

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 33/46

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95195828.3

[45]授权公告日 2000 年 7 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1054354C

[22]申请日 1995.10.23 [24]颁证日 2000.4.14

[21]申请号 95195828.3

[30]优先权

[32]1994.12.16 [33]AU [31]PN0121

[86]国际申请 PCT/AU95/00699 1995.10.23

[87]国际公布 WO96/18577 英 1996.6.20

[85]进入国家阶段日期 1997.4.24

[73]专利权人 昆士兰大学

地址 澳大利亚昆士兰州

[72]发明人 巴比尔·辛格

伊恩·唐纳德·理查德·麦金农

大卫·佩奇

[56]参考文献

CN86101990 1987.10.7

CN88108611 1990.6.27

CN89105782 1991.5.15

CN89109149 1991.6.26

审查员 菅兴成

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图页数 16 页

[54]发明名称 硅铝酸盐衍生物的形成方法

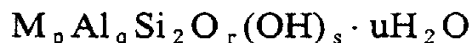
[57]摘要

一种用于制备无定形硅铝酸盐衍生物的方法,该方法包括将相应的起始固体材料与 MOH 反应,其中 M 为碱金属或铵阳离子。相应的起始固体材料可选自蒙脱土、高岭土、天然沸石、(例如斜发沸石/片沸石)以及伊利石、坡缕石和皂石,并且附加的反应物 MX(其中 X 为卤素)可以与 MOH 结合使用。本发明还包括通式为 $MpAlqSi_2Or(OH)_s \cdot uH_2O$ 的硅铝酸盐衍生物及通式为 $MpAlqSi_2Or(OH)_s \cdot uH_2O$ 的硅铝酸盐衍生物。

ISSN 1000-8424

权 利 要 求 书

1、一种制备具有下面化学组成的无定形硅铝酸盐衍生物的方法，



其中 $0.2 \leq p \leq 2.0$, $0.5 \leq q \leq 2.5$, $4.0 \leq r \leq 12$, $0.5 \leq s \leq 4.0$ 且 $0.0 \leq u \leq 6.0$, M为铵离子或碱金属阳离子, 所述方法包括下面步骤:

将起始的固体硅铝酸盐与固体碱金属氢氧化物或氢氧化铵混合, 形成碱金属氢氧化物或氢氧化铵摩尔过量的溶液, 加热该溶液而形成无定形硅铝酸盐衍生物。

2、一种如权利要求 1 所述的方法, 该方法使用一种附加的反应物MX, 其中M为铵离子或碱金属阳离子, X为卤素, 反应形成具有下式组成的无定形硅铝酸盐衍生物:



其中 $0.0 \leq t \leq 1.0$, 并且 $0.2 \leq p \leq 2.0$, $0.5 \leq q \leq 2.5$, $4.0 \leq r \leq 12$, $0.5 \leq s \leq 4.0$, 且 $0.0 \leq u \leq 6.0$ 。

3、一种如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中在干燥之后, 对所述的无定形硅铝酸盐衍生物进行 XRD 分析, 以确保用 $CuK\alpha$ 辐射时, 在 2θ 为 $22^\circ-32^\circ$ 范围内有一个宽的 X-射线衍射峰, 并且存在四面体配位铝。

4、一种如权利要求 3 所述的方法, 其中用酸洗涤所述的无定形硅铝酸盐衍生物以除去杂质。

5、一种如权利要求 1 所述的方法, 其中 M 至少部分被下列物质中的一种所交换: Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、

Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^{+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 La^{3+} 、 Nd^{3+} 和 UO_2^{2+} 。

6、一种如权利要求 5 所述的方法，其中 NH_4^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Li^{+} 、 Rb^{+} 、或 Cs^{+} 至少部分被下列物质中的一种所交换： Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Nd^{3+} 和 UO_2^{2+} 。

7、一种如权利要求 1 的方法，其中所述的起始的硅铝酸盐包括蒙脱土、高岭土、天然沸石、伊利石、坡缕石和皂石。

8、一种如权利要求 7 的方法，其中所述的天然沸石是斜发沸石或片沸石。

9、一种如权利要求 1 的方法，其中采用 200°C 或更低的温度加热所述的溶液。

10、一种如权利要求 9 的方法，其中采用 $50-200^{\circ}\text{C}$ 的温度加热所述的溶液。

11、一种如权利要求 1 的方法，其中所述的溶液被加热 1 分钟到 100 小时。

12、一种如权利要求 11 的方法，其中对所述溶液的加热时间低于 24 小时。

13、由权利要求 1 的方法制备的硅铝酸盐衍生物。

14、由权利要求 2 的方法制备的硅铝酸盐衍生物。

15、根据权利要求 1 或 2 的方法制备的硅铝酸盐衍生物，其是如图 6 中标记的阴影部分所表述的硅铝酸盐衍生物。

硅铝酸盐衍生物的形成方法

发明领域

本发明涉及硅铝酸盐衍生物形态的新材料的形成以及通过粘土矿和其它含铝矿的化学改性而得到这些新材料的形成方法。

这些粘土或含铝矿的衍生物的特征是其中四面体配位的 Al^{+3} 占优势。该四面体配位 Al^{+3} 来自母矿中的八面体配位 Al^{+3} 的化学改性。这种原子规模结构的转变可得到比原粘土结构更多的可交换位置。

背景技术

从这些粘土或含铝矿的改性而产生的新材料与原矿（例如粘土或沸石）的性质相比，其两个特点是从溶液交换离子的容量（即离子交换容量）增大和/或可用表面积的增加。这两个特点在离子交换（例如从水或非水溶液中除去有毒金属离子、从水或非水溶液中除去 NH^+ 离子、作洗涤剂填料和水软化剂）、吸附（例如从环境中除去气体、从溶液中吸附阳离子）、作为控制目标阳离子向环境释放的试剂以及作为烃类和其他化学物质改性的催化反应中的基质等广泛的应用领域中对于这些衍生材料的经济使用具有显著的重要意义。

粘土矿物是被称之为页硅酸盐 (phyllosilicates) 或“层状”硅酸盐的矿物大家族中的成员。这些粘土矿以四面体和八面体层的二维排列为典型特征，每层具有的特定的元素组成和结晶关系定义了矿物的类型。因此，四面体层可以具有 T_2O_5 的组成（此处四面体阳离子T为Si、Al和/或Fe）；八面体通常可以含有例如Mg、Al和Fe等阳离子，但也可以含有其他阳离子例如Li、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu和Zn（参见布林德利和布朗所著《粘土矿物的晶体结构及其X-射线鉴别》，1980，矿物学会，伦敦）。每一粘土矿类型又可根据相应层排列中四面体的占有率而进一步分成三四面体型和双四面体型。某些特殊的矿物碎片可以表现出介于这两种类型之间的阳离子占有率。尽管如此，这些四面体和八面体层的相对排列也定义了基本矿物类，其中一个八面体层连接一个四面体层的集合体称为1：1层型矿。一个八面体层连接两个四面体层的集合体称为2：1层型矿。这一基于特定次级单元的结晶学关系的矿物基本分类

是粘土矿物学领域的技术人员所熟知的并且是对本发明进行描述的基础。

尽管这些次级单元的结晶学属于粘土矿的范围，本发明的硅铝酸盐衍生物也包括在一种扩展的三维网络中含有围绕硅或铝的氧原子的四面体骨架的矿物。例如，各种沸石含有连接四面体环、双环或多面体环的不同结合，但是它们也适合于提供一种本发明的硅铝酸盐衍生物（此后称之为“ASD”）。

在较早的文献（WO 95 / 00441）中描述了从1 : 1 硅铝酸盐的高岭土得到的称为“高岭土无定形衍生物”（KAD）的一种无定形衍生物的生产。其说明书中描述了通过高岭土与碱金属卤化物MX 反应而从高岭土原矿生产KAD，其中M为碱金属而X 为卤素。

在该说明书中，MX 是可将高岭族矿物中大部分八面体配位铝转化为四面体配位铝的合适试剂的唯一例子。然而没有提及这一现象发生的任何可能的机理。

然而我们惊异地发现一种另外的试剂例如一种MOH 型（其中M为碱金属阳离子）的强碱性溶液同样可将大部分八面体配位铝转化为四面体配位铝。

不希望被理论束缚，假设能获得这种特殊效果的试剂可以含有一种可解离成阳离子基和阴离子基的化合物从而使存在的氢氧根离子的浓度大于氢离子的浓度。除了这一特点以外或者换句话说，该化合物在所得溶液中由于与硅铝酸盐矿物的相互作用而形成浓度大于氢离子的氢氧根离子。

由于过量氢氧根离子的形成，看来该过量氢氧根离子可引起原来材料中阳离子-氧键合的重新构造从而可形成稳定的具有前面所述性能的无定形材料。

再者，当不希望被理论束缚时，这种化学转化或转变可用下述实例来描述，在该实例中，在结构中带有八面体位置的Al 和四面体位置的Si 的高岭土与一种碱金属卤化物（其中阳离子为K⁺ 或铵离子）在一种水溶液中反应以使过量卤素（例如X⁻）能轻易地被高岭土结构中的可供氢氧基（OH⁻）所交换。这种交换导致具有过量OH⁻ 离子的高碱性溶液的形成并可通过这些OH⁻ 离子在氢键合氧原子上的作用而引起八面体配位铝的重排。这种铝配位重排将导致在所得稳定材料中主要为四配位铝。这便为为什么MX 可作为WO 95 / 00441 中的一种合适试剂提供了一种合理的解释。

另外，使用一种试剂例如一种可解离成阳离子和阴离子基的化合物也可产生一

种高碱性的溶液。过量存在的阴离子也可通过其与氢键合氧原子的作用而引起八面体配位铝的重排。粘土的这种类型的化学转化的其他例子包括高岭土或蒙脱土与一种苛性试剂（例如 MOH ，其中 M 为一种阳离子例如 K^+ 、或 Na^+ 或 Li^+ ）反应从而通过其在氢键合氧原子上的作用而使八面体配位铝重排为四面体配位铝。

发明简述

因此本发明的目的是提供一种制备硅铝酸盐衍生物的方法，该方法包括将相应原料固体与 MOH （其中 M 为碱金属）反应而提供一种无定形硅铝酸盐衍生物（ASD）。

除了 MX 以外还可以用 MOH 来生产ASD这一认识是有意义的，因为现在已经知道可以用 MOH 从任何相应的原料来生产ASD。这是令人惊奇的，因为现在可以，例如，从包括蒙脱土和其他近晶族成员在内的2：1粘土来制造一种无定形衍生物。至今为止从这些2：1粘土来生产无定形衍生物是令人惊奇的，因为这些矿物的结构和化学性质不同于1：1的高岭土族矿物。在高岭土族中粘土的单元层由一个八面体层和一个四面体层组成，使得每一层都暴露于层间空间（一种可接近反应物的区域）。但是2：1型粘土矿含有一个八面体层和两个四面体层。含有八面体配位铝的八面体层夹在四面体层之间。使用金属卤化物的相似反应物对这种八面体层进行转化是不容易预测的，因为层间空间被四面体层所围绕。另外值得指出的是在2：1型粘土矿中的八面体层不容易与金属卤化物接近。由于这个原因，本领域的技术人员可以推测2：1粘土矿的反应物将产生与 $\text{WO} \ 95 / 00441$ 中描述的反应产物不同的产物。

这些带有所希望性能的硅铝酸盐衍生物的反应速率和优选形式将取决于在给定时间的精确反应温度。一般来说在一分钟至100小时的时间范围内可以使用的反应温度为小于 200°C 。更优选的是反应温度为 $50 - 200^\circ\text{C}$ 而反应时间为小于24小时。与铝原子配位的重排相一致的是，一种另外的阳离子（来自该试剂）将通过其“附着”在由这种重排而形成的交换位置上而使不规则的结构稳定化。在整个化学转化过程中，将有铝（及少量的硅）从硅铝酸盐结构中损失而进入该高碱性溶液中。尽管 $\text{pH} > 7.0$ 的溶液便可发生反应形成优选的ASD，但在反应过程中及接近反应结束时该高碱性溶液优选的 pH 一般为 >12 。

可通过本发明的方法进行改性的硅铝酸盐的例子包括蒙脱土、高岭土、天然沸石（例如斜发沸石/片沸石）以及伊利石、坡缕石和皂石。本发明的ASD其特征为四面体配位 Al^{+3} 占优势，该四面体配位 Al^{+3} 是从母矿（例如粘土）中的起始八面体配位状态转化而来。在例如蒙脱土的情况下，该四面体配位 Al^{+3} 是从母矿（例如粘土）中的八面体配位 Al^{+3} 转化而来。可通过常规的矿物表征技

术对这种A S D (此后以M - A S D 表示, M为该特定形成方法所获得的交换阳离子) 做进一步的阐述, 这些技术可阐明下列性能:

(1) “无定形”性能 (对X 射线衍射), 即没有任何明显的重复单元的长程有序;

(2) 从溶液中交换阳离子能力的增强 (与起始原矿相比);

(3) 用常规B E T 等温法测定的材料可供表面积的增加 (与起始原矿相比);

