

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7368619号
(P7368619)

(45)発行日 令和5年10月24日(2023.10.24)

(24)登録日 令和5年10月16日(2023.10.16)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 1 F	7/021(2022.01)	C 0 1 F	7/021
C 0 1 F	7/02 (2022.01)	C 0 1 F	7/02
C 3 0 B	29/20 (2006.01)	C 3 0 B	29/20
C 3 0 B	7/10 (2006.01)	C 3 0 B	7/10
B 0 1 J	21/04 (2006.01)	B 0 1 J	21/04
		M	
請求項の数 23 (全17頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号 特願2022-524238(P2022-524238)		(73)特許権者	503191287
(86)(22)出願日 令和2年10月25日(2020.10.25)			中国石油化工股▲ふん▼有限公司
(65)公表番号 特表2022-554213(P2022-554213 A)			中華人民共和國 1 0 0 7 2 8 北京市朝陽区朝陽門北大街 2 2 號
(43)公表日 令和4年12月28日(2022.12.28)		(73)特許権者	518405289
(86)国際出願番号 PCT/CN2020/123485			中国石油化工股▲ふん▼有限公司大連石
(87)国際公開番号 WO2021/078292			油化工研究院
(87)国際公開日 令和3年4月29日(2021.4.29)			中華人民共和國遼寧省大連市旅順口区南
審査請求日 令和4年4月25日(2022.4.25)			開街 9 6 号
(31)優先権主張番号 201911020895.4		(74)代理人	110000338
(32)優先日 令和1年10月25日(2019.10.25)			弁理士法人 H A R A K E N Z O W O R
(33)優先権主張国・地域又は機関 中国(CN)			L D P A T E N T & T R A D E M A
			R K
		(72)発明者	楊衛亜
			中華人民共和國 1 1 6 0 4 5 遼寧省大連
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルミナ結晶粒、その製造方法及び使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】
単結晶構造であり、略正八面体の立体形態を有し、8 個の面が γ - アルミナの { 1 1 1 } 結晶面族に属し、結晶粒の大きさが 5 ~ 1 0 0 μ m である、ことを特徴とするアルミナ結晶粒。

【請求項 2】
8 個の面の形状が辺長 5 ~ 5 0 μ m の略正三角形である、請求項 1 に記載のアルミナ結晶粒。

【請求項 3】
結晶粒の大きさが 1 0 ~ 8 0 μ m であり、辺長の相対偏差が $\pm$ - 1 5 % の範囲である、請求項 1 又は 2 に記載のアルミナ結晶粒。

【請求項 4】
X R D パターンは、 $2 \theta = 1 0 \sim 7 0 ^\circ$ の間で、 $3 3 . 5 3 ^\circ$ 、 $3 6 . 8 2 ^\circ$ 、 $3 9 . 4 9 ^\circ$ 、 $4 6 . 3 8 ^\circ$ 、 $6 0 . 8 9 ^\circ$ 及び $6 7 . 0 1 ^\circ$ の位置付近にピークを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアルミナ結晶粒。

【請求項 5】
(1) 溶剤及び重合抑制剤の存在下で、粒度 1 0 0 0 メッシュ以下のアルミナ粉体をせん断処理して、安定した懸濁液を得るステップと、
(2) ステップ (1) で得られた懸濁液を結晶面成長規定剤と均一に混合した後、密閉条件で水熱処理を行い、次に、固液分離し、固体を乾燥させて、焙焼するステップとを含む

み、

前記重合抑制剤は有機酸であり、前記結晶面成長規定剤は有機アミンと有機塩基である、アルミナ結晶粒の製造方法。

【請求項 6】

前記重合抑制剤は、ギ酸、酢酸、クエン酸のうちの 1 種又は複数種である、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記有機酸の使用量は、アルミナ粉体の質量の 0.1 wt % ~ 10 wt % である、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記有機酸の使用量は、アルミナ粉体の質量の 0.5 wt % ~ 5 wt % である、請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記有機酸の使用量は、アルミナ粉体の質量の 1 wt % ~ 3 wt % である、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記溶剤は、水又は水とアルコールの混合物であり、前記アルコールは、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、グリセロール、n - ブタノール、イソブタノール、t - ブタノールのうちの 1 種又は複数種である、請求項 5 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記溶剤は、水とエタノールの混合物であり、かつ水 / アルコールの質量比が 1 ~ 5 である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記有機アミンと前記有機塩基との質量比が 0.1 ~ 3 : 1 である、請求項 5 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記有機アミンと前記有機塩基との質量比が 0.5 ~ 2 : 1 である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記有機アミンの濃度は 10 ~ 300 g / L、材料系中の前記有機塩基の濃度は、10 ~ 300 g / L である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記有機アミンの濃度は 15 ~ 100 g / L、材料系中の前記有機塩基の濃度は 15 ~ 100 g / L である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】

前記有機アミンの濃度は 18 ~ 40 g / L であり、材料系中の前記有機塩基の濃度は 18 ~ 40 g / L である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記有機アミンは、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、n - プロピルアミン、イソプロピルアミン、n - ブチルアミン、エタノールアミン、1, 2 - プロピレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミンのうちの 1 種又は複数種であり、

前記有機塩基は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドのうちの 1 種又は複数種である、請求項 12 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

前記水熱処理の条件は、温度が 60 ~ 250 °C であり、時間が 2 ~ 72 時間であることを含む、請求項 5 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

10

20

30

40

50

前記水熱処理の条件は、温度が 1 2 0 ~ 2 8 0 であり、時間が 3 ~ 8 時間であることを含む、請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記焙焼の条件は、温度が 4 5 0 ~ 7 5 0 であり、時間が 1 ~ 2 4 時間である、請求項 5 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記焙焼の条件は、温度が 5 0 0 ~ 6 5 0 であり、時間が 3 ~ 1 2 時間である、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のアルミナ結晶粒の触媒担体としての使用。

10

【請求項 2 3】

前記触媒は、水素化脱硫触媒、水素化脱金属触媒及びプロパン脱水素化触媒のうちの少なくとも 1 種である、請求項 2 2 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

〔技術分野〕

本発明は、無機材料製造の分野に属し、具体的には、アルミナ結晶粒、その製造方法及び使用に関する。

【0 0 0 2】

〔背景技術〕

20

活性アルミナは、比表面積が大きく、細孔構造が調整可能であり、表面には異なる性質の酸性中心が存在し、機械的強度が高く、熱的安定性に優れるなどの良好な物理化学的性質があり、多相触媒の担体材料として広く利用されている。アルミナの物理化学的性質は、触媒の触媒性能を決定する重要な要素の 1 つである。

