



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2000 00426**

(22) Data de depozit: **15.09.1998**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.03.2007** BOPI nr. 3/2007

(30) Prioritate:
20.10.1997 US 955,017

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. **US 98/19081 15.09.1998**

(87) Publicare internațională:
Nr. **WO 99/20389 29.04.1999**

(73) Titular:
• **INTERCAT-SAVANNAH, INC.,**
P.O.BOX 412 SEA GIRT, US

(72) Inventatori:
• **VIERHEILIG ALBERT A.,**
330 WASHINGTON AVENUE, SAVANNAH,
US

(74) Mandatar:
ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI, NR. 35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5334564; 5112784; 358701;
5399329; 5114691; 5114898

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI COMPUS ARGHILOS ANIONIC**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compus argilos anionic, care cuprinde următoarele etape: a) prepararea unui amestec de reacție care constă dintr-un compus al unui metal divalent și un compus al unui metal trivalent pentru realizarea unui compus argilos ne-anionic; b) tratarea termică a compusului argilos ne-anionic, în vederea obținerii unui compus

argilos ne-anionic tratat termic; c) hidratarea compusului argilos ne-anionic tratat termic pentru obținerea unui compus argilos anionic.

Revendicări: 21
Figuri: 13

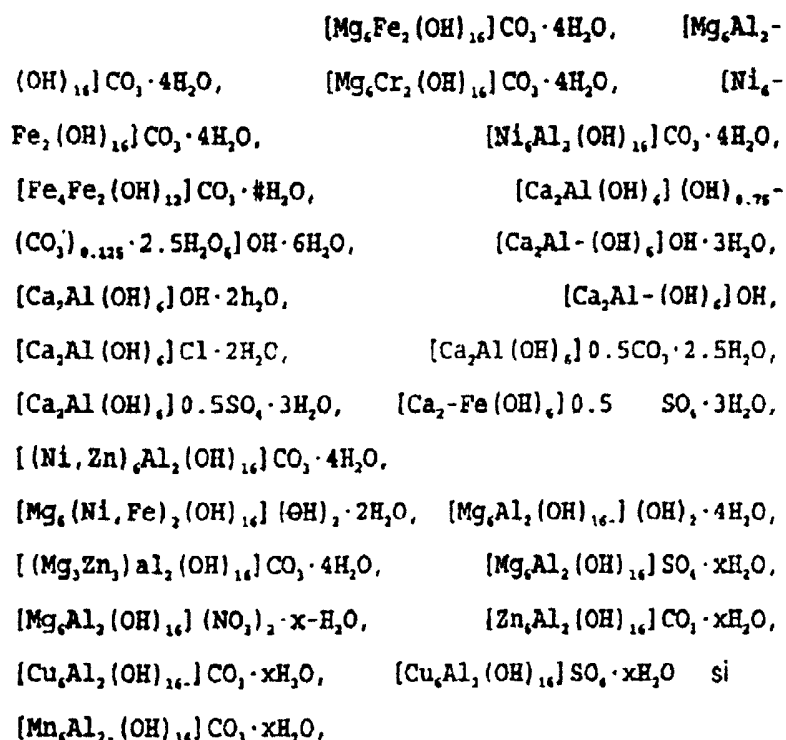


Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compus argilos anionic. Argilele anionice sunt caracterizate prin structuri cristaline, care constau din straturi încărcate pozitiv, care sunt separate prin anioni interstițiali și/sau molecule de apă. Straturile încărcate pozitiv sunt deseori alcătuite din hidroxizi metalici ai cationilor metalelor divalente (de exemplu Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} și Cu^{2+}) și metalelor trivalente (de exemplu, Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , B^{3+} , La^{3+} și Gf^{3+}). Anionii interstițiali sunt în mod uzual NO_3^- , OH^- , Cl^- , Cr^- , I^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , HPO_3^{2-} , MnO_4^{2-} , $HGaO_3^{2-}$, HVO_4^{2-} , ClO_4^- , BO_3^{2-} , monocarboxilați (de exemplu acetati) și dicarboxilați (de exemplu oxalați), alchil sulfonați (de exemplu, lauril sulfonat) și numeroase combinații ale acestora.

Ca urmare, argilele anionice sunt în continuare subdivizate conform identității atomilor care alcătuiesc structura lor cristalină. De exemplu, argilele anionice din grupa piroaurit-sjogrenit- hidrotalcită au la bază straturi de tip brucită (în care cationii de magneziu sunt înconjurați octaedric de grupe hidroxil) care alternează cu straturi interstițiale de molecule de apă și/sau diferiți anioni (de exemplu ioni carbonat). Atunci când o parte din magneziu într-un strat tip brucită este înlocuit izomorf printr-un cation cu o sarcină superioară, de exemplu Al^{3+} , atunci stratul rezultat Mg^{2+} - Al^{3+} -OH câștigă în sarcină pozitivă. Astfel, un număr adecvat de anioni interstițiali, cum sunt cei menționați mai sus, sunt necesari pentru a face întreg compusul neutru din punct de vedere electric.

Este cunoscut faptul că, atunci când concentrația de Al^{3+} crește într-o rețea de tip brucit, are loc o reducere a parametrului de rețea cunoscut ca "a". Parametrul de rețea "c" este de asemenea redus. Reducerea parametrului de rețea "a" se datorează ionilor mai mici, încărcăți pozitiv Al^{3+} , care substituie ionii mai mari, încărcăți pozitiv Mg^{2+} . Sarcina mai mare determină forțe coulombice de atracție mărite între stratul tip brucită, încărcat pozitiv, și ionii interstrat negativi-, ceea ce dă naștere unei descreșteri a dimensiunii interstratului însuși.

Mineralele naturale care prezintă astfel de structuri cristaline pot include, dar nu se limitează la acestea, piroaurit, sjogrenit, hidrotalcită, stichtit, reevesit, eardleyit, manaseit, barbertonit și hidrocalumit. Formulele chimice ale câtorva din cele mai comune forme sintetice de argile anionice includ:



în care x are o valoare de la 1 la 6.

Specialiștii în domeniu cunosc faptul că argilele anionice sunt deseori denumite "hidroxizi metalici micști". Expresia derivă din faptul că, așa cum s-a arătat mai sus, straturi de hidroxid metalic încărcate pozitiv, de argile anionice pot conține doi cationi metalici în diferite stări de oxidare (de exemplu Mg^{2+} și Al^{3+}). Mai mult, deoarece matricea XRD pentru atât de multe argile anionice este similară cu cea a mineralului cunoscut sub denumirea hidrotalcită, $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)4H_2O$, argilele anionice sunt deseori denumite comun "compuși tip hidrotalcită". Acest termen a fost des utilizat în literatură în ultimii ani: (vezi de exemplu: Pausch, "Synthesis of Disordered and Al-Rich Hydrotalcite-Like Compounds," *Clay and Clay Minerals*. Vol. 14, No.5, 507-510 (1986). Acești compuși sunt deseori denumiți "argile anionice". Într-adevăr, expresiile "argile anionice", "hidroxizi metalici micști" și "compuși tip hidrotalcită" sunt deseori strâns corelate. De exemplu în: Reichle "Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite)", *Solid State Ionics*, 22, 135-141 (1986) (paragraf 1, pag. 135) autorul menționează: "Argilele anionice sunt de asemenea, denumite hidroxizi metalici micști deoarece straturile de hidroxid metalic încărcate pozitiv trebuie să conțină două metale, în două stări diferite de oxidare. Din punct de vedere cristalografic, ei au modele de difracție diferite, care sunt foarte asemănătoare sau identice cu acelea ale hidrotalcitei $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$; ca urmare, ei au fost denumiți și hidrotalcite sau de tip hidrotalcită".

Brevetul **US 5399329** (col.1, rândurile 60-63) specifică: "Termenul 'tip hidrotalcită' este recunoscut în literatură. El este definit și utilizat în studiul comprehensiv de literatură al autorilor Cavani et al., menționați mai sus". Ca urmare, în cadrul prezentei descrieri, solicitantul va utiliza (dacă nu este menționat altceva) termenul compus (compuși) "tip hidrotalcită", înțelegându-se prin aceasta că termenul include argile anionice, hidrotalcită însăși, precum și orice membru al acelei clase de materiale în general cunoscute sub denumirea "compuși tip hidrotalcită". În plus, din cauza frecvenței utilizării, se utilizează, în cele ce urmează, prescurtarea termenului "tip hidrotalcită", și anume, "HTL".

Procedeele prin care compușii HTL sunt preparați sunt cunoscute în literatura de brevete. De exemplu, astfel de procedee sunt descrise de Reichle "Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite)", (Sinteza mineralelor de argile anionice-Hidroxizi metalici micști, hidrotalcită) *Solid State Ionics*, 22 (1986), 135-141 și de Cavani et al., *Catalysis Today*, Vol. 11, No.2,(1991). În cazul compușilor tip hidrotalcită, cele mai comune procedee de obținere utilizate implică utilizarea soluțiilor concentrate de magneziu și aluminiu, care deseori reacționează una cu cealaltă, utilizând reactivi puternici cum ar fi hidroxidul de sodiu și diferiți acetati și carbonați. Astfel de reacții chimice duc la formarea hidrotalcitei sau compușilor tip hidrotalcită, care sunt apoi filtrați, spălați și uscați. Compușii HTL rezultați au fost utilizați în multe scopuri, dar utilizarea lor drept catalizatori în procesul de cracare a hidrocarburilor, sorbenți, materiale liante pentru catalizatori și agenți de dedurizare a apei este de relevanță deosebită pentru prezenta invenție. Este de asemenea cunoscut faptul că compușii HTL se descompun într-un mod previzibil la încălzire și că, dacă încălzirea nu depășește anumite valori de temperatură, care vor fi discutate mai amplu în continuare, materialele descompuse rezultate pot fi rehidratate (și, eventual, resuplimentate cu diferiți anioni, de exemplu CO_3^{2-} , care au fost eliminați prin procesul de încălzire) și, prin aceasta, se poate reproduce compusul HTL original sau unul foarte asemănător. Produsele de descompunere, rezultate în urma unui astfel de tratament termic, sunt compuși tip hidrotalcită "colapsați" sau "metastabili". Dacă aceste materiale colapsate sau metastabile sunt încălzite peste anumite temperaturi (de exemplu 900°C), atunci produsele de descompunere rezultate nu mai pot fi rehidratate și, ca urmare, nu mai sunt capabile să formeze compusul tip hidrotalcită original. Astfel de compuși de descompunere, de tip hidrotalcită, au fost

studiați cu atenție și descriși complet în studii academice și în literatura de brevete. De exemplu Miyata, în *"Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition"* (Proprietățile fizico-chimice ale hidrotalcitelor sintetice în raport cu compoziția), *Clays and Clay Minerals*, Vol.28, no. 1, 50-56 (1980), descrie relația dintre temperatură și identitatea chimică a produselor de descompunere termică a hidrotalcitei în raport cu un regim de temperatură în creștere, în următorii termeni:

"Este de interes să cunoaștem forma în care Al apare după descompunerea termică a structurii hidrotalcitei. O probă cu $x = 0,287$, tratată hidrotermic la 200°C timp de 24 h, a fost calcinată la $300^{\circ} - 1000^{\circ}\text{C}$ în aer, timp de 2 h. După calcinarea la 300°C , ambele, hidrotalcita și MgO au fost detectate prin difracție în raze X, dar după calcinare la $400^{\circ} - 800^{\circ}\text{C}$ s-a putut detecta numai MgO. La 900°C , s-au detectat MgO, MgAl_2O_4 și o urmă de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$." (Sublinierea a fost făcută din motive care vor fi explicate ulterior). Miyata continuă să menționeze: "Dimensiunea cristalitei a fost mai mică de $50\text{\AA}$ atunci când proba a fost calcinată sub 800°C . Această valoare a fost mai mică decât cea pentru MgO obținut din $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pur. La calcinarea peste 800°C , dimensiunea cristalitei a crescut rapid. Modificările dimensiunii cristalitei și parametru de rețea "a" au aceeași tendință. Ca urmare, Al care substituie în MgO acționează pentru a inhiba creșterea cristalină. Dacă MgO care conține Al reacționează cu apa, el ar trebui mai întâi să formeze hidrotalcita. Hidrotalcita calcinată la $400^{\circ} - 800^{\circ}\text{C}$ cu $x = 0,287$ a fost hidratată la 80°C timp de 24 h, și produsele au fost examinate prin difracție cu raze X în pulbere. Conform Tabelului 7, hidrotalcita a fost singurul produs hidratat detectat în probele calcinate la $400^{\circ} - 700^{\circ}\text{C}$. Parametrul de rețea "a" este același ca în proba originală. Probele calcinate la 800°C au format de asemenea numai hidrotalcita, dar parametrii lor de rețea sunt mai mari decât cei ai probei originale. Conform Figurii 1, raportul molar al acestui produs este $x = 0,235$. Pe de altă parte, Al_2O_3 nu reacționează cu apa în condițiile menționate mai sus. De aceea rezultatele sugerează că Al pătrunde în MgO când hidrotalcita este calcinată între 400 și 700°C ." (Sublinierea a fost adăugată).

Brevetul **US 54519118** descrie caracterul materialelor care rezultă din încălzirea progresivă a compozițiilor tip hidrotalcită (HTLc) în col.4 rând 67 până la col.5 rând 14. Paragraful are următorul conținut:

"Produsul natural al calcinării sau activării în gaz inert a HTLc se crede a fi un spinel. În intervalul dintre temperatura la care începe descompunerea HTLc (între 572 și 752°F) (i.e. între 300 și 400°C) și cea a formării spinelului (1652°F) (i.e. la 900°C) se formează o serie de faze metastabile, atât cristaline cât și amorfe. De aceea, suprafața, volumul porilor și structura depind de temperatura de calcinare. După calcinare, structura cristalină a DHT-4A este descompusă la circa 660°F (i.e. 349°C) când apa și dioxidul de carbon se elimină din structură și se formează o soluție solidă de MgO - Al_2O_3 cu formula $4,5 \text{ MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Această soluție solidă este stabilă până la 1472°F (i.e. 800°C). MgO și MgAl_2O_4 se formează la circa 652°C (i.e. 900°C). Pe de altă parte, soluția solidă calcinată sub 1472°F (i.e. 800°C) poate fi refăcută în structura originală prin hidratare." (Porțiunile subliniate din acest paragraf au fost adăugate pentru a transforma temperatura din $^{\circ}\text{F}$ în $^{\circ}\text{C}$ pentru a compara mai direct cele menționate în această referință bibliografică cu alte referințe relevante, în care temperaturile sunt exprimate în $^{\circ}\text{C}$, aceste comparații urmând a fi făcute în cele ce urmează).

