

ノート

活性アルミナの分析

今 岡 浩*, 早 野 弘 道, 古 川 俊 呼**

Analysis of Activated Alumina

Horoshi IMAOKA*, Hiromichi HAYANO** and Toshiyobu KOGAWA**

*Kobe Customs Laboratory

12-1, Shinko-cho, Chuoh-ku, Kobe-shi, 650 Japan

**Central Customs Laboratory,

531, Iwase, Matsudo-shi Chiba-ken, 271 Japan

X-ray diffraction analysis, the measurement of IR spectrophotometry, thermal analysis, etc. were carried out to determine the characteristics of activated alumina in comparison with alumina hydrates, their heat-treated products and imported activated alumina as standard samples.

In this experiment, it is found that it is possible to determine the structure and characteristics of activated alumina which is in the course of state being converting from alumina hydrate to alpha-alumina.

1 緒 言

アルミナ水和物を加熱していくと構造水を徐々に放出し、中間アルミナを経て、最終的に α -アルミナへ転移するが、アルミナ水和物の種類、加熱条件などにより種々の中間アルミナが得られる。¹⁾²⁾このうち、適当な条件によって得られた中間アルミナは、多孔質で大きな比表面積を有しているため、活性アルミナとして触媒、触媒担体及び脱水剤等に広く用いられている。

活性アルミナの工業的製法には幾つかの方法があるが、原料の選択、焼成温度、圧力などの製造条件により、目的、用途に応じた各種タイプの活性アルミナが製造されている。

アルミナの分析については、多くの研究が報告され、成書にも詳しい説明がされている。しかし、関税率表上の所属の決定を行うための税関分析の立場からすると必ずしも満足すべきものとは言えない。

そこで、税関分析における活性アルミナの分析の一助となるようにアルミナ水和物、その加熱処理物及び輸入品等の活性アルミナを用い、赤外線吸収スペクトル、X線回折、比表面積、熱分析等の比較分析、更に加熱減量からの平均水和物量の推定など基礎的な検討を行ったので報告する。

