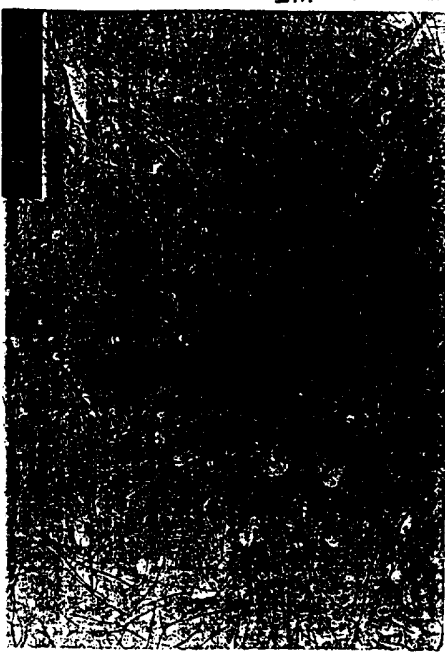




<p>(51) 国際特許分類6                  C01F 7/02, B01J 13/00, 21/04, 35/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号                  WO97/32817</p> <p>(43) 国際公開日                  1997年9月12日(12.09.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00663</p> <p>(22) 国際出願日 1997年3月4日(04.03.97)</p> <p>(30) 優先権データ                  特願平8/78227 1996年3月5日(05.03.96) JP</p> <p>(71) 出願人 ; および                  (72) 発明者                  佐藤護郎(SATO, Goro)[JP/JP]                  〒808-01 福岡県北九州市若松区大字頓田2530番地                  Fukuoka, (JP)</p> <p>(74) 代理人                  弁理士 榎本一郎(ENOMOTO, Ichiro)                  〒802 福岡県北九州市小倉北区浅野1丁目2番39号                  小倉興産14号館405号 Fukuoka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類                  国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: ALUMINA SOL, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, PROCESS FOR PREPARING ALUMINA MOLDING USING THE SAME, AND ALUMINA-BASED CATALYST PREPARED THEREBY</p> <p>(54)発明の名称 アルミナゾル及びその製造方法、及びそれを用いたアルミナ成型体の製造方法、及びそれによって得られたアルミナ系触媒</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An alumina sol wherein the inclusion of excess water within a crystal lattice of boehmite is so small that it can be synthesized in a very high concentration, which has an excellent mechanical strength and properties suitable particularly as an alumina carrier and a hydrogenation catalyst, can be applied to the step of molding without any special concentration, thus significantly improving the productivity improved, and is excellent in energy saving because the step of concentration is not required. The alumina sol comprises a fibrous boehmite having the molecular formula <math>Al_2O_3 \cdot 1.05-1.30 H_2O</math> with the weight average diameter and the weight average length being respectively in the range of 3 to 50 nm and in the range of 30 to 3000 nm, and has an alumina concentration of 15 to 60 % by weight.</p> <div style="text-align: right; margin-right: 100px;"> <p>1...42,000倍</p> </div>  <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">1... MAGNIFICATION : 42,000</p>		

(57) 要約

ベーマイトの結晶格子の内部に余分の水の包含が少なく、極めて高濃度のアルミナゾルが合成され、機械的強度に優れ、アルミナ担体や水素化処理触媒に特に好適な性質を有し、また、合成物を特別の濃縮操作なしで成型工程へ供することができ、生産性を大幅に向上できるとともに、濃縮工程を要しないので省エネルギー性に優れたアルミナゾルの提供を目的とする。

本発明のアルミナゾルは、分子式が  $Al_2O_3 \cdot 1.05 \sim 1.30H_2O$  で表され、直径と長さのそれぞれの重量平均値が  $3\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$  と  $30\text{ nm} \sim 3000\text{ nm}$  の範囲にある繊維状ベーマイトからなり、 $15\text{ wt}\%$  乃至  $60\text{ wt}\%$  のアルミナ濃度で合成された構成を有している。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア共和国
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア	TD	チャド
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	VI	ヴィエトナム	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

アルミナゾル及びその製造方法、及びそれを用いたアルミナ成型体の製造方法、及びそれによって得られたアルミナ系触媒

## 技術分野

本発明はアルミナゾル及びその製造方法、及びそれを用いたアルミナ成型体の製造方法、及びそれによって得られたアルミナ系触媒に関する。更に詳しくは、粉状アルミナを原料にして、結晶水が少なく細く長い単分散に富む繊維状ペーマイトからなるアルミナゾルを高濃度で合成できるアルミナゾル及びその製造方法、及びこのアルミナゾルを用い特別の濃縮操作なしに成型することによって、触媒工業分野、排気ガス浄化分野、石油化学分野に有用な機械的強度に優れ細孔分布のシャープなアルミナ吸着体、アルミナ担体等に最適なアルミナ成型体、活性金属成分を担持することによって所望の性状を有する機械的強度に優れ細孔分布のシャープな、石油精製における重質油処理に好適なアルミナ系触媒に関するものである。

## 背景技術

従来技術に関して、本発明に関連するアルミナゾルの製造法、 $\chi$ -及び $\rho$ -結晶構造を有するアルミナ法、アルミニウム塩の加水分解法、金属担持法、成型法と水素化処理触媒等について説明する。

アルミニウムアルコキシドを加水分解して得られる水性アルミナゾルに関して、特開平7-10535号公報（以下、イ号公報という）に記載は酸の存在下で加熱解膠して、透明で低粘度のアルミナゾルを与える製造方法が開示されている。また、コロダイルペーマイト針状物に関しては長さ100nm乃至500nmの範囲のペーマイトがアルミニウムアルコキシドを加水分解して得られる例が、J. Am. Cera. Soc., 74〔6〕1303-1307（1991）（以下、ロ号公報という）が開示されている。

金属アルミニウムによる水性アルミナゾルの製造方法について、特公昭60-166220号公報（以下、ハ号公報という）には、金属アルミニウムと有機酸

から無定形繊維状アルミナゾルの製造方法、特開平5-24824号公報（以下、二号公報という）には珪酸イオンと硫酸根の存在下で塩酸を添加して径が $20\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 、長さが $200\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ の範囲に分布している束状の無定形アルミナゾルの製造方法が開示されている。

本発明と類似の原料を用いる製造方法は、水酸化アルミニウムを熱ガスと接触させた $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を有するアルミナから超微細ベーマイトやバイヤライトを合成し、それらを経由してアルミナ成型体を製造する方法としては次のものがある。特開昭50-21319号公報（以下、ホ号公報という）には活性アルミナ成型体の製造方法、特開昭51-74994号公報（以下、ヘ号公報という）には高純度の熱的に安定な活性アルミナ系触媒の単体成型品の製造方法、特公昭59-13446号公報（以下、ト号公報という）には薄片状や束状の超微細ベーマイト形態にあるアルミナの製造方法、特公昭61-72624号公報（以下、チ号公報という）には活性が高く、低見掛密度の分散酸化アルミニウム水和物の製造方法が、各々開示されている。

また、一般的なアルミナ成型体の製造方法としてはアルミニウム塩やアルミン酸塩等の加水分解で、副生塩の共存下で希薄なアルミナヒドロゲルを生成させ、副生塩の洗浄工程、濃縮工程を経てアルミナ成型体を得ている。この方法では比表面積と細孔容積は大きくできるが、シャープな細孔構造と強度が不十分という課題があった。そこで、細孔構造の改良に関して特開昭61-26512号公報（以下、リ号公報という）がある。工業的な成型工程に関して、特開昭46-7164号公報（以下、ヌ号公報という）、特開昭47-16395号公報（以下、ル号公報という）には、加水分解法で得られたアルミナヒドロゲルはフィルターの上で洗浄して副生塩の除去が行われ、フィルターケーキのヒドロゲルは多量的水分を含み、噴霧乾燥の熱ガス中に導入して乾燥物を得る。次いで、粉碎した後水分調製を行い成型に供する方法が開示されている。また、特開平6-104568号公報（以下、オ号公報という）には加水分解法で得られたヒドロゲルを洗浄した後乾燥し、乾燥ゲルをミキサー内で解膠剤の存在下で混合し、押出成型する方法が開示されている。

石油精製工業に於ける水素化処理触媒担体は細孔容積が大きくできる加水分解

法で製造されており、触媒の強度が不十分な問題がある。触媒の強度不足はそれを使用する石油精製工業に於いては、反応装置内で触媒の粉化が生じ、それが偏流の主因となり、偏流に伴う局所異常高温というトラブルの懸念を抱えるという重大な課題がある。

自動車排気ガス三元系触媒は、コーゼライトやステンレスの材質からなるハニカムへ、アルミナを主とする材料で積層担持した触媒担体が使用されている。その他の接触反応において、触媒担体において、積層構造の触媒担体であるコルゲートは理想的であるが商品化されていない。

アルミナゾルの製造方法に関して、アルミニウムアルコキシドを用いるイ号公報に記載のアルミナゾルは、5%～10%のアルミナ濃度で合成し、次いで20%まで加熱濃縮を行っている。繊維の形状は記載されていないが、低粘度のアルミナゾルは、コロイド溶液の粘度律からして生成ベーマイト粒子の形状は極めて長さの短い細長の粒子状と容易に想定される。細長の粒子から得られるアルミナ成型体は、ヒドロゲルへの転化しても三次元網目構造の構造内空隙が狭くなり、十分に細孔容積を確保することが難しいという課題を有していた。一方、ロ号公報によれば200nm～500nmの針状でしかも低結晶水のコロイダルベーマイトが得られているが、複数種のアルミニウムアルコキシドを用い、合成時のアルミナ濃度が1%以下の低濃度領域でしか得られておらずアルミナ濃度が低すぎ濃縮に多大の設備と工数を要するという課題を有していた。また、特殊なアルミニウムアルコキシドを用いていることと低濃度領域の合成条件であることから商業的には低原価で量産できないという課題を有していた。

金属アルミニウムから繊維状アルミナゾルを製造するハ号公報及びニ号公報に記載のアルミナゾルは何れも無定形の繊維状粒子のアルミナゾルが得られている。しかし、ニ号公報に記載の繊維状アルミナゾルの形状は束状で得られているが束状となっているアルミナゾルは、束の二次凝集粒子の空隙内の細孔径が小さく、さらに、二次凝集粒子間同士の空隙ではマクロ細孔が生じ、従って、全体の細孔分布は小細孔からマクロ細孔まで存在するブロードな細孔分布となり好ましい細孔構造が期待できない。また、実施例に於けるアルミナ濃度がいずれも10%～11%であり、高濃度の要求に対して濃縮せねばならず多大の設備を要するという

課題がある。

$\alpha$ -及び $\rho$ -結晶構造を有するアルミナ原料を用いて、目的の結晶形へ結晶転移させてアルミナ成型体を製造する方法は、加水分解法と比べて製造工程が単純である。しかしながら、ホ号公報、ヘ号公報で得られるアルミナ成型体の細孔容積は小さく触媒等の各種用途に対して物性面で不十分であり、シャープな細孔分布のアルミナ成型体が製造されたという記載がない。

また、ト号公報は水酸化アルミニウムの急速加熱脱水で得られるアルミナを一塩基性酸と他の薬剤を用いて超微細ベーマイト形態にあるアルミナの水懸濁液の製造方法に関するもので、pH 9以下の酸及び塩の存在下、陰イオンのアルミナに対するモル比が6以下、120°C~225°Cの温度条件で、攪拌を行う合成方法である。この方法で得られるベーマイトは、明細書の記載や第2図乃至第5図から薄片状や束状の形状の超微細な水性懸濁液で得られている。通常、薄片状や束状の超微細ベーマイトは、たとえゾル状を呈していても粒子径が大きく、沈降性があり、濾過抵抗が大きく、光透過率が低く、不透明乃至白濁状を呈する。薄片状のベーマイトはアルミナ成型体とした場合、好ましい細孔径の容積が小さくなる欠点があり、一方、束状のベーマイトは前述の二号公報に記載の束状アルミナゾルと同様に、細孔分布は小細孔からマクロ細孔まで広くなりブロードな細孔分布となり、しかも、マクロ細孔のある成型体は強度が弱くなる。従って、ト号公報ではアルミナ吸着体、アルミナ担体、水素化処理触媒等に適するベーマイトを合成する条件設定が確立されていない。チ号公報は平均粒径0.4 $\mu$ m~0.6 $\mu$ mの原料アルミナを必要とし原料の調整に多大の設備を要するという課題がある。

