ及び他の要素に応じて変化してよいが、それらの成分を一緒にし、ブレンドし分散させるのに要する時間は、一般に、各添加ステップ当たり1~30分間の範囲でなければならない。

20

【 0 0 2 1 】

上記pHスイングが完了した後、硫酸アルミニウムを、そのpHを1.5~6.5、好ましくは2~6、最も好ましくは2.5~5.5、特に好ましくは3.1~5.1の範囲内に低下させるような量で再度混合領域中に導入し、その中に含まれる調製混合物と混合する。このステップに、その混合物のpHを、6.5~11、好ましくは6.5~9.2、より好ましくは7~8.8、最も好ましくは7.2~8.5の範囲内に増大させるような量で、ケイ酸塩を混合領域に導入し、その中の調製混合物と混合するステップが後続し、これによって第2のpHスイングが完了する。

【 0 0 2 2 】

第2のpHスイングが完了した後、得られたシリカアルミナ組成物を、さらなるpHスイングに付す、又は調製プロセスの最終ステップに付すことができる。

30

【 0 0 2 3 】

シリカアルミナ組成物をさらなるpHスイングに付す場合、この第3のpHスイングは第1のpHスイングと類似したものとなる。任意選択の第3のpHスイングは、そのpHを1.5~7.0、好ましくは2~6、最も好ましくは2.5~5.5、特に好ましくは3.0~5.1の範囲に低下させるような量で、硫酸アルミニウムを、再度混合領域に導入し、その中に含まれる調製混合物と混合するステップを含む。このステップに、その混合物のpHを7.5~12、好ましくは8~11、最も好ましくは9~10の範囲内に増大させるような量で、アルミン酸塩を混合領域に導入し、その中の調製混合物と混合するステップが後続する。これによって任意選択の第3のpHスイングが完了する。

40

【 0 0 2 4 】

本発明の方法の最終ステップは1つであるが、それは、第2のpHスイングと類似している最後のpHスイング並びに硫酸アルミニウム及びアルミン酸塩(いずれの順番であってもよい)の添加を含む最後のpHスイングである。

【 0 0 2 5 】

1つであるが最後であるpHスイングにおいて、そのpHを好ましくは2~8、好ましくは2.5~7.5の範囲のpHに低下させるような量で、硫酸アルミニウムを混合領域に導入し、その中に含まれる調製混合物と混合する。第3のpHスイングステップを適用する場合、1つであるが最後であるpHスイングでのpHは、最も好ましくは3~7.5、より具体的には4~7.5である。第3のpHスイングが適用されない場合、ステップ

50

(e) で得られる混合物をステップ(w) で使用し、ステップ(v) で得られる混合物の pH は 2.5 ~ 6、より具体的には 2.5 ~ 5 である。

【0026】

このステップ(v) に、その混合物の pH を増大させるような量で、ケイ酸塩を混合領域に導入し、その中の調製混合物と混合するステップが後続する。第3の pH スイングステップを適用する場合、ステップ(w) で得られる混合物の pH は、好ましくは 6 ~ 10、より具体的には 7 ~ 9.5 である。第3の pH スイングが適用されない場合、ステップ(w) で得られる混合物の pH は好ましくは 2.5 ~ 6、より具体的には 2.5 ~ 5 である。

【0027】

最後の pH スイングは、(i) アルカリ金属アルミン酸塩を、望ましくは 7.8 ~ 12、好ましくは 7.8 ~ 11 の範囲の pH を有する混合物を提供するような量で添加するステップ、及び (ii) 1.5 ~ 7.7、好ましくは 2 ~ 7.7、より具体的には 3 ~ 7.5 の範囲の pH を有する混合物を提供するような量の硫酸アルミニウムの量を添加するステップを含む。

【0028】

最後の pH スイングが完了したら、混合物をアルカリ溶液、より具体的にはアルカリ金属水酸化物、最も好ましくは水酸化ナトリウムで処理する。アルカリ溶液の pH は 7.5 ~ 12、より好ましくは 8 ~ 11 である。この処理は、本発明によるシリカ-アルミナ固体を沈澱させ、その溶液から分離するようにする。最終ステップは、最終スラリー中に含まれる沈澱固体を回収するステップを含む。

