

(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2019-94231

(P2019-94231A)

(43) 公開日 令和1年6月20日 (2019.6.20)

|                                      |                 |             |
|--------------------------------------|-----------------|-------------|
| (51) Int. Cl.                        | F I             | テーマコード (参考) |
| <b>CO1F 7/68 (2006.01)</b>           | CO1F 7/68       | 4D148       |
| <b>BO1J 27/045 (2006.01)</b>         | BO1J 27/045 A   | 4G076       |
| <b>BO1J 32/00 (2006.01)</b>          | BO1J 32/00      | 4G169       |
| <b>BO1J 35/10 (2006.01)</b>          | BO1J 35/10 3O1F |             |
| <b>BO1J 37/03 (2006.01)</b>          | BO1J 37/03 B    |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く |                 |             |

(21) 出願番号 特願2017-225215 (P2017-225215)  
 (22) 出願日 平成29年11月22日 (2017.11.22)

(71) 出願人 000215800  
 テイカ株式会社  
 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号  
 (74) 代理人 110002206  
 特許業務法人せとうち国際特許事務所  
 (72) 発明者 榑永 佳明  
 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号  
 テイカ株式会社内  
 (72) 発明者 田中 徹  
 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号  
 テイカ株式会社内  
 Fターム (参考) 4D148 AA13 AB02 BA03X BA30X BA41X  
 BA46X

最終頁に続く

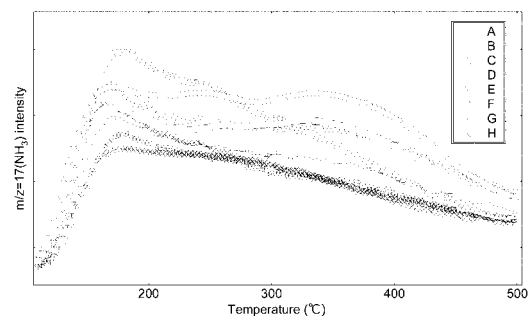
(54) 【発明の名称】 酸化アルミニウム粉体及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 貴金属を担持する触媒担体として好適に用いることのできる、平均細孔径が大きく、硫酸化物を一定量含む酸化アルミニウム粉体を提供する。

【解決手段】 BET比表面積が $80 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径が $310 \sim 500 \text{ \AA}$ 、及び酸化アルミニウム粉体全量100重量部に対する硫酸化物の含有量が0.15～5重量部である酸化アルミニウム粉体である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

BET比表面積が $80 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径が $310 \sim 500 \text{ \AA}$ 、及び酸化アルミニウム粉体全量 $100$ 重量部に対する硫黄酸化物の含有量が $0.15 \sim 5$ 重量部であることを特徴とする酸化アルミニウム粉体。

## 【請求項 2】

全細孔容積が $0.7 \sim 2 \text{ cm}^3/\text{g}$ である請求項 1 に記載の酸化アルミニウム粉体。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の酸化アルミニウム粉体を含む触媒担体。

## 【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の酸化アルミニウム粉体を含む触媒。

## 【請求項 5】

硫酸塩とアルミニウム塩とを混合して得られる水酸化アルミニウムを焼成する酸化アルミニウム粉体の製造方法であって、

前記硫酸塩と前記アルミニウム塩とを同時添加して pH を 4 以上 7 未満に保持しながら水酸化アルミニウムを得た後に、アンモニア水、炭酸アンモニウム及び炭酸水素アンモニウムからなる群から選択される少なくとも 1 種の pH 調整剤を添加し、 $750 \sim 1100^\circ\text{C}$  で焼成する請求項 1 又は 2 に記載の酸化アルミニウム粉体の製造方法。

## 【請求項 6】

前記水酸化アルミニウムを得た後に、ろ過、洗浄を行ってから前記 pH 調整剤を添加する請求項 5 に記載の酸化アルミニウム粉体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、平均細孔径が大きく、硫黄酸化物を一定量含む酸化アルミニウム粉体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

酸化アルミニウムを得る方法として、硫酸塩とアルミニウム塩とを混合して得られる水酸化アルミニウムを焼成する方法が知られている。このような方法で得られる酸化アルミニウムの中でも、比表面積の高い酸化アルミニウムは、一般に触媒担体として使用されることが多い。

