



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0053683  
(43) 공개일자 2017년05월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01F 7/56 (2006.01) B03B 5/56 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C01F 7/56 (2013.01)  
B03B 5/56 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7009390
- (22) 출원일자(국제) 2015년09월11일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년04월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/049839
- (87) 국제공개번호 WO 2016/040902  
국제공개일자 2016년03월17일
- (30) 우선권주장  
62/049,457 2014년09월12일 미국(US)

- (71) 출원인  
유셀코, 엘엘씨  
미국 21226 메릴랜드주 볼티모어 캐너리 애비뉴 2601
- (72) 발명자  
원더, 브루스  
미국, 메릴랜드주 21009, 애빙던, 패러렐 패스 2729
- (74) 대리인  
특허법인다래

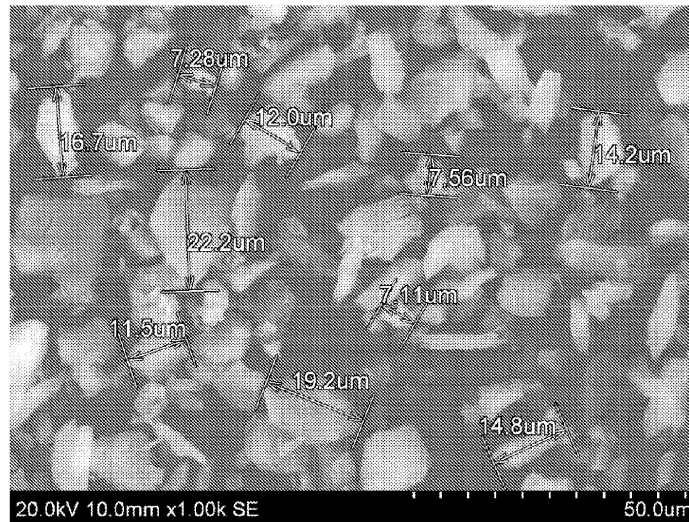
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **염화알루미늄 유도체의 제조방법**

**(57) 요약**

알루미늄 염화수화물 생성물은 파쇄된 결정 형태이고, 0% 내지 약 85.6% 범위의 염기도 및 레이저 회절로 측정시 양 끝점과 그 사이의 모든 수치를 포함하여 약 295 내지 약 705m<sup>2</sup>/kg의 표면적 대 중량비를 갖는 알루미늄 염화수화물(aluminum chlorohydrate)의 입자를 포함한다. 이러한 생성물의 제조방법도 개시한다.

**대표도** - 도6



(52) CPC특허분류

*C01P 2004/61* (2013.01)

*C01P 2006/10* (2013.01)

*C01P 2006/12* (2013.01)

*C01P 2006/90* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

파쇄된 결정 형태이고, 50% 내지 약 85.6% 범위의 염기도 및 레이저 회절로 측정시 295 내지 705 $\mu\text{m}^2$ /kg의 표면적 대 중량비를 갖는 알루미늄 염화수화물(aluminum chlorohydrate)의 입자를 포함하는 알루미늄 염화수화물 생성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 평균(mean) 입자 크기는 약 10 내지 약 15마이크론의 범위인 알루미늄 염화수화물 생성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 염기도는 약 83%이고 표면적 대 중량비는 약 575 내지 약 700 $\mu\text{m}^2$ /kg의 범위인 알루미늄 염화수화물 생성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 염기도는 약 85%인 알루미늄 염화수화물 생성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 염기도는 약 72%인 알루미늄 염화수화물 생성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 염기도는 약 50%인 알루미늄 염화수화물 생성물.

**청구항 7**

고온 기체 스트림을 원형 밀(mill)에 가하여 일정 온도에서 밀 내부에 순환(circulating) 기체 스트림을 확립 및 유지하는 것;

염화알루미늄 6수화물 결정을 원형 밀에 공급하여, 알루미늄 염화수화물 입자를 형성하고 얻어진 입자를 입자 밀도에 기초하여 분리하되, 상기 입자는 상기 일정 온도의 함수인 염기도를 갖는 것; 및

입자가 원형 밀을 나올 때 건조된 알루미늄 염화수화물 입자를 수집하는 것을 포함하는, 원하는 염기도의 염화알루미늄 수화물(aluminum chloride hydrate) 입자를 제조하는 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 상기 일정 온도는 200°F 및 400°F 사이인 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 밀로부터 수집되는 건조된 입자는 0 내지 85.6%의 염기도 범위를 갖는 방법.

**청구항 10**

제7항에 있어서, 상기 일정 온도는 220 및 240°F 사이인 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 수집되는 건조된 입자는  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 을 포함하고 0 내지 5%의 염기도를 갖는 방법.

**청구항 12**

제7항에 있어서, 상기 일정 온도는 260 및 280°F 사이인 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 수집되는 건조된 입자는  $Al_2(OH)Cl_5$ 을 포함하고 14 내지 18%의 염기도를 갖는 방법.

**청구항 14**

제7항에 있어서, 상기 일정 온도는 300 및 310°F 사이인 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 수집되는 건조된 입자는  $Al_2(OH)_2Cl_4$ 을 포함하고 31 내지 35%의 염기도를 갖는 방법.

**청구항 16**

제7항에 있어서, 상기 일정 온도는 340 및 350°F 사이인 방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 수집되는 건조된 입자는  $Al_2(OH)_3Cl_3$ 을 포함하고 38 내지 52%의 염기도를 갖는 방법.

**청구항 18**

제7항에 있어서, 상기 일정 온도는 350 및 360°F 사이인 방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 수집되는 건조된 입자는  $Al_2(OH)_4Cl_2$ 을 포함하고 64 내지 68%의 염기도를 갖는 방법.

**청구항 20**

제7항에 있어서, 상기 일정 온도는 380 및 400°F 사이인 방법.

**청구항 21**

제18항에 있어서, 수집되는 건조된 입자는  $Al_2(OH)_5Cl$ 을 포함하고 81 내지 85%의 염기도를 갖는 방법.

**청구항 22**

제7항에 있어서, 기체 스트림은 주위(ambient) 공기 및 스팀(steam)을 포함하는 방법.

**청구항 23**

제7항에 있어서, 상기 건조된 입자는 40 내지 65lb/ft<sup>3</sup>의 벌크 밀도를 갖는 방법.

