



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월17일
(11) 등록번호 10-0839312
(24) 등록일자 2008년06월11일

(51) Int. Cl.
C01F 7/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7010452
(22) 출원일자 2003년08월08일
심사청구일자 2006년12월28일
번역문제출일자 2003년08월08일
(65) 공개번호 10-2004-0014454
(43) 공개일자 2004년02월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/001110
국제출원일자 2002년01월29일
(87) 국제공개번호 WO 2002/72474
국제공개일자 2002년09월19일
(30) 우선권주장
60/267,471 2001년02월09일 미국(US)
01200834.8 2001년03월05일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
EP 0278535 A
WO 0112319 A

(73) 특허권자
아크조 노벨 엔.브이.
네덜란드 아른헴 (우편번호:엔엘-6824 비엠) 벨페르베그 76
알베마를 네덜란드 비.브이.
네덜란드 엔엘-3818 엘에이치 아머스푸르트 바이흐만 부이티어스란 10
(72) 발명자
스타미레스테니스
미국캘리포니아주뉴포트비치콜로니플라자1300
존스윌리엄
영국캠브리지랜트리크레스트56
오콘노르파울
네덜란드호에벨라켄호게브린커베그9
(74) 대리인
김국현, 김명신, 박장규, 이영일

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 이영완

(54) 제자리에 형성된 음이온 클레이-함유 성형체

(57) 요약

본 발명은 3가 금속 공급원 및 2가 금속 공급원을 포함하는 공급원들로부터 결정질 음이온 클레이-함유 성형체 (crystalline anionic clay-containing bodies)의 제조 방법에 관한 것으로,

- a) 액체, 2가 금속 공급원 및/또는 3가 금속 공급원을 포함하며, 상기 중 적어도 하나는 액체에서 불용성으로 존재하는 선구물질 혼합물의 제조 단계;
- b) 성형체(shaped bodies)를 수득하기 위한 선구물질 혼합물의 성형 단계;
- c) 선택적으로 실행되는 성형체의 열 처리 단계; 및,
- d) 결정질 음이온 클레이-함유 성형체를 수득하기 위한 성형체의 에이징(aging) 단계를 포함하고, 단계 a)의 선구물질 혼합물에 2가 또는 3가 금속 공급원이 존재하지 않으면, 상기 공급원을 성형 단계 b) 이후 에이징 단계 d) 이전에 성형체에 첨가하는 것을 조건으로 하며; 및, 3가 금속 공급원으로 알루미늄 공급원과 2가 금속 공급원으로 마그네슘 공급원을 결합하여 사용하는 것은 제외하는 것을 추가의 조건으로 하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 본질은 음이온 클레이의 최종 양의 주요 부분이 성형 후에, 즉 성형체 제자리에서 형성된다. 상기는 결합제 재료를 첨가할 필요 없이 마찰 저항체가 된다.

특허청구의 범위

청구항 1

3가 금속 공급원 및 2가 금속 공급원을 포함하는 공급원들로부터 결정질 음이온 클레이-함유 성형체 (crystalline anionic clay-containing bodies)의 제조 방법에 있어서,

a) 액체, 2가 금속 공급원 및/또는 3가 금속 공급원을 포함하며, 상기 중 적어도 하나는 액체에서 불용성으로 존재하는 선구물질 혼합물의 제조 단계;

b) 성형체(shaped bodies)를 수득하기 위한 선구물질 혼합물의 성형 단계;

c) 선택적으로 실행되는 성형체의 열 처리 단계; 및

d) 결정질 음이온 클레이-함유 성형체를 수득하기 위한 성형체의 에이징(aging) 단계를 포함하고,

단계 a)의 선구물질 혼합물에 2가 또는 3가 금속 공급원이 존재하지 않으면, 상기 공급원을 성형 단계 b) 이후 에이징 단계 d) 이전에 성형체에 첨가하는 것을 조건으로 하며;

3가 금속 공급원으로서의 알루미늄 공급원과 2가 금속 공급원으로서의 마그네슘 공급원을 배합하여 사용하는 것은 제외하는 것을 추가의 조건으로 하는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 선구물질 혼합물은 2가 금속 공급원과 3가 금속 공급원을 포함하는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 선구물질 혼합물은 성형 단계 b) 이전에 예비-에이징(pre-aging)되는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

단계 a)에서, 3가 금속 공급원과 마그네슘 공급원이 선구물질 혼합물을 수득하기 위해 배합되는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3가 금속 공급원은 선구물질 혼합물에 존재하고; 2가 금속 공급원은 성형 단계 b) 이후에 첨가되며; 3가 금속 공급원은 옥시드, 히드록시드, 카보네이트, 히드록시 카보네이트 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

2가 금속 공급원은 선구물질 혼합물에 존재하고, 3가 금속 공급원은 성형 단계 b) 이후에 첨가되며, 2가 금속 공급원은 옥시드, 히드록시드, 카보네이트, 히드록시 카보네이트 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3가 금속 공급원은 알루미늄 트리히드레이트, 그의 열 처리 형태 또는 베마이트(boehmite)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3가 금속 공급원은 카올린(kaolin), 인산화 카올린(phosphated kaolin), 벤토나이트(bentonite), 메타카올린(metakaolin) 및/또는 보크사이트(bauxite)를 포함하는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 2가 금속 공급원은 마그네슘 옥시드를 포함하는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

1회 이상의 에이징 단계가 실행되고, 선택적으로 중간에 건조 단계가 실행되며, 그 후 하소 단계가 선택적으로 실행되는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

