

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 39/46 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480014863.9

[43] 公开日 2006 年 7 月 5 日

[11] 公开号 CN 1798700A

[22] 申请日 2004.4.2

[21] 申请号 200480014863.9

[30] 优先权

[32] 2003.4.4 [33] AU [31] 2003901594

[86] 国际申请 PCT/AU2004/000428 2004.4.2

[87] 国际公布 WO2004/087573 英 2004.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.29

[71] 申请人 纳米化学控股有限公司

地址 澳大利亚昆士兰

[72] 发明人 伊恩·迈金农 格雷姆·米勒

万达·斯托尔兹

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

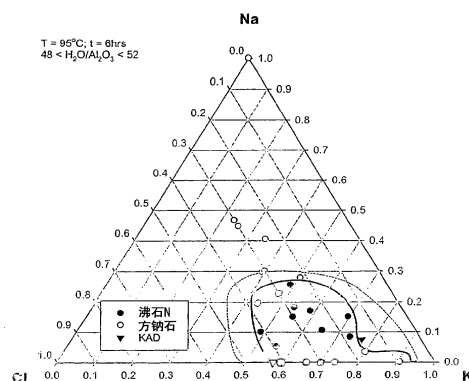
权利要求书 9 页 说明书 55 页 附图 12 页

[54] 发明名称

沸石 N 结构的铝硅酸盐

[57] 摘要

一种沸石 N 结构的铝硅酸盐的制备方法，包括步骤：(i) 将水溶性的一价阳离子、含氢氧根阴离子的溶液和铝硅酸盐混合形成 pH 大于 10 并且 H_2O/Al_2O_3 比在 30 - 220 的范围内的最终混合物；(ii) 将所述最终混合物加热至 50℃ 和所述混合物的沸点之间的温度，加热时间为 1 分钟至 100 小时之间直到通过 X - 射线衍射或其它合适的表征确定形成了沸石 N 结构的结晶产物；和 (iii) 将以固体形式的所述沸石 N 产物从所述混合物中分离。



1、一种沸石 N 结构的铝硅酸盐的制备方法，包括步骤：

(i) 将水溶性的一价阳离子、含氢氧根阴离子的溶液和铝硅酸盐混合形成 pH 大于 10 并且 H_2O/Al_2O_3 比在 30-220 的范围内的最终混合物；

(ii) 将所述最终混合物加热至 50℃ 和所述混合物的沸点之间的温度，加热时间为 1 分钟至 100 小时之间直到通过 X-射线衍射或其它合适的表征确定形成了沸石 N 结构的结晶产物；和

(iii) 将以固体形式的所述沸石 N 产物从所述混合物中分离。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中步骤(i)中的水溶性的一价阳离子是碱金属离子、或铵离子、或这些离子的混合物。

3、如权利要求 2 所述的方法，其中所述碱金属离子包括钾离子。

4、如权利要求 2 所述的方法，其中所述碱金属离子包括钠离子。

5、如权利要求 2 所述的方法，其中所述碱金属离子包括钾离子和钠离子。

6、如权利要求 2 所述的方法，其中所述一价阳离子包括钾离子和铵离子。

7、如前述权利要求任一项所述的方法，其中步骤(i)中的最终混合物还含有卤化物。

8、如权利要求 7 所述的方法，其中所述卤化物是氯化物。

9、如前述权利要求任一项所述的方法，其中所述含氢氧根离子的溶液的 pH 大于 13。

10、如前述权利要求任一项所述的方法，其中在步骤(ii)中所述最终混合物被加热至在 80℃-95℃ 范围内的温度。

11、如前述权利要求任一项所述的方法，其中所述铝硅酸盐具有在 1.0-5.0 范围内的 Si:Al 比。

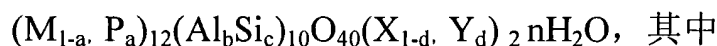
12、如权利要求 11 所述的方法，其中所述铝硅酸盐具有在 1.0-3.0 范围内的 Si:Al 比。

- 13、如权利要求 11 所述的方法，其中所述铝硅酸盐是粘土。
- 14、如权利要求 13 所述的方法，其中所述粘土是高岭土、或蒙脱石、或是它们的混合物。
- 15、如前述权利要求任一项所述的方法，其中在步骤(ii)中所述的加热进行 2-24 小时。
- 16、如前述权利要求任一项所述的方法，其中步骤(i)的所述混合物中的 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比在 45-65 范围内。
- 17、如前述权利要求任一项所述的方法，其中在步骤(i)中将一定量固体沸石 N 加入到所述混合物中。
- 18、如前述权利要求任一项所述的方法，其中将步骤(iii)之后留在混合物中的苛性碱溶液重新用作至少一部分步骤(i)中的阴离子溶液以用于接下来制备另外的沸石 N 产物。
- 19、如权利要求 3 所述的方法，其中通过使 $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比在 0.3-15 范围内控制钾的用量。
- 20、如权利要求 3 所述的方法，其中通过使 $\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比在 0.0-15 范围内控制钾的用量。
- 21、如权利要求 8 所述的方法，其中通过使 $\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比在 0.0-15 范围内控制氯化物的用量。
- 22、如权利要求 4 所述的方法，其中通过使 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比在 0.0-2.5 范围内控制钠的用量。
- 23、如权利要求 4 所述的方法，其中通过使 $\text{NaCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比在 0.0-2.8 范围内控制钠的用量。
- 24、如权利要求 8 所述的方法，其中通过使 $\text{NaCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比在 0.0-2.8 范围内控制氯化物的用量。
- 25、如权利要求 8 所述的方法，其中通过使 Cl/SiO_2 之比在 0.0-6.5 范围内控制氯化物的用量。
- 26、如权利要求 5 所述的方法，其中通过使 $\text{K}/(\text{K}+\text{Na})$ 之比在 0.5-1.0 范围内控制钠和钾的用量。

27、如权利要求 5 所述的方法，其中通过使(K+Na-Al)/Si 之比在 2.0-18.0 范围内控制钠和钾的用量。

29、通过前述权利要求任一项或前述权利要求的组合所述的方法制备的沸石 N。

30、通过前述权利要求任一项所述的方法制备的沸石 N，其具有下式的组成：



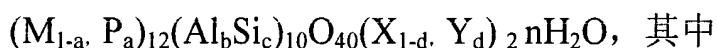
M=碱金属或铵；

P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ 。

31、具有下式组成的沸石 N：



M=碱金属或铵；

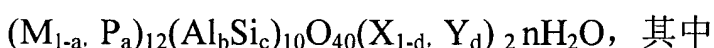
P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

前提是当 $a=0$ 、 $b=1$ 、 $c=1$ 、 $d=0$ 时， $X=Cl$ 、 $M \neq K$ 。

32、具有下式组成的沸石 N：



M=碱金属或铵；

P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

特征在于具有的 BET 表面积大于 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

33、如权利要求 32 所述的沸石 N，其具有在 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间的 BET 表面积。

34、如权利要求 33 所述的沸石 N，其具有在 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间

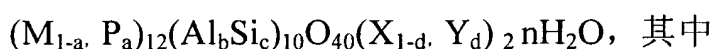
的 BET 表面积。

35、如权利要求 32、33 或 34 任一项所述的沸石 N，其具有的外表面积与内表面积之比大于 1%。

36、如权利要求 35 所述的沸石 N，其具有的外表面积与内表面积之比大于 5%。

37、如权利要求 36 所述的沸石 N，其具有的外表面积与内表面积之比大于 10%。

38、具有下式组成的沸石 N：



M=碱金属或铵；

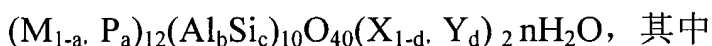
P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

特征在于其在区域 $25^\circ < 2\theta < 70^\circ$ 具有高背景强度大于最大峰高的 5% 的 X-射线衍射图谱。

39、具有下式组成的沸石 N：



M=碱金属或铵；

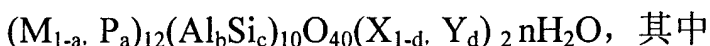
P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

其用于交换溶液中的铵离子。

40、具有下式组成的沸石 N：



M=碱金属或铵；

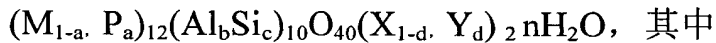
P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

其在溶液中存在碱金属和/或碱土金属离子的情况下用于交换铵离子。

41、具有下式组成的沸石 N:



M=碱金属或铵;

P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子,

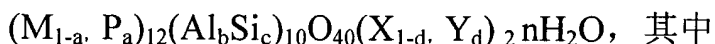
X=卤化物, 并且 Y 是阴离子; 并且

$0 \leq a \leq 1$, $1 \leq c/b \leq \infty$, $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$,

对浓度在低于 1 mg/L 至大于 10,000 mg/L 的铵离子而言, 具有在 100 meq/100g-700 meq/100g 的范围内的阳离子交换能力。

42、如权利要求 41 所述的沸石 N, 其具有大于 200 meq/100g 的阳离子交换能力。

43、具有下式组成的沸石 N:



M=碱金属或铵;

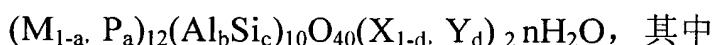
P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子,

X=卤化物, 并且 Y 是阴离子; 并且

$0 \leq a \leq 1$, $1 \leq c/b \leq \infty$, $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$,

其用于交换溶液中的金属离子。

44、具有下式组成的沸石 N:



M=碱金属或铵;

P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子,

X=卤化物, 并且 Y 是阴离子; 并且

$0 \leq a \leq 1$, $1 \leq c/b \leq \infty$, $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$,

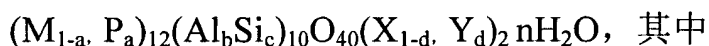
其在溶液中存在碱金属或碱土金属离子的情况下用于交换金属离子。

45、如权利要求 43 或 44 所述的沸石 N, 其中所述金属离子包括铜、

锌、镍、钴、镉、银和铅离子。

46、如权利要求 43、44 或 45 所述的沸石 N，其对金属离子具有在 20 meq/100g-400 meq/100g 范围内的阳离子交换能力。

47、具有下式组成的沸石 N：



M=碱金属或铵；

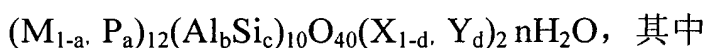
P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

其用于在 0℃-300℃温度范围内吸附氨气。

48、具有下式组成的沸石 N：



M=碱金属或铵；

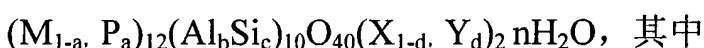
P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

其用于在 0℃-300℃温度范围内在有水的情况下吸附氨气。

49、具有下式组成的沸石 N：



M=碱金属或铵；

P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

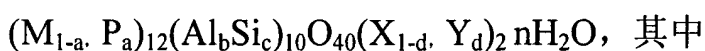
X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

其用于吸附油。

50、如权利要求 49 所述的沸石 N，其可吸附大于 50 g 油/100g 沸石 N 的油。

51、具有下式组成的沸石 N：



M=碱金属或铵；

P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

其用于除去废水中的阴离子。

52、具有下式组成的沸石 N：

$(M_{1-a} P_a)_{12}(Al_b Si_c)_{10}O_{40}(X_{1-d} Y_d)_2 nH_2O$ ，其中

M=碱金属或铵；

P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

以铵形式使用时，具有从含有 0.1 M-2.0 M 的氢氧根离子的溶液中再交换碱金属离子的能力。

53、如权利要求 52 所述的沸石 N，其中氢氧根离子的浓度为 0.4 M-1.5 M。

54、如权利要求 52 或 53 所述的沸石 N，其中含有氢氧根离子的溶液包括 KOH 或 NaOH 或它们的混合物。

55、具有下式组成的沸石 N：

$(M_{1-a} P_a)_{12}(Al_b Si_c)_{10}O_{40}(X_{1-d} Y_d)_2 nH_2O$ ，其中

M=碱金属或铵；

P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

其具有通过使用含有氢氧根离子的再生溶液从载有铵的沸石 N 中除去 50-100%的铵离子的除去率。

56、具有下式组成的沸石 N：

$(M_{1-a} P_a)_{12}(Al_b Si_c)_{10}O_{40}(X_{1-d} Y_d)_2 nH_2O$ ，其中

M=碱金属或铵；

P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

在用含有氢氧根离子的溶液再生之后用于再交换铵离子和/或保持对铵离子的高选择性。

57、具有下式组成的沸石 N：

$(M_{1-a}, P_a)_{12}(Al_b Si_c)_{10}O_{40}(X_{1-d}, Y_d)_2 nH_2O$ ，其中

M=碱金属或铵；

P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

其用于杀死革兰氏阳性或革兰氏阴性菌。

58、具有下式组成的沸石 N：

$(M_{1-a}, P_a)_{12}(Al_b Si_c)_{10}O_{40}(X_{1-d}, Y_d)_2 nH_2O$ ，其中

M=钾或钠或铵；

P=银或锌，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

其用于杀死革兰氏阳性或革兰氏阴性菌。

59、具有下式组成的沸石 N：

$(M_{1-a}, P_a)_{12}(Al_b Si_c)_{10}O_{40}(X_{1-d}, Y_d)_2 nH_2O$ ，其中

M=钾和铵；

P=银和锌，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

其用于杀死革兰氏阳性或革兰氏阴性菌。

60、具有下式组成的沸石 N：

$(M_{1-a}, P_a)_{12}(Al_b Si_c)_{10}O_{40}(X_{1-d}, Y_d)_2 nH_2O$ ，其中

M=碱金属或铵；

P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵的金属阳离子，

X=卤化物，并且 Y 是阴离子；并且

$0 \leq a \leq 1$ ， $1 \leq c/b \leq \infty$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ ，

其中 c/b 大于 1。

61、如权利要求 60 所述的沸石 N，其中 c/b 的上限值为 5。

62、如权利要求 60 所述的沸石 N，其中 c/b 的上限值为 3。

63、如权利要求 30-62 任一项所述的沸石 N，其中 Y 是氢氧根或卤化物。

64、如权利要求 63 所述的沸石 N，其中 Y 是氯化物。

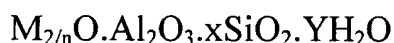
沸石 N 结构的铝硅酸盐

技术领域

本发明描述了一种具有 N 结构的结晶铝硅酸盐沸石的制备方法。该方法的产物是具有从溶液中离子交换特定物质的特定选择性的新组合物。这些新产物显示可归因于该制备方法的物理和化学特性。本发明的沸石 N 材料可用作离子交换过程的组分；作为吸附剂；作为分子筛或者作为催化材料。用表面活性剂改性沸石 N 的表面可以使该材料吸附阴离子物质。因此，该新材料可用于工业、农业、环境、卫生和医疗的各种应用。

背景技术

沸石是具有已确定结构的三维、微孔、结晶固体，其典型地在规则骨架中含有铝、硅和氧；阳离子和水位于骨架孔中。沸石的典型结构式是：



其中 M=可交换的阳离子，n 代表阳离子价数，x 等于或大于 2，Y 是水合的程度。沸石是以其骨架结构类型分类的。

Si:Al 比在 1.0-2.0 之间的沸石例如沸石 A、沸石 P、沸石 X 和沸石 F 已以工业规模合成。沸石组的概述在 Breck(1974)和 Szosak(1998)的文章中有详细介绍并将所附文献目录中提到的现有技术通过引用完全加入本说明书中。

水热合成的沸石 N 的结晶结构已由 Christensen 和 Fjellivåg (1997)用同步加速器 X-射线粉末衍射测定。该工作和接下来的研究(Christensen 和 Fjellivåg, 1999)，使用实验室规模量的沸石 4A，铝硅酸钠凝胶和氯化钾在高压釜中于 300℃下加热 7 天从静态溶液结晶沸石 N。结构研究显示沸石 N 与空间群 I222 正交。水热合成的沸石 N 的晶胞尺寸是 $a=9.9041(2)$ 、 $b=9.8860(2)$ 、 $c=13.0900(2)$ ，其中组成是 $K_{12}Al_{10}Si_{10}O_{40}Cl_2 \cdot 8H_2O$ (Christensen

和 Fjellvåg, 1997)。

与通常可以获得的钠交换的沸石相比, 钾交换的铝硅酸盐在现有技术中很少受到关注。Barrer 鉴定了包括沸石 F 的钾质沸石组并且其形式现已知为沸石 N。Barrer 等(1953)以及 Barrer 和 Baynham(1956)描述的合成沸石 K-F 在结构上由 Baerlocher 和 Barrer(1974)定义为钠交换形式。Barrer 和 Marcilly(1970)对钾衍生的沸石的进一步研究将具有盐的形式的沸石定义在 K-F 结构型内。前述的这些合成通常是将矿物质或凝胶在大于 100 °C 的温度下在高压釜中经水热结晶或再结晶而进行。

Barrer 和 Marcilly(1970)描述了通过水热再结晶具有过量 KCl 的方沸石和白榴石而获得的低产率的沸石 K-F(Cl)。Barrer 和 Marcilly(1970)获得了通过在 200 °C 至 400 °C 之间由结晶 Linde Na-X 水热合成的高产率的沸石 K-F(Cl)。在接近 400 °C 的温度下获得较高产率。Barrer 和 Marcilly(1970)发现该合成步骤使用粘土矿物高岭土在 $T > 200^{\circ}\text{C}$ 下获得钾霞石。Barrer 和 Marcilly(1970)使用 X-射线衍射数据显示这些水热合成的沸石是四方沸石 K-F 结构。然而, Christensen 和 Fjellvåg(1997)的最近工作显示在这些条件下在有过量 KCl 的情况下合成的产物是斜方沸石 N。

在 US 6,218,329 和 US 5,858,081 中描述了一种通过化学改性粘土矿物质和其它含铝矿物质制备 X-射线无定形铝硅酸盐或高岭土衍生物的方法。在这些内容中, 将粘土矿物改性形成铝硅酸盐或高岭土衍生物包括将苛性碱反应物以碱卤化物、碱金属卤化物、碱氢氧化物或碱金属氢氧化物或这些反应物的组合的形式, 与粘土例如高岭土在有水的情况下在低于 200 °C 和优选低于 100 °C 的温度下混合。正如 US 6,218,329 和 US 5,858,081 中公开的, 对于一定反应而言, 除了形成无定形铝硅酸盐之外, 还可以形成痕量的沸石和其它结晶铝硅酸盐例如六方钾霞石和钾霞石。然而, 初相是无定形(即非结晶)铝硅酸盐。

自从 Barrer 早期发现水热合成路径以来, 术语沸石的衍变已有数十年了。US 3,414,602 和 US 3,306,922 中公开的术语“沸石 N”最初用于命名铵或烷基铵取代的阳离子物质。然而, 以免混淆, 该术语不再描述烷基

铵或铵取代的物质(Szostak, 1998)。Sherman(1977)描述此时与在 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 体系中合成的 11 种沸石的术语混淆并澄清了 Linde F 和沸石 K-F 的关系。然而, 在该工作中 Sherman(1977)未描述沸石 N。

发明概述

本发明涉及出人意料地发现一种方法, 它使用苛性碱溶液和铝硅酸盐例如高岭土和/或蒙脱石, 通过非水热合成路径制备沸石 N。本发明还涉及具有许多不同组成的 N 结构的沸石, 并以以前未知的物理性能表征。

在本发明的一个方面, 提供了一种沸石 N 结构的铝硅酸盐的制备方法, 包括步骤:

(i) 将水溶性的一价阳离子与含氢氧根阴离子的溶液和铝硅酸盐混合形成 pH 大于 10 并且 H_2O/Al_2O_3 比在 30-220 范围内的最终混合物;

(ii) 将该最终混合物加热至 $50^{\circ}C$ 和该混合物的沸点之间的温度, 加热时间为 1 分钟至 100 小时之间直到通过 X-射线衍射或其它合适的表征确定形成沸石 N 结构的结晶产物; 和

(iii) 将以固体形式的该沸石 N 产物从该混合物中分离。

优选步骤(i)中使用的水溶性一价阳离子包括碱金属例如钾或钠、或铵离子、或这些离子的混合物例如钠和钾。然而显而易见, 碱金属也可以包括 Li、Rb 或 Cs。优选碱金属是钾。合适阴离子的溶液可以具有大于 13 的 pH。

如果需要的话, 步骤(i)的最终混合物也可以包括卤化物例如氯化物, 并且在该实施方式中卤化物可以具有碱金属阳离子或一价可溶性阳离子, 它可以包括钾、钠或铵、或其混合物例如钠和钾。也显而易见, 碱金属也可以包括 Li、Rb 或 Cs。优选碱金属是钾。

在步骤(i)中, 铝硅酸盐可以具有在 1.0-5.0 范围内和更优选在 1.0-3.0 范围内的 Si:Al 比。

在步骤(ii)中, 加热步骤优选在 $80^{\circ}C$ - $95^{\circ}C$ 范围内的温度下进行。优选反应时间在 2-24 小时范围内。

在步骤(iii)中, 可以通过合适方式, 例如通过洗涤或过滤将固体产物与苛性碱溶液分离。

出人意料地, 在低温(低于 100°C)下就形成 N 结构的沸石, 并且没有使用现有技术中教导的氯化钾作为必需的开始反应物。与现有技术相反, 可以在有苛性碱溶液例如 KOH 或 NaOH 的情况下形成沸石 N, 尽管也可以有碱卤化物例如 NaCl。

