



## [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99802923.8

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1176022C

[22] 申请日 1999.2.11 [21] 申请号 99802923.8  
[30] 优先权  
[32] 1998.2.11 [33] US [31] 09/021,839  
[32] 1999.2.9 [33] US [31] 01/234,567  
[86] 国际申请 PCT/EP1999/000938 1999.2.11  
[87] 国际公布 WO1999/041198 英 1999.8.19  
[85] 进入国家阶段日期 2000.8.11  
[71] 专利权人 阿克佐诺贝尔公司  
地址 荷兰阿纳姆  
[72] 发明人 D·斯塔米尔斯 M·布雷迪  
W·琼斯 F·库利  
审查员 焦 磊

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所  
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 4 页

[54] 发明名称 用两种铝化合物生产阴离子粘土的  
方法

## [57] 摘要

本专利描述了一种带有碳酸根和/或氢氧根阴离子作为平衡电荷的中间层物质的阴离子粘土的经济的、环境友好的合成方法。它涉及使含有铝源和镁源的浆料反应,所述铝源包括两种含铝化合物,优选为三水合铝和/或热处理的煅烧三水合铝。没必要洗涤或过滤所述产物。它可以直接喷雾干燥形成微球或者挤出形成成型体。所述产物在催化剂、吸附剂、药品、化妆品、清洁剂和其它日用品的制造中与其它成分混合。

1. 一种阴离子粘土的制备方法, 其中, 在水基悬浮液中使一种铝源和一种镁源反应, 获得一种阴离子粘土, 所述铝源包括两种类型的含铝化合物, 其中, 第一种类型的含铝化合物是三水合铝或其热处理形式, 并且其中,

(a) 当第一种类型的含铝化合物是三水合铝时, 第二种类型的含铝化合物选自铝溶胶、热处理的三水合铝、铝凝胶、假一水软铝石、一水软铝石、硝酸铝、氯化铝和氯化铝水合物, 和

(b) 当第一种类型的含铝化合物是热处理的三水合铝时, 第二种类型的含铝化合物选自其它形式的热处理的三水合铝、三水合铝、铝溶胶、铝凝胶、假一水软铝石、一水软铝石、硝酸铝、氯化铝和氯化铝水合物。

2. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述第一种类型的含铝化合物是三水合铝。

3. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述第一种类型的含铝化合物是热处理的三水合铝。

4. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述铝源包括三水合铝和热处理的三水合铝。

5. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述镁源是氧化镁和/或  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和/或  $\text{MgCO}_3$ 。

6. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述反应在  $0-100^\circ\text{C}$  之间的温度下, 在大气压或高于大气压的条件下进行。

7. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述反应在高于  $50^\circ\text{C}$  的温度, 在大气压下或高于大气压的条件下进行。

8. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述反应在  $100^\circ\text{C}$  以上和升高的压力下进行。

9. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中, 向所述水基悬浮液中加入金属或非金属。

10. 一种根据权利要求 9 的方法, 其中, 把所述金属或非金属加入到所述铝源中。

11. 一种根据权利要求 10 的方法, 其中, 把所述金属或非金属加入到所述镁源中。

12. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述阴离子粘土再经过一种离子交换处理。

13. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述阴离子粘土与  $V_{10}O_{28}^{6-}$  和  $Mo_7O_{24}^{6-}$  等柱形阴离子进行离子交换。

14. 一种根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述金属或非金属沉积在所述阴离子粘土上。

## 用两种铝化合物生产阴离子粘土的方法

本发明涉及阴离子粘土的制备以及通过所述阴离子粘土的热处理制备 Mg-Al 固溶体。阴离子粘土的晶体结构由带正电荷的层组成，所述的层由金属氢氧化物的特定组合构成，层间有阴离子和水分子。水滑石是天然阴离子粘土的一个实例，其中，碳酸根是存在的主要阴离子。羟镁铝石是一种阴离子粘土，其中，羟基是存在的主要阴离子。

在水滑石类阴离子粘土中，水镁石类主层由八面体与中间层交替构成，其中分布水分子和阴离子，更特别地为碳酸根离子。所述中间层可能含有  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{BO}_3^{2-}$ 、 $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{HGao}_3^{2-}$ 、 $\text{HVO}_4^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BO}_3^{2-}$  等阴离子；柱形 (pillaring) 阴离子如  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  和  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ；一元羧酸根，如醋酸根；二元羧酸根，如草酸根；烷基磺酸根，如十二烷基磺酸根。

应该注意使用各种术语来描述所述材料，所述材料在本发明中是指阴离子粘土。熟悉该技术的那些人交替使用水滑石类和层状双氢氧化物。在本专利申请中，我们称所述材料为阴离子型粘土，在该术语中包括水滑石类的和层状双氢氧化物的材料。

在许多以前的技术出版物中已经描述了阴离子粘土的制备。

近来，出版了阴离子粘土化学的两个主要综述，其中，总结了可以用于阴离子粘土合成的合成方法，F. Cavani 等的“水滑石类阴离子粘土：制备、性能和用途，”“今日催化剂”，11 (1991) Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam.

J P Besse 等的“阴离子粘土：pillary chemistry，其合成和微气孔固体” (1992)，2, 108, 编辑：M. I. Ocelli, H. E. Robson, Van Nostrand reinhold, N. Y.

