

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2766506

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

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

Авторы: *Кондрашева Наталья Константиновна (RU), Коноплин Ростислав Робертович (RU), Парфенова Людмила Валентиновна (RU)*

Заявка № 2021109721

Приоритет изобретения **08 апреля 2021 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **15 марта 2022 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **08 апреля 2041 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 21/04 (2022.01); B01J 32/00 (2022.01); B01J 35/02 (2022.01)

(21)(22) Заявка: 2021109721, 08.04.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.04.2021Дата регистрации:
15.03.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.04.2021

(45) Опубликовано: 15.03.2022 Бюл. № 8

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Кондрашева Наталья Константиновна (RU),
Коноплин Ростислав Робертович (RU),
Парфенова Людмила Валентиновна (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 2660430 C2, 06.07.2018. RU
2726374 C1, 13.07.2020. RU 2633967 C1,
20.10.2017. RU 2623432 C1, 26.06.2017. RU
2605939 C2, 27.12.2016. WO 2004046060 A1,
03.06.2004. CN 107971039 B, 30.10.2020.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

(57) Реферат:

Настоящее изобретения относится к способу получения носителей на основе оксида алюминия для катализаторов процессов нефтепереработки. Способ включает пластификацию шихты при смешении с жидкофазным пептизатором с получением твердообразной пластичной пасты, экструзию пасты в гранулы, сушку гранул, термообработку гранул. При этом предварительно проводится диспергирование исходных порошковых сырьевых компонентов шихты, которая включает гидроксиды алюминия псевдобемитного, или байеритно-бемитного, или бемитного фазовых составов, после чего проводится их сухое смешение с добавкой, которая влияет на структуру носителя. Добавка представляет собой алюмосиликат, оксид кремния, оксид циркония, карбамид, метилцеллюлозу, карбонат аммония или гидрокарбонат аммония с размером зерна от 5

до 50 мкм или добавку, которая влияет на структуру носителя, представляющую собой графит или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с размером зерна от 5 до 315 мкм в количестве от 5 до 65 % мас., затем добавляется жидкофазный пептизатор, проводится экструзия полученной пасты через фильеру сложного профиля с диаметром от 1,0 до 5,0 мм, затем проводится сушка гранул в течение не менее 24 часов при температуре от 15 до 30°C, а последующая термообработка гранул проводится при температуре от 550 до 1150°C в течение от 3 до 5 часов с получением носителя в виде гранул. Предлагаемый способ позволяет получить носитель с развитой пористой структурой и кислотно-основными центрами, высокой удельной поверхностью, суммарным объемом пор и высокими прочностными характеристиками. 2 з.п. ф-лы, 5 табл., 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 32/00 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 21/04 (2022.01); B01J 32/00 (2022.01); B01J 35/02 (2022.01)(21)(22) Application: **2021109721, 08.04.2021**(24) Effective date for property rights:
08.04.2021Registration date:
15.03.2022

Priority:

(22) Date of filing: **08.04.2021**(45) Date of publication: **15.03.2022** Bull. № 8

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet",
Patentno-litsenziornyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Kondrasheva Natalia Konstantinovna (RU),
Konoplin Rostislav Robertovich (RU),
Parfenova Liudmila Valentinovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet» (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING ALUMINIUM OXIDE-BASED SUPPORTS FOR CATALYSTS OF OIL REFINING PROCESSES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a method of producing aluminium oxide-based supports for catalysts for oil refining processes. Method involves plasticization of the mixture when mixed with a liquid-phase peptizing agent to obtain a solid-like plastic paste, extrusion of the paste into granules, drying the granules and thermal treatment of the granules. At that, initial powder raw material components of the charge are preliminarily dispersed, which includes aluminium hydroxides of pseudoboehmite, or bayerite-boehmite, or boehmite phase compositions, after which they are dry mixed with an additive which affects the structure of the carrier. Additive is aluminosilicate, silicon oxide, zirconium oxide, carbamide, methylcellulose, ammonium carbonate or ammonium bicarbonate with

grain size from 5 to 50 mcm or an additive which affects the structure of the support, which is graphite or γ - Al_2O_3 , with grain size from 5 to 315 mcm in amount from 5 to 65 wt. %, then a liquid-phase peptizing agent is added, the obtained paste is extruded through a die of a complex profile with diameter of 1.0 to 5.0 mm, then the granules are dried for at least 24 hours at temperature of 15 to 30 °C, and subsequent heat treatment of granules is carried out at temperature from 550 to 1150 °C for 3 to 5 hours to obtain a carrier in form of granules.

EFFECT: disclosed method enables to obtain a carrier with a developed porous structure and acid-base centres, high specific surface area, total pore volume and high strength characteristics.

3 cl, 5 tbl, 5 ex

Изобретение относится к нефтепереработке и нефтехимии, в частности, к способам получения носителей на основе оксида алюминия, которые могут быть использованы для катализаторов процессов нефтепереработки.

