



(51) МПК
C01B 39/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2006141360/15, 22.04.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.04.2005

(30) Конвенционный приоритет:
23.04.2004 US 10/830,714

(43) Дата публикации заявки: **27.05.2008**

(45) Опубликовано: **20.07.2010** Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5849258 A, 15.12.1998. US 5892080 A, 06.04.1999. US 5902564 A, 11.05.1999. US 6669924 A, 30.12.2003. US 6485702 A, 26.11.2002. US 6620402 A, 16.09.2003.**

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **23.11.2006**

(86) Заявка РСТ:
US 2005/014129 (22.04.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/038912 (13.04.2006)

Адрес для переписки:
**103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО
 "Союзпатент", пат.пов. О.И.Воль, рег. № 1101**

(72) Автор(ы):

**ЙИНГ Джеки Й. (US),
 ГАРСИА-МАРТИНЕС Жави (ES)**

(73) Патентообладатель(и):

**МАССАЧУСЕТС ИНСТИТЮТ ОФ
 ТЕКНОЛОДЖИ (US)**

(54) МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к синтезу мезоструктурных цеолитов. Предложены цеолитные материалы, имеющие дальний порядок кристалличности, содержащие множество мезопор, где площади поперечного сечения каждой из множества мезопор практически одинаковые. Материалы характеризуются регулируемым средним диаметром мезопор или толщиной стенки между

мезопорами равной 1-5 нм. Описаны варианты способов получения цеолитных материалов и варианты их применения, например, в качестве катализаторов крекинга органических соединений, катализаторов деструкции полимеров, сорбентов для очистки воды. Изобретение обеспечивает получение цеолитного материала с упорядоченной мезопористостью. 14 н. и 15 з.п. ф-лы, 22 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C01B 39/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006141360/15, 22.04.2005**

(24) Effective date for property rights:
22.04.2005

(30) Priority:
23.04.2004 US 10/830,714

(43) Application published: **27.05.2008**

(45) Date of publication: **20.07.2010 Bull. 20**

(85) Commencement of national phase: **23.11.2006**

(86) PCT application:
US 2005/014129 (22.04.2005)

(87) PCT publication:
WO 2006/038912 (13.04.2006)

Mail address:
**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. O.I.Vol', reg. № 1101**

(72) Inventor(s):
**JING Dzheki J. (US),
GARSIA-MARTINES Zhavi (ES)**

(73) Proprietor(s):
**MASSACHUSETTS INSTITUTE OF
TECHNOLOGY (US)**

(54) MESOSTRUCTURED ZEOLITE MATERIALS, METHODS OF PRODUCING AND USING SAID MATERIALS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention also relates to synthesis of mesostructured zeolites. The invention discloses materials which have a long-range order and contain multiple mesopores, where the cross-sectional area of all mesopores is virtually equal. The materials are characterised by controlled mean diameter of mesopores or thickness of the wall between mesopores

equal to 1-5 nm. The invention describes versions of methods of producing and using zeolite materials, e.g. as catalyst for cracking organic compounds, polymer degradation catalysts and sorbents for purifying water.

EFFECT: invention enables production of zeolite material with ordered mesoporosity.

29 cl, 22 dwg, 7 ex

Текст описания приведен в факсимильном виде.

Родственные заявки

Преимущества и приоритет настоящей заявки соответствуют заявке на патент США с серийным номером 10/830 714, поданной 23 Апреля 2004, под названием «Мезоструктурированные цеолитные материалы, способы их получения и применения».

Правительственное финансирование

Изобретение выполнено при поддержке в рамках гранта DAAD19-02-D0002 от Army Research Office; в этой связи правительство обладает определенными правами на изобретение.

Предшествующий уровень техники

Цеолиты и родственные кристаллические молекулярные сита находят широкое применение, что связано с их микропористой структурой, высокой кислотностью и способностью к ионному обмену (van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C. (editors), Introduction to Zeolite Science and Practice, 2nd edition. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 137 (2001); Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, M.E., Nature, 2002, 417, 813-821). Однако использование этих материалов ограничивается мелким размером их пор, который обычно имеет значение менее 1нм. Открытие MCM-41 с мезопорами 2-10 нм позволило преодолеть некоторые ограничения, связанные с цеолитами (Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Kresge, C.T., et al., Nature, 1992, 259, 710-712; Kosslick, H., et al., Appl. Catal. A: Gen., 1999, 184, 49-60; Linssen, T., Cassiers, K., Cool, P., Vansant, E.F., Adv. Coll. Interf. Sci., 2003, 103, 121-147). Однако, в отличие от цеолитов, материалы типа MCM-41 не обладают кристаллическостью и высокой кислотностью, высокой гидротермальной устойчивостью и способностью к ионному обмену, являющимися важными характеристиками для некоторых каталитических применений (Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419).

В течение 10 последних лет большие усилия были направлены на изучение структурных характеристик MCM-41 и их улучшение. Было установлено, что свойства Al-MCM-41 могут быть улучшены в результате (i) силилирования поверхности, (ii) прививки Al на стенки пор с целью усиления кислотных свойств, (iii) добавления соли в ходе синтеза для облегчения конденсации алюмосиликатных групп, (iv) применения

органических материалов, обычно используемых в синтезе цеолитов с целью частичной трансформации стенок MCM-41 в цеолитоподобные структуры, (v) получения композитов на основе систем цеолит/MCM-41, (vi) замены катионных поверхностно-активных веществ трехблочными сополимерами и Gemini аминными ПАВ с целью уплотнения стенок и (vii) сборки цеолитных нанокристаллов в упорядоченные мезопористые структуры (Liu, Y., Pinnavaia, T.J., *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3179-31-90). В последних работах Liu et al. впервые сумели получить устойчивый к действию пара гексагональный алюмосиликат (названный MSU-S) с использованием в качестве строительных блоков нанокластеров цеолита Y. Для получения MSU-S_(MFI) и MSU-S_(BEA) также использовали нанокластеры цеолита Пентасил.

В US No. 5849258, выданном на имя Lujano с сотр., описана группировка ядер кристаллических микропористых молекулярных сит (например, ядер цеолитов), с целью обеспечения узкого размерного распределения объемов мезопор с формированием поликристаллического материала. На Фигуре 1 приведена схематическая иллюстрация известного аморфного мезопористого материала 100, описанного, например, Lujano и Pinnavaia в US 5849258, выданном на имя Lujano с сотр., и Liu, Y., Pinnavaia, T.J., *Mater. Chem.*, 2002, 12, 3179-3190. Как показано на Фигуре 1А, цеолитные ядра 105a, 105b, 105c были сгруппированы вокруг мицелл поверхностно-активного вещества в контролируемых условиях с получением твердого вещества. После этого агрегированные ядра 105a, 105b, 105c промывали водой и сушили, а поверхностно-активное вещество экстрагировали с получением желаемого объема мезопор 110, в результате чего формировался материал ядра аморфного мезопористого цеолита 100. Каждое из цеолитных ядер, 105a, 105b, 105c, представляло собой наноразмерный кристалл. При их агрегации образуется поликристаллический материал 100, поскольку у материала ядра отсутствует широкая регулярная решетчатая структура кристаллического состояния (т.е. агрегированные ядра не являются полностью кристаллическими или истинно кристаллическими).

Некоторые стратегии поиска были направлены на то, чтобы существенно улучшить кислотные свойства Al-MCM-41 материалов (Liu, Y., Pinnavaia, T.J., *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3179-3190; van Donk, S., et al *Catal. Rev.*, 2003, 45, 297-319; Kloetstra, K.R., et al., *Chem. Commun.*, 1997, 23, 2281-2282; Corma, A., *Nature*, 1998, 396, 353-356; Karlsson, A., et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, 27, 181-192; Jacobson, C.J.H., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 7116-7117; Huang L., et al., *J. Phys. Chem. B.*, 2000, 104, 2817-2823; On, D.T., et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 17, 3248-3251; Liu, Y., et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 7, 1255-1258). Однако из-за отсутствия у рассматриваемых материалов дальнейшей кристаллическости их кислотность уступает кислотности цеолитов (Corma, A., *Chem. Rev.*,

1997, 97, 2373-2419). Так, например, полукристаллические мезопористые материалы такие, как нанокристаллический алюмосиликат PNAs и Al-MSU-S_(MFI), будучи более активными, чем традиционный Al-MCM-41, обладают значительно меньшей активностью, чем H-ZSM-5 в реакции крекинга кумола; каталитическая активность в этой реакции обычно коррелирует с силой Бренстэдовских кислотных центров катализатора (Corma, A., Chem. Rev., 1997, 2373-2419; Liu, Y., Pinnavaia, T.J., J. Mater. Chem., 2002, 12, 3179-3190; Kloetstra, K.R., et al., Chem. Commun., 1997, 23, 2281-2282; Jacobson, C.J.H., et al., J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 7116-7117).

Предпринятые ранее попытки получения мезоструктурированных цеолитных материалов оказались неэффективными и привели к формированию отдельной цеолитной и аморфной мезопористой фазы (Karlsson, A., et al., Microporous Mesoporous Mater., 1999, 27, 181-192; Huang L., et al., J. Phys. Chem. B., 2000, 104, 2817-2823).

Более того, некоторые авторы отмечают трудности в синтезе тонкостенных мезопористых материалов таких, как MCM-41, обладающих цеолитной структурой, что связано с высокой кривизной мезоструктуры (Lui, Y., Pinnavaia, T.J., J. Mater. Chem., 2002, 12, 3179-3190). Таким образом, существует потребность в цеолитных монокристаллах с упорядоченной мезопористостью, а также в разработке способов их получения и применения.

Сущность изобретения

Согласно одному из аспектов, изобретение относится к кристаллическому неорганическому материалу, организованному в мезоструктуру. Согласно другому варианту осуществления изобретения, неорганический материал представляет собой оксид металла. В соответствие с другим вариантом осуществления изобретения, неорганический материал представляет собой цеолит. Согласно еще одному варианту осуществления изобретения, неорганический материал имеет структуру фожазита, морденита или ZSM-5 (MFI). В соответствие с другим вариантом осуществления, мезоструктура имеет конфигурацию гексагональных пор, как в MCM-41. Согласно другому варианту осуществления мезоструктура имеет конфигурацию кубических пор, как в MCM-48. В соответствие с еще одним вариантом осуществления изобретения, мезоструктура характеризуется ламеллярной пористой конфигурацией MCM-50. В еще одном варианте осуществления изобретения мезоструктура имеет поры пенной конфигурации. Согласно другому варианту осуществления изобретения, мезоструктура имеет случайное распределение пор.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, мезоструктура представляет собой одномерную наноструктуру. В другом варианте осуществления изобретения наноструктура представляет собой нанотрубку, нанобрус или нанопроволоку.

5 Согласно еще одному варианту осуществления изобретения, мезоструктура представляет собой двухмерную наноструктуру. В этом случае наноструктура представляет собой нанопластину, нанослой или нанодиск.

10 В соответствии с очередным вариантом осуществления изобретения, кристаллический неорганический материал представляет собой Y[MCM-41], MOR[MCM-41] или ZSM-5[MCM-41].

15 В другом варианте осуществления, средний диаметр пор внутри мезоструктуры составляет 2-5 нм. В соответствии с еще одним вариантом, средний диаметр пор внутри мезоструктуры составляет 2-3 нм. Кроме этого, толщина стенки внутри мезоструктуры составляет 1-5 нм. Согласно другому варианту, толщина стенки внутри мезоструктуры
20 составляет 1-3 нм.

Согласно другому аспекту, изобретение относится к способу получения мезоструктурированного цеолита, включающему: а) введение цеолита в среду,
25 содержащую кислоту или основание и необязательно поверхностно-активное вещество; б) добавление в среду со стадии а) поверхностно-активного вещества, если он не был введен ранее; с) необязательно добавление в среду со стадии б) вещества, способствующего набуханию; d) необязательно гидротермальную обработку среды со
30 стадии б) или с); и е) промывку и сушку полученного материала.

В следующем варианте осуществления изобретения полученный материал подвергают дополнительному прокаливанию при повышенных температурах.
35 Прокаливание проводят в атмосфере воздуха или кислорода. Согласно другому воплощению стадию прокаливания осуществляют в среде инертного газа. Инертный газ в одном из воплощений представляет собой N₂. Согласно другому варианту осуществления максимальная температура составляет 500-600⁰С. В другом варианте осуществления
40 максимальная температура составляет около 550⁰С.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения цеолит выбирают из группы, состоящей из фожазита (FAU), морденита (MOR) и ZSM-5 (MFI). В
45 другом варианте среда на стадии а) включает основание. В качестве основания может использоваться гидроксид щелочного металла, гидроксид щелочноземельного металла, NH₄OH или гидроксид тетраалкиламмония. Согласно другому варианту, основание
50 представляет собой NaOH, NH₄OH или гидроксид тетраметиламмония. В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения, среда на стадии а) содержит кислоту. В

качестве кислоты может использоваться HF. Согласно другому варианту, поверхностно-активное вещество представляет собой галогенид алкиламмония. Поверхностно-активное вещество может представлять собой бромид цетилтриметиламмония (СТАВ). В соответствии с другим вариантом, гидротермальную обработку среды со стадии b) или c) проводят при 100-200⁰С. В другом варианте гидротермальную обработку среды со стадии b) или c) можно проводить при 120-180⁰С. В соответствии с другим вариантом, гидротермальную обработку среды со стадии b) или c) проводят при 140-160⁰С. Согласно другому варианту гидротермальную обработку среды со стадии b) или c) проводят при 150⁰С. В соответствии с другим вариантом, гидротермальную обработку среды со стадии b) или c) проводят в течение ночи. В другом случае гидротермальную обработку среды со стадии b) или c) проводят в течение 20 часов.

Согласно еще одному аспекту изобретение относится к мезоструктурированному цеолиту, полученному любым из описанных выше способов.

В соответствии с другим аспектом, изобретение относится к способу получения мезоструктурного цеолита, включающему: а) добавление кислотной формы цеолита в среду, включающую основание и необязательно поверхностно-активное вещество, причем цеолит частично растворяется в среде с образованием суспензии; б) добавление поверхностно-активного вещества в среду со стадии а), если оно не было введено ранее; в) необязательно добавление агента набухания в среду со стадии б); г) необязательно гидротермальную обработку среды со стадии б) или в); д) промывку и сушку полученного материала; и е) удаление поверхностно-активного вещества из полученного материала в результате прокаливания при повышенных температурах или экстракции растворителем.

Согласно другому аспекту, изобретение относится к мезоструктурному цеолиту, полученному описанным выше способом, в котором мезоструктурированный цеолит имеет форму нанотрубки, наносбруска или нанопроволоки.

В соответствии с другим аспектом изобретение относится к мезоструктурному цеолиту, полученному описанным выше способом, в котором мезоструктурированный цеолит имеет форму нанопластины, нанослоя или нанодиска.

Согласно еще одному аспекту, изобретение относится к способу закрепления положительно заряженных химических фрагментов на мезоструктурном цеолите, включающем контактирование мезоструктурного цеолита и положительно заряженных частиц в среде. Согласно другому варианту положительно заряженные частицы выбирают из группы, состоящей из катионов элементов, четвертичных аминов, ионов аммония, ионов пиридиния, ионов фосфония и их смесей.

В соответствии с другим аспектом, изобретение относится к способу закрепления химических частиц на мезоструктурном цеолите, включающему: контактирование кислотной формы цеолита с основными химическими частицами в среде. В другом варианте основные химические частицы представляют собой неорганическое основание или органическое основание. Согласно одному варианту, основные химические вещества выбирают из группы, состоящей из гидроксида, амина, пиридина, фосфина и их смесей.

Согласно другому аспекту изобретение относится к способу закрепления гомогенного катализатора на мезоструктурном цеолите, включающему: контактирование мезоструктурного цеолита, включающую химические фрагменты с гомогенным катализатором в среде, в ходе которого закрепленные химические фрагменты способны выполнять функцию лиганда гомогенного катализатора.

В соответствии с другим аспектом изобретение относится к способу нанесения гетерогенного катализатора на мезоструктурный цеолит, включающему контактирование мезоструктурного цеолита с гетерогенным катализатором с помощью способа, выбранного из группы, включающей физическое смешивание, сухую пропитку, мокрую пропитку, начальное мокрое импрегнирование, ионный обмен, и испарение. Согласно дополнительному варианту осуществления, гетерогенный катализатор содержит металл или смесь металлов. В соответствии с одним из вариантов, гетерогенный катализатор содержит оксид металла или смесь оксидов. В еще одном варианте гетерогенный катализатор может представлять собой наночастицы, кластеры или коллоид.

Согласно еще одному аспекту изобретение относится к способу каталитического крекинга органического соединения, включающему контактирование органического соединения с мезоструктурным цеолитом. В соответствии с дополнительным вариантом осуществления органическое соединение представляет собой углеводород. В другом варианте органическое соединение представляет собой ненасыщенный углеводород. Согласно другому варианту органическое соединение представляет собой ароматический углеводород. В другом варианте органическое вещество представляет собой алкилированный бензол. В соответствии с еще одним вариантом органическое вещество представляет собой 1,3,5-триизопроприлбензол. В другом варианте органический материал представляет собой сырую нефть. В соответствии с другим вариантом органический материал представляет собой газойль. В еще одном варианте органический материал представляет собой вакуумный газойль. В другом варианте мезоструктурный цеолит обладает цеолитной структурой фожазита (FAU), морденита (MOR) или ZSM-5 (MFI). Согласно еще одному варианту осуществления мезоструктурный цеолит характеризуется гексагональной пористой структурой MCM-41. В другом варианте

мезоструктурный цеолит представляет собой Y[MCM-41], MOR[MCM-41] или ZSM-5[MCM-41].

5 В соответствии с другим аспектом изобретение относится к способу переработки сырой нефти, включающему контактирование сырой нефти с мезоструктурным цеолитом. Согласно другому варианту контактирование сырой нефти с мезоструктурным цеолитом осуществляют на установке каталитического крекинга с псевдоожиженным каталитическим катализатором. В соответствии с еще одним вариантом, производительность по бензину увеличивается в сравнении с количеством бензина, полученным в отсутствие мезопористого цеолита. Согласно еще одному варианту, производительность по легким олефинам увеличивается в сравнении с их количеством, получаемым в отсутствие мезопористого цеолита.

20 Еще один аспект изобретения относится к способу каталитической деградации полимера, включающему контактирование полимера с мезопористым цеолитом. Согласно одному из вариантов осуществления изобретения полимер представляет собой углеводородный полимер. В другом варианте полимер может представлять собой поли(алкилен), поли(алкинил) или полистирол. Согласно другому варианту, полимер представляет собой полиэтилен (PE). В соответствии с еще одним вариантом мезоструктурный цеолит характеризуется цеолитной структурой фожазита (FAU), морденита (MOR) или ZSM-5 (MFI). Согласно еще одному варианту осуществления мезоструктурный цеолит характеризуется гексагональной пористой структурой MCM-41. В другом варианте мезоструктурный цеолит представляет собой Y[MCM-41], MOR[MCM-41] или ZSM-5[MCM-41].

35 Другой аспект изобретения относится к неорганическому материалу с полностью кристаллической мезоструктурой. Полностью кристаллическая мезоструктура включает поверхность мезопор, определяющую множество мезопор. Каждое из множества мезопор имеет практически одинаковую площадь поперечного сечения. Согласно одному из вариантов рассматриваемый материал обладает пористостью (объемом пор). Например, множество мезопор характеризует пористость материала, и объем пор множества мезопор регулируется. Пористость может составлять $0,05-2 \text{ см}^3/\text{г}$, согласно другому варианту пористость составляет $0,5-1 \text{ см}^3/\text{г}$. Полностью кристаллический неорганический материал может представлять собой, например, однокристаллическое, монокристаллическое или поликристаллическое вещество.

50 Площадь каждого множества мезопор характеризуется регулируемым интервалом площадей поперечного сечения. Регулируемая площадь поперечного сечения может характеризоваться регулируемым диапазоном распределения. Необязательно

регулируемая площадь поперечного сечения имеет диаметр или интервал диаметров в диапазоне 2-60нм. Согласно одному из вариантов осуществления изобретения диаметр каждой мезопоры характеризуется регулируемым интервалом распределения, например, диаметр каждой мезопоры попадает в 1нм интервал распределения. С другой стороны, регулируемая площадь поперечного сечения соответствует интервалу диаметров 2-5 нм, или 2-3 нм.

Перед определением множества мезопор неорганический материал может характеризоваться 1D пористой структурой, 2D пористой структурой или 3D пористой структурой. Рассматриваемый материал может представлять собой оксид металла, цеолит, цеотип (zeotype), алюмофосфат, галлофосфат, цинкофосфат, титанофосфат, фожазит (FAU), морденит (MOR), ZSM-5 (MFI) или CHA, либо их комбинации.

