(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109475850 A
(43)申请公布日 2019.03.15

(21)申请号 201780031578.5

(22)申请日 2017.05.24

(30)优先权数据
16183679.6 2016.08.11 EP
62/340,768 2016.05.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.11.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/000621 2017.05.24

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/202495 EN 2017.11.30

(71)申请人 埃克森美孚化学专利公司
地址 美国得克萨斯

(72)发明人 A·考尔玛卡诺斯 J·古兹曼 M·莫琳娜马琳 P·塞尔纳梅林诺 K·G·斯托梅尔

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 邓毅

(51)Int.Cl.
B01J 29/50(2006.01)
B01J 29/52(2006.01)
B01J 29/54(2006.01)
B01J 29/56(2006.01)
B01J 29/58(2006.01)
B01J 29/70(2006.01)
B01J 29/72(2006.01)
B01J 29/74(2006.01)
B01J 29/76(2006.01)
B01J 29/78(2006.01)
C01B 39/48(2006.01)
B01J 29/84(2006.01)
B01J 29/85(2006.01)
B01J 29/86(2006.01)
B01J 29/87(2006.01)
B01J 29/88(2006.01)
B01J 29/89(2006.01)
B01J 35/00(2006.01)
C07C 5/09(2006.01)
B01J 20/18(2006.01)

权利要求书2页 说明书23页 附图17页

(54)发明名称

包含催化金属的合成沸石

(57)摘要

小孔径合成沸石，其的结晶度是至少80％和包含基于该沸石重量为至少0.01wt％的选自下面的至少一种催化金属：Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au、Mo、W、Re、Co、Ni、Zn、Cr、Mn、Ce、Ga及其组合，其中至少80％的该催化金属包纳在该沸石中，其中如果该沸石是铝硅酸盐，则它的SiO_2：Al_2O_3摩尔比大于6:1。

CN 109475850 A

1.小孔径合成沸石,其的结晶度是至少80％和包含基于该沸石重量为至少0.01wt％的选自下面的至少一种催化金属:Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au、Mo、W、Re、Co、Ni、Zn、Cr、Mn、Ce、Ga及其组合,其中至少80％的该催化金属包纳在该沸石中,和其中如果该沸石是铝硅酸盐,则它的SiO_2:Al_2O_3摩尔比大于6:1。

2.权利要求1所述的小孔径合成沸石,其是8元环沸石,优选的骨架类型是AEI、AFT、AFX、CHA、CDO、DDR、EDI、ERI、IHW、ITE、ITW、KFI、MER、MTF、MWF、LEV、LTA、PAU、PWY、RHO、SFW或者UFI,更优选的骨架类型是CHA、AEI、AFX、RHO、KFI或者LTA,最优选CHA或者AFX。

3.权利要求1所述的小孔径合成沸石,其中该沸石骨架包含选自下面的一种或多种元素:Si、Al、P、As、Ti、Ge、Sn、Fe、B、Ga、Be和Zn;优选其中该沸石骨架包含选自Si、Ge、Sn和Ti的至少一种四价元素X和任选的选自Al、B、Fe和Ga的至少一种三价元素Y;更优选其中该沸石骨架包含至少Si和任选的Al和/或B;最优选其中该沸石骨架包含至少Si和任选的Al。

4.权利要求1所述的小孔径合成沸石,其选自硅酸盐、铝硅酸盐和硼硅酸盐,优选选自硅酸盐和铝硅酸盐。

5.权利要求1所述的小孔径合成沸石,其包含Si和Al,并且SiO_2:Al_2O_3摩尔比大于8:1,优选大于10:1,更优选大于12:1,特别是大于30:1,更特别是大于100:1,最特别是大于150:1。

6.权利要求1所述的小孔径合成沸石,其进一步包含至少0.01wt％的选自Cu、Fe、Ti、Zr、Nb、Hf、Ta及其组合的过渡金属,其中所述的过渡金属是骨架外金属。

7.权利要求1所述的小孔径合成沸石,其中至少90％的该催化金属包纳在该沸石中。

8.权利要求1所述的小孔径合成沸石,其中该催化金属选自Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au、Re及其组合,优选Pt、Pd和/或Rh。

9.权利要求1所述的小孔径合成沸石,其中该催化金属是以颗粒形式存在的,其中至少80％数目的颗粒的最大尺寸小于4nm,其是通过TEM测量的。

10.权利要求1所述的小孔径合成沸石,其是硅酸盐或者铝硅酸盐,其的SiO_2:Al_2O_3摩尔比大于6:1,优选大于12:1,特别是大于30:1,其中该催化金属选自Pt、Rh、Pd和Au及其组合,优选Pt、Pd和/或Rh,和其中该沸石的骨架类型是CHA、AEI、AFX、RHO、KFI或者LTA,优选CHA或者AFX。

11.权利要求1所述的小孔径合成沸石,其处于合成形式,并且进一步包含结构导向剂(SDA),特别是有机结构导向剂(OSDA)。

12.权利要求1所述的小孔径合成沸石,其处于煅烧形式,其是通过将权利要求11的小孔径沸石进行煅烧步骤来制备的。

13.制备权利要求1所述的小孔径合成沸石的方法,其包含:

a)提供反应混合物,其包含能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物,和至少一种催化金属前体,其中该催化金属前体包括金属络合物,其是通过选自含N配体、含O配体、含S配体和含P配体的配体L稳定化的,

b)在结晶条件下加热所述的反应混合物来形成所述的小孔径合成沸石的晶体,和

c)从该反应混合物中回收所述的小孔径合成沸石的晶体。

14.权利要求13所述的方法,其中该配体L是选自NH_3和乙二胺的含N配体。

15.权利要求13所述的方法,其中该催化金属前体选自$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$、$[Pt(NH_3)_4]$

$(NO_3)_2$、$[Pd(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]Cl_2$、$[Rh(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]Cl_3$、$[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$、$[Re(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2O_2]Cl$、$[Ag(NH_2CH_2CH_2NH_2)]NO_3$、$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$、$[Ir(NH_3)_6]Cl_3$、$[Ir(NH_3)_6](NO_3)_3$、$[Ir(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$。

16.权利要求13所述的方法，其中该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X源和任选的三价元素Y源，和其中该催化金属前体(就金属而言)：合成混合物中$(XO_2+Y_2O_3)$的摩尔比是0.00001-0.015。

17.制备权利要求1所述的小孔径合成沸石的方法，其包含：

a)提供反应混合物，其包含能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物、至少一种锚固剂和至少一种催化金属前体，其中该锚固剂包括至少一种胺和/或硫醇基团和至少一种烷氧基硅烷基团和该催化金属前体包括至少一种能够与锚固剂的至少一种胺基团和/或硫醇基团交换的配体，

b)在结晶条件下加热所述的反应混合物来形成所述的小孔径合成沸石的晶体，和

c)从该反应混合物中回收所述的小孔径合成沸石的晶体。

18.权利要求17所述的方法，其中该锚固剂是结构$HS-(CH_2)_x-Si-(OR)_3$的硫醇，其中x＝1-5和R＝C_1-C_4烷基。

19.权利要求17所述的方法，其中该锚固剂是结构$H_2N-(CH_2)_x-Si-(OR)_3$的胺，其中x＝1-5和R＝C_1-C_4烷基。

20.权利要求17所述的方法，其中该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X源和任选的三价元素Y源，和其中锚固剂：$(XO_2+Y_2O_3)$的摩尔比是0.001-0.02。

21.权利要求17所述的方法，其中该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X源和任选的三价元素Y源，和其中该催化金属前体(就金属而言)：$(XO_2+Y_2O_3)$的摩尔比是0.0001-0.001。

22.权利要求17所述的方法，其中该催化金属前体选自H_2PtCl_6、H_2PtBr_6、$Pt(NH_3)_4Cl_2$、$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$、$RuCl_3 \cdot xH_2O$、$RuBr_3 \cdot xH_2O$、$RhCl_3 \cdot xH_2O$、$Rh(NO_3)_3 \cdot {}_2H_2O$、$RhBr_3 \cdot xH_2O$、$PdCl_2 \cdot xH_2O$、$Pd(NH_3)4Cl_2$、$Pd(NH_3)_4B_{42}$、$Pd(NH_3)(NO_3)_2$、$AuCl_3$、$HAuBr_4 \cdot xH_2O$、$HAuCl_4$、$HAu(NO_3)_4 \cdot xH_2O$、$Ag(NO_3)_2$、$ReCl_3$、$Re_2O_7$、$OsCl_3$、$OsO_4$、$IrBr_3 \cdot {}_4H_2O$、$IrCl_2$、$IrCl_4$、$IrCl_3 \cdot xH_2O$和$IrBr_4$，其中x是1-18。

23.权利要求1所述的小孔径合成沸石的活性形式的用途，其用作吸附剂或者催化剂。

24.将包含有机化合物的给料转化成转化产物的方法，其包含步骤：将所述的给料在有机化合物转化条件与包含权利要求1所述的小孔径合成沸石的催化剂接触。

包含催化金属的合成沸石

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2016年5月24日提交的USSN62/340768和2016年8月11日提交的欧洲专利申请系列No.16183679.6的优先权和权益,其全部通过引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及包含催化金属的小孔合成沸石和制造该小孔合成沸石的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 沸石是一类结晶微孔氧化物材料,具有轮廓分明的孔和腔室。虽然它们的化学组成首先限于铝硅酸盐多形体,但是除了Si和Al之外,许多更多的杂原子例如B,P,As,Sn,Ti,Fe,Ge,Ga,Be和Zn等现在也可以引入沸石骨架中。

[0006] 沸石(天然和合成二者)在过去已经证实可以用作吸附剂和具有用于各种类型的烃转化反应的催化性能。沸石是有序的、多孔结晶材料,其具有如通过X射线衍射(XRD)所确定的明确的结晶结构。在结晶沸石材料内存在着大量的腔室,其可以通过许多通道或者孔来互连。这些腔室和孔在特定沸石材料中是均匀尺寸的。因为这些孔的尺寸例如接收某些尺寸的吸附分子,同时排除了更大尺寸的那些,因此这些材料被用于各种工业方法中。

[0007] 沸石可以描述为TO_4四面体(T=Si,Al,P,Ti等)的硬质三维骨架。该四面体是通过共享氧原子来交联的,并且含有三价元素(例如铝或者硼)或者二价元素(例如Be或者Zn)的四面体的电价是通过在晶体中包括阳离子例如质子,碱金属或者碱土金属阳离子来平衡的。这可以表示,其中第13族元素(例如铝或者硼)与各种阳离子例如H^+,Ca^{2+}*2,Sr^{2+}*2,Na^+,K^+或者Li^+的数目之比等于1。

[0008] 可应用于催化的沸石包括任何天然存在的或者合成的结晶沸石。这些沸石的例子包括大孔沸石,中孔径(pore size)沸石和小孔沸石。这些沸石和它们的同形体(isotype)描述在"Atlas of Zeolite Framework Types",编辑Ch.Baerlocher,L.B.McCusker,D.H.Olson,Elsevier,第六修正版,2007中,其在此通过引入并入。大孔沸石通常的孔径是至少大约6.0Å-8Å和包括LTL,MAZ,FAU,OFF,*BEA和MOR骨架类型沸石(IUPAC沸石命名委员会)。大孔沸石的例子包括针沸石,菱钾铝矿,沸石L,沸石Y,沸石X,ω和β。中孔径沸石通常的孔径是大于4.5Å-小于大约7Å和包括例如MFI,MEL,EUO,MTT,MFS,AEL,AFO,HEU,FER,MWW和TON骨架类型沸石(IUPAC沸石命名委员会)。中孔径沸石的例子包括ZSM-5,ZSM-11,ZSM-22,MCM-22,硅质岩1和硅质岩2。小孔径沸石的孔径是大约3Å-小于大约5.0Å和包括例如CHA,ERI,KFI,LEV,SOD和LTA骨架类型沸石(IUPAC的沸石命名委员会)。小孔沸石的例子包括ZK-4,SAPO-34,SAPO-35,ZK-14,SAPO-42,ZK-21,ZK-22,ZK-5,ZK-20,沸石A,菱沸石,沸石T和ALPO-17。

[0009] 沸石的合成通常包括制备合成混合物,其包含沸石中存在的全部元素的源,经常具有氢氧化物离子源来调节pH。在许多情况中还存在结构导向剂(SDA)。结构导向剂是这样的化合物,其据信促进了沸石骨架的形成和其被认为充当了模板,在其周围可以形成某些

沸石结构，并且其由此促进了期望的沸石的形成。各种化合物已经用作结构导向剂，其包括各种类型的季铵阳离子。

[0010] 沸石合成是复杂的方法。存在许多变量，其需要控制来在所生产的沸石的纯度、收率和品质方面优化所述合成。特别重要的变量合成模板(结构导向剂)的选择，其通常决定了获自所述合成的骨架类型。季铵离子通常作为结构导向剂用于沸石催化剂的制备中。例如，沸石MCM-68可以由季铵离子制成，如US6049018所述。其他已知的沸石(其通常使用季铵离子生产)包括ZSM-25，ZSM-48，ZSM-57，ZSM-58和ECR-34，如US4247416，US4585747，US4640829，US4698218和US5455020所述。

[0011] “合成的(as-synthesized)”沸石将在它的孔中包含结构导向剂，并且通常进行煅烧步骤来烧掉该结构导向剂和使得孔空置。对于许多催化应用来说，还令人期望的是在该沸石结构内包括金属阳离子例如元素周期表第2-15族的金属阳离子。这通常是通过离子交换处理来完成的。

[0012] 沸石经常用于工业催化剂中作为用于催化金属的载体。这样的催化金属例如铂和铑是精炼催化剂的关键组分，因为它们能够活化C-H，H-H和C＝C键等。金属在减轻酸催化方法中的焦炭导致的催化剂失活中也起到了重要作用，其使用氢来保持该催化剂表面没有重质烃。在这些转换的高操作温度，和在强还原剂例如氢气存在下，归因于金属逐步重组成更大的(热力学更稳定的)金属颗粒的形式而出现主要问题，这意味着可用于催化的活性位置有效数目的损失。此外，加氢处理催化剂经常需要定期再生程序来消除催化剂表面残留的重质烃，其使用空气和高温来完成燃烧方法。在该催化剂寿命期中使用H_2/O_2循环使得金属烧结问题变严重。

[0013] 目前许多方法可用于生产负载于沸石上的金属催化剂。今天，大部分负载的金属催化剂是通过离子交换或者初湿含浸载体来制备的。在每种情况中，目标是将金属置于载体的孔内，而没有金属颗粒聚集在载体的外表面上。因为该金属通常是作为阳离子前体引入的，因此它们可以与离子骨架所结合的阳离子进行离子交换，特别是与三价元素例如铝硅酸盐材料中的Al，或者四价元素例如硅铝磷酸盐材料中的Si离子交换。带正电荷的金属阳离子与沸石的孔和/或腔室内的带负电荷的阴离子位置的结合允许金属初始高度分散。然而，如果该金属前体是带多个电荷的，则所述方法变成不太有效的，除非载体包含了更高密度的阴离子位置来电荷平衡所述的金属阳离子。结果，将带多个电荷的金属阳离子加入到具有较少数目的阴离子位置的沸石中变成更困难的。然而，令人期望的是将金属引入更高二氧化硅载体内。

[0014] 还令人期望的是具有新的金属催化剂，其能够抵抗通常的精炼毒物例如含有硫、氮或者磷的污染物。提供这样的耐毒物的金属催化剂将允许减少设计来从供料流中除去那些毒物的装置和/或将增加催化剂的寿命。

[0015] 发明概述

[0016] 在一方面，本发明提供了小孔径合成沸石，其的结晶度是至少80％和包含基于该沸石重量为至少0.01wt％的选自下面的至少一种催化金属：Ru，Rh，Pd，Ag，Os，Ir，Pt，Au，Mo，W，Re，Co，Ni，Zn，Cr，Mn，Ce，Ga及其组合，其中至少80％的该催化金属包纳在该沸石中，其中如果该沸石是铝硅酸盐，则该铝硅酸盐的$SiO_2:Al_2O_3$摩尔比大于6:1，优选大于12:1，特别是大于30:1。

[0017] 在再一方面，本发明提供了小孔径合成铝硅酸盐沸石，其的SiO_2:Al_2O_3摩尔比大于6:1，优选大于12:1，特别是大于30:1，和结晶度是至少80％，其包含基于该沸石重量为至少0.01wt％的选自下面的至少一种催化金属:Ru,Rh,Pd,Ag,Os,Ir,Pt,Au,Mo,W,Re,Co,Ni,Zn,Cr,Mn,Ce,Ga及其组合，其中至少80％的该催化金属包纳在该沸石中。

[0018] 在另一方面，本发明提供了小孔径合成沸石，其的结晶度是至少80％和包含基于该沸石重量为至少0.01wt％的选自下面的至少一种催化金属:Ru,Rh,Pd,Ag,Os,Ir,Pt,Au,Mo,W,Re,Co,Ni,Zn,Cr,Mn,Ce,Ga及其组合，其中至少一部分的该催化金属包纳在沸石中，以使得如果该沸石用于催化含有第一反应物化合物(其足够小，以使得它可以进入沸石的孔(例如乙烯))和第二反应物化合物(其足够大，以使得它不能进入沸石的孔(例如丙烯))的供料流转化时，则与在相同条件下使用相同供料流在包含负载于无定形载体表面上的相同催化金属的催化剂上进行的相同反应相比，第二反应物的转化速率与第一反应物的转化速率之比减少了至少80％，其中如果该沸石是铝硅酸盐，则该铝硅酸盐的SiO_2:Al_2O_3摩尔比大于6:1，优选大于12:1，特别是大于30:1。

[0019] 在再一方面，本发明还提供了制备本发明的小孔径合成沸石的方法，其包含：

[0020] a)提供反应混合物，其包含能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物，和至少一种催化金属前体，其中该催化金属前体包括金属络合物，其是通过选自含N配体、含O配体、含S配体和含P配体的配体L稳定化的；

[0021] b)在结晶条件下加热所述的反应混合物来形成所述的小孔径合成沸石的晶体，和

[0022] c)从该反应混合物中回收所述的小孔径合成沸石的晶体。

[0023] 在再一方面，本发明还提供了制备本发明的小孔径合成沸石的方法，其包含：

[0024] a)提供反应混合物，其包含能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物、至少一种锚固剂和至少一种催化金属前体，其中该锚固剂包括至少一种胺和/或硫醇基团和至少一种烷氧基硅烷基团和该催化金属前体包括至少一种能够与锚固剂的至少一种胺基团和/或硫醇基团交换的配体，