**청구항 24**

제7항에 있어서, 수집되는 건조된 입자는 kg당 약 300m<sup>2</sup> 초과 및 kg당 약 700m 미만의 표면적을 갖는 방법.

**청구항 25**

제7항에 있어서, 수집되는 건조된 입자는 kg당 500m<sup>2</sup> 초과 및 kg당 600m 미만의 표면적을 갖는 방법.

**청구항 26**

제7항의 방법으로 제조된 알루미늄 염화수화물 입자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] **관련출원**

[0002] 본 출원은 2014년 9월 12일 출원된 미국 가출원번호 62/049,457의 이익을 주장하며, 이 출원은 그 전체가 참조에 의해 본 출원에 편입된다.

[0003] 본 발명은 염화알루미늄 6수화물(HEX)를 처리하여 특정 염기도의 건조 염화알루미늄 생성물을 제조하는 개선된 공정의 이용을 통해 비원소성(non-elemental) 원료 공급원을 이용하여 0퍼센트 염기성인 HEX부터 85.6퍼센트 염기성인 알루미늄 염화수화물(aluminum chlorohydrate)(ACH)까지의 범위의 건조 염화알루미늄 생성물 족의 제조에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0004] 염화알루미늄 시장에는 유리 염산을 함유하는 용액에서부터 증가하는 수준의 염기도의 액체 및 건조 모두의 제품까지의 제품에 대한 수요가 있다. 염화알루미늄은  $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ 의 일반 화학식을 갖는다. 염기도는  $m/3n$ 의 비로 정의되고,  $m$ 은 5.2 이하이다.

[0005] 원소성(elemental) 알루미늄을 알루미늄의 공급원으로 이용하여 이들 생성물을 제조하는 것은 원자재 시장에서 이 금속의 제한된 이용가능성 및 가격형성의 변동성 때문에 바람직하지 않다. 알루미늄 광석(보크사이트), 제련된 알루미늄 광석(알루미늄 3수화물(ATH)) 또는 다양한 사전가용화된 형태와 같은 알루미늄의 공급원이 그 이용가능성 및 상대적으로 안정적인 가격형성 때문에 더 바람직하다.

[0006] 비금속성 공급원으로부터 알루미늄에서 출발하여 고 염기도 생성물의 제조는 염기도가 증가함에 따라 급속한 증가량의 에너지를 요구한다. 에너지뿐만 아니라, 염기도 비가 0.3보다 크면 최종 생성물의 안정성이 감소하기 시작한다. 이 지점(염기도 비 0.3)부터 0.83의 염기도 비까지 미국특허 제5,985,234호에 개시된 것과 유사한 기술을 이용할 수 있고, 통상 알루미늄 금속이 출발 재료이다.

[0007] 염기도 비를 증가하는 대안적 접근법은 알루미늄을 첨가하는 대신 분자로부터 염화이온을 제거하는 것이다. 이 접근법에서, 비원소성 알루미늄 공급원을 이용하여 염화알루미늄의 단순 용액을 제조한다. 염화알루미늄의 용액은 포화를 넘어서 농축되면 염화알루미늄 6수화물의 결정 형성을 형성하고, 이 결정은 열에 노출시 분해하여 염화수소 및 물을 방출한다고 알려져 있다. 이 접근법은 고순도 산화알루미늄을 제조하는 데 적용되어 왔고, 더 적은 정도로 염기성 염화알루미늄을 제조하는 데도 적용되어 왔지만, 배치식 운전(batching operations)에서만이었다. 배치식 운전의 요구를 줄이는 공정은 증가된 생산 효율성, 더 낮은 비용, 및 개선된 안전을 가져올 것이다.

[0008] 몇몇 간행물은 탈수 및 재료 건조를 위해 밀(mi11) 및 회전 운동을 이용하는 시스템을 기술한다. 예컨대 미국특허 제6,145,765호; 제5,167,372호; 제4,390,131호; 제3,462,086호; 제2,470,315호; 및 미국 공개번호 제2004/0040178호를 참조한다. 이들 시스템은 특정 염기도의 염화알루미늄 생성물의 제조에서 다루어져야 하는 발생한 염산의 처리와 같은 엄격한 요구사항과 연관된 이슈들을 다루지 않는다. 다른 접근법에서, 플래시 건조기 시스템은 건조기 상에 슬러리를 분무하고, 기체 및 액체 성분을 증발시키기 위해 고온을 가하는 것을 포함한다. 예컨대 미국특허 제5,573,582호를 참조한다.

[0009] 증발, 결정화 및 형성된 결정의 회수는 본 기술분야에 널리 알려져 있다. 예컨대 McCabe 및 Smith 1976, *Unit Operations of Chemical Engineering*, 특히 다음 절: *Evaporation*, 425-463에서 11-118페이지, *Crystallization*, 852에서 894페이지, 및 *Filtration*, 922에서 953페이지; 및 Perry의 *Chemical Engineering Handbook* (7<sup>th</sup> Ed. Perry and Green, 1999), 절: *Evaporation*, 11-107에서 11-118페이지, *Crystallization*, 18-35에서 18-55페이지, 및 *Filtration*, 18-74에서 18-125페이지를 참조한다.

**발명의 내용**

[0010] **구체예의 요약**

[0011] 본 명세서에서 개시되는 구체예는 과채된 결정 형태이고, 0% 내지 약 85.6% 범위의 염기도 및 레이저 회절로 측정시 양 끝점과 그 사이의 모든 수치를 포함하여 약 295 내지 약  $705m^2/kg$ 의 표면적 대 중량비를 갖는 알루미늄 염화수화물(aluminum chlorohydrate)의 입자를 포함하는 알루미늄 염화수화물 생성물을 포함한다. 관련 구체예에서, 과채된 결정 입자는 약 10 내지 약 15마이크론의 범위의 평균(mean) 입자 크기를 갖는다. 추가 구체예에서, 입자는 약 83%의 염기도, 및 레이저 회절로 측정시 약 575 내지 약  $700m^2/kg$ 의 범위의 표면적 대 중량비를

갖는다. 또하나의 관련 구체예에서, 과쇄된 결정 입자는 약 50%, 약 60%, 약 72%, 약 83%, 또는 약 85%의 염기도를 갖는다.

