(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115297963 B
(45)授权公告日 2023.12.26

(21)申请号 202080096173.1
(22)申请日 2020.12.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115297963 A
(43)申请公布日 2022.11.04
(30)优先权数据
62/947,434 2019.12.12 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.08.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/064421 2020.12.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/119380 EN 2021.06.17
(73)专利权人 加州理工学院
地址 美国加利福尼亚州
专利权人 雪佛龙美国公司
(72)发明人 M.E.戴维斯 J.H.康 D.谢
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 宋莉
(51)Int.Cl.
B01J 29/04(2006.01)
B01J 35/10(2006.01)
B01J 37/10(2006.01)
C01B 39/08(2006.01)

(56)对比文件
US 2017252729 A1,2017.09.07
CN 107873015 A,2018.04.03
WO 2019231595 A1,2019.12.05
CN 108698839 A,2018.10.23
CN 106185976 A,2016.12.07
US 2018134571 A1,2018.05.17
US 2014339134 A1,2014.11.20
Kang J H等.Synthesis and characterization of CIT-13, a germanosilicate molecular sieve with extra-large pore openings.Chemistry of Materials.2016,第28卷(第17期),6250-6259.
Shvets O V等.The role of crystallization parameters for the synthesis of germanosilicate with UTL topology.Chemistry-A European Journal.2008,第14卷(第32期),10134-10140.
Boal BW等.Synthesis of Germanosilicate Molecular Sieves from Mono- and Di-Quaternary Ammonium OSDAs Constructed from Benzyl Imidazolium Derivatives: Stabilization of Large Micropore Volumes Including New Molecular Sieve CIT-13.CHEMISTRY OF MATERIALS.2016,第28卷(第7期),2158-2164.
(续)

审查员 陈天奇

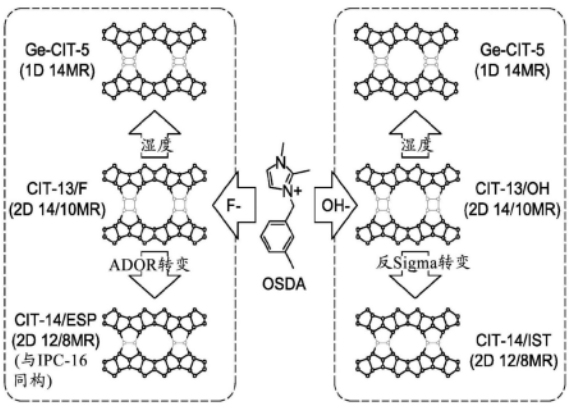
权利要求书3页 说明书37页 附图32页

(54)发明名称

锗硅酸盐CIT-14/IST及其由锗硅酸盐CIT-13/OH的制备

(57)摘要

本公开内容涉及命名为CIT-13/OH和CIT-14/IST的大孔锗硅酸盐组分,两个大孔锗硅酸盐各自具有三维骨架,其分别具有10元和14元环通道以及8元和12元环通道。本公开内容还阐述了在与反sigma转变一致的条件下将前者转化为后者的方法。还公开了大孔锗硅酸盐组分的用途。



CN 115297963 B

[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

Kang J H等.Fluoride-free synthesis of germanosilicate CIT-13 and its inverse sigma transformation to form CIT-14.Chemistry of Materials.2020,第32卷(第5期),2014-2024.

徐燕.新型开放骨架锗酸盐化合物的合成、结构与表征.中国博士学位论文全文数据库 (工程科技I辑).2013,(第8期),B014-531.

1.结晶微孔锗硅酸盐组分,命名为CIT-14/IST,具有8元和12元环通道,其特征在于粉末X射线衍射图案,所述粉末X射线衍射图案具有在7.59±0.5、8.07±0.5、12.88±0.3、19.12±0.3、19.32±0.3、20.73±0.3、22.33±0.3、24.37±0.3、27.19±0.3和27.69±0.3度2-θ处的特征峰中的至少五个,所述结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分具有在12:1至20:1的范围内的Si:Ge比率。

2.权利要求1的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其包含正交晶体。

3.权利要求2的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其特征在于Cmmm空间群,或Cmcm空间群,或两个域的晶体内混合,该混合具有无序。

4.权利要求2的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其晶体具有根据以下的晶胞参数:

晶系	正交
a (Å)	21.9 ± 0.2
b (Å)	13.7 ± 0.2
c (Å)	10.1 ± 0.2
α = β = γ	90°

5.权利要求1的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其中8元环通道具有3.3 Å x 3.9 Å的孔尺寸,并且12元环通道具有4.9 Å x 6.4 Å的孔尺寸。

6.权利要求1的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其为无氟离子的。

7.权利要求1的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其具有微孔,所述微孔任选地含有碱金属阳离子盐、碱土金属盐、过渡金属、过渡金属氧化物、过渡金属盐或其组合。

8.命名为CIT-13/OH的结晶微孔锗硅酸盐,其为无氟离子的,具有拥有通过10元和14元环限定的孔的三维骨架,并且显示出具有在6.45±0.2、7.18±0.2、12.85±0.2、20.78±0.2、26.01±0.2和26.68±0.2度2-θ处的至少五个峰的粉末X射线衍射图案,其中所述结晶微孔锗硅酸盐具有d4r单元,每个d4r单元包含平均至少4个Ge原子,允许在d4r单元中存在Ge-4-环。

9.权利要求8的结晶微孔锗硅酸盐CIT-13/OH,其具有在3.5至5.2的范围内的Si:Ge比率。

10.权利要求8的结晶微孔锗硅酸盐CIT-13/OH组分,其具有微孔,所述微孔任选地含有碱金属阳离子盐、碱土金属盐、过渡金属、过渡金属氧化物、过渡金属盐或其组合。

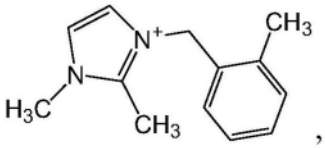
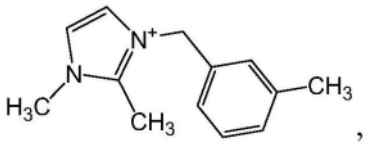
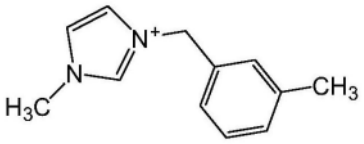
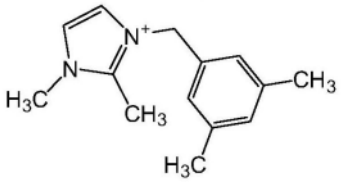
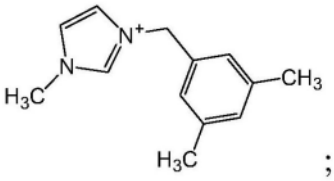
11.权利要求8的结晶微孔锗硅酸盐CIT-13/OH的制备方法,所述方法包括:在使命名为CIT-13/OH的结晶微孔锗硅酸盐组分有效结晶的条件下水热处理衍生自以下的掺混物的含水组合物:

(a)氧化硅SiO_2源;

(b)氧化锗GeO_2源;和

(c)氧化铝、氧化硼、氧化镓、氧化铪、氧化铁、氧化锡、氧化钛、氧化钒、氧化锌、氧化锆或其组合或混合物的任选的源;

(d)至少一种取代的苄基-咪唑鎓有机结构导向剂阳离子的氢氧化物盐,其具有以下结构:


,

,

,

,或

;

(e)任选地至少一种组成一致的晶种;和

(f)水;

并且其中含水组合物含有

(a)在2至4的范围内的Si:Ge的摩尔比;

(b)水:Si的摩尔比在8:1至12:1的范围内的水;

(c)水:(SiO_2+GeO_2)的摩尔比在6:1至7:1的范围内的水;

(d)OH:(SiO_2+GeO_2)的摩尔比在0.3:1至0.7:1范围内的氢氧离子OH;

并且其中含水组合物没有氟离子。

12.权利要求11的方法,其中所述含水组合物含有

(a)在2.5至3.0的范围内的Si:Ge的摩尔比;

(b)水:Si的摩尔比在8:1至12:1的范围内的水;

(c)水:(SiO_2+GeO_2)的摩尔比在6:1至7:1的范围内的水;

(d)OH:(SiO_2+GeO_2)的摩尔比在0.3:1至0.7:1范围内的氢氧离子OH;

并且其中含水组合物没有氟离子。

13.权利要求1的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST的制备方法,所述方法包括使权利要求8的结晶微孔锗硅酸盐CIT-13/OH与浓的强含水矿物酸在升高的温度下并且持续足以形成中间体微孔锗硅酸盐“-CIT-14”的时间来接触,其中所述浓的强含水矿物酸不包括具有能够并入到骨架晶格中的阴离子的那些酸。

14.权利要求13的方法,其中(a)矿物酸是含水HCl或HNO_3;(b)强含水矿物酸的浓度在6至12M的范围内;(c)升高的温度是在80℃至120℃的范围内的温度;和/或(d)足够的时间在4至24小时的范围内。

15.权利要求13的方法,其进一步包括分隔中间体微孔锗硅酸盐“-CIT-14”,用水洗涤“-CIT-14”材料直到洗涤液为pH中性,然后将该经分隔和洗涤的“-CIT-14”材料在450℃至650℃的温度范围内加热,持续在2至12小时的范围内的时间。

16.权利要求7的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分或权利要求10的结晶微孔锗硅酸盐CIT-13/OH组分作为催化剂或载体用于分离气体的用途。

17.工艺,其包括:通过使相应的原料与权利要求7的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分或权利要求10的结晶微孔锗硅酸盐CIT-13/OH组分接触而

(a)在低温下用CO将二甲基醚DME羰基化;

(b)用甲烷还原NOx:

(c)将烃裂化、加氢裂化或脱氢;

(d)使烃原料脱蜡;

(e)将链烷烃转化为芳族化合物:

(f)使芳族化合物原料异构化或歧化;

(g)使芳族烃烷基化;

(h)使烯烃低聚;

(i)使低级醇胺化;

(j)从烃原料分离和吸附低级烷烃;

(k)使烯烃异构化;

(l)由较低分子量的烃生产较高分子量的烃;

(m)重整烃

(n)转化低级醇或其它氧化烃以生产烯烃产品;

(o)用过氧化氢使烯烃环氧化;

(p)在氧的存在下降低气体物流中所含的氮氧化物的含量;

(q)从含氮气体混合物分离氮;或

(r)将含有氢和一氧化碳的合成气体转化为烃物流;或(s)降低初始烃产物中的有机卤化物的浓度。

18.根据权利要求17的工艺,其中(n)包括甲醇至烯烃工艺。

锗硅酸盐CIT-14/IST及其由锗硅酸盐CIT-13/OH的制备

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年12月12日提交的美国临时专利申请No.62/947,434的优先权,该专利申请的内容出于所有目的通过引用的方式并入。

[0003] 政府权利

[0004] 无

技术领域

[0005] 本公开内容涉及命名为CIT-13/OH和CIT-14的锗硅酸盐以及通过反sigma转变将前者转化为后者。

背景技术

[0006] 沸石作为非均相催化剂发挥重要作用,并且用于各种工业环境(settings,设置)中。最初,这些材料的开发主要是为了支持石油工业寻求创造更多选择性、更强大的催化剂以制造汽油和其它燃料。目前,这些固体已作为特种材料出现,其性质基于结构和化学组成,能够处理特定的大规模应用。虽然必须付出相当大的努力才能将一种新材料从发现阶段转化成商业上可行的催化剂,但仍有发现新结构的空间,希望一种可能作为比现有材料更优异者出现。

[0007] 寻找新材料的一个目标是希望在其内表面中保留一些催化性质的越来越大的孔可能够在油提质领域处理更大的进料分子。

[0008] 因此,仍然对发现用于这些应用中的新结晶相感兴趣。本工作旨在解决该领域中的现有技术的不足。

[0009] 合成分子筛典型地使用水热合成制备,所述水热合成涉及使用无机(Na+、K+等)和有机结构导向剂(OSDA),矿化剂(OH-或F-),杂原子(除了Si元素之外的例如Al、B、Ge、Ti、Sn等)等。结晶分子筛的合成是复杂的。虽然在设计配方和组装方法的某些部分方面正在取得进展,但这种方法使得难以预测结果。

[0010] 现有沸石的拓扑转变作为一种制备新沸石骨架的方法发挥了作用,这些骨架从未通过常规的水热方法合成。一个典型的实例是用于锗硅酸盐转变的组装-解组装-组织-重新组装(ADOR)策略,其使用锗位点的性质,这些位点优选占据小的复合构建单元(CBU)例如双4环(d4r)。这些转变分别在图1(A)和1(B)中示意性地示出。

[0011] CIT-13(*CTH:星号(*)表示在结构中存在晶体学无序),一种拥有14MR和10MR通道的超大孔骨架,是在研究具有苄基侧基的咪唑鎓衍生的化合物作为OSDA发挥作用的能力的过程期间发现的。还已经报道了由基于咪唑鎓的OSDA和基于氟离子(fluoride,氟化物)的凝胶结晶的同构(等结构,isostructural)锗硅酸盐NUD-2和SAZ-1。CIT-13由通过富Ge的d4r单元的二维阵列桥接的富Si的cfi层构成。cfi层的结构为d4r单元提供了两个晶体学上等效的位置。该等效性通过CIT-13骨架中的d4r单元的位置无序和*CTH-至-CFI的转变来表现(图1(C))。最重要的是,CIT-13的结构与IM-12的结构相似,IM-12已经显示出丰富的锗硅

酸盐转变化学性质。

[0012] 本发明人先前报道了*CTH和UTL之间的相似性,并且公开了基于ADOR转变制备的分别具有2D 12/8MR和1D 10MR通道系统的两种新型骨架CIT-14和CIT-15。然而,尚未制备出对于由粉末X射线衍射(PXRD)进行Rietveld精修而言足够品质的ADOR产物。这可能是由于层间区域内潜在地存在Si-O-Si连接,这可导致不完全脱层。Liu等人报道了弱碱溶液(例如氢氧化铵)可解离层间Si-O-Si键,其阻碍CIT-13的cfi型层的完全脱层,并且获得结构ECNU-21(与CIT-15同构)。我们还发现,弱碱溶液可从具有双锯齿形链(dzc)复合构建单元而不是d4r单元的锗硅酸盐Ge-CIT-5使cfi型层脱层。最近,还报道了ECNU-23(与CIT-14同构)的形成及其结构解(基于电子衍射)也来自从CIT-13的d4r单元的部分脱锗酸盐(degermanation)。该合成类似于IM-12的反sigma转变。然而,由于其d4r单元内固有的锗排列,从未报道过通过使用强酸浸出纯Ge-4-环进行的CIT-13的反sigma转变。

发明内容

[0013] 本公开内容涉及衍生自最近报道的如美国专利No.10,828,625中所述通过无氟离子的氢氧化物(hydroxide,氢氧根)途径制备的具有CIT-13拓扑结构的结晶微孔锗硅酸盐的新锗硅酸盐。出于所有目的,包括制造和使用CIT-13拓扑材料的表征和方法,将该参考文献通过引用的方式以其全文并入本文。这些CIT-13锗硅酸盐是使用苄基-咪唑鎓有机结构导向剂水热制备的,并且特征为拥有具有通过10元和14元环限定的孔(孔尺寸分别为6.2 x 4.5 Å和9.1 x 7.2 Å)的三维骨架。这是第一个已知的具有该结构的结晶硅酸盐。这些结构通过如下表征:它们的粉末X射线衍射(PXRD)图案、它们的晶胞参数、SEM显微照片、^{29}Si MAS NMR光谱和吸附/解吸等温线。

[0014] 本公开内容描述了在不使用氟离子的情况下合成的含锗、超大孔分子筛CIT-13。在移除堵塞的有机物后,从无氟离子制剂获得的CIT-13显示出与在氟离子的存在下制备的CIT-13样品存在差异。使用无氟离子方法制造的CIT-13能够经历反sigma转变以产生无介孔CIT-14,并且从含氟离子的合成转变成CIT-5型锗硅酸盐的速度比具有相似Si/Ge比率的Ge-CIT-13快得多。CIT-14的Rietveld精修结构解证实,它拥有12元和8元环通道,但为该材料提供的晶胞参数与先前报道的略有不同。来自^{19}F魔角旋转(MAS)和^{1}H-^{29}Si交叉极化(CP)MAS核磁共振(NMR)光谱的结果揭示,在没有氟离子的情况下结晶的CIT-13具有不同于在氟离子的存在下合成的CIT-13的锗位点。

[0015] 本公开内容进一步涉及操纵这些CIT-13锗硅酸盐的结构的方法,这些CIT-13锗硅酸盐已经通过无氟离子的氢氧化物途径制备。通过使它们在适合于实现反sigma转变的反应条件下经历热和蒸汽,具有在3.8至10的范围内的Si/Ge比率。该材料的该机制是先前未知的。本公开内容还涉及衍生自这样的操纵的锗硅酸盐CIT-14产物。先前,如美国专利No.10,293,33中所述,锗硅酸盐CIT-14可通过命名为CIT-13P的页硅酸盐的ADOR转变(组装-解组装-组织-重新组装)获得,该专利的内容出于所有目的或至少对于制备和表征CIT-14的方法通过引用的方式并入本文。

[0016] 本公开内容的某些实施方案包括那些具有8元和12元环通道的结晶微孔锗硅酸盐组分(compositions,组合物)(命名为CIT-14/IST)。在一些实施方案中,CIT-14/IST组分特征在于:具有在7.59±0.5、8.07±0.5、12.88±0.5、19.12±0.5、19.32±0.5、20.73±0.5、

22.33±0.5、24.37±0.5、27.19±0.5和27.69±0.5度2-θ处的至少五个、七个或十个特征峰的粉末X射线衍射(XRD)图案。本公开内容进一步提供了与峰相关的不同不确定性、特征峰的全范围以及表征这些材料的峰的相对强度和选择的更完整公开。

[0017] 在一些实施方案中,CIT-14/IST组分特征在于它们的Si:Ge比率在12:1至20:1或14:1至18:1的范围内,或在这些范围内的子范围内。

[0018] 在一些实施方案中,CIT-14/IST组分通过权利要求1至4表征,其中晶体是正交的。在一些实施方案中,CIT-14/IST晶体具有Cmmm空间群,或Cmcm空间群,或两个域的晶体内混合(无序)。在一些实施方案中,结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分具有根据以下的晶胞参数:

[0019]

晶系	正交	
a (Å)	21.9 ± 0.2	21.9007(7)
b (Å)	13.7 ± 0.2	13.7360(4)
c (Å)	10.1 ± 0.2	10.1138(2)
α = β = γ	90°	

。

[0020] 在一些实施方案中,8元环通道具有约3.3 Å x 3.9 Å的CIT-14/IST组分的孔尺寸,并且12元环通道具有约4.9 Å x 6.4 Å的孔尺寸。物理变形(例如压缩)或Si:Ge的比率可改变这些值。

[0021] 在一些实施方案中,结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分衍生自或可衍生自命名为CIT-13/OH的结晶微孔锗硅酸盐的反sigma转变。在一些实施方案中,通过如下,结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分衍生自或可衍生自命名为CIT-13/OH的结晶微孔锗硅酸盐:使CIT-13/OH锗硅酸盐在升高的温度下经历浓缩的含水矿物或其它强含水酸条件持续足以使CIT-13/OH锗硅酸盐脱锗酸盐以形成“-CIT-14”组分的时间,分隔和煅烧该原样形成(as-formed)的“-CIT-14”锗硅酸盐以形成结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分。用于实现这些转变的示例性条件在本公开内容的其它地方阐述。

[0022] 在本公开内容中更明确地阐述了制造结晶微孔CIT-13/OH锗硅酸盐的具体形式、特性和条件,但是这些组合物需要在不存在氟离子的情况下并且在一定的Si:Ge比率内制造。这些CIT-13/OH锗硅酸盐的合成方便地使用本文所述的特定取代的苄基-咪唑鎓有机结构导向剂(OSDA)阳离子进行。在一些优选实施方案中,前体CIT-13/OH锗硅酸盐是无氟离子的并且具有平均至少、优选大于4个Ge原子的d4r单元,从而允许在d4r单元中存在Ge-4-环。

[0023] 在其它实施方案中,结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分包含含有至少一种碱金属盐、碱土金属阳离子盐、过渡金属、过渡金属氧化物、过渡金属盐或其组合的微孔。

[0024] 在其它实施方案中,结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST,无论是呈酸形式还是含金属形式,都在本文其它处所述的一系列工艺中用作催化剂或吸附剂。

[0025] 本公开内容还包括涉及结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST的制备的其它实施方案,包括那些包含以下的方法:使结晶微孔CIT-13/OH锗硅酸盐在升高的温度下与浓缩的强含水矿物酸接触持续足以将结晶微孔锗硅酸盐CIT-13/OH锗硅酸盐转化为原样制造(as-made)

的“-CIT-14”组分的时间。本公开还包括预煅烧的、原样制造的“-CIT-14”组分。

[0026] 本公开内容还包括通过如本文所具体描述的氢氧化物途径制备的CIT-13/OH锗硅酸盐的那些实施方案。本公开内容还包括如下的CIT-13/OH锗硅酸盐的那些实施方案:所述CIT-13/OH锗硅酸盐的特征在于具有每个d4r含有平均至少、优选大于4个Ge原子的d4r单元,从而允许在d4r单元中存在Ge-4-环。本公开内容还包括如下的CIT-13/OH锗硅酸盐的那些实施方案,所述CIT-13/OH锗硅酸盐表现出先前未观察到的反应性特征,这是本文所阐述的新的和独特的物理特征的结果。

附图说明

[0027] 本专利或申请的文件含有至少一张彩色图画/照片。美国专利局将根据要求和支付必要的费用提供本专利或专利申请出版物的副本以及彩色图画/照片。

[0028] 当结合附图阅读时,进一步理解本申请。为了说明主题,在附图中示出了主题的示例性实施方案;然而,当前公开的主题不限于公开的具体方法、装置和系统。另外,附图不一定按比例绘制。在附图中:

[0029] 图1(A-C)提供了已知的锗硅酸盐转变的示意图:图1(A)反sigma转变;图1(B)ADOR转变;和图1(C)d4r阵列的无扩散重排(*CTH-至-CFI转变)。*CTH型骨架作为模型母材料显示

[0030] 图2示出了本文中进行和报道的研究的示意图。

[0031] 图3(A-B)说明了CIT-14/ESP的结构(ESP代表乙氧基硅烷基化柱化(pillaring)),包括其理论PXRD数据(图3(A))和孔通道尺寸(图3(B)),如美国专利No.10,293,33中所述。

[0032] 图4(A-B)示出了CIT-14/IST样品的SEM图像,其衍生自(a)CIT-13/OH[3.71](图4(A));和CIT-13/OH[3.56](图4(B))。

[0033] 图5(A-C)示出了CIT-13/OH样品的SEM图像:CIT-13/OH[3.71](图5(A));CIT-13/OH[3.56](图5(A)),和CIT-13/OH[4.33](图5(C))。

[0034] 图6示出了CIT-13/OH[4.33]、CIT-13/F[4.33]的原样制造的形式的^{1}H-^{13}C8kHz CPMAS光谱,和1,2-二甲基-3-(3-甲基苄基)咪唑鎓氯化物在氯仿-d中的^{13}C溶液光谱。

[0035] 图7示出了CIT-13/OH[4.33]的原样制造的形式的^{1}H-^{29}Si 8kHz CPMAS光谱。

[0036] 图8(A-G)示出了CIT-13的表征。图8(A):可在没有氟离子矿化剂的情况下使CIT-13结晶的两种OSDA。图8(B-E):CIT-13/OH样品的选定实例的PXRD图案:(b)原样制造的和图8(C):经煅烧的CIT-13/OH[3.88],图8(D):原样制造的和图8(E):经煅烧的CIT-13/OH[4.33]。图8(F):具有Si/Ge～5的参考CIT-13/F的PXRD曲线。图8(G):CIT-13/OH[3.56]和CIT-13/F[4.18]以对数标度的Ar吸附等温线。

[0037] 图9(A-K)示出了与具有Si/Ge＝大约5的参考CIT-13/F的PXRD图案相比的原样制备的CIT-13/OH样品的PXRD图案。图9(A):参考CIT-13/F,图9(B):批次#A,图9(C):批次#5,图9(D):批次#7,图9(E):批次#8,图9(F):批次#12,图9(G):批次#13,图9(H):批次#15,图9(I):批次#16,图9(J):批次#17,和图9(K):批次#18。

[0038] 图10示出了原样制备的CIT-13/OH样品及其再氟化形式的PXRD图。(310)衍射被突出显示

[0039] 图11(A-E)示出了基于PXRD曲线观察到的*CTH-至-CFI转变期间的结构变化。经煅

烧的CIT-13/OH[4.33](图11(A-B))和CIT-13/OH[3.88](图11(C-D))暴露于环境湿度10天之后在(a,c)4-40°和(b,d)5-9°的范围内的PXRD曲线。与CIT-13/F[4.31]的d200层间距离相比的CIT-13/OH[4.33]的d200层间距离的变化(图11(E))。

[0040] 图12示出了经煅烧的CIT-13/OH[3.88]和由其制备的Ge-CIT-5的^{29}Si 8kHz MAS光谱。^{29}Si MAS NMR在性质上与通过美国专利No.10,293,33中描述的ADOR合成制备的CIT-14/ESP锗硅酸盐的性质相同,显示少量的Q^3 Si物种和在-108至-120化学位移区域内的多个Q^4 Si环境。

[0041] 图13(A-B)示出了CIT-13至CIT-14的反sigma转变。CIT-13/OH反sigma转变产生CIT-14/IST的示意图(图13(A)):母CIT-13/OH和相应的CIT-14/IST样品的PXRD曲线(图13(A)。

[0042] 图14(A-B)示出了如下的PXRD曲线:母CIT-13样品(黑色),12M HCl处理后的材料(紫红色)和经煅烧的样品(蓝色):CIT-13/F[3.87](图14(A))和CIT-13/OH[4.33](图14(B))。

[0043] 图15示出了以下的在(a)4-40°、(b)6-10°和(c)10.0-12.5°的范围内的PXRD曲线:来自CIT-13/OH[3.56]的CIT-14/IST(顶部),来自CIT-13/F[4.33]的CIT-14/ESP(中间),和基于GULP算法优化的"非无序(disorder-free)"CIT-14的理论模型。(d)CIT-14/IST和CIT-14/ESP样品的^{29}Si NMR光谱。(CIT-14/ESP的^{29}Si MAS光谱改编自美国专利申请公布No.20170252729。)

[0044] 图16示出了元素组成对CIT-14的PXRD峰的强度的影响。(a)CIT-14的七个T位点,和在以下位点处的具有0%(黑色)、10%(青色)和20%(红色)的锗的CIT-14骨架的模拟PXRD曲线:(b)T1,(c)T2,(d)T3,(e)T4,(f)T5,(g)T6,和(h)T7位点。峰-1、峰-2和峰-3分别表示(110)、(200)和(001)衍射。

[0045] 图17(A)示出了在4-40°(图17(B))和6-9°(图17(C))的范围内的所得的CIT-14/ESP样品的实验设计和PXRD图案。

[0046] 图18(A-D)示出了以下的SEM图像:IM-12[3.80](图18(A)),IM-12[4.79](图18(B)),来自IM-12[3.80]的COK-14(图18(C)),和来自IM-12[4.79]的COK-14(图18(D))。

[0047] 图19示出了来自IM-12[3.80]的COK-14和来自IM-12[4.79]的COK-14的PXRD曲线。

[0048] 图20(A-B)示出了母CIT-13/OH、CIT-14/IST和CIT-14/ESP在以下标度中的Ar吸附和解吸等温线:线性标度(图20(A))和对数标度(图20(B))。

[0049] 图21(A-D)示出了CIT-14/IST的结构分析的结果。(图21(A))CIT-14的Rietveld精修的观察的(顶部)、计算的(中间)和差异(底部)曲线。(图21(B))沿CIT-14的主晶轴[001]、[010]和[100]的投影视图(3×3×3晶胞)。(图21(C))CIT-14的理想化的结构中的二维12-/8-环通道系统。(FIGs 21(D))CIT-14中的无序的示意图。

[0050] 图22(A)示出了CIT-14/IST的理想化的结构。硅、锗和氧原子分别用蓝色、绿色和红色表示。图22(B-C)分别示出了CIT-14/IST的12元环和8元环的孔尺寸。

[0051] 图23(A-C)示出了以下的^{19}F 12k MAS NMR光谱:原样制造的CIT-13/F[4.33],氟化的CIT-13/OH[4.33](图23(B)),和氟化的CIT-13/OH[3.56](图23(C))。(星号(*)表示由于使用氟化铵进行氟化而形成的氟化二氧化硅(19F-Si)表面的旋转边带。)

[0052] 图24(A-C)示出了具有不同锗含量的水脱锗酸盐的CIT-13/OH、CIT-13/F和IM-12

样品的^{1}H-^{29}Si CPMAS光谱。母锗硅酸盐样品及其酸浸产物分别表示在光谱的左侧和右侧。

[0053] 图25示出了d4r单元内的可能的锗排列的示意图。(未示出所有可能性。)绿球和银节点分别表示锗和硅位点。

具体实施方式

[0054] 本公开内容涉及新的物质组合物,包括包含结晶微孔锗硅酸盐的那些,以及制造和使用这些组合物的方法。

[0055] 本文公开了一种合成不涉及氟离子的*CTH型锗硅酸盐分子筛的新方法。从合成移除氟离子缩小了先前报道的CIT-13结晶发生的组成窗口,并且减慢了结晶时间。然而,由氢氧化物介质制备的CIT-13(命名为CIT-13/OH)显示出在氟离子的存在下合成的CIT-13样品(命名为CIT-13/F)所不可实现的引人关注的性质。在煅烧后,无氟离子CIT-13/OH在暴露于环境湿度后转变成CFI型锗硅酸盐(Ge-CIT-5)的速度比来自具有相似Si/Ge比率的含氟离子凝胶的常规CIT-13/F快得多。此外,来自无氟离子途径的CIT-13/OH通过与强酸接触,能够通过反sigma转变变为另外的具有12MR和8MR环通道的骨架CIT-14。来自反sigma转变的CIT-14(命名为CIT-14/ist)没有显示存在于从ADOR型转变获得的同构类似物中的介孔性。鉴于这些转变是基于d4r单元内锗位点的存在和排列,可得出结论,合成混合物中的氟阴离子的存在影响CIT-13中的d4r单元内的元素(Ge和Si)组成和/或排列。此外,这些结果间接支持由基于氢氧化物的凝胶合成的CIT-13/OH的d4r单元内存在Ge-O-Ge键和锗4-环,正如在IM-12中观察到的那样。图2总结了本公开内容中报道的研究。

[0056] 通过参考以下结合附图和实施例的描述,可更容易地理解本公开内容,所有这些都构成本公开内容给的一部分。应当理解,本公开内容不限于本文描述或显示的特定产物、方法、条件或参数,并且本文中使用的术语仅用于以示例方式描述特定实施方案的目的,并不旨在限制任何要求保护的公开内容。类似地,除非另有特别说明,否则任何关于可能的机制或作用模式或改进原因的描述仅是说明性的,并且本文中的公开内容不受任何这样的建议的机制或作用模式或改进原因的正确性或不正确性的限制。在整个文本中,应认识到描述涉及组分以及制造和使用所述组分的方法。即,在本公开内容描述或要求保护与组分或制造或使用组分的方法相关的特征或实施方案的情况下,应理解,这样的描述或权利要求旨在将这些特征或实施方案扩展到这些情况(即,组分、制造方法和使用方法)中的每一个中的实施方案。在描述处理方法的情况下,除非另有明确排除,否则另外的实施方案提供以与分子筛或沸石合成一致的方式分隔产物组分和任选地对产物组分进行后处理。

[0057] 本公开内容包括命名为“CIT-13/OH”、“-CIT-14”和“CIT-14/IST”的组分以及将前者转化为后者的方法。

[0058] 结晶微孔锗硅酸盐组分,命名为CIT-14/IST和“-CIT-14.”

