



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103459012 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201180068288.0

F.科尔博-朱斯坦 A.邦迪埃勒

(22)申请日 2011.12.15

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103459012 A

代理人 李连涛 万雪松

(43)申请公布日 2013.12.18

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

10/05031 2010.12.22 FR

B01J 21/12(2006.01)

B01J 23/24(2006.01)

B01J 23/882(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.08.22

B01J 23/883(2006.01)

B01J 27/188(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2011/000655 2011.12.15

B01J 37/00(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

C10G 45/04(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/085356 FR 2012.06.28

C10G 45/12(2006.01)

C10G 3/00(2006.01)

(73)专利权人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃-马迈松

专利权人 皮埃尔和玛丽居里大学

法国国家科学研究中心

B01J 29/40(2006.01)

B01J 29/70(2006.01)

B01J 29/08(2006.01)

审查员 李娇

(72)发明人 A.肖蒙诺 C.桑切斯 C.布瓦西埃

权利要求书1页 说明书27页

(54)发明名称

制备包含截留在介孔结构基质中的金属颗粒的具有分级孔隙率的球形材料的方法

述颗粒;g) 除去所述模板和所述表面活性剂。

(57)摘要

描述了具有在微孔和介孔范围内的分级孔隙率的无机材料的制备方法,所述材料由最大直径为200微米的至少两种基本球形颗粒构成,各所述球形颗粒包含存在于具有厚度为1至60纳米的微孔壁的基于氧化硅的介孔结构基质内的金属颗粒,所述方法包含下列步骤:a) 制备含有最大纳米尺寸等于60纳米的基于硅的沸石纳米晶体和/或基于硅的原沸石体的前体元素的溶液;b) 在溶液中混合所述金属颗粒或所述金属颗粒的至少一种金属前体、表面活性剂和根据a)获得的所述溶液,使得无机和有机材料的体积比 $V_{无机}/V_{有机}$ 为0.29至0.50;c) 步骤b)中获得的所述溶液的气溶胶雾化以导致形成球形微滴;d) 干燥所

1. 具有在微孔和介孔范围内的分级孔隙率的无机材料的制备方法,所述材料由最大直径为200微米的至少两种基本球形颗粒构成,各所述球形颗粒包含含有选自钒、铌、钽、钼、钨、铁、铜、锌、钴和镍的至少一种或多种金属的金属颗粒,金属颗粒具有大于或等于0.3纳米并严格小于1纳米的平均尺寸,所述金属颗粒以均匀和一致的方式截留在具有厚度为1至60纳米的微孔壁的基于氧化硅的介孔结构基质内,其中基质完全由原沸石体或完全由沸石体或由原沸石体和沸石体的混合物构成,所述方法包括至少下列步骤:

1) 制备含有最大纳米尺寸等于60纳米的基于硅的沸石纳米晶体和/或基于硅的原沸石体的前体元素的溶液;

2) 在溶液中混合所述金属颗粒或所述金属颗粒的至少一种金属前体、至少一种表面活性剂和至少根据1)获得的所述溶液,使得无机和有机材料的体积比 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 为0.29至0.50;

3) 步骤2)中获得的所述溶液的气溶胶雾化以导致形成球形微滴;

4) 干燥所述颗粒;

5) 除去至少模板和至少所述表面活性剂,

其中所述金属颗粒是式 $(X_xM_mO_yH_h)^{q-}$ 的多金属氧酸盐的形式,其中H是氢原子,0是氧原子,X是选自磷、硅、硼、镍和钴的元素,且M是选自钒、铌、钽、钼、钨、铁、铜、锌、钴和镍的一种或多种元素,x等于0、1、2或4,m等于5、6、7、8、9、10、11、12或18,y在17至72的范围内,h在0至12的范围内且q在1至20的范围内,其中y、h和q是整数。

2. 根据权利要求1的制备方法,其中在所述步骤4)后,进行由热压处理获自所述步骤4)的颗粒构成的步骤,然后进行由干燥在所述由热压处理获自所述步骤4)的颗粒构成的步骤结束时获得的所述颗粒构成的步骤。

3. 根据权利要求2的制备方法,其中所述沸石纳米晶体包含选自具有结构类型MFI、BEA、FAU和LTA的沸石的至少一种沸石和/或所述原沸石体包含用于引发选自具有结构类型MFI、BEA、FAU和LTA的沸石的至少一种沸石的至少一种物类。

4. 根据权利要求1的制备方法,其中所述金属颗粒是式 $P_2Mo_5O_{23}H_h^{(6-h)-}$ 的杂多阴离子,其中 $h = 0, 1$ 或2。

5. 根据权利要求1的制备方法,其中所述金属颗粒是包含选自钼、钨和这两种金属的混合的至少一种金属的氧化物纳米颗粒。

6. 根据权利要求1至5之一的制备方法,其中所述步骤1)由制备含有基于硅和铝的原沸石体的前体元素的溶液构成。

7. 根据权利要求1至5之一的制备方法,其中通过在所述步骤2)之前将获得它们所必需的金属前体溶解在溶剂中。

8. 根据权利要求3或权利要求4的制备方法,其包括在进行所述步骤5)后的步骤6),其由再生在步骤5)的过程中分解的多金属氧酸盐形式的所述金属颗粒构成,在所述步骤6)后接着干燥步骤7)。

9. 根据权利要求5的制备方法,其中在进行所述步骤2)之前溶解基于选自钒、铌、钽、钼和钨的金属的至少一种第一单金属前体和基于第VIII族金属的至少一种第二单金属前体。

10. 根据权利要求1至5之一的制备方法,其中在根据所述步骤2)的混合物中或在进行所述步骤5)时引入至少一种含硫化合物。

制备包含截留在介孔结构基质中的金属颗粒的具有分级孔隙率的球形材料的方法

[0001] 本发明涉及含有过渡金属和硅的无机氧化物材料领域,特别涉及金属硅酸盐,更确切是具有在微孔和介孔范围内的分级孔隙率并至少在介孔范围内有序的硅铝酸盐材料。更确切地,其涉及使用“气溶胶”合成技术获得的这些材料的制备。本发明还涉及这些材料在硫化后作为烃进料转化,特别涉及加氢处理和加氢转化领域的多种工艺中的催化剂的用途。

现有技术

[0002] 在著作“Hydrocracking Science and Technology”, 1996, J. Scherzer, A. J. Gruia, Marcel Dekker Inc和在来自著作“Catalysis Science and Technology”的B. S Clausen, H. T. Topsøe, F. E. Massoth的文章, 1996, 第11卷, Springer-Verlag中分别描述了烃进料的加氢转化(HDC)和加氢处理(HDT)用的催化剂的组成和用途。因此,这些催化剂通常以由基于元素周期表的至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VB族金属和任选至少一种第VIII族金属的活性相的存在提供的加氢脱氢功能为特征。最常见的制剂是钴-钼(CoMo)、镍-钼(NiMo)和镍-钨(NiW)类型的。这样的催化剂可以是本体形式或使用多孔固体的负载状态。在制备后,所述催化剂的催化组合中存在的至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VB族金属和任选至少一种第VIII族金属通常为氧化物形式。HDC和HDT工艺用的活性和稳定形式是硫化形式,因此这样的催化剂经过硫化步骤。

[0003] 技术人员通常知道,上述应用领域中的良好催化性能取决于1) 要处理的烃进料的性质,2) 所用方法,3) 所选功能操作条件,和4) 所用催化剂。在后一情况下,同样已知的是,具有高催化潜力的催化剂的特征在于1) 优化的加氢脱氢功能(完全分散在载体表面并具有高金属含量的相关活性相)和2) 在使用加氢转化反应(HDC)的工艺的具体情况中,所述加氢脱氢功能与由载体的酸官能提供的裂化功能之间的良好平衡。通常,无论要处理的烃进料的性质如何,试剂和反应产物应令人满意地到达还应具有大活性表面积的催化剂的活性位点,这意味着对所述催化剂中存在的氧化物载体的结构和质地存在特定约束。后一点在“重质”烃进料的处理中特别关键。

[0004] 形成HDC和HDT催化剂的加氢脱氢相的常见方法包括使用被称作“干浸渍”的技术在氧化物载体上沉积至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VB族金属和任选至少一种第VIII族金属的分子前体,接着熟化、干燥和煅烧步骤,以致形成所用的所述金属的氧化形式。接着,随后如上所述进行最终硫化步骤,以生成活性加氢脱氢相。

[0005] 已经深入研究使用这些传统合成程序获得的催化剂的催化性能。特别地,已经表明,在相对较高的金属含量下,出现由于煅烧步骤而形成的耐硫化相(烧结现象)(B. S. Clausen, H. T. Topsøe和F. E. Massoth, 来自著作“Catalysis Science and Technology”, 1996, 第11卷, Springer-Verlag)。例如,在负载在氧化铝型载体上的CoMo或NiMo型催化剂的情况下,这些是1) 具有足以在XRD中检出的尺寸的 MoO_3 、 NiO 、 CoO 、 CoMoO_4 或 Co_3O_4 微晶,和/或2) $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 CoAl_2O_4 或 NiAl_2O_4 类型的物类。上文提到的含有元素铝的

三种物类是技术人员公知的。它们来自氧化铝载体和活性加氢脱氢相的前体盐在溶液中的相互作用,这在实践中导致从氧化铝基质中提取的 Al^{3+} 离子与所述盐之间的反应以形成式 $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ 的Anderson杂多阴离子,其本身是耐硫化相的前体。所有这些物类的存在导致相关催化剂的催化活性的不可忽略的间接损失,因为由于其一部分固定在低活性或无活性物类中,并非所有属于至少一种第VIB族金属和/或至少一种第VB族金属和任选至少一种第VIII族金属的元素都发挥它们的最大潜力。

[0006] 因此可以改进上述传统催化剂的催化性能,特别通过开发用于制备这些催化剂的新型方法,其可用于:

[0007] 1) 确保加氢脱氢相的良好分散,特别是在高金属含量下(例如通过控制基于过渡金属的颗粒的粒度,在热处理后保持这些颗粒的性质等);

[0008] 2) 限制耐硫化(refractory to sulphurization)物类的形成(例如通过获得形成活性相的过渡金属之间的更好协同效应,控制加氢脱氢活性相(和/或其前体)和所用多孔载体之间的相互作用等);

[0009] 3) 在使开发的活性表面积保持高的同时确保试剂和反应产物的良好扩散(多孔载体的化学、质地和结构性质的优化)。

[0010] 为了满足上述需要,已开发出加氢转化和加氢处理催化剂,其中活性加氢脱氢相的前体由杂多阴离子(HPA),例如基于钴和钼(CoMo体系)、镍和钼(NiMo体系)、镍和钨(NiW)、镍、钒和钼(NiMoV体系)或磷和钼(PMo)的杂多阴离子形成。例如,专利申请FR 2.843.050公开了包含至少部分以杂多阴离子形式存在于氧化物前体中的至少一种第VIII族元素和至少钼和/或钨的加氢精制和/或加氢转化催化剂。通常,该杂多阴离子浸渍到氧化物载体上。

[0011] 大约十年前,开发出包含具有受控分级孔隙率的载体的其它催化剂。在涉及加氢处理、加氢转化和烃进料生产领域的用途的背景中,除可达性(与孔隙大小相关)/开发的活性表面(与比表面积相关)折衷外(其控制是合意的),重要的是控制参数,如孔隙长度、曲度(tortuosity)或孔隙之间的连通性(由各空穴的通路数规定)。与孔隙的周期排列和特定形态相关的结构性性质是必须控制的参数。例如,美国专利2007/152181公开了为了转化各种油馏分,使用产生大比表面积和均匀孔径分布的介孔结构氧化铝型催化剂载体是有利的。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明涉及具有在微孔和介孔范围内的分级孔隙率的无机材料的制备方法,所述材料由最大直径为200微米的至少两种基本球形颗粒构成,各所述球形颗粒包含含有选自钒、铌、钽、钼、钨、铁、铜、锌、钴和镍的至少一种或多种金属的金属颗粒,所述金属颗粒存在于具有厚度为1至60纳米的微孔壁的基于氧化硅的介孔结构基质内,所述方法包含至少下列步骤:

[0014] a) 制备含有最大纳米尺寸等于60纳米的基于硅的沸石纳米晶体和/或基于硅的原沸石(proto-zeolitic)体的前体元素的溶液;

[0015] b) 在溶液中混合所述金属颗粒或所述金属颗粒的至少一种金属前体、至少一种表面活性剂和至少根据a)获得的所述溶液以使无机和有机材料的体积比 $V_{无机}/V_{有机}$ 为0.29至0.50,

[0016] c) 步骤b)中获得的所述溶液的气溶胶雾化以导致形成球形微滴;

[0017] d) 干燥所述颗粒；

[0018] g) 除去至少所述模板和至少所述表面活性剂。

[0019] 包含所述步骤a)、b)、c)、d)和g)的本发明的所述制备方法被称作本发明的初级方法。根据本发明的初级方法制成的无机材料是完全非晶、部分结晶(混合非晶/结晶)或完全结晶的介孔结构材料。

[0020] 根据本发明的制备方法的第一优选实施方案,在所述步骤d)后,进行由热压处理获自所述步骤d)的颗粒构成的步骤e),随后进行由干燥在所述步骤e)结束时获得的所述颗粒构成的步骤f)。随后在所述步骤f)后进行用于除去至少所述模板和至少所述表面活性剂的所述步骤g)。包含所述步骤a)、b)、c)、d)、e)、f)和g)的本发明的方法的所述第一实施方案被称作本发明的次级方法。根据本发明的次级方法制成的无机材料是完全结晶的介孔结构材料。

[0021] 术语“本发明的方法”无差别地用于表示本发明的初级方法、本发明的次级方法和本说明书下文中描述的方法的各种实施方案。

[0022] 根据本发明,形成根据本发明的方法制成的材料的各基本球形颗粒的基于氧化硅的基质因此完全由原沸石体(非晶壁)或完全由沸石体(结晶壁)或由原沸石体和沸石体的混合物(部分结晶壁)构成。特别地,原沸石体的前体元素在本发明的初级方法(不存在任何任选热压步骤)的步骤a)的溶液合成过程中的单独使用导致基于硅的微孔/介孔结构混合氧化物基质的完全非晶壁。类似地,在本发明的初级方法的步骤a)的胶体溶液的合成过程中仅使用具有60纳米或更小的纳米尺寸的沸石纳米晶体导致基于硅的微孔/介孔结构混合氧化物基质的完全结晶壁。再例如,原沸石体的前体元素和具有60纳米或更小的纳米尺寸的沸石纳米晶体在本发明的初级方法(不存在任何任选热压步骤)的步骤a)的溶液合成过程中的同时使用导致部分结晶的基于硅的微孔/介孔结构混合氧化物基质的壁。最后,原沸石体的前体元素和具有60纳米或更小的纳米尺寸的沸石纳米晶体在本发明的次级方法(存在热压步骤)的步骤a)的溶液合成过程中的同时使用导致完全结晶的基于硅的微/介孔结构混合氧化物基质的壁。

[0023] 所述原沸石体或所述沸石体或甚至原沸石体和沸石体的混合物引发根据本发明的方法获得的材料的各球形颗粒内存在的微孔性。形成根据本发明的方法制成的材料的各基本球形颗粒的所述基于氧化硅的所述基质是完全含硅的或其除硅外还包含至少一种选自铝、铁、硼、镉和镓,优选铝的元素Y。

