



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 215 520 A1

3(51) C 01 F 7/34
B 01 J 21/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 F / 251 194 8

(22) 24.05.83

(44) 14.11.84

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Kühn, Hartmut, Dipl.-Chem.; Walkowski, Lothar, Dipl.-Phys.; Merk, Ralf; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Neubauer, Hans-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter; Wellner, Bernhard, Dipl.-Ing.; Turzer, Albert, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidhydraten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidhydraten. Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidhydraten mit einem Na_2O -Gehalt von weniger als 0,01 Ma.-%, die als Komponente zur Herstellung hochleistungsfähiger Katalysatoren geeignet sind. Die Aufgabe besteht in der Entwicklung eines technologisch einfachen Verfahrens, durch das bei geringem ökonomischen Aufwand hochreine Produkte erzeugt werden. Erfindungsgemäß wird die Fällung aus Aluminiumsalzlösung mit einem Gehalt von 50 bis 150 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$ und Alkalialuminatlösung mit einem Gehalt von 200 bis 400 g Al_2O_3 , gegebenenfalls unter Zufluß von Wasser und/oder Wasserglaslösung und bei einem Verhältnis von Gesamtvolumendurchsatz pro Stunde zu Volumen des Fällgefäßes von maximal 10:1 durchgeführt, wobei der Feststoffgehalt der Suspension im Fällbehälter 40 bis 60 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$ beträgt und daß nach der Filtration der Fällsuspension, während und/oder nach dem Waschen, durch den Filterkuchen Dampf geleitet wird. Die Aluminiumoxidhydrate können als Katalysatorkomponenten eingesetzt werden.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, den

LP 8261

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidhydraten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidhydraten, die als Katalysatorkomponenten eingesetzt werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Aluminiumoxidhydrate durch Fällen aus Aluminiumsalzlösung oder Aluminatlösung mit Ammoniakwasser, Alkalilaugen, Mineralsäuren oder Aluminiumsalzlösungen herzustellen. Durch geeignete Wahl der Reaktionsteilnehmer, der Fälltemperatur, des pH-Wertes oder anderer Faktoren können verschiedene kristalline Formen wie Bayerit, Böhmit oder Nordstrandit bzw. deren Gemische oder amorphe Produkte hergestellt werden. Die anfallenden Aluminiumoxidhydrate enthalten Verunreinigungen, deren Gehalte vor allem von dem Anteil der Verunreinigungen in den Fällkomponenten abhängig sind. Um Produkte hoher Reinheit, wie sie beispielsweise

für Hochleistungskatalysatoren benötigt werden, herzustellen, ist man bestrebt, Ausgangsstoffe einzusetzen, die weitgehend frei von störenden Verunreinigungen, z. B. Na_2O oder Fe_2O_3 , sind. Aus diesem Grunde wählt man als Fällkomponenten in vielen Fällen eine Aluminiumsalzlösung und Ammoniakwasser, bei denen die Konzentration an störenden Verunreinigungen gering gehalten werden kann.

Es sind Verfahren bekannt (z. B. DD-PS 138 459), bei denen durch Mischen von Aluminiumsalzlösung und Ammoniakwasser Aluminiumoxidhydrate erhalten werden, die als Komponente zur Herstellung hochleistungsfähiger Katalysatoren geeignet sind. Bei derartigen Verfahren fallen pro Tonne Al_2O_3 mehr als 4 Tonnen Salz an, wodurch die Wirtschaftlichkeit durch einen hohen Aufwand an Säure und Ammoniak und durch hohe Kosten der Abwasserbehandlung ungünstig beeinflusst wird.