첨가물이 단계 a)에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

첨가물이 성형 단계 b) 이후에 첨가되는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

첨가물이 에이징 단계들 중 어느 한 단계에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 성형된 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법에 관한 것이다. 결정질 음이온 클레이의 예는 히드로탈사이트(hydrotalcite), 마익스너라이트(meixnerite), 쇼그레나이트(sjoegrenite), 파이로오라이트(pyroaurite), 스티치타이트(stichtite), 레베사이트(reevesite), 이얼드레이트(eardleyite), 마나스사이트(manassite) 및 바르베르토나이트(barbertonite)가 포함된다. 결정질 음이온 클레이는 촉매 분야에 흡수체로서 몇가지의 용도를 가진다. 대부분의 상업적인 용도에 있어서, 결정질 음이온 클레이는 구형과 같은 성형체로 형성된다. 성형체가 오일 정제 용도, 분리, 정제 및 흡착 공정과 같은 혹독한 공정 조건과 환경에 노출되는 모든 용도에서, 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 완전성(integrity)이 그대로 유지되어 마멸을 방지하는 것이 가장 중요하다.

배경기술

<2> 종래 기술에서, 결정질 음이온 클레이는 일반적으로 마찰 저항성 성형체를 수득하기 위해 결합제 또는 매트릭스 재료와 결합시키는 것이 일반적이다. 주로 사용되는 결합제 또는 매트릭스 재료는 알루미늄 및 실리카이다. 자주 사용되는 알루미늄 선구물질은 알루미늄 클로로하이드를, 가용성 알루미늄 염 및 산 분산된 슈도-베마이트(pseudo-boehmite)이며; 일반적인 실리카 선구물질은 실리카 졸, 실리카이트, 실리카-알루미나 코-겔(co-gel) 및 그의 결합물이다.

<3> EP-0 278 535는 실리카, 실리카-알루미나 또는 알루미나 매트릭스에 히드로탈사이트와 선택적으로 제올라이트를 사용하여 제조한 FCC 첨가물 또는 촉매 입자를 설명하고 있다. 결과적으로 히드로탈사이트는 다른 촉매 성분 또는 그의 선구물질을 함유하는 매트릭스 선구물질 분산액으로 슬러리화하고, 그 이후에 분무-건조한다.

<4> 그러나, 결정질 음이온 클레이는 매트릭스에 사용될 때, 최종 성형체에 함유된 활성 결정질 음이온 클레이의 양은 비교적 소량이다. 성능 이유를 위해서, 성형체는 주로 활성 결정질 음이온 클레이로 구성되어 있는 것이 바람직한 실시형태이다. 또한, 매트릭스 재료에 결정질 음이온 클레이를 첨가함으로써, 비표면적, 공극 크기 분포 기타 등등과 같은 결정질 음이온 클레이의 물리적 특성에 불리한 영향을 줄 것이다. 마찰 저항성 성형체를 수득하기 위해 매트릭스를 사용하는 것의 또 다른 단점은 대부분 주로 사용되는 매트릭스/결합제 재료는 어떤 실시형태에서 바람직하지 않은 부작용 반응의 원인을 줄 수 있는 어떤 화학적 활성을 가진다는 것이다. 예를 들어, FCC 촉매와 첨가물에 주로 사용되는 결합제 재료 중 하나는 실리카 또는 실리카계 재료이다. 결합제의 상기 형태는 황 제거에 해로운 영향을 주기 때문에 황 산화물 제거 첨가물에 사용하기에 적합하지 않다.

발명의 상세한 설명

<5> 본 발명은 존재 및/또는 첨가되는 다량의 결합제 없이 마찰 저항성이 있는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체를 제공한다. 실제로, 결정질 음이온 클레이-함유 성형체는 결합제가 없는 것이 제공된다. 본 발명의 결정질 음

이온 클레이-함유 성형체내에 결정질 음이온 클레이 분포는 상세한 설명에서 추가로 설명되었듯이 쉽게 조절될 수 있다. 본 명세서의 내용에서 "결정질 음이온 클레이"라는 용어는 특정한 형태의 음이온 클레이의 특성을 가지는 특정한 X-선 회절 패턴을 포함하는 X-선 회절 패턴을 가지는 클레이를 의미한다.

