



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 274 980 A1

 4(51) B 01 J 2/16
 B 01 J 21/04
 B 01 J 35/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 319 248 2

(22) 29.09.86

(44) 10.01.90

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

(72) Bollmann, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.; Lange, Rüdiger, Dr. Dipl.-Ing.; Gruhn, Günter, Prof. Dr. Dipl.-Ing.; Großmann, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Himmel, Wigbert, Dipl.-Ing.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Bornmann, Peter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) * Verfahren zur Herstellung sphärischer Formlinge

(55) sphärische Formlinge, Aluminiumoxid, Katalysatorenkomponente, Böhmit-Hydrossole, Wirbelschichtgranulator, expandierte Wirbelschicht, Lückenvolumen, Temperaturgradient, Verweilzeit

 (57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung sphärischer Formlinge auf der Basis von Aluminiumoxid, die als Adsorbentien, Katalysatorenkomponenten und Katalysatoren Anwendung finden. Ziel der Erfindung ist es, nach einem technologisch apparativ einfachen Verfahren, Formlinge hoher mechanischer Festigkeit herzustellen. Erfindungsgemäß wird dieses Ziel dadurch erreicht, daß Böhmit-Hydrossole auf der Basis eines durch mechanisch/thermische oder thermisch/mechanische Behandlung von Hydrargillit und anschließender Hydratation der amorphen Festkörperanteile hergestellten Böhmit-Hydrogels in einem kontinuierlich arbeitenden Wirbelschichtgranulator mit klassierendem Austrag durch Verdüsen oberhalb einer stark expandierten Wirbelschicht mit einem Lückenvolumen ϵ von 0,75 bis 0,85 auf diese aufgebracht, dabei ein Temperaturgradient über die Höhe der Wirbelschicht von 200 bis 450 K eingestellt wird und eine mittlere Verweilzeit der Formlinge in der Wirbelschicht mindestens 30 Minuten beträgt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung sphärischer Formlinge bestehend aus Aluminiumoxid und/oder Alumosilicat in einem kontinuierlich arbeitenden Wirbelschichtgranulator mit klassierendem Austrag durch Verdüsen eines auf bekannte Weise aus böhmitreichem Aluminiumoxyd und/oder Alumosilicat, Säure und Wasser gewonnenen Al_2O_3 -Hydrosols, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Al_2O_3 -Hydrosol, hergestellt auf der Basis einer böhmitreichen Komponente, die durch mechanisch/thermische oder thermisch/mechanische Behandlung von $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ und anschließende Hydratation der amorphen Festkörperanteile zugänglich ist, oberhalb einer expandierten Wirbelschicht mit einem ϵ von 0,75 bis 0,85 auf diese bei einem Temperaturgradienten über die Höhe der Wirbelschicht von 200 bis 450 K aufgesprüht und eine mittlere Verweilzeit der Formlinge in der Wirbelschicht von mindestens 30 Minuten realisiert wird, so daß nach erfolgter Calcination Formlinge entstehen, die ein Gesamtporenvolumen von mindestens $0,84 \text{ cm}^3/\text{g}$ aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Mindesttemperatur unterhalb des Wirbelbodens 673 K beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Temperatur bis zu 50 mm über dem Wirbelboden annähernd der unterhalb des Wirbelbodens ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung sphärischer Formlinge auf der Basis von Aluminiumoxid, die als Adsorbentien, Katalysatorkomponenten und Katalysatoren Verwendung finden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Herstellung sphärischer Al_2O_3 -haltiger Formlinge sind verschiedene Formgebungsverfahren bekannt (I. P. Muchlenov: Technologie der Katalysatoren, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1976), wobei diese auf dem Prinzip einer Sol-Gel-Umwandlung von Al_2O_3 -haltigen Hydrosolen beruhen, die auf unterschiedlichem Wege verläuft und die Formung der Al_2O_3 -Hydrosols in sphärischen Teilchen einschließt. In den verschiedenen Patentschriften wird der Einfluß der Eigenschaften der Ausgangsmaterialien, der Zusammensetzung der Al_2O_3 -Hydrosols und der Prozeßbedingungen auf die Eigenschaften der