## 【0003】

特許文献 1 には、pH  $6 \sim 11$  に調節しかつ  $50^\circ\text{C}$  以上の温度に保持した水酸化アルミニウム含有スラリーに、該スラリー中の水酸化アルミニウムに対して、アルミニウムモル比で  $20 \sim 500\%/\text{hr}$  の速度で、pH  $6 \sim 11$  に保持しながら、アルミニウム塩および pH 制御剤を添加する酸化アルミニウムゲル形成工程と、該酸化アルミニウムゲルを酸化アルミニウムに変換する酸化アルミニウム形成工程とからなり、前記アルミニウム塩及び pH 制御剤の少なくとも一方が実質的に硫酸根を含有することを特徴とする酸化アルミニウム担体の製造方法が記載されている。

## 【0004】

特許文献 2 には、アルミン酸アルカリ及び／またはアルミニウム塩を原料として中和分解乃至複分解法により酸化アルミニウム水和物を製造する際、反応系中の pH が 7 乃至 10、反応温度が  $40$  乃至  $90^\circ\text{C}$  の範囲で、更に炭酸塩が共存する条件下に酸化アルミニウム水和物を生成させ、得られる酸化アルミニウム水和物の水洗濾過ケーキをアルコールと接触させて、ケーキ中の水分をアルコールと置換させ、アルコール置換水和物ケーキを乾燥し、必要に応じて熱処理乃至焼成することを特徴とする多孔質の酸化アルミニウムまたは酸化アルミニウム水和物粒子の製造方法が記載されている。

## 【0005】

特許文献 3 には、高い表面積、高い細孔体積の多孔性酸化アルミニウムであって、酸化

10

20

30

40

50

アルミニウム、任意に酸化ケイ素及びアルミノケイ酸塩、及び、任意に1種又はそれ以上のドーパントを含み、該酸化アルミニウムは、1グラム当たり約100～約500平方メートルの比表面積を有し、900℃で2時間焼成後の総細孔体積が1グラム当たり1.2立方センチメートル以上であり、ここで、総細孔体積の15%以下は10ナノメートル未満の直径を有する細孔の多孔性酸化アルミニウムが記載されている。このような多孔性酸化アルミニウムの製造方法として、約4～6未満のpHで水性の媒体中でアルミニウム水和物粒子のスラリーを形成する工程と、約8～11未満のpHに水性の媒体中でアルミニウム水和物粒子のスラリーのpHを調節する工程と、水性の媒体からアルミニウム水和物粒子を単離する工程と、単離した酸化アルミニウム粒子を乾燥させる工程と、乾燥酸化アルミニウム粒子を焼成して、高い表面積、高い細孔体積の多孔性酸化アルミニウムを形成する工程とを含む方法が記載されている。 10

#### 【0006】

しかしながら、特許文献1～3に記載の方法では、平均細孔径が310 Åより大きく、かつ硫黄酸化物の含有量が一定範囲にある酸化アルミニウム担体を得ることは困難であり、また得られる酸化アルミニウム担体の触媒活性は必ずしも良好ではなかった。

#### 【0007】

また、特許文献4には、担体断面全体に亘って硫黄又は硫黄化合物が分散して存在する硫黄含有触媒担体を調製し、得られた硫黄含有触媒担体を触媒金属化合物の水溶液に含浸させて乾燥し、そのまま水素雰囲気にて還元するか、又は、乾燥して得られた触媒金属化合物担持乾燥物を焼成し、次いで得られた触媒金属担持焼成物を水素で還元することを特徴とする均一型高分散金属触媒の製造方法が記載されている。これによれば、触媒担体に硫黄又は硫黄化合物を分散して存在させておくことにより、この硫黄又は硫黄化合物の分布に略々一致して触媒金属が担持され、結果として触媒金属が触媒担体の断面全体に亘って略々均一に分散して担持された均一型高分散金属触媒を容易に得ることができるとされている。しかしながら、特許文献4に記載の方法では、硫黄の含有量を一定範囲にできる一方で、平均細孔径が310 Åより大きい酸化アルミニウム担体を得ることは困難であり、また得られる酸化アルミニウム担体の触媒活性は必ずしも良好ではなかった。 20

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0008】

【特許文献1】特開昭58-190823号公報  
【特許文献2】特開平10-231119号公報  
【特許文献3】特表2014-500217号公報  
【特許文献4】WO2006/137358A1

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、貴金属を担持する触媒担体として好適に用いることのできる、平均細孔径が大きく、硫黄酸化物を一定量含む酸化アルミニウム粉体を提供することを目的とするものである。 40

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

上記課題は、BET比表面積が80～200 m<sup>2</sup>/g、平均細孔径が310～500 Å、及び酸化アルミニウム粉体全量100重量部に対する硫黄酸化物の含有量が0.15～5重量部であることを特徴とする酸化アルミニウム粉体を提供することによって解決される。

