

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴



[12]发明专利申请公开说明书

B01J 27/14

B01J 31/02

C01B 15/16

[11] CN 85 1 04928 A

CN 85 1 04928 A

[43]公开日 1986年12月24日

[21]申请号 85 1 04928

[22]申请日 85.6.27

[71]申请人 美孚石油公司

地址 美国弗吉尼亚州22037-0001费尔法克斯·盖洛斯路3225号

[72]发明人 埃里克·杰勒德·德鲁安尼

罗兰德·冯·鲍尔木斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 辛敏忠 顾柏棣

[54]发明名称 硅磷铝酸盐及有关结晶氧化物

[57]摘要

硅磷铝酸盐是由包括氧化硅源、氧化铝源和氧化磷源以及一种合适的定向剂的二相反应混合物中结晶出来的。这种硅磷铝酸盐的硅、磷和铝可以各自任意地由其他正四价态、正五价态和正三价态的元素所替代。所生成的结晶氧化物具有离子交换特性，并易于转变成具有催化活性的物质。

242/8605810/05

权 利 要 求 书

1、具有如下所示组成的无水结晶氧化物：



其中X代表一个或一个以上的正三价的元素，其中Y代表一个或一个以上的正五价的元素，其中Z代表一个或一个以上的正四价的元素，其中以Z代表的原子数是少于以X和Y所代表的原子数之和，其中或者X不是铝，Y不是磷或者Z不是硅或钛，其中M是m价的阳离子，N是n价的阴离子，而x和y是大于-1到小于+1的数，并满足以下的关系：

(1) 如果x是0，则y不是0，

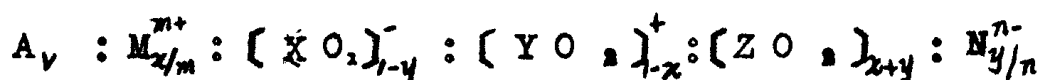
(2) 如果y是0，则x不是0，

(3) 如果X/Y之原子比大于1，则(x+y)是大于0而y+0.6x是小于0.4，

(4) 如果X/Y之原子比小于1，则(x+y)是大于0而0.5y+x是小于0.5，

所说的氧化物具有至少约0.002毫克当量/克的离子交换容量。

2、根据权利要求1的氧化物，该氧化物在所合成的无水物状态中包含以下的组分：



其中A是一种有机定向剂而v是A的摩尔数。

3、根据权利要求2的氧化物，其中有机定向剂A是具有以下化学式的一种胺或者是一种络化合物：



其中R和R¹各为由1到20个碳原子的烷基，由1到20个碳原子的杂烷基、芳基、杂芳基、由3到6个碳原子的环烷基，或其结合基；M是一个选自氮、磷、砷、锑或铋的四配位元素阳离子，或是一个选自具有脂环的、杂脂环的或杂芳基结构的N、O、S、Se、P或As的杂原子；而X是阴离子。

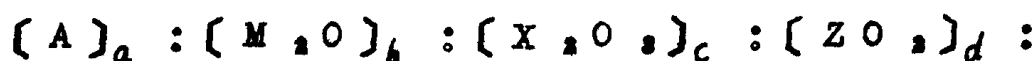
4、根据权利要求1到3的任一项的氧化物，其中X是选自铝、铁、铬、钒、钼、砷、锑、锰、镓或硼；Y是选自磷、砷、锑或钒；而Z的是选自硅、锆或钛。

5、根据权利要求1到4的任一项的氧化物，其中X具有百分之30到44的摩尔分数，Y是有百分之43到50的摩尔分数，而Z具有百分之6到20的摩尔分数。

6、含有粘合剂和根据权利要求1的氧化物的催化剂组合物。

7、合成结晶氧化物的方法，该方法包含，

(a) 制备一种含有液体有机相和液体水相的反应混合物，所说的反应混合物包括水，具有正三价的一个或一个以上的X元素源，具有正五价的一个或一个以上的Y元素源，具有正四价的一个或一个以上的Z元素源、一种有机定向剂A，无机阳离子M和阴离子N；一种实质上与水不相溶的有机溶剂，所说的反应混合物组分具有如下的关系：



其中 a、b、c、d、e、f、g 和 h 是满足以下关系的数值：

a / (c + d + e) 是少于 4，

b / (c + d + e) 是少于 2，

c / (c + e) 是少于 2，

f / (c + d + e) 是由 0.1 到 1.5，

g / (c + d + e) 是少于 2，

h / (c + d + e) 是从 3 到 150，

其中在反应混合物初始制备时，X、Y 或 Z 氧化物中的其中一个源是分散或溶解在所说的有机相中；

(b) 将所说的反应混合物以每小时增加 5 °C ~ 200 °C 的速度加热到 80 °C ~ 300 °C 的温度。

(c) 搅拌上述反应混合物直到液体有机相和水相最终彼此充分混和为止。

(d) 将上述搅拌的反应混合物保持在温度 80 °C ~ 300 °C，PH 在 2 ~ 9 的条件下，直到氧化物的晶体生成。

(e) 由上述反应混合物中获得无水的结晶氧化物具有如下成分的特征：

$$A_v : M_{x/m}^{m+} : [XO_2]_{1-y}^- : [YO_2]_{1-x}^- : [ZO_2]_{x+y} : N_{y-n}^{n-}$$

其中 v 是 A 的摩尔数，m 是阳离子 M 的价数，n 是 N 阴离子的价数，而 x 和 y 是从大于 -1 到小于 +1 的，满足以下关系的数值：

(1) 如果 x 是 0，y 不是 0，

(2) 如果 y 是 0，则 x 不是 0，

(3) 如果 x / Y 之原子比大于 1，则 (x + y) 是大于 0 而 y + 0.6x 是小于 0.4，

(4) 如果 x/y 之原子比小于 1, 则 $(x+y)$ 是大于 0 而 $0.5y+x$ 是小于 0.5,

上述结晶氧化物具有至少约 0.002 毫克当量/克的离子交换容量。

8、根据权利要求 7 的方法, 其中有机定向剂 A 是一种胺或者是一种具有以下化学式的镧化合物:



其中 R 和 R' 各为由 1 到 20 个碳原子的烷基、由 1 到 20 个碳原子的杂烷基、芳基、杂芳基、由 3 到 6 个碳原子的环烷基, 或其结合基; M 是一个选自氮、磷、砷、锑或铋的四配位元素阳离子, 或是一个选自具有脂环的, 杂脂环的或杂芳基结构的 N、O、S、Se、P 或 As 的杂原子; 而 X 是阴离子。

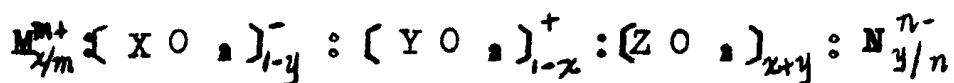
9、根据权利要求 8 的方法, 其中有机定向剂 A 是选自具有以下化学式的 C_1-C_6 烷基胺和烷基镧化合物:



其中 R 是 C_1 到 C_4 的烷基, R' 是 C_1-C_6 的烯烃, M 是氮而 X 是氢氧化物中的卤素, 其中有机溶剂是 C_5-C_{10} 的醇。

10、根据权利要求 7 到 9 的任一项的方法, 其中 Z 氧化物源最初是存在于反应混合物的有机相中, 其中搅拌的反应混合物的 pH 值保持在 6 到 9 之间。

11、根据权利要求 7 到 9 的任一项的方法, 其中包括加热所得的晶体氧化物到 $300^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$ 的附加步骤, 从而形成无水状态的灼烧结晶氧化物, 具有以下的成分:



其中M是m价的阳离子，N是n价的阴离子，而x和y是由大于-1到小于+1的满足以下关系的数值：

(1) 如果x是0，则y不是0，

(2) 如果y是0，则x不是0，

(3) 如果x/Y的原子比大于1，则(x+y)是大于0，而y+0.6x小于0.4，

(4) 如果x/Y的原子比小于1，则(x+y)大于0，而0.5y+x小于0.5，

上述灼烧的结晶氧化物具有正至少约0.002毫克当量/克的离子交换容量。

12、根据权利要求10所述的方法，其中包括加热所得的晶体氧化物到300°C~1000°C的附加步骤，从而形成无水状态的灼烧结晶氧化物，具有以下成分：



其中M是m价的阳离子，N是n价的阴离子，而x和y是由大于-1到小于+1的满足以下关系的数值：

(1) 如果x是0，则y不是0，

(2) 如果y是0，则x不是0，

(3) 如果x/Y的原子比大于1，则(x+y)是大于0而y+0.6x小于0.4，

(4) 如果x/Y之原子比小于1，则(x+y)是大于0而

0. 5 y + x 小于 0. 5,

上述灼烧的结晶氯化物具有至少约 0. 0 0 2 毫克当量/克的离子交换容量。

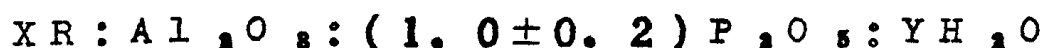
1 3、根据权利要求 1 1 所 制备的结晶氧化物的用途,是在有机化合物如合物的转化中用作催化剂。

1 4、根据权利要求 1 2 所制备的结晶氧化物的用途,在有机化合物的转化中用作催化剂。

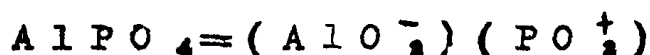
硅磷铝酸盐及有关结晶氧化物

本发明是关于从两种液相构成的反应介质中合成硅磷铝酸盐结晶，该反应介质含有有机或无机定向剂和特效反应剂。这种合成产生一种具有离子交换特性的硅磷铝酸盐结晶结构，并很容易地转变成具有催化活性的物质。这种物质中的硅、磷、铝组份可以用其它元素所取代。