[0025] b)在结晶条件下加热所述的反应混合物来形成所述的小孔径合成沸石的晶体，和

[0026] c)从该反应混合物中回收所述的小孔径合成沸石的晶体。

[0027] 在该合成混合物包含结构导向剂(SDA)的情况下，回收自该反应混合物的小孔径合成沸石晶体将包括在该沸石的孔和腔室中的SDA(即，处于“制造的(as made)”形式)。本发明的制备小孔径合成沸石的方法可以进一步包括步骤:将回收自该反应混合物的小孔径合成沸石进行煅烧步骤。该煅烧步骤除去了结构导向剂和提供处于煅烧形式的沸石。该煅烧步骤还除去了用于在结晶步骤过程中稳定化所述金属的配体或者锚固剂。

[0028] 在再一方面，本发明提供了本发明的小孔径合成沸石的活化形式的用途，其用作吸附剂或者催化剂。用活化形式表示煅烧材料已经用质子进行了离子交换和因此是酸性的。

[0029] 在再一方面，本发明提供了将包含有机化合物的给料转化成转化产物的方法，其包含步骤:将所述的给料在有机化合物转化条件与包含根据本发明的小孔径合成沸石的催化剂接触。

[0030] 附图简要描述

[0031] 图1显示了根据实施例1和4-10所合成的含金属的高二氧化硅小孔沸石的PXRD图

案。

[0032] 图2显示了根据实施例1所合成的样品在550℃煅烧和用H_2在400℃处理后(图2A和2C),和在650℃用空气煅烧的另外的热处理和随后用H_2在400℃还原之后(图2B和2D)的TEM图像和粒度分布。

[0033] 图3显示了根据实施例1所合成的样品的XANES和EXAFS光谱。图3A显示了根据实施例1所合成的样品的XANES光谱(在550℃煅烧和用H_2在400℃处理后)(时间0,底部光谱),该样品是用5%O_2另外处理,并且温度从20℃升高到500℃。图3B显示了在图3A详述的氧化之后(底部线),氧化的样品的EXAFS光谱(没有相校正),和它与实施例1的材料(在550℃煅烧和用H_2在400℃处理)(中间线),和参考铂箔(顶部线)的比较。

[0034] 图4显示了在400℃煅烧和用H_2在400℃处理后(图4A和4C),和在650℃用空气煅烧的另外的热处理和最后用H_2在400℃处理后(图4B和4D),根据对比实施例2合成的样品的STEM图像和粒度分布。

[0035] 图5显示了使用根据实施例1和对比实施例2所合成的材料作为催化剂的模型烯烃(乙烯和丙烯)氢化所获得的初始反应速率。

[0036] 图6显示了在550℃煅烧,随后用H_2在400℃处理后,根据实施例4所合成的样品的TEM图像。图6A代表了大部分所评价的区域,其显示了小金属纳米颗粒。图6B显示了这样的区域,其中除了小金属纳米颗粒之外,还观察到了大的金属纳米颗粒(较大颗粒的丰度(abundance)<0.1%数目)。

[0037] 图7显示了在600℃煅烧和用H_2在400℃处理后(图7A),和在650℃用空气煅烧的另外的热处理和随后用H_2在400℃还原后(图7B和7C),根据实施例5所合成的样品的TEM图像和粒度分布。

[0038] 图8显示了根据实施例6所合成的样品在用5%O_2在500℃处理后在Rh K-边缘的傅里叶变换EXAFS光谱(没有相校正)。

[0039] 图9显示了在500℃煅烧和用H_2在400℃处理后(图9A),和在650℃空气煅烧的另外热处理和随后用H_2在400℃还原后(图9B),根据实施例8所合成的样品的TEM图像。

[0040] 图10显示了在560℃煅烧和用H_2在400℃处理后(图10A),和在650℃空气煅烧的另外热处理和随后用H_2在400℃还原后(图10B和10C),根据实施例9所合成的样品的TEM图像和粒度分布。

[0041] 图11显示了在550℃煅烧和用H_2在400℃处理后(图11A和11B),根据实施例10所合成的显微镜切片(microtomed)样品的STEM图像和粒度分布。

[0042] 图12和13显示了在550℃煅烧和用H_2在400℃处理后,根据实施例11所合成的样品的STEM图像和EXAFS光谱。图13显示了所述的样品在Pt LIII-边缘(图13A顶部)和Pd K-边缘(图13A底部)的傅里叶变换EXAFS光谱(没有相校正)和所述的样品在用$5O_2$在500℃处理后在Pt LIII-边缘(图13B顶部)和Pd K-边缘(图13B底部)的EXAFS光谱(没有相校正)。

[0043] 图14显示了根据实施例12合成的样品在550℃煅烧和用H_2在400℃处理后的STEM图像。

[0044] 图15显示了根据实施例1(顶部)和对比实施例13(底部)所合成的样品在550℃煅烧后(左)和在随后在600℃蒸汽中处理后(右)的SEM(向后分散电子(retro-dispersed electron))图像。

[0045] 图16显示了根据实施例1(顶部)和对比实施例13(底部)所合成的样品在550℃煅烧后(左)和在随后在600℃蒸汽中处理后的PXRD图案。

[0046] 发明详述

[0047] 本发明人已经发现可以合成小孔径沸石,特别是硅酸盐和铝硅酸盐,其具有以包纳形式存在于该沸石的孔和/或腔室内的催化金属。不希望受限于理论,本发明人相信催化金属包纳在小孔径合成沸石中,特别是在小孔径合成沸石的孔和/或腔室内,限制了催化金属物质增长成小颗粒,例如催化金属颗粒的最大尺寸小于4.0nm,例如最大尺寸是0.1-3.0nm,例如0.5-1.0nm,和防止那些颗粒的明显增长,由此提供改进的耐烧结性。该催化金属颗粒的尺寸(至少在最大尺寸方面)通常大于沸石的孔窗(pore window)尺寸,和因此该金属可以被认为被封闭在该沸石晶体的腔室内,而非存在于沸石的小孔窗中。相反,在二氧化硅载体上的常规的贵金属催化剂通常表现出烧结和因此金属颗粒在还原和氧化的高温循环下增长,其导致催化活性位置数目和催化剂活性的减少。另外,本发明的沸石可以在有机转化反应的选择性和耐催化剂毒物方面具有优点。

[0048] 术语“合成沸石”应当理解为指的是这样的沸石,其已经由这样的合成混合物制备,其与自然存在的沸石(其是通过采矿或者采石或者类似方法从自然环境中获得的)相反。

[0049] 如本文所用的,术语“小孔径合成沸石”指的是这样的合成沸石,其中该沸石的孔尺寸是3.0Å-小于5.0Å。该小孔径合成沸石通常具有8元环骨架结构,但是已知的是一些9元或者10元环沸石具有扭曲环,其的尺寸范围是3.0-5.0Å和落入本文使用的术语“小孔径合成沸石”范围内。任选地,该小孔径合成沸石是8元环沸石。许多8元环沸石列于“Atlas of Zeolite Framework Types”,编辑Ch.Baerlocher,L.B.McCusker,D.H.Olson,Elsevier,第六修正版,2007中。

[0050] 任选地,该小孔径合成沸石的骨架类型是AEI,AFT,AFX,CHA,CDO,DDR,EDI,ERI,IHW,ITE,ITW,KFI,MER,MTF,MWF,LEV,LTA,PAU,PWY,RHO,SFW或者UFI,更优选骨架类型是CHA,AEI,AFX,RHO,KFI或者LTA。任选地,该小孔合成沸石的骨架类型是CHA或者AFX。CHA是特别优选的骨架类型。该沸石骨架类型可以任选地是这样的骨架类型,其可以无需存在结构导向剂而合成。在供选择的实施方案中,该小孔径合成沸石可以是这样的骨架类型,其需要合成混合物中存在结构导向剂。

[0051] 任选地,该小孔径合成沸石是这样的一种,其中该沸石骨架包含选自下面的一种或多种元素:Si,Al,P,As,Ti,Ge,Sn,Fe,B,Ga,Be和Zn;优选其中该沸石骨架包含选自Si,Ge,Sn和Ti的至少一种四价元素X和/或选自Al,B,Fe和Ga的至少一种三价元素Y,任选的选自P和As的一种五价元素Z,和任选的选自Be和Zn的一种二价元素W;更优选其中该沸石骨架包含至少Si和/或Al和任选的P。在优选的实施方案中,该沸石骨架包含选自Si,Ge,Sn和Ti的至少一种四价元素X和任选的选自Al,B,Fe和Ga的至少一种三价元素Y;最优选该沸石骨架包含Si和任选的Al和/或B;特别是该沸石骨架包含Si和任选的Al。在该沸石骨架包含金属例如Fe的情况中,该催化金属和过渡金属将不同于骨架中所含的金属。通常,该催化金属是骨架外金属,即,该催化金属通常不形成合成沸石的骨架的一部分,即,合成沸石四面体的三维骨架的一部分。

[0052] 任选地，该小孔径合成沸石选自硅酸盐，铝硅酸盐，硼硅酸盐，铝磷酸盐(ALPO)和硅铝磷酸盐(SAPO)；优选是选自硅酸盐，铝硅酸盐和硼硅酸盐，特别是选自硅酸盐和铝硅酸盐。

[0053] 该小孔径合成沸石可以任选地是结晶铝磷酸盐或者硅铝磷酸盐。铝磷酸盐分子筛是多孔骨架，其含有通过桥连氧原子连接的交替的铝和磷四面体原子。在硅铝磷酸盐分子筛的情况中，一些磷或者成对的铝和磷原子可以用四面体硅原子取代。那些材料可以用下式表示，基于无水的：

[0054] mSDA：$(Si_xAl_yP_z)O_2$

[0055] m是SDA的摩尔数/摩尔$(Si_xAl_yP_z)O_2$，并且在合成形式中m的值是0.01-0.5，优选0.04-0.35；x，y和z分别表示作为四面体氧化物的Si，Al和P的摩尔分数，其中x+y+z＝1，和y和z大于或等于0.25。优选，在硅铝磷酸盐分子筛的情况中x大于0，和任选地，x是大于0-大约0.31。y是0.25-0.5，和z是0.25-0.5和优选y和z是0.4-0.5。

[0056] 该小孔径合成沸石优选是硅酸盐或者铝硅酸盐。如果该小孔径合成沸石是铝硅酸盐，则它包含Si和Al和SiO_2:Al_2O_3摩尔比大于6:1，优选大于8:1，更优选大于10:1，最优选大于12:1，特别是大于30:1，例如大于100:1，或者甚至大于150:1。如果该小孔径合成沸石是硅酸盐，则它的Al_2O_3:SiO_2摩尔比是0或者SiO_2:Al_2O_3摩尔比是无穷大(即没有Al_2O_3)。虽然该沸石骨架结构中存在铝确实为催化剂提供了酸性位置，但是它还与沸石的热稳定性降低有关。许多工业有机给料转化方法是在一定温度进行的，其需要使用SiO_2:Al_2O_3摩尔比大于6:1或者甚至大于10:1，例如大于12:1或者大于30:1或者大于100:1或者大于150:1的沸石载体。

[0057] 该小孔径合成沸石的结晶度是至少80％，任选至少90％，优选至少95％和最优选至少98％。在一种实施方案中，该小孔径合成沸石是基本上纯净的结晶材料。结晶度可以经由x射线衍射(XRD)，通过与已知的100％结晶材料的参考材料比较来计算，该参考材料是相同骨架类型，相同组成，相同或者类似粒度和含有相同量的通过初湿含浸技术所制备的金属。该催化金属主要是骨架外金属，并且处于金属颗粒的形式，其将倾向于散射x射线。因此，为了获得完全相当的结果来计算结晶度，重要的是该参考材料包含与该小孔径合成沸石中存在的相同量的相同金属。

[0058] 该小孔径合成沸石包含至少0.01wt％的催化金属，基于该沸石的重量。金属的量是通过X射线荧光(XRF)或者电感耦合等离子体(ICP)来测定的，并且以总样品中金属的wt％(基于金属的元素形式，并且例如不是氧化物形式)来表示。任选地，该小孔径合成沸石包含至少0.05wt％，优选0.05-5wt％的该催化金属，优选0.1-3wt％，更优选0.5-2.5wt％，最优选1-2wt％。

[0059] 包纳在沸石中的该催化金属的重量百分比可以如下来计算：进行有机转化反应，其包括混合的供料，其具有至少一种供料化合物(其足够小来进入沸石的孔)和至少一种供料化合物(其过大而无法进入沸石的孔)，并且将结果与等价反应进行比较，该等价反应是使用具有等价金属负载量的催化剂(其中该金属不是包纳的，例如这样的催化剂，其中该金属负载于无定形二氧化硅上)来进行的。例如，对于氢化催化剂，包纳在沸石中的催化金属的重量百分比可以通过氢化这样的混合供料来测量，其包含供料化合物例如乙烯(其足够小而进入沸石的孔)和供料化合物例如丙烯(其过大而无法进入沸石的孔)。在优选的实施

方案中，该较小化合物(例如乙烯)和较大化合物(例如丙烯)可以独立地反应，而非作为包含二者的混合供料。该优选的实施方案是有利的，因为它避免了竞争性吸附和扩散效应，其在较小和较大化合物一起供给时会发生。这样的程序详细描述在下面的实施例3中。对于本发明的催化剂，相对于参考催化剂来说，较大分子例如丙烯的转化将慢于较小分子例如乙烯的转化，并且该差异程度可以用于计算包纳的催化金属的百分比。应当认可的是该方法仅仅考虑了本发明沸石中存在的催化金属，即，具有催化活性的骨架外金属。例如，任何大金属颗粒内所存在的主体金属或者致密SiO_2层下覆盖的任何催化金属将不参与所述反应和因此将不影响所获得的选择性和产物混合物。由于该原因，措词“至少80％的该催化金属包纳在沸石中”和类似表述应当用于表示“该催化金属的至少80％的催化活性部分包纳在沸石中”，应当理解在许多情况中，该催化金属的催化活性部分将是该催化金属的全部或者基本上全部。在特别优选的实施方案中，包纳在沸石中的活性催化金属的百分比(α)是通过下式确定的：

[0060] $$\alpha = \frac{\left[\frac{PR\ SiO2}{ER\ SiO2} - \frac{PR\ 沸石}{ER\ 沸石}\right]}{\left[\frac{PR\ SiO2}{ER\ SiO2}\right]} * 100$$

[0061] 其中α是包纳在沸石中的催化金属的百分比，PR是丙烯反应速率，表示为转化的丙烯mol/催化金属mol/秒，ER是乙烯反应速率，表示为转化的乙烯mol/催化金属mol/秒，“PR沸石”和“ER沸石”被理解为要测试的催化剂的丙烯和乙烯速率，和“PR SiO_2”和“ER SiO_2”被理解为具有等价金属负载量的催化剂(其中该金属负载于无定形二氧化硅上)的丙烯和乙烯速率。因为α是基于催化金属(无论其存在于沸石中或沸石表面上)的总量的沸石中包纳的催化金属的百分比，因此α是绝对百分比数值，无论沸石中或沸石表面上的金属的量是表示为重量的量或摩尔的量。基于上述参考式，对于以相同速率氢化乙烯和丙烯二者的金属来说，当负载于SiO_2上时，至少80％的α对应于乙烯氢化速率，其是丙烯氢化速率的至少5倍。

[0062] 任选地，大于80％，更优选至少90％，更优选至少95％和最优选至少98％的该催化金属包纳在本发明的沸石中。在特别优选的实施方案中，至少90％，更特别是至少95％的该催化金属包纳在本发明的沸石中。

[0063] 该催化金属可以选自Ru,Rh,Pd,Ag,Os,Ir,Pt,Au,Mo,W,Re,Co,Ni,Zn,Cr,Mn,Ce,Ga及其组合；更优选选自Ru,Rh,Pd,Ag,Os,Ir,Pt,Au,Re及其组合；最优选选自Pt,Rh,Pd和Au及其组合，特别是选自Pt,Pd和/或Rh。Pt和Rh是特别优选的催化金属。

[0064] 通常，该催化金属将以金属颗粒形式存在，其包括金属簇以及位置隔离(site-isolated)的单金属原子(该催化金属可以以颗粒和/或簇存在作为元素金属或者作为金属氧化物)。任选地，该催化金属是以颗粒形式存在的，其中至少80％数目的颗粒的最大尺寸小于4nm，其是通过透射电镜法(TEM)测量的。优选至少80％数目的颗粒的最大尺寸是0.1-3.0nm，例如0.5-1nm，其是通过TEM测量的。在本申请上下文中，表述“颗粒的数目百分比”指的是100个颗粒中具有所需特性的颗粒数目的算数平均值，这个值是基于至少1千个颗粒的群测定的。在本申请中，表述“最大尺寸”当讨论金属粒度时表示通过TEM所测量的最大尺寸。在基本上球形的颗粒的情况中，颗粒的最大尺寸将对应于它的直径。在矩形颗粒的情况

中，颗粒的最大尺寸将对应于该颗粒产生的矩形的对角线。在特别优选的实施方案中，在通过在650℃空气中煅烧2小时来热处理本发明的小孔径合成沸石和用H_2在400℃处理2小时后，该催化金属将仍然以颗粒形式存在，其中至少80％数目的颗粒的最大尺寸小于4nm，其是通过TEM测量的，特别是至少80％数目的颗粒的最大尺寸是0.1-3.0nm，例如0.5-1nm，其是通过TEM测量的。

[0065] 该小孔径合成沸石可以进一步包含不同于该催化金属的一种或多种金属。任选地，该小孔径合成沸石包含至少0.01wt％，任选地0.05-5wt％，例如0.1-5wt％的选自Cu，Fe，Ti，Zr，Nb，Hf，Ta及其组合的过渡金属。优选，该过渡金属主要是骨架外金属。

[0066] 在一种实施方案中，该小孔径合成沸石是硅酸盐或者铝硅酸盐，其的SiO_2:Al_2O_3摩尔比大于6:1，优选大于12:1，特别是大于30:1，其中该催化金属选自Pt，Rh，Pd和Au及其组合，特别是Pt，Pd和/或Rh，和其中该沸石的骨架类型是CHA，AEI，AFX，RHO，KFI或者LTA，特别是CHA或者AFX。

[0067] 在一种实施方案中，该小孔径合成沸石处于合成形式，并且在它的孔内包含结构导向剂(SDA)，特别是有机结构导向剂(OSDA)。

[0068] 在供选择的实施方案中，该小孔径合成沸石不包含结构导向剂。例如，该小孔径合成沸石可以处于煅烧的形式。

[0069] 本发明人已经发现通过仔细设计合成方法，可以产生本发明的小孔径合成沸石，其中该催化金属在很大程度上包纳在该沸石中。在一方面，本发明提供了制备本发明的小孔合成沸石的方法，其包含：

