



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102245507 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 200980150404. 6

B01J 20/18(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 11. 26

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

08/07. 271 2008. 12. 18 FR

EP 1518827 A1, 2005. 03. 30, 权利要求 1-8.

CN 1618737 A, 2005. 05. 25, 权利要求 1-7.

Yannick Mathieu et al. Synthesis

and characterization of IM-10: a new microporous silicogermanate with a novel topology. 《Microporous and Mesoporous Materials》. 2004, 第 75 卷第 13-22 页.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2011. 06. 15

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/FR2009/001347 2009. 11. 26

(87) PCT 申请的公布数据

W02010/076399 FR 2010. 07. 08

审查员 董凤强

(73) 专利权人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 M. 多丹 Y. 洛古伊劳克斯

J-L. 帕约 P. 科莱 J. 帕塔兰

N. 巴茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 黄念 林森

(51) Int. Cl.

C01B 39/46(2006. 01)

C01B 39/48(2006. 01)

B01J 29/70(2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

IM-20 结晶固体和其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及以名称 IM-20 表示的结晶固体,其具有如在下文给出 X 射线衍射图。所述固体具有由以下经验式表示的化学组成: $mXO_2:nGeO_2:pZ_2O_3:qR:sF:wH_2O$, 其中 R 表示一种或多种有机物种, X 表示一种或多种与锗不同的四价元素, Z 表示至少一种三价元素和 F 是氟。

1. IM-20 结晶固体,其在煅烧形式时具有至少包括在下表中记录的谱线的 X 射线衍射图:

$2\theta (^{\circ})$	$d_{hkl} (\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta (^{\circ})$	$d_{hkl} (\text{\AA})$	I/I_0
3.49	25.27	ff	18.21	4.87	ff
6.95	12.72	FF	19.82	4.48	ff
7.02	12.59	F	20.70	4.29	ff
7.63	11.58	f	21.15	4.20	ff
7.79	11.34	ff	22.10	4.02	ff
8.38	10.54	ff	22.32	3.98	f
9.87	8.95	ff	22.57	3.94	ff
10.32	8.56	f	22.99	3.86	ff
10.90	8.11	f	23.39	3.80	ff
12.47	7.09	ff	24.05	3.70	ff
12.98	6.81	ff	24.30	3.66	ff
13.91	6.36	ff	24.70	3.60	ff
14.05	6.30	ff	25.10	3.54	ff
15.27	5.80	ff	25.30	3.52	ff
15.89	5.57	ff	28.05	3.18	ff
17.59	5.04	ff	28.67	3.11	ff

其中相对强度 I/I_0 关于相对强度等级给出,其中 X 射线衍射图的最大强度的谱线赋值 100:ff<15;15 ≤ f<30;30 ≤ mf<50;50 ≤ m<65;65 ≤ F<85;FF ≥ 85,

并具有由以下通式表示的化学组成: $mXO_2:nGeO_2:pZ_2O_3:qR:sF:wH_2O$, 其中 R 表示一种或多种有机物种, X 表示一种或多种与锆不同的四价元素, Z 表示至少一种三价元素和 F 是氟, m、n、p、q、s 和 w 分别表示 XO_2 、 GeO_2 、 Z_2O_3 、R、F 和 H_2O 的摩尔数和 m 为 0.3-0.8, n 为 0.2-0.7, p 为 0-0.1, q 为 0.02-0.2, s 为 0-0.2 和 w 为 0-1, 其中 X 选自硅、锡和钛, Z 选自铝、硼、铁、铟和镓和所述有机物种 R 是阳离子 1-丁基-3-甲基咪唑鎓。

2. 根据权利要求 1 的 IM-20 结晶固体,其中 X 为硅。

3. 根据权利要求 1 或 2 的 IM-20 结晶固体,其中 Z 是铝。

4. 根据权利要求 1-2 任一项的 IM-20 结晶固体,其中摩尔比 $\{(n+m)/p\}$ 大于或等于 10, p 为 0.005-0.02, q 为 0.02-0.2, s 为 0-0.2, w 为 0-1。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的 IM-20 结晶固体的制备方法,其在于在含水介质中使至少一种氧化锆的至少一种源,至少一种氧化物 XO_2 的至少一种源,任选地至少一种氧化物 Z_2O_3 的至少一种源,至少一种氟离子源和至少一种有机物种 R 混合,然后进行所述混合物的水热处理直至所述 IM-20 结晶固体形成。

6. 根据权利要求 5 的 IM-20 结晶固体的制备方法,其中反应混合物的摩尔组成为:

