

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 1 月 17 日 (17.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/010815 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 39/54 (2006.01) **B01J 29/85** (2006.01)
C01B 37/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/102291

(22) 国际申请日: 2017 年 9 月 19 日 (19.09.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710566782.9 2017 年 7 月 12 日 (12.07.2017) CN

(71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(72) 发明人: 杨淼 (YANG, Miao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 孙丽婧 (SUN, Lijing); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 田鹏 (TIAN, Peng); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘中民 (LIU, Zhongmin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 曹毅 (CAO, Yi); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 向晓 (XIANG, Xiao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 桑石云 (SANG, Shiyun); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

曹磊 (CAO, Lei); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 中科专利商标代理有限公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区西三环北路 87 号 4-1105 室, Beijing 100089 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: CU-SAPO-34 MOLECULAR SIEVE SYNTHESIS METHOD, AND SYNTHESIZED CU-SAPO MOLECULAR SIEVE AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: Cu-SAPO-34 分子筛合成方法及合成的分子筛和应用

(57) Abstract: A Cu-SAPO-34 molecular sieve synthesis method, comprising: using a Cu-SSZ-13 molecular sieve having a high Cu content that is synthesized by using a copper amine complex as a template agent, as a Cu source to synthesize a Cu-SAPO molecular sieve together with a part of a silicon aluminum source, seed crystal, etc. By means of the method, not only the copper load in the SAPO-34 molecular sieve can be controlled in a certain range, but also the silicon atom content and distribution can also be effectively regulated, and thus, the product yield is high. The Cu-SAPO-34 molecular sieve catalyst obtained thereby exhibits excellent hydrothermal stability and catalytic performance for selective NO_x reduction and removal reaction. Also disclosed are raw powder for a Cu-SAPO-34 molecular sieve, a catalyst for NO_x selective reduction and removal reaction, and a method for improving the high temperature hydrothermal stability of the Cu-SAPO-34 molecular sieve.

(57) 摘要: 一种合成 Cu-SAPO-34 分子筛的方法, 其包括将使用铜胺络合物为模板剂合成的高 Cu 含量的 Cu-SSZ-13 分子筛作为 Cu 源, 和部分硅铝源及晶种等进行 Cu-SAPO-34 分子筛的合成。该方法不但可以在一定范围内控制 SAPO-34 分子筛中的铜负载量, 还可以有效调控分子筛中的硅原子含量及其分布, 产品收率高。所得到的 Cu-SAPO-34 分子筛催化剂表现出优异的水热稳定性和选择性还原脱除 NO_x 反应的催化性能。还公开了一种 Cu-SAPO-34 分子筛原粉、一种用于 NO_x 选择还原脱除反应的催化剂和一种用于改进 Cu-SAPO-34 分子筛高温水热稳定性的方法。



WO 2019/010815 A1

Cu-SAPO-34 分子筛合成方法及合成的分子筛和应用

技术领域

- 5 本发明属于化学化工领域，涉及分子筛及其制备方法，尤其涉及一种合成 Cu-SAPO-34 的方法和通过该方法获得的产品及其用途。所述 Cu-SAPO-34 可用于氮氧化合物消除过程的催化剂。

背景技术

- 10 氮氧化物 (NO_x) 作为主要大气污染物之一，能引起酸雨，光化学烟雾等诸多环境问题，且对人体健康构成严重危害。移动源汽车尾气的排放和固定源工厂废气的排放是 NO_x 的主要来源。以 NH₃ 为还原剂选择催化还原 NO_x 即 NH₃-SCR 技术可以将其转化为无害的氮气，在催化去除 NO_x 过程中起到极为重要的作用。其关键核心是 SCR 催化剂的开发。传统的
- 15 脱硝催化剂主要是 V-Ti-W 体系，但是随着发动机技术中稀燃技术的广泛采用，稀燃尾气排放温度降低，V-Ti-W 体系的催化剂较窄温度适用范围不能满足要求，而且其潜在的对环境造成污染的可能性也限制了其应用。1986 年，Iwamoto 等人首次报道了 Cu²⁺ 交换的 ZSM-5 有催化 NO 直接分解为 N₂ 和 O₂ 的能力，但是后续研究发现，NO 直接分解由于效率低下，
- 20 很难被直接应用。到上世纪 90 年代初，Cu-ZSM-5 才被用于 SCR 反应中。在之后的研究中，分子筛催化体系逐渐成为研究热点。近年来，具有 CHA 结构的 Cu 基小孔分子筛催化剂，Cu-SSZ-13 和 Cu-SAPO-34 (SSZ-13 是与 SAPO-34 具有相同拓扑结构的分子筛，区别在于前者是硅铝分子筛，后者是磷酸硅铝分子筛)，由于其高效的低温催化活性和 N₂ 选择性、优异
- 25 的水热稳定性和抗中毒能力受到广泛关注。

- 通常，分子筛催化剂中的铜离子负载是通过离子交换法实现的。为了保证引入铜的量及其较高的分散度，往往需要进行多步的离子交换过程，离子交换过程中 SAPO 分子筛骨架往往会发生部分水解导致分子筛比表面积和稳定性的下降。同时，在交换过程中铜盐溶液中铜离子的利用率低，
- 30 洗涤过程耗费大量的纯净水并转化成污水，高温焙烧过程耗时耗能。相比

离子交换法，一步法合成含铜分子筛具有明显优势。CN102259892A 公开了一种以金属-胺络合物为模板剂合成磷酸硅铝分子筛催化剂的方法，避免了繁琐的离子交换工艺，但是，一步合成的 Cu-SAPO-34 的高温水热稳定性较差，限制其工业应用。如 Corma 等以铜胺络合物和二乙胺为模板剂合成 Cu-SAPO-34 分子筛，铜负载量控制在 3.4-10.4%，晶体粒度约 6-10 μ m。研究表明，该方法合成的低铜负载量催化剂经 750 °C 水热老化 13h 后活性明显下降，而对于具有中、高铜含量的 Cu-SAPO-34 催化剂，750 °C 水热老化 13h 后骨架结构全部倒塌 (Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 127:273)。除 Cu 负载量影响分子筛水热稳定性外，骨架负电荷的分布也影响骨架外铜离子的稳定性，从而影响铜负载分子筛样品的水热稳定性。对于 SAPO 分子筛，骨架负电荷的量及分布直接源于硅原子的引入量及其分布。如 Si 原子单一取代 P 原子可以形成 Si (4Al) 连接，形成酸中心。而当 Si 原子同时取代相邻的 P 和 Al 原子时，就会形成富 Si 区域甚至硅岛，导致骨架负电荷的不均匀分布，这不利于铜离子的稳定存在。为了进一步改进合成 Cu-SAPO-34 分子筛的水热稳定性，大量研究工作尝试使用各种有机模板剂与铜胺络合物复配合成 Cu-SAPO-34，以期调变其铜含量和分子筛中的硅量及硅原子分布 (J. Catalysis 2014, 314, 73-82; Chemical Engineering Journal 2016, 294, 254-263; CN104209141A; CN103818927A)。这些工作显示，铜胺络合物作为合成模板，容易使 SAPO 分子筛骨架中产生硅岛。但如果为了控制铜负载量并避免硅岛形成，采用同时降低体系中铜胺络合物模板剂和硅源的投料量，又将影响产品收率和结晶度。