*神戸税関分析部門 〒650 神戸市中央区新港町 12-1

**大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

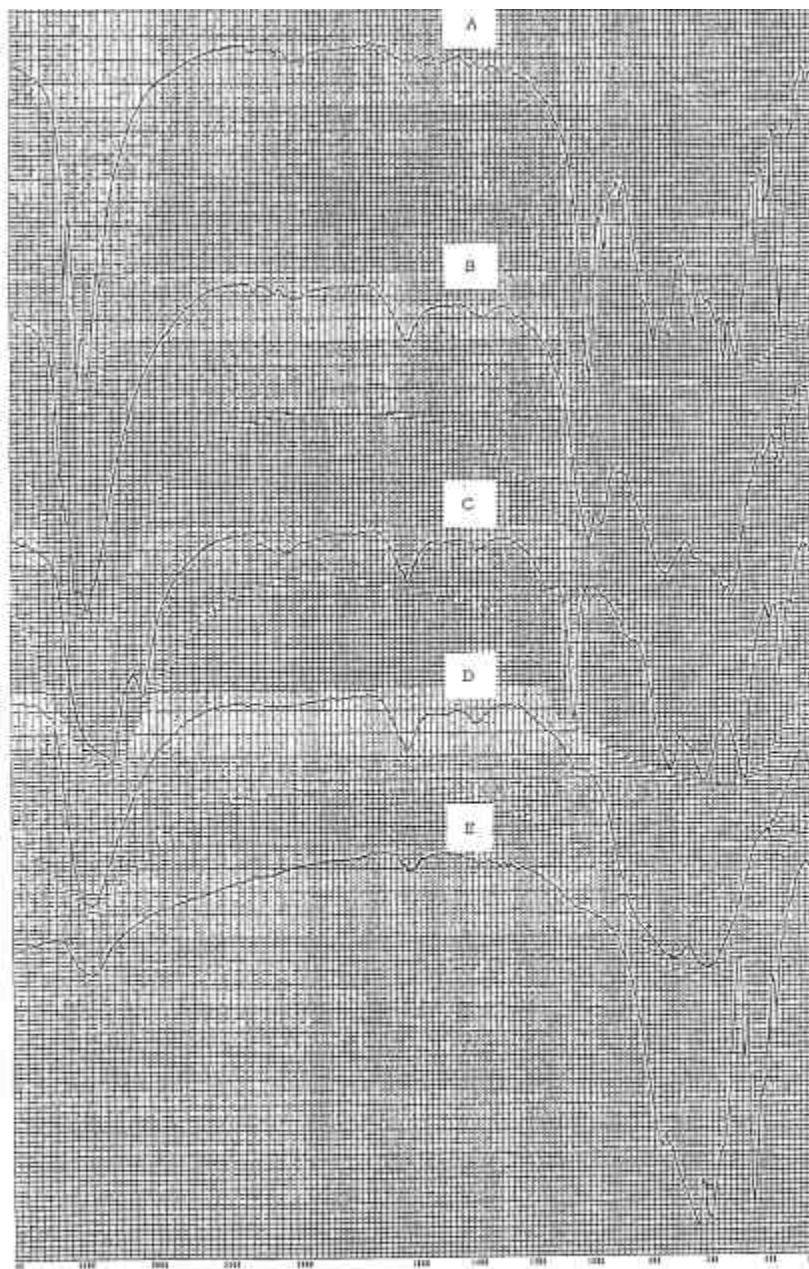


Fig. 1 Infrared spectra of alumina

- A : α -alumina trihydrate (Gibbsite)
- B : β -alumina trihydrate (Bayerite)
- C : α -alumina monohydrate (Boehmite)
- D : γ -alumina
- E : α -alumina

2 実 験

2.1 試 料

活性アルミナの試料として、輸入品 3 点、輸入品（国内において販売されている外国製品、以下、国内販売品と略す）7 点、及び比較試料に - アルミナ三水和物、- アルミナー水和物として輸入されたものの各一点を用いた。- アルミナ三水和物（関東化学・水酸化アルミニウム試薬）、- アルミナ（和光純薬工業・酸化アルミニウム試薬）を X 線回折により同定したものをを用いた。