アルミニウム塩とアルミン酸塩の加水分解法によるアルミナ成型体は、石油精製用の水素化処理触媒を初めとして広く使用されているが、以下に述べる品質上及び製造上の課題を有していた。

アルミニウム塩の加水分解法によって製造された水素化処理触媒の品質上の大きい課題は、強度が弱いことである。酸とアルカリの中和反応による水酸化アルミニウムの沈澱生成条件下では、ベーマイト結晶格子の整然と配列する固有の速度を越えた速い生成条件で行わなければならないので、①結晶水の多い乱れた結

晶格子、②短い繊維、③一次粒子の繊維同士が凝集した二次凝集体しか得られない。これらの基本粒子の強度が弱いことと、ベーマイト粒子の形状に起因して、成型品の乾燥収縮が大きく、その結果、乾燥時に発生する微細クラックにより強度が低下するという問題があった。本来、加水分解法の中和反応での中和反応pHと温度領域がギブサイト、バイヤライト析出相であることから、ベーマイト結晶格子を整然と配列させるのに必要なゆっくりした成長速度の反応条件の設定では、ギブサイトやバイヤライトが生成してしまい、ベーマイト結晶の固有の結晶成長速度に合わせた十分な時間条件の設定が出来ない。

以上の理由から、アルミニウム塩の加水分解法では結晶格子の整然とした、長繊維で、単分散したベーマイトを合成できないという課題を有していた。

加水分解法のプロセスの問題点としては、副生塩の洗浄に伴う高コストと環境問題、希薄合成に伴う過大設備と多段の製造工程等の課題がある。アルミニウム塩の加水分解から生成したベーマイトの成型に至る工程はヌ号公報、ル号公報の記載のとおり、アルミニウム塩水溶液の製造、中和加水分解工程、イオン交換水を用いた副生塩の洗浄工程があり、洗浄された濾過ケーキのアルミナ濃度は低濃度であるため、成型に至るまでに噴霧乾燥、粉碎、篩分け、水分調製等の多段の製造工程を経て押し出し工程に供されており、工程が複雑で生産性に欠けるという課題がある。

従来から、強度が不十分な水素化処理触媒の改良は、アルミニウム塩の加水分解法に替わる方法として、前記のアルミニウムアルコキシド法や金属アルミニウム法のアルミナゾルを経由する方法が代替案として提案されることがあったが、適合する細孔構造を製造出来ないうえ、出来たとしても品質の問題や原価が高くなるという課題がある。また、 $\gamma$ -及び $\rho$ -結晶構造のアルミナ原料を用いた各公報の記載のアルミナでは、同様に適合する細孔構造を製造できず、出来たとしても他の品質上の問題があった。

細孔容積、シャープな細孔分布を確保しながら、強度の大きくなるアルミナ吸着体、アルミナ担体、水素化処理触媒が得られる構造の設計をベーマイトの一次粒子にその原型を求めることと、その合成方法を新たに確立する必要がある。

触媒担体の細孔分布が触媒活性、選択性、寿命に密接に関係することは知られ

ており、特に重質油の水素化処理触媒は原料油中のアスファルテンの細孔内への拡散による細孔閉塞が失活の原因となっているので、マクロ細孔の無い細孔構造で細孔容積が適度に大きく、また、分解活性を低減させるためマイクロ細孔が少なく、さらに高活性を維持する上で適度の比表面積と機械的強度の大きい触媒が所望されている。この課題はアルミナ吸着体、アルミナ担体及び水素化処理触媒等を構成する上での基本的なアルミナの材料の課題を提起している。

まず、アルミナ担体の比表面積を大きく保つ上では、基本粒子の外部表面の表面積に依存しているため、直径の細いベーマイトから構成される。細孔容積が大きくなる上で、三次元網目構成を形成する繊維状（若しくは針状）からなることが前提である。また、シャープな細孔分布の細孔構造を持たせるには、一次粒子の単分散した粒子群から構成されることが必須で、粒子の凝集した二次凝集粒子では、二次凝集粒子内のマイクロ細孔と二次凝集粒子間のマクロ細孔が生ずるので好ましくない。さらに、機械的強度の大きいアルミナ成型体は一次粒子の結晶格子の内部構造が整然と結合していることと、太さと長さが適度に単分散している繊維はクラック防止機能を有すること、また、機械的強度はマクロ細孔の有無に大きく影響を受けるので二次凝集粒子同志の間におけるマクロ細孔の空隙の生成を極力押さえることが望まれる。

#### 発明の開示

本発明は、前記の課題のベーマイト繊維の製造方法をアルミナ源として、水酸化アルミニウムの急速加熱脱水で得られる $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造のアルミナの単独、若しくはベーマイトより溶解度の高いアルミナとの混合使用によって、課題のベーマイト繊維からなるアルミナゾルの合成を達成することができる。その合成条件はアルミナ種の混合比、アルミナ粒度、酸の種類、アルミナの濃度と酸の添加量、水熱反応時における加熱温度と加熱時間及び反応槽の攪拌や加熱操作等の最適化によってのみ得られる。

ベーマイトより溶解度の高いアルミナとしては少なくとも部分的にギブサイト、バイヤライト、ノルドストランダイド、非晶質アルミナ水和物、非晶質アルミナ、仮焼アルミナとして市販されている $\chi$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\eta$ -アルミナ



が有効である。

合成されたアルミナゾルは、ゾルの性状として粘度、沈降量、濾紙による濾過性、光透過率、X線回折、電子顕微鏡の観察を行い、さらにアルミナゾルはアルミナ成型体へ成型してBET非表面積、細孔径が60 nm未満の細孔容積、細孔分布、マクロ細孔容積、圧縮破壊強度の測定を行った。

その結果、沈降量、濾過性、光透過率、電子顕微鏡観察と細孔分布、マクロ細孔容積との相関性が顕著にあることが判明し、沈降量が少なく、濾過性がよく、光透過率の高いアルミナゾルはベーマイト繊維が細く、単分散性に富み、マクロ細孔容積が小さく、シャープな細孔分布を与える。これに反して、沈降量があり、濾過性が難で、光透過率の低いアルミナゾルはベーマイトの粒子が薄片状乃至板状、束状若しくはその他の凝集物の存在が確認され、このアルミナ合成品から得られたアルミナ成型体は、マクロ細孔があり、ブロードな細孔分布を与える。従って、沈降量、濾過性、光透過率等の測定結果から得られるアルミナ成型体の細孔構造の予測できることが分かり、特に光透過率は数十nmの粒子の有無を知ることができ、シャープな細孔分布との相関が得られる。

アルミナゾルの粘度は電子顕微鏡で観察されるベーマイト繊維の繊維長と密接な粘度律を有し、繊維長の長いベーマイトからなるアルミナゾルは粘度が高く大きい細孔容積のアルミナが得られ、繊維長の短いベーマイトからなるアルミナゾルは粘度が低く小さい細孔容積のアルミナが得られる。

一方、光透過率の低い白濁したアルミナゾルから成型して得られたアルミナ成型体は、マクロ細孔容積が大きくなると共に顕著に圧縮破壊強度の低下の傾向がある。

アルミナゾルから好ましいアルミナ吸着体、アルミナ担体及び水素化処理触媒等を構成する上での基本的なアルミナの材料は、ベーマイト繊維が単分散して繊維長が適度に長く、薄片状乃至板状、束状若しくはその他の凝集物を含まないアルミナゾルで適度な粘度と高い光透過率を示す。

以下、このようなアルミナゾルの製造方法とそのアルミナゾルを用いたアルミナ吸着体、アルミナ担体及び水素化処理触媒製造方法に関して説明する。

アルミナ源へ弱酸性の薬液を添加し、100℃以下の大気圧条件下の反応、及

び100℃以上の加圧条件下で水熱処理を行った。

薬液としては、各種の酸や塩類の中から選択し、弗素酸、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸等のハロゲン化水素酸と硝酸などの無機一塩基性酸、若しくは蟻酸、酢酸、プロピオン酸など低級有機脂肪族モノカルボン酸、及びこれらのアルミニウム塩、及びポリ塩化アルミニウム等のポリアルミニウム塩が有効である。これらを1種以上混合して用いてもよい。

これに対して、硫酸、磷酸、蔞酸、安息香酸、フェノール、フェノキシ酢酸、マレイン酸、フタル酸、クエン酸、グリコール酸、リンゴ酸、クロトン酸、ソルビン酸、硫酸アルミニウム、リン酸、硝酸アンモニア等は、その添加水準を替えても水性アルミナゾルは得られず、沈降性の白濁した沈降性白濁物が生成する。これらの白濁した沈降性懸濁物はゲル状沈降物、嵩高い凝集物、重質沈降物であるがいずれもベーマイト構造を有している。

薬物の添加量としては、アルミナに対する酸やアルミニウム塩の量が少ない場合には得られるベーマイトは薄片状乃至板状が得られ、多い場合には微細凝集粒子が得られ、何れも光透過率が低く、得られるアルミナ成型体の細孔分布は好ましくない。酸の好ましい添加量に関してはアルミナ濃度との関連があるので後へ詳述する。

水熱処理で合成する装置と操作に関して、昇温後も攪拌を継続した場合と、攪拌を停止した場合に、合成されるアルミナゾルの性状に顕著な差が認められ、攪拌を継続したアルミナゾルは光透過率が極度に低下して、電子顕微鏡観察下でベーマイト繊維は束状の凝集したものが認められた。またそれから、得られるアルミナ成型体はマクロ細孔が増加することが見いだされた。昇温後は攪拌を停止した場合に得られるアルミナゾルは光透過率が高く、電子顕微鏡観察下では単分散したベーマイト繊維が認められた。ト号公報に開示された形状が束状のベーマイトは攪拌等の合成方法の条件の相違に因るものと思われる。

局部加熱方式の反応器を用いた場合は、内部に白濁したアルミナ水和物が生成し器壁に付着が認められた。一方温度調節された空気でも外部から加熱される反応器を用いた場合には反応生成物が均一で光透過率が高いアルミナゾルが得られた。また空気の変わりにスチームによる外部からの加熱も満足した結果が得られるこ

とがわかった。

水熱処理の反応温度は90°Cよりも低くなるにつれ長時間の反応時間を要し生産性が落ちるので好ましくない。また、150°Cを越えるにつれ高濃度条件下では昇温の途中で粘度が上昇し温度分布が不均一になり均質なアルミナゾルが得られ難くなり、また光透過率が低下しベーマイト繊維の径が大きくなるとともに、細孔容積が小さくなる傾向があるので好ましくない。

従来の課題を解決する上で、好ましいアルミナ吸着体、触媒体に適する本発明で得られた繊維状ベーマイト繊維の合成結果から記載する。

請求項1、2、3へ記載のアルミナゾルは、分子式が $Al_2O_3 \cdot 1.05 \sim 1.30 H_2O$ で表されるベーマイトで、理想的な結晶の結晶水が1.0であり、それを越える過剰の $H_2O$ はベーマイト繊維の表面積から求めたOH基の計算値に近似し、従って結晶内部へ過剰の $H_2O$ が少ないことを示唆している。加水分解法で得られるベーマイトの結晶水は遙に多く、本発明のベーマイトは加水分解法で得られるベーマイトに比べ結晶構造が整然と配列していることが明らかであり、このことはX線回折像からも知ることができた。

