



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 457 T2** 2006.02.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 038 580 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 457.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 302 368.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **26.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.09.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **25.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 39/14** (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

UOP LLC, Des Plaines, Ill., US

(74) Vertreter:

**Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IT, NL, SE

(72) Erfinder:

**Bem, David S., Arlington Heights, Illinois 60004,
US; Sherman, John D., Inverness, Illinois 60050,
US; Napolitano, Amedeo, Des Plaines, Illinois
60016, US; Leon-Escamilla, Efigenio Alejandro,
Arlington Heights, Illinois 60005, US; Lewis,
Gregory J., Mount Prospect, Illinois 60056, US;
Bedard, Robert L., McHenry, Illinois 60050, US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Adsorption von Ammoniumionen unter Verwendung von Zirkoniumsilikat- und Zirkoniumgermanat-Molekularsieben**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET

[0001] Diese Erfindung betrifft eine neue Adsorptionsverwendung einer neuen Familie von kristallinen Molekularsieben. Diese Molekularsieve haben eine mikroporöse Struktur von ZrO_3 -Oktaedereinheiten und wenigstens eine SiO_2 -Tetraedereinheit und wenigstens eine GeO_2 -Tetraedereinheit. Gegebenenfalls kann das Molekularsieb Metalle, wie Titan, Niob oder Zinn, enthalten. Verfahren zur Herstellung dieser Molekularsieve sind auch beschrieben.

HINTERGRUND

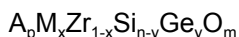
[0002] Zeolithe sind kristalline Aluminosilicat-Molekularsieve, die eine mikroporöse dreidimensionale Gitterstruktur haben. Im allgemeinen werden die kristallinen Zeolithe von an den Ecken anteiligen AlO_2 - und SiO_2 -Tetraedern gebildet und sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Porenöffnungen gleichmäßiger Abmessungen haben, eine signifikante Ionenaustauschkapazität besitzen und reversibel eine adsorbierte Phase, die in den inneren Hohlräumen des Kristalls dispergiert ist, ohne wesentliche Verdrängung von Atomen, die die permanente Kristallstruktur bilden, desorbieren können.

[0003] Andere kristalline mikroporöse Zusammensetzungen sind bekannt, die nicht zeolithisch sind, d.h. nicht AlO_2 -Tetraeder als wesentliche Gitterbestandteile enthalten, die aber Ionenaustausch- und/oder Adsorptionscharakteristiken der Zeolithe zeigen. Diese sind etwa: 1) die kristallinen Aluminophosphatzusammensetzungen der US-A-4,310,440; 2) die siliciumsubstituierten Aluminophosphate der US-A-4,440,871; 3) die metallsubstituierten Aluminophosphate der US-A-4,853,197; 4) die Metallsulfidmolekularsieve der US-A-4,880,761 und 5) die Metallozinkphosphatzusammensetzungen, die in der US-A-5,302,362 beschrieben sind.

[0004] Es gibt auch verschiedene Berichte über Zirkoniumsilicat-Molekularsieve.

[0005] Die US-A-5,015,453 beschreibt Zirkonium-, Hafnium- oder Titansilicate, die sowohl oktaedrische als auch tetraedrische Gittereinheiten enthalten. In der US-A-4,705,675 ist beschrieben, daß Metalle, wie Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Zr oder Y, in die Kristallstruktur eines Zeoliths eingefügt werden können. Es wird auch gesagt, daß diese Metalle als Tetraedereinheiten eingeführt werden. Zirkoniumsilicate mit den Strukturen MFI und MEL wurden auch in Stud. Surf. Sci. Catal, 83 (Zeolithe und mikroporöse Kristalle), 57-66 (1994) und J. of Catalysis, 163, 501-505 (1996) beschrieben. In diesen Publikationen wird festgestellt, daß Zirkonium tetraedrisch ist. Ein Zirkoniumsilicat, das als ZRSI-1 identifiziert ist, ist in der US-A-5,338,527 beschrieben.

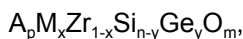
[0006] Im Gegensatz zu dieser Technik haben die Anmelder eine Familie von Molekularsieben entwickelt, die oktaedrische ZrO_3 -Einheiten haben, und wenigstens eine der tetraedrischen Einheiten SiO_2 und GeO_2 besitzen und eine empirische Formel auf wasserfreier Basis und so, wie synthetisiert,



haben, worin A ein austauschbares Kation aus der Gruppe des Kaliumions, Natriumions, Rubidiumions, Cäsiumions oder Gemischen hiervon besteht, M wenigstens ein Gittermetall aus der Gruppe Hafnium (4+), Zinn (4+), Niob (5+), Titan (4+), Cer (4+), Germanium (4+), Praseodym (4+) und Terbium (4+) ist, "p" einen Wert von 1 bis 6 hat, "x" einen Wert von 0 bis weniger als 1 besitzt, "n" einen Wert von 2 bis 4 aufweist, "y" einen Wert von 0 bis 4 besitzt, "m" einen Wert von 7 bis 12 hat. Das Germanium kann das Silicium, Zirkonium oder beide ersetzen. Diese Zusammensetzungen haben ein intrakristallines Porensystem, welches es ihnen erlaubt, selektiv Ionen auszutauschen. In der Tat haben die Anmelder bestimmt, daß diese Familie von Molekularsieben ziemlich überraschend selektiv Ammoniumionen in Gegenwart von Calciumionen austauschen kann.

ZUSAMMENFASSUNG

[0007] Diese Erfindung betrifft eine neue adsorptive Verwendung einer Familie von Molekularsieben, die kristallines Zirkonium enthaltende Molekularsieve mit einer mikroporösen Gitterstruktur, die ZrO_3 -Oktaedereinheiten und wenigstens eine der SiO_2 -Tetraedereinheiten und GeO_2 -Tetraedereinheiten sowie eine empirische Formel auf wasserfreier Basis und so, wie synthetisiert:

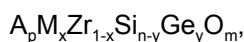


worin A ein austauschbares Kation aus der Gruppe des Kaliumions, Natriumions, Rubidiumions, Caesiumions oder Gemischen hiervon besteht, M wenigstens ein Gittermetall aus der Gruppe Hafnium (4+), Zinn (4+), Niob (5+), Titan (4+), Cer (4+), Germanium (4+), Praseodym (4+) und Terbium (4+) ist, "p" einen Wert von 1 bis 6 besitzt, "x" einen Wert von 0 bis weniger als 1 hat, "n" einen Wert von 2 bis 4 aufweist, "y" einen Wert von 0 bis 4 hat, "m" einen Wert von 7 bis 12 besitzt und "x" und "y" nicht gleichzeitig null sind, und wobei das Molekularsieb derart gekennzeichnet ist, daß es Poren von weniger als 7,5 Å hat. Vorzugsweise haben diese Molekularsiebe ein Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbild, welches die d-Abstände und Intensitäten einer der Tafeln A bis G enthält.

