

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 158207 B

- (21) Patentansøgning nr.: 2995/81  
(22) Indleveringsdag: 06 jul 1981  
(41) Alm. tilgængelig: 08 jan 1982  
(44) Fremlagt: 09 apr 1990  
(86) International ansøgning nr.: -  
(30) Prioritet: 07 jul 1980 US 166333

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> C 01 B 25/36  
B 01 J 27/16  
B 01 J 29/04

- (71) Ansøger: \*UNION CARBIDE CORPORATION; 270 Park Avenue; New York; N.Y. 10017, US  
(72) Opfinder: Brent Meitak \*Lok; US, Stephen Thomas \*Wilson; US, Edith Marie \*Flanigen; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) Krystallinske aluminiumphosfater, fremgangsmåde til fremstilling heraf samt anvendelse heraf

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag: 2995-81

En ny familie af krystallinske, mikroporøse aluminiumphosfater med sammensætningen  $Al_2O_3 : 1,0 \pm 0,2 P_2O_5$  syntetiseres ved hydrotermisk krystallisering ved hævede temperaturer af aluminiumphosphatgeler med sammensætningen  $Al_2O_3 : 1,0 \pm 0,5 P_2O_5 : 7-100 H_2O$  indeholdende en molekylstrukturdannende skabelon. Familien omfatter et antal forskellige forbindelser, hver med en unik krystalstruktur. Calcinerings fjerner flygtige fremmede stoffer fra det intrakrystallinske tomme rum og giver mikroporøse krystallinske adsorbenser med ensartede porer, hvis dimensioner blandt de individuelle forbindelser varierer fra ca. 3Å til 10Å i diameter. Sammensætningerne repræsenterer en ny klasse af adsorbenser af molekylsigtetypen og udviser også egenskaber, der er noget analoge til zeolitiske molekylsigter, hvilket gør dem brugbare som katalysatorer eller katalysatorbasis i kemiske reaktioner, såsom carbonhydridomdannelse.

DK 158207 B

Opfindelsen angår alment en ny familie af krystallinske sammensætninger samt fremgangsmåde til fremstilling eller syntese heraf. Opfindelsen angår navnlig krystallinske mikroporøse aluminiumphosphatsammensætninger samt hydrotermiske fremgangsmåder til fremstilling af samme.

Molekylsigter af den krystallinske zeolittype er velkendte inden for fagområdet og omfatter nu over 150 arter af både naturligt forekommende og syntetiske sammensætninger. I almindelighed er de krystallinske zeoliter aluminiumsilikater, hvis struktur dannes af  $AlO_4$ - og  $SiO_4$ -tetraedre, som er forbundet ved hjælp af oxygenatomer, og som er ejendommelige ved, at de har poreåbninger af ensartede dimensioner, en væsentlig ionbytningssevne samt er i stand til reversibelt at desorbere en adsorberet fase, som er dispergeret i krystalgitterets indre hulrum uden at deplacere nogen af de atomer, der udgør den permanente krystalstruktur.

Der kendes også andre krystallinske mikroporøse faser, som ikke er zeolitiske, dvs. ikke indeholder  $AlO_4$ -tetraedre som essentiel strukturbestanddel, men som udviser de zeolitiske fasers ionbytningssevne og/eller adsorptionsevne. Metalorganosilikater, som siges at have ionbytningssevne, har ensartede porer og er i stand til reversibelt at adsorbere molekyler, som har molekylidiameter på ca. 6Å eller mindre. Disse omtales bl.a. i beskrivelsen til US patent nr. 3.941.871. I beskrivelsen til US patent nr. 4.061.724 omtales også en ren siliciumoxidpolymorf, som har molekylsigteegenskaber og en neutral struktur, der ikke indeholder kationer eller kationsteder.

Der er nu fundet en ny type af molekylsigter, som er mikroporøse, tredimensionelle, krystallinske aluminiumphosphatfaser, der har ensartede poredimensioner, som ligger på fra ca. 3Å til ca. 10Å, og som er i stand til at udøve størrelsesudvælgende separation af forskellige molekyltyper.

Kemien af aluminiumphosphater er opsummeret af J.H.Morris et al. (Chem.Soc.Rev., 6, 173 (1977)). Phosphater med et  $Al_2O_3:P_2O_5$ -molforhold på 1:1 er det mest almindelige og er blevet mest undersøgt. Vandfrit  $AlPO_4$  er isoelektronisk og isostrukturelt med siliciumoxid

og findes i kvarts- (som berlinit), tridymit- og cristobalitformer, der har strukturer med alternerende  $AlO_4$ - og  $PO_4$ -tetraedre. Ud over disse har F.D'Yvoire [Bull.Soc.Chim.France; 1762 (1961)] beskrevet 5 vandfrie krystallinske  $AlPO_4$ -former, som ikke har nogen siliciumoxidanaloger.

To hydrater af  $AlPO_4$  med støkiometrien  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ , metavariscit og variscit, forekommer i naturlige og syntetiske former. Deres strukturer blev beskrevet og bestemt af Kniep og medarbejdere (Acta Crysta., B29, 2292 (1973); ibid., B33, 263 (1977)), og begge kan beskrives som strukturer med alternerende enheder af oktaedrisk  $AlO_4(H_2O)_2$  og tetraedrisk  $PO_4$ . I både metavariscit- og variscit-strukturerne er vandet kemisk bundet til Al, og skønt mindre mængder af dette vand kan fjernes reversibelt, er fuldstændig dehydrering irreversibel og fører til væsentlige strukturændringer og dannelsen af vandfrie  $AlPO_4$ -faser.

Ud over disse har F.D'Yvoire (ibid.) syntetiseret seks krystallografisk unikke metastabile hydrater. Af disse angives 4 at være reversibelt dehydratiserbare under milde betingelser til frembringelse af vandfrie faser, men i hvert enkelt tilfælde sker der væsentlige ændringer i strukturtopologien. Disse ændringer blev anført at være reversible ved rehydratisering. Det er derfor muligt, at interaktionen mellem vand og disse aluminiumphosphatfaser resulterer i kemisk binding, såsom dannelsen af  $AlO_4(H_2O)_2$ -octaedre snarere end fysisk sorption.

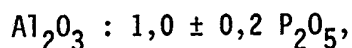
Den hydrotermiske syntese af aluminiumphosphater i nærvær af forskellige alkalimetaller, jordalkalimetaller og  $NH_4$ -kationer er omtalt af Haseman et al. (Soil Sci.Soc.Proceed., 76 (1950); Soil Sci., 70, 257-271 (1950)), af Cole og Jackson (J.Phys.Chem., 54, 128-142 (1950)) og af Golub og Boldog (Russ.Jour.Inorg.Chem., 21, 45 (1976)). Der opnåedes en række kendte mineraler (f.eks. palmierit, taranakit, wavellit, variscit) og mange nye krystallinske materialer. Praktisk talt alle disse materialer havde Al/P-forhold forskellig fra 1,0. Skønt de fleste af produkterne havde et væsentligt  $H_2O$ -indhold, blev kun ét produkt undersøgt ved røntgenstrålepulverdiffraktion efter dehydratisering. Dette produkt, taranakit, blev amorft ved  $125^{\circ}C$ . Stabiliteten af de andre faser er ukendt.

R.M.Barrer og D.J.Marshall (J.Chem.Soc., 6616 (1965)) forsøgte at erstatte Si med P under hydrotermisk krystallisering af blandede struktur analoger til aluminiumsilikater. De krystallinske produkter, der opnåedes fra synteseblandinger indeholdende Al-, Si- og P-forbindelser, var hovedsagelig aluminiumsilikater (f.eks. montmorillonit, analcit og cancrinit) og phosphater (f.eks. hydroxyapatit). Der observeredes adskillige uidentificerede krystallinske faste stoffer, der alene er karakteriseret ved deres røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster. Bevis for phosphorinkorporering i aluminiumsilikatstrukturerne eller silicium-inkorporering i hydroxyapatit opnåedes imidlertid ikke.

G.Kuehl har anvendt phosphat som en kompleksdannende ion til aluminium i den hydrotermiske syntese af visse zeoliter (Proceedings of the London Conf. on Molecular Sieves, April 1967, s.85; Inorg. Chem., 10, 2488 (1971)). Phosphatet kompleksbinder antagelig noget af aluminiumet, hvilket sænker den effektive koncentration af de mere reaktive hydroxyaluminatforbindelser i reaktionsblandingen og derved forøger forholdet mellem silikat og hydroxyaluminat. Zeolitprodukterne havde et højere Si/Al-forhold end normalt, og der blev antagelig ikke iagttaget inkorporering af P i zeolitstrukturerne. I et tilfælde indeholdt et højsiliciumholdigt zeolit A phosphat indskudt i sodalitstrukturen.

I et forsøg på at isolere de aluminiumphosphatforbindelser, der dannes, når phosphat sættes til en zeolitsynteseblanding, fremstillede G.Kuehl de krystallinske forbindelser  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Al}(\text{PO}_4)_2] \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , hvor  $X = 10, 4$  og  $1,5$ . De blev karakteriseret ved røntgenpulverdiffraktion, termiske analyser og grundstofanalyser, og de blev beskrevet som salte indeholdende isolerede  $\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}_2)_x^{3-}$ -enheder. Fjernelse af alt  $\text{H}_2\text{O}$  bevirkede sønderdeling af disse forbindelser (US patent nr. 3.386.801; J.Inorg.Nucl.Chem., 31, 1943 (1969)).

Den nye type aluminiumphosphater ifølge den foreliggende opfindelse er ejendommelig ved en i alt væsentligt krystallinsk gitterstruktur, hvis kemiske sammensætning udtrykt som molforholdet mellem oxider er

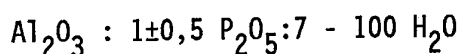


hvilken gitterstruktur er mikroporøs, i hvilken porerne er ensartede, og i hvilken hver forbindelse har nominale diametre på fra 3 til 10 Å, en intrakrystallinsk adsorptionsevne over for vand ved 6,13 mbar og 24°C på mindst 3,5 vægt%, idet adsorptionen af vand er fuldstændigt reversibel, medens den i det væsentlige samme gitterstrukturtopologi bibeholdes i både den hydratiserede og dehydratiserede tilstand.

Med udtrykket "i det væsentlige samme strukturtopologi" menes den rumlige ordning af de primære Al-O- og P-O-bindinger. At der ingen ændring forekommer i strukturtopologien indicerer, at disse primære bindinger ikke brydes.

De foreliggende aluminiumphosfater fremstilles ved hydrotermisk krystallisering af en reaktionsblanding fremstillet ved at kombinere en reaktiv fosfatforbindelse, aluminiumoxid og vand og mindst ét strukturstyrende eller skablonerende middel, som kan indbefatte en organisk amin eller et kvaternært ammoniumsalt. I den syntetiserede form er det strukturstyrende middel indeholdt i aluminiumphosphatets krystalstruktur i mængder, som kan variere fra forbindelse til forbindelse, men som sædvanligvis ikke overstiger et mol pr. mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deraf. Dette strukturstyrende middel fjernes let ved vask med vand eller kalcinering og synes ikke at være en væsentlig bestanddel af aluminiumphosphatproduktet som godtgjort ved i alt væsentligt fuldstændigt fravær af ionbytningssevne hos de syntetiserede sammensætninger (eng: as-synthesized compositions) og også fravær af indesluttede organiske molekyler i den syntetiserede form af mindst én forbindelse ifølge den foreliggende opfindelse. Bevis for, at et strukturstyrende middel er en kritisk bestanddel, fremgår af visse af de efterfølgende illustrative eksempler, hvori reaktionsblandinger, der ellers er identiske med dem, der giver produkter ifølge den foreliggende opfindelse med undtagelse af tilstedeværelsen af strukturstyrende midler, i stedet giver de hidtil kendte aluminiumphosphatfaser  $\text{AlPO}_4 \cdot 1,1 - 1,3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlPO}_4$  - tridymit,  $\text{AlPO}_4$  - kvarts og  $\text{AlPO}_4$  - cristobalit.

Fremgangsmåden til fremstilling af de nye produkter ifølge den foreliggende opfindelse er ejendommelig ved, at der fremstilles en reaktionsblanding, som udtrykt i molforhold mellem oxider er:

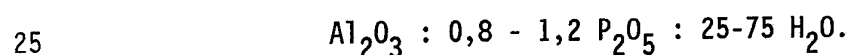


5 og som indeholder fra ca. 0,2 til 2,0 mol strukturstyrende middel pr. mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hvorefter reaktionsblandingen opvarmes til en temperatur på mindst  $100^\circ\text{C}$ , indtil der opnås krystaller af aluminiumphosphatet.

10 Reaktionsblandingen anbringes i en reaktionsbeholder, der er inert over for reaktionssystemet, og opvarmes som nævnt under autogent tryk ved en temperatur på mindst ca.  $100^\circ\text{C}$ , fortrinsvis mellem  $100^\circ\text{C}$  og  $300^\circ\text{C}$ , indtil krystallisering, sædvanligvis efter en periode på fra 2 timer til 2 uger.

15 Det faste krystallinske reaktionsprodukt udvindes derefter ved hjælp af en hvilken som helst hensigtsmæssig kendt metode, såsom filtrering eller centrifugering, vaskes med vand og tørres i luft ved en temperatur på mellem stuetemperatur og  $110^\circ\text{C}$ .

20 Ved en foretrukket krystalliseringsmetode er phosphatkilden phosphorsyre og aluminiumoxidkilden et pseudo-boehmhydratiseret aluminiumoxid, temperaturen ligger mellem  $125^\circ\text{C}$  og  $200^\circ\text{C}$ , og krystalliseringstiden er fra 1 til 7 døgn. Det foretrukne forhold mellem oxiderne i reaktionsblandingen er



I almindelighed indeholder den mest foretrukne reaktionsblanding pr. mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fra ca. 0,5 - 1,5 mol strukturstyrende middel, fra 40 til 50 mol vand og ca. 1,0 mol  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

30 Ikke alle strukturstyrende midler, der er egnede til anvendelse ved fremstilling af visse typer af aluminiumphosphater ifølge den foreliggende opfindelse, er egnede til fremstilling af alle typer af nævnte aluminiumphosphater. Relationen mellem de specifikke strukturstyrende midler og de individuelle produktforbindelser fremgår af  
35 efterfølgende illustrative eksempler.

Opfindelsen angår også anvendelse af de ovenfor beskrevne aluminiumphosphater til separation af polære molekulære forbindelser med effektive molekulære diametre på mindre end  $10\text{\AA}$  fra blandinger med

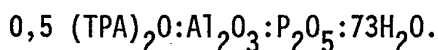
mindre polære molekulære forbindelser, fortrinsvis til adskillelse af vandmolekyler fra mindre polære molekulære forbindelser samt endvidere til carbonhydridomdannelsesreaktioner, såsom krakning, hydrogenering, polymerisering, alkylering eller isomerisering, navnlig xylenisomerisering.

Fremstillingsmetoden for og de fysiske og kemiske egenskaber af de forskellige forbindelser i den foreliggende klasse af nye aluminiumphosphater illustreres henholdsvis karakteriseres i de efterfølgende eksempler. Forbindelserne betegnes som  $AlPO_4 - n$ , hvor "n" er et tal, der er specifikt for hver enkelt forbindelse.

#### EKSEMPEL 1. Fremstilling af $AlPO_4 - 5$ .

Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 46,1 g 85% orthophosphorsyre ( $H_3PO_4$ ) med 100,0 g vand, hvortil der sattes 27,5 g af et hydratiseret aluminiumoxid (en pseudo-boehmitfase, 74,2 vægt%  $Al_2O_3$ , 25,8 vægt%  $H_2O$ , et kommercielt produkt, der er tilgængeligt under betegnelsen "CATAPAL SB" (fra Conoco Chemicals Division hos Continental Oil Company, USA), hvilken sammensætning omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 176,8 g af en vandig opløsning af 23 vægt% tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH), og blandingen omrørtes indtil den var homogen. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:

25



Reaktionsblandingen indesluttedes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med polytetrafluorethylen og opvarmedes i en ovn ved  $150^{\circ}C$  ved autogent tryk i 43 timer. Det faste reaktionsprodukt indvandt ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved stuetemperatur. Hovedfasen i produktet havde et røntgenpulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved efterfølgende resultater, hvor "I" er intensiteten og "d" er afstanden mellem planerne. Produktet indeholdt også en mindre mængde af en anden krystallinsk urenhed.

35

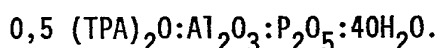
	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	7,50	11,8	100
	12,95	6,84	11
5	14,95	5,93	28
	19,75	4,50	66
	20,95	4,24	63
	22,4	3,97	94
	24,65	3,61	5
10	26,00	3,43	37
	28,95	3,08	21
	30,05	2,97	22
	33,50	2,67	5
	34,50	2,60	19
15	36,95	2,43	5
	37,50	2,40	13
	40,75	2,21	1
	41,60	2,17	4
	42,45	2,13	4
20	43,65	2,07	3
	44,95	2,02	2
	47,70	1,91	6

Dette røntgenstrålemønster og alle andre røntgenstrålemønstre heri  
 25 opnåedes under anvendelse af standard røntgenstrålepulverdiffrakti-  
 onsmetoder. Bestrålingskilden var et højintensitet røntgenstrålerør  
 med kobberelektroder, der opereredes ved 50 kV og 40 mA. Diffrakti-  
 onsmønsteret fra  $K_{\alpha}$ -kobberstråling og grafitmonokromatoren registre-  
 res hensigtsmæssigt af en røntgenstrålespektrometerscintillations-  
 30 tæller, en pulshøjdeanalysator og en kurvestrimmelafleser. Flade,  
 sammenpressede pulverprøver scannes ved 2θ (2 theta) pr. minut under  
 anvendelse af en tidskonstant på 2 sekunder. Afstandene (d) mellem  
 planerne opnås ud fra positionen af diffraktionstoppe udtrykt som  
 2θ, hvor θ er Bragg-vinklen, som den observeres på kurvestrimmelen.  
 35 Intensiteter bestemmes ud fra højderne af diffraktionstoppe efter,  
 at der var taget højde for baggrundsstrålingen.

EKSEMPEL 2. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -5.

(a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 23,1 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 44,0 g vand, hvortil der sattes 13,7 g af det samme hydratiserede aluminiumoxid, som anvendtes i eksempel 1, og der omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 35,1 g af en vandig opløsning af 58 vægt% tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:

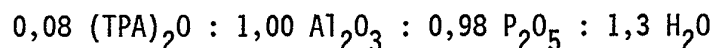
10



Reaktionsblandingen overførtes til en trykbeholder af rustfrit stål foret med polytetrafluorethylen og opvarmedes i en ovn ved  $150^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 65 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved stuetemperatur. En del af det faste stof udsattes for røntgenstrukturanalyse og kemisk analyse.

Kemisk analyse viste 7,5 vægt% C, 0,67 vægt% N, 34,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,5 vægt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 17,7 vægt% LOI ("Loss on Ignition" (forbrændings-tab) ved  $1000^\circ\text{C}$  i 4 timer), hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:

25



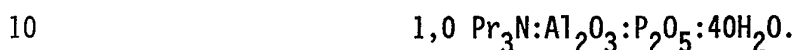
Ovennævnte produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der var i alt væsentligt identisk med hovedfasen i eksempel 1, og som ikke indeholdt krystallinske urenheder. Dette produkt betegnedes  $\text{Al}_2\text{PO}_4$  - 5.

