

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 158708 B



(21) Patentansøgning nr.: 0202/82

(51) Int.Cl.⁵ B 01 J 21/00
C 04 B 38/06

(22) Indleveringsdag: 18 jan 1982

(41) Alm. tilgængelig: 20 jul 1982

(44) Fremlagt: 09 jul 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 jan 1981 JP 6147/81 09 feb 1981 JP 17759/81 02 mar 1981 JP 29699/81

08 apr 1981 JP 52730/81 09 dec 1981 JP 198014/81

(71) Ansøger: *MITSUBISHI Kasei Corporation; 5-2, Marunouchi 2-chome; Chiyoda-ku; Tokyo, JP, *ASIA OIL COMPANY LIMITED; 1-1, Uchisaiwaicho 2-chome; Chiyoda-ku; Tokyo, JP

(72) Opfinder: Kazuhiko *Onuma; JP, Yoichi *Kageyama; JP, Hiromu *Kobayashi; JP, Akihiro *Matsuki; JP, Makoto *Suzuki; JP, Toshihiro *Kawakami; JP

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af en katalysator eller katalysatorbærer på basis af uorganisk oxidmateriale**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

202-82

Et porøst, tungsmelteligt uorganisk oxid fremstilles ved at en blanding af carbon black og et tungsmelteligt uorganisk oxid og/eller et forstadium til et tungsmelteligt uorganisk oxid formgives, at produktet tørres, og at det varmebehandles i en oxygenholdig gasstrøm under forbrænding af carbon black.

Produktet har udmærket fysisk styrke og et stort gramoverfladeareal. Ved fremstillingen styres porestrukturen, og der opnås et stort antal middelstore porer (mesoporer), hvilket medfører, at produktet er velegnet til anvendelse som en katalysator eller en katalysatorbærer.

DK 158708 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af en katalysator eller katalysatorbærer på basis af mindst ét uorganisk oxidmateriale udvalgt fra gruppen bestående af aluminiumoxid, siliciumoxid, titanoxid, zirconiumoxid, thoriumoxid, boroxid, zeolit og ler.

Uorganiske oxider, såsom aluminiumoxid, siliciumoxid, titanoxid, zirconiumoxid, thoriumoxid, boroxid, krystallinsk aluminiumsilikat samt krystallinske og amorf naturminerale, udnyttes til forskellige formål, såsom adsorbens, katalysatorer og katalysatorbærere. En af de vigtigste egenskaber, som er nødvendig for adsorbens, katalysatorer og katalysatorbærere, er porefordelingen og porekapaciteten.

Porefordelingen i et porøst, tungtsmelteligt uorganisk oxidprodukt kan variere i afhængighed af det uorganiske oxid, kilden hertil samt fremstillingsbetingelser og brændingstemperaturen. Poredannelsen påvirkes hovedsagelig af primære og sekundære korn i de uorganiske oxidpartikler, der anvendes til produktet. Porefordelingen kan dog i nogen grad styres ved styring af fremstillingsprocessen, men porefordelingen i det fremstillede produkt afhænger hovedsagelig af det uorganiske oxid, der anvendes i produktet.

Der har være foreslået forskellige processer og fremgangsmåder til styring af porefordelingen, såsom udvælgelse af råmateriale, anvendelse af egnede additiver og forbedring af formningsprocessen, fordi kontrollen med porer er ganske vigtig for at bibringe produktet gode egenskaber til et specifikt formål, såsom som katalysatorbærer og katalysator. Styringen af poredannelsen må således opnås uden tab af fysiske egenskaber, såsom mekanisk styrke og slidstyrke.

Porestørrelsen i det porøse, tungtsmeltelige uorganiske oxidprodukt kan klassificeres i tre grupper: fine porer med en radius på mindre end 100 Å (mikroporer), middelstore porer med en radius på fra 100 til 1000 Å (mesoporer) og store porer med en radius på over 1000 Å (makroporer). Der kendes visse reaktioner, for hvilke tilstedeværelsen af mesoporer er vigtig. F.eks. fremmes diffusionen i porerne, hvorfor reaktionerne med fordel udføres i nærværelse af mesoporer. På den anden side har det været vanskeligt bevidst at

tilvejebringe sådanne mesoporer i stor mængde ved de traditionelle metoder.

5 Ved anvendelse af aluminiumoxid som katalysator og katalysatorbærer ønsker man almindeligvis at opnå et produkt med et højt indhold af mesoporer sammen med mikroporer, men det har været vanskeligt. Dette gælder også ved andre anvendelser og for andre uorganiske oxidmateriale-
10 ridaler. Det er således en betragtelig fordel for den kemiske industri at råde over porøse, mesoporerige, tungtsmeltelige uorganiske oxidprodukter uanset uorganisk oxidtype og fremstillet ud fra forholdsvis økonomiske råmaterialer og additiver og ved en let mekanisk proces.

15 Man har derfor forsøgt at opnå porøse, tungtsmeltelige uorganiske oxidprodukter med ovennævnte gode poreegenskaber uden tab af fysiske egenskaber, såsom mekanisk styrke og slidstyrke.

20 Det er formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af en katalysator eller katalysatorbærer af et uorganisk oxidmateriale og med en porøsitet med styret porefordeling med mindst to porefordelingstoppe.

25 Dette formål opnås med fremgangsmåden med de indledningsvis angivne karakteristika, og som ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at det uorganiske oxidmateriale og/eller et forstadium til det uorganiske oxidmateriale blandes med carbon black med en gennemsnitlig diameter på 150-300 Å i en mængde på 5-120 vægt% beregnet på basis af det totale oxidindhold, at blandingen formgives og tørres uden
30 sintring og brændes i en oxygenholdig gasstrøm under forbrænding af carbon black, idet carbon black vælges således med hensyn til olieabsorption, at der opnås en katalysator eller katalysatorbærer med et specifikt overfladeareal på fra 30 til 350 m²/g, en total porekapacitet på fra 0,6 til 1,5 cm³/g for porer med en radius på mellem 37,5 Å og 75.000 Å, en porekapacitet på 90% eller mere af den
35 totale porekapacitet for porer med en radius på mellem 37,5 Å og 500 Å, samt to porefordelingstoppe med en radius på mellem 40 Å og 100 Å henholdsvis en radius på mellem 100 Å og 500 Å og en porekapacitet på 0,45 cm³/g eller mere for porer med en radius på mellem 37,5 Å og 100 Å og en porekapacitet på 0,1 cm³/g eller mere for porer med en

radius mellem 100 Å og 500 Å.

Typiske tungtsmeltelige uorganiske oxider, der kan anvendes ved den foreliggende opfindelse, indbefatter uorganiske oxider, såsom
5 aluminiumoxid, siliciumoxid, titanoxid, zirconiumoxid, thoriumoxid, boroxid, berylliumoxid, magnesiumoxid, jernoxid og zinkoxid samt 2 eller flere blandede uorganiske oxider, såsom siliciumoxid-aluminiumoxid, siliciumoxid-titanoxid, aluminiumoxid-boroxid, siliciumoxid-magnesiumoxid og aluminiumoxid-zirconiumoxid, samt syntetiske
10 krystallinske aluminosilikatzeoliter, såsom Y-form, X-form, mordenit, erionit og ZSM-5 samt andre zeoliter, naturligt forekommende zeolit indeholdende en krystallinsk forbindelse af mordenit, chabazit, clinoptilolit, ferrierit samt naturligt forekommende lerarter, såsom naturligt forekommende zeolit, bentonit, kaolin, montmorillonit og sepiolit samt termisk eller kemisk modificerede materialer
15 heraf.

Aluminiumoxidet og forstadier hertil kan være aktivt aluminiumoxid, såsom γ -aluminiumoxid, η -aluminiumoxid, aktive aluminiumoxidforstadier, såsom aluminiumoxid eller aluminiumoxidhydrater, som ved
20 varmebehandling kan omdannes til aktivt aluminiumoxid; såsom boehmit, pseudoboehmit, gipsit og rehydratiserbart overgangsaluminiumoxid, såsom χ -aluminiumoxid og ρ -aluminiumoxid.

Ved formgivningsoperationen kan der anvendes forstadier til tungtsmeltelige uorganiske oxider. Typiske forstadier indbefatter hydratiserede oxider, hydroxider, chlorider, alkoxider, nitrater, sulfater og organiske syresalte af metaller (svarende til oxiderne aluminiumoxid, siliciumoxid, titanoxid og zirconiumoxid), såsom Al, Si, Ti, Zr, Th, B, Be, Mg, Fe og Zn samt chelatforbindelser og
30 komplekser af metallet og metalpulvere. Der kan anvendes én eller flere typer. Det syntetiske krystallinske uorganiske oxid af det ene eller det andet grundstof kan være flere forstadier til frembringelse af den krystallinske forbindelse ved en hydrotermal reaktion, f.eks. natriumaluminat, silicagel, aluminiumsulfat, alkalimetaldydroxid, alkylammoniumkation osv. til frembringelse af krystallinsk
35 aluminumsilikat.

Det ved den foreliggende opfindelse anvendte carbon black har en

gennemsnitsdiameter i området fra 150 til 3000 Å. Carbon black har sædvanligvis sekundær kædestruktur frembragt ved kohæsion af korn (omtalt som struktur). Fordelingen af mesoporer i det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnåede produkt påvirkes i høj grad af carbon black's partikeldiameter og strukturstørrelse.

Strukturstørrelsen kan vises ved carbon black's olieabsorption, såsom DBP-absorption, det volumen dibutylphthalat, der absorberes i 100 g carbon black (enhed ml/100 g). Almindeligt carbon black har en DBP-absorption i området fra ca. 60 til 300 ml/100 g, og specielt carbon black kan have en DBP-absorption på over 300 ml/100 g.

Ved anvendelse af carbon black med samme DBP-absorption kan mesoporerens gennemsnitsradius i det fremstillede produkt ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse mindskes ved en formindskelse af carbon black's partikelstørrelse, medens den kan øges ved forøgelse af carbon black's partikelstørrelse. Et produkt med en forholdsvis bredere porefordeling kan opnås ved at anvende carbon black med en bredere partikelstørrelsesfordeling. Carbon black's partikelstørrelse udvælges under hensyn til DBP-absorptionen og produktets mesoporefordeling.

