



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101189187 B

(45) 授权公告日 2011.03.30

(21) 申请号 200680019293.1  
 (22) 申请日 2006.05.17  
 (30) 优先权数据  
 0505678 2005.06.02 FR  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2007.11.30  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/FR2006/001112 2006.05.17  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02006/128989 FR 2006.12.07  
 (73) 专利权人 法国石油公司  
 地址 法国吕埃-马迈松  
 (72) 发明人 A·乔蒙诺特 A·库普 C·桑切兹  
 P·尤詹 C·博伊西雷 D·格罗索  
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
 72001  
 代理人 刘维升 段家荣

US 6387453 B1, 2002.05.14, 权利要求  
 1-16.  
 EP 1037940 B1, 2004.09.08, 权利要求  
 45-54, 58-64.  
 P. Prokesova et al..Preparation of  
 nanosized micro/mesoporous composites  
 viasimultaneous synthesis of beta/  
 MCM-48 phases.Microporous and mesoporous  
 materials64. 2003, 64165-174.  
 J.S.Beck et al..A new family of  
 mesoporous molecular sieves prepared  
 withliquid crystal templates.J. Am. Chem.  
 Soc114. 1992, 11410834-10843.  
 Michel J. Verhoef et al..Partial  
 transformation of MCM-41 Material  
 into zeolites:formation of nanosized  
 MFI type crystallites.Chem. Mater.13  
 2. 2001, 13(2), 683-687.

审查员 强婧

(51) Int. Cl.  
 C01B 39/00(2006.01)  
 (56) 对比文件  
 US 5622684 A, 1997.04.22, 权利要求  
 36, 45, 47.

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 2 页

(54) 发明名称  
 具有高铝含量的中孔结构化材料

(57) 摘要  
 本发明涉及由至少两种基本球形粒子组成的中孔结构化材料,所述每一粒子包括基于氧化铝的中孔结构化基质,所述基质具有 1.5-30nm 的孔径和占所述基质的 46wt% 以上的氧化铝含量,并且具有厚度为 1-20nm 的无定形壁,其中所述基本球形粒子具有 10 μm 的最大直径。所述中孔结构化基质还可以含有氧化硅。中孔结构化材料的每一球形粒子还可以含有沸石纳米晶体,从而形成具有中孔结构和沸石型孔隙的混合孔隙的材料。本发明还涉及所述材料的制备方法。

CN 101189187 B

1. 中孔结构化材料,其由至少两种基本球形粒子组成,所述每一粒子包括基于氧化铝的中孔结构化基质,所述基质具有 1.5-30nm 的孔径和占所述基质的 46wt% 以上的氧化铝含量,并且具有厚度为 1-30nm 的无定形壁,其中所述基本球形粒子具有 10  $\mu$  m 的最大直径。
2. 根据权利要求 1 所述的材料,其中所述基于氧化铝的中孔结构化基质包括氧化硅。
3. 根据权利要求 2 所述的材料,其中所述中孔结构化基质具有严格小于 1 的 Si/Al 摩尔比。
4. 根据权利要求 1-3 的任一项所述的材料,其中所述中孔结构化基质具有立方体、蠕虫状、胆甾醇型、薄层状、双连续或六角形结构。
5. 根据权利要求 1-3 的任一项所述的材料,其中该材料具有 100-1200m<sup>2</sup>/g 的比表面积。
6. 根据权利要求 1-3 的任一项所述的材料,其中所述每一球形粒子包括孔径为 0.2-2nm 的沸石纳米晶体。
7. 根据权利要求 6 所述的材料,其中所述沸石纳米晶体包括至少一种选自 MFI、BEA、FAU 和 LTA 结构型沸石中的沸石。
8. 根据权利要求 6 所述的材料,其中所述沸石纳米晶体包括至少一种全硅石型沸石。
9. 根据权利要求 6 所述的材料,其中所述沸石纳米晶体包括至少一种含有硅和铝的沸石。
10. 制备根据权利要求 1-9 的任一项所述的中孔结构化材料的方法,包括:a) 在溶液中混合至少一种表面活性剂、至少一种铝前体和任选的至少一种硅石前体;b) 将步骤 a) 中获得的溶液进行气溶胶喷雾,形成直径小于或等于 200  $\mu$  m 的球形液滴;c) 干燥所述液滴;以及 d) 去除所述表面活性剂,获得中孔结构化材料。
11. 根据权利要求 10 所述的制备中孔结构化材料的方法,包括:
  - a<sub>0</sub>) 在至少一种结构化剂的存在下合成最大纳米尺寸等于 300nm 的沸石纳米晶体,以获得所述纳米晶体分散于其中的胶态溶液;a' ) 在溶液中混合至少一种表面活性剂、至少一种铝前体、任选的至少一种硅石前体和至少一种根据 a<sub>0</sub>) 获得的胶态溶液;b' ) 将步骤 a' ) 中获得的溶液进行气溶胶喷雾,形成直径小于或等于 200  $\mu$  m 的球形液滴;c' ) 干燥所述液滴;以及 d' ) 去除所述表面活性剂和所述结构化剂,获得中孔结构 / 沸石混合材料。
12. 根据权利要求 10 所述的制备中孔结构化材料的方法,包括:a'') 在溶液中混合至少一种表面活性剂、至少一种铝前体、任选的至少一种硅石前体和以最大纳米尺寸等于 300nm 的纳米晶体的形式分散于所述溶液中的沸石晶体;b'') 将步骤 a'') 中获得的溶液进行气溶胶喷雾,形成直径小于或等于 200  $\mu$  m 的球形液滴;c'') 干燥所述液滴;以及 d'') 去除至少所述表面活性剂以获得中孔结构 / 沸石混合材料。
13. 包括根据权利要求 1-9 的任一项的中孔结构化材料或根据权利要求 10-12 的任一项制备的中孔结构化材料的吸附剂。
14. 包括根据权利要求 1-9 的任一项的中孔结构化材料或根据权利要求 10-12 的任一项制备的中孔结构化材料的催化剂。

## 具有高铝含量的中孔结构化材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及基于氧化铝的中孔结构化材料的领域。本发明还涉及具有在微孔隙和中孔隙范围内的分级或混合孔隙的高铝含量的中孔结构化材料领域。本发明还涉及通过使用所谓的“气溶胶”合成技术获得的这些材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 自从二十世纪九十年代中期以来,学术界广泛地研发了新的合成策略,以便可以由具有分级或混合孔隙度(即,具有几种尺寸的孔隙)的材料获得具有在非常宽的范围内的明确孔隙度的材料,即,从微孔材料到大孔材料(G. J. of A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chem. Rev., 2002, 102, 4093)。获得了孔径受控的材料。尤其,通过无机前体与结构化剂(通常是分子或超分子离子或中性表面活性剂)在水溶液或极性溶剂中的共存,所谓的“精细化学”合成方法产生了低温中孔结构化(mesostructured)材料。通过监控静电相互作用或根据与无机前体的水解/缩合反应有关的无机前体和结构化剂之间的氢键,可以协同组装有机相和无机相,形成在无机基质内被监控的、均匀尺寸的表面活性剂的胶束聚集体。尤其通过结构化剂的浓度来控制的这种协同自组装现象可以通过逐渐蒸发试剂溶液来诱发,该试剂溶液的结构化剂浓度大多数通常低于临界胶束浓度,这在基材上沉积的情况下(“浸涂”技术)导致中孔结构化膜的形成或在喷雾溶液(气溶胶技术)之后导致中孔结构化粉末的形成。例如,专利 US6, 387, 453 公开通过“浸涂”技术形成中孔结构化有机-无机混合膜的方法,由此,相同的发明人此外使用气溶胶技术来开发中孔结构化、纯硅质材料(C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, Adv. Mater., 1999, 11, 7)。然后通过消除表面活性剂而释放出孔隙。表面活性剂通常用化学萃取法或热处理来消除。基于所使用的无机前体和结构化剂的性质以及采用的操作条件,已经开发了几个中孔结构化材料的家族。例如,已经广泛研究了由 Mobil 首先研发的、由中孔材料组成的 M41S 家族(J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 27, 10834), 该中孔材料通过使用具有通常六角形、立方体或薄层状结构、1.5-10nm 的均匀尺寸的孔隙和厚度为大约 1-2nm 的无定形壁的离子表面活性剂如季铵盐来获得。后来,为了提高水热稳定性的性能,同时开发与这些材料相关的酸-碱性,尤其考虑了通过直接合成或合成后方法将铝元素引入到无定形硅骨架中,其中所获得的铝硅酸盐材料具有 1-1000 的 Si/Al 摩尔比(S. Kawi, S. C. Shen, Stud. Surf. Sci. Catal., 2000, 129, 227 ;S. Kawi, S. C. Shen, Stud. Surf. Sci. Catal., 2000, 129, 219 ;R. Mokaya, W. Jones, Chem. Commun., 1997, 2185)。这样用这些铝硅酸盐产生的水热稳定性和酸-碱性然而不允许它们在工业时代用于精炼或石油化学方法,这逐渐导致使用新结构化剂如嵌段共聚物类的两亲性大分子,后者获得了具有通常六角形、六角形、立方体或薄层状结构、4-50nm 的均匀尺寸的孔隙和厚度为 3-7nm 的无定形壁的中孔结构化材料。基于最终中孔结构化材料所需的结构和组织(organization)度,所使用的合成方法可以在酸介质( $\text{pH} \leq 1$ ) (W0