Se poate, de asemenea, observa că în acest citat din brevetul US menționat sunt menționate temperaturile la care apar anumite produse de descompunere a hidrotalcitei (de exemplu spinel, MgAl_2O_4 , formarea având loc la 900°C când hidrotalcita este descompusă termic). Această cunoaștere exactă a temperaturilor la care au loc anumite etape ale descompunerii hidrotalcitei clarifică numeroase alte constatări, mai generale, găsite în literatură,

referitoare la temperaturile la care se formează anumite produse de descompunere (de exemplu constatări referitoare la temperatura la care se formează spinelul $MgAl_2O_4$, din hidrotalcită ca materie primă). Aceasta înseamnă că multe afirmații mai generale, referitoare la temperaturile la care se formează diferite produse de descompunere termică ale hidrotalcitei (de exemplu spinelul, $MgAl_2O_4$) trebuie interpretate cu grijă. De exemplu, brevetul **US 4889615** indică în col. 6 rând 36-43:

"Calcinând hidrotalcitele Mg/Al la temperaturi mai mari de 500 °C rezultă un amestec de MgO și, $MgAl_2O_4$, un spinel magneziu aluminat, un material care s-a constatat că reduce emisiile SO_x (vezi brevetele US 4.469.589 și 4.472.267). Activitatea hidrotalcitei dehidratate este totuși semnificativ diferită de cea observată pentru spinel, MgO, sau amestecurile acestora. Nu s-a observat $MgAl_38_2O_4$ în hidrotalcita regenerată indicând faptul că nu spinelul este componenta activă." (Subliniere adăugată). Astfel, referitor la descrierea mai precisă a temperaturii de formare a spinelului (i.e. 900°C) din brevetul **US 5459118**, se pare că expresia generală "temperaturi mai mari de 500°C", utilizate în brevetul **US 4889615** nu înseamnă ceva de genul 501°C, ci mai degrabă înseamnă 900°C, adică o temperatură care într-adevăr este "mai mare decât 500°C". Este de asemenea de menționat faptul că paragraful anterior recunoaște că "spinelul nu este componentul activ" al materialelor descrise în brevetul **US 4889615**. Acest lucru este menționat deoarece este în concordanță cu scopul prezentei invenții de a nu produce un spinel - astfel încât produsele intermediare ale invenției, tratate termic pot fi de fapt hidratate (sau rehidratate) pentru a forma compoziții de tip hidrotalcită. O constatare generală similară, referitoare la formarea spinelului dintr-un precursor al hidrotalcitei, apare în brevetul **US 4458026**. În col. 3, rând 54-56 se menționează:

"Peste 600 °C amestecul de oxid metalic rezultat începe să sinterizeze și pierde din suprafața superficială, volumul porilor, și formează o fază catalitic inactivă (spinel- $MgAl_2O_4$)." (subliniere adăugată). Și aici, solicitantul este de părere că expresia generală "peste 600°C" nu trebuie luată ca reprezentând ceva de genul 601°C, ci mai degrabă o valoare mult peste 600°C, pentru a forma spinel - $MgAl_2O_4$, adică de exemplu 900°C, temperatură la care formarea spinelului dintr-un compus tip hidrotalcită a fost mai precis determinată. Acest citat specifică de asemenea faptul că spinelul este "catalitic inactiv".

De fapt, se pot găsi mențiuni generalizate referitoare la temperatura de formare a spinelului, care sunt mai bine interpretate în sensul că reprezintă niveluri mai scăzute de temperatură. De exemplu, în brevetul **US 5114898** (la col.4, rând 43-51), apare mențiunea:

"Reichle în J.Catal. 101, 352 la 359 (1986) a arătat că această încălzire a hidrotalcitei a fost însoțită de o creștere a ariei de suprafețe, de la circa 120 la circa 230 m^2/g (N_2/BET) și o dublare a volumului porilor (0,6 la 1,0 cm^3/g , introducere de Hg). Încălzirea în continuare la temperaturi mai ridicate determină scăderea ariei de suprafețe precum și a reactivității. La 1000 °C. s-a putut observa formarea MgO și a fazei spinel $MgAl_2O_4$ " (subliniere adăugată). În acest caz, solicitantul consideră că mențiunea "la 1000°C, s-a putut observa formarea MgO și a fazei spinel" poate fi luată ca: spinelul s-a observat la 1000°C, deoarece el se formează la 900°C, decât că ar însemna: 1000°C este temperatura de formare a spinelului. Într-adevăr, solicitantul pe baza experimentelor sale proprii a confirmat faptul că spinelul începe să formeze compuși HTL la 900°C.

Stadiul tehnicii menționează de asemenea că atunci când numeroși ingrediente anionici de formare a argilelor, cum ar fi ingredientii de formare a hidrotalcitei (de exemplu, compoziții conținând magneziu, sau aluminiu), sunt amestecați în anumite condiții prescrise (de exemplu, anumiți timpi de îmbătrânire, condiții de pH, temperaturi etc.), nămolul sau materialele precipitate rezultate (de exemplu, materiale tip hidrotalcită) vor prezenta proprietăți catalitice distincte. Ca urmare, multe astfel de procedee de obținere sunt bazate pe reglarea fină a acestor condiții de timp, temperatură, pH etc., pentru a obține cantități maxime

dintr-un anumit tip de produs precipitat, de tip hidrotalcită. Nămolurile și/sau produsele precipitate rezultate din reacții chimice inițiale de acest tip, au fost tratate termic pentru a obține diverse materiale de tip hidrotalcită "colapsate" sau "metastabile" care au proprietăți catalitice specifice. Astfel de materiale colapsate au fost utilizate, de exemplu, ca sorbenți (și, în special, sorbenți SO_x pentru procese de cracare a hidrocarburilor cu catalizator fluid și fix), catalizatori de cracare a hidrocarburilor, lianți catalitici, schimbători de anioni, agenți de eliminare a reziduurilor acide, stabilizatori pentru polimeri și chiar ca antacizi utilizați în medicina umană.

Stadiul tehnicii menționează că alți ingrediente, cum ar fi compuși care conțin Ce, V, Fe și Pt, pot fi adăugați în amestecurile de reacție de formare a hidrotalcitei, astfel încât ei vor apărea ca o fază distinctă de produse solide rezultate în urma unor astfel de reacții. Forme uscate ale argilelor anionice astfel obținute (de exemplu, particule microsferice de compuși tip hidrotalcită utilizate ca sorbenți ai SO_x în conversia catalitică fluidă (FCC)), au fost, de asemenea, impregnate cu soluții ale unor astfel de compuși care conțin metalele specificate. Mai mult, metalele au constituit chiar o parte integrală a structurii cristaline a materialelor tip hidrotalcită (vezi, de exemplu, brevetele **US 5114691** și **US 5114898**, care menționează utilizarea catalizatorilor de oxidare a sulfului alcătuiți din sorbenți de hidroxid dublu stratificat (LDH), de exemplu, materiale tip hidrotalcită, care conțin ioni metalici (de exemplu, de vanadiu), care înlocuiesc unii sau toți ionii metalelor divalente (Mg^{2+}) sau metalelor trivalente (Al^{3+}), care formează straturile de LDH).

Compușii tip hidrotalcită utilizați drept catalizatori au fost tratați atât termic, cât și asociați cu diferiți lianți catalitici sau materiale matrice. De exemplu, brevetul **US 4866019** descrie faptul că hidrotalcita poate fi tratată termic și utilizată în asociere cu diferite materiale drept liant. Brevetul **US 5153156** descrie o metodă de preparare a unor catalizatori din argilă anionică sintetică, pe bază de magneziu/aluminiu prin (1) uscarea prin pulverizare a nămolului unei argile sintetice de magneziu aluminiu, (2) formarea unui amestec plastic de argilă uscată prin pulverizare cu pământ de diatomee și (3) formarea, uscarea și calcinarea amestecului plastic rezultat.

În stadiul tehnicii este de mult cunoscută utilizarea materialelor argiloase anionice drept catalizatori pentru anumite reacții chimice specifice. De exemplu, brevetul **US 4458026** descrie utilizarea anumitor materiale argiloase anionice tratate termic, drept catalizatori pentru conversia acetonei la mesitol oxid și izoforonă. Argilele anionice capătă această activitate catalitică prin încălzirea la temperaturi care ajung de la circa 300 la 600°C.

Brevetul **US 4952382** descrie un procedeu de conversie a hidrocarburilor care utilizează o compoziție catalitică care conține argilă anionică, în care argila anionică servește ca agent de legare a oxizilor de sulf.

Brevetul **US 4970191** descrie utilizarea compozițiilor de oxid de magneziu-aluminiu polimorfic drept catalizatori în diverse reacții catalizate bazic, cum ar fi condensarea alcoolică, izomerizarea olefinelor etc.

Brevetul **US 4889615** descrie un aditiv de catalizator pe bază de vanadiu care conține hidrotalcită deshidratată de magneziu-aluminiu.

Brevetul **US 5358701** descrie utilizarea sorbenților de hidroxid dublu stratificat (LDH), cum ar fi materialele tip hidrotalcită, ca agenți de absorbție a SO_2 . Această referință bibliografică afirmă că, gazul care conține sulf se absoarbe în structura de hidrotalcită ca anion SO_3^{2-} prin înlocuirea anionilor CO_3^{2-} . Sulful absorbit este apoi eliminat prin calcinare la temperatură ridicată (500°C). Sorbenții LDH sunt regenerați prin hidrolizarea produsului calcinat, în particular în prezența CO_2 sau CO_3^{2-} .

Brevetul **US 5114691** descrie îndepărtarea oxidului de sulf din curenți gazoși utilizând sorbenți de hidroxid dublu stratificat tratat termic (LDH) care conțin metale: oxoanioni încorporați în golurile structurii de LDH.

Brevetul **US 4465779** descrie o compoziție de cracare catalitică care conține un catalizator solid de cracare și un diluant care conține un compus de magneziu în combinație cu un compus metalic stabil termic. 1

Brevetul **US 5426083** descrie utilizarea catalitică a unui compus colapsat de microcristalite alcătuit din ioni ai unui metal divalent, trivalent, vanadiu, tungsten sau molibden. 3

Brevetul **US 5399329** descrie obținerea materialelor tip hidrotalcită prin prepararea unui amestec de magneziu (cation divalent): aluminiu (cation trivalent) la un raport molar cuprins între 1:1 și 10:1 și de anion monocarboxilic: aluminiu (cation trivalent) la un raport molar cuprins între 0,1:1 și 1,2: 1. Procedul implică reacția unui amestec care conține cationi de magneziu și aluminiu și anioni monocarboxilici într-un nămol apos, care are o temperatură de cel puțin 40°C și un pH de cel puțin 7. În general, sinteza a unui compus HTL prin oricare din metodele menționate în aceste brevete a fost considerată un succes atunci când produsul de sinteză (nămolurile au fost tratate termic și/sau sub presiune pentru a forma un produs final uscat sau un precipitat) este un compus HTL având modelul de difracție cu raze X aproape asemănător cu cel dintr-o anumită cartelă din registrele Centrului Internațional pentru date de difracție (ICDD). 5 7 9 11 13 15

Rezumând stadiul tehnicii se poate concluziona că majoritatea procedeele care au fost utilizate pentru a obține compuși argiloși anionici și, în special, compuși ai argilelor anionice de tip hidrotalcită, implică în mod uzual precipitarea sau uscare nămolului unui produs tip hidrotalcită, spălarea și, eventual, tratarea termică a nămolului uscat rezultat, sau a compoziției precipitate. Odată obținuți, acești compuși HTL sau produșii rezultați prin descompunere termică au fost utilizați drept catalizatori (de exemplu pasivatori pentru vanadiu, aditivi SO_x, catalizatori pentru condensare aldolică, agenți de dedurizare a apei, și chiar medicamente). 17 19 21 23

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unor procedee, descrise în continuare, prin care se pot obține compuși HTL din materii prime care nu prezintă structuri HTL (de exemplu, așa cum au fost ele determinate prin modelul XRD- difracție cu raze X), dar care prezintă structuri HTL după activare prin procedeele descrise în prezenta cerere de brevet. Au fost descoperite procedee noi prin care argilele anionice, în general, și compușii tip hidrotalcită, în particular, pot căpăta anumite caracteristici (duritate mărită, densitate etc.) care fac ca acești compuși să fie adecvați utilizării în domeniile în care aceste caracteristici sunt de dorit, de exemplu ca absorbanți pentru diferite specii chimice - dar în special absorbanți ai SO_x - și în special acele tipuri de absorbant ai SO_x utilizate în unitățile FCC, drept catalizatori pentru hidrocarburi, agenți de dedurizare a apei etc. Compușii descriși în general ca "argile anionice" în literatură, și în special hidrotalcita, și compușii argiloși anionici HTL, se vor denumi în continuare "compuși HTL". Mai specific, invenția se referă la obținerea compușilor de tip hidrotalcită prin procedee noi și utilizarea anumitor forme (particule microsferice, extrudate, pelete), care conțin acești compuși tip hidrotalcită, obținute prin procedeele propuse. De exemplu, aceste forme (particule microsferice, extrudate, pelete etc.) sunt destinate unor utilizări catalitice specifice diferite (de exemplu operații FCC, absorbția SO_x, agenți de regenerare la dedurizarea apei, etc). Ca urmare, compușii HTL din prezenta cerere de brevet pot constitui o parte (sau chiar integral) dintr-o anumită particulă de catalizator, peletă, extrudat etc. De exemplu, compușii HTL din prezenta cerere de brevet pot fi asociați cu diferiți lianți sau matrici de formare, ai materialelor cunoscute în stadiul tehnicii, pentru obținerea catalizatorilor. Compușii HTL din cererea de brevet pot fi utilizați drept catalizatori *per se* (de exemplu catalizatori de cracare a hidrocarburilor), ca agenți de legare ai SO_x, sau alte materiale catalitice. Ca urmare, în prezenta descriere, în termenul "catalizator" vor fi incluși nu numai acei compuși HTL care au activitate catalitică sau de legare a SO_x, ci și acei 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47

compuși HTL care sunt utilizați ca lianți, matrice și/sau suporturi pentru alți compuși catalitici (de exemplu lianți pentru catalizatori metalici de oxidare a SO_x cum ar fi compuși conținând platină, ceriu și vanadiu). Aceste utilizări sunt toate legate de faptul că compușii HTL obținuți conform invenției pot, printre altele, să fie caracterizați prin rezistența lor la forțe mecanice și, ca urmare, prin capacitatea lor de a funcționa în medii severe asociate unor reacții chimice.