2.2 装置及び測定条件

赤外吸収スペクトル

日立 295 型赤外分光光度計を用い、KBr 錠剤法で

測定した。

比表面積

島津製作所 2200 型比表面積自動測定装置を用い、窒素ガス充填法で測定した。

X 線回折

理学電機 RAD - AB 型を用い、 $2\theta = 4 \sim 90^\circ$ を測定した。

熱分析

理学電機 TAS - 100 型示差熱天秤装置を用い、室温から 1300 まで 10 /min 昇温で測定した。

3 結果と考察

3.1 赤外吸収スペクトルの測定

標準試料の - アルミナ三水和物と - アルミナ三

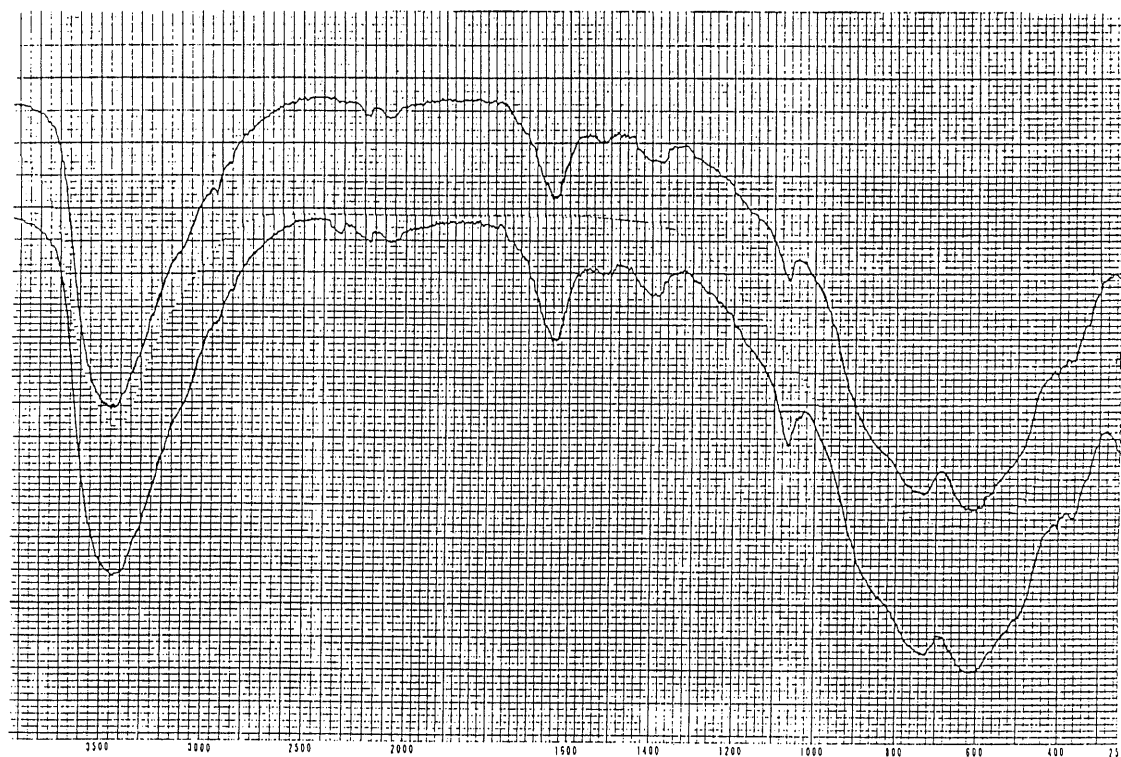


Fig. 2 Infrared spectra of imported activated alumina
Fig. 2 Infrared spectra of imported activated alumina

水和物，輸入品の α -アルミナー水和物，標準試料のアルミナ三水和物の加熱処理により得られた α -アルミナ及び標準試料の β -アルミナの赤外吸収のスペクトルの測定結果を Fig. 1 に示す。

輸入品及び国内販売品の活性アルミナの赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。

Fig. 2 の輸入品の活性アルミナの赤外吸収スペクトルは β -アルミナにほぼ一致する吸収を示すが， 1070cm^{-1} 付近にペーマイトの水酸基による弱い吸収が見られた。

これは中間アルミナが完全に無水物へ転移していないことによるものと考えられる。

3.2 比表面積の測定

標準試料の α -， β -アルミナ三水和物の加熱処理物及び輸入品等の比表面積の測定結果を Table 1 ,2 に示す。

105℃ で乾燥したアルミナ三水和物の比表面積は数 m^2/g と小さい値を示すが，更に加熱し，アルミナ三水和物からアルミナー水和物に転移する 200～280℃ において比表面積は急激に上昇し，650℃ 程度までは大きい比表面積を維持した。しかし，さらに高い温度で加熱を続けると比表面積は著しく減少し，Table 2 に示したように β -アルミナに至ったものは $1\text{m}^2/\text{g}$ 程度の比表面積を示した。

これに対し，Table 2 に示した輸入品，国内販売品の活性アルミナは，標準試料のアルミナ三水和物を加熱処理して得られた中間アルミナに比較し，大部分のものが更に大きい比表面積を示した。このことは原料，加熱条件等が異なるためと考えられる。また，輸入品

のアルミナー水和物は，活性アルミナと変わらない比表面積を示した。

3.3 X線回折試験

標準試料の α -及び β -アルミナ三水和物を 280℃，540℃，650℃，800℃ 及び 1100℃ の各温度で加熱したものの X 線回折図を Fig. 3～5 に示す。