- <6> 본 발명은 하기의 단계를 포함하며 3가 금속 공급원 및 2가 금속 공급원을 포함하는 공급원으로부터 결정질 음이온 클레이-함유 성형체의 제조 방법을 설명한다:
- <7> a) 액체, 2가 금속 공급원 및/또는 3가 금속 공급원을 포함하며, 상기 중 적어도 하나는 액체에서 불용성으로 존재하는 선구물질 혼합물의 제조 단계;
- <8> b) 성형체를 수득하기 위한 선구물질 혼합물의 성형 단계;
- <9> c) 선택적으로 실행되는 성형체의 열 처리 단계; 및
- <10> d) 결정질 음이온 클레이-함유 성형체를 수득하기 위한 성형체의 에이징 단계;
- <11> 만약 단계 a)의 선구물질 혼합물에 2가 또는 3가 금속 공급원이 존재하지 않으면, 상기 공급원을 성형 단계 b) 이후 에이징 단계 d) 이전에 성형체에 첨가하는 것을 조건으로 하며;
- <12> 3가 금속 공급원으로 알루미늄 공급원과 2가 금속 공급원으로 마그네슘 공급원을 배합하여 사용하는 것은 제외하는 것을 추가의 조건으로 한다.
- <13> 본 발명의 진수는 결정질 음이온 클레이는 즉, 성형체 제자리에서 성형 후에 형성된다는 것이다. 이는 결합제 재료를 첨가할 필요가 없이 매우 좋은 마찰 저항성 성형체가 형성된다. 성형체를 수득하기 위해서, 고체 선구물질이 선구물질 혼합물에 존재해야 하며 금속 공급원의 적어도 하나는 옥시드, 히드록시드, 카보네이트 또는 히드록시 카보네이트가 바람직하다.
- <14> 성형체는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 방법의 바람직한 구체예에서 3가 금속 공급원 및 2가 금속 공급원은 선구물질 혼합물을 형성하기 위해 슬러리로 결합한다. 그 다음에 상기 선구물질 혼합물을 성형한다. 최종 성형체를 결정질 음이온 클레이-함유 성형체를 수득하기 위해 액체에서 선택적으로 열 처리후에 에이징한다.
- <15> 선택적으로 선구물질 혼합물은 성형 단계 전에 예비-에이징한다. 상기 예비-에이징 단계 중 핵(nuclei)은 에이징 단계 d) 중에 결정질 음이온 클레이의 형성을 강화하여 형성될 것이므로 잇점이 있을 것이다. 3가 금속 공급원 또는 2가 금속 공급원의 옥시드, 히드록시드 또는 카보네이트와 같은 단지 하나의 공급원으로부터 선구물질 혼합물을 제조하고, 그것을 성형하고 그 다음에 다음의 방법 단계에서 성형체에 하나 이상의 다른 공급원을 첨가하는 것이 또한 가능하다. 에이징 단계 중, 다양한 공급원은 결정질 음이온 클레이-함유 성형체를 생성하기 위해 반응한다. 예를 들어: 선구물질 혼합물을 형성하기 위해 3가 금속 공급원과 2가 금속 공급원을 첨가하고, 성형체를 형성하기 위해 성형하고 그 다음에 성형체의 외부에 상기 첨가 금속의 다량을 포함하는 음이온 클레이-함유 성형체를 형성하기 위해 추가의 금속 공급원을 함유하는 액체에서 성형체를 에이징하는 상기에서 기재하고 있는 두개의 제조 경로를 결합해서 사용할 수도 있다.
- <16> 적합한 3가 금속은 알루미늄, 갈륨(gallium), 인듐(indium), 철, 크롬, 바나듐, 코발트, 망간, 세륨(cerium), 니오븀(niobium), 란타늄(lanthanum)을 포함한다.
- <17> 알루미늄 공급원은 알루미늄 알콕시드, 전이 알루미늄과 같은 알루미늄 옥시드 및 히드록시드, 알루미늄 트리히드레이트[깁사이트(gibbsite), 바이어라이트(bayerite)] 및 그의 열 처리 형태[순간-하소된(flash-calcined) 알루미늄 포함], 알루미늄 졸, 비결정질 알루미늄, (슈도)베마이트, 카올린, 세피올라이트 및 메타카올린과 같은 변형 클레이와 같은 알루미늄-함유 클레이, 알루미늄 니트레이트, 알루미늄 클로라이드, 알루미늄 클로로히드레이트, 소듐 알루미늄네이트 및 알루미늄 셀페이트와 같은 알루미늄 염을 포함한다. 본 발명에 의한 제조 방법으로 BOC(Bauxite Ore Concentrate) 또는 바우사이트(bauxite)와 같은 알루미늄 트리히드레이트의 더 거친 등급을 사용할 수도 있다.
- <18> 클레이를 알루미늄 공급원으로 사용할 때, 산 처리-예를 들어 산-처리 벤토나이트-, 염기 처리, 열 처리, 수열 처리 또는 그의 조합된 형태로 클레이내에 알루미늄을 활성화 시키는 것이 필요할 것이다. 산 처리는 질산, 초산, 인산, 황산 및 염산과 같은 산 처리를 포함한다. 열 처리는 수 분 내지 24 시간, 바람직하게는 1-10 시간 동안 30~1000 °C, 바람직하게는 200~800 °C 온도에서 실행되는 것이 일반적이다.
- <19> 적합한 갈륨, 인듐, 철, 크롬, 바나듐, 코발트, 세륨, 니오븀, 란타늄 및 망간 공급원은 각각 옥시드, 히드록시드, 카보네이트, 니트레이트, 클로라이드, 클로로히드레이트 및 알콕시드이다.