Известен способ приготовления катализатора гидроочистки бензина каталитического крекинга (Патент РФ 2575638, опубл. 20.02.2016), включающего в свой состав кобальт, молибден, алюминий, при этом катализатор готовят пропиткой носителя, содержащего, мас. %: аморфный алюмосиликат от 50 до 90%, Al_2O_3 - остальное, и имеющего удельную поверхность от 150 до 350 m^2/g , объем пор от 0,5 до 1,1 cm^3/g , средний диаметр пор от 5 до 15 нм, представляющего собой частицы с сечением в виде трилистника с диаметром от 1,3 до 1,7 μm и длиной до 20 μm , имеющие прочность от 1,0 до 1,5 kg/mm , водным раствором, причем носитель для катализатора получают формовкой пасты, полученной смешением порошка $Al(OH)_3$ со структурой бемита, порошка аморфного алюмосиликата, воды и азотной или уксусной кислоты, через фильеру в форме трилистника при давлении до 10 МПа, с последующей сушкой и прокалкой при температуре от 500 до 600°C.

Недостатком данного способа является структурная неустойчивость системы носитель-аморфный алюмосиликат, что может приводить к тиксотропии полученной пасты при экструзионном формовании.

Известен способ получения носителя для катализатора гидроочистки нефтяных фракций на основе активного оксида алюминия (Патент РФ 2623432, опубл. 26.06.2017), включающий смешивание гидроксида алюминия "сырая лепешка" с порошком гидроксида алюминия, обработку смеси раствором органической кислоты, формовку, сушку и прокаливанию, причем сформованный носитель сушат при 120°C в течение 4 часов, в дальнейшем температуру поднимают до 550°C по 50°C в час в течение 9 часов, после чего прокаливают при 550°C в течение 8 часов.

Недостатком известного технического решения является его низкая энергоэффективность поскольку в описанном способе проводят длительный режим сушки (4 часа) и многостадийный этап прокаливания гранул носителя (17 часов).

Известен способ приготовления носителя для катализатора гидроочистки (Патент РФ 2633967, опубл. 20.10.2017), содержащего оксид алюминия и соединение бора, причем продукт термической активации гидраргиллита - $Al(OH)_3$ - ПТАГ измельчают до частиц со средним размером от 20 до 50 μm , затем гидратируют, промывают, подвергают гидротермальной обработке и распылительной сушке, проводят пептизацию при перемешивании водным раствором аммиака с аммиачным модулем не менее 0,075; экструдировать и после термообработки получают носитель, содержащий, мас. %: борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита от 5,0 до 25,0; натрий - не более 0,03; $\gamma-Al_2O_3$ - остальное.

Недостатком известного технического решения является его низкая энергоэффективность, поскольку в описанном способе проводят гидротермальную обработку и распылительную сушку.

Известен способ приготовления носителя для катализатора гидроочистки (Патент РФ 2726374, опубл. 13.07.2020), характеризующийся тем, что продукт термической активации гидраргиллита - $Al(OH)_3$ - ПТАГ - измельчают до частиц со средним размером от 20 до 50 μm , затем гидратируют, промывают, подвергают гидротермальной обработке в присутствии борной кислоты, распылительной сушке и смешивают полученный порошок с раствором кремнезоля, проводят пептизацию при перемешивании водным раствором аммиака, экструдировать и после термообработки получают носитель, включающий в свой состав, мас. %: диоксид кремния SiO_2 ,

представляющий собой аморфную фазу и имеющий размер частиц от 3 до 20 нм – от 2,0 до 20,0, борат алюминия Al_3BO_6 со структурой норбергита – от 5,0 до 25,0, $\gamma-Al_2O_3$ – остальное, носитель имеет удельную поверхность от 240 до 270 m^2/g , объем пор от 0,5 до 0,8 cm^3/g , средний диаметр пор от 7 до 12 нм и представляет собой частицы 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 известного технического решения является использование в способе бората алюминия, что может приводить к уменьшению суммарного объема пор и образованию монодисперсной структуры носителя.

Кроме того, известен способ получения носителя катализатора гидроочистки (Патент Японии №6013259 от 25.10.2016), принятый за прототип, включающий приготовление носителя путем смешения раствора $NaAlO_2$ и раствора солей алюминия, а также соли металла используемого в качестве добавки оксида, пластификацию шихты при смешении с пептизатором с получением твердообразной пластичной пасты, экструзию пасты в гранулы, сушку гранул, термообработку гранул, при этом регулирование кислотных центров достигается введением элементов из числа 1-ой группы – Si, Ti, Zr, в количестве от 1 до 10% мас. и 2-ой – из числа В и Р в количестве от 1 до 5 % мас.

