



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 007 216** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁵ **B 01 J 37/04, 21/06, 31/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4743435/04, 21.03.1990

(30) Приоритет: GB/23.03.89/6726

(30) Приоритет: 23.03.1989 GB 89 6726

(46) Дата публикации: 15.02.1994

(71) Заявитель:

Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В.
(NL)

(72) Изобретатель: Якобус Теодорус Дамен[NL],
Хенни Схапер[NL], Йоханнес Антониус Роберт
Ван Вен[NL]

(73) Патентообладатель:

Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В.
(NL)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

(57) Реферат:

Сущность изобретения: продукт-носитель на основе диоксида титана получают смешиванием диоксида титана и воды в присутствии пептизатора-алканоламина, аммиака или выделяющего аммиак вещества при общем содержании твердой фазы 50 - 70% и количестве пептизатора от 2 до 5% от общего содержания твердой фазы с последующим перемешиванием полученной

смеси и формованием путем экструзии. При этом в качестве алканоламина может быть использован моноэтаноламин и смешение может быть проведено при добавлении кремнезема или цеолита У. Отформованный носитель сушат и прокаливают. Характеристика носителя: формованный экструзией носитель повышенной прочности 0,25 - 0,90 МПа (на раздавливание в объеме).

RU 2 007 216 C1

RU 2 007 216 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 007 216** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁵ **B 01 J 37/04, 21/06, 31/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4743435/04, 21.03.1990

(30) Priority: GB/23.03.89/6726

(30) Priority: 23.03.1989 GB 89 6726

(46) Date of publication: 15.02.1994

(71) Applicant:
SHELL INTERNEHSHNL RISERCH
MAATSKHAPPIJ B.V. (NL)

(72) Inventor: JAKOBUS TEODORUS DAMEN[NL],
KHENNI SKHAPER[NL], JOKHANNES
ANTONIUS ROBERT VAN VEN[NL]

(73) Proprietor:
SHELL INTERNEHSHNL RISERCH
MAATSKHAPPIJ B.V. (NL)

(54) **METHOD OF CARRIER MAKING ON TITANIUM OXIDE-BASE**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology. SUBSTANCE: carrier is made by mixing of titanium oxide and water in the presence of peptidizing agent - alkanolamine, ammonia or ammonia-evolving compound. Total content of solid phase is 50-70% , concentration of peptidizing agent is 2-5% of total content of solid phase. Then prepared mixture is

stirred and formed by extrusion. Monoethanolamine is used as a alkanolamine. Mixing can be carried out by silica or zeolite U addition. Shaped carrier is dried and calcined. Carrier properties: carrier shows enhanced strength 0,25-0,90 MPa (by crushing in the volume). EFFECT: improved method of carrier making.

Изобретение касается способа получения носителя на базе диоксида титана, включающего смешивание диоксида титана и воды в присутствии пептизирующего вещества с последующим пластифицированием полученной смеси, и формование.

Диоксид титана является широко известным материалом, который часто используют в качестве носителя катализатора или катализатора в различных процессах. Следует заметить, что содержащие диоксид титана каталитические системы, описанные в известных источниках, неизменно основываются на порошке диоксида титана, который не делает такие системы непосредственно пригодными для промышленного применения. С целью привести диоксид титана в промышленно более пригодную форму, недавно было описано в заявке ФРГ N 3217751 получение гранул диоксида титана окомкованием полученной пирогенным путем диоксида титана, используя определенный класс окомковывающих средств, таких как поливалентные алифатические спирты и в особенности графит в форме порошка.

До сих пор невозможно было экструдировать диоксид титана подобно другим носителям, таким как глинозем, в традиционном экструзионном оборудовании и получить достаточно прочные продукты. Поскольку диоксид титана является интересным материалом-носителем, особенно при отсутствии связующего, то считалось важным исследовать, нельзя ли этот заведомо трудный для формования материал подвергнуть процессу экструзии, чтобы получить экструдаты из диоксида титана достаточной прочности, чтобы иметь промышленное значение.