280℃ における加熱処理物はペーマイトの回折線を示し，540～800℃ での加熱処理物は α -， β -及び γ -アルミナを含む回折線を示す。1100℃ で加熱すると， β -アルミナ三水和物は β -アルミナ， α -アルミナ三水和物は α -アルミナの回折線を示した。

Table 2 Specific surface area of samples, imported goods and reagent

Sample		Specific surface area (m^2/g)
Activated alumina	Imported goods I	A
		B
		C
	Imported goods II	A
		B
		C
		D
		E
		F
		G
Alumina hydrate	Reagent	α -trihydrate
		β -trihydrate
	Imported goods (α -trihydrate)	
"		(α -monohydrate)
α -alumina	Reagent	

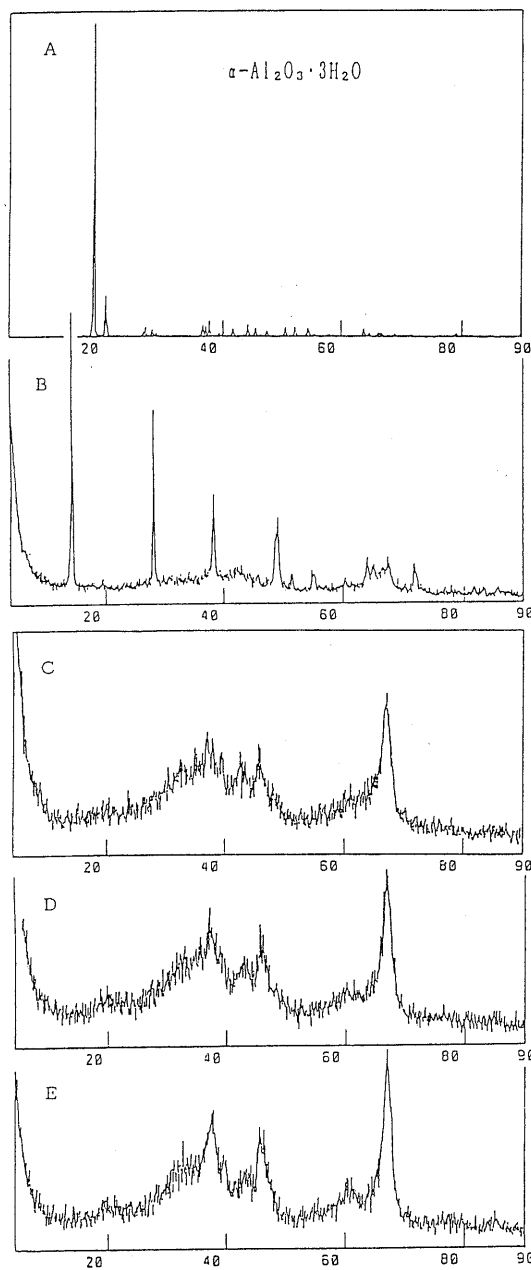
Table 1 Specific surface area of calcined alumina trihydrates(m^2/g)

Temp and Time	α -trihydrate	β -trihydrate
105℃ 2 h	1.8	2.7
200℃ 1 h	13.9	70.7
280℃ 1 h	168.8	175.5
550℃ 1 h	214.7	250.4
650℃ 1 h	215.3	207.5
800℃ 1 h	135.2	128.3
1100℃ 1 h	22.3	37.9

