



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 03 461 T2 2004.05.06

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 237 818 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 03 461.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/CA00/01375

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 979 294.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/038223

(86) PCT-Anmeldetag: 23.11.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 31.05.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 11.09.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 18.06.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 06.05.2004

(51) Int Cl.⁷: C01B 37/00

C01B 37/02, C01B 39/02, B01J 29/06

(30) Unionspriorität:

166996 P 23.11.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT

(73) Patentinhaber:

Université Laval, Quebec, CA

(72) Erfinder:

KALIAGUINE, Serge, Quebec, CA; DO, On, Trong,
Ste-Foy, CA

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: MESOPORÖSES ZEOLITHISCHES MATERIAL MIT MIKROPORÖSEN KRISTALLINEN MESOPORENWÄNDEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verbesserungen auf dem Gebiet von katalytischen Materialien. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein mesoporöses zeolithisches Material, das mikroporöse kristalline Mesoporenwände hat, und auf ein Verfahren zur Herstellung desselben.

Hintergrundgebiet

[0002] Zeolithe und verwandte kristalline Molekularsiebe werden weit verbreitet als Katalysatoren in der Industrie eingesetzt, da sie katalytisch aktive Plätze wie auch Mikroporen von gleichförmiger Größe und Gestalt besitzen, was ihre Verwendung als geformte selektive Katalysatoren bei beispielsweise der Ölraffination, Petrochemie und organischen Synthese erlaubt. Als Folge der Porengrößenbeschränkungen sind die einzigartigen katalytischen Eigenschaften von Zeolithen jedoch auf Reaktionsteilnehmermoleküle, die kinetische Durchmesser unterhalb 10 Å besitzen, beschränkt.

[0003] In neuerer Zeit berichtete eine Gruppe von Forschern bei Mobil Co. über eine Reihe von mesoporösen Molekularsieben, bezeichnet M41S Reihen, in den US-Patenten Nr. 5 057 296 und 5 102 643. Diese Molekularsiebe mit Mesoporendurchmessern von 50–100 Å überwinden die Beschränkungen von mikroporösen Zeolithen und erlauben die Diffusion von größeren Molekülen. Diese Materialien sind jedoch amorphe Feststoffe. Amorphe Siliziumdioxid-Aluminiumoxide haben sehr viel schwächere Säureplätze als Zeolithe und zeigen daher nicht die spektakulären katalytischen Eigenschaften von sauren Zeolithen. Darüber hinaus ist ihre hydrothermale Stabilität niedrig, und als Folge hiervon ist ihre industrielle Verwendung als Katalysatoren sehr eingeschränkt.

Beschreibung der Erfindung

[0004] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen neuen Typ von katalytischem Material, das eine bimodale Porenstruktur hat, bereitzustellen, welches die Beschränkungen von sowohl Zeolithen als auch mesoporösen Molekularsieben überwindet.

[0005] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird ein mesoporöses zeolithisches Material bereitgestellt, das eine stereoreguläre Anordnung von Mesoporen gleichmäßiger Größe mit Durchmessern, die von 20 bis 500 Å reichen, und Wänden, die eine mikroporöse nanokristalline Struktur haben, hat. Die Mesoporenwände haben eine Stärke von wenigstens 40 Å und eine stereoreguläre Anordnung von Mikroporen gleichmäßiger Größe mit Durchmessern geringer als 15 Å.

[0006] Die vorliegende Erfindung liefert ebenfalls bei einer anderen Ausführungsform hiervon ein Verfahren zur Herstellung eines mesoporösen zeolithischen Materials wie oben definiert. Das Verfahren gemäß der Erfindung umfaßt die Stufen von:

- a) Bereitstellung eines mesoporösen Siliziumdioxids, das eine stereoreguläre Anordnung von Mesoporen gleichförmiger Größe mit Durchmessern, die von 20 bis 500 Å reichen, und Wänden, die eine Stärke von wenigstens 40 Å und eine amorphe Struktur haben, hat;
- b) Imprägnieren dieses mikroporösen Siliziumdioxids mit einer Zeolith-Templatverbindung;
- c) Unterziehen des in Stufe b) erhaltenen imprägnierten mesoporösen Siliziumdioxids einer Hitzebehandlung bei einer Temperatur und für eine Zeitspanne, die zur Umwandlung der amorphen Struktur in eine mikroporöse nanokristalline Struktur ausreichen, wodurch ein mesoporöses zeolithisches Material mit Mesoporenwänden, die eine stereoreguläre Anordnung von Mikroporen gleichmäßiger Größe mit Durchmesser geringer als 15 Å haben, erhalten wird; und
- d) Entfernen dieser Zeolith-Templatverbindung aus dem in Stufe c) erhaltenen mesoporösen zeolithischen Material.

[0007] Der Ausdruck "nanokristalline Struktur", wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Struktur, welche Kristalle mit Größen in der Größenordnung von 10 Nanometern oder geringer umfaßt.

Beschreibung der Zeichnungen

[0008] In den begleitenden Zeichnungen:

[0009] **Fig. 1** zeigt Röntgenbeugungsmuster des im folgenden Beispiel 1 verwendeten mesoporösen Ausgangsmaterials und von einem mesoporösen zeolithischen Material, bezeichnet als [2]UL-ZSM-S[1,0] und erhalten in Beispiel 1;

[0010] **Fig. 2A** und **2B** zeigen elektronenmikroskopische (TEM) Hellfeld- und Dunkelfeldbilder desselben Be-

reiches von [2]UL-ZSM-5 [1,0];

[0011] **Fig.** 3 zeigt N₂-Adsorptions/Desorptionsisothermen von [2] UL-ZSM-S [1,0];

[0012] **Fig.** 4 zeigt die Entwicklung der Mesoporendurchmesser der Probe UL-ZSM-5[1,0] als Funktion der Kristallisationszeit;

[0013] **Fig.** 5 zeigt das Röntgenbeugungsmuster eines mesoporösen zeolithischen Materials, bezeichnet als UL-Silicalit und erhalten im folgenden Beispiel 2;

[0014] **Fig.** 6 zeigt das Fourier-Transformationsinfrarotspektrum (FTIR) von UL-Silicalit;

[0015] **Fig.** 7 zeigt N₂-Adsorptions/Desorptionsisothermen von UL-Silicalit, wobei die Einschübe Mikroporen- und Mesoporengrößenverteilungen zeigen;

[0016] **Fig.** 8A zeigt das ²⁹Si MAS-NMR-Spektrum von UL-Silicalit;

[0017] **Fig.** 8B zeigt das ²⁹Si MAS-NMR-Spektrum des in Beispiel 2 verwendeten mesoporösen Ausgangsmaterials;

[0018] **Fig.** 9 zeigt das Röntgenbeugungsmuster eines mesoporösen zeolithischen Materials, bezeichnet als UL-beta und erhalten im folgenden Beispiel 3;

[0019] **Fig.** 10 zeigt das ²⁷Al MAS-NMR-Spektrum von UL-beta;

[0020] **Fig.** 11 zeigt das ²⁹Si MAS-NMR-Spektrum von UL-beta;

[0021] **Fig.** 12 zeigt N₂-Adsorptions/Desorptionsisothermen eines mesoporösen zeolithischen Materials, bezeichnet als I[5]UL-TS1[1,5] und erhalten im folgenden Beispiel 4, wobei der Einschub die aus der Desorptionsisotherme berechnete BJH-Porenradiusverteilung zeigt;

[0022] **Fig.** 13 zeigt N₂-Adsorptions/Desorptionsisothermen eines mesoporösen zeolithischen Materials, bezeichnet als II[5]UL-TS1[1,5] und erhalten in Beispiel 4, wobei der Einschub die aus der Desorptionsisotherme berechnete BJH-Porenradiusverteilung zeigt;

[0023] **Fig.** 14A zeigt die Kurven der BJH-Porenradiusverteilung für die Probe I-UL-TS1[1,5] bei verschiedenen Kristallisationszeiten: a) 3 Tage, b) 5 Tage und c) 10 Tage;

[0024] **Fig.** 14B zeigt die Kurven der BJH-Porenradiusverteilung für die Probe II-UL-TS1[1,5] bei verschiedenen Kristallisationszeiten: a) 0 Tage, b) 5 Tage und c) 10 Tage;

[0025] **Fig.** 15A zeigt Röntgenbeugungsmuster der Probe I-UL-TS1[1,5] nach verschiedenen Kristallisationszeiten: a) 0 Tage, b) 8 Tage und c) 10 Tage;

[0026] **Fig.** 15B zeigt Röntgenbeugungsmuster der Probe II-UL-TS1[1,5] nach verschiedenen Kristallisationszeiten: a) 0 Tage, b) 8 Tage und c) 10 Tage;

[0027] **Fig.** 16A zeigt ein TEM-Bild eines kalzinierten mesoporösen Titandioxid-Siliziumdioxid-Ausgangsmaterials (Ti/Si = 1,5%), hergestellt in Beispiel 4 aus SiCl₄;

[0028] **Fig.** 16B zeigt ein TEM-Bild eines kalzinierten mesoporösen Titandioxid-Siliziumdioxid-Ausgangsmaterials (Ti/Si = 1,5%), hergestellt in Beispiel 4 aus Tetraethylorthosilikat;

[0029] **Fig.** 17A zeigt ein TEM-Bild eines mesoporösen zeolithischen Materials, bezeichnet als I-[10]UL-TS1[1,5] und erhalten in Beispiel 4;

[0030] **Fig.** 17B zeigt ein TEM-Bild eines mesoporösen zeolithischen Materials, bezeichnet als II-[10]UL-TS1[1,5] und erhalten in Beispiel 4;

[0031] **Fig.** 18A zeigt ein diffuses UV-sichtbares Spektrum des Reflexionsvermögens der Probe I-UL-TS1[1,5] nach verschiedenen Kristallisationszeiten: a) 0 Tage, b) 5 Tage und c) 10 Tage;

[0032] **Fig.** 18B zeigt ein diffuses W-sichtbares Spektrum des Reflexionsvermögens der Probe II-UL-TS1[1,5] nach verschiedenen Kristallisationszeiten: a) 0 Tage, b) 5 Tage und c) 10 Tage;

[0033] **Fig.** 19 zeigt FTIR-Spektren: a) einer kalzinierten SBA-Siliziumdioxidprobe und der Probe II-UL-TS1[1,5] nach verschiedenen Kristallisationszeiten: b) 0 Tage, c) 5 Tage, d) 8 Tage und e) 10 Tage;

[0034] **Fig.** 20 zeigt ²⁹Si MAS-NMR-Spektren von: a) einem in Beispiel 4 verwendeten kalzinierten Ausgangsmaterial und b) der Probe I-[10] UL-TS 1[1,5] ; und

[0035] **Fig.** 21 zeigt die Entwicklung des Mesoporenvolumens und des Durchschnittsradius der Probe I-UL-TS1[1,5] (•) und der Probe II-UL-TS1[1,5] (◐) als Funktion des Prozentsatzes von Kristallinität.

Möglichkeiten für die Durchführung der Erfindung

[0036] Das mesoporöse zeolithische Material gemäß der Erfindung hat eine stereoreguläre Anordnung von Mesoporen mit gleichförmiger Größe mit Durchmessern von 20 bis 500 Å, bevorzugt 30 bis 200 Å. Die Mesoporenwände haben eine stereoreguläre Anordnung von Mikroporen gleichförmiger Größe mit Durchmessern geringer als 15 Å, bevorzugt von 3 bis 12 Å. Bevorzugt hat jede der Mesoporenwände eine Stärke von wenigstens 40 Å, bevorzugt 40 bis 50 Å.

[0037] Das mesoporöse Siliziumdioxid, das als Ausgangsmaterial zur Herstellung des mesoporösen zeolithischen Materials gemäß der Erfindung verwendet wird, kann nach dem Verfahren, das beispielsweise im US-Patent Nr. 5 942 208 oder 5 958 368 beschrieben ist, hergestellt werden. Ebenfalls ist es möglich, die von D. Zhao et al. in Science, Vol. 279, S. 548 (1998) oder von P. Yang et al. in Nature, Vol. 396, S. 152 (1998)

beschriebenen Verfahren anzuwenden. Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung des gewünschten Ausgangsmaterials schließt die Stufen ein von:

- i) Auflösung eines micellenbildenden Tensids in einem polaren Lösungsmittel zur Bildung einer Lösung;
- ii) Mischen der in Stufe (i) erhaltenen Lösung mit einem Siliziumdioxidvorläufer;
- iii) Erhitzen der aus Stufe (ii) resultierenden Mischung zur Herbeiführung von gleichzeitiger Bildung von röhrenförmigen Micellen und Ausfällen von amorphem Siliziumdioxid hierauf; und
- iv) Trennen der röhrenförmigen Micellen mit dem amorphen Siliziumdioxid hierauf von dem Lösungsmittel.

[0038] Gebrauch wird bevorzugt gemacht von einem nichtionischen micellenbildenden Tensid wie einem Poly(alkylenoxid)blockcopolymeren. Beispiele von geeigneten Poly(alkylenoxid)blockcopolymeren, welche verwendet werden können, schließen solche ein, die unter den Handelsmarken BRIJ 56

(C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₁₀OH), BRIJ 58 (C₁₆H₃₃(OCH₂CH₂)₂₀OH), BRIJ 76

(C₁₀H₃₇(OCH₂CH₂)₁₀OH), PLURONIC P-123

(HO(CH₂CH₂O)₂₀(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₂₀H) und PLURONIC F-127

(HO(CH₂CH₂O)₁₀₆(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₁₀₆H) verkauft werden. Die Verwendung eines nicht-ionischen micellenbildenden Tensids ermöglicht es, ein mesoporöses Siliziumdioxid mit Mesoporenwänden, wovon jede eine Stärke von wenigstens 40 Å hat, zu erhalten. Das zum Auflösen des micellenbildenden Tensids verwendete polare Lösungsmittel kann Wasser, ein niederes Alkanol oder eine Mischung hiervon sein. Ethanol ist bevorzugt.

[0039] Der Siliziumdioxidvorläufer kann irgendeine geeignete Verbindung sein, welche Siliziumdioxid als ein Ergebnis einer physikalischen oder chemischen Behandlung ergibt. Beispiele sind hydrolysierbare organische Siliziumverbindungen wie Al-koholate oder Chelate. Zusätzlich kann der Siliziumdioxidvorläufer in Form eines löslichen Salzes wie SiCl₄ verwendet werden. Wenn ein mesoporöses Siliziumdioxid, das Aluminium oder Titan enthält, erwünscht ist, wird der Siliziumdioxidvorläufer in Kombination mit einer Aluminium- oder Titanquelle verwendet.

[0040] In Stufe (iii) wird die aus Stufe (ii) resultierende Mischung erhitzt, um gleichzeitige Bildung von röhrenförmigen Micellen und Ausfällung von amorphem Siliziumdioxid hierauf zu bewirken. Diese Stufe wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 150°C durchgeführt. Die röhrenförmigen Micellen mit dem amorphen Siliziumdioxid hierauf werden danach von dem Lösungsmittel getrennt, beispielsweise durch Filtration oder durch Verdampfen des Lösungsmittels.

[0041] Das resultierende Tensid enthaltende mesoporöse Siliziumdioxid kann direkt in Stufe (b) des Verfahrens gemäß der Erfindung verwendet werden. Alternativ kann das Tensid vor der Stufe (b) entfernt werden, beispielsweise durch Kalzinieren. Falls ein Tensid enthaltendes mesoporöses Siliziumdioxid als Ausgangsmaterial verwendet wird, wird Entfernung des Tensids im allgemeinen während der Entfernung der Zeolith templatierenden Verbindung in Stufe (d) durchgeführt, beispielsweise durch Kalzinieren des in Stufe (c) erhaltenen mesoporösen zeolithischen Materials.

[0042] Beispiele von geeigneten Zeolith templatierenden Verbindungen, welche in Stufe (b) zum Imprägnieren des mesoporösen Siliziumdioxids verwendet werden können, schließen Tetraethylammoniumhydroxid und Tetrapropylammoniumhydroxid ein. Die Verwendung von Tetraethylammoniumhydroxid ermöglicht es, ein mesoporöses zeolithisches Material mit aus beta-Zeolith gebildeten Mesoporenwänden zu erhalten. Die Zeolith templatierende Verbindung wird bevorzugt in Form einer wässrigen Lösung verwendet. Gewünschtestenfalls kann vor der Stufe (b) das mesoporöse Siliziumdioxid unter Vakuum bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 100°C, bevorzugt 60°C, behandelt werden, um die Menge von physikalisch sorbiertem Wasser, die in dem imprägnierten mesoporösen Siliziumdioxid während Stufe (b) zurückbleibt, zu steuern.