$Al_2O_3$ の結晶水が1.05よりも小さくなるにつれ、ベーマイトの形状は繊維状から板状へと変化し粒径が大きくなり、光透過率が低下し重質の沈降性物質の共存する傾向がある。その結果としてアルミナ成型体は比表面積が小さくなり、必要な細孔径の細孔容積が著しく小さくなるのに対して、マクロ細孔容積は逆に大きくなり、細孔分布がブロードに成るとともに、圧縮破壊強度が低下するので好ましくない。

また、 $Al_2O_3$ の結晶水が1.30を越えるにつれ、ベーマイトの形状が小さな繊維の凝集体からなり、光透過率が低下し軽質の沈降性物質の共存する傾向がある。その結果としてアルミナ成型体は必要な細孔径の細孔容積が著しく小さくなり、マクロ細孔容積は逆に大きくなり、細孔分布がブロードに成るとともに、圧縮破壊強度が低下するので好ましくない。

また、繊維状ベーマイトの形状に関しては、直径と繊維長それぞれの重量平均値が、請求項1へ記載の値が3nm~50nmと500nm~10,000nmの範囲で、低温でゆっくりと合成することによって超長繊維の製造が可能である。

繊維長が長くなるに従い粘度が上昇し、得られるアルミナ成型体の細孔容積が増加する。この直径と長さの単分散をしたゾル状で、三次元網目構造を容易に形成し、三次元網目構造の強度が強いので衝撃が分散されることから繊維状ベーマイトはクラック発生の防止機能を有し、セラミック紙へ加工できるなどの性質を示し、好ましい細孔構造を持つ全アルミナ成分のコルゲート成型体の可能性がある。

請求項2へ記載のベーマイトは、3 nm～50 nmと30 nm～3,000 nm、15%乃至60%のアルミナ濃度を有する繊維状ベーマイトのゾル状物に関しては、水素化処理触媒等の触媒に適する細孔構造を形成し、かつ強度の強い小型の触媒の成型に適する。この範囲の繊維は110℃以上の温度で合成され、濃度の高い高温の合成下では太く短く、温度の低い低温の合成条件では細く長くなる。

請求項3はこの両方のベーマイトが生成する調製方法と反応条件等に関するものである。直径と繊維長それぞれの重量平均値が、3 nm～50 nmと30 nm～10,000 nmの範囲にある繊維状ベーマイトのゾル状物は、三次元網目構造を形成するヒドロゲルへ転換する性質を備えており、アンモニア等のアルカリを添加してpH値を4～12へ保持することによって、また水性ゾル状ベーマイトが自身乾燥途上で収縮抵抗のある三次元網目構造を形成する性質を持って細孔容積の大きなアルミナ吸着体、アルミナ担体が得られる。

請求項2へ記載の15%乃至60%のアルミナ濃度を有するアルミナゾルに関しては、本発明の大きな特徴の一つは高濃度のアルミナ濃度でアルミナゾルを合成できることで、調製液の粘度は初めは低いが、反応が開始してからの増粘し始め、物理的に攪拌は困難若しくは全く不可能になる。具体的には合成開始した際の昇温時に粘度の上昇を伴い、15%以上の高濃度ではその粘度上昇で原料アルミナの沈降が押さえられるので、攪拌を早めに停止することができる。これに対し15%未満の低濃度では粘度の上昇に長時間を要し原料アルミナの沈降が押さええるため攪拌に長時間を要す。その結果として、反応器の形式や厳密な攪拌操作を要し、攪拌を長時間続ける弊害として生成するベーマイトが束状に凝集し品質が低下する。

アルミナ濃度が60%以上の高濃度の条件下では、原料を混合した時点で流動

性に欠け、調合時の均一な混合や昇温時に必要な攪拌が困難に成るとともに、得られる生成物は白濁した凝集物で水に分散しない固形物でアルミナゾルが生成しないので好ましくない。

無攪拌下で均一な温度を維持するには特殊な反応器を用いて水熱合成を行うことで、高濃度アルミナゾルの合成が可能となる。その結果、特別の濃度調製操作なしで直接成型工程へ供給して、簡便な製造工程で押出品の成型ができる。また、高濃度のアルミナゾルからなる可塑性物質が得られたことによって、アルミナを用いたハニカム成型体の問題点だった成形性・乾燥収縮割れ、強度、細孔構造の問題が大きく解消される。

原料アルミナからアルミナゾルが生成する反応メカニズムは、ベーマイト結晶のa軸を伸長させる酸性域を選び、ベーマイトより溶解度の高い原料アルミナを選択して、水熱処理下で溶解度と溶解速度を上げ、ベーマイトの核発生を行わせながら、核の粒子成長を行うものである。アルミナゾルを合成できる化学物質の種類と添加水準の試験を行い、有効な薬液の探索は、アルミナゾルと白濁した懸濁物の得られる中で、各種の酸や塩類の中から有効な薬液を選択して、弗素酸、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸等のハロゲン化水素酸と硝酸などの無機一塩基性酸、若しくは蟻酸、酢酸、プロピオン酸など低級有機脂肪酸モノカルボン酸、及びこれらのアルミニウム塩及びポリ塩化アルミニウム等のポリアルミニウム塩が選ばれる。

アルミナゾルへ変換するのに有効な薬剤は無機一塩基性酸及び低級有機脂肪酸モノカルボン酸、及びこれらのアルミニウム塩であるが、有効な酸の種類及び有効なアルミニウム塩の種類、及びアルミナに対する適正添加量を求めた。その結果、アルミナ濃度の異なる条件下では、酸の適性添加水準は異なる値を示し、その適性値は $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナの粒度、 $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナと混合するベーマイトより溶解度の高いアルミナの混合比、水熱処理条件の加熱温度や時間の違いに関係なく、アルミナの調製濃度と酸の種類の変数であることがわかった。

各濃度において段階的に変化する中で、好ましいアルミナゾルを得る酸量を算出する実験式を求めた結果、請求項3へ記載の原料アルミナと酸と水のモル比に

関して一般式  $a \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot b \text{HA} \cdot c \text{H}_2 \text{O}$  で表した場合に、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  が次の関係式で表され、

$$k = (b/a) \cdot (b/c)$$

弗素酸、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸、硝酸などの無機一塩基性酸若しくはそれらのアルミニウム塩の解離で生ずる酸の場合、その調製物の  $k$  値が  $0.0001 \sim 0.01$ 、好ましくは  $0.0005 \sim 0.005$  の範囲になるように原料調製することが必要である。

また、酸が蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの低級有機脂肪族モノカルボン酸、若しくはそれらのアルミニウム塩の解離で生ずる酸の場合、その調製物の  $k$  値が  $0.002 \sim 0.2$ 、好ましくは  $0.005 \sim 0.05$  の範囲に原料調整をすることが必要である。

$k$  値の値を上下に選択することによって、性状の異なるアルミナゾルが得られ、また、これから得られるアルミナ成型体は、その細孔構造は細孔径が  $60 \text{ nm}$  未満の細孔容積と細孔径  $60 \text{ nm}$  以上のマクロ細孔容積をコントロールすることができ、細孔分布のシャープなアルミナ成型体、ブロードなアルミナ成型体、乃至は細孔分布がマイクロ細孔領域とマクロ細孔領域の二か所へ分布しているバイモダル型のアルミナ成型体を得られる。

光透過率の高いアルミナゾルから得られるアルミナ吸着体は比表面積と細孔直径  $60 \text{ nm}$  未満の細孔容積が大きく、細孔分布がシャープになる。細孔分布を変える因子として、 $k$  値以外に、原料アルミナの混合比、アルミナ濃度、水熱処理温度、酸の種類等があり、細孔直径  $60 \text{ nm}$  未満のマイクロ細孔容積、中心細孔径、シャープ度、バイモダル型等のそれぞれの値を移動できる製造条件が得られる。この結果、石油精製工業で用いられる水素化処理触媒において、多種類の細孔構造の異なる要求を満たすことができる。

本発明に際して、各種アルミナ原料の検討を行ったが、本発明による方法で原料として使用できるアルミナ源は、ギブサイト、バイヤライト、ノルドストランドタイトのアルミニウム三水和物結晶が、真空加熱脱水若しくは高温急速脱水等の処理操作によって得られたもので、主として比表面積が  $200 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$  有している部分的に再水和性を有する  $\rho$ -及び  $\chi$ -結晶構造を示すアルミナであ

る。他のアルミナ原料としては混合使用にのみに用いるもので、水に対する溶解度が生成するベーマイトの溶解度よりも高い値を示すアルミナ種であればよく、具体的には少なくとも部分的にギブサイト、バイヤライト、ノルドストランダイト、非晶質アルミナ水和物、非晶質アルミナ、仮焼アルミナとして市販されている $\chi$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\eta$ -アルミナ等が使用できる。

この結果、細孔容積の大きなアルミナ成型体、アルミナ担体はアルミニウムの加水分解法によってのみ供給されていたが、 $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナやギブサイト、仮焼アルミナと僅かの酸を主原料として、簡単な製造方法で製造が可能となり、コストの安い、洗浄排水の少ない製造プロセスができる。

請求項8のアルミナゾルの製造方法は、水熱処理反応の装置及び操作に関するもので、昇温及び反応初期の段階を除いて、実質的に剪断作用の少ない攪拌若しくは無攪拌、及びこれらの組み合わせで行う。反応装置と攪拌機については櫂型攪拌機の付いた反応器、回転型反応器、震盪型反応器、調製液の循環、気泡攪拌型反応器、水蒸気吹き込み攪拌等が有効に利用される。加熱温度の維持は反応物と隔壁で隔てた加熱媒体が温度調節された空気、温熱水、蒸気、有機加熱媒体等の流体を用いて加温する。その結果、単分散性に富む品質的な効果と高濃度合成が可能となる。

本発明の繊維状ベーマイトは、アルミナゾルを70～250℃の加熱温度で濃縮若しくは乾燥することにより一部分乃至大部分が水若しくは極性有機化合物へ可逆的に再分散する性質を持つ固形のキセロゲル状ベーマイトを容易に製造できる。代表的な水性ゾル状ベーマイトの熱的挙動は、加熱によって最初に母液中の酸の一部と水の蒸発が起こり、60%以上のアルミナ濃度で完全に固体となる。110℃に於ける構成はアルミナ濃度が約80%であり、250℃で吸着している酸と水が徐々に揮散して82%濃度になり、450℃までの温度範囲で結晶水の脱水が起こり $\gamma$ アルミナへ結晶転移する。

各温度段階での固形状のキセロゲル状ベーマイトは、低乾燥温度域のものは水及び極性の有機物へ再び分散し、可逆的に水性アルミナゾルへ戻る。しかし、乾燥温度が高くなるにつれてアルミナゾルへ戻り難くなる性質がある。

この様に乾燥された固形状のキセロゲル状ベーマイトが、再分散した場合に得

られるゾルは、反応時の酸量が安定化に必要な最適の酸量と必ずしも一致していないので、過剰の酸を乾燥で除くことは安定化や粘性の点で好ましい。

請求項9に記載のアルミナ成形体は、特にアルミナ吸着体、アルミナ担体、触媒体の製造方法に関するもので、請求項1又は2に記載のアルミナゾル又は3乃至8の製造方法で得られたアルミナゾル、若しくはこれらから得られたキセロゲル状アルミナを用いて、微粒状、ビーズ状、円柱状、異形断面棒状、円筒状、シート状、波系シート状、ハニカム状、コルゲート状に成型して熱処理することとなる成型体に関するものである。

これらの触媒に適するアルミナゾルの合成条件は酸・アルミナ・水のモル比を変えることによって行うことができる。マクロ細孔の存在が好まれない触媒用アルミナ担体を合成する場合には、酸として硝酸を用いた場合にはk値を0.001～0.002付近、酸が酢酸の場合にはk値を0.01～0.02付近が適する。一方、バイモダル型の触媒用のアルミナ担体ではマクロ細孔の要求細孔容積次第でk値の変更を行い、酸が硝酸の場合にはk値を0.0005若しくは0.005から選び、酸が酢酸の場合にはk値として0.005若しくは0.05を選ぶと好適である。

