



## (12) PATENTSKRIFT

Patent- og  
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl.: B 01 J 37/10 C 04 B 38/06

(21) Patentansøgning nr: PA 1989 03727

(22) Indleveringsdag: 1989-07-28

(24) Løbedag: 1989-07-28

(41) Alm. tilgængelig: 1990-01-30

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 2000-04-10

(30) Prioritet: 1988-07-29 FR 8810248

(73) Patenthaver: Institut Français du Pétrole, 1 et 4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex, Frankrig

(72) Opfinder: Marc Mercier, 1010 Chemin/sous/Saint-Etienne, 30100 Ales, Frankrig

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang A/S, Hans Bekkevolds Allé 7, 2900 Hellerup, Danmark

(54) Benævnelse: Fremgangsmåde til fremstilling af agglomerater af aktivt aluminiumoxid

(56) Fremdragne publikationer:  
Ingen

(57) Sammendrag:

Agglomerater af aluminiumoxid med reguleret porøsitet og aktivitet, især til brug som bærestof for katalysatorer, fremstillet ved, at man ud fra et aluminiumoxid, der er opnået ved hurtig dehydratisering af et aluminiumhydroxid ved agglomerering af pulveret danner et legeme af aluminiumoxid, som derpå:

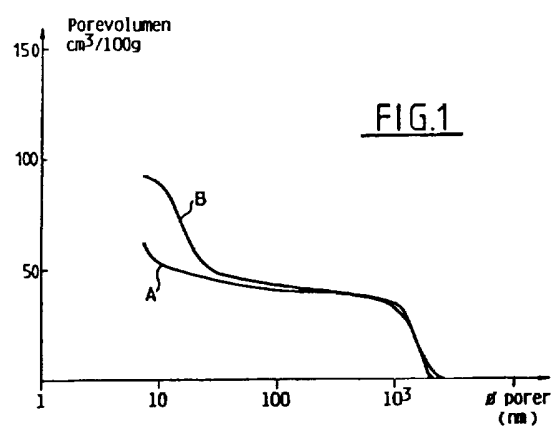
(i) modnes i en atmosfære med reguleret fugtighedsindhold,

(ii) derpå imprægneres med en opløsning af en eller flere sider,

(iii) underkastes en hydrotermisk behandling i en afspærret atmosfære, samt

(iv) tørrer og calcinerer disse legemer.

De ved fremgangsmåden opnåede agglomerater bevarer deres oprindelige pore-fordelinger, eksempelvis af den bimodale type, og anvendes som bærestof for katalysatorer eller som adsorbens.



Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af agglomerater af aktivt aluminiumoxid samt de med den fremgangsmåde opnåede af agglomerater.

- 5 Opfindelsen angår især en fremgangsmåde til fremstilling af agglomerater af aluminiumoxid, som er porøst og aktivt, og som har en fordeling af porene af den bimodale type.
- 10 Man kender agglomerater af porøst aluminiumoxid, som udviser gode mekaniske egenskaber. Disse agglomerater finder anvendelse i fremgangsmåder til adsorption; men frem for alt finder de anvendelse indenfor katalyse-området. Den heterogene katalyse kræver under tiden anvendelse af katalysatorbærestoffer som har en betydelig aktiv  
15 overflade, i størrelsen af nogle kvadratmeter til nogle 100 kvadratmeter pr. gram, og som udviser en betydelig porøsitet bestående af porer med størrelsen fra nogle nanometer til nogle snese nanometer.
- 20 For at lette udvekslingen mellem væskerne, og for at forbedre diffusionen af væskerne i katalysatorbærestoffet, har man derudover foreslået fremgangsmåder til fremstilling af agglomerater af aluminiumoxid, som udviser to  
25 slags porer, på den ene side porer med dimensioner mindre end 100 nm, som danner mikroporøsiteten, og på den anden side porer med dimensioner større en 100 nm, som udgør makroporøsiteten.
- 30 Makroporøsiteten muliggør således en mere hurtig og lettere udskiftning mellem det omgivne medium og forbindelserne indeholdt i katalysatoren, idet mikroporøsiteten sikrer katalysatorens aktivitet.
- 35 Man kender fra fransk patentskrift nr. 1 386 364 til fremstillingen af agglomerater af aluminiumoxid, som har

en høj mekanisk fasthed. Ifølge dette patentskrift består fremgangsmåden deri, at man behandler agglomerater af aktivt aluminiumoxid i en autoklave i nærvær af vand, at man tørre og calcinerer disse produkter ved en bestemt  
5 temperatur for at opnå den ønskede specifikke overflade og de ønskede poredimensioner.