(b) En del af det faste krystallinske produkt, der var opnået som beskrevet under punkt (a) ovenfor, og som udviste et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var identisk med mønsteret i eksempel 1, kalcineredes i luft ved ca.  $500^\circ\text{C}$  i 2 timer. Det kalcinerede produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var identisk med mønsteret i eksempel 1.

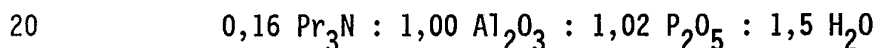
35

EKSEMPEL 3. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -5.

(a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 46,1 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 118,6 g vand, hvortil der sattes 27,5 g af en pseudo-boehmitfase (74,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,8 vægt%  $\text{H}_2\text{O}$ ), og det omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 29,2 g tripropylamin ( $\text{Pr}_3\text{N}$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:



Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med polytetrafluorethylen og opvarmedes i en ovn ved  $150^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 70 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved stuetemperatur. Kemisk analyse viste 5,7 vægt% C, 0,72 vægt% N, 34,0 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 48,1 vægt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 16,4 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:



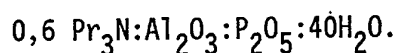
Ovennævnte produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der praktisk taget var identisk med mønsteret af hovedfasen i eksempel 1, og indeholdt ikke krystallinske urenheder.

(b) En del af det ovenfor opnåede faste krystallinske produkt kalcineredes i luft ved ca.  $600^\circ\text{C}$  i 2 timer. Det kalcinerede produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var det samme som mønsteret hos det syntetiserede produkt under punkt (a) ovenfor.

EKSEMPEL 4. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -5.

Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 23,1 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) og 59,6 g vand, hvortil der sattes 13,7 g af et hydratiseret aluminiumoxid (74,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,8 vægt%  $\text{H}_2\text{O}$ ), og det omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 8,6 g tripropylamin ( $\text{Pr}_3\text{N}$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet.

Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:

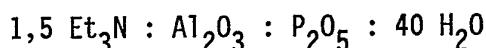


5 Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med et inert plastmateriale og opvarmedes i en ovn ved 150°C ved autogent tryk i 4 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved stuetemperatur. Røntgenstrålepulverdiffraktionsmønsteret af dette  
10 produkt viste det krystallinske  $\text{AlPO}_4$ -5-produkt fra eksempel 3, som hovedfasen, medens der også var en mindre mængde af en krystallinsk urenhed tilstede.

EKSEMPEL 5. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -5.

15

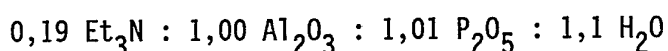
Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 46,1 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 119,2 g vand, hvortil der sattes 27,5 g af et hydratiseret aluminiumoxid (74,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,8 vægt%  $\text{H}_2\text{O}$ ), og det omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes  
20 30,4 g triethylamin ( $\text{Et}_3\text{N}$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:



25

Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med polytetrafluorethylen og opvarmedes i en ovn ved 200°C ved autogent tryk i 27 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved stuetemperatur. Kemisk analyse af produktet viste 4,8 vægt% C, 0,97 vægt% N, 35,3 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 49,7 vægt%  $\text{P}_2\text{O}_5$  og 13,6 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:

30

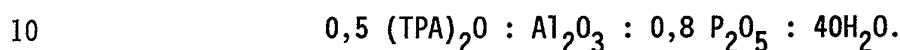


35

Ovennævnte produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var identisk med mønsteret af  $\text{AlPO}_4$  - 5 fra eksempel 1, og indeholdt ikke krystallinske urenheder.

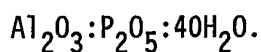
EKSEMPEL 6. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -5.

(a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 18,5 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 45,9 g vand, hvortil der sattes  
 5 13,7 g af en pseudo-boehmitfase (74,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,8 vægt%  $\text{H}_2\text{O}$ ), og det omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 25,9 g af en vandig opløsning af 57 vægt% tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH), og blandingen havde et oxidmolforhold på:



Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med et inert plastmateriale og opvarmedes i en ovn ved  $150^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 72 timer. Det faste reaktionsprodukt blev  
 15 indvundet ved gentagen centrifugering og vask med vand efterfulgt af filtrering, vask og tørring i luft ved stuetemperatur. Røntgenstrålepulverdiffraktionsmønsteret af det tørrede produkt viste, at hovedfasen var identisk med  $\text{AlPO}_4$ -5 fra eksempel 1.

20 (b) Der fremstilledes en reaktionsblanding uden et strukturstyrende middel ved at kombinere 46,1 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 120 g vand, hvortil der sattes 27,5 g af det samme hydratiserede aluminiumoxid som under punkt (a) ovenfor, og det omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmol-  
 25 forhold var:

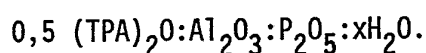


Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med polytetrafluorethylen og opvarmedes i en ovn ved  $150^\circ\text{C}$  ved  
 30 autogent tryk i 72 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved  $110^\circ\text{C}$ . Det fremkomne produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster indicerende en blanding af kendte  $\text{AlPO}_4$ -faser:  $\text{AlPO}_4$ 1,1- $1,3\text{H}_2\text{O}$  og to  
 35 strukturelle analoger af krystallinsk siliciumoxid, nemlig  $\text{AlPO}_4$  (kvarts) og  $\text{AlPO}_4$  (tridymit). En identisk reaktionsblanding opvarmet ved  $200^\circ\text{C}$  i 24 timer frembragte en blanding af de samme kendte  $\text{AlPO}_4$ -faser, idet hovedprodukterne var  $\text{AlPO}_4$  (kvarts) og  $\text{AlPO}_4$  (tridymit). Der blev ikke observeret nogen mikroporøse  $\text{AlPO}_4$ -faser

ifølge den foreliggende opfindelse.

EKSEMPEL 7. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -5.

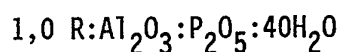
5 Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 37,8 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 177 g vand, hvortil der sattes 67 g aluminiumisopropoxid, og det omrørtes indtil homogenitet. Blandingen filtreredes og vaskedes med vand. Til denne blanding sattes 145 g af  
10 en vandig opløsning af 23 vægt% tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:



15 Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med polytetrafluorethylen og opvarmedes i en ovn ved  $150^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 276 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved  $110^\circ\text{C}$ . Det tørrede produkt var  $\text{AlPO}_4$ -5 som påvist ved et røntgenstrålepulver-  
20 diffraktionsmønster, som var i alt væsentligt det samme mønster som for  $\text{AlPO}_4$ -5 i eksempel 1.

EKSEMPLERNE 8-26. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -5.

25 Der blev anvendt den samme fremgangsmåde som i eksempel 3 med de undtagelser, der er angivet i tabel A nedenfor. Sammensætningen af hver slutblanding i oxidmolforhold var:



30 undtaget, hvor andet er angivet i tabel A. En del af det faste produkt fra hver reaktion blev undersøgt ved røntgenstråleanalyse, og i hvert tilfælde observeredes kun én fase, der var karakteriseret ved et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, som var i alt væsentligt det samme som mønsteret for  $\text{AlPO}_4$ -5-fasen i eksempel 1, enten  
35 alene eller i blanding med andre produkter.

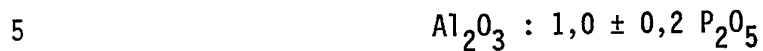
TABEL A

	Eksempel <u>nr.</u>	<u>R</u>	Reaktions- <u>tid (timer)</u>	Reaktions- <u>temp. (°C)</u>
5	8	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NOH (tetra- ethylammonium- hydroxid)	24	200
	9	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> (triethanolamin)	72	150
10	10	piperidin	24	150
	11	2-methylpyridin	168	150
	12	cyclohexylamin	168	150
	13	N,N-dimethyl- benzylamin	168	150
15	14	N,N-diethyl- ethanolamin	24	200
	15	dicyclohexylamin	24	150
	16	N,N-dimethyl- ethanolamin	24	150
20	17	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH]OH <sup>1</sup>	52	150
	18	N,N-dimethyl- piperazin <sup>1</sup>	24	200
	19	1,4-diazabicyclo- (2,2,2)octan DABCO <sup>2</sup>	192	200
25	20	N-methyldiethanol- amin <sup>1</sup>	24	200
	21	N-methylethanol- amin <sup>1</sup>	24	200
30	22	N-methylpiperidin	24	200
	23	3-methylpiperidin	168	150
	24	N-methylcyclohexyl- amin	24	200
	25	3-methylpyridin	24	150
35	26	4-methylpyridin	168	150

<sup>1</sup> Slutreaktionsblandingen indeholder 50 H<sub>2</sub>O.

<sup>2</sup> Slutreaktionsblandingen indeholder 0,5 DABCO.

De  $AlPO_4$ -5-forbindelser, som omtales her, er krystallinske metallophosphater, hvis essentielle gitterstruktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i molforhold mellem oxider er:



og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, som indeholder mindst de d-afstande, der angives i tabel 2 nedenfor.

10

TABEL 2

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	7,4 - 7,6	11,9 - 11,6	100
15	14,8 - 15,3	5,97 - 5,83	13 - 43
	19,7 - 20,1	4,51 - 4,42	39 - 92
	20,8 - 21,2	4,27 - 4,19	37 - 87
	22,3 - 22,7	3,99 - 3,93	62 - 118
	25,9 - 26,3	3,44 - 3,39	22 - 35

20

Alle de  $AlPO_4$ -5-sammensætninger, for hvilke der nu er opnået røntgenstrålepulverdiffraktionsresultater, har mønstre, som ligger inden for det almene mønster angivet i tabel 3 nedenfor:

25

TABEL 3

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	7,4 - 7,6	11,9 - 11,6	100
	12,9 - 13,15	6,86 - 6,73	9 - 12
30	14,85 - 15,2	5,97 - 5,83	13 - 43
	19,7 - 20,1	4,51 - 4,42	39 - 92
	20,8 - 21,2	4,27 - 4,19	37 - 87
	22,3 - 22,7	3,99 - 3,92	62 - 118
	24,55 - 24,9	3,63 - 3,58	4 - 8
35	25,9 - 26,25	3,44 - 3,39	22 - 32
	28,9 - 29,2	3,09 - 3,06	11 - 18
	30,0 - 30,4	2,98 - 2,94	12 - 23
	33,5 - 33,85	2,67 - 2,65	4 - 9
	34,5 - 35,1	2,60 - 2,56	11 - 17

TABEL 3 (fortsat)

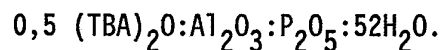
	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
5	36,9 - 37,2	2,44 - 2,42	3 - 5
	37,5 - 37,8	2,40 - 2,38	7 - 16
	40,8 - 40,85	2,21 - 2,21	0 - 1
	41,5 - 42,0	2,18 - 2,15	2 - 3
	42,25 - 42,5	2,14 - 2,13	0 - 4
	42,7 - 42,8	2,12 - 2,11	0 - 3
10	43,6 - 44,0	2,08 - 2,06	0 - 2
	45,0 - 45,4	2,01 - 2,00	0 - 2
	46,2	1,96	0 - 1
	47,8	1,90	0 - 4
	48,0 - 48,4	1,90 - 1,87	0 - 5
	15	51,5 - 51,6	1,77 - 1,77
52,0		1,76	0 - 2
55,8 - 56,0		1,65 - 1,64	0 - 2

EKSEMPEL 27. Fremstilling af  $AlPO_4$ -8.

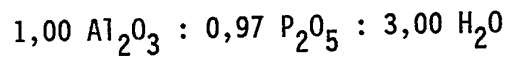
20

(a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 8,9 g 85% orthophosphorsyre ( $H_3PO_4$ ) med 6 g vand, hvortil der sattes 5,3 g af et hydratiseret aluminiumoxid (en pseudo-boehmitfase, 74,2 vægt  $Al_2O_3$ , 25,8 vægt%  $H_2O$ ), og 6,0 g vand, og blandingen omrørtes indtil 25 homogenitet. Til denne blanding sattes 27,2 g af en vandig opløsning af 37 vægt% tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH) og 2,0 g vand, og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:

30



Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med et inert plastmateriale og opvarmedes i en ovn ved  $150^{\circ}C$  ved autogent tryk i 145 timer. Det faste reaktionsprodukt blev 35 indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved  $115^{\circ}C$ . Kemisk analyse viste, at produktet indeholdt 0,2 vægt% C, < 0,05 vægt% N, 34,7 vægt%  $Al_2O_3$ , 46,6 vægt%  $P_2O_5$ , 18,4 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:



Hovedfasen i det ovenfor nævnte produkt havde et røntgenstrålepul-  
 verdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende data,  
 5 hvor "I" er intensiteten, og "d" er afstanden mellem planerne;  
 produktet indeholdt også en ubetydelig mængde af en krystallinsk  
 urenhed.

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
10	5,3	16,7	80
	6,5	13,6	100
	10,0	8,84	17
	10,8	8,19	2
	14,6	6,07	4
15	16,1	5,56	16
	18,8	4,72	2
	19,8	4,48	8
	20,2	4,40	12
	21,25	4,19	82
20	21,9	4,06	18
	22,4	3,97	39
	22,7	3,92	(sk)*
	23,55	3,77	3
	24,15	3,68	11
25	24,9	3,58	11
	27,1	3,29	2
	28,2	3,16	5
	31,35	2,853	4
	32,9	2,722	3
30	34,2	2,622	1
	35,6	2,522	3
	38,0	2,368	9
	38,4	2,344	3 (sk)*
	43,2	2,094	2
35	46,9	1,937	1
	49,5	1,841	3

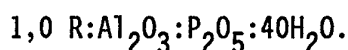
\* sk = skulder

5 Dette produkt betegnedes  $\text{AlPO}_4\text{-8}$ . Det skal også bemærkes, at der kun var spormængder af den strukturstyrende tetrabutylammoniumforbindelse til stede i reaktionsproduktet. Dette kan indicere, at der er involveret en anden strukturstyrende mekanisme end i de andre forbindelser ifølge den foreliggende opfindelse.

10 (b) En del af det ovenfor opnåede krystallinske produkt kalcineredes i luft ved ca.  $600^\circ\text{C}$  i 2 timer. Det kalcinerede produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var det samme som for produktet under punkt (a) ovenfor.

EKSEMPLERNE 28-30. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4\text{-8}$ .

15 (a) Der anvendtes den samme fremgangsmåde som i eksempel 27 med de i tabel B angivne undtagelser. Sammensætningen af hver slutreaktionsblanding i oxidmølforhold var:



20 hvor R har den i tabel B angivne betydning. I hvert tilfælde observeredes en produktfase, der er karakteriseret ved et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i det væsentlige var det samme som mønsteret i eksempel 27. Der var også nogle andre faser til stede.

25

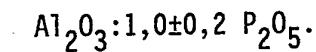
TABEL B

Eksempel nr.	Den anvendte organiske forbindelse (R)	Opvarmnings-tid (timer)	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )
30 28	$(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NOH}$	24	150
29	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	72	150
30	$(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}$ *	24	150

\* Små mængder af acetone anvendtes til at vaske det faste produkt.

35

Den her omtalte forbindelse  $\text{AlPO}_4\text{-8}$  er et krystallinsk metallophosphat, hvis essentielle gitterstruktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i modforhold mellem oxider er:



og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der indeholder mindst de i tabel 4 nedenunder angivne d-afstande.

5

TABEL 4

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	5,3 - 5,4	16,7 - 16,4	80 - 100
10	6,5 - 6,65	13,6 - 13,3	30 - 100
	19,7 - 19,8	4,51 - 4,48	8 - 29
	21,2 - 21,3	4,19 - 4,17	46 - 82
	21,8 - 21,9	4,08 - 4,06	14 - 56
	22,4 - 22,9	3,97 - 3,88	35 - 39

15

Alle de  $\text{AlPO}_4$ -8-sammensætninger, for hvilke der nu er opnået røntgenstrålepulverdiffraktionsresultater, har mønstre, som ligger inden for det almene mønster i tabel 5 nedenfor:

20

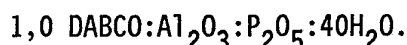
TABEL 5

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	5,3 - 5,4	16,7 - 17,4	80 - 100
	6,5 - 6,65	13,6 - 13,3	30 - 100
25	9,9 - 10,1	8,9 - 8,8	15 - 20
	10,75 - 10,8	8,23 - 8,19	2 - 9
	14,6 - 14,8	6,07 - 5,99	4 - 17
	16,1 - 16,2	5,50 - 5,47	7 - 16
	18,8 - 18,9	4,72 - 4,70	2 - 12
30	19,7 - 19,8	4,51 - 4,48	8 - 29
	20,1 - 20,2	4,42 - 4,40	9 - 12
	21,2 - 21,3	4,19 - 4,17	46 - 82
	21,8 - 21,9	4,08 - 4,06	14 - 56
	22,4 - 22,5	3,97 - 3,95	35 - 39
35	22,7 - 22,9	3,92 - 3,88	
	23,55 - 23,65	3,77 - 3,76	3 - 7
	24,1 - 24,2	3,69 - 3,68	9 - 11
	24,9 - 25,1	3,58 - 3,55	11 - 15
	27,1 - 27,2	3,29 - 3,28	2 - 16

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	28,2 - 28,3	3,16 - 3,15	4 - 8
	31,35 - 31,4	2,853 - 2,849	4 - 6
	32,9	2,722	3 - 8
5	34,2 - 34,3	2,622 - 2,614	1 - 2
	35,6	2,522	0 - 3
	38,0 - 38,2	2,368 - 2,356	9 - 16
	38,4 - 38,6	2,344 - 2,332	3 - 18
	43,2 - 43,3	2,094 - 2,090	2 - 4
10	46,9 - 47,0	1,937 - 1,933	1 - 2
	49,4 - 49,5	1,845 - 1,841	2 - 4

EKSEMPEL 31. Fremstilling af  $AlPO_4-9$ .

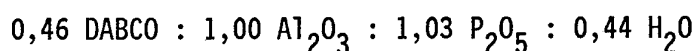
15 (a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 27,6 g  
85% orthophosphorsyre ( $H_3PO_4$ ) med 36,0 g vand, hvortil der sattes  
16,5 g af et hydratiseret aluminiumoxid (en pseudo-boehmitfase, 74,2  
vægt%  $Al_2O_3$ , 25,8 vægt%  $H_2O$ ), og blandingen omrørtes indtil homoge-  
20 nitet. Til denne blanding sattes 13,5 g 1,4-diazadicyclo(2,2,2)oc-  
tan (DABCO) opløst i 24,0 g vand, derefter 11,7 g vand, og bland-  
ingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktions-  
blandingen i oxidmølforhold var:



25

Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål  
foret med inert plast og opvarmedes i en ovn ved  $200^{\circ}C$  ved autogent  
tryk i 336 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet og  
vaskedes ved gentagen centrifugering med vand og tørredes i luft ved  
30  $110^{\circ}C$ . En del af det faste stof udsattes for røntgenstråleanalyse og  
kemisk analyse. Kemisk analyse viste 10,6 vægt% C, 3,9 vægt% N, 32,5  
vægt%  $Al_2O_3$ , 46,5 vægt%  $P_2O_5$ , 19,0 vægt% LOI, hvilket giver en  
produktsammensætning i oxidmølforhold på:

35



Det ovenfor nævnte produkt, betegnet  $AlPO_4-9$ , havde et røntgenstrå-  
lepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende  
resultater, hvor "I" er intensiteten, og "d" er afstanden mellem

20

planerne:		<u>20</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
		8,4	10,5	12
		11,1	7,97	43
5		12,5	7,08	18
		14,0	6,33	6
		15,1	5,87	5
		16,8	5,28	11
		18,3	4,85	29
10		19,3	4,60	11
		21,0	4,23	100
		21,9	4,06	30
		22,3	3,99	18
		22,8	3,90	30
15		25,4	3,51	38
		25,7	3,47	79
		26,5	3,36	13
		27,7	3,22	21
		28,5	3,13	29
20		30,6	2,92	5
		31,45	2,843	10
		31,8	2,814	27
		32,4	2,763	<1
		33,15	2,702	12
25		33,7	2,660	18
		34,3	2,614	5
		34,8	2,578	3
		35,5	2,529	4
		36,4	2,468	1
30		37,8	2,380	4
		38,35	2,347	10
		38,45	2,341	(sk)*
		38,9	2,315	10
		41,3	2,186	2
35		42,15	2,144	6
		42,6	2,122	4
		44,55	2,034	I
		44,65	2,029	I

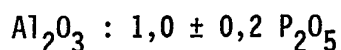
21

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	46,5	1,953	2
	48,0	1,895	3
	48,4	1,881	1
5	49,75	1,833	7
	50,2	1,817	9
	51,0	1,791	1
	51,7	1,768	(sk)*
	51,9	1,762	11
10	53,65	1,708	4
	53,8	1,704	
	55,35	1,660	7

\* sk = skulder

15 (b) Fremgangsmåden og fremstillingen af gelen under punkt (a) ovenfor blev gentaget med undtagelse af, at reaktionsblandingen opvarmedes i 168 timer. Der frembragtes  $\text{AlPO}_4$ -9.