$(XO_2+GeO_2)/Z_2O_3$: 至少 5,

$H_2O/(XO_2+GeO_2)$: 1-50,

$R/(XO_2+GeO_2)$: 0.3-3,

XO_2/GeO_2 : 0.5-10,

F/(XO₂+GeO₂): 0.1-2。

7. 根据权利要求 5-6 之一的制备方法,其中在反应混合物中加入晶种。

8. 根据权利要求 1-4 之一的或根据权利要求 5-7 之一的方法制备的 IM-20 结晶固体作为吸附剂的用途。

IM-20 结晶固体和其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在下文被称为 IM-20 的具有新型晶体结构的新型结晶固体,以及所述的固体的制备方法。

现有技术

[0002] 新型微孔分子筛的研究在近几年中导致合成很多种这类产品。因此已经开发了很多种具有沸石结构的硅铝酸盐,其尤其通过它们的化学组成,它们包含的孔径,它们的微孔体系的形式和几何形状进行表征。

[0003] 在近四十年来合成的沸石中,一定数目的固体已经可以在吸附领域中和催化领域中获得明显进步。在其中,可以提到沸石 Y(US3, 130, 007) 和沸石 ZSM-5(US3, 702, 886)。每年合成的包括 (recouvrant) 沸石的新型分子筛的数目是稳定发展的。为了更完全地描述包括的不同分子筛,可以有用地参考以下作品:“Atlas of Zeolite Framework types”, Ch. Baerlocher, W. M. Meier 和 D. H. Olson, 第 5 修订版, 2001, Elsevier。可以提到沸石 NU-87(US-5, 178, 748)、沸石 MCM-22(US-4, 954, 325) 或 CLO 结构类型的磷酸镓 (clovélite) (US-5, 420, 279), 或沸石 ITQ-12(US-6, 471, 939)、ITQ-13(US-6, 471, 941)、CIT-5(US-6, 043, 179)、ITQ-21(WO-02/092511)、ITQ-22(Corma, A. 等, *Nature Materials* 2003, 2, 493), SSZ-53(Burton, A. , 等, *Chemistry: a Eur. Journal*, 2003, 9, 5737)、SSZ-59(Burton, A. , 等, *Chemistry: a Eur. Journal*, 2003, 9, 5737)、SSZ-58(Burton, A. , 等, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 1633) 和 UZM-5(Blackwell, C. S. 等, *Angew. Chem.*, Int. Ed. , 2003, 42, 1737)。

[0004] 前述沸石中多种已经在氟化合物介质中合成,根据最先由 Flanigen 等 (US-4, 073, 865) 描述,然后由 J. -L. Guth 等 (Proc. Int. Zeol. Conf, Tokyo, 1986, p. 121) 发展的方法,在该介质中迁移剂 (agent mobilisateur) 不是通常的氢氧根离子而是氟离子。合成介质的 pH 一般是接近中性。这些含氟反应体系的优点之一是可以获得纯硅的沸石,其包含比在传统的 OH⁻ 介质中获得的沸石更少的缺陷 (J. M. Chézeau 等, *Zeolites*, 1991, 11, 598)。与使用含氟反应介质有关的另一个重要的优点是可以获得包含四个四面体的双环的新拓扑学的硅构架 (D4R),如在沸石 ITQ-7、ITQ-12 和 ITQ-13 的情况。而且,在合成介质中结合使用锆源和硅源还可以获得新的这种类型的构架,即包含 D4R 单元,在非含氟传统碱性介质中也一样,如在沸石 ITQ-17 和 ITQ-21 的情况 (A. Corma 等, *Chem. Commun.*, 2001, 16, 1486, *Chem. Commun.*, 2003, 9, 1050), 或 IM-12 (JL. Paillaud 等, *Science*, 2004, 304, 990)。

发明内容

[0005] 本发明目的是被称为 IM-20 结晶固体的新型结晶固体,其具有新型晶体结构。所述固体具有由以下通式表示的化学组成: $mXO_2:nGeO_2:pZ_2O_3:qR:sF:wH_2O$, 其中 R 表示一种或多种有机物种, X 表示一种或多种与锆不同的四价元素, Z 表示至少一种三价元素和 F 是氟,

m、n、p、q、s 和 w 分别表示 XO_2 、 GeO_2 、 ZrO_3 、R、F 和 H_2O 的摩尔数和 m 为 0.3-0.8, n 为 0.2-0.7, p 为 0-0.1, q 为 0-0.2, s 为 0-0.2 和 w 为 0-1。

[0006] 根据本发明的 IM-20 结晶固体具有,在其合成粗产物 (forme brute de synthèse) 形式时,至少包括在表 1 中记录的谱线的 X 射线衍射图。根据本发明的 IM-20 结晶固体具有,在其煅烧形式时,至少包括在表 2 中记录的谱线的 X 射线衍射图。该新型 IM-20 结晶固体具有新型晶体结构。