[0070] a)提供反应混合物，其包含能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物，和至少一种催化金属前体，其中该催化金属前体包括金属络合物，其是通过选自含N配体、含O配体、含S配体和含P配体的配体L稳定化的，

[0071] b)在结晶条件下加热所述的反应混合物来形成所述的小孔径合成沸石的晶体，和

[0072] c)从该反应混合物中回收所述的小孔径合成沸石的晶体。

[0073] 在制备小孔径合成沸石的方法的这个方面，本发明人相信，不受限于理论，配体L稳定化了合成混合物中的金属络合物，其通常是高碱性的，以使得它不变成沸石骨架的一部分或者从溶液中沉淀来形成不能包纳的大颗粒。

[0074] 配体L可以是含O配体，例如草酸根离子或者乙酰基丙酮酸根离子。供选择地，配体L可以是含S配体，例如结构$HS-(CH_2)_x-Si-(OR)_3$的硫醇，其中x＝1-5和R＝C_1-C_4烷基，优选甲基，乙基，丙基或者丁基，最优选x＝3和R＝甲基或者乙基，或者该含S配体可以是烷基硫醇。供选择地，配体L可以是含P配体，例如膦，例如三苯基膦。优选，配体L是含N配体，特别是胺例如NH_3，乙二胺，二乙烯三胺，三乙烯四胺或者四乙烯五胺，优选选自NH_3和二齿胺例如乙二胺及其组合。应当选择配体L，以使得该催化金属前体在合成混合物的高碱性条件下是稳定的，或者在氟化物介质中是稳定的。特别是，该催化金属前体应当是稳定的，在用于形成该小孔合成沸石的条件下在合成混合物的pH是抗沉淀的。

[0075] 任选地，该催化金属前体选自$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$，$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$，$[Pd(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]Cl_2$，$[Rh(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]Cl_3$，$[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$，$[Re(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2O_2]Cl$，$[Ag(NH_2CH_2CH_2NH_2)]NO_3$，$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$，$[Ir(NH_3)_6]Cl_3$，$[Ir(NH_3)_6](NO_3)_3$，$[Ir(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$。

[0076] 有利地，该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X的源和/或三价元素Y的源，和任选的五价元素Z的源，并且该催化金属前体(就金属而言)：合成混合物中($XO_2+Y_2O_3+Z_2O_5$)的摩尔比是0.00001-0.015，优选0.0001-0.010，更优选0.001-0.008。在优选的实施方案中，该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X的源和任选的三价元素Y的源，并且该催化金属前体(就金属而言)：合成混合物中($XO_2+Y_2O_3$)的摩尔比是0.00001-0.015，优选0.0001-0.010，更优选0.001-0.008。

[0077] 在供选择的方法中，本发明提供了制备本发明的小孔径合成沸石的方法，其包含步骤：

[0078] a)提供反应混合物，其包含能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物、至少一种锚固剂和至少一种催化金属前体，其中该锚固剂包括至少一种胺和/或硫醇基团和至少一种烷氧基硅烷基团和该催化金属前体包括至少一种能够与锚固剂的至少一种胺基团和/或硫醇基团交换的配体，

[0079] b)在结晶条件下加热所述的反应混合物来形成所述的小孔径合成沸石的晶体，和

[0080] c)从该反应混合物中回收所述的小孔径合成沸石的晶体。

[0081] 在这种方案中，本发明人相信，不受限于理论，该锚固剂与催化金属前体反应以及与沸石骨架反应，来将催化金属前体锚固在骨架形式的沸石中。

[0082] 任选地，该锚固剂是结构$HS-(CH_2)_x-Si-(OR)_3$的硫醇，其中x＝1-5和R＝C_1-C_4烷基，优选甲基，乙基，丙基或者丁基，最优选x＝3和R＝甲基或者乙基。在供选择的实施方案中，该锚固剂是结构$H_2N-(CH_2)_x-Si-(OR)_3$的胺，其中x＝1-5和R＝C_1-C_4烷基，优选甲基，乙基，丙基或者丁基，最优选x＝3和R＝甲基或者乙基。有利地，该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X的源和/或三价元素Y的源，和任选的五价元素Z的源，并且锚固剂：($XO_2+Y_2O_3+Z_2O_5$)的摩尔比是0.001-0.020，优选0.002-0.015。在优选的实施方案中，该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X的源和任选的三价元素Y的源，并且锚固剂：($XO_2+Y_2O_3$)的摩尔比是0.001-0.020，优选0.002-0.015。

[0083] 任选地，催化金属前体(就金属而言)：($XO_2+Y_2O_3+Z_2O_5$)的摩尔比或者更特别是催化金属前体(就金属而言)：($XO_2+Y_2O_3$)的摩尔比是0.0001-0.001，优选0.0002-小于0.001，更优选0.0002-0.0005。该催化金属前体可以是任何合适的催化金属络合物，其包括至少一种能够用锚固剂的至少一种胺基团和/或硫醇基团交换的配体。任选地，该催化金属前体选自H_2PtCl_6，H_2PtBr_6，$Pt(NH_3)_4Cl_2$，$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$，$RuCl_3 \cdot xH_2O$，$RuBr_3 \cdot xH_2O$，$RhCl_3 \cdot xH_2O$，$Rh(NO_3)_3 \cdot {}_2H_2O$，$RhBr_3 \cdot xH_2O$，$PdCl_2 \cdot xH_2O$，$Pd(NH_3)4Cl_2$，$Pd(NH_3)_4B_{42}$，$Pd(NH_3)(NO_3)_2$，$AuCl_3$，$HAuBr_4 \cdot xH_2O$，$HAuCl_4$，$HAu(NO_3)_4 \cdot xH_2O$，$Ag(NO_3)_2$，$ReCl_3$，$Re_2O_7$，$OsCl_3$，$OsO_4$，$IrBr_3 \cdot 4H_2O$，$IrCl_2$，$IrCl_4$，$IrCl_3 \cdot xH_2O$和$IrBr_4$，其中x是1-18，优选1-6。

[0084] 在一种实施方案中，该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X的源和/或三价元素Y的源，任选的五价元素Z的源，任选的二价元素W的源，任选的碱金属M的源，氢氧根离子的源和/或卤素离子的源，结构导向剂(SDA)的源(特别是有机结构导向剂(OSDA)源)，和水。在优选的实施方案中，该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X的源，任选的三价元素Y的源，任选的碱金属M的源，氢氧根离子的源和/或卤素离子的源，结构导向剂(SDA)的源(特别是有机结构导向剂(OSDA)的源)，和水。

[0085] 四价元素X最经常是Si，Ge，Sn和Ti中的一种或多种，优选Si或者Si和Ti或者Ge的

混合物，最优选Si。在X＝Si的情况中，可以用于制备该合成混合物的合适的硅(Si)源包括二氧化硅；二氧化硅的胶体悬浮液，例如由E.I.du Pont de Nemours在商标名Ludox®下销售的；沉淀法二氧化硅；碱金属硅酸盐例如硅酸钾和硅酸钠；正硅酸四烷基酯；和气相法二氧化硅例如Aerosil和Cabosil。

[0086] 三价元素Y最经常是B，Al，Fe和Ga中的一种或多种，优选B，Al或者B和Al的混合物，最优选Al。

[0087] 可以用于制备该合成混合物的三价元素Y合适的源取决于所选择的元素Y(例如硼，铝，铁和镓)。在其中Y是硼的实施方案中，硼源包括硼酸，四硼酸钠和四硼酸钾。硼源倾向于比铝源更可溶于氢氧化物调节的合成体系中。任选地，该三价元素Y是铝，和该铝源包括硫酸铝，硝酸铝，氢氧化铝，水合氧化铝，例如勃姆石，三水铝矿和假勃姆石及其混合物。其他铝源包括但不限于其他水溶性铝盐，铝酸钠，烷氧化铝，例如异丙氧化铝，或者铝金属，例如碎屑形式的铝。

[0088] 作为前述Si和Al源的替代或者补充，含有Si和Al元素二者的源也可以用作Si和Al源。含有Si和Al元素二者的合适的源的例子包括无定形二氧化硅-氧化铝凝胶，高岭土，金属-高岭土，和沸石，特别是铝硅酸盐例如合成八面沸石和超稳定的八面沸石，例如USY。

[0089] 合适的五价元素Z的源取决于所选择的元素Z。优选，Z是磷。合适的磷源包括选自下面的一种或多种源：磷酸；有机磷酸酯例如磷酸三乙酯，磷酸四乙基铵；铝磷酸盐；及其混合物。任选地，该合成混合物还包含二价元素W的源。任选地，W选自Be和Zn。

[0090] 任选地，该合成混合物还包含卤素离子的源，其可以选自氯离子，溴离子，碘离子或者氟离子，优选氟离子。卤素离子的源可以是在分子筛合成混合物中能够释放卤素离子的任何化合物。卤素离子源的非限制性例子包括氟化氢；含有一种或者几种卤素离子的盐，例如金属卤化物，优选其中该金属是钠，钾，钙，镁，锶或者钡；氟化铵；或者四烷基氟化铵例如四甲基氟化铵或者四乙基氟化铵。如果该卤素离子是氟离子，则方便的卤素离子源是HF或者NH_4F。

[0091] 任选地，该合成混合物还包含碱金属M^+源。如果存在，则碱金属M^+优选选自钠，钾以及钠和钾的混合物。该钠源可以是钠盐例如NaCl，NaBr或者$NaNO_3$；氢氧化钠或者铝酸钠。该钾源可以是氢氧化钾或者卤化钾例如KCl或者NaBr或者硝酸钾。

[0092] 任选地，该合成混合物还包含氢氧根离子的源，例如碱金属氢氧化物例如氢氧化钠或者氢氧化钾。氢氧根也可以作为(有机)结构导向剂的抗衡离子而存在或者通过使用铝酸钠或者铝酸钾作为Y源，或者通过使用硅酸钠或者硅酸钾作为X的源。铝酸和硅酸的钠或者钾盐也可以用作碱金属M^+的源。

[0093] 该合成混合物任选地进一步包含结构导向剂(SDA)，特别是有机结构导向剂(OSDA)。SDA(或者OSDA)的性质将取决于期望的骨架类型。许多这样的结构导向剂是本领域技术人员已知的。该结构导向剂可以以任何形式存在，例如作为卤离子例如氯离子，碘离子或者溴离子的盐，作为氢氧化物或者作为硝酸盐。该结构导向剂通常将是阳离子的，和优选有机结构导向剂，例如含氮阳离子例如季铵阳离子。例如，在期望生产骨架类型CHA的沸石时，OSDA可以任选地是N，N，N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵或者N，N，N-三甲基-1-金刚烷碘化铵(TMAdA)，或者在期望生产骨架类型AFX的沸石时，是1，1’-(己烷-1，6-二基)双(1-甲基哌啶鎓)。

[0094] 该合成混合物可以具有任何适于制备期望的沸石骨架的组成。给出下面的范围作为用于该合成混合物中的每对组分的期望的和优选的范围的例子。方便地，该合成混合物中的XO_2:Y_2O_3摩尔比可以是1到无穷大(即没有Y)，特别是1-100，优选4-50。任选地，在该合成混合物中SDA:(XO_2+Y_2O_3+Z_2O_5)摩尔比是0.04-0.5，优选0.08-0.3。任选地，在该合成混合物中H_2O:(XO_2+Y_2O_3)摩尔比是1-100，优选10-60。任选地，在该合成混合物中M^+:(XO_2+Y_2O_3+Z_2O_5)摩尔比是0-0.45，优选0-0.20。任选地，在该合成混合物中OH-:(XO_2+Y_2O_3+Z_2O_5)摩尔比是0-1.0，优选0.2-0.4。任选地，在该合成混合物中卤离子-:(XO_2+Y_2O_3+Z_2O_5)摩尔比是0-1，优选0-0.5。在优选的实施方案中，不存在Z，并且该合成混合物中XO_2:Y_2O_3摩尔比可以是1到无穷大(即当沸石是硅酸盐时没有Y)，特别是1-100，优选4-50，例如当该沸石是铝硅酸盐或者硼硅酸盐时；SDA:(XO_2+Y_2O_3)摩尔比是0.04-0.5，优选0.08-0.3；H_2O:(XO_2+Y_2O_3)摩尔比是1-100，优选10-60；M^+:(XO_2+Y_2O_3)摩尔比是0-0.45，优选0-0.20；OH-:(XO_2+Y_2O_3)摩尔比是0-1.0，优选0.2-0.4；和卤离子-:(XO_2+Y_2O_3)摩尔比是0-1，优选0-0.5。该反应混合物可以例如具有下标所示组成，以摩尔比表示：

[0095]

摩尔比	有用的	优选的
XO_2 / Y_2O_3	1-100(或者如果没有Y时是∞)	4-50(或者如果没有Y时是∞)
SDA /(XO_2+Y_2O_3)	0.04-0.5	0.08-0.3
H_2O /(XO_2+Y_2O_3)	1-100	5-60
M^+ /(XO_2+Y_2O_3)	0-0.45	0-0.20
OH^-/(XO_2+Y_2O_3)	0-1.0	0.2-0.4
卤离子$^-$/(XO_2+Y_2O_3)	0-1	0-0.5

[0096] 该合成可以加入或者不加入成核种子的情况下来进行。如果成核种子加入该合成混合物中，则所述种子合适的存在量是大约0.01ppm重量-大约10000ppm重量，基于该合成混合物，例如该合成混合物的大约100ppm重量-大约5000ppm重量。该种子可以例如是任何合适的沸石，特别是具有与要获得的沸石相同骨架的沸石。

[0097] 结晶可以在静态或者搅拌条件下在合适的反应器容器，例如聚丙烯罐或者Teflon®衬里或者不锈钢高压釜中进行。结晶通常在大约100℃-大约200℃，例如大约150℃-大约170℃的温度进行足以在所用温度发生结晶的时间，例如大约1天-大约100天，特别是1-50天，例如大约2天-大约40天。其后，该合成的晶体从母液中分离和回收。

[0098] 因为合成的结晶沸石在它的孔结构内包含结构导向剂，因此产物通常在使用前以这样的方式活化，即，该结构导向剂的有机部分至少部分地从沸石中除去。活化方法通常通过煅烧完成，更特别是通过在至少大约200℃，优选至少大约300℃，更优选至少大约370℃的温度加热该沸石至少1分钟和通常不长于20小时来完成。虽然低于大气压可以用于该热处理，但是由于方便，大气压通常是期望的。该热处理可以在高达大约925℃的温度进行。例

如，该热处理可以在400-600℃，例如500-550℃的温度，在含氧气体例如空气中进行。

[0099] 本发明的或者通过本发明方法制造的小孔径合成沸石可以作为吸附剂或者催化剂用于催化广泛的有机化合物转化方法，包括目前商业/工业重要的许多方法。优选的化学转化方法的例子(其可以通过本发明的或者本发明的方法制造的沸石来有效催化，通过其自身或者通过其与一种或多种其他催化活性物质(包括其他结晶催化剂)的组合来进行)包括需要具有酸活性或者氢化活性的催化剂的那些。有机转化方法的例子(其可以通过本发明的或者本发明方法制造的沸石来催化)包括裂化，加氢裂化，异构化，聚合，重整，氢化，脱氢，脱蜡，加氢脱蜡，吸附，烷基化，烷基转移，脱烷基化，加氢脱环(hydrodecylization)，歧化反应，低聚，脱氢环化及其组合。烃供料的转化可以以任何方便的模式进行，例如在流化床，移动床或者固定床反应器中进行，这取决于期望的方法类型。

[0100] 本公开的沸石当用作有机化合物转化方法中的吸附剂或者催化剂时，应当至少部分地脱水。这可以如下来进行：在气氛例如空气，氮气等中加热到大约100℃-大约500℃，例如大约200℃-大约370℃的温度，和处于大气压，低于大气压或者超过大气压进行30分钟-48小时。脱水还可以在室温仅仅通过将该分子筛置于真空中来进行，但是需要更长时间来获得足够的脱水量。

[0101] 一旦已经合成了该沸石，则它可以通过与其他材料组合来配制成催化剂组合物，例如与粘合剂和/或基质材料，其为成品催化剂提供了另外的硬度或者催化活性。这些其他材料可以是惰性或者催化活性材料。

[0102] 特别是，令人期望的是可以将本发明的或者本发明方法所制造的沸石与另外的材料一起引入，该另外的材料是耐受有机转化方法中所用的温度和其他条件的。这样的材料包括活性和惰性材料和合成或者天然存在的沸石以及无机材料例如粘土，二氧化硅和/或金属氧化物例如氧化铝。后者可以是天然存在的或者处于包括二氧化硅和金属氧化物的混合物的凝胶或者凝胶状沉淀的形式。可以使用的天然存在的粘土可以包括但不限于蒙脱石和高岭土族，该族包括亚膨润土(subbentonite)，和通常称作Dixie，McNamee，Georgia和Florida粘土的高岭土，或者其他粘土，其中主要矿物成分是埃洛石，高岭石，地开石，珍珠陶土或者蠕陶土。这样的粘土可以以初始采矿的原料状态，或者在进行煅烧，酸处理或者化学改性之后来使用。这些粘合剂材料是耐受在各种烃转化方法中存在的温度和其他条件的，例如机械磨损。因此，本发明的或者本发明方法所制造的沸石可以以与粘合剂的挤出物的形式来使用。它们通常是通过形成丸料、球或者挤出物来结合的。该挤出物通常是通过挤出所述沸石，任选地在粘合剂存在下进行，和干燥和煅烧所得挤出物来形成的。

[0103] 将材料与本发明的或者本发明方法所制造的沸石组合使用，即，与其组合或者存在于合成该新晶体的过程中，其是活性的，倾向于改变该催化剂在某些有机转化方法中的转化率和/或选择性。惰性材料适于充当稀释剂来控制给定方法中的转化量，以使得产物可以以经济和有序方式获得，而不使用其他手段来控制反应速率。这些材料可以引入天然存在的粘土例如膨润土和高岭土中，来改进该催化剂在商业操作条件下的压碎强度。

[0104] 除了前述材料之外，该沸石可以与多孔基质材料例如二氧化硅-氧化铝，二氧化硅-氧化镁，二氧化硅-氧化锆，二氧化硅-氧化钍，二氧化硅-氧化铍，二氧化硅-二氧化钛以及三元组合物例如二氧化硅-氧化铝-氧化钍，二氧化硅-氧化铝-氧化锆，二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆进行复合。