【0 0 0 3】

結晶材料としてのアルミナでは、結晶面ごとに原子密度及び原子対称性が異なり、結果として各結晶面の電子構造、表面エネルギーや化学活性などの性質には大きな違いがある。アルミナ結晶の成長環境を調整することで、アルミナ結晶粒の表面の結晶面のタイプ及びその分布割合を変化させることにより、根本的にアルミナの比表面、細孔構造、酸性及び原子、分子化学環境などの重要な物理化学的性質を高度に調整することができる。例えば、本発明人は先行の特許文献 C N 1 0 6 1 4 0 1 8 0 B、C N 1 0 6 6 7 3 0 3 0 B 及び C N 1 0 6 6 7 3 0 3 3 B において、シート状多結晶性 γ -アルミナ、シート状アルミナで組み立てられたアルミナ中空球、シート状アルミナで組み立てられたシェルコア構造のアルミナマイクロスフェアの製造方法を開示している。

30

【0 0 0 4】

現在、アルミナ (γ -アルミナ) を担体とした産業用水素化触媒では、アルミナの表面には主に (1 1 0)、(1 1 1) 及び (1 0 0) 結晶面が分布しており、これらのうち、(1 1 0) 結晶面の分布は一般に 5 0 % ~ 7 0 % である。アルミナ表面の 3 種類の結晶面及びその分布は水素化触媒の活性相に顕著な影響を与え、様々な触媒性能、例えば水素化触媒分野において指向的に強化される水素化脱硫やオレフィン飽和性能を触媒に持たせる。したがって、アルミナ表面の (1 1 0)、(1 1 1) 及び (1 0 0) 結晶面の相対的な割合を柔軟に調整し、それぞれの優勢分布を実現し、水素化触媒の触媒性能に対するドミナント優勢結晶面の影響の法則を決定できれば、新規な多相触媒担体を開発するための理論的な指導を提供し、触媒性能を調整するための新しい技術手段を確立することができる。しかしながら、アルミナ結晶の成長の癖による制限のため、一般的な合成方法では、アルミナ表面 (1 1 0) の結晶面の優勢分布を変化することが難しい。

40

【0 0 0 5】

アルミナ表面の結晶面のタイプ及び分布の調整は、現在、世界において急務と考えられる主要な科学的問題である。

【0 0 0 6】

50

〔 発明の概要 〕

本発明は、八面体アルミナ結晶の結晶粒及びその製造方法を提供する。本発明のアルミナ結晶粒は、露出した結晶面が一意であるので、これを多相触媒担体として使用して得られた触媒は明らかに向上した触媒性能を有する。

【 0 0 0 7 】

本発明のアルミナ結晶粒は、単結晶構造であり、正八面体又は略正八面体の形態を有する。該八面体結晶粒の表面で露出した 8 個の結晶面は γ -アルミナの $\{111\}$ 結晶面族であり、それぞれ (111) 、 (-111) 、 $(1-11)$ 、 $(11-1)$ 、 $(-1-1-1)$ 、 $(1-1-1)$ 、 $(-11-1)$ 、及び $(-1-11)$ 結晶面であり、前記アルミナ結晶粒の 8 個の結晶面の形状は辺長 $5 \sim 70 \mu\text{m}$ の正三角形又は略正三角形である。アルミナ結晶粒の結晶粒の大きさは $7 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

10

【 0 0 0 8 】

本発明のアルミナ結晶粒の製造方法は、

(1) 溶剤及び重合抑制剤の存在下で、一定の粒度のアルミナ粉体をせん断処理し、安定した懸濁液を得るステップと、

(2) ステップ (1) で得られた懸濁液を結晶面成長規定剤と均一に混合した後、密閉条件で水熱処理を行い、次に、固液分離し、得られた固体を順次乾燥、焙焼するステップとを含む。

【 0 0 0 9 】

本発明で提供されるアルミナ結晶材料は、例えば、留分油の水素化触媒担体、残油の水素化脱金属触媒担体、プロパン脱水素化によるプロピレン製造のための触媒担体など、多相触媒、吸着の分野において応用の将来性が期待できる。本発明で提供される製造方法は実施されやすく、コストが低く、取り扱い性が良好である。

20

【 0 0 1 0 】

〔 図面の簡単な説明 〕

〔 図 1 〕 立方晶系八面体結晶粒の表面で露出した結晶面の模式図である。

〔 図 2 〕 実施例 1 で製造されたアルミナ結晶粒を 550°C で焙焼したものの走査型電子顕微鏡写真である。

〔 図 3 〕 実施例 1 で製造されたアルミナ結晶粒を 550°C で焙焼したものの電子回折パターンである。

30

〔 図 4 〕 実施例 1 で製造されたアルミナ結晶粒を 200°C で加熱乾燥したものの XRD パターンである。

〔 図 5 〕 実施例 1 で製造されたアルミナ結晶粒を 550°C で焙焼したものの XRD パターンである。

〔 図 6 〕 比較例 1 で得られたサンプルを 550°C で焙焼したものの電子回折パターンである。

【 0 0 1 1 】

〔 発明を実施するための形態 〕

本明細書で開示された範囲の端点及びいずれかの値もこの正確な範囲又は値に制限されるものではなく、これらの範囲又は値はこれらの範囲又は値に近い値を含むと理解すべきである。数値の範囲の場合、各範囲の端点値同士、各範囲の端点値と個別の点値、及び個別の点値同士は互いに組み合わせられて 1 つ又は複数の新しい数値範囲としてもよく、これらの数値の範囲は本明細書において具体的に開示されるものとみなすべきである。

40

【 0 0 1 2 】

本発明にかかるアルミナは単結晶構造の結晶粒であり、結晶粒は正八面体又は略正八面体の立体形態を有する。前記アルミナ八面体結晶粒の表面の 8 個の結晶面は γ 相アルミナの $\{111\}$ 結晶面族に属し、それぞれ (111) 、 (-111) 、 $(1-11)$ 、 $(11-1)$ 、 $(-1-1-1)$ 、 $(1-1-1)$ 、 $(-11-1)$ 、及び $(-1-11)$ 結晶面である。 γ -アルミナは面心立方結晶構造であることから、対称性が高く、上記の結晶面は等同の性質を有し、このため、 (111) 結晶面として総称する。

50

【 0 0 1 3 】

アルミナ八面体結晶粒の表面の 8 個の結晶面の形状は、辺長 5 ~ 7 0 μm の正三角形又は略正三角形である。

【 0 0 1 4 】

本発明で提供される八面体アルミナ結晶粒は、大きさが 7 ~ 1 0 0 μm である。

【 0 0 1 5 】

本発明では、アルミナ結晶粒の形状及びサイズは、走査型電子顕微鏡によって観察・測定されたものである。結晶形は X 線回折によって特徴づけられ、サンプル粒子が単結晶であるか多結晶であるかについて、電子回折によって分析判断が行われる。

【 0 0 1 6 】

本発明では、正八面体とは、八面体の表面の 8 個の結晶面が全て正三角形であり、かつ 8 個の正三角形の辺長が等しいものである。本発明では、略正八面体とは、八面体の表面の 8 個の結晶面が全て三角形であり、かつ 8 個の三角形の辺長が近いものである。任意の三角形のいずれかの辺長は、8 個の三角形の全辺長の平均値に対する相対偏差が $\pm 10\%$ である。