[0007] 这种衍射图通过射线晶体学分析 (analyse radiocristallographique) 借助于衍射计通过使用传统的粉末方法 (采用铜的 $K_{\alpha 1}$ 辐射 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)) 获得。从通过角度 2θ 表示的该衍射峰的位置,样品的特征平面间距 (équidistances réticulaires) d_{hkl} 通过布拉格关系进行计算。关于的 d_{hkl} 的测量误差 $\Delta(d_{hkl})$ 凭借布拉格关系作为指派给 2θ 测量的绝对误差 $\Delta(2\theta)$ 的函数进行计算。等于 $\pm 0.02^\circ$ 的绝对误差 $\Delta(2\theta)$ 是通常接受的。指派给每个 d_{hkl} 值的相对强度 I/I_0 根据相应的衍射峰的高度进行测量。根据本发明的 IM-20 结晶固体 (在其合成粗产物形式时) 的 X 射线衍射图至少包含在表 1 中给出的 d_{hkl} 值的谱线。根据本发明的 IM-20 结晶固体 (在其煅烧形式时) 的 X 射线衍射图至少包含在表 2 中给出的 d_{hkl} 值的谱线。在 d_{hkl} 值的一栏中,指出以埃 ($\text{\AA}$) 表示的网格间距 (distances inter-réticulaires) 的平均值。这些值的每个必须通过 $\pm 0.2 \text{ \AA}$ 至 $0.003 \text{ \AA}$ 的测量误差 $\Delta(d_{hkl})$ 进行修饰。

[0008] 表 1:合成的粗制 IM-20 结晶固体的 X 射线衍射图谱上测量的 d_{hkl} 的平均值和相对强度

[0009]

$2\theta (^\circ)$	$d_{hkl} (\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta (^\circ)$	$d_{hkl} (\text{\AA})$	I/I_0
3,49	25,32	ff	22,27	3,99	mf
6,93	12,75	FF	22,52	3,94	f
6,99	12,64	FF	22,99	3,87	m
7,61	11,61	mf	23,36	3,80	mf
7,76	11,39	f	23,54	3,78	ff
9,85	8,97	mf	24,06	3,70	mf
10,30	8,59	m	24,29	3,66	ff
10,87	8,13	mf	24,70	3,60	m
12,46	7,10	f	25,08	3,55	ff
12,98	6,81	ff	25,33	3,51	ff
17,57	5,04	ff	25,87	3,44	ff
19,79	4,48	ff	26,95	3,31	ff
20,69	4,29	f	27,98	3,19	ff
20,79	4,27	f	28,45	3,13	ff
21,13	4,20	ff	32,43	2,76	ff
22,06	4,03	f	33,97	2,64	ff

[0010] 表 2:煅烧的 IM-20 结晶固体的 X 射线衍射图谱上测量的 d_{hkl} 的平均值和相对强度

[0011]

$2\theta (^{\circ})$	$d_{hkl} (\text{\AA})$	I/I_0	$2\theta (^{\circ})$	$d_{hkl} (\text{\AA})$	I/I_0
3.49	25.27	ff	18.21	4.87	ff
6.95	12.72	FF	19.82	4.48	ff
7.02	12.59	F	20.70	4.29	ff
7.53	11.58	f	21.15	4.20	ff
7.79	11.34	ff	22.10	4.02	ff
8.38	10.54	ff	22.32	3.98	f
9.87	8.95	ff	22.57	3.94	ff
10.32	8.56	f	22.99	3.86	ff
10.90	8.11	f	23.39	3.80	ff
12.47	7.09	ff	24.05	3.70	ff
12.98	6.81	ff	24.30	3.66	ff
13.91	6.36	ff	24.70	3.60	ff
14.05	6.30	ff	25.10	3.54	ff
15.27	5.80	ff	25.30	3.52	ff
15.89	5.57	ff	28.05	3.18	ff
17.59	5.04	ff	28.67	3.11	ff

[0012] 其中 FF= 非常强 ;m= 中等 ;f= 弱 ;F= 强 ;mf= 中等弱 ;ff= 非常弱。相对强度 I/I_0 相对于相对强度等级 (其中 X 射线衍射图的最大强度的谱线赋值 100) 给出 :ff<15 ;
 $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$ 。

[0013] 根据本发明的 IM-20 结晶固体具有新的基础或拓扑晶体结构,其通过其分别由图 1 和图 2 给出的 X 衍射图 (在合成粗产物和煅烧形式时) 进行表征。

[0014] 所述 IM-20 固体具有由以下通式定义的化学组成 : $mXO_2:nGeO_2:pZ_2O_3:qR:sF:wH_2O$ (I), 其中 R 表示一种或多种有机物种, X 表示一种或多种不同于锆的四价元素, Z 表示至少一种三价元素和 F 是氟。在式 (I) 中, m、n、p、q、s 和 w 分别表示 XO_2 、 GeO_2 、 Z_2O_3 、R、F 和 H_2O 的摩尔数和 m 为 0.3-0.8, n 为 0.2-0.7, p 为 0-0.1, q 为 0-0.2, s 为 0-0.2 和 w 为 0-1。