(4) 从溶液中吸附阴离子基团或络合的聚阴离子的能力的增强 (与起始原矿相比); 和/ 或

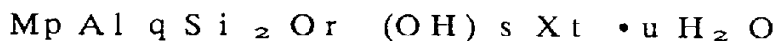
(5) 吸附油和/ 或有机分子能力的增强 (与起始原矿相比)。

对于性能 (2), 可用本发明的通过从溶液中交换铵或金属阳离子而测定的具有2 0 - 9 0 0 毫当量/ 1 0 0 克的阳离子交换能力的A S D 作为例子。通过铵离子交换而测定的最优选的阳离子交换能力为3 0 0 - 4 5 0 毫当量/ 1 0 0 克。

对于性能 (3), 可用本发明的通过B E T 等温线而测定的具有小于400m² / g 表面积A S D 作为例子, 该表面积高于粘土矿原料的表面积。最优选的B E T 表面积为2 5 - 2 0 0 m² / g。

性能 (4) 和 (5) 将由后面的实施例1 5 和1 6 来证明。在这些实施例中, 磷酸根离子在M - A S D 上的吸附因子将是在溶液中的2 . 5 倍。这一性质可用于吸附许多其它重要的阴离子。另外, 如此形成的M - A S D 对油的吸附性将比起始硅铝酸盐矿高出至少两个因子。

本发明的一种形式的A S D 具有如下化学组成:



其中M为一种铵阳离子或者可交换的金属阳离子, X 为一种卤素, $0.5 \leq p \leq 0.2$, $1.0 \leq q \leq 2.2$, $4.5 \leq r \leq 8.0$, $1.0 \leq s \leq 3.0$, $0.0 \leq t \leq 1.0$, $0.0 \leq u \leq 3.0$ 。在一种特殊形式中, A S D 可以含有元素钾, 即M = K。

具有上述化学组成的A S D可以通过将硅铝酸盐起始原料例如粘土矿或沸石与M O H和M X的结合体进行反应而制备。

在本发明的一种特别优选的形式中，A S D具有如下化学组成：



其中M为一种铵阳离子或者可交换的金属阳离子， $0.5 \leq p \leq 2.0$ ， $1.0 \leq q \leq 2.2$ ， $4.5 \leq r \leq 8.0$ ， $1.0 \leq s \leq 3.0$ ， $0.0 \leq u \leq 3.0$ 。

具有上述化学组成的A S D可以通过将起始硅铝酸盐例如一种粘土矿与单独的M O H反应的方法而制备。

在上述A S D中，用任何在水溶液中稳定的阳离子来至少部分地交换该碱金属阳离子是可能的。这些交换阳离子包括其他的碱金属阳离子、碱土阳离子、过渡金属阳离子、镧系和锕系阳离子、重金属阳离子和铵。当不能对所有阳离子交换完全时，有许多过渡金属阳离子（例如 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ ）、镧系阳离子（例如 La^{3+} 、 Nd^{3+} ）和重金属阳离子（例如 Pd^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} ）可以交换完全。某些阳离子在室温下交换3小时便可交换完全（例如 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{+2} 、 K^+ 、 Mg^{+2} 、 Li^+ ），而其他阳离子则需要更长的时间和更高的温度。

这种阳离子交换能基本保持未交换A S D的X R D无定形特性。但是当其比表面积高于高岭土时，交换材料的比表面积根据交换阳离子的不同而有增加或者减少。

例如，在从水溶液中交换 Cu^{+2} 的情况下，将形成一种称为 $Cu-A S D$ 的新材料，对其通过常规B E T等温法测定的表面积较高。为了区分通式中通过粘土或其他硅铝酸盐的转化而直接形成的新A S D材料（如实施例1 - 8）与那些用直接衍生的A S D通过直接的阳离子交换而形成的A S D材料，本说明书中使用了下面的术语：

• M - A S D 表示通过实施例1 - 8 中描述的一般方法直接得到的材料。

• $Me - ASD$ 表示用 $M - ASD$ 经过阳离子交换后而形成的材料。这种类型材料及其获得方法在实施例8、12和13中进行了描述。

很清楚，通过其中两个阳离子占据位置或通过一系列部分反应而使多个阳离子被交换的部分形成的 ASD 是这种新材料的可能形式。

后面使用的术语“ ASD ”仅包括在硅铝酸盐衍生物范围内。

如后面所描述，在本发明方法中可用的反应物比例非常宽。

定义 ASD 材料的主要的晶体学方法是粉末X射线衍射 (XRD) 和固态 MAS (磁角自旋) NMR (核磁共振) 谱，在粉末 XRD 的情况下，作为反应主要成份的 $M - ASD$ 的形成以相应的起始原料矿物 (例如 $Ca -$ 蒙脱土) 的尖锐衍射峰的消失和 2θ 角在 22° 至 32° 之间 ($Cu K \alpha$ 放射线) 的宽“驼峰”的强度的增加 (例如可参见图2C) 来表征。在一定的制备条件下，虽然存在的优势相为硅铝酸盐衍生物，但也可形成副产物如方钠石和钾霞石 (例如如图1b或2b所示)。超始蒙脱土 ($Stx - 1$) 和通过两种不同的方法 (实施例1和3) 形成的相应的 $M - ASD$ 材料的典型 XRD 图的例子分别如图1a-1c和图2a-2c所示。在固态 NMR 谱的情况下， $M - ASD$ 中的 ^{27}Al 核的 MAS NMR 信号在 $\sim 58 ppm$ ($FWHM \sim 16 ppm$) 处出现一个相对于四面体配位铝的主峰 (如图3所示)。本领域的技术人员知道，蒙脱土例如 $Stx - 1$ 和 $Sy - 1$ 含有八面体配位铝离子。这一晶体学性质可以被许多方法证明，包括从化学分析换算成矿物的化学式以及铝原子在蒙脱土结构中的八面体位置的分配。

上述两种基本的晶体学技术可确定这种被称为硅铝酸盐衍生物的新材料中主要元素的原子排列并形成了通过含铝矿例如粘土和沸石的化学反应而得到的矿物衍生物家族的基础。主要的晶体学性质是：

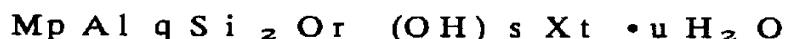
• 由长程有序向一种“无定形”结构的转化表现为一个宽的X射线衍射“驼峰”，或者 $Cu K \alpha$ 衍射的 2θ 为 22° 至 32° 的峰；以及

• 主要存在四面体配位铝。

化学分析可用各种手段来进行。但此处用电子显微探针对原子序数大于11的元素 (即 Na 或更高的元素) 的量进行定量分析。氧的存在是按照本领域技术人员所熟知的矿物显微分析的一般原则来确定。根据反应物的性质，在该硅铝酸盐衍生

物中可以存在一种可交换的阳离子例如Na⁺或K⁺。由苛性氢氧化钾与蒙脱土反应而形成的硅铝酸盐衍生物的化学组成的典型例子（由实施例1和2中的方法形成）如表1所示。这些化学分析表现出的低的总量意味着水合水的存在——由这些方法形成的材料的预期值。另外，由苛性氢氧化钾或氢氧化钠与高岭土反应而形成的铝硅酸盐衍生物的化学组成的典型例子（实施例5和6）如表2所示。

这种类型衍生物的一种优选化学式为：



其中M为从反应物交换来的阳离子（例如Na⁺、Li⁺、或K⁺），X为从反应物衍生出的阴离子（例如OH⁻或F⁻或Cl⁻，等）。M-ASD中这些元素以原子比表示的相对量包括（但不限于）下列数值：

$$0.2 \leq p \leq 2.0, 0.5 \leq q \leq 2.5, 4.0 \leq r \leq 12, \\ 0.5 \leq s \leq 4.0, 0.0 \leq t \leq 1.0, \text{ 以及 } 0.0 \leq u \leq 6.0。$$

这些硅铝酸盐衍生物的体相物理性质，例如BET表面积，阳离子交换能力（CEC），油吸附性，碱度等等，受用于制备该ASD的加工的影响。在本发明的另一方面，这种相互关系表明特殊的ASD可能在一个用途方面（例如除去痕量的二价金属）比另一用途（例如吸附气体或油）更合适，但在与形成该ASD的粘土矿相比较时每个ASD具有比粘土更适于应用的性质。

例如可以根据制备条件的不同而从高岭土生成具有宽范围CEC值和表面积值的ASD。如后面将要描述的那样，通过反应物和反应条件的变化，在形成ASD的反应过程中可以得到高浓度的氢氧根离子。据此，图5中给出了由实施例10中的NH₄⁺交换方法获得的CEC值与由150个单独的包括粘土矿和例如金属氢氧化物（可与金属卤化物结合）的反应物的反应而获得的表面积值的关系曲线。图5中也包括那些在反应没有进行完全（即在产物中主要为粘土矿）或者可形成作为第二组分（例如钾霞石或K-F沸石）的其他相的条件下获得的数据。这张图近似地表示了在最终产品中为M-ASD的优势提供保证的优选性能的范围。

在WO 95 / 00441中，ASD的优选形式称为高岭土无定形衍生物。但是使用反应物例如碱金属氢氧化物或者碱金属氢氧化物与碱金属卤化物的结合物可以形成其他的高岭土无定形衍生物。在这些物质中优选的性能可以扩展到一个宽的数值范围。最终产品中可能包括与WO 95 / 00441中所描述的不同的副产

物。这些副产物与A S D 相比其比例较低而且对所形成的A S D 的优选性能没有显著影响。

通过, 例如, 与K O H 的反应而形成的A S D 将在该新材料的可交换位置含有高比例的K⁺ 离子。例如表1 表明在蒙脱土衍生物的M - A S D 的情况下有~ 1 0 w t % 的K₂ O。在表2 中, 在用实施例6 中概括的方法得到的高岭土衍生物的M - A S D 的K₂ O 的量的范围为~ 1 3 w t % 到~ 2 0 w t %。如实施例9 和1 0 所示, 阳离子例如C u⁺²、L i⁺或N H₄⁺可以容易地交换M - A S D 中可交换位置的K⁺或N a⁺而相应形成富C u、富L i 或富N H₄⁺的衍生物。在这种情况下, C u - A S D 表现出高的可用表面积值(见表3), 在经过适当预处理以后可用这种材料作为, 例如, 有机化合物脱氢反应的催化剂。同样地, 铵交换的A S D, 或者N H₄⁺ - A S D, 有明显的潜力作为农业、园艺业和原料业中的肥料或养分供应者。另外, M - A S D (其中M = K 或N a) 也可在农业或园艺业中用于交换铵离子成为一种稳定的物质(例如形成N H₄ - A S D) 其随后容易去除, 或者接着使用。

A S D 的铵交换能力的其他用途例如从工业废水或废产物中提取铵离子可被本领域的技术人员很容易地想象到。

表示O H⁻ 浓度(由上述优选方法获得) 与反应温度条件的一种普通示意图如图6 所示。在这个示意图中, 从产物的一种形式(例如A S D) 向另一种形式(例如沸石K - F) 的转化不能用明显的界标标示出来, 但是转化区域意味着产物相关比例的变化。正如示意图中所示, 在制备条件的一个很宽范围内优先形成A S D。

因此本发明的一个进一步的方面包括落入图6 的阴影区域的A S D。

在该广大的形成区域中, 带有优选性能的特殊结合的A S D 可被形成(参见图5)。

如前面所说, M - A S D 可以通过一系列类似的方法来制备, 包括下列对原矿结构的一般改性:

- 用反应物阴离子或阳离子(例如O H⁻、F⁻、C l⁻或K⁺、N a⁺或L i⁺) 进行攻击使得矿物结构中的部分A l - O 和/ 或S i - O 键被弱化或断裂;
- 矿物结构中长程周期性(有时称为“结晶度”) 的丧失使得衍生材料仅仅在

次级单元 (例如 SiO_4 四面体; AlO_4 四面体和新形成的含或不含阳离子的 (交换位置) 的无序 (短程有序) 排列方面与原结构类似;

- 部分铝原子 (和/ 或更少量的硅原子) 从原母矿中脱出;
- 在衍生材料的结构中加入反应物阳离子 (例如 Na^+ 、 K^+ 或 Li^+) 以及少量的反应物阴离子。

在任意这些形成 M-ASD 的方法的步骤中也会发生下列对体相物理性质的一般改性:

- 反应过程中伴随反应混合物的粘度达到某一最大值 - 由起始反应物的相对比例和性质测定;

- 反应过程中形成的单个颗粒的“分散能力”的增加 - 这可推测为部分是由于单个硅铝酸盐颗粒尺寸减小所致 - 与原起始矿物 (例如粘土或沸石) 的分散能力和/ 或尺寸比较而言;

- 与原起始矿物 (例如粘土或沸石) 所占体积相比干粉 (即“松散”或非紧密的粉) 所占的体相体积增加。

为了对原矿物进行上述一般改性, 并且不希望受理论的束缚, 给出下列反应条件的类别以形成这种硅铝酸盐衍生物 (M-ASD):

