

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5026628号  
(P5026628)

(45) 発行日 平成24年9月12日 (2012. 9. 12)

(24) 登録日 平成24年6月29日 (2012. 6. 29)

(51) Int. Cl.

F I

CO1F 7/02 (2006.01)  
 BO1J 20/08 (2006.01)  
 BO1J 21/04 (2006.01)  
 BO1J 32/00 (2006.01)  
 CO1F 7/44 (2006.01)

CO1F 7/02 Z  
 BO1J 20/08 Z  
 BO1J 21/04 Z  
 BO1J 32/00  
 CO1F 7/44 A

請求項の数 10 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-180245  
 (22) 出願日 平成11年6月25日 (1999. 6. 25)  
 (65) 公開番号 特開2000-44231 (P2000-44231A)  
 (43) 公開日 平成12年2月15日 (2000. 2. 15)  
 審査請求日 平成18年6月22日 (2006. 6. 22)  
 審判番号 不服2010-28080 (P2010-28080/J1)  
 審判請求日 平成22年12月13日 (2010. 12. 13)  
 (31) 優先権主張番号 9808089  
 (32) 優先日 平成10年6月25日 (1998. 6. 25)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 591007826  
 イエフペ エネルジ ヌヴェル  
 I F P E N E R G I E S N O U V E L  
 L E S  
 フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ  
 ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ  
 ワーブレオ 1 エ 4  
 (74) 代理人 100083149  
 弁理士 日比 紀彦  
 (74) 代理人 100060874  
 弁理士 岸本 瑛之助  
 (74) 代理人 100079038  
 弁理士 渡邊 彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規アルミナ、その調製方法および触媒、触媒の担体または吸着剤としてのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属含有量を示す活性アルミナであって、該アルカリ金属がナトリウムであり、 $\text{Na}_2\text{O}$ 含有量が 5 0 0 ~ 5 0 0 0 重量 p p m に含まれ、結晶構造が少なくとも 5 重量% かつ多くとも 6 0 重量% の 相のアルミナを含み、オレフィン類の異性化用の触媒として使用されることを特徴とする活性アルミナ。

【請求項 2】

活性アルミナが水酸化アルミニウムの焼成から生じ、それによって結晶構造が少なくとも 5 重量% のバイヤライト相の三水酸化アルミニウムを含むことを特徴とする、請求項 1 記載の活性アルミナ。

【請求項 3】

$\text{Na}_2\text{O}$ の含有量が、1 0 0 0 ~ 3 6 0 0 p p m に含まれ、結晶構造が 8 ~ 4 0 重量% の相のアルミナを含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の活性アルミナ。

【請求項 4】

$\text{Na}_2\text{O}$ の含有量が、1 2 0 0 ~ 2 9 0 0 p p m に含まれ、結晶構造が 1 2 ~ 3 5 重量% の相のアルミナを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の活性アルミナ。

【請求項 5】

活性アルミナが少なくとも 4 0  $\text{m}^2 / \text{g}$  の比表面積を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の活性アルミナ。

## 【請求項 6】

活性アルミナが少なくとも  $0.15 \text{ ml/g}$  の全細孔容積を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の活性アルミナ。

## 【請求項 7】

400 における 1 - ブテンの炭素鎖の異性化能力が、熱力学的平衡に対して少なくとも 60% であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の活性アルミナ。

## 【請求項 8】

300 における 1 - ブテンの炭素鎖の異性化能力が、熱力学的平衡に対して多くとも 97% であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の活性アルミナ。

## 【請求項 9】

次の工程から成ることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の活性アルミナの調製方法：

1. 下記のことを混合する：

- 水バン土石相の三水酸化アルミニウムの急速な脱水により生じるアルミナ (A)、および

- バイヤライト相の三水酸化アルミニウム (B)、

ここで重量比 A / B は  $100 / 0.1 \sim 100 / 30$  に含まれ、

2. 場合によっては、この混合物を成形し、

3. バイヤライト相の三水酸化アルミニウムの割合が少なくとも 5 重量% になるまで混合物を熟成し、

4. 少なくとも 250 の温度で混合物を焼成する。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の活性アルミナ、または請求項 9 記載の方法から生じる活性アルミナの、オレフィン類の異性化用の触媒としての使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、最適化された酸性度を示す新規な活性アルミナ、その調製方法および触媒、触媒の担体または吸着剤としてのその使用に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