99/37705) 或中性介质 (W096/39357) 中进行,其中所使用的结构化剂的性质也具有主要作用。这样获得的中孔结构化铝硅酸盐材料相对于它们的用其它结构化剂合成的同系物具有提高的水热稳定性,它们的酸-碱性保持相似 ( $1 < \text{Si}/\text{Al} < 1000$ )。然而,低 Si/Al 摩尔比值如  $\text{Si}/\text{Al} < 20$  难以获得,因为用这些特定操作方法不容易将大量的铝引入到材料中 (D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 1998, 279, 548 ;Y. -H. Yue, A. Gédéon, J. -L. Bonardet, J. B. d'Espinoze, N. Melosh, J. Fraissard, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, 129, 209)。

[0003] 此外,为了获得同时具有有序中孔结构和微晶网络的优点的铝硅酸盐材料而做了大量工作。公开文献中已经记载了可以开发混合或复合中孔结构/沸石材料的几种合成技术。第一种合成技术包括根据上述普通方法在第一阶段合成中孔结构化铝硅酸盐材料,然后在第二阶段用通常用于合成沸石材料的结构化剂浸渍该材料。适合的水热处理导致初始中孔结构化铝硅酸盐的无定形壁的沸石化 (US6 669 924)。第二种合成技术包括将沸石核的胶态溶液投入到通常用于产生最终材料的中孔结构化的结垢剂中。具有有序中孔隙的无机基质的产生与沸石核在该基质内的增加是同时的,从而获得具有结晶壁的中孔结构化铝硅酸盐材料 (Z. Zhang, Y. Ran, F. Xiao, S. Qiu, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, Z. Zhang, B. Zou, Y. Wang, H. Sun, D. Zhao, Y. Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 5014 ;Y. Liu, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 8791)。这两种技术的一个变型首先在于在两种结构化剂的存在下制备铝和硅前体的混合物,一种结构化剂能够产生沸石体系,而另一种能够产生中孔结构化。该溶液然后用可变水热处理条件下进行两个结晶阶段,第一阶段形成具有有序孔隙的中孔结构,第二阶段获得无定形壁的沸石化 (A. Karisson, M. Stocker, R. Schmidt, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, 27, 181)。在沸石核的生长或壁的沸石化没有完全控制的情况下,这些合成方法具有破坏中孔结构和因此失去中孔结构的优点的缺陷,从而使得这些技术的实施很棘手。通过直接形成中孔结构/沸石复合材料而可以避免该现象。这可以通过热处理沸石核的溶液和中孔结构化铝硅酸盐核的溶液的混合物 (P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 64, 165) 或者通过在预合成的中孔结构化铝硅酸盐的表面上生长沸石层来完成 (D. T. On, S. Kaliaguine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 1036)。从实验的观点来看,完全不象上述“浸涂”或“气溶胶”技术,具有这样确定的分级孔隙度的铝硅酸盐不是通过逐渐浓缩溶液内的无机前体和结构化剂来获得,而是通常通过控制结构化剂的临界胶束浓度值在水溶液或极性溶剂中直接沉淀来获得。另外,通过沉淀获得的这些材料的合成需要在高压釜内的老化阶段,并且所有试剂在产物中不以化学计量结合,因为它们可能存在于上层。通常获得的基本粒子不具有均匀形状,一般特征在于粒度为 200-500nm,有时更大。

#### [0004] 概述

[0005] 本发明涉及由至少两种基本球形粒子组成的中孔结构化材料,所述每一粒子包括基于氧化铝的中孔结构化基质,所述基质具有 1.5-30nm 的孔径和占所述基质的 46wt% 以上的氧化铝含量,并且具有厚度为 1-30nm 的无定形壁,其中所述基本球形粒子具有 10 μm 的最大直径。所述基于氧化铝的中孔结构化基质优选包括比例使得所述基质的 Si/Al 摩尔比严格小于 1 的氧化硅。

[0006] 所述每一基本球形粒子还可以包括孔径为 0.2-2nm 的沸石纳米晶体,使得所述

根据本发明的材料同时具有中孔结构和沸石性质的混合孔隙。

[0007] 本发明还涉及根据本发明的材料的制备方法。制备根据本发明的中孔结构化材料的方法包括：a) 在溶液中混合至少一种表面活性剂、至少一种铝前体和任选的至少一种硅石前体；b) 将步骤 a) 中获得的溶液进行气溶胶喷雾，形成直径小于或等于 200  $\mu\text{m}$  的球形液滴；c) 干燥所述液滴；以及 d) 去除所述表面活性剂，获得中孔结构化材料。关于中孔结构 / 沸石混合材料的制备，例如，首先开始预备步骤 a0)，包括在至少一种结构化剂的存在下合成最大纳米尺寸等于 300nm 的沸石纳米晶体，以便获得所述纳米晶体分散于其中的胶态溶液，或者可以根据步骤 a) 将具有以最大纳米尺寸等于 300nm 的纳米晶体的形式分散于溶液中的特性的沸石晶体引入到该混合物中。构成根据本发明的材料的每一球形粒子的基质的有序结构起源于由所谓的气溶胶技术诱发的蒸发胶束化或自组装现象。

#### [0008] 优点

[0009] 根据本发明的中孔结构化材料是由基本球形粒子组成的材料，所述每一粒子包括具有高铝含量的中孔结构化基质。所述中孔结构化基质还可以含有氧化硅，在该情况下，氧化硅为根据本发明的材料提供了有利的酸 - 碱性。本发明还提供了具有混合孔隙的材料，其中沸石纳米晶体在中孔结构化基质内截留，这种材料是有利的，因为它同时具有沸石家族和基于氧化铝的材料，更尤其中孔结构化铝硅酸盐材料所特有的结构、构造和酸 - 碱性。起源于由所谓的气溶胶技术诱发的蒸发胶束化或自组装的根据本发明的材料的有序结构使得可以容易产生存在或不存在沸石纳米晶体的中孔结构化材料，而既不破坏中孔结构相的性质，也不破坏任选存在的沸石相的性质，并且可以适合与各种各样的沸石纳米晶体一起使用，不论它们的初始合成方法如何。实际上，为了制备具有中孔结构 / 沸石混合孔隙的材料，可以采用尺寸远大于 300nm 的沸石晶体，因为它们具有在溶液中，尤其在酸性溶液中，更优选在酸性有机水溶液中以最大纳米尺寸等于 300nm 的纳米晶体的形式分散的性能。此外，纳米级中孔结构 / 沸石材料的产生导致了微孔和中孔区在同一球形粒子内的优选连接。