【0029】

シリカアルミナ組成物から、依然として存在している可能性のある不純物及び/又はコンタミナントを除去することが好ましい。存在することの多い不純物及び/又はコンタミナントは、アルカリ金属、より具体的にはナトリウム及び/又は硫酸塩である。したがって、ステップ(z) は追加的に、望ましくない成分を除去するステップを含むことが好ましい。好ましくは、これは、回収された沈澱固体を、洗浄及び/又はイオン交換に付すことによって実施される。これらの処理のそれぞれは、必要に応じた頻度で実施することができる。実践においては、固体を好ましくは水で洗浄し、次いでイオン交換に付し、次いで水で再度洗浄する。イオン交換は、固体を、イオン交換溶液、より具体的には、カルシウム塩、希土類金属塩、塩化水素及び硫酸などの強酸並びにアンモニウム塩、より具体的には塩化アンモニウム及び硝酸アンモニウムからなる群からの1つ又は複数を含む溶液で処理して実施することが好ましい。水洗浄及び/又はイオン交換は、必要に応じた頻度で繰り返すことができる。

【0030】

本発明の方法の混合領域内で調製混合物を形成させる温度条件は、より結晶性の材料がもたらされる傾向がある高い調製温度と、より非晶質な材料がもたらされる傾向があるより低い調製温度によって、そのシリカ-アルミナ最終生成物の特性に影響を及ぼす可能性がある。したがって、本方法ステップの混合及び反応の温度を、所定の温度範囲内に制御することが望ましい。一般に、pH スイングのそれぞれの混合及び反応の温度は、20 ~ 90、好ましくは 30 ~ 80、最も好ましくは 40 ~ 70 の範囲とすべきである。その成分の混合及び反応は、典型的な市販の混合及び反応プロセス装置を用いて、できるだけ実現可能な等温条件に近づけて行うことが特に望ましい。

【0031】

pH スイングのそれぞれの種々の添加ステップの混合物の pH コントロールに加えて、例えば、調製混合物の全重量に対して 1 ~ 30 重量パーセント (wt. %) の固形分含量を有する、沈澱固体が回収される最終スラリー混合物を提供するような量で成分と一緒にすることも望ましい。最終スラリー混合物中の固体の割合は、2 ~ 20 wt. %、最も好ましくは 3 ~ 15 wt. % の範囲であることが好ましい。

【0032】

本発明の方法の最終スラリー中に所望の重量百分率の沈澱固体を提供するために、pHスイングのそれぞれについての硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム及びケイ酸ナトリウムの相対量を所望の特定範囲内に調節する。例えば、硫酸アルミニウムの添加、続くアルミン酸ナトリウムの添加を含むpHスイングでは、調製混合物に添加される成分についてのアルミン酸ナトリウムと硫酸アルミニウムの重量比は、一般に、0.1~1.5の範囲、しかし好ましくは0.3~1.1、最も好ましくは0.5~0.9の範囲でなければならない。硫酸アルミニウムの添加、続くケイ酸ナトリウムの添加を含むpHスイングでは、ケイ酸ナトリウムと硫酸アルミニウムの重量比は、一般に、0.5~5の範囲、しかし好ましくは1~4、最も好ましくは1.5~3の範囲でなければならない。

【0033】

10

本発明の方法の調製混合物に添加される、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム及びケイ酸ナトリウムの形態は、特定の成分の乾燥固体として、或いは水溶液としてのいずれかでよい。

【0034】

最終スラリー又は調製混合物の残留液体から沈澱固体を分離するための当業者に公知の適切な任意の方法を用いて、沈澱固体を回収することができる。そうした方法には、重力分離法、加圧分離法及び真空分離法が含まれ、それらは、例えば、ベルトフィルター、加圧板型濾過機及び回転真空濾過機などの装置の使用を含むことができる。

【0035】

ステップ(z)で得られた、濾過された沈澱固体すなわち濾過ケーキを水で洗浄して、ナトリウム及び硫酸塩などの不純物を除去する。沈澱固体を洗浄するために使用される水の量は、2~7、好ましくは2.5~5.5の望ましい範囲内のpHを有する洗浄粉末を適切に提供する任意の量であってよい。単一の洗浄ステップで使用される水と乾燥粉末の重量比は、0.1:1~100:1、好ましくは0.5:1~50:1の範囲であってよい。濾過された沈澱固体を洗浄するために、1回又は複数回の洗浄ステップを用いることができる。

20

【0036】

ステップ(z)で得られた沈殿物を、乾燥及び/又は焼成によりさらに処理することができる。

【0037】

30

ステップ(z)で得られた沈殿物は、当業者に公知の適切な乾燥方法のいずれかを用いて、フラッシュ乾燥、ベルト乾燥又は噴霧乾燥することもできる。組成物は、ベルト乾燥又はフラッシュ乾燥に付すことが好ましい。