アルミナは、多数の化学反応、特に酸性の操作上の条件を必要とする反応の触媒として使用される。それは、例えばアルコール類の脱水反応またはオレフィン類の炭素鎖の異性化の場合である。そのような反応において、アルミナが活性になるほど、転化率は一層上昇する。従って、上昇した酸性の性質を示すアルミナが必要である。

## 【0003】

アルミナは吸着剤としてもよく使用される。ある場合には、酸性アルミナは有機ハロゲン化物を乾燥させるためにも有用に使用され得る。

## 【0004】

しかしながら、過度に酸性のアルミナは、有害でもあることを示すことがある。なぜなら二次反応が起こるかもしれず、そのため所望の反応について収率が低下するからである。

## 【0005】

アルコール類の脱水反応において、縮合反応および脱水素が起こることがある。有機ハロゲン化物の乾燥の場合、エーテル類が生成する。

## 【0006】

これらの余計な反応は収率を低下させ、その上、アルミナの安定性に対して有害な役割を演じ、かつ寿命を縮めることがある。

## 【0007】

本発明の目的は、上昇しかつ最適化された酸性度を示すアルミナを提案することである。

## 【0008】

10

20

30

40

50

本発明の他の目的は、二次反応を制限するように、上昇しかつ最適化された酸性度を示すアルミナを提案することである。

【0009】

本発明の他の目的は、そのようなアルミナの調製方法を提案することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

これらの目的において、本発明は、 $M_2O$ で表わして、500～8000重量ppmに含まれるアルカリ金属の含有量を示し、結晶構造が少なくとも5重量%の相のアルミナを含む活性アルミナに関する。

【0011】

本発明は、次の工程を実施することから成る、このアルミナの調製方法にも関する：

1．下記のことを混合する：

- 水バン土石(hydrargillite)相の三水酸化アルミニウムの急速な脱水により生じるアルミナ(A)、および

- バイヤライト相の三水酸化アルミニウム(B)、

ここで重量比A/Bは100/0.1～100/30に含まれ、

2．場合によっては、この混合物を成形し、

3．バイヤライト相の三水酸化アルミニウムの割合が少なくとも5重量%になるまで混合物を熟成し、

4．少なくとも250の温度で混合物を焼成する。

【0012】

最後に、本発明は触媒、触媒の担体および/または吸着剤としてのこのアルミナの使用に関する。

【0013】

従って、本発明は第一に、 $M_2O$ で表わして、500～8000重量ppmに含まれるアルカリ金属の含有量を示し、結晶構造が少なくとも5重量%の(エータ)相のアルミナを含むアルミナに関する。

【0014】

従って、本発明によるアルミナは、一方では、アルカリ金属の含有量によって特徴付けられる。アルカリ金属は好ましくはナトリウムである。ナトリウムの場合、 $Na_2O$ の含有量は、好ましくは500～5000重量ppm、より好ましくは1000～3600重量ppm、更に1200～2900重量ppmである。

【0015】

アルカリは一般に酸化物の形で存在する。

【0016】

他方では、本発明によるアルミナは結晶構造によって特徴付けられる：後者は少なくとも5重量%、好ましくは8重量%の相のアルミナを含む。一般にこのアルミナの含有量は、多くとも60重量%である。8～40重量%、更に12～35重量%の範囲に含まれるアルミナの含有量を示す、本発明によるアルミナが特に好ましい。

【0017】

本発明によるアルミナの結晶構造におけるアルミナの補助物質は部分的に(キー)アルミナ、部分的に(ガンマ)アルミナおよび非晶質アルミナから構成される。

【0018】

アルミナはバイヤライト相の三水酸化アルミニウムの焼成から生じる。従って本発明によるアルミナは、結晶構造が少なくとも5重量%のバイヤライト相の三水酸化アルミニウムを含む水酸化アルミニウムの焼成から生じる。好ましくは、この水酸化アルミニウム前駆体は、多くとも60重量%のバイヤライト相の三水酸化アルミニウムを含む。検査はX線回折によって行われる。

【0019】

$M_2O$ で表わされるアルカリ金属の含有量が1200～2900重量ppmに含まれ、か

10

20

30

40

50

つ 1 2 ~ 3 5 重量%の 相のアルミナを含む結晶構造を示すアルミナと同様に、 $M_2O$ で表わされるアルカリ金属の含有量が 1 0 0 0 ~ 3 6 0 0 重量 p p m に含まれ、かつ 8 ~ 4 0 重量%の 相のアルミナを含む結晶構造を示す、本発明によるアルミナが好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明によるアルミナは、一般に少なくとも  $40\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも  $60\text{ m}^2/\text{g}$  の B E T 比表面積を示す。この比表面積は B E T 法によって測定される面積である。