[0010] 另外，与以非均匀形状（即，不规则）和粒度远大于 500nm 的基本粒子的形式存在的从现有技术中得知的材料相比，由球形基本粒子（这些粒子的直径有利地为 50nm 到 10  $\mu\text{m}$ ，优选 50nm 到 300nm，这些粒子的有限粒度以及它们的均匀的形状）组成、存在或不存在沸石纳米晶体的根据本发明的中孔结构化材料使得试剂和反应产物在根据本发明的材料用于潜在应用时更好地扩散。

[0011] 另外，相对于中孔结构化材料的已知合成法，根据本发明的材料连续制备，制备时间减少（几小时，而使用高压时为 12-24 小时），存在于试剂的初始溶液中的非挥发性基团的化学计量在本发明的材料中得到保持。

#### [0012] 发明公开

[0013] 本发明的目的是由至少两种基本球形粒子组成的中孔结构化材料，所述每一粒子包括基于氧化铝的中孔结构化基质，该基质具有 1.5-30nm 的孔径和占所述基质的 46wt% 以上的氧化铝含量，该基质具有厚度为 1-30nm 的无定形壁，所述基本球形粒子具有 10  $\mu\text{m}$  的最大直径。

[0014] 在本发明中，中孔结构化材料被定义为至少具有所述每一球形粒子的中孔隙尺度的有序孔隙度的材料，即按具有 1.5-30nm 和优选 1.5-10nm 的均匀尺寸的孔隙为尺度有序

化的且均匀分布在所述每一球形粒子中（材料的中孔结构化）的孔隙度。更具体地说，在本发明的范围内，材料的中孔结构化与在所述材料中包含的基质有关；包含在构成根据本发明的材料的所述每一球形粒子中的基于氧化铝的基质是中孔结构化的。它具有均匀分布在所述每一粒子中的 1.5-30nm 和优选 1.5-10nm 的均匀尺寸的中孔隙。应该指出的是，还可以由在根据本发明的材料的制备过程中使用的表面活性剂与在所述根据本发明的材料的无机组分的中孔结构化过程中产生的有机-无机界面处的无机壁的重叠而形成微孔性质的孔隙度。位于中孔结构化基质的中孔隙之间的材料是无定形的，形成了厚度为 1-30nm 的壁。壁的厚度对应于分隔一个孔隙与另一个孔隙的间距。上述中孔隙的有序化导致了基于氧化铝的基质的结构化，它可以是六角形、蠕虫状、胆甾醇型、薄层状、双连续或立方体的，优选为蠕虫状的。根据本发明的材料还可以具有颗粒间构造大孔。

[0015] 根据本发明，构成根据本发明的材料的所述基本球形粒子具有 10 μm 的最大直径，它有利地为 50nm 到 10 μm，更有利地为 50nm 到 300nm。更具体地说，所述粒子以聚集体的形式存在于根据本发明的材料中。

[0016] 根据本发明的材料有利地具有 100-1200m<sup>2</sup>/g，更有利地 200-800m<sup>2</sup>/g，还更有利地 200-600m<sup>2</sup>/g 的比表面积。

[0017] 根据本发明的材料的第一个实施方案，基于氧化铝的中孔结构化基质全部是铝。

[0018] 根据本发明的材料的第二个实施方案，基于氧化铝的中孔结构化基质还包括氧化硅。包含在根据本发明的材料的每一球形粒子中的基质在该情况下是铝硅酸盐。铝硅酸盐基质中的氧化硅含量应使得 Si/Al 摩尔比严格小于 1。

[0019] 根据本发明的材料的第三个实施方案，所述每一球形粒子还包括孔径为 0.2-2nm 的沸石纳米晶体。以所述球形粒子为尺度，根据本发明的材料那么不仅具有 1.5-30nm 和优选 1.5-10nm 的均匀尺寸的中孔隙尺度的、均匀分布于所述每一粒子中的有序化孔隙度（如上所述的中孔结构化），而且具有沸石型微孔隙，其特性（沸石的结构类型，沸石骨架的化学组成）以沸石纳米晶体的选择为基础。根据本发明的材料的第三个实施方案，沸石纳米晶体具有 0.2-2nm，优选 0.2-1nm，更优选 0.2-0.6nm 的孔径。所述纳米晶体在构成根据本发明的材料的每一基本球形粒子内产生了微孔隙。根据本发明的材料的该第三个实施方案，所述基质可以全部是硅或还可以包括氧化硅。在以下说明书中，根据第三个实施方案的材料被称为中孔结构 / 沸石混合材料。

[0020] 根据本发明的中孔结构化材料的第三个实施方案，沸石纳米晶体有利地占本发明的材料的 0.1-30wt%，优选 0.1-20wt%，更优选 0.1-10wt%。任何沸石，尤其以非限制性方式在“Atlas of Zeolite Framework Types,” 第五修订版，2001, Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson 中列举的那些，可以用于存在于构成根据本发明的材料的每一基本球形粒子中的沸石纳米晶体。沸石纳米晶体优选包括至少一种选自沸石 ZSM-5, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, EU-11, 硅质岩, β, 沸石 A, 八面沸石, Y, USY, VUSY, SDUSY, 丝光沸石, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, 镁碱沸石和 EU-1 中的沸石。更优选地，沸石纳米晶体包括至少一种选自 MFI、BEA、FAU 和 LTA 结构型沸石中的沸石。不同沸石，尤其不同结构型沸石的纳米晶体能够存在于构成根据本发明的材料的每一球形粒子中。尤其，构成根据本发明的材料的每一球形粒子可以有利地包括至少第一种沸石纳米晶体和至少第二种沸石纳米晶体，所述第一种沸石纳米晶体的沸石选自沸石 ZSM-5, ZSM-48, ZSM-22,

ZSM-23, ZBM-30, EU-2, EU-11, 硅质岩,  $\beta$ , 沸石 A, 八面沸石, Y, USY, VUSY, SDUSY, 丝光沸石, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, 镁碱沸石和 EU-1, 优先选自 MFI、BEA、FAU 和 LTA 结构型的沸石, 第二种沸石纳米晶体的沸石不同于所述第一种沸石纳米晶体的沸石, 并且选自沸石 ZSM-5, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, EU-11, 硅质岩,  $\beta$ , 沸石 A, 八面沸石, Y, USY, VUSY, SDUSY, 丝光沸石, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, 镁碱沸石和 EU-1, 优先选自 MFI、BEA、FAU 和 LTA 结构型的沸石。沸石纳米晶体有利地包括至少一种完全为硅石或除了硅以外还含有至少一种元素 T 的沸石, 所述元素 T 选自铝、铁、硼、镧和镓, 优选铝。沸石纳米晶体具有 300nm 的最大粒度, 优选具有 30-200nm 的粒度。

[0021] 具有全铝型中孔结构化基质或者属于铝硅酸盐性质并且任选具有在该基质内截留的沸石纳米晶体的本发明中孔结构化材料能够以粉末、球、丸、颗粒或挤出物的形式获得, 其中成型操作采用本领域技术人员已知的标准技术。根据本发明的材料优选以粉末形式获得, 该粉末由最大直径为 10  $\mu$  m 的基本球形粒子组成, 这在根据本发明的材料在潜在工业应用中使用的情况下, 有利于化合物的可能扩散。

[0022] 本发明的目的还是制备根据本发明的材料的方法。首先, 提供制备包括全铝型中孔结构化基质或铝硅酸盐性质的基质的根据本发明的中孔结构化材料的方法。所述方法包括: a) 在溶液中混合至少一种表面活性剂、至少一种铝前体和任选的至少一种硅石前体; b) 将步骤 a) 中获得的溶液进行气溶胶喷雾, 形成直径小于或等于 200  $\mu$  m 的球形液滴; c) 干燥所述液滴; 以及 d) 去除所述表面活性剂, 获得中孔结构化材料。在以下说明书中, 所述方法被称为“根据本发明的主要制备方法”。