Al_2O_3 -Formlinge beschrieben. Nach dem „Kohlenwasserstoff-Ammoniak-Verfahren“ (CS-PS 102445, DD-PS 244030) werden die Al_2O_3 -Hydrosoltropfen in der dem Ammoniakwasser vorgelagerten Ölschicht zu Kugeln geformt, die durch den Eintritt in das Ammoniakwasser neutralisiert, in das Hydrogel überführt und damit als Formling stabilisiert werden. Beim „Öltropf-Verfahren“ (US-PS 2620314, DE-OS 2048434, DE-OS 2500350, DE-AS 1065392) erfolgt die Koagulation der Al_2O_3 -Hydrosolsphäroide durch die Hydrolyse einer schwachen Base, z. B. Hexamethylentetramin, in heißem Öl, wobei diese Prozeßstufe auch in mehreren Zyklen durchgeführt wird. In einem weiteren möglichen Verfahren erfolgt die Herstellung des Al_2O_3 -Hydrosols durch die partielle Hydrolyse von Aluminiumsalzen, dem verschiedene Zusätze (z. B. anorganische Säuren, organische Monomere) beigegeben werden, wobei dann die Sol-Gel-Umwandlung in der Tropfkugel durch die Polymerisation der zugesetzten organischen Monomeren in heißem Öl erfolgt (DE-OS 2506753). Nachteilig bei allen Formgebungsverfahren, die auf diesem Grundprinzip beruhen, ist die Notwendigkeit nachfolgender technologischer Stufen, wie z. B. Trenn- und gegebenenfalls Waschoperationen, die der Trocknung der Al_2O_3 -Hydrolysekugeln vorgelagert sind. Ferner werden auf diesen Wegen sphärische Formlinge hoher Festigkeit auf der Basis von Al_2O_3 hergestellt, die nur sehr geringe Anteile an Transportporen (r_p größer 50 nm) und damit auch ein relativ niedriges Gesamtporenvolumen ($V_{p, \text{sum}}$ kleiner $0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$) aufweisen. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von sphärischen Partikeln stellt die Wirbelschichtgranulierung von verschiedenartig hergestellten und zusammengesetzten Suspensionen dar. In den Patentschriften DD-PS 239529 und DD-PS 239530 sind derartige Formgebungsverfahren zur Herstellung von Katalysatormassen bzw. -trägern bereits beschrieben. Die Verwendung von Granulierungsverfahren zur Trocknung von keramischen Massen wurde in den Patentanmeldungen DD-PS 137835, DE-OS 2418552, DE-AS 1667205 beschrieben. Die für diese Anwendungen aufgezeigten Verfahren eignen sich jedoch nicht zur Herstellung genügend fester sphärischer Al_2O_3 -Formlinge, die insbesondere als Katalysatorkomponenten eingesetzt werden und daher zusätzlich zur geforderten hohen mechanischen Festigkeit auch eine gut entwickelte Sekundärstruktur aufweisen müssen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht daher in einem Verfahren zur Herstellung sphärischer Formlinge, das technologisch und apparativ einfach gestaltet ist und gestattet, Al_2O_3 -haltige Katalysatorformlinge hoher mechanischer Festigkeit bei gleichzeitig hohem Gesamtporenvolumen zu gewinnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, mechanisch feste Al_2O_3 -Kugeln mit hohem Gesamtporenvolumen herzustellen. Die Erfindung wird durch ein Verfahren zur Herstellung sphärischer Formlinge bestehend aus Aluminiumoxid und/oder Alumosilicat in einem kontinuierlich arbeitenden Wirbelschichtgranulator mit klassierendem Austrag durch Verdüsen eines auf bekannte Weise aus böhmitemreichem Aluminiumaquoxid und/oder Alumosilicat, Säure und Wasser gewonnenen Al_2O_3 -Hydrosols erfindungsgemäß gelöst, bei dem das Al_2O_3 -Hydrosol, hergestellt auf der Basis einer böhmitemreichen Komponente, die durch mechanisch/thermische oder thermisch/mechanische Behandlung von $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ und anschließende Hydratation der amorphen Festkörperanteile zugänglich ist, oberhalb einer expandierten Wirbelschicht mit einem ϵ von 0,75 bis 0,85 auf diese aufgesprüht, ein Temperaturgradient über die Höhe der Wirbelschicht von mindestens 200 bis 450 K eingestellt und eine mittlere Verweilzeit der Formlinge in der Wirbelschicht von mindestens 30 Minuten realisiert wird. Nach einer Calcination der resultierenden Formlinge bei Temperaturen oberhalb 700 K werden Al_2O_3 -Formlinge erhalten, die ein Gesamtporenvolumen von mindestens $0,80\text{ cm}^3/\text{g}$ aufweisen.