在这些综述中，作者说明阴离子粘土的特性是在  $500^\circ\text{C}$  的轻烧导致无序 MgO 状产物。所述无序 MgO 状产物区别于尖晶石 (在重烧时产

生)和阴离子粘土。在本专利申请中,我们把所述无序 MgO 状产物称为 Mg-Al 固溶体。此外,这些 Mg-Al 固溶体含有众所周知的记忆效应,从而使这样煅烧的材料暴露在水中时导致重新形成阴离子粘土结构。

对于阴离子粘土方面的工作,参考下列文章:

瑞士化学学报, 25, 106-137 和 555-569(1942)

美国陶瓷协会杂志, 42, No. 3, 121(1959)

化学通报(日本), 843(1973)

粘土和粘土矿物, 23, 369(1975)

粘土和粘土矿物, 28, 50(1980)

粘土和粘土矿物, 34, 507 (1996)

材料化学和物理, 14, 569 (1986)。

此外,在阴离子粘土的使用及其制备方法方面有大量的专利文献。

欧洲专利申请 0 536 879 描述了一种向粘土中引入与 pH 有关的阴离子。通过向含有硼酸根阴离子的碱性液中加入  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液制备所述粘土。然后把产物过滤、重复水洗并干燥一整夜。此外,使用 Zn/Mg 混合物。

在 Miyata 的题为“复合金属氢氧化物”的 US 3,796,792 中,制备了一系列材料,向所述材料中引入了许多阳离子,包括 Sc、La、Th、In 等。在实施例 1 中,制备了所述二价和三价阳离子的特定溶液并与碱混合产生共沉淀。把所得的产物过滤、水洗、并在 80°C 干燥。实施例 1 是 Mg 和 Al, 实施例 2 是 Mg 和 Bi。还给出了其它实施例,在每种情况下,在高 pH 值下沉淀所述阴离子粘土之前,用可溶盐制备溶液。

在 Miyata 的题为“复合金属氢氧化物”的 US 3,879,523 中,也描述了大量制备实施例。然而,基础化学还是基于可溶盐的共沉淀,然后洗涤和干燥。重要的是强调洗涤是这种制备的必要部分,因为为了产生所述金属离子的共沉淀所需的碱性环境,需要一种碱性溶液并且这种碱性溶液由 NaOH/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液提供。例如,残余的钠对作为催化剂或氧化物载体的产物的性能可能具有明显的有害作用。

在 US 3879525 (Miyata) 中,也描述了非常类似的过程。

在 Miyata 等人 US 4,351,814 中,描述了一种制备纤维状水滑石的方法。这样的材料在结构上不同于正常的片状形貌。所述合成还涉及可溶盐。例如,制备  $\text{MgCl}_2$  和  $\text{CaCl}_2$  的混合物的水溶液并适当陈化。从这种溶液中,沉淀针状产物  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。然后在蒸压釜中使一种单独的铝酸钠溶液与固体  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  反应,所得产物在过滤、水洗并干燥。

在 Reichle 的 US 4,458,026 中,其中,描述了用作 3-羟基丁醛缩聚反应催化剂的热处理阴离子粘土,还是利用镁和铝的硝酸盐溶液。向  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的第二种溶液中加入这样的溶液。沉淀后,把所得浆料过滤并用蒸馏水洗两次,然后在  $125^\circ\text{C}$  干燥。

在 Misra 的 US 4,656,156 中,描述了以混合活性氧化铝与水滑石为基础的一种新型吸附剂的制备。通过使活性  $\text{MgO}$  (通过活化镁的化合物,如碳酸镁或氢氧化镁)与含有铝酸根、碳酸根和氢氧根离子的水溶液反应制备所述水滑石。作为一个实例,所述溶液从  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  制得。特别地,所述合成涉及使用工业 Bayer 母液作为  $\text{Al}$  源。所得产物在  $105^\circ\text{C}$  干燥前洗涤并过滤。

在 Misra 的 US 4,904,457 中,描述了一种通过使活性氧化镁与含有铝酸根、碳酸根和氢氧根离子的水溶液反应高产量地生产水滑石的方法。

在 US 4,656,156 重复了所述方法。

在 Kelkar 等人的 US 5,507,980 中,描述了一种制备包括合成水滑石类结合剂的新型催化剂、催化剂载体和吸附剂。典型的板状水滑石的合成涉及使假一水软铝石反应,向其中加入乙酸使所述假一水软铝石成为胶体。然后与氧化镁混合。更重要地,所述专利清楚说明所述发明使用一元有机羧酸,如蚁酸、丙酸、异丁酸。在所述专利中,给出了制备水滑石的传统方法。

在 US 5,439,861 中,描述了一种制备基于水滑石的合成气体生产用催化剂的方法。所述制备方法还是基于可溶盐与碱反应的共沉淀,例如,通过向  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaOH}$  溶液中加入  $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

溶液。

在 Bhattacharyya 的 US 5,399,537 中,利用可溶性镁盐和铝盐的共沉淀制备基于水滑石的含镍催化剂。

在 Bhattacharyya 的 US 5,591,418 中,通过煅烧一种阴离子粘土制备从气态混合物中除去硫的氧化物或氮的氧化物的催化剂,所述阴离子粘土通过  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  的溶液的共沉淀制备。所得产物再过滤并用去离子水重复洗涤。

