



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114534689 B

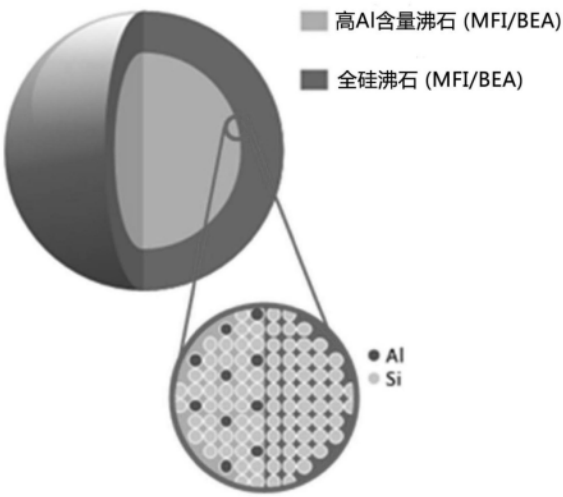
(45) 授权公告日 2025. 02. 18

(21) 申请号 202111406047.4
(22) 申请日 2021.11.24
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114534689 A
(43) 申请公布日 2022.05.27
(30) 优先权数据
 10-2020-0158378 2020.11.24 KR
(73) 专利权人 高丽大学校算学协力团
 地址 韩国首尔
(72) 发明人 崔正珪 李宽荣 金鎭性 张恩熙
 崔罗咏
(74) 专利代理机构 北京金宏来专利代理事务所
 (特殊普通合伙) 11641
 专利代理师 刘慧红

(51) Int.Cl.
 B01J 20/18 (2006.01)
 B01J 20/28 (2006.01)
 B01J 20/30 (2006.01)
 B01J 20/34 (2006.01)
 B01D 53/02 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 109759035 A, 2019.05.17
 CN 111482157 A, 2020.08.04
 CN 111542388 A, 2020.08.14
 审查员 吴成

权利要求书2页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称
 烃吸附和解吸复合物及其制备方法
(57) 摘要
 公开了一种减少来自车辆的烃的尾气的排放并且改善装置的水热稳定性的烃吸附和解吸复合物及其制备方法。由于金属离子结合到含有铝的气体吸附部分,因此烃吸附和解吸复合物可具有改善的烃的吸附能力,并且由于在气体吸附部分的表面上形成有由二氧化硅制成的增强部分,因此烃吸附和解吸复合物可具有改善的水热稳定性。



1. 一种烃吸附和解吸复合物,包括:

含有沸石颗粒的气体吸附部分,其中,所述沸石颗粒的硅与铝的摩尔比在5至40的范围内;和

形成在所述气体吸附部分的表面上的增强部分,其中,所述增强部分含有硅沸石颗粒,所述硅沸石颗粒具有与所述气体吸附部分的所述沸石颗粒相同的结构,

其中,金属离子结合到所述气体吸附部分的所述沸石颗粒中存在的孔的内部,并且在所述增强部分的所述硅沸石颗粒与所述气体吸附部分之间的界面处布置有金属氧化物,

其中,所述气体吸附部分的所述沸石颗粒独立地为MFI、 β 、MOR、FAU、FER、SFW和LTA中的至少一种沸石,并且

其中,所述烃吸附和解吸复合物具有所述增强部分与所述气体吸附部分的在15至80的范围内的重量比,

其中,所述气体吸附部分的所述沸石颗粒的微孔的体积在 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.18\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内,

其中,所述金属离子为铁、钴、镍、铜、锌和镉中的一种的阳离子,并且所述金属氧化物为铁、钴、镍、铜、锌和镉中的一种的氧化物,

其中,所述增强部分通过将所述气体吸附部分的所述沸石颗粒加入溶胶溶液中,并且对所述溶胶溶液执行水热合成4小时至96小时形成,

其中,所述溶胶溶液具有10:1至15:10至50000的硅前体:结构导向剂:溶剂的摩尔比,并且具有在 $0.03\text{g}/30\text{mL}$ 至 $3\text{g}/30\text{mL}$ 的范围内的所述气体吸附部分与所述溶胶溶液的混合比,

其中,所述烃吸附和解吸复合物满足下面的式1:

[式1]

$$\left[1 - \frac{Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}}\right] \times 100 > A$$

