



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8200087**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van een poreus vuurvast anorganisch oxyde.**

⑤1 Int.Cl³: C04B 21/06, B01J 37/12, B01J 35/10.

⑦1 Aanvragers: Mitsubishi Chemical Industries Ltd. en Asia Oil Company Ltd. beide te Tokio.

⑦4 Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

②1 Aanvraag Nr. 8200087.

②2 Ingediend 12 januari 1982.

③2 Voorrang vanaf 19 januari 1981, 9 februari 1981, 2 maart 1981, 8 april 1981, 9 december 1981.

③3 Land van voorrang: Japan (JP).

③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 6147/81, 17759/81, 29699/81, 52730/81, 198014/81.

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 16 augustus 1982.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Korte aanduiding: Werkwijze voor het bereiden van een poreus vuurvast anorganisch oxyde.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het
5 bereiden van een poreus vuurvast anorganisch oxyde. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een poreus vuurvast anorganisch oxyde met een grote mechanische sterkte en een hoog specifiek oppervlak en poriën behorende tot de middengroep (aangegeven als mesoporiën) waartoe het produkt geschikt is als drager van een katalysator en verder heeft de
10 uitvinding betrekking op de katalysator en op een werkwijze voor het bereiden hiervan.

De anorganische oxyden zoals aluminiumoxyde, siliciumoxyde, titaanoxyde, zirconiumoxyde, thoriumoxyde, boriumoxyde, kristallijne aluminosilicaten en kristallijne en amorfe natuurlijke mineralen worden
15 op diverse wijzen gebruikt als adsorptiemiddel, katalysator en drager van een katalysator. Een van de meest belangrijke eigenschappen, vereist voor een adsorptiemiddel, katalysator en een drager voor een katalysator is het gebied en capaciteit van een poriënverdeling. Voortreffelijke resultaten worden verkregen met een vuurvast anorganisch oxyde, in afhan-
20 kelijkheid van deze eigenschappen.

Bij de meting van een poriënverdeling van een poreus vuurvast anorganisch oxydeprodukt kunnen diverse poriënverdelingen worden bewerkstelligd in afhankelijkheid van een anorganisch oxyde, de uitgangsstoffen hiervan en de omstandigheid voor de bereiding zoals de bereiding van een
25 produkt en de verhittingstemperatuur. Zodoende worden de poriën in hoofdzaak beïnvloed in afhankelijkheid van primaire en secundaire korrels in de deeltjes van het anorganische oxyde voor het produkt. Zodoende kan de poriënverdeling in bepaalde mate worden geregeld door een regeling van de werkwijze, hoewel de poriënverdeling van het uiteindelijke produkt in
30 hoofdzaak afhankelijk is van de aard van het anorganisch oxyde voor het produkt.

Diverse werkwijzen en bewerkingen voor het regelen van de poriënverdeling zoals de keuze van het uitgangsmateriaal, het gebruik van een geschikt additief en een verbetering voor een vormgevend procédé zijn
35 voorgesteld, omdat de regeling van de poriën belangrijk is voor het aanzienlijk verbeteren van deze van belang zijnde eigenschap voor een specifiek doel bij het gebruik van het produkt als drager voor een katalysator en als katalysator. Daarom moet de regeling van de poriën worden

8200087

bewerkstelligd zonder dat dit gepaard gaat met verlies aan fysische eigenschappen zoals mechanische sterkte en bestandheid tegen afslijten.

De poriëngrootten van de poreuze vuurvaste anorganische oxydeprodukten worden ingedeeld in drie groepen van fijne poriën met een
5 straal van minder dan $100 \text{ \AA}$ (microporiën), middelgrote poriën met een straal van $100 \text{ \AA}$ tot $1000 \text{ \AA}$ (mesoporiën) en grote poriën met een straal van meer dan $1000 \text{ \AA}$ (macroporiën). Bepaalde reacties waarbij de aanwezigheid van mesoporiën van belang zijn, zijn bekend. De diffusie in
10 poriën wordt bijvoorbeeld versneld, waardoor reacties worden begunstigd, in aanwezigheid van mesoporiën. Anderzijds is het moeilijk om dergelijke mesoporiën te bewerkstelligen wanneer deze gewenst zijn in een grote hoeveelheid, door een bekende werkwijze. Aluminiumoxyde kan op diverse wijzen worden toegepast als katalysator en als drager voor katalysatoren. Het is gewenst om een produkt te verkrijgen met een hoog gehalte aan mesoporiën
15 samen met microporiën, doch dit is eveneens moeilijk gebleken. Volgens de onderhavige uitvinding kan aan deze eis worden voldaan. Het is dan ook van groot voordeel in de chemische industrie om een poreus vuurvast anorganisch oxydeprodukt te verkrijgen met mesoporiën met deze karakteristieken bij een hoge verhouding onafhankelijk van de aard van het an-
20 organische oxyde dat is toegepast, door uit te gaan van een relatief goedkoop uitgangsmateriaal, een additief en een mechanisch makkelijk toepasbaar proces.

Op basis van deze uitgangspunten is nader onderzoek verricht ter verkrijging van een poreus vuurvast anorganisch oxydeprodukt met de
25 voortreffelijke bovenvermelde karakteristieken zonder dat dit ten koste gaat van fysische eigenschappen zoals de mechanische sterkte en de bestandheid tegen afslijten.

Een van de doelstellingen van de uitvinding is het verkrijgen van een poreus vuurvast anorganisch oxydeprodukt met een bepaalde poriën-
30 verdeling en het bewerkstelligen van een werkwijze voor het bereiden hiervan voor het uitvoeren van een reproduceerbare werkwijze.

Deze en andere doelstellingen volgens de uitvinding zijn bewerkstelligd ter verkrijging van een poreus vuurvast anorganisch oxyde-
produkt, welke werkwijze hierdoor wordt gekenmerkt, dat een mengsel wordt
35 gevormd van roet en een vuurvast anorganisch oxyde en/of een verbinding waaruit het vuurvaste anorganische oxyde kan worden gevormd, welk mengsel wordt gedroogd en wordt verhit in een zuurstofhoudende gasstroom waarbij de roet wordt verbrand. Zodoende wordt een poreus vuurvast anorganisch

8200087

oxydeprodukt verkregen met een poriënverdeling die een duidelijke piek heeft tussen 100 Å en 1000 Å diameter en een poriëncapaciteit (porositeit) van 0,1 cc/g of meer tussen 100 Å en 500 Å.

- Het vuurvaste anorganische oxyde is bij voorkeur een actief
- 5 aluminiumoxydeprodukt met een specifiek oppervlak tussen 30 en 350 m²/g, een totale poriëncapaciteit aan poriën met een straal tussen 37,5 Å en 75.000 Å van 0,6 tot 1,5 cc/g, een poriëncapaciteit van poriën tussen 37,5 Å en 500 Å van 90% of meer, gebaseerd op de totale poriëncapaciteit, waarbij elke piek aan poriënverdeling met een straal tussen 40 Å en 100 Å
- 10 en met een straal tussen 100 Å en 500 Å; een poriëncapaciteit van poriën met een straal van 37,5 Å tot 100 Å van 0,45 cc/g of meer en een poriëncapaciteit van poriën met een straal tussen 100 Å en 500 Å van 0,1 cc/g of meer.

- De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de
- 15 volgende beschrijving waarbij is verwezen naar de bijgevoegde tekening, waarbij de fig. 1 tot 11 grafieken zijn die de poriënverdeling weergeven in het poreuze vuurvaste anorganische oxyde, dat als produkt is verkregen in voorbeeld I, in vergelijkend voorbeeld 1, voorbeeld VIII, voorbeeld IX, vergelijkend voorbeeld 2, voorbeeld XII, vergelijkend voorbeeld 5,
- 20 voorbeeld XV, vergelijkend voorbeeld 8, voorbeeld XXI en voorbeeld XXIII, waarbij curve 1 de omstandigheid weergeeft van de poriënverdeling en curve 2 de integratie van de poriëncapaciteit.

- Voorbeelden van vuurvaste anorganische oxyden, zoals aluminiumoxyde, siliciumoxyde, titaanoxyde, zirconiumoxyde, thoriumoxyde, boriumoxyde, berylliumoxyde, magnesiumoxyde, ijzeroxyde en zinkoxyde en twee of
- 25 meer gemengde anorganische oxyden zoals, siliciumoxyde-aluminiumoxyde, siliciumoxyde-titaanoxyde, aluminiumoxyde-boriumoxyde, siliciumoxyde-magnesiumoxyde en aluminiumoxyde-zirconiumoxyde; synthetische kristallijne aluminosilicaatzeolieten zoals Y-vorm, X-vorm, mordeniet, erioniet en
- 30 ZSM-5 en andere zeolieten; natuurlijke zeolieten die een kristallijne verbinding bevatten van mordeniet, chabaziet, clinoptiloliet, ferrieriet; en natuurlijke kleisoorten zoals natuurlijk zeoliet, bentoniet, kaoline, montmorilloniet en sepioliet en thermisch en chemisch gemodificeerde materialen hiervan, kunnen worden toegepast bij de onderhavige werkwijze.

- 35 Het aluminiumoxyde en de stof waaruit dit kan worden bereid kan actief aluminiumoxyde zijn zoals γ -aluminiumoxyde, η -aluminiumoxyde, terwijl stoffen waaruit actief aluminiumoxyde kan worden verkregen zijn aluminiumoxyde of aluminiumoxydehydraten die kunnen worden omgezet tot

8200087

actief aluminiumoxyde door verhitten zoals boehmiet, pseudoboehmiet, gibbsiet en het opnieuw bevochtigbaar overgangs-aluminiumoxyde zoals α -aluminiumoxyde en β -aluminiumoxyde.

Bij de vormgevingsbewerking kan een precursor van een vuur-
5 vast anorganisch oxyde worden gebruikt. Voorbeelden hiervan omvatten gehydrateerde oxyden, hydroxyden, chloriden, alkoxyden, nitraten, sulfaten, zouten van organische zuren van metalen overeenkomend met de oxyden zoals aluminiumoxyde, siliciumoxyde, titaanoxyde en zirconiumoxyde zoals Al, Si, Ti, Zr, Th, B, Be, Mg, Fe en Zn en chelaathoudende verbindingen en
10 complexen van metalen en de metallische poeders. Ook kunnen één of meer van deze soorten worden toegepast. Het synthetische kristallijne anorganische oxyde van het element of het andere element kan een aantal precursors zijn voor het vormen van de kristallijne verbinding door een hydrothermische reactie, bijvoorbeeld natriumaluminaat, silicagel,
15 aluminiumsulfaat, alkalimetaalhydroxyde, alkylammoniumkation en dergelijke voor het vormen van kristallijn aluminosilicaat.

Het roet als additief voor het vormen van de bepaalde mesoporiën dat wordt toegepast bij de onderhavige werkwijze zal nader worden toegelicht.

20 Bij de onderhavige werkwijze wordt roet gebruikt met een gemiddelde diameter van 150 tot 3000 Å. Roet heeft gewoonlijk een secundaire ketenstructuur gevormd door de cohesie van korrels (aangegeven als structuur). De plaats en de lengte van de verdeling van de mesoporiën van het produkt dat wordt verkregen door de werkwijze volgens de uitvinding
25 wordt sterk beïnvloed door de deeltjesdiameter en de structuurgrootte van het roet.

