

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102239113 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 200980148492. 6

(22) 申请日 2009. 09. 29

(30) 优先权数据

61/102, 466 2008. 10. 03 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/058808 2009. 09. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02010/039721 EN 2010. 04. 08

(73) 专利权人 弗雷塞尼斯医疗保健控股公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 雷蒙德 . J-H. 旺格

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

C01B 25/37(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101090772 A, 2007. 12. 19, 权利要求书、说明书第 4 页第 5 段、第 6 页第 2 段、第 8 页第 4、6 段。

审查员 张金磊

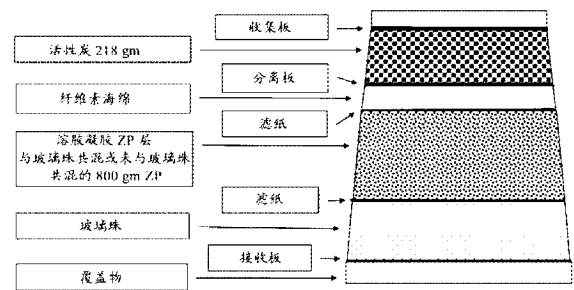
权利要求书3页 说明书35页 附图1页

(54) 发明名称

具有改进的吸附容量的磷酸铝颗粒及其合成方法

(57) 摘要

通过如下合成磷酸铝颗粒 :提供二氯化铝在水性溶剂中的溶液 ;将至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂添加至该溶液中 ;并将该溶液与加热的磷酸或磷酸盐组合以通过溶胶凝胶沉淀得到磷酸铝颗粒。



1. 磷酸锆颗粒的制造方法,包括:

(a) 将二氯化锆与至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂在水性溶剂中组合以形成溶液,和

(b) 将(a)中得到的溶液与磷酸组合,并除去所述至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂,以通过溶胶凝胶沉淀得到磷酸锆颗粒,

所述至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂以二氯化锆重量的 25wt%-70wt% 的量存在。

2. 权利要求1的方法,其中,步骤(b)中的磷酸具有约 90°C - 约 100°C 的温度。

3. 权利要求1的方法,其中,所述低分子量含氧单官能有机添加剂与所述溶液中的锆离子形成络合物。

4. 权利要求1的方法,其中,将二氯化锆溶解于所述水性溶剂中,然后,添加所述低分子量含氧单官能有机添加剂以形成步骤(a)的溶液。

5. 权利要求1的方法,其中,所述二氯化锆以约 1.1- 约 1.5g/ml 的浓度存在于所述水性溶剂中。

6. 权利要求1的方法,其中,所述二氯化锆以最高达饱和的浓度存在于所述水性溶剂中。

7. 权利要求1的方法,其中,所述低分子量含氧单官能有机添加剂存在于所述水性溶剂中,然后,添加所述二氯化锆以形成步骤(a)的溶液。

8. 权利要求3的方法,其中,所述低分子量含氧单官能有机添加剂以足以使得所述溶液中的基本上所有锆离子转化成所述络合物的摩尔量存在于步骤(a)的溶液中。

9. 权利要求1的方法,其中,所述低分子量含氧单官能有机添加剂与锆离子形成能溶解的聚合物络合物。

10. 权利要求1的方法,其中,所述低分子量含氧单官能有机添加剂为醇、羧化物或其组合。

11. 权利要求1的方法,其中,所述低分子量含氧单官能有机添加剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙酸、丙酸或其组合。

12. 权利要求1的方法,其中,所述磷酸包括正磷酸。

13. 权利要求1的方法,进一步包括:

(c) 使由步骤(b)得到的包含磷酸锆颗粒的水性浆液经受在约 90°C - 约 100°C 的温度下实施的热处理。

14. 权利要求13的方法,其中,步骤(c)的热处理实施至少1小时。

15. 权利要求13的方法,其中,将步骤(c)的水性浆液在所述热处理期间进行搅拌。

16. 权利要求1的方法,其中,在步骤(b)中,将步骤(a)中得到的溶液与磷酸溶液组合,使得锆离子和磷酸根基团以约 1- 约 3 的锆:磷酸根摩尔比存在。

17. 权利要求1的方法,其中,所述磷酸具有约 1.5 摩尔/升 - 约 3 摩尔/升的摩尔浓度。

18. 权利要求1的方法,进一步包括使步骤(a)中得到的溶液在步骤(b)之前与 HCl 组合。

19. 权利要求1的方法,进一步包括对步骤(b)中得到的磷酸锆颗粒进行分离和干燥以

得到自由流动的粉末。

20. 具有受控粒度的磷酸锆颗粒的制造方法,包括:通过权利要求 1 的方法,由溶胶凝胶沉淀形成磷酸锆颗粒,其中所述磷酸锆颗粒具有通过控制以下参数中的一个或多个而得到的粒度和粒度分布:(a) 将二氯化锆和低分子量含氧单官能有机添加剂的溶液加入到反应容器中的速率,(b) 将磷酸溶液加入到反应容器中的速率,(c) 磷酸溶液的 pH 值,(d) 反应容器中的二氯化锆、低分子量含氧单官能有机添加剂、或磷酸的浓度,(e) HCl 在反应容器中的存在,(f) 搅拌器速度,或 (g) 它们的任意组合。

21. 包含磷酸锆颗粒的组合物,其中,所述颗粒通过权利要求 1 的方法形成。

22. 权利要求 21 的组合物,其中,所述至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂能够与锆离子形成络合物。

23. 权利要求 21 的组合物,其中,所述低分子量含氧单官能有机添加剂为醇、羧化物或其组合。

24. 权利要求 21 的组合物,其中,所述低分子量含氧单官能有机添加剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙酸、丙酸或其组合。

25. 具有以下特性的磷酸锆 (ZrP) 颗粒:

平均粒度小于约 5 微米,

BET 表面积为至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ ZrP,和

在 $10\text{mg}/\text{dL}$ $\text{NH}_4\text{-N}$ 下,透析液中的氨容量为约 $7\text{--}9\text{mg}$ $\text{NH}_4\text{-N}/\text{g}$ ZrP。

26. 便携式透析系统,其包括含有权利要求 25 的磷酸锆颗粒的容器。

27. 具有以下特性的磷酸锆 (ZrP) 颗粒:

平均粒度为约 $25\text{--}65$ 微米,

BET 表面积为至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ ZrP,和

在 $100\text{mg}/\text{dL}$ $\text{NH}_4\text{-N}$ 下,透析液中的氨容量为至少 15mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{g}$ ZrP,和其中所述磷酸锆颗粒为溶胶凝胶。

28. 透析盒,其包括含有权利要求 27 的磷酸锆颗粒的盒。

29. 具有以下特性的磷酸锆 (ZrP) 颗粒:

平均粒度为约 $45\text{--}90$ 微米,

BET 表面积为至少 $2\text{m}^2/\text{g}$ ZrP,和

在 $20\text{mg}/\text{dL}$ $\text{NH}_4\text{-N}$ 下,透析液中的氨容量为至少约 15mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{g}$ ZrP。

30. 权利要求 29 的颗粒,其具有至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ ZrP 的 BET 表面积。

31. 权利要求 29 的颗粒,进一步具有至少 $0.0071\text{mL}/\text{g}$ 的孔体积、至少 $0.5\text{mL}/\text{g}$ (STP) 的单层体积、和至少 30% 的 $20\text{--}80\text{nm}$ 孔径的含量。

32. 透析盒,其包括含有权利要求 29 的磷酸锆颗粒的盒。

33. 具有以下特性的磷酸锆 (ZrP) 颗粒:

孔体积为至少 $0.0071\text{mL}/\text{g}$,

单层体积为至少 $0.5\text{mL}/\text{g}$ (STP),和

$20\text{--}80\text{nm}$ 孔径的含量为至少 30%。

34. 透析盒,其包括含有权利要求 33 的磷酸锆颗粒的盒。

35. 权利要求 27 的磷酸锆颗粒,其中所述平均粒度为约 $40\text{--}50$ 微米。

36. 权利要求 27 的磷酸锆颗粒,其中所述 BET 表面积为 $10\text{m}^2/\text{gZrP}$ – $100\text{m}^2/\text{g ZrP}$ 。
37. 权利要求 27 的磷酸锆颗粒,其中所述 BET 表面积为 $15\text{m}^2/\text{gZrP}$ – $100\text{m}^2/\text{g ZrP}$ 。
38. 权利要求 27 的磷酸锆颗粒,其中所述 BET 表面积为 $20\text{m}^2/\text{gZrP}$ – $100\text{m}^2/\text{g ZrP}$ 。
39. 权利要求 27 的磷酸锆颗粒,其中所述磷酸锆进一步具有在 $10\text{mg}/\text{dLNH}_4\text{-N}$ 下约 $6\text{--}8\text{mg NH}_4\text{-N}/\text{g ZrP}$ 的透析液中的氨容量。
40. 权利要求 27 的磷酸锆颗粒,其中所述磷酸锆具有在 $100\text{mg}/\text{dLNH}_4\text{-N}$ 下至少 $25\text{mg NH}_4\text{-N}/\text{g ZrP}$ 的透析液中的氨容量。
41. 权利要求 27 的磷酸锆颗粒,其中所述磷酸锆具有在 $100\text{mg}/\text{dLNH}_4\text{-N}$ 下至少 $30\text{mg NH}_4\text{-N}/\text{g ZrP}$ 的透析液中的氨容量。
42. 权利要求 27 的磷酸锆颗粒,其中所述磷酸锆具有在 $100\text{mg}/\text{dLNH}_4\text{-N}$ 下 $20\text{mg--}30\text{mg NH}_4\text{-N}/\text{g ZrP}$ 的透析液中的氨容量。
43. 权利要求 27 的磷酸锆颗粒,进一步具有一项或多项以下特性:孔体积为至少 $0.0071\text{mL}/\text{g}$;(朗缪尔)单层体积为至少 $0.5\text{mL}/\text{g}(\text{STP})$;或 $20\text{--}80\text{nm}$ 孔尺寸的含量为至少 30% 。
44. 权利要求 27 的磷酸锆颗粒,进一步具有一项或多项以下特性:孔体积为 $0.0071\text{mL}/\text{g--}0.15\text{mL}/\text{g}$;(朗缪尔)单层体积为 $0.5\text{mL}/\text{g}(\text{STP})\text{--}10\text{mL}/\text{g}(\text{STP})$;或 $20\text{--}80\text{nm}$ 孔尺寸的含量为 $30\%\text{--}60\%$ 。
45. 权利要求 27 的磷酸锆颗粒,其中所述 BET 表面积为 $20\text{m}^2/\text{gZrP}$ – $100\text{m}^2/\text{g ZrP}$,和在 $100\text{mg}/\text{dL NH}_4\text{-N}$ 下,所述透析液中的氨容量为至少 $25\text{mg NH}_4\text{-N}/\text{g ZrP}$ 。
46. 权利要求 27 的磷酸锆颗粒,其中所述磷酸锆是以二氯化锆(ZOC)与磷酸的摩尔比为 $1:2.8\text{--}1:3.2$ 形成的。

具有改进的吸附容量的磷酸锆颗粒及其合成方法

技术领域

[0001] 本申请要求 2008 年 10 月 3 日提交的在先美国临时专利申请 61/102,466 在 35U.S.C § 119(e) 下的权益,其全文通过引用结合在本文中。

[0002] 本发明涉及磷酸锆颗粒,以及通过例如溶胶凝胶合成法制造磷酸锆颗粒的方法,所述磷酸锆颗粒具有改进的孔隙率、BET 表面积和 / 或铵离子吸附性。

背景技术

[0003] 磷酸锆 (ZrP) 颗粒被用作离子交换材料,特别是可用作再生透析 (dialysis) 用吸附剂材料。磷酸锆 (ZrP) 颗粒可通过采用也称作氯氧化锆的二氯化锆 (ZOC) 作为起始材料的溶胶凝胶工艺合成。由于其储量丰富且可廉价获得,因此 ZOC 是优选的起始材料。

[0004] 作为本文所用的术语,溶胶凝胶沉淀通常是指这样的形成陶瓷或催化剂的方法,其中,通过使水合金属离子 (第 III 和 IV 族) 与沉淀剂反应形成胶体颗粒 (称作溶胶),然后使胶体颗粒聚合形成凝胶颗粒。参见例如 Bogdanov SG 等人的 “Structure of zirconium phosphate gels produced by the sol-gel method”, J. PHYS. :CONDENS. MATTER, Vol. 9, 4031-4039 (1997), 其通过引用结合在本文中。由于其为可在室温下实施的直接、一步转化工艺,因此溶胶凝胶沉淀是由二氯化锆获得磷酸锆的特别有利的方法。从而,与其它工艺相比,其在效率和生产成本方面提供了巨大优势。另外,通过溶胶凝胶沉淀得到的磷酸锆颗粒通常具有高孔隙率和高 BET 表面积,这提高了其对氨的吸附容量。进一步地,采用溶胶凝胶沉淀法使得能够控制产物的粒度和形态,以及控制杂质水平。磷酸锆颗粒的这些特性对于用于透析应用的氨吸附和盒设计是重要的。

[0005] 尽管存在所有这些优点,但溶胶凝胶沉淀不容易在制造规模上实现。难点主要由原材料 (如 ZOC) 的性质、难以控制的快的反应速率、以及缺少合适的过程控制方法 (流速、搅拌速率、浓度等) 导致。这些难点可描述如下。

