

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2826985

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО МАКРОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Спецов Евгений Александрович (RU), Артюшевский Дмитрий Игоревич (RU)*

Заявка № 2024104154

Приоритет изобретения 19 февраля 2024 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 19 сентября 2024 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 19 февраля 2044 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов





(51) МПК

C01F 7/025 (2022.01)

C01F 7/441 (2022.01)

C01F 7/34 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01F 7/025 (2024.01); C01F 7/441 (2024.01); C01F 7/34 (2024.01); B01J 21/04 (2024.01); C01P 2006/12 (2024.01); C01P 2006/14 (2024.01); C01P 2006/16 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2024104154, 19.02.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.02.2024

Дата регистрации:

19.09.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.02.2024

(45) Опубликовано: 19.09.2024 Бюл. № 26

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II",
Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Спецов Евгений Александрович (RU),
Артюшевский Дмитрий Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II"
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2716435 С2, 11.03.2020. RU
2754740 С2, 06.09.2021. RU 2683778 С2,
02.04.2019. RU 2608775 С2, 24.01.2017. CN
108686712 А, 23.10.2018. JP 2019048741 А,
28.03.2019.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО МАКРОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при получении алюмооксидных катализаторов. Способ синтеза макропористого оксида алюминия включает приведение в контакт водных растворов нитрата алюминия и аммиака, которые сливают в первоначальный объем обессоленной воды или пульпы от предыдущего осаждения при 68-72°C. Мольное соотношение аммиака и алюминия при сливании потоков растворов составляет 3,0-3,2. В реактор дополнительно приливают раствор аммиака с концентрацией не менее 14 моль/дм³, при этом происходит повышение концентрации аммиака от 0,25 до 0,70 моль/дм³. Стабилизацию осадка проводят в течение не менее 5 ч. Далее проводят фильтрацию с получением маточного раствора и осадка, который смешивают с обессоленной водой того же объема, что и фильтрат, и добавляют раствор аммиака с концентрацией не менее 14 моль/дм³, после этого фильтруют и операцию отмывки и

фильтрации повторяют еще раз. Получают фильтрат и влажный осадок, который сушат при температуре не менее 100°C до остаточной влажности не более 15% мас. Осадок измельчают, полученный порошок смешивают с обессоленной водой. Затем в экструдере формируют цилиндрические гранулы через фильеру с размером отверстий от 1,5 до 6 мм, после этого сушат при температуре от 100 до 120°C в течение не менее 6 ч. Температуру повышают от 190 до 210°C в течение 1 ч и выдерживают в течение 1 ч. Сухие гранулы помещают в муфельную печь и прокаливают в две стадии при подъеме температуры от 290 до 310°C в течение 1 ч и выдержке не менее 1 ч, затем с подъемом температуры от 500 до 1000°C при скорости не более 5°C/мин и выдержке не менее 3 ч. Изобретение позволяет повысить объемную долю макропор гранулированного оксида алюминия. 2 табл., 16 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01F 7/025 (2022.01)
C01F 7/441 (2022.01)
C01F 7/34 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01F 7/025 (2024.01); *C01F 7/441* (2024.01); *C01F 7/34* (2024.01); *B01J 21/04* (2024.01); *C01P 2006/12* (2024.01); *C01P 2006/14* (2024.01); *C01P 2006/16* (2024.01)

(21)(22) Application: **2024104154, 19.02.2024**(24) Effective date for property rights:
19.02.2024Registration date:
19.09.2024

Priority:

(22) Date of filing: **19.02.2024**(45) Date of publication: **19.09.2024** Bull. № 26