Der kan anvendes forskellige typer carbon black. Det typiske carbon black indbefatter kanal-black (carbon black fremstillet ved kanalmetoden), såsom Mitsubishi Carbon Black nr. 100, nr. 600 fremstillet af Mitsubishi Chemical Industry Co., Ltd., ovn-black (carbon black fremstillet ved en ovnproces), såsom Diablack A, Diablack H fremstillet af Mitsubishi Chemical Industry Co., Ltd., og Asahithermal FT fremstillet af Asahi Carbon, Denkaacetylen fremstillet af Denki Kagaku Kogyo samt ketjen-black EC fremstillet af Akzo Chem. En porefordeling med en klar top mellem 100 Å og 1000 Å i radius kan opnås i det formgivne produkt ved at vælge det rigtige carbon black.

Formen af de med carbon black og det tungtsmeltelige uorganiske oxid og/eller forstadiet hertil (omtalt som en kilde) frembragte produkter kan være mikrokugler eller granulære former, såsom sfæriske eller cylindriske former eller tabletformer, eller produkterne kan også være pladeformet eller bikageformet.

Kornstørrelsen ligger sædvanligvis i området fra ca. 1 til 10 mm. Når produktet anvendes som katalysator eller katalysatorbærer i et fluidiseret leje eller som fyldstof til kromatografi, er det nødvendigt, at det er mere end ca. 30 - 50 μ .

5

De velkendte formgivningsprocesser kan være sprøjtemetoder til frembringelse af mikrokugler, tableteringsprocesser i forbindelse med tør- eller vådsystemer, ekstruderingsprocesser, ekstruderingsgranuleringsprocesser, tromlegranuleringsprocesser, briketteringsprocesser, disintegrerings-granuleringsprocesser og processer til frembringelse af kugler i olie.

10

Disse formgivningsprocesser anvendes ikke altid til alle udgangsmaterialer, og den ønskede formgivningsproces vælges i afhængighed af udgangsmaterialet. Formgivningsprocessen er ikke begrænset til kun én proces pr. type udgangsmateriale, og der kan vælges forskellige formgivningsprocesser for én og samme udgangsmaterialetype, hvilket vil være velkendt for en fagmand. Det er ikke let at illustrere anvendelsen af alle formgivningsprocesser. Formgivningsprocessen vil derfor blive illustreret ved hjælp af nogle eksempler.

15

20

Det må forstås, at fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse kan anvendes med forskellige udgangsmaterialer og processer.

Det uorganiske udgangsmateriale og carbon black skal ved formgivningsprocessen blandes så jævnt som muligt for at tilvejebringe gode fysiske egenskaber. Hvis der anvendes et fast pulver som udgangsmateriale, foretrækkes det at sønderdele det til et fint pulver, skønt dette ikke er kritisk. Med størrelsen af pulveret menes ofte størrelsen af sekundært og tertiært aggregerede partikler, og en redispergering frembragt ved deaggregation eller en gendannelse af primære partikler ved peptisering kan opnås ved blanding eller æltning i et efterfølgende trin. Det er således muligt at imprægnere carbon black jævnt i rummet mellem de primære partikler.

30

35

Det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede produkt har fortrinsvis en porefordeling med en klar top for poreradier mellem 100 Å og 1000 Å og en porekapacitet på 0,1 cm³ pr. g eller mere for porer med en radius på 100 Å og 500 Å. En sådan mesoporekapacitet

afhænger hovedsagelig af indholdet af carbon black. Indholdet af carbon black ligger i området fra 5 til 120 vægtprocent, fortrinsvis fra 10 til 100 vægt%, mere fortrinsvis fra 20 til 80 vægt%, beregnet på basis af det uorganiske udgangsmateriale.

5

Når der anvendes andre additiver, som vil blive brændt under brændingen, udgør indholdet af additiverne sædvanligvis mindre end ca. 10 vægt% for at undgå at nedsætte det fremkomne produkts fysiske egenskaber, såsom styrke. Derimod kan indholdet af carbon black ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse være bemærkelsesværdig stort. Det er overraskende, at man opnår en styret fordeling og kapacitet af mesoporer uden at forringe de fysiske egenskaber ved inkorporering af et stort indhold af carbon black.

15

Ved fremstillingen af det porøse, tungtsmeltelige uorganiske oxidprodukt er det muligt at anvende hensigtsmæssige additiver, såsom vand, syre og polyvinylalkohol i forbindelse med traditionelle metoder.

20

Opfindelsen vil i det følgende blive yderligere belyst af nogle udførelseseksempler og under henvisning til tegningen, hvor:

Figur 1 viser kurver over porefordelingen i det i eksempel 1 opnåede porøse, tungtsmeltelige uorganisk oxidprodukt,

25

figur 2 viser kurver over porefordelingen i det i reference 1 opnåede porøse, tungtsmeltelige uorganisk oxidprodukt,

30

figur 3 viser kurver over porefordelingen i det i eksempel 8 opnåede porøse, tungtsmeltelige uorganisk oxidprodukt,

figur 4 viser kurver over porefordelingen i det i eksempel 9 opnåede porøse, tungtsmeltelige uorganisk oxidprodukt,

35

figur 5 viser kurver over porefordelingen i det i reference 2 opnåede porøse, tungtsmeltelige uorganisk oxidprodukt,

figur 6 viser kurver over porefordelingen i det i eksempel 12 opnåede porøse, tungtsmeltelige uorganisk oxidprodukt,

figur 7 viser kurver over porefordelingen i det i reference 5 opnåede porøse, tungtsmeltelige uorganisk oxidprodukt,

5 figur 8 viser kurver over porefordelingen i det i eksempel 15 opnåede porøse, tungtsmeltelige uorganisk oxidprodukt,

figur 9 viser kurver over porefordelingen i det i reference 8 opnåede porøse, tungtsmeltelige uorganisk oxidprodukt,

10 figur 10 viser kurver over porefordelingen i det i eksempel 21 opnåede porøse, tungtsmeltelige uorganisk oxidprodukt, og

figur 11 viser kurver over porefordelingen i det i eksempel 23 opnåede porøse, tungtsmeltelige uorganisk oxidprodukt.

15

I figurerne viser kurve 1 porefordelinger og kurve 2 viser integrationen af porekapacitet.

20 I et første udførelseseksempel anvendes som udgangsmateriale pseudo-boehmit (røntgenstrålediffraktion viser aluminiumoxidmonohydrat med den brede boehmitstruktur).

25 En blanding af 100 vægtdele pseudoboehmit og 30 vægtdele carbon black blandes ensartet i en blandemaskine og overføres til en æltemaskine, og der tilsættes vand og et additiv, hvorefter blandingen æltes. Egnede additiver indbefatter uorganiske syrer, organiske syrer og alkaliske nitrogenforbindelser, såsom ammoniak, hydrazin, alifatiske aminer, aromatiske aminer og heterocykliske aminer samt andre organiske forbindelser, såsom polyvinylalkohol og polyethylenglycol. Den fremkomne æltede blanding ekstruderes gennem matricehoveder med en passende størrelse ved hjælp af en ekstruder af passende form. Det ekstruderede produkt kan om nødvendigt æltes i en lukket beholder.

35 I et andet udførelseseksempel anvendes som udgangsmateriale rehydratiseret overgangsaluminiumoxid, og blandingen behandles ved en tromlegranuleringsproces, som omtales i beskrivelsen til den ikke-færdigbehandlede, publicerede japanske patentansøgning nr. 158397/-1979. En blanding af overgangsaluminiumoxid og carbon black samt om

nødvendigt et additiv, såsom krystallinsk cellulose, blandes jævnt og overføres til en tromlegranuleringsmaskine, hvor det granuleres under påsprøjtning af vand til en sfærisk form med den ønskede størrelse. Det fremkomne produkt rehydratiseres i to trin ved stuetemperatur og ved 50-150°C til frembringelse af det faste granulære produkt.

Produkter fremstillet ved de forskellige andre processer, såsom ved sprøjteprocesser, tørres henholdsvis behandles ved brænding til frembringelse af porøse, tungtsmeltelige uorganiske oxidprodukter, som har egenskaber, der gør dem egnede til anvendelse som katalysatorbærere eller en katalysatorer.

Ved brænding opnås to formål. For det første bringes det formgivne produkt i aktiv tilstand, f.eks. fremstilles aktiveret aluminiumoxid ved udbrænding af aluminiumoxidhydrat, og for det andet dannes mesoporer (100-500 Å) ved forbrænding af carbon black (mesoporerne kan ikke dannes alene med et uorganisk oxid).

Den oxidative forbrænding til fjernelse af carbon black skal udføres omhyggeligt, fordi carbon black er let antændeligt, og indholdet af carbon black er forholdsvis stort. Når forbrændingsvarmen ikke fjernes tilfredsstillende, vil temperaturen ikke blive holdt på den forud fastlagte værdi, men stige. Selv om temperaturen holdes under den øvre grænse, er en sådan pludselig temperaturstigning ugunstig.

Slutbrændingstemperaturen i trinnet ved udbrændingen af carbon black er ca. 500°C eller højere. Den øvre grænse er ikke kritisk, så længe det fremkomne porøse, tungtsmeltelige uorganiske oxidprodukt ikke mister aktiviteten til brug som bærer eller katalysator. F.eks. er den med aluminiumoxid ca. 800°C eller lavere for γ - eller η -slutformene, og den er 1200°C eller lavere for θ -slutformen. Brændingstiden er ikke kritisk, og den ligger sædvanligvis i området fra 1 time til 1 dag. Ved fremgangsmåden tilvejebringes således et porøst, tungtsmelteligt uorganisk oxidprodukt med gode fysiske egenskaber, såsom mekanisk styrke, slidstyrke, et stort overfladeareal og en stor porekapacitet (porøsitet) samt med mesoporer, hvilket opnås ved tilsætning og eliminering af carbon black til styring af porefordeling og kapacitet. Det vil sige, at der opnås et

porøst produkt, som har en porefordeling med en klar top for porer med en radius på mellem 100 Å og 1000 Å samt en porekapacitet på 0,1 cm³/g eller mere for porer med en poreradius på mellem 100 Å og 500 Å.