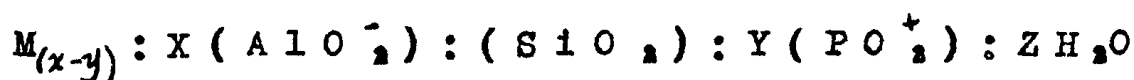
例如美国专利 4 3 1 0 4 4 0 和 4 3 8 5 9 9 4 中已讲到磷酸铝，磷酸铝物质具有电中性晶格，因此不能用来作为离子交换剂，或者作为催化剂组份。微孔的磷酸铝具有如下组合形式：



其中：R 是夹杂在磷酸铝中的有机胺或季胺盐，起着结晶成型的作用；X 和 Y 表示充填微孔孔隙所需 R 和 $H _ { 2 } O$ 的量，因为这些物质中的铝/磷原子比率大约是一，因此它们显示不出离子交换特性，磷的结构正电荷由铝的相应负电荷所平衡：



加拿大专利 9 1 1 4 1 6；9 1 1 4 1 7 和 9 1 1 4 1 8 的取代磷沸石被认为是“铝硅磷酸盐”沸石。某些磷似乎是夹杂在里面的，而不是结构上的化合。这些后一种含有硅、铝和磷的物质表现出如下通式的特征：



其中：M 是一价阳离子，X 约为 0.125—1.5，Y 为

0.05—1.0, z 为水合水的分子数。用磷完成取代结构上的硅, 这些物质被称作硅的笼形包合物(西德专利 3 1 2 8 9 8 8)。

美国专利 4 3 6 3 7 4 8 描述了一种硅和铝—钙—钨 磷酸盐的组合物, 作为氧化脱氢的一种低酸活性催化剂。英国专利 2068253 透露了一种硅和铝—钙—钨磷酸盐的组合物, 作为氧化脱氢的一种低酸活性催化剂。美国专利 3 8 0 1 7 0 4 讲到以某种方法处理磷酸铝赋予酸性。美国专利 4 2 2 8 0 3 6 讲到一种铝—磷酸铝—硅基体, 作为一种非晶型体与沸石混合用来作为裂化催化剂。美国专利 3 2 1 3 0 3 5 谈到用磷酸处理改进铝硅酸盐催化剂的硬度, 这些催化剂是无定形的。

美国专利 2 8 7 6 2 6 6 描述了一种活性硅磷酸或盐相的非晶型物质, 它是利用预成型的硅酸盐或铝硅酸盐吸附磷酸制备的。

磷酸铝和其制备的其它讲法在以下美国专利中也有: 4365095; 4 3 6 1 7 0 5; 4 2 2 2 8 9 6; 4 2 1 0 5 6 0; 4 1 7 9 3 5 8; 4 1 5 8 6 2 1; 4 0 7 1 4 7 1; 4 0 1 4 9 4 5; 3 9 0 4 5 5 0 和 3 6 9 7 5 5 0。由于它们的中性骨架结构没有离子交换特性, 所以被用来作为催化剂载体或基体。

美国专利 4 4 4 0 8 7 1 描述了其特征为“硅铝磷酸盐”的各种晶型微孔物质, 这些物质是由含有反应性磷, 硅和铝化合物及有机成型剂的水凝胶进行水热作用制备的。

因此, 合成的晶型硅磷铝酸盐是分子筛或呈现出离子交换特性的其他骨架结构, 并且很容易简便地转换成具有真正催化活性的物质。现有技术中所讲的合成沸石或磷酸铝的技术没有被认为对于合成这些晶型硅磷铝酸盐和它们的取代类似物特别有用。

因此, 在最广阔的物质组合方面本发明提供了一种无水态结晶氧化物, 其组成如下所示:



其中：X表示一种或多种正三价的元素；Y表示一种或多种正五价的元素；Z表示一种或多种正四价的元素；其中由Z表示的原子数小于由X和Y表示的原子数和；其中或者X不是铝，Y不是磷，或者Z不是硅或钛；M是价数为m的阳离子；N是价数为n的阴离子；x和y是大于-1到小于+1的数，满足于如下关系：

(1) 如果x是0，那y就不是0，

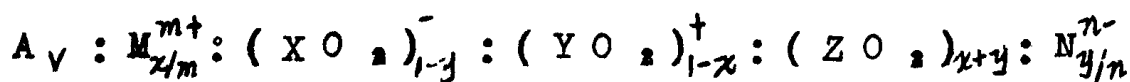
(2) 如果y是0，那x就不是0，

(3) 如果X/Y的原子比率大于1，那(x+y)就大于0，
x+0.6x小于0.4，

(4) 如果X/Y的原子比率小于1，那(x+y)就大于0，
0.5就大于0.5y+x，

所说的晶型氧化物具有至少约为0.002毫克当量/克的离子交换容量。

利用煅烧，即加热可形成这种晶型物质，正如本文中所描述的，以合成形成的晶型氧化物为一种无水态组合物，如下式所示：



其中：A是有机定向剂，v是A的摩尔数，X、Y、Z、M、N、x、y、z、m和n如本文上述所定义。

在它的最广阔的合成方面，本发明提供了一种合成晶型氧化物的方法。该法步骤如下：

1) 制备含有特殊组份的两相反应混合物，并且是由液体有机相和

液体水相构成；2) 以每小时 $5 \sim 200^\circ\text{C}$ 的升温速率将反应混合物加热到 $80^\circ \sim 300^\circ\text{C}$ 的温度；3) 搅拌反应混合物，使液体有机相和水相彼此混合完全；4) 保持搅拌反应混合物在 $80^\circ \sim 300^\circ\text{C}$ ，PH 值 2—9，直到晶型氧化物物质的晶体形成为止；5) 回收反应混合物中的晶型氧化物物质。

两相反应混合物的主要组份包括水，a) 一种或多种正三价的 X 元素氧化物的源；b) 一种或多种正五价的 Y 元素氧化物的源；c) 一种或多种正四价的 Z 元素氧化物的源；d) 有机定向剂 A 源；e) 无机阳离子 M 和 f) 阴离子 N；和基本不溶于水的有机溶剂。

这些组份呈现如下关系：

$$(A)_a : (M_2O)_b : (X_2O_3)_c : (ZO_2)_d : \\ (Y_2O_5)_e : (\text{溶剂})_f : (\text{阴离子源})_g : (H_2O)_h$$

其中：a、b、c、d、e、f、g 和 h 是满足如下关系的数：

$$a / (c + d + e) \text{ 小于 } 4,$$

$$b / (c + d + e) \text{ 小于 } 2,$$

$$d / (c + e) \text{ 小于 } 2,$$

$$f / (c + d + e) \text{ 为 } 0.1 - 15,$$

$$g / (c + d + e) \text{ 小于 } 2,$$

$$h / (c + d + e) \text{ 为 } 3 - 150,$$

在初始制备反应混合物时，其中 X、Y 或 Z 氧化物源中的一种是分散或溶解在有机相中。

从反应混合物中回收的晶型氧化物物质其特征为无水态组合物，如下式：

$$A_v : M_{x/m}^{m+} : (XO_2)_{1-y}^- : (YO_2)_{1-x}^+ : (ZO_2)_{x+y} : N_{y/n}^{n-}$$

其中 v 是 A 的摩尔数, m 是阳离子 M 的价数, n 是阴离子 N 的价数 x 和 y 是大于 -1 到小于 $+1$ 的数, 并满足如下关系:

- (1) 如果 x 是 0, 那 y 不是 0,
- (2) 如果 y 是 0, 那 x 不是 0,
- (3) 如果 x/Y 的原子比率大于 1, 那 $(x+y)$ 大于 0, $y+0.6x$ 小于 0.4,
- (4) 如果 x/Y 的原子比率小于 1, 那 $(x+y)$ 大于 0, 0.5 大于 $0.5y+x$,

所说的晶型氧化物具有至少约为 0.002 毫克当量/克的离子交换容量。

当 X/Y (即 Al/P) 比率大于 1 时, 本方法所制备合成晶型硅磷铝酸盐及其它氧化物是有效的阳离子交换剂和酸性催化剂。这些催化剂具有酸性强度的谱线, 而不同于沸石的谱线, 这非常有益于某些催化过程。对于 X/Y 的比率低于 1 时, 阴离子交换特性占优势, 并对于碱催化反应贡献出这些物质的活性。它们也呈现出一种新型催化剂载体, 在这方面是非常有用的, 因为它们具有很高的离子交换容量, 能够滞留相当高的金属负载。在后一种情况下, 它们呈现出与其它载带金属氧化物的催化剂相同的催化韧性。吸附特性指出微孔的硅磷铝酸盐对分子形状是有选择性的, 正如在沸石催化技术中所知道的, 这种选择性对于许多催化过程是大有益处的。

如结果合成的晶型氧化物 (如, 硅磷铝酸盐) X/Y (如, Al/P) 的原子比率大于 1, 则表现出 X/Z (如, Al/Si) 的原子比率大于 1.5, 通常在 1.6—600 之间。当 X/Y (如,

A l / P) 的比率小于 1 , 可表现出 Y / Z (如 , P / S i) 的原子比率大于 1 , 通常在 1 . 2 — 6 0 0 之间。

可以很好地识别出磷酸铝的磷 / 铝原子比率基本为 1 , 并基本不含硅。

取代磷沸石组合物有时也称之为“铝硅磷酸盐”沸石, 其中硅 / 铝原子比率大于 1 , 一般在 0 . 6 6 — 8 . 0 之间, 磷 / 铝原子比率小于 1 , 通常大于 0 到 1 。