[0015] 有利地,根据本发明的 IM-20 结晶固体的构架的摩尔比 m/n 为 1-10。优选地 1-5, 非常优选的 1.5-2。摩尔比 $\{(n+m)/p\}$ 大于或等于 10, 优选地大于或等于 20。p 的值为 0-0.1, 非常优选地为 0-0.05, 更优选为 0.005-0.02。q 值为 0-0.2, 有利地 0.02-0.2, 非常有利地 0.05-0.15。根据本发明, s 为 0-0.2, 优选地, s 为 0.01-0.2, 非常优选地 s 为 0.02-0.1。w 取的值, 根据本发明, 为 0-1, 优选地为 0.3-0.5。在根据本发明的 IM-20 结晶固体干燥和煅烧形式时, q、s 和 w 的值是 0。

[0016] 根据本发明, X 优选地选自硅、锡和钛, 非常优选地 X 是硅, 和 Z 优选地选自铝、硼、铁、钨和镓, 非常优选地 Z 是铝。优选地, X 是硅 : 根据本发明的 IM-20 结晶固体, 当元素 Z 存在时, 这时是结晶锆硅酸金属盐 (métallogermanosilicate), 其具有与在表 1 中描述的相同 X 射线衍射图 (当其以合成粗产物形式存在时) 和具有与在表 2 中描述的相同 X 射线衍射图的结晶锆硅酸金属盐 (当它以其煅烧形式存在时)。更优选地, X 是硅和 Z 是铝 : 根据本发明的 IM-20 结晶固体这时是结晶铝锆硅酸盐 (aluminogermanosilicate), 其具有与在表 1 中描述的相同 X 射线衍射图 (当它以其合成粗产物形式存在时), 和与在表 2 中描述的相同 X 射线衍射图 (当它以其煅烧形式存在时)。

[0017] 在其中根据本发明的 IM-20 结晶固体以其合成粗产物形式存在（即直接地来自合成并预先在任何本领域的技术人员熟知的煅烧和 / 或离子交换步骤）的情况下，所述固体 IM-20 包括至少一种有机物种，如下文描述的那些或它们的分解产物，或它们的前体。在合成粗产物形式时，在定义 IM-20 固体的通式中存在的一种或多种有机物种 R 至少部分地并优选地完全地是所述一种或多种有机物种。根据本发明的优选实施方式，R 是阳离子 1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓。所述有机物种 R，其起结构剂作用，可以通过现有技术的传统方法进行去除，如热处理和 / 或化学处理。

[0018] 根据本发明的 IM-20 结晶固体优选地是沸石固体。

[0019] 本发明还涉及 IM-20 结晶固体的制备方法，其中使含水混合物（包含至少一种氧化锆的至少一种源，至少一种氧化物 XO_2 的至少一种源，任选地至少一种氧化物 Z_2O_3 的至少一种源，至少一种有机物种 R 和至少一种氟离子源）反应，该混合物优选地具有以下摩尔组成：

[0020] $(XO_2 + GeO_2) / Z_2O_3$ ：至少 5，优选地至少 10，

[0021] $H_2O / (XO_2 + GeO_2)$ ：1-50，优选地 5-20，

[0022] $R / (XO_2 + GeO_2)$ ：0.3-3，优选地 0.4-1.5，

[0023] XO_2 / GeO_2 ：0.5-10，优选地 1-10，非常优选地 1-5，

[0024] $F / (XO_2 + GeO_2)$ ：0.1-2，优选地 0.2-1，

[0025] 其中 X 是一种或多种不同于锆的四价元素，优选地选自硅、锡和钛，非常优选地 X 是硅，Z 为一种或多种选自以下元素的三价元素：铝、铁、硼、镓和铟，优选地铝。

[0026] 根据本发明的方法，R 是起有机结构剂作用的有机物种。优选地，R 是化合物 1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓。元素 X 源可以是任何包含元素 X 并可以在水溶液中释放出呈反应性形式的该元素的化合物。有利地，当所述元素 X 为硅时，二氧化硅源可以是常用于合成沸石中的那些的任一种，例如粉末形式固体二氧化硅、硅酸、胶态二氧化硅或溶解二氧化硅或四乙氧基硅烷 (TEOS)。在粉末状二氧化硅中，可使用沉淀二氧化硅，特别是通过由碱金属硅酸盐的溶液的沉淀得到的那些，如高分散硅胶的二氧化硅 (silices aérosiles)、热解二氧化硅)，例如“CAB-O-SIL”，和硅胶。可以使用具有不同粒度（例如具有 10-15nm 或 40-50nm 的平均当量直径）的胶态二氧化硅，比如以商品名如“LUDOX”等销售的那些。