公开的该方法可以生产许多种类的具有 N 结构的沸石。一般说来, 通过该合成方法可获得的沸石 N 的组成可以由下式描述: $(M_{1-a}P_a)_{12}(Al_bSi_c)_{10}O_{40}(X_{1-d}Y_d)_2nH_2O$, 其中

M=碱金属或铵(例如 K、Na、 NH_4); P=碱金属、铵或者交换代替碱金属或铵离子的金属阳离子, X=Cl 或其它卤化物, 并且 Y=OH、卤化物或其它阴离子;

并且 $0 \leq a \leq 1$, $1 \leq c/b \leq \infty$, $0 \leq d \leq 1$ 和 $1 \leq n \leq 10$ 。

因此在本发明的另一方面, 提供了新的沸石 N 结构, 前提是当 $a=0$ 、 $b=1$ 、 $c=1$ 、 $d=0$ 时、 $X=Cl$ 、 $M \neq K$ 。

正如下面列举的, 本发明的方法可以产生仅含钾、钾和钠、钾和铵以及钾高二氧化硅形式的沸石 N。出人意料地, 通过公开的本发明生产的其它形式的沸石 N 包括具有氢氧根离子作为阴离子而不是氯化物作为阴离子的仅含钾的形式。这些组成变体具有由下面所述制备方法产生的共同特性。下面所述形式的其它组成的变体对本领域技术人员来说可能是显而易见的。

本发明的沸石显示特征高比例的外表面积(值大于 $5 \text{ m}^2/\text{g}$)、如图 2、5 和 6 所示的特征 X-射线衍射图谱、以及在溶液中在有碱金属和碱土金属离子的情况下对铵和某些金属离子的高选择性。在粉末 X-射线衍射图谱中, 制备沸石 N 的该方法的产物在区域 $25^\circ < 2\theta < 35^\circ$ 之间显示高背景。该高背景强度在最大峰高的 5%-15%之间的范围内, 可以延伸超过 $2\theta=35^\circ$ 到高达 $2\theta=70^\circ$ 。在现有技术中对水热合成的沸石 N 未观察到该高背景强度并且该高背景强度显示存在纳米大小的结晶和/或无定形铝硅酸盐以及

沸石 N。

不希望受理论约束,通过本发明方法形成的沸石 N 的性质和无定形铝硅酸盐(如 US 6,218,329 和 US 5,858,081 所述)与图 1 所示的相图中与沸石 N 的接近性显示高岭土(或蒙脱石)的无定形铝硅酸盐衍生物是通过该方法制备沸石 N 时的中间或暂时相并由此赋予沸石 N 由传统水热合成不能呈现的物理性质。

公开的该方法获得具有以下性能的沸石 N 结构的铝硅酸盐:

(a) 在有碱金属和/或碱土金属离子的情况下在具有宽范围的 pH 值的水溶液中,特别是与具有 Si:Al~1.0 的其它沸石相比,对铵离子(在 75%-100%范围内)交换的高选择性,

(b) 在有碱金属和/或碱土金属离子的情况下在具有宽范围的 pH 值的水溶液中,特别是与具有 Si:Al~1.0 的其它沸石相比,对金属离子(在 30%-100%的范围内)例如铜、镉、锌、镍、钴和铅交换的高选择性,

(c) BET 表面积值大于 $1 \text{ m}^2/\text{g}$, 优选大于 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 并低于 $150 \text{ m}^2/\text{g}$,

(d) 外表面积与内表面积的比例高,特别是与具有 Si:Al~1.0 的其它沸石相比,

(e) 在 0°C - 300°C 之间吸附氨气的能力,

(f) 吸附油的能力在 $50 \text{ g}/100\text{g}$ - $150 \text{ g}/100\text{g}$ 的范围内,

(g) 硅与铝的组成比在 1.0-5.0, 优选 1.0-3.0 范围内,

(h) 在浓度小于 1 mg/L 至大于 10000 mg/L 的溶液中对铵离子而言,阳离子交换能力在 $100 \text{ meq}/100\text{g}$ 至 $700 \text{ meq}/100\text{g}$, 优选大于 $200 \text{ meq}/100\text{g}$,

(i) 当在氨交换形式下,从浓度为 0.1 M - 2.0 M , 优选 0.4 M - 1.5 M 的苛性碱溶液(例如 NaOH 或 KOH)再交换碱金属离子的能力,

(j) 使用仅为苛性碱的再生溶液从载有铵的沸石 N 中除去铵的除去率在 50%-100%, 优选在 90%-100%的范围内,

(k) 在用仅为苛性碱溶液再生之后再交换铵离子和/或对铵离子保持高选择性的能力。

已对本发明的沸石 N 公开了大多数的这些物质，它们也可能归因于现有技术的沸石 N 或者通过其它方法形成的沸石 N。然而相信性能(c)、(d)和(f)仅适用于本发明的沸石 N。

附图简述

现在讨论通过参照附图和表并用实施例描述的本发明的非限制性实施方式。

图 1：三元图显示在相似反应条件下与方钠石和高岭土无定形衍生物相比的沸石 N 的形成。沸石 N 相区用实线描绘。在虚线和实线之间的区域是形成无定形铝硅酸盐的大致位置。

图 2：所有强度标准化至 $I_{\max}=100$ 的钾形成的沸石 N(实施例 7)的典型 X-射线粉末衍射图谱。所有峰均指向沸石 N 在空间群 I222 的单位晶胞；主要的反射以数字表示。

图 3：实施例 18 中所述的无定形铝硅酸盐的 X-射线粉末衍射图谱。残余(未反应的)高岭土的反射由“K”表示。

图 4：本方法形成的沸石 N(菱形)和方钠石(正方形)和现有技术形成的沸石 N(三角形；Christensen 和 Fjelvåg, 1997)中 H_2O/Al_2O_3 比和阳离子比的比较。注意现有技术的沸石 N 的形成温度是 $300^{\circ}C$ 。

图 5：通过实施例 9 中所述的方法形成的沸石 N 的 X-射线粉末衍射图谱。少量的石英的峰用“Qtz”代表。主要的反射以数字表示。

图 6：实施例 10 的沸石 N 的 X-射线粉末衍射图谱。主要的反射以数字表示。

图 7：(a) 无定形铝硅酸盐、(b) 含有无定形铝硅酸盐和沸石 N 的中间相、和(c) 详细描述沸石 N 的 X-射线衍射图谱的比较。

图 8：对于实施例 1 和实施例 2 中所述的方法的阳离子交换能力(CEC)随反应时间的关系。

图 9：沸石 N(填满符号)、沸石 A(空方形)和斜发沸石(空圆)(a) 在有钙离子的情况下(如实施例 22 中所述)和(b) 在有钠离子的情况下(如实施

例 24 中所述)的载荷能力的比较。

图 10: 如实施例 24 所述使用 NaOH 和 NaCl 的混合物 3 次循环沸石 N 的再生能力的比较。

图 11: 如实施例 24 所述使用 NaOH 和 Na_2CO_3 的混合物 1 次再生循环沸石 N 的再生能力的比较。

图 12: 如实施例 24 所述仅使用 NaOH 在不同摩尔浓度下 2 次循环沸石 N 的再生能力的比较。

图 13: 如实施例 25 所述富含铵的水以 4.5 BVhr^{-1} 的流速对于沸石 N 和沸石 A 的固定床的铵离子浓度的降低。

图 14: 如实施例 25 所述富含铵的水以 2.25 BVhr^{-1} 的流速对于沸石 N 和沸石 A 的固定床的铵离子浓度的降低。

图 15: 如实施例 26 所述富含铵的水在 2 次载荷循环和 1 次再生循环之后以 29 BVhr^{-1} 的流速对于沸石 N 和斜发沸石的固定床的铵离子浓度的降低。

图 16: 如实施例 27 所述来自厌氧浸煮器支流的富含铵的水以 2 BVhr^{-1} 的流速对于沸石 N 和斜发沸石的固定床的铵离子浓度的降低。

图 17: 如实施例 28 所述来自污水处理厂的富含铵的水以 5 BVhr^{-1} 和 10 BVhr^{-1} 的流速对于沸石 N 的固定床的铵离子浓度的降低。

图 18: 如实施例 29 所述来自垃圾填埋地点的富含铵的水在 2 次载荷循环和 1 次再生循环之后以 4 BVhr^{-1} 的流速对于沸石 N 的固定床的铵离子浓度的降低。

图 19: 如实施例 33 所述沸石 N 和沸石 A 对钙离子的金属离子选择性的比较。

图 20: 如实施例 34 所述使用不同沸石 N 时砂土剖面的氮浸析的降低。对比(即 0 T/ha)不使用沸石 N 并显示使用液体肥料时砂土的典型氮浸析速度。

发明详述

沸石 N 合成

表 1 是现有技术生产所选沸石的反应条件的比较。表 1 显示了 Barrer 等(1953)不生产高产率的沸石 N, 而是生产六方钾霞石和沸石 N 或白榴石和沸石 N 的混合物。在它们的工作中, Barrer 等(1953)使用高温(450°C)、长时间(1-2 天)和大量水和钾盐以生产仅含钾的沸石 N。Barrer 和 Marcilly (1970)使用化学计量的 KOH 和过量的 KCl, 但是不由高岭土原料生产沸石 N。Christensen 和 Fjellvåg (1997)使用过量 KCl 与铝硅酸钠沸石制备组成为 $K_{12}Al_{10}Si_{10}O_{40}Cl_2 \cdot 8H_2O$ 的沸石 N。

具体地说, 本发明生产一种形式的沸石 N, 从前面显而易见, 其范围比 Christensen 和 Fjellvåg (1997)生产的要宽。本发明通过在低于 100°C 及常压下单独或组合地机械混合宽浓度范围的不同反应物, 出人意料地制备一种形式的沸石 N。本发明提供许多起始反应物以制备相对不同组成的具有 N 结构的沸石。表 2 给出了用于本发明制备沸石 N 的具体反应条件的起始组成的实例。优选铝硅酸盐例如高岭土或蒙脱石作为本发明的原料。

一旦形成产物, 其它加工步骤可以包括

- i. 洗涤沸石 N 产物以除去过量的盐, 接着将该固体产物干燥,
- ii. 通过相同方法将该苛性碱溶液重新用作接下来制备另外的沸石 N 的部分苛性碱溶液, 和
- iii. 通过相同方法将该洗涤溶液重新用于接下来的沸石 N 的制备。

相反, 现有技术教导使用高压釜将水热合成用于静态混合物以强化铝硅酸盐凝胶或沸石 A 的结晶。在现有技术中由特定比例的反应物形成特定组成的沸石 N(Christensen 和 Fjellvåg, 1997)。

在表 2 中, 将本发明的具体实施例(实施例 1、4、5、6、7、9、10、11 和 12)与现有技术对沸石 N 的制备(Christensen 和 Fjellvåg, 1997)进行比较。表 2 显示描述该合成步骤的反应参数例如 K_2O/Al_2O_3 、 KCl/Al_2O_3 、 H_2O/Al_2O_3 、 Na_2O/Al_2O_3 、 $NaCl/Al_2O_3$ 、 Cl/SiO_2 、 $K/(K+Na)$ 和 $(K+Na-Al)/Si$ (即以其总量), 与现有技术相比明显不同。

在 80°C-95°C 的温度范围内由公开的方法制得的沸石 N 的钾和钠组分

的反应物的优选比例可以包括：

- (a) K_2O/Al_2O_3 在 0.3-15.0 之间，
- (b) KCl/Al_2O_3 在 0.0-15.0 之间，
- (c) Na_2O/Al_2O_3 在 0.0-2.5 之间，
- (d) $NaCl/Al_2O_3$ 在 0.0-2.8 之间，
- (e) Cl/SiO_2 在 0.0-6.5 之间，
- (f) $K/(K+Na)$ 在 0.5-1.0 之间， 和
- (g) $(K+Na-Al)/Si$ 在 2.0-18.0 之间， 优选在 3.0-11.0 之间。

在相似情形下也可以使用相似比例的其它试剂以制备适当组成形式的沸石 N。

相反，实施例 15 和 16(也汇总于表 2)显示了对 Christensen 和 Fjeivåg 提出的原料组成(1997；实施例 15)和用于定义图 1 的相图的类似的 H_2O/Al_2O_3 比(实施例 16)使用本发明的方法(即，在常压、 $T < 100^\circ C$ 下机械搅拌)的合成条件的产量。在这两种情形下，产物是沸石 A，而不是沸石 N。

相图

针对特定温度(例如 $95^\circ C$)和水分含量(例如 $48 < H_2O/Al_2O_3 < 52$)的反应变量和产物特性的系统评价显示本发明形成的沸石 N 可以由混合物中试剂的比例描述。图 1 显示了由主要组分 K、Na 和 Cl 定义的沸石 N 的制备的三元相图。图 1 中的数据是针对 $95^\circ C$ 的反应温度持续 6 小时的。

沸石 N 形成的稳定区域将随温度和水分含量而变化，但是如图 1 所示在一定范围内将保持稳定。例如，在较低反应温度下，与图 1 所示相比，相区变宽。实施例 10 给出了该证据，其中在 $K=1.0$ 、温度为 $90^\circ C$ 下开始形成沸石 N。作为比较，Christensen 和 Fjeivåg (1997)的现有技术方法不能在该三元图上绘图。

正如图 1 列举的，如果条件与本发明的宽广过程不同可能形成其它相。例如，如果反应混合物中的钠含量高的话，可能形成方钠石。另外，

在本发明描绘的条件之外可能形成富含钾的相例如钾霞石或六方钾霞石。在形成本发明的沸石 N 的条件之外也可能发生如 US 6,218,329 和 US 5,858,081 中所述的铝硅酸盐衍生物或高岭土无定形衍生物(三元图解中特指“KAD”)的形成。

图 1 中证实了这些相-方钠石、沸石 N 和 KAD 之间的关系。图 2 中显示了本发明的沸石 N 的代表性 X-射线粉末衍射图谱(实施例 7 的数据)。注意到这些形式的沸石 N 共有的相对高的背景强度(在最大峰高度的 5% 和 10%之间)。

在图 1 的虚线和实线之间的区域大致定义了前面在 US 6,218,329 和 US 5,858,081 中所述的材料的形成条件。实施例 18 证实-与本发明的沸石 N 的形式相比-由于图 1 中所示的相图片段为“KAD”因此形成无定形铝硅酸盐。参见,图 3 显示了如实施例 18 所述的该无定形铝硅酸盐的 X-射线衍射图谱。

图 4 是在 95°C 的反应温度和 6 小时的时间形成沸石 N 和方钠石的显示 H_2O/Al_2O_3 相对阳离子比的相图。在该图中,本发明的数据以菱形描绘、方钠石以正方形描绘, Christensen 和 Fjellvåg(1997)的现有技术以三角形描绘。本发明的沸石 N 的反应参数与现有技术显著不同,并且与方钠石相比在于较高的阳离子比值。图 4 突出了在常规水热合成和本说明书中所述沸石 N 生产的方法之间水分含量的较大差别。

沸石 N 结构和组成

如国际沸石协会(www.zeolites.ethz.ch/zeolites)定义的,将沸石 N 归类于 EDI 型框架内。按照 Christensen 和 Fjellvåg (1997)的研究,沸石 N 的组成是 $K_{12}Al_{10}Si_{10}O_{40}Cl_2 \cdot 8H_2O$ 。对沸石 N 现有技术中没有公开由 Christensen 和 Fjellvåg (1997)定义的该式的组成变化。

本发明的产物包括通过例如图 1 和 4 显示的相图所代表的原料组成决定的各种组成。本发明的另一方面是通过本发明的步骤出人意料地制备不同组成形式的沸石 N。通过该新非水热合成路径生产的组成形式包括表

3 中所述的那些, 并因此, 延伸通过水热和非水热合成路径形成的一系列沸石 N 材料。表 3 给出了相对每一组成形式的合成的具体实例。

图 5 显示了具有由蒙脱石(实施例 9)获得的高 Si:Al 比的本发明的沸石 N 的 X-射线粉末衍射图谱。化学全分析和产物化学计量的计算显示可以将 Mg 和/或 Fe 加入到该结构中。正如表 3 中所示的, 本方法的产物的化学全分析的化学计量评价显示在沸石 N 结构中存在其它离子(例如 OH 和/或 NO)。实施例 10 中给出了在结构中 OH 离子代替 Cl 离子的本发明的沸石 N 的形式。图 6 显示了该沸石 N 的 X-射线粉末衍射图谱。

表 4 中将实施例 9、10 和 11 的一系列指数反映与 Christensen 和 Fjellivåg (1997)定义的指数相比。与 Christensen 和 Fjellivåg (1997)鉴定的仅含钾的形式相比, 在区域 $11.0^{\circ} < 2\theta < 13.6^{\circ}$ 和 $25^{\circ} < 2\theta < 35^{\circ}$ 的主要反射的强度的变化是不同组成变化的显示。

在本说明书中鉴定为沸石 N 的所有实施例的 X-射线粉末衍射图谱与图 2、5 和 6 中所示的类型图谱和表 4 所示的数据一致。本发明包括具有这些特征 X-射线衍射图谱的材料。

合成期间苛性碱溶液的循环

就本发明而言, 循环的苛性碱试剂可以重复用于制备高产率的沸石 N。在最初反应之后循环利用的苛性碱溶液的量取决于所用的固-液分离技术的效率。压滤、离心或其它这些分离技术的效率对本领域技术人员来说是显而易见的。

表 5 汇总了作为(a) 不循环苛性碱和(b) 循环苛性碱的结果而制备等量沸石 N 的苛性碱用量的比较。就实施例 1 和实施例 2 所示的苛性碱循环的用量而言, 与循环液一起使用以制备 783 kg 沸石 N 的苛性碱用量降低至没有循环的反应中用量的 61%。当在该加工方法中包括高达 8 倍的循环液时, 苛性碱与产物之比降低至表 6 所示的值。或多或少的循环步骤可以获得与下面实施例中所提供的相似结果。

这种高比例的苛性碱溶液循环对沸石的水热合成方法不是显而易见

的，特别是具有 $1 < \text{Si}/\text{Al} < 3$ 的那些。

在形成本发明的沸石 N 的反应之后，分离的苛性碱溶液的重新使用并不限于含钾形式的苛性碱试剂或它们的混合物，这是由于含钠或其它合适形式的苛性碱试剂、它们的混合物(例如，氢氧化钠和氯化钠)和与含钾或其它碱性形式的混合物均是合适的。

沸石 N 的性能

表 6 显示了本发明的沸石 N 的整体性质的汇总。该表显示晶胞大小、总成分、阳离子交换能力(CEC)和 BET 表面积将随公开的方法的原料化学物质而变化。然而，所有性能保持在本发明权利要求书定义的每一参数的较宽范围内。例如，就较高 Si/Al 比而言，实施例 9 的 CEC 值低于通过实施例 1 和 4 所述的方法形成的沸石 N 获得的。该 CEC 值的差异与所得产物的 Si/Al 比有关。在两种情况下，CEC 值都接近各自 Si:Al 比的铝硅酸盐的理论极限。

沸石的离子交换行为复杂并且还未完全被理解(Weitkamp 和 Puppe, 1999)并且不希望受理论约束，离子交换动力学和选择性与包括沸石孔径、沸石孔形状、沸石骨架的亲水性或疏水性和沸石通道的静电位的因素的组合有关。

本发明的再一方面是通过在水溶液中室温离子交换制备组成不同的沸石 N。由本发明制备的离子交换形式包括表 3 中所述的那些。

本发明的沸石 N 结构中经可交换的阳离子的替换元素包括：钠、铵、铜、锌、镍、镉和银替换钾和/或钠和/或铵(实施例 19、20、33 和 35)。这些列举的阳离子的 X-射线衍射图谱证实沸石 N 是由本文所述的方法形成的。

存在于铝硅酸盐骨架的外部或内部交换位置的比例影响小孔沸石的交换行为。包括微米大小颗粒的常规沸石通常在内部通道含有大量交换位置，而在外表面仅有少量的交换位置。

例如，就 1 微米直径的球形沸石颗粒而言，外表面积约为 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而

内表面积可以是 $500\text{m}^2/\text{g}$ 或更大。在这种情况下,外表面积代表仅占内表面积的不到 1%。这通常是水热合成小内孔径(即 $<0.38\text{nm}$)的沸石的情形,并推测用于形成现有技术的沸石 N。

另外,纳米-结晶沸石含有大量外表面位置,而就小内部孔径的沸石而言,这在通过常规 BET 法测定的表面积测定中得到反映。例如,100 nm 大小的沸石颗粒具有约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的外表面积。

