[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 33/12 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510118554.2

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100509623C

[22] 申请日 2000.3.16
[21] 申请号 200510118554.2
分案原申请号 00815241.1
[30] 优先权
[32] 1999. 9. 7 [33] US [31] 09/390276
[73] 专利权人 代尔夫特科技大学
地址 荷兰代尔夫特
共同专利权人 ABB 拉默斯环球有限公司
[72] 发明人 Z·单 T·马施梅耶
J·C·杨森
[56] 参考文献
US5795555A 1998.8.18
US5538710A 1996.7.23
审查员 史卫良

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 李连涛

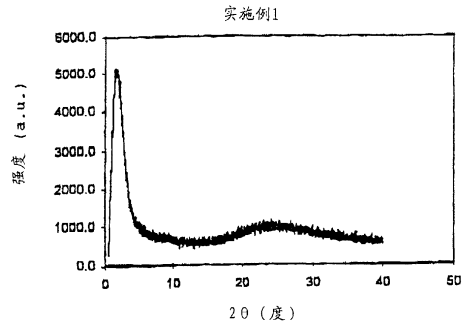
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 15 页

[54] 发明名称

具有中孔或复合的中孔和微孔的无机氧化物及其制备方法

[57] 摘要

在孔径分布图中具有明显中孔峰和微孔峰的双态无机材料。 双态材料或主要只含中孔的材料的制备方法，涉及在通过氢键与无机氧化物结合的材料的存在下，对所述无机氧化物进行加热。 微孔可以包括或不包括结晶结构。



1. 一种包含微孔和中孔的无机氧化物的生产方法，包括:

对包含水、无机氧化物、细碎形式的结晶沸石和通过氢键与所述无机氧化物结合的至少一种化合物的混合物进行加热，所述化合物选自三乙醇胺、环丁砜、四亚乙基五胺、二乙基乙二醇二苯甲酸酯和二醇，所述加热在一定的温度下进行一定的时间，以产生含微孔和中孔的无机氧化物。

2. 权利要求 1 的方法，其中，所述化合物是三乙醇胺。

3. 权利要求 1 的方法，其中，所述混合物还包括微孔形成剂。

4. 权利要求 3 的方法，其中，所述微孔形成剂是季铵阳离子。

5. 权利要求 3 的方法，其中，无机氧化物是非晶形硅酸盐。

6. 权利要求 5 的方法，其中，所述加热包括将混合物保持在水的沸点下，以从无机氧化物中蒸发掉水和挥发性有机物，然后在高于300℃的温度下进行煅烧。

7. 权利要求 1 方法，其中，无机氧化物是硅酸盐材料，其选自原硅酸四乙酯、煅制二氧化硅、硅酸钠和硅溶胶。

8. 权利要求 1 的方法，其中，二醇的沸点至少为 150℃。

9. 权利要求 8 的方法，其中，二醇选自甘油、二甘醇、三甘醇和四甘醇。

10. 权利要求 9 的方法，其中，所述混合物还包含离子源，它们选自第 IVA、VB、VIB、VIIB、VIII、IB、IIB 和 IIIA 族元素。

11. 权利要求 9 的方法，其中，所述混合物还包含铝离子源。

12. 权利要求 1 的方法，其中，无机氧化物包括氧化铝。

13. 权利要求 1 的方法，其中，沸石的平均粒径为 5-1500 纳米。

14. 一种产物，包含:

无机氧化物和β-沸石，所述产物包含中孔和微孔，所述微孔的量以基于微孔和中孔计为 3%至 60%孔体积，所述中孔是通过选自三乙醇胺、环丁砜、四亚乙基五胺、二乙基乙二醇二苯甲酸酯和二醇的有机孔形成剂产生的。

15. 权利要求 14 的产物，其中，BET 表面积为 50-1250m^2/g。

16. 权利要求 14 的产物，其中，复合的微孔和中孔体积为 0.3-2.2ml/g。

17. 权利要求 14 的产物，其中，中孔的孔径分布产生了孔径分布图，在该图中，在图的半高处图的宽度与图最大高度处孔径的比率不大于 0.75。

18. 权利要求 14 的产物，其中，中孔和微孔的孔径分布图包括明显的中孔峰和微孔峰。

19. 权利要求 14 的产物，其中所述无机氧化物包括氧化铝。

20. 权利要求 14 的产物，其中β-沸石的平均粒径为 5－1500nm。

21. 一种生产无机氧化物的方法，所述氧化物包含中孔和大量微孔，所述方法包括：

对包含水、无机氧化物、结晶沸石和通过氢键与所述无机氧化物结合的至少一种化合物的混合物进行加热，所述化合物选自三乙醇胺、环丁砜、四亚乙基五胺、二乙基乙二醇二苯甲酸酯和二醇，所述加热在主要形成中孔的温度以下的温度进行，并在主要形成中孔的温度以下的温度除去所述至少一种化合物，从而生产出含中孔和大量微孔的无机氧化物。

22. 权利要求 21 的方法，其中沸石是β-沸石。

23. 权利要求 21 的方法，其中所述混合物还包含离子源，它们选自第 IVA、VB、VIB、VIIB、VIII、IB、IIB 和 IIIA 族元素。

24. 权利要求 21 的方法，其中所述混合物还包含铝离子源.

25. 权利要求 21 的方法，其中所述无机氧化物包括氧化铝。

26. 权利要求 21 的方法，其中沸石的平均粒径为 5－1500nm。

具有中孔或复合的中孔和微孔的无机氧化物及其制备方法

本申请是申请号为 00815241.1(PCT/US00/07094)、申请日为 2000 年 3 月 16 日的发明专利申请的分案申请。

本申请是美国专利申请 US09/390，276(1999 年 9 月 7 日申请)的部分继续。

技术领域

本发明涉及具有中孔以及微孔或含少量微孔的中孔或含少量中孔的微孔的无机氧化物材料，及其制备方法。

背景技术

沸石和相应的材料拥有排列良好的孔体系并且显示出均匀的孔径。然而，这些材料往往只有微孔或只有中孔。此外，这些材料的生产相当昂贵。

因此，需要一种无机材料，特别是包含中孔和微孔的催化剂材料(或催化剂载体)。

另外，还需要一种生产包含中孔和/或微孔的无机材料的新方法。

发明内容

因此，根据本发明，提供了一种具有孔结构的无机氧化物材料，其中至少部分孔为中孔径范围而部分孔为微孔径范围，另外还提供一种所述材料以及主要只包含中孔(微孔低于 3 体积%并且通常低于 2 体积%)的材料的生产方法，所述方法简易、廉价且可再现。

此外，本发明的目的在于提供一种硅酸盐材料，该材料可通过例如用金属原子如铝、钛、钒、镓、铁等替换部分硅原子而被改性具有有益性能，所述性能如特定的催化性能。其它目的和优点根据随后的说明将变得显而易见。

根据本发明的一个方面，包括微孔和中孔的无机氧化物可通过使用一定的化合物以容易且简单的方式进行制备，结果该材料具有有益的性能，如特定的孔结构、大的孔体积以及在表面和材料本身均被改性的能力。

在一实施方案中，本发明的材料是无机氧化物(优选硅酸盐)，具

有微孔和中孔的双态结构，所述微孔域与所述中孔域相连，其中，通过 N_2-孔隙度测定法测定的平均中孔孔径在 2-25 纳米之间，而通过 N_2-孔隙度测定法测定的平均微孔孔径在 0.4-2.0 纳米优选在 0.5-1.5 纳米之间。

根据本发明的一个方面，所述材料的中孔具有明确的孔径分布。更具体地说，中孔的孔径分布是这样的：在其中于 y-轴上标记孔体积导数和在 x-轴上标记孔径的孔径分布图中，在所述图一半高度的 y 轴位置的图的宽度与在所述图最大高度处孔径的比率不大于 0.75，并优选不小于 0.01。更优选的是所述比率不大于 0.5。

本发明提供一种包含微孔和中孔的无机氧化物的生产方法，包括对包含水、无机氧化物、细碎形式的结晶沸石和通过氢键与所述无机氧化物结合的至少一种化合物的混合物进行加热，所述化合物选自三乙醇胺、环丁砜、四亚乙基五胺、二乙基乙二醇二苯甲酸酯和二醇，所述加热在一定的温度下进行一定的时间，以产生含微孔和中孔的无机氧化物。

本发明还提供一种产物，其包含无机氧化物和β-沸石，所述产物包含中孔和微孔，所述微孔的量以基于微孔和中孔计为 3%至 60%孔体积，所述中孔是通过选自三乙醇胺、环丁砜、四亚乙基五胺、二乙基乙二醇二苯甲酸酯和二醇的有机孔形成剂产生的。

本发明还提供一种生产无机氧化物的方法，所述氧化物包含中孔和大量微孔，所述方法包括对包含水、无机氧化物、结晶沸石和通过氢键与所述无机氧化物结合的至少一种化合物的混合物进行加热，所述化合物选自三乙醇胺、环丁砜、四亚乙基五胺、二乙基乙二醇二苯甲酸酯和二醇，所述加热在主要形成中孔的温度以下的温度进行，并在主要形成中孔的温度以下的温度除去所述至少一种化合物，从而生产出含中孔和大量微孔的无机氧化物。

附图说明

图 1 是实施例 1 生产的材料的 X-射线图；

图 1B 是以实施例 1 材料的微孔孔径为函数，对孔体积导数作的图；

图 1C 是以实施例 1 材料的中孔孔径为函数，对孔体积导数作的图。

图 2 是实施例 2 生产的材料的 X-射线图；

图 2B 是以实施例 2 材料的微孔孔径为函数，对孔体积导数作的图；

图 2C 是以实施例 2 材料的中孔孔径为函数，对孔体积导数作的图。

图 3 是实施例 3 生产的材料的 X-射线图；

图 3B 是以实施例 3 材料的微孔孔径为函数，对孔体积导数作的图；

图 3C 是以实施例 3 材料的中孔孔径为函数，对孔体积导数作的图。

图 4 是实施例 4 生产的材料的 X-射线图；

图 5 是实施例 5 生产的材料的 X-射线图；

图 5B 是以实施例 5 材料的微孔孔径为函数，对孔体积导数作的图；

图 5C 是以实施例 5 材料的中孔孔径为函数，对孔体积导数作的图。

图 6 是实施例 6 生产的材料的 X-射线图；

图 7a-7c 是纯沸石β和实施例 8 生产的材料的 X-射线图。

图 8 是实施例 8 生产的材料的透射电子显微图像。

图 9 是以实施例 8 材料的微孔孔径为函数，对孔体积导数作的图；

图 10 是来自实施例 8 生产的材料的氨的程序升温解吸图。

图 11 是实施例 3 生产的材料的透射电子显微图像。

具体实施方式

包含中孔和微孔的双态无机材料通常包含至少 3 体积%的微孔(优选至少 5%)，并且通常不包含多于 60 体积%的微孔(优选不多于 50%)，所述体积百分数以中孔和微孔的复合体积计。

根据本发明的一方面，提供了一种包括有中孔和微孔的无机氧化物，所述氧化物制备如下：对在水中的无机氧化物(1)和与该氧化物充分混合的、优选与之形成氢键的有机材料(2)的混合物进行加热。任选地，所述混合物也可以包含在形成分子筛(特别是沸石)时用来产生微孔的那种类型的模板，所述加热在一定的温度下进行，加热时间以足以生产出含中孔和微孔的硅酸盐为准。任选地，混合物还可以包

含细碎形式的、预成型的结晶沸石，从而引入结晶微孔相并且有助于产生本发明的微孔结晶结构。

原料通常是非晶形材料并且可以由含或不含其它金属氧化物的一种或多种无机氧化物如氧化硅或氧化铝组成。另外的金属可以在含中孔和微孔的结构的生产方法开始之前引入到所述材料中，和/或可以将金属添加至用于生产含微孔和中孔的无机氧化物的制剂中。

