

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4981561号
(P4981561)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年4月27日 (2012. 4. 27)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 4 B 35/443 (2006. 01)

C O 4 B 35/44 1 O 1

C O 4 B 38/00 (2006. 01)

C O 4 B 38/00 3 O 4 Z

C O 1 F 7/00 (2006. 01)

C O 1 F 7/00 Z N M C

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2007-185205 (P2007-185205)
(22) 出願日 平成19年7月17日 (2007. 7. 17)
(65) 公開番号 特開2009-23848 (P2009-23848A)
(43) 公開日 平成21年2月5日 (2009. 2. 5)
審査請求日 平成22年5月27日 (2010. 5. 27)

(73) 特許権者 000002093
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 100104318
弁理士 深井 敏和
(72) 発明者 山西 修
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
株式会社内
(72) 発明者 星川 豊久
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
株式会社内
審査官 横山 敏志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシアスピネル成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水硬性を有するアルミナと水酸化マグネシウムとを混合して成形し、得られた成形体を 8 0 ~ 2 0 0 の湿潤雰囲気中または水中に保持することにより再水和させた後、 1 0 0 0 ~ 1 5 0 0 で焼成する、ことを特徴とするマグネシアスピネル成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、触媒担体、各種薬品担体、食品残渣処理用や微生物担持用の担体、充填材、吸着材などに用いられるマグネシアスピネル成形体およびその製造方法に関する。詳しくは、高強度かつ高細孔容積であり、特に合成ガス製造触媒や水素製造用改質触媒などに用いる担体として有用なマグネシアスピネル成形体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、マグネシアスピネル成形体は、電子部品製造用の焼成用容器や不定形耐火物として使用されてきた。また、近年では、触媒担体として利用する研究が進められている。

ところで、例えば合成ガス製造触媒や水素製造用改質触媒は、一般に、8 5 0 以上、3 0 k g / c m²程度の高圧・高温・高圧雰囲気中で用いられるので、物質移動が制約されやすい。そのため、触媒有効係数を大きくする必要があり、触媒担体には、高細孔容積で触媒の粒径や幾何学的形状を制御しうることが要求される。また、一般に、触媒担体や吸着材や

10

20

充填材としては、例えば固定床設備で使用する際に充填時や抜き取り時の圧壊を防ぐ必要があるため、高強度であることが要求される。したがって、マグネシアスピネル成形体を触媒担体（とりわけ、合成ガス製造触媒や水素製造用改質触媒の担体）として利用する場合には、高細孔容積かつ高強度であり、容易に所望の形状に制御できることが必要となる。

【 0 0 0 3 】

これまで、マグネシアスピネル成形体は、マグネシアスピネル粉末を得た後、該粉末を成形し、焼成する方法で製造されていた（特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 2 4 1 3 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、特許文献 1 に開示されているような従来の方法では、高強度であることと高細孔容積であることを同時に満足するマグネシアスピネル成形体は得られなかった。つまり、従来の方法によれば、マグネシアスピネルが高融点であるため、十分に緻密化させて満足しうる強度の成形体を得るには、1 6 0 0 以上の比較的高温で焼成しなければならず、そのような高温で焼成すると、細孔容積が著しく低下してしまう。例えば電子部品製造用の焼成用容器や不定形耐火物のような従来の用途においては、強度が高ければよく、細孔容積が高いことは要求されなかったので、従来の製造方法で得られたマグネシアスピネル成形体で不都合はなかったが、触媒担体等の用途においては、高強度であると同時に十分な細孔容積を確保することが必要になる。よって、そのような従来にない特性を備えたマグネシアスピネル成形体を製造する新たな方法が求められている。

20

【 0 0 0 6 】

そこで、本発明の課題は、高細孔容積で高強度のマグネシアスピネル成形体を簡便に得ることができる、マグネシアスピネル成形体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者等は、前記課題を解決するべく鋭意検討を行った。その結果、水硬性を有するアルミナと水酸化マグネシウム粉末とを原料とし、これら原料からなる成形体を焼成する前に再水和しておくという簡単なプロセスによって、高強度で高細孔容積のマグネシアスピネル成形体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は以下の構成からなる。

（ 1 ）水硬性を有するアルミナとマグネシア前駆体とを混合して成形し、得られた成形体を湿潤雰囲気中または水中に保持することにより再水和させた後、焼成する、ことを特徴とするマグネシアスピネル成形体の製造方法。

（ 2 ）前記再水和は、成形体を 8 0 ～ 2 0 0 の湿潤雰囲気中または水中に保持することにより行う、前記（ 1 ）記載のマグネシアスピネル成形体の製造方法。