Det har ligeledes været muligt at forbedre den mekaniske soliditet af agglomeraterne ved at behandle disse i en  
10 autoklav i nærvær af en syre, således som det er beskrevet i US patentskrifterne nr. 3 628 914 og 3 480 389.

Den i fransk patentskrift nr. 1 383 076 omtalte fremgangsmåde, som gør det muligt at opnå agglomerater af  
15 aluminiumoxid, der udviser en reguleret porøsitet med mekanisk modstandsdygtighed overfor knusning og nedslidning. Denne fremgangsmåde består i at imprægnere det porøse aktive aluminiumoxid i form af korn, som er opnået ud fra dehydratiserede hydrater af aluminiumoxid i en  
20 strøm af varm gas med en sådan mængde af vand, som er nødvendigt til at fylde porene i aluminiumoxidet, og derpå at fortsætte med en formgivning, med modning og med en aktivering af disse agglomerater. Man kan før formgivning tilsætte et produkt, såsom naphthalin, som vil forsvinde  
25 fuldstændig ved opvarmning, især under forløbet af opvarmning til reaktivering, til dannelse af porer med store dimensioner (makroporøsitet).

Man har foreslået i fransk patentskrift nr. 2 496 631 for  
30 at forstærke soliditeten af disse forbindelser at behandle disse agglomerater ved at lade dem undergå en hydrobehandling i et isoleret rum i nærvær af syre.

De opnåede agglomerater er således imprægneret med en  
35 syreopløsning, hvorpå de holdes ved en vis temperatur i et isoleret rum.

Denne hydrotermiske behandling i nærvær af syre gør det muligt at forstærke de mekaniske egenskaber af agglomeraterne; men den har som betydelig ulempe, at den  
5 forstyrrer fordelingen af porene i de behandlede agglomerater, især ved at få i det mindste delvis makroporøsiteten til at forsvinde.

Et af formålene med den foreliggende opfindelsen er at  
10 afhjælpe denne ulempe ved tilvejebringelse af en fremgangsmåde, som gør det muligt at fremstille agglomerater af aluminiumoxid med reguleret porøsitet, og især som udviser en mikroporøsitet og en makroporøsitet, idet de er i besiddelse af bemærkelsesværdige gode mekaniske egen-  
15 skaber, såsom f.eks. modstandsdygtighed overfor knusning og overfor nedslidning.

Med henblik herpå angår opfindelsen en fremgangsmåde til fremstilling af agglomerater af aluminiumoxid med reguleret porøsitet bestående i dannelsen af et legeme af aluminiumoxid ved agglomerering af et pulver af aluminiumoxid, som er opnået ved hurtig dehydratisering af et aluminiumhydroxid, endvidere at man gennemføre en modning af dette legeme af aluminiumoxid ved at lade det opholde sig  
20 i en atmosfære med reguleret fugtighedsgrad, at man imprægnerer det modnede legeme med en opløsning af en eller flere syrer, og at man underkaster dette modnede legeme en hydrotermisk behandling i en isoleret atmosfære. De således opnåede legemer tørres og calcineres til  
25 opnåelse af reaktivering.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som består i at imprægnere med en syreopløsning de modnede legemer uden forudgående reaktivering gør det muligt at bevare den po-  
35 røse struktur af aluminiumoxidlegemet, som er opnået ved agglomereringen.

Dersom således legemerne af agglomeret aluminiumoxid udviser en bimodal fordeling af porene, en fordeling som er fordelagtig ved anvendelsen med katalyse, bevares denne  
5 bimodale fordeling under hele behandlingen. De efter tør-ring og calcinering opnåede agglomerater udviser således den samme fordeling af porene, med fordel porer med dimensioner mindre end 100 nm betegnet som mikroporer og porer med dimensioner større end 100 nm betegnet som  
10 makroporer.

Den foreliggende opfindelsen gør det således muligt at opnå agglomerater med regulerede dimensioner og fordelinger af porene. Dimensionerne og fordelingen af porene er  
15 valgt som en funktion af den ønskede anvendelse, og de skabes under agglomererings-trinnet.