[0024] 发明益处

[0025] 本发明提出的制备方法是连续运行的简单方法。通过使用气溶胶技术,其可以产生具有在微孔和介孔范围内的分级孔隙率并至少在介孔范围内有序的无机材料,其由基本球形颗粒(在其中金属颗粒截留在基于硅的混合微孔/介孔结构基质中)形成。

[0026] 根据本发明的制备方法获得的材料是有利的催化前体。其有利地在硫化后用作与烃进料的加氢处理和加氢转化相关的用途中的催化剂。特别地,金属颗粒是由根据本发明的方法制成的材料获得的催化剂中存在的硫化活性相的前体物类。

[0027] 本发明的制备方法可用于获得同时具有归因于基于选自钒、铌、钽、钼、钨、铁、铜、锌、钴和镍的元素的金属颗粒,特别是杂多阴离子形式的金属颗粒的存在的性质(活性相的更好分散,金属物类之间的更好协同效应,耐硫化相的减少等)和归因于通过气溶胶技术获

得的基于硅的混合微孔/介孔结构基质的结构和质地性质的材料。

[0028] 优选地,形成根据本发明的方法制成的材料的各基本球形颗粒的基于氧化硅的所述基质除硅外还包含至少一种选自铝、铁、硼、镧和镱,优选铝的元素Y,以形成硅铝酸盐材料。当Y是铝时,根据本发明的方法制成的材料的酸-碱性因此具有优于在不存在原沸石体的前体的情况下和使用技术人员公知的合成规程使用二氧化硅和氧化铝的无机前体制成的现有技术硅铝酸盐材料的酸-碱性。

[0029] 此外,根据本发明的方法制成的材料由具有受控尺寸,即具有等于200微米,优选小于100微米,有利地为50纳米至50微米,非常有利地为50纳米至30微米,再更有利地为50纳米至10微米的最大直径的球形基本颗粒构成。与不是使用气溶胶技术获得并且为具有不均匀,即不规则形状、尺寸远大于500纳米的基本颗粒形式的已知现有技术材料相比,在潜在工业用途中,在用作以根据本发明的方法制成的材料为前体的催化剂时,这些颗粒的有限尺寸以及它们的均匀球形导致试剂和反应产物的更好扩散。

[0030] 使所述金属颗粒截留在微孔/介孔结构混合氧化物基质内产生额外的有利技术效果,如对所述金属颗粒的尺寸的控制、所述金属颗粒的热稳定性的提高、原始金属颗粒/载体相互作用的发展等。所述金属颗粒是例如多金属氧酸盐(polyoxometallate)形式,优选杂多阴离子(HPA)形式。

[0031] 此外,本发明的使用气溶胶技术的制备方法可用于以简单的方式和以有限步骤数制造硫化催化剂的前体。本发明的使用气溶胶技术的制备方法可用于在使用本发明的方法获得的材料中保持根据所述步骤b)在初始溶液中存在的非挥发物类的化学计量,因此可确保在最终材料中在化学组成方面获得预期性质,与此不同,涉及过滤和洗涤步骤的其它方法通常造成用于制备最终材料的溶液中最初存在的元素的损失。

[0032] 发明公开

[0033] 本发明涉及具有在微孔和介孔范围内的分级孔隙率的无机材料的制备方法,所述材料由最大直径为200微米的至少两种基本球形颗粒构成,各所述球形颗粒包含含有选自钒、铌、钽、钼、钨、铁、铜、锌、钴和镍的至少一种或多种金属的金属颗粒,所述金属颗粒存在于具有厚度为1至60纳米的微孔壁的基于氧化硅的介孔结构基质内,所述方法包含至少下列步骤:

[0034] a) 制备含有最大纳米尺寸等于60纳米的基于硅的沸石纳米晶体和/或基于硅的原沸石体的前体元素的溶液;

[0035] b) 在溶液中混合所述金属颗粒或所述金属颗粒的至少一种金属前体、至少一种表面活性剂和至少根据a)获得的所述溶液以使无机和有机材料的体积比 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 为0.29至0.50;

[0036] c) 步骤b)中获得的所述溶液的气溶胶雾化以导致形成球形微滴;

[0037] d) 干燥所述颗粒;

[0038] g) 除去至少所述模板和至少所述表面活性剂。

[0039] 包含所述步骤a)、b)、c)、d)和g)的本发明的所述制备方法被称作本发明的初级方法。根据本发明的初级方法制成的无机材料是完全非晶、部分结晶(混合非晶/结晶)或完全结晶的介孔结构材料。

[0040] 当所述步骤a)由制备仅含基于硅的原沸石体的前体元素,即至少一种模板和至少

一种含硅剂(silicic agent)的溶液构成时,根据本发明的初级方法获得完全非晶的介孔结构材料:形成根据本发明的初级方法制成的所述非晶材料的各球形颗粒的基于氧化硅的基质具有由原沸石体构成的非晶壁,所述原沸石体引发所述材料的各球形颗粒内存在的微孔性。原沸石体是由用于根据本发明的方法的所述步骤a)合成沸石的试剂制成的物类,所述物类的制备尚未进行到形成结晶沸石的阶段。这意味着在通过广角X-射线衍射表征时没有检出小的所述原沸石体。更确切地和根据本发明,构成根据本发明的初级方法制成的所述非晶材料的各球形颗粒的基质的非晶微孔壁的原沸石体是可充当用于合成技术人员已知的任何沸石,特别但不限于,合成“Atlas of zeolite framework types”,第6次修订版,2007,C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson中记录的沸石的引物的物类。根据本发明的初级方法制成的非晶材料的各颗粒的基质的非晶壁的成分并引发其微孔性的原沸石体优选是选自沸石IZM-2、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、硅质岩、 β -沸石A、八面沸石、Y、USY、VUSY、SDUSY、丝光沸石、NU-10、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、IM-16、镁碱沸石和EU-1的至少一种沸石的引物物类。构成所述材料的各颗粒的基质的非晶壁的所述原沸石体非常优选是用于引发选自具有结构类型MFI、BEA、FAU和LTA的沸石的至少一种沸石的物类。所述非晶材料是具有在微孔和介孔范围内的分级孔隙率和在介孔(介观结构)范围内的有序孔隙率的材料。

[0041] 当所述步骤a)由制备仅含最大纳米尺寸等于60纳米的基于硅的沸石纳米晶体的溶液构成时,根据本发明的初级方法获得完全结晶的介孔结构材料:形成根据本发明的初级方法制成的结晶材料的各球形颗粒的基于氧化硅的基质具有由沸石体构成的结晶壁,所述沸石体本身引发所述材料的各球形颗粒内存在的微孔性。所述结晶材料是具有在微孔和介孔范围内有序的分级孔隙率的材料。

[0042] 当所述步骤a)由制备含有最大纳米尺寸等于60纳米的基于硅的沸石纳米晶体和原沸石体的前体元素,即至少一种模板和至少一种含硅剂的溶液构成时,根据本发明的初级方法获得部分结晶的介孔结构材料:形成根据本发明的初级方法制成的材料的各球形颗粒的基于氧化硅的基质具有由原沸石体和沸石体形成的部分结晶壁,它们本身引发所述材料的各球形颗粒内存在的微孔性。更确切地,所述壁一方面是非晶的并由原沸石体构成,另一方面是结晶的并由沸石体构成。

[0043] 根据本发明的制备方法的第一优选实施方案,在所述步骤d)后,进行由热压处理获自所述步骤d)的颗粒构成的步骤e),随后进行由干燥在所述e)结束时获得的所述颗粒构成的步骤f)。随后在所述步骤f)后进行用于除去至少所述模板和至少所述表面活性剂的所述步骤g)。包含所述步骤a)、b)、c)、d)、e)、f)和g)的本发明的方法的所述第一实施方案被称作本发明的次级方法。当所述步骤a)由制备含有至少原沸石体的前体元素的溶液构成时,本发明的所述次级方法是有利的:热压步骤e)随后将所述次级方法的所述步骤a)的过程中形成的所述原沸石体转化成结晶沸石体。更有利地通过制备含有最大纳米尺寸等于60纳米的基于硅的沸石纳米晶体和基于硅的原沸石体的前体元素的溶液来进行本发明的次级方法的所述步骤a)。根据本发明的次级方法制成的无机材料是介孔结构的结晶材料:形成根据本发明的次级方法制成的材料的各球形颗粒的基于氧化硅的基质具有由沸石体构成的结晶壁,所述沸石体又引发本发明的材料的各球形颗粒内存在的微孔性。根据本发明的次级方法获得的所述结晶材料是具有在微孔和介孔范围内有序的分级孔隙率的材料。

[0044] 术语“本发明的方法”无差别地用于表示本发明的初级方法、本发明的次级方法和本说明书下文中描述的方法的各种实施方案。

[0045] 根据本发明的所述初级方法或根据本发明的所述次级方法获得的无机结晶材料是具有在微孔和介孔范围内有序的分级孔隙率的材料。构成所述材料的各所述球形颗粒的基质具有仅由沸石体构成的结晶壁,所述沸石体进而由上述原沸石体获得并经历所述热压步骤e)(本发明的次级方法)和/或由本发明的初级方法或本发明的次级方法的所述步骤a)中存在的沸石纳米晶体获得。特别地,构成根据本发明的初级或次级方法制成的结晶材料的各颗粒的基质的结晶壁并引发其微孔性的所述沸石体优选包含选自沸石IZM-2、ZSM-5、ZSM-12、ZSM-48、ZSM-22、ZSM-23、ZBM-30、EU-2、EU-11、硅质岩、 β -沸石A、八面沸石、Y、USY、VUSY、SDUSY、丝光沸石、NU-10、NU-87、NU-88、NU-86、NU-85、IM-5、IM-12、IM-16、镁碱沸石和EU-1的至少一种沸石。构成所述结晶材料的各颗粒的基质的结晶壁的所述沸石体非常优选包含选自具有结构类型MFI、BEA、FAU和LTA的沸石的至少一种沸石。所述沸石体具有小于或等于60纳米,有利地小于或等于30纳米的尺寸。

[0046] 根据本发明的方法制成的材料是具有在微孔和介孔范围内的分级孔隙率并至少在介孔范围内有序的材料。本发明中所用的术语“具有分级和有序孔隙率的材料”是指在各所述球形颗粒的层面(scale)上具有双重孔隙率的材料:介孔性,即存在均匀和规则分布在各所述颗粒中的具有1.5至30纳米,优选2至20纳米,非常优选2至15纳米的均一直径(即对各介孔相同)的在介孔层面上有序的孔隙(介孔结构);和由基于氧化硅的各基质的壁引发的微孔性,这种微孔性的特征取决于构成根据本发明的初级方法获得的非晶材料的各球形颗粒的基质的非晶壁的原沸石体或构成根据本发明的初级方法或次级方法获得的结晶材料的各球形颗粒的基质的结晶壁的沸石体或甚至构成根据本发明的初级方法获得的部分结晶材料的各球形颗粒的基质的部分结晶壁的原沸石体和沸石体。微孔性以在所述壁内存在直径小于1.5纳米的微孔为特征。根据本发明的方法获得的材料还具有微粒内结构大孔性(intraparticulate textural macroporosity)。应该指出,微孔性质的孔隙也可能来自在本发明的制备方法的所述步骤b)的过程中使用的表面活性剂与在所述材料的无机组分的介孔结构化过程中产生的有机-无机界面处的无机壁的互相渗透。有利地,构成根据本发明的方法获得的材料的球形颗粒无一具有大孔。

[0047] 构成根据本发明的方法制成的材料的各球形颗粒中所含的基于氧化硅的基质是介孔结构的:其具有均匀和规则分布在各球形颗粒中的具有1.5至30纳米,优选2至20纳米,非常优选2至15纳米的均一直径(即对各介孔相同)的介孔。位于各所述球形颗粒的介孔之间的材料是微孔的并具有非晶或部分结晶或完全结晶性质。其形成厚度1至60纳米,优选1至30纳米的壁或隔层。壁厚度相当于将第一介孔与第二介孔隔开的距离,第二介孔是最靠近所述第一介孔的孔隙。上述介孔的有序化使得基于氧化硅的基质的结构为六角形的、蠕虫状的或立方的,优选蠕虫状的。

[0048] 根据本发明,所述金属颗粒以均匀和一致的方式截留在根据本发明的方法制成的材料的各所述球形颗粒中所含的基质中。它们有利地含有选自钒、铌、钽、钼和钨的至少一种或多种金属。所述金属颗粒特别通过拉曼光谱法表征并具有至少一个具有在750至1050 cm^{-1} 范围内的波数的谱带。拉曼光谱法是技术人员公知的技术。更确切地,所述金属颗粒具有至少一个具有在750至950 cm^{-1} 或950至1050 cm^{-1} 范围内的波数的谱带。具有在750至950

cm^{-1} 范围内的波数的谱带可归因于反对称(M-O-M)键拉伸或归因于对称(-O-M-O-)键拉伸。具有在950至1050 cm^{-1} 范围内的波数的谱带可归因于末端M=O键的拉伸模式。M-O-M、-O-M-O-和M=O键中存在的元素M优选选自钒、铌、钽、钼和钨和这些金属的混合。下面在本说明书中描述了用于识别所述金属颗粒的拉曼装置。所述金属颗粒具有0.3至3纳米,优选0.3至2纳米的平均尺寸,其更优选大于或等于0.3纳米,并严格小于1纳米。有利地通过透射电子显微术(TEM)测量所述金属颗粒的尺寸。在TEM中没有检出金属颗粒意味着所述金属颗粒具有小于1纳米的尺寸。所述金属颗粒优选选自式 $(\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y\text{H}_h)^{q-}$ 的多金属氧酸盐形式的金属颗粒和氧化物纳米颗粒形式的金属颗粒;下面给出这种类型的金属颗粒的定义。

[0049] 所述金属颗粒优选是式 $(\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y\text{H}_h)^{q-}$ (I)的多金属氧酸盐的形式,其中H是氢原子, O是氧原子,X是选自磷、硅、硼、镍和钴的元素,且M是选自钒、铌、钽、钼、钨、铁、铜、锌、钴和镍的一种或多种元素,x等于0、1、2或4,m等于5、6、7、8、9、10、11、12或18,y在17至72的范围内,h在0至12的范围内且q在1至20的范围内(y、h和q是整数)。在这种式的定义中,在本发明的背景中希望在该多金属氧酸盐结构中存在元素H、X、M和O。式(I)的多金属氧酸盐形式的所述金属颗粒的特征在于在拉曼光谱法中存在至少一个具有在750至1050 cm^{-1} 范围内的波数的谱带。式(I)的多金属氧酸盐形式的所述金属颗粒具有0.6至3纳米,优选0.6至2纳米的平均尺寸,其更优选大于或等于0.6纳米,并严格小于1纳米。截留在根据本发明的方法制成的材料的各所述球形颗粒中所含的基质中的式 $(\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y\text{H}_h)^{q-}$ 的多金属氧酸盐形式的所述金属颗粒有利地具有原子M,其中氧化值等于+IV、+V和/或+VI且其中M优选选自钒、铌、钽、钼和钨和这些金属的混合。多金属氧酸盐形式的金属颗粒以均匀和一致的方式截留在基质中。

