

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C01B 13/36
C01F 7/00 C01G 9/00
C01F 7/16 B01J 29/03
B01J 21/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02804743.5

[43] 公开日 2004 年 4 月 21 日 [11] 公开号 CN 1491186A

[22] 申请日 2002.2.5 [21] 申请号 02804743.5
[30] 优先权
[32] 2001. 2. 9 [33] US [31] 60/267,469
[32] 2001. 3. 5 [33] EP [31] 01200805.8
[86] 国际申请 PCT/EP02/01234 2002.2.5
[87] 国际公布 WO02/064499 英 2002.8.22
[85] 进入国家阶段日期 2003.8.8
[71] 申请人 阿克佐诺贝尔股份有限公司
地址 荷兰阿纳姆
[72] 发明人 D·施塔米雷斯 W·琼斯
P·奥康纳

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 制备含有阴离子粘土和勃姆石的组合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备含有阴离子粘土和勃姆石的组合物的方法。这些组合物还可以含有未反应的三价金属源和/或二价金属源。该方法涉及将包含二价金属源和三价金属源的前体混合物进行至少两个陈化步骤，其中在两个陈化步骤之间至少加入一次铝源。本发明的优点在于所述组合物中勃姆石的结晶度可以调节。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备含有阴离子粘土和勃姆石的组合物的方法，其中将包含二价金属源和三价金属源的前体混合物进行至少两个陈化步骤，并且其中在两个陈化步骤之间至少加入一次铝源。

2. 如权利要求1所述的方法，其中所述第一陈化步骤在高于随后陈化步骤的温度下进行。

3. 如权利要求2所述的方法，其中所述第一陈化步骤在水热条件下进行，而随后陈化步骤在非水热条件下进行。

4. 如权利要求1所述的方法，其中所述第一陈化步骤在低于随后陈化步骤的温度下进行。

5. 如权利要求4所述的方法，其中所述第一陈化步骤在非水热条件下进行，而随后陈化步骤在水热条件下进行。

6. 如前述权利要求任一项所述的方法，其中至少两个陈化步骤在不同pH下进行。

7. 如前述权利要求任一项所述的方法，其中在两个陈化步骤之间所加入的铝源是三水合铝或其热处理形式。

8. 如前述权利要求任一项所述的方法，其中在两个陈化步骤之间至少进行一次干燥步骤。

9. 如前述权利要求任一项所述的方法，该方法以连续方式进行。

10. 如前述权利要求任一项所述的方法，其中所述二价金属源是镁、铜或锌的氧化物、氢氧化物、碳酸盐或碱式碳酸盐。

11. 如前述权利要求任一项所述的方法，其中所述三价金属源是Al、Ga、Fe、La或Ce的氧化物或氢氧化物。

12. 如前述权利要求任一项所述的方法，其中添加剂存在于至少一个陈化步骤中。

13. 如前述权利要求任一项所述的方法，其中将所述含有阴离子粘土和勃姆石的组合物进行离子交换处理。

14. 一种可通过前述权利要求任一项所述方法得到的含有阴离子粘土

和勃姆石的组合物。

15. 一种制备含有固溶体和/或尖晶石的组合物的方法, 其中将权利要求 14 所述的含有阴离子粘土和勃姆石的组合物于 300-1200℃下热处理。

16. 一种制备含有阴离子粘土的组合物的方法, 其中将权利要求 14 所述的含有阴离子粘土和勃姆石的组合物于 300-1200℃下热处理以形成含有固溶体的组合物, 并将后一组合物再水合以形成含有阴离子粘土的组合物。

17. 一种催化剂组合物, 包含权利要求 14 所述的含有阴离子粘土和勃姆石的组合物。

18. 一种制备权利要求 17 所述的催化剂组合物的方法, 包括以下步骤:

