

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01F 7/00

C01G 15/00 B01J 21/16

C01B 13/32



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02804745.1

[43] 公开日 2004年4月21日

[11] 公开号 CN 1491188A

[22] 申请日 2002.2.4 [21] 申请号 02804745.1

[30] 优先权

[32] 2001.2.9 [33] US [31] 60/267,470

[32] 2001.3.5 [33] EP [31] 01200831.4

[86] 国际申请 PCT/EP02/01235 2002.2.4

[87] 国际公布 WO02/064504 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 13 页

[54] 发明名称 掺杂的阴离子粘土

[57] 摘要

本发明涉及一种制备掺杂阴离子粘土的方法。在所述方法中，使三价金属源与二价金属源反应以得到掺杂阴离子粘土，其中至少一种金属源为掺杂勃姆石、掺杂 MgO 或掺杂水镁石。适合的掺杂剂是含有选自碱土金属(例如 Ca 和 Ba)，碱金属，过渡金属(例如 Co、Mn、Fe、Ti、Zr、Cu、Ni、Zn、Mo、W、V、Sn)，钨系元素，稀土金属如 La、Ce 和 Nd，贵金属如 Pt 和 Pd，硅，镓，硼，钛和磷的元素的化合物。

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

1. 一种制备掺杂阴离子粘土的方法，其中使三价金属源与二价金属源反应以得到掺杂阴离子粘土，其中至少一种金属源为掺杂勃姆石、掺杂 MgO 或掺杂水镁石。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中使掺杂勃姆石与二价金属源反应。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中使掺杂水镁石与三价金属源反应。
4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其中使掺杂 MgO 与三价金属源反应。
5. 如权利要求 2 所述的方法，其中除所述掺杂勃姆石之外，该反应混合物中还存在另一种三价金属源。
6. 如权利要求 3 所述的方法，其中除所述掺杂水镁石之外，该反应混合物中还存在另一种二价金属源。
7. 如权利要求 4 所述的方法，其中除所述掺杂 MgO 之外，该反应混合物中还存在另一种二价金属源。
8. 如权利要求 1-7 中任一项所述的方法，其中使所述三价金属源与所述二价金属源在水热条件下反应。
9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的方法，其中所述掺杂勃姆石、所述掺杂 MgO 和/或所述掺杂水镁石含有稀土金属化合物作为掺杂剂。
10. 如前述权利要求任一项所述的方法，其中将所述掺杂勃姆石、所述掺杂 MgO 和/或所述掺杂水镁石过量加入以得到包含阴离子粘土与掺杂勃姆石、掺杂 MgO 和/或掺杂水镁石的组合物。
11. 一种制备掺杂 Mg-Al 固溶体和/或尖晶石的方法，其中将由前述权利要求任一项所述方法得到的阴离子粘土于 300-1200℃ 下进行热处理。
12. 一种制备掺杂阴离子粘土的方法，其中将由权利要求 11 所述方法得到的 Mg-Al 固溶体再水合以形成掺杂阴离子粘土。
13. 一种掺杂阴离子粘土，其可由权利要求 1-10 或 12 中任一项所述方法得到。

-
14. 一种成型体，包含权利要求 13 所述的掺杂阴离子粘土。
 15. 一种催化剂组合物，含有权利要求 13 所述的掺杂阴离子粘土。
 16. 一种催化剂添加剂组合物，含有权利要求 13 所述的掺杂阴离子粘土。

掺杂的阴离子粘土

本发明涉及一种制备掺杂阴离子粘土的方法以及由该方法制备的掺杂阴离子粘土。

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。

阴离子粘土的制备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，作者指出 Mg-Al 阴离子粘土的特征是于 500°C 下的温

和煅烧导致形成无序 MgO 类产物。所述无序 MgO 类产物与尖晶石(其在高温煅烧时形成)和阴离子粘土都不同。在本说明书中,我们称所述无序 MgO 类材料为 Mg-Al 固溶体。此外,这些 Mg-Al 固溶体具有众所周知的记忆效应,由此将如此煅烧过的材料暴露于水中将导致再形成阴离子粘土结构。