[0050] 根据本发明,式(I)的多金属氧酸盐的所述金属颗粒选自同多阴离子(isopolyanion)和杂多阴离子(HPA)。它们的特征在于在拉曼光谱法中存在至少一个具有在750至1050 cm^{-1} 范围内的波数的谱带。

[0051] 在著作Heteropoly and Isopoly Oxometallates, Pope, Ed Springer-Verlag, 1983中已充分描述了截留在根据本发明的方法制成的材料的各所述球形颗粒中所含的基质中的同多阴离子和杂多阴离子。式(I)的所述金属颗粒优选是杂多阴离子。式(I)的所述金属颗粒,优选为杂多阴离子形式,是带有用相同或不同性质的带正电荷的抗衡离子补偿的负电荷q的盐。该抗衡离子有利地由金属阳离子,特别是第VIII族的金属的阳离子,如 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、质子 H^+ 和/或铵阳离子 NH_4^+ 提供。当所有抗衡离子都是质子 H^+ 时,术语“杂多酸”通常用于表示式(I)的所述金属颗粒的存在形式。这种杂多酸的一个实例是磷钼酸($3\text{H}^+ \cdot \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$)或磷钨酸($3\text{H}^+ \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$)。

[0052] 根据本发明的方法制成的材料的第一实施方案(其包括使同多阴离子形式的金属颗粒截留在基于氧化硅的各所述基质中),上列通式(I)中出现的元素X不存在且 $x = 0$ 。元素M是优选地选自钒、铌、钽、钼、钨、钴和镍的一种或多种元素。元素M更优选是选自钒、铌、钽、钼和钨的一种或多种元素。作为所述通式(I)中的元素M的钴和/或镍有利地以与选自钒、铌、钽、钼和钨的一种或多种元素M的混合形式存在(Ni和/或Co部分取代一种或多种元素 $\text{M} = \text{V}$ 、 Nb 、 Ta 、 Mo 或 W)。通式(I)中存在的m个元素M原子优选都是Mo原子,或W原子,或Mo和W原子的混合,或W和Nb原子的混合,或Mo和V原子的混合,或W和V原子的混合,或Mo和Co原子的混合,或Mo和Ni原子的混合,或W和Ni原子的混合。根据所述第一实施方案,m等于5、6、7、

8、9、10、11、12或18。 m 再更优选等于6、7或12。在元素 M 是钼(Mo)的特定情况下, m 的值优选是7。在元素 M 是钨(W)的另一特定情况下, m 的值优选是12。在通式(I)中, O 是指元素氧,其中 $17 \leq y \leq 48$ 。 q 是指同多阴离子的电荷,其中 $3 \leq q \leq 12$,且 H 是元素氢,其中 $h = 0$ 至12。根据所述第一实施方案的优选同多阴离子具有式 $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ ($h=2, m=12, y=40, q=6$)或式 $Mo_7O_{24}^{6-}$ ($h=0, m=7, y=24, q=6$)。

[0053] 根据本发明的方法制成的材料的第二实施方案(其包括使杂多阴离子(标作HPA)形式的金属颗粒截留在基于氧化硅的各所述基质中),元素 X 是该杂多阴离子结构中的中心原子并选自 P 、 Si 、 B 、 Ni 和 Co ,其中 $x = 1$ 或2。元素 M 是在杂多阴离子的结构中有利地对称八面体配位的金属原子。元素 M 是有利地选自钒、铌、钽、钼、钨、钴和镍的一种或多种元素。元素 M 更优选是选自钒、铌、钽、钼和钨的一种或多种元素。作为所述通式(I)中的元素 M 的钴和/或镍有利地以与选自钒、铌、钽、钼和钨的一种或多种元素 M 的混合形式存在(Ni 和/或 Co 部分取代一种或多种元素 $M = V$ 、 Nb 、 Ta 、 Mo 或 W)。通式(I)中存在的 m 个 M 原子优选都是 Mo 原子,或 W 原子,或 Mo 和 W 原子的混合,或 W 和 Nb 原子的混合,或 Mo 和 V 原子的混合,或 W 和 V 原子的混合,或 Mo 和 Co 原子的混合,或 Mo 和 Ni 原子的混合物或 W 和 Ni 原子的混合。根据所述第二实施方案, m 等于5、6、7、8、9、10、11、12或18,优选等于5、6、9、10、11、12或18。在通式(I)中, O 是指元素氧,其中 y 为17至72,优选23至42, q 是指杂多阴离子的电荷,其中 $1 \leq q \leq 20$,优选 $3 \leq q \leq 12$,且 H 是元素氢,其中 $h = 0$ 至12。

[0054] 有利地截留在根据本发明的方法制成的材料的各所述球形颗粒中所含的基质中的杂多阴离子(根据本发明的方法制成的材料的第二实施方案)的第一优选类别使得所述杂多阴离子具有式 $XM_6O_{24}H_h^{q-}$ (其中 $x = 1, m = 6, y = 24, q = 3$ 至12且 $h = 0$ 至12)和/或式 $X_2M_{10}O_{38}H_h^{q-}$ (其中 $x = 2, m = 10, y = 38, q = 3$ 至12且 $h = 0$ 至12),其中 H 、 X 、 M 、 O 、 h 、 x 、 m 、 y 和 q 具有与上述通式(I)中给出的那些相同的定义。这种杂多阴离子被称作Anderson杂多阴离子(*Nature*, 1937, 150, 850)。它们包含位于相同平面中并通过边缘连接在一起的7个八面体:6个八面体围绕含有杂元素 X 的中心八面体。杂多阴离子 $CoMo_6O_{24}H_6^{3-}$ 和 $NiMo_6O_{24}H_6^{4-}$ 是截留在各所述介孔结构基质中的Anderson杂多阴离子的好实例, Co 和 Ni 分别是该HPA结构的杂元素 X 。当它们是钴或镍盐形式时(即当钴或镍作为阳离子存在以补偿HPA的负电荷时),式 $CoMo_6O_{24}H_6^{3-}$ 和 $NiMo_6O_{24}H_6^{4-}$ 的这些Anderson杂多阴离子具有达到0.4至0.6,即接近或等于技术人员已知并在0.4至0.6范围内的最佳比率的原子比[(促进剂 = Co 和/或 Ni)/ Mo]的优点,以使加氢处理催化剂的性能最大化,计入此原子比的计算中的 Co 和/或 Ni 是作为抗衡离子和结构HPA的杂元素两者 X 存在的 Co 和/或 Ni 。例如,单体6-钼钴酸根离子的钴或镍盐(式 $CoMo_6O_{24}H_6^{3-} \cdot 3/2Co^{2+}$ 或 $CoMo_6O_{24}H_6^{3-} \cdot 3/2Ni^{2+}$)和二聚十钼钴酸根离子的钴或镍盐(式 $Co_2Mo_{10}O_{38}H_4^{6-} \cdot 3Co^{2+}$ 或 $Co_2Mo_{10}O_{38}H_4^{6-} \cdot 3Ni^{2+}$)分别以0.41和0.5的原子比[(促进剂 = Co 和/或 Ni)/ Mo]为特征。再例如,单体6-钼镍酸根离子的钴或镍盐(式 $NiMo_6O_{24}H_6^{4-} \cdot 2Co^{2+}$ 和 $NiMo_6O_{24}H_6^{4-} \cdot 2Ni^{2+}$)和二聚十钼镍酸根离子的钴或镍盐(式 $Ni_2Mo_{10}O_{38}H_4^{8-} \cdot 4Co^{2+}$ 和 $Ni_2Mo_{10}O_{38}H_4^{8-} \cdot 4Ni^{2+}$)分别以0.5和0.6的原子比[(促进剂 = Co 和/或 Ni)/ Mo]为特征,计入这种原子比的计算中的 Co 和/或 Ni 是作为抗衡离子和HPA结构的杂元素 X 两者存在的 Co 和/或 Ni 。在HPA在其结构中含有钴($X=Co$)和钼($M=Mo$)的情况中,其优选是二聚的。也可以使用这两种形式(单体和二聚)的所述HPA的混合。在HPA在其结构中含有镍($X=Ni$)和钼($M=Mo$)的情况中,其优选是单体的。也可以使用这两种形式(单体和二聚)的所述HPA的混合。用于获

得根据本发明的方法制成的材料的Anderson HPA非常优选是在其结构内包含钴和钼的二聚HPA,该HPA盐的抗衡离子可以是钴 $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 或镍 $\text{Ni}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ 。

[0055] 有利地截留在根据本发明的方法制成的材料的各所述球形颗粒中所含的基质中的杂多阴离子(根据本发明的方法制成的材料的第二实施方案)的第二优选类别使得所述杂多阴离子具有式 $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_h^{q-}$ ($x = 1, m = 12, y = 40, h = 0$ 至 $12, q = 3$ 至 12)和/或式 $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_h^{q-}$ ($x = 1, m = 11, y = 39, h = 0$ 至 $12, q = 3$ 至 12),其中H、X、M、O、h、x、m、y和q具有与上述通式(I)中给出的那些相同的定义。式 $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_h^{q-}$ 的杂多阴离子是具有Keggin结构的杂多阴离子,且式 $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}\text{H}_h^{q-}$ 的杂多阴离子是具有缺位Keggin结构的杂多阴离子。具有Keggin结构的杂多阴离子在多种pH范围下使用A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, Chem. Lett., 1997, 12, 1259的出版物中描述的制造途径获得。具有Keggin结构的杂多阴离子也以取代形式为人所知,其中第VIII族金属元素,优选钴或镍取代式 $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_h^{q-}$ 中存在的金属M:这样的取代Keggin物类的实例是杂多阴离子 $\text{PNiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$ 或 $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$ (一个Mo原子分别被一个Ni原子或一个Co原子取代)。物类 $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$ 例如根据L. G. A. van de Water等人的出版物J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 14513中描述的规程制备。有利地截留在根据本发明的方法制成的材料的各所述球形颗粒中所含的介孔结构基质中的其它取代Keggin物类是物类 $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ 、 $\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ 、 $\text{PV}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}^{6-}$ 或 $\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}^{7-}$ (1个或更多V原子取代1个或更多充当元素M的Mo原子):在D. Soogund等人的出版物Appl. Catal. B, 2010, 98, 1, 39中描述了这些物类和它们的制备模式。其它取代Keggin杂多阴离子物类是物类 $\text{PMo}_3\text{W}_9\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{PMo}_9\text{W}_3\text{O}_{40}^{3-}$ 。在专利申请FR 2.764.211中描述了更多取代Keggin杂多阴离子物类和它们的制备模式:所述物类具有式 $\text{Z}_w\text{XM}_{11}\text{O}_{40}\text{Z}'\text{C}_{(z-2w)}$ 。Z是钴和/或镍,X是磷、硅或硼且M是钼和/或钨,Z'是取代元素M的原子并选自钴、铁、镍、铜和锌,且C是 H^+ 离子或烷基铵阳离子,C如Z那样充当抗衡离子,w取0至4.5的值,且z是7至9的值。特别适用于根据本发明的方法制成的材料并具有这种式的杂多化合物(杂多阴离子 + 抗衡离子)的实例是物类 $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{NH}_4)_6$ 、 $\text{PNiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}(\text{NH}_4)_6$ 、 $\text{SiCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2(\text{NH}_4)_6$ 、 $\text{Co}_3\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}$ 和 $\text{Co}_3\text{PNiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}$,在专利申请FR 2.764.211中详细描述了其制备。专利申请FR 2.764.211中描述的杂多阴离子是有利的,因为它们具有最多0.5的第VIII族元素与第VI族元素的原子比。

[0056] 在专利US 2.547.380和专利申请FR 2.749.778中描述了式 $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{q-}$ 的Keggin杂多阴离子,其中X选自磷、硅和硼,且M选自钼和/或钨,以钴和/或镍为抗衡离子。特别地,专利US 2.547.380公开了用于加氢处理用途的第VIII族金属的杂多酸盐,如磷钼酸、硅钼酸、磷钨酸或硅钨酸的钴或镍盐在加氢处理法中的有益用途。例如,可以使用Ni/W比为0.125的式 $3/2\text{Ni}^{2+} \cdot \text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的磷钨酸镍和式 $3/2\text{Co}^{2+} \cdot \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的磷钼酸钴。在专利申请FR 2.749.778中描述了用于具体制备特别适合用作截留在根据本发明的方法制成的材料的各球形颗粒中所含的基质中的金属颗粒的杂多化合物 $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Co}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Co}_{7/2}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{Co}_6\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 的特定制备方法。专利申请FR 2.749.778中公开的杂多化合物有用,特别是与专利US 2.547.380中公开的那些相比,因为它们具有较高原子比(第VIII族元素 / 第VI族元素)并因此产生表现更好的催化剂。通过还原HPA获得这种比率的提高。因此,所存在的至少一些钼或钨的化合价小于由例如磷钼酸、磷钨酸、硅钼酸或硅钨酸的组合物得出的其标准值6。

[0057] 在专利申请FR 2.935.139中描述了具有缺位Keggin结构并特别适用于制备本发明的材料的杂多阴离子。它们具有式 $\text{Ni}_{a+y/2}\text{XW}_{11-y}\text{O}_{39-5/2y} \cdot b\text{H}_2\text{O}$,其中Ni是镍,X选自磷、硅和硼,W是钨,O是氧, $y = 0$ 或 2 ,如果X是磷, $a = 3.5$,如果X是硅, $a = 4$,如果X是硼, $a = 4.5$,且b是0至36的数值。所述杂多阴离子没有用镍原子取代其结构中的钨原子,所述镍原子位于所述杂多阴离子的结构中的抗衡离子的位置中。由于它们的高溶解度,这些杂多阴离子盐是有利的。根据专利申请FR 2.935.139的教导,用于制备本发明的材料的有利的杂多阴离子具有式 $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ 和 $\text{Ni}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ 。

[0058] 有利地截留在根据本发明的方法制成的材料的各所述球形颗粒中所含的基质中的杂多阴离子(根据本发明的方法制成的材料的第三实施方案)的第三优选类别使得所述杂多阴离子具有式 $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}\text{H}_h^{(6-h)-}$,其中 $h = 0, 1$ 或 2 。这样的杂多阴离子被称作Strandberg杂多阴离子。在W-C. Cheng等人的文章J. Catal., 1988, 109, 163中描述了Strandberg HPA的制备。J. A. Bergwerff等人, Journal of the American Chemical Society 2004, 126, 44, 14548已经表明, $h = 0, 1$ 或 2 的杂多阴离子 $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}\text{H}_h^{(6-h)-}$,特别是杂多阴离子 $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}\text{H}_2^{4-}$ 的使用特别有利于加氢处理用途。

[0059] 有利地,构成根据本发明的方法制成的所述无机材料的基本球形颗粒包含选自上述第一、第二和/或第三类别的杂多阴离子形式的金属颗粒。特别地,所述金属颗粒可以由属于相同类别的不同式的HPA的混合物或属于不同类别的HPA的混合物形成。例如,有利地独自或以混合物形式使用 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 型HPA及技术人员公知的Keggin型HPA $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$ 和 $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}\text{H}_2^{4-}$ 。