De mate van structuurgrootte kan worden aangetoond door olieabsorptie van roet zoals DBP-absorptie. Een volume dibutylftalaat geabsorbeerd aan 100 g roet (eenheden ml/100 g). Het normale roet heeft de
30 DBP-absorptie variërende van ongeveer 60 tot 300 ml/100 g en de speciale roet kan de DBP-absorptie hebben van meer dan 300 ml/100 g.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding kan wanneer de DBP-absorptie van roet gelijk is een gemiddelde poriëndiameter van mesoporiën van het verkregen produkt kleiner zijn in afhankelijkheid van de afname
35 van de deeltjesgrootte van het roet terwijl deze groter kan zijn in afhankelijkheid van de toename van de korrelgrootte van het roet. Het produkt met een relatief bredere poriënverdeling kan worden verkregen onder toepassing van roet met een bredere verdeling van de deeltjesgrootte. De

8200087

deeltjesgrootte van het roet wordt gekozen met het oog op de DBP-absorptie en de mesoporiënverdeling van het produkt.

Diverse roetsoorten kunnen worden toegepast. Voorbeelden van roetsoorten omvatten "channel black" (roet geproduceerd via het kanaal-
5 procédé) zoals Mitsubishi Carbon Black $\neq$ 100, $\neq$ 600 bereid door Mitsubishi Chemical Industry Co., Ltd., ovenroet (roet geproduceerd via een oven-
procédé) zoals Diablack A, Diablack H, bereid door Mitsubishi Chemical Industry Co., Ltd., en Asahithermal FT bereid door Asahi Carbon;
Denkaacetylene, bereid door Denki Kagaku Kogyo en Ketjen black EC bereid
10 door Akzo Chem. De poriënverdeling met een duidelijke piek van de straal tussen 100 Å en 1000 Å kan worden verkregen voor het gevormde produkt door de gewenste keuze van het roet.

De koolstof en het vuurvaste anorganische oxyde en/of de precursor hiervan (aangegeven als uitgangsmateriaal) worden toegepast
15 bij het vormgevende procédé. De vormen van de produkten kunnen microbolvormig zijn en granulaire vormen zoals rond, cilindrisch en tabletvormig en kunnen ook plaatvormig of honingraatvormig zijn.

De grootte van de korrel ligt gewoonlijk tussen 1 en 10 mm. Wanneer het produkt wordt gebruikt als katalysator of als drager voor een
20 katalysator in een gefluidiseerd bed of als vulmiddel voor chromatografische doeleinden is het noodzakelijk dat deze meer is dan ongeveer 30 tot 50 μ m.

Het algemeen bekende vormgevingsprocédé kan zijn een sproeiprocédé voor microkleine bolletjes, een tabletteerprocédé in een droog of vochtig systeem, een extrusieprocédé, een extrusie-granuleerprocédé,
25 een granuleerprocédé waarbij een valbeweging wordt uitgevoerd, een bakprocédé, een desintegratie-korrelvorming en een korrelvorming in een olieprocédé voor het verkrijgen van korrels. Deze vormgevingsprocédés worden niet altijd toegepast voor alle mogelijke uitgangsstoffen en het gewenste vormgevingsprocédé wordt gekozen in afhankelijkheid van het
30 uitgangsmateriaal. Het vormgevingsprocédé is niet beperkt tot slechts één procédé voor één soort uitgangsmateriaal en diverse vormgevingsprocédés kunnen worden gekozen voor een bepaald uitgangsmateriaal zoals voor een deskundige bekend. Het is niet makkelijk alle toepassingen aan te geven van de vormgevingsbewerkingen. Daarom zal het vormgevingsprocédé
35 verder worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

Het zal duidelijk zijn dat de werkwijze volgens de uitvinding, waarbij roet wordt toegepast, het verder mogelijk maakt dat diverse uitgangsstoffen en werkwijzen kunnen worden toegepast.

8200087

Bij het vormgevingsprocédé moet het uitgangsmateriaal en het roet zoveel mogelijk gelijkmatig worden gemengd ter verkrijging van de beste fysische eigenschappen. Wanneer een vast poeder wordt gebruikt als drager, als uitgangsmateriaal, verdient het de voorkeur om het te doen
5 uiteenvallen tot een fijn poeder, hoewel dit niet vereist is. De grootte van het poeder heeft betrekking op de bepaalde grootte van het secundaire en tertiaire korrelvormige produkt en een redispersie, veroorzaakt door deaggregatie of een opnieuw vormen van primaire deeltjes, veroorzaakt door peptisatie wordt bewerkstelligd door mengen of kneden in de hierop
10 volgende stap. Zodoende is het mogelijk om gelijkmatig roet te impregneren in de ruimten tussen de primaire deeltjes.

Het verkregen produkt volgens de uitvinding heeft bij voorkeur een poriënverdeling met een duidelijke piek tussen 100 Å en 1000 Å wat betreft de diameter en een poriëncapaciteit van 0,1 cc/g of meer bij een
15 straal tussen 100 Å en 500 Å. Een dergelijke capaciteit aan mesoporiën is in hoofdzaak afhankelijk van het roetgehalte. Het gehalte aan koolstof ligt gewoonlijk tussen 5 en 120 gew.%, bij voorkeur tussen 10 en 100 gew.%, met name tussen 20 en 80 gew.%, gebaseerd op het uitgangsmateriaal.

Wanneer de andere additieven die afgebrand worden door het
20 verhitten, worden gebruikt is het gehalte aan additieven gewoonlijk tot 10 gew.% ten einde een verlaging van de fysische eigenschappen zoals de sterkte van het verkregen produkt te voorkomen. Anderzijds is het gehalte aan roet volgens de uitvinding opmerkelijk groter. Het is een verrassend resultaat dat de te regelen plaats en capaciteit van de mesoporiën worden
25 verkregen zonder dat de vereiste fysische eigenschappen worden benadeeld door het hierin verwerken van een grote hoeveelheid roet. Het belang van de uitvinding zal duidelijk zijn of hierna verder worden toegelicht.

Bij de bereiding van het poreuze vuurvaste anorganische oxyde is het mogelijk om geschikte additieven te gebruiken zoals water,
30 zuren en polyvinylalcohol, volgens op zich bekende methoden.

Zoals vermeld kunnen diverse uitgangsstoffen en diverse procédés worden toegepast.

De werkwijze volgens de uitvinding zal nader worden toegelicht onder toepassing van aluminiumoxyde.

35 Volgens een eerste uitvoeringsvorm wordt pseudoboehmiet (Rö-straaldiffractie geeft aan dat het aluminiumoxydemonohydraat de brede boehmietstructuur heeft) gebruikt als uitgangsmateriaal.

8200087

Een mengsel van 100 gew.delen pseudoboehmiet en 30 gew.delen roet wordt gelijkmatig gemengd met behulp van een menger en toegevoegd aan een kneedinrichting en water en een additief worden toegevoegd en het mengsel wordt gekneed. Geschikte additieven omvatten anorganische zuren, organische zuren en alkalische stikstofverbindingen zoals ammoniak, hydrazine, alifatische amines, aromatische amines en heterocyclische amines en de andere organische verbindingen zoals polyvinylalcohol en polyethyleenglycol. Het verkregen geknede mengsel wordt geëxtrudeerd door matrijsopeningen met een geschikte grootte met behulp van een extruder in een hiertoe geschikte vorm. Indien noodzakelijk kan het geëxtrudeerde produkt worden verouderd in een gesloten houder.

In een andere uitvoeringsvorm wordt gerehydrateerd overgangs-aluminiumoxyde gebruikt als uitgangsmateriaal en een mengsel wordt behandeld door granuleren onder toepassing van een valbeweging, zoals beschreven in de Japanse octrooiaanvraag 158397/1979. Een mengsel van het overgangs-aluminiumoxyde en roet, indien noodzakelijk een additief zoals kristallijne cellulose wordt gelijkmatig gemengd en toegevoerd aan een "tumbling" granuleermachine en gegraneerd tijdens besproeien met water tot een ronde vorm met de gewenste grootte. Het verkregen produkt wordt opnieuw gehydrateerd in twee trappen bij kamertemperatuur en bij 50-150 °C ter vorming van het stijve granulaire produkt.

Anderzijds worden de produkten die worden gevormd door diverse andere werkwijzen zoals een sproei-procédé achtereenvolgens gedroogd en verhit ter vorming van een poreus vuurvast anorganisch oxyde- produkt met eigenschappen zodat dit geschikt is als drager voor een katalysator of als katalysator.

Bij het verhitten volgens de uitvinding is de andere functie voor het verhitten het afbranden van de roet.

Het oxydatief verbranden voor het verwijderen van het roet moet zorgvuldig worden uitgevoerd omdat roet brandbaar is en het gehalte aan roet relatief hoog is. Wanneer de verbrandingswarmte niet voldoende wordt afgevoerd wordt de temperatuur niet gehouden beneden de bepaalde temperatuur waardoor deze te hoog wordt. Zelfs wanneer de temperatuur lager is dan de bovengrens is een plotselinge stijging van de temperatuur niet gewenst.

De uiteindelijke verhittingstemperatuur in de trap met inbegrip van afbranden van de koolstof is ongeveer 500 °C of hoger. De bovengrens is niet kritisch zolang het verkregen poreuze vuurvaste

8200087

anorganische oxydeprodukt niet de activiteit verliest als drager of als katalysator. Bij aluminiumoxyde is deze temperatuur ongeveer 800 °C of lager bij de γ - of η -vorm als eindprodukt en is 1200 °C of lager bij de θ -vorm als eindprodukt. De tijd voor het verhitten is niet kritisch en ligt gewoonlijk tussen 1 uur en 1 dag. Zodoende wordt het poreuze
5 vuurvaste anorganische oxydeprodukt verkregen met voortreffelijke fysische eigenschappen zoals een mechanische sterkte, bestandheid tegen afslijten, een groot oppervlak en een grote poriëncapaciteit (porositeit) en met mesoporiën die worden gevormd door het toevoegen en het verwijderen van
10 roet en de geregelde verdeling en capaciteit van de poriën. Zodoende wordt een poreus produkt verkregen met een poriënverdeling met een duidelijke piek wat betreft de straal tussen 100 Å en 1000 Å en een poriëncapaciteit van 0,1 cc/g of meer bij een straal tussen 100 Å en 500 Å.

Het is moeilijk gebleken om de eigenschappen van een specifi-
15 fie oppervlak te verkrijgen van 30 tot 350 m²/g, een totale poriëncapaciteit van de poriën met een straal tussen 37,5 Å en 75.000 Å variërende van 0,6 tot 1,5 cc/g, een poriëncapaciteit bij poriën met een straal tussen 37,5 Å en 500 Å van 90% of meer gebaseerd op de totale poriëncapaciteit, welke piek-poriënverdeling bij een straal tussen 40 Å en 100 Å
20 en tussen 100 Å en 500 Å, een poriëncapaciteit van poriën met een straal tussen 37,5 Å en 100 Å van 0,45 cc/g of meer en een poriëncapaciteit aan poriën met een straal tussen 100 Å en 500 Å van 0,1 cc/g of meer voor een poreus actief aluminiumoxydeprodukt van de poreuze vuurvaste anorganische oxydeprodukten. De karakteristieken zijn opmerkelijk effectief voor diverse
25 toepassingen.

De capaciteit van mesoporiën is in hoofdzaak afhankelijk van het gehalte aan roet. De verdeling wordt geregeld in afhankelijkheid van de aard van het roet zoals de deeltjesgrootte en de structuur. Nadere bijzonderheden zullen worden aangegeven in de voorbeelden. De karakteris-
30 tieken die geschikt zijn voor bepaalde toepassingen zoals katalysator, een drager voor een katalysator en adsorptiemiddel zijn afhankelijk van de bepaalde karakteristieken van het verkregen produkt.