#### 【0011】

このとき、全細孔容積が0.7～2 cm<sup>3</sup>/gであることが好適である。前記酸化アルミニウム粉体を含む触媒担体であることが好適な実施態様であり、前記酸化アルミニウム粉体を含む触媒であることが好適な実施態様である。 50

## 【0012】

また、上記課題は、硫酸塩とアルミニウム塩とを混合して得られる水酸化アルミニウムを焼成する酸化アルミニウム粉体の製造方法であって、前記硫酸塩と前記アルミニウム塩とを同時添加してpHを4以上7未満に保持しながら水酸化アルミニウムを得た後に、アンモニア水、炭酸アンモニウム及び炭酸水素アンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種のpH調整剤を添加し、750～1100℃で焼成する酸化アルミニウム粉体の製造方法を提供することによっても解決される。

## 【0013】

このとき、前記水酸化アルミニウムを得た後に、ろ過、洗浄を行ってから前記pH調整剤を添加することが好適な実施態様である。

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明により、平均細孔径が大きく、硫黄酸化物を一定量含む酸化アルミニウム粉体が得られる。こうして得られる酸化アルミニウム粉体は、貴金属の分散性が良好であり、触媒活性が高いため、貴金属を担持する触媒担体として好適に用いることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0015】

【図1】NH<sub>3</sub>-TPD測定による触媒担体活性の評価結果を示した図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

本発明の酸化アルミニウム粉体は、BET比表面積（以下、「比表面積」と略記することがある）が80～200m<sup>2</sup>/g、平均細孔径が310～500Å、及び酸化アルミニウム粉体全量100重量部に対する硫黄酸化物の含有量が0.15～5重量部であることを特徴とする。このように、BET比表面積が80～200m<sup>2</sup>/gであり、平均細孔径が310～500Åであり、硫黄酸化物の含有量が酸化アルミニウム粉体全量100重量部に対して0.15～5重量部である構成を全て満たす酸化アルミニウム粉体であることにより、貴金属の分散性が良好であり、触媒活性が高くなる効果を奏することが明らかとなった。本発明者らは、平均細孔径が小さく、硫黄酸化物の含有量が一定範囲内にない酸化アルミニウム粉体を作製したところ、貴金属の分散性が低く、触媒活性も低かったことを確認している。すなわち、平均細孔径が一定範囲内にあり、硫黄酸化物を一定量含む酸化アルミニウム粉体とすることで、貴金属の分散性が良好であり、触媒活性も高くなるため本発明の意義が大きい。

## 【0017】

本発明の酸化アルミニウム粉体において、平均細孔径は310～500Åである。平均細孔径が310Å未満の場合、貴金属の分散性が低く、触媒活性も低くなるため、触媒担体としての使用に適さないおそれがある。平均細孔径は320Å以上であることが好ましく、330Å以上であることがより好ましく、350Å以上であることが更に好ましい。一方、平均細孔径が500Åを超える場合、触媒活性が低下するおそれがあり、480Å以下であることが好ましく、460Å以下であることがより好ましい。本発明における酸化アルミニウム粉体の平均細孔径（Å）は、比表面積（m<sup>2</sup>/g）と全細孔容積（cm<sup>3</sup>/g）から下記式により求められる。

## 【数1】

$$\frac{4 \times \text{全細孔容積 (cm}^3/\text{g)}}{\text{比表面積 (m}^2/\text{g)}} \times 10^4$$

## 【0018】

本発明の酸化アルミニウム粉体において、硫黄酸化物の含有量は、酸化アルミニウム粉体全量100重量部に対して、0.15～5重量部である。硫黄酸化物の含有量が0.15重量部未満の場合、触媒活性が低くなるおそれがあり、0.2重量部以上であることが好ましく、0.5重量部以上であることがより好ましく、0.6重量部以上であることが

10

20

30

40

50

更に好ましい。一方、硫黄酸化物の含有量が5重量部を超える場合、酸化アルミニウム粉体の細孔において硫黄酸化物が過剰に存在してしまい、触媒活性が低くなるおそれがあり、4.5重量部以下であることが好ましく、4重量部以下であることがより好ましく、3.5重量部以下であることが更に好ましく、2.6重量部以下であることが特に好ましい。本発明における硫黄酸化物は、一酸化硫黄( $\text{SO}$ )、二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )及び三酸化硫黄( $\text{SO}_3$ )からなる群から選択される少なくとも1種であり、硫黄酸化物の含有量は、蛍光X線分析により得られる $\text{SO}_3$ 換算値から求められる。