Полностью кристаллическая мезоструктура может иметь регулируемую конфигурацию пор. Мезоструктура может характеризоваться следующей конфигурацией пор: организованной конфигурацией пор, гексагональной конфигураций пор MCM-41, кубической конфигурацией пор MCM-48, ламеллярной конфигурацией пор MCM-50, гексагональной конфигурацией пор SBA-15 или пенообразной конфигурацией. Кроме этого мезоструктура может иметь случайную конфигурацию пор. Полностью кристаллическая мезоструктура может представлять собой, например, Y[MCM-41], MOR[MCM-41], ZSM-5[MCM-41], Y[MCM-48], MOR[MCM-48], ZSM-5[MCM-48], Y[MCM-50], MOR[MCM-50] или ZSM-5[MCM-50]. Толщина стенок между соседними мезопорами может составлять 1-5нм, или 1-3 нм.

Заряженные химические фрагменты, например, положительно заряженные химические фрагменты могут быть прикреплены к полностью кристаллической мезоструктуре. Заряженные химические фрагменты могут представлять собой катионы химического элемента, четвертичные амины, ионы аммония, ионы пиридиния, или ионы фосфония, а также их комбинации. Альтернативно, химические фрагменты могут быть прикреплены и/или ковалентно связаны с полностью кристаллической мезоструктурой. Химические фрагменты могут представлять собой основные химические фрагменты, неорганическое основание, органическое основание, гидроксид, амин, пиридин или фосфин, либо их комбинации. Согласно другому варианту осуществления изобретения, гомогенный катализатор может быть связан с неорганическим материалом, а химический фрагмент может быть связан с гомогенным катализатором. Гетерогенный катализатор может быть нанесен на полностью кристаллическую мезоструктуру. Гетерогенный катализатор может представлять собой металл, оксид металла, наночастицу, кластер или коллоид, либо их комбинации.

Согласно еще одному аспекту изобретение относится к неорганическому материалу с таким же контуром внешней поверхности, что и контур внешней поверхности материала до образования множества мезопор. Согласно другому аспекту изобретение
5 относится к материалу, имеющему такой же химический состав каркаса, что и химический состав каркаса до образования множества мезопор. Так, например, каркас имеет неизменную стехиометрию после образования мезопор.

Согласно другому аспекту изобретение относится к материалу, имеющему такую же связность, что и материал до образования множества мезопор. Согласно еще одному аспекту изобретение относится к материалу, характеризующемуся улучшенной
10 внутрикристаллической диффузией по сравнению с внутрикристаллической диффузией материала до образования множества мезопор.

В соответствии с другим аспектом изобретение относится к способу получения неорганического материала, включающему стадии (а) обеспечения полностью
20 кристаллического неорганического материала, (b) воздействия на полностью кристаллический неорганический материал среды с регулируемым значением рН в условиях первого временного и температурного режима, (с) воздействия на полностью кристаллический неорганический материал поверхностно-активного вещества в условиях
25 второго временного и температурного режима и (d) обработки неорганического материала в регулируемых условиях первого и второго временного и температурного режима с образованием множества мезопор, имеющих регулируемую площадь поперечного сечения
30 внутри полностью кристаллического неорганического материала. Способ может необязательно включать стадию (е) создания первого и второго временного и температурного режима таким образом, что множество мезопор располагается в виде гексагональной [МСМ-41] пористой конфигурации, кубической [МСМ-48] пористой
35 конфигурации, ламеллярной [МСМ-50] пористой конфигурации, гексагональной [SBA-15] пористой конфигурации, пенообразной пористой конфигурации, случайной пористой конфигурации, упорядоченной пористой конфигурации или регулируемой пористой
40 конфигурации в полностью кристаллическом неорганическом материале.

Согласно одному из вариантов, стадия (b) включает выбор среды с регулируемым значением рН с целью контроля объема пор полностью кристаллического
45 неорганического материала, регулирования диаметра каждого множества мезопор, или регулирования площади поперечного сечения каждого множества мезопор полностью кристаллического неорганического материала. Согласно другому варианту, стадия (с)
50 включает выбор количества поверхностно-активного вещества для регулирования пористости полностью кристаллического неорганического материала, регулирования

диаметра каждого множества мезопор, или регулирования площади поперечного сечения каждого множества мезопор полностью кристаллического неорганического материала. В соответствии с другим вариантом, рассматриваемый способ дополнительно включает стадию введения агента набухания и/или трехблочного сополимера в среду с регулируемым значением pH.

Согласно еще одному варианту, материал, полученный на стадии (d) промывают и сушат. Альтернативно, или дополнительно, поверхностно-активное вещество удаляют из материала со стадии (d), например, в результате его экстракции и/или кальципирования после проведения стадий (a)-(d).

В соответствии с другим вариантом, первые и вторые температурные условия могут включать гидротермальные условия. Первые или вторые температурные условия могут включать использование комнатной температуры и/или температур в интервале 100-200⁰С. Первые или вторые временные условия могут предусматривать временные интервалы от 1 часа до 2 недель.

Полностью кристаллический неорганический материал может представлять собой оксид металла, цеолит, цеотип, алюмофосфат, галлофосфат, цинкофосфат, титанофосфат, фожазит (FAU), морденит (MOR), ZSM-5 (MF1) или CHA, либо их комбинации. Среда с регулируемым значением pH может представлять собой среду со значением pH в интервале, по меньшей мере, от 8 до не более 12, по меньшей мере, от 10 до не более 14, по меньшей мере, от 2 до не более 6, или, по меньшей мере, от -2 до не более 2.

Поверхностно-активный агент может представлять собой катионное, ионогенное или нейтральное поверхностно-активное вещество или их комбинации. Примером такого ПАВ может служить бромистый цетилтриметиламмоний (СТАВ).

Способ получения неорганического материала также может включать введение заряженных химических фрагментов в полностью кристаллический неорганический материал, полученный на стадии (d). Заряженные химические фрагменты могут иметь положительный заряд. Кроме этого, заряженные химические фрагменты могут представлять собой катионы химического элемента, четвертичные амины, ионы аммония, ионы пиридиния или ионы фосфония, либо их комбинации.

Способ получения неорганического материала также может включать введение химических фрагментов в полностью кристаллический неорганический материал, полученный на стадии (d). Химические фрагменты могут представлять собой основные химические компоненты, неорганическое основание, органическое основание, гидроксид, амин, пиридин или фосфин, а также их комбинации. Может быть добавлен гомогенный катализатор так, что химические фрагменты присоединяются к гомогенному

катализатору. Гетерогенный катализатор может контактировать с полностью кристаллическим неорганическим материалом со стадии (d). В качестве гетерогенного катализатора может использоваться металл, оксид металла, наночастица, кластер, или коллоид, а также их комбинации.

Согласно еще одному аспекту изобретение относится к неорганическому материалу, полученному способом, включающим стадию (a) обеспечения полностью кристаллического неорганического материала, (b) воздействия на полностью кристаллический неорганический материал среды с регулируемым значением pH в условиях первого временного и температурного режима, (c) воздействия на полностью кристаллический неорганический материал поверхностно-активного вещества в условиях второго временного и температурного режима и (d) обработки неорганического материала в условиях первого и второго временного и температурного режима с образованием множества мезопор с регулируемой площадью поперечного сечения внутри полностью кристаллического неорганического материала.

В соответствии с другим аспектом изобретение относится к углеводородному материалу, полученному способом, включающим реакцию большей части углеводородного материала в присутствии катализатора, содержащего неорганический материал с полностью кристаллической мезоструктурой. Полностью кристаллическая мезоструктура включает поверхность мезопор, определяющую множество мезопор. Каждое из множества мезопор имеет практически одинаковую площадь поперечного сечения. Углеводородный материал, полученный таким способом, может представлять собой 1,3-диизопропилбензол, бензин, пропилен, бутен, кокс, общий сухой природный газ, или сжиженные нефтяные газы, а также их комбинации.

Согласно другому аспекту, изобретение относится к способу каталитического крекинга органического соединения. Такой способ включает стадию взаимодействия органического соединения с неорганическим материалом, имеющим полностью кристаллическую мезоструктуру. Полностью кристаллическая мезоструктура включает поверхность мезопор, определяющую множество мезопор. Каждое из множества мезопор имеет практически одинаковую площадь поперечного сечения. Органическое соединение может представлять собой, по меньшей мере, одно соединение, выбранное из углеводорода, ненасыщенного углеводорода, ароматического углеводорода, алкилированного бензола, 1,3,5-триизопропилбензола, сырой нефти, газойля, или вакуумного газойля. Необязательно, площадь поперечного сечения имеет диаметр, который больше диаметра органического соединения, подвергаемого крекингу.

В соответствии с другим аспектом изобретение относится к способу переработки сырой нефти. Способ включает взаимодействие сырой нефти с неорганическим материалом с полностью кристаллической мезоструктурой. Полностью кристаллическая мезоструктура включает поверхность мезопор, определяющую множество мезопор. Каждое из множества мезопор имеет практически одинаковую площадь поперечного сечения. Сырая нефть реагирует в присутствии неорганического материала в условиях регулируемой температуры и давления. Превращение сырой нефти в присутствии неорганического материала может осуществляться в установке каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора. Согласно одному из вариантов количество полученной бензиновой фракции превышает количество бензина, полученное с использованием полностью кристаллического неорганического материала. Согласно другому варианту производительность по легким олефинам превышает количество легких олефинов, полученных с использованием полностью кристаллического неорганического материала.

Согласно другому аспекту изобретение относится к способу переработки полимера. Рассматриваемый способ включает контактирование полимера с неорганическим материалом, имеющим полностью кристаллическую мезоструктуру. Полностью кристаллическая мезоструктура включает поверхность мезопор, определяющую множество мезопор. Каждое из множества мезопор имеет практически одинаковую площадь поперечного сечения. Полимер может быть подвергнут термической обработке в присутствии неорганического материала. Полимер может представлять собой углеводородный полимер, поли(алкилен), поли(алкинил), полистирол, или полиэтилен (PE), а также их комбинации.

Еще один аспект изобретения относится к производному бензола, полученному способом контактирования сырой нефти с неорганическим материалом, имеющим полностью кристаллическую мезоструктуру. Полностью кристаллическая мезоструктура включает поверхности мезопор определяющую множество мезопор. Каждое из множества мезопор имеет практически одинаковую площадь поперечного сечения. Сырая нефть реагирует в присутствии неорганического материала в условиях регулируемой температуры и давления. Соединение бензола может включать такие производные, как, например, толуол и ксилол. Согласно одному из вариантов осуществления изобретения количество соединения бензола, полученного в присутствии неорганического материала, обладающего полностью кристаллической мезоструктурой, меньше количества соединения бензола, полученного в присутствии традиционного немодифицированного полностью кристаллического цеолита.

Согласно еще одному аспекту изобретение относится к бензину, полученному способом контактирования сырой нефти с неорганическим материалом с полностью кристаллической мезоструктурой. Полностью кристаллическая мезоструктура включает
5 поверхность мезопор определяющую множество мезопор. Каждое из множества мезопор имеет практически одинаковую площадь поперечного сечения. Сырая нефть реагирует в присутствии неорганического материала в условиях регулируемой температуры и
10 давления. Согласно одному из вариантов количество полученного бензина в присутствии неорганического материала с полностью кристаллической мезоструктурой превосходит его количество, полученное в присутствии традиционного немодифицированного полностью кристаллического цеолита.
15

Еще один аспект изобретения относится к способу обработки воды, включающему контактирование загрязненной воды с неорганическим материалом, имеющим полностью кристаллическую мезоструктуру. Полностью кристаллическая мезоструктура включает
20 поверхность мезопор определяющую множество мезопор. Каждое из множества мезопор имеет практически одинаковую площадь поперечного сечения. Загрязнители воды удаляются с помощью неорганического материала. Согласно одному из вариантов загрязняющее вещество представляет собой краситель.
25

Согласно другому аспекту изобретение относится к неорганическому материалу, включающему кристаллическую мезоструктуру из множества элементов. Каждый элемент определяет множество пор, а соседние элементы определяют пустоты между порами. По
30 меньшей мере, один размер каждого из множества элементов имеет значение менее 100 нм. Согласно одному из вариантов, по меньшей мере, один размер каждого из множества элементов имеет значение в интервале 3-20 нм. В соответствие с другим вариантом неорганический материал представляет собой полукристаллическое или поликристаллическое вещество. Наноструктура может быть одномерной, двухмерной или
35 трехмерной. Наноструктура может представлять собой нанотрубку, нанокольцо, нанобрус, нанопроволоку, нанопластину, нанослой или нанодиск. Согласно одному из вариантов один элемент имеет одну наноструктуру, а другой элемент имеет другую наноструктуру, например, нанобрус может соседствовать с нанотрубкой. Неорганический материал может
40 включать оксид металла, цеолит, цеотип, алюмофосфат, галофосфат, цинкофосфат, титанофосфат, фожазит (FAU), морденит (MOR) и ZSM-5 (MFI), либо CHA, а также их комбинации. Рассматриваемая наноструктура может представлять собой наноструктуру Y[ZNR], MOR[ZNR] или ZSM-5[ZNR].
45

В соответствие с другим аспектом изобретение относится к способу получения неорганического материала, включающему стадии (а) обеспечения кристаллического
50

неорганического материала, (b) воздействия на кристаллический неорганический материал среды с регулируемым значением pH с целью частичного растворения кристаллического неорганического материала и образования аморфного неорганического материала, (c) установления pH аморфного неорганического материала, (d) воздействия на аморфный неорганический материал поверхностно-активного вещества и (e) обработки неорганического материала в результате регулирования временных и температурных условий на стадиях (b) – (d) с образованием наноструктур. Рассматриваемый способ может дополнительно включать необязательно стадию обработки неорганического материала путем регулирования временных и температурных условий с образованием вначале [МСМ-50] мезоструктуры и затем наноструктур.

Согласно одному из вариантов осуществления способа среда с регулируемым значением pH, характеризуется контрольным установленным значением pH, по меньшей мере, от 10 до не более 14, по меньшей мере, от 2 до не более 6, или, по меньшей мере, от -2, до не более 2. Согласно другому варианту аморфный неорганический материал характеризуется значением pH в интервале 8-12. Температура может иметь значение в интервале 100-200⁰С. Временной интервал может составлять от 12 часов до 2 недель. Температурный режим может предусматривать гидротермальные условия.

Согласно другому варианту поверхностно-активное вещество, используемое в соответствии с рассматриваемым способом, представляет собой катионное ПАВ, ионогенное ПАВ, или нейтральные ПАВ, а также их комбинации. Так, например, в качестве поверхностно-активного вещества может использоваться бромистый цетилтриметиламмоний (СТАВ). Полностью кристаллический неорганический материал может представлять собой оксид металла, цеолит, цеотип, алюмофосфат, галлофосфат, цинкофосфат, титанофосфат, фожазит (FAU), морденит (MOR), ZSM-5 (MFI), либо США, а также их комбинации.

Другой аспект изобретения относится к неорганическому материалу, полученному способом, включающим (a) обеспечение кристаллического неорганического материала, (b) воздействие на кристаллический неорганический материал среды с регулируемым значением pH с целью частичного растворения кристаллического неорганического материала и образования аморфного неорганического материала, (c) установление pH аморфного неорганического материала, (d) воздействие на аморфный неорганический материал поверхностно-активного вещества и (e) обработку неорганического материала в результате регулирования временных и температурных условий на стадиях (b) – (d) с образованием наноструктур.

В соответствие с другим аспектом изобретение относится к крекированному органическому соединению, полученному способом контактирования такого материала с неорганическим материалом, включающим кристаллическую наноструктуру из множества элементов. Каждый элемент определяет множество пор, а соседние элементы определяют пустоты между порами. По меньшей мере, один размер каждого из множества элементов имеет значение менее 100 нм. Согласно одному из вариантов углеводородный материал представляет собой 1,3-диизопропилбензол, бензин, пропилен, бутен, кокс, общий сухой природный газ, или сжиженные нефтяные газы, а также их комбинации.

Согласно другому аспекту изобретение относится к способу каталитического крекинга органического соединения. Способ заключается в контактировании органического соединения с неорганическим материалом, включающим кристаллическую наноструктуру из множества элементов. Каждый элемент определяет множество пор, а соседние элементы определяют пустоты между порами. По меньшей мере, один размер каждого из множества элементов имеет значение менее 100 нм. Согласно одному из вариантов органический материал представляет собой, по меньшей мере, один углеводород, ненасыщенный углеводород, ароматический углеводород, алкилированный бензол, 1,3,5-триизопропилбензол, сырую нефть, газойль или вакуумный газойль.

Согласно другому аспекту изобретение относится к способу переработки сырой нефти. Способ включает контактирование сырой нефти с неорганическим материалом, включающим кристаллическую наноструктуру из множества элементов. Каждый элемент определяет множество пор, а соседние элементы определяют пустоты между порами. По меньшей мере, один размер каждого из множества элементов имеет значение менее 100 нм. Реакцию с участием сырой нефти проводят в присутствии неорганического материала в условиях регулируемой температуры и давления. Необязательно, реакцию сырой нефти в присутствии неорганического материала необязательно проводят в установке каталитического крекинга с псевдооживленным катализатором. Согласно одному из вариантов количество полученной бензиновой фракции превышает количество бензина, полученное с использованием полностью кристаллического неорганического материала. Согласно другому варианту количество полученных легких олефинов превышает их количество, полученное с использованием полностью кристаллического неорганического материала.

В соответствие с другим аспектом изобретение относится к способу переработки полимера. Способ включает контактирование полимера с неорганическим материалом, включающим кристаллическую наноструктуру из множества элементов. Каждый элемент определяет множество пор, а соседние элементы определяют пустоты между порами. По

меньшей мере, один размер каждого из множества элементов имеет значение менее 100 нм. Полимер может быть подвергнут термической обработке в присутствии неорганического материала. Рассматриваемый полимер может представлять собой углеводородный полимер, поли(алкилен), поли(алкинил), полистирол, или полиэтилен (PE), а также их комбинации.

Согласно еще одному аспекту изобретение относится к соединению бензола, полученному способом контактирования сырой нефти в неорганическом материале, включающим кристаллическую наноструктуру из множества элементов. Каждый элемент определяет множество пор, а соседние элементы определяют пустоты между порами. По меньшей мере, один размер каждого из множества элементов имеет значение менее 100 нм. Сырая нефть реагирует в присутствии неорганического материала в условиях регулируемой температуры и давления. Соединение бензола может представлять собой такие производные, как, например, толуол и ксилол. Согласно одному из вариантов осуществления изобретения количество соединения бензола, полученного в присутствии неорганического материала, обладающего полностью кристаллической наноструктурой, меньше количества соединения бензола, полученного в присутствии традиционного немодифицированного полностью кристаллического цеолита.

В соответствие с другим аспектом изобретение относится к бензину, полученному способом контактирования сырой нефти с неорганическим материалом, включающим кристаллическую наноструктуру из множества элементов. Каждый элемент определяет множество пор, а соседние элементы определяют пустоты между порами. По меньшей мере, один размер каждого из множества элементов имеет значение менее 100 нм. Сырая нефть реагирует в присутствии неорганического материала в условиях регулируемой температуры и давления. Согласно одному из вариантов количество полученного бензина в присутствии неорганического материала с полностью кристаллической наноструктурой превосходит количество, полученное в присутствии традиционного немодифицированного полностью кристаллического цеолита.

Еще один аспект изобретения относится к способу обработки воды, включающему контактирование загрязненной воды с неорганическим материалом, имеющим кристаллическую наноструктуру из множества элементов. Каждый элемент определяет множество пор, а соседние элементы определяют пустоты между порами. По меньшей мере, один размер каждого из множества элементов имеет значение менее 100 нм. Загрязнители воды удаляются с помощью неорганического материала. Согласно одному из вариантов загрязняющее вещество представляет собой краситель.

Рассмотренные варианты осуществления изобретения, другие варианты, их отличительные признаки и характеристики станут более понятными из следующего описания, рисунков и формулы изобретения.

5

Краткое описание чертежей

Фигура 1А изображает принципиальную схему известного поликристаллического мезопористого материала.

Фигура 1В иллюстрирует схему полностью кристаллического мезопористого цеолита согласно изобретению.

Фигура 1С изображает снимок наноструктурного цеолита согласно изобретению, в котором наноструктура имеет форму нанобрусков, полученный методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ)

Фигура 1D изображает спектр рентгеновской дифракции полностью кристаллического мезоструктурного цеолита Н-У[MCM-41]. В спектре присутствуют как сигналы упорядоченной мезоструктуры MCM-41 (которой принадлежат рентгенографические пики при малых углах), так и немодифицированной цеолитной полностью кристаллической структуры НУ.

Фигура 2 изображает спектр рентгеновской дифракции полностью кристаллического мезоструктурного цеолита Н-MOR[MCM-41]. В спектре присутствуют как сигналы упорядоченного мезоструктурного MCM-41 (которому принадлежат рентгенографические пики при малых углах), так и немодифицированной цеолитной полностью кристаллической структуры Н-MOR.