通过氢键与所述无机氧化物结合的有机化合物优选是二醇(包括两个或多个羟基的化合物)，或者是三乙醇胺、环丁砜、四亚乙基五胺和二乙基乙二醇二苯甲酸酯。

和与无机氧化物氢键键合的材料复合的模板剂或微孔形成剂通常是用于由硅酸盐生产分子筛或沸石的那些类型。所述模板剂在本领域通常是已知的。

通常，用于产生微孔的模板剂可以是包含元素周期表第 VA 族元素的有机化合物，特别是包含氮、磷、砷和锑、优选 N 或 P、最优选 N 的有机化合物。所述化合物还包含至少一种具有 1-8 个碳原子的亚烷基、烷基或芳基。特别优选的、用作模板剂的含氮化合物是胺和季铵化合物，后者通常由式 R_4N^+ 表示，式中 R 为含 1-8 个碳原子的烷基或芳基；或单-、二-和三胺，它们可以单独使用或与季铵化合物或另一模板化合物结合使用。代表性的有机模板剂如下：四甲铵(“TMA”)、四乙铵(“TEA”)、四正丙铵(“TPA”)、四异丙铵和四丁铵盐、二正丙胺、二正丁胺、三正丙胺、三乙胺、三丁胺、奎宁环(“Q”)、甲基奎宁环氢氧化物、环己胺、新戊胺、N，N-二甲基苄胺、N，N-二甲基乙醇胺、二正戊胺、异丙胺、叔丁胺、亚乙基二胺、六亚甲基二胺、吡咯烷；2-咪唑啉酮、哌啶、2-甲基吡啶、N，N’-二甲基哌嗪、N-甲基二乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-甲基哌啶、3-甲基哌啶、N-甲基环己胺、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、二乙基哌啶鎓(“DEPP”)、三甲基苄铵(“TMBA”)、四甲基鏻(“TMP”)、5-氮鎓螺(4，4)壬烷或二吡咯烷鎓(“BP”)、(2-羟乙基)三甲铵(“胆碱”)、1，4-二甲基-1，4-二氮鎓二环(2，2，2)辛烷(“DDO”)、1，4-二氮鎓二环(2，2，2)辛烷(“DO”或“DABCO”)、N，N’-二甲基-1，4-二氮杂二环(2，2，2)辛烷离子等。

尽管这类用于生产带微孔的分子筛的模板可以与氢键键合材料

一起用于本发明，并且所述材料在许多情况下已知可用于产生结晶结构，但是，当用于本发明时，所述模板可能会形成微孔而不产生结晶结构。另一方面，即使形成结晶结构，由于微孔域的有限大小，因此，也不可能通过 X-射线衍射检测到。但是，这些微孔域可某种程度地影响该材料的酸性。如果添加预成型的沸石相的话，微孔域将明显大至能够被 X-射线衍射检测到。在许多情况下，所得到的包括有微孔和中孔的无机氧化物是包括呈三维图形的有序或规则结构的假结晶材料，而不是结晶。

不对本发明进行限定，据信，通过氢键与无机氧化物结合的材料(单独或与“模板”结合)将使得所述氧化物形成带有中孔的薄壁结构。微孔将均匀地分散在中孔结构的壁内。

因此，本发明的材料是中孔无机氧化物材料或中孔-微孔无机氧化物材料(优选是硅酸盐)，作为中孔结构的一部分，它还可以任选地包含第 IVB-IIB 和 IIIA 族的金属离子，如铝或钛，所述金属离子在制备期间添加及在合成期间直接引入，或者可以在生产之后，通过与存在于晶格中的金属离子的交换而引入晶格中。取决于其它金属离子的性质，所述材料的性能将有所不同。例如，通过将铝引入硅酸盐中，可能赋予该材料以酸性，而某些其它的金属可导致碱性，因此，使之用作氧化反应的催化剂。

该材料具有内连的中孔，其孔径在 2-25 纳米之间。据信，所述中孔是通过具有一种“香肠结构”的笼而形成的。所述中孔有点象球形，并且通常在其两个相对的端部具有与其它孔的两个或多个连接。这种结构的证据是由材料的透射电子显微图像发现的，参见实施例 3。另一方面，所述材料也可以包含连接至中孔的微孔域或微孔相。因此，根据本发明的一方面，提供了一步法来生产双态孔体系。

在本发明的双态无机材料中，在孔体积导数对孔径作的图中，存在着明显的微孔峰和明显的中孔峰。通常，在 Horvath-Kawazoe 图中，在半高处微孔峰的宽度不大于 2 埃并且通常不大于 1 埃。

根据本发明一实施方案的中孔和中孔-微孔材料是假结晶材料(通过目前可得到的 X-射线衍射技术观察不到结晶)。根据一实施方案，所述材料在 XRD 衍射图谱中具有一个峰，其中 2θ在 0.5-2.5°之间。一个峰的存在意味着该材料具有极其规则的结构，而不是结晶。

结合中孔径的窄狭分布，所述的规则结构由壁厚度的分布来确定。中孔壁与壁间的距离优选在 3-25 纳米之间。

在另一实施方案中，由此将生产出双态材料的混合物还包括有细碎形式的结晶沸石。该方法的目的是维持结晶沸石的结构并得到在中孔结构中的、充分分散的沸石相。结晶沸石的存在可有助于生产出在微孔中的结晶结构。

沸石可以由其生产无机氧化物材料的相同材料形成，或者沸石可以由不同的材料组成。

包括在原料混合物中的沸石，其平均粒径通常为 5-1500 纳米。所述材料在本领域是已知的并且可以由本领域已知的方法来生产。

将结晶沸石悬浮于水中并向其中添加其它组分；特别是，无机氧化物和借助氢键与无机氧化物结合的化合物。

所述混合物可以包括或不包括这类通常用于生产沸石的模板剂。模板剂的种类和浓度需要进行选择，以便防止所添加的沸石被破坏。尽管在某些情况下，可以使用更高的 pH，但包含沸石的混合物其 pH 值优选维持在 11.4 以下。在中孔或双态结构合成期间，中等 pH 条件将使沸石结构的破坏最小化。另一方面，pH 值优选大于 8，以便获得足够高的胶凝速率。胶凝将最大地增加合成混合物的粘度。

通常，要持续对混合物进行搅拌(例如在室温)，直至粘度达到防止细碎沸石从混合物中沉淀出的值为止。

通过将结晶沸石包括入原料混合物中并防止沸石结构的破坏，至少一部分微孔将具有结晶结构。

具有双态孔结构的材料适于进行一方面要求大孔而另一方面要求小孔的各种化学反应。其例子是：其中大分子容易通过中孔进入体系中，然后在微孔中进行反应或转化的那些反应。这可导致选择性反应。该材料在本质上具有与大孔相结合的高表面积，这将导致高的可达性并从而导致高的固有体积活性。在中孔结构的壁内产生有序微域的另一优点是：可能引入催化位置，其酸性强度高于迄今为止纯中孔材料可能的酸强度。

材料适合性的另一例子在于石油化学，其中，大分子首先在中孔中转化成随后在微孔中进行反应的更小的分子。用此方式，例如油馏分可以得到很好的控制和选择性的转化。

无机氧化物可以仅由硅和氧构成。部分硅可以被另一种金属替换，优选在该材料的制备期间通过添加所述金属源而进行替换。合适金属的例子是钛、钒、锆、镓、锰、锌、铁和铝。

此外，在该材料制备之后，可能用其它离子如碱金属离子交换体系中的阳离子。用此方式，能够产生仔细控制的性能。例如，作为附加组分在硅酸盐中钛的存在，在材料内表面上将产生附加的催化性能(例如氧化性能)，尤其是在精细化学中，该性能可能是很引起关注的特征。

根据本发明的材料，其平均表面积当通过 BET(N_2)进行测定时通常在 400-1200m^2/g 之间。通过氮吸收测定的、在双态材料中复合的微孔和中孔的体积或者在单态中孔材料中的中孔体积通常将在 0.3-2.2ml/g 之间。

本发明材料的重要优点在于其稳定性。业已发现，所述材料比标准的中孔材料如 Mobil 的 MCM-41 更为稳定。所述稳定性是根据 X R D 中最重要峰的强度下降、在沸水中对材料例如进行约 2 小时处理之后的孔体积和孔径而进行测量的。

更准确地说，通过如下方法制备所述材料，所述方法包括提供在其中分散有无机氧化物前体如二氧化硅源的水相。优选的是，所述水相是合适硅酸盐的溶液。通常，水相的 pH 值优选大于 7。任选地，水相可以含有其它金属离子如由铝盐衍生得到的金属离子。该水相也包括特别是通过有助于形成中孔的氢键与硅酸盐结合的有机材料。连接至二氧化硅上的材料不应当是太疏水的，以致于形成独立的相。最后，如果所述材料具有相对高的沸点，如至少 150℃，那将是有利的。合适材料的例子是：三乙醇胺、环丁砜、四亚乙基五胺、二乙基乙二醇二苯甲酸酯或二醇类(具有两个或多个羟基基团的化合物)、如甘油、二甘醇、三甘醇和四甘醇。为了在无机氧化物前体溶液和含水氢键化合物／模板混合物之间获得良好的混合，优选将模板／氢键化合物溶液滴加至无机氧化物相中。添加速率通常在 2-20g/min、更优选在 3-8g/min 之间。

如果将微孔引入中孔相中的话，优选的是，添加在沸石生产中用于产生微孔的类型的微孔形成剂。另外，所述混合物可以包括细碎形式的结晶沸石，另一方面，该混合物可以包括微孔形成剂和结晶沸石

的复合物。

在优选的实施方案中，混合物也包括醇，优选是链烷醇。可以将醇添加至混合物中，或者可以通过用作金属氧化物源的材料的分解而产生。例如，当将四乙基原硅酸盐用作二氧化硅源时，在加热时将产生乙醇；或者当将异丙醇铝用作氧化铝源时，将产生丙醇。因此，在优选的实施方案中，醇可以包括在混合物中，或由处理期间使用的材料之一产生。

取决于无机氧化物源的种类，合成混合物可以首先在例如 5-45℃，如在室温老化例如至多 48 小时，以便从无机氧化物源(如从四乙基原硅酸盐)中排除所有有机化合物。如果将沸石添加至合成混合物中的话，将老化延长至混合物的粘度增加至足以阻止沸石颗粒沉淀出时为止。正如上面讨论的，通过将例如有机碱添加至合成混合物中而使 pH 值增加，将增加老化步骤期间的胶凝化速率。另一方面，在随后的步骤中沸石相的破坏应当通过对 pH 的限定而受到阻碍。在优选的实施方案中，pH 在 9-11.4 之间。

在老化阶段之后，然后将该材料渐渐加热至水的沸点左右。借此，蒸发掉由无机氧化物源产生的水和有机组分（如甲醇或乙醇）。为了得到希望的高完整性的产物，优选的是，实现均匀的加热速率，并且在该干燥步骤期间在前体相中不存在温度分布。这可例如通过利用浅床、在干燥之后破碎固体相或通过旋转蒸发器，在蒸发期间使凝胶的热传递表面积最大化而得以实现。在该干燥阶段期间，有助于形成微孔和中孔的有机分子不应当从体系中大量的除去。因此，结合至无机氧化物上的有机材料优选应当有至少 150℃以上的沸点。所述干燥例如进行 6-48 小时。

