



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117062777 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 14

(21) 申请号 202280022971.9

(22) 申请日 2022.03.22

(66) 本国优先权数据

PCT/CN2021/082414 2021.03.23 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2022/082250 2022.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/199574 EN 2022.09.29

(71) 申请人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 齐晓铎 史丽华 V·瓦蒂帕利

戴宇 魏明明 柳海涛 李进

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 李颖 林柏楠

(51) Int.Cl.

C01B 39/48 (2006.01)

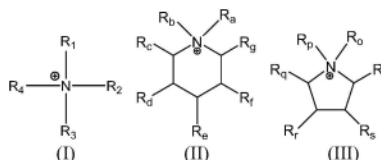
权利要求书4页 说明书24页 附图2页

(54) 发明名称

具有AFT骨架结构的沸石材料的合成和包含该沸石材料的SCR催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法,所述方法包括(1)提供合成混合物,其包含(A)Al₂O₃源;(B)SiO₂源;(C1)第一有机结构导向剂源,其包含N,N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子,以及任选的第二有机结构导向剂源,其包含选自以下的阳离子:(C2-i)式(I)的季铵阳离子、(C2-ii)式(II)的哌啶鎓阳离子和(C2-iii)式(III)的吡咯烷鎓阳离子,以及(2)使该合成混合物经受结晶条件以形成AFT沸石,其中式(I)、(II)和(III)如说明书和权利要求书中所定义。本发明还涉及一种包含具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和助催化剂金属的SCR催化剂组合物,以及该铝硅酸盐沸石用于选择性催化还原氮氧化物的用途。



1. 一种用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法,所述方法包括

(1) 提供合成混合物,其包含

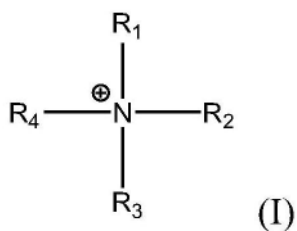
(A) Al_2O_3 源,

(B) SiO_2 源,

(C1) 第一有机结构导向剂源,其包含N,N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子,其中所述亚烷基部分是取代或未取代的直链或支链,以及

(C2) 第二有机结构导向剂源,其包含选自由以下项组成的组的阳离子

(C2-i) 由式 (I) 表示的季铵阳离子,

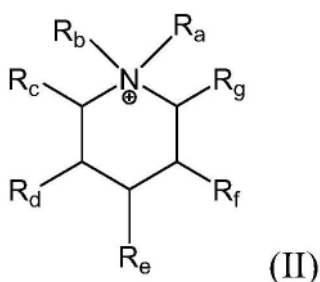


其中

R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地为 C_1 - C_8 烷基,并且

R_4 选自 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_7 - C_{20} 芳基烷基,各自任选地被一个或多个羟基基团取代;以及

(C2-ii) 由式 (II) 表示的哌啶鎓阳离子,



其中

R_a 和 R_b 彼此独立地选自 C_1 - C_8 烷基和 C_3 - C_{10} 环烷基,或者与它们所键合的N一起形成5或6元饱和或不饱和环,并且

R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 和 R_g 彼此独立地为H、羟基或 C_1 - C_8 烷基;

或者

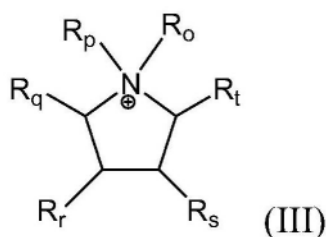
其中

R_a 和 R_e 连接在一起形成 C_1 - C_3 键,例如亚乙基键,

R_b 为 C_1 - C_8 烷基,并且

R_c 、 R_d 、 R_f 和 R_g 彼此独立地为H、羟基或 C_1 - C_8 烷基;以及

(C2-iii) 由式 (III) 表示的吡咯烷鎓阳离子,



其中

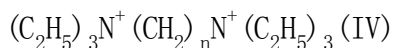
R_o 和 R_p 彼此独立地为 C_1 - C_8 烷基或 C_3 - C_{10} 环烷基,并且

R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 彼此独立地为H、羟基或 C_1 - C_8 烷基;

(2) 使所述合成混合物经受结晶条件以形成AFT沸石。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述N,N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子中的所述亚烷基部分选自取代或未取代的直链或支链 C_3 - C_{10} 烷二基,优选未取代的直链或支链 C_3 - C_{10} 烷二基。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述第一有机结构导向剂包含由下式(IV)表示的N,N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子:



其中

n 为3至10,优选4至7,最优选5的整数。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述N,N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子选自N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,3-丙二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,4-丁二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,6-己二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,7-庚二铵以及它们的任何组合组成的组,优选N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,6-己二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,7-庚二铵以及它们的任何组合,更优选N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述季铵阳离子(C2-i)由式(I)表示,其中 R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地选自 C_1 - C_4 烷基,并且 R_4 选自 C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_8 环烷基、苯基和苄基,各自任选地被一个或多个羟基基团取代。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述季铵阳离子(C2-i)选自N,N,N-三乙基甲基铵、N,N,N-三甲基-2-羟乙基铵、N,N,N-三甲基乙基铵、四乙基铵、N,N,N-三甲基环戊基铵、N,N,N-三甲基环己基铵、N,N,N-三甲基环庚基铵、N,N-二甲基-N-乙基环戊基铵、N,N-二甲基-N-乙基环己基铵、N,N-二甲基-N-乙基环庚基铵、N,N-二乙基-N-甲基环戊基铵、N,N-二乙基-N-甲基环己基铵、N,N-二乙基-N-甲基环庚基铵、N,N,N-三甲基苯基铵、N,N-三乙基苯基铵、N,N-二甲基-N-乙基苯基铵、N-甲基-N,N-二乙基苯基铵、N,N,N-三甲基苄基铵、N,N,N-三乙基苄基铵、N,N-二甲基-N-乙基苄基铵、N-甲基-N,N-二乙基苄基铵以及它们的任何组合组成的组。

7. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述哌啶鎓阳离子(C2-ii)由式(II)表示,其中 R_a 和 R_b 彼此独立地选自 C_1 - C_5 烷基和 C_5 - C_{10} 环烷基,或者与它们所键合的N一起形成5或6元饱和或不饱和环, R_c 和 R_g 为H,并且 R_d 、 R_e 和 R_f 彼此独立地为H、羟基或 C_1 - C_5 烷基;或者其中 R_a 和 R_e 连接在一起形成 C_1 - C_3 键,例如亚乙基键, R_b 为 C_1 - C_5 烷基, R_c 和 R_g 为H,并且 R_d 和 R_f 彼此独立地为H、羟基或 C_1 - C_5 烷基。

8. 根据权利要求7所述的方法, 其中所述哌啶鎓阳离子 (C2-ii) 由式 (II) 表示, 其中 R_a 和 R_b 彼此独立地为 C_1-C_5 烷基, R_c 和 R_g 为H, 并且 R_d 、 R_e 和 R_f 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_5 烷基。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其中所述哌啶鎓阳离子 (C2-ii) 由式 (II) 表示, 其中 R_a 为 C_1-C_3 烷基, R_b 为 C_1-C_5 烷基, R_d 和 R_f 彼此独立地为H或 C_1-C_5 烷基, 并且 R_c 、 R_e 和 R_g 为H。

10. 根据权利要求9所述的方法, 其中所述哌啶鎓阳离子 (C2-ii) 选自由1,1-二甲基哌啶鎓、1,1,3,5-四甲基哌啶鎓、1-甲基-1-乙基哌啶鎓、1-甲基-1-正丙基哌啶鎓、1-甲基-1-正丁基哌啶鎓、1,1-二乙基哌啶鎓、1-乙基-1-正丙基哌啶鎓、1-乙基-1-正丁基哌啶鎓以及它们的任何组合组成的组。

11. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法, 其中所述吡咯烷鎓阳离子 (C2-iii) 由式 (III) 表示, 其中 R_o 和 R_p 彼此独立地为 C_1-C_5 烷基, 并且 R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_5 烷基; 或者其中 R_o 和 R_p 中的一者为 C_1-C_5 烷基并且另一者为 C_5-C_{10} 环烷基, 并且 R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_5 烷基。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述吡咯烷鎓阳离子 (C2-iii) 由式 (III) 表示, 其中 R_o 和 R_p 彼此独立地为 C_1-C_5 烷基, 并且 R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 为H, 优选地为1-甲基-1-乙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丁基吡咯烷鎓、1,1-二乙基吡咯烷鎓、1-乙基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-乙基-1-正丁基吡咯烷鎓以及它们的任何组合。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的方法, 其中所述第一有机结构导向剂和所述第二有机结构导向剂以10:1至1:30、或5:1至1:30、或4:1至1:25、优选3:1至1:25、更优选3:1至1:20范围内的相应阳离子的摩尔比使用。

14. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法, 其中所述第二有机结构导向剂包含 (C2-i) 季铵阳离子, 并且所述第一有机结构导向剂和所述第二有机结构导向剂以10:1至1:5、或5:1至1:1、优选3:1至2:1范围内的二铵阳离子与季铵阳离子的摩尔比使用。

15. 根据权利要求1至4和7至10中任一项所述的方法, 其中所述第二有机结构导向剂包含 (C2-ii) 哌啶鎓阳离子, 并且所述第一有机结构导向剂和所述第二有机结构导向剂以1:1至1:30、或1:2至1:25、优选1:4至1:25、更优选1:5至1:20范围内的二铵阳离子与哌啶鎓阳离子的摩尔比使用。

16. 根据权利要求1至4和11至12中任一项所述的方法, 其中所述第二有机结构导向剂包含 (C2-iii) 吡咯烷鎓阳离子, 并且所述第一有机结构导向剂和所述第二有机结构导向剂以1:1至1:30、或1:2至1:25、优选1:4至1:20、更优选1:5至1:15范围内的二铵阳离子与吡咯烷鎓阳离子的摩尔比使用。

17. 根据权利要求1至16中任一项所述的方法, 其中所述 Al_2O_3 源和所述 SiO_2 源包括FAU沸石, 特别是沸石Y, 更优选 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比不大于40、不大于30、不大于20或甚至不大于10的沸石Y。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中使用另外的 SiO_2 源。

19. 一种用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法, 所述方法包括

(1) 提供合成混合物, 其包含

(A) Al_2O_3 源,

(B) SiO_2 源,

(C) 有机结构导向剂源, 其包含如前述权利要求1至4中任一项所定义的N,N,N,N',N',

N'-六乙基亚烷基二铵阳离子,以及

(2)使所述合成混合物经受结晶条件以形成AFT沸石。

20.根据权利要求19所述的方法,其中不使用除包含N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子的所述有机结构导向剂以外的有机结构导向剂。

21.一种具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石,其通过根据权利要求1至20中任一项所述的方法获得和/或能够获得。

22.根据权利要求21所述的铝硅酸盐沸石,其二氧化硅与氧化铝的摩尔比为10:25,优选地为11:20,更优选地为11:18。

23.根据权利要求21或22所述的铝硅酸盐沸石,其平均晶体尺寸为至多1 μm 。

24.一种具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石,其在其孔内包含呈其合成后原样形式的一种有机结构导向剂的阳离子,优选如前述权利要求1至4中任一项所定义的N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子。

25.根据权利要求21至24中任一项所述的铝硅酸盐沸石在用于选择性催化还原氮氧化物的催化剂中的用途。

26.一种SCR催化剂组合物,其包含具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和助催化剂金属。

27.根据权利要求26所述的SCR催化剂组合物,其中所述助催化剂金属选自过渡金属、碱土金属、Sb、Sn和Bi以及它们的任何组合,优选地包含Cu和/或Fe,优选Cu。

28.根据权利要求27所述的SCR催化剂组合物,其中所述助催化剂金属由Cu和/或Fe组成。

29.根据前述权利要求26至28中任一项所述的SCR催化剂组合物,其中所述助催化剂金属位于所述具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石、优选根据权利要求21至23中任一项所述的铝硅酸盐沸石之内和/或之上。

30.根据前述权利要求26至29中任一项所述的SCR催化剂组合物,其中所述助催化剂金属以每摩尔所述具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的骨架铝0.1摩尔至1.0摩尔、优选0.2摩尔至0.7摩尔、更优选0.3摩尔至0.5摩尔的量存在。

31.一种催化制品,其呈包含催化剂组合物的挤出物形式或呈在基材上包含含有催化剂组合物的载体涂层的整料形式,其中所述催化剂组合物为如权利要求26至30中任一项所定义的SCR催化剂组合物,或者其中所述催化剂组合物包含根据权利要求21至24中任一项所述的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和金属助催化剂。

32.一种废气处理系统,其包括内燃机和与所述内燃机流体连通的废气管道,其中根据权利要求31所述的催化制品存在于所述废气管道中。

33.一种用于选择性催化还原氮氧化物的方法,所述方法包括

(A)提供包含氮氧化物的气流;

(B)使所述气流与根据权利要求26至30中任一项所述的SCR催化剂组合物或根据权利要求31所述的催化制品接触。

具有AFT骨架结构的沸石材料的合成和包含该沸石材料的SCR 催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及具有AFT骨架结构的沸石材料的合成方法、该沸石材料用于氮氧化物的选择性催化还原(SCR)的用途以及包含该沸石材料的SCR催化剂。

背景技术

[0002] 已经发现孔径小于5埃($\text{\AA}$)的小孔沸石,诸如CHA、AEI或AFX类型的那些沸石,在各种应用中作为吸附剂或催化剂非常出色,例如用于气体分离或用于有机化合物的转化反应,诸如甲醇转化为烯烃(MTO)。具有其他骨架结构的小孔沸石越来越受到研究人员的关注,希望找到更多潜在的小孔沸石吸附剂或催化剂候选物。

[0003] 例如,美国专利号US 10,343,927 B2描述了一种新型的AFT型铝硅酸盐沸石。AFT型沸石是小孔沸石,最初被称为铝磷酸盐(AIPO)骨架结构。在US 10,343,927 B2中指定为SSZ-112的AFT型铝硅酸盐沸石由包含 SiO_2 源、 Al_2O_3 源、第1族金属源、氢氧根离子源、六甲铵双阳离子源作为第一有机模板(Q1)和1-甲基-1-烷基吡咯烷鎓阳离子和1-甲基-1-烷基哌啶鎓阳离子中的一种或多种作为第二有机模板(Q2)的合成凝胶制备,其中每个烷基独立地为 C_1 - C_5 烷基。该专利中提到,沸石SSZ-112可用作多种有机或无机转化过程的催化剂,这些有机或无机转化过程包括烷基化、裂化、加氢裂化、异构化、低聚、有机含氧化合物(例如,甲醇和/或二甲醚)转化为烯烃(例如,乙烯、丙烯)、单烷基胺和二烷基胺的合成以及氮氧化物的催化还原。

[0004] 所报道的用于制备AFT型铝硅酸盐沸石的方法限于非常特殊的有机结构导向剂(OSDA)。仍然需要更多的用于制备AFT型铝硅酸盐沸石的方法,特别是可以在SCR应用中提供具有期望催化活性的AFT型铝硅酸盐沸石的方法。

发明内容

[0005] 本发明的一个目的是提供一种用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的新方法。

[0006] 该目的通过使用N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵有机结构导向剂和任选的选自季铵有机结构导向剂、哌啶鎓有机结构导向剂和吡咯烷鎓有机结构导向剂的另一种有机结构导向剂实现。

[0007] 本发明的另一个目的是提供一种基于具有AFT骨架结构的沸石的SCR催化剂,其具有期望的活性,特别是与在高温例如800°C或更高温度下优异的抗老化稳定性相结合。

[0008] 已经令人惊讶地发现,该目的通过包含具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和助催化剂金属的SCR催化剂组合物实现。

[0009] 因此,在一个方面,本发明涉及一种用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法,所述方法包括

[0010] (1) 提供合成混合物,其包含

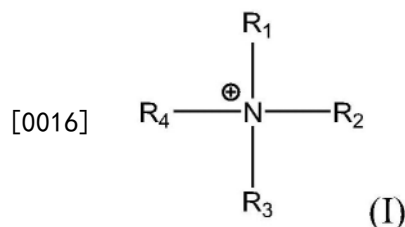
[0011] (A) Al_2O_3 源,

[0012] (B) SiO_2 源,

[0013] (C1) 第一有机结构导向剂源,其包含N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子,其中所述亚烷基部分是取代或未取代的直链或支链,以及

[0014] (C2) 第二有机结构导向剂源,其包含选自由以下项组成的组的阳离子

[0015] (C2-i) 由式 (I) 表示的季铵阳离子,

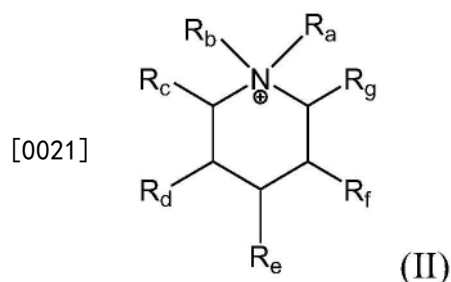


[0017] 其中

[0018] R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地为 C_1 - C_8 烷基,并且

[0019] R_4 选自 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_7 - C_{20} 芳基烷基,各自任选地被一个或多个羟基基团取代;

[0020] (C2-ii) 由式 (II) 表示的哌啶鎓阳离子,



[0022] 其中

[0023] R_a 和 R_b 彼此独立地选自 C_1 - C_8 烷基和 C_3 - C_{10} 环烷基,或者与它们所键合的N一起形成5或6元饱和或不饱和环,并且

[0024] R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 和 R_g 彼此独立地为H、羟基或 C_1 - C_8 烷基;

[0025] 或者

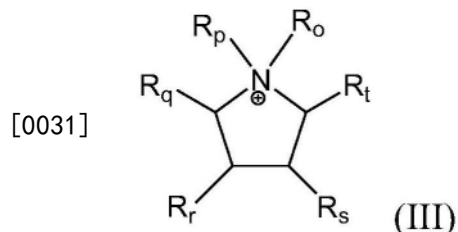
[0026] 其中

[0027] R_a 和 R_e 连接在一起形成 C_1 - C_3 键,例如亚乙基键,

[0028] R_b 为 C_1 - C_8 烷基,并且

[0029] R_c 、 R_d 、 R_f 和 R_g 彼此独立地为H、羟基或 C_1 - C_8 烷基;以及

[0030] (C2-iii) 由式 (III) 表示的吡咯烷鎓阳离子,



[0032] 其中

[0033] R_o 和 R_p 彼此独立地为 C_1-C_8 烷基或 C_3-C_{10} 环烷基,并且

[0034] R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_8 烷基;

[0035] 以及

[0036] (2) 使所述合成混合物经受结晶条件以形成AFT沸石。

[0037] 在这个方面,本发明还涉及一种用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法,所述方法包括

[0038] (1) 提供合成混合物,其包含

[0039] (A) Al_2O_3 源,

[0040] (B) SiO_2 源,

[0041] (C) 有机结构导向剂源,其包含N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子,其中所述亚烷基部分是取代或未取代的直链或支链,以及

[0042] (2) 使所述合成混合物经受结晶条件以形成AFT沸石。

[0043] 在另一方面,本发明涉及一种通过如本文所述的方法获得和/或能够获得的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石。

[0044] 在又一方面,本发明涉及一种SCR催化剂组合物,其包含通过如本文所述的方法获得和/或能够获得的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和助催化剂金属。

[0045] 在又一方面,本发明涉及一种催化制品,其呈包含SCR催化剂组合物的挤出物形式或呈在基材上包含含有SCR催化剂组合物的载体涂层(washcoat)的整料形式,其中该SCR催化剂组合物包含具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和助催化剂金属。

[0046] 在另一方面,本发明涉及一种废气处理系统,其包括内燃机和与该内燃机流体连通的废气管道,其中如本文所述的催化制品存在于废气管道中。

附图说明

[0047] 图1分别示出了实施例1至9的沸石(材料A至I)的SEM图像。

[0048] 图2分别示出了实施例1至9的沸石(材料A至I)的XRD图谱。

具体实施方式

[0049] 以下对本发明进行详细说明。应当理解,本发明可以以许多不同的方式来实施,并且不应当被理解为限于本文阐述的实施方案。

[0050] 在本文中,单数形式“一个”、“一种”和“该/所述”包括复数指示物,除非上下文清楚地另外指出。术语“包括”、“包含”等可与“含有”、“具有”等互换使用,并且以非限制性、开放的方式解释。也就是说,例如可以存在另外的部件或元件。表述“由……组成”或“基本上由……组成”或同源词可以包含在“包含”或同源词内。

[0051] 如本文所用,术语“AFT”是指国际沸石协会(IZA)结构委员会认可的AFT骨架类型。

[0052] 在沸石的上下文中使用的术语“铝硅酸盐”旨在表示主要由氧化铝和二氧化硅构成的骨架,其可以包含或不包含除铝和硅之外的骨架金属。当存在除铝之外的骨架金属代替一个或多个铝或硅骨架原子时,铝硅酸盐沸石可称为“金属取代的”。

[0053] 如本文所用,术语“具有AFT骨架结构的沸石”、“AFT类型的沸石”、“AFT沸石”等旨在指显示AFT骨架结构的XRD图谱的材料,并且将可在下文中彼此互换使用。这些术语还旨

在包括任何形式的沸石,例如合成后原样形式、煅烧形式、 NH_4 交换形式、H形式和金属取代形式。

[0054] 如本文所用,术语“合成后原样”旨在指在结晶和干燥之后、在除去有机结构导向剂之前的形式的沸石。

[0055] 如本文所用,术语“煅烧形式”旨在指煅烧后形式的沸石。

[0056] 在第一方面,本发明提供了一种用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法,所述方法包括

[0057] (1) 提供合成混合物,其包含

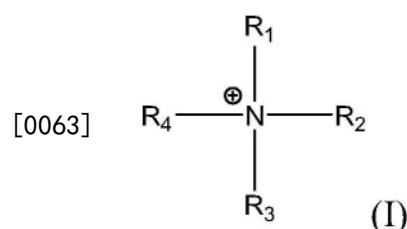
[0058] (A) Al_2O_3 源,

[0059] (B) SiO_2 源,

[0060] (C1) 第一有机结构导向剂源,其包含N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子(OSDA1),其中所述亚烷基部分是取代或未取代的直链或支链,以及

[0061] (C2) 第二有机结构导向剂源,其包含选自由以下项组成的组的阳离子(OSDA2)

[0062] (C2-i) 由式(I)表示的季铵阳离子,

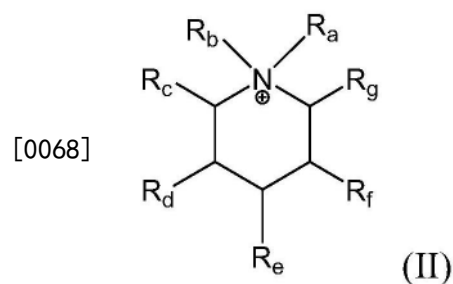


[0064] 其中

[0065] R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地为 C_1 - C_8 烷基,并且

[0066] R_4 选自 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_7 - C_{20} 芳基烷基,各自任选地被一个或多个羟基基团取代;以及

[0067] (C2-ii) 由式(II)表示的哌啶鎓阳离子,



[0069] 其中

[0070] R_a 和 R_b 彼此独立地选自 C_1 - C_8 烷基和 C_3 - C_{10} 环烷基,或者与它们所键合的N一起形成5或6元饱和或不饱和环,并且

[0071] R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 和 R_g 彼此独立地为H、羟基或 C_1 - C_8 烷基;

[0072] 或者

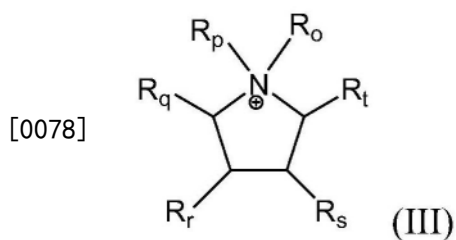
[0073] 其中

[0074] R_a 和 R_e 连接在一起形成 C_1 - C_3 键,例如亚乙基键,

[0075] R_b 为 C_1 - C_8 烷基,并且

[0076] R_c 、 R_d 、 R_f 和 R_g 彼此独立地为H、羟基或 C_1 - C_8 烷基；以及

[0077] (C2-iii) 由式 (III) 表示的吡咯烷鎓阳离子，



[0079] 其中

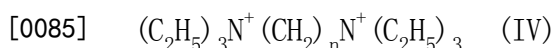
[0080] R_o 和 R_p 彼此独立地为 C_1 - C_8 烷基或 C_3 - C_{10} 环烷基，并且

[0081] R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 彼此独立地为H、羟基或 C_1 - C_8 烷基；

[0082] (2) 使所述合成混合物经受结晶条件以形成AFT沸石。

[0083] 第一有机结构导向剂特别包含N,N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子(OSDA1)，其中亚烷基部分选自取代或未取代的直链或支链 C_3 - C_{10} 烷二基，优选未取代的直链或支链 C_3 - C_{10} 烷二基。

[0084] 第一有机结构导向剂优选地包含由下式 (IV) 表示的N,N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子(OSDA1)：

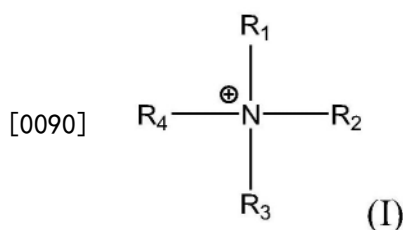


[0086] 其中

[0087] n为3至10，优选4至7，最优选5的整数。

[0088] 在一些实施方案中，第一有机结构导向剂包含选自由N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,3-丙二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,4-丁二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,6-己二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,7-庚二铵以及它们的任何组合组成的组的阳离子。优选地，第一有机结构导向剂包含选自由N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,6-己二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,7-庚二铵以及它们的任何组合组成的组的阳离子，更优选N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵。

[0089] 在一些实施方案中，第二有机结构导向剂特别包含 (C2-i) 由式 (I) 表示的季铵阳离子，



[0091] 其中

[0092] R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地选自 C_1 - C_4 烷基，并且

[0093] R_4 选自 C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_8 环烷基、苯基和苄基，各自任选地被一个或多个羟基基团取代。

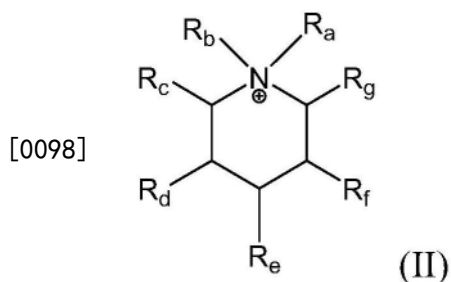
[0094] 第二有机结构导向剂优选地包含 (C2-i) 由式 (I) 表示的季铵阳离子，其中 R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地为甲基、乙基、正丙基或异丙基；并且 R_4 选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、环戊

基、环己基、环庚基、苯基和苄基，各自任选地被一个或多个羟基基团取代。

[0095] 更优选地，第二有机结构导向剂包含 (C2-i) 选自N,N,N-三乙基甲基铵、N,N,N-三甲基-2-羟乙基铵、N,N,N-三甲基乙基铵、四乙基铵、N,N,N-三甲基环戊基铵、N,N,N-三甲基环己基铵、N,N,N-三甲基环庚基铵、N,N-二甲基-N-乙基环戊基铵、N,N-二甲基-N-乙基环己基铵、N,N-二甲基-N-乙基环庚基铵、N,N-二乙基-N-甲基环戊基铵、N,N-二乙基-N-甲基环己基铵、N,N-二乙基-N-甲基环庚基铵、N,N,N-三甲基苯基铵、N,N-三乙基苯基铵、N,N-二甲基-N-乙基苯基铵、N-甲基-N,N-二乙基苯基铵、N,N,N-三甲基苄基铵、N,N,N-三乙基苄基铵、N,N-二甲基-N-乙基苄基铵、N-甲基-N,N-二乙基苄基铵以及它们的任何组合的季铵阳离子。

[0096] 在某些示例性实施方案中，第二有机结构导向剂包含 (C2-i) 选自由N,N,N-三乙基甲基铵、N,N,N-三甲基-2-羟基乙基铵、四乙基铵、N,N,N-三甲基环己基铵、N,N-二甲基-N-乙基环己基铵、N,N-二乙基-N-甲基环己基铵、N,N,N-三甲基苯基铵、N,N-二甲基-N-乙基苯基铵、N-甲基-N,N-二乙基苯基铵以及它们的任何组合组成的组的季铵阳离子。优选地，第二有机结构导向剂包含 (C2-i) 选自由四乙基铵、N,N-二甲基-N-乙基环己基铵以及它们的组合组成的组的季铵阳离子。

[0097] 在一些其他实施方案中，第二有机结构导向剂特别包含 (C2-ii) 由下式 (II) 表示的哌啶鎓阳离子：



[0099] 其中

[0100] R_a 和 R_b 彼此独立地选自 C_1-C_5 烷基和 C_5-C_{10} 环烷基，或者与它们所键合的N一起形成5或6元饱和或不饱和环，

[0101] R_c 和 R_g 为H，并且

[0102] R_d 、 R_e 和 R_f 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_5 烷基；或者

[0103] 其中

[0104] R_a 和 R_e 连接在一起形成 C_1-C_3 键，例如亚乙基键，

[0105] R_b 为 C_1-C_5 烷基，

[0106] R_c 和 R_g 为H，并且

[0107] R_d 和 R_f 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_5 烷基。

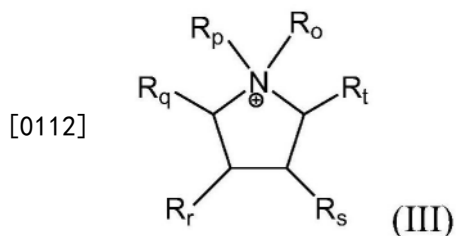
[0108] 第二有机结构导向剂优选地包含 (C2-ii) 由下式 (II) 表示的哌啶鎓阳离子，其中 R_a 和 R_b 彼此独立地为 C_1-C_5 烷基， R_c 和 R_g 为H，并且 R_d 、 R_e 和 R_f 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_5 烷基。

[0109] 更优选地，第二有机结构导向剂包含 (C2-ii) 由下式 (II) 表示的哌啶鎓阳离子，其中 R_a 为 C_1-C_3 烷基， R_b 为 C_1-C_5 烷基， R_d 和 R_f 彼此独立地为H或 C_1-C_5 烷基，并且 R_c 、 R_e 和 R_g 为H。

[0110] 在某些示例性实施方案中，第二有机结构导向剂包含 (C2-ii) 选自1,1-二甲基哌啶鎓、1,1,3,5-四甲基哌啶鎓、1-甲基-1-乙基哌啶鎓、1-甲基-1-正丙基哌啶鎓、1-甲基-1-

正丁基哌啶鎓、1,1-二乙基哌啶鎓、1-乙基-1-正丙基哌啶鎓、1-乙基-1-正丁基哌啶鎓以及它们的任何组合的哌啶鎓阳离子。优选地,第二有机结构导向剂包含 (C2-ii) 选自由1-甲基-1-正丙基哌啶鎓、1-甲基-1-正丁基哌啶鎓、1-乙基-1-正丙基哌啶鎓以及它们的任何组合组成的组的哌啶鎓阳离子。

[0111] 在一些其他实施方案中,第二有机结构导向剂特别包含 (C2-iii) 由式 (III) 表示的吡咯烷鎓阳离子:



[0113] 其中

[0114] R_o 和 R_p 彼此独立地为 C_1 - C_5 烷基,并且

[0115] R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 彼此独立地为 H、羟基或 C_1 - C_5 烷基;

[0116] 或者

[0117] 其中

[0118] R_o 和 R_p 中的一者为 C_1 - C_5 烷基并且另一者为 C_5 - C_{10} 环烷基,并且

[0119] R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 彼此独立地为 H、羟基或 C_1 - C_5 烷基。

[0120] 第二有机结构导向剂优选地包含 (C2-iii) 由式 (III) 表示的吡咯烷鎓阳离子,其中 R_o 和 R_p 彼此独立地为 C_1 - C_5 烷基,并且 R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 为 H。

[0121] 在某些示例性实施方案中,第二有机结构导向剂包含 (C2-iii) 选自由1-甲基-1-乙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丁基吡咯烷鎓、1,1-二乙基吡咯烷鎓、1-乙基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-乙基-1-正丁基吡咯烷鎓以及它们的任何组合的吡咯烷鎓阳离子。优选地,第二有机结构导向剂包含 (C2-iii) 选自由1-甲基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丁基吡咯烷鎓以及它们的任何组合组成的组的吡咯烷鎓阳离子。

[0122] 在用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法的一些优选实施方案中,第一有机结构导向剂包含 N,N,N,N',N',N' -六乙基-1,5-戊二铵阳离子,并且第二有机结构导向剂包含: (C2-i) 选自由 N,N,N -三乙基甲基铵、 N,N,N -三甲基-2-羟乙基铵、四乙基铵、 N,N,N -三甲基环己基铵、 N,N -二甲基- N -乙基环己基铵、 N,N -二乙基- N -甲基环己基铵、 N,N,N -三甲基苯基铵、 N,N -二甲基- N -乙基苯基铵、 N -甲基- N,N -二乙基苯基铵以及它们的任何组合组成的组的季铵阳离子; (C2-ii) 选自由1,1-二甲基哌啶鎓、1,1,3,5-四甲基哌啶鎓、1-甲基-1-乙基哌啶鎓、1-甲基-1-正丙基哌啶鎓、1-甲基-1-正丁基哌啶鎓、1,1-二乙基哌啶鎓、1-乙基-1-正丙基哌啶鎓、1-乙基-1-正丁基哌啶鎓以及它们的任何组合的哌啶鎓阳离子;或 (C2-iii) 选自由1-甲基-1-乙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丁基吡咯烷鎓、1,1-二乙基吡咯烷鎓、1-乙基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-乙基-1-正丁基吡咯烷鎓以及它们的任何组合的吡咯烷鎓阳离子。

[0123] 在用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法的一些其他优选的实施方案中,第一有机结构导向剂包含 N,N,N,N',N',N' -六乙基-1,5-戊二铵阳离子,并且第二有机结构导向剂包含: (C2-i) 选自由四乙基铵、 N,N -二甲基- N -乙基环己基铵以及它们的组合组

成的组的季铵阳离子；(C2-ii)选自由1-甲基-1-正丙基哌啶鎓、1-甲基-1-正丁基哌啶鎓、1-乙基-1-正丙基哌啶鎓以及它们的任何组合组成的组的哌啶鎓阳离子；或(C2-iii)选自由1-甲基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丁基吡咯烷鎓以及它们的任何组合组成的组的吡咯烷鎓阳离子。

[0124] 第一有机结构导向剂和第二有机结构导向剂可以以10:1至1:30、或5:1至1:30、或4:1至1:25、优选3:1至1:25、更优选3:1至1:20范围内的相应阳离子的摩尔比使用。

[0125] 在用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法的一些示例性实施方案中，第二有机结构导向剂包含(C2-i)季铵阳离子，并且第一有机结构导向剂和第二有机结构导向剂以10:1至1:5、或5:1至1:1、优选3:1至2:1范围内的二铵阳离子与季铵阳离子的摩尔比使用。更优选地，第一有机结构导向剂包含N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵阳离子，并且第二有机结构导向剂包含(C2-i)选自由N,N,N-三乙基甲基铵、N,N,N-三甲基-2-羟乙基铵、四乙基铵、N,N,N-三甲基环己基铵、N,N-二甲基-N-乙基环己基铵、N,N-二乙基-N-甲基环己基铵、N,N,N-三甲基苯基铵、N,N-二甲基-N-乙基苯基铵、N-甲基-N,N-二乙基苯基铵以及它们的任何组合组成的组的季铵阳离子，优选四乙基铵、N,N-二甲基-N-乙基环己基铵以及它们的组合。

[0126] 在用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法的一些其他示例性实施方案中，第二有机结构导向剂包含(C2-ii)哌啶鎓阳离子，并且第一有机结构导向剂和第二有机结构导向剂以1:1至1:30、或1:2至1:25、优选1:4至1:25、更优选1:5至1:20范围内的二铵阳离子与哌啶鎓阳离子的摩尔比使用。更优选地，第一有机结构导向剂包含N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵阳离子，并且第二有机结构导向剂包含(C2-ii)选自由1,1-二甲基哌啶鎓、1,1,3,5-四甲基哌啶鎓、1-甲基-1-乙基哌啶鎓、1-甲基-1-正丙基哌啶鎓、1-甲基-1-正丁基哌啶鎓、1,1-二乙基哌啶鎓、1-乙基-1-正丙基哌啶鎓、1-乙基-1-正丁基哌啶鎓以及它们的任何组合组成的组的哌啶鎓阳离子，优选1-甲基-1-正丙基哌啶鎓、1-甲基-1-正丁基哌啶鎓、1-乙基-1-正丙基哌啶鎓以及它们的任何组合。

[0127] 在用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法的一些其他示例性实施方案中，第二有机结构导向剂包含(C2-iii)吡咯烷鎓阳离子，并且第一有机结构导向剂和第二有机结构导向剂以1:1至1:30、或1:2至1:25、优选1:4至1:20、更优选1:5至1:15范围内的二铵阳离子与吡咯烷鎓阳离子的摩尔比使用。更优选地，第一有机结构导向剂包含N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵阳离子，并且第二有机结构导向剂包含(C2-iii)选自由1-甲基-1-乙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丁基吡咯烷鎓、1,1-二乙基吡咯烷鎓、1-乙基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-乙基-1-正丁基吡咯烷鎓以及它们的任何组合的吡咯烷鎓阳离子，优选1-甲基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丁基吡咯烷鎓以及它们的任何组合。

[0128] 合成混合物可以包含或不包含另外的有机结构导向剂。在一些实施方案中，合成混合物不包含除第一有机结构导向剂和第二有机结构导向剂之外的任何有机结构导向剂。

[0129] 合适地，第一有机结构导向剂和第二有机结构导向剂彼此独立地为如上文所述的相应阳离子的卤化物(诸如氟化物、氯化物和溴化物)、氢氧化物、硫酸盐、硝酸盐和羧酸盐(诸如乙酸盐)的形式，优选氯化物、溴化物、氢氧化物和硫酸盐。

[0130] 优选地,第一有机结构导向剂和第二有机结构导向剂彼此独立地为如上文所述的相应阳离子的氢氧化物。

[0131] 第一有机结构导向剂和第二有机结构导向剂可以以0.01至1.0、优选0.03至0.5、更优选0.05至0.3范围内的相对于 SiO_2 源(以阳离子(OSDA1+OSDA2)的总和计算)与 SiO_2 的总摩尔比存在于合成混合物中。

[0132] 对 Al_2O_3 和 SiO_2 的来源没有特别限制。 Al_2O_3 源的合适示例可包括但不限于氧化铝、铝酸盐、烷醇铝和铝盐,优选氧化铝、三($\text{C}_1\text{-C}_5$) 烷醇铝、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、卤化铝、硫酸铝、磷酸铝和氟硅酸铝。 SiO_2 源的合适实例可包括但不限于热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、二氧化硅水溶胶、硅胶、胶态二氧化硅、硅酸、硅醇盐、碱金属硅酸盐、水合偏硅酸钠、倍半硅酸盐、二硅酸盐和硅酸酯。可替代地或另外地使用 Al_2O_3 和 SiO_2 的组合来源,例如铝硅酸盐沸石诸如FAU沸石。

[0133] 在用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法的一些实施方案中,使用FAU沸石作为 Al_2O_3 和 SiO_2 的组合来源以及 SiO_2 的附加来源。具体地,FAU沸石为沸石Y,优选 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比不大于40、不大于30、不大于20或甚至不大于10的沸石Y。 SiO_2 的附加来源选自自由热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、二氧化硅水溶胶、硅胶、胶体二氧化硅组成的组。

[0134] 步骤(1)中提供的合成混合物可包含以 SiO_2 与 Al_2O_3 计算的5至100、优选30至80、更优选40至60范围内的摩尔比的 SiO_2 源和 Al_2O_3 源。

[0135] 步骤(1)中提供的合成混合物还可包含碱金属和/或碱土金属阳离子(AM)源,优选碱金属阳离子。碱金属优选选自自由Li、Na、K、Cs以及它们的任何组合组成的组,更优选Na和/或K,最优选Na。碱土金属优选选自自由Mg、Ca、Sr和Ba组成的组。碱金属和/或碱土金属阳离子(AM)的合适来源通常是碱金属和/或碱土金属的卤化物(诸如氟化物、氯化物和溴化物)、氢氧化物、硫酸盐、硝酸盐和羧酸盐(诸如乙酸盐),或它们的任何组合。优选地,碱金属和/或碱土金属阳离子(AM)源包括碱金属和/或碱土金属的氯化物、溴化物、氢氧化物或硫酸盐,或它们的任何组合。更优选地,在合成混合物中使用碱金属的氢氧化物。

[0136] 碱金属和/或碱土金属阳离子(AM)可以以0.01至1.0、优选0.1至1.0、更优选0.3至0.8范围内的相对于 SiO_2 源(以AM计算)与 SiO_2 的总摩尔比存在于合成混合物中。

[0137] 步骤(1)中提供的合成混合物还可包含阴离子 OH^- 源。有用的 OH^- 源可以是例如金属氢氧化物,诸如碱金属氢氧化物或氢氧化铵。优选地,阴离子 OH^- 可源自碱金属和/或碱土金属阳离子(AM)源和第一和/或第二有机结构导向剂源中的一种或多种。

[0138] OH^- 阴离子可以以0.1至2.0、更优选0.2至1.0、更优选0.5至1.0范围内的相对于 SiO_2 源(以 OH^- 计算)与 SiO_2 的总摩尔比存在于合成混合物中。

[0139] 步骤(1)中提供的合成混合物还可包含至少一种溶剂,优选水,更优选去离子水。溶剂可包含在合成混合物的一种或多种起始材料中,诸如 Al_2O_3 、 SiO_2 和第一和/或第二有机结构导向剂的来源,并因此被带入合成混合物中,和/或可以单独地掺入合成混合物中。

[0140] 在一些实施方案中,合成混合物的水与 SiO_2 源的摩尔比(以 H_2O 与 SiO_2 计算)为3至100,优选10至80,更优选20至60。

[0141] 在一些示例性实施方案中,步骤(1)中提供的合成混合物具有如下表1中所示的摩尔组成:

[0142] 表1

[0143]	成分比例 ¹	一般 (宽)	优选 (窄)	更优选 (更窄)
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5 至 100	30 至 80	40 至 60
	AM/SiO ₂	0.01 至 1.0	0.1 至 1.0	0.3 至 0.8
	(OSDA1+OSDA2)/SiO ₂	0.01 至 1.0	0.03 至 0.5	0.05 至 0.3
	OH ⁻ /SiO ₂	0.1 至 2.0	0.2 至 1.0	0.5 至 1.0
	H ₂ O/SiO ₂	3 至 100	10 至 80	20 至 60

[0144] 1) Al₂O₃源和SiO₂源的量以各自的氧化物计算,并且

[0145] OSDA1和OSDA2的量以各自的阳离子计算

[0146] 在一些实施方案中,步骤(1)中提供的合成混合物还可包含一定量的AFT沸石晶种。AFT沸石的晶种可以在不使用晶种的情况下由本文所述的方法获得。

[0147] 可在步骤(2)中在没有特别限制的情况下使合成混合物经受结晶条件以形成AFT沸石。结晶可以在80℃至250℃、更优选100℃至200℃范围内的高温下进行足以结晶的时间,例如0.5至12天、1至6天或2至5天。通常,结晶在自生压力下进行,例如在耐压容器诸如高压釜中进行。此外,结晶优选在没有搅拌的情况下进行。

[0148] 可以对所形成的铝硅酸盐沸石进行后处理程序,包括例如通过过滤进行分离、任选地洗涤和干燥以获得合成后原样的AFT沸石。因此,根据本发明的方法中的步骤(2)任选地还包括后处理程序。

[0149] 合成后原样的AFT沸石通常在其结构孔内包含至少一部分如上所述的第一有机结构导向剂和第二有机结构导向剂。

[0150] 在一些实施方案中,可以对来自步骤(2)的合成后原样的AFT沸石进行煅烧程序。因此,根据本发明的方法还包括煅烧合成后原样的AFT沸石的步骤(3)。

[0151] 在一些实施方案中,可以使合成后原样的或煅烧后原样的AFT沸石经受离子交换程序,使得沸石中所含的一种或多种离子非骨架元素交换为H⁺和/或NH₄⁺。因此,根据本发明的方法还包括

[0152] (4)将步骤(2)或(3)中获得的沸石中所含的一种或多种离子非骨架元素交换为H⁺和/或NH₄⁺,优选NH₄⁺。

[0153] 通常,在步骤(4)中已经交换为H⁺和/或NH₄⁺的沸石可以经受包括例如通过过滤进行分离、任选地洗涤和干燥的后处理程序,和/或经受煅烧程序。因此,根据本发明的方法中的步骤(4)任选地还包括后处理程序和/或煅烧程序。

[0154] 步骤(3)和/或步骤(4)中的煅烧可以在300℃至900℃,例如350℃至700℃或400℃至650℃范围内的温度处进行。具体地,煅烧可以在具有上述范围内的温度的气体气氛中进行,该气体气氛可以是空气、氧气、氮气或其两种或更多种的混合物。优选地,煅烧进行0.5至10小时,例如3至7小时或4至6小时的时间。

[0155] 在根据本发明的用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法的一些变化方案中,可以不使用第二有机结构导向剂。

[0156] 因此,本发明还提供了一种用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法,所述方法包括

[0157] (1) 提供合成混合物,其包含

[0158] (A) Al_2O_3 源,

[0159] (B) SiO_2 源,

[0160] (C) 有机结构导向剂源,其包含N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子,其中亚烷基部分(OSDA)是取代或未取代的直链或支链,以及

[0161] (2) 使所述合成混合物经受结晶条件以形成AFT沸石。

[0162] 在一些具体实施方案中,在根据变化方案的方法中不使用除如上文所述的包含N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子的有机结构导向剂以外的有机结构导向剂。

[0163] 如上文任何实施方案一般性且优选地描述的N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子在此适用于根据变化方案的方法。

[0164] 在根据变化方案的一些具体实施方案中,步骤(1)中提供的合成混合物可具有如下表2中所示的摩尔组成:

[0165] 表2

[0166]	成分比例 ¹	一般 (宽)	优选 (窄)	更优选 (更窄)
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5 至 60	10 至 30	12 至 25
	AM/ SiO_2	0.01 至 1.0	0.05 至 1.0	0.1 至 0.5
	OSDA/ SiO_2	0.01 至 1.0	0.03 至 0.5	0.05 至 0.3
	OH^-/SiO_2	0.1 至 2.0	0.1 至 1.0	0.2 至 0.6
	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	3 至 100	10 至 80	20 至 60

[0167] 1) Al_2O_3 源和 SiO_2 源的量以各自的氧化物计算。

[0168] 该方法可以以与本文上述使用第一有机结构导向剂和第二有机结构导向剂的方法相同的方式进行。

[0169] 如通过X射线粉末衍射(XRD)分析所确定的,具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石可以成功地从如第一方面所述的方法获得。

[0170] 因此,在第二方面,本发明还提供了一种从如第一方面所述的方法能够获得和/或获得的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石。

[0171] 具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的二氧化硅与氧化铝的摩尔比(SAR)为10:25,优选11:20,更优选11:18,以其煅烧的H-形式测定。

[0172] 根据本发明的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石通常具有至多 $1\mu\text{m}$,或至多500nm,例如200nm至500nm范围内的平均晶体尺寸。平均晶体尺寸可通过扫描电子显微镜(SEM)测定。具体地,平均晶体尺寸通过测量从覆盖样品的不同区域的多个图像中随机选择的至少30种不同晶体的晶体尺寸通过SEM测定。

[0173] 在一些实施方案中,根据本发明的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的中孔表面积(MSA)可不大于 $60\text{m}^2/\text{g}$,优选不大于 $50\text{m}^2/\text{g}$,更优选不大于 $45\text{m}^2/\text{g}$,例如1至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 或3至 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。另选地或另外,具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的沸石表面积(ZSA)为至少 $400\text{m}^2/\text{g}$,或至少 $450\text{m}^2/\text{g}$,例如在450至 $650\text{m}^2/\text{g}$ 或450至 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。中孔表面积和沸石表面积可通过 N_2 -吸附孔隙率测定法测定。

[0174] 根据本发明的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石优选为至少90%相纯的,即,至少90%的沸石骨架是AFT型的,如通过X射线粉末衍射(XRD)分析所测定的。更优选地,具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石为至少95%相纯的,或甚至更优选至少98%或至少约99%相纯的。

[0175] 在一些实施方案中,具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石可含有少量(例如小于10%,优选小于5%,甚至更优选小于2%或小于1%)的一些其他骨架如AFX或CHA作为共生体。

[0176] 已经令人惊讶地发现,与包含具有相同骨架类型但以其他方式制备的沸石的催化剂相比,由如第一方面所述的方法获得的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石在NO_x的选择性催化还原(SCR)应用中在800℃或更高温度处表现出显著更高的抗老化稳定性。

[0177] 因此,在第三方面,本发明还提供了一种SCR催化剂组合物,其包含具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和助催化剂金属。

[0178] 如本文所用,术语“助催化剂金属”是指能够提高沸石的催化活性的非骨架金属。“非骨架金属”是指不参与构成沸石骨架结构的金属。助催化剂金属可存在于沸石内和/或沸石表面的至少一部分上,优选以离子物质的形式。

[0179] 具体地,根据本发明的SCR催化剂组合物包含具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和存在于具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石之内和/或之上的助催化剂金属。

[0180] 可用于根据本发明的SCR催化剂组合物的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石通过如第一方面所述的方法获得和/或能够获得,或者是如第二方面所述的那些。关于第一方面中的方法或如第二方面中的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的任何一般性和具体的描述均以引用方式并入本文。

[0181] 助催化剂金属可以是已知可用于改进沸石在NO_x的选择性催化还原(SCR)应用中的催化性能的任何金属。通常,助催化剂金属可以选自过渡金属(例如贵金属诸如Au和Ag以及铂族金属)、贱金属(诸如Cr、Zr、Nb、Mo、Fe、Mn、W、V、Ti、Co、Ni、Cu和Zn)、碱土金属(诸如Ca和Mg),以及Sb、Sn和Bi,以及它们的任何组合。

[0182] 在优选的实施方案中,SCR催化剂组合物至少包含Cu和/或Fe作为助催化剂金属。在一些具体的实施方案中,SCR催化剂组合物包含Cu作为助催化剂金属。具体地,SCR催化剂组合物中使用的助催化剂金属由Cu组成。

[0183] 基于助催化剂金属和具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的总重量,基于氧化物,助催化剂金属可以以0.1重量%至10重量%,优选0.5重量%至10重量%,更优选1重量%至7重量%,特别是2重量%至5重量%的量存在于SCR催化剂组合物中。在其中铜、铁或它们的组合用作助催化剂金属的一些具体的实施方案中,基于助催化剂金属和具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的总重量,基于氧化物,助催化剂金属优选以1重量%至5重量%、更优选2重量%至4重量%的量存在于SCR催化剂组合物中。

[0184] 另选地,助催化剂金属可以以每摩尔具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的骨架铝0.1摩尔至1.0摩尔、优选0.2摩尔至0.7摩尔、更优选0.3摩尔至0.5摩尔的量存在于SCR催化剂组合物中。在其中铜、铁或它们的组合用作助催化剂金属的一些具体的实施方案中,助催化剂金属的量为0.2摩尔至0.7摩尔,优选0.3摩尔至0.5摩尔每摩尔具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的骨架铝。

[0185] 在一些优选的实施方案中,SCR催化剂组合物包含

[0186] -具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石,其二氧化硅与氧化铝的摩尔比(SAR)为10:25,优选11:20,并且

[0187] -存在于铝硅酸盐沸石之内和/或之上的助催化剂金属,其为Cu和/或Fe,特别是Cu,

[0188] 其中助催化剂金属以每摩尔铝硅酸盐沸石的骨架铝0.2摩尔至0.7摩尔、优选0.3摩尔至0.5摩尔的量存在。

[0189] 在一些更优选的实施方案中,根据本发明的SCR催化剂组合物包含-具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石,其二氧化硅与氧化铝的摩尔比(SAR)为11:20,更优选11:18,并且

[0190] -存在于铝硅酸盐沸石之内和/或之上的助催化剂金属Cu,

[0191] 其中Cu以每摩尔铝硅酸盐沸石的骨架铝0.3摩尔至0.5摩尔的量存在。

[0192] 在一个示例性实施方案中,根据本发明的SCR催化剂组合物包含

[0193] -具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石,其二氧化硅与氧化铝的摩尔比(SAR)为11:18,并且

[0194] -存在于铝硅酸盐沸石之内和/或之上的助催化剂金属Cu,

[0195] 其中Cu以每摩尔铝硅酸盐沸石的骨架铝0.3摩尔至0.5摩尔的量存在。

[0196] 可通过任何已知的方法,例如离子交换和浸渍,将助催化剂金属掺入具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石中。例如,可通过将铝硅酸盐沸石混合到助催化剂金属的可溶性前体的溶液中来将助催化剂金属掺入到具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石中。与通常呈阳离子形式的助催化剂金属进行离子交换后的沸石可以常规地洗涤、干燥和煅烧。有用的助催化剂金属的可溶性前体可以是例如助催化剂金属的盐、助催化剂金属的络合物以及它们的组合。另选地,可在制备催化制品诸如挤出物或涂覆的整料的过程中将助催化剂金属原位掺入具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石中。

[0197] 已经发现,根据本发明的SCR催化剂组合物在NO_x的选择性催化还原(SCR)应用中具有期望的活性。此外,已经令人惊讶地发现,根据本发明的SCR催化剂组合物还在高温例如800℃或更高处具有优异的抗老化稳定性,特别是在具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石是使用如本文所述的有机结构导向剂的特定组合来制备的情况下。

[0198] 在第四方面,本发明提供了通过如本文所述的方法获得和/或能够获得的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石在用于选择性催化还原(SCR)NO_x的催化剂中的用途。

[0199] 对于SCR应用,具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石(优选负载有如上所述的助催化剂金属)可以以挤出物的形式或以载体涂层的形式施加在整体基材上。

[0200] 因此,在第五方面,本发明提供了一种催化制品,其包含呈催化剂组合物的挤出物形式或呈在基材上包含含有催化剂组合物的载体涂层的整料形式,其中该催化剂组合物包含如上文第二方面所述的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和助催化剂金属,或者该催化剂组合物是如第三方面所述的SCR催化剂组合物。

[0201] 术语“挤出物”通常是指通过挤出形成的成型体。根据本发明,包含具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和助催化剂金属的挤出物通常具有蜂窝结构。

[0202] 术语“载体涂层”具有其在本领域中的通常含义,即施加到基材上的催化材料或其他材料的薄的粘附涂层。

[0203] 术语“基材”通常是指其上设置有催化涂层的整体材料,例如整体蜂窝状基材,特别是流通式整体基材和壁流式整体基材。

[0204] 具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和助催化剂金属可以通过任何已知方法在没有特别限制的情况下加工成应用形式。

[0205] 在另一方面,本发明涉及一种废气处理系统,其包括内燃机和与该内燃机流体连通的废气管道,其中如本文所述的催化制品存在于废气管道中。

[0206] 实施方案

[0207] 下面列出了各种实施方案。应当理解,下面列出的实施方案可以与根据本发明的范围的所有方面和其他实施方案组合。

[0208] 1.一种用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法,所述方法包括

[0209] (1) 提供合成混合物,其包含

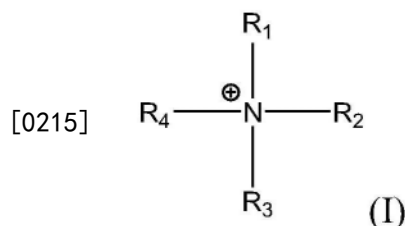
[0210] (A) Al_2O_3 源,

[0211] (B) SiO_2 源,

[0212] (C1) 第一有机结构导向剂源,其包含N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子,其中所述亚烷基部分是取代或未取代的直链或支链,以及

[0213] (C2) 第二有机结构导向剂源,其包含选自由以下项组成的组的阳离子

[0214] (C2-i) 由式(I)表示的季铵阳离子,

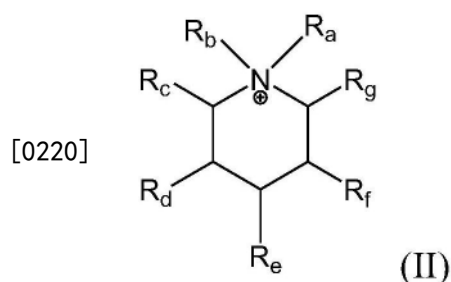


[0216] 其中

[0217] R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地为 C_1 - C_8 烷基,并且

[0218] R_4 选自 C_1 - C_8 烷基、 C_3 - C_{10} 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_7 - C_{20} 芳基烷基,各自任选地被一个或多个羟基基团取代;以及

[0219] (C2-ii) 由式(II)表示的哌啶鎓阳离子,



[0221] 其中

[0222] R_a 和 R_b 彼此独立地选自 C_1 - C_8 烷基和 C_3 - C_{10} 环烷基,或者与它们所键合的N一起形成5或6元饱和或不饱和环,并且

[0223] R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 和 R_g 彼此独立地为H、羟基或 C_1 - C_8 烷基;

[0224] 或者

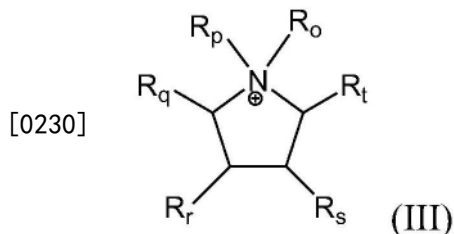
[0225] 其中

[0226] R_a 和 R_e 连接在一起形成 C_1-C_3 键,例如亚乙基键,

[0227] R_b 为 C_1-C_8 烷基,并且

[0228] R_c 、 R_d 、 R_f 和 R_g 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_8 烷基;以及

[0229] (C2-iii) 由式(III)表示的吡咯烷鎓阳离子,



[0231] 其中

[0232] R_o 和 R_p 彼此独立地为 C_1-C_8 烷基或 C_3-C_{10} 环烷基,并且

[0233] R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_8 烷基;

[0234] (2) 使所述合成混合物经受结晶条件以形成AFT沸石。

[0235] 2. 根据实施方案1所述的方法,其中所述N,N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子中的所述亚烷基部分选自取代或未取代的直链或支链 C_3-C_{10} 烷二基,优选未取代的直链或支链 C_3-C_{10} 烷二基。

[0236] 3. 根据实施方案2所述的方法,其中所述第一有机结构导向剂包含由下式(IV)表示的N,N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子:

[0237] $(C_2H_5)_3N^+(CH_2)_nN^+(C_2H_5)_3$ (IV)

[0238] 其中

[0239] n为3至10,优选4至7,最优选5的整数。

[0240] 4. 根据实施方案3所述的方法,其中所述N,N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子选自由N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,3-丙二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,4-丁二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,6-己二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,7-庚二铵以及它们的任何组合组成的组,优选N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,6-己二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,7-庚二铵以及它们的任何组合,更优选N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵。

[0241] 5. 根据实施方案1至4中任一项所述的方法,其中所述季铵阳离子(C2-i)由式(I)表示,其中 R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地选自 C_1-C_4 烷基,并且 R_4 选自 C_1-C_4 烷基、 C_5-C_8 环烷基、苯基和苄基,各自任选地被一个或多个羟基基团取代。

[0242] 6. 根据实施方案5所述的方法,其中所述季铵阳离子(C2-i)选自由N,N,N-三乙基甲基铵、N,N,N-三甲基-2-羟乙基铵、N,N,N-三甲基乙基铵、四乙基铵、N,N,N-三甲基环戊基铵、N,N,N-三甲基环己基铵、N,N,N-三甲基环庚基铵、N,N-二甲基-N-乙基环戊基铵、N,N-二甲基-N-乙基环己基铵、N,N-二甲基-N-乙基环庚基铵、N,N-二乙基-N-甲基环戊基铵、N,N-二乙基-N-甲基环己基铵、N,N-二乙基-N-甲基环庚基铵、N,N,N-三甲基苯基铵、N,N-三乙基苯基铵、N,N-二甲基-N-乙基苯基铵、N-甲基-N,N-二乙基苯基铵、N,N,N-三甲基苄基铵、N,N,N-三乙基苄基铵、N,N-二甲基-N-乙基苄基铵、N-甲基-N,N-二乙基苄基铵以及它们的任何组合组成的组。

[0243] 7. 根据实施方案1至4中任一项所述的方法,其中所述哌啶鎓阳离子(C2-ii)由式(II)表示,其中 R_a 和 R_b 彼此独立地选自 C_1-C_5 烷基和 C_5-C_{10} 环烷基,或者与它们所键合的N一起形成5或6元饱和或不饱和环, R_c 和 R_g 为H,并且 R_d 、 R_e 和 R_f 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_5 烷基;或者其中 R_a 和 R_e 连接在一起形成 C_1-C_3 键,例如亚乙基键, R_b 为 C_1-C_5 烷基, R_c 和 R_g 为H,并且 R_d 和 R_f 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_5 烷基。

[0244] 8. 根据实施方案7所述的方法,其中所述哌啶鎓阳离子(C2-ii)由式(II)表示,其中 R_a 和 R_b 彼此独立地为 C_1-C_5 烷基, R_c 和 R_g 为H,并且 R_d 、 R_e 和 R_f 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_5 烷基。

[0245] 9. 根据实施方案8所述的方法,其中所述哌啶鎓阳离子(C2-ii)由式(II)表示,其中 R_a 为 C_1-C_3 烷基, R_b 为 C_1-C_5 烷基, R_d 和 R_f 彼此独立地为H或 C_1-C_5 烷基,并且 R_c 、 R_e 和 R_g 为H。

[0246] 10. 根据实施方案9所述的方法,其中所述哌啶鎓阳离子(C2-ii)选自由1,1-二甲基哌啶鎓、1,1,3,5-四甲基哌啶鎓、1-甲基-1-乙基哌啶鎓、1-甲基-1-正丙基哌啶鎓、1-甲基-1-正丁基哌啶鎓、1,1-二乙基哌啶鎓、1-乙基-1-正丙基哌啶鎓、1-乙基-1-正丁基哌啶鎓以及它们的任何组合组成的组。

[0247] 11. 根据实施方案1至4中任一项所述的方法,其中所述吡咯烷鎓阳离子(C2-iii)由式(III)表示,其中 R_o 和 R_p 彼此独立地为 C_1-C_5 烷基,并且 R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_5 烷基;或者其中 R_o 和 R_p 中的一者为 C_1-C_5 烷基并且另一者为 C_5-C_{10} 环烷基,并且 R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 彼此独立地为H、羟基或 C_1-C_5 烷基。

[0248] 12. 根据实施方案11所述的方法,其中所述吡咯烷鎓阳离子(C2-iii)由式(III)表示,其中 R_o 和 R_p 彼此独立地为 C_1-C_5 烷基,并且 R_q 、 R_r 、 R_s 和 R_t 为H,优选地为1-甲基-1-乙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-正丁基吡咯烷鎓、1,1-二乙基吡咯烷鎓、1-乙基-1-正丙基吡咯烷鎓、1-乙基-1-正丁基吡咯烷鎓以及它们的任何组合。

[0249] 13. 根据实施方案1至12中任一项所述的方法,其中所述第一有机结构导向剂和所述第二有机结构导向剂以10:1至1:30、或5:1至1:30、或4:1至1:25、优选3:1至1:25、更优选3:1至1:20范围内的相应阳离子的摩尔比使用。

[0250] 14. 根据实施方案1至6中任一项所述的方法,其中所述第二有机结构导向剂包含(C2-i)季铵阳离子,并且所述第一有机结构导向剂和所述第二有机结构导向剂以10:1至1:5、或5:1至1:1、优选3:1至2:1范围内的二铵阳离子与季铵阳离子的摩尔比使用。

[0251] 15. 根据实施方案1至4和7至10中任一项所述的方法,其中所述第二有机结构导向剂包含(C2-ii)哌啶鎓阳离子,并且所述第一有机结构导向剂和所述第二有机结构导向剂以1:1至1:30、或1:2至1:25、优选1:4至1:25、更优选1:5至1:20范围内的二铵阳离子与哌啶鎓阳离子的摩尔比使用。

[0252] 16. 根据实施方案1至4和11至12中任一项所述的方法,其中所述第二有机结构导向剂包含(C2-iii)吡咯烷鎓阳离子,并且所述第一有机结构导向剂和所述第二有机结构导向剂以1:1至1:30、或1:2至1:25、优选1:4至1:20、更优选1:5至1:15范围内的二铵阳离子与吡咯烷鎓阳离子的摩尔比使用。

[0253] 17. 根据实施方案1至16中任一项所述的方法,其中所述 Al_2O_3 源和所述 SiO_2 源包括FAU沸石,特别是沸石Y,更优选 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比不大于40、不大于30、不大于20或甚至不大于10的沸石Y。

- [0254] 18. 根据实施方案17所述的方法, 其中使用另外的 SiO_2 源。
- [0255] 19. 一种用于制备具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的方法, 所述方法包括
- [0256] (1) 提供合成混合物, 其包含
- [0257] (A) Al_2O_3 源,
- [0258] (B) SiO_2 源,
- [0259] (C) 有机结构导向剂源, 其包含如前述实施方案1至4中任一项所定义的N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子, 以及
- [0260] (2) 使所述合成混合物经受结晶条件以形成AFT沸石。
- [0261] 20. 根据实施方案19所述的方法, 其中不使用除包含N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子的所述有机结构导向剂以外的有机结构导向剂。
- [0262] 21. 一种具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石, 其通过根据实施方案1至20中任一项所述的方法获得和/或能够获得。
- [0263] 22. 根据实施方案21所述的铝硅酸盐沸石, 其二氧化硅与氧化铝的摩尔比为10:25, 优选地为11:20, 更优选地为11:18。
- [0264] 23. 根据实施方案21或22所述的铝硅酸盐沸石, 其平均晶体尺寸为至多 $1\mu\text{m}$ 。
- [0265] 24. 一种具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石, 其在其孔内包含呈其合成后原样形式的一种有机结构导向剂的阳离子, 优选如前述实施方案1至4中任一项所定义的N,N,N',N',N'-六乙基亚烷基二铵阳离子。
- [0266] 25. 根据实施方案21至24中任一项所述的铝硅酸盐沸石在用于选择性催化还原氮氧化物的催化剂中的用途。
- [0267] 26. 一种SCR催化剂组合物, 其包含具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和助催化剂金属。
- [0268] 27. 根据实施方案26所述的SCR催化剂组合物, 其中所述助催化剂金属选自过渡金属、碱土金属、Sb、Sn和Bi以及它们的任何组合, 优选地包含Cu和/或Fe, 优选Cu。
- [0269] 28. 根据实施方案27所述的SCR催化剂组合物, 其中所述助催化剂金属由Cu和/或Fe组成。
- [0270] 29. 根据前述实施方案26至28中任一项所述的SCR催化剂组合物, 其中所述助催化剂金属位于所述具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石、优选根据实施方案21至23中任一项所述的铝硅酸盐沸石之内和/或之上。
- [0271] 30. 根据前述实施方案26至29中任一项所述的SCR催化剂组合物, 其中所述助催化剂金属以每摩尔所述具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石的骨架铝0.1摩尔至1.0摩尔、优选0.2摩尔至0.7摩尔、更优选0.3摩尔至0.5摩尔的量存在。
- [0272] 31. 一种催化制品, 其呈包含催化剂组合物的挤出物形式或呈在基材上包含含有催化剂组合物的载体涂层的整料形式, 其中所述催化剂组合物为如实施方案26至30中任一项所定义的SCR催化剂组合物, 或者其中所述催化剂组合物包含根据实施方案21至24中任一项所述的具有AFT骨架结构的铝硅酸盐沸石和金属助催化剂。
- [0273] 32. 一种废气处理系统, 其包括内燃机和与所述内燃机流体连通的废气管道, 其中根据实施方案31所述的催化制品存在于所述废气管道中。
- [0274] 33. 一种用于选择性催化还原氮氧化物的方法, 所述方法包括

[0275] (A) 提供包含氮氧化物的气流;

[0276] (B) 使所述气流与根据实施方案26至30中任一项所述的SCR催化剂组合物或根据实施方案31所述的催化制品接触。

[0277] 本发明将通过以下实施例进一步说明,这些实施例阐述了特别有利的实施方案。尽管提供实施例以说明本发明,但它们并不旨在限制本发明。

[0278] 实施例

[0279] 通过扫描电子显微镜(Hitachi SU1510)进行扫描电子显微镜(SEM)测量。

[0280] 使用PANalytical X'pert³粉末衍射仪(40kV,40mA)采用CuK α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) 辐射来测量X射线粉末衍射(XRD)图谱,以收集Bragg-Brentano几何中的数据。

[0281] 实施例1用N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物和1-甲基-1-正丙基哌啶鎓氢氧化物作为有机结构导向剂制备铝硅酸盐AFT沸石(材料A,煅烧的H-形式)

[0282] 将463.7g 1-甲基-1-正丙基哌啶鎓氢氧化物水溶液(12.6重量%)和94.2g N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物水溶液(22.1重量%)与2679.5g D.I.水混合,随后添加174.9g氢氧化钠(99%,固体)。在氢氧化钠溶解后,添加106.5g Zeolite HY (SAR=7.2,得自山东多友)和836.4g Ludox[®] AS-40胶体二氧化硅。在室温处搅拌30分钟后,将合成混合物转移至高压釜中进行结晶。结晶在静态条件下在150℃处进行3天。冷却至室温后,通过过滤收集沸石产物并在120℃处干燥过夜。将合成后原样的沸石在550℃处煅烧6小时以除去有机结构导向剂。

[0283] 将煅烧后的沸石粉碎并在10重量% NH₄Cl水溶液中以1:10的固/液比进行离子交换。离子交换过程在80℃处进行2小时并重复两次。离子交换后,过滤收集产物,用D.I.水洗涤,在120℃处干燥过夜,并在450℃处煅烧6小时,得到煅烧的H-形式沸石。

[0284] 该沸石的SiO₂/Al₂O₃摩尔比(SAR)为13.2(如通过XRF对煅烧的H-形式测量的)、中孔表面积(MSA)为23m²/g,并且沸石表面积(ZSA)为527m²/g(如对煅烧的H-形式测量的)。

[0285] 从SEM图像观察到的沸石晶体形貌和沸石的XRD图谱分别示于图1和图2中。通过XRD图谱证实该沸石具有典型的AFT骨架。

[0286] 实施例2用N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物和四乙基氢氧化铵作为有机结构导向剂制备铝硅酸盐AFT沸石(材料B,煅烧的H-形式)

[0287] 将112.79g四乙基氢氧化铵水溶液(35重量%)和742.33g N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物水溶液(22.1重量%)与2429.14g D.I.水混合,随后添加148.31g氢氧化钠(99%,固体)。在氢氧化钠溶解后,添加69.93g Zeolite HY (SAR=7.2,得自山东多友)和884.4g Ludox[®] AS-40胶体二氧化硅。在室温处搅拌30分钟后,将合成混合物转移至高压釜中进行结晶。结晶在静态条件下在150℃处进行3天。冷却至室温后,通过过滤收集沸石产物并在120℃处干燥过夜。将合成后原样的沸石在550℃处煅烧6小时以除去有机结构导向剂。

[0288] 将煅烧后的沸石粉碎并在10重量% NH₄Cl水溶液中以1:10的固/液比进行离子交换。离子交换过程在80℃处进行2小时并重复两次。离子交换后,过滤收集产物,用D.I.水洗涤,在120℃处干燥过夜,并在450℃处煅烧6小时,得到煅烧的H-形式沸石。

[0289] 该沸石的SiO₂/Al₂O₃摩尔比(SAR)为16.5(如通过XRF对煅烧的H-形式测量的)、中

孔表面积 (MSA) 为 $37\text{m}^2/\text{g}$, 并且沸石表面积 (ZSA) 为 $484\text{m}^2/\text{g}$ (如对煅烧的 H-形式测量的)。

[0290] 从 SEM 图像观察到的沸石晶体形貌和沸石的 XRD 图谱分别示于图 1 和图 2 中。通过 XRD 图谱证实该沸石具有典型的 AFT 骨架。

[0291] 实施例 3 用 N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物和 N,N-二甲基-N-乙基环己基铵氢氧化物作为有机结构导向剂制备铝硅酸盐 AFT 沸石 (材料 C, 煅烧的 H-形式)

[0292] 将 249.2g N,N-二甲基-N-乙基环己基铵氢氧化物水溶液 (9.11 重量%) 和 453.57g N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物水溶液 (22.1 重量%) 与 2431.51g D.I. 水混合, 随后添加 163.51g 氢氧化钠 (99%, 固体) 和 9.4g 硫酸钠。在氢氧化钠和硫酸钠溶解后, 添加 68.37g Zeolite HY (SAR=7.2, 得自山东多友) 和 864.6g Ludox® AS-40 胶体二氧化硅。在室温处搅拌 30 分钟后, 将合成混合物转移至高压釜中进行结晶。结晶在静态条件下在 150°C 处进行 3 天。冷却至室温后, 通过过滤收集沸石产物并在 120°C 处干燥过夜。将合成后原样的沸石在 550°C 处煅烧 6 小时以除去有机结构导向剂。

[0293] 将煅烧后的沸石粉碎并在 10 重量% NH_4Cl 水溶液中以 1:10 的固/液比进行离子交换。离子交换过程在 80°C 处进行 2 小时并重复两次。离子交换后, 过滤收集产物, 用 D.I. 水洗涤, 在 120°C 处干燥过夜, 并在 450°C 处煅烧 6 小时, 得到煅烧的 H-形式沸石。

[0294] 该沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 (SAR) 为 17.4 (如通过 XRF 对煅烧的 H-形式测量的)、中孔表面积 (MSA) 为 $22\text{m}^2/\text{g}$, 并且沸石表面积 (ZSA) 为 $545\text{m}^2/\text{g}$ (如对煅烧的 H-形式测量的)。

[0295] 从 SEM 图像观察到的沸石晶体形貌和沸石的 XRD 图谱分别示于图 1 和图 2 中。通过 XRD 图谱证实该沸石具有典型的 AFT 骨架。

[0296] 实施例 4 用 N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物和 1-甲基-1-正丁基-哌啶鎓氢氧化物作为有机结构导向剂制备铝硅酸盐 AFT 沸石 (材料 D, 煅烧的 H-形式)

[0297] 将 718.45g 1-甲基-1-正丁基-哌啶鎓氢氧化物水溶液 (9.68 重量%) 和 27.83g N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物水溶液 (22.1 重量%) 与 2441.18g D.I. 水混合, 随后添加 172.38g 氢氧化钠 (99%, 固体)。在氢氧化钠溶解后, 添加 104.90g Zeolite HY (SAR=7.2, 得自山东多友) 和 824.1g Ludox® AS-40 胶体二氧化硅。在室温处搅拌 30 分钟后, 将合成混合物转移至高压釜中进行结晶。结晶在静态条件下在 150°C 处进行 3 天。冷却至室温后, 通过过滤收集沸石产物并在 120°C 处干燥过夜。将合成后原样的沸石在 550°C 处煅烧 6 小时以除去有机结构导向剂。

[0298] 将煅烧后的沸石粉碎并在 10 重量% NH_4Cl 水溶液中以 1:10 的固/液比进行离子交换。离子交换过程在 80°C 处进行 2 小时并重复两次。离子交换后, 过滤收集产物, 用 D.I. 水洗涤, 在 120°C 处干燥过夜, 并在 450°C 处煅烧 6 小时, 得到煅烧的 H-形式沸石。

[0299] 该沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 (SAR) 为 11.9 (如通过 XRF 对煅烧的 H-形式测量的)、中孔表面积 (MSA) 为 $9\text{m}^2/\text{g}$, 并且沸石表面积 (ZSA) 为 $542\text{m}^2/\text{g}$ (如对煅烧的 H-形式测量的)。

[0300] 从 SEM 图像观察到的沸石晶体形貌和沸石的 XRD 图谱分别示于图 1 和图 2 中。通过 XRD 图谱证实该沸石具有典型的 AFT 骨架。

[0301] 实施例 5 用 N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物和 1-乙基-1-正丙基哌啶鎓氢氧化物作为有机结构导向剂制备铝硅酸盐 AFT 沸石 (材料 E, 煅烧的 H-形式)

[0302] 将 1191.3g 1-乙基-1-正丙基哌啶鎓氢氧化物水溶液 (7.9 重量%) 和 47.09g N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物水溶液 (22.1 重量%) 与 1992.65g D.I. 水混合,

随后添加161.51g氢氧化钠(99%,固体)和14.63g硫酸钠。在氢氧化钠和硫酸钠溶解后,添加70.98g Zeolite HY(SAR=7.2,得自山东多友)和897.6g Ludox®AS-40胶体二氧化硅。在室温处搅拌30分钟后,将合成混合物转移至高压釜中进行结晶。结晶在静态条件下在150℃处进行3天。冷却至室温后,通过过滤收集沸石产物并在120℃处干燥过夜。将合成后原样的沸石在550℃处煅烧6小时以除去有机结构导向剂。

[0303] 将煅烧后的沸石粉碎并在10重量%NH₄Cl水溶液中以1:10的固/液比进行离子交换。离子交换过程在80℃处进行2小时并重复两次。离子交换后,过滤收集产物,用D.I.水洗涤,在120℃处干燥过夜,并在450℃处煅烧6小时,得到煅烧的H-形式沸石。

[0304] 该沸石的SiO₂/Al₂O₃摩尔比(SAR)为15.3(如通过XRF对煅烧的H-形式测量的)、中孔表面积(MSA)为28m²/g,并且沸石表面积(ZSA)为555m²/g(如对煅烧的H-形式测量的)。

[0305] 从SEM图像观察到的沸石晶体形貌和沸石的XRD图谱分别示于图1和图2中。通过XRD图谱证实该沸石具有典型的AFT骨架。

[0306] 实施例6用N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物和1-甲基-1-正丁基-吡咯烷鎓氢氧化物作为有机结构导向剂制备铝硅酸盐AFT沸石(材料F,煅烧的H-形式)

[0307] 将535.79g 1-甲基-1-正丁基-吡咯烷鎓氢氧化物水溶液(10.09重量%) and 47.09g N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物水溶液(22.1重量%)与2639.82g D.I.水混合,随后添加174.96g氢氧化钠(99%,固体)。在氢氧化钠溶解后,添加106.47g Zeolite HY(SAR=7.2,得自山东多友)和836.4g Ludox®AS-40胶体二氧化硅。在室温处搅拌30分钟后,将合成混合物转移至高压釜中进行结晶。结晶在静态条件下在150℃处进行3天。冷却至室温后,通过过滤收集沸石产物并在120℃处干燥过夜。将合成后原样的沸石在550℃处煅烧6小时以除去有机结构导向剂。

[0308] 将煅烧后的沸石粉碎并在10重量%NH₄Cl水溶液中以1:10的固/液比进行离子交换。离子交换过程在80℃处进行2小时并重复两次。离子交换后,过滤收集产物,用D.I.水洗涤,在120℃处干燥过夜,并在450℃处煅烧6小时,得到煅烧的H-形式沸石。

[0309] 该沸石的SiO₂/Al₂O₃摩尔比(SAR)为11.7(如通过XRF对煅烧的H-形式测量的)、中孔表面积(MSA)为22m²/g,并且沸石表面积(ZSA)为477m²/g(如对煅烧的H-形式测量的)。

[0310] 从SEM图像观察到的沸石晶体形貌和沸石的XRD图谱分别示于图1和图2中。通过XRD图谱证实该沸石具有典型的AFT骨架。

[0311] 实施例7用氢氧化六甲铵和1-甲基-1-正丙基哌啶鎓氢氧化物作为有机结构导向剂制备铝硅酸盐AFT沸石(材料G,煅烧的H-形式)

[0312] 将814.6g 1-甲基-1-正丙基哌啶鎓氢氧化物水溶液(12.6重量%) and 80.2g氢氧化六甲铵水溶液(25.3重量%)与2754.5g D.I.水混合,随后添加110.8g氢氧化钠(99%,固体)。在氢氧化钠溶解后,添加44.9g Zeolite HY(SAR=7.2,得自山东多友)和567.6g Ludox®AS-40胶体二氧化硅。在室温处搅拌30分钟后,将合成混合物转移至高压釜中进行结晶。结晶在静态条件下在150℃处进行3天。冷却至室温后,通过过滤收集沸石产物并在120℃处干燥过夜。将合成后原样的沸石在550℃处煅烧6小时以除去有机结构导向剂。

[0313] 将煅烧后的沸石粉碎并在10重量%NH₄Cl水溶液中以1:10的固/液比进行离子交换。离子交换在80℃处进行2小时并重复两次。离子交换后,过滤收集产物,用D.I.水洗涤,

在120℃处干燥过夜,并在450℃处煅烧6小时,得到煅烧的H-形式沸石。

[0314] 该沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比(SAR)为12.7(如通过XRF对煅烧的H-形式测量的)、MSA为 $41\text{m}^2/\text{g}$,并且ZSA为 $524\text{m}^2/\text{g}$ (如对煅烧的H-形式测量的)。

[0315] 从SEM图像观察到的沸石晶体形貌和沸石的XRD图谱分别示于图1和图2中。通过XRD图谱证实该沸石具有典型的AFT骨架。

[0316] 实施例8用N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物作为有机结构导向剂制备铝硅酸盐AFT沸石(材料H,煅烧的H-形式)

[0317] 将1038.7g N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵水溶液(22.1重量%)与1989.4g D.I.水混合,随后添加52.38g氢氧化钠(99%,固体)。在氢氧化钠溶解后,添加260.95g HY(SAR=7.2,得自山东多友)和675.0g Ludox®AS-40胶体二氧化硅。在室温处搅拌30分钟后,将合成混合物转移至高压釜中进行结晶。结晶在静态条件下在180℃处进行2天。冷却至室温后,通过过滤收集沸石产物并在120℃处干燥过夜。将合成后原样的沸石在550℃处煅烧6小时以除去有机结构导向剂。

[0318] 将煅烧后的沸石粉碎并在10重量% NH_4Cl 水溶液中以1:10的固/液比进行离子交换。离子交换过程在80℃处进行2小时并重复两次。离子交换后,过滤收集产物,用D.I.水洗涤,在120℃处干燥过夜,并在450℃处煅烧6小时,得到H-形式沸石。

[0319] 该沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比(SAR)为16.2(如通过XRF对煅烧的H-形式测量的)、中孔表面积(MSA)为 $42\text{m}^2/\text{g}$,并且沸石表面积(ZSA)为 $539\text{m}^2/\text{g}$ (如对煅烧的H-形式测量的)。

[0320] 从SEM图像观察到的沸石晶体形貌和沸石的XRD图谱分别示于图1和图2中。通过XRD图谱证实该沸石具有典型的AFT骨架。

[0321] 实施例9用N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵氢氧化物作为有机结构导向剂制备铝硅酸盐AFT沸石(材料I,煅烧的H-形式)

[0322] 将1038.7g N,N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵水溶液(22.1重量%)与1989.4g D.I.水混合,随后添加58.44g氢氧化钠(99%,固体)。在氢氧化钠溶解后,添加260.95g HY(SAR=7.2,得自山东多友)和675.0g Ludox®AS-40胶体二氧化硅。在室温处搅拌30分钟后,将合成混合物转移至高压釜中进行结晶。结晶在静态条件下在180℃处进行2天。冷却至室温后,通过过滤收集沸石产物并在120℃处干燥过夜。将合成后原样的沸石在550℃处煅烧6小时以除去有机结构导向剂。

[0323] 将煅烧后的沸石粉碎并在10重量% NH_4Cl 水溶液中以1:10的固/液比进行离子交换。离子交换过程在80℃处进行2小时并重复两次。离子交换后,过滤收集产物,用D.I.水洗涤,在120℃处干燥过夜,并在450℃处煅烧6小时,得到H-形式沸石。

[0324] 该沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比(SAR)为15.6(如通过XRF对煅烧的H-形式测量的)、中孔表面积(MSA)为 $43\text{m}^2/\text{g}$,并且沸石表面积(ZSA)为 $546\text{m}^2/\text{g}$ (如对煅烧的H-形式测量的)。

[0325] 从SEM图像观察到的沸石晶体形貌和沸石的XRD图谱分别示于图1和图2中。通过XRD图谱证实该沸石具有典型的AFT骨架。

[0326] 实施例10制备负载Cu的AFT沸石材料(SCR催化剂)

[0327] 通过初湿浸渍法将所获得的H-形式沸石粉末用硝酸铜(II)水溶液浸渍,并在密封容器中在50℃处保持20小时。将所获得的固体干燥并在炉中在450℃处在空气中煅烧5小时,得到负载Cu的沸石。

[0328] 根据上述一般程序制备的负载Cu的AFT沸石材料总结在下表3中。

[0329] 表3

[0330]

样品编号	沸石	Cu 负载量, 重量% 基于氧化物,	Cu/Al 摩尔比
1.1	实施例 1	5.5	0.32
1.2	实施例 1	6.1	0.36
1.3	实施例 1	6.7	0.4
2.1	实施例 2	4.5	0.32
2.2	实施例 2	5	0.36
2.3	实施例 2	5.5	0.4
3.1	实施例 3	4.3	0.32
3.2	实施例 3	4.8	0.36
3.3	实施例 3	5.3	0.4
4.1	实施例 7	5.6	0.32
4.2	实施例 7	6.3	0.36
4.3	实施例 7	6.9	0.4

[0331] 实施例11催化剂性能的测试

[0332] 为了测试SCR性能,将负载Cu的沸石材料用乙酸锆水溶液浆化,然后在环境温度处在空气中在搅拌下干燥,并在550℃处煅烧1小时,得到基于产物的量含有5重量%ZrO₂作为粘结剂的产物。将产物压碎并将250至500微米的粉末级分用作测试样品。将所获得的粉末的一部分在10体积%蒸汽/空气流中在650℃处老化50小时或在820℃处老化16小时以提供老化样品。

[0333] 在固定床反应器中进行选择性催化还原 (SCR) 测试,其中将120mg测试样品与作为稀释剂的相同筛分级分的刚玉一起装载至约1mL床体积,按照以下条件进行:

[0334] 气体进料:500vppm NO、500vppm NH₃、5体积%H₂O、10体积%O₂和余量的N₂,气时空速 (GHSV) 为80,000h⁻¹或120,000h⁻¹;

[0335] 温度:运行1-200℃、400℃、575℃ (第一次运行用于分级)

[0336] 运行2-175℃、200℃、225℃、250℃、350℃、450℃、550℃、575℃。

[0337] 测试结果报告为在200℃和575℃处从运行2测得的NO_x转化率。

[0338] 新鲜状态、在650℃处老化和在820℃处老化的测试样品的结果分别总结在下表4、5和6中。

[0339] 表4新鲜状态的负载Cu的样品的结果

[0340]

样品编号	GHSV, h ⁻¹	在 200°C处的 NO _x 转化率, %	在 575°C处的 NO _x 转化率, %
1.1	120,000	71	98
1.2	120,000	73	94
1.3	120000	73	92
2.1	120,000	61	96
2.2	120,000	65	91
2.3	120,000	68	86
3.1	120,000	64	93
3.2	120,000	66	93
3.3	120,000	67	92
4.1	80,000	72	99
4.2	80,000	82	98
4.3	80,000	82	98

[0341] 表5在650°C处老化的负载Cu的样品的结果

[0342]

样品编号	GHSV, h ⁻¹	在 200°C处的 NO _x 转化率, %	在 575°C处的 NO _x 转化率, %
1.1	120,000	67	95
1.2	120,000	73	94
1.3	120000	72	89
2.1	120,000	63	95
2.2	120,000	64	94
2.3	120,000	70	85
3.1	120,000	62	92
3.2	120,000	68	94
3.3	120,000	69	92
4.1	80,000	74	97
4.2	80,000	82	93
4.3	80,000	85	91

[0343] 表6在820°C处老化的负载Cu的样品的结果

[0344]

样品编号	GHSV, h ⁻¹	在 200°C处的 NO _x 转化率, %	在 575°C处的 NO _x 转化率, %
1.1	120,000	77	91
1.2	120,000	79	84
1.3	120,000	64	73
2.1	80,000	75	93
2.2	80,000	81	66
2.3	80,000	74	68
3.1	80,000	77	96
3.2	80,000	82	88
3.3	80,000	85	73
4.1	80,000	0	0
4.2	80,000	0	10
4.3	80,000	0	8

[0345] 可以看出,根据本发明的包含负载Cu的AFT沸石的催化剂在新鲜状态下和在高温

处老化后对于氮氧化物的选择性催化还原 (SCR) 是有效的。

[0346] 与具有相同Cu/Al比但使用六甲铵和1-甲基-1-丙基哌啶鎓有机结构导向剂的组合制备的对比催化剂4.1至4.3(实施例7)相比,包含使用N,N,N',N',N'-六乙基-1,5-戊二铵二铵有机结构导向剂与四烷基铵和哌啶鎓有机结构导向剂(实施例1、2和3)中的一种的组合制备的AFT沸石的本发明催化剂1.1至1.3、2.1至2.3和3.1至3.3分别在新鲜状态下和在650℃处老化后表现出至少相当的NO_x转化率。众所周知,用于SCR性能测试的气体进料的气时空速 (GHSV) 对NO_x转化率有影响。如果在其他方面相同的条件下测试相同的催化剂,GHSV越低,NO_x转化率越高。这就是本发明催化剂的NO_x转化率被评估为至少与在新鲜状态下和在650℃处老化后的对比催化剂相当的原因,而本发明催化剂在一些情况下表现出比对比催化剂更低的NO_x转化率。

[0347] 令人惊奇的是,已经发现,在820℃处老化后,本发明催化剂与对比催化剂相比表现出大大提高的NO_x转化率。本发明的催化剂在820℃处老化后导致在200℃处的NO_x转化率为至少64%,甚至高达85%,并且导致在575℃处的NO_x转化率为至少66%,甚至高达96%,而在相应的对比催化剂的情况下,NO_x转化率在200℃处为"0"并且在575℃处不超过10%。本发明催化剂在820℃处老化后相对较高的SCR活性反映了AFT沸石在极高温度的高稳定性。

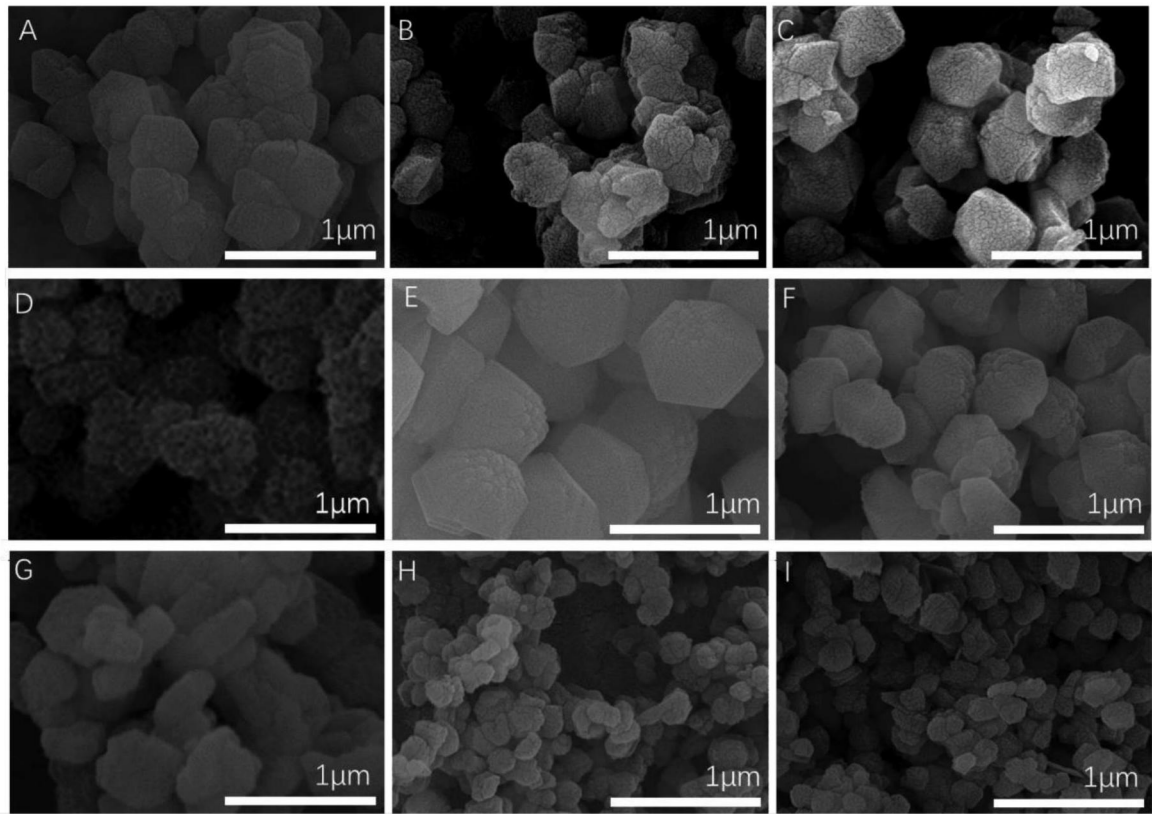


图1

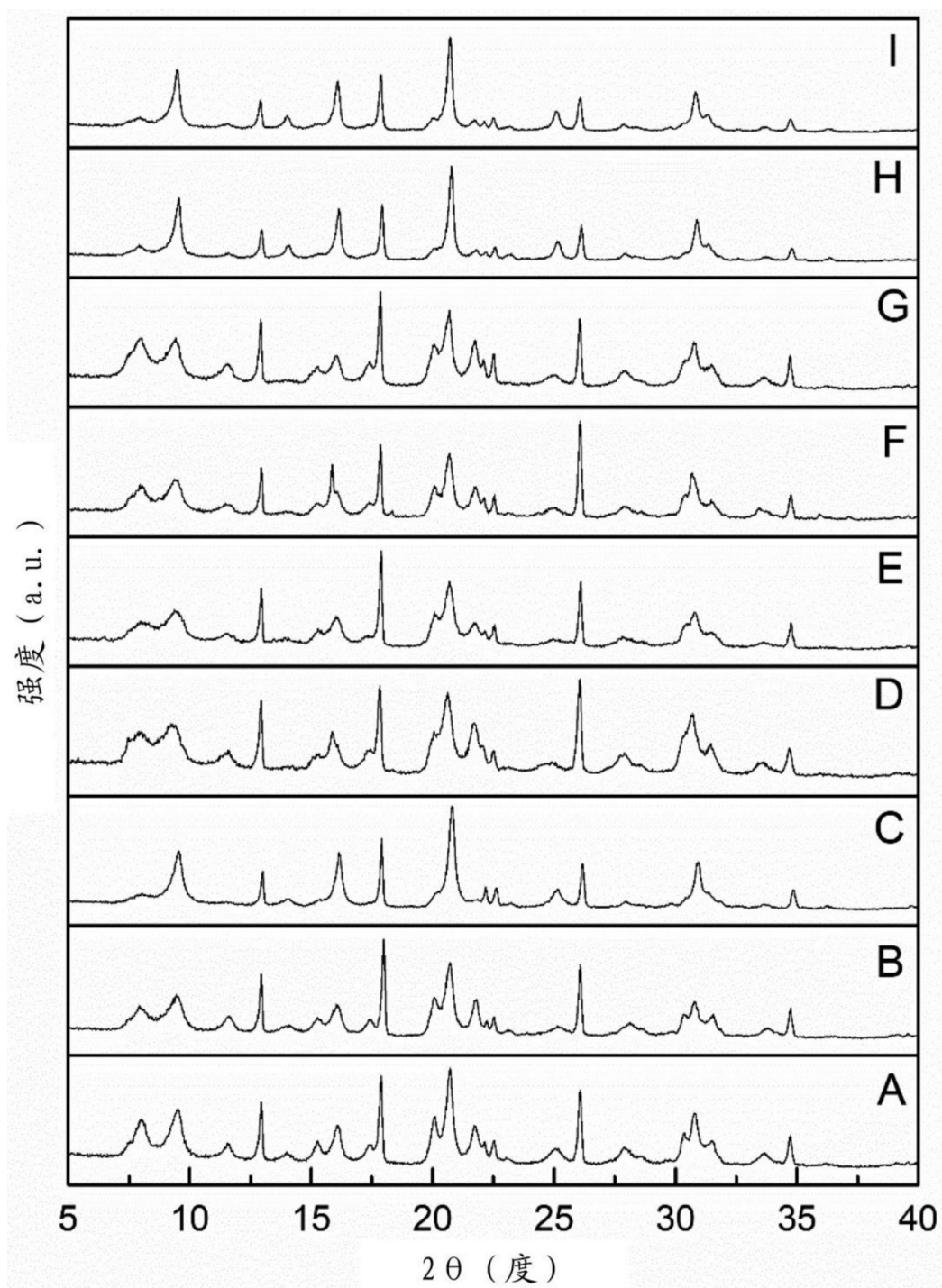


图2