

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580020382.3

[51] Int. Cl.

C01B 39/02 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

C01B 39/04 (2006.01)

[43] 公开日 2007年6月13日

[11] 公开号 CN 1980862A

[22] 申请日 2005.4.25

[21] 申请号 200580020382.3

[30] 优先权

[32] 2004.4.23 [33] US [31] 10/830,714

[32] 2005.4.22 [33] US [31] PCT/US2005/014129

[86] 国际申请 PCT/US2005/014256 2005.4.25

[87] 国际公布 WO2006/031259 英 2006.3.23

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.20

[71] 申请人 麻省理工学院

地址 美国马萨诸塞州

共同申请人 赖弗科技公司

[72] 发明人 哈维尔·加西亚-马丁内斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘冬 邹雪梅

权利要求书 29 页 说明书 88 页 附图 27 页

[54] 发明名称

介观结构沸石材料, 及其制备和使用方法

[57] 摘要

本发明涉及介观结构沸石。本发明还涉及制备介观结构沸石的方法, 以及将其用作有机化合物裂解催化剂和聚合物降解催化剂的方法。

1. 一种制备无机材料的方法，所述方法包括以下步骤：

(a) 在第一组时间和温度条件下将一种或多种无机化合物的溶液暴露于碱性介质，以形成全晶体无机材料；

(b) 在第二组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于pH受控的介质；

(c) 在第三组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于表面活性剂；和

(d) 通过控制第二和第三组时间和温度条件处理所述无机材料，以在全晶体无机材料内形成具有受控横截面积的多个中孔。

2. 权利要求1的方法，其中所述第一组时间条件范围为约4小时-约2周。

3. 权利要求1的方法，其中所述第一组温度条件范围为约100-约200°C。

4. 权利要求1的方法，其中步骤(a)中生成的材料的pH为约10-约14。

5. 权利要求1的方法，还包括以下步骤：

(e) 重复步骤(b)-(d)。

6. 权利要求5的方法，其中步骤(b)包含第一pH受控介质且步骤(e)包含不同于该第一pH受控介质的第二pH受控介质。

7. 权利要求5的方法，其中步骤(c)包含第一表面活性剂且步骤(e)包含不同于该第一表面活性剂的第二表面活性剂。

8. 权利要求5的方法，其中步骤(c)包含第一量的表面活性剂且步骤(e)包含不同于该第一量的表面活性剂的第二量的表面活性剂。

9. 权利要求1的方法，还包括：

(e) 调节第三组时间和温度条件，以使在全晶体材料内多个中孔以六角形[MCM-41]孔排列形式、立方体[MCM-48]孔排列形式、层

状[MCM-50]孔排列形式、六角形[SBA-15]孔排列形式、泡沫样孔排列形式、随机孔排列形式、有组织的孔排列形式或受控的孔排列形式的至少一种形式排列。

10. 权利要求 1 的方法，还包括以下步骤：

选择 pH 受控介质来控制全晶体无机材料的孔容积；和
选择表面活性剂的量来控制全晶体无机材料的孔容积。

11. 权利要求 1 的方法，还包括以下步骤：

选择 pH 受控介质来控制全晶体无机材料多个中孔中每一个的直径；和

选择表面活性剂来控制全晶体无机材料多个中孔中每一个的直径。

12. 权利要求 1 的方法，还包括以下步骤：

选择 pH 受控介质来控制全晶体无机材料多个中孔中每一个的横截面积；和

选择表面活性剂来控制全晶体无机材料多个中孔中每一个的横截面积。

13. 权利要求 1 的方法，还包括向 pH 受控介质中加入溶胀剂、纳米颗粒、生物分子、矿化剂、助表面活性剂、金属氧化物前体、二氧化硅增溶剂或氧化铝增溶剂，或其任何组合的步骤。

14. 权利要求 1 的方法，还包括洗涤和干燥步骤(d)中生成的全晶体无机材料的步骤。

15. 权利要求 1 的方法，还包括从步骤(d)中生成的全晶体无机材料中除去表面活性剂的步骤。

16. 权利要求 1 的方法，还包括从步骤(d)中生成的全晶体无机材料中萃取表面活性剂的步骤。

17. 权利要求 1 的方法，还包括在进行步骤(a)-步骤(d)之后，煅烧表面活性剂的步骤。

18. 权利要求 1 的方法，其中第二或第三温度条件包括水热条

件。

19. 权利要求 1 的方法，其中第二或第三温度条件范围为约 100-约 200℃。

20. 权利要求 1 的方法，其中第二或第三温度条件为室温条件。

21. 权利要求 1 的方法，其中第二或第三时间条件为约 1 小时-约 2 周。

22. 权利要求 1 的方法，其中所述全晶体无机材料包含金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)、ZSM-5(MFI)或 CHA，或其任何组合。

23. 权利要求 1 的方法，其中所述 pH 受控介质包含至少为约 8-不超过约 12 的 pH 控制设定值。

24. 权利要求 1 的方法，其中所述 pH 受控介质包含至少为约 10-不超过约 14 的 pH 控制设定值。

25. 权利要求 1 的方法，其中所述 pH 受控介质包含至少为约 2-不超过约 6 的 pH 控制设定值。

26. 权利要求 1 的方法，其中所述 pH 受控介质包含至少为约-2-不超过约 2 的 pH 控制设定值。

27. 权利要求 1 的方法，其中所述表面活性剂包括阳离子、离子或中性表面活性剂，或其任何组合。

28. 权利要求 1 的方法，其中所述表面活性剂包括溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)。

29. 权利要求 1 的方法，其中所述表面活性剂包括三嵌段共聚物。

30. 一种由下列方法制备的无机材料：

(a) 在第一组时间和温度条件下将一种或多种无机化合物的溶液暴露于碱性介质，以形成全晶体无机材料；

(b) 在第二组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于 pH 受控的介质；

(c) 在第三组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于表面活性剂；和

(d) 通过控制第二和第三组时间和温度条件处理所述无机材料，以在全晶体无机材料内形成具有受控横截面积的多个中孔。

31. 由权利要求 30 的方法生成的无机材料，其中所述无机材料包含至少一种金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)、ZSM-5(MFI)或 CHA，或其任何组合。

32. 一种制备无机材料的方法，所述方法包括以下步骤：

(a) 在第一组时间和温度条件下将一种或多种无机化合物的溶液暴露于碱性介质，以形成全晶体无机材料；

(b) 将晶体无机材料暴露于 pH 受控的介质以使所述晶体无机材料部分溶解，从而生成无定形的无机材料；

(c) 调节所述无定形无机材料的 pH；

(d) 将所述无定形无机材料暴露于表面活性剂；和

(e) 通过控制步骤(b)-步骤(d)的时间和温度条件来处理所述无机材料以形成纳米结构。

33. 权利要求 32 的方法，其中所述时间条件为约 4 小时-约 2 周。

34. 权利要求 32 的方法，其中所述温度条件为约 100-约 200℃。

35. 权利要求 32 的方法，其中所述步骤(a)中生成的材料的 pH 为约 10-约 14。

36. 权利要求 32 的方法，其中所述无定形无机材料具有一定程度的连通性。

37. 权利要求 32 的方法，还包括以下步骤：

(f)重复步骤(b)-(e)。

38. 权利要求 37 的方法，其中步骤(b)包含第一 pH 受控介质，且步骤(f)包含不同于该第一受控介质的第二 pH 受控介质。

39. 权利要求 37 的方法，其中步骤(d)包含第一表面活性剂，且

步骤(f)包含不同于该第一表面活性剂的第二表面活性剂。

40. 权利要求 37 的方法，其中步骤(d)包含第一量的表面活性剂，且步骤(f)包含不同于该第一量的表面活性剂的第二量的表面活性剂。

41. 权利要求 32 的方法，还包括通过控制步骤(b)-步骤(d)的时间和温度条件来处理所述无机材料，以便首先形成介观结构，然后形成纳米结构的步骤。

42. 权利要求 32 的方法，还包括通过控制步骤(b)-步骤(d)的时间和温度条件来处理所述无机材料，以便首先形成[MCM-50]介观结构，然后形成纳米结构的步骤。

43. 权利要求 32 的方法，其中在暴露步骤期间所述 pH 受控介质包含至少为约 10-不超过约 14 的 pH 控制设定值。

44. 权利要求 32 的方法，其中所述 pH 受控介质包含至少为约 2-不超过约 6 的 pH 控制设定值。

45. 权利要求 32 的方法，其中所述 pH 受控介质包含至少为约-2-不超过约 2 的 pH 控制设定值。

46. 权利要求 32 的方法，其中所述无定形无机材料的调节 pH 包含约 8-约 12 的 pH 范围。

47. 权利要求 32 的方法，其中所述步骤(b)-步骤(d)的温度条件为室温。

48. 权利要求 32 的方法，其中所述步骤(b)-步骤(d)的温度条件为约 100-约 200°C。

49. 权利要求 32 的方法，其中所述步骤(b)-步骤(d)的时间为约 12 小时-2 周，且所述步骤(b)-步骤(d)的温度条件为水热温度条件。

50. 权利要求 32 的方法，其中所述表面活性剂包括阳离子、离子或中性表面活性剂，或其任何组合。

51. 权利要求 32 的方法，其中所述表面活性剂包括溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)。

52. 权利要求 32 的方法, 其中所述表面活性剂包括三嵌段共聚物。

53. 权利要求 32 的方法, 其中所述全晶体无机材料包含金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)和 ZSM-5(MFI)或 CHA, 或其任何组合。

54. 权利要求 32 的方法, 还包括向 pH 受控介质中加入溶胀剂、纳米颗粒、生物分子、矿化剂、助表面活性剂、金属氧化物前体、二氧化硅增溶剂或氧化铝增溶剂, 或其任何组合的步骤。

55. 权利要求 32 的方法, 还包括洗涤和干燥步骤(d)中生成的纳米结构的无机材料的步骤。

56. 权利要求 32 的方法, 还包括从步骤(d)中生成的纳米结构的无机材料中除去表面活性剂的步骤。

57. 权利要求 32 的方法, 还包括从步骤(d)中生成的纳米结构的无机材料中萃取表面活性剂的步骤。

58. 权利要求 32 的方法, 还包括在步骤(a)-步骤(d)进行之后, 煅烧表面活性剂的步骤。

59. 一种由下述方法制备的无机材料:

(a) 在第一组时间和温度条件下将一种或多种无机化合物的溶液暴露于碱性介质, 以形成全晶体无机材料;

(b) 将晶体无机材料暴露于 pH 受控的介质以使所述晶体无机材料部分溶解, 从而生成无定形的无机材料;

(c) 调节所述无定形无机材料的 pH;

(d) 将所述无定形无机材料暴露于表面活性剂; 和

(e) 通过控制步骤(b)-步骤(d)的时间和温度条件处理所述无机材料以形成纳米结构。

60. 一种包含下述物质的添加剂:

催化剂; 和

包含全晶体介观结构的无机材料, 其包含限定多个中孔的中孔

表面，以使多个中孔的每个都基本上相同，其中按照所述无机材料加上所述催化剂的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

61. 权利要求 60 的添加剂，其中所述催化剂包含生物催化剂或酶，或其任何组合。

62. 权利要求 60 的添加剂，其中所述无机材料的重量分数为约 2-约 3 重量百分比。

63. 权利要求 60 的添加剂，其中所述无机材料的重量分数为约 1-约 10 重量百分比。

64. 权利要求 60 的添加剂，其中所述多个中孔具有孔容积且所述孔容积为受控的。

65. 权利要求 64 的添加剂，其中所述孔容积为约 0.05 cc/g-约 2 cc/g。

66. 权利要求 64 的添加剂，其中所述孔容积为约 0.5 cc/g-约 1 cc/g。

67. 权利要求 60 的添加剂，其中所述无机材料具有与限定无机材料内多个中孔之前的无机材料的化学组成框架基本上相同的化学组成框架。

68. 权利要求 60 的添加剂，其中所述无机材料具有与限定无机材料内多个中孔之前的无机材料的连通性基本上相同的连通性。

69. 权利要求 60 的添加剂，其中与限定无机材料内多个中孔之前的无机材料的晶内扩散相比，所述无机材料具有提高的晶内扩散。

70. 权利要求 60 的添加剂，其中所述多个中孔中每一个的面积具有受控的横截面积范围。

71. 权利要求 70 的添加剂，其中所述受控的横截面积具有受控的分布范围。

72. 权利要求 70 的添加剂，其中所述受控的横截面积的直径范围为约 2 nm-约 60 nm。

73. 权利要求 70 的添加剂, 其中所述受控的横截面积具有直径且每个中孔直径具有受控的分布范围。

74. 权利要求 70 的添加剂, 其中所述受控的横截面积具有直径且大多数中孔的直径落在 1 nm 分布范围。

75. 权利要求 70 的添加剂, 其中所述受控的横截面积的直径范围为约 2 nm-约 5 nm。

76. 权利要求 70 的添加剂, 其中所述受控的横截面积的直径范围为约 2 nm-约 3 nm。

77. 权利要求 60 的添加剂, 其中所述无机材料包含金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)、ZSM-5(MFI)或 CHA, 或其任何组合。

78. 权利要求 60 的添加剂, 其中所述介观结构具有孔排列形式且所述孔排列形式为受控的。

79. 权利要求 60 的添加剂, 其中所述介观结构具有有组织的孔排列形式。

80. 权利要求 60 的添加剂, 其中所述介观结构具有选自下列的孔排列形式:

- (a) MCM-41 的六角形孔排列形式;
- (b) MCM-48 的立方体孔排列形式;
- (c) MCM-50 的层状孔排列形式; 和
- (d) SBA-15 的六角形孔排列形式。

81. 权利要求 60 的添加剂, 其中所述介观结构具有以泡沫样有组织排列的孔。

82. 权利要求 60 的添加剂, 其中所述介观结构具有随机排列的孔。

83. 权利要求 60 的添加剂, 其中所述介观结构为 Y[MCM-41]、MOR[MCM-41]、ZSM-5[MCM-41]、Y[MCM-48]、MOR[MCM-48]、ZSM-5[MCM-48]、Y[MCM-50]、MOR[MCM-50]或 ZSM-5[MCM-50]。

84. 权利要求 60 的添加剂, 其中相邻中孔之间的壁厚为约 1 nm-约 5 nm。

85. 权利要求 60 的添加剂, 其中相邻中孔之间的壁厚为约 5 nm-约 50 nm。

86. 一种包含下述物质的添加剂:

包含全晶体介观结构的无机材料, 其中所述介观结构包含限定多个中孔的中孔表面, 其中所述多个中孔中每一个的横截面积都基本上相同; 和

分离材料, 其中按照所述分离材料加上所述无机材料的重量计算, 无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

87. 权利要求 86 的添加剂, 其中所述分离材料包含膜、吸附剂、过滤器、离子交换柱、离子交换膜或离子交换过滤器, 或其任何组合。

88. 权利要求 86 的添加剂, 其中所述多个中孔具有孔容积且所述孔容积为受控的。

89. 权利要求 88 的添加剂, 其中所述孔容积为约 0.05 cc/g-约 2 cc/g。

90. 权利要求 88 的添加剂, 其中所述孔容积为约 0.5 cc/g-约 1 cc/g。

91. 权利要求 86 的添加剂, 其中所述无机材料具有与限定无机材料内多个中孔之前的无机材料的化学组成框架基本上相同的化学组成框架。

92. 权利要求 86 的添加剂, 其中所述无机材料具有与限定无机材料内多个中孔之前的无机材料的连通性基本上相同的连通性。

93. 权利要求 86 的添加剂, 其中与所述限定多个中孔之前的材料的晶内扩散相比, 所述材料具有提高的晶内扩散。

94. 权利要求 86 的添加剂, 其中所述多个中孔中每一个的面积具有受控的横截面积范围。

95. 权利要求 94 的添加剂, 其中所述受控的横截面积具有受控的分布范围。

96. 权利要求 94 的添加剂, 其中所述受控的横截面积的直径范围为约 2 nm-约 60 nm。

97. 权利要求 94 的添加剂, 其中所述受控的横截面积具有直径且每个中孔直径具有受控的分布范围。

98. 权利要求 94 的添加剂, 其中所述受控的横截面积具有直径且大多数中孔的直径落在 1 nm 分布范围。

99. 权利要求 94 的添加剂, 其中所述受控的横截面积的直径为约 2 nm-约 5 nm。

100. 权利要求 94 的添加剂, 其中所述受控的横截面积的直径范围为约 2 nm-约 3 nm。

101. 权利要求 86 的添加剂, 其中所述材料包含金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)、ZSM-5(MFI)或 CHA, 或其任何组合。

102. 权利要求 86 的添加剂, 其中所述介观结构具有孔排列形式且所述孔排列形式为受控的。

103. 权利要求 86 的添加剂, 其中所述介观结构具有有组织的孔排列形式。

104. 权利要求 86 的添加剂, 其中所述介观结构具有选自下列的孔排列形式:

(a) MCM-41 的六角形孔排列形式;

(b) MCM-48 的立方体孔排列形式;

(c) MCM-50 的层状孔排列形式; 和

(d) SBA-15 的六角形孔排列形式。

105. 权利要求 86 的添加剂, 其中所述介观结构具有泡沫样有组织排列的孔。

106. 权利要求 86 的添加剂, 其中所述介观结构具有随机排列

的孔。

107. 权利要求 86 的添加剂, 其中所述介观结构为 Y[MCM-41]、MOR[MCM-41]、ZSM-5[MCM-41]、Y[MCM-48]、MOR[MCM-48]、ZSM-5[MCM-48]、Y[MCM-50]、MOR[MCM-50]或 ZSM-5[MCM-50]。

108. 权利要求 86 的添加剂, 其中相邻中孔之间的壁厚为约 1nm-约 5 nm。

109. 权利要求 86 的添加剂, 其中相邻中孔之间的壁厚为约 5 nm-约 50 nm。

110. 一种包含下述物质的添加剂:

包含晶体纳米结构的无机材料, 其中所述纳米结构包含多个成员, 每个成员限定多个孔, 相邻的成员限定它们之间的空隙, 其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100nm; 和

催化剂, 其中所述催化剂加上所述无机材料的重量无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

111. 权利要求 110 的添加剂, 其中所述催化剂包含生物催化剂或酶, 或其任何组合。

112. 权利要求 110 的无机材料, 其中所述多个成员中每一个中每一个的至少一维的尺寸在约 3 nm-约 20 nm 之间。

113. 权利要求 110 的无机材料, 其中所述纳米结构为一维的。

114. 权利要求 110 的无机材料, 其中所述纳米结构为二维的。

115. 权利要求 110 的无机材料, 其中所述纳米结构为三维的。

116. 权利要求 110 的无机材料, 其中所述纳米结构为纳米管、纳米环、纳米棒或纳米线。

117. 权利要求 110 的无机材料, 其中所述纳米结构纳米板、纳米层或纳米盘。

118. 权利要求 110 的无机材料, 其中所述材料包含金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)和 ZSM-5(MFI)或 CHA, 或其任何组合。

119. 权利要求 110 的无机材料, 其中所述纳米结构为 Y[ZNR]、MOR[ZNR]或 ZSM-5[ZNR]。

120. 一种包含下述物质的添加剂:

包含晶体纳米结构的无机材料, 其中所述纳米结构包含多个成员, 每个成员限定多个孔, 相邻的成员限定它们之间的空隙, 其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100nm; 和

分离材料, 其中按照所述分离材料加上所述无机材料的重量计算, 无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

121. 权利要求 120 的添加剂, 其中所述催化剂包含至少一种生物催化剂或酶。

122. 权利要求 120 的添加剂, 其中所述无机材料的重量分数为约 2-约 3 重量百分比。

123. 权利要求 120 的添加剂, 其中所述无机材料的重量分数为约 1-约 10 重量百分比。

124. 权利要求 120 的无机材料, 其中所述多个成员中每一个的至少一维的尺寸在约 3 nm 和约 20 nm 之间。

125. 权利要求 120 的无机材料, 其中所述纳米结构为一维的。

126. 权利要求 120 的无机材料, 其中所述纳米结构为二维的。

127. 权利要求 120 的无机材料, 其中所述纳米结构为三维的。

128. 权利要求 120 的无机材料, 其中所述纳米结构为纳米管、纳米环、纳米棒或纳米线。

129. 权利要求 120 的无机材料, 其中所述纳米结构为纳米板、纳米层或纳米盘。

130. 权利要求 120 的无机材料, 其中所述材料包含金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)和 ZSM-5(MFI)或 CHA, 或其任何组合。

131. 权利要求 120 的无机材料, 其中所述纳米结构为 Y[ZNR]、MOR[ZNR]或 ZSM-5[ZNR]。

132. 一种无机材料, 包含:

包含限定多个中孔的中孔表面的全晶体介观结构, 其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同; 和
所述全晶体介观结构表面的改性。

133. 权利要求 132 的无机材料, 其中所述表面改性包含金属纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒、金属氧化物涂层、金属络合物、生物分子、蛋白、酶、阳离子、质子、化学官能团、胺、膦、配体、均相催化剂或非均相催化剂, 或其任何组合。

134. 一种无机材料, 包含:

包含多个成员的晶体纳米结构, 每个成员限定多个孔, 相邻的成员限定它们之间的空隙, 其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100nm; 和

所述晶体纳米结构的表面的改性。

135. 权利要求 134 的无机材料, 其中所述表面改性包含金属纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒、金属氧化物涂层、金属络合物、生物分子、蛋白、酶、阳离子、质子、化学官能团、胺、膦、配体、均相催化剂或非均相催化剂, 或其任何组合。

136. 一种制备无机材料的方法, 所述方法包括:

(a) 提供全晶体无机材料;

(b) 在第一组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于 pH 受控介质;

(c) 在第二组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于表面活性剂;

(d) 通过控制第一和第二组时间和温度条件来处理所述无机材料, 以在全晶体无机材料中形成包含具有受控的横截面积的多个中孔的全晶体介观结构; 和

(e) 改性全晶体介观结构的表面。

137. 权利要求 136 的方法, 还包括:

(f) 在第三组时间和温度条件将全晶体介观结构暴露于空气;
(g) 在第四组时间和温度条件将全晶体介观结构暴露于氢气; 和
(h) 通过控制第三和第四组时间和温度条件来处理所述全晶体介观结构, 以在全晶体介观结构的表面形成固相物质。

138. 权利要求 137 的方法, 其中所述氢气含约 1%-约 100%的氢。

139. 权利要求 136 的方法, 其中步骤(e)还包括将所述全晶体介观结构的表面与金属醇盐反应。

140. 权利要求 139 的方法, 其中所述金属醇盐包含硅醇盐、铝醇盐、镓醇盐、锗醇盐、铁醇盐、钴醇盐、锡醇盐或钛醇盐及其任何组合。

141. 权利要求 136 的方法, 其中步骤(e)还包括将全晶体介观结构的表面通过离子交换与带电荷的化学物种反应。

142. 权利要求 141 的方法, 其中所述带电荷的化学物种包含金属阳离子、铵离子、磷鎓离子、季胺、季磷、氨基酸、金属络合物、元素的阳离子或胆碱衍生的化合物, 或其任何组合。

143. 权利要求 141 的方法, 其中所述带电荷的化学物种包含具有光学、磁性、电子或生物活性特性的阳离子物种, 或其任何组合。

144. 权利要求 136 的方法, 其中步骤(e)还包括以下步骤:

(e') 将第一配体附着于所述全晶体介观结构的表面;

(e'') 将步骤(e')的产物暴露于包含第二配体的金属络合物; 和

(e''') 通过将所述金属络合物与附着于所述全晶体介观结构的第一配体结合或通过用第二配体取代所述全晶体介观结构上的第一配体的至少一种将所述金属络合物附着于所述全晶体介观结构。

145. 权利要求 144 的方法, 其中所述第一配体包含磷或胺的至少一种。

146. 权利要求 136 的方法, 其中步骤(e)还包括用碱中和所述全晶体介观结构的酸位点。

147. 权利要求 146 的方法，其中所述碱包含氢氧化物、氨、胺或膦，或其任何组合。

148. 权利要求 136 的方法，其中步骤(e)还包含用金属氧化物涂层涂覆所述全晶体介观结构的表面。

149. 权利要求 148 的方法，其中所述金属氧化物涂层包含氧化硅、氧化铝、氧化镓、氧化锗、氧化铁、氧化锆、氧化锡或氧化钛，或其任何组合。

150. 权利要求 136 的方法，其中步骤(e)还包括用固相物质浸渍所述全晶体介观结构的表面的步骤。

151. 权利要求 150 的方法，其中所述固相包含氧化镍纳米颗粒、硫化镍纳米颗粒、氧化钼纳米颗粒或硫化钼纳米颗粒，或其任何组合。

152. 权利要求 136 的方法，其中步骤(e)还包括通过化学蒸汽沉积在所述全晶体介观结构的表面沉积涂层的步骤。

153. 权利要求 152 的方法，其中所述涂层包含金属醇盐、纳米颗粒、碳或金属氧化物，或其任何组合。

154. 一种制备无机材料的方法，所述方法包括以下步骤：

- (a) 提供晶体无机材料；
- (b) 将所述晶体无机材料暴露于 pH 受控介质，以使该晶体无机材料部分溶解，从而生成无定形无机材料；
- (c) 调节该无定形无机材料的 pH；
- (d) 将该无定形无机材料暴露于表面活性剂；和
- (e) 通过控制步骤(b)-步骤(d)期间的时间和温度条件来处理无机材料，以形成晶体纳米结构；和
- (f) 改性该晶体纳米结构的表面。

155. 权利要求 154 的方法，还包括以下步骤：

- (g) 在第二组时间和温度条件将所述晶体纳米结构暴露于空气；
- (h) 在第三组时间和温度条件将所述晶体纳米结构暴露于氢气；

和

(i) 通过控制第二和第三组时间和温度条件来处理晶体纳米结构, 以在所述全晶体介观结构的表面上形成固相。

156. 权利要求 154 的方法, 其中所述步骤(a)的晶体无机材料为半晶体、多晶型或其组合。

157. 权利要求 154 的方法, 其中所述氢气含约 1%-约 100% 的氢。

158. 权利要求 154 的方法, 其中步骤(f)还包括将所述晶体纳米结构的表面与金属醇盐反应。

159. 权利要求 158 的方法, 其中所述金属醇盐包含硅醇盐、铝醇盐、镓醇盐、锗醇盐、铁醇盐、钴醇盐、锡醇盐或钛醇盐, 或其任何组合。

160. 权利要求 154 的方法, 其中步骤(f)还包括将所述晶体纳米结构的表面通过离子交换与带电荷的化学物种反应。

161. 权利要求 160 的方法, 其中所述带电荷的化学物种包含金属阳离子、铵离子、磷鎓离子、季胺、季磷、氨基酸、金属络合物、元素的阳离子或胆碱衍生的化合物, 或其任何组合。

162. 权利要求 160 的方法, 其中所述带电荷的化学物种包含具有光学、磁性、电子或生物活性性质的阳离子物种, 或其任何组合。

163. 权利要求 154 的方法, 其中步骤(f)还包括以下步骤:

(f) 将第一配体附着于所述晶体纳米结构的表面;

(f') 将步骤(f)的产物暴露于包含第二配体的金属络合物; 和

(f'') 通过将所述金属络合物与附着在所述全晶体介观结构上的第一配体结合或通过用第二配体取代所述晶体纳米结构上的第一配体的至少一种将所述金属络合物附着于所述晶体纳米结构。

164. 权利要求 163 的方法, 其中所述第一配体包含膦和或胺的至少一种。

165. 权利要求 154 的方法, 其中步骤(f)还包括用碱中和所述晶

体纳米结构酸性位点的步骤。

166. 权利要求 165 的方法，其中所述碱包含氢氧化物、氨、胺或膦，或其任何组合。

167. 权利要求 154 的方法，其中步骤(f)还包括用金属氧化物涂层涂覆所述晶体纳米结构的表面

168. 权利要求 167 的方法，其中所述金属氧化物涂层包含氧化硅、氧化铝、氧化镓、氧化锆、氧化铁、氧化锆、氧化锡或氧化钛，或其任何组合。

169. 权利要求 154 的方法，其中步骤(f)还包括用固相浸渍所述晶体纳米结构的表面。

170. 权利要求 169 的方法，其中所述固相包含氧化镍纳米颗粒、硫化镍纳米颗粒、氧化钼纳米颗粒、硫化钼纳米颗粒，或其任何组合。

171. 权利要求 154 的方法，其中步骤(f)还包括通过化学蒸汽沉积在所述晶体纳米结构的表面沉积涂层的步骤。

172. 权利要求 171 的方法，其中所述涂层包含金属醇盐、纳米颗粒、碳或金属氧化物，或其任何组合。

173. 一种制备无机材料的方法，所述方法包括：

(a) 提供包含限定多个中孔的中孔表面的全晶体介观结构，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同，所述全晶体介观结构具有化学组成框架；

(b) 在一组时间和温度条件下将所述全晶体介观结构暴露于金属变更介质，以形成改变的化学组成框架。

174. 权利要求 173 的方法，其中所述金属变更介质包含固体、液体或气体，或其任何组合。

175. 权利要求 173 的方法，其中所述金属变更介质包含蒸汽、 SiCl_4 、 HF 、 HCl 、 NaOH 、 HNO_3 、 F_2 、 EDTA 、柠檬酸或草酸，或其任何组合。

176. 权利要求 173 的方法，其中所述暴露在回流条件下在受控的温度条件下进行。

177. 权利要求 173 的方法，其中所述温度条件为约室温条件。

178. 权利要求 173 的方法，其中所述温度条件为约 60-约 200℃。

179. 权利要求 173 的方法，其中所述改变的化学组成框架包含具有较少金属的化学组成。

180. 权利要求 173 的方法，其中所述改变的化学组成框架包含脱铝的化学组成框架。

181. 权利要求 173 的方法，其中所述改变的化学组成框架包含具有取代金属的化学组成。

182. 权利要求 173 的方法，其中所述改变的化学组成框架包含具有富集金属的化学组成。

183. 一种制备无机材料的方法，所述方法包括：

(a) 提供包含多个成员的晶体纳米结构，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm，所述晶体纳米结构包含化学组成框架；和

(b) 在一组时间和温度条件下将所述晶体纳米结构暴露于金属变更介质，从而改变所述化学组成框架。

184. 权利要求 183 的方法，其中所述金属变更介质包含固体、液体或气体，或其任何组合。

185. 权利要求 183 的方法，其中所述金属变更介质包含蒸汽、 SiCl_4 、 HF 、 HCl 、 NaOH 、 HNO_3 、 F_2 、EDTA、柠檬酸或草酸，或其任何组合。

186. 权利要求 183 的方法，其中所述暴露在回流条件下在受控的温度条件下进行。

187. 权利要求 183 的方法，其中所述温度条件为约室温条件。

188. 权利要求 183 的方法，其中所述温度条件为约 60-约 200℃。

189. 权利要求 183 的方法，其中所述改变的化学组成框架改变的化学组成框架包含具有较少金属的化学组成。

190. 权利要求 183 的方法，其中所述改变的化学组成框架包含脱铝的化学组成框架。

191. 权利要求 183 的方法，其中所述改变的化学组成框架包含具有取代金属的化学组成。

192. 权利要求 183 的方法，其中所述改变的化学组成框架包含具有富集金属组成的化学组成。

193. 一种包含下述物质的无机材料：

包含限定多个中孔的中孔表面的全晶体介观结构，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同，和
形成形状的粘合剂。

194. 权利要求 193 的无机材料，其中所述形状包含单块、微丸、小球、粉末或喷雾，或其任何组合。

195. 权利要求 193 的无机材料，其中所述粘合剂包含氧化铝、氧化硅、无定形硅铝酸盐、粘土、二氧化钛、氧化锆或纤维素，或其任何组合。

196. 权利要求 193 的无机材料还包含至少一种增加硫耐受量、增加金属耐受量、增加催化活性、增加催化剂寿命和增加水热稳定性的添加材料。

197. 权利要求 196 的无机材料，其中所述添加材料包含至少一种氧化铝、二氧化硅、氧化钙、氧化镁、铈钝化剂、纳米沸石和 ZSM-5 沸石。

198. 一种包含下述物质的无机材料：

包含多个成员的晶体纳米结构，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm，和

形成形状的粘合剂。

199. 权利要求 198 的无机材料, 其中所述形状包含单块、微丸、小球、粉末或喷雾, 或其任何组合。

200. 权利要求 198 的无机材料, 其中所述粘合剂包含氧化铝、氧化硅、无定形硅铝酸盐、粘土、二氧化钛、氧化锆或纤维素, 或其任何组合。

201. 权利要求 198 的无机材料还包含增加硫耐受量、金属耐受量、催化活性、寿命或水热稳定性的添加材料, 或其任何组合。

202. 一种制备无机材料的方法, 所述方法包括以下步骤:

(a) 提供粘合剂;

(b) 将所述粘合剂与包含限定多个中孔的中孔表面的全晶体介观结构混合, 其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上与所述粘合剂相同;

(c) 使所述混合物成形; 和

(d) 通过控制时间和温度条件来处理所述形状, 以形成干燥形状。

203. 权利要求 202 的无机材料, 其中使所述混合物成形包括: 模塑、挤压、分层、喷雾干燥或造粒, 或其任何组合。

204. 权利要求 202 的无机材料, 其中所述粘合剂包含氧化铝、氧化硅、无定形硅铝酸盐、粘土、二氧化钛、氧化锆或纤维素, 或其任何组合。

205. 权利要求 202 的无机材料, 其中所述混合步骤还包含增加硫耐受量、金属耐受量、催化活性、寿命或水热稳定性, 或其任何组合的添加材料。

206. 权利要求 202 的无机材料, 其中所述温度条件为约 20-约 200 °C。

207. 权利要求 202 的无机材料, 其中所述时间条件为约 1 小时-约 1 周。

208. 权利要求 202 的无机材料还包括通过控制第二组时间和温

度条件来处理所述形状，以提高所述形状的机械性质的步骤。

209. 权利要求 208 的无机材料，其中所述第二温度条件 200-约 800℃。

210. 权利要求 208 的无机材料，其中所述第二组时间条件为约 1 小时-约 1 周。

211. 一种制备无机材料的方法，所述方法包括以下步骤：

(a) 提供粘合剂；

(b) 将所述粘合剂与包含多个成员的晶体纳米结构混合，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm；