[0006] 当采用磷酸作为沉淀剂由二氯化锆直接沉淀时,溶胶凝胶磷酸锆为具有宽粒度范围的软凝胶颗粒形式。其发生的一个原因在于二氯化锆溶液中的锆离子是高度水合的单体,即,它们被大量的配位水分子包围。在磷酸锆形成期间,当产物浆液在反应过程中变得更稠时,或者,当软凝胶颗粒在过滤和干燥过程中被压紧时,所述软凝胶颗粒趋于团聚。作为该团聚的结果,在干燥后的最终产物中存在大的聚集体,从而需要碾磨或研磨,以得到自由流动的粉末,作为进一步的缺点,碾磨产生了许多过于细小的颗粒。团聚还将粒度提高至对于柱或分离应用而言不期望的程度。

[0007] 最终产物中宽的粒度范围是常规溶胶凝胶沉淀法的常见结果,其另外的原因在于,粒度取决于反应物的浓度,所述浓度随着沉淀的进行而逐渐下降,导致形成较小的颗粒。从而,采用单一的反应物添加技术,难以控制粒度。由于大颗粒可导致氨泄漏和较小的吸附容量,而细粒可增加吸附剂盒中的流动阻力和压力降,从而大颗粒和过于细小的颗粒对于透析应用均不是期望的。

[0008] 进一步地,随着浆液浓度增加,溶胶凝胶磷酸锆在沉淀过程期间的团聚干扰了反

应物的搅拌和混合,导致形成过多量的细粒。

[0009] 溶胶凝胶磷酸锆的粒度可通过增加磷酸的量和浓度(例如通过提供 1 : 3 的 ZrO_2 : PO_4 比例)来提高,但由于 ZrP 中过量的晶格 H^+ 与 H_2O 分子结合,从而,磷酸的增加还增强凝胶化作用。

[0010] 近来,在溶胶凝胶沉淀方面的进展提供避免了软凝胶颗粒的产生和 / 或避免了磷酸锆凝胶颗粒的团聚的合成磷酸锆颗粒的方法。美国专利申请公布 2006/0140840 描述了利用有机化学添加剂抑制凝胶化和团聚以控制产物粒度的合成磷酸锆颗粒的方法,其全文通过引用结合在本文中。所述添加剂被添加至二氯化锆溶液中,并且可与溶液中的锆离子形成络合物,从而降低锆离子的水合。然后,可将所述溶液与磷酸或磷酸盐组合,以通过溶胶凝胶沉淀获得磷酸锆颗粒。所述方法可合成具有受控粒度或粒度分布的磷酸锆颗粒。通过该方法合成的磷酸锆颗粒可具有例如在 $> 60 \sim 120$ 微米范围内小于 20%,在 $30 \sim 60$ 微米范围内大于 80%,和在小于 30 微米范围内小于 10% 的粒度分布。当暴露于 100mg/dL 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N/g}$ 浓度时,所述颗粒在透析液中还可具有约 15-20mg $\text{NH}_4^+ - \text{N/g}$ ZrP 的氨容量。

[0011] 尽管粒度受控和粒度分布紧密,所述磷酸锆颗粒仍可表现出大于期望的粒度和低于预期的铵离子吸附容量。残余的有机添加剂可牢固地结合于 ZrP 晶格,结果,颗粒的孔隙率和 BET 表面积可低于预期。

[0012] 因此,需要克服一种或多种上述缺点的合成磷酸锆颗粒的改进方法。

[0013] 需要从溶胶凝胶 ZrP 产物中除去任何残余有机添加剂,从而改进孔隙率、BET 表面积和 NH_4^+ 吸附容量的溶胶凝胶沉淀法。

[0014] 特别需要小于约 5 微米的 ZrP 颗粒,对于包含便携式吸附剂透析系统的吸附剂应用,该 ZrP 颗粒可具有增强的 NH_4^+ 吸附容量的溶胶凝胶 ZrP 颗粒。

发明内容

[0015] 本发明的一个特征在于提供避免一种或多种上述缺点的磷酸锆颗粒。

[0016] 本发明的一个特征在于提供具有期望的硬度、粒度、粒度范围、形状、堆积密度、孔隙率、吸附用 BET 表面积、和 / 或吸附容量的磷酸锆颗粒。

[0017] 本发明的另一个特征在于提供具有改进的孔隙率、BET 表面积和 / 或铵离子吸附容量的磷酸锆颗粒。

[0018] 本发明的另一个特征在于提供具有小于 5 微米平均粒度的磷酸锆颗粒。

[0019] 本发明的进一步特征在于提供通过溶胶凝胶沉淀制备的不具有(或基本不具有)与颗粒结合的残余有机分子的磷酸锆颗粒。

[0020] 本发明的一个特征在于提供通过溶胶凝胶技术合成磷酸锆颗粒的方法,其避免一种或多种上述缺点。

[0021] 本发明的另一个特征在于提供通过溶胶凝胶技术合成磷酸锆颗粒的方法,其避免了软凝胶颗粒的产生和 / 或避免了磷酸锆凝胶颗粒的团聚,且不导致与颗粒结合而降低孔隙率、BET 表面积和 / 或氨吸附容量的残余有机分子。

[0022] 本发明的另外的优点将在以下描述中部分阐明,部分地通过描述而明晰,或可通过本发明的实践获知。本发明的目的和优点将通过在所附的权利要求书中具体指出的要素而被知晓和获得。

[0023] 为实现上述目标和根据本发明的目的,如在此具体和宽泛地描述的,本发明提供了在水溶液中包含水溶性的含锆聚合物络合物的组合物,其中所述聚合物络合物通过在水性(aqueous,含水)溶剂中使二氯化锆与至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂组合而形成。所述添加剂可与溶液中的锆离子形成络合物。

[0024] 本发明还提供通过溶胶凝胶沉淀合成的不含紧密结合的残余有机化合物的磷酸锆颗粒。

[0025] 本发明进一步提供具有一项或多项以下特性的磷酸锆颗粒:平均粒度小于5微米,当暴露于100mg/dL的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 时至少15mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP的在透析液中的氮容量,和/或至少约 $10\text{m}^2/\text{g}$ ZrP的BET表面积。

[0026] 本发明进一步提供包括含有这种磷酸锆颗粒的容器的便携式透析系统。

[0027] 本发明进一步提供包含一项或多项以下特性的磷酸锆颗粒:平均粒度约40-50微米,当暴露于100mg/dL的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 时至少15mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP的在透析液中的氮容量,和/或至少约 $10\text{m}^2/\text{g}$ ZrP的BET表面积。

[0028] 本发明进一步提供包括含有这种磷酸锆颗粒的盒的透析盒。

[0029] 本发明进一步提供包含一项或多项以下特性的磷酸锆颗粒:平均粒度约45-90微米,当暴露于20mg/dL的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 时至少15mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP的在透析液中的氮容量,和/或至少约 $2\text{m}^2/\text{g}$ ZrP的BET表面积。

[0030] 本发明进一步提供包括含有这种磷酸锆颗粒的盒的透析盒。

[0031] 本发明进一步提供包含一项或多项以下特性的磷酸锆颗粒:孔体积为至少0.0071mL/g,单层体积为至少0.5mL/g(STP),和/或20-80nm孔径的容量为至少30%。这些孔隙率和孔径性质可应用于任意粒度,包括本文所述的任意粒度范围。此外,例如这些颗粒可具有至少约 $2\text{m}^2/\text{g}$ ZrP、或至少约 $5\text{m}^2/\text{g}$ ZrP、或至少约 $10\text{m}^2/\text{g}$ ZrP的BET表面积。

[0032] 本发明进一步提供包括含有这种磷酸锆颗粒的盒的透析盒。

[0033] 本发明还提供通过使二氯化锆与至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂在水性溶剂中组合以形成溶液来制造磷酸锆颗粒的方法。所述低分子量含氧单官能有机添加剂可与溶液中的锆离子形成络合物,从而降低锆离子的水合作用。所述有机添加剂可防止溶胶凝胶沉淀中磷酸锆颗粒的团聚,从而提高颗粒的孔隙率和/或BET表面积。具有提高的孔隙率和/或BET表面积的磷酸锆颗粒可具有改进的氮吸附容量。

[0034] 所述低分子量含氧单官能有机添加剂不与磷酸锆颗粒结合或不与其紧密结合。因此,所述方法进一步包括使所述溶液与磷酸或磷酸盐组合,然后除去所述低分子量含氧单官能有机添加剂,以通过溶胶凝胶沉淀得到不含(或基本不含)残余添加剂的磷酸锆颗粒。所述低分子量含氧单官能有机添加剂可例如通过蒸发所述添加剂除去,以得到不含(或基本不含)残余有机添加剂的磷酸锆颗粒。所述磷酸或磷酸盐可处于例如温度为约 90°C - 100°C 、或约 96°C 的沸腾温度。所述低分子量含氧单官能有机添加剂还可例如通过诸如用水洗涤磷酸锆颗粒以除去残余有机添加剂来除去。可采用其它除去技术。

[0035] 所述低分子量含氧单官能有机添加剂可通过任意技术例如通过加热和/或洗涤等除去。对于本发明的目的而言,添加剂的“除去”可包括添加剂的完全除去和/或添加剂的基本除去,例如基于除去前所存在的添加剂总重,残留的添加剂优选低于1wt%(例如0wt%-0.9wt%、0.0001wt%-0.7wt%、0.001wt%-0.5wt%、0.01wt%-0.25wt%)。使磷

酸锆颗粒经历加热,例如经历磷酸的沸腾温度,可蒸发低分子量含氧单官能有机添加剂,并从磷酸锆颗粒中除去残余添加剂,从而任选地提高孔隙率和/或 BET 表面积。加热步骤可对颗粒具有硬化作用和/或改进颗粒的晶体结构。硬化的磷酸锆颗粒可在不发生颗粒坍塌和/或团聚的情况下干燥。所述方法可任选地进一步包括使含有磷酸锆颗粒的水性浆液在例如约 90℃-100℃ 的温度下,额外热处理例如约 1-2 小时。

[0036] 本发明进一步提供合成具有受控粒度或粒度分布的磷酸锆颗粒的方法。所述方法包括使二氯化锆和低分子量含氧单官能有机添加剂的溶液与磷酸或磷酸盐溶液组合,并蒸发所述低分子量含氧单官能有机添加剂,以通过溶胶凝胶沉淀得到磷酸锆颗粒。例如,所述方法可包括提供具有搅拌器的反应容器,并例如同时(或以其它添加顺序)将二氯化锆溶液和磷酸或磷酸盐溶液添加至反应容器中,使得锆离子与磷酸或磷酸盐反应,以通过溶胶凝胶沉淀得到磷酸锆颗粒。所得到的磷酸锆颗粒的粒度和/或粒度分布可通过控制以下参数中的至少一个或多个来控制:将二氯化锆溶液添加至反应容器中的速率,将磷酸或磷酸盐溶液添加至反应容器中的速率,磷酸或磷酸盐溶液的 pH,反应容器中各组分(即二氯化锆、低分子量含氧单官能有机添加剂和/或磷酸或磷酸盐)的浓度,盐酸(HCl)向反应中的添加,搅拌器速度,或者它们的组合。

[0037] 本发明进一步提供通过如下合成磷酸锆颗粒的方法:使二氯化锆与至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂在水性溶剂中组合以形成溶液,其中,所述低分子量含氧单官能有机添加剂可与溶液中的锆离子形成络合物,这可降低锆离子的水合作用;将所述溶液与磷酸或磷酸盐组合;和蒸发所述至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂以通过溶胶凝胶沉淀得到磷酸锆颗粒。该方法可进一步包括使含磷酸锆颗粒的水性浆液经受热处理。

[0038] 应理解,前述概述与下文的详细说明均仅为示例性的,且不对所要求保护的本发明进行限制。

[0039] 结合到本申请中并构成本申请一部分的附图阐述了本发明的一些实施方式,并与说明书一起用于解释本发明的原理。

附图说明

[0040] 图 1 为用于基于吸附剂盒的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量的产物品质-盒性能试验的吸附剂盒的横截面。

[0041] 图 2 为显示以溶胀体积 (cm^3/kg) 表示的颗粒溶胀对在以用于溶胶凝胶生产的磷酸进行沉淀前与二氯化锆组合的添加剂的依赖性的图。

具体实施方式

[0042] 本发明部分涉及具有改进的孔隙率、BET 表面积和/或铵离子吸附容量的磷酸锆颗粒。所述磷酸锆(ZrP)颗粒可具有例如一项或多项以下特性:平均粒度小于 5 微米,例如约 2-4.9 微米、或约 1-约 3 微米、或约 0.5-约 4 微米;当暴露于 100mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时,至少 15mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP 的在透析液中的氮容量;和/或至少约 10 m^2/g ZrP(例如 10 m^2/g ZrP-100 m^2/g ZrP 或更高,15 m^2/g ZrP-100 m^2/g ZrP,或 20 m^2/g ZrP-100 m^2/g ZrP) 的 BET 表面积。优选地,当暴露于 100mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时,所述 ZrP 颗粒可具有至少 20mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,且更优选至少 25mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或至少 30mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP(例如 21-35mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP) 的在透

析液中的氨容量。当暴露于 100mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时,所述 ZrP 颗粒可具有例如约 23-26mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP 的在透析液中的氨容量,和 / 或当暴露于 10mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时,例如约 7-9mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP 的氨容量。