[0008] Die neue adsorptive Verwendung nach der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Ammoniumionen von einem wäßrigen Strom, indem man diesen Strom bei Adsorptionsbedingung mit einer Reihe der Familie von Molekularsieben, die hier gekennzeichnet sind, ausreichend lange behandelt, um das Ammoniumion auf dem Molekularsieb auszutauschen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

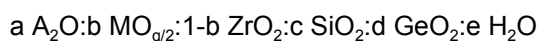
[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue adsorptive Verwendung einer Familie von kristallinen Zirkoniumsilicat- und Zirkoniumgermanat-Molekularsieben zur Entfernung von Ammoniumionen aus einem wäßrigen Strom. Diese Molekularsiebe haben eine mikroporöse Gitterstruktur aus ZrO_3 -Oktaedereinheiten und wenigstens einer der SiO_2 -Tetraedereinheiten und GeO_2 -Tetraedereinheiten. Außerdem haben diese Molekularsiebe die empirische Formel



worin A ein austauschbares Kation aus der Gruppe Kaliumion, Natriumion, Rubidiumion, Caesiumion und Gemische hiervon ausgewählt ist, M wenigstens ein Gittermetall aus der Gruppe Hafnium (4+), Zinn (4+), Niob (5+), Titan (4+), Cer (4+), Germanium (4+), Praseodym (4+) und Terbium (4+) hat, "p" hat einen Wert von 2 bis 4, "y" hat einen Wert von 0 bis 4, "m" hat einen Wert von 7 bis 12. Es ist natürlich verständlich, daß die Menge $(n - y)$ nicht negativ sein kann, da eine negative Molfraktion keine Bedeutung hat. Wenn "x" null ist und "y" null ist, dann wird das Molekularsieb ein charakteristisches Beugungsbild haben, das von einem der Bilder präsentiert wird, welches in den Tabellen A bis G wiedergegeben ist. Wenn "y" vier (4) ist, dann hat ein solches eine Zirkoniumgermanat-Molekularsiebstruktur. Die Metalle M, die in das Gitter anstelle von Zirkonium eingeführt werden können, werden als MO_3 -Oktaedereinheiten vorliegen und somit ist es ein Erfordernis, daß sie oktaedrisch koordiniert werden können. Das Germanium kann in das Gitter anstelle von Silicium eingebaut werden und wird als MO_2 -Tetraedereinheiten vorliegen. Außerdem kann Germanium in das Gitter als eine MO_3 -Oktaedereinheit eingeführt werden, die etwas von dem Zirkonium ersetzt. Das heißt, Germanium kann etwas oder die Gesamtheit von Silicium, etwas von Zirkonium oder beides, sowohl Silicium als auch Zirkonium ersetzen.

[0010] Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung dieser Molekularsiebe ist eine hydrothermale Kristallisation eines Reaktionsgemisches, das durch Vereinigung einer reaktiven Quelle von Zirkonium, Silicium und/oder Germanium, gegebenenfalls eines oder mehrerer Metalle M, wenigstens eines Alkalimetalls und Wasser gebildet wird. Das Alkalimetall wirkt als Template-Mittel. Zirkoniumverbindung, die durch Hydrolyse zu Zirkoniumoxid oder Zirkoniumhydroxid hydrolysiert werden kann, kann verwendet werden. Spezielle Beispiele dieser Verbindungen schließen Zirkoniumalkoxid, z.B. Zirkonium-n-propoxid, Zirkoniumhydroxid, Zirkoniumoxychlorid, Zirkoniumchlorid, Zirkoniumphosphat und Zirkoniumoxynitrat ein. Die Kieselsäurequellen schließen kolloidale Kieselsäure, Rauchkieselsäure und Natriumsilicat ein. Die Quellen von Germanium schließen Germaniumoxid, Germaniumalkoxide und Germaniumtetrachlorid ein. Alkaliquellen sind beispielsweise Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Rubidiumhydroxid, Caesiumhydroxid, Natriumkarbonat, Kaliumkarbonat, Rubidiumkarbonat, Caesiumkarbonat, Natriumhalogenid, Kaliumhalogenid, Rubidiumhalogenid, Caesiumhalogenid, Natriumethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Kalium-EDTA, Rubidium-EDTA und Caesium-EDTA ein. Die Quellen für Metalle M sind beispielsweise die Oxide, Alkoxide, Halogenidsalze, Acetatsalze, Nitratsalze und Sulfatsalze der Metalle M. Spezielle Beispiele der Metall-M-Quellen sind, wenn auch nicht ausschließlich, Titan-tetrachlorid, Titan-trichlorid, Titan-dioxid, Zinn-tetrachlorid, Zinn-isopropoxid, Niob-isopropoxid, wasserhaltiges Nioboxid, Hafnium-isopropoxid, Hafniumchlorid, Hafniumoxychlorid, Cerchlorid, Ceroxid und Cersulfat.

