

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6581999号
(P6581999)

(45) 発行日 令和1年9月25日 (2019.9.25)

(24) 登録日 令和1年9月6日 (2019.9.6)

(51) Int. Cl.

F I

CO1F 7/02 (2006.01)
 BO1J 20/08 (2006.01)
 BO1J 20/28 (2006.01)
 BO1J 20/30 (2006.01)

CO1F 7/02 A
 BO1J 20/08 A
 BO1J 20/28 Z
 BO1J 20/30

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2016-572456 (P2016-572456)
 (86) (22) 出願日 平成27年6月9日 (2015.6.9)
 (65) 公表番号 特表2017-524633 (P2017-524633A)
 (43) 公表日 平成29年8月31日 (2017.8.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/062824
 (87) 国際公開番号 W02015/189198
 (87) 国際公開日 平成27年12月17日 (2015.12.17)
 審査請求日 平成30年6月1日 (2018.6.1)
 (31) 優先権主張番号 1455411
 (32) 優先日 平成26年6月13日 (2014.6.13)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 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 100106091
 弁理士 松村 直都
 (74) 代理人 100079038
 弁理士 渡邊 彰
 (74) 代理人 100060874
 弁理士 岸本 瑛之助

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性の、最適化した細孔分布を有するアルミナおよびその調製方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナの調製方法であって、少なくとも以下の工程：

a) 硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムおよび硝酸アルミニウムから選択されるアルミニウムの酸性の前駆体を水中に、20～90 の範囲内の温度、0.5～5の範囲内のpHで、2～60分の範囲内の期間にわたって溶解させる工程；

b) 工程a)において得られた懸濁液に、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも1種の塩基性前駆体を、20～90 範囲内の温度および7～10の範囲内のpHで、5～30分の範囲内の期間にわたって加えることによってpHを調節する工程；

c) 工程b)の終わりに得られた懸濁液を共沈させる工程であって、該工程は、該懸濁液に、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも1種の塩基性の前駆体および硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸、塩酸および硝酸から選択される少なくとも1種の酸性の前駆体を加えることによってなされ、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方はアルミニウムを含み、酸性および塩基性の前駆体の相対的な流量は、反応媒体中で7～10の範囲内のpHを得るように選択され、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体（単数種または複数種）の流量は、懸濁液中のアルミナの最終濃度：10～38g/Lを得るように調節される、工程；

10

20

d) 共沈工程 c) の終わりに得られた懸濁液をろ過してアルミナゲルを得る工程；
 e) 工程 d) において得られた前記アルミナゲルを乾燥させて粉末を得る工程；
 f) 工程 e) の終わりに得られた粉末を形付けして未加工材料を得る工程；
 g) 工程 f) の終わりに得られた未加工材料を、500～1000 の範囲内の温度で、60体積%までの水を含有する空気の流れの存在下または非存在下に熱処理する工程を含む、方法。

【請求項 2】

工程 c) において得られたアルミナゲルの懸濁液中のアルミナの濃度は、13～35 g/L の範囲内である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 c) において得られたアルミナゲルの懸濁液中のアルミナの濃度は、15～33 g/L の範囲内である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

酸性の前駆体は、硫酸アルミニウムである、請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

塩基性の前駆体は、アルミン酸ナトリウムである、請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 6】

工程 a)、b)、c) において、水性反応媒体は水であり、前記工程は、攪拌しながら、有機添加剤の非存在下に行われる、請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

工程 a) の酸性の前駆体は、工程 c) の終わりに形成されるアルミナの全重量の 0.5～4% に相当する量で導入される、請求項 1～6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

前記無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナは、二頂性の細孔構造を有するアルミナであって、

- ・ 比表面積 S_{BET} が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 超であり、
- ・ 水銀圧入ポロシメトリによって体積決定される中央メソ細孔径が 18 nm 以上であり、
- ・ 水銀圧入ポロシメトリによって体積決定される中央マクロ細孔径が $100 \sim 1200 \text{ nm}$ (上限値および下限値を含む) の範囲内であり、
- ・ 水銀圧入ポロシメトリによって測定されるメソ細孔容積が $0.7 \text{ mL} / \text{g}$ 以上であり、
- ・ 水銀ポロシメトリによって測定される全細孔容積が $0.8 \text{ mL} / \text{g}$ 以上である、

アルミナである、
 請求項 1～7 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 9】

前記無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナは、水銀圧入ポロシメトリによって体積決定される中央メソ細孔径が $18 \sim 25 \text{ nm}$ (上限値および下限値を含む) の範囲内である、アルミナである、
 請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナは、水銀圧入ポロシメトリによって体積決定される中央メソ細孔径が $19 \sim 23 \text{ nm}$ (上限値および下限値を含む) の範囲内である、アルミナである、
 請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナは、マクロ細孔容積が全細孔容積の $10 \sim 35\%$ の範囲内である、アルミナである、

10

20

30

40

50

請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 12】

前記無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナは、ミクロ細孔を有しない、請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のアルミナゲルから出発する、形付けされる無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナの調製であって、前記アルミナゲルは、アルミナの酸性前駆体を溶解させる工程と、塩基性前駆体を加えることによって懸濁液の pH を調節する工程と、酸性前駆体および塩基性前駆体を共沈させる工程とを含む方法によって得られ、前記 2 種の前駆体の少なくとも一方がアルミナを含有する、ものに関する。

10

【0002】

特に、本発明は、無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナであって、特定の細孔分布を有する、特に、18 nm 以上の平均細孔サイズに関連するメソ細孔容積が増加し、マクロ細孔容積が増加した、ものに関する。