Фигура 3 изображает спектр рентгеновской дифракции полностью кристаллического мезоструктурного цеолита Н-ZSM-5[MCM-41]. В спектре присутствуют как сигналы упорядоченного мезоструктурного MCM-41 (которому принадлежат рентгенографические пики при малых углах), так и немодифицированной цеолитной полностью кристаллической структуры Н-ZSM-5.

Фигура 4 изображает характерные пики, полученные методом FTIR для полностью кристаллического мезоструктурного цеолита Н-У[MCM-41], меченного мезо-Н-У и немодифицированного цеолита У.

Фигура 5 изображает характерные пики спектра FTIR для полностью кристаллического мезоструктурного цеолита Н-У[MCM-41] (верхняя макушка), Н-MOR[MCM-41] (верхняя середина), Н-ZSM-5[MCM-41] (верхний низ) и спектра FTIR немодифицированной полностью кристаллической цеолитной версии Н-У (нижняя верхушка), Н-MOR (нижняя середина), Н-ZSM-5 (основание). Между каждым полностью

кристаллическим мезоструктурным цеолитом и соответствующим немодифицированным цеолитом наблюдается соответствие, указывающее на то, что в полностью кристаллических мезоструктурных цеолитах присутствует полностью цеолитная
5 связность.

Фигура 6 изображает изотерму физической абсорбции N_2 при 77К для полностью кристаллического мезоструктурного цеолита H-Y[MCM-41], меченного мезо-H-Y и его
10 немодифицированной цеолитной версии, H-Y. Распределение пор по размеру (метод ВЛН) для полностью кристаллического мезоструктурного цеолита показано на врезке. О наличии хорошо развитой мезопористости с узким распределением пор в мезоструктурированном образце свидетельствует резкое поглощение при $P/P_0 \sim 0,3$.

Фигура 7 изображает изотерму физической абсорбции N_2 при 77К для полностью кристаллического мезоструктурного цеолита H-MOR[MCM-41], меченного мезо-H-MOR и его немодифицированной цеолитной версии, H-MOR. Распределение пор по размеру
20 (метод ВЛН) для полностью кристаллического мезоструктурного цеолита показано на врезке. О наличии хорошо развитой мезопористости с узким распределением пор в мезоструктурированном образце свидетельствует резкое поглощение при $P/P_0 \sim 0,3$.

Фигура 8 изображает изотерму физической абсорбции N_2 при 77К для полностью кристаллического мезоструктурного цеолита H-ZSM-5[MCM-41], меченного мезо-H-ZSM-5 и его немодифицированной цеолитной версии, H-ZSM-5. Распределение пор по размеру
30 (метод ВЛН) для полностью кристаллического мезоструктурного цеолита показано на врезке. О наличии хорошо развитой мезопористости с узким распределением пор в мезоструктурированном образце свидетельствует резкое поглощение при $P/P_0 \sim 0,3$.

Фигура 9 изображает объемы пор (темные колонки) полностью кристаллических мезоструктурных цеолитов H-Y[MCM-41] (слева), H-MOR[MCM-41] (центр) и H-ZSM-5[MCM-41] (справа), а также их немодифицированных цеолитных версий (светлые колонки) H-Y (слева), H-MOR (центр) и H-ZSM-5 (справа).

На Фигуре 10 представлены изображения, полученные методом просвечивающей
40 электронной микроскопии (ТЕМ) для (а) детали H-Y[MCM-41] полностью кристаллического мезоструктурного цеолита и (б) детали H-Y[MCM-41] полностью кристаллического мезоструктурного цеолита при различных фокусах. На врезке показаны
45 картины электронной дифракции.

На фигуре 11 представлены ТЕМ изображения полностью кристаллического мезоструктурного цеолита согласно изобретению.

На фигуре 12 представлены ТЕМ изображения полностью кристаллического мезоструктурного цеолита согласно изобретению.

Фигура 13 иллюстрирует схему каталитического крекинга 1,3,5-триизопропилбензола в присутствии немодифицированного традиционного цеолита H-Y.

5 Фигура 14 иллюстрирует схему каталитического крекинга 1,3,5-триизопропилбензола в присутствии полностью кристаллического мезоструктурного цеолита согласно изобретению.

10 Фигура 15 иллюстрирует каталитическую активность в реакции крекинга 1,3,5-триизопропилбензола, показанную с помощью зависимости конверсии от времени для полностью кристаллического мезоструктурного цеолита H-Y[MCM-41], меченного мезо-HY, его немодифицированной цеолитной версии H-Y, и традиционного Al-MCM-41. Поток He, насыщенный 1,3,5-триизопропилбензолом при 120⁰C, пропускали при 200⁰C
15 со скоростью 50 мл/мин через 50 мг катализатора.

20 Фигура 16 иллюстрирует каталитический крекинг 1,3,5-триизопропилбензола в присутствии полностью кристаллического мезоструктурного цеолита H-Y[MCM-41], меченного мезо-H-Y с получением диизопропилбензола и кумола. Результаты, полученные с использованием H-Y[MCM-41] сравнивали с нормализованными результатами, полученным в присутствии промышленного образца немодифицированного
25 полностью кристаллического цеолита H-Y. Каталитический крекинг в присутствии полностью кристаллического мезоструктурного цеолита H-Y[MCM-41] обеспечивал повышенную селективность и уменьшенное образование бензола.

30 Фигура 17 иллюстрирует гидротермальную устойчивость полностью кристаллического мезоструктурного цеолита H-Y, H-Y[MCM-41], меченного мезо-H-Y по сравнению с традиционным немезолитным цеолитом Al-MCM-41.

35 Фигура 18 иллюстрирует каталитическую активность в реакции крекинга 1,3,5-триизопропилбензола, показанную с помощью зависимости конверсии от времени для полностью кристаллического мезоструктурного цеолита H-MOR[MCM-48], меченного мезо-HMOR, его немодифицированной цеолитной версии H-MOR. Поток He, насыщенный 1,3,5-триизопропилбензолом при 120⁰C, пропускали при 200⁰C со
40 скоростью 50 мл/мин через 50 мг каждого из катализаторов H-MOR[MCM-48] и H-MOR.

45 Фигура 19 иллюстрирует каталитическую активность в реакции крекинга 1,3,5-триизопропилбензола, показанную с помощью зависимости конверсии от времени для полностью кристаллического мезоструктурного цеолита H-ZSM-5[MCM-41], меченного мезо-H-ZSM-5, его немодифицированной цеолитной версии H-ZSM-5. Поток He, насыщенный 1,3,5-триизопропилбензолом при 120⁰C, пропускали при 200⁰C со
50 скоростью 50 мл/мин через 50 мг каждого из катализаторов H-ZSM-5[MCM-4] и H-ZSM-5.

Фигура 20А показывает левую ось Y, которая относится к зависимости конверсии 1,3,5-триизопропилбензола от времени для наноструктуры H-MOR[ZNR] и немодифицированного полностью кристаллического цеолита H-MOR. Правая ось Y
5 относится к временной зависимости соотношения бензол полученный в присутствии H-MOR/бензол, полученный в присутствии H-MOR[ZNR]. Поток He, насыщенный 1,3,5-триизопропилбензолом при 120⁰С, пропускали при 200⁰С со скоростью 50 мл/мин через
10 50 мг каждого из катализаторов H-MOR[ZNR] и H-MOR.

Фигура 20В изображает результаты теста на микроактивность (MAT) в присутствии традиционного полностью кристаллического цеолита H-Y (Si/Al=15) и его
15 полностью кристаллической мезоструктурной версии H-Y[MCM-41].

Фигура 20С изображает состав LPG фракции, полученной в тесте на микроактивность (MAT) в присутствии традиционного полностью кристаллического
20 цеолита H-Y (Si/Al=15) и его полностью кристаллической мезоструктурной версии H-Y[MCM-41].

Фигура 21 изображает зависимость процента потери массы полиэтилена (PE) от температуры для смеси катализаторов в следующих массовых соотношениях: (А): без
25 катализатора, (В): H-ZSM-5:PE 1:2, (С): H-ZSM-5(MCM-41) :PE 1:2, (D): H-ZSM-5 : PE 1:1, (E) H-ZSM-5 : PE 2:1, (F) : H-ZSM-5[MCM-41] : PE 1:1 и (G): H-ZSM-5[MCM-41] : PE 2:1.

Фигура 22 изображает FTIR спектры а) H-Y[MCM-41], б) NH₄-Y[MCM-41], в) NH₂(CH₂)₂NMe₃Cl, д) NH₂(CH₂)₂NMe₃-Y[MCM-41], д) Rh(PPh₃)₃Cl и е)
30 Rh(PPh₃)₃NH₂(CH₂)₂NMe₃-Y[MCM-41].

Раскрытие сущности изобретения

Обозначения

В целях удобства изложения, перед дальнейшим описание изобретения, ниже собраны некоторые термины, используемые в описании, примерах и прилагаемой
40 формуле изобретения. Приведенные определения должны рассматриваться в свете пояснений для оставшейся части описания и быть понятными для специалиста в данной области.

Термин «катализатор» является общепринятым в данной области и относится к
45 любому веществу, оказывающему заметное влияние на скорость химической реакции, которое не расходуется и не претерпевает значительных изменений.

Термин «включать» и «включающий» используются в прямом включающем
50 смысле, означаящим что дополнительный элемент может быть включен.

Термин «крекинг» является общепринятым в данной области и относится к любому процессу расщепления органических соединений на более маленькие молекулы.

Термин «включающий в себя» используется в значении «включающий, но не ограничивающийся». Эти термины являются взаимозаменяемыми.

«МСМ-41» представляет собой композиционный материал фирмы Mobil и относится к аморфному мезопористому оксиду кремния с гексагональной конфигурацией пор, средний размер которых составляет 2-10 нм.

«МСМ-48» представляет собой композиционный материал фирмы Mobil и относится к аморфному мезопористому оксиду кремния с кубической конфигурацией пор, средний размер которых составляет 2-10 нм.

«МСМ-50» представляет собой композиционный материал фирмы Mobil и относится к аморфному мезопористому оксиду кремния с ламеллярной конфигурацией пор, имеющих средний диаметр в интервале 2-10 нм.

Термин «мезопористый» является общепринятым в данной области и относится к пористому материалу с промежуточным размером пор, составляющим 2-50 нм.

Термин «мезоструктура» является общепринятым в данной области и относится к структуре, содержащей мезопоры, контролирующую архитектуру материала в мезоскопическом или нанометрическом масштабе, включая упорядоченные и неупорядоченные мезоструктурные материалы, а также наноструктурные материалы, т.е. материалы, по меньшей мере, одно из измерений которых имеет нанометрический размер, такие как нанотрубки, нанокольца, нанобруски, нанопроволоки, нанопластины и т.п.

Термин «мезоструктурные цеолиты», использованный здесь, относится к кристаллическим мезопористым материалам таким, как алюмофосфаты, галлофосфатам, цинкфосфатам, титанофосфатам и т.п. Мезоструктура таких материалов может характеризоваться упорядоченной мезопористостью (как, например, в МСМ-41, МСМ-48 или SBA-15), неупорядоченной мезопористостью (как в мезоцеллюлярных пенах (MCF), или мезомасштабной морфологией (как в нанобрусках и нанотрубках). Обозначение цеолитная [мезоструктура] используется для определения различных типов мезоструктурированных цеолитов.

Термин «MOR» относится к мордениту, представляющему собой цеолит, орторомбическая кристаллическая структура которого содержит примерно 2 моля натрия и калия и примерно 1 моль кальция. Используемый термин также включает кислотную форму MOR, которая также может быть указана, как «H-MOR».

Обозначение “MSU-S (MFI)” относится к мезопористому материалу из наноразмерных цеолитов с размером пор 2-15 нм. Обозначение (MFI) относится к структуре материала.

5 Обозначение “MSU-S (BEA)” относится к мезопористому материалу из наноразмерных цеолитов с размером пор 1-15 нм. Обозначение (BEA) относится к структуре материала.

10 Термин “PNA” относится к полукристаллической форме MCM-41.

Обозначение “SBA-15” относится к мезопористым (алюмо)силикатам с диаметром пор 30 нм, расположенных в гексагональной ориентации и с толщиной стенок пор до 6 нм.

15 Термин «поверхностно-активный» является общепринятым в данной области техники и относится к поверхностно-активному агенту или веществу, изменяющему природу поверхностей, часто уменьшая поверхностное натяжение воды. Бромистый цетилтриметиламмоний является не ограничивающим область изобретения поверхностно-активным веществом.

20 Обозначение “Y” относится к фожазиту, представляющему собой цеолит, содержащий 2 моля натрия и 1 моль кальция, имеющий октаэдрическую кристаллическую структуру. Этот термин также охватывает кислотную форму Y, которая может быть обозначена, как “H-Y”.

25 Термин «цеолит» определяется в соответствии с International Zeolite Association Constitution (раздел 1.3) и включает в себя природные и синтетические цеолиты, а также молекулярные сита и другие микропористые и мезопористые материалы с родственными свойствами и/или структурой. Кроме этого, термин «цеолит» относится к группе или члену группы структурированных алюмосиликатных минералов, содержащих такие катионы, как натрий и кальций, или реже барий, бериллий, литий, калий, магний и стронций; характеризующихся соотношением (Al+Si): O = примерно 1:2, а также открытой тетраэдрической каркасной структурой, способной к ионному обмену, слабо удерживающей молекулы воды, что способствует обратимой дегидратации. Термин «цеолит» также включает в себя «родственные цеолиту материалы» или «цеотипы», которые получают заменой Si^{4+} или Al^{3+} другими элементами, как случае алюмофосфатов (например, $MeAPO$, $SAPO$, $EIAPSO$, $MeAPSO$ и $EIAPSO$), галофосфатов, цинкофосфатов, титаносиликатов и т.п.

30 Обозначение “ZSM-5” или “ZSM-5 (MFI)” относится к синтетическому цеолиту-5 фирмы Mobil. Этот термин также включает кислотную форму ZSM-5, которая может быть представлена, как “H-ZSM-5”. Обозначение (MFI) относится к структуре.

Полный перечень сокращений, используемых химиками органиками, появляется в первом выпуске каждого тома Journal of Organic Chemistry; этот перечень обычно приводится в таблице под названием Standard List of Abbreviations.

В настоящем изобретении химические элементы идентифицируются в соответствии с Периодической Таблицей Элементов, CAS версия, Handbook of Chemistry and Physics 67th Ed., 1986-87, внутренняя обложка.

Предполагаемые эквиваленты цеолитных структур, подгрупп или других описанных выше композиций включают такие материалы, которые в других отношениях соответствуют им и которые обладают аналогичными общими свойствами (например, биосовместимостью), в которых одно или несколько простых изменений заместителей не оказывает нежелательного влияния на эффективность молекулы в плане достижения намеченной цели. В общем случае соединения изобретения могут быть получены способами, проиллюстрированными общими схемами реакций, например, теми, что приведены ниже, или их модификациями, с использованием доступных исходных материалов, реагентов и традиционных методик синтеза. В таких реакциях также могут использоваться известные варианты, которые не указаны в тексте.

Синтез полностью кристаллических мезоструктурных цеолитов

В последние годы достигнуты значительные успехи в синтезе цеолитов с желаемыми свойствами в результате подбора органической молекулы, используемой в качестве агента регулирующего структуру (SDA), регулирования условий синтеза, и пост-синтетической обработки (Van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C. (издатели) Introduction to Zeolite Science and Practise, 2-nd edition. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, 137; Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, M.E., Nature, 2002, 417, 813-821; Davis, M.E., et al., Chem. Mater., 1992, 4, 756-768; de Moor P-P.E.A. et al., Chem. Eur. J., 1999, 5(7), 2083-2088; Galo, J. de A.A., et al., Chem. Rev., 2002, 102, 4093-4138). В тоже время семейство упорядоченных мезопористых материалов значительно расширяется в результате использования различных поверхностно-активных веществ и соответствующих условий синтеза (Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, M.E., Nature, 2002, 417, 813-821; Galo, J. de A.A., et al., Chem. Rev., 2002, 102, 4093-4138; Ying, J.Y., et al., Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 56-77). Описанное в тексте семейство полностью кристаллических мезоструктурных цеолитов представляет собой однофазный гибридный материал, состоящий из цеолитной структуры с регулируемой мезопористостью, которая образует связь между кристаллическим микропористым и аморфным мезопористым материалом. В соответствии с изобретением, поверхностно-активное вещество используется для пенетрации полностью кристаллической цеолитной

структуры, образующей поры, более конкретно, формирования множества мезопор, по меньшей мере, в части объема полностью кристаллической цеолитной структуры. Поверхность мезопоры окружает каждую мезопору внутри мезоструктуры. Полная кристалличность включает все твердые вещества с одной или несколькими фазами, включая материалы с повторяющейся структурой, на которые ссылаются, как на элементарные ячейки, повторяющиеся на расстоянии, по меньшей мере, 10 нм. Полностью кристаллическая цеолитная структура может быть однокристаллической, монокристаллической или поликристаллической. Термин «поликристалличность» охватывает все твердые вещества, содержащие более одной фазы с повторяющимися структурными фрагментами, на которые ссылаются, как на элементарные ячейки, повторяющиеся на расстояние, по меньшей мере, 10 нм. Полностью кристаллический цеолит подвергают воздействию поверхностно-активного вещества, причем продолжительность такого воздействия, температура и значение pH обеспечивают желаемую мезопористую структуру во всем объеме полностью кристаллического цеолита или в части его объема. Ожидается, что любой полностью кристаллический неорганический материал будет иметь аналогичную структуру, может быть получен аналогичным образом и/или находит аналогичное применение, как, например, описанные цеолит, полностью кристаллический цеолит или цеолиты.

В отличие от Фигуры 1А, Фигура 1В схематически иллюстрирует полностью кристаллический мезоструктурированный цеолит 200 согласно изобретению, отличительные признаки которого полностью кристаллическая цеолитная структура 205 с мезопорами 210, проникающими через объем цеолитной структуры 205. Мезоструктура 215, окружающая мезопоры 210, является полностью кристаллической. Стенка поры или внутренняя стенка между соседними мезопорами имеет толщину 230. Как показано на Фигуре 1В, мезоструктура 215 и мезопоры 210 наблюдаются со стороны 220 цеолитной структуры 205. Хотя это не показано на приведенной схематической иллюстрации, мезоструктура и мезопоры могут наблюдаться с любых сторон мезоструктурного цеолита 200.

Как следует из Фигур 1А и 1В, в отличие от полностью кристаллической мезоструктуры 215 полностью кристаллического мезоструктурированного цеолита 200 согласно изобретению, в материале 100 с агрегированными ядрами кристаллического мезопористого цеолита, стенки пор, окружающие объем мезопор 110 не являются сплошными и напоминают множество кристаллов цеолитных ядер, например, 105а, 105b, 105с.

Для синтеза полностью кристаллических мезоструктурных цеолитов могут применяться разнообразные материалы. Первая стратегия основывается на ближней реорганизации цеолитной структуры в присутствии поверхностно-активного вещества с целью обеспечения мезопористости без потери полной кристалличности цеолита. Цеолит вводят в раствор с заданным значением pH, содержащий поверхностно-активное вещество. Альтернативно, цеолит можно вводить в раствор с заданным значением pH, после чего в раствор добавляют поверхностно-активное вещество. Раствор с регулируемым значением pH может представлять собой основной раствор с pH в интервале 8-12, или 9-11, либо такой раствор может иметь pH около 10. Сила основания и концентрация основного раствора выбираются таким образом, чтобы обеспечить желаемый интервал значений pH. Для этой цели может использоваться любое подходящее основание с желаемым значением pH.

Подходящие поверхностно-активные агенты, которые могут использоваться в соответствии с изобретением, включают катионные, ионогенные, нейтральные поверхностно-активные вещества (ПАВ) и/или их комбинации. Количество поверхностно-активного агента может изменяться, например, в зависимости от ПАВ и цеолита, которые смешивают друг с другом. Согласно одному из вариантов осуществления изобретения масса поверхностно-активного агента примерно равна массе цеолита, добавляемого в раствор. Согласно другому варианту, масса поверхностно-активного агента может составлять половину массы цеолита, добавляемого в раствор.

Полученную смесь подвергают гидротермальной обработке, длительность которой выбирают таким образом, чтобы обеспечить желаемую мезоструктуру полностью кристаллического цеолита, например, H-Y-[MCM-41] представляет собой полностью кристаллическую кислотную форму фожазита, имеющего полностью кристаллическую мезоструктуру, окружающую гексагональную конфигурацию пор. Аналогичным образом, H-Y-[MCM-48] представляет собой полностью кристаллическую кислотную форму фожазита, обладающего полностью кристаллической мезоструктурой, окружающей кубическую конфигурацию пор, а H-Y-[MCM-50] представляет собой полностью кристаллическую кислотную форму фожазита, обладающего полностью кристаллической мезоструктурой, окружающей ламеллярную конфигурацию пор и т.п. Продолжительность и температура обработки взаимосвязаны, вследствие чего при повышенных температурах требуется меньше времени для обеспечения желаемой мезопористости и определенной мезоструктуры, по сравнению с более низкими температурами, когда для достижения такой же мезопористости требуется увеличить продолжительность обработки. Поскольку температура и продолжительность обработки взаимосвязаны, при гидротермальной

обработке смеси может использоваться любая подходящая комбинация указанных параметров. Так, например, может использоваться температурный интервал от комнатной температуры до 60⁰С, с другой стороны может использоваться температурный интервал 100-200⁰С. При температуре 60⁰С или выше, регулируемые температурные условия реализуются в гидротермальных условиях, например, в закрытом реакторе. Продолжительность обработки может изменяться в интервале от одного часа до двух недель.

