

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2761822

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ SiO₂-Al₂O₃

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Пягай Игорь Николаевич (RU), Шайдулина Алина Азатовна (RU), Коноплин Ростислав Робертович (RU), Артюшевский Дмитрий Игоревич (RU)*

Заявка № 2021117357

Приоритет изобретения 16 июня 2021 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 13 декабря 2021 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 16 июня 2041 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B01J 32/00 (2021.08); B01J 21/12 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021117357, 16.06.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.06.2021

Дата регистрации:
13.12.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.06.2021

(45) Опубликовано: 13.12.2021 Бюл. № 35

Адрес для переписки:
190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Пягай Игорь Николаевич (RU),
Шайдулина Алина Азатовна (RU),
Коноплин Ростислав Робертович (RU),
Артюшевский Дмитрий Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский горный
университет» (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2575638 C1, 20.02.2016. RU
27266374 C1, 13.07.2020. RU 2643369 C2,
01.02.2018. DE 102005021623 A1, 09.11.2006. RU
2663901 C1, 13.08.2018. DE 3803899 C, 13.04.1989.
DE 58901127 D1, 21.05.1992.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ SiO₂-Al₂O₃

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения каркасных Al₂O₃-SiO₂ систем, пригодных для использования в процессах газоочистки, нефте- и газопереработки. Описан способ получения каркасных структур на основе SiO₂-Al₂O₃, включающий приготовление пасты путем смешения порошка гидроксида алюминия со структурой псевдобемита и аморфного диоксида кремния, полученного из кремнегеля, с водой и азотной кислотой, формовку пасты через фильеры, сушку гранул и термообработку гранул, отличающийся тем, что кремнегель предварительно сушат при температуре от 100 до 120°C в течение от 2 до 4 часов, направляют в реактор с мешалкой, куда приливают раствор серной кислоты концентрацией 0,5 % масс., полученную пульпу фильтруют с получением твердой фазы и жидкой фазы, включающей маточный раствор и промывные воды, которую отправляют на утилизацию, а твердую фазу

отправляют на сушку на воздухе при температуре от 20 до 25°C в течение от 24 до 48 часов и при температуре от 60 до 80°C в течение 12 часов с получением аморфного диоксида кремния, который классифицируют с отбором мелкой фракции от 0,5 до 50 мкм, крупную фракцию отправляют на измельчение, затем смешивают с первоначальной мелкой фракцией, после чего весь полученный продукт направляют на смешение с порошком гидроксида алюминия, водой и жидкофазным пептизатором с образованием пластичной твердообразной пасты, далее проводят экструзионную формовку с получением экструдата с поперечным сечением в форме круга диаметром от 2,0 до 5,0 мм, который нарезают по длине до требуемого размера, сушку проводят при комнатной температуре в течение от 36 до 48 часов, полученные гранулы термообрабатывают при температуре от 550 до 1150°C в течение от 3 до 5 часов. Техническим результатом является

получение гранулированных носителей катализаторов и сорбентов с широким диапазоном содержания в них диоксида кремния

от 20 до 85 % масс. и с улучшенными прочностными свойствами. 2 ил., 6 табл., 6 пр.

R U 2 7 6 1 8 2 2 C 1

R U 2 7 6 1 8 2 2 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 32/00 (2021.08); B01J 21/12 (2021.08)(21)(22) Application: **2021117357, 16.06.2021**(24) Effective date for property rights:
16.06.2021Registration date:
13.12.2021

Priority:

(22) Date of filing: **16.06.2021**(45) Date of publication: **13.12.2021 Bull. № 35**

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet",
Patentno-litsenziionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Piagai Igor Nikolaevich (RU),
Shaidulina Alina Azatovna (RU),
Konoplin Rostislav Robertovich (RU),
Artiushevskii Dmitrii Igorevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet» (RU)**

(54) **METHOD FOR OBTAINING FRAME STRUCTURES BASED ON SiO_2 - Al_2O_3**

(57) Abstract:

FIELD: Al_2O_3 - SiO_2 production.