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Spetsov Evgenii Aleksandrovich (RU),
Artiushevskii Dmitrii Igorevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyj
universitet imperatritsy Ekateriny II» (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING GRANULAR MACROPOROUS ALUMINIUM OXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in producing aluminium oxide catalysts. Method for synthesis of macroporous aluminium oxide involves bringing into contact aqueous solutions of aluminium nitrate and ammonia, which are drained into the initial volume of desalinated water or pulp from the previous precipitation at 68-72 °C. Molar ratio of ammonia and aluminium when merging streams of solutions is 3.0-3.2. Ammonia solution with concentration of not less than 14 mol/dm³ is additionally poured into the reactor, wherein the ammonia concentration increases from 0.25 to 0.70 mol/dm³. Precipitate is stabilized for at least 5 hours. Further, filtration is carried out to obtain a mother solution and a precipitate, which is mixed with desalinated water of the same volume as the filtrate, and ammonia solution with concentration of not less than 14 mol/dm³ is added, after which it is filtered and

the washing and filtration operation is repeated once more. Filtrate and a wet precipitate are obtained, which is dried at a temperature of not less than 100 °C to residual moisture content of not more than 15 wt.%. Precipitate is crushed; the obtained powder is mixed with demineralised water. Then, cylindrical granules are formed in the extruder through a spinneret with a hole size of 1.5 to 6 mm, after which they are dried at temperature of 100 to 120 °C for at least 6 hours. Temperature is increased from 190 to 210 °C for 1 hour and held for 1 hour. Dry granules are placed in a muffle furnace and calcined in two stages with temperature rise from 290 to 310 °C for 1 h and holding for at least 1 h, then with temperature rise from 500 to 1000 °C at speed of not more than 5 °C/min and holding for at least 3 hours.

EFFECT: invention increases volume fraction of macropores of granulated aluminium oxide.

1 cl, 2 tbl, 16 ex

Изобретение относится к производству алюмооксидных катализаторов, в частности к способу получения гидроксида алюминия методом осаждения из растворов, который предназначен для получения из него гранулированного пористого алюмооксидного носителя с развитым объемом макропор, высокой площадью удельной поверхности и для получения катализаторов.

Известен способ регулирования объема пор оксида алюминия (Huang Y., White A., Walpole A., Trimm D.L. Control of porosity and surface area in alumina. I. Effect of preparation conditions. // Applied Catalysis, 1989. V.56, P.177) за счет изменения рН осаждения его предшественника - гидроксида алюминия при смешении растворов нитрата алюминия и аммиака. рН суспензии выдерживали постоянным при одновременном сливании растворов и перемешивании. Для получения оксида алюминия с высоким содержанием макропор, при температуре от 495 до 505 °С был прокален гидроксид алюминия, предварительно осажденный при рН от 10,0 до 10,8, комнатной температуре и выдержанный в течении 24 часов.

Недостатком указанного способа является образование гидроксида алюминия байеритной фазы при указанных условиях осаждения, обладающего низкой формуемостью при получении гранулированного оксида алюминия.

Известен способ получения псевдобемита (авторское свидетельство СССР № 1381068 опубл. 15.03.1988 г.), заключающийся в добавлении в раствор соли алюминия раствора аммиака до определенного рН, подъеме температуры суспензии и стабилизации осадка, что призвано сократить длительность процесса.

Недостатком способа является необходимость соблюдения высокой точности при подъеме температуры суспензии, что способно повлиять на свойства продукта.

Известен способ получения широкопористого гамма-оксида алюминия (патент RU № 2482061 опубл. 20.05.2013 г.) путем осаждения гидроксида алюминия из раствора нитрата алюминия водным раствором аммиака при рН 6,9-7,1, температуре 68-72 °С, времени выдержки суспензии в течение 3-5 ч, ее промывки, сушки, грануляции и термообработки.

Недостатком указанного способа является получение оксидов алюминия, характеризующихся монодисперсной пористой структурой с распределением основного размера пор в области 5-6 нм и максимальным размером пор не более 100 нм, т.е. очень низкой долей макропор.

Известен способ получения переосажденного гидроксида алюминия и способ получения гамма-оксида алюминия на его основе (патент RU № 2713903, опубл. 11.02.2020 г.) путем однопоточного осаждения из раствора алюмината натрия азотной кислотой с последующей стабилизацией осадка при рН, имеющем более высокое значение, чем рН при осаждении.

Недостатком способа является использование алюмината натрия, что требует большого количества промывной воды для удаления примеси натрия из продукта гидроксида алюминия.