发明内容

为解决上述问题，本申请使用铜胺络合物作为模板剂首先合成高铜含量的 Cu-SSZ-13，将其作为 Cu 源、部分硅铝源以及晶种，进行 Cu-SAPO-34 分子筛的合成。包裹在 Cu-SSZ-13 孔笼内的铜胺络合物可避免与其它有机胺模板的竞争，更好地发挥其它有机胺模板剂在合成中的导向作用。尤其地，该方法可以实现对产品的晶体粒度、Cu 含量及硅含量和分布的有效调控，从而获得更优异的催化性能和水热稳定性。

在一个方面，本发明提供一种制备 Cu-SAPO-34 分子筛的方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 制备含铜硅铝分子筛 Cu-SSZ-13；

(2) 将有机胺模板剂 R 和水以及可选的硅源、铝源和磷源混合制得晶化液；

(3) 将步骤 (1) 中得到的 Cu-SSZ-13 分子筛作为原料与步骤 (2) 中制得的晶化液混合并进行水热晶化，得到 Cu-SAPO-34 分子筛产品。

可选地，所述步骤 (1) 中的 Cu-SSZ-13 分子筛可以是使用包含铜胺络合物的模板剂合成的，其 Cu 含量为 5-15wt%，硅/铝原子比可以为 4/1-20/1。

可选地，所述步骤 (1) 中的 Cu-SSZ-13 分子筛也可以是由 SSZ-13 通过离子交换法获得，其中 Cu 含量为 5-15wt%，硅/铝原子比可以大于等于 4/1，优选 10/1-30/1。

可选地，步骤 (1) 中的铜胺络合物包括铜-多乙烯多胺络合物，优选 Cu-四乙烯五胺络合物和 Cu-三乙烯四胺络合物、Cu-二乙烯三胺络合物、Cu-四乙烯四胺络合物和 Cu-五乙烯六胺络合物。

可选地，所述步骤 (2) 中使用的硅源选自正硅酸乙酯、硅溶胶和白炭黑中的一种或几种；铝源选自异丙醇铝、拟薄水铝石、铝溶胶和氢氧化铝中的一种或几种；磷源选自磷酸、亚磷酸和五氧化二磷中的一种或几种；有机胺模板剂 R 选自三乙胺、二乙胺、吗啉、四乙基氢氧化铵、丙胺、二异丙胺、N，N 二异丙基乙胺、三甲胺、二乙醇胺和哌嗪中的一种或几种的混合。

可选地，所述步骤 (2) 中使用的铝源、磷源、硅源、有机胺模板剂 R 和水的摩尔比例为 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 : \text{R} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.5 \sim 2 : 0.01 \sim 1.5 : 0.5 \sim 10 : 15 \sim 200$ ，优选为 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 : \text{R} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.7 \sim 1.5 : 0.1 \sim 1.0 : 1 \sim 5 : 30 \sim 100$ 。

可选地，所述步骤 (3) 中的 Cu-SSZ-13 原料的加入量为配制的晶化液中固体氧化物质量总和的 5-80wt%。

可选地，所述步骤 (3) 中进行水热晶化的温度为 140-240℃，时间为 0.5~72 小时；更优选的晶化温度为 150-200℃。

可选地，所述步骤 (3) 中制备的 Cu-SAPO-34 分子筛产品的铜负载

量为 0.5-8wt%。

在另一方面，本发明提供一种 Cu-SAPO-34 分子筛原粉，其由上述方法合成。

在另一方面，本发明提供一种用于 NO_x 选择还原脱除反应的催化剂，其由根据上述方法合成的分子筛经 550-800℃ 空气中焙烧得到。所述催化剂尤其可用于氮氧化物的催化脱除反应，表现出良好的催化性能。催化剂经 800℃ 饱和水蒸气 16 小时处理后活性仍然得到良好地保持。

在另一方面，本发明提供一种用于改进 Cu-SAPO-34 分子筛高温水热稳定性的方法，其特征在于，所述方法包括：将通过使用包含铜胺络合物的模板剂合成的含铜硅铝分子筛 Cu-SSZ-13 与晶化液混合并进行水热晶化，其中所述晶化液是通过将有机胺模板剂 R 和水以及可选的硅源、铝源和磷源混合而制得的。

本发明可以产生以下有益效果中的至少一种：

- (1) 提供一种合成 Cu-SAPO-34 分子筛的新方法，此方法实现了具有高水热稳定性 Cu-SAPO-34 的高收率合成和 Cu 源的高效利用，其晶体粒度、Cu 含量及硅含量和分布可以得到有效调控。
- (2) 所制备的分子筛可作为催化剂用于氮氧化物的催化脱除反应，并表现出良好的催化性能；催化剂经 800℃ 水蒸气处理 16 小时后催化性能仍得到良好地保持。

附图说明

图 1 是实施例 1 中合成的高铜含量 Cu-SSZ-13 的 XRD 图谱。

图 2 是实施例 1 中合成的高铜含量 Cu-SSZ-13 的扫描电镜图 (SEM)。

图 3 是实施例 2 产物的 XRD 图谱。

图 4 实施例 3 产物的扫描电镜图 (SEM)。

图 5 是实施例 3 的固体 ²⁹Si 核磁谱图。

图 6 是实施例 3, 5, 7 的 NH₃-SCR 反应评价结果。

图 7 是实施例 3 催化剂经高温水热处理前 (实施例 3)、后 (实施例 3H) 的 NH₃-SCR 反应评价结果对比。

图 8 是合成的高铜 Cu-SSZ-13 样品 Cu-13-e 的 XRD 图谱。

图 9 是实施例 12 合成样品的 XRD 衍射谱图

图 10 是实施例 12 的 NH_3 -SCR 反应评价结果及 80°C 低温水热处理 10 次后的 NH_3 -SCR 反应评价结果。

图 11 是对比例 3 样品的 SEM 电镜照片。

5 图 12 是对比例 3 样品的固体 ^{29}Si 核磁谱图。

具体实施方式

下面结合实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。未做特殊说明的情况下，本申请所使用原料，均通过商业途径购买，不经特殊处理直接使用。

未做特殊说明的情况下，本申请的测试条件如下：

15 元素组成采用 Philips 公司的 Magix X 型 X 射线荧光分析仪（XRF）测定。

X 射线粉末衍射物相分析（XRD）采用荷兰帕纳科（PANalytical）公司的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪，Cu 靶， $K\alpha$ 辐射源（ $\lambda=0.15418\text{ nm}$ ），电压 40 KV，电流 40 mA。

20 采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型物理吸附仪测定样品的比表面积和孔径分布。分析前，样品在 350°C 下抽真空加热预处理 6 h，以 He 为介质测量样品管自由体积。分析样品时，以氮气为吸附气体，在液氮温度（77 K）下进行物理吸附和脱附测定。采用 BET 公式确定材料的比表面积；使用相对压力（ P/P_0 ）为 0.99 时的 N_2 的吸附量计算材料的总孔容。用 t -plot 方法计算微孔表面积和微孔孔容。计算时， N_2 分子横截面积取 0.162 nm^2 。

SEM 形貌分析采用 Hitachi TM3000 型和 HitachiSU8020 型台式扫描电子显微镜。

30 样品的固体核磁实验在 Bruker AvanceIII600（14.1 Tesla）谱仪上进行。 ^{29}Si MAS NMR 实验采用 7 mm 双共振探头，转速为 6 kHz。采用高功率质子去偶程序，采样次数为 5000-6000， $\pi/4$ 的脉冲宽度为 $2.5\text{ }\mu\text{s}$ ，采