沸石 N 的小内部孔径(以有效直径计为 $0.28\text{-}0.30\text{ nm}$)不可能在液氮温度下(标准 BET 法)以氮气的动力学直径为 0.368 nm 时通过常规吸附氮气来测定内表面积。因此,通过 BET 法测定的沸石 N 的表面积是沸石外表面的面积。表 6 列出了实施例 1-20 的本发明的沸石 N 的外表面积。

沸石 4A 的 BET 表面积是也具有小内部孔径的结构,低于 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 。与本发明的产物相比显示,在所有情况下的沸石 N 的外表面积大于水热合成的沸石 4A 的外表面积。就本发明的沸石 N 而言,表面积值大于 $5\text{m}^2/\text{g}$,并且在一些情况下大大高于 $55\text{m}^2/\text{g}$ 和 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。这些表面积值显示主要粒径是亚微米大小的,并且通过公开的方法形成的大量产物是纳米-结晶体。对本发明的产物的电子显微术证实主要粒径在 50 nm 和 500 nm 之间。本发明的沸石 N 通常形成板条,尽管也可以形成其它形状。

图 7 所示的三个图谱汇总了图 3 中通过 X-射线衍射图谱代表的无定形铝硅酸盐和本发明的沸石 N 之间的可能联系。三个 X-射线衍射图谱显示(a)实施例 18 所述的无定形铝硅酸盐、(b)无定形铝硅酸盐和少量本发明的沸石 N 的组合、和(c)实施例 8 所述的本发明的沸石 N。图 7 中的每一材料是通过本发明所述的方法制得的,但是具有图 1 中相图上代表三个不同位置的原料组成。

在该图中,残余(未反应的高岭土)峰标记为“K”。原料粘土的主要基本间距(例如高岭土的(001)反射)和本发明的沸石 N 的主要峰(例如(110)反射)之间的密切关系是显而易见的。类似地,高岭土在 $d\sim 3.57\text{ \AA}$ 的(002)反射与本发明的沸石 N 的(220)反射密切相关。

尽管不希望受到理论的束缚,但是这些主要反射的 d -间距的类似性

显示了导致沸石 N 结构内主要间距的 Si-Al 网络内原子的再排列。此外, 结构数据的类似性显示由高岭土(或蒙脱石或者其它铝硅酸盐)经可能是 US 6,218,329 B1 和 US 5,858,081 中所述的无定形铝硅酸盐并在实施例 18 中再制备的中间相向沸石 N 结构的转变。

当相对校正的标准如石英标准化时, X-射线粉末衍射图谱的高于预期的背景强度使该解释获得间接支持。就标准化而言, 在本发明的沸石 N 的粉末 X-射线衍射图谱中背景强度在最大峰高的 5%-15% 的范围内。比较起来, Christensen 和 Fjellivåg (1997) 的衍射图谱显示背景强度低于峰高的 1%, 这是水热结晶化沸石常见的。

正如实施例 21 中所述的, 沸石 N 的铵交换能力高于其它沸石材料。因此, 沸石 N 是适合用于除去水或废水中的铵离子的材料。使用具有 Si:Al~1.0 的其它沸石和天然沸石例如斜发沸石除去铵的比较证实沸石 N 是用于该目的的优异材料。

实施例 22 和 23 显示了在有单一碱土金属或碱金属离子(例如实施例 22 中公开的 Ca^{2+} 或 Na^{+}) 或者碱土金属离子的混合物(例如实施例 23 中公开的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 的情况下, 实施例 1 和 19 中公开的沸石 N 显示对铵离子的选择性比沸石 A 或斜发沸石的高。出人意料地, 在有高钠离子浓度的情况下, 沸石 N 具有比沸石 A 高得多的对铵的选择性。

实施例 27、28、29 和 30 中描述了在有許多竞争离子(例如钾、钠、钙和镁)的情况下对铵的较高选择性的其它例子。与颗粒形式的沸石 A 或斜发沸石(如实施例 25、26 和 27 中公开的)相比, 在广泛铵离子浓度下, 颗粒形式的沸石 N 类似地显示了对铵离子较高的载荷能力和较高的选择性。

而且, 实施例 27 和 28 显示沸石 N 是污水处理厂除去铵离子的有效材料, 实施例 38 显示使用沸石 N 可以从废水中除去阴离子。实施例 29 的数据显示沸石 N 从垃圾沥出物中除去铵。实施例 24、26 和 29 显示沸石 N 除去铵的能力得以保留或者使用仅苛性碱溶液再生之后该除去铵的能力比第一次载荷循环要高。

实施例 39 显示沸石 N 吸附油的能力大于其它铝硅酸盐例如绿坡缕石、沸石 X 和 P、和膨润土。

如果沸石 N 载荷有铵离子，那么通过用包括碱金属离子例如钠的溶液再交换可以实现铵物质的去除和材料的再生。然而，使用盐溶液可能对许多沸石类型在化学上不是有效的并且最终盐水溶液可能难以对环境可靠且成本有效的方式处理或重新使用。

本发明的沸石 N 可以通过现有技术中已知的任意方式再生，如实施例 24、26 和 29 所示，通过仅包括氢氧化钠的溶液可以再生。后者与以前公开的文献(提倡使用氯化钠基溶液)相反。而且，1.2 M NaOH 再生溶液当用在载有铵的沸石 N 上时可以提供高的铵捕获效率。相反，如实施例 26 中公开的，斜发沸石的铵除去行为在用 1.2 M NaOH 溶液再生之后大大降低。

沸石 N 与许多阳离子物质例如过渡金属(包括但不限于 Cu、Zn、Ni、Co)和重金属(包括但不限于 Cd、Ag 和 Pb)交换，如实施例 33 和 37 所述。用本发明的沸石 N 对镧系和锕系也发生类似的交换。沸石 N 可以是粉状或片剂或颗粒。可以使用与沸石 N 交换的任意可溶性的阳离子盐；实例包括金属氯化物、硝酸盐或硫酸盐。

本发明涉及沸石 N(由实施例 1 所公开制备)通过与抗微生物活性离子例如锌、铜和银交换的用途(如实施例 33 所述)。具有抗微生物离子的沸石 N 材料的制备方法可以根据以下限制而变化。银、铜或锌前体物质的同一性并不重要，只要该前体盐易溶于水。例如，硝酸银非常易溶并且容易使用，并且其它盐可以获得使用。

银和/或铜和/或锌和/或铵离子与沸石 N 一起的共交换可以提供有效的多用途抗菌材料，如实施例 35 公开的。沸石 N 对铵离子具有例外的性能，并且不希望受理论的约束，提出铵离子可能有助于避免使用时的沸石变色。共交换过的材料的干燥是在低于 400℃ 的温度，优选低于 250℃ 和更优选在低于 150℃ 的温度下进行。

在实施例 37 中描述了对 Zn-和 Ag-交换过的沸石 N 而言对氨气吸附

的负载速度。在这些实施例中，在有水和其它气体的情况下在大于 50℃ 的温度下吸附氨气。氨气在金属-交换过的沸石 N 上的载荷在 0℃-350℃ 的温度的范围内有效。实施例 37 的表 13 的数据显示在高于 80℃ 的温度下对含有 8%-30%水、10%-15%CO₂ 和 1,000 ppm NH₃ 的气流可以获得大于 30 g NH₃/kg 沸石 N 的负载速度。

类似地，质子交换过的本发明的沸石 N 吸附氨气。碱交换过的沸石 N 用铵物质溶液交换直到获得约 100%交换。接着，在不失去沸石 N 结构的情况下将铵交换过的沸石 N 加热以将铵物质分解成质子。300℃ 的温度持续至少几分钟的时间足够将大多数铵物质分解，同时使脱羟基作用的程度最小化并使质子交换过的沸石 N 的形成最大化。

如果沸石 N 载有吸附的氨气，再生的方式是通过温度转换解吸 (thermal swing desorption)。该再生涉及在大气例如空气或惰性气体中加热载有氨气的沸石 N 材料至足够解吸氨气的温度。解吸所需的温度取决于可交换离子在沸石 N 骨架上的同一性并且可以通过如下技术确定，但不限于，温度程序化解吸(TPD)、示差热分析(DTA)或热重分析(TGA)。

通过现有技术的任意已知的方法可以获得表面活性剂改性的沸石 N 的制品。基本原理包括将沸石 N 与表面活性剂物质的水溶液接触足够时间以获得沸石上的表面位置的最佳交换。季铵盐是可被选择的物质并且这些化合物的实例包括十六烷基三甲基铵(HDTMA)、苄基三甲基氯化铵(BTMA)、四乙基溴化铵(TEA)、苄基二甲基十四烷基铵(BDTMA)、叔丁基溴化铵、十六烷基吡啶鎓(HDPY)、四甲基铵(TMA)、三甲基苯基铵(TMPA)和二十八烷基二甲基铵(DODMA)。当然，有许多其它合适的表面活性剂可以改性沸石 N 材料的表面。

涉及沸石 N 的制备方法的本发明具有以下优点：

1. 以大容积制备高产率的沸石 N(获得>90%)，
2. 反应温度低(即<100℃)和反应时间短，
3. 所需的溶液体积少，
4. 可以从前面的沸石 N 产品批料通过再循环液补充料液，和

5. 可以从前面的沸石 N 产品批料通过再循环废水补充料液。

通过本发明的方法制得的沸石 N 具有以下优点：

1. 与现有的铝硅酸盐相比，是一种在有碱金属和碱土金属离子的情况下对铵离子交换具有优异选择性的亲水材料，

2. 与其它现有的铝硅酸盐相比，是一种具有从溶液中交换铵离子的额外能力的亲水材料，

3. 形成适合在固定床交换柱中离子交换碱金属、碱土金属、铵、过渡金属、稀土和钢系金属离子的颗粒的能力，

4. 使用仅苛性碱溶液例如 NaOH 或 KOH 或其混合物通过循环再生该材料(以颗粒和/或粉末)连续地重新使用的能力，

5. 与现有铝硅酸盐例如沸石 4A、斜发沸石和膨润土相比，从溶液中除去铵离子的提高的能力，

6. 与现有的铝硅酸盐例如沸石 4A、斜发沸石、膨润土和高岭土相比，从溶液中除去金属离子的提高的能力，

7. 与现有的铝硅酸盐例如沸石 4A、X、P、膨润土和高岭土相比，吸附油的提高的能力，

8. 共交换碱金属、金属和/或铵离子以形成用于农业、抗菌和其它应用的可选择性地交换材料的能力，

9. 交换金属、铵或水合氢离子以吸附氨气的能力，

10. 交换金属、铵或水合氢离子以从含有水的气流中吸附氨气的的能力，

11. 吸附络合物以赋予疏水特性的能力，

12. 从溶液中捕获阴离子的能力。

尽管结合优选实施方式描述了本发明，但是不希望将本发明的范围限制在所述特定形式，相反，希望包括在附加的权利要求书定义的本发明的精神和范围内的这些改变、改进和等价物。

标准步骤

就工作台和试验厂规模的沸石 N 反应而言,使用配备有(i) 混合叶片、(ii) 具有热电偶的外加热蛇管和(iii) 松开-固定盖的不锈钢反应器。就在规模>600 g 的许多反应而言,为了测定标准参数在反应期间提取混合物样品。从保持在 60°C-65°C 的样品获得这些反应混合物的 pH 的测定。

表征固体产品的方法包括 X-射线粉末衍射、表面积分析、元素总体分析和铵离子的阳离子交换能力。X-射线数据是在 Bruker 自动化粉末衍射计上使用在 5°-70° 2θ 之间的 CuKα 射线($\lambda=1.5406$)以 1° 2θ/分钟的扫描速度用石英作为校正标准采集的。使用国际衍射数据资料中心鉴定所有样品的主要相。沸石 N 样品的晶胞大小是由 X-射线粉末衍射图谱通过最小二乘法修正获得的。晶胞大小的最小二乘法修正需要 $\pm 0.1^\circ$ 的 2θ 公差(即观察到的与计算到的反射之间的差值)以汇集。

表面积测定是在 Micrometrics Tri-Star 3000 仪器上使用数据归纳的 BET 算法和对氮的吸附和解吸的标准步骤获得的。主要元素的元素总体分析是通过感应耦合等离子体色谱法(ICP)使用标准峰分辨率法获得的。

阳离子交换能力是在 1 M NH_4Cl 溶液中平衡交换铵离子试验测定的。该工作所述的试验 CEC 值的测定步骤如下:

将 0.5 g 该材料分散到 25 ml RO 水中并在 3,000 rpm 下离心 10 分钟。倾析上清液之后测定钾离子,将 30 ml 的 1 M NH_4Cl 以溶液加入到该样品中,摇动分散颗粒并搅拌 16 小时。然后将该平衡溶液在 3,000 rpm 下离心 10 分钟,倒掉上清液。再次,加入 30 ml 的 1 M NH_4Cl 并通过摇动和搅拌 2 小时分散固体。再次重复该过程交换铵。在第三次离心之后加入 30 ml 纯乙醇洗涤样品,混合,然后离心 10 分钟。使用另外 30 ml 纯乙醇再重复该乙醇洗涤过程 2 次。接着,向该样品中加入 30 ml 的 1 M KCl 溶液,并搅拌 16 小时。然后将该样品离心 10 分钟,将上清液倾析到一干净的 100 ml 容量瓶中。再次,向该固体样品中加入 30 ml 的 1 M KCl,摇动并搅拌 2 小时。重复离心、倾析到干净的 100 ml 烧瓶中,加入 KCl 溶液并再搅拌 2 次。用 1 M KCl 溶液补足装有倾析的上清液的每一容量瓶至 100 ml。最后,使用 Kjeldahl 的方法(蒸馏)分析所有样品的铵离子浓度。

然后由这些数据计算每一样品的阳离子交换能力。

当在公知的粘土材料(Cheto montmorillonite, AZ, Clay Minerals Society Source Clays SAz-1; van Olphen and Fripiat, 1979)用作内校正标准时 CEC 测定的方法给出 CEC 值为 98.1 ± 2.5 meq/100g(在 18 个月内分析 54 次)。该值与在 SAz-1 上的钾交换值 100 ± 2 meq/100g 一致(通过 Jaynes 和 Bingham (1986)测定)。如果未鉴定为相反, 则该工作列举的材料测定的 CEC 值以“湿重”计(即未对材料的干重校正)。以干重计测定的 CEC 值使用与上面给出的相同方案, 但是样品在 105°C 下干燥过夜, 然后分散在水中以测定钾离子。

就沸石 N 的实际应用而言, 可能需要将粉末造粒成易于使用的形式, 例如, 柱状固定床构型。该造粒过程包括将沸石粉末与合适的粘合剂材料混合, 接着形成可行的形状例如球形或长颗粒, 然后烧结该材料以赋予物理强度。本领域技术人员将想到许多方法和方案形成沸石材料颗粒。粘合剂的种类没有特别的限制并且可以使用普通材料例如粘土、聚合物和氧化物。例如, 硅酸钠("水玻璃")以不高于 20% 的量加入是产生具有适宜机械性能的颗粒的有效方式。使用最少量的适宜此目的的粘合剂以使沸石颗粒的阳离子交换能力最大化是优选的。沸石 N 的烧结优选在低于 600°C 的温度下进行, 更优选在低于 550°C 的温度下烧结。

在固定床中离子交换法成功取决于使用沸石 N 时应考虑的工程标准的范围。沸石颗粒的大小分布和堆积密度影响有效的铵离子交换能力(Hedström, 2001)。此外, 水力停留时间(或流速)和入口水组成(例如 pH、TDS、铵离子浓度)影响固定床交换反应的结果。在本说明书中使用的对比例中, 使用类似大小的颗粒(1.6 mm-2.5 mm 的典型范围)和类似操作条件以提供沸石 N 用于处理废水的优异性能清楚证据。

下面描述亚麻籽油吸附的测定: 在玻璃板上使用抹刀手工将 5 g 材料与沸腾的亚麻籽油捏和。将该亚麻籽油从滴管滴加并测定达到终点所需的量。终点是以 5 g 材料被油完全饱和并具有油灰稠度的点确定的。将达到终点所需的油体积转化成单位重量材料的油重量(即 g/100g)。

实施例和例证实施方式

实施例 1: 用 KOH 和 KCl 制备沸石 N。

将 75 kg 的 98% 固体氢氧化钾(Redox Chemicals, caustic potash Capota45, QLD Australia)、75 kg 的 98% 固体氯化钾(Redox Chemicals, POCHLO16, QLD Australia)和 250 升的常规家庭网状系统提供的水放置在 500 L 不锈钢反应罐中。该苛性碱溶液经搅拌并加热至 95°C。当溶液在该温度下时, 将 75 kg 的高岭土(Kingwhite 65, 由 Unimin Pty Ltd, Kingaroy, QLD Australia 供应)加入到该反应混合物中, 同时搅拌该溶液。在加载高岭土期间该反应混合物经过略微的温度降低(至~90°C)。根据所采用加热过程的质量, 反应混合物可以显示不高于 5°C 的温度波动, 并且产品质量没有显著降低。在该反应期间以半小时间隔从反应混合物中抽样少量的固体材料(约 50 g)并通过常规方法表征。

反应罐用不锈钢盖部分覆盖以便保持热量和蒸汽。在该加工过程中将反应罐保持在大气压下。反应混合物的 pH 通常大于 14.0 并且在该反应期间可以降低至约 13.5。在该反应过程-在向反应器中加入高岭土之后的约 1.5 小时-3.5 小时期间, 混合物的粘度增加。此时可以加入少量水有助于混合浆液, 然而对获得沸石 N 的产品不一定需要。

在 95°C±5°C 的温度下反应物混合 6.0 小时之后, 通过经冷却蛇管、加入水或者这两种方法的组合将温度降低至低于 50°C 来使反应停止, 并使用压滤机将所得浆液分离成固体和液体组分。用水洗涤固体铝硅酸盐-沸石 N, 然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥以形成具有表 6 所列性能的最终产品。来自该反应的沸石 N 的重量是 98.3 kg, 它代表反应的体积产率大于 90%。

使用标准方法例如 X-射线衍射、化学全分析、表面积分析和阳离子交换能力表征材料对本领域技术人员来说是已知。

实施例 2: 循环来自实施例 1 反应的混合苛性碱溶液

将 120 kg 含有 KOH 和 KCl 的液体和来自实施例 1 中所述的方法的任意未反应的高岭土返回到反应罐中。用 254 kg 的苛性碱(包括 59.1 kg 的 KOH、54.2 kg 的 KCl 和 141.4 L 的水)将反应罐加满并预热至 95°C。将 75 kg 的高岭土加入到苛性碱溶液中, 在将反应温度保持在 95°C±5°C 下充分混合 6.0 小时。6.0 小时之后, 将反应罐冷却至低于 50°C 并使用压滤机将所得浆液分离成固体和液体组分。固体用水洗涤, 然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥形成具有表 6 所列性能的最终产品。

在接下来的 7 个反应中使用适量苛性碱循环和每一循环的苛性碱补充重复上面给出的相同步骤。使用循环液选择批量反应的所得沸石 N 的性能列于表 6。图 8 显示由循环苛性碱溶液产生的每一沸石 N 批料测定的阳离子交换能力和每一反应进行至结束的 CEC 值的改变。

实施例 3: 沸石 N 制备方法的改变-时间和反应方法。

将 75 kg 的 98%固体氢氧化钾、75 kg 的 98%固体氯化钠、250 升的通过常规家庭网状系统供应的水和 75 kg 的高岭土放置在一 500 L 不锈钢反应罐中。在 7 小时内将该反应混合物或粘性浆液搅拌并加热至 95°C。一旦浆液在 95°C, 将反应保持在 95°C±3°C 再持续 9 小时, 然后冷却至低于 50°C 使反应停止。使用压滤机将所得浆液分离成固体和液体组分。用水洗涤固体铝硅酸盐-沸石 N, 然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥以形成具有表 6 所列性能的最终产品。

实施例 4: 沸石 N 的制备方法的改变-KOH 与其它氯化物盐。

将 75 kg 的 98%固体氢氧化钾、30 kg 的 98%固体氯化钠(Cheetham Salt, Superfine grade, Australia)和 180 升的通过常规家庭网状系统供应的水放置在一 500 L 不锈钢反应罐中。将该苛性碱溶液搅拌并加热至 95°C。在溶液达到该温度时, 在搅拌溶液的同时将 60 kg 的高岭土加入到该反应混合物。

在 95°C±5°C 的温度下混合 6 小时之后, 通过经冷却蛇管、加入水或

者这两种方法的组合将温度降低至低于 50℃来使反应停止，并使用压滤机将所得浆液分离成固体和液体组分。用水洗涤固体铝硅酸盐-沸石 N，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥以形成具有表 6 所列性能的最终产品。

实施例 5: 沸石 N 方法的改变-KOH 与两种氯化物盐。

将 600 g 的 98%固体氢氧化钾、1,500 g 的固体氯化钾、350 g 的 98%固体氯化钠和 2.21 升的通过常规家庭网状系统供应的水放置在一 5 L 不锈钢反应罐中。将该苛性碱溶液搅拌并加热至 95℃。在溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 550 g 的高岭土加入到该反应混合物中。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95℃下进行反应 6 小时。用水洗涤该固体铝硅酸盐-沸石 N，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥以形成具有表 6 所列性能的最终产品。