SUBSTANCE: invention relates to a method for producing Al_2O_3 - SiO_2 framework systems suitable for use in gas cleaning, oil and gas processing. A method for producing frame structures based on SiO_2 - Al_2O_3 is described, including preparing a paste by mixing powder of aluminum hydroxide with a pseudoboehmite structure and amorphous silicon dioxide obtained from silica gel, with water and nitric acid, forming the paste through spinnerets, drying granules and heat treatment of granules, which is characterized by that the silica gel is pre-dried at a temperature of 100 to 120°C for 2 to 4 hours, is sent to a reactor with a stirrer, where a solution of sulfuric acid with a concentration of 0.5% by weight is poured, the resulting slurry is filtered to obtain a solid phase and a liquid phase, including a mother liquor and wash water, which is sent for disposal, and the solid phase is sent for drying in air at a temperature of 20 to

25°C for 24 to 48 hours and at a temperature of 60 to 80°C for 12 hours to obtain amorphous silicon dioxide, which is classified with the selection of a fine fraction from 0.5 to 50 microns, the coarse fraction is sent for grinding, then mixed with the initial fine fraction, after which all the resulting product is sent for mixing with aluminum hydroxide powder, water and a liquid-phase peptizer to form a plastic solid paste, then extrusion molding is carried out to obtain an extrudate with a circular cross-section with a diameter of 2.0 to 5.0 mm, which is cut to length to the required size, drying is carried out at room temperature for 36 to 48 hours, the resulting granules are heat treated at a temperature of 550 to 1150°C for 3 to 5 hours.

EFFECT: obtaining granular carriers of catalysts and sorbents with a wide range of silicon dioxide content from 20 to 85% of the mass. and with improved strength properties.

1 cl, 2 dwg, 6 tbl, 6 ex

Изобретение относится к области приготовления гранулированных сорбентов и носителей для нанесенных катализаторов на основе системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые могут быть востребованы химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, катализаторной промышленностью и получены на основе очищенного отхода производства солей алюминия (аморфного диоксида кремния) и активного гидроксида алюминия псевдобемитной структуры.

Известен способ приготовления носителей для катализаторов на основе стеклотканей и носители для катализаторов (патент РФ № 2455067, опубл. 10.07.2012). Предлагаемый способ приготовления носителей с содержанием до 30 % масс. SiO_2 включает одно- или многократную пропитку по влагоемкости водными растворами модифицирующих предшественников, в качестве которых используют кремнезоль, золь гидроксида алюминия, оксинитрат алюминия или методом нанесения спиртового раствора тетраэтоксисилана с гидролизом в парах воды при температурах $70\text{-}80^\circ\text{C}$ в течение 3 часов, с последующей сушкой при 120°C в течение 1 ч и прокаливанием при 550°C в течение 4 ч.

Недостатком данного способа является ложность и многостадийность процесса, низкие значения удельной поверхности полученных носителей катализаторов, а также наличие трудноперерабатываемых жидких отходов производства.

Известен носитель катализатора, способ его получения, суспензия для использования при его получении, катализатор и его применение для получения пероксида водорода (патент РФ № 2215578, опубл. 10.11.2003), в котором носитель катализатора представляет собой волокнистую бумагу на основе галлуазита, палигорскита и волластонита или их смесей, которые пропитывают водной суспензией, содержащей золь диоксида кремния с размером частиц от 5 до 100 нм. Полученный носитель катализатора содержит от 70 до 92 % диоксида кремния.

Недостатком данного способа является многостадийность процесса, а также высокий расход суспензии, содержащей золь диоксида кремния.