在这些综述中,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:

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和三水合铝。

WO 99/441198 涉及由两种铝化合物和镁源来生产阴离子粘土。其中一种铝源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或其热处理形式的含有阴离子粘土的组合物的生产。

下列几个专利描述了在非水热条件下以间歇方式由氧化镁和过渡型氧化铝来合成水滑石类，即阴离子粘土：US 5,728,364、US 5,728,365、US 5,728,366、US 5,730,951、US 5,776,424 和 US 5,578,286。这些专利中的对比例 1-3 表明：当三水合铝用作铝源时，没有形成阴离子粘土。

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、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。

对于某些应用，阴离子粘土中需要存在金属和非金属添加剂。这些添加剂用于改变或增强阴离子粘土的某些性能。例如，将 Ce 和 V 加入阴离子粘土中以得到适于在 FCC 中除去 SO_x 的材料。通常，这些添加剂通过浸渍而沉积在阴离子粘土上。然而，利用浸渍经常难于使添加剂在阴离子粘土中均匀分布或难于在阴离子粘土上沉积足够的添加剂以得到所需性能。

某些专利出版物指出添加剂可在阴离子粘土的制备过程中加入反应混合物。然而，当将添加剂加入反应混合物中时，它们的存在可能影响阴离子粘土的形成。例如，当阴离子粘土通过共沉淀来制备时，将例如二价金属源和三价金属源沉淀所需的 pH 对添加剂的沉淀可能不是最适宜的。在极端情况下，添加剂可先于二价金属源和三价金属源沉淀或不充分沉淀而保留在溶液内。因此，利用共沉淀也难于控制添加剂在阴离子粘土中的量和分布。

本发明涉及一种制备掺杂阴离子粘土的方法，其中添加剂(以下称作掺杂剂)已经混入原料中。使用该方法，可以制备具有可控量的掺杂剂的阴离子粘土。并且，该方法能够控制掺杂剂在阴离子粘土中的分布。另外，制备过程中无需控制 pH。

本发明方法涉及掺杂阴离子粘土的制备，其中使三价金属源与二价金属源反应以得到掺杂阴离子粘土，其中至少一种金属源为掺杂勃姆石或掺杂镁源，即掺杂水镁石或掺杂 MgO 。

已经发现，当使用掺杂原料如掺杂勃姆石和/或掺杂镁源时，可容易地控制混入阴离子粘土中的掺杂剂量，也就是说可使掺杂剂在阴离子粘土中

均匀分布，并且可将足量的掺杂剂混入该阴离子粘土中。并且还发现，存在于镁源和/或勃姆石中的掺杂剂对阴离子粘土的形成没有影响。

当阴离子粘土受热时，一般形成固溶体，且在更高温度下形成尖晶石。当用作催化剂、吸附剂(例如催化裂化反应用的 SO_x 吸附剂)或催化剂载体时，一般将本发明的阴离子粘土在制备过程中加热，从而呈固溶体形式。在用于 FCC 单元过程中，该催化剂或吸附剂由阴离子粘土转变为固溶体。

因此，本发明还涉及一种方法，其中将由本发明方法制备的掺杂阴离子粘土于 300-1200℃ 下进行热处理以形成掺杂的固溶体和/或尖晶石。

二价和三价金属源

适用于本发明方法的三价金属源是三价金属铝、镓、铟、铁、铬、钒、钴、钒、锰的化合物及其混合物。

适合的二价金属源是二价金属镁、锌、镍、铜、铁、钴、锰、钙、钡的化合物及其混合物。

二价和三价金属源优选以氧化物、氢氧化物、碳酸盐和碱式碳酸盐的形式使用。

用于本发明方法的二价和三价金属源中至少一种是掺杂的。如果仅使用了一种掺杂金属源，则它是掺杂勃姆石、掺杂 MgO 或掺杂水镁石。如果还使用了其它掺杂金属源，则各金属源中的掺杂剂可以相同或不同。