[0060] 在根据本发明的方法制成的材料的另一实施方案中,截留在各所述球形颗粒中所含的基于氧化硅的基质中的金属颗粒是以在拉曼光谱法中存在至少一个具有在 750 至 1050 cm^{-1} 范围内的波数的谱带为特征的氧化物纳米颗粒。所述氧化物纳米颗粒包含选自钒、铌、钽、钼、钨的至少一种金属和这些金属的混合。所述氧化物纳米颗粒非常优选包含选自钼、钨和这两种金属的混合的至少一种金属。选自钒、铌、钽、钼、钨及其混合的所述金属,优选钼或钨是在氧环境中。所述氧化物纳米颗粒的实例是单钼酸物类、单钨酸物类、多钼酸物类或多钨酸物类。S. B. Umbarkar等人, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 310, 2009, 152描述了这样的物类,特别是多钼酸盐物类。

[0061] 所述氧化物纳米颗粒具有小于或等于 3 纳米,优选严格小于 1 纳米和大于或等于 0.3 纳米的尺寸。当它们的尺寸大于 1 纳米时,通过透射电子显微术(TEM)和可能通过XRD检出所述氧化物纳米颗粒。除此之外,在TEM中无检出表明存在尺寸小于 1 纳米的纳米颗粒。使用单金属前体,如本说明书下文中描述的那些制备所述金属纳米颗粒。

[0062] 根据本发明的制备方法的所述步骤a),使用技术人员已知的操作规程制备含有最大纳米尺寸等于 60 纳米的基于硅的沸石纳米晶体和/或基于硅的原沸石体的前体元素的溶液。

[0063] 根据本发明的制备方法的所述步骤a)的第一实施方案,制备含有基于硅的原沸石体的前体元素的溶液。更特别地,混合至少一种模板和至少一种含硅前体以制备含有基于硅的原沸石体的前体元素的溶液。用于进行制备所述原沸石体的所述步骤a)的含硅前体选自技术人员公知的氧化硅前体。特别地,有利地使用选自常用于合成沸石的含硅前体的含硅前体;例如,可以使用下列:固体粉状二氧化硅、硅酸、胶态二氧化硅、溶解二氧化硅或具

有式 $\text{Si}(\text{OR})_{4-a}\text{R}'_a$ 的醇盐类型的含硅前体,其中 $\text{R} = \text{H}$ 、甲基或乙基且 R' 是烷基链或官能化烷基链, a 是0至4,例如,四乙氧基硅烷,也被称作原硅酸四乙酯(TEOS)。该含硅前体优选是TEOS。根据由所述原沸石体获得的沸石的性质,用于进行制备所述原沸石体的所述步骤a)的模板可以是离子的或中性的。通常,使用选自下列非穷举名单的有机模板:有机含氮阳离子,如四丙基铵(TPA)、冠醚、二胺以及技术人员公知用于合成沸石的任何其它有机模板。所述有机模板优选是四丙基氢氧化铵TPAOH。

[0064] 根据本发明的制备方法的所述步骤a)的所述第一实施方案,所述步骤a)有利地在选自铝、铁、硼、镧和镱的至少一种元素Y的至少一种前体存在下进行。有利地用于进行制备所述原沸石体的所述步骤a)的元素Y的所述前体可以是包含元素Y并能在溶液,特别是水溶液或水-有机溶液中以反应性形式释放这种元素的任何化合物。在Y是铝的优选情况中,氧化铝前体有利地是具有式 AlZ_3 的无机铝盐,Z是卤素、硝酸根或氢氧根。Z优选是氯。该氧化铝前体也可以是式 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的硫酸铝。该氧化铝前体也可以是式 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 的有机金属前体,其中 $\text{R} =$ 乙基、异丙基、正丁基、仲丁基($\text{Al}(\text{O}^s\text{C}_4\text{H}_9)_3$)或叔丁基或螯合前体,如乙酰丙酮铝($\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$)。R优选是仲丁基。该氧化铝前体也可以是适当地为技术人员已知的其结晶相之一(α 、 δ 、 θ 、 γ),优选水合形式或可以水合的铝酸铵或氧化铝。也可以使用上述前体的混合物。一些或所有氧化铝和含硅前体可任选以包含铝原子和硅原子两者的单一化合物,例如非晶二氧化硅氧化铝的形式添加。

[0065] 根据本发明的制备方法的所述步骤a)的所述第一实施方案,一般而言,通过制备包含至少一种含硅前体、任选自铝、铁、硼、镧和镱的至少一种元素Y的至少一种前体、优选至少一种氧化铝前体和至少一种模板(优选为有机性质)的反应混合物,获得含有所述原沸石体的前体元素的溶液。该反应混合物是水性或水-有机的,例如水-醇混合物。可以使反应混合物处于在自生压力(任选通过添加气体,例如氮气)下在水热条件下。所述步骤a)优选在环境温度至 200°C ,优选在环境温度至 170°C 的温度下,更优选在不超过 120°C 的温度下,再更优选在不超过 60°C 的温度下进行,直至形成含有构成根据本发明的方法获得的材料的各球形颗粒的基质的微孔壁的原沸石体的溶液。在一个优选实施方案中,包含至少所述模板、至少所述含硅前体和有利地选自铝、铁、硼、镧和镱的至少一种元素Y的至少所述前体的反应混合物在环境温度下熟化以获得含有构成根据本发明的方法获得的材料的各球形颗粒的基质的微孔壁的原沸石体的溶液。

[0066] 通过进行本发明的制备方法,特别是本发明的次级方法的所述步骤a)的所述第一实施方案获得的原沸石体是沸石体形成中的中间产物。构成在本发明的次级方法的步骤d)结束时获得的材料的微孔壁的原沸石体的转化是本发明的所述次级方法的热压步骤e)结束时获得的,其导致形成完全由如上所述的沸石体构成的结晶微孔壁。通过广角X-射线衍射——技术人员已知的分析技术(直到与最小可检出结晶沸石体对应的信号检测才响应)追踪原沸石体至沸石体的转化。

[0067] 根据本发明的制备方法的所述步骤a)的第二实施方案,以至少一种模板、至少一种含硅前体,优选选自铝、铁、硼、镧和镱的至少一种元素Y的至少一种前体,优选至少一种氧化铝前体为原料制备胶体溶液,其中分散着最大纳米尺寸等于60纳米的基于硅的沸石纳米晶体。所述含硅前体、至少所述元素Y的所述前体,优选氧化铝前体和所述模板有利地选自用于根据本发明的制备方法的所述步骤a)的所述第一实施方案制备含有原沸石体的前

体元素的所述溶液的上述化合物。根据本发明的制备方法的所述步骤a)的所述第二实施方案,包含至少一种含硅前体、优选选自铝、铁、硼、镧和镱的至少一种元素Y的至少一种前体、优选至少一种氧化铝前体和至少一种模板的反应混合物是水性或水-有机的,例如水-醇混合物。该反应混合物有利地在自生压力下(任选通过添加气体,例如氮气)在水热条件下在50°C至200°C,优选60°C至170°C,更优选60°C至120°C的温度下使用,直至形成最大纳米尺寸等于60纳米的沸石纳米晶体。该反应混合物优选在70°C至100°C的温度下熟化3至6天。在所述水热处理结束时,获得胶体溶液,所述纳米晶体在其中呈分散态。通过广角X-射线衍射追踪所述沸石纳米晶体的合成并通过光漫射和通过透射电子显微术监测所述纳米晶体的尺寸。技术人员能够调节操作条件,特别是水热处理条件,以获得所述胶体溶液,最大纳米尺寸为60纳米的所述纳米晶体在其中呈分散态。

[0068] 根据本发明的制备方法的所述步骤a)的第三实施方案,将沸石晶体再分散在溶液中以获得最大纳米尺寸为60纳米的沸石纳米晶体的胶体溶液。用于根据所述第三实施方案进行所述步骤a)的沸石晶体可具有超过60纳米的尺寸。本领域中已知的具有以最大纳米尺寸为60纳米的纳米晶体形式分散在溶液,例如水-有机溶液中的性质的任何结晶沸石适用于进行所述步骤a)。通过技术人员已知的任何方法,例如通过声处理进行所述沸石晶体的分散。特别地,所述沸石晶体可以是纯含硅类型的或除硅外可含有选自铝、铁、硼、镧和镱的至少一种元素Y,优选铝。通过技术人员已知的方法合成用于进行所述步骤a)的所述沸石晶体。它们可以已经是纳米晶体形式。也可以通过进行纳米晶体表面的官能化获得以最大纳米尺寸为60纳米的纳米晶体形式分散的沸石晶体。所用沸石晶体为其合成原态,即仍含模板,或为其煅烧形式,即不含所述模板。当所用沸石晶体为其合成原态时,在本发明的制备方法的步骤g)的过程中除去所述模板。

[0069] 通过使用上述三种实施方案之一或通过联合使用上述三种实施方案中的至少两种,进行本发明的制备方法的所述步骤a)。特别地,所述步骤a)有利地包括制备含有基于硅和元素Y,优选基于硅和铝的原沸石体的前体元素的溶液,或制备同时含有最大纳米尺寸为60纳米的基于硅的沸石纳米晶体和基于硅的前体元素的胶体溶液。

[0070] 根据本发明的制备方法的所述步骤a)和无论所述步骤a)的实施方案如何,优选在碱性反应介质中操作以利于形成所述原沸石体和/或所述纳米晶体。所述步骤a)的溶液的碱性有利地由所用模板的碱性提供。

[0071] 使用技术人员已知的操作规程获得根据所述步骤a)的所述第一实施方案制成的含有原沸石体的前体元素的溶液和根据所述步骤a)的所述第二实施方案制成的含有最大纳米尺寸等于60纳米的沸石纳米晶体的胶体溶液。例如,使用P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein等人, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 64, 165描述的操作规程制造含有 β 型原沸石体的前体元素的溶液或含有 β 型沸石纳米晶体的胶体溶液。使用Y. Liu, W. Z. Zhang, T. J. Pinnavaia等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 8791和K. R. Kloetstra, H. W. Zandbergen, J. C. Jansen, H. vanBekum, *Microporous Mater.*, 1996, 6, 287描述的操作规程制造含有FAU型原沸石体的前体元素的溶液或含有FAU型沸石纳米晶体的胶体溶液。使用A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J. E. Otterstedt, *Zeolites*, 1995, 15, 611描述的操作规程制造含有ZSM-5型原沸石体的前体元素的溶液或含有ZSM-5型沸石纳米晶体的胶体溶液。在纯含硅材料的特定情况下,使

用A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J-E. Otterstedt, Zeolites, 1994, 14, 557描述的操作规程制造含有硅质岩型原沸石体的前体元素的溶液或含有硅质岩型沸石纳米晶体的胶体溶液。

[0072] 通过进行本发明的方法的所述步骤a),特别通过进行本发明的初级方法的所述步骤a)或本发明的次级方法的所述步骤a)获得的原沸石体是为沸石体,特别是沸石纳米晶体的形成中的中间产物的物类。在本发明的制备方法的步骤d)结束时获得的材料的非晶微孔壁的成分原沸石体的转化是本发明的所述次级方法的热压步骤e)的结果,其导致形成完全由如上所述的沸石体构成的结晶微孔壁。通过广角X-射线衍射——技术人员已知的分析技术(对使用本发明的初级制备方法获得的非晶微孔无机材料无响应,至少与对使用本发明的次级方法获得的结晶微孔无机材料可检出的较小晶体对应的信号检测)追踪原沸石体至沸石体转化。

[0073] 根据本发明的制备方法的步骤b),所述金属颗粒或它们的前体、至少一种表面活性剂和至少根据所述步骤a)获得的所述溶液在优选水性或水-有机的介质中混合。

[0074] 根据本发明的制备方法的步骤b),所用表面活性剂是离子型或非离子型表面活性剂或两者的混合物。离子型表面活性剂优选选自阴离子型表面活性剂,如硫酸盐,例如十二烷基硫酸钠(SDS)。非离子型表面活性剂优选是具有至少两个有不同极性的部分以赋予它们两性大分子性质的任何共聚物。这些共聚物有利地属于下列聚合物类型之一:氟化聚合物($-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-R}_1\text{-}$,其中 $\text{R}_1 = \text{C}_4\text{F}_9, \text{C}_8\text{F}_{17}$ 等)、生物共聚物,如聚氨基酸(聚赖氨酸、藻酸盐等)、树枝状聚合物、由聚(环氧烷)链构成的嵌段共聚物。可以使用技术人员已知的具有两性性质的任何其它共聚物,只要其能在本发明的制备方法的步骤b)中产生稳定溶液(即在雾化前的时段内不导致形成沉淀物),例如聚(苯乙烯-*b*-丙烯酰胺)(S. Förster, M. Antionnetti, Adv.Mater, 1998, 10, 195-217;S. Förster, T.Plantenberg, Angew. Chem. Int. Ed, 2002, 41, 688-714;H. Cölfen, Macromol. Rapid Commun, 2001, 22, 219-252)。优选地,在本发明背景中,使用由聚(环氧烷)链构成的嵌段共聚物。所述嵌段共聚物优选为含有两个、三个或四个嵌段的嵌段共聚物,各嵌段由一个聚(环氧烷)链构成。对于双嵌段共聚物,嵌段之一由亲水性聚(环氧烷)链构成,另一嵌段由疏水性聚(环氧烷)链构成。对于三嵌段共聚物,至少一个嵌段由亲水性聚(环氧烷)链构成,而至少另一嵌段由疏水性聚(环氧烷)链构成。优选地,在三嵌段共聚物的情况下,亲水性聚(环氧烷)链是表示为 $(\text{PEO})_x$ 和 $(\text{PEO})_z$ 的聚(环氧乙烷)链,疏水性聚(环氧烷)链是表示为 $(\text{PPO})_y$ 的聚(环氧丙烷)链、聚(环氧丁烷)链或混合链,其中各链是几个环氧烷单体的混合。非常优选地,在三嵌段共聚物的情况下,使用由两个聚(环氧乙烷)链和一个聚(环氧丙烷)链构成的化合物。更确切地,使用式 $(\text{PEO})_x\text{-(PPO)}_y\text{-(PEO)}_z$ 的化合物,其中 x 为5至300, y 为33至300,且 z 为5至300。优选地, x 和 z 的值相同。非常有利地使用其中 $x = 20, y = 70$ 且 $z = 20$ 的化合物(P123)和其中 $x = 106, y = 70$ 且 $z = 106$ 的化合物(F127)。可以使用名为Pluronic(BASF)、Tetronic(BASF)、Triton(Sigma)、Tergitol(Union Carbide)、Brij(Aldrich)的市售非离子型表面活性剂作为本发明的制备方法的步骤b)中的非离子型表面活性剂。对于四嵌段共聚物,两个嵌段由亲水性聚(环氧烷)链构成,另外两个嵌段由疏水性聚(环氧烷)链构成。可以有利地与表面活性剂一起加入可用于改变胶束尺寸的任何溶胀剂。例如,所述溶胀剂是聚丙二醇。

[0075] 根据本发明的制备方法的所述步骤b),将金属颗粒或所述金属颗粒的至少一种金属前体引入所述混合物中。所述金属颗粒选自式 $(X_nM_mO_yH_h)^{q-}$ (I)的多金属氧酸盐形式的金属颗粒,特别是如本说明书上文中描述的同多阴离子或杂多阴离子,和如本说明书上文中描述的氧化物纳米颗粒。使用技术人员已知的的合成方法制备所述金属颗粒或其是市售的。