【0003】

その興味深い特性のために、特に、細孔分布に関する特性のために、本発明のアルミナは、全ての精製方法における触媒のための担体並びに吸着剤として用いられてよい。

20

【背景技術】

【0004】

多くの特許に、アルミナの調製が記載されている。共沈によるアルミナゲルの調製方法が従来技術において知られている。それ故に、特許文献 1 には、例えば、アルミナの調製方法であって、マクロ細孔が存在せず、全細孔容積の 5 % 未満が 35 nm 超の径を有する細孔によって構成され、高い細孔容積が 0.8 mL / g 超であり、2 つの頂部が 1 ~ 20 nm によって分離される二頂性細孔分布によって特徴付けられ、第 1 の細孔頂部は、平均細孔径より大きい、方法が記載されている。

【0005】

この点について、記載された様式は、十分に制御された温度、pH および流量の条件下でのアルミナ前駆体の沈殿の 2 工程を用いる。第 1 の工程は、25 ~ 60 の範囲内の温度、3 ~ 10 の範囲内の pH で操作される。懸濁液は、次いで、50 ~ 90 の範囲内の温度に加熱される。反応剤が再度、懸濁液に加えられ、これは、次いで、洗浄され、乾燥させられ、形付けされ、焼成され、これにより、触媒担体が形成される。

30

【0006】

特許出願である特許文献 2 にも、異なる細孔特徴を有する担体と混合された 2 種の触媒であって、第 1 の触媒の細孔容積の過半数は、20 nm 超の径を有する細孔であり、細孔容積の 10 ~ 30 % が、200 nm 超の径を有する細孔に含まれ、全細孔容積は、0.55 mL / g 超であり、第 2 の触媒の細孔容積の 75 % 超は、10 ~ 120 nm の範囲内の径を有する細孔に含まれ、2 % 未満が、400 nm 超の径を有する細孔に含まれる、触媒が記載されている。

40

【0007】

これらの触媒の調製のために記載された調製方法は、硫酸アルミニウムとアルミン酸ナトリウムとの共沈の工程を採用し、得られたゲルは、次いで、乾燥させられ、押し出され、焼成される。共沈の間にまたはその後にシリカを加えることが可能である。

【0008】

反応器において、水の存在下に 60 ~ 75 の温度で、塩基 (NaAlO₂、水酸化アルミニウムまたは NaOH) および酸 (AlSO₄ または AlNO₃) が、攪拌しながら、7 ~ 9.9 の範囲内の pH で加えられる。混合物は、30 分 ~ 1 時間 30 分の範囲内の期間にわたって成熟させられる。混合物は、次いで、混合、押出、空気中の乾燥 (200

50

）および熱処理の工程を経る。形付けを調節することは、担体の特徴が得られ得ることを意味する。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、従来技術に記載された調製の実施形態は、大きなサイズを有するメソ細孔に目標をおく、二頂性の、マクロ細孔性かつメソ細孔性の細孔分布を得るために用いられ得ない。さらに、多孔度における増大は、しばしば、比表面積および機械的強度に損害を与える。

【 0 0 1 0 】

驚くべきことに、本出願人は、特定のアルミナゲルの調製方法であって、アルミニウムの酸性前駆体を溶解させる工程と、塩基性前駆体を用いて pH を調節する工程と、少なくとも 1 種の酸性前駆体と少なくとも 1 種の塩基性前駆体とを共沈させ、2 種の前駆体の少なくとも一方がアルミニウムを含む工程とを採用する、方法が、結果として、メソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナであって、全細孔容積が大きく、中央メソ細孔径が高く、大きな径のメソ細孔の割合が高く、比表面積および機械強度が、多孔度の増加に拘わらず維持される、ものをもたらすことを発見した。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 6 5 8 9 9 0 8 号明細書

【 特許文献 2 】 国際公開第 2 0 0 4 / 0 5 2 5 3 4 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

（ 発明の局面 ）

一つの局面において、本発明は、アルミナであって、二頂性の細孔分布：メソ細孔性およびマクロ細孔性を有し、メソ細孔容積が大きく、全細孔容積が大きいと共に、中央メソ細孔径が 1 8 n m 以上であり、中央マクロ細孔径が、1 0 0 ~ 1 2 0 0 n m（上限値および下限値を含む）の範囲内である、ものを提供する。

【 0 0 1 3 】

さらなる局面において、本発明は、前記アルミナの調製方法であって、少なくとも以下の工程：

- a) アルミニウムの酸性前駆体を溶解させる工程；
- b) 塩基性前駆体を用いて pH を調節する工程；
- c) 酸性前駆体および塩基性前駆体を共沈させる工程であって、2 種の前駆体の少なくとも一方はアルミニウムを含有する、工程；
- d) ろ過の工程；
- e) 乾燥工程；
- f) 形付け工程；
- g) 熱処理工程

を含む、方法に関連する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

（ 発明の説明 ）

（ 発明の概要 ）

本発明は、無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナの調製方法であって、少なくとも以下の工程：

- a) 硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムおよび硝酸アルミニウムから選択されるアルミニウムの酸性前駆体を水中に、2 0 ~ 9 0 の範囲内の温度、0 . 5 ~ 5 の範囲内の pH で、2 ~ 6 0 分の範囲内の期間にわたって溶解させる工程；
- b) 工程 a) において得られた懸濁液に、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム

、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも１種の塩基性前駆体を、 $20 \sim 90$ の範囲内の温度、 $7 \sim 10$ の範囲内の pH で、 $5 \sim 30$ 分の範囲内の期間にわたって加えることによって pH を調節する工程；

c) 工程 b) の終わりに得られた懸濁液を共沈させる工程であって、該工程は、該懸濁液に、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも１種の塩基性前駆体および硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸、塩酸および硝酸から選択される少なくとも１種の酸性前駆体を加えることによってなされ、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方はアルミニウムを含み、酸性および塩基性の前駆体の相対的流量は、反応媒体中で $7 \sim 10$ の範囲内の pH を得るように選択され、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体（単数種または複数種）の流量は、 $10 \sim 38 \text{ g/L}$ の範囲内の懸濁液中のアルミナの最終濃度を得るように調節される、工程；

d) 共沈工程 c) の終わりに得られた懸濁液をろ過してアルミナゲルを得る工程；

e) 工程 d) において得られた前記アルミナゲルを乾燥させて粉末を得る工程；

f) 工程 e) の終わりに得られた粉末を形付けして未加工材料を得る工程；

g) 工程 f) の終わりに得られた未加工材料を、 $500 \sim 1000$ の範囲内の温度で、 60 体積％までの水を含有する空気の流れの存在下または非存在下に熱処理する工程を含む、方法に関する。