本発明のアルミナゾルは単分散性に富み、繊維質の性質から押し出し圧力が低く可塑性があり、グリーン強度があり、乾燥収縮割れがないなどの成型性に優れた性質がある。この成型性の良さと結晶内へ過剰の $H_2O$ の存在のないペーサイト結晶格子の基本的な強度との相乗効果によって、成型品の強度が著しく向上したものと考えられる。また、押し出し成型する可塑性物をそのアルミナ濃度で直接合成できる利点があることも、成型品の強度に対して安定性を有し生産性の点で有利に働くと考えられる。尚、水へ可逆的に再分散するアルミナは部分的に若しくは全量、水へ再分散して成型することも可能である。

三次元網目構造の与え方には、成型の前後において、3つの方法があり、第一の方法はゾルの性質をアンモニア水等のアルカリ物質で、中性若しくは弱塩基性にしてヒドロゲルへ転換させ三次元網目構造を形成させてから、成型する方法で、ヒドロゲルを成型することだけは加水分解法に似ている。

第二の方法は反応器から取り出した弱酸性の反応物を直接押し出し機へ供給し、



単分散状態の繊維状ベーマイトを成型ダイスで縦方向へ配向させて成型する方法である。

第三の方法は第二の方法で得られた繊維状ベーマイトの配向した成型物をアンモニアガス等のアルカリ物質に接触させて、中性若しくは弱塩基性にしてヒドロゲルへ転換させ構造の異なる三次元網目を形成させる方法である。

第二、第三の方法で得られるアルミナ成型体の機械的強度の大きく、特に第三の方法で得られるアルミナ成型体の細孔容積が第一の方法で得られるアルミナ成型体と同じく大きな値を示した。第三の方法は高濃度まで可塑性を有する弱酸性の反応物を成型し、アンモニアガス等と接触させてヒドロゲルへ転換させ、三次元網目構造を形成させることによって、乾燥時の収縮度を軽減できるので、精巧で大きい成型体を製造する際に好適である。

請求項10に記載のアルミナ系触媒は、好ましい細孔容積を持ち、機械的破壊強度の大きい特に水素化処理触媒に好適なアルミナ系触媒に関するものである。請求項2のアルミナゾルを請求項9に記載の第三の方法で成型し、乾燥焼成して微量のアルミナを水洗で除き、周期律表5A族、6A族、8族の金属元素を担持させた水素化処理触媒は充分大きな細孔容積を持ちながら、機械的破壊強度が大きい。本発明のアルミナの平均細孔直径は細孔分布をシャープに保ったまま8nm～25nmまで広範囲に変えられる。各種の水素化処理触媒は、アスファルテンの触媒内への拡散や、ニッケル、バナジウムの沈積による細孔の閉塞、重質炭化水素の過分解によるカーボンの生成の諸現象が細孔径に起因することから、脱メタル触媒、脱硫触媒・脱窒素触媒の前段後段の触媒は、それぞれ異なる細孔分布の触媒が要求される。本発明の多様なアルミナゾルを用いることによって多様な細孔分布の触媒を充当することができる。さらに、本アルミナ系触媒はリホームング触媒、石炭系炭化水素の水素化処理触媒の担体としても好適に用いることができる。

機械的破壊強度の大きく、好ましい細孔構造の水素化処理触媒が得られることによって、水素化処理装置の偏流問題が解消され、反応率の率向上や長期に稼働期間の長期化を図ることができる等の効果が期待できる。

### 図面の簡単な説明

第1図は硝酸の添加量と生成ゾルの光透過率を表す図である。

第2図は酢酸の添加量と生成ゾルの光透過率を表す図である。

第3図は混合アルミナを用いた場合の酢酸の添加量と生成ゾルの光透過率を表す図である。

第4図はアルミナ・酸・水のモル比と最適光透過率の関係を示す図である。

第5図は実施例1の合成アルミナゾルを42,000倍に拡大した透過型電子顕微鏡写真である。

第6図はアルミナの細孔分布曲線を示す図である。

第7図は水素化処理触媒の細孔分布曲線を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明は水酸化アルミニウムの急速脱水で得られた再水和性を有する $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナへ、ギブサイト又は及びギブサイトを摂氏数百度で焼成した通称仮焼アルミナと呼ばれるアルミナを酸化物基準で0%~95%の範囲で混合し、原料アルミナの数分の一~数十分の一モルの僅かの一塩基性酸、又はそれらのアルミニウム塩を加え、水分の存在下で水熱処理することによってアルミナゾルへ転換した。これらのアルミナの平均粒径は0.数 $\mu\text{m}$ ~数十 $\mu\text{m}$ の粒径のものが使用され、いずれも微量の $\text{Na}_2\text{O}$ が含まれているが、後段で成型品を洗浄するのが有効であった。

得られる繊維状ベーマイトの結晶形はX線回折で、結晶水は中和洗浄後の110°Cにおける乾燥で恒量となった乾燥物と1,000°Cに於ける灼熱残量から求めた。

k値が小さい場合には、分子式が $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.05 \sim 1.10 \text{H}_2\text{O}$ になり、k値が大きい場合には、分子式が $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.20 \sim 1.30 \text{H}_2\text{O}$ になる。好ましいk値で得られる繊維状ベーマイトの分子式は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.10 \sim 1.20 \text{H}_2\text{O}$ の値を示した。結晶水の大小はk値の値と密接な相関があることが認められたが、酸の種類、アルミナ濃度、水熱処理の温度や時間等の影響は少なかった。得られる繊維状ベーマイトの結晶水の測定値は繊維の表面のOH

基の数を各結晶面の面積から求めた計算値で完全な結晶の理論値の1.0とを加算した値とほぼ一致した。

繊維状ベーマイトの直径は電子顕微鏡と比表面積から、繊維長は電子顕微鏡観察と極限粘度から求めた。ベーマイト繊維の重量平均の直径と繊維長の長さが3nm~30nmと30nm~10,000nmを有するようにコントロールする製造上の因子は、低温の反応では径が細く繊維長が長く、高温の反応では径が太く繊維長が短くなり、さらにアルミナ濃度の影響に関しては低濃度では繊維長が長く高濃度で繊維長が短くなることがわかった。 $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナとギブサイトと仮焼アルミナの混合比率に関しては、 $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナが多い場合に径が細く繊維長が長く、少ない場合には径が太く繊維長が短くなる。これらの繊維状ベーマイト粒子は電子顕微鏡観察ではいずれも単分散性に富んでいた。

アルミナゾルを水熱処理で合成する装置と操作に関して、反応の初期に原料アルミナ粉の沈降を押さえることと、均一な昇温のために攪拌を必要とし、反応器の形式として、権型攪拌付き反応器と回転型反応器を用い、調製液の粘度は初めは低いが、昇温中に増粘し始め、昇温後の反応初期には高粘性になり、高濃度下において権型攪拌器は物理的に全く不可能になり攪拌を停止した。無攪拌下での均一な温度維持は反応器の器壁を介して温度の管理された空気、水蒸気、温水等の加熱媒体で保温若しくは加温した。反応器内に局所的な温度差のある反応物は、反応物間に気化物質の移動が起こるので好ましいアルミナゾルは得られなかった。

10%の低濃度では攪拌の継続した運転が可能で、攪拌と無攪拌とで得られるアルミナゾル比較した結果、攪拌を長時間継続して得られた水性ゾル状ベーマイト繊維は白濁しており光透過率が低く、電子顕微鏡観察の結果、繊維が束状物に凝集し従って、本発明の目的としている単分散している繊維状ベーマイトを製造するうえでは、攪拌の継続は品質に対して好ましくなかった。

酸の種類に硝酸及び酢酸を用い、アルミナに対する酸の添加量を変えた場合の光透過率の測定結果を第1図乃至第3図へ示す。第1図はアルミナの種類が $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナ100%と硝酸を用い、横軸にアルミナ1モルに対する硝酸の添加モル数を、縦軸には可視光線の570nmに於ける光透過率

の値を示す。アルミナ濃度が5%、10%、20%、30%、40%、50%、56%のそれぞれ違った濃度で、水熱処理温度が115℃～150℃の異なる温度で合成反応を行った結果である。光透過率の高い所の繊維状ベーマイトは直径が細く単分散性に富み、各曲線の右側の光透過率の低い所のベーマイトは凝集体で生成し、左側の光透過率の低い所のベーマイトは薄片状乃至は板状で粒子径の大きいベーマイトが生成していた。好ましい繊維状ベーマイトを得るには、アルミナ濃度が低濃度ほどアルミナ当たりの硝酸添加量が多く、高濃度になるほどその添加量は少なかった。

また、第2図は酢酸を用いた以外は第1図と同様アルミナ濃度を5%～56%のそれぞれ違った濃度で、水熱処理温度が115℃～135℃の異なる温度で合成反応を行った結果を示す。硝酸の例と同様、光透過率の高いアルミナゾルを得るには、アルミナ濃度が低濃度ほど酢酸添加量が多く、高濃度になるほど酢酸添加量が少ないが、硝酸の例よりアルミナ1モルに対する酢酸の添加モル数が多いことが分かった。

第3図はアルミナの種類が $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナとギブサイトと同モル量混合し、30%と40%のアルミナ濃度で、水処理温度が150℃で合成反応を行ったものの光透過率を示す。光透過率の高くなる水性アルミナゾルを得るアルミナ1モルに対する酢酸の添加モル数は、それぞれ第2図の30%と40%の場合と同様であった。

以上のように第1図乃至第3図から、好ましい水性ゾル状ベーマイト繊維が得られる条件は、酸/アルミナのモル比( $b/a$ )の外に酸濃度の相関があることがわかる。そこで酸濃度を酸/水のモル比( $b/c$ )として表し、第1図乃至第3図の高い光透過率の中心値をプロットして第4図を得た。第4図は横軸へ酸/アルミナのモル比( $b/a$ )、縦軸へ酸/水のモル比( $b/c$ )を両対数グラフで示したものである。

硝酸を用いた場合、5%、10%、20%、30%、40%、50%、56%での合成品の1%希釈した場合の高い光透過率の中心値は、硝酸/アルミナのモル比がそれぞれ0.4、0.3、0.2、0.15、0.11、0.09、0.08を示し、その時の計算から求められる酸/水のモル比は、それぞれ0.00

38、0.0060、0.0091、0.012、0.014、0.017、0.019であった。一方、酢酸を用いた場合には、5%、10%、20%、30%、40%、50%、56%合成品の1%へ希釈した場合の高い光透過率の中心値は、酢酸/アルミナのモル比が、それぞれ1.3、0.8、0.6、0.4、0.3、0.25、0.23を示し、その時の計算から求められる酸/水のモル比が、それぞれ0.0038、0.0060、0.0091、0.012、0.014、0.017、0.019であった。これらの値を図4へプロットした結果、左上がりに45°に傾斜した一次の直線が得られた。この一次の直線は横軸の酸/アルミナのモル比と縦軸の酸/水のモル比の積が一定の値であることを意味し、この直線から硝酸ではその積の値が0.0015、酢酸ではその積の値が0.015となった。

したがって、アルミナゾルの合成時にこの積の値を用いてアルミナ・酸・水の添加量の混合条件を決定すれば、光透過率の高い好ましいアルミナゾルが得られることが明らかとなった。

第4図から、各濃度において好ましい水性ゾル状ベーマイト繊維が得られる最適の酸量を算出する計算式を求めると、請求項3へ記載した化学組成  $aAl_2O_3 \cdot bHA \cdot cH_2O$  で表したところ、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  が次の関係式を有することが分かった。

$$k = (b/a) \cdot (b/c) \text{ 又は } b^2 = k \cdot a \cdot c$$

$k$  値は酸固有の値で、酸が、弗素酸、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸、硝酸などの無機一塩基性酸、若しくはそれらのアルミニウム塩の解離で生ずる酸の場合には、その $k$  値が0.0001~0.01、好ましくは0.0005~0.005の範囲、酸が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの低級有機脂肪族モノカルボン酸、若しくはそれらのアルミニウム塩の解離で生ずる酸の場合には、その $k$  値が0.002~0.2、好ましくは0.005~0.05の範囲であった。無機一塩基性酸の塩酸と硝酸では好ましい $k$  値に明確な違いがなく、低級有機脂肪族モノカルボン酸の蟻酸、酢酸、プロピオン酸には僅かの差が認められ、 $k$  値の数値は蟻酸<酢酸<プロピオン酸の順に大きくなった。 $k$  値はどのようなアルミナ濃度でも好ましい水性アルミナゾルを得る計算指標に用いることができ、この $k$  値は $\rho$ -及び