[0043] Die Hitzebehandlung, welchem das imprägnierte mesoporöse Siliziumdioxid in Stufe (c) unterworfen wird, wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 80 bis 180°C, bevorzugt 120 bis 130°C, und für eine Zeitspanne von 1 Stunde bis 10 Tagen, bevorzugt 24 bis 48 Stunden, durchgeführt. Dies bewirkt die Umwandlung der zuvor genannten amorphen Struktur in eine mikroporöse nanokristalline Struktur, welche als das gewünschte mesoporöse zeolithische Material resultiert.

[0044] Wie zuvor angegeben, kann die Entfernung der Zeolith templatierenden Verbindung in Stufe (d) durch Kalzinieren des in Stufe (c) erhaltenen mesoporösen zeolithischen Materials bewirkt werden. Bevorzugt wird vor Stufe (d) das in Stufe (c) erhaltene mesoporöse zeolithische Material einer Trocknungsbehandlung unterworfen.

[0045] Das mesoporöse Zeolithmaterial gemäß der Erfindung zeigt sowohl die katalytischen Eigenschaften, welche mit starke Brönsted-Säureplätze enthaltenden Zeolithen verbunden sind, und die große Mesoporenoberfläche, die mit mesoporösen Molekularsieben verbunden ist. Eine große Zeolithoberfläche ist durch große Poren in dem Mesoporenbereich zugänglich, was die katalytische Umwandlung von großen Molekülen erlaubt.

[0046] Da die Zeolithteilchen aus den sehr dünnen Wänden von mesoporösen Molekularsiebmaterien kristallisiert sind, ermöglicht das Verfahren der Erfindung die Herstellung einer Zeolithphase in Form von Nanokristallen, die äußere Oberfläche hiervon stellt die Mesoporenwandoberfläche dar. Eine der Konsequenzen

dieser kleinen Teilchengröße ist, daß die Moleküle mit Zugang zu Intrateilchenmikroporen auf sehr kurzen Abständen innerhalb der Zeolithstruktur diffundieren. Daher werden mehrere Probleme, die mit dem Auftreten von Sekundärreaktionen verbunden sind, umgangen, beispielsweise bei der Herstellung von reformulierten Gasolinien durch katalytisches Cracken.

[0047] Das mesoporöse zeolithische Material gemäß der Erfindung kann ebenfalls als Adsorptionsmittel, insbesondere für Wasseradsorption, verwendet werden. Wegen der sehr kurzen Diffusionswege in den Mikroporen sind sowohl Adsorption als auch Desorption sehr viel schneller als mit konventionellen Zeolithen, obwohl die Gesamtkapazität der Adsorption höher ist. Daher können die mesoporösen zeolithischen Materialien der Erfindung bei mehreren kommerziellen Adsorptions/Desorptionsprozessen verwendet werden.

[0048] Das Verfahren gemäß der Erfindung ist für die Herstellung einer sehr großen Reihe von mesoporösen zeolithischen Materialien anwendbar, da es mehr als 140 Zeolithkristallstrukturen und etwa 30 verwandte Al-PO-Materialien gibt.

[0049] Die folgenden nicht-beschränkenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1: Herstellung von UL-ZSM-S

[0050] Eine Reihe von mesoporösen zeolithischen Materialien, bezeichnet als UL-ZSM-5 und mit aus ZSM-5-Zeolith gebildeten Mesoporenwänden, in welchen die Prozentsätze der Atomverhältnisse Al/Si von 0,5 bis 3,0% variiert wurden, wurde unter Verwendung von Siliziumtetrachlorid (SiCl_4) und Aluminiumchlorid (AlCl_3) als Siliziumdioxidvorläufer und Aluminiumquelle, sowie einem Poly(alkylenoxid)-blockcopolymeren, vertrieben unter der Handelsmarke PLURONIC P-123, und Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH) als micellenbildendes Tensid bzw. Zeolith templatierende Verbindung hergestellt.

Stufe 1: Herstellung von mesoporösem Ausgangsmaterial

[0051] 5 g PLURONIC P-123 wurden in 50 g Ethanol aufgelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,05 Mol SiCl_4 gefolgt von einer geeigneten Menge von AlCl_3 unter kräftigem Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren für 24 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten, dann auf 40°C erhitzt, um die Hydrolyse von SiCl_4 und AlCl_3 zu beschleunigen und den Ethylalkohol zu verdampfen und ebenfalls gleichzeitige Bildung von röhrenförmigen Micellen und Ausfällung von amorphem $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}$, hierauf zu bewirken. Das so erhaltene, Tensid enthaltende mesoporöse Material wurde gewonnen und bei Zimmertemperatur an Luft getrocknet.

Stufe 2: Herstellung von mesoporösem zeolithischem Material

[0052] Das Tensid enthaltende mesoporöse Ausgangsmaterial wurde zuerst unter Vakuum bei 60°C für 24 Stunden getrocknet. Dann wurden 20 g des mesoporösen Ausgangsmaterials mit 40 g einer wässrigen 10 Gew.-%igen Lösung von TPAOH (frei von anorganischem Alkali) imprägniert. Der imprägnierte Feststoff wurde auf 60°C für 24 Stunden erhitzt, um Wasser zu entfernen, und über Nacht bei Zimmertemperatur vor dem Trocknen unter Vakuum für etwa 24 Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Der getrocknete imprägnierte Feststoff wurde danach in einen mit TEFLON (Handelsmarke) ausgekleideten Autoklaven überführt und auf 130°C für 24 Stunden erhitzt, um Umwandlung seiner amorphen Struktur in eine mikroporöse nanokristalline Struktur herbeizuführen. Da die Menge von auf dem Feststoff adsorbiertem Wasser eine wichtige Rolle bei der Kristallisation spielt, wurde der partiell kristalline Feststoff weiter bei derselben Temperatur (130°C) für eine vorgegebene Zeitdauer nach der Einführung einer kleinen Wassermenge kristallisiert. Da die Kristallisation im festen Zustand bei Anwesenheit dieser kleinen Wassermenge fortfährt, erlaubt es das Verfahren, die Kristallinität und die Mesoporengröße des erhaltenen mesoporösen zeolithischen Materials zu steuern. Das Produkt wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, in Luft bei 80°C getrocknet und schließlich bei 500°C für 6 Stunden zur Entfernung des Tensids und der Zeolith templatierenden Verbindung getrocknet, wobei das Produkt von Zimmertemperatur auf 500°C mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 1°C/min erhitzt wurde.

[0053] Die UL-ZSM-S Materialien wurden durch Röntgenbeugung (XRD), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Infrarotspektroskopie analysiert, und ihre physikalisch chemischen Eigenschaften sind in der Tabelle 1 unten angegeben. Die XRD-Muster des mesoporösen Ausgangsmaterials und von UL-ZSM-5 sind in **Fig. 1** gezeigt. Das mesoporöse Ausgangsmaterial, das Mesoporenwände mit einer amorphen Struktur (keine Hochwinkelbeugungen, **Fig. 1a**) besaß, stellt ein Ausgangsmaterial dar, aus welchem nanokristalline Bereiche innerhalb der Mesoporenwände sich entwickeln können. Das XRD-Muster von UL-ZSM-S (**Fig. 1b**) zeigt breite Peaks, welche mit denjenigen von ZSM-5-Zeolith übereinstimmen. Diese Peaks wachsen in der Intensität, wenn die Kristallisationszeit erhöht wird. Diese Werte zeigen, daß die Mesoporenwände Nanokristalle dieses Zeoliths umfassen.

[0054] **Fig. 2A** und **2B** zeigen Hellfeld- und Dunkelfeld-TEM-Bilder, aufgezeichnet in demselben Bereich von UL-ZSM-5. wie in dem Dunkelfeldbild (**Fig. 2B**) gezeigt, sind die Nanokristalle gleichförmig in einer kontinuier-

lichen amorphen anorganischen Matrix unter Bildung von semikristallinen Wandstrukturen eingebettet, wobei die mesoporöse Struktur beibehalten wird.

[0055] Die N₂-Adsorptions/Desorptionsisothermen, die in **Fig. 3** gezeigt sind und für unterschiedliche Proben UL-ZSM-5 erhalten wurden, zeigen, daß die Proben UL-ZSM-5 das typische Verhalten eines mesoporösen Molekularsiebs mit einer Mesoporenvolumensättigungskapazität von 1,86 cm³/g (Tabelle 1) haben. Diese N₂-Adsorptions/Desorptionsisothermen sind repräsentativ für mikro/mesoporöse Materialien. Barrett-Joyner-Halenda (BJH)-analysen zeigen, daß die Proben UL-ZSM-5 Mesoporendurchmesser von 90, 150 und 220 Å zeigen. Die Porendurchmesser der Proben UL-ZSM-5 sind wesentlich größer als diejenigen des mesoporösen Ausgangsmaterials (**Fig. 4** und Tabelle 1).

[0056] Die Proben UL-ZSM-5 zeigen eine Fourier-Transformations-Infrarot(FTIR)-absorptionsbande bei 561/547 (Dublett), welche in dem mesoporösen Ausgangsmaterial nicht vorliegt. Die Bande bei ungefähr 550 cm⁻¹ wurde dem asymmetrischen Streckmodus in fünfgliedrigen Ringblöcken zugeschrieben. Das Aufsplitten dieser gitterempfindlichen Bande in ein Dublett bei 561–547 cm⁻¹ ist charakteristisch für eine Nanophase der ZSM-S-Struktur.

Beispiel 2: Herstellung von UL-Silicalit

[0057] Ein mesoporöses zeolithisches Material, bezeichnet als UL-Silicalit und mit aus Silicalit gebildeten Mesoporenwänden, wurde gemäß derselben Arbeitsweise, wie in Beispiel 1 beschrieben, unter denselben Arbeitsbedingungen mit der Ausnahme hergestellt, daß keine Aluminiumquelle zu der Lösung während der ersten Stufe zugesetzt wurde. In der zweiten Stufe wurde der imprägnierte Feststoff in einen mit TEFLON ausgekleideten Autoklaven überführt und auf 130°C für 48 Stunden ohne unter Vakuum für etwa 24 Stunden bei Zimmertemperatur getrocknet worden zu sein. In diesem Fall ist immer noch eine kleine Wassermenge in dem Feststoff physikalisch sorbiert.

[0058] Die physikalisch chemischen Eigenschaften des erhaltenen UL-Silicalits sind in Tabelle 1 angegeben.

[0059] Das XRD-Muster des UL-Silicalits ist in **Fig. 5** gezeigt. Dieses Muster ist insgesamt dem typischen XRD-Muster von Silicalit ähnlich. **Fig. 6** zeigt eine FTIR-Absorptionsbande bei 561/547 cm⁻¹ (Dublett), was charakteristisch von Nanphasensilicalit ist. TEM-Abbildung (nicht gezeigt) des Materials zeigt gleichförmige Nanokristalle mit einem Durchmesser von 80–100 nm. Diese Werte zeigen, daß der größte Teil der amorphen Phase in eine nanokristalline Phase umgewandelt war. Die Adsorptions/Desorptionsisotherme (**Fig. 7**) ist ebenfalls ein Anzeichen der Mikro/Mesoporosität des Materials. Eine flache Kurve bei relativ niedrigen Drücken entspricht dem Auffüllen von Mikroporen. Die Aufwärtsbewegung der Isotherme bei höherem relativem Druck zeigt das Auffüllen von Mesoporen. Diese Probe zeigt einen Mesoporendurchmesser von ~180 Å und einen Mikroporendurchmesser von 6 Å. Die Gesamtoberfläche der UL-Silicalitprobe ist 420 m²/g; 310 m²/g sind Folge der Mikroporen und 110 m²/g Folge der Mesoporen (Tabelle 1).

[0060] Das ²⁹Si MAS-NMR-Spektrum (**Fig. 8A**) der UL-Silicalitprobe zeigt eine Hauptresonanz, die bei –113 ppm zentriert ist, wobei dies Q⁴-Silizium des Silicalitgitterwerks zuzuschreiben ist. Nur eine schwache Resonanz (~5%), die Q³-Silizium aus Oberflächenhydroxylgruppen oder einer amorphen Komponente zuzuschreiben ist, wird bei 104 ppm beobachtet. Im Gegensatz dazu hat das mesoporöse Ausgangsmaterial ein ²⁹Si MAS-NMR-Spektrum (**Fig. 8B**), das typisch für amorphe Materialien ist.

Beispiel 3: Herstellung von UL-beta

[0061] Ein mesoporöses zeolithisches Material, bezeichnet als UL-Beta und mit aus beta-Zeolith gebildeten Mesoporenwänden, wurde unter Verwendung eines Alkali (Na⁺, K⁺) enthaltenden Tetraethylammoniumhydroxids (TEAOH) als Zeolith templatierende Verbindung und bei einem Al/Si-Atomverhältnis von 1% hergestellt.

[0062] Das Material wurde entsprechend derselben Arbeitsweise, wie in Beispiel 1 beschrieben, und unter denselben Betriebs-Bedingungen mit der Ausnahme hergestellt, daß Alkali enthaltendes TEAOH (TEAOH/SiO₂ = 0,1, Na + K/SiO₂ = 3) als Zeolith templatierende Verbindung anstelle von Tetrapropylammoniumhydroxid verwendet wurde, und daß der imprägnierte Feststoff nicht unter Vakuum bei Zimmertemperatur vor der Überführung in einen mit TEFLON ausgekleideten Autoklaven behandelt wurde. Die physikalisch chemischen Eigenschaften des erhaltenen UL-beta sind in Tabelle 1 angegeben.

[0063] Das XRD-Muster (**Fig. 9**) der Probe zeigt, daß das Material einen kristallinen beta-Zeolith im Vergleich zu dem standardmäßigen hoch kristallinen beta-Zeolith enthält. Das ²⁷Al MAS-NMR-Spektrum (**Fig. 10**) dieser Probe zeigt eine einzelne Resonanz, die bei 53 ppm zentriert ist, wobei dies charakteristisch für tetraedrisches Aluminium ist. Dies zeigt, daß der größte Teil des Aluminiums in das Materialgitterwerk eingebaut ist. Die Probe zeigte ebenfalls ein typisches ²⁹Si MAS-NMR-Spektrum (**Fig. 11**) von beta-Zeolith; einen Haupt-Q⁴-peak bei –113 ppm und einen schwachen Q³-Peak bei –104 ppm.

Beispiel 4: Herstellung von UL-TS-1

[0064] Eine Reihe von mesoporösen zeolithischen Materialien, bezeichnet als UL-TS1 und mit aus Titan enthaltendem Silicalit gebildeten Mesoporenwänden, wurde unter Verwendung von PLURONIC P-123 und TPA-OH als micellenbildendes Tensid bzw. als Zeolith templaterende Verbindung hergestellt.

Stufe 1: Herstellung von mesoporösem Ausgangsmaterial

[0065] Weg I: Herstellung des Ausgangsmaterials wurde entsprechend derselben Arbeitsweise wie in Stufe 1 von Beispiel 1 und unter denselben Betriebsbedingungen mit der Ausnahme hergestellt, daß Tetrapropylorthotitanat anstelle von Aluminiumchlorid verwendet wurde, und daß das Röhren für 12 Stunden anstelle von 24 Stunden durchgeführt wurde.

[0066] Weg II: Ein mesoporöses Titan enthaltendes Siliziumdioxid ($Ti/Si = 1,5\%$) mit einer amorphen Struktur wurde unter Verwendung von Tetraethylorthosilikat (TEOS) als ein Siliziumdioxidvorläufer in einem stark sauren Medium (2M HCl-Lösung) entsprechend dem in der zuvor genannten Referenz von Zhao et al. beschriebenen Verfahren hergestellt.

Stufe 2: Herstellung von mesoporösem zeolithischem Material

[0067] Diese Stufe wurde entsprechend derselben Arbeitsweise wie in Stufe 2 von Beispiel 1 und unter denselben Betriebsbedingungen mit der Ausnahme durchgeführt, daß die Hitzebehandlung bei 120°C für mehrere Tage durchgeführt wurde.

[0068] Zwei Reihen von UL-TS1-Materialien wurden hergestellt, eins über den Weg I unter Verwendung von SiCl_4 und das andere über den Weg II unter Verwendung von TEOS als Siliziumdioxidvorläufer. Sie werden jeweils bezeichnet als I[x]UL-TS1[y] und II[x]UL-TS1[y], worin x und y die Kristallisationszeit in Tagen und der Prozentsatz des Ti/Si -Atomverhältnisses sind. Ihre physikalisch chemischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 unten angegeben.