【0015】

工程 c) において得られたアルミナゲルの懸濁液中のアルミナの濃度は、有利には $13 \sim 35 \text{ g/L}$ の範囲内、好ましくは $15 \sim 33 \text{ g/L}$ の範囲内である。

【0016】

好ましくは、酸性前駆体は硫酸アルミニウムである。

【0017】

好ましくは、塩基性前駆体はアルミン酸ナトリウムである。

【0018】

好ましくは、工程 a)、b)、c) において、水性反応媒体は水であり、前記工程は、攪拌しながら、有機添加剤の非存在下に操作される。

【0019】

好ましくは、工程 a) の酸性前駆体は、工程 c) の終わりに形成されるアルミナの全重量の $0.5 \sim 4$ 重量％に相当する量で導入される。

【0020】

本発明はまた、無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性の、二頂性の細孔構造を有するアルミナであって、

- ・ 比表面積 S_{BET} が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 超であり；
- ・ 水銀圧入ポロシメトリによって体積測定されることによる中央メソ細孔径が 18 nm 以上であり；
- ・ 水銀圧入ポロシメトリによって体積決定されることによる中央マクロ細孔径が $100 \sim 1200 \text{ nm}$ （上限値および下限値を含む）であり；
- ・ 水銀圧入ポロシメトリによって測定されるメソ細孔容積が 0.7 mL/g 以上であり；および
- ・ 水銀ポロシメトリによって測定されることによる全細孔容積が 0.8 mL/g 以上である

ものに関する。

【0021】

好ましくは、アルミナの、水銀圧入ポロシメトリによって体積決定されることによる中央メソ細孔径は、 $18 \sim 25 \text{ nm}$ （上限値および下限値を含む）の範囲内である。

【0022】

好ましくは、アルミナの、水銀圧入ポロシメトリによって体積決定されることによる中央メソ細孔径は、 $19 \sim 23 \text{ nm}$ （上限値および下限値を含む）である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

好ましくは、マクロ細孔容積は、全細孔容積の 1 0 ~ 3 5 % の範囲内である。

【 0 0 2 4 】

有利には、無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナは、ミクロ細孔を有しない。

【 0 0 2 5 】

最後に、本発明は、無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナであって、本発明による調製方法によって得られ得る、ものに関する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 6 】

(発明の詳細な説明)

(用語および特徴付け技術)

本明細書の残り全体を通して、分散性は、固体またはポリプロピレン管において 3 6 0 0 G で 3 分 にわたって遠心分離することによって分散され得ないコロイド状に分散したアルミナゲルの重量として定義される。

【 0 0 2 7 】

本発明のアルミナはまた、特定の細孔分布を有し、マクロ細孔容積およびメソ細孔容積は、水銀圧入によって測定され、ミクロ細孔容積は、窒素吸着によって測定される。

【 0 0 2 8 】

用語「マクロ細孔」は、5 0 n m 超の開口を有する細孔を意味する。

【 0 0 2 9 】

用語「メソ細孔」は、2 ~ 5 0 n m (上限値および下限値を含む) の範囲内の開口を有する細孔を意味する。

【 0 0 3 0 】

用語「ミクロ細孔」は、2 n m 未満の開口を有する細孔を意味する。

【 0 0 3 1 】

本発明の以下の開示において、用語「比表面積」は、定期刊行の「The Journal of American Society」, 60, 309, (1938)に記載されたBRUNAUER-EMMETT-TELLER法に基づくASTM D 3663-78による窒素吸着によって決定されるBET比表面積を意味する。

【 0 0 3 2 】

本発明の以下の開示において、アルミナについての用語「全細孔容積」は、4 8 4 d y n e / c m の表面張力および1 4 0 ° の接触角を用いる、4 0 0 0 b a r の最大圧力での規格ASTM D4284-83に従う水銀圧入ポロシメトリによって測定される容積を意味する。著書「Techniques de l'ingenieur, traite analyse et caracterisation」[Engineering Techniques: analysis and characterization (工学技術：分析および特徴付け)] (P 105 0-5, authors: Jean Charpin and Bernard Rasneur)における推奨に従って、濡れ角は、1 4 0 ° に等しいとみなされた。

【 0 0 3 3 】

より良好な精密性を得るために、本明細書の下記において与えられる全細孔容積 (m L / g) の値は、サンプルについて測定される全水銀容積 (水銀圧入ポロシメトリによって測定される全細孔容積) (m L / g) についての値に相当し、これは、3 0 p s i (約 0 . 2 M P a) に相当する圧力についての同一のサンプルについて測定される水銀容積 (m L / g) の値より少ない。

【 0 0 3 4 】

マクロ細孔およびメソ細孔の容積は、4 8 4 d y n e / c m の表面張力および1 4 0 ° の接触角を用いる、4 0 0 0 b a r の最大圧力における規格ASTM D 4284-83に従う水銀圧入ポロシメトリによって測定される。

【 0 0 3 5 】

水銀が粒子間空隙の全てを満たす始点となる値は、0 . 2 M P a に固定され、それは、これを超えると、水銀は、アルミナの細孔中を貫通することが仮定される。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

アルミナのマクロ細孔容積は、 $0.2 \sim 30 \text{ MPa}$ の範囲内の圧力で導入された水銀の累積容積であるとして定義され、 50 nm 超の見かけの径を有する細孔に含まれる容積に相当する。