20 Den her omtalte forbindelse  $\text{AlPO}_4$ -9 er et krystallinsk metallophosphat, hvis essentielle gitterstruktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i molforhold mellem oxider er



25 og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, som mindst indeholder de d-afstande, der angives i tabel 6 nedenfor.

TABEL 6

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
30	11,1 - 11,15	7,97 - 7,94	43 - 68
	12,5 - 12,65	7,08 - 7,00	12 - 100
	18,25 - 18,35	4,86 - 4,83	19 - 47
	21,0 - 21,1	4,23 - 4,21	41 - 100
35	25,4 - 25,6	3,51 - 3,48	38 - 82
	25,7 - 25,8	3,47 - 3,45	0 - 79

Alle de  $\text{AlPO}_4$ -9-sammensætninger, for hvilke der nu er opnået røntgenstrålepulverdiffraktionsresultater, har mønstre, der ligger inden

for de almene variationsrammer ifølge tabel 7 nedenfor:

TABEL 7

	<u>20</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/Io</u>
5	8,4 - 8,5	10,5 - 10,4	<1 - 22
	10,8	8,19	(sk)
	11,1 - 11,15	7,97 - 7,94	43 - 68
	12,5 - 12,65	7,08 - 7,00	12 - 100
10	14,0 - 14,2	6,33 - 6,24	2 - 8
	15,1 - 15,25	5,87 - 5,81	4 - 6
	16,8 - 16,85	5,28 - 5,26	3 - 13
	18,25 - 18,35	4,86 - 4,83	19 - 47
	19,3 - 19,5	4,60 - 4,55	2 - 15
15	21,0 - 21,1	4,23 - 4,21	41 - 100
	21,9 - 22,05	4,06 - 4,03	11 - 39
	22,2 - 22,3	4,00 - 3,99	(sk) - 20
	22,7 - 22,8	3,92 - 3,90	30 - 39
	25,4 - 25,6	3,51 - 3,48	38 - 82
20	25,7 - 25,8	3,47 - 3,45	0 - 79
	26,5 - 26,7	3,36 - 3,34	13 - 16
	27,7 - 27,9	3,22 - 3,20	4 - 21
	28,2	3,16	0 - (sk)
	28,45 - 28,55	3,136 - 3,126	16 - 36
25	30,3 - 30,7	2,950 - 2,912	5 - 21
	31,45 - 31,6	2,844 - 2,831	(sk)
	31,8 - 31,85	2,814 - 2,810	14 - 30
	33,15 - 33,3	2,702 - 2,691	5 - 16
	33,6 - 33,7	2,667 - 2,660	12 - 18
30	34,0	2,637	0 - 6
	34,3 - 34,5	2,614 - 2,600	5 - 6
	34,8 - 34,9	2,578 - 2,571	0 - 3
	35,5 - 35,7	2,529 - 2,515	4 - 6
	36,1 - 36,4	2,488 - 2,468	1 - 3
35	37,8 - 38,0	2,380 - 2,368	2 - 7
	38,35 - 38,5	2,347 - 2,338	4 - 10
	38,9 - 39,1	2,315 - 2,304	8 - 10
	41,1 - 41,3	2,196 - 2,186	0 - 2
	42,1 - 42,2	2,146 - 2,141	3 - 6

TABEL 7 (fortsat)

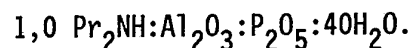
	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	42,6 - 42,7	2,122 - 2,118	2 - 4
	44,55 - 44,85	2,034 - 2,021	1 - 3
5	46,3 - 46,7	1,961 - 1,945	2 - 4
	48,0 - 48,05	1,895 - 1,893	3 - 4
	48,4 - 48,7	1,881 - 1,870	<1 - 3
	49,75 - 50,0	1,833 - 1,824	0 - 14
	50,2 - 50,3	1,817 - 1,814	0 - 14
10	51,0 - 51,1	1,791 - 1,787	<1 - 2
	51,7 - 51,8	1,768 - 1,765	(sk)- 12
	51,9 - 52,1	1,762 - 1,755	7 - 11
	53,65 - 54,0	1,708 - 1,698	3 - 4
	55,3 - 55,5	1,661 - 1,656	6 - 8

15

Eksempel 32 Fremstilling af AlPO<sub>4</sub>-11

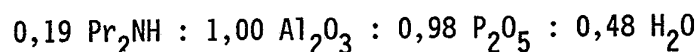
(a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 46,0 g 85% orthophosphorsyre (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) med 119,2 g vand, hvortil der sattes 27,5 g af det samme hydratiserede aluminiumoxid som i eksempel 1, og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 20,3 g di-(n-propyl)amin(Pr<sub>2</sub>NH), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:

25



Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med polytetrafluorethylen og opvarmedes i en ovn ved 200°C ved autogent tryk i 24 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved stuetemperatur. Kemisk analyse af det faste reaktionsprodukt viste 5,1 vægt% C, 1,00 vægt% N, 37,6 vægt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 51,6 vægt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10,4 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:

35



Det ovennævnte produkt, betegnet AlPO<sub>4</sub>-11, havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, som er karakteriseret ved følgende

resultater, hvor "I" er intensiteten, og "d" betegner afstanden mellem planerne:

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
5	8,15	10,85	34
	9,5	9,31	49
	13,3	6,66	16
	15,7	5,64	30
	16,35	5,42	5
10	19,0	4,67	6
	20,55	4,32	50
	21,0	4,23	100
	22,2	4,00	58
	22,65	3,93	75
15	23,25	3,83	67
	24,6	3,62	10
	24,8	3,59	11
	26,4	3,38	13
	26,7	3,34	17
20	28,5 (sk)*	3,13	15
	28,7	3,11	
	29,2	3,06	6
	29,6	3,02	9
	31,5	2,84	10
25	33,0	2,71	15
	34,3	2,61	11
	35,8	2,51	3
	36,6	2,46	6
	37,6 (sk)*	2,39	14
30	37,9	2,37	
	39,6	2,28	4
	40,5	2,23	2
	42,9	2,11	5
	44,8	2,02	2
35	45,2	2,01	4
	46,1	1,99	6
	48,1	1,89	2
	49,0	1,86	4
	50,6	1,80	3

<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
54,8	1,68	4

\*sk = skulder

5 (b) En del af et fast krystallinsk produkt, der udviste et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var identisk med ovennævnte mønster, kalcineredes i luft ved 200<sup>0</sup>C i 2 timer, derefter ved 600<sup>0</sup>C natten over. Det kalcinerede produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende data:

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
10	8,0	11,1	14
	9,8	9,03	40
	11,7	7,56	3
	12,75	6,94	20
15	13,65	6,49	6
	14,7	6,03	5
	16,1	5,50	54
	17,55	5,05	2
	19,5 (sk)	4,55	17
20	19,85	4,47	23
	20,7	4,29	8
	21,9	4,06	100
	22,1 (sk)	4,02	44
	22,5 (sk)	3,95	48
25	23,5	3,79	54
	24,0 (sk)	3,71	16
	24,2 (sk)	3,68	10
	25,7	3,47	20
	25,9 (sk)	3,44	9
30	26,7	3,34	13
	27,3 (sk)	3,27	14
	27,65	3,23	20
	28,5	3,13	8
	29,6	3,02	29
35	30,3	2,95	16
	31,75	2,82	8
	32,6	2,75	22
	33,95	2,64	7
	34,4 (sk)	2,61	5

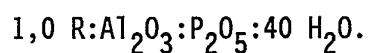
	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	35,5	2,53	9
	37,2	2,42	8
	38,2 (sk)	2,36	6
5	38,8	2,32	14
	39,4	2,29	2
	39,7	2,27	2
	41,0	2,20	8
	41,4 (sk)	2,18	5
10	43,6	2,08	3
	44,6	2,03	5
	45,3	2,00	6
	49,2 I	1,85	8
	49,6	1,84	
15	50,4	1,81	3
	52,4	1,75	1
	53,6	1,71	5
	54,6	1,68	2

(sk = skulder)

20

EKSEMPLERNE 33-36. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -11.

25 Der anvendtes den samme fremgangsmåde som i eksempel 32 med de i tabel C angivne undtagelser. Sammensætningen af hver slutreaktionsblanding i oxidmolforhold var:



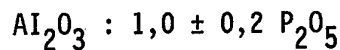
30 Det faste produkt fra hver reaktion indeholdt i hvert tilfælde en fase, der er karakteriseret ved et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i det væsentlige var det samme som mønsteret for det ukalcinerede produkt i eksempel 32.

35

TABEL C

Eksempel	Reaktions-	Reaktions-
<u>nr.</u>	<u>R</u>	<u>tid (timer)</u>
5		
33	$(i-C_3H_7)_2NH$	24
34	$(C_2H_5)(n-C_4H_9)NH$	24
35	$(n-C_4H_9)_2NH$	48
36	$(n-C_5H_{11})_2NH$	24
10	37	- " -
		24
		150

Den her omtalte  $AlPO_4$ -11-forbindelse er et krystallinsk metallophosphat, hvis dominerende gitterstruktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i molforhold mellem oxider er:



og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der mindst indeholder de i tabel 8 angivne d-afstande:

TABEL 8

<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
9,4 - 9,5	9,41 - 9,31	31 - 49
20,5 - 20,6	4,33 - 4,31	34 - 53
21,0 - 21,25	4,23 - 4,19	100
22,15 - 22,25	4,01 - 4,00	12 - 58
22,5 - 22,7	3,95 - 3,92	47 - 75
23,15 - 23,5	3,84 - 3,79	10 - 68

Alle de  $AlPO_4$ -11-forbindelser, for hvilke der nu er opnået røntgenstrålepulverdiffraktionsresultater, har mønstre som ligger indenfor det almene mønster i tabel 9 nedenfor:

TABEL 9

<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
8,1 - 8,2	10,9 - 10,8	19 - 34
8,5 - 8,5	10,4	(sk)

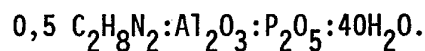
TABEL 9 (fortsat)

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	9,4 - 9,5	9,41 - 9,31	49 - 31
	13,2 - 13,3	6,71 - 6,66	11 - 16
5	15,7 - 15,8	5,64 - 5,61	16 - 30
	16,3 - 16,4	5,44 - 5,40	3 - 5
	19,0 - 19,2	4,67 - 4,62	4 - 7
	20,5 - 20,6	4,33 - 4,31	34 - 53
	21,0 - 21,25	4,23 - 4,19	100
10	22,15 - 22,25	4,01 - 4,00	12 - 58
	22,5 - 22,7	3,95 - 3,92	47 - 75
	23,15 - 23,5	3,84 - 3,79	10 - 68
	24,6 - 24,8	3,62 - 3,59	4 - 10
	24,8 - 25,0	3,59 - 3,56	4 - 11
15	26,3 - 26,4	3,39 - 3,38	11 - 18
	26,6 - 26,8	3,35 - 3,33	11 - 18
	28,3 - 28,5	3,15 - 3,13	(sk)
	28,7 - 28,9	3,11 - 3,09	11 - 15
	29,1 - 29,25	3,07 - 3,05	5 - 7
20	29,5 - 29,6	3,03 - 3,02	5 - 9
	31,5 - 31,6	2,84 - 2,83	5 - 10
	32,8 - 33,0	2,73 - 2,71	6 - 15
	34,0 - 34,4	2,64 - 2,61	4 - 13
	35,6 - 35,9	2,52 - 2,50	2 - 3
25	36,6 - 36,65	2,46 - 2,45	4 - 6
	37,6	2,39	12
	37,8 - 38,0	2,38 - 2,37	8 - 15
	39,4 - 39,7	2,29 - 2,27	2 - 4
	40,5 - 40,8	2,23 - 2,21	2
30	42,2 - 42,5	2,14 - 2,13	2 - 3
	42,7 - 43,2	2,12 - 2,09	4 - 5
	44,8 - 45,0	2,02 - 2,01	2 - 4
	45,2 - 45,5	2,01 - 1,99	2 - 4
	46,0 - 46,2	1,97 - 1,96	2 - 6
35	47,9 - 48,1	1,90 - 1,89	2
	48,9 - 49,1	1,86 - 1,86	2 - 4
	50,6 - 51,0	1,80 - 1,79	2 - 3
	54,8 - 54,85	1,68 - 1,67	2 - 4
	55,5 - 55,6	1,66 - 1,65	2

EKSEMPEL 37. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -12.

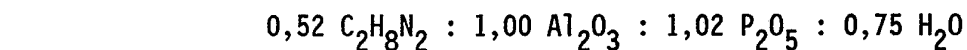
Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 46,0 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 119,2 g vand, hvortil der sattes 27,5 g af det samme hydratiserede aluminiumoxid, som i eksempel 1 (en pseudo-boehmitfase, 74,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,8 vægt%  $\text{H}_2\text{O}$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 6,0 ethylen-

10



Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med polytetrafluorethylen og opvarmedes i en ovn ved  $200^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 24 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved stuetemperatur.

Kemisk analyse viste 4,3 vægt% C, 4,3 vægt% N, 35,0 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 49,5 vægt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 15,4 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmølforhold på:



Den krystallinske  $\text{AlPO}_4$ -12-fase havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende resultater, hvor "I" er intensiteten, og "d" er afstanden mellem planerne:

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
30	6,15	14,37	25
	11,2	7,90	7
	12,3	7,20	22
	13,3	6,66	56
	14,1	6,28	5
35	15,2	5,83	4
	17,2	5,16	20
	18,5	4,80	27
	18,9	4,70	13
	19,9 (sk)	4,46	-

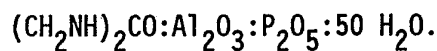
	<u>2θ</u>		<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	20,9		4,25	100
	22,3		3,99	44
	23,05		3,86	31
5	23,85		3,73	55
	25,05		3,55	35
	26,5	I	3,36	31
	26,7 (sk)	I	3,34	
	27,95 (sk)	I	3,19	20
10	28,2 (sk)	I	3,16	
	28,95		3,08	11
	29,8		3,00	25
	30,4 (sk)	I	2,94	
	30,85 (sk)	I	2,90	44
15	31,15 (sk)	I	2,87	
	32,55		2,75	7
	33,0 (sk)	I	2,71	5
	33,2 (sk)	I	2,70	
	34,0		2,64	18
20	34,8		2,58	18
	37,8		2,38	4
	38,6		2,33	11
	39,3		2,29	9
	40,0		2,25	7
25	40,7		2,22	9
	41,8		2,16	7
	42,7 (sk)		2,12	-
	43,6		2,08	5
	44,5		2,04	5
30	45,6		1,99	4
	46,6		1,95	7
	48,15		1,89	9
	48,6		1,87	5
	50,0		1,82	5
35	51,8		1,76	7
	52,7		1,74	4
	54,6		1,68	9
	55,5		1,66	2

(sk = skulder)

EKSEMPEL 38. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -12.

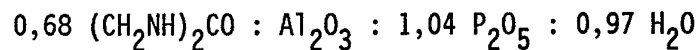
Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 76,8 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) og 183,7 g vand, hvortil der sattes 45,8 g af det samme hydratiserede aluminiumoxid som i eksempel 38, og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 28,7 g 2-imidazolidon [ $(\text{CH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ ] opløst i 75 g vand, og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:

10



Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål med en inert foring og opvarmedes i en ovn ved  $200^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 169 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved  $110^\circ\text{C}$ . Kemisk analyse viste 5,2 vægt% C, 6,2 vægt% N, 33,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 48,2 vægt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 18,1 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:

20

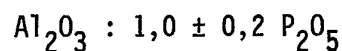


Produktet ovenfor var  $\text{AlPO}_4$ -12, som indiceret ved et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentlig var identisk med mønsteret i eksempel 37.

25

Ovennævnte  $\text{AlPO}_4$ -12-forbindelse er et krystallinsk metallophosphat, hvis dominerende gitterstruktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i oxidmolforhold er:

30



og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der mindst indeholder de i tabel 10 angivne d-afstande:

35

TABEL 10

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
5	6,15 - 6,2	14,37 - 14,26	25 - 48
	13,3 - 13,35	6,66 - 6,63	56 - 63
	20,9 - 21,0	4,25 - 4,44	100
	22,3 - 22,4	3,99 - 3,97	33 - 45
	23,85 - 24,0	3,73 - 3,71	46 - 61
10	30,85 - 30,95	2,90 - 2,89	34 - 44

Alle AlPO<sub>4</sub>-12-sammensætninger, for hvilke der nu er opnået røntgenstrålepulverdifraktionsresultater, har mønstre som ligger indenfor det almene mønster ifølge nedenstående tabel 11:

15

TABEL 11

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	6,15 - 6,2	14,37 - 14,26	48 - 25
20	11,2 - 11,3	7,90 - 7,83	15 - 7
	12,3 - 12,35	7,20 - 7,17	34 - 22
	13,3 - 13,35	6,66 - 6,63	63 - 56
	14,1 - 14,15	6,28 - 6,26	8 - 5
	15,2	5,83	4 - 1
25	17,2 - 17,3	5,16 - 5,13	29 - 20
	18,4 - 18,6	4,82 - 4,77	37 - 27
	18,9	4,70	16 - 13
	19,9	4,46	SK
	20,9 - 21,0	4,25 - 4,23	100
30	21,65 - 21,85	4,10 - 4,07	14 - 13
	22,3 - 22,4	3,99 - 3,97	45 - 33
	22,6 SK	3,93	14
	23,0 - 23,05	3,87 - 3,86	31 - 9
	23,85 - 24,0	3,73 - 3,71	61 - 46
35	25,05 - 25,2	3,55 - 3,53	35 - 25
	26,5 - 26,6	3,36 - 3,35	35 - 31
	26,7 - 26,8	3,34 - 3,33	SK
	27,95 - 28,0	3,19 - 3,19	6 - 5

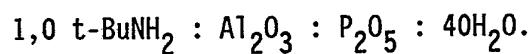
TABEL 11 (fortsat)

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	28,2 - 28,3	3,16 - 3,15	SK
5	28,95 - 29,0	3,08 - 3,08	13 - 10
	29,8 - 30,0	3,00 - 2,98	25 - 20
	30,4	2,94	SK
	30,85 - 30,95	2,90 - 2,89	44 - 34
	31,1 - 31,2	2,88 - 2,87	SK
10	32,55 - 32,6	2,75 - 2,75	7 - 6
	33,0 - 33,1	2,71 - 2,71	6 - 5
	33,2 - 33,4	2,70 - 2,68	SK
	34,0 - 34,1	2,64 - 2,63	18 - 17
	34,8 - 34,95	2,58 - 2,57	19 - 18
15	35,4 - 35,5	2,54 - 2,53	SK
	36,2	2,48	4 - 1
	37,0	2,43	1 - 0
	37,4	2,40	4 - 0
	37,6 - 37,8	2,39 - 2,38	4 - 0
20	37,9	2,37	SK
	38,3	2,35	SK
	38,6 - 38,65	2,33 - 2,33	11 - 8
	39,3 - 39,4	2,29 - 2,29	9 - 7
	40,0	2,25	8 - 7
25	40,7 - 40,8	2,22 - 2,21	9 - 7
	41,8 - 41,9	2,16 - 2,16	7 - 5
	42,6 - 42,7	2,12 - 2,12	SK
	43,6 - 43,8	2,08 - 2,07	7 - 5
	44,5 - 44,7	2,04 - 2,03	5 - 3
30	45,6 - 45,7	1,99 - 1,99	4 - 2
	46,5 - 46,6	1,95 - 1,95	7 - 2
	48,0 - 48,15	1,90 - 1,89	9 - 4
	48,6 - 48,7	1,87 - 1,87	5 - 4
	50,0 - 50,2	1,82 - 1,82	8 - 5
35	51,8	1,76	8 - 7
	52,7 - 52,9	1,74 - 1,73	4 - 2
	54,6	1,68	9 - 8
	55,5	1,66	2

EKSEMPEL 39. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -14.