[0027] 锆源可以是任何包含锆元素并能够在水溶液中以反应性形式释放该元素的化合物。锆源可以是以所谓的石英或金红石形式的结晶氧化锆。还可以使用如四乙醇锆或四异丙醇锆的锆源。锆源可以优选地是无定形氧化锆 GeO_2 。

[0028] 元素 Z 的源可以是任何包含元素 Z 并可以在水溶液中以反应性形式释放该元素的化合物。在其中 Z 是铝的优选情况中，所述氧化铝的源优选为铝酸钠或铝盐，例如适宜为氯化铝、硝酸铝、氢氧化铝或硫酸铝、烷醇铝或特别所谓的氧化铝，优选呈水合物或可水合形式，比如胶态氧化铝、假勃姆石、 γ 氧化铝或 α 或 β 三水合物。也可以使用以上列出源的混合物。

[0029] 氟可以以碱金属盐或铵盐（例如 NaF 、 NH_4F 、 NH_4HF_2 ）形式被引入如，或以氢氟酸形式或以可以在水中释放氟阴离子的可水解化合物（如氟化硅 SiF_4 或氟硅酸铵 $(NH_4)_2SiF_6$ 或氟硅酸钠 Na_2SiF_6 ）形式被引入。

[0030] 根据根据本发明方法的优选实施方式,使含二氧化硅,任选地氧化铝、氧化锆、1-丁基-3-甲基咪唑鎓的含水混合物和氟离子源反应。

[0031] 根据本发明的方法在于制备被称为凝胶的并包含至少一种氧化锆的至少一种源,至少一种氧化物 XO_2 的至少一种源,任选地至少一种氧化物 Z_2O_3 的至少一种源,至少一种氟离子源和至少一种有机物种 R 的含水反应混合物。调节所述反应剂的量以赋予这种凝胶这样的组成,该组成可使其结晶为通式 $mXO_2:nGeO_2:pZ_2O_3:qR:sF:wH_2O$ 的 IM-20 结晶固体,其中 m、n、p、q、s 和 w 符合在上面定义的标准。然后使凝胶经受水热处理直至形成 IM-20 结晶固体。有利地使凝胶处于自身反应压力下的水热条件下,任选地通过加入气体,例如氮,在为 120°C - 200°C 的温度,优选地 140°C - 180°C ,更优选地为 150°C - 175°C 的温度下直至形成根据本发明的 IM-20 固体晶体。根据在凝胶中的反应剂的组成、搅拌和反应温度,获得结晶所需的时间通常为 1 小时 - 几个月,优选地 10 小时 - 20 天。在搅拌下或无搅拌时进行该反应。

[0032] 可以有利地在反应混合物中加入晶种以降低形成晶体所需的时间和 / 或结晶的全部持续时间。还可以有利地使用晶种以有利于形成 IM-20 结晶固体而对杂质不利。这种晶种包含结晶固体,特别地 IM-20 固体的晶体。所述的结晶晶种通常以在反应混合物中使用的氧化物 (XO_2+GeO_2) 的质量的 0.01-10% 的比例加入,其中 XO_2 优选地是二氧化硅。

[0033] 在反应结束时,过滤并洗涤固体相;其然后准备好用于后面步骤,如干燥,脱水和煅烧和 / 或离子交换。对于这些步骤,可以使用本领域的技术人员已知的所有传统方法。

[0034] 煅烧步骤有利地通过一个或多个在 100 - 1000°C 温度下的加热步骤进行几个小时至几天的时间。优选地,为了获得根据本发明的 IM-20 结晶固体的煅烧形式,呈其合成粗产物形式的结晶固体首先经受在中性气体的吹扫下(例如在氮吹扫下)的加热,其在优选地为 100 - 250°C 的温度持续有利地 2-8 小时,然后在中性气体的气氛下(例如在氮气氛下)的煅烧,其优选地在 400 - 700°C 的温度下持续有利地为 6-10 小时的时间段。在这些初步处理后,在为 400 - 700°C 的温度煅烧该获得的 IM-20 结晶固体在空气流下持续 6-10 小时,然后在氧气流下持续优选地为 6-10 小时的时间段。

[0035] 本发明还涉及所述的 IM-20 固体作为吸附剂的用途。优选地,当所述固体 IM-20 用作吸附剂时,它除去有机物种,优选地阳离子 1-丁基-3-甲基咪唑鎓。当根据本发明的 IM-20 结晶固体用作吸附剂时,它通常被分散在包含通道和孔穴的无机基质相中,这些通道和孔穴允许待分离流体接触到结晶固体。这些基质优选地是无机氧化物,例如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝或粘土。基质通常占如此形成的吸附剂的 2-25 质量 %。