（ 3 ）前記焼成は、1 0 0 0 ～ 1 5 0 0 で行う、前記（ 1 ）または（ 2 ）記載のマグネシアスピネル成形体の製造方法。

40

（ 4 ）前記マグネシア前駆体は水酸化マグネシウムである、前記（ 1 ）～（ 3 ）のいずれかに記載のマグネシアスピネル成形体の製造方法。

（ 5 ）BET比表面積が 0 . 1 ～ 1 0 m² / g であり、細孔容積が 0 . 3 c m³ / g 以上であり、断面積あたりの耐圧強度が 2 0 0 N / c m² 以上である、ことを特徴とするマグネシアスピネル成形体。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、高強度で高細孔容積のマグネシアスピネル成形体を簡便に得ることができる、という効果がある。このような高強度かつ高細孔容積であるという従来にない特

50

性を備えたマグネシアスピネル成形体は、例えば合成ガス製造触媒や水素製造用改質触媒などに用いる担体として有用であり、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のマグネシアスピネル成形体の製造方法においては、まず、水硬性を有するアルミナとマグネシア前駆体とを混合して成形する。

【0011】

水硬性を有するアルミナ（以下「水硬性アルミナ」と称することもある）とは、水酸化アルミニウムを熱分解して得られる遷移アルミナ中、例えば χ -アルミナ、 ρ -アルミナおよび無定形アルミナのように、再水和反応を起こし、粒子と粒子が凝集・硬化しうるアルミナをいう。したがって、本発明における水硬性を有するアルミナの結晶形主成分は、 χ -アルミナまたは ρ -アルミナであることが好ましいが、本発明におけるアルミナは少なくとも部分的に水硬性を有していればよく、例えば α -アルミナなど水硬性を発現しない結晶形のアルミナを一部に含んでいてもよい。

水硬性アルミナの物性は、特に限定されるものではないが、例えば、灼熱減量は3～10重量%、BET比表面積は100m²/g以上であることが好ましい。

【0012】

水硬性アルミナは、一般に、バイヤー工程から得られるギブサイト結晶水酸化アルミニウム（三水酸化アルミニウム）を瞬間仮焼することで得られる。ギブサイト結晶水酸化アルミニウムの瞬間仮焼は、公知の方法で行えばよいが、代表的には、焼成雰囲気温度を約500～1200、線速度を約5～50m/秒とした気流中に同伴させて、約0.1～10秒間の接触時間で灼熱減量3～10重量%まで焼成することにより行われる。勿論、本発明においては、市販の水硬性アルミナ（例えば、住友化学（株）製「BK-112」など）を用いることもできる。水硬性アルミナは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

なお、水硬性アルミナは、通常、粉末として用いられる。水硬性アルミナ粉末の粒径は、特に制限されない。

【0013】

マグネシア前駆体としては、空气中、単独で焼成したときにマグネシアになる化合物であればよく、特に限定されないが、例えば、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、炭酸マグネシウム等を用いることができる。これらの中でも、工業的に利用しやすい点で、水酸化マグネシウムが好ましい。マグネシア前駆体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

なお、マグネシア前駆体は、通常、粉末として用いられる。マグネシア前駆体粉末の粒径は、特に制限されないが、水酸化マグネシウムを用いる場合には粒径は小さい方が好ましい。

【0014】

水硬性アルミナとマグネシア前駆体との混合割合は、得られる混合物がマグネシアスピネル組成（MgAl₂O₄）となる範囲であればよい。具体的には、Al₂O₃換算で1モルの水硬性アルミナに対して、マグネシア前駆体がMgOとして0.8～1.2モルであることが好ましい。

【0015】

水硬性アルミナとマグネシア前駆体との混合は、続く成形に応じた方法で行えばよい。例えば、成形方法として、打錠成形やプレス成形などの乾式成形法を採用する場合や、転動造粒、攪拌造粒、マルメライザーのように混合粉末に水を加えて成形する方法を採用する場合には、通常の乾式粉末混合装置（例えば、V型混合器、ナフター混合器、オムニミキサー、コンクリートミキサー等）を用いて混合すればよい。

【0016】

他方、成形方法として、水を使用しての押出成形や射出成形等の水系湿式成形法を採用する場合には、混合前に予め水硬性アルミナを再水和抑制剤（例えば、ステアリン酸、カ

10

20

30

40

50

ブロン酸、オレイン酸、リノール酸等の脂肪酸およびその塩類、サリチル酸、無水マレイン酸等の有機化合物、ポリエチレングリコール等の合成高分子などで被覆しておき、マグネシア前駆体と混合して成形した後に、再水和抑制剤を除去することが望ましい。このとき、再水和抑制剤の除去は、用いる化合物によって異なるが、例えばステアリン酸であれば、成形体を温水に浸漬することにより温水中に溶出させて除去することができる。また、押出成形で成形を行う場合には、本発明の効果を損なわない範囲で、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ワックス等の有機結合剤を成形助剤として添加することもできる。