实施例 6: 用氢氧化钾、氢氧化钠和氯化物盐形成沸石 N。

将 488 g 的 98%固体氢氧化钾、373 g 的固体氯化钾、100 g 的固体氢氧化钠(Redox Chemicals, QLD Australia)、125 g 的 98%固体氯化钠和 2.21 升的通过常规家庭网状系统供应的水放置在一 5 L 不锈钢反应罐中。将该苛性碱溶液搅拌并加热至 95℃。在溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 660 g 的高岭土加入到该反应混合物中。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95℃下进行反应 6 小时。用水洗涤该固体铝硅酸盐-沸石 N，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥以形成具有表 6 所列性能的最终产品。

实施例 7: 使用液体硅酸钾和其它盐形成沸石 N

将 660 g 的 98%固体氢氧化钾、660 g 的 98%固体氯化钾、150 g 的液体硅酸钾(Kasil 30, 由 PQ Corporation, Melbourne Australia 供应)和 2.21 L 的通过常规家庭网状系统供应的水放置在一 5 L 不锈钢反应罐中。将该苛

性碱溶液搅拌并加热至 95℃。在溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 660 g 的高岭土加入到该反应混合物中。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95℃下进行反应 6 小时。用水洗涤该固体铝硅酸盐-沸石 N，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥以形成具有表 6 所列性能的最终产品。该实施例的粉末 X-射线衍射图谱示于图 2。

实施例 8: 用硅酸钾和沸石 N 晶种形成沸石 N

将 660 g 的 98%固体氢氧化钾、660 g 的 98%固体氯化钾、450 g 的液体硅酸钾(Kasil 30, 由 PQ Corporation, Melbourne Australia 供应)、2.21 L 的通过常规家庭网状系统供应的水和 180 g 的通过实施例 1 的方法形成的沸石 N 放置在一 5 L 不锈钢反应罐中。将该苛性碱溶液搅拌并加热至 95℃。在溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 660 g 的高岭土加入到该反应混合物中。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95℃下进行反应 6 小时。用水洗涤该固体铝硅酸盐-沸石 N，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥以形成具有表 6 所列性能的最终产品。该样品的 X-射线粉末衍射的特征反射列于表 4。注：该形式的沸石 N 具有高于实施例 1、2 和 4 中形成的材料的 Si:Al 比。

实施例 9: 使用 2:1 粘土形成沸石 N

将 1,150 g 的 98%固体氢氧化钾、850 g 的 98%固体氯化钾和 1.6 L 的通过常规家庭网状系统供应的水放置在一 5 L 不锈钢反应罐中。将该苛性碱溶液搅拌并加热至 95℃。在溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 660 g 的蒙脱石(Activebond 23, 由 Unimin Pty Ltd, Australia 供应)加入到该反应混合物中。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95℃下进行反应 10 小时。用水洗涤该固体铝硅酸盐-沸石 N，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥以

形成具有表 6 所列性能的最终产品。该实施例的粉末 X-射线衍射图谱示于图 5。注：该形式的沸石 N 具有高于由高岭土形成的材料(参见实施例 1、2 和 4)的 Si:Al 比和使用标准步骤测定的最终较低的 CEC 值。

实施例 10：在没有氯离子下形成沸石 N

将 1,650 g 的 98%固体氢氧化钾和 0.9 L 的通过常规家庭网状系统供应的水放置在一 5 L 不锈钢反应罐中。将该苛性碱溶液搅拌并加热至 90℃。在溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 330 g 的高岭土加入到该反应混合物中。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95℃下进行反应 12 小时。用水洗涤该固体铝硅酸盐-沸石 N，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥以形成具有表 6 所列性能的最终产品。该沸石 N 产物的 X-射线衍射图谱示于图 6。该产物的特征反射提供于表 4。

实施例 11：用铵盐和苛性碱形成沸石 N

将 660 g 的 97%氯化铵(Redox Chemicals, QLD Australia)加入到在一 5 L 不锈钢反应罐中的 1.93 L 的水中。再慢慢向该混合物中加入 1,200 g 的 98%固体氢氧化钾。将该苛性碱溶液搅拌并加热至 95℃。在溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 600 g 的高岭土加入到该反应混合物中。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95℃下进行反应 6 小时。用水洗涤该固体铝硅酸盐-沸石 N，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥以形成具有表 6 所列性能的最终产品。该样品的 X-射线粉末衍射的特征反射列于表 4。

实施例 12：在较低温度和较高水分含量下形成沸石 N

将 1,880 g 的 98%固体氢氧化钾、1,310 g 的 98%固体氯化钾、3.0 升的通过常规家庭网状系统供应的水和 375 g 的高岭土放置在一 5 L 不锈钢反应罐中。在 12 小时内将该反应混合物或粘性浆液搅拌并加热至 80℃，

然后冷却至低于 50°C 使反应停止。使用过滤器将所得浆液分离成固体和液体组分。用水洗涤该固体铝硅酸盐-沸石 N，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥以形成具有表 6 所列性能的最终产品。

实施例 13: 用 KOH 和钠盐形成沸石 N

将 660 g 的 98% 固体氢氧化钾、150 g 的 98% 固体氯化钠和 2.21 L 的水放置在一 5 L 不锈钢反应罐中。将该苛性碱溶液搅拌并加热至 95°C。在溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 660 g 的高岭土加入到该反应混合物中。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95°C 下进行反应 6 小时。用水洗涤该固体铝硅酸盐-沸石 N，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥以形成具有表 6 所列性能的最终产品。

实施例 14: 用不足的钾或氯离子的对比合成

将 120 g 的 98% 固体氢氧化钾、400 g 的 98% 固体氯化钾、350 g 的固体氢氧化钠和 2.21 升的水放置在一 5 L 不锈钢反应罐中。将该苛性碱溶液搅拌并加热至 95°C。在溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 660 g 的高岭土加入到该反应混合物中。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95°C 下进行反应 6 小时。用水洗涤该固体铝硅酸盐-沸石 N，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥，并用标准方法例如 X-射线衍射、化学全分析、表面积分析和阳离子交换能力来进行表征。该样品的 X-射线衍射显示未形成沸石 N 相。X-射线数据显示结晶相是具有少量无定形铝硅酸盐材料的方钠石。

实施例 15: 使用 Christensen 和 Fjellvg (1997) 反应物比例的对比合成

将 Christensen 和 Fjelivåg(1997)使用的试剂以相同比例混合并经受本专利申请中所述的加工条件。将 660 g 的 98% 固体氯化钠与 2.6 L 的水混合并放置在一 500 L 不锈钢反应罐中。将该溶液搅拌并加热至 95°C。在

溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 264 g 的沸石 4A(由 PQ Corporation, VIC Australia 供应)加入到该反应混合物中。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95°C 下进行反应 6 小时。用水洗涤该固体铝硅酸盐，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥，并用标准方法例如 X-射线衍射和阳离子交换能力进行表征。该样品的 X-射线衍射显示未形成沸石 N 相。X-射线数据显示结晶相是沸石 4A。

实施例 16: 使用 Christensen 和 Fjellvåg(1997)反应物比例和较低水分含量的对比合成

将 Christensen 和 Fjellvåg(1997)所用的试剂-沸石 4A 和氯化钾以相同比例混合并在与实施例 1 所用相同的 H_2O/Al_2O_3 比下经受本专利申请中所述的加工条件。将 660 g 的 98%固体氯化钾与 0.6 L 的水混合并放置在一 500 L 不锈钢反应罐中。将该溶液搅拌并加热至 95°C。在溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 264 g 的沸石 4A(由 PQ Corporation, VIC Australia 供应)加入到该反应混合物中。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95°C 下进行反应 6 小时。用水洗涤该固体铝硅酸盐，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥，并用标准方法例如 X-射线衍射和阳离子交换能力进行表征。该样品的 X-射线衍射显示未形成沸石 N 相。X-射线数据显示结晶相是沸石 4A。

实施例 17: 在较高温度下并且没有氯离子的对比合成

将 1,650 g 的 98%固体氢氧化钾和 0.9 L 的通过常规家庭网状系统供应的水放置在一 5 L 不锈钢反应罐中。将该苛性碱溶液搅拌并加热至 95°C。在溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 330 g 的高岭土加入到该反应混合物中。原料混合物中反应物的比例与实施例 10 中所述的相同。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95°C 下进行反应 24 小时。在 6 小时和 12 小时对反应混合物抽样显示仅形成钾霞石。用水洗涤该固体铝硅酸盐，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥，并用标准方法例如

X-射线衍射和阳离子交换能力进行表征。该样品的 X-射线衍射显示未形成沸石 N。X-射线数据显示结晶相是钾霞石。

实施例 18：用得自两种盐的不足的氯离子的对比合成

将 660 g 的 98%固体氢氧化钾、100 g 的固体氯化钾和 75 g 的固体氯化钠与 2.21 L 的水放置在一 5 L 不锈钢反应罐中。将该苛性碱溶液搅拌并加热至 95℃。在溶液达到该温度时，在搅拌溶液的同时将 660 g 的高岭土加入到该反应混合物中。

基本上与实施例 1 中所述的相同在 95℃下进行反应 6 小时。用水洗涤该固体铝硅酸盐，然后用常规干燥方法(例如喷雾干燥器)干燥，并用标准方法例如 X-射线衍射和阳离子交换能力进行表征。

该样品的 X-射线衍射图谱(图 3)显示未形成沸石 N。X-射线数据显示所得材料是前面 US 6,218,329B1、US 6,218,329 B2 和 US 5,858,081 中所述的高岭土无定形衍生物。

实施例 19：钾沸石 N 向钠沸石 N 形式的转换。

将通过实施例 1 中所述的方法形成的 20 kg 的沸石 N 放置在一不锈钢反应罐中并在室温(~25℃)下与 2 M NaOH 溶液充分混合 2 小时。经常规方法(例如压滤或者通过沉淀/倾析)将固体和液体分离。固体在水中充分洗涤，然后通过常规方式(例如喷雾干燥器)干燥。固体显示钾离子部分交换为钠离子和表 6 所列的性能。X-射线粉末衍射证实钠交换形式是沸石 N。通过本实施例中所述的另外的交换进行沸石 N 中钾和钠离子的进一步交换。

实施例 20：钾沸石 N 向铵沸石 N 的转换

将通过实施例 3 的方法形成的 20 kg 的沸石 N 放置在一不锈钢反应罐并与保持在 70℃下的 5 M NH_4NO_3 溶液充分混合 2 小时。经常规方式(例如压滤或者通过沉淀/倾析)将固体和液体分离，固体在水中充分洗涤，然

后使用保持在 70°C 下的 5 M NH_4NO_3 溶液持续 2 小时经受第二次交换。固体在水中充分洗涤并通过常规方式(例如喷雾干燥器)干燥。固体显示钾离子交换为铵离子和表 6 中所列的性能。X-射线衍射显示相具有沸石 N 结构。通过全分析(K_2O =2.0 重量%)和灼烧失重测定的高值(LOI =23.4 重量%)证实钾离子几乎完全被交换。

实施例 21: 以重量和体积计的铵离子的对比阳离子交换能力

将沸石 4A(PQ Corporation)、斜发沸石(Australian Zeolites)、蒙脱石(Activebond 23)和高岭土(Kingwhite 65; Unimin Australia Pty Ltd)与实施例 1 公开的方法制得的沸石 N 进行比较。

如标准步骤所述试验测定铵离子的平衡交换来确定阳离子交换能力。表 7 显示最高铵离子 CEC 值, 以重量或体积计, 是对于本发明所述的沸石 N。根据低 Si/Al 比, 沸石 A 也呈现对铵离子的良好能力。然而, 如下所示, 沸石 A 不满足工业标准例如铵离子选择性。

实施例 22: 与沸石 A 和斜发沸石相比, 在有碱土金属或碱金属离子的情况下沸石 N 对铵离子的选择性

在本实施例中对沸石 N、沸石 A 和斜发沸石进行比较。将 0.2 g 的沸石材料放置在一 200 ml 的铵离子水溶液(由氯化铵制得)中并在室温下恒定搅拌 2 小时。为了提高在有碱金属离子的情况下沸石 N、A 和斜发沸石的选择性, 将不同量的钙离子(由氯化钙前体制备)加入到该铵离子溶液中。图 9a 显示了当溶液中存在 50 mg/L 的恒定铵离子浓度时钙离子浓度对载有铵的沸石 N、A 和斜发沸石的影响。

沸石 N 吸收铵离子的能力没有显著受到不高于 200 mg/L 的竞争钙离子的浓度的影响。相反, 在有竞争钙离子的情况下沸石 A 吸收铵离子的能力显著降低。例如, 铵离子的载荷从没有钙离子时的 23.5 g/kg 变为有 200 mg/L 钙离子时的 7.1 g/kg。在有高钙浓度下的沸石 A 的铵载荷与斜发沸石的相似。在所有测定条件下斜发沸石显示低的铵离子能力。

为了评价沸石 N、A 和斜发沸石在有碱金属离子存在下的选择性，将不同量的钠离子加入到该铵离子溶液中。图 9b 显示当溶液中存在 50 mg/L 的恒定铵离子浓度时钠离子浓度对沸石 N、A 和斜发沸石的铵载荷的影响。

沸石 N 吸收铵离子的能力没有显著受到不高于 400 mg/L 的竞争钠离子的浓度的影响。出人意料地，在有竞争钠离子的情况下沸石 A 吸收铵离子的能力显著降低。例如，铵离子的载荷从没有钠离子时的 23.5 g/kg 变为有 400mg/L 钠离子时的 8.7 g/kg。在所有测定条件下斜发沸石显示低铵离子的能力。

实施例 23: 在有 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的水溶液中对铵离子的对比选择性

将沸石 4A(PQ Corporation)和斜发沸石(Australian Zeolites)与通过实施例 1 和 19 公开的方法制备的沸石 N 进行比较。将约 0.2 g 的沸石材料在室温下用 200 ml 包含铵、钙和镁离子的水溶液以表 8 中所示的浓度平衡 1 小时。由表 9 所列的每一溶液中每一沸石的等价阳离子交换能力确定对比结果。

表 9 显示两种形式的沸石 N 的特征在于在有钙和镁离子的情况下对铵离子的高载荷能力。相反，沸石 A 在有钙和镁离子的情况下对铵离子没有选择性。而且，斜发沸石的数据显示当将该材料加入到测定溶液时钙和镁离子浓度实际增加。斜发沸石对铵离子的 CEC 值大大低于对沸石 N 记录的值。

就含有 1,000 mg/L 铵离子的溶液而言，对沸石 N(实施例 1 和 19)而言，当有 50 mg/L 钙离子时对铵离子的载荷值分别是 444 meq/100g 和 451 meq/100g。当有 120 mg/L 钙离子时对沸石 N 而言对铵离子的载荷值分别是 475 meq/100g 和 434 meq/100g。因此，沸石 N 是对广泛浓度的铵和碱土金属离子而言对铵离子交换能力和铵离子选择性优异的材料。

相反，沸石 4A 的行为不利地受到溶液中的另外的钙离子的存在的影响。就含有 1,000 mg/L 铵离子的溶液而言，当有 50 mg/L 钙离子时沸石

4A 的载荷值是 261 meq/100g, 并且当有 120 mg/L 钙离子时载荷值是 192 meq/100g。这代表在有竞争 Ca 和 Mg 离子的情况下沸石 4A 的行为降低 25%。

在有钙和镁离子的情况下当钙离子浓度增加至 120mg/L 时斜发沸石对铵未显示任何可感知的交换。然而, 铵离子的载荷值在所有条件下较低(比沸石 N 低 4 倍)。在有 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的情况下斜发沸石没有适合工业处理废水以除去铵离子的性能。

实施例 24: 载有铵的沸石 N 的再生

比较一系列苛性碱溶液以再生载有铵的沸石 N。再生溶液组合物包括一定浓度范围内的工业级 NaOH(仅)、NaOH 和 NaCl、NaOH 和 Na_2CO_3 。每一循环中沸石 N 的铵载荷是具有 1 M NH_4Cl 溶液。

就再生循环而言, 将 20 g 的载有铵的沸石 N 与 80 ml 的再生溶液在一 250 ml Nalgene 瓶中在恒定摇动下接触 2 小时。将该溶液在 3,000 rpm 下离心 5 分钟, 并测定铵的量和上清液的 pH。就第二次和接下来的再生而言, 对再次载有铵的沸石 N 进行相同的步骤。每一再生溶液的铵离子的除去率是通过测定再生溶液中和再生之前固体样品上的铵确定的。

图 10 和 11 显示了对具有不同比例的 NaOH+NaCl 和 NaOH+ Na_2CO_3 的溶液而言以材料上的总铵百分数计的有效铵除去率。图 10 和 11 的数据显示就作为再生剂的溶液的两个组合而言, 在 NaCl 或 Na_2CO_3 与 NaOH 的所有比例下可以实现铵的除去。该结果与现有技术的教导一致。

然而, 就本发明的沸石 N 而言, 对 NaOH 以等于或大于 0.4M 的浓度的比例而言实现铵离子的较高除去率(即>75%)。而且, 这些数据显示对仅 NaOH 溶液实现最高除去率。因此, 载有铵的沸石 N 适宜用保持在高 pH(即大于 12)下的 NaOH 溶液再生, 并且材料没有降解。

图 12 显示了从载有铵的沸石 N 可以获得有效的除去率的 NaOH 浓度的范围。在低摩尔浓度(0.1 M)下, 除去率低至 40%。然而, 在较高摩尔浓度下, 特别是大于 0.4 M NaOH 时, 除去率对第一次再生而言大于 85%,

并且对第二次再生而言为更高。在此情况中,对第一次载荷/再生循环而言沸石 N 的形式是钾质的,并且对第二次载荷/再生循环而言是钠质的。对接下来的再生而言,当摩尔浓度 $>0.4\text{ M}$ 时保持 $>90\%$ 的除去率。

再生溶液的该比较显示载有铵的沸石 N 理想地适宜由富含钠的溶液再生,具体地说是由摩尔浓度大于 0.4 的 NaOH 溶液再生。该结果与显示具有氯化钠和氯化钙的饱和石灰溶液是沸石 F 的适宜再生溶液的 Breck (US 3,723,308)的结果以及使用 1.0 N NaCl 和 NaOH(调整至 pH12.0)再生沸石 W 和 F 的 Sherman 和 Ross(US 4,344,851)的结果相反。图 10 的数据显示就具有 pH~12.0 的 NaCl/NaOH 溶液而言,在高 NaCl 摩尔浓度下,铵除去率显著低于仅 NaOH 的溶液(即在第一次循环 32%对 84%;在第二次循环 62%对 94%)。

实施例 25: 在固定床柱中经沸石 N 和沸石 A 的铵交换的对比例

将测定材料颗粒加载到玻璃柱($\phi\sim 52\text{ mm}$; 填充床层高度 $\sim 750\text{ mm}$),其入口和出口适宜测定溶液的流动和样品的分析。对固定床处理的柱排列的构型和对每一材料类型的床体积的测定对本领域技术人员为已知。将含有 $1,020\text{ mg/L NH}_4^+$ 的合成溶液(pH=7.25)经变速泵以 1.2 l/hr - 10.5 l/hr 的流速加入到柱中。将该溶液在载荷铵时以下游方向和再生期间以上游方向泵送。将再生溶液用于载有铵的沸石 N 描述于实施例 24。

测定泵送通过柱之后流出物的铵离子的浓度并测定处理溶液的体积。对每一测定样品将测定溶液以 4.5 床体积/小时或 2.25 床体积/小时的恒定床容积流量泵送。在每一情况下,将相似重量的沸石材料用于每一柱。

图 13 和 14 显示了对两种不同流速的沸石 N(如实施例 1 所述)和沸石 A 的铵交换的对比数据。在这两种情况下,沸石 N 比沸石 A 在长得多的时间(或者处理的水的体积)之后达到“穿透”点-就该试验而言在处理的水中认为是 50 mg/L 铵浓度。例如,在图 13 中沸石 A 在 12 床体积之后达到穿透,而沸石 N 在 100 床体积之后达到穿透。图 14 的数据显示沸石 A 在 14 床体积达到穿透,而沸石 N 在 120 床体积之后也没有达到穿透。本

领域技术人员将意识到沸石 N 在这些条件下的行为优于沸石 A 的。

实施例 26: 在固定床柱中经沸石 N 和斜发沸石的对比铵交换

将测定材料颗粒加载到如实施例 25 中所述的入口和出口适宜于测定溶液流动和样品分析的玻璃柱($\phi \sim 52$ mm; 填充床层高度 ~ 750 mm)中。将含有 30 mg/L NH_4^+ 的合成溶液($\text{pH}=7.6$)加入到柱中,测定泵送通过柱之后流出物的铵离子的浓度并测定处理溶液的体积。对每一测定样品将测定溶液以 28 床体积/小时的恒定流量泵送。在每一情况下,将相似重量的沸石材料用于每一柱。就该试验而言,斜发沸石经 Komarowski 和 Yu(1997)所述的方法预处理使铵载荷能力最佳化。