[0012] 본 명세서에서 개시되는 구체예는 고온 기체 스트림을 원형 밀(mill)에 가하여 일정 온도에서 밀 내부에 순환 기체 스트림을 확립 및 유지하는 것을 포함하는 원하는 염기도의 염화알루미늄 6수화물(aluminum chloride hexahydrate) 입자를 제조하는 방법을 또한 포함한다. 염화알루미늄 6수화물 결정이 가열된 원형 밀에 도입되고, 결정이 알루미늄 염화수화물 입자로 형성되고 입자 밀도에 기초하여 분리된다. 상기 일정 온도의 함수인 염기도를 갖는 생성 입자는 원형 밀을 나올 때 건조 및 수집된다. 관련 구체예에서, 일정 온도는 200°F 내지 400°F의 범위이고, 밀로부터 수집되는 건조된 입자는 약 50% 내지 약 85.6%의 염기도 범위를 갖는다. 추가 관련 구체예에서, 일정 온도는 220°F 내지 240°F의 범위이고, 건조된 입자는 0 내지 5%의 염기도를 갖는  $Al_2Cl_6$  을 포함한다.

[0013] 또하나의 관련 구체예에서, 일정 온도는 260 내지 280°F의 범위이고, 입자는 약 14 내지 18%의 염기도를 갖는  $Al_2(OH)Cl_5$ 을 포함한다. 추가 관련 구체예에서, 일정 온도는 약 300-310°F이고, 건조된 입자는  $Al_2(OH)_2Cl_4$ 을 포함하고 약 31 내지 35%의 염기도를 갖는다.

[0014] 또하나의 관련 구체예에서, 일정 온도는 약 340-350°F이고, 건조된 입자는  $Al_2(OH)_3Cl_3$ 을 포함하고 약 38 내지 52%의 염기도를 갖는다. 추가 관련 구체예에서, 일정 온도는 약 350 내지 360°F이고, 건조된 입자는  $Al_2(OH)_4Cl_2$ 을 포함하고 약 64 내지 68%의 염기도를 갖는다. 더 하나의 관련 구체예에서, 일정 온도는 약 380 내지 400°F이고, 건조된 입자는  $Al_2(OH)_5Cl$ 을 포함하고 약 81 내지 85%의 염기도를 갖는다.

[0015] 또하나의 관련 구체예에서, 기체 스트림은 주위(ambient) 공기 및 스팀(steam)을 포함한다.

[0016] 더 하나의 관련 구체예에서, 건조된 입자는 약 40 내지 약 65lb/ft<sup>3</sup>의 벌크 밀도; 및/또는 약 300m<sup>2</sup>/kg 초과 및 약 700m<sup>2</sup>/kg 미만의 표면적; 및/또는 500m<sup>2</sup>/kg 초과 및 600m<sup>2</sup>/kg 미만의 표면적을 갖는다.

[0017] 본 발명의 구체예에서, 고온 기체 스트림을 원형 밀에 가하여 일정 온도를 유지하여 가열된 원형 스트림을 생성하는 것; HEX 입자를 원형 밀에 공급하여, HEX 입자가 분해되기 시작하여 다양한 염기도 및 밀도의 입자를 형성하는 것; 원형 밀 내부의 원심력이 입자 밀도에 기초하여 입자가 분리되도록 하고; 공급률을 변화하여 일정한 출구 온도를 유지하는 것; 및 입자가 원형 밀을 나올 때 건조된 입자를 수집하는 것을 포함하는, 다양한 염기도의 염화알루미늄 수화물을 제조하는 방법이 제공된다.

[0018] 본 발명의 구체예는 본 명세서에서 기술한 방법으로 제조된 그리고/또는 0% 내지 약 85.6% 범위의 염기도; 약 295 내지 약 705m<sup>2</sup>/kg의 표면적 대 중량비; 및 약 40 내지 약 65lb/ft<sup>3</sup>의 벌크 밀도를 비롯하여 본 명세서에서 기술한 하나 이상의 입자 성질을 갖는 알루미늄 염화수화물 입자를 또한 포함한다.

[0019] 본 명세서에서 기술한 염화알루미늄 생성물은 원하는 염기도를 갖는 염화알루미늄 생성물을 제조하는 데 요구되는 에너지를 크게 줄이고, 따라서 상응하는 제조 비용을 감소하는 방법 및 시스템을 이용하여 효율적으로 제조된다.

[0020] 본 발명의 구체예는 본 명세서에서 기술한 알루미늄 염화수화물 입자를 폐수 처리, 촉매 지지체 계의 제조, 및 기타 염화알루미늄 생성물의 응용과 같은 응용에 이용하는 방법을 또한 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

[0021] 전술한 구체예들의 특징은 첨부 도면을 참조하여 다음의 상세한 설명을 참조하면 더 쉽게 이해될 것이다.

도 1은 본 발명의 구체예에 따른 다양한 염기도의 염화알루미늄의 제조방법의 흐름도이다.

도 2는 도 1의 방법에 따른 다양한 염기도의 염화알루미늄 수화물의 제조 시스템의 한 구체예의 개략적 표현이다.

도 3은 밀링(제1피크), 분무 건조(제2피크)에 의해, 또는 유동층 건조기(제3피크)를 이용하여 제조된 염화알루미늄 입자의 입자 크기 분포 분석의 결과를 도시하는 그래프(A)이다. 입자 크기 분포의 수치를 보여 주는 표(B)도 도시한다. 밀링에 의해 제조된 염화알루미늄 입자는 본 발명의 구체예에 따라 제조되었고, 약 83%의 염기도를 갖는다. 분무 건조에 의해 제조된 입자는 종래기술의 방법에 의해 제조되었다. 유사하게, 유동층 건조기를

이용하여 제조된 입자는 종래기술의 방법에 의해 제조되었다.

도 4는 분무 건조에 의해 제조된 종래기술의 염화알루미늄 입자(이 입자는 도 3의 대상이기도 하다)의 주사 전자현미경(SEM)의 결과를 도시하며, SEM 사진은 입자 크기 마킹을 포함한다.

도 5는 유동층 건조기(FBD)에서 제조된 종래기술의 염화알루미늄 입자(이 입자는 도 3의 대상이기도 하다)의 주사 전자현미경의 결과를 도시하며, SEM 사진은 입자 크기 마킹을 포함한다.

