

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C 01 F 7/44**  
**C 01 F 7/30**  
**B 01 J 32/00**  
**B 01 J 21/04****DEUTSCHES PATENTAMT**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:

DD C 01 F / 289 071 4

(22) Anmeldetag:

14. 04. 86

(44) Veröff.-tag der  
DD-Patentschrift:

29. 07. 87

(45) Veröff.-tag der  
Aufrechterhaltung:

09. 12. 93

(30) Unionspriorität:

-

(72) Erfinder:

Becker, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 06628 Bad Kösen, DE; Neubauer, Hans-Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 06217 Merseburg, DE; Prag, Manfred, Dipl.-Chem. Dr., Halle-Neustadt, DE; Bollmann, Ulrich, Dipl.-Chem. Dr., 06132 Halle, DE; Kobelke, Jens, Dipl.-Chem., 06217 Merseburg, DE; Hille, Josef, Dipl.-Chem. Dr., 04317 Leipzig, DE; Engels, Siegfried, Prof. Dipl.-Chem. Dr., Halle-Neustadt, DE; Lange, Rüdiger, Dipl.-Ing. Dr., 06242 Leipa, DE; Spindler, Herbert, Dipl.-Chem. Dr. sc., Halle-Neustadt, DE; Steinike, Ursula, Prof. Dipl.-Min. Dr., 12527 Berlin, DE; Uecker, Doris-Christiane, Dipl.-Krist., 10365 Berlin, DE; Müller, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 12489 Berlin, DE

(73) Patentinhaber: Leuna-Werke AG, 06237 Leuna, DE

**(54) Verfahren zur Herstellung von praktisch reinem  $\rho$ -Aluminiumoxid**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DD 203 038      DD 221 160

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von praktisch reinem  $\rho$ -Aluminiumoxid durch schockartiges Erhitzen von pulverförmigen Aluminiumtrihydroxiden mit Oberflächengrößen über  $5\text{ m}^2/\text{g}$ , die mittels eines Trägergases durch einen Rohrreaktor transportiert werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß Aluminiumtrihydroxide mit mittleren Sekundärteilchengrößen zwischen 0,1 und  $45\text{ }\mu\text{m}$  eingesetzt werden, und das Verfahren bei
  - linearen Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases von 5 bis  $20\text{ m/s}$
  - Temperaturen von 673 bis  $973\text{ K}$  und
  - mittleren Verweilzeiten in der Reaktionszone von 0,1 bis 10 s
 durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Reaktionszone bei Feststoffkonzentrationen zwischen 0,3 und  $10\text{ kg/m}^3$  und Feuchtigkeitsgehalten von 10 bis 75 Ma.-% Wasser, bzw. Wasserdampfpartialdrücken zwischen 10 und  $75\text{ kPa}$ , gearbeitet wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von praktisch reinem  $\rho$ -Aluminiumoxid durch kurzzeitiges Schockerhitzen von Aluminiumtrihydroxiden, das sich aufgrund seiner hohen Reaktivität und besonderen Porenstruktur bevorzugt als Katalysatorkomponente bzw. Zwischenprodukt der Katalysatorherstellung verwenden läßt.

Die Herstellung von praktisch phasenreinem  $\rho$ -Aluminiumoxid bzw. röntgenamorphem Aluminiumoxid ist durch Tempern von Hydrargillit nur sehr schwer möglich. Durch Langzeiterhitzen von  $\alpha$ -Aluminiumtrihydroxid bei Temperaturen zwischen 470 und  $620\text{ K}$  und Drücken zwischen 0,13 und  $5,3\text{ Pa}$  lassen sich diese Produkte zwar synthetisieren (Naturwissenschaften 54 [1967] 164, J. Cat. 36 [1975] 99, 57 [1979] 222), besitzen jedoch für praktische Zwecke den entscheidenden Nachteil, daß sie wegen ihrer hohen Festkörperreakтивität nur unter den Bedingungen des Vakuums zugänglich sind. Unter atmosphärischen bzw. hydrothermalen Bedingungen werden stets nur gut kristallisierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Übergangsformen gebildet, die sich für viele Anwendungsfälle als ungeeignet erwiesen haben.

Zur Gewinnung von  $\rho$ - bzw. röntgenamorphem Aluminiumoxid sind deshalb Verfahren zum Kurzzeiterhitzen von Aluminiummaquoxiden vorgeschlagen worden, bei denen infolge Teilentwässerung des Festkörpers  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Übergangsformen geringer Kristallinität und bemerkenswerter Reaktivität entstehen.