在例如持续约 6-48 小时的干燥阶段除水之后，将仍含中孔形成剂的无机氧化物加热至大量产生中孔的温度，即在水沸点以上和直到中孔形成剂沸点的温度。该体系的温度可以增加至煅烧温度，例如从 300℃-1000℃，优选至少 400℃，并且在所述温度下维持足以完成煅烧所述材料的时间。为防止出现过热点，加热速率应当足够低并且应当对试样床的高度进行限制。在煅烧期间的加热速率优选在 0.1-25℃/分之间，更优选在 0.5-15℃/分之间，最优选在 1-5℃/分之间。在干燥之前或在干燥之后及煅烧之前，例如在密闭容器中，在自生压

力和 100℃以上的温度下(且该温度通常不超过 350℃)，可以使所述材料经受水热处理。在最终产物中，中孔的尺寸和微孔的体积受水热处理步骤的长度和温度影响。通常可以观察到的是，随着水热处理温度和时间的增加，在最终产物中，中孔的百分数将增加而微孔的百分数将下降。优选的是，为维持微孔体积，不使用水热处理步骤。另外，也可能延长水热处理，结果是，微孔体积可忽略，并且所述材料基本上只含中孔。

在达到基本上形成中孔的温度之前，例如，通过将导致形成带小于 20 埃的孔也包含中孔的材料的萃取，从无机氧化物中除去用于中孔的模板分子，将落入本发明的范围之内；然而，当将孔体积的导数与孔径进行作图时，没有任何明显的中孔峰。例如，在低于 100℃的温度下基本不形成中孔；然而，可能加热至稍稍超过 100℃的温度，而不形成中孔。

在煅烧期间，材料的结构将最终形成，而此外还从体系中排除有机分子并能够回收再利用。如果需要的话，可以对所述材料进行洗涤，但通常这类组分是不需要进行洗涤的，这是因为没有任何附加的组分存在于该体系中。由于该制备方法所致，将不产生废水。本发明的另一个优点在于，由于二氧化硅 100%的利用率并可能回收有机化合物，因此该制备方法是十分有效的。

如果需要，还可以使用其它的步骤来添加金属离子，如通过浸渍、离子交换或通过部分晶格原子的置换而添加钛、钒、锆、镓、锰、锌、镍、钴、铬、钼或铁，如 G.W. Skeels 和 E.M. Flanigen in M. Occelli 等人编辑的 A.C.S. Symposium Series，第 398 卷，Butterworth，第 420-435 页(1989)中所述。就硅酸盐结构而言，也可能以这样的方式对孔内部的表面层进行处理，即，使硅酸盐材料转化成沸石结构，例如通过用模板水溶液进行浸渍。用此方式，将得到带有双态孔径、具有沸石内部结构的孔的材料。这可以通过“表面改性”进行，这意味着将合适的金属离子或模板离子设置于壁中，然后进行热处理。所述表面改性的这种方法披露于 J.C. Jansen 在第 12 届 IZC(巴尔的摩，1998.7)(Proc. 12th IZC Baltimore，M.M.J. Treacy 等人编辑，MRS Warrendale (PA)，(1999)，I，603-611)的讲演“沸石涂料”及其引用的参考文献中。

借助浸渍或借助离子交换和还原相结合，也可能用催化活性材料如贵金属使材料的性能相适应。此外，还可能通过表面羟基基团与气相或液相中的化合物进行反应而将官能组分连接（接枝）至壁上。

在本说明中，已提及了微孔和中孔。微孔定义为小于 2.0 纳米直径的孔。中孔定义为在 2-50 纳米范围的孔。通过本发明制备的材料的孔径分布可以通过氮吸附和解吸，以及根据所获得的数据，对以孔径为函数的孔体积导数进行作图来测量。

通过利用本领域中现有的仪器（例如 Micrometrics ASAP 2010），可以获得氮吸附和解吸数据，所述仪器也能够对以孔径为函数的孔体积导数进行作图。在微孔范围内，可以借助使用 Horvath-Kawazoe 型的缝孔几何学来产生所述图，如 G. Horvath. K. Kawazoe 在 J. Chem. Eng. Japan, 16(6), (1983), 470 中所述。在中孔范围内，可以借助描述于 E.P. Barrett, L.S. Joyner 和 P.P. Halenda 在 J. Am. Chem. Soc., 73 (1951), 373-380 中的方法来形成所述的图。

在本发明的实施方案中，本发明生产的材料的孔径分布在中孔范围是这样的：表明以孔径为函数的孔体积导数(dV)的孔径分布曲线在其半高处，曲线的宽度(在半高处最大孔径和最小孔径之间的差）与图中最大高度处的孔径（如上所述）的比率不大于 0.75。

本发明将根据下面的实施例进一步进行描述；然而，本发明的范围并不由此受到限制。

实施例

实施例 1：双态二氧化硅-氧化铝的合成

首先，将 1.3 克异丙醇铝溶解于 39.1 克 TPAOH(氢氧化四丙铵(40%))水溶液中。接着，将 47.88 克三乙醇胺(97%, ACROS)和 14.0 克水混合。搅拌下，将三乙醇胺混合物滴加(8-10 克/分钟)至含铝混合物中。最后，在搅拌的同时，将 33.1 克原硅酸四乙酯(98%, ACROS)滴加(4-6 克/分钟)至所得到的混合物中。使最终混合物于室温老化 48 小时，分布在盘中而形成高度为 1.0-1.2cm 的层，然后在静态鼓风炉中，于 100℃干燥 18 小时。利用下面的步骤，在空气中对最终的材料进行煅烧：用 1℃/分的加热速率加热至 500℃，保温 4 小时；用 1℃/分的加热速率加热至 550℃，保温 10 小时。最终产物的 X-射线图示于图 1 中。N_2 的孔度数据列于表 1 中。

实施例 2: 双态二氧化硅的合成

搅拌下，以 4-6 克/分的速率，将 17.37 克三乙醇胺(75%, ACROS)滴加至 94.72 克原硅酸四乙酯(98%, ACROS)和 136.87 克水的混合物中。在室温下使该均匀的混合物老化 16 小时。将此老化的混合物转移至盘中，形成高度为 1.8-2.0 厘米的层，并在 100℃的静态鼓风炉中干燥 24 小时。接着，在 190℃对干燥产物进行 48 小时水热处理。通过以 1℃/分钟的速率加热至 550℃并保温 10 小时而在空气中进行煅烧。

X-射线衍射图列于图 2 中。氮的孔度数据列于图 2B、2C 和表 1 中。

实施例 3: 双态二氧化硅-氧化铝的合成

制备 2.1 克异丙醇铝和 60.6 克异丙醇的混合物。向该混合物中滴加(8-10 克/分钟)53.06 克原硅酸四乙酯(98%, ACROS)。接着，将 38.39 克三乙醇胺(97%, ACROS)和 114.37 克水的混合物滴加(8-10 分钟)至上述混合物中。最后，在搅拌下，慢慢地添加(4-6 克/分钟)31.5 克氢氧化四乙铵。在室温使最终的混合物老化 24 小时。将混合物转移至盘中，形成高度为 1.8-2.0 厘米的层，并在 100℃的静态鼓风炉中干燥 24 小时。在 190℃对干燥产物进行 24 小时水热处理。通过以 1℃/分钟的速率加热至 500℃，保温 4 小时，随后以 1℃/分钟的速率加热至 600℃并保温 10 小时，而在空气中进行煅烧。图 3 示出了产物的 X-射线衍射图。氮的孔度数据列于图 3B、3C 和表 1 中。结构的透射电子显微图像示于图 11 中。

实施例 4: 中孔二氧化硅的合成

搅拌下，将 29.12 克四甘醇(99%, ACROS)和 107.46 克水的混合物慢慢地(4-6 克/分钟)添加至 63.42 克原硅酸四乙酯(98%, ACROS)中。在室温下使此合成混合物老化 22 小时。将此合成混合物转移至盘中，形成高度约为 1.8-2.0 厘米的层，并在 100℃的静态鼓风炉中干燥 24 小时。在 190℃在高压釜中进行 24 小时水热处理。用 1℃/分钟的加热速率在 550℃的空气中煅烧该样品 10 小时。图 4 示出了产物的 X-射线衍射图。氮的孔度数据列于表 1 中。

实施例 5: 双态 Ti-硅酸盐的合成和测试

搅拌下，将 25.29 克三乙醇胺、17.29 克氢氧化四乙铵(25%)和

18.01 克水的混合物滴加(4-6 克/分钟)入 1.1 克正丁醇钛（IV）和 34.95 克 TEOS 的另一混合物中。在室温下对最终的均匀混合物老化 24 小时。将该混合物转移至盘中形成约 1.8-2.0 厘米的层，并在 100℃的静态鼓风炉中干燥 24 小时。用 1℃/分钟的加热速率，在空气于 600℃将干燥混合物煅烧 10 小时。

用氮吸附等温线测量其孔隙率，该等温线是利用 Micromeritics ASAP 2000 在 77K 进行测量的。图 5A 示出了产物的 X-射线衍射图。氮孔度数据示于图 5B、5C 和表 1 中。利用诱导耦合等离子体-原子发射光谱对化学组分进行分析，并且其显示出了 1.65 重量%的 Ti。

利用环己烯的环氧化作用作为模型反应，对催化活性进行评价，所述反应是在带有回流冷凝器的烧瓶中，在氮气流下于 40℃进行的。在使用前，利用无水硫酸镁对用作氧化剂的叔丁基过氧化氢(TBHP)(70%水溶液)进行干燥。作为内部标准，将 10 毫摩尔环己烯(99%)、11 毫摩尔 TBHP 添加至含 5 毫摩尔苯的 10 毫升二氯甲烷中。当温度达到 40℃时，将 0.11 克催化剂引入反应混合物中。通过 GC(WAX 52 CB)对试样进行分析。在 6 小时之后，以每摩尔钛每小时转化的环乙烯摩尔数定义的转换频率达到 20.2 小时$^{-1}$。在与 C.H. Rhee，J.S. Lee 于 Catal. Lett.，1996，第 40 卷第 261-264 页中所述相同的反应条件下，这将比含钛 MCM-41 高约 5 倍。

实施例 6：中孔二氧化硅的合成

搅拌下，将 25.55 克原硅酸四乙酯(98%，ACROS)慢慢(4-6 克/分钟)添加至 17.37 克三乙醇胺(97%，ACROS)和 56.98 克水的混合物中。在室温下使得到的均匀合成混合物老化 24 小时。接着，将此混合物转移至盘中形成 1.8-2.0 厘米高的层，并在 100℃的静态鼓风炉中干燥 18 小时。用 1℃/分钟的加热速率，在空气中于 550℃对干燥试样进行煅烧。

图 6 示出了产物的 X-射线衍射图。氮孔度数据列于表 1 中。

实施例 7：只有微孔的二氧化硅的合成

搅拌下，将 29.12 克四甘醇(99%，ACROS)和 107.46 克水的混合物慢慢(4-6 克/分)添加至 63.42 克原硅酸四乙酯(98%，ACROS)中。在室温下使合成混合物老化 22 小时。将合成混合物转移至盘中形成约 1.8-2.0 厘米的层，并在 100℃的静态鼓风炉中干燥 24 小时。利

用氯仿对干燥试样进行 2 天 Soxhlet 萃取，并在 100℃于空气中进行干燥。产物在 2θ=0.5 和 50°之间，在 X-射线衍射图中没有峰。氮孔度数据列于表 1 中。