[0011] Allgemein schließt das hydrothermale Verfahren, das zur Herstellung der Zirkoniumsilicat- und/oder -germinat-Molekularsiebe, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, benutzte hydrothermale Verfahren die Bildung eines Reaktionsgemisches, ausgedrückt als Molverhältnisse der Oxide gemäß der Formel



ein, worin "a" einen Wert von 0,25 bis 40 hat, "b" einen Wert von 0 bis 1 hat, "q" die Wertigkeit von M ist, "c" einen Wert von 0,5 bis 30 hat, "d" einen Wert von 0 bis 30 hat und "e" einen Wert von 10 bis 3000 hat. Das Reaktionsgemisch wird in der Weise hergestellt, daß man die erwünschten Zirkonium-, Silicium- und gegebenenfalls Germaniumquellen, Alkalimetall und gegebenenfalls Metall M in irgendeiner Reihenfolge miteinander vermischt, um das erwünschte Gemisch zu ergeben. Es ist auch erforderlich, daß das Gemisch einen basischen pH-Wert und vorzugsweise einen pH-Wert von wenigstens 8 hat. Die Basizität des Gemisches wird gesteuert, indem man überschüssiges Alkalihydroxid und/oder basische Verbindungen der anderen Bestandteile des Gemisches zugibt. Nachdem man das Reaktionsgemisch gebildet hat, wird es als nächstes bei einer Temperatur von 100 °C bis 250 °C während einer Zeitdauer von 1 bis 30 Tagen in einem dichtverschlossenen Reaktionsbehälter unter autogenem Druck umgesetzt. Nach der angegebenen Zeit wird das Gemisch zentriert, um das feste Produkt zu isolieren, welches mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Luft getrocknet wird.

[0012] Die bei dieser Erfindung verwendeten kristallinen Molekularsiebe haben eine Gitterstruktur aus oktaedrischen ZrO_3 -Einheiten, wenigstens einer tetraedrischen SiO_2 -Einheit und wenigstens einer tetraedrischen GeO_2 -Einheit und gegebenenfalls oktaedrischen MO_3 -Einheiten. Dieses Gitter führt zu einer mikroporösen Struktur mit einem intrakristallinen Porensystem mit gleichmäßigen Porendurchmessern, d.h. daß die Porengrößen kristallographisch regelmäßig sind. Der Durchmesser der Poren kann erheblich von etwa 3 Å und größer aus variieren. In einigen der Zusammensetzungen werden die Poren kleiner als 8 Å sein, wobei 7,5 Å oder weniger besonders bevorzugt sind.

[0013] Wie synthetisiert, werden die Molekularsiebe dieser Erfindung etwas von dem Alkalimetall-Template-Mittel in den Poren enthalten. Diese Metalle werden als austauschbare Kationen beschrieben, was bedeutet, daß sie gegen andere (sekundäre) Kationen ausgetauscht werden können. Allgemein können die austauschbaren Kationen A gegen andere Alkalimetallkationen (K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+), Erdalkalikationen (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), Hydroniumionen, Ammoniumionen oder Gemische derselben ausgetauscht werden. Diese für den Austausch eines Kations gegen ein anderes verwendeten Methoden sind in der Technik bekannt und schließen ein, daß man das Molekularsieb mit einer Lösung, die das gewünschte Kation enthält, bei Austauschbedingungen behandelt. Austauschbedingungen schließen eine Temperatur von etwa 25 °C bis etwa 100 °C und eine Zeit von 20 Minuten bis 2 Stunden ein.

[0014] Die prinzipielle adsorptive Verwendung von Molekularsieben nach dieser Erfindung besteht in der Entfernung von Ammoniumionen aus einem wäßrigen Strom durch selektiven Ionenaustausch von Ammoniumionen. Es ist bekannt, daß Ammoniak oder Ammoniumkation in Wasser ein ernsthaftes Verschmutzungsmittel ist. Siehe US-A-4,344,851 und "Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites", L.V.C. Rees, Herausgeber, Heyden Press, S. 823-831 (1980). Das Ammoniumion kann aus dem wäßrigen Strom durch dessen Behandlung mit dem zirkoniumhaltigen Molekularsieb während ausreichender Zeit, um die Ammoniumionen auszutauschen und sie auf dem Molekularsieb einzufangen, entfernt werden. Die Behandlung kann entweder ansatzweise oder in einer kontinuierlichen Weise durchgeführt werden. In Ansatzweise wird das erwünschte Molekularsieb in einem geeigneten Behälter angeordnet, und der zu behandelnde Strom wird damit vermischt. Die Behandlung erfolgt bei Adsorptionsbedingungen einschließlich einer Zeit von 0,1 bis 100 h und bei einer Temperatur von 25 bis 100 °C. In kontinuierlicher Arbeitsweise wird das Molekularsieb in einer Kolonne plaziert, und den zu behandelnden Strom läßt man darüber fließen, gewöhnlich abwärts, bis das Ammoniumion im Auslauf der Kolonne erscheint. Das Ammoniumion enthaltende Molekularsieb kann entweder weggeworfen oder nach bekannten Methoden regeneriert werden.

[0015] Um eine vollständige Bezugnahme zu erlauben, erhielten die verschiedenen Strukturtypen der Zirkoniumsilicat-Molekularsiebe und Zirkoniumgermanat-Molekularsiebe willkürliche Bezeichnungen von UZSi-1, worin die Zahl "1" ein Strukturgitter vom Typ "1" wiedergibt. D.h. eines oder mehrere der Zirkoniumsilicat- und/oder Zirkoniumgermanat-Molekularsiebe mit unterschiedlichen empirischen Formeln können die gleiche Strukturtypen haben.

[0016] Die in den folgenden Beispielen gebrachten Röntgenstrahlenbilder wurden unter Verwendung von Standard-Röntgenstrahlen-Pulverbeugungstechniken erhalten. Die Strahlungsquelle war eine Röntgenstrahlenröhre hoher Intensität, die bei 45 Kv und 35 ma arbeitete. Das Beugungsbild der Kupfer-K-alpha-Strahlung wurde durch geeignete Techniken auf Computerbasis erhalten. Flach komprimierte Pulverbogen wurden kontinuierlich bei 2° (2θ) je Minute von 2° bis 70° (2θ) gerastert. Interplanare Abstände (d) in Angström-Einheiten wurden von der Stellung des Beugungspeaks, ausgedrückt als 2θ, worin θ der Bragg-Winkel ist, wie er bei digitalen Daten erhalten wird, geliefert. Die Intensitäten wurden aus dem integrierten Bereich von Beugungspeaks nach Abzug des Hintergrunds bestimmt, wobei " I_0 " die Intensität der stärksten Linie oder des stärksten Peaks ist und "I" die Intensität jedes der anderen Peaks ist.