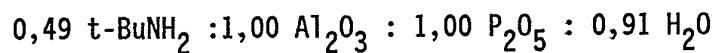
(a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 57,7 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 100 g vand, hvortil der sattes 34,4 g af et hydratiseret aluminiumoxid (74,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,8 vægt%  $\text{H}_2\text{O}$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 18,3 g t-butylamin ( $\text{t-BuNH}_2$ ) og derefter 49,1 g vand, og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:

10



Reaktionsblandingen anbragtes på sædvanlig måde i en trykbeholder af rustfrit stål foret med en inert plastforing og opvarmedes i en ovn ved  $150^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 96 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved  $110^\circ\text{C}$ . Kemisk analyse viste, at produktet indeholdt 7,2 vægt% C, 2,6 vægt% N, 34,3 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 47,7 vægt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 17,5 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:

20



Ovennævnte produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende resultater, hvor "I" er intensiteten, og "d" er afstanden mellem planerne:

25

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	9,2	9,61	100
	9,4	9,41	(sk)
30	11,2	7,90	18
	13,1	6,76	17
	13,4	6,61	(sk)
	14,8	5,98	3
	15,8	5,61	23
35	18,0	4,93	12
	18,8	4,72	1
	19,2	4,62	1
	20,9	4,25	5
	21,6	4,11	10

35

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	22,2	4,00	22
	22,7	3,92	36
	23,4	3,80	1
5	23,7	3,75	1
	25,2	3,54	2
	26,1	3,41	20
	27,1	3,29	9
	27,7	3,22	2
10	28,5	3,13	5
	29,5	3,03	12
	30,2	2,96	8
	30,5	2,93	(sk)
	30,9	2,89	4
15	31,2	2,87	(sk)
	32,0	2,80	1
	32,4	2,76	1
	33,2	2,70	(sk)
	33,5	2,67	6
20	34,1	2,63	1
	35,0	2,56	1
	35,5	2,53	2
	36,4	2,47	3
	38,1	2,36	3
25	38,8	2,32	5
	39,5	2,28	1
	40,4	2,23	5
	40,8	2,21	1
	42,0	2,15	2
30	42,4	2,13	2
	43,6	2,08	1
	44,0	2,06	3
	44,8	2,02	3
	45,9	1,98	2
35	46,3	1,96	2
	47,8	1,90	2
	48,5	1,88	2
	49,8	1,83	1
	51,6	1,77	2

36

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	52,7	1,74	1
	53,5	1,71	4
	55,7	1,65	2
5	(sk = skulder)		

Produktet betegnedes  $\text{AlPO}_4^{-14}$ .

(b) En del af det ovenfor opnåede faste krystallinske produkt  
 10 kalcineredes i luft ved ca.  $550^{\circ}\text{C}$  i 2 timer. Det kalcinerede produkt  
 havde et røntgenstrålepulverdifraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende resultater:

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	9,0	9,83	100
15	9,6	9,21	(sk)
	11,5	7,69	29
	12,0	7,38	9
	13,2	6,71	45
	13,3	6,66	(sk)
20	13,6	6,51	32
	14,3	6,19	10
	14,8	5,99	5
	16,0	5,54	10
	16,2	5,47	(sk)
25	16,8	5,28	2
	18,2	4,87	35
	18,6	4,77	38
	18,9	4,70	(sk)
	19,9	4,46	5
30	20,7	4,29	9
	20,9	4,25	9
	21,6	4,11	(sk)
	22,0	4,04	23
	22,5	3,95	29
35	22,8	3,90	(sk)
	23,2	3,83	7
	23,5	3,79	6
	24,2	3,68	3

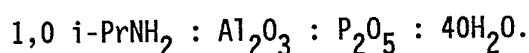
37

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	24,8	3,59	(sk)
	25,1	3,55	6
	25,9	3,44	3
5	26,6	3,35	12
	27,0	3,30	20
	27,4	3,25	16
	27,8	3,21	11
	28,0	3,19	11
10	28,6	3,12	(sk)
	29,2	3,06	11
	29,7	3,01	20
	30,4	2,94	14
	31,0	2,88	9
15	32,3	2,77	4
	33,0	2,71	6
	33,9	2,64	4
	34,8	2,58	4
	35,6	2,52	2
20	36,8	2,44	5
	37,7	2,39	3
	38,4	2,34	2
	39,1	2,30	3
	40,1	2,25	3
25	40,6	2,22	3
	41,8	2,16	1
	42,6	2,12	3
	43,0	2,10	2
	44,2	2,05	6
30	45,3	2,00	1
	46,2	1,95	2
	47,4	1,92	2
	48,6	1,87	3
	50,0	1,82	3
35	52,1	1,76	3
	54,1	1,70	4

EKSEMPEL 40. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -14.

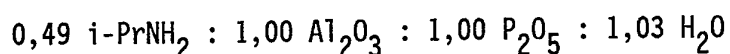
Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 46,1 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 119,2 g vand, hvortil der sattes 27,5 g af det samme hydratiserede aluminiumoxid, som i eksempel 27, og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 11,8 g isopropylamin ( $i\text{-PrNH}_2$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:

10



Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med et inert plastmateriale (polytetrafluorethylen) og opvarmedes i en ovn ved  $200^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 24 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved stuetemperatur. Kemisk analyse viste 6,0 vægt% C, 2,4 vægt% N, 34,8 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 48,6 vægt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 16,1 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:

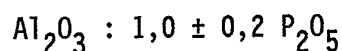
20



Det ovenfor nævnte produkt viste sig efter analyse at være  $\text{AlPO}_4$ -14, da det havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var identisk med mønsteret for det ukalcinerede produkt i eksempel 39.

Den her omtalte forbindelse  $\text{AlPO}_4$ -14 er et krystallinsk metallophosphat, hvis dominerende gitterstruktur har en kemisk sammensætning, der udtrykt i oxidmolforhold er:

30



og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, som indeholder mindst de i nedenstående tabel 12 angivne d-afstande:

35

TABEL 12

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
5	8,9 - 9,2	9,94 - 9,61	100 -> 100
	11,1 - 11,2	7,97 - 7,90	18 - 28
	13,05 - 13,1	6,78 - 6,76	17 - 23
	15,8 - 15,85	5,61 - 5,59	21 - 23
	22,2 - 22,3	4,00 - 3,99	22 - 28
10	22,7	3,92	36 - 49
	26,1 - 26,2	3,44 - 3,40	20 - 25

Alle AlPO<sub>4</sub>-14-sammensætninger, for hvilke der nu er opnået røntgenstrålepulverdiffraktionsresultater, har mønstre som ligger indenfor det almene mønster, der er anført i nedenstående tabel 12(a):

TABEL 12(a)

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
20	8,9 - 9,2	9,94 - 9,61	100 -> 100
	9,4	9,41	(sk)
	11,1 - 11,2	7,97 - 7,90	18 - 28
	13,1	6,76	17 - 23
	13,4	6,61	(sk) - 9
25	14,8	5,98	3
	15,8 - 15,85	5,61 - 5,59	21 - 23
	18,0	4,93	12 - 20
	18,8	4,72	1 - 2
	19,2	4,62	1
30	20,9	4,25	5 - 10
	21,6 - 21,9	4,11 - 4,06	5 - 10
	22,2 - 22,3	4,00 - 3,99	22 - 28
	22,7	3,92	36 - 49
	23,4	3,80	1
35	23,7 - 23,85	3,75 - 3,73	1 - 2
	25,2 - 25,45	3,54 - 3,50	2 - 4
	26,1 - 26,2	3,41 - 3,40	20 - 25
	27,1 - 27,2	3,29 - 3,28	6 - 9
	27,7	3,22	2 - 4

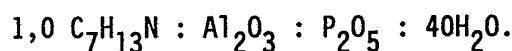
TABEL 12(a) (fortsat)

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	28,5 - 28,85	3,13 - 3,09	(sk) - 5
	29,5 - 29,6	3,03 - 3,02	12 - 20
5	30,2 - 30,3	2,96 - 2,95	8 - 11
	30,5	2,93	(sk)
	30,9	2,89	4 - 18
	31,2 - 31,3	2,87 - 2,86	(sk)
	32,0 - 32,2	2,80 - 2,78	1 - 3
10	32,4 - 32,6	2,76 - 2,75	1 - 3
	33,2 - 33,3	2,70 - 2,69	(sk) - 3
	33,5 - 33,8	2,67 - 2,65	6 - 8
	34,1	2,63	1
	35,0 - 35,2	2,56 - 2,55	1 - 3
15	35,5 - 35,7	2,53 - 2,51	2 - 5
	36,4 - 36,6	2,47 - 2,46	3 - 4
	37,3	2,41	1
	38,0 - 38,1	2,37 - 2,36	1 - 3
	38,5 - 38,8	2,34 - 2,32	2 - 5
20	39,1 - 39,5	2,30 - 2,28	(sk) - 4
	40,4 - 40,5	2,23 - 2,23	4 - 5
	40,8 - 41,0	2,21 - 2,20	2 - 4
	42,4	2,13	2 - 3
	42,8	2,11	2
25	43,6	2,08	1
	44,0 - 44,2	2,06 - 2,05	3
	44,6 - 44,8	2,03 - 2,02	3
	45,0	2,01	3
	45,9	1,98	2
30	46,2 - 46,3	1,96 - 1,96	2
	46,6	1,95	3
	47,8 - 48,0	1,90 - 1,90	2 - 3
	48,5 - 48,7	1,88 - 1,87	2 - 3
	49,8 - 50,0	1,83 - 1,82	1 - 2
35	51,6 - 52,0	1,77 - 1,76	2 - 3
	52,7 - 52,8	1,73 - 1,74	1 - 2
	53,5 - 54,1	1,71 - 1,70	4
	55,2 - 55,7	1,66 - 1,65	1 - 2

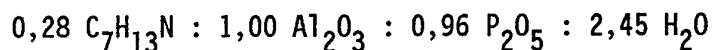
(sk = skulder)

EKSEMPEL 41. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -16.

(a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 57,7 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 69,6 g vand, hvortil der sattes 5 34,4 g af et hydratiseret aluminiumoxid (en pseudo-boehmitfase, 74,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,8 vægt%  $\text{H}_2\text{O}$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 27,8 g quinuclidin ( $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ ) opløst i 50,4 g vand og derefter 29,1 g vand, og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmol- 10 forhold var:



Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål 15 foret med et inert plastmateriale og opvarmedes i en ovn ved  $150^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 48 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved  $110^\circ\text{C}$ . Kemisk analyse af produktet indicerede nærvær af 7,6 vægt% C, 1,33 vægt% N, 32,4 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 43,4 vægt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24,1 vægt% LOI, 20 hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:



Ovennævnte produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, 25 der er karakteriseret ved følgende resultater, hvor "I" er intensiteten, og "d" er afstanden mellem planerne:

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	11,3	7,83	62
30	15,5	5,72	2
	17,3	5,13	2
	18,7	4,75	50
	21,9	4,06	100
	22,95	3,875	9 (sk)
35	26,55	3,357	27
	27,6	3,23	2
	28,0	3,19	2
	29,0	3,08	12
	29,75	3,00	28

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	32,7	2,739	4
	34,7	2,585	5
5	37,9	2,374	8
	39,6	2,276	2
	44,2	2,049	2
	48,5	1,877	6
	52,4	1,746	3
10	54,8	1,675	3

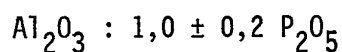
Produktet betegnedes  $\text{AlPO}_4$ -16.

15 (b) Under anvendelse af samme fremgangsmåde og samme reaktionsblanding som under punkt (a) med undtagelse af, at mængden af quinuclidin nedsattes med 50%, og blandingen opvarmedes til  $200^\circ\text{C}$  i 24 timer, frembragtes igen  $\text{AlPO}_4$ -16. En lille mængde  $\text{AlPO}_4$ -17 var også til stede som en urenhed.

20 (c) Fremgangsmåden og gelsammensætningen fra punkt (a) blev anvendt med undtagelse af, at reaktionsblandingen opvarmedes i 16 timer. En del af produktet underkastedes røntgenstråleanalyse. Det konstateredes, at det ovennævnte produkt var  $\text{AlPO}_4$ -16, da det havde et pulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var identisk med  
25 mønsteret i punkt (a).

(d) En del af det ovenfor opnåede faste krystallinske produkt kalcineredes i luft ved fra  $200^\circ\text{C}$  til  $500^\circ\text{C}$  i løbet af en time, og derefter ved ca.  $500^\circ\text{C}$  i 2 timer. Det kalcinerede produkt havde et  
30 røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der var i alt væsentligt identisk med mønsteret under punkt (c).

Den her omtalte forbindelse  $\text{AlPO}_4$ -16, er et krystallinsk metallophosphat, hvis dominerende gitterstruktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i oxidmolforhold er:  
35



og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster,

der indeholder mindst de i nedenstående tabel 13 angivne d-afstande:

TABEL 13

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
5	11,3 - 11,5	7,83 - 7,69	59 - 63
	18,7 - 18,85	4,75 - 4,71	48 - 54
	21,9 - 22,2	4,06 - 4,00	100
	26,55 - 26,75	3,36 - 3,33	23 - 27
10	29,75 - 29,95	3,00 - 2,98	26 - 30

Alle AlPO<sub>4</sub>-16-sammensætninger, for hvilke der nu er opnået røntgenstrålepulverdiffraktionsresultater, har mønstre som ligger inden for det almene mønster i nedenstående tabel 14:

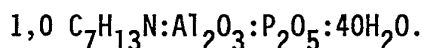
15

TABEL 14

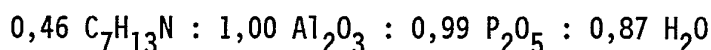
	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	11,3 - 11,5	7,83 - 7,69	59 - 63
20	15,5 - 15,9	5,72 - 5,57	0 - 2
	17,3 - 17,4	5,13 - 5,10	0 - 2
	18,7 - 18,85	4,75 - 4,71	48 - 54
	21,9 - 22,2	4,06 - 4,00	100
	22,95 - 23,1	3,875 - 3,850	9 - 11
25	26,55 - 26,75	3,357 - 3,332	23 - 27
	27,4 - 27,6	3,255 - 3,232	0 - 2
	28,0 - 28,2	3,187 - 3,164	0 - 2
	29,0 - 29,1	3,079 - 3,058	8 - 15
	29,75 - 29,95	3,003 - 2,983	26 - 30
30	32,7 - 32,9	2,739 - 2,722	4 - 5
	34,7 - 34,95	2,585 - 2,567	5 - 7
	37,9 - 38,1	2,374 - 2,362	8 - 10
	39,6 - 40,0	2,276 - 2,254	0 - 2
	44,2 - 44,5	2,049 - 2,036	2 - 3
35	48,5 - 48,7	1,877 - 1,870	6 - 8
	52,4 - 52,6	1,746 - 1,740	2 - 3
	54,8 - 55,0	1,675 - 1,670	2 - 3

EKSEMPEL 42. Fremstilling af  $AlPO_4$ -17.

(a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 56,7 g 85% orthophosphorsyre ( $H_3PO_4$ ) med 69,6 g vand, hvortil der sattes 34,4 g af et hydratiseret aluminiumoxid (en pseudo-boehmitfase, 74,2 vægt%  $Al_2O_3$ , 25,8 vægt%  $H_2O$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 27,8 g quinuclidin ( $C_7H_{13}N$ ) opløst i 50,4 g vand og derefter 29,1 g vand, og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:



Reaktionsblandingen anbragtes på sædvanlig måde i en forsegleet trykbeholder af rustfrit stål foret med et inert plastmateriale (polytetrafluorethylen) og opvarmedes i en ovn ved  $200^{\circ}C$  ved autogent tryk i 96 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet og vaskedes ved gentagen centrifugering med vand og tørredes i luft ved  $110^{\circ}C$ . Kemisk analyse viste 12,4 vægt% C, 2,2 vægt% N, 32,5 vægt%  $Al_2O_3$ , 45,9 vægt%  $P_2O_5$ , 21,4 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:



Ovennævnte produkt, betegnet  $AlPO_4$ -17, havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende resultater, hvor "I" er intensiteten, og "d" er afstanden mellem planerne:

	<u><math>2\theta</math></u>	<u>d</u>	<u><math>100 \times I/I_0</math></u>
30	7,65	11,55	100
	9,7	9,12	41
	11,35	7,79	2
	11,9	7,44	3
	13,35	6,63	39
35	14,2	6,24	13
	14,7	6,03	2
	15,4	5,75	62
	16,6	5,34	33

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	18,0	4,93	20
	18,8	4,72	2
5	19,6	4,53	67
	20,5	4,33	93
	21,4	4,15	50
	22,1	4,02	2
	22,5	3,95	15
10	23,3	3,82	34
	23,8	3,74	39
	24,2	3,68	3
	25,3	3,52	55
	26,95	3,38	35
15	27,4	3,26	20
	28,05	3,18	5
	28,7	3,11	20
	30,6	2,92	17
	31,2	2,87	29
20	31,8	2,81	68
	32,4	2,76	2
	33,5	2,67	18
	34,0	2,64	2
	34,6	2,59	2
25	35,15	2,55	2
	35,9	2,50	7
	36,4	2,47	6
	36,8	2,44	2
	37,3	2,41	2
30	38,0	2,37	3
	39,4	2,29	2
	39,8	2,26	7
	40,4	2,23	4
	41,2	2,19	3
35	42,2	2,14	3
	42,8	2,11	1
	43,6	2,08	9
	44,45	2,04	2
	45,75	1,98	5

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	46,2	1,96	1
	46,6	1,95	4
5	47,8	1,90	3
	48,6	1,87	2
	49,25	1,85	8
	49,65	1,84	11
	50,2	1,82	2
10	51,25	1,78	1
	52,0	1,76	11
	53,2	1,72	1
	53,85	1,70	5
	55,45	1,66	8

15

(b) En del af det faste krystallinske produkt, der var opnået efter, at reaktionen af ovennævnte reaktionsblanding var fortsat i 168 timer, viste et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var identisk med ovennævnte.