- a. 制备权利要求 14 所述的组合物,
- b. 将该组合物加入含有其它催化剂成分或其前体的浆体中, 以及
- c. 将所得组合物成型。

19. 如权利要求 18 所述的方法, 其中将权利要求 14 所述的组合物在加入步骤 b 的浆体中之前用酸或碱处理。

20. 如权利要求 18 或 19 所述的方法, 其中将权利要求 14 所述的组合物在加入步骤 b 的浆体中之前进行热处理或水热处理。

21. 如权利要求 18-20 中任一项所述的方法, 其中将权利要求 14 所述的组合物以悬浮体形式加入步骤 b 的浆体中。

22. 如权利要求 18-20 中任一项所述的方法, 其中将权利要求 14 所述的组合物以干燥形式加入步骤 b 的浆体中。

制备含有阴离子粘土和勃姆石的组合物的方法

背景技术

本发明涉及一种制备含有阴离子粘土和勃姆石的组合物的方法。本发明还涉及包含含有阴离子粘土和勃姆石的组合物的催化剂组合物的制备。

阴离子粘土具有由其间有阴离子和水分子的带正电荷层构成的晶体结构，其中所述带正电荷层由金属氢氧化物的特定组合构成。水滑石是天然产生的阴离子粘土的实例，其中碳酸根是其主要存在的阴离子。羟镁铝石是一种其中氢氧根为主要存在的阴离子的阴离子粘土。

在水滑石类阴离子粘土中，水镁石类主层由与其中分布有水分子和阴离子(更具体而言是碳酸根离子)的夹层交替的八面体构成。该夹层可能含有阴离子如 NO_3^- 、 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 CrO_4^{2-} 、 BO_3^{2-} 、 MnO_4^- 、 HGao_3^{2-} 、 HVO_4^{2-} 、 ClO_4^{2-} 、 BO_3^{2-} ；柱状阴离子如 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 和 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ；一元羧酸根如乙酸根；二元羧酸根如草酸根；以及烷基磺酸根如月桂基磺酸根。

应指出的是，人们使用了各种术语来描述本说明书中称作阴离子粘土的材料。“水滑石类”和“层状双氢氧化物”被本领域技术人员互换使用。在本说明书中，我们称这些材料为阴离子粘土，其包括术语“水滑石类”和“层状双氢氧化物”所指的材料。

这些阴离子粘土可以含有不同的二价或三价金属。所描述的最常见的阴离子粘土是 Mg-Al 阴离子粘土。这些阴离子粘土适于吸收剂和催化剂领域中的许多应用。源自其它二价和/或三价金属的阴离子粘土在这些领域中具有特定用途。例如，Fe-Al 阴离子粘土可用作氢化催化剂；Zn-Cr 阴离子粘土可用作氧化反应的催化剂。

阴离子粘土在许多现有技术出版物中都有描述。两篇主要的有关阴离子粘土化学的综述已经发表，其中概述了可用于阴离子粘土合成的合成方法：

F. Cavani 等人, “水滑石类阴离子粘土: 制备、性能与应用”, Catalysis Today(当代催化), 11(1991)Elsevier Science Publishers B. V., 阿姆斯特丹。

J P Besse 等人, “阴离子粘土: 柱化学的趋势、其合成和微孔固体”(1992), 2, 108, 编辑: M. I. Occelli, H. E. Robson, Van Nostrand Reinhold, 纽约。

在这些综述中, 基本描述了两类阴离子粘土的制备。最常规的方法是可溶性二价金属盐和可溶性三价金属盐的共沉淀(在 Besse 中, 该方法称作盐-碱法), 随后任选通过水热处理或陈化以增加晶粒尺寸。第二种方法是盐-氧化物法, 其中使二价金属氧化物在大气压力下与可溶性三价金属盐反应, 随后在大气压力下陈化。该方法仅描述了 ZnO 和 CuO 与可溶性三价金属盐联合使用的情况。

对于阴离子粘土的处理, 还可参考以下文章:

Helv. Chim. Acta, 25, 106-137 和 555-569(1942)

J. Am. Ceram. Soc.(美国陶瓷学会杂志), 42, 第 3 期, 121(1959)

Chemistry Letters(化学通讯)(日本), 843(1973)

Clays and Clay Minerals(粘土与粘土矿), 23, 369(1975)

Clays and Clay Minerals, 28, 50(1980)

Clays and Clay Minerals, 34, 507(1996)

Materials Chemistry and Physics(材料化学与物理学), 14, 569(1986)