[0017] Es wird für den Fachmann verständlich sein, daß die Bestimmung des Parameters 2θ Gegenstand sowohl menschlichen als auch mechanischen Irrtums sein kann, was in Kombination eine Unsicherheit von etwa $\pm 0,4$ für jeden berichteten Wert von 2θ ergeben kann. Diese Unsicherheit ergibt sich natürlich auch aus den berichteten Werten der d-Abstände, die aus den θ -Werten errechnet werden. Dieser Eindruck ergibt sich allgemein in der gesamten Technik und ist nicht ausreichend, die Differenzierung der vorliegenden isolierenden Materialien untereinander und gegenüber Zusammensetzungen nach dem Stand der Technik auszuschließen. In einigen der berichteten Röntgenstrahlenbilder sind die relativen Intensitäten der Abstände d durch die Angaben vs, s, m und w gezeigt, die sehr stark, stark, mittelmäßig und schwach bedeuten. Als Ausdrücke $100 \times I/I_0$ sind die obigen Bezeichnungen als w = 0-15; m = 15-60; s = 60-80 und vs = 80-100, definiert.

[0018] In bestimmten Fällen kann die Reinheit eines synthetisierten Produktes unter Bezugnahme auf sein Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbild bewertet werden. So ist beispielsweise, wenn eine Probe als rein bezeichnet wird, nur daran gedacht, daß das Röntgenstrahlenbeugungsbild der Probe frei von Linien ist, die kristallinen Verunreinigungen zuzuschreiben sind, nicht aber, daß keine amorphen Materialien vorliegen.

[0019] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten kristallinen Zusammensetzungen können durch ihre Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbilder gekennzeichnet werden, und diese können eines der Röntgenstrahlenbilder haben, die die Abstände d und Intensitäten enthalten, welche in den folgenden Tabellen A bis G aufgeführt sind. Die Intensitäten sind die relativen Intensitäten, wie oben festgestellt.

Tabelle A: UZSi-1

d(Å)	I
7,7-8,6	m
6,3-7,0	m
5,5-6,3	s
4,7-5,5	m
3,2-4,0	m
2,6-3,4	vs

Tabelle B: UZSi-2

d(Å)	I
5,8-6,6	m
4,2-5,0	w
3,9-4,6	m
2,9-3,7	m
2,5-3,3	vs
2,3-3,0	s

Tabelle C: UZSi-6

d(Å)	I
6,1-6,9	m
4,4-5,1	m
3,4-4,2	m
3,3-4,1	m
2,3-3,1	vs
2,2-3,0	w

Tabelle D: UZSi-7

d(Å)	I
6,8-7,6	vs
5,6-6,4	m
3,7-4,5	m
3,6-4,4	m
2,6-3,4	s-vs
2,5-3,3	m
2,4-3,2	vs

Tabelle E: UZSi-8

d(Å)	I
12,0-13,2	vs
3,9-4,7	m
2,8-3,6	m
2,3-3,1	m
2,2-3,0	w
2,1-2,9	w

Tabelle F: UZSi-9

d(Å)	I
6,9-7,7	w
5,9-6,7	m
5,3-6,1	s
2,7-3,5	vs
2,0-2,8	w
1,6-2,4	m
1,5-2,3	m

Tabelle G: UZSi-11

d(Å)	I
6,0-6,8	w-m
5,5-6,3	m
5,4-6,2	vs
5,2-6,0	m
2,7-3,5	s
2,5-3,3	m

[0020] Um die Verschiedenheit der Materialien, die nach der vorliegenden Erfindung abgeleitet werden können, zu erläutern, sind die folgenden Beispiele aufgeführt.

Beispiel 1

UZSi-1

[0021] Eine Lösung wurde hergestellt, indem 18,02 g kolloidale Kieselsäure (DuPont Corp., bezeichnet als Ludox® AS-40) und 12,89 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 98 %) in 100,0 g entionisiertem Wasser vereinigt wurden. Zu dieser Lösung wurden 56,26 g 50 Gew.-% KOH-Lösung langsam während einer Zeitdauer von 20 Minuten zugegeben. Das resultierende Gel wurde zu einem Mischer aus nichtrostendem Stahl überführt, vier Minuten homogenisiert, in zwei Anteile aufgeteilt, die zu mit Teflon® ausgekleideten Parr-Reaktoren überführt und hydrothermal 1 Tag und 7 Tage bei 200 °C behandelt wurden. Die Reaktoren wurden auf Raumtemperatur gekühlt, und die Gemische wurden unter Vakuum filtriert, um Feststoffe zu isolieren, welche mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Luft getrocknet wurden.

[0022] Das bei 200 °C 1 Tag umgesetzte feste Reaktionsprodukt wurde analysiert, und man fand, daß es 21,39 Gew.-% Si, 23,63 Gew.-% Zr und 19,67 Gew.-% K enthielt. Der Glühverlust LOI war 6,48 Gew.-%, was eine Formel $\text{K}_{1,92}\text{ZrSi}_{2,94}\text{O}_{8,84} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ergab. Das Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbild dieses Produktes, welches keine kristallinen Verunreinigungen enthielt, wurde durch die in der Tabelle 1 aufgeführten Daten gekennzeichnet. Das Produkt der Reaktion während 7 Tagen hatte einen im wesentlichen ähnliches Röntgenstrahlenbeugungsbild wie Tabelle 1.

Tabelle 1

$2-\theta$	$d(\text{\AA})$	I
10,85	8,15	m
13,28	6,66	m
15,02	5,89	s
16,44	5,39	w
17,21	5,15	w
18,14	4,89	w
20,10	4,41	m
21,77	4,08	w
24,77	3,59	w
25,10	3,55	m
26,81	3,32	m
28,16	3,17	w
28,80	3,10	w
29,25	3,05	w
29,54	3,02	vs
30,32	2,95	m
30,81	2,90	m
31,05	2,88	m
31,98	2,80	m
33,21	2,70	w
34,38	2,61	w
34,76	2,58	w
35,31	2,54	w
36,83	2,44	w
37,82	2,38	w
38,57	2,33	w
40,10	2,25	w
41,57	2,17	m
43,77	2,07	w
46,25	1,96	w
46,70	1,94	w
48,05	1,89	w

Beispiel 2

Ti-UZSi-2

[0023] Eine Lösung wurde hergestellt, indem 12,03 g KOH zu 8,60 g Ludox® LS-40 zugesetzt wurden. Zu diesem Schlamm wurden 0,57 g TiO₂ und 6,90 g ZrOCl₂·8H₂O zugegeben und gerührt. Dieser Schlamm wurde 5 Minuten vermischt, dann zu einem mit Teflon® ausgekleideten Parr-Reaktor überführt und 7 Tage auf 200 °C erhitzt. Nach Beendigung des Erhitzens wurde der Reaktor auf Raumtemperatur gekühlt, und das Gemisch wurde im Vakuum filtriert, um den Feststoff zu isolieren, der mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Luft getrocknet wurde.