De uitvinding zal nader worden toegelicht aan de hand van bepaalde voorbeelden en vergelijkende voorbeelden, die slechts ter toelichting zijn gegeven en niet als beperkend moeten worden opgevat.
35

In de voorbeelden zijn de verdeling en de capaciteit aan poriën gemeten met een kwikcompressietype porosimeter (Porosimeter Series 2000 vervaardigd door Carlo Erba Co.). De maximale druk van 2000 kg/cm²

overdruk zoals gebruikt bij het meetbare gebied met een straal van $37,5 \text{ \AA}$ tot $75.000 \text{ \AA}$.

Het oppervlak werd gemeten met de stikstofadsorptiewerkwijze met behulp van Sorptmatic 1800 bereid door Carlo Erba Co. en berekend volgens het BET-procédé.

De sterkte tegen fijnmaken werd berekend aan de hand van een belasting onder fijnmaken (kg/teststuk) van monsters in de straalrichting gemeten met behulp van de Kiya type hardheidstestapparatuur en is aangegeven als een gemiddelde voor 20 teststukken.

De fysische eigenschappen van de toegepaste roetsborten in de voorbeelden is aangegeven in tabel A.

TABEL A

15	roet		fysische eigenschappen	
	soort	deeltjesdiameter ($\text{\AA}$)	DBP *1) absorptie- capaciteit (ml/100 g)	specifiek oppervlak (m^2/g)
20	A	700	125	20
	B	220	130	110
	C	310	130	80
	D	400	120	65
	E	700	80	20
	F	600	124	35
25	G	630	123	30

Opmerking: *1) DBP is absorptiecapaciteit gemeten volgens ASTM D 2414-79.

Voorbeeld I

Een mengsel van 225 g boehmietpoeder (Pural SB bereid door Condea Co.) (Al_2O_3 -gehalte: 75%) en 67,5 g roet A (30 gew.% gebaseerd op boehmiet) werd gemengd in droge vorm met behulp van een menger gedurende 60 minuten en het mengsel werd in een batch-type kneedinrichting (inhoud: 2 liter) gedaan en gekneet onder toevoeging van 220 g 4,3% salpeterzure oplossing gedurende ongeveer 5 minuten en verder gekneet gedurende 25 minuten. Het mengsel werd verder gekneet gedurende 25 minuten na toevoeging van 128 g 2,1% ammonia. Het mengsel werd geëxtrudeerd tot een diameter van 1,5 mm met behulp van een extrusiemachine voorzien van een schroef. Het geëxtrudeerde produkt werd gedroogd bij 120°C gedurende 3 uren en ver-

8200087

volgens geleidelijk verwarmd in een elektrische oven in een droge luchtstroom en werd verhit tot 600°C gedurende 3 uren ter verkrijging van een actief aluminiumoxydeprodukt dat een diameter had van ongeveer 1,2 mm en een gemiddelde fijnmaaksterkte van 2,5 kg/teststuk en een oppervlak van $274\text{ m}^2/\text{g}$. De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt
 5 waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,728 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,231 cc/g
	totale poriëncapaciteit (straal: 37,5-75.000 Å):	0,965 cc/g
10	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	64 Å en 200 Å

De curve van de poriënverdeling van het produkt is weergegeven in fig. 1.

Vergelijkend voorbeeld 1

De werkwijze die is vermeld in voorbeeld I werd herhaald
 15 behalve dat geen roet werd toegepast zodat een actief aluminiumoxydehoudend produkt werd bereid. Het produkt had een diameter van ongeveer 1,2 mm en een fijnmaaksterkte van 2,6 kg/teststuk en een oppervlak van $195\text{ m}^2/\text{g}$.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling waren als volgt:

20	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,680 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,049 cc/g
	totale poriëncapaciteit (straal: 37,5-75.000 Å):	0,729 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	62 Å

De curve die de poriënverdeling van het produkt aangeeft is
 25 weergegeven in fig. 2.

Voorbeeld II

Dit voorbeeld geeft aan dat de poriënverdeling kan worden geregeld door het kiezen van de roetsoorten.

Door het volgen van de werkwijze die is aangegeven in
 30 voorbeeld I behalve dat de roetsoort werd gevarieerd zoals aangegeven in tabel B, werd een aluminiumoxyde houdend produkt verkregen. De produkten hadden een fijnmaaksterkte van ongeveer 2 kg/teststuk. De poriënverdeling en de poriëncapaciteit van de produkten zijn eveneens vermeld in tabel B.

TABEL B

roetsoort	B	C	D	E
5 porieñcapaciteit (cc/g) (straal: 37,5-100 Å)	0,610	0,618	0,628	0,800
porieñcapaciteit (cc/g) (straal: 100-500 Å)	0,406	0,368	0,331	0,175
10 totale porieñcapaciteit (cc/g) (straal: 37,5-75.000 Å)	1,024	0,995	0,976	0,985
pieken van de verdeling van	54	60	55	57
de straal (Å) in de porieñ	130	150	150	125

15

Voorbeeld III

Dit voorbeeld geeft de invloed weer van het gehalte van de roet.

De werkwijze die is vermeld in voorbeeld I werd herhaald behalve dat het roetgehalte werd gevarieerd van het roet dat is vermeld in tabel A, zodat verschillende aluminiumoxydeprodukten werden verkregen.

Vanwege de inhoud van de kneedinrichting werd het totale gehalte aan boehmiet en roet ingesteld op 300 g. Zodoende waren de toegepaste hoeveelheden 4,3% salpeterzure oplossing en 2,1% ammonia respectievelijk 97,7 g en 56,9 g gebaseerd op 100 g boehmiet. De

25

hierbij verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel C.

TABEL C

roetgehalte gebaseerd op boehmiet (gew.%)	25	50	40	70
30 fijnmaaksterkte (kg/stuk)	2,0	1,2	2,1	1,8
porieñcapaciteit (cc/g) (straal: 37,5-100 Å)	0,630	0,640	0,705	0,497
porieñcapaciteit (cc/g) (straal: 100-500 Å)	0,280	0,449	0,435	0,584
35 totale porieñcapaciteit (cc/g) (straal: 37,5-75.000 Å)	0,910	1,100	1,153	1,091
pieken van de verdeling van	63	54	63	46
de straal (Å) in de porieñ	190	305	280	310

8200087

Voorbeeld IV

De werkwijze die is beschreven in voorbeeld I werd herhaald waarbij een mengsel van 225 g boehmiet en 67,5 g roet A werden gemengd en vervolgens gekneed in een kneedinrichting gedurende 30 minuten waarna werd
 5 toegevoegd 225 g 3,75% azijnzuur opgelost in water in plaats van salpeterzuur en vervolgens gedurende 25 minuten gekneed na het toevoegen van 112,5 g 1,30% ammonia, waarna het mengsel werd gedroogd en verhit ter verkrijging van een actief aluminiumoxydeprodukt dat een fijnmaaksterkte had van 2,1 kg/teststuk en een oppervlak van $283 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,585 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,246 cc/g
	totale poriëncapaciteit (straal: 37,5-75.000 Å):	0,838 cc/g
15	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	50 Å, 200 Å

Voorbeeld V

De werkwijze die is aangegeven in voorbeeld I werd herhaald onder toepassing van een mengsel van 225 g boehmiet en 67,5 g roet A, welke stoffen werden gemengd en toegevoerd aan een kneedinrichting en
 20 een oplossing van 9 g polyvinylalcohol NM-14 (Nippon Gosei K.K.) (4 gew.% gebaseerd op boehmiet) in 230 g water werden toegevoegd en het mengsel werd gedurende 85 minuten gekneed en geëxtrudeerd, gedroogd en verhit ter verkrijging van een actief aluminiumoxydeprodukt dat een fijnmaaksterkte had van 1,4 kg/teststuk en een oppervlak van $246 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,188 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,320 cc/g
	totale poriëncapaciteit (straal: 37,5-75.000 Å):	0,585 cc/g
30	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	62 Å, 250 Å

Voorbeeld VI

De werkwijze die is vermeld in voorbeeld I werd herhaald, behalve dat het mengsel werd geëxtrudeerd door matrijsopeningen met een diameter van 3,5 mm en gedroogd gedurende 3 uren bij 120°C en geleidelijk
 35 verhit in een elektrische oven onder een droge luchtstroom bij 600°C gedurende 3 uren of bij 1000°C gedurende 3 uren waarna actieve aluminiumoxydeprodukten werden verkregen.

De eigenschappen van deze produkten zijn weergegeven in tabel D.

8200087

TABEL D

	temperatuur tijdens verhitten ($^{\circ}\text{C}$)	600	1000
	vorm van aluminiumoxyde	γ -	θ -
5	diameter van gevormd produkt (mm)	2,8	2,6
	fijnmaaksterkte (kg/stuk)	2,7	2,0
	oppervlakte (m^2/g)	248	135
10	poriëncapaciteit (cc/g) (straal: 37,5-100 Å)	0,802	0,520
	poriëncapaciteit (cc/g) (straal: 100-500 Å)	0,268	0,242
15	totale poriëncapaciteit (cc/g) (straal: 37,5-75.000 Å)	1,109	0,772
	pieken van de verdeling van de straal (Å) in de poriën	58 210	80 200

20

Voorbeeld VII

Dit voorbeeld geeft de resultaten weer van een produkt verkregen uit overgangs-aluminiumoxyde als uitgangsmateriaal.

Een mengsel van 1 kg overgangs-aluminiumoxyde met een gemiddelde deeltjesdiameter van ongeveer 50 μm als γ -aluminiumoxyde, geanalyseerd door R $\ddot{o}$ -straalanalyse, en 300 g roet A werd gemengd gedurende 60 minuten in een mengorgaan. Het mengsel werd met een plaatvormige granuleerinrichting waarin een vallende beweging werd uitgevoerd gegraneerd tot een bolletjesvorm, terwijl het materiaal werd besproeid met water ter verkrijging van een rond produkt met een diameter van 3-4 mm. Het natte, 30 ronde produkt werd toegevoerd aan een gesloten houder en verouderd bij kamertemperatuur gedurende 4 dagen en vervolgens werd het produkt toegevoerd aan een autoclaaf samen met water en gedurende 2 uren gehouden op een temperatuur van 130 $^{\circ}\text{C}$ zodat een harding onder invloed van stoom werd bewerkstelligd (rehydratie). Het aluminiumoxydehydraat werd gedroogd en 35 verhit gedurende 3 uren bij een temperatuur van 600 $^{\circ}\text{C}$ ter verkrijging van een actief aluminiumoxydeprodukt dat een fijnmaaksterkte had van 4,3 kg/teststuk en een oppervlak van 263 m^2/g .

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt

8200087

waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,183 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,199 cc/g
	totale poriëncapaciteit (straal: 37,5-75.000 Å):	0,768 cc/g
5	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	40 Å, 250 Å
	<u>Voorbeeld VIII: Siliciumoxyde.</u>	

In een menger werd 300 g siliciumoxyde sol (Cataloid S-20L bereid door Shokubai Kasei K.K.) (60 g als SiO_2) toegevoerd en 18 g roet F (30 gew.% gebaseerd op SiO_2) werd toegevoerd en deze stoffen werden
 10 gemengd bij een hoge snelheid gedurende 4 minuten. De verkregen slurry werd besproeid door minisproeien onder de volgende omstandigheden:

toevoertemperatuur: 165 °C; stroomsnelheid droge lucht: 0,45 m³/min.; verstuivingsdruk: 1,5 kg/cm²; toevoersnelheid: 10 g/min.