(c) 使所述混合物成形；和

(d) 通过控制时间和温度条件来处理所述形状，以形成干燥形状。

212. 权利要求 211 的方法，其中使所述混合物成形包括：模塑、挤压、喷雾干燥或造粒，或其任何组合。

213. 权利要求 211 的方法，其中所述粘合剂包含氧化铝、氧化硅、无定形硅铝酸盐、粘土、二氧化钛、氧化锆或纤维素，或其任何组合。

214. 权利要求 211 的方法，其中所述混合步骤还包括至少一种增加硫耐受量、增加金属耐受量、增加催化活性、增加催化剂寿命和增加水热稳定性的添加材料。

215. 权利要求 214 的方法，其中所述混合的添加材料包含至少一种氧化铝、二氧化硅、氧化钙、氧化镁、铈钝化剂、纳米沸石和 ZSM-5 沸石。

216. 权利要求 211 的方法，其中所述温度条件为约 20-约 200℃。

217. 权利要求 211 的方法，其中所述时间条件为约 1 小时-约 1 周。

218. 权利要求 211 的方法，还包括通过控制第二组时间和温度

条件来处理所述形状，以提高所述形状的机械性质的步骤。

219. 权利要求 218 的方法，其中所述第二温度条件为约 200-约 800℃。

220. 权利要求 218 的方法，其中所述第二组时间条件为约 1 小时-约 1 周。

221. 一种石化产品，所述产品通过在包含全晶体介观结构的无机材料存在下使石化进料反应的方法来生产，其中所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。

222. 权利要求 221 的方法生产的石化产品，其中所述石化进料包含渣油、重质渣油、富含金属的含硫重质原油、富含金属的含硫重质原料、页岩油、得自煤的烃、原油、得自焦油砂的合成原油、Orinoco 原油、各种中东重质原油、瓦斯油馏分、得自煤的液体、富含金属的重质原油、蜡质材料、通过 Fischer-Tropsch 烃合成从合成气制备的蜡或其它原料，或其任何组合。

223. 权利要求 221 的方法生产的石化产品，其中所述反应方法包括：催化裂化、流化催化裂化、氢化、加氢硫化、氢化裂解、氢化异构化、寡聚化或烷基化，或其任何组合。

224. 权利要求 221 的方法生产的石化产品，其中所述石化产品包含汽油、丙烯、丁烯、焦炭、总干燥气体、液化石油气、烯烃、苯，或其任何组合。

225. 权利要求 224 的方法生产的石化产品，其中所生产的汽油比通过使石化进料与未改性的全晶体无机材料反应制备的汽油具有较高的辛烷值。

226. 权利要求 221 的方法生产的石化产品，其中按照所述无机材料加上催化剂的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

227. 一种石化产品，所述产品通过在包含晶体纳米结构的无机

材料存在下使石化进料反应的方法来生产，其中所述晶体纳米结构包含多个成员，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。

228. 权利要求 227 的方法生产的石化产品，其中所述石化进料包含渣油、重质渣油、富含金属的含硫重质原油、富含金属的含硫重质原料、页岩油、得自煤的烃、原油、得自焦油砂的合成原油、Orinoco 原油、各种中东重质原油、瓦斯油馏分、得自煤的液体、富含金属的重质原油、蜡质材料、通过 Fischer-Tropsch 烃合成从合成气制备的蜡或其它原料，或其任何组合。

229. 权利要求 227 的方法生产的精炼石化材料，其中所述反应方法包括：催化裂化、流化催化裂化、氢化、加氢硫化、氢化裂解、氢化异构化、寡聚化或烷基化，或其任何组合。

230. 权利要求 227 的方法生产的精炼石化材料，其中所述精炼石化材料包含汽油、丙烯、丁烯、焦炭、总干燥气体、液化石油气、烯烃、苯，或其任何组合。

231. 权利要求 230 的方法生产的精炼石化材料，其中所生产的汽油比通过使石化进料与未改性的全晶体无机材料反应制备的汽油具有较高的辛烷值。

232. 权利要求 227 的方法生产的精炼石化材料，其中按照所述无机材料加上催化剂的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

233. 一种由下述方法制备的石化材料：

使石化进料与包含全晶体介观结构的无机材料接触，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同；和

使所述石化进料在所述无机材料存在下在受控的温度和压力条件下反应。

234. 权利要求 233 的方法生产的石化材料，其中所述石化进料

包含渣油、重质渣油、富含金属的含硫重质原油、富含金属的含硫重质原料、页岩油、得自煤的烃、原油、得自焦油砂的合成原油、Orinoco 原油、各种中东重质原油、瓦斯油馏分、得自煤的液体、富含金属的重质原油、蜡质材料或通过 Fischer-Tropsch 烃合成从合成气制备的蜡或其它原料，或其任何组合

235. 权利要求 233 的方法生产的石化材料，其中所述反应包括：催化裂化、流化催化裂化、氢化、加氢硫化、氢化裂解、氢化异构化、寡聚化或烷基化，或其任何组合。

236. 权利要求 233 的方法生产的石化材料，其中所述精炼石化材料包含汽油、丙烯、丁烯、焦炭、总干燥气体、液化石油气或烯烃，或其组合。

237. 权利要求 233 的方法生产的石化材料，其中按照所述无机材料加上催化剂的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

238. 一种由下述方法制备的石化材料：

使石化进料与包含全晶体介观结构的无机材料接触，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同；和

使所述石化进料在所述无机材料存在下在受控的温度和压力条件下反应。

239. 权利要求 238 的方法生产的石化材料，其中所述石化进料包含渣油、重质渣油、富含金属的含硫重质原油、富含金属的含硫重质原料、页岩油、得自煤的烃、原油、得自焦油砂的合成原油、Orinoco 原油、各种中东重质原油、瓦斯油馏分、得自煤的液体、富含金属的重质原油、蜡质材料或通过 Fischer-Tropsch 烃合成从合成气制备的蜡或其它原料，或其任何组合。

240. 权利要求 238 的方法生产的石化材料，其中所述所述反应包括：催化裂化、流化催化裂化、氢化、加氢硫化、氢化裂解、氢

化异构化、寡聚化或烷基化，或其任何组合。

241. 权利要求 238 的方法生产的石化材料，其中所述精炼石化材料包含汽油、丙烯、丁烯、焦炭、总干燥气体、液化石油气或烯烃或其组合。

242. 权利要求 238 的方法生产的石化材料，其中按照所述无机材料加上催化剂的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

243. 一种烷基化物，所述烷基化物通过将烯烃和石蜡在包含全晶体介观结构的无机材料存在下反应的方法制备，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。

244. 一种烷基化物，所述烷基化物通过将烯烃和石蜡在包含晶体纳米结构的无机材料存在下反应的方法制备，所述晶体纳米结构包含多个成员，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。

245. 一种水处理方法，所述方法包括：

将污水与包含全晶体介观结构的无机材料接触，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同；和

使用所述无机材料从所述水中除去至少一种有机化合物或无机化合物。

246. 权利要求 245 的方法，其中所述无机材料被置于固定床、过滤器、干燥器或膜中，或其任何组合。

247. 权利要求 245 的方法，其中按照所述无机材料加上分离材料的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

248. 一种水处理方法，所述方法包括：

将污水与包含晶体纳米结构的无机材料接触，所述晶体纳米结构包含多个成员，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间

的空隙，其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm；和
使用所述无机材料从所述水中除去至少一种有机化合物或无机化合物。

249. 权利要求 248 的方法，其中所述无机材料被置于固定床、过滤器、干燥器或膜中，或其任何组合。

250. 权利要求 248 的水处理方法，其中按照所述无机材料加上分离材料的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

251. 一种除去气体化合物的方法，所述方法包括：

将所述气体化合物与包含全晶体介观结构的无机材料接触，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同；和

使用所述无机材料除去至少一部分所述气体化合物。

252. 权利要求 251 的方法，其中所述气体化合物包含挥发性有机化合物。

253. 权利要求 251 的方法，其中所述除去步骤包括分离步骤。

254. 权利要求 253 的方法，其中所述除去步骤包括使用吸附作用、膜、催化剂、催化膜，或其任何组合。

255. 权利要求 251 的方法，其中按照所述无机材料加上分离材料的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

256. 一种除去气体化合物的方法，所述方法包括：

将所述气体化合物与包含晶体纳米结构的无机材料接触，所述晶体纳米结构包含多个成员，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm；和

使用所述无机材料除去至少一部分所述气体化合物。

257. 权利要求 256 的方法，其中所述气体化合物包含挥发性有机化合物。

258. 权利要求 256 的方法，其中所述除去步骤包括分离步骤。

259. 权利要求 258 的方法，其中所述除去步骤包括使用吸附作用、膜、催化剂、催化膜，或其任何组合。

260. 权利要求 256 的方法，其中按照所述无机材料加上分离材料的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

261. 一种精细化学品，所述精细化学品通过在包含全晶体介观结构的无机材料存在下进行一种或多种化学反应的方法制备，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。

262. 权利要求 261 的方法制备的精细化学品，其中所述化学反应包括至少一种：烯烃的异构化、官能化饱和系统的异构化、扩环反应、Beckman 重排、芳烃的异构化、芳香族化合物的烷基化、芳烃的酰化、醚的酰化、芳香族化合物的酰化、芳香族化合物的硝化、芳香族化合物的卤化、芳烃的羧烷基化、碳环成环、对杂环化合物的闭环、胺化反应、环氧化物的亲核加成、对烯烃的氧化合物加成作用、酯化、缩醛化、对烯烃的杂原子化合物加成作用、氧化/还原反应、脱水反应、缩合反应、C-C 键形成反应、加氢甲酰化、醋化作用和酰胺化。

263. 权利要求 261 的方法制备的精细化学品，其中所述化学反应包括 Diels-Alder 环加成、Meerwein-ponndorf-Verley 还原反应或 Oppenauer 氧化反应，或其任何组合。

264. 权利要求 261 的方法制备的精细化学品，其中按照所述无机材料加上催化剂的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

265. 权利要求 261 的方法制备的精细化学品，其中按照所述无机材料加上分离材料的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

266. 一种精细化学品，所述精细化学品通过在包含晶体纳米结

构的无机材料存在下进行一种或多种化学反应的方法制备,所述晶体纳米结构包含多个成员,每个成员限定多个孔,相邻的成员限定它们之间的空隙,其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。

267. 权利要求 266 的方法制备的精细化学品,其中所述化学反应包括至少一种烯烃的异构化、官能化饱和系统的异构化、扩环反应、Beckman 重排、芳烃的异构化、芳香族化合物的烷基化、芳烃的酰化、醚的酰化、芳香族化合物的酰化、芳香族化合物的硝化、芳香族化合物的卤化、芳烃的羟烷基化、碳环成环、对杂环化合物的闭环、胺化反应、环氧化物的亲核加成、对烯烃的氧化合物加成作用、酯化、缩醛化、对烯烃的杂原子化合物加成作用、氧化/还原反应、脱水反应、缩合反应、C-C 键形成反应、加氢甲酰化、acetylation 和酰胺化。

268. 权利要求 266 的方法制备的精细化学品,其中所述化学反应包括 Diels-Alder 环加成、Meerwein-ponndorf-Verley 还原反应或 Oppenauer 氧化反应,或其任何组合。

269. 权利要求 266 的方法制备的精细化学品,其中按照所述无机材料加上催化剂的重量计算,无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

270. 权利要求 266 的方法制备的精细化学品,其中按照所述无机材料加上分离材料的重量计算,无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

271. 一种药物,所述药物通过在包含全晶体介观结构的无机材料存在下进行一种或多种药理学反应的方法制备,所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面,其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。

272. 权利要求 271 的方法制备的药物,其中按照所述无机材料加上催化剂的重量计算,无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量

百分比。

273. 权利要求 271 的方法制备的精细化学品，其中按照所述无机材料加上分离材料的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

274. 一种药物，所述药物通过在包含晶体纳米结构的无机材料存在下进行一种或多种药学反应的方法制备，所述晶体纳米结构包含多个成员，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。

275. 权利要求 274 的方法制备的药物，其中按照所述无机材料加上催化剂的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

276. 权利要求 274 的方法制备的精细化学品，其中按照所述无机材料加上分离材料的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

277. 一种释放系统，所述释放系统通过将释放系统材料置于包含全晶体介观结构的无机材料上的方法制备，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。

278. 权利要求 277 的方法制备的释放系统，其中所述释放系统材料包含药、药物、化学品、光学材料、传导材料、半导体材料、磁性材料或纳米颗粒，或其任何组合。

279. 权利要求 278 的方法制备的释放系统，其中所述释放系统材料通过物理混合、化学反应、热处理、辐射或超声处理，或其任何组合被置于无机材料上。

介观结构沸石材料，及其制备和使用方法

相关申请

该申请要求了 2004 年 4 月 23 日提交的序列号为 10/830,714, 名称为"介观结构(mesostructured)沸石材料，及其制备和使用方法"的美国专利申请的权益和优先权。该申请还要求了 2005 年 4 月 22 日提交的名称为"介观结构沸石材料，及其制备和使用方法"，国际专利申请序列号为 PCT/US05/14129 的 PCT 申请的权益和优先权。

政府基金

本发明在陆军研究办公室(Army Research Office)授予的授权号(Grant Number)为 DAAD1 9-02 -D0002 的资金支持下进行；因此政府在本发明中具有一定的权利。

发明背景

沸石和相关晶体分子筛由于它们规则的微孔结构、强酸性和离子交换性能而被广泛应用。van Bekkum, H., Flanigen, E. M., Jacobs, P. A., Jansen, J. C.(editors), Introduction to Zeolite Science and Practice, 第二版。Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 137(2001); Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, M. E., Nature, 2002, 417, U 3-821。但是，它们的应用受到其小孔洞的限制，其孔洞通常窄于 1nm。具有 2-10 nm 可调中孔的 MCM-41 的发现克服了与沸石相关的一些缺陷。Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Kresge, C. T., 等, Nature, 1992, 259, 710-712; Kosslick, H., 等, Appl. Catal. A: Gen., 1999, 184, 49-60; Linssen, T., Cassiers, K., Cool, P., Vansant, E. F., Adv. Coll. Interf. ScL, 2003, 103, 121-147。但是，与沸石不同，MCM-41 型材料不是晶状的，不具有对特定催化应用重要的强酸性、高水热稳定性和高离子交换性能。Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419。

在过去的 10 年中,人们为理解和改善 MCM-41 的结构特性做出了许多努力。据发现,Al-MCM-41 的性质可通过以下途径来改善 (i) 表面甲硅烷化(ii) 将铝接枝于孔壁上以增强酸性, (iii) 在合成过程中进行盐加成以促进铝硅酸盐基团的缩合, (iv) 使用沸石合成中通常采用的有机物来使 MCM-41 壁部分转化为沸石样结构, (v) 制备沸石/MCM-41 合成物, (vi) 用三嵌段共聚物和 Gemini 胺表面活性剂取代阳离子表面活性剂来增厚所述壁, 和(vii) 将沸石纳米晶体装配成有序的中孔结构。Liu, Y., Pinnavaia, T. J., *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3179-3190。在近来的方法中, Liu 等可使用沸石 Y 纳米簇作为构建模块来制备第一蒸汽-稳定的六角形铝硅酸盐(称为 MSU-S)。还使用 Pentasil 沸石纳米簇来制备 MSU-S_(MFI)和 MSU-S_(BEA)。

Lujano 等的美国专利 No.5,849,258 使晶体微孔分子筛材料的核(如沸石的核)聚集, 以提供中孔径的孔容积(mesopore-sized pore volumes)窄孔径分布(narrowed size distribution), 从而形成多晶型材料。例如, 图 1A 为先有技术无定形中孔材料 100 的简要图解, 其由 Lujano 和 Pinnavaia 描述。Lujano 等的美国专利 No.5,849,258 和 Liu, Y., Pinnavaia, T. J., *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3179-3190。如图 1A 中所示, 沸石核 105a、105b、105c 在受控的条件下在表面活性剂微粒周围聚集而形成固体。此后, 将聚集的核 105a、105b、105c 在水中洗涤, 干燥, 并萃取出表面活性剂以提供所需中孔径的孔容积 110, 从而形成无定形中孔沸石核材料 100。例如, 每个沸石核, 105a、105b、105c 为纳米大小的晶体。当它们聚集时, 所述材料 100 为多晶型, 因为所述核材料缺乏晶体状态的远程规则晶格结构(即, 聚集的核不是全晶体或真晶体)。

人们采取了一些策略试图适当提高 Al-MCM-41 材料的酸性性质。Liu, Y., Pinnavaia, T. J., *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3179-3190; van Donk, S.,等, *Catal. Rev.*, 2003, 45, 297-319; Kloetstra, K. R.,等, *Chem. Commun.*, 1997, 23, 2281-2282; Corma, A., *Nature*, 1998, 396, 353-

356; Karlsson, A.,等, Microporous Mesoporous Mater., 1999, 27, 181-192; Jacobsen, C. J. H.,等, J. Am. Chem. Soc, 2000, 122, 7116-7117; Huang L.,等, J. Phys. Chem. B., 2000, 104, 2817-2823; On, D. T.,等, Angew. Chem. Int. Ed, 2001, 17, 3248-3251; Liu, Y.,等, Angew. Chem. Int. Ed, 2001, 7, 1255-1258。但是, 由于这些材料中缺乏远程结晶度, 它们的酸度不如沸石展现出的强。Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419。例如, 半晶体中孔材料如纳米晶体铝硅酸盐 PNAs 和 Al-MSU-S_(MFI), 甚至比传统的 Al-MCM-41 更具活性, 对异丙基苯裂解显示出显著低于 H-ZSM-5 的活性; 对该反应的催化剂活性通常所述催化剂的布忍司特(Bronsted)酸强度相关。Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Liu, Y., Pinnavaia, T. J., J. Mater. Chem., 2002, 12, 3179-3190; Kloetstra, K. R., et al, Chem. Commun., 1997, 23, 2281-2282; Jacobsen, C. J. H.,等, J. Am. Chem. Soc, 2000, 122, 7116-7117。

前面对制备介观结构沸石材料的尝试都是徒劳的, 产生了单独的沸石状无定形中孔相。Karlsson, A.,等, Microporous Mesoporous Mater., 1999, 27, 181-192; Huang L.,等, J. Phys. Chem. B., 2000, 104, 2817-2823。

此外, 一些作者指出了合成具有沸石状结构的薄壁中孔材料的困难, 如 MCM-41, 原因在于与介观结构的高曲率相关的表面张力。Liu, Y., Pinnavaia, T. J., J. Mater. Chem., 2002, 12, 3179-3190。因此, 仍存在对具有有序中孔的单晶沸石及其制备和使用方法的需要。

发明简述

在一个方面, 本发明涉及以介观结构排列的晶体无机材料。在另外的实施方案中, 所述无机材料为金属氧化物。在另外的实施方案中, 所述无机材料为沸石。在另外的实施方案中, 所述无机材料为类沸石。在另外的实施方案中, 所述无机材料具有八面沸石、丝光沸石或 ZSM-5(MFI)结构。在另外的实施方案中, 所述介观结构具有 MCM-41 六角形孔排列形式。在另外的实施方案中, 所述介观结

构具有 MCM-48 立方体孔排列形式。在另外的实施方案中，所述介观结构具有 MCM-50 层状孔排列形式。在另外的实施方案中，所述介观结构以泡沫状排列的孔。在另外的实施方案中，所述介观结构具有随机排列的孔。

在另外的实施方案中，所述介观结构为一维纳米结构。在另外的实施方案中，所述纳米结构为纳米管、纳米棒或纳米线。

在另外的实施方案中，所述介观结构为二维纳米结构。在另外的实施方案中，所述纳米结构为纳米板、纳米层或纳米盘。在另外的实施方案中，所述晶体无机材料为 Y[MCM-41]、MOR[MCM-41]或 ZSM-5[MCM-41]。

在另外的实施方案中，所述介观结构内的平均孔径为约 2-约 5 nm。在另外的实施方案中，所述介观结构内的平均孔径为约 2-约 3 nm。在另外的实施方案中，所述介观结构内的壁厚为约 1-约 5 nm。在另外的实施方案中，所述介观结构内的壁厚为约 1-约 3 nm。

在另一方面，本发明涉及制备介观结构沸石的方法，所述方法包括：a) 向含有酸或碱和任选表面活性剂的介质中加入沸石；b) 如果得自步骤 a)的介质中没有表面活性剂，则在其中加入表面活性剂；c) 任选向得自步骤 b)的介质中加入溶胀剂；d) 任选对得自步骤 b)或 c)的介质进行水热处理；和 e) 洗涤并干燥所得材料。

在另外的实施方案中，进一步将所得材料在升高的温度下煅烧。在另外的实施方案中，所述煅烧步骤在空气或氧气中进行。在另外的实施方案中，所述煅烧步骤在惰性气体中进行。在另外的实施方案中，所述惰性气体为 N_2 。在另外的实施方案中，最大升高温度为约 500-600°C。在另外的实施方案中，最大升高温度为约 550°C。

在另外的实施方案中，所述沸石选自八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)和 ZSM-5(MFI)。在另外的实施方案中，步骤 a)中的介质包含碱。在另外的实施方案中，所述碱为碱金属氢氧化物(alkali hydroxide)、碱土金属氢氧化物、 NH_4OH 或四烷基铵氢氧化物。在

另外的实施方案中，所述碱为 NaOH、NH₄OH 或氢氧化四甲铵。在另外的实施方案中，步骤 a)中的介质包含酸。在另外的实施方案中，所述酸为 HF。在另外的实施方案中，所述表面活性剂为烷基铵卤化物。在另外的实施方案中，所述表面活性剂为溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)表面活性剂。在另外的实施方案中，在约 100-约 200℃下对得自步骤 b)或 c)的介质进行水热处理。在另外的实施方案中，在约 120-约 180℃下对得自步骤 b)或 c)的介质进行水热处理。在另外的实施方案中，在约 140-约 160℃下对得自步骤 b)或 c)的介质进行水热处理。在另外的实施方案中，在约 150℃下对得自步骤 b)或 c)的介质进行水热处理。在另外的实施方案中，对得自步骤 b)或 c)的介质进行水热处理一整夜。在另外的实施方案中，对得自步骤 b)或 c)的介质进行水热处理约 20 小时。

在另一方面，本发明涉及由任何前述方法制备的介观结构沸石。

在另一方面，本发明涉及制备介观结构沸石的方法，所述方法包括：a) 将沸石以其酸性形式加入到包含碱和任选表面活性剂的介质中，其中所述沸石部分溶解得到混悬液；b) 如果得自步骤 a)的介质中没有表面活性剂，则在其中加入表面活性剂；c) 任选向得自步骤 b)的介质中加入溶胀剂；d) 任选对得自步骤 b)或 c)的介质进行水热处理；e) 洗涤并干燥所得材料；和 f) 通过在升高的温度煅烧或通过溶剂萃取从所得材料中除去所述表面活性剂。

在另一方面，本发明涉及由上述方法制备的介观结构沸石，其中所述介观结构沸石为纳米管、纳米棒或纳米线形式。

在另一方面，本发明涉及由上述方法制备的介观结构沸石，其中所述介观结构沸石为纳米板、纳米层或纳米盘形式。

在另一方面，本发明涉及将带正电荷的化学物种固定到介观结构沸石上的方法，所述方法包括将所述介观结构沸石和带正电荷的化学物种在介质中接触。在另外的实施方案中，所述带正电荷的化学物种选自元素的阳离子、季胺、铵离子、吡啶鎓离子、磷鎓离子，

及其混合物。

在另一方面，将化学物种固定到介观结构沸石上的方法，所述方法包括：将所述介观结构沸石以其酸性形式与碱性化学物种在介质中接触。在另外的实施方案中，所述碱性化学物种为无机碱或有机碱。在另外的实施方案中，所述碱性化学物种选自氢氧化物、胺、吡啶、膦，及其混合物。

在另一方面，本发明涉及将均相催化剂固定在介观结构沸石的方法，所述方法包括：将包含固定于其上的化学物种的介观结构沸石与均相催化剂在介质中接触，其中所述固定的化学物种可作为所述均相催化剂的配体。

在另一方面，本发明涉及将非均相催化剂载到介观结构沸石上方法，所述方法包括：通过选自物理混合、干法浸渍、湿法浸渍、初始湿法浸渍、离子交换和蒸发的方法将所述介观结构沸石和所述非均相催化剂接触。在另外的实施方案中，所述非均相催化剂包含金属或其混合物。在另外的实施方案中，所述非均相催化剂包含金属氧化物或其混合物。在另外的实施方案中，所述非均相催化剂包含纳米颗粒、簇或胶质。

在另一方面，本发明涉及催化裂化有机化合物的方法，所述方法包括将所述有机化合物与介观结构沸石接触。在另外的实施方案中，所述有机化合物为烃。在另外的实施方案中，所述有机化合物为不饱和烃。在另外的实施方案中，所述有机化合物为芳香族烃。在另外的实施方案中，所述有机化合物为烷基化的苯。在另外的实施方案中，所述有机化合物为1,3,5-三异丙基苯。在另外的实施方案中，所述有机化合物为原油。在另外的实施方案中，所述有机化合物为瓦斯油(gas-oil)。在另外的实施方案中，所述有机化合物为真空瓦斯油(vacuum 瓦斯油)。在另外的实施方案中，所述介观结构沸石具有八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)或ZSM-5(MFI)的沸石状结构。在另外的实施方案中，所述介观结构沸石具有MCM-41六角形孔排

列形式。在另外的实施方案中，所述介观结构沸石 Y[MCM-41]、MOR[MCM-41]或 ZSM-5[MCM-41]。

在另一方面，本发明涉及精炼原油的方法，所述方法包括将所述原油与介观结构沸石接触。在另外的实施方案中，所述油与所述介观结构沸石的接触在流化催化裂化设备中进行。在另外的实施方案中，相对于没有介观结构沸石存在下的汽油产量，汽油产量有所增加。在另外的实施方案中，相对于没有介观结构沸石存在下的轻质烯烃产量，轻质烯烃产量有所增加。

在另一方面，本发明涉及催化降解聚合物的方法，所述方法包括将所述聚合物与介观结构沸石接触。在另外的实施方案中，所述聚合物为烃聚合物。在另外的实施方案中，所述聚合物为聚(烯烃)，聚(炔基)或聚(苯乙烯)。在另外的实施方案中，所述聚合物为聚乙烯(PE)。在另外的实施方案中，所述介观结构沸石具有八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)或 ZSM-5(MFI)的沸石状结构。在另外的实施方案中，所述介观结构沸石具有 MCM-41 六角形孔排列形式。在另外的实施方案中，所述中孔构造的沸石为 Y[MCM-41]、MOR[MCM-41]或 ZSM-5[MCM-41]。

在另一方面，本发明涉及具有全晶体介观结构的无机材料。所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面。所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。在一个实施方案中，所述材料具有孔容积。例如，所述多个中孔具有所述材料的孔容积，且所述多个中孔的孔容积为受控的。所述孔容积可为约 0.05 cc/g-约 2 cc/g，在另一实施方案中，所述孔容积为约 0.5 cc/g-约 1 cc/g。例如，所述全晶体无机材料可为单晶、多晶或单一晶体。

所述多个中孔中每一个的面积具有受控的横截面积范围。例如，所述受控的横截面积具有受控的分布范围。任选地，所述受控的横截面积的直径范围为约 2 nm-约 60 nm。在一个实施方案中，每个中孔直径具有受控的分布范围，例如每个中孔直径落在 1 nm 分布范

围。或者,所述受控的横截面积的直径范围为约 2 nm-约 5 nm 或约 2 nm-约 3 nm。

例如,所述无机材料可在限定所述多个中孔前具有 1D 孔结构、2D 孔结构或 3D 孔结构。所述材料可为金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝 (aluminophosphate)、磷酸镓 (gallophosphate)、磷酸锌 (zincophosphate)、磷酸钛 (titanophosphate)、八面沸石 (FAU)、丝光沸石 (MOR)、ZSM-5 (MFI) 或 CHA, 或其任何组合。

所述全晶体介观结构可具有受控的孔排列形式。所述介观结构孔排列形式可为: 有组织的孔排列形式、MCM-41 六角形孔排列形式、MCM-48 立方体孔排列形式、MCM-50 层状孔排列形式、SBA-15 六角形孔排列形式或泡沫样排列。或者,所述介观结构可具有随机排列的孔。例如,所述全晶体介观结构可为 Y[MCM-41]、MOR[MCM-41]、ZSM-5[MCM-41]、Y[MCM-48]、MOR[MCM-48]、ZSM-5[MCM-48]、Y[MCM-50]、MOR[MCM-50] 或 ZSM-5[MCM-50]。相邻中孔之间的壁厚可为约 1 nm-约 5 nm 或约 1 nm-约 3 nm。

可在全晶体构造上固定带电荷的化学物种如带正电荷的化学物种。带电荷的化学物种可为元素的阳离子、季胺、铵离子、吡啶鎓离子或磷鎓离子, 或其任何组合。或者,化学物种可被固定和/或共价结合到全晶体介观结构上。所述化学物种可为碱性化学物种、无机碱、有机碱、氢氧化物、胺、吡啶或磷, 或其任何组合。在另一实施方案中,均相催化剂黏附到无机材料上,化学物种与所述均相催化剂结合。非均相催化剂可被全晶体介观结构支撑。非均相催化剂可为金属、金属氧化物、纳米颗粒、簇或胶质, 或其任何组合。

在另一方面,本发明涉及具有与限定多个中孔之前的材料的外表面轮廓基本上相同的外表面轮廓的无机材料。在另一方面,本发明涉及具有与限定多个中孔之前的材料的化学组成框架 (chemical composition framework) 基本上相同的化学组成框架的材料。例如,在中孔被限定后,所述框架的化学计量没有变化。

在另一方面，本发明涉及具有与限定多个中孔之前的材料的连通性(connectivity)基本上相同的连通性的材料。在另一方面，本发明涉及与限定多个中孔之前的材料的晶内扩散相比具有提高的晶内扩散的材料。

在另一方面，本发明涉及制备无机材料的方法，所述方法包括以下步骤(a) 提供全晶体无机材料；(b) 在第一组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于 pH 受控介质；(c) 在第二组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于表面活性剂；(d) 通过控制第一和第二组时间和温度条件来处理所述无机材料，以在全晶体无机材料中形成具有受控的横截面积的多个中孔。任选地，所述方法包括步骤(e) 调节第一和第二组时间和温度条件，以使所述多个中孔在全晶体无机材料以六角形[MCM-41]孔排列形式、立方体[MCM-48]孔排列形式、层状[MCM-50]孔排列形式、六角形[SBA-15]孔排列形式、泡沫样孔排列形式、随机孔排列形式、有组织的孔排列形式或受控的孔排列形式排列。

在一个实施方案中，步骤(b)包括选择所述 pH 受控介质以控制全晶体无机材料的孔容积、以控制所述多个中孔中每一个的直径或控制每个全晶体无机材料中多个中孔的横截面积。在另一实施方案中，步骤(c)选择表面活性剂的量以控制全晶体无机材料的孔容积、以控制所述多个中孔中每一个的直径或控制每个全晶体无机材料中多个中孔的横截面积。在另一实施方案中，所述方法还包括向 pH 受控介质中加入溶胀剂和/或三嵌段共聚物的步骤。

在另一实施方案中，步骤(d)中生成的材料被洗涤并干燥。或者或此外，将表面活性剂从步骤(d)中生成的材料中除去，例如，在步骤(a)-(d)之后，萃取所述表面活性剂和/或煅烧所述表面活性剂。

在另一实施方案中，第一或第二温度条件可包含水热条件。第一或第二温度条件可包含室温温度条件和/或可为约 100-约 200℃。第一或第二组时间条件可为约 1 小时-约 2 周。全晶体无机材料可为

金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)、ZSM-5(MFI)或CHA,或其任何组合。pH受控介质可包含至少为约8-不超过约12、至少约10-不超过约14、至少约2-不超过约6或至少约-2-不超过约2的pH控制设定值。

表面活性剂可为阳离子、离子或中性表面活性剂,或其任何组合。例如,所述表面活性剂可为溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)。

制备所述无机材料的方法还包括向步骤(d)中生成的全晶体无机材料引入带电荷的化学物种。带电荷的化学物种可为带正电荷的。此外,带电荷的化学物种可为元素的阳离子、季胺、铵离子、吡啶鎓离子或磷离子,或其任何组合。

制备所述无机材料的方法还包括向步骤(d)中生成的全晶体无机材料中引入化学物种。所述化学物种可为碱性化学物种、无机碱、有机碱、氢氧化物、胺、吡啶或膦,或其任何组合。可加入均相催化剂,以便所述化学物种与所述均相催化剂结合。非均相催化剂可与步骤(d)中生成的全晶体无机材料接触。非均相催化剂可为金属、金属氧化物、纳米颗粒、簇或胶质,或其任何组合。

在另一方面,本发明涉及由下述方法制备的无机材料(a)提供全晶体无机材料;(b)在第一组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于pH受控介质;(c)在第二组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于表面活性剂;(d)通过控制第一和第二组时间和温度条件来处理所述无机材料,以在全晶体无机材料中形成具有受控的横截面积的多个中孔。

在另一方面,本发明涉及通过使较大烃类材料在包含具有全晶体介观结构的无机材料的催化剂存在下反应的方法制备的烃类材料。全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面。所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。由该方法制备的烃类材料可为1,3-二异丙基苯、汽油、丙烯、丁烯、焦炭、总干燥气体(total dry gas)或

液化石油气，或其组合。

在另一方面，本发明涉及催化裂化有机化合物的方法。所述方法包括将有机化合物与具有全晶体介观结构的无机材料接触的步骤。全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面。所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。有机化合物可为至少一种烃、不饱和烃、芳香族烃、烷基化的苯、1,3,5-三异丙基苯、原油、瓦斯油或真空瓦斯油。任选地，所述横截面积的直径要大于被裂化的有机化合物的直径。