- <20> 또한 상기에서 언급된 3가 금속 공급원의 혼합물이 사용될 수 있으며, 또는 도핑(doping)된 3가 금속 공급원이 사용될 수 있다. 상기 도핑된 금속 공급원은 첨가물이 존재할 때 3가 금속 공급원의 처리로 제조된다. 도핑된 3가 금속 공급원의 예는 도핑된 베마이트이다.
- <21> 만약 하나 이상의 3가 금속 공급원이 사용된다면, 상기 금속 공급원은 특정 순서로 선구물질 혼합물에 결합될 수 있다.
- <22> 성형 단계 후에 3가 금속 공급원의 첨가도 가능하다. 이런 경우에, 선구물질 혼합물은 이미 3가 금속 공급원을 함유하거나 함유하지 않을 것이다. 만약 3가 금속 공급원이 성형 단계 후에 첨가 되면, 성형체와 접촉 할 때 액체인 것이 바람직하다. 상기는 성형체에 그것을 첨가하고 3가 금속 공급원을 용해하거나 또는 분산시킴으로써 실행될 수 있다.
- <23> 또한 클레이, 예를 들면 알루미늄 트리히드레이트 보다 다른 3가 금속 공급원은 이를 성형체와 접촉하기 이전 또는 선구물질 혼합물에 첨가되기 이전에 예비-처리될 것이다. 상기 예비-처리는 모두 선택적으로 시드(seed)가 존재할 때 산 처리, 염기 처리, 열 및/또는 수열 처리와 관련이 있다.
- <24> 모든 3가 금속 공급원이 결정질 음이온 클레이로 전환될 필요는 없다. 예를 들어, 알루미늄 공급원의 초과 양은 에이징 단계 중에 알루미늄(일반적으로 γ -알루미나 또는 (결정질)베마이트와 같은 전이 알루미나 형태)로 전환될 것이다. 상기 화합물은 성형체로의 결합을 개선하고, 성형체에 추가의 목적하는 관능성을 줄 것이다. 예를 들어, 알루미나는 촉매적 크래킹(cracking)하기 위한 산 위치를 제공하고, (결정질)베마이트는 또한 성형체의 니켈 캡슐화 능력을 개선시킨다. (결정질)베마이트의 형성은 선구물질 혼합물에, 알루미늄 공급원에 또는 에이징 중에 시드를 첨가하여 촉진시킬 것이다.
- <25> 적합한 2가 금속 공급원은 마그네슘, 아연, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 칼슘 및 바륨을 포함한다.
- <26> 적합한 마그네슘 공급원은 MgO와 Mg(OH)₂와 같은 옥시드 또는 히드록시드, 히드로마그네사이트, 마그네슘 아세테이트, 마그네슘 포르메이트, 마그네슘 히드록시 아세테이트, 마그네슘 카보네이트, 마그네슘 히드록시 카보네이트, 마그네슘 비카보네이트, 마그네슘 니트레이트, 마그네슘 클로라이드와 같은 마그네슘 염, 돌로마이트(dolomite), 사포나이트(saponite) 및 세피올라이트(sepiolite)와 같은 마그네슘-함유 클레이이다. 적합한 아연, 니켈, 구리, 철, 코발트, 망간, 칼슘 및 바륨 공급원은 각각 옥시드, 히드록시드, 카보네이트, 니트레이트 및 클로라이드이다.
- <27> 또한 상기에서 언급된 2가 금속 공급원의 혼합물이 사용될 수 있으며 또는 도핑된 2가 금속 공급원이 사용될 수 있다. 상기 도핑된 금속 공급원은 적당한 도판트(dopant)와 2가 금속 공급원의 처리로 제조된다. 도핑된 2가 금속 공급원의 예는 도핑된 수황석(brucite)이다.
- <28> 만약 하나 이상의 2가 금속 공급원이 사용되면, 차례로 및/또는 성형 단계 후에 어느 공정 단계에서 선구물질 혼합물에 결합될 수 있다. 2가 금속 공급원이 성형 단계 후에 첨가되면, 성형체와 접촉할 때, 액체가 바람직하다. 상기는 2가 금속 공급원을 분산시키거나 또는 용해시키고 성형체에 이를 첨가하여 실행시킬 수 있다.
- <29> 2가 금속 공급원은 선구물질 혼합물에 첨가하기 전 및/또는 성형체에 첨가하기 전에 예비-처리될 것이다. 상기 예비-처리는 모두 선택적으로 시드가 존재할 때 열 및/또는 수열 처리, 산 처리, 염기 처리를 포함할 것이다.
- <30> 모든 2가 금속 공급원이 결정질 음이온 클레이로 전환될 필요는 없다. 예를 들어, 마그네슘 화합물의 초과 양은 일반적으로 수황석 또는 마그네시아(magnesia)로 전환될 것이다. 확실하게, 성형 입자내 상기 마그네슘 화합물의 초과 양은 마그네시아로서 본 명세서에 나타낼 것이다. 성형체내 마그네시아의 존재는 예를 들어 금속 트랩 능력(metal trap capacity)과 같은 성형체에 바람직한 관능성을 제공할 것이다. 마그네시아의 존재는 바람직하지 않은 산 성분을 제거하거나 또는 중화하기 위해 가스 또는 액체의 강산 스트림 처리에 적합한 성형체를 만드는 염기 위치를 제공한다.
- <31> 음이온 클레이, 음이온 클레이 및 마그네시아 또는 음이온 클레이 및 알루미나를 포함하는 성형체는 탄화수소 스트림에 유기 화합물의 정제 및/또는 분리, 예를 들면 FCC 및 수소화 처리에서 가솔린 및 디젤 분획물내에 S-화합물 및/또는 N-화합물의 제거와 관련된 방법에 사용될 것이다. 또한, 상기 성형체는 이온-교환 방법을 포함한 상기 물 스트림으로부터 바람직하지 않은 화합물의 정제, 정화 및 분리의 목적을 위해 유기 및 무기 화합물의 제거를 위한 물 처리에 사용될 것이다. 또한, 상기 성형체는 염소, 염화수소산, 황 화합물(예를 들면 SO_x), 질소 화합물(예를 들면 NO_x, 암모니아) 및 인 화합물과 같은 바람직하지 않은 가스 화합물을 제거하기 위해 산

업용 방법에서 가스 스트림의 처리에 사용될 것이다.

<32> 다양한 공정 단계는 하기에 자세하게 설명될 것이다.