另外, 还存在大量有关阴离子粘土的用途和它们的制备方法的专利文献。

已经公开了多个涉及由廉价原料生产阴离子粘土的专利申请。这些原料包括氧化镁、三水合铝和勃姆石。

WO 99/41198 涉及由两种铝化合物和镁源来生产阴离子粘土。其中一种铝化合物是三水合铝或其热处理形式。

WO 99/41196 公开了由乙酸镁、另一种镁源和三水合铝来制备带有乙酸根作为平衡电荷的阴离子的阴离子粘土。

在 WO 99/41195 中, 描述了一种由镁源和三水合铝生产 Mg-Al 阴离子粘土的连续方法。

WO 99/41197 公开了包含 Mg-Al 阴离子粘土和未反应三水合铝的含有阴离子粘土的组合物的生产。

WO 00/44672 公开了通过水热处理镁源与勃姆石的浆体来生产阴离子粘土，其中该浆体已经经无机酸胶溶。通过使用过量的勃姆石，使未反应勃姆石最终存在于组合物中。

WO 00/44671 涉及包含 Mg-Al 阴离子粘土和勃姆石的组合物。这些组合物由勃姆石和非水菱镁矿的镁源制备。该组合物中的勃姆石由过量的勃姆石原料得到，后者作为未反应勃姆石而存在于该组合物中。

阴离子粘土有许多应用领域。这些领域包括但不限于：催化剂、吸附剂、钻探泥浆、塑料用填料、水处理材料、催化剂支撑体和载体、增量剂和医药用途。尤其是 Van Broekhoven(US 4,956,581 和 US 4,952,382)已经描述了它们在 SO_x 消除化学中的用途。

发明概述

本发明涉及一种制备含有阴离子粘土和勃姆石的组合物的方法。任选地，这些组合物还可以含有未反应的三价金属源和/或二价金属源。

本发明方法包括将包含二价金属源和三价金属源的前体混合物进行至少两个陈化步骤，其中在两个陈化步骤之间至少加入一次铝源。

进行中间加入铝源的至少两个陈化步骤的优点之一是提供了一种调节组合物中勃姆石结晶度的方法。由于勃姆石的表面积、孔体积、孔径分布、密度、粘结性能和催化活性取决于它们的结晶度，因此调节它们的结晶度是非常必要的。该调节可通过在各陈化步骤中使用不同的 pH 和/或温度和/或在陈化步骤之间加入不同的铝源来实现。

此外，该方法提供了一种易于控制阴离子粘土与勃姆石比例的方法。这对于催化或吸附目的尤其有用。阴离子粘土主要拥有碱性位点；勃姆石主要由酸性位点组成。因此，通过改变阴离子粘土与勃姆石的比例，也可改变酸性位点与碱性位点的比例。

为了得到包含可由本发明方法得到的含有阴离子粘土和勃姆石的组合物的催化剂组合物，将含有阴离子粘土和勃姆石的组合物加入含有其它催

化剂成分或其前体的浆体中并最终将其成型。

发明详述

本发明涉及一种制备含有阴离子粘土和勃姆石的组合物的方法。该方法涉及使用较廉价的原料如氧化物、氢氧化物、碳酸盐和碱式碳酸盐。因此，洗涤和过滤步骤在本方法中不是必需的。而且，该方法对环境特别友好并且非常适合对工业生产要求日益严格的环境限制。

本发明方法包括将任选包含铝源的包含二价金属源和三价金属源的前体混合物进行至少两个陈化步骤，其中在两个陈化步骤之间至少加入一次铝源。在陈化过程中，由铝源形成勃姆石。

所得组合物还可以含有未反应(这意味着没有反应成阴离子粘土或勃姆石)的二价金属化合物、铝源和/或其它三价金属化合物。

勃姆石材料通过它们的粉末 X-射线衍射(XRD)线来表征。ICDD 含有有关勃姆石的记录并证实存在对应于(020)、(021)和(041)面的反射峰。对于 Cu 辐射，这些反射峰将出现在 14° 、 28° 和 $38^\circ 2\theta$ 处。

勃姆石的各种形式可通过反射峰的相对强度和峰宽来区别。

如上所述，本发明的优点之一是组合物中勃姆石的结晶度可以调节。在本说明书中，将(020)衍射线的半高宽作为勃姆石结晶度的量度。随着结晶度提高，所述峰宽下降，即峰变得更陡峭。