【 0 0 1 7 】

本発明にかかるアルミナ結晶粒では、(1 1 1) 結晶面族表面、(1 1 0) 結晶面族表面及び (1 0 0) 結晶面族表面の全表面を基準として、(1 1 1) 結晶面族表面は 9 0 % 以上、好ましくは 1 0 0 % であり、(1 0 0) 結晶面族表面は 5 % 以下であり、(1 1 0) 結晶面族表面は 1 0 % 以下である。

【 0 0 1 8 】

結晶面表面の割合は面積法で測定され、結晶面の割合関係は、アルミナ結晶粒の表面のこの結晶面の面積をアルミナ結晶粒の表面の結晶面の全面積で割ることにより得られる。走査型電子顕微鏡を用いてサンプルの写真を撮影し、写真から八面体結晶粒の三角形結晶面の辺長を測定することで、該三角形の面積を算出し、結晶粒外面全体の総面積を算出し、面積の割合関係から特殊な結晶面の割合を得る。

【 0 0 1 9 】

前記アルミナ結晶粒の 8 個の面の辺長は、好ましくは、1 4 ~ 6 5 μm である。

【 0 0 2 0 】

アルミナ結晶粒の大きさは、7 ~ 1 0 0 μm 、好ましくは 1 0 ~ 9 1 μm 、例えば 7 μm 、8 μm 、1 0 μm 、1 5 μm 、2 1 μm 、2 5 μm 、3 0 μm 、3 5 μm 、4 0 μm 、4 5 μm 、5 0 μm 、5 5 μm 、6 0 μm 、6 5 μm 、7 0 μm 、7 5 μm 、8 0 μm 、8 5 μm 、9 0 μm 、9 5 μm である。

【 0 0 2 1 】

本発明では、アルミナ結晶粒の大きさとは、八面体結晶粒のうち距離が最も離れた 2 つの頂点の間の距離である。走査型電子顕微鏡によって測定され得る。

【 0 0 2 2 】

本発明の好ましい実施形態によれば、本発明で提供されるアルミナ結晶粒は、5 0 0 ~ 5 5 0 で焙焼した場合、XRD パターンにおいて、 $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ の間で、 33.53° 、 36.82° 、 39.49° 、 46.38° 、 60.89° 及び 67.01° の回折角位置近傍にそれぞれ (2 2 0)、(3 1 1)、(2 2 2)、(4 0 0)、(5 1 1) 及び (4 4 0) 結晶面に対応する γ -アルミナの特徴的な回折ピークを含む。本発明では、回折角 2θ の値は $\pm 1^\circ$ の範囲で変化可能である。

【 0 0 2 3 】

本発明の方法では、ステップ (1) において、前記アルミナの粒度サイズは 2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 メッシュであり、アルミナ粉体は、市販のアルミナ粉体を粉碎することにより得られるものであってもよく、擬ベーマイトを焙焼してからす粉碎して得られるものであってもよい。

【 0 0 2 4 】

焙焼条件は、温度が 3 5 0 ~ 6 5 0 、好ましくは、4 0 0 ~ 5 5 0 であり、時間が

10

20

30

40

50

1 ~ 12 時間、好ましくは 2 ~ 6 時間であるものを含んでもよい。本発明では、1000 メッシュ以上とは、粉体の粒度が、1000 メッシュの篩に対応するメッシュサイズよりも小さいことである。

【0025】

前記粉碎は、高エネルギーボールミルで行われてもよく、ボールミルの操作条件は、要件を満たす粉体の粒度が得られるように柔軟に調整される。

【0026】

本発明の方法では、ボールミリングをよりうまく実施するために、好ましくは、ボールミリングにおいて無機潤滑剤を加えて粉碎した後、無機潤滑剤を除去して、後の操作に進む。前記無機潤滑剤は無機ナトリウム塩であってもよく、前記無機ナトリウム塩は、好ましくは、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムのうちの1種又は複数種である。

10

【0027】

無機ナトリウム塩の使用量は、アルミナ粉体（擬ベーマイト粉体を550 で5時間焙焼した生成物を基準として）の0.1 ~ 10 wt %、好ましくは、2 ~ 5 wt %である。

【0028】

本発明では、好ましくは、水、好ましくは脱イオン水で無機ナトリウム塩を洗浄して除去する。

【0029】

本発明の方法では、ステップ（1）の操作において、好ましくは、まず、溶剤とアルミナ粉体を混合してアルミナ懸濁液とし、次に、重合抑制剤を加えてせん断処理し、安定した懸濁液を得る。好ましくは、アルミナ懸濁液の質量濃度は10 ~ 200 g / L、好ましくは、15 ~ 100 g / L、より好ましくは、20 ~ 50 g / Lである。

20

【0030】

本発明の方法では、ステップ（1）において、前記（アルミナ懸濁液の）の溶剤は一般には、水又は水とアルコールの混合物である。前記アルコールは、炭素数1 ~ 4の一価アルコール、二価アルコール又はポリオール、例えばメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、グリセロール、n - ブタノール、イソブタノール又はt - ブタノール、好ましくは、メタノール及び/又はエタノールであってもよい。前記溶剤は、好ましくは、水とエタノールの混合物である。水/アルコールの質量比は1 ~ 10である。

30

【0031】

本発明の方法では、ステップ（1）において、前記重合抑制剤の添加及びせん断処理は、アルミナ粉体の凝集体を破碎し、安定した懸濁液を得ることを目的とする。ここで、前記懸濁液が安定かの判断基準は、室温、常圧の条件で少なくとも1時間静置したものに明らか（目視で視認可能な）沈殿が生じていないことである。好ましくは、前記重合抑制剤は有機酸であり、炭素数1 ~ 10の一塩基酸、二塩基酸又はポリ酸であってもよい。カルボキシルの個数は好ましくは1 ~ 4である。前記有機酸は、カルボキシルに加えて、1つ又は複数のヒドロキシルを含有してもよい。本発明では、好ましくは、前記有機酸はギ酸、酢酸、クエン酸のうちの1種又は複数種である。有機酸の使用量は、好ましくは、アルミナ粉体の質量の0.1 wt % ~ 10 wt %、好ましくは、0.5 wt % ~ 5 wt %、より好ましくは、1 wt % ~ 3 wt %である。

40

【0032】

本発明の方法では、ステップ（1）において、前記せん断条件は、回転数が2000 ~ 50000 回転 / 分、時間は1 ~ 60 分間であり、好ましくは、回転数は5000 ~ 50000 回転 / 分、時間は5 ~ 45 分間であり、より好ましくは、回転数は8000 ~ 25000 回転 / 分、時間は10 ~ 150 分間である。せん断温度は環境温度とすればよく、即ち、別の加熱や降温が必要とされない。

【0033】

50

本発明の方法では、前記結晶面成長規定剤は、できるだけ多くの{111}結晶面に成長するようにアルミナ結晶粒の結晶面成長を誘導/制御するものである。好ましくは、前記結晶面成長規定剤は有機アミンと有機塩基である。前記有機アミンは、炭素数1~10のアミン系化合物、例えばモノアミン、ジアミン又はポリアミン、例えば一級アミン、二級アミン、三級アミンのうちの1種又は複数種であってもよく、脂肪アミンであってもよく、芳香族アミンであってもよい。前記有機アミンは、Nに加えて、1つ又は複数のヒドロキシルを含有してもよく、即ち、前記有機アミンはアルカノールアミンであってもよい。本発明では、好ましくは、前記有機アミンは、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、エタノールアミン、1,2-プロピレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミンのうちの1種又は複数種である。