X-結晶構造を示すアルミナの粒度、アルミナ種の混合比、水熱処理条件の温度や時間の相違等に関係せず、アルミナの調製濃度と酸の種類の変数であることが分かった。

k値が小さくなるに従い、得られる水性ゾルの光透過率が下がり、生成するベーマイトは繊維状から薄片状、板状の傾向を示し、結晶水の値が低下する。また、k値が大きくなるに従い、得られる水性ゾルの光透過率が下がり、生成するベーマイトは短い繊維の密な凝集物の発生の傾向を示し、結晶水の値が増加した。

さらに、k値を小さく若しくは大きくすることによって、水性アルミナゾルの生成領域から離れ、同じベーマイト構造の沈降性懸濁質が多くなり、本発明の指1領域の沈降性懸濁質領域との境界線を決定することができた。

好ましいk値の条件下で、アルミナ原料の混合比、濃度、温度、水処理条件の時間や任意に設定することによって、繊維状ベーマイトの直径と繊維長を比較的自由に変えることができたが、得られるアルミナ成型体の細孔構造は用いるアルミナゾル中の繊維状ベーマイトの直径、繊維長さに左右され、短い繊維は細孔容積が小さく、長い繊維は細孔容積が大きく、細い繊維は比表面積が大きく、太い繊維は比表面積が小さくなった。また、光透過率の高いものは細孔分布がシャープになり、僅かに凝集性のあるものはバイモダル型の細孔構造を示し、多い場合は細孔径が60nm未満のマイクロ細孔容積が小さく、60nm以上のマクロ細孔容積が大きく、強度が弱かった。

繊維状ベーマイトの長さが50nm~100nmの短いものから得られたアルミナ成型体は、細孔径が60nm未満の細孔容積が低位にあり、その繊維長の長さが100nm~500nmでは細孔容積の重量平均値が0.6ml/g~0.8ml/gの中位で、その繊維長が500nm以上の繊維状ベーマイト繊維から得られたアルミナ成型体は、細孔容積はさらに大きくなる。細孔容積を大きく細孔分布をシャープにする上には120℃未満の低温側で水熱処理することが適していた。

k値が小さい側や大きい側では光透過率の小さい沈降性の懸濁物が発生し、その懸濁物は結晶性の超微粒子からなり、超微結晶の凝集物で得られた成型体の細孔構造は、細孔直径60nm未満のマイクロ細孔容積が小さく、60nm以上のマ

クロ細孔容積が大きくなり機械的強度も弱く、吸着剤、触媒担体として好ましくなかった。

アルミナ原料に関して、 $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナ単独使用の場合には、水性ゾル中のベーマイト繊維の径は細く繊維長が長くなり易く、平均細孔径は小さくなった。これに対してギブサイトや仮焼アルミナが多くなるに従い水性ゾル状ベーマイト繊維は径が太くなり、得られるアルミナ成型体の比表面積が小さくなった。

本方法で合成されたアルミナゾルは110°Cの温度で乾燥して固形化させた後、乳鉢で粉碎し再び水及び極性有機物への再分散させることができ、再分散させたアルミナゾルは乾燥前のアルミナゾルと比べ低粘度であり、かつ、粘度の経時変化が少なく、光透過率も僅かに高くなる傾向を示した。しかし、乾燥の温度が高くなるに従い、酸に分散後の光透過率が低下して沈降量は増加し、可逆的な再分散性が低下する傾向を示した。乾燥の温度を150~200°C変えることによって得られる成型体はマクロ細孔容積が増加し、バイモダル型の細孔構造が得られることが分かった。

次に、成型に関して、以下に説明する。

水熱処理反応で得られたアルミナゾル及び可逆的に再分散する性質を持つキセロゲル状のアルミナを水へ分散した場合、pH値は3~4の弱酸性のゾルである。pH値と粘度の関係を調べると、pH値が4~8の範囲の間で粘度が急変して上昇し、pH値が8以上では全てのゾルは、ヒドロゲルへと転換する性質があることが分かった。ベーマイト繊維の径が細く繊維長が長く高濃度下では低pH側で粘度が上がり、ベーマイト繊維の径が太く繊維長が短く低濃度下では高pH側で粘度が上がるということが分かった。pH値が8以上では全てのゾル乃至ゾル状物はヒドロゲルへと転換する性質があり、アンモニア水を加えてpH値を上げることによって三次元網目構造を形成させることができた。得られたヒドロゲルは比較するために作製した加水分解法のヒドロゲルと可塑性を除いて外観・色調が類似していた。

弱酸性のゾル乃至ゾル状物をpH値をpH4~11上げる薬液としてはアンモニア以外に炭酸アンモン、苛性ソーダ、炭酸ソーダ等後工程で洗浄できるもので

あれば問題なかった。

次にアルミナ成型体の性状の比較を行った。

成型方法は、次の3種類で行った。

第一の成型方法はアンモニア水でアルミナゾルを弱塩基性としてから成型したアルミナ成型体。

第二の成型方法はアルミナゾルを弱酸性のまま成型したアルミナ成型体。

第三の成型方法はアルミナゾルを弱酸性のまま成型し、成型後アンモニアガスと接触させた成型体。

3通りの方法で得られたアルミナ成型体を乾燥した後、560℃で2時間焼成し、細孔構造と圧縮破壊強度を調べた結果、第一及び第三の成型体は第二の成型体に比べて細孔径が60nm未満の細孔容積が、約0～20%増加する結果が得られ、破壊強度の大きさの順位は第二の方法>第三の方法>第一の方法であった。この理由は繊維状ベーマイトが成形機のノズルの位置で流れに沿って縦方向へ配向した結果、圧縮破壊力に対して抵抗力のある配位構造を形成したものと考えられる。

石油精製用水素化処理触媒へ適するアルミナゾルの製造条件は、アルミナ濃度が35～45%で110～120℃の水熱処理条件下の合成が適していた。この条件で合成したアルミナゾルは可塑性があり、押し出し圧力が低く、押し出し可能な濃度範囲がかなり広いことが分かった。押し出した生の成型体はグリーン強度も十分機械的強度を有していた。

押し出した生の成型体をアンモニアガスと数時間接触させた後、乾燥したが乾燥時のクラックの発生は全くなく、550℃～600℃の温度で熱処理してγ-アルミナの成型体を得た。僅かに混在するNa<sub>2</sub>Oを薄い酸の液で洗浄し、再び乾燥後、次いで周期律表6Aのモリブデン、タンゲステンや、8族のニッケル、コバルトの塩水溶液を含浸し、再び乾燥焼成して水素化処理触媒を得た。細孔構造は細孔径が60nm未満の細孔容積が多く、60nm以上のマクロ細孔容積が少なく、平均細直径が10nm前後でシャープな細孔分布の触媒が得られた。この触媒は圧縮破壊強度が十分大きく、特に、震盪で発生する破片の発生や粉化物の少ないことが分かった。



以下へ本発明を実施例によって更に詳しく説明する。

(実施例-1)

イオン交換水1016mlへ酢酸を56g加え、次いで中心粒径が $12\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ として94%含む再水和性を有する $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナを128g添加して調製液を作製した。この調製液はアルミナ濃度が10%、酸とアルミナのモル比 $b/a$ が0.80、酸と水のモル比 $b/c$ が0.0165、 $k$ 値が0.0132であった。この調製液を回転型オートクレーブへ挿入し、温度調節された空気浴へ設置して回転しながら、 $98^\circ\text{C}$ で360時間、さらに昇温して $125^\circ\text{C}$ で48時間水熱処理をおこなった。半透明のアルミナゾルが生成していた。これをイオン交換水で1%に希釈し、 $570\text{nm}$ での光透過率を測定したところ78%であった。この半透明なアルミナゾルを透過型電子顕微鏡で観察した。その結果を第5図に示す。第5図は拡大倍率42000倍の透過型電子顕微鏡写真である。また、結晶水を測定した。その結果、分子式が $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.18\text{H}_2\text{O}$ のベーマイトで、直径と繊維長の長さの重量平均値が $4\text{nm}$ と $2\mu\text{m}$ の繊維であった。このアルミナゾルへアンモニア水を加えてヒドロゲルへと転化し、加圧脱水後 $1\text{m}/\text{m}\phi$ の円柱型へ成型し乾燥後 $560^\circ\text{C}$ で焼成してアルミナ成型体を得た。その比表面積と細孔容積等を測定した。その結果を第1表に示した。また、その細孔分布曲線を第6図に示した。

尚、第1表において、結晶水量はモル比で、直径、繊維長の長さは重量平均値を示す。また、細孔容積は細孔径が $60\text{nm}$ より小さいものを $\alpha$ 、大きいものを $\beta$ の欄に示した。

(実施例-2)

イオン交換水560mlへ酢酸を68g加え、実施例1と同じアルミナを372g添加して調製液を作製した。この調製液はアルミナ濃度が35%、酸とアルミナのモル比 $b/a$ が0.33、酸と水のモル比 $b/c$ が0.035、 $k$ 値が0.0116であった。この調製液を実施例1と同様にして $115^\circ\text{C}$ で72時間水熱処理をおこなった。次いで、実施例1と同様にして1%濃度での光透過率及び結晶水から分子式を求めた。1%濃度での光透過率は75%、分子式は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.16\text{H}_2\text{O}$ のベーマイトであった。その直径と繊維長の長さのそれぞれの

重量平均値が6 nmと200 nmの繊維状であった。またアルミナゾルの10%濃度の粘度は40 mPa・sであった。このアルミナゾルへアンモニア水を加えてヒドロゲルへと転化し、加圧脱水せず押し出し機で1 m/mφの円柱型で成型し乾燥後、560℃で焼成してアルミナ成型体を得た。その比表面積と細孔容積等の測定結果を第1表に、また、細孔分布曲線を第6図に示した。

(実施例-3)

イオン交換水636 mlへ比重1.38の硝酸を45.5 g加え、次いで実施例1と同じアルミナを319 g添加して調製液を作製した。この調製液は、アルミナ濃度が30%、酸とアルミナのモル比 $b/a$ が0.15、酸と水のモル比 $b/c$ が0.0118、 $k$ 値が0.0018であった。この調製液を実施例1と同様にして135℃で36時間水熱処理してアルミナゾルを合成した。得られたアルミナゾルの性状とこのアルミナゾルを実施例2と同様の方法で得たアルミナ成型体の測定結果を第1表に、また細孔分布曲線を第6図に示した。

(実施例-4)

イオン交換水547 mlへ酢酸を61.7 g加え、次いで実施例1と同じアルミナを160 gと中心粒径2.5 μmの付着水分の少ないギブサイト231 gを添加して調製液を作製した。この調製液はアルミナ濃度が30%、酸とアルミナのモル比 $b/a$ が0.35、酸と水のモル比 $b/c$ が0.029、 $k$ 値が0.010であった。この調製液を実施例1と同様にして150℃で24時間水熱処理してアルミナゾルを合成した。このアルミナゾルを弱酸性のまま押し出し機で1 m/mφの円柱型で成型し、弱酸性を保ったまま乾燥し560℃で焼成してアルミナ成型体を得た。アルミナゾル及びアルミナ成型体の測定結果を第1表に示し、また細孔分布曲線を第6図に示した。

(実施例-5)