[0023] 根据本发明的主要制备方法的步骤 a) 中使用的铝前体和任选的硅石前体是本领域技术人员公知的无机氧化物前体。铝前体有利地是式  $AlX_3$  的无机铝盐, 其中 X 是卤素或基团  $NO_3$ 。X 优选是氯。还可以使用 硫酸铝  $Al_2(SO_4)_3$  作为无机盐。铝前体还可以是式  $Al(OR'')_3$  的有机金属前体, 其中  $R'' =$  乙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基, 或螯合前体, 如乙酰基丙酮铝  $(Al(C_5H_8O_2)_3)$ 。铝前体还可以是铝的氧化物或氢氧化物。如果存在于步骤 a) 中, 硅石前体那么由任何硅石源, 有利地由式  $SiO_2$ , NaOH 的硅酸钠前体、式  $SiCl_4$  的氯化前体、式  $Si(OR)_4$  的有机金属前体 (其中  $R = H$ , 甲基或乙基) 或式  $Si(OR)_{4-x}Cl_x$  的氯化醇盐前体 (其中  $R = H$ , 甲基或乙基, x 是 0-4) 获得。硅石前体还可以有利地是式  $Si(OR)_{4-x}R'_x$  的有机金属前体, 其中  $R = H$ , 甲基或乙基,  $R'$  是烷基链或官能化烷基链, 例如硫醇、氨基、 $\beta$ -二酮或磺酸基团官能化烷基链, 其中 x 是 0-4。

[0024] 用于制备根据本发明的主要制备方法的步骤 a) 的混合物的表面活性剂是离子或非离子表面活性剂或二者的混合物。该离子表面活性剂优先选自磷或铵离子, 更优先选自季铵盐, 例如鲸蜡基三甲基溴化铵 (CTAB)。该非离子表面活性剂优选可以是具有至少两个不同极性部分以赋予它们两亲性大分子性能的共聚物。它尤其可以是选自下列共聚物家族的非穷举名单中的共聚物: 氟化共聚物 ( $-[CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-CO-R1]-$ , 其中  $R1 = C_4F_9, C_8F_{17}$  等), 生物共聚物, 例如胺聚酸 (聚-赖氨酸、海藻酸盐等), 树状聚合物, 由聚(氧化亚烷基)链组成的嵌段共聚物和本领域技术人员已知的任何其它具有两亲性的共聚物 (S. F. Ö rster, M. Antionnettl, Adv. Mater., 1998, 10, 195-217, S. F. Ö rster, T. Plantenberg, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 688-714, H. C. Ö lfen, Macromol. Rapid

Commun, 2001, 22, 219-252)。在本发明的范围内,选自由聚(氧化亚烷基)链组成的嵌段共聚物家族中的共聚物是优选使用的。所述嵌段共聚物优选是具有两个、三个或四个嵌段的嵌段共聚物,每一嵌段由聚(氧化亚烷基)链组成。对于双嵌段共聚物,嵌段之一由亲水性的聚(氧化亚烷基)链组成,而另一嵌段由疏水性的聚(氧化亚烷基)链组成。对于三嵌段共聚物,两个嵌段由亲水性的聚(氧化亚烷基)链组成,而另一嵌段位于两个具有亲水性部分的嵌段之间,由疏水性的聚(氧化亚烷基)链组成。在三嵌段共聚物的情况下,亲水性的聚(氧化亚烷基)链优选是聚(氧化乙烯)链,表示为 $(PEO)_x$ 和 $(PEO)_z$ ,疏水性的聚(氧化亚烷基)链是聚(氧化丙烯)链,表示为 $(PPO)_y$ ,聚(氧化丁烯)链或每一条链为几种氧化烯单体的混合物的混合链。更优选地,在三嵌段共聚物的情况下,使用式 $(PEO)_x-(PPO)_y-(PEO)_z$ 的化合物,其中 $x$ 是5-300, $y$ 是33-300, $z$ 是5-300。 $x$ 和 $z$ 的值优选是相同的。更有利的是,使用其中 $x=20$ 、 $y=70$ 和 $z=20$ 的化合物(聚(氧化乙烯)<sub>20</sub>-聚(氧化丙烯)<sub>70</sub>-聚(氧化乙烯)<sub>20</sub>,或称为P123)和其中 $x=106$ 、 $y=70$ 和 $z=106$ 的化合物(F127)。可以使用商品名为Pluronic(BASF)、Tetronic(BASF)、Triton(Sigma)、Tergitol(Union Carbide)和Brij(Aldrich)的商品非离子表面活性剂作为本发明制备方法的步骤a)中的非离子表面活性剂。对于四嵌段共聚物,两个嵌段由亲水性的聚(氧化亚烷基)链组成,另两个嵌段由疏水性的聚(氧化亚烷基)链组成。

[0025] 根据本发明的主要制备方法的步骤b)的喷雾混合物的步骤产生了直径小于或等于 $200\mu\text{m}$ ,优选50nm到 $20\mu\text{m}$ 的球形液滴。这些液滴的尺寸分布是对数正态的。这里使用的气溶胶发生器是TSI提供的3078型工业设备。溶液的喷雾在输送载气 $O_2/N_2$ 混合物(干燥空气)的室内在等于1.5巴的压力 $P$ 下进行。根据本发明的主要制备方法的步骤c),开始干燥所述液滴。该干燥通过用载气 $O_2/N_2$ 混合物在玻璃管内输送所述液滴来进行,这导致如本说明书下文所述的溶液如酸性有机水溶液的逐渐蒸发,因此获得球形基本粒子。该干燥理想地通过将所述粒子送入温度可以调节的炉内来进行,通常的温度范围为 $50-600^\circ\text{C}$ ,优选 $80-400^\circ\text{C}$ ,其中这些颗粒在炉内的停留时间为大约1秒。然后用过滤器收集颗粒,形成根据本发明的中孔结构化材料。设于回路末端的泵促进将残留物发送到气溶胶实验设备内。根据本发明的主要制备方法的步骤c)的液滴的干燥有利地继之以在温度 $50-150^\circ\text{C}$ 的烘箱内通过。为了获得根据本发明的材料,根据本发明的主要制备方法的步骤d)中表面活性剂的消除有利地通过化学萃取法或通过热处理,优选通过在 $300-1000^\circ\text{C}$ ,更尤其 $500-600^\circ\text{C}$ 的温度范围内空气中煅烧1-24小时,优选2-6小时来完成。

[0026] 本发明还提供了用于制备根据本发明的中孔结构/沸石混合材料,即,构成该材料的每一球形粒子包括全铝型或铝硅酸盐性质的中孔结构化基质和孔径为0.2-2nm的沸石纳米晶体的材料的两种可供选择的方法。

[0027] 根据本发明的制备在中孔结构化氧化物基质内截留有沸石纳米晶体的材料的方法的第一个实施方案,以下称为“根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第一种方法”,包括上述用于制备具有全铝型中孔结构化基质或铝硅酸盐性质的基质的中孔结构化材料的、根据本发明的主要制备方法的相同步骤a)、b)、c)和d)。所述根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第一种方法还包括预先步骤 $a_0$ ),包括在结构化剂的存在下合成最大纳米尺寸等于300nm的沸石纳米晶体,以获得所述纳米晶体分散于其中的胶态溶液。根据 $a_0$ )获得的所述胶态溶液引入到根据本发明的主要制备方法的步骤a)的混合物中。所



述根据本发明的制备中孔结构 / 沸石混合材料的第一种方法因此包括 :a<sub>0</sub>) 在至少一种结构化剂的存在下合成最大纳米尺寸等于 300nm 的沸石纳米晶体,以获得所述纳米晶体分散于其中的胶态溶液 ;a' ) 在溶液中混合至少一种表面活性剂、至少一种铝前体、任选的至少一种硅石前体和至少一种根据 a<sub>0</sub>) 获得的胶态溶液 ;b' ) 将步骤 a' ) 中获得的溶液进行气溶胶喷雾,形成直径小于或等于 200 μ m 的球形液滴 ;c' ) 干燥所述液滴 ;以及 d' ) 去除所述表面活性剂和所述结构化剂,获得中孔结构 / 沸石混合材料。