Недостатком известного технического решения является нестабильность конечных свойств продукта из-за этапа осаждения в технологическом процессе производства носителя.

Техническим результатом является получение носителей с различными рецептурами по химическому составу с развитой пористой структурой и кислотно-основными центрами, высокой удельной поверхностью, суммарным объемом пор и высокими прочностными характеристиками.

Технический результат достигается тем, что предварительно проводят диспергирование исходных порошковых сырьевых компонентов шихты, которая включает гидроксиды алюминия псевдобемитного или байеритно-бемитного или бемитного фазовых составов, после чего проводят их сухое смешение с добавкой, которая влияет на структуру носителя, представляющей собой алюмосиликат, оксид кремния, оксид циркония, карбамид, метилцеллюлозу, карбонат аммония или гидрокарбонат аммония, с размером зерна от 5 до 50 мкм, или добавкой, которая влияет на структуру носителя, представляющей собой графит или $\gamma-Al_2O_3$, с размером зерна от 5 до 315 мкм в количестве от 5 до 65 %, затем добавляют жидкофазный пептизатор, проводят экструзию полученной пасты через фильеру сложного профиля с диаметром от 1,0 до 5,0 мм, затем проводят сушку гранул в течение не менее 24 часов при температуре от 15 до 30°C, а последующую термообработку гранул проводят при температуре от 550 до 1150°C в течение от 3 до 5 часов с получением носителя в виде гранул.

В качестве жидкофазного пептизатора используют воду или водные растворы азотной или серной или фосфорной или борной или лимонной кислот заданных концентраций для процесса пластификации шихты с кислотными эквивалентами от 0,01 до 0,300 г кислоты / г Al_2O_3 .

В качестве добавки используют оксиды кремния или оксид циркония или алюмосиликат или карбамид, метилцеллюлоза или карбонат или гидрокарбонат аммония или графит или $\gamma-Al_2O_3$.

Способ осуществляется следующим образом. На первом этапе предварительно проводят диспергирование исходных порошковых сырьевых компонентов шихты в

шаровой мельнице, после чего порошковые сырьевые компоненты подают в смеситель и проводят их сухое смешение, затем проводят пластификацию шихты, путем добавления и смешения жидкофазного пептизатора в шихту с получением твердообразной пластичной пасты. В качестве исходной шихты используют гидроксиды алюминия псевдобемитного или байеритно-бемитного или бемитного фазовых составов, причем в шихту на этапе сухого смешения вводят добавку, влияющую на структуру носителя, представляющей собой алюмосиликат, оксид кремния, оксид циркония, карбамид, метилцеллюлозу, карбонат аммония или гидрокарбонат аммония, с размером зерна 5-50 мкм, или добавку, которая влияет на структуру носителя, представляющей собой графит или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с размером зерна от 5 до 315 мкм в количестве от 5 до 65 %.

Полученную пластичную пасту загружают в экструдер и проводят экструзию пасты через фильеру сложного профиля с диаметром от 1,0 до 5,0 мм. Полученные гранулы подвергают сушке в течение не менее 24 часов при температуре от 15 до 30°C, например, на воздухе в производственном помещении. Проводят термообработку гранул в печи, например, в муфельной печи. Термообработку гранул проводят при температуре от 550 до 1150 °C в течение от 3 до 5 часов, а после термообработки с получением носителя в виде гранул с формой цилиндра, или с формой трилистника. В качестве жидкофазных пептизаторов используют воду или водные растворы азотной или серной или фосфорной или борной или лимонной кислот заданных концентраций для процесса пластификации шихты с кислотными эквивалентами от 0,01 до 0,300 г кислоты / г Al_2O_3 . В качестве добавок, влияющих на структуру носителя, используют оксиды кремния или оксид циркония или алюмосиликат или карбамид, метилцеллюлоза или карбонат или гидрокарбонат аммония или графит или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для получения носителей по данному способу используют гидроксидалюминиевое (ГОА) сырье порошковой консистенции псевдобемитного или байеритно-бемитного или бемитного фазовых составов разной степени окристаллизованности, которая определяется по температуре максимальной скорости дегидратации (в пределах от 350 до 550°C) бемитной или псевдобемитной фазы с ее переходом в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Псевдобемит в качестве связующего обладает наилучшими свойствами, поскольку содержит до 30% внутри структурно связанной воды, освобождающейся после термообработки. Из-за более высокой температуры перехода в γ фазу бемит обладает более низкими текстурными характеристиками, по сравнению с псевдобемитом. Ограничено использование байеритно-бемитной смеси из-за фазовой разнородности, что в свою очередь может приводить к тикстороприи или самопроизвольному разрушению гранул при термообработке.

