



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104812469 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201380061272.6

(22)申请日 2013.12.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104812469 A

(43)申请公布日 2015.07.29

(30)优先权数据
PA201200784 2012.12.12 DK

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.05.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/075785 2013.12.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/090698 EN 2014.06.19

(73)专利权人 托普索公司
地址 丹麦灵比市

(72)发明人 M·M·马林 R·M·弗兰科

A·C·卡诺斯 J·R·托格森

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

代理人 吴小瑛 张福根

(51)Int.Cl.
B01D 53/94(2006.01)
B01J 29/06(2006.01)
C01B 39/48(2006.01)

(56)对比文件
WO 2009141324 A1, 2009.11.26, 说明书第3
页第8行至第4页第28行, 说明书第6页第22-26
行, 实施例.

审查员 方瑞

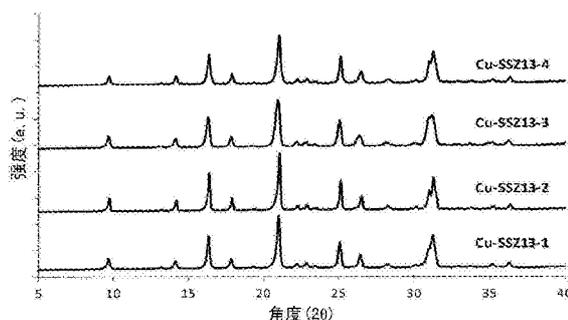
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

用于合成Cu-SSZ-13的一锅法、通过该方法
获得的化合物及其用途

(57)摘要

由包含水、至少一种硅源、至少一种Al源、至
少一种Cu源、至少一种用于与Cu络合的多胺、和
单一有机结构导向剂的合成混合物直接合成Cu-
SSZ-13的方法。可通过该方法获得的具有SSZ-13
骨架结构的含Cu分子筛, 以及该含Cu分子筛的用
途。



1. 直接合成Cu-SSZ-13的方法,包括下列步骤:

(i) 制备一种混合物,该混合物含有水、至少一种硅源、至少一种Al源、至少一种Cu源、至少一种用于与Cu络合的多胺以及选自N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵或苄基三甲基铵阳离子的单一OSDA组分,任选一种或多种包含碱金属阳离子 [Alk] 和氟根阴离子 [F] 的前体,以获得具有以下摩尔组成的最终合成混合物:

$\text{SiO}_2:\text{a Al}_2\text{O}_3:\text{b Cu}:\text{c多胺}:\text{d OSDA}:\text{e H}_2\text{O}:\text{f Alk}:\text{g F}$

其中:

a为0.007至0.16;

b为0.001至0.6;

c为0.001至0.6;

d为0.001至2;

e为1至200;

f为0至1;和

g为0至1;

(ii) 在80-200°C的温度下水热处理该最终合成混合物,直到形成Cu-SSZ-13的结晶材料;和

(iii) 回收Cu-SSZ-13的结晶材料。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述至少一种多胺包括伯胺、仲胺和/或叔胺。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述至少一种多胺选自四亚乙基五胺、三亚乙基四胺、1,4,8,11-四氮杂环十四烷、1,4,8,11-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四烷。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述最终合成混合物具有以下摩尔组成:

$\text{SiO}_2:\text{a Al}_2\text{O}_3:\text{b Cu}:\text{c多胺}:\text{d OSDA}:\text{e H}_2\text{O}:\text{f Alk}:\text{g F}$,

其中:

a为0.01至0.06;

b为0.01至0.4;

c为0.01至0.4;

d为0.05至1;

e为2至100;

f为0至0.6;和

g为0至0.6。

5. 如权利要求4所述的方法,其中a为0.015至0.05。

6. 如权利要求4所述的方法,其中a为0.02至0.05。

7. 如权利要求4所述的方法,其中b为0.02至0.2。

8. 如权利要求4所述的方法,其中c为0.02至0.2。

9. 如权利要求4所述的方法,其中d为0.1至0.7。

10. 如权利要求4所述的方法,其中e为2至50。

11. 如权利要求4所述的方法,其中f为0至0.5。

12. 如权利要求4所述的方法,其中g为0至0.5。

13. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其中步骤(ii)中的水热处理在高压釜中在静态或动态条件下进行。

14. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其中步骤(ii)中水热处理的温度为100至200°C。

15. 如权利要求14所述的方法,其中步骤(ii)中水热处理的温度为130至175°C。

16. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,其中以基于氧化物总量计算的最多25重量%的量向混合物或最终合成混合物中加入SSZ-13的晶体作为晶种。

17. 如权利要求1至3中任一项所述的方法,进一步包括如下步骤:通过萃取和/或在超过25°C的温度下的热处理去除吸留在所述Cu-SSZ-13的结晶材料内部的有机物。

用于合成Cu-SSZ-13的一锅法、通过该方法获得的化合物及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及直接制备含有铜原子的SSZ-13沸石的方法。这种新方法需要铜多胺络合物与充当有机结构导向剂(OSDA)的附加有机分子的特定组合。本发明还包括使用按照本发明的方法合成的Cu-SSZ-13材料作为NO_x的选择性催化还原(SCR)的催化剂的方法。

背景技术

[0002] 沸石是由通过氧原子互相连接的TO₄四面体(T=Si、Al、P、Ti、Ge、Sn……)构成的微孔材料,所述材料生成有尺寸与形状均匀的孔隙和空腔(在分子尺度范围(3-15 Å)内)。