在另一方面，本发明涉及加工原油的方法。所述方法包括将原油与具有全晶体介观结构的无机材料接触。全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面。所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。原油在受控的温度和压力条件下在无机材料的存在下反应。原油可在流化催化裂化设备中在无机材料存在下反应。在一个实施方案中，相对于使用全晶体无机材料的汽油产量，所生成的汽油馏分的产量有所增加。在另一实施方案中，相对于使用全晶体无机材料的轻质烯烃的产量，轻质烯烃的产量有所增加。

在另一方面，本发明涉及加工聚合物的方法。所述方法包括将聚合物与具有全晶体介观结构的无机材料接触。全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面。所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。聚合物可在无机材料存在下被热处理。聚合物可为烃类聚合物、聚(烯烃)、聚(炔基)、聚(苯乙烯)或聚乙烯(PE)，或其任何组合。

在另一方面，本发明涉及通过将原油与具有全晶体介观结构的无机材料接触的方法制备的苯化合物。全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面。所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。原油为在受控的温度和压力条件下在无机材料的存在下反应。苯化合物可包括苯衍生物，如甲苯和二甲苯。在一个实施方案中，用具有全晶体介观结构的无机材料生成的苯化合物的量低于用传统未改

性全晶体沸石生成的量。

在另一方面，本发明涉及通过将原油与具有全晶体介观结构的无机材料接触的方法制备的汽油化合物。全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面。所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。原油为在受控的温度和压力条件下在无机材料的存在下反应。在一个实施方案中，用具有全晶体介观结构的无机材料生成的汽油的量高于用传统未改性全晶体沸石生成的量。

在另一方面，本发明涉及水处理方法，所述方法包括将污水与具有全晶体介观结构的无机材料接触。全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面。所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。用所述无机材料从水中除去污染物。在一个实施方案中，所除去的污染物为染料。

在另一方面，本发明涉及包含具有多个成员的晶体纳米结构的无机材料。每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙。所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。在一个实施方案中，所述多个成员中每一个的至少一维在约 3nm 和约 20nm 之间。在一个实施方案中，所述无机材料为半晶体或多晶型。纳米结构可为一维的、二维的或三维的。纳米结构可为纳米管、纳米环、纳米棒、纳米线、纳米板、纳米层或纳米盘。在一个实施方案中，一个成员可具有一种纳米结构，另一个成员可具有另一种纳米结构，例如，纳米棒与纳米管相邻。无机材料可包含金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)和 ZSM-5(MFI)或 CHA，或其任何组合。纳米结构可为，例如，纳米结构 Y[ZNR]、MOR[ZNR]或 ZSM-5[ZNR]。

在另一方面，本发明涉及制备无机材料的方法，所述方法包括以下步骤(a) 提供晶体无机材料，(b) 将所述晶体无机材料暴露于 pH 受控介质以部分溶解该晶体无机材料，生成无定形无机材料，(c) 调节所述无定形无机材料的 pH，(d) 将所述无定形无机材料暴露于表

面活性剂, 和(e) 通过控制步骤(b)-步骤(d)的时间和温度条件来处理所述无机材料, 以形成纳米结构。任选地, 所述方法还包括通过控制时间和温度条件来处理所述无机材料, 以首先形成[MCM-50]介观结构, 然后形成纳米结构。

在该方法的一个实施方案中, pH 受控介质的 pH 控制设定值为至少约 10-不超过约 14、至少约 2-不超过约 6 或至少约-2-不超过约 2。在另一实施方案中, 无定形无机材料的 pH 范围为约 8-约 12。温度条件可为约 100-约 200°C。时间范围可为约 12 小时-约 2 周。温度条件可为水热温度条件。

在一个实施方案中, 用于该方法的表面活性剂为阳离子表面活性剂、离子表面活性剂或中性表面活性剂, 或其任何组合。例如, 溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)可用作表面活性剂。全晶体无机材料可为金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)和 ZSM-5(MFI)或 CHA, 或其任何组合。

在另一方面, 本发明涉及由下述方法制备的无机材料 (a) 提供晶体无机材料, (b) 将所述晶体无机材料暴露于 pH 受控介质以部分溶解该晶体无机材料, 生成无定形无机材料, (c) 调节所述无定形无机材料的 pH, (d) 将所述无定形无机材料暴露于表面活性剂, 和(e) 通过控制步骤(b)-步骤(d)的时间和温度条件来处理所述无机材料, 以形成纳米结构。

在另一方面, 本发明涉及通过将具有多个成员的晶体纳米结构的无机材料与有机化合物接触的方法制备的裂化的有机化合物每个成员限定多个孔, 相邻的成员限定它们之间的空隙。所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。在一个实施方案中, 所述烃类材料 1,3-二异丙基苯、汽油、丙烯、丁烯、焦炭、总干燥气体或液化石油气, 或其组合。

在另一方面, 本发明涉及催化裂化有机化合物的方法。所述方

法包括将所述有机化合物与包含具有多个成员的晶体纳米结构的无机材料接触。每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙。所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。在一个实施方案中，所述有机化合物为至少一种烃、不饱和烃、芳香族烃、烷基化的苯、1,3,5-三异丙基苯、原油、瓦斯油或真空瓦斯油。

在另一方面，本发明涉及加工原油的方法。所述方法包括将原油与包含具有多个成员的晶体纳米结构的无机材料接触。每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙。所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。原油为在受控的温度和压力条件下在无机材料的存在下反应。任选地，原油为在流化催化裂化设备中在所述无机材料的存在下反应。在一个实施方案中，相对于使用全晶体无机材料的汽油产量，所生成的汽油馏分的产量有所增加。在另一实施方案中，相对于使用全晶体无机材料的轻质烯烃的产量，轻质烯烃的产量有所增加。

在另一方面，本发明涉及加工聚合物的方法。所述方法包括将聚合物与包含具有多个成员的晶体纳米结构的无机材料的接触。每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙。所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。所述聚合物可在所述无机材料存在下被热处理。所述聚合物可为烃类聚合物、聚(烯烃)、聚(炔基)、聚(苯乙烯)或聚乙烯(PE)，或其任何组合。

在另一方面，本发明涉及通过将原油与包含具有多个成员的晶体纳米结构的无机材料接触而制备的苯化合物。每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙。所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。原油为在受控的温度和压力条件下在无机材料的存在下反应。苯化合物可包括苯衍生物，例如，甲苯和二甲苯。在一个实施方案中，用具有晶体纳米结构材料生成的苯化合物的量低于用传统未改性全晶体沸石生成的量。

在另一方面，本发明涉及通过将原油与包含具有多个成员的晶

体纳米结构的无机材料接触而制备的汽油化合物。每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙。所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。原油为在受控的温度和压力条件下在无机材料的存在下反应。在一个实施方案中，在一个实施方案中，用具有晶体纳米结构的无机材料生成的汽油的量高于用传统未改性全晶体沸石生成的量。

在另一方面，本发明涉及水处理方法，所述方法包括将污水与包含具有多个成员的晶体纳米结构的无机材料接触。每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙。所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。用所述无机材料从水中除去污染物。在一个实施方案中，所除去的污染物为染料。

在一个方面，本发明的特色为在第一组时间和温度条件下将一种或多种无机化合物的溶液暴露于碱性介质，以形成全晶体无机材料来制备全晶体无机材料的方法。在第二组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于 pH 受控介质，然后在第三组时间和温度条件下暴露于表面活性剂。控制第二和第三组时间和温度条件来处理所述无机材料，以在全晶体无机材料中形成具有受控的横截面积的多个中孔。第一组时间条件的范围可为约 4 小时-约 2 周，第一组温度条件范围可为约 100-约 200 °C。所生成的材料的 pH 约 10-约 14。这些步骤可被重复。与重复的步骤期间相比，pH 受控介质在初始步骤期间可具有不同的值，在第一步骤期间使用的表面活性剂与重复步骤期间所用的表面活性剂可不同，即，第一步骤可使用第一表面活性剂，重复步骤可使用第二表面活性剂。第一步骤中可使用第一量的第一表面活性剂，重复步骤期间可使用第二、不同量的第二表面活性剂。

可调节第三组时间和温度条件，以在全晶体材料内形成以至少一种六角形[MCM-41]孔排列形式、立方体[MCM-48]孔排列形式、层状[MCM-50]孔排列形式、六角形[SBA-15]孔排列形式、泡沫样孔

排列形式、随机孔排列形式、有组织的孔排列形式或另外的受控的孔排列形式排列的多个中孔。此外，可选择 pH 受控介质以控制全晶体无机材料的孔容积，还可选择表面活性剂的量以控制全晶体无机材料的孔容积。此外，可选择 pH 受控介质以控制每个全晶体无机材料中多个中孔的直径。还可选择表面活性剂以控制每个全晶体无机材料中多个中孔的直径。

在一些实施方案中，选择 pH 受控介质以控制每个全晶体无机材料中多个中孔的横截面积，还可采用选择表面活性剂来控制每个全晶体无机材料中多个中孔的横截面积。可向 pH 受控介质中加入溶胀剂、纳米颗粒、生物分子、矿化剂、助表面活性剂、金属氧化物前体、二氧化硅增溶剂或氧化铝增溶剂，或其任何组合。由该方法制备的全晶体无机材料可被洗涤并干燥，表面活性剂可从全晶体无机材料中除去(如，被萃取除去)。还可在全晶体无机材料被制成后，如在中孔形成后煅烧表面活性剂。

在一些实施方案中，第二或第三温度条件包含水热条件是有利的。在这些和其它实施方案中，它们的范围可为约 100-约 200℃，且在相应的加工时间期间，温度设定值可为稳定的。在一些实施方案中，第二或第三温度条件为室温(如，室温条件)。第二或第三组时间条件的范围为约 1 小时-约 2 周，这取决于要达成的目标。

全晶体无机材料可包含金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)、ZSM-5(MFI)、CHA、本领域中熟练技术人员已知的其它类似材料或这些的任何组合。pH 受控介质可包含至少约 8-不超过约 12 或至少约 10-不超过约 14 或至少约 2-不超过约 6 或至少约 -2-不超过约 2 的 pH 控制设定值。

所用表面活性剂可包含阳离子、离子或中性的表面活性剂或这些的任何组合。本发明有效的特定表面活性剂为溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)。合适的表面活性剂还可包括如，三嵌段共聚物。

本发明的另一方面的特色为通过下述方法制备的无机材料：在第一组时间和温度条件下将一种或多种无机化合物的溶液暴露于碱性介质，以形成全晶体无机材料，然后在第二组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于 pH 受控介质。可在第三组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于表面活性剂。可通过控制第二和第三组时间和温度条件来处理所述无机材料，以在全晶体无机材料中形成具有受控的横截面积的多个中孔。所述无机材料可包含至少一种金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)、ZSM-5(MFI)或 CHA，或这些材料的任何组合。此处列出的目录并不全面，其它合适的材料对本领域中熟练技术人员来说是显而易见的。

本发明另一方面的特色为制备无机材料的方法，所述方法包括以下步骤：在第一组时间和温度条件下将一种或多种无机化合物的溶液暴露于碱性介质，以形成全晶体无机材料，在第二组时间和温度条件下将所述全晶体无机材料暴露于 pH 受控介质以部分溶解该晶体无机材料，形成无定形无机材料。调节该无定形无机材料的 pH，并将该无定形无机材料暴露于表面活性剂。通过控制这些步骤的时间和温度条件进行适当处理，形成纳米结构。所述时间条件的范围为约 4 小时-约 2 周，所述温度条件的范围为约 100-约 200℃，从而调节所制备的纳米结构的特性。所生成的无机材料的 pH 范围为约 10-约 14。

所生成的无机材料可具有一定程度的连通性。此外，可重复上述步骤以进一步控制所生成材料的性质。

第一暴露步骤可包括第一 pH 受控介质。可使用不同于第一 pH 受控介质的第二 pH 受控介质重复这些步骤。此外，第一步骤可包括使用第一表面活性剂，重复的步骤中可使用不同于第一表面活性剂的第二表面活性剂。可使用第一量的第一表面活性剂，(重复的步骤中)可使用不同的、第二量的第二表面活性剂。可控制时间和温度

条件来处理所述无机材料，以首先形成至少一种介观结构，然后形成纳米结构。

可控制第一步骤的时间和温度条件以首先形成[MCM-50]介观结构，然后形成纳米结构。pH 受控介质可包含在暴露步骤期间为至少约 10-不超过约 14 的 pH 控制设定值、至少约 2-不超过约 6 pH 控制设定值或至少约 -2-不超过约 2 的 pH 控制设定值。所述无定形无机材料的调节的 pH 范围为约 8-约 12。还可用温度条件来控制结果。在一些实施方案中，所述温度条件为室温(如，室温)。在另外的实施方案中，所述温度条件为约 100-约 200℃。所述时间条件的范围为约 12 小时-约 2 周，且所述温度条件可为水热条件。

在本发明的该方面，可使用不同的表面活性剂，包含阳离子、离子或中性表面活性剂或其各种组合。一种有效的表面活性剂包括溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)。还可用三嵌段共聚物作为表面活性剂。全晶体无机材料可包含金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)、ZSM-5(MFI)、CHA 或其它本领域中已知的材料，包括其各种组合。如，当加入到 pH 受控介质中时，有效的添加剂包含溶胀剂、纳米颗粒、生物分子、矿化剂、助表面活性剂、金属氧化物前体、二氧化硅增溶剂和氧化铝增溶剂。

所生成的纳米结构的无机材料可被洗涤并干燥。表面活性剂可被除去，如通过萃取除去。生成的材料中的表面活性剂还可在高温下被煅烧，如，除去表面活性剂。

本发明另一方面的特色为通过在第一组时间和温度条件下将一种或多种无机化合物的溶液暴露于碱性介质，以形成全晶体无机材料的方法而制备的无机材料。将所述晶体无机材料暴露于 pH 受控介质以部分溶解所述晶体无机材料，从而生成无定形无机材料。调节所述的无定形无机材料 pH，并将其暴露于表面活性剂。通过控制这些步骤的时间和温度条件来处理所述无机材料，以形成纳米结构。

本发明另一方面的又一特色为包含催化剂和无机材料的添加剂。所述无机材料包含全晶体介观结构，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，以使所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。按照所述无机材料加上所述催化剂的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比(A weight fraction of the inorganic material plus the catalyst is from about 0.05 to about 100 weight percent inorganic material.)。如本文所述，这种措辞可被理解为是指，如，所述添加剂的范围为 0.05 重量%无机材料和 99.95 重量%催化剂，至含有大量无机材料和几乎不含催化剂的组合。当然，除这两种组分外，所述添加剂还可包含其它化合物和/或组合物。

所用催化剂可包含生物催化剂或酶或这类物质的一些组合。无机材料的重量分数(以包含催化剂加上无机材料的重量为基础计算)还可为约 2-约 3 重量百分比或约 1-约 10 重量百分比。添加剂中的多个中孔可具有受控的孔容积。例如实施方案包括的孔容积为约 0.05 cc/g-约 2 cc/g 或约 0.5 cc/g-约 1 cc/g。此外，所述添加剂中的无机材料可具有与所述限定(如，形成或产生)无机材料内多个中孔前的化学组成框架基本上相同的化学组成框架。所述无机材料可具有与所述限定无机材料内多个中孔(如，形成或产生)前的连通性基本上相同的连通性。在一些实施方案中，所述添加剂中的无机材料与无机材料内多个中孔形成之前的无机材料的晶内扩散相比，具有提高的晶内扩散。

所述多个中孔中每一个的面积可具有受控的横截面积范围，且所述受控的横截面积可具有受控的分布范围。受控的横截面积可具有，如，为约 2 nm-约 60 nm 的直径范围，直径和每个中孔直径可具有受控的分布范围。在一些实施方案中，所述受控的横截面积具有直径，且大多数中孔的直径落在 1 nm 分布范围。包含受控的横截面积的实施方案具有约 2 nm-约 5 nm 或约 2 nm-约 3 nm 的直径范围。

所述添加剂中的无机材料金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)、

ZSM-5(MFI)、CHA, 或这些的一些组合。介观结构可具有孔排列形式, 所述孔排列形式可为受控的, 如, 有组织的孔排列形式。本发明介观结构孔排列形式的实例包括 MCM-41 六角形孔排列形式、MCM-48 立方体孔排列形式、MCM-50 层状孔排列形式和/或 SBA-15 六角形孔排列形式。介观结构孔还可以泡沫样排列或随机排列。本发明通过控制和使用本文中描述的参数来控制这些结果。所述添加剂中的介观结构可包含 Y[MCM-41]、MOR[MCM-41]、ZSM-5[MCM-41]、Y[MCM-48]、MOR[MCM-48]、ZSM-5[MCM-48]、Y[MCM-50]、MOR[MCM-50]和/或 ZSM-5[MCM-50]。相邻中孔间的壁厚可为约 1 nm-约 5 nm 或约 5 nm-约 50 nm。

本发明另一方面的特色为包含含有全晶体介观结构的无机材料的添加剂, 所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面, 其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。所述添加剂还包含分离材料, 以使按照所述分离材料加上无机材料的重量计算, 无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。(该措辞在前面已解释。) 所述分离材料可包含膜、吸附剂、过滤器、离子交换柱、离子交换膜、离子交换过滤器, 及这些的组合。这些化合物可用各种技术与添加剂一起使用, 包括物理和化学技术。

所述添加剂中的多个中孔具有孔容积, 所述孔容积可为受控的。例如, 所述孔容积可为约 0.05 cc/g-约 2 cc/g 或约 0.5 cc/g-约 1 cc/g。所述添加剂中的无机材料可具有与所述限定(如, 形成或产生)无机材料内多个中孔前的化学组成框架基本上相同的化学组成框架。所述无机材料可具有与所述限定无机材料内多个中孔前的无机材料连通性基本上相同的连通性。该材料与限定多个中孔之前的材料的晶内扩散相比, 可展现出提高的晶内扩散, 且该提高可为限定方法的结果。

所述添加剂中的所述多个中孔中每一个可具有在受控限制范围之间的受控的横截面积。所述受控的横截面积可具有受控的分布范

围。例如，所述受控的横截面积可具有约 2 nm-约 60 nm 的直径范围，且该范围内的实际分布可更紧密。在一些实施方案中，所述受控的横截面积优选具有直径，且每个中孔直径具有受控的分布范围。所述受控的分布范围可为，如，1 nm 的变化。实施方案包括多个中孔，其中大多数中孔的直径落在 1 nm 分布范围。受控的横截面积可具有约 2 nm-约 5 nm 或约 2 nm-约 3 nm 的直径范围。

所述无机材料可包含金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)、ZSM-5(MFI)、CHA 或这些和其它本领域中熟练技术人员已知材料的各种组合。所述介观结构可具有孔排列形式，所述孔排列形式可为受控的，如为有组织的孔排列形式，如 MCM-41 六角形孔排列形式、MCM-48 立方体孔排列形式、MCM-50 层状孔排列形式和/或 SBA-15 六角形孔排列形式。这些孔还可以泡沫样排列或随机排列。所述添加剂中的介观结构可为 Y[MCM-41]、MOR[MCM-41]、ZSM-5[MCM-41]、Y[MCM-48]、MOR[MCM-48]、ZSM-5[MCM-48]、Y[MCM-50]、MOR[MCM-50]和/或 ZSM-5[MCM-50]。相邻中孔之间的壁厚可为，如，约 1 nm-约 5 nm 或约 5 nm-约 50 nm。

本发明另一方面的特色为包含含有晶体纳米结构的无机材料的添加剂，所述晶体纳米结构包含多个成员，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，以使所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。所述添加剂还包含催化剂，以使按照所述催化剂加上无机材料的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。所述催化剂可包含，如，生物催化剂和/或酶。在一些实施方案中，所述多个成员中每一个的至少一维在约 3nm 和约 20nm 之间。所述纳米结构可为一维的、二维的或三维的。采用本发明可形成许多纳米形状。例如，所述纳米结构可为纳米管、纳米环、纳米棒、纳米线、纳米板、纳米层和/或纳米盘。所述添加剂中的无机材料可包含金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、

磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)和 ZSM-5(MFI)、CHA, 或这些材料的组合。所形成的纳米结构可为 Y[ZNR]、MOR[ZNR]和/或 ZSM-5[ZNR]。

本发明另一方面的特色为包含含有晶体纳米结构的无机材料的添加剂, 所述晶体纳米结构包含包含多个成员, 每个成员限定多个孔, 相邻的成员限定它们之间的空隙。所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。所述添加剂还包含分离材料, 以使按照所述分离材料加上无机材料的重量计算, 无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。(该措辞已在前面解释。) 所述添加剂中的催化剂可包含生物催化剂和/或酶。在一些实施方案中, 无机材料的重量分数为约 2-约 3 重量百分比或约 1-约 10 重量百分比。

所述无机材料的多个成员中每一个的至少一维可为约 3 nm-约 20 nm。所述纳米结构可一维的、二维的或三维的。所述纳米结构可有各种形状, 如纳米管、纳米环、纳米棒、纳米线、纳米板、纳米层和/或纳米盘。所述无机材料可包含金属氧化物、沸石、类沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛、八面沸石(FAU)、丝光沸石(MOR)、ZSM-5(MFI)、CHA 和/或这些和其它相关材料组合。在一些实施方案中, 所述纳米结构为 Y[ZNR]、MOR[ZNR]和/或 ZSM-5[ZNR]。

本发明另一方面的又一特色为包含全晶体介观结构的无机材料, 所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面, 以使所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同, 伴随所述全晶体介观结构的表面的表面改性。所述表面改性可包括, 如, 金属纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒、金属氧化物涂层、金属络合物、生物分子、蛋白、酶、阳离子、质子、化学官能团(chemical functionality)、胺、膦、配体、均相催化剂、非均相催化剂, 或这些的任何组合。

本发明另一方面的特色为包含含有多个成员的晶体纳米结构的无机材料, 所述晶体纳米结构包含包含多个成员, 每个成员限定多个孔, 相邻的成员限定它们之间的空隙。所述多个成员中每一个的

至少一维小于 100 nm。无机材料还包含晶体纳米结构表面的改性，这样的改性包括金属纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒、金属氧化物涂层、金属络合物、生物分子、蛋白、酶、阳离子、质子、化学官能团、胺、膦、配体、均相催化剂或非均相催化剂，或这些的组合。这些表面改性可通过本领域中熟练技术人员已知的技术来完成。

本发明另一方面的特色为制备无机材料的方法，所述方法包括：提供全晶体无机材料，将所述全晶体无机材料在第一组温度和时间条件下暴露于 pH 受控介质，将所述全晶体无机材料在第二组时间和温度条件下暴露于表面活性剂。可通过控制第一和第二组时间和温度条件处理无机材料，以形成包含多个中孔全晶体介观结构，全晶体无机材料内的多个中孔具有受控的横截面积，且所述全晶体介观结构的表面可被改性。所述全晶体介观结构可在第三组时间和温度条件暴露于空气，在第四组时间和温度条件暴露于氢气。可通过控制第三和第四组时间和温度条件来处理全晶体介观结构，以在所述全晶体介观结构表面的内部和/或外部形成固相物质。所述气体中氢的含量范围为约 1%-约 100% 氢，这取决于所要达成的目标。全晶体介观结构的表面可与金属醇盐反应。所述金属醇盐可包含一种或多种硅醇盐、铝醇盐、镓醇盐、锆醇盐、铁醇盐、锆醇盐、锡醇盐和钛醇盐。

所述全晶体介观结构的表面还可通过离子交换与带电荷的化学物种反应。所述带电荷的化学物种可包含金属阳离子、铵离子、磷鎓离子、季胺、季磷、氨基酸、金属络合物、元素的阳离子、胆碱衍生的化合物，或这些的组合。所述带电荷的化学物种可包含具有光学、磁性、电子或生物活性性质的阳离子物种。所述改性步骤还可包括将第一配体附着于所述全晶体介观结构的表面，将所得产物暴露于包含第二配体的金属络合物，通过将所述金属络合物与附着在所述全晶体介观结构上的第一配体结合或通过用第二配体取代所述全晶体介观结构上的第一配体的至少一种将所述金属络合物附着

于所述全晶体介观结构。所述第一配体可包括膦和/或胺。所述改性步骤还可包括用碱中和所述全晶体介观结构上的酸位点，所述碱可包含氢氧化物、氨、胺、膦，或这些的任何组合。

所述改性步骤还可包括用金属氧化物涂层涂覆所述全晶体介观结构的表面，所述金属氧化物涂层包含氧化硅、氧化铝、氧化镓、氧化锗、氧化铁、氧化钨、氧化锡和/或氧化钛。还可包括用固相物质浸渍所述全晶体介观结构的表面，其中所述固相包含氧化镍纳米颗粒、硫化镍纳米颗粒、氧化钼纳米颗粒和/或硫化钼纳米颗粒。所述改性步骤通过化学蒸汽沉积在所述晶体纳米结构的表面沉积涂层的步骤，所述涂层不饱和金属醇盐、纳米颗粒、碳和/或金属氧化物。

本发明另一方面的特色为制备无机材料的方法，所述方法包括提供晶体无机材料，将所述晶体无机材料暴露于 pH 受控介质，以部分溶解所述晶体无机材料，从而生成无定形无机材料。调节所述无定形无机材料的 pH，将所述材料暴露于表面活性剂。可通过控制这些步骤期间的时间和温度条件对所述无机材料进行处理，以形成晶体纳米结构。所述晶体纳米结构的表面可被改性。

还可在第二组时间和温度条件下将所述纳米结构暴露于空气，在第三组时间和温度条件下暴露于氢气。可控制第二和第三组时间和温度条件以在所述纳米结构的表面上形成固相。提供步骤中的晶体无机材料可为半晶体、多晶型或这些的组合。所述氢气的含量可为约 1%-约 100% 氢，这取决于所要达成的结果。

所述改性步骤可包括将所述晶体纳米结构的表面与金属醇盐如硅醇盐、铝醇盐、镓醇盐、锗醇盐、铁醇盐、钨醇盐、锡醇盐、和/或钛醇盐反应。所述改性步骤还包括通过离子交换将所述的晶体纳米结构表面与带电荷的化学物种反应。所述带电荷的化学物种可包含，如，金属阳离子、铵离子、磷鎓离子、季胺、季磷、氨基酸、金属络合物、元素的阳离子和/或胆碱衍生的化合物。它们还可包含具有光学、磁性、电子和/或生物活性性质的阳离子物种。

所述改性步骤还可包括将第一配体附着于所述晶体纳米结构的表面，将所得产物暴露于包含第二配体的金属络合物，通过将所述金属络合物与附着在所述全晶体介观结构上的第一配体结合或通过用第二配体取代所述晶体纳米结构上的第一配体的至少一种将所述金属络合物附着于所述晶体纳米结构。所述第一配体可包括磷和/或胺。所述改性步骤还可包括用碱中和所述晶体纳米结构的酸位点。合适的碱包括氢氧化物、氨、胺或磷，或这些的组合。所述改性步骤还包括用金属氧化物涂层涂覆所述晶体纳米结构的表面，如氧化硅、氧化铝、氧化镓、氧化锗、氧化铁、氧化钴、氧化锡和/或氧化钛。另外，所述改性步骤可包括用固相浸渍所述晶体纳米结构的表面。所述固相可包含，如，氧化镍纳米颗粒、硫化镍纳米颗粒、氧化钼纳米颗粒和/或硫化钼纳米颗粒。所述改性步骤还包括通过化学蒸汽沉积在所述全晶体介观结构的表面沉积涂层的步骤。所述涂层可包含金属醇盐、纳米颗粒、碳和/或金属氧化物。

本发明另一方面涉及制备无机材料的方法，所述方法包括：提供包含限定多个中孔的中孔表面全晶体介观结构，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。所述全晶体介观结构具有化学组成框架。将所述全晶体介观结构在一组时间和温度条件下暴露于金属变更介质，以形成改变的化学组成框架。金属变更介质可包含固体、液体和/或气体。其实例包括蒸汽、 SiCl_4 、 HF 、 HCl 、 NaOH 、 HNO_3 、 F_2 、 EDTA 、柠檬酸和/或草酸。所述暴露可在回流条件下在受控的温度条件下进行。合适的温度条件包括室温(约室温)条件，或约 60-约 200℃ 的温度条件。改变的化学组成框架可包含化学组成，如，具有较少金属、取代的金属或富集金属(如，特定金属组分的金属含量增加)。改变的化学组成框架还可包含脱铝的化学组成框架。

本发明另一方面的特色为制备无机材料的方法，所述方法包括：提供包含多个成员的晶体纳米结构，所述晶体纳米结构包含包含多个成员，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙。

所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。所述晶体纳米结构包含化学组成框架。将所述晶体纳米结构在第一组时间合物温度条件下暴露于金属变更介质，从而改变所述化学组成框架。所述金属变更介质可包含固体、液体和/或气体。其实例包括蒸汽、 SiCl_4 、 HF 、 HCl 、 NaOH 、 HNO_3 、 F_2 、EDTA、柠檬酸和/或草酸。所述暴露可在回流条件下在受控的温度条件下进行。受控的温度条件可包括室温条件，或约 60-约 200°C 的温度条件。改变的化学组成框架可包含具有较少金属、取代的金属或富集金属的化学组成。改变的化学组成框架还可包含脱铝的化学组成框架。

本发明另一方面的特色为包含含有限定多个中孔的中孔表面的全晶体介观结构的无机材料，所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同，和粘合剂一起成形。所述形状可包括单块(monolith)、微丸、小球、粉末和/或喷雾。所述粘合剂可包含氧化铝、氧化硅、无定形硅铝酸盐、粘土、二氧化钛、氧化锆和/或纤维素。可包含添加材料以增强至少一种硫耐受量(如，含硫原料(sour feedstocks))、金属耐受量(如，原料中的杂质或污染物)、催化活性、催化剂寿命和/或水热稳定性。所述添加材料可包含氧化铝、氧化硅、氧化钙、氧化镁、铈钝化剂、纳米沸石和/或 ZSM-5 沸石。

本发明另一方面的又一特色为包含含有多个成员的晶体纳米结构的无机材料，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙。所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。还包括用于成形的粘合剂。所述形状可包括单块、微丸、小球、粉末和/或喷雾。所述粘合剂可包含氧化铝、氧化硅、无定形硅铝酸盐、粘土、二氧化钛、氧化锆和/或纤维素。可包含添加材料以增强所述无机材料的硫耐受量、金属耐受量、催化活性、催化剂寿命和/或水热稳定性。

本发明另一方面的特色为制备无机材料的方法，所述方法包括：提供粘合剂，将所述粘合剂与包含限定多个中孔的中孔表面的全晶体介观结构混合，以使所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相

同。使所述混合物成形。可通过控制时间和温度条件来处理，以形成干燥形状。所述形成步骤可通过以下步骤进行或包括以下步骤：模塑(molding)、挤压(extruding)、分层、喷雾干燥和/或造粒。所述粘合剂可包含氧化铝、氧化硅、无定形硅铝酸盐、粘土、二氧化钛、氧化锆和/或纤维素。所述混合步骤可包括导入添加材料以增加(如，增强)硫耐受量、金属耐受量、催化活性、寿命和/或水热稳定性。温度条件的范围为约 20-约 200℃，时间条件的范围为约 1 小时-约 1 周。在一些实施方案中，通过控制第二组时间和温度条件来处理所述形状，以改善所述形状的机械性能。第二温度条件的范围为约 200-约 800℃，第二组时间条件的范围为约 1 小时-约 1 周。

本发明另一方面的特色为制备无机材料的方法，所述方法包括：提供粘合剂，将所述粘合剂与包含多个成员的晶体纳米结构混合，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，以使所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。使所述混合物成形。可通过控制时间和温度条件来处理所述形状，以形成干燥形状。所述形成步骤可包括以模塑、挤压、喷雾干燥和/或造粒。所述粘合剂可包含氧化铝、氧化硅、无定形硅铝酸盐、粘土、二氧化钛、氧化锆和/或纤维素。所述混合步骤可包括导入和混合入添加材料以增加(如，增强)硫耐受量、金属耐受量、催化活性、催化剂寿命和/或水热稳定性。所述附件材料可包含氧化铝、二氧化硅、氧化钙、氧化镁、铈钝化剂、纳米沸石和/或 ZSM-5 沸石。

所述温度条件的范围为约 20-约 200℃，所述时间条件的范围为约 1 小时-约 1 周。在一些实施方案中，通过控制第二组时间和温度条件来处理所述形状，以改善所述形状的机械性能。第二温度条件的范围为约 200-约 800℃，第二组时间条件的范围为约 1 小时-约 1 周。

本发明另一方面的特色为通过将石化进料在包含全晶体介观结构的无机材料的存在下反应的方法而制备的石化产品，所述全晶体

介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。所述石化进料可为或包括渣油(residuals)、重质渣油(heavy resids)、富含金属的含硫重质原油(heavy sour metal laden crudes)、富含金属的含硫重质原料(heavy sour metal laden stocks)、页岩油、得自煤的烃(hydrocarbons from coal)、原油、得自焦油砂的合成原油、Orinoco 原油、各种中东重质原油、瓦斯油馏分(gas oil fractions)、得自煤的液体(coal-derived liquids)、富含金属的重质原油、蜡质材料、通过 Fischer-Tropsch 烃合成从合成气制备的蜡(waxes produced by Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from synthesis gas)、其它石化领域中熟练技术人员已知的原料，或这些的任何组合。所述方法(如，单元操作)可包括在无机材料存在下以下述方法反应：如催化裂化、流化催化裂化、氢化、加氢硫化(hydrosulfurization)、氢化裂解、氢化异构化(hydrosisomerization)、寡聚化、烷基化和/或这些的任何组合。本领域中熟练技术人员已知的使用沸石催化剂另外的方法(如，石化加工方法)也可从所述无机材料的应用中获益。

所生成的石化产品可包括汽油、丙烯、丁烯、焦炭、总干燥气体、液化石油气、烯烃、苯，以及这些和许多其它烃的组合。所生成的汽油比通过将石化进料与未改性的全晶体无机材料反应制备的汽油具有较高的辛烷值。按照无机材料加上催化剂的重量计算，无机材料的重量分数(按照上面定义的措辞)可为约 0.05-约 100 重量百分比。

本发明另一方面的特色为通过在包含晶体纳米结构的无机材料存在下使石化进料反应的方法而制备的石化产品，其中所述晶体纳米结构包含多个成员，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。如上所述，所述石化进料可包括渣油、重质渣油、富含金属的含硫重质原油、富含金属的含硫重质原料、页岩油、得自煤的烃、原油、