[0076] 通过在所述步骤b)之前将获得它们所必需金属前体溶解在溶剂中、然后将所述溶液引入所述步骤b)的混合物中,容易制备所述金属颗粒。优选地,用于溶解该前体的溶剂是水性的。在步骤b)前溶解金属前体后获得的含有所述前体的溶液是澄清的,pH为中性或酸性的,优选酸性的。也可有利地通过将其制造所需的金属前体直接引入所述步骤b)的混合物中来制备所述金属颗粒。

[0077] 通常和以技术人员已知的方式,通过使 MO_4^{n-} 类型的含氧阴离子(oxoanion)(n的值取决于M的性质:当M = Mo或W时n优选等于2,当M = V、Nb、Ta时优选等于3)一起反应,形成同多阴离子,其中M是选自钒、铌、钽、钼、钨、钴和镍的一种或多种元素。例如,钼化合物公知用于这种类型的反应,因为,根据pH,溶液中的钼化合物可以以 MoO_4^{2-} 形式或以根据下列反应获得的同多阴离子 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 形式存在: $7 MoO_4^{2-} + 8 H^+ \rightarrow Mo_7O_{24}^{6-} + 4 H_2O$ 。关于钨基化合物,反应介质的潜在酸化可能导致生成1' α -偏钨酸盐,浓缩12倍: $12 WO_4^{2-} + 18 H^+ \rightarrow H_2W_{12}O_{40}^{6-} + 8 H_2O$ 。这些同多阴离子物类,特别是物类 $Mo_7O_{24}^{6-}$ 和 $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ 有利地用作本发明的制备方法中的金属颗粒。在著作Heteropoly and Isopoly Oxometallates, Pope, Ed Springer-Verlag, 1983 (第II章,第15和16页)中充分描述了同多阴离子的制备。

[0078] 通常和以技术人员已知的方式,通过 MO_4^{n-} 类型的含氧阴离子(n的值取决于M的性质:当M = Mo或W时n优选等于2,当M = V、Nb、Ta时优选等于3)在一个(或更多个) XO_4^{q-} 类型的含氧阴离子(q的值取决于M的性质,电荷q取决于八隅体规则和X的性质)周围缩聚,获得杂多阴离子,M是选自钒、铌、钽、钼、钨、钴和镍的一种或多种元素且X是选自P、Si、B、Ni和Co的元素。随后除去水分子并在原子X和M之间制造氧桥。这些缩合反应受各种实验因素,如pH、物类在溶液中的浓度、溶剂的性质和原子比M/X控制。在著作Heteropoly and Isopoly Oxometallates, Pope, Ed Springer-Verlag, 1983 (第II章,第15和16页)中充分描述了杂多阴离子的制备。

[0079] 在专利申请FR 2.935.139、FR 2.764.211、FR 2.749.778和FR 2.843.050中描述了可有利地用于合成本发明的制备方法的所述步骤b)中所用的金属颗粒的特定的杂多阴离子制备方法。在上文中各类HPA的描述中指出的多种出版物中描述了用作本发明的制备方法中所用的金属颗粒的杂多阴离子的其它特定的制备模式。

[0080] 例如,在进行本发明的方法的所述步骤b)时,容易由获得它们所必需金属前体制备式(I)的多金属氧酸盐形式,优选杂多阴离子形式的金属颗粒;在进行所述步骤b)之前将它们溶解在溶剂中,接着引入步骤b)的所述混合物中,或直接引入步骤b)的所述混合物中。在将所述金属前体溶解在优选水性的溶剂中的情况下,在进行所述步骤a)之前,所得溶液是澄清的并具有中性或酸性pH,优选酸性pH。所述金属颗粒,优选杂多阴离子也可以以固体和分离形式使用并直接引入本发明的制备方法的所述步骤b)的混合物中,或在引入所述步骤b)的所述混合物中之前溶解在优选水性的溶剂中。

[0081] 根据包括在进行所述步骤b)前溶解具有式(I)的多金属氧酸盐的金属前体的实施

方案,有利地将所述金属前体的至少一种配位剂添加到含有所述前体的溶液中以利于在步骤b)的过程中获得可雾化混合物以便进行本发明的制备方法的所述步骤c)。所述配位剂可以是技术人员已知的能与HPA型金属前体配位的任何化合物。例如,所述配位剂可以是脲、硫脲或乙酰丙酮酸盐。

[0082] 根据所述金属颗粒是如本说明书上文中描述的氧化物纳米颗粒的具体实施方案,通过在所述步骤b)之前将获得它们所必需的金属前体溶解在溶剂中、然后将所述溶液引入所述步骤b)的混合物中,制备所述纳米颗粒。优选地,用于溶解该前体的溶剂是水性的。所用前体是单金属前体。根据这种实施方案,在进行所述步骤b)之前溶解至少一种基于选自钒、铌、钽、钼和钨的金属的第一单金属前体。优选地,所述第一单金属前体基于钼或钨。有利地使用至少两种金属前体,各所述前体基于选自钒、铌、钽、钼和钨的不同金属。因此,获得无机介孔结构材料,其中基于选自钒、铌、钽、钼和钨的金属的纳米颗粒和基于选自钒、铌、钽、钼和钨的另外金属的其它纳米颗粒截留在基于氧化硅的基质中。例如,有利地使用基于钼的前体和基于钨的前体使基于钼的纳米颗粒和基于钨的纳米颗粒截留在基于氧化硅的基质中。

[0083] 在所述纳米颗粒包含钨和/或钼的优选情况中,在本发明的方法中有利地使用由下列物类形成的单金属前体:醇盐或酚盐类型的物类(W-O键,Mo-O键)、酰胺类型的物类(W-NR₂键,Mo-NR₂键)、卤化物类型的物类(例如W-Cl键,Mo-Cl键)、酰亚氨基类型的物类(W=N-R键,Mo=N-R键)、氧代类型的物类(W=O键,Mo=O键)、氢化物类型的物类(W-H键,Mo-H键)。有利地,所述第一单金属前体选自下列物类:(NH₄)₂MO₄ (M = Mo, W)、Na₂MO₄ (M = Mo, W)、(NH₄)₂MS₄ (M = Mo, W)、MoCl₅、W(OEt)₅、W(Et)₆、WCl₆、WCl₄、WPhCl₃。有利地,使用基于钼的第一单金属前体,例如MoCl₅。但是,可以使用技术人员熟悉的任何单金属前体。

[0084] 所述金属颗粒或它们的前体以使得钒、铌、钽、钼、钨和它们的混合的按重量计量为1%至40%,优选4重量%至35重量%,优选4重量%至30重量%,更优选4重量%至20重量%(以相对于氧化物形式的无机材料的最终质量而言氧化物重量%表示)的量引入所述步骤b)的混合物中。所述金属颗粒或它们的前体也以使得第VIII族金属,特别是钴和镍的总重量含量为0至15%,优选0.5重量%至10重量%,更优选1重量%至8重量%(以相对于氧化物形式的无机材料的最终质量而言氧化物重量%表示)的量引入所述步骤b)的混合物中。

[0085] 在本发明的制备方法的步骤b)结束时获得的溶液可以是酸性、中性或碱性的。所述溶液优选是中性、微酸性或微碱性的,即其优选具有5至9的pH。在步骤b)结束时获得的溶液可以是水性的或其可以是水-溶剂混合物,该有机溶剂优选是极性溶剂,特别是醇,优选乙醇。

[0086] 相对于所述混合物中存在的无机材料的量限定在进行本发明的制备方法的所述步骤b)后获得的混合物中存在的有机化合物,即表面活性剂和模板的量。无机材料的量相当于由上述金属前体或由金属颗粒本身引入的金属元素的量,相当于由所述含硅前体引入的硅材料的量,和相当于由存在时元素Y的所述前体引入的元素Y的量。在进行步骤b)后获得的混合物中的体积比 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 使得在本发明的制备方法的雾化步骤c)的过程中形成的二元有机-无机体系经历通过伴随各种无机前体的水解/缩合反应的表面活性剂的自组装所发生的介孔结构化过程。所述体积比 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 如下定义: $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}} = \sum_i (m_{\text{inorg } i} / \rho_{\text{inorg } i}) / \sum_j (m_{\text{org } j} / \rho_{\text{org } j})$,其中i为1至无机前体总数,且j为1至表面活性剂和模板的总数,且其

中 $m_{inorg\ i}$ 是缩合在通过雾化获得的固体基本颗粒中的与无机前体 i 相关的氧化物的质量, $m_{org\ j}$ 是在通过雾化获得的固体基本颗粒中表面活性剂或非挥发性模板 j 的质量,且 $\rho_{org\ j}$ 和 $\rho_{inorg\ i}$ 是与各有机非挥发性化合物 j 和无机化合物 i 相关的各自的密度。与无机前体 i 相关的氧化物的密度等于相应的结晶氧化物的密度减少15%。在本发明背景中, $\sum_i(m_{inorg\ i} / \rho_{inorg\ i})$ 通常相当于选自钒、铌、钽、钼、钨、铁、铜、锌、钴和镍的至少一种元素的氧化物加上 SiO_2 和元素 Y 的氧化物,优选 Al_2O_3 的质量除以它们各自密度的重量比的总和。类似地, $\sum_j(m_{org\ j} / \rho_{org\ j})$ 通常相当于模板,例如TPAOH加上表面活性剂,例如表面活性剂P123的质量除以它们各自密度的重量比的总和。在计算 $\sum_i(m_{inorg\ i} / \rho_{inorg\ i})$ 中也考虑了多金属氧酸盐的金属前体的配位剂的任选使用。在所述比率 $V_{无机}/V_{有机}$ 的计算中没有计入极性溶剂,优选乙醇,以及水。如本说明书下文中所述,任选在本发明的制备方法的所述步骤b)后的阶段引入的包含元素 Y 的物类,优选氧化铝物类不计入上述体积比 $V_{无机}/V_{有机}$ 的计算中。

[0087] 相反,当在该制备法的步骤b)结束时的混合物中存在除上文提到的那些以外的无机前体时,在 V_{inorg} 的计算中必须计入相关氧化物的质量。

[0088] 根据本发明,在步骤b)结束时的混合物中有机材料的量和无机材料的量使得比率 $V_{无机}/V_{有机}$ 为0.29至0.50,优选0.30至0.40。

[0089] 根据本发明的方法的步骤b),引入该混合物中的表面活性剂的初始浓度(被定义为 c_0)使得 c_0 小于或等于 c_{mc} ,参数 c_{mc} 代表技术人员公知的临界胶束浓度,即极限浓度,高于在该浓度会在溶液中发生表面活性剂分子的自组装现象。在雾化前,由本发明的制备方法的步骤b)限定的溶液中的表面活性剂分子浓度因此不导致形成特定胶束相。在本发明的方法的一个优选实施方案中,浓度 c_0 小于 c_{mc} ,比率 $V_{无机}/V_{有机}$ 使得该二元体系的组成满足通过试剂的合作自组装发生介孔结构化机制的组成条件($V_{无机}/V_{有机}$ 为0.29至0.50,优选0.30至0.40)且本发明的制备方法的步骤b)中设想的所述溶液是水-醇混合物。

[0090] 在本发明的制备方法的步骤b)的溶液是水-有机溶剂混合物(优选中性)的情况下,必要的是,在本发明的制备方法的步骤b)的过程中,引发基质的介孔结构化的表面活性剂的浓度低于临界胶束浓度且比率 $V_{无机}/V_{有机}$ 为0.29至0.50,优选0.30至0.40,以使在本发明的制备方法的步骤c)的过程中优选中性的所述水-有机溶液的蒸发通过气溶胶技术引发胶束化或自组装现象,导致根据本发明的方法获得的材料的基质介孔结构化。当 $c_0 < c_{mc}$ 时,在金属前体或金属颗粒本身、原沸石体的前体元素和/或基于硅的最大纳米尺寸为60纳米的沸石纳米晶体和表面活性剂在各微滴中逐渐浓缩直至表面活性剂的浓度 c 大于 c_{mc} 导致优选中性的水-有机溶液蒸发后(consecutive),发生根据本发明的方法获得的材料的基质的介孔结构化。

[0091] 本发明的制备方法的所述步骤c)的混合物的雾化步骤产生球形微滴。这些微滴的尺寸分布为对数正态类型。本发明中使用的气溶胶发生器是TSI提供的商业模型9306A装置,其具有6射流雾化器。在载气(vector gas) O_2/N_2 混合物(干燥空气)送入的室中在等于1.5巴的压力 P 下进行该溶液的雾化。微滴直径随所用气溶胶装置而变。微滴直径通常为150纳米至600微米。

[0092] 根据本发明的制备方法的步骤d),所述微滴随后使用气溶胶工具干燥。通过使所述微滴在PVC管中经过载气 O_2/N_2 混合物,进行这种干燥,这造成在本发明的制备方法的所述步骤b)过程中获得的溶液,例如水-有机酸溶液的逐渐蒸发,因此产生基本球形颗粒。通过

将所述颗粒输送通入温度可调节(正常温度范围是50℃至600℃,优选80℃至400℃)的炉中来完成所述干燥,这些颗粒在该炉中的停留时间为大约1秒。然后将颗粒收集在过滤器上。位于该回路末端的泵有助于将物类导入实验气溶胶装置。有利地在本发明的制备方法的步骤d)中的微滴干燥后,输送通过在50℃至150℃温度的炉。

[0093] 根据本发明的制备方法的步骤g),有利地通过化学萃取法或通过热处理,优选通过在空气中在300℃至1000℃,更确切400℃至600℃的温度范围内煅烧1至24小时,优选2至12小时的时段来除去至少所述模板和至少所述表面活性剂以获得具有分级孔隙率的无机材料。

[0094] 根据本发明的制备方法,有利地在该制备方法的所述步骤a)后的一个或多个阶段引入选自铝、铁、硼、镧和镱(优选铝)的至少一种元素Y的至少一种前体。

[0095] 在第一实施方案中,引入至少一种元素Y的至少一种前体以进行本发明的制备方法的所述步骤b)。因此,在选自上列所述元素Y的前体的所述元素Y的至少一种前体,优选本说明书上文中描述的氧化铝前体存在下,在溶液中混合至少一种表面活性剂、至少根据步骤a)获得的所述溶液和至少所述金属颗粒或它们的前体,以进行本发明的制备方法的所述步骤a)。根据所述第一实施方案,根据本发明的方法的步骤a)的溶液制备在存在或不存在至少一种元素Y的至少一种前体的情况下进行。

[0096] 根据第二实施方案,在进行本发明的方法的所述步骤d)后和/或在进行所述步骤g)后引入至少一种元素Y的至少一种前体,以改性根据本发明的制备方法获得的材料的表面。根据所述第二实施方案,在进行本发明的方法的所述步骤d)后和/或在进行所述步骤g)后使用技术人员熟悉的任何改性表面的技术,如至少一种元素Y的至少一种前体的接枝、至少一种元素Y的至少一种前体的干浸渍或至少一种元素Y的至少一种前体的过量浸渍,引入至少一种元素Y的所述前体,优选氧化铝前体。根据所述第二实施方案通过表面改性技术引入的至少一种元素Y的所述前体,优选氧化铝前体选自辅以铝酸钠前体的如本说明书上文中描述的所述元素Y的前体,优选氧化铝前体以进行本发明的方法的所述步骤a)。根据所述第二实施方案,在存在或不存在至少一种元素Y的至少一种前体,优选氧化铝前体的情况下进行本发明的方法的步骤a),并在存在或不存在至少一种元素Y的至少一种前体,优选氧化铝前体的情况下进行本发明的方法的步骤b)。