[0069] **Fig.** 12 und 13 zeigen N_2 -Adsorptions/Desorptionsisothermen von Proben I- [5] UL-TS1 [1, 5] und II-[5] UL-TS1 [1, 5] nach 5 Tagen der Kristallisation bei 120°C . Die Isothermen zeigen einen typischen Typ IV, wie von IUPAC definiert. Bei niedrigem relativem P/P_0 -Druck entspricht ein "steiler Anstieg bei der Aufnahme, gefolgt von einer flachen Kurve, dem Füllen von Mikroporen mit Stickstoff. Eine scharfe Beugung bei höheren Drücken (z. B. im P/P_0 -Bereich von 0,7 bis 0,9) ist charakteristisch für Kapillarkondensation. Die P/P_0 -Stellung des Beugepunktes ist deutlich abhängig von einem Durchmesser in dem Mesoporenbereich, und die Schärfe dieser Stufen zeigt die Gleichförmigkeit der Porengrößenverteilung. Alle Proben UL-TS1 ergaben typische Adsorptions/Desorptionsisotherme vom Typ IV mit einer H_1 -Hystereseschleife und Stufenanstiegen bei niedrigem relativem P/P_0 -Druck, was die Anwesenheit von sowohl Mesoporen als auch Mikroporen in UL-TS1, sogar in der kalzinierten Probe [0]UL-TS1 anzeigen. Mit zunehmender Kristallisationszeit ergaben die Materialien UL-TS1 Isothermen mit ähnlicher Beugung, jedoch reduzierter Schärfe und einer Verschiebung nach höheren P/P_0 -Werten über einem breiteren P/P_0 -Bereich (nicht gezeigt).

[0070] Die BJH-Porenradienverteilung kann aus der Kelvin-Gleichung berechnet werden, und sie wurde weit verbreitet für mesoporöse Materialien benutzt. Durchschnittliche BJH-Werte des Porenradius sind in Tabelle 2 angegeben. Die Porengrößenverteilung ist deutlicher in **Fig.** 14A und 14B gezeigt. Eine signifikante Zunahme im Porendurchmesser und eine breitere Porengrößenverteilung wurden als Funktion der Kristallisationszeit beobachtet. Dies zeigt eine gewisse Modifizierung der röhrenförmigen Kanäle dieser Materialien während der Kristallisation.

[0071] Die gesamte spezifische Oberfläche S_{BET} von beiden Reihen von Proben ist in Tabelle 2 angegeben. Wenn die Kristallisationszeit erhöht wird, variiert S_{BET} von 820 bis $580 \text{ m}^2/\text{g}$ für I [x] UL-TS1 [1, 5] und von 790 bis $520 \text{ m}^2/\text{g}$ für II [x] UL-TS1[1,5]. Die Mesoporenoberfläche S_{BJH} derselben Materialien variiert von 645 bis $180 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. von 710 bis $145 \text{ m}^2/\text{g}$. Gleichzeitig nimmt das Mikroporenvolumen von 0,045 auf $1,159 \text{ cm}^3/\text{g}$ und von 0,025 auf $0,149 \text{ cm}^3/\text{g}$ für dieselben Reihen von Proben zu. Das Mesoporenvolume und der Radius sind in Tabelle 2 angegeben.

[0072] Die kristalline Phase in Materialien UL-TS1 bei der Kristallisation wurde mit einem Weitwinkel-XRD-Diffraktogramm charakterisiert, wie in **Fig.** 15A und 15B für die Proben I-UL-TS1[1,5] bzw. II-UL-TS1[1,5] gezeigt. Die mesoporösen Ausgangsmaterialien mit amorphen Wänden (nur das breite Merkmal der amorphen Phase erscheint, **Fig.** 15A,a und 15B,a) liefert ein Ausgangsmaterial, aus welchem nanokristalline Bereiche sich innerhalb der Wände bilden können. Die XRD-Diffraktogramme der Proben UL-TS1[1,5] in **Fig.** 15A,b und 15B,b zeigen breite Peaks, welche diejenigen von ZSM-5 treffen. Diese Peaks nehmen an Intensität zu, wenn die Kristallisationszeit erhöht wird (**Fig.** 15A,c und 15B,C). Die relative Zunahme der Intensität in dem charakteristischen Triplett in dem 2θ -Bereich $21,5\text{--}25,5^{\circ}$ sind in Tabelle 1 gezeigt. Unter Annahme von UL-TS1 als 100% kristallin wurde eine Kristallinität von 80% nach 10 Tagen der Kristallisation bei 120°C unter Befolgung des Syn-

theseweges II erreicht. Die beobachteten XRD-Spektren nach unterschiedlichen Zeiten der Kristallisation sind für beide Reihen von I-UL-TS1[1,5] und II-UL-TS1[1,5], die nach den zwei unterschiedlichen Wegen hergestellt wurden, sehr ähnlich. Diese Werte zeigen, daß die anfänglich amorphen Wände der zwei mesoporösen Materialien fortschreitend in kristalline Nanopartikel umgewandelt werden.

[0073] Die Porenstruktur von mesoporösen Materialien ist direkt durch Transmissionselektronenmikroskopie sichtbar. Das aus SiCl_4 (Weg I) hergestellte mesoporöse Ausgangsmaterial scheint von einer gleichförmigen Porengröße mit einer hoch unregelmäßigen Porenstruktur zu bestehen. Dies erinnert an mesoporöse Materialien MSU-1 und KIT-1, die von S.A. Bagshaw et al. in Science, Vol. 269, S. 1242 (1995) und von R. Ryoo et al. in J.Phys.Chem., Vol. 100, S. 17718 (1996) beschrieben sind, welche wurmähnliche Porengitterwerke (**Fig. 16A**) haben. Im Gegensatz dazu wurde eine wohlgeordnete Porenstruktur (**Fig. 16B**) für das aus TEOS (Weg II) hergestellte Ausgangsmaterial beobachtet. **Fig. 17A** und **17B** zeigen TEM-Abbildungen der Proben I-[10] UL-TS1 [1, 5] und II-[10] UL-TS1 [1, 5] nach 10 Tagen der Kristallisation. **Fig. 17A** zeigt nach Kristallisation in Anwesenheit von TPAOH die Mesoporen des Ausgangsmaterials vom Typ MSU (**Fig. 16A**) ihre Größe und Morphologie beibehalten. Das Wurmlochporengitter ist jedoch immer noch vorhanden, und Mikrobereiche in der Größenordnung von ~10 nm werden beobachtet. Die Größe von MFI-Mikrobereichen, berechnet unter Anwendung der Scherrer-Formel aus der Linienvbreiterung im XRD-Spektrum dieser Probe beträgt~20 nm, wobei dies mit diesen Beobachtungen übereinstimmt. Die spezifische Oberfläche, berechnet für einen Durchmesser von 20 nm eines durchschnittlichen Teilchens UL-TS1 ist $200 \text{ m}^2/\text{g}$, was den Wert S_{BJH} berechnet aus BET-Daten (Tabelle 2) trifft. Aus **Fig. 17B** ist ersichtlich, daß die hexagonale Struktur der SBA-Phase des Ausgangsmaterials (**Fig. 16B**) nach der Kristallisationsstufe umgewandelt ist. Der Durchmesser der regelmäßig angeordneten Poren ist beträchtlich von 5 nm auf 10 nm vergrößert, was den gemessenen BJH-Porendurchmesser von 6,6 bzw. 12,8 nm (Tabelle 2) trifft. **Fig. 17B** zeigt ebenfalls Nanoteilchen von UL-TS1, die auf eine Größe von 10 nm angewachsen sind und schwach agglomeriert sind. Die Porenwände selbst zeigen eine diskontinuierliche Struktur, verglichen mit der Vorläuferverbindung, was nahelegt, daß die Keimbildung von UL-TS1 in diesen Wänden beginnt.

[0074] Spektroskopie im UV-Sichtbaren wurde extensiv zur Charakterisierung der Art und der Koordination von Titanionen in mit Titan substituierten Molekularsieben benutzt. Die Wellenlänge der Ultraviolettabsoption von Titan ist für seine Koordinierung und für die TiO_2 -Teilchengröße empfindlich. **Fig. 18A** und **18B** zeigen Spektren im W-Sichtbaren von zwei Reihen von Proben von UL-TS1[1,5], hergestellt auf Weg I und Weg II mit unterschiedlichen Kristallisationszeiten. Nur eine einzelne intensive breite Bande bei 230 nm wurde bei allen Proben beobachtet. Diese Bande wurde dem Liganden-zu-Metallladungstransfer zugeschrieben, der mit isolierten Ti^{4+} -Gitterplätzen bei tetraedrischer Koordination verbunden ist. Keine Bande bei 330 nm, die charakteristisch für octaedrisches Extragitterwerk von Titan ist, wurde beobachtet. Dies legt nahe, daß alles Titan im wesentlichen in das Gitterwerk von UL-TS1 eingebaut ist.

[0075] **Fig. 19** zeigt die FTIR-Spektren einer Reihe von Proben II[x]UL-TS1[1,5] bei unterschiedlichen Kristallisationszeiten. Die Probe von reinem SBA-Siliziumdioxid zeigt spektroskopische Merkmale, welche denjenigen von amorphem mesoporösem Siliziumdioxid ähnlich sind, wobei eine breite Bande bei 985 cm^{-1} , zugeordnet Silanolgruppen auf der Wandoberfläche, vorhanden ist (**Fig. 19a**). Jedoch ist für die Probe II[0]UL-TS1[1,5] eine Bande bei 965 cm^{-1} , welche für Gitterwerk von Titan charakteristisch ist, gezeigt, und keine Bande bei 550 cm^{-1} wurde beobachtet. Die Bande bei 985 cm^{-1} verschwindet fortschreitend, während sich die Banden bei 550 und 965 cm^{-1} mit zunehmender Kristallisationszeit entwickeln. Die entsprechenden FTIR-Spektren für die Reihen I[x]UL-TS1[1,5] sind denjenigen in **Fig. 19** vergleichbar. Mehrere Forscher (P. A. Jacobs et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., S. 591 (1981); B.J. Shoeman, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 105, S. 647 (1997)) haben die Bande bei 550 cm^{-1} der asymmetrischen Streckweise des fünfgliedrigen Ringes, der in ZSM-5 vorliegt, zugeschrieben, was daher ein Anzeichen für die Anwesenheit der MFI-Struktur von UL-TS1 ist. Das Splitten dieser gitterempfindlichen Bande in ein Dublett wurde bei Nanphasensilicalit beobachtet. Die FTIR-Spektren der Proben in **Fig. 19** zeigen die Dublettbande bei $561/547 \text{ cm}^{-1}$ und die Bande bei 965 cm^{-1} , welche charakteristisch für Nanokristalle bzw. Titangitter sind.

[0076] **Fig. 20** zeigt die ^{29}Si MAS-NMR-Spektren des amorphen mesoporösen Ti-Materials, I[0]UL-TS1[1,5], und der Probe, die nach 10 Tagen der Kristallisation erhalten wurde, I[19]UL-TS1[1,5]. Das mesoporöse Titan-dioxid-Siliziumdioxid zeigt ein ^{29}Si MAS-NMR-Spektrum, das typisch für amorphe Materialien ist; zwei Hauptresonanzen bei ~114 und 104 ppm, und ein sehr schwacher Peak bei 98 ppm, entsprechend Silikatspezies $\text{Si}(\text{OSi})_4(\text{Q}^4)$, $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{Q}^3)$ und $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{Q}^2)$. Das Verhältnis der relativen Peakflächen der aufgewickelten Peaks, Q^4/Q^3 war 1,8. Dieses Verhältnis war mit anderen kalzinierten amorphen mesoporösen Siliziumdioxiden vergleichbar. Bei Kristallisation für 10 Tage in Anwesenheit des auf die TPA^+ -Struktur gerichteten Mittels zeigte das ^{29}Si MAS-NMR-Spektrum als die Hauptresonanz (Q^4) bei ~114 ppm zusammen mit der einzigen schwachen Resonanz (Q^3) bei 104 ppm von Oberflächenhydroxylgruppen, und die Resonanz (Q^2) bei 98 ppm war verschwunden. Die ^{29}Si MAS-NMR-Spektren der Reihen II [x] UL-TS1 [1, 5] zeigen dieselben Trends und sind daher hier nicht wiedergegeben. Die Zunahme der Intensität der Q^4 -Resonanz und die gleichzeitige Abnahme der Intensität der Q^4 -Resonanz reflektieren den Kristallisationsprozess und die Umwandlung der hydrophilen

Oberfläche in eine hydrophobe Oberfläche.

[0077] Wie in sowohl Tabelle 2 als auch **Fig. 21** gezeigt ist, steigen Mesoporenvolumen und Porenradius mit Kristallinität bis ungefähr ~35% an. Es wird angenommen, daß unter diesen Bedingungen die Porenwände als Folge der Veränderung der Dichte, die mit der Bildung der kristallinen Silicalitphase verbunden ist, schrumpfen. Bei höherer Kristallinität beginnt das Mesoporenvolumen abzunehmen, obwohl die Mesoporengröße selbst wenig beeinflußt wird. Dies entspricht der Wanderung des Materials, das die Wände darstellt, was zu dem Extrawändewachstum von Silicalitnanoteilchen (**Fig. 17B**) beibetragt. Dieser Prozess ergibt eine beträchtliche Beschädigung der anfänglichen Regelmäßigkeit des Mesoporennetzwerkes, jedoch ein signifikanter Bruchteil der anfänglichen Mesoprenoberfläche wird in dem Endprodukt beibehalten.

TABELLE 1

Materialien (1)	Krist.-zeit (Tage)	S_{BET} (m^2/g)	S_{BJH} (m^2/g)	Mikroporen-volumen (cm^3/g)	Mesoporen-volumen (cm^3/g)	Poren-radius (nm)	Kristallinität (%)
[0] UL-ZSM-5 [1, 0]	0	865	745	0, 020	1, 25	4, 4	-
[1] UL-ZSM-5 [1, 0]	1	825	560	0, 100	1, 83	7, 5	-
[2] UL-ZSM-5 [1, 0]	2	645	275	0, 145	1, 86	11, 2	14
[5] UL-ZSM-5 [1, 0]	5	565	130	0, 158	1, 25	13, 2	48
[5] UL-ZSM-5 [3, 0]	5	480	125	0, 148	1, 12	13, 6	52
[2] UL-Silicalit [0]	2	420	110	0, 148	0, 52	9, 0	85
[3] UL-Beta [1, 0]	3	560	123	0, 156	0, 48	9, 3	6

Kristallisationstemperatur: 130°C

(1) [x] UL-Zeolith[y], worin x und y sind: Kristallisierungszeit in Tagen bzw. Prozentsatz (%) von Al/Si-Atomverhältnis.

TABELLE 2

Materialien (1)	Krist.-zeit (Tage)	S_{BET} (m^2/g)	S_{BJH} (m^2/g)	Mikroporen-volumen (cm^3/g)	Mesoporen-volumen (cm^3/g)	Poren-radius (nm)	Kristallini-tät (%)
I-[0] UL-TS1[0,5]	0	760	680	0,038	1,62	4,2	-
I-[5] UL-TS1[0,5]	5	620	450	0,095	1,72	9,6	18
I-[0] UL-TS1[1,5]	0	820	645	0,045	1,45	4,4	-
I-[3] UL-TS1[1,5]	3	710	495	0,082	1,55	6,3	-
I-[5] UL-TS1[1,5]	5	680	405	0,123	1,75	9,2	12
I-[8] UL-TS1[1,5]	8	655	310	0,145	1,95	11,2	45
I-[10] UL-TS1[1,5]	10	580	180	0,159	1,65	13,2	65
II-[0] UL-TS1[1,5]	0	790	710	0,025	1,18	3,3	-
II-[5] UL-TS1[1,5]	5	730	440	0,103	1,40	4,8	18
II-[8] UL-TS1[1,5]	8	705	380	0,103	1,36	6,2	54
II-[10] UL-TS1[1,5]	10	520	145	0,149	0,85	6,4	80

I/II-[x] UL-TS1[y], worin I/II sind: Weg I oder II für die Herstellung des Ausgangsmaterials; x und y sind: Kristallisierungszeit in Tagen bzw. Prozentsatz (%) von Ti/Si-Atomverhältnis.