5

Et aktivt, porøst aluminiumoxidprodukt fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er bemærkelsesværdigt effektiv til forskellige formål, herunder katalysatorer, katalysatorbærere og adsorbens.

10

Mesoporekapaciteten afhænger hovedsagelig af indholdet af carbon black. Fordelingen styres i afhængighed af den type carbon black, der anvendes, såsom partikelstørrelse og struktur. Detaljer vil blive illustreret ved hjælp af eksempler. De egenskaber, der er hensigtsmæssige til forskellige anvendelser, såsom katalysatorer, katalysatorbærere og adsorbens, vil blive omtalt i forbindelse med det fremkomne produkts unikke egenskaber.

15

Den foreliggende opfindelse vil blive yderligere illustreret ved hjælp af eksempler og referencer.

20

I eksemplerne blev porefordelingen og porekapaciteten målt med et porosimeter af kviksølvkompressionstypen (Porosimeter Series 2000, fremstillet af Carlo Erba Co.). Det maximale manometertryk på 2000 kg/cm² svarer til det målelige område fra 37,5 Å til 7500 Å i poreradius.

25

Overfladearealet målt ved en nitrogenadsorptionsproces under anvendelse af Sorptmatic 1800 fremstillet af Carlo Erba Co. og beregnedes under anvendelse af BET-metoden.

30

Trykstyrken beregnedes ud fra en trykbelastning (kg/styk) af prøver i radiusretningen målt ved hjælp af et hårdhedsundersøgelsesapparat af Kiya-typen, og resultatet er angivet som et gennemsnit af 20 prøver.

35

De fysiske egenskaber for de typer carbon black, der anvendes i eksemplerne, er anført i tabel 1.

TABEL 1

<u>Carbon black</u>		<u>Fysiske egenskaber</u>		
5	<u>Type</u>	<u>Partikeldiameter (Å)</u>	DBP-absorp-	Specifikt
			<u>tionskapacitet</u>	<u>overfladeareal</u>
			<u>(ml/100 g)</u>	<u>(m²/g)</u>
	A	700	125	20
	B	220	130	110
	C	310	130	80
10	D	400	120	65
	E	700	80	20
	F	600	124	35
	G	630	123	30

15 Note: DBP-absorptionskapacitet målt ved ASTM D2414-79.

EKSEMPEL 1

20 En blanding af 225 g boehmitpulver (Pural SB fremstillet af Condea Co.) (Al₂O₃-indhold: 75%) og 67,5 g carbon black A (30 vægt% baseret på boehmit) blandedes i tør form i en blandemaskine i 60 minutter, og blandingen overførtes til en æltemaskine af batchtype (kapacitet: 2 liter) og æltes under tilsætning af 220 g af en 4,3 % vandig opløsning af salpetersyre i 5 minutter og æltes yderligere i 25

25 minutter. Blandingen æltes yderligere 25 minutter efter tilsætning af 128 g 2,1% ammoniakvand. Blandingen ekstruderedes med en diameter på 1,5 mm i en ekstruderingsmaskine af skruetype. Det ekstruderede produkt tørredes ved 120⁰C i 3 timer, opvarmedes derefter gradvist i en elektrisk ovn i en tør luftstrøm og varmebehandlede ved 600⁰C i

30 3 timer til frembringelse af aktivt aluminiumoxidprodukt, som havde en diameter på ca. 1,2 mm og en gennemsnitlig trykstyrke på 2,5 kg/stykke samt et overfladeareal på 274 m²/g.

Produktets porekapacitet samt porefordelingen var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,728 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,231 cm ³ /g
	Total porekapacitet (37,5 - 75000 Å i radius):	0,965 cm ³ /g
5	Top for poreradius i porefordeling:	64 Å og 200 Å.

Produktets porefordelingskurve vises på figur 1.

REFERENCE 1

10

På samme måde som i eksempel 1 med undtagelse af, at der ikke blev anvendt carbon black, fremstilledes et aktivt aluminiumoxidprodukt. Produktet havde en diameter på ca. 1,2 mm og en trykstyrke på 2,6 kg/stykke samt et overfladeareal på 195 m²/g.

15

Porekapacitet samt porefordelingen er som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,680 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,049 cm ³ /g
20	Total porekapacitet (37,5 - 75000 Å i radius):	0,729 cm ³ /g
	Top for poreradius i porefordeling:	62 Å.

Produktets porefordelingskurve vises på figur 2.

25 EKSEMPEL 2

Eksemplet viser, at porefordelingen kan styres via valget af typen af carbon black.

30 Med den i eksempel 1 angivne fremgangsmåde med undtagelse af, at der anvendtes forskellig type carbon black som vist i tabel 2, fremstilledes de forskellige aluminiumoxidprodukter. Produkterne havde en trykstyrke på ca. 2 kg/stykke. Produkternes porefordeling samt porekapacitet vises i tabel 2.

35

TABEL 2

Typen af carbon black		B	C	D	E
5	Porekapacitet (cm ³ /g) (37,5 - 100 Å i radius):	0,610	0,618	0,628	0,800
	Porekapacitet (cm ³ /g) (100 - 500 Å i radius):	0,406	0,368	0,331	0,175
10	Total porekapacitet (cm ³ /g) (37,5 - 75000 Å i radius):	1,024	0,995	0,976	0,985
	Top for poreradius-	54	60	55	57
15	fordeling (Å)	130	150	150	125

EKSEMPEL 3

Eksemplet viser effekten af varierende indhold af carbon black.

20

På samme måde som i eksempel 1 med undtagelse af, at indholdet af carbon black varieredes som vist i tabel 1 fremstilledes aluminium-oxidprodukter.

25

På grund af æltemaskinens kapacitet indstilledes summen af indholdet af boehmit og carbon black til 300 g. Mængden af 4,3% salpetersyre og 2,1 % ammoniakvand indstilledes således til 97,5 g henholdsvis 56,9 g pr. 100 g boehmit. Resultaterne vises i tabel 3.

30

35

TABEL 3

Indhold af carbon black baseret på boehmit (vægt%)		25	50	40	70
	Trykstyrke (kg/stykke)	2,0	1,2	2,1	1,8
10	Porekapacitet (cm ³ /g) (37,5 - 100 Å i radius):	0,630	0,640	0,705	0,497
	Porekapacitet (cm ³ /g) (100 - 500 Å i radius):	0,280	0,449	0,435	0,584
15	Total porekapacitet (cm ³ /g) (37,5 - 75000 Å i radius):	0,910	1,100	1,153	1,091
	Top for poreradius- fordeling (Å)	63 190	54 305	63 280	46 310

20

EKSEMPEL 4

I overensstemmelse med den i eksempel 1 angivne fremgangsmåde
blandedes 225 g boehmit med 67,5 g carbon black A, som derefter
25 æltes i en æltemaskine i 30 minutter efter tilsætning af 225 g
3,75% vandig opløsning af eddikesyre i stedet for salpetersyre,
hvorefter blandingen æltes i 25 minutter efter tilsætning af 112,5
g 1,30% ammoniakvand. Blandingen tørredes derefter samt forbrændtes
30 til opnåelse af et aktivt aluminiumoxidprodukt, som havde en tryk-
styrke på 2,1 kg pr. stykke og et overfladeareal på 283 m²/g.

Produktets porekapacitet samt porefordelingen var som følger:

35	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,585 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,246 cm ³ /g
	Total porekapacitet (37,5 - 75000 Å i radius):	0,838 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	50 Å og 200 Å.

EKSEMPEL 5

I overensstemmelse med den i eksempel 1 angivne fremgangsmåde
 5 blandedes 225 g boehmit med 67,5 g carbon black A og overførtes til
 en æltemaskine, hvorefter der tilsattes en opløsning af 9 g poly-
 vinylalkohol NM-14 (Nippon Gosei K.K.) (4 vægt% baseret på boehmit)
 i 230 g vand, blandingen æltes i 85 minutter, ekstruderedes,
 10 tørredes og forbrændtes til opnåelse af et aktivt aluminiumoxidpro-
 dukt, som havde en trykstyrke på 1,4 kg pr. stykke og et overflade-
 areal på 246 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordelingen var som følger:

15	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,188 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,320 cm ³ /g
	Total porekapacitet (37,5 - 75000 Å i radius):	0,585 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	62 Å og 250 Å.

20 EKSEMPEL 6

Under anvendelse af den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde med
 undtagelse af, at blandingen ekstruderedes gennem matricehuller med
 en diameter på 3,5 mm, og at produktet tørredes ved 120⁰C i 3 timer
 25 og gradvist opvarmedes i en elektrisk ovn under en tør luftstrøm
 samt forbrændtes ved 600⁰C i 3 timer eller ved 1000⁰C i 3 timer
 opnåedes aktive aluminiumoxidprodukter.

Produkternes egenskaber vises i tabel 4.

30

35

TABEL 4

	<u>Temperatur under forbrænding (°C)</u>	<u>600</u>	<u>1000</u>
5	Aluminiumoxidform	γ -	θ -
	Diameter af støbt produkt (mm)	2,8	2,6
	Trykstyrke (kg/stykke)	2,7	2,0
	Overfladeareal (m ² /g)	248	135
10	Porekapacitet (cm ³ /g) (37,5 - 100 Å i radius):	0,802	0,520
15	Porekapacitet (cm ³ /g) (100 - 500 Å i radius):	0,268	0,242
	Total porekapacitet (cm ³ /g) (37,5 - 75000 Å i radius):	1,109	0,772
20	Top i poreradiusfordeling (Å):	58, 210	80, 200

EKSEMPEL 7

Eksemplet viser resultatet for et produkt opnået med overgangs-
25 aluminiumoxid som udgangsmateriale.