在 US 5,114,898/WO 9110505 中, Pinnavaia 等人描述了用于从烟气中除去硫的氧化物的层状双氢氧化物吸附剂,其层状双氢氧化物通过使 Al 和 Mg 的硝酸盐或氯化物溶液与 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液反应制备。在 US 5,079,203/WO 9118670 中,描述了用多氧阴离子插入层状双氢氧化物,基础粘土通过共沉淀技术制备。

在 Alcoa 的 US 5,578,286 中,描述了一种羟镁铝石的制备方法。所述羟镁铝石可以与二元羧酸或多元羧酸阴离子接触形成水滑石类材料。在对比实施例 1-3 中,水菱镁石在  $\text{CO}_2$  气氛中,大于 30 大气压的条件下与三水合铝接触。在这些实施例中未获得水滑石。

在 US 5,514,316 中,描述了一种用氧化镁和过渡型氧化铝制备羟镁铝石的方法。为了对比,用三水合铝与氧化镁结合。表明这种方法不能象过渡型氧化铝一样起作用。

US 4,454,244 和 US 4,843,168 描述在阴离子粘土中使用柱形阴离子。

在 van Broekhoven 的 US 4,946,581 和 US 4,952,382 中,使用  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  等可溶盐(引入或不引入稀土盐类)的共沉淀制备阴离子粘土作为催化剂成分和添加剂。描述了各种阴离子和二价和三价阳离子。

如上面的现有技术的描述所表明,有许多阴离子粘土的应用。

这些应用包括但不限于:催化剂、吸附剂、钻井泥浆、催化剂载体和载体、添加剂和医药领域的应用。特别地, van Broekhoven 描述了它们在除去  $\text{SO}_x$  化学方面的应用。

由于这些材料的广泛的大规模工业应用，因此，需要利用代用的便宜的原料并且能以连续的方式进行的新方法来提供制造阴离子粘土的更低成本且环境相容的方法。特别地，从上述的现有技术，人们可以总结出，可以以下列方式改善所述制备方法：使用便宜的反应物源，更容易的反应物处理方法，因此不需要洗涤或过滤，消除了这些细颗粒物料伴随的过滤问题，避免了碱金属（对于某些催化剂应用，碱金属是特别不利的）：在现有技术的制备中，使用有机酸使氧化铝胶体化。使用有机酸是昂贵的并且在所述合成方法中引入附加步骤，因此不是低成本的。此外，在干燥或煅烧通过现有技术方法制备的阴离子粘土过程中，遇到放出氮的氧化物、卤素、硫的氧化物等气体，产生环境污染问题。而且，没有一种现有技术中描述的制备方法提供了阴离子粘土的连续制备方法。

本发明包括一种使用便宜的原料，并利用这样的原料在一种非常适合于以连续的方式进行的简单方法中生产阴离子粘土的方法。所述方法涉及在室温或升高的温度下，在大气压或升高的压力下，在水中有或没有搅拌的条件下使混合物反应。这样的方法可以在标准工业设备中运行。更特别地，不需要洗涤或过滤，在反应产物中，较宽范围的 Mg/Al 比例都是可能的。

在根据本发明的方法中，在水基悬浮液中使一种铝源和一种镁源（如氧化镁或水镁石）反应，获得一种阴离子粘土。所述铝源包括两种含铝化合物，例如，三水合铝（如三水铝矿、拜三水铝石和诺三水铝石）及其热处理形式。所述反应在室温或升高的温度下，在大气压或升高的压力下进行，所述反应混合物导致一种阴离子粘土的直接形成，可以通过干燥从所述反应器中连续获得的浆料获得所述阴离子粘土。粉末 X 射线衍射谱图（PXRD）表明，所得产物可以与其它标准（间歇式）方法制造的阴离子粘土相比。所得产物的物理和化学性质也是可以与那些其它传统方法制备的阴离子粘土相比。本发明的总的方法是非常可行的，能使各种含阴离子粘土的组合物和阴离子粘土材料（例如含有碳酸根、氢氧根和其它阴离子）以经济的且环境友好的方式制

备。

图 1 表示市售 Mg-Al 碳酸根阴离子粘土的 PXRD 谱图。

图 2 表示通过共沉淀制备的 Mg-Al 碳酸根阴离子粘土的 PXRD 谱图。

图 3 表示三水铝矿、无定形凝胶氧化铝和 MgO 制备的 Mg-Al 阴离子粘土的 PXRD 谱图。

图 4 表示用三水铝矿、热处理三水铝矿和 MgO 制备的 Mg-Al 阴离子粘土的 PXRD 谱图。

图 5 表示用三水铝矿、快速煅烧氧化铝和 MgO 制备的 Mg-Al 阴离子粘土的 PXRD 谱图。

图 6 表示用三水铝矿、Catapal A®和 MgO 制备的 Mg-Al 阴离子粘土的 PXRD 谱图。

本发明涉及一种阴离子粘土的制备。特别地，它描述了一种阴离子粘土的制备方法，其中，在水基悬浮液中使一种铝源和一种镁源反应来获得一种阴离子粘土，所述铝源包括两种含铝化合物，其中，一种含铝化合物是三水合铝或其热处理形式。所述镁源可以由一种镁盐的溶液、一种固体含镁化合物或者两者的混合物组成。在所述 Mg 源与铝源之间的反应导致一种阴离子粘土的直接形成。所述反应在室温或更高的温度下进行。在高于 100°C 的温度下，所述反应优选在自发的条件下进行。在根据本发明的方法中，碳酸根、氢氧根或其它阴离子或其混合物（通过向所述反应器加入可溶盐在所述反应介质内提供或者在所述合成过程中从大气中吸收）引入到中间层区域中作为必要的平衡电荷的阴离子。