【 0 0 2 1 】

B E T 法によって測定される面積によって、"The Journal of the American Chemical Society", 60, 309 (1938) に述べられている BRUNAUER-EMMETT-TELLER 法を元にして制定された A S T M D 3 6 6 3 - 7 8 規格に従って、窒素の吸着によって決定される比表面積が理解される。

10

【 0 0 2 2 】

本発明によるアルミナは、一般に少なくとも  $0.15\text{ ml/g}$ 、好ましくは少なくとも  $0.25\text{ ml/g}$  の全細孔容積 ( V P T ) を示す。この V P T は次のように測定される。粒子の密度および絶対密度の値を決定する：粒子の密度 ( D g ) および絶対密度 ( D a ) は、それぞれ水銀およびヘリウムによってピクノメトリー (picnometrie) 法によって測定され、V P T は下記の式により示される。

【 0 0 2 3 】

【数 1】

20

$$\frac{1}{D_g} - \frac{1}{D_a}$$

【 0 0 2 4 】

本発明によるアルミナは、1 - ブテンの炭素鎖の異性化の能力によって測定され得る、特に上昇した酸性度を示す。このように、熱力学的平衡に対する、4 0 0 における本発明によるアルミナによる 1 - ブテンの炭素鎖の異性化の能力は、少なくとも 6 0 % である。

30

【 0 0 2 5 】

この酸性度は同様に最適化され、その結果、熱力学的平衡に対する、3 0 0 における本発明によるアルミナによる 1 - ブテンの炭素鎖の異性化の能力は、多くとも 9 7 %、好ましくは多くとも 9 5 %、更に好ましくは多くとも 9 2 % である。

【 0 0 2 6 】

1 - ブテンの炭素鎖の異性化の能力は、次の方法に従って測定される。

【 0 0 2 7 】

粉碎された本発明によるアルミナ  $500\text{ mg}$  ( 粒子のサイズは  $400 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$  に含まれる ) をガラス製の反応器に導入する。この物質をその場で 3 0 0 で 2 時間、3 . 9 リットル / 時の流速を示すヘリウムの掃気下に置く。次いで、反応器の温度をついで経時的に三段階で 3 0 0、3 5 0 次いで 4 0 0 に上昇させる。それぞれの温度の段階で、0 . 2 m l のブテンの容器への 3 回の注入を行ない、系を常に 3 . 9 リットル / 時のヘリウムの掃気下に保つ。出口のガスの分析を気相クロマトグラフィーにより行なう。分析により、生成する 2 - シス - および 2 - トランス - ブテンの量の測定と同様に、未転換の 1 - ブテンの量の測定が可能になる。

40

【 0 0 2 8 】

理論的熱力学的平衡定数  $K_{th}(T)$  の計算および測定の結果により、実質的な平衡定数  $K(T)$  を決定する。

【 0 0 2 9 】

【数 2】

50

$$K_{th}(T) = \frac{[2\text{-シスブテン}] e + [2\text{-トランスブテン}] e}{[1\text{-ブテン}] e + [2\text{-シスブテン}] e + [2\text{-トランスブテン}] e}$$

$$K(T) = \frac{[2\text{-シスブテン}] + [2\text{-トランスブテン}]}{[1\text{-ブテン}] + [2\text{-シスブテン}] + [2\text{-トランスブテン}]}$$

10

## 【0030】

Tは反応器の出口におけるブテンの温度である。他の値は反応器の出口または温度Tについての平衡における濃度（[ ] e）を表わす。異性化量(isomerisant) すなわち異性化率A(T)は次の式で示され得る。

## 【0031】

## 【数3】

$$A(T) = \frac{K(T) \times 100}{K_{th}(T)}$$

20

## 【0032】

本発明によるアルミナの形状を、すべてのタイプの形を用いて示すことができる。好ましくは、本発明によるアルミナは、棒状物の形を用いて示される。この棒状物は、一般に0.7mmより大きく、好ましくは0.7～8mmに含まれ、更に好ましくは1～5mmである。