Patentansprüche

1. Mesoporöses zeolithisches Material, das eine stereoreguläre Anordnung von Mesoporen gleichmäßiger Größe mit Durchmessern, die von 20 bis 500 Å reichen, und Wänden, die eine mikroporöse nanokristalline Struktur haben, hat, wobei die Mesoporenwände eine Stärke von wenigstens 40 Å und eine stereoreguläre Anordnung von Mikroporen gleichmäßiger Größe mit Durchmessern geringer als 15 Å haben.
2. Material nach Anspruch 1, bei welchem diese Mesoporen Durchmesser haben, die von 30 bis 200 Å reichen.
3. Material nach Anspruch 1, bei welchem diese Mikroporen Durchmesser haben, die von 3 bis 12 Å reichen.
4. Material nach Anspruch 1, bei welchem jeder dieser Mesoporenwände eine Stärke von 40 bis 50 Å hat.
5. Material nach Anspruch 1, bei welchem diese Mesoporenwände aus Silicalit gebildet sind.
6. Material nach Anspruch 1, bei welchem diese Mesoporenwände aus Titan enthaltendem Silicalit gebildet sind.
7. Material nach Anspruch 1, bei welchem diese Mesoporenwände aus Zeolith vom ZSM-Typ gebildet sind.
8. Material nach Anspruch 7, bei welchem dieser Zeolith vom ZSM-Typ ZSM-5-Zeolith ist.
9. Material nach Anspruch 1, bei welchem diese Mesoporenwände aus Beta-Zeolith gebildet sind.
10. Verfahren zur Herstellung eines mesoporösen neolithischen Materials wie in Anspruch 1 definiert, umfassend die Stufen von:
 - a) Bereitstellung eines mesoporösen Siliziumdioxids, das eine stereoreguläre Anordnung von Mesoporen gleichförmiger Größe mit Durchmessern, die von 20 bis 500 Å reichen, und Wänden, die eine Stärke von wenigstens 40 Å und eine amorphe Struktur haben, hat;
 - b) Imprägnieren dieses mikroporösen Siliziumdioxids mit einer Zeolith-Templatverbindung;
 - c) Unterziehen des in Stufe (b) erhaltenen imprägnierten mesoporösen Siliziumdioxids einer Hitzebehandlung bei einer Temperatur und für eine Zeitspanne, die zur Umwandlung dieser amorphen Struktur in eine mikroporöse, nanokristalline Struktur ausreichen, wodurch ein mesoporöses neolithisches Material mit Mesonorenwänden, die eine stereoreguläre Anordnung von Mikroporen gleichmäßiger Größe mit Durchmessern geringer als 15 Å haben, erhalten wird; und
 - d) Entfernen dieser Zeolith-Templatverbindung aus dem in Stufe (c) erhaltenen mesoporösen neolithischen Material.
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei welchem diese mesopore Siliziumdioxid Aluminium oder Titan enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 10, bei welchem vor Stufe (b) dieses mesopore Siliziumdioxid unter Vakuum bei einer Temperatur, die von 25 bis 100°C reicht, behandelt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 10, bei welchem diese Zeolith-Templatverbindung in der Form einer wässrigen Lösung verwendet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei welchem diese Zeolith-Templatverbindung Tetraethylammoniumhydroxid oder Tetrapropylammoniumhydroxid ist.
15. Verfahren nach Anspruch 13, bei welchem vor Stufe (c) das imprägnierte mesopore Siliziumdioxid unter Vakuum getrocknet wird,
16. Verfahren nach Anspruch 13, bei welchem (c) in Anwesenheit von Wasserdampf durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 10, bei welchem Stufe (c) bei einer Temperatur, die von 80 bis 180°C reicht, durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei welchem Stufe (c) für eine Zeitspanne, die von 1 Stunde bis 10 Tage reicht, durchgeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei welchem Stufe (c) bei einer Temperatur von 120 bis 130°C und für eine Zeitspanne, die von 24 bis 48 Stunden reicht, durchgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 10, bei welchem Stufe (d) durch Kalzinieren des in Stufe (c) erhaltenen mesoporösen zeolithischen Materials durchgeführt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei welchem vor Stufe (d) das in Stufe (c) erhaltene mesoporöse zeolithische Material einer Trocknungsbehandlung unterzogen wird.

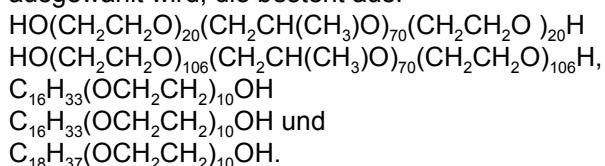
22. Verfahren nach Anspruch 10, bei welchem das in Stufe (a) bereitgestellte mesoporöse Siliziumdioxid erhalten wurde durch:

- i) Auflösen eines micellenbildenden Tensids in einem polaren Lösungsmittel zur Bildung einer Lösung;
- ii) Mischen der in Stufe (i) erhaltenen Lösung mit einem Siliziumdioxidvorläufer;
- iii) Erhitzen der aus Stufe (ii) resultierenden Mischung zum Herbeiführen von gleichzeitiger Bildung von röhrenförmigen Micellen und Ausfällen von amorphem Siliziumdioxid hierauf; und
- iv) Trennen der röhrenförmigen Micellen mit dem amorphen Siliziumdioxid hierauf von dem Lösungsmittel.

23. Verfahren nach Anspruch 22, bei welchem das micellenbildende Tensid ein nicht-ionisches Tensid ist.

24. Verfahren nach Anspruch 23, bei welchem das nichtionische micellenbildende Tensid ein Poly(alkylenoxid)-Blockcopolymeres ist.

25. Verfahren nach Anspruch 24, bei welchem das Poly(alkylenoxid)-Blockcopolymer aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:



26. Verfahren nach Anspruch 22, bei welchem das polare Lösungsmittel 1, Wasser, ein niederer Alkohol oder eine Mischung hiervon ist.

27. Verfahren nach Anspruch 22, bei welchem in Stufe (ii) die in Stufe (i) erhaltene Lösung mit diesem Siliziumdioxidvorläufer und einer Aluminium- oder Titanquelle gemischt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 22, bei welchem Stufe (iii) bei einer Temperatur, die von 40 bis 150°C reicht, durchgeführt wird.

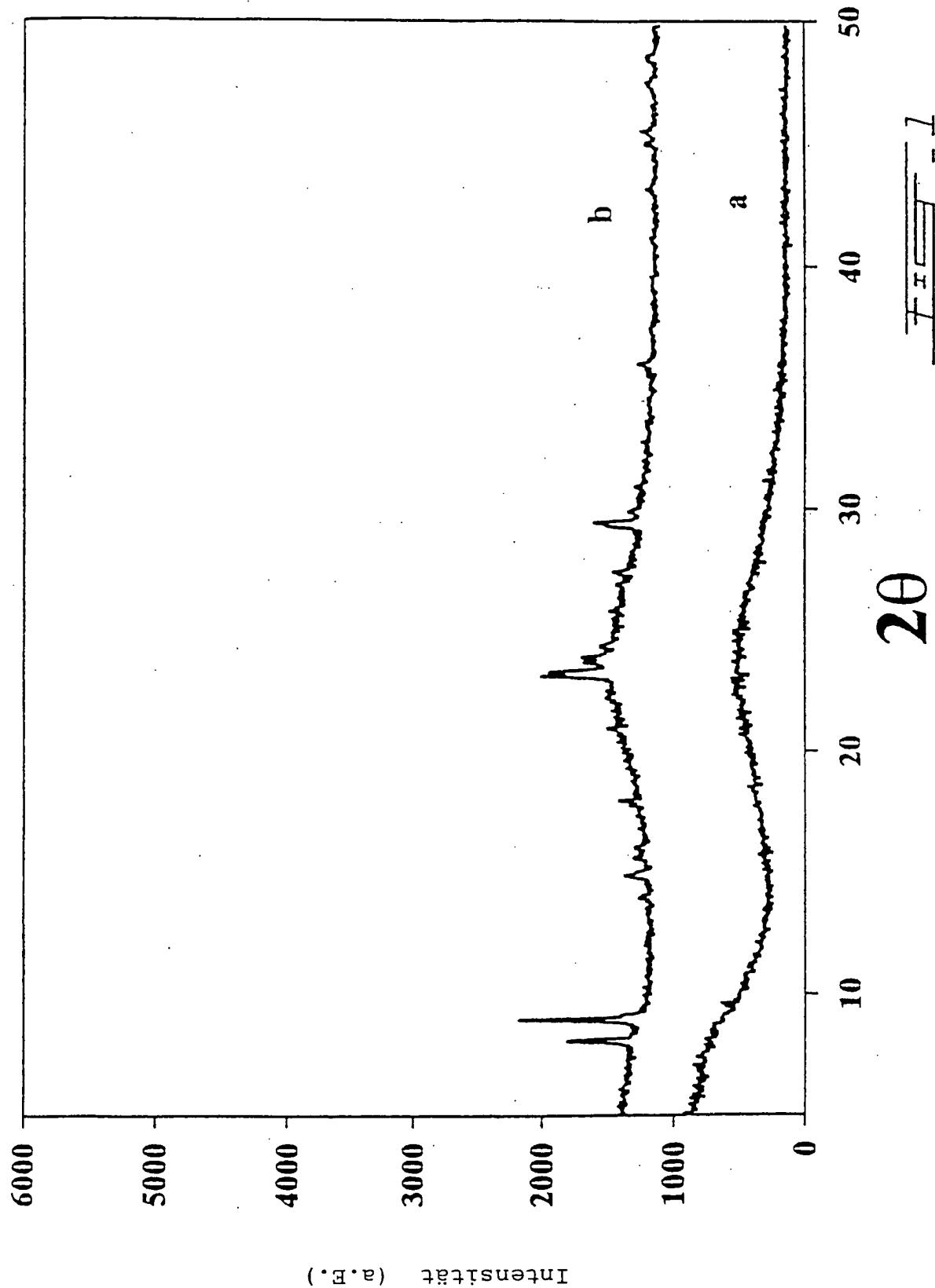
29. Verfahren nach Anspruch 22, weiter einschließend die Stufe der Entfernung dieses Tensids von den abgetrennten Micellen.

30. Verfahren nach Anspruch 29, bei welchem Entfernung dieses Tensids während der Entfernung dieser Zeolith-Schablonen-Verbindung in Stufe (d) herbeigeführt wird.

31. Verfahren nach Anspruch 30, bei welchem Entfernung dieses Tensids und dieser Zeolith-Schablonen-Verbindung durch Kalzinieren des in Stufe (c) erhaltenen Zeolithmaterials herbeigeführt wird.

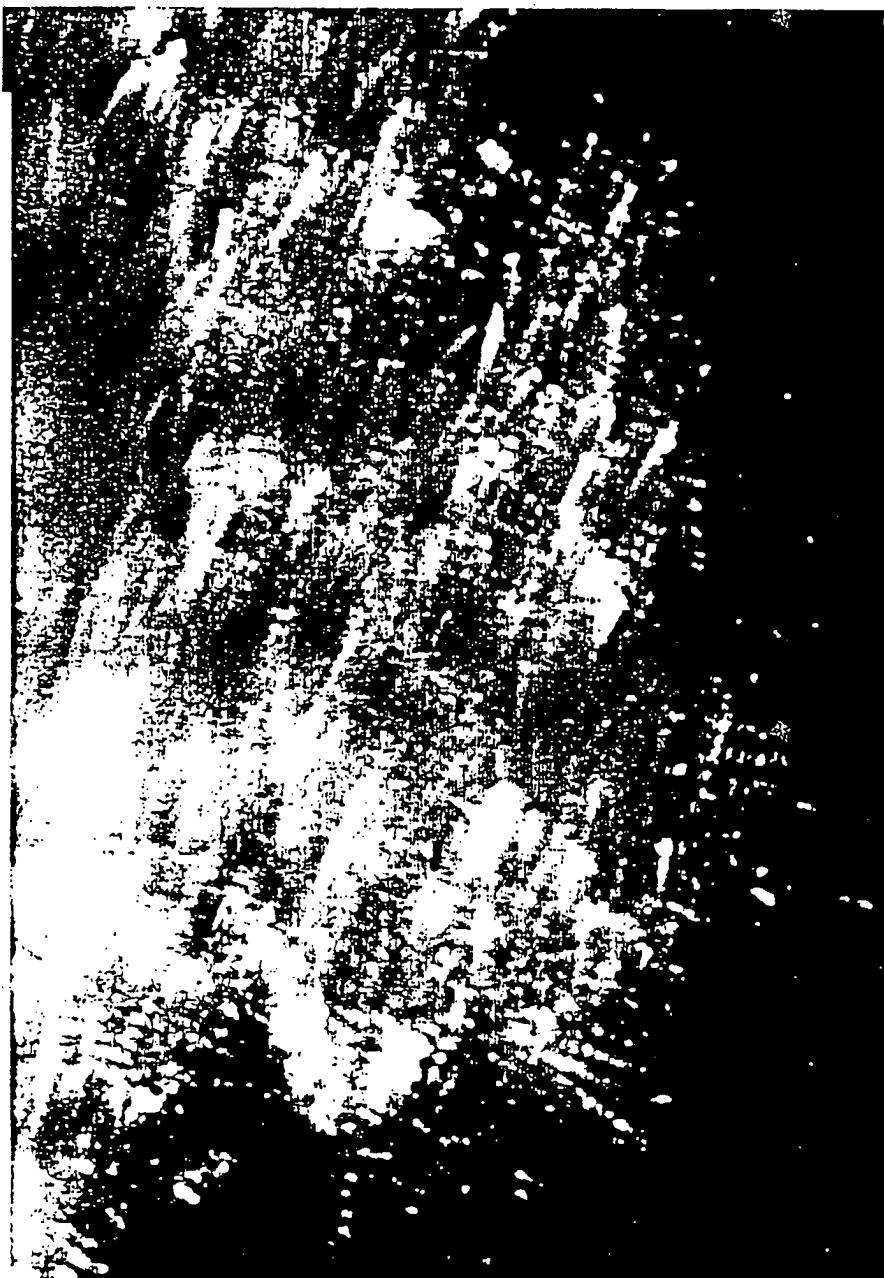
Es folgen 25 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

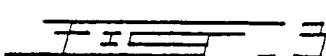
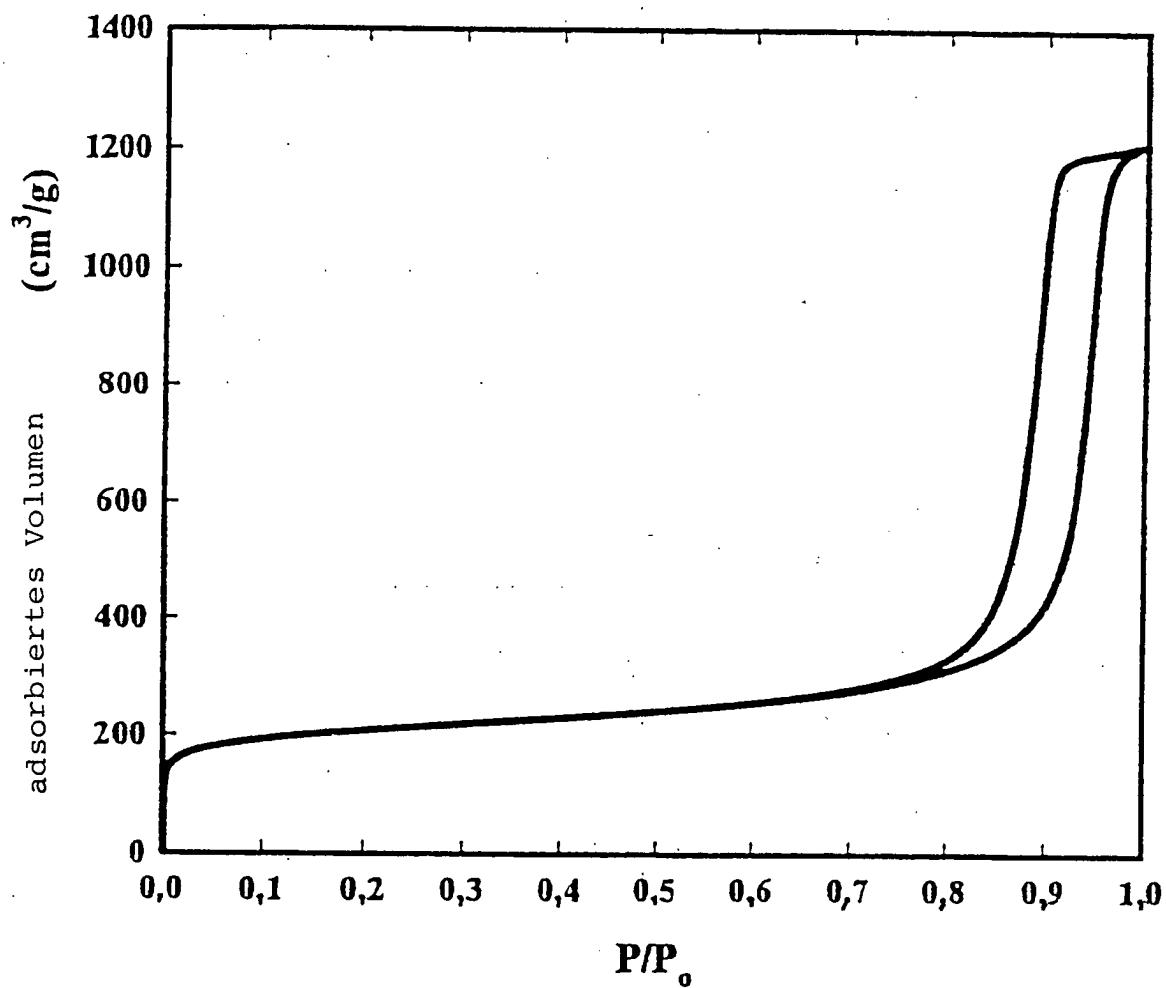