Известен способ приготовления носителя для катализатора гидроочистки (патент РФ № 2726374, опубл. 20.10.2017), содержащего от 2 до 20% масс. диоксид кремния, от 5 до 25 % масс. бората алюминия и остальное $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Приготовление носителя характеризуется тем, что продукт термической активации гидраргиллит - $\text{Al}(\text{OH})_3$ - измельчают до частиц со средним размером 20-50 мкм, затем гидратируют, промывают, подвергают гидротермальной обработке в присутствии борной кислоты, распылительной сушке и смешивают полученный порошок с раствором кремнезоля, проводят пептизацию при перемешивании с использованием водного раствора аммиака, экструдировать и после термообработки получают носитель катализатора. Входящий в состав носителя диоксид кремния SiO_2 представляет собой аморфную фазу и имеет частицы размером от 3 до 20 нм. Входящий в состав носителя борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита представляет собой частицы с размерами от 10 до 200 нм. Носитель представляет собой гранулы с сечением в виде круга, трилистника или четырехлистника с диаметром описанной окружности от 1,0 до 1,6 мм и длиной до 20 мм.

Недостатком данного способа является возможность получения носителей катализаторов только с низким содержанием диоксида кремния (до 20 % масс.), а также сложность и многостадийность процесса, с задействованием таких операций как распылительная сушка и автоклавная гидротермальная обработка термически активированного гидроксида алюминия.

Известен способ получения термостабильного смешанного оксида TiO_2/SiO_2 и его использование в качестве носителя катализатора (патент Германия № DE102005021623 A1 опубл. 09.11.2006), в котором предложен способ приготовления носителей катализаторов с содержанием SiO_2 до 60 % масс. в полностью кальцинированном продукте. Способ по изобретению включает смешение соединений титана или продуктов его гидролиза с соединением кремниевой кислоты в водной среде, где соединение титана представляет собой или содержит алкоколят титана, имеющий, по крайней мере, одну группу алкоксидов от C_1 до C_{16} , гидролиз полученного водного золь, содержащего от 1,0 до 8,0 % масс. диоксида кремния и последующий гидролиз с дополнительным добавлением очищенного диоксида кремния.

Недостатком данного способа является использование таких сложных компонентов как сложные эфиры кремниевой кислоты или алкоксиды титана, а также многостадийность процесса с проведением нескольких стадий гидролиза.

Известен способ приготовления катализатора гидроочистки бензина каталитического крекинга (патент РФ 2575638, опубл. 20.02.2016) принятый за прототип, в котором носитель катализатора состоит из аморфного алюмосиликата до 90 % (источник SiO_2) и оксида алюминия (остальное), имеющего удельную поверхность от 150 до 350 m^2/g , объем пор от 0,5 до 1,1 cm^3/g , представляющего собой гранулы с сечением в виде трилистника с диаметром от 1,3 до 1,7 мм и имеющего прочность от 1,0 до 1,5 kg/mm^2 . Носитель для катализатора получают формовкой пасты, полученной смешением порошка $AlOOH$ со структурой бемита, порошка аморфного алюмосиликата, воды и азотной с последующей сушкой и прокалкой гранул при температуре от 500 до 600°C.

Недостатком данного способа является структурная неустойчивость системы гидроксид алюминия - аморфный алюмосиликат, что может приводить к тиксотропии полученной пасты при экструзионном формировании гранул.

Техническим результатом является получение гранулированных носителей катализаторов и сорбентов с широким диапазоном содержания в них диоксида кремния от 20 до 85 % масс. и с улучшенными прочностными свойствами.

Технический результат достигается тем, что кремнегель предварительно сушат при температуре от 100 до 120°C в течение от 2 до 4 часов, направляют в реактор с мешалкой куда приливают раствор серной кислоты концентрацией 0,5 % масс., полученную пульпу фильтруют с получением твердой фазы и жидкой фазы, включающей маточный раствор и промывные воды, которую отправляют на утилизацию, а твердую фазу отправляют на сушку на воздухе при температуре от 20 до 25°C в течение от 24 до 48 часов и при температуре от 60 до 80°C в течение 12 часов с получением аморфного диоксида кремния, который классифицируют с отбором мелкой фракции от 0,5 до 50 мкм, крупную фракцию отправляют на измельчение, затем смешивают с первоначальной мелкой фракцией, после чего весь полученный продукт направляют на смешение с порошком гидроксида алюминия, водой и жидкофазным пептизатором с образованием пластичной твердообразной пасты, далее проводят экструзионную формовку с получением экструдата с поперечным сечением в форме круга диаметром от 2,0 до 5,0 мм., который нарезают по длине до требуемого размера, сушку проводят при комнатной температуре в течение от 36 до 48 часов, полученные гранулы термообработывают при температуре от 550 до 1150°C в течение от 3 до 5 часов.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - морфология аморфного диоксида кремния, используемого в качестве

компонента носителя катализатора;

фиг. 2 - морфология активного гидроксида алюминия, используемого в качестве компонента носителя катализатора.