#### 【0019】

本発明の酸化アルミニウム粉体において、BET比表面積は、 $80 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積が $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、貴金属の分散性が低下するおそれがあり、 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $115 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましく、 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。一方、BET比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合、平均細孔径の大きな酸化アルミニウム粉体を得られないおそれがあり、 $195 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $190 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。本発明におけるBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )は、圧力 $p$ において $\text{N}_2$ 分子が固体表面に吸着するときのガス吸着量 $v$ と、 $p/p_0$ (相対圧 $p_0$ :飽和水蒸気圧)との関係(吸着等温線)に対し、BET理論を適用することにより算出される。

#### 【0020】

本発明の酸化アルミニウム粉体において、全細孔容積は $0.7 \sim 2 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが好ましい。全細孔容積が $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満の場合、平均細孔径の大きな酸化アルミニウム粉体を得られないおそれがあり、 $0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが更に好ましく、 $1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。一方、全細孔容積が $2 \text{ cm}^3/\text{g}$ を超える場合、触媒活性が低下するおそれがあり、 $1.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $1.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることが更に好ましく、 $1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることが特に好ましい。本発明における全細孔容積( $\text{cm}^3/\text{g}$ )は、相対圧 $p/p_0 = 0.990$ での $\text{N}_2$ ガス吸着量を液体状態の $\text{N}_2$ の体積に換算することにより求められる。

#### 【0021】

本発明の酸化アルミニウム粉体の製造方法としては特に限定されない。硫酸塩とアルミニウム塩とを混合して得られる水酸化アルミニウムを焼成する酸化アルミニウム粉体の製造方法であって、前記硫酸塩と前記アルミニウム塩とを同時添加して $\text{pH}$ を4以上7未満に保持しながら水酸化アルミニウムを得た後に(以下、「中和工程」と略記することがある)、アンモニア水、炭酸アンモニウム及び炭酸水素アンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種の $\text{pH}$ 調整剤を添加し(以下、「熟成工程」と略記することがある)、 $750 \sim 1100^\circ\text{C}$ で焼成する(以下、「焼成工程」と略記することがある)ことによって好適に得ることができる。

#### 【0022】

中和工程で用いられる硫酸塩としては特に限定されないが、硫酸アルミニウムが好適に用いられる。後述する実施例と比較例との対比から明らかなように、硫酸アルミニウム等の硫酸塩の代わりに硝酸アルミニウムを使用した場合、平均細孔径が大きな酸化アルミニウム粉体を得ることができず、触媒活性も低かったことが確認された。したがって、本発明の中和工程において、硫酸塩を用いることが好適な実施態様であり、硫酸アルミニウムを用いることがより好適な実施態様である。

#### 【0023】

中和工程で用いられるアルミニウム塩としては特に限定されないが、アルミン酸ソーダ、アルミン酸カリウム等のアルミン酸アルカリ金属塩が好適に用いられる。後述する実施例と比較例との対比から明らかなように、アルミン酸ソーダ等のアルミニウム塩の代わりにアンモニア水(安水)を使用した場合、平均細孔径が大きな酸化アルミニウム粉体を得ることができず、触媒活性も低かったことが確認された。したがって、本発明の中和工程

10

20

30

40

50

において、アルミニウム塩を用いることが好適な実施態様であり、アルミン酸アルカリ金属塩を用いることがより好適な実施態様である。

#### 【0024】

中和工程において、前記硫酸塩と前記アルミニウム塩とを反応させることにより水酸化アルミニウムが得られることになるが、pHを4以上7未満に保持する観点から、前記硫酸塩と前記アルミニウム塩とを同時添加することが好適な実施態様である。後述する実施例と比較例との対比から明らかなように、水酸化アルミニウムを得る際のpHが7以上である場合、平均細孔径が大きな酸化アルミニウム粉体を得ることができず、触媒活性も低かったことが確認された。一方、中和工程におけるpHが4未満の場合、平均細孔径が低下するおそれがある。したがって、本発明の酸化アルミニウム粉体の製造方法において、前記硫酸塩と前記アルミニウム塩とを同時添加してpHを4以上7未満に保持しながら水酸化アルミニウムを得る方法を採用することが好適な実施態様である。中和工程におけるpHは4.5以上であることがより好ましく、5以上であることが更に好ましい。一方、中和工程におけるpHは6.5以下であることがより好ましく、6以下であることが更に好ましい。

10

#### 【0025】

中和工程における反応温度としては特に限定されないが、10～90℃であることが好ましい。反応温度が10℃未満の場合、得られる酸化アルミニウム粉体の平均細孔径が低下するおそれがあり、30℃以上であることがより好ましく、40℃以上であることが更に好ましい。一方、反応温度が90℃を超える場合、平均細孔径の大きな酸化アルミニウム粉体が得られないおそれがあり、80℃以下であることがより好ましく、70℃以下であることが更に好ましい。