勃姆石可分为两个主要部分：准晶勃姆石(QCBs)和微晶勃姆石(MCBs)，前者半高(020)峰宽为至少 $1.5^\circ 2\theta$ ，后者半高(020)峰宽小于 $1.5^\circ 2\theta$ 。

QCBs 一般具有非常高的表面积、大孔隙和高孔体积，并且与 MCBs 相比它们用酸更易于胶溶且对例如硅酸盐和磷酸盐反应性更强。与 MCBs 相比，QCBs 具有更低的比重且在水合时含有更大量的插入水分子。QCBs 含有约 1.4-2.0 摩尔水/摩尔 Al，而 MCBs 含有 1.0-1.4 摩尔水/摩尔 Al。

随着插入 QCB 晶体的水量增加，主要的(020)XRD 反射峰移至较低的 2θ 值，从而对应于较大的 d-间距。

铝源

适合用于本发明方法的铝源是三水合铝或其热处理形式、铝溶胶、凝胶、准晶勃姆石、微晶勃姆石、铝盐(如硝酸铝、氯化铝、水合氯化铝以及铝酸钠)及其混合物。优选使用三水合铝或其热处理形式。

在本发明中,三水合铝包括结晶三水合铝(ATH),例如由 Reynolds Aluminium Company 提供的 RH-20[®]品级三水铝石或 JM Huber 提供的 Micral[®]品级三水铝石。BOC(铝土矿浓缩物)、三羟铝石和诺三水铝石也是适合的三水合铝。BOC 是最廉价的氧化铝源。三水合铝优选具有 1-150 μm 、更优选小于 20 μm 的粒度。在本发明的另一实施方案中,使用了三水铝石的热处理形式。也可以使用三水合铝与其热处理形式的混合物。煅烧的三水合铝通过在 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上、优选 100-800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下将三水合铝(三水铝石)热处理 15 分钟至 24 小时而容易地得到。在任何情况下,为得到煅烧的三水合铝所需的煅烧温度和时间应足以使其表面积与由 Bayer 法生产的、表面积一般为 30-50 m^2/g 的三水铝石的表面积相比产生可测量的增加。应指出的是,在本发明上下文内快速煅烧氧化铝也认为是三水合铝的热处理形式。如 US 4,051,072 和 US 3,222,129 所述,快速煅烧氧化铝通过将三水合铝于 800-1000 $^{\circ}\text{C}$ 下在特殊工业设备中处理非常短的时间而得到。

铝源可以掺杂例如稀土金属或过渡金属的金属化合物。其实例包括 B、Ce、La、V、Zn、Cu、Co 的化合物及其混合物。掺杂剂的量可为 1-50wt%,优选低于 25wt%,更优选低于 10wt%。掺杂的铝源可通过热处理或水热处理含掺杂剂的铝源前体而得到。优选使用上述金属的氧化物、氢氧化物和碳酸盐,但也可以使用硝酸盐、氯化物、硫酸盐和磷酸盐。

当掺杂的铝源用于本发明方法时,掺杂的勃姆石将存在于终产物中。这可有利于在催化剂和吸收剂领域中的若干应用。

三价金属源

可用于制备含有阴离子粘土和勃姆石的组合物的三价金属源可以是上述铝源,三价金属如 B、Ga、In、Bi、Fe、Cr、Sc、La、Ce 的盐、氢氧化物、氧化物或醇盐以及这些化合物的混合物。优选使用氧化物、氢氧化

物、碳酸盐、碱式碳酸盐、羧酸盐或醇盐。

固体三价金属源和可溶性三价金属源两者都适合。也可以使用三价金属源的混合物。该金属源可以以固体、溶液或优选以浆体形式供入反应器。

二价金属源

适合用于本发明方法的二价金属源是含有 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、过渡金属 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mo^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cu^{2+} 的化合物及其混合物。优选使用氧化物、氢氧化物、碳酸盐或碱式碳酸盐。固体二价金属源和可溶性二价金属源两者都适合。也可以使用各金属源的混合物。该金属源可以以固体、溶液或优选以浆体形式供入反应器。该金属源也可以在供入反应器之前与三价金属源混合。尤其当使用诸如氧化物、氢氧化物、碳酸盐或碱式碳酸盐之类的金属源时，通常明智的是将该金属源在使用之前研磨。优选将三价金属源和二价金属源在使用之前都研磨。当采用湿磨法时，可将含有三价金属源和二价金属源的浆体在例如球磨机中湿磨。