Invenția se bazează în primul rând pe un procedeu de "activare" în două etape care constă în general din tratarea termică și apoi hidratarea anumitor compuși precursori, producători de hidrotalcită, descriși în continuare. Acest procedeu în două etape, poate, în anumite cazuri, să aibă o etapă adițională, pur opțională, de tratament termic (la care se face referire ca etapa 3 în procedeul conform invenției). Acești compuși tratați termic pot fi materiale de formare a compușilor HTL "colapsabili" sau "metastabili".

Invenția are două forme generale de realizare. Prima formă de realizare o constituie un procedeu de obținere a compușilor HTL (adică argile anionice, hidrotalcită per se și diverși compuși tip hidrotalcită) din compuși care nu au caracteristicile structurale ale compușilor HTL. Modalitatea prin care această primă formă de realizare a invenției diferă de procedeele cunoscute din stadiul tehnicii, de obținere a compușilor HTL similari constă în aceea că, sinteza inițială a HTL este condusă utilizând acei ingrediente și acele condiții de reacție care nu conduc la obținerea direct a compușilor care au structură HTL, ci mai degrabă se obțin compuși care prezintă structură HTL numai după aplicarea procedurii de activare, conform invenției, descris mai jos. Astfel, în cadrul primei forme de realizare a invenției, o determinare XRD a nămolului inițial sau a produsului final, care arată că prin reacția de precipitare nu se obține un compus care are un model XRD asemănător cu acela al unui compus care are numărul adecvat de atomi ca ingredient (de exemplu magneziu, aluminiu, oxigen și hidrogen în cazul compușilor HTL) din registrele de la ICDD, ar putea fi o etapă opțională în procedeul general conform invenției.

De asemenea, trebuie menționat în mod special că produsele de sinteză conform invenției pot include materiale "amorse" (ne-cristaline) precum și faze non-HTL cristaline, și combinații ale acestora. Într-adevăr, termenul "amor" așa cum este utilizat în prezenta descriere poate include (1) faze cristaline care au dimensiuni de cristalite sub limitele de detec-tare ale tehnicilor convenționale de difracție cu raze X, (2) faze cristaline care au un anumit grad, semnificativ, de ordonare, dar care nu au un model cristalin de difracție, datorită dehidratării sau dehidroxilării (cum sunt aluminosilicații stratificați), și (3) materiale amorse autentice, care pot prezenta un grad de ordonare scurt și nu un grad de ordonare lung, așa cum are sticla de silice sau borat.

Oricare ar fi forma lor fizică (cristalină sau amorfă), acești precursori, produse de de sinteză, pot fi supuși unor procedee de uscare de "joasă temperatură" (prin "joasă temperatura" în sensul prezentei invenții se înțelege o temperatură sub circa 250°C), înainte de a fi supuse tratamentului termic din etapa de activare conform invenției. Un astfel de procedeu de uscare la temperatură joasă poate de asemenea, include formarea fizică a unor pulberi, pelete, perle, extrudate, microsfele sau granule din produsele de reacție, care pot fi utilizate drept catalizatori, absorbantți, agenți schimbători de ioni. Această etapă de uscare ar trebui totuși considerată opțională, deoarece varianta fundamentală a primei forme de realizare a prezentei invenții poate decurge direct din etapa de tratament termic. Această etapă de tratament termic implică încălzirea produselor de sinteză la o "temperatură medie" (de exemplu, o temperatură în intervalul de 300 până la 850°C). Acest tratament termic poate fi condus pe perioade de timp care variază în limite largi (de exemplu, de la circa 0,1 la circa 24,0 h).

Această etapă de tratament termic 300...850°C poate fi, în general, considerată Etapa 1 a procedurii globale de "activare", conform invenției. Este însă de preferat să se conducă Etapa 1 la o temperatură aflată înspre limita inferioară a intervalului 300...850°C. Acest tratament termic poate fi condus la o anumită temperatură preferată (de exemplu 450°C) sau la diferite temperaturi în intervalul 300...850°C. Etapa 1, temperatură medie, tratamentele termice în intervalul de la circa 400 la circa 500°C, sunt totuși preferate. Temperaturile aflate la limita superioară a intervalului, de 300... 850°C, cum ar fi temperaturile de 700...850°C, sunt mai puțin preferate, deoarece, prin încălzirea la acest nivel, a materialelor inițiale, a produselor reacției de sinteză, pot rezulta faze mai puțin dorite (descrise în cele ce urmează). Formarea acestor faze mai puțin dorite, poate diminua potențialul materialului inițial de a forma cantități maxime de faze care conțin HTL, care sunt obiectul procedurii conform invenției.

Aceste temperaturi mai ridicate sunt de asemenea mai puțin preferate, deoarece ele se apropie în mod periculos de temperatura de 900°C la care începe să se formeze un material în mod particular indeseirabil, și anume spinelul (MgAl_2O_4). Formarea spinelului fiind privită ca "anatema" acestui procedeu deoarece spinelul nu poate fi rehidratat. Aceasta nu înseamnă însă că orice alt material, de exemplu MgO , care poate fi prezent într-un astfel de sistem, la temperaturi de sau peste 900°C nu poate fi utilizat în scopul prezentei invenții. De exemplu, dacă materia primă tip hidrotalcită este transformată într-un spinel, ea devine inutilă în scopul prezentei invenții; dacă materia primă este transformată în MgO , ea poate fi totuși utilă (de exemplu ca agent de absorbție a SO_x).

În orice caz, temperaturile de 900°C sau mai mari pot fi considerate "temperaturi înalte" pentru scopul prezentei invenții și ele trebuie evitate pe cât posibil. Această condiție este în concordanță și cu literatura existentă. Aceasta înseamnă că nicăieri în literatură nu se sugerează faptul că spinelul poate fi reversibil hidratat în orice fază, la temperatura mediului ambiant. În concordanță cu acest fapt, literatura menționează că compușii HTL, cum sunt cei conform invenției posedă caracteristici de rehidratare. Literatura menționează de asemenea că blocul de construcție structurală bazică a HTL, structura brucită, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, posedă de asemenea, această caracteristică de "rehidratare". Este de asemenea, cunoscut faptul că, dacă dimensiunea cristalelor acestor materiale crește în mod semnificativ (așa cum se întâmplă prin creșterea temperaturilor de tratament), atunci, o astfel de "reversibilitate" este pierdută. Ca urmare, stratul brucită nu se mai formează după rehidratare. O situație similară este de așteptat, de fapt a și fost observată, pentru diferiți compuși HTL obținuți conform invenției. Într-adevăr s-a constatat că, pe măsură ce temperatura crește peste anumite niveluri, are loc o creștere a dimensiunii cristalitelor tip MgO , precum și formarea de alumină și aluminat de magneziu (spinel). Ca urmare, pentru o activitate maximă față de SO_x a compușilor HTL conform invenției, se preferă ca tot MgO dintr-un anumit sistem să rămână în faza HTL decât să reacționeze cu alte faze și, prin aceasta, MgO să devină "inactiv", de exemplu inactiv ca "agent de captare" a SO_x . Din nou, acest lucru este realizat neutilizând temperaturi de peste circa 850°C.

În orice caz, produsul tratat termic în Etapa 1 a procedurii de "activare" este apoi supus unei etape de hidratare. Această etapă de hidratare poate fi Etapa 2 în procedeu. Aceasta constă, în general, în amestecarea produsului tratat termic din Etapa 1 cu o cantitate de amestec care este de asemenea încălzit cu căldura degajată la tratarea termică a amestecului material precursor /lichid (de exemplu apă). Metoda sau maniera de hidratare pentru efectuarea Etapei 2 va include, dar nu se limitează la aceasta, pulverizarea, impregnarea și frământarea cu apă. În oricare caz, degajarea de căldură produsă în timpul hidratării este un indiciu că are loc formarea compusului HTL. În plus, această degajare de căldură indică faptul că are loc reacția chimică ce se presupune a fi cauza proprietăților fizice mult

îmbunătățite ale compușilor HTL obținuți conform invenției. Trebuie, de asemenea, remarcat faptul că, în scopul maximizării cantității de compus HTL produs prin această etapă de hidratare, cantitatea de apă adăugată ar trebui să fie substanțială din punct de vedere cantitativ (de ordinul 30...50%, în greutate, din materialul precursor uscat). Aceste cantități de apă sunt necesare pentru a forma complet fazele HTL, deși mai puțină apă poate avea totuși ca rezultat un material care prezintă o fază HTL; o astfel de fază nu va fi însă "pură" (de exemplu, o fază tip MgO și/sau o fază de soluție solidă MgAl).

În funcție de metoda de hidratare utilizată, etapa opțională de uscare menționată anterior, "de joasă temperatură", poate fi de asemenea utilizată pentru a conferi materialului o cantitate dorită de apă fizică. Și încă o dată, această uscare de joasă temperatură nu trebuie să depășească 250°C, deoarece s-a constatat că temperatura în exces poate avea ca rezultat o punere în libertate prematură a diferiților ioni intercalați, a apei, a apei de cristalizare sau a anumitor carbonați. În orice caz, compusul HTL obținut în etapa de hidratare, va avea o structură cristalină care prezintă un model de difracție cu raze X care, probabil va fi rezonabil asemănător cu o "cartelă" ICDD pentru un compus HTL care are structură cristalină similară.

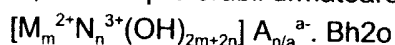
În unele cazuri, acest produs hidratat poate fi din nou "colapsat" printr-o a doua etapă de tratament termic care poate fi denumită Etapa 3 a procedurii (de exemplu, tratamente termice în Etapa 3 la temperaturi ajungând de la circa 300°C la 850°C și, de preferință, de la 400°C la 500°C) pentru a îndepărta apa interstițială, astfel încât materialul rezultat să fie mai adecvat utilizării ca absorbant de SO_x într-o unitate FCC.

Compușii creați prin această a treia etapă pot fi utilizați în orice scop în care pot fi utilizați și compușii HTL creați în etapele 1 și 2 ale procedurii revendicat. Din punct de vedere conceptual, versiunea fundamentală a primei variante de realizare a invenției poate fi considerată ca bazându-se pe: (1) o "temporizare" a obținerii unui produs final, compus tip hidrotalcită, în raport cu momentul la care compușii analogi celui de tip hidrotalcită au fost obținuți prin metodele din stadiul tehnicii; (2) tratamentul termic (într-o etapă sau mai multe) al acestor materiale "nu încă" (această caracteristică "nu încă" fiind determinată prin metode XRD) tip hidrotalcită și (3) hidratarea acestor materiale tratate termic pentru a forma compuși tip hidrotalcită. Altfel spus, obiectivul sintezei inițiale sau etapei de reacție chimică este de a nu produce cât mai mult posibil din produsul final, compusul HTL (de exemplu, de a nu produce cât mai multă hidrotalcită), ci mai degrabă de a obține cât de puțin posibil din compusul dorit (adică de a produce cât mai puțină hidrotalcită).

În orice caz, primul procedeu general conform invenției poate utiliza orice combinație de astfel de compuși HTL care să creeze ingrediente inițiale (adică compuși care conțin magneziu având mai puțini anioni reactivi și compuși care conțin aluminiu având mai puțini anioni reactivi) și oricare din acele condiții de reacție (adică timp scurt de reacție de maturare, niveluri de pH neutru și condiții de reacție la temperatura mediului ambiant), care pot servi la, și într-adevăr tind spre obținerea unui nămol sau a unui material precipitat care nu prezintă structura cristalină a compusului HTL, acesta din urmă fiind prezentat de solicitanți ca produs final, compus tip hidrotalcită. De fapt, compușii precursori obținuți prin reacția chimică inițială a procedurii conform invenției pot fi în totalitate materiale amorfe care să nu aibă deloc structură HTL. În cadrul celei de-a doua forme de realizare a prezentei invenții, un compus tip hidrotalcită este utilizat ca materie primă (produs inițial), sau compus precursor. Aceasta înseamnă că produsul inițial tip hidrotalcită poate fi achiziționat din comerț sau poate fi sintetizat prin oricare din metodele cunoscute în stadiul tehnicii și apoi utilizat conform prezentei descrieri de brevet. În oricare din cazuri, procedeul conform invenției se referă la tratamentul termic al compusului tip hidrotalcită (compus deja obținut) pentru a forma un material

"colapsabil" sau "metastabil". Acest tratament termic poate fi gândit și ca Etapa 1 a celei de a doua forme de realizare a invenției. Materialul colapsat sau metastabil din cea de a doua formă de realizare este apoi hidratat pentru a forma din nou un compus tip hidrotalcită. Această hidratare poate fi gândită ca Etapa 2 a acestei a doua forme de realizare a invenției. S-a constatat că această metodă "ocolită" de obținere a unui compus tip hidrotalcită (dintr-un compus tip hidrotalcită) este avantajoasă deoarece compusul tip hidrotalcită rezultat este mai dur și/sau mai dens decât compusul tip hidrotalcită original, din care s-a obținut compusul HTL rezultat. Altfel spus, ingredientul inițial în cadrul celei de-a doua forme de realizare a invenției va fi deja un compus tip hidrotalcită rehidratibil. Acest lucru poate fi pus în evidență, de exemplu, de faptul că el prezintă în general vârful XRD care seamănă cu acelea ale unui compus HTL cunoscut având aceleași ingrediente (adică Mg și Al). În oricare caz, acest produs inițial, compus tip hidrotalcită, este apoi tratat termic pentru a fi transformat într-un compus "colapsat" sau "metastabil" ca acelea descrise în brevetul **US 5459118**. Etapa 2, tratamentul termic, în cea de-a doua formă de realizare a invenției, poate fi condusă la o temperatură preferată (la 450°C) sau la două sau mai multe valori de temperatură în intervalul general de 300 până la 850°C, adică la o primă temperatură mai joasă (la 300°C) urmată de o a doua tratare termică (de la 400 la 500°C). Din nou se menționează că temperaturile mai mari de aproximativ 850°C trebuie evitate în cadrul acestei a doua forme de realizare a invenției pentru aceleași considerente pentru care trebuiau evitate mai sus. De exemplu, dacă compusul original de sinteză era hidrotalcită și a fost supus, în timpul tratării termice, pentru o perioadă oricât de nesemnificativă de timp, la o temperatură de 900°C, în timpul acestei a doua realizări a invenției, și el se va transforma în spinel și astfel va deveni inutil pentru scopul prezentei invenții. Orice hidrotalcită transformată în MgO la astfel de temperaturi înalte va fi totuși potențial utilă în realizarea funcțiilor pentru produsele finale conform invenției.