In der DE-OS 2 125 625 wird ein Verfahren zur Herstellung von Tonerde mit pseudoböhmertartiger Struktur und niedrigem Na_2O -Gehalt durch Fällung aus Alkalialuminat und Salpetersäure beschrieben. Auch dieses Verfahren ist mit einem relativ hohen Salzanfall verbunden und besitzt demgemäß ebenfalls obengenannte Nachteile. Ferner sind bei diesem Verfahren ein erneutes Anmischen des bereits gewaschenen Filterkuchens sowie eine nachfolgende Wäsche mit Ammoniakwasser und anschließend mit entionisiertem Wasser als zusätzliche technologische Schritte notwendig, um Na_2O -Gehalte $< 0,01 \text{ Ma\%}$, wie sie für hochleistungsfähige Katalysatoren, z. B. für das katalytische Reformieren, angestrebt werden, zu erreichen.

Es ist auch bekannt, Aluminiumoxidhydrate durch Fällung aus Aluminatlösung und Aluminiumsalzlösung herzustellen. Bei diesem außerordentlich wirtschaftlichen Verfahren ist zwar der spezifische Salzanfall relativ gering, bei hohen Anforderungen an die Reinheit ist jedoch ebenfalls ein hoher Waschaufwand erforderlich.

Es ist ferner bekannt (DE-AS 1 542 386), daß mit steigendem Böhmitgehalt der eingesetzten Aluminiumoxidhydrate deren Verformbarkeit verbessert und die mechanische Festigkeit daraus hergestellter Katalysatorträger erhöht wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung hochreiner Aluminiumoxidhydrate mit einem Na_2O -Gehalt von weniger als 0,01 Ma%, die sich außerdem durch gute Verformbarkeit und hohe mechanische Festigkeit auszeichnen und als Komponente hochleistungsfähiger Katalysatoren eingesetzt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung eines technologisch einfachen Verfahrens zur Herstellung von hochreinen Aluminiumoxidhydraten, durch das bei geringem ökonomischen Aufwand hochreine Produkte erzeugt werden. Diese Aufgabe wird durch kontinuierliche Fällung von Alkalialuminat- und Aluminiumsalzlösung unter intensivem Rühren, bei pH-Werten zwischen 6 und 9 und Temperaturen von 323 bis 363 K gelöst, indem die Fällung aus Aluminiumsalzlösung mit einem Gehalt von 50 bis 150 g Al_2O_3 /l und Alkalialuminatlösung mit einem Gehalt von 200 bis 400 g Al_2O_3 /l, gegebenenfalls unter Zufluß von Wasser und/oder Wasserglaslösung und bei einem Verhältnis von Gesamtvolumendurchsatz pro Stunde zu Volumen des Fällgefäßes von maximal 10 : 1 durchgeführt wird, wobei der Feststoffgehalt der Suspension im Fällbehälter 40 bis 60 g Al_2O_3 /l beträgt und daß nach der Filtration der Fällsuspension während und/oder nach dem Waschen durch den Filterkuchen Dampf geleitet wird. Vorteilhafterweise wird Sattedampf einer Temperatur von 373 bis 393 K verwendet.

Es ist günstig, wenn der Böhmitgehalt des getrockneten Fällproduktes nach dem Dampfdurchleiten mindestens 80 % beträgt.

Ein Durchleiten des Dampfes durch den Filterkuchen wird vorzugsweise bei einer Salzkonzentration der Mutterlauge von 10^{-2} bis $8 \cdot 10^{-3}$ vorgenommen. Es ist vorteilhaft, wenn das Fällprodukt vor der Filtration 1,5 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von maximal 343 K altert.

Die Herstellung der Aluminiumoxidhydrate erfolgt vorrangig aus Aluminiumnitratlösung und Natriumaluminatlösung. Es ist günstig, wenn durch Zusatz von Wasserglaslösung in den Fällbehälter der SiO_2 -Gehalt der Aluminiumoxidhydrate bis zu 5 Ma% beträgt. Vorteilhafterweise werden 0,2 bis 1,5 kg Sattedam-pf pro kg Al_2O_3 durchgesetzt.

Bei der Lösung der Aufgabe zeigt sich, daß es auch möglich ist, Aluminiumoxidhydrate mit SiO_2 -Gehalten bis zu 5 Ma% mit gleich gutem Erfolg, durch Fällern aus Aluminiumsalzlösung und Alkalialuminatlösung unter Zusatz von Wasserglas, herzustellen.