图 15 显示了沸石 N(如实施例 1 所述)和斜发沸石的铵交换的对比数据。对每一测定沸石呈现两次载荷循环。每一沸石在第一次载荷之后使用 1.2 M NaOH 溶液再生,如实施例 24 中所述。

本试验的“穿透”点在处理的水中是 5 mg/L 铵浓度。斜发沸石显示在第一次载荷循环中从合成溶液除去铵的约 5 床体积的能力,但是在第二次载荷循环中未获得低于 5 mg/L 的铵水平。

相反,本发明的沸石 N 降低铵水平至低得多的穿透,在第一次载荷循环时为至少 3,000 床体积,在再生之后在第二次载荷循环时大于 3,750 床体积。

每一沸石的载荷能力可以通过简单地测定再生溶液中的铵或者通过综合全载荷循环的铵浓度(即至出口铵浓度 $<$ 入口浓度值的 5%的点)确定。使用这些方法,本实施例中的斜发沸石的载荷能力是 2.3 g NH_4^+ /kg 沸石。该值与前面通过 Komarowski 和 Yu(1997)对斜发沸石获得的数据一致。就沸石 N 而言,载荷能力是 65 g NH_4^+ /kg 沸石。

实施例 27: 沸石 N 和斜发沸石在含有多种二价和一价离子的废水溶液中的对比铵交换

将测定材料颗粒加载到如实施例 25 中所述的入口和出口适宜于测定

溶液流动和样品分析的玻璃柱($\phi \sim 52$ mm; 填充床层高度 ~ 750 mm)中。将污水处理厂的厌氧浸煮器侧流产生的 pH8.0 废水在砂粒过滤步骤除去悬浮固体之后加入到柱中。对每一测定材料将溶液以 2 床体积/小时的恒定流速泵送。所有柱中测定材料的重量相当于沸石 N 和斜发沸石。浸煮器侧流废水显示 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 金属浓度(分别为 43 mg/L 和 13 mg/L), Na^+ 和 K^+ 浓度(分别为 320 mg/L 和 230 mg/L), 以及高碱度, BOD, COD 和总溶解固体(分别为 4500 mg/L, 94 mg/L, 1300 mg/L 和 2100 mg/L)。进口铵离子浓度是 1528 mg/L。

使用沸石 N(实施例 1 所述)和斜发沸石对铵交换的对比数据示于图 16 中。对于这些实验, 在处理大于 50 床体积后由沸石 N 实现的穿透点是 35 mg/L 铵离子。作为对比, 相同重量的斜发沸石在相同的操作条件下未实现出口浓度低于 35 mg/L。如图 16 所示, 斜发沸石在第一次载荷循环中仅将出口铵离子浓度降至 ~ 130 mg/L。

在此情况中斜发沸石的差的性能不仅是由于低的阳离子交换能力, 而且是由于在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 存在下对铵离子差的选择性。然而, 沸石 N 能完全地除去从有竞争离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 和痕量过渡金属(如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Fe^{2+})存在的浸煮器侧流中的铵离子。

实施例 28: 从污水处理厂的主流除去铵离子

将测定材料颗粒加载到如实施例 25 中所述的入口和出口适宜于测定溶液流动和样品分析的玻璃柱($\phi \sim 52$ mm; 填充床层高度 ~ 750 mm)中。将从大污水处理厂的主澄清器的出口收集的 pH ~ 7.0 废水在预过滤步骤除去悬浮固体之后加入到柱中。溶液以 5 床体积/小时和 10 床体积/小时的恒定流速泵送。废水显示主要处理污水组合物的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} (分别是 30 mg/L 和 22 mg/L)、 Na^+ 和 K^+ (分别是 160 mg/L 和 18 mg/L) 以及碱度的典型水平、BOD、COD、悬浮固体和总溶解固体 (分别是 560 mg/L、87 mg/L、100 mg/L、54 mg/L 和 628 mg/L)。入口铵离子浓度是 44 mg/L。

以两种速度使用这些交换柱除去铵离子的数据示于图 17。图 17 显示

对 1 mg/L 铵离子的穿透点而言，沸石 N 是高流速除去铵的优异介质。在 10 BV/hr(相当于 6 分钟的水力停留时间)下，就大于 650 床体积而言沸石 N 将出口铵浓度降低至低于 1 mg/L。在较低流速(例如 5 BV/h)下，处理水中的铵离子浓度在 1,200 床体积之后很好地保持在穿透之下。本领域技术人员将意识到沸石 N 对除去铵离子的提高的性能通过预过滤入口柱流而获得。

实施例 29：从垃圾沥出物经沸石 N 除去铵离子

将测定材料颗粒加载到如实施例 25 中所述的入口和出口适宜于测定溶液流动和样品分析的玻璃柱(ϕ ~52 mm; 填充床层高度~750 mm)中。将从垃圾收集的 pH~8.2 废水在没有预过滤步骤除去悬浮固体的情况下加入到柱中。将浸出液以 4 床体积/小时的恒定流速泵送。浸出液显示成熟垃圾的典型浓度： Ca^{2+} 和 Mg^{2+} (分别是 62 mg/L 和 38 mg/L)、 Na^{+} 和 K^{+} (分别是 1,100 mg/L 和 340 mg/L)以及典型碱度水平、悬浮固体和总溶解固体(分别是 2,200 mg/L、18 mg/L 和 3,700 mg/L)。入口铵离子浓度是 205 mg/L。

将在预处理过的沸石 N 固定床柱上连续两次载荷铵的数据示于图 18。仅使用 1.2 M NaOH 溶液再生载有铵的沸石 N 紧随实施例 24 概括的方法。就该废水而言，钠和钾离子的浓度是铵离子浓度的许多倍(~6 倍的因子)。然而，图 18 的数据清楚地显示对于大的床体积(例如以 4 BV/h 大于 230 床体积)而言在处理流出物中铵离子浓度降低至低于 1 mg/L。而且，沸石 N 颗粒再生之后的铵载荷能力相当于，或者优于，第一次循环时的铵载荷能力。

实施例 30：在钙、钾和钠离子以反刍液的典型水平存在下使用沸石 N 除去水溶液中的铵离子

将沸石 4A 和斜发沸石与实施例 1 和 19 中所述的沸石 N 进行比较。将 0.2 g 的沸石材料在室温下用 200 mL 的包含 1,000 mg/L 铵、100 mg/L 钙、2,000 mg/L 钾和 2,000 mg/L 钠离子的水溶液平衡 1 小时。用沸石 A、

沸石 N 和斜发沸石处理该溶液的结果示于表 10。

表 10 的数据显示在有钙、钠和钾离子的情况下沸石 N 对铵离子载荷能力高(载荷为正值显示离子被目标材料吸附, 而负值显示离子被目标材料释放到溶液中)。相反, 发现具有高的铵离子理论载荷的沸石 4A 在有钙、钠和钾离子的情况下对铵离子无选择性。而且, 斜发沸石的数据不正常, 表现在当将该材料加入到测定水溶液时钙和镁离子浓度实际上增加。就斜发沸石而言, 铵离子的 CEC 值大大低于沸石 N 记录的值。

对铵的百分数选择性, 例如, 如下定义:

$$\% \text{选择性} = (\text{CEC}_{\text{NH}_4^+} / \text{沸石的 CEC}_{\text{总}}) \times 100 \quad (1)$$

其中总 $\text{CEC}_{\text{总}}$ = 钙的 CEC + 铵的 CEC + 钠的 CEC (+/- 钾的 CEC), $\text{CEC}_{\text{NH}_4^+}$ = 铵离子的 CEC。对等式(1)中钠或钾离子的选择取决于这些离子中的哪种被目标材料吸附。表 10 还显示了溶液中过量离子的数据。该值是由加入目标材料之后溶液中离子的测定浓度计算的。在所有情况下过量离子的低值说明在这些试验条件下发生离子交换(而不是不溶性相的沉淀)。

表 10 呈现的值清楚地显示沸石 N 对铵相对碱金属和碱土金属离子的选择性比沸石 4A 和斜发沸石的高。该选择性是在反刍动物中控制氨浓度的工业应用的关键性能。

实施例 31: 沸石 N 作为宠物垃圾的组分的用途

在 6 个专业兽医实践下评价沸石 N 降低来自猫垃圾的与氨有关的异味的有效性。约 10% 的常规猫垃圾加入沸石 N 颗粒并将该改进的垃圾放置在动物笼中, 接着在每个兽医实践下进行标准步骤。然后编辑来自工作人员的关于异味降低度的目标响应。在所有情况下, 认为沸石 N 成功地降低氨异味。动物-特别是猫-没有有害地受到其使用的影响。

实施例 32: 沸石 N 在鱼缸中保持低铵浓度的用途

采用沸石 N 分离鱼缸(新鲜或盐水)10 种不同鱼类以降低因自然活动

导致的铵离子积累。沸石以几种不同构型存在：或者位于(i) 空气驱动的角过滤器内、(ii) 过滤器中的尼龙网袋内、或者(iii) 漂浮尼龙网袋内。每一鱼缸装有 3-300 条鱼，这取决于鱼种类。就每一鱼缸而言，水在 pH 7.0-7.2 的范围内。沸石 N 在鱼缸中保持 12 周到 48 周，而且对鱼没有不利影响。在该期间，所有鱼缸内的铵水平保持低于 0.2 mg/L。

实施例 33：在有钙离子的情况下从水溶液中对交换铜、锌、镍、钴、镉或铅离子

将沸石 4A(PQ Corporation)和斜发沸石(Australian Zeolites)与如实施例 1(钾形式)和 19(钠-钾形式)中所述的沸石 N 进行比较。将约 0.2 g 的沸石材料在室温下用 200 ml 的包含 50 mg/L 的适宜金属离子(例如铜、锌、镍、钴、镉或铅)和 200mg/L 钙离子的水溶液平衡 1 小时。每一沸石在每一含金属离子和钙离子的溶液中的相对阳离子载荷列于表 11。特定金属离子的百分数选择性也汇总于表 11。

表 11 证实，例如，沸石 N 的特征是在有钙离子的情况下对铜离子高的载荷能力(载荷为正值显示离子被目标材料吸附，而负值显示离子被目标材料释放到溶液中)。类似地，沸石 4A 显示可比较的对铜离子的载荷能力值。斜发沸石是从水溶液交换铜离子的非常差的材料。

然而，每一沸石对钙离子的吸收变化非常大。沸石 4A 交换大量钙离子，而斜发沸石载荷很少钙离子。就沸石 A 和斜发沸石而言，钙离子吸收是铵离子吸收的大致两倍。然而，在有铜离子的情况下呈现最低交换的钙离子的沸石 N 的行为显示该材料对尺寸小的金属离子例如铜具有最高的选择性。表 11 比较了相对于沸石 4A 和斜发沸石，沸石 N 的对铜的选择性值。表 11 的数据显示沸石 N 在溶液中有过量竞争钙离子的情况下对铜离子的选择性高。

对锌/钙、镍/钙、钴/钙、镉/钙和铅/钙体系获得类似数据并示于表 11。沸石 N 上镉载荷的值低于铜离子载荷值，但是沸石 N 对镉离子相对钙离子的选择性高(>80%)，如表 11 所示。这些镉的选择性值显著高于对沸石

4A 的值。就斜发沸石的选择性值-尽管为 100%-由于载荷能力极差(<3 meq/100g), 因此具有很小的可行性。

表 11 列出了对镍的数据并显示实施例 1 的沸石 N 的载荷能力低于实施例 19 的沸石 N 的载荷能力, 但是二者都显著高于沸石 4A。相对钙离子的镍离子的选择性就沸石 N 而言显著高于沸石 4A 或斜发沸石。类似地, 沸石 N 对钴和铅的选择性高于沸石 A 或斜发沸石所测定的选择性。就本实施例所用的沸石而言, 这些金属离子相对钙的选择性数据汇总示于图 19。

表 11 还显示了溶液中对每一金属/碱金属离子体系的过量离子。该值是由加入目标材料之后溶液中测定的离子浓度计算的。在所有情况下过量离子的低值说明在这些试验条件下发生离子交换(而不是不溶性相的沉淀)。尽管不希望受理论的约束, 但是就沸石 N 而言预期其它金属离子例如银相对钙离子的选择性类似较高。

实施例 34: 沸石 N 作为土壤补充物的氮滤去降低

将砂质土壤与沸石 N (如实施例 1 公开的制备)以比例 0、1、2、4 和 8 g/kg 充分混合。将该土壤混合物填充到柱中并用从天然地下洞获得的水处理。导入的 20 ml 的水处理过程中用硫酸铵肥料以 25 mg N/kg 土壤的比例施肥。通过土壤柱保持 10 毫升/分钟的流速。将沥出液的样品收集在 10 ml 小瓶中并分析铵和总氮含量。将沥出物样品中分析氮的数据相对处理的孔体积(即相当于洞水的体积流量)绘图于图 20。

在图 20 中, 其中没有沸石 N 与土壤柱混合的对比样品显示砂质土壤的典型氮沥出物比例。例如, 在单孔体积的溶液处理中, 大于 50%的可利用氮从柱中沥出。然而, 在土壤混合物中加入沸石 N, 氮沥出显著降低。以单孔体积, 低于 5%的可利用氮从柱中沥出。以四孔体积, 用最低沸石 N 应用比例, 低于 10%的氮从柱中沥出。

实施例 35: 沸石 N 的抗微生物活性

将按照实施例 1 公开的方法制备的沸石 N 与锌、银和铵离子共交换。为了与沸石 N 对比,还制备共交换型的沸石 A。与银、锌和铵离子共交换的沸石是如下制备的:将 0.1 kg 的沸石与 375 mL 包括 0.05 M 硝酸银、0.454 M 硝酸锌和 0.374 M 硝酸铵盐的水溶液混合。接着加入水使溶液的总体积为 1000 ml,将该样品在约 50℃下搅拌并加热过夜。过滤并在 110℃下干燥之后,该交换的沸石样品含有 2 重量%银、11 重量%Zn 和 2.5 重量%铵。

在一无菌烧瓶中于 100 ml 无菌、蒸馏水中制备约 10^6 个细胞的细菌悬液。将 100 mg 的抗微生物沸石粉末加入到该测定悬液中。对照样品是 100 ml 的约 10^6 个细胞的细菌悬液,但是没有抗微生物沸石材料。制备 3 个分离细菌菌株用于评价:ACM 1900 *Escherichia* 大肠杆菌、ACM 5201 绿脓假单胞菌和 ACM 1901 金黄色酿脓葡萄球菌。大肠杆菌和绿脓假单胞菌是常见革兰氏阴性菌,而金黄色酿脓葡萄球菌是革兰氏阳性菌。

将这些烧瓶放置于 28℃、光线条件下的培养室中的 150 rpm 下的摇动器中。在 0、4 和 24 h 的接触时间下,取出 1 ml 的培养物并进行系列稀释。将这些稀释液放置在 PYEA 的涂布平板上以测定细菌浓度。在将这些板于 37℃下过夜培养之后进行细菌的活菌计数。

将每一菌株的平板计数的结果列于表 12。平板计数显示 100%的这三种菌株在 4 小时接触和 24 小时接触下对沸石 N 和沸石 A 而言都遭到毁坏。

实施例 36: 在有活性抗微生物离子-交换的沸石的情况下碱土金属离子的对比吸收

通过以下步骤制备对比用的银-交换的沸石 N 和沸石 A。将 20 g 的沸石加入到一 5 L 含有 1.5 L 水的烧杯中。将 33.97 g 的硝酸银溶解在 0.5 L 水中,然后将其加入到含有沸石浆液的该烧杯中。室温下搅拌 2 小时之后,倾析掉溶液并将沸石粉末于 110℃下干燥。

然后将银-交换的沸石与含有 100 mg/L 钙离子和 20 mg/L 镁离子的水溶液接触以测定被交换的沸石吸收的碱土金属离子的程度。该测定溶液是

将适量氯化钙和硫酸镁盐加入到去离子水中制得的。然后将 0.2 g 的沸石加入到 200 ml 的该碱土金属测定溶液中在室温下持续 1 小时。使用原子吸附光谱法(AAS)测定溶液在与银沸石材料接触之前和之后的钙和镁离子的浓度。然后由测定的浓度计算交换的钙或镁离子的量,以毫摩尔计。沸石 N 和沸石 A 吸收的 Ca 和 Mg 离子(以 meq/100g 沸石计)分别是 47 g/kg 和 348 g/kg。

这些 CEC 值显示 Ca 和 Mg 离子易于被沸石 A 交换-如前所述并且在现有技术中已知。被沸石 N 证实的对 Ca 和 Mg 离子低的吸收显示以比沸石 A 更大控制的方式将银离子释放到测定溶液中。过量使用 Ag-交换的沸石 A 比 Ag-交换的沸石 N 可能导致抗微生物活性更快地损失。

实施例 37: 使用沸石 N 吸附氨气

通过如下步骤制备银-交换的沸石 N: 将 20 g 的沸石加入到一 5 L 含有 1.5 L 水的烧杯中。将 33.97 g 的硝酸银溶解在 0.5 L 的水中然后将其加入到该含有沸石浆液的烧杯中。室温下搅拌 2 小时之后倾析掉溶液,并将沸石在 110°C 下干燥。

如下制备锌-交换的沸石 N: 将 500 ml 的 0.454 M 硝酸锌溶液与 50 g 的沸石 N 混合,在 50°C 下搅拌并加热 5 小时。倾析掉溶液之后,用新鲜的硝酸锌溶液进行第二次交换。最后,锌-交换的沸石 N 经洗涤并在 110°C 下干燥。

将约 0.25 g 银-交换和锌-交换的沸石 N 样品(沸石 Ag-N 和沸石 Zn-N)放置在一控制温度的反应容器中并经受使用质量流控制器由表 13 所列组成的空气流。对所有试验而言保持的空速是 50,000 hr⁻¹。使该反应容器经过控制加热和冷却顺序以测定在固定的 2 小时内在两个操作温度 80°C 和 120°C 下吸附的氨气。吸附剂上的氨气含量是通过蒸馏除去氨气物质测定的。在 80°C 和 120°C 的氨气吸附的数据提供于表 13。

实施例 38: 使用沸石 N 吸附废水中的阴离子

将测定材料颗粒负载到如实施例 25 中所述的入口和出口适宜于测定溶液流动和样品分析的玻璃柱($\phi \sim 52$ mm; 填充床层高度 ~ 750 mm)中。将污水处理厂中通过厌氧浸煮器侧流回路产生的 pH8.0 废水在沙滤步骤除去悬浮的固体后加入到该柱中。对每一测定材料将溶液以 2 床体积/小时的恒定流速泵送。浸煮器侧流废水显示 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的典型浓度(分别是 43 mg/L 和 13 mg/L)、 Na^{+} 和 K^{+} 的典型浓度(分别是 320 mg/L 和 230 mg/L)以及高水平的铵、碱度、BOD、COD 和总溶解固体(分别是 1,528 mg/L、4,500 mg/L、94 mg/L、1,300 mg/L 和 2,100 mg/L)。入口磷酸根离子浓度是 265 mg/L。

分别在流量为 5 床体积和 50 床体积下处理废水的本实施例的数据列于表 14。表 14 显示在 5 床体积和 50 床体积的处理废水下总磷从 230 mg/L 分别降低到 120 mg/L 和 190 mg/L。在这些包括许多竞争离子的条件下,铁、镁和锌液发生了降低,如表 14 所示。

实施例 39: 油吸附的对比

使沸石 N 样品(实施例 1、4、7-11、13 和 20)经过标准亚麻籽油吸附测定并与以下可商购获得的材料对比: (a) 氢氧化铝(AS303, 由 Commercial Minerals Ltd.提供)、(b) Activebond 23 膨润土(由 Commercial Minerals Ltd 提供); (c) 沸石 4A (由 PQ Corporation 提供)、(d) Trubond MW 膨润土(由 Commercial Minerals Ltd.提供)、(e) Kingaroy 高岭土(Kingwhite 65, Unimin Aust., Pty Ltd)、(f) 绿坡缕石(Clay Minerals Society Source Clays :PF1-1, 得自 Gadsen County FL)。表 15 显示了在得自实施例 1、4、7-11、13 和 20 的沸石 N 样品和可商购获得的材料上的这些标准油吸附测定的结果。

表 15 显示沸石 N 具有高的油吸附能力和比膨润土和沸石 4A 高得多的值。沸石 N 的油吸附能力优于沸石 X(因其该性能该材料用于洗涤剂)或沸石 A, 并且与绿坡缕石、膨润土、高岭土和氢氧化铝相似, 或者优于它们。

表1

通过现有技术制备的所选沸石的反应条件的对比

参数	Barrer 等(1953)		Barrer 和 Marcilly(1970)		Barrer&Munday(1971)
批次组成					
材料类型	方沸石	凝胶	Na-X	高岭土	高岭土
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4	4	2.5	2	2
K ₂ O/Al ₂ O ₃	0	0.78	0	1	19.9
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	1	0	1	0	0
H ₂ O/Al ₂ O ₃	88	>68	284	103	378
KCl/Al ₂ O ₃	12	未检出	67	24.4	0
NaCl/Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0
温度(°C)	450	450	260	>200	80
时间(天)	2	1	4	4	12
材料质量	<15g	<10g	<15g	<10g	27g
批次方法	静止；高压釜	静止；高压釜	静止；高压釜	静止；高压釜	静止；高压釜
产物	白榴石+沸石 N	六方钾霞石+沸石 N	沸石 F	钾霞石	沸石 F