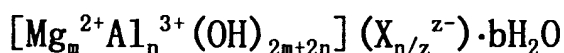
通过本方法制备阴离子粘土表现出通过传统的和以前提出的方法制备的阴离子粘土通常伴随的熟知的性质和特性（例如，化学分析、粉末 X 射线衍射谱图、FTIR、热分解特性、表面积、气孔体积和气孔尺寸分布）。

在加热时，阴离子粘土通常形成 Mg-Al 固溶体，在更高的温度下，形成尖晶石。在用作催化剂、吸附剂（例如催化裂解反应的  $\text{SO}_x$  吸附

剂)或催化剂载体时,根据本发明的阴离子粘土通常在制备过程中被加热,因此形成所述 Mg-Al 固溶体的形式。在 FCC 单元使用过程中,所述催化剂或吸附剂从阴离子粘土转变成 Mg-Al 固溶体。

所以,本发明还涉及一种方法,其中,在 300-1200°C 的温度下热处理根据本发明的方法制备的阴离子粘土,形成含有 Mg-Al 的固溶体和/或尖晶石。

根据本发明的阴离子粘土具有对应于下列通式的层状结构:



其中,  $m$  和  $n$  的值使得  $m/n=1-10$ , 优选 1-6,  $b$  值在 0-10 范围内, 一般为 2-6, 通常约为 4。X 可以是  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$  或通常在阴离子粘土中间层中存在的任何其它阴离子。更优选地,  $m/n$  应该具有 2-4 的值, 更特别地接近 3。

由于本专利中提出的方法不要求产物的洗涤或过滤, 因此, 没有过滤废料或气体放出(例如酸的分解), 使得本方法是特别环境友好的并且更适合于对工业运行日益严格的环境限制。所述产物可以直接喷雾干燥形成微球或者挤出形成成型体。

#### 铝源

本发明包括使用两种含铝化合物, 其中, 一种含铝化合物是结晶态三水合铝(ATH)或其热处理形式。三水合铝的一个实例是三水铝矿(例如, 由 Reynolds Aluminium Company 提供的 TH-20®或 JM Huber Micral®级)。BOC(矾土矿浓缩物)、拜三水铝石和诺三水铝石也是合适的三水合铝。BOC 是最便宜的铝源。所述三水合铝优选具有小的颗粒尺寸。也可以使用热处理形式的三水铝矿。通过在 100-800°C 的温度下热处理铝的三水合物(三水铝矿)15 分钟到 24 小时可以容易地获得热处理的(煅烧的)三水合铝。在任何情况下, 获得煅烧的三水合铝的煅烧温度和时间应该足以使得表面积的增加可以测得, 通过 Bayer 法生产的三水铝矿的表面积一般在 30-50  $\text{m}^2/\text{g}$  之间。应该注意, 在本发明的概念内, 快速煅烧氧化铝也被认为也是热处理形式的三水合铝, 虽然一般认为它是非常特殊的氧化铝。快速煅烧氧化铝是通过

在特定的工业设备中在 800-1000°C 处理三水合铝非常短的时间获得的, 如在 US 4, 051, 072 和 US 3, 222, 129 中所述。在使用三水合铝时, 加入其它含铝化合物, 如铝的氧化物和氢氧化物 (如溶胶、热处理的三水合铝, 包括快速煅烧氧化铝、凝胶、假一水软铝石、一水软铝石)、铝盐, 如硝酸铝、氯化铝、氯化铝水合物和铝酸钠作为第二种含铝化合物。所述其它含铝化合物可以是可溶于水或不溶于水的, 可以加入到所述三水合铝中, 或者以固体、溶液或悬浮液的形式单独加入到所述反应器中, 在使用热处理的三水合铝时, 也可以加入其它含铝化合物, 例如, 上述的那些含铝化合物, 和三水合铝及其其它形式的热处理形式。所述其它铝源可以加入到所述热处理的三水合铝中, 或者以固体、溶液或悬浮液的形式单独加入到所述反应器中。优选地, 所述铝源以浆料的形式加入到所述反应器中, 特别地, 我们强调, 不需要使用可形成胶体溶液的氧化铝源 (三水铝矿石不能形成胶体溶液的), 因此, 不需要加入无机酸或有机酸来改变所述混合物的 pH 值。

#### 镁源

可以使用的含 Mg 源包括 MgO、 $Mg(OH)_2$ 、乙酸镁、甲酸镁、碱式醋酸镁、水菱镁石 ( $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2$ )、碳酸镁、碳酸氢镁、硝酸镁、氯化镁、白云石和海泡石。固体 Mg 源和可溶性 Mg 盐都是合适的。可以使用 Mg 源的组合。所述镁源可以以固体、溶液或优选以浆料形式加入到所述反应器中。所述镁源也可以在其加入到所述反应器之前与所述铝源混合。