Известен способ синтеза оксида алюминия (патент RU № 2754740, опубл. 06.09.2021 г.), принятый за прототип, который включает приведение в контакт водных растворов нитрата алюминия и аммиака при комнатной температуре, нагрева суспензии при температуре от 50 до 200 °С в автоклаве в течение периода не менее 5 ч, фильтрации, сушки при температуре от 50 до 140 °С не менее 1 ч и обжига при температуре не менее 500 °С. После приведения в контакт кислого раствора нитрата алюминия и водного раствора аммиака увеличивают значение рН до выбранного из интервала от 8,0 до 9,5 подачей водного раствора аммиака.

Недостатком данного способа является необходимость проведения стадии длительного автоклавирования пульпы, содержащей взрывоопасную аммиачную селитру, что требует применения специального оборудования.

5 Техническим результатом является повышение объемной доли макропор гранулированного оксида алюминия.

Технический результат достигается тем, что в качестве сырья используют нитрат алюминия в состоянии водного раствора, при этом мольная концентрация ионов алюминия в растворе составляет от 2 до 2,5 моль/дм³, в качестве осаждающего реагента используют водный раствор аммиака, мольная концентрация аммиака в водном растворе 10 составляет от 6 до 10 моль/дм³, проводят одновременное сливание указанных растворов в первоначальный объем обессоленной воды или пульпы от предыдущего осаждения при температуре от 68 до 72°C, во время процесса осаждения в реактор подают раствор нитрата алюминия, температура которого не менее 95°C и раствора аммиака, при этом 15 мольное соотношение аммиака и алюминия при сливании потоков растворов составляет от 3,0 до 3,2,

перемешивание ведут при скорости не более 300 об/мин, после заполнения емкости реактора пульпой и прекращения подачи реагентов в реактор дополнительно приливают аммиак концентрацией не менее 14 моль/дм³, при этом происходит повышение 20 концентрации аммиака от 0,25 до 0,70 моль/дм³, стабилизация осадка происходит в течении не менее 5 часов, далее проводят фильтрацию с получением маточного раствора, который отправляют на дальнейшую переработку и осадка, который смешивают с обессоленной водой того же объема, что и фильтрат, и добавляют раствор аммиака с 25 концентрацией не менее 14 моль/дм³, после этого фильтруют и операцию отмывки и фильтрации повторяют еще раз, затем получают фильтрат, который отправляют на дальнейшую переработку, и влажный осадок, который сушат при температуре не менее 100°C до остаточной влажности не более 15% масс, далее проводят измельчение, полученный порошок смешивают с обессоленной водой, а затем в экструдере формируют 30 цилиндрические гранулы через фильеру с размером отверстий от 1,5 до 6 мм, после этого сушат при температуре от 100 до 120°C в течение не менее 6 ч, затем температуру повышают от 190 до 210°C в течение 1 часа и выдерживают в течение 1 часа, после этого сухие гранулы помещают в муфельную печь и прокаливают в две стадии при подъеме температуры от 290 до 310°C в течение 1 часа и выдержке не менее 1 часа, 35 затем с подъемом температуры от 500 до 1000°C при скорости не более 5°C/мин и выдержке не менее 3 часов.

Способ осуществляется следующим образом. В качестве вещества-предшественника оксида алюминия, входящего в состав осадка гидроксида алюминия, используют нитрат алюминия в состоянии кислого раствора. Мольная концентрация ионов алюминия в 40 растворе составляет от 2 до 2,5 моль/дм³, что соответствует близкой к максимальной концентрации нитрата алюминия в водном растворе для достижения максимальной производительности технологического процесса, но исключая возможность кристаллизации вещества из раствора. В качестве осаждающего реагента используют основной раствор аммиака. Мольная концентрация аммиака в его водном растворе 45 составляет от 6 до 10 моль/дм³ и зависит от выбранной концентрации нитрата алюминия, но соответствует заданному мольному соотношению аммиака и алюминия. Одновременное сливание указанных растворов ведут в первоначальный объем обессоленной воды или пульпы от предыдущего осаждения при перемешивании и