10

【0034】

前記有機塩基は各種のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドであってもよく、前記アルキルは炭素数1~5の直鎖又は分岐アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチルであってもよく、4つのアルキルは、同じであってもよいし、異なってもよく、好ましくは、前記有機塩基はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドのうちの1種又は複数種である。

【0035】

好ましくは、前記結晶面成長規定剤は有機アミンと有機塩基の混合物である、さらに好ましくは、有機アミンと有機塩基との質量比は、好ましくは0.1~3:1、好ましくは0.5~2:1である。

20

【0036】

材料系中の有機アミンの濃度は、好ましくは、10~300g/L、より好ましくは、15~100g/L、さらに好ましくは、18~40g/Lであり、材料系中の有機塩基の濃度は、好ましくは、10~300g/L、より好ましくは、15~100g/L、さらに好ましくは、18~40g/Lである。

【0037】

本発明の方法では、ステップ(2)において、前記水熱処理の条件は、温度が60~300、好ましくは、120~280、時間が2~72時間、好ましくは、3~24時間であることを含む。

30

【0038】

前記水熱処理は、好ましくは密閉オートクレーブで行われる。

【0039】

本発明の方法では、ステップ(2)において、前記乾燥の温度は200以下、好ましくは、120以下であり、乾燥は、乾燥温度では材料の重量が一定になることを基準とする。

【0040】

本発明の方法では、ステップ(2)において、前記焙焼の条件は、温度が450~750、好ましくは500~650、時間が1~24時間、好ましくは3~12時間であることを含む。

40

【0041】

本発明で提供されるアルミナ結晶粒は、触媒担体として使用してもよく、水素化触媒担体として使用してもよく、脱水素化触媒担体として使用してもよい。従来の市販アルミナ担体に比べて、本発明で提供されるアルミナは、触媒の触媒活性を高めることができる。

【0042】

例えば、前記触媒は、水素化脱硫触媒、水素化脱金属触媒及びプロパン脱水素化触媒のうちの少なくとも1種であってもよい。上記の触媒の活性成分の種類、使用量や製造方法は従来技術を参照してもよい。例えば水素化脱硫触媒の活性成分はW、Mo及びNi元素であってもよく、かつそれぞれWO₃、MoO₃、NiO換算で、触媒の全重量を基準と

50

して、これらの含有量はそれぞれ、5 ~ 10 重量%、5 ~ 10 重量% 及び 1 ~ 5 重量% である。例えば、プロパン脱水素化触媒の活性金属成分は Pt 及び Sn であり、前記水素化脱金属触媒の活性成分は Ni 及び Mo である。本発明では、これについて詳しく説明しない。

【0043】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。アルミナ結晶粒の形状及びサイズは、走査型電子顕微鏡によって、観察・測定される。結晶形は X 線回折によって特徴づけられ、サンプル粒子が単結晶であるか多結晶であるかについて、電子回折によって分析判断が行われる。

【0044】

実施例 1

擬ペーマイト粉体を 550 で 5 時間焙焼したものに、擬ペーマイト粉体の質量に対して 3 % の塩化ナトリウムを均一に混入し、ボールミルで粉碎して微粉末とし、6000 メッシュ程度の粉末を篩分けにより取得し、蒸留水で洗浄して塩化ナトリウムを除去し、次に、質量比 4 . 5 の水とエタノールの混合物を溶剤とした 22 g / L の懸濁液に調製した。アルミナ前駆体の質量に対して 2 . 0 % の使用量で懸濁液にギ酸を加えた。高速せん断攪拌器 (20000 回転 / 分) を用いて、室温でせん断攪拌を 20 分間行い、得た懸濁液を常温常圧の条件で 1 . 5 時間放置したところ、明らかな沈殿が認められなかった。両方の最終濃度がそれぞれ 25 g / L 及び 20 g / L となるようにエタノールアミン及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシドを系に加え、均一に攪拌した後、系を密閉させて 200 に昇温して 6 時間水熱処理した。120 で乾燥させた生成物を 2 つの部分に分けて、それぞれ 200 での 6 時間加熱乾燥、550 での 6 時間焙焼にかけた。2 つの処理温度で得られた生成物の XRD パターンから、それぞれ擬ペーマイト及び γ - アルミナであることが確認された。

【0045】

図 2 は、550 での焙焼後に得られたアルミナ結晶粒の走査型電子顕微鏡写真である。

【0046】

図 3 は、550 での焙焼後に得られたアルミナ結晶粒生成物切片の電子回折パターンである。

【0047】

図 4 は、200 での加熱乾燥後に得られたアルミナ結晶粒の XRD パターンである。

【0048】

図 5 は、550 での焙焼後に得られたアルミナ結晶粒の XRD パターンである。

【0049】

走査型電子顕微鏡によって観察した結果、加熱乾燥又は焙焼温度は形態に明らかな影響を与えず、この温度にかかわらず、生成物は八面体の粒子形状であり、加熱乾燥及び焙焼物の電子回折スペクトルは全て規則的に配列されたスポットであり、このため、加熱乾燥及び焙焼物は全て単結晶構造である。図 2 は焙焼物の典型的な電子回折スペクトルであり、図 1 に示す立方晶系の構造の関係から分かるように、該八面体の表面には { 111 } 族結晶面が露出している。図 2 は、八面体結晶粒のサイズが約 17 μm であり、八面体 { 111 } 族結晶面が略正三角形であり、その辺長が約 12 μm (辺長の相対偏差は約 5 . 7 %) であり、略正八面体が形成されることを示す。該八面体アルミナ結晶粒の表面に露出した { 111 } 族結晶面の占める割合は 100 % である。

【0050】

実施例 2

擬ペーマイト粉体を 650 で 4 時間焙焼したものに、擬ペーマイト粉体の質量に対して 5 % の硫酸ナトリウムを均一に混入し、ボールミルで粉碎して微粉末とし、15000 メッシュ程度の粉末を篩分けにより取得し、蒸留水で洗浄して硫酸ナトリウムを除去し、次に、質量比 1 . 2 の水とメタノールの混合物を溶剤とした質量濃度 20 g / L の懸濁液を調製した。アルミナ前駆体の質量に対して 3 . 0 % の使用量で懸濁液に酢酸を加えた。

高速せん断攪拌器（１５０００回転／分）を用いて、室温下で３０分間処理し、得られた懸濁液を常温常圧の条件で２時間放置したところ、明らかな沈殿が認められなかった。両方の最終濃度がそれぞれ２３ｇ／Ｌ及び３６ｇ／Ｌとなるようにトリエタノールアミン及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを系に加え、均一に攪拌した後、系を密閉させて１８０℃に昇温して１２時間水熱処理した。１２０℃で乾燥させた生成物を、それぞれ２００℃での６時間加熱乾燥、５５０℃での６時間焙焼にかけた。２つの処理温度で得られた生成物のＸＲＤパターンから、それぞれ擬ペーマイト及びγ-アルミナであることが確認された。