<33> 선구물질 혼합물의 제조

<34> 본 단계에서, 선구물질 혼합물은 액체에 3가 금속 공급원 및/또는 2가 금속 공급원으로부터 제조된다. 다양한 공급원과 유해하게 방해하지 않는 한 모든 액체가 적합하다. 적합한 액체는 물, 에탄올 및 프로판올이다. 액체의 양은 유백색 물질을 갖는 혼합물이 수득되고, 예를 들어 가루 반죽과 같은 높은 점도를 갖는 혼합물이 적합하게 선택될 수 있다. 선구물질 혼합물로 하나 이상의 공급원이 사용되면, 상기 공급원은 고체로 첨가될 수 있지만, 알루미늄 및 마그네슘 공급원의 혼합물은 제외하고 액체에 첨가될 수도 있다. 다양한 공급원은 차례로 첨가될 수 있다.

<35> 선구물질 혼합물의 제조는 상온 또는 승온에서 교반하면서 또는 교반하지 않으면서 실행될 수 있다. 선택적으로, 선구물질 혼합물 및/또는 개별의 공급원은 예를 들어 분쇄, 초음파 처리 또는 고 전단(high shear) 혼합으로 균질화 된다. 상기 처리는 또한 금속 공급원(들)의 입자 크기를 줄이며 및/또는 반응성을 증가시킬 것이다.

<36> 결정질 음이온 클레이로의 어떤 전환은 다양한 공급원을 결합시에 실행될 것이다. 음이온 클레이의 최종 전체 양의 적어도 5 중량%가 이미 형성되지만, 본 발명에 있어서, 또한 성형 단계 후에 전환이 실행되는 것이 기본이다. 성형체내에 음이온 클레이의 최종 양의 일반적으로 25 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상, 보다 바람직하게는 75 중량% 이상, 가장 바람직하게는 80-95 중량%는 성형 후에 형성되며, 그 다음에 높은 물리적 강도를 갖는 성형체가 수득되기 때문이다.

<37> 음이온 클레이내에 2가 대 3가 금속 몰 비율은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 가장 바람직하게는 2 내지 4로 다양할 수 있다.

<38> 목적한다면, 예를 들어 pH 조절을 위해 유기 또는 무기 산 및 염이 선구물질 혼합물에 첨가되거나 또는 이들이 선구물질 혼합물에 첨가되기 전에 3가 금속 공급원 및/또는 2가 금속 공급원의 중 어느 하나에 첨가될 것이다. 바람직한 변형체의 예는 건조시에 음이온 클레이내에 해로운 음이온이 남아 있지 않기 때문에 암모늄 염기이다.

<39> 상기에서 언급된 것과 같이, 선구물질 혼합물은 성형 단계 전에 예비-에이징화 될 것이다. 예비-에이징 온도는 30°C 내지 500°C의 범위일 것이며, 100°C 이상의 온도에서 자가 생성 압력과 같은 환경 또는 증가된 압력하에서 실행될 것이다. 에이징 시간은 1 분 내지 예를 들어 7 일과 같이 수 일로 다양할 수 있다.

<40> 선구물질 혼합물 및/또는 3가 금속 및/또는 2가 금속 공급원의 어떤것에 특정한 음이온의 첨가로 층간-전하 균형 음이온의 존재가 조절될 것이다. 일반적으로 pH는 층간 전하 균형 음이온(많은 전하 균형 음이온은 pH에 의존성임)의 바람직한 형태를 나타내도록 조절되어야 한다. 적합한 음이온의 예는 카보네이트, 비카보네이트, 니트레이트, 클로라이드, 설페이트, 비설페이트, 바나테이트, 텅스테이트, 보레이트, 포스페이트, HVO_4^{4-} , $V_2O_7^{4-}$, $HV_2O_{12}^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, $B(OH)_4^-$, $[B_3O_3(OH)_4]^-$, $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, HBO_4^{2-} , $HGaO_3^{2-}$, CrO_4^{2-} 및 케긴(keggin)-이온과 같은 주상형(pillaring) 음이온, 포르메이트, 아세테이트, 및 그의 혼합물이다. 카보네이트, 비카보네이트, 설페이트 및 니트레이트와 같은 어떤 음이온의 존재는 수화석과 같은 부생성물의 형성에 영향을 준다. 또한, 암모늄 히드록시드의 첨가는 마익스너라이트의 형성을 촉진하며, 반면에 암모늄 카보네이트의 첨가는 히드로탈사이트의 형성을 촉진한다. 특정 음이온이 음이온 클레이내에 있는 것이 바람직한 경우에 추가의 제조 단계에서 반응 조건은 다른 덜 바람직한 음이온에 의해 음이온의 교환을 피하기 위해 조정되어야 한다.

<41> 성형

<42> 적합한 성형 방법은 분무-건조, 펠릿화, 과립화, (선택적으로 니딩(kneading)을 결합한) 압출, 비딩(beading) 또는 촉매 및 흡수제 분야 또는 그의 조합된 형태로 사용된 종래의 어떤 다른 성형 방법을 포함한다. 선구물질 혼합물에 존재하는 액체의 양은 실행되는 특정한 성형 단계에 조절되어야 한다. 마지막에 선구물질 혼합물에 사용된 액체는 부분적으로 제거되어야 할 것이며 및/또는 추가 또는 다른 액체를 첨가하고, 및/또는 선구물질 혼합물을 겔화하기 위해 선구물질 혼합물의 pH를 변화시키고 따라서 성형에 적합하게 될 것이다. 압출 첨가물과 같은 다양한 성형 방법에 주로 사용되는 다양한 첨가물은 성형을 위해 사용되는 선구물질 혼합물에 첨가될 것이다.