- 1、粘土加苛性反应物 (例如高岭土 + KOH 或蒙脱土 + NaOH);
- 2、粘土加金属卤化物加苛性碱 (例如高岭土 + HCl + KOH 或蒙脱土 + KCl + KOH);
- 3、沸石加苛性碱 (例如片沸石/ 斜发沸石 + NaOH)。

使用反应物浓度的各种结合的这些反应类别的汇总以及某些产物性质列于表4中。在所有这些反应类别中, 水是以不同的量加入到反应混合物中。列出这些反应类别是为了表明可以使用来形成具有上述基本性质的硅铝酸盐衍生物的方法的多样性。

下面给出形成硅铝酸盐衍生物的具体实施例。

实施例1

从Ca - 蒙脱土形成M - ASD

将20克得克萨斯蒙脱土原土(样品号为STx-1; van Olphen and Fripiat, 1979, 粘土材料和其他非金属材料数据手册, Pergamon Press, Oxford, 342 pp.)与30克氢氧化钾(KOH)及40 ml 蒸馏水在一个烧杯中充分混合, 然后在80 °C下加热3 小时。将所得浆液用水洗涤直至除去所有过量的氢氧化钾。然后将粉末干燥并进行一系列表征试验, 包括粉末X 射线衍射(图1 c 和2 c), 固态MAS NMR (图3), 电子显微探针分析(表1 第1 列), 铵交换能力, Cu^{+2} 交换(表4), 以及BET 表面积测定(表4)。从这些表征手段所得数据表明该材料具有一种如前面所定义的原子排列(即结晶性质)。一般来说, XRD 分析表明这类反应所形成的副产物很少(有时可忽略)并且 $\geq 90\%$ 的产物由M - ASD 材料组成。

实施例2

通过苛性碱与Na - 蒙脱土反应形成M - ASD

将20克怀俄明蒙脱土原土(样品号为Swy-1; van Olphen and Fripiat, 1979, 粘土材料和其他非金属材料数据手册, Pergamon Press, Oxford, 342 pp.)与30克氢氧化钾(KOH)及40 ml 蒸馏水在一个烧杯中充分混合, 然后在80 °C下加热3 小时。将所得浆液用水洗涤直至除去所有过量的氢氧化钾。然后将粉末干燥并进行一系列表征试验, 包括粉末X 射线衍射, 固态MAS NMR (图4), 电子显微探针分析(表1, 第2 列), 铵交换能力, Cu^{+2} 交换(表4), 以及BET 表面积测定(表4)。从这些表征手段所得数据表明该材料具有一种如前面所定义的原子排列(即结晶性质)。一般来说, XRD 分析表明这类反应所形成的副产物很少(有时可忽略), 并且 $\geq 90\%$ 的产物由M - ASD 材料组成。

在上述两种蒙脱土样品中存在杂质矿例如石英、碳酸盐和难定义的硅胶矿物。在所有情况下少量杂质矿的存在不会显著影响这些反应的特性和/ 或硅铝酸盐衍生物的形成。

实施例3

利用苛性NaOH从Ca-蒙脱土形成M-ASD

将20克行克萨斯蒙脱土原土(样品号为STx-1; van Olphen and Fripiat, 1979, 粘土材料和其他非金属材料数据手册, Pergamon Press, Oxford, 342 pp.)与60克氢氧化钠(NaOH)及60ml蒸馏水在一个烧杯中充分混合,然后在80℃下加热3小时。将所得浆液用水洗涤直至除去所有过量的氢氧化钠。然后将粉末干燥并进行一系列表征试验,包括粉末X射线衍射(图1b和2b),铵离子交换能力(图4),以及BET表面积测定(表4)。从这些表征手段所得数据表明该材料具有一种如前面所定义的原子排列(即结晶性质)。一般来说,XRD分析表明这类反应所形成的副产物比实施例1和2中所形成的副产物的量稍微高一些,并且副产物中的主要成份是矿物质方钠石。如后面的实施例10所示,通过用酸洗涤产物可有效地除去由此反应或类似反应所形成的杂质相。

实施例4

通过天然沸石与苛性NaOH的反应形成M-ASD

从澳大利亚东部的一个在运营的矿山中得到一种含有两种特别矿物(斜发沸石和片沸石)的天然沸石样品。斜发沸石和片沸石都是Ca-Na基的硅铝酸盐(例如具有 $(Ca, Na_2)[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$ 的化学组成)。在这种情况下,将5克天然沸石(粉碎至粒度<1mm)、5克NaOH和20ml蒸馏水在一个烧杯中充分混合,然后在80℃下加热3小时,将所得浆液用水洗涤直至除去所有过量的氢氧化钠。然后将粉末干燥并进行一系列表征试验,包括粉末X射线衍射(图7),铵离子交换能力(表4)、 Cu^{+2} 交换(表4)和BET表面积测定。从这些表征手段所得数据表明该材料具有一种如前面定义的原子排列(即结晶性质)。

实施例5

通过高岭土与NaOH反应形成M-ASD

将10克由商业矿物公司提供的高岭土(“微白高岭土”)与10克氢氧化钠(NaOH)和20ml蒸馏水在一个烧杯中充分混合,并在80℃下加热3小时。

将所得浆液用水洗涤至除去所有过量的氢氧化钠。然后将粉末干燥并进行一系列表征试验, 包括粉末X射线衍射(图8 b), 铵交换能力, Cu^{+2} 交换(表4), 和BET表面积测定(表4)。从这些表征手段所得数据表明该材料具有一种如前面定义的原子排列(即结晶性质)。一般来说, XRD分析表明这种类型反应所形成的副产物的量比实施例1和2稍微高一些, 并且副产物中的主要成份为矿物质方钠石。如后面的实施例12(和图14)所示, 通过用稀酸洗涤产物可有效地除去由该反应或类似反应所形成的杂质相。

实施例6

通过高岭土与KOH反应形成M-ASD

将5克由商业矿物公司提供的高岭土(“微白高岭土”)与26.88克氢氧化钾(KOH)和20 ml 蒸馏水充分混合, 并在80 °C下加热4小时。将所得浆液用水洗涤直至除去所有过量的氢氧化钾。然后将粉末干燥并进行一系列表征试验, 包括粉末X射线衍射(图8 c), 铵交换能力(表4)和BET表面积测定(表4)。图9为所形成的M-ASD的 ^{27}Al 固态MAS NMR信号。从这些表征手段所得数据表明该材料具有一种如前面定义的原子排列(即结晶性质)。一般来说, XRD分析表明这种类型反应所形成的副产物很少(有时可忽略不计), 并且≥90%的产物由M-ASD材料所组成。

如上面所述, 可以在一定范围的温度和/或氢氧化物浓度下通过与KOH反应而形成M-ASD。图10描述了在不同KOH浓度和不同温度下反应所得M-ASD的重要性能的变化。在图10B中, 随着反应温度高于或低于优选温度(80 °C)以及随着KOH浓度的增加, BET表面积值将逐渐降低。相应地, 图10A表明, 随着反应高于或低于优选的80 °C的温度, 各种M-ASD相应的CEC(铵交换)值也逐渐降低。在这些反应条件下CEC值随KOH浓度增加而发生的变化不明显。另外, 在反应过程中水的相对用量可根据氢氧化物的浓度而变化。表5表明在相同的温度和反应时间下使用两种不同的高岭土/KOH比例在两种不同的溶液“稠度”(即由加入的水量确定)下所得M-ASD获得了相似的CEC和SA值。

实施例7

通过高岭土与KOH和KCl反应形成M-ASD

将5克由商业矿物公司提供的高岭土（“微白高岭土”）与4.48克KOH、11.92克KCl和20ml水在一个烧杯中充分混合，并在80℃加热16小时。将所得浆液用水洗涤直至除去所有过量的氢氧化钾和氯化钾。然后将粉末干燥并进行一系列表征试验，包括粉末XRD（图8D），固态 ^{27}Al MAS MNR（图11），铵交换能力和BET表面积测定（表4）。测定数据表明该材料具有一种如前面定义的原子排列（即结晶性质）。一般来说，XRD分析表明这种类型反应所形成的副产物量很少，并且90%的产物由M-ASD材料组成。在这种情况下，如此形成的M-ASD其BET表面积和CEC（ NH_4^+ ）值分别为 $28\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $356\text{ meq}/100\text{ g}$ 。图12表明这些M-ASD可以获得特殊的所希望的性能，其中描述了在限定的KOH/KCl浓度设定范围内通过这一普通反应类型而产生的M-ASD的CEC和BET表面积值。在图12A中，在相同反应条件（时间和温度）下CEC值随着KCl浓度的增加而增加，而在图12B中，在相同反应条件下表面积随着KCl浓度的增加有较小但可测量的下降。

实施例8

通过高岭土与LiOH反应形成M-ASD

将5克由商业矿物公司提供的高岭土（“微白高岭土”）与20克LiOH和20ml水在一个烧杯中充分混合，并在80℃加热16小时。将所得浆液用水洗涤直至除去所有过量的LiOH。然后将粉末干燥并进行一系列表征试验，包括粉末XRD（图8E），铵交换能力和BET表面积测定（表4）。测定数据表明该材料具有一种如前面定义的原子排列（即结晶性质）。在这种情况下，如此形成的M-ASD其BET表面积和CEC（ NH_4^+ ）值分别为 $31\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $79\text{ meq}/100\text{ g}$ 。

实施例9

用M-ASD从一种水溶液摄取 Cu^{+2} 并形成Mc-ASD

将75mg由实施例2的一般方法得到的M-ASD放入到一种含有200ppm Cu^{+2} 且pH为5.6的0.1M NaNO_3 溶液中并在接近16小时的时间内摇运过液，在此时间内保持温度为室温（ $\sim 25^\circ\text{C}$ ）。将样品离心分离并取一部分上层清液分析其残留的 Cu^{+2} 。在这一试验中，水溶液中残留的 Cu^{+2} 的浓度为 $52.8\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ （或52.8ppm）。这一结果表明在此特殊情况下由实施例2描述的方法制备的M-ASD将在室温和接近16小时

的时间内从200 ppm Cu^{+2} 的溶液中移走74%的 Cu^{+2} 离子。这一实例提供了一种评估该新材料的交换 Cu^{+2} 离子相对能力的方法。

表4 列出了对于反应中所用的各种类型操作条件, 一定量的M-ASD在上述标准条件下从标准溶液中除去 Cu^{+2} 的比例。一批起始粘土或沸石的优选性能数据列于表6 中。表6 提供了CEC (NH_4^+)、表面积、 Cu^{+2} 交换以及其他一些性能的数据以与其他表中ASD的类似数据进行比较。残留 Cu^{+2} 的数值在100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下的便有理由认为对于二价阳离子的交换是具有商业价值的材料。一般来说, 这一 Cu^{+2} 交换能力的列表可作为每个M-ASD对于包括 Al^{+3} 、 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Fe^{+2} 、 Cr^{+3} 、 Mn^{+2} 、 Cu^{+2} 、 Ni^{+2} 、 Co^{+2} 、 Ag^+ 、 Zn^{+2} 、 Sr^{+2} 、 Nd^{+3} 、 Hg^{+2} 、 Cd^{+2} 、 Pb^{+2} 、 UO_2^{+2} 在内的大范围的阳离子的相对交换能力的指南。

用 Cu^{+2} 交换而形成的记作Cu-ASD的材料本身就是一种新材料, 它除了交换位置的K (和/ 或Li 和/ 或Na) 被Cu取代以外其结构性质与一般的M-ASD相同。这种材料具有高表面积值, 在某情况下比 Cu^{+2} 交换以前的原M-ASD材料所记录的值有明显的提高。一组所选择的铜交换ASD材料的BET表面积值列于表3 中。

实施例10

用M-ASD从一种水溶液中交换 NH_4^+ 以及M-ASD的形成。各种阳离子 (例如 Na^+ 和 Li^+) 的CEC的测定

将0.5克用上述方法对粘土矿改性而形成的M-ASD放入一个离心瓶中, 向其中加入30 ml 1 M的 NH_4Cl 并让其平衡过夜。将样品离心分离并去掉上层清液。再另加30 ml 新的1 M NH_4Cl 并将样品摇动2 小时。重复三遍该离心分离、去掉上层清液和加入30 ml 1 M NH_4Cl 的步骤。用乙醇洗去所有夹带的 NH_4Cl 。此时留下的材料为一种交换的ASD, 例如 NH_4ASD 。为了测定该特殊M-ASD材料的CEC值, 可再向该洗涤的样品中加入30 ml 1 M NH_4Cl 并让其平衡过夜。然后在离心分离后收集上层清液, 再加入30 ml 1 MKCl 溶液并摇动两小时。重复三遍该离心分离、除去上层清液和加入KCl 的步骤。最后加入蒸馏水成为100 ml 溶液并用离子选择电极测定存在的 NH_4^+ 的量。这一方法是由Miller 等人于1975 年在美国土壤学会论文集39 372-372 中提出的, 用于测定阳离子交换能力, 同样的方法也可用于测定其他阳离子如 Na^+ 和 Li^+ 的CEC。所有表中列出的各个M-ASD和C