【0038】

本発明の方法により得られたシリカアルミナ組成物を、乾燥若しくは焼成、又はその両方によってさらに処理することができる。乾燥は、その他は適切な乾燥条件のもとで、空气中、又は他の適切な任意の雰囲気下、50~200、好ましくは60~180の範囲の乾燥温度で実施することができる。好ましくは乾燥した後、組成物を、具体的には、例えば空気などの酸素含有雰囲気中、適切な焼成条件下で、250~1000、好ましくは275~850、最も好ましくは300~850の範囲の焼成温度で焼成することができる。

40

【0039】

シリカ-アルミナ組成物は、30~70重量パーセントの範囲のシリカ含量を有することができる。ここで、重量パーセントはシリカ-アルミナ組成物の全乾燥重量に対するものである。しかし、好ましいシリカ含量は、40~60重量パーセントの範囲である。アルミナは、30~70重量パーセント、より具体的には40~60重量パーセントの範囲の量でシリカ-アルミナ組成物中に存在することができる。

【0040】

本発明によって得られるシリカ-アルミナ組成物の特徴は、それが、著しく大きい表面積及び全細孔容積を有する点である。その表面積は300m²/g~500m²/gの範

50

囲であってよい。しかし、より具体的にはそれは $320 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 450 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より具体的には $330 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 420 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲である。表面積は、ASTM 試験法 D 3663 - 03 に従って BET 法で測定される。

【0041】

非晶質シリカ - アルミナ組成物の全細孔容積は、 $0.8 \text{ cc} / \text{gm} \sim 1.3 \text{ cc} / \text{gm}$ 、より具体的には $0.9 \text{ cc} / \text{gm} \sim 1.2 \text{ cc} / \text{gm}$ 、最も具体的には $0.95 \text{ cc} / \text{gm} \sim 1.1 \text{ cc} / \text{gm}$ の範囲である。全細孔容積は ASTM D 6761 - 07 (2012) に従って測定される。

【0042】

本発明の特定の態様をさらに例示するために以下の実施例を提示するが、これは、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

10

【0043】

(例1)

この実施例は、本発明による pH スイング法、及びその pH スイング法によって作製された非晶質シリカ - アルミナ生成物の物理的特性を例示する。

【0044】

非晶質シリカ - アルミナ粉末を、単一のいわゆるストライクタンク (strike tank) 中で行われる 4 回又は 5 回の pH スイングを含む pH スイング沈澱法を用いて調製した。調製手順において、最初に水ヒール (water heel) を空のストライクタンクに添加した。続いて、硫酸アルミニウム、ナトリウムアルミナ及びケイ酸ナトリウムの水溶液を、表 1 ~ 5 に示すような順番及び相対量で逐次的な仕方でストライクタンク中の液体に添加し、それによって、やはりこれらの表のそれぞれに示されている液体 pH を得た。表 1 には組成物 A の調製を記載し、表 2 には組成物 B の調製を記載し、表 3 には組成物 C の調製を記載し、表 4 には組成物 D の調製を記載する。

20

【0045】

表 5 には、水の代わりにアルカリ溶液で沈澱物を洗浄したこと以外は、WO - A - 2009 / 029580 の請求項 5 に従って調製した比較組成物を記載する。

【0046】

様々な pH スイングを、約 55 の温度及び 43 rpm の一定攪拌速度で実施した。各ステップについての添加及び混合時間はおよそ 5 分間であった。最後の pH スイングの最後で、最終的な液体又はスラリーの固形分含量はおよそ 6 wt % であった。9.5 の pH を有する 10 wt % の水酸化ナトリウム溶液を、得られた混合物に添加し、固体を回収し、水で洗浄した。回収し、洗浄した固体を、イオン交換に付し、洗浄し、次いでフラッシュ乾燥して最終非晶質シリカ - アルミナ粉末を生成した。

30

【0047】

【表 1】

表 1 - 組成物A

pH スイング	ステップ 番号	添加成分	添加成分の相対質量	添加後の液体の pH
	1	水ヒール	60.4	7
第1の pH スイング	2	硫酸アルミニウム	5.4	1.8
	3	アルミン酸ナトリウム	3.3	8.9
第2の pH スイング	4	硫酸アルミニウム	1.9	3.8
	5	ケイ酸ナトリウム	5.4	8.1
第3の pH スイング	6	硫酸アルミニウム	5.3	3.5
	7	アルミン酸ナトリウム	4.0	9.4
第4の pH スイング	8	硫酸アルミニウム	1.9	6.4
	9	ケイ酸ナトリウム	5.4	8.5
第5の pH スイング	10	硫酸アルミニウム	4.6	4.1
	11	アルミン酸ナトリウム	2.4	8.5