도 6는 본 발명의 구체예에 따라 밀링에 의해 제조된 염화알루미늄 입자(이 입자는 도 3의 대상이기도 하다)의 주사 전자현미경의 결과를 도시하며, SEM 사진은 입자 크기 마킹을 포함한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0022] **정의.** 본 명세서 및 첨부 청구범위에서, 다음 용어들은 문맥이 달리 요구하지 않는 한 나타난 정의를 갖는 것으로 한다:

[0023] **폴리염화알루미늄:** 폴리염화알루미늄(polyaluminum chlorides)은 염화알루미늄 수산화물(aluminum chloride hydroxide),  $AlCl(OH)_2$ ,  $AlCl_2(OH)$ , 및  $Al_2Cl(OH)_5$ 의 생성물이다. 대표적 화학식은  $Al_2Cl_{6-n}(OH)_n$ 으로, 본 명세서에서 개시한 공정을 통해 형성되는 생성물에 대해  $n=2.7$  내지 5이다. 이들 생성물이 희석되면  $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}+7Cl$ 과 같은 중합체성 종이 형성되는 것으로 생각된다.

[0024] **염기성 염화알루미늄:** 이들은  $Al_2(OH)_n(Cl)_{6-n}$ 의 화학식을 갖는 화합물이고,  $n$ 은 0보다 크고 1.5 이하이다. 이들 화합물의 용액은  $Al(H_2O)_6+3Cl$ ;  $Al_2(OH)_2(H_2O)_8+4Cl$ ; 및  $Al(OH)(H_2O)_5+2Cl$ 을 함유하는 것으로 여겨진다.

[0025] **반응 생성물의 알루미늄 염 농도:** 반응 생성물에 존재하는 것으로 서술되는 알루미늄 염의 농도는 생성물을 만들기 위해 필요하였을 산화알루미늄의 양을 일컫는다. 따라서, 산화알루미늄이 생성물에 실제로 존재하지 않을 수도 있다 하더라도 생성물은 특정 퍼센트의  $Al_2O_3$ 을 갖는 것으로 기술된다. 이는 본 기술분야에서의 관습으로, 생성물을 그 화학에 기초하여 비교할 수 있게 해 준다.

[0026] **레이저 회절:** 레이저 회절은 ISO 13320:2009 "Particle Size Analysis - Laser Diffraction Methods"에 기술된 바와 같은 광학 회절을 이용하여, 다른 것들 중에서도 중량 단위 당 표면적을 결정하는 방법이다.

[0027] **염기도:** 염화알루미늄은  $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ 의 일반 화학식을 갖는다. 염기도는  $m/3n$ 의 비로서,  $m$ 은 5.2 이하이다.

[0028] 상기에 요약한 본 발명은 다음의 설명, 첨부 도면 및 하기에 열거한 청구범위를 참조하여 더 잘 이해될 것이다. 발명의 구현을 실행할 수 있도록 하기 위해 하기에 진술된 설명 구체예는 바람직한 구체예를 제한하고자 하는 것이 아니라 그 특정한 일례로서 작용하기 위한 의도이다. 본 기술분야의 기술자는 개시된 개념과 구체적인 구체예를 본 발명의 같은 목적을 수행하기 위한 다른 방법 및 시스템을 변경 또는 설계하는 기초로서 쉽게 이용할 수 있음을 이해할 바이다. 본 기술분야의 기술자는 이러한 균등한 조립물이 본 발명의 사상과 범위를 벗어나지 않음을 또한 인식할 바이다.

[0029] 염화알루미늄 6수화물 결정의 최적화된 제조방법을 도 1의 흐름도에 도시하였고, 다음 단계를 포함한다:

[0030] (1) 증발/결정화(200), (2) 결정 회수(220), (3) 결정 건조 및/또는 분해(230), 및 (4) 결정 수집 및 가공(240).

[0031] (1) **증발/결정화(200):**

[0032] 염화알루미늄 6수화물 결정을 염화알루미늄 용액으로부터 생성하고, 원치 않는 물은 화씨 230-250도의 일반 범위에서 열에 의해 증발한다. 증발/결정화 단계(200)를 수행하는 한 방법은 배치계(batch system)에서이다.

[0033] 구체예에서, 10.7%의  $Al_2O_3$  또는 28.0%의  $Al_2Cl_6$  농도의 상업적으로 입수가 가능한 표준 염화알루미늄 용액을 교반 공정 탱크에 충전한다. 용액을 외부 열교환기를 통해 순환하고, 여기에서는 공정 스팀(steam)을 이용하여 용액의 온도를 비등에 가깝게 올린다(230°F 및 235°F 사이). 가열된 액체는 벤추리를 통해 인출되고 공정 탱크로 되돌아가며, 여기에서 유인 환풍기(induced draft fan)로부터의 진공이 국부 비등 및 계로부터 물의 증발을 일으킨다. 용액으로부터 물의 제거는 염화알루미늄의 농도를 12.4%의  $Al_2O_3$  또는 32.4%의  $Al_2Cl_6$ 의 포화점으로 증가시킨다. 용액 농도가 포화 농도를 초과하면, 염화알루미늄 6수화물(HEX) 결정이 형성되기 시작한다. 이 공정은

재순환 용액 내 결정의 부피가 30부피 퍼센트를 초과할 때까지 계속한다.

[0034] 30부피 퍼센트의 결정 농도에 도달하면, 스팀 유동을 멈추고 용액을 교반식 수집 탱크로 이송하고, 여기에서 용액은 160°F 및 180°F 사이로 냉각되어 결정이 숙성하여 명목상 30 및 40타일러 메쉬(Tyler mesh)로 크기가 작아진다. 이 단계는 결정 회수 단계를 공급하는 회수 단계에서 결정으로부터 모액의 제거를 촉진한다. 증발기계를 염화알루미늄 용액으로 재충전하고 공정을 반복한다.

[0035] (2) 결정 회수(220):

[0036] 공정의 한 바람직한 구체예의 2단계(220)에서, HEX 결정을 함유하는 염화알루미늄 용액을 플레이트-프레임 필터(plate and frame filter)에 공급하고 여기에서 결정을 용액으로부터 분리한다. 증발기계를 공급하는 염화알루미늄 저장 탱크로 용액을 되돌린다. 필터 챔버가 결정으로 가득차면, 케이크에 함유된 모액을 10 내지 20PSIG 사이에서 압축 건조 공기를 이용하여 결정 케이크로부터 불어낸다. 다음으로 결정을 필터로부터 배출하여 가변을 공급기가 구비된 공급 호퍼(feed hopper)에서 수집한다.