在以上式1中,

Q_{in} 表示在温度达到 300°C 时注入到烃吸附剂中的烃的总量,

Q_{out} 表示在温度达到 300°C 时通过烃吸附剂排放的烃的总量,并且

A为等于或大于10的数,并且表示烃处理效率。

2. 根据权利要求1所述的烃吸附和解吸复合物,其中,所述烃吸附和解吸复合物进一步经历水热处理1小时至96小时,所述水热处理在 600°C 至 900°C 的范围内的温度下使用就体积而言5%至15%的水蒸气。

3. 根据权利要求1所述的烃吸附和解吸复合物,其中,所述烃吸附和解吸复合物的尺寸在50nm至5000nm的范围内,

其中,所述金属氧化物的尺寸在1nm至10nm的范围内。

4. 根据权利要求1所述的烃吸附和解吸复合物,其中,所述烃吸附和解吸复合物在等于或低于 300°C 的温度下表现出吸附能力,并且在等于或高于 180°C 的温度下表现出氧化能力。

5. 根据权利要求1所述的烃吸附和解吸复合物,其中,所述烃吸附和解吸复合物具有在 $0.1\text{mmol}_{\text{CH}_4}/\text{g}$ 至 $1.5\text{mmol}_{\text{CH}_4}/\text{g}$ 的范围内的烃吸附量,

其中,所述烃吸附和解吸复合物具有在180°C至350°C的范围内的烃氧化起始温度。

6.一种制备权利要求1所述的烃吸附和解吸复合物的方法,所述方法包括:

通过将所述沸石颗粒与含有金属离子的溶液混合后煅烧来形成所述气体吸附部分;和
将所述气体吸附部分的所述沸石颗粒加入含有硅前体和结构导向剂的溶胶溶液中,并且对所述溶胶溶液执行水热合成4小时至96小时,以形成所述增强部分,

其中,所述气体吸附部分的所述沸石颗粒的硅与铝的摩尔比在5至40的范围内,

其中,所述气体吸附部分的所述沸石颗粒的微孔的体积在 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.18\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内,

其中,所述金属离子为铁、钴、镍、铜、锌和镉中的一种的阳离子,并且所述金属氧化物为铁、钴、镍、铜、锌和镉中的一种的氧化物,

其中,所述溶胶溶液具有10:1至15:10至50000的硅前体:结构导向剂:溶剂的摩尔比,并且具有在 $0.03\text{g}/30\text{mL}$ 至 $3\text{g}/30\text{mL}$ 的范围内的所述气体吸附部分与所述溶胶溶液的混合比。

7.根据权利要求6所述的方法,其中,所述结构导向剂为选自以下构成的集群中的至少一种:四丙基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、N,N,N-三甲基金刚烷基氢氧化铵、N,N,N-三甲基金刚烷基溴化铵、N,N,N-三甲基金刚烷基氟化铵、N,N,N-三甲基金刚烷基氯化铵、N,N,N-三甲基金刚烷基碘化铵、四乙基溴化铵、四乙基氟化铵、四乙基氯化铵、四乙基碘化铵、四丙基溴化铵、四丁基氢氧化磷、四丁基氯化铵、四丁基氢氧化铵、四丁基氟化铵和环己胺。

8.根据权利要求6所述的方法,还包括:在形成所述增强部分之后,通过在600°C至900°C的范围内的温度下向所述烃吸附和解吸复合物注入就体积而言5%至15%的水蒸气1小时至96小时来执行水热处理。

9.一种根据权利要求1至5中任何一项所述的烃吸附和解吸复合物的用于车辆排放的烃尾气去除的用途。

烃吸附和解吸复合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本公开涉及一种减少来自车辆的烃的尾气的排放并且改善装置的水热稳定性的烃吸附和解吸复合物,并且更具体地,涉及含有硅沸石(silica-zeolite)的增强部分形成在包括含有铝的沸石颗粒的气体吸附部分的表面上的烃吸附和解吸复合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着对空气污染的日益关注,从汽油车辆和柴油车辆排放的诸如一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)、烃(HC)和颗粒物(PM)等的废气的法规在美国和欧洲等地正在收紧。特别地,从1992年的欧1到2020年的欧6,与1992年的相比,烃(HC)的排放至少应减少80%或更多。在来自汽油车辆的的烃(HC)的排放的情况下,在三元催化剂(TWC,作用于HC氧化)不活跃的冷启动时段中,排放与在运行期间烃排放的50%至80%的排放等同的烃。对烃吸附剂(HC捕集器)的研究在进行中,以减少在冷启动时段期间排放的烃。烃吸附剂为吸附在冷启动时段期间排放的烃并且在三元催化剂活化的温度(约200°C至300°C)达到时解吸已吸附的烃的装置。