E C 值都是由这一基本方法测定的。表7 中给出了由上面各方法制备的M - A S D 的 NH_4^+ 、 Na^+ 和 Li^+ 交换的C E C 值。

实施例1 1

通过预处理而改进M - A S D 的 Cu^{+2} 交换能力

将2 克用高岭土通过一般方法（粘土 + 反应物）而形成的M - A S D 样品放入一个氧化铝坩埚中，在不同的温度下（从1 0 5 °C到6 0 0 °C，每5 0 °C为一间隔）加热2 小时。将每个样品冷却到室温然后进行实施例9 中所描述的 Cu^{+2} 交换试验。各样品相应的 Cu^{+2} 交换与未经处理的M - A S D (2 5 °C) 的对比结果列于图1 3 中。在该图中描述了在5 0 ~ 2 5 0 °C之间不同温度处理的样品的 Cu^{+2} 交换量。从图1 3 可以明显地看出加热至1 0 0 °C至2 0 0 °C的M - A S D 样品其 Cu^{+2} 交换能力得到了提高。在图1 3 所示特定情况下通过这种预处理使交换提高了大约1 0 %。

实施例1 2

通过最后用稀酸处理除去杂质副产物

如前面所述，在粘土或沸石与 NaOH 反应的情况下或者当粘土与高浓度的 KOH 反应时，在产物中有明显的杂质相存在（> 5 %）。在这种例子中由高岭土与苛性试剂反应而制得的样品（实施例3 和5 ）接着进行了处理以除去杂质相例如方钠石。将5 克反应产物与5 0 ml 0 . 2 5 M HCl 在离心管中混合，摇动将近2 小时然后用蒸馏水洗涤。这样处理以后的干粉的X R D 表明杂质相已被除去，如果还存在，其相对含量也小于总产物相的5 %。图1 4 为用实施例5 的方法制备的M - A S D 在用酸处理前和处理后的X R D 图。在图1 4 中M - A S D 样品中存在的杂质相所相应的X R D 峰用（*）表示。

实施例1 3

通过交换反应将K A D 转变成 $\text{Na} - \text{A S D}$

本试验中所用的两种K A D 样品是出自两种不同的高岭土（商业矿物公司的“微白”K C M 4 ，表4 ；以及从We i p a 得到的C o m a l c o 矿物高岭土：K W S D 1 ）并用W O 9 5 / 0 0 4 4 1 中的方法生产。在样品号为K C M 4 的前

一种情况下是将2 克材料用50 ml 1 M NaOH 溶液平衡。在样品号为KWS D 1 的后一种情况下是将10 克材料用50 ml 1 M NaOH 溶液平衡。在每种情况下，将上层清液扔掉并加入三次另外量的新鲜1 M NaOH 以确保在此合适浓度下的完全平衡交换。最后将样品用去离子水洗涤，干燥成粉末并进行体相化学组成（电子显微探针分析）， Cu^{+2} 离子交换（通过前面实施例9 中的方法）以及晶体结构（通过XRD）的分析。

表8 中收集了起始KAD 材料（KCM4 和KSWD1 以及Mc-ASD 材料（分别记作KCM4-Na 和KSWD1-Na）的数据。电子显微探针分析可用 K_2O 和 Na_2O 含量并假设所有可提供的碱金属离子都占据可交换位置来计算阳离子交换能力（CEC'S）。表8 中所列Na-ASD 与KAD 的数据比较可以看出有少量分析出的钾可能以一种杂质相存在。尽管如此，计算得到的高的CEC 值表明该材料作为阳离子交换剂具有非常重要的商业用途。由试验测定的这些样品的CEC 值（用前面实施例10 的方法）也列在表8 中。另外，Na-ASD 材料从溶液中除去 Cu^{+2} 的量也较高—约比K-ASD 材料高10~20%。这种在 Cu^{+2} 交换方面的提高可以推测为是由于硅铝酸盐衍生物中交换位置对Na 的亲合性较低。KAD 和Na-ASD 的粉末XRD 图（图15）表明该硅铝酸盐衍生物完全为短程有序的结构，同时少量的杂质相（例如含有 F^- 和/ 或 K^+ ，见表8 中的电子显微探针分析）也被从材料中除去。

实施例1 4

从溶液中摄取低浓度的金属阳离子

将30 ml 0.005 N 的给定元素（具体例子列于表9 中）的溶液于0.075 克M-ASD 在一个离心管中混合。让该悬浮体在一个旋转摇动器中平衡16 小时，然后将该悬浮体进行离心分离并对其上层清液的残余金属离子浓度进行分析。根据平衡前后给定元素浓度的变化计算出由M-ASD 所带走的元素的量。在表9 中这种摄取量以毫当量/100 g 材料表示。表9 给出了0.005 N 的下列元素的数据： Cu 、 Ni 、 Zn 、 Ag 、 Co 、 La 、 Cd 、 V 、 Hg 、 Fe 和 Mn 。0.01 N Ca 和 Li 的数据也列在本表中。

实施例1 5

从溶液中摄取磷酸根离子

将1.5克M-ASD与30 ml 含有 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的起始P浓度为200 ppm的0.01 M CaCl_2 溶液一起摇匀。让该样品在一个摇动器上平衡17小时。在平衡以后，将该样品离心分离并用ICP方法分析上层清液中残留的P。通过从起始浓度扣除残留浓度而计算出P的吸附量。这种P吸附步骤也用于10 ppm浓度 $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ 的0.01 M CaCl_2 溶液。所选样品的P吸附量列于表10中。从较低起始P浓度的溶液中摄取P的类似试验的结果列于图16中。M-ASD的P吸附量取决于起始浓度。

实施例16

油的吸附

从一个滴定管中将4滴熟亚麻子油加入到5克位于一个玻璃板中央的样品上。当加入油时（四滴油同时加入）用一个小刮刀将样品揉和混合。油的加入和揉合过程一直进行直到样品成为一种硬的油灰状泥团。在此时以后逐滴加入油。每加一滴油以后都揉合泥团，并将最后一滴能使样品围着小刮刀盘旋时的油量记录下来。如果不能达到该状态，可将样品正好变软之前的最后一滴看作为终点。样品达到终点时加入的油量被认为是油吸附量。每100克样品的吸附量表示的数据列于表11中。

表 1：蒙脱土衍生物的平均显微探针

元素，重 % (氧化物)	STx-1 的衍生物	SWy - 1 的衍生物
Na ₂ O	0.03	0.26
K ₂ O	10.47	7.69
MgO	5.07	3.15
CaO	2.47	1.26
Al ₂ O ₃	20.37	21.43
Si O ₂	49.72	49.15
Fe ₂ O ₃	0.84	3.75
合计	88.94	86.43

表 2：高岭土衍生物的平均显微探针分析结果

元素，重 % (氧化物)	KCM-16	SC3-7	SC0.5-9	KCM-17
Na ₂ O	13.06	0.11	0.13	0.58
K ₂ O	0.51	18.54	19.78	13.49
Al ₂ O ₃	32.90	33.13	29.78	32.09
Si O ₂	42.25	44.87	39.86	42.86
Fe ₂ O ₃	0.89	0.85	0.75	0.97
合计	89.61	97.5	90.28	89.99

表 3：Cu-ASD 材料的表面积

样品号	表面积 m ² /g
Cu-KCM-3C	114
Cu-KCM-17	130
Cu-KCM-18	155
Cu-KCM-19	146
Cu-KCM-21	211

表 4：所得产物的加工条件及性质

PCT实例号	样品号	反应类型	温度	时间 (nrs)	产物	CEC (NH_4) (meq/100g)	Cu ⁺ ppm	SAm ² /g
Eg.1	STx-4	Ca-蒙脱土+KOH	80	3	K-ASD	280	87	54
Eg.2	SWy-2	Na-蒙脱土-KOH	80	3	K-ASD	133	53	43
Eg.3	STx-3	Ca-蒙脱土+KOH	80	3	K-ASD	300	57	25
Eg.4	ZEO-2	沸石+NaOH	80	3	Na-ASD	151	74	nd
Eg.5	KCM16	高岭土+NaOH	80	3	Na-ASD	395	46	17
Eg.6	TIG	高岭土+KOH	80	4	K-ASD	246	nd	195
Eg.7	OHK-8B	高岭土 +KOH+KCL	80	16	K-ASD	362	nd	26
Eg.8	KLi-5	高岭土+LiOH	80	16	Li-ASD	79	nd	31
	SC0.5-9	高岭土+KOH	80	4	K-ASD	317	nd	121
	SC3-7	高岭土+KOH+KCl	80	16	K-ASD	240	nd	40
	SC0.5-13	高岭土+KOH+KCl	80	17	K-ASD	211	nd	182
	SC3-8	高岭土+KOH+KCl	80	16	K-ASD	359	nd	33

表 5：通过改变反应条件获得的 M - ASD 的性质

高岭土 /KOH 比例	20 ml H ₂ O			10 ml H ₂ O		
	CEC(NH_4^+)	SA (m ² /g)	稠度	CEC(NH_4^+)	SA (m ² /g)	稠度
3.6	463	21	悬浮状	185	125	膏状
5.4	184	124	膏状	208	44	膏状

表 6：各实施例中所用起始材料的性质

	CEC (meq/100g NH ₄)	SA (m ² /g)	Cu ^{+2*}	油吸附量 (ml/100g)
KGa-1 高岭土	~ 10	6	~ 190	32
KCM 高岭土	15	24	~ 190	58
STx - 1 Ca - 蒙脱土	60	84	164	60
SWy - 1 Na - 蒙脱土	96	32	148	44
沸石 1	98	~ 15	140	24

表 7：几种样品对 1 摩尔强度单价阳离子的 CEC

样品号	CEC(meq/100g)		
	NH ₄	Na	Li
SC3 - 7 (实施例 7)	240	510	721
SC0.5 - 9 (实施例 6)	317	571	888
STXVC - 1A (实施例 1)	131	272	nd
STXVC - 2A (实施例 1)	142	nd	414

表 8：起始 K - ASD 及其交换衍生物 Na - ASD 的平均显微探针分析结果

元素, 重 % (氧化物)	KWSD1 - K	KWSD1 - Na	KCM4-K	KCM4-Na
F	5.65	-	4.87	0.20
Na ₂ O	0.85	7.92	0.87	10.00
K ₂ O	19.78	5.34	21.10	2.64
Al ₂ O ₃	28.33	28.634	26.47	28.15
Si O ₂	42.12	46.46	40.97	47.42
Fe ₂ O ₃	2.09	2.21	1.02	1.52
合计	98.47	90.57	95.3	89.93
CEC (计算)	420	369	447	378
Cu ⁺	63	46	51	36
CEC(NH ₄ ⁺)	224	216	241	241

表 9：各种元素稀溶液的元素摄取量

样品号	以 meq/100g 表示的元素摄取量													
	0.005 当量溶液												0.01 当量溶液	
	Cd	V	Hg	Cr	Fe	Mn	Cu	Ni	Zn	Ag	Co	La	Ca	Li
SC3-7	173	117	88	198	189	150	208	162	191	186	179	171	215	145
SC0.5-9	169	152	81	198	188	132	212	166	188	190	164	126	170	61
STx - 2	159	80	52	198	190	181	181	126	172	190	127	160	nd	nd
SWy-2	120	59	37	198	189	101	200	120	168	135	130	154	nd	nd

表 10：所选样品的磷酸根吸附能力

样品号	从以 H_2PO_4^- 存在的 200ppm P 中吸附在固体上的 P (ug/g)	从以 HPO_4^- 存在的 10ppm P 中吸附在固体上的 P (ug/g)
SC3 - 5	1330	38
SC3 - 7	450	31
SC0.5 - 9	2796	85

表 11：所选择的 M - ASD 样品的油吸附能力

样品号	油吸附能力 (ml/100g)
SC3 - 7 (高岭土 + KOH + KCl)	90
SC0.5 - 9 (高岭土 + KOH)	99
SC0.5 - 13 (高岭土 + KOH + KCl)	119
SC0.5 - 14 (高岭土 + KOH)	103

图例说明

表4

n d 未测定
* 从2 0 p p m的起始值残留在溶液中的C u 浓度 (p p m) , 见实施例9

表7

n d 未测定

表8

* 从2 0 p p m的起始值残留在溶液中的C u 浓度 (p p m) , 见实施例9

表9

n d 未测定

图1

粉末X R D 图, 其中 (a) 为反应前的德克萨斯蒙脱土原料 (S T x -1) , (b) 为与N a O H 反应后形成的产物 (实施例3) , (c) 为与K O H 反应后形成的产物 (实施例1) 。图1 中在 2θ 为 $20^{\circ} - 35^{\circ}$ 范围内的放大图见图2 。

图2

图1 中 2θ 为 $22^{\circ} - 35^{\circ}$ 范围的粉末X R D 图的较高水平放大图。相对于表4 中样品号S T x -4 和S T x -5 的图2 c 和2 d 中可明显观察到 2θ 为 $22^{\circ} - 32^{\circ}$ 范围内的宽“驼峰”的存在。