[0059] 某些实施方案包括具有8元和12元环通道的结晶微孔锗硅酸盐组分(命名为CIT-14/IST)。这些包括通过使用浓强酸衍生自或可衍生自CIT-13/OH的那些组分。

[0060] 在某些实施方案中,CIT-14/IST锗硅酸盐组分包含纯锗硅酸盐。在其它独立实施方案中,CIT-14/IST锗硅酸盐组分包含骨架,所述骨架包括铝、硼、镓、铪、铁、锡、钛、钒、锌或锆的一种或多种氧化物。这些另外的氧化物可衍生自用于制备CIT-14/IST锗硅酸盐组分的前体CIT-13/OH。将这些氧化物并入前体CIT-13/OH组分中的方法在本文别处阐述。

[0061] 这些结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分可特征在于它们的粉末X射线衍射(XRD)图案,所述粉末X射线衍射(XRD)图案具有在7.59±0.5、8.07±0.5、12.88±0.5、19.12±0.5、19.32±0.5、20.73±0.5、22.33±0.5、24.37±0.5、27.19±0.5和27.69±0.5度2-θ处的至少五个特征峰。在某些独立实施方案中,粉末X射线衍射(XRD)图案显示出在上述这些特征峰中的五个、六个、七个、八个、九个或十个处的至少五个特征峰。在某些独立实施方案中,峰位置的不确定性独立地(对于每个峰)为±0.5度2-θ,±0.4度2-θ,±0.3度2-θ,±0.2度2-θ,±0.15度2-θ,或±0.15度2-θ。

[0062] 表1提供了源自结晶锗硅酸盐CIT-14/IST组分的样品的粉末XRD数据列表。这些数据被视为这些材料的代表。这些数据的各种排列可用于表征这些组分,例如,通过包括通过它们的相对强度选择的多个峰。另外,这些结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分可通过与图15中所示的粉末XRD图案进行比较来表征。

[0063]

表 1.CIT-14/IST 的粉末 X 射线衍射数据

观察的*		Miller 指数	特征的强度
峰, 2-θ	强度		
7.5910 (7.67)	89	110	vs
8.0675 (8.08)	100	200	vs
12.8794 (13.04)	15	020	m
13.7257	8	310	w
19.1208 (19.31)	34	112	s
19.318 (19.90)	21	202	m
20.7307 (20.91)	40	420	s
22.3261 (22.48)	31	312	s
22.9088	4	222	w
23.2867	7	402	w
24.3658 (24.41)	13	600	m
25.9252	6	040	w
26.5541	9	132	w
27.1934 (26.81)	20	240	m
27.6931 (27.40)	11	512	m

* 使用 Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL)处的 2-1 粉末衍射光束线, 使用 0.9998 A 的波长(参见实验), 从**表 5 和 7** 中描述的样品获取的观察数据; 使用 Rigaku Miniflex II 衍射仪(Cu Kα 辐射 λ = 1.5418 A)获得括号内的峰位置。

[0064] 例如,在其它某些实施方案中,结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分特征在于粉末X射线衍射(XRD)图案,所述粉末X射线衍射(XRD)图案表现出在7.59±0.5、8.07±0.5、19.12±0.5、20.73±0.5和22.33±0.5度2-θ处的特征峰和任选地在12.88±0.5、19.32±0.5、

24.37±0.5、27.19±0.5和27.69±0.5度2-θ处的至少三个特征峰。在7.59和8.07度2-θ处的峰分别对应于(110和(200)Miller指数,并且是图案中的最强的峰。其它单个较弱的峰也可有助于将它们与其它材料区分开来。

[0065] 观察到的表1中的强度值被认为是基于微晶的完全随机取向、所有晶体学方向上的完美长程有序以及CIT-14/IST骨架的理想连接性。然而,CIT-14/IST的微晶形态非常平坦,显示出高纵横比,这表明在实践中样品的优选取向可能导致强度卷积。此外,似乎第一个峰(110)(在7.67处的强度随着CIT-14样品的结晶度(品质)的改进而增加。这是因为连接单元(CIT-14中的单4-环)在对角方向上的长程有序有助于(110)衍射。相对化学惰性的富Si层归属于在8.08°处的(200)峰。(所以其一般是强的)

[0066] 在某些实施方案中,如本文所述的由CIT-13/OH制备的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分具有在以下范围内的Si:Ge比率:12:1至13:1,13:1至14:1,14:1至15:1,15:1至16:1,16:1至17:1,17:1至18:1,18:1至19:1,19:1至20:1,或前述子范围中的两个或更多个的任意组合,例如14:1至18:1。实施例中列出的具体组成也被认为在这些范围内。

[0067] 结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST的晶体是正交的。如实施例中所述,在以下情况下,晶体可为无序的,包括Cmmm空间群的晶体,或Cmcm空间群的晶体,或两个域的晶体内混合(无序)的晶体。

[0068] 在此情况内,已发现结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分的晶体表现出根据以下的晶胞参数:

[0069]

晶系	正交	
a (Å)	21.9 ± 0.2	21.9007(7)
b (Å)	13.7 ± 0.2	13.7360(4)
c (Å)	10.1 ± 0.2	10.1138(2)
α = β = γ	90°	

[0070] 最右边一栏中提供的Å值是基于Rietveld精修实际确定(或估计)的值(参见实施例);中间栏中提供的那些提供了可作为特定组成(例如,Si:Ge比率,或任选的金属氧化物替代)的函数出现的估计差异

[0071] 这些结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分内的通道还具有如下特征:8元环通道具有约3.3 Å x 3.9 Å的孔尺寸,并且12元环通道具有约4.9 Å x 6.4 Å的孔尺寸。已经通过实验确定各自的孔尺寸分别为3.26 Å x 3.93 Å和4.86 Å x 6.44 Å,但需要更大的差异以适应例如可改变这些值的物理变形(例如,压缩)或Si:Ge的比率。同样在骨架内,骨架中的平均金属-氧(T-O)键长在1.55至1.65 Å的范围内,骨架中的平均氧-金属-氧(O-T-O)在98°至116°的范围内,并且骨架中的平均金属-氧-金属(T-O-T)在139°至180°的范围内,其中T是Si或Ge。

[0072] 对此,结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分已通过其物理属性表征。但是本公开内容还考虑了其中这些组分通过它们由锗硅酸盐CIT-13/OH与浓强酸的反应制造它们的方法

来表征的实施方案。这样的实施方案包括结构被认为独立于所列举的物理参数(即,纯粹的通过方法描述限定的产品)的那些,以及结构被认为与一个或多个物理属性串联的那些。

[0073] 在这些实施方案中,结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分是已经通过如下制备的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分:使结晶微孔锗硅酸盐(命名为CIT-13/OH)与浓的含水矿物酸在升高的温度下并且持续足以形成原样制造的微孔锗硅酸盐“-CIT-14”的时间来接触。CIT-13/OH(如本文所描述和使用的)和“-CIT-14”两者的组分在本文其它处描述。应当理解,以下描述也是恰当的并且与由锗硅酸盐CIT-13/OH组分制备锗硅酸盐CIT-14/IST组分的方法相关,以及通过这些方法制备锗硅酸盐CIT-14/IST组分的方法构成独立实施方案。该CIT-13/OH锗硅酸盐的组分也被认为是本公开内容的独立实施方案,其在CIT-14/IST的制备中的使用也是如此,命名为“-CIT-14”的组分也是如此。

[0074] 对于由锗硅酸盐CIT-13/OH组分制备CIT-14/IST组分,所述方法包括以下条件中的一种或多种:

[0075] (1)将CIT-13/OH组分方便地分散在含水强酸中。然后可将反应混合物保持在静止状态或在可移动反应器(例如旋转反应器)中更有效地混合。如在实施例中所强调的,在中间时间物理分散反应介质可为有用的。

[0076] (2)矿物酸是强酸;即在水溶液中几乎完全解离的酸,与在水溶液中仅部分电离的弱酸相区分。HCl或HNO_3是用于该能力的典型酸,但也可使用其它强酸。如果这样的并入是不期望的,则不考虑具有能够并入到骨架晶格中的阴离子的这些强酸(例如磷酸)。

[0077] (3)浓酸的使用似乎是重要的。在优选实施方案中,矿物酸的浓度在6至12M的范围内。优选较高的浓度(例如,10至12M),因为这些似乎改进了反应的动力学和产率。

[0078] (4)升高的温度是在80℃至120℃的范围内,优选约95℃的温度。鉴于水在这些温度下的挥发性,需要使用密封的反应器。

[0079] (5)足以实现转变的时间为在4至96小时,优选6至24小时的范围内。显然,反应进行到产物的适当产率所需的时间、温度和酸类型和浓度之间存在平衡;已发现使用12M含水HCl的等效于95℃持续6小时的条件是合适的。

[0080] (6)锗硅酸盐与酸的接触之后是分隔所得的脱锗酸盐的锗硅酸盐,命名为“-CIT-14”。这通过离心方便地完成,也可使用其它分离方法,

[0081] (7)然后将经分隔的“-CIT-14”材料用水(优选蒸馏水或去离子水)反复清洗或洗涤,直到洗涤液的pH为中性。“-CIT-14”材料也被认为是本公开内容的单独的实施方案,并且该材料的代表性特征在实施例中阐述。

[0082] (8)CIT-14/IST可通过如下由该原样制造的“-CIT-14”材料制备:将该经分隔和洗涤的“-CIT-14”材料在约450℃至650℃的范围内的温度下加热持续在2至12小时的范围内的时间,优选在580℃下加热持续6小时,或实际上与之等效的条件。在优选实施方案中,加热以1-5℃/min,优选1℃/min的升温速率进行。

[0083] CIT-13/OH向CIT-14/IST的转化伴随着微孔体积减少大约25至30vol%。

[0084] 上述方法提供了一种CIT-14/IST锗硅酸盐,其与表征为结晶微孔CIT-13/OH锗硅酸盐的反sigma转变的机制一致,原因在实施例的讨论部分中阐述。如此,该方法和产物可使用该术语来表征。

[0085] 结晶微孔锗硅酸盐组分,命名为CIT-13/OH

[0086] 通常定义为CIT-13的组分及其在各种加工条件下的反应性先前已被报道。参见，例如，美国专利No.10,293,330和10,828,625以及美国专利申请公布No.2017-0252729，出于所有目的或至少对于与锗硅酸盐CIT-13相关的信息，其各自通过引用的方式并入本文。

[0087] 美国专利No.10,293,330将CIT-13描述为具有三维骨架，具有通过10元和14元环限定的孔通道，并且表现出如表2中所示的粉末XRD图案。

[0088]

表 2.CIT-13 的粉末 XRD 峰；2-θ 的估计差异为±0.2°。实际强度通常与理论值不同。来自美国专利 No. 10,293,330

No.	2-θ, 度	理论强度	注释		No.	2-θ, 度	理论强度	注释
1	6.45	100	非常强的(200)峰，来自层间距		11	20.78	16	--
2	7.18	97	非常强(110)		12	21.55	10	--
3	8.56	14	在实践中几乎看不见		13	23.36	9	--
4	10.73	10	在实践中几乎看不见		14	24.55	8	--
5	11.18	15	在实践中几乎看不见		15	25.7	5	--
6	12.85	5	一般是理论的5-10倍强		16	25.30	4	--
7	18.26	18	在实践中不可区分		17	25.87	4	--
8	18.36	11			18	26.01	5	一般是理论的5-10倍强
9	18.63	13	--		19	26.68	14	--
10	19.60	4.30	--		20	33.99	3.74	--

[0089] 如本文所述，CIT-13/OH锗硅酸盐还具有三维骨架，其具有通过10元和14元环限定但无氟离子的孔。与其它CIT-13锗硅酸盐一致，它们表现出具有在6.45±0.2、7.18±0.2、12.85±0.2、20.78±0.2、26.01±0.2和26.68±0.2度2-θ处的至少五个峰的粉末X射线衍射(XRD)图案。参见表2。这些CIT-13/OH锗硅酸盐还可通过具有在6.45±0.2和7.18±0.2度2-θ处的峰以及表2中列出的其它峰中的五个、六个或七个峰的粉末XRD图案来表征。

[0090] 如实施例中所讨论的，如本文所述的CIT-13/OH的粉末XRD图案确实显示出与表2中所示的数据的一些差异，尤其是关于原样制造的材料的(200)峰的强度。该观察在实施例中进一步阐述。在一些实施方案中，在6.45±0.2度2-θ处的峰相对于在7.18±0.2度2-θ处的峰在强度上降低(弱)，使得后者峰在图案中最强(参见实施例)。在其它实施方案中，CIT-13/OH锗硅酸盐的粉末XRD图案显示出在11.58°±0.2度2-θ处的可归因于(310)指数的中等至弱强度的另外的峰。

[0091] CIT-13/OH锗硅酸盐还表现出与图12(顶部)中所示的光谱一致的^{29}Si MAS-nmr光谱。这在实施例中进一步讨论。

[0092] 这些CIT-13/OH锗硅酸盐的Si:Ge比率在以下范围内：3.5至3.6，3.6至3.7，3.7至

3.8,3.8至3.9,3.9至4.0,4.0至4.1,4.1至4.2,4.2至4.3,4.3至4.4,4.4至4.5,4.5至4.6,4.6至4.7,4.7至4.8,4.8至4.9,4.9至5.0,5.0至5.2,或由前述范围中的任意两个或更多个限定的范围,例如3.5至5.2或3.5至3.9。这些范围与对于CIT-13材料先前报道的范围相似。

[0093] 但与先前报道的那些材料不同,本发明的无氟离子CIT-13/OH锗硅酸盐含有d4r结构单元,其具有每个d4r单元平均至少4个并且优选多于4个Ge原子,从而允许在d4r单元中存在Ge-4-环。此特征允许将这些材料预料不到地转变为相应的CIT-5和“-CIT-14”/CIT-14/IST材料。同样,这些特征在实施例中进一步描述。

[0094] 实施例中阐述了一种用于确定d4r单元中的平均Ge原子数的这样的方法,涉及将氟离子添加至CIT-13/OH锗硅酸盐并且测量所得的掺杂材料的^{19}F MAS-nmr光谱。

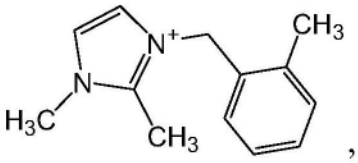
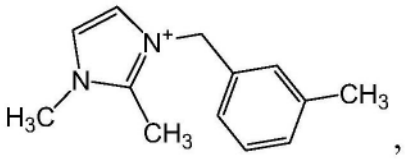
[0095] CIT-13/OH材料的最终结构的关键是它们的制造方式,在完全不存在氟离子的情况下。如本文所阐述,结晶微孔锗硅酸盐CIT-13/OH组分通过包括在使命名为CIT-13/OH的结晶微孔锗硅酸盐组分有效结晶的条件下水热处理衍生自以下的掺混物的含水组合物的方法制备:

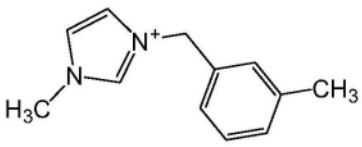
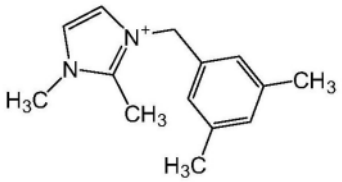
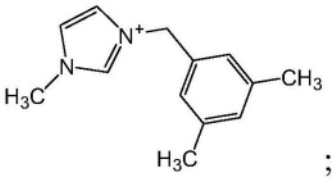
[0096] (a)氧化硅(SiO_2)源;

[0097] (b)氧化锗(GeO_2)源;和

[0098] (c)氧化铝、氧化硼、氧化镓、氧化铪、氧化铁、氧化锡、氧化钛、氧化钒、氧化锌、氧化锆或其组合或混合物的任选的源;

[0099] (d)至少一种取代的苄基-咪唑鎓有机结构导向剂(OSDA)阳离子的氢氧化物盐,其具有以下结构:

[0100] 


[0101] 


;

[0102] (e)任选地至少一种组成一致的晶种;和

[0103] (f)水;

[0104] 并且其中含水组合物含有

[0105] (a)在2至4、优选2.5至3.0的范围内的Si:Ge的摩尔比;

[0106] (b)水:Si的摩尔比在8:1至12:1的范围内的水;

[0107] (c)水:(SiO_2+GeO_2)的摩尔比在6:1至7:1的范围内的水;

[0108] (d)OH:(SiO_2+GeO_2)的摩尔比在约0.3:1至0.7:1范围内的氢氧离子(OH);

[0109] 并且其中含水组合物基本上没有氟离子。

[0110] 这些范围比先前报道的更窄。这些更窄的范围对于生成富Ge的d4r单元是重要的。

[0111] 在此骨架内,所述方法涉及以下特征中的一个或多个:

[0112] (1)氧化硅源可为已知适合于分子筛合成的任何源,但是在优选实施方案中,包括硅酸盐、二氧化硅水凝胶、硅酸、热解法二氧化硅、胶态二氧化硅、原硅酸四烷基酯、二氧化硅氢氧化物或其组合(或等效源),优选硅酸钠或原硅酸四烷基酯,并且甚至更优选原硅酸四乙酯(TEOS);

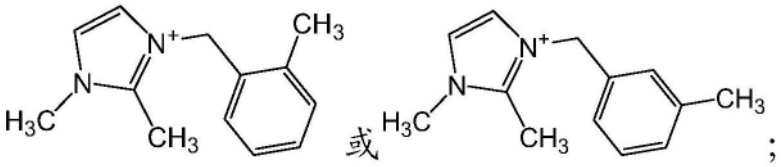
[0113] (2)氧化锗源可为已知适合于分子筛合成的任何源,氧化锗源包括GeO_2,或其水合衍生物(或其等效源);

[0114] (3)取代的苄基-咪唑鎓有机结构导向剂(OSDA)阳离子以在约0.3:1至0.7:1范围内、优选在约0.4:1至0.6:1范围内的OSDA:(SiO_2+GeO_2)的摩尔比存在;

[0115] (4)含水组合物基本上没有碱金属阳离子、碱土金属阳离子或双阳离子,或其组合;

[0116] (5)至少一种取代的苄基-咪唑鎓有机结构导向剂(OSDA)阳离子优选具

[0117] 有以下结构:

[0118] 

;

[0119] (6)含水组合物为悬浮液或凝胶;

[0120] (7)有效的结晶条件包括使混合物经历约140℃至约180℃的温度和持续约4天至约4周的时间;

[0121] (7)在旋转烘箱中对含水组合物进行水热处理;

[0122] (8)该方法进一步包括分隔结晶微孔锗硅酸盐固体组分。

[0123] 本文所述的CIT-14/IST在组成上不同于先前在美国专利申请公布No.2017/0252729中报道的CIT-14/ESP(ESP代表乙氧基硅烷基化柱化)结构,该专利申请出于所有目的或至少这些公开内容通过引用的方式并入本文。这些先前报道的CIT-14/ESP是通过如下制备的:在约165℃至约225℃的范围内的一个或多个温度下,在浓含水矿物酸(例如,HCl,或优选HNO_3)的存在下,用二氧化硅源处理CIT-13P拓扑的层状硅酸盐持续在12至48小时的范围内的时间以形成中间组分,然后分隔和煅烧中间组分以形成CIT-14/ESP拓扑的结晶微孔硅酸盐组分。

[0124] 特别地,CIT-14/ESP锗硅酸盐使用具有高得多的Si:Ge比率的CIT-13P层状硅酸盐形成,尽管Si/Ge比率比本发明方法所描述的高得多,产生具有范围为约25至几乎无穷大的Si:Ge比率的CIT-14/ESP锗硅酸盐,包括Si:Ge比率为约25至约150或约75至约150的实施方案。通过ADOR方法形成的晶体的品质低于本文报道的品质。

[0125] 报道的这些CIT-14/ESP锗硅酸盐表现出粉末X射线衍射(XRD)图案与对于CIT-14/IST锗硅酸盐报道的那些没有太大差异,具有在7.7、8.2、13.1、19.5、21.1、22.7和27.6度2-θ处的特征峰中的至少五个。由于材料的结构无序,观察到的衍射峰是宽的,并且归属于这些峰的误差为±0.5度2-θ。在其它实施方案中,与这些峰相关的误差为±0.3度2-θ。与通过柱化制备的其它结构以及可制造它们的方法一致,该新材料的结构被描述为具有通过8元

和12元环限定的孔的三维骨架。基于理论结构,计算的8元和12元环的尺寸分别为4.0 x 3.4 Å和6.9 x 5.4 Å(参见图3(A-B))。从分隔的产物鉴定的PXRD图案不相同,但与与该结构相关的理论值一致(正如通过General Utility Lattice Program,GULP(Gale,1997)所预测的),即,具有将富二氧化硅的cfi层分离的二氧化硅柱。同样,该模式的差异被认为是由结构无序和/或结构中的不完全二氧化硅柱化来解释的。在这种情况下,CIT-14/ESP的形式也可根据图3(A)和3(B)中所示的晶体学参数来描述。

[0126]

表3.通过ADOR转变制备的CIT-14/ESP的PXRD图案的理论值和实际值的比较。数据来自美国专利申请公布No. 2017/0252729。

理论[a]		2-θ		
2-θ	**相对强度**	**实例1** DEDMS)	**实例2** DETDMS)	**实例3,** DETDMS)
7.55	**71**	7.72	7.68	7.76
8.06	**100**	8.24	8.24	8.24
12.79	12	13.08	13.04	13.12
18.82	31	19.4	19.4	19.5
19.04	18	-	-	-
20.67	38	21.1	21.1	21.2
22.07	32	22.7	22.7	22.7
27.01	22	-	-	-
27.48	11	27.6	27.6	27.6

[a]基于图3(A-B)中所示的结构。

[0127] 对微晶组分的其它改性(修改)。

[0128] 在某些实施方案中,本公开内容中描述的结晶微孔固体,包括CIT-13/OH锗硅酸盐和新描述的微晶CIT-14/IST锗硅酸盐,以其氢形式存在。在其它实施方案中,结晶微孔固体在它们的微孔中含有至少一种金属阳离子盐或过渡金属或盐。在其它具体实施方案中,金属阳离子盐是K^+、Li^+、Rb^+、Ca^{2+}、Cs^+、Co^{2+}、Cu^{2+}、Mg^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Ni^{2+}或Fe^{2+}的盐,铜盐可包括例如Schweizer试剂(四氨二水合二氢氧化铜,$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$])、硝酸铜(II)或碳酸铜(II)。例如,可使用适合于该目的的已知技术(例如,离子交换)并入这样的金属阳离子。

[0129] 在其它实施方案中,微孔可含有过渡金属或过渡金属氧化物。例如,可通过化学气相沉积或化学沉淀来完成这样的材料的添加。在某些独立实施方案中,过渡金属或过渡金属氧化物包含第6、7、8、9、10、11或12族的元素。在其它独立实施方案中,过渡金属或过渡金属氧化物包含钪、钇、钛、锆、钒、锰、铬、钼、钨、铁、钌、锇、钴、铑、铱、镍、钯、铂、铜、银、金、或混合。Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au及其混合是优选的。在独立实施方案中,含水铵或金属盐或化学气相沉积或沉淀的材料独立地包括Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Be、Al、Ga、In、Zn、Ag、Cd、Ru、Rh、Pd、Pt、Au、Hg、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、或$R_{4-n}N^+H_n$阳离子,其中R为烷基,n=0-4,在其孔的至少一些中。

[0130] 术语“过渡金属”已在本文其它处定义,但在某些其它独立实施方案中,过渡金属或过渡金属氧化物包含第6、7、8、9、10、11或12族的元素。在仍其它独立实施方案中,过渡金属或过渡金属氧化物包含钪、钇、钛、锆、钒、锰、铬、钼、钨、铁、钌、锇、钴、铑、铱、镍、钯、铂、

铜、银、金、或混合。Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au及其混合是优选的掺杂剂。

[0131] 在其它实施方案中,将任选掺杂的结晶固体在空气中在定义为在以下的至少一个范围内的温度下煅烧:400℃至500℃,500℃至600℃,600℃至700℃,700℃至800℃,800℃至900℃,900℃至1000℃,1000℃至1200℃,500℃至约1200℃。在某些情况下,任何特定温度的选择可受到特定固体的稳定性的限制,无论是关于分解还是向前转化为另一种晶相。

[0132] 用于改性用作催化剂的分子筛的其它方法是本领域技术人员已知的,并且任何这样的另外的改性都被认为在本公开内容的范围内

[0133] 本发明组分的用途-催化转变/分离

[0134] 在各种实施方案中,如本文所描述的煅烧、掺杂或处理的如本文所公开的结晶微孔锗硅酸盐固体充当催化剂以介导或催化一系列化学转变或分离。组分和催化反应的所有这样的组合都被认为是本公开内容的单个实施方案,就好像它们已被单独地和分开地描述一样。这些锗硅酸盐出于这些目的用途也在本公开内容的范围内。这样的转变/分离可包括通过在足以影响所称的转变的条件下使相应的原料与包含任何一种本文所述的材料的结晶微孔固体的催化剂接触而:在低温下用CO将DME(二甲基醚)羰基化,用甲烷还原NOx(例如,在废气应用中),裂化,加氢裂化,脱氢,将链烷烃转化为芳族化合物,使烃原料脱蜡,MTO(甲醇至烯烃),使芳族化合物(例如二甲苯)异构化,使芳族化合物(例如甲苯)歧化,使芳族烃烷基化,使烯烃低聚,使低级醇胺化,分离和吸附低级烷烃,使烃加氢裂化,使烃原料脱蜡,使烯烃异构化,由较低分子量的烃生产较高分子量的烃,重整烃,转化低级醇或其它氧化烃以生产烯烃产品,用过氧化氢使烯烃环氧化,在氧的存在下降低气体物流中所含的氮氧化物的含量,或从含氮气体混合物分离氮。特别有吸引力的应用包括这些锗硅酸盐预期有用的应用,包括催化裂化、加氢裂化、脱蜡、烷基化以及烯烃和芳族化合物形成反应。另外的应用包括气体干燥和分离。

[0135] 具体实施方案提供了加氢裂化方法,每个方法包括在加氢裂化条件下使烃原料与催化剂接触,所述催化剂包含本公开内容的结晶微孔固体,优选主要呈氢形式。

[0136] 其它实施方案提供了使烃原料脱蜡的方法,每个方法包括在脱蜡条件下使烃原料与包含本公开内容的结晶微孔固体的催化剂接触。又其它些实施方案提供了用于改进蜡质烃进料的脱蜡的产物的粘度指数的方法,每个方法包括在异构化脱蜡条件下使蜡质烃进料与包含本公开内容的结晶微孔固体的催化剂接触。

[0137] 另外的实施方案包括由C20+烯烃进料生产C20+润滑油的那些方法,每个方法包括在异构化条件下在包含至少一种过渡金属催化剂和本公开内容的结晶微孔固体的催化剂上使所述烯烃进料异构化。

[0138] 本公开内容还包括使萃余液异构化脱蜡的方法,每个方法包括在添加的氢的存在下使所述萃余液(例如光亮(bright)原料)与包含至少一种过渡金属和本公开内容的结晶微孔固体的催化剂接触。

[0139] 其它实施方案提供了使在约350°F以上沸腾并且含有直链和轻微支链烃的烃油原料脱蜡,包括在约15-3000psi的氢压力下在添加的氢气的存在下使所述烃油原料与包含至少一种过渡金属和本公开内容的结晶微孔固体(优选主要呈氢形式)的催化剂接触。

[0140] 本公开内容还包括制备润滑油的方法,该方法包括在加氢裂化区使烃质原料加氢裂化以获得包含加氢裂化的油的流出物,在至少约400°F的温度下和约15psig至约

3000psig的压力下,在添加的氢气的存在下用包含至少一种过渡金属和本公开内容的结晶微孔固体的催化剂使包含加氢裂化的油的所述流出物催化脱蜡。

[0141] 本公开内容还包括增加烃原料的辛烷以生产具有增加的芳族化合物含量的产物的方法,每个方法包括在芳族转化条件下使包含具有约40℃以上且低于约200℃的沸程的正构和轻微支化的烃的烃质原料与包含本公开内容的结晶微孔固体的催化剂接触。在这些实施方案中,优选通过用碱性金属中和所述固体而使结晶微孔固体基本上没有酸性。本公开内容还提供了这样一种方法,其中结晶微孔固体含有过渡金属组分。

[0142] 本公开内容还提供了催化裂化方法,每个方法包括在不存在添加的氢的催化裂化条件下在反应区中使烃原料与包含本公开内容的结晶微孔固体的催化剂接触。本公开内容还包括这样的催化裂化方法,其中催化剂另外包含另外的大孔结晶裂化组分。

[0143] 本公开内容进一步提供了使C4至C7烃异构化的异构化方法,每个方法包括在异构化条件下使具有正构和轻微支化的C4至C烃的进料与包含本公开内容的结晶微孔固体(优选主要呈氢形式)的催化剂接触。结晶微孔固体可用至少一种过渡金属、优选铂浸渍。在浸渍过渡金属之后,可将催化剂在升高的温度下在蒸汽/空气混合物中煅烧。

[0144] 本公开内容还提供了使芳族烃烷基化的方法,每个方法包括在至少部分液相条件下并且在包含本公开内容的结晶微孔固体(优选主要呈氢形式)的催化剂的存在下使至少摩尔过量的芳族烃与C2至C20烯烃在烷基化条件下接触。烯烃可为C2至C4烯烃,并且芳族烃和烯烃可分别以约4:1至约20:1的摩尔比存在。芳族烃可选自苯、甲苯、乙基苯、二甲苯或其混合物。

[0145] 根据本公开内容进一步提供了使芳族烃烷基转移的方法,每个该方法包括在至少部分液相条件下并且在包含本公开内容的结晶微孔固体(优选主要呈氢形式)的催化剂的存在下使芳族烃与多烷基芳族烃在烷基转移条件下接触。芳族烃和多烷基芳族烃可分别以约1:1至约25:1的摩尔比存在。芳族烃可选自苯、甲苯、乙基苯、二甲苯或其混合物,并且多烷基芳族烃可为二烷基苯。