[0043] 对于本发明,“透析液”是指可用于血液透析或腹膜透析、并例如具有约 105mEq 氯化钠浓度和约 35mEq 碳酸氢钠浓度的溶液。透析液的钠浓度可影响 ZrP 的氨容量,ZrP 颗粒在纯水中的氨容量可大于在透析液中的氨容量。ZrP 颗粒可具有例如大于 35mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP(当暴露于 100mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时)、大于 30mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP 如约 30-38mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP(当暴露于 20mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时)、和大于 20mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP 如约 20-28mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP(当暴露于 10mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时)的在纯水中的氨容量。

[0044] 本发明的磷酸锆颗粒可例如通过如下合成:使二氯化锆(ZOC)与至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂在水性溶剂中组合以形成溶液(有机添加剂-ZOC 溶液),使所述溶液与磷酸组合,并蒸发和 / 或洗去所述低分子量含氧单官能有机添加剂,以通过溶胶凝胶沉淀得到不含(或基本不含)残余有机添加剂的磷酸锆颗粒。所述低分子量含氧单官能有机添加剂可例如通过真空和 / 或加热来蒸发。所述有机添加剂-ZOC 溶液可与加热的磷酸在高至足以蒸发所述有机添加剂的温度下(例如高达磷酸沸腾温度的温度下)组合,或者,所述有机添加剂-ZOC 溶液可与在例如约 90°C -100°C 的温度下的磷酸组合。

[0045] 本发明还部分地涉及具有一项或多项以下特性的磷酸锆颗粒:平均粒度为约 25-65 微米,例如约 40-50 微米;当暴露于 100mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时,至少 15mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP 的在透析液中的氨容量;和至少约 10m²/g ZrP(例如 10m²/gZrP-100m²/g ZrP 或更高,15m²/g ZrP-100m²/g ZrP,或 20m²/g ZrP-100m²/g ZrP)的 BET 表面积。优选地,所述 ZrP 颗粒当暴露于 100mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时,可具有至少 20mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,更优选至少 25mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或至少 30mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP(例如 25-35mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP)的在透析液中的氨容量。所述 ZrP 颗粒可具有例如约 21-23mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP 的在透析液中的氨容量(当暴露于 100mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时)和 / 或具有例如约 6-8mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP 的氨容量(当暴露于 10mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时)。

[0046] 本发明还部分地涉及具有一项或多项以下特性的磷酸锆颗粒:平均粒度约 45-840 微米,例如约 45-90 微米;当暴露于 20mg/dL 时,至少 15mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP 的在透析液中的氨容量;和至少约 2m²/g ZrP(例如 2m²/g ZrP-100m²/g ZrP 或更高,5m²/g ZrP-100m²/g ZrP,或 10m²/g ZrP-100m²/g ZrP,或 15m²/gZrP-75m²/g ZrP,或 20m²/g ZrP-50m²/g ZrP)的 BET 表面积。优选地,所述 ZrP 颗粒当暴露于 20mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时,可具有至少 15mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,更优选至少 20mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或至少 25mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP(例如 20-35mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或 21-30mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或 22-25mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP)的在透析液中的氨容量。所述 ZrP 颗粒当暴露于 30mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时,还可具有至少 20mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或至少 25mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或至少 30mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP(例如 20-35mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或 22-30mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或 24-28mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP)的在透析液中的氨容量。所述 ZrP 颗粒当暴露于 20mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时,还可具有至少 25mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或至少 30mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或至少 40mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP(例如 25-55mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或 30-50mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或 35-45mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP)的在纯水中的氨容量。所述 ZrP 颗粒当暴露于 30mg/dL $\text{NH}_4\text{-N}$ 时,还可具有至少 30mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或至少 35mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或至少 45mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP(例如 30-65mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或 35-60mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP,或 40-55mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ ZrP)的在纯水中的氨容量。

[0047] 本发明还部分地涉及具有一项或多项以下特性的磷酸锆颗粒：孔体积为至少 0.0071mL/g(例如 0.0071-0.15mL/g、或 0.0075-0.125mL/g、或 0.01-0.1mL/g、或 0.02-0.09mL/g)；(朗缪尔)单层体积为至少 0.5mL/g(STP)(例如 0.5-10mL/g(STP)、或 1-8mL/g(STP)、或 2.5-6.5mL/g(STP)、或 3-5mL/g(STP))；和/或 20-80nm 孔尺寸的含量为至少 30%(例如 30%-60%，或 32%-55%，或 38%-52%，或 42%-50%)。如所指出的，这些孔隙率和孔尺寸性质可应用于任何粒度，包括本文中指出的任意粒度范围。所述孔尺寸含量是指孔尺寸在 20-80nm 范围内的所有颗粒表面孔的百分数。

[0048] 对于如本文所述的任意 ZrP 颗粒(包括但不限于例如具有约 45-90 微米平均粒度的 ZrP 颗粒)，具有这些孔隙率和孔尺寸的颗粒还可具有例如如下中的一个或多个：BET 表面积、在透析液中的氨容量、和/或在纯水中的氨容量。本文所述的作为平均粒度的粒度范围值可另外或替换地涉及粒度级(particle size fraction)。例如本文中给出的 45-90 微米的粒度还可涉及其颗粒具有在该范围内的绝对粒度的粒状样品的部分。

[0049] 本发明的磷酸锆颗粒可例如通过如下合成：使二氯化锆(ZOC)与至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂在水性溶剂中组合以形成溶液，向该溶液中添加酸如浓盐酸(HCl)，然后使所述溶液与酸如磷酸组合，并蒸发或通过其它方式除去基本上所有低分子量含氧单官能有机添加剂，以通过溶胶凝胶沉淀获得磷酸锆颗粒。酸如 HCl 的添加可影响磷酸锆平均粒度。可使磷酸锆颗粒的尺寸变化，以获得期望尺寸(例如约 10-100 微米、约 10-25 微米、约 20-40 微米、约 25-65 微米、或约 40-50 微米平均粒度)的颗粒。不拘泥于任何理论，酸如 HCl 可通过如下来影响粒度：从磷酸锆聚合反应中除去 OH- 官能团，从而使聚合反应继续并提高粒度。

[0050] 本发明进一步涉及通过如前所述使二氯化锆溶液与低分子量含氧单官能有机添加剂组合以形成水溶性聚合物络合物而形成的作为本发明方法中的中间体的组合物。低分子量含氧单官能有机添加剂的量可取决于具体添加剂，并可通过性能研究容易地确定。所述低分子量含氧单官能有机添加剂的量可以是有效改进产物粒度的最小量。以下提供适宜量的例子。

[0051] 包括含有本文所述磷酸锆颗粒的盒的透析盒也是本发明的一部分。所述透析盒可以是包含所述磷酸锆颗粒的盒，其中磷酸锆颗粒可作为至少一层存在且透析盒可进一步包含吸附剂材料的至少一个其它层。包括含有本文所述磷酸锆颗粒的容器的便携式透析系统也是本发明的一部分。所述容器可包含例如如前所述的磷酸锆颗粒，所述磷酸锆颗粒例如具有：小于 5 微米如约 2-5 微米的平均粒度，至少 25mg NH₄-N/g ZrP 的在透析液中的氨容量(当暴露于 100mg/dL NH₄-N 时)，和至少约 10m²/g ZrP 的 BET 表面积。

[0052] 本发明的 ZrP 可用于其中使用 ZrP 的任何应用中，并可用作如下文献中所述的吸附剂盒中的 ZrP 层或作为额外的 ZrP 层：美国专利申请公布 2002-0112609 和美国专利 6,878,283B2，以及 Sorb's REDY 盒(例如参见“Sorbent Dialysis Primer”，COBE Renal Care, Inc. 1993 年 9 月 4 日出版，和“RxGuide to Custom Dialysis”，COBE Renal Care, Inc. Revision E, 1993 年 9 月)，所有这些文献均通过引用全文结合在本文中。在这些公布的申请中的使用 ZrP 的所有实施方式均为其中采用本发明的 ZrP 的本申请实施方式。仅出于举例说明的目的，在管状外壳或盒中的各种过滤介质部分可与本发明的 ZrP 颗粒一起使用。所述外壳或盒可包括吸附剂材料如颗粒状活性炭部分、固定的酶部分、粉末状氧化

铝 (Al_2O_3) 部分、磷酸锆、和 / 或包括乙酸盐形式的水合氧化锆与碳酸锆钠的混合物或仅包括碳酸锆钠的部分。所述透析盒可以是包含作为一个或多个层或区域的磷酸锆颗粒的盒, 其中该透析盒具有多个过滤介质部分 (或层), 其包括由一端向另一端依次为活性炭部分、固定酶部分、粉末状氧化铝部分、磷酸锆部分以及碳酸锆钠或乙酸盐形式的水合氧化锆与碳酸锆钠的混合物部分的排列。对于血液透析, 除非使用高纯水作为透析液基体, 否则优选适于从自来水中除去氯的过滤介质。所述介质可以是活性炭。活性炭可用作束缚重金属、氧化剂和氯胺的过滤介质。可将固定酶如脲酶用于过滤介质中, 以通过酶转化将脲转化成碳酸铵。脲酶可通过吸附、共价键合、分子间交联、包埋在交联聚合物中、微囊化和在半透膜装置中容纳来固定化。可使用氧化铝 (Al_2O_3)、活性炭、阴离子交换树脂和硅藻土作为吸附剂。可使用脲酶来共价键合非水溶性聚合物, 以形成反应性聚合物或者经由活化步骤形成酶-聚合物共轭体。可使用多官能试剂如戊二醛和六亚甲基二胺影响脲酶的分子间交联。可将脲酶包埋于交联聚合物如聚丙烯酰胺凝胶中。脲酶可采用例如尼龙、硝酸纤维素、乙基纤维素或聚酰胺微囊化。可使脲酶容纳于某些可渗透膜装置内, 所述可渗透膜装置例如为可由 Fisher Scientific, Pittsburgh, PA 获得的 AMICOM 超滤池, 或来自 The Dow Chemical Co., Midland, MI 的 DOW 中空纤维烧杯装置。若使用活性炭的话, 使用活性炭除氯可在所述固定酶介质之前, 因为氯会使所述酶失活。可使用阳离子交换材料束缚铵、钙、镁、钾和其它阳离子以及自来水中的有毒痕量金属。这些过滤介质的另外的功能可以为通过脲水解作用将碳酸盐转化成碳酸氢盐。这种阳离子交换材料可包括磷酸锆、磷酸钛、或沸石。阴离子交换过滤介质束缚磷酸根、氟离子和其它重金属。阴离子交换过滤介质的副产物可包括乙酸盐和碳酸氢盐, 其也用于矫正患者血液的代谢性酸中毒。这种过滤介质可包括: 乙酸盐形式的水合氧化锆, 水合二氧化硅, 氧化锡, 氧化钛, 锑酸, 水合氧化钨或碳酸锆钠。

[0053] 本发明部分地涉及采用其中已经削弱了溶液中锆离子水合作用的二氯化锆溶液, 通过溶胶凝胶技术合成磷酸锆颗粒的方法。这可例如通过如下实现: 在二氯化锆溶液中使用一种或多种添加剂以将溶液中的锆离子由高度水合单体形式改变为具有大量聚合物单元和减少的水合水的可溶性聚合物型锆络合物。

[0054] 本发明涉及制造磷酸锆颗粒的方法, 包括: (a) 使至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂与二氯化锆在水性溶剂中组合以形成溶液, 其中, 低分子量含氧单官能有机添加剂与溶液中的锆离子形成络合物; 和 (b) 使 (a) 中得到的溶液与磷酸组合, 并蒸发该低分子量含氧单官能有机添加剂, 以通过溶胶凝胶沉淀得到磷酸锆颗粒。作为典型的非限制性量, 所述至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂可以二氯化锆重量的约 20wt% - 70wt% (例如 25wt% - 60wt%, 30wt% - 50wt% 添加剂) 的量存在, 和 / 或二氯化锆与磷酸的摩尔比可以为 1 : 2.8 - 1 : 3.2。可使用高于和低于该范围的其它量和摩尔比。所述水性溶剂可以是去离子水或反渗透 (RO) 水。可将二氯化锆溶解 (或以其它方式混合) 于水性溶剂中, 然后可添加所述低分子量含氧单官能有机添加剂以形成步骤 (a) 的溶液。可将二氯化锆溶解 (或以其它方式混合) 于水性溶剂中, 然后可添加所述低分子量含氧单官能有机添加剂以形成步骤 (a) 的溶液。所述二氯化锆可以最高达饱和浓度或其它浓度水平存在于水性溶剂中。可将所述低分子量含氧单官能有机添加剂溶解 (或以其它方式混合) 于水性溶剂中, 然后可添加二氯化锆以形成步骤 (a) 的溶液。所述低分子量含氧单官能有机添加剂可以足以使得溶液中全部或基本全部锆离子转化成络合物的

摩尔量存在于步骤 (a) 的溶液中。所述低分子量含氧单官能有机添加剂可与锆离子形成可溶性聚合物络合物。

[0055] 对低分子量含氧单官能有机添加剂可如何影响在溶胶凝聚工艺中形成的磷酸锆的特性进行解释,有助于理解在不存在添加剂的情况下二氯化锆溶液中的锆离子的性质。二氯化锆溶液中的锆离子本身为高度水合的锆物质,每个锆 (Zr) 原子与 4-8 个 H_2O 分子配位。取决于溶液的浓度,所述水合离子可形成从单体、 ZrOOH^+ 直至四聚体、 $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{+8}$ 的聚合单元。随着将磷酸与二氯化锆溶液在室温下混合,以极快速率形成溶胶凝胶磷酸锆沉淀,在凝胶颗粒中捕集大量配位水分子 (或水合氢离子,因为晶格 H^+ 可与 H_2O 分子组合形成 H_3O^+), 从而形成软凝胶。如上所述,随着浆液变得更稠,以及当所述材料在过滤期间堆积于过滤器上或在干燥期间堆积于盛物盘 (tray) 上时,这些软凝胶颗粒可具有团聚的趋势。