图3

由Ca - 蒙脱土与KOH反应所得产物 (样品号为表4 中的S T x - 2) 的²⁷Al MAS NMR 谱。

图4

由Na - 蒙脱土与KOH反应所得产物 (样品号为表4 中的S Wy - 2) 的²⁷Al MAS NMR 谱。

图5

用表中的各种反应制得的一批样品的CEC对表面积的图。该图表明用这些反应可以得到具有不同性质的产物。

图6

在不同温度和KOH浓度下可以形成的产物的示意图。

图7

粉末XRD图, 其中 (a) 为反应前的起始沸石原料, (b) 为与NaOH反应后所得产物 (样品号为表4, 即正本中的实施例5, 中的Ze o - 1)。与起始原料中存在的杂质相例如石英相应的X射线峰如图5 B所示。可注意在反应产物的图中沸石峰明显变小。

图8

粉末XRD图, 其中 (a) 为反应前的起始高岭土, (b) 为实施例5 所描述的与NaOH反应后所得产物 (反应副产物用* 标示), (c) 为实施例6 所描述的与KOH反应后所得产物, (d) 为实施例7 所描述的与KOH + KCl反应后所得产物, (e) 为实施例8 所描述的与LiOH反应后所得产物。

图9

由高岭土与KOH反应所得产物的²⁷Al MAS NMR 谱。

图10

在不同反应温度和KOH浓度下所得产物的CEC (a) 和表面积 (b) 的图。
KOH的浓度用20 ml 水中的摩尔数表示。

图1 1

由高岭土与KOH和KCl 反应所得产物的 ^{27}Al MAS NMR 谱。

图1 2

用KOH和KCl 在80 °C下所得产物的CEC (a) 和表面积 (b) 的图。
对反应中用5 克粘土的KOH和KCl 浓度用摩尔/ 20 ml 表示。

图1 3

加热处理2 小时后的K -ASD 样品从含200 ppm Cu^{+2} 的溶液中交换
 Cu^{+2} 的量的图 (实施例1 1) 。可注意到在100 °C和200 °C之间加热处理的
K -ASD 材料 Cu^{+2} 交换的增加。

图1 4

样品KCM-8 用稀酸处理前 (a) 和处理后 (b) (实施例1 2) 的粉末X
RD 图。可注意到在图1 4 A 中出现的杂质相XRD 峰 (用 * 标记) 在图1 4 B 中
不存在了。

图1 5

粉末XRD 图, 其中 (a) 为与KF 反应 (实施例4) 所形成的K -ASD 材
料, (b) 为用浓NaOH 溶液交换 (实施例1 3) 所形成的Na -ASD 材料。