[0003] Barrer在1948年描述了第一种合成沸石。[Barrer, J. Chem. Soc. 127 (1948)]。自此发现以来,已经发现了超过200种新的沸石结构,它们均含有不同的孔隙结构(<http://www.iza-online.org/>)。事实上,可以根据它们的孔隙尺寸将沸石分类,其孔开口由一定数量的T原子划界。在此意义上,小孔沸石显示具有8-T原子的开口,中孔沸石呈现具有10-T原子的开口,大孔沸石具有含12-T原子的开口,最后,超大孔沸石呈现具有超过12-T原子的开口。

[0004] 那些结晶微孔材料已经在大量化学过程中被广泛用作优异的催化剂。具有特定物理-化学性质的沸石在特定化学过程中的使用直接取决于该过程所涉及的反应物与产物的性质(如尺寸、形状、疏水性等等),还取决于反应条件。一方面,反应物与产物的性质将影响到这些分子在沸石的孔隙与空腔中的扩散,因此,选择具有适于参与该反应的化学物质的孔隙拓扑的沸石将是至关重要的。另一方面,对于所需反应条件,沸石必须是结构和化学稳定的。

[0005] 化石燃料燃烧过程中生成氮氧化物(NO_x)已经成为现实的环境问题,因为它们是现代主要空气污染物之一。通过氨选择性催化还原(SCR)NO_x已经成为一种有效的排放控制法。

[0006] Iwamoto等人公开了铜交换沸石(包括β沸石和ZSM-5沸石)是用于NO_x的SCR的活性催化剂[Iwamoto等人, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1986, 1272]。遗憾的是,这些中孔和大孔沸石当在NO_x的SCR所需苛刻条件(存在高温蒸汽)下反应时呈现出低水热稳定性。

[0007] 近年来,已经描述了一些含铜小孔沸石显示出比大孔沸石好得多的水热稳定性[Bull等人, 美国专利7,601,662 (2009); Moliner等人, PCT/EP2012/057795; Korhonen等人, Chem. Commun., 2011, 47, 800]。如Fickel和Lobo所猜想的那样[J. Phys. Chem. C., 2010, 114, 1633],这些更高的水热稳定性可以通过铜原子配位至存在于这些小孔沸石的大的空腔中的双六元环单元(D6R)来解释。

[0008] 在所有描述的小孔沸石中,CHA结构受到多方关注。这种材料通过在其骨架中含有具有D6R笼的大空腔的三维小孔体系(8-T原子)构成。

[0009] CHA的硅铝酸盐形式,SSZ-13沸石首先由Zones在1985年描述[美国专利4,544,538 (1985)]。在该原始专利中,报道了几种用于制备SSZ-13的OSDA,如N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵、N-甲基-3-喹核醇和N,N,N-三甲基-2-铵外切降冰片烷(exonorborane)。如该文献中观

察到的那样,用于SSZ-13合成的优选OSDA是N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵。

[0010] 近来,由Chevron的研究者使用N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵和苄基三甲基铵的混合物作为OSDA [Zones,美国专利20080075656 (2008)]或使用苄基三甲基铵作为独特的模板剂(template) [Miller和Yuen,美国专利8,007,764 (2011)]合成了SSZ-13。

[0011] 如所述那样,Cu取代的小孔沸石在氧存在下使用氨或烃的NO_x的SCR中用作优异的催化剂。该常规含金属沸石(Me-沸石)形式通过后合成金属离子交换程序来实现。在此意义上,需要多个步骤来获得该Me-沸石,如硅铝酸盐的水热合成、煅烧以去除OSDA、如果需要的话转化为NH₄⁺形式、金属离子交换和最后煅烧以获得最终的Me-沸石。所有这些步骤均提高了材料的整体成本。因为可以避免大部分上述步骤,金属硅铝酸盐的“一锅法”或直接合成可以显著改善其制备的经济性,使得这些直接制备的材料对行业极具吸引力。在文献中可找到的涉及直接合成含Cu的SSZ-13沸石的例子极其少数。

[0012] 一方面,来自Xiao等人的最近的论文描述了使用铜-胺络合物作为独特的模板剂“一锅”合成Cu-SSZ-13 [Chem. Commun, 2011, 47, 9783; Chin. J. Catal. 2012, 33, 92]。在这些著作中,他们使用Cu²⁺与四亚乙基五胺(TEPA)的铜络合物作为OSDA,主要目的是在煅烧去除有机物后在SSZ-13笼中引入阳离子铜物类。但是,由这些论文中描述的实施例可以看出,在最终的固体中实现的Si/Al比非常低(为4-7)。这些低Si/Al比可以在沸石中导致不可逆的脱铝过程,并由此在现实且严苛的反应条件(NO_x的SCR需要高温和蒸汽处理)下测试时会导致催化剂的失活。事实上,作为一般趋势,Si/Al比越高,水热稳定性越好。此外,Xiao等人报道的不同Cu-SSZ-13实例显示了类似的Cu负载(Cu/Si=0.09-0.10),尽管凝胶中的理论含量不同(Cu/Si=0.08-0.2)。因此,采用基于Cu-TEPA络合物作为用于制备SSZ-13的独特OSDA的直接合成法并不能控制Si/Al比和Cu含量。

[0013] 另一方面,BASF的研究人员已经报道了使用OSDA的特定混合物与Cu和氨的水溶液直接合成含Cu的SSZ-13 [Trukhan等人,美国专利2011/0076229 (2011)]。如在该专利的所有实施例中可以看到的那样,BASF的研究人员报道的用于一锅法合成Cu-SSZ-13的方法总是需要两种有机铵阳离子的特定组合(如N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵和苄基三甲基铵、N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵和四甲基铵、或苄基三甲基铵和四甲基铵),并需要加入氨与铜盐反应所形成的有机金属络合物。