Ein solches Verfahren ist beispielsweise aus der DD 221 160 bekannt. Dort werden geringkristalline Feststoffpulver, u. a. auch pulverförmiger Hydrargillit mit einer Oberfläche von mehr als  $5\text{ m}^2/\text{g}$ , einer thermischen Schockbehandlung unterworfen, wobei die Schockerhitzung mittels Strahlungsenergie während des kontinuierlichen Transportes des pulverförmigen Feststoffs mit Hilfe eines Trägergasstromes durch einen Rohrreaktor erfolgt. Außer den Rohrreaktoren werden für derartige Verfahren auch Wirbelschichtreaktoren, Zylkon- und Netzbodenreaktoren als konstruktive Lösungsvarianten angeführt (DD-PS 62821, DE-AS 1 280 231, DD-PS 137 091, SU-PS 477 113, DE-AS 1028 106, DD-PS 203 625).

Bei den bisher bekannt gewordenen Verfahrensvarianten zum kurzzeitigen thermischen Behandeln von Aluminiummaquoxiden wird zwar generell die mehr oder weniger ausgeprägte Bildung der angestrebten Produkte des thermischen Kurzzeitabbaus,  $\rho$ - bzw. röntgenamorphes Aluminiumoxid, festgestellt bzw. erreicht, jedoch sind alle diese Verfahren mit dem entscheidenden Nachteil behaftet, daß die zugänglichen Produkte heterogener Zusammensetzung sind und z. T. zu hohe Kristallinität aufweisen. So finden sich in Abhängigkeit vom verwendeten Verfahren bzw. den eingestellten Reaktionsbedingungen neben noch unzersetztem Hydrargillit,  $\alpha$ -Aluminiumtrihydroxid, und hydrothermal gebildetem Böhmit hoher Kristallinität, auch unterschiedliche Mengen an verschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tief- bzw. Hochtemperaturformen, wobei insbesondere das inaktive und gegenüber weiteren Behandlungen sehr stabile  $\chi$ -Aluminiumoxid nachweisbar ist. In der DD 203 038 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem zur Vermeidung der Bildung von  $\chi$ -Aluminiumoxid, ungemahlener Hydrargillit einer Thermoschockbehandlung bei Temperaturen zwischen 725 und  $850\text{ K}$  an festen, stationären Wärmeträgern, bei sehr kurzen Verweilzeiten von 0,01 bis 0,5 s unterworfen wird.

Zumeist werden bei diesen Verfahren jedoch heterogene und in vielen Fällen schlecht reproduzierbare röntgenographisch ermittelte Phasenzusammensetzungen erhalten, mit dem wesentlichen Nachteil bezüglich ihrer Nutzung als Zwischenprodukt für die Herstellung hochaktiver bzw. oberflächenreicher Katalysatorkomponenten bzw. Katalysatoren.

Außerdem ist die Kristallinität der auf den bekannten Wegen hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Übergangsformen schon relativ hoch, so daß eine zur Katalysatorherstellung notwendige, der kurzzeitigen Thermoschockbehandlung folgende Hydratation der partiell destrukturierten bzw. entwässerten Produkte nicht zur Bildung der Menge an geringkristallinem bzw. Pseudoböhmit führt, die notwendig ist, um das erhaltene thermisch behandelte und nachfolgend hydratisierte Aluminiummaquoxid zu entsprechenden Katalysatorformlingen weiterverarbeiten zu können.

Die Produkte des Kurzzeiterhitzens, die insbesondere anteilig  $\chi$ - bzw.  $\gamma$ -Aluminiumoxid geringerer Festkörperreakтивität und Porosität enthalten, sind im unzureichenden Maße bzw. gar nicht in das gewünschte Zwischenprodukt zur Katalysatorherstellung (Pseudoböhmit) zu überführen.

Das Ziel der Erfindung ist ein kostengünstiges und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von praktisch reinem  $\rho$ -Aluminiumoxid besonders hoher Festkörperreakтивität.

Die Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Aluminiumoxidherstellung durch definierten kurzzeitigen Thermoschock von Aluminiumtrihydroxiden zu entwickeln, das praktisch reines  $\rho$ -Aluminiumoxid liefert, welches als Katalysatorkomponente bzw. als Zwischenprodukt bei der Katalysatorherstellung geeignet ist.