应用两相合成反应混合物系统, 而排除了固体, 使一种或多种反应剂以溶液形式保持在有机相中, 它们在本合成条件下一般是在水相中不溶或不稳定的。这种方法能够制备如硅磷铝酸盐, 我们相信利用其他技术是难以合成的。另外, 在有机或无机定向剂存在下进行无机合成也能获得具有微孔特性的晶型硅磷铝酸盐。有机定向剂除了起成型作用外, 也能起表面活性剂的作用, 因此能帮助含有试剂的有机相和水相共分散。

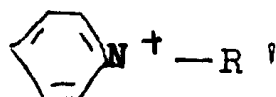
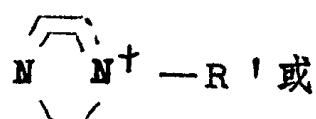
正象上文中指出的那样, 以本发明的合成方法, 反应混合物含有足够的 Z 源 (如硅), Y 源 (如磷) 和 X 源 (如铝) 定向剂和有机溶剂。

有机定向剂可以由以下化合物中选取: 有机的单一, 二-, 或聚胺和镧类化合物, 具有如下通式:



其中 R 和 R¹ 是 1 — 2 0 个碳原子的烷基, 1 — 2 0 个碳原子的杂烷基, 芳基, 杂芳基, 3 — 6 个碳原子的环烷基, 3 — 6 个碳原子的环杂烷基, 或它们的结合基, M 是四配价元素 (如氮、磷、砷、锑或铋) 或具有脂环的, 杂脂环或杂芳烃结构的杂原子 (如 N、O、S、Se、P、As 等); X 是阴离子 (如氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氢氧化物、醋酸盐、硫酸盐、羧酸盐等)。当 M 是具有脂环的, 杂脂环或

杂芳烃结构的杂原子，这种结构可以是非限定的，如下示例：



其中：R' 是 1—20 个碳原子的烷基，1—20 个碳原子的杂烷基，芳基，杂芳基，3—6 个碳原子的环烷基或 3—6 个碳原子的环杂烷基。

本发明的最佳有机定向剂包括烷基胺，其中烷基是 1—3 个碳原子的和铈类化合物，如上述定义的，其中 R 是 1—4 个碳原子的烷基，R' 是 1—6 个碳原子的烯属烃，M 是氮，X 是卤化物或氢氧化物。这些非限定实例包括二—正丙胺，四丙铵氢氧化物，四乙基铵氢氧化物，四丙铵溴化物和六甲基—己烷二胺的氢氧化物或溴化物。用作调节 PH 值的无机氢氧化物或盐也可以起辅助定向剂的作用。这些化合物的非限定实例是 KOH、NaOH、CsOH、CsBr、NaCl、Ca(OH)₂ 以及诸如此类化合物。

用于形成两相反应混合物的有机溶剂可以是任何有机液，在本方法的结晶条件下基本不溶于水。这种溶剂的非限定实例包括 C₅—C₁₀ 醇和酚；或其它不溶于水的有机溶剂。有机相溶剂最好是极性有机化合物。

主要存在于反应混合物中的无机阳离子和阴离子--般不能以单独添加组份提供。相反，这些阳离子和阴离子不断地来自添加到反应混合物中的化合物，以提供其它主要组份，像硅、铝和/或磷源或者像定向剂，或者 PH 调节剂，这些都可以利用。

X、Y或Z氧化物源之一必须一开始存在于反应混合物的有机相中。因此水相将包括定向剂，阳离子和阴离子，PH调节剂和那些固有的主要成份，这些不添加到有机相内。

X表示的原子实例包括铝、铁、铬、钒、铜、砷、锑、锰、镓和硼，每种显正三价。Y表示的原子实例包括磷、砷、锑和钒，每种显正五价。Z表示的原子实例包括硅、锆和钛，每种显正四价。

水相可以包括如铝和磷组份的合成混合物。通过把予形成固体晶型的磷酸铝物质溶介或部分溶解在水相中，使这些组份掺入到水相中。这一溶解的完成是靠水相保持在一有效的碱性PH下。如上所述，在水相中掺入足够量的碱性物质。也可以任意地将铝和/或磷源，如 Al_2O_3 和/或 H_3PO_4 掺入到水相中。

仔细地将上文描述的组合物的反应混合物加热，以每小时增加约 5° — $200^{\circ}C$ 的速度加热到约 80° — $300^{\circ}C$ 的温度，并保持此温度范围直到所需晶型氧化物的晶体形成为止，通常以约5小时到约500小时。结晶反应混合物的PH仔细地维持在约2—9。这一点可以靠调节加入碱的浓度完成。

在结晶步骤加热时，通常搅拌反应混合物，足以使基本不溶的有机相和水相最终完全地混合，使有机相和水相彼此分散的技术是众所周知的技术。为了增大这些液相之间的内表面，甚至希望使有机相和水相形成乳胶状。

结晶出所需氧化物（如硅磷铝酸盐）以后，过滤含有氧化物的反应混合物，并洗涤回收的结晶，例如用水洗，然后干燥，像在常压下从约 $25^{\circ}C$ 加热到约 $150^{\circ}C$ 。

按照本发明的方法，合成混合物中的铝和磷源可以是溶解组份溶解磷酸铝。这种磷酸铝可以以非晶形物质，晶型物质或其混合物的形式使用。晶型磷酸铝可以有密实的或开孔型的结构，后一种型式的晶型磷酸

铝的实例在美国专利 4310440 和 4385994 中做了描述。

可以掺入水相中的碱性物质实例包括周期表中 I 族金属的氢氧化物以及碱金属碳酸盐，硅酸盐和四烷基铵离子的氢氧化物。

铝的附加源包括（非限定实例），任何已知形式的铝的氧化物或氢氧化物，有机的或无机的盐或化合物。

磷的附加源包括（非限定实例），任何已知形式的磷酸或磷的氧化物，磷酸盐和亚磷酸盐，和磷的有机衍生物。

所用的硅源包括（非限定实例），任何已知形式的硅酸或硅的氧化物，硅的烷氧基化合物或其他化合物。

根据本发明，更明确地说明一种特殊的合成方法，水相含有磷和铝的组份。用乙醇作溶剂的有机相含有硅源，如四—正烷基—硅酸盐。有机定向剂，如四烷基铵氢氧化物或一种胺，也起到表面活性剂的作用，使水相和有机相乳胶化，并使内表面最佳化。在合成凝胶中，通过硅的有机化合物的水解，并把水解产物通过内表面转移到水相的过程，逐渐地提供硅。

由于 Z（如硅），X（如铝）和 Y（如磷）必须同时达到形成晶核和结晶出所需要的氧化物（如，硅磷铝酸盐），这三种元素的提供速率必须是相匹配的。这就意味着当用磷酸铝作铝和磷源时，磷酸铝的溶解和有机硅化合物的水解应该是一致的。因此，予溶至少一部分磷酸铝就显得很重要。甚至更关键的是硅的提供速率，这要取决于各种因素，如，内表面的大小，温度，水相的 PH 值，浓度和有机溶剂与硅试剂的性质。

因为烷氧基化合物 Z（如硅的烷氧基化合物）的水解和转移速率受内表面大小的控制。正如早期讨论的那样，增加混合是有利于 Z（如硅）的结合。

如早期所提及的，PH 是一个重要的合成参量。当氧化物（如硅磷

铝酸盐)形成的过程中, $P H$ 值应维持在中性左右或以上(即, 大约为 6 或以上, 最大约为 9)。当希望硅磷铝酸盐的碱稳定性在磷酸铝和沸石的之间时, $P H$ 值最好在 8 左右或稍稍高于 8。因为硅试剂的水解起主要作用, 本方法中需要控制它, 所以结晶时需要有一个近乎恒定的 $P H$ 值。这可以在加入其它试剂之前, 利用予溶磷酸铝来获得。

为了获得和维持较高的 $P H$ 值($P H = 8$ 或以上), 甚至在有机氢氧化物部分分解之后, 可以填加无机碱。这种无机碱也可以起到上述指出的作为辅助定向剂的作用。

通过本发明的合成方式, 利用 Z (如硅) 的摩尔分数约为 1—20%, X (如, 铝) 的摩尔分数约为 35—50% 和 Y (如, 磷) 的摩尔分数约为 35—50% 是能够制备氧化物的。因此, 通过本发明的合成方法, 制备具有经验式的氧化物是可能的, 不必根据 $L O K$ 等人的美国专利 4 4 4 0 8 7 1 中图 1 和图 2 的五边形组合区 (pentagonal composition al areas) 进行计算。尤其是关于这一点, X (如铝) 可以以 30—44% 的摩尔分数表示, Y (如磷) 可以以 43—50% 的摩尔分数表示, Z (如硅) 可以以 6—20% 的摩尔分数表示, 很明显 X 、 Y 和 Z 的摩尔分数总和是 100。

本发明的微孔晶型氧化物物质(如硅磷铝酸盐)具有离子交换能力和催化活性。反之, 只含有铝, 磷和氧, 由它们构成的晶格结构中基本无硅的同种晶型结构的相应物质具有很小或不具有离子交换能力和催化活性。因此, 如硅磷铝酸盐的 α 值至少以 100%, 或甚至至少以 1000%, 大于同种晶型结构的相应物质的 α 值。所说的相应物质只具有铝、磷和氧, 在它们构成的晶格结构中基本无硅。在美国专利 4 3 1 0 4 4 0 中 Wilson 等人概括地论述了这种相应物质的实例。

