



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102869427 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201180013500.3

(22)申请日 2011.03.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102869427 A

(43)申请公布日 2013.01.09

(30)优先权数据
61/312832 2010.03.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.09.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/028123 2011.03.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02011/112949 EN 2011.09.15

(73)专利权人 约翰逊马西有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 P.J.安德森 J.L.卡斯西 H-Y.陈
J.M.费戴科

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 邹雪梅 李进

(51)Int.Cl.
B01D 53/56(2006.01)
B01J 23/10(2006.01)

审查员 史芸

权利要求书2页 说明书16页 附图7页

(54)发明名称

用于选择性催化还原NO_x的无序分子筛载体

(57)摘要

一种用于选择性催化还原NO_x的催化剂,该催化剂具有一个或多个负载于载体上的选自Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt及其混合物的过渡金属,其中该载体具有带有至少一种交生相的分子筛,该交生相具有至少两种不同的小孔三维骨架结构。

1. 用催化剂涂覆的蜂巢整体式催化剂载体结构或用催化剂涂覆的过滤器整体式基材或挤出式催化剂, 所述催化剂是用于选择性催化还原 NO_x 的催化剂, 并且包含承载于载体上的金属, 所述金属为Cu; 其中所述载体包含具有至少一种交生相的分子筛, 该交生相包含至少两种不同的小孔三维骨架结构, 各小孔三维骨架结构最大具有八元环, 其中所述至少两种不同的小孔三维骨架结构包含第一小孔三维骨架结构和第二小孔三维骨架结构, 其中所述第一小孔三维骨架结构和所述第二小孔三维骨架结构以1:99—99:1的摩尔比存在, 并且其中所述第一小孔三维骨架结构为CHA, 并且所述第二小孔三维骨架结构为AEI, 其中所述金属以基于所述载体总重量计0.01—6重量%的量存在。

2. 权利要求1所述的催化剂, 其中所述载体包含一种或多种铝硅酸盐和/或一种或多种硅铝磷酸盐。

3. 权利要求1所述的催化剂, 其中所述分子筛包含SAPO—34、SSZ—13、SAPO—47、CAL—1、SSZ—62和ZYT—6中的至少一种和AIPO—18、SAPO—18、SIZ—8和SSZ—39中的至少一种的交生。

4. 权利要求1所述的催化剂, 其中所述分子筛包含SAPO—18/SAPO—34交生。

5. 权利要求1所述的催化剂, 其中所述载体包含摩尔比为1:99—50:50的SAPO—18和SAPO—34。

6. 权利要求1所述的催化剂, 其中所述摩尔比为1:99—20:80。

7. 权利要求1所述的催化剂, 其中所述摩尔比为5:99—15:85。

8. 权利要求1所述催化剂, 其中所述金属以基于所述载体总重量计1—3重量%的量存在。

9. 权利要求1所述催化剂, 其中所述金属以基于所述载体总重量计1.5—2.5重量%的量存在。

10. 权利要求1所述的催化剂, 其中所述Cu以基于所述载体总重量计1.5—2.5重量%的量存在, 并且其中所述载体包含摩尔比为5:95—15:85的SAPO—18和SAPO—34的交生。

11. 一种用于还原 NO_x 的方法, 其包括在还原剂存在下, 使包含 NO_x 的废气或烟气暴露于催化剂, 其中该催化剂包含承载于载体上的金属, 所述金属为Cu; 其中所述载体包含具有至少一种交生相的分子筛, 该交生相包含至少两种不同的小孔三维骨架结构, 各小孔三维骨架结构最大具有八元环, 其中所述至少两种不同的小孔三维骨架结构包含第一小孔三维骨架结构和第二小孔三维骨架结构, 其中所述第一小孔三维骨架结构和所述第二小孔三维骨架结构以1:99—99:1的摩尔比存在, 并且其中所述第一小孔三维骨架结构为CHA, 并且所述第二小孔三维骨架结构为AEI。

12. 权利要求11所述的方法, 其中所述载体由摩尔比为1:99—50:50的SAPO—18和SAPO—34组成。

13. 一种用于还原废气或烟气中 NO_x 的装置, 该装置包括:

a) 一种催化剂, 其包含承载于载体上的金属, 所述金属为Cu, 其中所述载体包含具有至少一种交生相的分子筛, 该交生相包含至少两种不同的小孔三维骨架结构, 各小孔三维骨架结构最大具有八元环, 其中所述至少两种不同的小孔三维骨架结构包含第一小孔三维骨架结构和第二小孔三维骨架结构, 其中所述第一小孔三维骨架结构和所述第二小孔三维骨架结构以1:99—99:1的摩尔比存在, 并且其中所述第一小孔三维骨架结构为CHA, 并且所述

第二小孔三维骨架结构为AEI;和

b)所述催化剂置于其上的基材,其中所述基材适合用作用于选择性催化还原(SCR)的流通型整料、用于选择性催化还原的壁流型过滤器和/或贫燃NO_x捕集器。

用于选择性催化还原NO_x的无序分子筛载体

技术领域

[0001] 本发明涉及在选择性催化还原中用于催化剂的载体。

背景技术

[0002] 由含氮化合物如氨或尿素选择性催化还原(SCR)NO_x已经在很多应用中得到发展,该应用包括用于处理工业固定性应用、热电厂、燃气轮机、燃煤发电厂、化学加工工业中的工厂和炼制厂的加热器和锅炉、熔炉、焦炉、城市废料厂和焚化炉、以及大量车辆(移动式)应用,例如,用于处理柴油废气。

[0003] 在NH₃ SCR系统中发生多种化学反应,所有的该反应都代表了期望的将NO_x还原为氮气的反应。反应(1)代表了主反应。

[0004] $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1)。

[0005] 含有氧气的竞争性的、非选择性的反应能够产生二次释放或可以非生产性地消耗氨。一种这样的非选择性反应是氨的完全氧化,其示于反应(2)中。

[0006] $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (2)。

[0007] 同时,副反应可以导致不希望的产物如N₂O,如反应(3)所代表的。

[0008] $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ (3)。

[0009] 采用NH₃的用于NO_x的SCR的催化剂包括例如铝硅酸盐分子筛。一种应用是采用可从氨前体得到的还原剂如尿素或通过本身注入氨来控制从车辆柴油发动机释放NO_x。为了提高催化活性,可以将过渡金属引入所述铝硅酸盐分子筛中。最通常测试的过渡金属分子筛为Cu/ZSM-5、Cu/β、Fe/ZSM-5和Fe/β,因为它们具有相对宽的温度活性窗口(window)。

[0010] WO 2008/132452公开了一种使气体中的氮氧化物转化为氮气的方法,其通过使该氮氧化物在含有至少一种过渡金属的分子筛催化剂存在下与含氮还原剂接触。该分子筛为含有最大环尺寸为八个四面体原子的小孔沸石,其中至少一种过渡金属选自Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir和Pt。

发明内容

[0011] 无序分子筛所负载的过渡金属催化剂可以显示出改善的NH₃-SCR活性以及良好的热稳定性和水热稳定性。该催化剂还可以承受反复的贫燃/富燃高温老化。在某些应用中,该载体(即分子筛)本身也显示了催化活性。因此,术语“催化剂”不限于本文中所描述的组合物的金属组分。

[0012] 根据本发明的一种实施方案,用于选择性催化还原NO_x的催化剂包含一种或多种负载于载体上的选自Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt和其混合物的过渡金属。该载体包含具有至少一种无序的分子筛。

[0013] 根据本发明的另一种实施方案,用于选择性催化还原NO_x的催化剂包含一种或多种选自Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt和其混合物的过渡金属以及载体。该载体包括分子筛,该分子筛包含至少两种不同的骨架结构和该至少两

种不同的骨架结构中的至少一种交生相。

[0014] 根据本发明的另一种实施方案,用于选择性催化还原 NO_x 的催化剂包含一种或多种负载于分子筛上的选自Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt和其混合物的过渡金属,该分子筛包含至少两种不同骨架结构的交生晶体。

[0015] 根据本发明的另一种实施方案,用于还原气体中 NO_x 的方法包括使具有至少一种反应物如 NO_x 的气体暴露于催化剂。该催化剂包含一种或多种负载于载体上的过渡金属,其中该载体包含至少两种不同骨架结构的交生。

[0016] 附图的简要说明

[0017] 为了使本发明可以更完全地被理解,仅以例举的方式参照下面附图,其中:

[0018] 图1是例举基于纯分子筛所负载的铜催化剂(分别为Cu/SAP0-34和Cu/SAP0-18)的温度的 NO_x 转化率的图;

[0019] 图2是例举分别基于焙烧后铜交换的纯分子筛载体SAP0-18、SAP0-34和 β 沸石的温度的 NO_x 转化率的图;

[0020] 图3是例举分别基于水热老化后铜交换的纯分子筛载体SAP0-18、SAP0-34和 β 沸石的温度的 NO_x 转化率的图;

[0021] 图4是例举AEI/CHA 端元和交生AEI/CHA的DIFFaX模拟的图;

[0022] 图5是例举由所述DIFFaX和所述交生AEI-CHA材料产生的模拟衍射的图;

[0023] 图6是例举所述交生AEI-CHA的特征在于在 $9.8^\circ-12.0^\circ$ 2θ 处不存在任何峰的图;

[0024] 图7是例举所述交生AEI-CHA的特征在于不存在以 16.9° 2θ 为中心的宽峰的图;

[0025] 图8是例举10/90摩尔比的所述交生AEI/CHA的特征还在于存在以 17.9° 2θ 为中心的宽峰的图;和

[0026] 图9是例举在700 $^\circ\text{C}$ /72小时的水热老化后,在Cu SCR配方中,AEI/CHA交生示出比CHA铝硅酸盐改善的性能的图。

具体实施方式

[0027] 本发明的方面包括催化剂、被选择用于该催化剂的分子筛载体和该催化剂在选择性催化还原 NO_x 中的用途。

[0028] 根据本发明的一种实施方案,用于选择性催化还原 NO_x 的催化剂包含一种或多种负载于载体上的选自Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt及其混合物的过渡金属,其中该载体包含具有至少一种无序结构的分子筛。

[0029] 分子筛是本领域技术人员所熟知的。如本文中所使用的,将“分子筛”理解为是指可以用作气体或液体的吸附剂的含有精确和均一尺寸的孔的中等稳定的材料。小至足以穿过所述孔的分子被吸附而更大的分子则不被吸附。可以将该分子筛骨架依照通常可由国际沸石协会(IZA)接受的骨架类型代码(在<http://www.iza-online.org/>)定义。该骨架类型描述了包括其笼的排列、通道系统的维数和孔开口的大致尺寸的分子筛或沸石结构。组成、骨架的几何形状、缺陷的数目和性质也是相关的。可以通过如下元环定义所述分子筛的孔尺寸:大孔环为12元环或更大;中孔环为10元环;并且小孔环为9元环或更小。优选地,小孔环为8元环或更小。

[0030] 将会理解通过由其骨架类型代码(FTC)定义所述分子筛包括了“类型材料”(例如,

首先用于建立骨架类型的种类)和任何以及所有同型骨架材料。本文中FTC的用途意指由FTC所定义的类型材料和所有同型骨架材料。同样的骨架类型代码中的分子筛类型材料如天然产生的(即矿物的)和同型之间的区别可以反映出该材料之间的特性差异,例如其可以在用于选择性催化还原过程中看出。

[0031] 用于本申请中的分子筛包括天然的和合成的分子筛。可以优选使用合成分子筛,因为该分子筛可以具有更均一的硅铝比(SAR)、微晶尺寸、微晶形态并且不存在杂质(例如,碱土金属)。

[0032] 分子筛可以是有序的或无序的。有序分子筛(例如规则的晶体)是在三维上周期性有序的晶体结构。还可以将有序分子筛认为是“纯”分子筛。基于这些结构的重复的周期性结构单元(PerBUs)将其分类并且如果周期性有序发生在所有的三维空间中可以将其称为“端元”结构。另一方面,无序分子筛示出在少于三维(例如,0、1或2维)中的周期性有序。在无序结构中,PerBUs的堆积顺序与周期性有序相背离。这也可以将其解释为结构上不变的PerBUs的结构无序或堆叠无序。用于本发明的催化剂的载体包含具有至少一种无序或缺陷的分子筛。换句话说,该分子筛是无序结构并且在整个三维中不具有周期性有序。

[0033] 所选择的分子筛可以具有的缺陷或无序,其包括但不限于堆积无序、面缺损和相的交生。在具有堆积无序的层状结构中,单骨架类型可以与周期性有序相偏离。该骨架结构中的面缺损可以包括,例如在特定的平面(相对于另一面)上,该面的任一侧上为镜像(例如,“双面”现象)或晶体的一部分发生旋转的结构。相交生可以包括从一种骨架结构到另一种骨架结构的转化。因此,该分子筛可以包括任何一种或多种导致任何已知或未知的无序骨架的缺陷或无序类型。已知的无序骨架包括,例如ABC-6、AEI/CHA、AEI/SAV、AEN/UEI、AFS/BPH、BEC/ISV、 β -faujasite、ITE/RTH、KFI/SAV、铍硅钠石(lovdarite)、蒙特索马石(montesommaite)、MTT/TON、pentasil型、SBS/GBT、SSF/STF、SSZ-33和ZSM-48。本文中所公开的分子筛可以从任何本领域已知的合适来源得到或制得。

[0034] 在规则AEI和CHA骨架类型分子筛的情况下,例如该周期性结构单元为双六环层。存在两种层“a”和“b”,其为拓扑相同的,除了“b”是“a”的镜像之外。当在彼此上方形成同样类型堆积层即aaaaaaa或bbbbbbb时,形成了骨架类型CHA。当层“a”和“b”交替即abababab时,形成了骨架类型AEI。交生AEI-CHA分子筛可以包括CHA骨架排序区域和AEI骨架排序区域。从CHA到AEI骨架类型排序的各种变化导致堆积缺损(无序的实例)。另外,当一种镜像层的排序与相对的镜像层的排序相交(如aaaaabbbbbbb)时,堆积缺损可能发生在纯CHA相材料中。

[0035] 在示例性的实施方案中,所述分子筛的无序是至少两种不同骨架结构的两相的交生。换句话说,单交生晶体可以包含至少两种不同的骨架结构。交生的分子筛相可以是分子筛骨架的无序的面交生。该两种不同的骨架结构可以包括,例如AEI/CHA、AEI/SAV、AEN/UEI、AFS/BPH、BEC/ISV、ITE/RTH、KFI/SAV、IMTT/TO、SBS/GBT和SSF/STF的一种或多种的混合相。

[0036] 在本发明的一种实施方案中,用于选择性催化还原 NO_x 的催化剂包含一种或多种过渡金属和载体,其中该载体包含分子筛,该分子筛包含至少两种不同骨架结构中的至少一种交生相。交生相可以包括其中一种骨架结构转化成不同的骨架结构的晶体区域。换句话说,该交生相可以是用于完成两种类型的骨架的晶体结构的一部分。因此,所述分子筛可

以包括一种或多种具有贯穿所述载体的两种或更多种骨架结构的交生区域。

[0037] 在示例性的实施方案中,该骨架结构为小孔分子筛。可以将小孔分子筛定义为具有九个四面体原子的最大环尺寸。在优选的实施方案中,该至少两种不同的骨架结构都为小孔分子筛。类似地,如果存在多于两种的骨架结构,那么全部都可以为小孔分子筛。合适的小孔分子筛的例举实施列于表1中。

[0038]

表1: 小孔分子筛				
分子筛骨架类型 (骨架类型代码)	类型材料*和示例 的同型骨架结构	维数	孔尺寸 (Å)	附加信息
ACO	*ACP-1	3D	3.5 × 2.8, 3.5 × 3.5	环尺寸 - 8, 4
AEI	*AIPO-18	3D	3.8 × 3.8	环尺寸 - 8, 6, 4
	[Co-Al-P-O]-AEI			
	SAPO-18			
	SiZ-8			
	SSZ-39			
AEN	*AIPO-EN3	2D	4.3 × 3.1, 2.7 × 5.0	环尺寸 - 8, 6, 4
	AIPO-53(A)			
	AIPO-53(B)			
	[Ga-P-O]-AEN			
	CFSAPO-1A			
	CoIST-2			
	IST-2			
	JDF-2			
	MCS-1			
	MnAPO-14			
	Mu-10			
	UIO-12-500			
	UIO-12-as			
AFN	*AIPO-14	3D	1.9 × 4.6, 2.1 × 4.9, 3.3 × 4.0	环尺寸 - 8, 6, 4
	[(C ₅ N ₂ H ₁₂)]-[Mn-Al-P-O]-AFN			
	GaPO-14			
AFT	*AIPO-52	3D	3.8 × 3.2, 3.8 × 3.6	环尺寸 - 8, 6, 4
AFX	*SAPO-56	3D	3.4 × 3.6	环尺寸 - 8, 6, 4
	MAPSO-56, M=Co, Mn, Zr			
	SSZ-16			
ANA	*方沸石	3D	4.2 × 1.6	环尺寸 - 8, 6, 4
	AIPO ₅ -丝沸石			
	AIPO-24			
	丝白沸石			
	[Al-Co-P-O]-ANA			
	[Al-Si-P-O]-ANA			
	[Cs-][Al-Ge-O]-ANA			
	[Cs-][Be-Si-O]-ANA			

表1: 小孔分子筛

分子筛骨架类型 (骨架类型代码)	类型材料*和示例 的同型骨架结构	维数	孔尺寸 (Å)	附加信息
	[Cs ₁₆][Cu ₉ Si ₄₆ O ₉₆]- ANA			
	[Cs-Fe][Si-O]-ANA			
	[Cs-Na-(H ₂ O)][Ga-Si- O]-ANA			
	[Ga-Ge-O]-ANA			
	[K-][B-Si-O]-ANA			
	[K-][Be-B-P-O]-ANA			
	[Li-][Li-Zn-Si-O]-ANA			
	[Li-Na][Al-Si-O]-ANA			
	[Na-][Be-B-P-O]- ANA			
	[(NH ₄)-][Be-B-P-O]- ANA			
	[(NH ₄)-][Zn-Ga-P- O]-ANA			
	[Zn-As-O]-ANA			
	Ca-D			
	香花石			
	白榴石			
	Na-B			
	绿帘石			
	斜钠沸石			
APC	*AIPO-C	2D	3.7 x 3.4, 4.7 x 2.0	环尺寸 - 8, 6, 4
	AIPO-H3			
	CoAPO-H3			
APD	*AIPO-D	2D	6.0 x 2.3, 5.8 x 1.3	环尺寸 - 8, 6, 4
	APO-CJ3			
ATT	*AIPO-12-TAMU	2D	4.6 x 4.2, 3.8 x 3.8	环尺寸 - 8, 6, 4
	AIPO-33			
	RMA-3			
CDO	*CDS-1	2D	4.7 x 3.1, 4.2 x 2.5	环尺寸 - 8, 5
	MCM-65			
	UZM-25			
CHA	*菱沸石	3D	3.8 x 3.8	环尺寸 - 8, 6, 4
	AIPO-34			
	[Al-As-O]-CHA			
	[Al-Co-P-O]-CHA			
	[Co][Be-P-O]-CHA			

[0039]

表1: 小孔分子筛

分子筛骨架类型 (骨架类型代码)	类型材料*和示例 的同型骨架结构	维数	孔尺寸 (Å)	附加信息
	[Co ₂ (C ₈ N ₆ H ₂₄) ₃ (H ₂ O) ₉] [Be ₁₈ P ₁₈ O ₇₂]- CHA			
	[Co-Al-P-O]-CHA			
	[Li-Na] [Al-Si-O]- CHA			
	[Mg-Al-P-O]-CHA			
	[Si-O]-CHA			
	[Zn-Al-P-O]-CHA			
	[Zn-As-O]-CHA			
	CoAPO-44			
	CoAPO-47			
	DAF-5			
	GaPO-34			
	X-菱沸石			
	Linde D			
	Linde R			
	LZ-218			
	MeAPO-47			
	MeAPSO-47			
	(Ni(deta) ₂)-UT-6			
	Phi			
	SAPO-34			
	SAPO-47			
	SSZ-13			
	UIO-21			
	三斜斜沸石			
	ZK-14			
	ZYT-6			
CHI	水硅铝钙铁石	1D	3.9 × 4.3	
DDR	*Deca-dodecasil 3R	2D	4.4 × 3.6	环尺寸 - 8, 6, 5, 4
	[B-Si-O]-DDR			
	Sigma-1			
	ZSM-58			
DFT	*DAF-2	3D	4.1 × 4.1, 4.7 × 1.8	环尺寸 - 8, 6, 4
	ACP-3, [Co-Al-P-O]- DFT			
	[Fe-Zn-P-O]-DFT			
	[Zn-Co-P-O]-DFT			
	UCSB-3GaGe			
	UCSB-3ZnAs			

[0040]

表1: 小孔分子筛

分子筛骨架类型 (骨架类型代码)	类型材料*和示例 的同型骨架结构	维数	孔尺寸 (Å)	附加信息
EAB	UIO-20, [Mg-P-O]- DFT	2D	5.1 x 3.7	环尺寸 - 8, 6, 4
	*TMA-E 贝尔伯德石			
EDI	*锐沸石	3D	2.8 x 3.8, 3.1 x 2.0	环尺寸 - 8, 4
	[(C ₃ H ₁₂ N ₂) _{1.5}] [Zn ₅ P ₅ O ₂₈]-EDI			
	[Co-Al-P-O]-EDI			
	[Co-Ga-P-O]-EDI			
	[Li-][Al-Si-O]-EDI			
	[Rb, Na (H ₂ O) ₃] [Ga ₅ Si ₁₂ O ₄₈]-EDI			
	[Zn-As-O]-EDI			
	K-F			
	Linde F			
	沸石			
EPI	*柱沸石	2D	4.5 x 3.7, 3.6 x 3.6	环尺寸 - 8, 4
ERI	*毛沸石	3D	3.6 x 5.1	环尺寸 - 8, 6, 4
	AIPO-17			
	Linde T			
	LZ-220			
	SAPO-17			
	ZSM-34			
GIS	*斜方钙沸石	3D	4.5 x 3.1, 4.8 x 2.8	环尺寸 - 8, 4
	斜碱沸石			
	[Al-Co-P-O]-GIS			
	[Al-Ge-O]-GIS			
	[Al-P-O]-GIS			
	[Be-P-O]-GIS			
	[(C ₃ H ₁₂ N ₂) ₄] [Be ₅ P ₅ O ₃₂]-GIS			
	[(C ₃ H ₁₂ N ₂) ₄] [Zn ₅ P ₅ O ₃₂]-GIS			
	[Co-Al-P-O]-GIS			
	[Co-Ga-P-O]-GIS			
	[Co-P-O]-GIS			
	[Cs ₄][Zn ₄ B ₄ P ₃ O ₃₂]- GIS			
	[Ga-Si-O]-GIS			
	[Mg-Al-P-O]-GIS			

[0041]

表1: 小孔分子筛

分子筛骨架类型 (骨架类型代码)	类型材料*和示例 的同型骨架结构	维数	孔尺寸 (Å)	附加信息
	$[(NH_4)_4][Zn_4B_4P_3O_{32}]-GIS$			
	$[Rb_4][Zn_4B_4P_3O_{32}]-GIS$			
	$[Zn-Al-As-O]-GIS$			
	$[Zn-Co-B-P-O]-GIS$			
	$[Zn-Ga-As-O]-GIS$			
	$[Zn-Ga-P-O]-GIS$			
	十字沸石			
	叉硅钠铝石			
	MAPO-43			
	MAPSO-43			
	Na-P1			
	Na-P2			
	SAPO-43			
	TNA-斜方铝沸石			
GOO	*古柱沸石	3D	2.8 × 4.0, 2.7 × 4.1, 4.7 × 2.9	环尺寸 - 8, 6, 4
IHW	*ITQ-32	2D	3.5 × 4.3	环尺寸 - 8, 6, 5, 4
ITE	*ITQ-3	2D	4.3 × 3.8, 2.7 × 5.8	环尺寸 - 8, 6, 5, 4
	Mu-14			
	SSZ-36			
ITW	*ITQ-12	2D	5.4 × 2.4, 3.9 × 4.2	环尺寸 - 8, 6, 5, 4
LEV	*桶晶菱沸石	2D	3.6 × 4.8	环尺寸 - 8, 6, 4
	AIPO-35			
	CoDAF-4			
	LZ-132			
	NU-3			
	RUB-1 [B-Si-O]-LEV			
	SAPO-35			
	ZK-20			
	ZnAPO-35			
KFI	ZK-5	3D	3.9 × 3.9	环尺寸 - 8, 6, 4
	[18 冠 -6][Al-Si-O]-KFI			
	[Zn-Ga-As-O]-KFI			
	(Cs,K)-ZK-5			
	P			
	Q			

[0042]

表1: 小孔分子筛

分子筛骨架类型 (骨架类型代码)	类型材料*和示例 的同型骨架结构	维数	孔尺寸 (Å)	附加信息
LOV	微硅沸石	3D	3.2 × 4.5, 3.0 × 4.2, 3.6 × 3.7	环尺寸 - 9, 8
MER	*麦钾沸石	3D	3.5 × 3.1, 3.6 × 2.7, 5.1 × 3.4, 3.3 × 3.3	环尺寸 - 8, 4
	[Al-Co-P-O]-MER			
	[Ba-][Al-Si-O]-MER			
	[Ba-Cl-][Al-Si-O]- MER			
	[Ga-Al-Si-O]-MER			
	[K-][Al-Si-O]-MER			
	[NH ₄ -][Be-P-O]-MER			
	K-M			
	Linde W			
	*沸石			
MON	*蒙特索马石	2D	4.4 × 3.2, 3.6 × 3.6	环尺寸 - 8, 5, 4
	[Al-Ge-O]-MON			
NAB	Babesite	2D	2.7 × 4.1, 3.0 × 4.6	
NAT	钠沸石	3D	2.6 × 3.9, 2.5 × 4.1	环尺寸 - 9, 8
NSI	*Nu-6(2)	2D	2.6 × 4.5, 2.4 × 4.8	环尺寸 - 8, 6, 5
	EU-20			
OWE	*UIO-28	2D	4.0 × 3.5, 4.8 × 3.2	环尺寸 - 8, 6, 4
	ACP-2			
PAU	*方碱沸石	3D	3.6 × 3.6	环尺寸 - 8, 6, 4
	[Ga-Si-O]-PAU			
	ECR-18			
PHI	*钙十字沸石	3D	3.8 × 3.8, 3.0 × 4.3, 3.3 × 3.2	环尺寸 - 8, 4
	[Al-Co-P-O]-PHI			
	DAF-6			
	文沸石			
	锶钙十字石			
	ZK-19			
RHO	*Rho	3D	3.6 × 3.6	环尺寸 - 8, 6, 4
	[Be-As-O]-RHO			
	[Be-P-O]-RHO			
	[Co-Al-P-O]-RHO			
	[H-][Al-Si-O]-RHO			

[0043]

表1: 小孔分子筛

分子筛骨架类型 (骨架类型代码)	类型材料*和示例 的同型骨架结构	维数	孔尺寸 (Å)	附加信息
	[Mg-Al-P-O]-RHO			
	[Mn-Al-P-O]-RHO			
	[Na ₁₆ Cs ₈] [Al ₂₄ Ge ₂₄ O ₉₆]-RHO			
	[NH ₄]-[Al-Si-O]-RHO			
	[Rb]-[Be-As-O]-RHO			
	磷酸盐 ECR-10			
	LZ-214			
	磷酸铝石			
RSN	RUB-17	3D	3.3 x 4.4, 3.1 x 4.3, 3.4 x 4.1	环尺寸 - 9, 8
RTH	*RUB-13	2D	4.1 x 3.8, 5.6 x 2.5	环尺寸 - 8, 6, 5, 4
	SSZ-36			
	SSZ-50			
SAT	*STA-2	3D	5.5 x 3.0	环尺寸 - 8, 6, 4
SAV	*Mg-STA-7	3D	3.8 x 3.8, 3.9 x 3.9	环尺寸 - 8, 6, 4
	Co-STA-7			
	Zn-STA-7			
SBN	*UCSB-9	3D	TBC	环尺寸 - 8, 4, 3
	SU-46			
SIV	*SIZ-7	3D	3.5 x 3.9, 3.7 x 3.8, 3.8 x 3.9	环尺寸 - 8, 4
STT	SSZ-23	2D	3.7 x 5.3, 2.4 x 3.5	环尺寸 - 8, 7
THO	*辉沸石	3D	2.3 x 3.9, 4.0 x 2.2, 3.0 x 2.2	环尺寸 - 8, 4
	[Al-Co-P-O]-THO			
	[Ga-Co-P-O]-THO			
	[Rb ₂₀][Ga ₂₀ Ge ₂₀ O ₈₀]- THO			
	[Zn-Al-As-O]-THO			
	[Zn-P-O]-THO			
	[Ga-Si-O]-THO			
	[Zn-Co-P-O]-THO			
TSC	*Tschörtnerite	3D	4.2 x 4.2, 5.6 x 3.1	环尺寸 - 8, 6, 4
UEI	*Mu-18	2D	3.5 x 4.6, 3.6 x 2.5	环尺寸 - 8, 6, 4
UFI	*UZM-5	2D	3.6 x 4.4, 3.2 x 3.2 (cage)	环尺寸 - 8, 6, 4

[0044]

[0045]

表1: 小孔分子筛				
分子筛骨架类型 (骨架类型代码)	类型材料*和示例 的同型骨架结构	维数	孔尺寸 (Å)	附加信息
VNI	*VPI-9	3D	3.5 x 3.6, 3.1 x 4.0	环尺寸 ~ 8, 5, 4, 3
VSV	VPI-7	3D	3.3 x 4.3, 2.9 x 4.2, 2.1 x 2.7	环尺寸 ~ 9, 8
YUG	*沸石原沸石	2D	2.8 x 3.6, 3.1 x 5.0	环尺寸 ~ 8, 5, 4
	Sr-Q			
ZON	*ZAPO-M1	2D	2.5 x 5.1, 3.7 x 4.4	环尺寸 ~ 8, 6, 4
	GaPO-DAB-2			
	UIO-7			

[0046] 本发明中所应用的分子筛可以包括已经被处理以改善水热稳定性的那些。改善水热稳定性的列举的方法包括:

[0047] (i) 脱铝,通过:通蒸汽并采用酸或络合剂进行酸萃取,该络合剂例如EDTA-乙二胺四乙酸;采用酸和/或络合剂处理;采用SiCl₄的气流处理(在所述分子筛骨架中将Al替换为Si);

[0048] (ii) 阳离子交换—采用多价阳离子,如La;并且

[0049] (iii) 使用含磷的化合物(参见例如,美国专利No. 5,958,818)。

[0050] 所述小孔分子筛可以是含磷或不含磷的。在一种实施方案中,所述小孔分子筛中的至少一种是含磷的分子筛。例如,混合相组合物中的骨架结构的一种、两种或更多种可以为含磷的。在另一种实施方案中,所述小孔分子筛中的至少一种为不含磷的分子筛。例如,混合相组合物中的一种、两种或更多种骨架结构可以为不含磷的。

[0051] 在特定的实施方案中,用于本发明的小孔分子筛催化剂可以选自铝硅酸盐分子筛、金属取代的铝硅酸盐分子筛和铝磷酸盐分子筛。应用于本发明的铝磷酸盐分子筛包括铝磷酸盐(AlPO)分子筛、金属取代的(MeAlPO)分子筛、硅铝磷酸盐(SAPO)分子筛和金属取代的硅铝磷酸盐(MeAPSO)分子筛。SAPO分子筛可以含有[SiO₂],[AlO₂]和[PO₂]共角四面体单元的三维微孔型晶体骨架结构。AlPO分子筛可以包含微晶微孔氧化物,其具有AlPO₄骨架。

[0052] 如本文中所使用的,“MeAPSO”和“MeAlPO”意在涵盖被一种或多种金属取代的沸石类型。合适的取代金属包括但不限于As、B、Be、Co、Fe、Ga、Ge、Li、Mg、Mn、Zn和Zr中的一种或多种。在示例性的实施方案中,至少一种小孔分子筛选自铝硅酸盐分子筛、金属取代的铝硅酸盐分子筛和铝磷酸盐分子筛。

[0053] 小孔铝硅酸盐分子筛的硅铝比(SAR)可以为2-300,任选为4-200,并优选为8-150。将会理解更高的SAR比对于改善热稳定性是优选的,但其可以负面影响过渡金属交换。

[0054] 在示例性的实施方案中,一种或多种小孔分子筛选自下列骨架类型代码:ACO、AEI、AEN、AFN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATT、CDO、CHA、DDR、DFT、EAB、EDI、EPI、ERI、GIS、GOO、IHW、ITE、ITW、LEV、KFI、MER、MON、NSI、OWE、PAU、PHI、RHO、RTH、SAT、SAV、SIV、THO、TSC、UEI、UFI、VNI、YUG 和ZON。在优选的实施方案中,该小孔分子筛的一种或多种可以包含选自

SAPO-34、AIP0-34、SAPO-47、ZYT-6、CAL-1、SAPO-40、SSZ-62 或SSZ-13的CHA骨架类型代码和/或选自AIP0-18、SAPO-18、SIZ-8或SSZ-39的AEI骨架类型代码。

[0055] 在优选的实施方案中,本发明的催化剂包含一种或多种负载于载体上的选自Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt及其混合物的过渡金属,其中该载体包含具有至少一种交生相的分子筛,该交生相包含至少两种不同的小孔三维骨架结构。已经发现具有至少一种交生相(该交生相包含至少两种不同的小孔三维骨架结构)的担载金属的分子筛提供了出乎意料的良好NO_x还原性能,例如在SCR应用中,尤其在低温下(例如,低于约350 °C,优选低于约250 °C,例如约150 °C -约250 °C或约200 °C -约250 °C)。意外地,包含或由这样的两种不同骨架的交生组成的分子筛的性能基本上比由任一种单独的骨架构成的分子筛好。例如,相比于仅具有CHA骨架或仅具有AEI骨架的担载金属的分子筛,包含AEI/CHA交生的担载金属的分子筛明显已经改善了低温的NO_x转化率。

[0056] 在某些优选的实施方案中,所述交生包含至少两种不同的小孔三维骨架结构,各骨架结构最大具有八元环。在特别优选的实施方案中,所述分子筛具有至少一种交生相,该交生相包含第一小孔三维骨架结构和第二小孔三维骨架结构,其中所述第一和第二骨架以约1:99 -约99:1的摩尔比存在。所述组合物的摩尔比可以通过分析技术如X射线衍射(XRD)分析确定。

[0057] 优选的交生的实例包括,或基本上由为CHA的第一骨架结构和选自AEI、GME、AFX、AFT和LEV的所述第二骨架结构组成。优选的具有上述骨架的分子筛包括铝硅酸盐、硅铝磷酸盐及其组合。特别优选的分子筛包含SAPO-34、SSZ-13、SAPO-47、CAL-1、SAPO-40、SSZ-62和ZYT-6中的至少一种和AIP0-18、SAPO-18、SIZ-8、SSZ-39、AIP0-52、SAPO-56、SSZ-16、AIP0-35、LZ-132、Nu-3、SAPO-35、ZK-20和钠菱沸石(Gmelinite)中的至少一种的交生,更优选SAPO-34和SSZ-13中的至少一种和SAPO-18、SSZ-39、SSZ-16、Nu-3和钠菱沸石中的至少一种的交生,如SAPO-18/SAPO-34交生。对于其中分子筛包含或基本上由SAPO-18/SAPO-34的交生组成的实施方案,该两种骨架优选以约1:99-约50:50,如约1:99-约20:80或约5:99-约15:85的摩尔比存在。

[0058] 在一种实施方案中,所述混合相组合物为AEI/CHA的混合相组合物。不对所述分子筛中各骨架的摩尔比作特别限定,只要各骨架以足以改善所述材料的NO_x性能的量存在即可。例如,AEI/CHA的摩尔比可以为约5/95-约95/5,优选约60/40-40/60。在示例性的实施方案中,AEI/CHA的摩尔比可以为约5/95-约40/60。

[0059] 优选的交生的其它实例包括CHA/AEI、CHA/GME、CHA/AFX、CHA/AFT和CHA/LEV。用于这些优选的交生的其它骨架比的实例包括1:99、5:95、10:90、15:85、20:80、25:75、30:70、40:60、50:50、60:40、70:30、75:25、80:20、85:15、90:10、95:5和99:1。因此,本发明包括CHA/AEI、CHA/GME、CHA/AFX、CHA/AFT或CHA/LEV的交生,其中上述摩尔比的任何两种都作为骨架摩尔比范围的边界。

[0060] 应该注意到,用于描述本文中的交生的术语没有将含义归于不同骨架出现的顺序。例如,CHA/AEI等同于AEI/CHA。然而,交生中不同骨架的比确实对应于该骨架名称的顺序。例如,5:95 AEI/CHA代表具有5%AEI和95%CHA的交生。

[0061] 所述催化剂包含负载于所述分子筛载体上的一种或多种过渡金属。可以选择任何合适的过渡金属。在对选择性催化还原过程中使用特别有效的过渡金属包括选自Cr、Mn、

Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir、Pt及其混合物的过渡金属。如本文中所使用的,术语过渡金属包括Zn、Ga、In和Sn,即使这些金属不在元素周期表的d区中。在一种实施方案中,所述一种或多种过渡金属选自Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Rh、Pd、Pt及其混合物。优选地,该过渡金属选自Cu、Fe、Co、Pt和Mn。更优选地,所述一种或多种过渡金属可以选自Fe、Cu及其混合物。在示例性的实施方案中,所述过渡金属为铜。至少一种过渡金属的任何合适的和有效的量都可以用于该催化剂中。可以包含于所述分子筛中的(各)过渡金属的总量可以为基于该催化剂的总重量计约0.01-20重量%。在一种实施方案中,可以被包含的(各)过渡金属的总量可以为约0.1-10重量%。在具体的实施方案中,可以被包含的过渡金属的总量为约0.5-5重量%。在另一种实施方案中,过渡金属的量为基于所述载体总重量计约0.01重量%-约6重量%,更优选为约1重量%-约3重量%,甚至更优选为约1.5重量%-约2.5重量%。

[0062] 所述分子筛作为所述过渡金属的载体,例如,该过渡金属可以在(各)孔内部和/或可以在该分子筛的外表面。在示例性的实施方案中,大量所述(各)过渡金属处于该孔内部。

[0063] 还可以采用任何可行的方法使所述(各)过渡金属包含于所述分子筛中和/或被该分子筛负载。例如,可以在已经合成出该分子筛之后加入该过渡金属,例如通过初湿含浸法或交换方法;或可以在分子筛合成过程中加入。

[0064] 使用任何本领域中合适的方法都可以合成所述分子筛。合适的合成技术在美国专利No. 6,334,994、美国专利No. 7,094,389、美国专利申请No. 2002/0165089和PCT专利申请No. WO2005/063623中得到解释,所有这些文献都以引用的方式整体并入本文中。

[0065] 所述分子筛催化剂可以以任何合适的形式使用。例如,可以以粉末形式、作为挤出物、作为丸粒、或以任何其它合适的形式使用该分子筛催化剂。

[0066] 可以将用于本发明的分子筛催化剂涂覆于合适的基材整料上或形成挤出型催化剂,但优选用于催化剂涂层中。在一种实施方案中,将所述分子筛催化剂涂覆在流通整体式基材(即,具有很多轴向通过整个部件的小的平行的通道的蜂巢整体式催化剂载体结构)或过滤器整体式基材上,如壁流型过滤器等。可以将本发明中所使用的分子筛催化剂例如作为载体涂料(washcoat)组分涂覆在合适的整体式基材上,该基材如金属的或陶瓷的流通型整体式基材或过滤基材,该过滤器如壁流型过滤器或烧结的金属的或局部过滤器(如WO 01/80978或EP 1057519中所公开的那些)。替代地,可以将用于本发明的分子筛直接合成于所述基材上和/或可以形成于挤出式流通型催化剂中。

[0067] 包含用于本发明的分子筛的载体涂料并用于涂覆在所述整体式基材上以生产挤出型基材整料的载体涂料可以包含粘结剂,如氧化铝、硅石、(非分子筛型)二氧化硅-氧化铝、天然生成的粘土、如TiO₂、ZrO₂、SnO₂、CeO₂或其混合物。

[0068] 根据本发明的一种实施方案,使用该催化剂的方法包括在化学方法中将催化剂暴露于至少一种反应物。换句话说,用于还原气体中NO_x的方法包括将具有至少一种反应物如NO_x的气体暴露于催化剂。如本文中所使用的,用于还原气体中NO_x的化学方法可以包括任何使用包含分子筛或沸石的催化剂的化学方法。通常的化学方法包括但不限于废气处理,如选择性催化还原,其采用含氮还原剂、贫燃NO_x催化剂、催化的滤烟器,或这些中的任何一种与NO_x吸附剂催化剂或与NO_x吸附剂催化剂或三元催化剂(TWC)(例如,NAC+(下游)SCR或TWC+(下游)SCR)的组合。

[0069] 处理贫燃内燃机的废气中的 NO_x 的方法为在碱性材料中储存来自贫燃气的 NO_x ，然后自该碱性材料中释放 NO_x 并采用富气周期性地将其还原。通常，将碱性材料(如碱金属、碱土金属或稀土金属)、稀有金属(如铂)以及可能的话还有还原催化剂组分(如铈)的组合被认为是 NO_x 吸附剂催化剂(NAC)、贫燃 NO_x 捕集器(LNT)、或 NO_x 储存/还原催化剂(NSRC)。如本文中所使用的， NO_x 储存/还原催化剂、 NO_x 捕集器和 NO_x 吸附剂催化剂(或其缩略词)可以交替使用。

[0070] 在某些情况下，在周期性富再生过程下， NH_3 可以在 NO_x 吸附剂催化剂之上生成。在 NO_x 吸附剂催化剂的下游加入SCR催化剂可以改善整个系统 NO_x 还原的效率。在组合的系统中，该SCR催化剂能够储存在富再生情况下从所述NAC催化剂释放的 NH_3 并采用所储存的 NH_3 选择性还原在通常的贫燃操作条件下滑过所述NAC催化剂的一些或全部的 NO_x 。如本文中所使用的，这样的组合系统可以示为其相应的缩略词的组合，例如NAC+SCR或LNT+SCR。

[0071] 所述催化剂可以在还原或贫燃条件下是有效的，例如在发动机排出物相遇时。例如，循环的贫燃部分可以由暴露在 N_2 中的约200 ppm NO 、10% O_2 、5% H_2O 、5% CO_2 组成，并且该循环的富燃部分可以由暴露在 N_2 中的约200 ppm NO 、5000 ppm C_3H_6 、1.3% H_2 、4% CO 、1% O_2 、5% H_2O 、5% CO_2 组成。还原氛围是 λ 值小于1的氛围，即该氧化还原组合物为净还原。贫燃氛围是 λ 值大于1的氛围，即该氧化还原组合物为净氧化。当暴露于还原氛围，更尤其是高温还原氛围时，如当在贫燃/富燃偏移循环(excursion cycle)的富燃相期间进行时，本文中所描述的催化剂可以是特别有效的。

[0072] 用于还原气体中 NO_x 的方法包括将具有至少一种反应物的气体暴露于催化剂。该反应物可以包括任何通常在上述化学方法中遇到的反应物。反应物可以包括选择性催化还原剂，如氨。选择性催化还原可以包括(1)使用氨或含氮还原剂或(2)烃还原剂(后者还被称为贫燃 NO_x 催化)。其它反应物可以包括氮氧化物和氧气。在示例性的实施方案中，在采用氨选择性催化还原 NO_x 的过程中使用本文中所描述的催化剂。

[0073] 在一种实施方案中，在至少100℃的温度下，采用所述还原剂还原该至少一种反应物，例如氮氧化物。在另一种实施方案中，在约150℃-750℃的温度下，采用所述还原剂还原该至少一种反应物。在特定的实施方案中，该温度范围为约175-550℃。

[0074] 对于包含氮氧化物的反应物，氮氧化物的还原可以在存在氧气下或不存在氧气下进行。含氮还原剂的来源可以是氨本身、胼、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵、甲酸铵或任何合适的氨前体，如尿素($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)。

[0075] 该方法可以在来源于燃烧过程的气体中进行，如来自内燃机(无论移动式或固定式)、燃气轮机和燃煤或燃油的发电厂。该方法还可以用于处理来自工业过程的气体，如炼制，所述工业过程来自炼制厂加热器和锅炉、熔炉、化学加工工业、焦炉、城市废料厂和焚化炉、咖啡烘焙工厂等。

[0076] 在特定的实施方案中，该方法用于处理来自采用贫燃/富燃循环的车辆内燃机的废气，如柴油发动机、汽油发动机，或由液体石油气或天然气供能的发动机。

[0077] 对于包含氮氧化物的反应物，可以如在高于100℃、高于150℃或高于175℃下，仅当测定所述分子筛催化剂能够以期望的效率或高于期望的效率催化 NO_x 还原时，使所述含氮还原剂计量进入在所述流动的废气中。可由一种或多种表示选自下述的发动机条件的合适的传感器输入协助由控制器件进行的决定：废气温度、催化剂床温度、加速器位置、系统

中废气的质量流、歧管真空、点火时间、发动机速度、废气的 λ 值、该发动机中注入的燃料的量、废气再循环(EGR)阀的位置以及由此的EGR和升压的量。

[0078] 测量可被控制为响应被直接(使用合适的 NO_x 传感器)或间接测定的废气中氮氧化物的量,例如使用预相互关联的查阅表或图(储存于所述控制器件中)使任何一个或多个表示所述发动机的条件的上述输入与所述废气的预定的 NO_x 含量相关联。

[0079] 本文中所描述的无序的分子筛所负载的过渡金属催化剂可以显示出改善的 NH_3 -SCR活性、良好的热稳定性、良好的水热稳定性、并承受反复的贫燃/富燃温度老化。

[0080] 图1、2和3示出使用铜作为过渡金属的不同的有序分子筛载体SAPO-18、SAPO-34和 β 沸石的 NO_x 转化率。图1示出在900℃下老化4小时后SAPO-34.Cu和SAPO-18.Cu在不同的操作温度下的 NH_3 SCR活性的对比。图2示出焙烧后SAPO-18.Cu、SAPO-34.Cu和 β .Cu在不同的操作温度下的 NH_3 SCR活性的对比。结果表明焙烧后在不同的操作温度下的SAPO-18与SAPO-34或 β .Cu是可比的。图3示出在900℃下老化4小时后SAPO-18.Cu、SAPO-34.Cu和 β .Cu的SCR活性的对比。如所明显看出的,该SAPO-18负载Cu催化剂显示出与SAPO-34负载Cu催化剂可比的 NH_3 -SCR活性和耐热能力,但 β 沸石在水热老化后显示出差的结果。因此,该结果显示出相比于标准沸石,SAPO-34和SAPO-18具有很好的耐水热能力。

[0081] 可以想到无序分子筛如AEI/CHA将被用作一种或多种过渡金属如铜的载体。预期所述混合相分子筛载体将显示出良好的 NO_x 转化率。具体地,可以想到该铜-AEI/CHA催化剂将显示出良好的 NH_3 -SCR活性、耐热能力和耐水热能力。

[0082] 将本文中所引用的任何以及所有专利和文献的全部内容以引用的方式并入本文中。

[0083] 尽管在本文中已经示出并描述了本发明优选的实施方案,但将理解为仅以实施例的方式提供这样的实施方案。在不背离本发明的主题的情况下,本领域技术人员将可以作出大量变形、改变和替换。因此,意欲所附的权利要求涵盖所有这样的落入本发明的精神和范围内的变形。

实施例

[0084] 提供下述非限定性的实施例来列举本发明的某些方面。

[0085] 实施例1—担载铜的AEI/CHA的交生分子筛的制备

[0086] 获得并测试分子筛材料的样品以确定其结构和组成。对于该样品,在PANalytical X'Pert PRO MPD(多用途衍射计)上采用铜 $K\alpha$ 辐射来收集X射线衍射(XRD)图案。采用可程序化的散度并收集保持恒定的10 mm的样品照亮面积的狭缝来采集该衍射图案,并采用实时多带(Real Time Multiple Strip)(RTMS)检测器进行X射线测试。DIFFaX分析用于测定AEI/CHA交生率。DIFFaX是用于模拟粉末衍射数据的程序。该程序可以从国际沸石协会或从作者Michael M.J. Treacy和Michael W. Dean得到。用于生成该模拟的版本为DIFFaX 1.813。用于进行该模拟的输入文件与文件W0 02/070407中所详细记载的相同。应用于该输出文件和AEI至CHA层的随机分散的仪器增宽从5° 2 θ 至120° 2 θ 进行模拟。所述层的随机分散仅用来与所采集的数据比较,并非意欲作为该材料真正被随机分散的确认。

[0087] 在图4中,示出AEI/CHA的交生在下面的2-theta(2 θ)位产生衍射峰:9.5-9.7、12.9-13.1、14.0-14.2、16.1-16.3、16.9-17.1、19.1-19.3、20.7-20.9、21.3-21.5、25.9-

26.3和30.9-31.2。该AEI-CHA交生具有AEI结构类型的峰特征,然而以 $17.2^{\circ} 2\theta$ 为中心的纯AEI的分裂峰已经在交生中被以 $17.1^{\circ} 2\theta$ 为中心的宽峰替代。另外,在交生的AEI-CHA材料中不再检测在 17.8° 和 $24.8^{\circ} 2\theta$ 处与纯CHA相关的峰。图5示出由DIFFaX和该交生的AEI-CHA材料产生的模拟衍射。该模拟的AEI/CHA比为如下:AEI-0/CHA-100、AEI-10/CHA-90、AEI-20/CHA-80、AEI-30/CHA-70、AEI-40/CHA-60、AEI-50/CHA-50、AEI-60/CHA-40、AEI-70/CHA-30、AEI-80/CHA-20、AEI-90/CHA-10 和AEI-100/CHA-0。在所述交生的AEI-CHA样品以 20.8 为中心的峰处放大所有模拟的图案的强度。该模拟的衍射图案的放大用于比较各种衍射图案。

[0088] 通过比较所述DIFFaX模拟的衍射图案和所述交生的AEI-CHA样品,能够确定该样品中AEI-CHA的比。DIFFaX分析表明该交生的AEI-CHA样品是AEI-10/CHA90的比。该交生的AEI-CHA的特征在于如图6所示的在 $9.8-12.0 2\theta$ 中不存在任何峰,并且如图7所示不存在任何以 $16.9 2\theta$ 为中心的宽峰。如图8所示,AEI-10/CHA-90的特征还在于存在以 $17.9^{\circ} 2\theta$ 为中心的宽峰。

[0089] 通过标准技术将铜加入10:90 AEI/CHA交生中以形成具有约1.8重量%铜(基于所述分子筛的总重量)的担载金属的分子筛。

[0090] 实施例2:担载铜的AEI/CHA的交生分子筛的 NO_x 性能

[0091] 在 700°C 下将担载铜的10:90AEI/CHA的交生样品水热老化72小时。然后,将该老化过的材料作为载体涂料施涂于整体式蜂巢核,并采用合成催化剂活性测试(SCAT) rig进行测试。该测试在模拟的柴油废气条件下进行,即将该催化剂以50,000/小时的空速暴露于气体,其中该气体组成为 N_2 中的约350 ppm NH_3 和 NO 、约14重量% O_2 、约4.5重量% H_2O 和约5重量% CO_2 。该测量温度为 $200-450^{\circ}\text{C}$ 。

[0092] 测试该样品以确定其用于 NO_x 转化率(例如,转化为 N_2 和 O_2)随温度变化的能力。该结果示于图9中。

[0093] 为了比较,还测试了仅具有CHA骨架的样品。使该比较的样品担载类似量的铜,进行相似的水热老化,并在相似的条件采用SCAT rig进行测试。该对比的数据也示于图9中。

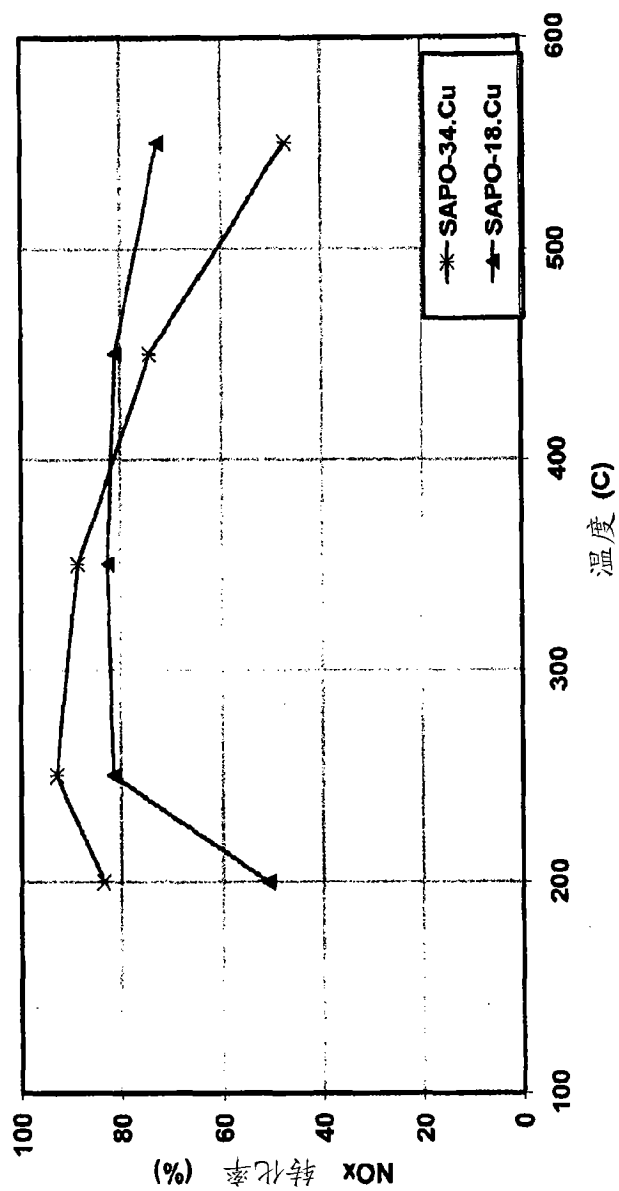


图 1

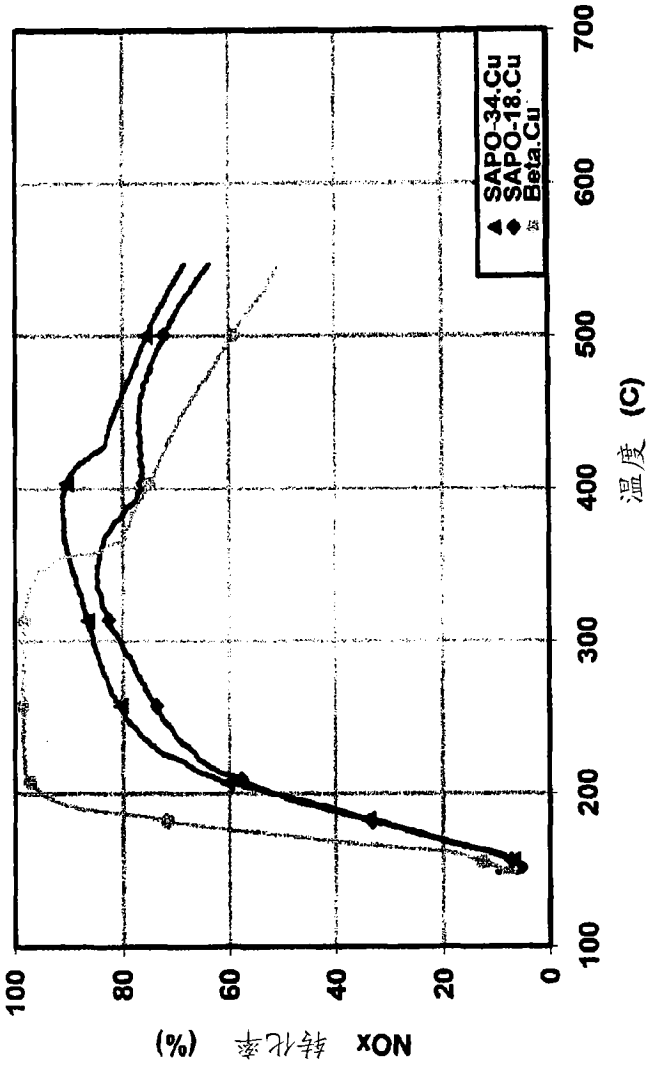


图 2

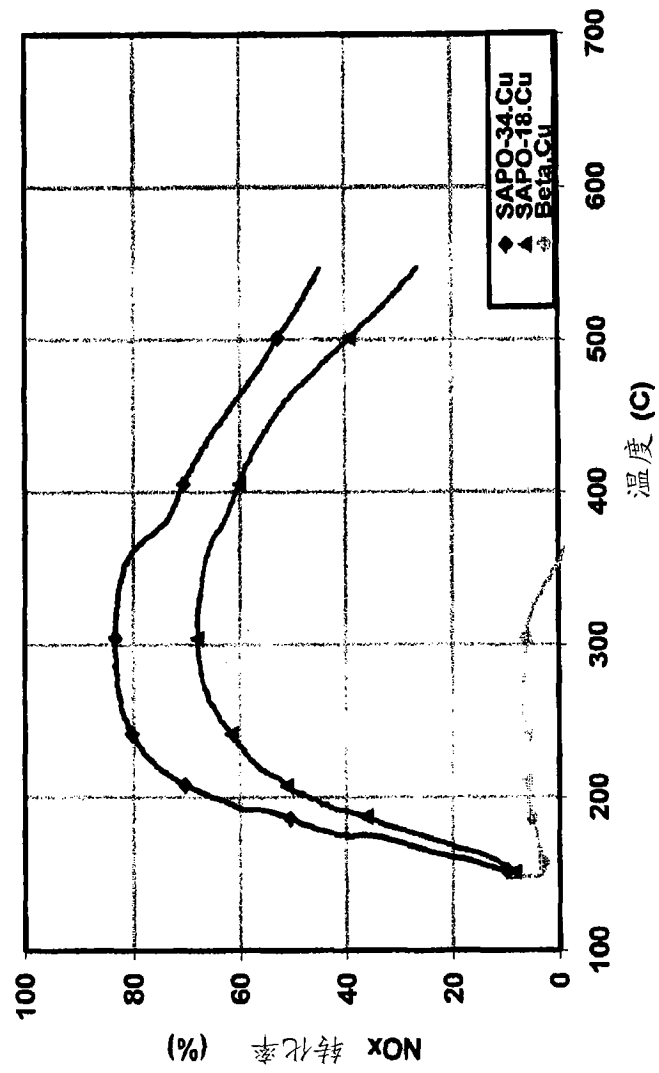


图 3

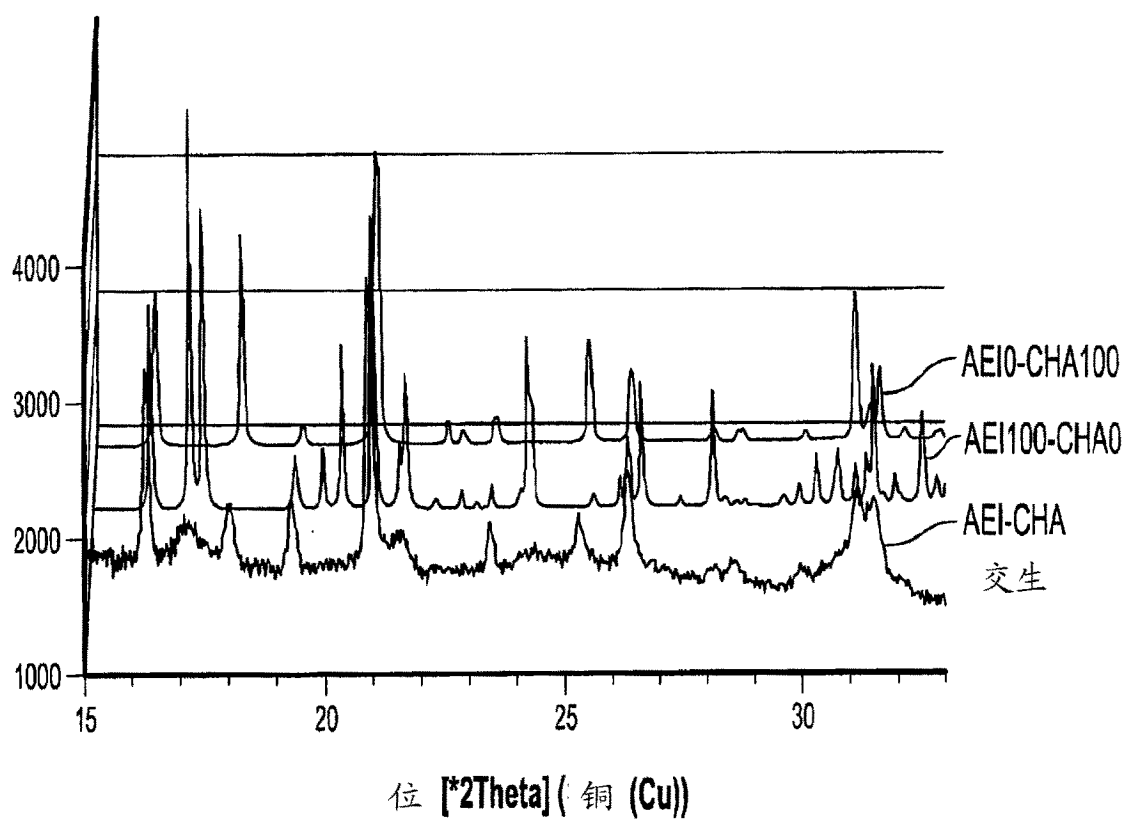


图 4

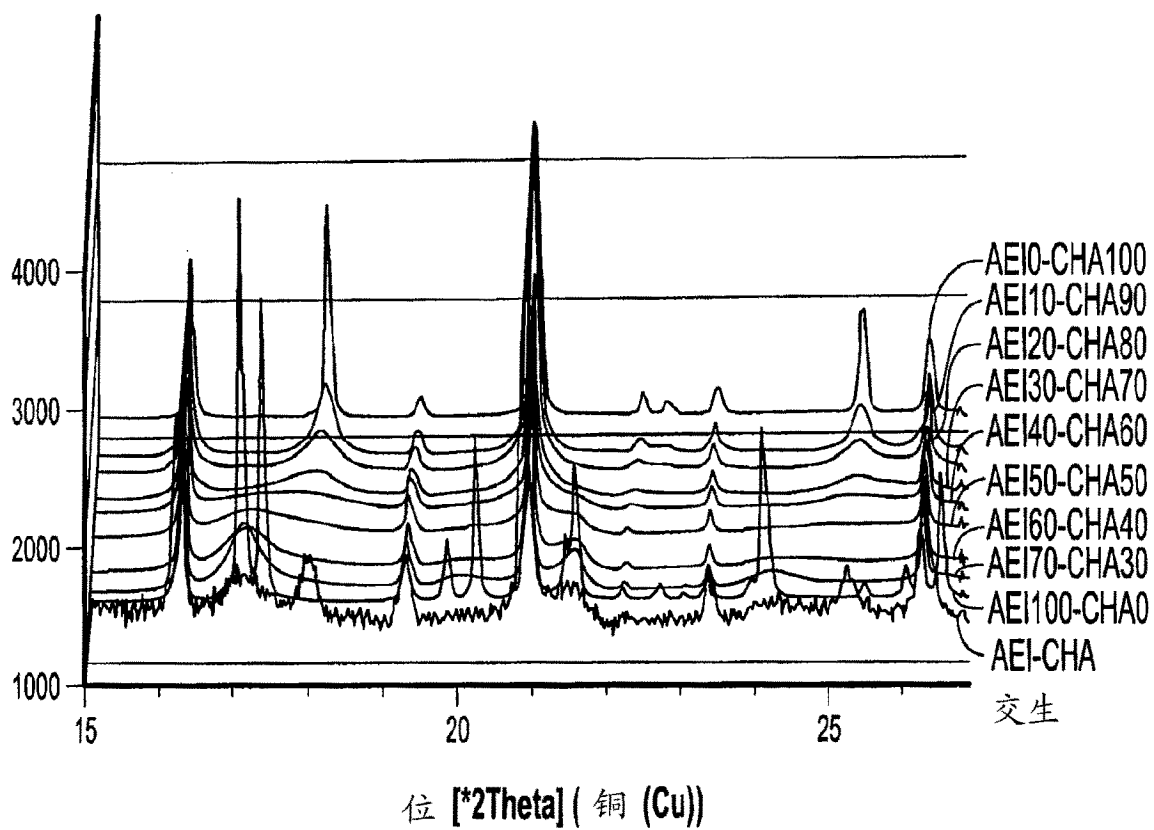


图 5

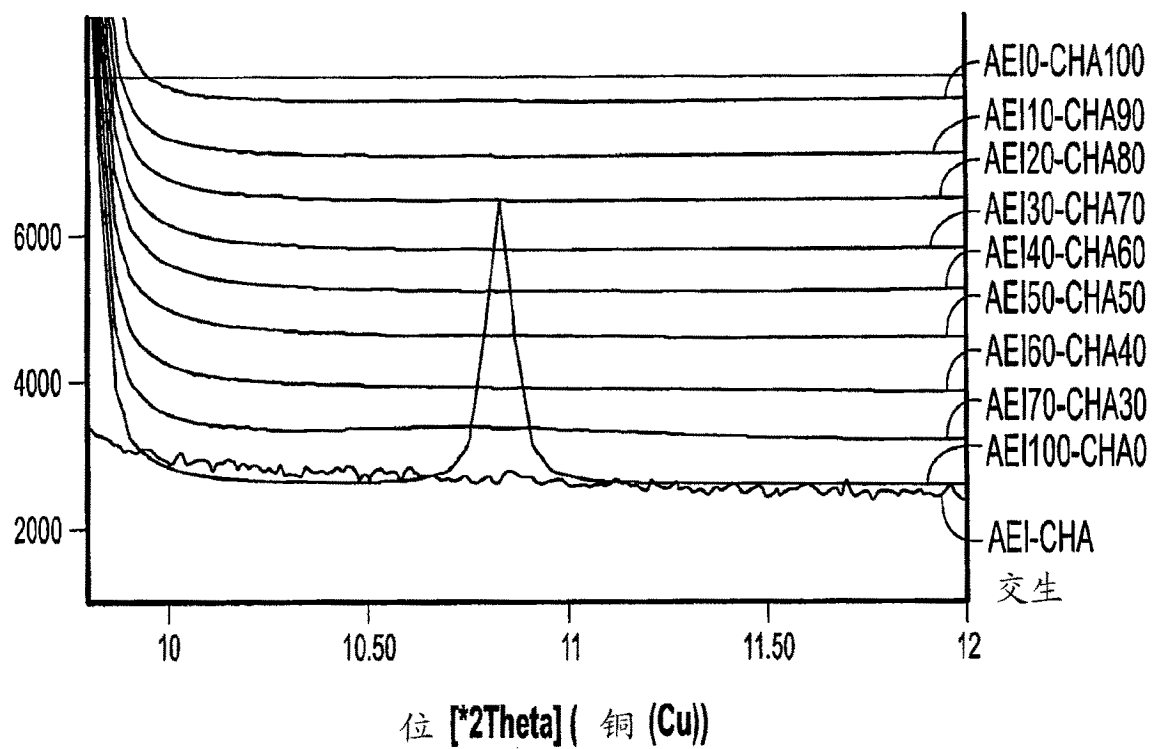


图 6

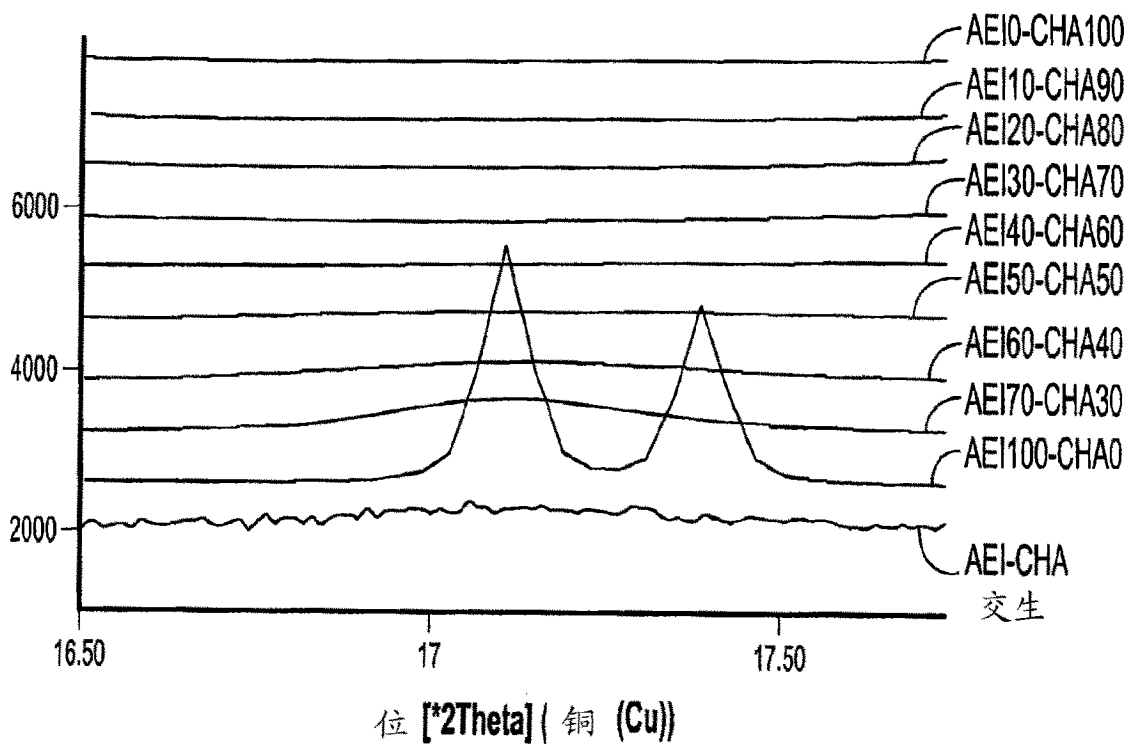


图 7

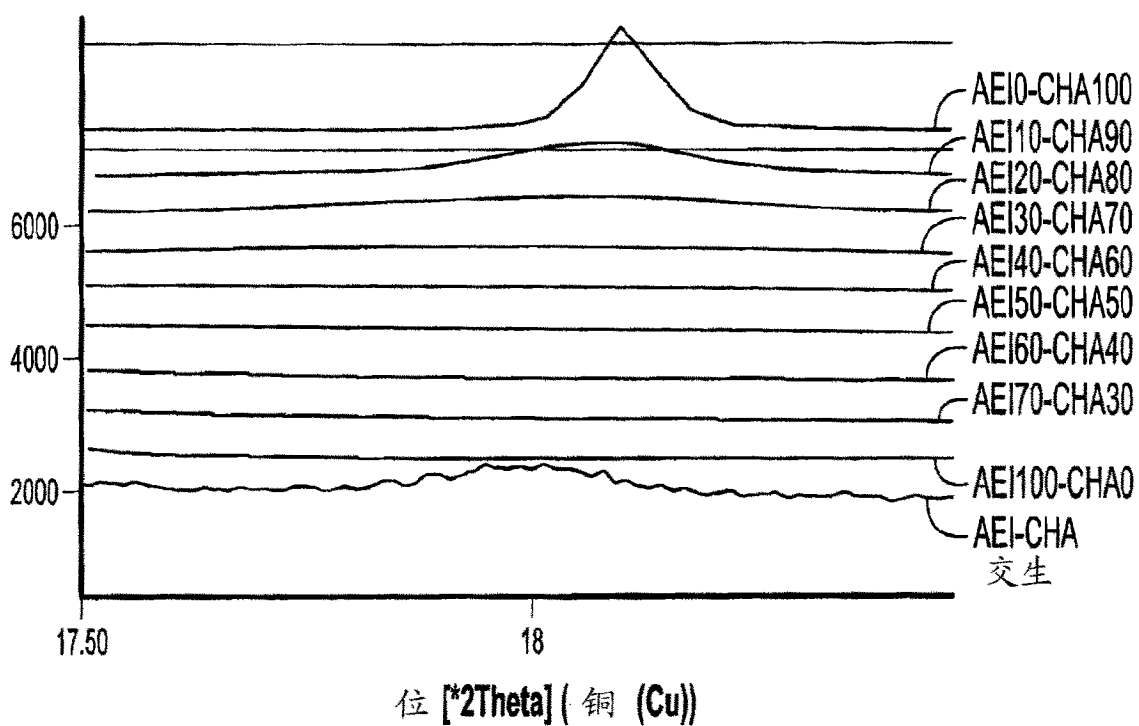


图 8

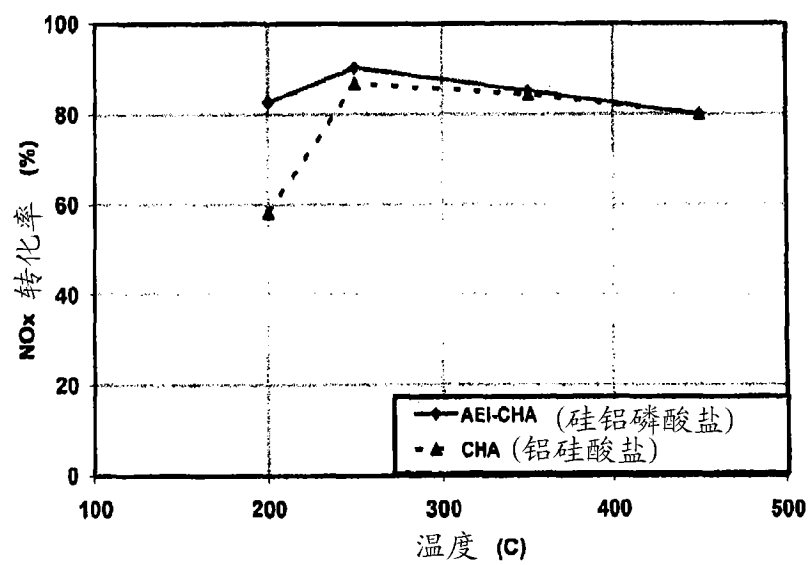


图 9