[0003] 使用具有高物理和化学稳定性的沸石作为烃吸附剂的大量研究在进行中。通过测量丙烯和甲苯的吸附和解吸来试验烃吸附剂的性能,而丙烯和甲苯为汽油车辆的代表性烃排放物。开展了基于沸石结构、Si/Al值以及是否浸渍金属对烃吸附剂的性能的研究。随着沸石的Al含量增加(即,随着Si/Al值减小),吸附到沸石的烃的量增高。此外,在各种沸石结构中,ZSM-5和 β 结构的沸石示出了高性能。然而,由于在等于或低于300°C的温度下的低的烃吸附和氧化力,仅由沸石制成的烃吸附剂不能够充分处理在冷启动时段中生成的烃,直到达到三元催化剂活化的温度为止,并且具有在存在大量水分(就体积而言约10%)时其性能劣化的问题。

[0004] 为了解决这样的问题,需要如下吸附剂的开发:该吸附剂在比三元催化剂活化的温度低的温度下吸附和氧化烃,即使在大量水分存在下也表现出优异的烃吸附和氧化能力,并且改善了装置的水热稳定性。

[0005] [现有技术文献]

[0006] [专利文献]

[0007] (专利文献1)第2012-512022号(2012.05.31)日本专利公开申请

发明内容

[0008] 本公开的一个目将提供一种烃吸附和解吸复合物及其制备方法,该烃吸附和解吸复合物由气体吸附部分和增强部分组成,气体吸附部分含有具有低的硅与铝的摩尔比(Si/Al)的沸石,增强部分含有由硅组成的沸石,以在冷启动时段中吸附大量的烃和表现出水热稳定性。

[0009] 本公开的一个方面提供了一种烃吸附和解吸复合物,包括:含有沸石颗粒的气体吸附部分,其中,沸石颗粒的硅与铝的摩尔比(Si/Al)在1至50的范围内;和

[0010] 形成在气体吸附部分的表面上的增强部分,并且增强部分含有硅沸石颗粒,硅沸石颗粒具有与气体吸附部分的沸石颗粒相同的结构,

[0011] 其中,金属离子结合到气体吸附部分的沸石颗粒,并且在增强部分的硅沸石颗粒与气体吸附部分之间的界面处布置有金属氧化物。

[0012] 本公开的另一方面提供了一种制备烃吸附和解吸复合物的方法,包括:通过将沸石颗粒与含有金属离子的溶液混合来形成气体吸附部分;和

[0013] 将气体吸附部分的沸石颗粒加入含有硅前体和结构导向剂的溶胶溶液中,并且对溶胶溶液执行水热合成3小时至96小时,以形成增强部分,

[0014] 其中,气体吸附部分的沸石颗粒的硅与铝的摩尔比(Si/Al)在1至50的范围内。

[0015] 由于金属离子结合到含有铝的气体吸附部分,因此根据本公开的烃吸附和解吸复合物可具有改善的烃的吸附能力,并且由于由二氧化硅制成的增强部分形成在气体吸附部分的表面上,因此烃吸附和解吸复合物可具有改善的水热稳定性。

附图说明

[0016] 图1为显示根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的示意图的图像。

[0017] 图2和图3为根据本公开的实施例的烃吸附和解吸复合物的扫描电子显微镜(SEM)和X-射线衍射分析(XRD)图获得的图像。

[0018] 图4显示根据本公开的实施例的烃吸附和解吸复合物的冷启动试验的结果图。

[0019] 图5为显示基于根据本公开的实施例的烃吸附和解吸复合物的增强部分合成时间,增强部分与气体吸附部分的重量比和烃处理效率的图。

[0020] 图6显示根据本公开其它实施例的烃吸附和解吸复合物的冷启动试验的结果图。

[0021] 图7为显示基于根据本公开的其它实施例的烃吸附和解吸复合物的增强部分合成时间,增强部分与气体吸附部分的重量比和烃处理效率的图。

具体实施方式

[0022] 在下文中,为了更详细地描述本公开,将参照附图更详细地描述根据本公开的优选实施方案。然而,本公开可以其它形式实施,而限于本文中描述的实施方案。

[0023] 在本说明书中,“总烃”意味着基于甲烷的烃。具体地,其通过凭借气相色谱法(GC FID)将丙烯和甲苯等换算为与甲烷对应的值并且将该值定量为甲烷的换算量而获得。