[0024] Der kristalline Feststoff (Ti-UZSi-2) zeigte das Pulverbeugungsbild von Ti-UZSi-2 als die Hauptphase (>90 %), die durch die Daten in Tabelle 2 gekennzeichnet wurde. Elektronenrastermikroskopie (SEM) eines Teils der Probe ergab EDAX eines Kristalls, der zeigte, daß Titan, Zirkonium und Silicium als Gitterelemente vorlagen.

Tabelle 2

2-θ	d(Å)	I
14,22	6,22	m
19,10	4,64	w
20,82	4,26	m
26,65	3,34	m
30,33	2,94	vs
32,33	2,77	s
42,37	2,13	m
44,90	2,02	w

Beispiel 3

UZSi-6

[0025] Ein Reaktionsgemisch von 11,92 g ZrOCl₂·8H₂O und 50 g entionisiertem Wasser wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von 91,0 g NaOH, 11,45 g Rauchkieselsäure (Cabot M-5 Cabosil®) und 291,0 g entionisiertem Wasser zugegeben. Der resultierende Schlamm wurde in einem Mischer 3 Minuten homogenisiert, in mehrere Portionen aufgeteilt, zu Teflon® ausgekleideten Parr-Reaktoren überführt und bei 150 °C während 7 Tagen, 200 °C während 7 Tagen und 225 °C während 1 Tag sowie während 7 Tagen umgesetzt. Danach wurden die Gemische in Vakuum filtriert, und die Feststoffe wurden mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Luft getrocknet. Die chemische Analyse des erhaltenen Produktes vom 7. Tag bei 225 °C zeigte die Anwesenheit von 14,2 Gew.-% Na, 29,8 Gew.-% Zr, 18,8 Gew.-% Si und 10,7 Gew.-% Glühverlust (LOI), was ein Produkt der Zusammensetzung Na_{1,88}ZrSi_{2,04}O₇·2,02H₂O ergab. Das Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbild des Produktes zeigte, daß die Hauptphase (>80 %) das kristalline Natriumzirkoniumsilicat, UZSi-6, mit einer kleineren Verunreinigungsphase war. Die charakteristischen Röntgenstrahlenbeugungsdaten des UZSi-6-Produktes sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Produkte der anderen Reaktionsbedingungen zeigten Röntgenstrahlenbeugungsbilder im wesentlichen gleich wie das in Tabelle 3.

Tabelle 3

2- θ	d(Å)	I
13,55	6,53	m
18,77	4,72	m
19,89	4,46	w
20,12	4,41	w
22,72	3,91	w
23,32	3,81	m
23,68	3,75	m
27,89	3,20	w
32,64	2,74	m
32,92	2,72	vs
33,32	2,69	w
33,96	2,64	w
40,80	2,21	w
47,64	1,91	w
48,48	1,88	w
53,60	1,71	w
56,24	1,63	w
58,56	1,58	w

Beispiel 4

UZSi-7

[0026] Rauchkieselsäure (5,05 g Cabot M-5 Cabosil®) wurde langsam zu einer gerührten Lösung von 43,33 g Na_2CO_3 und 104 g entionisiertem Wasser zugegeben. Als der Zusatz vollständig war, wurde eine Lösung von 12,89 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 20 g entionisiertem Wasser, zu der gerührten $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung während etwa 25 Minuten zugesetzt. Das resultierende weiße Gel wurde in einem Mischer 4 Minuten homogenisiert, in zwei Portionen geteilt, in mit Teflon® ausgekleidete Parr-Reaktoren überführt und auf 200 °C und 225 °C während 7 Tagen umgesetzt. Am Ende der Reaktionszeit wurden die Gemische im Vakuum filtriert, und die Feststoffe wurden mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Luft getrocknet. Das Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbild des Produktes aus der Reaktion bei 200 °C während 7 Tagen zeigte, daß das Hauptprodukt (>90 %) ein kristallines Natriumzirkoniumsilicatprodukt (UZSi-7) war. Die charakteristischen Röntgenstrahlendaten von UZSi-7 sind in Tabelle 4 aufgeführt. Rasterelektronenmikroskopie (SEM) eines Teils der Probe einschließlich EDAX eines Kristalls zeigte die Anwesenheit von Zirkonium und von Siliciumgitterelementen. Das Produkt von 225 °C während 7 Tagen Umsetzung hatte, wie gefunden wurde, im wesentlichen das gleiche Röntgenstrahlenbeugungsbild wie in Tabelle 4.

Tabelle 4

$2-\theta$	$d(\text{\AA})$	I
12,35	7,16	vs
13,61	6,50	w
14,75	6,00	m
15,38	5,76	w
17,97	4,93	w
18,66	4,75	w
21,59	4,11	m
22,07	4,02	m
23,34	3,81	w
23,63	3,76	m
25,76	3,46	w
27,68	3,22	w
27,92	3,19	m
28,25	3,16	m
29,63	3,01	vs
30,38	2,94	m
31,07	2,88	vs
31,43	2,84	m
32,60	2,74	w
32,99	2,71	m
33,41	2,68	w
36,35	2,47	m
38,15	2,36	w
41,69	2,16	m

42,20	2,14	w
43,85	2,06	w
45,11	2,01	w
47,12	1,93	w
49,67	1,83	w
50,66	1,80	m

Beispiel 5

UZSi-8

[0027] Eine Lösung von 10,00 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 108,51 g entionisiertem H_2O wurde zu einer Lösung

von 39,2 g Rauchkieselsäure (Cabot M-5 Cabosil), 408,43 g 40 Gew.-% TPAOH (Sachem 40 Gew.-%) und 42,32 g NaOH (Aldrich) zugegeben. Das resultierende weiße Gel wurde in einem Mischer 4 Minuten homogenisiert, zu einer Polyethylenflasche überführt und bei Raumtemperatur 14 Tage gealtert. Nach dem Altern wurde das Gemisch erneut in einem Mischer während 3 Minuten homogenisiert und dann zu einem mit Teflon® ausgekleideten Parr-Reaktor überführt und während 7 Tagen bei 200 °C umgesetzt. Das Gemisch wurde unter Vakuum filtriert, und der Feststoff wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Luft getrocknet. Das Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbild des Produktes zeigte, daß das Hauptprodukt kristallines Natriumzirkoniumsilicat, UZSi-8, (Tabelle 5) war. Eine chemische Analyse des Produktes zeigte ein Vorhandensein von 14,7 Gew.-% Na, 20,2 Gew.-% Zr, 25,2 Gew.-% Si und 16,79 Gew.-% LOI, was ein Produkt der Zusammensetzung $\text{Na}_{2,89}\text{ZrSi}_{4,06}\text{O}_{11,56} \cdot 5,11\text{H}_2\text{O}$ ergab.