此外，可以使用一种以上三价和/或二价金属。例如，掺杂和未掺杂勃姆石的混合物可用作三价金属源，而掺杂镁源和未掺杂镁源的混合物可用作二价金属源。

在由本发明方法制备的掺杂阴离子粘土中，掺杂剂的量优选低于 70wt%，更优选为 1-50wt%，甚至更优选 1-30wt%，最优选 1-15wt%。

掺杂勃姆石

术语“勃姆石”指任何类型的勃姆石，即微晶勃姆石或准晶勃姆石，例如假勃姆石。优选类型的勃姆石是准晶勃姆石。

掺杂勃姆石可以以各种方法制备。一般而言，将勃姆石前体和掺杂剂

转变为含有呈均匀分布状态的掺杂剂的勃姆石。作为选择，将勃姆石用掺杂剂浸渍。

适合的掺杂剂是含有选自碱土金属(例如 Ca 和 Ba)，碱金属，过渡金属元素(例如 Mn、Fe、Co、Ti、Zr、Cu、Ni、Zn、Mo、W、V、Sn)，铜系元素，稀土金属如 La、Ce 和 Nd，贵金属如 Pt 和 Pd，硅，镓，硼、钛和磷的元素的化合物。

含有所需元素的适合的化合物或掺杂剂前体是硝酸盐、硫酸盐、氯化物、甲酸盐、乙酸盐、草酸盐、醇盐、碳酸盐、钨酸盐和钒酸盐。优选使用具有可热分解的阴离子的化合物，原因在于由于不存在对催化目的不需要的阴离子，因此所得掺杂勃姆石无需中间洗涤就可直接进行干燥。

适合制备掺杂勃姆石的方法实例描述如下：

方法 1

所述勃姆石可通过在含有所需掺杂剂的化合物存在下将铝醇盐水解并陈化来制备。掺杂剂可以在水解步骤过程中混入或在水解结束后且陈化步骤开始之前加入。

方法 2

所述勃姆石可通过水解并以可溶性铝盐的氢氧化物沉淀来制备，并陈化以形成勃姆石。适合的铝盐的实例是硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、铝酸钠及其混合物。掺杂剂可以在进行水解和沉淀的同时加入或在水解和沉淀结束后于陈化步骤中加入。

方法 3

所述勃姆石还可通过于 60-250℃、优选于 80-150℃ 下将含有三水合铝的热处理形式和掺杂剂的含水浆体陈化足以形成勃姆石的时间来制备。三水合铝的热处理形式是煅烧三水合铝或快速煅烧三水合铝(CP[®]氧化铝)。该制备方法的优点在于没有在勃姆石中引入除掺杂剂中存在的离子之外的任何离子。这意味着通过适当选择掺杂剂化合物可减少或完全避免洗涤步骤。

例如，当使用可分解的阴离子(例如碳酸根、硝酸根、甲酸根和草酸根)时，由于不存在对催化目的不需要的阳离子，因此掺杂勃姆石可直接进行干燥。

方法 4

所述掺杂勃姆石也可以通过于 60-250℃、优选 80-150℃下将含有非晶形氧化铝凝胶和掺杂剂的含水浆体陈化以形成勃姆石来制备。与上述方法 3 相同，该制备方法也具有没有在勃姆石中引入除掺杂剂的离子之外的其它离子的优点。这意味着通过适当选择掺杂剂可减少或完全避免洗涤步骤。