Mikroporøsiteten, som svarer til porøsiteten af det anvendte aluminiumoxidpulver, vil således blive bestemt af  
20 valget af det aluminiumoxid, der skal tages i brug, og således af fremstillingsbetingelserne for dette aluminiumoxid.

Men hensyn til makroporøsiteten kan denne skabes ved forskellige metoder, såsom valget af grundstørrelsesfordelingen for aluminiumoxidpulveret, valget af agglomerering af flere aluminiumoxidpulvere med forskellig grundstørrelsesfordeling. En anden ofte anvendt metode består i at blande til pulveret af aluminiumoxid en forbindelse, betegnet som porogen, som vil forsvinde fuldstændig ved  
30 opvarmning, og som således ligeledes vil danne en makroporøsitet i agglomeratet.

Man kan som eksempler nævne blandt anvendte porogene forbindelser træmel, trækul, svovl, tjære, plastmaterialer  
35 eller emulsioner af plastmaterialer såsom polyvinylchlorid.

rid, polyvinylalkoholer, naphthalin eller analoge forbindelser.

5 Mængden af tilsatte porogene forbindelser er ikke kritisk, og den bestemmes af det ønskede makroporøse volumen.

10 Til opnåelse af sædvanligt anvendte makroporøse volumina (porer større end 100 nm), dvs. i størrelsesordenen fra 0,10 cm<sup>3</sup>/g til 0,80 cm<sup>3</sup>/g, tilsætter man således mellem 0 og 25 vægt-% porogent materiale såsom f.eks. træmel.

15 Ifølge en variant af fremgangsmåden ifølge opfindelsen tørres de modnede legemer af aluminiumoxid ved moderate temperaturer for at fjerne det vand, som er tilstede i porene. Denne tørring gør det dog ikke muligt at fjerne konstitution-vandet i aluminiumoxidet.

20 Tørringstemperaturen for disse modne agglomerater er fortrinsvis mindre end ca. 200 °C.

Den porogene forbindelse kan under forløbet af dette tørringstrin nedbrydes.

25 Under modningen af agglomeraterne i en atmosfære med reguleret fugtighed dannes den krystallinske fase af aluminiumoxid, der betegnes som boehmit. Betingelserne for denne modning bestemmes ved indholdet af boehmit, som man ønsker at opnå.

30

Som eksempel gennemføres modningen af agglomerater af aluminiumoxid ved en temperatur mellem 30 °C og 100 °C under en atmosfære, der er mættet med fugtighed. Modningstiderne kan varierer fra nogle timer til nogle snese  
35 timer.

De modnede og eventuelt tørrede agglomerater imprægneres derpå med en opløsning af en syre eller af flere syrer, hvorpå de underkastes en hydrotermisk behandling i et lukket rum.

5

Denne hydrotermiske behandling betegnes i almindelighed som "autoklavering i surt medium", og den er især blevet omtalt i de franske patentskrifter nr. 1 449 904 og 2 496 631.

10

Den gennemføres ved en temperatur højere end 80 °C, fortrinsvis mellem 150 °C og 250 °C i en varighed, som fortrinsvis er mellem nogle minutter og 36 timer.

15 Ifølge en foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er temperaturen ved den hydrotermiske behandling mellem 120 og 220 °C i en tidsperiode mellem 15 minutter og 18 timer.

20 Denne hydrotermiske behandling muliggør omdannelsen af mindst en del af aluminiumoxidet til boehmit. Den kan gennemføres enten under et tryk af mættet vanddamp eller under et partialtryk af vanddamp, som mindst er lig med 70% af en vådbehandlingstemperatur, tilsvarende et tryk  
25 af mættet vanddamp.

Imprægneringen af agglomeraterne af aluminiumoxid med en syreopløsning kan gennemføres enten forud for deres passage gennem autoklaven med neddypning i en syreopløsning  
30 af tilstrækkelig lang varighed til at gøre det muligt for syren at difundere ind i porene i aluminiumoxidet, eller ved en forudgående imprægnering, i det aciditeten i dette tilfælde er tilført gennem væsken i autoklaven.

35 I opløsninger af syre, der er egnede til fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er f.eks. opløsninger af salpetersy-

re, saltsyre, perchlorsyre, svovlsyre eller svagere sy-  
rer, såsom eddikesyre, hvis opløsninger har en pH mindre  
end ca. 4, eller en blanding af syre. Ifølge en foretruk-  
ken udførelsesform er de mest anvendte salpetersyren og  
5 eddikesyren alene eller i blanding.