【 0 0 3 7 】

水銀圧入ポロシメトリによって決定されるアルミナのメソ細孔容積は、 $30 \sim 400 \text{ MPa}$ の範囲内の圧力で導入された水銀の累積容積であるとして定義され、 $2 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲内の見かけの径を有する細孔中に含まれる容積に相当する。

【 0 0 3 8 】

ミクロ細孔の容積は、窒素ポロシメトリによって測定される。ミクロ多孔度の定量分析は、「t」検定法 (Lippens-De Boer method, 1965) を用いて行われ、これは、著作「Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications」(F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, Academic Press, 1999) において記載されているように出発吸着等温線の変換に相当する。

10

【 0 0 3 9 】

中央メソ細孔径 ($D_{p_{meso}} (\text{nm})$) も、この径より小さいサイズを有する細孔の全てが全メソ細孔容積の 50% を構成する径であるとして定義され、水銀圧入ポロシメトリによって測定される。

【 0 0 4 0 】

中央マクロ細孔径 ($D_{p_{macro}} (\text{nm})$) も、この径より小さいサイズを有する細孔の全てが全マクロ細孔容積の 50% を構成する径であるとして定義され、水銀圧入ポロシメトリによって測定される。

20

【 0 0 4 1 】

窒素吸着によって測定される細孔分布は、Barrett-Joyner-Halenda (B J H) モデルを用いて決定される。B J H モデルの窒素吸着 - 脱着の等温線は、定期刊行の「The Journal of American Society」(73, 373, (1951), E.P.Barrett, L.G.JoynerおよびP.P.Halendaによる) に記載されている。

【 0 0 4 2 】

(本発明のアルミナを調製する方法)

本発明のアルミナは、特定のアルミナゲルのろ過、乾燥、形付けおよび焼成によって得られる。前記アルミナゲルの調製は、連続的な3工程: a) アルミナの酸性前駆体を溶解させる工程、b) 塩基性前駆体を用いて懸濁液のpHを調節する工程、およびc) 少なくとも1種の酸性前駆体および少なくとも1種の塩基性前駆体を共沈させる工程であって、2種の前駆体の少なくとも一方はアルミニウムを含有する、工程を含む。アルミナゲルの合成方法の終わりに、すなわち、工程c)の終わりに、懸濁液中の最終的なアルミナ濃度は、 $10 \sim 38 \text{ g/L}$ の範囲内でなければならないが、好ましくは $13 \sim 35 \text{ g/L}$ の範囲内、より好ましくは $15 \sim 33 \text{ g/L}$ の範囲内である。

30

【 0 0 4 3 】

(a) 溶解工程)

工程a)は、アルミニウムの酸性前駆体を水中に溶解させる工程であり、 $20 \sim 80$ の範囲内、好ましくは $20 \sim 75$ の範囲内、より好ましくは $30 \sim 70$ の範囲内の温度で行われる。アルミニウムの酸性前駆体は、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムおよび硝酸アルミニウムから選択され、好ましくは硫酸アルミニウムである。得られた懸濁液のpHは、 $0.5 \sim 5$ の範囲内、好ましくは $1 \sim 4$ の範囲内、より好ましくは $1.5 \sim 3.5$ の範囲内である。この工程は、有利には、最終アルミナに対する、導入されるアルミナの量; $0.5 \sim 4$ 重量%の範囲内、好ましくは $1 \sim 3$ 重量%の範囲内、大いに好ましくは $1.5 \sim 2.5$ 重量%の範囲内に寄与する。懸濁液は、 $2 \sim 60$ 分の範囲内、好ましくは $5 \sim 30$ 分の範囲内の期間にわたって攪拌される。

40

【 0 0 4 4 】

(b) pH調節工程)

50

pHを調節する工程b)は、工程a)において得られた懸濁液に、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも1種の塩基性前駆体を加えることからなる。

【0045】

好ましくは、塩基性前駆体は、アルミン酸ナトリウムおよびアルミン酸カリウムから選択されるアルミナの前駆体である。大いに好ましくは、塩基性前駆体は、アルミン酸ナトリウムである。

【0046】

工程b)が行われる際の温度は、20～90の範囲内、好ましくは20～80の範囲内、より好ましくは30～70の範囲内であり、その際のpHは、7～10の範囲内、好ましくは8～10の範囲内、より好ましくは8.5～10の範囲内、大いに好ましくは8.7～9.9の範囲内である。pH調節工程b)の継続期間は、5～30分の範囲内、好ましくは8～25分の範囲内、大いに好ましくは10～20分の範囲内である。

【0047】

(c)共沈工程(第2の沈殿)

工程c)は、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される少なくとも1種の塩基性前駆体を、水性反応媒体中で、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸、塩酸および硝酸から選択される少なくとも1種の酸性の前駆体と接触させることによって沈殿させる工程であり、塩基性または酸性の前駆体の少なくとも一方はアルミニウムを含み、前記前駆体は、工程a)およびb)において導入された前駆体と同一であるかまたは同一でないように選択される。酸性および塩基性の前駆体の相対的な流量は、反応媒体についてのpH:7～10を得るように選択され、アルミニウムを含有する酸性および塩基性の前駆体の流量は、懸濁液中の最終アルミナ濃度:10～38g/L、好ましくは13～35g/L、より好ましくは15～33g/Lを得るように調節される。

【0048】

好ましくは、共沈工程が行われる際の温度は、20～90の範囲内、より好ましくは30～70の範囲内である。

【0049】

沈殿工程c)が行われる際のpHは、7～10の範囲内、好ましくは8～10の範囲内、より好ましくは8.5～10の範囲内、大いに好ましくは8.7～9.9の範囲内である。