температуре от 68 до 72 °С. Во время процесса осаждения поддержание температуры пульпы осуществляют за счет подогрева и подачи в реактор жидкого раствора нитрата алюминия с температурой не менее 95°С и раствора аммиака комнатной температуры. Мольное соотношение аммиака и алюминия при сливании потоков растворов составляет от 3,0 до 3,2. Перемешивание суспензии при сливании потоков растворов аммиака и нитрата алюминия ведут при частоте вращения вала мешалки не более 300 об/мин, обеспечивающей турбулентный режим перемешивания. После заполнения емкости реактора пульпой и прекращения подачи реагентов в реактор дополнительно приливают аммиак концентрацией не менее 14 моль/дм³, за счет чего происходит повышение концентрации аммиака в пульпе от 0,25 до 0,70 моль/дм³. Превышение концентрации аммиака во время стабилизации более 0,70 моль/дм³ нежелательно, поскольку кристаллическая фаза конечного продукта может быть неоднородной, что приводит к снижению скорости фильтрации или формования. Продолжительность стабилизации осадка в пульпе после повышения концентрации аммиака составляет 5 ч. Далее пульпу пропускают через фильтр. После фильтрации фильтрат маточного раствора отправляют на дальнейшую переработку, а осадок смешивают с обессоленной водой того же объема, что и фильтрат, и предпочтительно доводят рН репульпата до того же значения, что и у фильтрата, за счет добавления раствора аммиака с концентрацией не менее 14 моль/дм³. Если подщелачивание репульпатов аммиаком не проводить, то получаемый конечный продукт может содержать увеличенную долю примеси аммиачной селитры, которая повышает эмиссию нитрозных газов при последующей термообработке. Репульпат повторно фильтруют с получением жидкой фазы, которую отправляют на дальнейшую переработку, и влажного осадка, который репульпируют снова при описанных выше условиях. Снова проводят фильтрацию репульпата, в результате чего получают фильтрат, который используют для первичной отмывки другого осадка или отправляют на дальнейшую переработку, и влажный осадок, который отправляют на сушку. Влажный осадок, который содержит гидроксид алюминия, сушат при температуре не менее 100 °С до остаточной влажности не более 15% масс. Продукт измельчают до размера 95% частиц не более 40 мкм. Полученный порошок помещают в месильный аппарат с Z-образными лопастями, например, типа «Вернер», прибавляют обессоленную воду для получения пастообразной массы. Формование пасты гидроксида алюминия в гранулы круглого сечения ведут на экструдере с использованием фильер с размером отверстий от 1,5 до 6 мм и поперечных радиальных лезвий. Сушку сформованных гранул гидроксида алюминия проводят в сушильном шкафу в две стадии, вначале температура составляет от 100 до 120 °С в течение не менее 6 ч, затем температуру повышают до интервала от 190 до 210 °С в течение 1 ч и выдерживают в течение 1 ч. После этого сухие гранулы помещают в муфельную печь для обжига и прокаливают в две стадии при подъеме температуры до интервала от 290 до 310 °С в течение 1 ч и выдержке не менее 1 ч, затем с подъемом температуры до значения из интервала от 500 до 1000°С при скорости не более 5 °С/мин и выдержке не менее 3 ч. Снижение конечной температуры термообработки ниже 500 °С нежелательно, поскольку это приводит к снижению глубины превращения гидроксида алюминия в его оксид. В результате получают гранулированный оксид алюминия с увеличенным объемом макропор и высокой удельной поверхностью.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. В реактор емкостью 1 дм³ с греющей рубашкой помещают 100 см³ обессоленной воды, в которую также погружают датчик температуры, включают