Добавки, влияющие на структуру носителя, которые вводят в шихту, регулируют пористую структуру и повышают суммарный объем пор и удельную поверхность. В качестве добавок, влияющих на структуру носителя, используют оксиды кремния, повышающие концентрацию кислотных центров на поверхности носителя, или оксид циркония, повышающий прочностные свойства в составе носителя, или алюмосиликат, повышающий концентрацию кислотно-основных центров на поверхности носителя, или карбамид, метилцеллюлоза или карбонат или гидрокарбонат аммония или графит, которые при термообработке выгорают и оставляют в объеме носителя пустоты, повышающие удельную поверхность и суммарный объем пор, или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который при термообработке смещает распределение пор из монодисперсной в бидисперсную область. Размер частиц добавки, которая влияет на структуру носителя, представляющей

собой алюмосиликат, оксид кремния, оксид циркония, карбамид, метилцеллюлозу, карбонат аммония или гидрокарбонат аммония, задан от 5 до 50 мкм в количестве от 5 до 65% мас. Использование размера менее 5 мкм нецелесообразно, поскольку существенно повысятся энергозатраты на измельчение добавок, влияющих на структуру носителя. При размере более 50 мкм процесс формования невозможен, поскольку будет забиваться фильеры в формующем аппарате. Размер частиц добавки, которая влияет на структуру носителя, представляющей собой графит или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ задан от 5 до 315 мкм в количестве от 5 до 65 %. Использование размера менее 5 мкм нецелесообразно, поскольку существенно повысятся энергозатраты на измельчение добавок, влияющих на структуру носителя. При размере более 315 мкм процесс формования невозможен, поскольку будет забиваться фильеры в формующем аппарате. При введении добавок, влияющих на структуру носителя, в количестве менее 5 % масс. не будет наблюдаться изменение свойств носителя. При введении добавок выше 65 % масс. будет затруднен процесс формования и может наблюдаться тиксотропия на этапе пластификации исходной шихты.

В качестве жидкофазных пептизаторов используют воду или водные растворы азотной или серной или фосфорной или борной кислот с кислотными эквивалентами от 0,01 до 0,300 г кислоты / г Al_2O_3 . При использовании кислотного эквивалента ниже 0,01 г кислоты / г Al_2O_3 не наблюдается видимого эффекта на конечные свойства носителя. При использовании кислотного эквивалента выше 0,300 г кислоты / г Al_2O_3 затрудняется процесс формования. Вода в качестве пептизатора не обладает какими-либо свойствами и служит в качестве образца сравнения. Водные растворы азотной или серной или фосфорной или борной или лимонной кислот обладают тройным влиянием на формирование свойств носителя, а именно: улучшают пластификацию шихты при пастообразовании, повышают кислотные свойства за счет остающихся в структуре Al_2O_3 элементов и формируют пористую структуру с собственным распределением пор по размерам, присущим только данному пептизатору. Лимонная кислота выступает в роли выгорающей добавки, после термообработки формируется дополнительный объем пор.

Проводят экструзию полученной пасты через фильеру сложного профиля с диаметром от 1,0 до 5,0 мм, что позволяет увеличить геометрическую площадь поверхности контакта жидких углеводородов с поверхностью катализатора, гранулы носителя формовались в виде трилистника с диаметром от 1,6 до 5,0 мм. Экструдаты сложной формы снижают насыпную плотность катализатора, загруженного послойно. Формовка гранул менее 1,0 мм энергозатратна, поскольку повышается давление в формующем устройстве. При формовке гранул более 5,0 мм повышается насыпная плотность гранул и снижается их прочность.

Сушку гранул проводят в течение не менее 24 часов при температуре от 15 до 30 °С, что позволяет удалить физически связанную воду из гранул после формования. При сушке менее 24 часов образцы самопроизвольно разрушаются при дальнейшей термообработке.

Последующую термообработку гранул проводят при температуре от 550 до 1150 °С в течение от 3 до 5 часов с получением носителя. При конечной температуре термообработки ниже 550 °С, в носителе остается структурно связанная вода и не образуется требуемая фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При конечной температуре термообработки выше 1150 °С образуется фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая обладает низкой поверхностью. Повышение

конечной температуры прокаливания (выше 550°C) позволяет получать тетрагональную структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 700°C за счет срастания кристаллитов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с кубической решеткой, и вплоть до $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, получаемой при 900°C. Прокаливание при 1150°C с использованием добавок, влияющих на структуру носителя, позволяет повысить прочностные характеристики систем, при этом носители обладают высокой поверхностью и имеют поры различных размеров.

Состав поясняется следующими примерами.