得自焦油砂的合成原油、Orinoco 原油、各种中东重质原油、瓦斯油馏分、得自煤的液体、富含金属的重质原油、蜡质材料、通过 Fischer-Tropsch 烃合成从合成气制备的蜡和/或其它原料。如上所述，所述方法可包括单元操作如催化裂化、流化催化裂化、氢化、加氢硫化、氢化裂解、氢化异构化、寡聚化和/或烷基化和更多方法。所生成的石化材料可包括汽油、丙烯、丁烯、焦炭、总干燥气体、液化石油气、烯烃、苯和/或许多其它精炼的烃类产品(hydrocarbon-based products)。所生成的汽油比通过将石化进料与未改性的全晶体无机材料反应制备的汽油具有较高的辛烷值。如上所述，按照无机材料加上催化剂的重量计算，无机材料的重量分数(按照上面定义的措辞)可为约 0.05-约 100 重量百分比。

本发明另一方面包括通过将石化进料与包含全晶体介观结构的无机材料接触的方法而制备的石化材料，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，以使所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。所述石化进料为在受控的温度和压力条件下在无机材料的存在下反应。如上所述，所述石化进料可包含渣油、重质渣油、富含金属的含硫重质原油、富含金属的含硫重质原料、页岩油、得自煤的烃、原油、得自焦油砂的合成原油、Orinoco 原油、各种中东重质原油、瓦斯油馏分、得自煤的液体、富含金属的重质原油、蜡质材料或通过 Fischer-Tropsch 烃合成从合成气制备的蜡，和/或其它石化相关的原料。所述反应可以各种操作和方法进行(如，单元操作)如催化裂化、流化催化裂化、氢化、加氢硫化、氢化裂解、氢化异构化、寡聚化和/或烷基化或其它本领域中熟练技术人员已知的方法。

所生成的石化材料可包含汽油、丙烯、丁烯、焦炭、总干燥气体、液化石油气和/或烯烃或各种其它烃类产品。按照所述无机材料加上催化剂(如，与其它可结合它的物质(with which it can be combined))的重量计算，无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重

量百分比。

本发明另一方面的特色为通过将石化进料与包含全晶体介观结构的无机材料接触的方法而制备的石化材料，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，以使所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同，将石化进料为在受控的温度和压力条件下在无机材料的存在下反应。如上所述，所述石化进料可包含渣油、重质渣油、富含金属的含硫重质原油、富含金属的含硫重质原料、页岩油、得自煤的烃、原油、得自焦油砂的合成原油、Orinoco 原油、各种中东重质原油、瓦斯油馏分、得自煤的液体、富含金属的重质原油、蜡质材料或通过 Fischer-Tropsch 烃合成从合成气制备的蜡和/或各种其它原料。所述反应可以各种方法进行，如催化裂化、流化催化裂化、氢化、加氢硫化、氢化裂解、氢化异构化、寡聚化和/或烷基化。所生成的石化材料可包含汽油、丙烯、丁烯、焦炭、总干燥气体、液化石油气和/或烯烃或各种其它烃类产品。按照所述无机材料加上催化剂(如，添加剂)的重量计算，无机材料的重量分数为约 0.05-约 100 重量百分比。

本发明的另一方面包括通过将烯烃和石蜡在包含全晶体介观结构的无机材料存在下反应的方法而制备的烷基化物，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。

本发明的又另一方面包括将烯烃和石蜡在包含晶体纳米结构的无机材料存在下反应的方法而制备的烷基化物，所述晶体纳米结构包含多个成员，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。

本发明另一方面的特色为水处理方法，所述方法包括：将污染了的(如，被污染的)水与包含全晶体介观结构的无机材料接触，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同，使用所述无机材料从所述水中除

去至少一种有机化合物或无机化合物。所述无机材料可被置于(放置或定位于)固定床、滤器、干燥器和/或膜中。按照所述无机材料加上分离材料的重量计算,无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重量百分比。

本发明另一方面的特色为水处理方法,所述方法包括:将污染了的(如,被污染的)水与包含晶体纳米结构的无机材料接触,所述晶体纳米结构包含多个成员,每个成员限定多个孔,相邻的成员限定它们之间的空隙,其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。使用所述无机材料从所述水中除去至少一种有机化合物或无机化合物。所述无机材料可被置于(即定位于或载在)固定床、滤器、干燥器和/或膜中。按照所述无机材料加上分离材料的重量计算,无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重量百分比。

本发明的另一方面包括除去气体化合物的方法,所述方法包括:将所述气体化合物与包含全晶体介观结构的无机材料接触,所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面,其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同,使用所述无机材料除去至少一部分所述气体化合物(如杂质)。所述气体化合物可包含如,挥发性有机化合物(VOC)。所述除去步骤可包括分离步骤,和/或其可包括使用吸附作用、膜、催化剂、催化膜,或这些的任何组合。按照所述无机材料加上分离材料的重量计算,无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重量百分比。

本发明的另一方面包括除去气体化合物的方法,所述方法包括:将所述其体化合物与包含晶体纳米结构的无机材料接触,所述晶体纳米结构包含多个成员,每个成员限定多个孔,相邻的成员限定它们之间的空隙,其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。使用所述无机材料除去至少一部分所述气体化合物。所述气体化合物可包含挥发性有机化合物(VOC)。所述除去步骤可包括分离步骤,和/或其可包括使用吸附作用、膜、催化剂、催化膜,或这些的任何

组合。按照所述无机材料加上分离材料的重量计算，无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重量百分比。

本发明的另一方面包括通过在包含全晶体介观结构的无机材料存在下进行一种或多种化学反应的方法而制备的精细化学品，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。所述化学反应可包括烯烃的异构化、官能化饱和系统的异构化、扩环反应、Beckman 重排、芳烃的异构化、芳香族化合物的烷基化、芳烃的酰化、醚的酰化、芳香族化合物的酰化、芳香族化合物的硝化、芳香族化合物的卤化、芳烃的羟烷基化(hydroxyalkylation of arenes)、碳环成环、对杂环化合物的闭环、胺化反应、环氧化物的亲核加成、对烯烃的氧化合物加成作用、酯化(esterification)、缩醛化、对烯烃的杂原子化合物加成作用、氧化/还原反应、脱水反应、缩合反应、C-C 键形成反应、加氢甲酰化、醋化作用(acetylation)和/或酰胺化。所述化学反应还可包括 Diels-Alder 环加成、Meerwein-ponndorf-Verley 还原反应和/或 Oppenauer 氧化反应。按照所述无机材料加上催化剂的重量计算，无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重量百分比。按照所述无机材料加上分离材料的重量计算，无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重量百分比。

本发明另一方面的特色为通过在包含晶体纳米结构的无机材料存在下进行一种或多种化学反应的方法而制备的精细化学品，所述晶体纳米结构包含多个成员，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。所述化学反应可包括烯烃的异构化、官能化饱和系统的异构化、扩环反应、Beckman 重排、芳烃的异构化、芳香族化合物的烷基化、芳烃的酰化、醚的酰化、芳香族化合物的酰化、芳香族化合物的硝化、芳香族化合物的卤化、芳烃的羟烷基化、碳环成环、对杂环化合物的闭环、胺化反应、环氧化物的亲核加成、对烯烃的氧化合物

加成作用、酯化、缩醛化、对烯烃的杂原子化合物加成作用、氧化/还原反应、脱水反应、缩合反应、C-C 键形成反应、加氢甲酰化、酯化作用和/或酰胺化。所述反应还可包括 Diels-Alder 环加成、Meerwein-ponndorf-Verley 还原反应和/或 Oppenauer 氧化反应。按照所述无机材料加上催化剂的重量计算，无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重量百分比。按照所述无机材料加上分离材料的重量计算，无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重量百分比。

本发明的另一方面包括通过在包含全晶体介观结构的无机材料存在下进行一种或多种药学反应的方法而制备的药物，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。按照所述无机材料加上催化剂的重量计算，无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重量百分比。按照所述无机材料加上分离材料的重量计算，无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重量百分比。

本发明的另一方面包括通过在包含晶体纳米结构的无机材料存在下进行一种或多种药学反应的方法而制备的药物，所述晶体纳米结构包含多个成员，每个成员限定多个孔，相邻的成员限定它们之间的空隙，其中所述多个成员中每一个的至少一维小于 100 nm。按照所述无机材料加上催化剂的重量计算，无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重量百分比。按照所述无机材料加上分离材料的重量计算，无机材料的重量分数可为约 0.05-约 100 重量百分比。

本发明另一方面的特色为通过将释放系统材料置于包含全晶体介观结构的无机材料上的方法而制备的释放系统，所述全晶体介观结构包含限定多个中孔的中孔表面，其中所述多个中孔中每一个的横截面积基本上相同。所述释放系统材料可包含药(drug)、药物、化学品、光学材料、传导材料(conducting material)、半导体材料(semiconducting material)、磁性材料和/或纳米颗粒。所述释放系统材料可通过或作为物理混合物、化学反应、热处理、辐射或超声处

理或使用这些技术的任何组合被置于(如定位于)无机材料上。

可从下面的描述、附图和权利要求中更清楚地理解本发明的这些实施方案,其它实施方案及其特色和特性。

附图简述

图 1A 为先有技术多晶型中孔材料的示意图。

图 1B 为本发明全晶体介观结构沸石的示意图。

图 1C 显示了本发明的纳米结构沸石的 TEM 图像,其中所述纳米结构形状包含纳米棒。

图 1D 显示了全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]的 X-射线衍射图。一起显示了有序介观结构 MCM-41(由在低角度的 XRD 峰显示)和未改性的沸石状全晶体结构 H-Y。

图 2 显示了全晶体介观结构沸石 H-MOR[MCM-41]的 X-射线衍射图。一起显示了有序介观结构 MCM-41(由在低角度的 XRD 峰显示)和未改性的沸石状全晶体结构 H-MOR。

图 3 显示了全晶体介观结构沸石 H-ZSM-5[MCM-41]的 X-射线衍射图。一起显示了有序介观结构 MCM-41(由在低角度的 XRD 峰显示)和未改性的沸石状全晶体结构 H-ZSM-5。

图 4 显示了全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]、标记的 Meso-H-Y 和未改性的沸石 Y 的 FTIR 特征峰。

图 5 显示了全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41](上面的顶部)、H-MOR[MCM-41](上面的中间)、H-ZSM-5[MCM-41](上面的底部)的 FTIR 光谱和它们未改性的全晶体沸石状变型 H-Y(下面的顶部), H-MOR(下面的中间), H-ZSM-5(下面的底部)的 FTIR 光谱。可观察到每个全晶体介观结构沸石及其相应的未改性沸石之间为相配的,这表明在全晶体介观结构沸石中存在完全沸石状连通性(fully zeolitic connectivity)。

图 6 显示了全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]、标记的 Meso-H-Y 及其未改性的沸石状变型 H-Y 在 77K 的 N₂ 物理吸附等温

线。所述全晶体介观结构沸石的孔径分布(BJH method)包含在插图中。在 $P/P_0 \sim 0.3$ 的锐摄取峰(sharp uptake)证明了所述介观结构样品中成形良好的窄孔径中孔的存在。

图 7 显示了全晶体介观结构沸石 H-MOR[MCM-41]、标记的 Meso-H-MOR, 及其未改性的沸石状变型 H-MOR 在 77K 的 N_2 物理吸附等温线。所述全晶体介观结构沸石的孔径分布(BJH method)包含在插图中。在 $P/P_0 \sim 0.3$ 的锐摄取峰证明了所述介观结构样品中成形良好的窄孔径中孔的存在。

图 8 显示了全晶体介观结构 H-ZSM-5[MCM-41]、标记的 Meso-H-ZSM-5, 及其未改性的沸石状变型 H-ZSM-5 在 77K 的 N_2 物理吸附等温线。所述全晶体介观结构沸石的孔径分布(BJH method)包含在插图中。在 $P/P_0 \sim 0.3$ 的锐摄取峰证明了所述介观结构样品中成形良好的窄孔径中孔的存在。

图 9 显示了全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41](左)、H-MOR[MCM-41](中)和 H-ZSM-5[MCM-41](右)及其未改性的沸石状变型(浅色柱) H-Y(左)、H-MOR(中)和 H-ZSM-5(右)的孔容积(深色柱)。

图 10 显示了通过透射电子显微术(TEM)获得的图像: a) H-Y[MCM-41]全晶体介观结构沸石的细节, 和 b) H-Y[MCM-41]全晶体介观结构沸石在不同焦点的细节。电子衍射图以插图形式包含在其中。

图 11 显示了本发明全晶体介观结构沸石的 TEM 图像。

图 12 显示了本发明全晶体介观结构沸石的 TEM 图像。

图 13 显示了 1,3,5-三异丙基苯通过未改性传统沸石 H-Y 催化裂化的图解。

图 14 显示了 1,3,5-三异丙基苯通过本发明全晶体介观结构沸石催化裂化的图解。

图 15 显示了以转化对时间表示的全晶体介观结构沸石 H-

Y[MCM-41]、标记的 Meso-HY、其未改性的沸石状变型 H-Y 和传统 Al-MCM-41 对 1,3,5-三异丙基苯裂化的催化活性。在 120°C 用 1,3,5-三异丙基苯饱和的 He 气流以 50 mL/min 在 200°C 流过 50 mg 催化剂。

图 16 显示了用全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]、标记的 Meso-H-Y 对 1,3,5-三异丙基苯的催化裂化，与二异丙基苯和异丙基苯比较。将 H-Y[MCM-41]的结果与得自市售未改性的全晶体沸石 H-Y 的标准结果相比较。全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]进行的催化裂化具有较高的选择性和减少的苯产量。

图 17 显示了全晶体介观结构沸石 H-Y、H-Y[MCM-41]、标记的 Meso-H-Y 与传统非中孔(non-mesolytic)沸石 Al-MCM-41 比较的水热稳定性。

图 18 显示了以转化率(纵坐标)对时间(横坐标)表示的全晶体介观结构沸石 H-MOR[MCM-48]、标记的 Meso-HMOR 及其未改性的沸石状变型 H-MOR 对 1,3,5-三异丙基苯裂化的催化活性。在 120°C 用 1,3,5-三异丙基苯饱和的 He 气流以 50 mL/min 在 200°C 流过 50 mg 每种催化剂、H-MOR[MCM-48]和 H-MOR。

图 19 显示了以转化率(纵坐标)对时间(横坐标)表示的全晶体介观结构沸石 H-ZSM-5[MCM-41]、标记的 Meso-H-ZSM-5 及其未改性的沸石状变型 H-ZSM-5 对 1,3,5-三异丙基苯裂化的催化活性。在 120°C 用 1,3,5-三异丙基苯饱和的 He 气流以 50 mL/min 在 200°C 流过 50 mg 每种催化剂、H-ZSM-5[MCM-41]和 H-ZSM-5。

图 20A，在左手侧 Y 轴显示了纳米结构 H-MOR[ZNR]和未改性的全晶体沸石 H-MOR 对 1,3,5-三异丙基苯的转化与时间的关系。还在右手侧 Y 轴显示了随时间的变化由 H-MOR 生成的苯/由 H-MOR[ZNR] 生成的苯的比率。在 120°C 用 1,3,5-三异丙基苯饱和的 He 气流以 50 mL/min 在 200°C 导入到 50 mg 每种催化剂、H-MOR[ZNR] 和 H-MOR 上。

图 20B 显示了传统全晶体沸石 H-Y(Si/Al=15)及其全晶体介观

结构变型 H-Y[MCM-41]的微活性测试(MAT)结果。

图 20C 显示了得自传统全晶体沸石 H-Y(Si/Al=15)及其全晶体介观结构变型 H-Y[MCM-41]微活性测试(MAT)的 LPG 馏分的组成。

图 21 显示了在不同催化剂混合物对标记的 PE 的重量比率下: (A)无催化剂, (B) H-ZSM-5:PE 1:2, (C) H-ZSM-5[MCM-41]:PE 1:2, (DH-ZSM-5:PE 1:1, (E) H-ZSM-5:PE 2:1,(F) H-ZSM-5[MCM-41]:PE 1:1, 和(G) H-ZSM-5[MCM-41]:PE 2:1, 聚乙烯(PE)随温度的失重百分比。

图 22 显示了下述物质的 FTIR 光谱: a) H-Y[MCM-41], b) NH₄-Y[MCM-41], c) NH₂(CH₂)₂NMe₃Cl, d) NH₂(CH₂)₂NMe₃-Y[MCM-41], d) Rh(PPh₃)₃Cl, 和 e) Rh(PPh₃)₃NH₂(CH₂)₂NMe₃-Y[MCM-41]。

图 23 显示了显示产量结果的微活性测试(MAT), 其中使用全晶体介观结构沸石 HY[MCM-41]作为添加剂加入到传统未改性沸石 H-Y 中, 对真空瓦斯油进行流化催化裂化。X-轴从左到右的结果表示无添加剂的 100% H-Y、10% H-Y[MCM-41]添加剂添加到催化剂中、20% H-Y[MCM-41]添加剂添加到催化剂中、50% H-Y[MCM-41]命名添加剂添加到催化剂中和 100% H-Y[MCM-41]。

发明详述

定义

为了方便, 在进一步描绘本发明之前, 在此集中了应用于说明书、实施例和权利要求的某些术语。这些定义应根据本公开的剩余部分来阅读, 并应按照本领域中熟练技术人员的理解。

本文所用冠词"一"是指一个或多于一个(即至少一个)。例如, "一元素"意思是一种元素或多于一种元素。

术语"催化剂"为领域中公认的, 是指可显著影响化学反应的速度而本身不被消耗或无明显改变的物质。

术语"包含"和"包含在内"指开放式含义, 即还可包括其它成分。

术语"裂化"为领域中公认的,是指任何将有机化合物分裂为较小分子的过程。所用术语"包括"是指"包括但不限于"。"包括"和"包括但不限于"可互换使用。

"MCM-41"表示物质的流动复合物,是指具有六角形孔排列形式的无定形中孔二氧化硅,其平均孔径为约 2-10 nm。

"MCM-48"表示物质的流动复合物,是指具有立方体孔排列形式的无定形中孔二氧化硅,其平均孔径为约 2-10 nm。

"MCM-50"表示物质的流动复合物,是指具有层状孔排列形式的无定形中孔二氧化硅,其平均孔径为约 2-10 nm。

术语"中孔的"为领域中公认的,是指具有居间大小的孔的多孔材料,其孔径为约 2-约 50 纳米。

术语"介观结构"为领域中公认的,是指包含中孔的结构,所述中孔在介观(mesoscopic)或纳米规模控制材料的结构,包括有序和无序介观结构材料及纳米结构的材料,即,材料中的至少一维为在纳米大小的范围,如纳米管、纳米环、纳米棒、纳米线、纳米板等。

本文所用术语"介观结构沸石"包括所有晶体中孔材料,如沸石、磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛等。其介观结构可为有序中孔(ordered mesoporosity)形式(如在 MCM-41、MCM-48 或 SBA-15 形式)、无序中孔形式(如中孔泡沫(mesocellular foams)(MCF))或中尺度形态形式(mesoscale morphology)(如纳米棒和纳米管形式)。注释沸石[介观结构]用于命名不同类型的介观结构沸石。

"MOR"表示丝光沸石,其为在气斜方晶结构中包含约 2 摩尔钠和钾和约 1 摩尔钙的沸石。该术语还包括 MOR 的酸性形式,其也可用"H-MOR"表示。

"MSU-S(MFI)"表示由孔径为约 2-15 nm 的纳米沸石制备的中孔材料。(MFI)是指其结构。

"MSU-S(BEA)"表示由孔径为约 1-15 nm 的纳米沸石制备的中孔材料。(BEA)是指其结构。

"PNA"表示 MCM-41 的半晶体形式。

"SBA-15"表示具有高达 30nm 孔径以六角形方式排列孔壁厚达 6nm 的中孔(铝)二氧化硅。

术语"表面活性剂"为领域中公认的,是指任何表面活性剂或改变表面性质的物质,通常降低水的表面张力。溴化十六烷基三甲基铵为表面活性剂的非限制性实例。

"Y"表示八面沸石,其为在其八面体晶体结构中包含 2 摩尔钠和 1 摩尔钙的沸石。该术语还包括 Y 的酸性形式,其也可用"H-Y"表示。

术语"沸石"如国际沸石联合组织(Section 1.3)所定义,包括天然和合成沸石以及具有相关性质和/或结构的分子筛和其它微孔和中孔材料。术语"沸石"还指铝硅酸盐矿产品结构的基团或基团的任何成员,所述铝硅酸盐矿产品包含如钠和钙或较少见的钡、铍、锂、钾、镁和锶阳离子;其特征为比率(Al+Si):O = 约 1:2,可进行离子交换的开放式四面体框架结构,以及与水分子的松弛结合使得可进行可逆脱水作用。术语"沸石"还包括"沸石-相关性材料"或在磷酸铝、磷酸镓、磷酸锌、磷酸钛等的情况下用其它元素置换 Si^{4+} 或 Al^{3+} 而制备的"类沸石"(如, MeAPO、SAPO、ElAPO、MeAPSO 和 ElAPSO)

"ZSM-5"或"ZSM-5(MFI)"表示流动合成沸石-5。该术语还包括 ZSM-5 的酸性形式,其也可用"H-ZSM-5"表示。(MFI)涉及其结构。

在 *Journal of Organic Chemistry* 每卷的第一期都有供本领域中有有机化学普通技术人员使用的这些缩写的综合目录;该目录通常为表格形式,其名称为 Standard List of Abbreviations。

为了本发明的目的,化学元素按照 CAS 版本的 Handbook of Chemistry and Physics, 67th Ed., 1986-87 封二的元素周期表确证。

也将上面描述的沸石结构、亚基和其它组合物的等价物考虑在内,包括与之相应的这些材料,其具有大体相同的性质(如,生物相容性),其中对其的取代基的一种或多种简单的改变不会对这些分子达成其预期目的功效产生负面影响。一般而言,本发明的化合物可

通过通用反应方案中示例的方法如下面描述的方法制备，或通过使用易得的起始原料、试剂和常规合成程序对其改性而制备。在这些反应中，还可使用他们自己知道而在此没有提及的变更。

全晶体介观结构沸石的合成

近年来，通过选择用作结构导向试剂(SDA)的有机分子、控制合成条件和合成后处理，在合成具有所需性质的沸石方面增长了专业知识， van Bekkum, H., Flanigen, E. M., Jacobs, P. A., Jansen, J. C.(editors) Introduction to zeolite Science and Practice, 2nd edition. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, 137; Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, M. E., Nature, 2002, 417, 813 -821; Davis, M.E.,等, Chem. Mater., 1992, 4, 756-768; de Moor P-P.E.A.等, Chem. Eur. J., 1999, 5(7), 2083-2088; Galo, J. de A. A.,等, Chem. Rev., 2002, 102, 4093-4138。同时，通过使用不同的表面活性剂和合成条件使得有序中孔材料家族不断发展壮大。Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, M. E., Nature, 2002, 417, 813 -821; Galo, J. de A. A.,等, Chem. Rev., 2002, 102, 4093-4138; Ying, J. Y.,等, Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 56-77。本文公开的全晶体介观结构沸石家族为由具有受控中孔的沸石结构构成的单相杂化材料，其填补了晶体微孔材料和无定形中孔材料之间的空白。依照本发明，使用表面活性剂渗透全晶体沸石结构以形成孔，更明确地说，在全晶体沸石结构体积的至少一部分形成多个中孔。中孔表面包围着每个介观结构内的每个中孔。全晶体包括具有包含具有重复结构的一相或多相的所有固体，所述重复结构是指晶胞在至少 10nm 的空间内重复。例如，全晶体沸石结构可具有单一晶体、单晶或多晶。多晶包括具有具有重复结构的多于一相的所有固体，所述重复结构是指晶胞在至少 10nm 的空间内重复。在适于在全部全晶体沸石或其体积的一部分达到所需中孔结构的时间、温度和 pH 条件下，将全晶体沸石暴露于表面活性剂。据预测，任何全晶体无机材料都具有类似的结构，可

通过类似的方法制备和/或被使用，例如，沸石、全晶体沸石或所描述的沸石类。

与图 1A 相反，图 1B 为本发明全晶体介观结构沸石 200 的示意图，其特征为在沸石结构 205 的整个体积中渗透了中孔 210 的全晶体沸石结构 205。包围中孔 210 的介观结构 215 为全晶体。相邻中孔之间的孔壁或内壁的壁厚为 230。如图 1B 所示，介观结构 215 和中孔 210 出现在沸石结构 205 的 220 侧面。尽管在该示意图中没有描述，但可从介观结构沸石 200 的其它侧面看到所述介观结构和所述中孔。

现在参考图 1A 和 1B，与本发明全晶体介观结构沸石 200 的全晶体介观结构 215 不同，在聚集的晶体中孔沸石核材料 100 中，包围中孔径的孔容积 110 的孔壁为不连续的，以多沸石核晶体为特色，如，105a、105b、105c。

全晶体介观结构沸石的合成适用于广泛范围的各种材料。第一策略以在表面活性剂存在下对沸石结构的短程重组为基础，以调节中孔性而不损失沸石状全结晶度。将沸石加入到含有表面活性剂的 pH 受控溶液中。或者，将沸石加入到 pH 受控溶液中，然后加入表面活性剂。pH 受控溶液可为，例如，pH 范围为约 8-约 12 或约 9-约 11 的碱性溶液，或者，该碱性溶液的 pH 可为约 10。选择碱的强度核碱性溶液的浓度以提供所需范围的 pH。可使用落在所需 pH 范围内的任何合适的碱。

根据本发明，可使用的表面活性剂包括阳离子、离子、中性表面活性剂和/或混合物。根据所混合的表面活性剂核沸石，表面活性剂的量可有所不同。例如，在一个实施方案中，表面活性剂的重量为约等于加入到溶液中的沸石的重量。或者，表面活性剂的重量可为加入到溶液中的沸石的重量约一半。

将所述混合物进行水热处理一段时间，选择合适的时间以使全晶体沸石达到所需的介观结构，例如，H-Y[MCM-41]为具有包围六

角形孔排列形式的全晶体介观结构 八面沸石的全晶体酸性形式。类似地，H-Y[MCM-48]为具有包围立方体孔排列形式的全晶体介观结构 八面沸石的全晶体酸性形式，H-Y[MCM-50]为具有包围层状孔排列形式的全晶体介观结构 八面沸石的全晶体酸性形式等。通常，时间和温度为相关的，要达到所需中孔性和某些介观结构，较高的温度需要较短的时间，相比而言，要达到相同的中孔性，较低的温度将需要相对较长的时间。因为时间和温度的相关性，当对混合物进行水热处理时，可使用任何合适的时间和温度组合。例如，温度范围为约室温-约 60℃，或者，温度范围为 100-约 200℃。其中温度为约 60℃或更高时，所述受控的温度条件在水热条件下发生，如在密封的反应器中。时间范围为约 1 小时-两周。

在两个合成实验中，时间、温度、沸石类型和量的阐述保持不变，但是第一个合成中的 pH 为 9，第二个合成中的 pH 为 11。在两个合成实验中采取不同 pH 的结果导致两个全晶体沸石介观结构互不相同。更明确地说，相比而言，在 pH 为 9 的溶液中合成的全晶体沸石介观结构特点为具有较少中孔表面，因为较少的中孔被结合传统全晶体沸石，而在 pH 为 11 的溶液中合成的全晶体沸石介观结构具有更多中孔表面，因为较高的碱浓度导致中孔性增加。

在示例性的合成中，将沸石加入到包含溴化十六烷基三甲基铵 (CTAB) 表面活性剂的稀释的 NH_4OH 溶液中。在约 100-约 200℃、约 120-约 180℃、约 140-约 160℃或约 150℃对该混合物进行水热处理约 20 小时或过夜，在此期间沸石结构经历了短程重组，以调节 MCM-41 型介观结构。较高的表面活性剂浓度和较长时间的水热处理会生成具有 MCM-48 型介观结构的介观结构沸石。洗涤和构造后，除去表面活性剂，例如，通过煅烧或萃取表面活性剂。在一个实施方案中，将所得材料在最大温度为约 500-600℃或约 550℃下在 N_2 中煅烧；然后在空气中除去表面活性剂。表面活性剂去除技术根据，例如从介观结构沸石中除去所有表面活性剂所需的时间来选择。

该合成方案可用于制备具有各种沸石状结构的介观结构沸石。

不想被任何理论束缚，据信，pH 受控溶液软化传统全晶体沸石表面，使得表面活性剂渗透沸石，产生介观结构沸石。更明确地说，使用可使表面活性剂渗透沸石结构而不溶解该沸石的 pH 条件。当表面活性剂渗透沸石时，形成中孔，被渗透的部分暴露于 pH 受控的溶液并被软化，从而使表面活性剂可进一步渗透。渗透以该方式在整个沸石体积中持续进行。通过沸石的渗透可以任何单一方向或以混合方向，如该渗透可通过 x 轴方向、y 轴方向、z 轴方向，或其任何组合。该渗透方向或速度不必为线性的。渗透可为有序的或任选地，该渗透和从而形成的中孔可为无序的或随机的。任选地，一种或多种中孔交叉、互连、会聚和/或成行排列，这会影晌所得中孔全晶体介观结构的排列。表面活性剂使渗透进入全晶体沸石，产生中孔。表面活性剂的类型至少部分决定中孔的大小，包括，例如，中孔直径的尺寸和/或中孔横断面的大小。在没有表面活性剂时，将 pH 受控溶液，例如 pH 为 10 的碱，在受控的时间和温度条件下与沸石混合，观察不到进入传统全晶体沸石的渗透。

某些传统全晶体沸石非常稳定(如，ZSM-5, MOR, CHA 等)，很难在这些沸石中结合中孔(度)。在这些情况下，必须使用强碱，如 pH 范围为约 11-约 14 或约 12-约 13，或酸，如 pH 范围为约 2-约 6 或约 3-约 5 或为约 4 的 HF，来溶解二氧化硅，并软化传统全晶体沸石表面，以使表面活性剂渗透并在全晶体沸石中产生中孔。

具有较高密度结构的传统全晶体沸石(如 ZSM-5)相对于较低密度全晶体沸石对酸和碱更具耐受性。具有低溶解度(如 ZSM-5)和/或较高密度的沸石对于酸和碱的渗透相对稳定，因此，在合成方案中，可使用 pH 范围为约 10-约 14 的稀释的四甲基铵氢氧化物(TMA-OH)或酸，如 pH 范围为约 2-约 6 的 HF 代替 pH 范围为约 9-约 10 的稀释的 NH_4OH 溶液。更明确地说，单独用碱处理，即使在很高的 pH，也不足以软化一些非常稳定的沸石。酸 HF 溶解二氧化硅并软化高

密度结构的传统全晶体沸石(如, ZSM-5)的结构。通过将传统全晶体沸石暴露于 HF 软化后, 通过加入 pH 为约 9-约 11 的碱性溶液来提高 pH, 加入合适的表面活性剂, 根据沸石和所需中孔性体积来选择表面活性剂的量。将该混合物暴露于适当的时间和温度条件, 以提供所需中孔性, 并在全晶体介观结构沸石中得到介观结构。

在另一示例性的合成中, 将全晶体沸石加入到包含中性表面活性剂, 如 PLURONIC(C)(得自 BASF(Florham Park, NJ)的 pH 为约-2-约 2 或约-1-约 1 或为约 0 的酸溶液中。将所得混合物暴露于适当的温度条件, 选择反应时间以达到所需介观结构。该混合物可保持室温搅拌约 1 天-约 1 周。或者, 对该混合物进行水热处理。在一个实施方案中, 在 120°C 下对该混合物进行水热处理约 4 小时-约 1 周。所得中孔的孔径为约 5-60 nm。中孔表面包围介观结构的每个中孔。

还可通过众所周知的技术对中孔孔径和结构方便地进行调节, 如使用不同脂肪族链长度的表面活性剂、非-离子表面活性剂、三嵌段共聚物、溶胀剂等。例如, 使用较长链长的表面活性剂可增加孔径, 相反, 使用较短链长的表面活性剂则减小孔径。例如, 使用溶胀剂会使表面活性剂微粒膨胀。可单独或联合使用任何这些中孔孔径和介观结构的体系结构(architecture)改变特性。同样, 可使用合成后处理(如, 硅烷化作用(silanation)、接枝、表面官能化作用、离子交换作用、均相催化剂的固定化作用和金属纳米簇的沉积作用)进一步提高材料的结构特性和/或改性它们的表面化学。

本发明另一方面的特色为如图 1C 示例的介观结构。可以沸石在 pH 受控介质, 无论是酸性或碱性介质中溶解, 然后在表面活性剂的存在下进行水热处理为基础得到该介观结构。可用的合适的表面活性剂包括阳离子、离子、中性表面活性剂和/或阳离子、离子和中性表面活性剂的组合。根据所选择的表面活性剂和所选择的沸石, 表面活性剂的量可有所不同。例如, 表面活性剂可为约等于加入到溶液中的沸石的重量, 或者, 表面活性剂的重量可为加入到溶液中的

沸石的重量约一半。当 pH 受控介质为碱时，溶解沸石的 pH 范围为约 10-约 14。当 pH 受控介质为酸时，溶解沸石的 pH 范围为约 2-约 2，当用 HF 时，pH 范围为约 2-约 6。在这些更极端的 pH 条件下，得到其中一开始孔壁无定形的中孔固体。稍后，可将所述孔壁转化为影响中孔结构或不影响中孔结构的沸石状。更明确地说，在沸石暴露于该强 pH 处理后，通过加入，如 NH_4OH 和表面活性剂(如，CTAB)将 pH 调至约 10，并生成自装配的部分溶解的沸石。可对该混合物进行水热处理或在室温下搅拌一段时间，以获得高度稳定的中孔无定形硅铝酸盐。更明确地说，如果将该合成混合物在约 100-150 $^{\circ}\text{C}$ 下进行水热处理，则可获得高度稳定的中孔无定形硅铝酸盐。或者，将该合成混合物在室温下搅拌足够的时间(约 4 小时-约 1 天)，以获得高度稳定的中孔无定形硅铝酸盐。该中孔无定形硅铝酸盐在回流条件下煮沸 48 小时后仍能保持其中孔性。所生成材料的酸度高于得自非沸石状二氧化硅和氧化铝来源的无定形中孔材料的酸度。当将该合成混合物进行更长时间的(约 12 小时-约 2 周)水热处理时，则得到沸石状介观结构。通过调节合成条件(如，pH、时间、温度、沸石类型、表面活性剂浓度)，可制备不同的沸石纳米结构，例如，纳米管、纳米环、纳米棒、纳米线、纳米板、纳米纤维、纳米盘的等。再参照图 1C，包含纳米棒的纳米结构得自相邻的成员(如，第一纳米棒邻近的第二纳米棒)。相邻的成员(如，相邻的纳米棒)之间可形成空隙。每个纳米结构成员限定多个孔(如，每个纳米棒在其结构中具有孔)。不同的成员可在单一纳米结构中连接在一起，例如，纳米棒可与纳米环相邻。