【００５１】

走査型電子顕微鏡写真、電子回折パターン及びＸＲＤパターンは実施例１と類似している。加熱乾燥及び焙焼の生成物は全て八面体粒子形状であり、かつこれらの電子回折スペクトルは全て規則的に配列された回折スポットであり、このため、これらは全て単結晶構造を有する。焙焼物については、立方晶系の構造の関係から分かるように、得られた八面体の表面には{１１１}族結晶面が露出している。走査型電子顕微鏡写真は、八面体結晶粒のサイズが約１５μｍであり、八面体{１１１}族結晶面が略正三角形であり、その辺長が約１１μｍ（辺長の相対偏差は約５．４％）であり、略正八面体が形成されることを示す。該八面体結晶粒の表面に露出した{１１１}族結晶面の占める割合は１００％である。

【００５２】

実施例３

擬ペーマイト粉体を６００℃で４時間したものに、擬ペーマイト粉体の質量に対して３％の硫酸ナトリウムを均一に混入し、ボールミルで粉碎して微粉末とし、１００００メッシュ程度の粉末を篩分けにより取得し、蒸留水で洗浄して硫酸ナトリウムを除去し、次に、質量比２．２の水とメタノールの混合物を溶剤とした質量濃度３５ｇ／Ｌの懸濁液を調製した。一部のギ酸と酢酸とを等質量で混合したものを、アルミナ前駆体の質量に対して０．５％の使用量で懸濁液に加えた。高速せん断攪拌器（２００００回転／分）を用いて、室温で２０分間処理し、得られた懸濁液を室温、大気圧の条件で２時間放置したところ、明らかな沈殿が認められなかった。両方の最終濃度がそれぞれ３０ｇ／Ｌ及び２５ｇ／Ｌとなるようにアニリン及びテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドを系に加え、均一に攪拌した後、系を密閉させて１５０℃に昇温して６０時間水熱処理した。１２０℃で乾燥させた生成物を、それぞれ２００℃での６時間加熱乾燥、５５０℃での６時間焙焼にかけた。２つの処理温度で得られた生成物のＸＲＤパターンから、それぞれ擬ペーマイト及びγ-アルミナであることが確認された。

【００５３】

走査型電子顕微鏡写真、電子回折パターン及びＸＲＤパターンは実施例１と類似している。加熱乾燥及び焙焼生成物は全て八面体粒子形状であり、これらの電子回折スペクトルは規則的に配列された回折スポットであり、このため、得た粒子は全て単結晶構造を有する。焙焼物については、立方晶系の単位胞構造の関係から分かるように、該八面体の表面には{１１１}族結晶面が露出している。走査型電子顕微鏡写真は、八面体結晶粒のサイズが約４９μｍであり、八面体{１１１}族結晶面が略正三角形であり、その辺長が約３４μｍ（辺長の相対偏差は約４．２％）であり、略正八面体が形成されることを示す。該八面体結晶粒の表面に露出した{１１１}族結晶面の占める割合は１００％である。

【００５４】

実施例４

擬ペーマイト粉体を５８０℃で４時間焙焼したものに、擬ペーマイト粉体の質量に対して４％の硝酸ナトリウムを均一に混入し、ボールミルで粉碎して微粉末とし、１００００メッシュ程度の粉末を篩分けにより取得し、蒸留水で洗浄して硝酸ナトリウムを除去し、次に、水を溶剤とした質量濃度１００ｇ／Ｌの水懸濁液を調製した。アルミナ前駆体の質量に対して１．５％の使用量で懸濁液にクエン酸を加えた。高速せん断攪拌器（１００００回転／分）を用いて、室温で１５０分間処理し、得られた懸濁液を室温、大気圧の条件

で1時間放置したところ、明らかな沈殿が認められなかった。両方の最終濃度がそれぞれ46 g/L及び16 g/Lとなるようにベンジルアミン及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシドを系に加え、均一に攪拌した後、系を密閉させて170℃に昇温して24時間水熱処理した。100℃で乾燥させた生成物を、それぞれ200℃での4時間加熱乾燥、及び650℃での4時間焙焼にかけた。2つの処理温度で得られた生成物のXRDパターンから、それぞれ擬ペーナイト及び γ -アルミナであることが確認された。

【0055】

走査型電子顕微鏡写真、電子回折パターン及びXRDパターンは実施例1と類似している。加熱乾燥及び焙焼生成物は全て八面体粒子形状であり、これらの電子回折スペクトルは全て規則的に配列された回折スポットであり、このため、得た粒子は全て単結晶構造を有する。焙焼物については、立方晶系の単位胞構造の関係から分かるように、該八面体の表面には $\{111\}$ 族結晶面が露出している。走査型電子顕微鏡写真は、八面体結晶粒のサイズが約86 μm であり、八面体 $\{111\}$ 族結晶面が略正三角形（辺長の相対偏差は約2.6%）であり、その辺長が約61 μm であり、略正八面体が形成されることを示す。該八面体結晶粒の表面に露出した $\{111\}$ 族結晶面の占める割合は100%である。

【0056】

実施例5

市販のアルミナ粉体と、その質量に対して3%の炭酸ナトリウムを均一に混合し、ボールミルで粉砕して微粉末とし、10000メッシュ程度の粉末を篩分けにより取得し、蒸留水で洗浄して炭酸ナトリウムを除去し、次に、質量比3の水とエタノールの混合物を溶剤とした質量濃度15 g/Lの懸濁液を調製した。アルミナ前駆体の質量に対して1%の使用量で一部の酢酸を懸濁液に加えた。高速せん断攪拌器（20000回転/分）を用いて、室温で20分間処理し、得られた懸濁液を室温、常圧の条件で3時間放置したところ、明らかな沈殿が認められなかった。両方の最終濃度がそれぞれ23 g/L及び40 g/Lとなるようにアニリン及びテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドを系に加え、均一に攪拌した後、系を密閉させて270℃に昇温して6時間水熱処理した。180℃で乾燥させた生成物を500℃で8時間焙焼した。

【0057】

走査型電子顕微鏡写真、電子回折パターン及びXRDパターンは実施例1と類似しており、八面体粒子形状であり、電子回折スペクトルは規則的に配列された回折スポットであり、このため、得た粒子は単結晶構造を有する。立方晶系の単位胞構造の関係から分かるように、該八面体の表面には $\{111\}$ 族結晶面しか露出しない。走査型電子顕微鏡写真は、八面体結晶粒のサイズが約12 μm であり、八面体 $\{111\}$ 族結晶面が略正三角形であり、その辺長が約8 μm （辺長の相対偏差は約6.7%）であることを示す。該八面体結晶粒の表面に露出した $\{111\}$ 族結晶面の占める割合は100%である。