В двух экспериментах по синтезу, такие параметры, как время, температура, тип и количество цеолита, а также тип и количество поверхностно-активного агента поддерживались постоянными, тогда как значение рН в первом синтезе составляло 9, а во втором синтезе – 11. В результате различных значений рН в двух экспериментах по синтезу, получали две полностью кристаллических цеолитных мезоструктуры, которые отличались друг от друга. Так, полностью кристаллическая цеолитная мезоструктура, синтезированная в растворе с рН 9, характеризуется меньшими поверхностями мезопор, поскольку меньшее число мезопор внедряется в традиционный полностью кристаллический цеолит, тогда, как полностью кристаллическая цеолитная мезоструктура, синтезированная при рН 11, характеризуется большей поверхностью мезопор, поскольку более высокая концентрация основания приводит к увеличению мезопористости.

В синтетических примерах цеолит добавляют в разбавленный раствор NH₄OH, содержащий бромистый цетилтриметиламмоний (СТАВ) в качестве поверхностно-активного вещества. Смесь подвергают гидротермальной обработке при температуре в интервалах 100-200⁰С, 120-180⁰С, 140-160⁰С или при 150⁰С в течение 20 часов или в течение ночи, в результате чего цеолитная структура претерпевает ближние перегруппировки с образованием мезоструктуры типа МСМ-41. При более высоких концентрациях поверхностно-активного вещества и более длительных гидротермальных обработках получают мезоструктурированные цеолиты с мезоструктурой типа МСМ-48. После промывки и сушки, поверхностно-активное вещество удаляют, например, в результате прокаливания или экстракции. Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, полученный материал прокаливают в токе N₂ при максимальной температуре 500-600⁰С, или при 550⁰С, после чего прокаливают на воздухе с целью удаления поверхностно-активного вещества. Способ удаления поверхностно-активного вещества выбирают исходя из соображений, связанных, например, со временем, необходимым для удаления всего поверхностно-активного вещества из мезоструктурного цеолита. Описанная схема синтеза может использоваться для получения мезоструктурных цеолитов с различным типом цеолитных структур.

Без связи с какой-либо теорией предполагается, что раствор с регулируемым значением pH смягчает поверхность традиционного полностью кристаллического цеолита, что облегчает проникновение поверхностно-активного вещества в цеолит и создание мезоструктурного цеолита. В частности, используемые pH условия, позволяют поверхностно-активному веществу проникать в структуру цеолита без его растворения. По мере проникновения поверхностно-активного вещества в цеолит с формированием мезопор, пропитанная часть подвергается воздействию раствора с регулируемым pH и размягчается, что обеспечивает дополнительное проникновение поверхностно-активного агента. Пенетрация продолжается указанным образом в объеме цеолита. Пенетрация в объеме цеолита может происходить в любом направлении или одновременно в различных направлениях, например, проникновение может происходить в направлении оси x, оси y, оси z или в любой комбинации из указанных направлений. Направление или скорость пенетрации необязательно изменяются по линейному закону. Пенетрация может быть упорядоченной, или, необязательно, пенетрация и, следовательно, мезопоры могут быть неупорядоченными или произвольными. Одна или несколько мезопор могут пересекаться, соединяться, конвергировать и/или выравниваться, что оказывает влияние на конфигурацию полученной в результате мезопористой полностью кристаллической мезоструктуры. Поверхностно-активное вещество делает возможным проникновение в полностью кристаллический цеолит с образованием мезопор. Тип используемого ПАВ определяет, по меньшей мере, частично, размер мезопор например, диаметр мезопор и/или поперечное сечение мезопор. Проникание в традиционный полностью кристаллический цеолит не наблюдается в том случае, когда раствор с регулируемым pH, например, раствор основания с pH 10, в регулируемых временных и температурных условиях смешивают с цеолитом в отсутствие поверхностно-активного вещества.

Некоторые традиционные полностью кристаллические цеолиты очень устойчивы (например, ZSM-5, MOR, CHA и т.п.) и в таких цеолитах очень трудно создать мезопоры. В таких случаях сильные основания с pH, например, 11-14, или 12-13, или кислота, например, HF с pH 2-6, или 3-5, или 4 является необходимым агентом для растворения оксида кремния и размягчения поверхности традиционного полностью кристаллического цеолита, обеспечивающего проникновение поверхностно-активного агента и создание мезопор в полностью кристаллическом цеолите.

Традиционные полностью кристаллические цеолиты с плотной структурой (например, ZSM-5) более устойчивы к действию кислот и оснований, чем полностью кристаллические цеолиты с менее плотной структурой. Мало растворимые цеолиты (например, ZSM-5) и/или цеолиты, обладающие плотной структурой, относительно

устойчивы к пенетрации кислотами и основаниями и в этом случае в представленной выше схеме синтеза разбавленный раствор гидроксида тетраметиламмония (ТМА-ОН) с рН 10-14, или раствор кислоты, например, фтористоводородной кислоты, HF, с рН в интервале 2-6 может использоваться вместо разбавленного раствора NH_4OH с рН 9-10. В частности, обработка одним основанием даже при очень высоких значениях рН оказывается недостаточной для размягчения некоторых очень стабильных цеолитов. Кислота, например, HF, растворяет оксид кремния и размягчает структуру плотноструктурированного традиционного полностью кристаллического цеолита (например, ZSM-5). После размягчения традиционного полностью кристаллического цеолита под воздействием HF, рН повышают с помощью основного раствора с рН 9-11 и добавляют подходящее поверхностно-активное вещество в количестве, выбранном в соответствии с количеством цеолита и желаемой объемом мезопор. Воздействие на смесь продолжают в ответствующих временных и температурных условиях, обеспечивающих желаемую мезопористость и мезоструктуру полностью кристаллического мезоструктурного цеолита.

В другом примере синтеза полностью кристаллический цеолит вводят в раствор кислоты с рН -2 – 2, или от -1 до 1, или 0, содержащий нейтральное поверхностно-активное вещество, например, PLURONIC(C) (полученный от BASF (Florham Park, NJ)). Смесь выдерживают при соответствующих температурных условиях в течение времени, которое обеспечивает получение желаемой мезоструктуры. Смесь можно выдерживать при комнатной температуре и перемешивать в течение времени от 1 дня до 1 недели. Альтернативно, смесь также можно подвергать гидротермальной обработке. Согласно одному варианту осуществления изобретения смесь подвергают гидротермальной обработке при 120°C в течение времени от 4 часов до 1 недели. Полученные мезопоры имеют диаметр в интервале 5-60 нм. Поверхность мезопор окружает каждую мезопору мезоструктуры.

Размер и архитектура мезопор может регулироваться хорошо известными способами такими, как использование поверхностно-активных агентов с различной длиной алифатической цепочки, неионогенных поверхностно-активных веществ, триблоксополимеров, агентов набухания и т.п. Так, использование поверхностно-активного агента с длинной алифатической цепочкой увеличивает размер пор и наоборот, использование поверхностно-активного агента с меньшей длиной алифатической цепочки уменьшает размер пор. Применение агента набухания приводит к увеличению мицелл ПАВ. Любые средства, влияющие на размер мезопор и архитектуру мезоструктуры, могут использоваться по отдельности или совместно. Различные виды обработки после синтеза

(например, силанирование, прививка, функционализация поверхности, ионный обмен, иммобилизация гомогенных катализаторов и осаждение металлических нанокластеров) могут применяться для улучшения текстурных свойств материалов и/или модификации химических характеристик их поверхности.

Другой аспект изобретения относится к мезоструктурам, например, показанным на Фигуре 1С. Такие мезоструктуры могут быть получены в результате растворения цеолита в среде с регулируемым значением рН, как в кислой, так и в основной среде, с последующей гидротермальной обработкой в присутствии поверхностно-активного агента. Походящие поверхностно-активные вещества включают катионные, ионогенные, нейтральные ПАВ и/или их комбинации. Количество используемого поверхностно-активного вещества может изменяться, например, в зависимости от выбранного поверхностно-активного вещества и выбранного цеолита. Так, например, масса поверхностно-активного вещества может быть равной массе добавленного в раствор цеолита, с другой стороны масса поверхностно-активного вещества может составлять половину массы добавленного в раствор цеолита. При использовании основной среды с регулируемым значением рН, значение рН, которое приводит к растворению цеолита составляет 10-14. В случае кислой среды с регулируемым рН, значение рН, которое приводит к растворению цеолита составляет от -2 до 2, при использовании HF рН имеет значение в интервале 2-6. При таких крайних значениях рН получают мезопористое твердое вещество, стенки пор которого вначале являются аморфными. Далее стенки пор могут трансформироваться в цеолитную фазу, что не влияет или влияет на мезопористую структуру. В частности, после того, как цеолит подвергают обработке в жестких рН условиях, устанавливают значение рН 10 добавлением, например, NH_4OH и поверхностно-активного вещества (например, СТАВ) с получением само-собирающегося частично растворенного цеолита. Такая синтетическая смесь может быть подвергнута гидротермальной обработке или перемешиванию при комнатной температуре в течение времени, позволяющего получить высокостабильный мезопористый аморфный алюмосиликат. В частности, при гидротермальной обработке синтетической смеси, например, при $100\text{-}150^\circ\text{C}$, получают высокостабильный мезопористый аморфный алюмосиликат. Синтетическая смесь также может перемешиваться при комнатной температуре в течение достаточного времени (от 4 часов до 1 дня) с получением высокостабильного мезопористого аморфного алюмосиликата. Мезопористый аморфный алюмосиликат сохраняет мезопористость после кипячения с обратным холодильником в течение 48 часов. Кислотность полученного материала выше кислотности аморфных мезопористых материалов, полученных из не-цеолитных источников оксида кремния и

оксида алюминия. В том случае, когда синтетическую смесь подвергают более длительной гидротермальной обработке (от 12 часов до 2 недель) получают цеолитную мезоструктуру. В результате регулирования условий синтеза (например, pH, длительности обработки, температуры, типа цеолита, концентрации поверхностно-активного вещества) могут быть получены различные цеолитные наноструктуры, например, нанотрубки, нанокольца, нанобруски, нанопроволока, наноленты, нановолокна, нанодиски и т.п. Как показано на Фигуре 1С наноструктура, включающая например, нанобруски может быть получена из соседних элементов (например, первого нанобруска и соседнего второго нанобруска). Между соседними элементами (например, между соседними нанобрусками) могут образовываться пустоты. Каждый наноструктурный элемент определяет множество пор (например, структура каждого нанобруска включает поры). Различные элементы могут объединяться внутри единой наноструктуры, например, нанобрусочек может находиться по соседству с нанокольцом.

Согласно такому подходу, цеолитные нанобрусочки (ZNRs) могут быть получены с использованием трех стадий, включающих: (i) обработку цеолита основанием в среде с регулируемым значением pH с целью частичного растворения цеолита и получения суспензии аморфного алюмосиликата; (ii) регулирование pH и добавление поверхностно-активного вещества с целью получения MCM-41, и (iii) гидротермальную обработку полученного в результате твердого материала при температуре в интервале 100-200⁰С в течение времени от 12 часов до 2 недель. На последней стадии MCM-41 (гексагональная конфигурация пор) мезоструктура вначале трансформируется в MCM-48 (кубическая конфигурация пор) и затем трансформируется в MCM-50 (ламеллярная конфигурация пор), тогда как стенки аморфных пор трансформируются в кристаллическую цеолитную фазу. MCM-50 представляет собой ламеллярную структуру и является предшественником цеолитных наноструктур, включающих нанотрубки, нанокольца, нанобрусочки, нанопроволоку, нанопластины и т.п. Конкретная наноструктура, образующаяся с использованием стадий (i)-(iii), определяется выбором цеолита, поверхностно-активного вещества, температуры, продолжительности обработки и значения pH. Цеолит и другие условия могут выбираться таким образом, чтобы получить одну наноструктурную форму (например, только нанобрусочки) или, альтернативно, множество наноструктурных форм. Без связи с какой-либо теорией предполагается, что такие наноструктуры достигаются, по меньшей мере, частично, из-за того, что цеолит, растворенный в растворе с регулируемым pH с образованием суспензии аморфного алюмосиликата, в некоторой степени сохраняет цеолитную связность, характерную для исходного цеолитного материала. Предполагается, что некоторые характеристичные ИК-спектральные полосы цеолита сохраняются при

растворении в растворе, например, в суспензии аморфного алюмосиликата. В отличие от этого даже при растворении цеолита с получением суспензии аморфного алюмосиликата, оксида алюминия и оксида кремния или аморфного алюмосиликата в соответствие с описанными выше стадиями (i)-(iii) не происходит образования наноструктуры. По-видимому, строительные блоки связности, присутствующие в растворенном цеолите играют определенную роль в формировании наноструктур.

Хотя рассматриваемые наноструктуры являются кристаллическими они не полностью кристалличны. Они содержат несколько звеньев в одном направлении и являются полукристаллическими или поликристаллическими. Термин «полукристаллические или поликристаллические» относится, например, к наноразмерным кристаллам, кристаллическим ядрам или кристаллитам, которые могут агрегироваться с образованием твердого материала. Элементарные ячейки представляют собой простейшие повторяющиеся звенья в кристаллической структуре или кристаллическом материале. Такие наноструктуры имеют открытую структуру. Они характеризуются высокой площадью поверхности из-за пространственной протяженности структуры, а также из-за наличия промежутков между составными структурами или пустотами внутри самих структур. Такие наноструктуры также характеризуются высокой внешней площадью поверхности. Согласно одному из вариантов, одна наноструктура находится по соседству с другой наноструктурой. На Фигуре 1С представлено ТЕМ изображение наноструктурированного цеолита согласно изобретению, в котором наноструктурная форма включает нанобруски. Толщина таких нанобрусков составляет 5нм. Как показано на рисунке, нанобруски находятся по соседству друг с другом и кривой, огибающей нанобруски. Фон изогнутых брусков, видимый на ТЕМ изображении находится в области шума и может не приниматься во внимание.

Цеолито-подобные материалы, представляющие растущее семейство неорганических и органо/неорганических молекулярных сит, также могут использоваться в качестве предшественников для синтеза мезоструктурных цеолитов, поскольку описанные выше синтетические способы могут быть адаптированы к большому числу материалов.

В мезоструктурных цеолитах и способах их получения согласно изобретению используются доступные, дешевые, не токсичные, не образующие отходов материалы. Предшествующие попытки получения цеолитов с улучшенной пористостью, включали использование большего числа стадий, характеризовались ограниченным регулированием конечной структуры и предусматривали использование более дорогостоящих и токсичных материалов. Предложенный способ уменьшает материальные затраты и улучшает

производительность известных способов, а также предусматривает меньшее число стадий для получения цеолитов с улучшенной пористостью. Кроме этого, способы изобретения обеспечивают получение полностью кристаллических мезоструктурированных цеолитов.

5 Кроме этого, способы изобретения обеспечивают получение наноструктурных цеолитов с высокой площадью поверхности.

Структура мезоструктурированных цеолитов

10 Гибридную структуру мезоструктурных цеолитов изучали методом рентгеновской дифракции (XRD). На фигурах 1D-3 приведены рентгенограммы цеолитов H-Y[MCM-41], H-MOR[MCM-41] и H-ZSM-5[MCM-41], соответственно. В используемых в тексте наименованиях цеолитов, например, H-Y[MCM-41], вначале приводится обозначение

15 исходной цеолитной структуры, например, H-Y и затем в скобках приводится название мезоструктуры, например, [MCM-41]. Мезоструктурный цеолит H-Y[MCM-41] сохраняет полную кристалличность цеолита H-Y и характеризуется гексагональными порами [MCM-

20 41]. Полностью кристаллическая мезоструктура окружает гексагональные поры, сформированные способом изобретения. Таким образом, полученная структура представляет собой полностью кристаллический H-Y материал, характеризующийся мезоструктурой [MCM-41] типа.

25 Фигура 1D изображает рентгенограмму мезоструктурного цеолита H-Y[MCM-41], из которой видно, что в системе присутствуют как упорядоченная мезоструктура MCM-41 (характеризующая XRD пиками при малых углах), так и цеолитная полностью

30 кристаллическая структура H-Y. Фигура 2 изображает рентгенограмму мезоструктурного цеолита H-MOR[MCM-41], из которой видно, что в системе присутствуют как упорядоченная мезоструктура MCM-41 (характеризующая XRD пиками при малых углах),

35 так и цеолитная полностью кристаллическая структура H-MOR. Фигура 3 изображает рентгенограмму мезоструктурного цеолита H-ZSM-5[MCM-41], из которой видно, что в системе присутствуют как упорядоченная мезоструктура MCM-41 (характеризующая

40 XRD пиками при малых углах), так и цеолитная полностью кристаллическая структура H-ZSM-5. Как следует из Фигур 1D-3, высокоинтенсивные пики, как при низких, так и при высоких значениях $2\theta^0$ свидетельствуют о присутствии упорядоченной мезоструктуры и цеолитной кристалличности семейства рассматриваемых материалов. Во всех случаях

45 пики при низких значениях $2\theta^0$ могут быть отнесены к гексагональной симметрии, указывающей на присутствие MCM-41, тогда, как хорошо выраженные XRD пики при высоких значениях $2\theta^0$ соответствуют цеолитам Y, MOR и ZSM-5, соответственно.

50 Сделанное наблюдение является очень важным, поскольку дальняя кристалличность ранее наблюдалась в мезопористых металлооксидах и лишь полукристалличность (за счет

присутствия цеолитных нанокластеров) достигалась в толстостенных мезопористых материалах, полученных с использованием трехблочных сополимеров (Kloetstra, K.R., et al., Chem. Commun, 1997, 23, 2281-2282; Liu, Y. et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 7, 1255-1258; On, D.T., et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 17, 3248-3251).

Связность мезоструктурных цеолитов изучалась методом ИК-спектроскопии (FTIR) (см. Фигуры 4-6). На фигуре 4 изображены характерные пики FTIR для полностью кристаллического мезопористого цеолита H-Y[MCM-41], меченного мезо-H-Y и цеолита Y. На фигуре 4 FTIR спектр полностью кристаллического мезоструктурного цеолита H-Y[MCM-41], меченного мезо-H-Y представлен верхней линией, а FTIR спектр немодифицированного традиционного полностью кристаллического цеолита H-Y представлен нижней кривой. Фигура 5 изображает FTIR спектр H-Y[MCM-41] (верхняя группа, верхняя кривая), H-MOR[MCM-41] (верхняя группа, средняя кривая), H-ZSM-5[MCM-41] (верхняя группа, нижняя кривая), и FTIR спектры их полностью кристаллических цеолитных версий в традиционной немодифицированной форме, H-Y (нижняя группа, верхняя кривая), H-MOR (нижняя группа, средняя кривая), H-ZSM-5 (нижняя группа, нижняя кривая). Верхняя часть спектральных кривых относится к полностью кристаллическому мезоструктурному цеолиту H-Y[MCM-41], а нижняя группа спектральных кривых относится к немодифицированному полностью кристаллическому цеолиту H-Y. Спектр полностью кристаллического мезоструктурного цеолита H-MOR[MCM-41] представлен средней линией верхней части спектра, а спектр немодифицированного полностью кристаллического цеолита H-MOR представлен средней линией нижней части спектра. Спектр полностью кристаллического мезоструктурного цеолита H-ZSM-45[MCM-41] представлен нижней линией верхней группы кривых, а спектр немодифицированного полностью кристаллического цеолита H-ZSM-5 представлен нижней линией нижней группы. На фигуре 5 наблюдается совпадение между каждым полностью кристаллическим мезоструктурным цеолитом и соответствующим немодифицированным полностью кристаллическим цеолитом, что свидетельствует о наличии связности в полностью кристаллических мезоструктурных цеолитах. Фигура 5 демонстрирует прекрасное совпадение между ИК-спектрами полностью кристаллических мезоструктурных цеолитов H-Y[MCM-41], H-MOR[MCM-41] и H-ZSM-5[MCM-41] и их соответствующих немодифицированных полностью кристаллических цеолитных версий H-Y, H-MOR, H-ZSM-5, в отличие от высокостабильного Al-MCM-41, ИК-спектр которого характеризуется лишь одним широким пиком, что связано с неполной цеолитной связностью (Liu, Y., Pinnavaia, T., J. Mater. Chem., 2002, 12, 3179-3190; Kloetstra, K.R., et al., Chem. Commun, 1997, 23, 2281-

2282; Liu, Y. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 7, 1255-1258). Пик при длине волны 960см^{-1} в спектре мезоструктурного цеолита H-Y[MCM-41], характеризующий силанольные группы на поверхностях стенок, может служить дополнительным свидетельством мезопористой/цеолитной гибридной природы мезоструктурных цеолитов (Geidel, E., et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 65, 31-42).