[0105] 沸石和无机氧化物基质的相对比例可以广泛变化，并且分子筛含量是大约1-大约90％重量和更通常地，特别是当所述复合物是以珠形式制备时，是该复合物的大约2-大约80重量％。

实施例

[0106] 下面的实施例说明了本发明。众多的改变和变化是可能的，并且要理解在所附的权利要求书的范围内，本发明可以以本文具体所述之外其他方式实施。

[0107] 在下面的实施例中，测量了各种参数来定义所制造的产物的性能。合适的XRD方法包括Bruker D4衍射计，其使用Cu Kα辐射，以35kV/45mA，0.20°发散狭缝，和Vantec检测器。数据是从2至50°的2-θ，0.018°步幅，和0.2秒/步计数时间，使用Bragg-Brentano几何形状收集的。

[0108] 对于根据本发明所制备的每个沸石，结晶度是>95％。通过在18-25°的2-θ范围中不存在宽的衍射峰和通过在SEM图中不存在第二无定形相而确定了不存在任何无定形材料。

[0109] 实施例1:Pt包纳在高二氧化硅CHA沸石中，使用TMSH作为锚固剂[Pt:(SiO_2+Al_2O_3)＝0.00032]

[0110] 这个实施例显示了成功制备根据本发明的耐烧结的铂催化剂。

[0111] 将800mg的氢氧化钠(99wt％，Sigma-Aldrich)溶解在6.9g的水中。然后，将86mg的8wt％氯铂酸水溶液(H_2PtCl_6，37.50wt％Pt基物(basis)，Sigma-Aldrich)和52mg的(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(TMSH，95％，Sigma-Aldrich)加入上述溶液中，并且将该混合物搅拌30分钟。其后，加入13.04g的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵水溶液(TMAdA，16.2wt％)，并且在搅拌下保持15分钟。在那时，加入293mg的氢氧化铝(58wt％，Sigma-Aldrich)，和将所得混合物在搅拌下在80℃保持30分钟。最后，将3g的胶体二氧化硅(Ludox AS40，40wt％，Aldrich)引入该合成混合物中，和在搅拌下在80℃保持30分钟。最终凝胶组成是SiO_2:0.033Al_2O_3:0.00033Pt:0.005TMSH:0.2TMAdA:0.4NaOH:20H_2O。

[0112] 将该凝胶转移到具有特氟龙衬里的高压釜中，并且在90℃加热7天，和其后在160℃在动态条件下加热2天。将水热结晶后的样品过滤和用大量软化水洗涤，和最终在100℃干燥。

[0113] 所述固体通过粉末X射线衍射(PXRD)表征，获得了CHA材料的特性PXRD图案(参见图1中的实施例1)。所得固体的ICE-AES元素分析显示Si/Al是8.5(SiO_2:Al_2O_3摩尔比17:1)和XRF分析给出Pt含量是0.21wt％。

[0114] 将该含Pt的CHA在550℃空气中煅烧来除去结晶方法过程中包括在微多孔材料内的有机部分。

[0115] 将该煅烧的样品用H_2在400℃处理2小时。TEM显微镜法(见图2A)显示形成了非常小的Pt纳米颗粒。这些Pt纳米颗粒在高二氧化硅CHA结构内基本上是球形的，并且粒度(最大尺寸，即直径)是1-3nm。该样品的粒度分布(直径相比于以颗粒百分数表示的丰度显示在图2C中。

[0116] 将上述还原的样品进行另外的热处理。将它在650℃空气中氧化2小时(在大气压下50sccm纯O_2来处理200mg的催化剂)，随后用N_2纯化1小时(在大气压下50sccm纯N_2来处理

200mg的催化剂)和随后,用H_2在400℃再次还原2小时(在大气压下50sccm纯H_2来处理200mg的催化剂)。TEM显微镜法(见图2B)揭示了在高二氧化硅CHA结构内的小Pt纳米颗粒保持了稳定,并且在另外的热(或者氧化还原)处理后没有烧结成较大颗粒。该样品在另外的热处理后的粒度分布(直径相比于以颗粒百分数表示的丰度)显示在图2D中。

[0117] 为了检查O_2处理步骤过程中氧化的铂结构的形成,在事先用H_2在400℃还原的样品用5%O_2在渐增温度(20-500℃)处理时,记录X射线吸收近边结构(XANES)。该光谱显示第一吸收峰(白线强度)逐渐下降,其归因于金属纳米颗粒的逐渐氧化(图3A)。观察所述光谱中等吸收点显示了一种物质到另一物质的简单化学计量比转换,这与该催化结构的精细控制和它们的均匀性是一致的。在氧化处理完成后延长的X射线精细结构(EXAFS)显示不存在任何归因于Pt反向散射的信号,其证实了没有Pt-Pt或者Pt-O-Pt部分;EXAFS清楚地证明了存在键合到这些单活性位置铂中心上的氧(图3B-底部线)。为了对比,图3B还显示了铂箔的EXAFS光谱(上部线),并且其对应于实施例1的样品(在550℃煅烧和用H_2在400℃处理)(图3B的中间线,要注意样品中的Pt-Pt峰强度小于参考箔,这是纳米颗粒小的另外证据)。

[0118] 实施例2:含Pt的无定形SiO_2-对比

[0119] 由负载于无定形二氧化硅上的铂纳米颗粒组成的催化剂(参考材料)是根据WO2011/096999的方法制备的。在该程序中,将1.784g的氢氧化四胺合铂与12.2g去离子水混合。将0.6g的精氨酸加入该溶液中,以使得精氨酸与Pt摩尔比是8:1。该溶液通过初湿含浸发加入到10.0g的Davison二氧化硅(牌号62,60-200目,150埃孔直径,来自于Sigma-Aldrich)上。将该样品在120℃干燥2h。将该干燥样品置于管式炉中,使用300sccm空气的主动空气流,并且加热速率保持在3℃/min到400℃,然后在400℃温度保持16h。所得固体通过ICE-AES化学分析显示Pt含量是0.8%wt。

[0120] 将该煅烧的样品用H_2在400℃处理2小时。TEM显微镜法(见图4A)揭示在二氧化硅表面上形成小Pt纳米颗粒。该样品的粒度分布(直径相比于以颗粒百分数表示的丰度)显示在图4C中。

[0121] 将上述还原的样品进行另外的热处理。将它在650℃空气中氧化2小时(在大气压下50sccm纯O_2来处理200mg的催化剂),随后用N_2纯化1小时(在大气压下50sccm纯N_2来处理200mg的催化剂)和随后,用H_2在400℃再次还原2小时(在大气压下50sccm纯H_2来处理200mg的催化剂)。TEM显微镜法(见图4B)揭示了小Pt纳米颗粒遭受了严重的烧结,这归因于所述另外的热(或者氧化还原)处理。该样品在另外的热处理后的粒度分布(直径相比于以颗粒百分数表示的丰度)显示在图4D中。

[0122] 实施例3:形状选择性氢化催化

[0123] 在通常的实验中,将根据实施例1和2所合成的40mg的催化剂(在煅烧和还原后,但是在另外的热处理后)与1g的中性二氧化硅(硅胶,Davisil牌号640,35-60目)混合和装入常规的管式活塞流反应器(内径=6/16英寸9.53mm)中。高纯氢气,乙烯(或者丙烯)和氮气在大气压下供给穿过该催化剂床,并且通过常规质量流量控制器来调节流速。该催化剂床的温度是使用三区垂直炉(ATS,型号3210)来控制的,精度是±1℃。

[0124] 下游反应流出物是在串联的气相色谱仪(Agilent 5975B)中分析的,其装备有50m毛细管柱(Rt-Alumina BOND/Na_2SO_4,0.53mm内径,10μm)和FID检测器。分析条件是:初始炉温=50℃;升温速率=10℃/min;最终炉温=180℃;注射器温度=220℃;检测器温度=320

℃;柱头压力=9.7psi。出于鉴定目的,将气相色谱图中各种反应物和产物的位置与市售标准品进行比较。转化率和选择性是由相应的GC面积来计算的。通常,该反应器在不同的转化范围(<15%)内操作,这允许直接由GC数据确定反应速率。

[0125] 在氢化实验之前,将该催化剂在氢气流(50mL/min)在400℃原位还原4h。该反应器然后冷却到所选择的反应温度(80℃)。使用80±1℃的催化剂床,将乙烯(或者丙烯)(4mL/min),氢气(20mL/min)和氮气(100mL/min)的混合物流过反应器,并且在不同的运行时间分析反应的气体混合物。

[0126] 图5显示了对于每种烯烃,新鲜的CHA包纳铂(实施例1)和Pt/SiO_2(实施例2)催化剂的催化活性,其表示为转化的反应物的mol/铂的mol/秒。在该包纳的材料上,乙烯氢化速率是丙烯的氢化速率的至少16倍$\left[\frac{PR\ 沸石}{ER\ 沸石}=16\right]$,而两种烯烃在$Pt/SiO_2$催化剂上的反应速率类似$\left[\frac{PR\ SiO2}{ER\ SiO2}=1\right]$。这对应于实施例1的包纳在沸石中的Pt的百分比(α)是至少94%。这些结果进一步证实了金属成功包纳在CHA晶体内,其中丙烯在所选择的反应温度经历了严重的扩散限制。

[0127] 实施例4:Pt包纳在高二氧化硅CHA沸石上,使用TMSH锚固剂[Pt:$(SiO_2+Al_2O_3)$=0.00097]

[0128] 将800mg的氢氧化钠(99wt%,Sigma-Aldrich)溶解在6.9g的水中。然后,将256mg的8wt%氯铂酸水溶液(H_2PtCl_6,37.50wt%Pt基物,Sigma-Aldrich)和52mg的(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(TMSH,95wt%,Sigma-Aldrich)加入上述溶液中,并且将该混合物搅拌30分钟。其后,加入13.04g的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵水溶液(TMAdA,16.2wt%),并且在搅拌下保持15分钟。在那时,加入293mg的氢氧化铝(58wt%,Sigma-Aldrich),和将所得混合物在搅拌下在80℃保持30分钟。最后,将3g的胶体二氧化硅(Ludox AS40,40wt%,Aldrich)引入该合成混合物中,和在搅拌下在80℃保持30分钟。最终凝胶组成是SiO_2:$0.033Al_2O_3$:0.001Pt:0.005TMSH:0.2TMAdA:0.4NaOH:$20H_2O$。

[0129] 将该凝胶转移到具有特氟龙衬里的高压釜中,并且在90℃加热7天,和其后在160℃在动态条件下加热2天。将水热结晶后的样品过滤和用大量软化水洗涤,和最终在100℃干燥。

[0130] 所述固体通过粉末X射线衍射(PXRD)表征,获得了CHA材料的特性PXRD图案(参见图1中的实施例4)。所得固体的化学分析显示Si/Al比是8(SiO_2:Al_2O_3摩尔比16:1)和Pt含量是0.46wt%。

[0131] 将该含Pt的CHA在550℃空气中煅烧来除去结晶方法过程中包括在微多孔材料内的有机部分,和随后在H_2流中在400℃还原2h。在该两步热处理后,TEM(图6)揭示在大约95%的图像中仅存在小金属纳米颗粒(图6A所示)。大约5%的图像包括至少一种大纳米颗粒以及小颗粒(如图6B所示)。包纳在沸石中的Pt百分比(α)测定为90%。

[0132] 实施例5:Pt包纳在高二氧化硅CHA沸石中,使用胺配体

[0133] 制备了下面组成的合成凝胶:

[0134] 2.15 SDAOH:0.1Pt$(NH_3)_4(NO_3)_2$:$7Na_2O$:Al_2O_3:$25SiO_2$:$715H_2O$,

[0135] 其中SDAOH是N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵。在125ml特氟龙衬里高压釜中加

入20.82g的硅酸钠(EMD,28.2wt％SiO_2,9.3wt％Na_2O),39.2g去离子水,0.50g 50wt％NaOH和8.88g 25wt％SDAOH。然后在强力搅拌下逐滴加入2.80g的$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$水溶液(3.406wt％Pt)。接着搅拌加入2.85g的USY(Engelhard,EZ-190,SiO_2/Al_2O_3＝5,17.5wt％Al_2O_3)。将该高压釜安装到140℃烘箱中的旋转架子(25rpm)上7天。通过真空过滤来回收产物,用去离子水洗涤和在115℃烘箱干燥。粉末XRD的相分析显示样品是纯菱沸石(参见图1中的实施例5)。将该样品如下煅烧来除去SDA:在马弗炉中在氮气氛下从25℃加热到400℃持续2小时15min,然后在空气中升温到600℃和然后在空气中保持2小时。ICE-AES元素分析给出了Si/Al＝7.7(SiO_2:Al_2O_3摩尔比是15.4:1)和Na/Al＝0.56,和XRF分析给出1.66wt％Pt。将该煅烧的样品用H_2在400℃处理2小时。包纳在沸石中的Pt百分比(α)测定为87％。TEM显微镜法(见图7A)揭示了在高二氧化硅CHA结构内形成了非常小的Pt纳米颗粒。将上述还原的样品进行另外的热处理。将它在650℃空气中氧化2小时(在大气压下50sccm纯O_2来处理200mg的催化剂),随后用N_2纯化1小时(在大气压下50sccm纯N_2来处理200mg的催化剂)和随后,用H_2在400℃再次还原2小时(在大气压下50sccm纯H_2来处理200mg的催化剂)。TEM显微镜法(见图7B)揭示了高二氧化硅CHA结构中的小Pt纳米颗粒保持稳定,并且在另外的热(或者氧化还原)处理后没有烧结成较大颗粒。该样品的粒度分布(直径相比于以颗粒百分数表示的丰度)显示在图7C中。

[0136] 实施例6:Rh包纳在高二氧化硅CHA沸石中,使用胺配体

[0137] 制备了具有下面组成的合成凝胶:

[0138] SDAOH:0.064$Rh(C_2H_4N_2)_3Cl_3$:10Na_2O:Al_2O_3:34SiO_2:1000H_2O,

[0139] 其中SDAOH是N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵(TMAdA)。在125ml特氟龙衬里高压釜中加入9.49g 25wt％SDAOH,0.46g 50wt％NaOH,23.11g的硅酸钠(EMD,28.2wt％SiO_2,9.3wt％Na_2O)和43.74g去离子水。然后在强力搅拌下逐滴加入1.02g的$Rh(C_2H_4N_2)_3Cl_3$•$3H_2O$的10wt％水溶液。接下来加入2.18g的USY(Engelhard,EZ-190,Si/Al＝2.5,17.5wt％Al_2O_3)和搅拌2分钟。将该高压釜安装到140℃烘箱中的旋转架子(40rpm)上5天。该产物是通过真空过滤来回收的,用去离子水洗涤和在115℃烘箱干燥。粉末XRD的相分析显示样品是纯菱沸石(参见图1中的实施例6)。将该样品如下煅烧来除去SDA:在马弗炉中在空气中从25℃加热到560℃持续2小时,然后在空气中保持3小时。ICE-AES元素分析给出了Si/Al＝8.5(SiO_2:Al_2O_3摩尔比是17:1)和Na/Al＝0.53,和XRF分析给出了0.35wt％Rh。包纳在该沸石中的Rh百分比(α)测定为94％。为了检查O_2处理过程中单原子铑物质的形成,记录了事先用H_2在400℃还原,用5％O_2在500℃处理后的样品的EXAFS光谱。在氧化处理完成后EXAFS光谱显示不存在任何归因于Rh反向散射的信号,其证实了没有Rh-Rh或者Rh-O-Rh部分;EXAFS清楚地证明了存在键合到这些单活性位置铑中心上的氧(图8)。

[0140] 实施例7:在CHA沸石上的Rh-对比

[0141] 如下来制备了组成为:1.4K_2O:Al_2O_3:5.1SiO_2:110H_2O的混合物:将5.8g的KOH•1/2H_2O,14.4g的二氧化硅氧化铝凝胶(22.5wt％Al_2O_3,67.5wt％SiO_2)和59.8g的水加入125ml特氟龙衬里高压釜中。将该混合物置于100℃烘箱中旋转架子(25rpm)上3天。将产物通过真空过滤回收,用去离子水洗涤和在115℃烘箱干燥。粉末XRD的相分析显示样品是纯菱沸石(见图1中的实施例7)。将一部分的该菱沸石用10wt％$NaNO_3$溶液交换两次,在350℃空气中煅烧3h,交换三次,在350℃再次煅烧3h和最后交换第四次。ICE-AES元素分析给出了Si/Al

＝2.4(SiO_2/Al_2O_3摩尔比是4.8:1)，K/Al＝0.18和Na/Al＝0.80。将该钠交换的菱沸石在300℃干燥60min，并且使其在分子筛干燥器中冷却。然后将0.441g的$Rh(NO_3)_3$水溶液(10.1wt％Rh)和2.27g的去离子水置于100ml烧杯中。快速加入干燥菱沸石和将该混合物用陶瓷抹刀手工捏合2分钟，然后在双不对称离心机(FlackTec DAC600高速混合器)中混合4分钟。将该样品在115℃干燥和然后以0.5℃/min在空气中升温到350℃，然后保持在350℃空气中2小时。包纳在沸石中的Rh百分比(α)测定为20％。

[0142] 实施例8:Rh/Pt包纳在高二氧化硅CHA沸石中，使用胺配体

[0143] 将10g的USY(Engelhard，EZ-190，SiO_2/Al_2O_3＝5，17.5wt％Al_2O_3)用11.7g的$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$(3.406wt％Pt)在100ml的H_2O中的水溶液进行交换。通过加入稀NH_4OH将pH调节到9，并且在60-80℃搅拌4小时。将产物用去离子水洗涤和在115℃烘箱中干燥。XRF分析给出4.8wt％Pt。

