

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-196854

(P2009-196854A)

(43) 公開日 平成21年9月3日(2009.9.3)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
**C O 1 F 7/02 (2006.01)** C O 1 F 7/02 A 4 G O 7 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2008-41123 (P2008-41123)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成20年2月22日 (2008.2.22)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
		(74) 代理人	100113000
			弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100151909
			弁理士 坂元 徹
		(72) 発明者	山西 修
			新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会
			社
		(72) 発明者	星川 豊久
			新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会
			社
		Fターム(参考)	4G076 AA02 AB02 AB06 BA39 BA44
			BA50 BB01 BD02 CA25 CA26
			CA28 DA01 FA01 FA04 FA06

(54) 【発明の名称】 活性アルミナの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 より高い耐熱性を示す活性アルミナを製造しうる方法を提供する。

【解決手段】 本発明の製造方法は、粒度分布の四分偏差値が1 . 5 以下である再水和性アルミナ粉末を1 0 0 以上にて再水和させたのち、焼成することを特徴とする。好ましくは、この再水和性アルミナ粉末をケイ素化合物の共存下に再水和させたのちに焼成する。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

粒度分布の四分偏差値が 1.5 以下である再水和性アルミナ粉末を 90 以上にて再水和させたのち、焼成することを特徴とする活性アルミナの製造方法。

**【請求項 2】**

前記再水和性アルミナ粉末をケイ素化合物の共存下に再水和させる請求項 1 に記載の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、活性アルミナの製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

活性アルミナは、高い比表面積を有することから、例えば内燃機関からの排気ガスを浄化するための排気ガス浄化装置における触媒成分を担持するための触媒担体として有用である。かかる活性アルミナとしては、排気ガスと接触するような高温の環境下でも高い比表面積を維持し得る高耐熱性のものが求められている。

**【0003】**

高温環境下でも高い比表面積を維持し得る活性アルミナの製造方法としては、例えば特許文献 1〔特開昭 56 - 149320 号公報〕に、粒度分布の四分偏差値が 1.5 以下である再水和性アルミナ粉末を成形した後に、再水和させ、その後に焼成することにより、成形体として活性アルミナを得る方法が開示されている。

**【0004】**

かかる活性アルミナの製造方法としては、より高い耐熱性を示す活性アルミナを製造する方法が求められている。

**【0005】****【特許文献 1】特開昭 56 - 149320 号公報****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

そこで本発明者は、より高い耐熱性を示す活性アルミナを製造する方法を開発するべく鋭意検討した結果、本発明に至った。

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

すなわち本発明は、粒度分布の四分偏差値が 1.5 以下である再水和性アルミナ粉末を 100 以上にて再水和させたのち、焼成することを特徴とする活性アルミナの製造方法を提供するものである。

**【発明の効果】****【0008】**

本発明の製造方法により製造される活性アルミナは、より高い耐熱性を示す。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0009】****〔再水和性アルミナ粉末〕**

本発明の製造方法で用いられる再水和性アルミナ粉末は、水と反応することにより再水和するアルミナの粉末であって、例えばギブサイト型水酸化アルミニウムを瞬間仮焼する方法で得ることができるものである。かかる再水和性アルミナ粉末の結晶型は、例えばアルミナであってもよいし、非晶質であってもよい。また、僅かであれば、非再水和性アルミナ、例えば アルミナなどを含んでいてもよい。

**【0010】**

再水和性アルミナ粉末は、粒度分布の四分偏差値が 1.5 以下、好ましくは 1.4 以下で

10

20

30

40

50

あり、通常は 1.0 を超える値である。四分偏差値は、粒度分布における累積重量 75 % 相当径 ( $d_{75}$ ) および累積重量 25 % 相当粒子径 ( $d_{25}$ ) から式 (1)

$$(\text{四分偏差値}) = (d_{75} / d_{25})^{0.5} \quad \dots \quad (1)$$

により算出される。粒度分布は、再水和性アルミナ粉末を水中に分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置により粒子径  $0.133 \mu\text{m} \sim 704 \mu\text{m}$  の範囲で求められる。

#### 【0011】

粒度分布における累積重量 50 % 相当粒子径 ( $d_{50}$ ) として求められる再水和性アルミナ粉末の中心粒子径は通常  $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  である。

#### 【0012】

〔再水和〕

本発明の製造方法では、かかる再水和性アルミナ粉末を再水和させる。再水和させる方法としては、例えば再水和性アルミナ粉末を熱水中に浸漬する方法、水蒸気雰囲気中に保持する方法などが挙げられる。

#### 【0013】

再水和性アルミナ粉末を熱水中に浸漬する場合、水の使用量は再水和性アルミナ粉末が浸漬する程度であればよく、通常は再水和性アルミナ粉末に対して 1 質量倍  $\sim$  30 質量倍、好ましくは 3 質量倍  $\sim$  10 質量倍である。