Das Trocknen des Fällproduktes erfolgt anschließend bei Temperaturen von 363 bis 423 K. Überraschenderweise sind die nach dieser einfachen Technologie produzierten Aluminiumoxidhydrate den durch Ammoniakfällung hergestellten Produkten hinsichtlich der Reinheit zumindest gleichwertig und hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysatorkomponente überlegen. Dies äußert sich insbesondere beim Verformen der gemahlenden Produkte und der Festigkeit der Formlinge.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Erfindungsgemäß werden pro Stunde 600 l Aluminiumnitratlösung, die 100 g Al_2O_3 /l enthält, Natriumaluminatlösung mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 300 g/l sowie 3 m³ Wasser kontinuierlich unter Rühren dem 500 l Fällbehälter zugeführt und bei einem pH-Wert von 7,5 gefällt, wobei der Al_2O_3 -

Gehalt der Fällsuspension 50 g/l und der Natriumnitratgehalt etwa 70 g/l beträgt. Die Temperatur im Fällbehälter wird bei 343 K gehalten. Das Fällprodukt gelangt dann in einen Rührbehälter, von wo aus es ohne weitere Wasserzugabe zur Suspension, nach einer mittleren Verweilzeit von 2 Stunden filtriert und mit etwa 20 m³ Wasser pro Tonne Al₂O₃ gewaschen wird. Nach dieser Wäsche, die etwa 10 Minuten beansprucht, beträgt die Na⁺-Konzentration der Mutterlauge im Filterkuchen $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Dann werden pro Tonne Al₂O₃ ~ 1000 kg Satt- dampf einer Temperatur von 378 K innerhalb von 20 Minuten durch den Filterkuchen geleitet, anschließend nochmals mit 20 m³ Wasser pro Tonne Al₂O₃ gewaschen und der Filterkuchen, der 30 Ma% Al₂O₃ enthält bei 383 bis 423 K getrocknet. Der Böhmitgehalt des getrockneten Produktes beträgt 90 Ma%.

Beispiel 2 (Vergleich)

Ein unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 hergestelltes und filtriertes Produkt wird nach der Filtration mit ca. 100 m³ Wasser pro Tonne Al₂O₃ 2 Stunden gewaschen und der Filterkuchen, der 30 Ma% Al₂O₃ enthält bei 383 bis 423 K getrocknet.

Beispiel 3 (Vergleich)

Pro Stunde werden 600 l Aluminiumnitratlösung, die 100 g Al₂O₃/l enthält, Natriumaluminatlösung mit einem Al₂O₃- Gehalt von etwa 300 g/l sowie 1 m³ Wasser kontinuierlich unter Rühren dem Fällbehälter zugeführt und bei einem pH-Wert von 7,5 gefällt, wobei der Gehalt an Al₂O₃ in der Fällsuspension 100 g/l und an Natriumnitrat etwa 140 g/l beträgt. Die Temperatur im Fällbehälter wird bei 343 K gehalten. Die Fällsuspension gelangt in einen Rührbehälter, in dem pro Stunde 3 m³ Wasser dosiert werden, anschließend wird nach einer mittleren Verweilzeit von 2 Stunden filtriert, mit etwa 100 m³ Wasser pro Tonne Al₂O₃ 2 Stunden gewaschen und der Filterkuchen, der 30 Ma% Al₂O₃ enthält bei 383 bis 423 K getrocknet.

Beispiel 4 (Vergleich)

Unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 3 hergestelltes Produkt wird nach der Filtration in gleicher Weise wie in Beispiel 1 weiterbehandelt.

Beispiel 5 (Vergleich)

Pro Stunde werden 900 l Aluminiumnitratlösung, die 100 g Al_2O_3 /l enthält, Ammoniakwasser einer Konzentration von etwa 25 % sowie 1 m³ Wasser dem Fällbehälter kontinuierlich zugeführt und bei einem pH-Wert von 7,6 gefällt. Die Al_2O_3 -Konzentration in der Fällsuspension beträgt 30 g/l und der Gehalt an Ammoniumnitrat 145 g/l. Die Fällsuspension wird dann in gleicher Weise wie in Beispiel 3 weiterbehandelt.