10

【 0 0 4 8 】

【表 2】

表 2 - 組成物B

pH スイング	ステップ 番号	添加成分	添加成分の相対質量	添加後の液体の pH
	1	水ヒール	64.9	7
第1の pH スイング	2	硫酸アルミニウム	5.8	2.5
	3	アルミン酸ナトリウム	3.5	7.8
第2の pH スイング	4	硫酸アルミニウム	2.1	3.6
	5	ケイ酸ナトリウム	5.8	7.7
第3の pH スイング	6	硫酸アルミニウム	5.6	3.3
	7	ケイ酸ナトリウム	5.8	3.8
第4の pH スイング	8	アルミン酸ナトリウム	4.3	10.3
	9	硫酸アルミニウム	2.1	7.1

20

30

【 0 0 4 9 】

【表 3】

表 3 - 組成物C

pH スイング	ステップ 番号	添加成分	添加成分の相対質量	添加後の液体の pH
	1	水ヒール	60.4	7
第1の pH スイング	2	硫酸アルミニウム	5.4	1.8
	3	アルミン酸ナトリウム	3.3	8.9
第2の pH スイング	4	硫酸アルミニウム	1.9	3.8
	5	ケイ酸ナトリウム	5.4	8.1
第3の pH スイング	6	硫酸アルミニウム	5.3	3.5
	7	アルミン酸ナトリウム	4.0	9.4
第4の pH スイング	8	硫酸アルミニウム	1.9	6.4
	9	ケイ酸ナトリウム	5.4	8.5
第5の pH スイング	10	アルミン酸ナトリウム	2.4	10.4
	11	硫酸アルミニウム	4.6	5.4

10

【 0 0 5 0 】

【表 4】

表 4 - 組成物D

pH スイング	ステップ 番号	添加成分	添加成分の相対質量	添加後の液体の pH
	1	水ヒール	57.7	7
第1の pH スイング	2	硫酸アルミニウム	5.1	1.8
	3	アルミン酸ナトリウム	3.1	8.9
第2の pH スイング	4	硫酸アルミニウム	1.8	3.8
	5	ケイ酸ナトリウム	5.2	8.1
第3の pH スイング	6	硫酸アルミニウム	5.0	3.5
	7	アルミン酸ナトリウム	3.8	9.4
第4の pH スイング	8	硫酸アルミニウム	1.8	6.4
	9	ケイ酸ナトリウム	5.2	8.5
第5の pH スイング	10	硫酸アルミニウム	4.4	4.1
	11	アルミン酸ナトリウム	2.3	8.5

20

30

【 0 0 5 1 】

【表 5】

表 5 - 比較組成物

pH スイング	ステップ 番号	添加成分	添加成分の相対質量	添加後の液体の pH
	1	水ヒール	64.3	
第1の pH スイング	2	硫酸アルミニウム	6.0	3.2
	3	アルミン酸ナトリウム	3.3	8.3
第2の pH スイング	4	硫酸アルミニウム	2.1	4.1
	5	ケイ酸ナトリウム	6.0	9.1
第3の pH スイング	6	硫酸アルミニウム	6.2	3.6
	7	アルミン酸ナトリウム	4.1	9.1
第4の pH スイング	8	硫酸アルミニウム	2.0	6.5
	9	ケイ酸ナトリウム	6.1	9.6

10

【 0 0 5 2 】

表 6 は得られた粉末の物理的特性を示す。新規な材料は、WO - A - 2 0 0 9 / 2 9 5 8 0 の請求項 5 に従って調製された組成物と比較して、より大きい表面積を示す。

【 0 0 5 3 】

【表 6】

20

表 6 - 物理的特性

種類	表面積 (m ² /g)	Wt. % Al ₂ O ₃	Wt. % SiO ₂
比較	234	46.3	51.6
サンプル A	366	53.5	45.7
サンプル B	369	43.0	50.2
サンプル C	355	54.5	46.3
サンプル D	393	55.9	44.3

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴィンター、フェリィ
オランダ国、アムステルダム、グラスヴェク 31
- (72)発明者 ドモコス、ラスズロ
オランダ国、アムステルダム、グラスヴェク 31
- (72)発明者 カイルストラ、ヴィーベ、シュールト
オランダ国、アムステルダム、グラスヴェク 31
- (72)発明者 アルケマ、シュールト
オランダ国、デルフゼイル、オーステルホルン 36、ゼオリスト インターナショナル

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第2392548 (EP, A1)
特表2006-505404 (JP, A)
特開昭63-302944 (JP, A)
特開2010-137227 (JP, A)
欧州特許出願公開第0105435 (EP, A2)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/00 - 33/193