В настоящее время было установлено, что экструдаты диоксида титана можно приемлемо получить, если использовать алифатический аминоспирт или аммиак или выделяющее аммиак соединение при получении экструдатов из диоксида титана.

Поэтому изобретение касается способа получения носителя на базе диоксида титана, включающего смешивание диоксида титана с водой в присутствии пептизирующего вещества, с последующим пластифицированием полученной смеси, и формование, отличающегося тем, что с целью получения экструдированного носителя достаточной прочности, чтобы иметь промышленное значение, в качестве пептизирующего вещества используют алифатический аминоспирт, аммиак или выделяющее аммиак вещество, при этом смешивание осуществляют при общем содержании твердых веществ от 50 до 70 мас. % , и количество пептизирующего агента в пределах 2-5 мас. % от общего содержания твердых веществ, а формование осуществляют экструдированием после пластификации смеси.

Диоксид титана, подлежащий использованию в способе согласно изобретению, может быть рутилом, так и анатазом. Можно применять также смеси обеих форм диоксида титана. В случае, когда необходимо или желательно применять диоксид титана, содержащий обе формы, рутил и анатаз, то следует понимать, что

предпочтительное отношение рутила к анатазу, подлежащее применению, будет в известной мере зависеть от предполагаемого конкретного применения. В общем, отношения в пределах от 0,66: 1 до 100: 1 могут быть удобно применены. Если при синтезе преследуют цель - проведение реакций превращения газа, то предпочтение отдается использованию отношений рутила к анатазу по меньшей мере 2: 1. Примеры подходящих источников диоксида титана включает имеющийся в продаже диоксид титана P25 (Degussa), с малой площадью поверхности (смесь анатаза и рутила) и материал с высокой площадью поверхности, состоящей из анатаза. Также различные формы пирогенно полученного диоксида титана можно использовать при приготовлении экструдатов согласно настоящему изобретению.

Подходящие выделяющие аммиак соединения, отличные от NH_4OH или алифатических аминоспиртов, могут быть использованы для получения экструдатов. Выделяющие аммиак соединения определены для целей изобретения как соединения, способные выделять NH_3 в газообразном состоянии при разложении, например, под воздействием тепла.

Подходящими алифатическими аминоспиртами для использования в способе согласно изобретению, являются моно-, ди- и триалканол амины. Предпочтительны моноалканол амины такие, которые содержат 2-10 углеродных атомов, например, этаноламин, пропаноламин, гексаноламин, нонаноламин и деканоламин. Другие примеры пригодных алифатических аминоспиртов включают диэтанол амин и триэтанол амин. Предпочтение отдается использованию моноэтанол амина, при необходимости можно применять смеси алифатических аминоспиртов или смеси, содержащие аммиак и один или более алифатических аминоспиртов.

Для улучшения пластических свойств в экструдере, подлежащая выдавливанию смесь может содержать также полиэлектrolит, такой как Halco 7879 (поставляемый фирмой Halco). Смесь, к которой может быть добавлен полиэлектrolит, может быть продавлена, например, через металлическую матрицу Bennot - экструдера. Можно получить цилиндрические экструдаты, но можно получить и другие формы, такие, которые упоминались, в частности, в описании к патенту США N 4028227. Площадь поверхности экструдатов из диоксида титана должна находиться в пределах от 40 до 300 $\text{м}^2/\text{г}$ в зависимости от исходного диоксида титана, использованного при приготовлении смеси.

Было установлено, что площади поверхности полученных экструдатов из диоксида титана зависят в некоторой степени от площади поверхности исходного порошкового материала. При использовании порошков с относительно малыми площадями поверхности полученные экструдаты типично имеют аналогичные площади поверхности, тогда как использование порошков с относительно большими площадями поверхности приводит к получению экструдатов, имеющих значительно более

низкие площади поверхности, например на 30-50% меньше, но все еще значительно более значительные, чем полученные при использовании исходного порошка с малой площадью поверхности.