[0028] 根据本发明的制备中孔结构 / 沸石混合材料的第一种方法的步骤 a<sub>0</sub>), 根据本领域技术人员已知的操作程序来合成沸石纳米晶体。尤其, T. Bein 等人, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 64, 165 描述了 β-沸石纳米晶体的合成。T. J. Pinnavaia 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 8791 描述了 Y 沸石纳米晶体的合成。Kloetstra 等人, *Microporous Mater.*, 1996, 6, 287 描述了八面体沸石纳米晶体的合成。几篇出版物描述了 ZSM-5 沸石纳米晶体的合成 :R. de Ruiter 等人, *Synthesis of Microporous Materials*, Vol. I ;M. L. Occelli, H. E. Robson (eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, 167 ; A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J. -E. Otterstedt, *Zeolites*, 1995, 15, 611-619。一般, 沸石纳米晶体通过制备含有至少一种硅石源、任选的至少一种选自铝、铁、硼、镧和镓中的元素 T 的至少一种来源, 优选至少一种铝源和至少一种结构化剂的反应混合物来合成。该反应混合物是水性或含水有机物, 例如水 - 醇混合物。该反应混合物有利地处于水热条件下, 在自生压力下, 任选添加气体, 例如氮气, 在 50-200°C, 优选 60-170°C 的温度下, 还更优选在不超过 120°C 的温度下, 直至形成沸石纳米晶体为止。在所述水热处理结束时, 获得了胶态溶液, 其中纳米晶体处于分散状态。根据所要合成的沸石, 结构化剂可以是离子或中性的。通常使用以下非穷举名单的结构化剂 :含氮有机阳离子, 碱金属家族的元素 (Cs, K, Na 等), 醚环, 二胺以及本领域技术人员公知的任何其它结构化剂。

[0029] 在根据本发明的制备中孔结构 / 沸石混合材料的方法的第二个实施方案中, 以下称为“根据本发明的制备中孔结构 / 沸石混合材料的第二种方法”, 首先使用具有以最大纳米尺寸等于 300nm 的纳米晶体的形式分散于溶液中, 例如酸性有机水溶液中的特性的沸石晶体。所述沸石晶体引入到上述用于制备具有全铝型中孔结构化基质或铝硅酸盐性质的基质的中孔结构化材料的根据本发明的主要制备方法的步骤 a) 的混合物中。所述根据本发明的制备中孔结构 / 沸石混合材料的第二种方法包括 :a'') 在溶液中混合至少一种表面活性剂、至少一种铝前体、任选的至少一种硅石前体和以最大纳米尺寸等于 300nm 的纳米晶体的形式分散于所述溶液中的沸石晶体 ;b'') 将步骤 a'') 中获得的溶液进行气溶胶喷雾, 形成直径小于或等于 200 μ m 的球形液滴 ;c'') 干燥所述液滴 ;以及 d'') 去除至少所述表面活性剂以获得中孔结构 / 沸石混合材料。

[0030] 在根据本发明的制备中孔结构 / 沸石混合材料的第二种方法的步骤 a'') 中, 采用沸石晶体。现有技术中已知的、具有在溶液中, 例如在酸性有机水溶液中以最大纳米尺寸等于 300nm 的纳米晶体的形式分散的性能的任何结晶沸石, 适合于实施步骤 a'')。所述沸石晶体通过本领域技术人员已知的方法来合成。步骤 a'') 中使用的沸石晶体可以是纳米晶体的形式。分散于溶液, 例如有机水溶液, 优选酸性有机水溶液中的粒度大于 300nm, 例如 300nm 到 200 μ m 的沸石晶体也有利地以最大纳米尺寸等于 300nm 的纳米晶体的形式使用。通过纳米晶体表面的官能化, 获取以最大纳米尺寸等于 300nm 的纳米晶体形式分散的沸石

晶体也是可能的。所使用的沸石晶体是它们的粗合成形式,即,仍然含有结构化剂,或为它们的煅烧形式,即,已经除去所述结构化剂的形式。当所使用的沸石晶体为它们的粗合成形式时,所述结构化剂在根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料方法的第二种方法的步骤 d”)中消除。

[0031] 根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的两种方法,分别在根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第一种方法的步骤 a’)和根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第二种方法的步骤 a”)中使用的铝前体和任选的硅石前体是以上在根据本发明的主要制备方法中对于制备具有全铝型中孔结构化基质或铝硅酸盐性质的基质的中孔结构化材料所给出的那些。分别在根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第一种方法的步骤 a’)和根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第二种方法的步骤 a”)中使用的表面活性剂同样如此。它可以是离子或非离子表面活性剂。由聚(氧化亚烷基)链组成的嵌段共聚物形式的表面活性剂是特别优选的。该表面活性剂形式的具体说明在以上根据本发明的主要制备方法的制备具有全铝型中孔结构化基质或铝硅酸盐性质的基质的中孔结构化材料的部分(步骤 a)中给出。

[0032] 在其中混合根据本发明的主要制备方法的步骤 a)或根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第一种方法的步骤 a’)或根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第二种方法的步骤 a”)的所有试剂的溶液可以是酸性、中性或碱性的。所述溶液优选是酸性的,具有等于 3,优选 0-2 的最大 pH。用于获得最高 pH 等于 3 的酸性溶液的酸非限制性地是盐酸、硫酸和硝酸。所述溶液可以是水性的,或可以是水-有机溶剂混合物,该有机溶剂优选是水混溶性极性溶剂,尤其 THF 或醇,在后一种情况下,优选是乙醇。所述溶液还可以基本上是有机的,优选基本上醇,其中水的量应使得确保无机前体的水解(化学计量)。更优选地,混合至少一种铝前体、至少一种表面活性剂和任选的至少一种硅石前体的所述溶液是酸性含水有机混合物,更优选酸性水-醇混合物。

[0033] 在根据本发明的材料的基质除了氧化铝以外还含有氧化硅的优选情况下,根据本发明的主要制备方法的步骤 a)中或根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第一和第二种方法的步骤 a’)和 a”)中的硅石和铝前体的浓度用 Si/Al 摩尔比来定义,该 Si/Al 摩尔比严格地小于 1。为了制备根据本发明的中孔结构/沸石混合材料,在根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第一种方法的步骤 a’)中引入的胶态溶液中分散的沸石纳米晶体的量以及在根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第二种方法的步骤 a”)中引入的沸石晶体的量分别使得沸石纳米晶体有利地占本发明的中孔结构/沸石混合材料的 0.1-30wt%,优选 0.1-20wt%,更优选 0.1-10wt%。引入到根据本发明的主要制备方法的步骤 a)或根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第一种方法的步骤 a’)或根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第二种方法的步骤 a”)的混合物中的表面活性剂的初始浓度用  $c_0$  来定义, $c_0$  根据本领域技术人员公知的临界胶束浓度( $c_{mc}$ )来定义。 $c_{mc}$  是最大浓度,超过该浓度,在溶液中发生表面活性剂分子的自排列现象。浓度  $c_0$  可以低于、等于或高于  $c_{mc}$ ;优选,它低于  $c_{mc}$ 。在根据本发明的三种方法(根据本发明的主要制备方法,根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第一种方法和根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第二种方法)的每一种的优选实施方式中,浓度  $c_0$  低于  $c_{mc}$ ,根据本发明的三种制备方法的每一种的各步骤 a)、a’)和 a”)的所述目标溶液是酸性水-醇混合物。

[0034] 在根据本发明的三种制备方法的每一种的各步骤 a)、a') 和 a'') 的所述目标溶液是水-有机溶剂混合物且优选为酸性的情况下, 优选的是, 在根据本发明的三种制备方法的每一种的各步骤 a)、a') 和 a'') 中, 基质的中孔结构化开始时的表面活性剂浓度低于临界胶束浓度, 使得根据本发明的三种制备方法的每一种的各步骤 b)、b') 和 b'') 中所述有机水溶液 (优选酸性) 的通过气溶胶技术蒸发诱发了胶束化或自组装现象, 导致了根据本发明的材料的基质的中孔结构化。在制备中孔结构/沸石混合材料的情况下, 材料的基质的中孔结构化在根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第一种方法的步骤 b') 和 c') 中, 或在根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第二种方法的步骤 b'') 和 c'') 中, 在形状和尺寸保持不变的沸石纳米晶体周围发生。当  $c_0 < c_{mc}$  时, 根据本发明以及根据本发明的三种方法之一制备的材料的基质的中孔结构化是每一液滴内的铝前体、表面活性剂和任选的硅石前体渐进性浓缩直到由该有机水溶液 (优选酸性) 的蒸发导致表面活性剂浓度  $c > c_{mc}$  的结果。