Сведения о наличии хорошо выраженной мезопористости в мезоструктурных цеолитах могут быть получены изучением физической абсорбции азота при 77К (Storck, S., et al., *Applied Catalysis A: General*, 1998, 17, 137-146). На фигурах 6-8 представлены изотермы абсорбции азота при 77К для полностью кристаллических мезоструктурных цеолитов H-Y[MCM-41], H-MOR[MCM-41] и H-ZSM-5[MCM-41], соответственно, и их немодифицированных цеолитных версий H-Y, H-MOR и H-ZSM-5. Наличие хорошо выраженной мезопористости с узким распределением размера пор по диаметру очевидно для каждого мезоструктурного образца. Размер мезопор регулируется таким образом, что диаметр или площадь сечения каждой мезопоры в конкретном полностью кристаллическом мезоструктурном цеолите подпадают в узкое распределение размера пор по диаметру. Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, в полностью кристаллических мезоструктурных цеолитах более 95% мезопор имеют размер (например, диаметр и/или площадь поперечного сечения), составляющий плюс-минус 10% от среднего размера пор. Согласно другому варианту, более 95% мезопор имеют размер (например, диаметр и/или площадь поперечного сечения), составляющий плюс-минус 30% от среднего размера пор. В соответствие с еще одним вариантом осуществления изобретения, более 95% мезопор имеют размер (например, диаметр и/или площадь поперечного сечения), составляющий плюс-минус 75% от среднего размера пор. Каждая стенка поры или поверхность мезопоры, окружающая мезопору с регулируемым диаметром имеют практически одинаковый размер. Полностью кристаллические мезоструктурные цеолиты изобретения характеризуются регулируемой мезопористостью площади поперечного сечения пор. В случае мезопор практически цилиндрической формы, такие поры помимо площади поперечного сечения могут характеризоваться диаметром. Однако, в том случае, когда форма мезопор отличается от цилиндрической и является, например, щелевидной, червеобразной, например, с изменением диаметра, по глубине поверхности, окружающей мезопору, или в случае неопределенных форм, по меньшей мере, часть поверхности мезопоры характеризуется регулируемой площадью поперечного сечения. Размер мезопор может регулироваться выбором поверхностно-активного вещества и/или его количеством, используемым при получении полностью кристаллического мезоструктурного цеолита из традиционного немодифицированного

полностью кристаллического цеолита. Предпринятые ранее попытки внедрения мезоструктур в цеолиты не привели к достижению такой регулируемой мезопористости, которая обеспечивает практически одинаковый размер всех мезопор в цеолите (например, диаметра и/или площади поперечного сечения) и регулируемую конфигурацию пор (например, [MCM-41] с гексагональной конфигурацией пор). Напротив, предпринятые попытки формирования мезоструктур в цеолитах привели к широкому распределению пор по размеру с комбинацией пор малого, среднего и большого размера, пор разной формы и нерегулируемой конфигурации.

В образец может быть введен большой объем мезопористости. Так, на фигуре 6 показано, что объем мезопор примерно удваивается при мезоструктурировании цеолита. В соответствии с принципами изобретения, в рассматриваемом примере немодифицированный цеолит H-Y имел объем мезопор $30 \text{ см}^3/\text{г}$, тогда как полностью кристаллический мезоструктурный цеолит меченный мезо-H-Y, представляющий собой HY[MCM-41], имеет объем мезопор $0,65 \text{ см}^3/\text{г}$. Традиционные цеолиты адсорбируют азот только при низких давлениях, давая изотермы типа I, которые характерны для микропористых материалов (Storck, S., et al., Applied Catalysis A: General, 1998, 17, 137-146). Однако полностью кристаллические мезоструктурные цеолиты согласно изобретению демонстрируют резкое поглощение азота при повышенных парциальных давлениях ($P/P_0 \sim 0,3$), что является характерным признаком мезоструктурных материалов с узким распределением пор по размеру (диаметр пор $\sim 2,5 \text{ нм}$) (Storck, S., et al., Applied Catalysis A: General, 1998, 17, 137-146). Фигуры 6-8 демонстрируют аналогичные результаты, полученные для мезоструктурных цеолитов H-Y[MCM-41], H-MOR[MCM-41], и H-ZSM[MCM-41], а также их немодифицированных традиционных цеолитных версий H-Y, H-MOR и H-ZSM-5. Фигура 9 изображает объемы пор мезоструктурных цеолитов (темные колонки) H-Y[MCM-41] (слева), H-MOR[MCM-41] (в центре) и H-ZSM-5[MCM-41] (справа) и их цеолитных версий (светлые колонки) H-Y (слева), H-MOR (в центре) и H-ZSM-5 (справа). По сравнению с традиционными цеолитами, полностью кристаллические мезоструктурные цеолиты согласно изобретению характеризуются более, чем удвоенным объемом пор (Фигура 9), что связано с включением хорошо развитой мезопористости с узким распределением пор по диаметру. Из данных, представленных на фигуре 9 также следует, что объем включенной мезопористости может регулироваться. Объем мезопористости полностью кристаллического мезоструктурного цеолита может регулироваться, например, изменением процентного количества добавленного поверхностно-активного вещества относительно количества цеолита. Другие факторы влияющие на объем мезопор включают используемые значения pH,

продолжительность и температуру обработки. Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, объем добавленной среды с регулируемым значением pH выбирается таким образом, чтобы обеспечивать желаемую концентрацию поверхностно-активного вещества с учетом количества цеолита. Объем пор выражают в см³/г, кубических сантиметрах пор на грамм цеолита. Объем пор полностью кристаллического мезоструктурного цеолита может составлять 0,05-2см³/г, или 0,5-1см³/г. Размер и объем мезопор регулируется типом и количеством поверхностно-активного вещества, используемого для создания цеолитной мезоструктуры из цеолита. Временные и температурные условия также оказывают влияние на размер и/или объем мезопор.

Мезоструктурные цеолиты характеризуются резким газопоглощением при низких парциальных давлениях, что свидетельствует о присутствии микропористости и несколько увеличенном размере пор. Как хорошо известно в синтезе мезопористых твердых материалов с поверхностно-активным шаблоном, размер мезопор в мезоструктурных цеолитах может легко регулироваться в результате изменения длины алифатической цепочки используемого ПАВ (Corma, A., Chem. Rev. 1997, 97, 2373-2419; Linssen, T., Cassiers, K., Cool, P., Vansant, E.F., Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 103, 121-147; Ying, J.Y., et al., Angev. chem.. Int. Ed., 1999, 38, 56-77). Диаметр мезопоры также может регулироваться, например, в результате выбора типа поверхностно-активного вещества и/или его количества.

Предпринятые ранее попытки получения цеолитных мезопористых материалов приводили к разделению фаз на цеолит и аморфные мезопористые твердые вещества (Karlsson, A., et al., Microporous and Mesoporous Material, 1999, 27, 181-192; Huang L., et al., J. Phys. Chem. B. 2000, 104, 2817-2823). Более того, некоторые авторы отмечают трудность получения тонкостенных мезопористых материалов таких, как MCM-41 с цеолитными стенками, что связано с поверхностным натяжением, вызванным высокой кривизной структуры (Yang, P., et al., Nature, 1998, 396, 152-155).

Согласно одному из аспектов изобретения, полностью кристаллический мезоструктурный цеолит получают, согласно описанному выше методу, в результате воздействия на традиционный цеолит подходящего раствора с регулируемым значением pH, содержащего нужную концентрацию выбранного поверхностно-активного вещества, при временных и температурных условиях, обеспечивающих получение мезопор желаемого размера и объема. Полностью кристаллический мезоструктурный цеолит сохраняет практически такой же профиль внешней поверхности (например, такой же наружный размер и внешнюю форму) и имеет практически такой же периметр, что и немодифицированный традиционный полностью кристаллический цеолит, используемый

для получения полностью кристаллического мезоструктурного цеолита. Подходящие немодифицированные традиционные цеолиты могут иметь размер элементарной ячейки в интервале от 400 нм до 5 микрон. Условия, используемые для формирования мезопор, не оказывают существенного влияния на внешний размер, внешнюю форму или периметр немодифицированного цеолита. Плотность полностью кристаллического мезоструктурного цеолита меньше плотности немодифицированного цеолита, причем различие в плотностях связано с удалением цеолита при формировании мезопор. Кроме этого, при получении полностью кристаллического мезоструктурного цеолита из полностью кристаллического традиционного немодифицированного цеолита, полностью кристаллический мезоструктурный цеолит сохраняет полную кристалличность традиционного немодифицированного цеолита.

Если немодифицированный традиционный цеолит имеет определенный химический состав каркаса, то после формирования мезопор в традиционном цеолите, химический состав каркаса полученного полностью кристаллического мезоструктурного цеолита остается практически таким же, как химический состав каркаса немодифицированного традиционного цеолита, используемого в качестве исходного материала. Химический состав немодифицированного традиционного цеолита может изменяться в направлении от наружной поверхности (например, от периметра цеолита) до внутреннего ядра. Однако, химический состав каркаса традиционного немодифицированного цеолита, изменяющийся или неизменяющийся в направлении от периметра к внутреннему ядру цеолита, остается неизменным при формировании мезопор. Таким образом, формирование мезопор с целью создания полностью кристаллического мезопористого цеолита не вносит химических изменений в каркас традиционного цеолита. Стехиометрический состав цеолита не изменяется при переходе от немодифицированного традиционного полностью кристаллического цеолита к полностью кристаллическому мезоструктурному цеолиту.

Предыдущие попытки создания мезоструктур в цеолитах приводили к изменению химического состава каркаса немодифицированного традиционного цеолита. Так, например, при использовании цеолитов, содержащих Si и Al, в известных методах проводили их обработку основанием, выбранным таким образом, чтобы удалять из цеолита больше Al, чем Si. При использовании таких способов деалюминирования происходит изменение, по меньшей мере, части химического состава каркаса цеолита, в частности изменяется количество тетракоординированного оксида алюминия. При использовании методов изобретения на цеолитах, содержащих Si и Al, оксид алюминия в

каркасе мезоструктурированного цеолита согласно изобретению остается в тетракоординированном состоянии.

5 Прямое доказательство гибридной однофазной природы мезоструктурных цеолитов было получено методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ). Фигура 10а и 10b демонстрируют две детали H-Y[MCM-41] мезоструктурной цеолитной
10 микроструктуры при различных фокусных расстояниях и на полученных изображениях можно видеть, что кристалличность и упорядоченная мезопористость присутствуют в одной фазе. Дополнительные ТЕМ изображения мезоструктурных цеолитов приведены на Фигурах 11-12.

15 Дополнительное подтверждение гибридной природы мезоструктурных цеолитов дает катализ. Такие цеолиты характеризуются наличием мезопор, высокой площадью поверхности и толщиной стенки поры или внутренней стенки между соседними мезопорами, составляющей ~ 2нм. Эти характеристики могут обеспечить доступ
20 массивных молекул и уменьшить внутрикристаллическое диффузионное сопротивление в полностью кристаллических мезоструктурных цеолитах согласно изобретению по сравнению с традиционными немодифицированными цеолитами. Следовательно, мезоструктурные цеолиты должны обладать повышенной каталитической активностью в
25 отношении массивных молекул по сравнению с традиционными цеолитами.

Так, например, полукристаллические мезопористые материалы такие, как
30 нанокристаллические алюмосиликаты PNAs и Al-MSU-S_(MFI), демонстрируют значительно более низкую активность в крекинге кумола (которая обычно коррелирует с Брэнстедовской кислотностью), чем традиционный H-ZSM-5. Однако мезоструктурные цеолиты обладают даже более высокой активностью, чем цеолиты, что вероятно связано с
35 их полностью кристаллической цеолитной структурой и наличием мезопор. Так, например, H-ZSM-5[MCM-41] превращает 98% кумола при 300⁰С, тогда как степень превращения кумола в аналогичных условиях и присутствии промышленного H-ZSM-5 составляет 95%.
40

Фиксация химических фрагментов на мезоструктурных цеолитах была
45 подтверждена методом инфракрасной спектроскопии (FTIR). Чистые химические вещества, подлежащие фиксации, мезоструктурные цеолиты и разновидности модифицированных мезоструктурных цеолитов, полученные согласно способу изобретения анализировались методом FTIR. Модифицированные мезоструктурные цеолиты проявляли полосы FTIR химических фрагментов, которые не исчезали после
50 промывки образцов.

Некоторые из химических фрагментов, закрепленных на мезоструктурных цеолитах использовались в качестве лигандов для гомогенного катализатора. Такое закрепление гомогенного катализатора было подтверждено методом ИК-спектроскопии (FTIR), а также каталитическим тестированием, как гомогенных катализаторов, так и гомогенных катализаторов, закрепленных на мезоструктурном цеолите. Эти эксперименты повторяли после промывки образцов и при этом не наблюдали никаких изменений, что свидетельствует о применимости рассматриваемого способа для закрепления как химических фрагментов, так и гомогенных катализаторов.

Промышленная применимость

Уникальная структура мезоструктурированных цеолитов может найти применение в различных областях с учетом некоторых ограничений, связанных с использованием традиционных цеолитов. Поскольку катализ является наиболее важной областью применения цеолитов, особое внимание уделено использованию мезоструктурных цеолитов в этой области (Van Beckman, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P, A., Jansen, J.C. (editors). Introduction to Zeolite Science and Practice, 2nd edition. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, vol. 137; Corma, A., Chem. Rev. 1997, 97, 2373-2419; Davis, M.E., Nature 2002, 417, 813-821).

Комбинация мезоструктуры, высокой площади поверхности и регулируемого размера пор, или внутренней толщина стенок (~ 2 нм) между соседними мезопорами, должна обеспечить доступ массивных молекул и уменьшить внутрикристаллический диффузионный барьер. В результате, можно ожидать, что каталитическая активность мезоструктурных цеолитов в отношении массивных молекул будет выше активности традиционных цеолитов. В этом отношении можно сослаться на результаты, представленные на фигурах 13-14. Результаты, представленные на Фигурах 13-20 относятся к реакции каталитического крекинга 1,3,5-триизопропилбензола с образованием 1,3-диизопропилбензола. 1,3,5-Триизопропилбензол представляет собой одно из соединений, присутствующих в сырой нефти, а 1,3-диизопропилбензол является продуктом реакции, представляющим компонент бензина. Представленные эксперименты иллюстрируют превращение молекул, содержащихся в сырой нефти, крекирующихся в бензин.

Фигура 13 иллюстрирует процесс каталитического крекинга 1,3,5-триизопропилбензола с использованием цеолита H-Y. Процесс каталитического крекинга характеризуется ограничениями по селективности и/или эффективности, что связано с диффузионными ограничениями из-за малого размера пор цеолита H-Y. Поскольку

традиционный непревращенный цеолитный кристалл характеризуется диффузионными ограничениями, продукту реакции, например, 1,3-диизопропилбензолу, трудно выходить из объема цеолита. В результате в ходе крекинга и образования легких соединений образуется избыточное количество нежелательных продуктов таких, как кумол, бензол и кокс. Фигура 14 иллюстрирует процесс каталитического крекинга 1,3,5-триизопропилбензола в присутствии мезоструктурного цеолита согласно изобретению, В отличие от каталитического крекинга в присутствии немодифицированного традиционного цеолита H-Y, больший размер пор, регулируемый объем мезопор и регулируемая толщина внешней стенки или стенки пор, характеризующие полностью кристаллический мезоструктурный цеолит, способствуют выходу желаемых продуктов, например, 1,3-диизопропилбензола, из мезоструктуры и уменьшают степень избыточного крекинга, приводящего к образованию кумола, бензола и кокса. В результате увеличивается селективность процесса крекинга по желаемому продукту, 1,3-диизопропилбензолу.

Кислотные катализаторы с развитыми ультрабольшими порами особенно желательны для многочисленных применений, в частности для каталитического крекинга газовой фракции нефти, когда небольшие изменения в каталитической активности или селективности обеспечивают значительный экономический эффект (Venuto, P.B., Habib, E.T., Jr. Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts. Marcel Dekker, New York, 1979; Harding, R.H., et al., Appl. Catal. A: Gen., 2001, 221, 389-396; Dagnan, T.F., et al., Microporous Mesoporous Mater., 200, 35-36, 245-252). В качестве тестовой реакции изучалась реакция каталитического крекинга 1,3,5-триизопропилбензола (критический размер $\sim 0,95$ нм) с образованием 1,3-диизопропилбензола. Фигура 15 иллюстрирует активность катализаторов в процессе каталитического крекинга 1,3,5-триизопропилбензола, показанную в виде зависимости выхода в 1,3-диизопропилбензол от времени в присутствии мезоструктурного цеолита H-Y[MCM-41], представляющего собой меченный мезо-H-Y, цеолита H-Y, и традиционного Al-MCM-41. Каталитический крекинг осуществляли при 200⁰C пропуская 50 мл/мин He, насыщенного 1,3,5-триизопропилбензолом при 120⁰C, через 50 мг каждого из катализаторов. Мезоструктурный цеолит H-Y[MCM-41] демонстрировал высокую каталитическую активность в рассматриваемой реакции крекинга в течение 400 минут при 200⁰C (конверсия 93%) по сравнению с результатом, полученным в присутствии цеолита H-Y (конверсия 71%) и мезопористого Al-MCM-41 (конверсия 39%) (см. Фигуру 15). Полученный результат рассматривался, как влияние комбинации сильной кислотности и мезоструктурной природы катализатора. Мезопоры и мезоструктура, окружающая

мезопоры, существенно облегчают диффузию углеводорода в объеме H-Y[MCM-41], что приводит к повышению конверсии. Мезоструктурный цеолит H-Y[MCM-41] стабилен и сохраняет целостность мезоструктуры даже в жестких условиях. Фигура 17 демонстрирует гидротермальную стабильность H-Y[MCM-41] в сравнении с немезолитным цеолитом Al-MCM-41. Так, например, мезоструктурная целостность мезоструктурного цеолита H-Y[MCM-41], меченного мезо H-Y, сохраняется даже после его кипячения в течение нескольких дней и при этом сохраняется высокая активность в превращении 1,3,5-триизопропилбензола (87% конверсия в 1,3-диизопропилбензол через 400 минут) даже в условиях такой жесткой обработки. Термин «кипячение» используется для удобства изложения, однако, конкретная обработка материала включает суспендирование твердого вещества в воде и кипячение воды и твердого материала с обратным холодильником. См. Фигуру 17. Полученный результат иллюстрирует более высокую гидротермальную стабильность H-Y[MCM-41] по сравнению с Al-MCM-41, который в указанных условиях теряет активность и упорядоченную мезоструктуру. Полученные результаты показывают, что гидротермально стабильный H-Y[MCM-41] представляет собой кристаллический материал, причем его кристалличность сильно отличается от кристалличности аморфного Al-MCM-41, структура которого разрушается после кипячения и делает невозможным превращение значительных количеств субстрата в ходе каталитического крекинга.

Фигура 19 иллюстрирует каталитическую активность в крекинге 1,3,5-триизопропилбензола, представленную зависимостью конверсии от длительности обработки в присутствии H-ZSM-5[MCM-41], меченного мезо-H-ZSM-5, и его цеолитной версии, H-ZSM-5. Поток He, насыщенного 1,3,5-триизопропилбензолом при 120⁰C, пропускали при 200⁰C со скоростью 50 мл/мин через 50мг каждого из катализаторов, H-ZSM-5[MCM-41], и H-ZSM-5. H-ZSM-5 использовали в качестве важной добавки в катализатор крекинга, которая повышает производительность по пропилену и улучшает октановое число бензина (Degnan, T.F., et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, 35-36, 245-252). Однако, из-за малого размера пор, H-ZSM-5 неактивен в крекинге 1,3,5-триизопропилбензола при 200⁰C (конверсия в 1,3-диизопропилбензол через 400 минут меньше 1%). Введение мезоструктуры MCM-41 в цеолит (H-ZSM-5[MCM-41]) приводит к значительному повышению активности катализатора, обеспечивая через 400 минут 40% конверсию 1,3,5-триизопропилбензола в 1,3-диизопропилбензол (см. фигуру 19). В рассматриваемом случае высокая активность является следствием наличия мезопор и высокой кислотности мезоструктурного цеолита.