Возможно, хотя и не всегда обязательно выгодно, добавление других оксидов, таких как диоксида кремния и/или диоксида циркония к композиции, подлежащей выдавливанию. До 50 мас. -% , то предпочтительно не более 20 мас. % других оксидов может присутствовать в подлежащей экструдированию композиции. Было найдено, что присутствие гораздо больших количеств других оксидов может оказывать отрицательное влияние на прочность полученных экструдатов.

Возможно также введение других материалов, таких как кристаллические (металло)- силикаты, в частности цеолиты, такие как цеолит У, в смесь, подлежащую выдавливанию с тем, чтобы получить содержание цеолит экструдаты из двуокиси титана, которые имеют значительную прочность, предпочтительно в подлежащей экструдированию смеси дополнительно присутствуют кремнезем или цеолит У.

После продавливания содержащие диоксид титана экструдаты подвергают просушиванию и обычно также прокаливанию. Сушку удобно проводить, подвергая экструдаты умеренной тепловой обработке, например, при температуре до 150°C, для удаления воды, еще присутствующей в экструдатах. Хорошие результаты были получены при использовании температуры сушки порядка 120°C.

Прокаливание экструдатов предпочтительно проводят в интервале температур 500-700°C.

Экструдаты из диоксида титана могут быть успешно использованы, например, в качестве носителей для катализаторов, которые обычно используются в процессах гидроконверсии, подобных гидродеметаллизации и гидродесульфуризации тяжелых углеводородных масел, в гидрогенизации гидрирующихся компонентов углеводородных фракций, таких как керосин и различные типы рецикловых газойлей, в реакциях синтеза углеводородов, в эпоксидировании олефин-ненасыщенных соединений органическими гидроперекисями, в гидратации олефин-ненасыщенных соединения для получения соответствующих алифатических спиртов и в очистке отработанных газов, в частности для раскисления содержащих азот насыщенных кислородом сред.

Примеры реакций синтеза углеводородов включают реакции типа Фишера-Тропша с целью получения углеводородов (с длинной цепью) из оксида углерода и водорода. В частности, экструдаты диоксида титана, снабженные подходящими(и) металлом(ами) Фишера-Тропша, т. е. металлами VIII группы, такими как железо, никель или кобальт, необязательно содержащие один или более промоторов, таких как диоксид циркония или рений, могут быть удобно применимы на операции синтеза тяжелых парафинов, которая является одной из операций единого процесса получения газойлей, который начинается с метана для получения смеси

сингаза, которая служит исходным материалом для синтеза тяжелых парафинов, и в котором полученные тяжелые парафины подвергают процессу каталитического превращения тяжелых парафинов для получения желаемых средних нефтяных дистиллятов.

Пример 1. Готовят смесь, имеющую следующий состав, г: Диоксид титана (ex Degussa) 74,5 Вода (деминерализованная) 32,5 Моноэтаноламин (МЭА) 2,6 Итого 109,6 Смесь готовят добавлением моноэтаноламина и воды в диоксид титана и полученную смесь окомковывают (гранулируют) в течение 30 мин. Полученную смесь экструдуют на лабораторном экструдере. Полученные экструдаты (1,5 мм) сушат при 120°C 2 ч и кальцинируют 2 ч при 500°C.

Полученный диоксид титана обладает следующими свойствами: BET площадь поверхности 52 м²/г Средний диаметр пор 32 нм Объем пор 0,29 мл/г

Пример 2. Описанный в примере 1 эксперимент повторяют с использованием смеси, содержащей 200 г диоксида титана в форме порошка, 80 г воды и 8 г моноэтанолами. Смесь окомковывают в течение 45 мин и затем подвергают продавливанию, сушке и кальцинированию как описано в примере 1. Полученный диоксид титана обладает следующими свойствами: BET площадь поверхности 51 м²/г Средний диаметр пор 39 нм