这里所制备的氧化物(如硅磷铝酸盐)可以是分子 或其它骨架结

构。当它们是分子筛或密实物质时，将具有一定的可区分的晶型结构，这种结构呈现出X—射线粉末衍射花样的特征。

当对本发明的氧化物（如硅磷铝酸盐）测定X—射线值时，无论是分子筛还是其它结构，都利用铜的K— α 电子对射线，装有闪烁计数器的衍射计和一台并联计算机。利用在联有分光计的计算机上运算可测定峰高， I ，和作为 2θ 画数的方法，这里的 θ 是布拉格（Bragg）角。相对于记录线，从这些容量可测定相对强度 $100 \cdot I/I_0$ ，其中 I_0 为最强线或峰的强度。和晶面间距 d （观察）（ $\text{\AA}$ ）。对照取为100的最强线可得到相对强度，各种阳离子型的特定氧化物（如硅磷铝酸盐）显示出相同的花样，只是晶面间距有些偏移和相对强度有些变化。其它变化可能发生，这要取决于特定样品的Z（如硅）与X（如铝）和Y（如磷）与X（如铝）的比率，以及对它热处理的程度。

本发明的氧化物（如硅磷铝酸盐）是微孔的或密实的物质，具有含Z（如硅），Y（如磷）和X（如铝）原子配位（由氧）四面体的骨架。如果是微孔的，将呈现出离子交换的，酸性的和催化的特性，这与沸石的特性相类似。然而，由于它们的不同酸性强度光谱，作为酸性催化转换的催化剂，它们大有潜在优势。因为在转换中酸度太高或太低都可产生多余的二次反应。与骨架X（如铝）相关的酸度是由Z（如硅）取代Y（如磷）而带来的。反之，当用Z（如硅）取代骨架X（如铝）时会产生与骨架Y（如磷）相关的碱度。

X、Y和Z的离子半径应足以保证形成含四面体配位的特有骨架结构。尤其是，我们认为这些元素的离子“半径比率”应该在大约0.15—0.73之间。

术语“半径比率”定义为M元素的晶体离子半径与负氧离子 O^{2-} 的晶体离子半径的比。

$$\text{半径比率} = \frac{\text{M 元素的晶体离子半径}}{\text{O}^{2-} \text{ 的晶体离子半径}}$$

各种元素的晶体离子半径列于“CRC 化学物理手册”第 61 版，1980 年，CRC 出版有限公司，F—216 和 F—217 页。在这里编入列表以供参考。在测定半径比率时，需要利用 M 原子和负氧离子 (O^{2-}) 的晶体离子半径，这些数据已用同一方法进行了测定。

如下列出了各种元素在各种价态下“半径比率”的实例：

元素	价数	半径比率
As	+3	0.44
B	+3	0.17
Bi	+3	0.73
Co	+2	0.55
Cu	+2	0.54
Fe	+2	0.56
Fe	+3	0.48
Ge	+2	0.55
Ge	+4	0.40
Mn	+2	0.61
Sb	+3	0.57
Ti	+3	0.58
Ti	+4	0.52
V	+3	0.56
V	+4	0.48

Z n	+ 2	0. 5 6
V	+ 5	0. 4 5
B	+ 1	0. 2 6
B a	+ 1	1. 1 6
B a	+ 2	1. 0 2
C e	+ 3	0. 7 8
C d	+ 1	0. 8 6
C d	+ 2	0. 7 3
C r	+ 1	0. 6 1
C r	+ 2	0. 6 7
C u	+ 1	0. 7 3
L a	+ 1	1. 0 5
M g	+ 1	0. 6 2
M g	+ 2	0. 5 0
M o	+ 1	0. 7 0
S n	+ 2	0. 7 0
S r	+ 2	0. 8 5
T h	+ 4	0. 7 7
T i	+ 1	0. 7 3
T i	+ 2	0. 7 1
Z n	+ 1	0. 6 7

由此合成的氧化物（如硅磷铝酸盐）也可以与金属组份像 A g、W、V、M o、R e、C r、M n，或Ⅷ族的金属像 P t或P d紧密结合，用作催化剂，进行氧化—脱氢或氧化反应。这样一种组份可以通过离子交换进行组合物内，其中可通过浸渍或者进行紧密地物理混合。例

如，像 Pt 的情况，利用含有 Pt 金属离子的溶液处理晶体，则这种组份即可浸渍到晶体面里面或其上面。至此，合适的铂化合物包括氯铂酸，氯化铂和各种含有铂铵络合物的化合物。

按照已有技术，利用其他阳离子或阴离子取代，至少部分取代已合成氧化物（如硅磷铝酸盐）的原始阳离子或阴离子。可取的取代阳离子包括金属离子，氢离子，氢的初始粒子，如铵，离子和它们的混合物，最佳阳离子包括氢，稀土金属和元素周期表中 II A，III A，IV A，I B，II B，IV B，VI B 和 VII B 的金属。

典型的离子交换技术应是，使所需取代离子的盐和合成晶型氧化物（如硅磷铝酸盐）相接触。这些阳离子盐的实例包括卤化物，如，氯化物，硝酸盐和硫酸盐。

根据本发明制备的合成氧化物（如硅磷铝酸盐）利用热处理很容易转换成另一种型式。这种热处理通常是至少在 300°C 下将某一种型式的氧化物加热至少 1 分钟，一般不超过 20 小时，热处理时可利用低于大气的压力，由于方便的原因，最理想是采用常压。在高达约 1000°C 下进行热处理。经过热处理的产品特别适用于催化氢转换反应。

此外，无论是用作吸附剂，离子交换剂或是有机化合物转换过程的催化剂，该氧化物应该脱水，至少部分脱水。这一过程可在 200°—600°C 的空气或惰性气氛中（如氮气等），常压，低于常压或高于常压下加热 30 分钟到 48 小时来完成。也可以在接近室温下，将氧化物（如硅磷铝酸盐）置于真空下完成脱水。但是，要获得较好的脱水，就需要较长的时间。因此，根据对氧化物（如硅磷铝酸盐）的脱水或热处理程度，可将氧化物置于约 200°—1000°C 下加热 1 分钟到 48 小时。

用本发明制备的氧化物（如硅磷铝酸盐）晶体可加工成各种大小的

微粒。一般地说来，微粒能以粉末、颗粒或模制品的形式存在，比如一种压出物，它具有能通过2目（Tyler）筛的粒度，而不能通过400目（Tyler）筛。当组合物成型时，如采用挤压法，晶体可在干燥前挤压或部分干燥后挤压。

就很多催化剂来说，人们希望氧化物（如硅磷铝酸盐）和另外能承受住有机物转化过程中温度和其它条件的材料相结合。这种材料包括活性和无机活性物质、合成或天然沸石以及无机物，如粘土、二氧化硅／或金属氧化物。后者不是天然存在，就是以凝胶沉淀或以含有二氧化硅和金属氧化物的混合物的凝胶形式存在。一种材料连同新型氧化物（如硅磷铝酸盐）一起使用，即与有活性的新型氧化物化合，在某些有机物转化过程中是有助于改善其转化反应和／或催化剂的选择性。无活性材料适于作稀释剂控制指定过程的转化量，以便能很经济地得到产物，并且无需使用其它的方法就能控制反应的速度。为了改善商品化操作条件下催化剂的抗压强度，这些材料可以和天然粘土，如膨润土和高岭土，结合起来使用。所说的材料，即粘土、氧化物等，对催化剂来说起着粘合剂的作用。因为在商品化生产中总希望防止催化剂破裂成粉末，所以要求提供高抗压强度的催化剂是吸引人的。通常使用粘土粘合剂就是为了改善催化剂的抗压强度。

能和新型氧化物组合的天然粘土有微晶高岭石和包括付膨润土在内的高岭土族。高岭土族通常被认为是Dixie、Mcnamee、Georgia和Florida粘土或其主要的无机组份是多水高岭土、高岭石、地开石、珍珠陶土或蠕陶土的粘土。这些粘土能以最初采矿未经加工的状态使用，或经初次焙烧、酸处理或化学改性后再使用。与本发明晶体结合的有用粘合剂也包括无机氧化物、值得注意的是氧化铝或二氧化硅。

除了上述材料以外，新型氧化物（如硅磷铝酸盐）晶体能和多孔的

基质材料组合如硅磷酸铝、二氧化硅、一氧化铝、二氧化硅—氧化镁、二氧化硅—氧化锆、二氧化硅—氧化钽、二氧化硅—氧化铌、二氧化硅—二氧化钛以及三元组合物，如二氧化硅—氧化铝—氧化钽、二氧化硅—氧化铝—氧化锆、二氧化硅—氧化铝—氧化镁和二氧化硅—氧化镁—氧化锆。最后分出的结晶氧化物物质（如硅磷酸盐）与无机氧化物凝胶基质的相对比例变化很大，其晶体含量范围约为1—90%（重量）而且一般还要多些，特别是当组合物制成珠状时，晶体在组合物的百分比范围约为2—80。

本发明的结晶物质很容易地转化成适用于各种有机物，如烃，转化过程中的催化活性物质。这些转化过程包括作为非限定例的烃类裂解，其反应条件：温度约为300—700℃，压力约为0.1—30巴，重量时空间速度约为0.1—20小时⁻¹；烃类脱氢，其反应条件：温度约为300—700℃，压力约为0.1—10巴，重量时空间速度约为0.1—20小时⁻¹；链烷烃转化成芳族化合物，其反应条件：温度约为100—700℃，压力约为0.1—60巴，重量时空间速度约为0.5—400小时⁻¹，氢/烃摩尔比约为0—20；烯烃类转化成芳族化合物，如苯、甲苯和二甲苯，其反应条件：温度约为100—700℃，压力约为0.1—60巴，重量时空间速度约为0.5—400小时⁻¹，氢/烃摩尔比约为0—20；醇类，如甲醇，或醚类，如乙醚，或其混合物转化成包括芳族化合物在内的烃类，其反应条件：温度约为275—600℃，压力约为0.5—50巴，液体时空间速度约为0.5—100小时⁻¹；二甲苯原料组份异构化，其反应条件：温度约为230—510℃，压力约为3—35巴，重量时空间速度约为0.1—200小时⁻¹以及氢/烃摩尔比约为0—100；甲苯歧化，其反应条件：温度约为200—760℃，压力约为1—60巴，重量时空间速度约为0.08—20小时⁻¹；