20

#### 【0026】

中和工程における反応時間としては特に限定されないが、1～120分であることが好ましい。反応時間が1分未満の場合、得られる酸化アルミニウム粉体の細孔制御が困難になるおそれがあり、5分以上であることがより好ましく、10分以上であることが更に好ましい。一方、反応時間が120分を超える場合、生産性が低下するおそれがあり、60分以下であることがより好ましく、25分以下であることが更に好ましい。

#### 【0027】

本発明において、前記中和工程で水酸化アルミニウムを得た後に、アンモニア水、炭酸アンモニウム及び炭酸水素アンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種のpH調整剤を添加する熟成工程を行うことが好ましい。本発明者らは、前記pH調整剤を添加して熟成工程を行わなかった場合には、平均細孔径の大きな酸化アルミニウム粉体を得られなかったことを確認している。したがって、前記pH調整剤を添加する熟成工程を行うことが好適な実施態様である。

30

#### 【0028】

熟成工程における反応温度としては特に限定されないが、40～105℃であることが好ましい。反応温度が40℃未満の場合、得られる酸化アルミニウム粉体の平均細孔径が低下するおそれがあり、50℃以上であることがより好ましく、60℃以上であることが更に好ましい。一方、反応温度は通常105℃以下であり、95℃以下であることがより好ましく、90℃以下であることが更に好ましい。

40

#### 【0029】

熟成工程における反応時間としては特に限定されないが、0.5～12時間であることが好ましい。反応時間が0.5時間未満の場合、得られる酸化アルミニウム粉体の平均細孔径が低下するおそれがあり、1時間以上であることがより好ましく、1.5時間以上であることが更に好ましい。一方、反応時間が12時間を超える場合、生産性が低下するおそれがあり、10時間以下であることがより好ましく、8時間以下であることが更に好ましい。

#### 【0030】

熟成工程におけるpHとしては特に限定されないが、前記pH調整剤を添加してpHを

50

7.5～11に調整することが好ましい。熟成工程におけるpHが7.5未満の場合、平均細孔径が低下するおそれがあり、pHは8以上であることがより好ましい。一方、熟成工程におけるpHが11を超える場合、平均細孔径が低下するおそれがあり、pHは10以下であることがより好ましく、9以下であることが更に好ましい。

#### 【0031】

本発明の製造方法において、前記中和工程で水酸化アルミニウムを得た後に、ろ過、洗浄を行ってから前記pH調整剤を添加する熟成工程を行うことが好適な実施態様である。熟成工程を行う前にろ過、洗浄を行うことにより、得られる酸化アルミニウム粉体の触媒活性を低下させる夾雑物を取り除くことが可能となる。ろ過、洗浄方法としては公知の方法が採用される。

10

#### 【0032】

本発明において、前記熟成工程を行った後に、750～1100℃で焼成する焼成工程を行うことが好適な実施態様である。焼成温度が750℃未満の場合、平均細孔径の大きな酸化アルミニウム粉体得られないおそれがあり、800℃以上であることがより好ましく、850℃以上であることが更に好ましい。一方、焼成温度が1100℃を超える場合、平均細孔径が低下するおそれがあり、1050℃以下であることがより好ましい。

#### 【0033】

本発明において、前記熟成工程を行った後に、ろ過、洗浄を行い、次いで乾燥工程を行ってから、前記焼成工程を行うことが好適な実施態様である。ろ過、洗浄を行うことにより、得られる酸化アルミニウム粉体の触媒活性を低下させる夾雑物を取り除くことが可能となる。ろ過、洗浄方法としては公知の方法が採用される。乾燥工程における温度としては特に限定されず、80～200℃であることが好ましく、90～150℃であることがより好ましい。乾燥工程における時間としては特に限定されず、1～48時間であることが好ましく、5～24時間であることがより好ましい。

20

#### 【0034】

上述のようにして得られる本発明の酸化アルミニウム粉体は、貴金属の分散性が良好であり、触媒活性が高いため、触媒担体として好適に用いることができ、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)等の貴金属が担持された金属触媒としてより好適に用いることができる。特に、自動車等の排ガス浄化触媒として好適に用いることができる。

30

#### 【実施例】

#### 【0035】

以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。

#### 【0036】

(1) BET比表面積、全細孔容積、平均細孔径の測定

マイクロトラック・ベル株式会社製「BELSORP mini」を用いて測定した。粉末試料の測定前において、試料表面や細孔内に物理吸着している水分などを取り除くため、前処理として真空排気しながら加熱した。真空度は $10^{-2}$  Pa、温度は150℃であった。比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )は、圧力pにおいて $\text{N}_2$ 分子が固体表面に吸着するときのガス吸着量vと、 $p/p_0$ (相対圧 $p_0$ :飽和水蒸気圧)との関係(吸着等温線)に対し、BET理論を適用することにより算出した。