【0017】

なお、水硬性アルミナとマグネシア前駆体との混合に際しては、焼成時にマグネシアスピネル結晶の生成を妨げず、かつ本発明の効果を損なわない範囲で、各種無機化合物を添加することができる。そのような無機化合物としては、例えば、再水和性のないアルミナ（例えば α -アルミナ）、アルミニウム塩、シリカ、粘土、タルク、ベントナイト、ゼオライト、コーディエライト、チタニア、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、希土類金属塩、ジルコニア、ムライト、シリカアルミナ、マグネシアスピネル等が挙げられる。ただし、これら無機化合物のうち酸化物以外の塩を用いた場合には、後述する焼成を、塩が分解して酸化物となる温度で行なう必要がある。

成形体の形状は、特に制限されないが、例えば、球状、円柱状、リング状、板状、ハニカム状、塊状等に成形すればよい。例えば球状の成形体を得る場合には、各種成形法のうち転動造粒法が生産性の点で好ましい。

【0018】

本発明の製造方法においては、次いで、上記で得られた成形体を湿潤雰囲気中または水中に保持することにより再水和させる。ここで、湿潤雰囲気中とは、具体的には、水蒸気中または水蒸気含有ガス中が挙げられる。このようにして再水和処理を施すことにより、成形体自体の機械的強度を高めることができ、その結果、高い細孔容積を有していても、高強度を保持させることが可能になる。なお、成形体自体の機械的強度が向上するのは、再水和処理中に水硬性アルミナとマグネシア前駆体とが実質的に溶解して再析出し、原子レベルで混ざり合うためであると推測される。

【0019】

再水和は、好ましくは、成形体を80～200の湿潤雰囲気中または水中に保持することにより行われる。より好ましくは、110～200の湿潤雰囲気中または水中に保持するのがよい。再水和処理の温度が80未満であると、焼成時に均一なマグネシアスピネル結晶が生じないおそれがある。再水和処理の温度が高いほど、焼成時にマグネシアスピネル結晶が生成しやすくなるが、200を超えると、高価な耐圧設備が必要になるなど、経済的でない。

再水和の処理時間は、一般に、長くなるほど、焼成時にマグネシアスピネル結晶が生成しやすくなるので好ましいが、処理時間が余りに長すぎると、生産性を損なうことになるので、通常10分間～1週間程度、好ましくは1～10時間程度とするのがよい。

【0020】

なお、再水和処理に供する成形体には、成形助剤等の有機化合物を低減または除去する目的で、成形体の再水和能が消失しない範囲において、予め予備焼成を施しておくことができる。具体的には、予備焼成は、低減または除去しようとする有機化合物の分解開始温度以上、500以下の温度で行うのが好ましい。

【0021】

本発明の製造方法においては、次いで、再水和した成形体を焼成する。焼成することにより、成形体中の付着水分や結晶水を除き、マグネシアスピネル結晶を生成させる。

【0022】

焼成温度は、得ようとするマグネシアスピネル成形体の α 化度や比表面積等に応じて適宜設定すればよいが、通常、1000～1500が好ましく、より好ましくは1200以上、さらに好ましくは1300～1400である。焼成温度が1000未満であ

10

20

30

40

50

ると、十分な強度が得られないおそれがあり、一方、1500 を超えると、過度に緻密化しすぎて細孔容積が低下するおそれがある。また、焼成時間は、温度等に応じて適宜設定すればよく、特に制限されないが、例えば10分間～24時間程度である。

【0023】

焼成方法は、特に制限されず、例えば、燃焼ガスや電気ヒーターによる間接加熱、赤外線加熱等で行うことができる。また、焼成に先立ち、自然乾燥、熱風乾燥、真空乾燥等の方法で付着水分を除去しておくこともできる。

なお、焼成に供する成形体には、本発明の効果を損なわない範囲において、貴金属などの触媒成分前駆体を予め添加してもよい。具体的には、混合・成形時や、再水和処理後に添加すればよい。これにより、成形体に触媒成分を担持させることができ、得られたマグネシアスピネル成形体をそのまま触媒として使用することができる。

10

【0024】

本発明のマグネシアスピネル成形体は、以上のような本発明の製造方法によって得られるものであり、好ましくは、BET比表面積が $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、断面積あたりの耐圧強度が $200 \text{ N}/\text{cm}^2$ 以上である。このように、本発明のマグネシアスピネル成形体は、高強度かつ高細孔容積であるという従来にはない特性を備えたものである。例えば合成ガス製造触媒や水素製造用改質触媒などに用いる担体として極めて有用である。