#### 条件

由于其简单性, 这种方法特别适合于以连续的方式进行。为此, 向反应器中供入铝源和镁源并使其在水基悬浮液中反应, 来获得一种阴离子粘土。在间歇法的情况下, 向所述反应器中加入所述铝源和镁源使其在水基悬浮液中反应来获得阴离子粘土。

在本发明的内容中, 反应器被认为是在所述铝源和镁源之间发生反应的任何有限区域。所述反应器可以装有搅拌器、隔板等以保证反应物的均匀混合。所述反应可以在搅拌或不搅拌、室温或提高的温度、

大气压或提高的压力下进行。通常，在大气压或高于大气压下使用 0–100°C 之间的温度。优选在 50°C 以上的温度而不是在室温进行所述过程，因为这产生比室温获得的阴离子粘土在 x 射线衍射谱图上具有更尖的峰的阴离子粘土。所述反应器可以通过任何热源加热，如窑炉、微波、红外源、加热套（电加热套或加热流体）、灯等。

所述反应器中的水基悬浮液可以通过向所述反应器中加入原料浆料（混合的或单独的）或者向铝源浆料中加入镁源或者相反地进行并把所得浆料加入到所述反应器中来获得。可能在较高温度下处理，例如所述的三水合铝浆料，然后向反应器中或者所述铝源浆料中加入 Mg 源本身，或者加入浆料或溶液形式的 Mg 源。给定可以获得的特定设备，可以水热法进行所述过程。这是特别有利的，因为获得更快更高的转化。不需要洗涤或过滤所述产物，因为在所述产物中没有使用其它制备方法时常常遇到的不必要的离子（如钠、铵、氯、硫酸根）。

在本发明的另一个实施方案中，所述方法以多步骤过程进行，例如，在第一个反应器中，在中温下热处理铝源和 Mg 源的浆料，然后在第二个反应器中水热处理。如果需要，可以向所述反应器加入预先形成的阴离子粘土。所述预先形成的粘土可以是所述反应混合物中回收的阴离子粘土或者通过根据本发明的方法或任何其它方法单独制备的阴离子粘土。

如果需要，可以向所述反应器中加入有机或无机酸和碱（例如为了控制 pH 值）或者在所述镁源或铝源加入到所述反应器之前向其中加入有机或无机酸和碱。优选的 pH 值调节剂的实例是一种铵碱，因为在干燥时，没有有害的阳离子残留在所述阴离子粘土中。

如果需要，通过根据本发明的方法制备的阴离子粘土可以进行离子交换。在离子交换时，用其它阴离子取代所述中间层的平衡电荷的阴离子。所述其它阴离子是在阴离子粘土中通常存在的那些阴离子，包括柱形阴离子，如  $V_{10}O_{28}^{6-}$ 、 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 、 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 、 $B(OH)_4^-$ 、 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 、 $HBO_4^{2-}$ 、 $HGaO_3^{2-}$ 、 $CrO_4^{2-}$ 。在 US 4774212 中给出了合适的柱形阴离子的实例，为此，该专利引做参考。所述离子交换在浆料中形成的所述阴

离子粘土的干燥之前或之后进行。

本发明的方法提供了制备具有宽范围 Mg/Al 比的产品的广泛的可行性。Mg:Al 比可以从 0.1 变化到 10, 优选地从 1 变化到 6, 更优选地从 2 变化到 4, 特别优选地接近 3。

对于某些应用, 希望有添加剂存在, 包括金属和非金属, 如稀土金属、Si、P、B、VI 族、VIII 族、碱土金属 (例如 Ca 和 Ba) 和/或过渡金属 (例如 Mn、Fe、Ti、Zr、Cu、Ni、Zn、Mo、Sn)。所述金属和非金属可以容易地沉积在根据本发明的阴离子粘土或固溶体上, 或者, 它们可以加入到向所述反应器中加入的铝源或镁源中或者单独加入到反应器中。所述金属和非金属也可以加入到其中进行所述反应的水基悬浮液中。合适的金属或非金属源是氧化物、卤化物或任何其它盐类, 如氯化物、硝酸盐等。在多步骤方法的情况下, 可以在所述步骤的任一个中加入所述金属和非金属。它对于控制所述金属和非金属在所述阴离子粘土中的分布是特别有利的。

本发明通过下列实施例说明, 但是这些实施例无论如何不能认为是限制性的。

#### 实施例

#### 基于现有技术状态的对比实施例

#### 对比实施例 1

从 Reheis Chemical Company 获得市售的 Mg-Al 碳酸根阴离子粘土的试样。图 1 表示其 PXRD 谱图。

|                  |      |      |      |
|------------------|------|------|------|
| D (Å)            | 7.80 | 3.89 | 2.59 |
| I/I <sub>0</sub> | 100  | 40   | 35   |

#### 对比实施例 2

本对比实施例说明共沉淀法, 其中, 向一种碱溶液中加入 Mg 和 Al 的盐溶液。(US 3 979 523 受让人 Kyowa Chemical Industry, Japan)

在室温下, 在强烈搅拌的条件下向含有 0.05M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的 150ml 的蒸馏水中滴加在 100ml 蒸馏水中含有 0.04M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 和 0.08M Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 的溶液。Mg/Al 比为 2.0。通过加入 3N NaOH 把 pH 值保