【0058】

実施例6

擬ペーナイト粉体を550℃で5時間焙焼したものに、擬ペーナイト粉体の質量に対して3%の酢酸ナトリウムを均一に混入し、ボールミルで粉砕して微粉末とし、6000メッシュ程度の粉末を篩分けにより取得し、蒸留水で洗浄して酢酸ナトリウムを除去し、次に、質量比4.5の水とエタノールの混合物を溶剤とした22 g/Lの懸濁液を調製した。アルミナ前駆体の質量に対して2.0%の使用量で懸濁液にギ酸を加えた。高速せん断攪拌器（20000回転/分）を用いて、室温でせん断攪拌を20分間行い、得られた懸濁液を常温、常圧の条件で1.5時間放置したところ、明らかな沈殿が認められなかった。両方の最終濃度がそれぞれ25 g/L及び20 g/Lとなるようにエタノールアミン及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシドを系に加え、均一に攪拌した後、系を密閉させて200℃に昇温して6時間水熱処理した。120℃で乾燥させた生成物を550℃で6時間焙焼した。

【0059】

得た製品の特性評価の結果は実施例1と類似しており、表面に $\{111\}$ 族結晶面が露

10

20

30

40

50

出した単結晶の八面体結晶粒である。八面体結晶粒のサイズが約 $26\ \mu\text{m}$ であり、八面体 $\{111\}$ 族結晶面が略正三角形であり、その辺長が約 $18\ \mu\text{m}$ (辺長の相対偏差は約 4.9%) であり、略正八面体が形成される。該八面体結晶粒の表面に露出した $\{111\}$ 族結晶面の占める割合は 100% である。

【0060】

実施例 7

擬ペーマイト粉体を 650°C で 4 時間焙焼したものに、擬ペーマイト粉体の質量に対して 5% の硫酸ナトリウムを均一に混入し、ボールミルで粉碎して微粉末とし、 15000 メッシュ程度の粉末を篩分けにより取得し、蒸留水で洗浄して硫酸ナトリウムを除去し、次に、質量比 $1:2$ の水とメタノールの混合物を溶剤とした質量濃度 $20\ \text{g/L}$ の懸濁液を調製した。アルミナ前駆体の質量に対して 3.0% の使用量で懸濁液にクエン酸を加えた。高速せん断攪拌器 (15000 回転/分) を用いて、室温で 30 分間処理し、得られた懸濁液を常温、常圧条件で 2 時間放置したところ、明らかな沈殿が認められなかった。両方の最終濃度がそれぞれ $23\ \text{g/L}$ 及び $36\ \text{g/L}$ となるようにトリエタノールアミン及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを系に加え、均一に攪拌した後、系を密閉させて 180°C に昇温して 12 時間水熱処理した。 120°C で乾燥させた生成物を 550°C で 6 時間焙焼した。

【0061】

得た製品の特性評価の結果は、実施例 1 と類似しており、表面に $\{111\}$ 族結晶面が露出した晶の八面体結晶粒である。八面体結晶粒のサイズが約 $10\ \mu\text{m}$ であり、八面体 $\{111\}$ 族結晶面が略正三角形であり、その辺長が約 $7\ \mu\text{m}$ (辺長の相対偏差は約 8.5%) であり、略正八面体が形成される。該八面体結晶粒の表面に露出した $\{111\}$ 族結晶面の占める割合は 100% である。

【0062】

実施例 8

擬ペーマイト粉体を 550°C で 5 時間焙焼したものに、擬ペーマイト粉体の質量に対して 3% の塩化ナトリウムを均一に混入し、ボールミルで粉碎して微粉末とし、 6000 メッシュ程度の粉末を篩分けにより取得し、蒸留水で洗浄して塩化ナトリウムを除去し、次に、質量比 $4:5$ の水とエタノールの混合物を溶剤とした $22\ \text{g/L}$ の懸濁液を調製した。アルミナ前駆体の質量に対して 2.0% の使用量で懸濁液にギ酸を加えた。高速せん断攪拌器 (20000 回転/分) を用いて、室温でせん断攪拌を 20 分間行い、得た懸濁液を常温、常圧の条件で 1.5 時間放置したところ、明らかな沈殿が認められなかった。両方の最終濃度がそれぞれ $21\ \text{g/L}$ 及び $11\ \text{g/L}$ となるようにエタノールアミン及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシドを系に加えた。

【0063】

得た製品の特性評価の結果は、実施例 1 と類似しており、表面に $\{111\}$ 族結晶面が露出した単結晶の八面体結晶粒である。八面体結晶粒のサイズが約 $12\ \mu\text{m}$ であり、八面体 $\{111\}$ 族結晶面が略正三角形であり、その辺長が約 $8\ \mu\text{m}$ (辺長の相対偏差は約 6.4%) であり、略正八面体が形成される。該八面体結晶粒の表面に露出した $\{111\}$ 族結晶面の占める割合は約 100% である。

【0064】

比較例 1

エタノールアミンを同重量のテトラエチルアンモニウムヒドロキシドに変更し、即ち、有機アミンを加えなかった以外、実施例 1 の方法によってアルミナを製造し、得た製品の特性評価の結果、実施例 1 と比較して、粒子のサイズは約 $31\ \mu\text{m}$ であるが、形態は規則的ではなく、このため、確定した表面結晶面露出関係を有しない。

【0065】

比較例 2

高速せん断後、系にエタノールアミン及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシドを加える代わりに、直接密閉させて水熱処理及び後続の操作を行った以外、実施例 1 の方法に

よってアルミナを製造し、得た製品の特性評価の結果、実施例 1 と比較して、形態は規則的ではなく、このため、確定した表面結晶面の露出関係を有しない。

【 0 0 6 6 】

比較例 3

C N 2 0 1 6 1 0 4 9 4 0 9 0 . 3 の実施例 1 に記載の方法によって八面体アルミナ結晶粒を製造した。得た生成物を 2 0 0 での 5 時間加熱乾燥、5 5 0 での 5 時間焙焼にかけた。2 0 0 での焙焼物は擬ベーマイト又はベーマイトの構造を有しておらず、5 5 0 での焙焼生成物の電子回折パターンは図 6 に示す。電子回折パターンの画像特徴から分かるように、5 5 0 での焙焼物は、単結晶構造（規則的に配列されたスポットのような電子回折スペクトル）ではなく、多結晶構造（環状の電子回折スペクトル）である。

10

【 0 0 6 7 】

比較例 4

擬ベーマイト粉体を粉碎せずに、そのまま 2 0 0 メッシュの擬ベーマイトを水と配合して懸濁液とし、後続の操作を行った以外、実施例 1 の方法によってアルミナを製造し、得た製品の特性評価の結果、実施例 1 と比較して、形態は規則的ではなく、このため、確定した表面結晶面の露出関係を有しない。