[0146] 本公开内容进一步提供了将链烷烃转化为芳族化合物的方法,每个该方法包括在引起链烷烃转化为芳族化合物的条件下使链烷烃与包含本公开内容的结晶微孔固体的催化剂接触,所述催化剂包含镓、锌或者镓或锌的化合物。

[0147] 根据本公开内容,还提供了使烯烃异构化的方法,每个方法包括在引起烯烃异构化的条件下使所述烯烃与包含本公开内容的结晶微孔固体的催化剂接触。

[0148] 根据本公开内容进一步提供了使异构化进料异构化的方法,每个方法包括二甲苯异构体或二甲苯异构体和乙基苯的混合物的芳族C8物流,其中获得更接近平衡的邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的比率,所述方法包括在异构化条件下使所述进料与包含本公开内容的结晶微孔固体的催化剂接触。

[0149] 本公开内容进一步提供了使烯烃低聚的方法,每个方法包括在低聚条件下使烯烃进料与包含本公开内容的结晶微孔固体的催化剂接触。

[0150] 本公开内容还提供了转化低级醇和其它氧化烃的方法,每个方法包括在产生液体产物的条件下使所述低级醇(例如,甲醇、乙醇或丙醇)或其它氧化烃与包含本公开的结晶微孔固体的催化剂接触。

[0151] 本公开内容还提供了在氧的存在下还原(减少,reduce)气体物流中所含的氮氧化

物的方法,其中每个方法包括使气体物流与本公开内容的结晶微孔固体接触。结晶微孔固体可含有能够催化氮氧化物的还原的金属或金属离子(例如钴、铜或其混合物)并且可在化学计量过量的氧的存在下进行。在一个优选实施方案中,气体物流是内燃机的废弃物流。

[0152] 还提供了使用包含本文所述的任何锗硅酸盐(包括具有CIT-13骨架的那些)的催化剂和Fischer-Tropsch催化剂将含有氢和一氧化碳的合成气体(也称为合成气(syngas)或合成气体(synthesis gas))转化为液体烃燃料的方法。这样的催化剂描述于美国专利No.9,278,344,该专利对于其对催化剂和使用催化剂的方法的教导通过引用的方式并入。Fischer-Tropsch组分包括第8-10族的过渡金属组分(即,Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt),优选钴、铁和/或钌。存在的催化活性金属的最佳量尤其取决于具体的催化活性金属。典型地,催化剂中存在的钴的量的范围可为1至100重量份/100重量份载体材料,优选10至50重量份/100重量份载体材料。在一个实施方案中,将15至45wt%的钴作为Fischer-Tropsch组分沉积在混合载体上。在另一个实施方案中将20至45wt%的钴沉积在混合载体上。催化活性Fischer-Tropsch组分可与一种或多种金属促进剂或助催化剂一起存在于催化剂中。取决于所涉及的特定促进剂,促进剂可作为金属或作为金属氧化物存在。合适的促进剂包括过渡金属的金属或氧化物,包括镧系元素和/或锕系元素或者镧系元素和/或锕系元素的氧化物。作为金属氧化物促进剂的替代物或除金属氧化物促进剂之外,催化剂可包含选自第7族(Mn、Tc、Re)和/或第8-10族的金属促进剂。在一些实施方案中,Fischer-Tropsch组分进一步包含钴还原促进剂,所述钴还原促进剂选自铂、钌、铼、银及其组合。用于将Fischer-Tropsch组分沉积在混合载体上的方法涉及使用含有可溶性钴盐和(如果期望的话)可溶性促进剂金属盐(例如铂盐)的水溶液或非水溶液的浸渍技术,以实现提供高选择性和活性混合合成气体转化催化剂所需的必要的金属负载和分布。

[0153] 仍进一步的方法实施方案包括降低包含不期望水平的有机卤化物的初始烃产物中的卤化物浓度的那些,该方法包括在有机卤化物吸收条件下使至少一部分烃产物与包含本文所述的任何锗硅酸盐结构(包括CIT-13)的组分接触以降低烃中的卤素浓度。初始烃产物可使用包含含卤素的酸性离子液体的离子液体催化剂通过烃转化方法来制备。在一些实施方案中,初始烃产物中的有机卤化物含量在50至4000ppm的范围内;在其它实施方案中,卤素浓度被降低以提供具有小于40ppm的产物。在其它实施方案中,生产可实现85%、90%、95%、97%或更多的降低。初始烃物流可包含烷基化物或汽油烷基化物。优选地烃烷基化物或烷基化物汽油产物在接触期间不降解。美国专利No.8,105,481中描述的任何材料或工艺条件被认为描述了本公开内容的材料和工艺条件的范围。美国专利No.8,105,481通过引用的方式并入,至少对于其对用于实现这样的转变(烷基化和卤素降低两者)的方法和材料的教导。

[0154] 仍进一步的方法实施方案包括用于增加烃原料的辛烷以生产具有增加的芳族化合物含量的产物的那些方法,其包括在芳族转化条件下使包含具有约40℃以上且低于约200℃的沸程的正构和轻微支化的烃的烃质原料与催化剂接触。

[0155] 许多这些转变的具体条件是本领域普通技术人员已知的。这样的反应/转变的示例性条件还可见于WO/1999/008961、美国专利No.4,544,538、7,083,714、6,841,063和6,827,843,出于至少这些目的,其各自都通过引用的方式以其全文并入本文。

[0156] 取决于所催化的反应的类型,微孔固体可主要呈氢形式、部分酸性或基本上无酸

性。熟练的技术人员将能够在没有过度努力的情况下定义这些条件。如本文所使用,“主要呈氢形式”意指在煅烧(其也可包括在煅烧之前用NH_4^+交换预煅烧的材料)之后,至少80%的阳离子位点被氢离子和/或稀土离子占据。

[0157] 本发明的锗硅酸盐还可用作吸附剂用于气体分离。例如,这些锗硅酸盐还可用作烃捕集器,例如用作内燃机污染控制系统中的冷启动烃捕集器。特别地,这样的锗硅酸盐对于捕获C_3片段可特别有用。这样的实施方案可包括从进入的气体物流捕集低分子量烃的方法和装置,该方法包括使气体物流穿过或通过包含本文所述的任何一种结晶微孔锗硅酸盐组分的组合物,以提供相对于进入气体物流具有降低的低分子量烃浓度的流出气体物流。在本上下中,术语“低分子量烃”是指C1-C6烃或烃片段。

[0158] 本公开内容的锗硅酸盐还可用于处理含有烃和其它污染物的冷启动发动机废弃气体物流的方法中,其中该方法包括或由以下组成:使发动机废弃气体物流在本公开内容的锗硅酸盐组分之一上流动,所述组分优先吸附烃而不是水,以提供第一废弃物流,和使第一废弃气体物流在催化剂上流动以将包含在第一废弃气体物流中的任何残留烃和其它污染物转化为无害产物和提供经处理的废弃物流并且将经处理的废弃物流排放到大气中。

[0159] 本发明的锗硅酸盐还可用于分离气体。例如,这些可用于从流体物流(例如低级天然气物流)分离水、二氧化碳和二氧化硫,以及从天然气分离二氧化碳。典型地,分子筛用作用于分离气体的膜中的组分(组件)。这样的膜的实例公开于美国专利No.6,508,860中。

[0160] 对于描述的前述方法中的每个,另外的对应实施方法包括包含装置或系统的那些,所述装置或系统包含或含有针对每个方法描述的材料。例如,在气体捕集器的气体中,另外的实施方案包括在本领域中已知作为烃捕集器那些的装置,其可定位在车辆的废弃气体通道中。在这样的装置中,烃被吸附在捕集器上并且存储直到发动机和排气达到足够的用于解吸的温度。装置还可包括包含锗硅酸盐组分的膜,其可用于所述方法中。

[0161] 术语

[0162] 在本公开内容中,单数形式“一种(个)(a)”、“一种(个)(an)”和“该(the)”包括复数提及,并且对特定数值的提及至少包括该特定值,除非上下文另有明确指示。因此,例如,对“材料(a material)”的提及是对本领域技术人员已知的这样的材料和/或其等同物中的至少一种的提及,等等。

[0163] 当通过使用描述符“约”将值表示为近似值时,将理解该特定值形成另一个实施方案。一般而言,术语“约”的使用表示可取决于通过所公开的主题寻求获得的期望性质而变化的近似值,并且将基于其功能在使用它的特定上下文中进行解释。本领域技术人员将能够将此解释为例行公事。在某些情况下,用于特定值的有效数字的数可为确定“约”一词的范围的一种非限制性方法。在其它情况下,在一系列值中使用的渐变可用于确定每个值的术语“约”可用的预期范围。当存在时,所有范围均是包容性的且可组合。也就是说,对范围中所述值的提及包括该范围内的每个值。

[0164] 应理解,为了清楚起见,本文在单独的实施方案的情况中描述的本公开内容的某些特征也可在单个实施方案中组合地提供。也就是说,除非明显不相容或明确排除,否则每个单独的实施方案都被认为可与任何其它实施方案组合,并且这样的组合被认为是另一个实施方案。相反,为了简洁起见,在单个实施方案的情况中描述的本公开内容的各种特征也可单独提供或以任何子组合提供。最后,虽然实施方案可被描述为一系列步骤的一部分或

更一般结构的一部分,但是每个所述步骤本身也可被认为是独立实施方案,可与其它实施方案组合。

[0165] 过渡性术语“包含(comprising)”、“基本上由……组成”和“由……组成”旨在暗示它们在专利用语中普遍接受的含义;即,(i)“包含(comprising)”,与“包括(including)”、“含有(containing)”或“特征在于”同义,是包容性的或开放式的,并且不排除另外的、未列举的要素(元件)或方法步骤;(ii)“由……组成”不包括权利要求中未指明的任何要素(元件)、步骤或成分;以及(iii)“基本上由……组成”将权利要求的范围限制为指明的材料或步骤“和不实质影响要求保护的公开内容的基本和新颖的特征的那些”。用短语“包含”(或其等同物)描述的实施方案还提供了作为实施方案的以“由……组成”和“基本上由……组成”独立描述的那些。对于以“基本上由……组成”提供的那些实施方案,基本和新颖的特征是方法或组合物/系统以有意义的产率提供锗硅酸盐组分的简便可操作性或系统仅使用列出的那些成分的能力。

[0166] 术语“有意义的产物产率”旨在反映例如本文所述的产物产率,但也包括大于20%,但当指明时,该术语还可指10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%或90%或更大的产率,相对于原始底物的量计。

[0167] 当呈现列表时,除非另有说明,否则应理解该列表的每个单独元素以及该列表的每个组合都是单独的实施方案。例如,表示为“A、B或C”的实施方案列表应解释为包括实施方案“A”、“B”、“C”、“A或B”、“A或C”、“B或C”或“A、B或C”作为单独的实施方案。

[0168] 如相关领域的技术人员将理解的,贯穿本说明书,词语将被赋予其通常含义。但是,为避免误解,将对某些术语的含义进行具体定义或澄清。

[0169] 如本文所使用的术语“烷基”是指直链、支链或环状饱和烃基,典型地但不一定含有1至约6个碳原子,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等等。

[0170] 术语“芳族”是指满足Hückel 4n+2芳香性规则的环部分,并且包括芳基(即碳环)和杂芳基结构。

[0171] 术语“卤化物”在常规意义上用以指氯化物、溴化物、氟化物或碘化物。

[0172] “低级醇”或低级烷烃分别指具有1-10个碳、直链或支链、优选1-6个碳原子且优选直链的醇或烷烃。甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇和己醇是低级醇的实例。甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷和己烷是低级烷烃的实例。

[0173] 如本文所使用,除非另有说明,否则术语“升高的温度”典型地是指在约170℃至约230℃范围内的至少一个温度。术语“煅烧”是为更高的温度保留的。除非另有说明,否则它是指约450℃至约800℃的范围内的一个或多个温度。

[0174] 如本文所使用,术语“金属或准金属”,例如在“金属或准金属源”或“金属或准金属的氧化物”中,是指元素周期表的那些第4、5、8、13、14和15族元素。这些元素典型地作为氧化物见于分子筛中,包括例如铝、硼、镓、铪、铁、硅、锡、钛、钒、锌、锆或其组合。

[0175] 用于反应混合物的氧化硅的典型源包括硅的醇盐、氢氧化物或氧化物,或其组合。示例性化合物还包括硅酸盐(包括硅酸钠)、二氧化硅水凝胶、硅酸、气相二氧化硅、胶态二氧化硅、原硅酸四烷基酯、二氧化硅氢氧化物或其组合。硅酸钠或四原硅酸酯(盐)例如原硅酸四乙酯(TEOS)、二乙氧基二甲基硅烷(DEDMS)和/或1,3-二乙氧基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(DETMDS)是优选的源。

[0176] 氧化锗源可包括碱金属正锗酸盐，M_4GeO_4，含有离散的GeO_4^{4-}离子，$GeO(OH)_3^-$，$GeO_2(OH)_2^{2-}$，$[(Ge(OH)_4)_8(OH)_3]^{3-}$，或二氧化锗的中性溶液含有$Ge(OH)_4$，或其醇盐或羧酸盐衍生物。

[0177] 用于反应混合物的氧化铝的典型源包括铝酸盐、氧化铝、铝胶体、铝醇盐、涂覆在二氧化硅溶胶上的铝氧化物、水合氧化铝凝胶例如$Al(OH)_3$和铝酸钠。氧化铝源还可包括铝的醇盐、氢氧化物或氧化物，或其组合。另外，氧化铝源还可包括其它配体，例如乙酰丙酮根(乙酰丙酮化物)、羧酸根(羧酸盐)和草酸根(草酸盐)；众所周知，这样的化合物可用于水热或溶胶-凝胶合成。另外的铝氧化物源可包括铝盐，例如$AlCl_3$、$Al(OH)_3$、$Al(NO_3)_3$和$Al_2(SO_4)_3$，

[0178] 氧化硼源、氧化镓源、氧化铪源、氧化铁源、氧化锡源、氧化钛源、氧化铟源、氧化钒源和/或氧化锆源可以对应于它们的铝和硅对应物的形式添加。

[0179] 如本文所用，术语“矿物酸”是指常规用于分子筛沸石合成中的矿化酸，例如HCl、HBr、HF、HNO_3或H_2SO_4。也可使用草酸和其它强有机酸代替矿物酸。通常，HCl和HNO_3是优选的矿物酸。如本文通篇所使用，关于矿物酸的术语“浓的”和“稀的”分别指的是超过和小于0.5M的浓度。在一些实施方案中，术语“浓的”是指在以下范围中的一个或多个内的浓度：0.5至0.6，0.6至0.7，0.7至0.8，0.8至0.9，0.9至1.0，1.0至1.1，1.1至1.2，1.2至1.3，1.3至1.4，1.4至1.5，1.5至1.6，1.6至1.7，1.7至1.8，1.8至1.9，和1.9至2.0或更高。在本文所述的实验中，以及在优选实施方案中，浓酸是指组成范围为0.9至1.1M的那些。类似地，术语“稀的”是指在0.5至0.4、0.4至0.3、0.3至0.2、0.2至0.15、0.15至0.1和0.1至0.05的范围中的一个或多个内的浓度。在本文所述的实验中，以及在优选实施方案中，稀酸是指组成范围为0.5至0.15M的那些。

[0180] 术语“CIT-13”拓扑描述了类似于美国专利No.10,293,330中描述的结晶微孔组分，其具有一组正交取向的14元孔。术语“层状硅酸盐”是指含二氧化硅的氧化物的二维层状结构，如美国专利申请公布No.2017/0252729中所述。

[0181] 烃加工领域中已知的术语“氧化烃”或“含氧化合物”是指包括醇、醛、羧酸、醚和/或酮的组分，其已知存在于烃物流中或衍生自生物质物流的其它源(例如，来自发酵糖的乙醇)。

[0182] 术语“分离”或“(经)分离的”具有本领域技术人员将理解的它们的普通含义，只要它们意味着将固体产物材料同与产生该材料的反应条件相关的其它起始材料或共产物或副产物(杂质)物理分开或分隔。如此，它推断本领域技术人员至少认识到产物的存在并且采取特定行动将其与起始材料和/或共产物或副产物分离或分隔。绝对纯度不是必需的，但它是优选的。在这些术语用于气体处理的上下文中的情况下，如本领域技术人员将理解的，术语“分离”或“分离的”意味着基于尺寸或者物理或化学性质通过吸附或渗透分开气体。

[0183] 除非另有说明，否则术语“(经)分隔的”意指与其它组分物理分离以便至少没有溶剂或其它杂质，例如起始材料、共产物或副产物。在一些实施方案中，例如，当从引起它们的制备的反应混合物、从混合相共产物中或从两者中分离时，可认为经分隔的结晶材料是被分隔的。在这些实施方案中的一些中，纯锗硅酸盐(包括具有或不具有并入的OSDA的结构)可直接由所述方法制造。在某些情况下，可能不可将结晶相彼此分离，在这种情况下，术语“(经)分隔的”可指与其源组合物分离。

[0184] 根据IUPAC符号,术语“微孔”是指具有小于2nm的孔径的材料。类似地,术语“大孔”是指具有大于50nm的孔径的材料。并且术语“介孔”是指孔尺寸介于微孔和大孔之间的材料。在本公开内容的上下文中,材料性质和应用取决于骨架的性质,例如孔尺寸和维度、笼尺寸和材料组成。因此,通常只有单一骨架和组合物可在期望的应用中提供最佳性能。

[0185] “任选的”或“任选地”意指随后描述的情况可能发生也可能不发生,因此描述包括该情况发生的情况和不发生的情况。例如,短语“任选(地)取代”意指非氢取代基可存在或可不存在于给定原子上,并且,因此,该描述包括其中存在非氢取代基的结构和其中不存在非氢取代基的结构。

[0186] 术语“方法(method(s))”和“方法(process(es))”在本公开中被认为是可互换的。

[0187] 如本文所使用,术语“结晶微孔固体”或“结晶微孔锗硅酸盐”是具有分子尺寸非常规则(即在2nm之下)的孔结构的结晶结构。可进入结晶微孔固体的孔的物种的最大尺寸由通道的尺寸控制。这些术语也可具体指CIT-13组分。

[0188] 如本文所使用,术语“柱化”通常是指在基本上平行的结晶硅酸盐层之间引入稳定的金属氧化物结构(“所谓的“柱”)的过程。金属氧化物结构通过分子尺寸的层间间距使硅酸盐层保持分离。该术语通常用于粘土化学的情况中并且为粘土和沸石领域的技术人员所熟知,尤其是在应用于催化剂时。

[0189] 术语“锗硅酸盐”是指在其骨架内包括硅和锗氧化物的任何组分(组合物)。术语“纯”、“纯锗硅酸盐”意味着这些组合物实践上尽可能地分别含有仅二氧化锗(germania)和二氧化硅,并且骨架内的任何其它金属氧化物作为不可避免的、非预期的杂质存在。锗硅酸盐可为“纯锗硅酸盐”或任选地被其它金属或准金属氧化物取代。同样,术语铝硅酸盐、硼硅酸盐、铁硅酸盐、锡硅酸盐、钛硅酸盐或锌硅酸盐结构是分别含有氧化硅和铝、硼、铁、锡、钛和锌的氧化物的那些。当描述为“任选(地)取代”时,相应的骨架可含有铝、硼、镓、锗、铪、铁、锡、钛、铟、钒、锌、锆或取代了母骨架中尚未包含的一种或多种原子或氧化物的其它原子或氧化物。

[0190] 如本文所使用,术语“过渡金属”是指周期表的d区中的任何元素,其包括周期表上的第3至12族。在实际实践中,f区镧系和锕系也被认为是过渡金属,并且被称为“内过渡金属”。该过渡金属的定义还包括第3族至第12族元素。在某些其它独立实施方案中,过渡金属或过渡金属氧化物包含第6、7、8、9、10、11或12族的元素。在仍其它独立实施方案中,过渡金属或过渡金属氧化物包含钪、钇、钛、锆、钒、锰、铬、钼、钨、铁、钌、锇、钴、铑、铱、镍、钯、铂、铜、银、金、或混合。Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au及其混合是优选的掺杂剂。

[0191] 以下实施方案列表旨在补充而不是替代或取代先前的描述。

[0192] 实施方案1.结晶微孔锗硅酸盐组分,命名为CIT-14/IST,具有8元和12元环通道。

[0193] 实施方案2.实施方案1的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其特征在于粉末X射线衍射(XRD)图案,所述粉末X射线衍射(XRD)图案具有在7.59±0.5、8.07±0.5、12.88±0.5、19.12±0.5、19.32±0.5、20.73±0.5、22.33±0.5、24.37±0.5、27.19±0.5和27.69±0.5度2-θ处的至少五个特征峰。在该实施方案的某些方面,CIT-14/IST锗硅酸盐组分包含纯锗硅酸盐。在该实施方案的其它独立方面,CIT-14/IST锗硅酸盐组分包含骨架,所述骨架包括铝、硼、镓、铪、铁、锡、钛、钒、锌或锆的一种或多种氧化物。在该实施方案的某些独立方面,粉末X射线衍射(XRD)图案显示出在上述这些特征峰中的五个、六个、七个、八个、九个

或十个处的至少五个特征峰。在该实施方案的某些独立方面,峰位置的不确定性独立地(对于每个峰)为±0.5度2-θ,±0.4度2-θ,±0.3度2-θ,±0.2度2-θ,±0.15度2-θ,或±0.15度2-θ。

[0194] 实施方案3.实施方案1或2的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其特征在于粉末X射线衍射(XRD)图案,所述粉末X射线衍射(XRD)图案表现出在7.59±0.5、8.07±0.5、19.12±0.5、20.73±0.5和22.33±0.5度2-θ处的特征峰和任选地在12.88±0.5、19.32±0.5、24.37±0.5、27.19±0.5和27.69±0.5度2-θ处的至少三个特征峰。表1中的数据,以及与该表相关的注释,如上所述,被视为该实施方案的独立方面。

[0195] 实施方案4.实施方案1至3中任一项的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其具有在以下范围内的Si:Ge比率:12:1至13:1,13:1至14:1,14:1至15:1,15:1至16:1,16:1至17:1,17:1至18:1,18:1至19:1,19:1至20:1,或前述子范围中的两个或更多个的任意组合,例如14:1至18:1。这些范围中的每一个都被认为是该实施方案中的独立方面。

[0196] 实施方案5.实施方案1至4中任一项的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其中晶体为正交的并且具有Cmmm空间群,或Cmcm空间群或两个域的晶体内混合(无序)。

[0197] 实施方案6.实施方案1至5中任一项的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其具有根据以下的晶胞参数:

[0198]

晶系	正交	
a (Å)	21.9 ± 0.2	21.9007(7)
b (Å)	13.7 ± 0.2	13.7360(4)
c (Å)	10.1 ± 0.2	10.1138(2)
α = β = γ	90°	

[0199] 实施方案7.实施方案1至6中任一项的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其中8元环通道具有约3.3 Å x 3.9 Å的孔尺寸,并且12元环通道具有约4.9 Å x 6.4 Å的孔尺寸。在该实施方案的某些方面,相应的孔尺寸为3.26Å x 3.93 Å和4.86 Å x 6.44 Å。物理变形(例如压缩)或Si:Ge的比率可改变这些值。在该实施方案的某些方面,骨架中的平均金属-氧(T-O)键长在1.55至1.65 Å的范围内,骨架中的平均氧-金属-氧(O-T-O)在98°至116°的范围内,并且骨架中的平均金属-氧-金属(T-O-T)在139°至180°的范围内]

[0200] 实施方案8.实施方案1至7中任一项的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其衍生自或可衍生自表征为结晶微孔锗硅酸盐(命名为CIT-13/OH)的反sigma转变的反应。CIT-13/OH的具体特征在本文其它处更详细地描述,并且这些描述被并入本文,如同整体并入一样。

[0201] 实施方案9.实施方案1至8中任一项的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分,其已通过如下来制备:使结晶微孔锗硅酸盐(命名为CIT-13/OH)(在本文其它处描述)与浓的含水矿物酸在升高的温度下并且持续足以形成原样制造的微孔锗硅酸盐“-CIT-14”(也在本文其它处描述,这些描述也并入到该实施方案中)的时间来接触(例如,作为锗硅酸盐在含水

酸中的分散体)。

[0202] 在该实施方案的某些方面:(a)矿物酸是含水HCl或HNO_3或等效的强酸;(b)矿物酸的浓度在6至12M的范围内;(c)升高的温度是在80℃至120℃的范围内、优选约95℃的温度;(d)足够的时间在4至96小时、优选4至24小时的范围内;等同于95℃持续6小时的条件是合适的;(e)与酸接触之后是分隔所得的脱锗酸盐,该锗硅酸盐是一种命名为"-CIT-14"的材料;(f)用水(优选蒸馏水或去离子水)清洗"-CIT-14"材料,直到洗涤为pH中性;(g)条件进一步包括在约450℃至650℃的范围内的温度下加热该经分隔和洗涤的"-CIT-14"材料,持续在2至12小时的范围内的时间,优选在580℃下持续6小时,更优选以1℃/min的升温速率。

[0203] 实施方案10.命名为CIT-13/OH的结晶微孔锗硅酸盐,其为无氟离子的,具有三维骨架,具有通过10元和14元环限定的孔,并且显示出具有在6.45±0.2、7.18±0.2、12.85±0.2、20.78±0.2、26.01±0.2和26.68±0.2度2-θ处的至少五个峰的粉末X射线衍射(XRD)图案。在该实施方案的一些方面,在6.45±0.2度2-θ处的峰相对于在7.18±0.2度2-θ处的峰在强度上降低(弱),使得后者峰在图案中最强(参见实施例)。在该实施方案的其它方面,粉末XRD图案显示出在11.58°±0.2度2-θ处的另外的峰。表2中的数据,以及与之相关的注释被认为是该实施方案的独立方面。

[0204] 该CIT-13/OH锗硅酸盐的组合物(组分)被认为是本公开内容的独立实施方案,其在CIT-14/IST的制备中的用途也是如此。

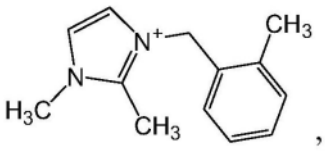
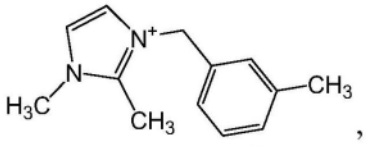
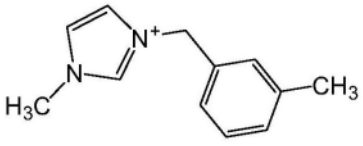
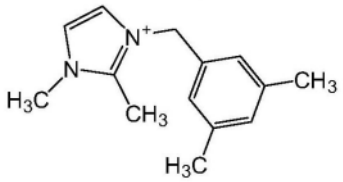
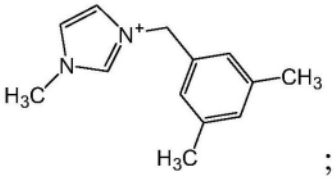
[0205] 实施方案11.实施方案8或9的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分或实施方案10的结晶微孔锗硅酸盐CIT-13/OH,其中命名为CIT-13/OH的结晶微孔锗硅酸盐通过包括在使命名为CIT-13/OH的结晶微孔锗硅酸盐组分有效结晶的条件下水热处理衍生自以下的掺混物的含水组合物的方法制备:

[0206] (a)氧化硅(SiO_2)源;

[0207] (b)氧化锗(GeO_2)源;和

[0208] (c)氧化铝、氧化硼、氧化镓、氧化铪、氧化铁、氧化锡、氧化钛、氧化钒、氧化锌、氧化锆或其组合或混合物的任选的源;

[0209] (d)至少一种取代的苄基-咪唑鎓有机结构导向剂(OSDA)阳离子的氢氧化物盐,其具有以下结构:

[0210] , , , , 或 ;

[0211] (e)任选地至少一种组成一致的晶种;和

[0212] (f)水;

[0213] 并且其中含水组合物含有

[0214] (a)在2至4、优选2.5至3.0的范围内的Si:Ge的摩尔比;

[0215] (b)水:Si的摩尔比在8:1至12:1的范围内的水;

[0216] (c)水:(SiO_2+GeO_2)的摩尔比在6:1至7:1的范围内的水;

[0217] (d)OH:(SiO_2+GeO_2)的摩尔比在约0.3:1至0.7:1范围内的氢氧离子(OH);

[0218] 并且其中含水组合物基本上没有氟离子。

[0219] 在该实施方案的独立方面中:

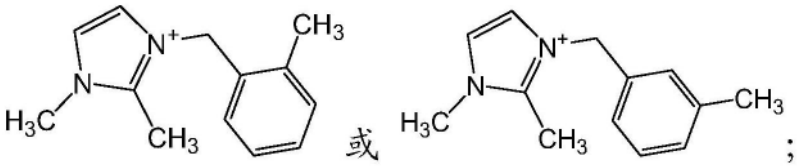
[0220] (1)氧化硅源包括硅酸盐、二氧化硅水凝胶、硅酸、热解法二氧化硅、胶态二氧化硅、原硅酸四烷基酯、二氧化硅氢氧化物或其组合(或等效源),优选硅酸钠或原硅酸四烷基酯,更优选原硅酸四乙酯(TEOS);

[0221] (2)氧化锗源包括GeO_2,或其水合衍生物(或其等同源);

[0222] (3)取代的苄基-咪唑鎓有机结构导向剂(OSDA)阳离子以在约0.3:1至0.7:1范围内、优选在约0.4:1至0.6:1范围内的OSDA:(SiO_2+GeO_2)的摩尔比存在;

[0223] (4)含水组合物基本上没有碱金属阳离子、碱土金属阳离子或双阳离子,或其组合;

[0224] (5)至少一种取代的苄基-咪唑鎓有机结构导向剂(OSDA)阳离子具有以下结构:

[0225] 

;

[0226] (6)含水组合物为悬浮液或凝胶;

[0227] (7)有效的结晶条件包括使混合物经历约140℃至约180℃的温度和持续约4天至约4周的时间;

[0228] (7)在旋转烘箱中对含水组合物进行水热处理;

[0229] (8)该方法进一步包括分隔结晶微孔锗硅酸盐固体组分。

[0230] 实施方案12.实施方案8、9或11的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分或实施方案10或11的结晶微孔锗硅酸盐CIT-13/OH,其中命名为CIT-13/OH的结晶微孔锗硅酸盐是无氟离子的并且具有d4r单元,每个d4r单元具有平均至少且优选多于4个Ge原子,从而允许在d4r单元中存在Ge-4-环。用于确定d4r单元中的平均Ge原子数的方法在其它处阐述并且并入该实施方案内。在该实施方案的一些独立方面中,Si:Ge比率在以下范围内:3.5至3.6,3.6至3.7,3.7至3.8,3.8至3.9,3.9至4.0,4.0至4.1,4.1至4.2,4.2至4.3,4.3至4.4,4.4至4.5,4.5至4.6,4.6至4.7,4.7至4.8,4.8至4.9,4.9至5.0,5.0至5.2,或由前述范围中的任意两个或更多个限定的范围,例如,3.5至3.9。这些范围中的每一个都被认为是该实施方案中的独立方面。