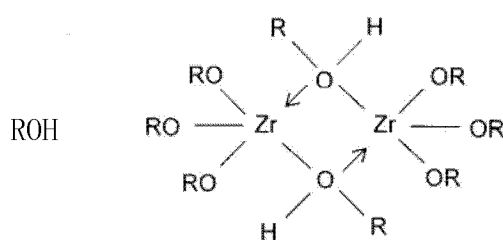
[0056] 采用至少一种低分子量含氧单官能有机添加剂优选地形成在溶液中的具有降低的配位水分子量和高的聚合物单元的新的锆聚合物型物质,使得当这些锆聚合物型物质与磷酸反应时,不发生由过度水合作用导致的上述问题。特别地,减慢了锆离子与磷酸盐的反应,这使得反应物浓度更易于控制,从而能够控制通过沉淀形成的颗粒的粒度和 / 或粒度分布。由于水含量降低,通过沉淀形成的颗粒更难和 / 或较小倾向于团聚和 / 或具有更精细 (refined) 的分子结构。如果使用的低分子量含氧单官能有机添加剂还具有乳化剂的性质,则可将通过沉淀形成的颗粒形状由无规改进为球形或粗略或近似的球形。这样做可减少或消除干燥期间的团聚问题,使得能够形成自由流动的粉末。即使粒度保持为小的,也可改进用于柱应用的流动性能。除非本文中另外规定,通过溶胶凝胶工艺的磷酸锆颗粒合成可根据已知的溶胶凝胶技术实施。例如,用于最初溶解二氯化锆的水溶液可以通过反渗透 (RO 水) 或通过提供磷酸锆颗粒的预期最终用途可接受的足够低的污染物水平的任意其它方法而纯化除去离子杂质如痕量金属的水,或者,用于最初溶解二氯化锆的水溶液可以是去离子水。为实施溶胶凝胶沉淀,可使用磷酸或磷酸盐溶液。在高 pH (例如约 4pH 或更高) 下,磷酸盐的使用导致了具有降低氨容量的产物。磷酸的例子可包括正磷酸、焦磷酸、三聚磷酸、四聚磷酸、三偏磷酸和 / 或磷酸酐或其组合。所述磷酸可具有 1 摩尔 / 升或更高 (例如 1.5 摩尔 / 升 - 3 摩尔 / 升、或 2.6-2.8 摩尔 / 升) 的摩尔浓度。

[0057] 本发明中使用的低分子量含氧单官能有机添加剂能够置换二氯化锆水溶液中与锆离子配位的水分子,并可优选桥联锆离子以形成水溶性聚合物物质。可使用超过一种添加剂 (例如混合物)。所述添加剂可选择为在与磷酸盐或磷酸的形成磷酸锆的反应期间其能够被从锆离子置换。所述添加剂可导致形成优选可溶于水的聚合物物质。从而,本发明中优选的添加剂包括可溶于水的含有一个官能团 (即单官能) 的羧酸和 / 或醇。对于本发明的目的而言,单官能化合物可以是其化学结构具有单个反应性位点 (如单个反应性 -OH 基团) 的有机化合物。

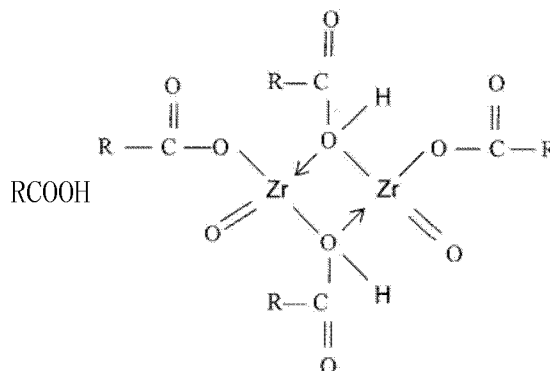
[0058] 可用于本发明的低分子量含氧单官能有机添加剂的例子包括:具有式 R-OH 的醇,其中 R 为 C_{1-6} 烷基,优选 C_{1-3} 烷基;和具有式 R-COOH 的羧酸,其中 R 为 C_{1-6} 烷基,优选 C_{1-3} 烷基。所述醇和羧酸可以是非支化或支化的同分异构体。可使用的添加剂的具体的非限制性例子为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、乙酸、丙酸或其组合。低分子量的例子包括但不限于约 20-80、优选约 30-60 的分子量。

[0059] 低分子量含氧单官能有机添加剂和在二氯化锆溶液中形成的锆聚合物络合物的典型例子如下：

[0060] 醇



[0061] 羧化物或羧酸



[0062] 其中低分子量含氧单官能有机添加剂与锆离子形成络合物的溶液可通过将所述添加剂添加至含有二氯化锆的溶液中、或通过将二氯化锆添加至含有所述添加剂的溶液中形成。换言之，将添加剂和二氯化锆添加至水性溶剂中的顺序不是关键的。

[0063] 通过溶胶凝胶沉淀得到的磷酸锆颗粒的性质可任选地通过调节所使用的磷酸溶液的 pH 改变。例如，本发明方法中使用的沉淀剂可以用碱如 NaOH 滴定至约 1- 约 4pH 的正磷酸。经部分滴定的磷酸可降低溶胶凝胶 ZrP 的酸度，从而减少水合水。否则，晶格 H^+ 可与 H_2O 组合以形成水合氢离子。从而，在较高的磷酸盐 pH 下实施溶胶凝胶沉淀有助于促进 ZrP 凝胶的硬化。然而，在碱性 pH 下实施沉淀反应是不太优选的，因为通过碱性磷酸盐沉淀的磷酸锆可具有差的氨吸附性。该技术可与至少一种如上所述的低分子量含氧单官能有机添加剂的使用组合实施。

[0064] 本发明还部分地涉及通过溶胶凝胶沉淀合成磷酸锆颗粒的方法，其中，所得到的磷酸锆颗粒的粒度和 / 或粒度分布通过对如下进行控制而得以控制：将二氯化锆的含有机添加剂的溶液添加至反应容器的速率；将磷酸溶液添加至反应容器的速率；反应容器内的反应物（如二氯化锆、有机添加剂、磷酸和 / 或盐酸）的浓度；和 / 或反应混合物的搅拌速度和方式。特别地，已经发现，通过溶胶凝胶沉淀得到的粒度可部分地取决于反应物浓度。当将二氯化锆溶液添加至磷酸溶液中时，随着反应进行，磷酸浓度下降，导致可能形成越来越小的颗粒。结果，可产生不期望的宽范围的粒度。为防止其可能发生，可将两种反应物（即二氯化锆的含添加剂的溶液和磷酸）任选地同时（或近似同时）添加至反应容器中，并可将所述添加延长至例如 10-30 分钟或更久的时间，从而使得反应溶液中的磷酸浓度在整个沉淀过程中保持稳定和可控。作为进一步的例子，可将磷酸溶液的一部分添加至反应容器中，并可将二氯化锆的含添加剂的溶液和其余的磷酸溶液以受控的速率同时添加至反应容器中，再次使得反应溶液中的磷酸浓度在整个沉淀过程中保持稳定和可控。

[0065] 除同时添加二氯化锆和磷酸溶液外，还可控制包括二氯化锆溶液的添加方式

和反应物混合方式的其它参数,以提供更有效的反应和控制粒度范围。例如,可使用喷头作为二氯化锆的含添加剂的溶液的入口,以使得该溶液以液滴形式添加至反应容器中,从而提供更有效的反应。进一步地,可将所述反应容器装备成随着将反应物添加至反应容器和随着反应进行,对所述反应物进行搅拌,从而提供更有效的混合并避免由在反应容器不同部分中的反应物的不同浓度导致的粒度差异。例如,反应容器可包括搅拌器如具有超过一组安装于轴的不同水平上的桨的搅拌器,以使得反应容器中的反应物在所有水平下彻底混合。作为具体例子,可使用多叶轮搅拌器,如具有三组桨且每组安装于轴的不同水平上的搅拌器。使用搅拌器控制或降低团聚是任选的。如果使用搅拌器,则可使用包括多叶轮搅拌器的商业搅拌器。对于多叶轮搅拌器,优选例如 20-40rpm 的低搅拌速度,以在不导致凝胶颗粒破碎的情况下避免团聚。对于单叶轮搅拌器,可采用例如约 60-70rpm 的速度。对于任意给定的搅拌器,最佳速度取决于例如罐尺寸、形状、挡板、叶轮尺寸等的变量。可采用其它搅拌或混合方法。

[0066] 可采用适宜的过程控制法以确保对于沉淀过程适宜的反应物浓度范围和流速,从而使得能够得到期望的粒度范围或分布。作为例子,用于吸附剂透析盒的磷酸锆颗粒的期望粒度范围可以为约 20-80 微米、或约 35-65 微米。也可采用其它粒度范围。为实现该粒度分布,作为例子,可如下形成磷酸溶液和含有异丙醇的二氯化锆溶液。由于聚合物单元的尺寸随着浓度增加而增加,二氯化锆溶液可包含处于或接近于其饱和点的二氯化锆(例如在 375mL 水中 500g ZOC 晶体)。异丙醇的量可以是最大量(例如在本文所述的 ZOC 溶液中约 300g),以提供锆离子络合物中配位水量的最大降低和抑制凝胶化程度。过量的异丙醇可通过过度乳化使粒度降低太多,从而产生很多细粒。不足量的异丙醇可导致提高的团聚程度和在较大尺寸范围(例如 80-120 微米)内的较高的颗粒百分数。磷酸的典型溶液可包含 516.5g 76% 的 H_3PO_4 + 2.1L 水。ZOC 与磷酸盐或 H_3PO_4 的摩尔比可以为约 1 : 3 ± 0.2。

[0067] ZOC 溶液配方的具体的非限制性例子为:500g ZOC、375g 水、300g 异丙醇和 70g 浓 HCl。ZOC 与水 and 低分子量含氧单官能有机添加剂的摩尔比可为约 1 : 0.75 : 0.6。ZOC 溶液配方的另一具体的非限制性例子为:500g ZOC、375g 水、260g 冰醋酸和 94g 浓 HCl。ZOC 与水 and 低分子量含氧单官能有机添加剂的摩尔比可为约 1 : 0.75 : 0.52。对于所述典型溶液所给出的量当然可通过保持反应物的相同比例来按比例增加或降低。若必要,用于吸附剂透析盒的粒度控制还可通过额外研磨实现,以符合盒性能要求。

[0068] 对于 25-30 分钟的添加时间,磷酸溶液的流速可为 80-100ml/分钟,和对于 15-30 分钟的添加时间,二氯化锆的含添加剂的溶液流速可为 25-50ml/分钟。提供上述溶液的流速,并且如果使用不同量的反应物,则可按比例增加或降低。磷酸的更高流速可提高其在反应池中稳态浓度和/或产生更坚硬的稳定的结晶 ZrP 颗粒。相反,更低流速可形成更易碎的产物。作为具体例子,反应物的添加时间可为 30 分钟。可使用其它流速和时间。

[0069] 通过本发明方法形成的浆液中的溶胶凝胶磷酸锆颗粒可通过即时滴定(immediate titration)以升高浆液的 pH 来稳定。例如,可将浆液用碱如 50% NaOH 滴定,以使得 pH 升至约 1-2 的范围。(典型地,当形成时,浆液的 pH 接近于 0.1)。然后,在使磷酸锆颗粒沉降并进一步硬化后,可将所述浆液缓慢滴定至较高 pH(例如 pH5.5 或 pH6)以得到最终产物。部分滴定提供了在材料酸度方面的即时下降,否则所述材料酸度可引发水合水的吸附(因为晶格 H^+ 可与 H_2O 组合以形成水合氢离子)以及凝胶的软化。缓慢并分阶段

实施滴定的优势在于碱的快速添加可导致凝胶颗粒中水的快速形成,其可使颗粒破裂并产生过量细粒。对于磷酸锆颗粒在吸附剂透析盒中的具体应用,第二次滴定优选达到 5.5 的 pH,以便由于已经存在于浆液中的 Na^+ 和 PO_4 离子,而获得产物中最佳的 Na^+ 含量。

[0070] 由于在本发明所采用的磷酸盐浓度范围内的溶胶凝胶沉淀趋于快速反应,从而上述技术可在不经额外加热的条件下实施。然而,用水实施的热处理可有助于通过提高结晶度而改进磷酸锆颗粒的分子结构。热处理可通过促进如下的氧桥合反应和通过帮助离子杂质从在溶胶凝胶沉淀中形成的磷酸锆晶格中的释放来改进 ZrP 的晶体结构。

[0071]