[0024] 本公开提供了一种烃吸附和解吸复合物,包括:含有沸石颗粒的气体吸附部分,其中,沸石颗粒的硅与铝的摩尔比(Si/Al)在1至50的范围内;和

[0025] 形成在气体吸附部分的表面上的增强部分,并且增强部分含有硅沸石颗粒,而硅沸石颗粒具有与气体吸附部分的沸石颗粒相同的结构,

[0026] 其中,金属离子结合到气体吸附部分的沸石颗粒,并且在增强部分的硅沸石颗粒与气体吸附部分之间的界面处布置有金属氧化物。

[0027] 图1为示意性地显示根据本公开的烃吸附和解吸复合物的图像。在图1中,本公开的烃吸附和解吸复合物包括气体吸附部分和增强部分,气体吸附部分由具有高铝含量的沸石颗粒制成,增强部分由硅沸石颗粒制成。具体地,气体吸附部分可由增强部分包围。

[0028] 例如,根据本公开的烃吸附和解吸复合物可具有以核-壳结构形成的气体吸附部

分和增强部分。在这方面,核部分可为气体吸附部分,并且壳部分可为增强部分。

[0029] 具体地,气体吸附部分的沸石颗粒的硅与铝的摩尔比(Si/Al)可在1至50的范围内、在5至50的范围内、在5至45的范围内、或在5至40的范围内。通过含有具有如以上所描述的硅与铝的摩尔比的沸石颗粒,当负载金属离子时,金属离子可结合到沸石颗粒以改善烃吸附能力。

[0030] 气体吸附部分的沸石颗粒可独立地为MFI (Zeolite Socony Mobil-five)、 β (BEA)、菱沸石(CHA)、KFI、MOR、FAU、FER、AEI、LEV、ERI、AFX、SFW、DDR和LTA中的至少一种沸石,并且增强部分可含有相同种类的硅沸石。MFI框架结构的沸石为具有在10至15的范围内或在10至12的范围内的Si/Al值并且具有结合到沸石的活性位点的氢阳离子的沸石。此外, β (BEA)沸石为具有在10至25的范围内或在10至20的范围内的Si/Al值并且具有结合到沸石的活性位点的氢阳离子的沸石。

[0031] 当如以上含有沸石颗粒时,由于结合到沸石的孔的内部金属离子的高含量,因此改善了烃吸附和解吸复合物的烃吸附性能,并且由于位于沸石颗粒之间的界面处的金属氧化物的小尺寸,因此改善了烃吸附和解吸复合物的烃氧化性能。

[0032] 烃吸附和解吸复合物的尺寸可在50nm至5000nm的范围内。具体地,烃吸附和解吸复合物的尺寸可在50nm至4000nm的范围内、在100nm至2000nm的范围内、或者在200nm至1000nm范围内。

[0033] 此外,气体吸附部分的沸石颗粒中存在微孔,并且金属离子结合到在气体吸附部分的沸石颗粒中存在的孔的内部。具体地,气体吸附部分的沸石颗粒的微孔的体积可在 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.25\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内、在 $0.07\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内、或在 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.18\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内。如以上所描述,沸石颗粒中存在有微孔,并且金属离子结合到微孔,以使得可改善诸如丙烯和甲苯的烃的吸附能力。

[0034] 金属离子可为第3族至第12族的元素之中的至少一种金属的阳离子。具体地,金属离子可为铁、钴、镍、铜、锌、铈和镉中的一种的阳离子。更具体地,金属离子可为一价铁、二价铁、三价铁、一价钴、二价钴、一价镍、二价镍、一价铜或二价铜的阳离子。

[0035] 此外,金属氧化物可布置在增强部分的硅沸石颗粒与气体吸附部分之间的界面处。金属氧化物可为第3族至第12族的元素之中的至少一种金属的氧化物。具体地,金属氧化物可为铁、钴、镍、铜、锌、铈和镉中的一种的氧化物。更具体地,金属氧化物可为FeO、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、CoO、NiO、 Cu_2O 、 Cu_2O_3 或CuO。

[0036] 例如,定位在增强部分的硅沸石颗粒与气体吸附部分之间的界面处的金属氧化物可具有在1nm至10nm的范围内的平均直径。具体地,金属氧化物的平均直径可在1nm至9nm的范围内、在1nm至7nm的范围内、在2nm至8nm的范围内、或在2nm至6nm的范围内。通过使如以上所描述的金属氧化物位于增强部分的硅沸石颗粒与气体吸附部分之间的界面上,根据本公开的烃吸附和解吸复合物可具有低的烃的氧化温度和高水热稳定性。