Пример 1. Предварительно проводят диспергирование исходных порошковых сырьевых компонентов шихты в шаровой мельнице, после чего порошок псевдобемита в количестве 9,82 кг с содержанием 6 кг Al_2O_3 помещают в Z-образный смеситель (Типа Вернер) объемом 40 л, добавляют 4,61 кг водного раствора кислоты, содержащего от 0,21 до 0,30 кг HNO_3 , или 0,15 до 0,45 кг H_3PO_4 или от 0,558 до 0,798 кг H_3BO_3 или от 0,12 до 1,2 кг $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и перемешивают в течение 0,5 часа с получением пластичной массы с влажностью 39,5 % мас. Готовую массу формуют на экструдере с получением гранул в форме трилистника с диаметром 1,6 мм и длиной 5-10 мм. Полученные гранулы подвергают сушке в течение не менее 24 часов при температуре от 15 до 30°C до постоянства равновесной влажности. Проводят термообработку гранул при температуре 550°C в течение 5 часов в печи, с получением носителя. Результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1- регулирование структурных свойств и кислотное промотирование носителей пептизаторами

№ образца	Вид ГОА	Пептизатор	Кислотный эквивалент $\frac{\epsilon}{\epsilon \text{ Al}_2\text{O}_3}$	Свойства носителей (550°C)				
				$S_{уд}$, м ² /г	$\Sigma V_{пор}$, см ³ /г	Мех. прочн., кг/ см ²	Кислотный промотор	
							В расчете на	Концентрация, % мас.
Образец сравнения 1	Пб	H ₂ O	—	270	0,85-0,99	30-50	—	—
1	Пб	HNO ₃	0,035		0,55-0,70	50-75	—	—
			0,050	265	0,50-0,65	55-80	—	—
H ₃ PO ₄		0,025		0,98	57	P ₂ O ₅	1,78	
		0,050	250	1,05	45	P ₂ O ₅	3,50	
		0,075		0,76	39	P ₂ O ₅	5,15	
3		H ₃ BO ₃	0,093		0,92	23	B ₂ O ₃	5,0
	0,133			0,98	21	B ₂ O ₃	7,0	
Образец сравнения 2	Ба+Бе	H ₂ O	—	240	0,70-0,73	40-50	—	—
4	Ба+Бе	HNO ₃	0,03		0,74	45	—	—
			0,04		0,70	38	—	—
5		H ₃ PO ₄	0,05		0,86	25	P ₂ O ₅	1,78
Образец сравнения 3	Хорошо окристал. Бе	H ₂ O	—	210	0,50-0,80	20-40	—	—
6	Хорошо окристал. Бе	HNO ₃	0,0125		0,50	21	—	—
			0,030		0,55	5	—	—
0,050			0,47	16	—	—		
7		H ₃ PO ₄	0,050		0,62-0,94	27-11	P ₂ O ₅	3,50
8		C ₆ H ₈ O ₇	0,020	230	0,55	40	—	—
			0,200		0,49	25	—	—

Гранулы подвергались воздушной сушке при температуре 15-20°C в течение не менее 24 часов; при снижении этого времени образцы самопроизвольно разрушались при термообработке
Конечная температура термообработки составляла 550°C.

Мех. прочность определялась раздавливанием 20 цилиндрических гранул образца по образующей диаметром $5,5 \pm 0,5$ мм

Пример 2. Предварительно проводят диспергирование исходных порошковых сырьевых компонентов шихты в шаровой мельнице, после чего порошок псевдобемита в количестве 9,82 кг вс содержанием 6 кг Al_2O_3 помещают в Z-образный смеситель (Типа Вернер) объемом 40 л вместе с порошковой добавкой в виде оксида кремния в количестве от 4 до 60 % мас. или алюмосиликат в количестве от 50 до 65 % мас. или оксид циркония в количестве 20 % мас. и проводят стадию сухого смешения в течение не менее 0,5 ч до получения гомогенной шихты. Добавляют 4,61 кг водного раствора кислоты, содержащего от 0,21 до 0,30 кг HNO_3 , или 0,15 до 0,45 кг H_3PO_4 и перемешивают в течение 0,5 часа с получением пластичной массы с влажностью 39,5 % мас. Далее аналогично Примеру 1. Результаты представлены в Таблице 2.

Таблица 2 - регулирование структурных свойств и кислотно-основных свойств поверхности носителей при введении дисперсных наполнителей