<43> 열 처리

<44> 성형 후에 성형체는 선택적으로 열 처리를 실행할 것이다. 상기 처리는 입자의 물리적 강도를 증가시킨다. 열 처리는 수 분 내지 24 시간 범위 동안에 30℃ 내지 900℃의 다양한 범위의 온도에서 비활성 환경 또는 스팀에서 산소-함유 환경, 수소-함유 환경에서 실행될 것이다. 예를 들어, 분무-건조에서와 같이 열 처리가 고유하게 관련이 되며, 추가의 열 처리는 필요하지 않을 것이다.

<45> 에이징(aging)

<46> 본 단계에서, 성형체를 양성자성 액체 또는 양성자성 가스 매체에 침지한다. 에이징 단계 중 결정질 음이온 클레이의 결정화가 실행된다. 적합한 양성자성 액체 또는 가스 매체는 물, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 스팀, 가스 물 및 가스 에탄올과 같은 것에 성형체가 녹지 않는 것이다. 온도 및/또는 압력의 증가는 에이징 시간을 감소시킬 수 있다. 에이징은 자가발생 조건에서 실행될 수 있다. 에이징 온도는 30℃ 내지 500℃의 범위 일 것이다. 에이징 시간은 1 분에서 수 일, 예를 들어 7일로 다양할 수 있다. 어떤 목적을 위해서, 선택적으로 중간 건조 단계가 있는 몇 번의 에이징 단계를 실행하는 것이 유리하며, 그 이후에는 선택적으로 하소화 단계를 실행한다. 예를 들어, 100℃ 이하 온도에서 에이징 단계는 후에 100℃ 이상의 온도에서 자가 발생 압력하에서 수열 에이징 단계가 실행되며, 그 반대로 실시될 수 있다.

<47> 추가로 하기에 상세하게 설명할 것과 같이, 첨가물은 에이징 중 또는 전, 후에 첨가될 수 있다. 조절된 pH에서 에이징 매체에 특정한 음이온을 첨가하여, 층간-전하 균형 음이온의 존재가 조절될 수 있다. 적합한 음이온의 예는 카보네이트, 비카보네이트, 니트레이트, 클로라이드, 설페이트, 비설페이트, 바나테이트, 텅스테이트, 보레이트, 포스페이트, 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-} 및 케진-이온과 같은 주상형 음이온, 포르메이트, 아세테이트, 및 그의 혼합물이다. 또한 카보네이트, 비카보네이트, 설페이트, 및/또는 니트레이트와 같은 어떤 음이온의 존재는 수화석과 같은 부생성물의 형성에 영향을 준다고 생각된다. 또한, 암모늄 히드록시드의 첨가는 마익스너 라이트형 클레이 형성을 촉진하며, 암모늄 카보네이트의 첨가는 히드로탈사이트형 클레이 형성을 촉진한다.

<48> 어떤 실시형태에서, 본 발명에 의한 성형체에 및/또는 성형체내에 존재하는 첨가물을 가지는 것이 바람직하다. 적합한 첨가물은 희토류 금속(특히 Ce 및 La), Si, P, B, Bi, 그룹 VI 금속, 그룹 VIII 금속, Pt와 Pd와 같은 귀금속, 알칼리 토금속(예를 들면 Ca 와 Ba), 및/또는 전이 금속(예를 들면 Mn, Fe, Ti, V, W, Zr, Cu, Ni, Zn, Mo, Sn)의 화합물을 포함한다. 첨가물 또는 그의 선구물질은 본 발명의 어떤 제조 단계에 혼합물로 또는 개별적으로 첨가될 수 있다. 예를 들어, 에이징 전, 중 또는 후에 성형체에 침적될 수 있으며, 또는 3가 금속 또는 2가 금속 공급원의 어떤 및/또는 선구물질 혼합물에 첨가될 수 있다. 금속 화합물과 비-금속 화합물의 적합한 공급원은 옥시드, 클로라이드와 같은 할라이드, 설페이트, 니트레이트 및 포스페이트이다. 상기에서 언급된 것과 같이, 첨가물은 어떤 제조 단계에 첨가될 것이다. 특히 성형체에 첨가물의 분포를 조절하기 위해 유리하다. 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-} , 케진-이온과 같은 음이온, 포르메이트, 아세테이트, 및 그의 혼합물이 존재할 때 성형체의 하소와 재수화가 가능하다. 또한 생성 중 및/또는 후에 금속을 환원시키고, 수소화 또는 황화가 가능하다. 첨가물의 도움으로 성형체는 바람직한 관능성을 제공받을 것이며 또는 바람직한 관능성은 첨가물의 첨가에 의해 증가될 것이다. FCC에서 SOx 및/또는 NOx 화합물의 제거를 위해 음이온 클레이-함유 성형체의 적합성은 Ce 및/또는 V의 첨가로 개선될 것이다. V, W, Mo 및/또는 Zn의 존재는 FCC의 가솔린 및 디젤 분획물에서 S-화합물의 제거를 위한 적합성이 개선된다. Zn 및/또는 Mn의 존재는 금속 트랩핑(trapping)을 개선한다. 상기에서 언급된 것과 같이, 상기 관능성은 3가 금속 공급원 및/또는 2가 금속 공급원의 초과 및 사용으로 또한 증가될 것이다. 상기 측정의 결합은 그 효과를 증대한다.