发明内容

[0014] 本发明的主要目的是提供一锅法制备含有骨架外铜原子的硅铝酸盐SSZ-13的改进方法。该改进方法涉及简单组合铜-多胺络合物与附加和独特的有机分子,其充当能够作为SSZ-13沸石模版的OSDA。在将Cu络合物与附加有机分子简单组合后,能够以最终沸石中的宽Si/Al比和受控Cu含量“一锅法”合成Cu-SSZ-13。这种新方法明显提高了按照Xiao的方法获得的Cu-SSZ-13材料的物理-化学性质 [Chem. Commun, 2011, 47, 9783; Chin. J. Catal. 2012, 33, 92],并且另一方面,由于本发明的改进方法仅需要单一的OSDA,由此简化了由BASF的研究人员所报道的制备方法,此外还避免使用氨。

[0015] 因此,本发明的最广泛的方面提供了直接合成Cu-SSZ-13的方法,包括下列步骤:

[0016] (i) 制备含有水、至少一种硅源、至少一种Al源、至少一种Cu源、至少一种用于与Cu络合的多胺以及选自N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵或苄基三甲基铵阳离子的单一OSDA组分,

任选一种或多种包含碱金属阳离子 [Alk] 和氟根阴离子 [F] 的前体的混合物以获得具有下列摩尔组成的最终合成混合物:

[0017] $\text{SiO}_2:\text{a Al}_2\text{O}_3:\text{b Cu}:\text{c多胺}:\text{d OSDA}:\text{e H}_2\text{O}:\text{f Alk}:\text{g F}$

[0018] 其中:

[0019] a为0.007至0.16;

[0020] b为0.001至0.6;

[0021] c为0.001至0.6;

[0022] d为0.001至2;

[0023] e为1至200;

[0024] f为0至1;和

[0025] g为0至1;

[0026] (ii) 在80-200°C的温度下水热处理该最终合成混合物,直到形成Cu-SSZ-13的结晶材料;和

[0027] (iii) 回收Cu-SSZ-13的结晶材料。

[0028] 引入不同量的Cu络合物(如Cu-TEPA)与能够导向SSZ-13沸石的附加有机分子如N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵或苄基三甲基铵能够直接制造具有受控的Cu含量与Si/Al比的Cu-SSZ-13沸石。有趣的是,如UV-Vis光谱法所显示的那样(参见图2),这些Cu络合物分子在结晶后在未经处理的(as-prepared)SSZ-13晶体中保持完好,在煅烧后产生活性骨架外铜阳离子物类。

[0029] 在本发明的方法的步骤(i)中,所有可能的硅、铝和铜源可用于制备Cu-SSZ-13。

[0030] 此外,可以使用能够与Cu原子形成络合物结构的任何多胺或不同多胺分子的混合物,这些多胺包括伯胺、仲胺或叔胺。

[0031] 优选的多胺是四亚乙基五胺、三亚乙基四胺、1,4,8,11-四氮杂环十四烷和1,4,8,11-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四烷。

[0032] 步骤(i)中的最终合成混合物优选包含下列摩尔组成:

[0033] $\text{SiO}_2:\text{a Al}_2\text{O}_3:\text{b Cu}:\text{c多胺}:\text{d OSDA}:\text{e H}_2\text{O}:\text{f Alk}:\text{g F}$,其中:

[0034] a为0.01至0.06;更优选为0.015至0.05,并且更优选为0.02至0.05;

[0035] b为0.01至0.4,并且更优选为0.02至0.2;

[0036] c为0.01至0.4,并且更优选为0.02至0.2;

[0037] d为0.05至1,并且更优选为0.1至0.7;

[0038] e为2至100,并且更优选为2至50;

[0039] f为0至0.6,并且更优选为0至0.5;和

[0040] g为0至0.6,并且更优选为0至0.5。

[0041] 本发明的方法中的结晶步骤(ii)通过水热处理在高压釜中在静态或动态条件下进行。优选温度为100至200°C、更优选为130至175°C。优选的结晶时间为6小时至50天、更优选为1至20天和更优选为2至15天。应当考虑的是,该合成混合物的组分可能来自不同来源,并且时间和结晶条件可以据此而改变。

[0042] 为了促进合成,可以以相对于总氧化物最多25重量%的量向合成混合物中加入SSZ-13的晶体作为晶种。这些可以在Cu-SSZ-13的晶化之前或晶化过程中添加。

[0043] 在结晶阶段后,使Cu-SSZ-13晶体与母液分离。固体可以洗涤并通过滗析、过滤、超滤、离心或任何其它固液分离技术与母液分离。

[0044] 当目标是制造煅烧的结晶材料时,本发明的方法可以进一步包括消除吸留在该材料内部的有机物的阶段。这可以在2分钟至25小时的期间通过萃取或在超过25℃的温度下热处理来进行。

[0045] 通过本发明制得的材料可以根据已知技术造粒 (pelletized)。它们还可用于不同的过程。

[0046] 本发明的又一特征是可以通过上述方法获得的具有SSZ-13的骨架结构的含Cu分子筛。

[0047] 本发明的又一特征是具有SSZ-13的骨架结构和如下摩尔组成的含Cu分子筛:

[0048] $\text{Cu}_{0.005-0.15}\text{Si}_{0.88-0.98}\text{Al}_{0.02-0.12}\text{O}_2$

[0049] 本发明的另一特征涉及上述具有SSZ-13骨架结构的含Cu分子筛在通过使所述进料与本发明的多孔结晶材料的活性形式接触来转化由有机化合物构成的进料中的用途。