20

(c) En del produktet fra punkt (b) kalcineredes i luft ved ca. 550°C i 2 timer. Det kalcinerede produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende resultater:

25

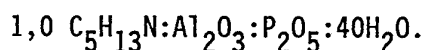
	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	7,7	11,5	77
	9,7	9,1	46
	11,6	7,63	13
30	11,85	7,47	
	13,45	6,58	100
	14,0	6,33	21
	14,2	6,24	28
	14,8	5,99	2
35	15,6	5,68	16
	16,8	5,28	6
	18,0	5,22	3
	19,2	4,62	5
	19,65	4,52	12

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
		47	
	20,5	4,33 I	42
	20,8	4,27 I	
5	21,6	4,11	22
	22,2	4,00	2
	22,6	3,93	2
	23,65	3,76 I	29
	23,95	3,72 I	
10	24,4	3,65 I	22
	24,6	3,63 I	
	25,0	3,56	7
	25,3	3,52	12
	26,2	3,40	7
15	27,3	3,26	20
	28,2	3,16	15
	28,8	3,10	10
	29,4	3,038 I	7
	29,6	3,018 I	
20	30,1	2,969	7
	30,8	2,903	7
	31,4	2,849	24
	31,9	2,805 I	15
	32,1	2,788 I	
25	33,7	2,660	11
	35,2	2,550	1
	36,1	2,488 I	7
	36,35	2,471 I	
	39,6	2,281	2
30	41,3	2,186	3
	42,0	2,151	2
	42,7	2,118	4
	43,8	2,067	1
	44,9	2,019	1
35	46,1	1,973	1
	46,6	1,953	2
	47,4	1,972	3
	48,0	1,895	2
	49,2	1,852	2

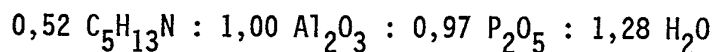
	48		
	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	50,2	1,817	7
	51,3	1,781	7
5	52,8	1,734	2
	54,0	1,698	1
	55,3	1,661	2

10 EKSEMPEL 43. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -17.

Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 115,3 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 256 g vand, hvortil der sattes 68,7 g af et hydratiseret aluminiumoxid (en pseudo-boehmitfase, 74,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,8 vægt%  $\text{H}_2\text{O}$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. 15 Til denne blanding sattes 43,6 g neopentylamin ( $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ ) og derefter 44,1 g vand, og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:



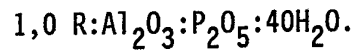
20 Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med et inert plastmateriale (polytetrafluorethylen) og opvarmedes i en ovn ved  $150^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 168 timer. Det faste reaktionsprodukt indvandedes og vaskedes ved gentagen centrifugering med vand og tørredes i luft ved  $110^\circ\text{C}$ . 25 Kemisk analyse viste 9,9 vægt% C, 2,5 vægt% N, 32,6 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 44,2 vægt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 21,8 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:



30 Hovedfasen i det ovennævnte produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er meget lig med mønsteret for produktet i eksempel 42 (a). Produktet betegnedes  $\text{AlPO}_4$ -17.

35 EKSEMPLERNE 44 - 45. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -17.

Der anvendtes samme fremgangsmåde som i eksempel 42 med de i tabel D angivne undtagelser. Sammensætningen af hver slutreaktionsblanding i oxidmolforhold var:



5 hvor R er anført i tabel D. En del af det faste produkt fra hver reaktion udsattes for røntgenstråleanalyse og i hvert tilfælde observeredes en fase, der er karakteriseret ved et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var det samme som mønsteret for produktet i eksempel 42 (a).

TABEL D

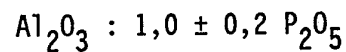
10

Eksempel nr	R	Reaktions- tid (timer)	Reaktions- temp. (°C)
44	Cyclohexylamin	168	200
45	Piperidin	168	200

15

Den her omtalte  $AlPO_4$ -17-forbindelse er et krystallinsk metallophosphat, hvis dominerende gitterstruktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i oxidmolforhold er:

20



og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der mindst indeholder de i nedenstående tabel 15 anførte d-afstande:

25

TABEL 15

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	7,6 - 7,8	11,6 - 11,33	100
30	13,25 - 13,5	6,68 - 6,56	39 - 54
	15,35 - 15,6	5,77 - 5,68	26 - 62
	19,55 - 19,75	4,54 - 4,50	14 - 67
	20,35 - 20,65	4,36 - 4,30	45 - 93
	21,25 - 21,5	4,18 - 4,13	20 - 50
35	25,3 - 25,45	3,52 - 3,50	12 - 55
	31,65 - 31,85	2,83 - 2,81	19 - 68

Alle  $AlPO_4$ -17-sammensætninger, for hvilke der nu er opnået røntgenstrålepulverdiffraktionsresultater, har mønstre, som ligger inden

for det almene mønster angivet i nedenstående tabel 16:

TABEL 16

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
5	7,6 - 7,8	11,6 - 11,33	100
	9,7 - 9,9	9,12 - 8,93	15 - 41
	11,35 - 11,9	7,80 - 7,44	4 - 5
	13,25 - 13,5	6,68 - 6,56	39 - 54
10	14,2 - 14,4	6,24 - 6,15	2 - 13
	15,35 - 15,6	5,77 - 5,68	26 - 62
	16,5 - 16,7	5,37 5,31	10 33
	17,9 18,15	4,96 4,89	4 20
	19,55 19,75	4,54 4,50	14 67
15	20,35 20,65	4,36 4,30	45 93
	21,25 21,5	4,18 4,13	20 50
	21,7 21,8	4,10 4,08	(sk)
	22,5 22,65	3,95 3,93	3 15
	23,1 23,45	3,85 3,79	17 34
20	23,7 23,95	3,75 3,72	14 39
	24,1 24,2	3,69 3,68	(sk)
	25,3 25,45	3,52 3,50	12 55
	26,75 27,0	3,33 3,30	14 35
	27,35 27,5	3,26 3,24	5 20
25	27,85 28,2	3,20 3,16	2 5
	28,6 28,8	3,12 3,10	5 20
	29,45 29,8	3,03 3,00	2 1
	30,45 30,7	2,94 2,91	4 17
	31,0 31,3	2,88 2,86	13 29
30	31,65 31,85	2,83 2,81	19 68
	32,3 32,4	2,77 2,76	1 2
	33,4 33,6	2,68 2,67	18 8
	34,0	2,64	2
	34,6	2,59	2
35	35,15	2,55	2

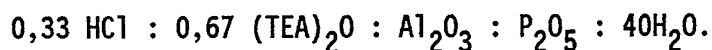
TABEL 16 (fortsat)

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	35,7 36,0	2,51 2,49	4 7
5	36,3 36,6	2,47 2,45	1 6
	36,8	2,44	2
	37,3	2,41	2
	37,8 38,0	2,38	1 3
	39,2 39,4	2,30	2
10	39,65 39,9	2,27 2,26	2 7
	40,3 40,5	2,24 2,23	1 4
	41,0 41,2	2,20 2,19	1 3
	41,9 42,2	2,16 2,14	1 3
	42,8	2,11	1
15	43,6 43,8	2,08 2,07	2 9
	44,45	2,04	2
	45,5 45,8	1,99 1,98	1 5
	46,2	1,97	1
	46,5 46,7	1,95 1,95	1 4
20	47,35 47,8	1,92 1,90	1 3
	48,55 48,8	1,88 1,87	1 2
	49,25	1,85	8
	49,45 49,7	1,84 1,83	4 11
	50,2 50,25	1,82 1,82	1 2
25	51,25	1,78	1
	52,0 52,2	1,76 1,75	3 11
	53,1 53,2	1,72 1,72	1
	53,75 54,0	1,71 1,70	1 5
	55,2 55,5	1,66 1,66	3 8
30	(sk=skulder)		

EKSEMPEL 46. Fremstilling af  $AlPO_4$ -18.

(a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 46,1 g  
 35 85% orthophosphorsyre ( $H_3PO_4$ ) med 53,8 g vand, hvortil der sattes  
 27,5 g af en pseudo-boehmitfase (74,2 vægt%  $Al_2O_3$ , 25,8 vægt%  $H_2O$ ),  
 og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes  
 en vandig opløsning fremstillet ved at kombinere 6,5 g 37 vægt% HCl  
 med 98,0 g 40 vægt% tetraethylammoniumhydroxid (TEAOH), og blandin-

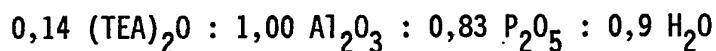
gen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:



5

Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med et inert plastmateriale (polytetrafluorethylen) og opvarmedes i en ovn ved  $150^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 336 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved stuetemperatur. Kemisk analyse viste 8,9 vægt% C, 1,28 vægt% N, 33,5 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 38,9 vægt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 26,4 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:

10



15

Det ovennævnte produkt indeholdt en mindre mængde krystallinsk urenhed, men hovedfasen, betegnet  $\text{AlPO}_4$ -18, havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende data, hvor "I" er intensiteten, og "d" er afstanden mellem planerne:

20

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	9,60	9,21	100
	10,45	8,47	8
	11,0	8,04	9
25	13,1	6,76	6
	14,0	6,33	8
	14,8	5,99	10
	15,5	5,72	27
	16,9	5,25	61
30	17,0 I	5,22	
	17,9	4,96	20
	19,3 I	4,60	17
	19,5 I	4,55	
	20,15	4,41	35
35	20,95	4,24	45
	22,1 I	4,02	17
	22,3 I	3,99	
	23,3	3,82	5
	23,85	3,73	6

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	24,4	3,65	14
	24,9	3,58	9
	25,4	3,51	6
5	26,1	3,41	13
	26,45	3,37	12
	26,8	3,33	
	28,0	3,19	16
	29,0	3,08	7
10	30,0	2,98	20
	30,75	2,91	14
	31,3	2,86	14
	31,8	2,81	24
	32,4	2,76	
15	33,4	2,68	6
	34,5	2,60	3
	35,8	2,51	3
	36,2	2,48	
	38,2	2,36	2
20	40,2	2,24	1
	41,7	2,17	3
	42,9	2,11	5
	47,8	1,90	3
	48,6	1,87	2
25	49,6	1,84	4
	51,0	1,79	4
	52,0	1,76	2
	54,2	1,69	4
	55,1	1,67	2
30			

Den her omtalte  $\text{AlPO}_4$ -18-forbindelse er et krystallinsk metallophosphat, hvis dominerende gitterstruktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i oxidmolforhold er:



og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der mindst indeholder de i nedenstående tabel 17 angivne d-afstande:

TABEL 17

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	9,60 9,65	9,21 9,	100
5	15,5 15,55	5,72 5,70	27 34
	16,9 17,1	5,25 5,19	61 70
	17,9	4,96	20 25
	20,15 20,25	4,41 4,39	35 43
	20,95 21,05	4,24 4,22	45 52
10	30,0 30,1	2,98 2,97	20 25
	31,8 32,5	2,81 2,75	24 27

Alle  $AlPO_4$ -18-sammensætninger, for hvilke der nu er opnået røntgenstrålepulverdiffraktionsresultater, har mønstre, som ligger inden for det almene mønster angivet i nedenstående tabel 18:

TABEL 18

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
20	9,60 9,65	9,21 - 9,17	100
	10,45 - 10,50	8,47 - 8,42	8
	11,0 - 11,05	8,04 - 8,01	9 - 12
	13,1 - 13,2	6,76 - 6,71	6 - 7
	14,0	6,33	8
25	14,8 - 14,85	5,99 - 5,97	10 - 11
	15,5 - 15,55	5,72 - 5,70	27 - 34
	16,9 - 17,1	5,25 - 5,19	61 - 70
	17,9	4,96	20 - 25
	19,35 - 19,6	4,59 - 4,53	8 - 17
30	20,15 - 20,25	4,41 - 4,39	35 - 43
	20,95 - 21,05	4,27 - 4,22	45 - 52
	22,1 - 22,3	4,02 - 3,99	17 - 19
	23,3 - 23,4	3,82 - 3,80	5 - 7
	23,85 - 24,0	3,73 - 3,71	6 - 8
35	24,4 - 24,5	3,65 - 3,63	14
	24,9 - 25,0	3,58 - 3,56	9 - 11
	25,4 - 25,55	3,51 - 3,49	6 - 7
	26,1 - 26,2	3,41 - 3,40	13 - 15
	26,45 - 26,9	3,37 - 3,31	12

TABEL 18 (fortsat)

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	28,0 - 28,2	3,19 - 3,16	16 - 17
5	30,0 - 30,1	3,98 - 3,97	20 - 25
	30,75 - 30,9	2,91 - 2,87	14 - 17
	31,3 - 31,4	2,86 - 2,85	14 - 15
	31,8 - 32,5	2,81 - 2,75	24 - 27
	33,3 - 33,55	2,69 - 2,67	6
10	34,5 - 34,6	2,60 - 2,59	3 - 4
	35,8 - 36,2	2,51 - 2,48	3 - 4
	40,0 - 40,2	2,25 - 2,24	1 - 2
	41,7 - 41,8	2,17 - 2,16	2 - 3
	42,9 - 43,0	2,11 - 2,10	5
15	47,8	1,90	3 - 4
	49,6	1,84	4 - 5
	51,0	1,79	4 - 7
	52,0	1,76	2 - 4
	54,2 - 54,4	1,69 - 1,69	3 - 4

20

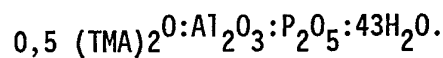
(b) En del af det faste krystallinske produkt, der var opnået ifølge ovenstående, og som udviste et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var identisk med mønsteret fra punkt (a), kalcineredes trinvis med stigninger på 100 grader fra 100°C til 600°C, idet det blev holdt ved hver temperatur i en time før næste temperaturforøgelse. Det kalcinerede produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende resultater:

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
30	9,5	9,31	100
	10,0	8,85	sk
	10,4	8,51	sk
	10,6	8,35	14
35	11,3	7,83	4
	12,95	6,83	9
	13,5	6,56	8
	14,5	6,11	4
	16,1	5,50	11

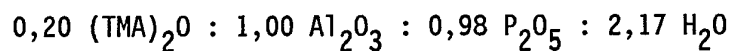
	<u>20</u>	<u>56</u>	<u>100 x I/Io</u>
		<u>d</u>	
	17,0	5,22	18
	17,2	5,16	17
5	19,1	4,65	5
	19,7	4,51	7
	20,0	4,44	6
	20,7	4,29	12
	21,3	4,17	15
10	21,9	4,06	5
	22,5	3,95	8
	22,9	3,88	9
	23,9	3,72	12
	24,3	3,66	sk
15	24,9	3,58	3
	25,2	3,53	3
	25,7	3,47	sk
	26,0	3,43	8
	26,3	3,39	7
20	27,1	3,29	4
	27,8	3,21	7
	29,1	3,07	7
	30,0	2,98	8
	30,4	2,94	sk
25	31,0	2,88	13
	31,6	2,83	5
	32,2	2,78	7
	32,6	2,75	sk
	33,0	2,71	sk
30	33,7	2,66	4
	34,7	2,59	3
	37,0	2,43	2
	38,8	2,32	2
	43,2	2,09	2
35	49,0	1,86	4
	55,2	1,66	3
	55,8	1,65	2

EKSEMPEL 47. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -20.

(a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 23,1 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) og 34,6 g vand, hvortil der sattes  
 5 13,8 g af et hydratiseret aluminiumoxid (en pseudo-boehmitfase, 74,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,8 vægt%  $\text{H}_2\text{O}$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 36,2 g tetramethylammoniumhydroxid-pentahydrat ( $\text{TMAOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) opløst i 50 g vand, og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i  
 10 oxidmolforhold var:



Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med polytetrafluorethylen og opvarmedes i en ovn ved  $150^\circ\text{C}$  ved  
 15 autogent tryk i 71 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved gentagen centrifugering og vask med vand og tørredes i luft ved stuetemperatur. Kemisk analyse viste 6,0 vægt% C, 1,76 vægt% N, 32,7 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 44,8 vægt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 22,8 vægt% LOI, hvilket giver en  
 20 produktsammensætning i oxidmolforhold på:



$\text{AlPO}_4$ -20-produktet indeholdt en mindre mængde krystallinsk urenhed, men hovedfasen havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der  
 25 er karakteriseret ved følgende resultater, hvor "I" er intensiteten, og "d" er afstanden mellem planerne:

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	14,0	6,326	51
	19,9	4,462	44
30	22,3	3,986	16
	24,5	3,633	100
	28,2	3,164	25
	31,6	2,831	18
	34,7	2,585	18
35	40,3	2,238	4
	43,1	2,099	5
	47,8	1,903	4
	52,2	1,752	10

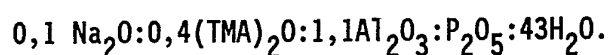
(b) En del af det faste krystallinske produkt, der var opnået fra en lignende præparation, som udviste et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var identisk med mønsteret under punkt (a), kalcineredes i luft ved ca. 100°C i 1 time, 200°C i 5 1 time, 400°C i 1 time og endelig ved 620°C i 1 time. Det kalcinerede produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende data:

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
10	14,3	6,19	100
	20,3	4,37	27
	22,7	3,92	9
	24,8	3,59	57
	28,4	3,14	20
15	32,1	2,79	19
	35,1	2,56	13
	40,9	2,21	4
	52,7	1,74	6

20  $\text{AlPO}_4$ -20 synes at være en struktur analog til alumosilikatsodalit.

#### EKSEMPEL 48. Fremstilling af $\text{AlPO}_4$ -20.

Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 57,6 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 90,5 g vand, hvortil der sattes 37,8 g 25 af det samme hydratiserede aluminiumoxid som i eksempel 47, og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 36,2 tetramethylammoniumhydroxidpentahydrat ( $\text{TMAOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) og 2,0 natriumhydroxid opløst i 50 g  $\text{H}_2\text{O}$ , og blandingen omrørtes indtil 30 homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmølf forhold var:

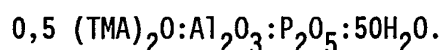


35 Reaktionsblandingen anbragtes i en forsegleet trykbeholder af rustfrit stål foret med et inert plastmateriale og opvarmedes i en ovn ved 150°C ved autogent tryk i 72 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved centrifugering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved 110°C. En del af det faste stof udsattes for røntgenstruk-

turanalyse.  $\text{AlPO}_4$ -20-produktet havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var identisk med mønsteret af det ukalcinerede produkt i eksempel 47 (a).

5 EKSEMPEL 49. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -20.

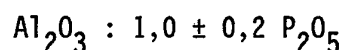
Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 92,1 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) og 220,9 g vand, hvortil der sattes 55,0 g af et hydratiseret aluminiumoxid (Catapal SB, en pseudo-boehmitfase, 10 74,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,8 vægt%  $\text{H}_2\text{O}$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 72,5 g tetramethylammoniumhydroxidpentahydrat ( $\text{TMAOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) opløst i 50 g  $\text{H}_2\text{O}$ , og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 13,0 g NaA-zeolit, og blandingen homogeniseredes. Ud over NaA-zeoliten var 15 sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold:



Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål med 20 en inert plastforing og opvarmedes i en ovn ved  $125^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 53 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved centrifugering og vaskedes med vand og tørredes i luft ved  $110^\circ\text{C}$ .  $\text{AlPO}_4$ -20-produktet havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var identisk med mønsteret af produktet i 25 eksempel 47 (a).