En blanding af 1 kg overgangsaluminiumoxid med en gennemsnitlig
partikeldiameter på ca. 50 μ i form af χ - og ρ -aluminiumoxid ana-
lyseret ved røntgenstråle og 30 g carbon black A blandedes i 60 mi-
30 nutter i en blandemaskine. Blandingen behandledes til en sfærisk
granulering ved hjælp af en tromlegranuleringsmaskine af pladetypen
under påsprøjtning af vand til opnåelse af et sfærisk produkt med en
diameter på 3 - 4 mm. Det våde, sfæriske produkt overførtes til en
lukket beholder og ældedes ved stuetemperatur i 4 dage, hvorefter
35 produktet overførtes til en autoklave med vand og blev holdt ved ca.
130°C i 2 timer til frembringelse af damphærdning (rehydratisering).
Aluminiumoxidhydratet tørredes og forbrændtes ved 600°C i 3 timer
til opnåelse af et aktivt aluminiumoxidprodukt, som havde en tryk-
styrke på 4,3 kg/stykke og et overfladeareal på 263 m²/g.

Produkternes porekapacitet og porefordeling var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,183 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,199 cm ³ /g
5	Total porekapacitet (37,5 - 75000 Å i radius):	0,768 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	40 Å og 250 Å.

EKSEMPEL 8: Siliciumoxid

10 I en blandemaskine indførtes 300 g siliciumoxid-sol (Cataloid S-20L fremstillet af Shokubai Kasei K.K.) (60 g som SiO₂) og 18 g carbon black F (30 vægt% baseret på SiO₂), og de sammenblandedes med høj hastighed i 4 minutter. Den fremkomne opslæmning sprøjtedes ved minisprøjtning under følgende betingelser:

15 indføringstemperatur: 165⁰C, tør luftstrømhastighed: 0,45 m³/min.,
atomiseringstryk: 1,5 kg/cm², fødehastighed: 10 g/min.

20 Det fremkomne sprøjtetørrede produkt forbrændtes ved 650⁰C i 3 timer under luftstrøm. De fremkomne siliciumoxidkugler havde en diameter på ca. 30 μ og et overfladeareal på 154 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordelingen var som følger:

25	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,158 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,242 cm ³ /g
	Total porekapacitet (37,5 - 75000 Å i radius):	1,077 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	230 Å og 10.000 Å.

30 Produktets porefordeling vises på figur 3.

EKSEMPEL 9: Siliciumoxid

35 Som i eksempel 8 fremstilledes en opslemning af siliciumoxidsol og carbon black (1000 g siliciumoxidsol og 60 g carbon black F), og blandingen omrørtes til fordampning af vand, hvorefter den tørredes ved 100⁰C i 1 dag til frembringelse af et siliciumoxidcarbon black-pulver. Pulveret formalede og anbragtes i en æltemaskine af batch-type (kapacitet: 2 liter), og der tilsattes 100 ml 10% vandig

opløsning af polyvinylalkohol (NM-14 fremstillet af Nippon Gosei K.K.), og blandingen æltes i 110 minutter, hvorefter den ekstruderedes i en ekstruderingsmaskine til frembringelse af et produkt med en diameter på 5 mm. Det ekstruderede produkt tørredes ved 130°C i 1 dag og forbrændtes til 600°C i 6 timer under en luftstrøm til opnåelse af et produkt, som havde et overfladeareal på 147 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordeling var som følger:

10	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,430 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,323 cm ³ /g
	Total porekapacitet (37,5 - 75000 Å i radius):	0,878 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	65Å og 190 Å.

15 Produktets porefordelingskurve vises på figur 4.

REFERENCE 2: Siliciumoxid

20 Under anvendelse af den i eksempel 8 beskrevne fremgangsmåde med undtagelse af, at der ikke blev anvendt carbon black, sprøjte-tørredes siliciumoxidsolen og forbrændtes til opnåelse af et produkt, som havde et overfladeareal på 145 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordelingen er som følger:

25	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,045 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,015 cm ³ /g
	Total porekapacitet :	0,542 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	10.000 Å.

30 Produktets porefordelingskurve vises på figur 5.

EKSEMPEL 10: Titanoxid

35 En blanding af 45 g carbon black F og ca. 1000 ml vand blandedes ved høj hastighed i 3 minutter i en blandemaskine til frembringelse af en opslæmning. Opslæmningen omrørtes under afkøling med is, og der tilsattes dråbevis 500 g titantetrachlorid (speciel kvalitet fremstillet af Kantokagaku K.K.) (210 g som TiO₂), og blandingen omrør-

tes derefter yderligere under afkøling med is, hvorefter der gradvist tilsattes 28% ammoniakvand (speciel kvalitet fremstillet af Kishida Kagaku K.K.) til opnåelse af en pH-værdi på 8, hvorved der skete en pludselig udfældning. Der kræves ca. 800 ml ammoniakvand.

5 Indholdet af carbon black i præcipitatet var 21 vægt% baseret på TiO_2 . Præcipitatet separeredes ved en filtrering og vaskedes adskillige gange med vand, hvorefter det tørredes ved $130^{\circ}C$ i 1 dag til frembringelse af en masse. Massen maledes og sigtedes til 4-7 mesh, og pulveret forbrændtes ved $600^{\circ}C$ i 5 timer under luftstrøm til
10 opnåelse af et produkt, som havde et overfladeareal på $40,2 m^2/g$.

Produktets porekapacitet og porefordeling var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,096 cm^3/g
15	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,134 cm^3/g
	Total porekapacitet	0,344 cm^3/g
	Top for poreradiusfordeling:	96 Å og 930 Å.

REFERENCE 3: Titanoxid

20

Under anvendelse af den i eksempel 10 angivne fremgangsmåde med undtagelse af, at der ikke blev anvendt carbon black, fremstilledes et titanoxidprodukt. Titanoxidproduktet havde et overfladeareal på $35,3 m^2/g$.

25

Produktets porekapacitet samt porefordelingen var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,125 cm^3/g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,053 cm^3/g
30	Total porekapacitet	0,220 cm^3/g
	Top for poreradiusfordeling:	86 Å.

EKSEMPEL 11: Siliciumoxid + aluminiumoxid

35

En blanding af 133 g boehmitpulver (Pural SB fremstillet af Condea Co) (Al_2O_3 -indhold: 75%) (100 g som Al_2O_3) og 100 g finpulveriseret siliciumoxid (AEROSil nr. 300 fremstillet af Nippon Aerosil K.K.) samt 50 g carbon black G (21 vægt% baseret på boehmit + siliciumoxid) blandedes i tør form i 50 minutter i en blandemaskine, og

blandingen overførtes til en æltemaskine af batch-type (kapacitet: 2 liter) og æltes under tilsætning af 300 g 1,3 % vandig opløsning af salpetersyre i løbet af ca. 30 minutter, hvorefter blandingen æltes i yderligere 10 minutter. Blandingen ekstruderedes med en diameter på 1,5 mm ved hjælp af en ekstruderingsmaskine af skrue-type. Det ekstruderede produkt tørredes ved 130°C i 1 dag og forbrændtes ved 600°C i 5 timer under luftstrøm til opnåelse af et produkt fremstillet af 50 vægt% siliciumoxid og 50 vægt% aluminiumoxid, og som havde et overfladeareal på 280 m²/g.

10

Produktets porekapacitet og porefordeling var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,620 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,110 cm ³ /g
15	Total porekapacitet	0,746 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	52 Å og 110 Å.

EKSEMPEL 12: Siliciumoxid·Aluminiumoxid + aluminiumoxid

20 250 g boehmit (Pural SB fremstillet af Condea Co.), 75 g siliciumoxid-aluminiumoxidpulver (N-633H fremstillet af Nikke Kagaku K.K.) og 81 g carbon black G (25 vægt% baseret på boehmit + siliciumoxid-aluminiumoxid total) blandedes i tør form i 60 minutter i en blandemaskine, og blandingen overførtes til en æltemaskine af batchtype og æltes under tilsætning af 257 g 2,7% vandig salpetersyre i løbet af 5 minutter, og blandingen æltes yderligere i 45 minutter. Blandingen tilsattes 132 g 1,4% ammoniakvand og æltes i 25 minutter, hvorefter den ekstruderedes med en diameter på 1,5 mm i en ekstruderingsmaskine af skruetype. Det støbte produkt tørredes ved 130°C i 1 dag og forbrændtes ved 600°C i 6 timer under luftstrøm til frembringelse af et produkt fremstillet af 28 vægt% siliciumoxid-aluminiumoxid og 72 vægt% aluminiumoxid, og som har et overfladeareal på 295 m²/g.

30

35 Produktets porekapacitet og porefordeling var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,490 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,304 cm ³ /g
	Total porekapacitet	0,873 cm ³ /g
5	Top for poreradiusfordeling:	69 Å og 220 Å.

Produktets porefordelingskurve vises på figur 6.

REFERENCE 8: Siliciumoxid + aluminiumoxid

10

Under anvendelse af den i eksempel 11 beskrevne fremgangsmåde med undtagelse af, at der ikke blev anvendt carbon black, fremstilledes et produkt af siliciumoxid og aluminiumoxid. Produktet havde et overfladeareal på 267 m²/g.

15

Produktets porekapacitet og porefordeling var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,498 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,019 cm ³ /g
20	Total porekapacitet	0,521 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	44 Å.

REFERENCE 5: Siliciumoxid·aluminiumoxid + aluminiumoxid

25

Under anvendelse af den i eksempel 12 beskrevne fremgangsmåde med undtagelse af, at der ikke blev anvendt carbon black, fremstilledes et produkt af siliciumoxid·aluminiumoxid og aluminiumoxid. Produktet havde et overfladeareal på 270 m²/g.

30

Produktets porekapacitet og porefordelingen var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,560 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,072 cm ³ /g
	Total porekapacitet	0,708 cm ³ /g
35	Top for poreradiusfordeling:	63 Å.

Produktets porefordelingskurve vises på figur 7.

EKSEMPEL 13: Aluminiumoxid + boroxid

250 g Boehmit (Pural SB fremstillet af Condea), 75 g bortrioxid
 5 (B₂O₃) (Junsei Kagaku K.K.) og 81 g carbon black G (25 vægt% baseret
 på den samlede vægt af boehmit og boroxid) blandedes i tør form i 60
 minutter i en blandemaskine og overførtes til en æltemaskine af
 batchtypen. Blandingen æltes under tilsætning af 207 g 3,4 % van-
 dig salpetersyre i løbet af 5 minutter, hvorefter blandingen æltes
 10 yderligere 45 minutter. Blandingen tilsattes 50 g 3,7 % ammoniakvand
 og æltes i 25 minutter, hvorefter den ekstruderedes med en dia-
 meter på 1,5 mm i en ekstruderingsmaskine af skruetype. Det eks-
 truderede produkt tørredes ved 130⁰C 1 dag og forbrændtes ved 600⁰C
 i 6 timer under luftstrøm til frembringelse af et produkt frem-
 15 stillet af 28 vægt% boroxid og 72 vægt% aluminiumoxid, og som havde
 et overfladeareal på 225 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordelingen var som følger:

20	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,208 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,243 cm ³ /g
	Total porekapacitet	0,585 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	50 Å og 250 Å.