## 【0033】

本発明は、次の工程を使用することから成る、上記アルミナの調製方法にも関する：

1. 下記のものを混合する：

- 水バン土石相の三水酸化アルミニウムの急速な脱水により生じるアルミナ(A)、および

- バイヤライト相の三水酸化アルミニウム(B)、

ここで重量比A/Bは100/0.1～100/30に含まれ、

2. 場合によっては、この混合物を成形し、

3. バイヤライト相の三水酸化アルミニウムの割合が少なくとも5重量%になるまで混合物を熟成し、

4. 少なくとも250 の温度で混合物を焼成する。

30

40

## 【0034】

アルミナAは、水バン土石相の急速な脱水により生じる、「フラッシュ(flash)」と呼ばれるアルミナである。この急速な脱水は、通常熱ガスの流れによって得られ、装置内のガスの入口温度は、一般に400 から1200 の範囲で変化してもよく、アルミナと熱ガスとの接触時間は、一般に1秒の一部分と4～5秒との間に含まれる；そのようなアルミナAの調製方法は、特にフランス特許FR-A-1 108 011に述べられている。

## 【0035】

バイヤライトB相の三水酸化アルミニウムは、バイヤライトのゲルであってもよく、後者をバイヤライトの種の沈殿、次いで熟成による結晶化によって得ることができる。

## 【0036】

50

アルカリは一般に、使用される原料中、特にアルミナ A 中に存在する。その割合はアルミナ A の洗浄により調節され得る。

【 0 0 3 7 】

これら 2 つの化合物は、A / B の重量割合 1 0 0 / 0 . 1 ~ 1 0 0 / 3 0 、好ましくは 1 0 0 / 0 . 5 ~ 1 0 0 / 2 0 で混合される。

【 0 0 3 8 】

この混合物に成形用添加剤または発泡剤を添加することが可能である。

【 0 0 3 9 】

次いでこの混合物を、場合によっては、当業者に公知のあらゆる技術、特に押出し、造粒、ペレット化、固化および油滴(oil-drop)成形により成形される。好ましくは、成形は、  
10  
回転技術による造粒により行われる。回転技術として、装置において、造粒すべき物質を接触させて回転させることによりアグロメレーションが行われるあらゆる装置を意味する。この型の装置として、回転式顆粒状触媒製造装置または回転ドラムが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

次いで、この化合物の混合物は、場合によっては成形されるが、少なくとも 5 重量%、好ましくは少なくとも 8 % のパイヤライト相の三水酸化アルミニウムの割合を示す混合物を得るように熟成される。一般にこの比は多くとも 6 0 % である。好ましい変法によれば、この比は 8 ~ 4 0 % に含まれる。熟成は混合物の水熱処理である。温度は一般に、3 0 ~ 1 5 0 に含まれる。熟成を加圧下で行なうことができる。パイヤライトの比の検査は X 線回折により行われる。  
20

【 0 0 4 1 】

次いで、熟成された混合物は、少なくとも 2 5 0 、好ましくは 2 7 5 ~ 5 5 0 の温度で焼成される。

【 0 0 4 2 】

最後に、本発明は、特に次の反応における触媒または触媒の担体としての上記アルミナの使用に関する：アルコールの脱水、オレフィン類の炭素鎖の異性化。

【 0 0 4 3 】

本発明は、有機ハロゲン化合物、例えばハロゲン化アルキルおよび / またはハロゲン化アールの乾燥剤としての上記アルミナの使用にも関する。

【 0 0 4 4 】

【発明の実施の形態】

次の実施例は本発明を例証するが、その範囲を制限しない。

【 0 0 4 5 】

実施例

アルミナ類の調製

アルミナ 1 を、三水酸化アルミニウム水バン土石相の急速な脱水により生じるアルミナ A の粒状化により得た。

【 0 0 4 6 】

ゲリッケ(Gericke) 混合器、三水酸化アルミニウム水バン土石相の急速な脱水により生じるアルミナ A および三水酸化アルミニウムパイヤライト B のゲルを用いて、表 1 に示されるような重量比 A / B での混合により、他のすべてのアルミナを得た。次いで混合物を水と共に細粒にし、2 ~ 5 mm に含まれる粒度の棒状物を得た。  
40