表 1

实施例 1-7 产物的氮孔度数据

实施例序号	BET (m^2/g)	$V_{孔}$<10 埃 (cm^3/g)	$V_{孔}$ 10-20 埃 (cm^3/g)	$V_{总孔}$ (cm^3/g)	最大中孔峰（纳米）	中孔峰的半高峰宽 (nm)	微孔百分比	中孔的半高宽对最大高度处孔径的比率
1	905	0.015	0.157	0.61	3.3	.6	28	0.18
2	571	0.011	0.023	1.01	7.0	6	3.4	0.09
3	589	0.057	0.027	1.62	13.0	3.0	5.2	0.23
4	505	0.001	0.013	1.24			1.1	0.22
5	972	0.05	0.138	0.798	3.1	2.0	23	0.65
6	491	0.002	0.019	1.47	18.0	4.5	1.4	0.25
7	791	0.053	0.364	0.122	n.o.*	n.o.*	75	

*n.o.：没有观察到明显的中孔峰。

实施例 8：带沸石β结晶的中孔材料的合成

首先，将 1.48 克 Si/Al 比值为 4.9 且平均粒径为 1 微米的煅烧过的β沸石悬浮于 16.32 克水中并搅拌 30 分钟。然后在搅拌下，将 20.32 克原硅酸四乙酯(TEOS)(98%，ACROS)添加至该悬浮液中。在持续搅拌另外半个小时之后，加入 9.33 克三乙醇胺（98%，ACROS）。在另外再搅拌 30 分钟之后，向该混合物中滴加 4.02 克氢氧化四乙铵水溶液(35%，Aldrich)，以提高 pH 值。在搅拌约 2 小时之后，该混合物将形成稠凝胶，其不再流动。在静态条件下，于室温使该凝胶老化 17 小时。接着，在空气中于 100℃对该凝胶干燥 28 小时。将干燥的凝胶转移至 50 毫升的高压釜中并在 170℃下进行 17.5 小时水热处理。最后，利用 1℃/分钟的速率，在空气中，于 600℃将其煅烧 10 小时。

被称之为β-TUD-1 的最终产物的总重量为 7.43 克。因此，存在

于该产物中的沸石β的理论量为 20 重量%。所述材料的特征通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微术(TEM)、氮孔度、氩孔度和氨-程序升温解吸(TPD)检定。

纯β沸石的 XRD 图谱(图 7a)示出了在 2θ约为 7.7°和 22.2°时最为重要的特征反射。带有沸石β结晶的中孔的 XRD 图谱示于图 7b 中。在低角度处观察到了强峰，这表明β-TUD-1 为中孔结构材料。由于最终产物的(最大)沸石含量仅为约 20 重量%，因此，β沸石的峰是小的。当扫描时间从 33 分钟延长至 45 小时时，β沸石的特征峰将变得清晰可见，参见图 7c。

图 8 是β-TUD-1 的 TEM 图像，它示出了沸石β结晶的特征。该图证实，一些β沸石结晶存在于中孔基体中。

氮吸附表明，β-TUD-1 具有窄的中孔孔径分布，主要集中在约 9.0 纳米处，具有 710m^2/g 的高表面积和 1.01cm^3/g 的高总孔体积。利用氩吸附进行微孔度测量。图 9 示出了相应于β沸石中的微孔孔径在约 0.64 纳米处具有峰的微孔孔径分布。直径小于 0.7 纳米的孔的微孔体积为 0.04cm^3。这相当于纯β沸石微孔体积的约 15.5%。该百分数类似于 20 重量%的添加量，即最终产物中β沸石的计算百分比。该结果表明，沸石能够保持在中孔二氧化硅的合成条件下。此外还表明，该微孔体积在合成之后是容易达到的。

β-TUD-1 的 NH_3-TPD 测量示出了两个解吸峰，参见图 10，这表明，其中有类似于在沸石中的强酸位置。由根据实施例 2 制得的所有二氧化硅中孔材料的 TPD-分布对比，显而易见的是，添加β沸石可将强酸位置引入中孔基体中。

应当理解的是，尽管在优选的实施方案中，仅由二氧化硅或其与其它金属氧化物结合来生产无机材料，但是，仅由其它金属(例如氧化铝，氧化钛，氧化锆等等)或由不包括二氧化硅的金属的结合来生产无机氧化物，也是在本发明的精神和范围内。

根据上述学说，做出多种本发明的改进和变更均是可能的，因此，在所附权利要求的范围内，可以除上述以外地实施本发明。

实施例1

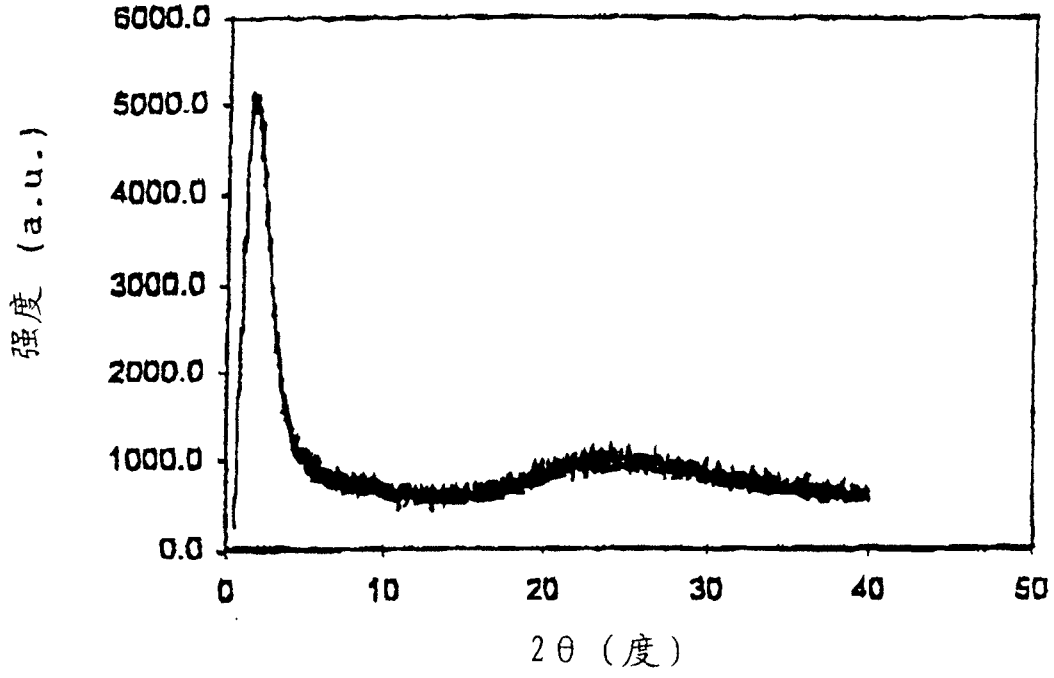


图 1A

实施例2

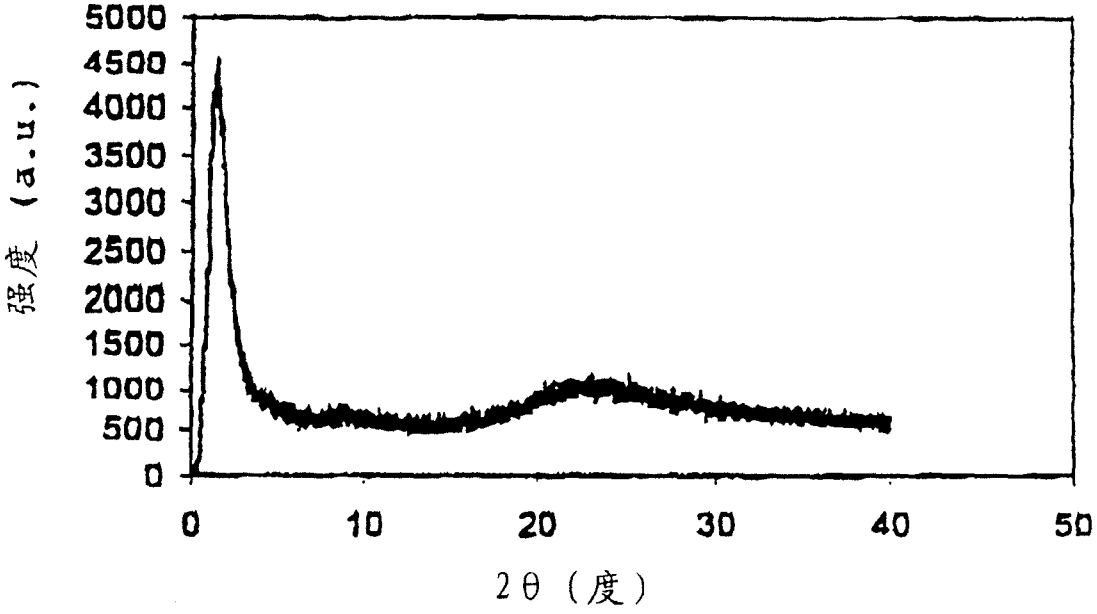


图 2A

图 1B: 根据实施例1制备的试样的BJH解吸dV/dlogD曲线

开始:	03/29/99 08:55:09
完成:	03/30/99 18:09:56
报道时间:	03/31/99 08:37:39
试样重量:	0.1270 g
热自由空间:	18.5791 cm^3
平衡间隔:	10 秒
分析吸附物:	N2
分析浴:	77.30 K
热校正:	无
平稳压力:	无
冷自由空间:	57.1148 cm^3
低压剂量:	5.00 cm^3 /g STP

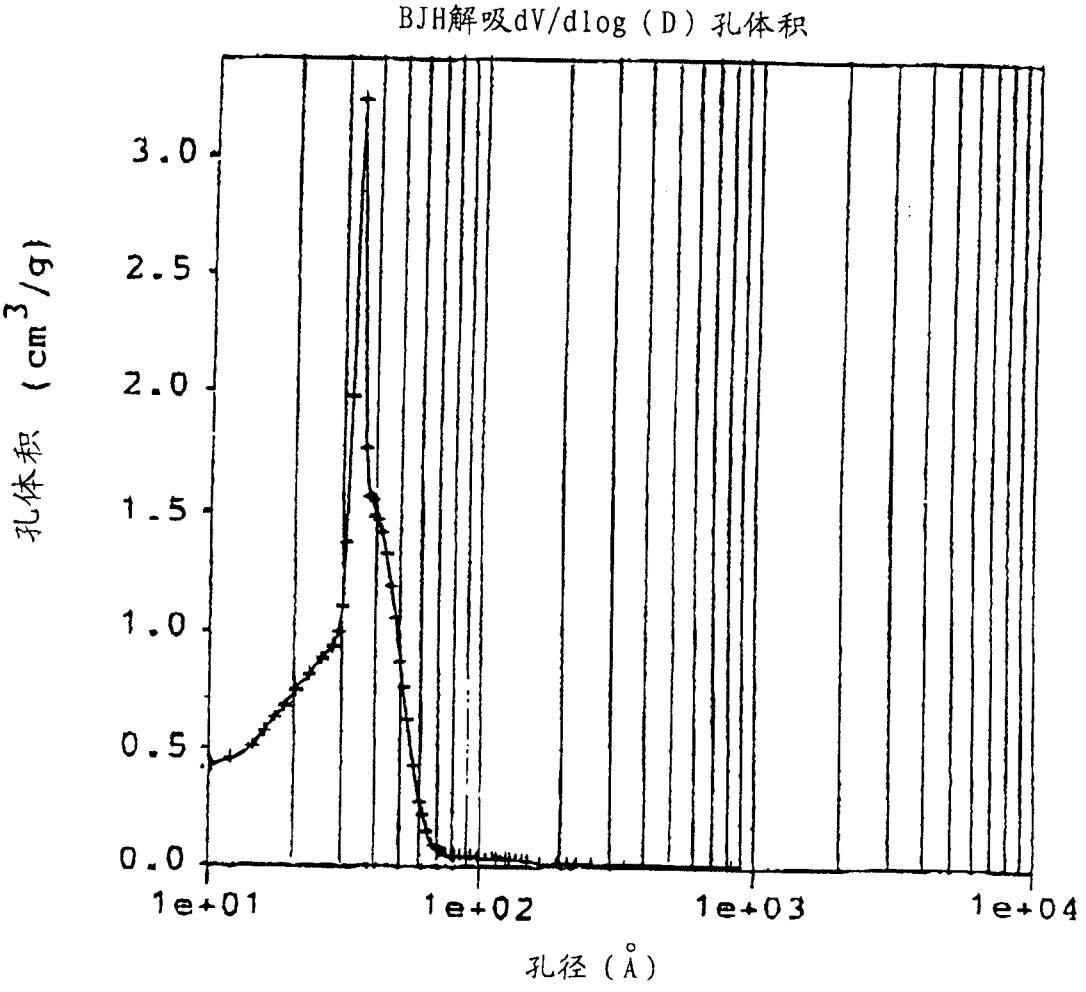


图 1B

图 1C: 根据实施例1制备的试样具缝孔几何的
Horvath-Kawazoe微分孔体积图

开始:	03/29/99 08:55:09
完成:	03/30/99 18:09:56
报导时间:	07/14/99 09:15:22
试样重量:	0.1270 g
热自由空间:	18.5791 cm^3
平衡间隔:	10 秒
分析吸附物:	N2
分析浴:	77.30 K
热校正:	无
平稳压力:	无
冷自由空间:	57.1148 cm^3
低压剂量:	5.00 cm^3 /g STP