[0072] 作为可如何实施热处理的例子,在通过溶胶凝胶沉淀形成磷酸锆之后,可将反应浆液过滤和洗涤以除去氯化物、过量的磷酸、硫酸盐和添加剂化合物。然后,可将通过过滤得到的滤饼转移至去离子水(或 RO 水)浴中,并可短时间搅拌浆液(首次洗涤)。过滤和洗涤例如可重复,直至浆液中溶解的全部固体物水平(TDS 水平)低于 1200ppm。可将滤饼转移至装备有搅拌器并具有适度的搅拌速度的加热容器内的去离子水(或 RO 水)浴中,可将所述浆液在适度的速率下加热至约 180–185° F(约 82–85°C),并将温度在该范围内保持 1 小时或更久。然后,可使加热的浆液冷却至室温,并可用水调整体积。此后,可将浆液用碱如 50% NaOH 从约 1.8 的初始 pH 滴定至期望的 pH(例如 pH5.75、pH6、或 pH6.25(或其间的范围)),以得到不同 Na^+ 含量和酸度的 ZrP 产物。然后,可将滴定的 ZrP 用去离子水(或 RO 水)反复洗涤和过滤,直至浆液中的 TDS 水平低于 500ppm。然后,可将最终洗涤后的滤饼转移至盘式干燥器上,并可滴定的产物在约 160° –180° F(71°C –81°C)的温度下通过湿气平衡(LOD),干燥至 14–18% 的干燥损失。最终产物可以是例如在 30–60 μm 目标粒度范围内的自由流动的粉末形式,并且,可不存在团聚(或小于 1 重量%)。

[0073] 提供以下实施例用于阐述本发明的性质。然而,应理解,本发明不限于这些实施例中列举的特定条件或细节。

[0074] 实施例

[0075] 实施例 1:通过溶胶凝胶沉淀制备 ZrP 颗粒

[0076] 如下制备溶液 A:将 20g ZrO₂ 晶体溶解于 15ml 去离子水中,并将 15ml 异丙醇添加至溶液内。然后,在以磁力搅拌器或塑料叶轮进行搅拌的情况下,在持续搅拌下,将约 100 滴浓 HCl 添加至所述溶液中,直至所有沉淀物再次溶解以形成清澈的溶液。

[0077] 如下制备溶液 B:将 30g 工业级磷酸(76%) 在 500ml 烧杯中在 60ml 水中稀释。采用磁力搅拌器,将所述稀释的酸加热至沸腾温度。

[0078] 反应工艺步骤:

[0079] 步骤 1:采用磁力搅拌器或塑料叶轮以适度的搅拌速度,将溶液 A 以约 10ml/ 分钟的流速泵送至处于沸腾温度的溶液 B 中。

[0080] 步骤 2:在完成添加以产生沉淀物的浆液后,将浆液加热 1 小时,以使醇完全蒸发并改进 AZP 沉淀物的晶体结构。

[0081] 步骤 3:在加热 1 小时后,使浆液冷却。然后滤出所述沉淀物,并用去离子水洗涤,以除去过量的未反应磷酸。

[0082] 步骤 4 :在 180° F 烘箱中干燥所述经洗涤的产物,直至水分含量为 5-20 重量% LOD,以形成自由流动的粉末。粒度在 25-45 微米范围内。

[0083] 实施例 2

[0084] 重复实施例 1,但是将酸性磷酸锆 (AZP) 产物在约 200ml 去离子水中,用 50% NaOH 滴定至 pH6.0,并随后在过滤并干燥所述过滤产物前进行洗涤。

[0085] 实施例 3

[0086] 在所述酸的环境温度下再次实施实施例 1 中的 ZOC/ 异丙醇和磷酸的混合过程。最终产物的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量与通过高温混合得到的产物大致相同,尽管在产物的干燥时存在一定程度的团聚。

[0087] 实施例 4

[0088] 通过研磨实施例 1 的最终干燥产物、或者通过在添加至热磷酸中并有力地搅拌混合前如下改变 ZOC 溶液配方,得到粒度在 2-10 微米范围内的 ZrP :

[0089] ZOC 溶液配方 (溶液 A) :

[0090]

ZOC 固体	20gm
去离子水	15ml
异丙醇	30ml
浓 HCl	0 滴

[0091] 发现 :细粒度产物的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量比常规粒度范围 (25-65 微米) 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量提高了约 10-20%。

[0092] 实施例 5

[0093] 通过调节所述溶液配方 (溶液 A 和溶液 B), 制备实施例 1 的规模增加的批料 (scale-up batch), 且工艺参数如下 :

[0094]	溶液 A	ZOC 固体	500gm
		去离子水	375ml
		异丙醇	375ml 或 300gm
		浓 HCl	70gm

[0095] 溶液 B 76% H_3PO_4 550gm

[0096] 去离子水 2.2L

[0097] (注 :ZOC : H_3PO_4 的摩尔混合比 = 约 1 : 2.92)

[0098] 反应工艺步骤 :

[0099] 步骤 1 :采用塑料叶轮以适度的搅拌速度 (约 80RPM), 将溶液 A 以约 25-30ml/ 分钟的流速经 25-30 分钟的添加时间泵送至处于沸腾温度的溶液 B 中。

[0100] 步骤 2 :在完成添加以产生沉淀物浆液后,将浆液加热 30 分钟,以使醇完全蒸发并改进 AZP 沉淀物的晶体结构。

[0101] 步骤 3 :在加热 30 分钟后,使浆液冷却。然后滤出所述沉淀物,并用去离子水洗涤,以除去过量的未反应磷酸。

[0102] 步骤4:将滤饼转移至约 3L 去离子水中,并以温和速度搅拌以形成浆液,随后,将其用 50% NaOH 滴定至 pH6.0。然后将经滴定的 ZrP 过滤并再次洗涤,直至滤液中的 TDS 为约 500PPM。

[0103] 步骤5:在 180° F 烘箱中干燥所述经洗涤的产物,直至水分含量为约 5-20 重量% LOD 以形成自由流动的粉末。粒度在 35-65 微米范围内。

[0104] 产物的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量与实施例 1 中的小型样品试验相同。

[0105] 实施例 6

[0106] 使用作为有机添加剂的乙酸代替异丙醇以重复实施例 1,其中,ZOC 溶液配方如下(溶液 A):

[0107]

ZOC 固体	20gm
去离子水	15ml
冰醋酸	15ml
浓 HCl	200 滴

[0108] 采用与实施例 1 相同的量和浓度的处于沸腾温度的磷酸。将产物用去离子水过度洗涤以除去残余乙酸,然后滴定至 pH6.0。得到在干燥时未发生团聚的相同粒度的 ZrP 产物(35-65 微米),尽管 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量略低于通过使用异丙醇制备的那些。

[0109] 实施例 7

[0110] 重复实施例 6,但是将 ZOC/ 乙酸溶液(溶液 A)添加至在环境温度下的磷酸中。将产物用去离子水过度洗涤以除去残余乙酸。将一半产物滴定至 pH6.0,同时,另一半保持未滴定。表明:无论混合温度和产物的 pH 滴定,所有 ZrP 产物具有与实施例 6 相同的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量,尽管在环境混合温度下得到的产物在干燥时具有一些程度的团聚。

[0111] 实施例 8

[0112] 通过如下调节溶液配方(溶液 A 和溶液 B),制备在环境混合温度下的实施例 7 的规模增加的批料:

[0113]	溶液 A	ZOC 固体	500gm
		去离子水	375ml
		冰醋酸	250ml 或 260gm
		浓 HCl	94gm

[0114] 溶液 B 76% H_3PO_4 550gm

[0115] 去离子水 2.2L

[0116] (注:ZOC : H_3PO_4 的摩尔混合比=约 1 : 2.92)

[0117] 使用过量的水洗涤产物以除去残余乙酸。经滴定的产物的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量大致与实施例 7 中的小型样品试验相同,尽管在环境混合温度下得到的产物在干燥时具有一些程度的团聚。

[0118] 实施例 9

[0119] 通过研磨实施例 6 的最终干燥产物、或者通过在添加至热磷酸中并有力地搅拌混

合前如下改变 ZOC 溶液配方,得到粒度在 2-10 微米范围内的最终 ZrP 颗粒:

[0120] ZOC 溶液配方(溶液 A):

[0121]

ZOC 固体 20gm

去离子水 15ml

冰醋酸 30ml

浓 HCl 0 滴

[0122] 发现:细粒度产物的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量比常规粒度范围(25-65 微米)的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量提高了约 10-20%。

[0123] 实施例 10:具有提高的氨吸附容量的 ZrP 颗粒

[0124] 通过如下方法制备 ZrP:根据本发明的溶胶凝胶法;根据美国专利申请公布 2006/0140840 的溶胶凝胶法(采用甘油和硫酸钠作为添加剂的实施例 2);以及通过(非溶胶凝胶)方法从碱性硫酸锆(BZS)如下制备:在适度的搅拌速度下将 1kg BZS 添加至反应器内的去离子水中以形成浆液。然后,将约 770ml 用等体积水稀释的工业级磷酸(76%)泵送至所述浆液中。在缓慢搅拌下,将浆液以适度或最大速率加热至 180-185° F,然后在达到该温度后加热以保持该温度 1 小时。随后将浆液冷却至室温。产物在 Buchner 漏斗中过滤并且用去离子水洗涤。然后在盘式干燥器内于 180° F 下干燥滤饼,直至水分含量为 12-18 重量% LOD。粒度处于 25-60 微米范围内。

[0125] 在三种 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 暴露浓度下测量 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量,并比较结果。表 1 中所示的结果证实:与通过所述的以前的方法制备的 ZrP 颗粒相比,根据本发明制备的 ZrP 颗粒表现出提高的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附。

[0126] 表 1

[0127]

ZrP 类型	暴露的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度	每克 ZrP 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附(在 Na 存在下的容量)	在水中的容量
根据本发明的溶胶凝胶 ZrP(实施例 1)	5mg/dL	4.95mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$	25mg/gm 38mg/gm
	10mg/dL	7.76mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$	
	20mg/dL	11.84mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$	
根据美国专利申请公布 2006/0140840 的溶胶凝胶 ZrP	5mg/dL	2.23mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$	
	10mg/dL	3.74mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$	
	20mg/dL	7.60mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$	
从 BZS 制备的 ZrP	5mg/dL	2.00mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$	
	10mg/dL	3.58mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$	
	20mg/dL	6.515mg $\text{NH}_4^+\text{-N/g}$	

[0128] 实施例 11

[0129] 在干燥后,将 ZrP 产物(如实施例 1 的 ZrP)研磨至细的粒度可将在水中在 20mg/dL 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下的 NH_4^+ 吸附容量从 28mg $\text{NH}_4^+\text{-N/gm}$ 提高至 36mg $\text{NH}_4^+\text{-N/gm}$ (约 28%)。与从 BZS 制备的 ZrP 相比的在研磨后的吸附等温线可由下表显示:

[0130] 表 2

[0131]

	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度	在 $\text{NaHCO}_3/\text{NaCl}$ 透析液中的容量	吸附等温线
溶胶凝胶 ZrP	10mg/dL	8mg/gm	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量(mg/gm ZrP)= $7.16+0.15 \times [\text{NH}_4^+\text{-N}]$ $r=0.9878$
	20mg/dL	11.3mg/gm	
	55mg/dL	15mg/gm	
	85mg/dL	19mg/gm	
	100mg/dL	23mg/gm	
从 BZS 制造的现有 ZrP	10mg/dL	4.2mg/gm	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量(mg/gm ZrP)= $3.38+0.137 \times [\text{NH}_4^+\text{-N}]$ $r=0.99$
	20mg/dL	7.12mg/gm	
	55mg/dL	10.2mg/gm	
	85mg/dL	15.4mg/gm	
	100mg/dL	17.1mg/gm	

[0132] 随有机添加剂(异丙醇、乙酸、酒石酸、甘油、聚乙烯醇)、混合温度(环境温度与沸腾温度)、ZrP 的 pH(ZrP pH6.0 与未滴定的 ZrP)、和粒度(35-65 微米与研磨的 ZrP 细粉末,2-10 微米)变化,其它典型的在水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量的数据总结于如下所示的表中:(注:由于发现溶胶凝胶 ZrP 可干燥至极低水分含量而不影响 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量,因此,未考虑水分含量数据)。

[0133] 表 3

[0134]

有机添加剂	混合温度	ZrP 的 pH	粒度	在水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量(mg/gm ZrP)
异丙醇	环境温度	未滴定	研磨的 ZrP 细粉末 2-10 微米	在 10mg/dL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下为 28.89mg/gm 在 20mg/dL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下为 36.21mg/gm
	沸腾温度	未滴定	研磨的 ZrP 细粉末 2-10 微米	在 10mg/dL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下为 26.9mg/gm 在 20mg/dL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下为 34.76mg/gm
	沸腾温度	未滴定	35-65 微米	在 10mg/dL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下为 25.53mg/gm 在 20mg/dL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下为 31.83mg/gm
	沸腾温度	pH6.0	研磨的 ZrP 细粉末 2-10 微米	在 10mg/dL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下为 24.9mg/gm 在 20mg/dL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下为 38.4mg/gm
	沸腾温度	pH6.0	35-65 微米	在 10mg/dL $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下为 24.66mg/gm

[0135]

				在 20mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 32.19mg/gm
	沸腾温度	pH4.0	35-65 微米	在 10mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 27.54mg/gm 在 20mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 33.45mg/gm
乙酸	环境温度	未滴定	研磨的 ZrP 细粉末 2-10 微米	在 10mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 25.95mg/gm 在 20mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 35.7mg/gm
	环境温度	未滴定	35-65 微米	在 10mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 24.96mg/gm 在 20mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 27.3mg/gm
	环境温度	pH6.0	35-65 微米	在 10mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 25.65mg/gm 在 20mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 28.95mg/gm
	沸腾温度	pH6.0	35-65 微米	在 10mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 25.45mg/gm 在 20mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 26.64mg/gm
没有有机添加剂; 仅有单独的浓 HCl	环境温度	未滴定	研磨的 ZrP 细粉末 2-10 微米 (部分凝胶化)	在 10mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 21.47mg/gm 在 20mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 27.31mg/gm
	沸腾温度	pH6.0	35-65 微米	在 10mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 20.27mg/gm 在 20mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 24.2mg/gm
甘油	沸腾温度	pH6.0	35-65 微米	在 10mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 6.46mg/gm 在 20mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 9.98mg/gm
聚乙烯醇	沸腾温度	pH5.0	35-65 微米	在 10mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 3.92mg/gm 在 20mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 5.39mg/gm
酒石酸	沸腾温度	pH6.0	35-65 微米	在 10mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 2.76mg/gm 在 20mg/dL NH_4^+ -N 浓度下为 3.43mg/gm