обогрев реактора и пропеллерную мешалку при частоте вращения вала 300 об/мин. После достижения и поддержания температуры воды в реакторе при 68 °С в ее объем подают одновременно раствор нитрата алюминия, содержащий 2,25 моль/дм³ ионов алюминия, со скоростью 250 см³/ч и раствор аммиака с концентрацией 7 моль/дм³ со скоростью 250 см³/ч, что соответствует мольному соотношению аммиака и алюминия, равному 3,11. После полного заполнения реактора пульпой, подачу реагентов прекращают, а пульпу перекачивают в другой реактор, идентичный первому, оставляя в первом реакторе 100 см³ пульпы. Перекаченную пульпу анализируют на содержание свободного аммиака, которое составляет 0,07 моль/дм³. К перекаченной пульпе при автогенной температуре и непрерывном перемешивании добавляют 26,6 см³ раствора аммиака с концентрацией 14 моль/дм³ до общего содержания в ней свободного аммиака на уровне 0,47 моль/дм³. Затем вращение мешалки останавливают, а пульпу стабилизируют 5 ч при автогенной температуре под закрытой крышкой реактора. После стабилизации маточный раствор отфильтровывают от осадка, измеряют его рН, а осадок репульпируют в аналогичном маточному раствору объеме обессоленной воды с добавлением раствора аммиака с концентрацией 14 моль/дм³ до значения рН репульпата, близкому к рН маточного раствора. Отмывку осадка в репульпате проводят в течение 30 мин при частоте вращения вала мешалки 100 об/мин. Промывную воду отфильтровывают от осадка и операцию отмывки и фильтрации повторяют аналогичным образом еще раз. Отжатый осадок гидроксида алюминия после второй фильтрации размещают на противне и сушат при температуре 100 °С в течение 12 ч. Сухой кусковой гидроксид алюминия подвергают размолу в шаровой мельнице в течение 30 мин при массовом соотношении помольных тел к гидроксиду алюминия 4:1. Полученный порошок гидроксида алюминия пептизируют обессоленной водой в смесителе до получения плотной и пластичной пасты. Пасту закладывают в барабан плунжерного экструдера и формируют через фильеру с отверстием круглого сечения диаметром 1,5 мм в жгуты с их одновременным разрезанием радиальными лезвиями на гранулы длиной от 2 до 10 мм. Гранулы располагают на поддонах и подвергают провяливанию на воздухе в течение 24 ч, сушке при температуре 100 °С в течении 6 ч, затем при 200 °С в течении 1 ч. Сухие гранулы подвергают термообработке при температуре 300 °С в течении 1 ч, затем при 500 °С в течении 3 ч. Скорость промежуточных подъемов температуры составляет 4 °С/мин.

Основные характеристики получаемого оксида алюминия относятся к текстурным показателям порометрического объема пор ($V_{п}$) и удельной поверхности ($S_{уд}$) методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Quantachrome NOVA 1000e с предварительной сушкой образцов при 200 °С в вакууме. Порометрический объем пор при этом равен объему микро- и мезопор размером до 50 нм, занимаемому азотом; суммарным объемом пор (V_{Σ}), определяемым пикнометрически, является величина влагоемкости сухих гранул оксида алюминия. В данном изобретении объемом макропор оксида алюминия считается разница между V_{Σ} и $V_{п}$. Объемной долей макропор (X) оксида алюминия является отношение объема макропор к суммарному объему пор, выраженное в процентах:

$$X = 100\%(V_{\Sigma} - V_{п})/V_{\Sigma}$$

Варианты исполнения настоящего изобретения представлены в примерах. Отличия

в свойствах гидроксидов и оксидов алюминия, полученных в разных примерах, представлены в таблицах 1-2.

5 Пример 2. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что осаждение начинают проводить не в первоначальный объем воды, а в пульпу объемом 100 см^3 , оставшеюся в реакторе от осаждения по примеру 1 и при температуре осаждения 69°C . Кроме того, первичную отмывку осадка после его отделения от маточного раствора проводят репульпацией в промывных водах от второй промывки осадка по примеру 1 с доведением значения рН репульпата раствором аммиака с концентрацией 14 моль/дм^3 до уровня близкого к рН маточного раствора по настоящему примеру.