Es ist vorteilhaft, die Mindesttemperatur unterhalb des Wirbelbodens bei 673 K einzustellen. Vorzugsweise wird die Wirbelschichtgranulierung des Al_2O_3 -Hydrosols so realisiert, daß bis zu 50 mm über dem Wirbelboden annähernd Unterrosttemperatur erreicht wird. Der Begriff Al_2O_3 -Hydrosol umfaßt sowohl die nur auf Basis von böhmitemreichen Aluminiumaquoxiden hergestellten Ausgangssuspensionen für die Granulierung als auch diejenigen, die unter Zusatz geringer Mengen an SiO_2 -haltigen Komponenten gewonnen wurden.

Für die Herstellung des Al_2O_3 -Hydrosols werden vorzugsweise solche böhmitemreichen Komponenten verwendet, die durch eine thermische Kurzzeitbehandlung eines mechanisch aktivierten Hydrargillits im Temperaturbereich von 623 bis 1023 K bei mittleren Verweilzeiten in der Heizzone von weniger als 1,0 Sekunden oder durch nachfolgende mechanische Behandlung eines auf diese Weise thermisch aktivierten Hydrargillits sowie eine anschließende Hydratation der amorphen Festkörperanteile gewonnen wurde. Die Hydratation zu dem gewünschten Böhmit-Hydrogel kann sowohl unter normalen als auch hydrothermalen Bedingungen durchgeführt werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die auf diesem Wege hergestellten sphärischen Al_2O_3 -Formlinge nach anschließendem Calcinieren bei 773 K eine mechanische Festigkeit aufweisen, die höher ausfällt als die bei Formlingen, die entsprechend der bekannten Verfahren granulierend getrocknet und anschließend geglüht werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Al_2O_3 -Formlinge eignen sich sehr gut als Trägermaterialien bzw. -Komponenten für Raffinations-, Reforming-, Gas-einigungs- und Hydrierkatalysatoren.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Aus einer Lösung von Aluminiumnitrat wurde mittels einer Natriumaluminatlösung im kontinuierlichen Regime mit ständigem Zusatz von Wasser ein Böhmit-Hydrogel bei einem pH-Wert von 8,0 und einer Temperatur von 343 K ausgefällt. Die Suspension wurde nach entsprechender Alterung außerhalb des Fällgefäßes auf die Filterpresse überführt, filtriert und gewaschen sowie der Filterkuchen 24 h bei 393 K getrocknet. Danach wurde das in einer Rohrschwingmühle erhaltene Böhmit-Hydrogelpulver in salpetersaurer Lösung suspendiert und unter Rühren peptisiert. Das resultierende Al_2O_3 -Hydrosol mit einem Feststoffgehalt von 30 Ma.-% Al_2O_3 und einem Molverhältnis $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ von 0,08 wurde durch düsenartige Ausflußöffnungen am Boden eines zylindrischen Behälters durch eine Mineralölschicht in 15%iges Ammoniakwasser eingetropft. Es wurden Al_2O_3 -Hydrogel-Kugeln erhalten, die nach dem Trocknen von 24 h bei 393 K und anschließendem Calcinieren von 5 h bei 773 K eine mechanische Festigkeit von 95% und ein Gesamtporenvolumen von $0,63\text{ cm}^3/\text{g}$ aufwiesen. Der Anteil an Poren mit einem Radius größer 50 nm betrug $0,02\text{ cm}^3/\text{g}$ und der an Poren mit einem Radius kleiner 10 nm belief sich auf $0,51\text{ cm}^3/\text{g}$.

Beispiel 2

Ein mechanisch aktivierter Hydrargillit einer mittleren Korngröße von $25\text{ }\mu\text{m}$ und einer spezifischen Oberfläche von $3,5\text{ m}^2/\text{g}$ wurde bei einer Temperatur von 773 K und einer mittleren Verweilzeit in der Reaktionszone des Reaktors von 0,5 s kurzzeitig thermisch behandelt. Das entstandene teilkristalline Aluminiumoxid mit hohen amorphen Festkörperanteilen und einer spezifischen Oberfläche von $278\text{ m}^2/\text{g}$ wird in einem wäßrigen Medium bei einem pH-Wert von 7,5 bis 8,0 und einer Temperatur von 70°C im Zeitraum von 1,5 h in einem Rührreaktor behandelt. Die erhaltene Suspension wird danach filtriert und gewaschen. Das auf diesem Weg gewonnene böhmitemreiche Aluminiumaquoxid wurde sowohl im feuchten als auch bei 393 K für 24 h getrockneten und gemahlenem Zustand zur Herstellung eines für die Wirbelschichtgranulierung geeigneten Al_2O_3 -Hydrosols verwendet.