【0050】

共沈工程c)は、1～60分の範囲内、好ましくは5～45分の範囲内の期間にわたって行われる。

【0051】

好ましくは、前記工程a)、b)およびc)は、有機添加剤の非存在下に行われる。

【0052】

好ましくは、アルミナゲルの合成(工程a)、b)およびc))は、攪拌しながら操作される。

【0053】

工程a)、b)およびc)において、塩基性および酸性の前駆体の流量は、それらがアルミニウムを含有するか否かに拘わらず、各工程において得られるべきpHに応じて決定される。塩基/酸の重量比は、特に、酸による塩基の中和のグラフにより設定される。このタイプのグラフは、当業者によって容易に得られ得る。

【0054】

(d)ろ過工程)

好ましくは、本発明のアルミナの調製方法は、工程c)の終わりに得られた懸濁液のろ過工程も含む。

【0055】

10

20

30

40

50

前記ろ過工程は、当業者に知られている方法を用いて行われる。

【0056】

前記ろ過工程の後に、有利には、少なくとも1回の洗浄工程が行われ、この洗浄工程は、水溶液により、好ましくは水により行われ、好ましくは、1～3回の洗浄工程が、ろ過される沈殿物の量に等しい量の水により行われる。

【0057】

(e) 乾燥工程)

本発明によると、沈殿工程c)およびその後のろ過工程d)の終わりに得られたアルミナゲルは、乾燥工程e)において乾燥させられて、粉末が得られ、前記乾燥工程は、有利には、120 以上の温度で乾燥させることによりまたは噴霧乾燥させることによりまたは

10

【0058】

120 以上の温度で乾燥させることによって前記乾燥工程e)が行われる場合、前記乾燥工程e)は、有利には、密封換気オーブン(sealed and ventilated oven)において行われてよい。好ましくは、前記乾燥工程が操作される際の温度は、120～300 の範囲内、大いに好ましくは150～250 の範囲内である。

【0059】

噴霧乾燥によって前記乾燥工程e)が行われる場合、第2の沈殿工程の終わりに得られたケーキ状物は、ろ過工程の後に、懸濁液とされる。前記懸濁液は、次いで、縦筒状室において、高温空気の流れと接触して微細な滴体に霧化させられて、当業者に周知である原理に従って水が蒸発させられる。得られた粉末は、熱の流れによってサイクロンまたはスリープフィルタに飛沫同伴させられ、これらは、粉末から空気を分離することになる。

20

【0060】

好ましくは、噴霧乾燥によって前記乾燥工程e)が行われる場合、噴霧乾燥は、刊行物 Advanced Powder Technology, 22, 1-19, 2011に記載されたAsep Bayu Dani Nandiyanto、Kikuo Okuyamaによる操作手順に従って行われる。

【0061】

(f) 形付け工程)

本発明によると、乾燥工程e)の終わりに得られた粉末は、工程f)において形付けされて、未加工材料が得られる。

30

【0062】

用語「未加工材料(green material)」は、熱処理工程を未だ経ていない形付けされた材料を意味する。

【0063】

好ましくは、前記形付け工程f)は、混合-押出、顆粒造粒(granulation)、油滴技術またはペレット造粒(pelletization)によって行われる。

【0064】

大いに好ましくは、前記形付け工程f)は、混合-押出によって行われる。

【0065】

形付けは、有利には、0～4%の範囲内、好ましくは0.5～1.5%の範囲内の含有率(全含有率(乾燥アルミナに対して表される))の酸を用いて行われ、中和の程度は、0～200%の範囲内、好ましくは0～40%の範囲内である。酸性および塩基性の強熱減量は、有利には、60～70%の範囲内である。

40

【0066】

(g) 熱処理工程)

本発明によると、形付け工程f)の終わりに得られた未加工材料は、次いで、500～1000 の範囲内の温度で、有利には2～10時間の範囲内の期間にわたって、60体積%までの水を含有する空気の流れの存在下または非存在下に熱処理する工程g)を経る。

【0067】

50

好ましくは、前記熱処理は、水を含有する空気の流れの存在下に行われる。

【0068】

好ましくは、前記熱処理工程 g) が操作される際の温度は、540～850 の範囲内である。

【0069】

好ましくは、前記熱処理工程 g) は、2～10時間の範囲内の期間にわたって操作される。

【0070】

前記熱処理工程 g) は、ペーマイトを最終アルミナに変換するために用いられ得る。

【0071】

熱処理工程に先だって、乾燥工程がなされてよく、この乾燥工程は、50～120 の範囲内の温度で、当業者によく知られているあらゆる技術を用いてなされる。

【0072】

(得られた無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナの特徴)

得られたアルミナの細孔分布は、484 dyne/cmの表面張力および140°の接触角を用いる、4000 barの最大圧力での規格ASTM D 4284-83に従う水銀圧入ポロシメトリによって特徴付けられた。

【0073】

ミクロ細孔が存在しないことは、窒素ポロシメトリによって確認された。

【0074】

本発明の調製方法は、無定形のメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナであって、水銀圧入ポロシメトリによって、容積による細孔分布のグラフから決定される、中央メソ細孔径が大きい、ものを得るために用いられ得る。

【0075】

本発明のアルミナの、水銀圧入ポロシメトリによって測定されるような全細孔容積 (total pore volume: TPV) は、有利には、少なくとも0.80 mL/g、好ましくは少なくとも0.90 mL/g、大いに好ましくは少なくとも0.95 mL/gである。

【0076】

本発明のアルミナのマクロ細孔容積 (V_{50nm}) は、有利には、全細孔容積の10～35%の範囲内、好ましくは全細孔容積の15～30%の範囲内である。マクロ細孔容積 (V_{50nm}) は、50 nm超の径を有する細孔の容積として定義され、水銀圧入ポロシメトリによって測定される。大いに好ましい実施形態において、マクロ細孔容積は、全細孔容積の20～30%の範囲内を示す。

【0077】

本発明のアルミナのメソ細孔容積、すなわち、2～50 nm (上限値および下限値を含む) の範囲内の径を有する細孔に含まれる容積は、有利には少なくとも0.70 mL/g、好ましくは少なくとも0.75 mL/gである。メソ細孔容積は、水銀圧入ポロシメトリによって測定される。