[0036] 本发明借助于以下实施例进行说明。

[0037] 实施例 1: 制备根据本发明的 IM-20 结晶固体

[0038] 将 4.335g 1-丁基-3-甲基咪唑鎓氢氧化物 (Solvionic) 加入在 9.17mL 蒸馏水中(在 20mL 内容积的 Teflon 容器中)。然后将 2.330g 氧化锆 (Aldrich) 加入在该溶液中。借助于磁性搅拌器搅拌该混合物 15 分钟。然后引入 2.002g Aerosil 200(沉淀二氧化硅, Degussa)。然后在环境温度搅拌该混合物 2 小时。然后加入 1.218mL (1.389g) HF 水溶液(氢氟酸 40 质量 %, Riedel de Haën)。然后搅拌混合物 15 分钟。在称重和调节所要求的水含量后,获得的混合物的摩尔组成为: $0.6 \text{ SiO}_2:0.4 \text{ GeO}_2:0.5$ 1-丁基-3-甲基咪唑

 : 0.5HF:10H₂O。

[0039] 将包含该合成混合物 (pH[~]9) 的 Teflon 套引入到高压釜中, 在无搅拌时将该高压釜放置于在 170°C 烘箱中时间达 14 天。

[0040] 在过滤后, 获得的产品用蒸馏水洗涤多次。然后在 70°C 干燥 24 小时。获得的干燥产品的质量约为 4.23g。经干燥的固体产品首先经受 4 小时的在 200°C 温度在氮气吹扫下的加热, 然后经受 8 小时的一直在氮气氛下在 550°C 的煅烧。在这些初期处理后, 获得的固体在空气流下在 550°C 煅烧 8 小时, 然后在氧气流下再煅烧 8 小时。

[0041] 获得的固体通过 X 射线衍射进行分析并鉴定为由 IM-20 结晶固体构成: 对 IM-20 固体进行的衍射分析在图 2 中给出。

[0042] 实施例 2: 制备根据本发明的 IM-20 结晶固体

[0043] 将 3.476g 1-丁基-3-甲基咪唑氢氧化物 (Solvionic) 加入 8.30mL 蒸馏水中 (在 20mL 内容积的 Teflon 容器中)。然后将 1.862g 氧化锆 (Aldrich) 加入到该溶液中。使用磁性搅拌器搅拌该混合物 15 分钟。然后引入 5.945mL (5.553g) TEOS (四乙氧基硅烷, Aldrich)。然后在环境温度下搅拌混合物 48 小时, 以蒸发由 TEOS 水解形成的乙醇。然后加入 0.975mL (1.113g) HF 水溶液 (40 质量 % 氢氟酸, Riedel de Haën)。然后搅拌混合物 15 分钟。在称重和调节所要求的水含量后, 获得的混合物的摩尔组成为 : 0.6 SiO₂:0.4 GeO₂:0.5 1-丁基-3-甲基咪唑 : 0.5 HF:10 H₂O。

[0044] 将包含该合成混合物 (pH[~]9) 的 Teflon 套引入到高压釜中, 在无搅拌时将该高压釜放置于在 170°C 烘箱中达 14 天。

[0045] 在过滤后, 获得的产品用蒸馏水洗涤多次。然后在 70°C 干燥 24 小时。获得的干燥产品的质量约为 2.45g。经干燥的固体产品首先经受 4 小时的在 200°C 温度在氮气吹扫下的加热, 然后经受 8 小时的一直在氮气氛下在 550°C 的煅烧。在这些初期处理后, 获得的固体在空气流下在 550°C 煅烧 8 小时, 然后在氧气流下再煅烧 8 小时。

[0046] 获得的固体通过 X 射线衍射进行分析并鉴定为由 IM-20 结晶固体构成: 对 IM-20 固体进行的衍射分析在图 2 中给出。

[0047] 实施例 3: 制备根据本发明的 IM-20 结晶固体

[0048] 将 6.952g 1-丁基-3-甲基咪唑氢氧化物 (Solvionic) 加入到 7.64mL 蒸馏水中 (在 20mL 内容积的 Teflon 容器中)。然后将 0.349g 氢氧化铝 (63-67 质量 % Al₂O₃, Fluka) 和 1.862g 氧化锆 (Aldrich) 加入到该溶液中。使用磁性搅拌器搅拌该混合物 1 小时。然后将大约 0.070g 预先磨碎的在实施例 1 中描述的合成产物 (即相对于氧化物 SiO₂ 和 GeO₂ 的 2 质量 %) 引入作为晶种, 然后搅拌混合物 15 分钟。然后引入 5.945mL (5.553g) TEOS (四乙氧基硅烷, Aldrich)。然后在环境温度下搅拌混合物 48 小时, 以蒸发由 TEOS 水解形成的乙醇。然后加入 1.952mL (2.225g) HF 水溶液 (40 质量 % 氢氟酸, Riedel de Haën)。然后搅拌混合物 15 分钟。在称重和调节所要求的水含量后, 获得的混合物的摩尔组成为 : 0.6 SiO₂:0.4 GeO₂:0.05 Al₂O₃:1 1-丁基-3-甲基咪唑 : 1 HF:10 H₂O (相对于氧化物 SiO₂ 和 GeO₂ 的 +2 质量 % 晶种)。