25 EKSEMPEL 14: Aluminiumoxid + titanoxid

Boehmit (Pural SB fremstillet af Condea Co.), 75 g titandioxid
 (speciel kvalitet fremstillet af Junsei Kagaku K.K.) og 97,5 g
 carbon black F (30 % baseret på den totale mængde af boehmit og
 30 titanoxid) blandedes i tør form i 60 minutter i en blandemaskine og
 overførtes til en æltemaskine af batchtypen. Blandingen tilsattes
 233 g 3,1 % vandig salpetersyre og æltes i 25 minutter, hvorefter
 der tilsattes 157 g 1,2% ammoniakvand og blandingen æltes i 25 mi-
 nutter, hvorefter den ekstruderedes med en diameter på 1,5 mm i en
 35 ekstruderingsmaskine af skruetype. Det ekstruderede produkt tørredes
 ved 130⁰C i 1 dag og forbrændtes ved 600⁰C i 7 timer under luftstrøm
 til frembringelse af et produkt fremstillet af 71 vægt% aluminium-
 oxid og 29 vægt% titanoxid, og som har et overfladeareal på 151
 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordelingen var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,41 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,408 cm ³ /g
5	Total porekapacitet	0,841 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	71 Å, 360 Å.

REFERENCE 6: Aluminiumoxid + boroxid

10 Under anvendelse af den i eksempel 13 beskrevne fremgangsmåde med undtagelse af, at der ikke blev anvendt carbon black, fremstilledes et produkt af aluminiumoxid og boroxid. Produktet havde et overfladeareal på 204 m²/g.

15 Produktets porekapacitet og porefordeling var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,121 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,020 cm ³ /g
	Total porekapacitet	0,231 cm ³ /g
20	Top for poreradiusfordeling:	41 Å.

REFERENCE 7: Aluminiumoxid + titanoxid

25 Under anvendelse af den i eksempel 14 beskrevne fremgangsmåde med undtagelse af, at der ikke blev anvendt carbon black, fremstilledes et produkt af aluminiumoxid og titanoxid. Produktet havde et overfladeareal på 131 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordelingen var som følger:

30	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,547 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,081 cm ³ /g
	Total porekapacitet	0,639 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	70 Å.

35

EKSEMPEL 15: Aluminiumoxid + zeolit

200 g Boehmit (Pural SB fremstillet af Condea Co.), (150 g som Al₂O₃), 65 g molekylsigtet SK-41 (NH₄-Y) (fremstillet af Linde Co.)

og 50 g carbon black G (19 vægt% baseret på den samlede vægt af boehmit og zeolit) blandedes i tør form i 60 minutter i en blandemaskine og overførtes til en æltemaskine af batchtypen og æltes i 30 minutter efter tilsætning af 190 g 3,0 % vandig salpetersyre, og
 5 blandingen æltes yderligere i 30 minutter efter tilsætning af 85 g 1,8 % ammoniakvand. Blandingen ekstruderedes med en diameter på 1,5 mm i en ekstruderingsmaskine af skruetype. Det ekstruderede produkt tørredes ved 130⁰C i 1 dag under luftstrøm og forbrændtes ved 600⁰C i 10 timer til frembringelse af et produkt fremstillet af 75 vægt%
 10 aluminiumoxid og 25 vægt% HY-form af zeolit, hvilket produkt havde et overfladeareal på 328 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordelingen var som følger:

15	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,499 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,320 cm ³ /g
	Total porekapacitet	0,834 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	70 Å, 210 Å.

20 Produktets porefordelingskurve vises på figur 8.

EKSEMPEL 16: Aluminiumoxid + zeolit

700 g Overgangsaluminiumoxid med en gennemsnitsdiameter på 50 μ (χ- og ρ-aluminiumoxid analyseret med røntgenstråler), 300 g molekylsigtet SK-41 (NH₄-Y) (fremstillet af Linde Co.) og 300 g carbon black F (30 vægt% baseret på den totale mængde af aluminiumoxid og zeolit) blandedes i tør form i 60 minutter i en blandemaskine. Blandingen behandlede i en tromlegranuleringsmaskine under påsprøjtning af
 25 vand til opnåelse af et sfærisk produkt med en diameter på 3-4 mm. Det våde, granulære produkt overførtes til en lukket beholder og æltes ved stuetemperatur i 1 uge og blev derefter behandlet ved 150⁰C i 2 timer til frembringelse af en damphærdning. Det granulære produkt indeholdende aluminiumoxidhydrat tørredes ved 130⁰C i 1 dag og forbrændtes ved 600⁰C i 8 timer under luftstrøm til frembringelse
 35 af et produkt fremstillet af 75 vægt% aluminiumoxid og 25 vægt% HY-form af zeolit, hvilket produkt havde et overfladeareal på 373 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordelingen var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,069 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,103 cm ³ /g
5	Total porekapacitet	0,724 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	380 Å, 25000Å.

EKSEMPEL 17: Siliciumoxid + zeolit

10 180 g Tørt pulver af siliciumoxid og carbonblanding opnået i eksempel 9 (100 g SiO₂ og 30 g carbon black F) samt 40 g molekylsigte SK-41 (NH₄Y) (fremstillet af Linda Co.) blandedes i tør form i 60 minutter i en blandemaskine. Den fremkomne blanding (21 vægt% carbon baseret på den samlede mængde af SiO₂ og NH₄Y) overførtes til

15 en æltemaskine af batchtypen og æltes i 80 minutter under gradvis tilsætning af 80 ml 10% vandig opløsning af polyvinylalkohol (NM-14 fremstillet af Nippon Gosei K.K.), og blandingen ekstruderedes med en diameter på 3 mm i en ekstruderingsmaskine af skruetype. Det ekstruderede produkt tørredes ved 130⁰C i 1 dag og forbrændtes ved

20 600⁰C i 7 timer under luftstrøm til frembringelse af et produkt fremstillet af 77 vægt% siliciumoxid og 23 vægt% HY-form af zeolit, hvilket produkt havde et overfladeareal på 281 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordelingen var som følger:

25	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,316 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,254 cm ³ /g
	Total porekapacitet	0,788 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	68 Å, 200 Å.

30

REFERENCE 8: Aluminiumoxid + zeolit

Under anvendelse af den i eksempel 15 beskrevne fremgangsmåde med undtagelse af, at der ikke blev anvendt carbon black, fremstilledes

35 et produkt af aluminiumoxid og HY-formen af zeolit. Produktet havde et overfladeareal på 337 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordeling var som følger:

Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,577 cm ³ /g
Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,063 cm ³ /g
Total porekapacitet	0,658 cm ³ /g
Top for poreradiusfordeling:	78 Å.

5

Produktets porefordelingskurve vises på figur 9.

EKSEMPEL 18: Aluminiumoxid + kaolin

10 200 g Boehmit (Pural SB fremstillet af Condea), (150 g som Al₂O₃),
65 g kaolinler (ASP nr. 200 fremstillet af Tsuchiya Kaoline Kogyo
K.K.) og 50 g carbon black G (19 vægt% baseret på den samlede vægt
af boehmit og kaolin) blandedes i tør form i 60 minutter i en
blandemaskine og blandingen overførtes til en æltemaskine af batch-
15 typen og æltes i 20 minutter efter tilsætning af 210 g 2,7 %
vandig salpetersyreopløsning, hvorefter blandingen æltes yder-
ligere i 20 minutter efter tilsætning af 105 g 1,5 % ammoniakvand.
Blandingens ekstruderedes med en diameter på 1,5 mm i en ekstru-
deringsmaskine af skruetype. Det ekstruderede produkt tørredes ved
20 130°C i 1 dag og forbrændtes ved 600 °C i 5 timer under luftstrøm
til frembringelse af et produkt fremstillet af 70 vægt% alumi-
niumoxid og 30 vægt% kaolin, hvilket produkt havde et overfladeareal
på 170 m²/g.

25 Produktets porekapacitet og porefordelingen var som følger:

Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,490 cm ³ /g
Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,240 cm ³ /g
Total porekapacitet	0,740 cm ³ /g
30 Top for poreradiusfordeling:	70 Å, 190 Å.

EKSEMPEL 19: Aluminiumoxid + sepiolit

Under anvendelse af den i eksempel 18 beskrevne fremgangsmåde med
35 undtagelse af, at der anvendtes sepiolit (fremstillet af Takeda
Yakuhin K.K.) i stedet for kaolin blandedes komponenterne, de æl-
tedes og forbrændtes til frembringelse af et produkt fremstillet af
70 vægt% aluminiumoxid og 30 vægt% sepiolit, hvilket produkt havde
et overfladeareal på 217 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordeling var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,480 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,322 cm ³ /g
5	Total porekapacitet	0,821 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	67 Å, 195 Å.

REFERENCE 9: Aluminiumoxid + kaolin

10 Under anvendelse af den i eksempel 18 beskrevne fremgangsmåde med undtagelse af, at der ikke blev anvendt carbon black, fremstilledes et produkt af aluminiumoxid og kaolin. Produktet havde et overfladeareal på 152 m²/g.

15 Produktets porekapacitet og porefordelingen var som følger:

	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,556 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,024 cm ³ /g
	Total porekapacitet	0,589 cm ³ /g
20	Top for poreradiusfordeling:	70 Å.

REFERENCE 10: Aluminiumoxid + sepiolit

25 Under anvendelse af den i eksempel 19 beskrevne fremgangsmåde med undtagelse af, at der ikke blev anvendt carbon black, fremstilledes et produkt af aluminiumoxid og sepiolit. Produktet havde et overfladeareal på 223 m²/g.