[0144] 然后制备具有下面组成的合成凝胶:2.2SDAOH:0.15Pt:0.15$Rh(C_2H_4N_2)_3Cl_3$:7Na_2O:Al_2O_3:25SiO_2:715H_2O，其中SDAOH是N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵(TMAdA)。在125ml特氟龙衬里的高压釜中加入9.5g 25wt％SDAOH，1.0g 50wt％NaOH，20.1g的硅酸钠(EMD，28.2wt％SiO_2，9.3wt％Na_2O)和44.6g去离子水。然后在搅拌下逐滴加入1.7g的$Rh(C_2H_4N_2)_3Cl_3 \cdot 3H_2O$的10wt％水溶液，然后搅拌另外10分钟。接着加入1.5g的USY(Engelhard，EZ-190，Si/Al＝2.5，17.5wt％Al_2O_3)和1.6g的上述Pt交换的USY和搅拌直到充分混合。将该高压釜安装到140℃的旋转架子(25rpm)上7天。将产物通过真空过滤来回收，用去离子水清洗和在115℃烘箱中干燥。粉末XRD的相分析显示该样品是纯菱沸石(见图1中的实施例8)。将该样品如下煅烧来除去SDA:在马弗炉中在空气中从25℃加热到500℃持续2小时，然后在空气中在500℃保持3小时。XRF分析给出了0.64wt％Rh和1.02wt％Pt。将该煅烧的样品用H_2在400℃处理2小时。TEM显微镜法(见图9A)揭示在高二氧化硅CHA结构内形成了非常小的Pt纳米颗粒。将上面还原的样品在650℃空气中氧化2小时，和随后用H_2在400℃再次还原2小时。TEM显微镜法(见图9B)揭示在高二氧化硅CHA结构中的小Pt纳米颗粒保持稳定，并且在氧化还原处理后没有烧结成较大颗粒。包纳在沸石中的Rh/Pt百分比(α)测定为95％。

[0145] 实施例9:Rh包纳在AFX沸石中，使用胺配体

[0146] 制备了具有下面组成的合成凝胶:12$SDA(OH)_2$:0.25$Rh(C_2H_4N_2)_3Cl_3$:6Na_2O:Al_2O_3:40SiO_2:1200H_2O，其中SDA是1,1'-(己烷-1,6-二基)双(1-甲基哌啶鎓)。在塑料烧杯中加入28.5g的胶体二氧化硅(Ludox LS-30)，57.3g 22.6wt％$SDA(OH)_2$和6.4g去离子水。然后在搅拌下逐滴加入3.79g的$Rh(C_2H_4N_2)_3Cl_3 \cdot 3H_2O$的10wt％水溶液，然后搅拌另外10分钟。接着加入1.45g的铝酸钠(USALCO45，25wt％Al_2O_3，19.3wt％Na_2O)和2.7g的USY(Engelhard，EZ-190，SiO_2/Al_2O_3＝5，17.5wt％Al_2O_3)，并且用抹刀搅拌。该混合物然后在SS混合器中彻底均化和置于特氟龙衬里的高压釜中。将高压釜安装到160℃烘箱中的旋转架子(25rpm)上6天。产物通过真空过滤回收，用去离子水洗涤和在115℃烘箱中干燥。粉末XRD的相分析显示该样品是纯AFX沸石(见图1中的实施例9)。将该样品如下煅烧来除去SDA:在马弗炉中在空气中从25℃加热到560℃持续2小时，然后在空气中保持3小时。ICE-AES元素分析给出Si/Al＝8.5(SiO_2:Al_2O_3摩尔比是17:1)和Na/Al＝0.53，和通过XRF分析给出2.1wt％Rh。将该煅烧的样品用H_2在400℃处理2小时。包纳在沸石中的Rh百分比(α)测定为95％。TEM显微镜法(见图

10A)揭示在高二氧化硅AFX结构内形成非常小的Pt纳米颗粒。将上述还原的样品进行另外的热处理。将它在650℃空气中氧化2小时(在大气压下50sccm纯O_2来处理200mg的催化剂)，随后用N_2纯化1小时(在大气压下50sccm纯N_2来处理200mg的催化剂)和随后，用H_2在400℃再次还原2小时(在大气压下50sccm纯H_2来处理200mg的催化剂)。TEM显微镜法(见图10B)揭示了高二氧化硅CHA结构中的小Pt纳米颗粒保持稳定，并且在另外的(或者氧化还原)处理后没有烧结成较大颗粒。这种样品的粒度分布(直径相比于以颗粒百分数表示的丰度)显示在图10C中。

[0147] 实施例10:Pt包纳在纯SiO_2CHA沸石中，使用胺配体

[0148] 将1.04g的1wt％氯铂酸水溶液($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$,Sigma-Aldrich)与4.0mg的四乙烯五胺(TEPA,Sigma-Aldrich)混合，并且将该混合物在搅拌下保持15分钟。这导致原位形成Pt络合物，其中Pt是通过TEPA(含N配体)稳定化的。在不同的容器中，将1.28g的N,N,N-三甲基-1-金刚烷碘化铵(TMAdA)溶解在8g的Trizma氯化氢缓冲溶液中(pH＝7.4,Sigma-Aldrich)，并且将所得溶液与前面的Pt-TEPA溶液混合。然后加入1.0g的正硅酸四乙酯(TEOS,Sigma-Aldrich)，并且将该混合物搅拌15分钟。在这个点，将0.31g的乙醇胺加入作为二氧化硅迁移剂，来改进金属络合物在多孔SiO_2基质中的分散性，和将该混合物在室温搅拌7天。最后，将该混合物过滤和用大量软化水洗涤，和在100℃干燥。

[0149] 将23.9g的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵水溶液(TMAdA,11.3wt％)与0.6g的氢氟酸水溶液(HF,Sigma-Aldrich,48wt％)混合，并且在搅拌下保持15分钟。然后，将3.0g的上面制备的含Pt无定形二氧化硅材料和240mg的CHA晶体(作为种子)引入该合成混合物中，和在搅拌下保持所需时间来蒸发多余的水，直到实现期望的凝胶浓度。最终凝胶组成是SiO_2:0.3TMAdA:0.3HF:$3H_2O$。

[0150] 将该凝胶转移到具有特氟龙衬里的高压釜中，并且在动态条件下在150℃加热2天。将水热结晶后的样品过滤和用大量蒸馏水洗涤，和最终在100℃干燥。

[0151] 该固体是通过粉末X射线衍射(PXRD)表征的，获得了CHA材料的特性PXRD图案(见图1中的实施例10)。所得固体的XRF的化学分析显示Pt含量是0.21wt％。

[0152] 图11A显示了在550℃空气中煅烧和用H_2在400℃还原2小时后，所述固体的STEM图像。在获得STEM图像之前将所述样品显微镜切片。该样品的粒度分布(直径相比于以颗粒百分数表式的丰度)显示在图11B中。

[0153] 实施例11:Pt/Pd包纳在高二氧化硅CHA沸石中，使用TMSH作为锚固剂

[0154] 将40mg的氢氧化钠(99wt％,Sigma-Aldrich)溶解在8g水中。然后，将340mg的1wt％氯铂酸水溶液(H_2PtCl_6,37.50wt％Pt基物,Sigma-Aldrich)，347mg的1wt％氯化四胺合钯(II)水溶液($Pd(NH_3)Cl_2.H_2O$,99.99％,Sigma-Aldrich)和63mg的(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(TMSH,95％,Sigma-Aldrich)加入上述溶液中，并且将该混合物搅拌30分钟。其后，加入18.13g的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵水溶液(TMAdA,9.2wt％)和在搅拌下保持15分钟。在那时，加入234mg的氢氧化铝(58wt％,Sigma-Aldrich)，和将所得混合物在搅拌下在80℃保持30分钟。最后，将6g的胶体二氧化硅(Ludox AS40,40wt％,Aldrich)引入该合成混合物，和在搅拌下在80℃保持30分钟。该混合物然后放置冷却到室温，和在搅拌下保持所需时间来蒸发多余的水，直到实现期望的凝胶浓度。最终凝胶组成是SiO_2:0.033Al_2O_3:0.00017Pt:0.00033Pd:0.005TMSH:0.2TMAdA:0.4NaOH:$20H_2O$。

[0155] 将凝胶转移到特氟龙衬里的高压釜，并且在90℃加热7天，和随后在160℃在动态条件下加热2天。将水热结晶后的样品过滤和用大量蒸馏水洗涤，和最终在100℃干燥。

[0156] 该固体是通过粉末X射线衍射(PXRD)表征的，获得了CHA材料的特性PXRD图案。所得固体的ICE-AES元素分析显示Si/Al是7.0(SiO_2:Al_2O_3摩尔比是14:1)和通过XRF分析给出Pt和Pd含量分别是0.09和0.10wt％。

[0157] 将包含Pt/Pd的CHA在550℃空气中煅烧来除去结晶方法过程中包括在微多孔材料内的有机部分。

[0158] 该煅烧的样品用H_2在400℃处理2小时。STEM显微镜法(见图12)揭示形成非常小的金属纳米颗粒。这些金属纳米颗粒在高二氧化硅CHA结构内是基本上球形的，并且粒度(最大尺寸，即直径)是1-3nm。

[0159] 为了检查在H_2处理过程中形成双金属Pt-Pd相互作用，在400℃的第一H_2处理后记录了EXAFS光谱。该光谱(图13A)显示在Pt LIII-边缘中存在着Pt-Pt和Pt-Pd相互作用，和在Pd K-边缘中存在着Pd-Pt和Pd-Pd相互作用，这表明形成了双金属纳米颗粒。

[0160] 另一方面，随后在O_2中在500℃处理后，前述样品的EXAFS光谱显示了在Pt和Pd边缘中分别不存在Pt-Pt，Pt-Pd，Pt-O-Pt，Pt-O-Pd，和Pd-Pd，Pd-Pt，Pd-O-Pd，Pd-O-Pt部分，并且仅存在Pt-O和Pd-O相互作用(图13B)，这证实在高温氧化处理后形成活性位置隔离的单金属原子。

[0161] 实施例12:Pt/Fe包纳在高二氧化硅CHA沸石中，使用TMSH作为锚固剂

[0162] 将640mg的氢氧化钠(99wt％，Sigma-Aldrich)溶解在8g水中。然后将680mg的1wt％氯铂酸水溶液(H_2PtCl_6，37.50wt％Pt基物，Sigma-Aldrich)和42mg的(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(TMSH，95％，Sigma-Aldrich)加入上述溶液中，和将该混合物搅拌30分钟。其后，加入18.37g的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵水溶液(TMAdA，9.2wt％)和在搅拌下保持15分钟。在那时，加入234mg的氢氧化铝(58wt％，Sigma-Aldrich)，和将所得混合物在搅拌下在80℃保持30分钟。然后，将6g的胶体二氧化硅(Ludox AS40，40wt％，Aldrich)引入该合成混合物中，和在搅拌下在80℃保持30分钟。最后，逐滴加入808mg的20％wt的硝酸铁(III)水溶液[$Fe(NO_3)_3.9H_2O$，98％，Sigma Aldrich]，并且将该合成混合物在搅拌下保持所需时间来蒸发多余的水，直到实现期望的凝胶浓度。最终凝胶组成是SiO_2:0.033Al_2O_3:0.01Fe:0.00033Pt:0.005TMSH:0.2TMAdA:0.4NaOH:20H_2O。

[0163] 将该凝胶转移到特氟龙衬里的高压釜中，并且在90℃加热7天，和其后在160℃在动态条件下加热2天。在水热结晶后将样品过滤和用大量软化水洗涤，和最终在100℃干燥。

[0164] 该固体是通过粉末X射线衍射(PXRD)表征的，获得了CHA材料的特性PXRD图案。所得固体的ICE-AES元素分析显示Si/Al是8.0(SiO_2:Al_2O_3摩尔比16:1)和Si/Fe是56，和通过XRF分析给出Pt含量是0.15wt％。

[0165] 将包含Fe-Pt的CHA在550℃空气中煅烧来除去结晶方法过程中包括在微多孔材料内的有机部分。

[0166] 该煅烧的样品用H_2在400℃处理2小时。STEM显微镜法(见图14)揭示形成了非常小的金属纳米颗粒。这些金属纳米颗粒在高二氧化硅CHA结构内是基本上球形的，并且粒度(最大尺寸，即直径)是1-3nm。

[0167] 实施例13:Pt包纳在低Si/Al比LTA沸石中-对比实施例

[0168] 含Pt的富含Al的LTA材料是依照M.Choi等人所述的方法(“Mercap-silane-assisted synthesis of metal clusters within zeolites and catalytic consequences of encapsulation”,JACS,2010,132,9129-9137)合成的,来用于比较目的。

[0169] 首先,将0.96g的NaOH,1.60g的SiO_2胶体悬浮液(Ludox,40％wt)和7.2g水混合和在80℃保持30分钟。其后,将1.2g的$NaAlO_2$和3.6g水加入上述混合物,并且将所得凝胶在搅拌下在室温保持2小时。最终凝胶组成是:SiO_2:0.7Al_2O_3:0.002Pt:0.06TMSH:2.2NaOH:60H_2O。

[0170] 将该凝胶转移到具有特氟龙衬里的高压釜中,并且在动态条件下在100℃加热24小时。将水热结晶后的样品过滤和用大量蒸馏水洗涤,和最终在100℃干燥。在该合成程序后,所获得的固体表现出LTA材料的结晶结构。

[0171] 根据M.Choi等人所述程序制备的Pt-LTA样品,和根据本专利申请的实施例1所制备的煅烧的Pt-CHA材料,都首先进行用H_2在400℃处理。然后,这些还原的样品用蒸汽在各种温度处理,因为水蒸气通常处于许多工业流中,并且经常造成金属和/或沸石骨架的水热降解。

[0172] 该还原的含金属的沸石在马弗炉中用100％H_2O在600℃蒸汽处理4h。在该老化程序后,在实施例1的Pt-CHA样品上没有观察到形成大的Pt颗粒(图15上部),并且该沸石的结晶度得以保持(图16上部)。相反,在含Pt的富含Al的LTA沸石中的沸石结构在等价条件下坍塌,导致形成大的Pt颗粒(图15底部和16底部)。

[0173] 将理解,各种目前无法预料或者未曾预料的替代方案,改变,变化或者改进可以随后由本领域技术人员进行,并且也意在包括在下面的权利要求中。

[0174] 前述公开的公开内容由此通过引用全部并入。前述公开的适当的组分和方面也可以选择用于其实施方案的本发明的材料和方法。

[0175] 此外或者供选择地,本发明涉及:

[0176] 实施方案1:小孔径合成沸石,其的结晶度是至少80％和包含基于该沸石重量为至少0.01wt％的选自下面的至少一种催化金属:Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au、Mo、W、Re、Co、Ni、Zn、Cr、Mn、Ce、Ga及其组合,其中至少80％的该催化金属包纳在该沸石中,和其中如果该沸石是铝硅酸盐,则它的SiO_2:Al_2O_3摩尔比大于6:1。

[0177] 实施方案2:根据实施方案1的小孔径合成沸石,其是8元环沸石,优选骨架类型是AEI,AFT,AFX,CHA,CDO,DDR,EDI,ERI,IHW,ITE,ITW,KFI,MER,MTF,MWF,LEV,LTA,PAU,PWY,RHO,SFW或者UFI,更优选骨架类型是CHA,AEI,AFX,RHO,KFI或者LTA,最优选CHA或者AFX。

[0178] 实施方案3:实施方案1或者2的小孔径合成沸石,其中该沸石骨架包含选自下面的一种或多种元素:Si,Al,P,As,Ti,Ge,Sn,Fe,B,Ga,Be和Zn;优选其中该沸石骨架包含选自Si,Ge,Sn和Ti的至少一种四价元素X和任选的选自Al,B,Fe和Ga的至少一种三价元素Y;更优选其中该沸石骨架包含至少Si和任选的Al和/或B;最优选其中该沸石骨架包含至少Si和任选的Al。

[0179] 实施方案4:前述任一项实施方案的小孔径合成沸石,其选自硅酸盐,铝硅酸盐和硼硅酸盐,优选选自硅酸盐和铝硅酸盐。

[0180] 实施方案5:前述任一项实施方案的小孔径合成沸石,其包含Si和Al,并且SiO_2:Al_2O_3摩尔比大于8:1,优选大于10:1,更优选大于12:1,特别是大于30:1,更特别是大于100:

1,最特别是大于150:1。

[0181] 实施方案6:前述任一项实施方案的小孔径合成沸石,其进一步包含至少0.01wt%,优选0.05-5wt%的选自Cu,Fe,Ti,Zr,Nb,Hf,Ta及其组合的过渡金属,特别是其中所述的过渡金属是骨架外金属。

[0182] 实施方案7:前述任一项实施方案的小孔径合成沸石,其的结晶度是至少95%。

[0183] 实施方案8:前述任一项实施方案的小孔径合成沸石,其包含0.05-5wt%的催化金属,优选0.1-3wt%,更优选0.5-2.5wt%,最优选1-2wt%。

[0184] 实施方案9:前述任一项实施方案的小孔径合成沸石,其中至少80%,更优选至少90%,优选至少95%和最优选至少98%的该催化金属包纳在沸石中。

[0185] 实施方案10:前述任一项实施方案的小孔径合成沸石,其中该催化金属选自Ru,Rh,Pd,Ag,Os,Ir,Pt,Au,Re及其组合;最优选选自Pt,Rh,Pd和Au及其组合,特别是Pt,Pd和/或Rh。

[0186] 实施方案11:前述任一项实施方案的小孔径合成沸石,其中该催化金属是以颗粒形式存在的,其中至少80%数目的颗粒的最大尺寸小于4nm,其是通过TEM测量的。

[0187] 实施方案12:前述任一项实施方案的小孔径合成沸石,其是硅酸盐或者铝硅酸盐,其的SiO_2:Al_2O_3摩尔比大于6:1,优选大于12:1,特别是大于30:1,其中该催化金属选自Pt,Rh,Pd和Au及其组合,优选Pt,Pd和/或Rh,和其中该沸石的骨架类型是CHA,AEI,AFX,RHO,KFI或者LTA,优选CHA或者AFX。

[0188] 实施方案13:前述任一项实施方案的小孔径合成沸石,其处于合成形式,并且进一步包含结构导向剂(SDA),特别是有机结构导向剂(OSDA)。

[0189] 实施方案14:前述任一项实施方案的小孔径合成沸石,其处于煅烧形式,其是通过将实施方案13的小孔径沸石进行煅烧步骤来制备的。

[0190] 实施方案15:制备前述任一项实施方案的小孔径合成沸石的方法,其包含:

[0191] a)提供反应混合物,其包含能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物,和至少一种催化金属前体,其中该催化金属前体包括金属络合物,其是通过选自含N配体、含O配体、含S配体和含P配体的配体L稳定化的,

[0192] b)在结晶条件下加热所述的反应混合物来形成所述的小孔径合成沸石的晶体,和

[0193] c)从该反应混合物中回收所述的小孔径合成沸石的晶体。

[0194] 实施方案16:实施方案15的方法,其中该配体L是含N配体,特别是胺,优选是选自NH_3和二齿胺及其组合;更特别是选自NH_3和乙二胺。

[0195] 实施方案17:实施方案15或者16的方法,其中该催化金属前体选自$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$,$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$,$[Pd(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]Cl_2$,$[Rh(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]Cl_3$,$[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$,$[Re(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2O_2]Cl$,$[Ag(NH_2CH_2CH_2NH_2)]NO_3$,$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$,$[Ir(NH_3)_6]Cl_3$,$[Ir(NH_3)_6](NO_3)_3$,$[Ir(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$。