Det er ligeledes muligt at imprægnere agglomeraterne af  
modnet aluminiumoxid med en opløsning af syre og af for-  
bindelser, som tilfører en anion, der er i stand til at  
10 kombinere sig med aluminiumionerne i opløsningen, således  
som det er beskrevet i fransk patentskrift nr. 2 496 631.

Man kan således som eksempel nævne forbindelserne omfat-  
tende en anion af typen nitrat, chlorid, sulfat, perchlo-  
15 rat, chloracetat, dichloracetat, trichloracetat, bromace-  
tat, dibromacetat samt anioner med den almene formel:



såsom formiader, acetater og citrater.

De således behandlede agglomerater tørres derpå eventuelt  
25 ved en temperatur, der i almindelighed er mellem ca. 100  
°C og 200 °C i en tilstrækkelig lang tidsperiode til at  
udtage det vand, der ikke er kemisk bundet til aluminium-  
oxidet. Agglomeraterne underkaste derpå en termisk akti-  
vering ved en temperatur mellem ca. 400 °C og 1100 °C i  
30 en tidsperiode, der befinder sig mellem ca. 15 minutter  
og 2 timer.

Aktiveringstemperaturen er valgt som en funktion af an-  
vendelsen af agglomeraterne. For en anvendelse indenfor  
35 katalyseområdet til behandling af udstødningsgas fra eks-

plosionsmotorer vil man således foretrække en aktivering ved en temperatur mellem ca. 600 og 1000 °C.

Det aktive aluminiumoxid, der anvendes i opfindelsen, er i almindelighed opnået ved hurtig dehydratisering af aluminiumoxider, såsom bayerit, hydrargillit eller gibbsit, nordstrandit eller aluminiumoxyhydroxider, såsom boehmit eller diaspor.

10 Denne dehydratisering af opnået ved hjælp af en strøm af varme gasser, som gør det muligt at fjerne og medrive meget hurtigt det fordampede vand. Temperaturen af gasserne i apparaturet varierer i almindelighed fra 400 °C til ca. 1200 °C med en kontakttid for hydroxidet og de varme gasarter i størrelsesordenen en brøkdel af et sekund op til 15 4 eller 5 sekunder.

Det således opnåede aluminiumoxid kan anvendes, som det foreligger, eller det kan underkastes en behandling især 20 for at fjerne de tilstedeværende alkalimetaller.

Den specifikke overflade er målt ved BET metoden for det aktive aluminiumhydroxid, der er opnået ved den hurtige dehydratisering af aluminiumhydroxider eller aluminiumoxyhydroxider, varierer i almindelighed mellem ca. 50 og 25 400 m<sup>2</sup>/g, partikeldiameteren er i almindelighed mellem 0,1 og 300 µm, fortrinsvis mellem 1 og 120 µm.

Dette aluminiumoxid udviser et porevolumen i størrelsesordenen fra 0,10 til 0,50 cm<sup>3</sup>/g, idet porene har dimensioner mindre end 50 nm. 30

Ifølge en særlig udførelsesform for opfindelsen stammer det aktive aluminiumoxid fra den hurtige dehydratisering af det såkaldte Bayerhydrat (hydrargillit), som er et let 35 tilgængeligt industrielt aluminiumhydroxid og som er me-

get billigt. Et sådant aktivt aluminiumhydroxid er velkendt for fagmanden, og er især blevet omtalt i fransk patentskrift nr. 1 108 011.

5 Agglomereringen af det aktive aluminiumoxid gennemføres ved for fagmanden kendte metoder, såsom f.eks. ved pastildannelse, eller ved ekstrudering, ved formgivning i form af kugler i en roterende dragerkedel etc.

10 Denne agglomerering kan gennemføres på aktivt aluminiumoxid, således som det er opnået ved dehydratisering og eventuelt påfølgende behandling, eller på et aktivt aluminiumoxid, som er formalet til en eller flere forud fastlagte kornstørrelser.

15

Som det tidligere er blevet antydnet, kan der tilsættes porogene midler til det aktive aluminiumoxid før eller under agglomereringen.

20 De opnåede agglomerater har f.eks. en diameter mellem ca. 2 mm og ca. 5 mm og et glødningstab i størrelsesordenen 50%.