В настоящее время известно более 135 различных цеолитных структур, но лишь около 12 из них находят промышленное применение, главным образом цеолиты с 3-D структурой пор (Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, M.E., Nature, 2002, 417, 813-821). Внедрение 3-D мезопор особенно благоприятно для цеолитов с 1-D и 2-D поровой структурой, поскольку такая структура значительно облегчает внутрикристаллическую диффузию. Цеолиты с 1-D и 2-D поровой структурой не находят широкого применения поскольку такая структура пор не является оптимальной. С целью иллюстрации потенциальных возможностей мезоструктурной обработки цеолитов с низкой взаимосвязанностью пор, H-MOR с 1-D порами получали с использованием MCM-41 мезоструктуры в результате воздействия на цеолит H-MOR с 1-D порами раствора с регулируемым значением pH в присутствии поверхностно активного агента в описанных выше временных и температурных условиях. Полученный H-MOR[MCM-48] с 3-D мезоструктурами исследовали в реакции каталитического крекинга 1,3,5-триизопропилбензола при 200⁰C. Фигура 18 иллюстрирует каталитическую активность в крекинге 1,3,5-триизопропилбензола, на примере зависимости конверсии 1,3,5-триизопропилбензола от времени обработки в присутствии H-MOR[MCM-48] меченного мезо-HMOR и его цеолитной версии H-MOR. Поток He, насыщенного 1,3,5-триизопропилбензолом при 120⁰C, пропускали при 200⁰C со скоростью 50 мл/мин через 50мг каждого из катализаторов, H-MOR[MCM-48], и H-MOR. Конверсия реакции каталитического крекинга в присутствии H-MOR[MCM-48] через 400 минут составила 50%, что значительно выше 7% конверсии в присутствии H-MOR (см. Фигуру 18). Цеолиты с 1-D структурой пор демонстрировали существенно большее увеличение конверсии после процесса их мезоструктурирования по сравнению с цеолитами, включающими поры 2-D структуры, что можно было ожидать, поскольку цеолиты с 1-D структурой пор характеризуются более выраженными диффузионными ограничениями. В результате процесса мезоструктурирования цеолиты с порами 2-D структуры превращаются в 3-D мезоструктуры. Вовлечение цеолитов с 1-D и 2-D порами в процесс формирования мезоструктур в полностью кристаллическом неорганическом материале, например, цеолитах, может повысить недостаточную эффективность применения таких цеолитов.

Мезоструктурные цеолиты характеризуются не только более высокой каталитической активностью, но также улучшенной селективностью в сравнении с цеолитами. На Фигуре 16 иллюстрируется использование имеющегося на рынке цеолита H-Y в реакции каталитического крекинга 1,3,5-триизопропилбензола. Конечные продукты представляли собой 1,3-диизопропилбензол, бензол и кумол количество которых

нормализовали на 100%. Мезоструктурный цеолит, меченный мезо—НУ представляющий собой Н-У[MCM-41], использовали в реакции каталитического крекинга 1,3,5-триизопропилбензола в тех же условиях, что использовались в присутствии Н-У.

5 Наблюдалось увеличение выхода 1,3-диизопропилбензола (около 110% от количества 1,3-диизопропилбензола, полученного в присутствии цеолита Н-У) и уменьшение выхода бензола и кумола (около 75% от количества бензола и кумола, полученного в присутствии

10 цеолита Н-У). В рассматриваемом примере в присутствии мезоструктурированного цеолита Н-У[MCM-41] образовывалось лишь 75% бензола от его количества в присутствии цеолита Н-У. См. Фигуру 16. Бензол представляет собой токсичное

15 соединение, присутствие которого в бензине постоянно ограничивается законодательством (Degnan, T.F., et al., Microporous Mesoporous Mater., 2000, 35-36, 242-252). Еще меньше бензола образуется в присутствии Н-MOR[MCM-48], причем

20 минимальное количество бензола образуется в присутствии Н-ZSM-5[MCM-41]. Уменьшение выхода бензола наблюдалось в присутствии мелких цеолитных кристаллов, и это явление было связано с характерной способностью кристаллов с высокими площадями

25 поверхности ограничивать протекание последовательных реакций крекинга (Al-Khattaf, S., et al., Appl. Catal. A: Gen. 2002, 226, 139-153). Кроме этого, наблюдалось пониженное образование кокса, являющегося нежелательным конечным продуктом

30 реакции крекинга, ответственного за дезактивацию катализатора. Таким образом, мезоструктурные цеолиты характеризуются не только повышенной каталитической активностью и селективностью, но также увеличенным сроком службы катализатора.

Цеолитные нанобруски (ZNRs), другая форма мезоструктурных цеолитов, также характеризуются повышенной каталитической активностью за счет увеличения

35 доступности активных центров. У ZNR в виде брусков лишь диаметр имеет нанометрический размер, в результате чего они обладают минимальным сопротивлением внутренней диффузии. Такие новые мезоструктурные цеолиты (на которые также

40 ссылаются, как на наноструктуры) испытывали в качестве катализаторов крекинга газойлевой фракции нефти. На левой оси Y Фигуры 20А приведен временная зависимость процента конверсии 1,3,5-триизопропилбензола в 1,3-диизопропилбензол, в присутствии

45 Н-MOR[ZNR] и Н-MOR. Также приведена временная зависимость соотношения между количеством бензола, полученным в присутствии Н-MOR и количеством бензола, полученным в присутствии Н-MOR[ZNR] с использованием второй оси Y на правой

50 стороне Фигуры 20А, причем линия, соединяющая экспериментальные точки помечена стрелкой. Поток гелия, насыщенного 1,3,5-триизопропилбензолом при 120⁰С,

пропускали при 200⁰С со скоростью 50 мл/мин через 50мг каждого из катализаторов, H-MOR[ZNR], и H-MOR.

5 В реакции крекинга 1,3,5-триизопропилбензола традиционный цеолит H-MOR проявляет низкую активность (7% конверсия в 1,3-диизопропилбензол через 400 минут), что связано с наличием 1-D пор среднего размера (0,65x0,70нм). В аналогичных условиях H-MOR[ZNR] проявляет значительно более высокую каталитическую активность (~52%
10 конверсия в 1,3-диизопропилбензол) (см. Фигуру 20А). Столь значительное увеличение каталитической активности было приписано высокой площади поверхности ZNRs, наличию легко доступных активных центров, и улучшенной внутрискристаллической
15 диффузии.

Помимо повышенной каталитической активности, ZNR также характеризуются улучшенной селективностью из-за их наноструктурной стержневой морфологии. Так, в присутствии H-MOR[ZNR] образуется в три раза меньше бензола в расчете на моль
20 превращенного 1,3,5-триизопропилбензола, в сравнении с промышленным цеолитом H-MOR (см. вторую ось Y в правой части Фигуры 20А). Бензол может содержать такие производные, как, например, толуол, ксилол и другие родственные производные
25 соединения. Столь значительное повышение селективности позволяет уменьшить количество образующегося кокса, что является главной проблемой при использовании традиционных катализаторов крекинга, в особенности тех, что содержат 1-D поры,
30 например, морденита.

Описанная выше простая, дешевая и общая стратегия синтеза позволяет получать ZNR, кристаллический материал со стенками толщиной всего лишь в несколько
35 нанометров (3-20нм) с общими нанокольцами и узлами. Новая стратегия синтеза базируется на «программированной» цеолитной трансформации мезопористых материалов, без типичных недостатков наноразмерного цеолитного синтеза (таких, как низкий выход, трудность разделения, и высокие перепады давления) и не требует
40 применения слоистого предшественника. Уникальная кристаллическая структура ZNR обеспечивает повышенную конверсию массивных молекул в результате повышения доступности микропор, при уменьшении диффузионных барьеров между частицами и
45 внутри них.

Как показано на Фигурах 20В и 20С, мезоструктурные цеолиты тестировали в переработке нефти с использованием теста на микроактивность (ASTM D-3907). Этот тест
50 представляет собой хорошо известный и широко применяемый метод оценки характеристик FCC (каталитический крекинг в кипящем слое) катализаторов. В качестве сырья использовали вакуумный газойль, который загружали в реактор из нержавеющей

стали. Эксперименты проводили в идентичных условиях в присутствии мезоструктурных цеолитов и их традиционных цеолитных аналогов.

5 На Фигуре 20В представлены результаты теста на микроактивность (МАТ) с использованием полностью кристаллического цеолита Н-У ($Si/Al = 15$) и его полностью кристаллической мезоструктурной версии Н-У[МСМ-41]. В тесте на микроактивность использовались следующие условия: температура реакции $500^{\circ}C$, время контакта с катализатором 60 секунд, загрузка катализатора 1 грамм, соотношение катализатор/вакуумный газойль- 2, WHSV (количество газойля на единицу катализатора в час.) 30г/ч/г. Конверсия, показывающая сколько вакуумного газойля превратилось в продукт, при нормализации выхода на 100%, в присутствии немодифицированного полностью кристаллического цеолита Н-У, составила 61,22%, а в присутствии полностью кристаллического мезоструктурного цеолита Н-У[МСМ-41] - 67,20%. Хотя на рисунке 20В это не показано, в результате проведенного испытания выход LPG (сниженные нефтяные газы) фракции в присутствии Н-У составил 17,45% а в присутствии Н-У[МСМ-41] - 15,27%.

25 Фигура 20С изображает состав LPG фракции, полученной в тесте на микроактивность (МАТ) в присутствии традиционного полностью кристаллического цеолита Н-У ($Si/Al = 15$) и его полностью кристаллической мезоструктурной версии Н-У[МСМ-41], описанной выше со ссылкой на Фигуру 20В. Для определения компонентов LPG фракции проводили анализ ее состава. Количество LPG фракции при использовании полностью кристаллического цеолита Н-У составило 17,45%. Количество LPG фракции при использовании полностью кристаллического мезоструктурного цеолита Н-У[МСМ-41] составило 15,27%. Кроме этого, в присутствии полностью кристаллического мезоструктурного цеолита образуется большее количество олефинов, являющихся желательными продуктами. На оси X Фигуры 20С индекс С3 обозначает пропан, индекс С3= обозначает пропен, индекс iC4 обозначает изобутан, индекс n-C4 обозначает нормальный бутан, индекс iC4= обозначает изобутен, а индекс n-C4 обозначает нормальный бутан. LPG фракция, полученная в присутствии полностью кристаллического мезоструктурного цеолита, содержит больше пропена, изобутена и нормального бутена, чем в присутствии немодифицированного полностью кристаллического цеолита. Кроме этого, в присутствии полностью кристаллического мезоструктурного цеолита образуется меньшее количество фракции LPG, чем в присутствии его аналога, традиционного немодифицированного полностью кристаллического цеолита. Толщина внутренней 50 стенки полностью кристаллического мезоструктурного цеолита меньше толщины стенки немодифицированного полностью кристаллического цеолита. Таким образом, более

тонкие внутренние стенки полностью кристаллических мезоструктурных цеолитов уменьшают вероятность протекания реакций с переносом водорода, которые ответственны за нежелательную конверсию олефинов парафины. Соответственно, в присутствии полностью кристаллических мезоструктурных цеолитов образуется большее количество желаемых олефинов по сравнению с их количеством в присутствии традиционных немодифицированных полностью кристаллических цеолитов.

В испытании МЕТ образцы помещали в реактор из нержавеющей стали с псевдооживленным слоем катализатора. Температура реакции составляла 500⁰С, количество катализатора - 3,0г, соотношение катализатор/нефть - 2,0, WHSV - 30г/ч/г, время контакта - 60 секунд. Проведенные испытания показали, что использование H-Y[MCM-41] вместо традиционного H-Y приводит повышению выхода бензина на 43%, повышению количества образовавшегося пропилена на 75% и повышению выхода бутенов на 110%. Кроме этого, образование кокса уменьшается на 32%, общее количество сухого газа уменьшается на 23%, а количество сжиженных нефтяных газов уменьшается на 12%. Наличие мезопор в H-Y[MCM-41], площадь поверхности которого, по меньшей мере, вдвое выше площади поверхности H-Y, благоприятствует крекингу крупных молекул, присутствующих в сырой нефти, которые неспособны к трансформации внутри микропор традиционных цеолитов. Обычно, традиционные цеолиты содержат поры размером 0,7нм, которые слишком малы для эффективной переработки желаемых продуктов, например, алкилбензола, содержащегося в тяжелых фракциях нефти. Для обеспечения улучшенного контакта между площадью поверхности (включая пространство внутри стенок пор или поверхности мезопор) и углеводородным материалом требуются более крупные поры. Для сравнения можно отметить, что диаметр каждой из мезопор, окруженных мезопористыми поверхностями полностью кристаллической мезоструктуры согласно изобретению, составляет около 2 нм. Увеличение получения легких олефинов связано с уменьшением вероятности протекания реакций с переносом водорода за счет наличия благоприятной внутренней части или толщины стенок пор в полностью кристаллических мезоструктурных цеолитах (~2 нм) по сравнению с плотными кристаллами традиционных цеолитов (~1000 пм). Такая толщина внутренних частей или стенок пор также препятствует чрезмерному крекингу, значительно уменьшает образование кокса и уменьшает продукцию общего сухого газа и LPG.

Пиролиз пластиков постоянно привлекает внимание из-за возможности превращения этих имеющихся в избытке отходов в ценные химические соединения, сопровождающегося получением энергии (Williams, P.T., Waste Treatment and Disposal; John Wiley and Sons, Chichester, UK, 1998). Кислотные катализаторы, такие, как цеолиты,

способны значительно понижать температуру разложения пластиков и регулировать спектр получаемых продуктов (Williams, P.T., Waste Treatment and Disposal; John Wiley and Sons, Chichester, UK, 1998; Park, D.W., et al., Polym. Degrad. Stability 1999, 65, 193-198; Bargi, R., et al., J. Anal. Pyrolysis, 2002, 63, 29-41). Однако доступность массивных молекул, образующихся в ходе деградации пластика серьезно ограничивается микропорами цеолитов.

Каталитическое разложение полиэтилена (PE) в присутствии промышленных цеолитов и соответствующих им мезоструктурных цеолитов изучали методом термогравиметрии (TGA). На Фигуре 21 изображена температурная зависимость процента потери массы полиэтилена (PE) для указанных ниже каталитических смесей, используемых в указанных массовых отношениях относительно PE. Кривые с индексами (A-G) отображают результаты по деградации в присутствии следующих катализаторов: (A): без катализатора; (B): H-ZSM-5: PE 1:2, (C): H-ZSM-5[MCM-41] : PE 1:2, (D): H-ZSM-5: PE 1:1, (E): H-ZSM-5: PE 2:1, (F): H-ZSM-5[MCM-41]: PE 1:1, (G): H-ZSM-5[MCM-41] : PE 2:1. Во всех случаях полностью кристаллические мезоструктурные цеолиты предусматривают использование более низких температур разложения, чем в случае использования немодифицированных промышленных цеолитов (температура в присутствии (C) H-ZSM-5[MCM-41] примерно на 35⁰С ниже температуры в присутствии (B) H-ZSM-5) даже при высоких соотношениях катализатор:PE (см. Фигуру 21). Фактически, кривая с индексом (F), снятая при массовом соотношении H-ZSM-5[MCM-41]: PE 1:1 относится к более низкой температуре разложения, чем температура для кривой (E), снятой при массовом соотношении ZSM-5: PE 2:1.

Высокая доступность поверхности и ионообменные свойства полностью кристаллических мезоструктурных цеолитов также способствуют функционализации поверхности, иммобилизации гомогенных катализаторов и нанесению металлических кластеров. Таким образом, полностью кристаллические мезоструктурные цеолиты также служат очень удобной подложкой катализаторов различных химических реакций.

Полностью кристаллические мезоструктурные цеолиты, характеризующиеся улучшенной доступностью и диффузионными свойствами по сравнению с традиционными цеолитами могут использоваться вместо традиционных немодифицированных цеолитов в различных применениях таких, как жидкофазная адсорбция, разделение, катализ, каталитический крекинг, каталитический гидрокрекинг, каталитическая изомеризация, каталитическое гидрирование, каталитическое гидроформилирование, каталитическое алкилирование, каталитическое ацилирование, ионный обмен, обработка воды, удаление загрязнений и т.п. Многие из таких применений

в настоящее время носят ограниченный характер, связанный с мелким размером пор в цеолитах, особенно в случае реакций с участием массивных молекул (van Beckkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C. (editors), Introduction to Zeolite Science and Practice, 2nd edition. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 137, 2001; Corma, A., Chem. Rev., 1997, 97, 2373-2419; Davis, M.E., Nature, 2002, 417, 813-821). В указанных применениях мезоструктурные цеолиты имеют привлекательные преимущества над традиционными цеолитами.

Удаление органических красителей и загрязнителей из воды является важной экологической проблемой и представляет третье основное направления использования цеолитов, на реализацию которого используется 80 тонн цеолитов в год (Galo, J., de A. A., et al., Chem Rev. 2002, 102, 4093-4138). Однако большинство органических красителей состоит из массивных молекул, что приводит к их медленному или неполному удалению, требующему применения огромного количества цеолитов. Полностью кристаллические мезоструктурные цеолиты, обладают значительными преимуществами над немодифицированными традиционными цеолитами в процессе удаления органических красителей и загрязняющих веществ, что связано с большой площадью поверхности и размером пор.

Наборы

Изобретение также предусматривает наборы для удобного и эффективного осуществления способов изобретения. Такие наборы включают любую из цеолитных структур изобретения или их комбинации, а также средства для облегчения их применения в соответствии со способами изобретения. Такие наборы представляют собой удобные и эффективные средства, гарантирующие эффективную практическую реализацию способов изобретения. Соответствующие средства в таких наборах включают любые средства, облегчающие практическое применение способа согласно изобретению. Такие средства включают инструкции, упаковки и дозирующие приспособления, а также их комбинации. Компоненты набора могут быть упакованы соответствующим образом, подходящим для ручной, или частично либо полностью автоматической практической реализации упомянутых выше способов. В других вариантах осуществления изобретения, включающих наборы, изобретение предусматривает комплект, содержащий блок-сополимеры изобретения и необязательно инструкции по их применению.

Примеры

Приведенное выше подробное описание изобретения станет более понятным со ссылкой на следующие примеры, которые не ограничивают область изобретения и

приведены в целях иллюстрации некоторых аспектов и вариантов осуществления изобретения.

Пример 1

5 Синтез H-Y[MCM-41] – 0,79г цеолита H-Y (цеолит CBV-720 Si/Al = 15) в течение 20 минут перемешивали в 50мл 0,37М раствора NH₄OH, содержащего 0,55г СТАВ, и затем реакцию смесь в течение 10 часов подвергали гидротермальной обработке при 150⁰С. 10 Твердый материал отфильтровывали, промывали и, наконец, нагревали со скоростью 5⁰С/мин до 550⁰С в атмосфере азота, который заменяли воздухом и процесс продолжали в течение 4 часов. Аналогичные условия использовали для прокаливания всех образцов. Кроме этого, 1г H-Y (цеолит CBV-720 Si/Al = 15) перемешивали в 30мл 0,09М раствора гидроксида тетраметиламмония (ТМА-ОН). Добавляли 0,5г бромистого 15 цетилтриметиламмония (СТАВ). Через 30 минут перемешивания, полученную суспензию подвергали 20-часовой гидротермальной обработке при 150⁰С. Структурные параметры 20 приведены в Таблице 1.

Пример 2

25 Синтез H-MOR[MCM-41] – 2,0г цеолита H-MOR (прокаленный цеолит CBV-21A Si/Al = 10) перемешивали в 50мл 0,27М раствора ТМА-ОН. В полученный раствор добавляли 1,0г СТАВ. Через 30 минут перемешивания, раствор подвергали 20-часовой гидротермальной обработке при 150⁰С. Структурные параметры приведены в Таблице 1.

Пример 3

30 Синтез H-ZSM[MCM-41]- 1,0г NH₄-ZSM-5 (цеолит CBV3024E Si/Al = 15) перемешивали в течение 4 часов в 50мл 0,8М раствора HF. Полученную суспензию добавляли в раствор, содержащий 0,69г СТАВ, и перемешивание продолжали в течение 30 35 минут. Полученную реакцию смесь подщелачивали медленным добавлением 2,5г 30% раствора NH₄OH. Раствор подвергали 20-часовой гидротермальной обработке при 150⁰С. Структурные параметры приведены в Таблице 1.

40 Толщину стенок определяли стандартным методом, как разность расстояния между центрами двух пор (a₀, полученного с использованием метода рентгенографии) и размером поры (определенным по абсорбции азота).

Таблица 1

45 Структурные параметры мезоструктурных цеолитов

	a ₀ (нм)	Диаметр пор (нм)	Толщина стенки (нм)
H-Y[MCM-41]	4,2	2,6	1,6
H-MOR[MCM-41]	4,7	2,5	2,2
H-ZSM-5[MCM-41]	4,8	2,6	2,2

Пример 4

Каталитический крекинг кумола и 1,3,5-триизопропилбензола – Каталитические опыты проводили в лабораторном реакторе со слоем катализатора, соединенным с газovým хроматографом (Hewlett Packard HP6890) с колонкой DB petrol (50м x 0,2мм x 0,5микрон). Во всех случаях через 50 мг катализатора пропускали гелий со скоростью 50 мл/мин. Крекинг кумола проводили при 300⁰С с использованием газового потока, насыщенного кумолом при комнатной температуре. Крекинг 1,3,5-триизопропилбензола проводили при 300⁰С с использованием газового потока, насыщенного парами углеводорода.