条件

将二价金属源和三价金属源加入反应器中并进行至少两个陈化步骤，其中在两个陈化步骤之间至少加入一次铝源。该反应器可装有搅拌器或挡板以确保反应物均匀混合。反应器可以通过诸如炉、微波、红外光源、加热套(电的或用加热流体)和灯之类的任何加热源来加热。由于其简单性，该方法特别适合以连续方式进行。

反应器内的前体混合物可以通过下列方式得到：将各原料的浆体(或联合或单独)加入反应器中，或者将二价金属源加入三价金属源的浆体中或反之亦然，并再将所得浆体加入反应器中。例如，可将含有三价金属源的浆体在高温下进行处理，然后将二价金属源本身或者这些金属源的浆体或溶液加入反应器中。反应器内的固含量优选小于 40wt%，更优选为 10-20wt%。

用于本发明方法的二价金属与三价金属的总摩尔比优选小于 3，更优选小于 2，最优选小于 1。通过改变该比例，可以调节终产物中阴离子粘土

与勃姆石的比例。所需比例将取决于终产物的用途。

如果本发明方法中使用的唯一三价金属是铝，则在整个过程中其加入总量应使得除了形成阴离子粘土外还形成勃姆石。

如果除使用铝之外还使用了其它三价金属，则铝源与其它三价金属源的用量应使得除了形成阴离子粘土外还形成勃姆石。这些量将取决于铝源和其它三价金属源的性质，更尤其是它们对形成阴离子粘土的反应性。其确切量可通过例行实验而容易地得到。

所述至少两个陈化步骤可在相同或不同条件下进行。因此，第一陈化步骤可以在高于随后陈化步骤的温度和/或 pH 下进行，或反之亦然。例如，第一陈化步骤可在水热条件下进行，而随后的陈化步骤在非水热条件下进行。另一方面，第一陈化步骤可在非水热条件下进行，而随后的陈化步骤在水热条件下进行。也可以在相同温度和 pH 下进行所有的陈化步骤。

在本说明书上下文内，水热指在水(或蒸汽)存在下于 100℃ 以上的温度下和在升高的压力如自生压力下。

在水热条件下主要形成 MCB，而在较低温度(即 85℃ 以下)下基本形成 QCB。此外，在 1-6 的 pH 下主要形成 QCB，而在较高 pH 下主要形成 MCB。因此，本发明方法提供了一种改变勃姆石结晶度的好方法。

优选进行 2-5 个陈化步骤，更优选进行 2-3 个陈化步骤，最优选进行 2 个陈化步骤。

在陈化步骤之间优选以浆体形式至少加入一次铝源。如果采用两个以上陈化步骤，则可以在两个陈化步骤之间仅加入铝源一次或加入多次，例如在每两个陈化步骤之间。

如果三价金属源中已包含铝源，则该铝源可以与在陈化步骤之间所加入的铝源相同或不同。

可任选将中间产物在陈化步骤之间干燥。如果在这些陈化步骤之间加入铝源，则干燥优选在加入之前进行。

需要的话，例如为了控制 pH，可以将有机或无机酸和碱供入反应器或将其加入一种金属源中，之后再将其供入反应器。pH 可在宽范围内变化且可以因所需的勃姆石结晶度而异。优选的 pH 调节剂的实例是铵碱，这是