<49> 결정질 음이온 클레이-함유 성형체는 매트릭스 또는 충전제 재료(예를 들면 카올린 클레이, 인산화 카올린, 티타늄 옥시드, 지르코니아, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄 및 벤토나이트) 및 분자체(molecular sieves)(예를 들면 제올라이트 Y, USY 제올라이트, 이온-교환 제올라이트, ZSM-5, 베타-제올라이트 및 ST-5)와 같은 종래의 촉매 성분들을 포함하여 제조될 것이다. 상기 종래의 촉매 성분은 성형 단계 전에 첨가될 것이다. 음이온 클레이가 제자리에서 형성되기 때문에, 수득된 성형체는 음이온 클레이와 촉매 성분의 균질한 분포를 가질 것이다. 본 발명에 의한 방법으로 다관능성 성형체(multiple-functional bodies)가 촉매 또는 촉매 첨가물로서 사

용될 수 있게 제조될 것이다.

- <50> 본 발명에 의한 방법은 배치식 또는 연속 모드, 선택적으로 연속 다-단계 작업으로 실행될 것이다. 상기 방법은 부분적 배치식 및 부분적 연속식으로도 실행될 것이다.
- <51> 목적이란, 본 발명에 의해 제조된 결정질 음이온 클레이-함유 성형체는 클레이의 층간 전하-균형 음이온이 다른 음이온으로 대체된 이온-교환을 실행할 것이다. 상기 다른 음이온은 주로 음이온 클레이에 있으며, HVO_4^- , $V_2O_7^{4-}$, $HV_2O_{12}^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, $B(OH)_4^-$, $[B_3O_3(OH)_4]^-$, $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, HBO_4^{2-} , $HGaO_3^{2-}$, CrO_4^{2-} 및 케긴-이온과 같은 주상형 음이온을 포함한다. 적합한 주상형 음이온의 예는 상기 목적으로 참고문헌으로 포함된 US 4,774,212에 나타나 있다. 상기 이온-교환은 결정질 음이온 클레이가 형성되자마자 실행될 수 있다.
- <52> 본 발명은 추가로 본 발명에 의한 방법으로 수득 가능한 결정질 음이온 클레이-함유 성형체를 다룬다. 상기에서 언급된 것과 같이, 성형체는 매트릭스 또는 결합제 재료에 클레이를 분산시키고 그 다음에 결정질 음이온 클레이에 첨가될 매트릭스 또는 결합제 재료가 아직 없는 클레이-함유 조성물을 성형하여 제조된 클레이-함유 성형체와 비교해서 높은 기계적 강도와 마찰 저항성을 가진다. 상기 본 발명에 의한 방법으로 결정질 음이온 클레이-함유 성형체는 25 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상, 더 바람직하게는 70 중량% 이상, 좀 더 바람직하게는 90 중량% 이상의 결정질 음이온 클레이를 함유하도록 제조될 수 있다는 것을 의미한다. 예를 들어 선구물질 혼합물에 존재하는 초과 알루미늄 공급원의 결과로서 본 발명에 의한 성형체 결정질 음이온 클레이 함유 성형체에 결합제 재료가 존재할 수 있다고 하더라도, 본 발명에 의한 성형체에 존재하는 어떤 결합제는 도 1에서 도식적으로 나타난 것과 같이 불연속 상으로 존재할 것이다. 상기 예를 들어 도 2에 개시된 바와 같이, 성형체내 결합제 재료가 연속상으로 존재하는, 매트릭스 또는 결합제 재료에 클레이를 끼워넣음으로써 종래의 방법으로 제조된 클레이-함유 성형체와 다르다. 물론 매트릭스에 결정질 음이온 클레이-함유 성형체를 혼합시킬 수 있다. 상기의 경우에, 복합 입자는 도 3에서 도식적으로 나타난 바와 같이 결합제 재료에 포함되며, 불연속 상에 결합제 재료를 선택적으로 갖는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체를 포함하는 것이 수득된다.

실시예

- <61> 실시예 1
- <62> 순간-하소된 깁사이트, Cp 등급을 아연 카보네이트가 포함된 물에서 슬러리화하였다. Zn:Al 원자 비율은 2 이다. 상기 슬러리를 전단 혼합하여 균질화하였다. 상기 슬러리를 여과하고 여과 케이크(filter cake)를 성형체를 형성하기 위해 과립화 하였다. 성형체를 4 시간 동안 250℃에서 하소하였다. 하소된 성형체를 물에서 슬러리화하고 6 시간 동안 65℃에서 에이징화하였다. 상기 슬러리의 pH는 질산으로 6.5로 적정하였다. XRD 분석은 성형체에서 Zn-Al 히드로탈사이트와 약간의 ZnO의 존재를 보여준다.
- <63> 실시예 2
- <64> 순간-하소된 깁사이트, Cp 등급은 철(II) 니트레이트가 함유된 물에서 슬러리화하였다. 상기 슬러리를 전단 혼합하여 균질화하였다. 상기 슬러리를 여과 하고 여과 케이크를 성형체를 형성하기 위해 과립화하였다. 성형체를 4 시간 동안 250℃에서 하소하였다. 하소된 성형체를 물에서 슬러리화하고 18 시간 동안 65℃에서 에이징화 하였다. XRD 분석은 성형체에 Fe-Al 히드로탈사이트의 존재를 보여준다.
- <65> 실시예 3
- <66> 갈륨 니트레이트를 마그네슘 옥시드가 함유된 수성 슬러리에 첨가하였다. 상기 슬러리를 전단 혼합하여 균질화 하고 분무-건조로 성형체를 형성하였다. 성형체를 4 시간 동안 250℃에서 하소하였다. 하소된 성형체를 물에서 슬러리화하고 18 시간 동안 65℃에서 에이징화 하였다. 슬러리의 pH는 암모늄 히드록시드로 9.5로 적정하였다. XRD 분석은 성형체에 Mg-Ga 히드로탈사이트의 존재를 보여준다.
- <67> 실시예 4
- <68> 알루미늄 트리히드레이트(46.5)를 389.6g $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 함유하는 466g 탈염수에서 슬러리화 하였다. 슬러리의 전체 양은 976g이며, 13 중량%의 고체 함량을 가진다. 최종 슬러리는 에이징화하고 최종 생성물은 과립화하였다. 과립을 2 시간 동안 175℃에서 수열로 에이징화하였다. 생성물은 110℃에서 한밤동안 건조하였다. XRD