Den her omtalte  $\text{AlPO}_4$ -20-forbindelse er et krystallinsk metallophosphat, hvis essentielle struktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i oxidmolforhold er:

30



og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der mindst indeholder de i nedenstående tabel 19 anførte d-afstande:

35

TABEL 19

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
5	13,9 - 14,1	6,37 - 6,28	40 - 55
	19,8 - 20,0	4,48 - 4,44	40 - 48
	24,3 - 24,5	3,66 - 3,63	100
	28,2 - 28,3	3,16 - 3,15	12 - 25
	31,4 - 31,7	2,85 - 2,82	11 - 18
10	34,6 - 34,8	2,59 - 2,58	15 - 18

Alle de  $\text{AlPO}_4$ -20-sammensætninger, for hvilke der nu er opnået røntgenstrålepulverdiffraktionsresultater, har mønstre, som ligger inden for det almene mønster anført i nedenstående tabel 20:

15

TABEL 20

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
20	13,9 - 14,1	6,37 - 6,28	40 - 55
	19,8 - 20,0	4,48 - 4,44	40 - 48
	22,2 - 22,4	4,00 - 3,97	5 - 16
	24,3 - 24,5	3,66 - 3,63	100
	28,2 - 28,3	3,16 - 3,15	12 - 25
	31,4 - 31,7	2,85 - 2,82	11 - 18
25	34,6 - 34,8	2,59 - 2,58	15 - 18
	40,2 - 40,5	2,24 - 2,23	4 - 5
	42,7 - 43,1	2,12 - 2,01	5 - 8
	47,5 - 47,8	1,91 - 1,90	4 - 7
	51,9 - 52,2	1,76 - 1,75	10 - 11

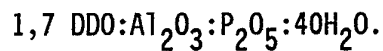
30

EKSEMPEL 50. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -22.

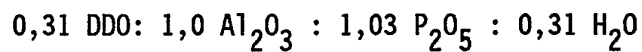
(a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 57,7 g 85% orthophosphorsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) med 80,4 g vand, hvortil der sattes 34,4 g af et hydratiseret aluminiumoxid (en pseudo-boehmitfase, 74,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,8 vægt%  $\text{H}_2\text{O}$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 110,6 g vandig opløsning af 68,2 vægt% N,N'-dimethyl-1,4-diazabicyclo(2,2,2)octandihydroxid (DDO), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutre-

35

aktionsblandingen i oxidmolforhold var:



- 5 Reaktionsblandingen anbragtes på sædvanlig måde i en foret trykbeholder af rustfrit stål og opvarmedes i en ovn ved 200°C ved autogent tryk i 72 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved 110°C. Kemisk analyse viste 9,6 vægt% C, 2,9 vægt% N, 33,2 vægt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 47,6 vægt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 19,4 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på



- 15 Ovennævnte produkt, betegnet AlPO<sub>4</sub>-22, havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende resultater, hvor "I" er intensiteten, og "d" er afstanden mellem planerne:

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
20	8,55	10,34	25
	9,0	9,83	2 (sk)
	9,1	9,72	57
	11,4	7,76	1
	12,7	6,97	(sk)
25	13,0	6,81	9
	14,6	6,07	4
	15,6	5,68	6
	17,3	5,13	26
	18,5	4,80	100
30	20,65	4,30	43
	21,4	4,15	1 (sk)
	21,75	4,08	19
	22,6	3,93	6
	23,7	3,75	22
35	23,85	3,7	23
	24,2	3,68	8
	24,8	3,59	24
	26,2	3,40	36

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	27,0	3,30	(sk)
	27,3	3,27	20
	27,8	3,21	8
5	28,6	3,12	10
	29,3	3,05	30
	30,1	2,969	8
	31,55	2,835	16
	32,2	2,780	2
10	33,0	2,714	2
	33,2	2,698	2
	34,15	2,625	2
	34,9	2,571	11
	35,55	2,525	5
15	37,4	2,404	(sk)
	37,6	2,392	9
	39,1	2,304	1
	39,25	2,295	1
	39,75	2,268	2
20	40,35	2,235	4
	41,2	2,191	2
	42,1	2,146	2
	43,7	2,071	1
	44,3	2,045	4
25	44,7	2,027	2
	45,2	2,006	4
	46,4	1,957	1
	47,0	1,933	2
	48,4 (sk)	1,881	4
30	48,75	1,868	13
	49,7	1,834	5
	50,2	1,817	2
	51,4	1,778	<1
	53,2	1,722	3
35	54,0	1,698	5
	54,4	1,687	2

(sk = skulder)

(b) En del af det ovenfor opnåede faste krystallinske produkt

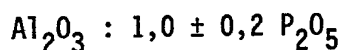
kalcineredes i luft ved ca. 600°C i 2 timer. Det kalcinerede  $\text{AlPO}_4$ -22 havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende data:

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
5	8,6	10,28	(sk)
	9,15	9,65	100
	12,6	7,03	I
	12,9	6,86	I
10	13,0	6,81	I
	14,4	6,15	I
	14,7	6,03	I
	17,3	5,13	50
	18,5	4,80	92
15	20,4	4,35	64
	21,55	4,12	23
	22,5	3,95	11
	23,9	3,72	34
	24,8	3,59	18
20	25,9	3,44	32
	26,1	3,41	I
	27,3	3,27	I
	27,5	3,24	I
	28,4	3,14	12
25	29,1	3,07	31
	31,2	2,867	I
	31,4	2,849	I
	32,9	2,722	4
	34,55	2,596	15
30	34,9	2,571	14
	35,5	2,529	5
	37,3	2,411	3
	39,6	2,275	1
	40,8	2,212	3
35	41,5	2,176	1
	44,4	2,040	4
	44,9	2,019	2
	46,7	1,945	3

64

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	47,2	1,926	2
	47,8	1,903	3
	48,2	1,888	3
5	49,0	1,859	2
	52,7	1,737	2
	53,4	1,716	4

Den her omtalte  $AlPO_4$ -22-forbindelse er et krystallinsk metallophosphat, hvis dominerende gitterstruktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i oxidmolforhold er:



og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der mindst indeholder de i nedenstående tabel 21 anførte d-afstande:

TABEL 21

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
20	9,1 - 9,15	9,72 - 9,66	57 - 100
	18,45 - 18,5	4,81 - 4,80	66 - 100
	20,55 - 20,65	4,32 - 4,30	43 - 70
	26,1 - 26,2	3,41 - 3,40	36 - 44
25	29,3	3,05	30 - 32
	31,55	2,835	16 - 29

Alle  $AlPO_4$ -22-sammensætninger, for hvilke der nu er opnået røntgenstrålepulverdiffraktionsresultater, har mønstre, som ligger inden for det almene mønster i nedenstående tabel 22:

TABEL 22

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
35	8,55	10,34	15 - 25
	9,0	9,83	(sk)
	9,1 - 9,15	9,72 - 9,66	57 - 100
	11,4	7,76	0 - 1
	12,7	6,97	(sk)

TABEL 22 (fortsat)

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	12,95 - 13,0	6,83 - 6,81	9 - 14
5	14,5 - 14,6	6,11 - 6,07	3 - 5
	15,55 - 15,6	5,70 - 5,68	4 - 6
	17,25 - 17,3	5,14 - 5,13	22 - 26
	18,45 - 18,5	4,81 - 4,80	66 - 100
	20,55 - 20,65	4,32 - 4,30	43 - 70
10	21,65 - 21,75	4,10 - 4,09	12 - 19
	22,6	3,93	6 - 7
	23,6 - 23,7	3,77 - 3,75	22
	23,8 - 23,85	3,74 - 3,73	18 - 23
	24,2	3,68	8 - 14
15	24,7 - 24,8	3,60 - 3,59	10 - 24
	26,1 - 26,2	3,41 - 3,40	36 - 44
	27,0	3,30	(sk)
	27,2 - 27,3	3,28 - 3,27	17 - 20
	27,7 - 27,8	3,22 - 3,21	8 - 23
20	28,6	3,12	10 - 14
	29,3	3,05	30 - 32
	30,1	2,969	6 - 8
	31,55	2,835	16 - 29
	32,2	2,780	0 - 2
25	32,9 - 33,0	2,722 - 2,714	2 - 3
	33,2 - 33,3	2,698 - 2,691	2 - 3
	34,1 - 34,15	2,629 - 2,625	2 - 3
	34,9	2,571	5 - 11
	35,55	2,525	5 - 8
30	37,4	2,404	(sk)
	37,5 - 37,6	2,398 - 2,392	6 - 9
	39,0 - 39,25	2,309 - 2,295	1 - 2
	39,75	2,267	0 - 2
	40,30 - 40,35	2,238 - 2,235	2 - 3
35	41,0 - 41,2	2,201 - 2,191	1 - 2
	41,9 - 42,1	2,156 - 2,146	2 - 3
	43,7	2,071	1 - 5
	44,2 - 44,3	2,049 - 2,045	3 - 4

TABEL 22 (fortsat)

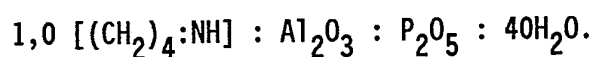
	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	44,7 - 44,9	2,027 - 2,019	1 - 2
5	45,2 - 45,3	2,006 - 2,002	<1 - 4
	46,2 - 46,4	1,965 - 1,957	<1 - 1
	46,8 - 47,0	1,941 - 1,933	<1 - 2
	48,1 - 48,4	1,892 - 1,881	(sk) -6
	48,6 - 48,75	1,873 - 1,868	13 - 19
10	49,6 - 49,7	1,838 - 1,834	4 - 5
	50,1 - 50,2	1,821 - 1,817	1 - 2
	51,4	1,778	<1
	53,0 - 53,2	1,728 - 1,722	2 - 3
	53,8 - 54,0	1,704 - 1,698	5 - 6
15	54,3 - 54,4	1,689 - 1,687	2

EKSEMPEL 51. Fremstilling af AlPO<sub>4</sub>-25.

Det krystallinske metallophosphat betegnet AlPO<sub>4</sub>-25 fremstilles fortrinsvis ved den termisk inducerede strukturelle omdannelse af et mindre stabilt krystallinsk mellemprodukt, som syntetiseres ved hydrotermisk udkrystallisering fra en gel på samme måde som den, der anvendtes til opnåelse af de fleste af AlPO<sub>4</sub>-n forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse. Dette mellemprodukt, som er identisk med AlPO<sub>4</sub>-21, syntetiseres let under anvendelse af en lang række organiske strukturstyrende midler, som fjernes fra strukturen under kalcineringen til frembringelse af det stabile AlPO<sub>4</sub>-25.

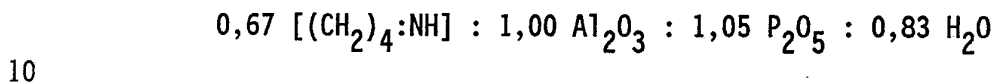
(a) Fremstilling af AlPO<sub>4</sub>-21.

Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 7,7 g 85% orthophosphorsyre (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) med 25,9 g vand, hvortil der sættes 4,6 g af en pseudo-boehmitfase (74,2 vægt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25,8 vægt% H<sub>2</sub>O), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sættes 2,4 g (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>:NH (pyrrolidin), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:



Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med polytetrafluorethylen og opvarmedes i en ovn ved 150°C ved autogent tryk i 150 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved 110°C.

5 Kemisk analyse viste 10,2 vægt% C, 3,2 vægt% N, 32,1 vægt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 47,1 vægt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 19,8 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:



Produktet betegnedes AlPO<sub>4</sub>-21 og havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende resultater, hvor "I" er intensiteten, og "d" er afstanden mellem planerne:

15	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	10,0	8,845	51
	10,5	8,425	7
	11,3	7,830	14
	11,8	7,500	13
20	12,2	7,255	36
	13,2	6,707	6
	14,2	6,237	36
	14,6	6,067	27
	15,9	5,574	31
25	16,8	5,277	6
	18,5	4,796	4
	19,6	4,529	11
	20,4	4,353	25
	21,1	4,210	25
30	21,3	4,171	30
	22,6	3,934	97
	22,8	3,900	88
	23,7	3,754	23
	25,1	3,548	100
35	25,8	3,453	6
	26,2	3,401	19
	26,6	3,351	53
	27,6	3,232	47
	28,2	3,164	21

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	29,0	3,079	11
	29,4	3,038	3
5	30,6	2,921	5
	31,0	2,885	8
	32,0	2,797	35
	32,6	2,747	23
	32,9	2,722	38
10	34,0	2,637	15
	35,2	2,550	2
	35,9	2,501	6
	37,2	2,417	12
	37,8	2,380	3
15	38,8	2,321	5
	40,2	2,243	7
	44,4	2,040	7
	47,6	1,910	8
	50,8	1,797	7
20	52,0	1,759	9
	52,6	1,740	11
	53,2	1,722	8
	54,0	1,698	7

25 (b) Der anvendtes samme procedure som under punkt (a) med de i tabel  
 E angivne undtagelser. En del af det faste produkt fra hver reaktion  
 udsattes for røntgenstråleanalyse, og i hvert tilfælde observeredes  
 alene en fase, der er karakteriseret ved et røntgenstrålepulverdif-  
 fraktionsmønster, som i alt væsentligt var det samme som under punkt  
 30 (a), eller en blanding heraf med andre produkter.

5

10

15

20

25

30

35

Den anvendte Eks. organiske Nr. forbindelse (R)	TABEL E Sammensætning af reaktionsblanding			Temp. (°C)
	R	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	
(b)1 $(\text{CH}_2)_3\text{N}$ Trimethylamin	1	1	1	150
(b)2 $(\text{CH}_2)_4\text{:NH}$ Pyrrolidin	1	1	1	150
(b)3 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$ 1,4-Dimethylpiperazin	1	1	1	200
(b)4 $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_2$ 3-(di-n-butylamino)- propylamin	1	1	1	200
(b)5 $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2$ N,N',N'-tetramethyl- 1,3-propandiamin	1	1	1	200
(b)6 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$ N,N-dimethylethanolamin	1	1	1	200
(b)7 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ n-propylamin	1	1	1	200
(b)8 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$ N,N',N'-tetramethyl- ethylendiamin	1	1	1	200
(b)9 $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}$ N-Methylethanolamin	1	1	1	200

Reak-  
tionstid  
(timer) $\text{H}_2\text{O}$

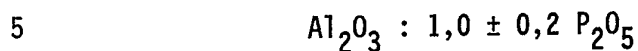
Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -25

(c) En del af det krystalliske  $\text{AlPO}_4$ -21-produkt, der opnåedes under punkt (a), kalcineredes i luft ved ca.  $600^\circ\text{C}$  i 2 timer. Det kalcinerede produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, som var ganske forskelligt fra  $\text{AlPO}_4$ -21, og er et nyt og hidtil ukendt mikroporøst aluminiumphosphat betegnet  $\text{AlPO}_4$ -25. Røntgenstrålemønsteret for denne forbindelse karakteriseres ved følgende data:

	<u>2<math>\theta</math></u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
10	7,6	11,632	3
	9,6	9,213	83
	10,6	8,346	1
	11,8	7,500	14
15	12,6	7,025	3
	15,2	5,829	100
	19,1	4,647	71
	21,3	4,171	84
	22,7	3,917	17
20	23,6	3,770	8
	24,6	3,619	6
	25,5	3,490	43
	26,1	3,414	14
	28,6	3,121	10
25	29,9	2,988	3
	31,0	2,885	23
	33,2	2,698	8
	35,7	2,515	7
	37,4	2,404	8
30	37,9	2,374	8
	43,2	2,094	3
	53,3	1,719	3

(d) Fem  $\text{AlPO}_4$ -21-prøver, der var krystalliseret under punkterne (b)1, (b)3, (b)5, (b)7 henholdsvis (b)9, kalcineredes ved  $500$ - $600^\circ\text{C}$  i luft, og det blev konstateret, at de blev omdannet til den krystallinske struktur, der er karakteristisk for  $\text{AlPO}_4$ -25. Det formodes, at alle  $\text{AlPO}_4$ -21-sammensætninger kan omdannes til  $\text{AlPO}_4$ -25 på lignende måde.

Den her omtalte  $\text{AlPO}_4$ -25-forbindelse er et krystallinsk metallophosphat, hvis dominerende krystalstruktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i oxidmolforhold er:



og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdifraktionsmønster, der mindst indeholder de i nedenstående tabel 23 anførte d-afstande:

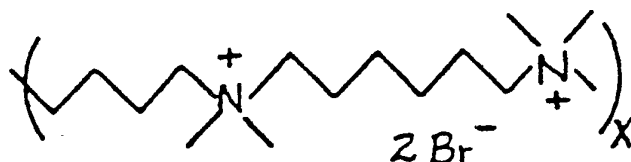
10 TABEL 23

<u><math>2\theta</math></u>	<u>d</u>	<u><math>100 \times I/I_0</math></u>
9,4	9,41	32 - 96
15,0	5,91	35 - 76
18,8 - 18,9	4,72 - 4,70	35 - 100
15 21,1	4,21	28 - 100
22,5	3,95	16 - 32
25,3	3,52	14 - 37
30,8 - 30,9	2,90 - 2,89	20 - 31

20 EKSEMPEL 52. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -26.

Der fremstilledes en opløsning af 200 g 1,4-dibrombutan i 500 ml af en blanding af dimethylformamin:methanol (DMF/MeOH) i et volumenforhold på 4:1, og den afkøledes til  $0^\circ\text{C}$  i et is/vandbad. Hertil sattes en opløsning af 159,4 g N,N,N',N'-tetramethyl-1,6-hexandiamin i 500  $\text{cm}^3$  4:1 DMF/MeOH. Denne blanding omrørtes i 3 døgn under langsom opvarmning til stuetemperatur. Produktmassen opslæmmedes i diethylether, filtreredes, vaskedes med ether og tørredes i luft ved stuetemperatur. Produktet var et polymert kvaternært ammoniumsalt

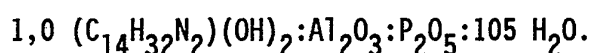
30  $[(\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_2)\text{Br}_2]_x$  :



For at opnå hydroxidformen opløstes 200 g af den ovennævnte polymer i 800 g vand og sattes dråbevis over en 6 timers periode til en omrørt suspension af 131,4 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  i 1000 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Den fremkomne

blanding omrørtes natten over og filtreredes. Kemisk analyse af filtratet viste 1,9 vægt% C, 0,32 vægt% N og 0,014 vægt% Br svarende til en vandig opløsning indeholdende 3,0 vægt% af polymeren  $[(C_{14}H_{32}N_2)Br_2]_x$ . Koncentrationen af polymeren i en del af filtratet forøgedes til 12,9 vægt% ved at fjerne  $H_2O$  ved reduceret tryk.

Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 101,6 g af den ovennævnte vandige opløsning indeholdende 12,9 vægt% af det polymere kvaternære ammoniumhydroxid med 6,9 g af et hydratiseret aluminiumoxid (en pseudo-boehmitfase, 74,2 vægt%  $Al_2O_3$ , 25,8 vægt%  $H_2O$ ). Denne blanding omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 11,5 g 85 vægt% orthophosphorsyre og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:



Reaktionsblandingen anbragtes i en forsegleet trykbeholder af rustfrit stål med en inert foring og opvarmedes i en ovn ved  $200^{\circ}C$  ved autogent tryk i 24 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved  $110^{\circ}C$ . Det fremkomne  $AlPO_4$ -26-produkt havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende resultater, hvor "I" er intensiteten, og "d" er afstanden mellem planerne:

25

TABEL 24

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	8,35	10,59	100
	9,85	8,98	14
30	10,2	8,67	(sk)
	10,55	8,38	68
	11,8	7,50	1
	13,5	6,56	8
	14,5	6,11	6
35	15,45	5,73	3
	16,8	5,28	10
	17,65	5,02	15
	18,05	4,91	18
	19,0	4,67	1

TABEL 24 (fortsat)

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	19,9	4,46	11
	20,3	4,37	1
5	21,65	4,10	4
	22,25	3,99	31
	23,05	3,86	74
	22,9	3,88	I
	24,7	3,60	6
10	25,25	3,527	10
	25,85	3,446	2
	27,2	3,278	10
	27,45	3,249	6
	27,95	3,192	6
15	29,2	3,058	4
	29,7	3,008	1
	30,45	3,936	9
	30,9	2,8938	12
	31,1	2,875	I
20	31,6	2,83	2
	32,25	2,776	8
	32,7	2,739	1
	33,8	2,652	1
	34,3	2,614	6
25	35,0	2,564	1
	35,4	2,536	1
	36,15	2,485	<1
	36,4	2,468	<1
	37,45	2,401	2
30	38,6	2,332	<1
	39,0	2,309	<1
	39,4	2,287	1
	40,0	2,254	<1
	40,5	2,227	2
35	41,3	2,186	2
	42,4	2,132	2
	43,1	2,099	4
	44,2	2,049	<1
	45,7	1,985	<1

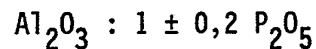
TABEL 24 (fortsat)

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	46,1	1,969	1
	47,8	1,903	1
5	48,15	1,890	2
	49,1	1,855	2
	49,7	1,834	<1
	50,7	1,801	<1
	51,4	1,778	2
10	52,5	1,743	1
	52,9	1,731	<1
	53,7	1,707	2
	54,4	1,687	3
	55,2	1,664	1

15

Den her omtalte  $\text{AlPO}_4$ -26-forbindelse er et krystallinsk metallophosphat, hvis dominerende krystalstruktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i oxidmolforhold er:

20



og som har et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt ligner det, der er anført i tabel 24.

25

EKSEMPEL 53. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -28.

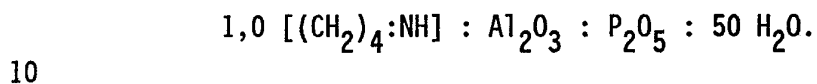
30

Det krystallinske metallophosphat, der betegnes  $\text{AlPO}_4$ -28, fremstilles fortrinsvis ved, at der frembringes termisk induceret strukturel omdannelse af et mindre stabilt krystallinsk mellemprodukt, som kan syntetiseres ved hydrotermisk krystallisering ud fra en reaktionsgel på samme måde som den, der anvendes til fremstilling af de fleste  $\text{AlPO}_4$ -n-forbindelser ifølge den foreliggende opfindelse. Dette mellemprodukt, identificeret som  $\text{AlPO}_4$ -23, syntetiseres let under anvendelse af pyrrolidin som det strukturstyrende middel, der fjernes fra strukturen under kalcinering til frembringelse af det stabile  $\text{AlPO}_4$ -28.

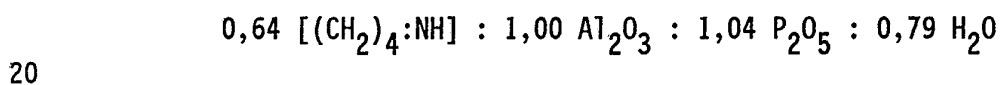
35

(a) Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -23.

Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at kombinere 23,1 g 85% orthophosphorsyre ( $H_3PO_4$ ) med 77,6 g vand, hvortil der sattes 13,8 g af et hydratiseret aluminiumoxid (en pseudo-boehmitfase, 74,2 vægt%  $Al_2O_3$ , 25,8 vægt%  $H_2O$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 7,1 g  $(CH_2)_4:NH$  (pyrrolidin), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:



Reaktionsblandingen anbragtes på sædvanlig måde i en forseglet trykbeholder af rustfrit stål foret med et inert plastmateriale og opvarmedes i en ovn ved  $200^{\circ}C$  ved autogent tryk i 91 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved filtrering, vaskedes med vand og tørredes i luft ved  $110^{\circ}C$ . Kemisk analyse viste 9,9 vægt% C, 15 31 vægt% N, 32,8 vægt%  $Al_2O_3$ , 47,5 vægt%  $P_2O_5$ , 19,3 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:



Produktet betegnet  $AlPO_4$ -23 havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende resultater, hvor "I" er intensiteten og "d" er afstanden mellem planerne:

25	<u><math>2\theta</math></u>	<u>d</u>	<u><math>100 \times I/I_0</math></u>
	7,4	11,946	47
	10,3	8,588	24
	10,7	8,268	64
	11,6	7,628	54
30	11,9	7,437	43 (sk)
	13,4	6,607	4
	14,7	6,026	4
	15,0	5,906	6
	16,8	5,277	6
35	19,0	4,671	21
	20,4	4,353	28
	21,3	4,171	100
	23,2	3,834	65
	24,0	3,708	9

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	24,5	3,633	6 (sk)
5	26,2	3,401	16
	27,2	3,278	11
	27,8	3,209	12
	28,6	3,121	36
	29,6	3,018	30
10	30,8	2,903	11
	32,2	2,780	74
	33,8	2,652	2
	34,9	2,571	7
	36,2	2,481	8
15	37,4	2,404	4
	39,2	2,298	2
	40,7	2,217	7
	43,3	2,090	4
	48,2	1,888	8
20	49,8	1,831	4
	51,8	1,765	2
	52,8	1,734	5

(b) Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -28.

25

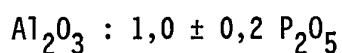
En del af den  $\text{AlPO}_4$ -23-sammensætning, der fremstilledes under punkt (a) overfor, kalcineredes i luft ved ca.  $600^\circ\text{C}$  i 2 timer. Det kalcinerede produkt var krystallinsk, men havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var forskelligt fra udgangsmaterialet. Det er indlysende, at kalcineringsprocessen omdannede det oprindelige  $\text{AlPO}_4$ -23 til en ny mikroporøs aluminiumphosphatforbindelse ifølge den foreliggende opfindelse, nemlig  $\text{AlPO}_4$ -28. Røntgenstrålepulverdiffraktionsmønsteret af  $\text{AlPO}_4$ -28-produktet er som følger:

35

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	7,9	11,191	41
	9,9	8,934	7
	12,2	7,255	100

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	13,3 (sk)	6,657	22
	15,7	5,644	7
5	18,6	4,770	47
	19,2 (sk)	4,623	25
	21,0	4,230	9
	21,9	4,058	30
	~23,5	3,786	7
10	25,4	3,507	20
	26,1	3,414	13
	27,0	3,302	16
	29,7	3,008	13
	30,9	2,894	13
15	32,1	2,788	11
	35,4	2,536	6
	36,4	2,468	2

Den her omtalte  $\text{AlPO}_4$ -28-forbindelse er et krystallinsk metallophosphat, hvis dominerende krystalstruktur har en kemisk sammensætning, som udtrykt i oxidforhold er:



og som har et karakteristisk røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der mindst indeholder de i tabel 25 angivne d-afstande:

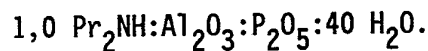
TABEL 25

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
30	7,9	11,19	41
	12,2	7,26	100
	18,6	4,77	47
	21,9	4,06	30
	25,4	3,51	20
35	27,0	3,30	16

EKSEMPEL 54. Fremstilling af  $\text{AlPO}_4$ -31.

(a) Der fremstilledes en reaktionsblanding ved at dispergere 164,8

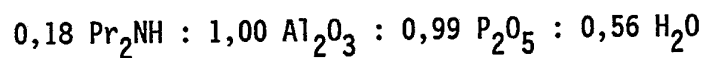
g af en pseudo-boehmitfase (74,2 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25,8 vægt%  $\text{H}_2\text{O}$ ) i 715,2 g vand, hvortil der sattes 276,7 g 85% orthophosphorsyre, og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Til denne blanding sattes 121,4 g di-(n-propyl)amin ( $\text{Pr}_2\text{NH}$ ), og blandingen omrørtes indtil homogenitet. Sammensætningen af slutreaktionsblandingen i oxidmolforhold var:



10

Reaktionsblandingen anbragtes i en trykbeholder af rustfrit stål foret med polytetrafluorethylen og holdtes ved  $200^\circ\text{C}$  ved autogent tryk i 46 timer. Det faste reaktionsprodukt blev indvundet ved gentagen filtrering og vask med vand og tørredes i luft ved stuetemperatur. Kemisk analyse af reaktionsproduktet viste 4,7 vægt% C, 0,85 vægt% N, 37,4 vægt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 51,6 vægt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 10,3 vægt% LOI, hvilket giver en produktsammensætning i oxidmolforhold på:

15



20

Produktet ovenfor, betegnet  $\text{AlPO}_4\text{-31}$ , havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der er karakteriseret ved følgende resultater, hvor "I" er intensiteten og "d" er afstanden mellem planerne:

25

TABEL 26

	$2\theta$	d	$100 \times I/I_0$
	8,5	10,40	85
	9,5	9,31	12
	13,35	6,63	6
30	13,8	6,42	2
	14,8	5,99	2
	15,7	5,64	6
	17,1	5,19	7
	18,3	4,85	7
35	20,0 (sk)	4,44	--
	20,3	4,37	48
	21,1	4,21	28
	21,8	4,08	26
	22,6	3,93	100

TABEL 26 (fortsat)

	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>100 x I/I<sub>0</sub></u>
	23,2 (sk)	3,83	--
	24,8	3,59	7
5	25,6	3,48	8
	27,7	3,22	11
	28,3	3,15	7
	29,6	3,02	9
	29,9	2,99	9
10	31,4 (sk)	2,85	
	31,6	2,83	14
	35,2	2,55	10
	35,8	2,51	6
	38,0	2,37	8
15	40,0	2,25	4

(b) En del af det ovenfor opnåede faste krystallinske produkt kalcineredes til en temperatur på 1000°C. Dette kalcinerede materiale havde et røntgenstrålepulverdiffraktionsmønster, der i alt væsentligt var identisk med mønsteret under punkt (a).

## EKSEMPEL 55.

(a) Adsorptionskapaciteter af AlPO<sub>4</sub>-5 (fremstillet i eksempel 3(b) ovenfor) målt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtanalytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater på en prøve aktiveret ved 350°C:

	Kinetisk <u>diameter, Å</u>	Tryk <u>mBar</u>	Temp., °C	Vægt % <u>adsorberet</u>
	O <sub>2</sub> 3,46	129	-183	12,6
	O <sub>2</sub> 3,46	1000	-183	17,0
	Neopentan 6,2	136	24	5,5
35	(C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N (efter 4 timer)	10	0,097 24	1,2
	H <sub>2</sub> O 2,65	6,1	24	4,6
	H <sub>2</sub> O 2,65	24,7	23	26,4

Porestørrelsen af det kalcinerede produkt er større end 6 og mindre end 10Å som vist ved adsorption af neopentan, kinetisk diameter på 6,2 Å, og ingen adsorption af  $(C_4F_9)_3N$ , kinetisk diameter på 10Å.

- 5 (b) Adsorptionskapacitet af  $AlPO_4-5$  (fremstillet i eksempel 2(b) ovenfor) målt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtanalytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater på en prøve aktiveret ved 350°C:

10	Kinetisk diameter, Å	Tryk mBar	Temp., °C	Vægt % adsorberet
	$O_2$	132	-183	13,3
	$O_2$	973	-183	18,3
	Cyclohexan	72	24	9,5
15	Neopentan	136	24	4,8
	$H_2O$	6,1	24	3,9
	$H_2O$	28,0	24	29,8

- 20 Porestørrelsen af det kalcinerede produkt er større end 6,2 Å som vist ved adsorption af neopentan, kinetisk diameter på 6,2 Å.

- 25 (c) Adsorptionskapaciteter af  $AlPO_4-5$  (fremstillet på samme måde som forbindelsen i eksempel 2(b) ovenfor) målt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtanalytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater på en prøve aktiveret ved 350°C:

30	Kinetisk diameter, Å	Tryk mBar	Temp., °C	Vægt % adsorberet
	$O_2$	140	-183	14,6
	$O_2$	940	-183	21,3
	Neopentan	137	25	6,5
	$H_2O$	6,1	25	6,5
	$H_2O$	27,6	25	32,6

- 35 EKSEMPEL 56.

(a) Adsorptionskapaciteter af  $AlPO_4-28$  (fremstillet i eksempel 53(b) ovenfor) målt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtanalytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater

på en prøve aktiveret ved 350°C:

		Kinetisk diameter, Å	Tryk mBar	Temp., °C	Vægt % adsorberet
5	O <sub>2</sub>	3,46	137	-183	1,0
	O <sub>2</sub>	3,46	1015	-183	2,5
	n-Hexan	4,3	37	24	0,4
	Neopentan	6,2	413	24	0,5
	H <sub>2</sub> O	2,65	6,1	24	11,1
10	H <sub>2</sub> O	2,65	26,7	24	21,4

Porestørrelsen af det kalcinerede produkt er >2,65 Å og <3,46 Å som vist ved adsorption af H<sub>2</sub>O, kinetisk diameter på 2,65 Å, og ingen adsorption af O<sub>2</sub>, kinetisk diameter på 3,46 Å.

15

EKSEMPEL 57.

Adsorptionskapaciteter af AlPO<sub>4</sub>-25 (fremstillet i eksempel 52(c) ovenfor) målt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtanalytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater på en prøve aktiveret ved 350°C:

		Kinetisk diameter, Å	Tryk mBar	Temp., °C	Vægt % adsorberet
25	O <sub>2</sub>	3,46	137	-183	4,9
	O <sub>2</sub>	3,46	1015	-183	5,9
	n-Hexan	4,3	37	25	0,3
	Neopentan	6,2	413	25	0,4
	H <sub>2</sub> O	2,65	6,1	25	4,4
30	H <sub>2</sub> O	2,65	26,7	25	16,6

Porestørrelsen af det kalcinerede produkt er >3,4 Å og <4,3 Å som vist ved adsorption af O<sub>2</sub>, kinetisk diameter på 3,46 Å, og ingen adsorption af n-hexan, kinetisk diameter på 4,3 Å.

35

EKSEMPEL 58.

Adsorptionskapaciteter af AlPO<sub>4</sub>-20 (fremstillet i eksempel 47(b) ovenfor) målt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtana-

lytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater på en prøve aktiveret ved 350°C:

	Kinetisk diameter, Å	Tryk mBar	Temp., °C	Vægt % adsorberet
5				
	3,46	129	-183	2,7
	3,46	1000	-183	11,5
	4,3	60	24	1,7
	6,2	404	24	1,5
10	6,0	15	24	1,3
	2,65	6,1	24	22,6
	2,65	24,7	24	37,2

Porestørrelsen af det kalcinerede produkt er ca. 3 Å som vist ved adsorption af H<sub>2</sub>O, kinetisk diameter på 2,65 Å og lav adsorption af O<sub>2</sub> ved lavt partialtryk, kinetisk diameter på 3,46 Å.

#### EKSEMPEL 59.

20 Adsorptionskapaciteter af AlPO<sub>4</sub>-17 (fremstillet i eksempel 42(c) ovenfor) målt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtanalytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater på en prøve aktiveret ved 350°C:

	Kinetisk diameter, Å	Tryk mBar	Temp., °C	Vægt % adsorberet
25				
	3,46	136	-183	22,2
	3,46	965	-183	23,1
30	4,3	60	23	7,7
	5,0	135	22	0,2
	6,2	411	23	0,3
	2,65	6,1	22	24,9
	2,65	24	22	27,8

35

Porestørrelsen af det kalcinerede produkt er >4,3 Å og <5,0 Å, som vist ved adsorption af n-hexan, kinetisk diameter på 4,3 Å, og ingen adsorption af isobutan, kinetisk diameter på 5,0 Å.

## EKSEMPEL 60.

Adsorptionskapaciteter af  $\text{AlPO}_4$ -16 (fremstillet i eksempel 41(d) ovenfor) målt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtanalytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater på en prøve aktiveret ved  $350^\circ\text{C}$ :

		Kinetisk diameter, Å	Tryk mBar	Temp., °C	Vægt % adsorberet
10	$\text{O}_2$	3,46	135	-183	1,2
	$\text{O}_2$	3,46	1007	-183	11,6
	n-Butan	4,3	1024	24	2,0
	Neopentan	6,2	401	25	1,4
	$\text{H}_2\text{O}$	2,65	6,1	24	19,0
15	$\text{H}_2\text{O}$	2,65	27	24	36,3

Porestørrelsen af det kalcinerede produkt er  $>2,65$  Å og  $<3,46$  Å, som vist ved adsorption af  $\text{H}_2\text{O}$ , kinetisk diameter på 2,65 Å, og lav adsorption af  $\text{O}_2$  ved lavt partialtryk, kinetisk diameter på 3,46 Å.

20

## EKSEMPEL 61.

Adsorptionskapaciteter af  $\text{AlPO}_4$ -14 (fremstillet i eksempel 39(b) ovenfor) målt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtanalytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater på en prøve aktiveret ved  $350^\circ\text{C}$ :

	Adsor- bat	Kinetisk diameter, Å	Tryk mBar	Temp., °C	Vægt % adsorberet
30	$\text{O}_2$	3,46	136	-183	15,53
	$\text{O}_2$	3,46	1017	-183	21,56
	n-Hexan	4,3	60	26	0,25
	Neopentan	6,2	665	24	0,37
	$\text{H}_2\text{O}$	2,65	6,1	24	21,46
35	$\text{H}_2\text{O}$	2,65	28,0	24	28,66
	$\text{N}_2$	3,64	133	-196	11,28
	$\text{N}_2$	3,64	996	-196	14,99

Porestørrelsen af det kalcinerede produkt er  $>3,64$  Å og  $<4,3$  Å, som

vist ved adsorption af  $N_2$ , kinetisk diameter på 3,64 Å, og ingen adsorption af n-hexan, kinetisk diameter på 4,3 Å.

## EKSEMPEL 62-A.

5

Adsorptionskapaciteter af  $AlPO_4-8$  (fremstillet i eksempel 29 ovenfor) målt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtanalytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater på en prøve aktiveret ved  $350^{\circ}C$ :

10

	Kinetisk diameter, Å	Tryk mBar	Temp., °C	Vægt % adsorberet
$O_2$	3,46	135	-183	8,9
$O_2$	3,46	1007	-183	18,6
15 n-Butan	4,3	1024	24	5,0
Neopentan	6,2	668	24	4,5
$(C_4F_9)_3N$ (efter 4 timer)	10	0,097	25	8,2
$H_2O$	2,65	6,1	24	18,5
20 $H_2O$	2,65	26,7	24	31,9

Porestørrelsen af det kalcinerede produkt er  $>6,2$  Å som vist ved adsorption af neopentan, kinetisk diameter på 6,2 Å.