已通过该方法以三个步骤制备了沸石状纳米棒(ZNRs): (i)在 pH 受控介质中对沸石进行碱处理，以部分溶解该沸石并产生无定形硅铝酸盐的混悬液，(ii) 调节 pH 并加入表面活性剂，以生成 MCM-41，和(iii) 在通常为约 100-约 200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围对所得固体进行水热处理约 12 小时-约 2 周。在最后一步中，MCM-41(六角形孔排列形式)

介观结构首先转化为 MCM-48(立方体孔排列形式), 然后转化为 MCM-50(层状孔排列形式), 而无定形孔壁转化为晶体沸石状。MCM-50 为层状结构, 其为包含纳米管、纳米环、纳米棒、纳米线、纳米板等的沸石状纳米结构的前体。通过采用步骤(i)-(iii)生成的特定纳米结构由所选择的沸石、表面活性剂、温度、时间和 pH 决定。可选择沸石和其它条件得到单一纳米结构形状(如, 都为纳米棒), 或者, 复杂纳米结构形状。不想被任何单一理论束缚, 看来得到了纳米结构, 至少一部分为纳米结构, 因为被 pH 受控溶液溶解无定形硅铝酸盐混悬液的沸石保持一定程度的沸石状连通性, 其为沸石起始原料的特征。据预测, 在溶解的溶液, 即无定形硅铝酸盐的混悬液中仍存在沸石的一些 IR 光谱特征谱带。相反, 如果不是溶解沸石生成无定形硅铝酸盐的混悬液, 而是将氧化铝、二氧化硅(silica)或无定形硅铝酸盐暴露于上面描述的步骤(ii)-(iii), 则无法形成纳米结构。

尽管该纳米结构为晶体, 但它们不是全晶体。它们在一个方向具有少数单元, 为半晶体或为多晶型。半晶体和多晶型是指, 例如, 纳米大小的晶体、晶核或微晶聚集形成固体。晶胞为晶体结构或晶体材料中最简单的重复单元。纳米结构具有开放式结构。由于在空间的延伸结构以及由于多种结构之间的空间或结构本身内的空隙, 它们具有较高的表面积。这些纳米结构通常还具有较高的外表面积。在一个实施方案中, 一个纳米结构与另一纳米结构相邻。图 1C 显示了本发明的纳米结构沸石的 TEM 图像, 其中所述纳米结构形状包含纳米棒。纳米棒的厚度为约 5 nm。如所描述的那样, 所述纳米棒相互邻近, 且所述纳米棒为弯曲的。在 TEM 图像中看到的弯曲的棒的背景为噪音, 可被忽略。

沸石样材料, 其代表不断成长的无机核有机/无机分子筛家族, 还可用作介观结构沸石合成中的前体, 因为上面描述的合成方法可适于广泛的各种材料。

介观结构沸石核制备本发明介观结构沸石的方法使用可得到的、便宜的、无毒的、不产生废物的材料。提高沸石中多孔度的以前的尝试需要更多的步骤，其操作限制了对最终结构的控制，并使用更贵且有毒的材料。该方法在先有技术方法的材料成本和生产效率方面有所改善，需要较少的步骤来达到提高沸石中的多孔度。此外，本发明的方法产生全晶体介观结构沸石。本发明的方法还产生具有大面积的纳米结构沸石。

介观结构沸石的结构

用 XRD 研究介观结构沸石的杂化结构。图 1D-3 分别显示了 H-Y[MCM-41]、H-MOR[MCM-41]和 H-ZSM-5[MCM-41]的 XRD 图型。本文所用对介观结构沸石的命名惯例，如，H-Y[MCM-41]首先包含起始沸石结构，如 H-Y，然后相邻的在括号中的为介观结构的名称，如，[MCM-41]。介观结构沸石 H-Y[MCM-41]保留了沸石 H-Y 全结晶度，并具有六角形孔[MCM-41]的特点。全晶体介观结构包围这些由本发明形成的六角形中孔。因此，所得结构为特色为[MCM-41]型介观结构的全晶体 H-Y 材料。为了方便，将其称为 H-Y[MCM-41]。

图 1D 显示了介观结构沸石 H-Y[MCM-41]的 X-射线衍射图，包括有序介观结构 MCM-41(由在低角度的 XRD 峰显示)和沸石状全晶体结构 H-Y。图 2 显示了介观结构沸石 H-MOR[MCM-41]的 X-射线衍射图包括有序介观结构 MCM-41(由在低角度的 XRD 峰显示)和沸石状晶体结构 H-MOR。图 3 显示了介观结构沸石 H-ZSM-5[MCM-41]的 X-射线衍射图，包括有序介观结构 MCM-41(由在低角度的 XRD 峰显示)和沸石状晶体结构 H-ZSM-5。现在参考图 1D-3，在低和高 2θ °值处的非常密的峰显示了有序介观结构和该家族材料的沸石状结晶度。在所有情况下，在低 2θ °值处的峰可被指示为表示 MCM-41 存在的六角形对称，而在高 2θ °值处的清晰的 XRD 峰则分别相应表示沸石 Y、MOR 和 ZSM-5。这种观察结果是值得注意的，因为以前在中孔金属氧化物中没有观察到远程结晶度，只

在使用三嵌段共聚物制备的厚壁中孔材料中得到过半晶体(由于沸石纳米簇的存在)。Kloetstra, K. R., et al, Chem. Commun, 1997, 23, 2281-2282; Liu, Y.等, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 7, 1255-1258; On, D. T., et al, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 17, 3248-3251。

用红外光谱(FTIR)研究了介观结构沸石的连通性(见图 4-5)。图 4 显示了全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]、标记的 Meso-H-Y 和沸石 Y 的 FTIR 特征峰。再参考图 4, 全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]、标记的 Meso-H-Y 的 FTIR 光谱在顶部, 未改性传统全晶体沸石 H-Y 的 FTIR 光谱在底部。图 5 显示了 H-Y[MCM-41](上面顶部)、H-MOR[MCM-41](上面中间)、H-ZSM-5[MCM-41](上面底部)的 FTIR 光谱和它们的传统全晶体沸石状变型 H-Y(下面顶部)、H-MOR(下面中间)、H-ZSM-5(下面底部)的 FTIR 光谱。全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]的光谱为上面顶部的光谱, 未改性的全晶体沸石 H-Y 的光谱为下面顶部的光谱。全晶体介观结构沸石 H-MOR[MCM-41] 的光谱为上面中间的光谱, 未改性的全晶体沸石 H-MOR 的光谱为下面中间的光谱。全晶体介观结构沸石 H-ZSM-5[MCM-41]的光谱为上面底部的光谱, 未改性的全晶体沸石 H-ZSM-5 的光谱为下面底部的光谱。在图 5 中可观察到每个全晶体介观结构沸石和其相应的未改性全晶体沸石的相配, 这表示在全晶体介观结构沸石中存在沸石状连通性。图 5 显示出值得注意的全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]、H-MOR[MCM-41]和 H-ZSM-5[MCM-41]和它们相应的未改性全晶体沸石状变型 H-Y、H-MOR、H-ZSM-5 的相配, 与高度稳定的 Al-MCM-41 相反, 由于有缺陷的沸石状连通性, 其只存在一个 IR 宽峰。Liu, Y., Pinnavaia, T.J., J. Mater. Chem., 2002, 12, 3179-3190; Kloetstra, K. R.,等, Chem. Commun, 1997, 23, 2281-2282; Liu, Y.等, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 7, 1255-1258。在 H-Y[MCM-41] 介观结构沸石样品中 960 cm^{-1} 处的峰, 为壁表面上硅烷醇基团的特征, 此为介观结构沸石的中孔/沸石状杂化性质的

另外的证据。Geidel, E.,等, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 65, 31-42.

可适当通过在 77K 的氮气物理吸附来研究介观结构沸石中清晰的中孔性的存在。Storck, S.,等, *Applied Catalysis A: General*, 1998, 17, 137-146。图 6-8 分别显示了全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]、H-MOR[MCM-41]和 H-ZSM-5[MCM-41]及其未改性的沸石状变型, H-Y、H-MOR 和 H-ZSM-5 在 77K 的氮气等温线。在每个介观结构样品中, 成形良好的窄孔径分布中孔性的存在是显而易见的。所述中孔性的孔径为受控的, 以使特定全晶体介观结构沸石中的每个中孔的直径和或横截面积落在窄孔径分布。根据本发明的全晶体介观结构沸石, 在一个实施方案中, 超过 95%的中孔的孔径(如, 直径和/或横截面积)落在平均孔径的 $\pm 10\%$ 。在另一实施方案中, 超过 95%的中孔的孔径(如, 直径和/或横截面积)落在平均孔径的 $\pm 30\%$ 。在又一实施方案中, 超过 95%的中孔的孔径(如, 直径和/或横截面积)落在平均孔径的 $\pm 75\%$ 。包围直径受控中孔的每个孔壁或中孔表面大小基本相同。本发明的全晶体介观结构沸石具有受控的中孔性孔径横截面积。其中基本上为圆柱形的中孔除具有孔径横截面积外还具有孔径直径。但是, 当中孔形状不为圆柱样而为, 如狭缝形, 蠕虫样, 如, 在包围示例性中孔的中孔表面的深度的至少一部分具有不断改变的直径或未定义的形状时, 则这样的中孔表面的至少一部分具有受控的中孔横截面积。中孔的大小由, 例如, 当从传统未改性全晶体沸石制备全晶体介观结构沸石时所选择的表面活性剂和/或所用表面活性剂的量控制。将介观结构结合到沸石中的先前的尝试未能得到这样可导致沸石中的基本上所有的中孔都具有基本相同的大小(如, 直径和/或横截面积)和受控的孔排列形式(如, 具有六角形孔排列形式的[MCM-41])的受控的中孔性。相反, 在沸石中形成介观结构的先前的尝试得到了任何或范围为小、中至大尺寸的较宽孔径分布的孔、不同形状的孔和不受控制的排列的组合。

可在样品中导入中孔性的有效体积。例如,参考图 6,当沸石为介观结构时,中孔容积大致增加一倍。按照本发明的原理,在此实例中,未改性的沸石 H-Y 具有的 30 cc/g 中孔容积,而全晶体介观结构沸石标记的 Meso-HY,其为 HY[MCM-41],具有的 0.65 cc/g 中孔容积。传统沸石仅在低压力下吸附氮气,产生 I 型等温线,其为微孔材料的特征 Storck, S.,等, Applied Catalysis A: General, 1998, 17, 137-146。但是,本发明的全晶体介观结构沸石在较高局部压力($P/P_0 \sim 0.3$)具有急剧的氮气吸收,其为具有窄孔径分布(孔直径 ~ 2.5 nm)的介观结构材料的特征。Storck, S.,等, Applied Catalysis A: General, 1998, 17, 137-146。图 6-8 显示了全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]、H-MOR[MCM-41]和 H-ZSM-5[MCM-41]及它们的未改性的传统沸石状变型 H-Y、H-MOR 和 H-ZSM-5 的类似结果。图 9 显示了介观结构沸石(深色柱)H-Y[MCM-41](左)、H-MOR[MCM-41](中)和 H-ZSM-5[MCM-41](右)及它们的沸石状变型(浅色柱)H-Y(左)、H-MOR(中)和 H-ZSM-5(右)的孔容积。与传统沸石相比,由于成形良好的、孔径直径窄分布的中孔性的结合,本发明的全晶体介观结构沸石具有超过两倍的孔容积(见图 9)。再参考图 9,所结合的中孔性的体积为可控的。全晶体介观结构沸石中孔性体积由,例如,所加入的表面活性剂的量与沸石的量的比例控制。其它影响中孔性体积的因素包括所用的 pH、时间和温度条件。在一个实施方案中,所加入的受控的 pH 介质的体积为适于得到考虑到沸石定量的所需表面活性剂浓度的量。孔容积以 cc/g,每克沸石的立方厘米数表示。全晶体介观结构沸石的孔容积可为约 0.05 cc/g-约 2 cc/g 或为约 0.5 cc/g-约 1 cc/g。中孔孔径为受控的,中孔容积由用于从沸石产生沸石介观结构的表面活性剂的量和类型控制。时间和温度条件也会影响中孔孔径和/或中孔容积。

介观结构沸石在低局部压力具有更锐的摄取峰,这表明中孔性的存在和略高的孔径。众所周知,在表面活性剂为模板的中孔固体

合成中，可通过改变表面活性剂的脂肪族链长度而容易地调节或控制介观结构中的中孔的大小。Corma, A., *Chem. Rev.* 1997, 97, 2373-2419; Linssen, T., Cassiers, K., Cool, P., Vansant, E. F., *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 103, 121-147; Ying, J.Y.,等, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 56-77。任选地，中孔孔径直径还可由，例如，表面活性剂的选择和/或表面活性剂的量来控制。

以前其他人制备沸石状介观结构材料的尝试导致沸石内的相分离和无定形中孔固体。Karlsson, A.,等, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 27, 181-192; Huang L.,等, *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 2817-2823。此外，一些作者指出由于结构的高曲率造成的表面张力，很难用沸石状壁制备薄壁中孔材料，如 MCM-41。Yang, P.,等, *Nature*, 1998, 396, 152-155。

在本发明的一个方面，通过在得到所需中孔孔径和中孔容积所需的时间和温度条件下将传统沸石暴露于包含合适浓度的经选择的表面活性剂 合适的 pH 受控溶液，如上所述，来制备全晶体介观结构沸石。全晶体介观结构沸石基本上保持相同的外部表面轮廓(如，具有基本上相同的外部尺寸和外部形状)，并基本上与用于制备全晶体介观结构沸石的未改性传统全晶体沸石的周长相同。合适的未改性传统沸石的大小为约 400 nm-约 5 微米。用于形成中孔的条件基本上不改变未改性沸石的外部大小、外部形状或周长。全晶体介观结构沸石的密度低于未改性沸石的密度，但是，该密度差异是由于当中孔形成时所除去的沸石造成的。此外，当从全晶体传统未改性沸石制备全晶体介观结构沸石时，所得全晶体介观结构沸石保持未改性传统沸石的全结晶度。

当未改性传统沸石在其结构中具有化学组成时，在传统沸石中形成中孔后，所得结构中的化学组成将基本上与用作原料的未改性传统沸石结构中的化学组成保持相同。未改性传统沸石的外表面(如，沸石周边附近)到内核的化学组成可有所不同。但是，未改性传

统沸石结构中的化学组成，无论从沸石周边到内核为不变的或是不同的，当在沸石中形成中孔时其都不会改变。因此，形成中孔从而生成全晶体介观结构沸石不会从化学上改变传统沸石的结构。从未改性传统全晶体沸石到全晶体介观结构沸石，沸石的化学计量没有变化。

以前其他人对在沸石中形成介观结构的尝试导致未改性传统沸石结构中化学组成发生改变。例如，在包含 Si 和 Al 的沸石中，先有方法用选择的碱处理沸石，以使从沸石中除去的 Al 比 Si 多。当使用这样的脱铝方法时，沸石结构中的化学组成的至少一部分发生变化，明确地说，为四配位氧化铝比率的变化(the tetracoordinated alumina ratio changes)。当将本发明的方法用于包含 Si 和 Al 的沸石时，在本发明的介观结构沸石中，介观结构沸石结构中的氧化铝仍为四配位的(tetracoordinated)。

通过透射电子显微术(TEM)获得了介观结构沸石的杂化单相性质的直接证据。图 10a 和 10b 显示了在不同焦点处 H-Y[MCM-41]介观结构沸石微观结构的两个详情，其中可在单相中观察到结晶度和有序的中孔性。图 11-12 中显示了介观结构沸石的另外的 TEM 图像。

介观结构沸石杂合性质的另外的证据来自催化作用。中孔的存在，大表面积，以及孔壁或相邻中孔之间内壁的厚度为(~ 2 nm)。与传统未改性沸石相比，这必定允许接近大分子并降低本发明全晶体介观结构沸石中的晶内扩散阻力。因此，与沸石相比，一定会在介观结构沸石中观察到对大分子的增强的催化活性。

例如，半晶体中孔材料，如纳米晶体铝硅酸盐 PNAs 和 Al-MSU-S_(MFI)，在异丙基苯裂化(其通常与强布忍司特酸度相关)中表现出明显低于传统 H-ZSM-5 的活性。但是，介观结构沸石表现出更大的活性，这很可能是由于它们的全沸石状结构和中孔的存在。例如，H-ZSM-5[MCM-41]在 300 °C 转化 98% 的异丙基苯，而市售 H-ZSM-5 在同样的条件下只转化 95%。

化学物种在介观结构沸石的固定由红外光谱(FTIR)确证。将被固定的纯化学物种、介观结构沸石和按照本文描述的方法制备的物种改性的介观结构沸石全部由 FTIR 分析。物种改性的介观结构沸石展现出的化学物种的 FTIR 谱带在洗涤样品后没有消失。

一些固定在介观结构沸石上的化学物种被用作均相催化剂的配体。这种均相催化剂的固定由红外光谱(FTIR)确证, 还通过均相催化剂和固定在介观结构沸石上的均相催化剂的催化试验确证。在洗涤样品后重复这些实验, 未观察到较大变化, 这表明该方法适于固定化学物种和均相催化剂。

应用

介观结构沸石独特的结构将用于各种领域, 并应当克服某些与传统沸石有关的局限性。作为催化剂为沸石最重要的应用领域, 特别强调了介观结构沸石的催化应用。van Bekkum, H., Flanigen, E. M., Jacobs, P. A., Jansen, J. C.(editors). Introduction to Zeolite Science and Practice, 2nd edition. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, Vol. 137; Corma, A., Chem. Rev. 1997, 97, 2373-2419; Davis, M. E., Nature 2002, 417, 813-821。

介观结构的组合, 大表面积和受控的孔或相邻中孔之间内壁厚度(~ 2 nm)应该使其可接近大分子并降低晶内扩散障碍。因此, 与沸石相比, 应在介观结构沸石中观察到对大分子的增强的催化活性。见图 13-14。图 13-20 包括与 1,3,5-三异丙基苯反应, 将其催化裂化形成 1,3-二异丙基苯。1,3,5-三异丙基苯为原油中的代表性分子, 1,3-二异丙基苯为汽油范围内产品的代表。这些实验为将原油中的分子裂化形成汽油的代替品(surrogate)。

图 13 显示了用沸石 H-Y 催化裂化 1,3,5-三异丙基苯的方法。催化裂化选择性的和/或功效受限的(efficiency limited), 因为沸石 H-Y 的小孔径限制了扩散。由于传统未转化沸石晶体具有受限的扩散, 使得反应产物, 如 1,3-二异丙基苯, 很难脱离沸石。作为结果, 裂

化发生和轻质混合物形成时会导致不需要产物异丙基苯、苯和焦炭的过量形成。图 14 显示了用本发明的介观结构沸石催化裂化 1,3,5-三异丙基苯的方法。与用未改性传统沸石 H-Y 催化裂化相反,全晶体介观结构沸石中较大的孔径、受控的中孔容积和受控的内部或孔壁厚度的存在,使得所需产物,如 1,3-二异丙基苯,很容易从介观结构中离去,并在裂化时避免产生异丙基苯、苯和焦炭。作为结果,该方法具有较高的所需产物 1,3-二异丙基苯的催化裂化转化率。

许多应用中非常需要酸催化剂与清晰的极大孔,特别是石油的瓦斯油馏分时,催化活性或选择性的略微提高将会产生显著的经济效益。Venuto, P. B., Habib, E. T., Jr. Fluidized-Bed Catalytic Cracking With Zeolite Catalysts. Marcel Dekker, New York, 1979; Harding, R. H.,等, Appl Catal. A: Gen., 2001, 221, 389-396; Degnan, T. F.,等, Microporous Mesoporous Mater., 2000, 35-36, 245-252。作为测试反应,我们检测了催化裂化 1,3,5-三异丙基苯(临界尺寸~ 0.95 nm)生成 1,3-二异丙基苯。图 15 显示了以转化为 1,3-二异丙基苯的百分率对时间表示的介观结构沸石 H-Y[MCM-41],其为标记的 Meso-H-Y、沸石 H-Y 和传统 Al-MCM-41 对 1,3,5-三异丙基苯裂化的催化活性。催化裂化在下面的条件下进行:在 120℃下用 1,3,5-三异丙基苯饱和的 He 以 50 mL/min 在 200℃流过 50 mg 每种催化剂。与 H-Y 沸石(71%转化率)和中孔 Al-MCM-41(39%转化率)(见图 15)相比,在 200℃400 分钟之后, H-Y[MCM-41]介观结构沸石被证明对该裂化反应具有优良的催化活性(93%转化率)。该结果归因于其强酸度和介观结构性质的组合。中孔和包围中孔的介观结构大大促进了烃类在 H-Y[MCM-41] 催化剂中的扩散,从而提高了转化率。即使在苛刻的条件下, H-Y[MCM-41]介观结构沸石为稳定的并保持介观结构的完整性。图 17 显示了与非中孔性沸石 Al-MCM-41 相比, H-Y[MCM-41]、标记的 Meso-H-Y 的水热稳定性。例如,即使在煮沸几天之后,煮沸的介观结构沸石 H-Y[MCM-41]标记的 Meso-H-Y 仍保持其物理化学完整

性,即使在这种剧烈处理之后,仍展现出高的 1,3,5-三异丙基苯活性(400 分钟后 87%转化为 1,3-二异丙基苯)。术语煮沸的是为了方便而使用,但是,对材料的特定处理包括将固体悬浮于水中,将水加热使固体材料处于回流条件下。见图 17。该结果表明 H-Y[MCM-41]具有超过无定形 Al-MCM-41 催化剂之上的优良的水热稳定性,后者在暴露于类似的条件之后就失去了其活性和有序介观结构。这些结构显示水热稳定的 H-Y[MCM-41]为晶体材料,其结晶度与无定形 Al-MCM-41 催化剂差别很大,后者煮沸后结构崩溃,使其不能通过催化裂化转化所需的量。

图 19 显示了以转化百分率对时间表示的 H-ZSM-5[MCM-41]、标记的 Meso-H-ZSM-5 及其沸石状变型 H-ZSM-5 对 1,3,5-三异丙基苯裂化的催化活性。在 120°C 下用 1,3,5-三异丙基苯饱和的 He 气流以 50 mL/min 在 200°C 流过 50 mg 每种催化剂 H-ZSM-5[MCM-41]和 H-ZSM-5。H-ZSM-5 被用作增加丙烯产量和提高汽油的辛烷值的裂化催化剂中重要的添加剂。Degnan, T. F.,等, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, 35-36, 245-252。但是,由于其较小的孔, H-ZSM-5 在 200°C 在裂化中为非活性的(400 分钟后 <1%转化为 1,3-二异丙基苯)。在该沸石中结合 MCM-41 介观结构(H-ZSM-5[MCM-41])可成功达到大量的活性,400 分钟后,有 40%的 1,3,5-三异丙基苯转化为 1,3-二异丙基苯(见图 19)。在此实例中,所述活性归因于介观结构沸石的中孔和强酸度。

至今,已报道超过 135 种不同的沸石状结构,但是它们中只有大约十二种具有商业用途,大多为具有 3-D 孔结构的沸石。Corma, A., *Chem. Rev.*, 1997, 97, 2373-2419; Davis, M. E., *Nature*, 2002, 417, 813-821。3-D 中孔的结合对具有 1-D 和 2-D 孔结构的沸石特别有益,它将大大促进晶内扩散。具有 1-D 和 2-D 孔结构的沸石未被广泛应用,因为其孔结构不是最理想的。为了说明具有低孔相互连通性(interconnectivity)的沸石的介观结构加工潜能,通过将具有 1-D 孔的

H-MOR 沸石在合适的时间和温度条件下在表面活性剂的存在下暴露于 pH 受控溶液,将具有 1-D 孔的 H-MOR 制备成具有 MCM-48 介观结构,如上所述。将所得具有 3-D 介观结构的 H-MOR[MCM-48] 在 200℃ 下进行催化裂化 1,3,5-三异丙基苯的检测。图 18 显示了以转化为 1,3-二异丙基苯的转化率对时间表示的 H-MOR[MCM-48] 标记的 Meso-HMOR 及其沸石状变型 H-MOR 对 1,3,5-三异丙基苯裂化的催化活性。在 120℃ 下用 1,3,5-三异丙基苯饱和的 He 气流以 50 mL/min 在 200℃ 流过 50 mg 每种催化剂 H-MOR[MCM-48]和 H-MOR。用 H-MOR[MCM-48]的催化裂化在 400 分钟后展现出 50% 的转化率,这明显高于用 H-MOR 达到的 7%的转化率(见图 18)。与具有 2-D 孔结构的沸石相比,当进行介观结构加工时,具有 1-D 孔结构的沸石显示出更引人注目的提高,这是因为 1-D 孔结构沸石具有更受限的扩散。当进行介观结构加工时,具有 2-D 孔结构的沸石得到 3-D 介观结构。将 1-D 和 2-D 孔结构沸石进行即时加工(instant process)以在全晶体无机材料如沸石中形成介观结构可增加这些未充分利用的沸石的有效性。

介观结构沸石不仅显示出高得多的催化活性,还增强了沸石的选择性。现在参考图 16,市售沸石 H-Y 被用于催化裂化 1,3,5-三异丙基苯。所得产物为 1,3-二异丙基苯、苯和异丙基苯,并将馏分组成结果标准化为 100%。介观结构沸石标记的 Meso-HY,其为 H-Y[MCM-41],在用 H-Y 催化裂化时所有的同样的条件下被用于催化裂化 1,3,5-三异丙基苯。观察到产量的增加 1,3-二异丙基苯(为用沸石 H-Y 产生的 1,3-二异丙基苯的约 110%)和苯和异丙基苯产量的减少(为用沸石 H-Y 产生的苯和异丙基苯的约 75%)。在此实例中,H-Y[MCM-41]介观结构沸石只产生由 H-Y 沸石生成的苯的 75%。见图 16。苯为有毒化合物,其在汽油中的存在日益受到法律的限制。Degnan, T. F.,等, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, 35-36, 245-252。在 H-MOR[MCM-48]的情况下,苯的产量甚至更低,在 H-

ZSM-5[MCM-41]情况下为最低。在小沸石晶体情况下观察到苯产量的降低, 其与具有较大面积的晶体限制连续裂化反应的内在能力有关。Al-Khattaf, S.,等, Appl. Catal. A: Gen. 2002, 226, 139-153。它还减少焦炭的形成, 其为裂化过程中不想要的终产物, 是催化剂失活的原因。因此, 介观结构沸石不仅可提供较高的催化活性和选择性, 还可延长催化剂寿命。

沸石状纳米棒(ZNRs), 介观结构沸石的另一种形式, 也可通过增加活性位点可接近性(accessibility)而增强催化活性。棒状 ZNRs 仅直径为纳米大小的, 因此内部扩散阻力最低。这些新型介观结构沸石(也称为纳米结构)作为石油的瓦斯油馏分的裂化催化剂被测定, 以评价其效能。图 20A 在左右侧 Y 轴显示了 H-MOR[ZNR]和 H-MOR 随时间将 1,3,5-三异丙基苯转化为 1,3-二异丙基苯的百分率。在图 20A 的右手侧第二 Y 轴还显示了随时间变化由 H-MOR 产生的苯/由 H-MOR[ZNR]产生的苯的比率, 图中有箭头指向该数据。在 120°C 下用 1,3,5-三异丙基苯饱和的 He 气流以 50 mL/min 在 200°C 导入到 50 mg 每种催化剂上, H-MOR[ZNR]和 H-MOR。

在 1,3,5-三异丙基苯的裂化中, 由于其中间大小的(0.65 x 0.70 nm) 1-D 孔, 传统 H-MOR 沸石表现出低活性(400 分钟后 7%转化为 1,3-二异丙基苯)。相反, H-MOR[ZNR]在同样条件下的催化活性要高很多(~ 52%转化为 1,3-二异丙基苯)(见图 20A)。催化活性的这种显著提高归因于 ZNRs'的较大表面积, 容易接近活性位点, 并增大晶内扩散系数。

除提高活性外, 由于其纳米结构的棒状形态, ZNRs 还显示出提高的选择性。例如, 与市售沸石 H-MOR 相比, 裂化每摩尔 1,3,5-三异丙基苯 H-MOR[ZNR]产生的苯要少 3 倍(见图 20A 右手侧第二 Y 轴)。苯可包含, 例如, 苯衍生物如甲苯、二甲苯和其它相关衍生物。这种选择性的显著提高还有助于减少焦炭形成, 其为用传统裂化催化剂的主要问题, 特别是包含 1-D 孔的裂化催化剂, 如丝光

沸石。本文描述的简单、经济和通用的合成策略可制备 ZNR，一种壁厚只有几纳米(3-20nm)的晶体材料，其中普遍存在纳米环和结点(junctions)。新型合成策略以中孔材料的“程序”沸石状转化为基础，其避免了纳米规模沸石合成的通常的缺点(如，低产率、分离困难和高压差)，且不需要使用分层前体。ZNRs 的独特晶体结构通过增加到其微孔性的可接近性同时降低微粒间和微粒内扩散障碍，从而提高的大分子催化转化率。

现在参考图 20B 和 20C，通过微活性测试(ASTM D-3907)测定介观结构沸石对原油的精炼。此为评价 FCC(流化催化裂化)催化剂性能的众所周知并得到广泛认可的技术。真空瓦斯油被用作在流化床不锈钢反应器中的进料。在同样的条件下用介观结构沸石及其传统沸石对应物进行该实验。

图 20B 显示了传统全晶体沸石 H-Y(Si/Al=15)及其全晶体介观结构变型 H-Y[MCM-41]的微活性测试(MAT)结果。微活性测试条件包括：反应温度为 500℃，催化剂接触时间为 60 秒，催化剂装料为 1g，催化剂/真空瓦斯油定量为 2，WHSV 为 30 g/h/g。转化率，明确地说，多少真空瓦斯油进料被转化为产物，为了比较，将全部产量标准化为 100%，未改性全晶体沸石 H-Y 的转化率为：61.22%，全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41] 的转化率为：67.20%。尽管在图 20B 中并未描述，该测试的结果提供了用 H-Y 时的 LPG 馏分为 17.45%，用 H-Y[MCM-41]时的 LPG 馏分为 15.27%。图 20C 显示了得自用传统全晶体沸石 H-Y(Si/Al=15) 及其全晶体介观结构变型 H-Y[MCM-41]进行的微活性测试(MAT)的 LPG 馏分的组成，如上面与图 20B 关连的描述。分析 LPG 馏分的组成以确定 LPG 馏分的组分。当使用全晶体沸石 H-Y 时，LPG 馏分为 17.45%。当使用全晶体介观结构沸石 HY[MCM-41]时，LPG 馏分为 15.27%。此外，全晶体介观结构沸石产生更多的烯烃，其为所需的产物。现在参考图 20C 的 X-轴，标记 C3 表示丙烷，标记 C3= 表示丙烯，标记 i-C4

表示异丁烷, 标记 n-C4 表示正丁烷, 标记 i-C4=表示异丁烯, 标记 n-C4= 表示正丁烯。明确地说, 全晶体介观结构沸石比未改性的全晶体沸石在 LPG 馏分中产生更多的丙烯、异丁烯。另外, 全晶体介观结构沸石比用其对应物传统未改性全晶体沸石产生更少的 LPG 馏分。全晶体介观结构沸石的内壁厚度小于未改性全晶体沸石的内壁厚度。因此全晶体介观结构沸石较薄的内壁减少氢化转移反应的发生, 其为不希望转化的烯烃向石蜡转化的原因。因此, 使用全晶体介观结构沸石代替传统未改性全晶体沸石会产生数量增加的所需烯烃。在 MET 中, 样品通常被置于流化床不锈钢反应器中。反应温度为 500℃, 催化剂的量为 3.0 g, 催化剂/油的比率为 2.0, WHSV 为 30 g/h/g, 接触时间为 60 秒。这些测试表明采用 H-Y[MCM-41]代替传统 H-Y 导致汽油产量增加 43%, 丙烯产量增加 75%, 丁烯产量增加 110%。此外, 焦炭形成减少 32%, 总干燥气体减少 23%, LPG(液化石油气)减少 12%。H-Y[MCM-41]中中孔的存在, 使其具有至少两倍于 H-Y 的表面积, 促进原油中较大分子的裂化, 其无法在传统沸石的中孔中被转化。通常, 传统沸石的孔径为约 0.7 nm, 其太小以至于无法有效加工所需的产品, 例如, 包含在重质原油馏分中的烷基苯。需要较大的孔径以帮助提高于烃类材料接触的表面积(包括在孔壁内或中孔表面)。为了比较, 每个被本发明全晶体介观结构的中孔表面包围的中孔的直径可为约 2nm。轻质烯烃产量的增加与由于与传统沸石的厚晶体(~1000 nm)相对的全晶体介观结构沸石中有利的内部或孔壁厚度(~2 nm)的存在而造成的氢转移反应的减少有关。该内部或孔壁厚度还导致过度裂化的减少, 焦炭形成的显著减少以及总干燥气体和 LPG 产量的减少。

因为这些丰富的废物转化为有价值的化学品的可能性同时还可产生能量, 所以塑料的热分解已被重新关注。Williams, P. T. Waste Treatment and Disposal; John Wiley and Sons, Chichester, UK, 1998。酸性催化剂, 如沸石, 已显示可显著降低塑料的分解稳定并控制所