[0231] 实施方案13.实施方案8、9、11或12的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分或实施方案10至12中任一项的结晶微孔锗硅酸盐CIT-13/OH,含有微孔,所述微孔任选地含有碱金属阳离子盐、碱土金属盐、过渡金属、过渡金属氧化物、过渡金属盐或其组合。盐、金属和金属氧化物的性质在本说明书的其它地方被考虑并且并入该实施方案中。在该实施方案的某些

方面,相应的锗硅酸盐处于其氢形式。在该实施方案的其它方面,相应的锗硅酸盐在其微孔内含有一种或多种盐、金属或金属氧化物。

[0232] 实施方案14.催化剂,其包含实施方案1至9或11至13中任一项的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分或实施方案10至13中任一项的结晶微孔锗硅酸盐CIT-13/OH。

[0233] 实施方案15.一种影响有机转变或分离材料的方法,所述方法包括,通过在足以影响所称的转变的条件下使相应的原料与实施方案14的催化剂接触而:

[0234] (a)在低温下用CO将DME羰基化;

[0235] (b)用甲烷还原NOx:

[0236] (c)将烃裂化、加氢裂化或脱氢;

[0237] (d)使烃原料脱蜡;

[0238] (e)将链烷烃转化为芳族化合物:

[0239] (f)使芳族化合物原料异构化或歧化;

[0240] (g)使芳族烃烷基化;

[0241] (h)使烯烃低聚;

[0242] (i)使低级醇胺化;

[0243] (j)从烃原料分离和吸附低级烷烃;

[0244] (k)使烯烃异构化;

[0245] (l)由较低分子量的烃生产较高分子量的烃;

[0246] (m)重整烃

[0247] (n)转化低级醇或其它氧化烃以生产烯烃产品(包括MTO);

[0248] (o)用过氧化氢使烯烃环氧化;

[0249] (p)在氧的存在下降低气体物流中所含的氮氧化物的含量;

[0250] (q)从含氮气体混合物分离氮;或

[0251] (r)将含有氢和一氧化碳的合成气体转化为烃物流;或

[0252] (s)降低初始烃产物中的有机卤化物的浓度。

[0253] 实施方案16.制备实施方案1至9或11至13中任一项的结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分(或本文其它地方命名为CIT-14/IST的任何组分)的方法,所述方法包括:使如至少在实施方案10至12中任一项中所阐述的(或在本文其它处描述的)命名为CIT-13/OH的结晶微孔锗硅酸盐与浓的含水矿物酸在升高的温度下并且持续足以形成原样制造的微孔锗硅酸盐“-CIT-14”(也在本文其它处描述,这些描述也并入到该实施方案中)的时间来接触(例如,作为锗硅酸盐在含水酸中的分散体)。

[0254] 在该实施方案的某些方面中:(a)矿物酸是含水HCl或HNO_3或等效的强酸;(b)矿物酸的浓度在6至12M的范围内;(c)升高的温度是在80℃至120℃的范围内、优选约95℃的温度;(d)足够的时间在4至96小时、优选4至24小时的范围内;等同于95℃持续6小时的条件是合适的;(e)与酸接触之后是分隔所得的脱锗酸盐,该锗硅酸盐是一种命名为“-CIT-14”的材料;(f)用水(优选蒸馏水或去离子水)清洗“-CIT-14”材料,直到洗涤液为pH中性。

[0255] 实施方案17.实施方案16的方法进一步包括在足以形成结晶微孔锗硅酸盐CIT-14/IST组分的时间和温度下煅烧原样制造和经洗涤的“-CIT-14”组分。在某些独立方面,这些条件进一步包括将该经分隔和洗涤的“-CIT-14”材料在约450℃至650℃的范围内的温度

下加热,持续在2至12小时的范围内的时间,优选在580℃下持续6小时,更优选以1℃/min的升温速率。

[0256] 本公开内容还包括通过如本文所具体描述的氢氧化物途径制备的CIT-13/OH锗硅酸盐的那些实施方案。本公开内容还包括如下的CIT-13/OH锗硅酸盐的那些实施方案:所述CIT-13/OH锗硅酸盐的特征在于具有每个d4r含有平均至少、优选大于4个Ge原子的d4r单元,从而允许在d4r单元中存在Ge-4-环。本公开内容还包括如下的CIT-13/OH锗硅酸盐的那些实施方案,所述CIT-13/OH锗硅酸盐表现出先前未观察到的反应性特征,这是本文所阐述的新的和独特的物理特征的结果。

[0257] 实施例

[0258] 以下实施例提供了用于表征这些新材料及其转变的实验方法,并且说明了本公开内容中描述的一些概念。尽管此处和说明书正文中其它地方提供的每个实施例都被认为提供了组分(组合物)、制备和使用方法的具体的单独的实施方案,但不应认为实施例中的任何一个限制了本文所述的更一般的实施方案。

[0259] 除非另有说明,否则本文中针对特定组分呈现的结构的粉末XRD图案、nmr光谱或其它代表被认为是可归因于与它们相关的一般结构的那些的代表。

[0260] 在以下实施例中,已努力确保关于所使用的数字(例如,量、温度等)的准确性,但应考虑一些实验误差和偏差。除非另有说明,否则温度以摄氏度为单位,压力为大气压或接近大气压。

[0261] 实施例1.实验

[0262] 实施例1.1.材料制备

[0263] 使用1,2-二甲基-3-(2-甲基苄基)咪唑鎓氢氧化物(命名为“邻甲基苄基”))或1,2-二甲基-3-(3-甲基苄基)咪唑鎓氢氧化物(命名为“间甲基苄基”)作为OSDA(这些与在氟离子介质中产生CIT-13的那些相同),使来自无氟离子凝胶的CIT-13(命名为CIT-13/OH)结晶。两种OSDA的合成方案在其它处提供。凝胶组成比率为x/(x+1)SiO_2:1/(x+1)GeO_2:0.5ROH:y H_2O,其中x是凝胶Si/Ge比率并且y是凝胶H_2O/(Si+Ge)比率。以下提供了x和y的优选值。以下提供了详细的程序和凝胶组成。CIT-13/OH样品表示为CIT-13/OH[z],其中z是使用能量色散光谱(EDS)测量的CIT-13晶体的Si/Ge比率。

[0264] 还制备了来自常规含氟离子凝胶(表示为CIT-13/F)的CIT-13,用于与CIT-13/OH进行对比分析,并且基于先前报道的方法。与CIT-13/OH样品的情况类似,CIT-13/F样品表示为CIT-13/F[z],其中z是使用EDS测量的晶体Si/Ge比率。

[0265] 根据文献中先前报道的方案,还制备了IM-12样品以与CIT-13进行比较。与CIT-13类似,IM-12样品也表示为IM-12[z](z＝EDS Si/Ge比率)。

[0266] 实施例1.2.CIT-13/OH的详细合成

[0267] 必须表征衬里和搅拌棒的干重,因为在凝胶制备的最后步骤,应基于总重量(衬里+搅拌棒+凝胶)调整期望的水位。

[0268] 将二氧化锗(99.999%,Strem)完全溶解在用于Parr钢高压釜的23-mL PTFE衬里中的OSDA溶液中。1,2-二甲基-3-(2-甲基苄基)咪唑鎓氢氧化物和1,2-二甲基-3-(3-甲基苄基)咪唑鎓氢氧化物用作CIT-13/OH的OSDA。用于制备这些OSDA的方法是已知的。将期望量的TEOS添加至溶液,并且将混合物搅拌过夜,直到TEOS相完全水解。在室温下在空气流下

蒸发过量的水和乙醇,直到凝胶变得稠和粘。乙醇是TEOS的水解产物,似乎对结晶速率和产物纯度都有负面影响。为了最大化乙醇移除的程度,将另外的纯化水(大约10mL)添加至粘性凝胶,并且在搅拌的同时再次蒸发,直到凝胶变粘。该水添加-蒸发步骤总共重复5次。(注意:如果气相二氧化硅用作Si源,则此乙醇移除步骤不是必须的。)最后,如上所述,基于总重量(衬里+搅拌棒+凝胶)调整期望的水含量。最终的凝胶组成为$x/(x+1)SiO_2:1/(x+1)GeO_2:0.5ROH:y\ H_2O$,其中x是凝胶Si/Ge比率并且y是凝胶H2O/(Si+Ge)比率。x和y的值可见于在表4中。x和y的优化范围在正文中给出。如果需要,则添加CIT-13晶种(相对于总SiO_2+GeO_2重量计的5wt.%)。将凝胶密封在钢高压釜中,并且放入已预热至期望温度的烘箱中,

[0269] 在结晶一周之后,取出凝胶。通常,凝胶在初始的结晶一周之后变成深棕色并且变得凝固。使用干净且坚硬的PTFE棒,将凝固的凝胶彻底压碎成粉末状形式。再次将经研磨的凝胶放入烘箱中并且重新开始结晶。每周取出等分试样以监测结晶程度。将最终产物用蒸馏水和丙酮反复洗涤,并且在对流烘箱中在100℃下干燥。

[0270] 凝胶组成、结晶条件和相应的结果总结在表4中。

[0271]

表4.无氟离子CIT-13/OH合成条件和结果的总结

批次#	x	y	温度/℃	烘箱类型	CIT-13种子	时间/周	结果	EDS Si/Ge比率	文本内名称
A	3.0	7.0	175	旋转	X	2	CIT-13	3.88 ± 0.26	CIT-13/OH[3.88]
B	3.0	10.0	175	旋转	X	3	不纯的CIT-13	—	
C	4.0	7.0	175	旋转	X	3	未知	—	
D	3.0	5.0	175	旋转	X	2	致密相	—	
1	2.0	7.0	175	旋转	X	2	不纯的CIT-13	—	-
2	2.0	10.0	175	旋转	X	2	无定形	—	-
3	2.0	5.0	175	旋转	X	2	致密相	—	-
4	2.0	7.0	175	旋转	O	2	不纯的CIT-13	—	-
5	2.0	7.0	175	旋转/静态	O	2	CIT-13	N/A	-
6	2.0	7.0	175	静态	O	2	不纯的CIT-13	—	-
7	2.5	6.5	160	旋转	X	5	CIT-13	3.64 ± 0.18	-
8	2.5	6.0	160	旋转	X	5	CIT-13	3.89 ± 0.21	-
9	3.0	7.0	175	旋转	O	2	不纯的CIT-13	—	-
10	3.0	7.0	175	旋转/静态	O	2	不纯的CIT-13	—	-

[0272]

	11	3.0	7.0	175	静态	O	2	无定形	—	-
	12	3.0	6.0	160	旋转	X	6	CIT-13	3.71 ± 0.17	CIT-13/OH[3.71]
	13	3.0	6.5	160	旋转	X	6	CIT-13	3.56 ± 0.18	CIT-13/OH[3.56]
	14	3.0	7.5	160	旋转	X	6	不纯的 CIT-13	—	-
	15	3.0	7.0	160	旋转	X	3	CIT-13	4.33 ± 0.11	CIT-13/OH[4.33]
	16	3.0	6.5	160	旋转	X	5	CIT-13	4.12 ± 0.24	-
	17	3.0	6.0	160	旋转	X	5	CIT-13	3.93 ± 0.21	-
	18	4.0	7.0	175	旋转	X	2	CIT-13	5.13 ± 0.28	-

[0273] 实施例1.2.CIT-13/OH至CIT-14/IST的锗硅酸盐转变和合成后改性

[0274] *CTH-至-CFI的转变是通过将新鲜煅烧的CIT-13/OH样品暴露于具有水分的环境空气来进行的。此处仅使用一种条件(在25℃下的30％相对湿度(pH_2O＝7.1Torr))以确保与先前工作的结果一致。基于PXRD监测转变的程度。CIT-14/ESP(ESP代表乙氧基硅烷基化柱化)和CIT-14/IST(IST表示反sigma转变)分别基于CIT-13/F的弱酸ADOR型转变和CIT-13/OH的反sigma转变而制备。通过用12M HCl在95℃下处理新鲜煅烧的CIT-13/OH持续48h进行CIT-13/OH的反sigma转变。使用离心机收取所得的固体(“-CIT-14”)并且用蒸馏水反复洗涤直到pH变为中性。最终材料CIT-14/IST(其中IST代表反sigma转变)是通过以1℃min^{-1}的升温速率将“-CIT-14”加热至580℃持续6小时获得的。为了比较,还使用制备的IM-12样品进行UTL-至-OKO的反sigma转变。CIT-14/IST样品的SEM图像示于图4(A-B)中。

[0275] 对于^{19}F魔角旋转(MAS)和^{1}H-^{29}Si交叉极化(CP)MAS NMR研究,进行了锗硅酸盐的脱锗酸盐和氟化。煅烧的锗硅酸盐的冷水脱锗酸盐如下进行:在室温下将100mg的新鲜煅烧的锗硅酸盐浸泡在100mL的蒸馏水中并且搅拌过夜。使用离心机收取所得的固体并且用蒸馏水反复洗涤。将经脱锗酸盐的样品在室温下在真空中干燥。在无氟离子介质中结晶的锗硅酸盐的合成后氟化如下进行:将100mg的原样制备的CIT-13/OH与20-25mg的氟化铵一起精细研磨,并且在150℃下加热24小时。通过用冷蒸馏水洗涤移除过量的氟化铵,并且将收取的固体在100℃下干燥。

[0276] 实施例1.3.表征

[0277] 使用Rigaku Miniflex II衍射仪(Cu Kα辐射λ＝1.5418A)收集粉末X射线衍射(PXRD)曲线。使用0.9998A的波长在Stanford Synchrotron Radiation Lightsource(SSRL)的2-1粉末衍射光束线上收集高分辨率PXRD数据。对于高分辨率PXRD实验,将经煅烧的CIT-14粉末样品装填到1.0mm玻璃毛细管中并且密封。

[0278] 用具有Oxford X-max SDD EDS系统的ZEISS 1550VP场发射(FE)-SEM显微镜收集扫描电子显微镜(SEM)图像和元素分析数据。使用Quantachrome Autosorb iQ分析仪在87.45K下获取Ar吸附等温线。在Bruker Avance 500MHz光谱仪(磁场＝11.2T)上获得固态魔角旋转(MAS)核磁共振(NMR)光谱。将分子筛样品装载到具有Kel-FR盖的4-mm直径氧化锆转子中。以8kHz的MAS旋转速率收集^{1}H-^{13}C交叉极化(CP)MAS光谱、^{29}Si MAS光谱和^{1}H-^{29}Si

CPMAS光谱,并且以12kHz收集^{19}F MAS光谱。

[0279] 实施例2.结果和讨论

[0280] 实施例2.1合成的讨论

[0281] CIT-13可通过省略氟离子并且进一步修改来自用于CIT-13的氟离子途径的凝胶组成的其它凝胶组成而在氢氧化物介质中结晶。与CIT-13/F可在凝胶组成的适度高的范围内结晶不同,CIT-13/OH在窄得多的凝胶组成范围内获得。凝胶Si/Ge比率和凝胶H_2O/(Si+Ge)比率的范围分别为2<Si/Ge<4和6<H2O/(Si+Ge)<7,优选2.5<Si/Ge<3.0和6.0<H2O/(Si+Ge)<6.5,当OSDA/(Si+Ge)=0.5时。在该组成范围之外的凝胶组成产生无定形锗硅酸盐或未知的致密相。在160℃和175℃下观察到纯CIT-13相的结晶。表4中提供了合成细节(例如,凝胶组成等)。CIT-13/OH具有片状晶体形态,如图5(A-C)中所示,类似于从含氟离子制剂获得的CIT-13及其同构锗硅酸盐。原样制造的CIT-13/OH[4.33]的^{1}H-^{13}C CPMAS光谱和OSDA的溶液相^{13}C NMR(图6)证实了在CIT-13/OH的结晶期间OSDA的结构得以保留。与原样制造的材料相同的^{1}H-^{29}Si CPMAS光谱也揭示了连接性缺陷的存在,这些缺陷弥补了氟离子的缺失。(图7)

[0282] 原样制备和经煅烧的CIT-13/OH[3.88]和CIT-13/OH[4.33]的PXRD曲线显示在图8(B-E)中。图9中提供了其它PXRD图案。所有PXRD曲线均在环境条件下获得。衍射峰的位置与图8(F)中所示的参考CIT-13/F的位置良好地匹配。然而,CIT-13/F和CIT-13/OH之间在峰强度方面存在差异。除了CIT-13/OH[3.88]是使用邻甲基苄基OSDA(图8(A)和图9(B))结晶的唯一CIT-13/OH之外,由间甲基苄基OSDA合成的所有其它原样制备的CIT-13/OH均显示在2θ=6.44°处的非常弱的(200)峰,如图8(D)和图9(C-K)所示。在通过煅烧移除OSDA之后,这些来自原样制造的CIT-13/OH的弱(200)峰变强。(图8(E))此外,一些CIT-13/OH样品显示出在2θ=11.58°处的清晰可辨的(310)峰,如图9(D-G)和9(I-J)所示。这些(310)衍射通过使用氟化铵在合成后插入氟离子而减弱。CIT-13/OH的氟化也增加了(200)峰的强度。(图10)因此,CIT-13骨架内不存在氟离子以及存在间甲基苄基OSDA阳离子似乎是(200)峰强度较弱和(310)峰偶尔出现的原因。

[0283] 在87.45K下获得的CIT-13/OH[3.56]的氩物理吸附等温线示于图8(G),与CIT-13/F[4.18]的等温线重叠以进行比较。基于t-plot方法,CIT-13/OH[3.56]的微孔体积为0.141cc/g(来自Saito-Foley方法的0.202cc/g)。该微孔率略微低于参考CIT-13/F[4.18](de Boer t-plot:0.172cc/g;Saito-Foley:0.223cc/g)。由于存在CIT-13的10MR和14MR,特征性的两步吸附(在图8(G)中用↓标记)也如预期的用CIT-13/OH观察到。

[0284] 实施例2.2.*CTH-至-CFI转变的讨论

[0285] CIT-13型锗硅酸盐在暴露于环境水分时缓慢地转变成CFI型锗硅酸盐(*CTH-至-CFI转变),这不同于其它d4r型锗硅酸盐,例如UTL、IWW和ITH,其已知不经历类似的转变。由于富锗的d4r单元的存在和cfi层的晶体学性质所导致的CIT-13骨架的不稳定性,该转变是通过将富Ge的d4r单元重排成dzc单元而发生的。引人关注的是,CIT-13/OH转变成相应的锗硅酸盐CIT-5比具有相似锗含量的CIT-13/F快得多。CIT-13/OH[4.33]在12天内完成向CFI的转变,而CIT-13/F[4.31]则需要85天才能完全转变成CFI型锗硅酸盐。图11(A)和11(B)中显示了在暴露于环境水分(pH2O=7.1torr,30%相对湿度,在25℃下)特定时间之后的经煅烧的CIT-13/OH[4.33]的PXRD曲线。最初与2θ=13.07°处的(002)衍射重叠的CIT-13的

(400)峰转移到2θ＝13.69°并且在2天后单独可见。8天后,CFI骨架的三个特征衍射——(301)、(002)和(400)——开始出现。环境暴露10天后的PXRD曲线与参考纯二氧化硅CIT-5的曲线良好地匹配。图11(E)中显示了CIT-13/OH[4.33]和CIT-13/F[4.31]从(200)衍射位置估计的cfi-cfi层间距离的时间相关位置,并且显示与CIT-13/F相比CIT-13/OH的转变更快。

[0286] 在CIT-13/F的情况下,将Si/Ge比率从4.31降低到3.87将完成完全转变所需的时间从大约4个月缩短到12天。转变速度的该加速可归因于d4r单元内的锗位点的增加,所述d4r单元是转变成CFI骨架的dzc单元的结构构建单元。与CIT-13/F的情况类似,降低CIT-13/OH的Si/Ge比率进一步加速了*CTH-至-CFI的转变。CIT-13/OH[3.88]在2天内转变为相应的CIT-5型锗硅酸盐,如图11(C)和11(D)所示。这是用CIT-13/F[3.87]进行的相同转变的至少6倍快。获得煅烧的CIT-13/OH[3.88]和所得的Ge-CIT-5的^{29}Si NMR光谱以研究这些锗硅酸盐内的Si位点的环境(图12)。与CIT-13/F的情况类似,CIT-13/OH显示出在-104.2、-109.4和-113.9ppm处的三组信号。该光谱形状与先前报道的CIT-13(参见以上图3)以及在氟离子介质中合成的相关材料一致。与源自CIT-13/F的Ge-CIT-5显示出在-110.61ppm处的单一宽信号集合不同,来自CIT-13/OH[3.88]的Ge-CIT-5显示出在大约-109.0和-112.2ppm处的两个单独的组的峰。在CIT-13的光谱中的-104.2ppm处的肩部(shoulder,肩峰)的消失可归因于d4r单元重新组装成dzc桥接单元,这在CIT-13/F的转变中也观察到。因此,这两个信号都可归属于cfi层Si位点,因为它们与纯二氧化硅CIT-5的-113和-115ppm信号共享相同的源。

[0287] 基于母CIT-13中的较高的锗含量导致更快的*CTH-至-CFI转变的事实,可推测,CIT-13/OH晶体比具有相似总Si/Ge比率的CIT-13/F晶体具有更多的在其d4r单元内的锗。在CIT-13/F中,已确认cfi层也具有非零锗占据。已知的是,d4r单元的形成是通过氟阴离子和/或高锗含量的存在而促进的,氟阴离子和/或高锗含量可稳定低骨架T-O-T角。在不存在氟离子的情况下形成d4r型CIT-13骨架可导致在d4r单元内的锗的并入增加。实际上,具有低Si/Ge比率的CIT-13/OH样品在浓酸中经历了反sigma转变,产生“-CIT-14”,它是来自IM-12的COK-14的类似物。经历这种类型的转变的能力强烈地表明在d4r单元内存在高含量的成簇的锗位点,但也存在纯Ge-4-环。

[0288] 实施例2.3.从CIT-13至“-CIT-14”和CIT-14/IST的拓扑转变的讨论

[0289] 尽管CIT-13和IM-12的结构相似,但尚未报道通过强酸从*CTH型锗硅酸盐浸出Ge-4-环。与IM-12不同,*CTH型锗硅酸盐的Si-O-Si层间桥接键被认为是这样的转变的主要障碍。SAZ-1至IPC-16的ADOR型转变和后者的Pawley精修已经出现。最近,报道了,基于产生ECNU-23的弱碱处理,部分移除了CIT-13/F的d4r单元内的T位点。然而,在d4r单元内的纯Ge-4-环的存在对于通过强酸进行的真正反sigma转变是必不可少的,并且IM-12是仅有的具有这样的结构和元素先决条件的d4r型锗硅酸盐。

[0290] 在氢氧化物介质中结晶的富Ge的CIT-13可经历结构转变,这可通过Ge-4-环从d4r的同时移出(即反sigma转变)来解释,如图13(A)所示意性地说明。这里基于PXRD曲线展示了两个实例(CIT-13/OH[3.71]和CIT-13/OH[3.56]),其示于图13(B)。按照Verheyen使用的命名法(Nat.Mater.2012,11,1059),煅烧前的新鲜酸处理的材料表示为“-CIT-14”。尽管没有对“-CIT-14”进行Rietveld精修,但是与-COK-14缩合成COK-14类似,在“-CIT-14”的煅烧

之后观察到沿层间方向(即,a方向)的晶胞参数的小的降低。氟离子的存在/不存在和锗含量是制备CIT-13锗硅酸盐的两个最关键的合成因素,CIT-13锗硅酸盐可通过反sigma转变产生CIT-14。尽管锗含量高,但用12M HCl处理煅烧的CIT-13/F[3.87]没有产生“-CIT-14”。此外,对CIT-13/OH[4.33]的相同处理导致了无序的层状材料。(图14(A-B))

[0291] 为了比较,基于CIT-13的常规ADOR转变获得了同构材料,本文表示为CIT-14/ESP。该转变类似于从SAZ-1至IPC-16的转变。通过用12M HCl处理煅烧的CIT-13/OH[3.56]制备的CIT-14/IST和来自CIT-13/F[4.33]的ADOR型转变的CIT-14/ESP的PXRD曲线显示在图15(A)和15(B)中,以及基于GULP结构优化算法的参考CIT-14模型的PXRD曲线。显然,CIT-14/IST的(200)层间衍射的强度强于CIT-14/ESP的强度。衍射强度的该差异可能源于CIT-14的单-4-环(s4r)桥接单元的元素组成。计算了CIT-14的七个T位点中的每一个处的锗占据对(110)和(200)衍射的强度的影响,并且结果提供在图16中。发现两个T位点(T3和T7)的锗占据显着增加了PXRD中的(110)衍射的相对强度。T7是s4r位点,并且T3是直接与d4r位点相邻的位点。事实上,在CIT-14/IST的Rietveld精修中,T7的锗含量为21%,其占整个骨架的总锗群体的52%。(表5,见上文)。T3没有检测到明显的锗占据。鉴于反sigma转变从母锗硅酸盐的d4r单元移出纯Ge-4-环,可得出结论,CIT-13/OH的d4r单元平均具有多于4个锗原子。然而,在CIT-14/IST和CIT-14/ESP的^{1}H-解耦的^{29}Si MAS光谱之间没有发现显着差异(图15(D)。两个CIT-14都显示了以大约-112ppm为中心的宽的信号包络(envelops)。光谱的该相似性可能是由于CIT-14骨架内存在剩余的锗位点。此外,检测到可忽略的量的Q3型硅烷醇。

[0292] 如上所述,CIT-14/IST比CIT-14/ESP具有更高的锗含量。发现从CIT-13/OH[3.56]和CIT-13/OH[3.71]获得的两个CIT-14/IST样品的EDS Si/Ge比率分别为14.5和17.5。这些值低于CIT-14/ESP样品(Si/Ge=50-253,取决于脱锗酸盐的程度,参见图17)的值,其制备程序涉及使用弱酸(0.1M HCl)进行脱锗脱层。在此对两个IM-12样品(Si/Ge=3.80和4.79)使用相同程序制备的COK-14样品的Si/Ge比率为17.5和29.2,并且远低于Verheyen等人报道的值(Si/Ge=110),可能是由于母IM-12.18的Si/Ge比率较低(参见图18和19)。这些值也远低于作为来自IM-12的ADOR产物制备的IPC-2(报道的Si/Ge=97),IM-12就像CIT-14/ESP一样经历弱酸脱层。这些结果支持通过强酸进行的反sigma转变在d4r单元内留下额外的锗位点(除了(other than,而不是)移出Ge-4-环)而不会被浸出。

[0293] 使用在87.45K下获取的氩吸附等温线研究CIT-14的微孔率。(图20)虽然CIT-14/IST没有显示出吸附-解吸滞后现象,但CIT-14/ESP给出的解吸曲线明显偏离其吸附曲线。从通过ADOR型柱化程序形成的IPC-2观察到类似的滞后现象。在硝酸介质中进行合成后处理之后,通常观察到这种较小的介孔。此外,CIT-14/IST的比微孔体积(来自t-plot的0.105cc/g;来自Saito-Foley的0.141cc/g)高于CIT-14/ESP的比微孔体积(来自t-plot的0.065cc/g;来自Saito-Foley的102cc/g)。在UTL-至-OKO的转变中也观察到类似的趋势。此外,如图20(B)中清楚可见,CIT-14/IST在p/p_0=大约1×10^{-4}时开始吸附氩气,比CIT-13低($p/p_0\sim3\times10^{-4}$)。该吸附起始压力与8MR环沸石A(LTA)($p/p_0\sim1\times10^{-4}$)非常相似。因此,CIT-14的氩吸收是通过在其8MR孔上的吸附引发的。

[0294] 在理论上和实验上研究了伴随着CIT-13至“-CIT-14”的反sigma转变的微孔体积的减少。对于理论评估,使用由Treacy和Foster开发的用于拓扑分析的TOTOPOL实用程序来估计孔体积减少。从Rietveld精修对CIT-13和CIT-14/IST获得的晶体学信息(cif)文件(该

工作,见下文)用作计算的骨架模型。结果总结在表6中。实验观察到的微孔体积减少(Saito-Foley:30.2%;t-plot:25.5%)类似于或低于使用TOTOPOL估计的值(30.2%),尽管当与实验获得的值相比时TOTOPOL似乎低估了CIT-13和CIT-14的微孔体积。

[0295]

表6.CIT-13/OH和CIT-14/IST的理论和经验微孔体积

模型		CIT-13/OH (cc/g)	CIT-14/IST (cc/g)	体积减少(%)
理论*	TOTOPOL	0.126	0.088	30.2
实验¶	Saito-Foley	0.202	0.141	30.2
	t-plot	0.141	0.105	25.5

* CIT-13/OH[3.56]及其CIT-14/IST的EDS元素组成用于计算理论晶胞。¶ 直接从**图20**中所示的氩物理吸附等温线估算。

[0296] 由于桥接位点(即直接连接至CIT-13或CIT-14的相应的d4r或s4r单元的层位点)的位置在反sigma转变期间没有改变,因此CIT-14/IST必然直接从其母CIT-13继承无序模式(pattern,图案)。实际上,在基于GULP算法的非无序模型中分别估计位于2θ=11.43°和11.78°处的(111)和(201)衍射峰在CIT-14/IST的实际PXRD图案中没有观察到。(图15(C))在CIT-14/ESP中也没有观察到这些衍射,这与先前报道的从SAZ-1到IPC-16的ADOR转变一致。然而,在ADOR转变中,富Ge的d4r被在弱酸中的脱层完全移除,而新引入的硅源例如二乙氧基二甲基硅烷形成了桥接s4r。因此,CIT-14/IST中的无序模式可能与CIT-14/ESP和IPC-16中的那些不同。

[0297] XPD图案可用正交晶胞(a=21.90A,b=13.74A,和c=10.11A)使用在软件CMPR.36中实现的程序TREOR35进行索引(indexed,指数化)。最初的CIT-14骨架结构模型是从CIT-13骨架结构(假设所有二氧化硅)20通过反sigma转变导出的,并且没有引入来自CIT-13的无序。几何形状使用程序DLS-7637进一步优化,假设空间群Cmmm,其与母CIT-13(*CTH)的相同。然后,这作为使用TOPAS程序进行Rietveld精修的起点。CIT-14/IST的最终结构基于粉末图案的Rietveld精修获得,一致性值R_F=0.057,R_{wp}=0.078,和R_{exp}=0.053(图21(A))。