表 2
通过本发明和现有技术制备的沸石 N 的反应条件的对比：包括接近沸石 N 稳定区的其它相

参数	Christensen&Fjervag(1997)	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例
批次组成		1	4	5	6	7	9	10	11	12	15	16	18				
材料类型	Na-A	高岭土	高岭土	高岭土	高岭土	高岭土	蒙脱石	高岭土	高岭土	高岭土	Na-A	Na-A	高岭土				
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2	2	2	2	2	2.2	4	2	2	2	2	2	2				
K ₂ O/Al ₂ O ₃	0	2.3	2.8	2.5	1.7	2.5	5.6	11.5	4.6	11.5	0	0	2.5				
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	1	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	1	1	0				
H ₂ O/Al ₂ O ₃	205	50	46	60	51	51	54	51	51	126	205	58	51				
KCl/Al ₂ O ₃	12.3	3.5	0	9.5	2.0	3.5	6.3	0	0	12.1	12.3	12.3	0.5				
NaCl/Al ₂ O ₃	0	0	2.2	2.8	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0.5				
Cl/SiO ₂	6.2	1.7	1.1	6.1	1.4	4.0	1.6	0	2.7	6.1	6.2	6.2	0.5				
阳离子比*	0.9	1.0	0.7	0.8	0.7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9				
过量碱度*	6.7	3.5	3.5	8.1	3.6	3.4	4.1	11.0	4.1	17.1	6.7	6.7	2.3				
温度(°C)	300	95	95	95	95	95	95	90	95	80	95	95	95				

时间(天)	7	0.25	0.25	0.25	0.25	0.4	0.5	0.25	0.5	0.25	0.25	0.25
材料质量	135g	475kg	345kg	5.2kg	4.0g	4.3kg	2.9kg	4.4kg	6.6kg	3.5kg	4.6kg	3.7kg
批次方法	静止; 高压釜	搅拌; 常压	搅拌; 常压	搅拌; 常压	搅拌; 常压	搅拌; 常压	搅拌; 常压	搅拌; 常压	搅拌; 常压	搅拌; 常压	搅拌; 常压	搅拌; 常压
产物	沸石 N	沸石 N	沸石 N	沸石 N	沸石 N	沸石 N	沸石 N	沸石 N	沸石 N	沸石 A	沸石 A	KAD
Si/Al	1.0	1.05	1.07	1.04	1.07	1.11	1.03	1.04	1.04	un	un	un

*阳离子比是通过如下等式计算的: $f=K/(K+Na)$ 。过量碱度是通过如下等式计算的: $m=(K+Na-Al)/Si$

un=无法获得

表 3
 实施例公开的沸石 N 的组成形式

	M**	N**	Si:Al	X**	Y**
实施例 1	K	-	1.0	Cl	-
实施例 4	K	Na	1.1	Cl	-
实施例 6	K	Na	1.1	Cl	(OH)*
实施例 8	K	-	1.2	Cl	-
实施例 9	K	(Fe, Mg)*	2.4	Cl	(OH)*
实施例 10	K	-	1.0	-	OH
实施例 11	K	NH ₄	1.0	Cl	
实施例 19	K	Na	1.0	Cl	(NO)*
实施例 20	NH ₄	K	1.0	Cl	(NO)*
实施例 33	K	Cu	1.0	Cl	-
实施例 33	K	Zn	1.0	Cl	-
实施例 33	K	Ni	1.0	Cl	-
实施例 33	K	Co	1.0	Cl	-
实施例 33	K	Cd	1.0	Cl	-
实施例 35	K	NH ₄ , Zn, Ag	1.0	Cl	(NO)*
实施例 37	Na	Ag	1.0	Cl	(NO)*
实施例 37	K	Zn	1.0	Cl	(NO)*

*通过化学计量推断

**参见沸石 N 的常规配方

表 4

所选实施例的hk1,2 θ (obs) 和X射线衍射图谱的强度的对比

指标			沸石N 实施例8		沸石N 实施例10		沸石N 实施例11		87-2476 Christensen & Fjellvag	
H	K	L	2 θ (Obs)	I _{hkl}	2 θ (Obs)	I _{hkl}	2 θ (Obs)	I _{hkl}	(Obs)	I _{hkl}
1	0	1	11.20	6					11.19	24
0	1	1					11.24	5	11.19	24
1	1	0	12.64	44	12.59	48	12.70	49	12.64	87
0	0	2	13.54	11	13.54	11	13.58	13	13.52	24
0	2	0					17.92	5		
1	1	2	18.54	5	18.46	10	18.53	9	18.55	8
2	1	1					21.12	11	21.17	10
1	2	1	21.21	7	21.23	12	21.22	13	21.17	10
1	0	3	22.24	4			22.24	11	22.25	3
0	2	2	22.64	3			22.64	9		
2	2	0	25.47	36	25.41	19	25.48	33	25.44	44
0	0	4	27.23	24	27.16	20	27.30	19	27.23	26
3	0	1					27.70	16	27.90	3
0	3	1	27.92	7	28.04	17			27.90	3
3	1	0			28.44	40	28.38	35	28.52	36
1	3	0	28.58	42					28.52	36
2	1	3					28.65	68	28.70	27
2	2	2	28.95	97	28.92	100	28.98	83	28.92	100
1	1	4	30.13	82	30.00	77	30.20	100	30.12	77
1	3	2	31.72	100	31.68	78	31.75	71	31.65	98
2	0	4			32.63	16			32.80	19
0	2	4	32.85	18	32.90	16			32.80	19
2	3	1	33.39	27	33.37	21	33.38	27	33.34	35
3	0	3					33.84	14		
0	3	3	34.11	6	34.18	16				
1	0	5	35.45	9					35.44	5
0	1	5					35.53	17	35.44	5
4	0	0			36.13	12	36.07	15		
0	4	0			36.54	11				
2	2	4	37.68	7			37.62	17	37.61	3
4	1	1	38.08	7	38.02	12	37.69	15	38.06	3
3	3	0			38.56	18	38.50	20	38.57	1
3	2	3	38.67	9					38.72	4
0	4	2	38.95	7	39.10	11			38.92	3
3	1	4					39.71	24	39.84	14
1	3	4	39.90	21	39.85	23			39.84	14
1	2	5					39.98	26	39.99	11
4	2	0					40.52	14		
2	4	0	40.86	6	40.79	13				
3	3	2	41.12	10	41.06	14	40.99	15	41.05	5
0	0	6	41.32	9	41.33	13	41.33	12	41.35	3
4	1	3	42.95	15	42.95	18			42.95	12
4	2	2					42.95	16		
2	4	2	43.15	14	43.22	17	43.22	18		
1	1	6	43.49	7	43.42	15			43.11	3
3	0	5			44.03	12			44.11	2
0	3	5	44.16	5			44.16	15	44.11	2
2	0	6					45.38	13		
4	0	4			45.92	12	45.85	16	45.98	6
0	4	4	46.01	11			45.98	14	45.98	6

表 5
有和没有再循环苛性碱使用的比较

反应物重量	没有再循环	有再循环
高岭土的重量(kg)	675	675
苛性碱的重量(kg)	1,350	821
沸石 N 的重量(kg)	783	783
苛性碱:产物之比	1.7	1.05

表 6
实施例制备的沸石N的性能

样品号	精制细胞尺寸 (1222空间群)			全分析							CEC (meq/100g)	BET 表面积 (m ² /g)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	LOI	Si:Al		
实施例1	9.924(3)	9.893(4)	13.114(3)	34.5	28.4	27.2	<0.5	2.4	7.2	1.03	528	10.7
实施例2, 操作1	9.920(3)	9.866(3)	13.092(3)	33.4	26.5	23.2	<0.5	2.5	11.1	1.07	499	9.9
实施例2, 操作3	9.911(3)	9.872(3)	13.094(4)	34.6	28.0	24.4	<0.5	2.4	7.2	1.05	530	5.3
实施例2, 操作5	9.923(3)	9.889(4)	13.112(3)	33.4	27.0	23.4	<0.5	2.4	10.4	1.05	532	11.4
实施例2, 操作8	9.923(4)	9.886(5)	13.105(5)	34.4	28.1	24.2	<0.5	2.3	7.6	1.04	503	10.5
实施例3	9.942(2)	9.876(3)	13.102(4)	36.0	27.7	26.7	<0.5	2.6	6.89	1.10	518	14.8
实施例4	9.920(2)	9.863(2)	13.097(3)	36.0	28.6	24.6	1.4	2.2	7.26	1.07	504	13.6
实施例5*	9.923(2)	9.852(2)	13.075(3)	33.9	27.8	22.9	1.4	2.3	10.9	1.04	493	10.3
实施例6	9.941(2)	9.866(2)	13.079(3)	35.3	27.9	22.7	1.5	1.7	9.9	1.07	471	13.4
实施例7	9.899(3)	9.833(3)	13.059(4)	35.8	27.6	22.8	<0.5	2.0	10.7	1.10	493	12.6
实施例8	9.910(2)	9.872(2)	13.080(2)	38.2	26.3	25.8	<0.5	3.0	6.7	1.23	490	10.1
实施例9	9.926(2)	10.012(3)	13.196(4)	48.2	17.3	16.6	<0.5	1.6	8.3	2.36	309	99.9
实施例10	9.929(3)	9.852(3)	13.104(4)	34.8	28.6	23.4	0.9	<0.1	7.4	1.03	211	55.0
实施例11*	9.946(2)	9.870(2)	13.084(3)	36.3	29.7	19.3	0.6	1.5	11.0	1.04	397	21.9
实施例12	9.918(2)	9.870(3)	13.093(4)	33.0	27.0	24.4	<0.5	2.5	11.5	1.04	474	12.1
实施例13*	9.933(2)	9.869(2)	13.092(4)	35.7	28.6	20.8	1.3	1.3	10.6	1.08	458	17.2
实施例19	9.932(2)	9.863(2)	13.087(3)	35.9	29.1	17.4	4.5	1.8	10.3	1.05	510	15.5
实施例20	9.953(2)	9.880(2)	13.214(3)	37.6	31.9	2.0	0.1	2.3	23.4	1.00	519	14.7

* 如下面“标准步骤”所述通过1M NH₄Cl 平衡交换的CEC值。

* CEC值是“干重”测定。

表 7
铝硅酸盐性能的比较

性能	高岭土	蒙脱石	斜发沸石	沸石 4A	沸石 N(实施例 1)
Si:Al	1.09	3.64	4.5	1.0	1.03
CEC ⁺ (meq/100g)	19	64	110	472	528
CEC*(meq/L)	un	un	1,331	2,832	4,224
表面积(m ² /g)	15.2	78	11.5	2.3	10.7

+如下面“标准步骤”所述确定 1M NH₄Cl 平衡交换的 CEC 值。

un=无法获得。

*以颗粒密度计的值。

表 8
实施例 23 的溶液组成

	铵离子浓度(mg/L)	钙离子浓度(mg/L)	镁离子浓度(mg/L)
溶液 1	30	50	20
溶液 2	200	50	20
溶液 3	1000	50	20
溶液 4	30	120	20
溶液 5	200	120	20
溶液 6	1000	120	20

表 9
实施例 23 所述的沸石上的钙、镁和铵离子的载荷数据

	溶液 1	溶液 2	溶液 3	溶液 4	溶液 5	溶液 6
Ca ²⁺ 载荷(meq/100g)						
沸石 N(实施例 1)	10	25	18	16	32	28
沸石 N(实施例 19)	23	20	9	25	29	16
沸石 4A	229	236	206	423	379	297
斜发沸石	-17	-4	-15	-9	-1	-6
Mg ²⁺ 载荷(meq/100g)						
沸石 N(实施例 1)	4	0	0	3	1	0
沸石 N(实施例 19)	5	0	0	5	0	0
沸石 4A	37	22	7	10	4	-1
斜发沸石	2	0	-4	4	1	-6
NH ₄ ⁺ 载荷(meq/100g)						
沸石 N(实施例 1)	104	347	444	104	331	475
沸石 N(实施例 19)	118	406	451	119	326	434
沸石 4A	68	172	261	34	112	192
斜发沸石	8	76	71	8	54	115

表 10
沸石在富含碱金属的溶液中的铵选择性(实施例 30)

	沸石 N(实施例 1)	沸石 N(实施例 19)	沸石 4A	斜发沸石
NH ₄ (meq/100g)	128	155	74	5
Ca(meq/100g)	5	10	24	-15
Na(meq/100g)	15	-117	-209	9
K(meq/100g)	-160	-53	98	12
过量离子	-12	-5	-13	11
%选择性(NH ₄)	87	94	38	0

表 11
沸石在有 Ca^{2+} 的情况下的金属离子选择性(实施例 33)

	沸石 N(实施例 1)	沸石 N(实施例 19)	沸石 4A	斜发沸石
铜/钙				
载荷 Cu(meq/100g)	115	127	145	4
载荷 Ca(meq/100g)	22	35	290	8
总吸附离子	137	162	435	12
总释放离子	-133	-167	-493	-9
过量离子	4	-5	-58	3
%选择性(Cu)	84	79	33	32
锌/钙				
载荷 Zn(meq/100g)	73	82	121	3
载荷 Ca(meq/100g)	18	22	269	13
总吸附离子	91	104	390	16
总释放离子	-107	-142	-457	-30
过量离子	-16	-38	-67	-14
%选择性(Zn)	80	79	31	18
镉/钙				
载荷 Cd(meq/100g)	45	63	81	1
载荷 Ca(meq/100g)	10	13	385	0
吸附离子	55	76	466	1
释放离子	-76	-104	-496	-6
过量离子	-21	-28	-30	-5
%选择性(Cd)	81	83	17	100
镍/钙				
载荷 Ni(meq/100g)	35	62	8	4
载荷 Ca(meq/100g)	28	35	456	0

吸附离子	63	97	464	4
释放离子	-74	-113	-487	-6
过量离子	-11	-16	-23	-2
%选择性(Ni)	56	64	2	100
钴/钙				
载荷 Co(meq/100g)	32	54	17	7
载荷 Ca(meq/100g)	26	40	440	6
吸附离子	58	90	457	13
释放离子	-77	-134	-494	-24
过量离子	-19	-44	-37	-11
%选择性(Co)	55	57	4	52
铅/钙				
载荷 Pb(meq/100g)	48	49	48	12
载荷 Ca(meq/100g)	100	120	497	83
吸附离子	148	160	545	95
释放离子	-92	-114	-499	-12
过量离子	56	46	46	83
%选择性(Pb)	33	29	9	12

表 12
沸石 N 和沸石 A 的抗菌活性的比较

菌株	4 小时接触		24 小时接触	
	沸石 N	沸石 A	沸石 N	沸石 A
大肠杆菌	100	100	100	100
绿脓假单胞菌	100	100	100	100
金黄色酿脓葡萄球菌	99.98	100	99.996	100

表 13
沸石 N 的气体吸附行为

材料	吸附温度(°C)	氨气载荷(g/kg)
Ag-沸石 N ¹	80	66.9
Zn-沸石 N ²	80	30.3
Zn-沸石 N ³	120	37.8

表 14 的备注:

- 1.气体组成: 1000ppmNH₃、15 %CO₂、10%N₂、30%H₂O 和 44.9 % H₂
- 2.气体组成: 1000ppmNH₃、2000ppm NO、9.9 % CO₂、8 % H₂O 和 71.4 % N₂
- 3.气体组成: 1000ppm NH₃、10% H₂O 和 89.9 % N₂

表 14
废水中总磷和其它离子的减少

性能	原料侧流	处理过的侧流(5BV)	处理过的侧流(50BV)
pH	8.0	9.8	8.9
悬浮固体(mg/L)	360	72	88
总磷(mg/L)	230	120	190
Fe(mg/L)	4.1	0.6	0.72
Mn(mg/L)	0.16	0.03	0.03
Zn(mg/L)	0.44	0.07	0.07

表 15
不同吸附剂和沸石 N 的对比油吸附性能

材料	油吸附性能(g/100g)
氧化铝	20
膨润土	23
沸石 4A	35
高岭土	42
绿坡缕石	86
沸石 N(实施例 1)	81
沸石 N(实施例 4)	90
沸石 N(实施例 7)	103
沸石 N(实施例 8)	89
沸石 N(实施例 9)	68
沸石 N(实施例 10)	128
沸石 N(实施例 11)	140
沸石 N(实施例 13)	139
沸石 N(实施例 20)	125

文献目录

Acara, N.A., US Patent 3,414, 602, December 3rd 1968.

Baerlocher, Ch. and R.M. Barrer, *Z. Kristallogr.*, 140, 10-26, 1974.

Baerlocher, Ch., and W.M. Meier, *Z. Kristallogr.*, 135, 339-354, 1972.

Barrer, R.M. and J.W. Baynham, *J. Chem. Soc.*, 2882-2891, 1956.

Barrer, R.M., K. Bromley and P.J. Denny, US Patent 3,306, 922, February 28th, 1967.

Barrer, R.M., L. Hinds and E.A. White, *J. Chem. Soc.*, 1466-1475, 1953.

Barrer, R.M. and C. Marcilly, *J. Chem. Soc. (A)*, 2735-2745, 1970.

Barrer, R.M. and B.M. Munday, *J. Chem. Soc. (A)*, 2914-2920, 1971.

Breck, D.W. "Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry and use", John Wiley and Sons, New York, 771pp, 1974.

Breck, D.W. US Patent 3,723, 308, March 27th, 1973.

Christensen, A. Norlund and H.F. Jøllvåg, *Acta Chemica Scandinavica*, 51, 969-973, 1997.

Christensen, A. Norlund and H. Fjellvåg, *Acta Chemica Scandinavica*, 53, 85-89, 1999.

Jaynes, W.F. and J.M. Bigham, *Clays and Clay Minerals*, 34, 93-98, 1986.

Komarowski, S. and Q.Yu, *Environmental Tech.*, 18, 1085-1097, 1997.

Mackinnon, I.D.R., D. Page and B. Singh, US Patent 6,218,329B1, March 13th, 2001.

Mackinnon, I.D.R., D. Page and B. Singh, US Patent 6,218,329B2, April 17th, 2001.

Sherman, J.D. In *Molecular Sieves II* (J.R.Katzer, ed.) ACS Symposium Series, 30-42, American Chemical Society, Washington DC., 1977.

Sherman, J.D. and R.J. Ross, US Patent 4,344, 851, August 17th, 1982.

Szostak, R., *Molecular Sieves. Principles of Synthesis and Identification*. Blackie Academic and Professional, 2nd edition, 359 pp. 1998.

Thompson, J.G., I.D.R. Mackinnon, S. Koun and N. Gabbitas, US Patent 5,858,081, January 12, 1999.

Van Olphen, H., and J.J. Fripiat (eds) *Data Handbook for Clay Materials and other Non-metallic Minerals*, Pergamon Press, 346 pp., 1979.

Weitkamp, J. and L. Puppe (Eds.), *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1999.