[0196] 实施方案18:实施方案15-17任一项的方法,其中该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X源和任选的三价元素Y源,和其中该催化金属前体(就金属而言):合成混合物中$(XO_2+Y_2O_3)$的摩尔比是0.00001-0.015,优选0.0001-0.010,更优选0.001-0.008。

[0197] 实施方案19:制备实施方案1-14任一项的小孔径合成沸石的方法,其包含:

[0198] a)提供反应混合物,其包含能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物、至少一种锚固剂和至少一种催化金属前体,其中该锚固剂包括至少一种胺和/或硫醇基团和至少一种烷氧基硅烷基团和该催化金属前体包括至少一种能够与锚固剂的至少一种胺基团和/或硫醇基团交换的配体,

[0199] b)在结晶条件下加热所述的反应混合物来形成所述的小孔径合成沸石的晶体,和

[0200] c)从该反应混合物中回收所述的小孔径合成沸石的晶体。

[0201] 实施方案20:实施方案19的方法,其中该锚固剂是结构$HS-(CH_2)_x-Si-(OR)_3$的硫醇,其中x=1-5和R=C_1-C_4烷基,优选甲基,乙基,丙基或者丁基,最优选x=3和R=甲基或者乙基。

[0202] 实施方案21:实施方案19的方法,其中该锚固剂是结构$H_2N-(CH_2)_x-Si-(OR)_3$的胺,其中x=1-5和R=C_1-C_4烷基,优选甲基,乙基,丙基或者丁基,最优选x=3和R=甲基或者乙基。

[0203] 实施方案22:实施方案19-21任一项的方法,其中该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X源和任选的三价元素Y源,和其中锚固剂:$(XO_2+Y_2O_3)$的摩尔比是0.001-0.02,优选0.002-0.015。

[0204] 实施方案23:实施方案19-22任一项的方法,其中该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X源和任选的三价元素Y源,和其中该催化金属前体(就金属而言):$(XO_2+Y_2O_3)$的摩尔比是0.0001-0.001,优选0.0002-小于0.001,更优选0.0002-0.0005。

[0205] 实施方案24:实施方案19-23任一项的方法,其中该催化金属前体选自H_2PtCl_6,H_2PtBr_6,$Pt(NH_3)_4Cl_2$,$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$,$RuCl_3 \cdot xH_2O$,$RuBr_3 \cdot xH_2O$,$RhCl_3 \cdot xH_2O$,$Rh(NO_3)_3 \cdot {}_2H_2O$,$RhBr_3 \cdot xH_2O$,$PdCl_2 \cdot xH_2O$,$Pd(NH_3)4Cl_2$,$Pd(NH_3)_4B_{42}$,$Pd(NH_3)(NO_3)_2$,$AuCl_3$,$HAuBr_4 \cdot xH_2O$,$HAuCl_4$,$HAu(NO_3)_4 \cdot xH_2O$,$Ag(NO_3)_2$,$ReCl_3$,$Re_2O_7$,$OsCl_3$,$OsO_4$,$IrBr_3 \cdot {}_4H_2O$,$IrCl_2$,$IrCl_4$,$IrCl_3 \cdot xH_2O$和$IrBr_4$,其中x是1-18,优选1-6。

[0206] 实施方案25:实施方案15-19任一项的方法,其中该能够形成小孔径合成沸石骨架的合成混合物包含四价元素X源和任选的三价元素Y源,任选的碱金属M源,氢氧根离子源和/或卤素离子源,有机结构导向剂(OSDA)的源和水。

[0207] 实施方案26:实施方案15-25任一项的方法,其中所述的合成混合物具有包括下面的摩尔比的组成:

[0208]

XO_2: Y_2O_3	1到∞,优选1-100
OH^-: $(XO_2+Y_2O_3)$	0-1.0
M^+: $(XO_2+Y_2O_3)$	0-0.45
SDA: $(XO_2+Y_2O_3)$	0.04-0.5
H_2O: $(XO_2+Y_2O_3)$	1-100
卤离子-: $(XO_2+Y_2O_3)$	0-1

[0209] 实施方案27:实施方案15-26任一项的方法,其中X是Si和Y是Al和/或B,优选其中X是Si和Y是Al。

[0210] 实施方案28:实施方案15-27任一项的方法,其中该结晶条件包括将该合成混合物

在100℃-200℃的温度加热。

[0211] 实施方案29:制备根据实施方案14的煅烧形式的小孔径合成沸石的方法,其包含将实施方案13的合成形式的小孔径合成沸石或者在实施方案15-23任一项的方法中回收的小孔径合成沸石的晶体进行煅烧步骤。

[0212] 实施方案30:实施方案29的方法,其中该煅烧步骤是在等于或者大于500℃的温度进行至少1小时的时间。

[0213] 实施方案31:实施方案1-14任一项的小孔径合成沸石的活性形式的用途,其用作吸附剂或者催化剂。

[0214] 实施方案32:将包含有机化合物的给料转化成转化产物的方法,其包含步骤:将所述的给料在有机化合物转化条件与包含实施方案1-14任一项的小孔径合成沸石的催化剂接触。

[0215] 实施方案33:实施方案32的方法,其是氢化方法。

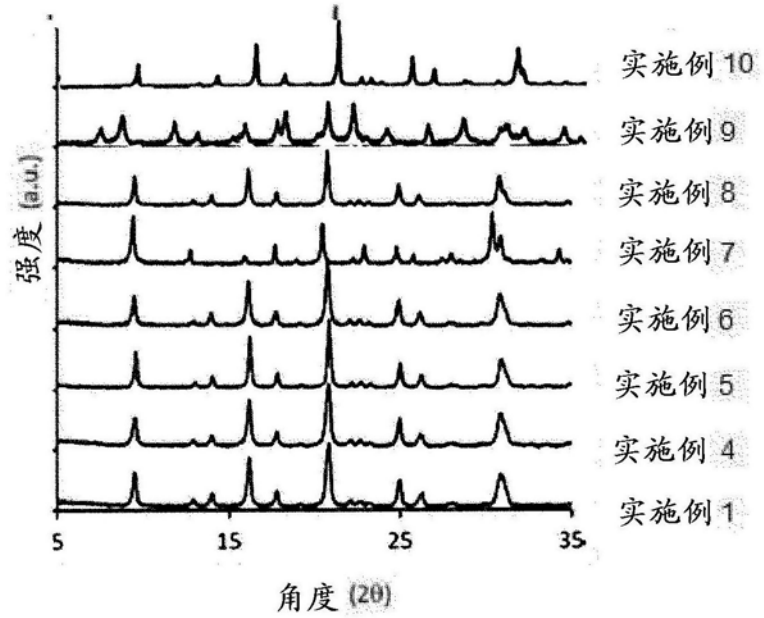

实施例 10
实施例 9
实施例 8
实施例 7
实施例 6
实施例 5
实施例 4
实施例 1
强度 (a.u.)
5
15
25
35
角度 (2θ)

图1

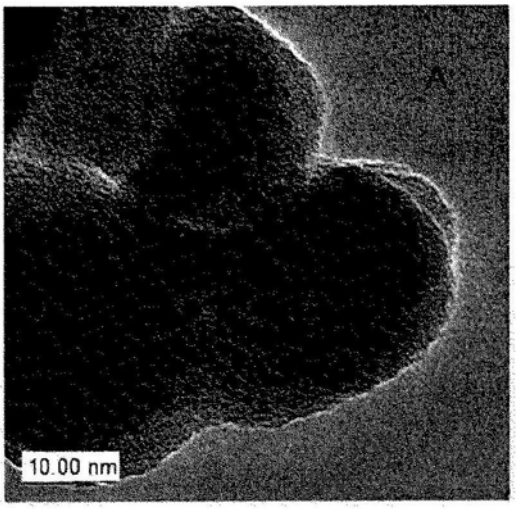

A
10.00 nm

图2A

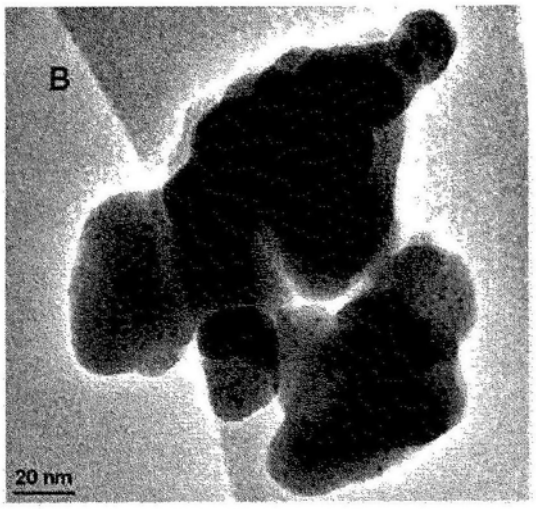


图2B

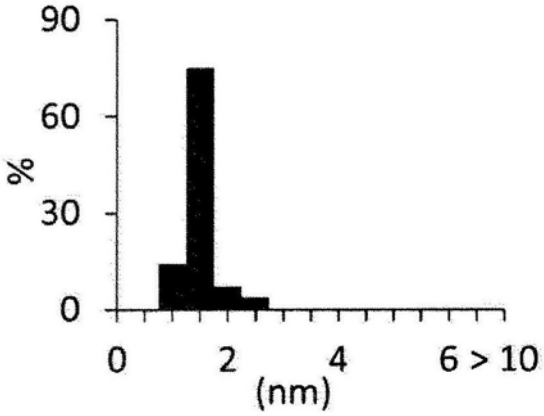


图2C

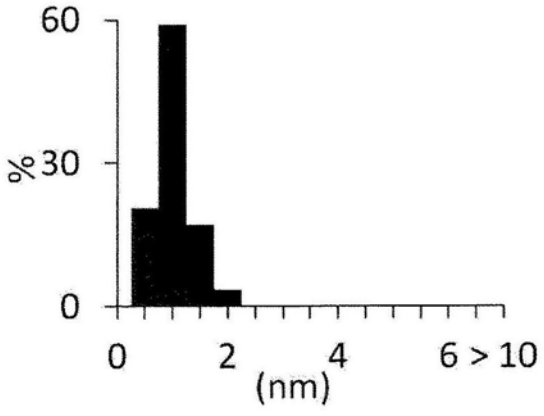


图2D

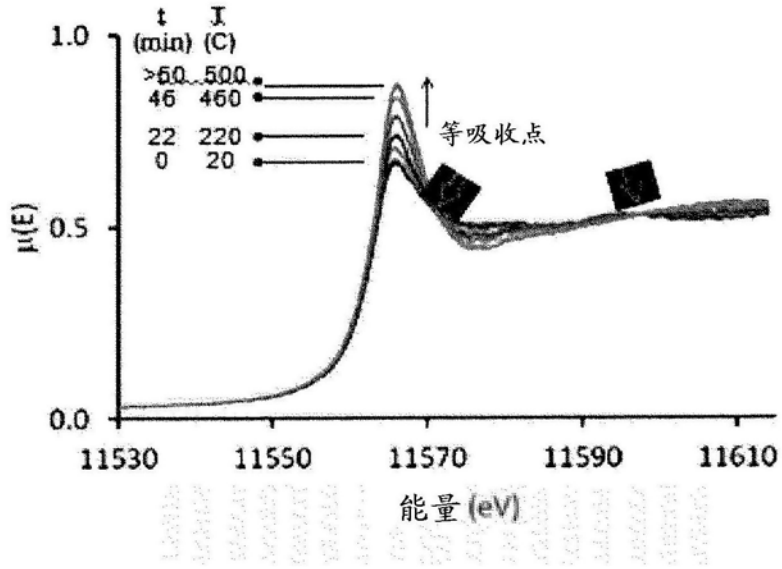

t (min)
T (C)
>60 500
46 460
22 220
0 20
等吸收点
μ(E)
1.0
0.5
0.0
11530
11550
11570
11590
11610
能量 (eV)

图3A

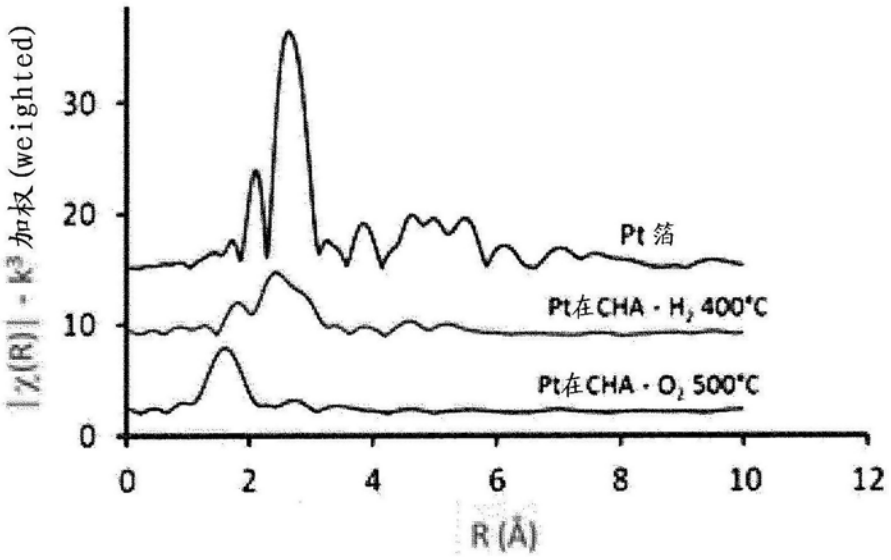

|χ(R)| - k³ 加权 (weighted)
30
20
10
0
Pt 箔
Pt在CHA - H2 400°C
Pt在CHA - O2 500°C
0
2
4
6
8
10
12
R (Å)

图3B

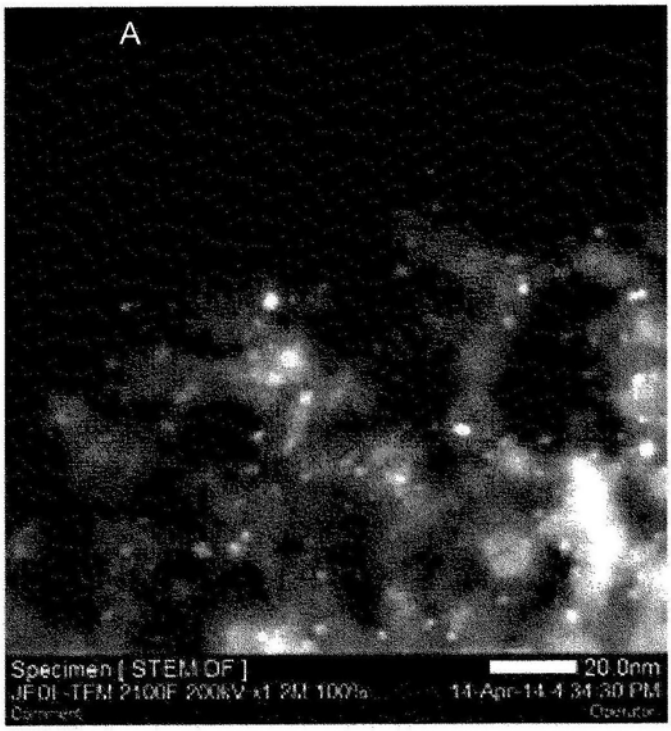

A
Specimen [STEM DF]
JEOL-TEM 2100F 200kV x1.2M 100%
Comment
20.0nm
14-Apr-14 4:34:30 PM
Operator

图4A

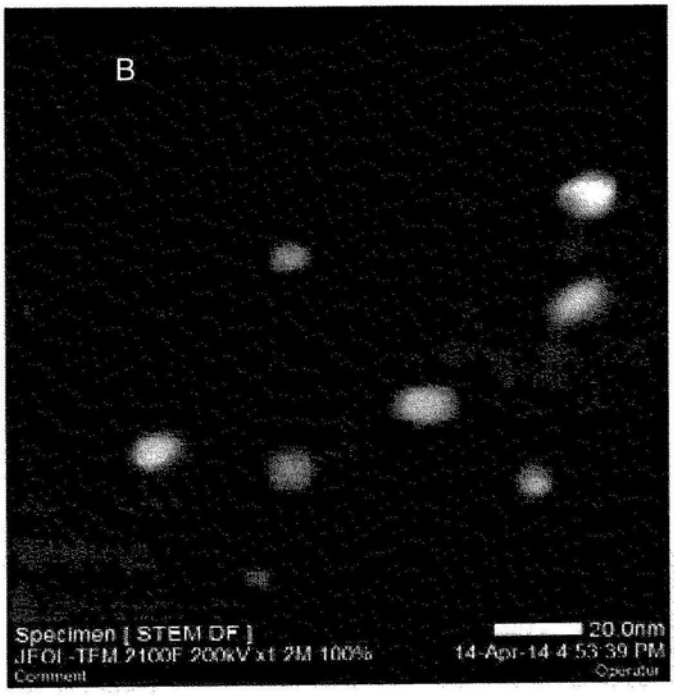

B
Specimen [STEM DF]
JEOL-TEM 2100F 200kV x1.2M 100%
Comment
20.0nm
14-Apr-14 4:53:39 PM
Operator