加温したイオン交換水81.1 mlへ酢酸を12.9 g加え、次いで実施例1と同じアルミナを106 gを添加して調製液を作製した。この調製液はアルミナ濃度が50%、酸とアルミナのモル比 $b/a$ が0.22、酸と水のモル比 $b/c$ が0.045、 $k$ 値が0.010であった。次いで、80℃で1時間加温して原料アルミナ粉の沈降しない粘潤な液とした後、耐熱性容器へ封入して、この容器

をゲージ圧  $1.4 \text{ kgf/cm}^2$  の水蒸気雰囲気下で  $125^\circ\text{C}$  の温度で 48 時間水熱処理してアルミナゾルを合成した。得られたアルミナゾルの性状とこのアルミナゾルを実施例 2 と同様の方法で得たアルミナ成型体の測定結果を第 1 表に示し、また細孔分布曲線を第 6 図に示した。

(実施例 6)

実施例 2 で得られたアルミナゾルを  $110^\circ\text{C}$  乃至  $215^\circ\text{C}$  で乾燥し、母液と共にフリーの酢酸を分離させたキセロゲル状アルミナを作製し、粉碎後再び水へ分散させた。この分散したアルミナゾルは 10% 濃度において粘度が  $20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  であった。合成アルミナゾルに対し粘度が半分に低下していた。また静置下での粘度の再上昇が起こらなかった。乾燥温度を変えて作製したキセロゲルを再び水へ分散させたアルミナゾルの光透過率と沈降量との関係を第 2 表へ示す。

この第 2 表から乾燥温度が高くなるにつれて、その光透過率が低下し、沈降量が増加し、可逆性が失われることが判明した。このことから低温乾燥が好ましいことがわかった。

(実施例 7)

実施例 2 で得られたアルミナゾルを弱酸性のまま押し出し機で  $1 \text{ m/m}\phi$  の円柱型で成型し、この成型物をアンモニアガスの存在する密閉容器内へ数時間挿入して中和させた後、 $140^\circ\text{C}$  で乾燥し  $560^\circ\text{C}$  で焼成してアルミナ成型体を得た。微量含有する  $\text{Na}_2\text{O}$  を水洗後、活性金属の硝酸ニッケル、硝酸コバルト、モリブデン酸アンモニウムの水溶液を定法により含浸させて、 $\text{NiO} 1.5\%$ 、 $\text{CoO} 1.5\%$ 、 $\text{MoO}_3 12.5\%$  担持した水素化処理触媒を得た。その触媒の性状は比表面積が  $202 \text{ m}^2/\text{g}$  と細孔径が  $60 \text{ nm}$  未満の細孔容積が  $0.62 \text{ ml/g}$ 、 $60 \text{ nm}$  以上の細孔容積が  $0.01 \text{ ml/g}$  であった。また、その細孔分布曲線は第 7 図に示した。一方、オ号公報の実施例 1 を参考にして試作した加水分解法のアルミナ担体から、同一組成の触媒を作製し、圧縮破壊強度の比較試験を行った結果、本実施例 7 の水素化処理触媒はオ号公報のものに対し 1.4 倍の破壊強度を有していた。

第 1 表及び第 6 図、第 7 図から明らかになることは以下の通りである。

実施例 1 で得られるアルミナゾルは長時間掛けて細く長い繊維ベーマイトが得

られ、細孔径が60nm未満の細孔容積が大きいアルミナ成型体を得られた。

実施例2で得られるアルミナゾルは押し出し成型に適する濃度であり、アルミナ成型体の比表面積及び細孔容積と細孔分布は水素化処理触媒の担体に好ましい性状を有しており、活性金属を含浸した実施例7の触媒の細孔分布曲線を第7図へ示しているが、細孔直径12nm付近で切れの良いカーブが得られ、細孔直径12nm以上の細孔容積が極少の触媒であった。

実施例3の硝酸を用いて合成したアルミナゾルはベーマイトの直径が大きく、細孔分布も広くなる傾向を示した。

実施例4原料アルミナヘギブサイトを用いると、ベーマイト繊維の直径が大きくなる傾向を示し、弱酸性のゾル状物の成型品は乾燥時に収縮し難く、酸性でも大きな細孔容積を示した。

実施例5はアルミナ濃度50%で実施例1と対照的にベーマイトの粒子形状は太く短くなることが分かった。

(比較例-1)

イオン交換水60.7mlへ酢酸を2.1g加え、同じ $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナを37.2g添加して調製液を作製した。この調製液はアルミナ濃度が35%、酸とアルミナのモル比 $b/a$ が0.10、酸と水のモル比 $b/c$ が0.010、 $k$ 値が0.001であった。この調製液を実施例1と同様にして125℃で56時間水熱処理した。得られた生成物は白濁した懸濁物で、水へ分散して沈降し易い重質のベーマイトであった。この懸濁物はアンモニアを加えてヒドロゲルへ転換する性質を示さなかった。その性状と成型体の性状の測定結果を第3表へ示した。

(比較例-2)

イオン交換水38.1mlへ酢酸を24.7g加え、同じ $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナを37.2g添加して調製液を作製した。この調製液はアルミナ濃度が35%、酸とアルミナのモル比 $b/a$ が1.20、酸と水のモル比 $b/c$ が0.184、 $k$ 値が0.22であった。この調製液を実施例1と同様にして125℃で56時間水熱処理した。得られた生成物は白濁した懸濁物で、水へ分散して沈降し易い軽質のベーマイトであった。その性状と成型体の性状の測定結

果を第3表へ示した。

(比較例-3)

イオン交換水52.9mlへ比重1.38の硝酸を15.2g加え同じ $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナを31.9g添加して調製液を作製した。この調製液はアルミナ濃度が30%、酸とアルミナのモル比 $b/a$ が0.50、酸と水のモル比 $b/c$ が0.044、 $k$ 値が0.022であった。この調製液を実施例1と同様にして125°Cで56時間水熱処理した。得られた生成物は白濁した懸濁物で、水へ分散して沈降し易い軽質のペーマイトであった。その性状と成型体の性状の測定結果を第3表へ示した。

この比較例1乃至3の結果から $k$ 値が請求項の範囲を越えた場合には、好ましいアルミナゾルは得られず、反応生成物は白濁した懸濁物で結晶水の値も好ましい値から離れ、細孔構造は必要な細孔径が60nm未満の細孔容積が小さくなり、60nm以上の細孔容積が大きいことがわかった。また、機械的強度も弱く実用的でないことがわかった。

(実施例-8~26)

アルミナ原料に再水和性を有する $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を示すアルミナと仮焼アルミナを用い、調製液の作製法、水熱処理操作法、成型方法、性状測定法は実施例1、2、4、7、に準じ、第4表、第5表へ示す酸とアルミニウム塩を用い、酸/アルミナ及び酸/水のモル比率、水熱処理条件の温度及び時間を変えて多種類のアルミナゾルを得た。次いで、アンモニア水を加えてヒドロゲルへ転化して押し出し成型して乾燥後560°Cで焼成して、アルミナ成型体とした。細孔径が60nm未満の細孔容積と60nm以上のマクロ細孔容積を測定した結果及びアルミナと酸と水のモル比から求めた $k$ 値を第4表、第5表に示した。

この第4表及び第5表から以下のことが明らかになった。

実施例8~13は酸の種類及び混酸に関するものであるが、請求項の酸の種類とその添加量を $k$ 値から求めた所定量で合成することによって、好ましい細孔構造を有するアルミナ成型体の原型を持つアルミナゾルが得られることがわかった。実施例14~16はアルミニウムの一塩基性酸塩の種類に関するものであるが、これからその解離する酸と同じ酸を添加した場合と殆ど変わらないアルミナゾル

が得られることがわかった。

実施例 25, 26 は仮焼アルミナの混合比率の影響に関するものであるが、仮焼アルミナの混合比率を第 5 表に示す量を用い、水熱処理条件は 110°C で 120 時間加熱後 150°C に昇温し 24 時間再加熱した。その結果を第 5 表に示した。仮焼アルミナの混合比率が多くなるに従いマクロ細孔が増加する傾向があった。

アルミナ濃度を 10% ~ 50% に変化させた場合でも、実施例 8, 17 ~ 20、酢酸を用いた実施例 1, 2, 5 と 11 を好ましい k 値で合成した場合、いずれも細孔径が 60 nm 未満の細孔容積が高水準で 60 nm 以上のマクロ細孔容積が少ないことがわかった。硝酸、酢酸の場合の k 値が好ましい値から小さい側へ、若しくは大きい側へ外れた場合、実施例 21 ~ 24 から明らかなように細孔径が 60 nm 未満の細孔容積を有するものが低下し、60 nm 以上のマクロ細孔容積が増加することがわかった。

また、仮焼アルミナを混合率を上げるにつれ、マクロ細孔が多くなりバイモダル型の細孔分布のアルミナ成型体を得られることがわかった。実施例 25, 26 から明らかなように脱メタル触媒の担体に好適なアルミナ成型体を得られ、仮焼アルミナとの混合使用が有効であることがわかった。

#### 産業上の利用可能性

請求項 1 の構成により、アルミナゾルを構成するベーマイトの結晶格子の内部の余分の水の包含が少なく、全く新規な著しく繊維長の長い繊維状のベーマイトが得られる。

請求項 2 の構成により、アルミナゾルを構成するベーマイトの結晶格子の内部に余分の水の包含が少なく、極めて高濃度のアルミナゾルが合成され、機械的強度に優れ、アルミナ担体や水素化処理触媒に特に好適な性質を有し、また、合成物を特別の濃縮操作なしで成型工程へ供することができ、生産性を大幅に向上できるとともに、濃縮工程を要しないので省エネルギー性に優れる。

請求項 3 乃至請求項 5 の構成により、好ましいアルミナゾルとアルミナ担体等用途に応じて最適な合成条件を生産でき品質を著しく高めることができる。請求項 6 及び請求項 7 の構成により、従来、加水分解法のアルミナを品質的に上回

ることの出来なかった $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造のアルミナと安価なギブサイト等のアルミナを用いて、簡便な製造方法で、かつ省資源性に優れ排水量を著しく軽減し、従来の加水分解法のアルミナを品質的に上回るアルミナ成型体を得ることができる。

請求項8の構成により、攪拌と加熱方法の改良で、単分散性に富み品質の安定したアルミナゾルを合成する事が出来るとともに、細孔分布のシャープなアルミナ成型体を得ることができる。

請求項9の構成により、可塑成型性があり、グリーン強度に優れ、乾燥時の収縮クラックがなく、適度な細孔容積があり、細孔分布がシャープで、圧縮破壊強度の大きいアルミナ成型体を得ることができる。

請求項10の構成により、適度な細孔容積があり、細孔分布がシャープで、圧縮破壊強度の水素化処理触媒が省資源性や、低排水量で簡単に低原価で量産できる。

第 1 表

実施例	アルミナゾル				アルミナ成形体			
	光透過率 (1.0%) %	結晶型	結晶水量 (モル比)	ベーマイト形状		比表面積 m <sup>2</sup> /g	細孔容積	
				平均直径 nm	平均長さ nm		ml/g α	ml/g β
1	78	ベーマイト	1.18	4	2000	280	0.85	0.00
2	75	ベーマイト	1.16	6	200	225	0.77	0.00
3	34	ベーマイト	1.14	9	150	172	0.70	0.00
4	18	ベーマイト	1.10	15	300	107	0.80	0.02
5	62	ベーマイト	1.15	8	150	192	0.59	0.02

α : 細孔直径が60 nm未満

β : 細孔直径が60 nm以上



第 2 表

乾燥条件	透過率(1.0%液)※ %	沈降量 (1%液20Hr自然沈降)
未乾燥アルミナゾル	72	0.4
110°C乾燥キセロゲル	75	0.4
135°C乾燥キセロゲル	60	0.5
165°C乾燥キセロゲル	51	0.7
180°C乾燥キセロゲル	40	0.8
195°C乾燥キセロゲル	18	2.1
215°C乾燥キセロゲル	11	4.0