Beispiel 6

Erfindungsgemäß wurden pro Stunde 600 l Aluminiumnitratlösung, die 75 g Al_2O_3 und 20 g SiO_2 /l enthält, Natriumaluminatlösung mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 300 g/l sowie 3 m³ Wasser dem Fällbehälter kontinuierlich unter Rühren zugeführt und bei einem pH-Wert von 7,5 gefällt, wobei der Al_2O_3 -Gehalt der Fällsuspension 45 g/l und der Natriumnitratgehalt 65 g/l beträgt. Die Temperatur im Fällbehälter wird bei 343 K gehalten. Das Fällprodukt wird dann in gleicher Weise wie in Beispiel 1 weiterbehandelt. Der SiO_2 -Gehalt der so hergestellten Aluminiumoxidhydrate beträgt 5 Ma%, bezogen auf Al_2O_3 . Der Böhmitgehalt des getrockneten Produktes beträgt 90 Ma%.

Beisp.	Ma% Na ₂ O	Oberfläche m ³ /g	Teilchen- größe 10 ⁻¹⁰ m	Böhmig- geh. %	Salzan- fall t/t Al ₂ O ₃
1	< 0,01	330	33	90	1,4
2	0,04	260	30	65 - 70	1,4
3	0,06	280	35	70	1,4
4	0,035	290	37	80	1,4
5	< 0,01	300	32	80	4,8
6	< 0,01	310	33	90	1,4

Wie ein Vergleich der in der Tabelle dargestellten Ergebnisse zeigt, wird das Verarbeitungsziel nur bei Kombination der erfindungsgemäßen Handlungen (Beispiele 1 und 6) erreicht. Die erfindungsgemäß hergestellten Aluminiumoxidhydrate zeichnen sich insbesondere durch hohe Reinheit, Festigkeit und gute Verformbarkeit aus.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidhydraten aus Alkalialuminatlösung und Aluminiumsalzlösung durch kontinuierliche Fällung unter intensivem Rühren bei pH-Werten zwischen 6 und 9 und Temperaturen von 323 bis 363 K, gekennzeichnet dadurch, daß die Fällung aus Aluminiumsalzlösung mit einem Gehalt von 50 bis 150 g Al_2O_3 /l und Alkalialuminatlösung mit einem Gehalt von 200 bis 400 g Al_2O_3 /l, gegebenenfalls unter Zufluß von Wasser und/oder Wasserglaslösung und bei einem Verhältnis von Gesamtvolumendurchsatz pro Stunde zu Volumen des Fällgefäßes von maximal 10 : 1 durchgeführt wird, wobei der Feststoffgehalt der Suspension im Fällbehälter 40 bis 60 g Al_2O_3 /l beträgt, und daß nach der Filtration der Fällsuspension, während und/oder nach dem Waschen, durch den Filterkuchen Dampf geleitet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Satt-
dampf einer Temperatur von 373 bis 393 K verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Böhmitgehalt des getrockneten Fällproduktes nach dem Dampf-durchleiten mindestens 80 % beträgt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß ein Durchleiten des Dampfes durch den Filterkuchen bei einer Salzkonzentration der Mutterlauge von 10^{-2} bis $8 \cdot 10^{-3}$ m-ol/l vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Fällprodukt vor der Filtration 1,5 bis 3 Stunden bei maximal 343 K altert.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Herstellung der Aluminiumoxidhydrate aus Aluminiumnitratlösung und Natriumaluminatlösung erfolgt.

7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß durch Zusatz von Wasserglaslösung in den Fällbehälter der SiO_2 -Gehalt der Aluminiumoxidhydrate bis zu 5 Ma% beträgt.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß 0,2 bis 1,5 kg Sattdampf pro kg Al_2O_3 durchgesetzt werden.