产生产物的范围。Williams, P. T. Waste Treatment and Disposal. John Wiley and Sons, Chichester, UK, 1998; Park, D. W., et al, Polym. Degrad. Stability 1999, 65, 193-198; Bagri, R.,等, J. Anal. Pyrolysis, 2002, 63, 29-41。但是, 微孔沸石严重限制了在塑料降解期间产生的大分子的可接近性。

通过热重分析(TGA)用市售沸石及其相应介观结构沸石对聚乙烯(PE)的催化降解进行研究。图 21 显示了在以下重量比率的催化剂与 PE 混合物情况下, 聚乙烯(PE)失重对温度的百分比。标记为(A)-(G)的曲线显示了下述降解曲线的结果 (A) 无催化剂, (B) H-ZSM-5: PE 1: 2, (C) H-ZSM-5[MCM-41]: PE 1: 2, (D) H-ZSM-5: PE 1: 1, (E) H-ZSM-5: PE 2: 1, (F) H-ZSM-5[MCM-41]: PE 1: 1, 和(G) H-ZSM-5[MCM-41]: PE 2: 1。在所有情况下, 与未改性的市售沸石相比, 即使在高催化剂 PE 比率下, 全晶体介观结构沸石可降低降解温度(在(C) H-ZSM-5[MCM-41]相对(B) H-ZSM-5)的情况下, 降低~35°C)(见图 21)。实际上, 与 ZSM-5: PE 重量比率为 2: 1 所需的温度相比, 参考标记为(E)的曲线, H-ZSM-5[MCM-41]: PE 重量比率为 1: 1 的情况下, 参考标记为(F)的曲线, 需要较低的降解温度。

全晶体介观结构沸石的较大的可接近表面积和离子交换性质还会促进表面官能化作用, 均相催化剂的固定作用和金属簇的沉积作用。因此, 全晶体介观结构沸石还可用作多种反应的非常有效的催化剂载体。

与传统沸石相比, 具有提高的可接近性和扩散系数的全晶体介观结构沸石还可用于在其它应用中代替未改性传统沸石, 如气相和液相吸附、分离、催化、催化裂化、催化氢化裂解、催化异构化、催化氢化、催化临氢重整(hydroformilation)、催化烷基化、催化酰化、离子交换、水处理、污染治理等。目前, 许多这些应用受到与沸石的小孔有关的限制, 特别是涉及到大分子时, van Bekkum, H., Flanigen,

E. M., Jacobs, P. A., Jansen, J. C.(编辑), Introduction to Zeolite Science and Practice, 2nd edition. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 137, 2001; Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, M. E., Nature, 2002, 417, 813-821。在这些应用中,介观结构沸石比沸石表现出更引人注目的益处。

从水中除去有机染料和污染物对环境来说非常重要,这代表了沸石的第三个主要用途(每年用沸石 80 吨)。Galio, J. de A. A.,等, Chem. Rev. 2002, 102, 4093-4138。但是,这些有机染料大多数为大分子,这使得对它们的除去较慢或不完全,在此过程中需要大量的沸石。由于它们较大的表面积和孔径,全晶体介观结构沸石在有机染料和污染物的除去中明显优于未改性传统沸石。

大规模材料生产

全晶体介观结构沸石可作为制备传统沸石过程的一部分被直接制备。一般而言,传统沸石通过在水热条件下将一种或多种无机化合物暴露于碱性介质在反应器中大规模制备。形成全晶体无机材料的所需的时间范围为约 4 小时-约 2 周。水热温度条件为约 100-约 200 °C。在传统沸石的生产中,在水热处理步骤进行后,得到浆液或溶液。该浆液或溶液的 pH 范围为约 10-约 14。

可从该浆液或溶液直接制备全晶体介观结构沸石。通过,如局部中和来调节 pH。在时间和温度条件下,加入一定类型和量的表面活性剂以获得所需孔容积、孔径(横截面积和/或直径)。随后在同一反应器中进行的水热处理可产生全晶体介观结构沸石,简化了气生产方法和设备需求。典型的时间和温度为约 4 小时-约 7 天和约 100-约 180 °C。最终材料可被过滤、干燥和煅烧以除去表面活性剂。

可在加工过程中,如当调节 pH 时,加入表面活性剂和/或调节温度时,调节其它合成参数。其它合成参数包括加入矿化剂(如,氟化物和氢氧化物),加入共-表面活性剂(如,异戊醇、异丙醇和烷基三甲基铵离子)、加入溶胀剂(如,二甲苯和均三甲苯)、加入金属氧

化物前体(如, 金属醇盐、硅酸盐和铝酸盐)和加入二氧化硅或氧化铝增溶化学试剂(如, 四烷基铵氢氧化物、氟化物和 HF)。另外的合成参数还包括加入其它中孔形成试剂(如, 聚合物, 纳米颗粒和/或生物分子), 此外还有, 例如, 表面活性剂。当沸石至少部分为其酸性形式时(H-沸石), 很容易在其中结合介观结构。为了在用表面活性剂进行第二步处理之前在沸石上导入酸位点, 可试用各种方法, 如, 离子交换。

例如, 在传统沸石制备中, 在水热处理步骤之后, 形成了全晶体沸石 Y 的浆液。将全晶体沸石 Y 的浆液用 HCl 处理, 在室温下搅拌 2 小时后, 将 pH 从 14 降至 10。或者, 用 HCl 将 pH 调至约 2-约 4, 然后再用氨溶液调至约 8-约 12。之后, 加入表面活性剂, 例如, 溴化十六烷基三甲基铵, 沸石/表面活性剂比率为 1, 在 40℃ 下搅拌 2 小时。最后, 将混合物在 120℃ 下进行水热处理 24 小时。

类似地, 晶体纳米结构沸石可作为制备传统沸石过程的一部分从浆液或溶液中直接制备。将所述浆液或溶液暴露于 pH 受控介质以部分溶解晶体沸石, 产生无定形无机材料。调节无定形无机材料的 pH, 将该无定形无机材料在时间和温度条件下暴露于表面活性剂, 以形成纳米结构。

合成后水热处理

可重复或循环进行制备全晶体介观结构沸石的步骤, 以获得所需产物。可在每个连续的循环中改变水热处理、表面活性剂类型、表面活性剂的量和 pH 中的一种或多种。可对仍存在于合成溶液中的全晶体介观结构沸石进行一次或多次水热处理。特别地, 在表面活性剂存在下在 pH 受控介质中进行水热处理之后, 在过滤、干燥和煅烧之前, 可在一个或多个循环中改变水热处理、表面活性剂类型、表面活性剂的量和 pH。可采用循环反应以进一步提高所导入中孔性的量、质量和有序性。可在水热处理前调节合成参数, 如 pH、表面活性剂浓度、水含量和矿化剂。可用各种水热处理和参数合成

循环。全晶体介观结构沸石可在约 1-约 10 个循环之间形成。在每个循环中，水热处理的温度可在约 100-约 200℃，时间为约 2 小时-约 2 周。制备全晶体介观结构沸石的方法可在大规模加工过程中循环或从全晶体沸石制备。同样，制备晶体纳米结构沸石的方法也可被循环。

例如，在 120℃下，在 pH 为 11 的含有沸石与 CTAB 比率为 1 的表面活性剂 CATB 的 NaOH 溶液中对沸石 HY(Si/Al~15)进行水热处理 12 小时。该处理之后，经在 77K 氮气吸附测定，在原始沸石中导入了 0.2 cc/g 中孔性。孔径分布相当窄，且在透射电子显微术 (TEM)下未观察到中孔排序(no mesopore ordering was observed)。在第二次循环中，加入 1.0M HCl 直至 pH 达到 9，加入过量 50%的 CTAB 表面活性剂，以提供沸石对 CTAB 的比率为 1: 1.5，在 120℃下进行第二次水热处理 12 小时，产生 0.3 cc/g 中孔容积，较窄的孔径分布和同样的局部中孔有序性。通过 X-射线衍射、气体吸附和电子显微法鉴定通过改变合成参数和水热条件而改性的材料。这些技术确证即使在导入一些中孔性之后也有可能控制合成条件。此外，连续的水热处理使全晶体介观结构沸石中的中孔性为受控的(即，受控的孔容积、受控的孔径和/或受控的孔形状)。

通常，在第一次水热处理后，可采用酸将 pH 为约 8-约 14 的全晶体介观结构沸石浆液局部中和至 pH 约 8-约 10，所述酸可为无机酸和有机酸，包括，如 HCl、HNO₃、H₂SO₄、HF、乙酸或这些酸的任何组合。表面活性剂的量可在约 5-约 500%增加，所述表面活性剂包含例如，季铵、含磷的表面活性剂、阳离子、中性货离子表面活性剂。在第二次循环中，可使用与第一次循环同样的表面活性剂。或者，在第二次循环中，可使用第二种不同的表面活性剂或表面活性剂的任何组合。

还可加入其它合成参数以增加对终材料性质的控制。这些另外的合成参数可包括加入：矿化剂、助表面活性剂、溶胀剂、金属氧

化物前体, 加入二氧化硅或氧化铝增溶化学试剂, 加入其它中孔形成剂如聚合物、纳米颗粒和/或生物分子。

表面改性

可按照下面的一种或多种方法对无机材料的表面进行改性, 这些方法可被单独使用或联合使用。例如, 可对全晶体介观结构沸石的至少一部分外表面(如, 无机材料的几何学表面)和/或至少一部分中孔表面进行改性。同样, 也可改性包含一种或多种纳米结构成员的外表面、成员内限定的一种或多种孔和/或相邻的成员间限定的空隙的表面的晶体纳米结构的表面。

特别地, 介观结构沸石的完全结晶度简化了在中孔表面和/或全晶体无机材料的外表面上加载官能度。明确地说, 全晶体介观结构沸石可适应在其表面(如, 中孔表面和/或外表面)上的从小到中等到大的分子。可使用沸石的离子交换特性而引入化学物种。有效并因此可改性的多数表面积为中孔表面的表面积。全晶体介观结构沸石中的有效中孔表面积至少部分被受控的孔容积控制。因此, 可用各种化学基团通过各种技术对全晶体介观结构沸石进行官能化。

在一个实施方案中, 通过烷氧基的水解作用使包含各种化学官能度的各种金属醇盐反应并接枝到全晶体介观结构的表面。在一个实施方案中, 将金属三醇盐($R-M(OR')_3$)接枝到所述沸石全晶体介观结构的表面。例如, 将三醇盐($R-M(OR')_3$), 其中 R 为, 例如, 胺、膦、羧酸、醇或硫醇, 其中 M 为 Si、Al、Ti、Sn 或 Zn, 其中 R' 为甲基、乙基、丙基、乙基或丁基, 通过烷氧基的水解反应接枝到所述沸石全晶体介观结构的表面。

通常, 优选以其酸性形式存在的全晶体介观结构沸石在约 150-约 550°C 的温度下在真空中除气约 2-约 24 小时。或者, 可将样品在惰性气体中除气, 或其可在约 150-约 550°C 的温度下被风干约 2-约 24 小时。将除气的全晶体介观结构沸石悬浮于分散介质中。合适的分散介质可包含有机溶剂, 如己烷、甲苯、二甲苯或苯, 或这些有机

溶剂的任何组合。合适的金属醇盐包括，例如，硅、铝、镓、锗、锌、铁、锡或钛的醇盐，或这些金属醇盐的任何组合。金属醇盐可包含官能团($R-M(OR')_3$)，如胺、膦、羧酸、氢氧化物、硫醇或这些官能团在任何组合。在将脱气的全晶体介观结构沸石悬浮于分散介质之后或之前(prior to after)将金属醇盐和/或官能团溶于分散介质。

将该样品保持在约室温-约 200℃ 的温度下。可采用回流条件。所述样品可被搅拌被在确定的温度下保持约 1 小时-约 1 周。之后，将该样品过滤、洗涤，如用作为分散介质的化学试剂，并干燥。样品在约 20-约 120℃ 下，在大气压力下，在惰性气体或真空下干燥。样品被干燥的时间为约 1 小时-约 1 周。这些处理可被重复或循环几次进行，如 1 次-约 10 次。按照该处理，包含各种化学官能度的金属醇盐被加载到全晶体无机材料的中孔表面和/或外表面。

例如将 1g 全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]在 250℃ 在真空下除气，然后在氩气下悬浮于包含 1.5g 3-氨基丙基三甲氧甲硅烷的 50 ml 甲苯溶液中。将该混悬液在回流条件下搅拌 12 小时。然后，将所得固体过滤，用甲苯洗涤，在室温下干燥 12 小时。通过红外光谱确证烷基胺的接枝。

在另一实施方案中，通过简单离子交换将带电荷的化学物种导入到全晶体介观结构沸石上。可通过被结合的合适的化学物种包括，例如金属阳离子、铵离子、磷鎓离子、季胺、季磷、胆碱衍生的化合物、氨基酸或金属络合物，或这些的任何组合。

通常，将全晶体介观结构沸石悬浮于将要被离子交换的阳离子盐的水溶液中。合适的盐包括，如硫酸盐、硝酸盐、氯化物，或其任何组合。合适的阳离子包括，例如，金属、元素的阳离子、季铵化合物、胆碱衍生的化合物和季磷化合物。

将离子和全晶体介观结构沸石混合物在约室温-200℃ 下搅拌约 1 小时-约 1 周。可使用回流条件。然后将样品过滤，用水洗涤，并干燥。干燥可在约 20-约 120℃，在大气压力下，在惰性气体或真空

下进行。干燥的时间范围为约 1 小时-约 1 周。该处理可被重复或循环几次进行,如 1 次-约 10 次。按照该处理,合适大小的带电荷的化学物种被加载到全晶体无机材料的中孔表面和/或外表面。同样按照该处理,可将较小大小的带电荷的化学物种置于微孔壁。

例如,将 1g 全晶体介观结构沸石 $\text{NH}_4\text{-Y}[\text{MCM-41}]$ 在 70°C 下在 100 ml 0.01 M $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中搅拌 12 小时。将所得固体过滤,用去离子水洗涤并在 40°C 下干燥 12 小时。将该过程重复三次。通过该离子交换方法,在全晶体介观结构沸石中加入了约 1.5 wt% 的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 。

在另一实施方案中,全晶体介观结构沸石被中和。明确地说,通过将其固体上的酸位点与包含目的化学官能度的碱反应,可将全晶体介观结构沸石的酸性特性用于导入各种化学物种。按照这种对全晶体介观结构沸石的外表面的改性,将全晶体介观结构沸石暴露于包含所需化学基团的碱并发生中和作用。该中和反应可在气相、液相或固相中进行。同样,通过将位于所述全晶体介观结构外表面的酸位点与大量的碱、钝化剂或毒物反应,可中和沸石的外表面。

例如,在一个中和反应的实例中,将 1g 除气的 $\text{H-Y}[\text{MCM-41}]$ 全晶体介观结构沸石悬浮于包含 0.4 ml 三苯基膦的 20 ml 己烷中,在氩气中搅拌 4 小时。将所得样品过滤,用己烷洗涤,在室温下干燥约 12 小时。

通常,将全晶体介观结构沸石悬浮于溶有特定碱的分散介质中。合适的碱包括,例如,氢氧化物、氨、胺、膦或含膦的碱及其组合。将所述混合物搅拌约 1 小时-约 1 周,保持在室温-约 200°C 的温度下。将所得样品过滤、洗涤并干燥。干燥的温度范围为约 20°C -约 120°C ,在大气压力下,在惰性气体或真空中进行。干燥的时间范围为约 1 小时-约 1 周。该处理可被重复或循环几次进行,如 1 次-约 10 次。按照该处理,包含目的化学官能度的化学物种被加载到全晶体无机材料的中孔表面和/或外表面上。还可将较小大小的化学物种置于微

孔壁。

在另一实施方案中，采用前述方法如离子交换和中和作用将各种化学物种结合入全晶体介观结构沸石和/或与全晶体介观结构沸石结合，然后反应生成所需固相。例如，全晶体介观结构沸石 $\text{NH}_4\text{-Y}[\text{MCM-41}]$ 可与 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 进行离子交换，然后在特定温度下在空气中加热，然后在较低的温度在氢气中加热。加热温度包括，例如，在约 300-约 600°C 下煅烧，时间范围为约 1 小时-约 1 天，在干燥空气流然后在氢气流中进行。氢气浓度可为约 1%-100%，温度为约 200-约 400°C，时间为约 1 小时-约 1 天。按照该方法，当煅烧 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{-Y}[\text{MCM-41}]$ 时， $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子被还原，在全晶体介观结构沸石表面产生高度分散的 Pt 纳米颗粒。

在另一实施方案中，全晶体介观结构沸石涂有各种化学化合物。例如，金属醇盐 $(\text{M}(\text{OR}')_4)$ 可在所述全晶体介观结构沸石的表面发生水解反应，在所述全晶体介观结构沸石的表面形成金属氧化物涂层。该方法包括沸石中孔表面的钝化作用。例如，该方法可使在固体表面形成二氧化硅涂层，以阻断位于全晶体介观结构沸石中孔表面上的活性位点。以这种方式，增加了孔壁中位点的可接近性，从而保持传统沸石典型的形状选择性。

通常，优选以其酸性形式存在的全晶体介观结构沸石在约 150-约 550°C 下在真空下被除气约 2 小时-约 24 小时。或者，将样品在约 150-约 550°C 下在惰性气体或在干燥空气中除气约 2 小时-约 24 小时。将除气的全晶体介观结构沸石悬浮于适当的分散介质，如有机溶剂中，包括己烷、甲苯、二甲苯或苯，或这些溶剂的任何组合。

在除气的全晶体介观结构沸石形成混悬液之前或之后将金属醇盐，例如，硅、铝、锡和钛的醇盐溶于分散介质中。将所述混合物搅拌约 1 小时-约 1 周，然后将该混合物保持在室温-约 200°C。可采用回流条件。然后将样品过滤，洗涤，例如用作分散介质的化学试剂洗涤，并干燥。干燥的温度范围为约 20-约 120°C，在例如大气压

力下，在惰性气体或真空下进行。干燥的时间范围为约 1 小时-约 1 周。该处理可被重复或循环几次进行，如 1 次-约 10 次。

例如，将 1g 除气的全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]悬浮于包含 0.4 ml 四乙氧基甲硅烷的 20 ml 己烷中，在氩气中搅拌 12 小时。然后将材料过滤，用己烷洗涤，在室温下干燥约 12 小时。

在另一实施方案中，将各种固相，如金属、硫化物或氧化物，或这些的组合加载于所述全晶体介观结构沸石的表面。可通过，例如，浸渍，如果需要的话，进一步进行热或化学处理而将各种固相结合到全晶体介观结构沸石的表面。例如，向全晶体介观结构沸石加入乙酸镍水溶液直到固体开始变潮湿。缓慢干燥所得溶液，将所得固体进行热处理。该方法在所述全晶体介观结构沸石的表面产生氧化镍纳米颗粒。可同样通过浸渍加载在全晶体介观结构沸石上的其它固相包括硫化物纳米颗粒、氧化钼、硫化物及其它本领域中已知的合适固体。

通常，将全晶体介观结构沸石在约 150-约 550℃下在真空下除气约 2 小时-约 24 小时。或者，样品可在约 150-约 550℃下在惰性气体或在干燥空气中被除气约 2 小时-约 24 小时。向全晶体介观结构沸石加入将要加载的化学品的的水溶液。使固体和溶液之间的接触进行约 1 小时-约 1 周。该接触可在真空下，在惰性气体中或在任何气压下进行。将材料过滤并干燥。干燥的温度范围为约 20-约 120℃，在大气压力下，在惰性气体或在真空下进行。干燥的时间范围为约 1 小时-约 1 周。该处理可被重复或循环几次进行，如 1 次-约 10 次。按照该处理，各种固相被加载到全晶体无机材料的中孔表面和/或外表面上。

例如，将 1g 全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]用 0.8 ml 七钼酸铵水溶液(0.064 mol⁻¹)浸渍(直到开始潮湿)。最后，在空气流下将固体在 500℃下煅烧。在介观结构的微孔内、中孔表面上和外表面上形成分散良好的氧化钼纳米颗粒。

在另一实施方案中，通过各种化合物包括例如金属醇盐在全晶体介观结构沸石表面上的化学蒸汽沉积(CVD)来控制全晶体介观结构沸石的物理化学性质。可在真空下将全晶体介观结构沸石在约 200-约 400℃下除气。然后将其暴露于经 CVD 沉积的化合物。所述化合物可为，例如，特定温度的四甲氧基甲硅烷。该技术还可用于在全晶体介观结构沸石表面上引入纳米颗粒、碳和金属氧化物涂层。通常，将全晶体介观结构沸石在约 150-约 550℃下在真空下除气约 2 小时-约 24 小时。或者，可将样品在约 150-约 550℃下在惰性气体或在干燥空气中被除气约 2 小时-约 24 小时。然后，在可稳定蒸汽相的温度和压力下将样品暴露于化合物如烃、金属络合物、金属或有机金属化合物，或其组合的蒸汽。该处理进行约 1 小时-约 1 周，所选的时间取决于所需沉积的程度。将终材料洗涤并干燥。干燥的温度范围为约 20-约 1200C，在例如大气压力下，在惰性气体或真空下进行。干燥的时间范围为约 1 小时-约 1 周。1 小时-约 1 周。该处理可被重复或循环几次进行，如 1 次-约 10 次。按照该处理，各种化合物被加载到全晶体无机材料的中孔表面和/或外表面上。某些小尺寸的蒸汽分子还可渗透到微孔中。

例如，将 1g 全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]置于石英反应器中，在氮气中在 450℃下加热。4 小时后，将温度升至 700℃，然后以 100 cc/g 通入 2.0%的丙烯氮气流 4 小时。该处理持续在所述全晶体介观结构沸石的表面上产生热解炭(pyrolytic carbon)涂层。

在另一实施方案中，均相催化剂被固载化(heterogenized)。多种催化剂可被载在全晶体介观结构沸石的表面。催化剂可被载在例如介观结构的中孔表面和/或外表面。将催化剂置于全晶体介观结构沸石上的合适的技术包括直接离子交换，化学物种用作使全晶体介观结构沸石的表面官能化的配体。

在另一实施方案中，阳离子均相催化剂与全晶体介观结构沸石进行直接离子交换。阳离子均相催化剂可用来使大体积金属络合物

固载于全晶体介观结构沸石表面。按照该方法，具有以下特性的阳离子物种可在全晶体无机材料的表面被固载化或固定化：光学特性、磁性、电子特性或生物活性，或其组合。

包含阳离子末端和终端官能团的化学物种可与全晶体介观结构沸石进行离子交换。这些终端基团可被用作固载化作用的配体。相应地，阳离子末端与全晶体介观结构沸石进行直接离子交换，终端官能团改性所述全晶体介观结构沸石的表面的化学(the chemistry)。

通常，将全晶体介观结构沸石悬浮于将被交换的阳离子盐的水溶液中。盐包括，例如硫酸盐、硝酸盐或氯化物，或其任何组合。合适的阳离子包括，例如，金属、元素的阳离子、季铵类化合物、胆碱衍生的化合物和季磷化合物。可采用任何其它熟练技术人员已知的合适的盐和/或阳离子。将混合物搅拌约1小时-约1周，保持在室温-约200℃。可采用回流条件。此后，将样品过滤，用水洗涤，并干燥。干燥的温度范围为约20-约120℃，在例如大气压力下，在惰性气体或真空下进行。干燥的时间范围为约1小时-约1周。该处理可被重复或循环几次进行，如1次-约10次。按照该方法，可将所需特性和/或官能团固载化于全晶体无机材料的中孔表面和/或外表面。

例如，在室温下将1g全晶体介观结构沸石 $\text{NH}_4\text{Y}[\text{MCM-41}]$ 在50 ml 0.1M 5,10,15,20-四(N-甲基-4-吡啶基(pirydy))吡啶五氯化物溶液中搅拌12小时。将所得固体过滤，用去离子水洗涤。将该过程重复3次。最后，将所得固体在40℃下在真空下干燥12小时。作为该处理的结果，四(N-甲基-4-吡啶基)吡啶五氯化物呈现在所述全晶体介观结构沸石的表面上。

在另一实例中，在室温下将1g $\text{NH}_4\text{Y}[\text{MCM-41}]$ 在50 ml 0.1M 胆碱对甲苯磺酸盐溶液中搅拌12小时。将所得固体过滤，用去离子水洗涤。将该过程重复3次。最后，将所得固体在40℃下在真空下干燥12小时。作为该处理的结果，胆碱对甲苯磺酸盐呈现在

所述全晶体介观结构沸石的表面上。

在另一实施方案中，首先将所述全晶体介观结构沸石的表面用作配体的化学物种官能化，接着与包含配体的金属络合物反应。可作为配体的各种化学物种可被结合到全晶体介观结构沸石的表面。将作为配体的合适的化学物种结合到所述全晶体介观结构沸石的表面上的方法包括，例如，全晶体介观结构沸石与金属醇盐的反应、离子交换、中和作用以及其它根据特定固载化(heterogenation)应用(如，作为所述全晶体介观结构沸石的表面上的配体所需的化学物种)选择的方法。

为了使均相催化剂固载化，具有良好特性的化学物种与配体结合形成金属络合物。可在金属络合物中用作配体的合适的化学物种包括，例如，胺类或膦，或其组合。将包含配体的金属络合物暴露于并与结合到所述全晶体介观结构沸石的表面的配体结合。当金属络合物中的至少一个配体被附着在所述全晶体介观结构沸石的表面的至少一个配体取代时，即发生催化剂的固载化。或者，当附着在所述全晶体介观结构沸石的表面的至少一个配体被金属络合物中的至少一个配体取代时，即发生催化剂的固载化。

通常，将包含可用作配体的化学基团的全晶体介观结构沸石在约 150-约 550℃下在真空下除气。除气进行约 2-约 24 小时。或者，样品可在约 150-约 550℃下在惰性气体下或风干约 2-约 24 小时。应避免除去化学基团(即配体)，因此，除气的温度可为约 60-约 200℃。

将除气的全晶体介观结构沸石悬浮于适当的分散介质中，例如，有机溶剂，包括己烷、甲苯、二甲苯或苯，或其任何组合。在将全晶体介观结构沸石除气悬浮之前或之后将均相催化剂，例如，金属络合物、酶、超分子物种或有机化合物，或其组合溶于分散介质中。将所述混合物在室温-约 200℃搅拌约 1 小时-约 1 周。可采用回流条件。将所得样品过滤，用例如用作分散介质的化学试剂洗涤，并干燥。干燥的温度范围为约 20-约 120℃，在例如大气压力下，在惰性

气体或在真空下进行。干燥的时间范围为约 1 小时-约 1 周。该处理可被重复或循环几次进行, 如 1 次-约 10 次。按照该方法, 催化剂, 例如, 均相催化剂可被附着在全晶体介观结构表面。

例如, 在室温下将 1g 3-氨基丙基官能化的全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41] 在惰性气体下在包含 0.1 mol 金属络合物 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{L})_2$ (其中 L 为含磷的配体) 的 150 ml 无水乙醇中反应 24 小时。之后, 过滤固体, 用无水乙醇洗涤, 在 40°C 在真空下干燥。金属络合物 $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ 位于所述全晶体介观结构沸石的表面上。

在另一实施方案中, 改变了全晶体介观结构沸石的化学组成框架, 即化学计量。明确地说, 全晶体介观结构沸石结构中的金属原子被除去和/或被其它元素取代。可用各种技术用其它元素取代全晶体介观结构沸石结构中的一些金属原子。例如, 通过在高温在气相中与 SiCl_4 反应, Al^{3+} 可被 Si^{4+} 置换。其它介观结构沸石脱铝方法以与 EDTA 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 的反应为基础, 通常在回流条件下在高蒸汽温度下进行。

通常, 将全晶体介观结构沸石暴露于可部分溶解该全晶体介观结构沸石的介质(固体、液体或气体)。合适的介质包括, 例如, 不同浓度的蒸汽、HF、HCl、NaOH、 HNO_3 、 F_2 、EDTA、柠檬酸或草酸, 或其任何组合。所述介质优选除去全晶体介观结构沸石的一种或多种成分, 如二氧化硅和/或氧化铝, 从而富集介观结构沸石结构中未除去的成分。该处理会导致介观结构沸石中结晶度的降低。

例如, 在室温下将 1g H-Y[MCM-41](Si/Al~5) 在 20 ml 0.25M 草酸溶液中搅拌 12 小时。过滤所得固体, 用去离子水洗涤, 并在 60°C 下干燥 12 小时。该处理得到脱铝的和结晶度降低的介观结构沸石。

成形

合适的粘合剂如氧化铝、氧化硅、无定形硅铝酸盐、粘土、二氧化钛、氧化锆和其它与全晶体介观结构沸石混合、模塑(molded)、

挤压(extruded)和热处理以制备微丸、小球、粉末(如, 喷雾干燥的物质)、层状物、单块或任何用于化学加工的其它形状。同样, 粘合剂也可与晶体纳米结构混合, 被加工制造成用于化学加工的形状。

还可为了其它目的加入其它相, 如增加硫耐受量、增加金属耐受量、增加催化活性、增长寿命、增大选择性、增大底部浓集(increasing bottoms upgrading)或增加水热稳定性, 或其任何组合。用作其它相的材料类型包括, 例如, 氧化铝、二氧化硅、氧化钙、氧化镁、铈钝化剂、纳米沸石、ZSM-5 沸石。本文描述了向全晶体介观结构沸石和晶体纳米结构沸石中添加这些相的合适的方法和技术。

通常, 将全晶体介观结构沸石、全晶体介观结构沸石的表面改性变型、晶体纳米结构沸石或晶体纳米结构沸石的表面改性变型与一种或多种粘合剂混合物(如但不限于粘土、氧化铝、二氧化硅或纤维素)。这些沸石与任何比率的粘合剂及与适当量的水混合形成可被混合的糊。将所得混合物用各种方法成形, 如但不限于挤压、模塑、喷雾干燥和造粒。一旦固体成形后, 其可通过如在约 20°C-约 200°C 下在空气中处理被老化。所述固体被处理的时间范围为约 1 小时-约 1 周。任选地, 为了增强所述固体的机械性能, 将其在更高的温度进行第二次热处理。第二温度可为约 200-约 800°C, 时间为约 1 小时-约 1 周。

例如, 将 8 g 全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]与 1.5g 膨润土, 0.3g 高岭土和 0.2 g 羟乙基纤维素(干混合)进行物理混合。在所述混合物中加入 4g 水, 然后再次混合。将所得的糊挤压、老化、干燥、过筛, 并在 450°C 下煅烧 12 小时。

在石化加工过程中的应用

全晶体介观结构沸石材料具有一种和多种受控的孔容积、受控的孔径(如, 横截面积和/或直径)和受控的孔形状。烃类, 包括石化加工过程, 反应为质量转移受限的。因此, 具有受控的孔容积、孔径和/或孔形状的全晶体介观结构催化剂可促进反应物向全晶体介观

结构催化剂内的活性催化剂位点输送和在全晶体介观结构催化剂内的活性催化剂位点内运输，并将反应的产物输送出该催化剂。

全晶体介观结构无机材料，例如沸石，使具有临界尺度如约 2-约 60 nm、约 5-约 50 nm 和约 30-约 60 nm 的很大的或大分子能够被加工。

可被全晶体介观结构沸石材料和/或晶体纳米结构材料加工的烃和/或石化进料包括，例如，添加或未添加渣油的瓦斯油(如，轻质、中质或重质瓦斯油)。进料可包括热采原油(thermal oils)、渣油，例如，常压塔底部沉积物(Atmospheric Tower Bottoms)(ATB)、重质瓦斯油(HGO)、真空瓦斯油(VGO)和真空塔底部沉积物(Vacuum Tower Bottoms)(VTB)、循环油料(cycle stocks)、全馏分顶层原油(whole top crudes)、焦油砂油(tar sand oils)、页岩油、合成燃料(synthetic fuels)(如 Fischer-Tropsch 合成的产物)、得自煤破坏性加氢作用的重质烃类馏分 (heavy hydrocarbons fractions derived from the destructive hydrogenation of coal)、焦油、沥青(pitches)、沥青(asphalts)、重质和/或含硫和/或含金属的原油，以及蜡质材料，包括但不限于通过 Fischer-Tropsch 烃合成从合成气制备的蜡。得自任何上述进料的加氢处理(hydrotreated)原料也可用全晶体介观结构沸石材料和/或晶体纳米结构材料进行加工。

得自原油的重质烃类馏分包含原油中的大部分硫，主要以硫醇、硫化物、二硫化物、噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩和苯并萘并噻吩(benzonaphthothiophenes)形式存在，它们中的许多为大体积分子(large, bulky molecules)。同样，重质烃类馏分包含原油中的大部分氮，主要以中性 N-化合物(吡啶、吡嗪)、碱性 N-化合物(吡啶、喹啉、吡啶、菲啶(phenanthridine))和弱碱性 N-化合物(羟基吡啶(hydroxypyridine)和羟基喹啉(hydroxiquinoline))及其取代的 H-、烷基-、苯基-和萘基-取代的衍生物，它们中的许多为大分子材料。除去硫和氮物种，以制备高金属含量的清洁燃料(clean fuels)和渣油或深拔瓦斯油(deep cut

gas oils)也可用本发明的全晶体介观结构沸石材料和/或晶体纳米结构材料来进行。

全晶体介观结构无机材料和/或晶体纳米结构无机材料可用于化学加工操作,如催化裂化、流化催化裂化、氢化、加氢硫化、氢化裂解、氢化异构化、寡聚化或烷基化或这些的任何组合。任何这些化学加工操作可用于,例如,通过将石化进料与全晶体介观结构无机材料和/或晶体纳米结构无机材料反应来制备石化产品。

全晶体介观结构无机材料和晶体纳米结构无机材料可用作其它催化剂和/或其它分离材料的添加剂,所述其它催化剂和/或其它分离材料包括,例如,膜、吸附剂、滤器、离子交换柱、离子交换膜或离子交换过滤器。