Produktets porekapacitet og porefordelingen var som følger:

30	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,428 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,113 cm ³ /g
	Total porekapacitet	0,557 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	66 Å.

35

EKSEMPLERNE 20-22

225 g Overgangsaluminiumoxid fra eksempel 7 og 67,5 g carbon black A blandedes i 60 minutter i en blandemaskine. I eksempel 22 inkorpo-

reredes yderligere 22,5 g krystallinsk cellulose (Abicell TG-101: fremstillet af Asahi Kasei K.K.). Hver blanding overførtes til en æltemaskine og æltes efter gradvis tilsætning af 131 ml af en vandig opløsning indeholdende 6,75 g polyethylenglycol (PEG nr. 200 fremstillet af Nakai Kagaku Yakuhin K.K.), og hver blanding ekstruderedes med en diameter på 1,5 mm i en ekstruderingsmaskine af skruetype. Det fremkomne ekstruderede produkt damphærdnedes som i eksempel 7. I eksempel 20 udførtes damphærdningen ved 110°C. Hvert produkt behandlede som angivet i eksempel 7 til opnåelse af aluminiumoxidprodukter med de i tabel 5 angivne egenskaber.

TABEL 5

Eksempel	20	21	22
15 Trykstyrke (kg/stykke)	2,5	2,8	2,7
Gramoverfladeareal (m ² /g)	312	290	262
20 Porekapacitet (cm ³ /g) (37,5 - 100 Å i radius):	0,130	0,205	0,226
Porekapacitet (cm ³ /g) (100 - 500 Å i radius):	0,365	0,405	0,404
25 Total porekapacitet (cm ³ /g) (37,5 - 75.000 Å i radius):	0,565	0,619	0,916
Top for poreradiusfordeling (Å):	50	42	41
	500	310	600

30

Produktets porefordelingskurve vises på figur 10.

EKSEMPEL 23

35

200 g Boehmitpulver fra eksempel 1 og 100 g carbon black A blandedes i tør form i en blandemaskine i 60 minutter, og blandingen overførtes til en æltemaskine af batchtype og æltes efter tilsætning af 205 g 3,0% vandig salpetersyreopløsning i ca. 60 minutter. Blandingen ekstruderedes med en diameter på 1,5 mm i en ekstruderings-

maskine af skruetype. Det ekstruderede produkt behandles som angivet i eksempel 1 til frembringelse af et aluminiumoxidprodukt.

Produktets egenskaber var som følger:

5	Trykstyrke	3,6 kg/stykke
	Gramoverfladeareal	250 m ² /g
	Porekapacitet (37,5 - 100 Å i radius):	0,424 cm ³ /g
	Porekapacitet (100 - 500 Å i radius):	0,380 cm ³ /g
10	Total porekapacitet (37,5 - 75.000 Å i radius)	0,810 cm ³ /g
	Top for poreradiusfordeling:	42 Å og 175 Å.

Produktets porefordelingskurve vises på figur 11.

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en katalysator eller katalysatorbærer på basis af mindst et uorganisk oxidmateriale udvalgt fra gruppen bestående af aluminiumoxid, siliciumoxid, titanoxid, zirconiumoxid, thoriumoxid, boroxid, zeolit og ler, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske oxidmateriale og/eller et forstadium til det uorganiske oxidmateriale blandes med carbon black med en gennemsnitlig diameter på 150-3000 Å i en mængde på 5-120 vægt% beregnet på basis af det totale oxidindhold, at blandingen formgives og tørres uden sintring og brændes i en oxygenholdig gasstrøm under forbrænding af carbon black, idet carbon black vælges således med hensyn til olieabsorption, at der opnås en katalysator eller katalysatorbærer med et specifikt overfladeareal på fra 30 til 350 m²/g, en total porekapacitet på fra 0,6 til 1,5 cm³/g for porer med en radius på mellem 37,5 Å og 75.000 Å, en porekapacitet på 90% eller mere af den totale porekapacitet for porer med en radius på mellem 37,5 Å og 500 Å, samt to porefordelingstoppe med en radius på mellem 40 Å og 100 Å henholdsvis en radius på mellem 100 Å og 500 Å og en porekapacitet på 0,45 cm³/g eller mere for porer med en radius på mellem 37,5 Å og 100 Å, og en porekapacitet på 0,1 cm³/g eller mere for porer med en radius på mellem 100 Å og 500 Å.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at carbon black iblandes i en mængde på 20-80 vægt% beregnet på basis af det uorganiske oxidindhold.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der sættes en syre til blandingen af det uorganiske materiale og carbon black.

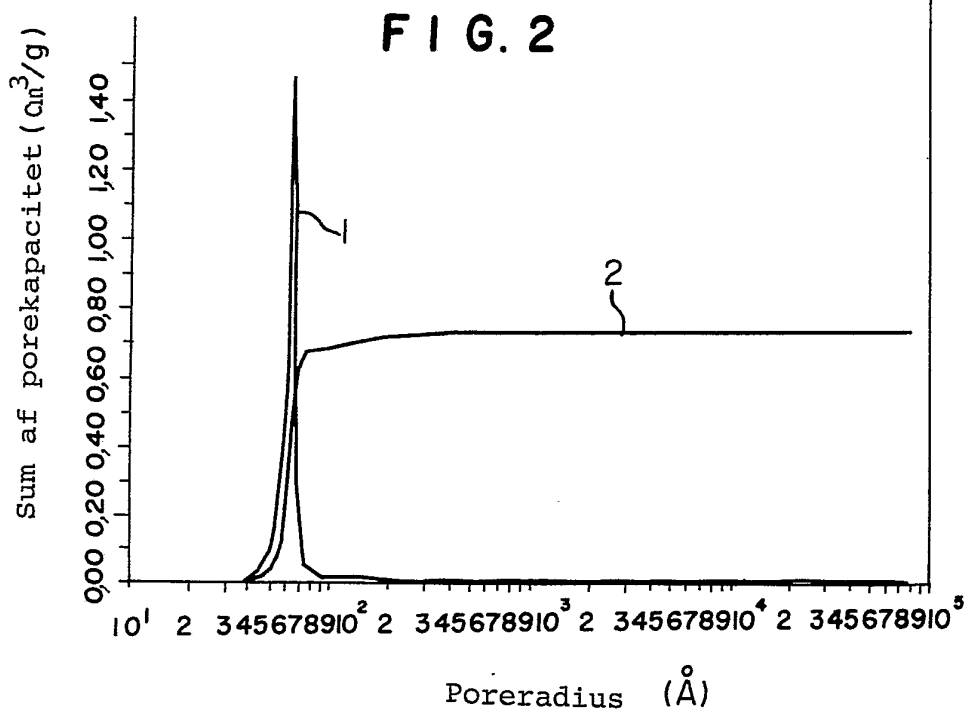
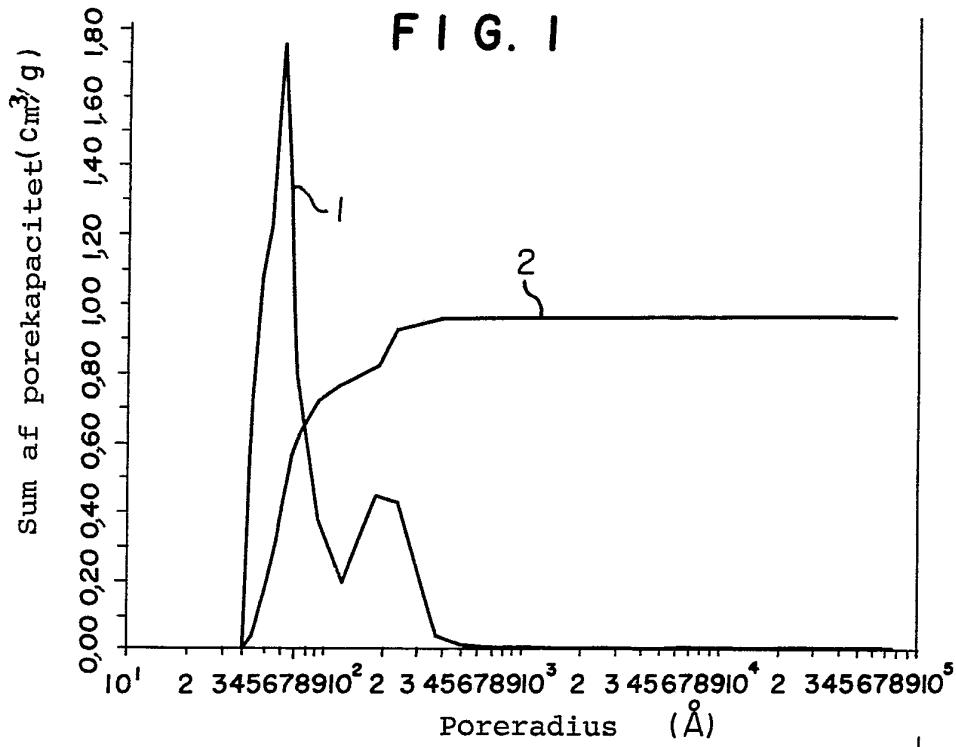