持在接近 10，所得的浆料在室温下陈化一整夜。通过离心分离所述沉淀物，用热蒸馏水洗涤数次，然后在 65°C 干燥一整夜。

图 2 表示这种试样获得的 PXRD 谱图。结果为：

|                  |      |      |      |
|------------------|------|------|------|
| D (Å)            | 7.84 | 3.90 | 2.56 |
| I/I <sub>0</sub> | 100  | 40   | 20   |

热重分析表明有三个失重：在约 100、250 和 450°C 处，分别归因于失去物理吸附水、层间水和失去 CO<sub>2</sub> 以及晶格脱水。

#### 对比实施例 3

把实施例 1 中所得的产物在 500°C 煅烧 12 h。所述产物在 45 和 63 度 2θ 给出宽的 X 射线衍射线，类似于通过其它已经建立的方法制备的 Mg:Al 比在 2 和 5 之间的煅烧阴离子粘土试样获得的那些 X 射线衍射线。

#### 对比实施例 4

把实施例 2 中所得的产物在 500°C 煅烧 12 h。所述产物在 45 和 63 度 2θ 给出宽的 X 射线衍射线，类似于通过其它已经建立的方法制备的 Mg:Al 比在 2 和 5 之间的煅烧阴离子粘土试样获得的那些 X 射线衍射线。

#### 对比实施例 5

在室温下把 0.15g 的对比实施例 3 的产物加入到 75ml 的水中，并搅拌 12h。把所述产物过滤、洗涤并在 80°C 干燥。PXRD 谱图表明所述阴离子粘土结构已经重新形成，特征线在所述 PXRD 上的 11.5、23.5 和 35° 处。

#### 对比实施例 6

在室温下把 0.15g 的对比实施例 4 的产物加入水中，并搅拌 12h。把所述产物过滤并在 80°C 干燥。PXRD 谱图表明所述产物类似于对比实施例 5 的产物，证明所述阴离子粘土结构已经重新形成。

#### 本发明的实施例

在氮气或不含二氧化碳的气氛下可以制备所述阴离子粘土，使得所述阴离子粘土主要含有氢氧根而不是主要为碳酸根作为平衡电荷的

阴离子。也可能向所述反应器中送入二氧化碳,使得产生一种主要以碳酸根为平衡电荷的阴离子的阴离子粘土。

#### 实施例 7

把 80:20 的三水铝矿和无定形凝胶氧化铝的混合物加入到水中的悬浮液形式的 MgO 中,并把所述混合物在 85°C 处理 24 小时。所述产物在 110°C 干燥(图 3)。

#### 实施例 8

在 400g 去离子水中把 16.27g 三水铝矿和 5.13g 在 400°C 预先煅烧的三水铝矿试样制成浆料。向这种浆料中,加入在 170g 去离子水中的 27.2g 的 MgO 粉末的浆料并在混合器中混合 10 分钟。所述三水铝矿与煅烧的三水铝矿的重量比是 70:30,在所述浆料中的 Mg:Al 比为 2.3。通过加入氢氧化铵溶液把 pH 值调节到 9.94。最后的浆料固相含量=7.0wt%。所述浆料在 120°C 陈化 18 小时,所得产物在 110°C 干燥。见如图 4。

#### 实施例 9

在 400g 去离子水中把 16.27g 三水铝矿和 5.13g 在 400°C 预先煅烧的三水铝矿试样制成浆料。向这种浆料中,加入在 170g 去离子水中的 27.2g 的 MgO 粉末的浆料并在混合器中混合 10 分钟。所述三水铝矿与煅烧的三水铝矿的重量比是 70:30,在所述浆料中的 Mg:Al 比为 2.3。通过加入氢氧化铵溶液把 pH 值调节到 9.94。最后的浆料固相含量=7.0wt%。在微波炉中在 200psi(大约 198°C)把所述浆料处理 60 分钟。所得产物在 110°C 干燥。

#### 实施例 10

在 400g 去离子水中把 16.27g 三水铝矿和 5.75g 快速煅烧三水铝矿 CP-1.5®的试样制成浆料。向这种浆料中,加入在 170g 去离子水中的 27.2g 的 MgO 粉末的浆料并在混合器中混合 10 分钟。所述三水铝矿与 CP-1.5 的重量比是 70:30,在所述浆料中的 Mg:Al 比为 2.3。通过加入氢氧化铵溶液把 pH 值调节到 9.87。最后的浆料固相含量=7.0wt%。所述浆料在 120°C 陈化 18 小时,所得产物在 110°C 干燥。见如图 5。

### 实施例 11

在 400g 去离子水中把 16.27g 三水铝矿和 5.75g 快速煅烧三水铝矿 CP-1.5®的试样制成浆料。向这种浆料中，加入在 170g 去离子水中的 27.2g 的 MgO 粉末的浆料并在混合器中混合 10 分钟。所述三水铝矿与 CP-1.5 的重量比是 70:30，在所述浆料中的 Mg:Al 比为 2.3。通过加入氢氧化铵溶液把 pH 值调节到 9.87。最后的浆料固相含量=7.0wt%。在微波炉中在 200psi（大约 198°C）把所述浆料处理 60 分钟。所得产物在 110°C 干燥。