[0298] 由于所有对称元素都已保留,反sigma转变满足拓扑转变的IUPAC定义。CIT-14/IST的理想结构和孔系统分别显示在图21(B)和21(C)中。CIT-14/IST具有二维通道系统,由分别具有6.4×4.9A和3.9×3.3A的限制尺寸的12MR和8MR孔限定。与镁碱沸石(FER)类似,CIT-14/IST具有小笼,其通过小孔开口连接至两个相邻的直主通道,而其它两种已知的2D 12/8MR拓扑EON和MOR则没有这样的笼结构。由于无序的存在(如图21(D)所示),8-MR次要通道不是直的。晶胞参数c也可以定义为c'=c/2=5.0569A作为平均结构,但是,使用较小的晶胞并未改进精修(即,原子坐标和曲线拟合的变化微小,但要精修的参数的数量增加)。表5和7以及图22中提供了CIT-14/IST的详细晶体学信息。

[0299]

表5.晶体学数据: CIT-14/OH的结构解(*.cif文件)来自Rietveld精修 o 同步加速器粉末XRD。

[0300]

```
data_Germanosilicate_CIT-14
_chemical_name_systematic
"CIT-14"
_chemical_formula_structural
"[Si52.77Ge3.23O112]"

_cell_length_a              21.9007(7)
_cell_length_b              13.7360(4)
_cell_length_c              10.1138(2)
_cell_angle_alpha            90.0000(0)
_cell_angle_beta             90.0000(0)
_cell_angle_gamma              90.0000(0)

_symmetry_space_group_name_H-M    'C m m m'
_symmetry_Int_Tables_number       65
_symmetry_cell_setting            orthorhombic
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'+x,+y,+z'
'1/2+x,1/2+y,+z'
'-x,-y,+z'
'1/2-x,1/2-y,+z'
'-x,+y,-z'
'1/2-x,1/2+y,-z'
'+x,-y,-z'
'1/2+x,1/2-y,-z'
```

[0301]

```
'-x,-y,-z'
'1/2-x,1/2-y,-z'
'+x,+y,-z'
'1/2+x,1/2+y,-z'
'+x,-y,+z'
'1/2+x,1/2-y,+z'
'-x,+y,+z'
'1/2-x,1/2+y,+z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
O1   O 1      0.1726(6)   0.0970(9)   0        3.98(20)
O2   O 1      0.7543(9)   0.5      0.1259(14)  3.98(20)
O3   O 1      0.1403(9)   0.2482(13)  0.1231(13)  3.98(20)
O4   O 1      0.25     0.25     0        3.98(20)
O5   O 1      0.1601(4)   0.4081(7)   0.2448(17)  3.98(20)
O6   O 1      0.0551(3)   0.3329(6)   0.2692(21)  3.98(20)
O7   O 1      0.1468(9)   0.2451(13)  0.3729(13)  3.98(20)
O8   O 1      0.1746(6)   0.0948(9)   0.5      3.98(20)
O9   O 1      0.25     0.25     0.5      3.98(20)
O10  O 1      0.7595(10)  0.5      0.3771(15)  3.98(20)
O11  O 0.5    0        0.6359(22)  0.5      3.98(20)
O11b O 0.5    0        0.6359(22)  0        3.98(20)
O12  O 0.5    0        0.5      0.6829(28)  3.98(20)
O12b O 0.5    0        0.5      0.1829(28)  3.98(20)
Si1  Si 1     0.7874(5)   0        0        2.67(15)
Si2  Si 0.807(16)  0.1791(6)   0.2132(9)   0        2.67(15)
Si2  Ge 0.193(16)  0.1791(6)   0.2132(9)   0        2.67(15)
Si3  Si 1     0.1254(4)   0.3085(6)   0.2522(14)  2.67(15)
Si4  Si 1     0.1815(7)   0.2106(10)  0.5      2.67(15)
Si5  Si 1     0.7839(5)   0        0.5      2.67(15)
Si6  Si 1     0.7980(4)   0.5      0.2476(15)  2.67(15)
Si7  Si 0.395(12)  0        0.6151(5)   0.6568(9)   2.67(15)
Si7  Ge 0.105(12)  0        0.6151(5)   0.6568(9)   2.67(15)
Si7b Si 0.395(12)  0        0.6151(5)   0.1568(9)   2.67(15)
Si7b Ge 0.105(12)  0        0.6151(5)   0.1568(9)   2.67(15)
```

[0302]

表7.晶体学数据：CIT-14/IST的结构和组成分析			
化学组成	$[Si_{52.77}Ge_{3.23}O_{112}]$		
晶胞			
a	21.9007(7) Å		
b	13.7360(4) Å		
c	10.1138(2) Å		
空间群	*Cmmm*		
观察的数目	9836		
贡献反射的数目	1037		
几何约束的数目	82		
参数的数目	103		
R_F	0.057		
R_{wp}	0.078		
R_{exp}	0.053		
选择的键距离(Å)和角度(°)			
T-O	min: 1.56	max: 1.63	avg: 1.58
O-T-O	min: 98.8	max: 115.3	avg: 109.4
T-O-T	min: 139.7	max: 180.0	avg: 158.0

[0303] 实施例2.4.d4r单元内的Ge排列的讨论

[0304] d4r型锗硅酸盐的反sigma可转变性可间接提供证据证明存在平行于层的纯Ge-4-环(在d4r单元中)。如前一节所述,与IM-12一样,富Ge的CIT-13/OH(Si/Ge比率<3.7)经历了反sigma转变,产生具有高结晶度和良好限定的孔系统的CIT-14/IST。此外,基于PXRD和结构精修,CIT-14的其余s4r单元具有锗位点。因此,可推导出CIT-13/OH的d4r单元的元素组成为$[Si_nGe_{8-n}]$-d4r(n<4),其中四个Ge占据了d4r的完整边,当Si/Ge比率低时。尽管可使用ADOR策略将CIT-13/F转变成CIT-14/ESP,但发明人尚未能够使用它实现反sigma转变。此外,如上所述,与具有相似的锗含量的CIT-13/F样品相比,CIT-13/OH显示出高得多的*CTH-至-CFI转变速率(rate,率)。这些结果表明,氟离子(其也可对d4r单元进行结构导向和稳定化)的存在/不存在对超大孔锗硅酸盐CIT-13的d4r单元内的组织元素组成和分布具有重要

作用。

[0305] ^{19}F NMR光谱可用作揭示小环构建单元(例如d4r单元)的元素组成的工具。未从直接合成并入氟阴离子的锗硅酸盐可通过将氟离子后合成插入到原样制造的或脱锗酸盐的骨架中来进行改性。并入F的d4r型锗硅酸盐典型地显示出在大约-8ppm(宽)、-19ppm(尖锐)和-38ppm(尖锐)处三个信号,其通常分别归属于$[Si_4Ge_4]$-d4r、$[Si_7Ge]$-d4r和$[Si_8]$-d4r。关于后两个归属已达成普遍共识。然而,由于锗排列的多种可能性,前者-8ppm峰(其通常是宽的,并且有时伴随一或两个肩峰信号)的性质仍然存在疑问。

[0306] 原样制造的CIT-13/F和氟化的CIT-13/OH样品的^{19}F NMR光谱示于图23(A-C)中。所有CIT-13样品均显示以-8ppm左右为中心的宽峰,并且在-19和-38ppm处无信号,表明这些CIT-13样品的d4r单元是富锗的。CIT-13/OH的合成后氟化还导致在-123.7ppm处出现具有多个旋转边带的尖锐信号,这可能源自表面蚀刻的表面^{19}F-Si物种。如被PXRD曲线(图10)支持的,该表面蚀刻不会导致任何结构退化。CIT-13样品的-8ppm信号比IM-12的更宽,表明CIT-13的d4r单元内的锗排列似乎不如氟化的IM-12的均匀,无论使用何种矿化剂。CIT-13样品的-8ppm信号被解卷积成两组峰:线1(-7.3至-8.3ppm)和线2(-11.0至-11.7ppm)。尽管锗含量相似,但CIT-13/OH[4.33](16%)比CIT-13/F[4.33](1%)给出了更强的线2信号,如图23(A)和23(B)所示。该结果表明,在CIT-13合成中不存在氟离子确实影响了d4r单元内的锗位点的排列。上面已经证明,CIT-13/OH[4.33]转变成相应的Ge-CIT-5比具有相似Si/Ge比率的CIT-13/F快得多,并且该*CTH-至-CFI转变是通过T-O-Ge键的水解驱动的。具有Ge-O-Ge键的IM-12在暴露于环境条件后非常快地(在1天内)坍塌。Kasian等人显示,氟化的IM-12显示出在-8ppm主峰旁边的-12ppm肩峰(在CIT-13中未检测到在氟化的IM-12中观察到的-3ppm肩峰。)。因此,据信CIT-13/OH的线2信号的起源可归因于d4r单元(例如Ge-4-环)内的高度成簇的锗位点排列。

[0307] 在CIT-13/OH[3.56](23%)的19F光谱中线2的贡献进一步增加,CIT-13/OH[3.56](23%)经历了反sigma转变成CIT-14/IST(如图23(C)所示)。其他人已经研究了一系列STW型锗硅酸盐(从纯二氧化硅到纯二氧化锗)的19F NMR光谱,并且报道了主19F信号从-7.5ppm到-10.5ppm的偏移,这是由于Si/Ge比率从5降低到0.42的结果。还有其它人还报道了在富Ge的ITQ-21材料的^{19}F NMR光谱中存在-14ppm处的高场信号。使用这些结果作为指导,本发明人相信诸如线2的高场信号可归因于d4r单元内的高锗含量。

[0308] 基于使用蒸馏水脱锗酸盐的相关锗硅酸盐的^{1}H-^{29}Si CPMAS NMR光谱,进一步研究了CIT-13/OH的d4r单元内的锗位点的排列(图24)。使用这种类型的处理,已经假设大部分的锗位点从d4r单元移除,并且相邻的硅位点相应地变为硅烷醇位点。水脱锗酸盐的CIT-13和IM-12样品通常显示出强Q3信号,而不是完全连接的Q4信号。样品之间的主要区别是Q2型(geminal)硅烷醇信号的强度。脱锗酸盐的IM-12样品(Si/Ge=4.89和4.23)在所研究的脱锗酸盐的材料中显示出最弱的Q2信号,这与其他人之前的观察结果一致。这些IM-12样品比IM-12(Si/Ge=5.3)更富Ge,而IM-12(Si/Ge=5.3)经验证可进行反sigma转变。Q2信号在其^{1}H-^{29}Si CPMAS光谱中的痕迹可能是由于过度脱锗酸盐。与IM-12样品不同,F24中所示的四个CIT-13样品给出了中等强度的Q2信号。在四个研究的CIT-13样品中,只有CIT-13/OH[3.71]经历了反sigma转变,产生CIT-14/IST,其在诸CIT-13中显示出最弱的Q2信号。无论Si/Ge比率如何,两个CIT-13/F样品都比CIT-13/OH[4.33]给出了更强的Q2信号。如上所示,

这些CIT-13/F样品没有通过反sigma转变转变为CIT-14。此外,就其强Q2信号而言,它们的脱锗酸盐的形式的^{1}H-^{29}Si CPMAS光谱类似于ITH和IWW的光谱。这一观察进一步支持了这样一个前提,即CIT-13的合成凝胶中的氟离子的存在/不存在影响了d4r桥接单元中的锗的排列。

[0309] [Si_4Ge_4]-d4r单元内的锗排列的三种示例类型(I、II和III)和两种较富Ge的排列(分别具有5个和6个Ge位点的II-2和III-2)在图25中示出。Corma等人基于其计算结果显示,在AST型锗硅酸盐中可能的[Si4Ge4]-d4r排列中,d4r单元内的Si和Ge位点的交替排列(即,I型排列)是能量上最有利的。Liu等人也提出了该锗排列存在于原样制造的CIT-13/F中。II型和III型是[Si_4Ge_4]-d4r排列,基于氟化和脱锗酸盐的ITQ-13、ITQ-22和IM-12锗硅酸盐的^{19}F MAS和^{1}H-^{29}Si CPMAS光谱,提出它们分别存在于ITH/IWW和UTL中。28最重要的是,III型排列可解释在IM-12的反sigma转变期间Ge-4-环的提取,以及所得的COK-14材料的高Si/Ge比率。

[0310] 对于CIT-13/F,已经指出Si-O-Si桥的存在可阻碍在酸性介质下完全脱层成cfi型层状材料。此外,如上所示,CIT-13/F没有通过强酸处理转变为CIT-14。该结果表明在该CIT-13/F样品的d4r单元内不存在纯Ge-4-环。尽管非常缓慢,但CIT-13/F在暴露于环境水分时完全转变成Ge-CIT-5。该转变在机制上伴随着与d4r单元内的主14MR通道平行的T-O-T键的水解解离。因此,CIT-13/F不太可能在d4r中沿主通道方向具有Si-O-Si键。因此,I型或II-2型(如果富Ge)排列可解释由CIT-13/F所显示的所有转变行为。然而,根据Camblor等人的基于DFT的计算,高度成簇的锗位点(例如II-2型)可导致线2信号在其^{19}F NMR中的巨大贡献,对于CIT-13/F没有观察到这一点(图23(A))。因此,CIT-13/F可具有类型I或可解释其转变行为的其它可能的排列。

[0311] 如图23(B)和23(C)所示,氟化形式的CIT-13/OH样品显示出比IM-12,28更宽的-8ppm信号(线1)和16%至23%的额外的高场信号的贡献(线2)。这些数据暗示在d4r单元(例如II-2型和III-2型)内存在高度成簇的锗位点。平行于主通道方向的Ge-O-Ge键也可解释CIT-13/OH的快速*CTH-至-CFI转变速率。III-2型排列也与纯Ge-4-环的存在和所得的CIT-14/IST的s4r位点内的高锗含量一致。实际上,从同步加速器PXRD获得的当前的精修的结构解证实桥接s4r单元的Si/Ge比率为大约四,这意味着在CIT-13/OH的d4r单元内的纯Ge-4-环的顶部上有一个或两个另外的锗取代。因此,发明人提出,CIT-13的合成凝胶中不存在氟离子可产生成簇的锗位点例如II-2型或III-2型。

[0312] 如本领域技术人员将理解的,鉴于这些教导,本发明的许多修改和变化是可能的,并且所有这些都在此被考虑。本文引用的所有参考文献均通过引用的方式并入本文,至少对于它们在所呈现的上下文中的教导。

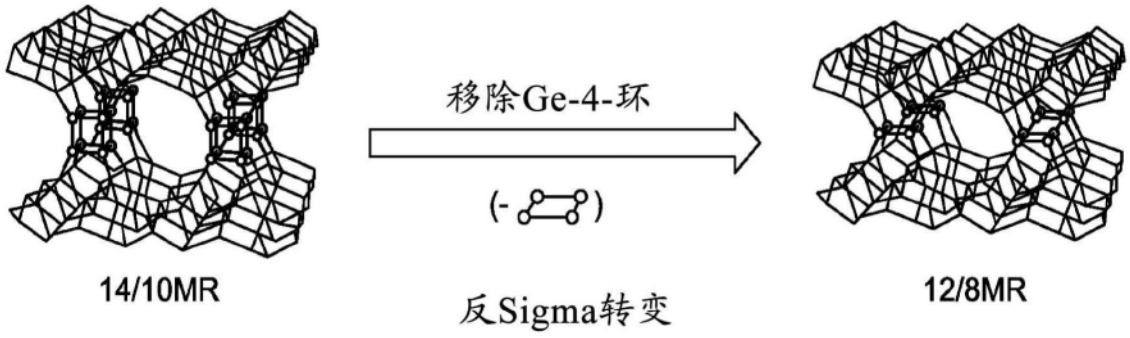

移除Ge-4-环
(-)
14/10MR
12/8MR
反Sigma转变

图1(A)

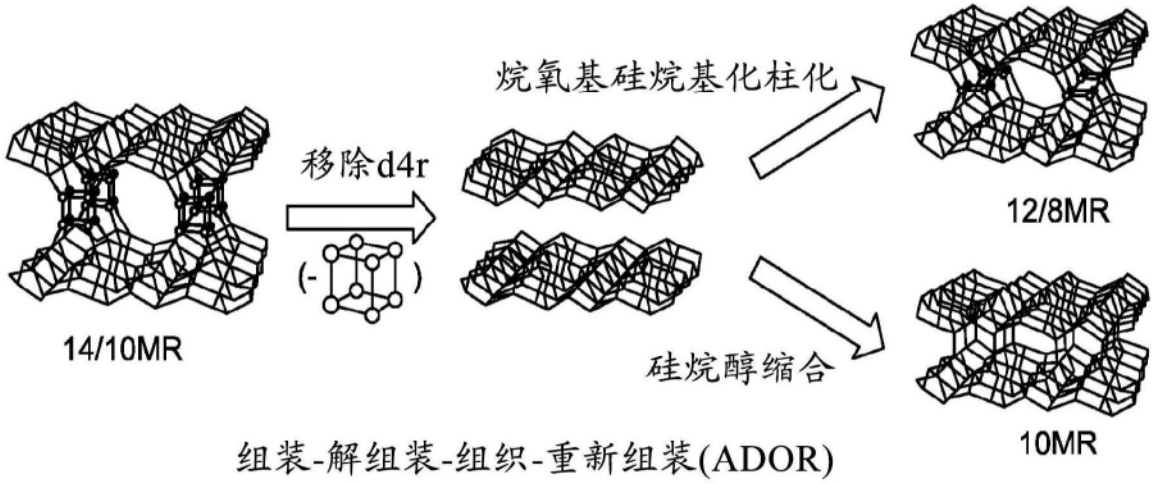

烷氧基硅烷基化柱化
移除d4r
(-)
14/10MR
12/8MR
硅烷醇缩合
10MR
组装-解组装-组织-重新组装(ADOR)

图1(B)

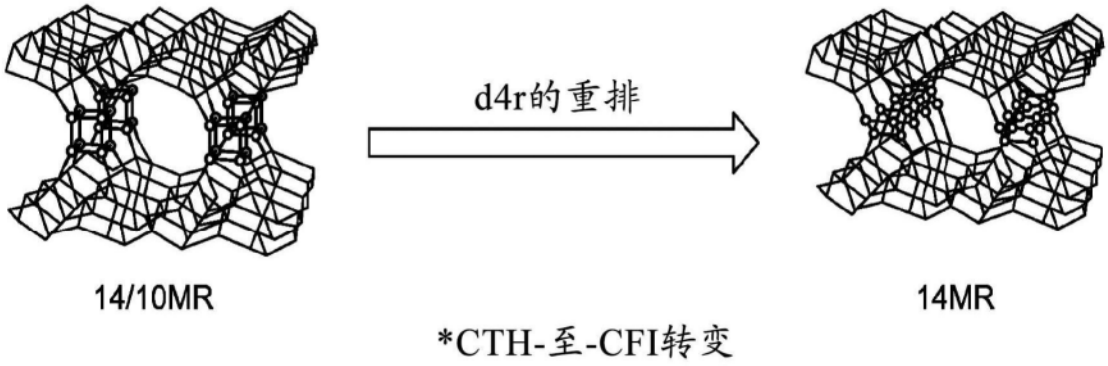

d4r的重排
14/10MR
14MR
*CTH-至-CFI转变

图1(C)

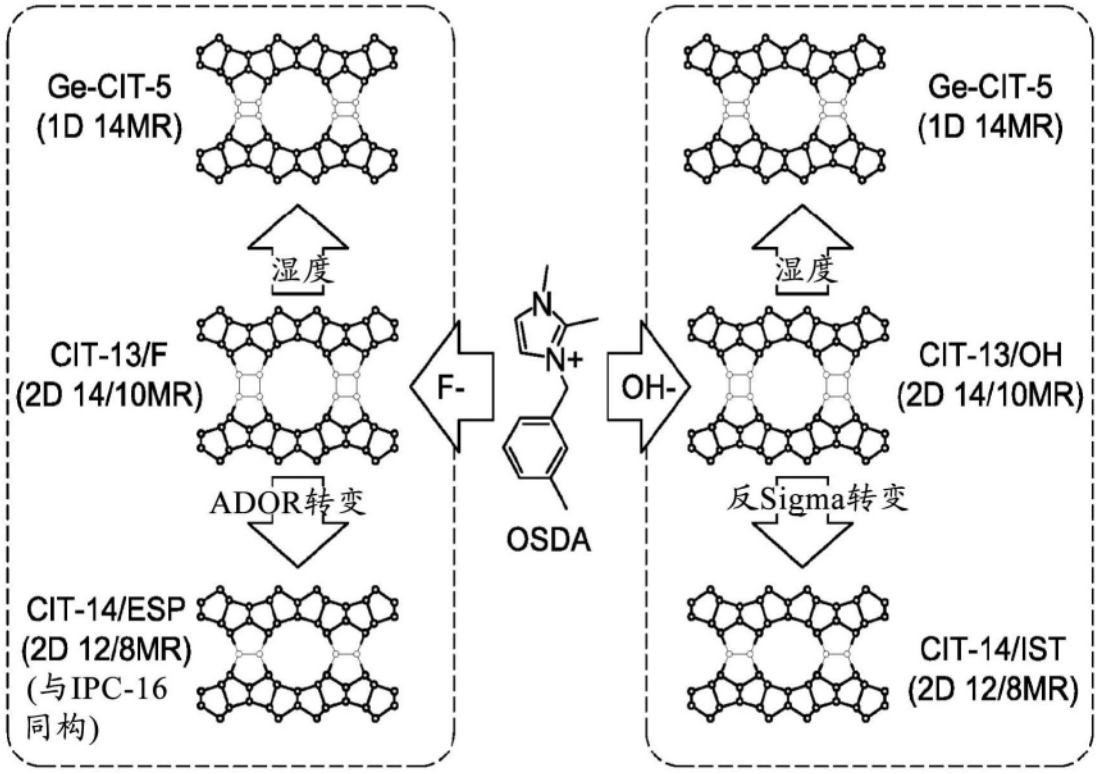

Ge-CIT-5
(1D 14MR)
湿度
CIT-13/F
(2D 14/10MR)
ADOR转变
CIT-14/ESP
(2D 12/8MR)
(与IPC-16
同构)
F-
N
N+
OSDA
OH-
Ge-CIT-5
(1D 14MR)
湿度
CIT-13/OH
(2D 14/10MR)
反Sigma转变
CIT-14/IST
(2D 12/8MR)

图2

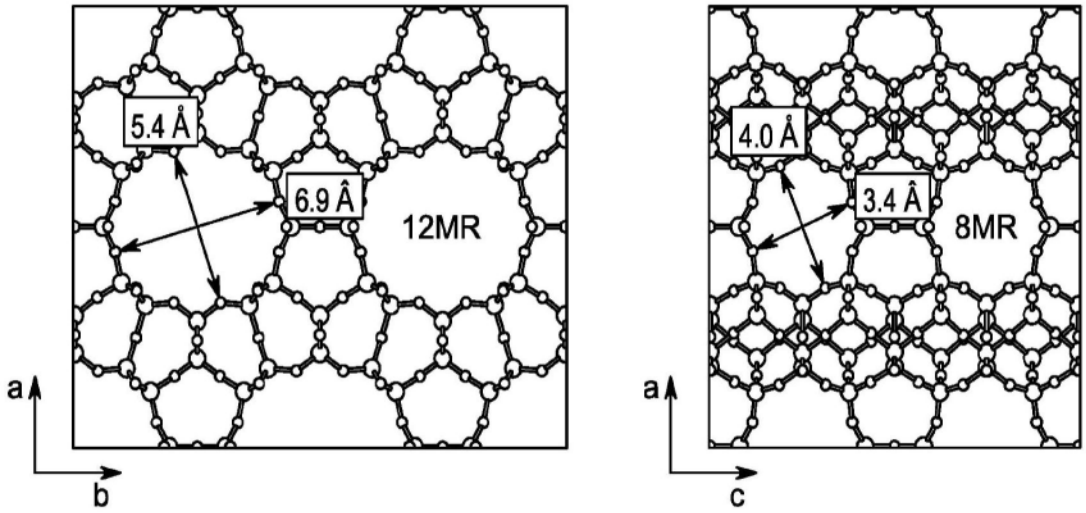

5.4 Å
6.9 Å
12MR
a
b
4.0 Å
3.4 Å
8MR
a
c

图3(B)

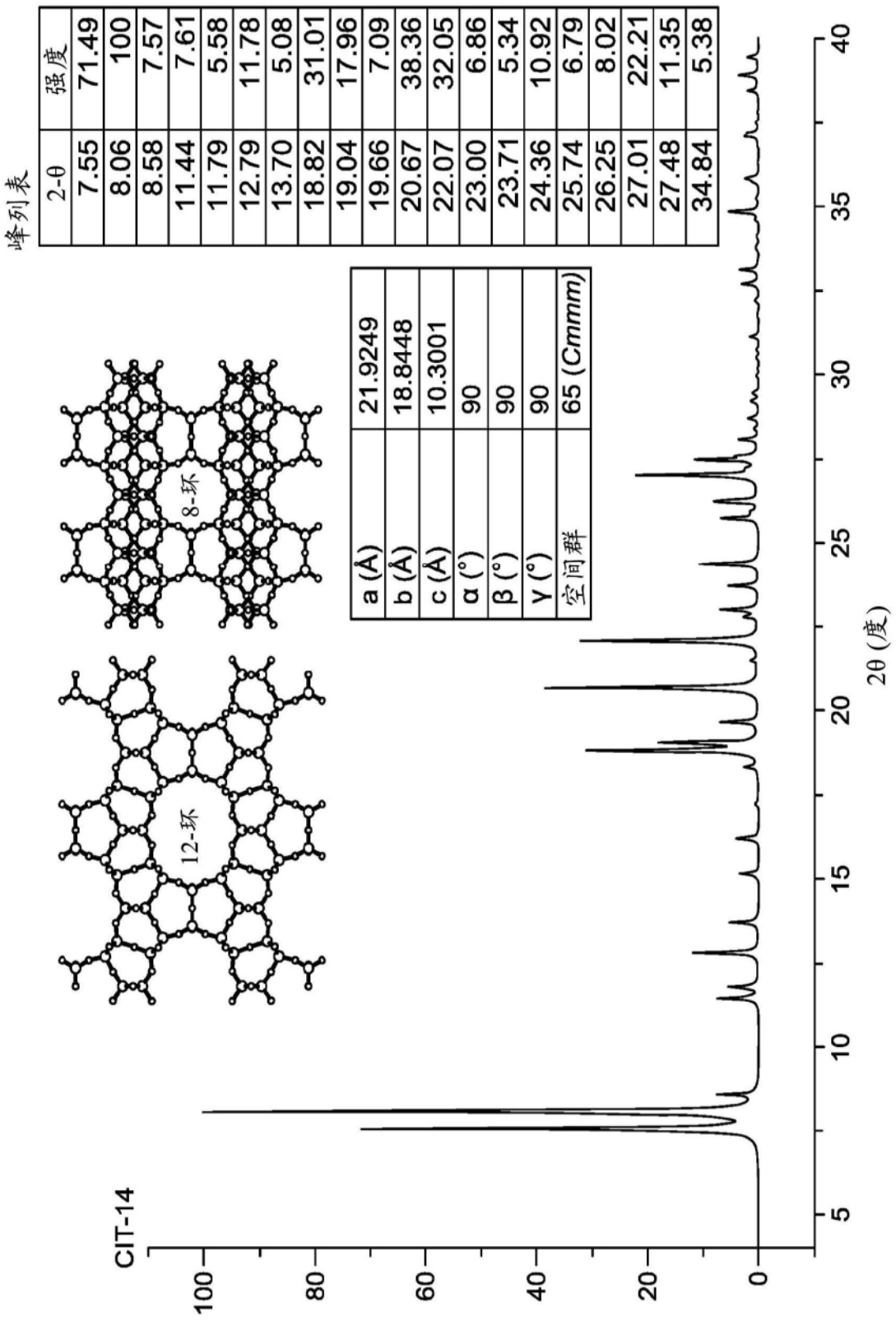

峰列表
2-θ 强度
7.55 71.49
8.06 100
8.58 7.57
11.44 7.61
11.79 5.58
12.79 11.78
13.70 5.08
18.82 31.01
19.04 17.96
19.66 7.09
20.67 38.36
22.07 32.05
23.00 6.86
23.71 5.34
24.36 10.92
25.74 6.79
26.25 8.02
27.01 22.21
27.48 11.35
34.84 5.38
a (Å) 21.9249
b (Å) 18.8448
c (Å) 10.3001
α (°) 90
β (°) 90
γ (°) 90
空间群 65 (Cmmm)
8-环
12-环
CIT-14
2θ (度)

图3(A)

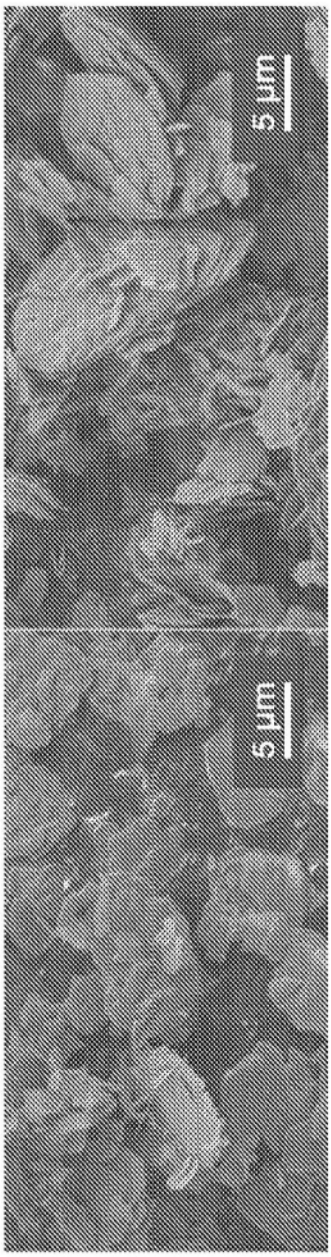


图 4(B)

图 4(A)



图 5(A)

图 5(B)

图 5(C)

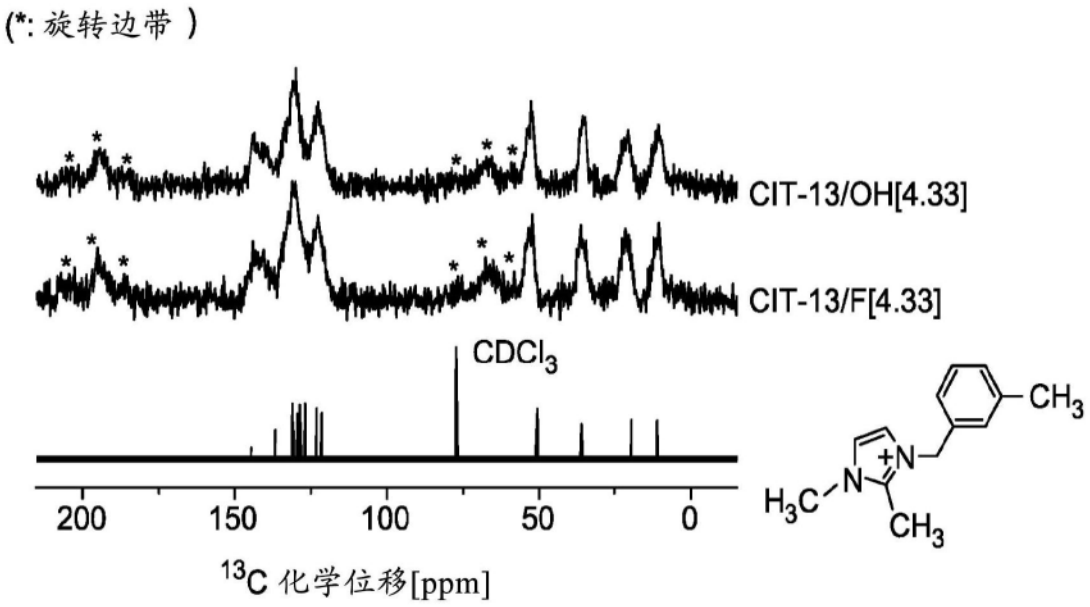

(*: 旋转边带)
CIT-13/OH[4.33]
CIT-13/F[4.33]
CDCl3
200
150
100
50
0
13C 化学位移[ppm]
CH3
N
+N
H3C
CH3