Способ осуществляется следующим образом. Исходный кремнегель с влажностью
5 около 60 % масс. и с размером частиц от 10 до 150 мкм сушат при температуре от 100 до 120°C в течение от 2 до 4 часов. Высушенный продукт, содержащий помимо аморфного диоксида кремния примеси в количестве до 20 % масс., помещают, например, в реактор с мешалкой и приливают раствор серной кислоты концентрацией 0,5 % масс., при соотношении ж:т = 10:1, полученную пульпу нагревают до температуры от 95 до
10 100°C при непрерывном перемешивании в течение не менее 1 часа. По истечении времени пульпу направляют в аппарат для фильтрации, где полученный продукт отделяют от маточного раствора, промывают водой до нейтральной среды промывных вод с получением твердой фазы аморфного диоксида кремния (фиг. 1) и жидкой фазы, включающей маточный раствор и промывные воды. Твердую фазу сушат на воздухе
15 в течение от 24 до 48 часов при температуре от 20 до 25°C и при температуре от 60 до 80°C в течение 12 часов, например, с использованием конвективной сушки в сушильном аппарате. Жидкую фазу после фильтрации и промывки утилизируют. Твердую фазу аморфного высушенного диоксида кремния направляют в классификатор, где отбирают требуемую рабочую фракцию до 50 мкм. Крупную фракцию измельчают, например, в
20 шаровой мельнице, затем снова просеивают в классификаторе. После получения очищенного аморфного диоксида кремния с размером частиц от 0,5 до 50 мкм и содержанием SiO₂ более 99,5 % масс. проводят его сухое смешение с рассчитанным количеством связующего - псевдобемитного гидроксида алюминия (фиг. 2) - в смесителе с расчетом получения носителя катализатора с содержанием SiO₂ от 20 до 85 % масс.
25 В полученную шихту добавляют жидкофазный пептизатор и воду, проводят пластификацию шихты с получением твердообразной пластичной пасты, после чего проводят экструзию пасты в экструдере пропуская пасту через фильеры, получая экструдаты диаметром от 2,0 до 5,0 мм. В качестве жидкофазного пептизатора используют водный раствор азотной кислоты заданной концентрации для процесса
30 пластификации шихты с кислотным эквивалентом 0,035 г HNO₃/г Al₂O₃. Полученные экструдаты нарезают по длине, получая гранулы требуемой длины, которые подвергают сушке в течение от 36 до 48 часов при комнатной температуре и термообработывают в печи, например, в муфельной печи при температуре от 550° до 1150°C в течение от 3
35 до 5 часов с получением гранулированных SiO₂-Al₂O₃ систем, пригодных для использования в качестве носителей катализаторов или сорбентов в виде гранул с формой цилиндра.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Исходный кремнегель с влажностью 60 % масс. и с размером частиц от
40 10 до 150 мкм сушат при температуре 100-120°C в течение 2-4 часов, смешивают с раствором серной кислоты концентрацией 0,5 % масс. при соотношении ж:т = 10:1, нагревают реакцию смесь до температуры 100°C и выдерживают при перемешивании в течение 1 часа. Полученный диоксид кремния отфильтровывают от маточного раствора, промывают водой до нейтральной среды промывных вод и
45 высушивают при комнатной температуре в течение 24 часов и при температуре 80°C в течение 12 часов. После получения очищенного аморфного диоксида кремния с содержанием SiO₂ более 99,5 % масс., проводят его измельчение до крупности менее 50 мкм и проводят его сухое смешение с рассчитанным количеством связующего -

псевдобемитного гидроксида алюминия - в смесителе с расчетом получения носителя катализатора с содержанием SiO_2 от 20 до 85 % масс. В полученную шихту добавляют жидкофазный пептизатор и воду, проводят пластификацию шихты с получением твердообразной пластичной пасты, после чего проводят экструзию пасты в экструдере пропуская пасту через фильеры диаметром 5 мм. Полученные гранулы сушат в течение 36 часов при комнатной температуре и термообработывают в муфельной печи при температуре 550°C в течение 5 часов с получением $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителя или сорбента в виде гранул с формой цилиндра.