輸入品のアルミナー水和物，輸入品及び国内販売品の活性アルミナの X 線回折図を Fig. 6 に示す。

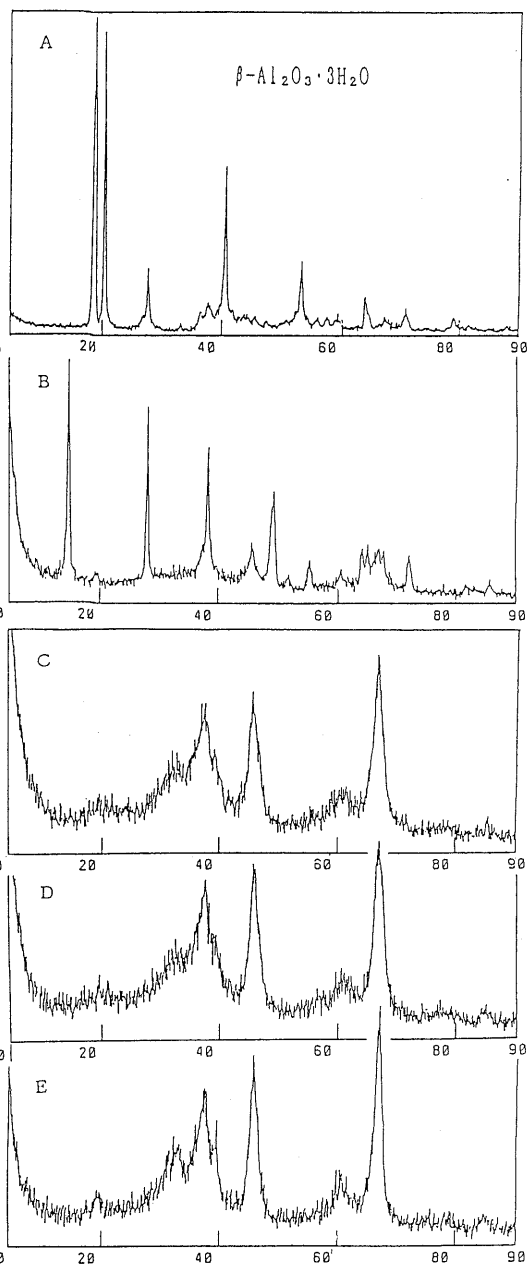
輸入品のアルミナー水和物は，アルミナ三水和物の 280℃ における加熱処理物として得られたペーマイトの回折線よりも，半値幅が広くペーマイトゲルに近い回折線を示した。

輸入品の活性アルミナは，アルミナ三水和物を段階的に加熱したものに比較し，ブロードな回折線を示し，Fig. 6 - (B)のようにペーマイトの存在を示すものも確認された。また，Fig. 6 - (D)に示した国内販売品の活性アルミナは，実験 3.5 の測定結果により最も平均水和物量の小さいもので，その回折線は $2\theta = 37^\circ$ ，

Fig. 33 X-ray diffraction patterns of calcined α -alumina trihydrate

alumina trihydrate
A : α -trihydrate

B : α -trihydrate treated at 280°C
C : α -trihydrate treated at 540°C
D : α -trihydrate treated at 650°C
E : α -trihydrate treated at 800°C

Fig. 34 X-ray diffraction patterns of calcined β -alumina trihydrate

alumina trihydrate
A : β -trihydrate

B : β -trihydrate treated at 280°C
C : β -trihydrate treated at 540°C
D : β -trihydrate treated at 650°C
E : β -trihydrate treated at 800°C

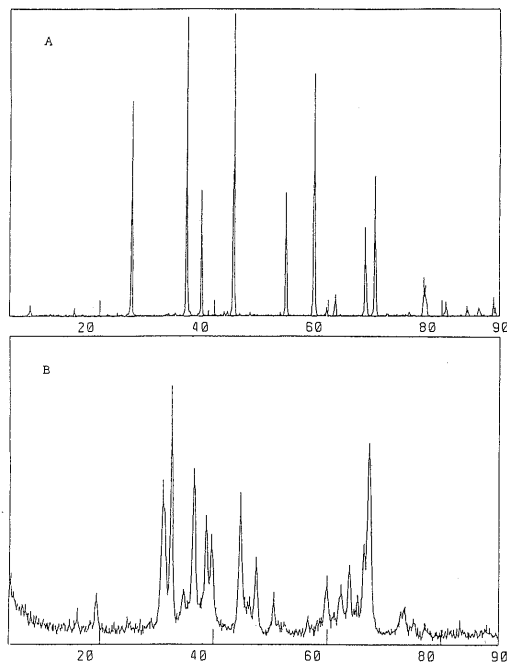


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of aluminas

A : γ -trihydrate treated at 1100B : γ -trihydrate treated at 1100

46° , 67° に比較的鋭利な回折線を示し, γ -アルミナに近いものと考えられる。これは Fig. 3 に示した標準品のアルミナ三水和物を 800 で加熱処理したものに近かった。