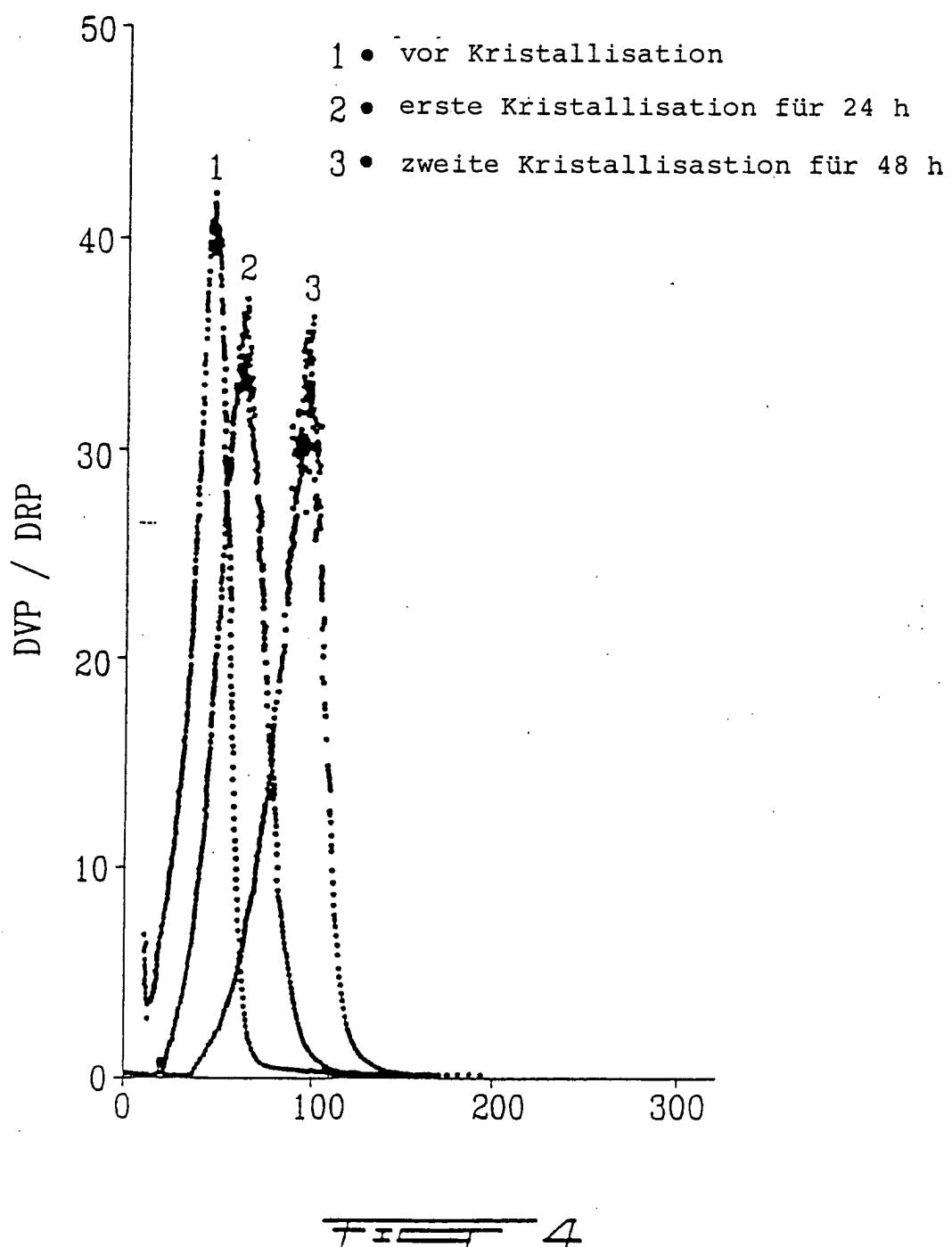


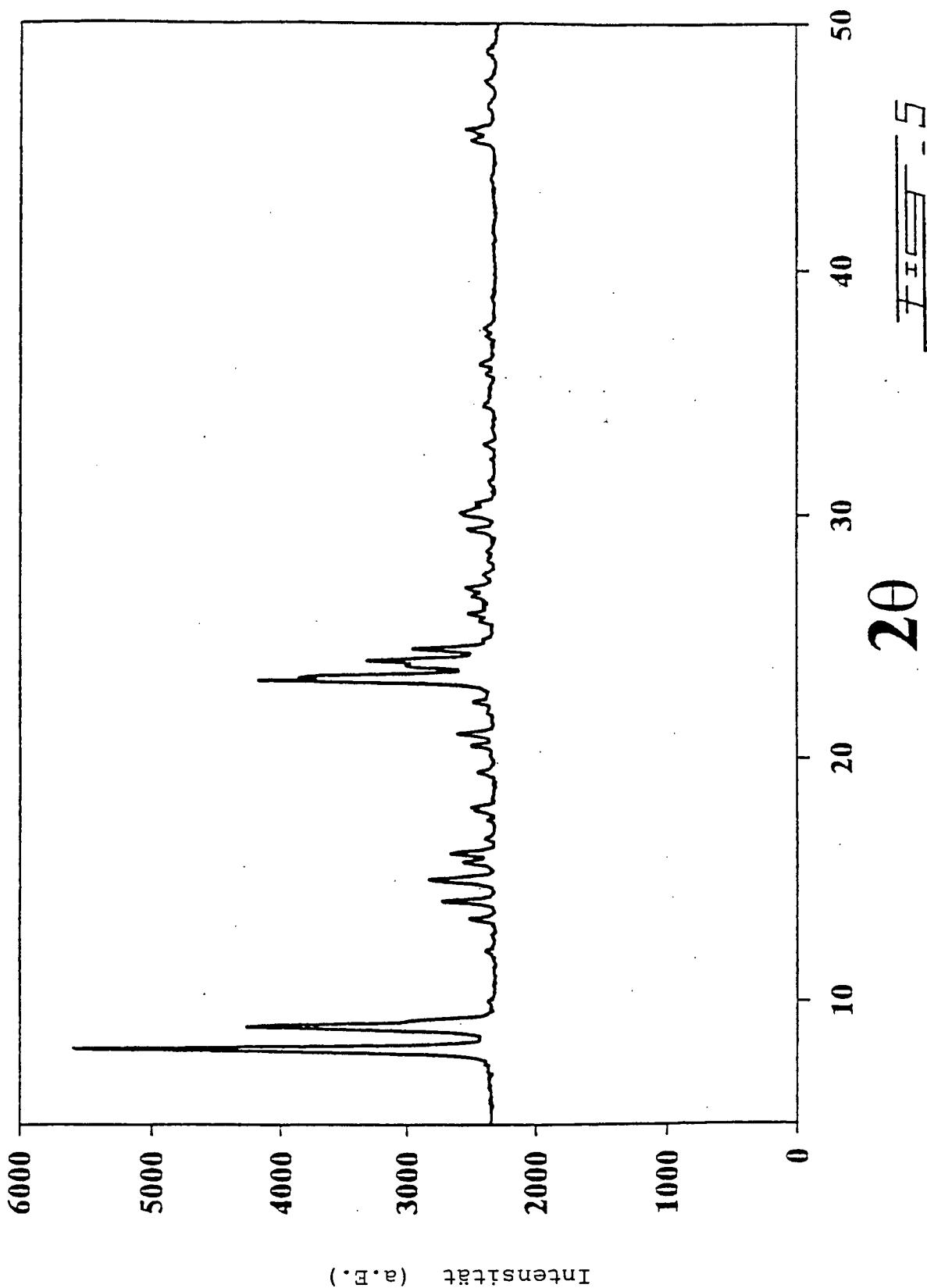
7x - 2A

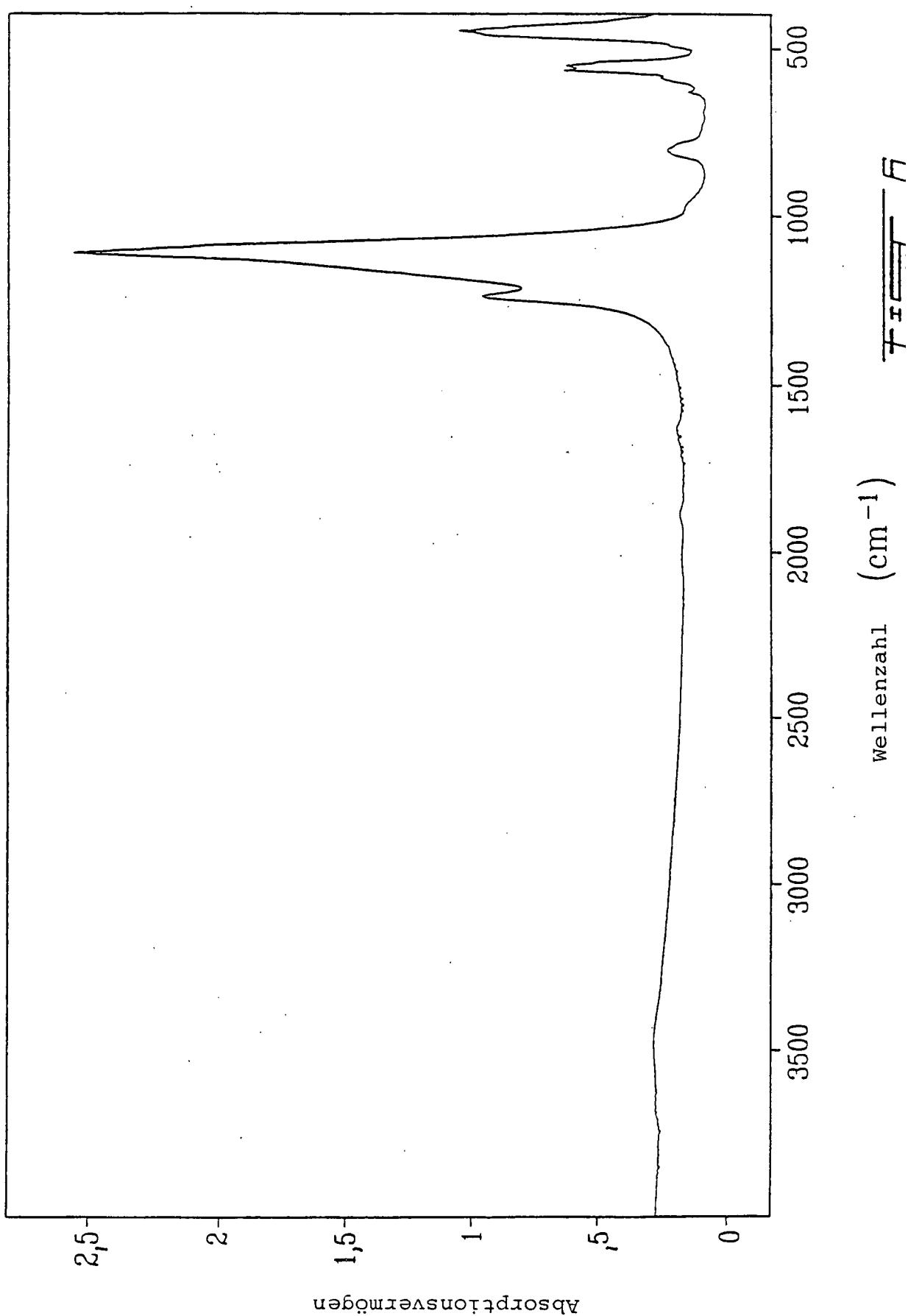


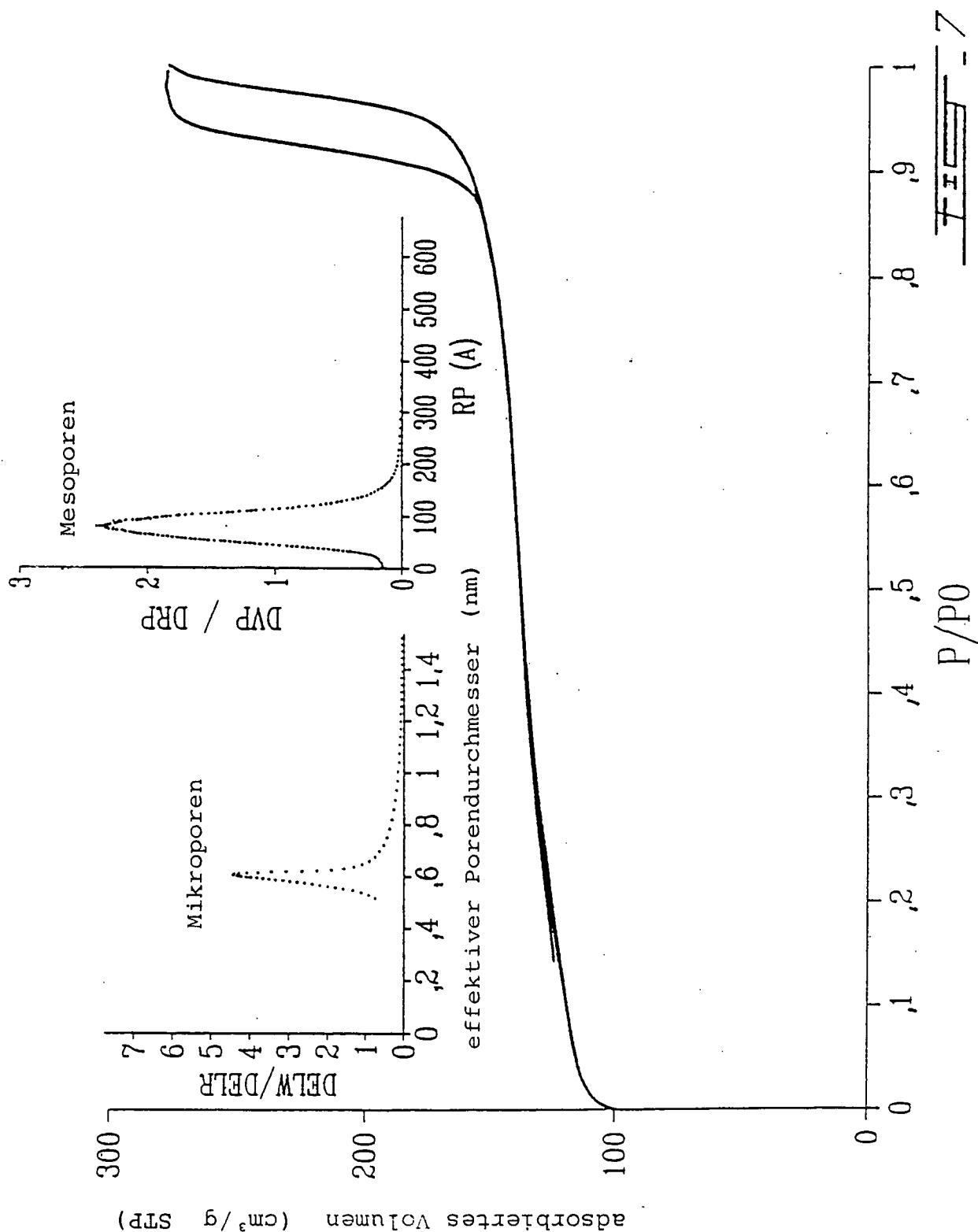
~~TEST~~ - 28

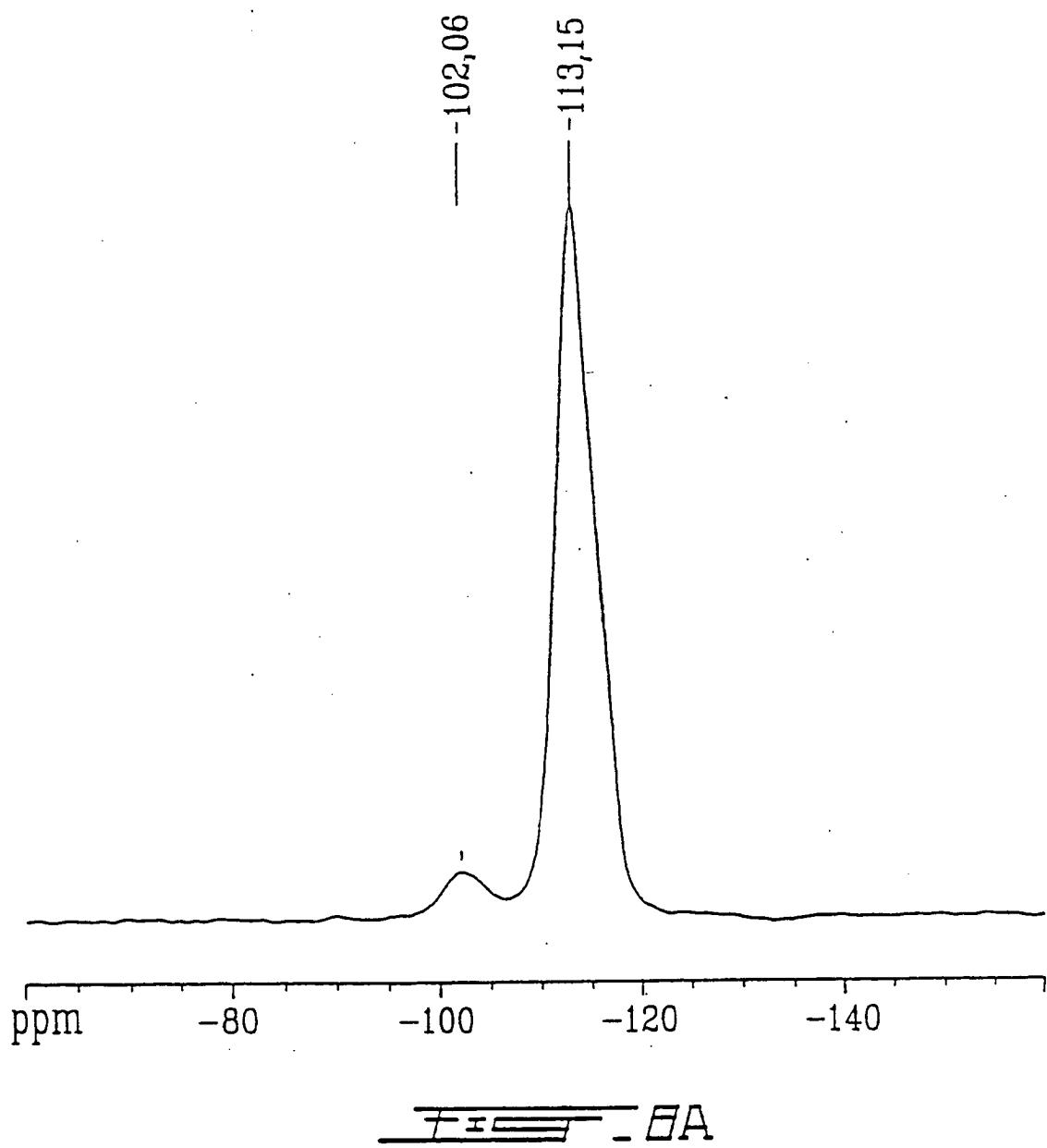




