



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101795967 B

(45) 授权公告日 2012.08.15

(21) 申请号 200880106084.X

B01J 37/00 (2006.01)

(22) 申请日 2008.08.18

C01B 33/113 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01J 21/06 (2006.01)

07/06296 2007.09.07 FR

B01J 29/06 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010.03.08

CN 1884191 A, 2006.12.27, 说明书第5页第2段 - 第10页第2段.

(86) PCT申请的申请数据

EP 1627853 A1, 2006.02.22, 权利要求1 - 17.

PCT/FR2008/001198 2008.08.18

(87) PCT申请的公布数据

Limin Huang et al.. Hierarchical porous structures by using zeolite nanocrystals as building blocks. 《Microporous and mesoporous materials》. 2001, 第48卷第73-78页.

W02009/056710 FR 2009.05.07

(73) 专利权人 IFP 公司

Baojian Zhang et al.. Starch Gel

地址 法国吕埃 - 马迈松

Templating of Spongelike Macroporous

(72) 发明人 A·乔蒙诺特 A·考佩 C·桑彻茨

Silicalite Monoliths and Mesoporous Films.

C·博伊西尔

《Chem. Mater.》. 2002, 第14卷(第3期), 第1369 - 1375页.

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

审查员 师蕙

代理人 吕彩霞 林森

(51) Int. Cl.

C01B 37/00 (2006.01)

C01B 37/02 (2006.01)

C01B 39/00 (2006.01)

B01J 29/00 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

具有分级的多孔性的非晶形含硅材料

(57) 摘要

一种具有分级的多孔性的非晶形含硅材料, 该材料由至少两种最大直径是 200 微米的初级球形粒子组成, 所述球形粒子中的至少一种包含至少一种基于氧化硅的基质, 所述材料具有 0.05-1ml/g 的通过水银孔率法而测量的大孔体积、0.01-1ml/g 的通过氮气体积分析而测量的中孔体积和 0.03-0.4ml/g 的通过氮气体积分析而测量的微孔体积, 所述基质具有非晶形壁。还描述了所述材料的制备。

1. 一种具有分级的多孔性的材料,所述材料由至少两种最大直径是 200 微米的初级球形粒子组成,所述初级球形粒子不含沸石纳米晶,所述球形粒子的至少一种包含至少一种基于氧化硅并具有非晶形的壁的基质,所述材料具有 0.05-1ml/g 的通过水银孔率法而测量的大孔体积、0.01-1ml/g 的通过氮气体积分析而测量的中孔体积和 0.03-0.4ml/g 的通过氮气体积分析而测量的微孔体积。

2. 根据权利要求 1 所述的材料,其中所述通过水银孔率法测量的大孔体积是 0.1-0.3ml/g。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的材料,其中所述通过氮气体积分析而测量的中孔体积是 0.1-0.6ml/g。

4. 根据权利要求 1-2 中任何一项所述的材料,其中所述大孔的存在范围是 50-1000nm。

5. 根据权利要求 1-2 中任何一项所述的材料,其中所述中孔的存在范围是 2-50nm。

6. 根据权利要求 1-2 中任何一项所述的材料,其具有没有中孔的初级球形粒子。

7. 根据权利要求 1-2 中任何一项所述的材料,其中所述基质具有由沸石晶种组成的非晶形壁。

8. 根据权利要求 7 所述的材料,其中所述沸石晶种是引发选自下面沸石中的至少一种沸石的物质: MFI、BEA、FAU 和 LTA 结构类型的沸石。

9. 根据权利要求 1-2 中任何一项所述的材料,其中所述基于氧化硅的基质完全是硅的。

10. 根据权利要求 1-2 中任何一项所述的材料,其中所述基于氧化硅的基质包含选自铝、铁、硼、镉和镓的至少一种元素 X。

11. 根据权利要求 10 所述的材料,其中所述元素 X 是铝。

12. 根据权利要求 1-2 中任何一项所述的材料,其中所述初级球形粒子的直径为 50nm-10 微米。

13. 根据权利要求 1-2 中任何一项所述的材料,其中所述材料的比表面积是 100-1100m²/g。

14. 一种制备权利要求 1-13 中任何一项所述的材料的方法,其包括:a) 制备透明溶液,所述透明溶液含有沸石晶种前体元素,即,至少一种结构剂、至少一种硅前体和任选的选自铝、铁、硼、镉和镓的至少一种元素 X 的至少一种前体;b) 将至少一种表面活性剂和至少在阶段 a) 中所获得的所述透明溶液混合成为溶液;c) 气溶胶雾化在阶段 b) 中所获得的所述溶液,来形成球形小滴;d) 干燥所述的小滴;和 e) 除去所述结构剂和所述表面活性剂,来获得具有在微孔性、中孔性和大孔性范围中的分级的多孔性的非晶形材料。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述元素 X 是铝。

16. 根据权利要求 14 或权利要求 15 所述的方法,其中所述表面活性剂是三嵌段共聚物,每个嵌段由聚环氧烷链组成。

17. 根据权利要求 16 所述的制备方法,其中所述三嵌段共聚物由两种聚环氧乙烷链和一种聚环氧丙烷链组成。

18. 一种吸附剂,其含有如权利要求 1-13 中任一项所述的或由如权利要求 14-17 中任一项所述的方法制备的具有分级的多孔性的材料。

19. 一种催化剂,其含有如权利要求 1-13 中任一项所述的或由如权利要求 14-17 中任

一项所述的方法制备的具有分级的多孔性的材料。

具有分级的多孔性的非晶形含硅材料

发明领域

[0001] 本发明涉及含硅材料领域,尤其是金属硅酸盐材料,更具体是硅铝酸盐材料,所述的材料具有在微孔性、中孔性和大孔性范围中的分级的多孔性 (hierarchical porosity)。还涉及这些材料的制备,其是依靠称为气溶胶合成的合成技术来获得的。

[0002] 发明背景

[0003] 从 90 年代中期以来,在科学界新的合成策略已经取得非常大的进展,该新的合成策略允许在非常宽范围内,从微孔材料到大孔材料到分级的多孔材料 (即,具有几种尺寸的孔),获得界限分明的多孔材料 (G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chem. Rev., 2002, 102, 4093)。具体的,已经进行了相当大的工作来开发具有沸石性微孔和中孔的材料,目的是同时受益于沸石特有的催化性能和受益于中孔相的催化性能,特别是中孔相的构造性能。

[0004] 通常用来产生这样的双有孔性 (biporosity) 材料的技术包括对沸石进行蒸气水热处理 (也称作汽蒸) 来在该沸石晶体中直接产生中孔。在这样的处理的作用下,构成沸石骨架的四面体原子的迁移性被提高到这样的程度,使得这些原子中的一些被从所述的网络中提取出来,这导致了非晶形区域的形成,该区域能够被清除掉来让步于中孔性空穴 (A. H. Jansen, A. J. Koster, K. P. de Jong, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 11905)。这样的空穴的形成还可以通过对沸石进行酸处理来获得 (H. Ajot, J. F. Joly, J. Lynch, F. Raatz, P. Caullet, Stud. Surf. Sci. Catal., 1991, 62, 583)。但是,这些方法具有这样的缺点,即,制造了部分非晶形的沸石部分和通过化学组成的变化而改变了其性能。无论如何,因此所引入的中孔性消除了或者至少限制了在微孔性材料中所遇到的扩散局限问题,中孔具有比微孔高得多的扩散因子,并因此能够利用沸石的活性位点 (P. B. Weisz, Chemtech, 1973, 3, 498)。