[0136] 实施例 12

[0137] 对各种参数进行用于制备 ZrP 颗粒的溶胶凝胶工艺的实验室规模参数研究,所述参数包括例如 ZOC 溶液的添加剂类型和用量、反应物混合方法、磷酸量、粗溶胶凝胶的热液处理、HCl 的量、以及粒度。将包括采用无机氧添加剂 (Na_2CO_3 (纯碱)) 制备的 ZrP、和从 BZS 制备的 ZrP 的对比凝胶纳入所述研究中。分析一些产物颗粒的吸附容量、BET 表面积、孔体积、孔径分布和 / 或凝胶溶胀性质中的一项或多项。对于该实施例,反渗透 (RO) 水可替代去离子 (DI) 水 (当提及其时)。

[0138] 方法步骤:

[0139] 步骤 1:具有添加剂的 ZOC 溶液的制备 (溶液 A)

[0140] 采用选自醇 (异丙醇或 95% 甲醇)、乙酸或纯碱的添加剂制备溶液 A。将这类溶液称作溶液 A1、A2 和 A3。

[0141] 如下制备溶液 A1:将 500g ZOC 晶体在搅拌下溶解于 375ml 去离子 (DI) 水中,并

将 200ml 冰醋酸转移至 ZOC 溶液中并搅拌,直至溶液混合物完全清澈。(注:如果期望较大粒度,则可在与乙酸混合前,首先任选地将约 50gm 浓 HCl 添加至 ZOC 溶液中。搅拌以再溶解如此形成的任何沉淀物,直至溶液清澈)。

[0142] 如下制备溶液 A2:将 500g ZOC 结晶在搅拌下溶解于 375ml 去离子水中,并将 300ml (异丙醇或 95% 甲醇)转移至 ZOC 溶液中并搅拌,直至溶液混合物完全清澈。(注:如在溶液 A1 中的那样,任选地添加浓 HCl 以改进粒度)。

[0143] 如下制备溶液 A3:将 500g ZOC 晶体在(完全或部分)搅拌下溶解于 250ml 去离子水,并将 40g 纯碱在另一个容器内在(完全或部分)搅拌下溶解于 125ml 去离子水中。将(完全或部分溶解的)纯碱溶液转移至 ZOC 溶液中并搅拌,直至溶液混合物完全清澈(注:如在溶液 A1 和 A2 中的那样,添加浓 HCl 也是任选的)。立刻或在短时间内将所得到的溶液用于溶胶凝胶 ZP 合成。

[0144] 步骤 2:用于反应的磷酸的制备(溶液 B)

[0145] 如下制备溶液 B:在搅拌下,将 600g 工业级磷酸(76%)稀释在 500mL 去离子水中并混合。

[0146] 步骤 3:通过同时添加 ZOC 和 H_3PO_4 的溶胶凝胶 ZP 的沉淀反应

[0147] a) 将步骤 2 中制备的约 280ml 经稀释的磷酸转移至 4L 反应容器中,并以 240RPM 开始搅拌。

[0148] b) 将溶液 A 和溶液 B 在环境温度下以所述两种流体均为 20mL/ 分钟的流速同时泵送至反应容器中,以使得这两种流体的添加均在约 30 分钟后同时完成。

[0149] c) 加入 500mL 去离子水以对浆液进行稀释,并继续搅拌,直至溶胶凝胶 ZP 颗粒硬化。

[0150] 步骤 4:粗溶胶凝胶 ZP 的洗涤

[0151] 将来自步骤 3 的产物浆液泵送至真空间歇过滤器中,并用 6L 去离子水简单洗涤滤饼以除去氯化物(注:如果在以下步骤 5 中不使用热液处理,则通过继续洗涤滤饼直至滤液具有低于 1200ppm 的 TDS,使步骤 4 直接进入步骤 6 中的用于预滴定的过量 PO_4 的去除)。

[0152] 步骤 5:热液处理

[0153] 将由步骤 4 得到的经洗涤的滤饼转移至 4L 反应容器内的 3L 去离子水中,并低速搅拌以形成浆液。将 150g 76% 的 H_3PO_4 添加至浆液中,并将得到的浆液加热至约 90°C 的温度,并保持在该温度或略低于该温度 1 小时,然后停止加热以使浆液冷却。

[0154] 步骤 6:过滤/洗涤以除去用于预滴定的过量 PO_4

[0155] 在热液处理后,将步骤 5 的冷却浆液泵送至真空间歇过滤器中。用去离子水洗涤滤饼,直至滤液具有低于 1200ppm 的 TDS。

[0156] 步骤 7:酸性溶胶凝胶 ZP 的过滤

[0157] 在洗涤后,将酸性溶胶凝胶 ZP 滤饼转移至 6L 去离子水浴中,并温和搅拌以形成浆液。通过添加 50% NaOH,将浆液滴定至 pH6。

[0158] 步骤 8:最终洗涤和干燥

[0159] 在滴定后,将步骤 7 的浆液泵送至真空间歇过滤器中。继续洗涤滤饼,直至滤液的 TDS 低于 500ppm。将滤饼转移至盘式干燥器中,并在 100° F-120° F 温度下将所述材料干燥至 18-22% LOD 的水分含量。所述材料在干燥期间的连续搅拌用于确保均匀干燥。

[0160] 步骤 9 :粒度控制

[0161] 将干燥产物轻度研磨成自由流动的粉末以破坏软团聚体。筛选粉末产物,并保留具有 (45-90) 微米或 (45-180) 微米范围内的粒度的部分用于测试。

[0162] 产物品质 - 材料测试 : NH_4^+ -N 吸附品质

[0163] 根据以下步骤测试溶胶凝胶 ZP 样品的 NH_4^+ -N 吸附品质 :

[0164] 将 1gm 样品在浓度为 (a) 20mg/dL NH_4^+ -N、(b) 30mg/dL NH_4^+ -N 的 300ml $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 去离子水溶液中振荡 5 分钟。(注 :通过使用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 在透析液中的溶液 (105mEq/L NaCl ; 35mEq/L NaHCO_3), 重复一些样品试验)。以 Whatman#42 进行过滤, 然后, 通过 Indophenate Test 分析残余 NH_4^+ -N 浓度, 以计算样品的吸附容量。

[0165] 表示本发明实施方式的各溶胶凝胶 ZP 样品以及对比或对照的溶胶凝胶 ZP 样品的 NH_4^+ -N 吸附品质测定结果示于表 4 中。表 4 包括所示的部分 4A-4J。“Mic”为微米。

[0166] 表 4

[0167] 4A :参数变量 :ZOC 与 H_3PO_4 的同时添加

[0168]

参数						吸附品质		
添加剂	混合方法	粒度	热液处理	浓HCl	75% H ₃ PO ₄	样品 编号	在以下 NH ₄ -N 浓度下的容量	
							20mg/dL	30mg/dL
375ml 异丙醇	同时添加	<200mic >45mic	无热液处理	50gm	600gm	1	39.16mg/gm	41.15mg/gm
375ml 异丙醇(过分干燥 11.6% LOD)	同时添加	<200mic >45mic	用 100gm 磷酸进行热 液处理	50gm	600gm	2	35.84mg/gm	38.13mg/gm
375ml 异丙醇	同时添加	<200mic >45mic	用 100gm 磷酸进行热 液处理	50gm	600gm	3	38.53mg/gm	42.21mg/gm
240ml 乙酸	同时添加	<90mic >45mic	用 100gm 磷酸进行热 液处理	50gm	600gm	4	40mg/gm	43.23mg/gm
						5	39.31mg/gm	44.26mg/gm
375ml 异丙醇	同时添加	<90mic >45mic	无热液处理	50gm	600gm	6	40mg/gm	45.26mg/gm
300ml 乙酸	同时添加	<90mic >45mic	无热液处理	50gm	600gm	7	36.42mg/gm	44.31mg/gm
375ml 95% 甲醇	同时添加	<90mic 包括细粒	无热液处理	50gm	600gm	8	35.29mg/gm	41.21mg/gm
375ml 95% 甲醇	同时添加	<90mic >45mic	用 150gm 磷酸进行热 液处理	50gm	600gm	9	37.48mg/gm	45.36mg/gm
150ml 乙酸	同时添加	<90mic >45mic	无热液处理	50gm	600gm	10	37.56mg/gm	43.45mg/gm
150ml 95%	同时	<90mic	无热液处理	50gm	600gm	11	34.611mg/gm	37.91mg/gm

[0169]

甲醇	添加	>45mic						
150ml 95% 甲醇	同时 添加	<90mic >45mic	无热液处理	50gm	500gm	12	32.9mg/gm	42.2mg/gm
150ml 乙酸	同时 添加	<90mic >45mic	在 150gm H ₃ PO ₄ 的存 在下进行热 液处理	0gm	800gm	13	40.14mg/gm	49.1mg/gm

[0170] 4B : 参数变量 : 乙酸作为添加剂

[0171]

参数						吸附品质		
添加剂	混合 方法	粒度	热液处理	浓 HCl	75% H ₃ PO ₄	样品 编号	在以下 NH ₄ N 浓度下的容 量	
							20mg/dL	30mg/dL
200ml 乙酸	顺序 添加	<840mic >45mic	无热液处理	50gm	600gm	14	31.89mg/gm	41.16mg/gm
						15	34.59mg/gm	36.70mg/gm
300ml 乙酸	顺序 添加	<90mic >45mic	用 150gm H ₃ PO ₄ 进行热液处理	0gm	600gm	16	40.38mg/gm	46.48mg/gm
200ml 乙酸	顺序 添加	<90mic >45mic	用 150gm H ₃ PO ₄ 进行热液处理	0gm	600gm	17	40.87mg/gm	49.3mg/gm
150ml 乙酸	顺序 添加	<90mic >45mic	用 150gm H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	18	37.29mg/gm	37.78mg/gm
370ml 乙酸	顺序 添加	<90mic >45mic	用 50gm H ₃ PO ₄ 进 行热液处理	50gm	600gm	19	43.07mg/gm	—

[0172] 4C : 参数变量 : 磷酸的量

[0173]

参数						吸附品质		
添加剂	混合方法	粒度	热液处理	浓HCl	75% H ₃ PO ₄	样品 编号	在以下 NH ₄ ⁺ N 浓度下的容 量	
							20mg/dL	30mg/dL
375ml 异丙醇	顺序	<90mic	高温沉淀且连续	50gm	600gm	20	37.1mg/gm	—
	添加	>45mic	加热			21	38.2mg/gm	—

[0174]

375ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	高温沉淀且连续 加热	50gm	570gm	22	34.16mg/g m	—
375ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	高温沉淀且连续 加热	50gm	550gm	23	44mg/gm	—
375ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	高温沉淀且连续 加热	50gm	500gm	24	38.98mg/g m	—
375ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	高温沉淀且连续 加热	50gm	300gm	25	33.78mg/g m	—
375ml 异丙醇	顺序 添加	<840mic >90mic	用 150gm H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	450gm	26	32.04mg/g m	41.14mg/g m
150ml 95%甲 醇	同时 添加	<90mic >45mic	无热液处理	50gm	500gm	12	32.9mg/gm	42.2mg/gm
150ml 乙酸	同时 添加	<90mic >45mic	在 150gm H ₃ PO ₄ 的存在下进行热 液处理	0gm	800gm	13	40.13mg/g m 41.06mg/g m	49.11mg/g m 46.84mg/g m
250ml 乙酸	同时 添加	<90mic >45mic	在 150gm H ₃ PO ₄ 的存在下进行热 液处理	0gm	1000gm (2.6L 水)	27	39.24mg/g m	42.29mg/g m
250ml 乙酸	同时 添加	<90mic >45mic	在 150gm H ₃ PO ₄ 的存在下进行热 液处理	0gm	1200gm (1.8L 水)	28	39.24mg/g m	41.1mg/gm
250ml 乙酸	同时 添加	<90mic >45mic	在 150gm H ₃ PO ₄ 的存在下进行热 液处理	0gm	1400gm (1L 水)	29	40.80mg/g m	49.18mg/g m

[0175] 4D : 参数变量 : 滴定 ZP 与未滴定 ZP

[0176]

参数						吸附品质		
添加剂	混合方法	粒度	热液处理	浓 HCl	75% H ₃ PO ₄	样品 编号	在以下 NH ₄ ⁺ N 浓度下的容量	
							20mg/dL	30mg/dL
300ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	不使用 H ₃ PO ₄ 进行热液处理	65gm	600gm	30	30.1mg/gm 未滴定	—
250ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	不使用 H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	31	30.63mg/gm 未滴定	—
200ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	不使用 H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	32	32.86mg/gm 未滴定	—
300ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	高温沉淀且连续加热	70gm	600gm	33,34	28.6mg/gm 未滴定	—

[0177] 4E : 参数变量 : 用于热液处理的磷酸的量

[0178]