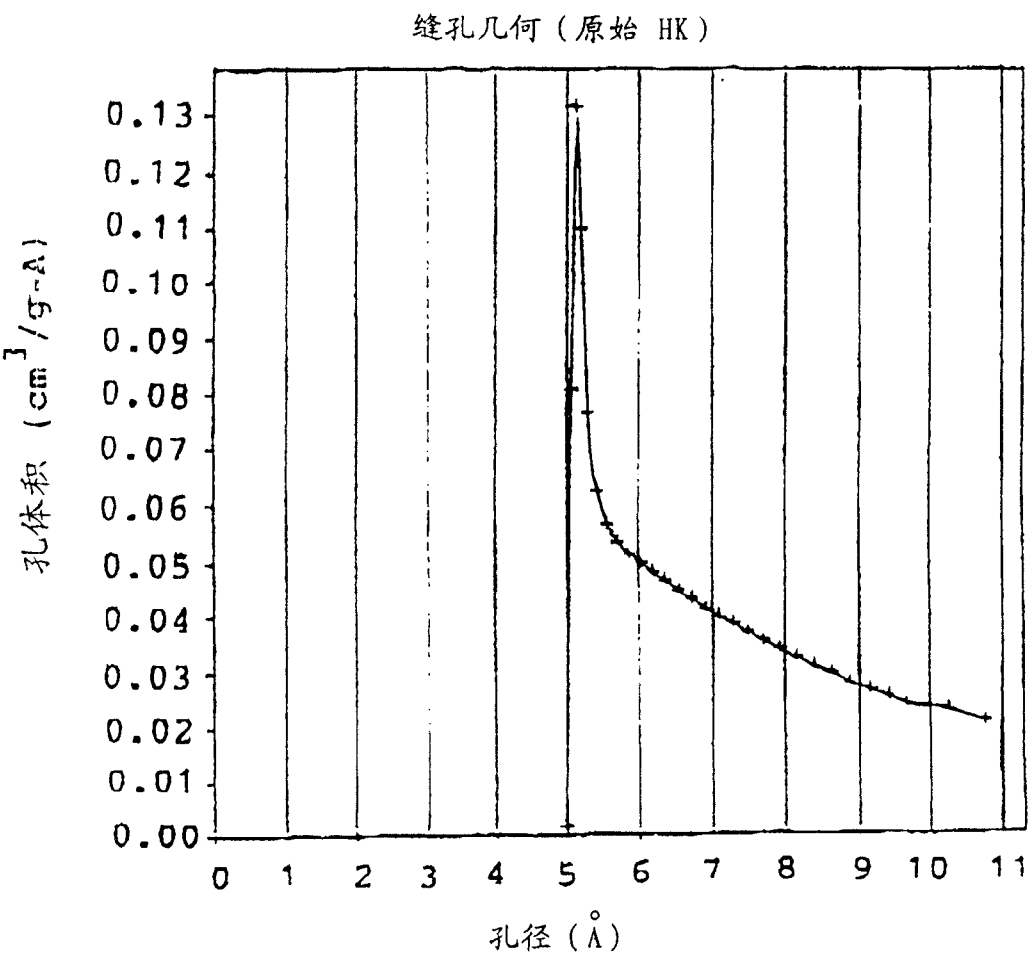


图 1C

图 2B: 根据实施例2制备的产物的BJH解吸dV/dlogD曲线

开始:	03/18/99 11:49:36
完成:	03/20/99 02:27:11
报导时间:	03/23/99 08:50:51
试样重量:	0.3600 g
热自由空间:	17.3334 cm^3
平衡间隔:	10 秒
分析吸附物:	N2
分析浴:	77.30 K
热校正:	无
平稳压力:	无
冷自由空间:	53.0273 cm^3
低压剂量:	5.00 cm^3 /g STP

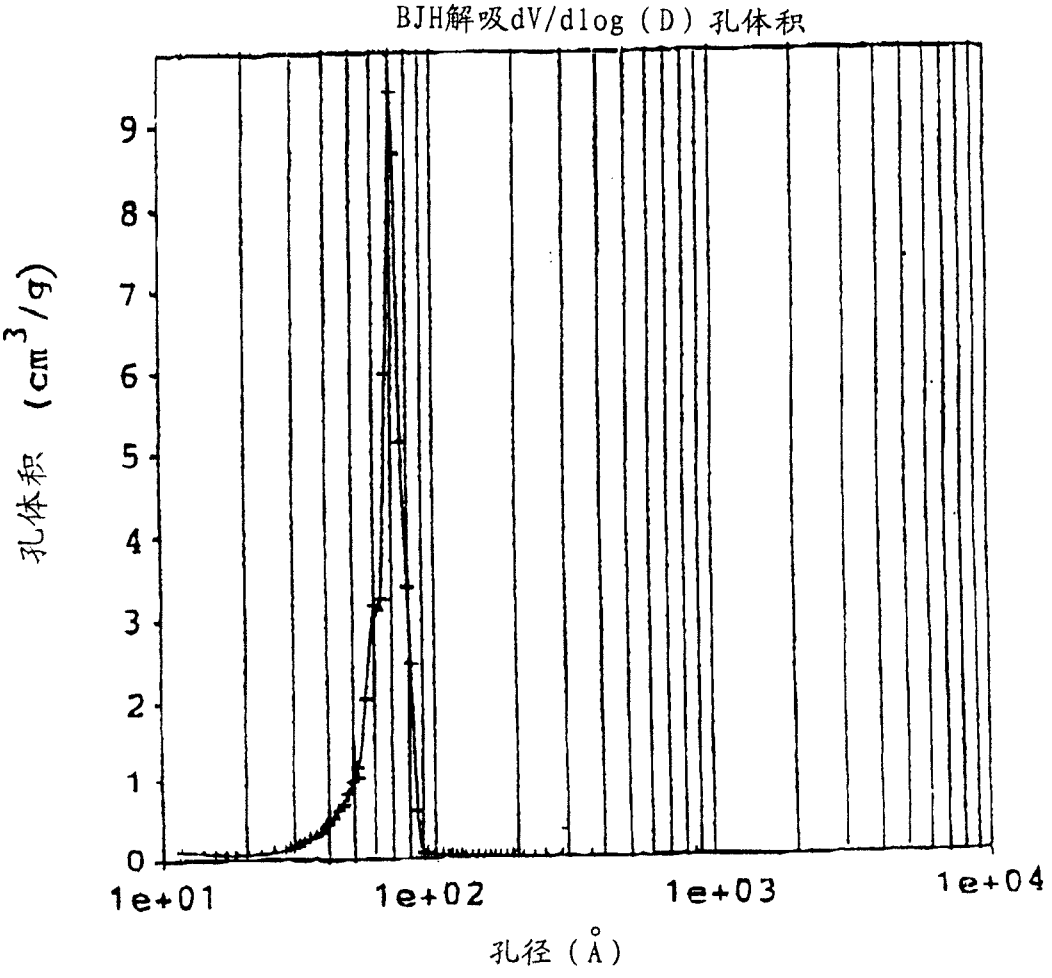


图 2B

图 2C：根据实施例2制备的试样具缝孔几何的
Horvath-Kawazoe微分孔体积图

开始：	03/18/99 11:49:36
完成：	03/20/99 02:27:11
报导时间：	07/14/99 09:17:34
试样重量：	0.3600 g
热自由空间：	17.3334 cm^3
平衡间隔：	10 秒
分析吸附物：	N2
分析浴：	77.30 K
热校正：	无
平稳压力：	无
冷自由空间：	53.0273 cm^3
低压剂量：	5.00 cm^3 /g STP