Характеристики полученных гранулированных $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ систем термообработанных при 550°C представлены в Таблице 1.

Таблица 1 - Свойства гранулированных $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителей катализаторов и сорбентов термообработанных при 550°C

Номер образца	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Прочность образцов кг/см ²	Диаметр гранул после т/о, мм	Общая степень усадки гранул по диаметру после т/о, %	Влагоемкость, см ³ /г
0 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-100}$)	458	90	3,80	20,0	0,46
1 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-80:SiO}_2\text{-20}$)	422	75	3,46	30,8	0,46
2 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-60:SiO}_2\text{-40}$)	354	Более 90	3,50	30,0	0,47
3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-35:SiO}_2\text{-65}$)	227	68	3,63	27,4	0,50
4 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20:SiO}_2\text{-80}$)	134	62	3,35	33,0	0,56
5 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15:SiO}_2\text{-85}$)	106	50	3,66	26,8	0,58

Мех. прочность определялась раздавливанием 20 цилиндрических гранул образца по образующей диаметром $5,5\pm 0,5$ мм.
 $S_{\text{уд}}$ - удельная площадь поверхности по БЭТ.

Пример 2. После получения очищенного аморфного диоксида кремния с содержанием SiO_2 более 99,5 % масс., аналогично примеру 1, проводят его сухое смешение с рассчитанным количеством связующего - псевдобемитного гидроксида алюминия - в смесителе с расчетом получения носителя катализатора с содержанием SiO_2 от 20 до 80 % масс. В полученную шихту добавляют жидкофазный пептизатор и воду, проводят пластификацию шихты с получением твердообразной пластичной пасты, после чего проводят экструзию пасты в экструдере пропуская пасту через фильеры диаметром 5 мм. Полученные гранулы сушат в течение 48 часов при комнатной температуре и термообработывают в муфельной печи при температуре 750°C в течение 5 часов с получением $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителя или сорбента в виде гранул с формой цилиндра.

Характеристики полученных гранулированных $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ систем термообработанных при 750°C представлены в Таблице 2.

Таблица 2 - Свойства гранулированных $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителей катализаторов и сорбентов термообработанных при 750°C

Номер образца	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Прочность образцов кг/см ²	Диаметр гранул после т/о, мм	Общая степень усадки гранул по диаметру после т/о, %	Влагоемкость, см ³ /г
0 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-100}$)	172	95	3,23	35,4	0,50
1 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-80:SiO}_2\text{-20}$)	161	95	3,40	32,0	0,50
2 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-60:SiO}_2\text{-40}$)	152	90	3,50	30,0	0,48
3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-35:SiO}_2\text{-65}$)	84	65	3,67	26,6	0,53
4 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20:SiO}_2\text{-80}$)	44	65	3,33	33,4	0,55

Мех. прочность определялась раздавливанием 20 цилиндрических гранул образца по образующей диаметром $5,5\pm 0,5$ мм.
 $S_{\text{уд}}$ - удельная площадь поверхности по БЭТ.