[0037] 根据本公开的烃吸附和解吸复合物可具有增强部分与气体吸附部分的在5至95的范围内的重量比。具体地,烃吸附和解吸复合物可具有在20至90的范围内、在20至80的范围内、在15至90的范围内、在15至80的范围内、或在15至60的范围内的增强部分与气体吸附部分的重量比。如以上所描述,通过调整气体吸附部分和增强部分的重量比,有效地控制烃吸附和解吸复合物的烃处理效率和水热稳定性是可能的。

[0038] 通过具有以上特性,根据本公开的烃吸附和解吸复合物可满足下面的式1:

[0039] [式1]

$$[0040] \left[1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}} \right] \times 100 > A$$

[0041] 在以上式1中,

[0042] Q_{in} 表示注入到烃吸附和解吸复合物中的烃的总量,

[0043] Q_{out} 表示通过烃吸附和解吸复合物排放的烃的总量,并且

[0044] A为等于或大于10的数,并且表示烃处理效率。

[0045] 以上式1为通过将烃注入到烃吸附和解吸复合物中并且测量注入的量和从烃吸附和解吸复合物排放的烃的量、凭借注入到烃吸附和解吸复合物中的烃的总量与高达300°C (这指示还未达到完全的三元催化剂活性)的通过烃吸附和解吸复合物排放的烃的总量的比率来计算烃吸附和解吸复合物的整体烃处理效率的式子。在这方面,整体烃处理效率A可等于或大于10、等于或大于15、等于或大于20、等于或大于25、等于或大于30、等于或大于40、等于或大于50、等于或大于60、或等于或大于70。

[0046] 此外,根据本公开的烃吸附和解吸复合物可在等于或低于300°C的温度下表现出烃的吸附能力,并且在等于或高于200°C的温度下表现出烃的氧化能力。具体地,本公开的烃吸附解吸复合物可在70°C与300°C之间的温度下或在100°C与300°C之间的温度下表现出烃的吸附能力,并且可在等于或高于210°C、等于或高于220°C、等于或高于230°C、等于或高于240°C、或等于或高于250°C的温度下表现出烃的氧化能力。通常,行驶期间排放的总烃的50%至80%在冷启动时段(等于或低于300°C)中排放。由于以上特性,根据本公开的烃吸附和解吸复合物在冷启动期间也可有效地吸附和氧化烃,并且表现出高水热稳定性。

[0047] 此外,根据本公开的烃吸附和解吸复合物可具有在0.1mmol_{CH4}/g至1.5mmol_{CH4}/g的范围内的烃吸附量和在180°C至350°C的范围内的烃氧化起始温度。具体地,本公开的烃吸附和解吸复合物可具有在0.1mmol_{CH4}/g至1.3mmol_{CH4}/g的范围、在0.3mmol_{CH4}/g至1.2mmol_{CH4}/g的范围、或在0.3mmol_{CH4}/g至0.6mmol_{CH4}/g的范围内的烃吸附量和在180°C至320°C的范围、在180°C至300°C的范围、或在180°C至250°C的范围内的烃氧化起始温度。在这方面,氧化起始温度是指相对于总烃生成的CO₂的量等于或高于5%的温度。

[0048] 根据本公开的烃吸附和解吸复合物可经历水热处理,而水热处理在600°C至900°C的范围内的温度下使用就体积而言5%至15%的水蒸气1小时至96小时。具体地,烃类吸附剂可于在600°C至850°C的范围、在600°C至800°C的范围、在600°C至750°C的范围、或在700°C至800°C的范围内的温度下经历水热处理1小时至72小时、1小时至36小时、或5小时至30小时。在这方面,含有水蒸气的模拟废气的对于烃吸附和解吸复合物的重量的每小时气体流量可在10,000mL/g·h至200,000mL/g·h的范围或在100,000mL/g·h至200,000mL/g·h的范围。以上状况为与在车辆长时间运行的情况下的情形相似的严重情形。已经历如以上所描述的水热处理的烃吸附和解吸复合物可在吸附和氧化烃的性能上劣化并且可在水蒸气存在下在耐久性上劣化。

[0049] 例如,已经历水热处理的烃吸附和解吸复合物可具有等于或大于3、等于或大于7、等于或大于10、等于或大于30、或等于或大于40的A,而A为式1中的整体烃处理效率。虽然已经历水热处理的烃吸附和解吸复合物与未经历水热处理的烃吸附和解吸复合物相比示出

了较低的烃处理效率,但是,与现有的仅具有气体吸附部分的烃吸附和解吸复合物相比,包括由沸石制成的增强部分的烃吸附和解吸复合物在水热处理之后表现出改善的耐热性并且表现出优异的吸附和氧化能力。