№	Состав шихты		Пептизатор, $\frac{c}{c Al_2O_3}$	Хим состав носителя, % мас.			Свойства носителей (550°C)					
				Al_2O_3	Оксид из наполнителя	Оксид из пептизатора	$S_{уд}, m^2/g$	$\Sigma V_{пор}, cm^3/g$	Мех. прочн., кг/ cm^2	Суммарная концентрация центров поверхности, Q_{pk_a}		
	Вид связующего	Вид наполнителя	Al_2O_3							Оксид из наполнителя	Оксид из пептизатора	$S_{уд}, m^2/g$
1	Пб	—	H_2O	100	—	—	340	0,83	30	13,7	12,0	13,5
2	Пб	—	H_2O	100	—	—		0,99	34	11,6	14,9	17,9
3	Пб	—	HNO_3 0,05	100	—	—		0,50	55	76,6	25,4	20,3
4	Пб	Кабосил, SiO_2	HNO_3 0,035	96	4,0	—		0,47	74	3,0	19,6	20,9
5	Пб	Кабосил, SiO_2	HNO_3 0,035	90	10,0	—		0,64	63	30,4	44,8	20,3
6	Пб	Кабосил, SiO_2	HNO_3 0,035	60	40	—		0,82	32	0,8	25,8	17,5
7	Пб	Аэросил A-300 SiO_2	HNO_3 0,035	50	50	—	200	0,75	45	5,9	54,2	36,0
8	Пб	Аэросил A-300 SiO_2	HNO_3 0,035	40	60	—		1,15	40	4,7	40,9	32,0
9	Пб	Цеолит ZSM-5	H_3PO_4 0,05	35	65	P_2O_5 1,3	175	0,65	20	64,1	52,2	36,0
10	Пб	ZrO ₂ (плаз-мо-хим.)	HNO_3 0,035	80	20	—		0,47	98	9,6	14,9	21,5
11	Ба+Бе	Цеолит ZSM-5	HNO_3 0,045	50	50	—	163	0,54	31	50,3	48,5	18,0
12	Бе хор. окри-сталлиз.	Цеолит ZSM-5	H_3PO_4 0,05	35	65	1,3		0,54	14	30,7	51,1	41,0

Гранулы подвергались воздушной сушке при температуре 15-20°C в течение не менее 24 часов;

Конечная температура термообработки составляла 550°C

Размер зерна добавок составлял 5-50 мкм. Кислотно-основные свойства поверхности носителей определены методом Гаммета.

Пример 3. Предварительно проводят диспергирование исходных порошковых сырьевых компонентов шихты в шаровой мельнице, после чего порошок псевдобемита в количестве 9,82 кг вс содержанием 6 кг Al_2O_3 помещают в Z-образный смеситель (Типа Вернер) объемом 40 л вместе с порошковой добавкой в виде карбамида в количестве от 6 до 12 % мас. или метилцеллюлозы в количестве от 3,5 % мас. или карбонат аммония в количестве от 9 до 10 % мас. или гидрокарбонат аммония в количестве 5 % мас. и проводят стадию сухого смешения в течение не менее 0,5 ч до

получения гомогенной шихты. Добавляют 4,61 кг водного раствора кислоты, содержащего от 0,21 до 0,30 кг HNO₃, и перемешивают в течение 0,5 часа с получением пластичной массы с влажностью 39,5 % мас. Готовую массу формуют на экструдере с получением гранул в форме трилистника с диаметром 1,6 мм и длиной 5-10 мм.

5 Полученные гранулы подвергают сушке в течение не менее 24 часов при температуре от 15 до 30°C до постоянства равновесной влажности. Проводят термообработку гранул при температуре 550°C в течение 5 часов в печи или при температуре 750°C в течение 3 часов, с получением носителя. Результаты представлены в Таблице 3.

10 Таблица 3 - получение носителей с повышенной пористостью и увеличенными размерами пор; наполнители – порообразующие с T выгорания до 400-500°C

№	Вид связующего ГОА	Поро-образующее		Пепти-за-тор с Al ₂ O ₃	T обработки носителя, °C	Свойства носителей								
						S _{уд.} м ² /г	ΣV _{пор.} см ³ /г	Мех. прочн., кг/см ²	Распределение пор по размерам в объеме, % отн.					
		Вид	С, % мас.						< 40 Å	40-100 Å	100-1000 Å	1000-10000 Å	>10000 Å	
1	Образец сравнения Пб	—	—	0,05	550	250	0,54	50	87,3	8,3	3,5	0,1	0,8	
2		—	—		700		0,54	37						
3	Пб	(NH ₄) ₂ CO	7,7	H ₂ O	550	300	0,77	39	77,0	10,4	10,2	2,4	0	
4		Метил-целлюлоза	3,5	HNO ₃ , 0,05	550	280	0,84	30	51,0	17,3	8,0	19,1	4,6	
5		(NH ₄) ₂ CO ₃	9,0	H ₂ O	550	300	0,89	28	61,3	8,7	5,3	24,5	0,2	
6		(NH ₄)HCO ₃	5,0	HNO ₃ , 0,05	550		0,73	44						
7		(NH ₂) ₂ CO	—	6,0	H ₂ O	550		0,81						
8						750		0,56	32					
9			10,0	H ₂ O	550	245	0,70		20	71	4	5	—	
10					750									
11					550		0,76							
12					750	221	0,76	34						

Гранулы подвергались воздушной сушке при температуре 15-20°C в течение не менее 24 часов. Размер зерна добавок составлял 5-50 мкм.