Пример 3. После получения очищенного аморфного диоксида кремния с содержанием SiO_2 более 99,5 % масс., аналогично примеру 1, проводят его сухое смешение с рассчитанным количеством связующего - псевдобемитного гидроксида алюминия - в смесителе с расчетом получения носителя катализатора с составом SiO_2 от 20 до 80 % масс. В полученную шихту добавляют жидкофазный пептизатор и воду, проводят пластификацию шихты с получением твердообразной пластичной пасты, после чего проводят экструзию пасты в экструдере пропуская пасту через фильеры диаметром 5 мм. Полученные гранулы сушат в течение 48 часов при комнатной температуре и термообработывают в муфельной печи при температуре 900°C в течение 3 часов с получением $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителя или сорбента в виде гранул с формой цилиндра. Характеристики полученных гранулированных $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ систем термообработанных при 900°C представлены в Таблице 3.

Таблица 3 - Свойства гранулированных $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителей катализаторов и сорбентов термообработанных при 900°C

Номер образца	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Прочность образцов кг/см ²	Диаметр гранул после т/о, мм	Общая степень усадки гранул по диаметру после т/о, %	Влагоемкость, см ³ /г
0 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-100}$)	116	95	3,21	35,8	0,42
1 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-80:SiO}_2\text{-20}$)	112	95	3,35	33,0	0,43
2 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-60:SiO}_2\text{-40}$)	83	90	3,40	32,0	0,45
3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-35:SiO}_2\text{-65}$)	58	84	3,59	28,2	0,46
4 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20:SiO}_2\text{-80}$)	41	57	3,38	32,4	0,49

Мех. прочность определялась раздавливанием 20 цилиндрических гранул образца по образующей диаметром $5,5\pm 0,5$ мм.
 $S_{\text{уд}}$ - удельная площадь поверхности по БЭТ.

Пример 4. После получения очищенного аморфного диоксида кремния с содержанием SiO_2 более 99,5 % масс., аналогично примеру 1, проводят его сухое смешение с рассчитанным количеством связующего - псевдобемитного гидроксида алюминия - в смесителе с расчетом получения носителя катализатора с содержанием SiO_2 от 20 до 80 % масс. В полученную шихту добавляют жидкофазный пептизатор и воду, проводят пластификацию шихты с получением твердообразной пластичной пасты, после чего проводят экструзию пасты в экструдере пропуская пасту через фильеры диаметром 5 мм. Полученные гранулы сушат в течение 36 при комнатной температуре и термообработывают в муфельной печи при температуре 1150°C в течение 3 часов с получением $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителя или сорбента в виде гранул с формой цилиндра. Характеристики полученных гранулированных $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ систем термообработанных при 1150°C представлены в Таблице 4.

Таблица 4 - Свойства гранулированных $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителей катализаторов и сорбентов термообработанных при 1150°C

Номер образца	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Прочность образцов кг/см ²	Диаметр гранул после т/о, мм	Общая степень усадки гранул по диаметру после т/о, %	Влагоемкость, см ³ /г
0 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-100}$)	11	119	2,89	42,2	0,31
1 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-80:SiO}_2\text{-20}$)	28	95	3,19	36,2	0,37
2 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-60:SiO}_2\text{-40}$)	38	92	3,26	34,8	0,36
3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-35:SiO}_2\text{-65}$)	34	83	3,53	29,4	0,43
4 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20:SiO}_2\text{-80}$)	21	81	3,30	34,0	0,48

Мех. прочность определялась раздавливанием 20 цилиндрических гранул образца по образующей диаметром 5,5±0,5 мм.
 $S_{уд}$ - удельная площадь поверхности по БЭТ.

Пример 5. После получения очищенного аморфного диоксида кремния с содержанием SiO_2 более 99,5 % масс., аналогично примеру 1, проводят его сухое смешение с рассчитанным количеством связующего - псевдобемитного гидроксида алюминия - в смесителе с расчетом получения носителя катализатора с содержанием SiO_2 от 20 до 85 % масс. В полученную шихту добавляют жидкофазный пептизатор и воду, проводят пластификацию шихты с получением твердообразной пластичной пасты, после чего проводят экструзию пасты в экструдере пропуская пасту через фильеры диаметром 2 мм. Полученные гранулы сушат в течение 36 часов при комнатной температуре и термообработывают в муфельной печи при температуре 550°C в течение 3 часов с получением $SiO_2-Al_2O_3$ носителя или сорбента в виде гранул с формой цилиндра.