图4B

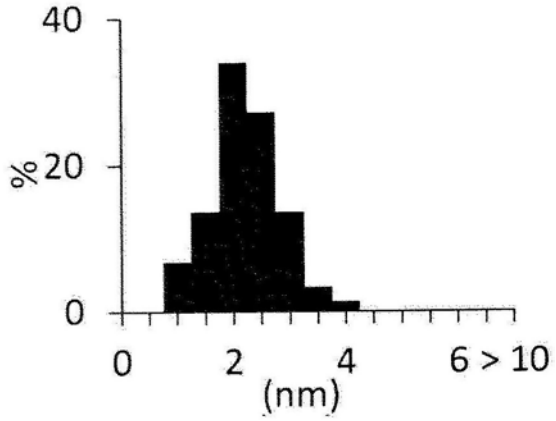


图4C

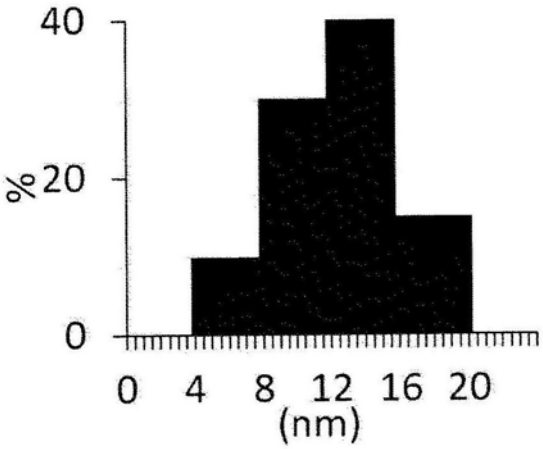


图4D

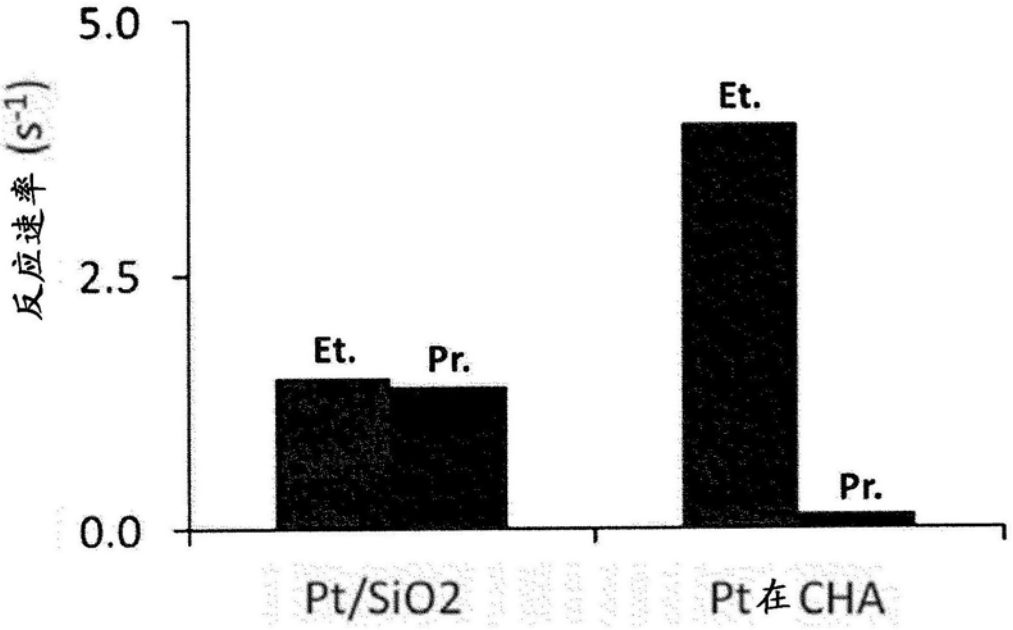


图5

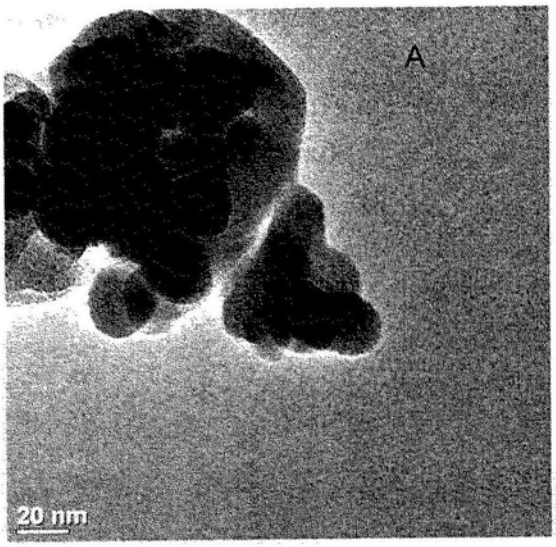


图6A

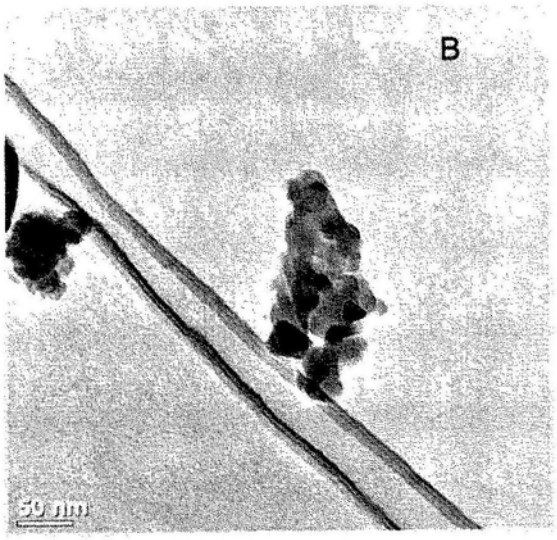


图6B

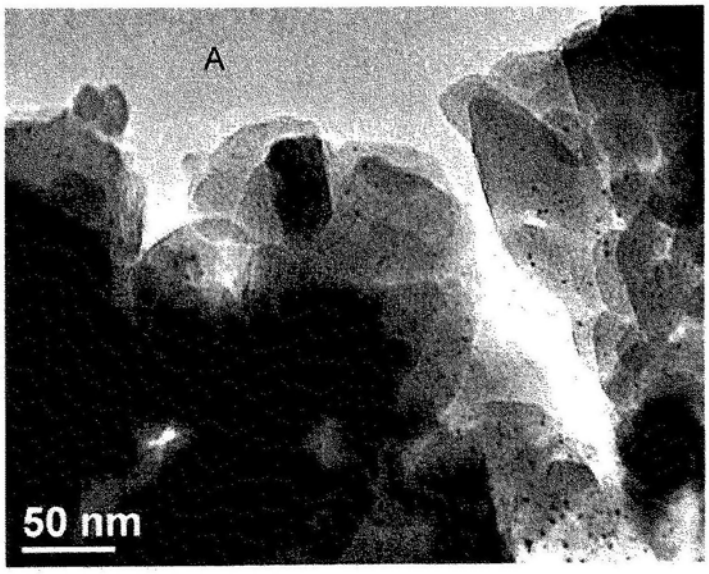


图7A

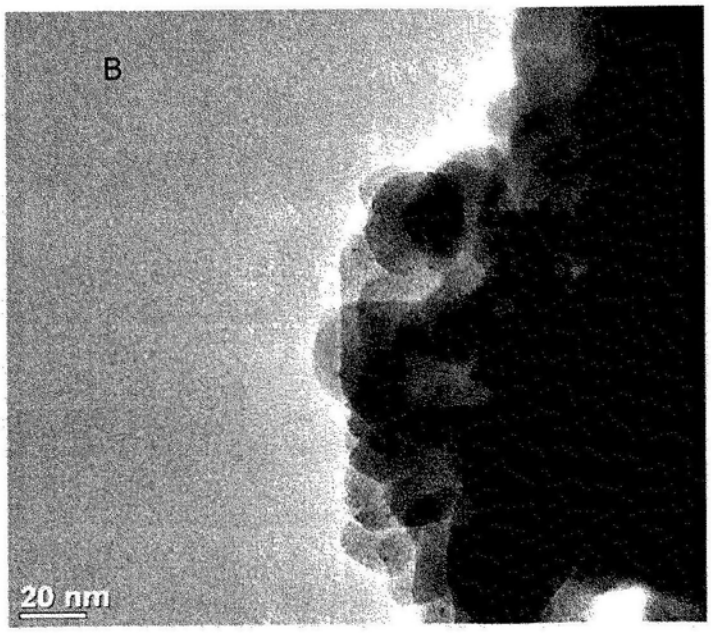


图7B

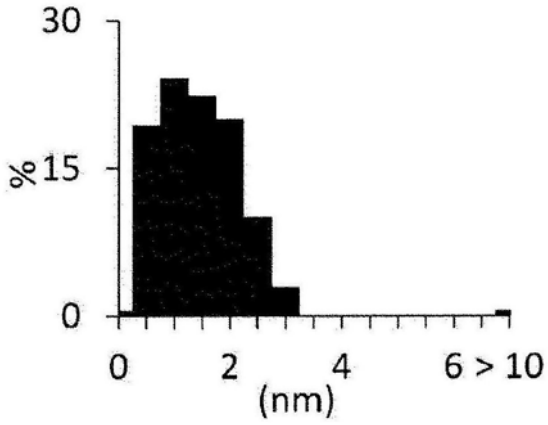


图7C

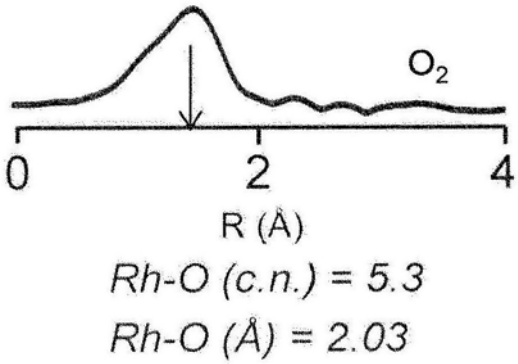


图8

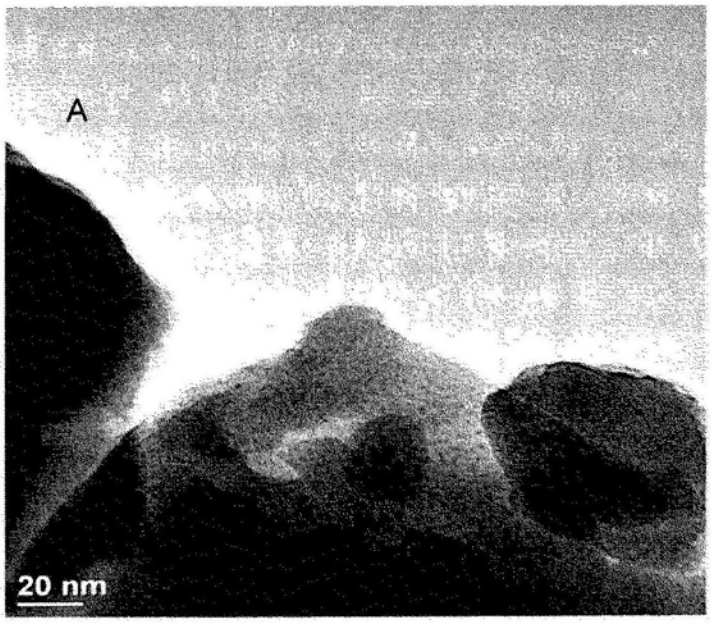


图9A

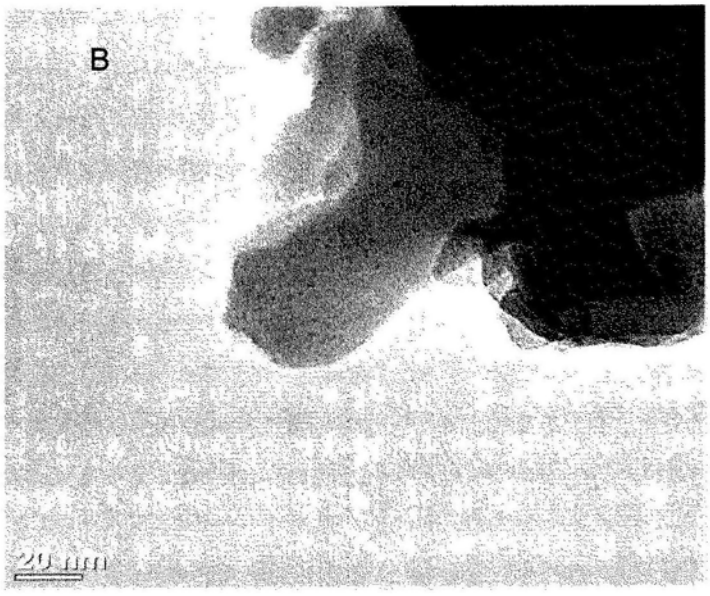


图9B

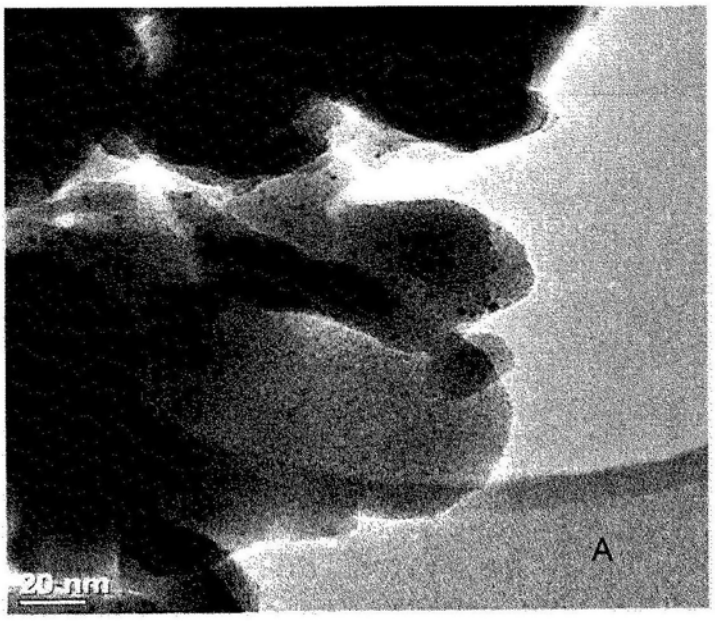


图10A

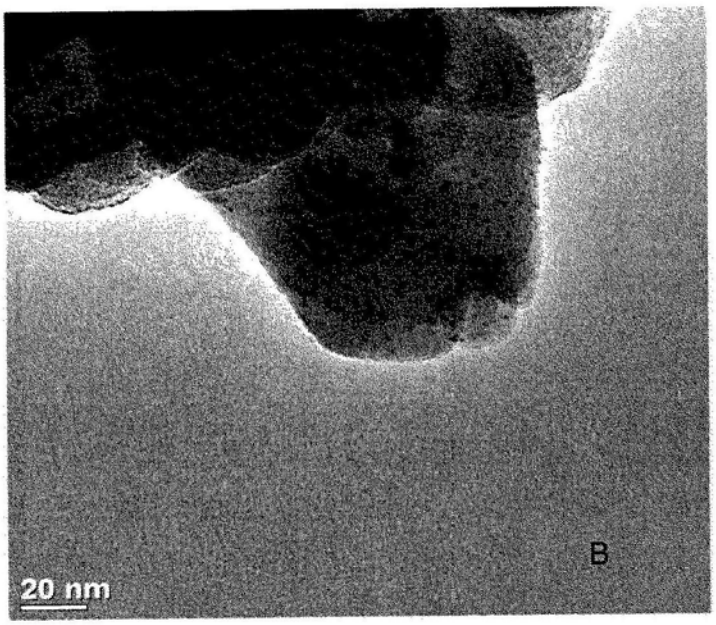


图10B

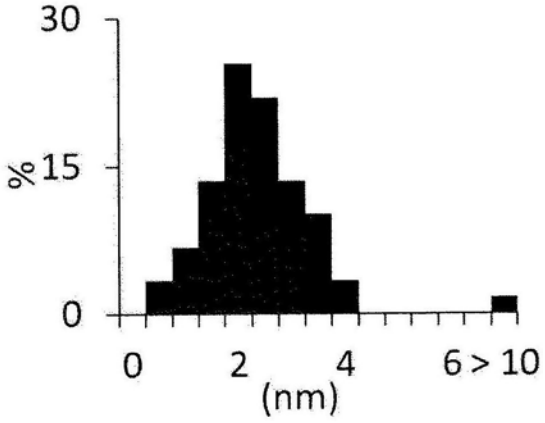

30
%15
0
0
2
4
6 > 10
(nm)

图10C

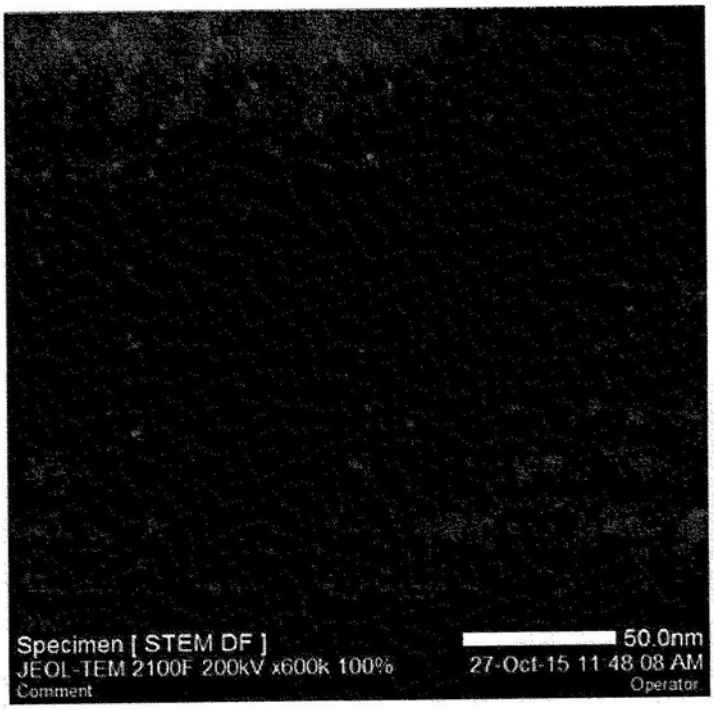

Specimen [STEM DF]
JEOL-TEM 2100F 200kV x600k 100%
Comment
50.0nm
27-Oct-15 11:48:08 AM
Operator

图11A

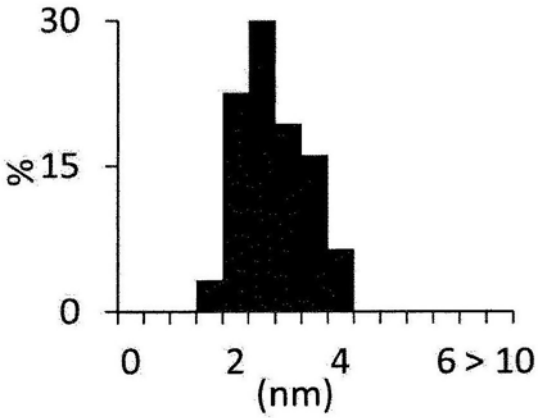

30
%15
0
0
2
4
6 > 10
(nm)