### 实施例 12

在 400g 去离子水中把 16.27g 三水铝矿和 6.09g 的 Catapal A®的试样制成浆料。向这种浆料中，加入在 170g 去离子水中的 27.2g 的 MgO 粉末的浆料并在混合器中混合 10 分钟。所述三水铝矿与 Catapal 的重量比是 70:30，在所述浆料中的 Mg:Al 比为 2.3。通过加入氢氧化铵溶液把 pH 值调节到 9.96。最后的浆料固相含量=7.0wt%。所述浆料在 120°C 陈化 18 小时，所得产物在 110°C 干燥。见如图 6。

### 实施例 13

在 400g 去离子水中把 16.27g 三水铝矿和 6.09g 的 Catapal A®的试样制成浆料。向这种浆料中，加入在 170g 去离子水中的 27.2g 的 MgO 粉末的浆料并在混合器中混合 10 分钟。所述三水铝矿与 Catapal 的重量比是 70:30，在所述浆料中的 Mg:Al 比为 2.3。通过加入氢氧化铵溶液把 pH 值调节到 9.96。最后的浆料固相含量=7.0wt%。在微波炉中在 200psi（大约 198°C）把所述浆料处理 60 分钟，所得产物在 110°C 干燥。

图 1：市售阴离子粘土的 X 射线衍射谱图

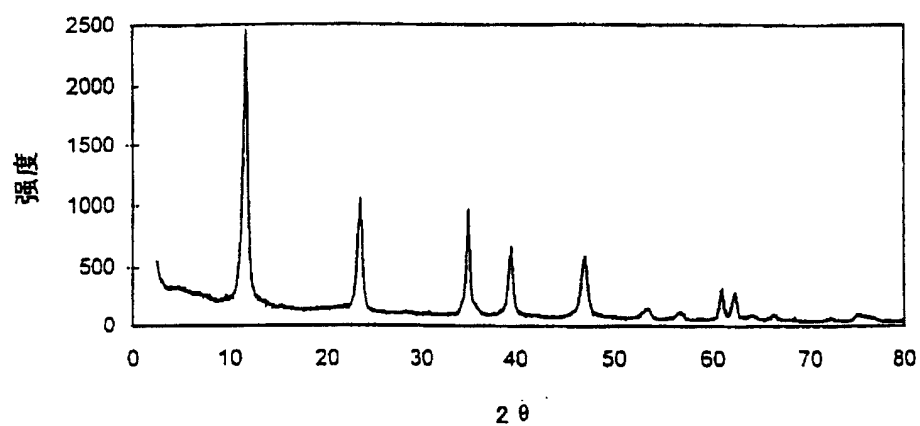
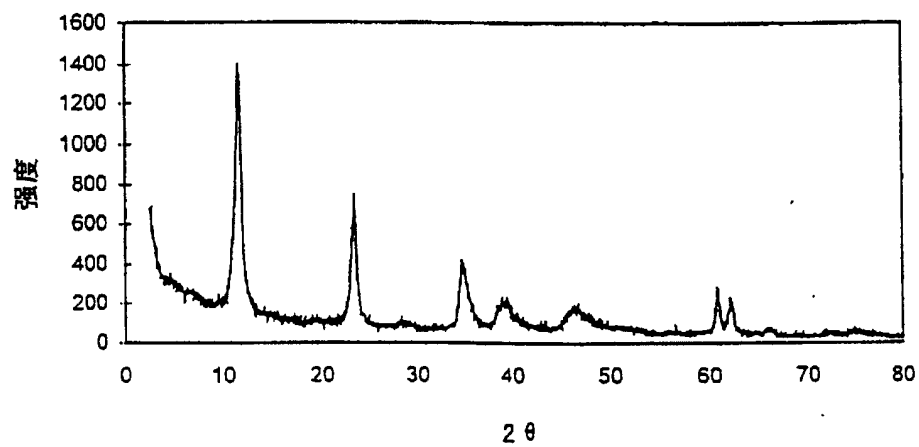
图 2：共沉淀制备的阴离子粘土  
的 X 射线衍射谱图