35 Пример 4. Предварительно проводят диспергирование исходных порошковых сырьевых компонентов шихты в шаровой мельнице, после чего порошок псевдобемита в количестве 9,82 кг с содержанием 6 кг Al₂O₃ помещают в Z-образный смеситель (Типа Вернер) объемом 40 л вместе с порошковой добавкой в виде графита в количестве от 20 до 30 % мас. с размером зерна от 5 до 315 мкм, и проводят стадию сухого смешения в течение не менее 0,5 ч до получения гомогенной шихты. Далее аналогично Примеру 3. Термообработку гранул проводят при температуре от 750°C до 900°C в течение 3 часов. Результаты представлены в Таблице 4.

40 Таблица 4 - получение носителей с увеличенными размерами пор, общей пористостью и повышенной термостойкостью; наполнитель – графит.

№ образца	Состав шихты					T обработки носителя, °C	Свойства носителей									
	Связующее		Наполнитель				S _{уд.} м ² /г	ΣV _{пор.} см ³ /г	Мех. прочн. кг/см ²	Плотн. кажущ. г/см ³	Распределение пор по размерам в объеме, % отн.					
	ГОА	% мас.	Вид	Размер зерна, мкм	% мас						< 50 Å	50-100 Å	100-200 Å	200-300 Å	300-600 Å	>600 Å
Обр. сравнения 1	Пб	100	—	—	—	750		0,54	37	1,120						
						900	148	0,50	38	1,141	0	35	10	5	3	47

1	Пб	80	С	5-50	20	800		0,64	40	0,917							
2				50-160		900		0,66	40	0,930							
						800		0,60	41	0,922							
						900	112	0,64	50	0,920	0	6	11	14	5	74	
3				200-315		750		0,56	41	-							
						800	137	0,62	36	0,944	0	4	12	16	25	41	
						900		0,67	36	0,946							
4		70	С	50-160	30	750		0,70	36	—							
						800	144	0,69	33	0,876	2	7	18	27	11	35	
						900		0,68	28	0,856							
Обр. сравнения 2	Ба+Бе	100	—	—	—	750		0,45	45	1,246							
						900		0,37	55	1,319							
5	Ба+Бе	80	С	5-50	20	750		0,54	40	1,044							
						900		0,54	50	1,126							
<p>В качестве пептизатора использовалась азотная кислота в количестве 0,05 г на г Al_2O_3 В качестве наполнителя использовался графит</p>																	

15 **Пример 5.** Предварительно проводят диспергирование исходных порошковых сырьевых компонентов шихты в шаровой мельнице, после чего порошок псевдобемита в количестве 9,82 кг с содержанием 6 кг Al_2O_3 помещают в Z-образный смеситель (Типа Вернер) объемом 40 л вместе с порошковой добавкой в виде $\gamma-Al_2O_3$ в количестве 30 % мас. с размером зерна от 5 до 315 мкм, и проводят стадию сухого смешения в течение не менее 0,5 ч до получения гомогенной шихты. Далее аналогично Примеру 3. Термообработку гранул проводят при температуре от 750°C до 1150°C в течение 3 часов. Результаты представлены в Таблице 5.

20 Таблица 5 - получение носителей с повышенными пористостью и термостойкостью, наполнитель – безводный пористый оксид алюминия

№ образца	Состав шихты					Т обработки носителя, °С	Свойства носителей									
	Связующее		Наполнитель				$S_{уд}$, м ² /г	$\Sigma V_{пор}$, см ³ /г	Мех. прочн., кг/см ²	Плотн. кажущ., г/см ³	Распределение пор по размерам в объеме, % мас.					
	ГОА	% мас.	Вид	Размер зерна, мкм	% мас.						< 50 Å	50-100 Å	100-200 Å	200-300 Å	300-600 Å	>600 Å
Обр. сравнения 1	Пб	100	—	—	—	550	270	0,54	50	1,086	25	66	6	3	0	0
						700		0,54	37	1,120						
						900		0,50	38	1,141						
1	Пб	70	$\gamma-Al_2O_3$	5-160	30	550		0,71	34	0,960						
						700	195	0,69	35	0,959	15	50	13	17	5	0
						900		0,66	34	0,962						
2	Пб	70	$\gamma-Al_2O_3$	160-200	30	1150		0,41	70	1,321						
						550		0,76	26	0,920						
						700		0,74	26	0,928						
3	Пб	70	$\gamma-Al_2O_3$	160-200	30	900	150-170	0,76	29	0,952	0	10	51	12	3	24
						1150		0,41	50	1,341						
						550		0,84	26	0,806						
4		70	$\gamma-Al_2O_3$	160-200	30	700		0,80	25	0,811	2	42	30	16	8	2
						900		0,78	32	0,870						
						550	187	0,50	39	1,298	20	70	10	0	0	0
Обр. сравнения 2	Ба+Бе	100	—	—	—	700		0,48	50	1,300						
						900	120	0,37	30	1,319	0	3	8	10	4	75
						550	179	0,58	33	1,091	13	56	25	6	0	0
5	Ба+Бе	70	$\gamma-Al_2O_3$	5-50	30	700		0,58	35	1,116						
						550		0,58	35	1,116						

Пластификация шихты производилась водными растворами азотной кислоты с кислотным эквивалентом 0,04-0,05 г HNO_3 /

Из Примера 1 видно, что азотной кислоты в качестве пептизатора при увеличении концентрации повышает прочностные свойства носителей, одновременно снижая суммарный объем пор. Для фосфорной кислоты оптимальное содержание составляет 0,05 г кислоты на г Al₂O₃. При использовании борной кислоты не достигается технический результат ввиду того, что образцы обладают низкими прочностными свойствами.