方法 5

根据本发明使用的掺杂勃姆石也可以按照以下方式来制备：在所需掺杂剂化合物存在下通过热或水热处理将较非晶态的勃姆石陈化以形成含有呈均匀分布状态的掺杂剂的掺杂勃姆石。更尤其地，可将准晶勃姆石在掺杂剂存在下陈化。如果该陈化在水热条件下进行，则将得到结晶度较高的掺杂勃姆石；如果该陈化在热条件下进行，则将得到结晶度较低的掺杂勃姆石。

利用该方法，没有除掺杂剂化合物的离子之外的其它离子引入勃姆石中。

方法 6

掺杂勃姆石也可以按照以下方式来制备：在所需掺杂剂化合物存在下借助适合的勃姆石晶种通过水热处理将三水合铝如三水铝石、BOC 和三羟铝石陈化。适合的晶种是已知的用于制备微晶勃姆石的晶种，例如市购勃姆石(例如 Catapal[®]、Condea P3[®]、Versal 和 P-200[®])、无定形晶种、经研磨的勃姆石晶种以及由铝酸钠溶液制备的勃姆石。另外，所述晶种也可以掺杂。由上述任一方法制备的勃姆石也适合用作晶种。作为选择，快速煅烧三水合铝也可以作为晶种以将三水合铝转变为勃姆石。与方法 3、4 和 5 一样，勃姆石中没有引入除掺杂剂(和晶种中存在的任选掺杂剂)的离子之外的其它离子。

如果将掺杂勃姆石用于制备本发明的掺杂阴离子粘土，则可任选使用勃

姆石与不同掺杂剂的混合物或掺杂勃姆石与另外的三价金属源的混合物。

所述三价金属源可以是铝的氧化物和氢氧化物(例如溶胶、快速煅烧氧化铝、凝胶、非掺杂勃姆石), 铝盐如硝酸铝、氯化铝、水合氯化铝和铝酸钠, 以及镓源、铟源、铁源、铬源、钒源、钴源和锰源。适合的镓源、铟源、铁源、铬源、钒源、钴源和锰源是它们各自的氧化物、氢氧化物、草酸盐、碳酸盐、硝酸盐、氯化物、水合氯化物和醇盐。也可以使用上述三价金属源的混合物。

通过使用掺杂勃姆石与非掺杂铝源的混合物, 可以控制最终阴离子粘土中存在的掺杂剂的量。

掺杂勃姆石与其它三价金属源可在加入反应混合物中之前进行预处理。所述预处理可包括酸处理或碱处理、热处理和/或水热处理或它们的联合处理, 所有处理都任选在晶种存在下进行。

没有必要将所有三价金属源都转变为掺杂阴离子粘土。过量氧化铝改善阴离子粘土内的粘结性能并还赋予阴离子粘土以某些类型的需要的功能。例如, 氧化铝为催化裂化提供酸性位点, 而勃姆石改善阴离子粘土的镍包封能力。

掺杂镁源

掺杂镁源, 即掺杂水镁石或掺杂 MgO 可通过以下方式来制备: 将掺杂剂(如上述那些)加入水镁石、 MgO 或其前体的水悬浮液中并将所述混合物热处理以得到掺杂镁源。以这种方式可以制备掺杂水镁石或掺杂 MgO , 其中掺杂剂以均匀分布状态存在。作为选择, 可将两种或更多种水溶性盐(其中之一是镁盐)沉淀以形成掺杂水镁石。然后, 可将掺杂水镁石热处理以形成掺杂 MgO 。

适合的水镁石或 MgO 前体是 $Mg(OH)_2$, 水菱镁矿, 镁盐如乙酸镁、甲酸镁、碱式乙酸镁、碳酸镁、碱式碳酸镁、碳酸氢镁、硝酸镁、氯化镁, 含镁粘土如白云石、滑石粉和海泡石。

适合的掺杂剂是含有选自碱土金属(例如 Ca 和 Ba), 碱金属, 过渡金属元素(例如 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ti 、 Zr 、 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Mo 、 W 、 V 、 Sn), 铜