图 3：用三水铝矿和无定形凝胶氧化铝和 MgO 制备的阴离子粘土的 X 射线衍射谱图

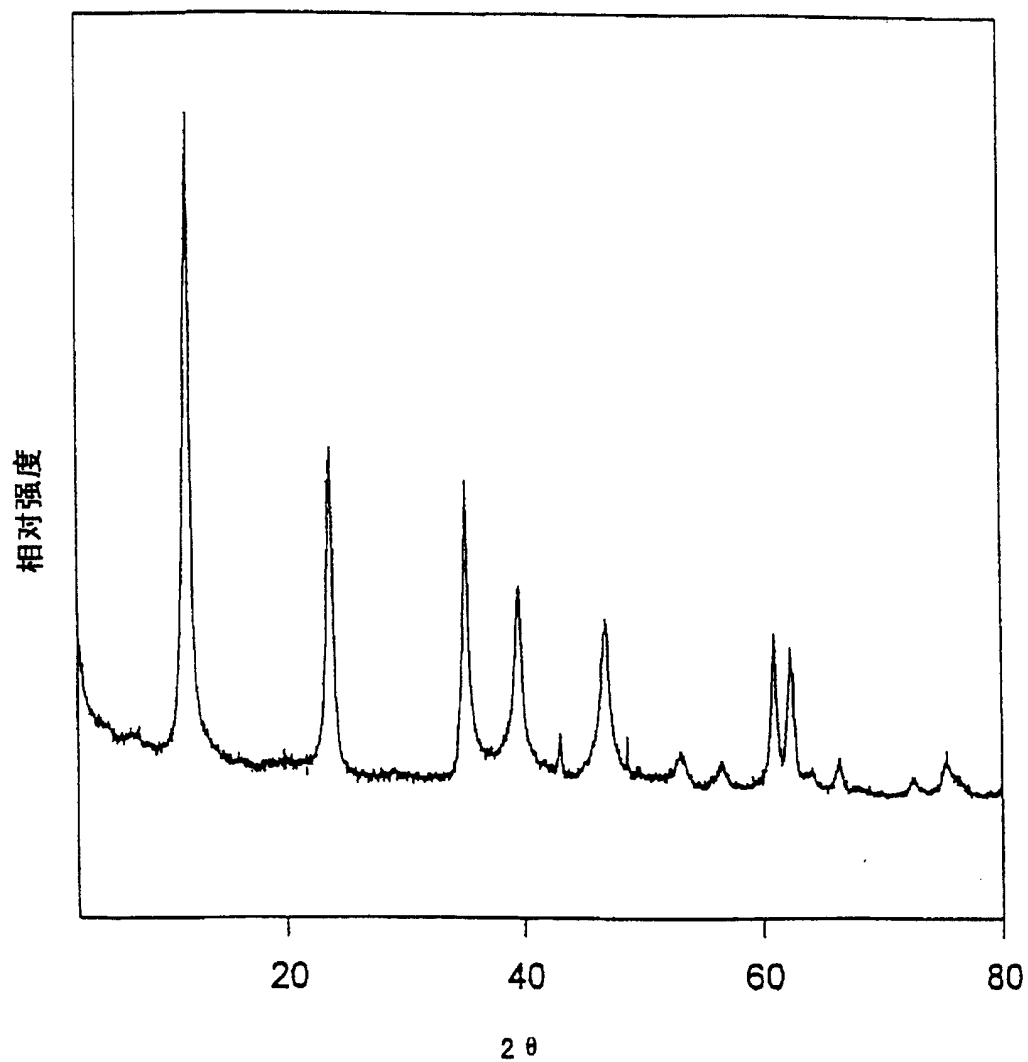


图 4：用三水铝矿、煅烧三水铝矿和 MgO  
制备的阴离子粘土的 X 射线谱图

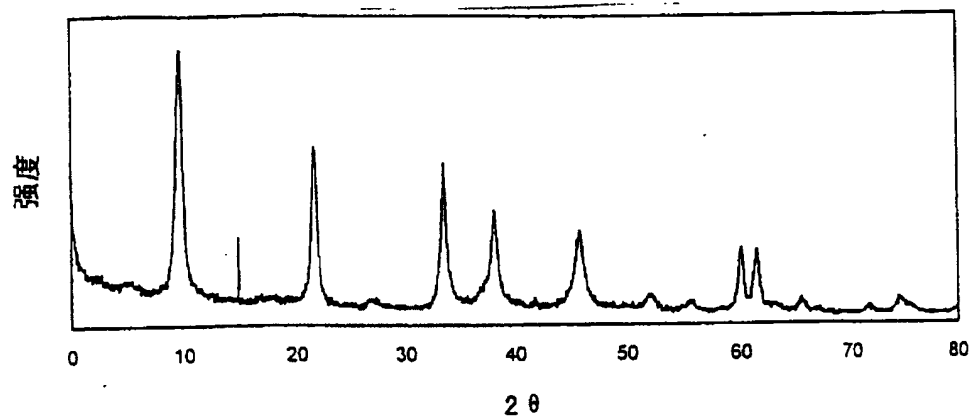


图 5：用三水铝矿、快速煅烧氧化铝和 MgO  
制备的阴离子粘土的 X 射线衍射谱图

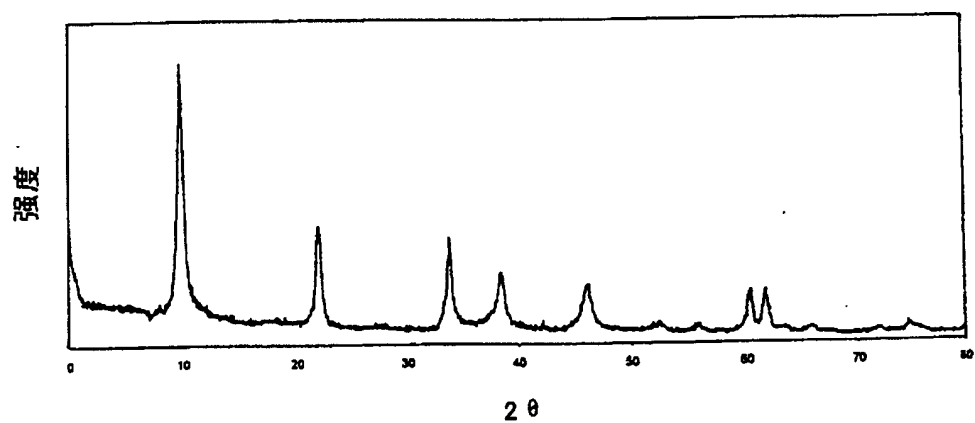


图 6: 用三水铝矿、Catapal 和 MgO  
制备的阴离子粘土的 X 射线图谱