Letzteres wurde analog hergestellt, wie es im Beispiel 1 bereits beschrieben wurde, woraus auch ein Molverhältnis von $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ von 0,08 resultiert.

Die Bedingungen, unter denen Prozeß der Wirbelschichtgranulierung eingestellt bzw. eingehalten wurden, und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der nach einer fünfstündigen Temperaturbehandlung bei 773 K erhaltenen sphärischen Formlinge sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle: Bedingungen während der Wirbelschichtgranulierung der Al_2O_3 -Hydrosole und physikalisch-chemische Eigenschaften der erhaltenen sphärischen Al_2O_3 -Formlinge (5h/773K)

Variante	ϵ	ϑ_{WSB} in K	ϑ_{WS} in K	$\Delta\vartheta(h_{\text{WS}})$ in K	t_m in min	Festkörpereigenschaften der Al_2O_3 -Formlinge		Abrieb ¹⁾ in %
						$V_{\text{p sum}}$ in cm^3/g	S_{BET} in m^2/g	
A	0,75	873	423	450	32	0,91	232	0,10
B	0,60	873	423	450	15	0,82	215	1,30
C	0,85	623	403	220	33	0,88	251	0,50
D	0,60	623	403	220	15	0,84	210	2,00
E	0,80	673	473	200	31	0,87	231	0,45
F	0,80	773	473	300	34	0,88	245	0,25
G	0,80	873	423	450	31	0,90	228	0,20
H	0,65	873	423	450	14	0,83	215	1,55
I	0,80	623	403	220	34	0,89	232	0,45
J	0,65	623	403	220	16	0,84	211	1,90
K	0,80	673	473	200	32	0,89	228	0,35
L	0,80	773	473	300	35	0,90	225	0,20

Beispiel 1
(Vergleichsbeispiel)

0,63 200 2,5

- ϑ_{WSB} – Temperatur unterhalb des Wirbelbodens (Unterrosttemperatur)
- ϑ_{WS} – Temperatur in der Wirbelschicht
- $\Delta\vartheta(h_{\text{WS}})$ – Temperaturgradient über die Höhe der Wirbelschicht
- t_m – Mittlere Verweilzeit der Formlinge in der Wirbelschicht
- $V_{\text{p sum}}$ – Gesamtporenvolumen der Formlinge
- S_{BET} – Mittels N_2 -Tiefemperaturadsorption bei 77 K bestimmte spezifische Oberfläche der Formlinge

Erläuterung 1):

Der Antrieb der Formlinge wurde bestimmt, indem 500 ml der jeweiligen Probe ausgewogen und in einer mit Schikanen ausgerüsteten Abriehtrommel 15 Minuten mit einer Drehzahl von 60 U/min einer mechanischen Beanspruchung unterworfen wurden. Danach wurde die Probe mit einem Prüfsieb der Maschenweite von 0,25 mm (TGL 0-4186/01) ausgesiebt und der das Sieb passierende Anteil auf 0,1 g genau ausgewogen. Der Abrieb wurde dann in Ma.-% als das Hundertfache der Auswaage der Feinanteile dividiert durch die Masse der Ausgangsprobenmenge bestimmt.

Aus den erfindungsgemäßen Beispielen und der Tabelle ist zu erkennen, daß die durch unterschiedliche Wahl der Bedingungen während des Wirbelschichtgranulierens ($\Delta\vartheta(h_{\text{WS}})$ und t_m , $\text{WS} > 30 \text{ min}$) hergestellten Al_2O_3 -Formlinge das geforderte Gesamtporenvolumen von $V_{\text{p sum}}$ größer $0,84 \text{ cm}^3/\text{g}$ aufweisen, wobei dieses auch mit einer sehr hohen Abriebfestigkeit bzw. mit einem sehr geringen Abrieb von kleiner 1% einhergeht. Demgegenüber besitzen Al_2O_3 -Formlinge, die auf der Basis eines auf dem Wege des „Löse-Fäll-Verfahrens“ hergestellten Böhmit-Hydrogels gewonnen wurden und die aus dem Sol-Gel-Formling eines Al_2O_3 -Hydrosols resultieren, lediglich ein Gesamtporenvolumen von $0,63 \text{ cm}^3/\text{g}$ und einen Abrieb von 2,5%. Die Variante A und L der entsprechend Beispiel 2 hergestellten Al_2O_3 -Formlinge weisen noch die Besonderheit auf, daß diese 15 Ma.-% bzw. 5 Ma.-% SiO_2 (bezogen auf Al_2O_3) enthalten.