[0050] 除了烃吸附性能之外,根据本公开的烃吸附和解吸复合物还可用于选择性催化还原法(SCR),从而有效地去除氮氧化物(NO_x)并且表现出空气净化能力。

[0051] 此外,本公开提供一种制备烃吸附和解吸复合物的方法,该方法包括:通过将沸石颗粒与含有金属离子的溶液混合来形成气体吸附部分;和

[0052] 将气体吸附部分的沸石颗粒加入含有硅前体和结构导向剂的溶胶溶液中,并且对溶胶溶液执行水热合成3小时至96小时,以形成增强部分,

[0053] 其中,气体吸附部分的沸石颗粒的硅与铝的摩尔比(Si/Al)在1至50的范围内。

[0054] 使用根据本公开的制备烃吸附和解吸复合物的方法制备的烃吸附和解吸复合物可由气体吸附部分和增强部分组成,并且气体吸附部分和增强部分可以核-壳结构形成。在这方面,核部分可为气体吸附部分,并且壳部分可为增强部分。

[0055] 在根据本公开的制备烃吸附和解吸复合物的方法中,气体吸附部分的沸石颗粒的硅与铝的摩尔比(Si/Al)可在1至50的范围内、在5至50的范围内、在5至45的范围内、或在5至40的范围内。通过形成具有如以上所描述的硅与铝的摩尔比的沸石颗粒,当负载金属离子时,金属离子可结合到沸石颗粒,以改善烃吸附能力。

[0056] 具体地,气体吸附部分的沸石颗粒可独立地为MFI(Zeolite Socony Mobil-5)框架结构的沸石或 β (BEA)沸石。MFI框架结构的沸石为具有在10至15的范围内或在10至12的范围内的 Si/Al 值并且具有结合到沸石的活性位点的氢阳离子的沸石。此外, β (BEA)沸石为具有在10至25的范围内或在10至20的范围内的 Si/Al 值并且具有结合到沸石的活性位点的氢阳离子的沸石。

[0057] 当如以上含有沸石颗粒时,由于结合到沸石的孔的内部金属离子的高含量,因此改善了烃吸附和解吸复合物的吸附能力,并且由于形成在沸石颗粒的表面上的金属氧化物的小尺寸,因此表现出对吸附的烃的氧化性能。

[0058] 形成气体吸附部分包括通过使用湿浸渍法、干浸渍法和离子交换法中的一种作为混合方法将沸石颗粒与含有金属离子的金属前体溶液混合来形成气体吸附部分,其中,金属的含量可在1wt%至9wt%的范围内、在2wt%至8wt%的范围内、在3wt%至8wt%的范围内、或在4wt%至7wt%的范围内。具体地,形成气体吸附部分可包括使用湿浸渍法、干浸渍法和离子交换法中的一种形成浸渍有金属离子的沸石颗粒。

[0059] 含有金属离子的溶液可含有第3族至第12族的元素之中的至少一种金属的阳离子。具体地,含有金属离子的溶液可含有铁、钴、镍、铜、锌、铈和镉中的一种的阳离子。更具体地,金属离子可为一价铁、二价铁、三价铁、一价钴、二价钴、一价镍、二价镍、一价铜或二价铜的阳离子。

[0060] 通过将含有金属离子的溶液与沸石混合形成的金属氧化物可为第3族至第12族的元素之中的至少一种金属的氧化物。具体地,金属氧化物可为铁、钴、镍、铜、锌、铈和镉中的一种的氧化物。更具体地,金属氧化物可为 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 CoO 、 NiO 、 Cu_2O 、 Cu_2O_3 或 CuO 。

[0061] 沸石颗粒可与含有金属离子的溶液混合以形成混合物,并且可将混合物煅烧以在

沸石颗粒上形成金属氧化物。形成的金属氧化物的平均直径可在1nm至10nm的范围内。具体地,金属氧化物的平均直径可在1至9nm的范围内、在1至7nm的范围内、在2至8nm的范围内、或在2至6nm的范围内。通过使如以上所描述的金属氧化物位于增强部分的硅沸石颗粒与气体吸附部分之间的界面上,根据本公开的烃吸附剂可表现出优异的烃吸附性能,具有低的烃的氧化温度,并且具有高的水热稳定性。