在一个实施方案中,全晶体介观结构无机材料和晶体纳米结构无机材料可单独或联合使用作为催化剂的添加剂。全晶体介观结构无机材料和晶体纳米结构无机材料可以约 0.05-约 100 重量百分比加入到催化剂中。所述添加剂可用于以下化学加工操作,例如,催化裂化、流化催化裂化、氢化、加氢硫化、氢化裂解、氢化异构化、寡聚化或烷基化,或这些的任何组合。

例如,将少量全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石加入到传统市售流化催化裂化(FCC)催化剂中可提高催化性能。该混合物可用于加工上述烃类和石化进料。该提高包括通过对原油的较重质馏分的更完全的利用而得到更好的汽油产量。

通常,FCC 使用 FCC 催化剂,其通常为粒径为约 10-200 微米的细粉。将 FCC 催化剂悬浮于进料中,并向上推进到反应区。将相对重质的烃或石化原料,如瓦斯油,与 FCC 催化剂混合,以提供流化的混悬液。该原料在细长的反应器或上升管中在升高的温度下被裂化,得到石化产品混合物,其为较原料中的较轻的烃类产品。气体反应产物和废催化剂从立管中排到分离器中,在其中它们可被再生(regenerated)。使用 FCC 催化剂的典型的 FCC 转化条件包括立管

顶部温度为约 500-约 595℃，催化剂/油重量比率为约 3-约 12，催化剂停留时间为约 0.5-约 15 秒。更高活性的全晶体介观结构沸石催化剂和/或晶体纳米结构沸石可用不太苛刻的加工条件，如更低的温度、更低的催化剂与油比率和/或更短的接触时间。

将少量全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石与传统 FCC 催化剂混合可使更大的分子被全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石在混合物中被预裂化(pre-cracking)。传统 FCC 催化剂的孔径太小以至于无法适应更大的分子。当更大的分子被预裂化后，它们在传统 FCC 催化剂的小孔中被加工。

图 23 显示了显示产量结果的微活性测试(MAT)，其中采用全晶体介观结构沸石 H-Y[MCM-41]作为添加剂加入到传统未改性沸石 H-Y 中对真空瓦斯油进行流化催化裂化。X-轴上从左到右的结果表示无添加剂的 100% H-Y、10% H-Y[MCM-41]添加剂添加到催化剂中、20%H-Y[MCM-41] 添加剂添加到催化剂中、50% H-Y[MCM-41] 添加剂添加到催化剂中和 100%H-Y[MCM-41]。微活性测试条件包括：反应温度为 500℃、催化剂接触时间为 60 秒、催化剂装料为 1 g、催化剂与真空瓦斯油比率为 2、WHSV = 30 g/h/g。在图 23 中，标记为 LCO 的棒表示轻循环油的产量，标记为 HCO 表示比汽油重的馏分的产量。

再参考图 23，传统 FCC 催化剂中全晶体介观结构沸石的加入对产量结构产生了显著的影响，其与两种材料的线性组合并不相关。该数据表明了全晶体介观结构沸石添加剂添加到催化剂中的预裂化效应。用 10% 全晶体介观结构沸石得到了重质馏分转化率的明显升高。随着全晶体介观结构沸石量的增加，20%和 50%，并未使汽油产量或转化率提高，相对于 10% 添加剂量，也并未减少 HCO 产量。该数据支持全晶体介观结构沸石添加剂的预裂化效应。当用作 FCC 添加剂时产生的总干燥气体、LPG 和焦炭较高的量可能是由于当使用全晶体沸石材料时得到的较高的转化率。当使用晶体纳米结构作

为添加剂时，可预期得到同样的预裂化效应。

全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可与传统催化剂混合。添加的全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被结合到传统催化剂微丸中。成形的，例如微丸状的全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可与催化剂微丸混合。或者，传统催化剂和全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被层叠在一起。任何这种混合物可被直接用作精炼应用，例如，在流化催化裂化中，如与其它添加剂进行的那样。所加入介观结构沸石的量和其被混合的方式可被用于调节产物的产量和/或结构。

在另一实施方案中，向传统市售热催化裂化方法(TCC)催化剂中添加或掺入少量全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石使催化性能得到提高。热催化裂化方法(TCC)为移动床方法，使用平均粒径为约 1/64-1/4(one-sixty-fourth to one-fourth)英寸的微丸或小球状传统催化剂。热的催化剂小球与烃类或石化原料一起向下通过裂化反应区。烃类产物从废催化剂中分离并回收。催化剂在该区的较低终点被回收并再循环利用(如再生)。典型的 TCC 转化条件包括：平均反应器温度为约 450 C-约 510 C、催化剂/油体积比率为约 2-约 7、反应器空速(space velocity)为约 1-约 2.5 vol./hr./vol。

全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可取代 TCC 催化剂以改善石化或烃类原料向石油产品的催化裂化。或者，全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可与 TCC 催化剂混合。

全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被用作任何其它催化应用中的添加剂。例如，当必须加工大分子时，它们可被用作该加工过程的添加剂。全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可有效加工大分子。

在另一实施方案中，全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被用于氢化，传统沸石为良好的氢化载体，因为它们具有芳香族化合物氢化和对毒物如硫的耐受所需的一定水平的酸度。但是，

传统沸石的小孔径限制了可被氢化的分子的大小。各种金属，例如，Pt、Pd、Ni、Co 或 Mo 或这些金属的混合物可用本文描述的表面改性方法，如离子交换，被载在全晶体介观结构沸石上。

与其它传统材料相比，如金属载在氧化铝、二氧化硅、金属氧化物、MCM-41 和沸石上，被改性载有各种金属(如，掺杂金属)的全晶体介观结构沸石的氢化催化活性显示出对大分子芳香族混合物的较高的氢化活性。与传统材料相比，被改性载有各种金属的全晶体介观结构沸石还显示出对硫的更高耐受性，例如，以噻吩和二苯并噻吩形式存在的硫，其为原油的普通大分子成分，通常终止在瓦斯油馏分中。

在另一实施方案中，全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被用于加氢脱硫化(HDS)，包括例如，深度从瓦斯油中深度去除硫物种具有两个主要限制：i) 一些硫物种的极低反应活性，例如，二甲基二苯并噻吩，和 ii) 原料中抑制剂的存在，如 H_2S 。现在，用氧化铝、二氧化硅/氧化铝和氧化铝/沸石上的活性金属硫化物进行深度 HDS。

通常，在 HDS 期间，原料与氢在 HDS 催化剂存在下反应。在 HDS 期间，进料中存在的氧和任何形式的硫和氮被降至低水平。也减少了芳香族化合物和烯烃。选择 HDS 和反应条件以使裂化反应最小化，裂化反应会降低大多数脱硫化物燃料产品(desulfided fuel product)的产量。典型的加氢处理条件包括反应温度为约 400 F-约 900 F、压力为 500-5000 psig 之间、进料速度(LHSV)为 0.5 hr^{-1} - 20 hr^{-1} (v/v); 总氢消耗量为 300-2000 scf 每桶液体烃类进料(53.4 - $356 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ 进料)。

合适的活性金属硫化物包括，例如，Ni 和 Co/Mo 硫化物。沸石提供强酸度，其通过甲基迁移提高耐高温硫物种的 HDS。沸石还可增强相邻芳香环的氢化。沸石酸度增强 H_2S 从金属硫化物的释放，增加催化剂对抑制剂的耐受性。

大分子甲基化多芳香环硫物种(Bulky methylated polyaromatic sulfur species)不能接近传统沸石的酸性位点。相反,全晶体介观结构沸石的受控的中孔性和强酸度可提高对酸性位点的可接进性和可进行适应将来环境的限制所需的深度 HDS 的酸度。

在另一实施方案中,全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被用于氢化裂解。金属,包括稀有金属,例如, Ni、Co、W 和 Mo 和金属化合物商业上用于氢化裂解反应。这些金属可通过前述方法被载在上全晶体介观结构沸石。包含金属全晶体介观结构沸石可被用于各种原料的氢化裂解,例如,石化和烃类进料。

通常,氢化裂解包括将原料(即进料)如重质馏分在升高的温度和/或压力条件下通过一种或多种氢化裂解催化床。多个催化床可起到除去杂质如任何金属和其它固体的作用。催化剂小球将原料中的长链分子裂化或转化为小分子。氢化裂解可通过在合适催化剂的存在下,在温度范围为约 600-约 900F,压力为约 200-约 4000 psia 的条件下,采用以烃类原料为基础的为约 0.1-10 hr⁻¹ 的空速,使特定馏分或馏分组合与氢接触来完成。

与传统未改性催化剂载体如氧化铝、二氧化硅和沸石相比,包含金属的全晶体介观结构沸石可进行较高熔点进料的氢化裂解。包含金属的全晶体介观结构沸石产生低浓度的杂原子和低浓度的芳香族化合物。包含金属的全晶体介观结构沸石展现出双功能活性。金属,如稀有金属催化氢的离解吸附,全晶体介观结构沸石提供酸度。

与双功能传统催化剂相比,包含稀有金属的全晶体介观结构沸石中的受控的孔径和受控的中孔表面使全晶体介观结构催化剂的双功能活性更有效。除全晶体介观结构沸石中的沸石状酸度外,受控的孔径能够得到较大的孔,其可使金属相处于高度分散状态并可加工大分子烃类。

在另一实施方案中,全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被用于氢化异构化(hydroisomerization)。酸性形式的各种金属和

金属混合物，包括稀有金属如镍或钼及其组合，可被载在全晶体介观结构沸石上。可通过前面描述的方法将这些金属载在全晶体介观结构沸石上。

通常，氢化异构化被用于在传统催化剂存在下，在富含氢的大气中将直链石蜡转化为支链石蜡。有效用于异构化过程的氢化异构化催化剂通常为双功能传统催化剂，其包括脱氢/氢化成分，一种酸性成分。

将石蜡暴露于包含金属的全晶体介观结构沸石在约 150-约 350 °C 下在氢气流中被异构化，从而生成支链烃和高辛烷值产品。部分由于它们受控的孔径和孔容积，所以包含金属的全晶体介观结构沸石可能与市售传统催化剂一起进行较大分子的氢化异构化

在另一实施方案中，全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被用于烯烃的寡聚化。受控的孔形状、孔径和孔容积提高了全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石的选择性特性。全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石的选择性特性、增大的中孔表面的表面积和更开放的结构可被用于控制全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石内的反应物、反应和产物的接触时间。烯烃可与全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石在相对较低的温度接触，从而经过烯烃-寡聚化反应主要产生中间馏出产物(middle-distillate products)。通过增高反应温度，汽油可作为主要馏分被生成。

当将全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石用于流化催化裂化(FCC)时，相对于用传统沸石的 FCC，烯烃的产量有所增加。增加产量的烯烃可以烯烃-汽油和/或-柴油的过程，如 MOGD(Mobile Olefins to Gas and Diesel，将烯烃转化为汽油和柴油的过程(gas and diesel))进行寡聚化反应。此外，采用全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可使具有更复杂结构的烯烃被寡聚化。

与用其它催化剂相比，所述其它催化剂包括如各种传统 FCC 催化剂、沸石、金属氧化物和粘土，无论在固定床还是在流化床反应

器条件的催化裂化条件下，用全晶体介观结构沸石生成的 LPG(液化石油气)馏分具有较高浓度的烯烃。全晶体介观结构沸石的中孔孔径(如，直径为 1-50 nm)很容易使裂化产物离开全晶体介观结构沸石。因此，减少了氢转移反应，从而减少了 LPG 馏分中不希望的烯烃向石蜡的转化。此外，还限制了过度裂化和焦炭形成，增长了催化剂的平均寿命。

受控的孔径、孔容积和中孔表面在全晶体介观结构沸石中提高开放的结构。这种开放结构减少了汽油馏分中的氢转移反应，从而限制了不希望的烯烃和环烷烃向石蜡和芳香族化合物的转化。结果增加了由全晶体介观结构沸石生产的汽油的辛烷值(RON 和 MON)。

全晶体介观结构沸石的酸度和受控的中孔性使其可用于烷基化反应。明确地说，烯烃和石蜡在存在全晶体介观结构沸石下反应生成高度分枝的辛烷(highly branched octane)。高度分枝的辛烷产物很容易离开全晶体介观结构沸石的开放结构，从而使不希望的烯烃寡聚化最小化。

在另一实施方案中，全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石被用来通过使用多种形状选择性石化和/或烃类转化过程的任何一种将石化进料加工成石化产品。在一个实施方案中，将石化进料在适于使烃类化合物脱氢的反应条件下与全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石接触。通常，所述反应条件包括如：温度为约 300-约 700℃、压力为约 0.1 atm-约 10 atm 和 WHSV 为约 0.1 hr⁻¹-约 20 hr⁻¹。

在另一实施方案中，将石化进料在适于使石蜡重整、转化为芳香族化合物的反应条件下与全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石接触。通常，所述反应条件包括如：温度为约 300-约 700℃、压力为约 0.1 atm-约 60 atm、WHSV 为约 0.5 hr⁻¹-约 400 hr⁻¹ 和 H₂/HC 摩尔比率为约 0-约 20。

在另一实施方案中，将石化进料在适于使烯烃转化为芳香族化合物的反应条件下与全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石接触。通常，所述反应条件包括如：温度为约 100-约 700℃、压力为约 0.1 atm-约 60 atm、WHSV 为约 0.5 hr⁻¹-约 400 hr⁻¹ 和 H₂/HC 摩尔比率为约 0-约 20。

在另一实施方案中，将石化进料在适于使烷基芳香族原料成分异构化的反应条件下与全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石接触。通常，所述反应条件包括如：温度为约 230-约 510℃、压力为约 3 atm-约 35 atm、WHSV 为约 0.1 hr⁻¹-约 200 hr⁻¹ 和 H₂/HC 摩尔比率为约 0-约 100。

在另一实施方案中，将石化进料在适于使烷基芳香族成分歧化 (disproportionating) 的反应条件下与全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石接触。通常，所述反应条件包括如：温度为约 200-约 760℃、压力为约 1 atm-约 60 atm 和 WHSV 为约 0.08 hr⁻¹-约 20 hr⁻¹。

在另一实施方案中，将石化进料在适于使芳香族烃如苯和烷基苯烷基化的反应条件下，在烷基化试剂如烯烃、甲醛、卤烃和醇的存在下与全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石接触。通常，所述反应条件包括如：温度为约 250-约 500℃、压力为约 1 atm-约 200 atm、WHSV 为约 2 hr⁻¹-约 2000 hr⁻¹ 和芳香族烃/烷基化试剂摩尔比率为约 1/1-约 20/1。

在另一实施方案中，将石化进料在适于使芳香族烃发生烷基化转移作用的反应条件下，在多烷基芳香族烃存在下与全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石接触。通常，所述反应条件包括如：温度为约 340-约 500℃、压力为约 1 atm-约 200 atm、WHSV 为约 10 hr⁻¹-约 1000 hr⁻¹ 和芳香族烃/多烷基芳香族烃摩尔比率为约 1/1-约 16/1。

通常，适于石化或烃类进料与全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石接触的条件包括：温度为约 100-约 760℃、压力为大于 0

psig-约 3000 psig、WHSV 为约 0.08 hr^{-1} -约 2000 hr^{-1} 和烃类化合物摩尔比率为约 0-约 100。

在去除化合物中的应用

全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石的微孔性、中孔性和离子交换特性可使无机和有机化合物从溶液中除去。合适的溶液可为水溶液和有机溶液。因此，全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被用于水处理、水纯化、污染物去除和溶剂干燥。

例如，将 1g Na^+ 和全晶体介观结构沸石悬浮于 1L 亚甲蓝水溶液中，搅拌 12 小时，然后过滤。全晶体介观结构沸石从水溶液中除去亚甲蓝。除全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石外，还可使用其它配置如固定床、过滤器和膜。任选地，全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被用做传统分离手段如固定床、过滤器和膜的添加剂。全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可取代其它分离手段，例如，固定床、过滤器和膜。通过离子交换、干燥、煅烧或其它传统技术全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被循环并再使用。

在吸附中的应用

全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被用于吸附包含如挥发性有机化合物(VOCs)的气体化合物，其太大以至于不能被传统未转化沸石吸附。因此，太大的以至于不能被传统未转化沸石吸附的污染物可通过直接吸附从气相中除去。全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可在各种吸附配置如膜、过滤器和固定床中用于吸附。通过热处理，所吸附的有机化合物可从全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石解吸附。因此，全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可被循环从而被再使用。

在气体分离中的应用

可通过使用如接种(seeding)、水热处理、浸渍涂层、使用有机化合物的技术在全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石上接植

各种载体。它们可与传统沸石或金属氧化物物理混合。全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石的连续的层(Continuous layers)可用作如多孔载体上的膜和/或催化膜。

全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石为包含微孔性和中孔性的独特的分子筛。它们可用于包含如膜的各种配置中,根据物理化学性质如大小、形状、化学亲和力、物理性质来分离气体。

在精细化学品和药物中的应用

与传统形式的同样的沸石相比,全晶体介观结构沸石具有增大的活性位点可接近性。同样,与传统形式的同样的沸石相比,晶体纳米结构沸石也具有增大的活性位点可接近性。因此,通过将用于所述反应过程中的传统沸石用全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石取代,可提高用于精细化学品和药物的一些重要化学反应的活性。此外,全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可用作通常用于这些精细化学品和药物生产反应中的催化剂的添加剂。通过使用全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石可改善的合适的反应过程包括,例如,烯烃的异构化,官能化饱和系统的异构化,扩环反应, Beckman 重排,芳烃的异构化,芳香族化合物的烷基化,芳烃、醚和芳香族化合物的酰化,硝化和芳香族化合物的卤化,芳烃的羟烷基化,碳环成环(包括 Diels-Alder 环加成),对杂环化合物的闭环,胺化反应(包括醇和烯烃的胺化),环氧化物的亲核加成,烯烃的氧化合物加成,酯化,缩醛化(acetalization),对烯烃的杂原子化合物加成作用,氧化/还原反应如但不限于 Meerwein-ponndorf-Verley 还原反应和 Oppenauer 氧化反应,脱水反应,缩合反应, C-C 键形成反应,加氢甲酰化,醋化作用和酰胺化。

在缓释系统中的应用

可使用一种或多种本文描述的改性方法,将具有有益特性的化学品和/或材料如药、药物、精细化学品、光学、传导、半传导磁性材料或纳米颗粒,或其组合导入到全晶体介观结构沸石和/或晶体纳

米结构沸石中。例如，通过吸附或离子交换，可将化学品和/或材料结合到全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石中。另外，可通过产生物理混合物、通过化学反应、通过热处理、通过辐射或通过超声作用，或其任何组合，将这些有益的化学品与全晶体介观结构沸石和/或晶体纳米结构沸石结合。具有有益特性的化学品和/或材料的释放可被控制。控制释放可在各种系统中发生，如化学反应、活有机体、血液、土壤、水和空气。可通过物理反应或通过化学反应来完成控制释放。例如，控制释放可通过化学反应、pH 改变、浓度梯度、渗透作用、热处理、辐射和磁场来完成。

试剂盒

本发明还提供了方便而有效地实现本发明方法的试剂盒。这些试剂盒包含本发明的任何沸石状结构或其组合，以及使与本发明方法一致的其用途更为便利的手段。这些试剂盒为确保所述方法以有效的方式实施提供了方便而有效的手段。这些试剂盒的顺应性手段 (compliance means) 包括任何帮助本发明实施的手段。这些顺应性手段包括说明书、包装和配药方法，及其组合。试剂盒的组成部分可被包装成手工或部分或全部自动化实施上述方法的形式。在其它涉及试剂盒的实施方案中，本发明提供了包含本发明阻断共聚物和任选其使用说明书的试剂盒。

实施例

现在大致描述了本发明，通过参考下面的实施例会更容易理解本发明，其仅仅是为了说明本发明的某些方面和实施方案，而不是为了限制本发明。

实施例 1

H-Y[MCM-41] 的合成 - 将 0.79 g 沸石 H-Y(Zeolyst CBV-720 Si/Al=15) 在含有 0.55 g CTAB 的 50 mL 0.37 M 的 NH_4OH 溶液中搅拌 20 分钟，然后将所得合成混合物在 150°C 下进行水热处理 10 小时。过滤所得固体，洗涤，最后在氮气中以 5°C/min 程序升温 (ramped)

至 550℃，然后转换到空气中 4 小时。采用同样的条件煅烧所有样品。或者，将 1 g H-Y(Zeolyst CBV-720 Si/Al=15)在 30 mL 0.09 M 氢氧化四甲铵(TMA-OH)溶液中搅拌。然后加入 0.5 g 溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)。搅拌 30 分钟后，将所得混悬液在 150℃下进行水热处理 20 小时。结构参数列于表 1 中。

实施例 2

H-MOR[MCM-41]的合成 - 将 2.0 g 沸石 H-MOR(煅烧 Zeolyst CBV21A Si/Al=10)在 50 mL 0.27 M TMA-OH 溶液中搅拌。然后，加入 1.0 g CTAB。再搅拌 30 分钟后，将所得合成溶液在 150℃进行水热处理 20 小时。结构参数列于表 1 中。

实施例 3

H-ZSM-5[MCM-41]的合成 - 将 1.0 g NH₄-ZSM-5(Zeolyst CBV3024E Si/Al=15)在 50 mL 0.8 M HF 溶液中搅拌 4 小时。将该混悬液加入到包含 0.69 g CTAB 的溶液中，搅拌 30 分钟。缓慢加入 2.5 g 30% NH₄OH 溶液，碱化所得合成混合物。最后，在 150℃下进行水热处理 20 小时。结构参数列于表 1 中。壁厚由本领域中标准方法确定，通过两个孔中心间的距离(a_0 ，得自 X-射线衍射)与孔径(由 N₂ 吸附测定)相减而得。

表 1. 介观结构沸石的结构参数

	a_0 (nm)	孔直径(nm)	壁厚(nm)
H-Y[MCM-41]	4.2	2.6	1.6
H-MOR[MCM-41]	4.7	2.5	2.2
H-ZSM-5[MCM-41]	4.8	2.6	2.2

实施例 4

异丙基苯和 1,3,5-三异丙基苯的催化裂化 - 催化试验在连有装有 DB 汽油(50 m x 0.2 mm x 0.5 微米)柱的气相色谱仪(Hewlett Packard HP6890 Series)的实验室规模的填充床催化反应器中进行。在所有实验中，He 以 50 mL/min 的流速流过 50 mg 催化剂。对于异丙基苯裂解反应，所述气流在室温下用异丙基苯饱和，所述反应温

度为 300℃。对于 1,3,5-三异丙基苯裂解反应,所述气流在 120℃下饱和,所述反应温度为 300℃。

实施例 5

聚乙烯(PE)降解 - 初始质量为 ~ 10 mg 的催化剂: PE 样品以比率为 1: 2, 1: 1 和 2: 1 在热重分析仪(Perkin Elmer TGA7)中在 250 mL/min 的 He 气流下以 10℃/min 程序升温直至 600℃。图 21 中描述了所得结果。

实施例 6

介观结构沸石上的化学物种和均相固定 - 将全晶体介观结构沸石的酸形式与八面沸石结构和 MCM-41 结构、H-Y[MCM-41]、(Si/Al~15)在 0.1 M NH₄OH 溶液中离子交换 24 小时,以生成 NH₄-Y[MCM-41]。所得材料再在 7.0 mM NH₂(CH₂)₂NMe₃Cl 溶液中离子交换 24 小时。过滤和彻底洗涤后,将所得样品在 60℃下干燥过夜。最后,将该胺官能化的介观结构沸石加入到 2.0 mM Rh(PPh₃)₃ 溶液中反应 24 小时。过滤和彻底洗涤后,将所得样品在 60℃下干燥过夜。用 FTIR 分析所有产物以及季胺和 Wilkinson 催化剂,以确证彻底洗涤后介观结构沸石上不同物种的存在(见图 22)。图 22 显示了 a) H-Y[MCM-41]、b) NH₄-Y[MCM-41]、c) NH₂(CH₂)₂NMe₃Cl、d) NH₂(CH₂)₂NMe₃-Y[MCM-41]、d) Rh(PPh₃)₃Cl 和 e) Rh(PPh₃)₃NH₂(CH₂)₂NMe₃-Y[MCM-41]的 FTIR 光谱。

实施例 7

沸石纳米棒(ZNRs)的合成 - 在纳米结构沸石的合成中,将 0.36 g NaOH 溶于 30 ml 水中,生成 pH 为 13.5 的碱性溶液。然后将原始 Si/Al 比率为 ~ 15 的 H-Y(Zeolyst CBV 720)加入到该碱性溶液中。在室温下搅拌 12 小时后,该沸石和碱混合物的 pH 为 11.5。然后,将 0.5 g CTAB(溴化十六烷基三甲基铵)加入到该沸石和碱混合物中,生成混浊的混悬液。将该混浊混悬液转移到衬有聚四氟乙烯(teflon-lined)的不锈钢高压釜中,在自生压力(autogeneous pressure)下在 150℃进行

水热处理。在不同的时间收集样品，洗涤，干燥，并用 X-射线衍射、IR 光谱、TEM、在 77K 的 N₂ 吸附、TGA 和元素分析来分析。用同样的合成方法，采用 H-Y(Zeolyst Si/Al ~ 80) 制备 H-ZSM-5[ZNR]。

参考引用

本文引用的所有专利和公开都通过引用结合到本文中。

等价物

本领域中熟练技术人员会了解或可以确定仅采用常规试验方法，可得到许多本发明文中的特定实施方案中描述的等价物。这些等价物也通过下面的权利要求包含在内。

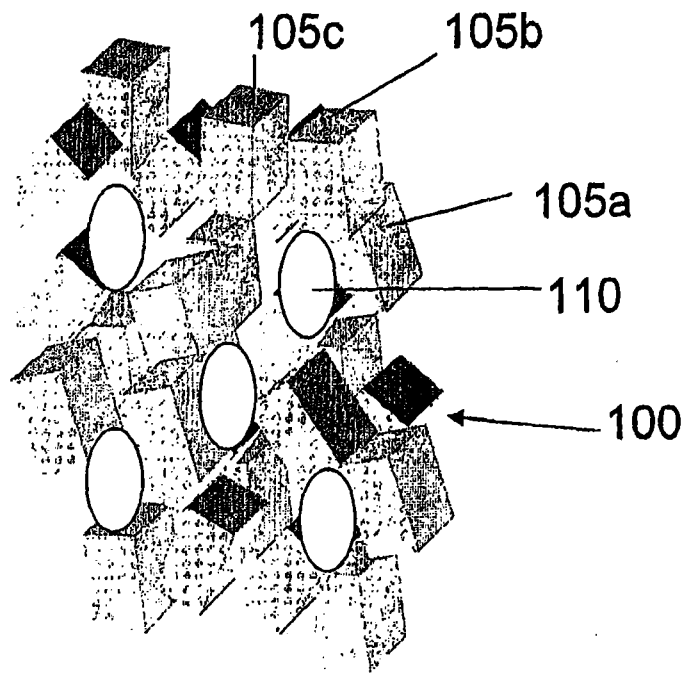


图 1A
(现有技术)