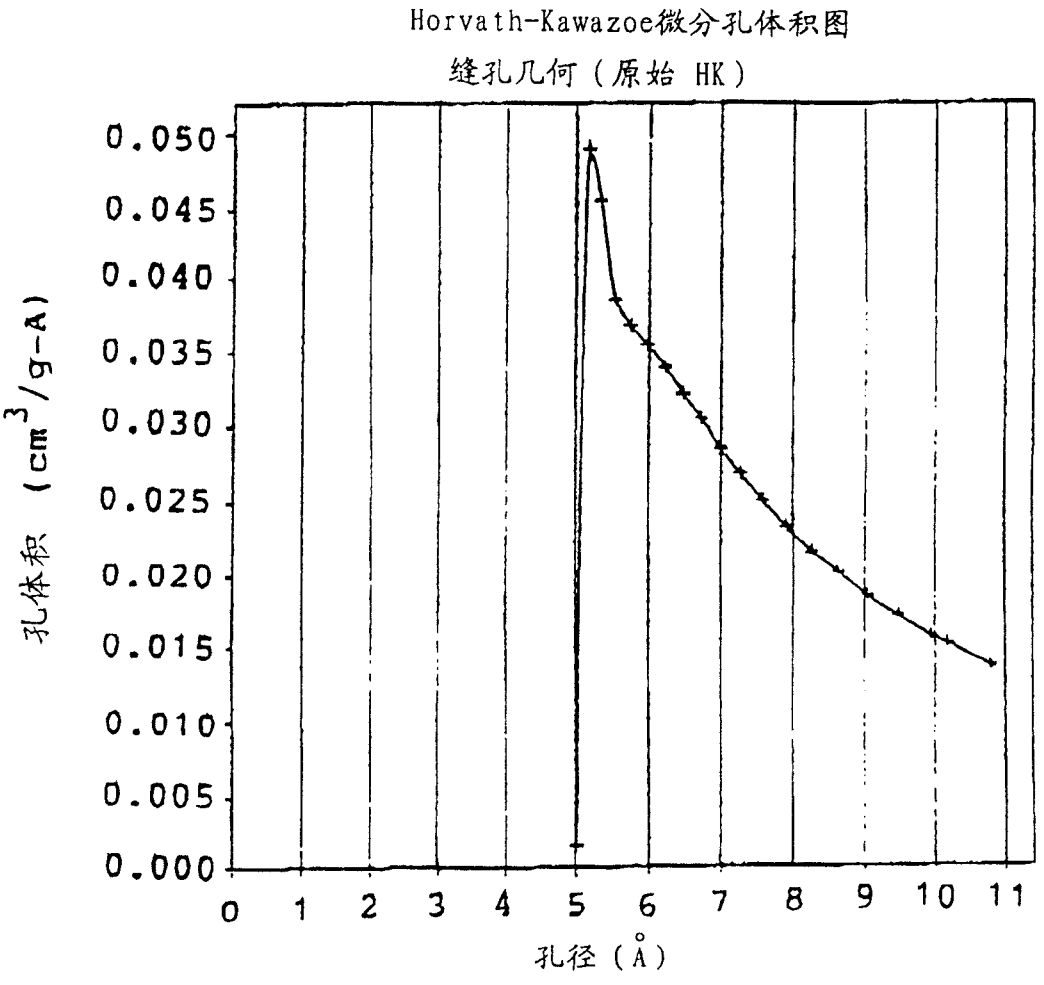


图 2C

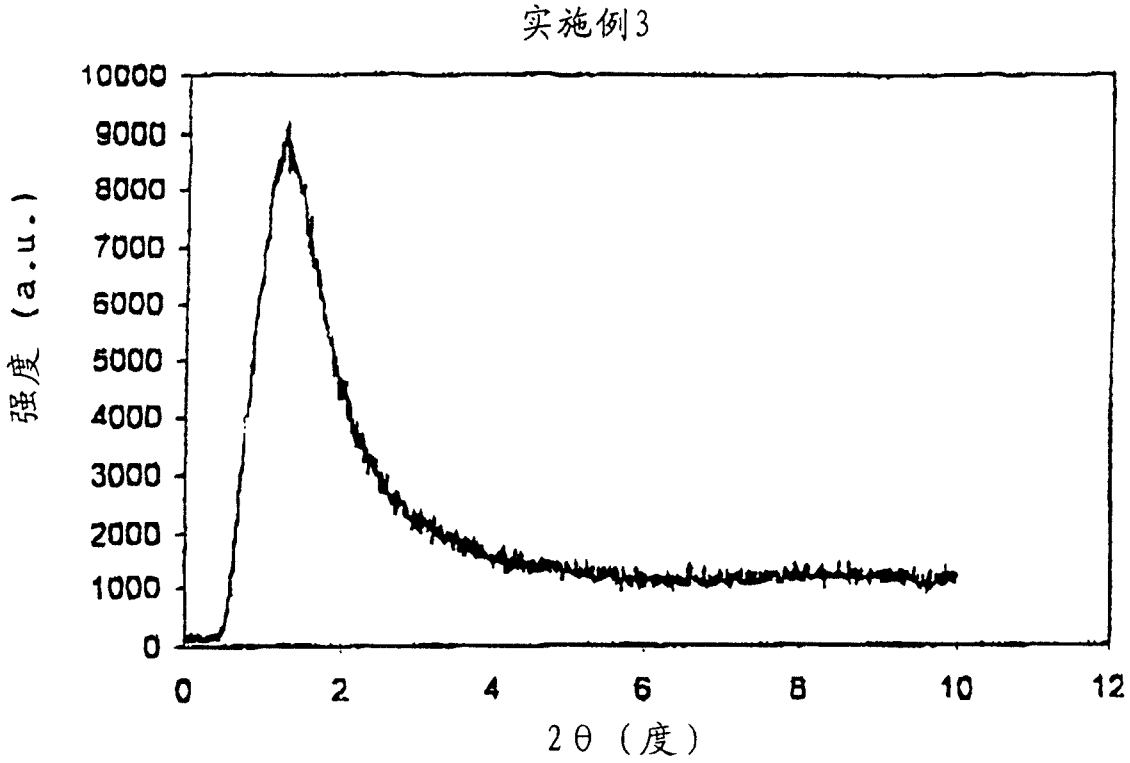

实施例3
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
强度（a.u.）
0
2
4
6
8
10
12
2θ（度）

图 3A

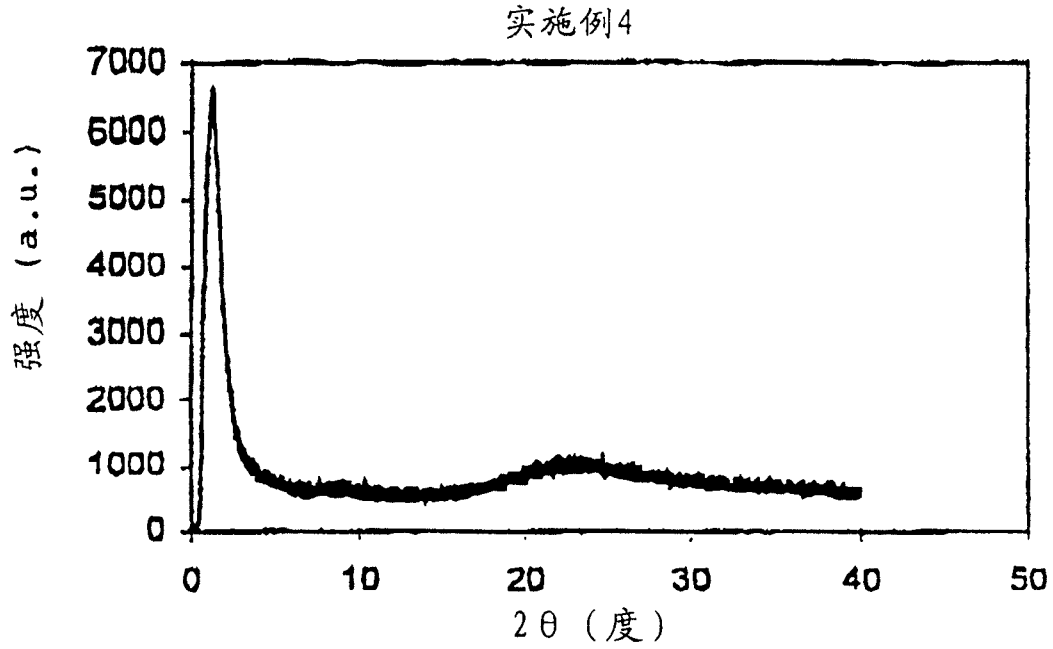

实施例4
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
强度（a.u.）
0
10
20
30
40
50
2θ（度）

图 4

图 3B: 根据实施例3制备的试样的BJH解吸dV/dlogD曲线

开始:	03/15/99 15:50:42
完成:	03/17/99 07:17:44
报导时间:	04/05/99 14:41:11
试样重量:	0.2140 g
热自由空间:	18.3702 cm^3
平衡间隔:	10 秒
分析吸附物:	N2
分析浴:	77.30 K
热校正:	无
平稳压力:	无
冷自由空间:	56.4418 cm^3
低压剂量:	5.00 cm^3 /g STP

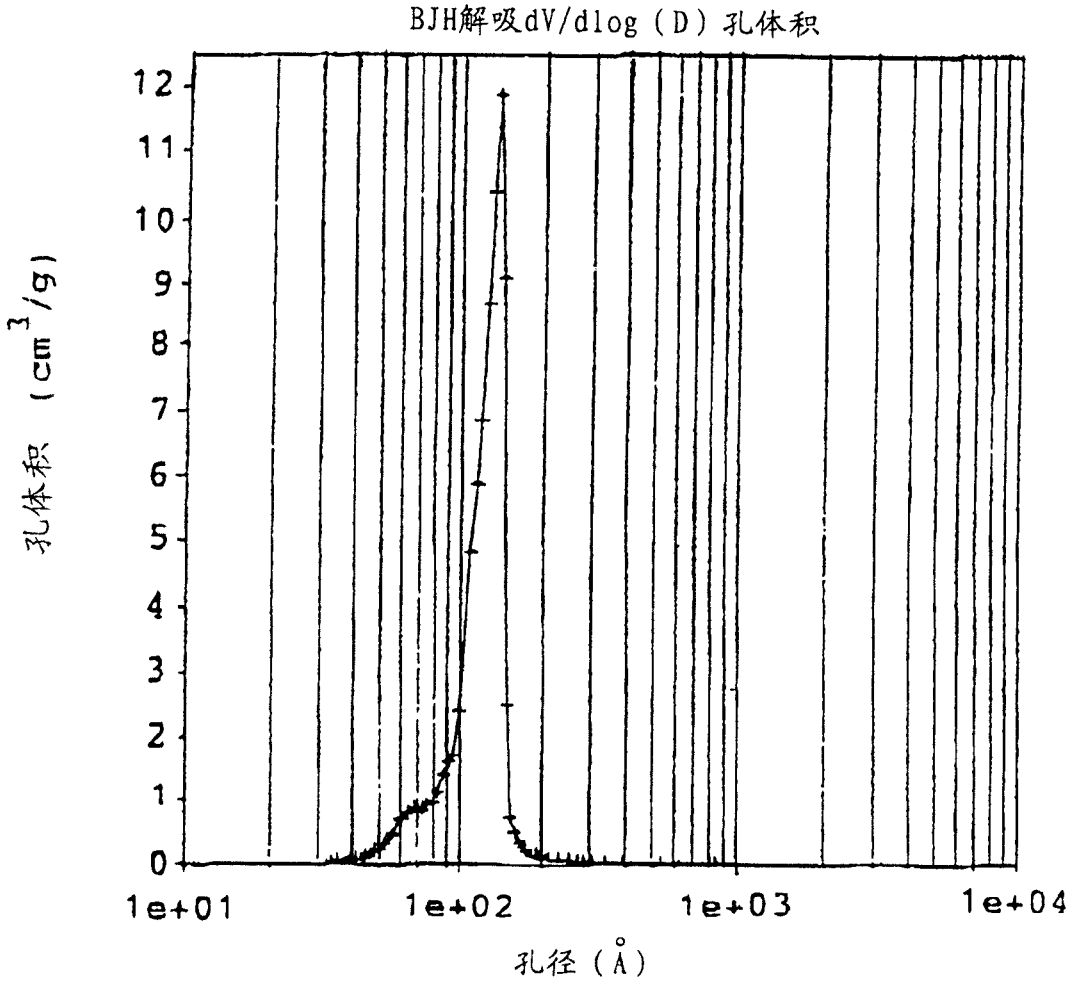


图 3B

图 3C：根据实施例3制备的试样具缝孔几何的 Horvath-Kawazoe微分孔体积图

开始:	03/15/99 15:50:42
完成:	03/17/99 07:17:44
报导时间:	07/14/99 13:57:02
试样重量:	0.2140 g
热自由空间:	18.3702 cm^3
平衡间隔:	10 秒
分析吸附物:	N2
分析浴:	77.30 K
热校正:	无
平稳压力:	无
冷自由空间:	56.4418 cm^3
低压剂量:	5.00 cm3 /g STP