Прочность на раздавливание в объеме 0,9 МПа

Пример 3. Эксперимент, описанный в примере 1, повторяют с использованием 150 г порошка диоксида титана, 30 г воды и 30 г аммиака (25%). Смесь окомковывают 20 мин. Последовательно добавляют две загрузки по 10 г воды и смесь перемешивают еще 25 мин. Смесь экструдуют, сушат и кальцинируют, как описано в примере 1. Полученный диоксид титана имеет следующие свойства: BET площадь поверхности 47 м²/г Средний диаметр пор 27 нм Объемная прочность на раздавливание 0,62 МПа

Пример 4. Смесь готовят следующего состава, г: Диоксид титана (ex Tib) 228 Вода 110 Моноэтаноламин 5 Всего 343

Смесь окомковывают в течение 45 мин. Затем смесь продавливают сквозь матрицу экструдера, сушат и кальцинируют, как описано в примере 1. Полученный диоксид титана имеет следующие характеристики: BET площадь поверхности 82 м²/г Средний диаметр пор 37 нм Объем пор 0,36 мл/г

Объемная прочность на раздавливание 0,25 МПа

Пример 5. Смесь готовят из 114 г диоксида титана (ex Tib) и 107 г диоксида кремния (us Cross field). К этой смеси добавляют 5 г моноэтаноламина и 150 г воды. В течение последующих 45 мин добавляют еще 60 г воды небольшими порциями. Полученную смесь экструдуют, сушат и кальцинируют при 700°C 2 ч. Полученная смесь диоксида титана и кремнезема имеет следующие характеристики: BET площадь поверхности 192 м²/г Средний диаметр пор 22 нм Объемная прочность на раздавливание 0,33 МПа

Пример 6. Смесь готовят из 150 г

диоксида титана (us Degussa) 7,5 г моноэтаноламина и 50 г воды. В эту смесь добавляют 111 г цеолита У, имеющего молярное отношение кремнезема к глинозему, равное 40, и 50 г воды. Через 15 мин добавляют еще 15 г воды. Полученную смесь плавно выдавливают через матрицу экструдера. Затем ее сушат при 120°C и кальцинируют при 500°C 2 ч. Полученный экструдат диоксида титана и цеолита У имеет следующие характеристики: ВЕТ площадь поверхности 246 м²/г Средний диаметр пор 32 нм Объем пор 0,33 мл/г Объемная прочность на раздавливание 0,90 МПа

П р и м е р 7. 1,6 мм экструдатов, полученных в соответствии с экспериментом, описанным в примере 6, импрегнируют раствором H₂P t Cl₆, который после восстановления водородом при 400 °C составляет на диоксиде титана 0,8 масс. % пластины.

Полученный таким образом катализатор использовали в процессе гидрогенизации. Эксперимент по гидрогенизации проводили с использованием светлого рециклового газойля, содержащего 274 ммоль моно-ароматических продуктов на 100 г, 90 мас. % газойля имели точку кипения, достигавшую 351°C и содержали 112 мас. ч на миллион серы и 7,6 мас. ч. на миллион азота. Эксперимент проводили при давлении 50 бар и температуре до 340°C. Было

установлено, что содержание моноароматических фракций снизилось примерно до 70 ммоль на 100 г. (56) Патент ФРГ N 3217751, кл. С 04 В 35/46, 1983.

Формула изобретения:

1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, включающий операции смешивания диоксида титана и воды в присутствии пептизатора с последующим перемешиванием

результатирующей смеси и формованием, отличающийся тем, что, с целью повышения экструдированного носителя достаточной прочности для расширения промышленного применения, в качестве пептизатора используется алканоламин, аммиак или выделяющее аммиак вещество, смешивание выполняют при общем содержании твердой фазы 50 - 70 мас. % и пептизатора 2 - 5 мас. % от общего содержания твердой фазы и формование выполняют экструзией после перемешивания смеси.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что смешивание ведут при дополнительном присутствии кремнезема или цеолита V.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что в качестве алканолamina используют моноэтаноламин.

4. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что отформованный носитель подвергают сушке и прокаливанию при 500 - 700°C.