10 Пример 3. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что температура осаждения равна 73°C , добавление аммиачного раствора в пульпу после осаждения не проводят и остаточная концентрация аммиака составляет $0,15 \text{ моль/дм}^3$.

15 Пример 4. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что температура осаждения равна 67°C , перещелачивание пульпы после осаждения проводят до концентрации аммиака в ней на уровне $0,80 \text{ моль/дм}^3$, обе отмывки осадка гидроксида алюминия после стабилизации проводят обессоленной водой без добавления аммиака.

20 Пример 5. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что температура осаждения равна 72°C , перещелачивание пульпы после осаждения проводят до концентрации аммиака в ней на уровне $0,25 \text{ моль/дм}^3$.

Пример 6. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что температура осаждения равна 68°C , перещелачивание пульпы после осаждения проводят до концентрации аммиака в ней на уровне $0,35 \text{ моль/дм}^3$.

25 Пример 7. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что температура осаждения равна 70°C , перещелачивание пульпы после осаждения проводят до концентрации аммиака в ней на уровне $0,60 \text{ моль/дм}^3$.

30 Пример 8. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что температура осаждения равна 71°C , перещелачивание пульпы после осаждения проводят до концентрации аммиака в ней на уровне $0,70 \text{ моль/дм}^3$.

Пример 9. Аналогичен примеру 5 с тем отличием, что конечная температура термообработки гранулированного оксида алюминия составляет 600°C .

35 Пример 10. Аналогичен примеру 5 с тем отличием, что конечная температура термообработки гранулированного оксида алюминия составляет 700°C .

Пример 11. Аналогичен примеру 5 с тем отличием, что конечная температура термообработки гранулированного оксида алюминия составляет 800°C .

Пример 12. Аналогичен примеру 5 с тем отличием, что конечная температура термообработки гранулированного оксида алюминия составляет 900°C .

40 Пример 13. Аналогичен примеру 5 с тем отличием, что конечная температура термообработки гранулированного оксида алюминия составляет 1000°C .

Пример 14. Аналогичен примеру 5 с тем отличием, что конечная температура термообработки гранулированного оксида алюминия составляет 1100°C .

45 Пример 15. Аналогичен примеру 5 с тем отличием, что конечная температура термообработки гранулированного оксида алюминия составляет 1200°C .

Пример 16 (образец сравнения). Порошок промышленного гидроксида алюминия, произведенный также осаждением аммиачным раствором из раствора нитрата алюминия, использован для приготовления гранулированного оксида алюминия по способу, описанному в примере 1.

№ осажденного гидроксида алюминия	Температура осаждения, °С	Концентрация NH ₃ при стабилизации пульпы, моль/дм ³	рН маточного раствора	рН при промывке		Влажность, порошка, %	Содержание компонентов в сухом порошке, % масс.		
				первой	второй		Al ₂ O ₃	NH ₄ NO ₃	H ₂ O
I	68	0,47	8,81	8,83	8,82	10,36	76,7	0,3	23,0
II	69	0,47	8,60	8,60	8,63	9,67	78,8	0,6	20,6
III	73	0,15	7,45	7,47	7,44	10,93	78,9	0,9	20,2
IV	67	0,80	8,72	7,90	7,25	14,54	70,1	4,2	25,7
V	72	0,25	8,19	8,20	8,23	13,20	75,0	0,3	24,7
VI	68	0,35	8,44	8,41	8,38	9,87	77,2	0,4	22,4
VII	70	0,60	9,01	9,05	9,00	10,15	74,9	0,3	24,8
VIII	71	0,70	9,15	9,10	9,11	12,35	76,9	0,2	22,9
Образец сравнения	-	-	-	-	-	10,65	70,8	4,3	24,9