图11B

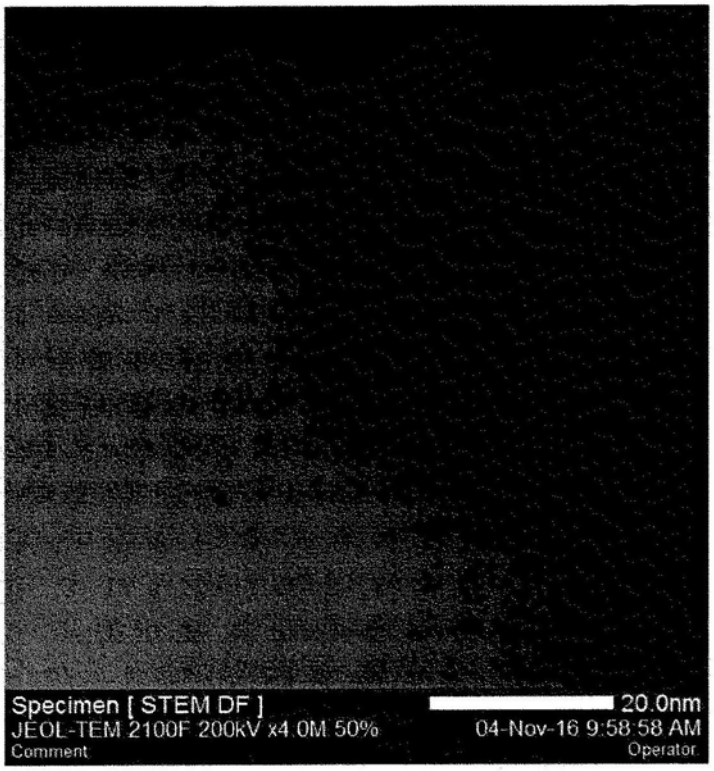

Specimen [STEM DF]
20.0nm
JEOL-TEM 2100F 200kV x4.0M 50%
04-Nov-16 9:58:58 AM
Comment
Operator

图12

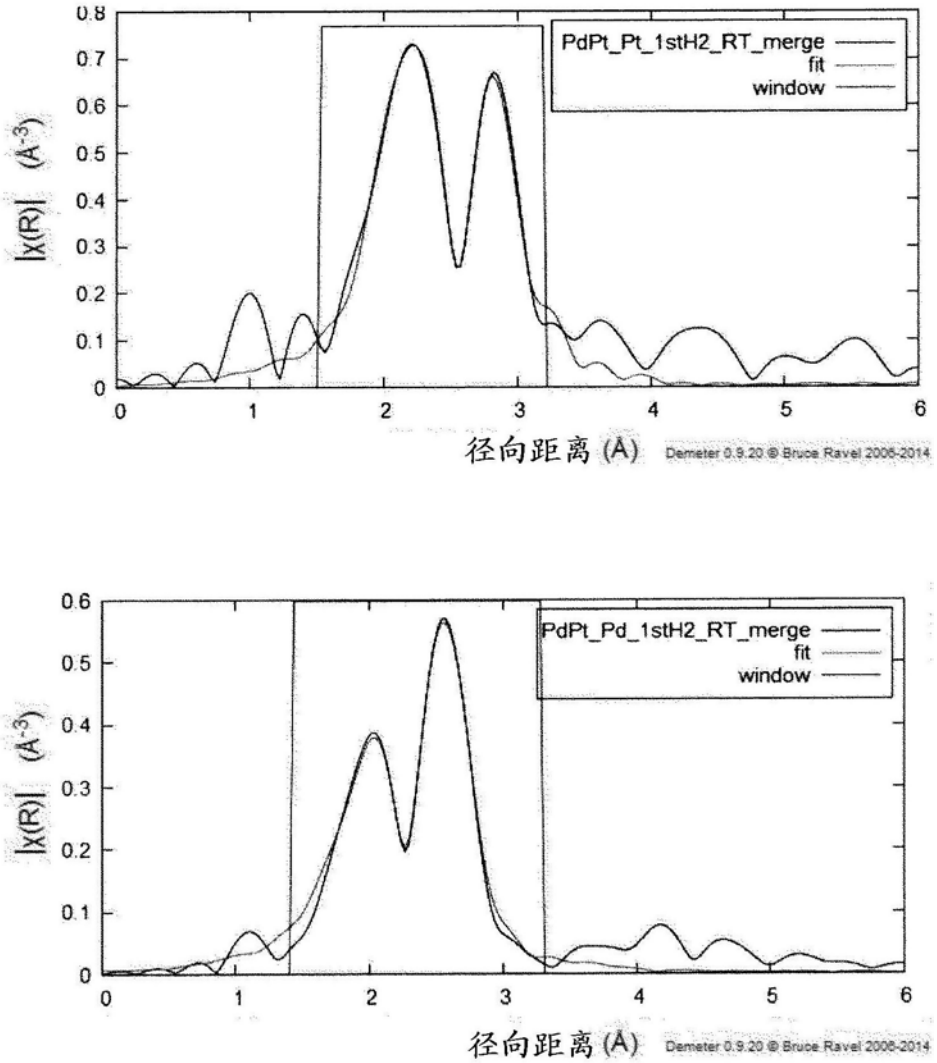

PdPt_Pt_1stH2_RT_merge
fit
window
|χ(R)| (Å-3)
径向距离 (Å)
Demeter 0.9.20 © Bruce Ravel 2006-2014
PdPt_Pd_1stH2_RT_merge
fit
window
|χ(R)| (Å-3)
径向距离 (Å)
Demeter 0.9.20 © Bruce Ravel 2006-2014

图13A

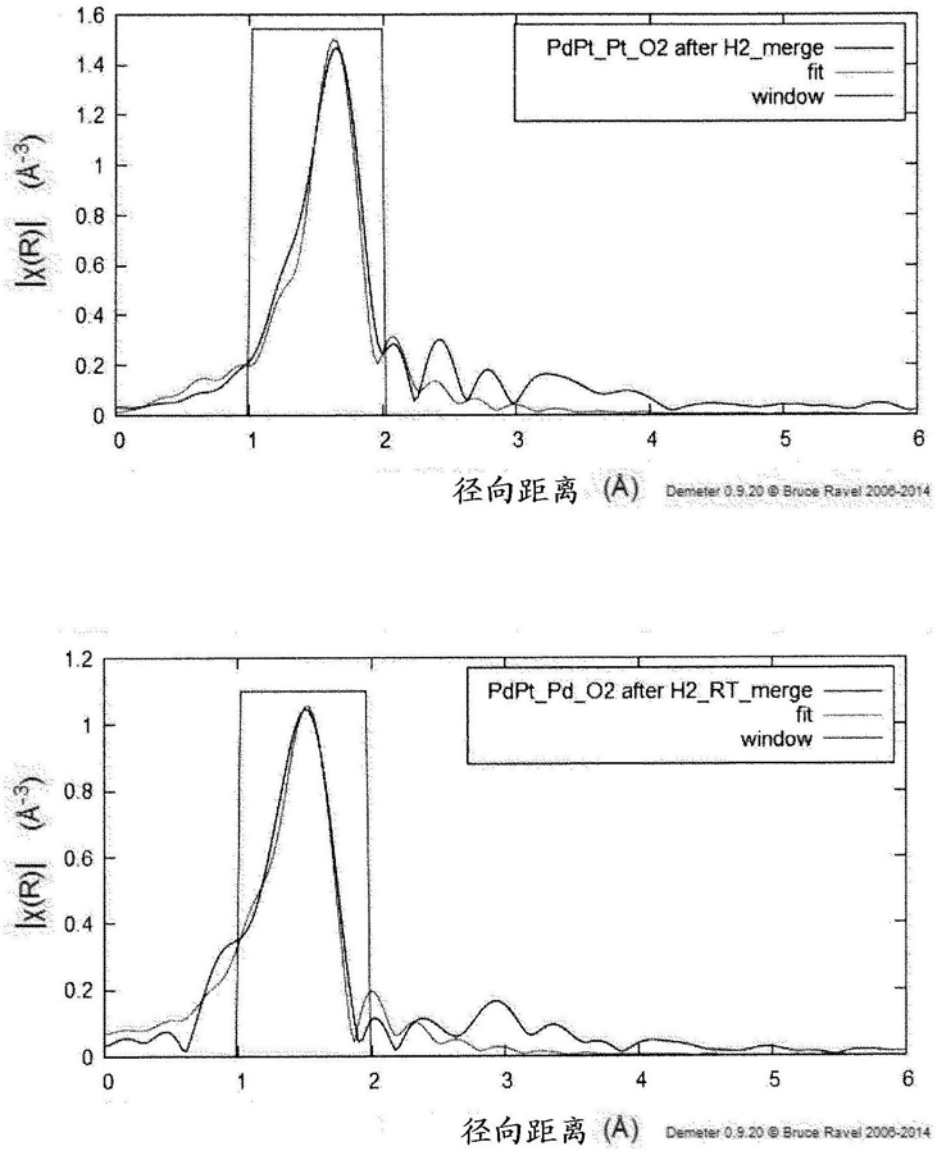

PdPt_Pt_O2 after H2_merge
fit
window
|χ(R)| (Å-3)
径向距离 (Å)
Demeter 0.9.20 © Bruce Ravel 2006-2014
PdPt_Pd_O2 after H2_RT_merge
fit
window
|χ(R)| (Å-3)
径向距离 (Å)
Demeter 0.9.20 © Bruce Ravel 2006-2014

图13B

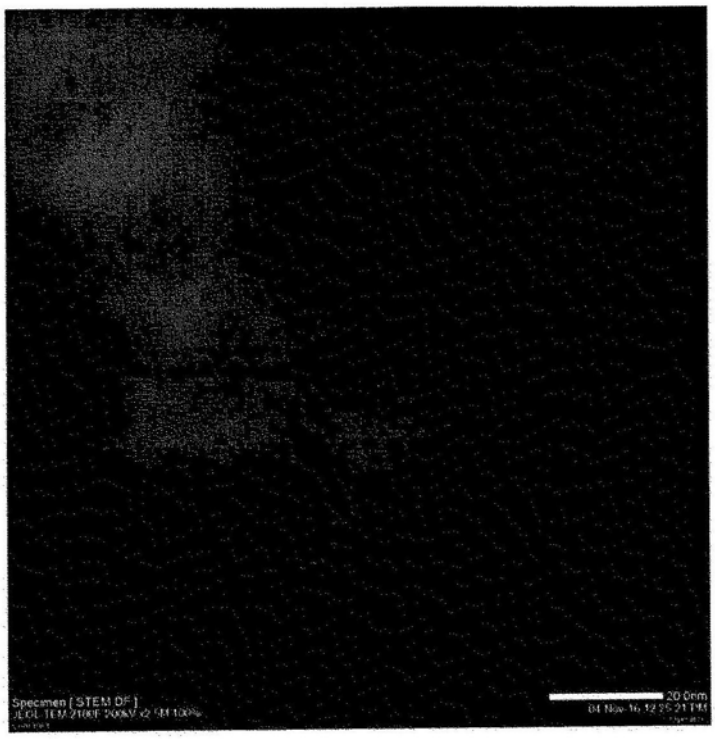


图14

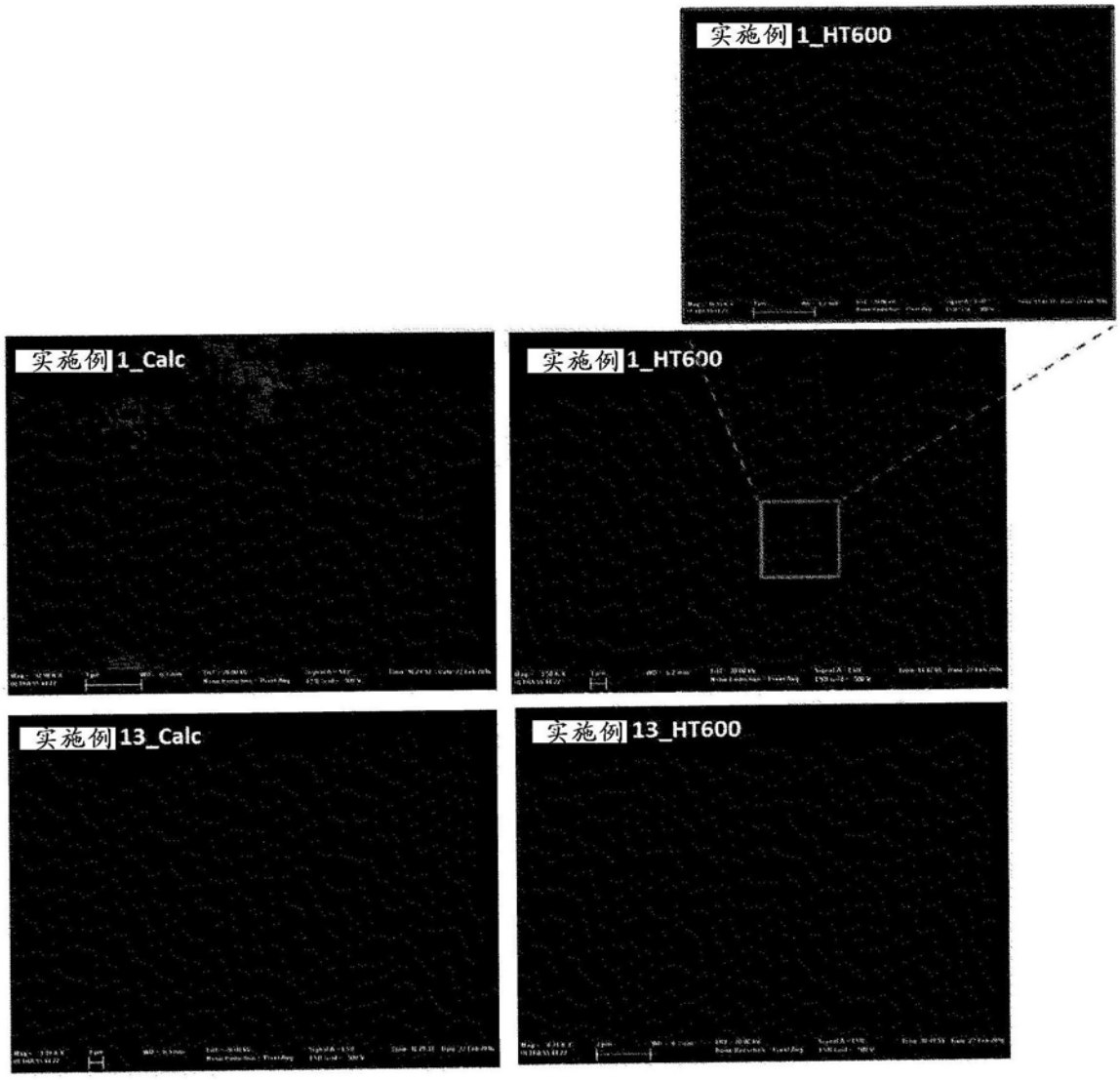


图15

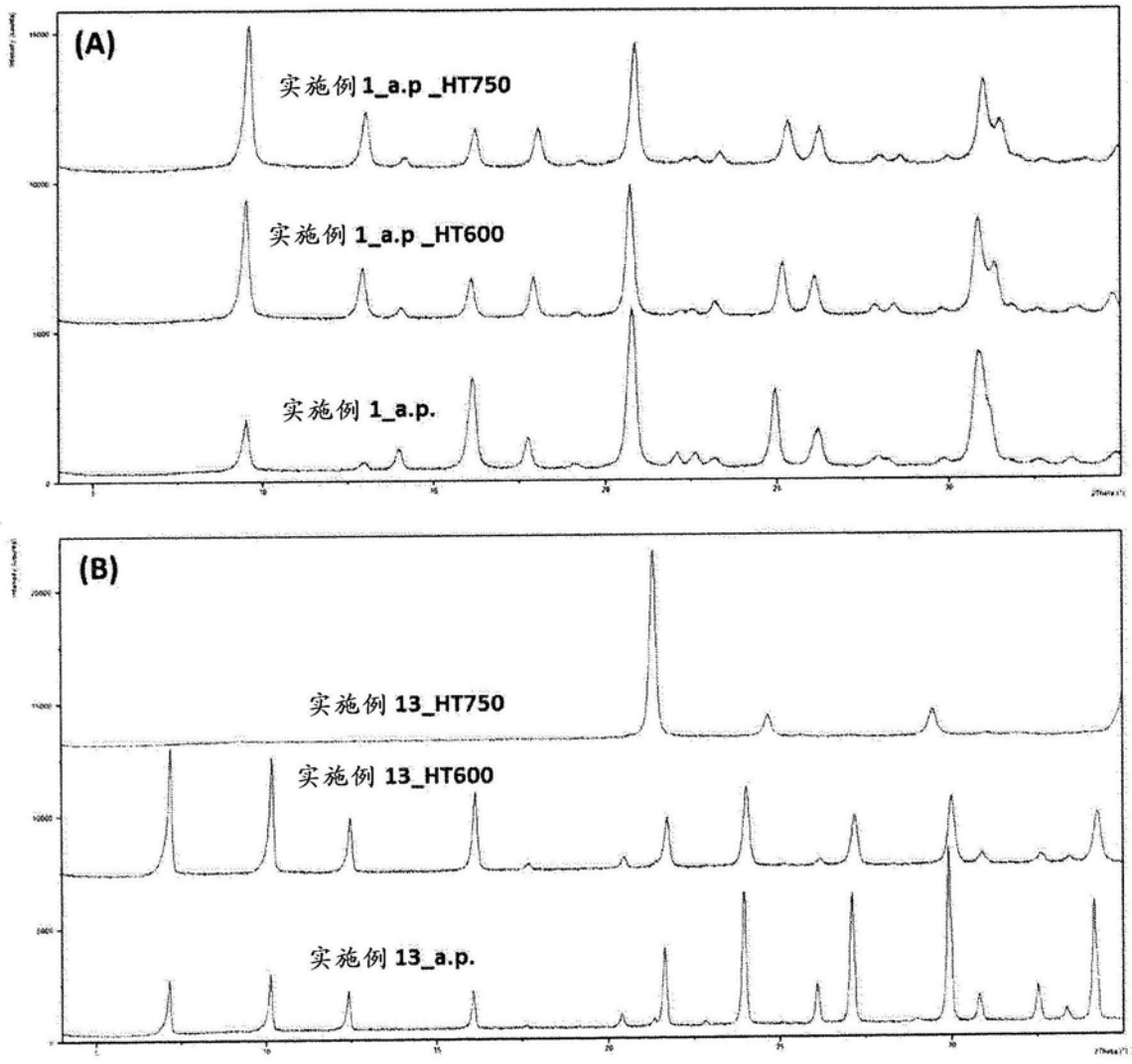

(A)
实施例1_a.p _HT750
实施例 1_a.p _HT600
实施例 1_a.p.
(B)
实施例 13_HT750
实施例 13_HT600
实施例 13_a.p.

图16