Пример 5

Разложение полиэтилена (PE) – Образцы с исходной массой ~ 10мг и соотношением между катализатором и PE 1:1, 1:1 и 2:1 помещали в термогравиметрический анализатор (Perkin Elmer TGA7), нагреваемый со скоростью 10⁰С/мин в потоке гелия со скоростью 250 мл/мин до 600⁰С. Полученные результаты представлены на Фигуре 21.

Пример 6

Закрепление химических фрагментов и гомогенных катализаторов на мезоструктурных цеолитах - Кислотную форму полностью кристаллического мезоструктурного цеолита с фожазитной структурой и MCM-41 архитектурой, H-Y[MCM-41], (Si/Al=15, подвергали ионному обмену в 0,1М растворе NH₄OH в течение 24 часов с получением NH₄-Y[MCM-41]. Полученный материал снова подвергали ионному обмену в 7,0мМ растворе NH₂(CH₂)₂NMe₃Cl в течение 24 часов. После фильтрации и тщательной промывки образец сушили при 60⁰С в течение ночи. Наконец, функционализированный амином мезоструктурный цеолит на 24 часа помещали в 2,0мМ раствор Rh(PPh₃) (катализатор Вилкинсона). После фильтрации и тщательной промывки образец сушили в течение ночи при 60⁰С. Все продукты, а также четвертичный амин и катализатор Вилкинсона, анализировали методом FTIR для подтверждения присутствия различных фрагментов на мезоструктурном цеолите даже после тщательной промывки (см. Фигуру 22). На Фигуре 22 представлены спектры FTIR для а) H-Y[MCM-41], б) NH₄-Y[MCM-41], в) NH₂(CH₂)₂NMe₃Cl, д) NH₂(CH₂)₂NMe₃-Y[MCM-41], е) Rh(PPh₃)₃Cl и ж) Rh(PPh₃)₃NH₂(CH₂)₂NMe₃-Y[MCM-41].

Пример 7

Синтез цеолитных нанобрусков (ZNR) – Для синтеза наноструктурных цеолитов, 0,36г NaOH растворяли в 30мл воды с получением основного раствора с pH 13,5. После этого в основной раствор добавляли 1г H-Y (цеолит CBV 720) с исходным модулем Si/Al

~ 15. Через 12 часов перемешивания при комнатной температуре, значение pH смеси цеолита и основания составляло 11,5. После этого, в смесь цеолита с основанием добавляли 0,5г СТАВ (бромистого цетилтриметиламмония) с образованием мутной суспензии. Мутную суспензию переносили в автоклав из нержавеющей стали с футерованной тефлоном внутренней поверхностью и подвергали гидротермальной обработке при 150⁰С и аутогенном давлении. Образцы, отобранные через различные промежутки времени, промывали, сушили и анализировали методом рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, ТЕМ, адсорбцией N₂ при 77К, TGA и элементного анализа. Используя аналогичный метод синтеза, H-ZSM-5[ZNR] получали с использованием H-Y (цеолит с Si/Al ~ 80).

Ссылки

В настоящем документе ссылаются на все цитированные патенты и публикации.

Эквиваленты

Специалисты в данной области техники смогут обнаружить в результате рутинных экспериментов множество эквивалентов описанных выше специальных вариантов осуществления изобретения. Предполагается, что такие эквиваленты охватываются следующей формулой изобретения.

Формула изобретения

1. Цеолитный материал, имеющий дальний порядок кристалличности, содержащий множество мезопор, в котором площади поперечного сечения каждой из множества мезопор практически одинаковые, причем материал характеризуется по меньшей мере одной характеристикой: регулируемым средним диаметром мезопор или толщиной стенки между мезопорами, равной 1-5 нм.

2. Цеолитный материал по п.1, в котором множество мезопор характеризуется регулируемым объемом пор, равным 0,05-2 см³/г.

3. Цеолитный материал по п.1, в котором цеолитный материал имеет контур внешней поверхности практически такой же, как контур внешней поверхности цеолитного материала до создания множества мезопор.

4. Цеолитный материал по п.1, в котором цеолитный материал имеет химический состав решетки практически такой же, как химический состав решетки цеолитного материала до создания множества мезопор.

5. Цеолитный материал по п.1, в котором связность мезоструктуры практически аналогична связности кристаллического цеолитного материала до создания множества мезопор.

6. Цеолитный материал по п.1, в котором цеолитный материал имеет улучшенную внутрикристаллическую диффузию в сравнении с внутрикристаллической диффузией цеолитного материала до создания множества мезопор.

7. Цеолитный материал по п.1, в котором площадь сечения каждой из множества мезопор имеет регулируемый интервал значений.

8. Цеолитный материал по п.7, в котором значение регулируемой площади поперечного сечения имеет регулируемый интервал распределения.

9. Цеолитный материал по п.7, в котором регулируемая площадь поперечного сечения характеризуется диаметром, и диаметр каждой мезопоры имеет регулируемый интервал распределения.

10. Цеолитный материал по п.7, в котором регулируемая площадь поперечного сечения характеризуется диаметром, а диаметр каждой мезопоры находится в интервале распределения в 1 нм.

11. Способ получения углеводородного материала, включающий контактирование углеводородного материала с более высокой молекулярной массой с цеолитным материалом по п.1 в условиях регулируемых температуры и давления для получения углеводородного материала, имеющего более низкую молекулярную массу.

12. Способ по п.11, в котором углеводородный материал включает бензин, олефин, пропилен, бутен, кокс, общий сухой газ, сжиженные нефтяные газы или их комбинации.

13. Способ каталитического крекинга органического соединения, включающий стадию контактирования органического соединения с цеолитным материалом по п.1.

14. Способ получения полимера, включающий контактирование полимера с цеолитным материалом по п.1 и термическую обработку полимера в присутствии цеолитного материала.

15. Способ обработки воды, включающий контактирование загрязненной воды с цеолитным материалом по п.1 и удаление из воды загрязнителей с помощью цеолитного материала.

16. Способ получения цеолитного материала по пп.1-10, включающий следующие стадии:

- a) создание цеолитного материала, имеющего дальний порядок кристалличности;
- b) воздействие на исходный цеолитный материал щелочного раствора, содержащего поверхностно-активное вещество;
- c) гидротермальная обработка реакционной смеси;
- d) выделение из смеси твердой фазы, ее промывка и прокаливание.

17. Способ получения цеолитного материала по пп.1-10, включающий следующие стадии:

- a) создание цеолитного материала, имеющего дальний порядок кристалличности;
- b) воздействие на исходный цеолитный материал кислого раствора,
- c) воздействие на полученную суспензию раствора, содержащего поверхностно-активное вещество с последующим подщелачиванием смеси;
- d) гидротермальная обработка реакционной смеси;
- e) выделение из смеси твердой фазы, ее промывка и прокаливание.

18. Способ по п.16 или 17, дополнительно включающий:

выбор среды с регулируемым значением рН для регулирования объема пор, диаметра каждой из множеств мезопор или площади поперечного сечения каждой из множества мезопор и

выбор количества поверхностно-активного вещества для регулирования объема пор, диаметра каждой из множеств мезопор или площади поперечного сечения каждой из множества мезопор.

19. Цеолитный материал, включающий:

кристаллическую наноструктуру, содержащую множество элементов, каждый из которых определяет множество пор, и пустоты между соседними элементами, в которой, по меньшей мере, один размер каждого из множеств элементов имеет

значение менее 100 нм.

20. Способ переработки полимера, включающий контактирование полимера с цеолитным материалом по п.19 и термообработку полимера в присутствии неорганического материала.

21. Способ получения крекированного органического соединения, включающий: контактирование органического соединения с цеолитным материалом по п.19 в условиях регулируемых температуры и давления для получения крекированного органического соединения.

22. Способ по п.21, в котором крекированное органическое соединений представляет собой углеводородный материал, включающий бензин, олефин, пропилен, бутен, кокс, общий сухой газ, сжиженные нефтяные газы или их комбинации.

23. Способ обработки воды, включающий контактирование загрязненной воды с цеолитным материалом по п.19 и удаление из воды загрязнителей с помощью неорганического материала.

24. Способ получения цеолитного материала по п.19, включающий стадии:

а) создания цеолитного материала;

б) воздействия среды с регулируемым значением рН на цеолитный материал с целью частичного растворения кристаллического цеолитного материала с образованием аморфного цеолитного материала;

в) необязательно регулирования рН аморфного цеолитного материала до значения, необходимого для воздействия поверхностно-активного вещества;

г) воздействия поверхностно-активного вещества на аморфный цеолитный материал и

е) обработки цеолитного материала в режиме регулирования временных и температурных условий согласно стадиям (б)-(д) с получением наноструктур.

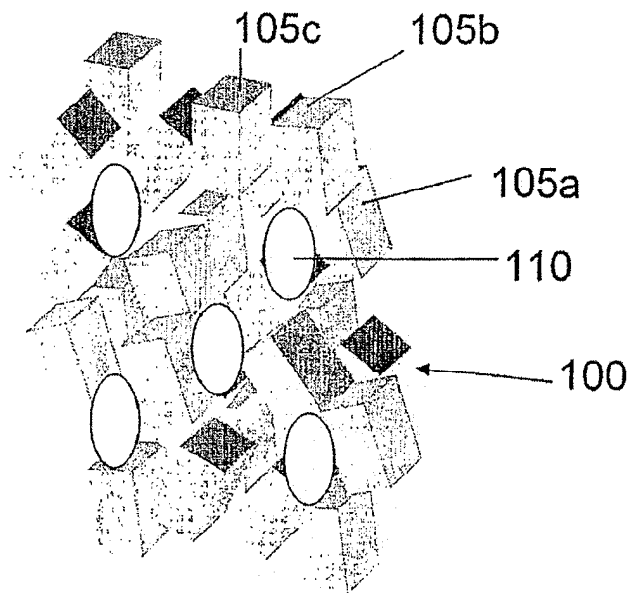
25. Цеолитный материал, полученный способом по п.24.

26. Способ по п.17, в котором стадии б) и в) осуществляют одновременно.

27. Способ по п.17, в котором стадии б) и в) осуществляют последовательно.

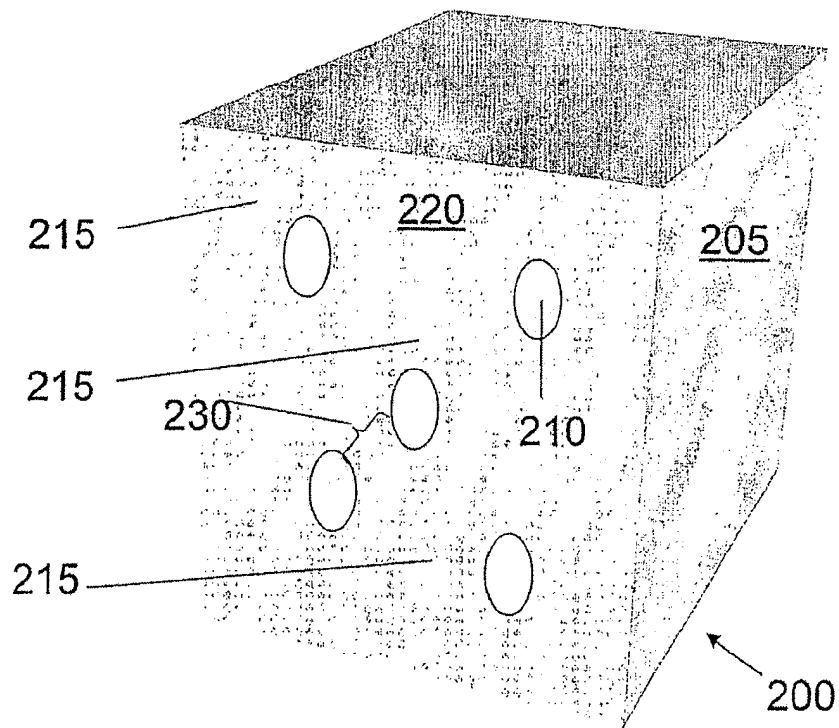
28. Цеолитный материал, имеющий дальний порядок кристалличности, содержащий множество мезопор с четко определенной регулируемой мезопористостью.

29. Цеолитный материал по п.27, который имеет повышенное поглощение азота при парциальном давлении $[P/P_0]$ более высоком, чем парциальное давление микропор.

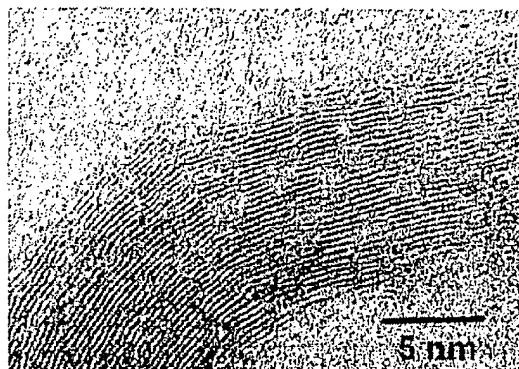


(УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ)