Tabelle 5

2- θ	d(Å)	I
6,80	12,98	vs
15,78	5,61	w
20,48	4,33	m
24,98	3,56	w
27,35	3,26	m
31,34	2,85	w
31,85	2,81	w
32,27	2,77	m
33,89	2,64	w
34,37	2,61	w

Beispiel 6

UZSi-9

[0028] Cabosil® (5,68 g) wurde zu einem gerührten Gemisch von 43,98 Na_2CO_3 , gelöst in 100 g entionisiertem Wasser, zugegeben. Wenn die Zugabe vollständig war, wurde eine Lösung von 9,67 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 20 g entionisiertem H_2O , zu der gerührten $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung mit einem Tropftrichter während etwa 10 Minuten zugesetzt. Das resultierende weiße Gel wurde in einem Mischer 3 Minuten homogenisiert, in mehrere Anteile aufgeteilt, in mit Teflon® ausgekleidete Parr-Reaktoren überführt und 3, 7 Tage sowie 10 Tage bei 200 °C umgesetzt. Am Ende der Reaktionszeit wurden die Gemische unter Vakuum filtriert und die Feststoffe wurden mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Luft getrocknet. Die Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbilder und die während 3 Tagen auf 200 °C erhitzte Probe zeigten, daß das Produkt UZSi-9 ohne kristalline Verunreinigungen war. Die charakteristischen Röntgenstrahlendaten von UZSi-9 sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Rasterelektronenmikroskopie (SEM) eines Teils der Probe einschließlich EDAX eines Kristalls zeigten das Vorhandensein von Zirkonium sowie Siliciumgitterelementen. Die chemische Analyse dieses Produktes zeigte das Vorhandensein von 13,50 Gew.-% Na, 22,7 Gew.-% Si, 24,5 Gew.-% Zr mit einem Glühverlust LOI von 11,6 Gew.-%, was ein Produkt der Zusammensetzung $\text{Na}_{2,19}\text{ZrSi}_{3,01}\text{O}_{9,11} \cdot 2,71\text{H}_2\text{O}$ ergab. Die aus den anderen Reaktionsbedingungen erhaltenen Produkte hatten, wie gefunden wurde, im wesentlichen das gleiche Röntgenstrahlenbeugungsbild wie das in Tabelle 6.

Tabelle 6

2- θ	d(Å)	I
12,12	7,30	w
13,98	6,33	m
15,65	5,66	s
19,79	4,48	w
23,27	3,82	w
24,31	3,66	w
26,30	3,39	m
29,00	3,08	vs
31,52	2,84	w
32,30	2,77	m
34,58	2,59	w
36,05	2,49	w
36,74	2,44	w
43,29	2,09	m

45,71	1,98	m
46,31	1,96	m
48,56	1,87	w

Beispiel 7

UZSi-11

[0029] Rauchkieselsäure (25,3 g Cabot M-5 Cabosil®) wurde zu einer gerührten Lösung von 189,02 g TMA-OH, 27,29 g NaOH (Aldrich) und 57,29 g entionisiertem Wasser zugegeben. Wenn die Zugabe vollständig abgelaufen war, wurde eine Lösung von 12,89 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 98 %), gelöst in 70,0 g entionisiertem H_2O , zu der gerührten $\text{SiO}_2/\text{Na-TMAOH}$ -Lösung zugesetzt. Das resultierende weiße Gel wurde in einem Mischer 3 Minuten homogenisiert, in eine Polyethylenflasche überführt und bei Raumtemperatur während 24 Stunden gealtert, dann erneut während 4 Minuten in einem Mischer homogenisiert. Der resultierende Schlamm wurde unter wälzendem Rühren in einem mit Teflon® ausgekleideten Parr-Reaktor während 7 Tagen bei 200 °C umgesetzt. Nach dieser Zeit wurde das Gemisch im Vakuum filtriert, und der Feststoff wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Luft getrocknet. Das Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbild des Feststoffes zeigte, daß das Produkt UZSi-11 ohne kristalline Verunreinigungen war. Die charakteristischen Röntgenstrahlendaten von UZSi-11 sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Rasterelektronenmikroskopie (SEM) eines Teils der Probe einschließlich EDAX eines Kristalls zeigte das Vorhandensein von Zirkonium und von Siliciumgitterelementen.

Tabelle 7

2- θ	d(Å)	I
13,76	6,43	m
14,90	5,94	m
15,12	5,86	vs
15,71	5,64	m
16,72	5,30	w
20,57	4,31	m
24,48	3,63	w
24,65	3,61	w
25,83	3,45	m
26,42	3,37	w
26,72	3,33	w
28,56	3,12	s
28,82	3,09	m

30,53	2,93	m
31,53	2,83	m
31,82	2,81	m
33,83	2,65	w
34,55	2,59	w
36,02	2,49	w
36,20	2,48	w
37,38	2,40	w
41,01	2,20	m
42,95	2,10	w
44,43	2,04	w
46,54	1,95	w
48,08	1,89	w

Beispiel 8

Nb-UZSi-1

[0030] Eine Lösung (60,08 g) kolloidaler Kieselsäure (DuPont Corp., bezeichnet als Ludox® AS-40) wurde langsam über eine Zeitdauer von 15 Minuten zu einer gerührten Lösung von 64,52 g KOH, gelöst in 224 g entionisiertem Wasser, zugesetzt. Dies erfolgte durch Zugabe von 45,61 g Zirkoniumacetat (Aldrich 15-16 Gew.-% Zr in verdünnter Essigsäure). Wenn diese Zugabe vollständig war, wurden 4,75 g wasserhaltiges Nb₂O₅ (30 Gew.-% LOI) zugesetzt, und es wurde weitere 5 Minuten gerührt. Das resultierende Gel wurde zu einem gerührten Autoklavenreaktor überführt und während 1 Tages bei 200 °C hydrothermal behandelt. Nach dieser Zeit wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt, das Gemisch wurde in Vakuum filtriert, der Feststoff wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Luft getrocknet.