芳烃的烷基化，如苯和烷基苯，在烷基化剂存在下，如烯烃、甲醛、烷基卤代物和醇类，其反应条件：温度约为 $340-500^{\circ}\text{C}$ ，压力约为 $1-200$ 巴，重量时空间速度约为 $2-2000$ 小时 $^{-1}$ ，芳烃/烷基化剂摩尔比约为 $1/1-20/1$ ；在多烷基芳烃存在下芳烃的烷基转移，其反应条件：温度约为 $340-500^{\circ}\text{C}$ ，压力约为 $1-200$ 巴，重量时空间速度约为 $10-1000$ 小时 $^{-1}$ 以及芳烃/多烷基芳烃摩尔比约为 $1/1-16/1$ 。

对于含有活性氧化物（如硅磷铝酸盐）的催化剂，其催化转化的条件一般包括温度约为 $100-760^{\circ}\text{C}$ ，压力约为 $0.1-200$ 巴，重量时空间速度约为 $0.08-2000$ 小时 $^{-1}$ ，氢/有机物，如烃，摩尔比约为 $0-100$ 。

为了更充分举例说明本发明的性质以及照此实施的方式，列出以下的实施例。

当分析 α 值时，值得注意 α 值是在催化裂解活性方面所使用的催化剂与准标催化剂对比结果的近似表示法，并且根据 α 值还可得到相对速度常数（单位体积的催化剂在单位时间内转化己烷的速度）。高活性的二氧化硅—氧化铝裂解催化剂的活性 α 值定为 1 （速度常数= 0.016 秒 $^{-1}$ ）。就沸石HZSM-5来说，只需 174 ppm的四面配位体的氧化铝，其 α 值就能达到 1 。美国专利号

3,3543,078和催化杂志（The Journal of Catalysis），IV卷，522—529页（1965年8月）叙述了 α 试验。

为了本说明书和下述的权利要求，通过用氨基磺酸溶液滴定氧化物（如硅磷铝酸盐）中的铵在程序升温过程中分解而放出的氨，用以测定其离子交换容量。该方法叙述在热化学（Thermochemica Acta），111卷，1971年，Kerr和A. M. Chester，113—

124页。本发明的氧化物对铁的交流容量至少约为0.002甚至最少为0.35毫克当量/克。

下述实施例1—8有关由磷酸铝作原料制备称为MCM—2的硅磷铝酸盐物质的方法。这些实施例1—8同时还说明某些硅磷铝酸盐和磷酸铝在离子交换容量和催化活性方面的差异。

例 1

用138.3克 H_2PO_4 (85%), 357.6克的水, 82.5克的Catapal氧化铝和91.2克的三乙胺制备合成反应混合物。在悬浮液被搅拌均匀以后, 将该混合物倒入1升的钢制高压釜中, 并且在自生压力下, 于200℃保持24小时。产物经过滤、洗涤、再于80℃下干燥。该产物晶体经分析后得原子百分比: 铝为48.9, 磷为51.1, 硅小于0.03。合成产物的样品交付x—射线分析, 根据所得结果发现样品是结晶物质, 其衍射谱线数据列于表1。

表 1

d (Å)	2 θ	I / I ₀
11.7535	7.515	95.99
6.8016	13.005	16.08
5.8886	15.033	28.26
4.4534	19.921	60.53
4.2109	21.080	71.59
3.9417	22.538	100.00
3.5870	24.800	5.00
3.4042	26.155	28.27
3.0617	29.142	19.01

2. 9 5 2 3	3 0. 2 4 8	1 8. 9 4
2. 6 5 2 0	3 3. 7 7 1	6. 8 7
2. 5 7 5 0	3 4. 8 1 0	1 5. 0 0

例 2

重复实施例 1 的合成反应，其结果生成了具有表 1 所列特征衍射谱线的物质，其组份的原子百分比：铝为 4 7. 9 5，磷为 5 1. 7 0，硅为 0. 3 5。

例 3

一定量例 2 的晶体磷酸铝，在氮气 下，于 4 5 0 °C 焙烧 4 小时，并且两次在 8 0 °C 下与 $\text{PH}=7$ 的 1 摩尔的 NH_4Cl 溶液接触 3 小时。以后采用滴定该产物在 2 5—6 0 0 °C 加热过程中所放出的氨气，用以评价上述产物的阳离子交换性质。实验结果表明超过 2 5 0 °C 还没有氨放出，从而指出不存在阳离子交换位置。

例 4

实施例 的最终产物交付 α 试验。 α 值小于 0. 1。

例 5

用含有 6 0 克 1—己醇和 1 0 克的 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的有机相，和由 7 1 克水及在氮气 下，于 4 5 0 °C 焙烧 4 小时 2 4 克例 1 的产物，以及 3 7 克四乙基氢氧化铵 (4 0 %) 组成的水相，共同制备两相合成反应混合物。混合物被搅拌均匀后，将混合物转移到 0. 3 升的铜制高压釜内，加热到 1 8 0 °C 并在此温度下保持 7 天。开始和结束时 PH 值在 6—8 之间。用过滤法将结晶产物和反应混合物分开，水洗，再在 8 0 °C 下干燥。产物晶体经分析得原子百分比：铝为 4 1. 1，磷为 4 2. 8，硅为 1 6. 1。铝/磷比为 0. 9 6。合成产物硅磷铝酸盐的样品交付 x 射线分析，并发现样品是结晶结构的，其衍射谱线数据

列于表2，它是为MCM-2所特有。

表2 (MCM-2)

d (Å)	2 θ	I / I ₀
9.2777	9.525	100.00
6.8832	12.851	17.26
6.2774	14.097	15.85
5.5276	16.021	80.96
4.9185	18.020	15.09
4.6701	18.987	2.66
4.3119	20.581	98.58
3.9922	22.249	4.58
3.8475	23.098	4.35
3.5163	25.308	19.04
3.4447	25.843	19.47
3.0224	29.530	2.98
2.9248	30.539	35.79
2.8587	31.264	35.38
2.6051	34.396	6.06

例 6

用例2焙烧的产品作为铝源和磷源重复例5的合成。结晶产物通过过滤与结晶混合物分离，水洗，再于80℃下干燥。产物晶体经分析得原子百分比：铝为44.9，磷为41.6，硅为13.5。铝/磷比为1.08。合成产物硅磷铝酸盐的样品再交付x射线分析，发现产物是结晶结构，其衍射谱线数据列于表3，它是为MCM-2所特有的。

表 3 (MCM-2)

d (Å)	2 θ	I / I ₀
9.2698	9.533	100.00
6.8803	12.856	15.13
6.2784	14.094	14.22
5.5226	16.035	77.00
4.9233	18.002	12.78
4.6787	18.952	5.80
4.3088	20.596	96.57
3.9959	22.228	5.61
3.8416	23.133	4.54
3.5131	25.331	29.89
3.4435	25.852	21.11
3.3408	26.661	15.04
3.1505	28.304	6.42
3.0239	29.515	4.06
2.9234	30.555	39.33
2.8602	31.247	38.68
2.6071	34.369	6.26

例 7

一定量例6的结晶产物在氮气流下于450℃焙烧4小时，并两次与PH=7的1摩尔NH₄Cl溶液于80℃下接触3小时。通过滴定产物从25℃升温到600℃的过程中所放出来的氨气，用以评价其阳离子交换性能。所得结果表明有两种氨放出。到250℃所放出的低温

氮相当于 1.45 毫克当量/克, 对应于阳离子位置的高温氮相当于 1.14 毫克当量/克. 并观察到高温氮的最大解吸速率是在 375°C.

例 3

例 7 最终产物交付 α 试验. 其 α 值为 4.8, 它显示了与实施例 2 的产品物质比较, 在催化活性上提高了 4.8 倍, 甚至更高.

下述实施例 9—24 进一步说明各种硅磷铝酸盐的制备方法和性质.

例 9

用含 60 克的 1-乙醇和 10 克的 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的有机相和由 13.7 克 Al_2O_3 , 23.1 克 H_3BO_4 (85%) 8.4 克 25% 的四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 以及 30 克的水组成的水相, 制备两相合成反应混合物. 反应混合物作为一个整体, 其原子百分比: 硅为 9.3%, 磷为 38.8% 和铝为 51.9%. 定向剂是四丙基氢氧化铵.

反应混合物以每小时增加 50°C 的速度加热到 150°C, 并在该温度下保温 65 小时直到形成硅磷铝酸盐. 开始 PH 值在 5 和 7 之间.

结晶产物用过滤法与反应混合物分开, 水洗之后在 80°C 下干燥. 产物晶体分析得原子百分比: 硅为 15.7, 磷为 34.8, 铝为 49.5. 被称为 MCM-1 的合成硅磷铝酸盐的样品交付 x 射线分析其结果表明样品是结晶结构, 衍射谱线数据列于表 4.