[0062] 形成增强部分可通过如下执行:将浸渍有金属离子的沸石颗粒加入含有硅前体和结构导向剂的溶胶溶液中,以及对溶胶溶液执行水热合成3小时至96小时。

[0063] 具体地,溶胶溶液可具有10:1至15:10至50000的硅前体:结构导向剂:溶剂的摩尔比,并且更具体地,具有10:2至7:50至10000或10:1至4:100至3000的硅前体:结构导向剂:溶剂的摩尔比。

[0064] 具体地,作为二氧化硅(SiO_2)的硅前体可为原硅酸四甲酯(TMOS)、原硅酸四乙酯(TEOS)、原硅酸四丙酯(TPOS)、原硅酸四丁酯(TBOS)、热解法二氧化硅或胶体二氧化硅,并且溶剂可为蒸馏水(H_2O)或乙醇。

[0065] 此外,有机的结构导向剂可为选自由四丙基氢氧化铵(TPAOH)、四乙基氢氧化铵(TEAOH)、N,N,N-三甲基金刚烷基氢氧化铵(TMAdOH)、N,N,N-三甲基金刚烷基溴化铵(TMAdBr)、N,N,N-三甲基金刚烷基氟化铵(TMAdF)、N,N,N-三甲基金刚烷基氯化铵(TMAdCl)、N,N,N-三甲基金刚烷基碘化铵(TMAdI)、四乙基溴化铵(TEABr)、四乙基氟化铵(TEAF)、四乙基氯化铵(TEACl)、四乙基碘化铵(TEAI)、四丙基溴化铵(TPABr)、四丁基氢氧化磷(TBPOH)、四丁基氯化铵(TBACl)、四丁基氢氧化铵(TBAOH)、四丁基氟化铵(TBAF)和环己胺构成的集群中的至少一种,更具体地,可为四丙基氢氧化铵(TPAOH)或四乙基氢氧化铵(TEAOH)。

[0066] 此外,在形成增强部分中,气体吸附部分的沸石颗粒与溶胶溶液的混合比可在0.03g/30mL至3g/30mL的范围内、在0.05g/30mL至3g/30mL的范围内、在0.05g/30mL至2g/30mL的范围内、在0.05g/30mL至0.5g/30mL的范围内、在0.05g/30mL至0.4g/30mL的范围内、在0.1g/30mL至2g/30mL的范围内、在0.1g/30mL至0.5g/30mL的范围内、在0.15g/30mL至1g/30mL的范围内、或在0.15g/30mL至0.35g/30mL的范围内。

[0067] 当通过将溶胶溶液与气体吸附部分的沸石颗粒以与以上的相同的比例混合来形成增强部分时,通过以适当的重量比形成增强部分,可在不损害烃吸附能力的情况下改善水热稳定性。

[0068] 此外,形成增强部分可通过如下执行:将气体吸附部分的沸石颗粒与溶胶溶液混合,并且在50°C至300°C的范围内或在100°C至200°C的范围内温度下对溶胶溶液执行水热合成4小时至96小时、4小时至12小时、或24小时至48小时。在这方面,通过水热合成方法在气体吸附部分的沸石颗粒的表面上形成具有与气体吸附部分的沸石颗粒相同的结构的硅沸石颗粒。

[0069] 如以上所描述,在金属负载过程中,在气体吸附部分中发生金属阳离子浸渍和金属氧化物形成,并且增强部分由硅沸石颗粒形成,以使得根据本公开的烃吸附剂可具有优异的烃吸附性能,低烃氧化温度和高水热稳定性。在通过如以上的方法制备烃吸附剂中,烃吸附和解吸复合物具有增强部分与气体吸附部分的在5至95的范围内重量比。具体地,烃吸附和解吸复合物可具有在20至90的范围内、在20至80的范围内、在15至90的范围内、在15

至80的范围内、或在15至60的范围内的增强部分与气体吸附部分的重量比。如以上所描述,通过调整气体吸附部分和增强部分的重量比,有效地控制烃吸附和解吸复合物的烃处理效率和水热稳定性是可能的。

[0070] 根据本公开的制备烃吸附剂的方法还可包括:在形成增强部分之后,通过在600°C至900°C的范围内的温度下向其注入就体积而言5%至15%的水蒸气1小时至96小时来执行水热处理。具体地,执行水热处理可如下执行:在600°C至800°C的范围内、在600°C至750°C的范围内、在600°C至700°C的范围内、或在700°C至800°C的范围内的温度下注入就体积而言5%至15%的水蒸气1小时至72小时、1小时至36小时、或5小时至30小时之后执行水热处理。在这方面,含水蒸气的模拟废气的对于烃吸附和解吸复合物的重量的每小时气体流量可在10,000mL/g·h至200,000mL/g·h的范围内、或在100,000mL/g·h至200,000mL/g·h的范围内。以上情形为与在车辆长时间运行的情况下的情形相似的严重情形。