【0078】

中央メソ細孔径 (ここでは、 D_{pmeso} と称する) は、有利には18～25 nm (上限値および下限値を含む) の範囲内、好ましくは19～23 nm (上限値および下限値を含む) の範囲内、大いに好ましくは20～23 nm (上限値および下限値を含む) の範囲内である。

【0079】

中央マクロ細孔径 (ここでは、 D_{pmacro} と称する) は、100～1200 nmの範囲内、好ましくは110～1000 nmの範囲内、大いに好ましくは250～500 nmの範囲内であり、これらにおいて、上限値および下限値が含まれる。

【0080】

本発明のアルミナのBET比表面積 (specific surface area: SSA) は、少なくとも100 m²/g、好ましくは少なくとも110 m²/g、一層より好ましくは120～

10

20

30

40

50

160 m² / g の範囲内である。

【0081】

本発明の調製の態様は、細孔容積に関連して完全に満足のいく機械的強度を有するアルミナであって、この細孔容積が機械的強度を特徴付け、前記強度は、平均圧潰強度 (average crushing strength) (EGG) の値によって例証され、この平均圧潰強度は、好ましくは少なくとも 0.5 daN / mm であり、大いに好ましくは少なくとも 0.8 daN / mm である、アルミナをもたらすという特定の利点を有する。

【0082】

大いに好ましくは、上記の特定の実施形態により調製されたゲルから得られたメソ細孔性かつマクロ細孔性のアルミナの表面組織的特徴 (textual characteristics) は、以下の通りである：

- ・ 水銀圧入ポロシメトリによって決定される全メソ細孔容積は、0.75 ~ 0.85 mL / g (上限値および下限値を含む) の範囲内である；
- ・ 水銀圧入ポロシメトリによって決定される全マクロ細孔容積は、0.15 ~ 0.25 mL / g (上限値および下限値を含む) の範囲内である；
- ・ 水銀圧入ポロシメトリによって決定される容積による中央メソ細孔径は、18 ~ 25 nm (上限値および下限値を含む) の範囲内である；
- ・ 水銀圧入ポロシメトリによって決定される容積による中央マクロ細孔径は、100 ~ 1200 nm (上限値および下限値を含む) の範囲内である；
- ・ 全細孔容積は、0.90 ~ 1.05 mL / g (上限値および下限値を含む) の範囲内である；
- ・ 比表面積 S_{BET} は、110 ~ 200 m² / g (上限値および下限値を含む) の範囲内である；
- ・ 全細孔容積 (total pore volume : TPV) の百分率として表される細孔分布は、以下の通りである。

【0083】

TPV の 0 ~ 10 % は、厳密に 10 nm 未満の径を有する細孔によって占められる；

TPV の 0 ~ 35 % は、10 ~ 20 nm (上限値は除外される) の範囲内の径を有する細孔によって占められる；

TPV の 10 ~ 70 % は、20 ~ 50 nm (上限値は除外される) の範囲内の径を有する細孔によって占められる；

TPV の 10 ~ 90 % は、50 nm 以上の径を有する細孔によって占められる。

【0084】

本発明は、以下に、以下の実施例において例証されることになるが、これらの実施例は、本質的に決して限定するものではない。

【0085】

(実施例)

(実施例 1 (本発明に合致する) : 本発明に合致するアルミナ A1 の調製)

アルミン酸ナトリウムおよび硫酸アルミニウムの前駆体の水溶液が原液から調製された。

【0086】

約 7000 mL の容量センサを有する研究所反応器が用いられた。

【0087】

合成は、70 で攪拌しながら行われた。足部の水は 1679 mL であった。

【0088】

(アルミナ A1)

最終懸濁液中のアルミナの固定濃度 27 g / L を有する溶液 5 L が調製された；第 1 の工程に対するその寄与は全アルミナの 2.1 重量% であった。

【0089】

10

20

30

40

50

(溶解工程 a))

硫酸アルミニウム 7 0 m L が、全て一度に、水を足部に含有する反応器に導入された。p H における変化は、2 . 5 ~ 3 の範囲内に維持され、これは、1 0 分にわたってモニタリングされた。この工程は、ゲルの合成の終わりに形成されたアルミナの全質量に対して 2 . 1 重量 % のアルミナを導入することに寄与していた。

【 0 0 9 0 】

(工程 b) : p H の調節)

硫酸アルミニウムを溶解させる工程の後、約 7 0 m L のアルミン酸ナトリウムが、次いで、ゆっくりと加えられた。その目的は、5 ~ 1 5 分の期間にわたり 7 ~ 1 0 の範囲内の p H を得ることであった。

【 0 0 9 1 】

(共沈工程 c))

以下のものが工程 b) において得られた懸濁液に 3 0 分にわたって加えられた :

1 0 2 0 m L の硫酸アルミニウム、すなわち、3 4 m L / 分の流量、

1 0 2 0 m L のアルミン酸ナトリウム、すなわち、3 4 m L / 分の流量、

1 1 5 0 m L の蒸留水、すなわち、3 8 . 3 m L / 分の流量。

【 0 0 9 2 】

共沈の p H は、優先事項としてアルミン酸ナトリウムポンプのスピードを制御することによって 7 ~ 1 0 に維持された。

【 0 0 9 3 】

合成の終わりに、懸濁液は、ろ過され、数回洗浄された。

【 0 0 9 4 】

ケーキ状物は、オープン中、最低終夜期間にわたり 2 0 0 で過乾燥させられた。形付けされることになる粉末が得られた。

【 0 0 9 5 】

得られかつ形付けるために用いられるゲルの主要な特徴は、表 1 に要約される。

【 0 0 9 6 】

【 表 1 】

表 1 : アルミナの調製のために用いられたゲルの特徴、

XRD で 検出された 相	強熱減量 (%m/m)	S 含有率 (ppm)	Na 含有率 (ppm)
ベーマイト	20.7	350	60

【 0 0 9 7 】

形付けは、ブラベンダータイプのみキサにおいて行われ、酸含有率 (全含有率、乾燥アルミナに対して表現される) は 1 % であり、中和度は 2 0 % であり、それぞれの酸および塩基の強熱減量は 6 2 % および 6 4 % であった。