图1 6

溶液中不同起始P 浓度下磷酸根吸附量的直方图。P 的吸附量随着溶液中P 浓
度的增加而增加。

说明书附图

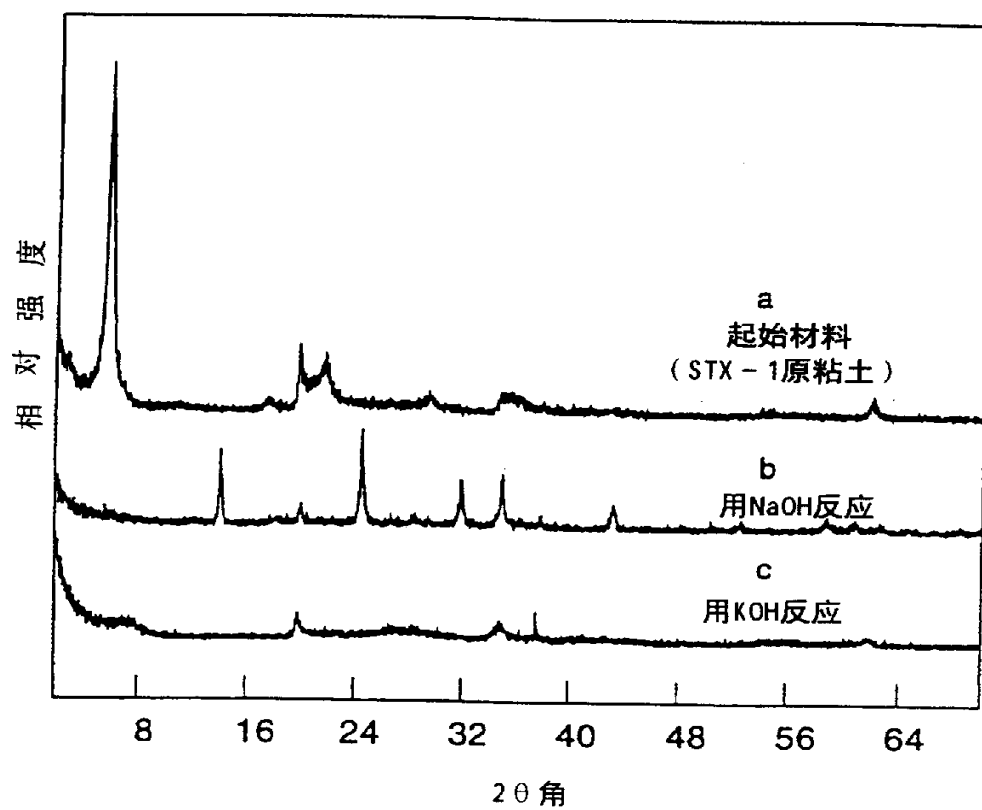


图1

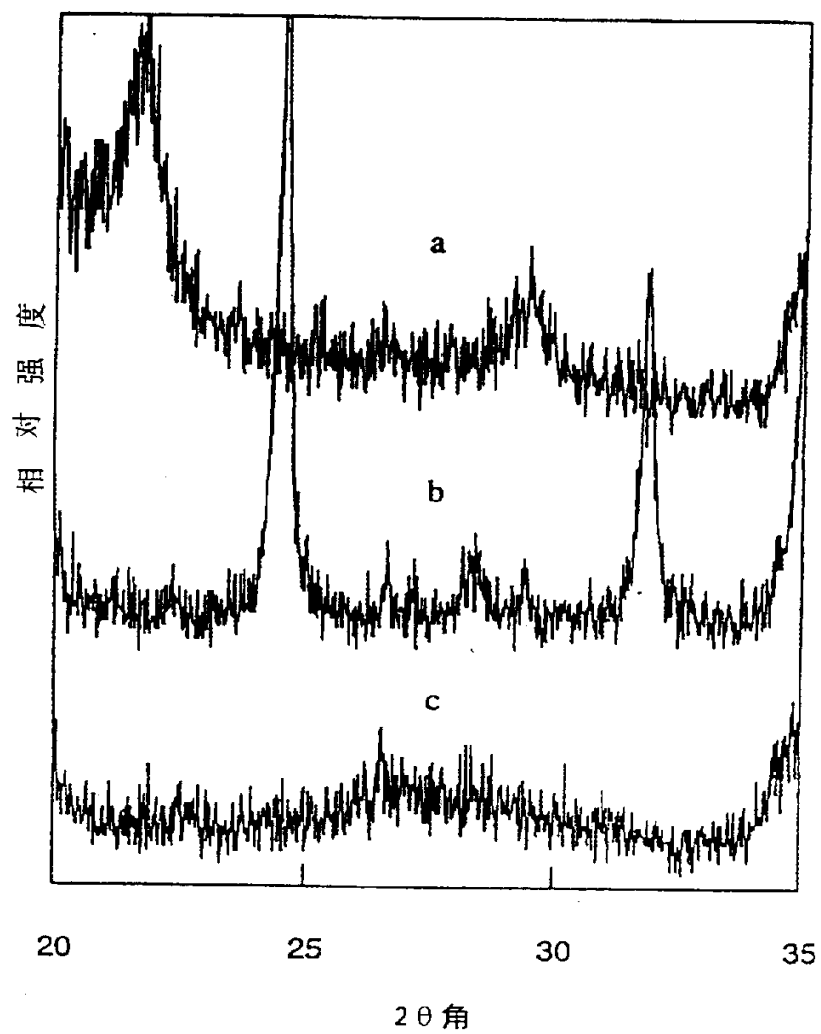


图2

STX-2

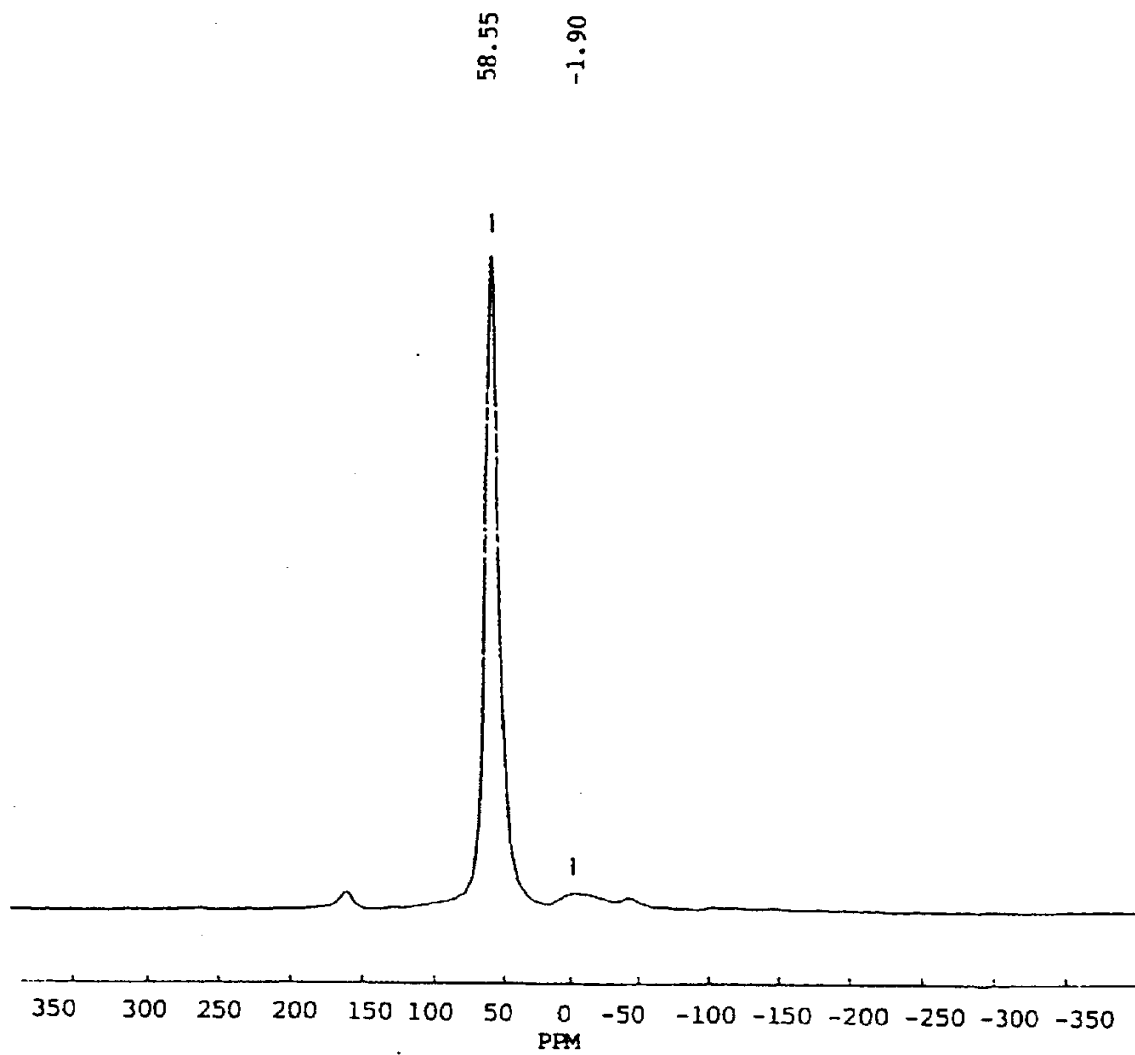


图3

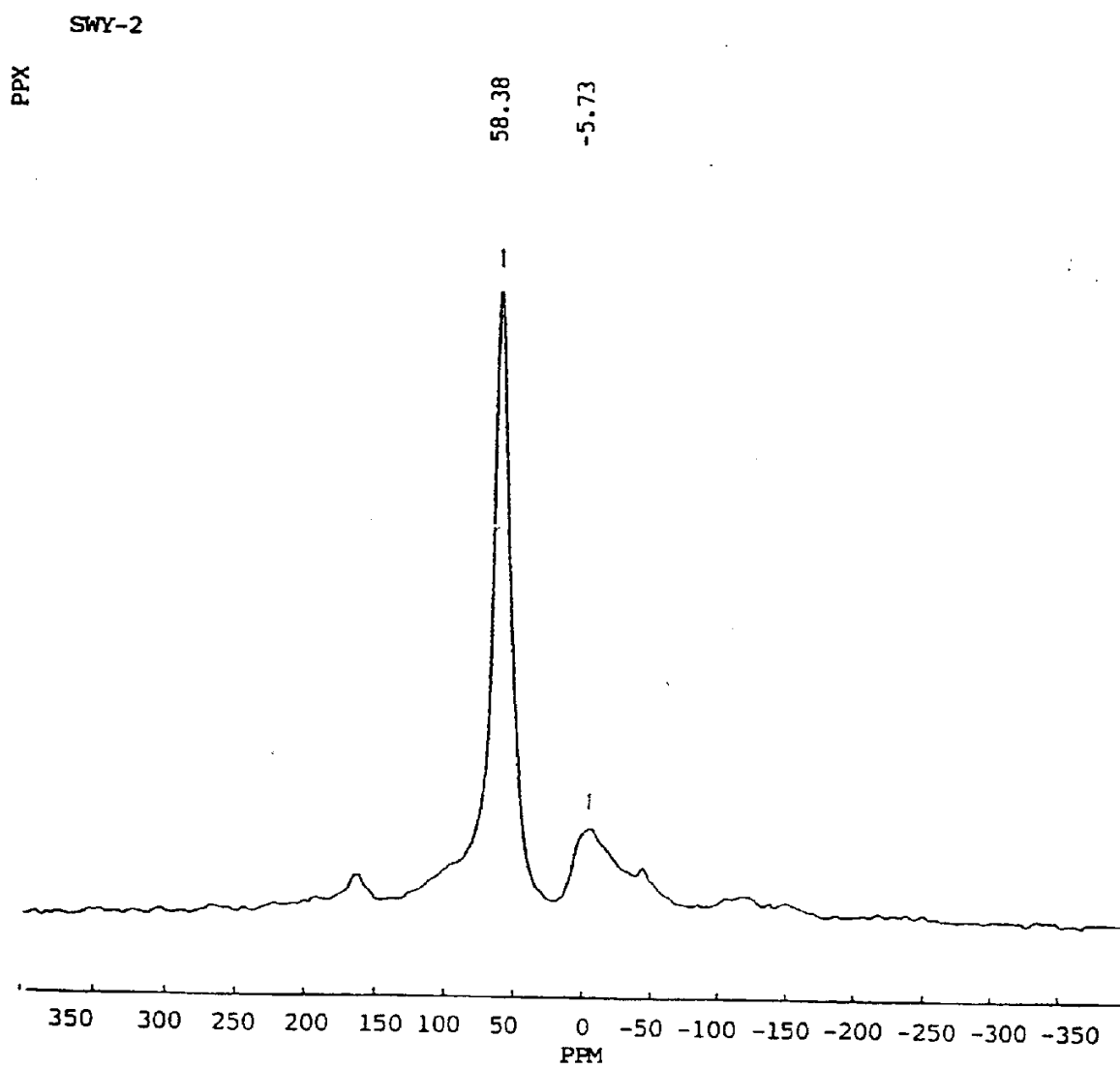


图 4

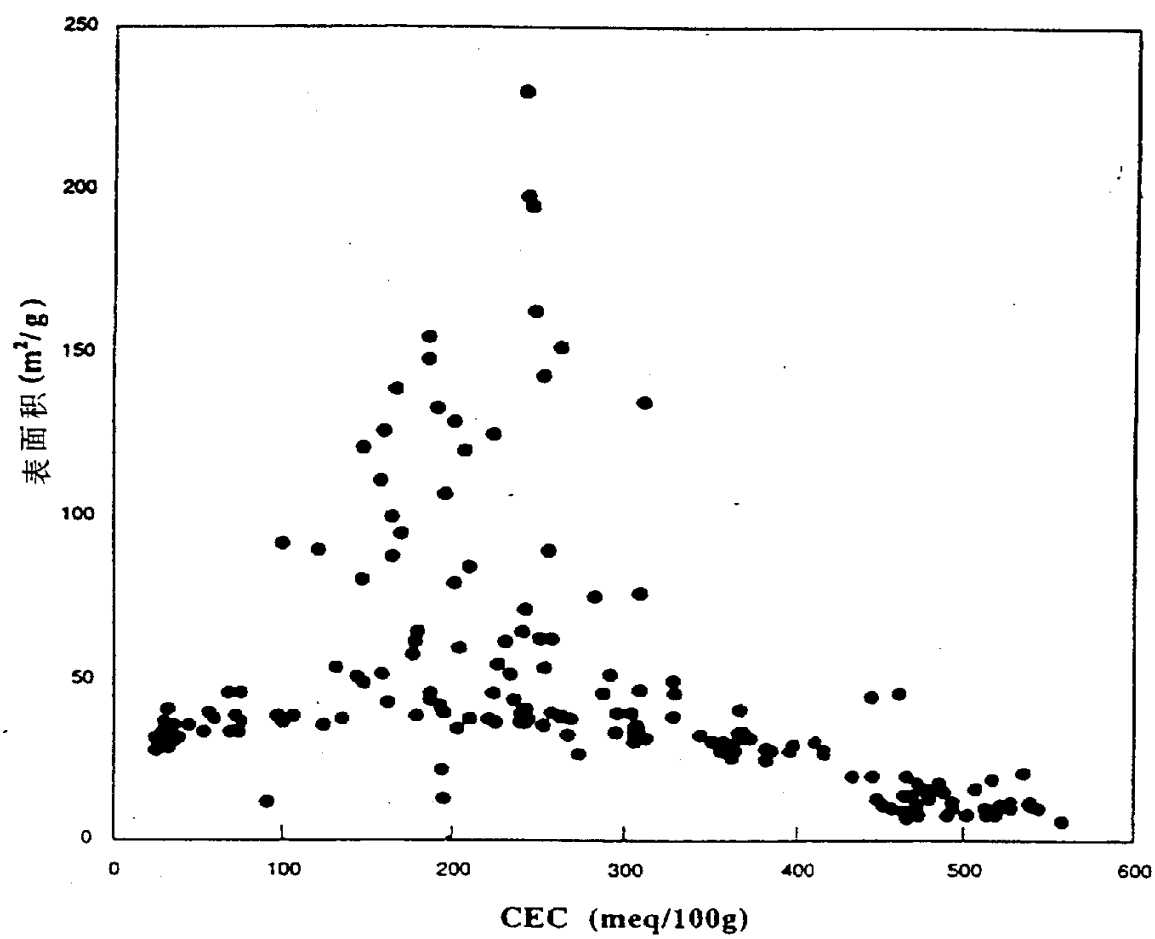


图5