3. 4 熱分析

Fig. 7 に標準試料のアルミナ三水和物及びその 280 , 550 における加熱処理物の各 TG - DTA 図を示す。

アルミナ三水和物は 200 ~ 230 , 280 ~ 300 , 450 ~ 550 の 3 箇所に吸熱反応と重量減少が見られる。これはアルミナ三水和物の構造水が離脱する際に生じるもので、最大ピークを示す 280 付近にて構造水の大部分を放出し、450 ~ 550 にて無水物への転移が行われたものと考えられる。しかし、550 を越えてもなお僅かな重量減少が見られることからアルミナ水和水の構造水は 550 程度の加熱条件では完全には離脱されないものと考えられる。

アルミナ三水和物の TG による 550 までの加熱減量値より求めた平均水含量は 2.73 ~ 2.88 で、理論値に比してやや低い値を示し、無水物へ転移する理論値

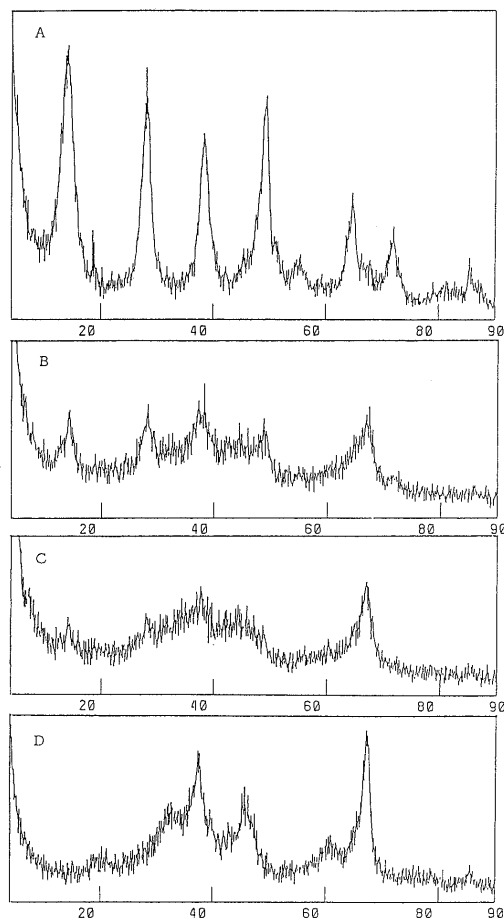


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of imported goods

A : monohydrate (imported goods)

B , C : Activated alumina (imported goods I)

D : Activated alumina (imported goods II)

に近似する温度は 800 以上である。

Fig. 8 に輸入品及び国内販売品の活性アルミナと輸入品のアルミナ三水和物の各 TG - DTA 図を示す。

輸入品及び国内販売品の活性アルミナの TG - DTA 図は、強い吸着性から 80 ~ 100 において付着水の離脱による吸熱反応と重量減少が一樣に見られるが、アルミナ三水和物が加熱により一水物へ転移する際の 200 ~ 280 付近の吸熱反応は見られない。450 ~ 550 にそれぞれ吸熱反応と重量減少が見られるが、これは試料中に残存するアルミナ水和水の構造水を離脱する際に生じるものと考えられる。しかし、そのピーク強度は試料により様々で水和水量に違いがあることを