25 Ved glødningstabet eller PAF forstår man det procentvise tab i vægt efter calcinering i 2 timer ved 1000 °C.

30 De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnåede agglomerater består efter autoklaving og tørring i hovedsagen af aluminiumoxid og af boehmit. Vægtindholdet af boehmit er mindre end 60%. Yderligere har kristallitterne af boehmit små dimensioner i størrelsesordenen 10 nm i middeldiameter, mindre end 12 nm.

35 Tilstedeværelsen af små krystallitter af boehmit er en bemærkelsesværdigt resultat. Dette produkt udviser en bedre termisk stabilitet.

Andre formål, karakteristika og fordele knyttet til opfindelsen vil mere klart fremgå af de efterfølgende eksempler samt af de vedlagte figurer, i hvilke:

5

- fig. 1 betegner et diagram over porefordelingen i aluminiumoxidet ifølge eksempel 1, og

10

- fig. 2 viser et diagram af porestørrelsesfordelingen i aluminiumoxid fra eksempel 2.

#### EKSEMPEL 1

15 Aktivt aluminiumoxid, der er opnået ved hurtig dehydratisering af hydrargellit, blev formalet, f.eks. med en kuglemølle, til opnåelse af et pulver, hvis middelpartikeldiameter er 7  $\mu\text{m}$  (idet 100% af partiklerne har en diameter mindre end 96  $\mu\text{m}$ ).

20 Dette pulver udviser en specifik overflade fra 370  $\text{m}^2/\text{g}$  med et samlet porevolumen på 30  $\text{cm}^3/100 \text{ g}$  og med porer med dimensioner mindre end 50 nm. Natriumindholdet i aluminiumoxidet udtrykt som  $\text{Na}_2\text{O}$  er 800 ppm.

25 Dette aluminiumoxid blandes med træmel som porogent middel (15 vægt-%), hvorpå det formgives i et granuleringsapparat eller i en dragerkedel. Man tilsætter vand for at muliggøre denne formgivning.

30 De opnåede agglomerater eller kugler af aluminiumoxid har en diameter mellem 2 mm og 5 mm med et glødningstab på ca. 50%.

35 Disse kugler underkastes et modningstrin ved passage gennem vanddamp ved 100 °C i 24 timer.

De opnåede kugler har et glødningstab på ca. 48%, de indeholder i størrelsesordenen 20% boehmit, og de udviser en porefordeling, således som den er vist på vedlagte figur 1 kurve A.

5

Disse kugler neddyppes i en opløsning af 50 g/l eddikesyre i ca. 5 timer. Kuglerne er på denne måde mættet med syre.

10 Kuglerne udtages fra opløsningen og kan eventuelt afsuges.

De anbringes derpå i en autoklave i ca. 2 timer ved en temperatur på 210 °C under et tryk på 20,5 bar.

15

Ved udgangen fra autoklaven tørres kuglerne i 4 timer ved 100 °C.

20 En røntgenstrålespektrografianalyse viser, at disse kugler indeholder 50% boehmit med krystallitter med en diameter 9,5 nm.

Efter calcinering i 2 timer ved 900 °C udviser kuglerne følgende karakteristika:

25

- specifik overflade: 108 m<sup>2</sup>/g  
  efter ældning ved 982 °C i 24 timer: 32 m<sup>2</sup>/g

- kornets densitet: 0,86

30

- samlet volumenvægt ved indhældning: 0,54 kg/l

- fordelingen af porene (målt ved metoden under anvendelse af kviksølv)

35

porevolumen for porer med  $\emptyset > 1000 \text{ nm}$  :  $0,172 \text{ cm}^3/\text{g}$   
 $\emptyset > 100 \text{ nm}$  :  $0,319 \text{ cm}^3/\text{g}$   
 $\emptyset > 10 \text{ nm}$  :  $0,826 \text{ cm}^3/\text{g}$

5 samlet porevolumen:  $0,841 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Fordelingen af porene er belyst på vedlagte figur 1 kurve B.

## 10 EKSEMPEL 2

### Sammenligningseksempel

Man gentog eksempel 1 med den forskel, at de modnede kugler  
15 aktiveres og calcineres, før de underkastes en modning.