După ce compusul tip hidrotalcită, conform celei de-a doua forme de realizare a invenției, este tratat termic într-o măsură în care să ia o formă "colapsată" sau "metastabilă", el poate fi hidratat (într-un sistem cu apă la 20...100°C timp de cel puțin 0,1h) în același mod utilizat în cadrul primei forme de realizare a invenției, pentru a forma din nou un compus tip hidrotalcită. Se subliniază din nou că, acest procedeu de producere "din compus tip hidrotalcită - la compus tip hidrotalcită" nu este inutil, redundant sau ocolitor, deoarece compușii tip hidrotalcită rezultați conform invenției prezintă, într-adevăr, anumite proprietăți fizice și/sau chimice îmbunătățite (adică densitate mai mare, rezistență mai bună la frecare, activitate catalitică îmbunătățită) comparativ cu proprietățile pe care le prezintă compusul original, tip hidrotalcită, de la care a derivat compusul tip hidrotalcită, produs final. Și, ca și în cadrul primei forme de realizare a invenției, compusul HTL rezultat în cadrul acestei a doua forme de realizare a invenției poate fi din nou tratat termic (aceasta poate fi considerată Etapa 3 a acestei a doua realizări) la temperaturi de circa 300°C până la 850°C pentru a obține un material și mai dur, a cărui pierdere de apă datorată celui de al doilea tratament termic poate da naștere unui material rezultat și mai adecvat pentru anumite utilizări (de exemplu ca absorbant pentru SO_x în unități FCC). Aceasta înseamnă că Etapa 3 poate fi utilizată pentru a conferi materialului rezultat (un material formând un compus HTL "colapsat" sau "metastabil") proprietăți fizice îmbunătățite comparativ cu acei compuși HTL care nu sunt supuși acestui tratament termic suplimentar. Compușii anionici care pot fi obținuți prin procedeele descrise în continuare vor avea, cel mai preferabil următoarea structură chimică:



în care M²⁺ și N³⁺ sunt cationi, "m" și "n" sunt aleși astfel încât raportul m/n să fie de aproximativ 1 la aproximativ 10, "a" va avea valoarea 1, 2, sau 3, A este un anion cu sarcina -1,-2,

sau -3 și "b" va fi în intervalul cuprins între 0 și 10. Cele mai preferate elemente pentru "M" în structura de mai sus vor fi Mg, Ca, Zn, Mn, Co, Ni, Sr, Ba, Fe și Cu. Cel mai preferat element pentru "N" va fi Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga, B, La și Ce. Cele mai preferate elemente pentru "A" cu sarcina a- vor fi CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- și OH^- , Cr^- , I^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , HPO_3^{2-} , MnO_4^{2-} , HGao_3^{2-} , HVO_4^{2-} , ClO_4^- și BO_3^{2-} și amestecuri ale acestora.

S-a constatat în general că compușii HTL obținuți prin oricare din cele două procedee ale invenției sunt de obicei cu cel puțin 10% mai duri și/sau 10% mai denși decât compușii HTL comparabili, obținuți din aceleași ingrediente prin metodele din stadiul tehnicii. Aceste caracteristici fizice, adică duritate și/sau densitate mai mare, conferă acestor catalizatori, absorbantți, lianți catalitici și agenți schimbători de ioni (adică agenți de dedurizare a apei) realizați din compușii tip hidrotalcită, mai rezistenți la frecare și ca urmare, cu durată de viață mai lungă în special într-un mediu de convertor catalitic fluid (FCC). Compușii conform invenției, rezultați au capacitate îmbunătățită de regenerare (cu referire la capacitatea lor de a continua să servească ca absorbantți de SO_x , catalizatori de cracare a hidrocarburilor (sau formare a hidrocarburilor), agenți schimbători de ioni) după ce au fost supuși la temperaturi care, în mod normal ar dezactiva permanent argilele anionice analoge (cum sunt compușii analogi tip hidrotalcită) obținute prin metodele din stadiul tehnicii. Într-adevăr, aceste caracteristici îmbunătățite pot fi luate în considerare pentru a defini materialele conform invenției și a le distinge de compușii analogi HTL obținuți prin metodele din stadiul tehnicii. Aceasta înseamnă că, dacă procedeele de "activare", conform invenției, (utilizând Etapele 1 și 2 sau utilizând Etapele 1, 2 și 3) produc un compus tip hidrotalcită care prezintă duritate mai mare și/sau densitate mai mare decât a unui compus tip hidrotalcită comparabil, produs prin orice altă metodă, atunci aceste calități pot servi pentru a distinge "compușii tip hidrotalcită" conform invenției, de cei obținuți prin metodele din stadiul tehnicii. Se prezintă în continuare câteva variante de realizare a procedeelelor conform invenției pentru obținerea și utilizarea compușilor HTL. Diferențele dintre exemple se referă în general la faptul că: (1) materialul produs prin reacția originală de sinteză este un compus de tip argilă ne-anionică (adică un compus tip non - hidrotalcită) sau un compus de tip argilă anionică (adică un compus tip hidrotalcită), (2) compusul de tip argilă ne-anionică sau compusul tip argilă anionică este uscat și tratat termic într-una sau mai multe etape înainte de a fi eventual hidratat și (3) compusul HTL rezultat este utilizat drept catalizator (sau liant catalitic), absorbant SO_x , agent schimbător de ioni etc. Unele dintre aceste variante de realizare pot fi exprimate după cum urmează:

1. Procedeu de obținere a unui compus argilos anionic, care cuprinde următoarele etape:

a) prepararea unui amestec de reacție care constă dintr-un compus al unui metal divalent și un compus al unui metal trivalent în condiții adecvate realizării unui compus argilos ne-anionic;

b) tratarea termică a compusului argilos ne-anionic în vederea obținerii unui compus argilos ne-anionic tratat termic; și

c) hidratarea compusului argilos ne-anionic tratat termic rezultat în etapa b pentru obținerea unui compus argilos anionic.

2. Procedeu pentru obținerea unui compus argilos anionic, care cuprinde:

a) prepararea unui amestec de reacție care este constituit dintr-un compus care conține un metal divalent și un compus care conține un metal trivalent, în condiții astfel alese încât produsul obținut din amestecul de reacție este un compus argilos ne-anionic;

b) tratarea termică la temperatură joasă a compusului argilos ne-anionic pentru a obține un compus argilos ne-anionic tratat termic la joasă temperatură;

RO 121323 B1

c) tratarea termică la temperatură medie a compusului argilos ne-anionic pentru a obține un precursor pentru un compus argilos anionic;	1
d) hidratarea precursorului pentru un compus argilos anionic pentru a obține un compus argilos anionic.	3
3. Procedeu pentru obținerea unui compus argilos anionic, care cuprinde:	5
a) prepararea unui amestec de reacție care este constituit dintr-un compus care conține un metal divalent și un compus care conține un metal trivalent, în condiții astfel alese încât produsul obținut din amestecul de reacție este un compus argilos ne-anionic;	7
b) transformarea compusului argilos ne-anionic într-o formă fizică dorită;	9
c) tratarea termică a compusului argilos ne-anionic pentru a obține un compus argilos ne-anionic colapsat, tratat termic;	11
d) hidratarea compusului argilos ne-anionic colapsat, tratat termic pentru a obține un compus argilos anionic.	13
4. Procedeu pentru obținerea unui compus tip hidrotalcită, care cuprinde:	
a) prepararea unui amestec de reacție care constă dintr-un compus care conține aluminiu și un compus care conține magneziu, în condiții astfel alese, încât produsul obținut din amestecul de reacție este un compus tip non - hidrotalcită;	15
c) tratarea termică a compusului tip non - hidrotalcită pentru a obține un compus tip non - hidrotalcită tratat termic;	17
d) hidratarea compusului tip non - hidrotalcită tratat termic pentru a obține un compus tip hidrotalcită.	19
5. Procedeu pentru obținerea unui compus tip hidrotalcită, care cuprinde:	21
a) prepararea unui amestec de reacție care este constituit dintr-un compus care conține aluminiu și un compus care conține magneziu, în condiții astfel alese, încât produsul obținut din amestecul de reacție este un compus tip non - hidrotalcită;	23
b) tratarea termică la temperatură joasă a compusului tip non - hidrotalcită pentru a obține un compus tip non - hidrotalcită tratat termic la temperatură joasă;	25
c) tratarea termică la temperatură medie a compusului tip non - hidrotalcită pentru a obține un precursor pentru un compus tip hidrotalcită;	27
d) hidratarea precursorului pentru un compus tip hidrotalcită pentru a obține un compus tip hidrotalcită.	29
6. Procedeu pentru obținerea unui compus tip hidrotalcită, care cuprinde:	31
a) prepararea unui amestec de reacție care este constituit dintr-un compus care conține aluminiu și un compus care conține magneziu, în condiții astfel alese, încât produsul obținut din amestecul de reacție este un compus tip non - hidrotalcită;	33
b) transformarea compusului tip non - hidrotalcită într-o formă fizică dorită;	35
c) tratarea termică a compusului tip non - hidrotalcită pentru a obține un compus tip non - hidrotalcită tratat termic colapsat;	37
d) hidratarea compusului tip non - hidrotalcită tratat termic colapsat pentru a obține un compus tip hidrotalcită.	39
7. Procedeu pentru obținerea unui catalizator relativ dur tip hidrotalcită, care cuprinde:	41
a) prepararea unui amestec de reacție care constă dintr-un compus care conține aluminiu și un compus care conține magneziu, în condiții astfel alese, încât produsul obținut din amestecul de reacție este un compus tip hidrotalcită relativ moale;	43
b) transformarea compusului tip hidrotalcită relativ moale într-o formă adecvată pentru a fi utilizată drept catalizator;	45
c) tratarea termică a compusului tip hidrotalcită relativ moale pentru a obține un precursor tratat termic pentru un catalizator relativ dur tip hidrotalcită; și	47
d) hidratarea precursorului tratat termic pentru un catalizator relativ dur tip hidrotalcită pentru a obține un catalizator relativ dur tip hidrotalcită.	49

8. Procedeu pentru obținerea unui catalizator relativ dur tip hidrotalcită, care cuprinde:

- a) prepararea unui amestec de reacție care constă dintr-un compus care conține aluminiu și un compus care conține magneziu, în condiții astfel alese, încât produsul obținut din amestecul de reacție este un compus tip hidrotalcită relativ moale;
- b) transformarea compusului tip hidrotalcită relativ moale într-o formă adecvată pentru a fi utilizată drept catalizator;
- c) tratarea termică la temperatură joasă a compusului tip hidrotalcită relativ moale pentru a obține un compus tip hidrotalcită relativ moale tratat termic la temperatură joasă;
- d) tratarea termică la temperatură medie a compusului tip hidrotalcită relativ moale pentru a se obține un precursor pentru un catalizator tip hidrotalcită relativ dur; și
- e) hidratarea precursorului pentru un catalizator relativ dur tip hidrotalcită pentru a obține un catalizator relativ dur tip hidrotalcită.

9. Procedeu pentru obținerea unui absorbant pentru SO_x , tip hidrotalcită, relativ dur, care cuprinde:

- a) prepararea unui amestec de reacție care constă dintr-un compus care conține aluminiu și un compus care conține magneziu, în condiții astfel alese, încât produsul obținut din amestecul de reacție este un compus tip hidrotalcită relativ moale;
- b) transformarea compusului tip hidrotalcită relativ moale într-o formă adecvată pentru a fi utilizată drept absorbant pentru SO_x ;
- c) tratarea termică a compusului tip hidrotalcită relativ moale pentru a se obține un precursor pentru un absorbant pentru SO_x , tip hidrotalcită relativ dur; și
- d) hidratarea precursorului pentru un absorbant pentru SO_x , relativ dur tip hidrotalcită pentru a obține un absorbant pentru SO_x , relativ dur tip hidrotalcită.

Deoarece compușii HTL din prezenta invenție sunt mai duri decât compușii HTL obținuți prin procedee din stadiul tehnicii, se prezintă o metodă prin care viața utilă a unui catalizator sau unui sistem absorbant (cum sunt cele utilizate în unități FCC sau cu pat fix) se poate prelungi. Această prelungire a duratei utile de viață a unui catalizator (sau absorbant) are loc în cazul în care compușii HTL din prezenta invenție sunt utilizați într-un cadru adecvat, adică drept catalizatori de formare sau cracare a hidrocarburilor, sorbenți pentru SO_x etc., sau când acești compuși HTL sunt utilizați ca lianți, matrice, suporturi sau purtători pentru alte materiale catalitice active (de exemplu, când sunt utilizați ca lianți pentru metale oxidante $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$). Astfel, utilizând absorbția SO_x într-o unitate FCC utilizată la rafinarea petrolului ca exemplu, metoda de prelungire a duratei de viață utilă a unui absorbant SO_x (sau catalizator) poate fi exprimată astfel: metodă de prelungire a duratei utile de viață a unui sistem absorbant pentru SO_x utilizat într-o unitate FCC pentru rafinarea unei cantități de petrol, care cuprinde: utilizarea unui compus HTL, obținut printr-un procedeu conform prezentei invenții, ca sistem absorbant pentru SO_x în unitatea FCC și în care compusul HTL este sub formă de particule microsferice a căror funcție primară este de absorbție a SO_x rezultat la rafinarea petrolului care conține sulf.

Astfel de particule care conțin un compus HTL pot să conțină, opțional, un liant ales dintre aluminat de magneziu, silicat de magneziu hidratat, silicat de calciu și magneziu, silicat de calciu, oxid de calciu și aluminat de calciu.