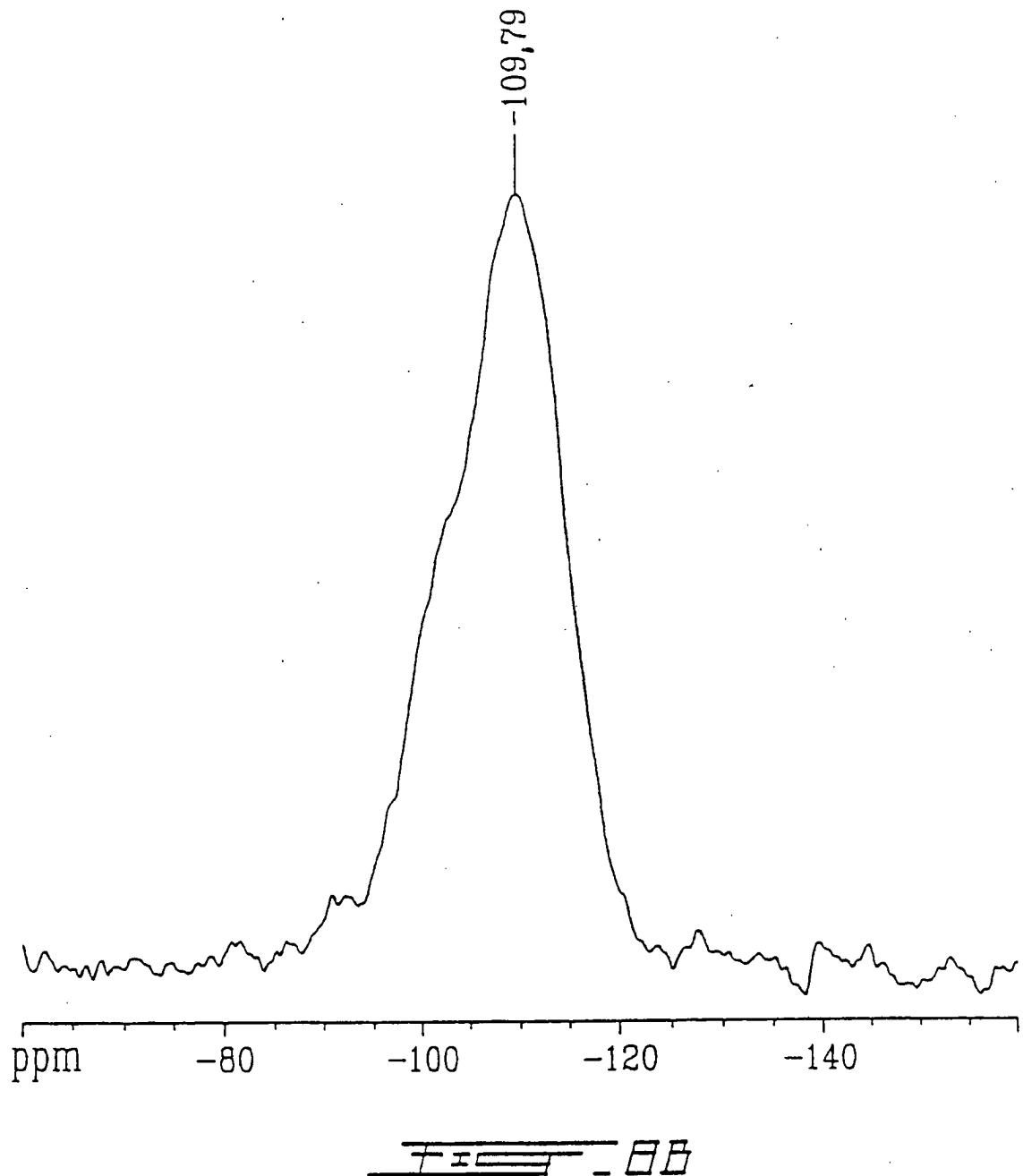


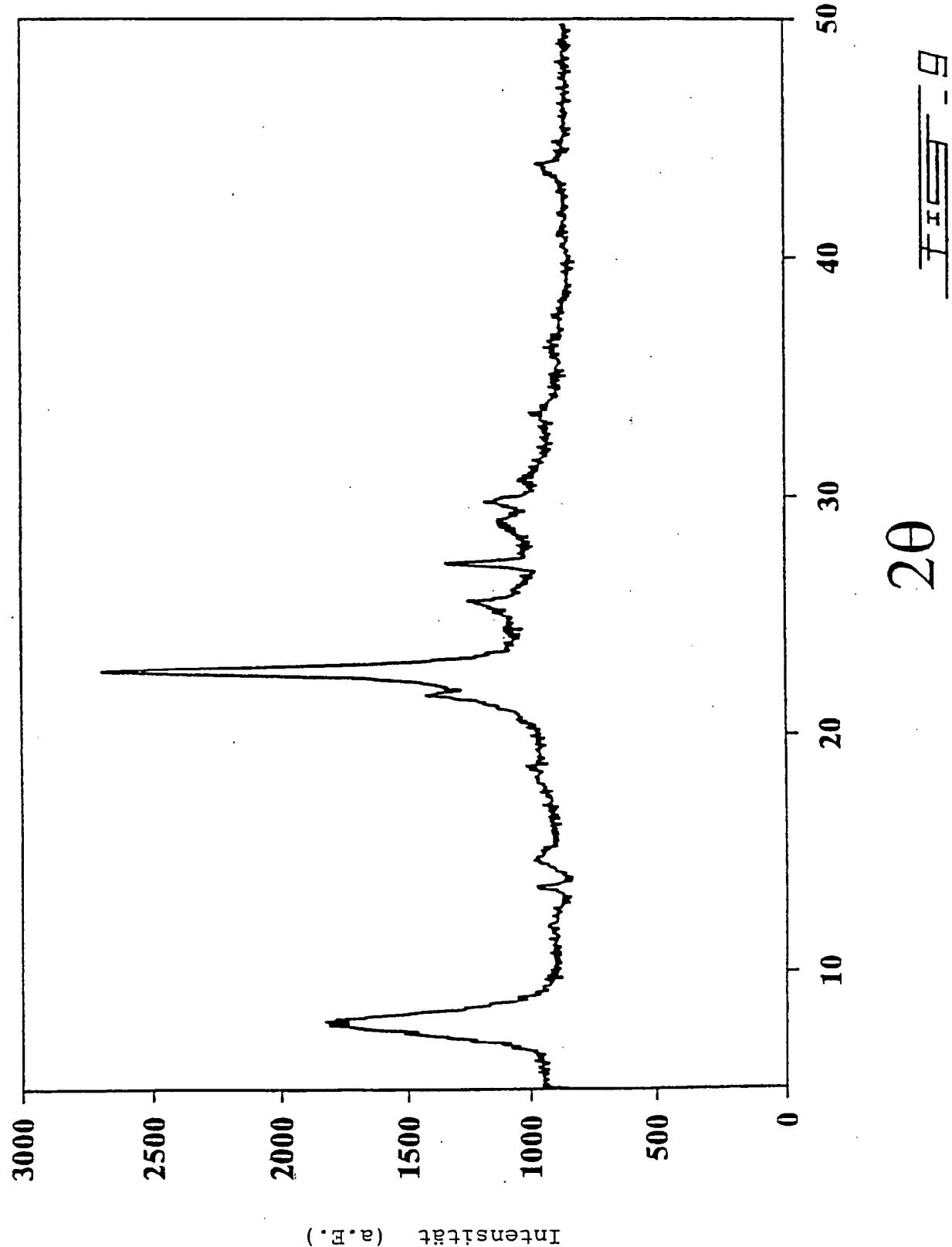


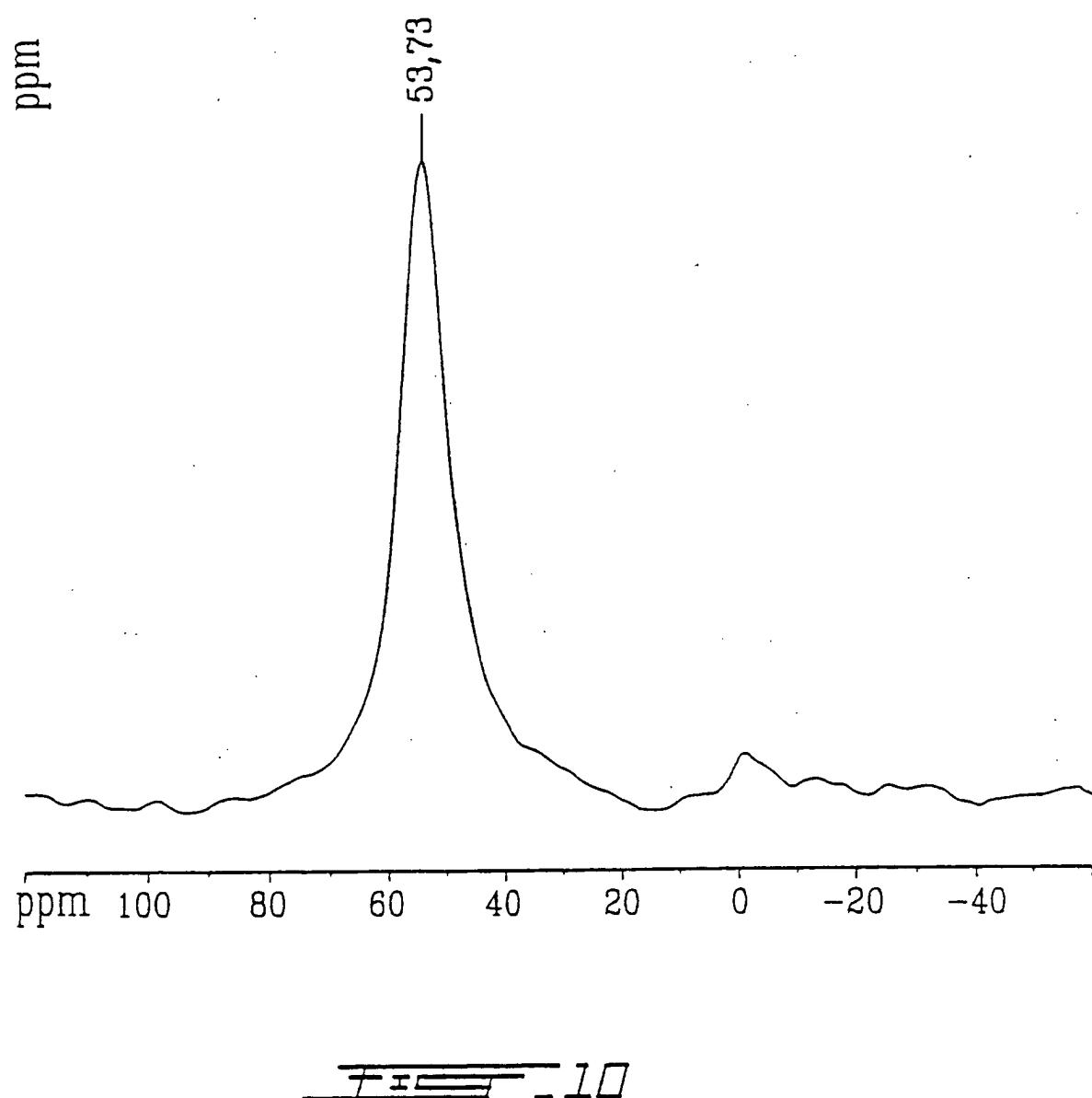


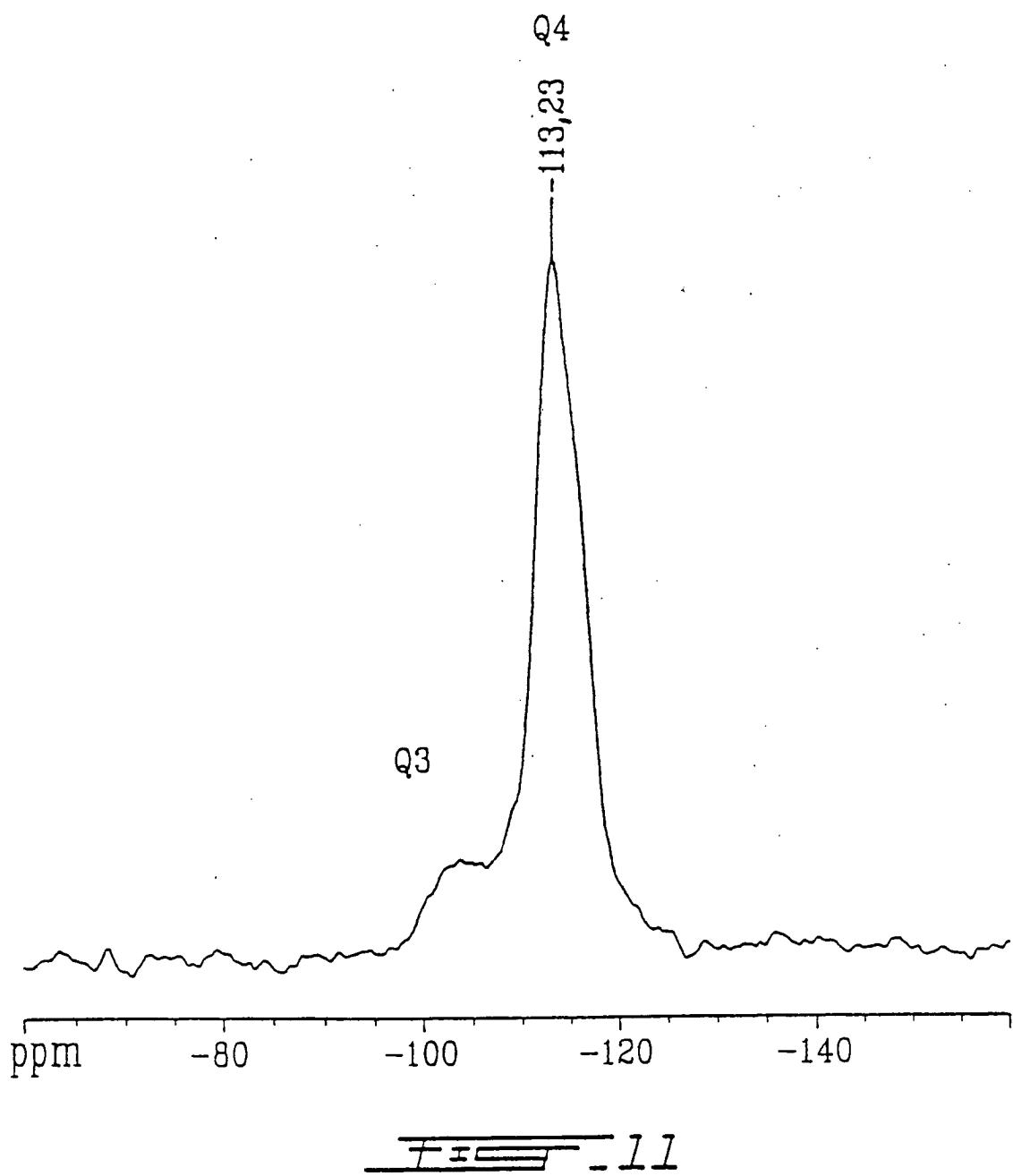


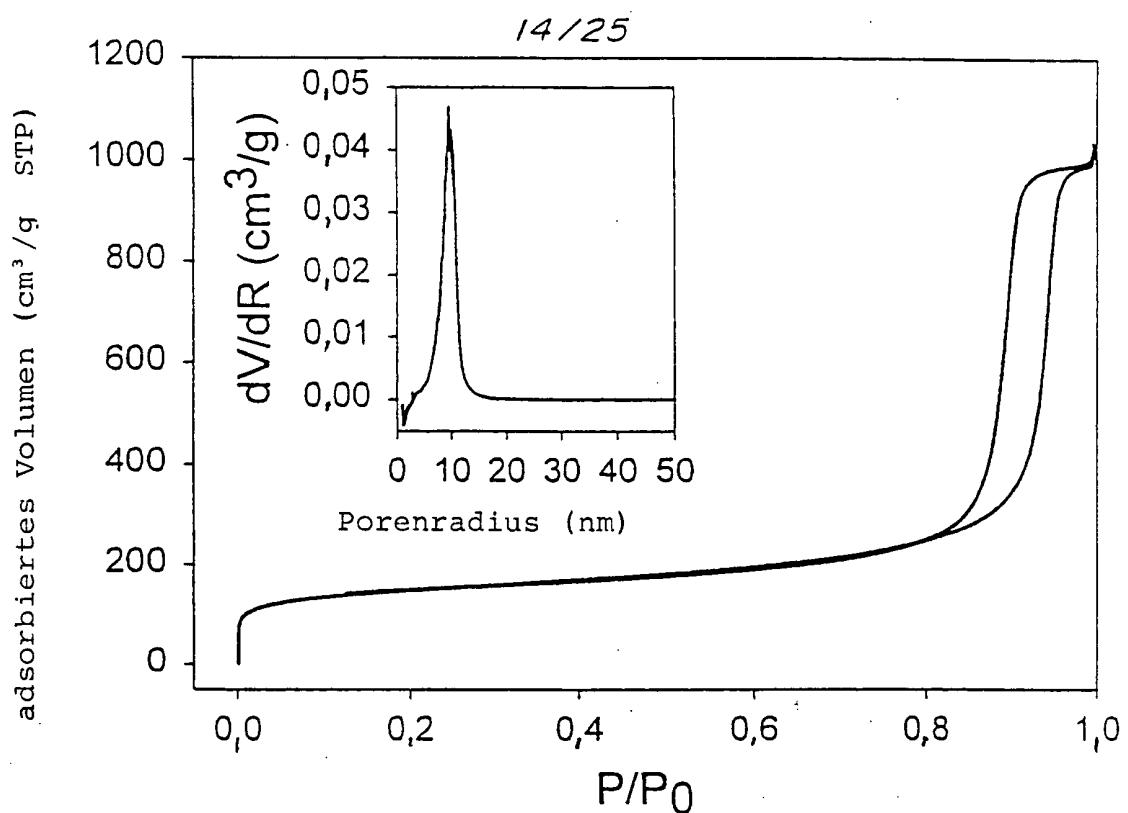