由于当干燥时没有有害阳离子残留在阴离子粘土中。

所得组合物可任选于 300-1200℃、优选 300-800℃、最优选 300-600℃ 下煅烧 15 分钟至 24 小时，优选 1-12 小时，最优选 2-6 小时。通过该处理，阴离子粘土将转变成固溶体和/或尖晶石。所形成的固溶体具有众所周知的记忆效应，这意味着当它们再水合时可变回阴离子粘土。该再水合可通过在热或水热条件下优选于 65-85℃ 下使含有所述固溶体的组合物与水接触 1-24 小时来进行。优选地，该浆体处于搅拌下且其固含量为约 10-50wt%。在该处理过程中，可以存在阴离子。适合的阴离子的实例为碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、氯离子、硫酸根、硫酸氢根、钒酸根、钨酸根、硼酸根、磷酸根、柱状阴离子(如 HVO_4^- 、 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{HV}_2\text{O}_{12}^{4-}$ 、 $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 、 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ 、 HBO_4^{2-} 、 HGao_3^{2-} 、 CrO_4^{2-} 以及 Keggin 离子)、甲酸根、乙酸根及其混合物。

因此，本发明还涉及一种方法，其中将由本发明方法制备的含有阴离子粘土和勃姆石的组合物于 300-1200℃ 下热处理以形成含有固溶体和/或尖晶石的组合物，然后任选通过再水合以得到含有阴离子粘土的组合物。

需要的话，可将由本发明方法制备的含有阴离子粘土和勃姆石的组合物进行离子交换。当进行离子交换时，平衡夹层电荷的阴离子被其它阴离子替代。适合的阴离子的实例是碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、氯离子、硫酸根、硫酸氢根、钒酸根、钨酸根、硼酸根、磷酸根、柱状阴离子(如 HVO_4^- 、 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{HV}_2\text{O}_{12}^{4-}$ 、 $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 、 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ 、 HBO_4^{2-} 、 HGao_3^{2-} 、 CrO_4^{2-} 以及 Keggin 离子)、甲酸根、乙酸根及其混合物。所述离子交换可在浆体中所形成的含有阴离子粘土和勃姆石的组合物干燥之前或之后进行。

对于某些应用，需要存在包含稀土金属(例如 Ce 和 La)、Si、P、B、第 VI 族元素、第 VIII 族元素、碱土金属(例如 Ca 和 Ba)和/或过渡金属元素(例如 Mn、Fe、Ti、Zr、Cu、Ni、Zn、Mo、V、W、Sn)的金属化合物和非金属化合物添加剂。所述添加剂可以沉积在本发明的含有阴离子粘土和勃姆石的组合物上，或者可将它们在第一陈化步骤之前或在陈化步骤之

间加入已经加入反应器中的二价金属源或三价金属源中或单独加入反应器中。适合的金属化合物源和非金属化合物源为氧化物、卤化物或任何其它盐如氯化物、硝酸盐等。

所得组合物可有利地用作吸附剂、催化剂添加剂或基体。已经存在于组合物中的勃姆石在该组合物中起阴离子粘土的粘结剂的作用。所述组合物可用作加氢处理催化剂、费-托催化剂、将气体转化为烃液的催化剂,并且它们非常适合减少汽油和柴油燃料中的硫和氮以及除去 FCC 单元中的 SO_x/NO_x 。通过改变该组合物中的各成分,可以优化吸附剂的效力。

由本发明方法制备的组合物还适合作为 FCC 单元中的金属捕获剂。由于该组合物中勃姆石的结晶度可以控制,因此该组合物对此目的尤其有利。例如,已知 QCBs 可将重质残渣转化为轻质产物,而 MCBs 是钝化镍和钒金属污染物的有效试剂。因此,本发明组合物(其中不同类型的勃姆石的比例可以控制)在重质残渣转化用催化剂方面特别有用。

包含含有阴离子粘土和勃姆石的组合物的催化剂组合物通过以下步骤制备:

- a. 制备可通过本发明方法得到的含有阴离子粘土和勃姆石的组合物,
- b. 将该组合物加入含有其它催化剂成分或其前体的浆体中,以及
- c. 将所得组合物成型。

所述含有阴离子粘土和勃姆石的组合物可以悬浮体形式、干燥粉末(例如于 100-200℃ 下干燥)或以成型体如微球、(研磨过的)颗粒等加入步骤 b 的浆体中。任选地,在加入所述浆体中之前,对含有阴离子粘土或勃姆石的组合物进行酸或碱处理、热或水热处理或它们的联合处理。所述浆体可含有常规催化剂成分如基体或填料材料(如粘土,例如高岭土、二氧化钛、氧化锆、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝以及膨润土)、分子筛材料(例如 ZSM-5、Y 沸石、USY 沸石和稀土交换的 Y 沸石)和/或金属盐和添加剂。优选将所述浆体于 15-40℃ 和标准压力下保持 1 分钟至 4 小时。