O metodă de prelungire a duratei utile de viață a unui sistem absorbant pentru SO_x , conținut într-un catalizator de oxidare a $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, poate cuprinde:

(1) utilizarea sistemului absorbant pentru SO_x sub forma a cel puțin două tipuri de particule distincte din punct de vedere fizic, în care primul tip de particule conține componenta de catalizator de oxidare $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ și realizează o funcție primară de oxidare a dioxidului de sulf la trioxid de sulf și, un al doilea tip de particule, care este separat fizic și distinct de primul și realizează o funcție primară de absorbție a SO_3 produs în urma reacției de oxidare a $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$;

- (2) utilizarea catalizatorului de oxidare a $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ sub forma unui tip de particule care conține: (a) un catalizator de oxidare a sulfului $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ care conține un metal ales dintre ceriu, vanadiu, platină, paladiu, rodiu, molibden, tungsten, cupru, crom, nichel, iridiu, mangan, cobalt, fier, yterbiu și uraniu; și (b) un liant alcătuit dintr-un material ales dintre compuși tip hidrotalcită, aluminat de calciu, silicat de aluminiu, titanat de aluminiu, titanat de zinc, zirconat de aluminiu, aluminat de magneziu, alumină (Al_2O_3), hidroxid de aluminiu, un oxid metalic care conține aluminiu (altul decât alumina), argilă, dioxid de zirconiu, dioxid de titan, silice, argilă și material argilă/fosfat; și 1
- (3) utilizarea componentei absorbante pentru SO_3 sub forma unui al doilea tip de particule care conține un compus tip hidrotalcită obținut utilizând un "procedeu de activare" conform prezentei invenții. Procedul de activare poate implica utilizarea Etapei 1 și Etapei 2 (sau Etapelor 1, 2 și 3) asupra unei materii prime tip non- hidrotalcită sau unei materii prime tip hidrotalcită. Oricare dintre compușii HTL pot fi utilizați în sisteme FCC în care tipurile de particule de absorbant pentru SO_x conțin circa 10 până la circa 90%, în greutate, din sistemul global adăugat SO_x (adică tipurile de particule absorbante pentru SO_x și tipurile de particule de oxidant $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$). Un astfel de sistem global adăugat SO_x va conține în schimb, în mod normal de la circa 0,5 până la circa 10%, în greutate, dintr-un sistem adăugat SO_x , de catalizator de cracare a hidrocarburilor (de exemplu zeolit). 3
- În continuare, se înțelege că, compușii HTL obținuți prin oricare din aceste metode pot fi utilizați în orice mod în care sunt utilizați compuși tip hidrotalcită realizați prin metode din stadiul tehnicii (adică ei pot fi utilizați în special ca absorbanți pentru SO_x , catalizatori de cracare a hidrocarburilor în sisteme cu pat fix sau fluidizat, suporturi de catalizator sau materiale liante, schimbători de anioni, adică agenți de dedurizare a apei, agenți de eliminare a reziduurilor acide, stabilizatori pentru polimeri, medicamente). Compușii HTL conform invenției sunt în mod particulari utili acolo unde sunt necesare caracteristici de duritate fizică, rigiditate sau densitate mai mare, adică atunci când sunt utilizați în unități FCC ca absorbanți pentru SO_x , catalizatori și lianți sau suport pentru catalizatori. 5
- Fig. 1 reprezintă difractograma cu raze X (XRD) pentru un nămol de precursor HTL la un raport Mg/Al de 2/1. 7
- Fig. 2 reprezintă difractograma cu raze X (XRD) pentru un nămol de precursor HTL la un raport Mg/Al de 2/1, în care nămolul a fost maturat termic la circa 80...85°C. 9
- Fig. 3 reprezintă difractograma cu raze X (XRD) pentru un nămol de precursor HTL la un raport Mg/Al de 2/1, în care nămolul a fost maturat termic la circa 80...85°C la un interval de timp mai mare decât materialul al cărui XRD a fost reprezentat în fig. 2. 11
- Fig. 4 reprezintă difractograma cu raze X (XRD) pentru un material precursor la un raport Mg/Al de 2/1 care a fost maturat termic; și în care efectele unei faze amorfe asociate cu precursorul HTL cu o fază cristalină la un raport Mg/Al de 2/1 au fost eliminate din difractograma XRD. 13
- Fig. 5 reprezintă (prin intermediul modificărilor XRD) diferitele modificări de fază care au loc ca rezultat al procesului de activare conform prezentei invenții. 15
- Fig. 6 reprezintă o difractogramă cu raze X pentru o fază HTL la un raport Mg/Al de 2/1 obținută prin procedeul de activare conform invenției, într-un caz în care nămolul precursor HTL, ca materie primă, cu un raport Mg/Al de 2/1 nu a fost încălzit. 17
- Fig. 7 reprezintă o difractogramă cu raze X pentru o fază HTL cu un raport Mg/Al de 2/1 obținută utilizând procedeul de activare conform invenției, utilizând un nămol precursor HTL cu un raport Mg/Al de 2/1 care a fost încălzit. 19
- Fig. 8 reprezintă difractograma cu raze X pentru o fază cu un raport Mg/Al de 2/1 plus oxidanți, obținută prin procedeul conform invenției. 21

Fig. 9 reprezintă difractograma cu raze X pentru un sistem Mg/Al activat prin procedeul conform invenției și în care sistemul are un raport molar Mg/Al de 5/1.

Fig. 10 reprezintă efectele unei ore de tratament la 500°C asupra unei faze de precursor cu oxidanți.

Fig. 11 prezintă difractograma cu raze X pentru un sistem oxidant Mg/Al de 3/1 (Ce, V) în care oxidanții au fost adăugați la nămolul precursor după o oră de calcinare la 732°C și în care oxidanții au fost adăugați la nămolul precursor.

Fig. 12 prezintă difractograma cu raze X pentru un sistem oxidant Mg/Al de 3/1 (Ce, V) în care oxidanții au fost adăugați la nămolul precursor și în care sistemul a fost activat prin utilizarea metodelor din prezenta invenție la 732°C.

Fig. 13 reprezintă o urmă de absorbție și eliminare TGA/SO_x pentru un sistem HTL Mg/Al de 3/1 preparat prin procedeul conform invenției. Deși invenția se referă, în general, la argile anionice, ea este ilustrată prin date și exemple de realizare care se referă la acele argile anionice cunoscute drept compuși tip hidrotalcită (HTL). Aceasta deoarece:

- 1) compușii HTL sunt compuși ai argilelor anionice gata formulate;
- 2) sunt compuși ai argilelor anionice cei mai studiați în literatură; și
- 3) sunt cei mai preferați compuși pentru realizarea prezentei invenții.

Structura cristalină a unora din cele mai preferate forme ale compușilor HTL pentru realizarea prezentei invenții se aseamănă cu aceea a:

- 1) hidroxizilor de magneziu și aluminiu;
- 2) hidraților de hidroxid de magneziu și aluminiu; și
- 3) carbohidraților de hidroxid de magneziu și aluminiu.

Acești compuși sunt formați de preferință din compoziții alcătuite în primul rând din:

- 1) un compus care conține magneziu; și
- 2) un compus care conține aluminiu (adică soluții coloidale de oxid de aluminiu, geluri de oxid de aluminiu sau oxid de aluminiu cristalin); și eventual

3) alte ingrediente cum ar fi oxidanți metalici și materiale liant utilizate în mod uzual pentru a obține un anumit produs final de astfel de compuși HTL (catalizatori FCC, sorbenți SO_x, granule schimbătoare de anioni etc).

Unii compuși pe bază de magneziu utilizați, în mod particular, pentru obținerea compușilor HTL conform invenției, includ hidroxid-acetat de magneziu, acetat de magneziu, hidroxid de magneziu, azotat de magneziu, hidroxid de magneziu, carbonat de magneziu, formiat de magneziu, clorură de magneziu, aluminat de magneziu, silicat de magneziu hidratat și silicat de calciu și magneziu.

Anumiți compuși pe bază de aluminiu utilizați, în mod particular, pentru obținerea compușilor HTL conform invenției includ acetat de aluminiu, azotat de aluminiu, hidroxid de aluminiu, carbonat de aluminiu, formiat de aluminiu, clorură de aluminiu, silicat de aluminiu hidratat și silicat de calciu și aluminiu. În cazul primei variante de realizare a invenției, acești compuși care conțin magneziu și compuși care conțin aluminiu vor fi utilizați astfel încât produsul reacției inițiale să nu fie compusul HTL careva fi obținut în final prin aplicarea prezentei invenții. Pentru exemplificare, formarea compusului HTL prin reacția inițială poate fi contracarată, în acest punct al procesului de producție, prin utilizarea oricărui factor care influențează sinteza, ales dintre:

- 1) utilizarea unor compuși mai puțin reactivi care conțin magneziu și/sau mai puțin reactivi care conțin aluminiu (adică utilizarea hidroxizilor în locul acetatilor de magneziu);
- 2) utilizarea, mai degrabă, a ingredientilor sub formă de particule decât în soluție;
- 3) utilizarea unor perioade relativ scurte de reacție (adică mai mici de 0,1 h);
- 4) utilizarea unor niveluri de pH "neutre" (adică pH 6 - 8); și
- 5) utilizarea unei temperaturi relativ scăzute (adică mai mică de 30°C).

În plus, pentru utilizare în acele aplicații în care alte funcții (adică oxidarea SO_2 la SO_3) sunt o parte a utilizării finale a compușilor HTL conform invenției (adică atunci când sunt utilizați drept catalizator FCC, sau particule sorbent de SO_x), pot fi utilizați, împreună cu compușii HTL, conform invenției oricâți oxidanți cunoscuți. Astfel de oxidanți pot include, de exemplu platină, acei compuși care formează oxizi ai metalelor pământurilor rare, oxizi ai metalelor tranzitionale, etc. Astfel de oxidanți pot fi de asemenea, asociați cu compușii HTL ai prezentei invenții prin impregnarea formelor uscate ale acestor compuși HTL cu soluții care conțin ioni ai acestor oxidanți metalici.

Tabelul 1 ilustrează anumite concentrații relative, reprezentative ale câtorva compoziții HTL care pot fi realizate prin intermediul prezentei invenții și care sunt în special utilizate ca formulări de sorbenți SO_x . Ele sunt date în tabelul 1 ca oxid anhidru, atât cu cât și fără oxidanți.

Tabelul 1

Mg/Al (raport molar)	2/1	3/1	5/1
MgO, % gr.	61,3	70,4	79,8
Al_2O_3 , % gr.	38,7	29,6	20,2
Mg/Al (raport molar)	2/1	3/1	5/1
MgO, % gr.	52,1	59,8	67,8
Al_2O_3 , % gr.	32,9	25,2	17,2
CeO_2 , % gr.	12,0	12,0	12,0
V_2O_5 , % gr.	3,0	3,0	3,0

Compușii HTL ai prezentei invenții pot fi utilizați singuri (adică ei pot acționa catalitic, ca sorbenți, etc, și servesc ca proprii lor lianți sau material matrice) sau pot fi asociați cu diferiți lianți catalitici sau materiale care formează matrice care sunt cunoscute specialiștilor în domeniul catalizatorilor și/sau obținerii sorbenților. Într-adevăr, astfel de lianți sau materiale care formează matrice pot constitui până la aproximativ 99%, în greutate, dintr-un catalizator global sau material sorbent (fie el particulă microsferică, peletă, extrudat, etc.) în care se utilizează compușii HTL ai prezentei invenții. Pentru exemplificare, astfel de catalizatori, materiale de captare a SO_x sau de formare a unei matrici pot fi magnezie, alumină, compuși ai oxizilor metalici care conțin aluminiu, hidroxid de aluminiu, argile, dioxid de zirconiu, dioxid de titan, silice, argilă și/sau materiale argilă/fosfat.

Toate acestea indică faptul că, chiar dacă compușii HTL ai prezentei invenții pot servi atât ca sorbenți SO_x , cât și ca propriul material liant, în practica prezentei invenții, catalizatorii sorbenți SO_x (precum și orice alte forme solide ale acestor compuși HTL) pot, de preferință, să conțină cel puțin un compus HTL obținut prin procedeul conform invenției și cel puțin un material chimic diferit, liant, suport, matrice pentru acest compus HTL. De exemplu, un aditiv catalitic pentru SO_x utilizat într-o unitate FCC poate fi alcătuit dintr-un compus tip hidrotalcită pe un catalizator cu aluminat de calciu ca liant, de exemplu.

În continuare, se menționează că, atunci când compușii prezentei invenții sunt utilizați drept componente sorbent SO_x , sau catalizatori, sau agenți schimbători de anioni, ei pot fi utilizați singuri, ca particule separate și distincte de sorbent SO_x sau pot fi utilizați împreună cu alte materiale active, care pot fi prezente ca diferite tipuri de particule sau în calitate de componente ale tipurilor de particule care utilizează compușii HTL ai prezentei invenții. Cu titlu de exemplu, astfel de particule pot fi prevăzute cu propriul lor ingredient (i) de catalizator

de oxidare $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$. Mai mult, una sau mai multe tipuri de particule care alcătuiesc componentele sorbentului SO conform invenției, pot fi - ca variantă nu cași cerință - prevăzute cu catalizatori de oxidare $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, aleși dintre ceriu, vanadiu, platină, paladiu, rodiiu, iridiu, moliuden, tungsten, cupru, crom, nichel, mangan, cobalt, fier, yterbiu și uraniu. Dintre aceste posibilități, catalizatorii de oxidare $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, ceriu și vanadiu au dovedit că sunt catalizatori de oxidare în mod particular eficienți în oxidarea SO_2 , când un oxidant SO_2 este utilizat împreună cu absorbenti SO_3 pe bază de compuși HTL, conform invenției. Trebuie să se înțeleagă faptul că, totuși, catalizatorii de oxidare $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ de acest tip au prioritate față de tipuri de particule complet separate și distincte care se amestecă cu particule obținute din compuși HTL conform invenției.

Așa cum s-a arătat anterior, în prima formă de realizare a invenției este necesar, printre altele, ca faza amorfă și/sau ne-cristalină HTL să fie prezentă la sfârșitul etapei de preparare a nămolului sau precipitatului. Un model de difracție pentru un material reprezentativ de acest tip este prezentat în fig. 1. Fig. 2 și 3 prezintă efectele "temperaturii joase" (adică sub 100°C) la care a fost încălzit materialul al cărui model de difracție este prezentat în fig. 1. Aceste figuri indică prezența unor faze amorfie semnificative, precum și faze HTL non-cristaline. Materialele particulare, asociate cu aceste figuri, au fost preparate utilizând un raport molar Mg/Al de 2/1. Într-un caz ilustrat în fig. 1, nămolul nu a fost maturat prin tratament termic, în timp ce materialul al cărui model XRD este prezentat în fig. 2 și 3 a fost maturat termic la circa $80\text{...}85^\circ\text{C}$. Fig. 2 și 3 indică faptul că după ce a fost supusă unei astfel de încălziri la temperatură joasă, o nouă fază cristalină nuclează și crește o dată cu creșterea timpului de maturare. Fig. 4 prezintă porțiunea cristalină a fazei prezentate în fig. 2. Aceasta înseamnă că efectele prezenței materialului amorf care sunt prezente în fig. 2 sunt "extrase" din modelul XRD prezentat în fig. 4.

Fig. 5 prezintă modificările structurii cristaline în diferite etape ale procedurii de "activare" conform invenției. Vârful celor două curbe de pe diagramă (notate "Mg/Al 2/1 precursor HTL înainte de maturare termică" și "Mg/Al 2/1 precursor HTL după maturare termică") au fost deja discutate în legătură cu fig. 1 la 4. Curba din fig. 5 notată "tratată termic" este reprezentativă pentru faza observată a structurilor HTL care urmează Etapa 1 a procedurii conform invenției. Curba notată "tratat termic + hidrat (HTL activat)" descrie rezultatele Etapei 2 a procedurii de activare conform invenției. În mod evident, s-a creat o structură HTL. Acest lucru este evidențiat de prezența tuturor vârfurilor majore ale unui compus HTL, incluzând vârfuri la circa 11,271 grade, 22,700 grade și 34,358 grade, care își manifestă prezența. Este de asemenea, de menționat faptul că fig. 5 include efectele componente CeO_2 care a fost adăugată în timpul reacției de sinteză și ale cărui vârfuri mai proeminente se manifestă la 28,555 grade, 47,479 grade și 56,335 grade.