[0037] (3) 결정 건조 및/또는 분해(230):

[0038] 공정의 3단계(230)에서, 가변을 공급기는 탈응집된 응집체를 플래시 에너지(flash energy) 건조/분쇄 밀(540)으로 배출한다. 건조/분쇄 밀(540)은 원형관이다. 어떤 구체예에서 관은 도 2에 도시된 바와 같이 길쭉하지만, 다른 원형 형상도 이용할 수 있는 것이 고려되나, 이 기술의 모든 응용에서 밀도에 기초한 입자 분리를 유도하기 위해 원심력 또는 중력을 가하는 계가 요구된다.

[0039] 건조/분쇄 밀(540)은 2단계로부터의 HEX가 도입되는 유입구(585)를 갖는다. 공급율은 밀로부터의 일정한 출구 온도를 유지하기 위해 변화된다. 이는 중요한데, 그 이유는 생성물의 염기도는 시간 및 온도에 의존하는 반응이고, HEX가 흡수할 수 있는 에너지의 양에 기초하기 때문이다. 밀 내부의 접촉 시간은 짧고 일관성 있으므로(5-10초), 기체 공급 온도와 함께 밀(540)의 출구 온도를 유지하는 것은 원하는 생성물을 제조하는 것을 돕는다.

[0040] 밀에 대한 공급물의 유리 수분의 변화는 제조되는 생성물의 생산율에 영향을 준다. 수분이 증가하면 더 많은 에너지가 수분을 증발시키는 데 소모된다. 더 적은 에너지가 존재하면, 밀에 대한 공급물은 흡수된 에너지에 대한 건조 HEX의 비가 유지되어 분해 반응을 수행하도록 조정될 필요가 있다.

[0041] 공급물이 밀 내부의 열에너지에 노출되는 짧은 체류 시간 때문에, 계로부터의 일정한 출구 온도를 유지하기 위해서는, 공급물 재고의 가변성에 적응하도록 공급율에 대한 지속적인 조정이 이루어져야 한다. 이는 피드백 제어 루프의 이용으로 달성되고, 밀 출구 온도(546)는 제어 변수이고, 공급기(550)의 속도는 제어 요소(element)이다. 각 생성물의 밀(540) 출구 온도와 연관된 전형적인 생성물 염기도를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

[0042] 다양한 생성물의 밀 운전 온도 범위

생성물	퍼센트 염기성	온도 운전 범위* 화씨 도
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	0 내지 5	220 내지 240
Al <sub>2</sub> (OH)Cl <sub>5</sub>	14 내지 18	260 내지 280
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	31 내지 35	300 내지 310
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	48 내지 52	340 내지 350
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	64 내지 68	350 내지 360
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl <sub>1</sub>	81 내지 85	380 내지 400

[0043] \*밀에 대한 기체 공급 온도에 의존함

[0044] 에너지는 밀에 대류식으로 가해지고, 접선(tangential) 노즐(542, 543, 544)을 통해 가열된 공기 및/또는 과열된 스팀(steam)으로부터 온다. 공급 기체에 스팀을 첨가하는 것이 생산율을 증가시키는 것으로 밝혀졌다. 구체예에서, 공기의 일부를 응축성 기체로 대체하여 회수 시스템에서 HCl 적재된 기체의 부피를 완화할 수 있다. 그러나, 바람직한 구체예에서 스팀을 이용한다. 이 혼합물을 400°F 및 1200°F 사이에서 밀로 공급하고, 3000 및

6000 ft/분의 밀 내부의 속도를 생성한다.

[0045] HEX의 입자는 건조 및/또는 분해하면서 입자로부터 물 및 HCl의 제거에 의해 벌크 밀도를 잃고 결정 격자를 더 다공성으로 만든다. 입자의 내부를 가해진 열로부터 절연시키고 따라서 분해에 저항하게 하는 것은 바로 이 입자의 표면 상의 다공성이다. 밀 내 다른 입자와의 충돌 및 밀의 벽에의 부딪힘은 입자가 밀의 내부를 따라 순환하면서 결정이 응집하는 것을 막는다. 또한 이러한 충돌 및 운동은 입자의 표면으로부터 완성된 생성물을 떼어 내어 더 습한 그리고/또는 덜 분해된 재료를 계 내 에너지에 노출시키도록 작용한다. 이러한 노출은 종래 공지의 공정에 비해 뚜렷하고 예기치 못한 장점을 제시하며, 원하는 생성물을 제조하는 다른 공지 방법에 비해 본 공정을 더 유익하게 만든다. 밀 내의 이 떼어냄 및/또는 분쇄(grinding)가 없으면, 입자의 외부 표면은 과분해 될 것인 반면, 내부는 저분해로 남는다. 과분해 생성물은 불용성 따라서 무용한 생성물이 되고 그리고/또는 생성물 응용에서 열등하게 성능을 나타내거나 이용하기 어려운 고점성 용액을 생성한다.

[0046] 본 출원 및 종래 기술에서 기술하는 분해 공정은 생산 동안 또는 장비 세척에서 묽은 산 용액을 생성할 것이다. 본 명세서에서 기술하는 공정으로 제조된 생성물의 중요한 측면은 이 생성물을 83%보다 높은 염기도로 만들 수 있다는 것이다. 높은 염기도 생성물은 분해로 생성되는 상기 산 용액으로 회석할 수 있고, 83% 초과와 염기도를 갖는 액체 ACH를 여전히 생성할 수 있다. 우리가 알고 있는 한, 이는 어떠한 종래의 공지 생성물에 대해 가능하지 않은데, 평균 83% 초과와 염기도로 제조되는 재료는 입자의 외부에 과분해 생성물 및 중심에 저분해 재료를 함유할 것이기 때문이다. 이는 여과하기 극히 어려운 불용성 재료를 생성하고 원료의 손실을 가져올 것이다.

[0047] 현재 건조 ACH의 상업적 제품은 염화알루미늄, 염기성 염화알루미늄 또는 염산과 금속성 알루미늄을 반응시켜 만들어진다. 이는 ACH의 50% 용액을 생성하고, 이는 분무 건조된다. 이는 에너지 집약적 공정인데, 모든 물이 증발되어야 하고 금속성 알루미늄의 생산 역시 에너지 집약적이기 때문이다. 이 분무 건조 공정의 생성물은 90 퍼센트가 71마이크론 미만인 알루미늄 염화수화물 2수화물의 구형 결정이다. 도 3을 참조한다. 레이저 광 회절은 이 생성물이 100m<sup>2</sup>/kg 미만의 비표면적을 가진다고 결정하였다. 작은 비표면적은 건조 화학반응물로서 생성물의 유용성에 제한이 될 수 있다. 2개의 수화수는 ACH 2수화물이 냉수에 빠르게 녹는다는 점에서 건조 반응물로서의 이용을 또한 방해한다.