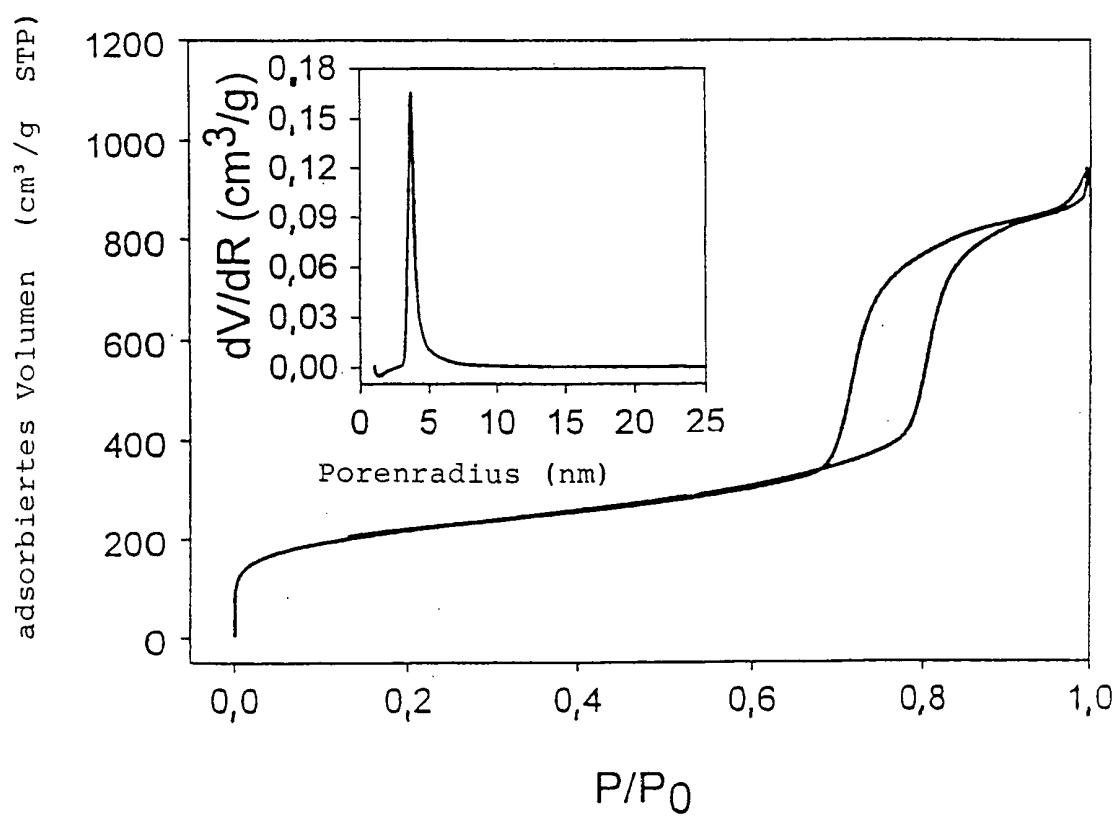
DE 600 03 461 T2 2004.05.06

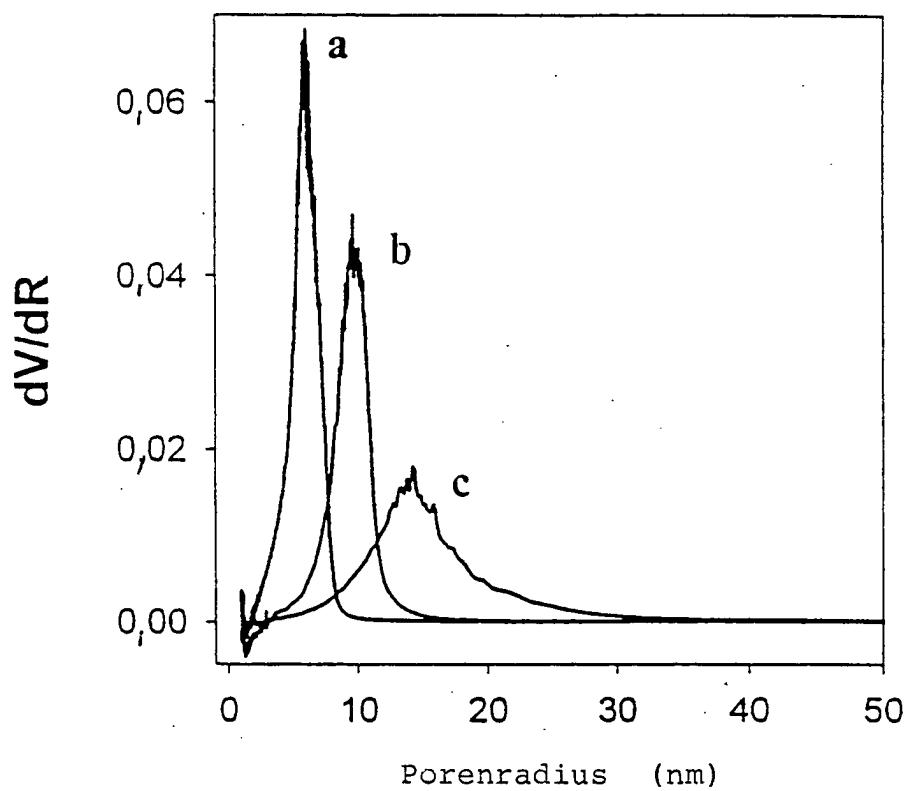




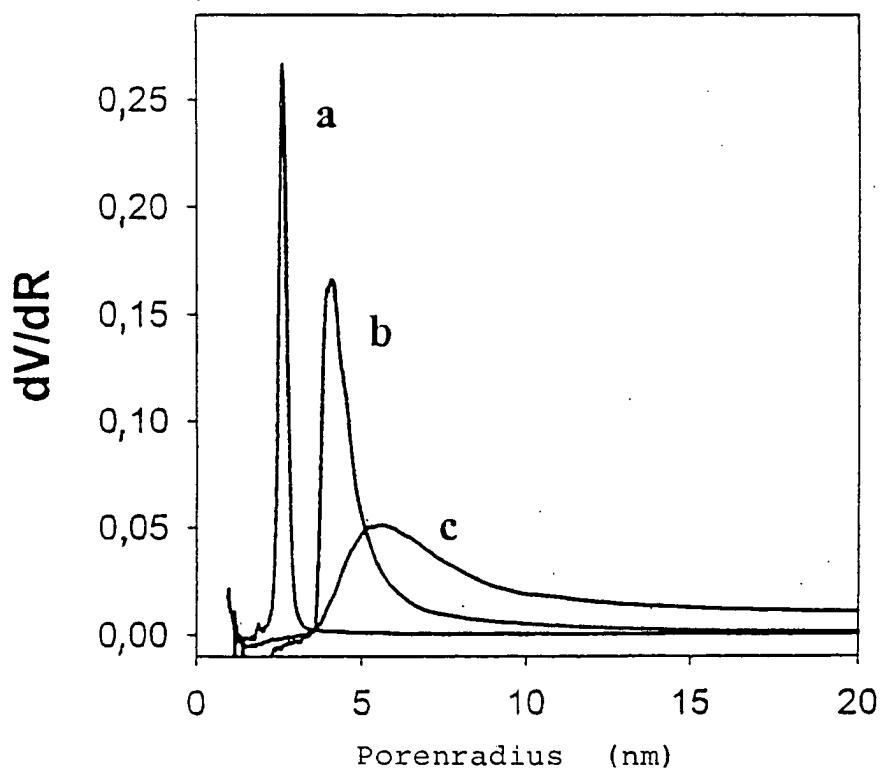




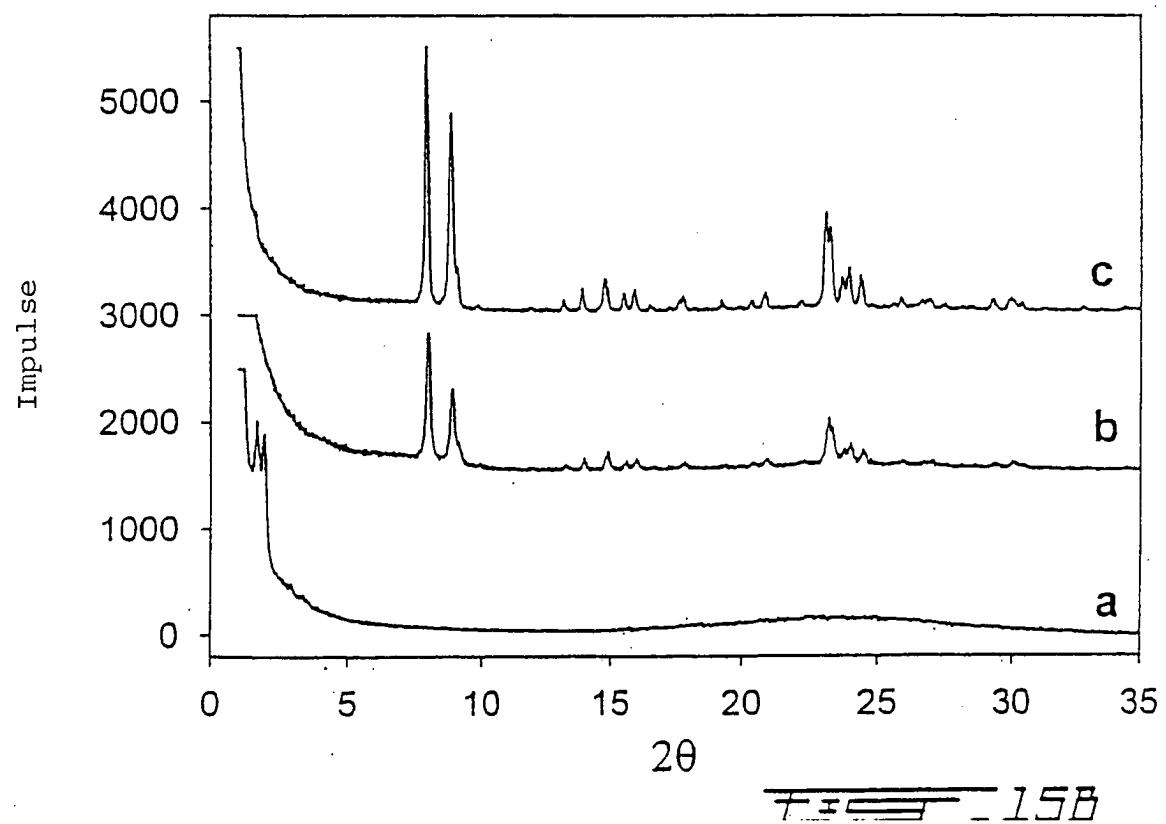
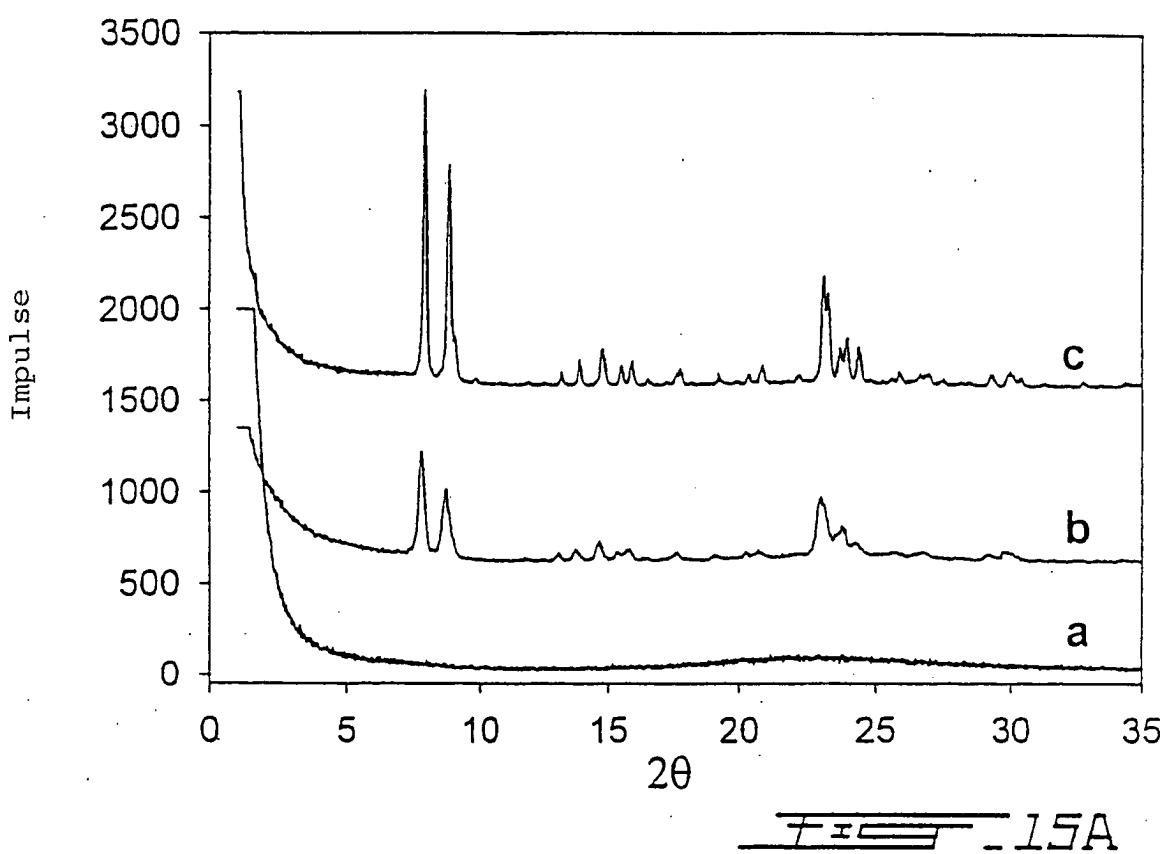
Fest - 12