[0097] 根据本发明的制备方法,用于引入至少一种元素Y的至少一种前体的所述第一实施方案和所述第二实施方案仅是本发明的制备方法的任选变体。此外,当根据本发明的制备方法获得的材料的各球形颗粒中存在的基于氧化硅的基质包含元素Y,优选铝时,在本发明的制备方法的所述步骤a)的过程中或在根据所述第一实施方案的所述步骤b)的过程中或甚至在所述步骤d)后和/或在进行根据所述第二实施方案的本发明的制备方法的所述步骤g)后,引入所述元素Y。也可以有利地在上述实施方案的任何可能的组合中在多个步骤中多次引入元素Y,优选铝。特别地,有利地在所述步骤a)和所述步骤b)的过程中或在所述步骤a)的过程中和在进行所述步骤d)后和/或在进行所述步骤g)后引入铝。

[0098] 在元素Y是铝的特定情况中,根据本发明的制备方法获得的硅铝酸盐因此具有由在本发明的制备方法的步骤a)的过程中引入的元素硅的量和使用上述各种实施方案在本发明的制备方法的一个或多个步骤中引入的元素铝的总量限定的摩尔比Si/Al。在这些条件下和优选地,摩尔比Si/Al的值至少等于0.02,优选为0.1至1000,非常优选为1至100。

[0099] 在采用所述第一实施方案时(引入Y以进行所述步骤b),应根据在所述步骤b)的过程中引入的元素Y(优选铝)的辅助材料的量调节为进行步骤b)而引入的有机和无机材料的量,以使在本发明的制备方法中引入的有机和无机材料的总量可实现胶束化现象,以致根据本发明的方法制成的材料的各颗粒的基质介孔结构化($V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 比为0.29至0.50,优选0.30至0.40)。

[0100] 根据被称作本发明的次级方法的本发明的方法的所述第一优选实施方案,在所述步骤d)后,进行由热压处理获自所述步骤d)的颗粒构成的步骤e),然后进行由干燥在所述步骤e)结束时获得的所述颗粒构成的步骤f)。随后在所述步骤f)后进行用于除去至少所述模板和至少所述表面活性剂的所述步骤g)。步骤e)包括将获自所述步骤d)的所述颗粒置于在给定温度下的存在溶剂的密封容器中以在所选操作条件固有的自生压力下运行。所用溶剂有利地为极性质子溶剂。所用溶剂优选是水。相对于所选高压釜的体积、引入的干粉质量和处理温度,确定引入的溶剂的体积。因此,引入的溶剂体积为所选高压釜的体积的0.01%至20%,优选0.05%至5%,更优选0.05%至1%。热压温度为50°C至200°C,优选60°C至170°C,更优选60°C至120°C以在使用本发明的次级方法获得的结晶材料的各颗粒的基质壁中生长沸石体。热压处理保持1至96小时,优选10至72小时的时段。根据本发明的所述次级方法的步骤f),有利地通过置于温度50°C至150°C的炉中来进行在步骤e)中的热压处理后的颗粒的干燥。

[0101] 在截留在根据本发明的方法制成的材料的各所述球形颗粒中所含的基质中的所述金属颗粒是式 $(X_nM_mO_yH_h)^{q-}$ (I)的多金属氧酸盐形式,优选杂多阴离子形式的优选情况下,在进行所述步骤g)后,本发明的制备方法有利地包含步骤h),其包括再生在步骤g)的过程中已分解的多金属氧酸盐形式的所述金属颗粒。所述再生步骤h)优选通过使用索氏提取器用极性溶剂洗涤获自所述步骤g)的固体进行。这种类型的提取器的功能是技术人员公知的。提取溶剂优选是醇、乙腈或水,优选醇,非常优选甲醇。所述步骤h)进行1至24小时,优选1至8小时。当多金属氧酸盐形式的所述金属颗粒在所述步骤g)的过程中分解时进行所述再生步骤h)。通过可用于根据在拉曼光谱中出现的谱带检测多金属氧酸盐形式,优选杂多阴离子形式的所述金属颗粒的存在与否的拉曼光谱法证实所述金属颗粒的分解。在进行所述步骤g)后所述金属颗粒的分解可以是部分或完全的。所述步骤h)是用于部分或完全再生所述多金属氧酸盐的步骤。

[0102] 在所述步骤h)后接着干燥步骤i),其有利地在40°C至100°C,非常有利40°C至85°C的温度下进行。所述步骤i)进行12至48小时。优选仅在本发明的制备方法包括进行所述步骤h)时进行所述步骤i)。

[0103] 本发明的方法有利地包含至少一个成型步骤,优选在根据本发明的初级方法制备无机材料的情况下在所述步骤d)或所述步骤g)后进行,或在根据本发明的次级方法制备无机材料的情况下在所述步骤f)或所述步骤g)后进行。获自步骤d)或g)之一(如果其根据本发明的所述初级方法制备)或获自步骤f)或g)之一(如果其根据本发明的次级方法制备)的无机材料的成型操作包括,混合所述材料与充当粘合剂的至少一种多孔氧化物材料。所述多孔氧化物材料优选是选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、粘土、氧化钛、氧化锆、氧化镧、氧化铈、磷酸铝、磷酸硼和至少两种上述氧化物的混合物的多孔氧化物材料。所述多孔氧化物材料还可选自氧化铝-氧化硼、氧化铝-氧化钛、氧化铝-氧化锆和氧化钛-

氧化铝混合物。有利地使用铝酸盐,例如铝酸镁、铝酸钙、铝酸钡、铝酸锰、铝酸铁、铝酸钴、铝酸镍、铝酸铜或铝酸锌以及混合铝酸盐,例如含有至少两种上述金属的那些作为该氧化物材料。还可以使用钛酸盐,例如钛酸锌、钛酸镍或钛酸钴。还可以有利地使用氧化铝和二氧化硅的混合物和氧化铝与其它化合物如第VIB族元素、磷、氟或硼的混合物。还可以使用二八面体2:1页硅酸盐或三八面体3:1页硅酸盐类型的简单、合成或天然粘土,如高岭石、叶蛇纹石、温石棉、蒙脱土、贝得石、蛭石、滑石、锂蒙脱石、皂石或锂皂石。这些粘土可任选是分层的。有利地,也可以使用氧化铝和粘土的混合物和二氧化硅-氧化铝和粘土的混合物。类似地,可以考虑使用选自结晶硅铝酸盐类型的分子筛类和合成和天然沸石,如Y沸石、氟化Y沸石、含有稀土的Y沸石、X沸石、L沸石、β沸石、小孔丝光沸石、大孔丝光沸石、ω沸石、NU-10、ZSM-22、NU-86、NU-87、NU-88和ZSM-5沸石的至少一种化合物作为粘合剂。在沸石中,通常优选使用骨架硅/铝(Si/Al)原子比大于大约3/1的沸石。有利地使用具有八面沸石结构的沸石,特别是与金属阳离子,例如碱土金属阳离子和/或原子序数为57至71(包括57和71)的稀土金属阳离子至少部分交换的形式或氢形式的稳定和超稳的(USY)Y沸石(Atlas of zeolite framework types, 第6次修订版, 2007, Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson)。最后,可以使用选自非晶硅铝酸盐型分子筛,如介孔二氧化硅、硅质岩、过渡金属(包括钴)的硅铝磷酸盐、铝磷酸盐、铁硅酸盐、硅铝酸钛、硼硅酸盐、铬硅酸盐和铝磷酸盐的至少一种化合物作为多孔氧化物材料。使用至少两种上述化合物的多种混合物也适合用作粘合剂。

[0104] 在成型操作后获得的无机材料有利地为粉末、珠粒、丸粒、颗粒、挤出物(可以是或不是中空的圆柱体,例如具有2、3、4或5叶的多叶圆柱体,扭绞圆柱体)或环等形式,使用技术人员已知的常规技术进行这些成型操作。根据本发明的方法获得的无机材料优选是由最大直径为200微米的基本球形颗粒构成的粉末形式。

[0105] 在本发明的制备方法的第二优选实施方案(其可以独立或不独立于所述第一实施方案和上述不同变体)中,可以将一种或多种附加元素引入本发明的制备方法的所述步骤b)的混合物中,和/或这是通过用含有至少所述附加元素的溶液浸渍获自所述步骤g)的材料,和/或这是通过用含有至少所述附加元素的溶液浸渍获自所述步骤i)的材料,和/或这是通过用含有至少所述附加元素的溶液浸渍已根据本发明的方法成型的无机材料。所述附加元素选自元素周期表的第VIII族金属、有机试剂和属于由磷、氟、硅和硼及其混合构成的掺杂元素名单的掺杂物类。根据本发明的制备方法的所述第二实施方案,在本发明的制备方法的过程中在一个或多个步骤中引入如上定义的一种或多种附加元素。在通过浸渍引入所述附加元素的情况中,干浸渍法是优选的。有利地在各浸渍步骤后接着干燥步骤,例如在90℃至200℃的温度下进行,所述干燥步骤后优选接着在空气(任选富氧)中煅烧的步骤,其例如在200℃至600℃,优选300℃至500℃的温度下进行1至12小时,优选2至6小时。用液体溶液浸渍,特别是干浸渍固体材料的技术是技术人员公知的。选自磷、氟、硅和硼的掺杂物类本身没有任何催化性质,但可用于提高所述金属颗粒中存在的金属的催化活性,特别是当该材料是硫化物形式时。

[0106] 用作基于至少一种第VIII族金属的所述附加元素的前体的第VIII族金属源是技术人员公知的。在第VIII族金属中,钴和镍是优选的。例如,使用硝酸盐,如硝酸钴或硝酸镍,硫酸盐、氢氧化物,如氢氧化钴和氢氧化镍,磷酸盐、卤化物(例如氯化物、溴化物或氟化

物)或羧酸盐(例如乙酸盐和碳酸盐)。根据所述金属颗粒是氧化物纳米颗粒的具体实施方案,使用第VIII族金属的所述来源作为本发明的制备方法的所述步骤b)中的第二单金属前体。更特别地,在进行所述步骤b)之前溶解至少所述第一金属前体,优选至少所述单金属前体(基于选自钒、铌、钽、钼和钨的金属)和至少所述第二单金属前体(基于优选选自镍和钴的第VIII族金属),随后将所述溶液引入本发明的制备方法的所述步骤b)的混合物中。有利地,使用基于钼的第一单金属前体,例如 MoCl_5 ,或基于钨的第一单金属前体,例如 WCl_4 ,和基于镍或钴的第二单金属前体,例如 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。

[0107] 用作基于硼的所述掺杂物类的前体的硼源优选选自含硼的酸,例如原硼酸 H_3BO_3 、硼酸氢铵、五硼酸铵、氧化硼和硼酸酯。当该金属颗粒是如本说明书上文中描述的杂多阴离子形式时,也可以以杂多阴离子(在式 $\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y\text{H}_n^{q-}$ 中 $X = \text{B}$),特别是Keggin、缺位Keggin或取代Keggin杂多阴离子形式与选自上列名单($M = \text{钒、铌、钽、钼、钨、铁、铜、锌、钴和/或镍}$)的一种或多种元素 M 同时引入硼。特别可以提到下列杂多阴离子:硼钼酸及其盐,和硼钨酸及其盐。然后在本发明的制备方法的步骤b)的过程中引入杂多阴离子形式的硼源。在通过浸渍引入硼源的情况下,使用例如硼酸在水/醇混合物中或在水/乙醇胺混合物中的溶液进行用硼源浸渍的所述步骤。也可以使用由硼酸、过氧化氢和含氮的碱性有机化合物,如氨、伯和仲胺、环胺、吡啶和喹啉类化合物或吡咯类化合物形成的混合物浸渍硼源。

[0108] 用作基于磷的所述掺杂物类的前体的磷源优选选自正磷酸 H_3PO_4 、其盐和酯,如磷酸铵。当该金属颗粒是如本说明书上文中描述的杂多阴离子形式时,也可以以杂多阴离子(在式 $\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y\text{H}_n^{q-}$ 中 $X = \text{P}$),尤其是Keggin、缺位Keggin、取代Keggin杂多阴离子或Strandberg类型的杂多阴离子形式与选自上列名单($M = \text{钒、铌、钽、钼、钨、铁、铜、锌、钴和/或镍}$)的一种或多种元素 M 同时引入磷。特别可以提到下列杂多阴离子:磷钼酸及其盐、磷钨酸及其盐。然后在本发明的制备方法的步骤b)的过程中引入杂多阴离子形式的磷源。在通过浸渍引入磷源的情况下,使用例如由磷酸和含氮的碱性有机化合物,如氨、伯和仲胺、环胺、吡啶和喹啉类化合物或吡咯类化合物形成的混合物进行用磷源浸渍的所述步骤。

[0109] 可以使用许多硅源作为基于硅的所述掺杂物类的前体。因此,可以使用原硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 、硅氧烷、聚硅氧烷、有机硅、有机硅乳液或卤硅酸盐,如氟硅酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 或氟硅酸钠 Na_2SiF_6 。当该金属颗粒以如本说明书上文中描述的杂多阴离子形式存在时,也可以以杂多阴离子(在式 $\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y\text{H}_n^{q-}$ 中 $X = \text{Si}$),尤其是Keggin、缺位Keggin或取代Keggin杂多阴离子形式与选自上列名单($M = \text{钒、铌、钽、钼、钨、铁、铜、锌、钴和/或镍}$)的一种或多种元素 M 同时引入硅。特别可以提到下列杂多阴离子:硅钼酸及其盐、硅钨酸及其盐。然后在本发明的制备方法的步骤b)的过程中引入杂多阴离子形式的硅源。在通过浸渍引入硅源的情况下,使用例如硅酸乙酯在水/醇混合物中的溶液进行所述用硅源浸渍的步骤。也可以使用悬浮在水中的有机硅类型的硅化合物或硅酸浸渍硅源。

[0110] 用作基于氟的所述掺杂物类的前体的氟源是技术人员公知的。例如,可以以氢氟酸或其盐的形式引入氟阴离子。由碱金属、铵或有机化合物形成这些盐。它们例如在本发明的制备方法的步骤b)的过程中引入。在通过浸渍引入氟源的情况下,使用例如氢氟酸或氟化铵或氟化氢铵的水溶液进行用氟源浸渍的所述步骤。

[0111] 有利地使用技术如Castaing微探针(多种元素的分布概图)、与根据本发明的方法制成的无机材料中存在的元素的X-射线分析结合的透射电子显微术(即EXD分析,其可用于

由使用Si(Li)二极管测量被电子束轰击的样品区发射的X-射线光子的能量来确定样品的定性和/或定量元素组成)或通过用电子微探针建立所述材料中存在的元素的分布图,测定选自硼、氟、硅和磷的所述掺杂物类的分布和定位。这些技术可用于证实这些掺杂物类的存在。通常通过X-射线荧光元素分析进行作为附加元素的第VIII族金属和有机物类的分析。