【 0 0 9 8 】

プラグ押出機を通して押出が行われた (押出速度 5 0 c m / 分および 2 . 1 m m の径を有する 3 葉ダイ) 。

【 0 0 9 9 】

押出の後、棒状物は、8 0 で終夜乾燥させられ、湿潤空気の流れ中 8 0 0 で 2 時間にわたって、管状炉において焼成された (H S V = 1 L / h / g 、水 3 0 %) 。

【 0 1 0 0 】

(実施例 2 : 本発明に合致する)

2 種のアルミナ A 2 および A 3 が、実施例 1 において調製された方法と同一の方法で調製されたが、アルミナゲルの 2 種の懸濁液から出発し、それぞれの濃度は最終アルミナ濃

度 15 g / L および最終アルミナ濃度 30 g / L であった。

【 0 1 0 1 】

ゲルの最終アルミナ濃度のみが変動させられた。

【 0 1 0 2 】

(アルミナ A 2)

溶液 5 L が調製され、この溶液の固定濃度は最終アルミナ 15 g / L であり、第 1 工程への寄与は、全アルミナの 2 . 1 重量 % であった。

【 0 1 0 3 】

(溶解工程 a))

硫酸アルミニウム 39 mL が、全て一度に、足部に水を含有する反応器に導入された。pH における変化は、2 . 5 ~ 3 の範囲内に維持され、これは、10 分にわたってモニタリングされた。この工程は、ゲルの合成の終わりに形成されたアルミナの全質量に対して 2 . 1 重量 % のアルミナを導入することに寄与していた。

【 0 1 0 4 】

(工程 b) ; pH の調節)

硫酸アルミニウムを溶解させる工程の後に、約 40 mL の硫酸ナトリウムが、次いで、ゆっくりと加えられた。その目的は、5 ~ 15 分の期間にわたり 7 ~ 10 の範囲内の pH を得ることにあった。

【 0 1 0 5 】

(共沈工程 c))

工程 b) において得られた懸濁液に以下のものが 30 分にわたり加えられた :

硫酸アルミニウム 567 mL、すなわち、20 mL / 分の流量

アルミン酸ナトリウム 567 mL、すなわち、19 mL / 分の流量、

蒸留水 639 mL、すなわち、22 mL / 分の流量。

【 0 1 0 6 】

(アルミナ A 3)

溶液 5 L が調製された。この溶液の固定濃度は、最終アルミナ 30 g / L であり、第 1 工程への寄与は、全アルミナの 2 . 1 重量 % であった。

【 0 1 0 7 】

(溶解工程 a))

硫酸アルミニウム 77 mL が、全て一度に、足部に水を含有する反応器に導入された。pH における変化は、2 . 5 ~ 3 の範囲内に維持され、これは、10 分にわたってモニタリングされた。この工程は、ゲルの合成の終わりに形成されたアルミナの全質量に対して 2 . 1 重量 % のアルミナを導入することに寄与していた。

【 0 1 0 8 】

(工程 b) ; pH の調節)

硫酸アルミニウムを溶解させる工程の後に、約 78 mL のアルミン酸ナトリウムが、次いで、ゆっくりと加えられた。その目的は、5 ~ 15 分の期間にわたって 7 ~ 10 の範囲内の pH を得ることにあった。

【 0 1 0 9 】

(共沈工程 c))

工程 b) において得られた懸濁液に以下のものが 30 分にわたり加えられた :

硫酸アルミニウム 1135 mL、すなわち、38 mL / 分の流量、

アルミン酸ナトリウム 1135 mL、すなわち、39 mL / 分の流量、

蒸留水 180 mL、すなわち、43 mL / 分の流量。

【 0 1 1 0 】

得られたアルミナ A 1、A 2 および A 3 の細孔の特徴は、工程 c) の終わりに得られたゲルの懸濁液中のアルミナの濃度に応じて、表 2 に記録される。

【 0 1 1 1 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2：最終のゲル懸濁液におけるアルミナの濃度に応じて
得られたアルミナ A 1、A 2 および A 3 の細孔特徴

アルミナ	ゲルの 最終 [Al ₂ O ₃]	V _{meso} (mL/g)	V _{macro} (mL/g)	D _p meso (nm)	D _p macro (nm)	TPV (mL)	S _{BET} (m ² /g)
A2	15g/L	0.77	0.26	22.7	250	1.03	119
A1	27g/L	0.83	0.21	20.8	250	1.04	130
A3	30g/L	0.78	0.24	20.2	302	1.02	124

10

【0112】

(実施例 3 (比較))：本発明に合致しない 3 種のアルミナ C 1、C 2 および C 3 の調製

20

3 種のアルミナ C 1、C 2 および C 3 が、実施例 1 において調製された方法と同一の方法で調製されたが、アルミナゲルの 3 種の懸濁液から出発し、それぞれの濃度は、最終アルミナ濃度 40 g / L、最終アルミナ濃度 60 g / L および最終アルミナ濃度 8 g / L であった。

【0113】

ゲルの最終アルミナ濃度のみが変動させられた。

【0114】

(アルミナ C 1)

溶液 5 L が調製された。この溶液の固定濃度は、最終アルミナ 40 g / L であり、第 1 工程への寄与は、アルミナの全重量の 2 . 1 重量%であった。

30

【0115】

(溶解工程 a)