图6

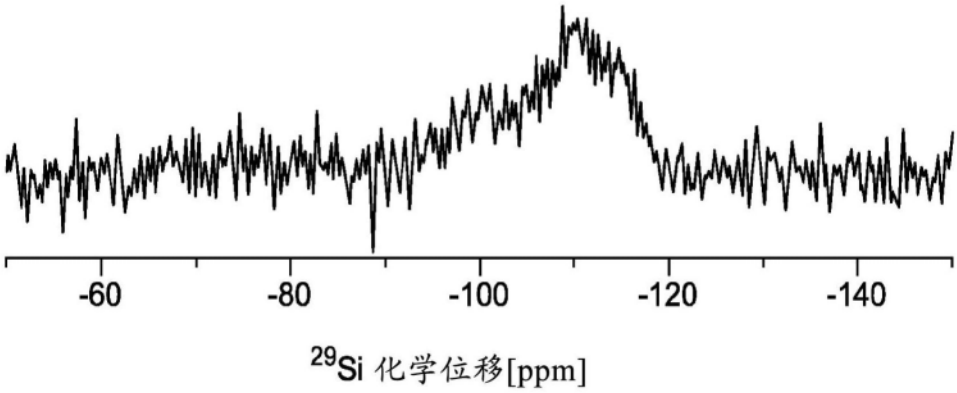

-60
-80
-100
-120
-140
29Si 化学位移[ppm]

图7

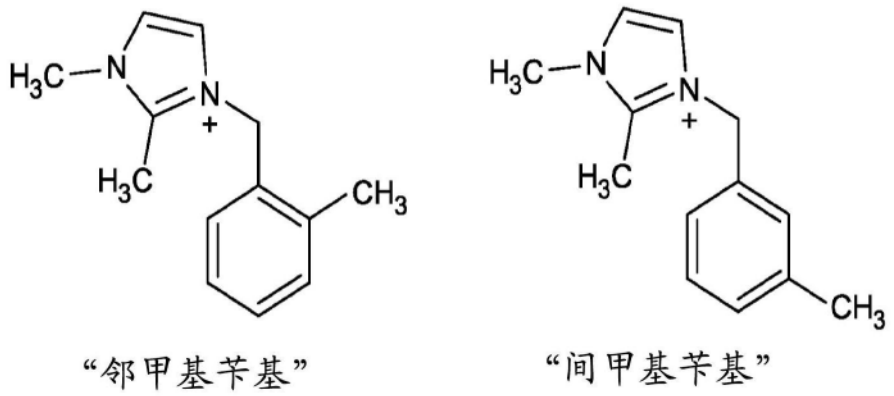

H3C
N
N
+
H3C
CH3
“邻甲基苄基”
“间甲基苄基”

图8(A)

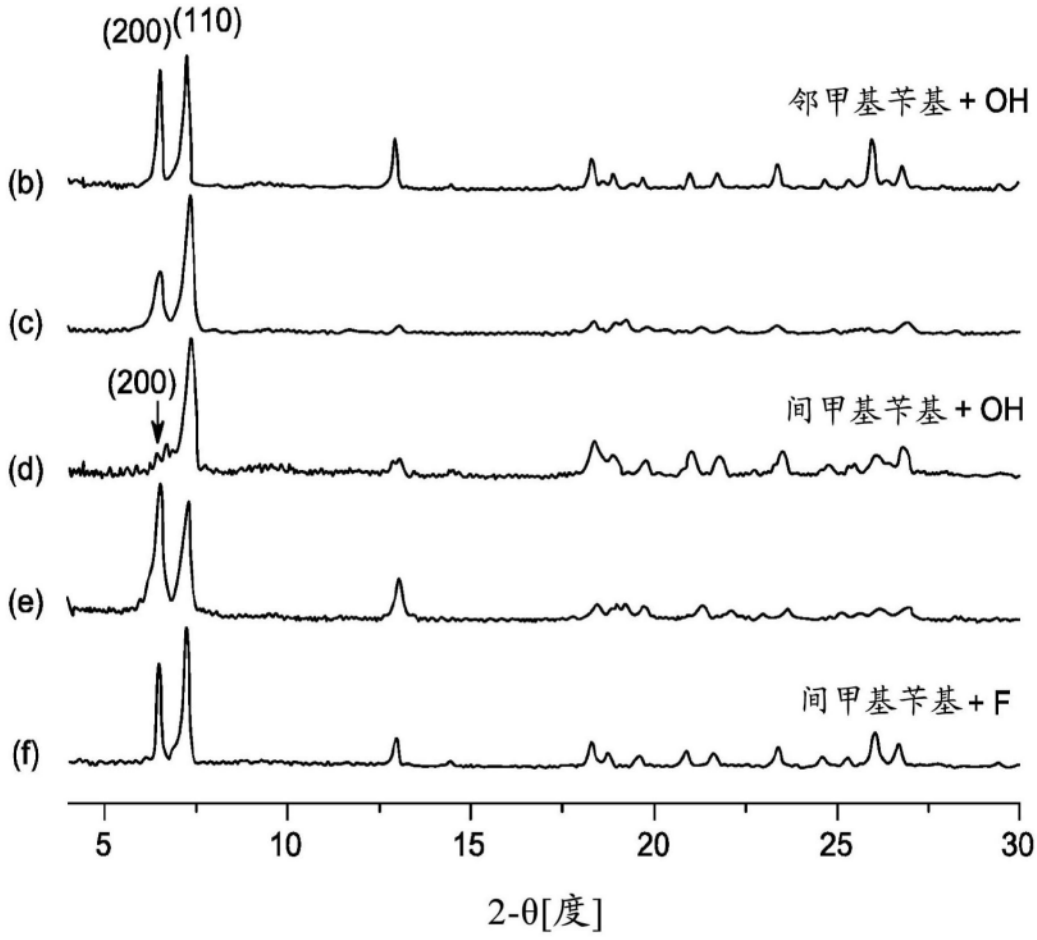


图8(B-F)

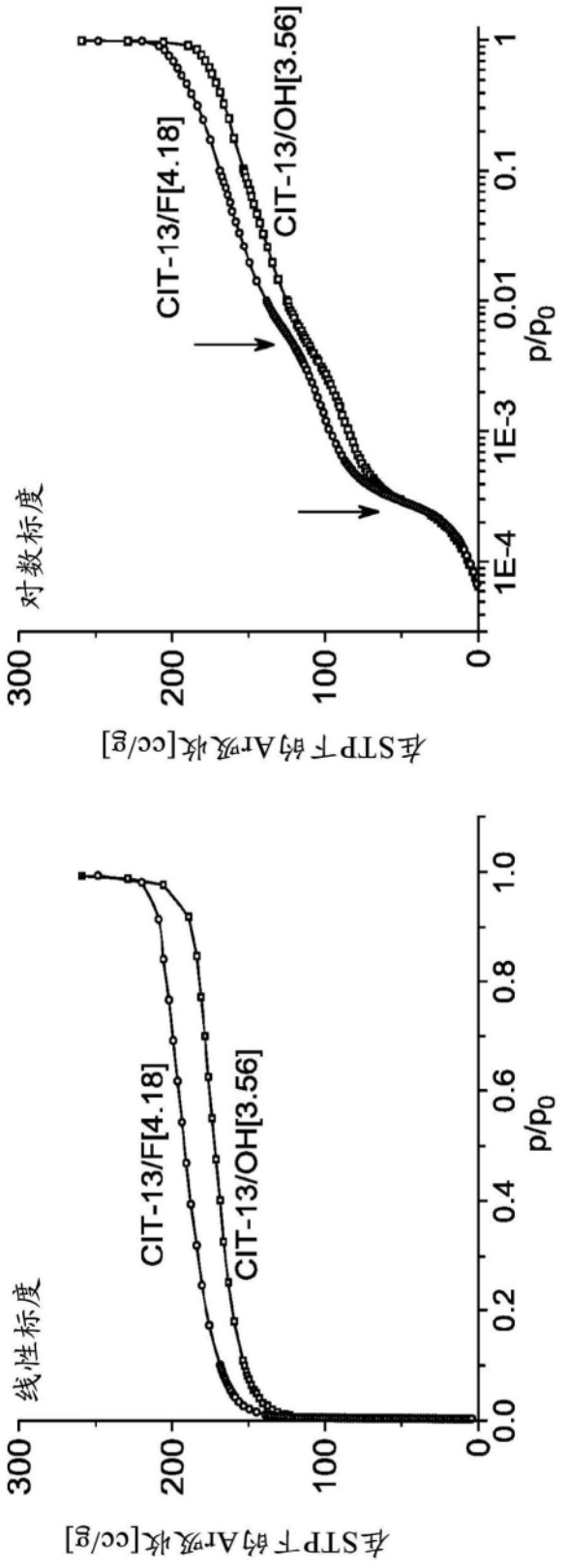

对数标度
线性标度
CIT-13/F[4.18]
CIT-13/OH[3.56]
在STP下的Ar吸收[cc/g]
p/p0
0
100
200
300
1E-4
1E-3
0.01
0.1
1
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

图8(G)

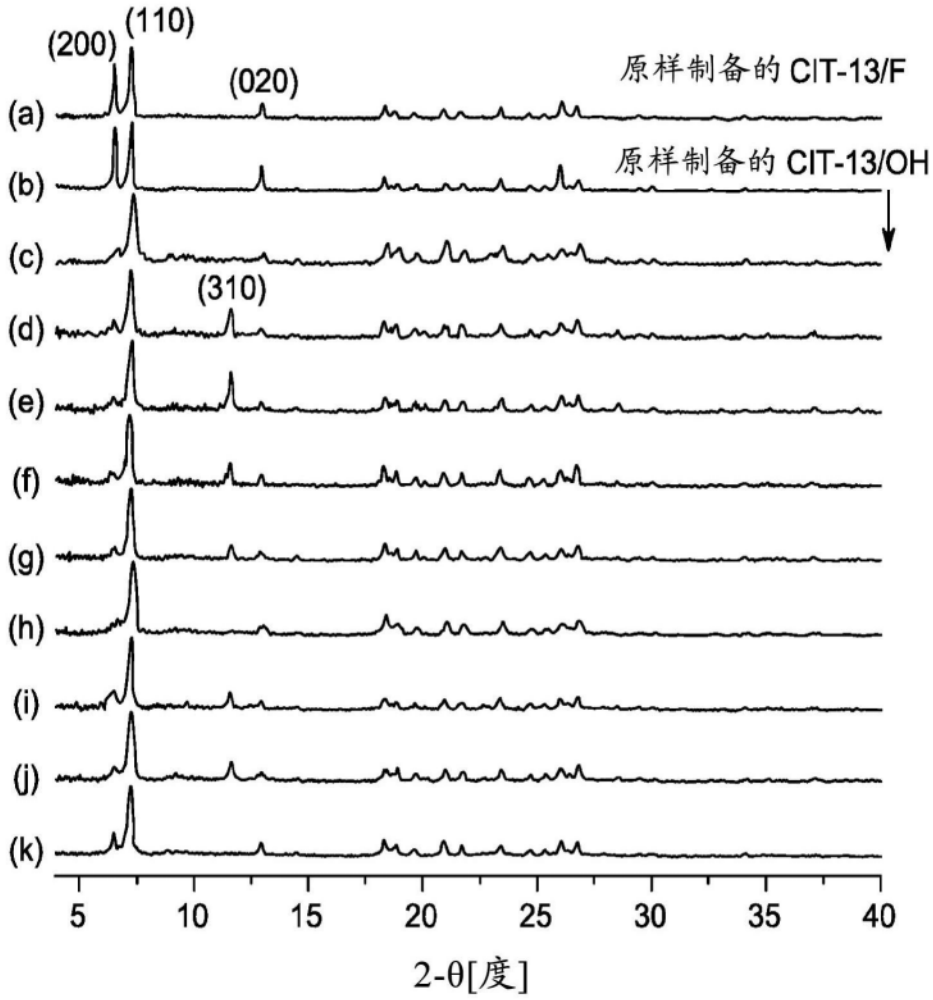

(200)
(110)
(020)
(310)
原样制备的 CIT-13/F
原样制备的 CIT-13/OH
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(j)
(k)
5
10
15
20
25
30
35
40
2-θ[度]

图9

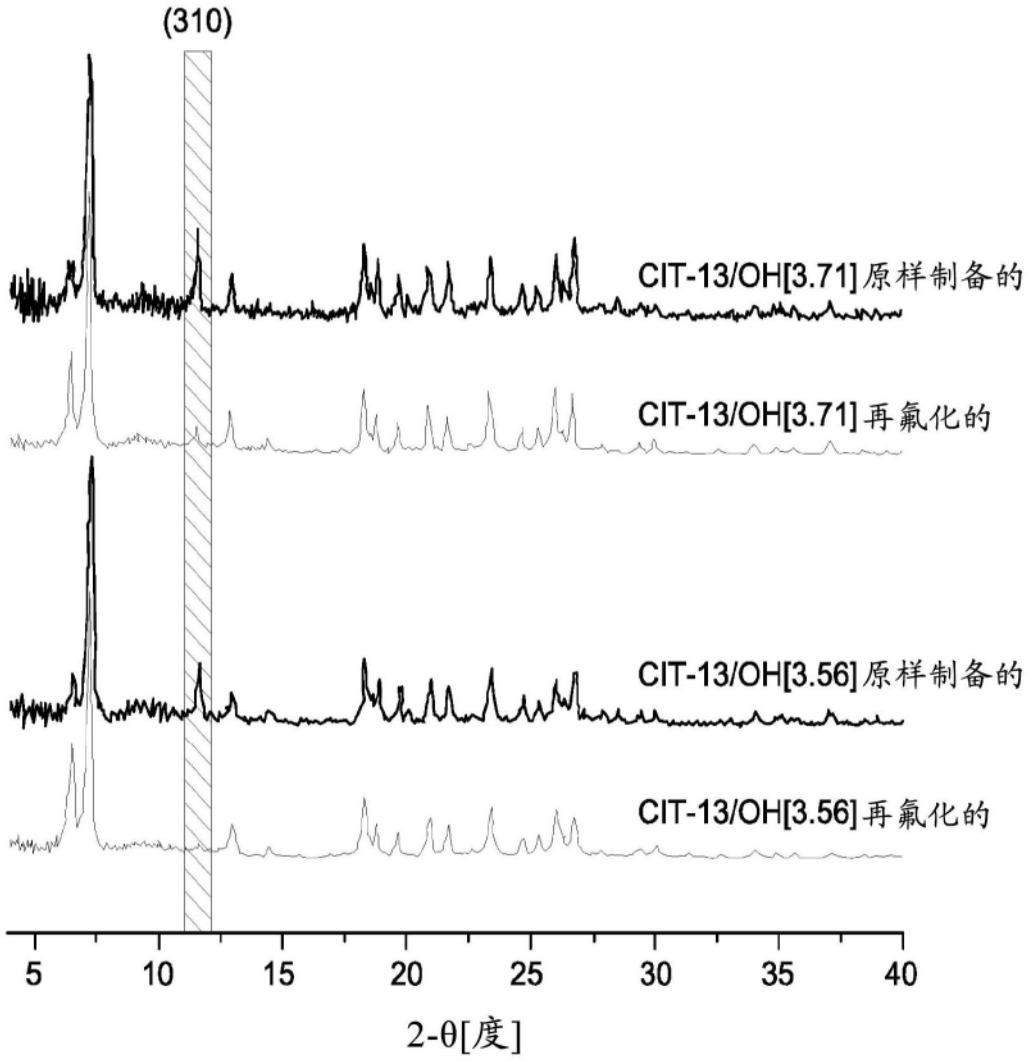

(310)
CIT-13/OH[3.71]原样制备的
CIT-13/OH[3.71]再氟化的
CIT-13/OH[3.56]原样制备的
CIT-13/OH[3.56]再氟化的
5
10
15
20
25
30
35
40
2-θ[度]

图10

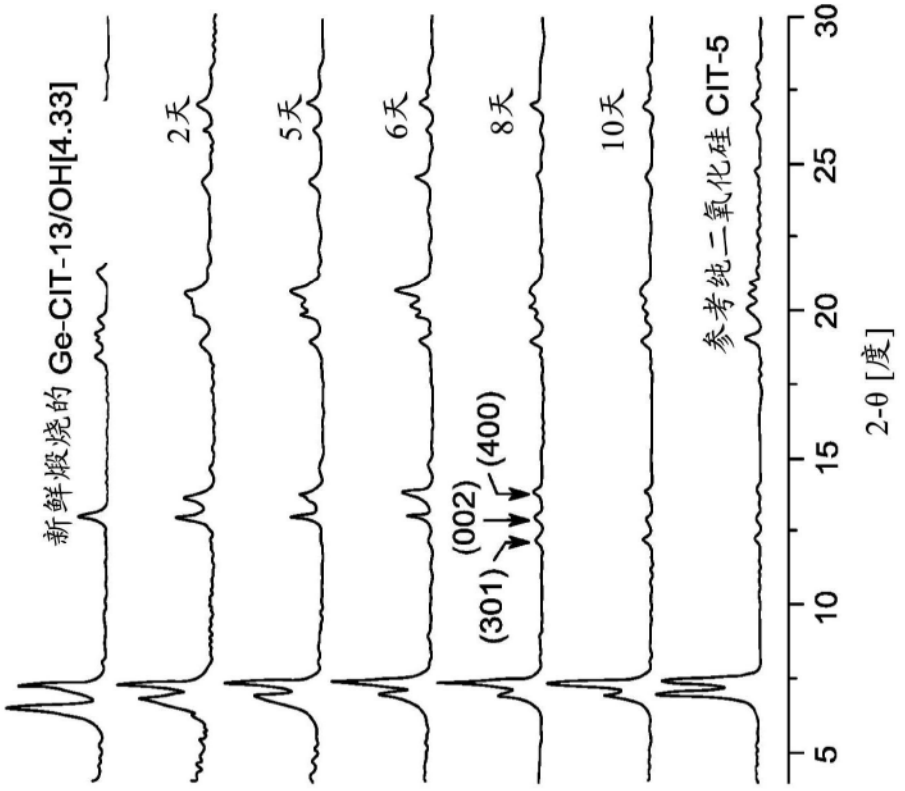

新鲜煅烧的 Ge-CIT-13/OH[4.33]
2天
5天
6天
8天
10天
参考纯二氧化硅 CIT-5
(301)
(002)
(400)
5
10
15
20
25
30
2-θ [度]

图11(A)

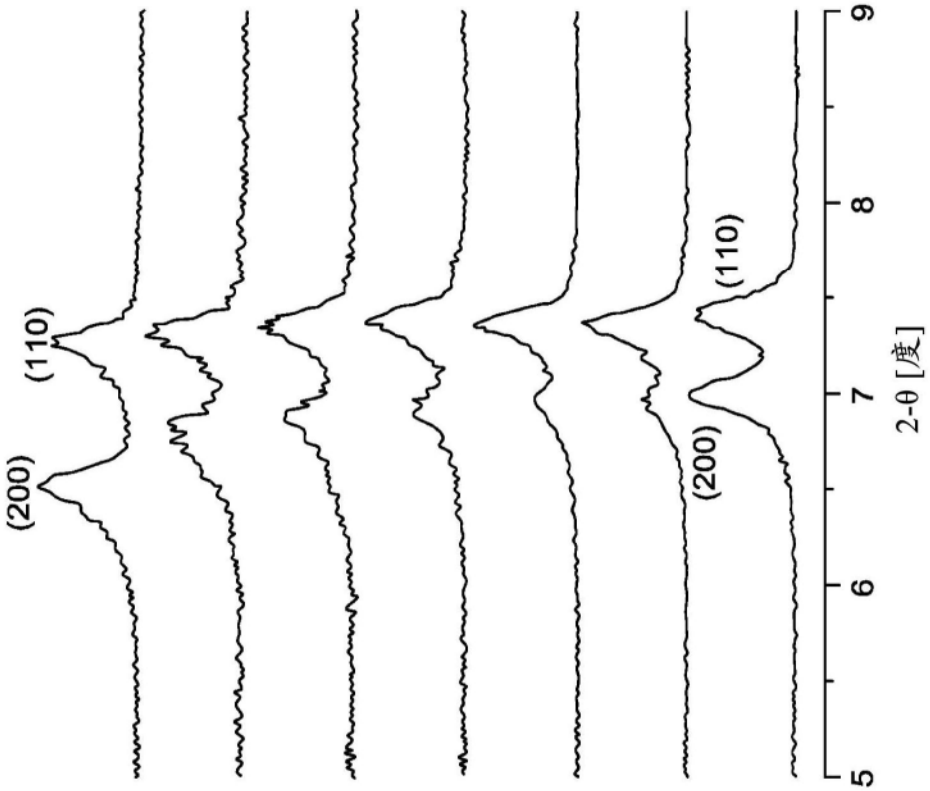

(200)
(110)
(200)
(110)
5
6
7
8
9
2-θ [度]

图11(B)

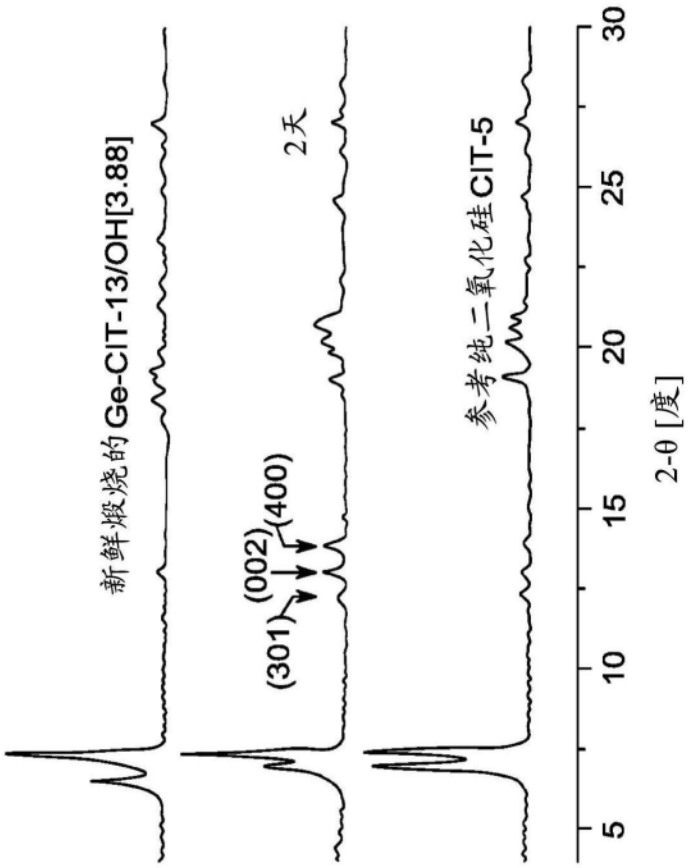

新鲜煅烧的Ge-CIT-13/OH[3.88]
2天
(301)
(002)
(400)
参考纯二氧化硅CIT-5
5
10
15
20
25
30
2-θ [度]

图11(C)

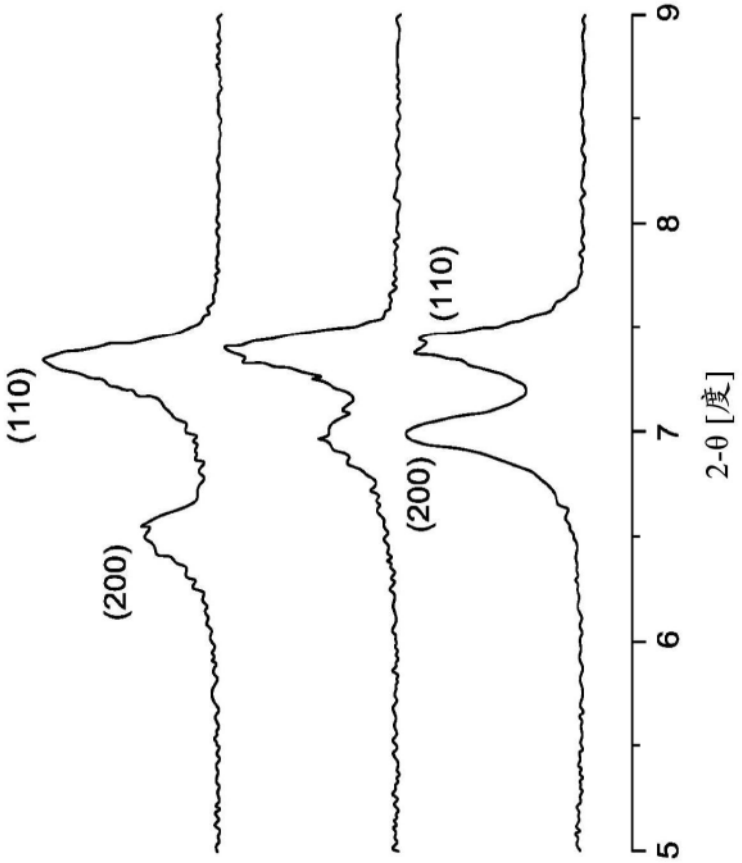


图11(D)

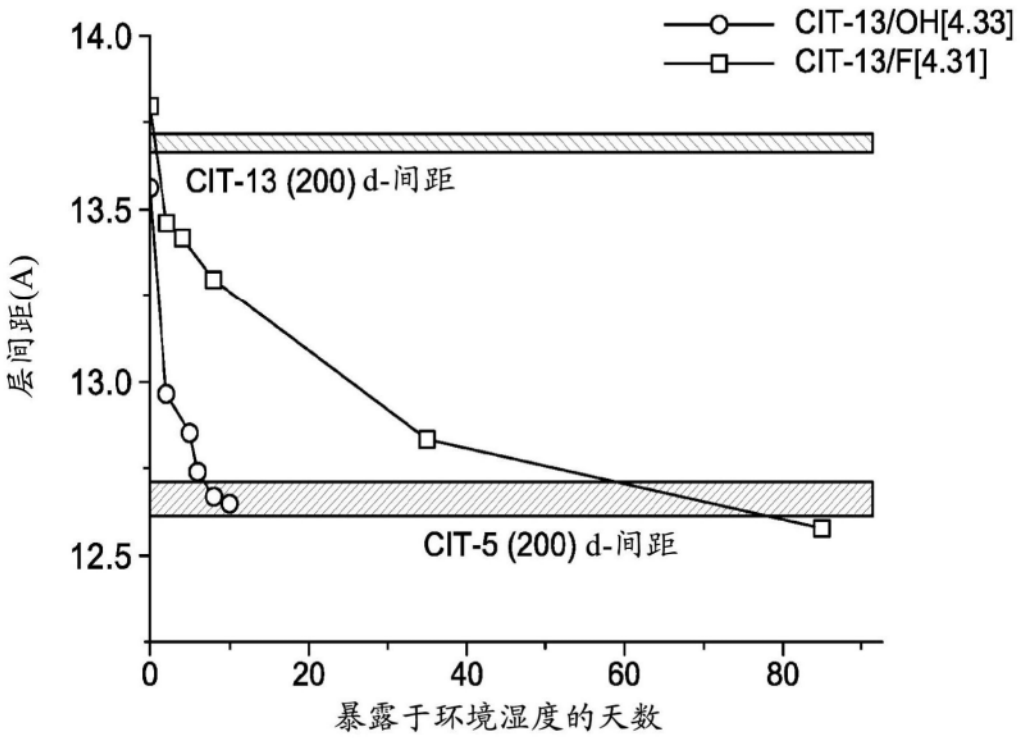

CIT-13/OH[4.33]
CIT-13/F[4.31]
CIT-13 (200) d-间距
CIT-5 (200) d-间距
层间距(A)
14.0
13.5
13.0
12.5
0
20
40
60
80
暴露于环境湿度的天数

图11(E)

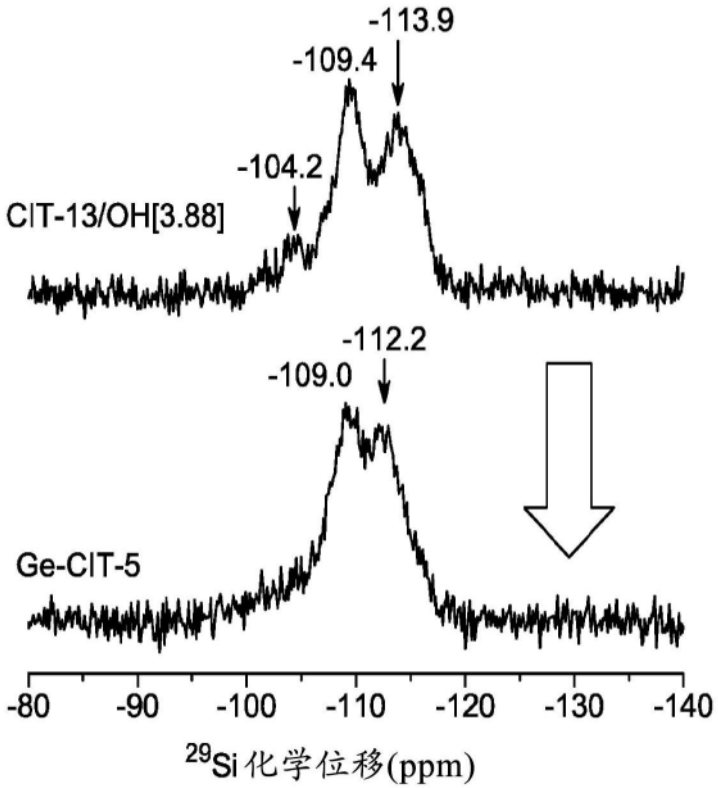

-113.9
-109.4
-104.2
CIT-13/OH[3.88]
-112.2
-109.0
Ge-CIT-5
-80
-90
-100
-110
-120
-130
-140
29Si化学位移(ppm)