Het verkregen gesproeidroogde produkt werd verhit bij
 15 650 °C gedurende 3 uren onder een luchtstroom. De verkregen siliciumoxyde-korrels hadden een diameter van ongeveer 30 µm en een oppervlak van ongeveer 154 m²/g.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

20	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,158 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,242 cc/g
	totale poriëncapaciteit (straal: 37,5-75.000 Å):	1,077 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	230 Å, 10.000 Å
	De poriënverdelingscurve van het produkt is weergegeven in	

25 fig. 3.

Voorbeeld IX: siliciumoxyde

Een suspensie bestaande uit siliciumoxyde sol en roet, vergelijkbaar met het sol uit voorbeeld VIII (1000 g siliciumoxyde sol en 60 g roet F) werd bereid en geroerd om het water te doen verdampen en vervolgens gedroogd bij 100 °C gedurende 1 dag ter verkrijging van een poeder
 30 bestaande uit siliciumoxyde-roet. Het poeder werd gemalen en toegevoerd aan een batch-type kneedorgaan (inhoud: 2 liter) waaraan werd toegevoegd 100 ml 10% waterige oplossing polyvinylalcohol (NM-14 bereid door Nippon Gosei K.K.) en het mengsel werd gedurende 110 minuten gekneet en vervolgens ge-
 35 extrudeerd in een extrusiemachine ter bewerkstelling van een diameter van 5 mm. Het geëxtrudeerde produkt werd gedroogd bij 130 °C gedurende 1 dag en verhit bij 600 °C gedurende 6 uren onder een luchtstroom ter verkrijging van een produkt met een oppervlak van 147 m²/g.

8200087

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,430 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,323 cc/g
5	totale poriëncapaciteit	0,878 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	65 Å, 190 Å

De curve met betrekking tot de poriënverdeling van het produkt is weergegeven in fig. 4.

Vergelijkend voorbeeld 2 : siliciumoxyde

10 De werkwijze die is vermeld in voorbeeld VIII werd herhaald, behalve dat geen roet werd toegepast, waarbij het siliciumoxyde sol werd gesproeidroogd en verhit ter verkrijging van een produkt met een oppervlak van $145 \text{ m}^2/\text{g}$.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,045 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,015 cc/g
	totale poriëncapaciteit	0,542 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	10.000 Å

20 De curve met betrekking tot de poriënverdeling van het produkt is weergegeven in fig. 5.

Voorbeeld X: titaanoxyde

Een mengsel van 45 g roet F en ongeveer 1000 ml water werden gemengd bij een hoge snelheid gedurende 3 minuten met beulp van een menger ter verkrijging van een suspensie. De suspensie werd geroerd onder afkoelen met ijs en 500 g titaantetrachloride (speciale zuiverheid, bereid door Kantokagaku K.K.) (210 g berekend als TiO_2) werd druppelsgewijs toegevoegd en vervolgens werd het mengsel verder geroerd onder afkoelen met ijs, waarna 28%-ige ammonia (speciale zuiverheid bereid door Kishida Kagaku K.K.) langzaam werd toegevoegd ter verkrijging van een pH van 8, waarbij een plotselinge precipitatie werd bewerkstelligd. Ongeveer 800 ml ammonia was hiertoe nodig. Het gehalte aan roet in het neerslag was 21 gew.% gebaseerd op TiO_2 . Het neerslag werd afgescheiden door filtratie en enkele keren gewassen met water en vervolgens gedroogd bij 130°C gedurende 1 dag ter verkrijging van een massa. De massa werd gemalen en gezeefd tot $2800\text{-}4750 \mu\text{m}$ en het poeder werd verhit bij 600°C gedurende 5 uren onder een luchtstroom ter verkrijging van een produkt met een oppervlak van $40,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

8200087

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,096 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,134 cc/g
5	totale poriëncapaciteit:	0,344 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	96 Å, 930 Å
	<u>Vergelijkend voorbeeld 3: titaanoxyde</u>	

De werkwijze die is vermeld in voorbeeld X werd herhaald, behalve dat geen roet werd toegepast zodat een produkt bestaande uit
 10 titaanoxyde werd verkregen. Het titaanoxyde had een oppervlak van 35,3 m²/g.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,125 cc/g
15	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,053 cc/g
	totale poriëncapaciteit:	0,220 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	86 Å

Voorbeeld XI: siliciumoxyde + aluminiumoxyde

Een mengsel van 133 g boehmietpoeder (Pural SB bereid door
 20 Condea Co.) (Al₂O₃-gehalte: 75%) (100 g als Al₂O₃) en 100 g fijn siliciumoxydepoe-
 der (Aerosil 300 bereid door Nippon Aerosil K.K.) en 50 g roet G
 (21 gew.% gebaseerd op boehmiet + siliciumoxyde) werd gemengd in droge
 vorm gedurende 50 minuten met behulp van een menger en het mengsel werd
 in een batch-type kneedorgaan met een inhoud van 2 liter gevoerd en
 25 gekneet onder toevoeging van 300 g 1,3% salpeterzure oplossing in water
 gedurende ongeveer 30 minuten en verder gedurende 10 minuten gekneet. Het
 mengsel werd geëxtrudeerd ter verkrijging van een produkt met een diameter
 van 1,5 mm met behulp van een extrusiemachine voorzien van een schroef.
 Het geëxtrudeerde produkt werd gedroogd bij 130 °C gedurende 1 dag en
 30 verhit gedurende 5 uren bij een temperatuur van 600 °C onder een lucht-
 stroom ter verkrijging van een produkt van 50 gew.% siliciumoxyde en
 50 gew.% aluminiumoxyde met een oppervlak van 280 m²/g.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

35	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,620 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,110 cc/g
	totale poriëncapaciteit:	0,746 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	52 Å, 110 Å.

Voorbeeld XII: siliciumoxyde . aluminiumoxyde + aluminiumoxyde.

Een mengsel van 250 g boehmiet (Pural SB bereid door Condea Co.), 75 g siliciumoxyde-aluminiumoxydepoeider (N-633H bereid door Nikki Kagaku K.K.) en 81 g roet G (25 gew.% gebaseerd op het totaal van boehmiet + siliciumoxyde.aluminiumoxyde) werd gemengd in droge vorm gedurende 60 minuten door een menger en het mengsel werd toegevoerd aan een batch-type kneedinrichting en gekneet onder toevoeging van 257 g 2,7% salpeter-zure oplossing gedurende ongeveer 5 min. en verder gekneet gedurende 45 min. Het mengsel werd verder gemengd met 132 g 1,4% ammonia en het mengsel werd gekneet gedurende 25 min. en geëxtrudeerd ter verkrijging van een produkt met een diameter van 1,5 mm met behulp van een extruder voorzien van een schroef. Het aldus gevormde produkt werd gedroogd bij 130 °C gedurende 1 dag en verhit bij 600 °C gedurende 6 uren onder een luchtstroom ter verkrijging van een produkt samengesteld uit 28 gew.% siliciumoxyde.aluminiumoxyde en 72 gew.% aluminiumoxyde met een oppervlak van 295 m²/g.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,490 cc/g
20	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,304 cc/g
	totale poriëncapaciteit:	0,873 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	69 Å, 220 Å

De curve met betrekking tot de poriënverdeling van het produkt is weergegeven in fig. 6.

25 Vergelijkend voorbeeld 4: siliciumoxyde + aluminiumoxyde.

De werkwijze die is vermeld in voorbeeld XI werd herhaald, behalve dat geen roet werd toegepast zodat een produkt werd verkregen bestaande uit siliciumoxyde en aluminiumoxyde. Het produkt had een oppervlak van 267 m²/g.

30 De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,498 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,019 cc/g
	totale poriëncapaciteit:	0,521 cc/g
35	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	44 Å

Vergelijkend voorbeeld 5: siliciumoxyde.aluminiumoxyde + aluminiumoxyde.

De werkwijze die is vermeld in voorbeeld XII werd herhaald, behalve dat geen roet werd toegepast, zodat een produkt werd verkregen
5 bestaande uit siliciumoxyde . aluminiumoxyde en aluminiumoxyde. Het produkt had een oppervlak van $270 \text{ m}^2/\text{g}$.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: $37,5-100 \text{ \AA}$):	0,560 cc/g
10	poriëncapaciteit (straal: $100-500 \text{ \AA}$):	0,072 cc/g
	totale poriëncapaciteit:	0,708 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	$63 \text{ \AA}$

De poriënverdeling is als grafiek weergegeven van het produkt in fig. 7.

15 Voorbeeld XIII: aluminiumoxyde + boriumoxyde.

Een mengsel van 250 g boehmiet (Pural SB bereid door Condea), 75 g boriumtrioxyde (B_2O_3) (Junsei Kagaku K.K.), 81 g roet G (25 gew.% gebaseerd op totale hoeveelheid van boehmiet en boriumoxyde) werd gemengd in droge vorm gedurende 60 min. met behulp van een menger
20 en toegevoerd aan een batch-type kneedinrichting. Het mengsel werd gekneet onder toevoeging van 207 g 3,4% salpeterzure oplossing in water gedurende ongeveer 5 min. en vervolgens verder gekneet gedurende 45 min. Het mengsel werd verder gemengd met 50 g 3,7% ammonia en gekneet gedurende 25 min. en geëxtrudeerd ter verkrijging van een produkt met een diameter
25 van 1,5 mm met behulp van een extrusiemachine voorzien van een schroef. Het geëxtrudeerde produkt werd gedroogd bij 130°C gedurende 1 dag en verhit bij 600°C gedurende 6 uren onder een luchtstroom ter verkrijging van een produkt bereid uit 28 gew.% boriumoxyde en 72 gew.% aluminiumoxyde met een oppervlak van $225 \text{ m}^2/\text{g}$.

30 De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: $37,5-100 \text{ \AA}$):	0,208 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: $100-500 \text{ \AA}$):	0,243 cc/g
	totale poriëncapaciteit:	0,585 cc/g
35	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	$50 \text{ \AA}, 250 \text{ \AA}$

Voorbeeld XIV: aluminiumoxyde + titaanoxyde.

Een mengsel van boehmiet (Pural SB, bereid door Condea Co.)
 75 g titaandioxyde (speciale zuiverheid bereid door Junsei Kagaku K.K.)
 en 97,5 g roet F (30 gew.% gebaseerd op het totaal aan boehmiet en titaan-
 5 oxyde) werd gemengd in droge vorm gedurende 60 minuten met behulp van een
 menger en toegevoerd aan een batch-type kneedinrichting. Het mengsel werd
 gemengd met 233 g 3,1% salpeterzuur in water en het mengsel werd gedurende
 25 minuten gekneet en vervolgens werd 157 g 1,2% ammonia toegevoegd en het
 mengsel gedurende 25 min. gekneet en geëxtrudeerd ter verkrijging van een
 10 produkt met een diameter van 1,5 mm met behulp van een extrusiemachine
 voorzien van een schroef. Het geëxtrudeerde produkt werd gedroogd bij
 130 °C gedurende 1 dag en verhit gedurende 7 uren bij een temperatuur
 van 600 °C onder een luchtstroom ter verkrijging van een produkt samenge-
 steld uit 71 gew.% aluminiumoxyde en 29 gew.% titaanoxyde met een opper-
 15 vlak van 151 m²/g.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt
 waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,41 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,408 cc/g
20	totale poriëncapaciteit:	0,841 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	71 Å, 360 Å

Vergelijkend voorbeeld 6: aluminiumoxyde + boriumoxyde.