[0049] 将包含该合成混合物 (pH[~]9) 的 Teflon 套引入到高压釜中, 在无搅拌时将该高压釜放置于在 170°C 烘箱中时间达 14 天。

[0050] 在过滤后,获得的产品用蒸馏水洗涤多次。然后在 70℃干燥 24 小时。获得的干燥产品的质量约为 2.27g。经干燥的固体产品首先经受 4 小时的在 200℃温度在氮气吹扫下的加热,然后 8 小时的一直在氮气氛下在 550℃的煅烧。在这些初期处理后,获得的固体在空气流下在 550℃煅烧 8 小时,然后在氧气流下再煅烧 8 小时。

[0051] 通过 X 射线衍射分析该获得的固体并鉴定为由 IM-20 结晶固体组成:对 IM-20 固体进行的衍射分析在图 2 中给出。

[0052] 实施例 4: 制备包含 IM-20 结晶固体的吸附剂

[0053] 使用的固体是实施例 1 的煅烧固体。通过在 Z 形臂搅拌机中与勃姆石 (Pural SB3, Sasol) 混合并使用活塞式挤出机挤出获得的糊状物使其呈挤出物形式。挤出物然后在空气下在 120℃干燥 12h 并在 550℃在空气流下在马弗炉中煅烧 2 小时。如此制备的吸附剂由 80 重量 %IM-20 沸石固体和 20 重量 %氧化铝组成。