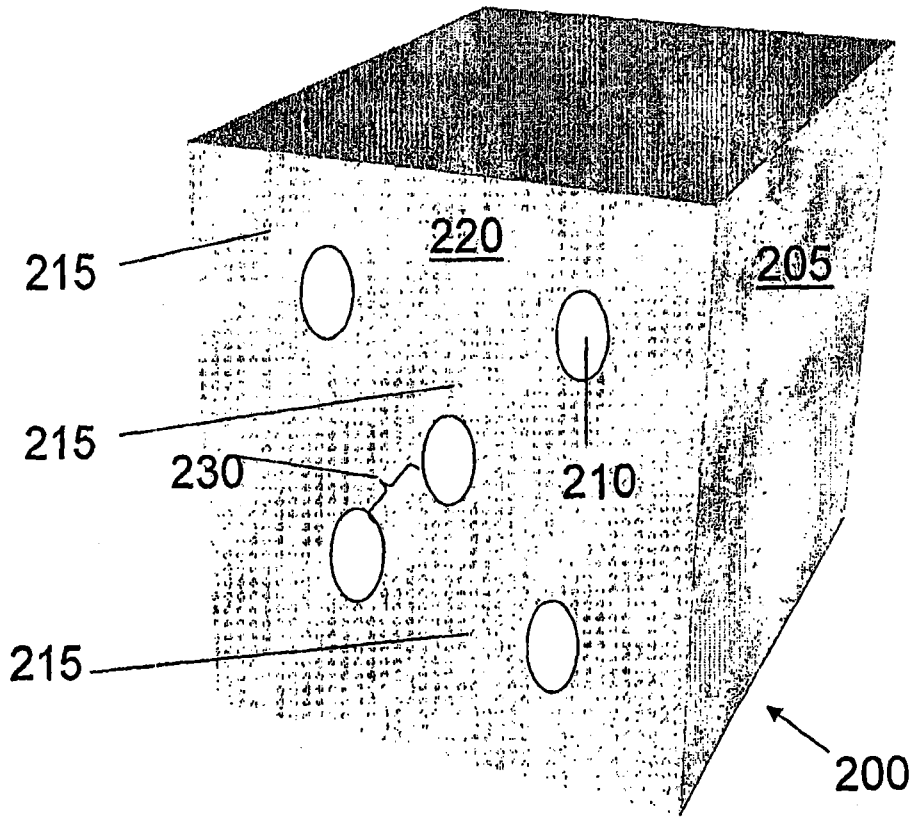


图 1B

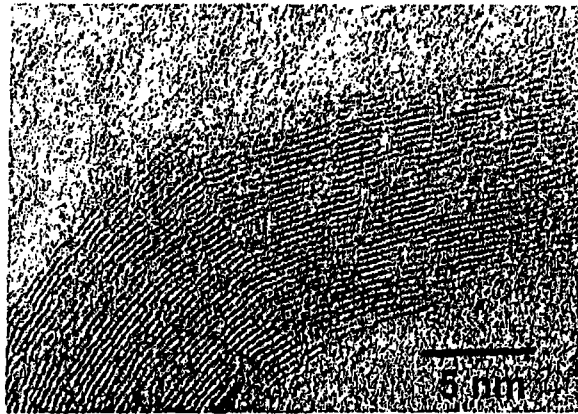


图 1C

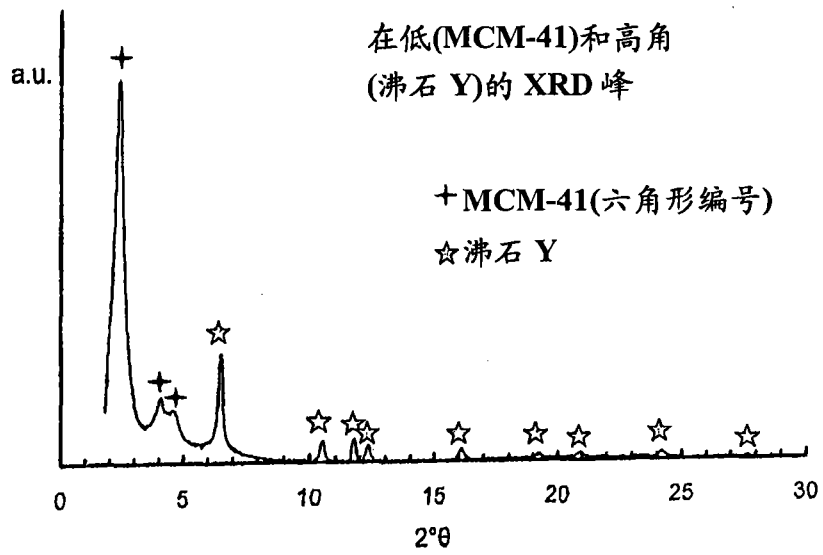


图 1D

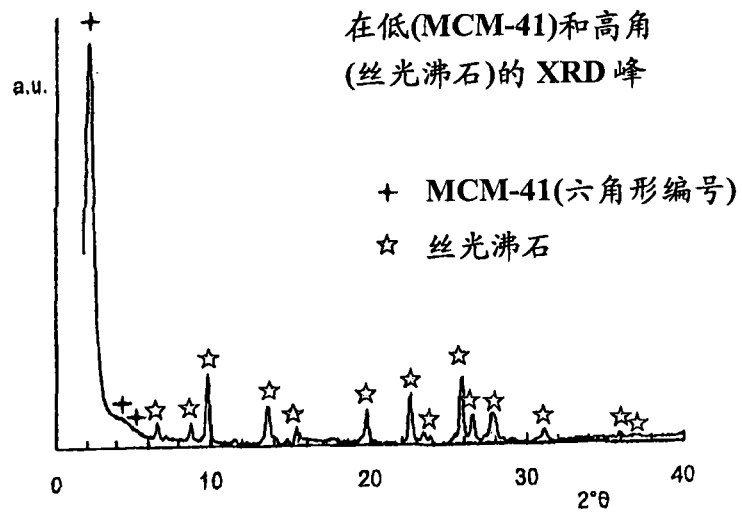


图 2

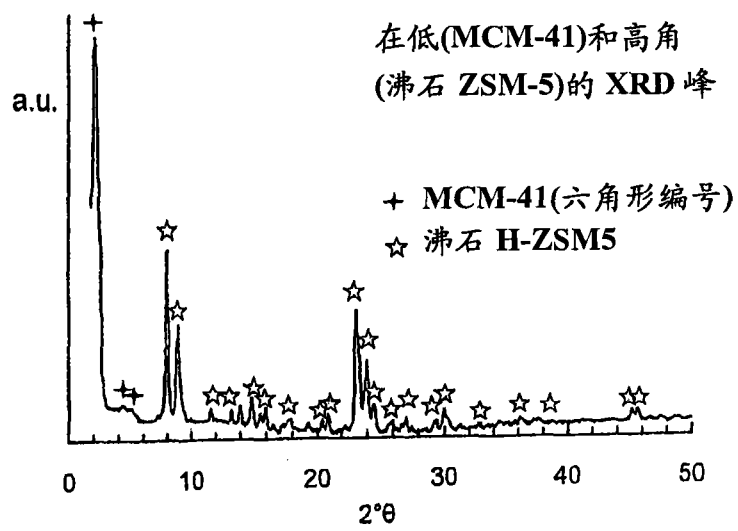


图 3

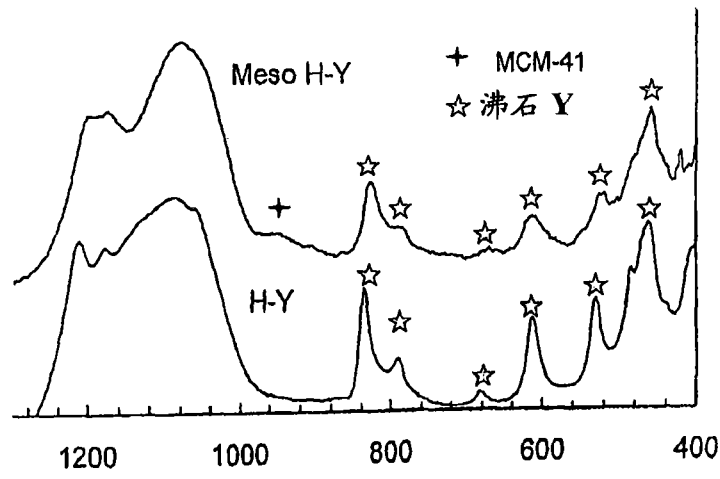


图 4

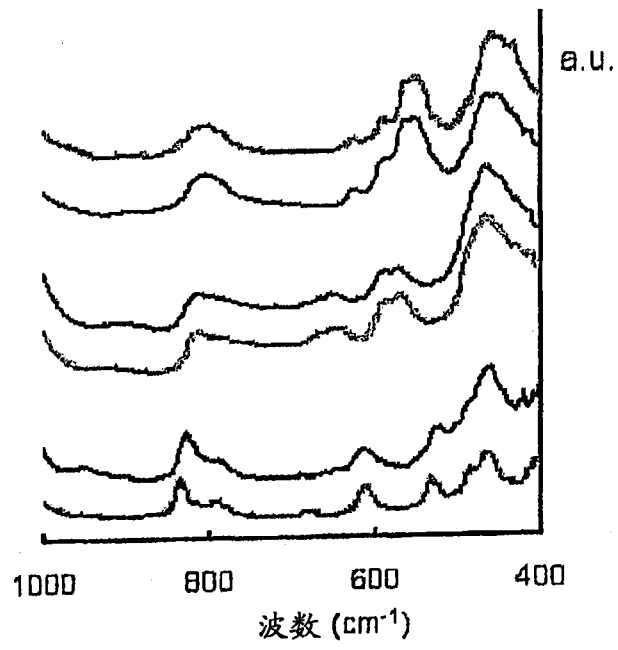


图 5

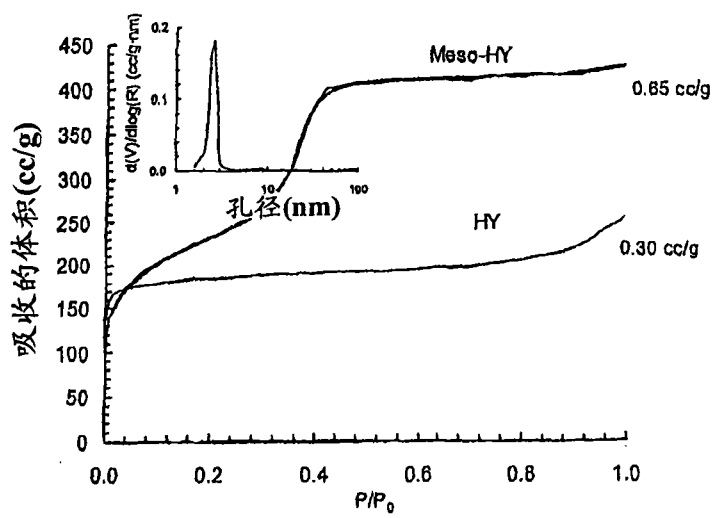


图 6

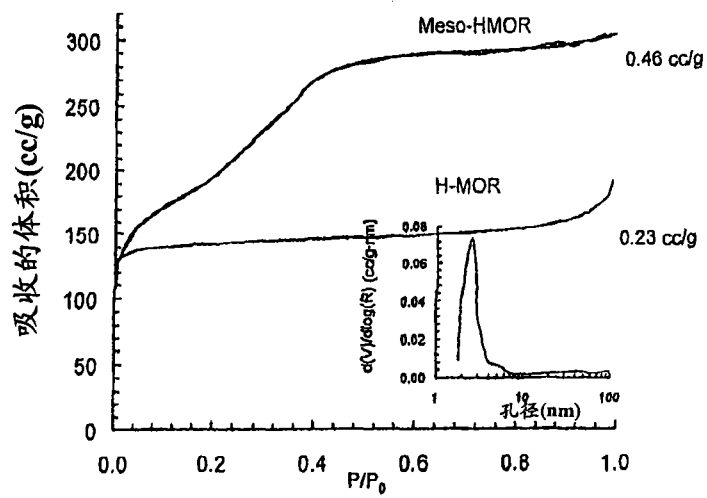


图 7

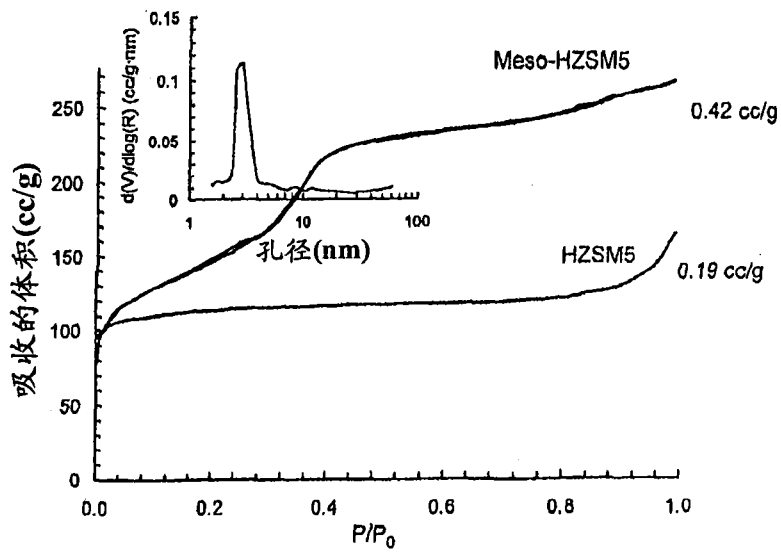


图 8

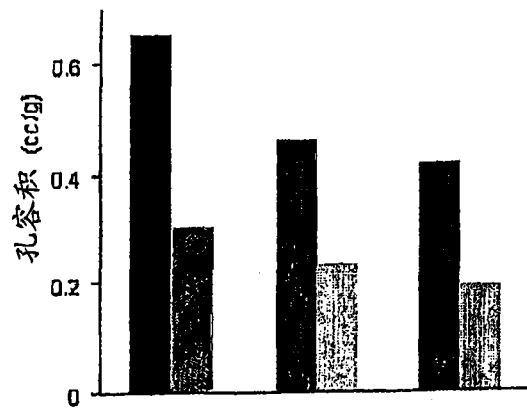


图 9

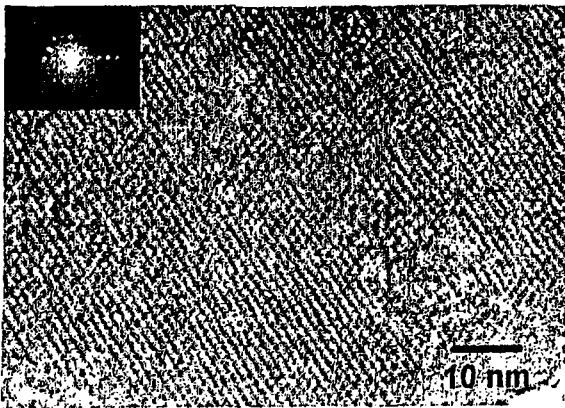


图 10a

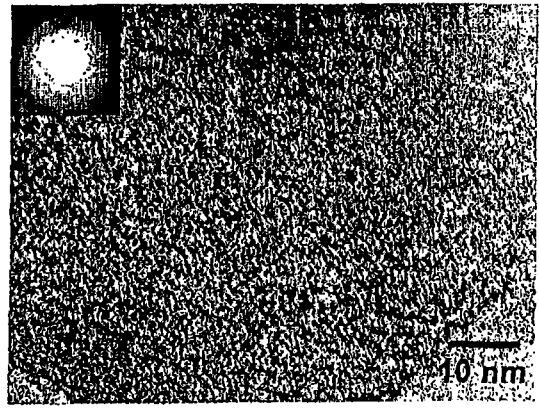


图 10b

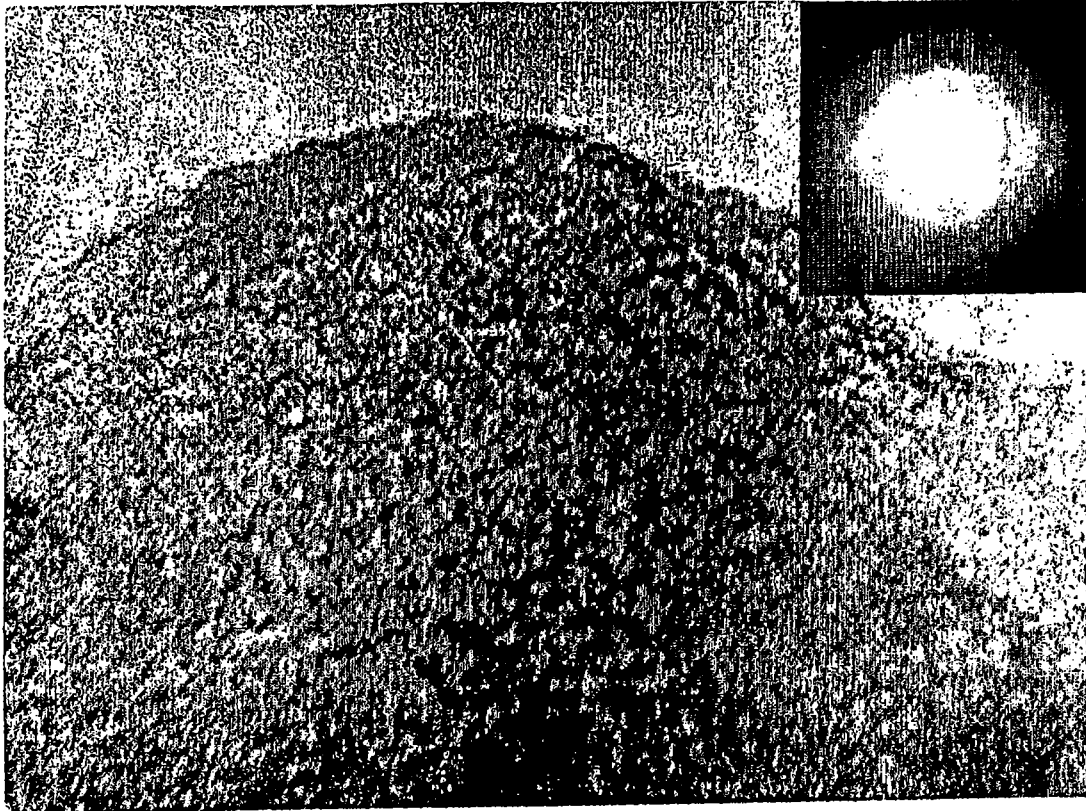


图 11

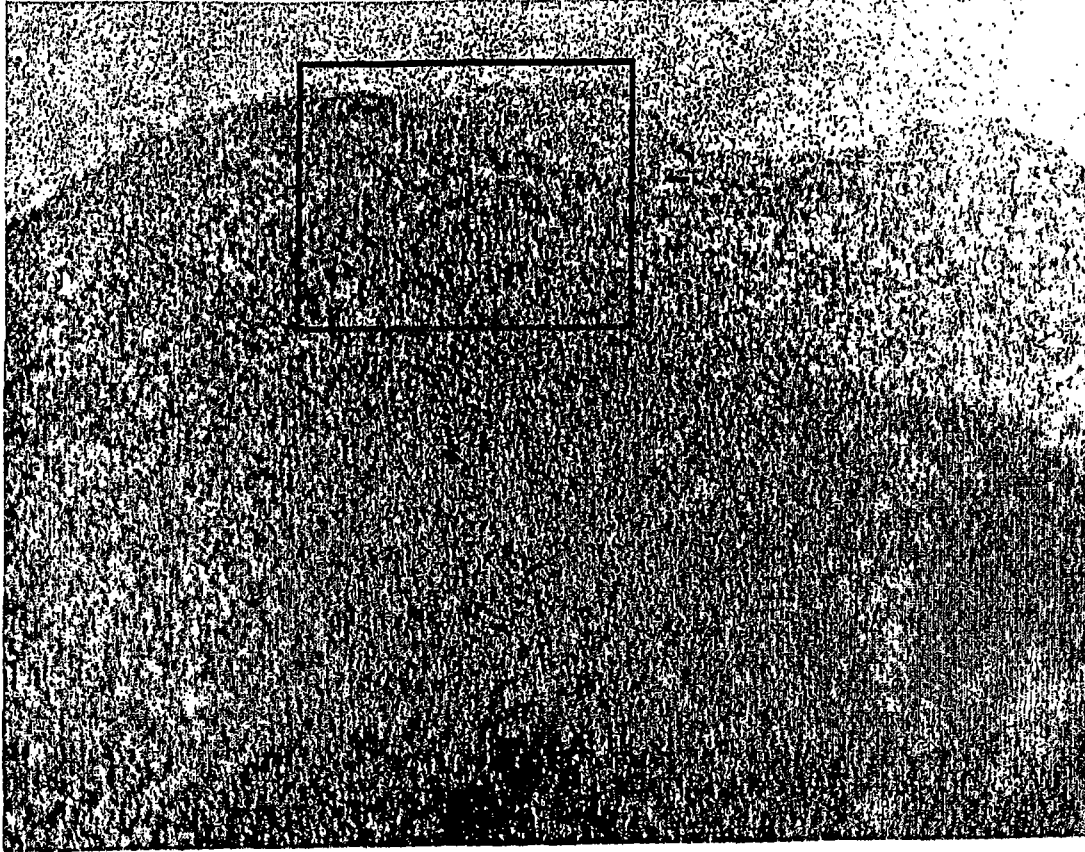


图 12

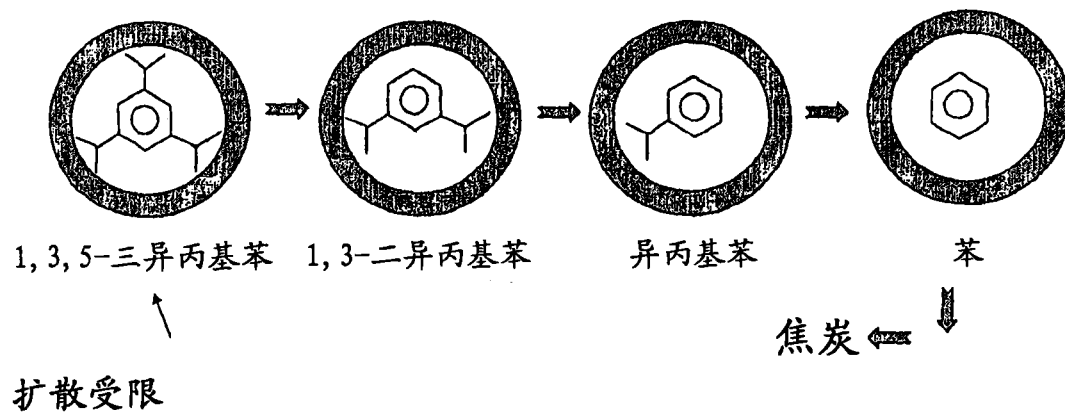


图 13

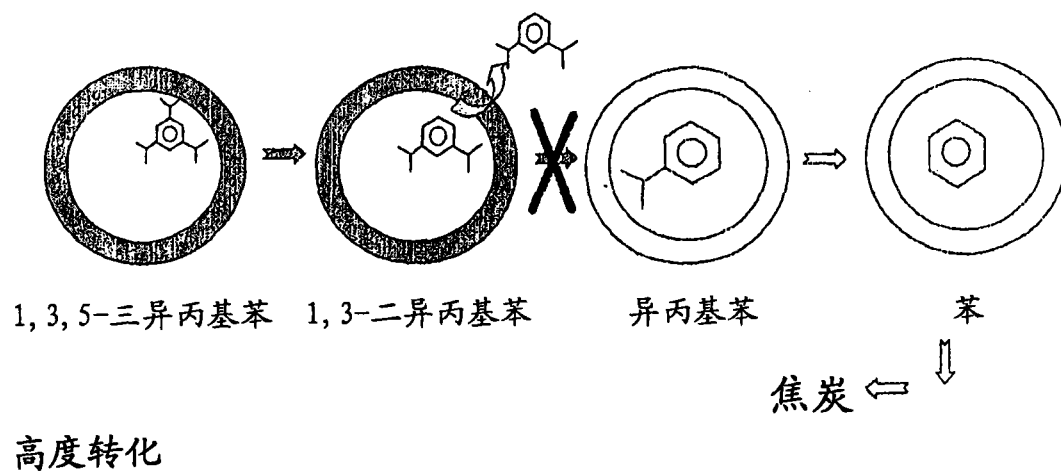


图 14

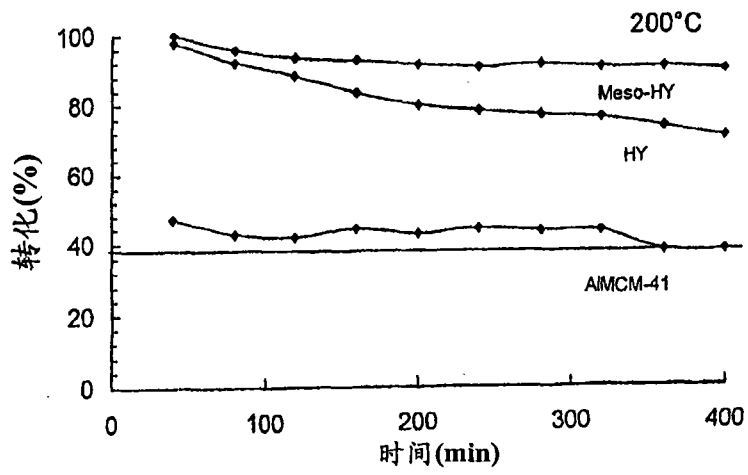


图 15

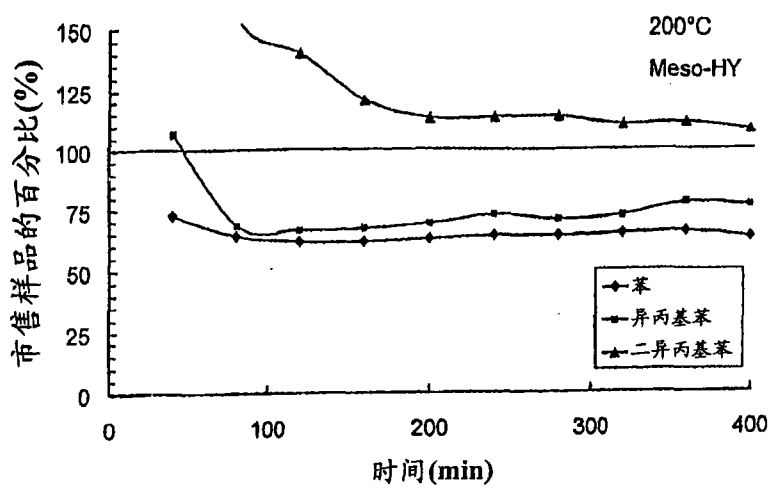


图 16

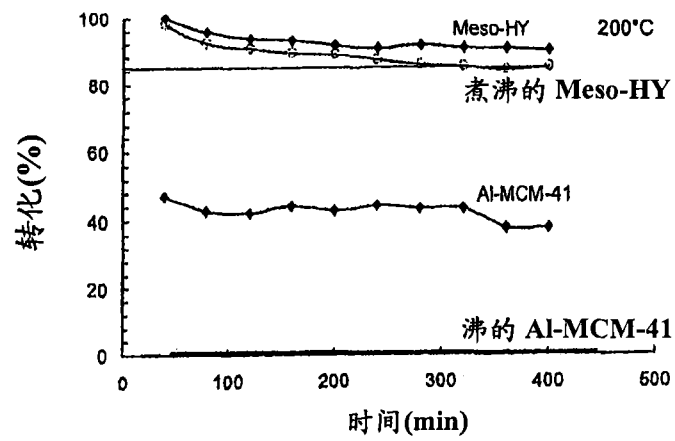


图 17

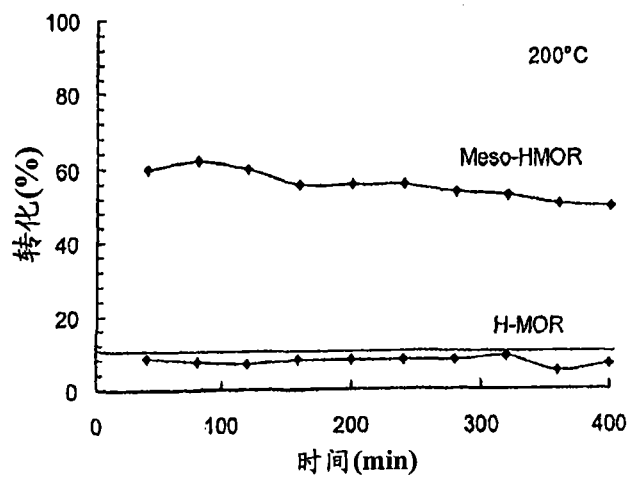


图 18

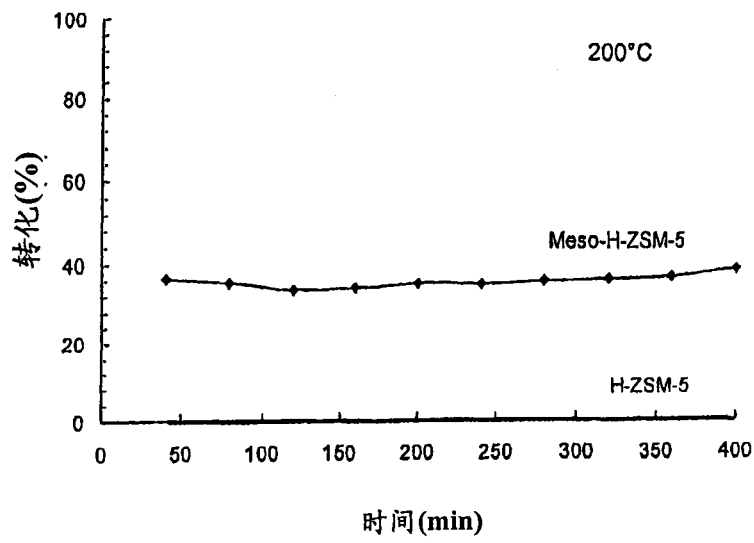


图 19

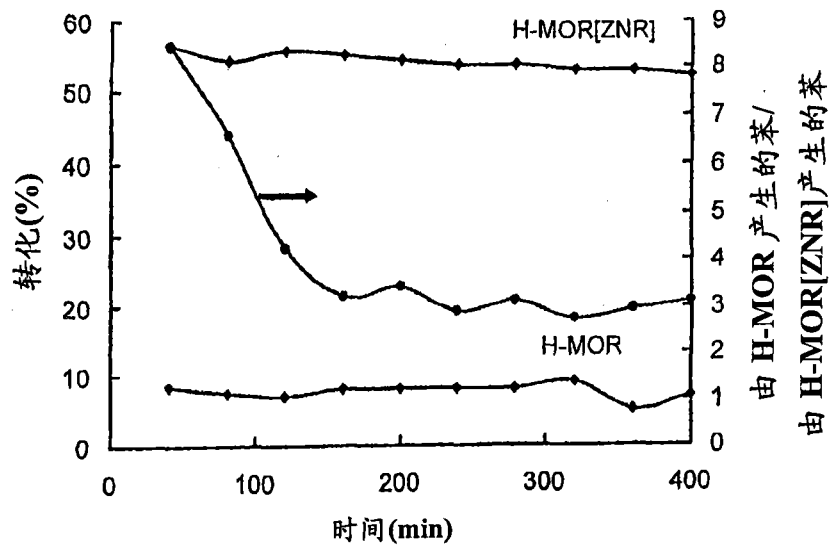


图 20A

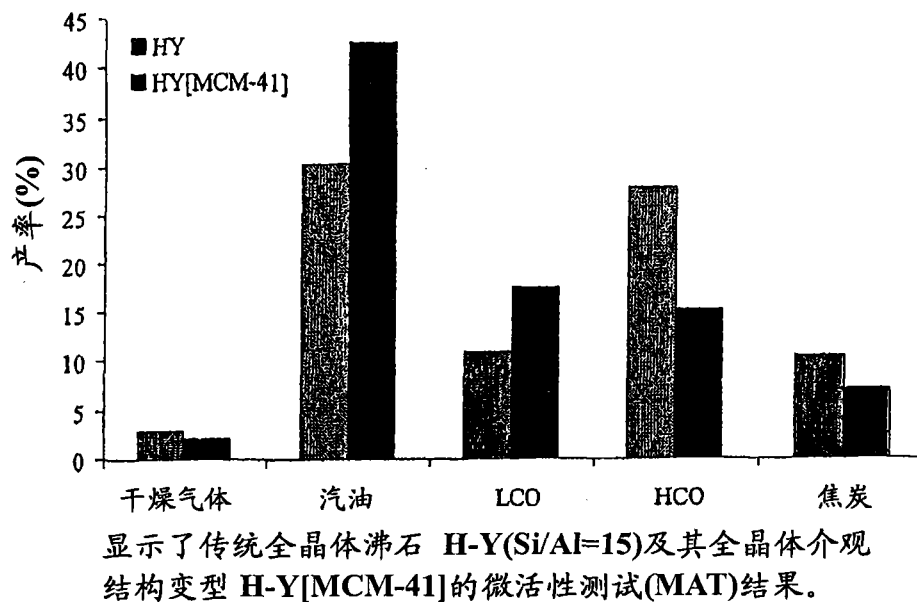


图 20B

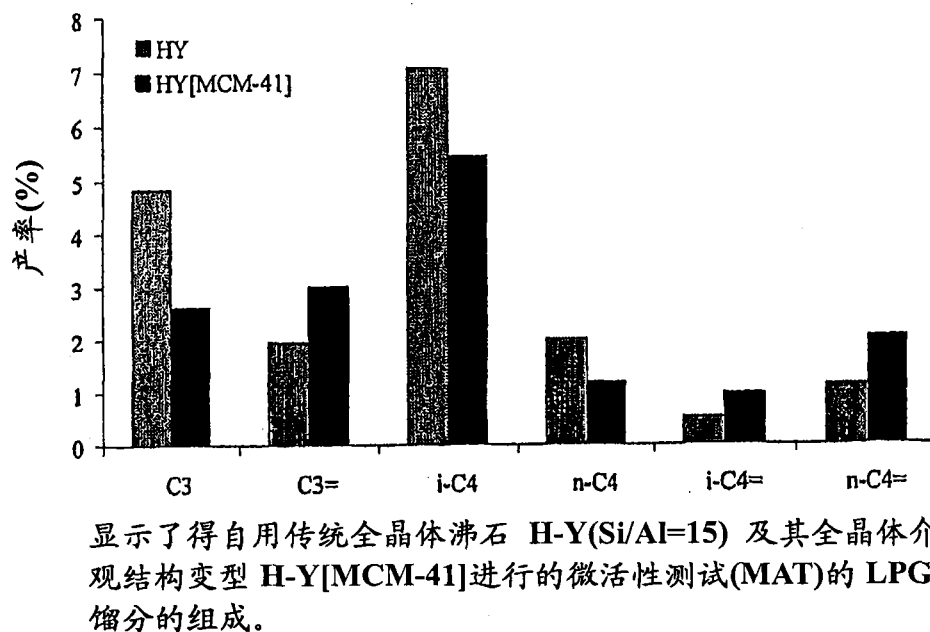


图 20C

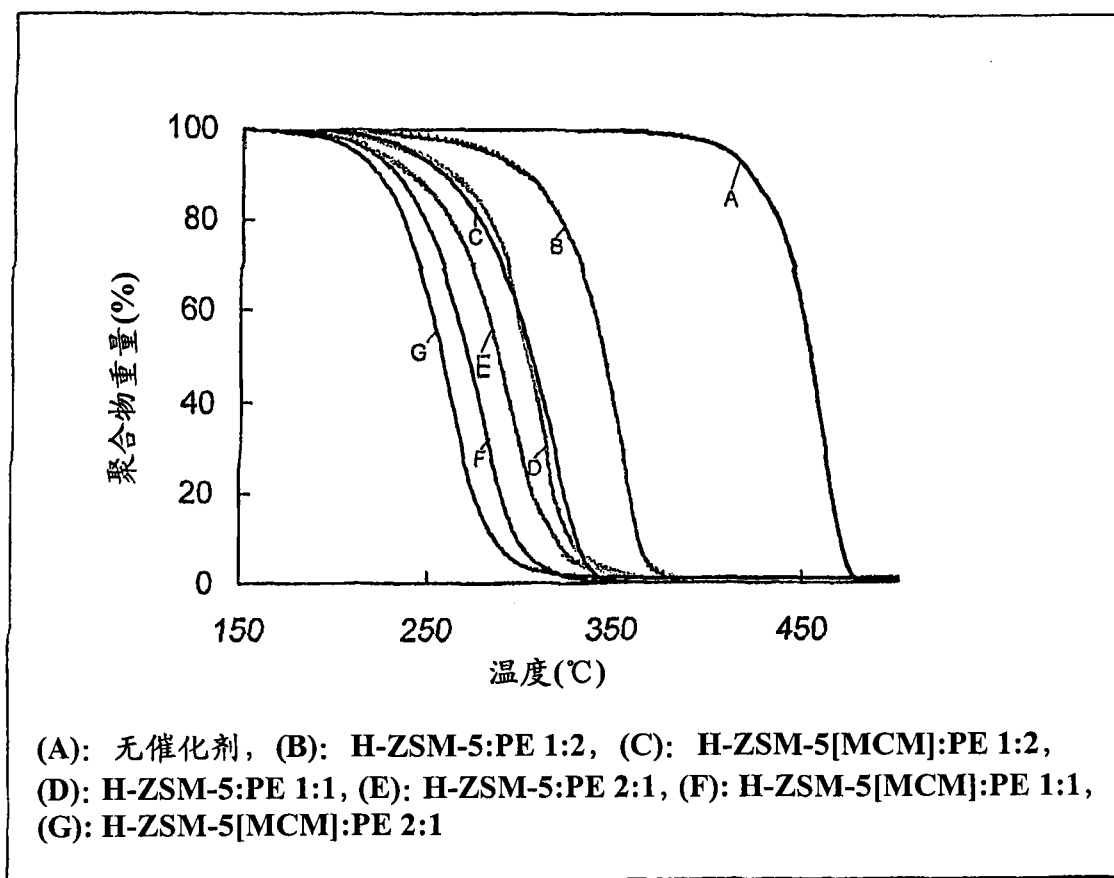


图 21

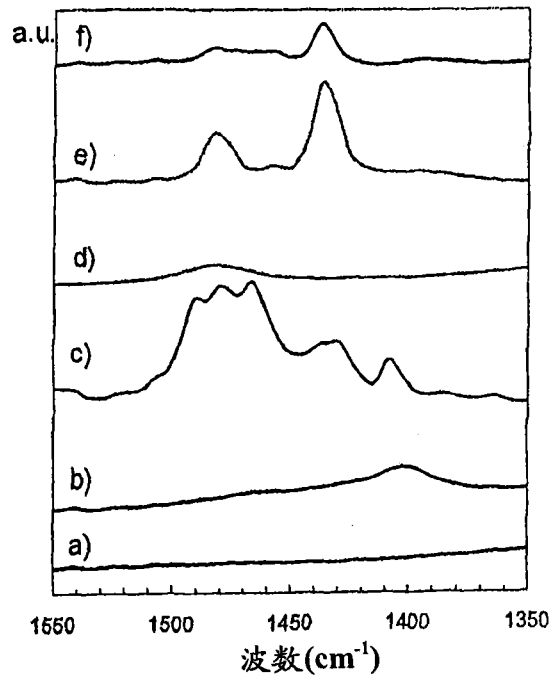


图 22

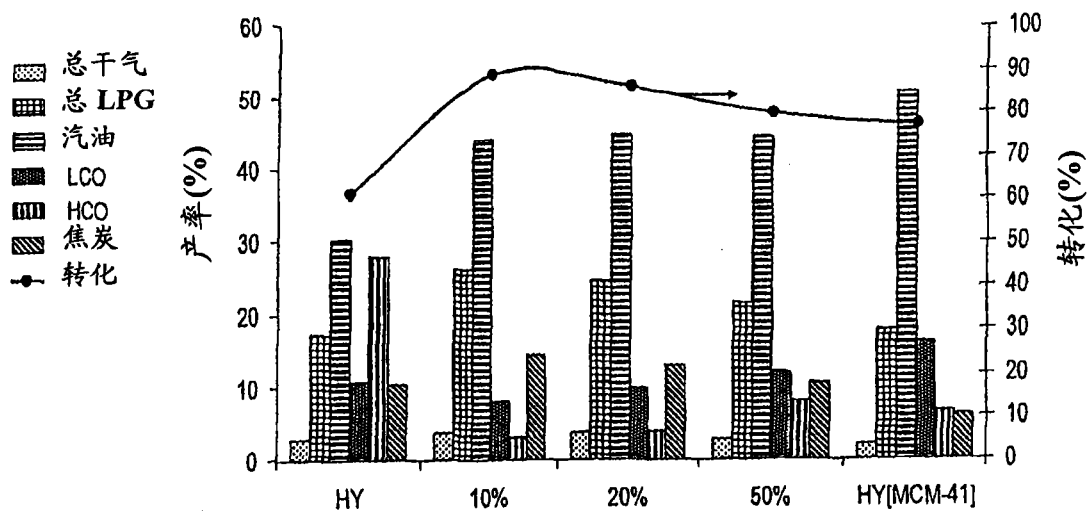


图 23