将所得催化剂组合物成型。适合的成型方法包括喷雾干燥、压丸、挤出(任选与捏合联合)、做成细粒或催化剂和吸附剂领域中使用的任何其它常规成型方法或其联合方法。用于成型的浆体中所存在的液体量应根据待

进行的特定成型步骤而调节。可能明智的是，部分地除去该浆体中使用的液体和/或加入另外的或另一种液体，和/或改变前体混合物的 pH 以产生可胶凝并从而适合成型的浆体。可将各种成型方法中常用的各种添加剂如挤出添加剂加入用于成型的前体混合物中。所得催化剂组合物包含 5-40wt% 含有阴离子粘土和勃姆石的组合物。

本发明通过下列实施例说明。

实施例

下列实施例说明使用本发明方法可以调节勃姆石的结晶度并且可以控制阴离子粘土与勃姆石的比例。

实施例 1

用 HNO_3 将 Catapal 浆体胶溶。将 MgO 加入该浆体中以将 Mg/Al 比例调节至接近 1。将所得浆体在 pH 为 9 下高剪切混合并于 85°C 下进行第一陈化步骤达 12 小时。将所得产物于 100°C 下干燥一液。(020)勃姆石反射峰的半宽为 $1.43^\circ 2\theta$ 。阴离子粘土与勃姆石的比例为约 3。

然后，将干燥的产物悬浮于水中并在高剪切混合下加入一定量的快速煅烧 BOC，以将 Mg/Al 比例调节至接近 0.5。于 165°C 下进行第二陈化步骤达 2 小时。XRD 表明所得产物是含有阴离子粘土和勃姆石的组合物。(020)勃姆石反射峰的半宽为 $1.09^\circ 2\theta$ ，并且粘土与勃姆石的比例为约 1。

实施例 2

重复实施例 1，但第二陈化步骤之前所加入的铝源是三水铝石。XRD 表明所得产物是含有阴离子粘土和勃姆石(比例接近 1)的组合物。(020)勃姆石反射峰的半宽为 $1.06^\circ 2\theta$ 。

实施例 3

重复实施例 2，但于 165°C 下进行第一陈化步骤达 2 小时。终产物是含有阴离子粘土和勃姆石的组合物，其(020)勃姆石反射峰的半宽为 $0.77^\circ 2\theta$ 。

实施例 4

将细颗粒三水铝石和 MgO 在浆体中研磨。在该浆体中，Mg/Al 比例约为 1。将该浆体于 165℃ 下进行第一陈化步骤达 2 小时。将所得产物于 100℃ 下干燥。阴离子粘土与勃姆石的比例接近 1，并且勃姆石的半宽为 $0.86^{\circ} 2\theta$ 。

然后，将快速煅烧 BOC 加入所述浆体中以将 Mg/Al 比例降低至约 0.5。随后，将所述浆体在 10.5 的 pH 下高剪切混合。于 85℃ 下进行第二陈化步骤达 12 小时。最后，将产物过滤、洗涤并干燥。

XRD 表明形成了阴离子粘土和勃姆石。(020)勃姆石反射峰的半宽为 $0.75^{\circ} 2\theta$ 。

实施例 5

重复实施例 4，但在第二陈化步骤之前所加入的铝源是非晶形凝胶氧化铝(Chatter)。所得 Mg/Al 比例为 0.5。(020)勃姆石反射峰的半宽为 $0.79^{\circ} 2\theta$ 。

实施例 6

将快速煅烧 BOC 和碱式碳酸锌以浆体混合。Zn/Al 比例为约 2.5。将所得混合物于 65℃ 下进行第一陈化步骤达 8 小时。然后，在高剪切混合下加入另外的快速煅烧 BOC 以将 Zn/Al 比例调节至接近 1.0。于 95℃ 和约 5-6 的 pH 下进行第二陈化步骤达 8 小时。

XRD 表明所得产物是含有阴离子粘土和准晶勃姆石的组合物。