14A



14B





50 nm

FIG-16A



50 nm

TEST - 168

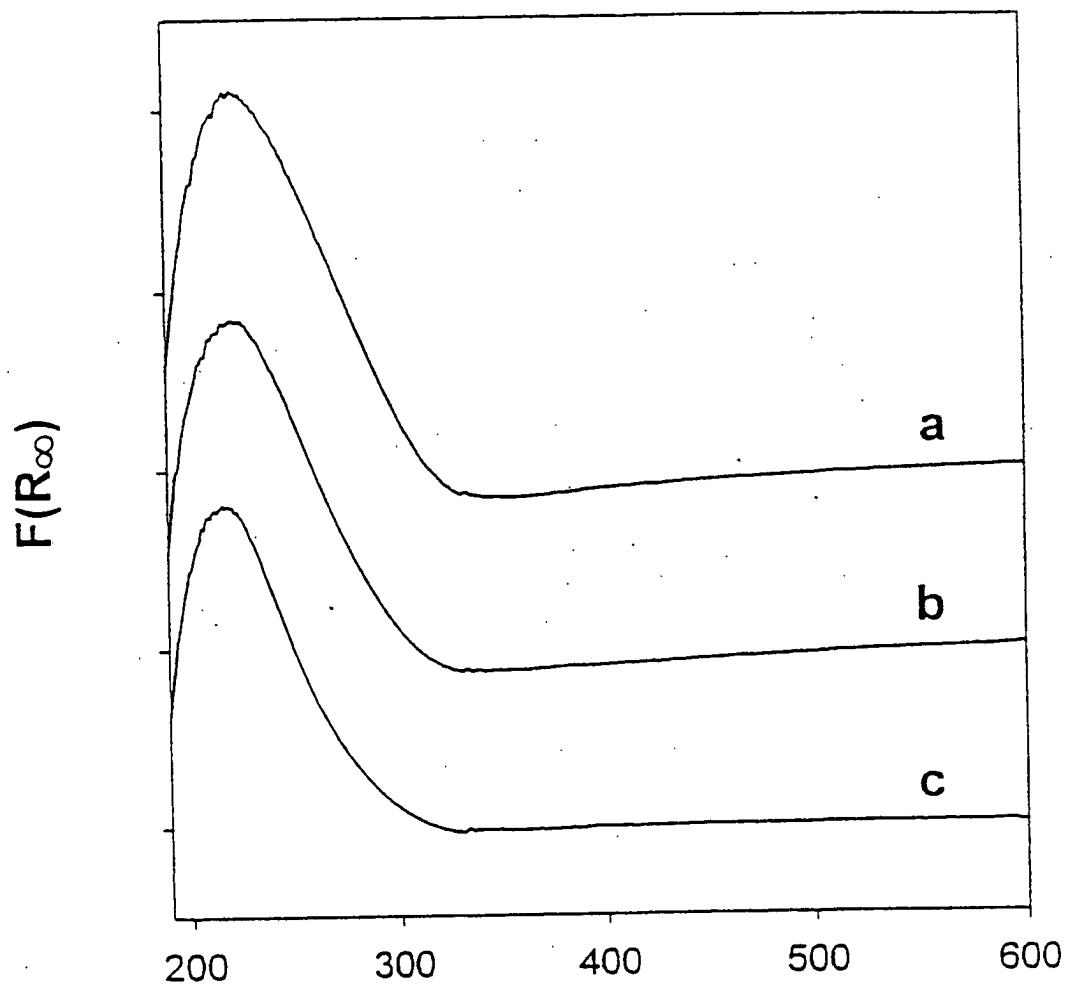


50 nm

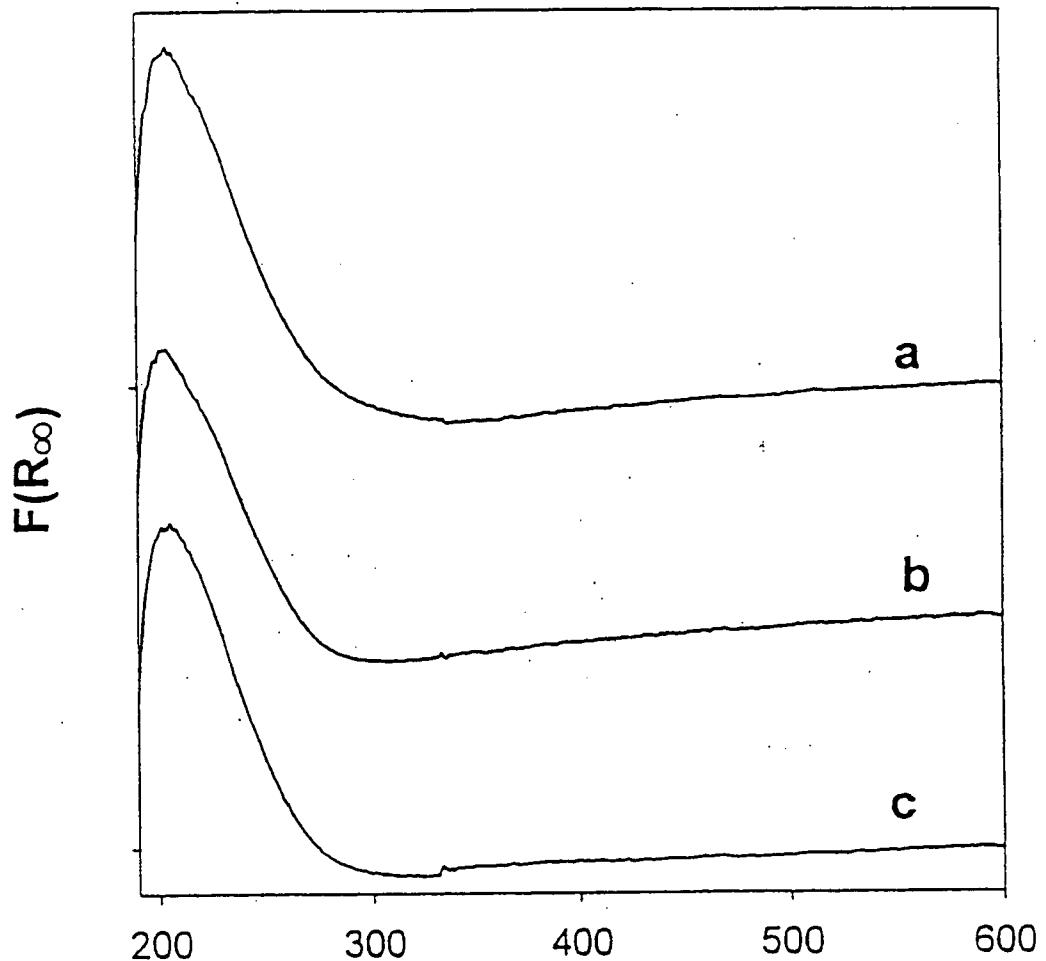
~~17~~ - 17A



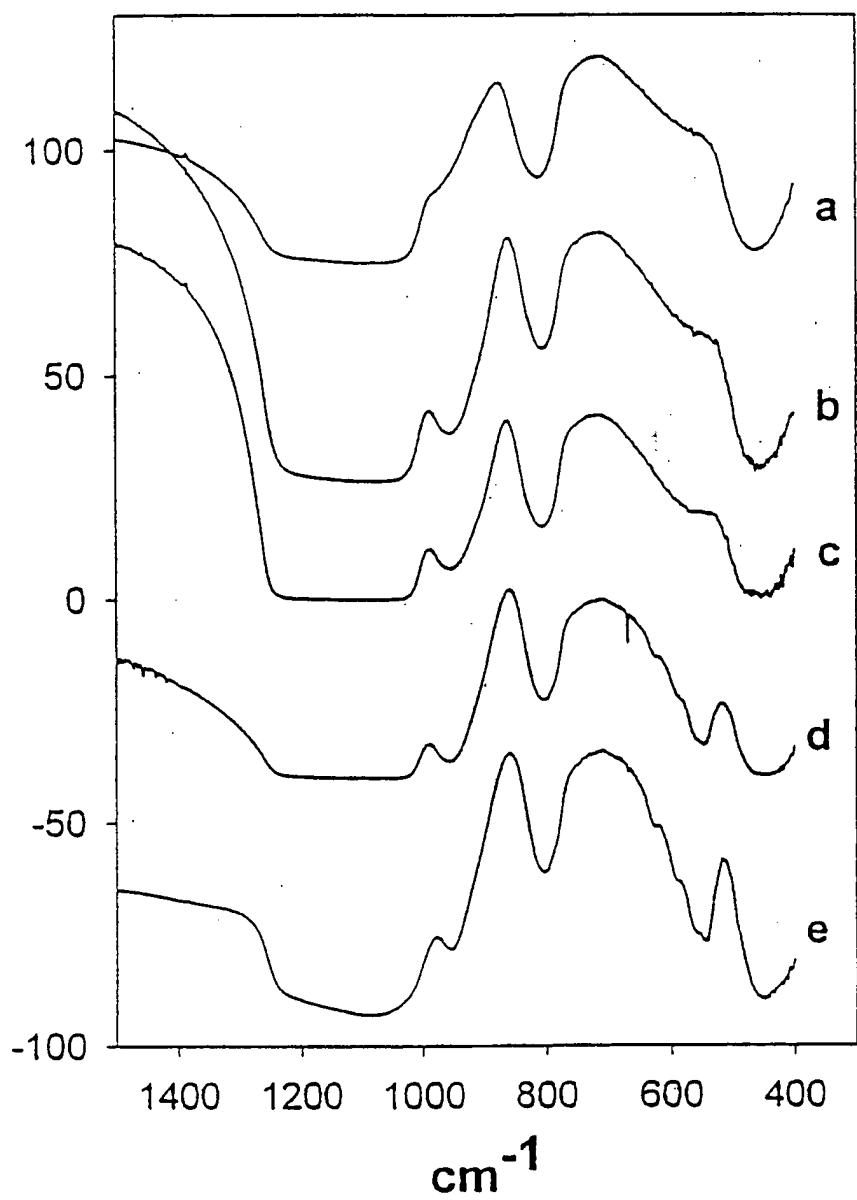
17B



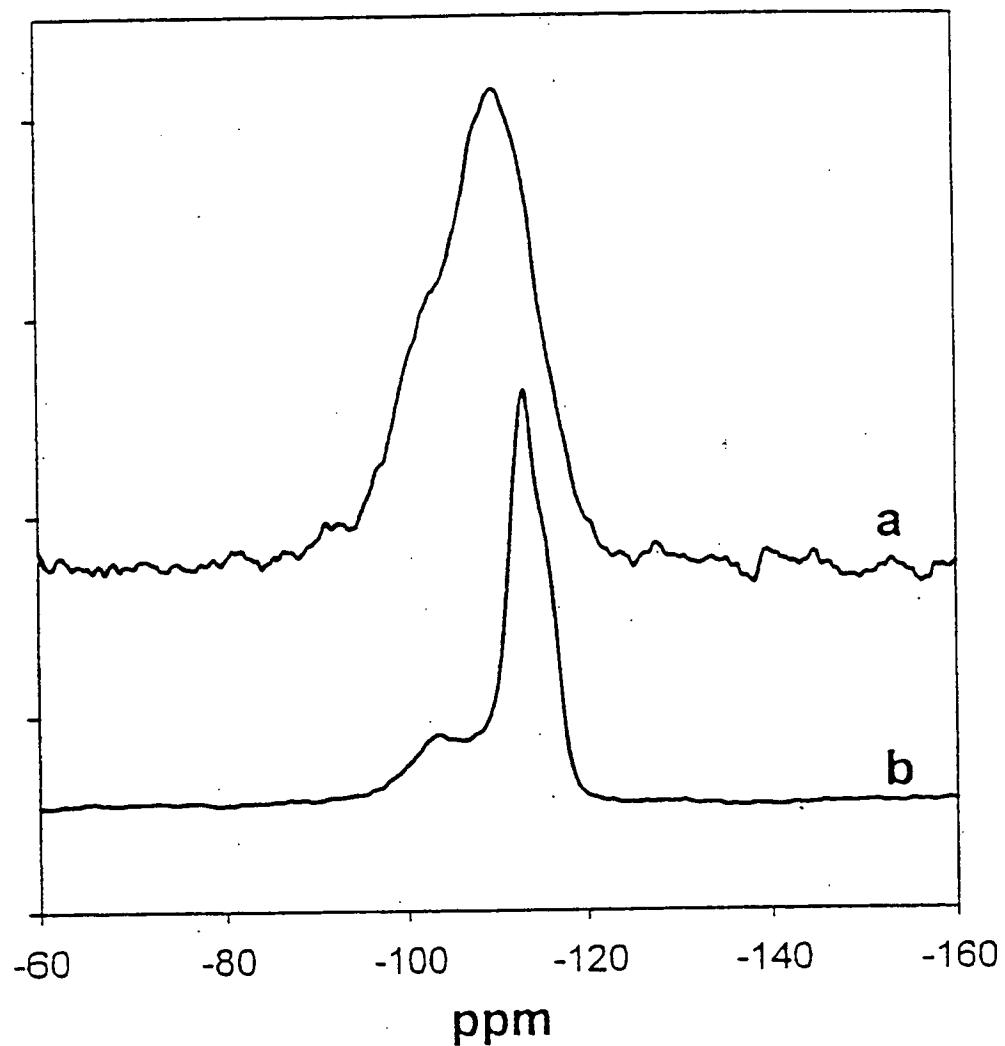
TEST - 18A

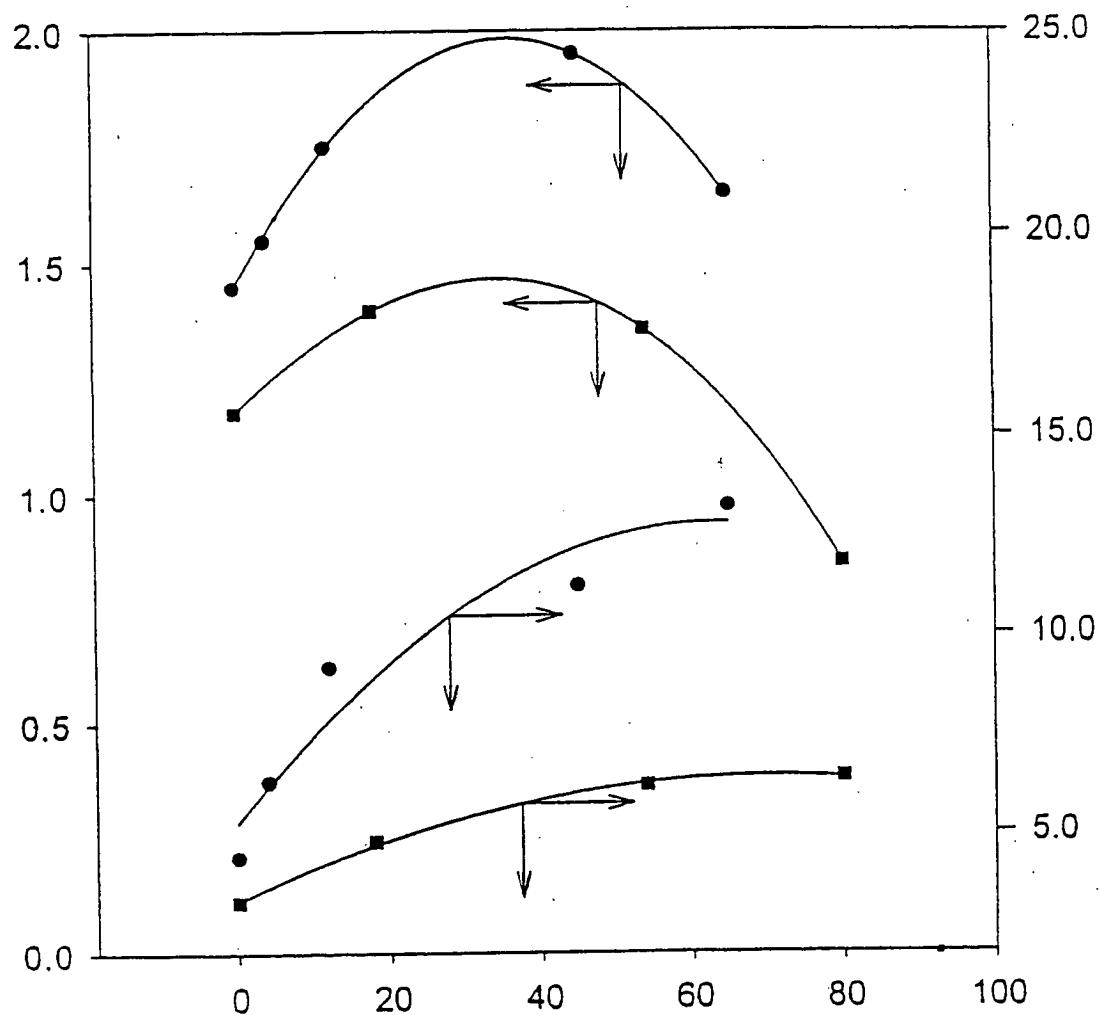


TEST - 188



TELE - 19





T = 21