样延迟为 10 s, 以 4, 4-二甲基-4-丙磺酸钠 (DSS) 为化学位移参考, 校正到 0 ppm。

实施例 1:

5 作为铜源的 Cu-SSZ-13 样品的合成。合成方法可以参考文献 Chem. Commun. 2011, 47, 9789-9791。各原料摩尔比例和晶化条件见表1。具体配料过程如下:

向 2L 合成釜中依次加入一定量的铝酸钠(65 重量%)、水、五水合硫酸铜、四乙烯五胺 (TEPA)、氢氧化钠、硅溶胶 (31 重量%) 和可选的晶种。

10 将原料混合物搅拌均匀, 然后密封, 在搅拌下升温至 140-180℃, 转动晶化 5-24h。固体产物经离心分离、用去离子水洗涤样品至中性, 在 120℃空气中干燥后, 得到待用的 Cu-SSZ-13 分子筛样品 (命名为 Cu-13-x, x=a, b, c, d)。加入晶种是为了降低合成的高铜 Cu-SSZ-13 的粒度, 使其更好的参与后续的晶化, 起到晶种和铜源的作用。晶种的加入也有利于提高产品收率。

15 晶种可以是常规的 SSZ-13 或参考上述文献 Chem. Commun. 2011, 47, 9789-9791 合成的 Cu-SSZ-13, 也可以是常规的 SAPO-34 分子筛, 或参考专利 CN104340986B 合成的纳米级 SAPO-34 分子筛。合成的高铜 Cu-SSZ-13 样品 Cu-13-a 和 Cu-13-b 的 XRD 见图 1, 样品 Cu-13-a 的 SEM 见图 2, 粒度为 300-500nm。

20

表 1 作为铜源的 Cu-SSZ-13 的原料摩尔比例、晶化条件及合成结果

样品 编号	反应混合物投料量 (Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : SiO ₂ : Cu-胺络合 物: H ₂ O 摩尔比)	Cu-胺络 合物种类	晶化的温 度 / 时 间 (℃, h)	晶 种 投 料 量 / 产 品 收 率 ^a (wt%)	产 品 中 Cu 含量 (wt%)	产 物 硅 铝 氧 化 物 比
Cu-13-a	3.5: 1: 7.5: 1.25: 50	Cu- 四 乙 烯五胺	180/5	10/86	8.2	6.2
Cu-13-b	3.3: 1: 15: 1.67: 60	Cu- 三 乙 烯四胺	140/24	1/80	10.0	13.0

Cu-13-c	2.0: 1: 30: 1.0: 80	Cu- 五 乙 烯六胺	150/16	5/82	5.6	25.2
Cu-13-d	3.0: 1: 10: 2.0: 60	Cu- 二 乙 烯三胺	170/10	3/85	14.1	8.5

^a 晶种投料量 (wt%) = $(M_{\text{晶种}} / (M_{\text{Al}_2\text{O}_3} + M_{\text{SiO}_2})) * 100\%$, 产品收率 = $(M_{\text{产品原粉}} / (M_{\text{CuO}} + M_{\text{Al}_2\text{O}_3} + M_{\text{SiO}_2})) * 100\%$

实施例 2~8: 高水热稳定性 Cu-SAPO-34 分子筛产品的制备

5 各原料摩尔比例和晶化条件见表 2。具体配料过程如下:

首先将可选的铝源与水混合溶解, 然后依次向其中加入可选的磷源、硅源和模板剂 R。向上述混合物中加入实施例 1 中制备的 Cu-SSZ-13 分子筛样品。在室温搅拌均匀后将凝胶转移到不锈钢反应釜中。反应釜放入烘箱后, 升温到 140-240°C 反应 0.5-72h, 晶化结束。将固体产物离心, 洗涤, 在 120°C 空气中烘干后, 得到所述分子筛原粉样品。样品做 XRD 分析, 峰形呈现典型的 CHA 结构特征峰, 实施例 2 的 XRD 衍射谱图见图 3。另外, 图 4 给出了实施例 3 中制备的 Cu-SAPO-34 分子筛的 SEM 照片。可以看出, 所得样品的形貌为菱面体状, 粒径范围为 1-2μm。可见使用本专利合成方法制备样品的粒度较常规水热合成 SAPO 分子筛的晶体粒度偏小。这与使用 Cu-SSZ-13 作为原料和晶种有直接关系。将样品焙烧脱除模板剂后, 测其比表面积及孔容, 样品具有高的 BET 比表面积 570.3 m² g⁻¹, 及大的孔体积 0.28 cm³ g⁻¹, 其中按照 *t*-plot 方法计算得到的微孔比表面积和微孔容积分别为 548.5 m² g⁻¹ 和 0.26 cm³ g⁻¹。图 5 给出了实施例 3 样品的固体核磁 ²⁹Si 谱图, 结果显示样品分别在 91ppm 出现单一的峰, 归属为样品的 Si (4Al) 配位环境。

表 2 合成原料摩尔比例、晶化条件及合成结果

实施 例	铜源的种类/ 投料量 ^a (wt%)	模板剂 R	其他原料种类	晶化液的摩尔比组成 (Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ : SiO ₂ : R: H ₂ O)	晶化温度及 时间(°C, h)	SAPO 产品基底组成 (硅磷铝归一化结果)	Cu 含量 (wt%)	产品收率 ^b wt%
2	Cu-13-d/5	三乙胺	铝溶胶,磷酸,硅溶胶	1: 0.7: 1.0: 1: 30	200, 16	Al _{0.46} P _{0.32} Si _{0.20} O ₂	0.7	90
3	Cu-13-b/10	四乙基氢氧化铵 (35wt%)	铝溶胶,磷酸,硅溶胶	1: 0.9: 0.8: 1: 30	140, 72	Al _{0.45} P _{0.35} Si _{0.20} O ₂	1.5	78
4	Cu-13-c/15	二乙胺: 丙胺=1:1	异丙醇铝, 磷酸,正硅酸乙酯	1: 1.5: 0.6: 10: 15	160, 72	Al _{0.42} P _{0.38} Si _{0.20} O ₂	2.7	93
5	Cu-13-a/20	丙胺	铝溶胶,五氧化二磷,硅溶胶	1: 0.9: 0.4: 1: 30	200, 12	Al _{0.50} P _{0.41} Si _{0.18} O ₂	3.5	86
6	Cu-13-b/40	吗啉	氢氧化铝,亚磷酸,正硅酸乙酯	1: 2: 0.5: 5: 100	180, 24	Al _{0.49} P _{0.34} Si _{0.17} O ₂	4.6	84
7	Cu-13-a/50	四乙基氢氧化铵 (35wt%): 哌嗪=1:1 (摩尔比)	拟薄水铝石,磷酸,硅溶胶	1: 0.9: 0.8: 3.5: 55	240,0.5	Al _{0.50} P _{0.30} Si _{0.20} O ₂	5.4	80
8	Cu-13-d/80	二乙胺	拟薄水铝石,磷酸,白炭黑	1: 0.5: 0: 0.5: 200	160, 24	Al _{0.42} P _{0.27} Si _{0.31} O ₂	7.1	83

^a铜源投料量 (wt%) = $(M_{\text{分子筛原料}} / (M_{\text{P205}} + M_{\text{Al203}} + M_{\text{Si02}})) * 100\%$