Характеристики полученных гранулированных $SiO_2-Al_2O_3$ систем термообработанных при 550°C представлены в Таблице 5.

Таблица 5 - Свойства гранулированных $SiO_2-Al_2O_3$ носителей катализаторов и сорбентов термообработанных при 550°C

Номер образца	$S_{уд}$, м ² /г	Прочность образцов кг/см ²	Диаметр гранул после т/о, мм	Общая степень усадки гранул по диаметру после т/о, %	Влагоемкость, см ³ /г
0 (Al_2O_3 -100)	460	85	1,61	19,5	0,45
1 (Al_2O_3 -80: SiO_2 -20)	425	59	1,46	27,0	0,46
2 (Al_2O_3 -60: SiO_2 -40)	356	Более 90	1,42	29,0	0,47
3 (Al_2O_3 -35: SiO_2 -65)	232	65	1,40	30,0	0,49
4 (Al_2O_3 -20: SiO_2 -80)	137	60	1,37	31,5	0,55
5 (Al_2O_3 -15: SiO_2 -85)	112	48	1,32	34,0	0,57

Мех. прочность определялась раздавливанием 20 цилиндрических гранул образца по образующей диаметром 5,5±0,5 мм.
 $S_{уд}$ - удельная площадь поверхности по БЭТ.

Пример 6. После получения очищенного аморфного диоксида кремния с содержанием SiO_2 более 99,5 % масс., аналогично примеру 1, проводят его сухое смешение с рассчитанным количеством связующего - псевдобемитного гидроксида алюминия - в смесителе с расчетом получения носителя катализатора с содержанием SiO_2 от 20 до 80 % масс. В полученную шихту добавляют жидкофазный пептизатор и воду, проводят пластификацию шихты с получением твердообразной пластичной пасты, после чего проводят экструзию пасты в экструдере пропуская пасту через фильеры диаметром 3 мм. Полученные гранулы сушат в течение 48 часов при комнатной температуре и термообработывают в муфельной печи при температуре 750°C в течение 5 часов с получением $SiO_2-Al_2O_3$ носителя или сорбента в виде гранул с формой цилиндра.

Характеристики полученных гранулированных $SiO_2-Al_2O_3$ систем термообработанных при 750°C представлены в Таблице 6.

Таблица 6 - Свойства гранулированных $SiO_2-Al_2O_3$ носителей катализаторов и сорбентов термообработанных при 750°C

Номер образца	$S_{уд}$, м ² /г	Прочность образцов кг/см ²	Диаметр гранул после т/о, мм	Общая степень усадки гранул по диаметру после т/о, %	Влагоемкость, см ³ /г
0 (Al_2O_3 -100)	180	90	2,10	30,0	0,50
1 (Al_2O_3 -80: SiO_2 -20)	165	90	2,05	31,7	0,48

2 (Al ₂ O ₃ -60:SiO ₂ -40)	157	85	2,00	33,3	0,47
3 (Al ₂ O ₃ -35:SiO ₂ -65)	85	65	1,99	33,7	0,50
4 (Al ₂ O ₃ -20: SiO ₂ -80)	46	65	1,95	35,0	0,51
Мех. прочность определялась раздавливанием 20 цилиндрических гранул образца по образующей диаметром 5,5±0,5 мм. S _{уд} - удельная площадь поверхности по БЭТ.					

5

Применение технологии с использованием данного способа получения сорбента или носителя катализатора позволит задействовать аморфный диоксид кремния, не имеющий аналогов, полученный из отходов производства солей алюминия или переработки кремнистоводородной кислоты. Полученный по предлагаемому способу аморфный диоксид кремния, отличается от существующих промышленно получаемых диоксидов кремния простотой получения и хорошей формуемостью с псевдобемитным гидроксидом алюминия и позволяет получить гранулированные SiO₂-Al₂O₃ системы с содержанием диоксида кремния до 85 % масс, тем самым экономя расход дорогостоящего традиционно используемого гидроксида алюминия. Полученные гранулы носителей или сорбентов отличаются повышенной прочностью и влагоемкостью.