图12

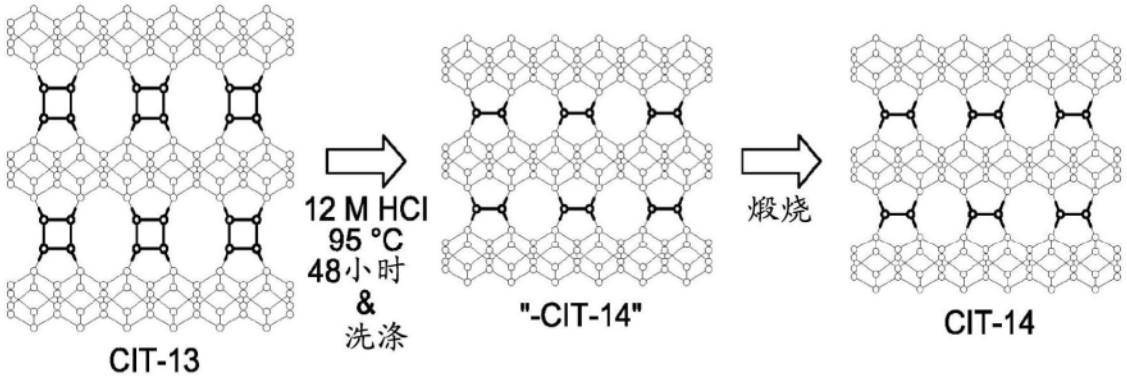

CIT-13
12 M HCl
95 °C
48小时
&
洗涤
"-CIT-14"
煅烧
CIT-14

图13(A)

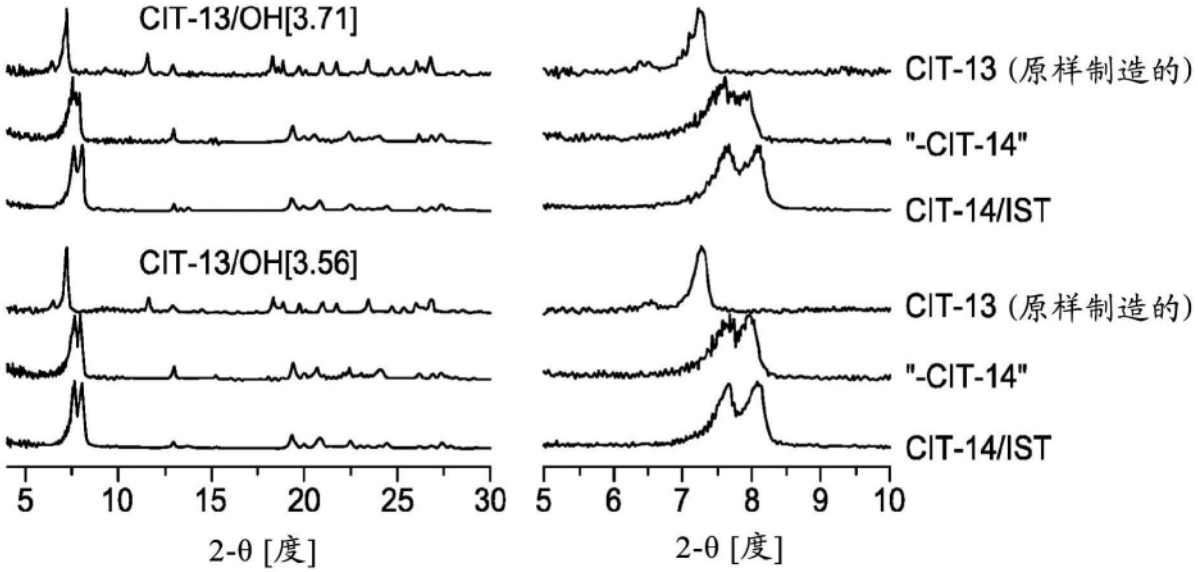

CIT-13/OH[3.71]
CIT-13/OH[3.56]
CIT-13 (原样制造的)
"-CIT-14"
CIT-14/IST
CIT-13 (原样制造的)
"-CIT-14"
CIT-14/IST
5 10 15 20 25 30
2-θ [度]
5 6 7 8 9 10
2-θ [度]

图13(B)

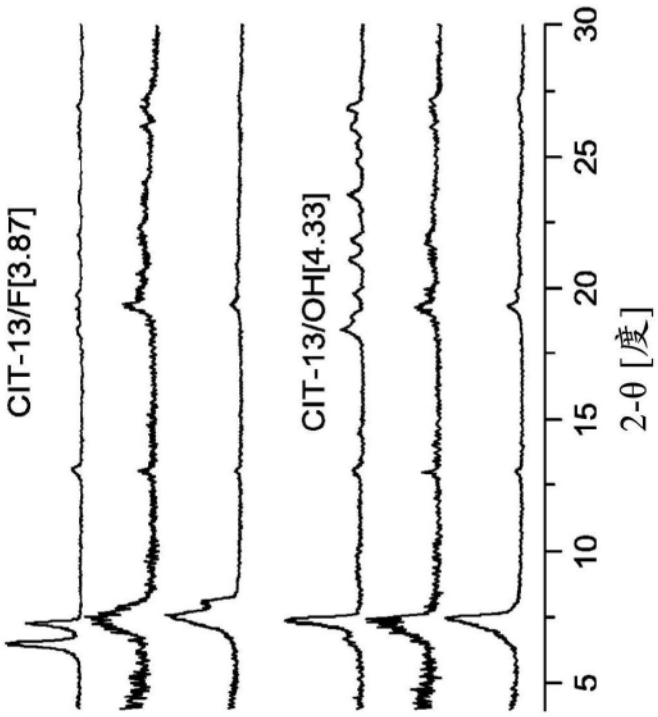

CIT-13/F[3.87]
CIT-13/OH[4.33]
5
10
15
20
25
30
2-θ [度]

图14(A)

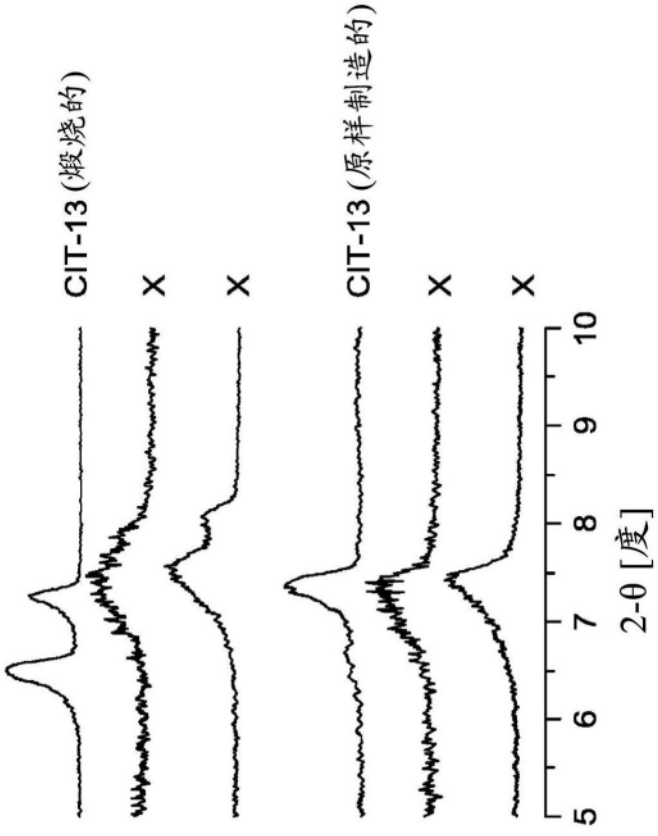

CIT-13 (煅烧的)
X
X
CIT-13 (原样制造的)
X
X
5
6
7
8
9
10
2-θ [度]

图14(B)

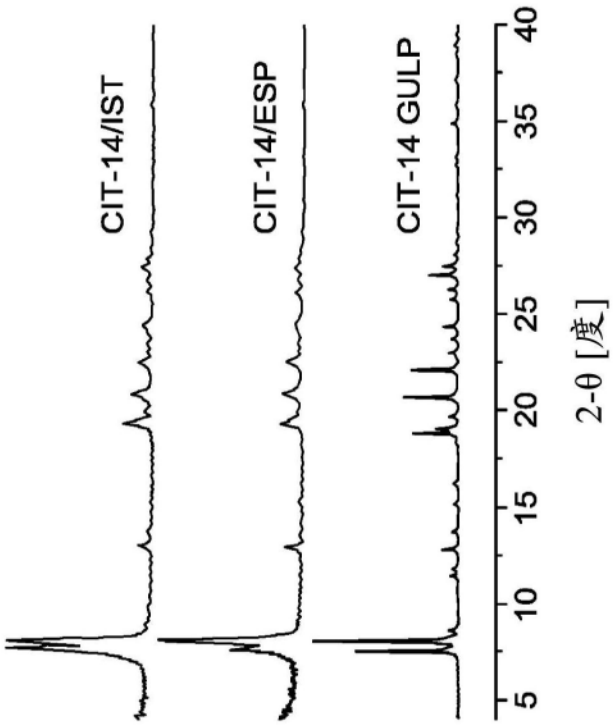

CIT-14/IST
CIT-14/ESP
CIT-14 GULP
5
10
15
20
25
30
35
40
2-θ [度]

图15(A)

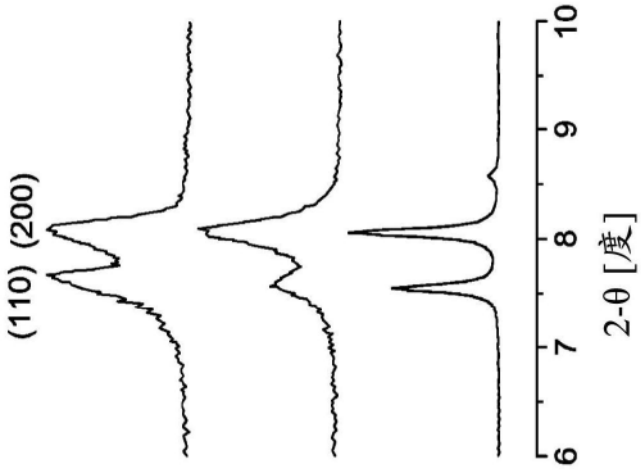

(110)
(200)
6
7
8
9
10
2-θ [度]

图15(B)

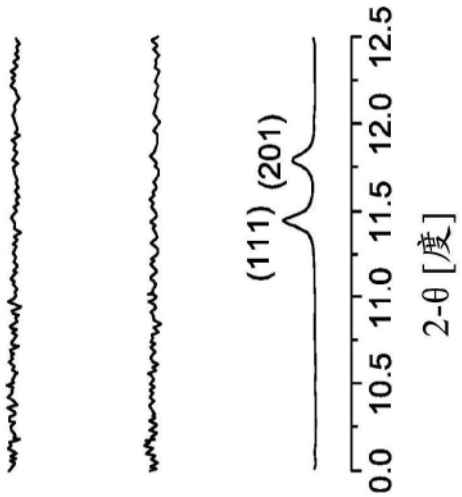


图15(C)

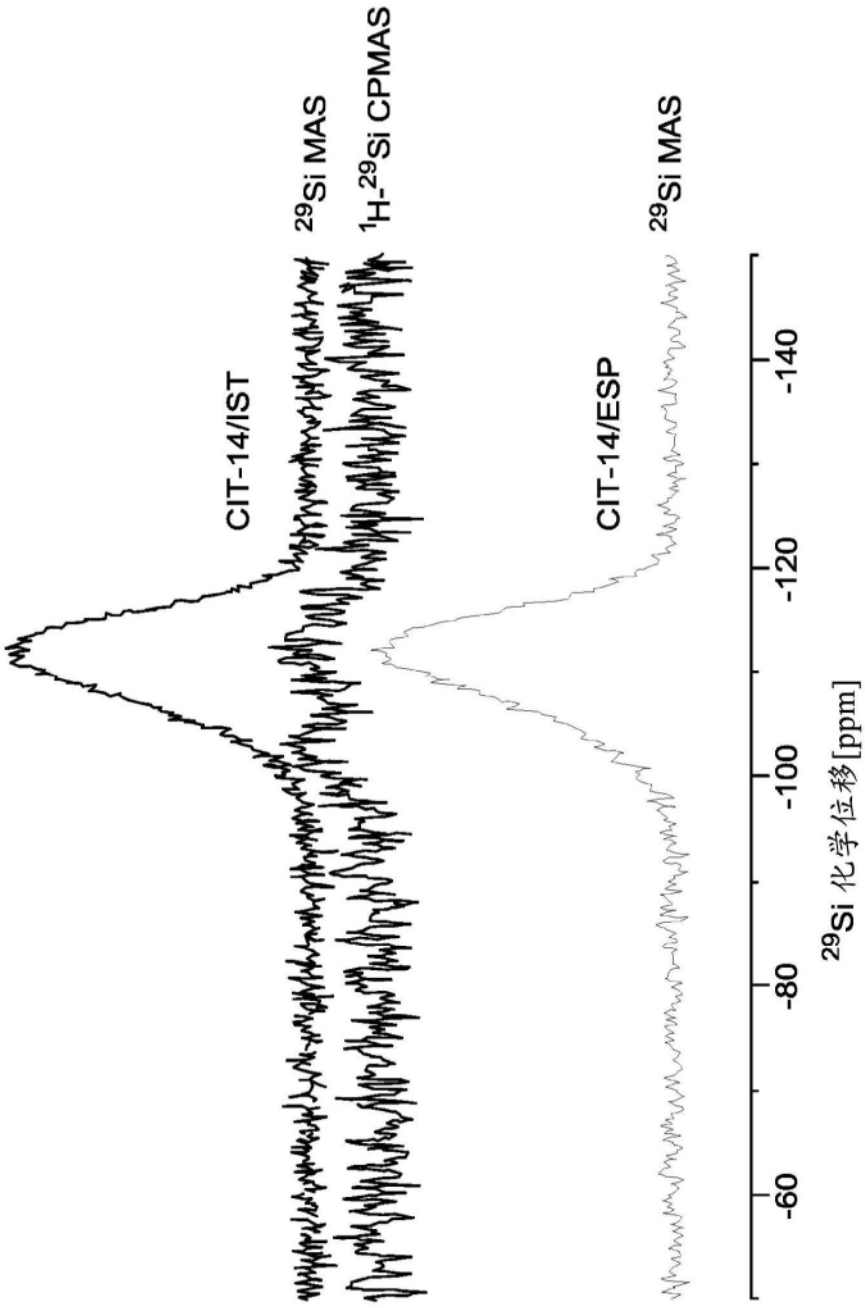

CIT-14/IST
^{29}Si MAS
^{1}H-^{29}Si CPMAS
CIT-14/ESP
^{29}Si MAS
-60
-80
-100
-120
-140
^{29}Si 化学位移[ppm]

图15D

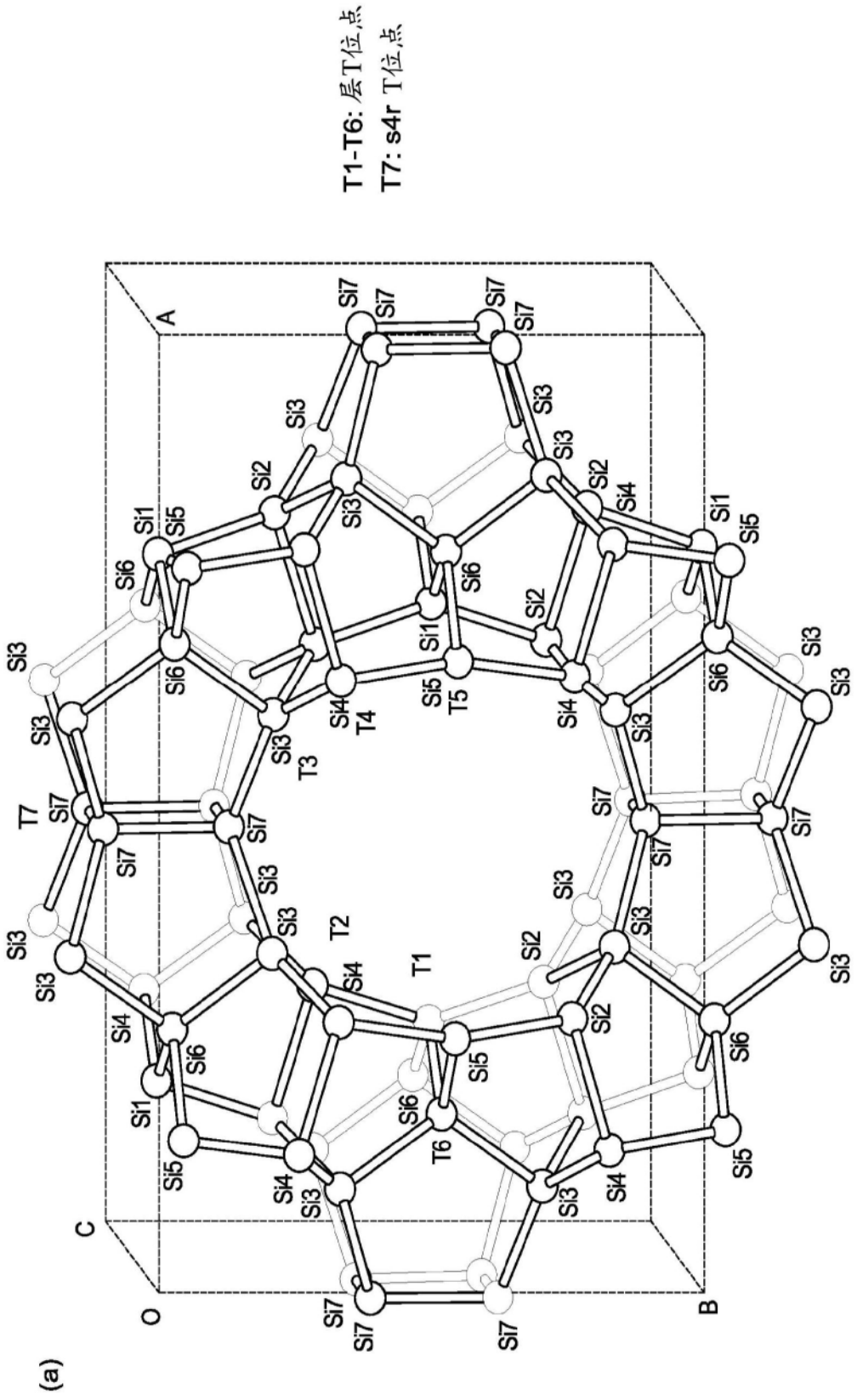

T1-T6: 层T位点
T7: s4r T位点
A
B
C
O
(a)
T1
T2
T3
T4
T5
T6
T7
Si1
Si2
Si3
Si4
Si5
Si6
Si7

图16(A)

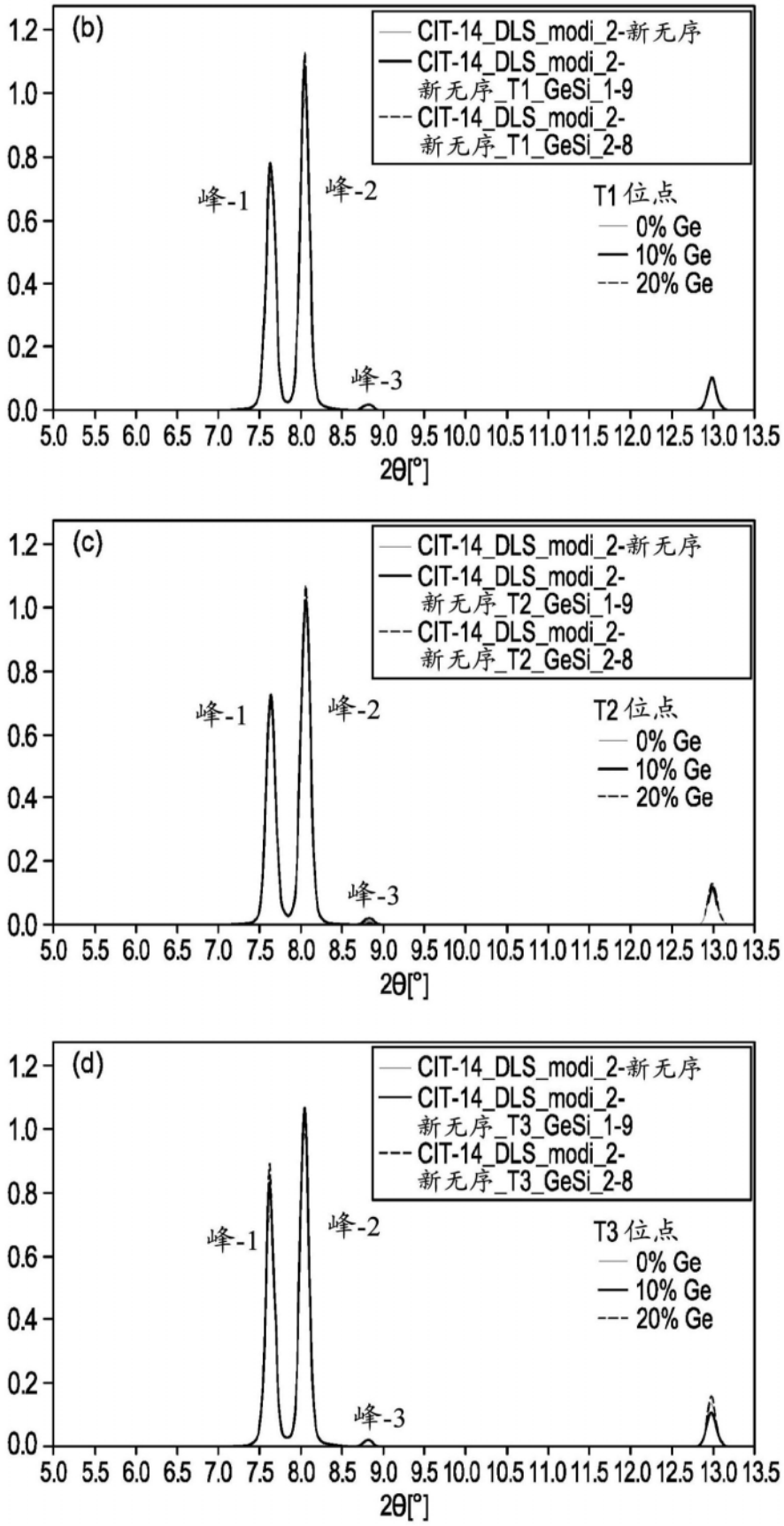

(b)
CIT-14_DLS_modi_2-新无序
CIT-14_DLS_modi_2-新无序_T1_GeSi_1-9
CIT-14_DLS_modi_2-新无序_T1_GeSi_2-8
T1 位点
0% Ge
10% Ge
20% Ge
峰-1
峰-2
峰-3
2θ[°]
(c)
CIT-14_DLS_modi_2-新无序
CIT-14_DLS_modi_2-新无序_T2_GeSi_1-9
CIT-14_DLS_modi_2-新无序_T2_GeSi_2-8
T2 位点
0% Ge
10% Ge
20% Ge
峰-1
峰-2
峰-3
2θ[°]
(d)
CIT-14_DLS_modi_2-新无序
CIT-14_DLS_modi_2-新无序_T3_GeSi_1-9
CIT-14_DLS_modi_2-新无序_T3_GeSi_2-8
T3 位点
0% Ge
10% Ge
20% Ge
峰-1
峰-2
峰-3
2θ[°]

图16(B-D)

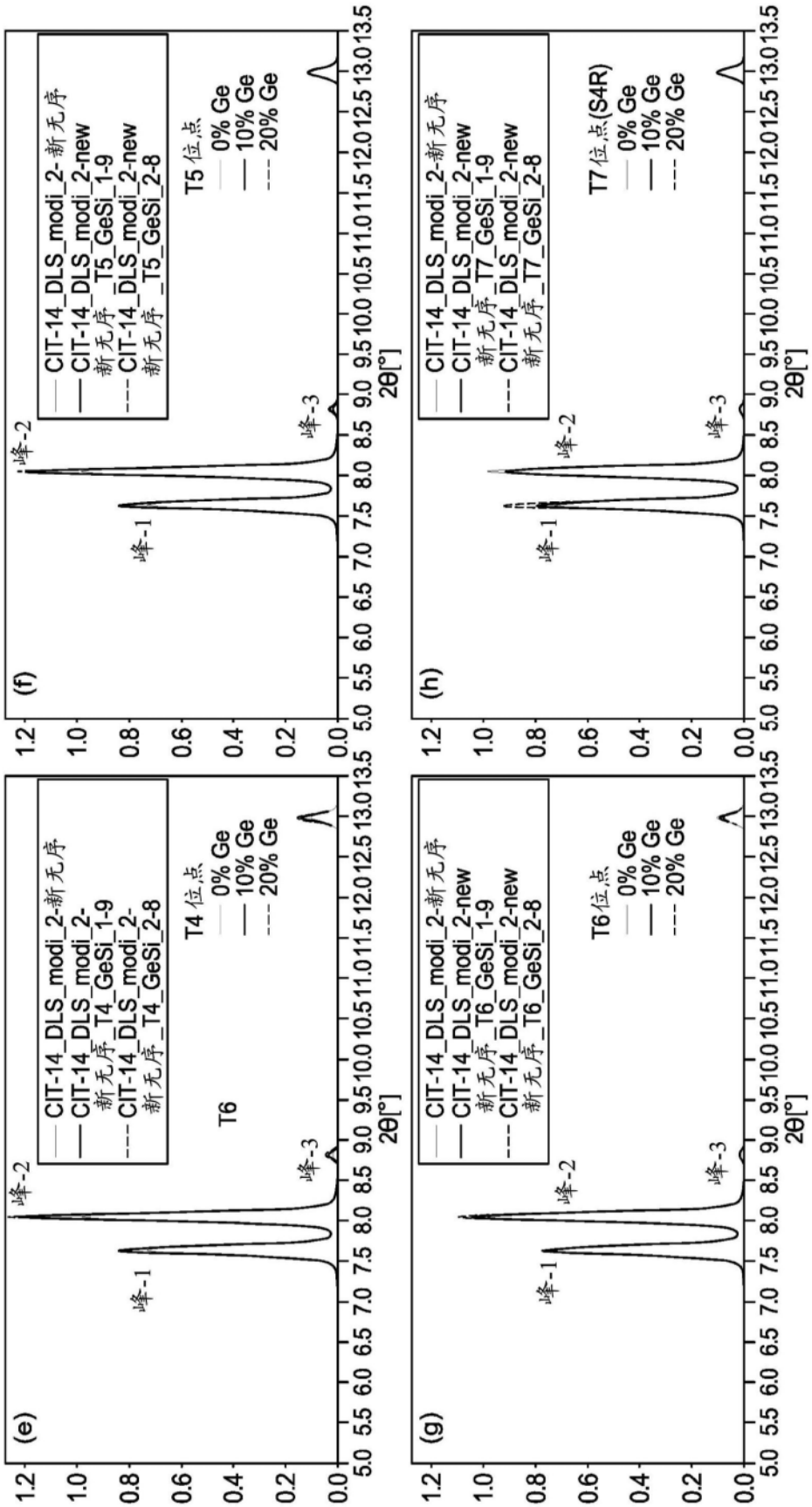

(e)
(f)
(g)
(h)
峰-1
峰-2
峰-3
CIT-14_DLS_modi_2-新无序
CIT-14_DLS_modi_2-new 新无序_T4_GeSi_1-9
CIT-14_DLS_modi_2-new 新无序_T4_GeSi_2-8
CIT-14_DLS_modi_2-new 新无序_T5_GeSi_1-9
CIT-14_DLS_modi_2-new 新无序_T5_GeSi_2-8
CIT-14_DLS_modi_2-new 新无序_T6_GeSi_1-9
CIT-14_DLS_modi_2-new 新无序_T6_GeSi_2-8
CIT-14_DLS_modi_2-new 新无序_T7_GeSi_1-9
CIT-14_DLS_modi_2-new 新无序_T7_GeSi_2-8
T4 位点
T5 位点
T6
T6位点
T7位点(S4R)
0% Ge
10% Ge
20% Ge
2θ[°]

图16(E-H)

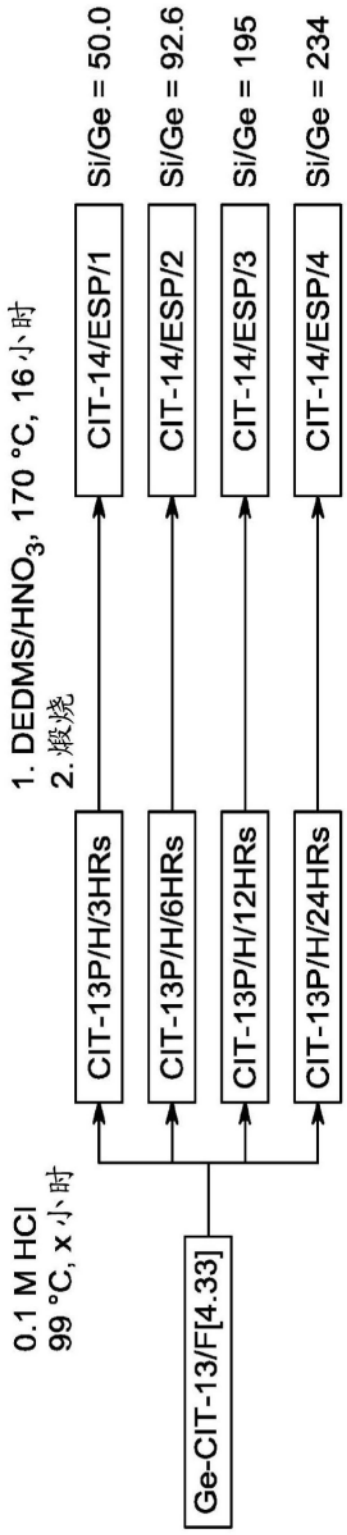

Ge-CIT-13/F[4.33]
0.1 M HCl
99 °C, x 小时
CIT-13P/H/3HRs
CIT-13P/H/6HRs
CIT-13P/H/12HRs
CIT-13P/H/24HRs
1. DEDMS/HNO3, 170 °C, 16 小时
2. 煅烧
CIT-14/ESP/1
CIT-14/ESP/2
CIT-14/ESP/3
CIT-14/ESP/4
Si/Ge = 50.0
Si/Ge = 92.6
Si/Ge = 195
Si/Ge = 234

图17(A)

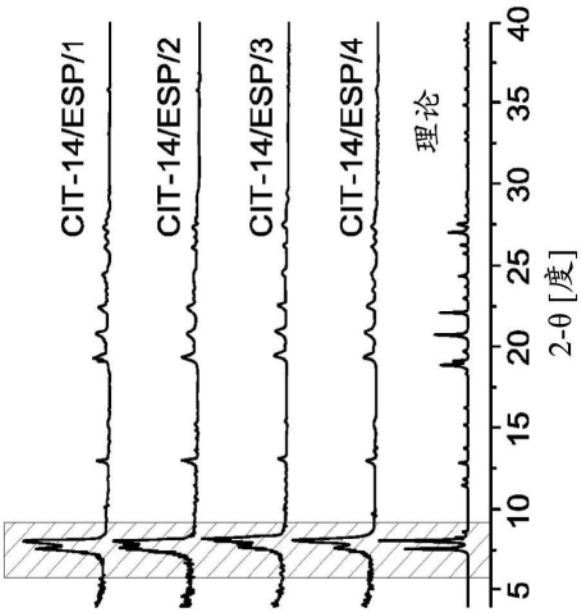

CIT-14/ESP/1
CIT-14/ESP/2
CIT-14/ESP/3
CIT-14/ESP/4
理论
5
10
15
20
25
30
35
40
2-θ [度]