^b产品收率 = $(M_{\text{产品原粉}} * 85\% / (M_{\text{P205}} + M_{\text{Al203}} + M_{\text{Si02}} + M_{\text{分子筛原料}})) * 100\%$

实施例 9

将实施例 3、5 和 7 得到的样品于 650 °C 高温焙烧 2 h，除去模板剂后，用于 NH₃ 选择性还原脱除 NO_x 反应的催化性能测试。具体实验过程和条件如下：焙烧后样品压片筛分，称取 0.1g 60 到 80 目样品与 0.4g 石英砂（60 到 80 目）混合，装入固定床反应器。于 600 °C 下通氮气活化 40min，然后降温至 120 °C 开始反应，并升温到 550 °C。反应原料气为：NO: 500ppm, NH₃: 500ppm, O₂: 5%, H₂O: 5%, N₂ 作为平衡气，气体流速 300mL/min。反应尾气采用 Bruker 公司的 Tensor 27 型仪器，进行在线 FTIR 分析，结果见图 6。可以看到，实施例 3 样品在低温段 NO 转化率偏低，高温段 250°C 有 89% 的 NO 转化率，整个温度范围内有较高的 NO 转化率，实施例 5 和实施例 7 样品由于具有较高的 Cu 含量，低温段反应活性有进一步的提升。但是，由于铜含量的增加，高温段存在副反应发生，使得 NO 转化率在 400°C 之后有所下降，下降幅度在 10% 以内。

实施例 10

实施例 3 的样品在 650 °C 高温焙烧 2 h，除去模板剂后，进一步在 800°C 高温水热处理 16 小时，然后进行 NH₃ 选择性还原脱除 NO_x 反应的催化性能测试。测试条件同实施例 10，结果见图 7。可以看到，高温水热处理后，样品的反应活性都得到了较好的保持甚至低温段有所提升。可见按照本发明方法制备的 Cu-SAPO-34 具有优异的高温水热稳定性。

实施例 11

向 2L 合成釜中依次加入硫酸铝(34 重量%)、水、氢氧化钠、硅溶胶(31 重量%) 和 1-金刚烷基三甲基氢氧化铵。投料配比 Al₂O₃: SiO₂: 1-金刚烷基三甲基氢氧化铵:NaOH: H₂O =1.0: 40: 24: 40: 800 将原料混合物搅拌均匀，然后密封，在搅拌下升温至 150°C，转动晶化 2 天。固体产物经离心分离、用去离子水洗涤样品至中性，在 120°C 空气中干燥后，再于 600°C 焙烧 5h, 得到氢型 H-SSZ-13 分子筛样品。

将 100g 硝酸铵溶于 1300ml 去离子水中，完全溶解后加入 20g H-SSZ-13 样品，85°C 油浴下搅拌 10h，静置冷却后离心分离、用去离子水洗涤样品

至中性。重复上述离子交换步骤 3 次，得到的铵型的 $\text{NH}_4\text{-SSZ-13}$ 样品。

将 20g 醋酸铜加入到 500ml 去离子水中，完全溶解后加入 10g $\text{NH}_4\text{-SSZ-13}$ 样品，在室温下搅拌 2h，离心、洗涤样品至中性，重复上述离子交换 2 次，在 120°C 空气中干燥，得到 Cu-SSZ-13 ，命名为 Cu-13-e ，其 XRD 衍射谱图见图 8。通过 XRF 测试可知样品 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$ ，铜含量为 11.3wt%。

实施例 12

将可选的拟薄水铝石与水混合溶解，然后依次向其中加入硅溶胶、磷酸和二乙胺。向上述混合物中加入实施例 11 中制备的 Cu-13-e 分子筛样品。投料配比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5:\text{二乙胺}:\text{H}_2\text{O}=1:0.4:1:2.5:50$ ，氧化物投料量： Cu-13-e 投料量=55wt%。在室温搅拌均匀后将凝胶转移到不锈钢反应釜中。反应釜放入烘箱后，升温到 180°C 反应 30h，晶化结束。将固体产物离心，洗涤，在 120°C 空气中烘干后，得到所述分子筛原粉样品。样品做 XRD 分析，峰形呈现典型的 CHA 结构特征峰，实施例 12 合成样品的 XRD 衍射谱图见图 9。通过 XRF 测试得到样品组成为 $\text{Al}_{0.37}\text{P}_{0.28}\text{Si}_{0.35}\text{O}_2$ ，铜含量为 6.2wt%。

实施例 13

将实施例 12 得到的样品于 650°C 高温焙烧 2 h，除去模板剂后，用于 NH_3 选择性还原脱除 NO_x 反应的催化性能测试。测试条件同实施例 9，催化结果见图 10。可以看到，实施例 12 样品在低温段 NO 转化率较高 175°C 有 80% 的 NO 转化率，高温段 500°C 也有 94% 的 NO 转化率。

实施例 14

实施例 13 催化反应之后的样品继续在 650°C 高温焙烧 2 h，再生后进一步在 80°C 低温水热处理 30 分钟，如此反复处理 10 次后再进行 NH_3 选择性还原脱除 NO_x 反应的催化性能测试。测试条件同实施例 9，催化结果见图 10。可以看到，反复低温水热处理后，样品的反应活性都能较好的保持，降低幅度很小。可见按照本发明方法制备的 Cu-SAPO-34 具有优

异的低温水热稳定性。

对比例 1-4:

向 100mL 合成釜中依次加入一定量的拟薄水铝石(65 重量%)、水、
5 磷酸(85 重量%)、硅溶胶 (31 重量%)、五水合硫酸铜、四乙烯五胺及二
乙胺。SAPO-34 晶种均添加反应混合物固含量的 5wt%，搅拌均匀，然后
密封，在搅拌下升温至 170℃，晶化 3d。固体产物经离心分离。用去离子
水洗涤样品至中性，在 120℃空气中干燥后，得到待用的 Cu-SAPO-34 分
子筛样品。

10

表 3 原料摩尔比例和晶化条件

对比例	晶化液的组成 (Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : Cu-TEPA : DEA : H_2O 摩尔比	产品收率 ^a (wt%)	产品中的 Cu/SiO_2 含量 (wt%)
1	1: 0.9: 0.4: 0.1: 1.9: 50	85	3.5/18
2	1: 0.9: 0.4: 0.2: 1.8: 50	88	5.25/17.5
3	1: 0.9: 0.2: 0.1: 1.8: 50	82	6.6/10.6
4	1: 0.9: 0.2: 0.05: 1.9: 50	40	5.4/10.5

^a 产品收率 = $(M_{\text{产品}} * 85\% / (M_{\text{P}_2\text{O}_5} + M_{\text{Al}_2\text{O}_3} + M_{\text{SiO}_2})) * 100\%$

图 11 给出了对比例样品 3 的 SEM 电镜照片，结果显示样品的粒度在
5-10 微米。图 12 给出了对比例样品 3 的 ^{29}Si NMR 固体核磁谱图，可以
15 发现，除 Si (4Al) 信号外，样品在 110ppm 存在明显的信号，归属于 Si
(0Al)。铜胺络合物模板剂易于导致硅岛形成。从四个对比例的结果可知，
对于使用铜胺络合物与其他有机胺共模板合成 Cu-SAPO-34 分子筛来说，
减少铜胺络合物的投料量可以降低产品中的铜含量。但是，所合成产品的
铜含量还同时受控于合成体系中氧化硅投料量。当氧化硅的投料量降低时，
20 产品中的铜含量下降程度有限。氧化硅和铜胺络合物的投料量同时降低，
还会导致 SAPO 分子筛的晶化速度减慢，收率明显下降（对比例 4）。

本发明提供的方法巧妙的解决了上述问题。首先预制高铜含量的小晶

粒 Cu-SSZ-13 分子筛。然后, 将其作为铜源、部分硅铝源和晶种进行 Cu-SAPO-34 的合成。在此步合成过程中, 包裹在 Cu-SSZ-13 孔笼内的铜胺络合物可避免与其它有机胺模板的竞争, 更好地发挥其它有机胺模板剂在合成中的导向作用, Cu 含量可以在相对较低且满足催化性能需要的范围内调控。实现了 Cu 原子的经济利用。同时硅原子分布主要受控于选择的有机胺模板剂, 因此为改善合成 Cu-SAPO-34 的水热稳定性提供了可能。另外, 硅原子在 SAPO 分子筛中的分布和配位环境受有机胺模板剂的影响较大, 因此该方法可灵活调变有机胺的类型, 也为提高合成的 Cu-SAPO-34 的水热稳定性提供了可能。

10

对比例 5

将对比例 1-4 得到的样品于 650 °C 高温焙烧 2 h, 除去模板剂后, 进一步在 800°C 高温水热处理 16 小时。XRD 测试结果显示, 前三个属于 CHA 晶相的衍射峰消失, 样品在 20-25 度范围内有衍射峰, 形成致密相, 可见本专利提供的合成样品高温水热稳定性更好。

15

应当指出, 对于本技术领域的专业技术人员, 在不脱离本发明原理的前提下, 能够实现对这些实施例的多种修改, 而这些修改也应视为在本发明的保护范围内。

20

权 利 要 求

1. 一种制备 Cu-SAPO-34 分子筛的方法, 其特征在于, 所述方法包括以下步骤:

5 (1) 制备含铜硅铝分子筛 Cu-SSZ-13;

(2) 将有机胺模板剂 R 和水以及可选的硅源、铝源和磷源混合制得晶化液;

(3) 将步骤 (1) 中的 Cu-SSZ-13 分子筛作为原料与步骤 (2) 中制得的晶化液混合并进行水热晶化, 得到 Cu-SAPO-34 分子筛产品。

10 2. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 (1) 中的 Cu-SSZ-13 分子筛的 Cu 含量为 5-15wt%。

3. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 (1) 中的 Cu-SSZ-13 分子筛是使用包含铜胺络合物的模板剂合成的, 或者由 SSZ-13 通过离子交换法获得。

15 4. 按照权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 所述铜胺络合物包括铜-多乙烯多胺络合物, 优选 Cu-四乙烯五胺络合物、Cu-三乙烯四胺络合物、Cu-二乙烯三胺络合物和 Cu-五乙烯六胺络合物。

5. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 (2) 中使用的硅源选自正硅酸乙酯、硅溶胶和白炭黑中的一种或几种; 铝源选自异丙醇铝、拟薄水铝石、铝溶胶和氢氧化铝中的一种或几种; 磷源选自磷酸、亚磷酸和五氧化二磷中的一种或几种; 有机胺模板剂 R 选自三乙胺、二乙胺、吗啉、四乙基氢氧化铵、丙胺、二异丙胺、N, N 二异丙基乙胺、三甲胺、二乙醇胺和哌嗪中的一种或几种的混合。

25 6. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 (2) 中使用的铝源、磷源、硅源、有机胺模板剂 R 和水的摩尔比例为 Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : R: H_2O = 1: 0.5~2: 0.01~1.5: 0.5~10: 15~200, 优选为 Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : R: H_2O = 1: 0.7~1.5: 0.1~1.0: 1~5: 30~100。

7. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤 (3) 中所述的 Cu-SSZ-13 原料的加入量为配制的晶化液中固体氧化物质量总和的
30 5-80wt%。

8. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤（3）中进行水热晶化的温度为 140-240℃，时间为 0.5~72 小时；更优选的晶化温度为 150-200℃。

9. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤（3）中制备的
5 Cu-SAPO-34 分子筛产品的 Cu 含量为 0.5-8wt%。

10. 一种 Cu-SAPO-34 分子筛原粉，其由根据权利要求 1-9 中任一项所述的方法合成。

11. 一种用于 NO_x 选择还原脱除反应的催化剂，其由根据权利要求 1-9 中所述的方法合成的分子筛经 550~800℃ 空气中焙烧得到。

10 12. 一种用于改进 Cu-SAPO-34 分子筛高温水热稳定性的方法，其特征在于，所述方法包括：将含铜硅铝分子筛 Cu-SSZ-13 与晶化液混合并进行水热晶化，其中所述晶化液是通过将有机胺模板剂 R 和水以及可选的硅源、铝源和磷源混合而制得的。