[0005] 最近,已经开展了许多的工作来具体开发混合的中孔结构 / 沸石材料,中孔结构材料提供了在中孔范围内完美组织化的和校准的多孔性这样另外的优点。

[0006] 在此可以简要提到的是中孔结构材料通常是经由被称作软化学方法的合成方法来获得的,该类方法包括将无机前体与结构剂 (structuring agents) 合并到水溶液或者极性溶剂中,所述结构剂通常为分子或者大分子表面活性剂 (离子的或者中性的)。控制与无机前体的水解 / 缩合反应共同联系在一起无机前体和结构剂之间的静电相互作用或者通过氢键的相互作用导致了有机和无机相的协同组装,这在无机基质中产生了均匀且受控尺寸的表面活性剂的胶束聚集体。然后通过除去表面活性剂而获得了对多孔性的清理,其通常是依靠化学萃取方法或者通过热处理来进行的。取决于所用的无机前体和结构剂的性质以及取决于所用的操作条件,已经开发了几类中孔结构材料,例如通过使用长链季铵盐作为结构剂获得的 M41S 类 (J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 27, 10834) 或者通过使用三嵌段共聚物作为结构剂而获得的 SBA 类 (D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson,

B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 1998, 279, 548)。

[0007] 因此在公开的文献中已经列出了几种用于发展这样的混合中孔结构 / 沸石材料的合成技术。第一种合成技术包括在第一阶段中根据上述常规方法来合成中孔结构的硅铝酸盐材料, 然后, 在第二阶段中, 将该材料用沸石材料合成中常用的结构剂来浸渍。合适的水热处理导致了初始的中孔结构硅铝酸盐的非晶形壁的沸石化 (K. R. Koletstra, H. vanBekum, J. C. Jansen, *Chem. Commun.*, 1997, 2281 ;D. T. On, S. Kaliaguine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 3248 ;D. T. On, D. Lutic, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, 44, 435 ;M. J. Verhoef, P. J. Kooyman, J. C. van der Waal, M. S. Rigutto, J. A. Peters, H. van Bekum, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 683 ;S. Kaliaguine, D. T. On, US6669924B1, 2003)。第二种合成技术包括将沸石晶种的胶体溶液 (也称作原沸石体 (protozeolite entities)) 和通常用来产生最终材料的中孔结构的表面活性剂合并在一起。这里的基本观念是同时产生一种组织化的中孔性无机基质的精细制备和沸石种子在该基质中的生长, 目的是理想地获得一种中孔结构的硅铝酸盐材料, 该材料具有结晶的壁 (Z. Zhang 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 5014 ;Y. Liu 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 8791)。这两种技术的一个变体包括在两种结构剂的存在下由铝和硅前体的混合物来开始, 两种结构剂中的一种可能产生沸石体系, 另一种可能产生中孔结构。然后将此溶液在可变的水热处理条件下进行两个结晶阶段, 第一阶段导致了组织化多孔性的中孔结构的形成, 第二阶段导致了非晶形壁的沸石化 (A. Karlsson, M. **Stöcker**, R. Schmidt, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, 27, 181 ;L. Huang, W. Guo, P. Deng, Z. Xue, Q. Li, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 2817)。所有这些合成方法的缺点是损坏了中孔结构, 并因此失去了其在下面的情况中的优势: 其中沸石种子的生长或者所述的壁的沸石化不是理想受控的, 这使得这些技术难以实现。

[0008] 应当注意的是同样可以直接精细制备中孔结构 / 沸石复合材料, 目的是利用各个这些相特有的催化性能。这可以通过对沸石种子溶液和中孔结构的硅铝酸盐种子溶液的混合物进行热处理来进行 (P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 64, 165) 或者通过沸石层在预先合成的中孔结构的硅铝酸盐表面上生长来进行 (D. T. On, S. Kaliaguine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 1036)。

[0009] 排除通过沸石的后处理而获得的中孔沸石材料的情况, 我们注意到, 从试验的观点来说, 全部这些材料都是通过无机前体在结构剂存在或者不存在的情况下, 在水溶液或者极性溶剂中直接沉淀来获得的, 在大部分情况中, 在这个阶段之后是在高压釜中的一个或多个熟化 (ripening) 阶段。通常所获得的初级 (elementary) 粒子表现出不规则的形状, 并且它们的特征通常在于尺寸为 200-500nm。

[0010] 对精制表现出微孔性和大孔性的材料也进行了研究。例如, 最常用的合成方法之一在于使用聚苯乙烯球作为产生大孔性的要素, 还在于在这些球周围产生沸石网络结构 (G. S. Zhu, S. L. Qiu, F. F. Gao, D. S. Li, Y. F. Li, R. W. Wang, B. GaO, B. S. Li, Y. H. Guo, R. R. Xu, Z. Liu, O. Terasaki, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 6, 1687)。

发明内容

[0011] 本发明涉及一种具有分级的多孔性的材料, 该材料由至少两种最大直径是 200 微米的初级 (elementary) 球形粒子组成, 所述球形粒子中的至少一种包含至少一种基于氧

化硅的基质,所述材料具有 0.05-1ml/g 的通过水银孔率法测量的大孔体积、0.01-1ml/g 的通过氮气体积分析而测量的中孔体积和 0.03-0.4ml/g 的通过氮气体积分析而测量的微孔体积,所述基质具有为该材料的微孔性起源的由沸石晶种组成的非晶形壁。

[0012] 所述的基于氧化硅的基质任选的还包含至少一种选自铝、铁、硼、铟和镓的元素 X,优选是铝。本发明还涉及本发明材料的制备。制备本发明材料的方法包括:a) 制备透明溶液,其含有沸石晶种前体元素,即,至少一种结构剂,至少一种硅前体和任选的选自铝、铁、硼、铟和镓中的至少一种元素 X 的至少一种前体;b) 将至少一种表面活性剂和至少在阶段 a) 中所获得的所述透明溶液混合成为溶液;c) 气溶胶雾化在阶段 b) 中所获得的所述溶液,来形成球形小滴;d) 干燥所述的小滴;和 e) 除去所述结构剂和所述表面活性剂,来获得非晶形材料,该材料具有在微孔性、中孔性和大孔性范围中的分级的多孔性。

[0013] 通过本发明材料的非晶形壁而产生的微孔性不仅源自于在本发明方法的阶段 a) 中使用了含有沸石晶种前体元素的溶液,还源自于气溶胶雾化含至少一种表面活性剂的溶液和本发明方法的阶段 c) 的透明溶液。本发明材料的中孔性和大孔性源自通过有机相的旋节线分解 (spinodal decomposition) 产生的析相作用现象,其是在表面活性剂和来自含沸石晶种前体元素的溶液的无机相的存在下产生的,该析相作用现象是在本发明方法的阶段 c) 中通过称为气溶胶技术的技术来诱导的。

[0014] 发明重要性

[0015] 本发明的材料包含中孔和大孔的基于氧化硅的无机基质,其具有微孔性的和非晶形的壁,同时表现出微孔材料、中孔材料和大孔材料特有的构造性能。优选的,该基于氧化硅的基质(其形成了本发明材料的每一种初级球形粒子),除了硅之外,还包含至少一种选自铝、铁、铟和镓,优选铝的元素 X,目的是形成非晶形的硅铝酸盐基质。本发明的材料因此在 X 是铝时表现出比现有技术的不具有沸石晶种前体的非晶形硅铝酸盐材料更大的酸碱度性能,并且其是根据本领域技术人员已知的合成方案,使用无机二氧化硅和氧化铝前体来制备的。此外,在微米或者甚至纳米尺寸的相同球形粒子之中,在微孔性的和非晶形的无机基质中存在的中孔和大孔使得当本发明的材料在潜在的工业应用中用作吸附剂或酸性固体时,反应物和反应产物能够优先接近于该微孔性位点。此外,本发明的材料由球形初级粒子组成,这些粒子的直径最大是 200 μm ,优选小于 100 μm ,有利的是 50nm-20 μm ,更有利的是 50nm-10 μm 和最有利的是 50nm-300nm。当本发明的材料用于潜在的工业应用时,这些粒子的限定尺寸和它们均匀的球形形状提供了比现有技术已知的材料更好的反应物和反应产物的扩散,所述的现有技术已知的材料来自于形式为非均匀(即,不规则)形状的并且通常高于 500nm 尺寸的初级粒子。

具体实施方式

[0016] 本发明的目标是一种材料,其具有分级的多孔性,该材料由至少两种最大直径是 200 微米的初级球形粒子组成,所述球形粒子中的至少一种包含基于氧化硅并具有非晶形壁的至少一种基质,所述材料具有 0.05-1ml/g 的通过水银孔率法测量的大孔体积、0.01-1ml/g 的通过氮气体积分析而测量的中孔体积和 0.03-0.4ml/g 的通过氮气体积分析而测量的微孔体积。