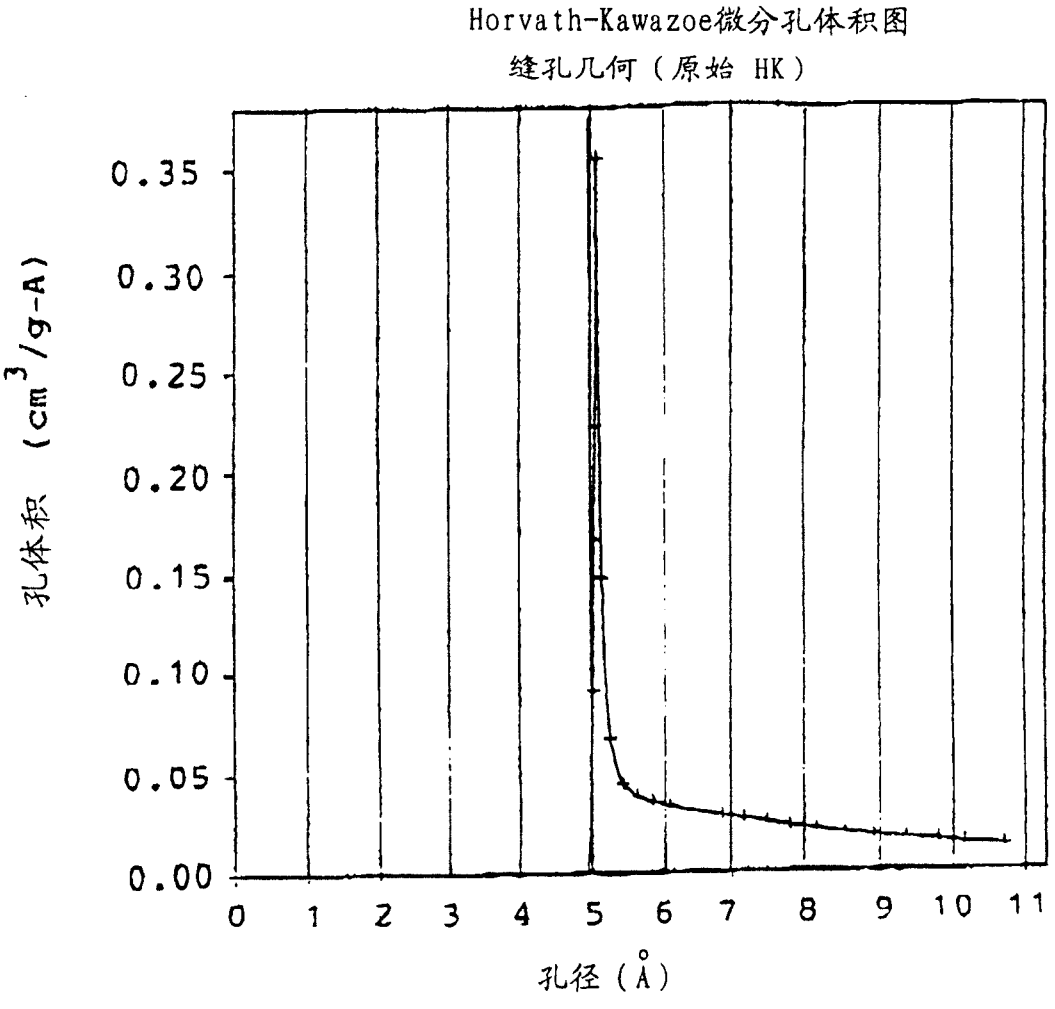


图 3C

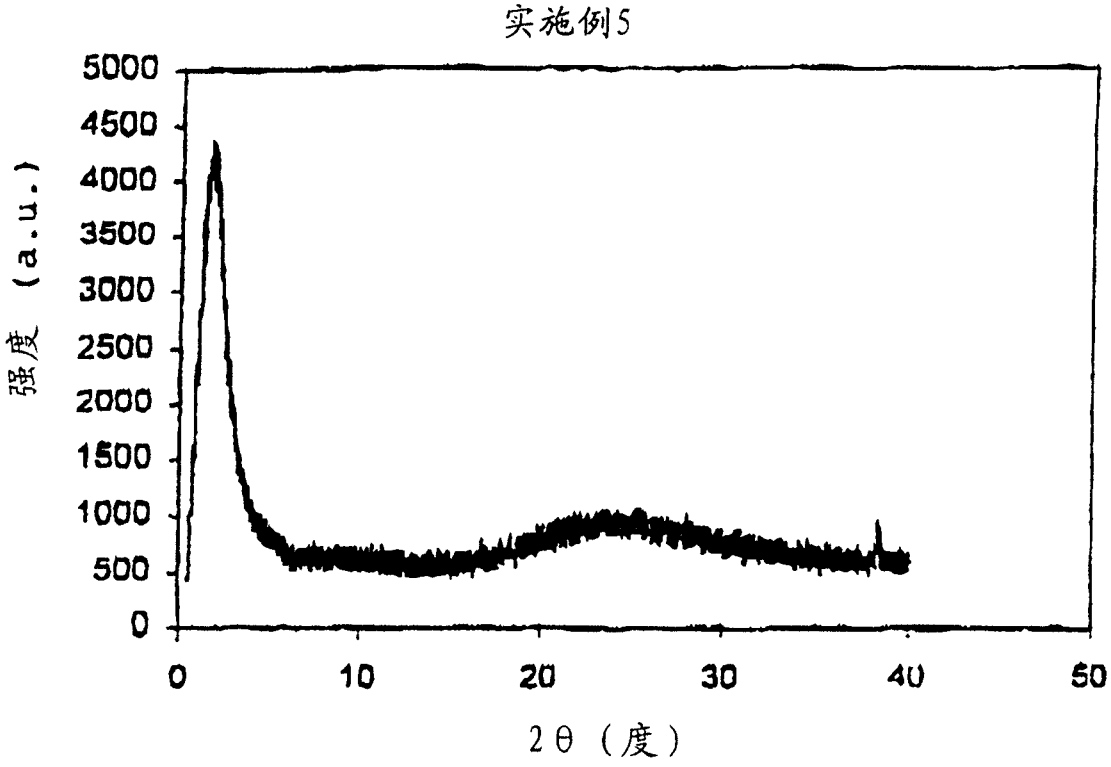

实施例5
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
强度 (a.u.)
0
10
20
30
40
50
2θ（度）

图 5A

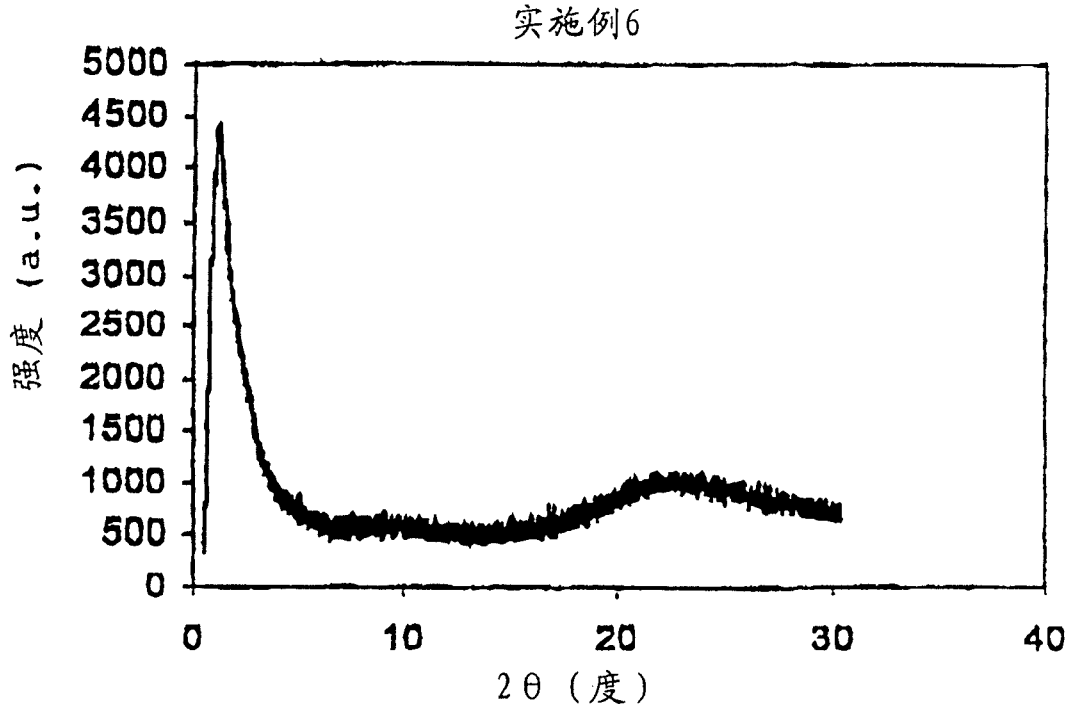

实施例6
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
强度 (a.u.)
0
10
20
30
40
2θ（度）

图 6

图 5B：根据实施例5制备的试样的BJH解吸dV/dlogD曲线

开始：	07/26/99 11:03:10
完成：	07/27/99 23:22:25
报导时间：	07/29/99 16:21:36
试样重量：	0.1220 g
热自由空间：	18.1883 cm^3
平衡间隔：	10 秒
分析吸附物：	N2
分析浴：	77.30 K
热校正：	无
平稳压力：	无
冷自由空间：	55.4195 cm^3
低压剂量：	5.00 cm^3 /g STP

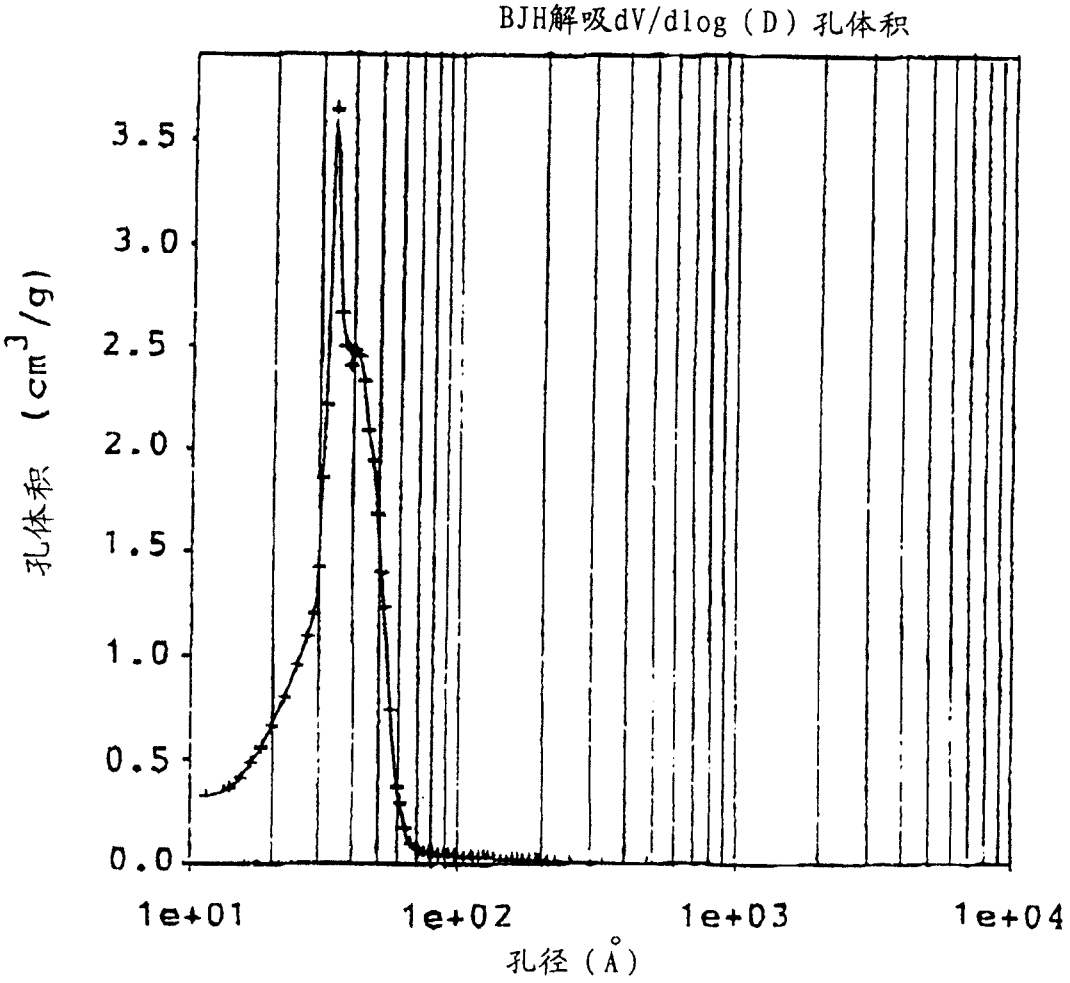


图 5B

图 5C：根据实施例5制备的试样具缝孔几何的 Horvath-Kawazoe微分孔体积图

开始：	07/26/99 11:03:10
完成：	07/27/99 23:22:25
报导时间：	07/29/99 16:21:36
试样重量：	0.1220 g
热自由空间：	18.1883 cm^3
平衡间隔：	10 秒
分析吸附物：	N2
分析浴：	77.30 K
热校正：	无
平稳压力：	无
冷自由空间：	55.4195 cm^3
低压剂量：	5.00 cm^3 /g STP