系元素，稀土金属如 La、Ce 和 Nd，贵金属如 Pt 和 Pd，硅，镓，硼、钛和磷的元素的化合物。

适合的含有所需元素的化合物是硝酸盐、硫酸盐、氯化物、甲酸盐、乙酸盐、草酸盐、醇盐、碳酸盐、钨酸盐和钒酸盐等。优选使用具有可热分解阴离子的化合物，原因在于由于不存在对催化目的不需要的阴离子，因此所得掺杂镁源无需中间洗涤就可直接进行干燥。

如果将掺杂镁源用于制备本发明阴离子粘土，则也可以使用各掺杂镁源的混合物或掺杂镁源与另一种二价金属源的混合物。优选将掺杂镁源以水悬浮液或浆体的形式加入反应器中。

如上所述，在本发明方法中，可将除(或不同于)掺杂镁源之外的二价金属源加入水悬浮液中，例如锌、镍、铜、铁、钴、锰、钙和钡的金属源。适合的锌源、镍源、铜源、铁源、钴源、锰源、钙源和钡源是它们各自的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐和氯化物。也可以使用上述二价金属源的混合物。二价金属源可以在加入反应混合物之前进行预处理。所述预处理可包括热处理和/或水热处理、酸处理或碱处理或它们的联合处理，所有处理都任选在晶种存在下进行。

通过使用掺杂镁源与非掺杂镁源的混合物，可以控制阴离子粘土中掺杂剂的量。

没有必要将所有二价金属源都转变为掺杂阴离子粘土。例如，任何过量的镁(掺杂水镁石、掺杂 MgO 或另一种镁源)根据具体情况通常将作为掺杂或未掺杂的水镁石、氧化镁或氧化铝-氧化镁存在于终产物中。为了清楚起见，本说明书中将存在于阴离子粘土中的过量镁化合物称作氧化镁。在阴离子粘土中，所述氧化镁或氧化铝-氧化镁的存在可提供需要的功能，例如金属捕获能力。氧化镁的存在提供碱性位点，这些碱性位点使阴离子粘土适于除去强酸性气体或液体料流中的酸成分或中和其中的酸成分。

掺杂勃姆石和掺杂镁源

在其中掺杂勃姆石和掺杂镁源都用于本发明方法的实施方案中，这些掺杂化合物中的掺杂剂可以相同或不同。

条件

将二价和三价金属源(其中至少一种是掺杂勃姆石、掺杂 MgO 或掺杂水镁石)和任选的其它二价和/或三价金属源加入反应器中并在水悬浮液中进行热处理以得到掺杂阴离子粘土。所述反应器可装有搅拌器或挡板以确保反应物均匀混合。反应可在搅拌或不搅拌下于 50-100℃和大气压力下以及于较高温度(高达 400℃)和升高的压力下(即水热条件下)进行。该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。

所述水悬浮液可通过下列方式得到: 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, 可将掺杂勃姆石浆体在高温下进行处理, 然后将二价金属源本身或者二价金属源的浆体或溶液加入反应器中或掺杂勃姆石浆体中。

可将各原料进行研磨或者进行其它处理以减小它们的粒度、产生更有反应性的表面或增加它们的活性。该处理可利用超声、做成细粒、球磨和砂磨来进行。

本发明方法可以以间歇或连续方式进行, 任选以连续的多步操作方式进行。本发明方法也可以以部分间歇和部分连续的方式进行。

最终的阴离子粘土可通过将所得混合物干燥而方便地得到。

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二价金属源或三价金属源中, 之后再将其供入反应器。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。

所形成产物可任选于 300-1200℃、优选 300-800℃、最优选 300-600℃下煅烧。该煅烧进行 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。该再水合可通过于 65-85℃下使所述固溶体与水接触 1-24 小时来进行。优选

地, 该浆体处于搅拌下且固含量为约 10-50wt%。在该处理过程中, 可以加入添加剂。

再水合任选在阴离子存在下进行, 所述阴离子例如为碳酸根、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。