※ 波長570 nmの可視光線

第 3 表

比較例	酸の種類	アルミナ濃度 %	酸/アルミナ モル比	k 値	外 観	結晶水 モル比	60nm未満の 細孔容積 ml/g	60nm以上の 細孔容積 ml/g	圧縮破 壊強度
1	酢酸	35	0.10	0.0008	懸濁物	1.08	0.38	0.48	弱い
2	酢酸	35	1.50	0.22	懸濁物	1.36	0.40	0.32	弱い
3	硝酸	30	0.50	0.022	懸濁物	1.42	0.36	0.25	弱い

第 4 表

実施例	酸の種類	アルミナの種類	アルミナ濃度 %	酸/アルミナモル比	k 値	水熱処理条件		60 nm 以上の細孔容積 ml/g	60 nm 未満の細孔容積 ml/g
						温度 °C	時間 Hr		
8	硝酸	アルミナ ※	30	0.12	0.0011	115	72	0.74	0.01
9	塩酸	アルミナ ※	30	0.12	0.0011	115	72	0.76	0.00
10	蟻酸	アルミナ ※	30	0.27	0.0058	135	36	0.69	0.10
11	酢酸	アルミナ ※	30	0.35	0.010	125	48	0.73	0.00
12	プロピオン酸	アルミナ ※	30	0.40	0.0140	135	36	0.68	0.01
13	硝酸 + 酢酸	アルミナ ※	30	0.05	0.0064	150	20	0.62	0.02
14	硝酸アルミニウム	アルミナ ※	30	0.35	0.0010	125	48	0.72	0.02
15	塩化アルミニウム	アルミナ ※	30	0.12	0.0011	115	72	0.75	0.01

※アルミナ： $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を有するアルミナ

表 5

実施例	酸の種類	アルミナの種類	アルミナ濃度 %	酸/アルミナモル比	k 値	水熱処理条件		6.0 nm未満の細孔容積 ml/g	6.0 nm以上の細孔容積 ml/g
						温度 °C	時間 Hr		
16	酢酸アルミニウム	アルミナ ※	30	0.35	0.010	125	48	0.72	0.02
17	硝酸	アルミナ ※	10	0.30	0.0018	115	72	0.74	0.03
18	硝酸	アルミナ ※	20	0.20	0.0018	115	72	0.73	0.01
19	硝酸	アルミナ ※	40	0.11	0.0015	125	48	0.68	0.03
20	硝酸	アルミナ ※	50	0.08	0.0012	135	36	0.58	0.02
21	硝酸	アルミナ ※	30	0.10	0.0008	115	72	0.58	0.08
22	硝酸	アルミナ ※	30	0.30	0.0074	115	72	0.50	0.15
23	酢酸	アルミナ ※	30	0.20	0.0032	115	72	0.55	0.10
24	酢酸	アルミナ ※	30	0.80	0.061	135	36	0.48	0.15
25	酢酸	アルミナ ※ 30% 仮焼アルミナ	30	0.40	0.0135	110	120	0.50	0.22
						+ 150	24		
26	酢酸	アルミナ ※ 50% 仮焼アルミナ	30	0.40	0.0135	110	120	0.63	0.05
						+ 150	24		

※アルミナ： $\rho$ -及び $\chi$ -結晶構造を有するアルミナ

## 請求の範囲

1. 分子式が  $Al_2O_3 \cdot 1.05 \sim 1.30 H_2O$  で表され、直径と長さのそれぞれの重量平均値が  $3 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$  と  $500 \sim 10000 \text{ nm}$  の範囲にある繊維状ベーマイトからなることを特徴とするアルミナゾル。

2. 分子式が  $Al_2O_3 \cdot 1.05 \sim 1.30 H_2O$  で表され、直径と長さのそれぞれの重量平均値が  $3 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$  と  $30 \text{ nm} \sim 3000 \text{ nm}$  の範囲にある繊維状ベーマイトからなり、 $15 \text{ wt} \%$  乃至  $60 \text{ wt} \%$  のアルミナ濃度で合成されたことを特徴とするアルミナゾル。

3. 少なくとも部分的に再水和性を有する  $\rho$ -及び  $\chi$ -結晶構造を示すアルミナにベーマイトより溶解度の高いアルミナを酸化物基準で  $0 \%$  乃至  $95 \%$  の範囲で混合し、少なくとも種類の酸を含有させ、水分の存在下で、化学組成のモル比が有効な酸の和を HA として、モル比を  $a Al_2O_3 \cdot b HA \cdot c H_2O$  で表した場合に、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  が次の関係式で表され、

$$k = (b/a) \cdot (b/c)$$

かつ、 $k$  値が  $0.0001 \sim 0.01$ 、好ましくは  $0.0005 \sim 0.005$ 、の範囲に有る調製物を、 $70^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $90^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  の温度で水熱処理することを特徴とするアルミナゾルの製造方法。

4. 前記酸が、弗素酸、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸、硝酸などの無機一塩基性酸、若しくはそれらのアルミニウム塩の解離で生ずる酸からなることを特徴とする請求項 3 に記載のアルミナゾルの製造方法。

5. 前記酸が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの低級有機脂肪族モノカルボン酸、若しくはそれらのアルミニウム塩の解離で生ずる酸を少なくとも種類含み、かつ、前記  $k$  値が  $0.002 \sim 0.2$ 、好ましくは  $0.005 \sim 0.05$  の範囲を有していることを特徴とする請求項 3 に記載のアルミナゾルの製造方法。

6. 前記少なくとも部分的に再水和性を有する  $\rho$ -及び  $\chi$ -結晶構造を示すアルミナが、水酸化アルミニウムの急速加熱脱水で生成し、X線回折図が  $1.40 \text{ \AA}$  以外に規則性の発達していない  $\rho$ -アルミナを主とし、若しくは、 $\chi$ -結晶構造の混合した  $\rho$ -アルミナからなることを特徴とする請求項 3 乃至 5 の内いずれか 1 項に記載のアルミナゾルの製造方法。

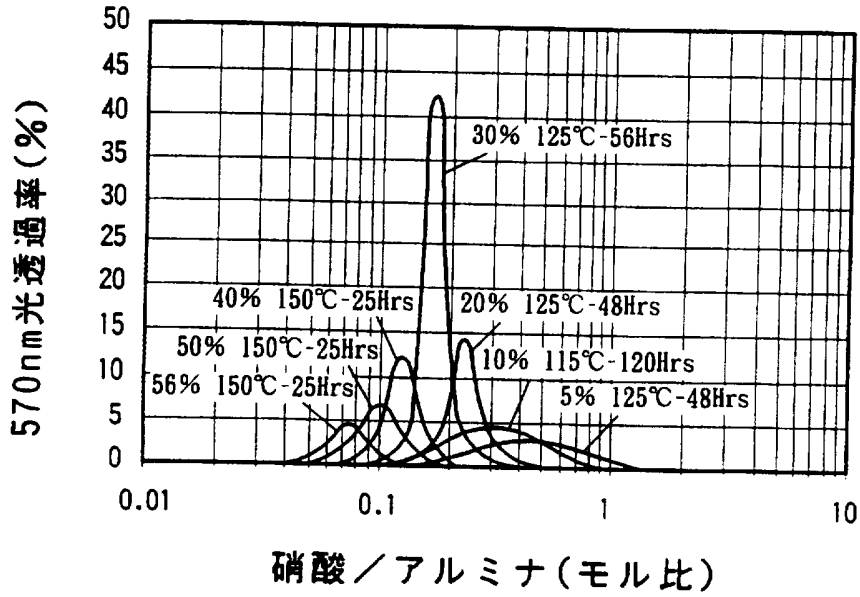
7. 前記アルミナ原料の一つである混合して用いるベーマイトより溶解度の高いアルミナが、少なくとも部分的にギブサイト、バイヤライト、ノルドストラングイト、非晶質アルミナ水和物、非晶質アルミナ、 $\chi$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\eta$ -アルミナの内のいずれか1種以上からなることを特徴とする請求項3乃至6の内のいずれか1項に記載のアルミナゾルの製造方法。

8. 前記水熱処理工程の昇温時及び反応初期の段階を除いて、実質的に剪断作用の少ない攪拌若しくは無攪拌、及びこれらの組み合わせで行い、反応内容物と隔壁で隔てた加熱媒体が、温度調節された加熱媒体からなることを特徴とする請求項3乃至7の内のいずれか1項に記載のアルミナゾルの製造方法。

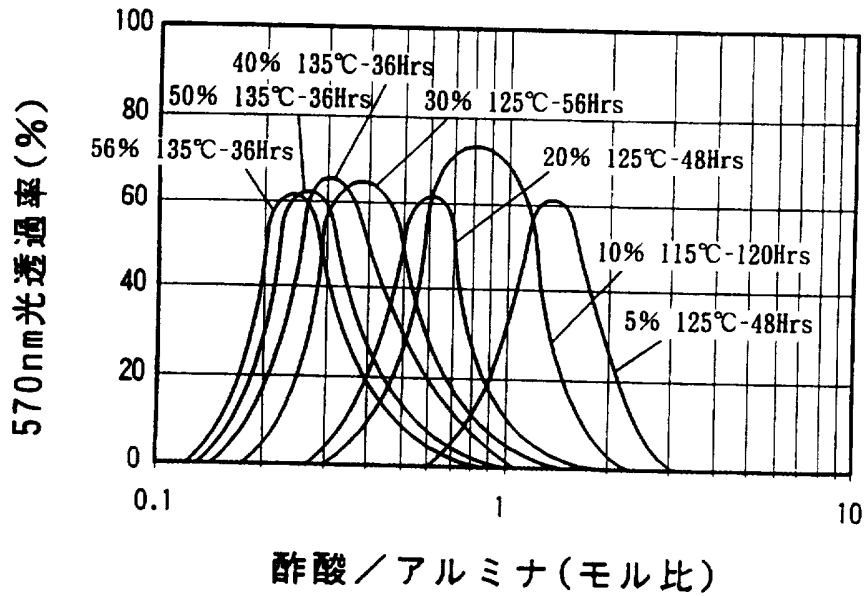
9. 請求項1又は2に記載のアルミナゾル又は請求項3乃至8の内のいずれか1項に記載のアルミナゾルの製造方法により得られたアルミナゾル若しくは前記アルミナゾルを乾燥して得られたキセロゲル状アルミナを微粒状、ビーズ状、円柱状、異形断面棒状、円筒状、ハニカム状、シート状、波形シート状、コルゲート状に成型する成型工程と、前記成型工程の前若しくは後でアルカリ物質と接触させ、pH 4~12でヒドロゲル状ベーマイトへ転化する転化工程と、前記転化工程を経た成型物を熱処理する熱処理工程と、を有することを特徴とするアルミナ成型体の製造方法。

10. 請求項9で得られたアルミナ成型体に周期律表5A族のバナジウム、6A族のモリブデン、タンゲステン、8族のコバルト、ニッケルの内1種以上の元素を担持させたことを特徴とするアルミナ系触媒。