[0050] 本发明还涉及使用这些通过该简单协作程序合成的Cu-SSZ-13材料作为用于NO_x的选择性催化还原 (SCR) 的活性催化剂的方法 (参见表3中的催化活性)。

[0051] 本发明的再一特征涉及具有SSZ-13的骨架结构的含Cu分子筛作为用于气流中的氮氧化物 (NO_x) 的选择性还原 (“SCR”) 的催化剂的用途。

[0052] 特别地,所述NO_x的SCR,其中在还原剂如氨、脒和/或烃的存在下使用本发明的分子筛作为催化剂。

[0053] 分子筛催化剂的催化活性总结在下表3中。

附图说明

[0054] 图1示出实施例3-6中在OH介质中合成的未经处理的Cu-SSZ-13沸石的PXRD图样。

[0055] 图2示出溶液中的Cu-TEPA络合物和未经处理的Cu-SSZ-13沸石的UV-Vis光谱。

[0056] 图3示出Cu-SSZ13-1 (A)、Cu-SSZ13-2 (B) 和Cu-SSZ13-4 (C) 的SEM图像。

[0057] 图4示出实施例7-8中在OH介质中合成的未经处理的Cu-SSZ-13沸石的PXRD图样。

[0058] 图5示出实施例9-10中在F介质中合成的未经处理的Cu-SSZ-13沸石的PXRD图样。

实施例

[0059] 实施例1:合成N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵

[0060] 将29.6克的1-金刚烷胺 (Sigma-Aldrich) 和64克的碳酸钾 (Sigma-Aldrich) 与320毫升的氯仿混合。此时,逐滴加入75克的碘甲烷,同时反应在冰浴中搅拌。在5天期间该反应保持在搅拌和室温下。将混合物过滤并用二乙醚洗涤,所得固体用氯仿进一步萃取。最终产物是N,N,N-三甲基-1-金刚烷碘化铵。该碘化物盐用离子交换树脂进行阴离子交换,获得氢氧化物形式。

[0061] 实施例2:在OH介质中直接合成“Cu-SSZ13-1”

[0062] 159毫克的硫酸铜(II) (98重量%, Alfa) 的20重量%水溶液与36毫克的四亚乙基五胺 (TEPA, 99重量%, Aldrich) 混合,并保持搅拌2小时。随后,加入1041毫克的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵的水溶液 (TMaDA, 16重量%) 和95毫克的氢氧化钠的水溶液 (20重

量%)并保持搅拌15分钟。随后向该合成混合物中引入21毫克的氢氧化铝(66重量%,Sigma-Aldrich)和607毫克的胶态二氧化硅(Ludox AS40,40重量%,Aldrich)并保持搅拌所需时间以蒸发该溶剂直至所需凝胶浓度。最终凝胶组成为 $\text{SiO}_2:0.033\text{Al}_2\text{O}_3:0.049\text{Cu}(\text{TEPA})^{2+}:0.19\text{TMaDA}:0.12\text{NaOH}:18.3\text{H}_2\text{O}$ 。

[0063] 将该凝胶转移到具有Teflon内衬的高压釜中并在静态条件下在14天期间加热至150°C的温度。将水热结晶后的样品过滤并用大量蒸馏水洗涤,最终在100°C下干燥。

[0064] 固体通过粉末X射线衍射(PXRD)表征,获得SSZ-13材料的特征PXRD图样(参见图1中的Cu-SSZ13-1)。所得固体的化学分析显示Si/Al和Cu/(Si+Al)比分别为13.9和0.03(参见表1)。有趣的是,铜络合物分子在未经处理的SSZ-13晶体中保持完好(参见图2中的Cu-SSZ13-1),并且SEM图像显示4-7微米的平均晶体尺寸(参见图3中的Cu-SSZ13-1)。

[0065] 该含Cu的SSZ-13在空气中在550°C下煅烧以除去结晶过程中滞留在该微孔材料内部的有机部分。

[0066] 实施例3:在OH介质中直接合成“Cu-SSZ13-2”

[0067] 将325毫克的硫酸铜(II)(98重量%,Alfa)的20重量%水溶液与74毫克的四亚乙基五胺(TEPA,99重量%,Aldrich)混合并保持搅拌2小时。随后,加入535毫克的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵水溶液(TMaDA,16重量%)和161毫克的氢氧化钠水溶液(20重量%),保持搅拌15分钟。随后向合成混合物中引入21毫克的氢氧化铝(66重量%,Sigma-Aldrich)和614毫克的胶态二氧化硅(Ludox AS40,40重量%,Aldrich)并保持搅拌所需时间以蒸发该溶剂直至所需凝胶浓度。最终凝胶组成为 $\text{SiO}_2:0.033\text{Al}_2\text{O}_3:0.10\text{Cu}(\text{TEPA})^{2+}:0.10\text{TMaDA}:0.20\text{NaOH}:19.1\text{H}_2\text{O}$ 。

[0068] 将该凝胶转移到具有Teflon内衬的高压釜中并在静态条件下在14天期间加热至150°C的温度。将水热结晶后的样品过滤并用大量蒸馏水洗涤,最终在100°C下干燥。

[0069] 固体通过粉末X射线衍射(PXRD)表征,获得SSZ-13材料的特征PXRD图样(参见图1中的Cu-SSZ13-2)。所得固体的化学分析显示Si/Al和Cu/(Si+Al)比分别为14.2和0.06(参见表1)。有趣的是,铜络合物分子在未经处理的SSZ-13晶体中保持完好(参见图2中的Cu-SSZ13-2),并且SEM图像显示4-7微米的平均晶体尺寸(参见图3中的Cu-SSZ13-2)。

[0070] 该含Cu的SSZ-13在空气中在550°C下煅烧以除去结晶过程中滞留在该微孔材料内部的有机部分。

[0071] 实施例4:在OH介质中直接合成“Cu-SSZ13-3”

[0072] 将143毫克的硫酸铜(II)(98重量%,Alfa)的20重量%水溶液与33毫克的四亚乙基五胺(TEPA,99重量%,Aldrich)混合并保持搅拌2小时。随后,加入951毫克的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵水溶液(TMaDA,16重量%)和143毫克的氢氧化钠水溶液(20重量%),保持搅拌15分钟。随后向合成混合物中引入18毫克的氢氧化铝(66重量%,Sigma-Aldrich)和511毫克的胶态二氧化硅(Ludox AS40,40重量%,Aldrich)并保持搅拌所需时间以蒸发该溶剂直至所需凝胶浓度。最终凝胶组成为 $\text{SiO}_2:0.034\text{Al}_2\text{O}_3:0.051\text{Cu}(\text{TEPA})^{2+}:0.22\text{TMaDA}:0.21\text{NaOH}:20.7\text{H}_2\text{O}$ 。

[0073] 将该凝胶转移到具有Teflon内衬的高压釜中并在静态条件下在14天期间加热至150°C的温度。将水热结晶后的样品过滤并用大量蒸馏水洗涤,最终在100°C下干燥。

[0074] 固体通过粉末X射线衍射(PXRD)表征,获得SSZ-13材料的特征PXRD图样(参见图1

中的Cu-SSZ13-3)。所得固体的化学分析显示Si/Al和Cu/(Si+Al)比分别为10.6和0.06(参见表1)。

[0075] 该含Cu的SSZ-13在空气中在550℃下煅烧以除去结晶过程中滞留在该微孔材料内部的有机部分。

[0076] 实施例5:在OH介质中直接合成“Cu-SSZ13-4”

[0077] 将278毫克的硫酸铜(II)(98重量%,Alfa)的20重量%水溶液与64毫克的四亚乙基五胺(TEPA,99重量%,Aldrich)混合并保持搅拌2小时。随后,加入941毫克的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵水溶液(TMaDA,16重量%)和141毫克的氢氧化钠水溶液(20重量%),保持搅拌15分钟。随后向合成混合物中引入17毫克的氢氧化铝(66重量%,Sigma-Aldrich)和531毫克的胶态二氧化硅(Ludox AS40,40重量%,Aldrich)并保持搅拌所需时间以蒸发该溶剂直至所需凝胶浓度。最终凝胶组成为 $\text{SiO}_2:0.032\text{Al}_2\text{O}_3:0.095\text{Cu}(\text{TEPA})^{2+}:0.21\text{TMaDA}:0.20\text{NaOH}:21.7\text{H}_2\text{O}$ 。

[0078] 将该凝胶转移到具有Teflon内衬的高压釜中并在静态条件下在14天期间加热至150℃的温度。将水热结晶后的样品过滤并用大量蒸馏水洗涤,最终在100℃下干燥。

[0079] 固体通过粉末X射线衍射(PXRD)表征,获得SSZ-13材料的特征PXRD图样(参见图1中的Cu-SSZ13-4)。所得固体的化学分析显示Si/Al和Cu/(Si+Al)比分别为11.2和0.08(参见表1)。有趣的是,铜络合物分子在未经处理的SSZ-13晶体中保持完好(参见图2中的Cu-SSZ13-4),并且SEM图像显示4-7微米的平均晶体尺寸(参见图3中的Cu-SSZ13-4)。

[0080] 该含Cu的SSZ-13在空气中在550℃下煅烧以除去结晶过程中滞留在该微孔材料内部的有机部分。

[0081] 实施例6:在OH介质中直接合成“Cu-SSZ13-5”

[0082] 将60毫克的硫酸铜(II)(98重量%,Alfa)的20重量%水溶液与76毫克的1,4,8,11-四氮杂环十四烷(cyclam,99重量%,Aldrich)混合并保持搅拌2小时。随后,加入442毫克的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵水溶液(TMaDA,14.4重量%) and 58毫克的氢氧化钠水溶液(20重量%),保持搅拌15分钟。随后向合成混合物中引入8.2毫克的氢氧化铝(66重量%,Sigma-Aldrich)和226毫克的胶态二氧化硅(Ludox AS40,40重量%,Aldrich)并保持搅拌所需时间以蒸发该溶剂直至所需凝胶浓度。最终凝胶组成为 $\text{SiO}_2:0.035\text{Al}_2\text{O}_3:0.05\text{Cu}(\text{cyclam})^{2+}:0.20\text{TMaDA}:0.20\text{NaOH}:20.4\text{H}_2\text{O}$ 。

[0083] 将该凝胶转移到具有Teflon内衬的高压釜中并在静态条件下在12天期间加热至150℃的温度。将水热结晶后的样品过滤并用大量蒸馏水洗涤,最终在100℃下干燥。

[0084] 固体通过粉末X射线衍射(PXRD)表征,获得SSZ-13材料的特征PXRD图样(参见图4中的Cu-SSZ13-5)。

[0085] 该含Cu的SSZ-13在空气中在550℃下煅烧以除去结晶过程中滞留在该微孔材料内部的有机部分。

[0086] 实施例7:在OH介质中直接合成“Cu-SSZ13-6”

[0087] 将60毫克的硫酸铜(II)(98重量%,Alfa)的20重量%水溶液与11毫克的三亚乙基四胺(TETA,99重量%,Aldrich)混合并保持搅拌2小时。随后,加入246毫克的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵水溶液(TMaDA,14.4重量%) and 60.8毫克的氢氧化钠水溶液(20重量%),保持搅拌15分钟。随后向合成混合物中引入8.6毫克的氢氧化铝(66重量%,Sigma-

Aldrich) 和285.2毫克的胶态二氧化硅(Ludox AS40,40重量%,Aldrich)并保持搅拌所需时间以蒸发该溶剂直至所需凝胶浓度。最终凝胶组成为 $\text{SiO}_2:0.03\text{Al}_2\text{O}_3:0.04\text{Cu}(\text{TEPA})^{2+}:0.1\text{TMaDA}:0.2\text{NaOH}:15\text{H}_2\text{O}$ 。

[0088] 将该凝胶转移到具有Teflon内衬的高压釜中并在静态条件下在12天期间加热至150℃的温度。将水热结晶后的样品过滤并用大量蒸馏水洗涤,最终在100℃下干燥。

[0089] 固体通过粉末X射线衍射(PXRD)表征,获得SSZ-13材料的特征PXRD图样(参见图4中的Cu-SSZ13-6)。

[0090] 该含Cu的SSZ-13在空气中在550℃下煅烧以除去结晶过程中滞留在该微孔材料内部的有机部分。

[0091] 实施例8:在F介质中直接合成“Cu-SSZ13-7”

[0092] 将198毫克的硫酸铜(II)(98重量%,Alfa)的20重量%水溶液与47毫克的四亚乙基五胺(TEPA,99重量%,Aldrich)混合并保持搅拌2小时。随后,加入1335毫克的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵水溶液(TMADA,16重量%)并保持搅拌15分钟。随后向合成混合物中引入16毫克的氢氧化铝(66重量%,Sigma-Aldrich)和740毫克的胶态二氧化硅(Ludox AS40,40重量%,Aldrich)并保持搅拌。接着,在该凝胶中引入377毫克氟化铵水溶液(10重量%,Aldrich)并搅拌所需时间以蒸发该溶剂直至所需凝胶浓度。最终凝胶组成为 $\text{SiO}_2:0.02\text{Al}_2\text{O}_3:0.05\text{Cu}(\text{TEPA})^{2+}:0.20\text{TMaDA}:0.20\text{F}:3.0\text{H}_2\text{O}$ 。

[0093] 将该凝胶转移到具有Teflon内衬的高压釜中并在静态条件下在14天期间加热至150℃的温度。将水热结晶后的样品过滤并用大量蒸馏水洗涤,最终在100℃下干燥。

[0094] 固体通过粉末X射线衍射(PXRD)表征,获得SSZ-13材料的特征PXRD图样(参见图4中的Cu-SSZ13-7)。所得固体的化学分析显示Si/Al和Cu/(Si+Al)比分别为23.7和0.01(参见表1)。

[0095] 该含Cu的SSZ-13在空气中在550℃下煅烧以除去结晶过程中滞留在该微孔材料内部的有机部分。

[0096] 实施例9:在F介质中直接合成“Cu-SSZ13-8”

[0097] 将128毫克的硫酸铜(II)(98重量%,Alfa)的20重量%水溶液与30毫克的四亚乙基五胺(TEPA,99重量%,Aldrich)混合并保持搅拌2小时。随后,加入1682毫克的N,N,N-三甲基-1-金刚烷氢氧化铵水溶液(TMADA,16重量%)并保持搅拌15分钟。随后向合成混合物中引入17毫克的氢氧化铝(66重量%,Sigma-Aldrich)和476毫克的胶态二氧化硅(Ludox AS40,40重量%,Aldrich)并保持搅拌。接着,在该凝胶中引入473毫克氟化铵水溶液(10重量%,Aldrich)并搅拌所需时间以蒸发该溶剂直至所需凝胶浓度。最终凝胶组成为 $\text{SiO}_2:0.034\text{Al}_2\text{O}_3:0.05\text{Cu}(\text{TEPA})^{2+}:0.40\text{TMaDA}:0.40\text{F}:3.7\text{H}_2\text{O}$ 。

[0098] 将该凝胶转移到具有Teflon内衬的高压釜中并在静态条件下在14天期间加热至150℃的温度。将水热结晶后的样品过滤并用大量蒸馏水洗涤,最终在100℃下干燥。

[0099] 固体通过粉末X射线衍射(PXRD)表征,获得SSZ-13材料的特征PXRD图样(参见图4中的Cu-SSZ13-8)。所得固体的化学分析显示Si/Al和Cu/(Si+Al)比分别为13.1和0.02(参见表1)。

[0100] 该含Cu的SSZ-13在空气中在550℃下煅烧以除去结晶过程中滞留在该微孔材料内部的有机部分。

[0101] 实施例10:在本发明合成的不同Cu-SSZ13上对NO_x的SCR的催化测试。

[0102] 在直径为2.2厘米和长度为53厘米的固定床石英管式反应器中研究了样品对催化还原NO_x的活性。在典型试验中,准备粒度为0.25-0.42毫米的催化剂。将其引入到反应器中,加热至550℃(参见表2中的反应条件)并在氮气流下在这些温度下保持一小时。此后,设定期望的反应温度并令反应进料进入。使用NH₃作为还原剂研究NO_x的SCR。借助化学发光检测器(Thermo62C)连续分析来自反应器的出口气体中存在的NO_x。催化结果总结在表3中。

[0103] 表1:本发明中合成的Cu-SSZ-13材料的化学分析

	样品	Si/Al	Cu/(Si+Al)
	Cu-SSZ13-1	13.9	0.03
	Cu-SSZ13-2	14.2	0.06
[0104]	Cu-SSZ13-3	10.6	0.06
	Cu-SSZ13-4	11.2	0.08
	Cu-SSZ13-7	23.7	0.01
	Cu-SSZ13-8	13.1	0.02

[0105] 表2:NO_x的SCR的反应条件

[0106]

总气体流速(毫升/分钟)	300
催化剂负载(毫克)	40
NO浓度(ppm)	500
NH ₃ 浓度(ppm)	530
O ₂ 浓度(%)	7
H ₂ O浓度(%)	5
测试温度区间(℃)	170-550

[0107] 表3:使用按照本发明中所述方法合成的不同Cu-SSZ-13材料在不同温度(200、250、300、350、400、450、500℃)下的NO_x转化率(%)

[0108]

不同温度下的 NO _x 转化率 (%)							
	200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃
Cu-SSZ13-1	46	87	97	99	97	94	87
Cu-SSZ13-2	61	96	99	100	97	91	86
Cu-SSZ13-4	58	85	91	96	91	87	79

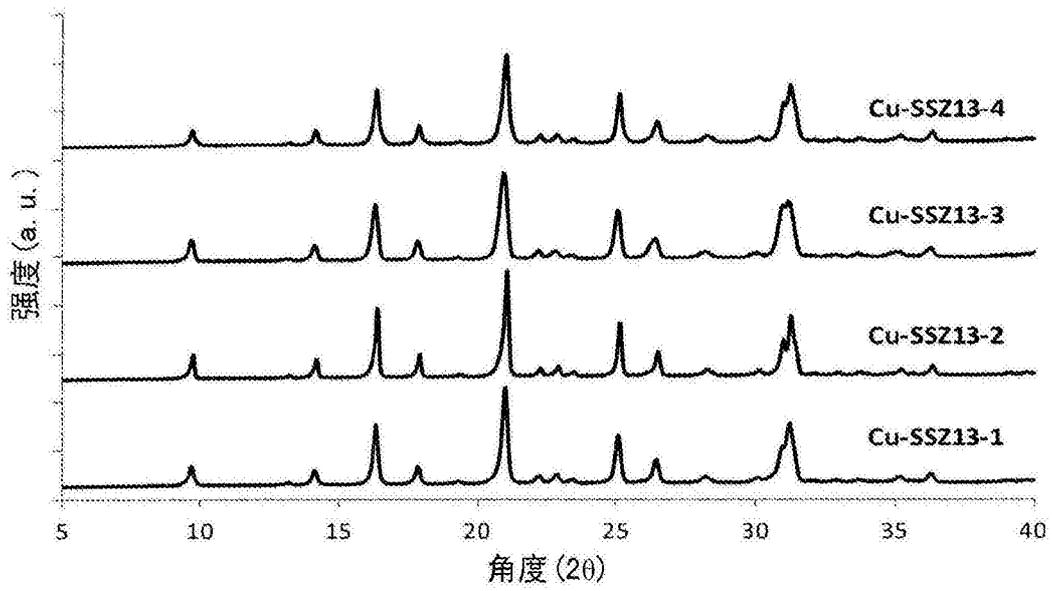


图1

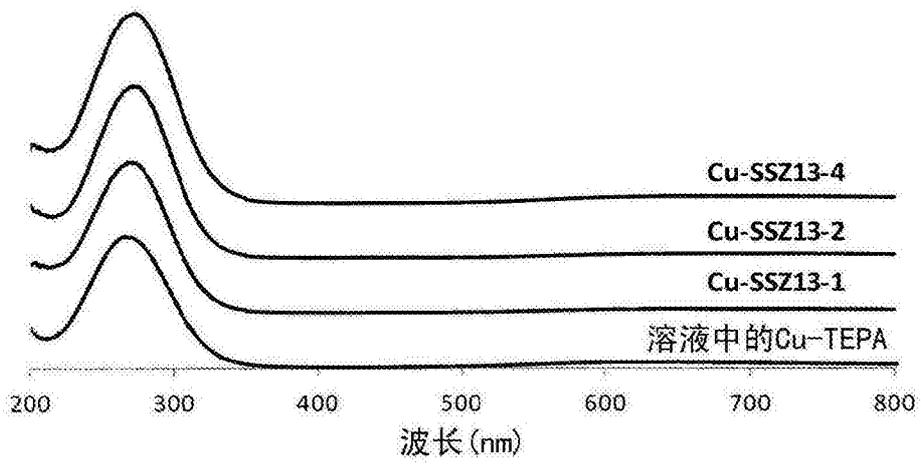


图2

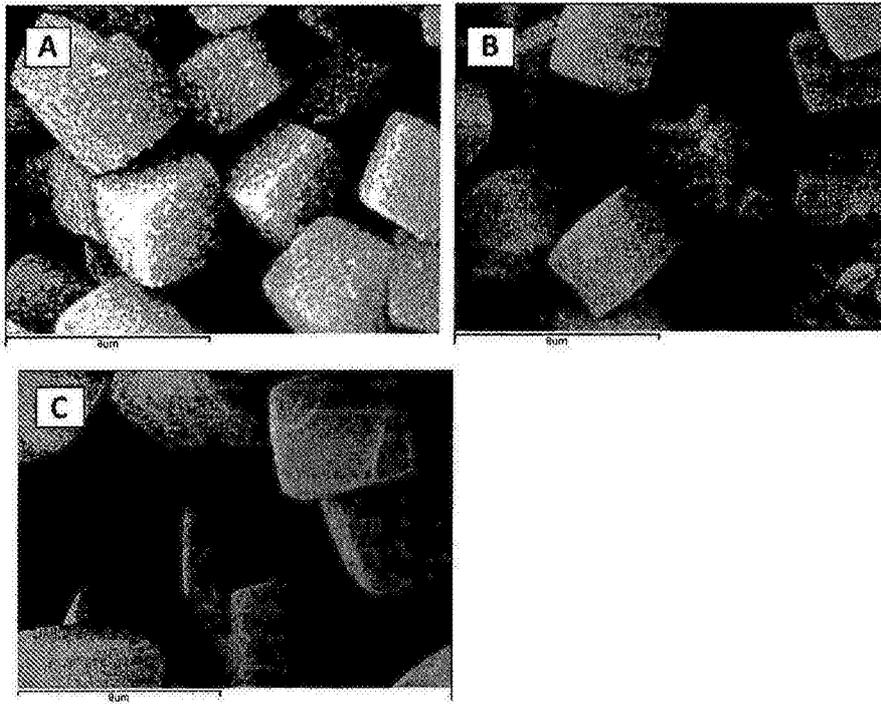


图3

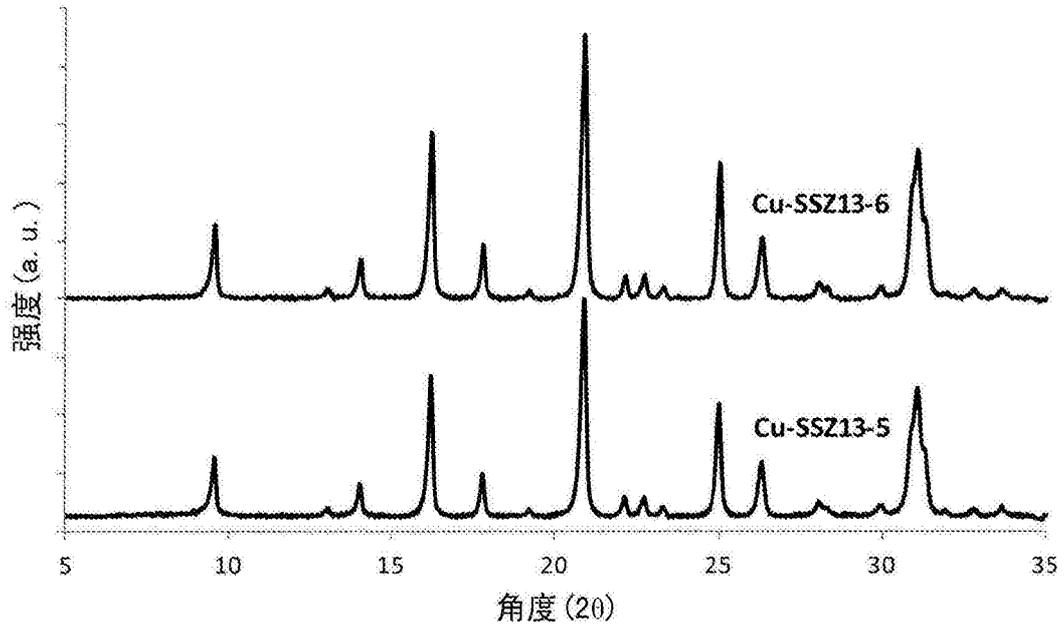


图4

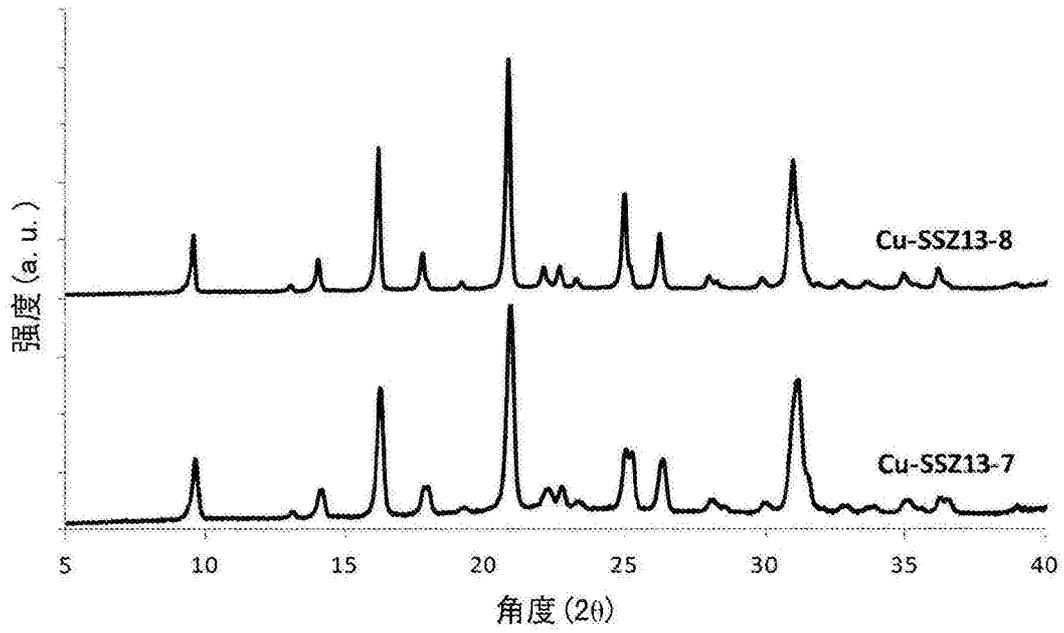


图5