需要的话, 可将由本发明方法制备的掺杂阴离子粘土进行离子交换。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。所述其它阴离子是通常存在于阴离子粘土中的那些且包括柱状阴离子, 例如 HVO_4^- 、 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{HV}_2\text{O}_{12}^{4-}$ 、 $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 、 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 HBO_4^{2-} 、 HGaO_3^{2-} 、 CrO_4^{2-} 、Keggin 离子、甲酸根、乙酸根及其混合物。适合的柱状阴离子的实例在 US4,774,212 给出, 此处引入该文献作为参考。所述离子交换可以在干燥该浆体中所形成的含有阴离子粘土的组合物之前或之后进行。

本发明方法在制备具有宽范围二价金属/三价金属摩尔比的产物方面提供了较大的灵活性。该比例可在 0.1-10、优选 1-6、更优选 2-4 范围内变化, 尤其优选接近 3。

除了通过使用掺杂勃姆石或掺杂镁源而已经引入阴离子粘土中的掺杂剂之外, 还可以向该阴离子粘土中加入另外的金属化合物添加剂和非金属化合物添加剂, 如稀土金属、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、Sn、V、W)的化合物。所述添加剂可以沉积在本发明的掺杂阴离子粘土上, 或者可将它们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。

如果三价化合物过量使用, 则所得的组合物既含有掺杂阴离子粘土也含有通常呈氧化物或氢氧化物形式的三价金属化合物。这种组合物的实例是包含阴离子粘土和掺杂勃姆石的组合物。

另一方面，也可将二价金属源过量使用以得到含有掺杂阴离子粘土和通常呈氧化物或氢氧化物形式的二价金属化合物的组合物。这种组合物的实例是包含阴离子粘土和掺杂水镁石的组合物。

通过控制工艺条件，使用本发明方法甚至可以制备含有阴离子粘土、三价金属化合物和二价金属化合物的组合物。

在所述组合物中，掺杂阴离子粘土、二价金属化合物和/或三价金属化合物混合均匀，而不是以单独相存在，例如以掺杂阴离子粘土、二价金属化合物和/或三价金属化合物的物理混合混合物形式存在。

这些组合物看起来高度适合用作添加剂或烃转化用催化剂的基体。而且，这些组合物看起来尤其适合除去 FCC 中汽油和柴油级分中的硫，除去 FCC 中的 SO_x 和 NO_x ，加氢处理以及作为金属捕获剂。

可将所得掺杂阴离子粘土任选成型以形成成型体。如果将含有掺杂阴离子粘土和(掺杂)勃姆石的组合物成型，则该勃姆石在成型体中起粘结剂的作用并且还产生孔隙。

含有掺杂阴离子粘土的成型体也可以制备成含有常规催化剂成分如基体或填充材料(例如粘土如高岭土、膨润土、锂蒙脱石、合成绿石、二氧化钛、氧化锆、氧化铝、二氧化硅以及二氧化硅-氧化铝)，分子筛材料(例如 Y 沸石、USY 沸石、离子交换的 Y 沸石、ZSM-5、 β 沸石和 ST-5)。一般而言，这些常规催化剂成分或其前体可以在成型步骤之前加入。

适合的成型方法包括喷雾干燥、压丸、挤出(任选与捏合联合)、成粒、做成细粒或催化剂和吸收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/或加入额外的或另一种液体，和/或改变前体混合物的 pH 以使该浆体可胶凝并从而适合成型。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。

掺杂阴离子粘土可适合用作催化剂组合物的成分。

本发明将通过下列实施例说明。

实施例

实施例 1

将 Alcoa CP-3[®]氧化铝在 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的悬浮体通过高剪切混合均化 15 分钟。于 85℃ 下将所得浆体陈化 24 小时。这样得到基于以 Al_2O_3 计的氧化铝的重量含有约 10wt% ZnO 的 Zn^{2+} 掺杂勃姆石。