[0035] 通常, 铝前体、任选的硅石前体和表面活性剂的总浓度增加引起自组织表面活性剂周围水解的铝前体和任选的硅石前体的沉淀, 从而引起根据本发明的材料的结构化。通过协同自组装机理, 无机/无机相、有机/有机相和有机/无机相的相互作用导致自组织表面活性剂周围的水解的铝沉淀和任选的水解硅石前体的缩合。在制备中孔结构/沸石混合材料的情况下, 在所述自组装现象过程中, 沸石纳米晶体在构成本发明的材料的每一基本球形粒子中包含的氧化铝基的中孔结构化基质内截留。气溶胶技术用于实施根据本发明的三种制备方法的每一种的各步骤 b)、b') 和 b'') 特别有利, 以便迫使存在于初始溶液中的试剂相互作用, 不损失材料是可能的, 节约了溶剂, 初始存在的所有铝元素、任选的硅和任选的沸石纳米晶体因此在根据本发明的所有三种方法中完全保存, 而非在本领域技术人员已知的标准合成方法中遇到的过滤和洗涤步骤中被去除。

[0036] 根据本发明的制备中孔结构/沸石混合材料的第一种方法或制备中孔结构/沸石混合材料的第二种方法的步骤 b')、c') 和 d') 或者 b'')、c'') 和 d'') 在与根据本发明的主要方法的步骤 b)、c) 和 d) 相同的操作条件下进行。

[0037] 任选含有在中孔结构化基质内截留的沸石纳米晶体的本发明的中孔结构化材料通过几种分析技术, 尤其通过小角 X 射线衍射 (小角 DRX), 大角 X 射线衍射 (大角 DRX), 氮气容量分析 (BET), 透射电子显微镜检查 (TEM), 扫描电子显微镜检查 (SEM) 和高温诱发的等离子体发射光谱法 (ICP) 来表征。

[0038] 小角 X 射线衍射技术 (角度  $2\theta$  的值为  $0.5-6^\circ$ ) 可以表征由本发明的材料的中孔结构化基质的有序中孔隙所产生的纳米尺度的周期性。在以下说明书中, 通过采用铜辐射 (波长  $1.5406 \text{ \AA}$ ), 用通过反射操作并且装有后部单色照明器的衍射计对粉末进行 X 射线分析。对应于既定角度  $2\theta$  值的通常在衍射图上观察到的峰与网间距离  $d_{(hkl)}$  有关, 而网间距离是用布拉格方程式表示的材料的结构对称性的特征 ( $hkl$ ) 是可逆网络的密勒指数):  $2d_{(hkl)} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$ 。该标定指数然后可以测定直接网络的网格参数 ( $abc$ ), 其中这些参数的值以所获得的六角形、立方体、胆甾醇型、薄层状、双连续或蠕虫状结构为基础。例如, 由包括铝硅酸盐基质的基本球形粒子组成且根据本发明的主要制备方法通过使用特定嵌段共聚物聚 (氧化乙烯)<sub>20</sub>-聚 (氧化丙烯)<sub>70</sub>-聚 (氧化乙烯)<sub>20</sub> (PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub> 或 Pluronic 123) 获得的中孔结构化材料的小角 X 射线衍射图具有对应于孔隙之间的相关距

离的完全分辨的相关峰,这是蠕虫型结构的特征,用布拉格方程式  $2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$  来定义。

[0039] 大角 X 射线衍射 (角度  $2\theta$  的值为  $5-100^\circ$ ) 技术使得可以表征结晶固体,该结晶固体通过重复分子尺度的单元模式或基本网格来定义。该技术遵循与控制小角 X 射线衍射技术相同的物理原理。大角 DRX 技术因此用于分析中孔结构 / 沸石混合材料,因为该技术十分适合于存在于构成根据本发明的中孔结构 / 沸石混合材料的每一基本球形粒子中的沸石纳米晶体的结构表征。尤其,该技术可以获得沸石纳米晶体的孔径。例如,根据本发明的制备中孔结构 / 沸石混合材料的第一或第二种方法获得的包括 ZSM-5(MFI) 型沸石纳米晶体的中孔结构 / 沸石混合材料的大角 和小角 X 射线衍射图分别具有与大角 ZSM-5 沸石的对称组 Pnma(No. 62) 有关的衍射图和对应于孔隙间相关距离  $d$  的与中孔结构化基质的蠕虫型结构有关的完全分辨的小角相关峰,其中该中孔结构化基质是铝硅酸盐性质的,通过使用特定嵌段共聚物聚(氧化乙烯)<sub>106</sub>-聚(氧化丙烯)<sub>70</sub>-聚(氧化乙烯)<sub>106</sub>(PEO<sub>106</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>106</sub> 或 F 127) 获得。用 RX 衍射图获得的角度值使得可以根据布拉格定律返回到相关距离  $d$ :  $2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$ 。所获得的用于表征沸石纳米晶体的网格参数  $a$ 、 $b$  和  $c$  与用本领域技术人员公知的 ZSM-5(MFI) 型沸石纳米晶体获得的值一致 ("Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites," 第四修订版, 2001, M. M. J. Treacy, J. B. Higgins)。

[0040] 氮气容量分析对应于在恒定温度下通过逐渐提高压力在材料的孔隙内物理吸附氮气分子,这提供了关于根据本发明的材料的特定构造特性的信息(孔径,孔隙类型,比表面积)。尤其,可以获得材料的比表面积和中孔隙分布。比表面积被定义为 BET 比表面积 ( $S_{BET}$ ,  $m^2/g$ ),按照由杂志 "The Journal of American Society," 60, 309(1938) 所述的 BRUNAUER-EMMETT-TELLER 方法建立的 ASTM D 3663-78 标准通过氮气吸附来测定。孔隙分布代表了集中于 1.5-50nm 的中孔隙群体,通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 模型来测定。这样获得的根据 BJH 模型的吸附-解吸等温线在杂志 "The Journal of American Society," 73, 373(1951) 中有描述,由 E. P. Barrett, L. G. Joyner 和 P. P. Halenda 撰写。在以下说明中,既定中孔结构化基质的中孔隙直径  $\phi$  对应于氮气吸附法平均直径,定义为这样一种直径,小于该直径的所有孔隙占用氮气等温线的吸附支线测定的孔隙体积 ( $V_p$ ) 的 50%。另外,氮气吸附等温线和滞后回线的形式可以提供关于中孔隙性质以及主要与存在于中孔结构化氧化物基质时的沸石纳米晶体有关的微孔隙的可能存在的信息。例如,根据本发明的和按照本发明的主要制备方法通过使用特定嵌段共聚物聚(氧化乙烯)<sub>20</sub>-聚(氧化丙烯)<sub>70</sub>-聚(氧化乙烯)<sub>20</sub>(PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub> 或 Pluronic123 或 P123) 作为表面活性剂获得的中孔结构化铝硅酸盐材料的氮气吸附等温线用 IV 类的吸附等温线和 H1 型滞后回线来表征,相关孔隙分布的曲线代表了集中于 4-10nm 的均匀尺寸的中孔隙群体。对于中孔结构 / 沸石混合材料来说,根据本发明的制备中孔结构 / 沸石混合材料的第一或第二种方法获得的包括 ZSM-5(MFI) 型沸石纳米晶体的这种材料的 氮气吸附等温线对于低 P/P0 值(其中 P0 是温度 T 的饱和蒸气压) 提供了微孔材料特有的 I 型等温线,而对于高 P/P0 值,提供了 IV 型等温线以及 H1 型滞后回线,其中该中孔结构化基质是铝硅酸盐性质的,通过使用特定嵌段共聚物聚(氧化乙烯)<sub>106</sub>-聚(氧化丙烯)<sub>70</sub>-聚(氧化乙烯)<sub>106</sub>(PEO<sub>106</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>106</sub> 或 F 127) 获得,相关孔隙分布曲线代表了集中于 4-10nm 的均匀尺寸的中孔隙的总体。