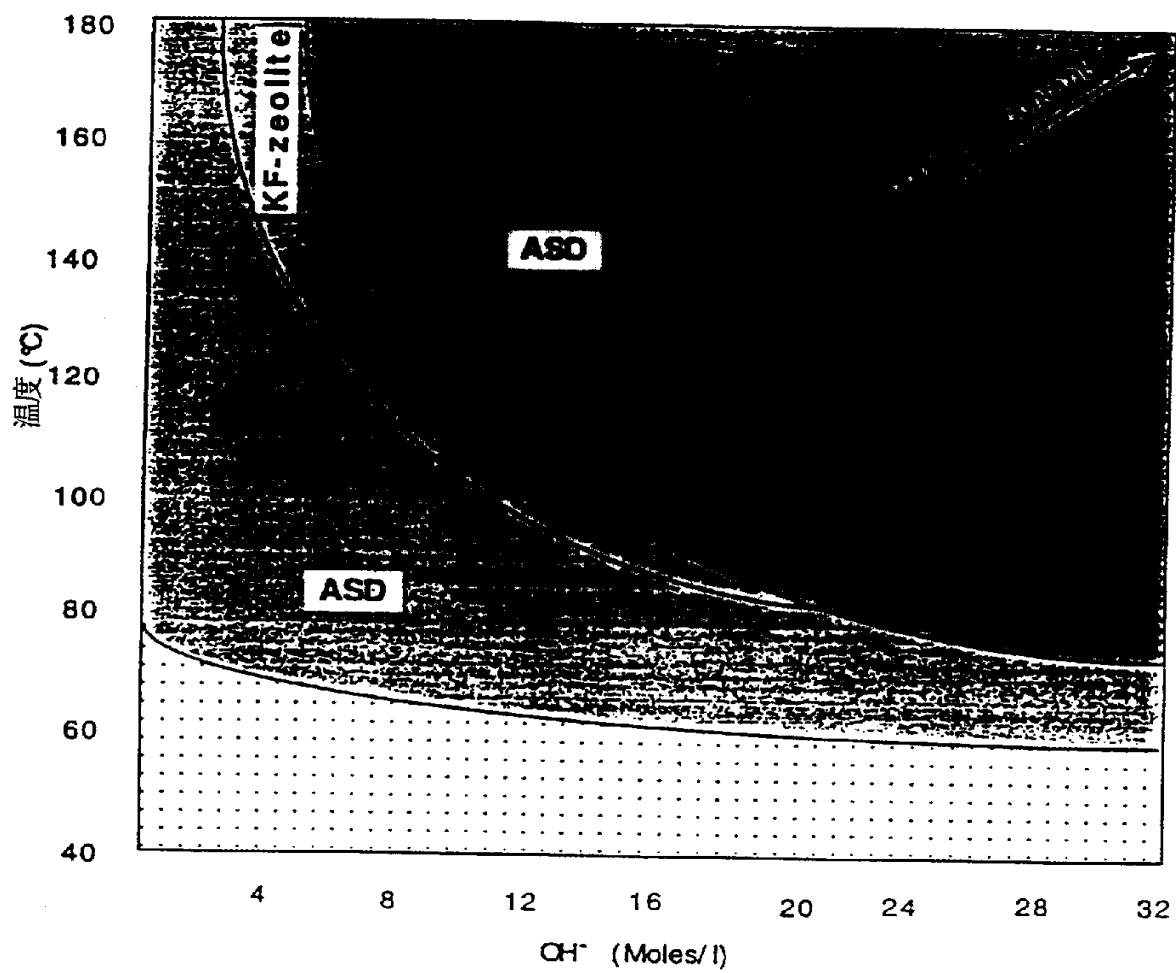


图6

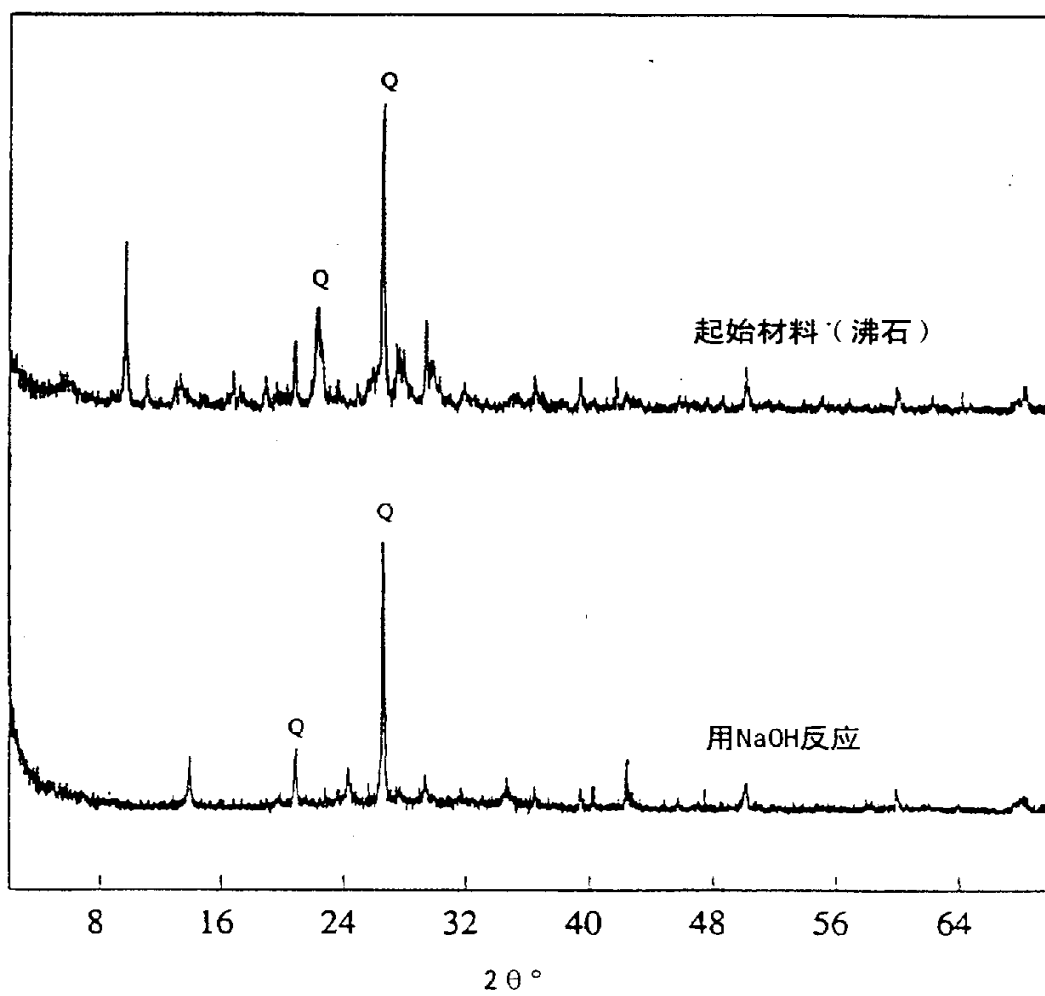


图7

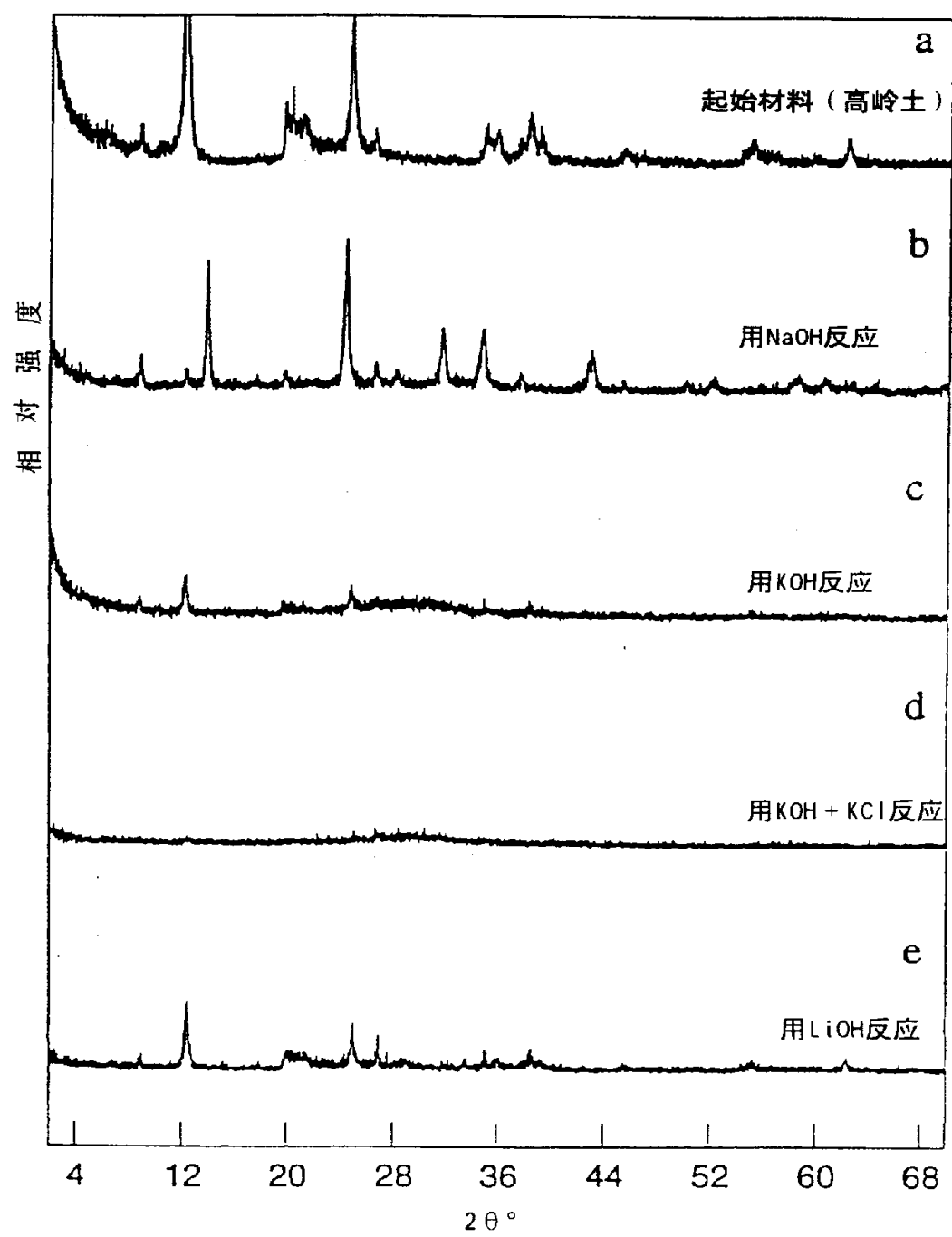


图8

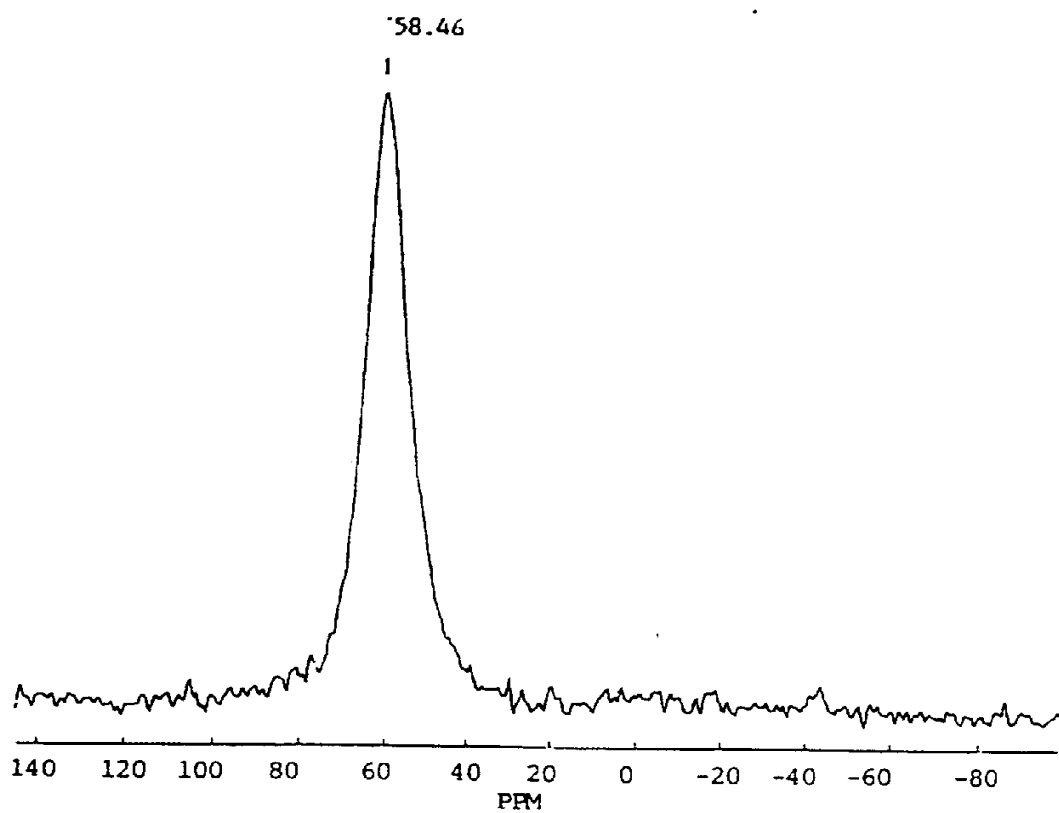


图9

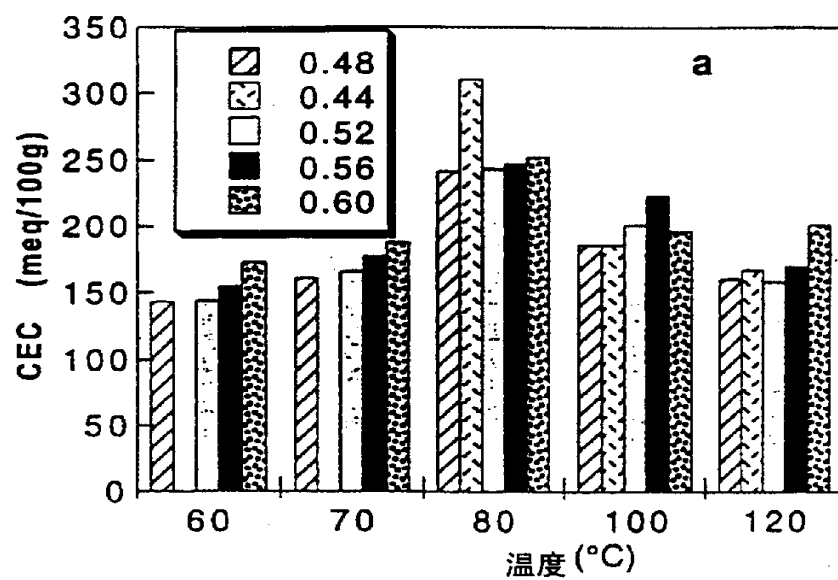


图 10A

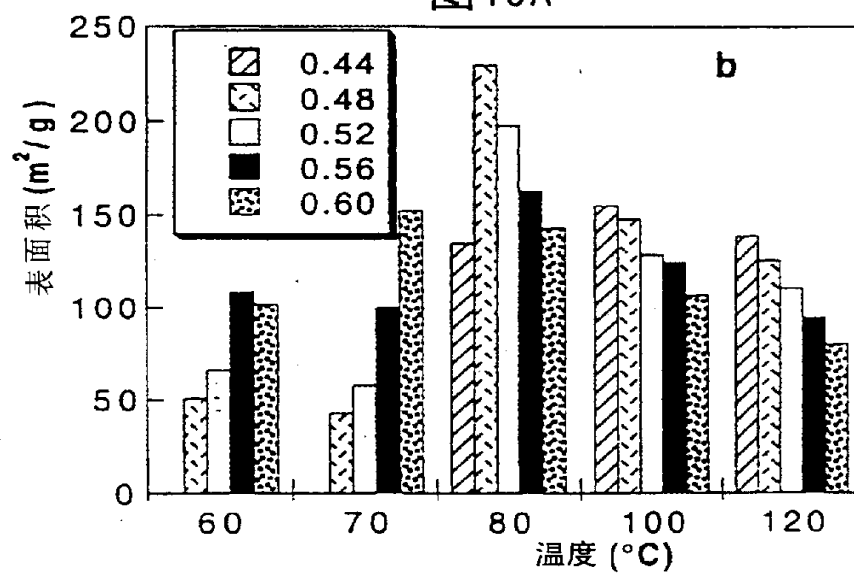


图 10B

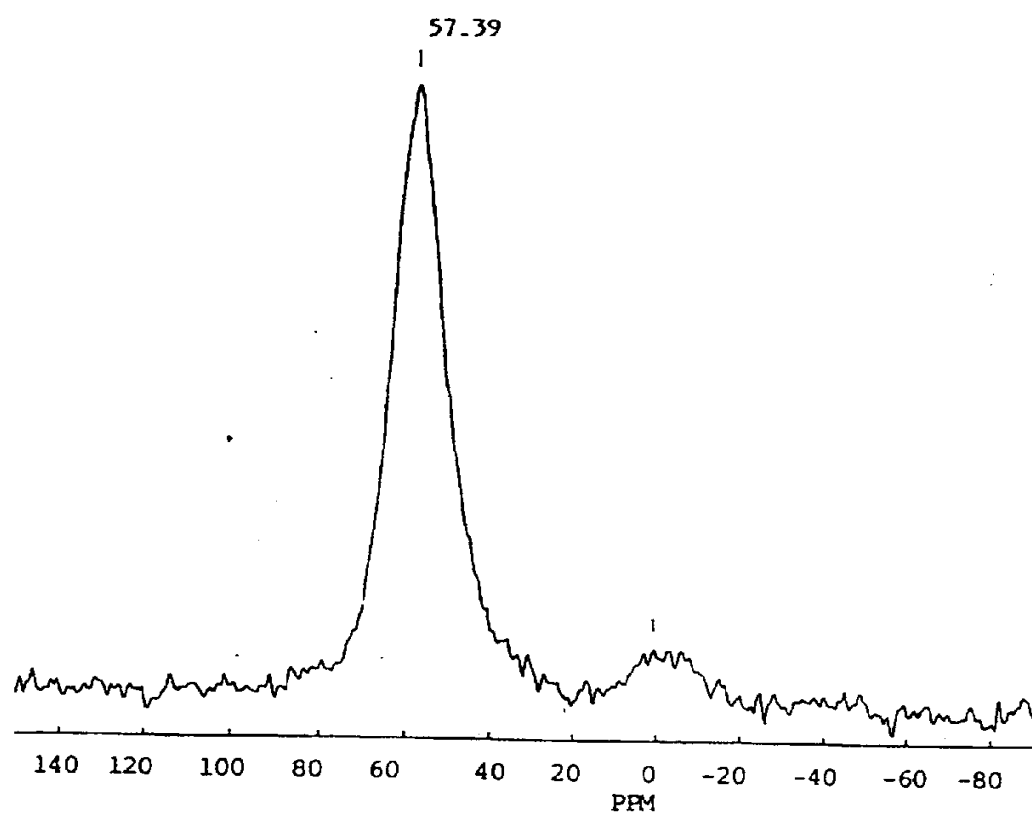