[0017] 在本发明的含义中,被理解为是具有分级的多孔性的材料是具有至少一种并

且通常更多种的球形粒子的材料,所述球形粒子具有三种多孔性:大孔性,其特征在于 0.05-1ml/g,优选 0.1-0.3ml/g 的大孔水银体积;中孔性,其特征在于 0.01-1ml/g,优选 0.1-0.6ml/g 的通过氮气体积分析而测量的中孔体积,和由非晶形壁引起的微孔性,微孔特性取决于本发明材料的每个球形粒子的基质的非晶形壁的组成沸石晶种。大孔性的特征还在于存在 50-1000nm,优选 80-500nm 的大孔性范围和 / 或其来自内部具体 (intraparticulate) 构造上的大孔性。中孔性的特征还在于存在 2-50nm,优选 10-50nm 的中孔性范围。本发明的材料还可有利地具有不具备中孔性的初级球形粒子。应当注意的是微孔性质的多孔性还可以源自于在制备本发明材料中使用的表面活性剂与无机壁在有机-无机界面水平上的叠瓦作用 (imbrication),所述的界面水平是通过本发明所述材料的精制 (elaboration) 而形成的。

[0018] 根据本发明,该基于氧化硅的基质(其形成了本发明材料的每种球形粒子)具有由沸石晶种组成的非晶形壁,该沸石晶种是本发明材料的每个球形粒子中所存在的微孔性的来源。沸石晶种是由用于合成沸石的反应物制备的物质,其制备还未到达结晶沸石的形成阶段。因此当用宽角 X 射线衍射表征时,所述小尺寸晶种不能被检测到。更准确地说并且根据本发明,构成本发明材料的各球形粒子基质的非晶形微孔壁的沸石晶种是可以用作合成本领域技术人员公知的任何沸石的引子 (primer),特别是(但非穷举的方式)在“Atlas of zeolite framework types”,第 5 修订版,2001, C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson 中所列出的沸石的合成,将沸石晶种的前体元素,即至少一种结构剂、至少一种硅前体和任选的选自铝、铁、硼、镉和镓,优选铝的至少一种元素 X 的至少一种前体加入溶液,从而得到透明溶液。构成本发明材料的每个粒子的基质的非晶形壁并且是其微孔性来源的沸石晶种优选是用于引发 (priming) 选自下面的沸石中的至少一种沸石的物质:ZSM-5、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、硅质岩 (Silicalite)、 β 、沸石 A、八面沸石、Y、USY、VUSY、SDUSY、丝光沸石、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、镁碱沸石和 EU-1。更优选,构成本发明材料的每个粒子的基质的非晶形的壁的沸石晶种是用于引发选自下面的沸石的至少一种沸石的物质:MFI、BEA、FAU 和 LTA 结构类型。

[0019] 根据本发明,该基于氧化硅的基质(其形成了本发明材料的每个初级球形粒子)要么全部是硅,要么它除硅之外还包含至少一种选自铝、铁、硼、镉和镓,优选铝的元素 X。因此,该构成本发明材料的每个粒子的基质的非晶形的壁并且是其微孔性来源的沸石晶种有利地是引发至少一种这样的沸石的物质,该沸石要么全部是硅,要么它除硅之外还包含至少一种选自铝、铁、硼、镉和镓,优选铝的元素 X。当 X 是铝时,所述材料的基质在这种情况下是一种非晶形的硅铝酸盐,结晶硅铝酸盐材料的前体。该非晶形硅铝酸盐具有与导致形成构成基质的非晶形的壁的沸石晶种的硅和铝前体溶液相同的 Si/Al 摩尔比。所述构成本发明材料的初级球形粒子不含沸石纳米晶。

[0020] 根据本发明,所述的构成本发明材料的初级球形粒子的最大直径是 200 微米,优选小于 100 微米,有利的是 50nm-20 μ m,更有利的是 50nm-10 μ m,和最有的是 50nm-300nm。更准确的,它们是以聚集体的形式存在于本发明的材料中。

[0021] 本发明的材料有利的是具有 100-1100m²/g,更有利的是具有 200-800m²/g 的比表面积。

[0022] 本发明的目标还有制备本发明的材料。所述制备本发明材料的方法包括:a) 制备

透明溶液,其含有沸石晶种前体元素,即,至少一种结构剂,至少一种硅前体和任选的选自铝、铁、硼、铟和镓,优选铝的至少一种元素 X 的至少一种前体;b) 将至少一种表面活性剂和至少在阶段 a) 中所获得的所述透明溶液混合成为溶液;c) 气溶胶雾化在阶段 b) 中所获得的所述溶液,来形成球形小滴;d) 干燥所述小滴;和 e) 除去所述结构剂和所述表面活性剂,来获得非晶形材料,该材料具有在微孔性、中孔性和大孔性范围中的分级的多孔性。

[0023] 根据本发明制备方法的阶段 a),含沸石晶种前体元素,即至少一种结构剂、至少一种硅前体和任选的选自铝、铁、硼、铟和镓,优选铝的至少一种元素 X 的至少一种前体的透明溶液是由本领域技术人员已知的操作方案来制备的。

[0024] 用于进行本发明方法的阶段 a) 的硅前体选自本领域技术人员已知的氧化硅前体。具体的,有利的是使用这样的硅前体,其选自在沸石合成中通常所用的二氧化硅前体,例如粉末化固体二氧化硅,硅酸,胶体二氧化硅,溶解的二氧化硅或者四乙氧基硅烷,该四乙氧基硅烷也称作正硅酸四乙酯 (TEOS)。该硅前体优选是 TEOS。

[0025] 任选的用于进行本发明方法的阶段 a) 的元素 X 的前体可以是任何含有元素 X 并且其能够在溶液中,特别是在水溶液或者含水的有机溶液中释放出反应性形式的这种元素的化合物。在 X 是铝的优选情况中,该铝前体有利的是式 AlZ_3 的无机铝盐, Z 是卤素、硝酸根或者氢氧根。优选 Z 是氯。该铝前体也可以是式 $Al_2(SO_4)_3$ 的硫酸铝。该铝前体也可以是式 $Al(OR)_3$ 的有机金属前体,其中 R = 乙基、异丙基、正丁基、仲丁基 ($Al(O^sC_4H_9)_3$) 或者叔丁基或者螯合前体例如乙酰丙酮铝 ($Al(C_5H_8O_2)_3$)。优选 R 是仲丁基。该铝前体还可以是铝酸钠或者铝酸铵,或者适当的处于本领域技术人员已知的其晶相之一的氧化铝 ($\alpha, \delta, \theta, \gamma$), 优选处于水合形式或者能够水合的形式。

[0026] 也可以使用前述前体的混合物。一些或者全部的铝和硅前体可以任选的以下面的形式加入:含有铝原子和硅原子二者的单种化合物,例如非晶形的二氧化硅氧化铝。

[0027] 用于进行本发明方法的阶段 a) 的结构剂可以是离子性的或者中性的,这取决于从所述沸石晶种获得的沸石的性质。通常使用下面的非穷举名单中的结构剂:含氮的有机阳离子例如四丙基铵 (TPA),来自碱性族的元素 (Cs、K、Na 等),冠醚,二胺以及本领域技术人员已知的用于沸石合成的任何其他结构剂。