[0031] Das feste Reaktionsprodukt wurde analysiert, und man fand, daß es 20,3 Gew.-% Si, 15,6 Gew.-% Zr, 20,2 Gew.-% K, 6,60 Gew.-% Nb und einen Glühverlust LOI von 9,32 Gew.-% hatte, was eine Formel $K_{2,14}Zr_{0,71}Nb_{0,29}Si_3O_{9,2} \cdot 2,32H_2O$ ergab. Rasterelektronenmikroskopie (SEM) eines Teils der Probe einschließlich EDAX eines Kristalls zeigte das Vorhandensein von Niob-, Zirkonium- und Siliciumgitterelementen. Das Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbild des Produktes, welches keine kristallinen Verunreinigungen enthielt, wurde durch die gezeigten Daten in Tabelle 8 gekennzeichnet.

Tabelle 8

2-Theta	d(Å)	I
10,93	8,09	m
13,37	6,62	m
15,09	5,87	s
16,52	5,36	w
17,33	5,11	m
18,27	4,85	w
20,20	4,39	m
21,91	4,05	m
22,33	3,98	w
24,83	3,58	m
25,22	3,53	m
26,98	3,30	m
28,98	3,08	m
29,70	3,01	vs
30,42	2,94	m
31,15	2,87	s
32,13	2,78	m
33,32	2,69	w
34,53	2,60	w
34,85	2,57	m
35,52	2,53	m
36,97	2,43	m
37,24	2,41	w
37,96	2,37	w
38,65	2,33	w

Beispiel 9

Ge-UZSi-1

[0032] GeO_2 (44,62 g) wurde langsam zu einer gerührten Lösung von 30,50 g KOH, gelöst in 140 g entionisiertem Wasser, zugesetzt. Nachdem die Zugabe vollständig abgeschlossen war, wurden 45,82 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, gelöst in 140 g entionisiertem Wasser, tropfenweise zugesetzt. Das resultierende Gel wurde zu einem gerührten Autoklavenreaktor überführt und hydrothermal 1 Tag bei 200 °C behandelt. Nach dieser Zeit

wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt, und das Gemisch wurde in Vakuum filtriert, der Feststoff wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Luft getrocknet.

[0033] Das feste Reaktionsprodukt wurde analysiert und man fand, daß es 41,0 Gew.-% Ge, 18,4 Gew.-% Zr, 12,0 Gew.-% K, und einen Glühverlust LOI von 6,39 Gew.-% hatte, was eine Formel $K_{1,52}ZrGe_{2,80}O_{8,36} \cdot 1,84H_2O$ ergab. Das Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbild des Produktes, welches keine kristallinen Verunreinigungen enthielt, wurde durch die in Tabelle 9 gezeigten Daten gekennzeichnet.

Tabelle 9

2-Theta	d(Å)	I
10,75	8,22	m
13,02	6,79	m
14,71	6,02	m
15,58	5,68	w
16,10	5,50	w
17,10	5,18	w
17,70	5,01	w
18,31	4,84	w
19,68	4,51	w
21,37	4,15	m
21,91	4,05	w
24,01	3,70	w
24,56	3,62	w
24,87	3,58	w
26,12	3,41	w
26,57	3,35	m
27,39	3,25	w
27,52	3,24	w
28,49	3,13	m
28,84	3,09	vs
29,61	3,01	m
30,14	2,96	m
30,31	2,95	m
31,18	2,87	w
31,39	2,85	m
31,36	2,76	m

33,70	2,66	m
33,98	2,64	w
34,74	2,58	w
35,17	2,55	w
36,10	2,49	m
36,74	2,44	w
36,96	2,43	m
37,37	2,40	m
38,73	2,32	w
39,17	2,30	w
40,69	2,22	w
42,47	2,13	w
43,94	2,06	w

Beispiel 10

(Ge-UZSi-2)

[0034] GeO_2 (10,63 g) wurde langsam zu einer gerührten Lösung von 43,7 g KOH, gelöst in 100 g entionisiertem H_2O zugesetzt. Nach 5 minütigem Rühren wurden tropfenweise 10,91 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 100 g entionisiertem Wasser, zugesetzt. Der resultierende Schlamm wurde in einem Mischer 3 Minuten homogenisiert, in mehrere Portionen unterteilt, zu mit Teflon® ausgekleideten Parr-Reaktoren überführt und 1, 5, 7 Tage auf 150 °C und 1, 5, 7 Tage auf 200 °C erhitzt. Nach hydrothormaler Behandlung wurden die Reaktoren auf Raumtemperatur gekühlt, und die Gemische wurden in Vakuum filtriert, die Feststoffe wurden mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Luft getrocknet.

[0035] Rasterelektronenmikroskopie (SEM) eines Teils des Produktes von 7 tägigem Umsetzen bei 200 °C einschließlich EDAX eines Kristalls zeigte das Vorhandensein von Zirkonium und Germanium als Gitterelemente. Ein ähnliches Reaktionsprodukt kann bei Synthetisieren mit hydrothormaler Behandlung bei 150-200 °C während 1-7 Tagen erhalten werden. Das Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbild des Produktes, das etwa 30 % kristalline Verunreinigungen enthielt, wurde durch die in Tabelle 10 gezeigten Daten gekennzeichnet.