## 25 EKSEMPEL 62-B.

Adsorptionskapaciteter af  $AlPO_4-31$  (fremstillet i eksempel 54(b) ovenfor med undtagelse af, at produktet var kalcineret til en temperatur på  $600^{\circ}C$ ) målt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtanalytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater på en prøve aktiveret ved  $350^{\circ}C$ :

35

		Kinetisk diameter, Å	Tryk mBar	Temp., °C	Vægt % adsorberet
	O <sub>2</sub>	3,46	132	-183	8,1
5	O <sub>2</sub>	3,46	948	-183	11,5
	Butan	4,3	143	24	4,0
	Cyclohexan	6,0	72	24	5,3
	Neopentan	6,2	145	24	3,1
	H <sub>2</sub> O	2,65	6,1	24	5,3
10	H <sub>2</sub> O	2,65	18,7	24	13,9

Porestørrelsen er >6,2 Å som vist ved adsorption af neopentan.

#### EKSEMPEL 63.

15

En del af det krystallinske AlPO<sub>4</sub>-11-produkt fra eksempel 32(a) ovenfor kalcineredes i luft fra 200°C til 500°C over en periode på 1 time, efterfulgt af opvarmning ved 500°C i 2 timer.

20

Adsorptionskapaciteter målt på dette kalcinerede produkt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtanalytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater på en prøve aktiveret ved 350°C:

25

		Kinetisk diameter, Å	Tryk mBar	Temp., °C	Vægt % adsorberet
	O <sub>2</sub>	3,46	135	-183	9,22
	O <sub>2</sub>	3,46	1007	-183	10,7
	N-Butan	4,3	405	24	4,35
30	Isobutan	5,0	669	24	4,71
	Neopentan	6,2	401	24	1,22
	Cyclohexan	6,0	40	24	5,30
	H <sub>2</sub> O	2,65	6,1	24	11,8
	H <sub>2</sub> O	2,65	26,7	24	16,4

35

Porestørrelsen af det kalcinerede produkt er større end 6,0 Å og mindre end 6,2 Å, som vist ved adsorption af cyclohexan, kinetisk diameter på 6,0 Å, og ingen adsorption af neopentan, kinetisk diameter på 6,2 Å.

## EKSEMPEL 64.

Adsorptionskapaciteter af  $\text{AlPO}_4$ -18 (fremstillet i eksempel 46(b) ovenfor) målt under anvendelse af et standard McBain-Bakr vægtanalytisk adsorptionsapparat. Der opnåedes følgende resultater på en prøve aktiveret ved  $350^\circ\text{C}$ :

		Kinetisk diameter, Å	Tryk mBar	Temp. °C	Vægt % adsorberet
10	$\text{O}_2$	3,46	173	-183	23,0
	$\text{O}_2$	3,46	929	-183	27,9
	n-Butan	4,3	957	24	16,2
	iso-butan	5,0	135	24	0,1
	$\text{H}_2\text{O}$	2,65	6,1	24	30,3
15	$\text{H}_2\text{O}$	2,65	28,0	24	36,9

Porestørrelsen af det kalcinerede produkt er  $> 4,3 \text{ \AA}$  og  $< 5,0 \text{ \AA}$ , som vist ved adsorption af n-butan og ingen adsorption af isobutan ved lavt partielt tryk.

20

Noget overraskende er det konstateret, at aluminiumphosphatsammensætningerne ifølge den foreliggende opfindelse er stærkt hydrofile. Det er konstateret, at alle forbindelser har præferance for adsorption af vand i forhold til almindelige carbonhydridmolekyler, såsom paraffiner, olefiner og aromatiske benzenoidforbindelser, f.eks. benzen, xylener og cumen. De foreliggende aluminiumphosphater er som klasse derfor brugbare som tørrende midler ved sådanne adsorptionsseparations- og rensningsmetoder som tørring af naturgas, tørring af krakket gas. Vand adsorberes også fortrinsvis i forhold til såkaldte permanente gasser, såsom carbondioxid, nitrogen, oxygen og hydrogen. Disse aluminiumphosphater anvendes derfor hensigtsmæssigt ved tørring af reformerhydrogenstrømme og ved tørring af oxygen, nitrogen eller luft før fortætning. I denne henseende synes de adsorptive egenskaber hos de foreliggende aluminiumphosphater at være lig

35 egenskaberne hos alumosilikatzeoliterne med lavt siliciumoxidindhold, på trods af, at de praktisk taget ikke har ionbytningskapacitet - en væsentlig egenskab hos zeoliter.

De adsorptive egenskaber hos de foreliggende  $\text{AlPO}_4$ -n-sammensætninger



TABEL G

	Adsorbens	% Fjernelse af vand fra opløsning	% Belastning**
5	AlPO <sub>4</sub> -5	55	23
	AlPO <sub>4</sub> -8	74	45
	AlPO <sub>4</sub> -11	21	23
	AlPO <sub>4</sub> -14	>80	>45
	AlPO <sub>4</sub> -16	>80	>45
10	AlPO <sub>4</sub> -17	77	41
	AlPO <sub>4</sub> -20	87	58
	Zeolit-NaY	80	37
	Siliciumdioxidgel	28	--
	Silicalit*	-5	--

15

\* U.S.P. nr. 4.061.724

\*\* Procent af maksimal teoretisk kapacitet.

20

De foreliggende AlPO<sub>4</sub>-n-sammensætninger udviser nye og hidtil ukendte overfladeselektivitetsegenskaber, som gør dem brugbare som katalysatorer eller katalysatorbasis ved en række carbonhydridomdannelser og oxidative forbrændingsreaktioner. De kan imprægneres eller på anden måde lades med katalytisk aktive metaller ved hjælp af i sig selv kendte metoder og f.eks. anvendes til fremstilling af katalysatorsammensætninger, der har silicalit- eller aluminiumoxidbasis. Af den almene klasse foretrækkes de forbindelser, der har porer, som er større end ca. 5 Å.

25

Blandt de carbonhydridomdannelsesreaktioner, der katalyseres af AlPO<sub>4</sub>-n-sammensætninger, er krakning, hydrokrakning, alkylering, både den aromatiske type og isoparaffintypen, isomerisering, herunder xylenisomerisering, polymerisering, reformering, hydrogenering, dehydrogenering, transalkylering, dealkylering og hydratisering.

30

35 Under anvendelse af AlPO<sub>4</sub>-n-katalysatorsammensætninger, som indeholder en hydrogeneringsaktiverende forbindelse eller metal, såsom platin eller palladium, kan de resterende tunge jordolieudgangsmaterialer, cykliske udgangsmaterialer og andre udgangsmaterialer, der kan hydrokrakkes, hydrokrakkes ved temperaturer på fra 204°C til

440<sup>0</sup>C under anvendelse af molforhold mellem hydrogen og carbonhydrid på mellem 2 og 80, tryk mellem 69 og 24132 kPa overtryk samt en timelig væskerumhastighed (LHSV) på fra 0,1 til 20, fortrinsvis fra 1,0 til 10.

5

De AlPO<sub>4</sub>-n-katalysatorsammensætninger, som anvendes ved hydrokraking, er også egnede til brug ved reformeringsprocesser, hvor carbonhydridudgangsmaterialerne kontakter katalysatoren ved temperaturer på fra 371<sup>0</sup>C til 538<sup>0</sup>C, hydrogentryk på fra 689 til 3447 kPa overtryk, LHSV-værdier på fra 0,1 til 10 og molforhold mellem hydrogen og carbonhydrid på fra 1 til 20, fortrinsvis mellem 4 og 12.

10

De samme katalysatorer, dvs. de katalysatorer, som indeholder hydrogeneringsaktivatorer, er også nyttige i hydroisomeriseringsprocesser, ved hvilke udgangsmaterialer, såsom normale paraffiner, omdannes til forgrenede kædeisomerer. Hydroisomerering udføres ved en temperatur på fra ca. 93<sup>0</sup>C til 316<sup>0</sup>C, fortrinsvis fra 149<sup>0</sup>C til 288<sup>0</sup>C, med en LHSV-værdi på fra ca. 0,2 til 1,0. Hydrogen tilføres til reaktoren i blanding med carbonhydridudgangsmaterialet i molforhold (H/Hc) på mellem 1 og 5.

15

20

Ved noget højere temperaturer, dvs. fra ca. 343<sup>0</sup>C til 538<sup>0</sup>C, fortrinsvis fra 454<sup>0</sup>C til 510<sup>0</sup>C, og sædvanligvis ved noget lavere tryk i området fra ca. 103 til 345 kPa overtryk anvendes de samme katalysatorsammensætninger til hydroisomerisering af normale paraffiner. Paraffinudgangsmaterialet omfatter fortrinsvis normale paraffiner, der har et carbontal i området C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>. Kontakttiden mellem udgangsmaterialet og katalysatoren er almindeligvis forholdsvis kort for at undgå uønskede sidereaktioner, såsom olefinpolymerisering og paraffinkraking. LHSV-Værdier i området fra 0,1 til 10, fortrinsvis fra 1,0 til 6,0, kan med fordel anvendes.

25

30

Den unikke krystalstruktur hos de foreliggende AlPO<sub>4</sub>-katalysatorer og deres totale mangel på indhold af alkalimetal gør dem velegnede til anvendelse ved omdannelsen af alkylaromatiske forbindelser, navnlig den katalytiske disproportionering af toluen, ethylen, trimethylbenzener, tetramethylbenzener og lignende. I disproportioneringsprocessen kan isomerisering og transalkylering også finde

35

sted. Ædle metaller fra gruppe VIII i det periodiske system sættes fortrinsvis, alene eller sammen med metaller fra gruppe VI-B, såsom, wolfram, molybdæn og chrom, til katalysatorsammensætningen i mængder på fra ca. 3 til 15 vægt% af den samlede sammensætning. Udefra  
5 kommende hydrogen kan være til stede i reaktionszonen, som holdes ved en temperatur på fra ca. 204<sup>0</sup>C til 399<sup>0</sup>C, tryk i området på fra 689 til 13790 kPa overtryk og LHSV-værdier på fra 0,1 til 15.

Katalytiske krakningsprocesser udføres fortrinsvis med AlPO<sub>4</sub>-n-sammensætninger under anvendelse af udgangsmaterialer, såsom gasolier, tung naphtha, deasfalterede råolierester osv., hvor benzin er det  
10 ønskede produkt. Temperaturforhold på fra 454 til 593<sup>0</sup>C, LHSV-værdier på 0,5 til 10 og trykforhold på fra ca. 0 til 345 kPa overtryk kan hensigtsmæssigt anvendes.

Dehydrocykliseringsreaktioner, hvori der anvendes paraffinudgangs-  
15 materialer, fortrinsvis normale paraffiner, der har mere end ca. 6 carbonatomer, til frembringelse af benzen, xylener, toluen og lignende udføres under anvendelse af i alt væsentligt de samme reaktionsbetingelser som for katalytisk krakning. Til disse reaktioner foretrækkes det at anvende AlPO<sub>4</sub>-n-katalysatorer sammen med  
20 en uædel metalkation fra gruppe VIII, såsom cobalt og nikkel.

Ved katalytisk dealkylering, hvor det ønskes at spalte paraffiniske  
25 sidekæder fra en aromatisk kerne uden væsentlig hydrogenering af ringstrukturen, anvendes forholdsvis høje temperaturer på fra 427<sup>0</sup>C til 538<sup>0</sup>C ved moderate hydrogentryk på fra ca. 2068-6895 kPa overtryk, idet andre forhold ligner dem, der er beskrevet ovenfor for katalytisk hydrokrakning. Foretrukne katalysatorer er af den samme  
30 type som beskrevet ovenfor i forbindelse med katalytisk dehydrocyklisering. Specielt ønskede dealkyleringsreaktioner, som overvejes her, indbefatter omdannelsen af methylnaphthalen til naphthalen og toluen og/eller xylener til benzen.

Ved katalytisk hydrorafinering er det primære formål at aktivere  
35 den selektive hydrodekomponering af organiske svovl- og/eller nitrogenforbindelser i udgangsmaterialet uden i væsentlig grad at påvirke carbonhydridmolekylet heraf. Til dette formål foretrækkes

det at anvende de samme generelle betingelser som beskrevet ovenfor for katalytisk hydrokrakning samt katalysatorer af den samme almene natur, som er beskrevet i forbindelse med dehydrocykliseringsoperationer. Udgangsmaterialer indbefatter benzinfraktioner, petroleum, jetbrændstoffraktioner, dieselfraktioner, let og tung benzin, deasfalterede råolierester og lignende, som alle kan indeholde op til ca. 5 vægtprocent svovl og op til ca. 3 vægt% nitrogen.

Lignende betingelser kan anvendes til at udføre hydrorafinering, dvs. denitrogenering og desulfurisering af carbonhydridudgangsmaterialer indeholdende væsentlige mængder af organonitrogen- og organosvovlforbindelser. Det er almindeligt kendt, at forekomst af væsentlige mængder af sådanne bestanddele i væsentlig grad hæmmer aktiviteten af katalysatorer til hydrokrakning. Følgelig er det nødvendigt at operere under mere ekstreme betingelser, når man ønsker at opnå samme grad af hydrokrakningsomdannelse pr. passage på et forholdsvis nitrogenholdigt udgangsmateriale, end der er påkrævet med et udgangsmateriale indeholdende færre organonitrogenforbindelser. De betingelser, under hvilke denitrogenering, desulfurisering og/eller hydrokrakning mest hensigtsmæssigt kan udføres i en given situation, er følgelig nødvendigvis bestemt af udgangsmaterialernes egenskaber, navnlig af koncentrationen af organonitrogenforbindelser i udgangsmaterialet. Som følge af organonitrogenforbindelsernes virkning på hydrokrakningsaktiviteten af disse forbindelser er det ikke usandsynligt, at de betingelser, som er mest egnede til denitrogenering af et givent udgangsmateriale, som har et forholdsvis højt organonitrogenindhold, med minimal hydrokrakning, f.eks. mindre end 20 volumenprocent frisk fødemateriale pr. passage, kan være de samme som de betingelser, der foretrækkes til hydrokrakning af et andet udgangsmateriale med en lavere koncentration af hydrokrakningshæmmende bestanddele, f.eks. organonitrogenforbindelser. Det er følgelig blevet praksis inden for faget at etablere de betingelser, under hvilke et bestemt udgangsmateriale skal behandles på basis af primære screeningsforsøg med den specifikke katalysator og udgangsmaterialet.

Isomeriseringsreaktioner udføres under betingelser, der ligner de ovenfor beskrevne betingelser for reformering, under anvendelse af noget mere sure katalysatorer. Olefiner isomeriseres fortrinsvis ved

temperaturer på fra 260<sup>0</sup>C til 482<sup>0</sup>C, medens paraffiner, naphtaer og aromatiske alkylforbindelser isomeriseres ved temperaturer på 371<sup>0</sup>C-538<sup>0</sup>C. Specielt ønskede isomeringsreaktioner indbefatter omdannelsen af n-heptan og/eller n-octan til isoheptaner, isooc-  
5 taner, butan til isobutan, methylcyclopentan til cyclohexan, metaxylen og/eller orthoxylen til paraxylen, 1-buten til 2-buten og/eller isobuten, n-hexen til isohexen, cyclohexen til methylcyclopenten osv. Den foretrukne kationform er en kombination af AlPO<sub>4</sub>-n med polyvalente metalforbindelser (såsom sulfider) af metaller fra  
10 gruppe II-A, II-B og sjældne jordmetaller.

Til alkylerings- og dealkyleringsprocesser foretrækkes de AlPO<sub>4</sub>-n-sammensætninger, som har poreåbninger på mindst 5Å. Ved dealky-  
15 lering af aromatiske alkylforbindelser er temperaturen sædvanligvis mindst 177<sup>0</sup>C og op til en temperatur, ved hvilken der sker en betragtelig krakning af udgangsmaterialet eller dannelse af væsentlige mængder af omdannelsesprodukterne, almindeligvis op til ca. 371<sup>0</sup>C. Temperaturen er fortrinsvis mindst 232<sup>0</sup>C og ikke højere end den kritiske temperatur for den forbindelse, der undergår dealkyle-  
20 ring. Der anvendes trykforhold som sikrer, at mindst det aromatiske udgangsmateriale holdes i den flydende tilstand. Til alkylering kan temperaturen være så lav som 121<sup>0</sup>C, men er fortrinsvis mindst 177<sup>0</sup>C. Ved alkylering af benzen, toluen og xylen er det foretrukne alkyle-  
ringsmiddel olefiner, såsom ethylen og propylen.

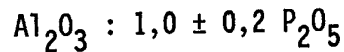
25

30

35

P a t e n t k r a v .

1. Krystallinske aluminiumphosfater, k e n d e t e g n e t ved, at de har en gitterstruktur, hvis kemiske sammensætning udtrykt i molforhold mellem oxider er:

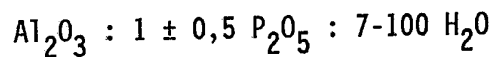


10 hvorhos gitterstrukturen er mikroporøs med ensartede porer, som har nominaldiametre på fra 3 til 10 Å, en intrakrystallinsk adsorptionskapacitet for vand ved 6,13 mbar og 24°C på mindst 3,5 vægtprocent, hvorhos adsorptionen og desorptionen af vand er fuldstændig reversibel under opretholdelse af samme essentielle gitterstrukturtopologi i både den hydratiserede og dehydratiserede tilstand.

15

2. Fremgangsmåde til fremstilling af mikroporøse, krystallinske aluminiumphosfater ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der tilvejebringes en reaktionsblanding, der har en sammensætning, som udtrykt i oxidmolforhold er:

20



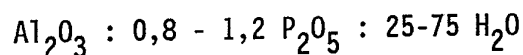
25 og som indeholder fra ca. 0,2 til 2,0 mol af et organisk strukturstyrende middel pr. mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , og at reaktionsblandingen opvarmes til en temperatur på mindst 100°C, indtil der frembringes krystaller af aluminiumphosphatet.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionsblandingen opvarmes til en temperatur på fra 100°C til 300°C under autogent tryk.

30

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at der dannes en reaktionsblanding med en sammensætning, som udtrykt i oxidmolforhold er:

35



og som opvarmes ved en temperatur på fra 125°C til 200°C.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at  $P_2O_5$ -kilden er phosphorsyre, at  $Al_2O_3$ -kilden er hydratiseret aluminiumoxid med betegnelsen pseudo-boehmit, og at reaktionsblandingen pr. mol  $Al_2O_3$  indeholder fra 0,5 til 1,5 mol af et organisk strukturstyrende middel, fra 40 til 50 mol  $H_2O$  og ca. 1,0 mol  $P_2O_5$ .
6. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at der som strukturstyrende middel anvendes et tetraalkylammoniumhydroxid, hvori alkylgrupperne indeholder fra 1 til 5 carbonatomer.
7. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at der som strukturstyrende middel anvendes en alkylamin, hvori alkyl-grupperne indeholder fra 2 til 7 carbonatomer.
8. Anvendelse af de krystallinske aluminiumphosfater ifølge krav 1 til separation af polære molekulære forbindelser, der har effektive molekylidiametre på mindre end ca. 10 Å, fra blandinger med mindre polære molekulære forbindelser fortrinsvis til adskillelse af vandmolekyler fra mindre polære molekulære forbindelser samt endvidere til carbonhydridomdannelsesreaktioner, såsom krankning, hydrogenering, polymerisering, alkylering og isomerisering navnlig xylene-isomerisering.

25

30

35