[0028] 用于进行本发明材料制备方法的阶段 a) 的含有沸石晶种前体元素的透明溶液通常通过制备一种反应混合物来获得的,该混合物包含至少一种硅前体、任选的选自铝、铁、硼、铟和镓的至少一种元素 X 的至少一种前体 (优选至少一种铝前体) 和至少一种结构剂。该反应混合物是水性混合物或者含水的有机混合物,例如水-醇混合物。优选将碱性反应介质用于本发明方法的不同阶段,来有利于沸石晶种的发育,该沸石晶种构成了本发明材料的每个粒子的基质的非晶形的壁。所述溶液的碱度有利的是通过所用的结构剂的碱度来提供的,或者是通过加入碱性化合物例如碱金属氢氧化物,优选氢氧化钠来碱化反应混合物来提供的。该反应混合物可以在自生压力下 (任选的通过加入气体例如氮气) 在环境温度到 $200^\circ C$, 优选环境温度到 $170^\circ C$ 的温度范围,更优选在不超过 $120^\circ C$ 的温度经历水热条件,直到形成含有沸石晶种前体元素的透明溶液,该沸石晶种构成了本发明材料的每个球形粒子的基质的非晶形的壁。根据一种优选的操作方法,将该反应混合物 (其含有至少一种结构剂,至少一种硅前体和任选的选自铝、铁、硼、铟和镓的至少一种元素 X 的至少一种前体) 在环境温度熟化一段时间,来获得一种含有沸石晶种前体元素的透明溶液,很可能

导致了结晶的沸石体的形成。

[0029] 根据本发明方法的阶段 a), 存在于透明溶液中的沸石晶种的前体元素是根据本领域技术人员已知的操作方案来合成的。具体的, 对于本发明的其每个粒子的基质由 β 型沸石晶种组成的材料, 含有 β 型沸石晶种前体元素的透明溶液是通过下面所述的操作方案来制备的: P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein 等人, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 64, 165。对于本发明的其每个球形粒子的基质由 Y 沸石晶种组成的材料, 含有 Y 沸石晶种前体元素的透明溶液是根据下面所述的操作方案来制备的: Y. Liu, W. Z. Zhang, T. J. Pinnavaia 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 8791。对于本发明的其每个球形粒子的基质由八面沸石的沸石晶种组成的材料, 含有八面沸石的沸石晶种前体元素的透明溶液是根据下面所述的操作方案来制备的: K. R. Kloetstra, H. W. Zandbergen, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Microporous Mater.*, 1996, 6, 287。对于本发明的其每个球形粒子的基质由 ZSM-5 型沸石晶种组成的材料, 含有 ZSM-5 型沸石晶种前体元素的透明溶液是根据下面所述的操作方案来制备的: A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J. -E. Otterstedt, *Zeolites*, 1995, 15, 611, 确切的操作方案是本申请实施例 1 的目标。在纯硅材料的特殊情况中, 含有构成本发明所述材料的壁的硅质岩型沸石晶种前体元素的透明溶液有利的是根据下面所述的操作方案来制备的: A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J. -E. Otterstedt, *Zeolites*, 1994, 14, 557。

[0030] 根据本发明的材料制备方法的阶段 b), 所用的表面活性剂是离子性或者非离子性表面活性剂或者其混合物。优选该离子性表面活性剂选自阴离子表面活性剂例如硫酸盐, 例如十二烷基硫酸钠 (SDS)。优选非离子性表面活性剂可以是任何具有至少两种不同极性部分的共聚物, 从而赋予它们两性的大分子性能。这些共聚物可以属于下面的非穷举名单中的共聚物族: 氟化共聚物 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_1-$, 并且 $\text{R}_1 = \text{C}_4\text{F}_9, \text{C}_8\text{F}_{17}$ 等), 生物共聚物例如聚氨基酸 (多熔素, 藻酸盐等), 树枝状聚合物 (dendrimers), 由聚 (环氧烷) 链组成的嵌段共聚物和本领域技术人员已知的任何其他的两性特征的共聚物 (S. Förster, M. Antionnetti, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 195-217; S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 688-714; H. Cölfen, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 22, 219-252)。

[0031] 优选在本发明的范围内使用由聚 (环氧烷) 链组成的嵌段共聚物。所述嵌段共聚物优选是具有两种、三种或者四种嵌段的嵌段共聚物, 各嵌段由聚 (环氧烷) 链组成。对于两 - 嵌段共聚物来说, 一种嵌段是由亲水性聚 (环氧烷) 链组成, 另一种嵌段是由疏水性聚 (环氧烷) 链组成。对于三 - 嵌段共聚物来说, 至少一种嵌段是由亲水性聚 (环氧烷) 链组成, 而其他嵌段中至少其一是由疏水性聚 (环氧烷) 链组成。优选在三 - 嵌段共聚物的情况中, 亲水性聚 (环氧烷) 链是用 $(\text{PEO})_x$ 和 $(\text{PEO})_z$ 表示的聚 (环氧乙烷) 链, 疏水性聚 (环氧烷) 链是用 $(\text{PPO})_y$ 表示的聚 (环氧丙烷) 链、聚 (环氧丁烷) 链或者混合的链, 所述混合的链的每个链是几种环氧烷单体的混合物。更优选在三 - 嵌段共聚物的情况中, 使用由两种聚 (环氧乙烷) 链和一种聚 (环氧丙烷) 链组成的化合物, 更具体地, 使用式 $(\text{PEO})_x-(\text{PPO})_y-(\text{PEO})_z$ 的化合物, 其中 x 是 5-300, y 是 33-300, z 是 5-300。优选 x 和 z 的值是相同的。非常有利的是使用其中 $x = 20$, $y = 70$ 和 $z = 20$ 的化合物 (P123) 和其中 $x = 106$, $y = 70$ 和 $z = 106$ 的化合物 (F127)。称为 Pluronic (BASF), Tetronic (BASF), Triton (Sigma), Tergitol (Union Carbide) 和 Brij (Aldrich) 的市售非离子表面活性剂可以用作在本发明

制备方法的阶段 b) 中的非离子表面活性剂。对于四-嵌段共聚物来说,两种嵌段是由亲水性聚(环氧烷)链组成,另外两种嵌段是由疏水性聚(环氧烷)链组成。

[0032] 在本发明的制备方法的阶段 b) 终止时所获得的溶液可以是酸性、中性或者碱性的,其中将至少所述表面活性剂和阶段 a) 中获得的至少所述透明溶液混合。优选所述的溶液是碱性的,并且优选它的 pH 值高于 9,这个 pH 值通常是由在本发明材料制备方法的阶段 a) 所获得的含有沸石晶种前体元素的透明溶液的 pH 值来赋予的。在阶段 b) 终止时所获得的溶液可以是水溶液或者它可以是水和有机溶剂的混合物,该有机溶剂优选是极性溶剂,特别是醇类,优选是乙醇。

[0033] 在本发明的制备方法的阶段 b) 的混合物中引入的表面活性剂的量是在加入在本发明方法阶段 a) 获得的含有沸石晶种前体元素的透明溶液之后,相对于引入到所述混合物中的无机物质的量来确定的。无机物质的量对应于硅前体的物质质量和元素 X 的前体的物质质量(当它存在时)。 $n_{\text{无机}}/n_{\text{表面活性剂}}$ 的摩尔比是这样,即,在本发明制备方法的雾化阶段 c) 所形成的有机-无机二元体系经历了析相作用,其特征在于出现其形成机制为旋节线分解的互连两相网。通过旋节线分解机制发生的析相作用的分解范围受到该二元体系的自由焓 G 被最小化的限度的限制($\partial G/\partial x = 0$, x 是有机相的摩尔分数,1-x 是无机相的摩尔分数),并且,对于属于该范围的每一种组成,焓的二次微商 $\partial^2 G/\partial x^2$ 大于 0。通过旋节线分解机制发生的析相作用的原理由 Nakanishi 为在聚合物存在下获得硅胶而进行了广泛描述(K. Nakanishi, Journal of Porous Materials, 1997, 4, 67)。由通过旋节线分解发生的该析相现象得到的两相有机-无机网的特定互连是本发明材料显示的特定中孔和大孔构造的来源。根据本发明制备方法的阶段 b),引入到混合物中的表面活性剂的初始浓度(定义为 c_0) 是 c_0 小于或者等于 c_{mc} , 参数 c_{mc} 代表了本领域技术人员已知的临界胶束浓度,即,极限浓度,超过该浓度时,溶液中出现表面活性剂分子的自组装现象。在雾化前,在本发明的制备方法的阶段 b) 所定义的溶液中的表面活性剂的分子浓度因此不会引起特定胶束相的形成。在本发明制备方法的一种优选的实施方案中,浓度 c_0 小于 c_{mc} , $n_{\text{无机}}/n_{\text{表面活性剂}}$ 的比例是这样,即,二元体系的组成证实了析相作用机制通过旋节线分解发生,并且在本发明制备方法的阶段 b) 中所得到的所述溶液是一种碱性水-醇混合物的组成条件。