表 4 (MCM-1)

晶面距离 (Å)	所观察的 2θ	相对强度 I/I_0
9.6677	9.140	29.97
6.8569	12.900	100.00
6.4870	13.639	77.56
5.6000	15.812	5.00

4. 8 7 2 9	18. 1 9 0	51. 0 7
4. 8 4 1 4	18. 3 1 0	50. 2 6
4. 2 4 8 2	20. 8 9 3	85. 1 0
3. 9 7 0 0	22. 3 7 5	5. 0 0
3. 6 0 9 9	24. 6 4 1	9. 6 7
3. 4 4 0 1	25. 8 7 7	6. 6 2
3. 3 9 0 0	26. 2 6 7	41. 6 6
3. 0 5 9 7	29. 1 6 2	77. 2 5
2. 9 3 1 2	30. 4 7 1	15. 0 8
2. 8 9 2 7	30. 8 8 6	16. 6 9
2. 7 7 7 7	32. 1 9 9	10. 9 6
2. 6 7 8 1	33. 4 3 2	41. 2 1

例 10

一定量例9的MCM-1结晶硅磷铝酸盐在氮气中，于450℃焙烧4小时，之后用x-射线分析。结果列于表5。

表 5

晶面间距 (Å)	观察的 2θ	相对强度 I/I_0
6. 8 3 3 9	12. 9 4 4	94. 8 3
4. 8 4 7 7	18. 2 8 6	11. 2 1
4. 7 9 0 0	18. 5 0 7	10. 0 0
4. 5 3 0 0	19. 5 7 9	8. 0 0
4. 2 7 3 1	20. 7 7 0	100. 0 0
4. 1 4 4 1	21. 4 2 4	43. 1 0
3. 6 2 4 6	24. 5 3 9	9. 9 8

3. 5 4 3 8	2 5. 1 0 8	1. 5 4
3. 4 2 0 0	2 6. 0 3 2	1 0. 0 0
3. 2 9 0 0	2 7. 0 7 9	5. 0 0
3. 0 8 2 3	2 8. 9 4 4	1 1. 8 6
3. 0 4 2 7	2 9. 3 2 9	1 3. 5 7
2. 6 9 6 1	3 3. 2 0 2	2. 8 7

例 11

用60克1—己醇和10克的 $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$ 组成的有机相,和由23.1克 H_3PO_4 (85%),10克 Al_2O_3 ,84克 TPAOH (25%)以及30克水组成的水相,共同制备两相合成反应的混合物。反应混合物作为一个整体,其原子百分比:硅为10.8,磷为45.0,而铝为44.2。定向剂是四丙基氢氧化铵。

以每小时50℃的升温速度,将反应混合物加热到150℃,并在此温度下保温168小时,直到形成硅磷铝酸盐晶体。开始的PH值在5和7之间。

用过滤法将晶体产物与反应混合物分开,水洗,之后于80℃下干燥。产物晶体经分析含有原子百分比:硅为17.5,磷为37.2,而铝为45.4,并且其晶体粒度大。合成的硅磷铝酸盐的样品交付x射线分析,发现样品是菱沸石型的MCM—2结晶分子筛,其衍射谱线数据列于表6。

表6 (MCM—2)

晶面间距(A)	观察的2θ	相对强度I/I ₀
9. 2 4 1 2	9. 5 6 3	9 9. 2 1

6. 8 6 0 0	1 2. 8 9 4	2 4. 9 3
6. 4 8 0 8	1 3. 6 4 0	7. 4 8
6. 2 5 1 5	1 4. 1 5 5	1 4. 6 5
5. 5 1 4 4	1 6. 0 5 9	7 2. 9 0
4. 8 8 6 8	1 8. 1 3 8	2 1. 3 8
4. 8 2 5 7	1 8. 3 7 0	1 1. 6 7
4. 3 0 3 0	2 0. 6 2 4	1 0 0. 0 0
4. 2 5 8 4	2 0. 8 4 3	2 3. 5 7
4. 0 0 0 0	2 2. 2 0 5	5. 0 0
3. 8 4 0 0	2 3. 1 4 2	5. 0 0
3. 5 0 7 5	2 5. 3 7 3	2 1. 4 2
3. 4 3 7 6	2 5. 8 9 7	2 2. 8 9
3. 3 9 4 7	2 6. 2 3 0	7. 2 7
3. 1 2 3 9	2 8. 5 5 0	1. 7 7
3. 0 4 9 5	2 9. 2 6 2	1 4. 0 7
3. 0 1 6 0	2 9. 5 9 4	5. 9 0
2. 9 1 9 0	3 0. 6 0 1	3 3. 9 7
2. 8 4 9 2	3 1. 3 7 0	2 5. 0 6

例 1 2

重复例 1 1 的合成反应，只是水相含有 1 7. 0 克的 Al_2O_3 。所得到的产物 M C M—2 结晶硅磷铝酸盐的晶体粒度小，其原子百分比：硅为 1 3. 2，磷为 3 6. 3，而铝为 5 0. 5。

例 1 3

一定量的例 1 1 的 M C M—2 结晶硅磷铝酸盐在氮气下，于 4 5 0 °C 焙烧 4 小时，之后用 x—射线分析。所得结果列于表 7。

表 7

晶面间距 (Å)	观察的 2θ	相对强度, I/I_0
9.2476	9.556	100.00
6.8414	12.929	23.34
6.2800	14.090	2.00
5.5050	16.087	16.61
4.9465	17.918	5.05
4.6200	19.194	2.00
4.2923	20.676	35.99
3.8415	23.134	4.72
3.5423	25.119	6.97
3.4266	25.982	7.73
3.2100	27.768	2.00
3.1600	28.216	2.00
2.9086	30.174	15.30
2.8621	31.226	8.93

例 14

由60克1—己醇和10克 $Si(OCH_3)_4$ 组成的有机相, 和由7克 Al_2O_3 , 23.1克 H_3PO_4 (85%), 84克 $TPAOH$ (25%)以及30克水组成的水相, 共同制备两相合成反应混合物。反应混合物作为一个整体的其混合物, 其原子百分比: 硅为12.4, 磷为52.0, 而铝为35.6。定向剂为四丙基氢氧化铵。开始的 PH 值在5和7之间。

以每小时增加50°C的升温速度, 将反应混合物加热到150°C,

并在此温度下保温 65 小时，直到形成硅磷铝酸盐晶体。反应开始时的 PH 值在 5 和 7 之间。

结晶产物用过滤法与反应混合物分开，水洗，之后于 80℃ 下干燥。合成的硅磷铝酸盐样品交付 x—射线分析，发现是称作 MCM—3 的结晶结构，其衍射谱线数据列于表 8。

表 8 (MCM—3)

晶面间距 (Å)	观察的 2θ	相对强度, I/I_0
5.1933	17.059	43.92
4.8933	18.114	15.90
4.5500	19.493	1.00
4.2976	20.650	100.00
3.9617	22.423	23.28
3.9145	22.697	63.05
3.8453	23.111	14.34
3.6884	24.109	28.92
3.5868	24.802	49.12
3.3852	26.305	4.70
3.0406	29.349	20.04
2.9094	30.705	12.74
2.8588	31.262	14.05
2.7565	32.454	12.24

例 15

由 60 克 1—己醇和 10 克 $Si(OCH_3)_4$ 组成的有机相，和由 15.8 克 Al_2O_3 ，42.3 克 H_3PO_4 (85%)，84 克 $TPAOH$ (25%) 以及 30 克水组成的水相，共同制备两相合成

反应混合物。反应混合物作为一个整体的组合物，其原子百分比：硅为 6.6，磷为 50.6，而铝为 42.8。定向剂是四丙基氢氧化铵。反应混合物以每小时增加 50℃ 的升温速度被加热到 150℃，并在该温度下保温 168 小时，直到形成硅磷铝酸盐晶体。开始时 pH 值在 5 和 7 之间。

从反应混合物中通过过滤，水洗，然后在 80℃ 干燥，分离出结晶产物。然后对这种合成的硅磷铝酸盐样品进行 x—射线分析，并且表明是一种用 M C M—4 表示的结晶物质，而且显示出如表 9 所示的衍射（谱线）图。

表 9 (M C M—4)

晶面（平面）间的 d—间距（Å）	观测的 2 x θ	相对强度 I / I ₀
4.4626	19.879	13.77
4.3539	20.380	36.23
4.2694	20.788	100.00
4.0690	21.825	16.32
3.9834	22.299	3.43
3.7400	23.770	5.00
3.6516	24.355	31.12
3.3698	26.428	62.10
3.0467	29.289	7.84
2.9447	30.328	6.71

实例 16

一种二相合成反应混合物是由 60 克己醇—〔1〕和 10 克

Si (OC₂H₅)₄组成的有机相和由13.8克Al₂O₃、23.1克H₃PO₄(85%)、4.0克NaOH, 26.0克TA TPABr及100克水组成的水相制备的。作为整体来说, 反应混合物的组成, 以原子百分率表示, 为9.3% Si、38.6% P、和52.1% Al。定向剂是四丙铵化溴。起始的PH值是在5和7之间。

反应混合物以每小时增加50℃的加热速度, 加热到150℃, 并且保持在这个温度经过168小时, 直到生成硅磷铝酸盐晶体。

从反应混合物中通过过滤、水洗、然后在80℃干燥、分离出结晶产品。分析结晶产品, 各组分含量以原子百分数表示为: 9.6% Si, 45.9% P和44.5% Al。然后对这种合成的硅磷铝酸盐样品进行x—射线分析, 并且表明是一种用MCM—5表示的结晶物质, 而且显示出如表10所示的衍射(谱线)图。

表 10 (MCM—5)

晶面(平面)间的 d—间距(A)	观测的 2 x θ	相对强度 I/I ₀
8.5984	10.279	100.00
6.7810	13.045	3.05
4.7545	18.647	4.65
4.6389	19.116	6.49
4.5429	19.524	1.58
4.4200	20.072	2.00
4.3500	20.398	3.00
4.2206	21.031	2.60
4.1134	21.586	2.37