40

全細孔容積( $\text{cm}^3/\text{g}$ )は、相対圧 $p/p_0 = 0.990$ での $\text{N}_2$ ガス吸着量を液体状態の $\text{N}_2$ の体積に換算することにより求めた。

平均細孔径( $\text{\AA}$ )は、比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )と全細孔容積( $\text{cm}^3/\text{g}$ )から下記式により求めた。

#### 【数2】

$$\frac{4 \times \text{全細孔容積} (\text{cm}^3/\text{g})}{\text{比表面積} (\text{m}^2/\text{g})} \times 10^4$$

#### 【0037】

50

## (2) 硫黄酸化物の含有量の測定

波長分散型蛍光X線分析装置（株式会社リガク製「Supermini Rigaku」）を用いて、酸化アルミニウム粉体全量100重量部に対する硫黄酸化物の含有量を測定した。粉末試料を数10～数100kNで加圧し、ペレット状に成形することにより測定した。X線管球のターゲット材質にはPdを用い、真空排気系にて試料から発生する蛍光X線を検出し、SO<sub>3</sub>換算値を硫黄酸化物の含有量とした。

## 【0038】

(3) 触媒担体活性評価（NH<sub>3</sub>-TPD測定）

NH<sub>3</sub>-TPD（アンモニア昇温脱離法）は、固体触媒にアンモニアを吸着させた後、一定の昇温速度に制御して連続的に昇温させて脱離するアンモニア量及びアンモニアの脱離温度を測定する方法である。固体触媒の酸点のうち、弱い酸点に吸着しているアンモニアは低温で脱離し、強い酸点に吸着しているアンモニアは高温で脱離することから、触媒の酸量や酸強度を測定することができる。触媒分析装置（マイクロトラック・ベル株式会社製「BELCAT-B」）を用いて、アンモニア昇温脱離法によるNH<sub>3</sub>-TPD測定を行い、触媒担体活性を評価した。具体的には、濃度既知のNH<sub>3</sub>/Heバランスガスを標準ガスとして検量線を作成し、この検量線を基にアンモニア吸着量から触媒の酸量を測定する。ピークの検出は、質量スペクトルにおけるアンモニア（m/e=17）のフラグメントでアンモニアを定量することにより行う。以下のような条件で、前処理、NH<sub>3</sub>吸着処理を順に行った後、TPD測定を行った。

・前処理：He中550℃まで55分で昇温し、1時間保持する。He中100℃まで10分で降温し、10分保持する。

・NH<sub>3</sub>吸着処理：100℃、20mL/minで30分間NH<sub>3</sub>を吸着する。

・TPD測定：Heガスを30mL/minで流通し、昇温速度10℃/minで550℃まで昇温する。

## 【0039】

## (4) 貴金属担持酸化アルミニウムの調製

300mLガラスビーカー内に酸化アルミニウム10gを量り入れ、濃度1wt%のジニトロジアンミン白金硝酸溶液（田中貴金属株式会社製）10g、イオン交換水適量を添加しながら混錬することで、酸化アルミニウムを貴金属含有溶液に含浸させた。続いて、105℃で2時間乾燥し、500℃で2時間焼成させることで、貴金属担持酸化アルミニウムを得た。

## 【0040】

## (5) 貴金属担持酸化アルミニウムの分散性評価（COパルス吸着法）

上記(4)「貴金属担持酸化アルミニウムの調製」において、105℃で2時間乾燥後に、500℃で2時間焼成したサンプルを耐久前とし、700℃で48時間焼成したサンプルを耐久後とした。次いで、マイクロトラック・ベル株式会社製「BELCAT-B」を用いて、以下のような条件で前処理を行った後、COパルス吸着法による貴金属担持酸化アルミニウムの分散度測定を行った。

・前処理条件：He中400℃まで20分で昇温し、15分間保持する。O<sub>2</sub>ガスに切り替え、15分保持し、酸化処理後にHeガスに置換し、15分保持する。H<sub>2</sub>ガスに切り替え、15分保持し、還元処理後にHeガスに置換し、50℃まで1分で降温し、10分保持する。