10

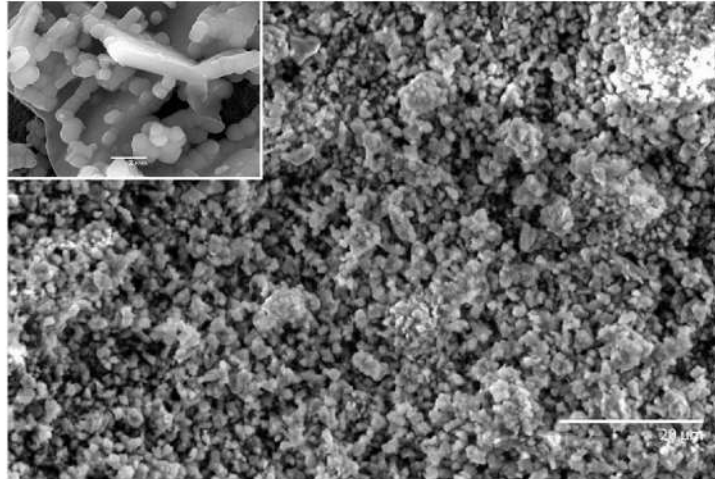
15

(57) Формула изобретения

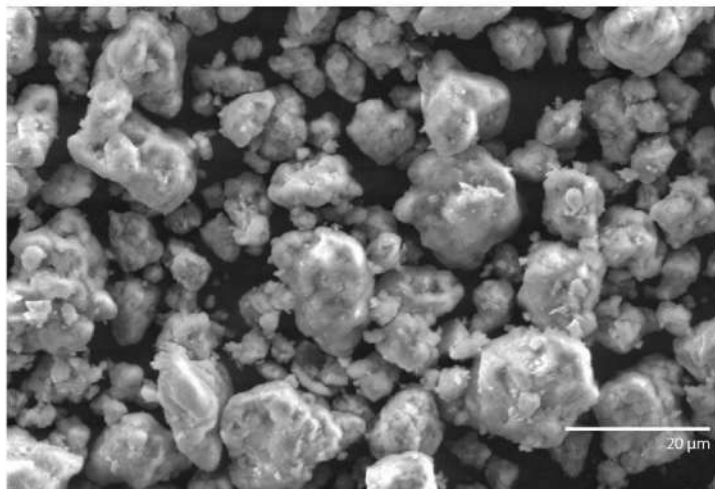
Способ получения каркасных структур на основе SiO₂-Al₂O₃, включающий приготовление пасты путем смешения порошка гидроксида алюминия со структурой псевдобемита и аморфного диоксида кремния, полученного из кремнегеля, с водой и азотной кислотой, формовку пасты через фильтры, сушку гранул и термообработку гранул, отличающийся тем, что кремнегель предварительно сушат при температуре от 100 до 120°C в течение от 2 до 4 часов, направляют в реактор с мешалкой, куда приливают раствор серной кислоты концентрацией 0,5 % масс., полученную пульпу фильтруют с получением твердой фазы и жидкой фазы, включающей маточный раствор и промывные воды, которую отправляют на утилизацию, а твердую фазу отправляют на сушку на воздухе при температуре от 20 до 25°C в течение от 24 до 48 часов и при температуре от 60 до 80°C в течение 12 часов с получением аморфного диоксида кремния, который классифицируют с отбором мелкой фракции от 0,5 до 50 мкм, крупную фракцию отправляют на измельчение, затем смешивают с первоначальной мелкой фракцией, после чего весь полученный продукт направляют на смешение с порошком гидроксида алюминия, водой и жидкофазным пептизатором с образованием пластичной твердообразной пасты, далее проводят экструзионную формовку с получением экструдата с поперечным сечением в форме круга диаметром от 2,0 до 5,0 мм, который нарезают по длине до требуемого размера, сушку проводят при комнатной температуре в течение от 36 до 48 часов, полученные гранулы термообработывают при температуре от 550 до 1150°C в течение от 3 до 5 часов.

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2