3. 8 5 4 1	2 3. 0 5 8	1. 6 0
3. 7 0 9 2	2 3. 9 7 1	6. 8 0
3. 6 7 2 4	2 4. 2 1 5	3. 6 5
3. 4 9 8 1	2 5. 4 4 1	1. 0 8
3. 3 8 8 6	2 6. 2 7 8	3. 7 3
3. 3 3 3 1	2 6. 7 2 3	0. 4 8
3. 2 1 5 0	2 7. 7 2 4	4. 5 1
3. 1 6 1 6	2 8. 2 0 2	2. 8 7
3. 0 2 0 6	2 9. 5 4 8	2. 2 8
2. 9 0 9 0	3 0. 7 0 9	1. 1 2
2. 8 8 8 7	3 0. 9 3 0	1. 6 3
2. 7 4 5 0	3 2. 5 9 4	1. 0 7
2. 7 0 0 5	3 3. 1 4 6	2. 0 0
2. 6 7 7 4	3 3. 4 4 1	0. 8 4
2. 6 4 7 2	3 3. 8 3 3	0. 7 3
2. 5 8 9 0	3 4. 6 1 8	1. 3 4
2. 5 7 6 0	3 4. 7 9 7	1. 3 0

实例 17

对于实例 13 中煅烧的 M C M—2 结晶状硅磷铝酸盐的样品，测定了为进一步证明它的分子筛特性的吸附性能。测定的结果，按重量百分数表示如下：

水 (6 0 ° C)	1 0. 3
正己烷 (9 0 ° C)	9. 3
对二甲苯 (9 0 ° C)	2. 7
2-甲基-戊烷 (9 0 ° C)	1. 1

环己烷 (90 °C) 0. 8

邻二甲苯 (120 °C) 0. 9

实例 1 8

一定量例 1 1 的结晶状 M C M—2 硅磷铝酸盐产品，在 900 °C 的热处理前和热处理之后测定了它的吸附性能，表明其吸附性能，通过这种热处理是不变的，这说明例 1 1 的硅磷铝酸盐结晶分子筛具有优良的热稳定性。

实例 1 9

测定例 1 1 和例 1 2 产品的酸性，这种测定是通过滴定从 25 至 600 °C，在加热铵型 (盐) 期间积放出的气体氨进行的。该实验结果表明氨放出的最大速度是在 360 °C 和每种产品的离子交换容量为 0. 7 ~ 0. 8 毫克当量 / 克。

实例 2 0

实例 1 1 的产品，通过在氮中加热铵型到 450 °C ~ 550 °C 转换成氢型之后，进行 α 试验检测。它的 α 值表明为 8. 6。这种相同的产品表明在 350 °C 具有甲醇转换活性，用甲醇使甲苯烷基化的活性在 538 °C，并且用乙烯使甲苯烷基化的活性在 450 °C 和 500 °C 之间。

实例 2 1 ~ 2 4

为了合成四种不同的硅磷铝酸盐结晶物质，制备了四种二相反混合物。反应混合物的组成以及反应条件列在下面的表 1 1 中了。得到的四种产物，每种产物都有如表 1 1 中所示的四面体配位的硅、磷和铝组分。

实例 2 1、2 2、2 3 和 2 4 产品的每种硅磷铝酸盐的 x—射线衍射分析结果，分别列在下面的表 1 2、1 3、1 4 和 1 5 中。这些产品有各自的名称符号：M C M—6、M C M—7、M C M—2 和 M C M—8。

测定了实例 21、22 和 23 产品物质的约束晶面指数
(Constraint Index) (在美国专利 4,385,195 中
定义的) 和 α 值。其结果列在表 16 中了。

表 11

实例中的产品	21	22	23	24
<u>合成混合物组分(克)</u>				
H ₃ PO ₄ (85%)	23.1	23.1	23.1	23.1
H ₂ O	71.0	59.6	71.0	70.0
Al ₂ O ₃	10.0	13.7	10.0	10.0
Si(OC ₂ H ₅) ₄	10.0	10.0	10.0	10.0
己醇—[1]	60.0	60.0	60.0	60.0
<u>有机碱</u>				
TMAOH (25%)	...	...	...	31.0
TEAOH (40%)	37.0	...	37.0	...
二—正丙胺	...	10.1	...	...
<u>无机碱</u>				
(毫升, 5×10^{-2} 摩尔)				
KOH	...	...	...	2.0
CSOH	0.04	...	2.0	...
<u>条件</u>				
核晶过程时间, 小时	24	24	24	24
核晶过程温度, °C	130	130	130	130
结晶时间, 小时	144	24	144	144
结晶温度, °C	180	200	180	180
转速, 转数/分	800	800	800	800

起始 P H	6. 5	5. 5	6. 5	5. 5
终止 P H	6. 5	9	6. 0	7
<u>产品的组分</u>				
(T—原子百分率)				
S i	1 9. 7	1 2. 7	1 9. 8	1 5. 3
P	3 9. 9	4 1. 7	3 9. 6	4 6. 3
A l	4 0. 4	4 5. 6	4 0. 7	3 8. 4

产品的品氧化物组分

(重量%, 在合成状态下)

S i O ₂	1 5. 8 3	1 0. 4 5	1 4. 3 3	1 1. 4 9
P ₂ O ₅	3 7. 8 5	4 1. 0 6	3 3. 9 0	4 1. 2 2
A l ₂ O ₃	2 7. 6 3	3 2. 2 9	2 5. 1 0	2 4. 6 0
氮含量 (重量%)	1. 2	1. 3	1. 2	1. 3
碳含量 (重量%)	5. 4 6	5. 9 5	6. 3 2	8. 1 3
灰分含量 (重量%)	8 5. 9	8 7. 2	8 5. 2	8 7. 6
离子交换容量	0. 5 6	1. 1 6	0. 8 0	0. 2 9
(毫克当量/每克灰分)				

表 1 2 (M C M—6)

晶面〔平面〕间的 <u>d—间距 (A)</u>	观测的 <u>2 x θ</u>	相对强度 <u>I / I₀</u>
1 1. 8 1 4 5 7	7. 4 7 6	9 3. 1
6. 8 3 9 1 5	1 2. 9 3 4	1 2. 5
5. 9 2 5 1 8	1 4. 9 3 9	3 2. 4

4. 48008	19. 801	81. 1
4. 20412	21. 115	78. 7
3. 95564	22. 458	100. 0
3. 66765	24. 847	5. 0
3. 42339	26. 006	42. 3
3. 06571	29. 104	18. 8
2. 96477	30. 118	22. 1
2. 65646	33. 712	6. 8
2. 58880	34. 620	22. 3

表13 (MCM-7)

晶面〔平面〕间的 d—间距 (Å)	观测的 $2 \times \theta$	相对强度 I/I_0
10. 85413	8. 139	18. 2
9. 32129	9. 480	29. 9
6. 69511	13. 213	11. 9
5. 63770	15. 706	25. 9
4. 36818	20. 313	85. 7
4. 20785	21. 096	100. 0
4. 00432	22. 181	60. 3
3. 93218	22. 594	64. 8
3. 90051	22. 780	71. 1
3. 82889	23. 211	76. 6
3. 10868	28. 693	8. 9
3. 00339	29. 721	10. 4
2. 71879	32. 917	11. 9

表 14 (M C M—2)

晶面〔平面〕间的 d—间距 (A)	观测的 2 x θ	相对强度 I / I ₀
9. 2 4 1 2	9. 5 6 3	99. 2 1
6. 8 6 0 0	12. 8 9 4	24. 9 3
6. 4 8 6 8	13. 6 4 0	7. 4 8
6. 2 5 1 5	14. 1 5 5	14. 6 5
5. 5 1 4 4	16. 0 5 9	72. 9 0
4. 8 8 6 8	18. 1 3 8	21. 3 8
4. 8 2 5 7	18. 3 7 0	11. 6 7
4. 3 0 3 0	20. 6 2 4	100. 0 0
4. 2 5 8 4	20. 8 4 3	23. 5 7
4. 0 0 0 0	22. 2 0 5	5. 0 0
3. 8 4 0 0	23. 1 4 2	5. 0 0
3. 5 0 7 5	25. 3 7 3	21. 4 2
3. 4 3 7 6	25. 8 9 7	22. 8 9
3. 3 9 4 7	26. 2 3 0	7. 2 7
3. 1 2 3 9	28. 5 5 0	1. 7 7
3. 0 4 9 5	29. 2 6 2	14. 0 7
3. 0 1 6 0	29. 5 9 4	5. 9 0
2. 9 1 9 0	30. 6 0 1	33. 9 7
2. 8 4 9 2	31. 3 7 0	25. 0 6

表 15 (M C M—8)

晶面〔平面〕间的 d —间距 ($\text{\AA}$)	观测的 $2 \times \theta$	相对强度 I / I_0
6. 3 1 3 9	1 4. 0 1 5	6 8. 1 0
4. 4 6 9 8	1 9. 8 4 7	4. 8. 0 3
3. 6 5 1 7	2 4. 3 5 5	1 0 0. 0 0
3. 1 5 7 8	2 8. 2 3 7	1 5. 3 7
2. 8 2 9 1	3 1. 5 9 9	1 2. 0 3
2. 5 8 6 9	3 4. 6 4 7	1 3. 3 7
3. 9 9 1 0	2 2. 2 5 6	5. 4 0

表 16

实例中的产品	2 1	2 2	2 3
约束晶面指数 (Constraint Index)	0. 5—0. 7	1. 0	1 0 0
α 值	...	3. 5	...