[0048] 앞선 유동층 건조기 기술의 생성물 또한 100m<sup>2</sup>/kg 미만의 작은 비표면적을 갖는다. 이들은 재료의 90퍼센트가 369마이크론 미만인 긴 결정성 원기둥이다. 도 4를 참조한다. 이 생성물은 2 미만의 수화수를 함유하지만 건조 반응물로서 양호한 반응성을 위한 비표면적이 부족하다. 작은 표면적은 어떤 반응에서는 문제가 될 수 있는 더 긴 반응 시간을 초래할 수 있다.

[0049] 본 발명의 생성물은 90퍼센트가 17마이크론 미만인 과쇄 결정이다. 이 생성물의 구체적으로 고유한 특징은 형성된 입자의 큰 표면적이다. 도 6을 참조한다. 이 생성물의 비표면적은 83% 염기도에서 레이저 회절 분석에 기초할 때 약 575 내지 약 700m<sup>2</sup>/kg의 범위이다. 염기도가 증가하면 더 많은 물과 염산이 6수화물 결정으로부터 배출되기 때문에, 더 낮은 염기도 생성물은 더 높은 염기도 생성물보다 더 작은 표면적을 가질 것임을 입증할 수 있다. 하기 표 2는 예상될 바를 입증한다.

**표 2**

% 염기성 대 표면적

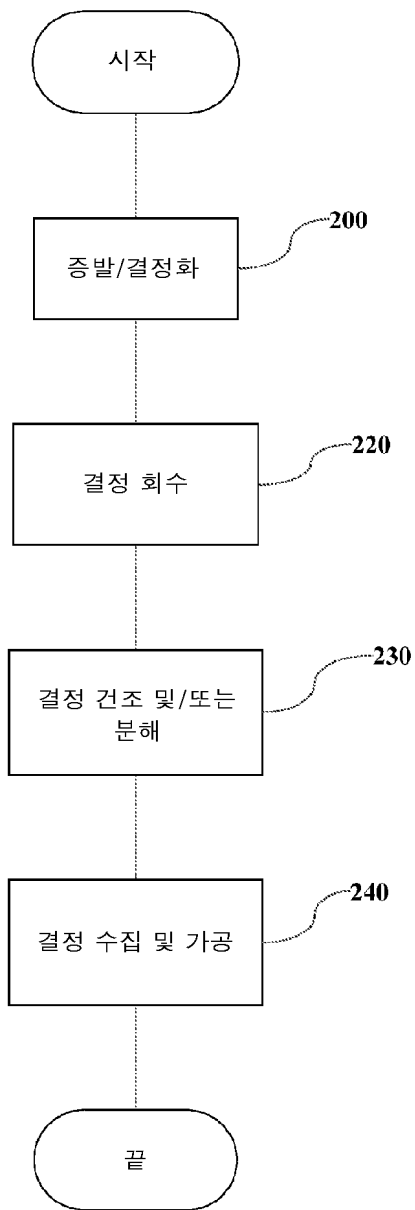
퍼센트 염기성	운전 온도 °F	표면적(m <sup>2</sup> /kg)
50%	345	295
72%	365	452
83%	395	607
85%	400	705

[0051] 적절한 조건이 유지되지 않으면, 분해의 평균은 원하는 값일 수 있지만 표준편차가 넓어서 원하는 성질 또는 안정성을 갖지 않을 수 있는 생성물을 생성하게 될 것이다. 밀 내부의 원심력은 내부의 재료가 입자 밀도에 기초하여 분리되도록 한다. 더 밀한(더 습함/덜 분해) 재료는 밀의 외경으로 그리고 밀 배출(590)로부터 멀리 이동하고 더 길게 유지되는 반면, 덜 밀한(더 건조/더 분해) 재료는 밀의 내경을 향해 이동하고 밀 배출(590)을 통해 원하는 생성물로서 계를 빠져나간다. 분해는 입자가 분해함에 따라 입자로부터 물 및 염화수소를 기체 형태로 배출한다.