De før modningen opnåede kugler har følgende karakteristika:

20

- specifik overflade:  $233 \text{ m}^2/\text{g}$

- densitet i kornene:  $0,80$

25 - fordeling af porene (målt ved metoden med kviksølv)  
porevolumen for porer med  $\emptyset > 1000 \text{ nm}$  :  $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$   
 $\emptyset > 100 \text{ nm}$  :  $0,415 \text{ cm}^3/\text{g}$   
samlet porevolumen:  $0,956 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

30 Fordelingen af porene er vist på vedlagte figur 2 kurve A.

Disse kugler med middeldiameteren lig med ca.  $3,15 \text{ nm}$  underkastes en hydrotermisk behandling identisk med den,  
35 der er beskrevet i eksempel 1, hvorpå de tørres og calcineres.

Efter autoklaveringen måles indholdet af boehmit til at være 45%, og middeldiameteren af krystallitterne er 15 nm.

5

Efter tørring og calcinering ved 900 °C har kuglerne følgende karakteristika:

- specifik overflade: 105 m<sup>2</sup>/g

10

- ældning i 24 timer ved 982 °C: 46 m<sup>2</sup>/g

- densitet i kornet: 0,78

15

- modstandsdygtighed overfor knusning: 2,2 daN

- samlet porevolumen: 1 cm<sup>3</sup>/g

porevolumen for porer med  $\emptyset > 1000$  nm : 0,004 cm<sup>3</sup>/g

$\emptyset > 100$  nm : 0,23 cm<sup>3</sup>/g.

20

Fordelingen af porevolumen som en funktion af kornets diameter er vist på vedlagte figur 2 kurve B.

Disse eksempler viser klart, at fremgangsmåden ifølge den kendte teknik ikke gør det muligt at bevare porefordelingen i kuglerne af aluminiumoxid, således som den er opnået før hydrobehandlingen.

25

### EKSEMPEL 3

30

Man formalede aktivt aluminiumoxid, der var opnået ifølge den fremgangsmåde, der er beskrevet i eksempel 1, med den forskel at den har et højt indhold af natrium, til opnåelse af et pulver, hvis middelpartikeldiameter er 12,9  $\mu$ m.

35

Dette pulver udviser en specifik overflade på  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  og et samlet porevolumen på  $24 \text{ cm}^3/\text{g}$ , idet porene har en diameter mindre end  $50 \text{ nm}$ . Det indeholder  $2800 \text{ ppm}$  natriumoxid (udtrykt som  $\text{Na}_2\text{O}$ ), og det har ikke undergået en  
5 behandling til reduktion af natriumindhold.

Analogt med eksempel 1 blandes aluminiumoxidet med træmel som poredannende middel (15 vægt-%), hvorpå det formgives i en dragerkedel.

10

Agglomeraterne af aluminiumoxid har en diameter mellem 2 og  $4 \text{ mm}$  med et glødningstab på  $48,9\%$  og en fordeling af porene:

15 porevolumen  $\varnothing > 1000 \text{ nm}$  :  $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$   
 $\varnothing > 100 \text{ nm}$  :  $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Efter modning i 12 timer ved  $100^\circ\text{C}$  har kuglerne et glødningstab på  $46,4\%$  og et indhold af boehmit i nærheden af  $21\%$ .  
20

Kuglerne neddyppes analogt med eksempel 1 i en opløsning af eddikesyre indeholdende  $50 \text{ g/l}$  i ca. 5 timer.

25

Kuglerne underkastes derpå en hydrobehandling eller en autoklavering, eventuelt efter en afsugning, i løbet af ca. 2 timer ved  $210^\circ\text{C}$  under et tryk på  $20,5 \text{ bar}$ .

30 De modne kugler indeholder  $40\%$  boehmit og har et indhold af  $\text{Na}_2\text{O}$  med en  $890 \text{ ppm}$  med et glødningstab på  $38,7\%$ .

Krystallitterne af boehmit har en middeldiameter på  $9,8 \text{ nm}$ .

35

Disse kugler tørres derpå og calcineres ved 900 °C i 2 timer.