Tabelle 10

2-Theta	d(Å)	I
7,26	12,17	m
14,16	6,25	w
20,16	4,40	m

20,65	4,30	m
28,00	3,18	m
29,46	3,03	m
29,70	3,01	vs
30,14	2,96	s
31,41	2,85	m
32,24	2,77	m
34,52	2,60	w
36,25	2,48	w
37,10	2,42	w
38,27	2,35	w
39,05	2,30	w
40,93	2,20	w
41,96	2,15	w
43,34	2,09	w
43,71	2,07	w
44,40	2,04	w

Beispiel 11

(Rb-UZSi-1)

[0036] Eine Lösung wurde durch Vermischen von 3,22 g kolloidaler Kieselsäure und einer Lösung von 76,33 g 50 Gew.-% RbOH (50 Gew.-% RbOH, 50 Gew.-% H₂O, Aldrich) hergestellt. Zu dem resultierenden Gel wurden 5,46 g ZrOCl₂·8H₂O (Aldrich 98 %), gelöst in 67,0 g entionisiertem Wasser langsam tropfenweise zugesetzt. Das resultierende Gel wurde zu einem Mischer aus nichtrostendem Stahl überführt, 4 Minuten homogenisiert, in zwei Teile unterteilt, die zu mit Teflon[®] ausgekleideten Parr-Reaktoren überführt und hydrothermal während 1 und 7 Tagen bei 200 °C umgesetzt. Die Reaktoren wurden auf Raumtemperatur gekühlt, und die Gemische wurden in Vakuum filtriert, um Feststoffe zu isolieren, die mit entionisiertem Wasser gewaschen und in Luft getrocknet wurden.

[0037] Das Röntgenstrahlen-Pulverbeugungsbild des Produktes bei 200 °C und 7 Tagen wurde durch die in Tabelle 11 gezeigten Daten gekennzeichnet. Ein ähnliches Reaktionsprodukt kann bei hydrothermalen Behandlung bei 150-200 °C während 1-7 Tagen hergestellt werden.

Tabelle 11

2- θ	d(Å)	I
10,78	8,20	m

13,26	6,67	m
14,90	5,94	m
17,06	5,19	m
18,08	4,90	w
18,28	4,85	w
19,96	4,44	s
24,55	3,58	m
26,48	3,36	m
28,46	3,13	w
29,32	3,04	vs
29,98	2,98	m
30,70	2,91	s
31,74	2,82	w
34,12	2,63	w
35,00	2,56	w
36,36	2,47	w
37,18	2,42	w
37,54	2,39	w
39,80	2,26	w
40,54	2,22	w

Beispiel 12

[0038] Eine Probe von UZSi-1 aus Beispiel 1 wurde hinsichtlich ihrer Fähigkeit getestet, Ammoniumionen in Gegenwart von einwertigen und zweiwertigen Metallkationen zu entfernen. Eine Probe von Zeolith W (erhalten von UOP) wurde zu Vergleichszwecken getestet. In einem Behälter wurden 20,16 g der Kaliumform von Zeolith W oder 19,00 g UZSi-1 mit 500 ml einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert von 8,0 und mit einem Gehalt der Ionen in Tabelle 8 behandelt.

Tabelle 12

Konzentrationen von Ionen in Testlösungen

Ion	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²
Konzentration (mg/l)	880	2640	660	2640	440

[0039] Diese Testlösung simuliert einen Sekundärabwasserbehandlungsauslauf. Das Molekularsiebgemisch und wäßrige Lösung wurden auf einem Doppelwirkungsschüttler während 16 Stunden geschüttelt, an welchem Punkt die Lösung durch frische Lösung ersetzt und das Schütteln wieder aufgenommen wurde. Dieses Verfahren wurde insgesamt 10 mal wiederholt, um zu gewährleisten, daß das Gleichgewicht erreicht wurde. Nach Beendigung des Tests wurde der Feststoff isoliert und hinsichtlich Ammoniumionenkonzentration durch Ionenchromatographie und hinsichtlich Na⁺, K⁺, Ca⁺² und Mg⁺²-Konzentrationen durch Atomabsorptionsspektroskopie analysiert.

[0040] Tabelle 13 zeigt die Ammonium-, Calcium- und Magnesium-Kapazität und die Selektivität in Milliäquivalenten für die Kationen je Gramm Molekularsieb.

Tabelle 13

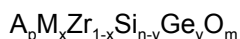
Kationenkapazität und Ammoniumselektivität für Zeolith W und UZSi-1

Parameter	Zeolith W	UZSi-1
NH ₄ ⁺ -Kapazität	1,93	1,94
Ca ⁺² -Kapazität	1,12	0,10
Mg ⁺² -Kapazität	0,19	0,14
NH ₄ ⁺ -Selektivität*	1,5	16,5

$$*NH_4^+ \text{-Selektivität} = (NH_4^+ \text{-Kapazität}) / (Ca^{+2} + Mg^{+2} \text{-Kapazität})$$

Patentansprüche

1. Adsorptionsverfahren für das Entfernen von Ammoniumionen von einem wässrigen Strom, umfassend das Kontaktieren des Stroms mit einem Molekularsieb für eine Zeit, die ausreicht, um das Ammoniumion für ein austauschbares Kation an dem Molekularsieb auszutauschen, wobei das Molekularsieb **dadurch gekennzeichnet** ist, dass es eine mikroporenhaltige Rahmenstruktur aufweist, die mindestens oktaedrische ZrO₃-Einheiten und mindestens eine von tetraedrischen SiO₂-Einheiten und tetraedrischen GeO₂-Einheiten und eine empirische Formel auf wasserfreier und synthetisierter Basis von:



aufweist, wobei A ein austauschbares Kation ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Kaliumion, Natriumion, Rubidiumion, Cäsiumion oder Mischungen derselben, M mindestens ein Rahmenmetall ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hafnium (4+), Zinn (4+), Niob (5+), Titan (4+), Cer (4+), Germanium (4+), Praseodym (4+) und Terbium (4+), "p" einen Wert von 1 bis 6, "x" einen Wert von null bis weniger als 1, "n" einen Wert von 2 bis 4, "y" einen Wert von 0 bis 4, "m" einen Wert von 7 bis 12 aufweist, wobei das Molekularsieb dadurch gekennzeichnet ist, dass es Poren von weniger als 7,5 Å aufweist.

2. Adsorptionsverfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ein chargenweises Verfahren ist.

3. Adsorptionsverfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ein kontinuierliches Verfahren ist.

4. Adsorptionsverfahren nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, wobei das Molekularsieb ein Röntgenpulverbeugungsdiagramm aufweist, das mindestens d-Abstände und Intensitäten einer der Tabellen A bis G aufweist.

5. Adsorptionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei "y" einen Wert von 4 aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen