

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 29/46

B01D 53/56

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97125801.5

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1069555C

[22] 申请日 1997.12.23

[21] 申请号 97125801.5

[73] 专利权人 中国石油化工总公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72] 发明人 宗保宁 舒兴田 何鸣元 闵恩泽

[56] 参考文献

CN1020677C 1993. 5. 19 B01J21/06

CN1079413 1993. 12. 15 B01D53/36

EP481658 1992. 4. 22 B01D7/102

EP481659 1992. 4. 22 B01D69/10

审查员 沙开清

[74] 专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 王凤桐

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 含 ZSM-5 沸石的脱氮氧化物催化剂及其制备方法

[57] 摘要

一种含 ZSM-5 沸石的脱氮氧化物催化剂含有一种多孔金属载体和直接晶化在该载体上的 ZSM-5 沸石和一种选自 IB 族、VIII 族的金属离子或其混合物,所述多孔金属载体至少含有一种多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金。该催化剂的制备方法包括将该载体与一种沸石合成液接触、使沸石合成液晶化,并在得到的 ZSM-5 沸石与多孔金属复合材料中引入 IB 族、VIII 族金属离子或其混合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

# 权 利 要 求 书

1. 一种含 ZSM-5 沸石的脱氮氧化物催化剂, 含有一种多孔金属载体和直接晶化在该多孔金属载体上的 ZSM-5 沸石, 其特征在于所述多孔金属载体至少含有一种多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金, 该催化剂还含有一种选自 I B 族金属、VIII 族金属或其混合物的金属离子; 以多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金为基准, 多孔金属载体的比表面大于  $10 \text{ 米}^2/\text{克}$ , 孔体积大于  $0.7 \text{ 毫升}/\text{克}$ ; 以多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金、沸石及金属氧化物的总重量为基准, 催化剂中镍、铁或铜的含量为  $25 \sim 95 \text{ 重}\%$ 、铝的含量为  $0.1 \sim 10 \text{ 重}\%$ , 硅含量为  $3 \sim 40 \text{ 重}\%$ , I B 族金属离子、VIII 族金属离子或其混合物的含量  $0.1 \sim 10 \text{ 重}\%$ 。

2. 根据权利要求 1 所述催化剂, 其特征在于所述多孔金属载体是多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金, 或者是外表面和/或内表面含有一层多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金的多孔金属载体。

3. 根据权利要求 1 所述催化剂, 其特征在于以多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金、沸石及金属氧化物的总重量为基准, 催化剂中镍、铁或铜的含量为  $35 \sim 85 \text{ 重}\%$ 、铝的含量为  $0.1 \sim 5.0 \text{ 重}\%$ , 硅含量为  $5 \sim 30 \text{ 重}\%$ , I B 族金属离子、VIII 族金属离子或其混合物的含量  $0.1 \sim 5 \text{ 重}\%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述催化剂, 其特征在于所述 I B 族金属离子指铜离子、VIII 族金属离子指镍离子或铁离子。

5. 权利要求 1 催化剂的制备方法, 包括将一种多孔金属载体与一种沸石合成液接触、并使沸石合成液在合成 ZSM-5 沸石的常规晶化条件下晶化, 得到一种 ZSM-5 沸石与多孔金属复合材料, 在得到的 ZSM-5 沸石与多孔金属复合材料中引入 I B 族金属离子、VIII 族金属离子或其混合物, 其特征在于所述多孔金属载体至少含有一种多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金。

6. 根据权利要求 5 所述方法, 其特征在于所述至少含有一种多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金的多孔金属载体的制备方法如下: 将至少含有一种镍-铝、铁-铝或铜-铝合金的多孔金属载体的前身物用氢氧化钠溶液处理, 以脱除其中的部分铝, 制备成至少含有一种多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金的多孔金属载体, 以镍-铝、铁-铝或铜-铝合金为基准, 所述前身物中含铝量为  $10 \sim 70 \text{ 重}\%$ , 用氢氧化钠溶液处理前身物的条件应使铝含量降至  $0.1 \sim 20 \text{ 重}\%$ , 以多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金为基准, 多孔金属载体的比表面大于  $5 \text{ 米}^2/\text{克}$ , 孔体积大于  $0.5 \text{ 毫升}/\text{克}$ 。

7. 根据权利要求 6 所述方法, 其特征在于所述用氢氧化钠溶液处理前身物的条件应使铝含量降至  $0.1 \sim 10 \text{ 重}\%$ , 多孔金属载体的比表面大于  $10 \text{ 米}^2/\text{克}$ , 孔体积大于  $0.7 \text{ 毫升}/\text{克}$ 。

8. 根据权利要求 5 所述方法, 其特征在于所述沸石合成液具有如下摩尔比组成:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 20$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.03 \sim 2$ , 模板剂/ $\text{SiO}_2 = 0.03 \sim 1.5$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3 \sim 200$ 。

9. 根据权利要求 8 所述方法, 其特征在于所述沸石合成液具有如下摩

尔比组成： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 50$ ， $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.03 \sim 0.5$ ，模板剂/ $\text{SiO}_2 = 0.03 \sim 0.5$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15 \sim 200$ 。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述方法，其特征在于所述模板剂指四乙基氢氧化铵或四丙基氢氧化铵。

11. 根据权利要求 5 所述方法，其特征在于所述晶化条件包括晶化温度  $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ，晶化时间  $10 \sim 120$  小时。

12. 根据权利要求 11 所述方法，其特征在于所述晶化条件包括晶化温度  $140 \sim 200^\circ\text{C}$ ，晶化时间  $30 \sim 100$  小时。

13. 根据权利要求 5 所述方法，其特征在于所述 I B 族金属离子、VIII 族金属离子的引入采用离子交换法。

# 说明书

## 含 ZSM-5 沸石的脱氮氧化物催化剂及其制备方法

本发明是关于一种含结晶硅铝酸盐沸石的脱氮氧化物催化剂及其制备方法，更具体地说是关于一种含 ZSM - 5 沸石的脱氮氧化物催化剂及其制备方法。

CuZSM - 5 沸石具有良好的氮氧化物分解活性和一氧化碳、碳氢化合物的氧化活性，然而，其热、水热稳定性及活性稳定性较差，作实用环保催化剂还存在成型困难的不足。

Catalysis Today 26, 99 ~ 128, 1995 中，将 CuZSM-5 沸石用作氮气中含 NO 300ppm、CO 300ppm、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 800ppm、O<sub>2</sub> 5 %、H<sub>2</sub>O 10 %、CO<sub>2</sub> 13 % 气氛的脱一氧化氮催化剂，在重时空速 120 升/小时/克的条件下，一氧化氮转化率在约 425 °C 左右达到极大值（约 40 %）。然而随反应温度的升高，一氧化氮转化率逐渐下降。这说明 CuZSM-5 沸石存在水热稳定性差和活性稳定性差的缺点。

Journal of catalysis 157, 603 ~ 610, 1995 和 Zeolites 13, 602 ~ 606, 1993 的研究结果表明，CuZSM-5 沸石具有较差的热和水热稳定性，高温热处理或水热处理均可引起沸石脱铝造成沸石结构的破坏，从而引起沸石上酸位丧失和 Cu<sup>2+</sup> 聚集，使催化剂失活。

The Canadian Journal of Chemical Engineering, volume 73, pp 119 ~ 128, February 1995 将 ZSM - 5 沸石晶化在不锈钢网上，得到一种 ZSM - 5 沸石与不锈钢网的复合材料，将得到的复合材料在 500 °C 焙烧 10 小时后，用醋酸铜水溶液交换，最后在 100 °C 干燥，得含 Cu ZSM - 5 沸石的催化剂，该催化剂虽然解决了催化剂成型的问题但却未能解决 Cu ZSM - 5 沸石热、水热稳定性及活性稳定性不高的问题。

本发明的目的是克服现有含 Cu ZSM - 5 沸石催化剂热、水热稳定性及活性稳定性不高的缺点，提供一种具有较高的热、水热稳定性和较高的活性稳定性的、含 ZSM - 5 沸石的脱氮氧化物催化剂及其制备方法。

本发明提供的催化剂含有一种多孔金属载体和直接晶化在该多孔金属载体上的 ZSM - 5 沸石，所述多孔金属载体至少含有一种多孔镍 - 铝，铁 - 铝或铜 - 铝合金，该催化剂还含有一种选自 I B 族金属、VIII 族金属或其混合物的金属离子，该金属离子以氧化物的形式存在。

本发明提供的催化剂的制备方法包括将一种多孔金属载体与一种沸石合

成液接触，使沸石合成液在合成 ZSM - 5 沸石的常规晶化条件下晶化，并且在得到的 ZSM - 5 沸石与多孔金属载体的复合材料中引入 I B 族金属离子、VIII 族金属离子或其混合物，所述多孔金属载体至少含有一种多孔镍 - 铝，铁 - 铝或铜 - 铝合金。

按照本发明提供的催化剂，所述多孔金属载体可以是多孔镍 - 铝、铁 - 铝或铜 - 铝合金本身，也可以是外表面和/或内表面含有一层多孔镍 - 铝、铁 - 铝或铜 - 铝合金的多孔金属载体。

当所述多孔金属载体是多孔镍 - 铝、铁 - 铝或铜 - 铝合金本身时，复合材料的 X 光衍射谱图中含有典型的 ZSM - 5 沸石衍射峰和骨架镍、铁或铜的衍射峰。例如，当多孔金属载体为多孔镍 - 铝合金时，具有如表 1 所示主要 X 光衍射谱线，当多孔金属载体为多孔铁 - 铝合金时，具有如表 2 所示主要 X 光衍射谱线，当多孔金属载体为多孔铜 - 铝合金时，具有如表 3 所示主要 X 光衍射谱线。

表 1

d 值	相对强度
11.20	15 ~ 35
9.95	15 ~ 30
3.84	30 ~ 70
3.72	10 ~ 30
3.63	5 ~ 15
2.41	80 ~ 95
2.08	100

表 2

d 值	相对强度
11.20	15 ~ 35
9.95	15 ~ 30
3.84	30 ~ 70
3.72	10 ~ 30
3.63	5 ~ 15
2.53	100
2.32	80 ~ 95

表 3

d 值	相对强度
11.20	15 ~ 35
9.95	15 ~ 30
3.84	30 ~ 70
3.72	10 ~ 30
3.63	5 ~ 15
2.50	100

当多孔载体材料是外表面和/或内表面含有一层多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金的多孔金属载体时，多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金以外的部分可以是金属镍、铁、铜或其中之二或之三的合金，它可以是各种形状，如颗粒状、粉末状、网状、棒状、球状、片状、块状、管状、蜂窝状、条状等。利用这种多孔金属载体制备成的复合材料的 XRD 谱图，视多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金及 ZSM-5 沸石在复合材料中的含量不同而变化，当多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金和 ZSM-5 沸石在复合材料中的含量较大时，它可以分别具有如表 1、表 2 或表 3 所示的主要 X 光衍射谱线，反之，当多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金及 ZSM-5 沸石含量太小时，X 光衍射仪将检测不到 ZSM-5 沸石的衍射峰，其 X 光衍射谱图中只出现金属镍、铁和/或铜的衍射谱线。

按照本发明提供的催化剂，以多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金为基准，多孔金属载体比表面大于  $5 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，优选大于  $10 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，孔体积大于  $0.5 \text{ 毫升/克}$ ，优选大于  $0.7 \text{ 毫升/克}$ 。

按照本发明提供的催化剂，以多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金、沸石及金属氧化物的总重量为基准，催化剂中镍、铁或铜的含量优选  $25 \sim 95 \text{ 重}\%$ ，更为优选  $35 \sim 85 \text{ 重}\%$ ，铝含量优选  $0.1 \sim 10 \text{ 重}\%$ ，更为优选  $0.1 \sim 5.0 \text{ 重}\%$ ，硅含量优选  $3.0 \sim 40 \text{ 重}\%$ ，更为优选  $5.0 \sim 30 \text{ 重}\%$ ，I B 族、VIII 族金属离子或其混合物的含量优选  $0.1 \sim 10 \text{ 重}\%$ ，更为优选  $0.1 \sim 5 \text{ 重}\%$ 。

所述 I B 族金属离子可选自铜或银离子，优选铜离子。所述 VIII 族金属离子可选自铁离子、钴离子、镍离子、钨离子、铈离子、钼离子、铀离子或铂离子，更为优选铁离子或镍离子。

本发明提供的催化剂还可含有 III B 族、IV B 族、V B 族、VI B 族、VII B 族的金属离子，其含量可以为催化剂总重量的  $0 \sim 5 \text{ 重}\%$ 。

本发明提供的催化剂中还可含有  $1 \text{ 重}\%$ 、优选  $0.5 \text{ 重}\%$  以下的  $\text{Na}_2\text{O}$ 。

按照本发明提供的催化剂的制备方法，具体步骤如下：

### (1) 多孔金属载体的制备。

将至少含有一种镍-铝、铁-铝或铜-铝合金的多孔金属载体的前身物用氢氧化钠溶液处理，以脱除其中的部分铝，制备成至少含有一种多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金的多孔金属载体。以镍-铝、铁-铝或铜-铝合金的重量计，所述前身物中含铝量可以为10~70重%，脱铝后形成的多孔金属载体中铝含量应下降至0.1~20重%，比表面（以多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金计）应大于5米<sup>2</sup>/克，优选大于10米<sup>2</sup>/克，孔体积应大于0.5毫升/克，优选大于0.7毫升/克。

其中氢氧化钠溶液的浓度可在较大范围内变动，如可在0.5~10摩尔/升的范围变动，更为优选1~8摩尔/升的范围。用氢氧化钠处理含镍-铝、铁-铝或铜-铝合金的前身物的温度可根据氢氧化钠溶液的浓度、用量、及予脱除铝的量而改变，当氢氧化钠溶液浓度较高、用量较大、予脱除铝的量较小时，处理温度可以较低，反之，可以较高，处理温度一般在30~250℃范围内变动，更为优选50~200℃。用氢氧化钠溶液处理含镍-铝、铁-铝或铜-铝合金前身物的压力可在常压、高于常压或低于常压下进行。氢氧化钠溶液的用量可根据予脱除铝的量而改变，当予脱除铝的量较大时，氢氧化钠溶液的用量应较大，反之应较小，一般来说，氢氧化钠的用量相对于予脱除铝的量来说是过量的。处理的时间可根据氢氧化钠溶液浓度、用量、处理温度的高低、予脱除铝的量而改变，一般来说，处理的时间可以0.5小时至几百小时，优选1~70小时，所述氢氧化钠也可用其它可溶性强碱来代替。

所述多孔合金载体也可以商购而获得，如多孔镍-铝合金可使用现有的阮内镍（Raney Ni）。

当多孔金属载体材料是表面上含有一层多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金的多孔金属载体时，该载体可用如下方法制备：在任意形状的镍、铁或铜金属表面上蒸镀上一层铝，在惰性气体气氛下，在800℃以上加热0.5小时以上，使其表面上形成薄层镍-铝、铁-铝或铜-铝合金、再按上述方法用氢氧化钠溶液处理该表面。

### (2) 含ZSM-5沸石复合材料的制备。

将定量的含多孔镍-铝、铁-铝或铜-铝合金的多孔金属载体加入到耐压釜中，加入定量的沸石合成液，在密闭条件下升温晶化，用去离子水洗涤固体产物至中性，干燥，焙烧，得含ZSM-5沸石的复合材料。

其中，所述沸石合成液的组成范围与常规的合成ZSM-5沸石的沸石合

成液的组成范围相同，例如，所述沸石合成液可具有如下摩尔比组成： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 20$ ， $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.03 \sim 2$ ，模板剂/ $\text{SiO}_2 = 0.03 \sim 1.5$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3 \sim 200$ 。所述沸石合成液优选的摩尔比组成为： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 50$ ， $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.03 \sim 0.5$ ，模板剂/ $\text{SiO}_2 = 0.03 \sim 0.5$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15 \sim 200$ 。所述模板剂可选自 ZSM - 5 沸石合成中常用的模板剂，如它可选自各种水溶性胺、铵盐、四级铵盐或碱，优选四乙基氢氧化铵（TEA）、四丙基氢氧化铵（TPA）、正丙胺或正丁胺，更为优选四乙基氢氧化铵（TEA）或四丙基氢氧化铵（TPA）。沸石合成液与多孔金属载体的重量比可以在很大范围内变动，该重量比优选 5 ~ 100，更为优选 10 ~ 50。

所述晶化的条件采用合成 ZSM - 5 沸石的常规晶化条件。晶化温度为 100 ~ 200 °C，优选 140 ~ 200 °C，晶化时间可以为几小时至几天，优选 10 ~ 120 小时，更为优选 30 ~ 100 小时。

所述干燥和焙烧可采用常规方法，其中焙烧的目的是为脱除复合材料中的模板剂，焙烧温度如可以是 450 ~ 650 °C，焙烧时间 2 ~ 20 小时。

所述沸石合成液中的  $\text{Na}_2\text{O}$  也可以用其它碱金属离子或碱土金属离子所代替。所述其它碱金属离子可以是锂、钾、铷、铯，碱土金属离子可以是铍、镁、钙、锶、钡等。

### （3）金属离子的引入

I B 族金属离子、VIII 族金属离子的引入可采用常规方法，如可以采用离子交换法或浸渍法。当采用离子交换法时，可将含 ZSM - 5 沸石的复合材料先用含  $\text{NH}_4^+$  离子的溶液交换一次至数次，使其中的  $\text{Na}_2\text{O}$  含量降至 1.0 重% 以下，再用含 I B 族金属阳离子、VIII 族金属阳离子的溶液交换一次至数次，使 I B 族金属离子或 VIII 族金属离子的含量达到预定值，然后干燥、焙烧或不焙烧。也可以直接用含 I B 族金属阳离子或 VIII 族金属阳离子的溶液交换一次至数次，使 I B 族金属离子或 VIII 族金属离子的含量达到预定值，然后干燥、焙烧或不焙烧。当用浸渍法时，可将含 ZSM - 5 沸石的复合材料先用含  $\text{NH}_4^+$  离子的溶液交换一次至数次，使其中的  $\text{Na}_2\text{O}$  含量下降至 1.0 重% 以下，再用含 I B 族金属离子或 VIII 族金属离子的溶液浸渍。

当本发明提供的催化剂含有 III B 族、IV B 族、V B 族、VI B 族、VII B 族金属离子时，这些金属离子的引入也可参照上述方法进行。

本发明提供的催化剂具有较现有技术更高的热、水热稳定性和活性稳定性。

（1）本发明提供的催化剂中，ZSM - 5 沸石与多孔金属载体的结合更

加牢固。例如，将本发明提供的含镍或铁 40.3~92.7 重%、硅 3.1~27.0 重%、镍、铁或铜离子 0.4~3.0 重%的催化剂分别在 600 °C 用含 3 重% 水的氩气处理 10 小时或在 900 °C 空气中焙烧 10 小时或在 400 °C 用氩气处理 1000 小时，处理后的催化剂的失重量只有 0.1~0.7 重%。而在 600 °C，用含 3 重% 水的氩气处理现有的含不锈钢 94.5 重%、硅 2.4 重%、铜离子 0.3 重%的 CuZSM-5/不锈钢催化剂 10 小时，处理后的 CuZSM-5/不锈钢催化剂的失重量达 4.1 重%。值得注意的是，本发明提供的催化剂中的硅含量（沸石含量）远高于 CuZSM-5/不锈钢催化剂，如果 CuZSM-5/不锈钢催化剂含有如此之高的沸石时，其牢固程度将更低。

(2) 本发明提供的催化剂中 ZSM-5 沸石的骨架铝非常稳定，这是现有技术无法比拟的。例如，将本发明提供的含镍 78.5 重%、铝 1.0 重%、硅 9.1 重%、铜离子 1.1 重%的催化剂在 600 °C 用含 3 重% H<sub>2</sub>O 的氩气处理 10 小时后，处理前后催化剂中沸石骨架铝与非骨架铝的比例没有变化，而在相同条件下，对 CuZSM-5 沸石进行水热处理，处理后的 CuZSM-5 沸石中骨架铝与非骨架铝的比例大幅度降低。

(3) 本发明提供的催化剂具有更高的热、水热稳定性和活性稳定性还表现在，本发明提供的催化剂经热处理或水热处理后具有更高的催化活性，而现有 CuZSM-5 沸石催化剂经热或水热处理后其催化活性却大幅度下降。例如，将本发明提供的含镍 78.5 重%、铝 1.0 重%、硅 9.1 重%、铜 1.1 重%的催化剂分别在 900 °C 空气气氛下焙烧 10 小时，或在 600 °C 用含 3 重% 水的氩气水热处理 10 小时后，连同新鲜的催化剂分别用作不同温度下脱一氧化氮的催化剂，结果表明，水热处理后的催化剂与新鲜催化剂相比，在反应温度高于 550 °C 时具有更高的催化活性，经热处理后的催化剂与新鲜催化剂相比，在各个反应温度下均具有更高的催化活性。这对于在高温或高温含水蒸汽气氛下使用的脱氮氧化物催化剂来说具有非常重要的意义。

本发明提供的催化剂具有更高的活性稳定性还表现在它具有长寿命。例如，将本发明提供的含铜离子 0.4 重%、铁 92.7 重%、铝 0.4 重%、硅 3.1 重%、氧 3.4 重%，以多孔铁-铝合金/铁网为载体含 ZSM-5 沸石的催化剂用于脱一氧化氮反应时，在催化剂装量只有 100 毫克，在反应温度 300 °C，气体（组成为 NO5000ppm、NH<sub>3</sub>5000ppm、O<sub>2</sub>0.9 重%、其余为氩气）流量 120 毫升/分钟条件下，反应 1000 小时后催化剂活性未见下降。

上述事实说明本发明提供的催化剂具有广阔的工业应用前景。

本发明提供的催化剂除特别适于用作脱氮氧化物催化剂外还特别适于用

作一氧化碳、烃类氧化催化剂。催化剂使用的工艺条件为各反应通常的工艺条件。

图 1 是本发明提供的水热处理前含铜离子的以多孔镍 - 铝合金为载体的含 ZSM - 5 沸石的催化剂的 Al<sub>2</sub>P XPS 谱图;

图 2 是本发明提供的水热处理后含铜离子的以多孔镍 - 铝合金为载体的含 ZSM - 5 沸石的催化剂的 Al<sub>2</sub>P XPS 谱图;

图 3 是水热处理前 CuZSM - 5 沸石催化剂的 Al<sub>2</sub>P XPS 谱图;

图 4 是水热处理后 CuZSM - 5 沸石催化剂的 Al<sub>2</sub>P XPS 谱图;

图 5 是本发明提供的新鲜、经 900 °C 热处理和 600 °C 水热处理的含铜离子的以多孔镍 - 铝合金为载体的含 ZSM - 5 沸石的催化剂用于脱一氧化氮反应时一氧化氮转化率随反应温度的变化图;

图 6 是新鲜、经 900 °C 热处理和 600 °C 水热处理的 CuZSM - 5 沸石催化剂用于脱一氧化氮反应时一氧化氮转化率随反应温度的变化图;

图 7 是本发明提供的含铜离子以多孔铁 - 铝合金/铁网为载体的含 ZSM - 5 沸石的催化剂用于脱一氧化氮反应时一氧化氮转化率随反应时间的变化图。

下面的实施例将对本发明做进一步说明。

#### 实例 1 ~ 4

下面的实例说明本发明提供的催化剂中多孔金属载体的制备。

分别称取 2.0 公斤铁 (含铁 99.99 重%, 首都钢铁公司出品) 或铜 (含铜 99.99 重%, 洛阳铜厂出品), 在中频炉中熔融, 分别加入 2.0 公斤铝 (含铝 99.99 重%, 郑州铝厂出品), 于 1200 °C 恒温 10 分钟, 自然冷却至室温, 得到大块铁 - 铝或铜 - 铝合金。分别将得到的铁 - 铝、铜 - 铝合金粉碎成直径 0.01 厘米左右的颗粒。

分别称取镍 - 铝合金颗粒 (含镍和铝各 50 重%, 颗粒直径 0.01 厘米左右, 上海化学试剂公司出品), 铁 - 铝、铜 - 铝合金颗粒各 200 克, 在室温下分别加入定量的浓度为 6 摩尔/升的氢氧化钠水溶液, 加热升温至 90 或 180 °C, 恒温抽铝一定的时间, 过滤, 用去离子水洗涤固体颗粒至中性, 得本发明所用多孔金属载体多孔镍 - 铝合金、多孔铁 - 铝合金和多孔铜 - 铝合金。

表 4 给出了所用合金、氢氧化钠溶液用量、抽铝温度和时间及所得多孔金属载体的编号、含铝量、BET 比表面及孔体积。其中, 铝含量采用等离子发射光谱法 (ICP) 测定, BET 比表面和孔体积采用低温氮吸附法测定。

表 4

实例 编号	所用 合金	NaOH 溶液		抽铝温度及时间		多孔金属载体			
		浓度, 摩尔/升	用量, 毫升	温度, ℃	时间, 小时	编号	铝含量, 重 %	比表面, 米 <sup>2</sup> /克	孔体积, 毫升/克
1	镍-铝	6	1000	180	48	RNA	1.20	12.5	1.2
2	铁-铝	6	1000	90	3	RFA1	7.15	90.6	1.4
3	铁-铝	3	1500	180	48	RFA2	1.75	15.5	1.1
4	铜-铝	6	1000	180	48	RCA	0.96	17.5	1.0

## 实例 5~8

下面的实例说明本发明提供的催化剂的制备。

称取实例 1~4 制备的多孔金属载体 RNA、RFA1、RFA2、及 RCA 各 50 克，分别加入到耐压釜中，用氢氧化钠、水玻璃（含 SiO<sub>2</sub> 23.5 重%，长岭炼油化工总厂出品）、四丙基氢氧化铵（TPA，化学纯，北京化工厂出品）及去离子水配成摩尔组成为 5 Na<sub>2</sub>O · 10TPA · 100SiO<sub>2</sub> · 7000H<sub>2</sub>O 的沸石合成液。将 1500 毫升沸石合成液分别加入到耐压釜中，在密闭条件下，180℃ 晶化 48 小时，过滤，洗涤固体产物至中性、干燥、550℃ 焙烧 10 小时以脱除其中的模板剂 TPA。

称取 50 克经 550℃ 焙烧 10 小时后的样品，与 500 毫升浓度为 0.1 摩尔/升的氨水溶液混合，在室温下搅拌，进行离子交换 8 小时，过滤，再在同样条件下交换两次，过滤，110℃ 干燥 12 小时，550℃ 焙烧 2 小时。得到的固体产物分别用定量的醋酸铜（化学纯，北京精益试剂公司出品），硝酸铁（化学纯，北京精益试剂公司出品）溶液或硝酸镍（化学纯，北京精益化学试剂公司出品）混合，在室温下搅拌，进行离子交换小时，过滤，再在同样条件下交换两次，过滤，110℃ 干燥 12 小时，550℃ 焙烧 12 小时，得含铜、铁或镍离子的本发明提供的催化剂。

表 5 列出了所用多孔金属载体、醋酸铜溶液用量、硝酸铁溶液用量、硝酸镍溶液用量，表 6 列出催化剂组成。其中催化剂 A 具有如表 1 所示的主要 X 光衍射谱线，催化剂 B 和 C 具有如表 2 所示的主要 X 光衍射谱线。催化剂 D 具有如表 3 所示的主要 X 光衍射谱线。

其中，X 光衍射谱线在 Simens D5000 型 X 射线衍射仪上用 CuK α 靶测定。催化剂中的镍、铁、铜、铝、钠及镍离子、铁离子和铜离子的含量采用等离子发射光谱法（ICP）测定，硅的含量采用 X 射线荧光分析法在日本理学工业株式会社出品的 X 射线荧光光谱仪上测定，氧的含量采用重量法计算而得，即：

氧含量 = 100 % - 镍 (或铁或铜) 含量 - 铝含量 - 钠含量 - 镍 (或铁或铜) 离子含量 - 硅含量.

表 5

实例编号	多孔金属载体	溶液种类	溶液浓度, 摩尔升	溶液用量, 毫升
5	RNA	醋酸铜溶液	0.01	1500
6	RFA1	硝酸铁溶液	0.01	3000
7	RFA2	硝酸铁溶液	0.02	2000
8	RCA	硝酸镍溶液	0.01	3000

表 6

实例编号	催化剂										
	编号	组成, 重%									
		镍	铁	铜	铝	钠	硅	氧	镍离子	铜离子	铁离子
5	A	78.5	-	-	1.0	0.1	9.1	10.2	-	1.1	-
6	B	-	40.3	-	3.1	0.2	24.8	28.6	-	-	3.0
7	C	-	67.9	-	1.1	0.1	13.8	15.9	-	-	1.2
8	D	-	-	74.3	0.7	0.1	11.2	11.7	2.0	-	-

### 实例 9 ~ 13

下面的实施例说明本发明提供的催化剂的制备。

按实例 5 ~ 8 的方法制备催化剂, 不同的只是沸石合成液的用量不同, 醋酸铜溶液、硝酸铁溶液和硝酸镍溶液的浓度和用量也不同。

表 7 给出了所用多孔金属载体、沸石合成液用量、醋酸铜溶液、硝酸铁溶液或硝酸镍溶液的浓度和用量。表 8 给出了催化剂组成。其中催化剂 E、F 具有如表 1 所示主要 X 光衍射谱线。G 具有如表 2 所示主要 X 光衍射谱线。H、I 具有如表 3 所示主要 X 光衍射谱线。

表 7

实例编号	多孔金属载体	沸石合成液用量, 毫升	溶液种类	溶液浓度, 摩尔升	溶液用量, 毫升
9	RNA	3000	醋酸铜溶液	0.005	5000
10	RNA	3600	醋酸铜溶液	0.01	2000
11	RFA2	3000	硝酸镍溶液	0.05	3000
12	RCA	3000	醋酸铜溶液	0.01	3000
13	RCA	3600	硝酸铁溶液	0.02	2000

表 8

实例 编号	催化剂										
	编号	组成, 重%									
		镍	铁	铜	铝	钠	硅	氧	镍离子	铜离子	铁离子
9	E	50.3	-	-	0.6	0	22.4	25.6	-	1.1	-
10	F	39.3	-	-	0.4	0	28.5	31.2	-	0.6	-
11	G	-	40.3	-	0.6	0.1	27.0	31.0	1.0	-	-
12	H	-	-	42.4	0.5	0	26.2	30.0	-	0.9	-
13	I	-	-	37.4	0.4	0	28.9	32.7	-	-	0.6

实例 14 ~ 16

下面的实例说明本发明提供的催化剂的制备。

按实例 5 ~ 8 的方法制备催化剂, 不同的只是沸石合成液是由氢氧化钠、水玻璃、四丙基氢氧化铵 ( TPA )、硫酸铝和去离子水配成的摩尔组成为  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{TPA} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 7000\text{H}_2\text{O}$  的沸石合成液, 醋酸铜溶液、硝酸铁溶液和硝酸镍溶液的浓度和用量也不同。

表 9 给出了所用多孔金属载体、醋酸铜溶液、硝酸铁溶液和硝酸镍溶液的浓度和用量, 表 10 给出了催化剂组成。

其中催化剂 J、K、L 依次具有如表 1、2、3 所示的主要 X 光衍射谱线。

表 9

实例编号	多孔金属载体	溶液种类	溶液浓度, 摩尔升	溶液用量, 毫升
14	RNA	硝酸铁	0.01	3000
15	RFA2	醋酸铜	0.005	5000
16	RCA	硝酸镍	0.02	2000

表 10

实例 编号	催化剂										
	编号	组成, 重%									
		镍	铁	铜	铝	钠	硅	氧	镍离子	铜离子	铁离子
14	J	51.7	-	-	2.1	0.1	20.5	23.5	-	-	2.1
15	K	-	47.4	-	2.5	0.1	22.0	25.6	-	2.4	-
16	L	-	-	47.0	3.0	0.1	22.5	25.4	2.0	-	-

实例 17

本实例说明本发明提供的催化剂的制备。

按实例 5 的方法制备催化剂，不同的只是沸石合成液的摩尔组成为  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TPA} \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 7000\text{H}_2\text{O}$ ，得到的催化剂为 M。M 具有如表 1 所示主要 X 光衍射谱线，并具有如下组成：镍 78.1 重%、铝 1.0 重%、钠 0.1 重%、硅 9.2 重%、氧 10.5 重%、铜离子 1.1 重%。

### 实例 18~21

下面的实例说明本发明提供的催化剂的制备。

按实例 5~8 的方法制备催化剂，不同的是所用模板剂为四乙基氢氧化铵（TEA，化学纯，北京化工厂出品），沸石合成液的组成及醋酸铜溶液、硝酸铁溶液和硝酸镍溶液的浓度和用量也不同。

表 11 给出了所用多孔金属载体、沸石合成液组成，表 12 给出了醋酸铜、硝酸铁、硝酸镍溶液的浓度和用量，表 13 给出了催化剂的组成。其中催化剂 N 具有如表 1 所示主要 X 光衍射谱线，O 具有如表 2 所示主要 X 光衍射谱线，P 和 Q 具有如表 3 所示主要 X 光衍射谱线。

表 11

实例编号	多孔金属载体	沸石合成液摩尔组成
18	RNA	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{TEA} \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 7000\text{H}_2\text{O}$
19	RFA2	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TEA} \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 7000\text{H}_2\text{O}$
20	RCA	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{TEA} \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 7000\text{H}_2\text{O}$
21	RCA	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{TEA} \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 7000\text{H}_2\text{O}$

表 12

实例编号	溶液种类	溶液浓度， 摩尔升	溶液用量， 毫升
18	醋酸铜溶液	0.01	1500
19	醋酸铜溶液	0.01	1500
20	硝酸镍溶液	0.05	3000
21	硝酸铁溶液	0.02	2000

表 13

实例 编号	催化剂										
	编号	组成, 重%									
		镍	铁	铜	铝	钠	硅	氧	镍离子	铜离子	铁离子
18	N	71.8	-	-	0.9	0	12.2	14.1	-	1.0	-
19	O	-	79.0	-	1.0	0.1	9.1	9.8	-	1.0	-
20	P	-	-	80.0	0.8	0	8.7	9.7	0.8	-	-
21	Q	-	-	80.0	0.8	0	8.7	9.7	-	-	0.8

## 实例 22~24

下面的实例说明本发明提供的催化剂的制备。

按实例 5~8 的方法制备催化剂, 不同的只是沸石合成液的组成不同, 醋酸铜溶液、硝酸铁溶液和硝酸镍溶液的浓度和用量也不同。

表 14 给出了所用多孔金属载体、沸石合成液的组成, 表 15 给出了醋酸铜、硝酸镍、硝酸铁溶液的浓度和用量, 表 16 给出了催化剂组成。其中催化剂 R、S、T 依次具有如表 1、2、3 所示的主要 X 光衍射谱线。

表 14

实例编号	多孔金属载体	沸石合成液摩尔组成
22	RNA	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{TPA} \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 5000\text{H}_2\text{O}$
23	RFA2	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{TPA} \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 10000\text{H}_2\text{O}$
24	RCA	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{TPA} \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 15000\text{H}_2\text{O}$

表 15

实例编号	溶液种类	溶液浓度, 摩尔升	溶液用量, 毫升
22	醋酸铜溶液	0.01	3000
23	硝酸铁溶液	0.02	2000
24	硝酸镍溶液	0.05	3000

表 16

实例 编号	催化剂										
	编号	组成, 重%									
		镍	铁	铜	铝	钠	硅	氧	镍离子	铜离子	铁离子
22	R	60.4	-	-	1.0	0.1	17.2	19.8	-	1.5	-
23	S	-	82.0	-	1.0	0.1	7.4	8.4	-	-	0.9
24	T	-	-	84.2	1.0	0.1	6.3	7.3	1.1	-	-

### 实例 25 ~ 27

下面的实例说明本发明提供的催化剂的制备。

按实例 5 和 7 的方法制备催化剂，不同的只是晶化温度和晶化时间不同，醋酸铜溶液、硝酸铁溶液、硝酸镍溶液的浓度和用量也不同。

表 17 给出了所用多孔金属载体、晶化温度和时间，表 18 给出了醋酸铜溶液、硝酸铁溶液、硝酸镍溶液的浓度和用量，表 19 给出了催化剂组成。其中催化剂 U 具有如表 1 所示主要 X 光衍射谱线，V 和 W 具有如表 2 所示主要 X 光衍射谱线。

表 17

实例编号	多孔金属载体	晶化温度, °C	晶化时间, 小时
25	RNA	160	70
26	RFA2	150	82
27	RFA2	170	40

表 18

实例编号	溶液种类	溶液浓度, 摩尔升	溶液用量, 毫升
25	醋酸铜溶液	0.01	1500
26	硝酸铁溶液	0.02	3000
27	硝酸镍溶液	0.05	3000

表 19

实例编号	催化剂										
	编号	组成, 重%									
		镍	铁	铜	铝	钠	硅	氧	镍离子	铜离子	铁离子
25	U	78.0	-	-	1.0	0.1	9.2	10.6	-	1.1	-
26	V	-	79.0	-	1.0	0.1	9.1	9.8	-	-	1.0
27	W	-	-	84.2	1.0	0.1	6.3	7.3	1.1	-	-

### 实例 28~29

下面的实例说明本发明提供的催化剂的制备。

分别称取 100 克铁网（铁丝直径 0.04 厘米，空隙率为 50%，首都钢铁公司出品）和铜网（铜丝直径 0.02 厘米，空隙率为 80%，洛阳铜厂出品）置于中频电炉中，在中频电炉底部放入 50 克铝屑，通入氩气 1 小时后，升温至 650

℃，保持1小时，于900℃再加热2小时，制成铁网表面上和铜网表面上含一层铁-铝和铜-铝合金的样品。

称取得到的表面上含铁-铝和铜-铝合金的样品各50克，分别在90℃和180℃加入浓度为6M摩尔/升的氢氧化钠1250毫升，恒温抽铝1.5小时，得表面上含有一层多孔铁-铝、铜-铝合金的多孔金属载体，多孔铁-铝合金/铁网与多孔铜-铝合金/铜网。

称取多孔铁-铝合金/铁网和多孔铜-铝合金/铜网各20克分别加入到耐压釜中，并在耐压釜中分别加入1000毫升摩尔组成为 $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{TPA} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 100\text{SiO}_2 \cdot 7000\text{H}_2\text{O}$ 的沸石合成液，在闭密条件下180℃晶化48小时，过滤，洗涤固体产物至中性，干燥，550℃焙烧10小时以脱除其中的模板剂TPA，制成ZSM-5与多孔铁-铝合金/铁网及ZSM-5与多孔铜-铝合金/铜网的复合材料。

分别称取10克ZSM-5沸石与多孔铁-铝合金/铁网和ZSM-5沸石与多孔铜-铝合金/铜网复合材料，分别与250毫升浓度为0.1摩尔/升氨水溶液混合，在室温下进行离子交换8小时，过滤，再在同样条件下交换两次，过滤，110℃干燥12小时，550℃焙烧2小时。得到的固体产物分别与醋酸铜溶液和硝酸铁溶液混合，在室温下进行离子交换8小时，过滤，再在同样条件交换两次，过滤，110℃干燥12小时，550℃焙烧12小时，得本发明提供的催化剂X和Y。

表20列出了所用多孔金属载体及醋酸铜溶液和硝酸铁溶液的浓度和用量，表21列出了催化剂X和Y的组成。

表 20

实例编号	所用多孔金属载体	溶液种类	溶液浓度， 摩尔/升	溶液用量， 毫升
28	多孔铁-铝合金/铁网	醋酸铜溶液	0.01	1500
29	多孔铜-铝合金/铜网	硝酸铁溶液	0.01	5000

表 21

实例编号	催化剂								
	编号	组成，重%							
		铜	铁	铝	钠	硅	氧	铜离子	铁离子
28	X	-	92.7	0.4	0	3.1	3.4	0.4	-
29	Y	89.4	-	0.7	0	3.9	4.3	-	1.7

### 实例 30 ~ 37

下面的实例说明本发明提供的催化剂中 ZSM-5 沸石与多孔金属载体结合的牢固度。

准确称取定量实例 5、6、7、9、11、14、15 和 28 制备的复合材料 A、B、C、E、G、J、K 和 X 各 5.00 克，分别放入 U 型管中，在 600 °C 下用含 3 重 % 水、流速为 100 毫升/分钟的氩气处理 10 小时，或 900 °C 在空气中焙烧 10 小时，或在 400 °C 用流速为 100 毫升/分钟的氩气处理 1000 小时，冷却，用磁铁分离出带有磁性的颗粒，称重。因 ZSM - 5 沸石与多孔镍 - 铝（或铁 - 铝）合金复合材料具有磁性，在不同条件下处理后，从复合材料上脱落下来的沸石不具有磁性，因而根据其失重可看出 ZSM - 5 沸石与多孔金属载体结合的牢固度。处理条件及结果列于表 22 中。

### 对比例 1

本对比例说明现有 CuZSM - 5 沸石/不锈钢催化剂中 ZSM - 5 沸石与载体结合的牢固度。

参照 The Canadian Journal of Chemical Engineering 73, 120, 1995 的方法，称取直径 0.02 厘米的不锈钢网（空隙率为 80 %，首都钢铁公司出品）50 克，放入耐压釜中。用 NaOH，水玻璃（含 SiO<sub>2</sub> 23.5 重 %，长岭炼油化工总厂出品），四丙基氢氧化铵（TPA，化学纯，北京化工厂出品）及去离子水配成摩尔组成为 5Na<sub>2</sub>O · 10TPA · 100SiO<sub>2</sub> · 7000H<sub>2</sub>O 的沸石合成液，将 1500 毫升沸石合成液加入到耐压釜中，在密闭条件下，180 °C 晶化 48 小时，过滤、洗涤固体产物至中性，干燥、550 °C 焙烧 10 小时以脱除其中的模板剂 TPA，制成 ZSM - 5/不锈钢网复合材料。

将上述得到的 ZSM - 5/不锈钢网复合材料 10 克与 250 毫升、浓度为 0.1 摩尔/升的氨水溶液混合，在室温下进行离子交换 8 小时，过滤，再在同样条件下交换两次，过滤，干燥，于 550 °C 焙烧 2 小时。得到的固体产物与 300 毫升、浓度为 0.01 摩尔/升的醋酸铜溶液混合，在室温下进行离子交换 8 小时，过滤，再在同样条件下交换两次，过滤，干燥，于 550 °C 焙烧 12 小时，得参比催化剂 Z。Z 具有如下组成：不锈钢 94.5 重 %、铝 0.2 重 %、硅 2.4 重 %、氧 2.6 重 %、铜离子 0.3 重 %。

将上述得到的参比催化剂 Z 5.00 克放入 U 型管中，在与实例 30、36 和 37 相同的条件下处理沸石、称重、计算出复合材料的重量损失，处理条件和结果

列于表 22 中。

表 22

实例编号	复合材料	处理条件	处理后催化剂失重量, 重 %
30	A	600 °C 含 3 重 % 水, 流速 100 毫升/分钟的氩气处理 10 小时	0.1
31	B	900 °C 空气中焙烧 10 小时	0.7
32	C	400 °C 流速为 100 毫升/分钟的氩气处理 1000 小时	0.1
33	E	900 °C 空气中焙烧 10 小时	0.5
34	G	900 °C 空气中焙烧 10 小时	0.5
35	J	400 °C 流速为 100 毫升/分钟的氩气处理 1000 小时	0.2
36	K	600 °C 含 3 重 % 水, 流速 100 毫升/分钟的氩气处理 10 小时	0.2
37	X	600 °C 含 3 重 % 水, 流速 100 毫升/分钟的氩气处理 10 小时	0.1
对比例 1	Z	600 °C 含 3 重 % 水, 流速 100 毫升/分钟的氩气处理 10 小时	4.1

表 22 的结果说明, 本发明提供的催化剂在沸石含量远高于参比催化剂的条件下, 经处理后的催化剂的失重量远低于参比催化剂, 这说明本发明提供的催化剂中, 沸石与多孔金属载体结合的牢固度远高于现有技术。

### 实例 38

下面的实例说明本发明提供的催化剂的水热稳定性。

称取实例 5 制备的水热处理前的催化剂 A 和实例 30 水热处理后的催化剂各 0.1 克, 在 legbold LHS 12 MCD 联合谱仪上, 以 Mg 源 (MgK, 1253.6 电子伏特, 240 瓦), 在真空度  $1 \times 10^{-10}$  毫巴的条件下, 测量复合材料中 Al2P X 射线光电子能谱 (XPS)。

水热处理前后催化剂的 Al2P XPS 谱图分别如图 1 中 1 和图 2 中 5 所示。已知结合能为 77.4 电子伏特左右的峰为非骨架铝的峰, 结合能 74.4 电子伏特的

峰为沸石骨架铝的峰，两个峰面积之比代表骨架铝与非骨架铝数量之比，因而可根据两个峰面积之比测量出骨架铝与非骨架铝之比。其中图 1 中 2 为计算机模拟的曲线 1 的平滑曲线，图 1 中 3 和 4 分别为计算机模拟的骨架铝和非骨架铝的峰。图 2 中 6 是计算机模拟的曲线 5 的平滑曲线，图 2 中 7 和 8 分别是计算机模拟的骨架铝与非骨架铝的峰。由此计算出的水热处理前后复合材料中沸石骨架铝与非骨架铝之比列于表 23 中。

### 对比例 2

本对比例说明 CuZSM - 5 沸石的水热稳定性。

按实例 38 的方法测定硅铝比为 40、铜离子含量 2.3 重%的 CuZSM - 5 沸石（长岭催化剂厂出品）水热处理前后骨架铝之比。水热处理前后 ZSM - 5 沸石的 Al<sub>2</sub>P XPS 谱图如图 3 中 9 和图 4 中 13 所示。其中图 3 中 10 是计算机模拟的曲线 9 的平滑曲线，11 和 12 是计算机模拟的骨架铝与非骨架铝的峰。图 4 中 14 是计算机模拟的曲线 13 的平滑曲线，15 和 16 分别是计算机模拟的骨架铝与非骨架铝的峰。水热处理前后骨架铝与非骨架铝之比列于表 23 中。

表 23

实例编号	样品	骨架铝与非骨架铝之比	
		水热处理前	水热处理后
38	A	10: 1	10: 1
对比例 2	CuZSM - 5 沸石	4.1: 1	1.1: 1

表 23 的结果表明，经 600 °C 水热处理 10 小时后，CuZSM - 5 沸石骨架铝与非骨架铝之比明显降低，说明水热处理使 CuZSM - 5 沸石大量脱铝。而本发明提供的催化剂经同样条件下处理后，骨架铝与非骨架铝之比没有改变，说明本发明提供的催化剂中，沸石的骨架铝具有很高的水热稳定性。

### 实例 39

下面的实例说明本发明提供的催化剂的脱氮氧化物性能。

称取实例 5 制备的催化剂 A、按实例 30 所述条件处理后的催化剂 A、按实例 31 所述条件处理后的催化剂 B、按实例 32 所述条件处理后的催化剂 C、按实例 33 所述条件处理后的催化剂 E、按实例 34 所述条件处理后的催化剂 G 和按 37 所述条件处理后的催化剂 X 各 100 毫克，装入内径为 6 毫米的 U 形反应器中，以含 NO、NH<sub>3</sub>、O<sub>2</sub> 的氩气为原料，在不同反应条件下评价其脱一氧化氮活性，在不同条件下的一氧化氮转化率列于表 24 中，所述一氧化氮转化率是反应 2 小时后的结果。氮氧化物由 QGS - 08B 型氮氧化物分析

仪（北京分析仪厂出品）检测。

$$\text{一氧化氮的转化率} = \frac{\text{原料中一氧化氮含量} - \text{产物中一氧化氮含量}}{\text{原料中一氧化氮含量}} \times 100\%$$

表 24

实例编号	催化剂编号	催化剂制备或处理条件	NO 浓度, ppm	NH <sub>3</sub> 浓度, ppm	O <sub>2</sub> 浓度, 重%	反应温度, °C	空速, 10 <sup>5</sup> 小时 <sup>-1</sup>	NO 转化率, 重%
39	A	实例 5	500	500	2	300	1.5	48
40	A	实例 30	100	500	2	300	1.5	91
41	A	实例 30	1000	1000	10	200	0.5	21
42	A	实例 30	500	1000	1	400	2.0	62
43	A	实例 30	500	500	5	350	2.5	54
44	B	实例 31	500	500	2	250	1.5	34
45	B	实例 31	500	500	2	350	3.0	60
46	B	实例 31	750	750	5	450	1.5	57
47	C	实例 32	500	500	2	150	1.5	11
48	C	实例 32	500	500	2	550	0.5	47
49	C	实例 32	500	750	3	400	2.0	91
50	E	实例 33	500	500	2	300	1.0	27
51	E	实例 33	300	500	2	500	3.5	43
52	G	实例 34	50	500	3	200	4.0	71
53	X	实例 37	750	1000	3	450	4.0	41
54	X	实例 37	500	600	4	350	5.0	23
55	G	实例 34	300	500	2	300	1.0	51

### 实例 56 ~ 58

下面的实例说明本发明提供的催化剂脱一氧化氮的催化性能。

将实例 5 制备的催化剂 A100 毫克装入实例 39 所述反应器中，以含 NO 5000ppm、NH<sub>3</sub> 500ppm、O<sub>2</sub> 0.9 重%的氨气为原料评价其脱一氧化氮的活性，气体流量为 120 毫升/分钟，压力为常压、不同反应温度下一氧化氮的转化率如图 5 中 17 所示。

将催化剂 A 分别按实例 30 和实例 31 所述条件进行处理，得到 600 °C 水热处理后及 900 °C 热处理后的催化剂。

对 900 °C 热处理后及 600 °C 水热处理后的催化剂按与催化剂 A 相同的条件评价其活性，不同反应温度下一氧化氮转化率依次如图 5 中 18 和 19 所示。

### 对比例 3 ~ 5

下面的对比例说明 CuZSM - 5 沸石催化剂的脱氮氧化物性能。

称取对比例 2 所述 CuZSM - 5 沸石催化剂和用实例 30 和 31 所述条件处理的 CuZSM - 5 沸石催化剂各 100 毫克，在与实例 56 ~ 58 相同的条件下用相同的反应原料评价其脱一氧化氮活性，不同反应温度下一氧化氮转化率依次如图 6 中的 20、21 和 22 所示。

从图 5 和图 6 的结果可以看出，本发明提供的催化剂经水热处理后，在反应温度高于 550K 时具有较未处理的催化剂更高的催化活性，经 900 °C 热处理后，在各个反应温度下较未处理的催化剂均具有更高的催化活性。而 CuZSM - 5 沸石催化剂经水热或热处理后，其活性却大幅度下降。大量文献(如 Catalysis Today, 26, 99, 1995; J.Catal., 161, 43, 1996; Zeolite, 13, 602, 1993) 也得到类似的结果，这严重地限制了这种催化剂的应用。而用本发明提供的催化剂却具有与此相反的规律，这对于在高温含水蒸汽气氛下使用的脱氮氧化物催化剂来说具有非常重要的意义，为本发明提供的催化剂在环保领域的实际应用开辟了广阔的前景。

### 实例 59

下面的实例说明本发明提供的催化剂的活性稳定性。

称取实例 28 制备的催化剂 X100 毫克，装入实例 39 所述反应器中，以含 NO5000ppm、NH<sub>3</sub>5000ppm、O<sub>2</sub>0.9 重% 的氨气为反应原料评价其活性，反应温度 300 °C，压力常压，气体流量 120 毫升/分钟，一氧化氮转化率随时间的变化如图 7 所示。

图 7 的结果表明，采用本发明提供的催化剂以氨为还原剂时，在反应温度 300 °C，压力常压，气体流量 120 毫升/分钟条件下，反应开始时，一氧化氮转化率为 20 重% 左右，随反应时间延长，一氧化氮转化率逐步提高并稳定在接近 40 重% 的水平，反应达 1000 小时活性未见下降。这说明本发明提供的催化剂具有很高的活性稳定性。

说明书附图

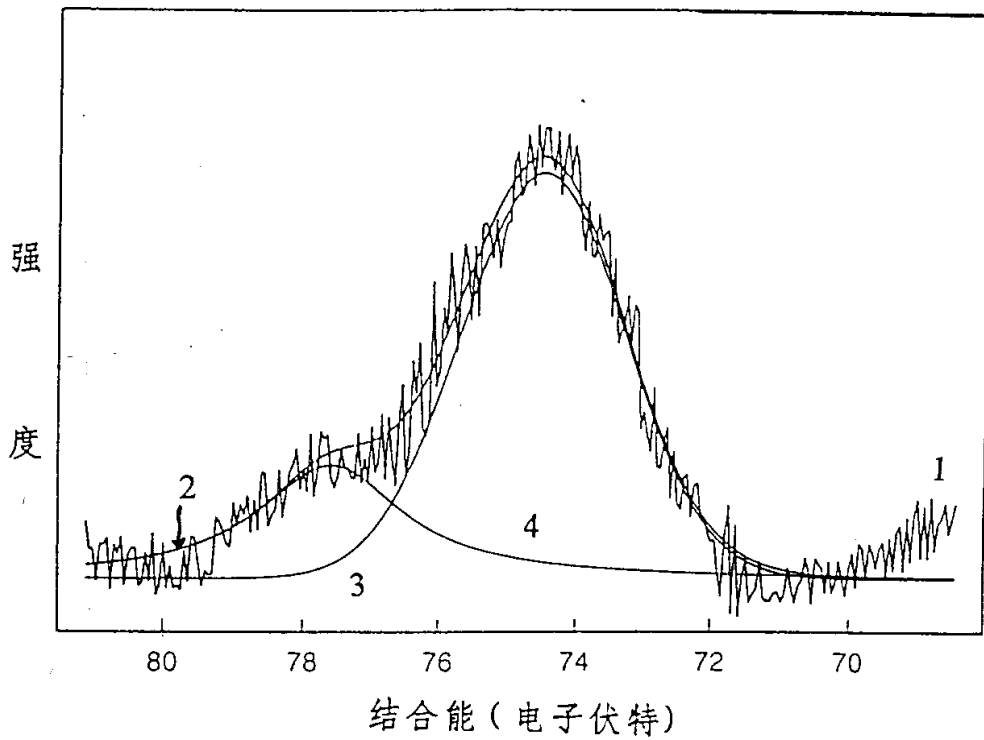


图1

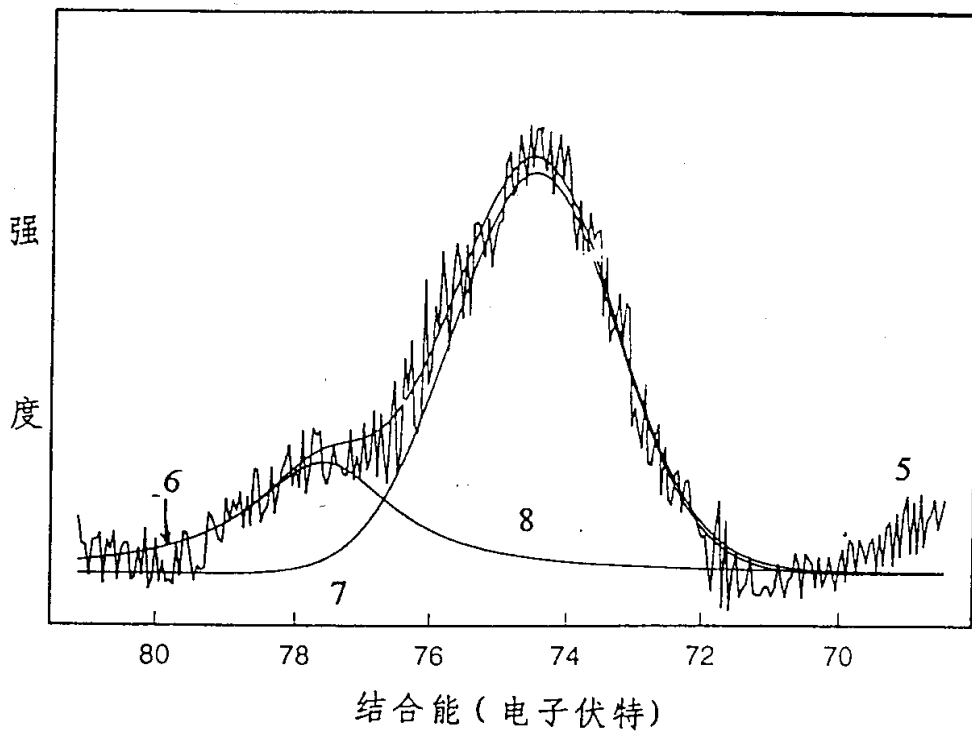


图2

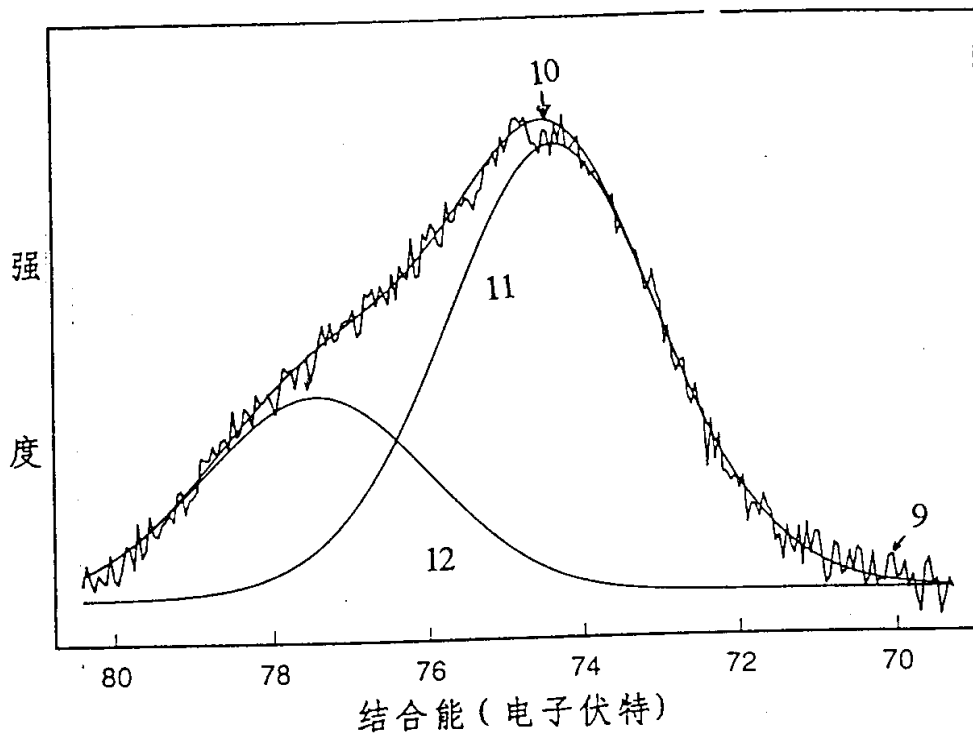


图3

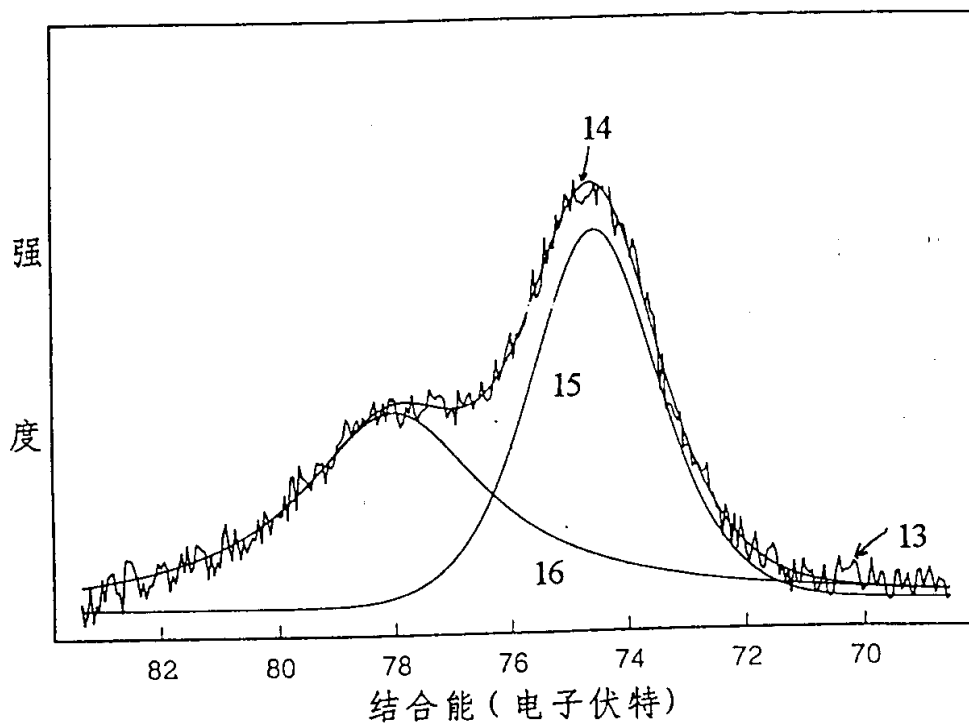


图4

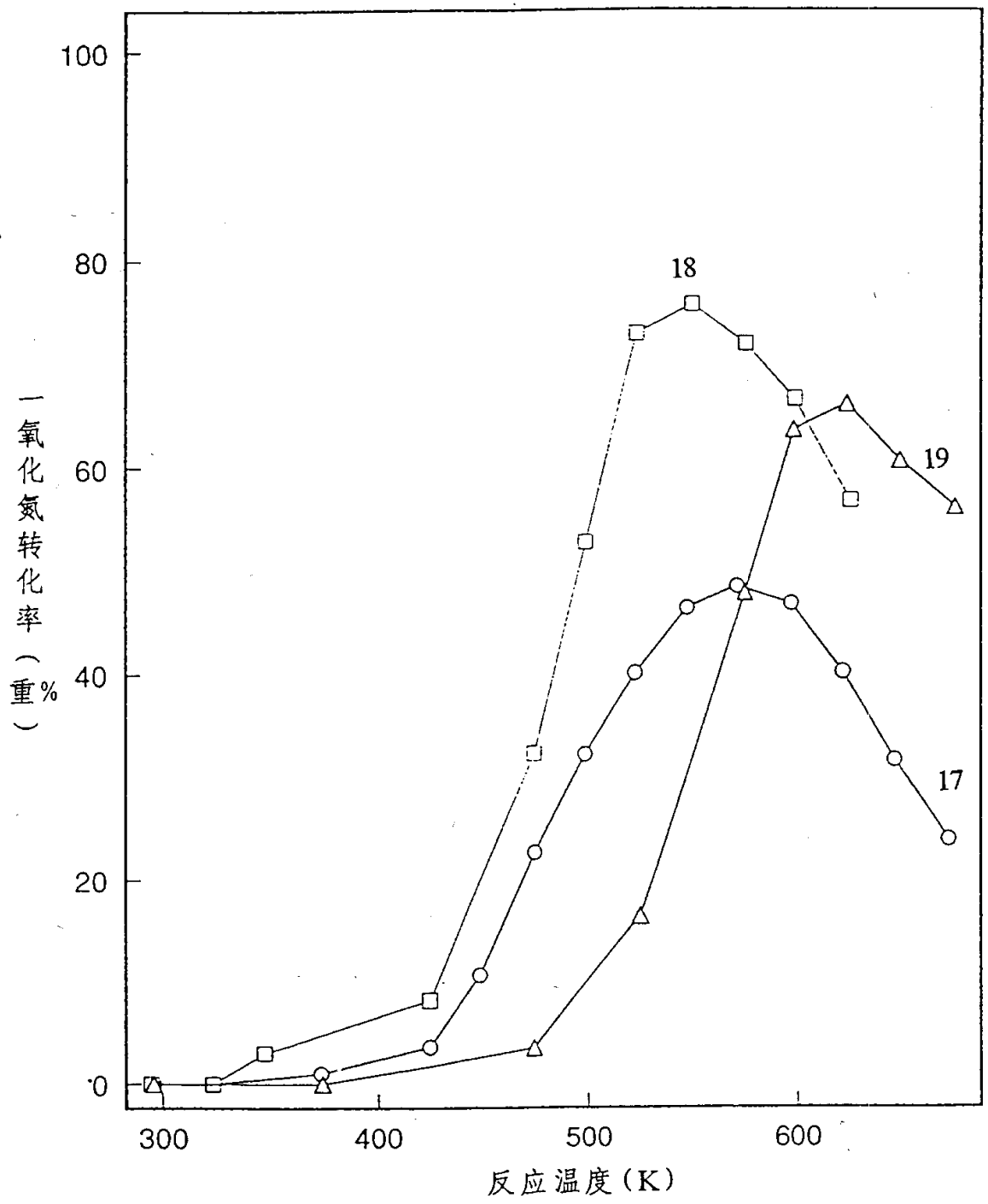


图5

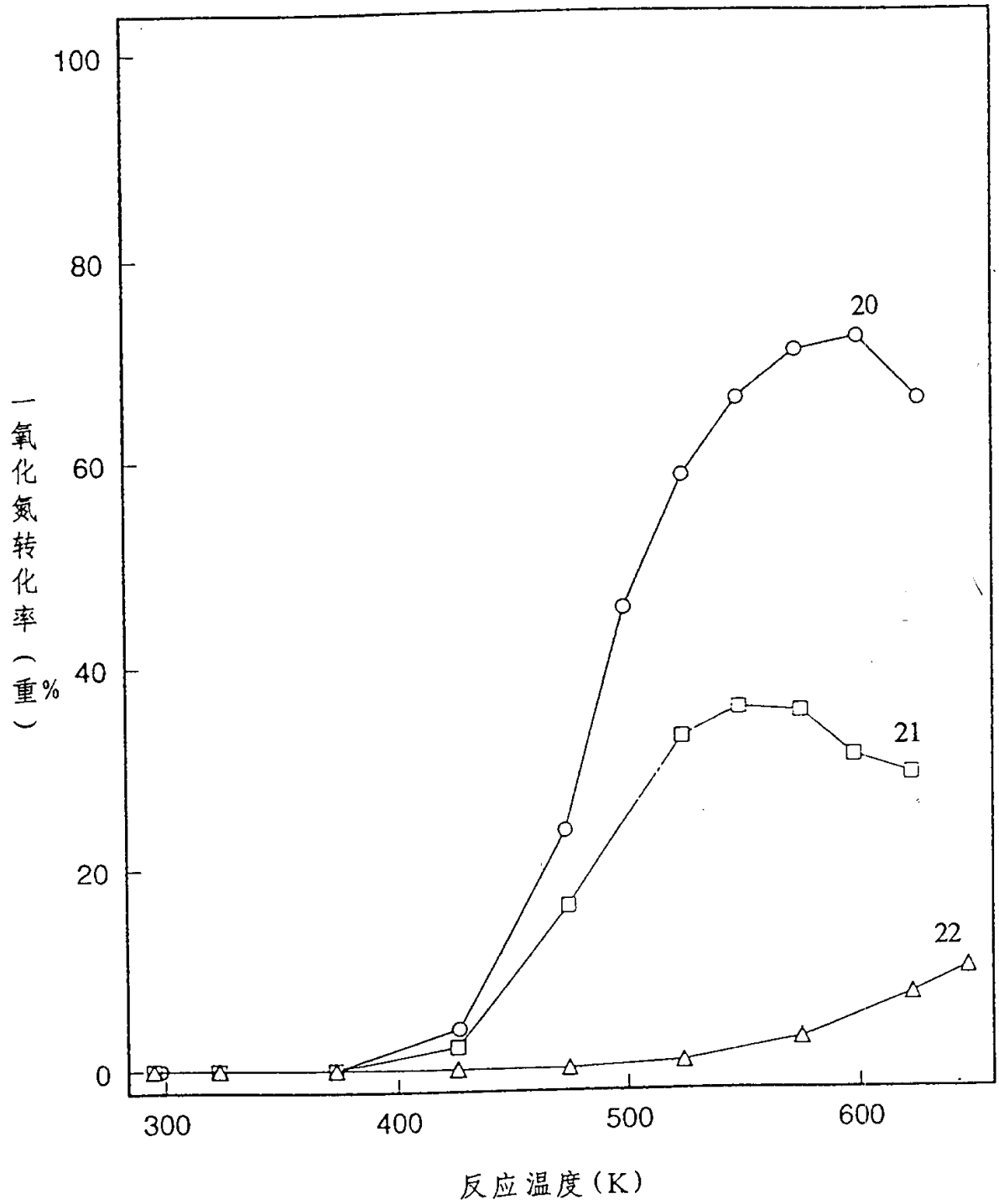


图 6

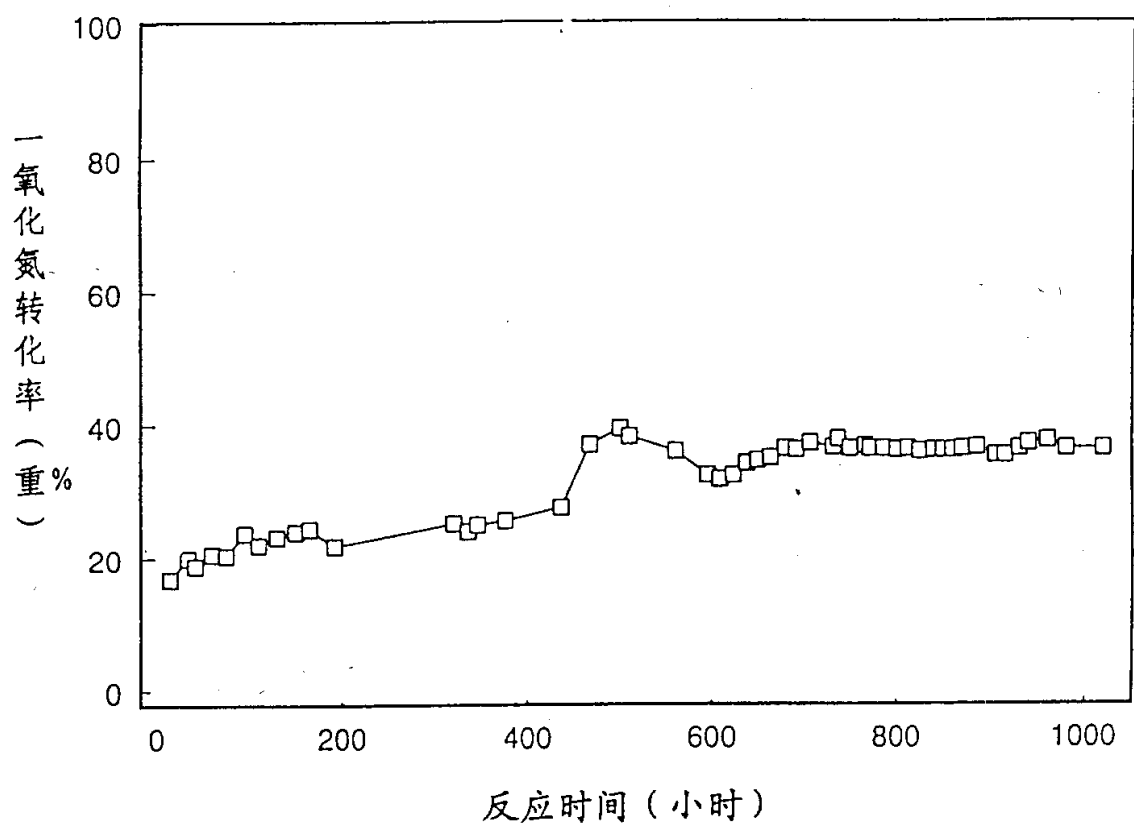


图7