・COパルス条件：50℃、50mL/minで10.1%CO/Heガスを導入する。

・最大COパルス回数：5回

COパルス吸着法は、COが貴金属に対して不可逆的に吸着する性質を利用したものである。触媒に対して、COをパルス状に導入すると、初期はCO担持金属表面に吸着され、やがて、ほとんどのCOが担持金属表面に吸着し、定常状態になると、導入したCOの多くが溶出されるようになる。このとき、定常時に溶出されるCO量から始めの吸着時の溶出CO量を差し引き、その差分の和がCO吸着量として求められる。COパルス吸着法は、この吸着量と担持金属含有量から、金属表面積、金属分散度及び金属粒子径を算出す

る手法である。

#### 【0041】

##### (6) 貴金属担持酸化アルミニウムの触媒活性評価

上記(4)「貴金属担持酸化アルミニウムの調製」において、105℃で2時間乾燥後に、耐久試験として700℃で48時間焼成し、触媒性能を触媒分析装置(株式会社リガク製「TPD type R Photo」)にて評価した。具体的な測定条件は下記の通りである。

まず、サンプル50mgを秤量し、前処理としてHe中、100℃まで5分で昇温し、30分保持した。反応ガス条件は、CO250ppm、O<sub>2</sub>5%、Heバランスで、合計300mL/minのガスとし、100℃から300℃まで10℃/minで昇温し、触媒表面上で酸化反応によって生成するCO<sub>2</sub>ガスをMSにて測定した。検出されたCO<sub>2</sub>ガス量からCOガスの浄化率が50%を超える時の温度をT50として比較した。

#### 【0042】

##### 実施例1

市水400mLを2Lビーカー容器にとり、約60℃に加熱した後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度104g/Lの硫酸アルミニウム水溶液500gを39mL/min、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度266g/Lのアルミン酸ソーダ水溶液300gを21mL/minの速度にて定速注入器を用いて異なる注入口より連続的に添加したところ、スラリー状水酸化アルミニウム水溶液が得られた。添加操作を続けた10分間の温度は、約60℃、pHは5~6であり、反応後のpHは5.3であった。続いて作製したスラリー溶液を80℃に昇温し、10分間保持した後、濾過洗浄操作を行った。得られた濾過ケーキを市水1Lに再分散させ、このスラリー中に濃度24%安水と炭酸水素アンモニウムを併用してpHを8.5に調整した。水酸化アルミニウムスラリーを80℃に加熱し、3時間熟成、濾過洗浄して同様の操作を再度繰り返した後に得られたケーキを温度105℃で12時間乾燥した。その後電気炉に入れて大気雰囲気下にて1000℃で2時間焼成して酸化アルミニウム担体Aを得た。上記(1)~(6)に記載の方法にしたがって得られた結果を表1、表2及び図1にまとめて示す。

#### 【0043】

##### 実施例2

実施例1において、80℃での熟成時間を1時間とし、pH調整剤に炭酸アンモニウムを用い、焼成温度を950℃とした以外は、実施例1と同様にして酸化アルミニウム担体Bを得た。上記(1)~(6)に記載の方法にしたがって得られた結果を表1、表2及び図1にまとめて示す。

#### 【0044】

##### 実施例3

実施例1において、再分散したスラリーのpHを8.0とし、80℃での熟成時間を1時間とし、焼成温度を800℃とした以外は、実施例1と同様にして酸化アルミニウム担体Cを得た。上記(1)~(3)に記載の方法にしたがって得られた結果を表1及び図1にまとめて示す。

#### 【0045】

##### 実施例4

実施例2において、粒子析出後のpHを6.0とし、再分散したスラリーのpHを8.0とした以外は、実施例2と同様にして酸化アルミニウム担体Dを得た。上記(1)~(3)に記載の方法にしたがって得られた結果を表1及び図1にまとめて示す。

#### 【0046】

##### 比較例1

実施例1において、水酸化アルミニウムゲル粒子生成時のpHを7~8とし、反応後のpHを7.6とした以外は、実施例1と同様にして酸化アルミニウム担体Eを得た。上記(1)~(3)に記載の方法にしたがって得られた結果を表1及び図1にまとめて示す。

#### 【0047】

## 比較例 2

実施例 1 において、アルミン酸ソーダの代わりに濃度 24% 安水 340 mL を用いた以外は、実施例 1 と同様にして酸化アルミニウム担体 F を得た。上記 (1) ~ (3) に記載の方法にしたがって得られた結果を表 1 及び図 1 にまとめて示す。