图17(B)

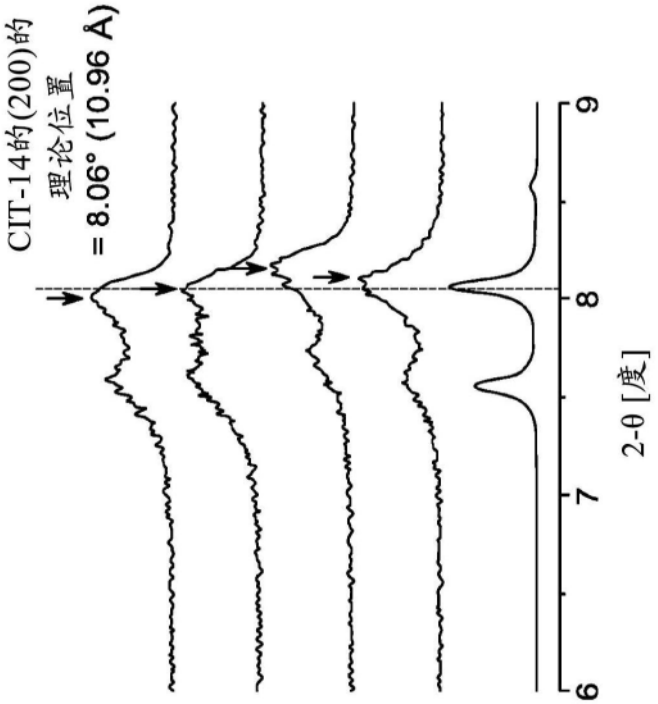

CIT-14的(200)的
理论位置
= 8.06° (10.96 Å)
6
7
8
9
2-θ [度]

图17(C)

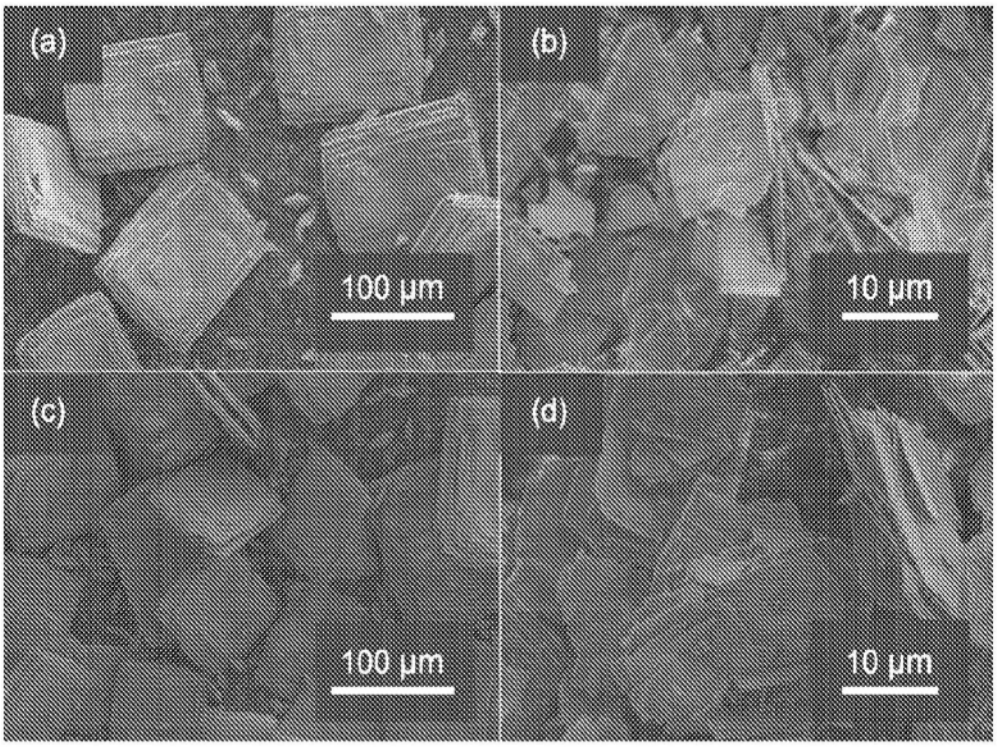

(a)
100 μm
(b)
10 μm
(c)
100 μm
(d)
10 μm

图18(A-D)

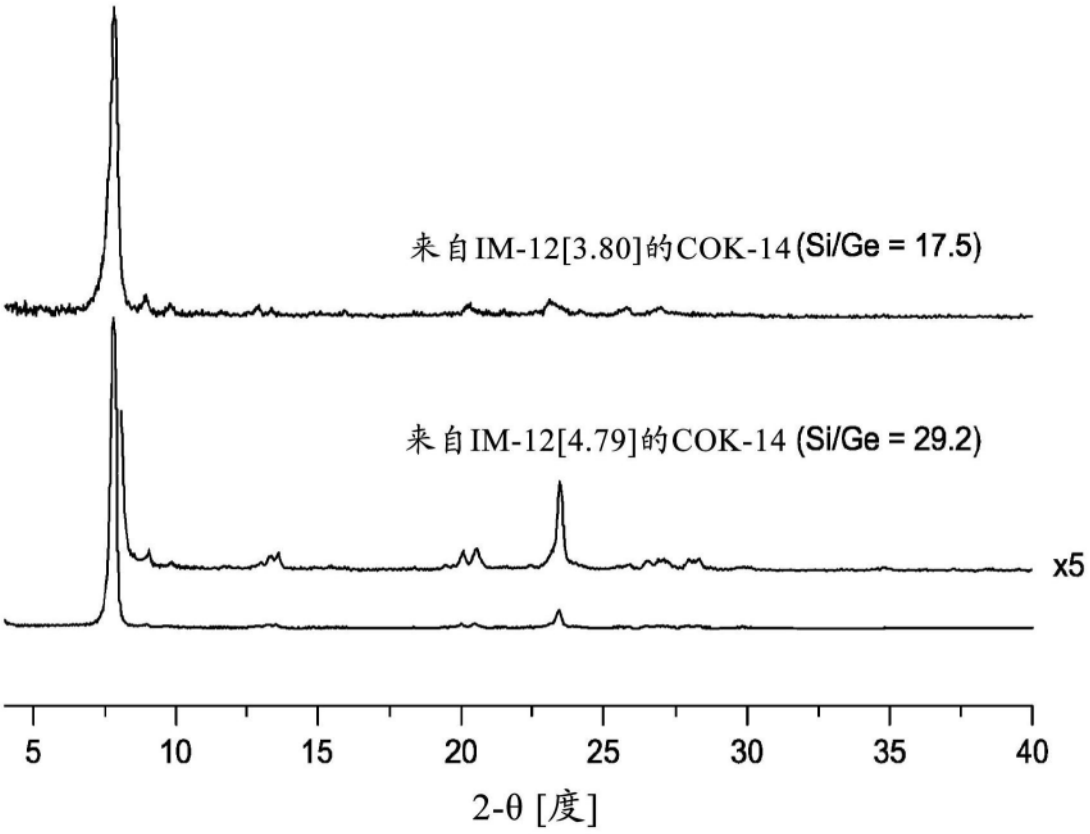

来自IM-12[3.80]的COK-14 (Si/Ge = 17.5)
来自IM-12[4.79]的COK-14 (Si/Ge = 29.2)
x5
5
10
15
20
25
30
35
40
2-θ [度]

图19

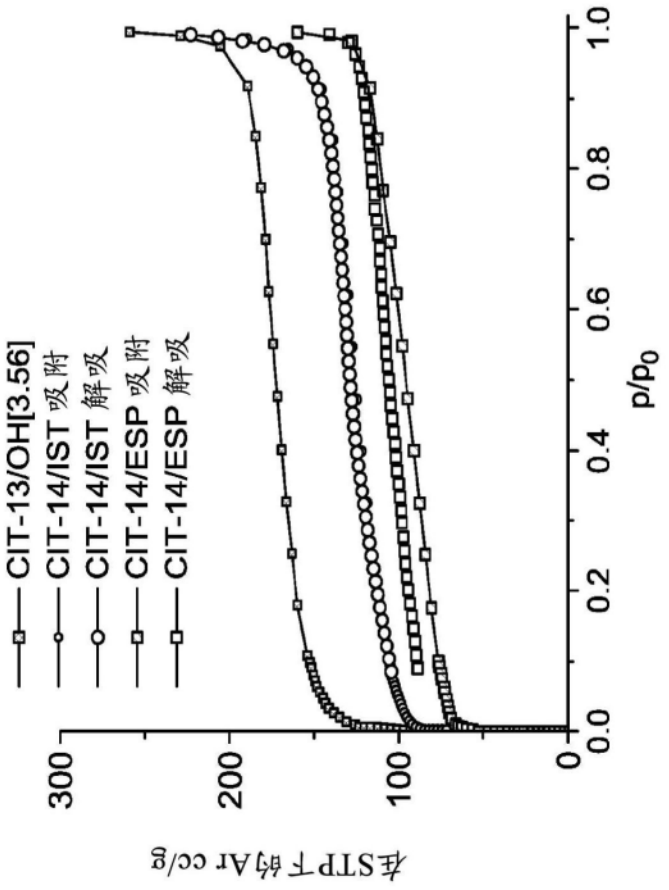

CIT-13/OH[3.56]
CIT-14/IST 吸附
CIT-14/IST 解吸
CIT-14/ESP 吸附
CIT-14/ESP 解吸
在STP下的Ar cc/g
300
200
100
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
p/p0

图20(A)

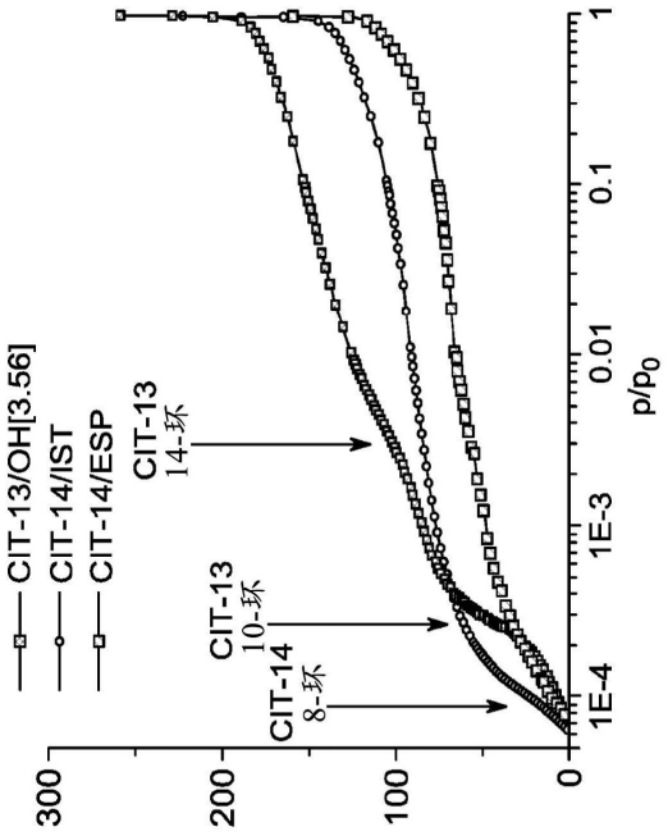

CIT-13/OH[3.56]
CIT-14/IST
CIT-14/ESP
CIT-13
14-环
CIT-13
10-环
CIT-14
8-环
300
200
100
0
1E-4
1E-3
0.01
0.1
1
p/p0

图20(B)

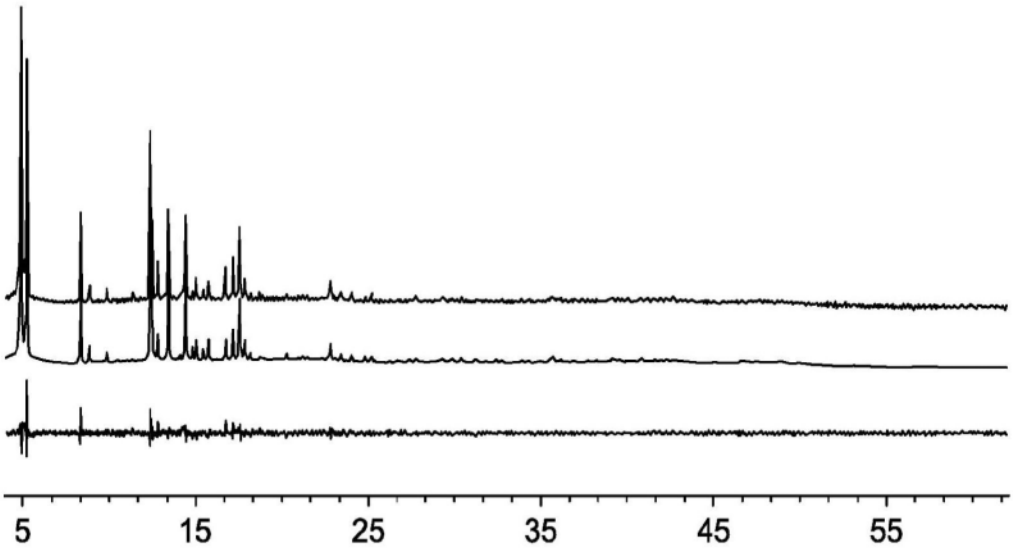

5
15
25
35
45
55

图21(A)

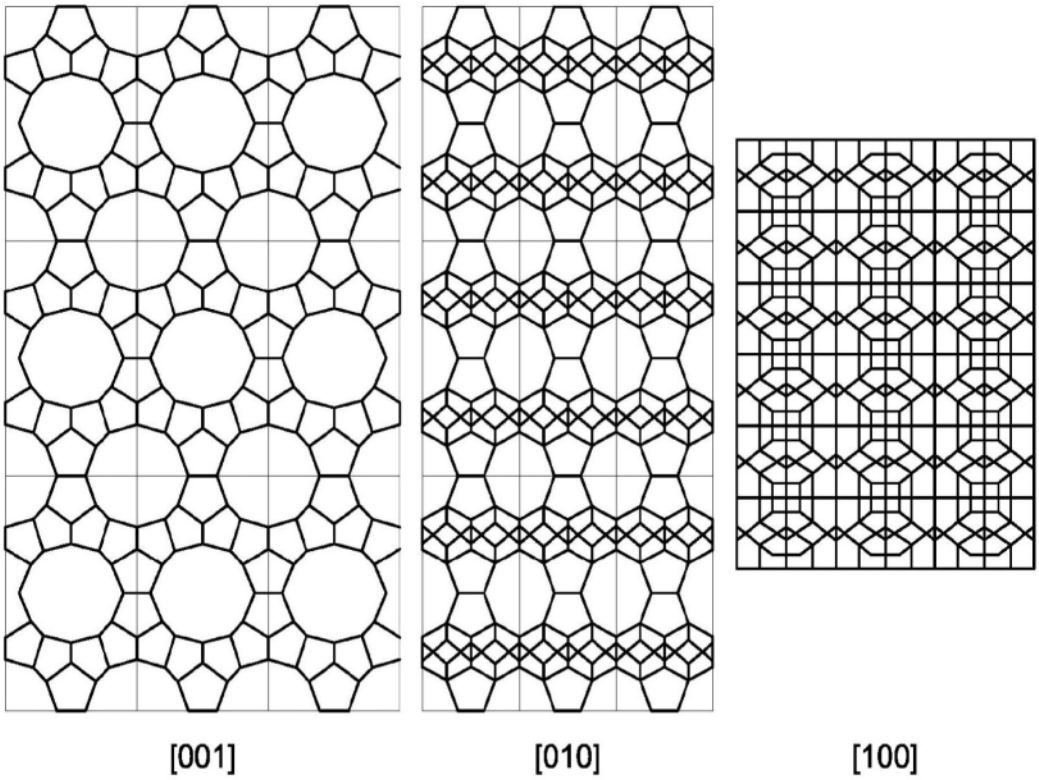


图21(B)

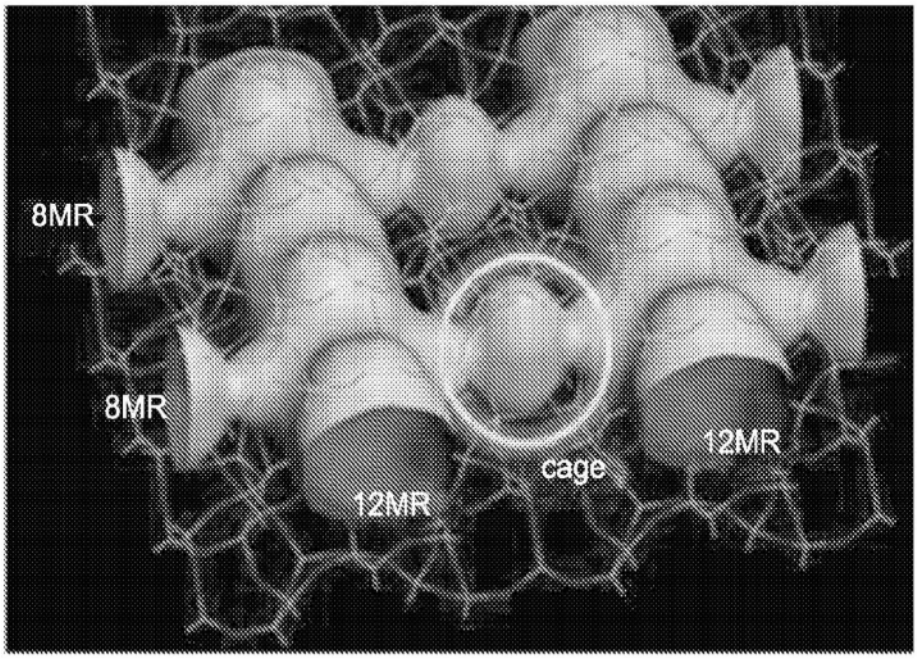


图21(C)

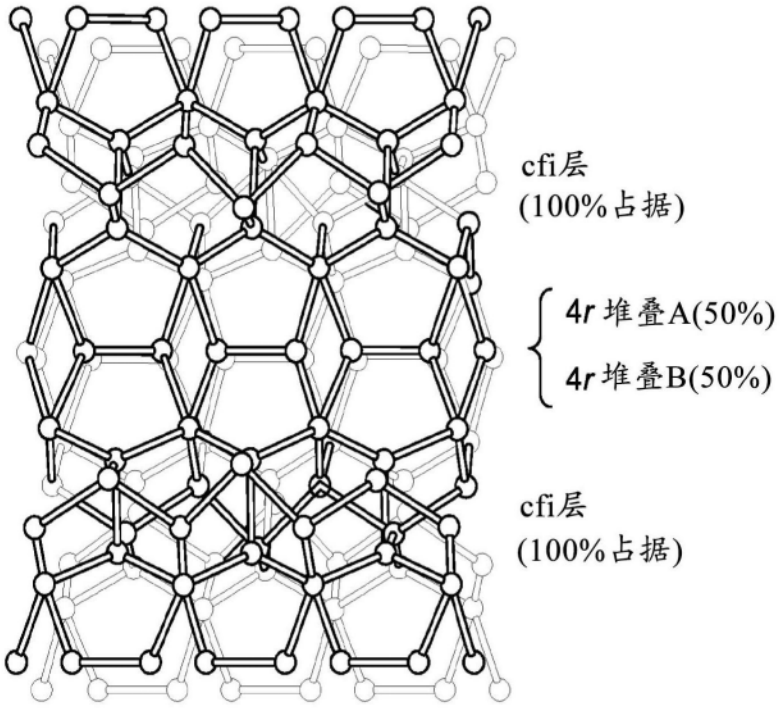

cfi层
(100%占据)
4r 堆叠A(50%)
4r 堆叠B(50%)
cfi层
(100%占据)

图21(D)

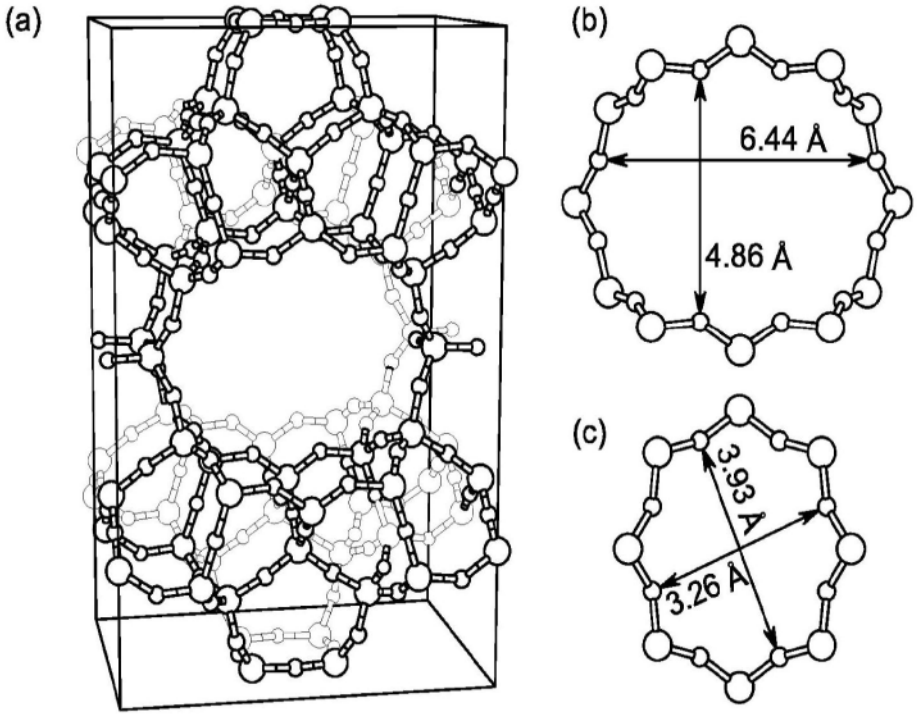

(a)
(b)
6.44 Å
4.86 Å
(c)
3.93 Å
3.26 Å

图22(A-C)

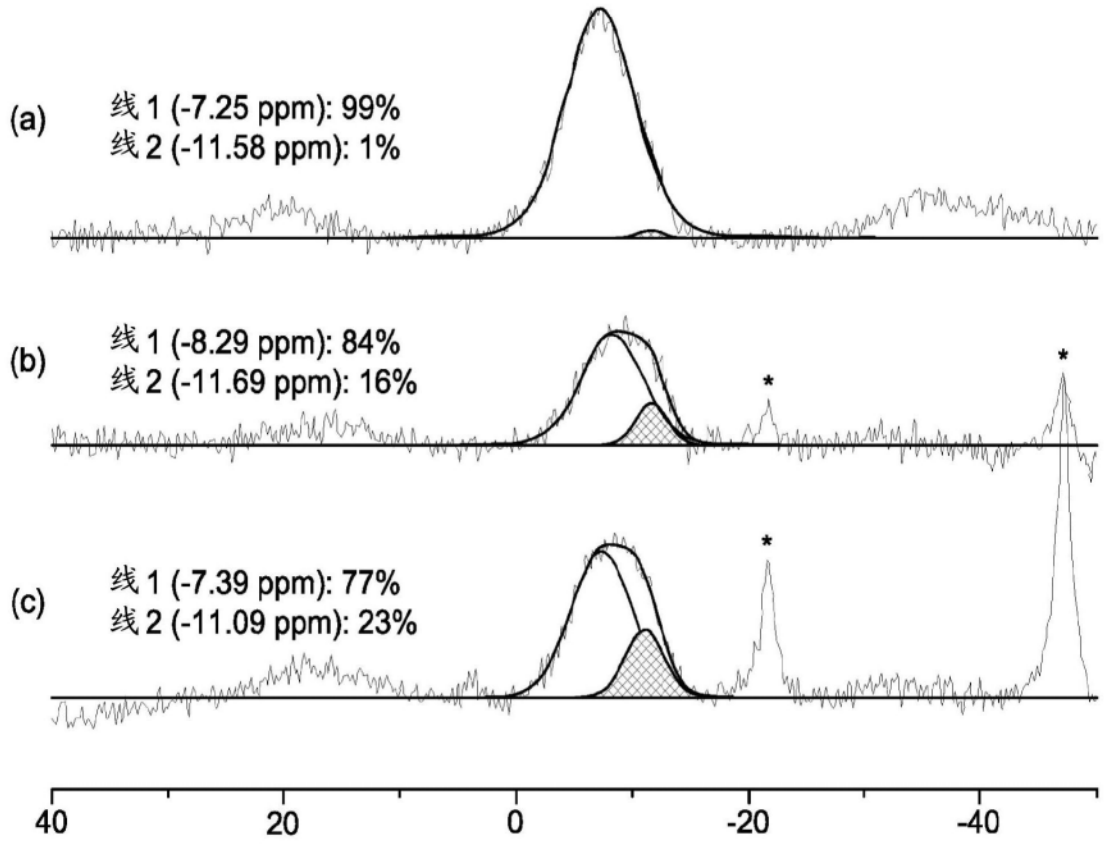

(a)
线 1 (-7.25 ppm): 99%
线 2 (-11.58 ppm): 1%
(b)
线 1 (-8.29 ppm): 84%
线 2 (-11.69 ppm): 16%
(c)
线 1 (-7.39 ppm): 77%
线 2 (-11.09 ppm): 23%
*
*
*
40
20
0
-20
-40

图23(A-C)

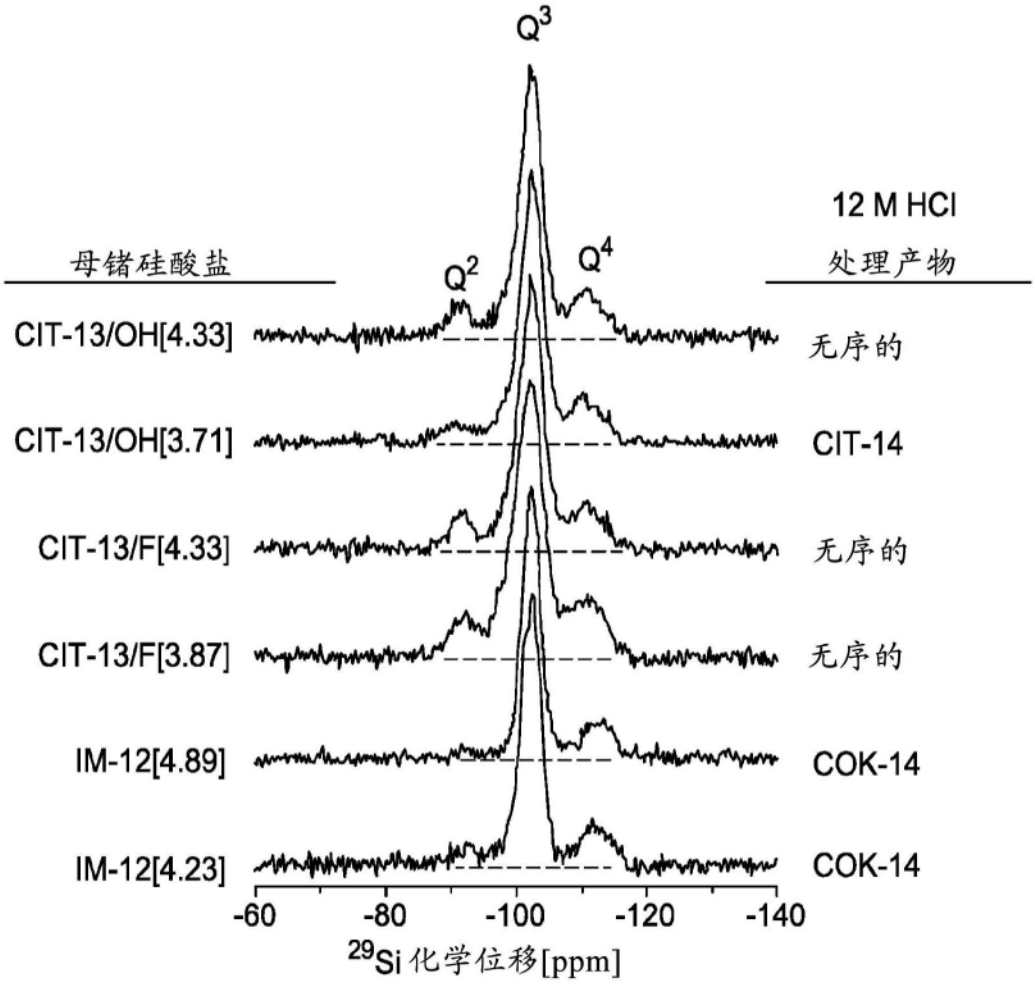

Q3
12 M HCl
母锗硅酸盐
Q2
Q4
处理产物
CIT-13/OH[4.33]
无序的
CIT-13/OH[3.71]
CIT-14
CIT-13/F[4.33]
无序的
CIT-13/F[3.87]
无序的
IM-12[4.89]
COK-14
IM-12[4.23]
COK-14
-60
-80
-100
-120
-140
29Si 化学位移[ppm]

图24

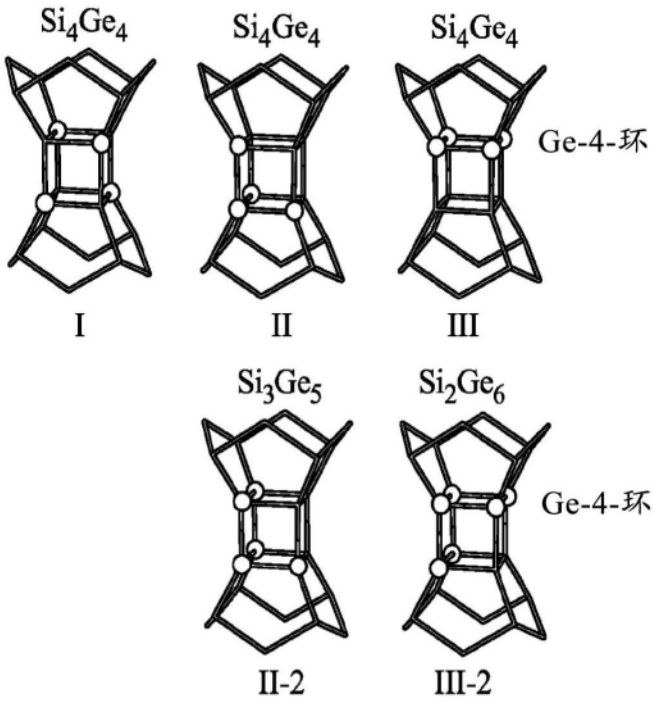

Si_4Ge_4
Si_4Ge_4
Si_4Ge_4
Ge-4-环
I
II
III
Si_3Ge_5
Si_2Ge_6
Ge-4-环
II-2
III-2

图25