Предпочтительным является использование нитратно-аммиачного гидроксида алюминия псевдобемитной фазы с ППП $\geq 22-23$ % мас. $\left(\frac{\text{моль } H_2O}{\text{моль } Al_2O_3} \geq 1,4\right)$ без учета

физически связанной воды), обладающей наивысшей связующей способностью и наивысшими структурно-прочностными свойствами в составе Al₂O₃-носителей. При использовании сырья байеритно-бемитного и бемитного составов по показателям прочности и суммарного объема пор не достигается технических результатов.

Из Примера 2 видно, что добавки на основе кремния повышают концентрацию кислотных центров поверхности носителя, в сравнении с образцами без добавок (1-3). Аналогичные результаты наблюдаются при использовании в качестве добавки цеолит (образцы 9, 11 и 12). Добавка оксида циркония повышает механическую прочность, при этом снижая суммарный объем пор до 0,47 (образец 10).

Из Примера 3 видно, что порообразующие добавки, в сравнении с образцом 1, повышают суммарный объем пор и удельную поверхность. В образце 4 меняется распределение пор в сторону их увеличения при использовании добавки метилцеллюлозы.

Из Примера 4 видно, что при увеличении температуры термообработки для образцов из псевдобемита наблюдается увеличение суммарного объема пор и снижение кажущейся плотности. Распределение пор по размерам, в сравнении с образцом 1, смещается в область крупных пор. Оптимальный размер зерна для добавки составляет от 5 до 160 мкм.

Из Примера 5 видно, что добавка в виде γ -Al₂O₃ смещает распределение пор в область мезопор (образцы 1 и 5). При повышении конечной температуры термообработки и размера зерна добавки снижается кажущаяся плотность носителя и удельная поверхность. Оптимальный размер зерна добавки составляет 5-160 мкм.

Согласно данным Таблиц 1-5, предлагаемый способ получения носителей для катализаторов процессов нефтепереработки с использованием различных пептизаторов и добавок в исходную шихту позволяет получать носители для катализаторов с различными рецептурами:

- по химическому составу (содержание С, Р, В, Si, Zr);
- по наличию кислотных центров (развитые Льюисовские и Бренстедовские центры);
- по текстурным свойствам (развитая пористая структура, высокие значения удельной поверхности, суммарного объема пор и механической прочности, низкая кажущаяся плотность).

(57) Формула изобретения

1. Способ получения носителей на основе оксида алюминия для катализаторов процессов нефтепереработки, включающий пластификацию шихты при смешении с жидкофазным пептизатором с получением твердообразной пластичной пасты, экструзию

пасты в гранулы, сушку гранул, термообработку гранул, отличающийся тем, что предварительно проводят диспергирование исходных порошковых сырьевых компонентов шихты, которая включает гидроксиды алюминия псевдобемитного, или байеритно-бемитного, или бемитного фазовых составов, после чего проводят их сухое смешение с добавкой, которая влияет на структуру носителя, представляющей собой алюмосиликат, оксид кремния, оксид циркония, карбамид, метилцеллюлозу, карбонат аммония или гидрокарбонат аммония, с размером зерна от 5 до 50 мкм, или добавкой, которая влияет на структуру носителя, представляющей собой графит или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с размером зерна от 5 до 315 мкм в количестве от 5 до 65 % мас., затем добавляют жидкофазный пептизатор, проводят экструзию полученной пасты через фильеру сложного профиля с диаметром от 1,0 до 5,0 мм, затем проводят сушку гранул в течение не менее 24 часов при температуре от 15 до 30°C, а последующую термообработку гранул проводят при температуре от 550 до 1150°C в течение от 3 до 5 часов с получением носителя в виде гранул.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве жидкофазного пептизатора используют воду или водные растворы азотной, или серной, или фосфорной, или борной, или лимонной кислот заданных концентраций для процесса пластификации шихты с кислотными эквивалентами от 0,01 до 0,300 г кислоты / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве добавки используют оксиды кремния, или оксид циркония, или алюмосиликат, или карбамид, метилцеллюлозу, или карбонат, или гидрокарбонат аммония, или графит, или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

25

30

35

40

45