Fig. 6 și 7 prezintă modelul XRD pentru un compus HTL Mg/Al de 2/1, care este obținut utilizând procedeul de activare conform invenției. Compusul care a generat fig. 6 a fost derivat dintr-un nămol neîncălzit, în timp ce cel din fig. 7 a fost maturat prin încălzire. Așa numita "diagramă de lipire" (linii verticale de diferite înălțimi în poziții 2θ adecvate) pentru cartela ICDD "cu cea mai bună potrivire" se suprapune peste fiecare din aceste două diagrame. În acest caz, "cea mai bună potrivire" a avut loc cu cartela ICDD 35-965 pentru $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Trebuie de asemenea, să se sublinieze aici faptul că, anumite alte cartele ICDD (de exemplu cartela ICDD 22-700 pentru hidrotalcită) "s-au potrivit" în mod rezonabil în privința pozițiilor vârfurilor și intensităților pentru a da corelări rezonabil de apropiate, dar acest compus HTL particular prezintă poziții 2θ care sunt aproape identice cu cele ale cartelei 35-965. Acest compus HTL a prezentat și intensități XRD care prezintă doar slabe neconcordanțe cu cartelele candidate luate în considerare. Parametrii de rețea ai ambelor exemple, nămol maturat și ne maturat sunt comparate în tabelul 2 cu cartela "cu cea mai bună potrivire", anume cartela ICDD 35-965.

Tabelul 2

	Cartelă ICDD 35-965	Mg/Al 2/1 HTL (ne maturat)	Mg/Al 2/1 HTL (nămol maturat)
a, Angstrom	3,054	3,057	3,060
c, Angstrom	23,40	23,05	23,08
Alpha, grade	90	90	90
Beta, grade	90	90	90
Gamma, grade	120	120	120

Se poate observa că parametrul de rețea "a" al compusului HTL Mg/Al 2/1 conform invenției este aproape identic cu cel al cartelei, în timp ce parametrul de rețea "c" este substanțial mai mic. Se crede că aceasta înseamnă faptul că, cantitatea de Al^{3+} substituită în structura tip brucită este aproape identică cu cea a materialului cu cartela 35-965, în timp ce variația parametrului "c" se datorează naturii și cantității de apă interstrat și anionilor cu sarcină în echilibru plasați în interstraturi.

Fig. 8 prezintă modele XRD pentru același compus HTL Mg/Al 2/1 utilizat pentru a genera fig. 6 și 7, exceptând faptul că componentele cu 12 %, gravimetric, CeO_2 și 3 % gravimetric, V_2O_5 sunt prezente prin intermediul compusului care conține ceriu (cum ar fi azotat de ceriu) adăugat la formularea de nămol după reacția compușilor care conțin magneziu și aluminiu. Este de asemenea, de notat faptul că, cu excepția efectelor CeO_2 prezent în acest sistem (cartela ICDD 34-394), modelul este foarte asemănător cu acele probe care nu conțin oxidanți (vezi din nou fig. 6 și 7).

Tabelul 3, care urmează, compară modelele XRD pentru compuși HTL cu și fără oxidanți, față de modelele cartelei ICDD "cu cea mai bună potrivire". Această comparație indică faptul că prezența oxidanților nu afectează în nici un fel structura compusului HTL.

Tabelul 3

	Cartelă ICDD 35-965	Fără oxidanți	Cu oxidanți CeO_2 și V_2O_5
a, Angstrom	3,054	3,057	3,046
c, Angstrom	23,40	23,05	23,07
Alpha, grade	90	90	90
Beta, grade	90	90	90
Gamma, grade	120	120	120

Astfel, pe baza acestor constatări, s-a concluzionat că în cadrul unei erori permisibile rezonabile pentru acest tip de analiză, nu se poate observa o diferență apreciabilă în structura cristalină între compușii HTL asociați cu oxidanți CeO_2 și V_2O_5 și aceia fără oxidanți.

Modelele de difracție care prezintă efectul unui raport mai mare Mg/Al (adică 5:1) în formațiunea structurală HTL sunt prezentate în fig. 9. În plus, față de compusul HTL și oxidantul CeO_2 , o cantitate mică de hidroxid de magneziu (cartela ICDD 7-239) s-a observat în modelul din fig. 10. Acest rezultat este în concordanță cu rezultatele publicate în literatură în care maximum formației HTL a fost determinat de specialiști în domeniu (vezi Miyata) ca

fiind un raport Mg/Al în intervalul de 2-4. Deoarece proba care a generat fig. 10 a fost preparată la un raport Mg/Al de 5/1, cantitatea de ioni de magneziu prezenți într-un astfel de sistem depășește limita solubilității lor în stratul de brucită, ca urmare se formează o fază de hidroxid de magneziu care se manifestă în acest mod.

Fig. 10 indică structura de cristal prezentă pentru materialele precursor de HTL având diferite rapoarte Mg/Al chiar înainte de Etapa 2 din procedeul de activare conform invenției. De interes deosebit sunt "umerii" de la vârfurile "tip MgO" la 43 grade și 62 grade din aceste difractograme. Se poate observa că pe măsură ce raportul Mg/Al crește de la 2:1 la 5:1, magnitudinea acestor vârfuli diminuează până la un nivel la care ele devin nedetectabile. Acesta este indiciul unei faze de alumină metastabilă, cu sau fără o cantitate mică de oxid de magneziu dizolvată în structură. În plus, acest rezultat indică faptul că alumina este prezentă, în primul rând în cadrul structurii de MgO și, ca urmare, termenul compuși "tip MgO" poate fi de asemenea aplicat acelor compuși HTL care au fost supuși Etapei 2 de tratament termic conform invenției, dar nu hidratării. Faza de alumină metastabilă reprezintă un corolar direct la materialul Mg/Al 2/1 despre care s-a discutat anterior, în care prezența a "prea multor" ioni de Mg a avut ca rezultat un exces, care s-a manifestat sub formă de fază de hidroxid de magneziu. În acest caz un raport Mg/Al "prea scăzut" are ca rezultat un exces de alumină care poate fi privit ca o fază de alumină ușor bogată în magnezie. Și această observație a fost făcută în literatura de specialitate; vezi de exemplu Gastuche et al, *Hidroxizi micști de magneziu-aluminu*, *Clav Minerals* 7, 7 (1967), menționând în mod special fig. 1 din acest articol. De asemenea, a se vedea referința Miyata citată mai sus (în special pag. 52).

Astfel, pentru formarea de maximum HTL prin procedeul conform invenției, compușii tip hidrotalcită care au un raport Mg/Al în intervalul 2-4 sunt îndeosebi preferați. Când raportul Mg/Al scade sub 2 poate rezulta o structură HTL, dar ea va fi amestecată cu alumină și sau o fază de soluție solidă de magneziu-aluminu.

Parametrul de rețea "a" al unui astfel de sistem, va rămâne însă în general neschimbat, la circa 3,04 Å. Într-un sistem având raportul Mg/Al de ordinul 2-4, parametrul de rețea "a" va descrește într-o relație liniară către un punct final asociat cu hidroxid de magneziu, de 3,14 - 3,15 Å. La un raport Mg/Al cu valoarea 4, parametrul de rețea continuă să crească în continuare, dar hidroxidul de magneziu va însoți formarea fazei HTL. Vezi de exemplu referința Miyata citată anterior și Gastuche et al (în special fig. 1, pag. 182 a acesteia). Efectele temperaturii crescute a procedeului de activare conform invenției, cu referire la structura cristalină a fost de asemenea studiat. Acest studiu a verificat afirmațiile din literatură cu referire la temperatura la care se formează spinelul din hidrotalcită. De exemplu, solicitantul a supus un compus de hidrotalcită disponibil în comerț, la un astfel de regim de creștere a temperaturii, cu scopul de a verifica temperatura la care se formează spinelul din hidrotalcită. Hidrotalcita comercială a fost produsul HTC - 30® al firmei Alcoa (care are un raport molar Mg/Al de 3:1 și de aceea este foarte potrivit pentru cel de-al doilea exemplu de realizare a invenției) și a fost supus la temperaturi în intervalul 250°C până la 1200°C. Acest test a indicat începutul formării fazei tip MgO la 400°C și a formării spinelului la 900°C. Rezultatele altor tratamente termice analoage, desfășurate la temperaturi mai înalte de tratare termică sunt prezentate în fig. 11 și 12. În aceste studii de temperaturi ridicate, s-a utilizat o temperatură de 732°C timp de o oră ca tratament termic al etapei de "activare" globală, deoarece literatura afirmă că această valoare este în apropierea limitei superioare a temperaturii preferate pentru formarea maximă a fazei HTL. În nici un caz nu s-au semnalat diferențe apreciable în structură în afară de cele deja menționate pentru activările de joasă temperatură (adică la 450-500°C).

Testarea TGA - SO_x a sorbenților

O tehnică de analiză termo-gravimetrică (TGA) modificată se utilizează pe plan mondial în multe laboratoare, pentru a evalua performanța relativă a diferitelor compoziții de sorbent pentru SO_x. Această tehnică modificată utilizează două teste care sunt conduse la temperaturi diferite. Un prim test este un "captator" de SO_x. În cadrul acestui aspect al testului TGA, un cuptor este încărcat cu gaz inert la circa 700°C și lăsat să se echilibreze. Apoi se introduce în reactor, pentru o anumită perioadă de timp, un amestec gazos care conține SO₂ și O₂. În acest moment au loc simultan două reacții: oxidarea SO₂ → SO₃ și o reacție ulterioară a SO₃ astfel format cu MgO pentru a forma MgSO₄. Reacția este lăsată să continue până când proba este saturată (însemnând că tot MgO posibil a reacționat pentru a forma sulfat). Cel de al doilea aspect al TGA este de a regenera sorbentul. Acest lucru este realizat prin utilizarea unei temperaturi joase (590°C) și o atmosferă reducătoare (H₂), astfel încât sorbentul studiat pune în libertate SO_x sorbit sub formă de H₂S. Reprezentarea grafică TGA - SO_x pentru un singur ciclu al unui astfel de test efectuat pentru un singur compus HTL conform invenției este prezentată în fig. 13.

Metode de formare a compozițiilor HTL, care sunt deosebit de rezistente la solicitare mecanică

Compușii HTL conform invenției pot fi obținuți în mai multe forme (particule, micro-sfere, extrudate, pelete) care sunt mai dure și mai dense decât compușii HTL obținuți prin procedee cunoscute în stadiul tehnicii. Aceste calități conferă compușilor HTL conform invenției mai multe aplicații, în special drept catalizatori, sorbenți în general (și sorbenți SO_x în particular), granule schimbătoare de ioni (de exemplu pentru dedurizarea apei). Dacă aceste forme fizice sunt obținute conform prezentei invenții, ele vor prezenta rezistență mai mare la uzură, frecare, sau impact, precum și îmbunătățirea (adică creșterea) densității în vrac a compușilor HTL obținuți prin procedeul conform invenției.

Tabelul 4 de mai jos ilustrează îmbunătățirile a două proprietăți fizice (adică indicele de frecare și densitatea aparentă în vrac ("ABD")) pentru diferite probe care au fost uscate prin pulverizare în forme de particule și activate conform prezentei invenții. Această metodă de activare ar putea fi de asemenea aplicabilă la alte forme fizice ale unor astfel de compuși HTL, de exemplu extrudați, pelete sau perle.

Tabelul 4

Compoziții HTL	Indice de frecare (ASTM)	*ABD (g/CC)
Mg/ Al 2/1 (etapa 1 activare)	3,9	0,39
Mg/ Al 2/1 (etapa 2 activare)	0,54	0,96
Mg/ Al 5/1 (etapa 1 activare)	15	0,36
Mg/ Al 5/1 (etapa 2 activare)	0,65	0,75

* Densitate aparentă în vrac

Proba Mg/Al 2/1 descrisă în tabelul 4 a fost de asemenea supusă la o etapă de tratament termic suplimentară la 732°C/1 h. Acest tratament termic suplimentar a fost descris ca opțional, "Etapa 3", într-un paragraf anterior al descrierii. Această încălzire suplimentară a fost realizată pentru a arăta că "activarea" conform invenției a fost de natură ireversibilă, însemnând că proprietățile fizice nu revin la valorile originale de activare. De aceea, solicitantul consideră această "activare" ca fiind de fapt noi compoziții. În oricare caz, rezultatele acestei Etape 3 a procedurii sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

Compoziții HTL	Indice de frecare (ASTM)	*ABD (g/cc)
Mg/ Al 2/1 (etapa 1 activare)	3,9	0,96
Mg/ Al 2/1 (etapa 2 activare)	0,54	0,96
Mg/ Al 2/1 (căldură suplimentară la 732°C/1h)	0,81	0,80

Aplicabilitatea procedurii de activare față de compușii HTL care cristalizează cu structură HTL în timpul sintezei nămolului

Procedul de activare menționat anterior (adică tratamentul termic urmat de hidratare) poate fi aplicat la compușii HTL care sunt utilizați ca materiale inițiale în cea de-a doua variantă de realizare a invenției. Aceasta înseamnă că compușii HTL pot fi tratați termic pentru a forma un material "colapsat" sau "metastabil", care poate fi rehidratat în același mod în care a fost hidratat materialul tratat termic al primei variante de realizare a invenției. Tratat astfel, procesul de hidratare al celei de a doua variante de realizare a invenției va avea ca rezultat formarea fazei HTL. Procedul de activare conform invenției îmbunătățește caracteristicile fizice ale materialelor HTL produse prin acest procedeu. Aceste îmbunătățiri includ, dar nu sunt limitate la acestea, rezistență mecanică și densitate îmbunătățite ale formelor realizate (adică particule FCC, pelete pentru pat fix, perle schimbătoare de anioni, etc.), comparativ cu compușii care nu sunt supuși procedurii conform invenției. Este de asemenea de menționat faptul că pentru acele materiale care formează compuși HTL din compuși inițiali HTL (adică cea de a doua variantă de realizare a invenției), faza HTL rezultată poate fi sau poate nu fi identică cu faza HTL inițială (în termeni de identitate exactă a poziției vârfurilor și intensității), dar nu va prezenta vârfuri de compus HTL clar identificabile și nu va poseda caracteristicile fizice îmbunătățite menționate mai sus. Pentru a prezenta acest lucru, se dă un exemplu de sorbent HTL conținând SO_x (comercializat de Akzo Nobel sub denumirea comercială "KDESORX®"), care a fost supus procedurii de activare conform invenției.