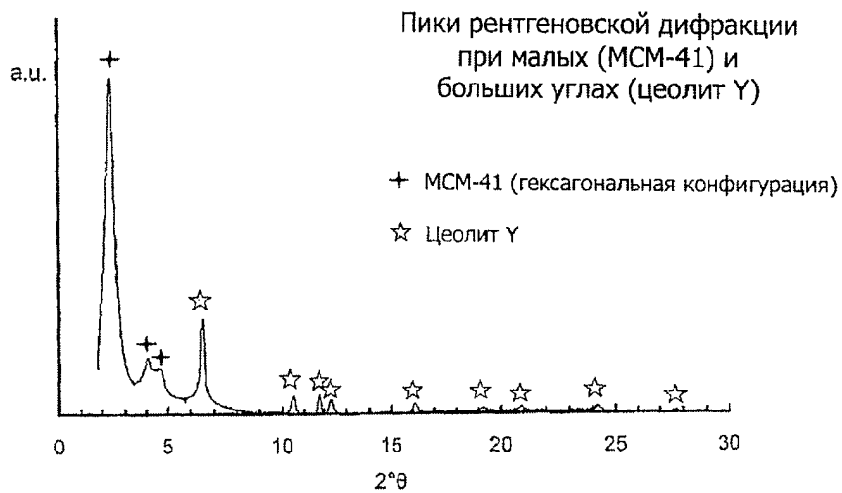
Фиг. 1А



Фиг. 1В



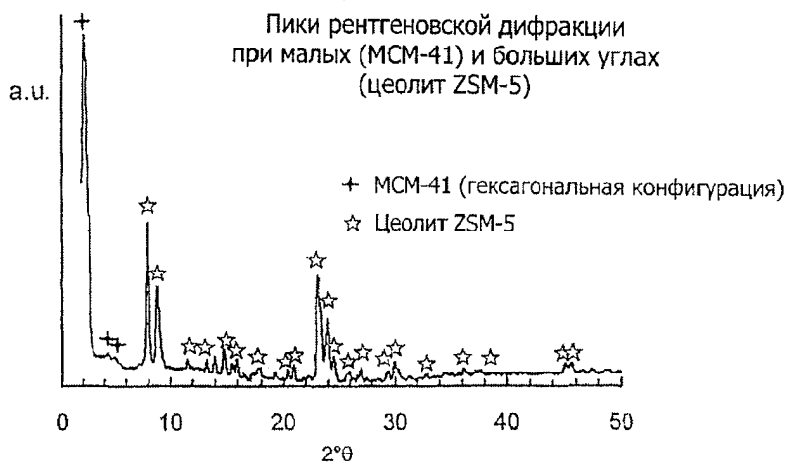
Фиг. 1С



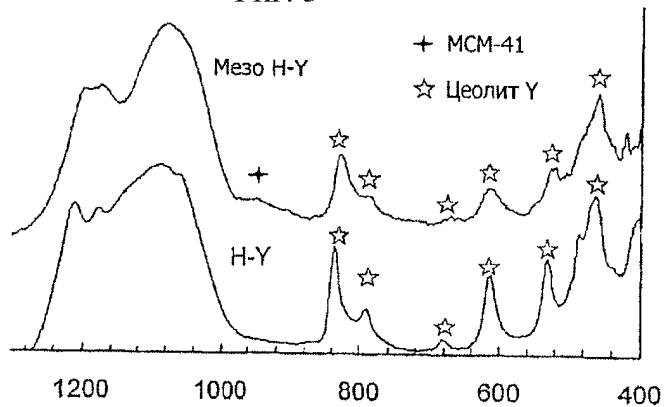
Фиг. 1D



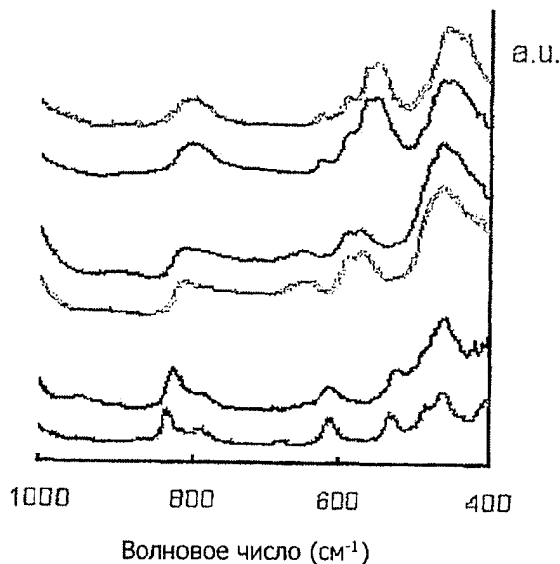
Фиг. 2



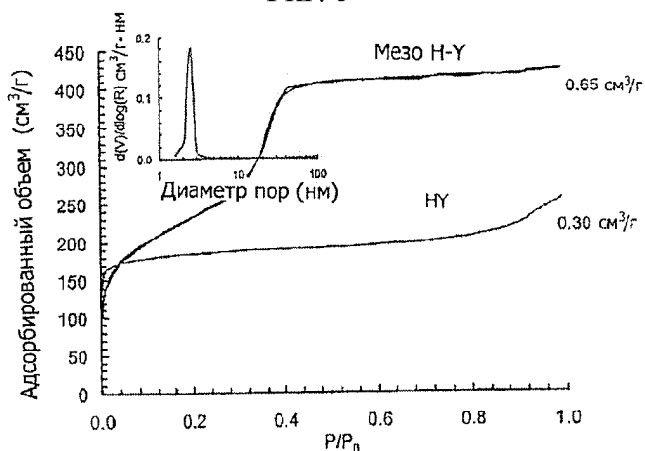
Фиг. 3



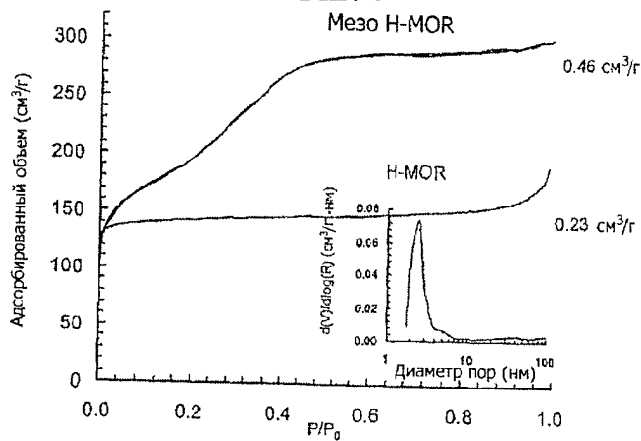
Фиг. 4



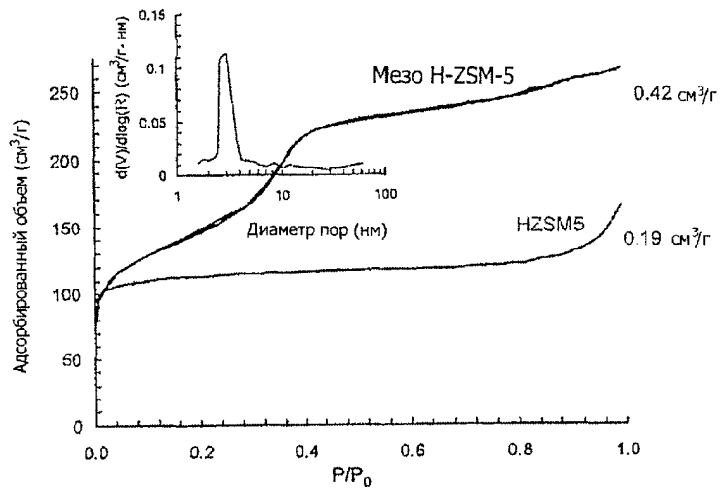
Фиг. 5



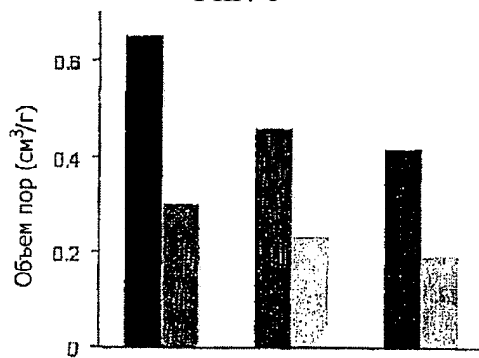
Фиг. 6



Фиг. 7



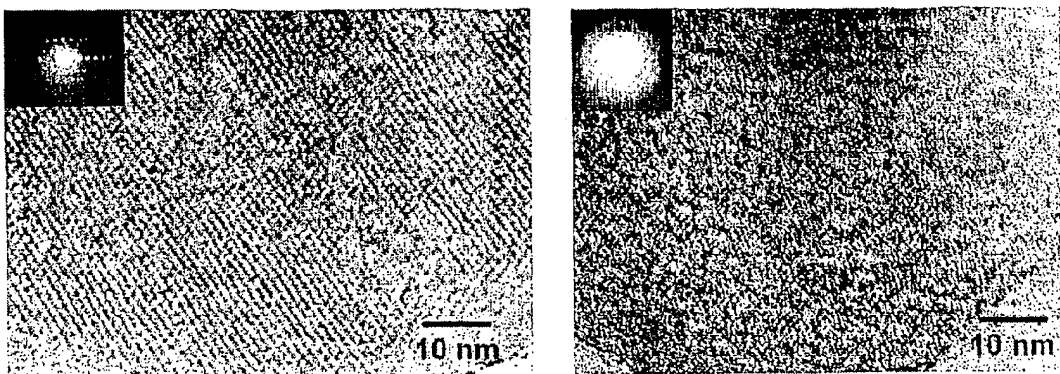
Фиг. 8



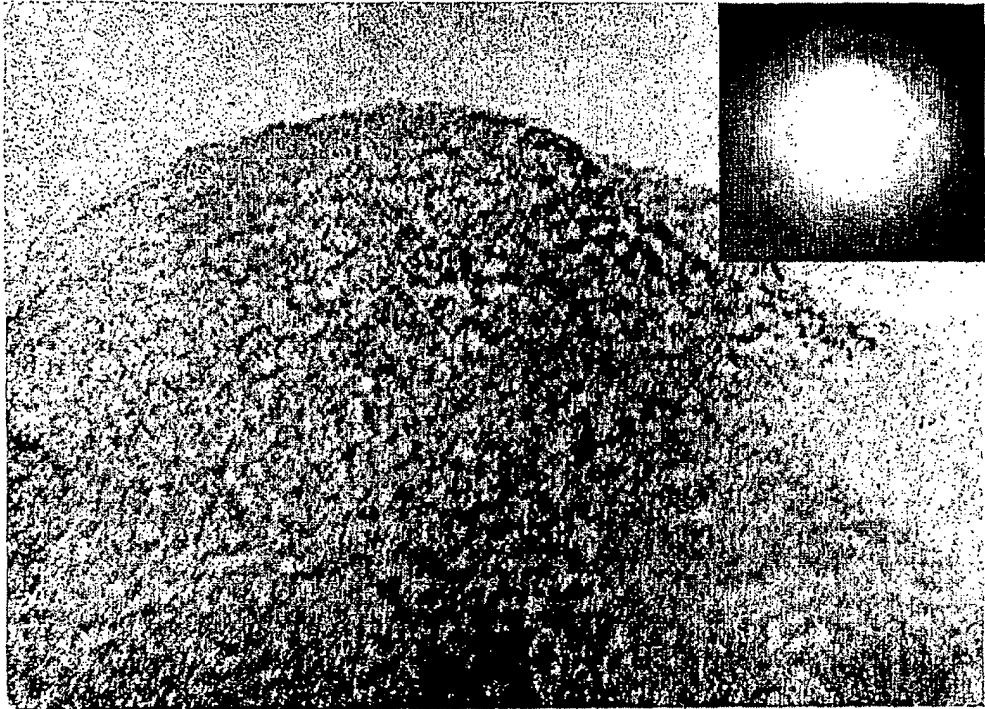
Фиг. 9

(a)

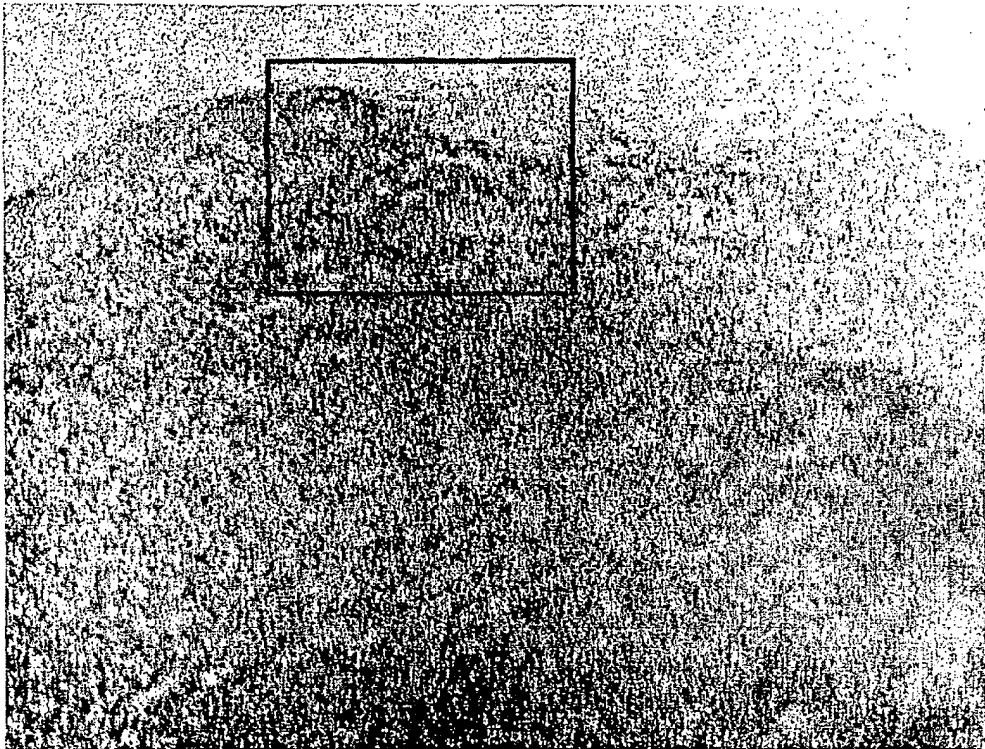
(b)



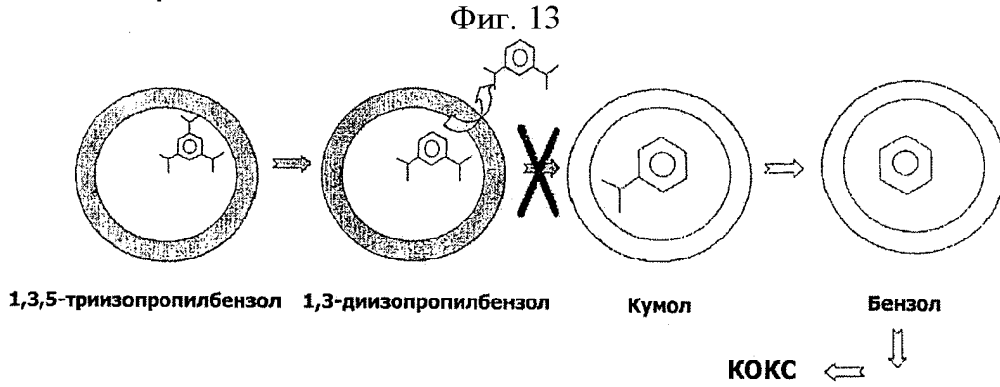
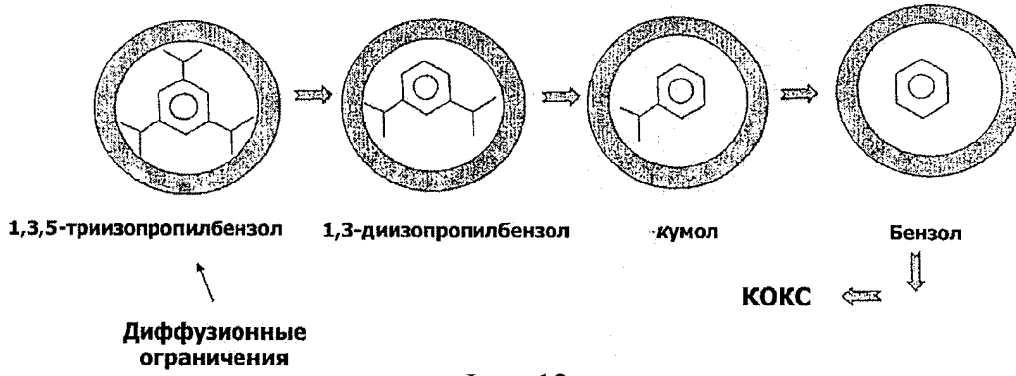
Фиг. 10



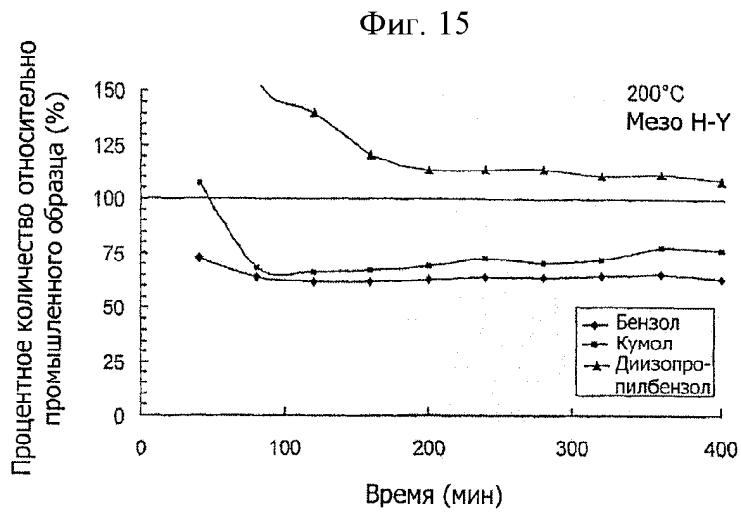
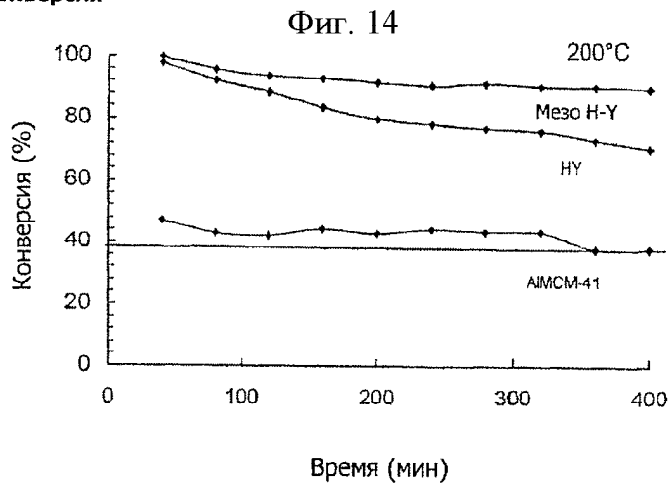
Фиг. 11



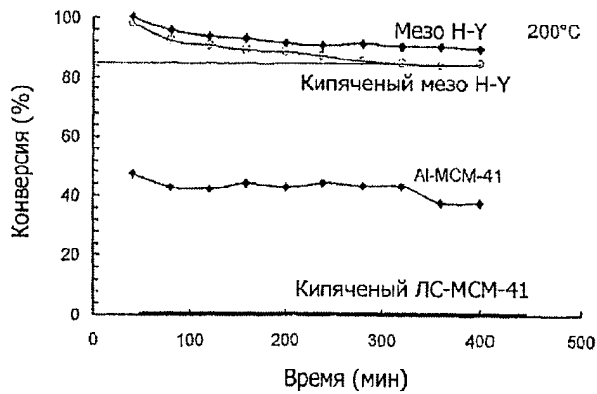
Фиг. 12



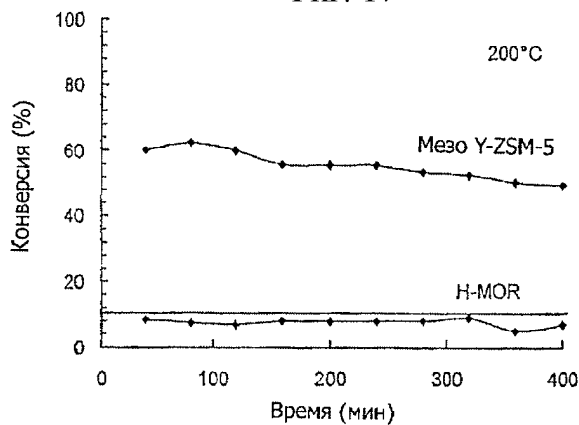
Высокая конверсия



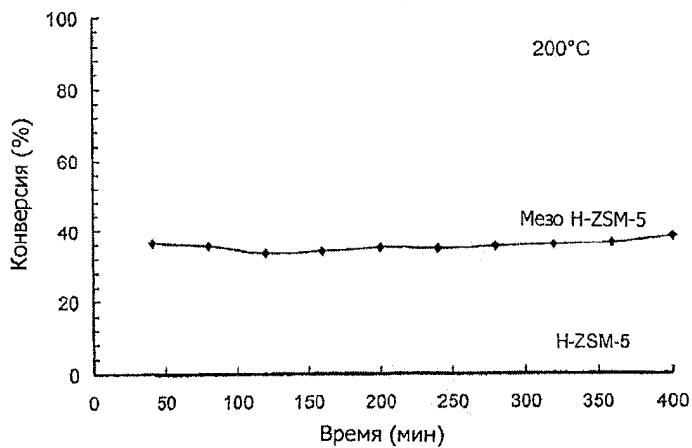
Фиг. 16



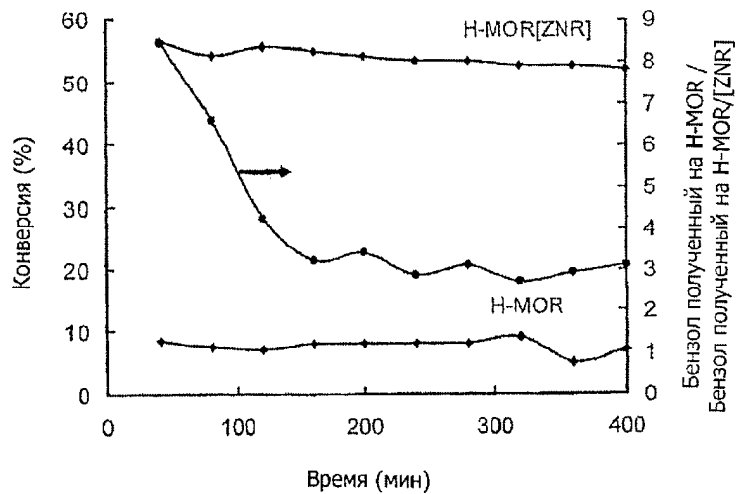
Фиг. 17



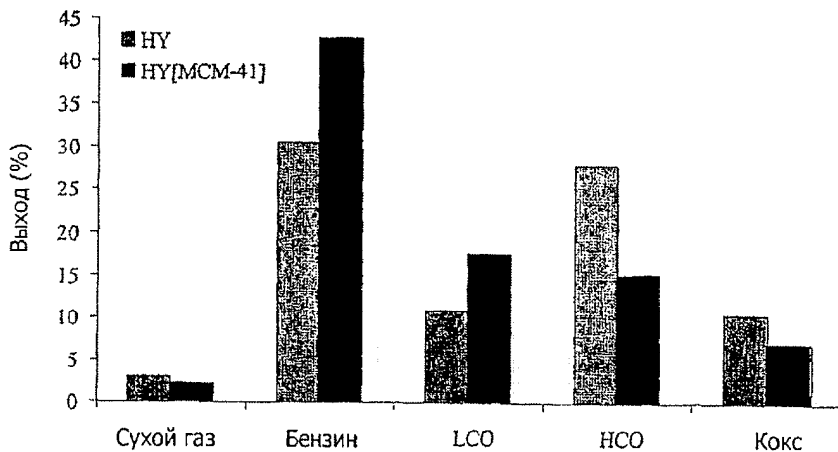
Фиг. 18



Фиг. 19

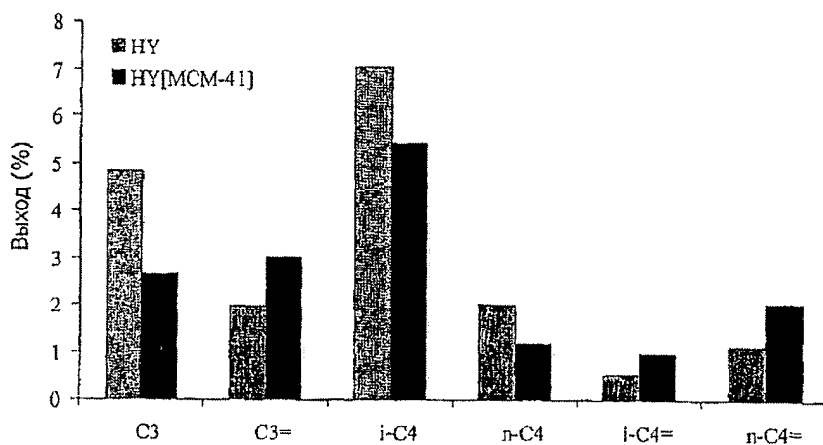


Фиг. 20А



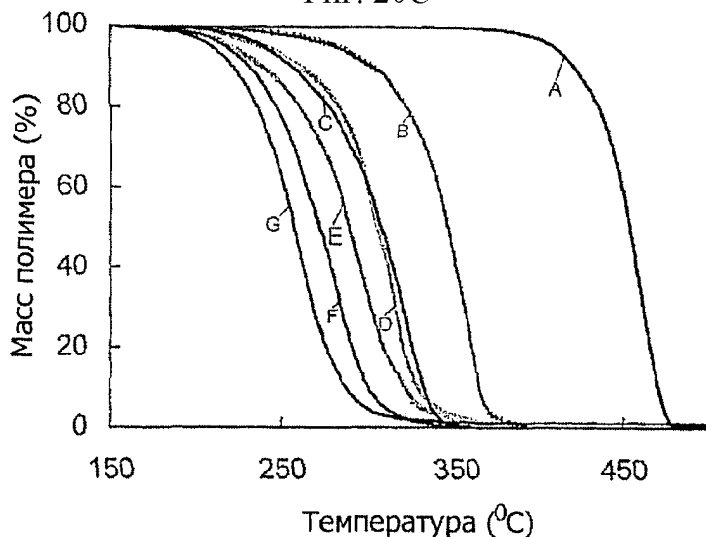
Результаты теста на микроактивность (МАТ) традиционного полностью кристаллического цеолита Н-У (Si/A1=15) и его полностью кристаллической мезоструктурной версии Н-У[МСМ-41]

Фиг. 20В



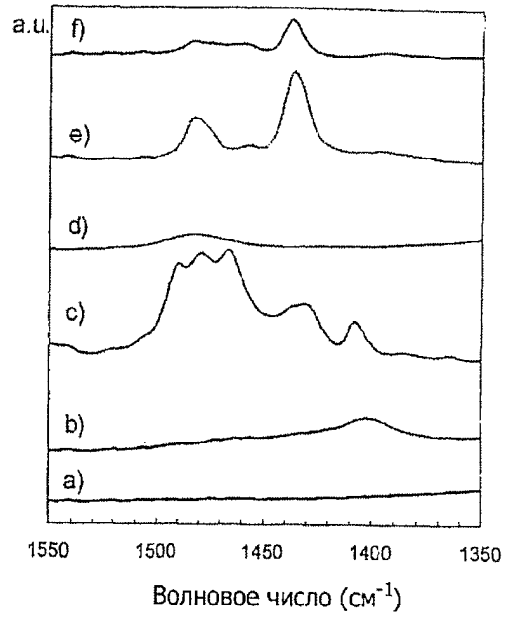
состав LPG фракции, полученной в тесте на микроактивность (МАТ) традиционного полностью кристаллического цеолита Н-У (Si/A1=15) и его полностью кристаллической мезоструктурной версии Н-У[МСМ-41]

Фиг. 20С



(А): без катализатора, (В): Н-ZSM-5:PE 1:2, (С): Н-ZSM-5[МСМ-41]:PE 1:2, (D): Н-ZSM-5:PE 1:1, (E): Н-ZSM-5:PE 2:1, (F): Н-ZSM-5[МСМ-41]:PE 1:1, (G) Н-ZSM-5[МСМ-41]:PE 2:1

Фиг. 21



Фиг. 22