[0041] 关于中孔结构化基质,用上述小角 DRX 确定的孔隙直径  $\phi$  和网格参数  $a$  的值之间的差别使得可以获得量  $e$ , 其中  $e = a - \phi$ , 它代表在构成根据本发明的材料的球形颗粒的中孔结构化基质的无定形壁的厚度。所述网格参数  $a$  通过代表该相的几何结构的几何因子与孔隙间的相关距离  $d$  关联, 例如, 在六角形网格的情况下,  $e = a - \phi$ , 其中  $a = 2 * d / \sqrt{3}$ , 在蠕虫型结构的情况下,  $e = d - \phi$ 。

[0042] 透射电子显微镜 (TEM) 分析也是一门广泛用于表征这些材料的结构的技术。TEM 使得可以形成所要研究的固体的图像, 其中所观测到的反差代表所观察的颗粒的结构组织、构造或形态, 该技术的分辨率达到最多 0.2nm。在以下说明中, 对样品的切片拍摄 TEM 照片, 以便观察根据本发明的材料的基本球形粒子的断面。例如, 用根据本发明的和根据本发明的主要制备方法通过使用特定嵌段共聚物 Pluronic 123 获得的中孔结构化铝硅酸盐材料得到的 TEM 图像具有蠕虫状中孔结构的基本球形粒子, 其中该材料用暗区来定义。

[0043] 图像的分析还可以获得上述中孔结构化基质所特有的参数  $d$ 、 $\phi$  和  $e$ 。对于中孔结构 / 沸石混合材料来说, 用根据本发明的制备中孔结构 / 沸石混合材料的第一或第二种方法获得的包括 ZSM-5 (MFI) 型沸石纳米晶体的这种材料得到的 TEM 图像在同一球形粒子内具有蠕虫状中孔结构 (其中该材料用暗区来定义), 在该蠕虫状中孔结构内, 观察到了代表在中孔结构化基质内截留的沸石纳米晶体的不透明物体, 其中该中孔结构化基质是铝硅酸盐性质的, 通过使用特定嵌段共聚物 P123 获得。图像的分析还可以获得上述中孔结构化基质所特有的参数  $d$ 、 $\phi$  和  $e$ 、有时还可以在该同一区块 (block) 内观察到纳米晶体的网状平面, 而非以上列举的不透明物体, 因此可以获得沸石的结构。

[0044] 通过分析扫描电子显微镜检查 (SEM) 获得的照片确立了基本粒子的形态和粒度分布。

[0045] 构成根据本发明的材料的每一粒子的中孔结构化基质的结构可以是立方体、蠕虫状、胆甾醇型、薄层状或双连续或六角形的, 取决于选择作为结构化剂的表面活性剂的性质。它优选是蠕虫状结构。

[0046] 本发明涉及根据本发明的中孔结构化材料作为监控污染的吸附剂或分离用分子筛的用途。本发明的目的因此还包括含有根据本发明的中孔结构化材料的吸附剂。它还可有利地用作催化化学反应, 例如催化在精炼和石油化学领域中发生的化学反应用酸性固体。

[0047] 当根据本发明的中孔结构化材料用作催化剂时, 该材料可以与惰性或催化活性的无机基质和金属相结合。无机基质可以简单作为将不同的已知形式的催化剂 (挤出物、粒料、球、粉末) 材料的颗粒聚拢的粘结剂存在, 或者可以作为稀释剂添加, 以对工艺转化率施加影响, 否则该工艺以太快的速度进行, 由于大量焦炭形成而导致催化剂粉碎。典型的无机基质尤其是催化剂用基材, 例如各种形式的硅石, 氧化铝, 硅石 - 氧化铝, 氧化镁, 氧化锆, 钛和硼的氧化物, 铝、钛和锆的磷酸盐, 粘土, 如高岭土, 膨润土, 蒙脱石, 海泡石, 绿坡缕石, 漂白土, 合成多孔材料, 例如  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-BeO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  或这些化合物的任何结合物。无机基质可以是各种化合物, 尤其惰性相和活性相的混合物。本发明的所述材料还可以与至少一种沸石结合, 可以起主要活性相或添加剂的作用。金属相可以整合到本发明的所述材料中。它还可以通过离子交换或用选自下列之中的阳离子或氧化物浸渍而整合到无机基质上或无机基质 - 中孔结构化固体单元上: Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr,

Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir 和任何其它周期表元素。

[0048] 包括本发明的材料的催化组合物广泛适合于实施主要烃基转化方法和有机化合物合成反应。

[0049] 包括本发明的材料的催化组合物有利地应用于下列反应：异构化、烷基转移和歧化，烷基化和脱烷基，水合和脱水，低聚和聚合，环化，芳构化，裂化，重整，氢化和脱氢，氧化，卤化，加氢裂化，加氢转化，加氢处理，加氢脱硫和加氢脱硝以及氮氧化物的催化消除，其中所述反应涉及含有饱和和不饱和脂族烃、芳烃、氧化有机化合物和含氮和 / 或硫的有机化合物以及含其它官能团的有机化合物的原料。

[0050] 以下用实施例来说明本发明。

[0051] 实施例 1(发明)：具有 Si/Al 摩尔比 = 0.5 的高铝含量的中孔结构化铝硅酸盐材料的制备。

[0052] 将 3.38g 的三氯化铝加入到含有 30g 乙醇、13.6ml 水、0.036ml HCl 和 1.4g 的 CTAB 表面活性剂的溶液中。将整体结构在环境温度下搅拌，直至铝前体完全溶解为止。然后添加 1.45g 的原硅酸四乙酯 (TEOS)。在环境温度下搅拌 10 分钟后，将整体结构输送到气溶胶发生器的喷雾室，该溶液如上所述在以压力 ( $P = 1.5$  巴) 引入的载气 (干燥空气) 的作用下以细液滴的形式喷雾。根据在以上说明书中所述的操作程序将液滴干燥。干燥炉的温度设定为  $350^{\circ}\text{C}$ 。收集的粉末然后在空气中在  $T = 550^{\circ}\text{C}$  煅烧 5 小时。固体用小角 DRX (图 1)、氮气容量分析 (图 2, 横坐标上表示的  $P_0$  量是饱和蒸气压)、TEM (图 3)、SEM 和 ICP 来表征。TEM 分析显示，最终材料具有蠕虫状结构所特有的有序中孔隙。氮气容量分析获得了  $S_{\text{BET}} = 780\text{m}^2/\text{g}$  的最终材料的比表面积和  $\phi = 2.5\text{nm}$  的中孔直径。小角 DRX 分析显示了与角度  $2\theta = 2.2$  关联的峰。布拉格方程式  $d \cdot \sin(1.1) = 1.5406$  可以计算中孔结构化基质的孔隙之间的相关距离  $d$ ，或  $d = 4.0\text{nm}$ 。通过  $e = d - \phi$  定义的中孔结构化基质的壁的厚度因此是  $e = 1.5\text{nm}$ 。ICP 分析提供了等于 0.5 的 Si/Al 摩尔比。这样获得的基本球形粒子的 SEM 区块指示，这些颗粒具有 50-700nm 的直径，这些颗粒的粒度分布集中在约 300nm。