분석은 Fe-Al 음이온 클레이의 형성을 보여준다.

<69> 실시예 5

<70> 실시예 1를 아연 카보네이트 대신에 코발트 니트레이트가 사용되는 것을 제외하고 반복하였다. 공정 조건은 동일하다. 최종 생성물의 PXRD 패턴은 Co-Al 음이온 클레이의 형성을 나타낸다.

<71> 실시예 6

<72> 제2철 히드록시드를 제2철 니트레이트 용액으로부터 침전으로 제조하였다. 제3철 히드록시드를 질소의 비활성 환경에서 암모늄 히드록시드를 첨가하여 제2철 니트레이트 용액으로부터 침전시켰다. 두개의 침전물을 배합하고 전단 혼합하였다. 상기 혼합물의 반을 밀폐된 용기에서 8 시간동안 85℃에서 에이징화하였다. 나머지 반은 30 분 동안 150℃에서 에이징하였다. 두개의 혼합물을 여과하고 여과 케이크를 성형체로 과립화 하였다. 성형체를 4 시간 동안 200℃에서 하소하고 그 다음에 6 시간 동안 65℃에서 물내 재수화하였다. 상기 생성물을 110℃에서 건조하였다. PXRD는 두개의 생성물에서 Fe³⁺Fe²⁺-음이온 클레이의 형성을 보여준다.

도면의 간단한 설명

<53> 도 1: 본 발명에 의한 성형체의 도식도

<54> 도 2: 종래기술에 의한 성형체의 도식도

<55> 도 3: 본 발명에 의한 성형체를 포함하는 복합 입자의 도식도

<56> 도 1에서, 도식도는 불연속 상에서 결합제 재료(3) 및 결정질 음이온 클레이(2)를 포함하는 본 발명에 따른 성형된 결정질 음이온 클레이-함유 성형체(1)를 나타낸다.

<57> 도 2에서, 도식도는 연속 상에서 결합제 재료(3) 및 결정질 음이온 클레이(2)를 포함하는 종래 발명에 의한 성형된 결정질 음이온 클레이-함유 성형체(1)를 나타낸다.

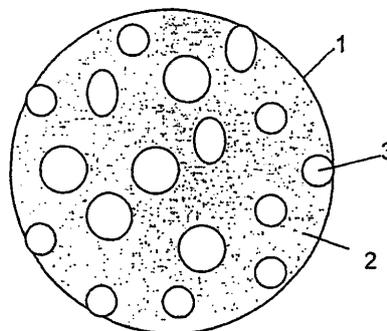
<58> 도 3에서, 도식도는 연속 상에서 결합제 재료(3')내에 끼워넣은 불연속 상에서 결합제 재료(3)과 결정질 음이온 클레이(2)를 포함하는 결정질 음이온 클레이-함유 성형체(1)를 포함하는 복합 입자를 나타낸다.

<59> 촉매 적용에 사용되는 중 또는 전에, 음이온 클레이는 종종 소위 고용체 또는 스피넬(spinel)을 수득하기 위해 열 처리된다. 본 발명은 또한 열 처리된 음이온 클레이를 함유하는 복합 입자와 성형체를 다룬다.

<60> 본 발명은 하기의 실시예에 의해 설명하였다.

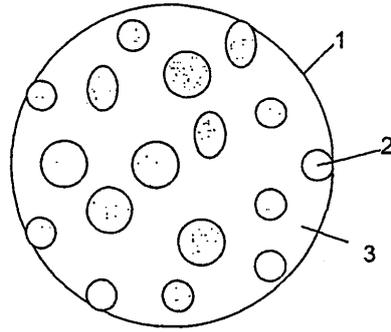
도면

도면1



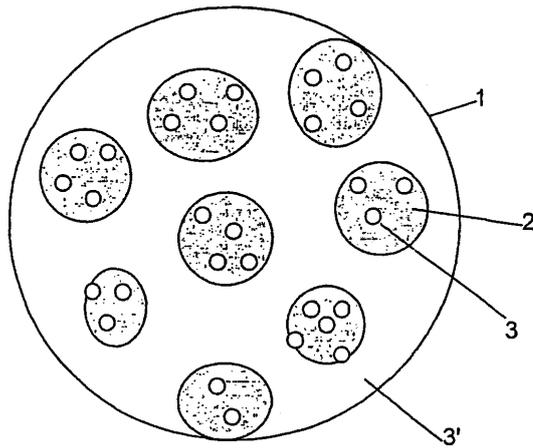
본 발명에 의한 성형체

도면2



종래기술에 의한 성형체

도면3



본 발명에 의한 성형체를 포함하는 복합 입자