【 0 0 6 8 】

性能テスト

1) 留分油水素化脱硫触媒性能

触媒の製造：実施例 1 ～実施例 8 と比較例 1 ～比較例 4 で得られたアルミナ粉体、及び S a s o l 社製の擬ベーマイト粉末（5 5 0 で 3 時間焙焼）をそれぞれ原料とし、直径 2 . 5 mm の円柱状として成形し、成形物を 1 2 0 で 3 時間乾燥後、5 5 0 で 3 時間焙焼して担体を得た。W O ₃、M o O ₃、N i O の含有量がそれぞれ 8 . 2 %、7 . 1 %、及び 2 . 8 % となるように、上記の担体を、それぞれメタタングステン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム及び硝酸ニッケルの混合物の水溶液に浸漬した。浸漬後、さらに 1 2 0 で 2 時間乾燥させ、5 5 0 で 2 時間焙焼して、酸化状態触媒を得た。マイクロ反応器を用いて、コーカーナフサの水素化脱硫反応に用いる場合の各触媒の活性を評価し、反応条件として、圧力 5 . 0 M P a、水素 / オイルの体積比 3 0 0、体積空間速度 5 . 0 h⁻¹、反応温度 2 8 0、反応時間 1 5 日とした。結果を以下の表 1 に示す。

20

【 0 0 6 9 】

2) プロパン脱水素化活性

実施例 1 ～実施例 8 と比較例 1 ～比較例 4 で得られたアルミナ粉体、及び S a s o l 社製の擬ベーマイト粉末（5 5 0 で 3 h 焙焼）とをそれぞれ原料とし、直径 2 mm の球状粒子としてボール成形し、成形物を 1 2 0 で 3 時間乾燥後、5 5 0 で 3 時間焙焼し、担体を得た。0 . 0 8 g の H ₂ P t C l ₆ · 6 H ₂ O、0 . 2 1 g の S n C l ₄ · 5 H ₂ O、及び 0 . 1 9 g の N a N O ₃ を脱イオン水 1 0 0 m l に溶解し、十分に攪拌して、均一な溶液を形成した。上記の同一の溶液 8 部分をそれぞれ上記の球状担体と混合し、室温で 6 時間攪拌し、さらにロータリーエバポレータで系中の水分を蒸発除去し、固体生成物を得た。固体生成物を 1 2 0 で 3 時間乾燥後、6 0 0 で 5 時間焙焼し、次に、H ₂ を用いて還元し、2 組の担持型 P t - S n / A l ₂ O ₃ 触媒を得た。0 . 5 g の触媒を固定層石英反応器に入れて、反応温度を 6 1 0、反応圧力を 0 . 1 M P a、プロパン：水素ガスのモル比を 1 : 1、プロパンの質量空間速度を 3 . 0 h⁻¹、反応時間を 5 0 h とした。結果を以下の表 1 に示す。

30

40

【 0 0 7 0 】

【表 1】

表 1 留分油水素化脱硫性能のテスト

担体由来	結晶粒の大きさ (μm)	辺長偏差 (%)	水素化脱硫脱硫率 (%)	プロパン脱水素化	
				プロパン転化率 (%)	プロピレン選択性 (%)
実施例 1	17	5.7	99.40	27.52	99.20
実施例 2	15	5.4	99.62	28.13	99.31
実施例 3	49	4.2	95.28	25.34	97.62
実施例 4	86	2.6	93.58	23.19	95.18
実施例 5	12	6.7	99.80	28.35	99.47
実施例 6	26	4.9	97.36	26.42	98.22
実施例 7	10	8.5	99.86	29.78	99.63
実施例 8	12	6.4	99.42	27.73	99.59
比較例 1	31	/	82.57	20.14	62.19
比較例 2	35	/	78.18	18.56	59.62
比較例 3	18	5.9	91.52	25.47	91.34
比較例 4	35	/	80.12	18.26	58.63
市販 Sasol 製品	33	/	89.57	27.28	93.1

【0071】

上記の表 1 の結果から明らかなように、本発明で製造されたアルミナ担体（実施例 1 ～ 8）、比較例 1 ～ 4、市販のアルミナ担体をのそれぞれ用いて製造された触媒を比較した結果、コーカーナフサ水素化脱硫及びプロパン脱水素化によるプロピレン製造の触媒反応において、本発明の担体のいずれも、触媒性能は比較例及び市販製品よりも優れている。

【0072】

3) 残油水素化脱硫触媒性能

実施例 1 ～ 実施例 8 と比較例 1 ～ 比較例 4 で得られたアルミナ粉体、及び Sasol 社製の擬ベーマイト粉末をそれぞれ原料とし、ストランド状担体に成形し、900 で 3 h 焙焼した。触媒の製造：上記の担体を使用し、モリブデン酸アンモニウム、硝酸ニッケル、リン酸、有機キレート剤を金属塩複合液とし、担体を 2 h 浸漬後、担体を取り出して陰乾し、120 で 5 h 乾燥させ、450 で 4 h 焙焼し、酸化状態の $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 残油水素化脱金属触媒を得た。触媒性能の評価：茂名石油化学公司の混合残油を原料として、200 mL 固定層反応器にて触媒性能の評価を行った。反応器の両側に石英砂、中間部に 100 mL の触媒を詰めた。反応条件：触媒硫化後、反応温度 375、水素分圧 1.5 MPa、水素 / オイルの体積比 760、質量空間速度 5.0 h^{-1} で、300 h 反応させ、触媒の活性が安定になると、オイルをサンプリングしてテストした。テストの結果を表 2 に示す。

【0073】

ここで、脱金属率 = (原料中の金属元素の含有量 - 水素化留分油中の金属元素の含有量) / 原料中の金属元素の含有量 * 100%。金属元素の含有量は誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP) を用いた方法によって測定された。脱硫率 = (原料中の硫黄元素の含有量 - 水素化留分油中の硫黄元素の含有量) / 原料中の硫黄元素の含有量 * 100%。硫黄元素の含有量はエネルギー分散型蛍光 X 線分析法によって測定された。

【0074】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2 残油水素化脱金属触媒性能のテスト

担体由来	結晶粒の大きさ (μm)	辺長偏差 (%)	脱金属率 (%)	脱硫率 (%)
実施例 1	17	5.7	62.52	46.70
実施例 2	15	5.4	62.71	47.12
実施例 3	49	4.2	61.45	44.90
実施例 4	86	2.6	60.52	41.75
実施例 5	12	6.7	63.36	48.68
実施例 6	26	4.9	62.38	46.59
実施例 7	10	8.5	65.28	49.56
実施例 8	12	6.4	63.40	48.75
比較例 1	31	/	58.25	40.39
比較例 2	35	/	52.54	38.35
比較例 3	18	5.5	52.15	37.56
比較例 4	35	/	57.43	41.53
市販 Sasol 製品	33	/	55.17	36.21

【0075】

上記表 2 の結果から明らかなように、本発明で製造されたアルミナ担体（実施例 1～実施例 8）、比較例 1～比較例 4、及び市販のアルミナ担体をそれぞれ用いて製造された触媒を比較した結果、残油の水素化脱金属反応において、本発明の担体の場合、脱金属率は比較例及び市販製品よりも優れており、同時に脱硫率も高い。