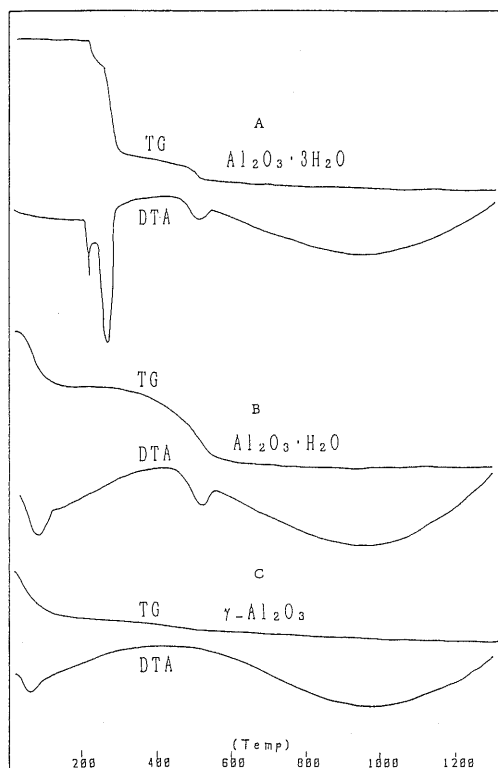


Fig. 7 Thermal analysis curves of alumina

A : Alumina trihydrate

B : Alumina trihydrate treated at 280

C : Alumina trihydrate treated 550

示している。

輸入品のアルミナ三水物の TG - DTA 図は、標準試料の γ -アルミナ三水物を 280 で加熱したものに類似しているが、280 付近に吸熱反応が見られることから一水和物へ転送していないものも存在していることが考えられる。

3.5 加熱減量値からの平均水和物量の推定

付着水の離脱に関して、105 において 1 時間単位で 8 時間まで乾燥し、その減量を測定した。結果を Table 3 に示す。

アルミナ三水物及び γ -アルミナ 4 時間で恒量に達したが、活性アルミナ、 γ -アルミナ三水物は、4 時間以上の乾燥においてもわずかに減量が見られるものの、その減量は極めてわずかであり、105 において 4 時間以上の乾燥で付着水をほぼ放出するものと

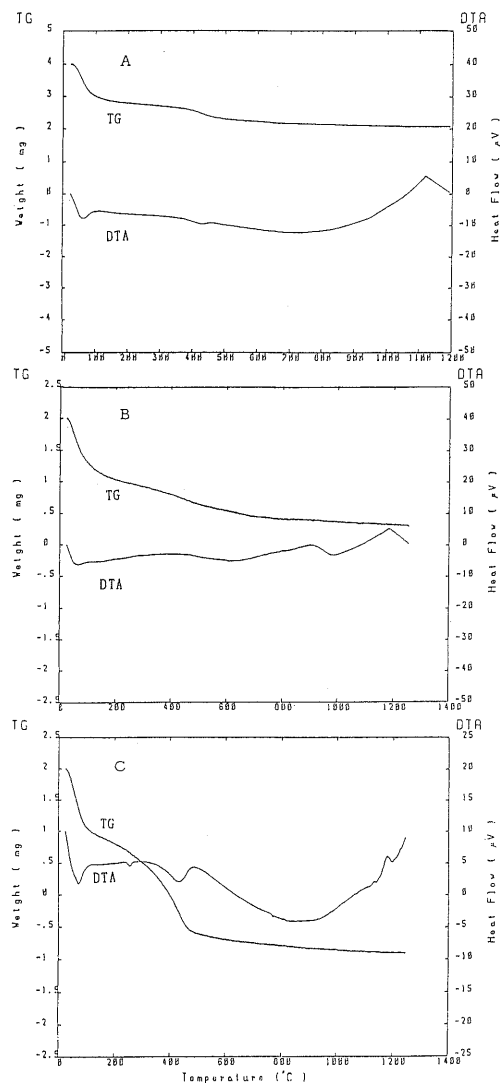


Fig. 8 Thermal behavior of activated alumina and

 γ -monohydrate

A : Activated alumina (imported goods)