图11

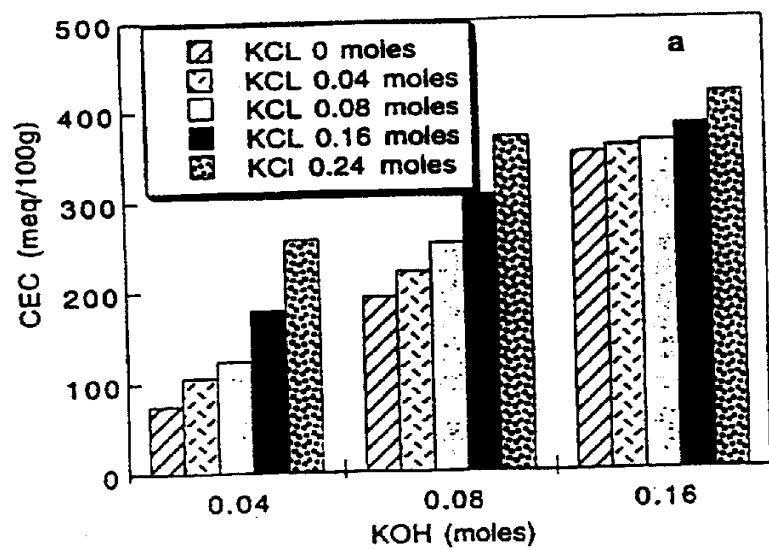


图 12A

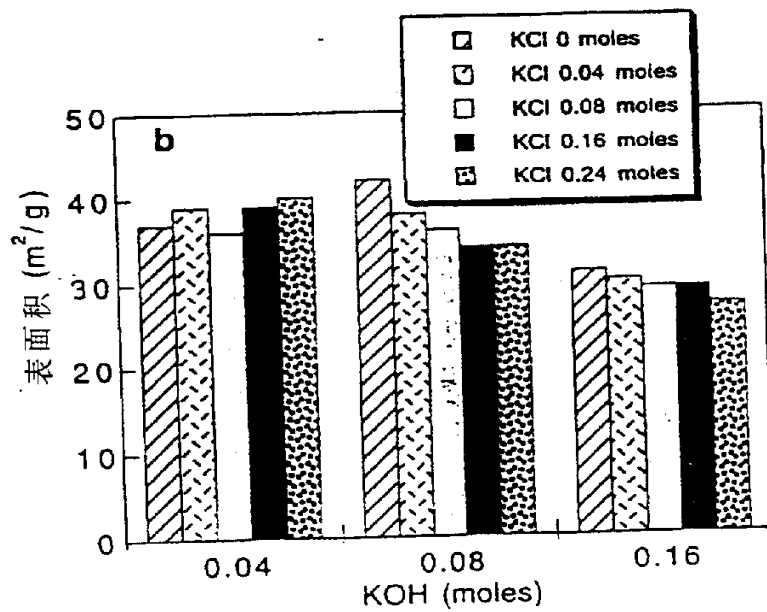


图 12B

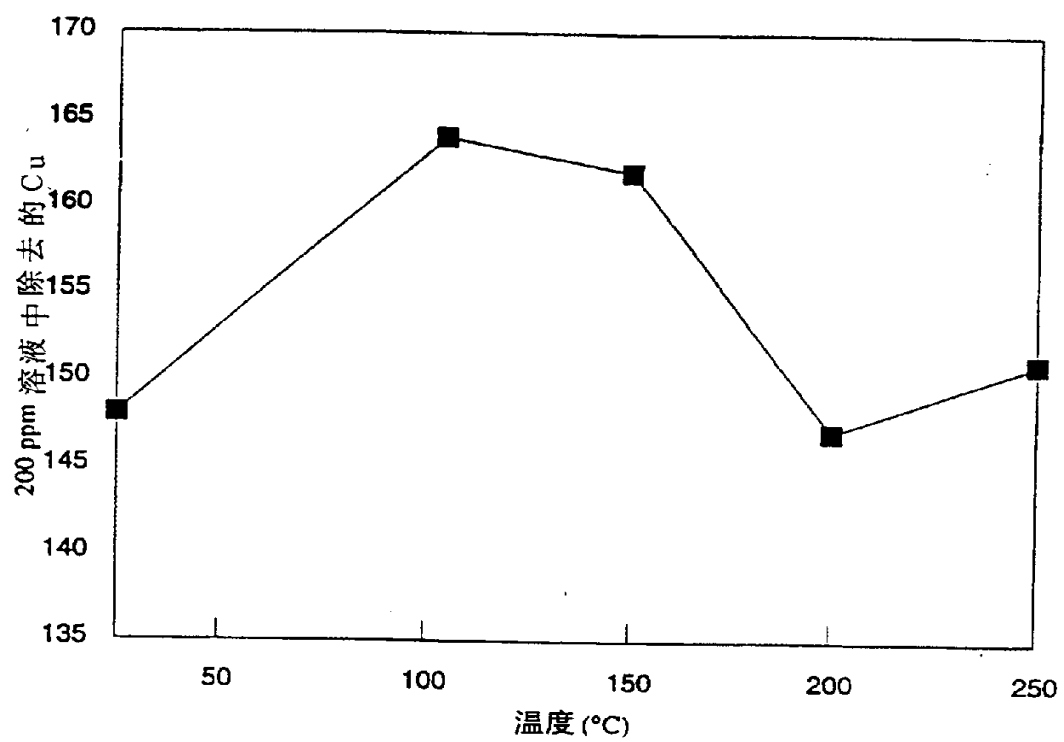


图 13

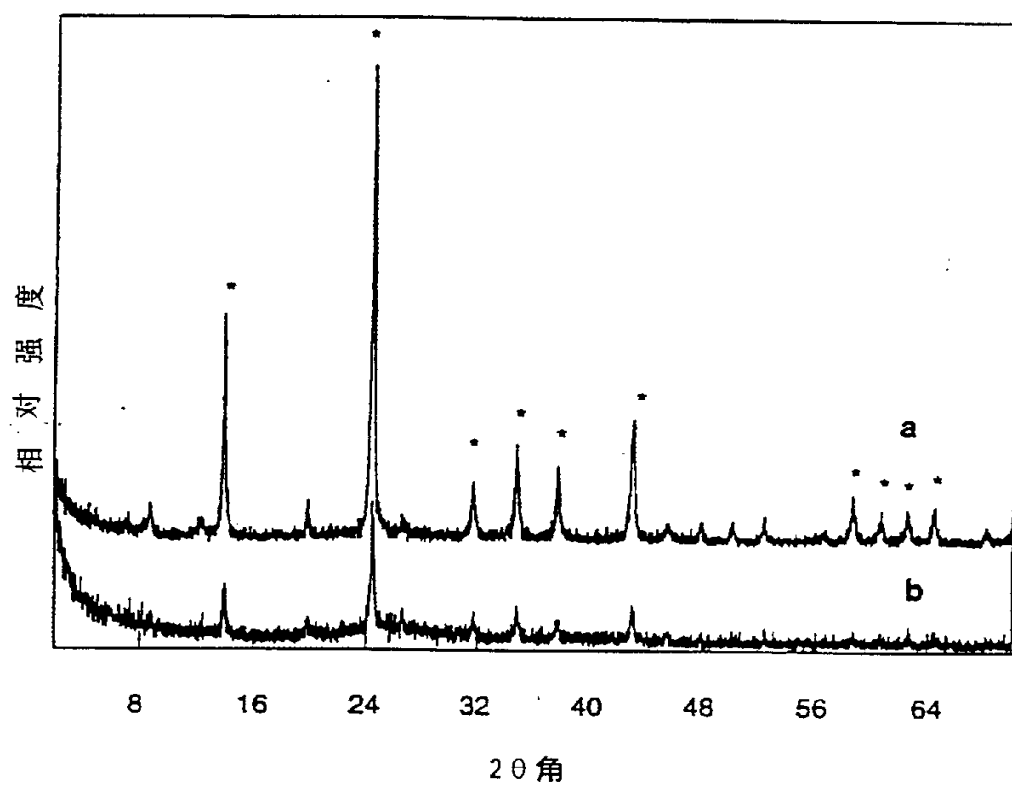


图 14

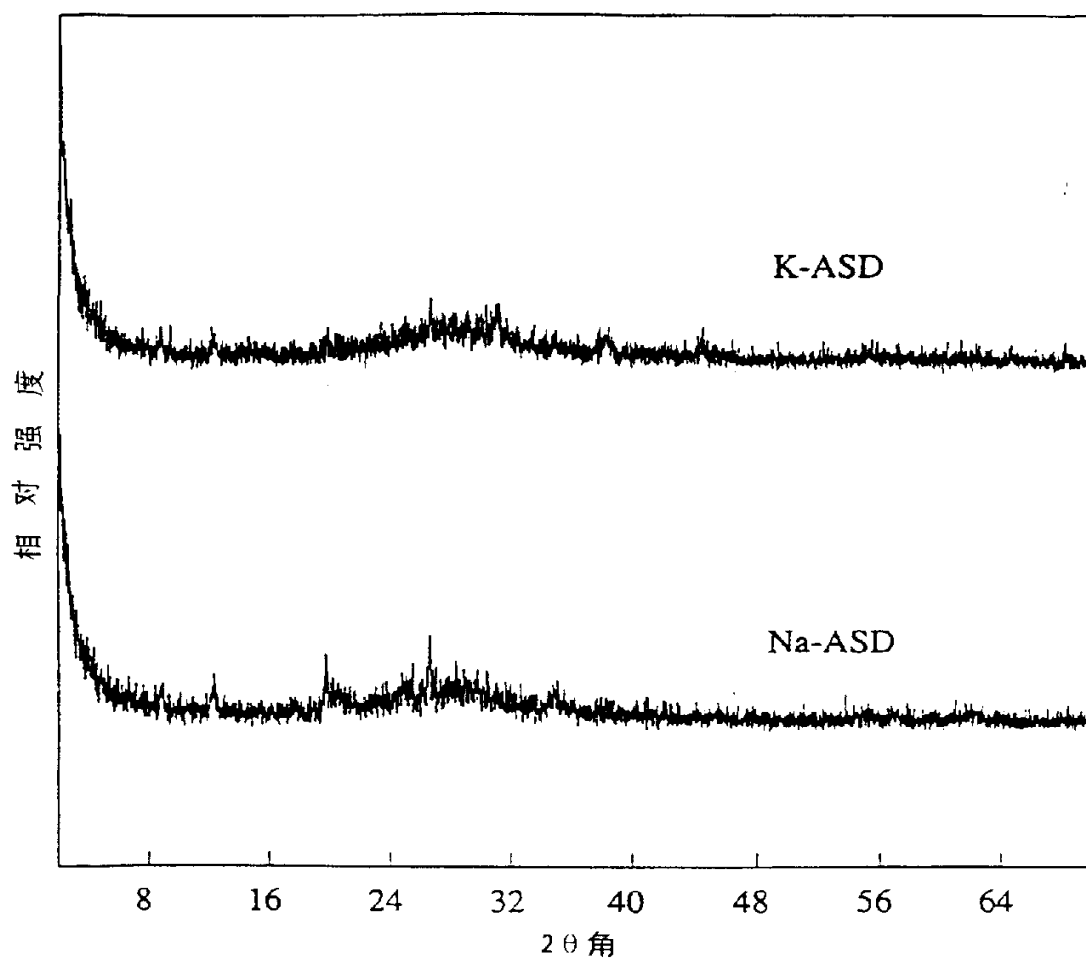


图15

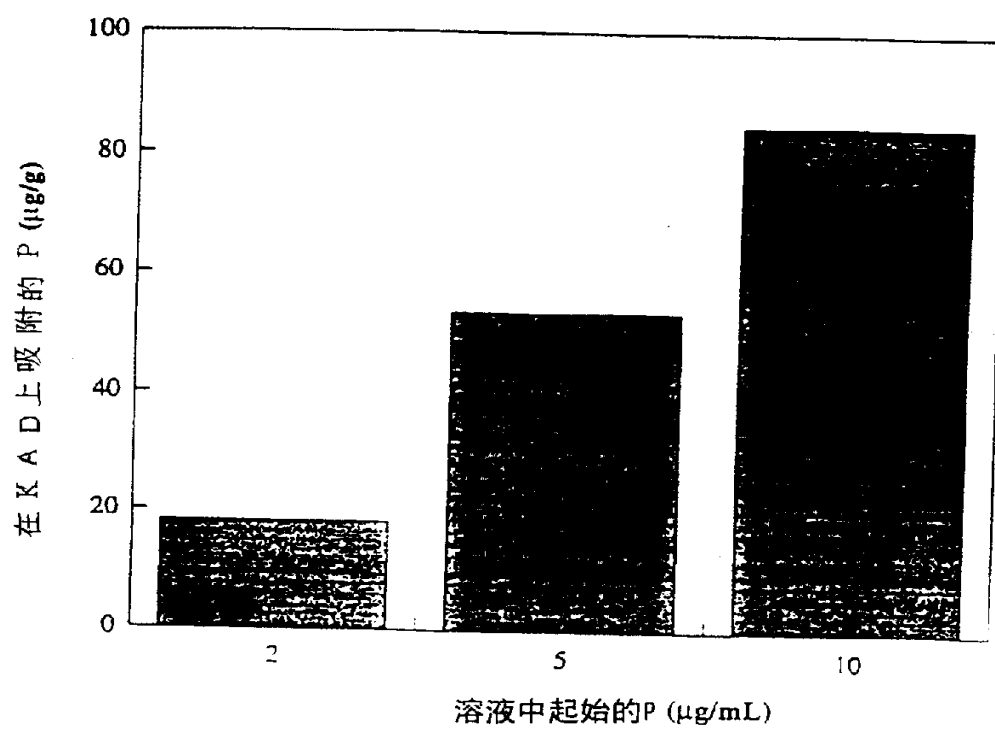


图 16