【0076】

以上は、本発明の好適な実施形態を詳細に説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明の技術的構想を逸脱することなく、本発明の技術的解決手段に対して、各技術的特徴を任意の他の適切な方式で組み合わせたりするなど、様々な簡単な変形を行ってもよく、これらの簡単な変形や組み合わせも、本発明の開示内容ともなすべきであり、全て本発明の特許範囲に属する。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図 1】立方晶系八面体結晶粒の表面で露出した結晶面の模式図である。

【図 2】実施例 1 で製造されたアルミナ結晶粒を 550 で焙焼したものの走査型電子顕微鏡写真である。

【図 3】実施例 1 で製造されたアルミナ結晶粒を 550 で焙焼したものの電子回折パターンである。

【図 4】実施例 1 で製造されたアルミナ結晶粒を 200 で加熱乾燥したものの XRD パターンである。

【図 5】実施例 1 で製造されたアルミナ結晶粒を 550 で焙焼したものの XRD パターンである。

【図 6】比較例 1 で得られたサンプルを 550 で焙焼したものの電子回折パターンである。

10

20

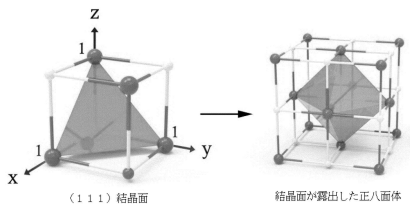
30

40

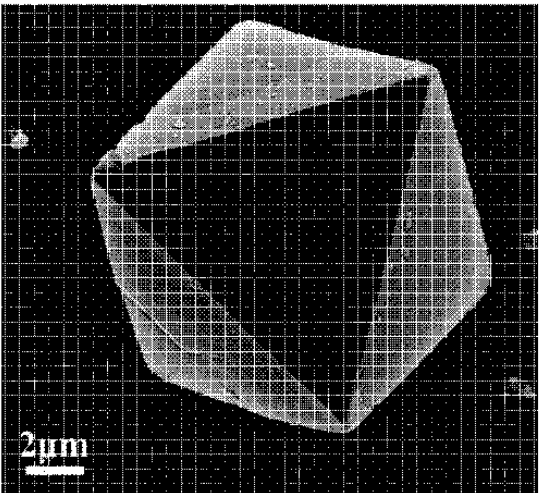
50

【図面】

【図 1】



【図 2】

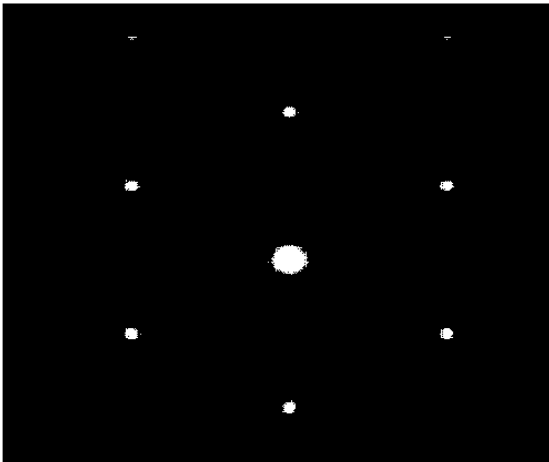


10

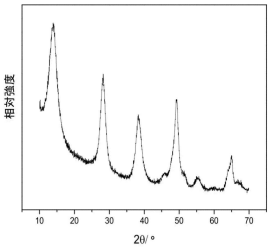
图 2

20

【図 3】



【図 4】



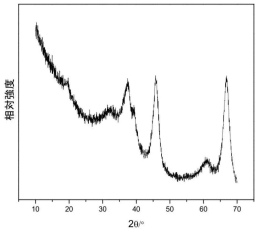
30

图 3

40

50

【 図 5 】



【 図 6 】

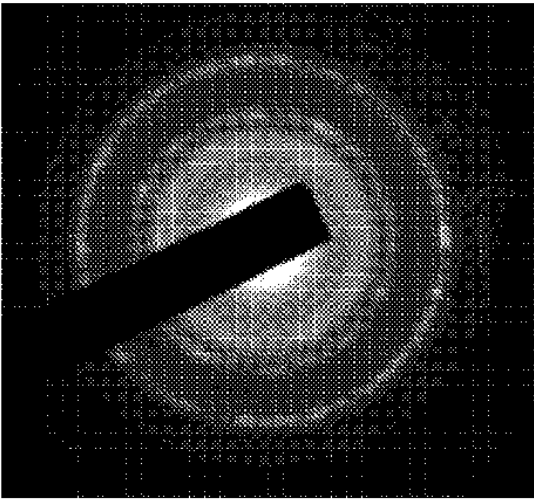


图 6

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J	37/04	(2006.01)	B 0 1 J	21/04		Z
B 0 1 J	37/08	(2006.01)	B 0 1 J	37/04	1 0 2	
C 1 0 G	45/08	(2006.01)	B 0 1 J	37/08		
C 0 7 C	11/06	(2006.01)	C 1 0 G	45/08		Z
C 0 7 C	5/42	(2006.01)	C 0 7 C	11/06		
B 0 1 J	23/62	(2006.01)	C 0 7 C	5/42		
B 0 1 J	23/888	(2006.01)	B 0 1 J	23/62		Z
B 0 1 J	23/883	(2006.01)	B 0 1 J	23/888		M
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	B 0 1 J	23/883		M
			C 0 7 B	61/00	3 0 0	

市旅順口区南開街 9 6 号

(72)発明者 隋寶寬

中華人民共和国 1 1 6 0 4 5 遼寧省大連市旅順口区南開街 9 6 号

(72)発明者 凌鳳香

中華人民共和国 1 1 6 0 4 5 遼寧省大連市旅順口区南開街 9 6 号

(72)発明者 張會成

中華人民共和国 1 1 6 0 4 5 遼寧省大連市旅順口区南開街 9 6 号

(72)発明者 王少軍

中華人民共和国 1 1 6 0 4 5 遼寧省大連市旅順口区南開街 9 6 号

(72)発明者 沈智奇

中華人民共和国 1 1 6 0 4 5 遼寧省大連市旅順口区南開街 9 6 号

審査官 ▲高 ▼橋 真由

(56)参考文献

中国特許出願公開第 1 0 7 5 4 0 0 0 6 (C N , A)

特開 2 0 0 8 - 1 3 7 8 8 4 (J P , A)

特開 2 0 1 4 - 2 2 7 3 2 0 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 0 1 6 4 0 4 (J P , A)

特開平 0 7 - 1 8 7 6 6 3 (J P , A)

特表 2 0 1 7 - 5 3 0 9 2 7 (J P , A)

米国特許第 0 5 5 3 8 7 0 9 (U S , A)

国際公開第 2 0 1 8 / 0 5 6 3 4 9 (W O , A 1)

中国特許出願公開第 1 1 2 7 0 7 4 2 0 (C N , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 1 F 1 / 0 0 - 1 7 / 3 8

C 3 0 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

C 1 0 G 4 5 / 0 8

C 0 7 C 1 1 / 0 6

C 0 7 C 5 / 4 2

C 0 7 B 6 1 / 0 0

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)