B : Activated alumina (imported goods)

C : γ -alumina monohydrate (imported goods)

考えられる。

105 で 4 時間乾燥した標準試料のアルミナ三水物を 550 , 800 及び 1100 の温度でそれぞれ 1 時間加熱し、加熱減量値から平均水和物量を求めた。結果を Table 4 に示す。

無水物へ転移すると考えられる 550 の加熱物は、
- アルミナ三水物の場合 30.5% , - アルミナ

三水和物の場合 32.9%の加熱減量値を示し、熱分析の結果と同様に理論値に比して若干低い値を示した。

これに対し、800 と 1100 における加熱減量値はほとんど同じで、平均水和物量もほぼ 3 になり 800 以上で加熱を行なえば構造水は離脱されるものと考えられる。

輸入品の活性アルミナ等を 105 において 4 時間乾燥後、800 で 1 時間加熱し、その減量値から平均水和物量を求めた。結果を Table 5 に示す。

輸入品の活性アルミナは加熱減量値 6.88 ~ 7.89%，平均水和物量換算で 0.42 ~ 0.49，国内販売品の活性アルミナは加熱減量値 1.44 ~ 7.10%，平均水和物量換算で 0.08 ~ 0.43，輸入品のアルミナ水和水物は加熱減量値 18.54%，平均水和物量換算で 1.28 を示した。

これらの結果、活性アルミナと称して輸入されたものは、国内販売品も含め平均水和物量 0.5 に近いものから無水物に近いものまで確認できた。

Table 3 Heating loss at 105 (%)

Sample		1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	8 h
Activated alumina (imported goods I)	A	9.53	9.77	9.77	9.79	9.83	9.88	9.88
	B	6.54	7.51	7.87	7.88	8.69	8.78	8.81
	C	4.01	4.03	4.03	4.05	4.07	4.07	4.07
α -monohydrate (imported goods)		10.20	10.20	10.44	10.47	10.49	10.53	10.54
α -trihydrate (reagent)		0.15	0.16	0.16	0.16	—	—	—
β -trihydrate (reagent)		0.23	0.25	0.27	0.27	—	—	—
α -Alumina (reagent)		0.12	0.14	0.16	0.16	—	—	—

Table 4 Heating loss and degree of hydrate (nH_2O)

Sample	Temperature(℃)	Heating loss(%)	Degree of hydrate(n)
α -trihydrate	500	30.54	2.49
	800	34.38	2.97
	1100	34.51	2.99
β -trihydrate	500	32.94	2.78
	800	35.26	3.09
	1100	3.09	3.09

Table 5 Heating loss and degree of hydrate (nH_2O)

Sample		Heating loss(%)	Degree of hydrate (n)
Activated alumina (imported goods I)	A	7.89	0.49
	B	6.88	0.42
	C	7.40	0.45
Activated alumina (imported goods II)	A	7.10	0.43
	B	6.74	0.41
	C	6.52	0.40
	D	6.38	0.39
	E	1.44	0.08
	F	6.51	0.39
	G	6.63	0.40
α -monohydrate (imported goods)		18.54	1.28

4 要 約

活性アルミナの性状を知るために、アルミナ水和水物及び加熱処理物を標準試料とし、これらの赤外吸収、X 線回折、熱分析等の測定を行い、輸入品の活性アルミナ等と比較分析を行った。

これらの測定結果より、アルミナ水和水物から最終的に α -アルミナへ転移する連続相に属する活性アルミナの構造、性状についての大略を判定することは可能であり、さらに、800 以上の加熱条件による減量値から平均水和物量を求めることは、関税率表上の所屬を決定するのに有用なデータとなると考えられる。

文 献

- 1) 中沢忠久，前野昌弘：新しい工業材料の科学 Vol18
- 2) Encyclopedia of Chemical Technology VOL2