[0034] 在本发明的制备方法的阶段 c) 的混合物雾化阶段产生了球形小滴。这些小滴的尺寸分布是对数正态类型的。这里所用的气溶胶发生器是一种由 TSI 提供的 9306A 类型的市售装置,它具有 6 个喷雾器。溶液的雾化是在腔室中进行的,将载气 O_2/N_2 混合物(干空气)以 1.5bar 的压力 P 送入该腔室中。

[0035] 根据本发明制备方法的阶段 d),将所述的小滴进行干燥。干燥是在 PVC 管中,通过载气 O_2/N_2 混合物传输所述的小滴来进行的,这导致在本发明的制备方法的阶段 b) 过程中所获得的溶液,例如碱性含水有机溶液的不断蒸发,并因此形成了球形的初级粒子。这种干燥程序是通过使所述粒子通过烘箱来完成的,该烘箱的温度是可调的,并且通常是 50°C - 600°C , 优选是 80°C - 400°C , 这些粒子在烘箱中的停留时间是 1 秒的量级。然后在过滤器上回收该粒子。设置在所述回路末端的泵有利于输送气溶胶试验装置中的物质。在本发明制备方法的阶段 d) 的小滴干燥之后,有利的是通过温度为 50°C - 150°C 的炉子。

[0036] 在具体的情况中,即,其中任选用于实施本发明方法阶段 a) 的元素 X 是元素铝和其中元素钠存在于根据本发明的制备方法的阶段 a) 的通过使用氢氧化钠和 / 或含钠的结

构剂而获得的透明溶液中来提供所述透明溶液的碱度,优选在本发明阶段 d) 和 e) 之间进行另外的离子交换阶段,以将 Na^+ 阳离子交换为 NH_4^+ 阳离子。这种交换是根据本领域技术人员已知的操作方案来进行的,其导致了在优选的情况中(其中结构剂和表面活性剂的除去是通过在空气中煅烧来进行的),在本发明的制备方法的阶段 e) 之后形成了 H^+ 质子。该常规方法之一包括将来自本发明的制备方法的阶段 d) 的干燥的固体粒子分散到硝酸铵水溶液中。然后将该组装开始回流 1-6 小时。其后将所述粒子通过过滤回收(9000rpm 离心分离),清洗,然后通过温度为 50°C - 150°C 的炉子进行干燥。这种离子交换/清洗/干燥循环可以重复几次,优选多于两次。这种交换循环还可以在本发明所述方法的阶段 d) 和 e) 之后进行。在这些条件下,然后在最后的交换周期之后,重复阶段 e),来产生上述的 H^+ 质子。

[0037] 根据本发明制备方法的阶段 e),为获得本发明的具有分级的多孔性的材料而进行的结构剂和表面活性剂的除去,有利的是依靠化学萃取方法或者热处理来进行的,优选通过在 300°C - 1000°C ,优选在 400°C - 600°C 的温度范围内,在空气中煅烧 1-24 小时,优选 2-12 小时来进行。

[0038] 如果在本发明方法的阶段 b) 中所制备的溶液是水-有机溶剂混合物(其优选是碱性的),则重要的是在该方法的阶段 b) 的过程中,表面活性剂的浓度低于临界胶束浓度,并且 $n_{\text{无机}}/n_{\text{表面活性剂}}$ 的比例是使得混合的自由焓的变化 ΔG_m 和自由焓的二次微商 $\partial^2 G/\partial^2 x$ 大于 0,以使得在本发明制备方法的阶段 c) 过程中,所述的含水有机溶液(其优选是碱性的)依靠气溶胶技术的蒸发引起了通过旋节线分解发生的有机和无机析相作用,导致产生本发明材料的球形粒子的中孔和大孔相。所述观察到的析相作用是硅前体、任选的元素 X 的前体,优选铝前体,以及表面活性剂由于含水的有机溶液(优选碱性的)的蒸发而在每个小滴中不断浓缩的结果,一直达到达到充分的反应物浓度从而导致所述现象。

[0039] 本发明的具有分级的多孔性的材料可以以粉末、球形、粒料、颗粒或者挤出物的形式来获得,该成形操作是使用本领域技术人员已知的常规技术来进行的。优选本发明的具有分级的多孔性的材料是以粉末形式来获得的,该粉末由最大直径为 $200\ \mu\text{m}$ 的初级球形粒子组成,这在本发明的材料被用于潜在的工业应用中时,促进了可能的反应物的扩散。

[0040] 本发明的具有分级的多孔性的材料是依靠几种分析技术来表征的,特别是氮气体积分析(BET)、水银孔率法、透射电子显微镜法(TEM)、扫描电子显微镜法(SEM)和 X 射线荧光法(XRF)。

[0041] 氮气体积分析提供了关于本发明材料的具体构造特性的信息(孔径、多孔性类型、比表面积),该分析对应于氮气分子通过在恒温下逐渐升压而在多孔性材料中的物理吸附。具体的,它能够获知材料的微孔和中孔体积的总值。氮气吸附等温线和滞回线的形状能够给出关于微孔性存在的信息和关于中孔性的性质的信息,所述的微孔性与构成本发明材料的每个球形粒子的基质的非晶形壁的沸石晶种有关。本发明材料微孔性的定量分析是由“t”(Lippens-De Boer 方法,1965)或者“ α_s ”(由 Sing 提供的方法)方法来进行的,该方法对应于初始吸附等温线的转换,如下所述:由 F. Rouquerol, J. Rouquerol 和 K. Sing 所著的“Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications”, Academic Press, 1999。这些方法能够具体的获得本发明材料的微孔性的微孔体积特性值,以及样品的比表面积。所用的参考固体是 LiChrospher Si-1000 二氧化硅(M. Jaroniec, M. Kruck, J. P. Olivier, Langmuir, 1999, 15, 5410)。作为举例,中孔

性和大孔性材料的氮气吸附等温线在 P/P_0 低值范围中表现出大的吸附突升（其中 P_0 是在温度 T 时的饱和蒸气压），随后是在宽的压力范围内具有非常小的斜率的平台，这是微孔性材料特有的，以及在 P/P_0 高值范围中 IV 型等温线和 H1 型滞回线代表了尺寸为 2-50nm 的中孔，所述的中孔性和大孔性材料的每个球形粒子的微孔性的基质壁是由 ZSM-5 (MFI) 沸石晶种组成，其是根据本发明材料制备方法，使用下面的物质来获得的：TEOS 作为硅前体， $Al(O^{\circ}C_4H_9)_3$ 作为铝前体，TPAOH 作为结构剂和具体已知的嵌段共聚物例如聚（环氧乙烷）₁₀₆-聚（环氧丙烷）₇₀-聚（环氧乙烷）₁₀₆ (PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆ 或者 F127) 作为表面活性剂。类似的，通过上述 α_s 方法所获得的曲线 $V_{ads}(ml/g) = f(\alpha_s)$ 是材料中存在微孔性的特征，并且它给出了 0.03-0.4ml/g 的微孔体积值。总的微孔和中孔体积的测量以及上述微孔体积的测量给出了 0.01-1ml/g 的本发明材料的中孔体积值。