【 0 0 4 7 】

次いで、所望の三水酸化アルミニウムパイヤライトの比を得るまで、棒状物を 1 0 0 で熟成し、X 線回折により検査を行なった。

【 0 0 4 8 】

最後に、熟成した棒状物を 4 5 0 で焼成した。

【 0 0 4 9 】

アルミナ 2 の場合、粒状化の前に最終生成物について  $\text{Na}_2\text{O}$  が 8 5 5 0 p p m に達するように、ソーダ(カ性ソーダ)を用いてアルミナ A をドーブした。  
50

## 【 0 0 5 0 】

アルミナ 4 ~ 8 を、ソーダの異なる含有量を示す、三水酸化アルミニウム水バン土石相の急速な脱水により生じるアルミナ A 1 および A 2 の 2 つの粉末の混合により、毎回調節する比で得た（ここで A は A 1 + A 2 の合計である）。

## 【 0 0 5 1 】

原料 A と B との間の重量比を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 2 】

アルミナ類の異性化率

異性化の操作条件は先に定義した通りである。表 1 の結果は、4 0 0 で確実に行われる 3 回の試験の平均である。

## 【 0 0 5 3 】

## 【表 1】

アルミナ	A/B	%相 $\eta$	Na <sub>2</sub> O含有量 (重量ppm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	異性化率 (%)	
					400°C	300°C
比較1	100/0	4	3640	328	31	3
比較2	100/1	12	8550	346	8	0.5
3	100/0.8	12	3640	348	50	9.5
4	100/3	21	2760	352	82	34
5	100/1	14	2425	341	76	28
6	100/1	13	1350	202	70	21
7	100/1	15	860	192	81	18
8	100/3	22	2290	352	92	55
9	100/1	15	3300	356	68	14
10	100/5	28	3570	332	86	41

## 【0054】

本発明によるナトリウムの割合と 相の割合とを同時に示すアルミナは、これら2つの条件のうちの1つのみを満たすアルミナに比して、高い異性化レベルに達することが認められた。

## 【0055】

アルコール類の脱水におけるアルミナ類の収率および選択性  
アルミナを0.8～1mmに粉碎する。

## 【 0 0 5 6 】

粉碎アルミナ 0 . 4 g を 4 0 0 で 2 時間予備処理した。実験温度に復帰後、アルミナは、3 0 で維持されたイソプロパノール浴を通過した、窒素から成る流体の注入を連続して 1 2 回受けた。その流量は 4 リットル / 時であった。

## 【 0 0 5 7 】

各注入当たりの流れは気相クロマトグラフィーによって分析された；表 2 中に表示されるデータは、1 2 回目の注入後に行われる測定に相当した。脱水の原理的な反応生成物はプロピレンであった。二次反応はジイソプロピルエーテルを生じる縮合およびアセトンを生じる脱水素であった。

## 【 0 0 5 8 】

表 2 はイソプロパノールの転化率の結果を示す。

## 【 0 0 5 9 】

## 【表 2】

アルミナ	イソプロパノールの転化率 (%)			
	T=200℃	T=225℃	T=250℃	T=275℃
比較1		8	18	36
4		28	62	97
8	19	33	70	99

## 【 0 0 6 0 】

本発明によるアルミナ類が転化率において優れた結果を示すことが観測される。

## 【 0 0 6 1 】

プロピレンの選択性に関して、転化率が 3 5 % を超えるとき、選択性は 8 0 % を超え、転化率が 7 0 % であるとき、選択性は 9 8 % である。従って、本発明によるアルミナ類は、上昇した転化率を示し、選択性においても同様に優れた結果を示す。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 7 C	5/25 (2006.01)	C 0 7 C 5/25
C 0 7 C	11/06 (2006.01)	C 0 7 C 11/06

(72)発明者 クリストフ ネデ  
 フランス国 サランドル リュ モーリス フルニエ 8

(72)発明者 ジャン リュック ル ローレ  
 フランス国 サランドル アヴニユー デュ パルク 5

(72)発明者 ベルナール タクシル  
 フランス国 ヴィフ アレ プレ ガーンビュ 1 6

## 合議体

審判長 真々田 忠博  
 審判官 國方 恭子  
 審判官 斉藤 信人

(56)参考文献 特開平 0 7 - 1 3 3 1 0 9 ( J P , A )  
 特開平 1 0 - 4 5 4 1 2 ( J P , A )  
 特開昭 5 1 - 1 4 6 3 9 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07F 7/00-7/76  
 B01J 21/00-38/74, B01D 53/86-53/96  
 C07C 5/25, C07C11/06