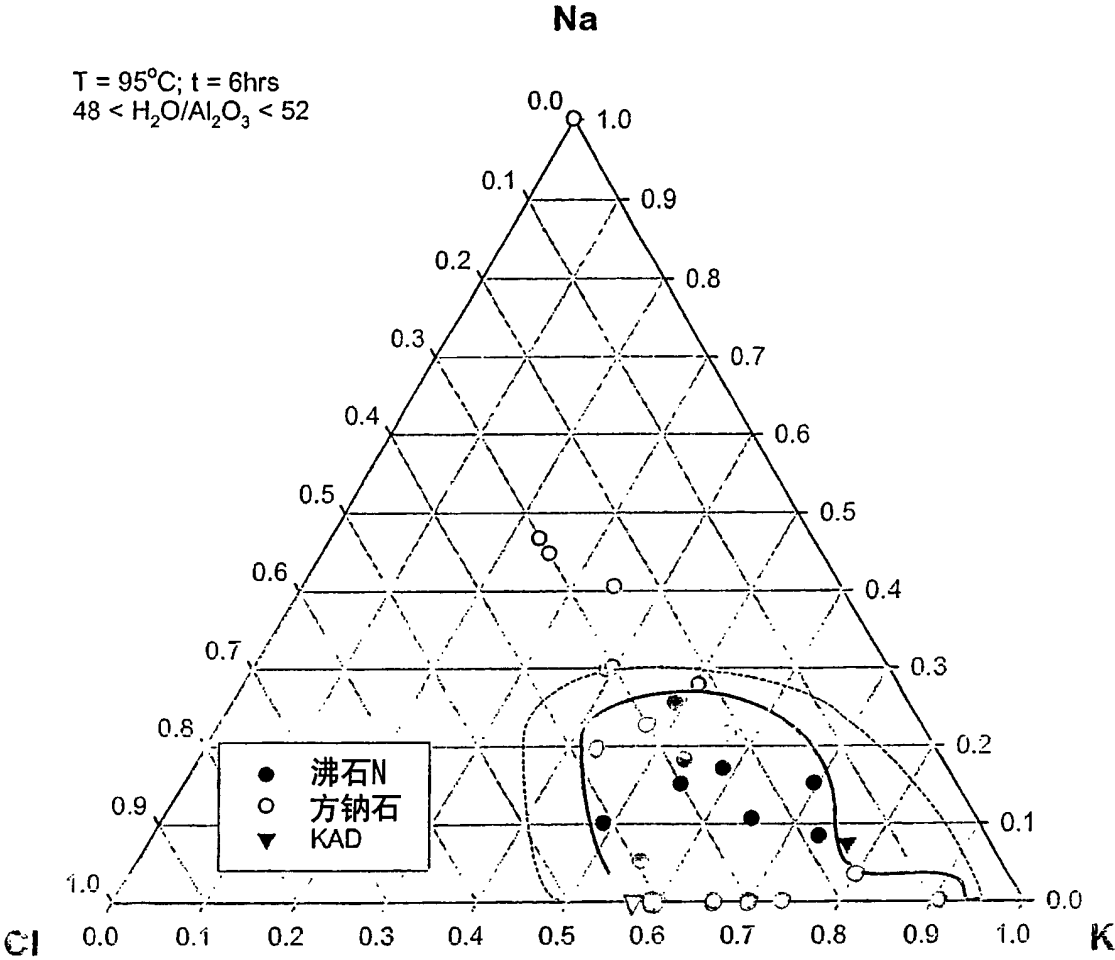


图1

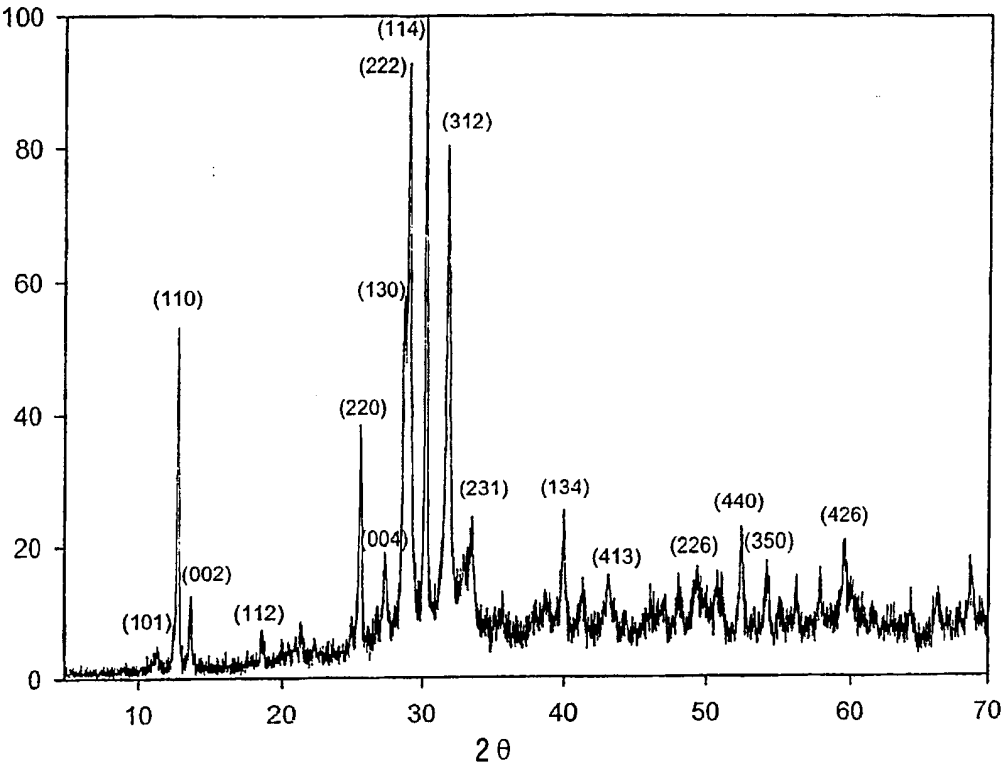


图2

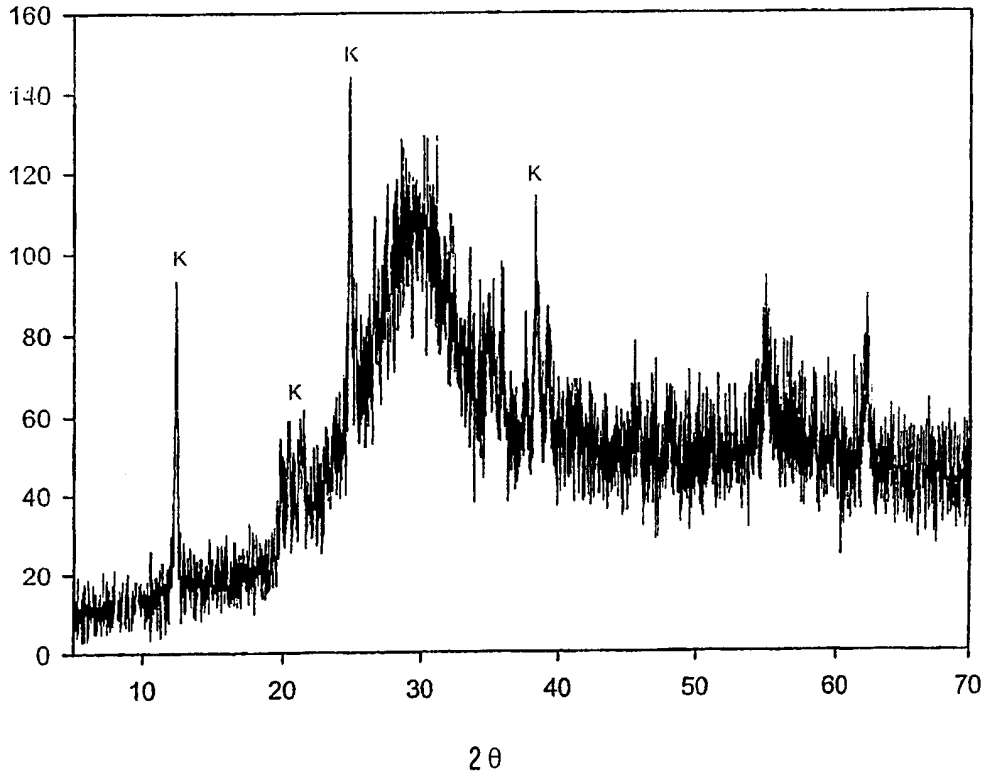


图3

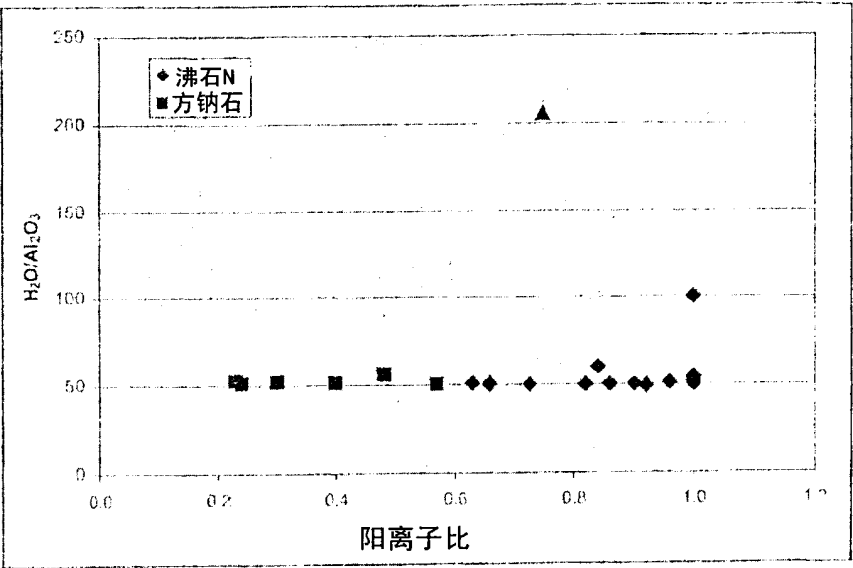


图4

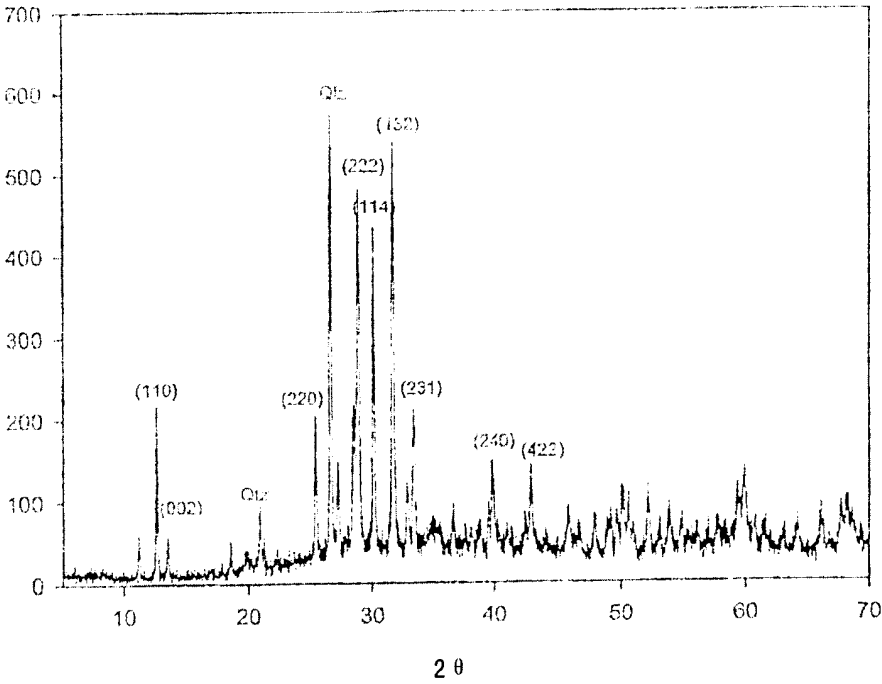


图5

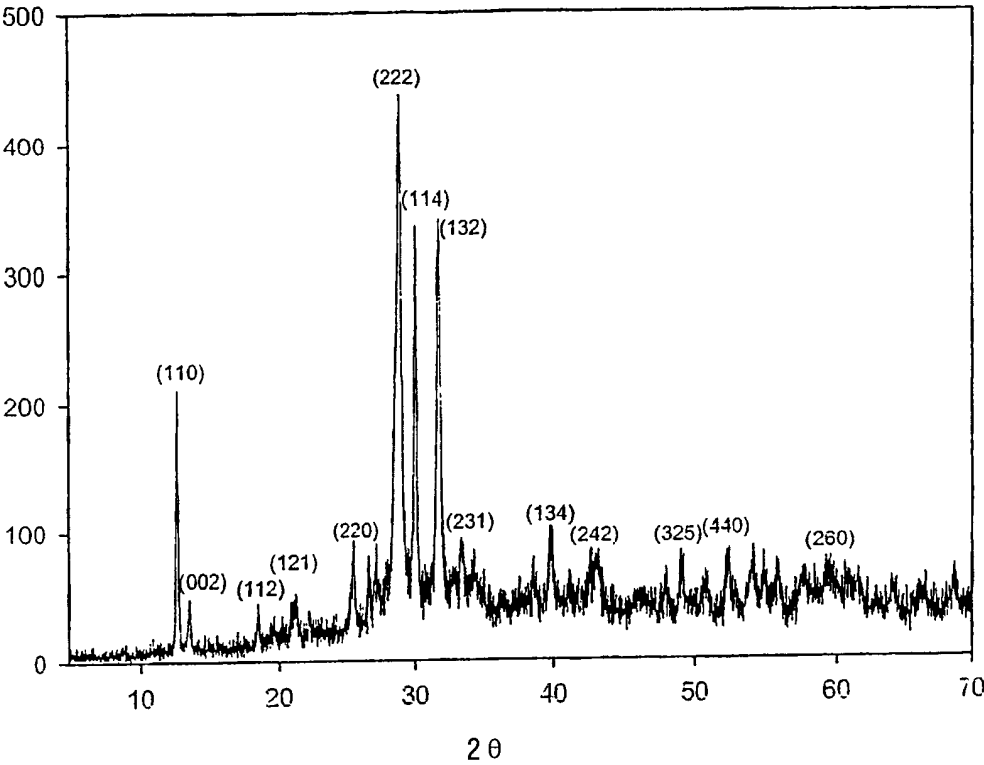


图6

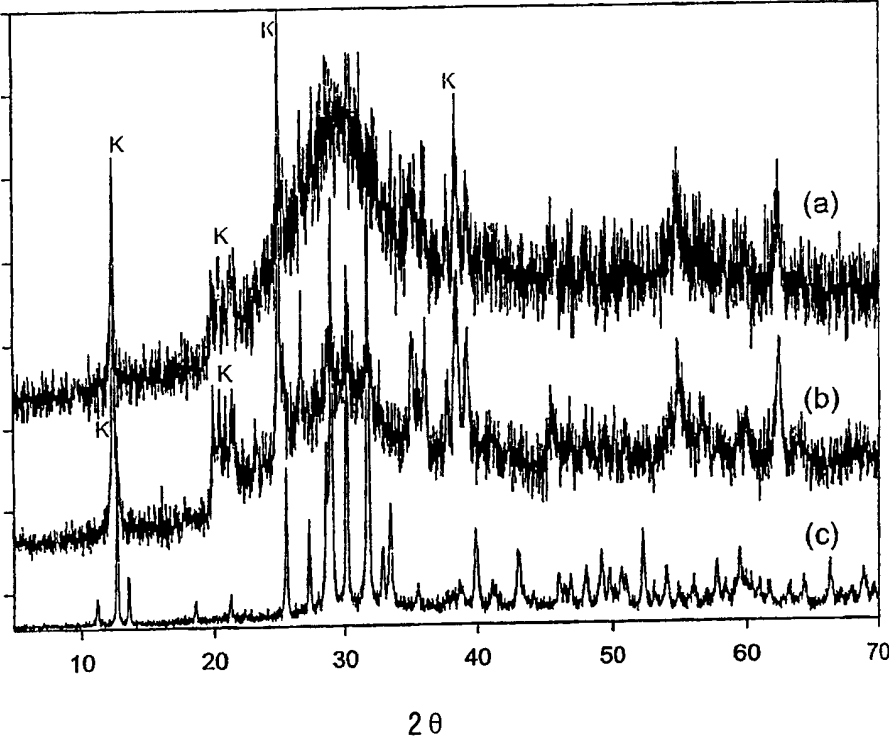


图7

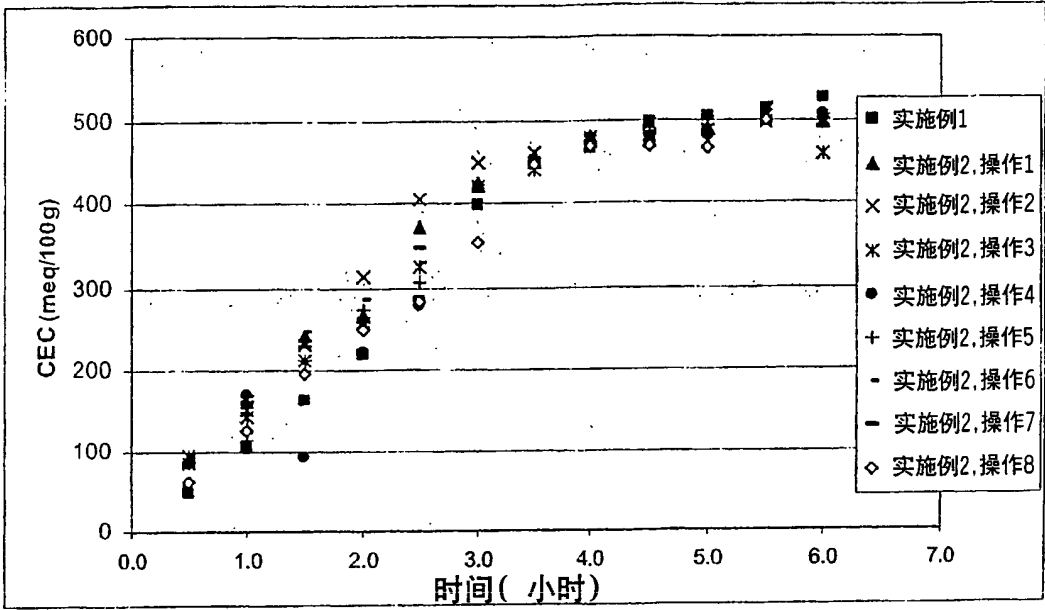


图8

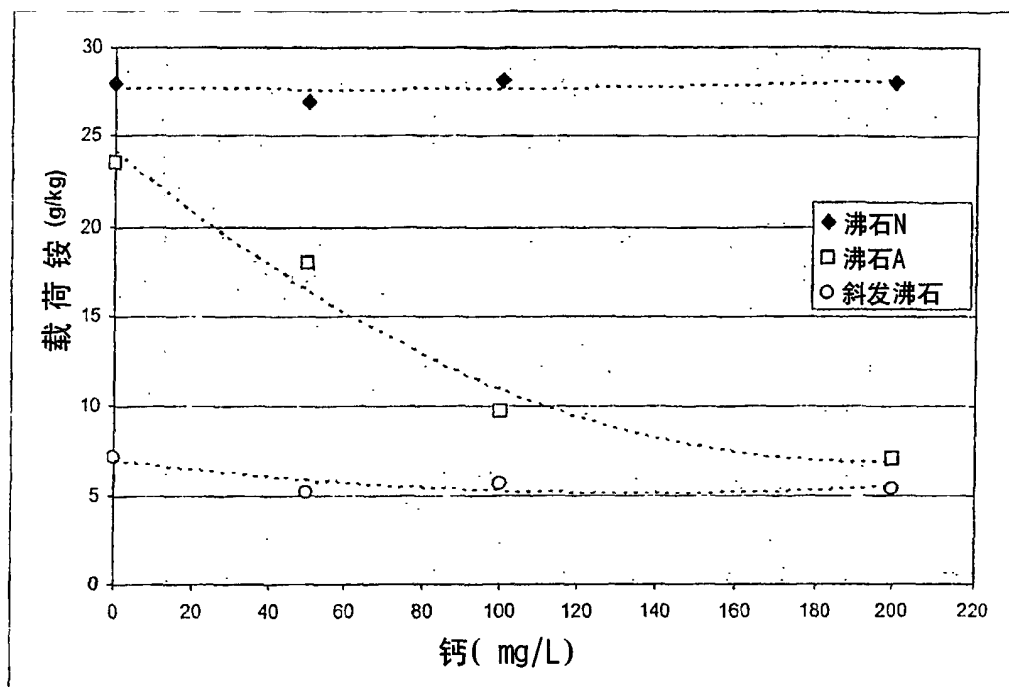


图9a

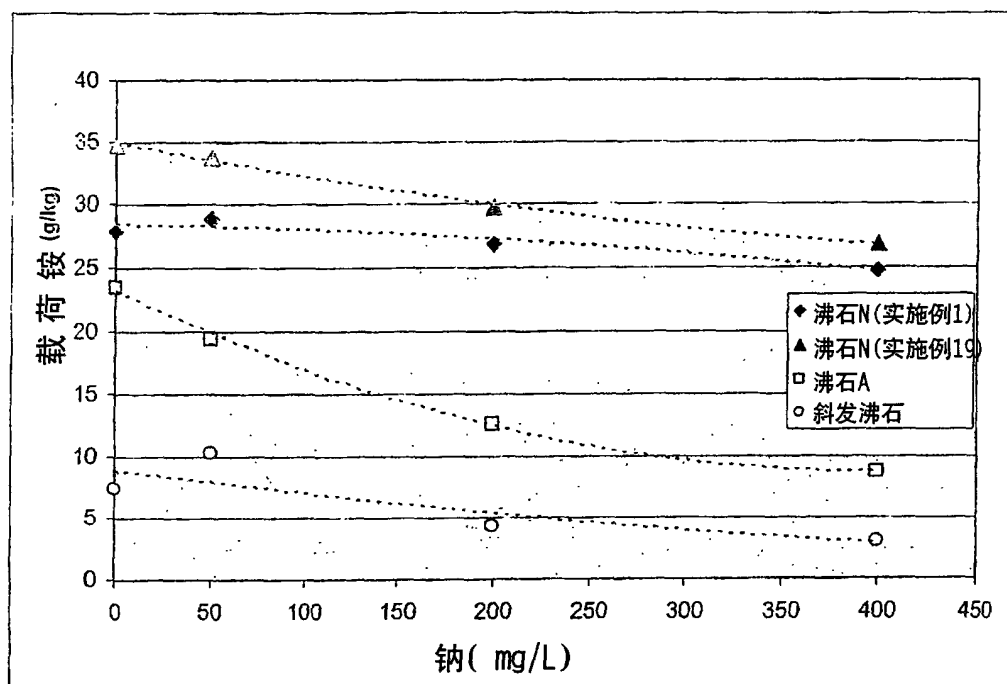


图9b

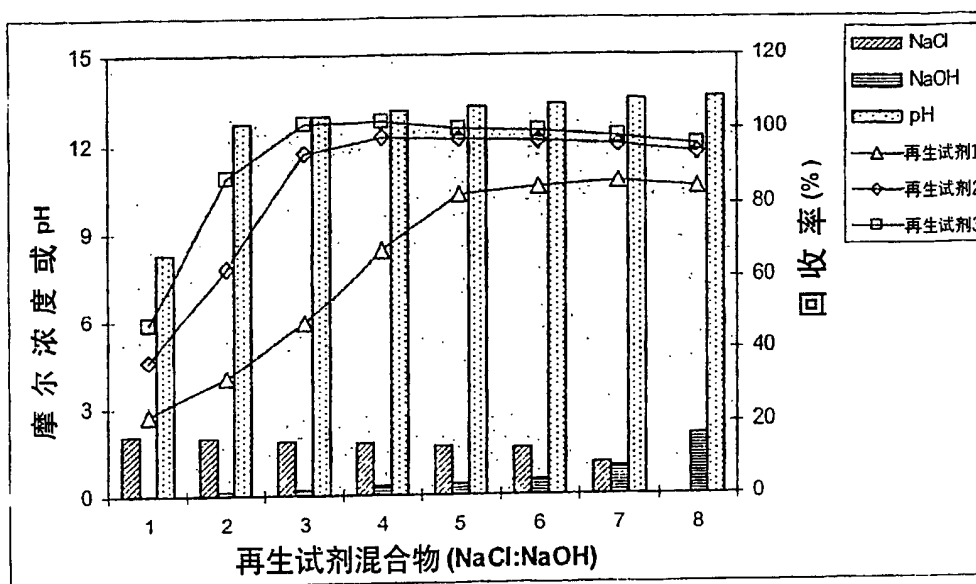