[0042] 水银孔率法分析对应于表征本发明材料中存在中孔和大孔的水银侵入体积，其根据 ASTM D4284-83 标准，在 4000bar 的最大压力下，使用 484 达因/cm 的表面张力和 140° 的接触角（数值选自在 J. Charpin 和 B. Rasneur 所写的“Technique de l'ingénieur, traitéanalyse et caractérisation”第 1050 页所推荐的那些），假定孔是圆柱形的。该技术作为上述氮气体积分析的补充特别适用于分析中孔和大孔样品。具体而言，该技术能够获得中孔水银体积值 (V_{Hgmeso} ，按 ml/g 计)，所述中孔水银体积值被定义为被所有直径处于中孔范围，即 3.6-50nm（该上限值根据 IUPAC 标准定义）中的孔所吸附的水银体积。类似地，大孔水银体积 ($V_{Hgmacro}$ ，按 ml/g 计) 被定义为被所有直径大于或等于 50nm 的孔所吸收的水银体积。举例而言，根据本发明方法获得的中孔性和大孔性材料的水银孔率法分析得到了 0.01-1ml/g 的中孔水银体积和 0.05-1ml/g 的大孔水银体积，所述的中孔性和大孔性材料的每个球形粒子的微孔性的基质壁是由 ZSM-5 (MFI) 沸石晶种组成，其是根据本发明的方法，使用下面的物质来获得的：EOS 作为硅前体， $Al(O^{\circ}C_4H_9)_3$ 作为铝前体，TPAOH 作为结构剂和称为聚（环氧乙烷）₁₀₆-聚（环氧丙烷）₇₀-聚（环氧乙烷）₁₀₆ (PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆ 或者 F127) 的具体已知的嵌段共聚物作为表面活性剂。

[0043] 透射电子显微镜方法 (TEM) 分析也是一种常用的表征本发明材料中孔性和大孔性的技术。TEM 能够形成所研究的固体的图像，所观察到的对比度表征了所观察的粒子的结构组织、构造、形态或者化学组成，并且该技术的分辨率最大达到了 0.2nm。在此后的说明书中，从样品的切片截面来获得 TEM 照片，以显现本发明材料的初级球形粒子的截面。例如，获自中孔性和大孔性材料的 TEM 图像表现出，在本发明材料制备方法的雾化阶段 c) 之后，在相同的球形粒子中经由旋节线分解机制发生的有机-无机析相作用的中孔和大孔特性，其尺寸范围分别为 15-50nm 和 100-400nm，所述的中孔性和大孔性材料的微孔性壁是由 ZSM-5 (MFI) 沸石晶种组成，其是根据本发明材料制备方法，使用下面的物质来获得的：TEOS 作为硅前体， $Al(O^{\circ}C_4H_9)_3$ 作为铝前体，TPAOH 作为结构剂和称为聚（环氧乙烷）₁₀₆-聚（环氧丙烷）₇₀-聚（环氧乙烷）₁₀₆ (PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆ 或者 F127) 的具体已知的嵌段共聚物作为表面活性剂。

[0044] 所述初级粒子的形态和尺寸分布是通过分析由扫描电子显微镜方法 (SEM) 所获得的照片来进行评价的。

[0045] 本发明还涉及本发明的具有分级的多孔性的材料作为控制污染的吸附剂或作为用于分离的分子筛的用途。因此本发明的目的还是含本发明的具有分级的多孔性的材料的

吸附剂。还有利的是将其例如在精炼和石油化学领域等反应中用作催化剂,特别是酸催化剂。

[0046] 当本发明的具有分级的多孔性的材料被用作催化剂时,该材料可以与可为惰性或催化活性的无机基质以及金属相相关。无机基质可以简单地作为粘合剂存在从而将以各种已知的催化剂形式(挤出物、粒料、球形、粉末)的所述材料的颗粒保持在一起,或者可以将其作为稀释剂加入来在工艺中赋予转化度,否则该工艺会发展太快而由于大量积炭的形成导致催化剂污染。典型的无机基质特别是催化剂的负载材料,例如各种形式的二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、氧化锆,以及钛、氧化硼、铝、钛、锆的磷酸盐、粘土例如高岭土、斑脱土、蒙脱石、海泡石、绿坡缕石、漂白土、合成多孔材料例如 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-BeO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 或这些化合物的任意组合。该无机基质可以是各种化合物的混合物,特别是惰性相和活性相的混合物。本发明的所述材料还可以与至少一种沸石相关,并用作主要的活性相或作为添加剂。金属相可以全部引入本发明的所述材料。也可以通过用选自以下元素的阳离子或氧化物进行离子交换或浸渍:Cu、Ag、Ga、Mg、Ca、Sr、Zn、Cd、B、Al、Sn、Pb、V、P、Sb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir 和元素周期表的任何其它元素,将其全部引入无机基质或由无机基质和具有分级的多孔性的材料组成的组件。

[0047] 含本发明材料的催化组合物通常非常适用于实施主要烃转化工艺和有机化合物合成反应。

[0048] 含本发明材料的催化组合物有利地可用于下述反应:异构化、烷基转移和歧化作用、烷基化作用和脱烷基化作用、水合作用和脱水作用、低聚反应和聚合反应、环化作用、芳构化、裂解、重整、氢化作用和脱氢作用、氧化作用、卤化作用、氢化裂解、加氢转化、加氢处理、加氢脱硫和加氢脱氮、氮氧化物的催化消除,所述反应涉及含饱和和非饱和脂族烃、芳香烃、含氧有机化合物和含氮和/或硫的有机化合物、以及含其它官能团的有机化合物。更优选地,本发明的材料在含烃分子,特别是异丙基苯的催化裂解反应中用作催化剂。这些裂解反应在 150°C - 450°C , 大气压下和 24-721/h/g 催化剂的载气(例如 N_2) 流速下进行。载气也可以是氩。优选地,载气 N_2 的流速是 45-651/h/g 催化剂,并且异丙基苯分压是恒定的,优选为 650-850Pa。关于异丙基苯裂解,本发明的材料获得了将异丙基苯转化为苯和丙烯的最佳转化率。

[0049] 本发明通过下面的实施例进行说明。

[0050] 实施例

[0051] 在下面的实施例中,所用的气溶胶技术是在本发明的说明书中上面所述的技术。

[0052] 对于下面实施例 1-5 的每一个来说,计算了阶段 b) 的混合物的 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 比例。这个比例定义如下: $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}} = (m_{\text{无机}} * \rho_{\text{有机}}) / (m_{\text{有机}} * \rho_{\text{无机}})$, 其中 $m_{\text{无机}}$ 是在固体初级粒子中,以缩合氧化物形式(即 SiO_2 和 Al_2O_3) 的无机部分的最终质量, $m_{\text{有机}}$ 是在固体初级粒子中发现的非挥发性有机部分(即,表面活性剂和结构剂)的总质量, $\rho_{\text{有机}}$ 和 $\rho_{\text{无机}}$ 是分别与非挥发性有机和无机部分相关的密度。在下面的实施例中,我们认为 $\rho_{\text{有机}} = 1$, $\rho_{\text{无机}} = 2$ 。因此, $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 比例计算为 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}} = (m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3}) / [2 * (m_{\text{结构剂}} + m_{\text{表面活性剂}})]$ 。在所述的 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 比例计算中不考虑乙醇,苏打和水。