参数						吸附品质		
添加剂	混合方法	粒度	热液处理	浓 HCl	75% H ₃ PO ₄	样品 编号	在以下 NH ₄ ⁺ N 浓度下的容量	
							20mg/dL	30mg/dL
300ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	不使用额外的 H ₃ PO ₄ 进行热液处理	65gm	600gm	35	32mg/gm	—
350ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	用 50gm H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	36	35mg/gm	—
350ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	用 100gm H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	37	44mg/gm	—
350ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	用 150gm H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	38	48.37mg/gm	—

[0179] 4F : 参数变量 : 采用或不采用后热液处理的室温沉淀与高温沉淀且连续加热

[0180]

参数						吸附品质		
添加剂	混合方法	粒度	热液处理	浓HCl	75% H ₃ PO ₄	样品 编号	在以下 NH ₄ N 浓度下的容 量	
							20mg/dL	30mg/dL
375ml 异丙醇	顺序 添加	<840mic >45mic	室温沉淀且无热 液处理	50gm	600gm	39	36.07mg/gm	40.20mg/gm
						40	30.55mg/gm	40.48mg/gm
						41	35.01mg/gm	40.23mg/gm
375ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	用 150gm 磷酸进 行热液处理	50gm	600gm	42	44.75mg/gm	58.61mg/gm
						43	43.46mg/gm	47.22mg/gm
						44	42.05mg/gm	47.56mg/gm
375ml 异丙醇	顺序 添加	<840mic >45mic	用 150gm 磷酸进 行热液处理	50gm	600gm	45	36.05mg/gm	43.43mg/gm
						46	38.28mg/gm	45.36mg/gm
						47	37.07mg/gm	45.81mg/gm
375ml 异丙醇	顺序 添加	<90mic >45mic	高温沉淀且连续 加热	50gm	600gm	32A	32.86mg/gm	N/A
						31A	30.63mg/gm	
						48	37.02mg/gm	
						30A	30.10mg/gm	
						35A	32.00mg/gm	
						49	30.15mg/gm	
						50	30.40mg/gm	
						51	29.75mg/gm	
						21	38.20mg/gm	
						20	37.10mg/gm	

[0181] 4G : 参数变量 : 异丙醇的量

[0182]

参数						吸附品质		
添加剂	混合方法	粒度	热液处理	浓HCl	75% H ₃ PO ₄	样品 编号	在以下 NH ₄ ⁺ N 浓度下的容量	
							20mg/dL	30mg/dL
350ml 异丙醇	顺序添加	<90mic >45mic	用 150gm H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	52	36.88mg/gm	48.44mg/gm
300ml 异丙醇	顺序添加	<90mic >45mic	不使用加入的 H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	48	37.02mg/gm	—
250ml 异丙醇	顺序添加	<90mic >45mic	不使用加入的 H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	31B	37.52mg/gm	—
200ml 异丙醇	顺序添加	<90mic >45mic	用 150gm H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	53	34.13mg/gm	41.85mg/gm

[0183] 4H:参数变量:使用纯碱作为添加剂

[0184]

参数						吸附品质		
添加剂	混合方法	粒度	热液处理	浓HCl	75% H ₃ PO ₄	样品 编号	在以下 NH ₄ ⁺ N 浓度下的容量	
							20mg/dL	30mg/dL
40gm 纯碱	同时添加	<180mic >45mic	在 150gm H ₃ PO ₄ 的存在下进行热液处理	0gm	600gm	54	36.49mg/gm	43.25mg/gm
40gm 纯碱	同时添加	<180mic >45mic	无热液处理	0gm	600gm	55	35.35mg/gm	37.95mg/gm
40gm 纯碱	同时添加	<180mic >45mic	无热液处理	0gm	600gm	56	39.91mg/gm	41.74mg/gm
30gm 纯碱	同时添加	<180mic >45mic	在 150gm H ₃ PO ₄ 的存在下进行热液处理	0gm	600gm	57	38.42mg/gm	42.33mg/gm

[0185] 4I :参数变量 :粒度

[0186]

参数						吸附品质		
添加剂	混合方法	粒度	热液处理	浓HCl	75% H ₃ PO ₄	样品 编号	在以下 NH ₄ ⁺ N 浓度下的容量	
							20mg/dL	30mg/dL
375ml 异丙醇	顺序添加	<840mic >45mic	用 150gm H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	45	36.06mg/gm	43.43mg/gm
						58	37.75mg/gm	47.74mg/gm
						59	36.67mg/gm	43.14mg/gm
						46	38.28mg/gm	45.36mg/gm
						47	37.07mg/gm	45.81mg/gm
375ml 异丙醇	顺序添加	<90mic >45mic	用 150gm H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	43	43.46mg/gm	47.22mg/gm
						44	42.05mg/gm	47.56mg/gm
						42	44.75mg/gm	58.61mg/gm
						60	37.95mg/gm	45.21mg/gm
						61	38.30mg/gm	41.14mg/gm
						62	38.34mg/gm	48.27mg/gm
						63	48.90mg/gm	56.58mg/gm
						38A	48.37mg/gm	58.38mg/gm
						64	41.71mg/gm	45.10mg/gm
						65	43.47mg/gm	47.88mg/gm
375ml 异丙醇	顺序添加	<45mic	用 150gm H ₃ PO ₄ 进行热液处理	50gm	600gm	66	40.99mg/gm	48.28mg/gm

[0187] 4J :在透析液 (105mEq/L NaCl, 35mEq/L NaHCO₃) 中的重复样品吸附试验

[0188]

参数						吸附品质		
添加 剂	混合 方法	粒度	热液处理	浓 HCl	75% H ₃ PO ₄	样品 编号	在以下 NH ₄ N 浓度下的容量	
							20mg/dL	30mg/dL
工业(Plant)ZP 对照物						67	17.497mg/gm	19.612mg/gm
150ml	同时	<90mic	在 150gm	0gm	800gm	68	20.107mg/gm	24.77mg/gm

[0189]

乙酸	添加	>45mic	H ₃ PO ₄ 的存在 下进行热液 处理					
250ml 乙酸	同时 添加	<90mic >45mic	在 150gm H ₃ PO ₄ 的存在 下进行热液 处理	0gm	1400gm	69	20.044mg/gm	25.007mg/gm
40gm 纯碱	同时 添加	<180mic >45mic	在 150gm H ₃ PO ₄ 的存在 下进行热液 处理	0gm	800gm	70	20.991mg/gm	28.193mg/gm

[0190] 表 5

[0191]

试验编号	盒设计特点	ZP 品质和制备	NH_4^+-N 突破时间	在沸腾温度 下的 NH_4^+-N 吸附容量	未使用 的 ZP%	预期的 UNC, 当充分利用 ZP 时	流动阻力
1 (对照)	一薄蜂窝状 海绵; 与玻 璃珠共混	工业 ZP	195 分钟	25.2gm	5%	26.5gm	12.5psi 最大
2	规则填充	粒度: $<90\mu$ 吸附: 47mg $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{gm}$ 制备: 异丙醇添加剂; 顺序添加; 和 热液处理 (溶胶凝胶 ZP#37, 60)	135 分钟	16.4gm	40%	27gm	22psi 最 大
3	规则填充	粒度: $<90\mu$ 吸附: 47mg $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{gm}$ 制备: 异丙醇添加剂; 顺序添加; 和 热液处理 (溶胶凝胶 ZP#65, 64)	128 分钟	17gm	50%	34gm	>30psi 最大
4	规则填充	粒度: $<90\mu$ 吸附: 48mg $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{gm}$ 制备: 异丙醇添加剂; 顺序添加; 和 热液处理 (溶胶凝胶 ZP#38A, 63)	97 分钟	12.5gm	55%	28gm	31psi 最 大
5	ZP 层上部 的 3/4 英寸 空间	粒度: $<90\mu$ 吸附: 45mg $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{gm}$ 制备:	110 分钟	13gm	70%	43gm	9psi 最 大

[0192]

		乙酸添加剂; 顺序添加; 和 热液处理 (溶胶凝胶 ZP#17, 16)					
7	ZP 层上部的 1/4 英寸空间	粒度: <90 μ 吸附: 45mg NH ₄ ⁺ -N/gm 制备: 异丙醇添加剂; 顺序添加; 和 热液处理 (溶胶凝胶 ZP#42, 44)	180 分钟	20.7gm	20%	26gm	21.5psi 最大
8	ZP 层上部的 1/4 英寸空间	粒度: <250 μ 吸附: 47mg NH ₄ ⁺ -N/gm 制备: 异丙醇添加剂; 顺序添加; 和 热液处理 (溶胶凝胶 ZP#58, 45)	45 分钟	6gm	90%	—	6.5psi 最大
9	2 环	粒度: <250 μ 吸附: 45mg NH ₄ ⁺ -N/gm 制备: 异丙醇添加剂; 顺序添加; 和 热液处理 (溶胶凝胶 ZP#59, 47, 45)	150 分钟	18.8gm	35%	29gm	9psi 最大
10	厚的纤维素海绵; 2 环	粒度: <250 μ 吸附: 40mg NH ₄ ⁺ -N/gm 制备: 异丙醇添加剂; 顺序添加; 和 无热液处理	150 分钟	20.7gm	20%	26gm	16psi 最大

[0193]

		(溶胶凝胶 ZP#41, 40)					
11	厚的纤维素 海绵; 1 环	粒度: <90 μ 吸附: 47mg NH ₄ ⁺ -N/gm 制备: 乙酸添加剂; 顺序添加; 和 热液处理 (溶胶凝胶 ZP#17, 16)	135 分钟	16.7gm	30%	24gm	16.5psi 最大

[0194] 表 5- 与 BZS ZP 相比较的盒试验结果总结 (续)

[0195]

试 验 编 号	盒设计特 点	ZP 品质和制备	NH ₄ ⁺ -N 突 破时间	在沸腾温度 下的 NH ₄ ⁺ -N 吸附容量	未使用 的 ZP%	预期的 UNC, 当充分利用 ZP 时	流 动 阻 力
12	厚的纤维 素海绵; 与玻璃珠 共混	粒度: <90 μ 吸附: 42mg NH ₄ ⁺ -N/gm 制备: 异丙醇添加剂; 同时添加; 和 无热液处理 (溶胶凝胶 ZP#1)	195 分钟	20gm	20%	25gm	13psi 最 大
13	厚的纤维 素海绵; 与玻璃珠 共混	粒度: <90 μ 吸附: 45mg NH ₄ ⁺ -N/gm 制备: 乙酸添加剂; 同时添加; 和 热液处理 (溶胶凝胶 ZP#4, 5)	150 分钟	19.8gm	20%	25gm	15.5psi 最大
14	1 薄纤维 素海绵; 与玻璃珠 共混	粒度: <90 μ 吸附: 45mg NH ₄ ⁺ -N/gm 制备: 异丙醇添加剂; 同时添加; 和	135 分钟	19.4gm	30%	28gm	29psi 最 大

[0196]

		无热液处理 (溶胶凝胶 ZP#6)					
15	2 薄纤维 素海绵	粒度: <180 μ 吸附: 49mg NH ₄ ⁺ -N/gm 制备: 最大量的 H ₃ PO ₄ (溶胶凝胶 ZP#13, 29)	135 分钟	16gm	25%	21gm	11psi 最 大
16	2 薄纤维 素海绵	粒度: <180 μ 吸附: 43mg NH ₄ ⁺ -N/gm 制备: 纯碱添加剂 (溶胶凝胶 ZP#54, 55)	140 分钟	18gm	25%	24gm	9.5psi 最 大

[0197] 通过采用不同添加剂和处理条件,分析六个溶胶凝胶 ZP 样品的 BET 表面积、孔体积、单层体积和孔径分布,并且与采用 BZS ZP 产品作为对照物比较。BET 表面积可通过已知标准(如 ASTM D 6556)测量。氮气是表面积测定中典型使用的吸附物。本文所示的所有 BET 值均至少包括 BET 氮气表面积。可使用其它气体,如氦气或氩气。孔体积、(朗缪尔)单层体积和孔径分布可通过吸附法或压汞法(mercury porosimetry)测定。本文所述的所有孔体积、单层体积和孔径分布值均包括采用压汞法测定的值。如所指出的,孔体积和孔径也可采用工业上已知的吸附法测定。BET 表面积、孔体积、单层体积和孔径分布可例如采用设计为实施所述各种分析的商业孔隙率计(porosimetry)(如Micromeritics Autopore 系列孔隙率计)测量、或通过其它可用于 ZrP 的孔隙率测量仪器和/或技术测量。

[0198] 代表本发明实施方式的各种溶胶凝胶 ZP 样品、以及对比和对照溶胶凝胶的 BET 表面积、孔体积、单层体积和孔径测定的结果示于表 6。

[0199] 表 6

[0200]

样品编号	制备方法	粒度 (微米)	BET 表面积 m ² /gm	孔 体 积 Ml/gm	单层体积 Ml/gm(STP)	孔径 Nm
8	使用醇添加剂, 不进行热液处理	<90 (包括细粒)	14.17	0.0363	3.2557	20-80 (45.92%)
7	使用乙酸添加剂, 不进行热液处理(具有 HCl)	45-90	27.136	0.0802	6.2347	20-80 (48.85%)
56	使用纯碱添加剂, 不进行	45-180	2.458	0.007	0.5649	20-80

[0201]