#### 【0014】

再水和性アルミナ粉末を水蒸気雰囲気中に保持する場合、水蒸気圧力は通常、飽和状態である。

#### 【0015】

再水和温度は  $90^\circ\text{C}$  以上であり、通常は再水和のための加熱装置の経済性の点で  $200^\circ\text{C}$  以下である。再水和時間は、用いる再水和性アルミナ粉末の種類、使用量、水または水蒸気の使用量、再水和温度などにより異なるが、通常 10 分  $\sim$  1 週間、好ましくは 1 時間  $\sim$  10 時間である。再水和は通常、加圧型の反応容器内で行われる。

#### 【0016】

再水和させるにあたり、ケイ素化合物を共存させることが、より高耐熱性の活性アルミナが得られる点で、好ましい。再水和性アルミナをケイ素化合物の共存下に再水和させるには、例えばケイ素化合物を分散または溶解させた熱水中に再水和性アルミナ粉末を浸漬すればよい。また、再水和性アルミナ粉末にケイ素化合物を添加したのち、水蒸気中に保持してもよい。ケイ素化合物は、例えばケイ素化合物を分散または溶解させた溶液を再水和性アルミナ粉末と混合することにより、添加することができる。

#### 【0017】

ケイ素化合物としては、例えばシリカゾル、シリカゲル、珪石などの無機ケイ素化合物が挙げられる。無機シリカ化合物を用いる場合、その使用量は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に換算した再水和性アルミナ粉末の使用量 100 質量部に対して、 $\text{SiO}_2$  に換算した無機シリカ化合物の使用量で通常 0.5 質量部  $\sim$  20 質量部、好ましくは 10 質量部以下である。0.5 質量部未満では、無機シリカ化合物を使用することによる耐熱性の向上が十分ではなく、また 20 質量部を超えて使用すると、シリカとアルミナの複合酸化物が生成し易くなる。

#### 【0018】

かくして再水和させることにより、再水和性アルミナが再水和された再水和アルミナを得ることができる。

#### 【0019】

〔焼成〕

再水和させたのちに焼成する。焼成温度は再水和アルミナが活性アルミナに遷移するに十分な温度であり、再水和アルミナが 化しない温度であって、通常は  $300^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  である。焼成時間は、再水和アルミナが活性アルミナに遷移するに十分な時間であればよく、通常 10 分  $\sim$  100 時間、好ましくは 1 時間  $\sim$  10 時間である。焼成は通常、大気中で行われる。

#### 【0020】

10

20

30

40

50

## 〔活性アルミナ〕

かくして得られる活性アルミナは通常、粉末状である。この活性アルミナは、高い耐熱性を示し、高温に曝されたのちにも高いBET比表面積を示す。

## 【0021】

本発明の製造方法により得られる活性アルミナは、例えば内燃機関の排気ガスを浄化する排気ガス浄化装置における触媒成分を担持するための触媒担体として有用である。

## 【実施例】

## 【0022】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例によって限定されるものではない。

10

## 【0023】

なお、各実施例で用いた再水和性アルミナ粉末および得られた活性アルミナの評価は以下の方法で行った。

## (1) 結晶型

粉末X線回折装置により得られたX線回折スペクトルから同定した。

## (2) 粒度分布

再水和性アルミナ粉末または粉末状の活性アルミナを1000質量倍のヘキサメタリン酸水溶液〔濃度0.5質量%〕中に分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置〔Honeywell社製「μトラックHRA(X-100)」を用いて粒子径704μm~0.133μmの範囲で質量基準の粒度分布を求め、得られた粒度分布から累積重量75%相当粒子径( $d_{75}$ )および累積重量25%相当粒子径( $d_{25}$ )を求めて式(1)により四分偏差値を求めた。また累積重量50%相当粒子径( $d_{50}$ )を求め、中心粒子径とした。

20

## (3) BET比表面積

比表面積測定装置〔マウンテック社製「MACSORB 201」〕を用いて窒素吸着法により求めた。

## (4) ケイ素含有量

JIS R9301に従ってSiO<sub>2</sub>換算で求めた。

## 【0024】

## 実施例1

バイヤー法により得られた乾燥ギブサイト型水酸化アルミニウムを700の熱ガス気流中に投入することにより瞬間仮焼して、再水和性アルミナ粉末を得た。この再水和性アルミナ粉末の結晶型は、アルミナを主成分とするものであった。この再水和性アルミナ粉末の中心粒子径( $d_{50}$ )は7.0μm、四分偏差値は1.2であった。

30

## 【0025】

上記で得た再水和性アルミナ50gを室温〔約25〕の純水50gに加えて分散させ、同温度で0.5時間保持した後、ステンレス製オートクレーブ〔内容積5L〕内に入れ、密閉状態で110まで昇温し、同温度を2時間保持して再水和させて、再水和アルミナ粉末を得た。

## 【0026】

冷却後、得られた再水和アルミナ粉末を乾燥し、ルツボに入れ、大気中、電気炉にて200/時間の昇温速度で400に昇温し、同温度を2時間保持することにより焼成を行って、粉末状の活性アルミナを得た。この活性アルミナの結晶型はアルミナを主成分とするものであった。この活性アルミナのBET比表面積は347m<sup>2</sup>/gであった。

40

## 【0027】

得られた活性アルミナを大気中、900で2時間保持して耐熱性試験を行った。試験後のBET比表面積は129m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0028】

## 比較例1

実施例1で得た再水和性アルミナ粉末を大気中、900で2時間保持して耐熱性試験を行った。試験後のBET比表面積は84m<sup>2</sup>/gであった。

50

## 【 0 0 2 9 】

## 比較例 2

実施例 1 で得た再水和性アルミナ粉末に代えて、市販の再水和性アルミナ粉末〔住友化学製「BK-112」、中心粒子径  $13\ \mu\text{m}$ 、四分偏差値  $2.1$ 〕 $100\ \text{g}$  を用いた以外は実施例 1 と同様に操作して、再水和させ、焼成して、粉末状の活性アルミナを得た。この活性アルミナの結晶型は アルミナを主成分とするものであった。この活性アルミナの BET 比表面積は  $173\ \text{m}^2/\text{g}$  であった。実施例 1 と同様にして、この活性アルミナの耐熱性試験を行ったところ、試験後の BET 比表面積は  $83\ \text{m}^2/\text{g}$  であった。

## 【 0 0 3 0 】

## 比較例 3

再水和温度を  $80^\circ\text{C}$  とした以外は実施例 1 と同様に操作して、粉末状の活性アルミナを得た。この活性アルミナの結晶型は アルミナを主成分とするものであった。この活性アルミナの BET 比表面積は  $243\ \text{m}^2/\text{g}$  であった。実施例 1 と同様にして、この活性アルミナの耐熱性試験を行ったところ、試験後の BET 比表面積は  $96\ \text{m}^2/\text{g}$  であった。

## 【 0 0 3 1 】

## 実施例 2

シリカゾル〔日産化学社製「スノーテックス N」、 $\text{SiO}_2$  含有量  $20\ \text{質量}\%$ 、水分散液〕 $35\ \text{g}$  をイオン交換水  $65\ \text{g}$  で希釈した溶液中に、実施例 1 で得た再水和性アルミナ粉末  $50\ \text{g}$  を浸漬したのち、濾過することにより、再水和性アルミナ粉末にシリカゾルを添加した。シリカゾルを添加した後の再水和性アルミナ粉末を、実施例 1 と同様に操作して再水和させたのち、乳鉢で粉砕し、焼成して粉末状活性アルミナを得た。この活性アルミナの結晶型は アルミナを主成分とするものであった。この活性アルミナの BET 比表面積は  $295\ \text{m}^2/\text{g}$ 、ケイ素含有量は  $5.3\ \text{質量}\%$  であった。実施例 1 と同様にして、この活性アルミナの耐熱性試験を行ったところ、試験後の BET 比表面積は  $163\ \text{m}^2/\text{g}$  であった。

## 【 0 0 3 2 】

## 比較例 4

実施例 1 で得た再水和性アルミナ粉末に代えて、市販の再水和性アルミナ粉末〔住友化学製「BK-112」、中心粒子径  $13\ \mu\text{m}$ 、四分偏差値  $2.1$ 〕 $100\ \text{g}$  を用いた以外は実施例 2 と同様に操作して、粉末状の活性アルミナを得た。この活性アルミナの BET 比表面積は  $193\ \text{m}^2/\text{g}$ 、ケイ素含有量は  $5.5\ \text{質量}\%$  であった。実施例 1 と同様にして、この活性アルミナの耐熱性試験を行ったところ、試験後の BET 比表面積は  $109\ \text{m}^2/\text{g}$  であった。

## 【 0 0 3 3 】

実施例 1 ～実施例 2 および比較例 1 ～比較例 4 の結果を第 1 表にまとめて示す。

## 【 0 0 3 4 】

第 1 表

	四分偏差値	再水和温度	ケイ素含有量	耐久試験後 BET 比表面積
	( )	( )	( 質量%, $\text{SiO}_2$ )	( $\text{m}^2/\text{g}$ )
実施例 1	1.2	150	-	129
比較例 1	1.2	-	-	84
比較例 2	2.1	150	-	83
比較例 3	1.2	80	-	96
実施例 2	1.2	150	0.53	163
比較例 4	2.1	150	0.55	109

10

20

30

40

50