Tabelul 6 de mai jos rezumă caracteristicile fizice ale compoziției conținând HTL, înainte și după procedul de activare conform invenției.

Tabelul 6

Compoziție HTL	KDESORX (așa cum a fost recepționat)	KDESORX ("activat")
Indice de frecare, ASTM	1,8	0,77
Densitate în vrac, c/cc	0,81	0,97

Astfel, proprietățile fizice (prezentate ca indice de frecare și densitate vrac) ale unui compus HTL comercial sub formă de particule FCC pot fi îmbunătățite remarcabil prin supunerea la procedul conform invenției.

În timp ce invenția a fost descrisă cu referire la diferite teorii, și exemplele specifice pe conceptul de utilizare al unui "procedeu de activare" care este bazat pe tratament termic și hidratarea compușilor colapsați, de formare a HTL, întregul scop al invenției se referă la o astfel de activare a argilelor anionice în general; ca urmare, întregul scop al invenției ar trebui să fie privit ca limitat doar la revendicările care urmează.

	1
1. Procedeu de obținere a unui compus argilos anionic, care cuprinde următoarele etape:	3
a) prepararea unui amestec de reacție care constă dintr-un compus al unui metal divalent și un compus al unui metal trivalent în condiții adecvate realizării unui compus argilos ne-anionic;	5
b) tratarea termică a compusului argilos ne-anionic în vederea obținerii unui compus argilos ne-anionic tratat termic; și	7
c) hidratarea compusului argilos ne-anionic tratat termic rezultat în etapa b pentru obținerea unui compus argilos anionic.	9
2. Procedeu conform revendicării 1, în care compusul argilos anionic este supus unui al doilea tratament termic pentru a forma un compus argilos anionic „colapsat”.	11
3. Procedeu conform revendicării 1, în care produsul obținut din amestecul de reacție este tratat termic la o temperatură joasă mai mică de 250°C.	13
4. Procedeu conform revendicării 1, în care tratarea termică a compusului argilos ne-anionic este condusă la o temperatură cuprinsă între 300 și 850°C.	15
5. Procedeu conform revendicării 1, în care compusul argilos anionic este transformat în particule înainte de a fi tratat termic și hidratat.	17
6. Procedeu conform revendicării 1, în care amestecul de reacție mai conține un oxidant metalic ales dintre ceriu, vanadiu, platină, paladiu, rodiiu, iridiu, molibden, tungsten, cupru, crom, nichel, mangan, cobalt, fier, iterbiu și uraniu.	19
7. Procedeu conform revendicării 1, în care compusul argilos anionic este impregnat cu o soluție care conține un oxidant metalic ales dintre ceriu, vanadiu, platină, paladiu, rodiiu, iridiu, molibden, tungsten, cupru, crom, nichel, mangan, cobalt, fier, iterbiu și uraniu.	21
8. Procedeu de obținere a unui agent absorbant pentru SO _x , pe bază de compus argilos anionic, care cuprinde următoarele etape:	23
a) prepararea unui amestec de reacție care constă dintr-un compus al unui metal divalent, un compus al unui metal trivalent, un compus care conține ceriu și un compus care conține vanadiu, în condiții adecvate realizării unui amestec care conține un compus argilos ne-anionic, un compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu;	25
b) transformarea amestecului care conține un compus argilos ne-anionic, un compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu în microsfere adecvate utilizării ca agent absorbant pentru SO _x ;	27
c) tratarea termică a amestecului care conține un compus argilos ne-anionic, un compus cu conținut de ceriu, un compus cu conținut de vanadiu la o temperatură cuprinsă între 300 și 850°C pentru a obține un amestec tratat termic „colapsat”, care conține un compus argilos ne-anionic, un compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu;	29
d) hidratarea amestecului tratat termic „colapsat”, care conține un compus argilos ne-anionic, un compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu pentru realizarea unui material compus care conține un compus argilos anionic, un compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu adecvat utilizării ca agent absorbant pentru SO _x .	31
9. Procedeu conform revendicării 8, în care materialul compus care conține un compus argilos anionic, un compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu este supus unui al doilea tratament termic pentru a forma un material compus „colapsat”, care conține un compus argilos ne-anionic, un compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu adecvat utilizării ca agent absorbant pentru SO _x .	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

- 1 10. Procedeu conform revendicării 1, care, în vederea obținerii unui compus de tip
hidrotalcit, cuprinde următoarele etape:
- 3 a) prepararea unui amestec de reacție care constă dintr-un compus al aluminiului și
un compus al magneziului în condiții adecvate realizării unui compus de tip non-hidrotalcit;
- 5 b) tratarea termică a compusului de tip non-hidrotalcit în vederea obținerii unui com-
pus tratat termic de tip non-hidrotalcit; și
- 7 c) hidratarea compusului de tip non-hidrotalcit tratat termic rezultat în etapa b pentru
obținerea unui compus de tip hidrotalcit.
- 9 11. Procedeu conform revendicării 10, în care, compusul de tip hidrotalcit este supus
unui al doilea tratament termic pentru a forma un compus de tip hidrotalcit „colapsat”.
- 11 12. Procedeu conform revendicării 10, în care produsul obținut din amestecul de
reacție este încălzit la o temperatură mai mică de 250°C.
- 13 13. Procedeu conform revendicării 10, în care tratarea termică a compusului de tip
non-hidrotalcit este condusă la o temperatură cuprinsă între 300 și 850°C.
- 15 14. Procedeu conform revendicării 10, în care compusul tip hidrotalcit este transfor-
mat în particule înainte de a fi tratat termic și hidratat.
- 17 15. Procedeu conform revendicării 10, în care amestecul de reacție mai conține un
oxidant metalic ales dintre ceriu, vanadiu, platină, paladiu, rodium, iridiu, molibden, tungsten,
19 cupru, crom, nichel, mangan, cobalt, fier, iterbium și uraniu.
- 21 16. Procedeu conform revendicării 10, în care compusul de tip hidrotalcit este impreg-
nat cu o soluție care conține un oxidant metalic ales dintre ceriu, vanadiu, platină, paladiu,
rodium, iridiu, molibden, tungsten, cupru, crom, nichel, mangan, cobalt, fier, iterbium și uraniu.
- 23 17. Procedeu de obținere a unui agent absorbant pentru SO_x pe bază de compus de
tip hidrotalcit, care cuprinde următoarele etape:
- 25 a) prepararea unui amestec de reacție care constă dintr-un compus care conține
aluminium, un compus care conține magneziu, un compus cu conținut de ceriu și un compus
27 cu conținut de vanadiu, în condiții adecvate realizării unui amestec care conține un compus
de tip non-hidrotalcit, un compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu;
- 29 b) transformarea amestecului care conține un compus de tip non-hidrotalcit, un com-
pus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu în microsfele adecvate utilizării
31 ca agent absorbant pentru SO_x;
- 33 c) tratarea termică a amestecului care conține un compus de tip non-hidrotalcit, un
compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu la o temperatură cuprinsă
35 între 300 și 850°C pentru a obține un amestec tratat termic „colapsat” care conține un com-
pus de tip non-hidrotalcit, un compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de
vanadiu;
- 37 d) hidratarea amestecului tratat termic „colapsat” care conține compus de tip non-
hidrotalcit, un compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu pentru
39 obținerea unui material compus care conține un compus de tip hidrotalcit, un compus cu
conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu adecvat utilizării ca agent absorbant
41 pentru SO_x.
- 43 18. Procedeu conform revendicării 17, în care compusul de tip hidrotalcit este supus
unui al doilea tratament termic pentru a forma un compus „colapsat” care conține un compus
de tip hidrotalcit, un compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu adec-
45 vat pentru a fi utilizat ca absorbant pentru SO_x.
- 47 19. Procedeu conform revendicării 10, care în vederea realizării unui compus HTL
al cărui model XRD are pozițiile picurilor 2 θ aproape identice cu cele de pe o cartelă ICDD
35-965 cuprinde următoarele etape:

RO 121323 B1

- a) prepararea unui amestec de reacție care constă dintr-un compus care conține aluminiu, un compus care conține magneziu, un compus cu conținut de ceriu și un compus cu conținut de vanadiu, în condiții adecvate realizării unui compus HTL al cărui model XRD nu este asemănător cu modelul de pe o cartelă ICDD 35-965; 1
3
- b) transformarea compusului HTL al cărui model XRD nu este asemănător cu modelul de pe o cartelă ICDD 35-965 în microsfele adecvate utilizării ca agent absorbant pentru SO_x; 5
7
- c) tratarea termică a compusului HTL al cărui model XRD nu este asemănător cu cel de pe o cartelă ICDD 35-965 la o temperatură cuprinsă între 300°C și 850°C pentru a obține un compus HTL colapsat, tratat termic al cărui model XRD nu este asemănător cu modelul de pe o cartelă ICDD 35-965; și 9
11
- d) hidratarea compusului HTL colapsat, tratat termic al cărui model XRD nu este asemănător cu modelul de pe o cartelă ICDD 35-965 pentru realizarea unui compus HTL al cărui model XRD are pozițiile picurilor 2 θ aproape identice cu cele de pe o cartelă ICDD 35-965 și care este adecvat utilizării ca agent absorbant pentru SO_x. 13
15
20. Procedeu conform revendicării 19, în care compusul HTL al cărui model XRD nu este asemănător cu modelul de pe o cartelă ICDD 35-965 este supus unui tratament termic la o temperatură cuprinsă între 400 și 500°C. 17
21. Procedeu conform revendicării 20, în care compusul HTL al cărui model XRD nu este asemănător cu modelul de pe o cartelă ICDD 35-965 este supus unui tratament termic la o temperatură de 450°C. 19
21

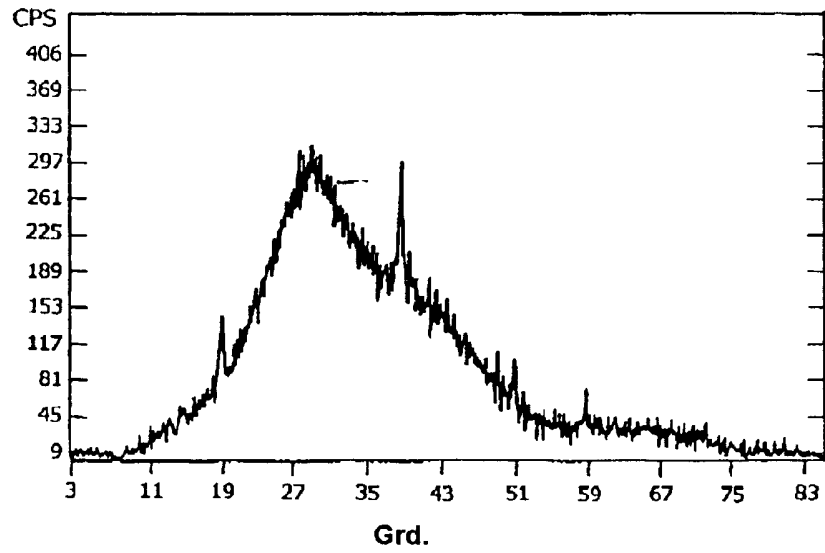


Fig. 1

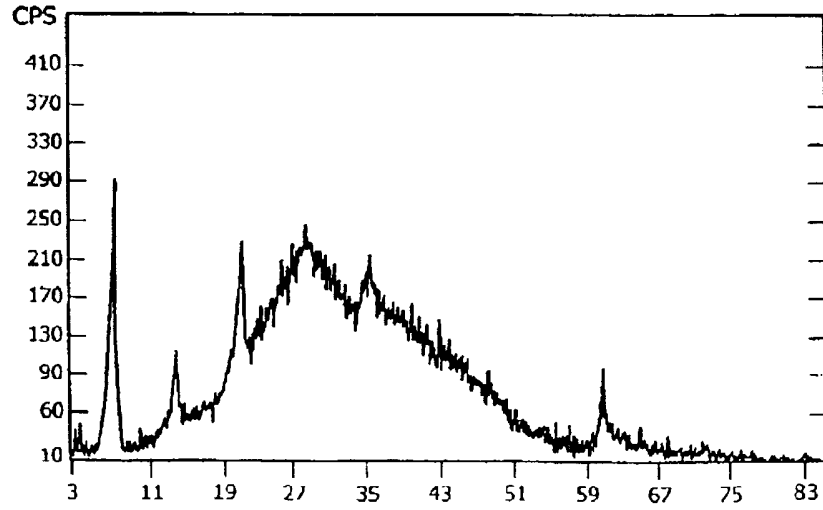


Fig. 2

RO 121323 B1

(51) Int.Cl.