向含有掺杂勃姆石的浆体中加入足量 pH 为 7.42 且温度为 44℃ 的含有 MgO 的浆体，以使 Mg/Al 摩尔比达到 2.3。随后，于 85℃ 下将该混合物陈化 24 小时。所得浆体的固含量为约 25wt%，pH 为 8.92。于 100℃ 下将终产物干燥。粉末 X-射线衍射(PXRD)表明形成了阴离子粘土。

实施例 2

重复实施例 1，但于 165℃ 和自生压力下将所得混合物水热陈化 2 小时。正如实施例 1 中一样，所得浆体的固含量为约 25wt%，pH 为 8.92。于 100℃ 下将终产物干燥。PXRD 表明形成了阴离子粘土。

实施例 3

重复实施例 1，但在陈化混合物之前将 NaOH/Na₂CO₃(最终浓度为 1M) 加入其中。随后，于 85℃ 下将该混合物陈化 24 小时。该浆体的初始 pH 值为 10。过滤所得产物，用水洗涤并于 100℃ 下干燥。PXRD 表明形成了阴离子粘土。

实施例 4

通过在 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 存在下于 85℃ 下将硫酸铝和铝酸钠共沉淀至最终 pH 为 10 来制备 La_2O_3 掺杂的准晶勃姆石。于 80℃ 下将沉淀陈化 24 小时并随后于 90℃ 下干燥一夜。该掺杂勃姆石含有 10wt% La_2O_3 。

将 MgO 和 Na₂CO₃(最终浓度为 1M) 加入含有掺杂勃姆石的浆体中。该浆体中 Mg/Al 比为 2.3。于 80℃ 下将所得浆体陈化 12 小时。过滤所得产物并于 100℃ 下干燥一夜。PXRD 表明形成了阴离子粘土。

实施例 5

通过高剪切混合 15 分钟使 Alcoa CP-3[®]氧化铝悬浮于 pH 为 7.42 且温度为 44℃ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 溶液中来制备 CeO_2 掺杂勃姆石。于 85℃ 下将该悬浮液处理 24 小时。将所得产物不进行干燥处理，所得掺杂勃姆石含有约 10wt% CeO_2 。

将 MgO 加入该浆体中。所得浆体的 pH 为 8.92，固含量为约 25wt%，温度为 52℃。该浆体中 Mg/Al 比为 2.3。于 85℃ 下将该浆体陈化 24 小时。于 100℃ 下将所得产物干燥一夜。PXRD 表明形成了阴离子粘土。

实施例 6

重复实施例 5，但于 165℃ 和自生压力下将所得浆体水热陈化 4 小时。于 100℃ 下将所得产物干燥一夜。PXRD 表明形成了阴离子粘土。

实施例 7

在 1500g 水中制备含有 500g 水合硝酸镁和 30.53g 硝酸锌的溶液。通过加入氢氧化钠使金属共沉淀。洗涤并过滤沉淀，并于 110℃ 下干燥一夜。产物为 Zn 掺杂水镁石。

然后将一部分干燥的 Zn 掺杂水镁石滤饼(113.5g)于 450g 水中制成浆体。随后，加入 8.92g 快速煅烧三水铝石(Alcoa CP[®])并将该混合物高剪切混合 10 分钟。于 65℃ 下将该混合物陈化 6 小时并于 110℃ 下将所得产物干燥。PXRD 证实形成了含有一定量 Zn 掺杂水镁石的 Zn 掺杂 Mg-Al 阴离子粘土。

实施例 8

将实施例 7 的 Zn 掺杂水镁石与硝酸镓溶液混合。将 pH 调节为 9。将该混合物等分为两份。将一份于 85℃ 下陈化一夜而另一份于 195℃ 下陈化 1 小时。由这些处理得到的组合物都包含含有一定量 Zn 掺杂水镁石的 Zn 掺杂 Mg-Ga 阴离子粘土。