【0048】

## 比較例 3

実施例 2 において、硫酸アルミニウムの代わりに  $Al_2O_3$  濃度 42 g/L 硝酸アルミニウム水溶液を用い、pH 調整剤に濃度 24% 苛性ソーダを用いた以外は、実施例 2 と同様にして酸化アルミニウム担体 G を得た。上記 (1) ~ (6) に記載の方法にしたがって得られた結果を表 1、表 2 及び図 1 にまとめて示す。表 2 の結果から分かるように、酸化アルミニウム担体 G と比べて、酸化アルミニウム担体 A 及び酸化アルミニウム担体 B の方が、より低温側で CO ガス浄化率 50% を達成しており、触媒活性が高いことが分かる。また、表 2 の貴金属担持酸化アルミニウムの分散性評価結果からも分かるように、酸化アルミニウム担体 G と比べて、酸化アルミニウム担体 A 及び酸化アルミニウム担体 B の方が耐久後における貴金属の分散性が高いことが分かる。

【0049】

## 比較例 4

実施例 2 において、アルミン酸ソーダ、硫酸アルミニウムのそれぞれ代わりとして濃度 24% 安水 300 mL、 $Al_2O_3$  濃度 42 g/L 硝酸アルミニウム水溶液 297 g を 25 mL/min の速度にて連続的に添加して、反応後の pH を 5.0 とした以外は、実施例 2 と同様にして酸化アルミニウム担体 H を得た。上記 (1) ~ (3) に記載の方法にしたがって得られた結果を表 1 及び図 1 にまとめて示す。

【0050】

【表 1】

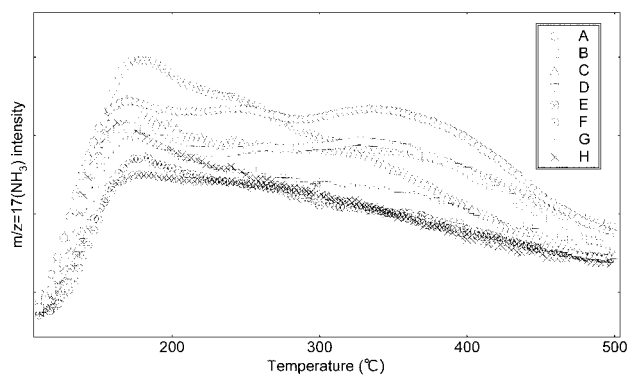
|                 | 硫黄酸化物 ( $SO_3$ )<br>(wt. %) | BET 比表面積<br>( $m^2/g$ ) | 全細孔容積<br>( $cm^3/g$ ) | 平均細孔径<br>(Å) | $NH_3$ -TPD<br>(mmol/g) |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------|-------------------------|
| 実施例 1<br>(担体 A) | 0.73                        | 134                     | 1.44                  | 430          | 0.499                   |
| 実施例 2<br>(担体 B) | 0.85                        | 128                     | 1.21                  | 380          | 0.407                   |
| 実施例 3<br>(担体 C) | 2                           | 186                     | 1.44                  | 310          | 0.417                   |
| 実施例 4<br>(担体 D) | 1                           | 163                     | 1.45                  | 360          | 0.509                   |
| 比較例 1<br>(担体 E) | 0.51                        | 126                     | 0.71                  | 230          | 0.270                   |
| 比較例 2<br>(担体 F) | 2.7                         | 150                     | 0.81                  | 260          | 0.316                   |
| 比較例 3<br>(担体 G) | —                           | 190                     | 0.57                  | 120          | 0.279                   |
| 比較例 4<br>(担体 H) | —                           | 112                     | 1.23                  | 440          | 0.329                   |

【0051】

【表 2】

|                | 耐久前        |         | 耐久後        |         |          |
|----------------|------------|---------|------------|---------|----------|
|                | Pt粒子径 (nm) | 分散度 (%) | Pt粒子径 (nm) | 分散度 (%) | T50 (°C) |
| 実施例 1<br>(担体A) | 6.8        | 16.5    | 39.7       | 2.9     | 181      |
| 実施例 2<br>(担体B) | 12.2       | 9.3     | 38.6       | 2.9     | 187      |
| 比較例 3<br>(担体G) | 9.9        | 11.4    | 193        | 0.6     | 191      |

【図 1】



---

フロントページの続き

| (51)Int.Cl.                    | F I           | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| <b>B 0 1 D 53/86 (2006.01)</b> | B 0 1 D 53/86 | 2 4 5       |
| <b>B 0 1 D 53/94 (2006.01)</b> | B 0 1 D 53/94 | 2 4 5       |

F ターム(参考) 4G076 AA02 AB02 AB08 BA13 BA15 BC07 BC10 BD01 BD02 CA28  
DA01  
4G169 AA01 AA03 AA08 BA01A BA01B BB04A BB04B BC75B BD08A BD08B  
CA02 CA03 CA07 CA14 EC02X EC03X EC03Y EC07X EC08X EC08Y  
EC15X EC15Y FA02 FB09 FB14 FB30 FB78 FC07 FC09