[0053] 实施例 1 (本发明): 制备具有中孔性和大孔性的材料,它的微孔性的非晶形壁是

由 ZSM-5 (MFI) 沸石晶种组成, 以使得摩尔比例 $\text{Si}/\text{Al} = 10$ 。

[0054] 将 10.05g 的四丙基氢氧化铵溶液 (TPAOH 的 20 质量% 的水溶液) 加入到 4.3g 软化水和 9.2mg 氢氧化钠 NaOH 中。将该混合物搅拌 10 分钟。然后加入 0.7g 的仲丁氧基铝 ($\text{Al}(\text{O}^{\text{C}}\text{C}_4\text{H}_9)_3$)。铝前体的水解进行 1 小时。然后加入 6g 的正硅酸四乙酯 (TEOS)。将该混合物置于环境温度搅拌 18 小时, 来获得透明溶液。然后将 18ml 该溶液加入到含有 35.2g 的乙醇、11.3g 的水和 2g 的表面活性剂 F 127 (该混合物的 pH 值 = 10.5) 的溶液中。该混合物的 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 比例是 0.21, 其如上所述进行计算。将该混合物置于搅拌下 10 分钟。然后将它送到上面的说明书中所述的气溶胶发生器的雾化室中, 并且在压力 ($P = 1.5\text{bar}$) 下引入的载气 (干空气) 的作用下, 将该溶液喷雾成为细微小滴的形式。根据上面的说明书中所述的方案来干燥该小滴: 它们是在 PVC 管中通过 O_2/N_2 混合物进行传输的。然后将它们供给到干燥温度设定为 250°C 的烘箱中。将所收集的粉末然后在 95°C 的炉子中干燥 12 小时。然后将该粉末在 550°C 的空气中煅烧 5 小时。然后将所获得的粉末在室温下悬浮在 NH_4NO_3 水溶液 (1mol/l) 中达 2 小时 30 分钟, 然后在 60°C 搅拌下悬浮 1 小时。在过滤 (9000rpm 离心分离) 并用软化水洗涤后, 再次将该粉末在 60°C 的炉中干燥, 并将该粉末在 550°C 的空气中煅烧 5 小时。将该固体用氮气体积分析、水银孔率法、TEM、SEM、XF 进行表征。TEM 分析显示构成材料的球形粒子显示特征为长 300-500nm、宽 100-200nm 范围的中心大孔性, 和特征为 20-50nm 范围的粒子的周边中孔性, 整体特征在于在煅烧阶段之前存在的通过旋节线分解机制获得的有机-无机析相作用。氮气体积分析与 α_s 方法分析相结合给出了 $0.04\text{ml/g}(\text{N}_2)$ 的微孔体积值 $V_{\text{微孔}}$, $0.23\text{ml/g}(\text{N}_2)$ 的中孔体积值 $V_{\text{中孔}}$ 和 $S = 178\text{m}^2/\text{g}$ 的最终材料的比表面积。通过水银孔率法确定的大孔水银体积为 0.20ml/g (同样通过水银孔率法获得的中孔水银体积值完全符合通过氮气体积分析法获得的值)。通过 XF 所获得的 Si/Al 摩尔比是 10。因此所获得的球形初级粒子的 SEM 图像显示这些粒子具有这样的尺寸, 该尺寸的特征在于直径是 50-700nm, 这些粒子的尺寸分布是大约 300nm。

[0055] **实施例 2 (本发明)**: 制备具有中孔性和大孔性的材料, 它的微孔性的非晶形壁是由 ZSM-5 (MFI) 沸石晶种组成, 以使得摩尔比例 $\text{Si}/\text{Al} = 4$ 。

[0056] 将 10.05g 的四丙基氢氧化铵溶液 (TPAOH 的 20 质量% 的水溶液) 加入到 4.3g 软化水和 9.2mg 氢氧化钠 NaOH 中。将该混合物搅拌 10 分钟。然后加入 1.75g 的仲丁氧基铝 ($\text{Al}(\text{O}^{\text{C}}\text{C}_4\text{H}_9)_3$)。铝前体的水解进行 1 小时。然后加入 6g 的正硅酸四乙酯 (TEOS)。将该混合物置于环境温度搅拌 18 小时, 来获得透明溶液。然后将 18ml 该溶液加入到含有 35.2g 的乙醇、11.3g 的水和 2g 的表面活性剂 F 127 (该混合物的 pH 值 = 10.5) 的溶液中。该混合物的 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 比例是 0.235, 其如上所述进行计算。将该混合物置于搅拌下 10 分钟。然后将它送到上面的说明书中所述的气溶胶发生器的雾化室中, 并且在压力 ($P = 1.5\text{bar}$) 下引入的载气 (干空气) 的作用下, 将该溶液喷雾成为细微小滴的形式。根据上面的说明书中所述的方案来干燥该小滴: 它们是在 PVC 管中通过 O_2/N_2 混合物进行传输的。然后将它们供给到干燥温度设定为 250°C 的烘箱中。将所收集的粉末然后在 95°C 的炉子中干燥 12 小时。然后将该粉末在 550°C 的空气中煅烧 5 小时。然后将所获得的粉末在室温下悬浮在 NH_4NO_3 水溶液 (1mol/l) 中达 2 小时 30 分钟, 然后在 60°C 搅拌下悬浮 1 小时。在过滤 (9000rpm 离心分离) 并用软化水洗涤后, 再次将该粉末在 60°C 的炉中干燥, 并将该粉末在 550°C 的空气中煅烧 5 小时。将该固体用氮气体积分析、水银孔率法、TEM、SEM、XF 进行表征。TEM 分析显

示构成材料的球形粒子显示特征为长 300-500nm、宽 100-200nm 范围的中心大孔性,和特征为 20-50nm 范围的粒子的周边中孔性,整体特征在于在煅烧阶段之前存在的通过旋节线分解机制获得的有机-无机析相作用。氮气体积分析与 α_s 方法分析相结合给出了 0.03ml/g(N_2) 的微孔体积值 $V_{\text{微孔}}$, 0.19ml/g(N_2) 的中孔体积值 $V_{\text{中孔}}$ 和 $S = 130\text{m}^2/\text{g}$ 的最终材料的比表面积。通过水银孔率法确定的大孔水银体积为 0.13ml/g(同样通过水银孔率法获得的中孔水银体积值完全符合通过氮气体积分析法获得的值)。通过 XRF 所获得的 Si/Al 摩尔比是 4。因此所获得的球形初级粒子的 SEM 图像显示这些粒子具有这样的尺寸,该尺寸的特征在于直径是 50-700nm,这些粒子的尺寸分布是大约 300nm。

[0057] **实施例 3** (本发明):制备具有中孔性和大孔性的材料,它的微孔性的非晶形壁是由硅质岩 (MFI) 晶种组成。

[0058] 将 10.05g 的四丙基氢氧化铵溶液 (TPAOH 的 20 质量%的水溶液) 加入到 4.3g 软化水和 9.2mg 氢氧化钠 NaOH 中。将该混合物搅拌 10 分钟。然后加入 6g 的正硅酸四乙酯 (TEOS)。将该混合物置于环境温度搅拌 18 小时,来获得透明溶液。然后将 18ml 该溶液加入到含有 35.2g 的乙醇、11.3g 的水和 2g 的表面活性剂 F127(该混合物的 pH 值 = 10.5) 的溶液中。该混合物的 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 比例是 0.20,其如上所述进行计算。将该混合物置于搅拌下 10 分钟。然后将它送到上面的说明书中所述的气溶胶发生器的雾化室中,并且在压力 ($P = 1.5\text{bar}$) 下引入的载气(干空气)的作用下,将该溶液喷雾成为细微小滴的形式。根据上面的说明书中所述的方案来干燥该小滴:它们是在 PVC 管中通过 O_2/N_2 混合物进行传输的。然后将它们供给到干燥温度设定为 250°C 的烘箱中。将所收集的粉末然后在 95°C 的炉子中干燥 12 小时。然后将该粉末在 550°C 的空气中煅烧 5 小时。将该固体用氮气体积分析、水银孔率法、TEM、SEM 进行表征。TEM 分析显示构成材料的球形粒子显示特征为长 300-500nm、宽 100-200nm 范围的中心大孔性,和特征为 20-50nm 范围的粒子的周边中孔性,整体特征在于在煅烧阶段之前存在的通过旋节线分解机制获得的有机-无机析相作用。氮气体积分析与 α_s 方法分析相结合给出了 0.3ml/g(N_2) 的微孔体积值 $V_{\text{微孔}}$, 0.5ml/g(N_2) 的中孔体积值 $V_{\text{中孔}}$ 和 $S = 620\text{m}^2/\text{g}$ 的最终材料的比表面积。通过水银孔率法确定的大孔水银体积为 0.4ml/g(同样通过水银孔率法获得的中孔水银体积值完全符合通过氮气体积分析法获得的值)。因此所获得的球形初级粒子的 SEM 图像显示这些粒子具有这样的尺寸,该尺寸的特征在于直径是 50-700nm,这些粒子的尺寸分布是大约 300nm。

[0059] **实施例 4** (本发明):制备具有中孔性和大孔性的材料,它的微孔性的非晶形壁是由 β (BEA) 沸石晶种组成,以使得摩尔比例 Si/Al = 50。