B01J 21/16 (2006.01)

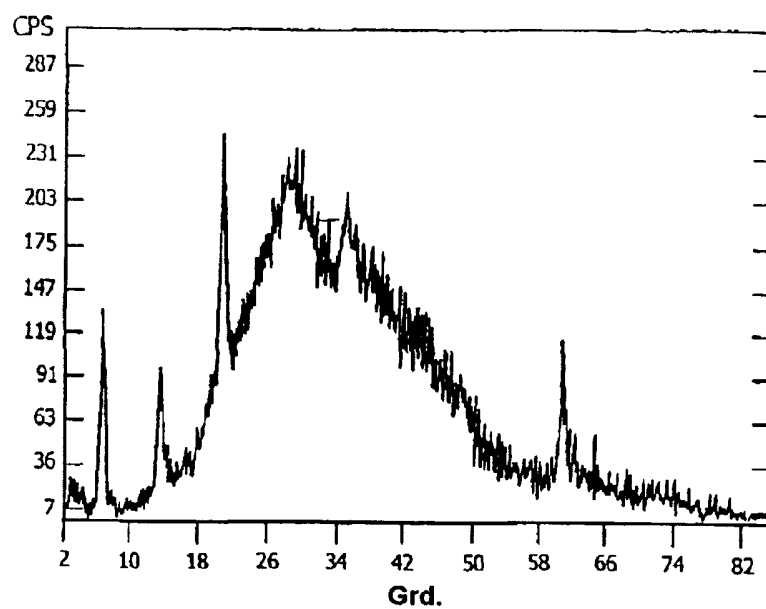


Fig. 3

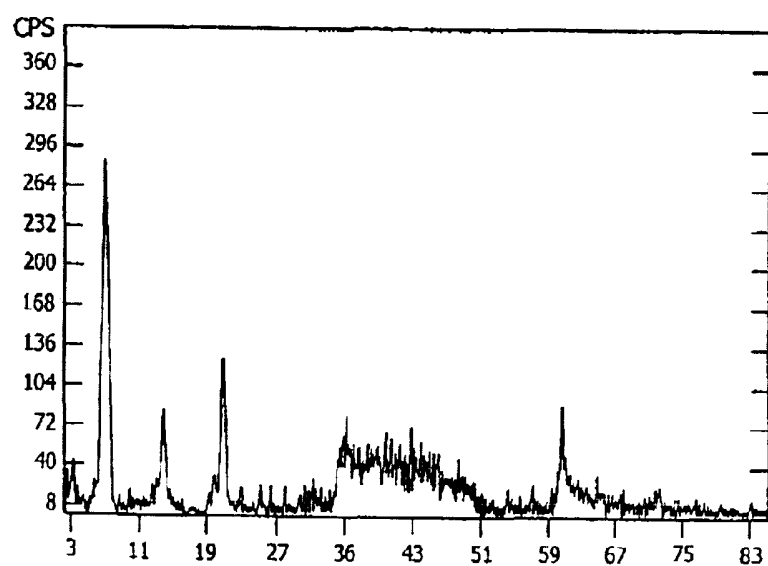


Fig. 4

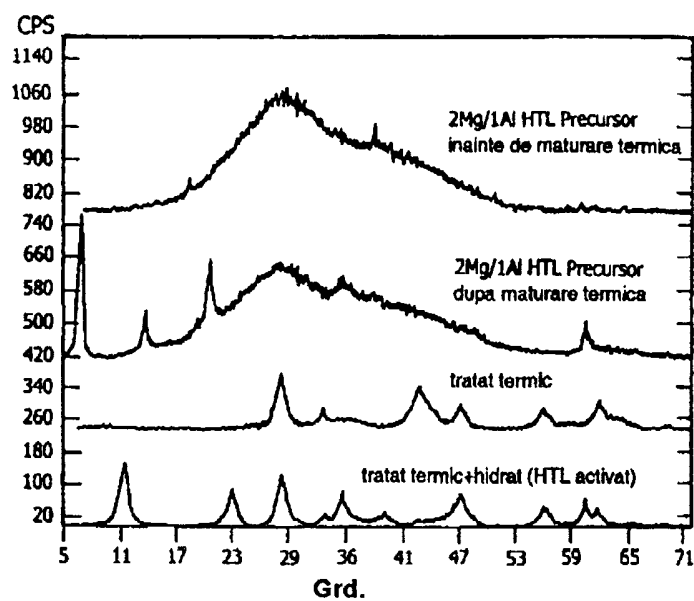


Fig. 5

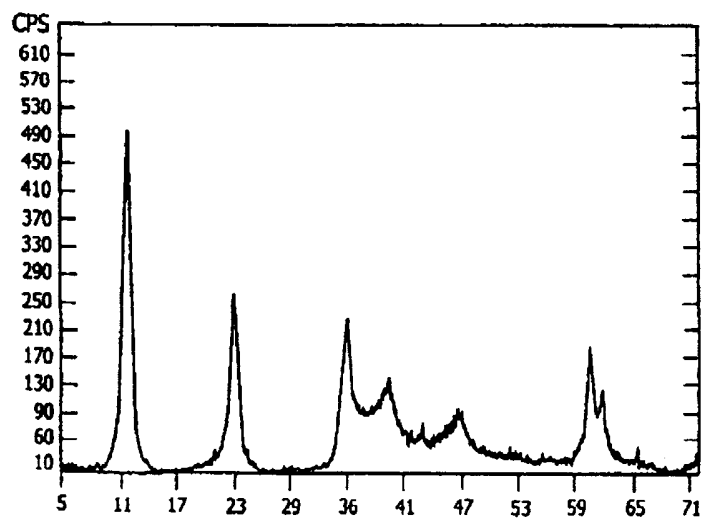


Fig. 6

RO 121323 B1

(51) Int.Cl.

B01J 21/16 (2006.01)

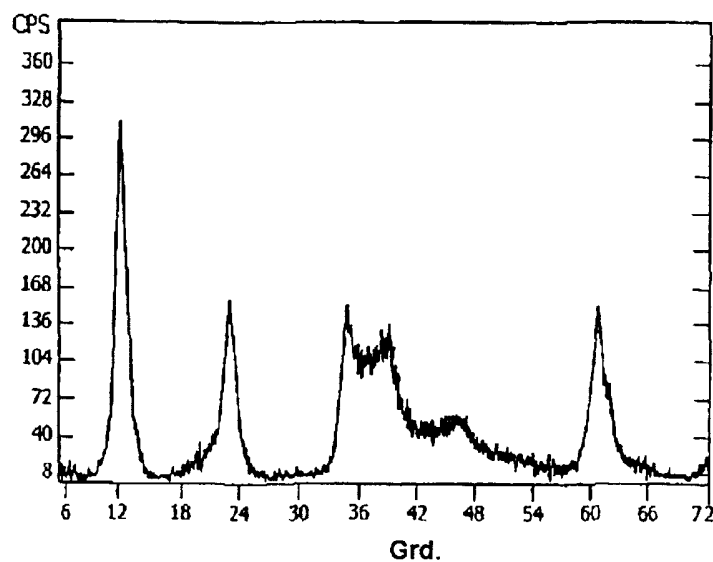


Fig. 7

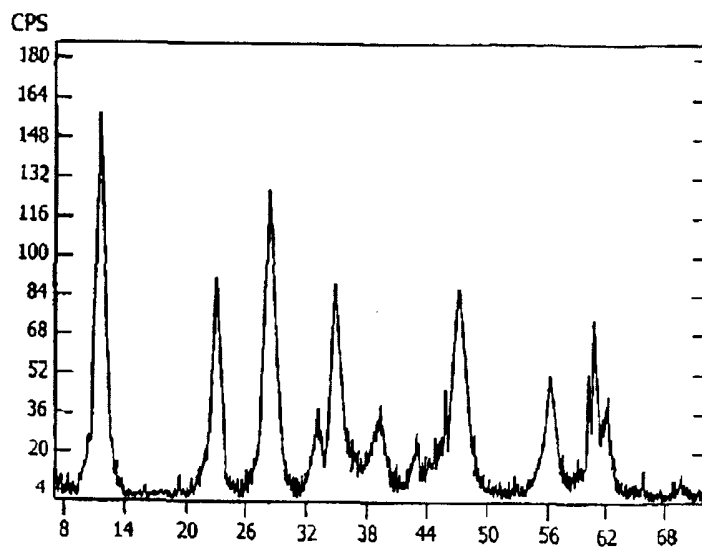


Fig. 8

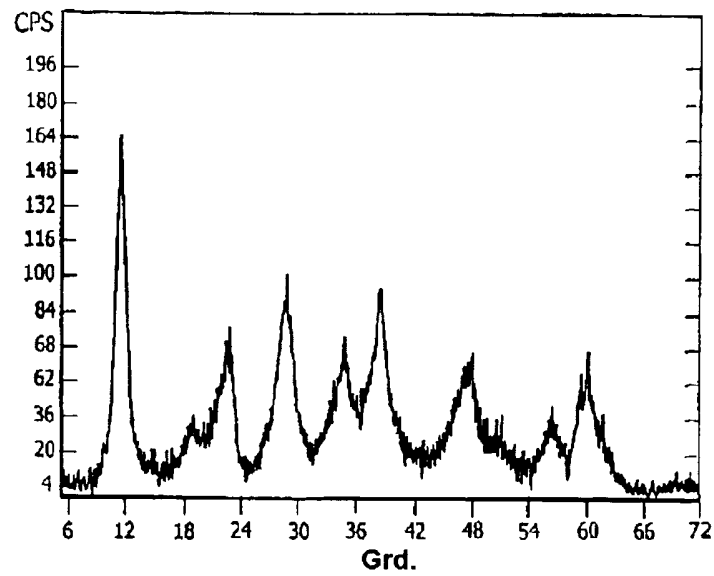


Fig. 9

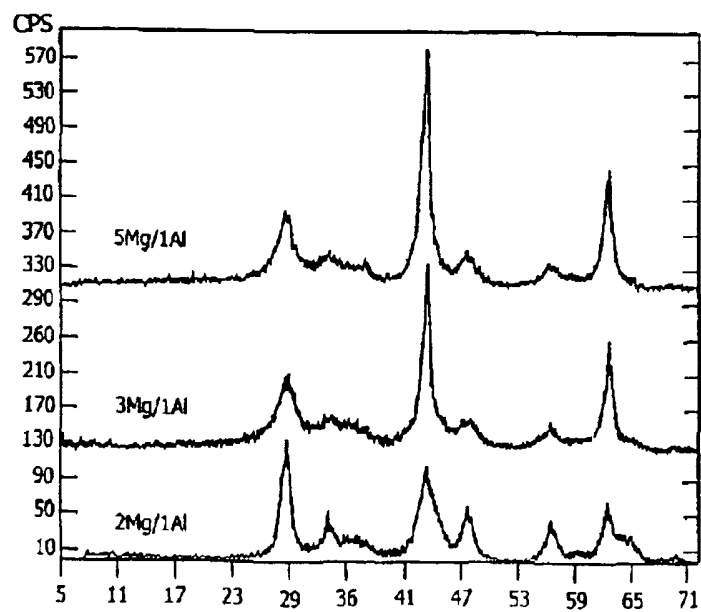


Fig. 10

RO 121323 B1

(51) Int.Cl.

B01J 21/16 (2006.01)

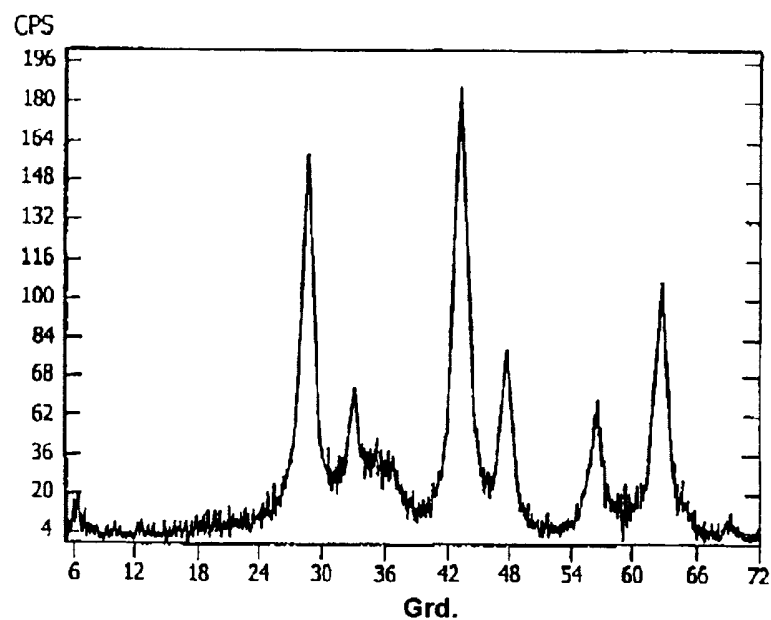


Fig. 11

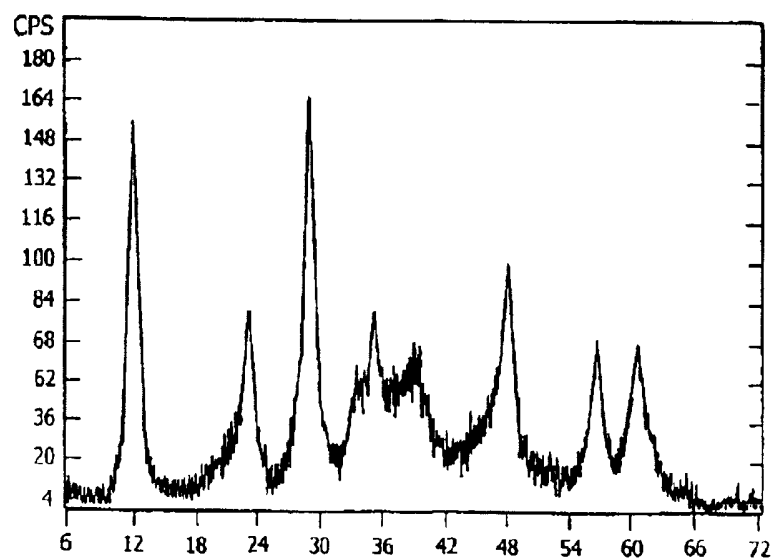


Fig. 12

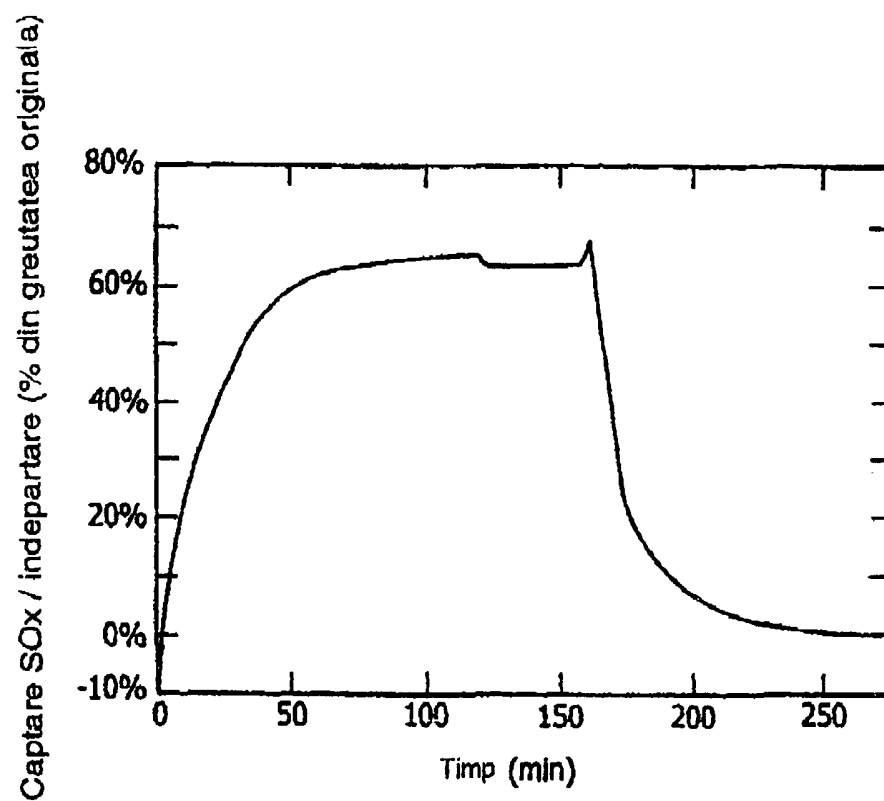


Fig. 13