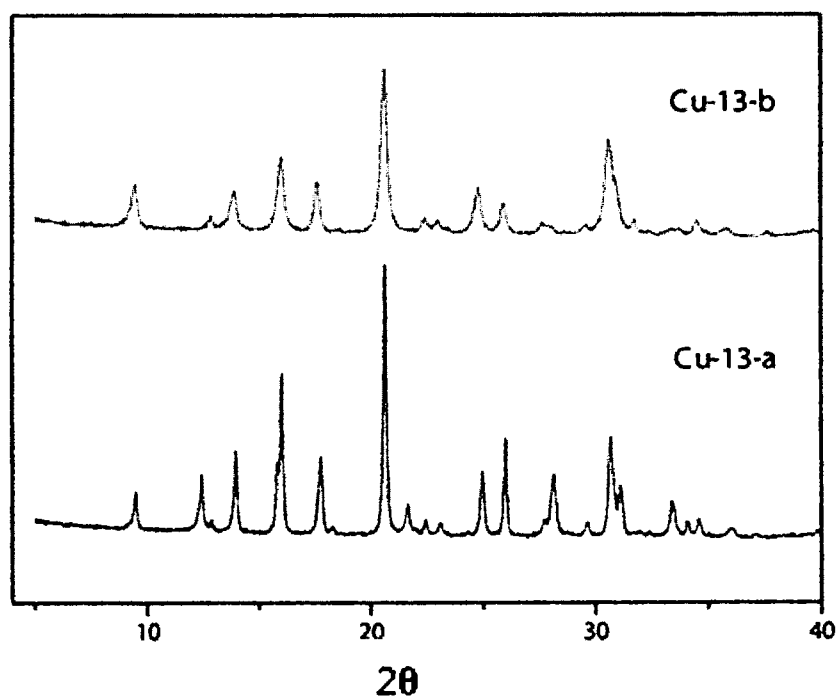


图 1

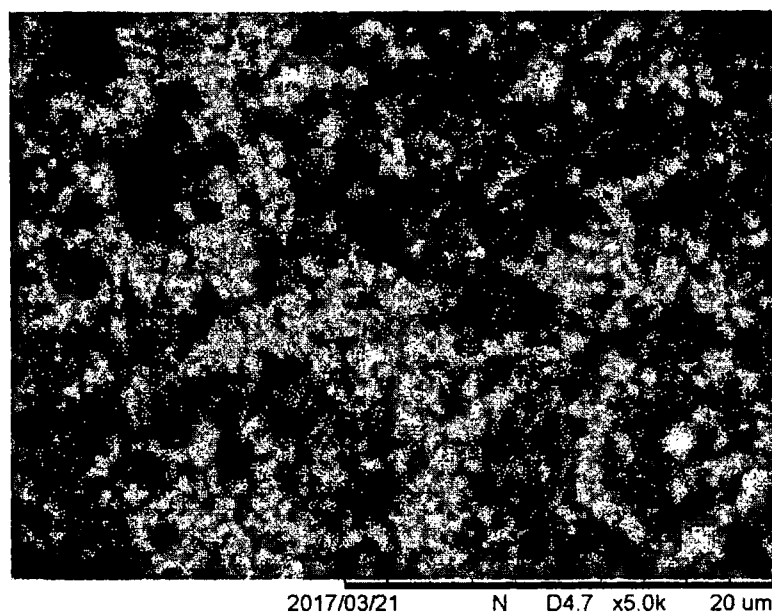


图 2

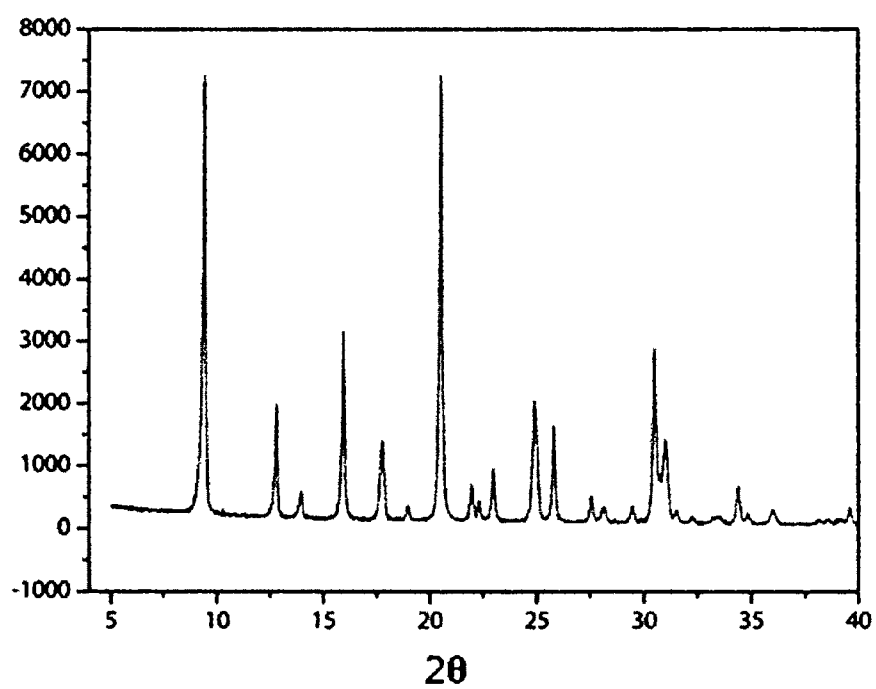


图 3

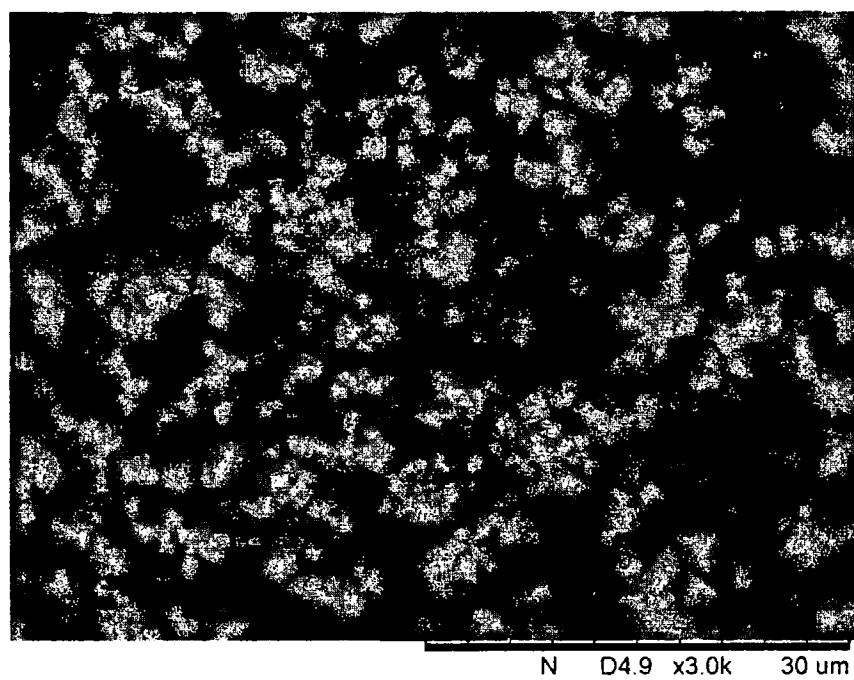


图 4

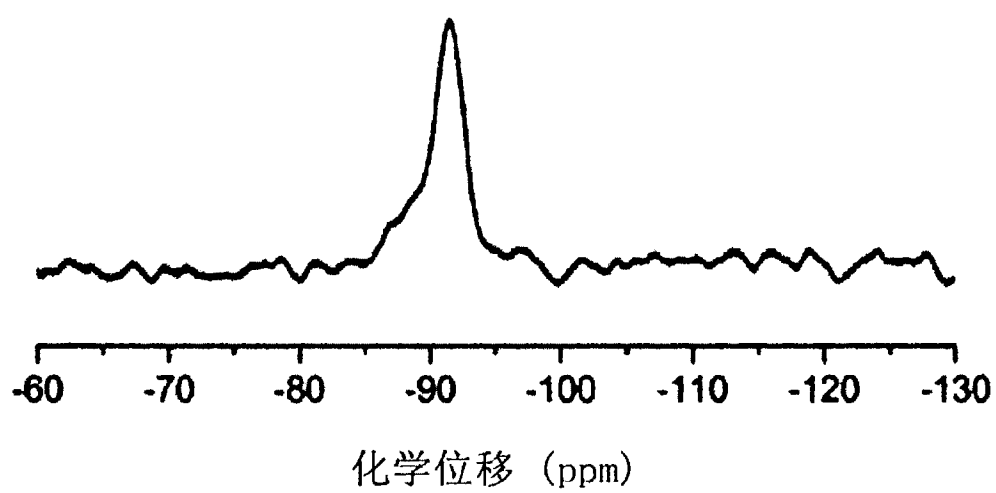


图 5

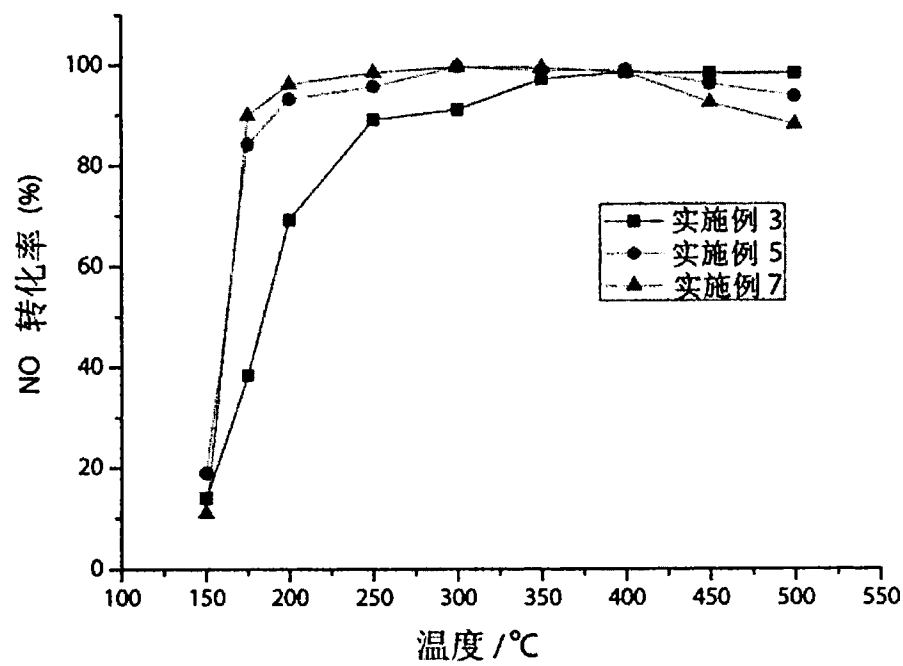


图 6

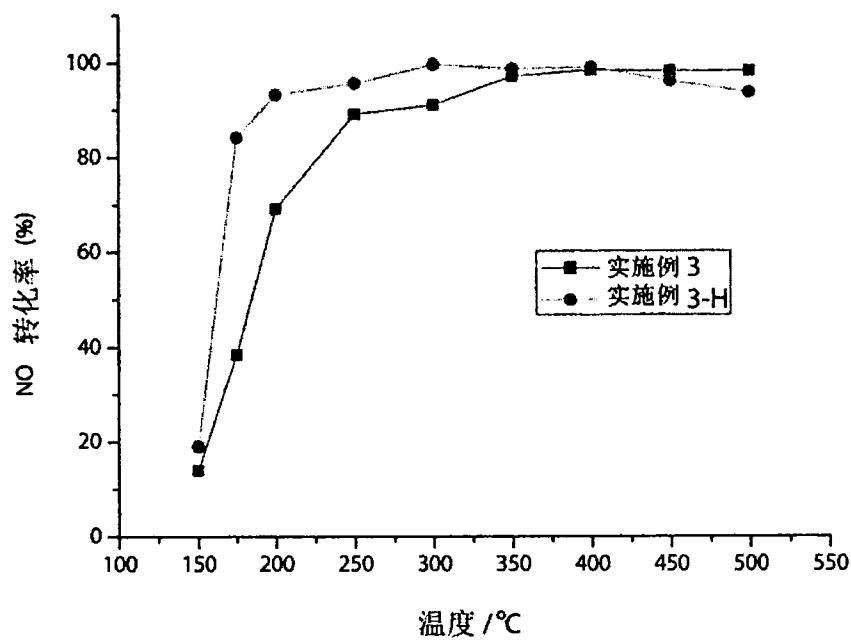


图 7

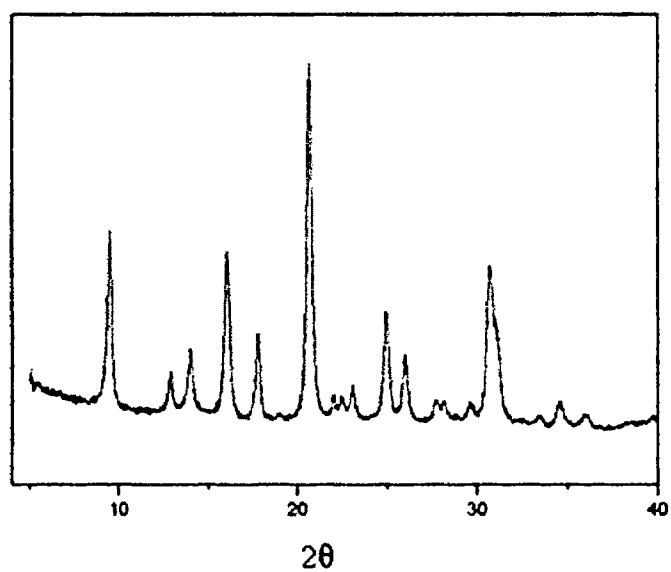


图 8

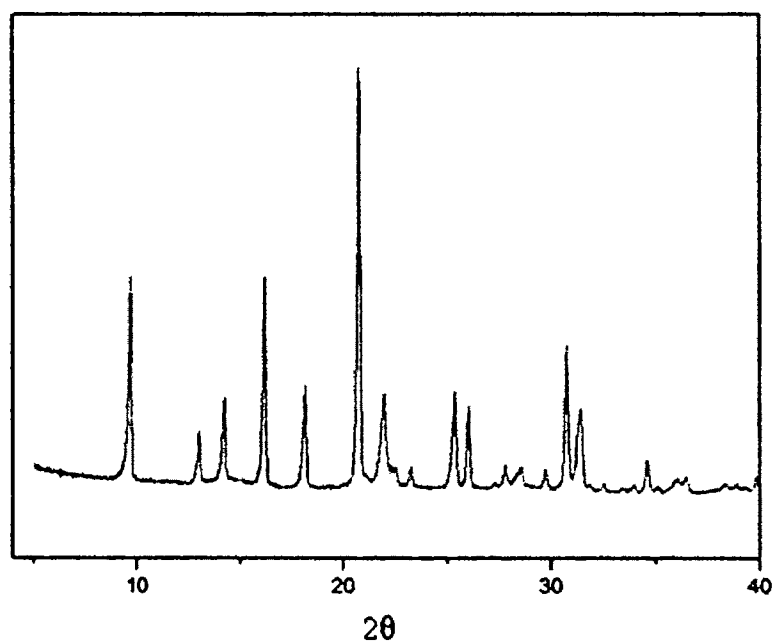


图 9

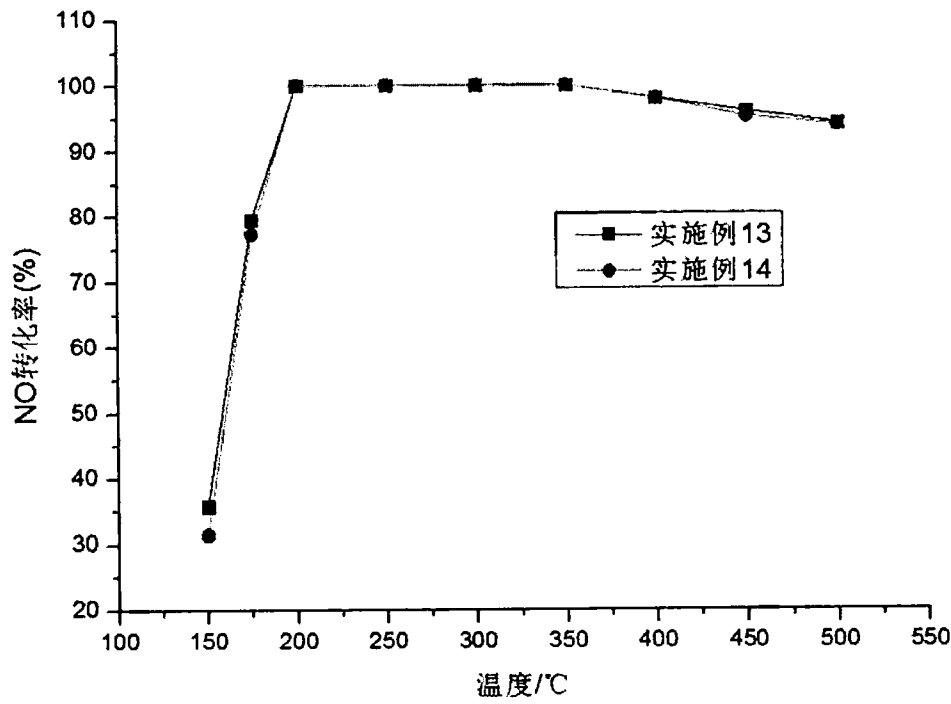


图 10

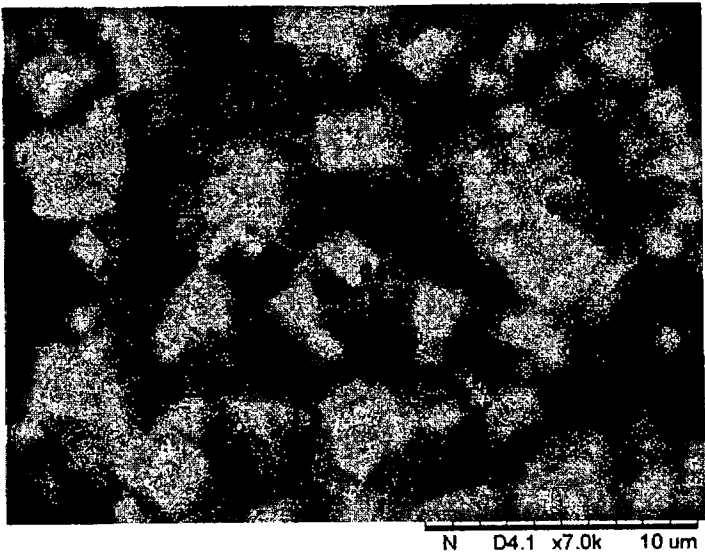


图 11

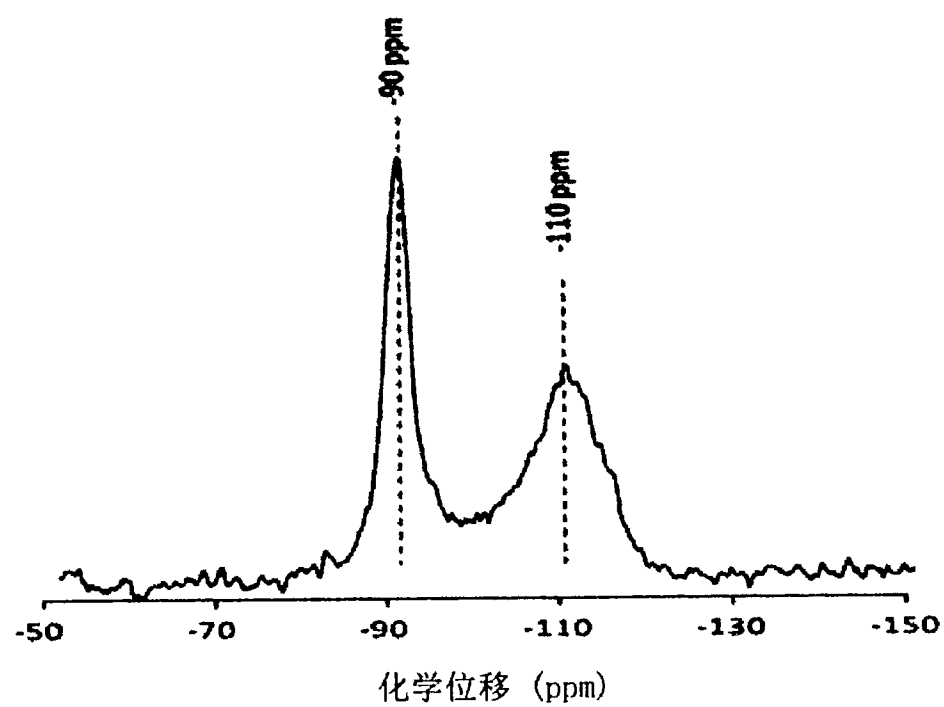


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/102291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/54 (2006.01) i; C01B 37/08 (2006.01) i; B01J 29/85 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B; B01J; C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; VEN; CNTXT: 分子筛, 铜源, Cu 源, 铜胺络合物, 水热稳定性, sieve, zeolite, copper source, copper-amine, hydrothermal stability

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101555022 A (SHENHUA GROUP CORPORATION LTD. et al.) 14 October 2009 (14.10.2009), claims 1-10	1-12
A	CN 103818927 A (WUXI WEIFU ENVIRONMENT PROT CATALYST CO., LTD.) 28 May 2014 (28.05.2014), entire document	1-12