[0060] 将 11.70g 的四乙基氢氧化铵溶液 (TEAOH 的 20 质量%的水溶液) 加入到 7.8g 软化水和 0.03g 氢氧化钠 NaOH 中。将该混合物搅拌 10 分钟。然后加入 0.14g 的仲丁氧基铝 ($Al(O^iC_4H_9)_3$)。将该混合物搅拌 10 分钟。铝前体的水解进行 1 小时。然后加入 6g 的正硅酸四乙酯 (TEOS)。将该混合物置于环境温度搅拌 18 小时,来获得透明溶液。然后将 18ml 该溶液加入到含有 35.2g 的乙醇、11.3g 的水和 2g 的表面活性剂 F127(该混合物的 pH 值 = 10) 的溶液中。该混合物的 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 比例是 0.17,其如上所述进行计算。将该混合物置于搅拌下 10 分钟。然后将它送到上面的说明书中所述的气溶胶发生器的雾化室中,并且在压力 ($P = 1.5\text{bar}$) 下引入的载气(干空气)的作用下,将该溶液喷雾成为细微小滴的形式。根据上面的说明书中所述的方案来干燥该小滴:它们是在 PVC 管中通过 O_2/N_2 混合物进行传

输的。然后将它们供给到干燥温度设定为 250℃ 的烘箱中。将所收集的粉末然后在 95℃ 的炉子中干燥 12 小时。然后将该粉末在 550℃ 的空气中煅烧 5 小时。然后将所获得的粉末在室温下悬浮在 NH_4NO_3 水溶液 (1mol/l) 中达 2 小时 30 分钟,然后在 60℃ 搅拌下悬浮 1 小时。在过滤 (9000rpm 离心分离) 并用软化水洗涤后,再次将该粉末在 60℃ 的炉中干燥,并将该粉末在 550℃ 的空气中煅烧 5 小时。将该固体用氮气体积分析、水银孔率法、TEM、SEM、XF 进行表征。TEM 分析显示构成材料的球形粒子显示特征为长 200-500nm、宽 100-200nm 范围的中心大孔性,和特征为 20-50nm 范围的粒子的周边中孔性,整体特征在于在煅烧阶段之前存在的通过旋节线分解机制获得的有机-无机析相作用。氮气体积分析与 α_s 方法分析相结合给出了 0.1ml/g (N_2) 的微孔体积值 $V_{\text{微孔}}$, 0.5ml/g (N_2) 的中孔体积值 $V_{\text{中孔}}$ 和 $S = 200\text{m}^2/\text{g}$ 的最终材料的比表面积。通过水银孔率法确定的大孔水银体积为 0.2ml/g (同样通过水银孔率法获得的中孔水银体积值完全符合通过氮气体积分析法获得的值)。通过 XF 所获得的 Si/Al 摩尔比是 50。因此所获得的球形初级粒子的 SEM 图像显示这些粒子具有这样的尺寸,该尺寸的特征在于直径是 50-700nm,这些粒子的尺寸分布是大约 300nm。

[0061] **实施例 5** (本发明):制备具有中孔性和大孔性的材料,它的微孔性的非晶形壁是由 Y (FAU) 沸石晶种组成,以使得摩尔比例 $\text{Si}/\text{Al} = 8$ 。

[0062] 将 0.41g 的铝酸钠 (NaAlO_2) 加入到含 0.17g 氢氧化钠和 7.6g 软化水的溶液中。将该溶液搅拌直到铝前体溶解。然后在强烈搅拌下加入 10g 硅酸钠 (27wt% SiO_2 和 14wt% NaOH)。将该混合物置于环境温度搅拌 18 小时,来获得透明溶液。然后将 15ml 该溶液加入到含有 35.2g 的乙醇、11.6g 的水和 6.3g 的表面活性剂 F127 (该混合物的 pH 值 = 9.8) 的溶液中。该混合物的 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 比例是 0.24,其如上所述进行计算。将该混合物置于搅拌下 10 分钟。然后将它送到上面的说明书中所述的气溶胶发生器的雾化室中,并且在压力 ($P = 1.5\text{bar}$) 下引入的载气 (干空气) 的作用下,将该溶液喷雾成为细微小滴的形式。根据上面的说明书中所述的方案来干燥该小滴:它们是在 PVC 管中通过 O_2/N_2 混合物进行传输的。然后将它们供给到干燥温度设定为 250℃ 的烘箱中。将所收集的粉末然后在 95℃ 的炉子中干燥 12 小时。然后将该粉末在 550℃ 的空气中煅烧 5 小时。然后将所获得的粉末在室温下悬浮在 NH_4NO_3 水溶液 (1mol/l) 中达 2 小时 30 分钟,然后在 60℃ 搅拌下悬浮 1 小时。在过滤 (9000rpm 离心分离) 并用软化水洗涤后,再次将该粉末在 60℃ 的炉中干燥,并将该粉末在 550℃ 的空气中煅烧 5 小时。将该固体用氮气体积分析、水银孔率法、TEM、SEM 和 XF 进行表征。TEM 分析显示构成材料的球形粒子显示特征为长 200-500nm、宽 100-200nm 范围的中心大孔性,和特征为 20-50nm 范围的粒子的周边中孔性,整体特征在于在煅烧阶段之前存在的通过旋节线分解机制获得的有机-无机析相作用。氮气体积分析与 α_s 方法分析相结合给出了 0.25ml/g (N_2) 的微孔体积值 $V_{\text{微孔}}$, 0.7ml/g (N_2) 的中孔体积值 $V_{\text{中孔}}$ 和 $S = 380\text{m}^2/\text{g}$ 的最终材料的比表面积。通过水银孔率法确定的大孔水银体积为 0.3ml/g (同样通过水银孔率法获得的中孔水银体积值完全符合通过氮气体积分析法获得的值)。通过 XF 所获得的 Si/Al 摩尔比是 8。因此所获得的球形初级粒子的 SEM 图像显示这些粒子具有这样的尺寸,该尺寸的特征在于直径是 50-700nm,这些粒子的尺寸分布是大约 300nm。

[0063] **实施例 6** (本发明):由本发明实施例 1 的材料催化的异丙基苯的裂解

[0064] 将 50mg 实施例 1 的材料的粉末放入反应器中。将该粉末在氮气下,在 500℃ 预处理 2 小时,然后在 300℃ 预处理 11 小时。将保持在 14℃ 的异丙基苯由流速为 60l/h/g 测

试固体的氮气流输送通过该粉末。反应温度设定为 300°C。在大气压下实施该反应。通过 Perichrom 2100 色谱仪分析反应产物。异丙基苯至丙烯和苯的裂化反应的转化率取决于测试固体的布朗斯台德酸性。实施例 1 的材料的每单位质量的转化率是 32% (±5%)。实施例 1 的材料的每单位比表面积 (100m²/g) 的转化率是 18%。

[0065] 实施例 7 (本发明) : 由本发明实施例 2 的材料催化的异丙基苯的裂解

[0066] 将 50mg 实施例 2 的材料的粉末放入反应器中。将该粉末在氮气下, 在 500°C 预处理 2 小时, 然后在 300°C 预处理 11 小时。将保持在 14°C 的异丙基苯由流速为 60l/h/g 测试固体的氮气流输送通过该粉末。反应温度设定为 300°C。在大气压下实施该反应。通过 Perichrom 2100 色谱仪分析反应产物。异丙基苯至丙烯和苯的裂化反应的转化率取决于测试固体的布朗斯台德酸性。实施例 2 的材料的每单位质量的转化率是 37%。实施例 2 的材料的每单位比表面积 (100m²/g) 的转化率是 30%。

[0067] 实施例 8 (对比例) : 由 Grace Davison 的商购非晶形硅铝酸盐 (Si/Al = 4, S_{BET} = 365m²/g) 催化的异丙基苯的裂解

[0068] 将 50mg 商购硅铝酸盐的粉末放入反应器中。将该粉末在氮气下, 在 500°C 预处理 2 小时, 然后在 300°C 预处理 11 小时。将保持在 14°C 的异丙基苯由流速为 60l/h/g 测试固体的氮气流输送通过该粉末。反应温度设定为 300°C。在大气压下实施该反应。通过 Perichrom 2100 色谱仪分析反应产物。异丙基苯至丙烯和苯的裂化反应的转化率取决于测试固体的布朗斯台德酸性。商购硅铝酸盐的每单位质量的转化率是 12% (±5%)。商购硅铝酸盐的每单位比表面积 (100m²/g) 的转化率是 3%。