Det opnåede produkt har følgende karakteristika:

5

- specifik overflade: 126 m<sup>2</sup>/g  
  ældning ved 982 °C i 24 timer: 53 m<sup>2</sup>/g

- densitet af kornet: 0,87

10

- EGG (knusning korn mod korn): 3,8 daN  
  ældning ved 982 °C i 24 timer: 2,6 daN

- modstandsdygtighed mod nedslidning (AIF): 98,4%  
  ældning ved 982 °C i 24 timer: 96%

15

- samlet porevolumen: 0,867 cm<sup>3</sup>/g  
  for porer med Ø > 1000 nm : 0,06 cm<sup>3</sup>/g  
                          Ø > 100 nm : 0,28 cm<sup>3</sup>/g  
                          Ø > 10 nm : 0,75 cm<sup>3</sup>/g.

20

Dette eksempel viser ligeledes, at fordelingen af porene som er opnået efter modning eller senere modning stort set bevares under autoklaveringen og calcineringen.

25

Et andet bemærkelsesværdigt punkt i forbindelse med fremgangsmåden ifølge opfindelsen er knyttet til fjernelsen af en meget stor del af det natrium, der er indeholdt i aluminiumoxidet, idet dette natrium ofte er uønskværdigt ved de forskellige anvendelser af aluminiumoxidet, især når det anvendes som bærestof til katalysatorer.

30

## P a t e n t k r a v :

-----

1. Fremgangsmåde til fremstilling af agglomerater af aluminiumoxid med reguleret porøsitet fortrinsvis med en  
5 fordeling af porene af den bimodale type, k e n d e -  
t e g n e t ved, at den omfatter:

(i) dannelse af et legeme af aluminiumoxid ved  
10 agglomerering af et aluminiumoxidpulver, der er  
opnået ved hurtig dehydratisering af et  
aluminiumhydroxid,

(ii) modning af disse legemer af aluminiumoxid i en  
15 atmosfære med reguleret fugtighed,

(iii) imprægnering af de modnede legemer med en opløs-  
ning af en eller flere syrer,

20 (iv) underkastelse af disse imprægnerede legemer af en  
hydrotermisk behandling i en isoleret atmosfære,  
og

(v) tørring og calcinering af disse legemer.  
25

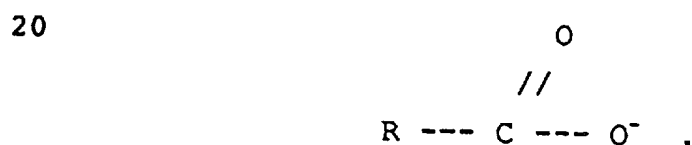
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t  
ved, at legemerne af aluminiumoxid efter modningstrinnet  
(i) tørres ved en temperatur lavere end 200 °C.

30 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g -  
n e t ved, at man sætter en porogen forbindelse til alu-  
miniumoxidpulveret før eller under agglomereringstrinnet.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at vægtmængder af tilsat poredannende middel udgør 0-25% i forhold til aluminiumoxidpulveret.

5 5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n - d e t e g n e t ved, at syreopløsningen i imprægnerings- trinnet (iii) er en opløsning af salpetersyre, saltsyre, perchlorsyre, svovlsyre, eller en svag syre, hvorved opløsningen har en pH-værdi lavere end 4, såsom eddikesyre, eller en blanding af disse syrer.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at syreopløsningen omfatter en forbindelse, der frigiver en anion, der er i stand til at kombinere sig ved aluminiumionerne, og som er valgt blandt anionerne: nitrat, chlorid, sulfat, perchlor, chloracetat, dichloracetat, bromacetat, dibromacetat og anioner med den almene formel:



7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n - d e t e g n e t ved, at modningstrinnet (iii) før legemerne af aluminiumoxid gennemføres ved en temperatur på 30 °C - 100 °C.

8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-7, k e n - d e t e g n e t ved, at den hydrotermiske behandling gennemføres ved en temperatur højere end 80 °C, fortrinsvis ved 150 °C - 250°C.

9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-8, k e n - d e t e g n e t ved, at legemerne af aluminiumoxid før calcinering eller aktivering har et indhold af boehmit

mindre end 60%, idet boehmit-krystallitterne har en middeldiameter mindre end 12 nm.

10. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-9, k e n -  
5 d e t e g n e t ved, at legemerne af aluminiumoxid opnået efter calcinering udviser en bimodal fordeling af porene omfattende porer med diameter større end 100 nm og porer med diameter mellem 5 og 100 nm.
- 10 11. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-10, k e n -  
d e t e g n e t ved, at legemerne af aluminiumoxid calcineres ved en temperatur mellem 400 °C og 1000 °C.