[0112] 属于由磷、氟、硅、硼和这些元素的混合构成的掺杂元素名单的所述掺杂物类以使得掺杂物类总量为0.1重量%至10重量%,优选0.5重量%至8重量%,更优选0.5重量%至6重量%(以相对于根据本发明的方法制成的无机材料重量而言氧化物重量%表示)的量引入。这是总含量,即其将构成掺杂物类的元素作为多金属氧酸盐颗粒(特别是杂多阴离子形式)中的元素X和作为掺杂物类的存在考虑在内。这对元素P、Si和B而言特别如此。掺杂物类和选自V、Nb、Ta、Mo和W的元素之间的原子比优选为0.05至0.9,再更优选0.08至0.8,计入此比率的计算中的掺杂物类和选自V、Nb、Ta、Mo和W的元素相当于磷和选自V、Nb、Ta、Mo和W的元素在根据本发明的方法制成的材料中的总量,与引入模式无关。

[0113] 用作基于至少一种有机试剂的所述附加元素的前体的有机试剂选自具有或没有螯合性质或还原性质的有机试剂。所述有机试剂的实例是单-、二-或多醇(它们可以醚化)、羧酸、糖、无环单糖、二糖或多糖,如葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖或蔗糖、酯、醚、冠醚、含有硫或氮的化合物,如次氨基乙酸、乙二胺四乙酸或二亚乙基三胺。

[0114] 根据本发明的制备方法的第三优选实施方案(独立或不独立于所述第一实施方案或所述第二实施方案和上述各种变体),将至少一种含硫化合物引入所述步骤b)的混合物中或所述步骤g)的过程中或所述步骤h)的过程中以获得至少部分而非完全为硫化物形式的无机材料。所述含硫化合物选自在低温(80-90°C)下分解以致形成H₂S的含有至少一个硫原子的化合物。例如,所述含硫化合物是硫脲或硫代乙酰胺。根据所述第三实施方案,所述材料的硫化是部分的,以使所述无机材料中硫的存在完全不影响所述金属颗粒的存在。

[0115] 根据本发明,根据本发明的方法获得的材料有利地具有50至1100 m²/g,有利地50至600 m²/g,非常优选50至400 m²/g的比表面积。构成根据本发明的方法获得的材料的基本球形颗粒具有等于200微米,优选小于100微米,有利地50纳米至50微米,非常有利地50纳米至30微米,再更有利地50纳米至10微米的最大直径。更确切地,它们以聚集体形式存在于根据本发明的方法获得的材料中。

[0116] 本发明还涉及烃进料的转化方法,包括1)使根据本发明的制备方法获得的无机材料与包含至少一种含硫化合物的进料接触,然后2)使获自所述步骤1)的所述材料与所述烃进料接触。

[0117] 用于进行所述步骤1)的无机材料是如本说明书上文中限定的部分结晶或结晶的无机非晶材料。

[0118] 根据本发明的转化方法的所述步骤1),将截留在构成根据本发明的方法制成的无机材料的各球形颗粒的基质中的氧化物纳米颗粒形式或多金属氧酸盐形式,优选杂多阴离子形式的金属颗粒硫化。在根据本发明的方法获得的所述无机材料使用技术人员公知的方法在200°C至600°C,更优选300°C至500°C的温度下与硫化氢接触地热处理后使所述金属颗粒转化成它们相关的硫化活性相。更确切地,本发明的转化法的所述硫化步骤1)在所述转化法的反应单元中使用含硫进料在原样引入或由有机含硫化合物的分解获得的氢和硫化氢(H₂S)存在下直接进行(原位硫化)或在将根据本发明的方法制成的所述材料装入所述转

化法的反应单元之前进行(外部硫化(ex situ sulphurization))。在外部硫化的情况下,有利地使用气态混合物,如 H_2/H_2S 或 N_2/H_2S 进行所述步骤1)。根据本发明的方法制成的所述材料也可以根据所述步骤1)由液相分子外部硫化,硫化剂随之选自下列化合物:二甲基二硫化物(DMDS)、二甲基硫化物、正丁基硫醇、叔壬基多硫化物(tertiononylpolysulphide)类型的多硫化物(例如ATOFINA供应的TPS-37或TPS-54),这些在包含芳族或烷基分子的有机基质中稀释。在所述硫化步骤1)之前优选进行使用技术人员公知的方法,优选通过在空气中在 $300^\circ C$ 至 $1000^\circ C$,更确切 $500^\circ C$ 至 $600^\circ C$ 的温度范围内煅烧1至24小时,优选6至15小时的时段,热处理根据本发明的方法制成的所述无机材料的步骤。

[0119] 根据本发明,进行本发明的转化法的所述烃进料包含含有一定量的至少氢和碳原子的分子,该量使得所述原子占所述进料的至少80重量%,优选至少85重量%。所述分子有利地除氢原子和碳原子外还包含杂元素,特别是氮、氧和/或硫。

[0120] 烃进料的多种转化法(其中有利地使用获自所述步骤1)的硫化形式的无机材料)特别是包含饱和和不饱和脂族烃、芳族烃、有机含氧化合物和含有氮和/或硫的有机化合物以及含有其它官能团的有机化合物的烃进料的加氢处理法,更特别是加氢脱硫和加氢脱氮法,和加氢转化法,更特别是加氢裂化。更特别地,获自所述步骤1)的硫化形式的所述无机材料有利地用在汽油和中间馏分(瓦斯油和煤油)类型的烃进料的加氢处理法和重质烃馏分如真空馏出物、脱沥青油、常压渣油或减压渣油的加氢转化和/或加氢处理法中。更有利地,获自所述步骤1)的硫化形式的所述无机材料用在包含甘油三酯的烃进料的加氢处理法中。

[0121] 通过许多分析技术,特别通过小角度X-射线衍射(小角度XRD)、广角X-射线衍射(XRD)、氮体积分析(BET)、任选与X射线分析结合的透射电子显微术(TEM)、扫描电子显微术(SEM)和X射线荧光(XRF)表征根据本发明的方法获得的材料。通过多种技术,特别通过拉曼、UV-可见或红外光谱法以及通过微量分析证实如本说明书上文中描述的金属颗粒的存在。根据所用金属前体,也可以使用技术如核磁共振(NMR)或电子顺磁共振(EPR)。当引入选自硼、氟、磷和硅的至少一种任选掺杂物类时,在本说明书上文中已经描述了用于识别这些物类的分析技术。

[0122] 小角度X-射线衍射技术(2θ 角的值在 0.5° 至 5° 的范围内)可用于表征由根据本发明的方法获得的材料的介孔结构基质的有序介孔性产生的纳米级周期性。在下文的论述中,用以反射模式运行并配有使用铜辐射线(波长 1.5406 \AA)的后方单色仪的衍射仪在粉末上进行X射线分析。通过布拉格定律: $2d * \sin(\theta) = n * \lambda$ 将通常在衍射图上观察到的与 2θ 角的给定值对应的峰与该材料的结构对称性特有的晶格间距 $d_{(hkl)}$ ((hkl) 是倒易晶格的密勒指数)相关联。这种指数化随之能够测定直接晶格的晶格参数(abc),这些参数值是所得六角、立方或蠕虫状结构的函数。

[0123] 广角X-射线衍射技术(2θ 角的值在 6° 至 100° 的范围内)可用于表征由单位晶胞或在分子层面的单位晶格(elementary lattice)的重复限定的结晶固体。其遵循与支配小角度X-射线衍射技术的物理原理相同的物理原理。该广角XRD技术因此用于分析根据本发明的方法获得的材料,因为其特别适用于根据本发明的方法获得的材料的各球形颗粒的基质的壁中可能存在的沸石体的结构表征。

[0124] 与通过在恒温下逐渐升压造成的材料孔隙中氮分子的物理吸附对应的氮体积分

析提供关于根据本发明的方法获得的材料特有的质地特性(孔径、孔隙体积、比表面积)的信息。特别地,其能够获得该材料的比表面积和介孔分布。术语“比表面积”是指根据由源自期刊“The Journal of the American Society”, 1938, 60, 309中所述的BRUNAUER-EMMETT-TELLER方法的ASTM标准D 3663-78,通过氮吸附法测得的BET比表面积(S_{BET} ,单位为平方米/克)。由Barrett-Joyner-Halenda模型(BJH)测定集中于2至50纳米范围的一群介孔的代表性孔隙分布(IUPAC分类)。在E.P. Barrett, L.G. Joyner和P.P. Halenda著的期刊“The Journal of the American Society”, 1951, 73, 373中描述了根据所得BJH模型的氮吸附-解吸等温线。在下文的论述中,该介孔结构基质的介孔直径 ϕ 相当于在获自氮等温线的吸附分支的孔径分布曲线上读取的直径最大值。此外,氮吸附等温线和滞后回线的形状可以提供关于根据本发明的方法获得的材料的介孔性的性质和微孔性的存在的信息。使用如著作“Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications”, F. Rouquerol, J. Rouquerol和K. Sing, Academic Press, 1999中所述的“t” (Lippens-De Boer方法, 1965)或“ a_s ”方法(Sing提出的方法)——其相当于初始吸附等温线的变换——进行使用本发明的方法获得的材料的微孔性的定量分析。这些方法特别可用于获得表征根据本发明的方法获得的材料的微孔性的微孔体积值。

[0125] 关于介孔结构基质,介孔直径值 ϕ 和通过上述小角度XRD确定的晶格参数之差可用于提供量 e ,其中 $e = \alpha - \phi$,其表征根据本发明的方法获得的材料的各球形颗粒中所含的介孔结构基质的壁的厚度。所述晶格参数 α 通过该相的几何特有的几何因数与孔隙之间的相关距离 d 相关联。例如,在蠕虫状结构的情况下, $e = d - \phi$ 。

[0126] 透射电子显微术(TEM)也是广泛用于表征这些材料的结构的技术。其可用于形成被研究的固体的图像,观察到的对比度表征所观察到的颗粒的结构有序化、质地或形态;该技术的最大分辨率为1纳米。在下文的论述中,由样品的切片(microtome sections)产生TEM照片以观察根据本发明的方法获得的材料的基本球形颗粒的横截面。图像分析可用于获得上文规定的介孔结构基质特有的参数 d 、 ϕ 和 e 。

[0127] 通过分析由扫描电子显微术(SEM)获得的照片,确定基本颗粒的形态和尺寸分布。

[0128] 特别通过拉曼光谱法表征如本说明书上文中描述的氧化物纳米颗粒形式或多金属氧酸盐形式,更优选杂多阴离子(HPA)形式的金属颗粒。用配有激发波长为532纳米的激光器的色散型拉曼光谱仪获得拉曼光谱。使用配有 $\alpha \times 50$ 长工作距离物镜的显微镜使激光束聚焦在样品上。样品处的激光功率为大约1 mW。由相同物镜收集该样品发出的拉曼信号并使用1800 谱线/mm栅色散,然后被CCD(电荷耦合装置或电荷转移装置)检测器收集。所得光谱分辨率为大约 2 cm^{-1} 。记录的光谱区在300和1500 cm^{-1} 之间。对于记录的各拉曼光谱,采集期固定为120秒。

[0129] 核磁共振(NMR)也有利地用于表征多金属氧酸盐形式,特别是HPA形式的金属颗粒。可以特别引用在300或400 MHz能谱仪上记录的 ^{31}P 和 ^{29}Si NMR分析。核磁谱法(NMR),特别是 ^{95}Mo 和 ^{183}W NMR也有利地用于表征本说明书上文中描述的金属氧化物纳米颗粒。

[0130] 现在借助下列实施例例证本发明。

实施例

[0131] 在下列实施例中,所用气溶胶技术是上文在发明公开中描述的技术:使用TSI供应

的带有6射流雾化器的9306A型发生器。所用色散型拉曼光谱仪是Horiba Jobin-Yvon供应的商业LabRAM Aramis装置。所用激光器具有532纳米的激发波长。在上文中描述了在下列实施例1至5的实施中这种光谱仪的操作。

[0132] 对下列各实施例1至5而言,计算获自步骤b)的含有金属颗粒或它们的前体、(原)沸石体的前体和表面活性剂(P123或F127)的混合物的比率 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 。此比率如下定义: $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}} = \sum_i (m_{\text{inorg } i} / \rho_{\text{inorg } i}) / \sum_j (m_{\text{org } j} / \rho_{\text{org } j})$,其中*i*为1至无机前体总数,且*j*为1至表面活性剂和模板的总数,且其中 $m_{\text{inorg } i}$ 是缩合在通过雾化获得的固体基本颗粒中的与无机前体*i*相关的氧化物的质量, $m_{\text{org } j}$ 是在通过雾化获得的固体基本颗粒中的表面活性剂或非挥发性模板*j*的质量,且 $\rho_{\text{org } j}$ 和 $\rho_{\text{inorg } i}$ 是与各非挥发性有机物*j*和无机*i*化合物相关的各自的密度。与无机前体*i*相关的氧化物的密度等于相应的结晶氧化物的密度减少15%。对下列实施例而言, $\sum_i (m_{\text{inorg } i} / \rho_{\text{inorg } i})$ 通常相当于氧化物 MoO_3 、 CoO 、 NiO 和/或 P_2O_5 的质量加上 SiO_2 和 Al_2O_3 的质量除以它们各自密度的比率的总和。类似地, $\sum_j (m_{\text{org } j} / \rho_{\text{org } j})$ 通常相当于模板,即实施例1至5中的TPAOH加上表面活性剂,即实施例1至5中的表面活性剂P123或F127的质量除以它们各自密度的重量比的总和。在所述比率 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 的计算中没有计入极性溶剂(在实施例1至5中为乙醇)以及水。

[0133] 实施例1(本发明): 用占最终材料的10重量% MoO_3 、2.08重量% CoO 和1.97重量% P_2O_5 制备具有Strandberg类型的HPA的材料 $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{4-} \cdot 2\text{Co}^{2+}$ 。该氧化物基质具有在微孔和介孔范围内的分级孔隙率,其在介孔范围内有序,具有由ZSM-5 (MFI)类型的硅铝酸盐原沸石体构成的非晶微孔壁以使摩尔比 $\text{Si}/\text{Al} = 12$ 。

[0134] 在环境温度下在搅拌下制备含有3.61摩尔/升 MoO_3 、1.44摩尔/升 H_3PO_4 、1.44摩尔/升 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的水溶液。在最终材料上进行的拉曼分析表明存在Strandberg HPA $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{4-} \cdot 2\text{Co}^{2+}$ 作为主要物类。