	热液处理					(35.79%)
13	使用乙酸添加剂, 不进行热液处理(不具有 HCl)	45-90	2.245	0.008	0.5158	20-80 (40.57%)
54	使用纯碱添加剂, 进行热液处理	45-180	1.499	0.0063	0.3445	20-80 (34.91%)
29	使用高磷酸和乙酸添加剂	45-90	2.425	0.0076	0.5571	20-80 (33.62%)
ZP 对照物 -BZS ZP 对照 样品			1.622	0.0065	0.3726	20-80 (39.89%)

[0202] 通过测量代表本发明实施方式的各种溶胶凝胶 ZP 样品以及对比或对照的溶胶凝胶 ZP 样品在透析液和环己烷中的材料颗粒密度的差异来研究溶胶凝胶 ZP 的溶胀对盒设计的影响。

[0203] 溶胀试验结果示于表 7 和图 2 中。

[0204] 表 7

[0205] 热液处理

[0206]

样品编号	添加剂	溶胀体积	
		(cm ³ /50g)	(cm ³ /kg)
9	甲醇	1	20
57	纯碱	4	80
18	乙酸	2	40
26	异丙醇	2	40

[0207] 无热液处理

[0208]

样品编号	添加剂	溶胀体积	
		(cm ³ /50g)	(cm ³ /kg)
67	对照	1	20
8	甲醇	3	60
56	纯碱	2	40
14	乙酸	1.5	30
21	异丙醇	0.1	2

[0209] 结果和讨论：

[0210] 关于产物的 NH₄-N 吸附品质的结果, 溶胶凝胶 ZP 具有超出 BZS ZP 产品约 100% 的

改进,其具有约 20mg/g ZP 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量。如表 4 中所示,溶胶凝胶 ZP 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量可随工艺条件变化。为了例如引导产物的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附品质最大化、防止干燥时的过度团聚和细粒的形成,以下进一步讨论这些条件。

[0211] 关于 ZOC 与 H_3PO_4 的混合重量比,结果表明:ZOC 与 76% H_3PO_4 的混合重量比从 500g : 600g 增加至 500g : 800g,可将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量从约 45mg/gm ZP 提高至 49mg/gm ZP。然而,当进一步提高 76% H_3PO_4 的量、甚至提高至高达 500g : 1400g 时,似乎不能获得更多的改进,尽管当 H_3PO_4 的量和浓度提高时,产物结晶性更高。此外,盒性能试验结果表明,通过所述材料改进得到的盒在 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量方面没有差异,因为显然其受到由材料粒度和床的孔隙率决定的流体动力学影响更多。从而,考虑到该试验阶段,可以认为 500g : 600g 的 ZOC 与 76% H_3PO_4 的重量混合比对于所述溶胶凝胶工艺是最优的。

[0212] 关于 ZOC 与 H_3PO_4 的同时添加,ZOC 与 H_3PO_4 的同时添加有助于在沉淀反应期间产生具有更加均匀的组成和粒度的溶胶凝胶 ZP 颗粒,从而降低在干燥时产物的团聚和细粒形成。同时,可将产物的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量稳定地改进至 40mg/g ZP-45mg/g ZP 范围内,即使无需采用热液处理也是如此。

[0213] 关于热液处理,发现:在稀 H_3PO_4 存在下的粗溶胶凝胶 ZP 的热液处理将产物的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 容量稳定地改进至 40mg/g ZP-45mg/g ZP 范围内。其具有改进因不适当的沉淀工艺(例如采用顺序添加代替 ZOC 与 H_3PO_4 的同时添加)导致的产物不良吸附品质和晶体结构的优点。所述方法为将粗溶胶凝胶 ZP 浆液在 DI 或 RO 水中简单加热至约 90℃,保持该温度约 1 小时,其中,浓度为约 500gm/2L 并在加热前向浆液中加入 150gm 的 76% H_3PO_4 。

[0214] 关于用于 ZOC 的添加剂类型和用量,发现:下表中所示的用于 ZOC 溶液的下列添加剂类型和用量对于防止沉淀过程期间的产物凝胶化和通过提高产物的孔隙率来改进产物的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附是有效的。

[0215] 表 8

[0216]

添加剂类型	基于 500gmZOC 的量	产物的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附容量
醇(异丙醇或 95%甲醇)	300ml	40-45mg $\text{NH}_4^+\text{-N}$ /gm ZP
乙酸	200ml	40-45mg $\text{NH}_4^+\text{-N}$ /gm ZP
纯碱	40gm	40-42mg $\text{NH}_4^+\text{-N}$ /gm ZP

[0217] 如所指出的,通过采用不同添加剂和处理条件,分析六种溶胶凝胶 ZP 样品的 BET 表面积、孔体积和孔径分布,并且将其与表 6 中所示的作为对照物的 BZS ZP 产品进行比较。尽管在气体吸附和与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的离子交换反应之间没有直接关系,但数据大体上表明,溶胶凝胶 ZP 比 BZS ZP 更为多孔。

[0218] 关于添加至 ZOC 的浓 HCl 的量,溶胶凝胶 ZP 的粒度可任选地通过将少量浓 HCl 添加至 ZOC 溶液(约 40ml/650ml ZOC 溶液)改进。然后,结合搅拌速率和任选的 H_3PO_4 浓度,可将沉淀物的粒度控制为期望的范围。

[0219] 关于预先(preliminary)的盒性能,如表 5 中所示,采用根据各条件制备的溶胶凝胶 ZP 的预先的盒性能可总结如下。关于溶胶凝胶 ZP 的溶胀对盒设计的影响,溶胶凝胶 ZP

的高孔隙率可通过吸附 CO_2 气体饱和透析液而导致盒内的 ZP 床的初始溶胀,之后,随着透析液中 CO_2 气体水平的降低,床收缩。一些通过不同添加剂和工艺条件制备的典型溶胶凝胶 ZP 样品与 BZSZP 相比的溶胀数据示于表 7 和图 2 中。如所指出的,所述数据通过测量在透析液和环己烷中的材料颗粒密度的差异而取得。可以看出,溶胶凝胶 ZP 大体上具有超出 BZSZP 的溶胀。

[0220] 关于粒度对 NH_4^+ -N 泄漏和流动阻力的影响,具有 45 微米-90 微米的经筛分粒度的溶胶凝胶 ZP 在将海绵放置在 ZP 层上方时未引起任何流阻(背压小于 12psi)。此外,即使将所述床松散堆积时,经筛分的低于 180 微米的溶胶凝胶 ZP 也不具有 NH_4^+ -N 泄漏。这表明,由于溶胶凝胶 ZP 的高孔隙率或海绵性质,溶胶凝胶 ZP 可快速吸附 NH_4^+ -N。

[0221] 关于材料的盒脲-N 容量与 NH_4^+ -N 容量的相互关系,当将 800gm 溶胶凝胶 ZP 用于 REDY 盒时,尽管低于最佳流动导致对于 NH_4^+ -N 吸附有约 30% 的未使用的 ZP,仍可获得稳定的 17gm-20gm UNC,而没有 NH_4^+ -N 泄漏。当将所述材料用于导致更缓慢流速且因而更加均匀的流动的更大罐时,预期 UNC 升高。

[0222] 关于工艺性能,当将足够量的醇、乙酸或纯碱添加至 ZOC 溶液时,在溶胶凝胶 ZP 沉淀过程中没有凝胶化问题。产物材料在洗涤处理期间可易于过滤,和在干燥时不发生团聚。

[0223] 关于工艺效率,在环境温度下的溶胶凝胶 ZP 沉淀工艺可容易地实施,并且可大大提高生产 ZP 的效率,特别是当不采用热液处理时。ZOC 和 H_3PO_4 的同时添加可将产物的吸附品质改进至可省略热液处理的程度。

[0224] 关于粒度控制和细粒的量,可通过在沉淀过程期间使得溶胶凝胶 ZP 的粒度略大(90-180)微米,然后采用粒度控制研磨机将干燥产物粉末研磨至期望的范围来促进产物的粒度控制。实验室规模批料中的细粒(低于 45 微米)的量可以低于 5%。

[0225] 当通过使用用于本发明 ZOC 溶液的添加剂解决了凝胶化问题时,本发明的溶胶凝胶工艺是高度有效和经济的 ZP 制造方法。这些结果表明,可期望所述溶胶凝胶工艺的强化设计,产生具有 (40-45)mg/g NH_4^+ -N 吸附容量的 ZP 产物,这比现有产品的 NH_4^+ -N 吸附容量高约 80%。

[0226] 在这些研究中,使用 800gm 溶胶凝胶 ZP 的盒仅从透析液中除去 17-20gm 的 NH_4^+ -N,并具有约 30-35% 的未使用 ZP,这被认为预期:当所述材料充分用于 NH_4^+ -N 吸附如用于吸附剂透析时,可实现 30gm 的脲-N 容量。

[0227] 申请人特别结合了在本公开中所有引用文献的全部内容。进一步地,当量、浓度或其它值或参数作为范围、优选范围或优选上限值和优选下限值列表的形式给出时,其应理解为具体公开了由任意上限范围或优选值和任意下限范围或优选值的任意配对形成的所有范围,无论范围是否单独公开。当在本文中列举数值范围时,除非另外说明,该范围意图包括其端点和该范围内的所有整数和分数。当意图定义范围时,本发明的范围不限于所列举的具体值。

[0228] 考虑到本说明书和本文公开的本发明实践,本发明的其它实施方式对本领域技术人员而言将明晰。意图是,本说明书和实施例应看做仅是示例性的并且本发明的真实范围和精神由权利要求书及其等价物所表明。

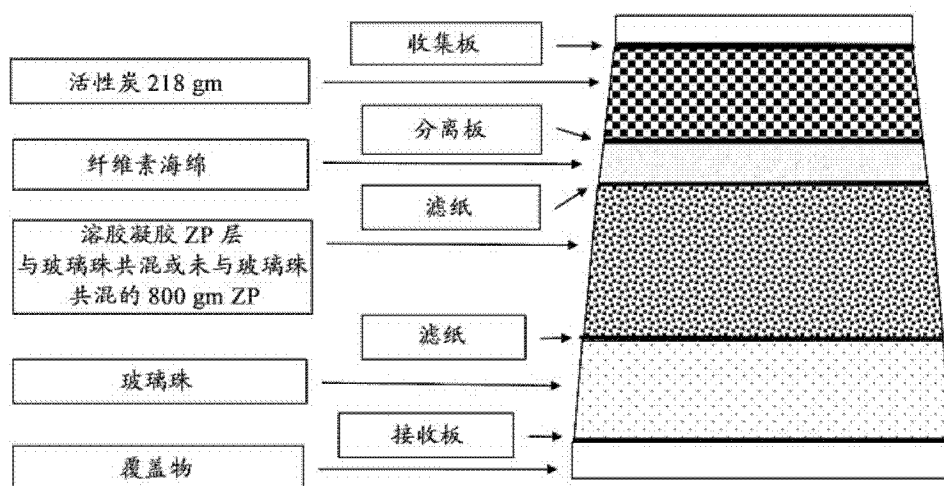


图 1

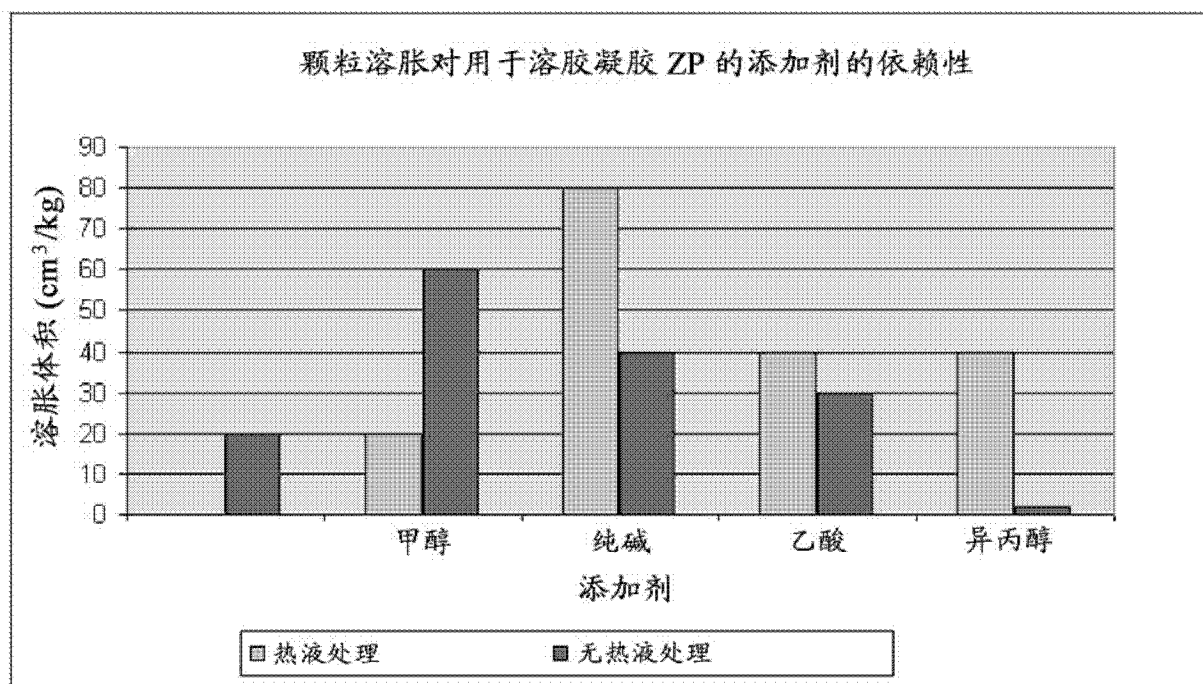


图 2