De werkwijze, vermeld in voorbeeld XIII werd herhaald, behalve
 dat geen roet werd toegepast zodat een produkt werd verkregen bereid uit
 25 aluminiumoxyde en boriumoxyde. Het produkt had een oppervlak van 204 m²/g.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt
 waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,121 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,020 cc/g
30	totale poriëncapaciteit:	0,231 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	41 Å

Vergelijkend voorbeeld 7: aluminiumoxyde + titaanoxyde.

De werkwijze die is vermeld in voorbeeld XIV werd herhaald,
 behalve dat geen roet werd toegepast zodat een produkt werd verkregen bereid
 35 uit aluminiumoxyde en titaanoxyde. Het produkt had een oppervlak van onge-
 veer 131 m²/g.

De poriënverdeling en de poriëncapaciteit van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,547 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,081 cc/g
5	totale poriëncapaciteit:	0,639 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	70 Å

Voorbeeld XV: aluminiumoxyde + zeoliet.

Een mengsel van 200 g boehmiet (Pural SB, bereid door Condea Co.) (150 g als Al_2O_3), 65 g moleculaire zeef SK-41 (NH_4 -Y), (bereid door Linde Co.) en 50 g roet G (19 gew.% gebaseerd op het totaal van boehmiet en zeoliet) werd gemengd in droge vorm gedurende 60 min. in een menger en toegevoerd aan een batch-type kneedinrichting en gekneet gedurende 30 min. na toevoeging van 190 g 3,0% salpeterzuur opgelost in water en verder gekneet gedurende 30 min. na toevoeging van 85 g 1,8% ammonia. Het mengsel werd geëxtrudeerd ter verkrijging van een produkt met een diameter van 1,5 mm door middel van een extrusiemachine voorzien van een schroef. Het geëxtrudeerde produkt werd gedroogd bij 130 °C gedurende 1 dag onder een luchtstroom en verhit bij 600 °C gedurende 10 uren ter verkrijging van een produkt, samengesteld uit 75 gew.% aluminiumoxyde en 25 gew.% HY-vorm zeoliet met een oppervlak van 328 m²/g.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,499 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,320 cc/g
25	totale poriëncapaciteit:	0,834 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	70 Å, 210 Å

De curve met betrekking tot de poriënverdeling van het produkt is weergegeven in fig. 8.

Voorbeeld XVI: aluminiumoxyde + zeoliet.

Een mengsel van 700 g overgangs-aluminiumoxyde met een gemiddelde diameter van ongeveer 50 µm (α- en β-aluminiumoxyde geanalyseerd door Röntgenstraalanalyse), 300 g moleculaire zeef SK-41 (NH_4 -Y) (bereid door Linde Co.) en 300 g roet F (30 gew.% op het totaal van aluminiumoxyde en zeoliet) werd gemengd in droge vorm gedurende 60 min. met behulp van een menger. Het mengsel werd verder bewerkt met behulp van een granuleerorgaan waarin een vallende beweging werd uitgevoerd terwijl het werd besproeid met water ter verkrijging van een rond produkt met een diameter van 3-4 mm. Het natte korrelvormige produkt werd toegevoerd aan een gesloten houder en ver-

ouderd bij kamertemperatuur gedurende 1 week en vervolgens gedurende 2 uren gehouden op een temperatuur van 150 °C om een harding met behulp van stoom uit te voeren. Het granulaire produkt dat aluminiumoxydehydraat bevatte werd gedroogd bij 130 °C gedurende 1 dag en verhit gedurende 8 uren bij een
 5 temperatuur van 600 °C onder een luchtstroom ter verkrijging van een produkt bestaande uit 75 gew.% aluminiumoxyde en 25 gew.% HY-vorm zeoliet, met een oppervlak van 373 m²/g.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

10	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,069 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,103 cc/g
	totale poriëncapaciteit:	0,724 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	380 Å, 25.000 Å

Voorbeeld XVII: siliciumoxyde + zeoliet.

15 Een mengsel van 180 g droog poeder bestaande uit siliciumoxyde en roet verkregen in voorbeeld IX (100 g SiO₂ en 30 g roet F) en 40 g moleculaire zeven SK-41 (NH₄Y) (bereid door Linde Co.) werd gemengd in droge vorm gedurende 60 min. met behulp van een menger. Het verkregen mengsel (21 gew.% koolstof, gebaseerd op SiO₂ en NH₄Y) werd toegevoerd aan
 20 een batch-type kneedorgaan en gedurende 80 min. gekneet terwijl langzaam 80 ml 10%-ige waterige oplossing van polyvinylalcohol (NM-14, bereid door Nippon Gosei K.K.) werd toegevoerd en het mengsel werd geëxtrudeerd ter verkrijging van een produkt van 3 mm met behulp van een extrusiemachine voorzien van een schroef. Het geëxtrudeerde produkt werd gedroogd bij
 25 130 °C gedurende 1 dag en verhit gedurende 7 uren bij een temperatuur van 600 °C onder een luchtstroom ter verkrijging van een produkt samengesteld uit 77 gew.% siliciumoxyde en 23 gew.% HY-zeoliet met een oppervlak van 281 m²/g.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt
 30 waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,316 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,254 cc/g
	totale poriëncapaciteit:	0,788 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	68 Å, 200 Å

35

Vergelijkend voorbeeld 8: aluminiumoxyde + zeoliet.

De werkwijze die is vermeld in voorbeeld XV werd herhaald behalve dat geen roet werd toegepast, zodat een produkt werd verkregen bestaande uit aluminiumoxyde en zeoliet HY-vorm. Het produkt had een oppervlak van 337 m²/g.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,577 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,063 cc/g
10	totale poriëncapaciteit:	0,658 cc/g
	piek poriënstraal bij de verdeling:	75 Å

De grafiek met betrekking tot de poriënverdeling van het produkt is weergegeven in fig. 9.

Voorbeeld XVIII: aluminiumoxyde + kaoline.

Een mengsel van 200 g boehmiet (Pural SB, bereid door Condea) (150 g als Al₂O₃), 65 g kaolineklei (ASP ≠ 200, bereid door Tsuchiya Kaoline Kogyo K.K.), en 50 g roet G (19 gew.% gebaseerd op het totaal aan boehmiet en kaoline) werd gemengd in droge vorm gedurende 60 min. met behulp van een menger en het mengsel werd toegevoerd aan een batch-type kneedorgaan en gekneet gedurende 20 min. na toevoeging van 210 g 2,7% waterige oplossing van salpeterzuur en vervolgens gedurende 20 min. gekneet na toevoeging van 105 g 1,5% ammonia. Het mengsel werd geëxtrudeerd ter verkrijging van een produkt met een diameter van 1,5 mm met behulp van een extruder voorzien van een schroef. Het geëxtrudeerde produkt werd gedroogd bij 130 °C gedurende 1 dag en verhit bij 600 °C gedurende 5 uren onder een luchtstroom ter verkrijging van een produkt van 70 gew.% aluminiumoxyde en 30 gew.% kaoline, met een oppervlak van 170 m²/g.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,490 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,240 cc/g
	totale poriëncapaciteit:	0,740 cc/g
	piek poriënstraal bij de verdeling:	70 Å, 190 Å

Voorbeeld XIX: aluminiumoxyde + sepioliet.

De werkwijze die is vermeld in voorbeeld XVIII werd herhaald behalve dat sepioliet (bereid door Takeda Yakuhin K.K.) werd gebruikt in plaats van kaoline, de uitgangsstoffen werden gemengd, gekneet en verhit ter verkrijging van een produkt bereid uit 70 gew.% aluminiumoxyde en 30 gew.% sepioliet dat een oppervlak had van $217 \text{ m}^2/\text{g}$.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

	poriëncapaciteit (straal: $37,5-100 \text{ \AA}$):	0,480 cc/g
10	poriëncapaciteit (straal: $100-500 \text{ \AA}$):	0,322 cc/g
	totale poriëncapaciteit:	0,821 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	$67 \text{ \AA}$, $195 \text{ \AA}$

Vergelijkend voorbeeld 9: aluminiumoxyde + kaoline.

De werkwijze die is beschreven in voorbeeld XVIII werd herhaald behalve dat geen roet werd gebruikt, zodat een produkt werd verkregen uit aluminiumoxyde en kaoline. Het produkt had een oppervlak van $152 \text{ m}^2/\text{g}$.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

20	poriëncapaciteit (straal: $37,5-100 \text{ \AA}$):	0,556 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: $100-500 \text{ \AA}$):	0,024 cc/g
	totale poriëncapaciteit:	0,589 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	$70 \text{ \AA}$

Vergelijkend voorbeeld 10: aluminiumoxyde + sepioliet.

De werkwijze die is vermeld in voorbeeld XIX werd herhaald, behalve dat geen roet werd toegepast, zodat een produkt werd bereid bestaande uit aluminiumoxyde en sepioliet. Het produkt had een oppervlak van $223 \text{ m}^2/\text{g}$.

De poriëncapaciteit en de poriënverdeling van het produkt waren als volgt:

30	poriëncapaciteit (straal: $37,5-100 \text{ \AA}$):	0,428 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: $100-500 \text{ \AA}$):	0,113 cc/g
	totale poriëncapaciteit:	0,557 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	$66 \text{ \AA}$

35

Voorbeelden XX-XXII

Een mengsel van 225 g overgangs-aluminiumoxyde beschreven in voorbeeld VII en 67,5 g roet A werd gemengd gedurende 60 min. met behulp van een menger. In voorbeeld XXII werd verder 22,5 g kristallijne cellulose (Abicell TG-101: bereid door Asahi Kasei K.K.) toegevoegd. Elk mengsel werd in een kneder geleid en gekneet na langzaam toevoegen van 131 cc waterige oplossing die 6,75 g polyethyleenglycol (PEG, # 200, bereid door Hani Kagaku Yakuhin K.K.) bevatte en vervolgens werd elk mengsel geëxtrudeerd ter verkrijging van een produkt met een diameter van 1,5 mm met behulp van een extruder voorzien van een schroef. Het verkregen geëxtrudeerde produkt werd met behulp van stoom gehard zoals vermeld in voorbeeld VII. In voorbeeld XX werd het harden met stoom bewerkstelligd bij 110 °C. Elk produkt werd verder behandeld zoals aangegeven in voorbeeld VII ter verkrijging van een aluminiumoxyde houdend produkt met eigenschappen zoals vermeld in tabel E.

TABEL E

voorbeeld	XX	XXI	XXII
fijnmaaksterkte (kg/stuk)	2,5	2,8	2,7
specifiek oppervlak (m ² /g)	312	290	262
poriëncapaciteit (cc/g) (straal: 37,5-100 Å)	0,130	0,205	0,226
poriëncapaciteit (cc/g) (straal: 100-500 Å)	0,365	0,405	0,404
totale poriëncapaciteit (cc/g) (straal: 37,5-75.000 Å)	0,565	0,619	0,916
pieken van de verdeling van de straal (Å) in de poriën	50 500	42 310	41 600

De grafiek met betrekking tot de poriënverdeling van het produkt is weergegeven in fig. 10.

Voorbeeld XXIII

Een mengsel van 200 g boehmietpoeder aangegeven in voorbeeld I en 100 g roet A werd gemengd in droge vorm met behulp van een menger gedurende 60 min. en het mengsel werd in een batch-type kneedinrichting gevoerd en gekneet na toevoeging van 205 g 3,0% salpeterzuur in water gedurende 60 min. Het mengsel werd geëxtrudeerd tot een produkt met een dia-

8200087

meter van 1,5 mm met behulp van een extruder voorzien van een schroef.
Het geëxtrudeerde produkt werd verder behandeld zoals aangegeven in voorbeeld I ter verkrijging van een produkt op basis van aluminiumoxyde.

De eigenschappen van dit produkt waren als volgt:

5	fijnmaaksterkte:	3,6 kg/stuk
	specifiek oppervlak:	250 m ² /g
	poriëncapaciteit (straal: 37,5-100 Å):	0,424 cc/g
	poriëncapaciteit (straal: 100-500 Å):	0,380 cc/g
10	totale poriëncapaciteit (straal: 37,5-75.000 Å):	0,810 cc/g
	piek van de poriënstraal bij de verdeling:	42 Å en 175 Å

De grafiek met betrekking tot de poriënverdeling van het produkt is weergegeven in fig. 11.

-CONCLUSIES-

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van een poreus vuurvast anorganisch oxyde, met het kenmerk, dat een mengsel wordt gevormd van roet en een vuurvast anorganisch oxyde en/of een verbinding waaruit het vuurvaste anorganische oxyde wordt gevormd, welk mengsel wordt gedroogd en wordt verhit in een zuurstof houdende gasstroom waarbij de roet wordt verbrand.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vuurvaste anorganische oxyde aluminiumoxyde is.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vuurvaste anorganische oxyde bij voorkeur een actief aluminiumoxyde houdend produkt is waarvan het specifieke oppervlak gelegen is tussen 30 en 350 m²/g, een totale poriëncapaciteit heeft van de poriën met een straal tussen 37,5 Å en 75.000 Å variërende van 0,6 tot 1,5 cc/g, een poriëncapaciteit van poriën met een straal van 37,5 Å tot 500 Å van 90% of meer gebaseerd op de totale poriëncapaciteit, elke piek van de poriënverdeling met betrekking tot de straal gelegen is tussen 40 Å en 100 Å en bij poriën met een straal tussen 100 Å en 500 Å, een poriëncapaciteit van de poriën met een straal tussen 37,5 Å en 100 Å, 0,45 cc/g of meer bedraagt en de poriëncapaciteit van de poriën met een diameter tussen 100 Å en 500 Å gelegen is bij 0,1 cc/g of meer.

4. Werkwijze voor het bereiden van het poreuze vuurvaste anorganische oxyde houdende produkt volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vuurvaste anorganische oxyde γ , η - of θ -aluminiumoxyde is of aluminiumoxydehydraat als boehmiet, pseudoboehmiet of gibbsiet of rehydreerbaar overgangs-aluminiumoxyde als α -aluminiumoxyde of ρ -aluminiumoxyde.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vuurvaste anorganische oxyde bestaat uit siliciumoxyde, titaanoxyde, zirconiumoxyde, thoriumoxyde, boriumoxyde, zeoliet of klei.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat roet wordt gebruikt met een gemiddelde diameter tussen 150 en 3000 Å, welke roet wordt gebruikt in een hoeveelheid van 5 tot 120 gew.% gebaseerd op het anorganische oxyde.

7. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat roet met een gemiddelde diameter van 150 tot 3000 Å wordt gebruikt in een hoeveelheid van 20 tot 80 gew.% berekend op het anorganische oxyde.

8200087

8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een zuur wordt toegevoegd aan het mengsel van roet en vuurvast anorganisch oxyde en/of een stof waaruit het vuurvaste anorganisch oxyde wordt gevormd en vervolgens het mengsel wordt gedroogd.

5 9. Poreus, vuurvast anorganisch oxyde met een poriënverdeling die zodanig is dat deze een duidelijke piek heeft bij een diameter van de poriën tussen 100 Å en 1000 Å en een poriëncapaciteit (porositeit) heeft van 0,1 cc/g of meer bij poriën met een straal tussen 100 Å en 500 Å, verkregen door het vormen van een mengsel van roet en een vuurvast
10 anorganisch oxyde en/of een stof waaruit het vuurvast anorganisch oxyde wordt gevormd, het produkt wordt gedroogd, verhit in een zuurstof bevattende gasstroom waarbij de roet wordt verbrand.

10. Poreus, vuurvast anorganisch oxyde volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het vuurvaste anorganische oxyde aluminiumoxyde is.

15 11. Poreus, vuurvast anorganisch oxyde volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het vuurvaste anorganische oxyde siliciumoxyde, titaanoxyde, zirconiumoxyde, thoriumoxyde, boriumoxyde, zeoliet of klei is.

Eindhoven, januari 1982

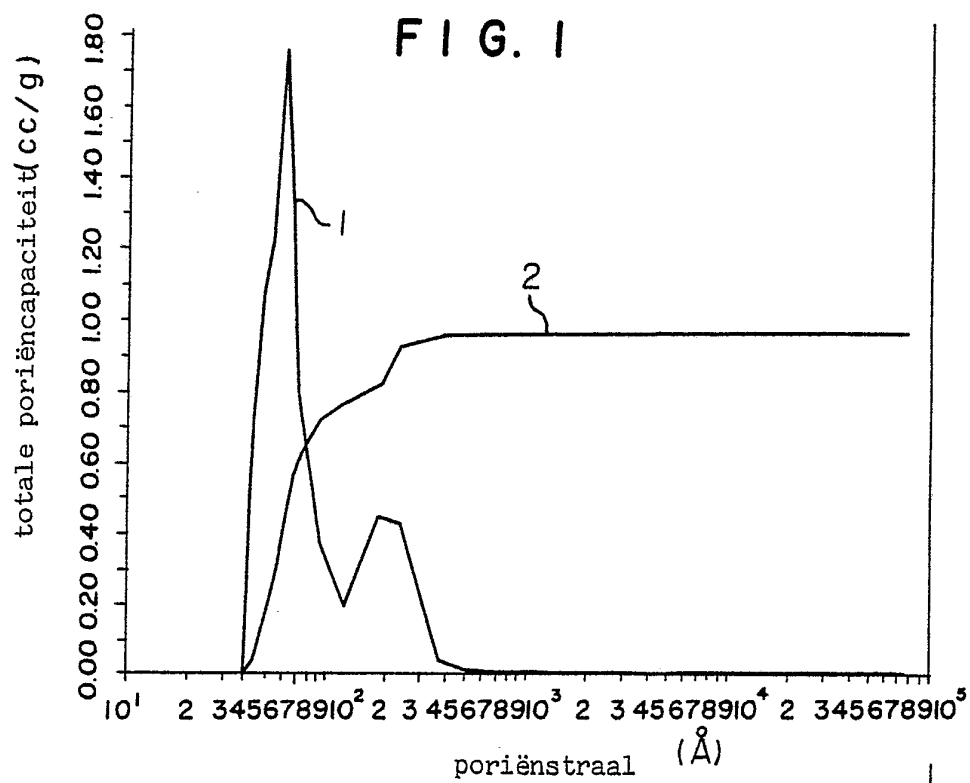
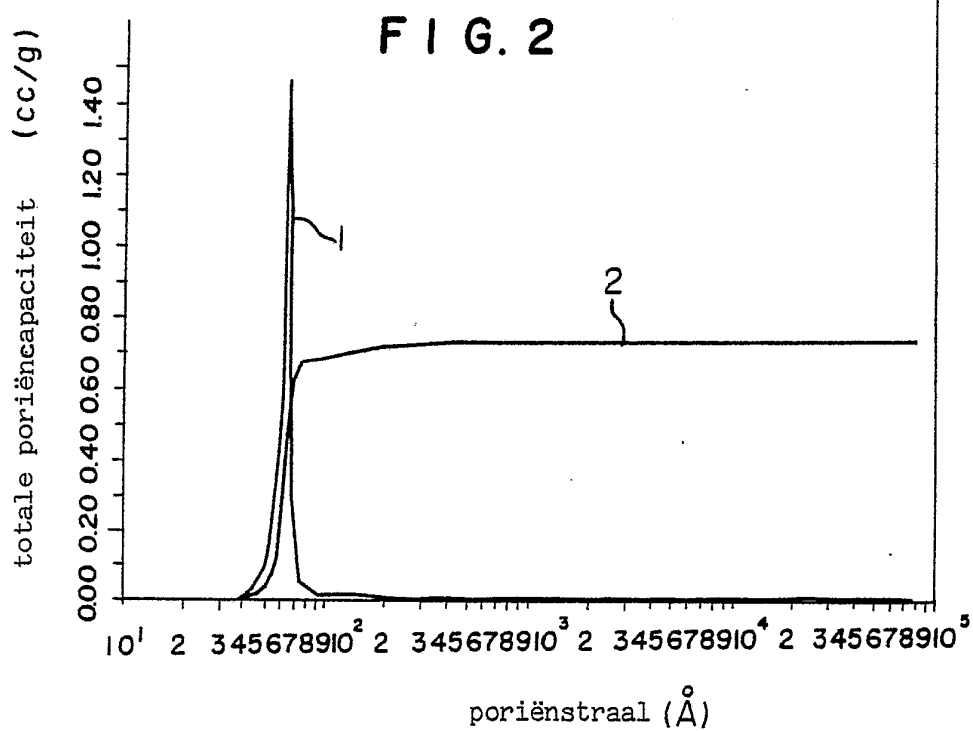


FIG. 3

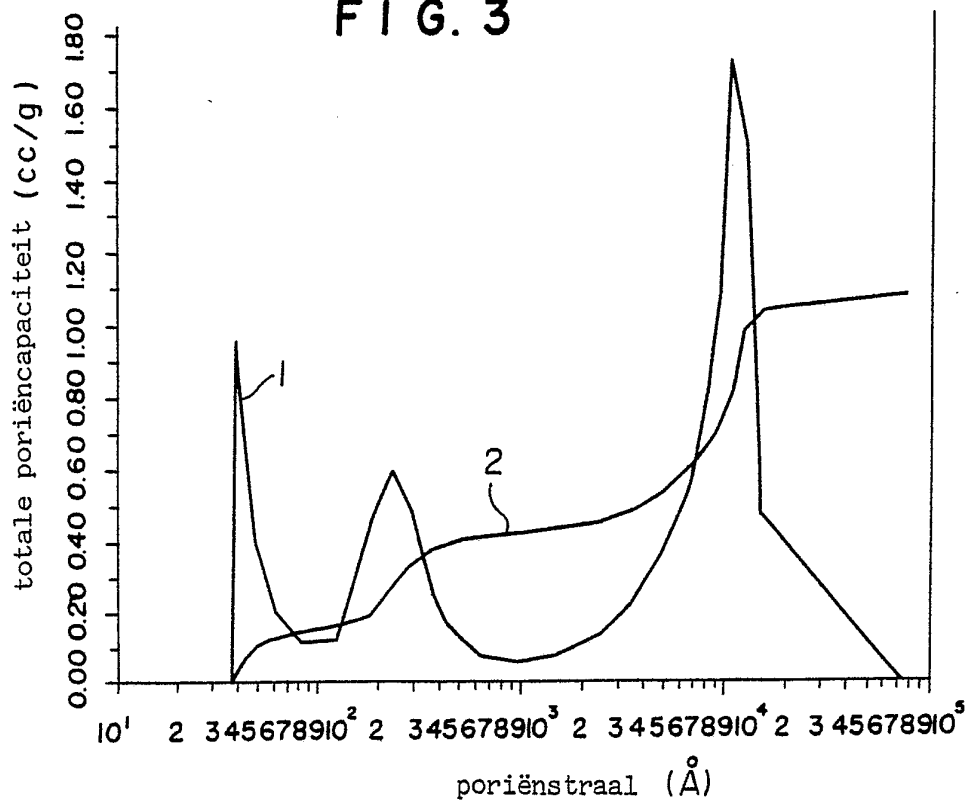
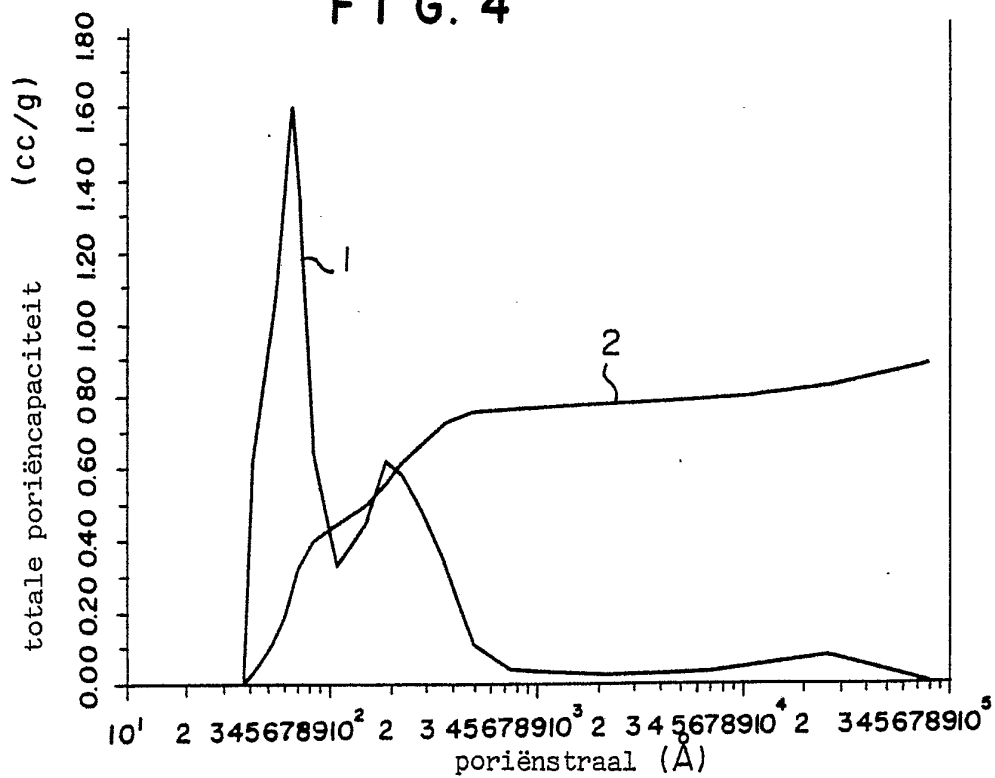
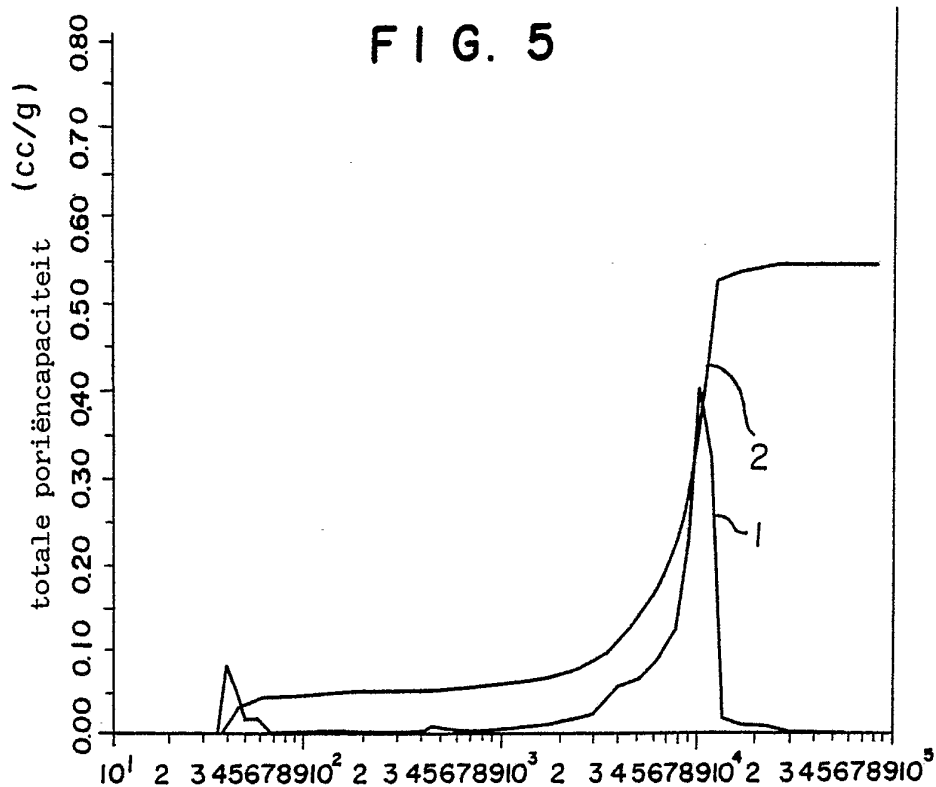
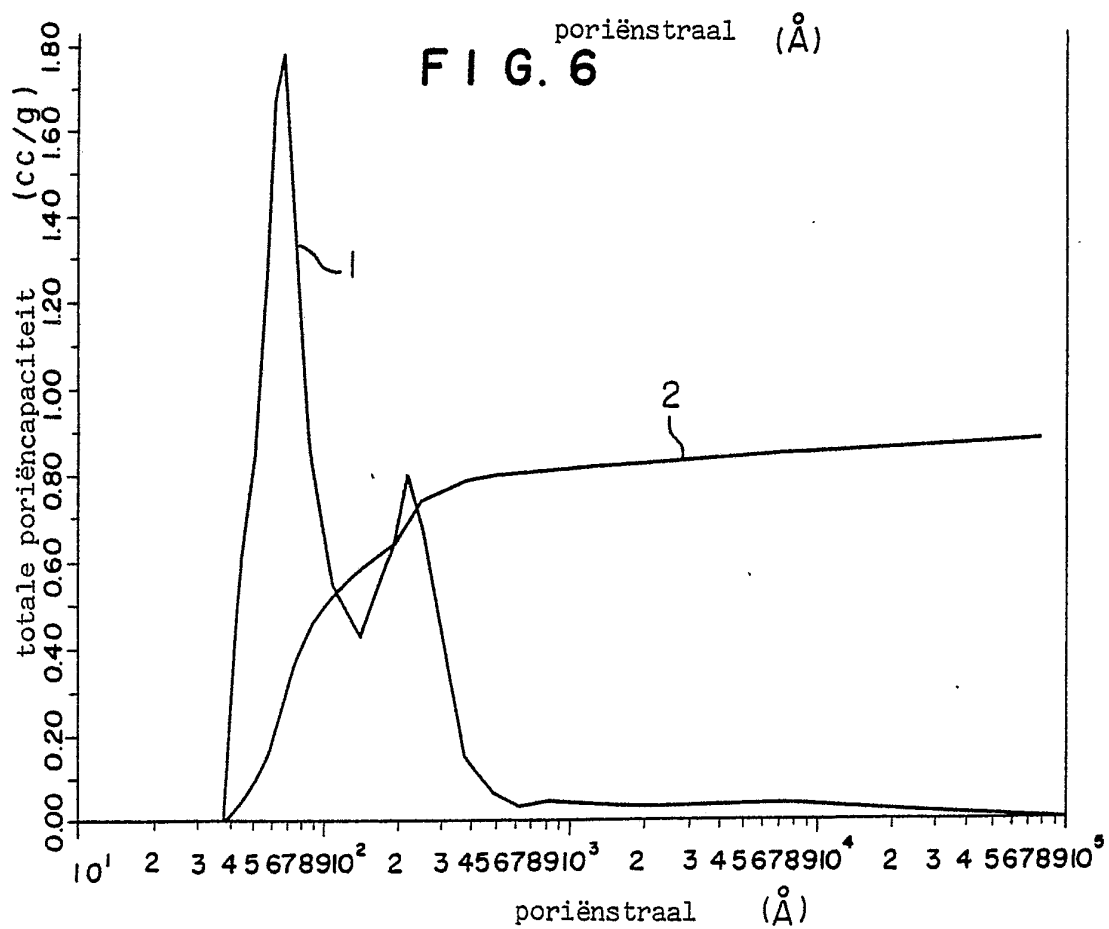


FIG. 4





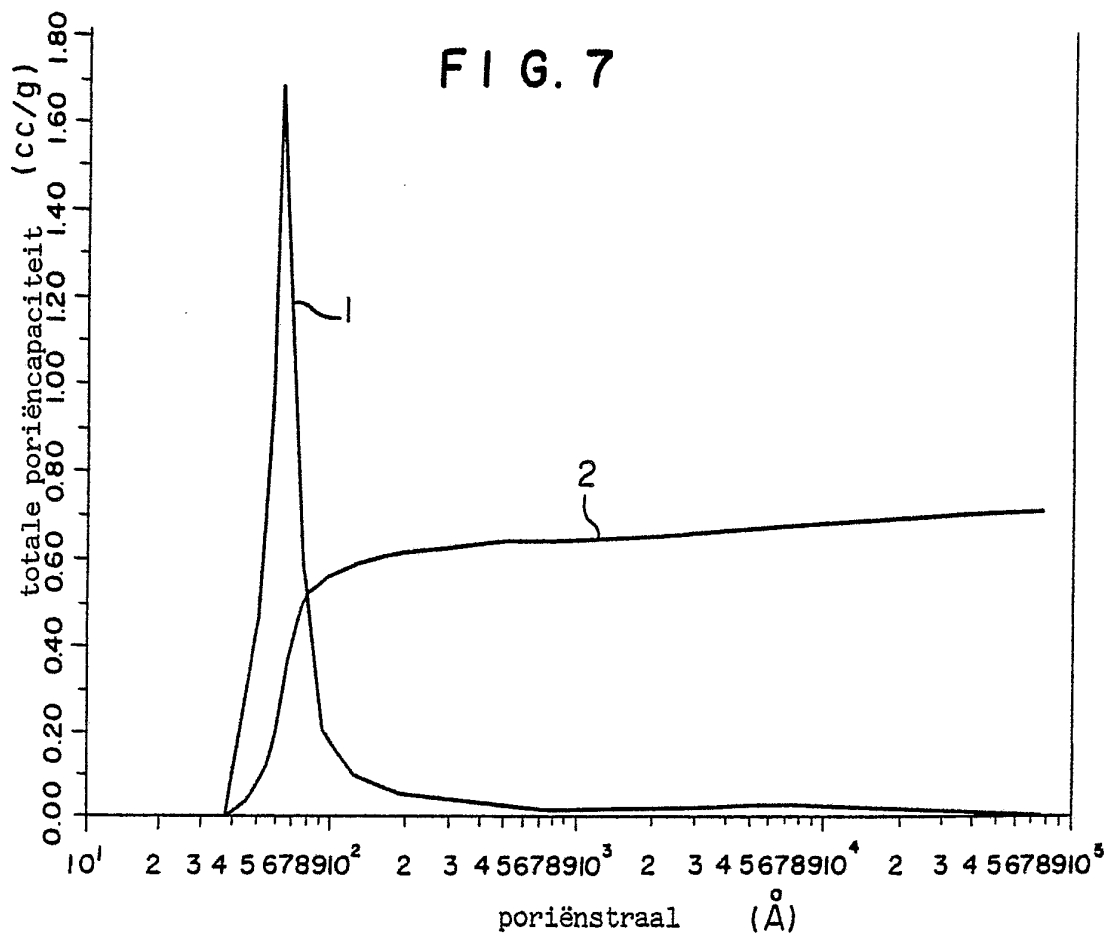
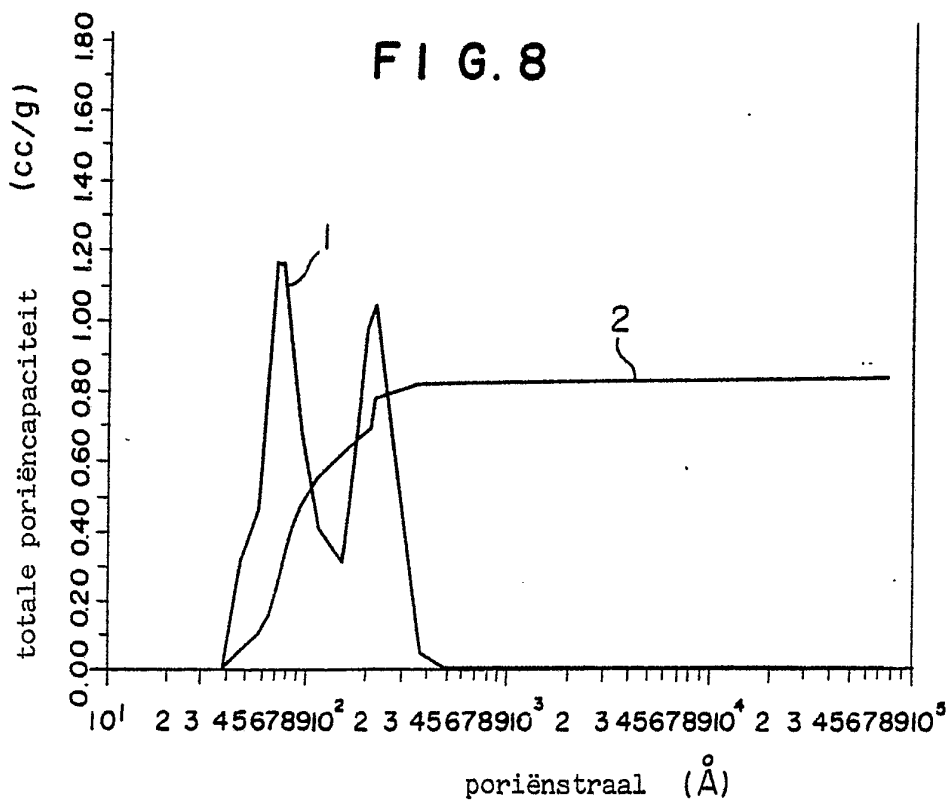
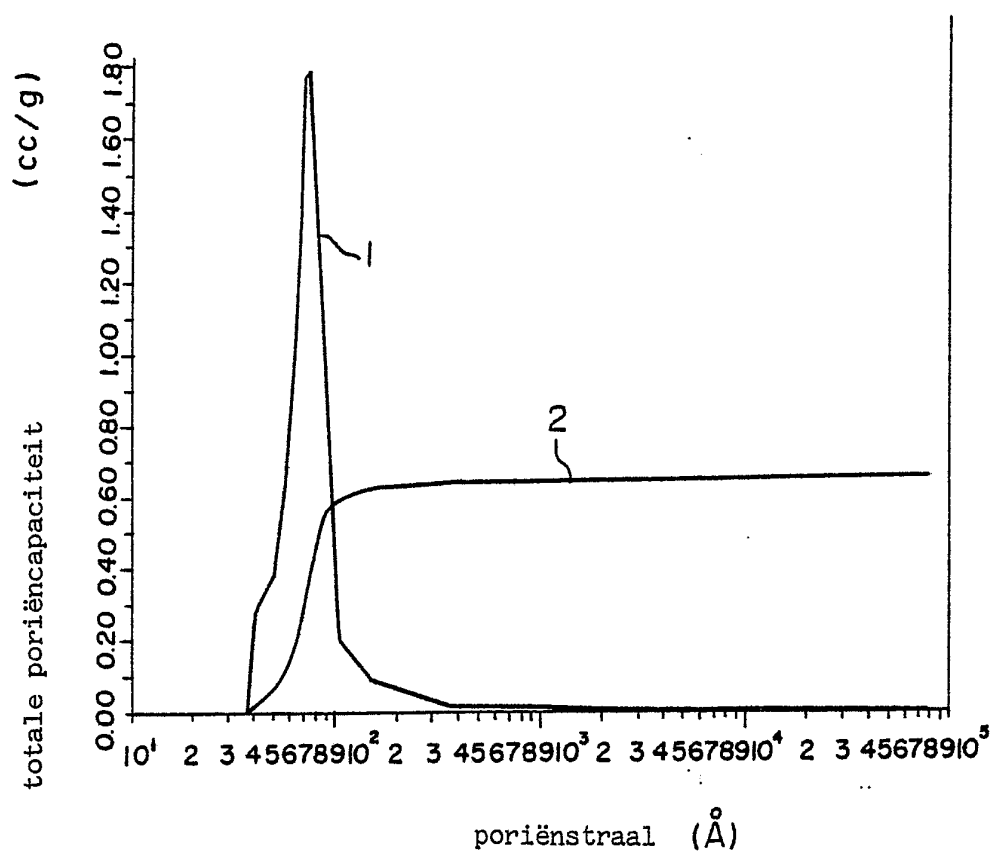
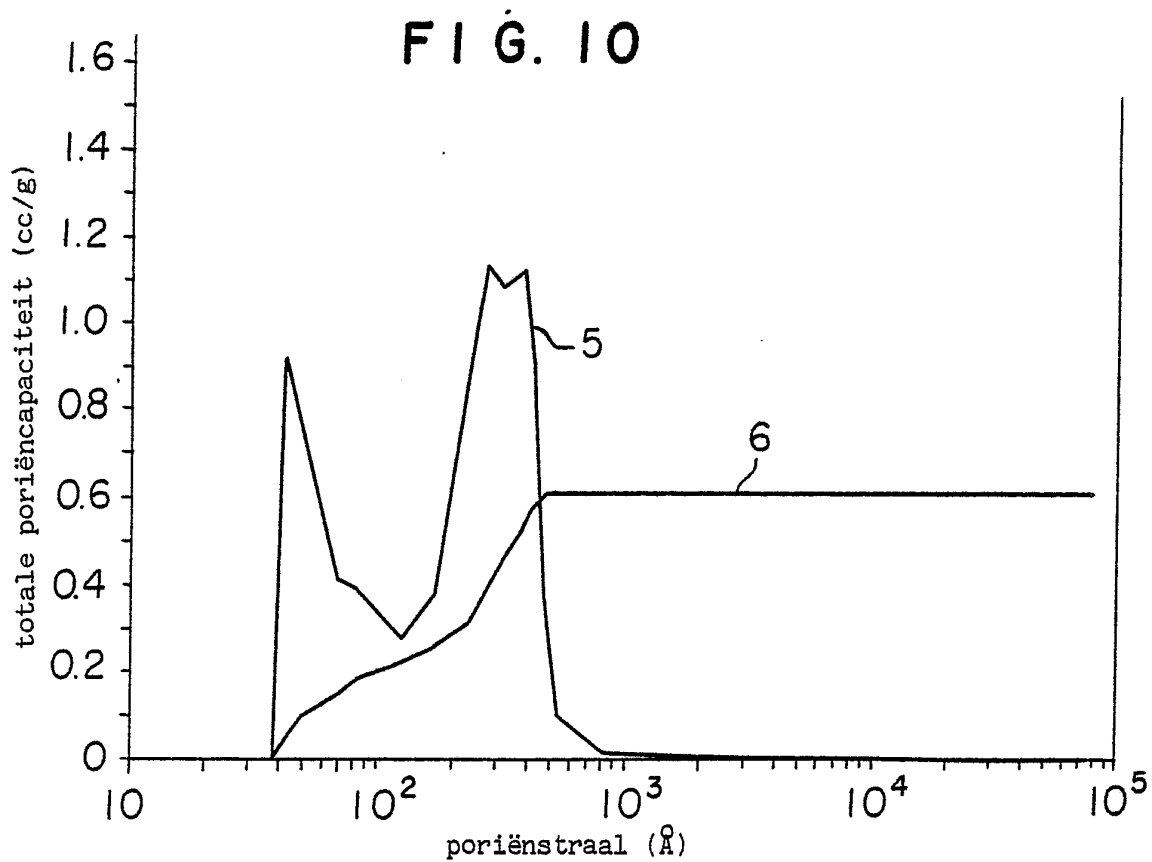
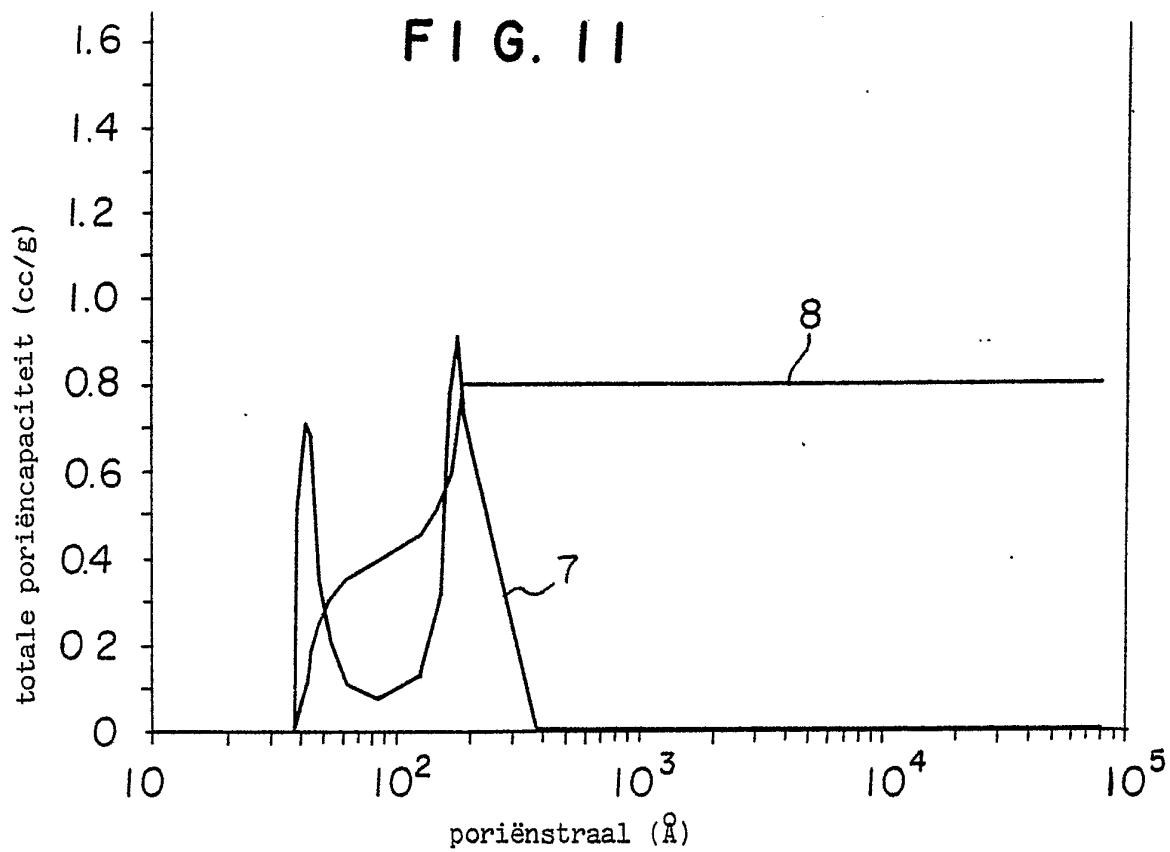


FIG. 9





8200087