图10

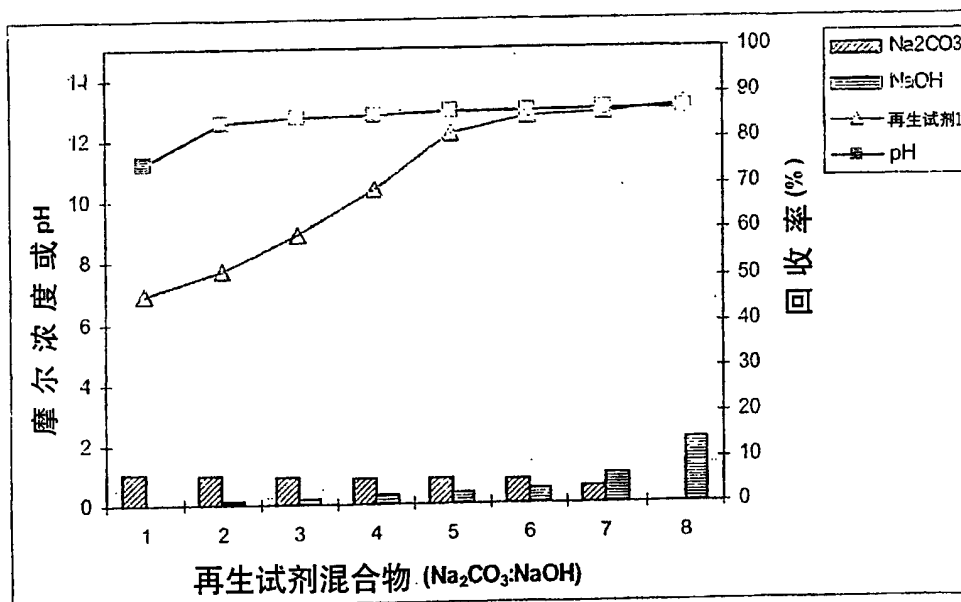


图11

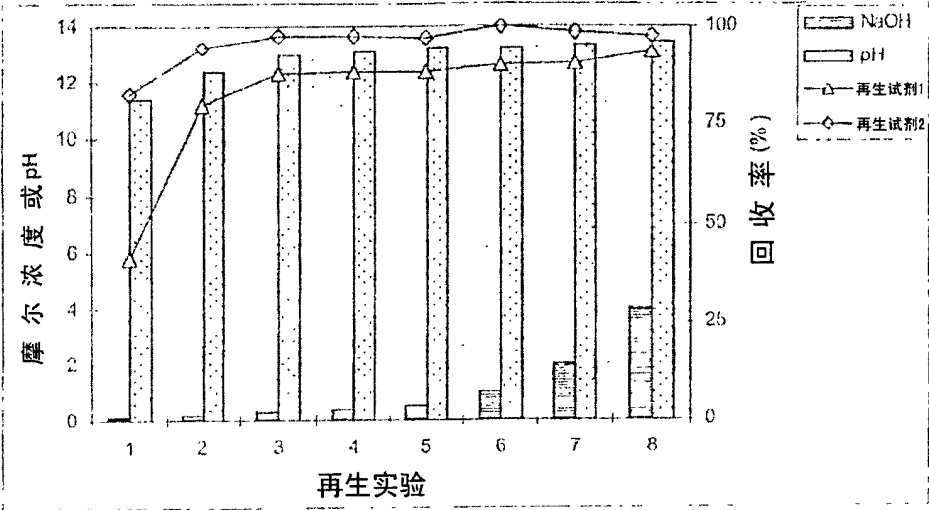


图12

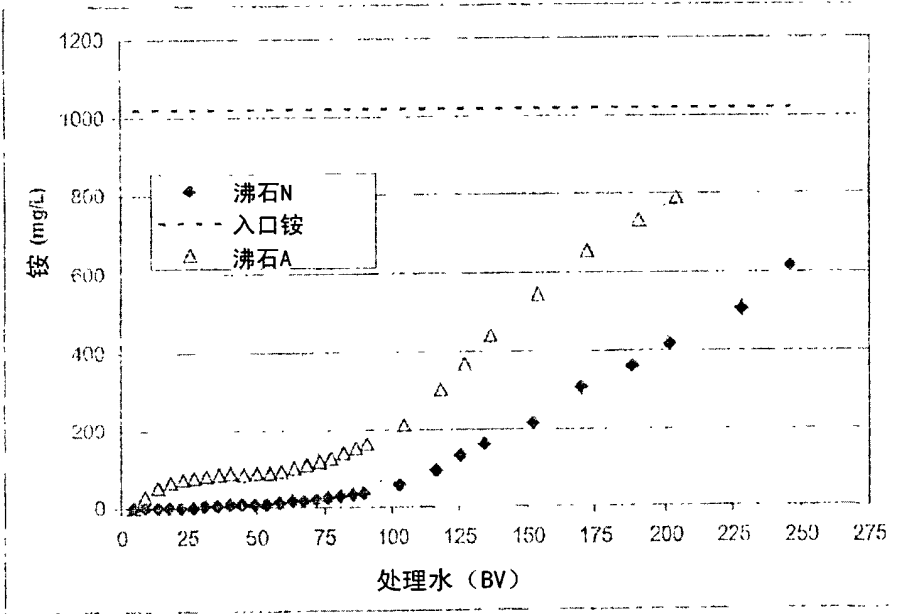


图13

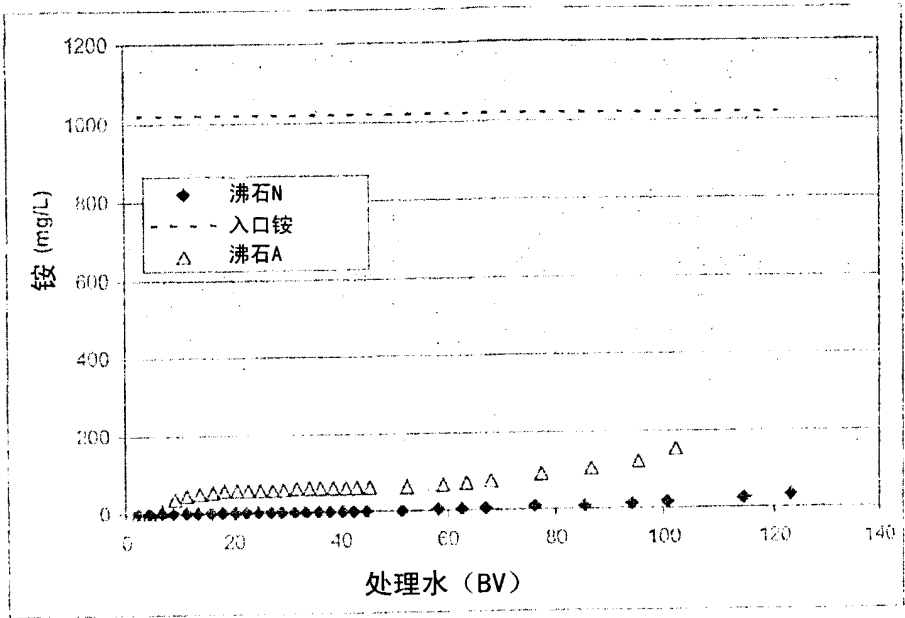


图14

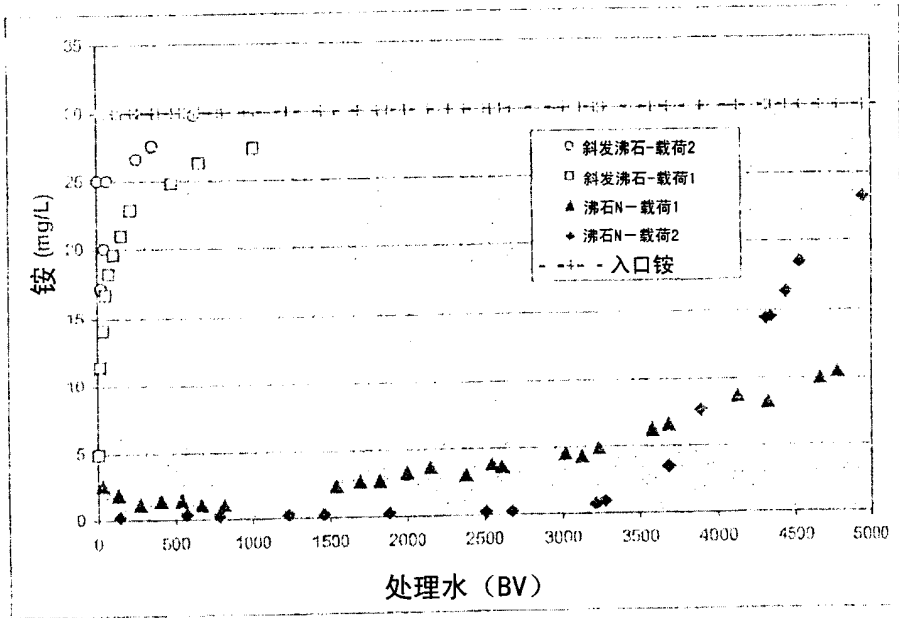


图15

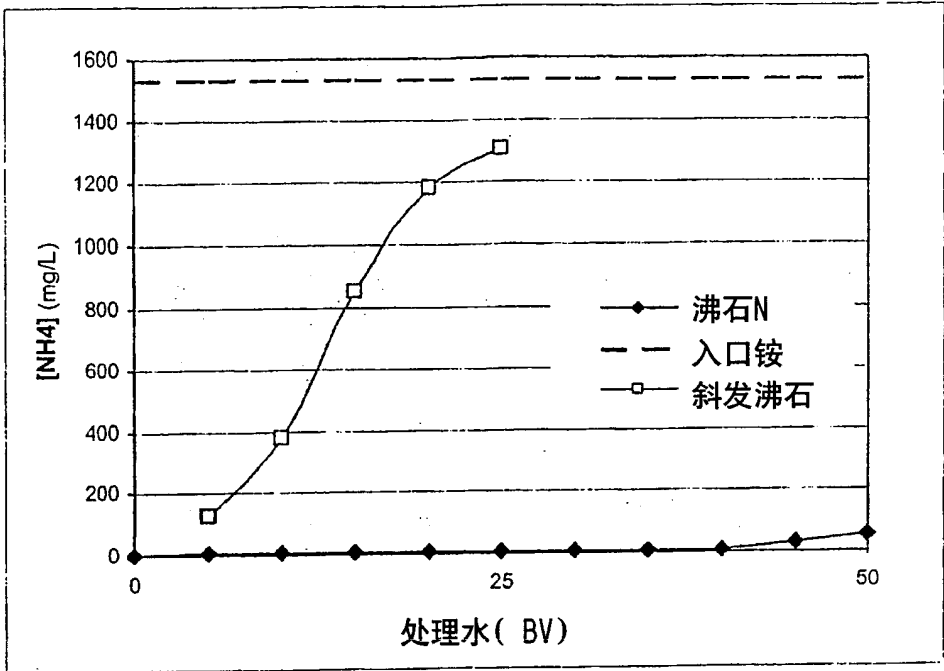


图16

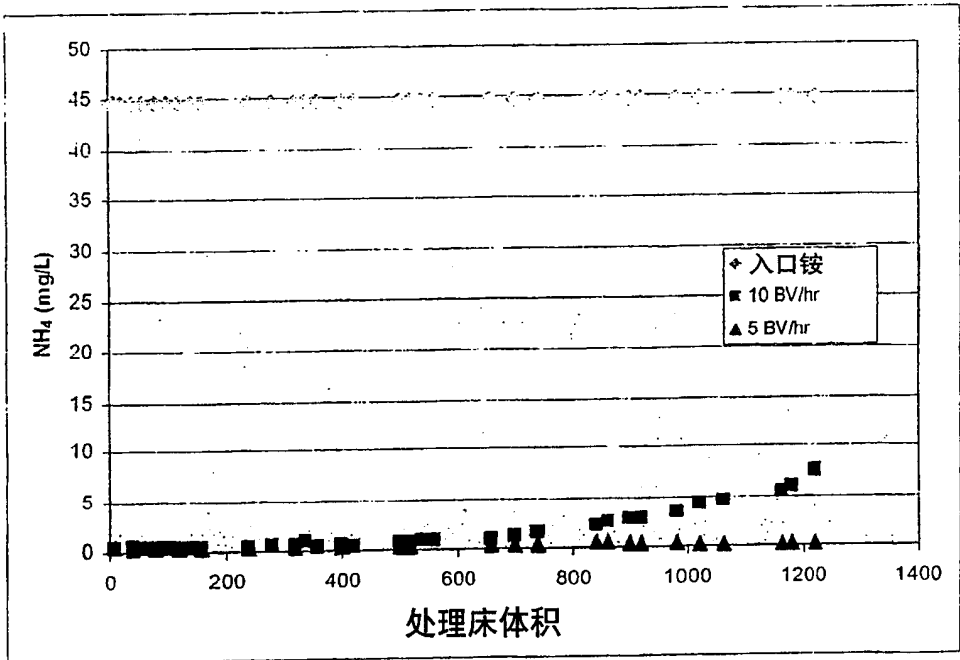


图17

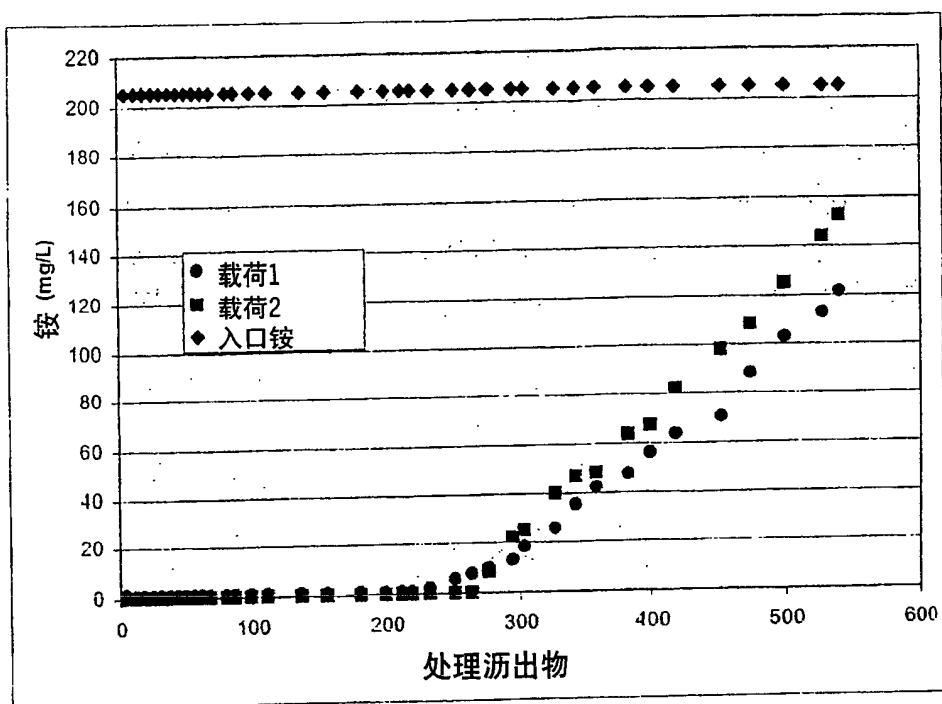


图18

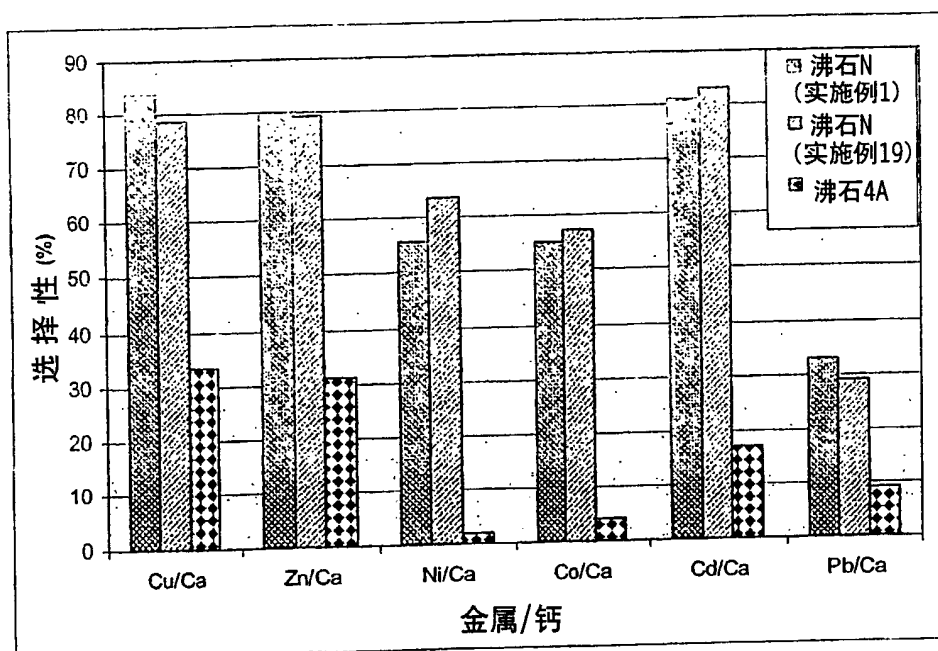


图19

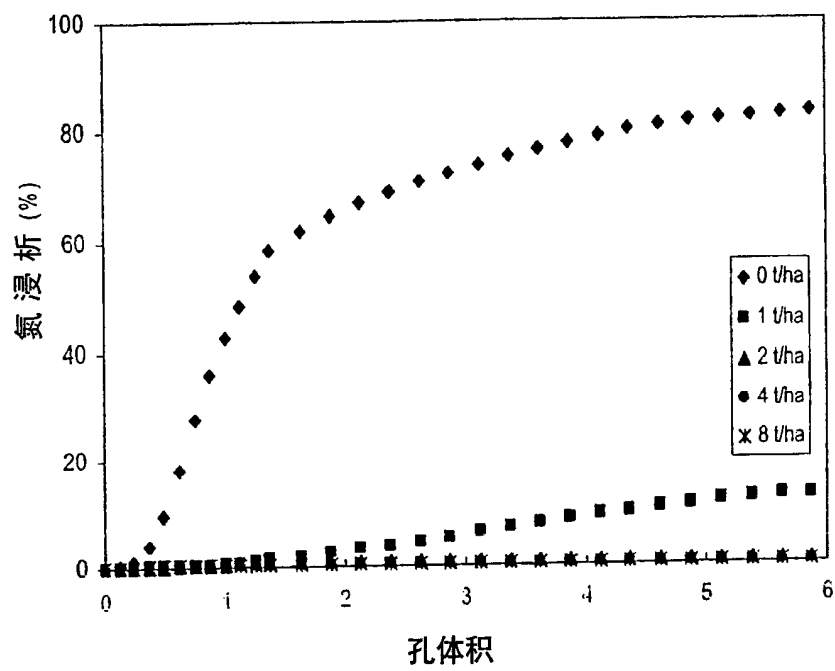


图20