Таблица 1 - Получение гидроксидов алюминия

Таблица 2 - Характеристика гранулированных оксидов алюминия

№ примера	№ использованного гидроксида алюминия	T т/о, °С	V _Σ , см ³ /г	V _п , см ³ /г	S _{уд} , м ² /г	X, %
1	I	500	1,16	0,780	242	33
2	II	500	1,04	0,700	273	33
3	III	500	0,806	0,792	267	2
4	IV	500	0,856	0,570	255	33
5	V	500	0,90	0,703	237	22
6	VI	500	0,97	0,710	250	27
7	VII	500	1,00	0,765	243	24
8	VIII	500	1,18	0,779	260	34
9	V	600	0,885	0,657	255	26
10		700	0,870	0,623	214	28
11		800	0,901	0,652	207	28
12		900	0,868	0,565	150	35
13		1000	0,837	0,377	128	55
14		1100	0,513	0,122	35	76
15		1200	0,300	0,020	24	93
16		Образец сравнения	500	0,671	0,625	262

Преимущество способа получения гидроксида алюминия и гранулированного макропористого оксида алюминия из него по сравнению с оксидом алюминия из промышленного гидроксида алюминия состоит в повышении объемной доли макропор в продукте оксиде алюминия при сохранении высокой удельной площади поверхности.

Повышение содержания свободного аммиака в пульпе после проведения операции осаждения от 0,25 до 0,70 моль/дм³ приводит к получению конечного продукта оксида алюминия с объемной долей макропор от 22 до 55% по сравнению с образцом, полученным из промышленного гидроксида алюминия - 7%, и с образцом, полученным из гидроксида алюминия без проведения его перещелачивания после осаждения - 2%. Удельная площадь поверхности оксидов алюминия, полученных при конечной температуре прокаливания от 500 до 1000 °С по примерам с 1 по 13, составляет от 128 до 273 м²/г.

(57) Формула изобретения

Способ синтеза макропористого оксида алюминия, включающий стадии приведения в контакт кислого раствора, представляющего собой раствор нитрата алюминия, и основного раствора, представляющего собой водный раствор аммиака, фильтрации, сушки и обжига, отличающийся тем, что в качестве сырья используют нитрат алюминия

в состоянии водного раствора, при этом мольная концентрация ионов алюминия в растворе составляет от 2 до 2,5 моль/дм³, в качестве осаждающего реагента используют водный раствор аммиака, мольная концентрация аммиака в водном растворе составляет от 6 до 10 моль/дм³, проводят одновременное сливание указанных растворов в первоначальный объем обессоленной воды или пульпы от предыдущего осаждения при температуре от 68 до 72°C, во время процесса осаждения в реактор подают раствор нитрата алюминия, температура которого не менее 95°C и раствора аммиака, при этом мольное соотношение аммиака и алюминия при сливании потоков растворов составляет от 3,0 до 3,2, перемешивание ведут при скорости не более 300 об/мин, после заполнения емкости реактора пульпой и прекращения подачи реагентов в реактор дополнительно приливают аммиак с концентрацией не менее 14 моль/дм³, при этом происходит повышение концентрации аммиака от 0,25 до 0,70 моль/дм³, стабилизация осадка происходит в течение не менее 5 ч, далее проводят фильтрацию с получением маточного раствора, который отправляют на дальнейшую переработку, и осадка, который смешивают с обессоленной водой того же объема, что и фильтрат, и добавляют раствор аммиака с концентрацией не менее 14 моль/дм³, после этого фильтруют и операцию отмывки и фильтрации повторяют еще раз, затем получают фильтрат, который отправляют на дальнейшую переработку, и влажный осадок, который сушат при температуре не менее 100°C до остаточной влажности не более 15% мас, далее проводят измельчение, полученный порошок смешивают с обессоленной водой, а затем в экструдере формируют цилиндрические гранулы через фильеру с размером отверстий от 1,5 до 6 мм, после этого сушат при температуре от 100 до 120°C в течение не менее 6 ч, затем температуру повышают от 190 до 210°C в течение 1 ч и выдерживают в течение 1 ч, после этого сухие гранулы помещают в муфельную печь и прокачивают в две стадии при подъеме температуры от 290 до 310°C в течение 1 ч и выдержке не менее 1 ч, затем с подъемом температуры от 500 до 1000°C при скорости не более 5°C/мин и выдержке не менее 3 ч.

30

35

40

45