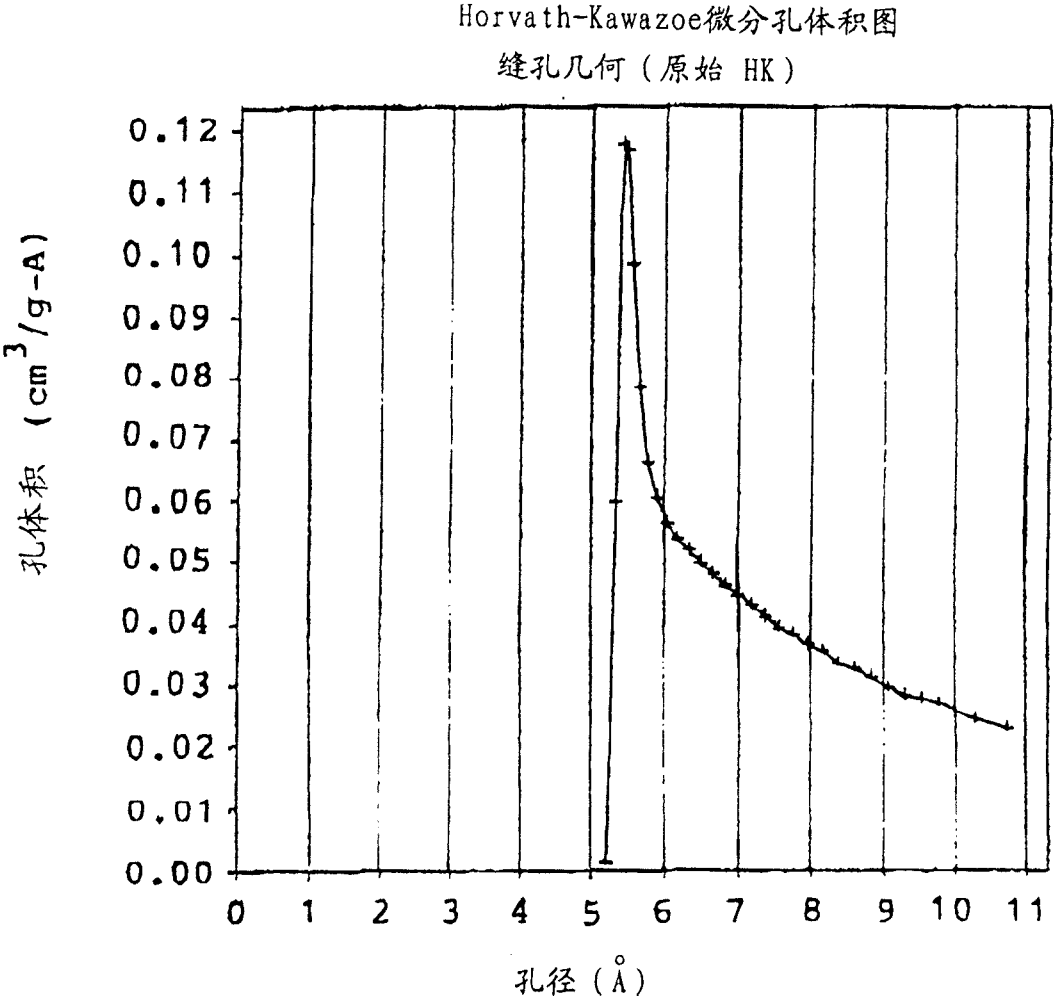
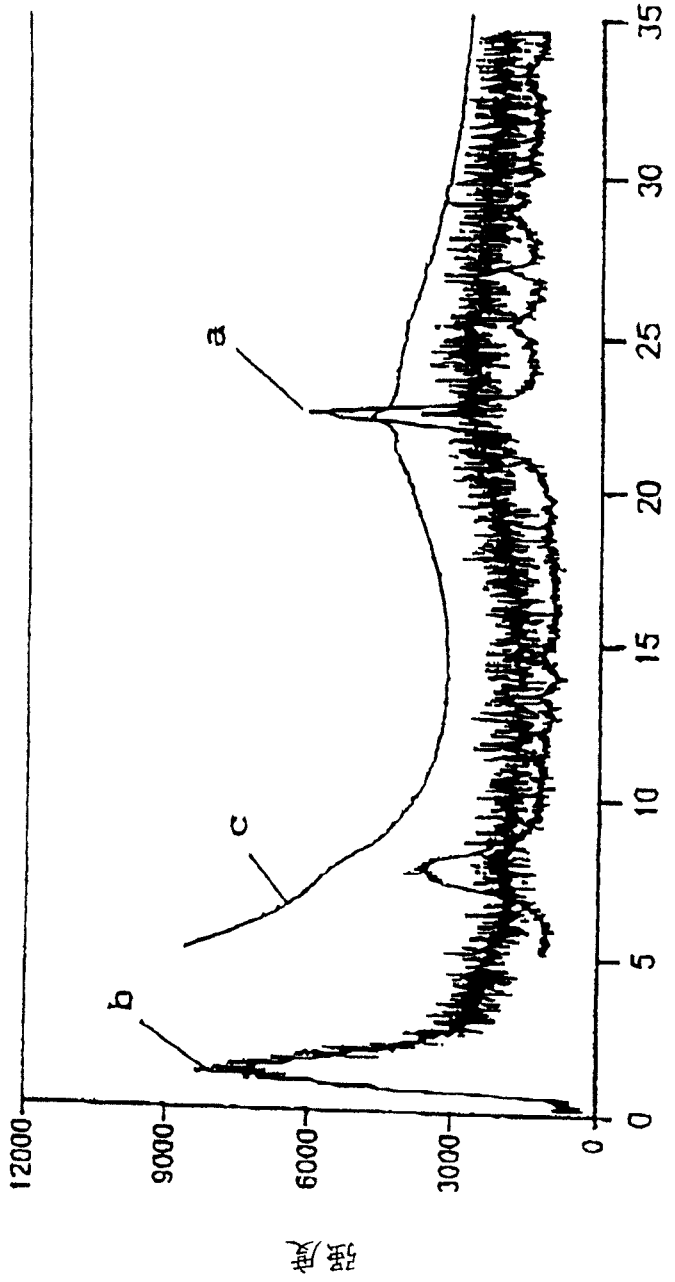


图 5C



（a）纯β沸石的XRD图形

（b）β-TUD-1的XRD图形

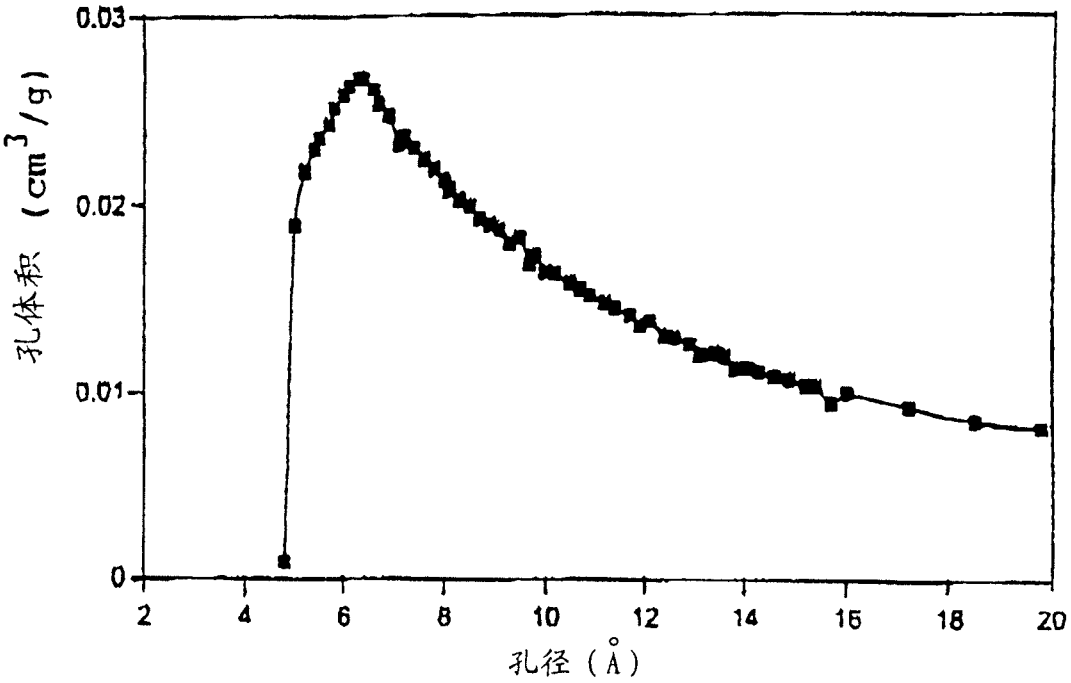
（c）β-TUD-1的高分辨率XRD图形

图 7



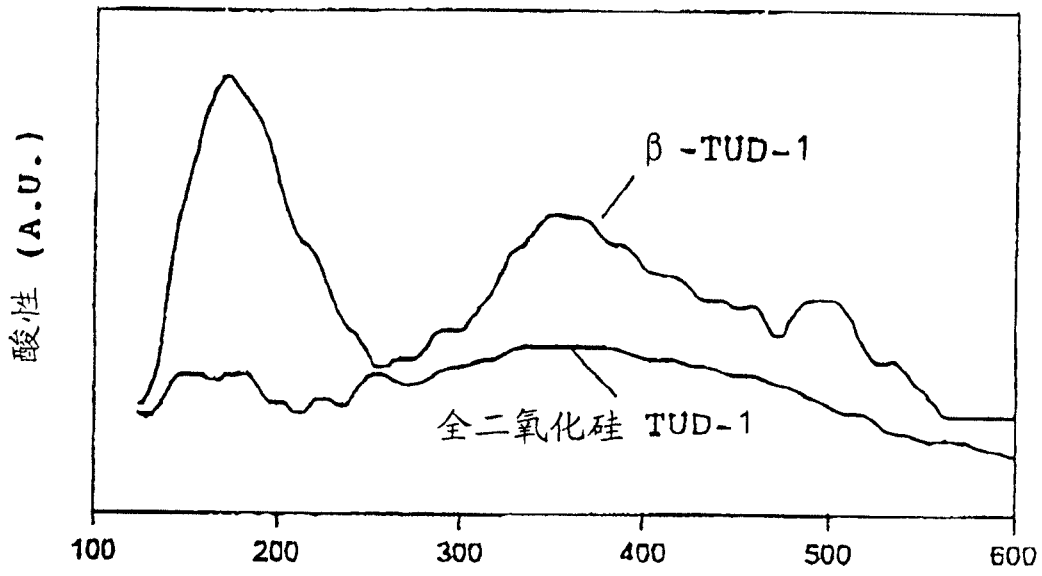
实施例8中制得的材料的透射电子显微图像

图 8



β-TUD-1的微孔度分布

图 9



实施例2生产的β-TUD-1和全二氧化硅中孔产物（“TUD-1”）的NH_3-TPD

图 10



实施例3制得的材料的透射电子显微图像

图 11