硫酸アルミニウム 103 mL が、全部一度に、足部に水を含有する反応器に導入された。pH における変化は、2 . 5 ~ 3 の範囲内に維持され、これは、10 分にわたってモニタリングされた。この工程は、ゲルの合成の終わりに形成されたアルミナの全質量に対して 2 . 1 重量%のアルミナを導入することに寄与していた。

【0116】

(工程 b)：pH の調節)

硫酸アルミニウムを溶解させる工程の後、約 103 mL の硫酸ナトリウムが、次いで、ゆっくりと加えられた。その目的は、5 ~ 15 分の期間にわたり 7 ~ 10 の範囲内の pH

40

【0117】

(共沈工程 c)

工程 b) において得られた懸濁液に以下のものが 30 分にわたり加えられた：

硫酸アルミニウム 1515 mL、すなわち、51 mL / 分の流量、
アルミン酸ナトリウム 1515 mL、すなわち、51 mL / 分の流量、
蒸留水 1710 mL、すなわち、58 mL / 分の流量。

【0118】

(アルミナ C 2)

溶液 5 L が調製された。この溶液の固定濃度は、最終アルミナ 60 g / L であり、第 1

50

工程に対する寄与は、アルミナの全重量の 2 . 1 重量 % であった。

【 0 1 1 9 】

(溶解工程 a))

1 5 6 m L の硫酸アルミニウムが、全部一度に、足部に水を含有する反応器に導入された。p Hにおける変化は、2 . 5 ~ 3 の範囲内に維持され、これは、1 0 分にわたりモニタリングされた。この工程は、ゲルの合成の終わりに形成されたアルミナの全質量に対して 2 . 1 重量 % のアルミナを導入することに寄与していた。

【 0 1 2 0 】

(工程 b) : p H の調節)

硫酸アルミニウムを溶解させる工程の後、約 1 5 6 m L のアルミン酸ナトリウムが、次いで、ゆっくりと加えられた。その目的は、5 ~ 1 5 分の期間にわたり 7 ~ 1 0 の範囲内の p Hを得ることにあった。

10

【 0 1 2 1 】

(共沈工程 c))

工程 b) において得られた懸濁液に以下のものが 3 0 分にわたり加えられた :

硫酸アルミニウム 2 2 7 0 m L、すなわち、7 6 m L / 分の流量、

アルミン酸ナトリウム 2 2 7 0 m L、すなわち、7 6 m L / 分の流量、

蒸留水 2 6 0 0 m L、すなわち、8 5 . 5 m L / 分の流量。

【 0 1 2 2 】

(アルミナ C 3)

溶液 5 L が調製された。この溶液の固定濃度は、最終アルミナ 8 g / L であり、第 1 工程に対する寄与は、全アルミナの 2 . 1 重量 % であった。

20

【 0 1 2 3 】

(溶解工程 a))

硫酸アルミニウム 2 1 m L が、全部一度に、足部に水を含有する反応器に導入された。p Hにおける変化は、2 . 5 ~ 3 の範囲内に維持され、これは、1 0 分にわたりモニタリングされた。この工程は、ゲルの合成の終わりに形成されたアルミナの全質量に対して 2 . 1 重量 % のアルミナを導入することに寄与していた。

【 0 1 2 4 】

(工程 b) ; p H の調節)

硫酸アルミニウムを溶解させる工程の後、アルミン酸ナトリウム約 2 1 m L が、次いで、ゆっくりと加えられた。その目的は、5 ~ 1 5 分の期間にわたり 7 ~ 1 0 の範囲内の p Hを得ることにあった。

30

【 0 1 2 5 】

(共沈工程 c))

工程 b) において得られた懸濁液に以下のものが 3 0 分にわたって加えられた :

硫酸アルミニウム 3 0 2 m L、すなわち、1 0 m L / 分の流量、

アルミン酸ナトリウム 3 0 2 m L、すなわち、1 0 m L / 分の流量、

蒸留水 3 4 1 m L、すなわち、1 1 . 3 m L / 分の流量。

【 0 1 2 6 】

40

【表 3】

表 3：最終ゲル懸濁液におけるアルミナの濃度に応じて得られた
アルミナ A 1（本発明に合致する）、C 1、C 2 および
C 3（本発明に合致しない）の細孔の特徴

	ゲルの 最終 [Al ₂ O ₃]	V _{meso} (mL/g)	V _{macro} (mL/g)	D _{pmeso} (nm)	D _{pmacro} (nm)	TPV (mL/g)	S _{BET} (m ² /g)
A1 (本発明に合致)	27g/L	0.83	0.21	20.8	250	1.04	130
C2 (比較)	60g/L	0.58	0.22	15.3	350	0.80	135
C1 (比較)	40g/L	0.70	0.11	16.5	750	0.86	137
C3 (比較)	8 g/l	0.80	0.00	19.2	-	0.80	160

10

【 0 1 2 7 】

工程 c) の終わりに得られたアルミナゲルの懸濁液の最終アルミナ濃度が 3 8 g / L 超である場合（アルミナ C 1 および C 2 ）、所望の細孔特徴が得られず、特に、中央メソ細孔径が 1 8 n m 未満であることが理解され得る。さらに、メソ細孔容積は、一定して 0 . 7 0 m L / g にある。

20

【 0 1 2 8 】

工程 c) において得られたアルミナゲルの懸濁液の最終アルミナ濃度が 1 0 % 未満である場合（アルミナ C 3 ）、顕著なマクロ多孔度は得られず（ V_{m a c r o} = 0 . 0 m L / g ）、得られたアルミナは、もっぱらメソ細孔性である。

フロントページの続き

(72)発明者 ブアレグ マリカ

フランス国 ヴィユールバンヌ リュ デデュー 0136

(72)発明者 ブヴリ セリーヌ

フランス国 リュエイユ マルメゾン リュ ジュヌヴィエーヴ クチュリエ 0018

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献 特開2008-212798(JP,A)

特開昭56-150435(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F 1/00 - 17/00

B01J 20/08

B01J 20/28

B01J 20/30