A	EP 2269733 A1 (BASF SE) 05 January 2011 (05.01.2011), entire document	1-12
A	CN 101767800 A (SHENHUA GROUP CORPORATION LTD. et al.) 07 July 2010 (07.07.2010), entire document	1-12
A	CN 104891528 A (HANGZHOU HUIHUI TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 September 2015 (09.09.2015), entire document	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 April 2018

Date of mailing of the international search report
20 April 2018

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
SUN, Zhenjun
Telephone No. (86-10) 62084781

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/102291

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101555022 A	14 October 2009	CN 101555022 B	08 June 2011
CN 103818927 A	28 May 2014	CN 103818927 B	18 May 2016
EP 2269733 A1	05 January 2011	EP 2687284 A1	22 January 2014
		US 2010310440 A1	09 December 2010
CN 101767800 A	07 July 2010	CN 101767800 B	23 November 2011
CN 104891528 A	09 September 2015	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/102291

A. 主题的分类

C01B 39/54(2006.01)i; C01B 37/08(2006.01)i; B01J 29/85(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01B; B01J; C02F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI; EPODOC; CNPAT; CNKI; VEN; CNTXT:分子筛, 铜源, Cu源, 铜胺络合物, 水热稳定性, sieve, zeolite, copper source, copper-amine, hydrothermal stability

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 101555022 A (神华集团有限责任公司等) 2009年 10月 14日 (2009 - 10 - 14) 权利要求1-10	1-12
A	CN 103818927 A (无锡威孚环保催化剂有限公司) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文	1-12
A	EP 2269733 A1 (BASF SE) 2011年 1月 5日 (2011 - 01 - 05) 全文	1-12
A	CN 101767800 A (神华集团有限责任公司等) 2010年 7月 7日 (2010 - 07 - 07) 全文	1-12
A	CN 104891528 A (杭州回水科技股份有限公司) 2015年 9月 9日 (2015 - 09 - 09) 全文	1-12

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 4月 9日

国际检索报告邮寄日期

2018年 4月 20日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

孙振军

电话号码 (86-10)62084781

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/102291

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101555022	A	2009年 10月 14日	CN	101555022	B	2011年 6月 8日
CN	103818927	A	2014年 5月 28日	CN	103818927	B	2016年 5月 18日
EP	2269733	A1	2011年 1月 5日	EP	2687284	A1	2014年 1月 22日
				US	2010310440	A1	2010年 12月 9日
CN	101767800	A	2010年 7月 7日	CN	101767800	B	2011年 11月 23日
CN	104891528	A	2015年 9月 9日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)