Diese Aufgabe wird gelöst, indem erfindungsgemäß Aluminiumtrihydroxide mit mittleren Sekundärteilchengrößen zwischen 0,1 und 45 µm in an sich bekannter Weise mittels eines Trägergasstromes durch einen Rohrreaktor transportiert werden, wobei

- lineare Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases von 5 bis 20 m<sup>2</sup>/s
- Temperaturen von 673 bis 973 K und
- mittlere Verweilzeiten in der Reaktionszone von 0,1 bis 10 s eingestellt werden.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn in der Reaktionszone bei Feststoffkonzentrationen zwischen 0,3 und 10 kg/m<sup>3</sup> und Feuchtigkeitsgehalten von 10 bis 75 Ma.-% Wasser, bzw. Wasserdampfpartialdrücken zwischen 10 und 75 kPa, gearbeitet wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist nur in einer Apparatur durchführbar, die keinen stationären Wärmeträger hat. Die erfindungsgemäße Lösung führt zu einem praktisch reinen p-Aluminiumgehalt bzw. röntgenamorphen Aluminiumoxid mit sehr hoher chemischer Reaktivität des Aluminiumoxids. Die auf diesem Wege gewonnenen Zwischenprodukte der Katalysatorherstellung lassen sich gut konfektionieren und weiterverarbeiten. Sie sind in ihrer Reinheit bzw. chemischen Zusammensetzung mit denen vergleichbar, die durch aufwendige Löse-Fäll-Verfahren hergestellt werden.

### Ausführungsbeispiele

#### **Beispiel 1** (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

Ein ungemahlener Hydrargillit mit einem mittleren Sekundärteilchengrößendurchmesser von 50 bis 80 µm, einem Glührückstand bei 1073 K von 65,3 Ma.-%, einer spezifischen Oberflächengröße von 0,5 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, einer Porosität von 1,9 % und einer Löslichkeit in Natronlauge (chemische Reaktivität) von 14,7 Ma.-%, wird in einem Reaktor mit 5 separat beheizbaren netzartigen Einzelsegmenten kurzzeitig thermoschockbehandelt, wobei als Trägergas Luft verwendet wurde und ein Feststoff-Gas-Verhältnis von 0,3 kg · Nm<sup>-3</sup> gewählt werden mußte, um den Hydrargillit in feindispersierter Form kontinuierlich durch den Reaktor transportieren zu können. Das Verfahren wird in einer Apparatur durchgeführt, die einen stationären festen Wärmeträger hat. Die kurzzeitige Thermoschockbehandlung wurde bei einer Temperatur in der Reaktionszone von 823 K und einer mittleren Verweilzeit der Feststoffpartikel von 0,2 s vollzogen, die sich in eine Aufheizzeit der Partikel von 0,135 s und eine Reaktionszone von 0,065 s gliedert. Das erhaltene Abbauprodukt zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Glührückstand 82,7 Ma.-% bei 1073 K
- Oberflächengröße 275 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>
- Porosität 28,6 %
- Löslichkeit in NaOH 43 Ma.-%

Das oberflächenreiche, röntgenographisch als p- bzw.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu charakterisierende Aluminiumoxid enthält noch geringe Mengen an Hydrargillit und Spuren an Böhmit. Es zeichnet sich insbesondere durch eine ausgeprägte „ink-bottle“ Porenform aus.

#### **Beispiel 2** (erfindungsgemäß)

Ein Hydrargillit mit einer mittleren Sekundärteilchengröße zwischen 0,1 und 10 µm und einer spezifischen Oberfläche von etwa 10 m<sup>2</sup>/g wurde unter folgenden Bedingungen einer Thermoschockbehandlung unterzogen

- mittlere Verweilzeit in der Reaktionszone 0,2 s
- mittlere Temperatur in der Reaktionszone 923 K
- mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases 18,5 m/s.

Das nach dieser Behandlung erhaltene Reaktionsprodukt ist praktisch reines p-Aluminiumoxid hoher Reaktivität mit folgenden charakteristischen Kenndaten

- Oberflächengröße 205 m<sup>2</sup>/g
- Gesamtporenvolumen 0,41 cm<sup>3</sup>/g
- Löslichkeit in Natronlauge 64 Ma.-%.

#### **Beispiel 3** (erfindungsgemäß)

Ein Hydrargillit mit einer mittleren Sekundärteilchengröße zwischen 10 und 35 µm und einer spezifischen Oberfläche von 5 m<sup>2</sup>/g wurde einer kurzzeitigen thermischen Behandlung unter folgenden Bedingungen unterzogen

- mittlere Verweilzeit in der Reaktionszone 8 s
- mittlere Temperatur in der Reaktionszone 693 K
- mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases 5,5 m/s.

Das erhaltene thermisch aktivierte Reaktionsprodukt ist ein p-Aluminiumoxid mit amorphen Anteilen, das neben seiner hohen Reaktivität folgende charakteristische Kennwerte aufweist

- Oberflächengröße 217 m<sup>2</sup>/g
- Porenvolumen 0,42 cm<sup>3</sup>/g
- Löslichkeit in Natronlauge 62,5 Ma.-%.