【実施例】

【0025】

20

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り限定されるものではない。

なお、以下の実施例、比較例において示した物性値は以下の方法により測定した。

<結晶形> 粉末X線回折装置（理学電機社製）を用いて測定した。

<BET比表面積> 比表面積測定装置（マウンテック社製）を用いて測定した。

<耐圧強度> 試料（成形体）10個について、各々、径をマイクロメーターで測定後、硬度試験機にて破壊強度を測定して、断面積あたりの耐圧強度を算出し、10個の平均値を求めた。

<細孔容積> ポロシメーター（カンタクロ-ム社製「オ-トスキャン33型」）を用いてHg圧入法にて測定した。

30

【0026】

（実施例1）

市販の粉末状水硬性アルミナ（住友化学（株）製「BK-112」）100重量部にステアリン酸2重量部を加え、振動ミルで1.5時間混合して、水硬性アルミナの表面がステアリン酸で被覆された被覆アルミナを得た。なお、水硬性アルミナの表面がステアリン酸で被覆されていることは、得られた混合粉約5gを水50mLおよびシリコンオイル50mLを入れた100mLビーカーに仕込み、十分に攪拌した後、静置したときに、粉末がシリコンオイル中に分散していることで、確認した。

【0027】

被覆アルミナ102重量部、市販の水酸化マグネシウム（協和化学工業（株）製「キスマ5」）59重量部、メチルセルロース4.8重量部、および氷水58重量部を混合し、混練機にて混練した後、スクリー型押出機に投入し、押出したのち切断することで、外径15mmφ、内径7.5mmφ、長さ15mmの成形体を得た。

40

【0028】

得られた成形体を80の温水中に24時間浸漬して、ステアリン酸を溶出させ、成形体の再水和抑制能を低減した。ステアリン酸の溶出は、温水の表面に白濁が生じることで確認した。成形体を浸漬した温水が十分に白濁した後、水切りした成形体を熱風循環式乾燥機に入れ、400で2時間予備焼成を行った。予備焼成後の成形体（予備焼成品）は黒く変色していた。

【0029】

50

次に、得られた成形体（予備焼成品）をガラス製ビーカーに入れた状態でステンレス製のオートクレーブに収容し、該オートクレーブに前記ビーカーとは別に水を仕込んだ後、200℃まで昇温して飽和水蒸気雰囲気とし、その状態で1時間保持することにより、成形体（予備焼成品）を再水和させた。

【0030】

次に、再水和した成形体をアルミナ製の坩堝に約200g仕込み、電気炉にて300℃/時で1300℃まで昇温した後、3時間保持することにより、成形体を焼成した。

得られた焼成後の成形体の結晶形はマグネシアスピネルであった。このマグネシアスピネル成形体のBET比表面積、耐圧強度および細孔容積を表1に示す。

【0031】

（比較例1）

市販のマグネシアスピネル粉末（住友化学（株）製「マグネシアスピネル」）100重量部、メチルセルローズ3重量部、および氷水24重量部を混合し、混練機にて混練した後、スクリー型押出機に投入し、押出したのち切断することで、外径15mmφ、内径7.5mmφ、長さ15mmの成形体を得た。

【0032】

得られた成形体を熱風循環式乾燥機に入れ、400℃で2時間予備焼成を行った。予備焼成後の成形体（予備焼成品）は黒く変色していた。

次に、予備焼成後の成形体（予備焼成品）をアルミナ製の坩堝に約200g仕込み、電気炉にて300℃/時で1300℃まで昇温した後、3時間保持することにより、成形体を焼成した。

得られた焼成後の成形体の結晶形はマグネシアスピネルであった。このマグネシアスピネル成形体のBET比表面積、耐圧強度および細孔容積を表1に示す。

【0033】

【表1】

	BET比表面積 (m^2/g)	耐圧強度 (N/cm^2)	細孔容積 (cm^3/g)
実施例1	6.3	205	0.39
比較例1	2.1	177	0.20

【0034】

表1から、本発明の製造方法により得られた実施例1のマグネシアスピネル成形体は、高細孔容積、かつ高強度であるのに対して、マグネシアスピネル粉末を成形する従来の製造方法で得られた比較例1のマグネシアスピネル成形体は、BET比表面積および細孔容積がやや劣るにも関わらず、耐圧強度も格段に低いことがわかる。

なお、比較例1では、BET比表面積および細孔容積が実施例1とほぼ同等となるようにして比較するため、実施例1と同じ条件で焼成を行ったが、例えば比較例1において焼成温度をさらに上げた場合であっても、耐圧強度の向上は期待されるものの、BET比表面積および細孔容積が著しく低下することになり、高強度と高細孔容積を兼ね備えた成形体は得られない。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-300026(JP,A)
特開昭56-150434(JP,A)
特開平01-320277(JP,A)
特開2001-002413(JP,A)
特開2002-274974(JP,A)
特開2007-313496(JP,A)
特表2004-529839(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B35/42-35/51
C04B38/00
C01F7/00