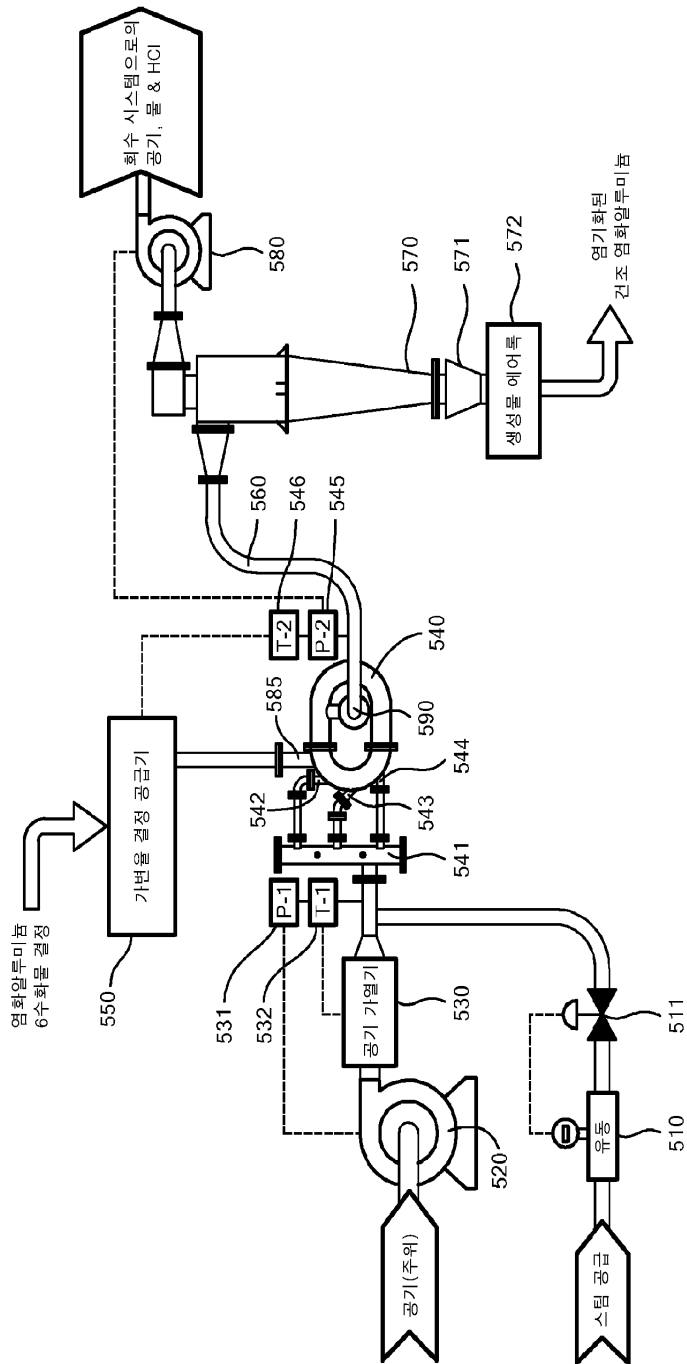
- [0052] 수화수는 제조되는 생성물의 염기도에 따라 다양할 것이다. 약 70% 염기도의 재료는 2개의 수화수를 갖고, 83% 염기도는 약 반 개의 수화수를 갖고, 85% 초과 염기도에서 생성물은 완전히 무수성이 된다. 상업적으로 이용 가능한 ACH(83% 염기도)는 2개의 수화수를 갖는다.
- [0053] **(4) 결정 수집 및 가공:**
- [0054] 마지막 단계(240)에서 적절한 염기도의 결정을 수집 및 가공한다. 생성물은 밀 배출(590)로부터 나오고 염화수소 및 물을 기체 형태로 또한 함유한다. 1차 분리를 사이클론 분리기(570)로 수행한다. 사이클론으로부터 배출된 재료는 염화수소 기체 및 수증기를 여전히 함유할 것이다. 이 성분들이 응축되어 생성물에 의해 흡수될 기회를 갖기 전에, 유동층에서 생성물에 공기를 통과시키거나 진공 조건하에서 사이클론을 운전함으로써 이들을 계로부터 스트립핑(strip)한다. 생성물을 기체 스트립으로부터 분리한 다음, 이를 저장소로 운반한다. 저장소에서, 생성물을 그대로 포장하거나, 추가 가공으로 보내서 액체 생성물을 제조한다.
- [0055] 기존의 유동층 건조기(FBD) 기술 설계에 비해 이 공정의 한 장점은 생성물의 더 무거운 벌크 밀도이다. 더 무거운 벌크 밀도는 더 적은 저장소 공간을 가능케 하고 선적시 더 적은 부피를 요구할 것이다. 이 공정으로 만든 ACH의 벌크 밀도는 55 내지 60lb/ft<sup>3</sup>의 범위일 수 있는 반면, FBD 계로부터의 재료는 18 내지 25lb/ft<sup>3</sup>의 범위일 수 있다.
- [0056] **시스템 구성요소**
- [0057] 한 구체예에서, 다양한 염기도의 염화알루미늄의 제조를 위한 시스템을 도 2에 도시한다. 시스템에서, 염화알루미늄 6수화물 결정을 가변용 결정 공급기(550)에 넣는다. 가변용 결정 공급기는 분쇄 밀(540)에 도관(501)에 의해 연결되고, 이는 밀의 유입구(585)에 부착된다. 공기, 스팀, 또는 기체를 분쇄 밀(540)에 공급한다. 주위 공기를 공기 공급 송풍기(blower)(520)를 통해 제공하고, 이는 공기 가열기(530)에 연결된다. 스팀 공급원을 통해 스팀을 공급하고, 스팀 유동계(510)가 시스템으로의 최초 스팀 유동을 측정한다. 스팀 공급 유동은 스팀 유동 조절 밸브(511)에 의해 조절된다. 스팀 또는 기체 및 주위 공기를 혼합하고 혼합 기체 공급 헤더(541)로 전달한다. 혼합된 공기 압력 및 온도를 혼합 공급 압력계(531) 및 혼합 기체 공급 온도계(532)를 통해 송풍기 및 가열기에서 측정한다.
- [0058] 다음으로, 혼합 공기를 다수의 혼합 기체 공급 노즐(543, 543, 544)로 나눈다. 노즐의 수는 분쇄 밀(540)의 크기에 따라 변할 수 있음을 고려한다. 생성물은 밀 배출(590)에서 밀(540)을 나오게 하고, 이는 생성물 운반 라인(560)으로 연결된다. 출구 온도 및 압력은 밀 배출(590) 또는 생성물 운반 라인(560)에서 분쇄 밀 출구 압력계(545) 및 분쇄 밀 출구 온도계(546)에 의해 측정된다.
- [0059] 생성물 운반 라인(560)은 공기/고체 분리 사이클론(570)으로 생성물을 전달한다. 공기/고체 분리 사이클론(570)은 시스템 유인 환풍기(induced draft fan)(580)로 연결된다. 시스템 유인 환풍기(580)는 과량의 공기, 물 및 HCl을 회수하는 것을 돕는다. 공기/고체 분리 사이클론(570)은 건조 염화알루미늄 생성물을 생성물 에어록(572)에 저장하고, 다음으로 생성물을 수집할 수 있다.
- [0060] 상업적으로 이용가능한 ACH는 염화알루미늄 용액 또는 HCl에서 알루미늄의 원소 침지(digestion)로 만든다. 다음으로, 건조된 생성물은 ACH 용액을 분무 건조하여 흔히 만드는데, 이는 값비싼 공정이다. 이러한 시스템을 이용할 때, 에어로졸 분무기의 막힘을 방지하기 위해 100마이크론 미만의 입자를 가공하는 것이 유리하다. 본 명세서에서 기술한 바와 같이 제조되는 알루미늄 염화수화물 생성물은 값비싼 분무 건조 단계를 제거하지만 작은 입자를 높은 표면적과 원하는 염기도로 생산하는 방식으로 제조된다.
- [0061] 본 발명의 구체예는 단지 예시적일 것이 의도된다; 많은 변형 및 변경이 본 기술분야의 기술자에게 분명할 것이다. 그러한 모든 변형 및 변경은 임의의 첨부 청구범위에 정의된 바와 같은 본 발명의 범위 내에 있는 것이 의도된다.
- [0062] 본 명세서에서 참조한 간행된 특허 및 출원, 및 기타 간행된 문서는 그 전체가 참조에 의해 편입된다.