[0053] 实施例 2(发明)：具有 Si/Al 摩尔比 = 0.9 的高铝含量的中孔结构化铝硅酸盐材料的制备。

[0054] 将 2.65g 的三氯化铝加入到含有 30g 乙醇、13.8ml 水、0.036ml HCl 和 1.4g 的表面活性剂 P123 的溶液中。将该整体结构在环境温度下搅拌，直至铝前体完全溶解为止。然后添加 2g 的原硅酸四乙酯 (TEOS)。在环境温度下搅拌 18 小时后，将该整体结构输送到气溶胶发生器的喷雾室，该溶液如上所述在以压力 ( $P = 1.5$  巴) 引入的载气 (干燥空气) 的作用下以细液滴的形式喷雾。根据在以上说明书中所述的操作程序将液滴干燥。干燥炉的温度设定为  $350^{\circ}\text{C}$ 。收集的粉末然后在空气中在  $T = 550^{\circ}\text{C}$  煅烧 5 小时。固体用小角 DRX (图 4)、氮气容量分析 (图 5, 横坐标上表示的  $P_0$  量是饱和蒸气压)、TEM (图 6)、SEM 和 ICP 来表征。TEM 分析显示，最终材料具有蠕虫状结构所特有的有序中孔隙。氮气容量分析获得了  $S_{\text{BET}} = 180\text{m}^2/\text{g}$  的最终材料的比表面积和 5.6nm 的中孔直径。小角 DRX 分析显示了与角度  $2\theta = 0.64$  关联的峰。布拉格方程式  $2d \cdot \sin(0.32) = 1.5406$  可以计算中孔结构化基质的孔隙之间的相关距离  $d$ ，或  $d = 13.1\text{nm}$ 。通过  $e = d - \phi$  定义的中孔结构化基质的壁的厚度因此是  $e = 7.5\text{nm}$ 。ICP 分析提供了等于 0.9 的 Si/Al 摩尔比。这样获得的基本球形粒

子的 SEM 区块指示,这些颗粒具有 50-700nm 的直径,这些颗粒的粒度分布集中在约 300nm。

[0055] 实施例 3(发明):包含在中孔结构化铝硅酸盐基质(摩尔比 Si/Al = 0.9)内截留的 ZSM-5(MFI)型沸石纳米晶体(摩尔比 Si/Al = 100,最终材料的 10wt%)的具有高铝含量的中孔结构化铝硅酸盐材料的制备。

[0056] 将 0.14g 的三仲丁醇铝加入到含有 3.5ml 四丙基氢氧化铵(TPAOH)、0.01g 的 NaOH 纯碱和 4.3ml 水的溶液中。在醇铝溶解后添加 6g 的原硅酸四乙酯(TEOS)。将该溶液在环境温度下搅拌 5 小时,然后在  $T = 95^{\circ}\text{C}$  下热压处理 12 小时。所获得的白色溶液含有 135nm ZSM-5 纳米晶体。将该溶液在 20,000rpm 下离心 30 分钟。将固体再分散于水中,然后再次于 20,000rpm 下离心 30 分钟。该洗涤进行 2 次。纳米晶体形成了凝胶,在  $60^{\circ}\text{C}$  的烘箱内干燥一夜。通过超声搅拌 24 小时,将 0.461mg 的这些晶体再分散于含有 30g 乙醇、13.8ml 水、2g TEOS、2.65g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.036ml HCl 和 1.4g 的 P123 表面活性剂的溶液中。将该整体结构输送到气溶胶发生器的喷雾室,该溶液如上所述在以压力( $P = 1.5$  巴)引入的载气(干燥空气)的作用下以细液滴的形式喷雾。根据在以上说明书中所述的操作程序将液滴干燥。干燥炉的温度设定为  $350^{\circ}\text{C}$ 。收集的粉末然后在空气中在  $T = 550^{\circ}\text{C}$  煅烧 5 小时。固体用小角 DRX(图 7)和大角 DRX(图 8)、氮气容量分析(图 9)、TEM(图 10)、SEM 和 ICP 来表征。TEM 分析显示,最终材料由在具有蠕虫状结构所特有的有序中孔隙的铝硅酸盐基质内截留的 ZSM-5 沸石纳米晶体组成。氮气容量分析获得了  $S_{\text{BET}} = 310\text{m}^2/\text{g}$  的最终材料的比表面积和  $\phi = 5.6\text{nm}$  的铝硅酸盐中孔结构化基质所特有的中孔直径。大角 DRX 分析获得了 ZSM-5 沸石特有的衍射图(微孔尺寸大约 0.55nm)。小角 DRX 分析显示了与中孔结构化基质的蠕虫状对称性有关的关联峰。布拉格方程式提供了  $2d \cdot \sin(0.32) = 1.5406$ , 或  $d = 13.1\text{nm}$ 。通过  $e = d - \phi$  定义的铝硅酸盐中孔结构化基质的无定形壁的厚度因此是  $e = 7.5\text{nm}$ 。ICP 分析提供了等于 0.9 的 Si/Al 摩尔比。这样获得的基本球形粒子的 SEM 区块指示,这些颗粒具有 50-700nm 的直径,这些颗粒的粒度分布集中在约 300nm。

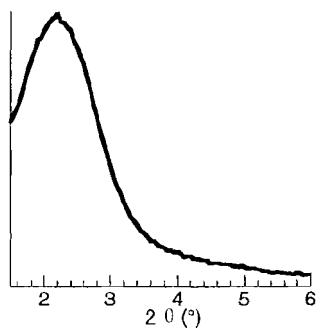


图 1

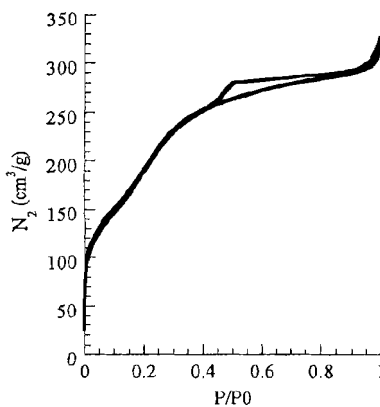


图 2

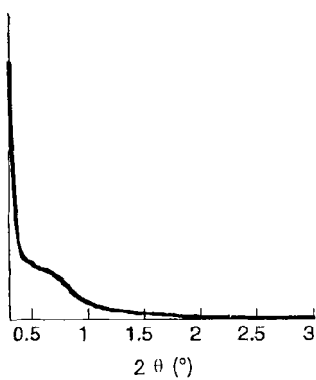


图 3

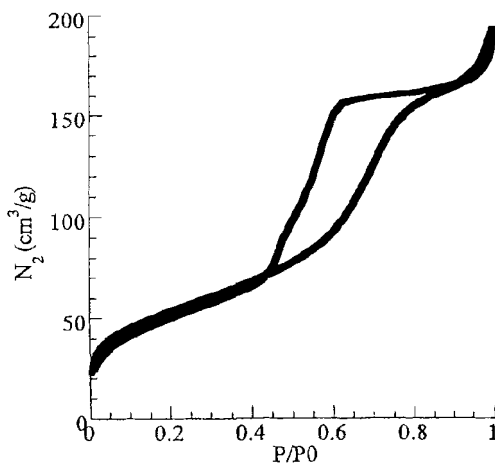


图 4

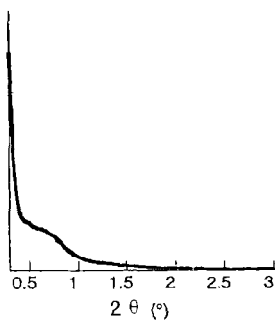


图 5

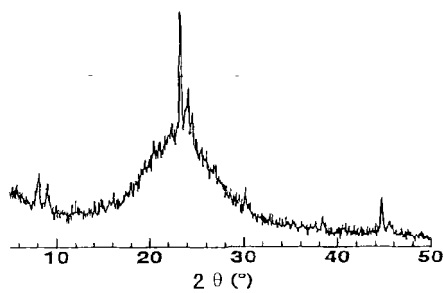


图 6



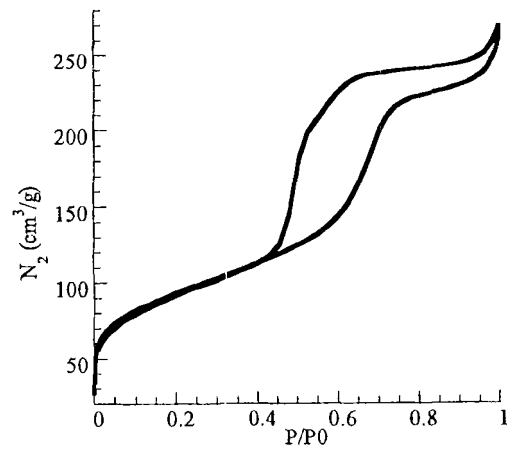


图 7