FIG. 3

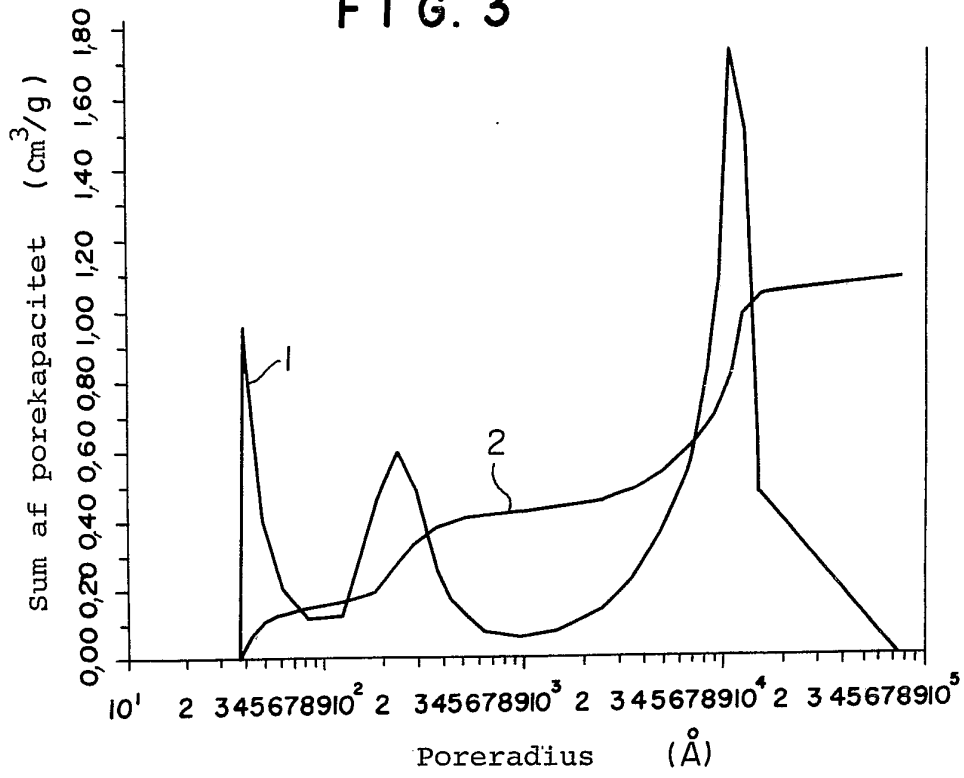


FIG. 4

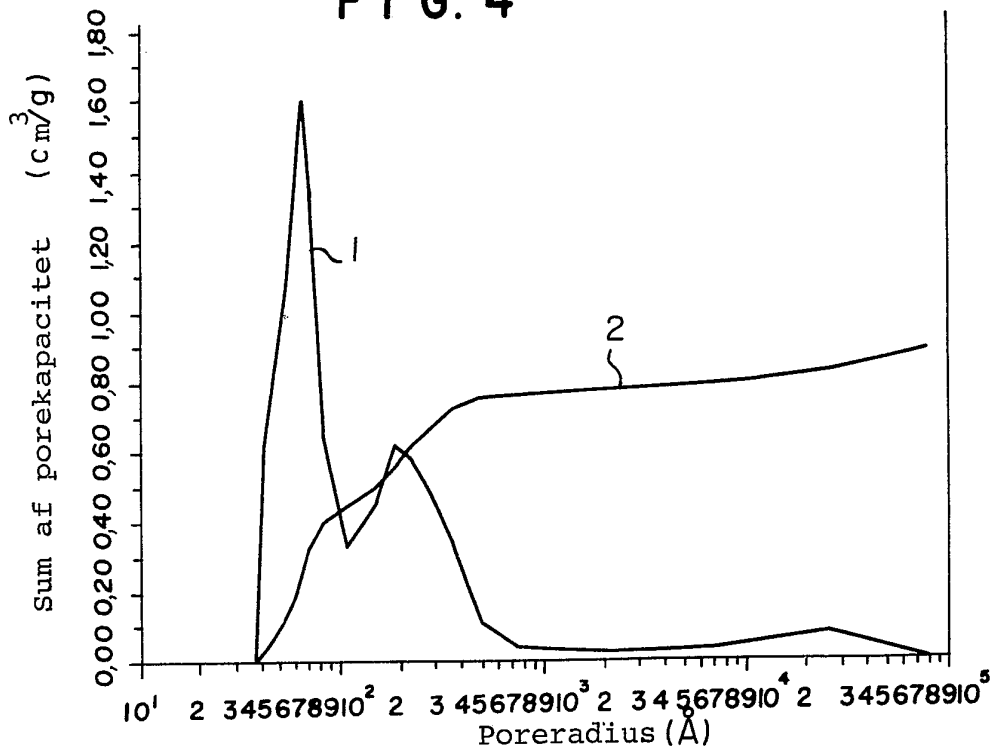


FIG. 5

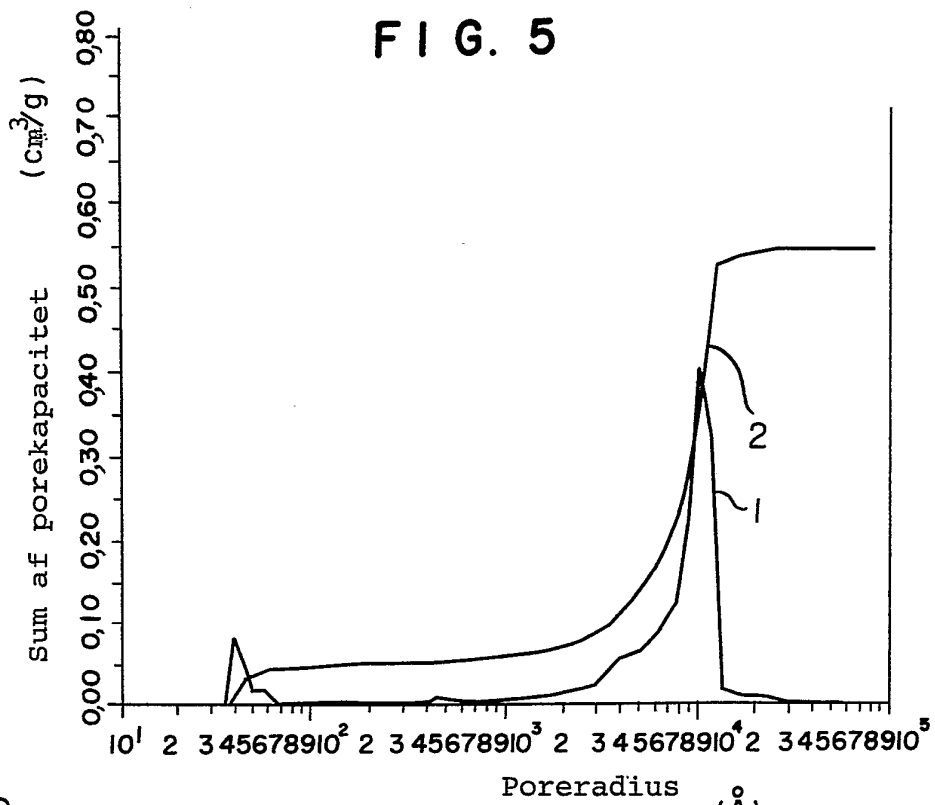
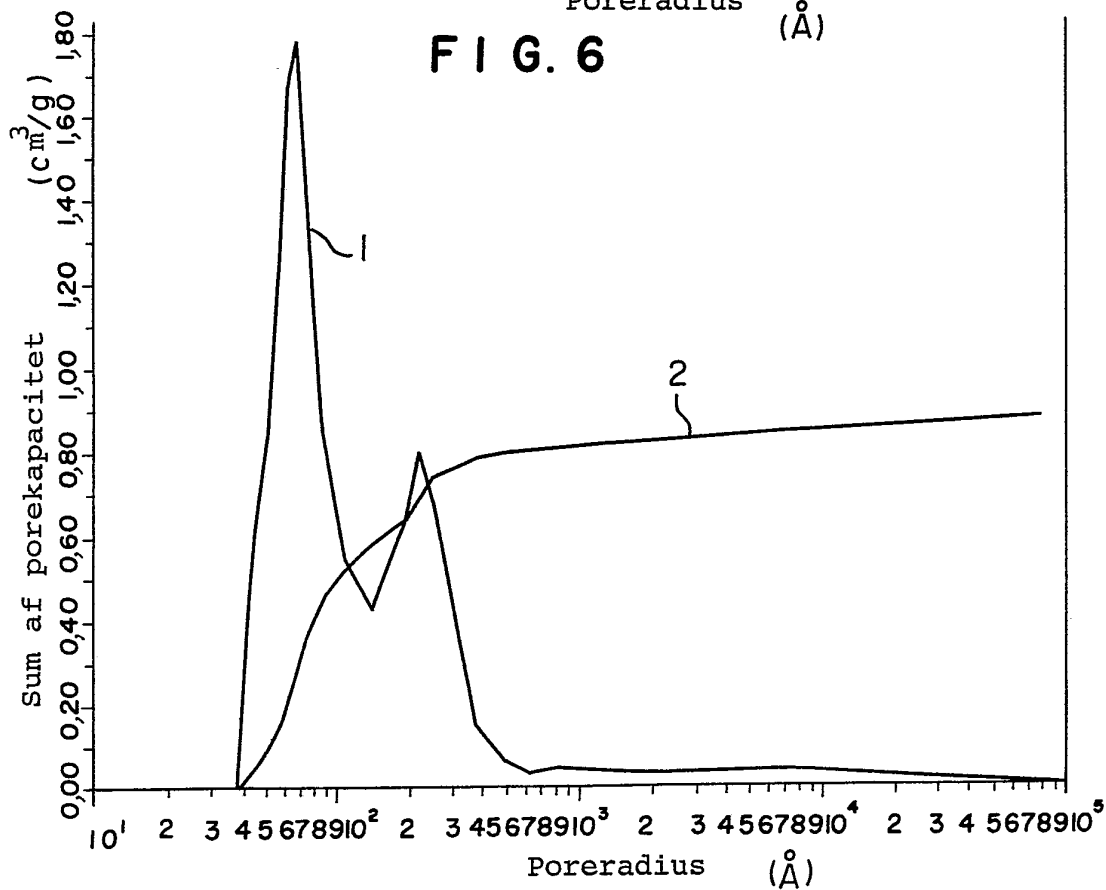