下述实例 2 5 ~ 3 9 说明了本发明中的非—硅磷铝酸盐的氧化物型产品的制备和性质。

实例 2 5

二相合成反应混合物是用由 1 1 克 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 6 0 克己醇—〔 1 〕组成的有机相和由 2 3. 1 克 H_3PO_4 (8 5 %), 1 0 克 Al_2O_3 , 3 7 克 TEAOH (4 0 %) 及 7 1 克水组成的水相制备的。作为整体来说, 反应混合物的组成, 以原子百分率表示, 则为 1 0. 8 % Ti , 4 5 % P 和 4 4. 2 % Al 。在有机相中的定向剂

是四乙铵化氢氧(氢氧化四乙铵)

反应混合物以每小时增加 50°C 的加热速度,加热到 130°C 并在这个温度保持24小时。然后加热到 180°C 并保持144小时。在这期间,混合是通过800转数/分的转速来达到的,起始和终止PH值是7。

通过对反应混合物过滤、水洗,然后在 80°C 干燥而分离出结晶产品。结晶产品钛磷铝酸盐的组成,用原子百分率表示,则为0.8% Ti, 50.0% P, 和49.2% Al。然后对这种合成的钛磷铝酸盐样品进行x—射线分析。表明是一种呈现如表17示出的有特征衍射(谱线)图的结晶状分子筛。

表 17

晶面〔平面〕间的 d—间距 (A)	观测的 $2\pi\theta$	相对强度 I/I_0
11.7888	7.493	84.33
6.8098	12.990	12.26
5.8972	15.011	32.94
4.4601	19.890	72.79
4.2233	21.018	81.28
3.9476	22.504	100.00
3.5901	24.779	6.46
3.4113	26.100	22.94
3.0664	29.097	17.82
2.9540	30.231	24.44
2.6548	33.734	8.08

2. 5788

34. 759

21. 55

实例 26

一定量的实例 25 的结晶钛磷铝酸盐，在空气中，在 450℃ 煅烧 4 小时，然后进行 x—射线分析。结果列在表 18 中。

表 18

晶面〔平面〕间的 d—间距 (Å)	观测的 2 x θ	相对强度 I / I ₀
11. 9513	7. 391	100. 00
6. 8851	12. 847	20. 38
5. 9644	14. 841	8. 00
4. 5079	19. 677	33. 90
4. 1992	21. 140	41. 54
3. 9702	22. 374	58. 93
3. 5845	24. 818	2. 48
3. 4427	25. 858	20. 72
3. 0772	28. 993	12. 35
2. 9839	29. 920	13. 41
2. 6639	33. 615	3. 96
2. 6038	34. 414	12. 27

实例 27

一定量的实例 25 的结晶状钛磷铝酸盐，按照在实例 26 中所述的
条件进行煅烧，并且用 1 摩尔的 NH_4NO_3 水溶液进行铵—交换。根

据放出的氨测定出离子交换容量是0.361毫克当量/克。

实例28

实例27的产品进行 α 试验检测，并表明 α 值为0.5。

实例29

为进一步证实产品的分子筛特性的吸附性能测定了实例27中煅烧过的产品钛磷铝酸盐的样品，测定的结果，以重量%表示如下：

己烷(90°C): 3.35

水(60°C): 0.84%

实例30

一种二相合成反应混合物是用由11克 $Ti(OCH_2CH_3)_4$ 和60克己醇—〔1〕组成的有机相和由23.1克 H_3PO_4 (85%)，10克 Al_2O_3 ，31克TMAOH(25%)以及70克水组成的水相制备的。作为整体来说，反应混合物的组成，以原子百分率表示，则为：10.8% Ti，45% P和44.2% Al。定向剂是四甲铵化氢氧(氢氧化四甲铵)。

反应混合物以每小时增加50°C的速度，加热到130°C并且保持在这个温度24小时。然后加热到180°C并保持144小时。在这期间，混合是通过800转数/分的转速来达到的。起始和终止PH值是7.5。

从反应混合物中通过过滤、水洗，然后在80°C干燥，分离出结晶产品。该钛磷铝酸盐结晶产品的组成，用原子百分率表示则为：

12.3% Ti，50.2% P，和37.5% Al。然后对这种合成的钛磷铝酸盐样品进行x—射线分析。表明是一种呈现如表19所示的衍射(谱线)图的结晶分子筛。

表19

晶面〔平面〕间的 d—间距 (A)	观测的 2 x θ	相对强度 I / I ₀
6. 3 1 3 0	1 4. 0 1 7	5 0. 1 1
4. 4 6 3 9	1 9. 8 7 3	4 0. 2 2
3. 9 9 2 3	2 2. 2 4 9	9. 2 1
3. 6 4 3 7	2 4. 4 0 9	1 0 0. 0 0
3. 3 6 9 7	2 6. 4 2 8	2 7. 0 6
3. 1 5 7 0	2 8. 2 4 4	1 8. 2 8
2. 8 2 5 3	3 1. 6 4 2	1 2. 7 1
2. 5 7 9 2	3 4. 7 5 3	2 1. 2 9

实例 3 1

一定量的实例 3 0 的结晶钛磷铝酸盐，在空气中、在 4 5 0 °C 煅烧 4 小时，然后进行 x—射线分析。其结果列在表 2 0 中。

表 2 0

晶面〔平面〕间的 d—间距 (A)	观测的 2 x θ	相对强度 I / I ₀
6. 2 8 9 6	1 4. 0 6 9	8 8. 7 7
4. 4 5 1 8	1 9. 9 2 8	3 6. 9 1
3. 9 8 2 1	2 2. 3 0 7	6. 6 5
3. 6 3 3 6	2 4. 4 7 8	1 0 0. 0 0
3. 1 4 9 6	2 8. 3 1 2	2 4. 2 7
2. 8 1 9 7	3 1. 7 0 7	1 7. 5 5

2. 5728

34. 842

21. 41

实例 3 2

— 一定量的实例 3 0 的结晶状钛磷铝酸盐，按照在实例 3 1 中所叙述的条件进行煅烧，并且用 1 摩尔 NH_4NO_3 水溶液进行铵—交换。根据放出的氨测定的离子交换容量为 0. 472 毫克当量/克。

实例 3 3

重复实例 2 5 的合成方法，只是用 12 克 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 代替钛的试剂。起始 PH 是 6. 5 和终止 PH 是 7 左右。得到的结晶状锗磷铝酸盐产品的组成，用原子百分率表示，则为 0. 01% Ge, 49. 35% P 和 50. 64% Al, 并且显示有如表 2 1 所示的 x—射线衍射图形。

实例 3 4

一定量的实例 3 3 中的结晶状锗磷铝酸盐，在空气中，在 450 °C 煅烧 4 小时，并且然后进行 x—射线分析。其结果列在表 2 2 中。

表 2 1

晶面〔平面〕间的 d—间距 (Å)	观测的 2 x θ	相对强度 I/I_0
11. 7908	2. 491	77. 43
6. 8111	12. 087	11. 72
5. 8997	15. 004	32. 03
4. 4617	19. 883	73. 68
4. 2249	21. 010	77. 79

3. 9501	22. 490	100. 00
3. 5911	24. 772	6. 07
3. 4177	26. 050	52. 92
3. 0678	29. 084	18. 00
2. 9554	30. 216	24. 28
2. 6563	33. 714	7. 71
2. 5804	34. 737	21. 87

表22

晶面〔平面〕间的 d—间距 (A)	观测的 2 x θ	相对强度 I / I ₀
11. 6198	7. 602	94. 26
6. 7252	13. 154	25. 20
5. 8292	15. 187	10. 87
4. 4056	20. 139	29. 82
4. 0399	21. 984	15. 05
3. 9276	22. 621	100. 00
3. 6255	24. 533	5. 17
3. 3707	26. 420	35. 81
3. 0865	28. 904	18. 65
3. 0349	29. 406	12. 04
2. 9222	30. 567	22. 28
2. 6595	33. 672	6. 65

实例 3 5

一定量的实例 3 3 的结晶状锗磷铝酸盐，按照在实例 3 3 中所叙述的条件进行煅烧，并且用 1 摩尔的 NH_4NO_3 水溶液进行铵—交换。根据放出的氨测定的离子交换容量为 1.25 毫克当量/克。

实例 3 6

对实例 3 5 的产品进行 α 试验检测，表明 α 值为 0.6。

实例 3 7

为进一步证实产品的分子筛特性的吸附性能，测定了实例 3 5 中煅烧过的产品锗磷铝酸盐的样品，测定的结果，以重量%表示如下：

己烷 (90°C) : 2.87%

水 (60°C) : 0.59%

实例 3 8

重复实例 3 0 的合成方法，只是用 12 克 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 代替钛试剂。起始和终止 PH 值是 7.5。得到的结晶状锗磷铝酸盐产品的组成，用原子百分率表示，则为：4.4% Ge, 50.0% P, 和 45.6% Al, 并且显示有如表 2 3 所示的特征 x—射线衍射图形。

实例 3 9

一定量的实例 3 8 的结晶状锗磷铝酸盐，在空气中在 450°C 煅烧 4 小时，然后进行 x—射线分析，其结果列在表 2 4 中。

表 2 3

晶面〔平面〕间的 d—间距 (A)	观测的 $2 \times \theta$	相对强度 I/I_0
6.3046	14.036	48.14

4. 4609	19. 887	43. 85
3. 9898	22. 263	7. 52
3. 6431	24. 413	100. 00
3. 4258	25. 988	68. 73
3. 3699	26. 427	10. 94
3. 1550	28. 262	17. 00
2. 8242	31. 655	15. 51
2. 5780	34. 769	22. 07

表 24

晶面〔平面〕间的 d—间距 (A)	观测的 2 x θ	相对强度 I / I ₀
6. 3051	14. 034	71. 43
4. 4604	19. 889	43. 55
3. 9902	22. 261	6. 60
2. 6431	24. 413	100. 00
3. 4255	25. 990	57. 80
3. 1556	28. 257	18. 11
2. 8241	31. 656	17. 76
2. 5784	34. 765	24. 57

实例40

一定量的实例37的结晶状锗磷铝酸盐，按照在实例39中所叙述的条件进行煅烧，并且用1摩尔的 NH_4NO_3 水溶液进行铵—交换。根据放出的氨测定的离子交换容量为0.405毫克当量/克。