도면

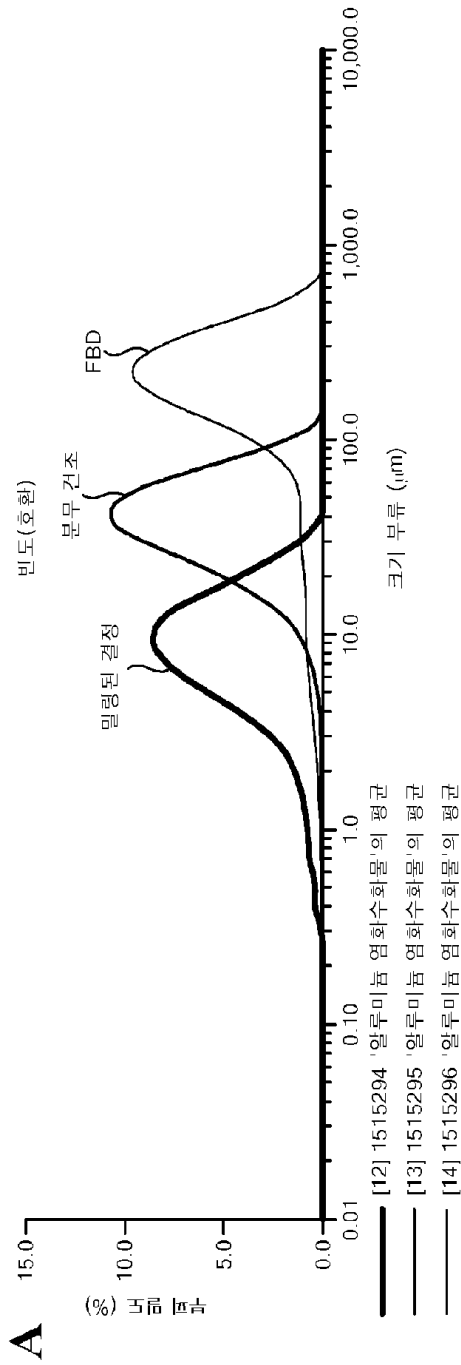
도면1



도면2



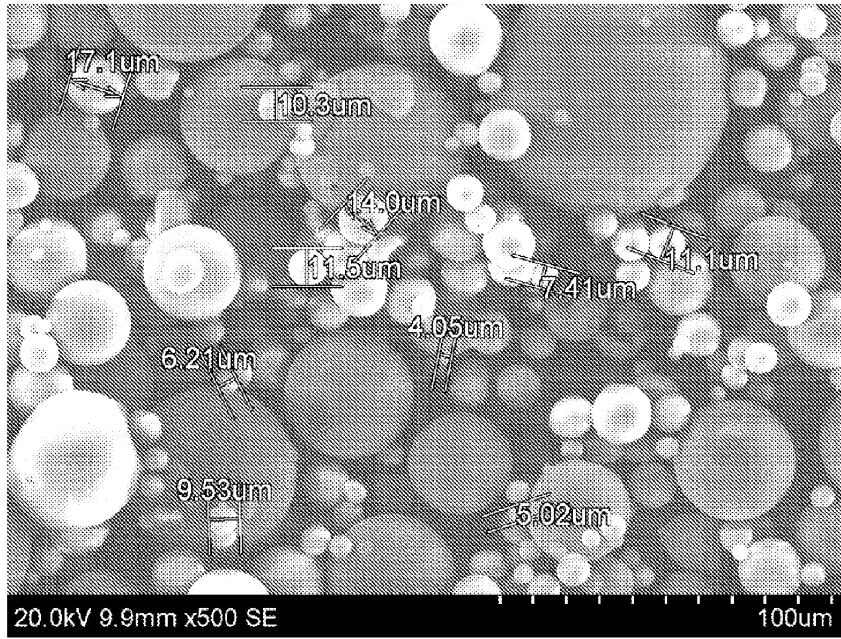
도면3



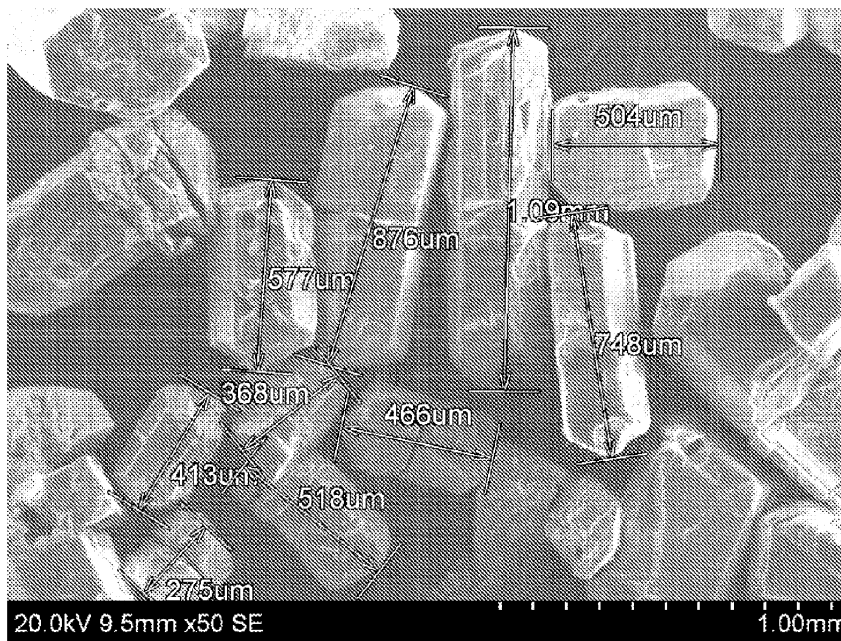
**B**

기록번호	시료명	Dx 10 (μm)	Dx 50 (μm)	Dx 90 (μm)	레이저 혼탁도 (Obscuration) (%)
12	1515294 '알루미늄 염화수화물 FBD'의 평균	18.3	182	369	0.71
13	1515294 '알루미늄 염화수화물 밀링'의 평균	1.98	7.80	17.2	1.65
14	1515294 '알루미늄 염화수화물 분무 건조'의 평균	15.8	37.2	71.4	0.89
평균 (Mean)		12.0	75.6	153	1.08
1xStd Dew		8.80	93.2	190	0.50
1xRSD [%]		73.1	123	124	46.30

도면4



도면5



도면6