FIG. 6



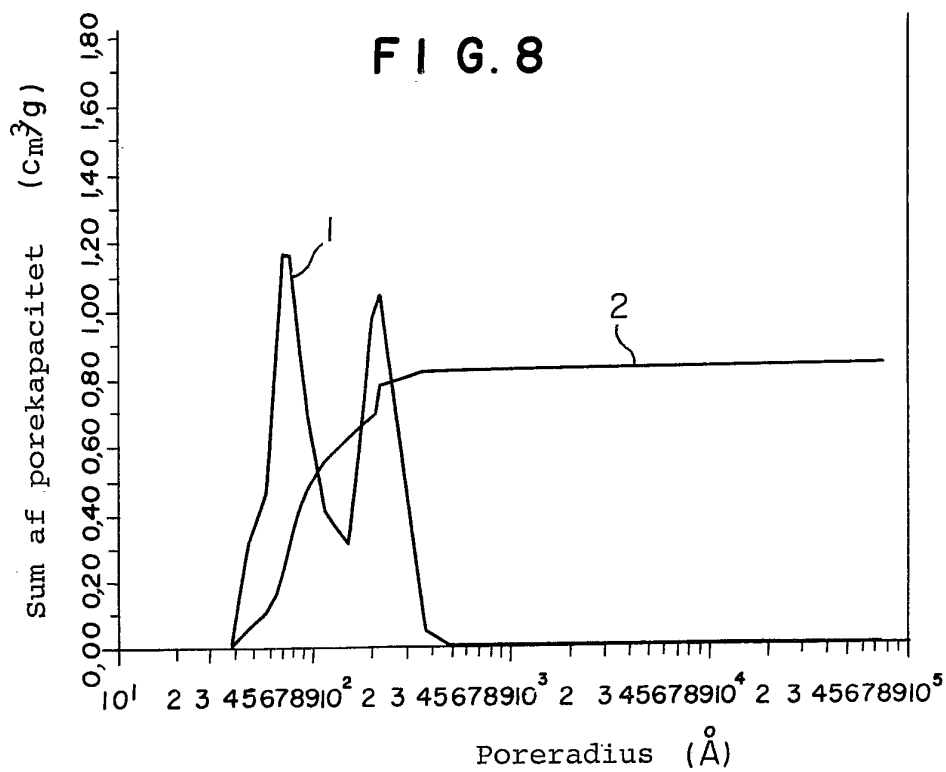
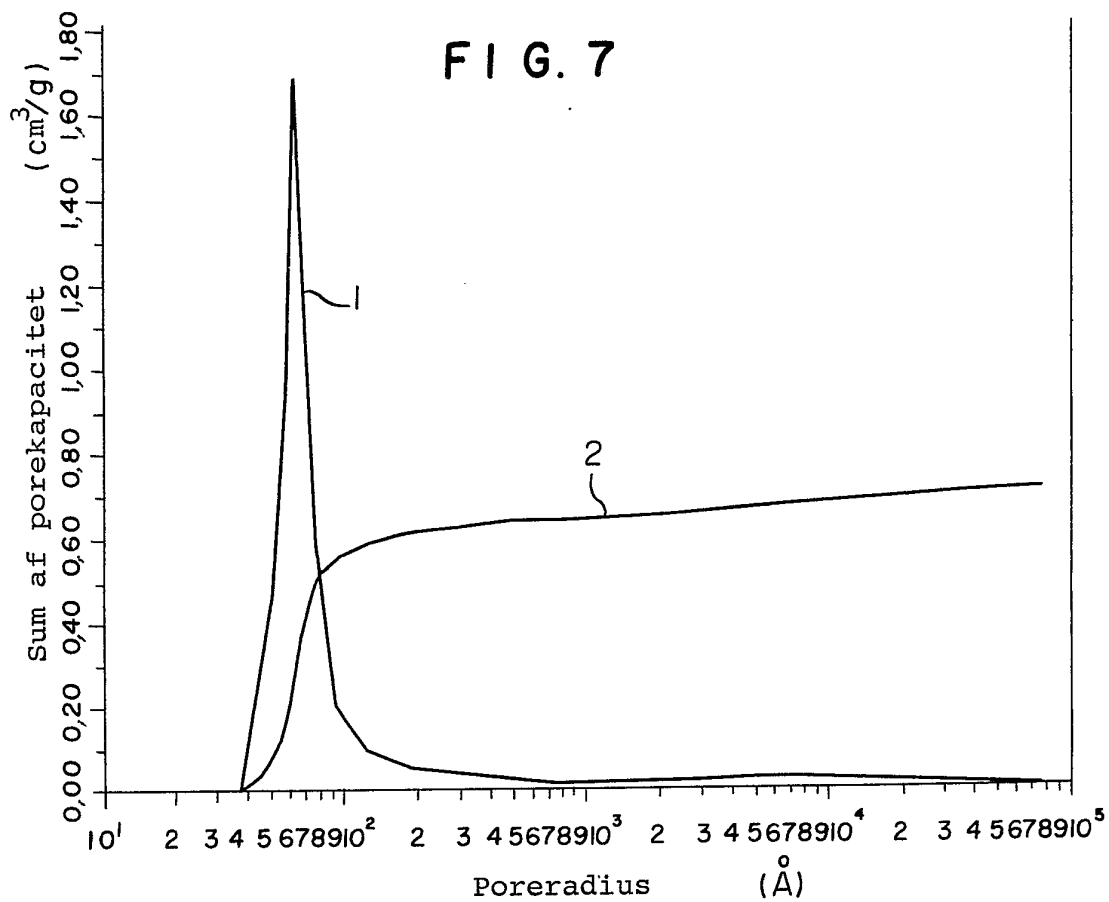


FIG. 9

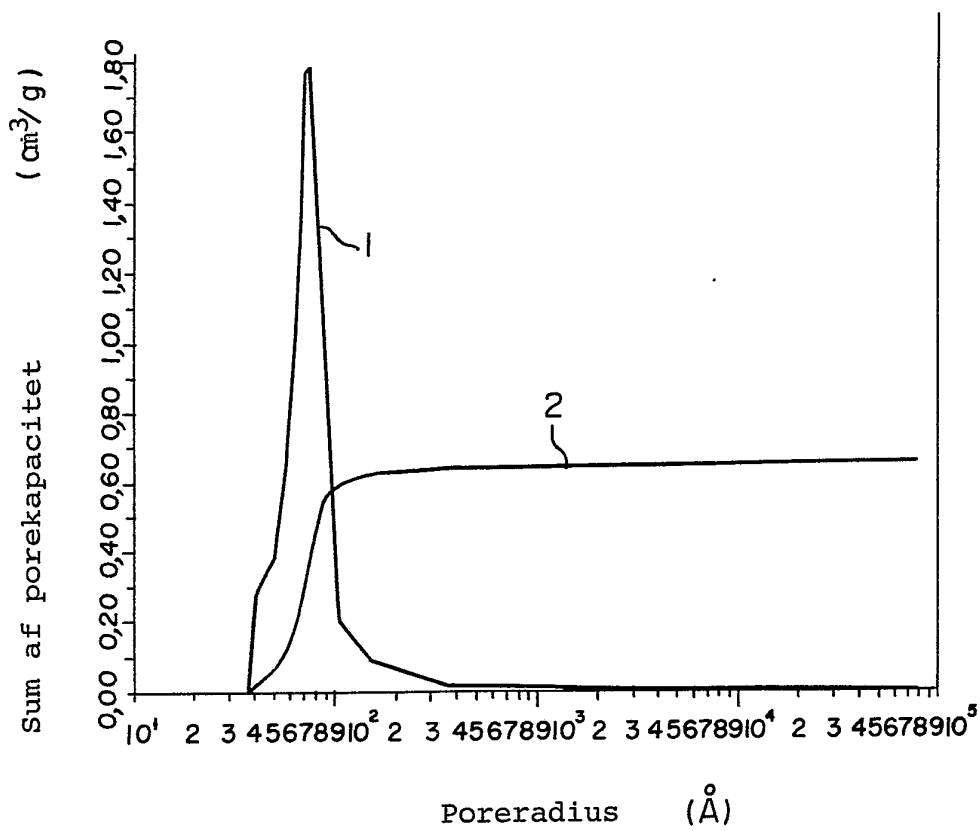


FIG. 10

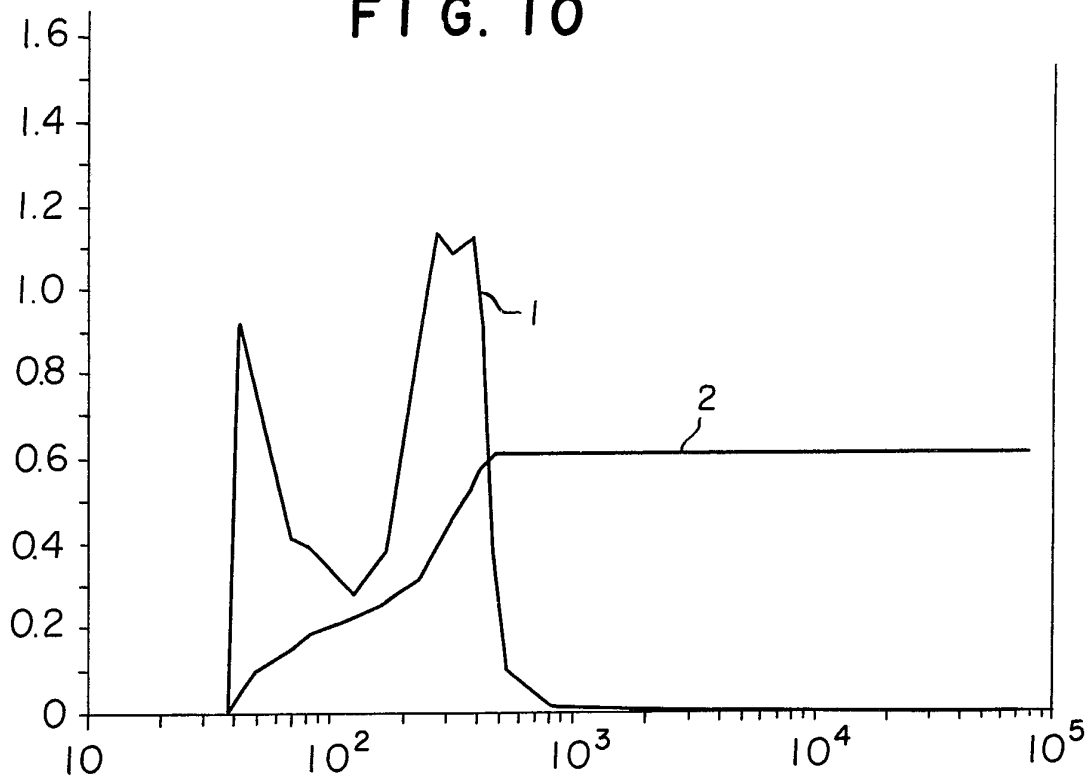


FIG. 11