[0135] 将0.44克三仲丁醇铝与2.17克TPAOH水溶液(40重量%)混合。在环境温度下搅拌10分钟后,加入22.4克软化水(permutated water)。在均化后,加入4.43克TEOS,然后使其在环境温度下在搅拌下水解16小时。在水解后,该溶液用含有1.46克P123 (Sigma-Aldrich)、45.5克软化水和5.79克乙醇的溶液稀释。制备由10.0克软化水、0.33毫升含有0.72摩尔/升HPA的Strandberg水溶液 $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{4-} \cdot 2\text{Co}^{2+}$ 以及0.22克硫脲构成(composed of)的溶液。在搅拌5分钟后,将该溶液添加到含有P123的溶液中。该混合物的比率 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 等于0.32并如上所述计算。将该混合物搅拌30分钟,然后送往如说明书上文中描述的气溶胶发生器的雾化室,该溶液在压力($P = 1.5$ 巴)下引入的载气(干燥空气)的作用下以细微滴形式喷雾。该微滴根据上文的发明公开中描述的规程干燥:借助 O_2/N_2 混合物使它们通过PVC管。然后将它们引入调节至 350°C 的固定干燥温度的炉中。回收的粉末随后在 95°C 下干燥18小时。该粉末随后在空气中在 550°C 下煅烧5小时。然后通过使用Soxhlet用甲醇洗涤该固体4小时来使HPA再生。最后,该材料在 80°C 下干燥24小时。通过小角度XRD、氮体积分析、TEM、SEM、XRF和拉曼光谱法表征该固体。TEM分析表明最终材料具有以蠕虫状结构为特征的有序介孔性。与使用 α_s 方法分析结合的氮体积分析得出 0.03 mL/g 的微孔体积值 $V_{\text{微}}(\text{N}_2)$, 0.43 mL/g 的介孔体积值 $V_{\text{介}}(\text{N}_2)$ 和 $S = 217 \text{ m}^2/\text{g}$ 的最终材料的比表面积。该介孔结构基质特有的介孔直径 ϕ 是8.3纳米。小角度XRD分析得出在 2θ 角 = 0.84° 的相关峰。使用布拉格定律 $2d \cdot \sin(0.42) = 1.5406$ 计算该材料的有序介孔之间的相关距离*d*,即 $d = 10.5$ 纳米。由 $e = d -$

ϕ 限定的该介孔结构材料的壁的厚度因此为 $e = 2.2$ 纳米。通过XRF获得的Si/Al摩尔比为12。所得球形基本颗粒的SEM图像表明这些颗粒具有以50纳米至30微米的直径为特征的尺寸,这些颗粒的粒度分布集中于大约15微米。最终材料的拉曼光谱表明存在Strandberg HPA, $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{4-}$,这种杂多阴离子的特征谱带在 941 cm^{-1} 且二级谱带在 892 、 394 和 369 cm^{-1} 。

[0136] 实施例2(本发明): 用占最终材料的5重量% MoO_3 、1.04重量% NiO和0.99重量% P_2O_5 制备具有Strandberg类型的HPA的材料 $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{4-} \cdot 2\text{Co}^{2+}$ 。该氧化物基质具有在微孔和介孔范围内的分级孔隙率,其在介孔范围内有序,具有由ZSM-5 (MFI)类型的硅铝酸盐原沸石体构成的非晶微孔壁以使摩尔比Si/Al = 25。

[0137] 在环境温度下在搅拌下制备含有3.61摩尔/升 MoO_3 、1.44摩尔/升 H_3PO_4 、1.44摩尔/升 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的水溶液。在最终材料上进行的拉曼分析表明存在Strandberg HPA, $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{4-} \cdot 2\text{Co}^{2+}$ 作为主要物类。

[0138] 将0.23克三仲丁醇铝与2.17克TPAOH水溶液(40重量%)混合。在环境温度下搅拌10分钟后,加入22.3克软化水。在均化后,加入4.82克TEOS,然后使其在环境温度下搅拌的同时水解16小时。在水解后,该溶液用含有1.45克P123 (Sigma-Aldrich)、45.4克软化水和5.78克乙醇的溶液稀释。制备由10.0克软化水和0.15毫升含有0.72摩尔/升HPA的Strandberg HPA $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{4-} \cdot 2\text{Co}^{2+}$ 水溶液构成(composed of)的溶液。在搅拌5分钟后,将这种溶液添加到前一溶液中。该混合物的比率 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 等于0.32并如上所述计算。将该混合物搅拌30分钟,然后送往如说明书上文中描述的气溶胶发生器的雾化室,该溶液在压力($P = 1.5$ 巴)下引入的载气(干燥空气)的作用下以细微滴形式喷雾。该微滴根据上文的发明公开中描述的规程干燥:借助 O_2/N_2 混合物使它们通过PVC管。然后将它们引入调节至 350°C 的固定干燥温度的炉中。回收的粉末随后在 95°C 下干燥18小时。该粉末随后在空气中在 550°C 下煅烧5小时。然后通过使用Soxhlet用甲醇洗涤该固体4小时来使HPA再生。最后,该固体在 80°C 下干燥24小时。通过小角度XRD、氮体积分析、TEM、SEM、XRF和拉曼光谱法表征该固体。TEM分析表明最终材料具有以蠕虫状结构为特征的有序介孔性。与使用 α_s 方法分析结合的氮体积分析得出 0.05 mL/g 的微孔体积值 $V_{\text{微}}(\text{N}_2)$, 0.41 mL/g 的介孔体积值 $V_{\text{介}}(\text{N}_2)$ 和 $S = 225\text{ m}^2/\text{g}$ 的最终材料的比表面积。该介孔结构基质特有的介孔直径 ϕ 为8.7纳米。小角度XRD分析得出在 2θ 角 = 0.86° 的相关峰。使用布拉格定律 $2d \cdot \sin(0.43) = 1.5406$ 计算该材料的有序介孔之间的相关距离 d ,即 $d = 10.3$ 纳米。由 $e = d - \phi$ 限定的该介孔结构材料的壁的厚度因此为 $e = 1.6$ 纳米。通过XRF获得的Si/Al摩尔比为25。所得球形基本颗粒的SEM图像表明这些颗粒具有以50纳米至30微米的直径为特征的尺寸,这些颗粒的粒度分布集中于大约15微米。最终材料的拉曼光谱表明存在Strandberg HPA, $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{4-}$,这种杂多阴离子的特征谱带在 943 cm^{-1} 且二级谱带在 894 、 396 和 370 cm^{-1} 。

[0139] 实施例3(本发明): 用占最终材料的5重量% MoO_3 和1.04重量% CoO制备具有包含钼和钴的氧化物纳米颗粒的材料。该氧化物基质具有在微孔和介孔范围内的分级孔隙率,其在介孔范围内有序,具有由ZSM-5 (MFI)类型的硅铝酸盐原沸石体构成的非晶微孔壁以使摩尔比Si/Al = 12。

[0140] 在环境温度下在搅拌下制备含有0.11摩尔/升 MoCl_5 和0.08摩尔/升 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的水溶液。

[0141] 将0.45克三仲丁醇铝与2.16克TPAOH水溶液(40重量%)混合。在环境温度下搅拌10分钟后,加入22.3克软化水。在均化后,加入4.59克TEOS,然后使其在环境温度下在搅拌下水解16小时。在水解结束时,将由1.58克F127 (Sigma-Aldrich)、45.3克软化水和5.77克乙醇构成(composed of)的溶液添加到含有原沸石体的前体的溶液中。在均化5分钟后,逐滴加入含有 MoCl_5 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的溶液。该混合物的比率 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 等于0.30并如上所述计算。将该混合物搅拌30分钟,然后送往如说明书上文中描述的气溶胶发生器的雾化室,该溶液在压力($P = 1.5$ 巴)下引入的载气(干燥空气)的作用下以细微滴形式喷雾。该微滴根据上文的发明公开中描述的规程干燥:借助 O_2/N_2 混合物使它们通过PVC管。然后将它们引入调节至 350°C 的固定干燥温度的炉中。回收的粉末随后在 95°C 下干燥18小时。该粉末随后在空气中在 550°C 下煅烧5小时。最后,该固体在 80°C 下干燥24小时。通过小角度XRD、氮体积分析、TEM、SEM、XRF和拉曼光谱法表征该固体。TEM分析表明最终材料具有以蠕虫状结构为特征的有序介孔性。与使用 α_s 方法分析结合的氮体积分析得出 0.04 mL/g 的微孔体积值 $V_{\text{微}}(\text{N}_2)$, 0.41 mL/g 的介孔体积值 $V_{\text{介}}(\text{N}_2)$ 和 $S = 349 \text{ m}^2/\text{g}$ 的最终材料的比表面积。该介孔结构基质特有的介孔直径 ϕ 为6.0纳米。小角度XRD分析得出在 2θ 角 = 0.62° 的相关峰。使用布拉格定律 $2d \cdot \sin(0.31) = 1.5406$ 计算该材料的有序介孔之间的相关距离 d ,即 $d = 14.2$ 纳米。由 $e = d - \phi$ 限定的该介孔结构材料的壁的厚度因此为 $e = 8.2$ 纳米。通过XRF获得的Si/Al摩尔比为12。所得球形基本颗粒的SEM图像表明这些颗粒具有以50纳米至30微米的直径为特征的尺寸,这些颗粒的粒度分布集中于大约15微米。最终材料的拉曼光谱表明存在与载体相互作用的多钼酸盐物类,这些物类的特征谱带在 950 和 887 cm^{-1} 。

[0142] 实施例4(本发明): 用占最终材料的5重量% MoO_3 和1.04重量% NiO 制备具有包含钼和镍的氧化物纳米颗粒的材料。该氧化物基质具有在微孔和介孔范围内的分级孔隙率,其在介孔范围内有序,具有由ZSM-5 (MFI)类型的硅铝酸盐原沸石体构成的非晶微孔壁以使摩尔比 $\text{Si}/\text{Al} = 12$ 。

[0143] 在环境温度下在搅拌下制备含有0.11摩尔/升 MoCl_5 和0.08摩尔/升 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的水溶液。

[0144] 将0.45克三仲丁醇铝与2.16克TPAOH水溶液(40重量%)混合。在环境温度下搅拌10分钟后,加入22.3克软化水。在均化后,加入4.59克TEOS,然后使其在环境温度下在搅拌下水解16小时。该溶液的熟化步骤在 80°C 下进行24小时。在该步骤结束时,将由1.58克F127 (Sigma-Aldrich)、45.3克软化水和5.77克乙醇构成(composed of)的溶液添加到含有原沸石体的前体的溶液中。在均化5分钟后,逐滴加入含有 MoCl_5 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的溶液。该混合物的比率 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 等于0.30并如上所述计算。将该混合物搅拌30分钟,然后送往如说明书上文中描述的气溶胶发生器的雾化室,该溶液在压力($P = 1.5$ 巴)下引入的载气(干燥空气)的作用下以细微滴形式喷雾。该微滴根据上文的发明公开中描述的规程干燥:借助 O_2/N_2 混合物使它们通过PVC管。然后将它们引入调节至 350°C 的固定干燥温度的炉中。回收的粉末随后在 95°C 下干燥18小时。该粉末随后在空气中在 550°C 下煅烧5小时。通过小角度XRD、氮体积分析、TEM、SEM、XRF和拉曼光谱法表征该固体。TEM分析表明最终材料具有以蠕虫状结构为特征的有序介孔性。与使用 α_s 方法分析结合的氮体积分析得出 0.05 mL/g 的微孔体积值 $V_{\text{微}}(\text{N}_2)$, 0.43 mL/g 的介孔体积值 $V_{\text{介}}(\text{N}_2)$ 和 $S = 360 \text{ m}^2/\text{g}$ 的最终材料的比表面积。该介孔结构基质特有的介孔直径 ϕ 为7.2纳米。小角度XRD分析得出在 2θ 角 = 0.62° 的相关峰。使用

布拉格定律 $2d \cdot \sin(0.31) = 1.5406$ 计算该材料的有序介孔之间的相关距离 d , 即 $d = 14.0$ 纳米。由 $e = d - \phi$ 限定的该介孔结构材料的壁的厚度因此为 $e = 6.8$ 纳米。通过XRF获得的Si/Al摩尔比为12。所得球形基本颗粒的SEM图像表明这些颗粒具有以50纳米至30微米的直径为特征的尺寸, 这些颗粒的粒度分布集中于大约15微米。最终材料的拉曼光谱表明存在与载体相互作用的多钼酸盐物类, 这些物类的特征谱带在951和886 cm^{-1} 。

[0145] 实施例5(本发明): 用占最终材料的5重量% MoO_3 和1.04重量% NiO 制备具有包含钼和镍的氧化物纳米颗粒的材料。该氧化物基质具有在微孔和介孔范围内有序的分级孔隙率, 具有由ZSM-5 (MFI)类型的沸石硅铝酸盐体构成的微孔结晶壁以使摩尔比Si/Al = 59。

[0146] 在环境温度下在搅拌下制备含有0.11摩尔/升 MoCl_5 和0.08摩尔/升 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的水溶液。

[0147] 将0.10克三仲丁醇铝与2.16克TPAOH水溶液(40重量%)混合。在环境温度下搅拌10分钟后, 加入22.3克软化水。在均化后, 加入5.01克TEOS, 然后使其在环境温度下在搅拌下水解16小时。该溶液的熟化步骤在80°C下进行24小时。在该步骤结束时, 将由1.58克F127 (Sigma-Aldrich)、45.3克软化水和5.77克乙醇构成(composed of)的溶液添加到含有该沸石体的前体的溶液中。在均化5分钟后, 逐滴加入含有 MoCl_5 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的溶液。该混合物的比率 $V_{\text{无机}}/V_{\text{有机}}$ 等于0.30并如上所述计算。将该混合物搅拌30分钟, 然后送往如说明书上文中描述的气溶胶发生器的雾化室, 该溶液在压力($P = 1.5$ 巴)下引入的载气(干燥空气)的作用下以细微滴形式喷雾。该微滴根据上文的发明公开中描述的规程干燥: 借助 O_2/N_2 混合物使它们通过PVC管。然后将它们引入调节至350°C的固定干燥温度的炉中。回收的粉末随后在95°C下干燥18小时。将100毫克该粉末置于存在0.6毫升蒸馏水的1升高压釜中。将该高压釜加热至95°C持续48小时。回收的粉末随后在100°C下烘干, 然后在空气中在550°C下煅烧5小时。通过小角度和广角XRD、氮体积分析、TEM、SEM、XRF和拉曼光谱法表征该固体。TEM分析表明最终材料具有以蠕虫状结构为特征的有序介孔性。与使用 α_s 方法分析结合的氮体积分析得出0.13 mL/g的微孔体积值 $V_{\text{微}}(\text{N}_2)$, 0.33 mL/g的介孔体积值 $V_{\text{介}}(\text{N}_2)$ 和 $S = 180 \text{ m}^2/\text{g}$ 的最终材料的比表面积。该介孔结构基质特有的介孔直径 ϕ 为17纳米。小角度XRD分析得出在 2θ 角 = 1.32°的相关峰。使用布拉格定律 $2d \cdot \sin(\theta) = 1.5406$ 计算该材料的有序介孔之间的相关距离 d , 即 $d = 67$ 纳米。由 $e = d - \phi$ 限定的该介孔结构材料的壁的厚度因此为 $e = 50$ 纳米。广角XRD得出在 2θ 角 = 7.9°和8.9°的相关峰, 其表征ZSM-5沸石的结晶MFI结构。通过XRF获得的Si/Al摩尔比为59。所得球形基本颗粒的SEM图像表明这些颗粒具有以50纳米至30微米的直径为特征的尺寸, 这些颗粒的粒度分布集中于大约15微米。最终材料的拉曼光谱表明存在与载体相互作用的多钼酸盐物类, 这些物类的特征谱带在952和887 cm^{-1} 。