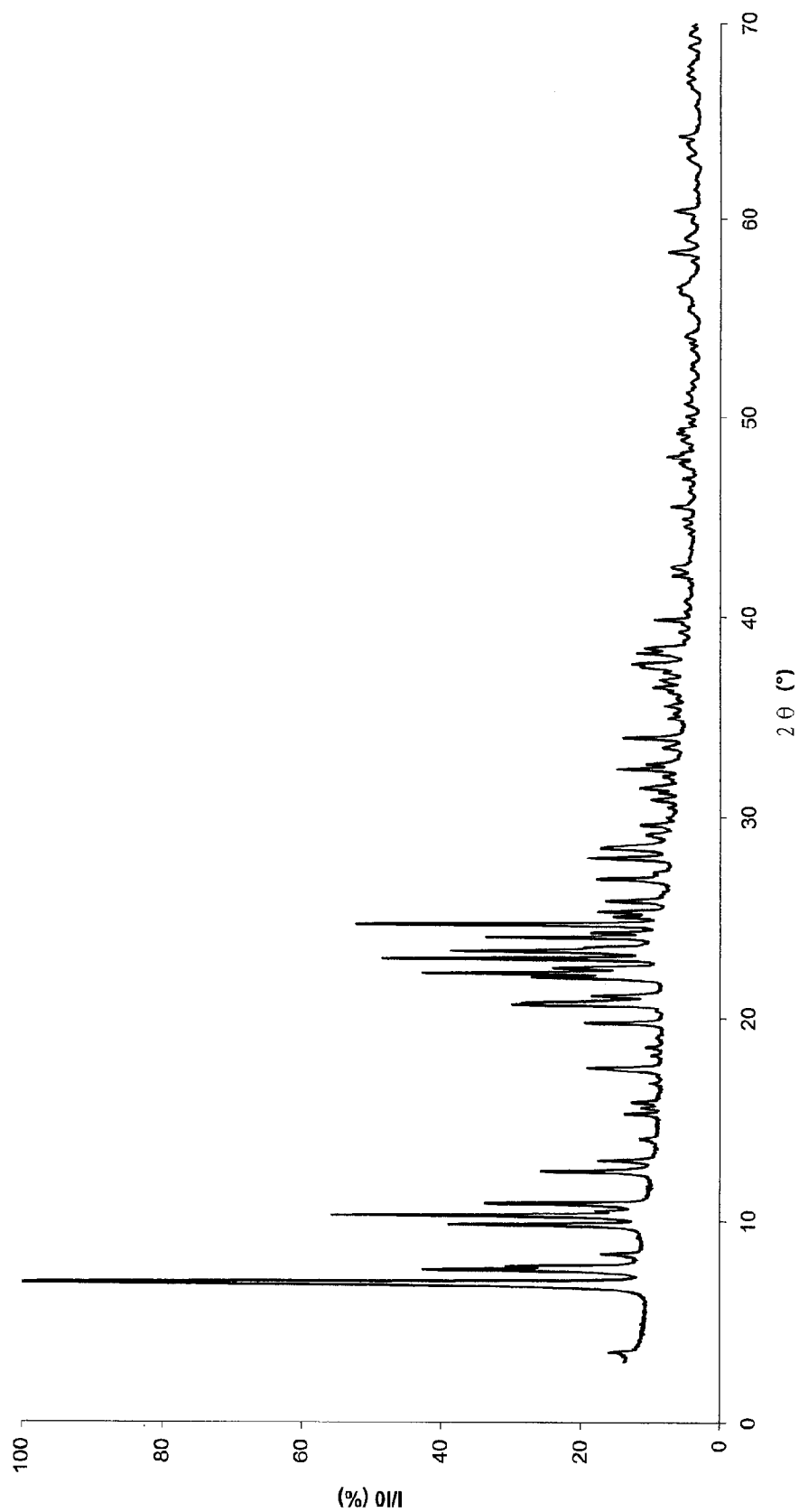


图 1

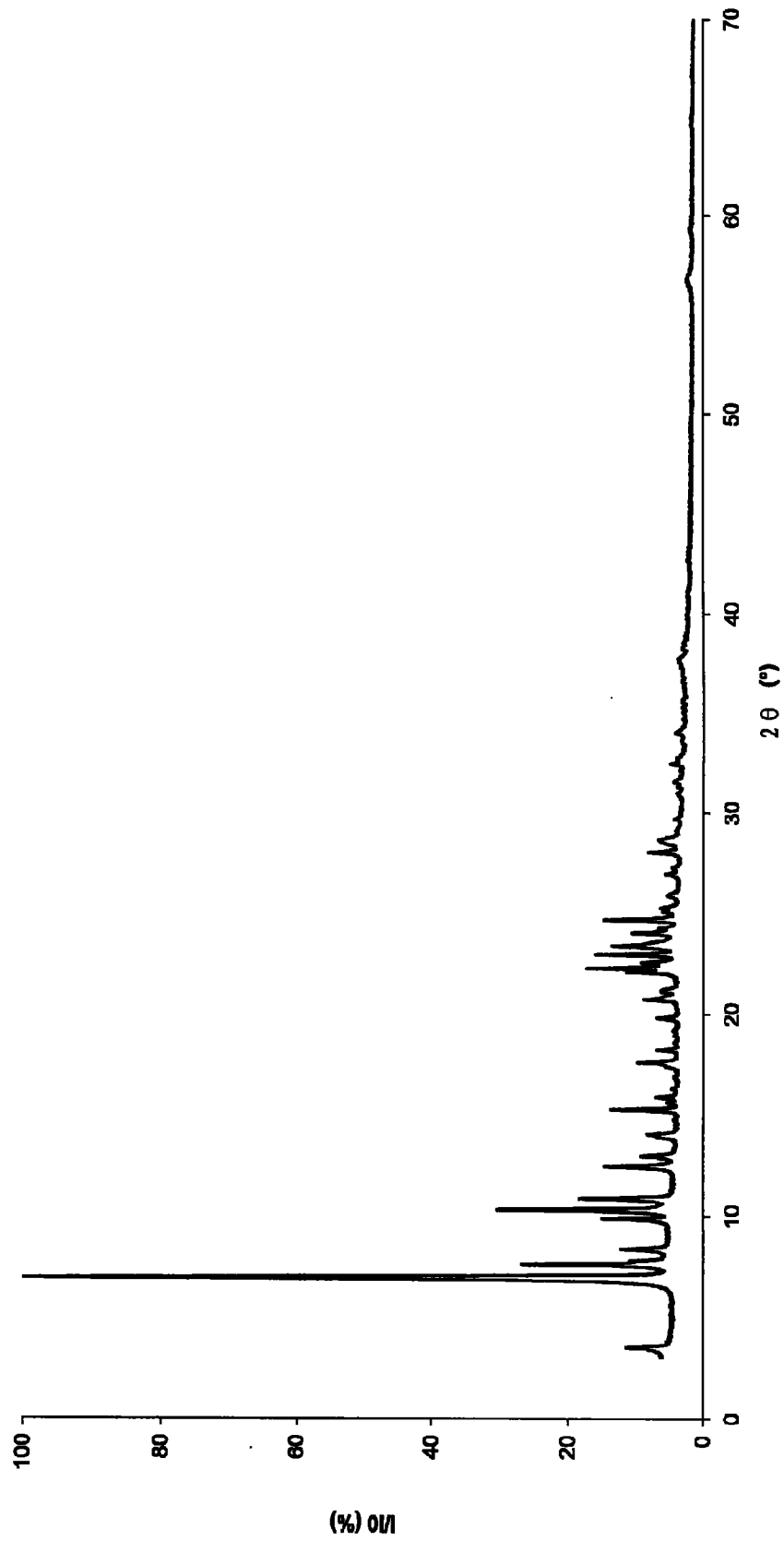


图 2