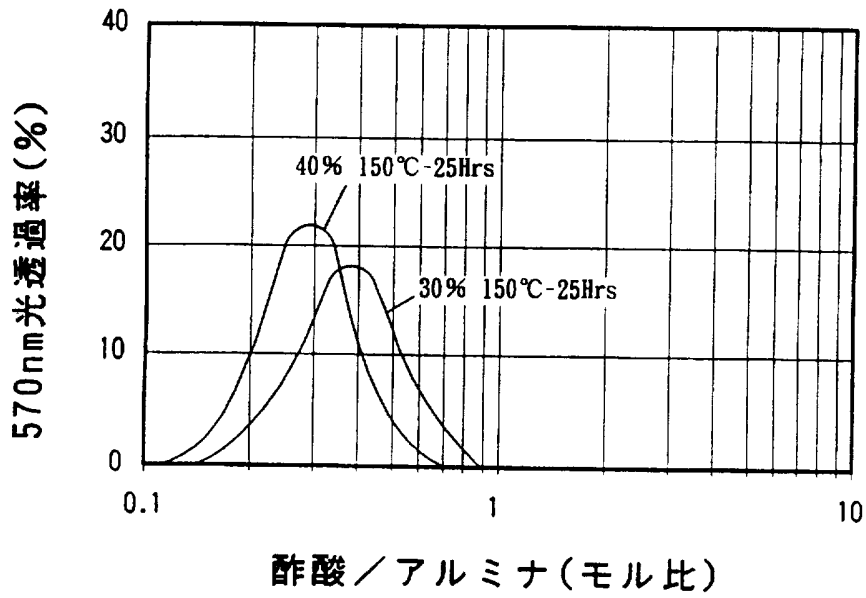
第1図



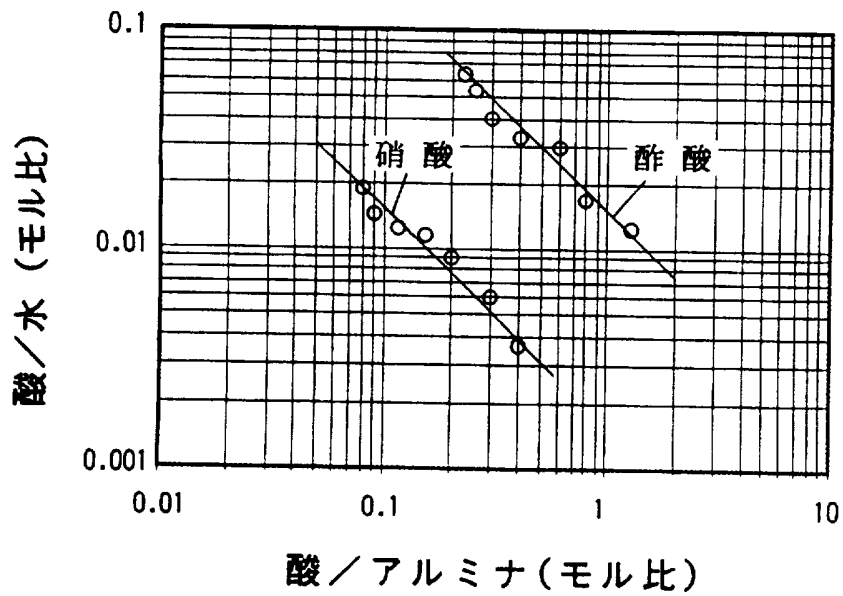
第2図



第3図

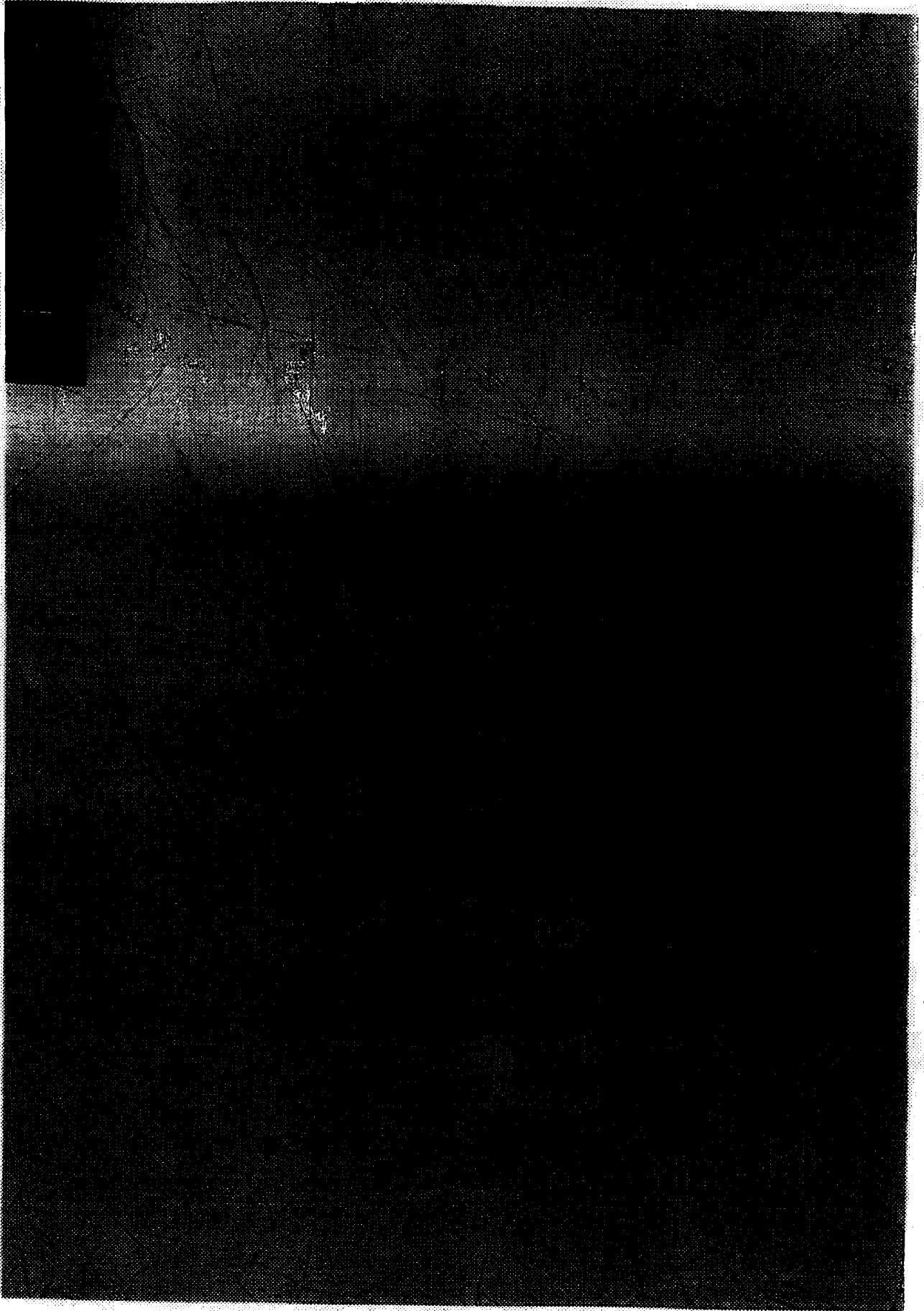


第4図



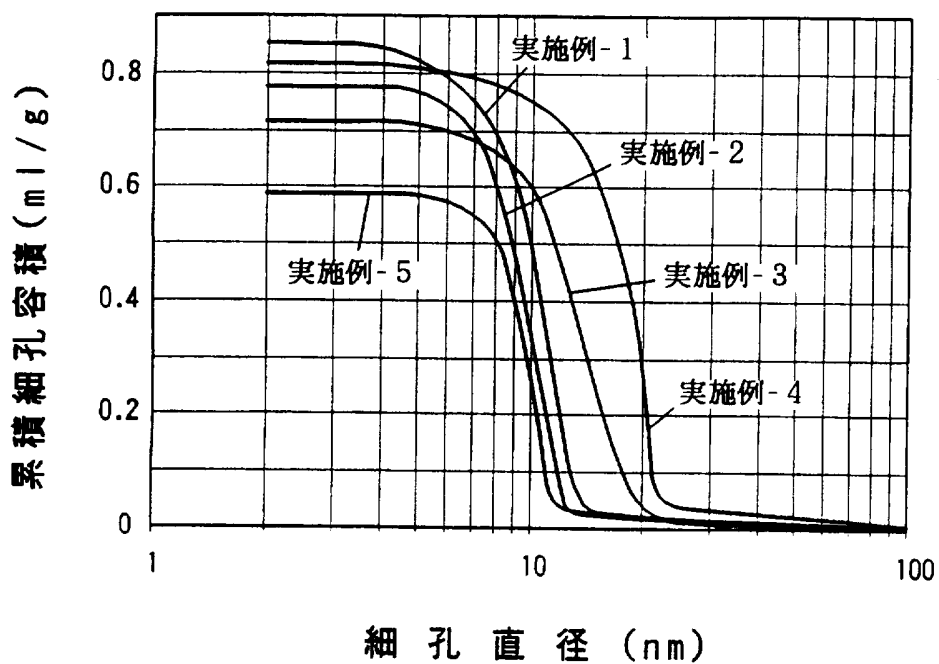
第 5 図

42,000倍

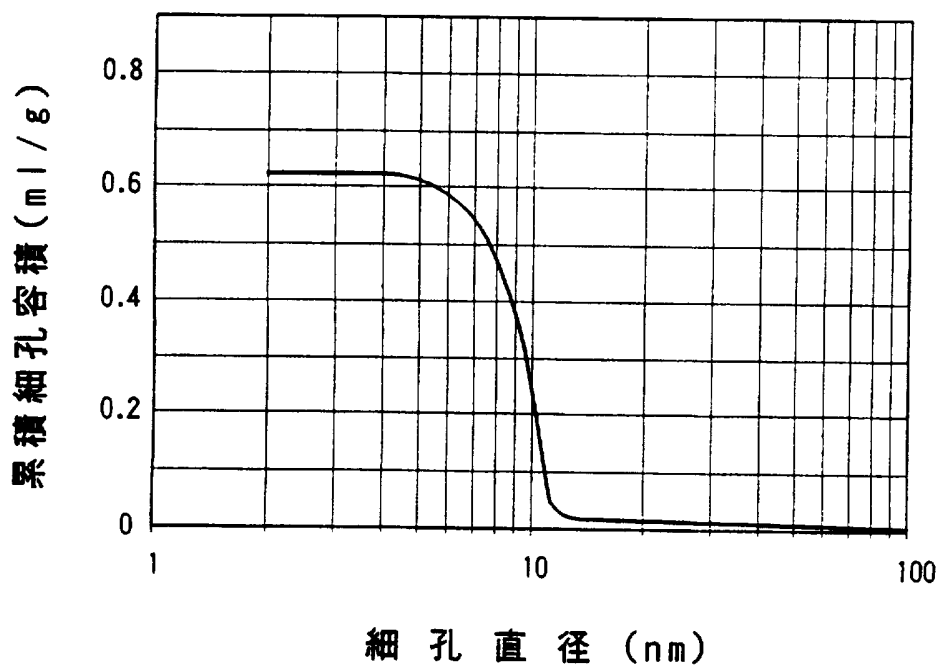




第6図



第7図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00663

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C01F7/02, B01J13/00, B01J21/04, B01J35/10, 301

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C01F7/02, B01J13/00, B01J21/04, B01J35/10, 301

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

Registry No. of Almina hydrate, SOL, COLLOID, COLLOIDAL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-24824, A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), February 2, 1993 (02. 02. 93) & US, 5407600, A & EP, 525631, B & DE, 69207298, E	1 - 10
A	JP, 59-13446, B2 (Rhone-Poulenc Industry), March 29, 1984 (29. 03. 84) & EP, 15196, B & US, 4344928, A & BR, 8001095, A & FR, 2449650, A & DE, 3060286, G & CA, 1153187, A	1 - 10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 23, 1997 (23. 05. 97)

Date of mailing of the international search report

June 3, 1997 (03. 06. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>4</sup> C 01 F 7 / 02、B 01 J 13 / 00、B 01 J 21 / 04  
B 01 J 35 / 10, 301

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>4</sup> C 01 F 7 / 02、B 01 J 13 / 00、B 01 J 21 / 04  
B 01 J 35 / 10, 301

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997  
日本国公開実用新案公報 1971-1997  
日本国登録実用新案公報 1994-1997

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ON LINE  
アルミナ水和物のレジストリイ番号、SOL、COLLOID、COLLOIDAL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-24824, A, (日産化学工業株式会社) 2. 2月. 1993 (02. 02. 93) & US, 5407600, A & EP, 525631, B & DE, 69207298, E	1-10
A	J P, 59-13446, B2, (ローヌ・プーラン・アンデュストリ), 29. 3月. 1984 (29. 03. 84) & EP, 15196, B & US, 4344928, A & BR, 8001095, A & FR, 24496 50, A & DE, 3060286, G & CA, 1153187, A	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 05. 97

国際調査報告の発送日

03.06.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
雨宮 弘治

4G 9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3417