[0071] 虽然与未经历水热处理的烃吸附和解吸复合物相比,已经历水热处理的烃吸附和解吸复合物示出了较低的烃处理效率,但是与现有的仅具有气体吸附部分的烃吸附和解吸复合物相比,包括由硅沸石制成的增强部分的烃吸附和解吸复合物在水热处理之后表现出改善的耐热性并且表现出优异的吸附和氧化能力。

[0072] 此外,本公开提供了一种用于车辆的烃吸附和解吸复合物,包括以上所描述的烃吸附和解吸复合物。根据本公开的烃吸附和解吸复合物表现出优异的吸附能力,在约200°C(这允许在较低的温度下吸附的烃也被氧化)的温度下具有烃氧化能力,并且在高温下表现出水热稳定性,以使得根据本公开的烃吸附和解吸复合物可应用于从车辆排放的烃的尾气的去除,并且可通过即使在三元催化剂足够活化之前的冷启动时段中也表现出优异的烃吸附和氧化能力来预期具有空气净化效果。

[0073] 在下文中,将描述本公开的实施例。然而,下面的实施例仅为本公开的优选实施例,并且本公开的范围不受下面的实施例限制。

[0074] [实施例]

[0075] 实施例1(MFI/MFI)

[0076] 通过使用湿浸渍法在具有10的Si/Al比为H型ZSM-5颗粒上负载5wt%的Cu来制备气体吸附部分的沸石颗粒。制备带有40TEOS(原硅酸四乙酯):9TPAOH(四丙基氢氧化铵):9600H₂O的摩尔比的溶胶溶液,并且将其与气体吸附部分的沸石颗粒混合,以使得气体吸附部分的沸石颗粒与溶胶溶液的比例变为0.3g/30ml,以形成混合物。然后,将该混合物置于特氟龙衬里中,并且在100°C的烘箱中经历水热合成各个时间段(3小时、6小时、9小时、12小时和24小时),以在气体吸附部分的表面上形成增强部分,以制备烃吸附和解吸复合物。

[0077] 实施例2(BEA/BEA)

[0078] 通过使用湿浸渍法在具有19的Si/Al比的H型ZSM-5颗粒上负载5wt%的Cu来制备气体吸附部分的沸石颗粒。制备带有1SiO₂:0.4TEAOH(四乙基氢氧化铵):11.6H₂O的摩尔比的溶胶溶液,并且将其与气体吸附部分的沸石颗粒混合,以使得气体吸附部分的沸石颗粒与溶胶溶液的比例变为0.3g/30ml,以形成混合物。然后,将该混合物置于特氟龙衬里中,并且在130°C的烘箱中经历水热合成各个时间段(24小时、48小时和96小时),以在气体吸附部分的表面上形成增强部分,以制备烃吸附和解吸复合物。

[0079] 实施例3(MFI/MFI-HT)

[0080] 使以上实施例1中制备的烃吸附和解吸复合物经历水热处理,以制备烃吸附和解吸复合物,而该水热处理在800℃下在空气流下使用就体积而言10%的H₂O水蒸气24小时。在这方面,含有水蒸气的模拟废气的对于烃吸附和解吸复合物的重量的每小时气体流量为100,000mL·g⁻¹·h⁻¹。

[0081] 实施例4(BEA/BEA_HT)

[0082] 使以上实施例2中制备的烃吸附和解吸复合物经历水热处理,以制备烃吸附和解吸复合物,而该水热处理在800℃下在空气流下使用就体积而言10%的H₂O水蒸气24小时,在这方面,含有水蒸气的模拟废气的对于烃吸附和解吸复合物的重量的每小时气体流量为100,000mL·g⁻¹·h⁻¹。

[0083] [实验例]

[0084] 实验例1

[0085] 为了鉴定根据本公开的烃吸附和解吸复合物的形式,将实施例1和实施例2的烃吸附和解吸复合物用扫描电子显微镜(SEM)进行拍照,并且经历X射线衍射分析(XRD)。结果示出在图2和3中。

[0086] 在图2中,作为实施例1的烃吸附和解吸复合物,在含有MFI骨架结构的沸石颗粒的气体吸附部分的表面上形成相同种类的硅沸石颗粒。(a)为负载铜离子的MFI骨架结构的沸石颗粒的气体吸附部分的扫描电子显微镜图像,(b)为通过执行气体吸附部分和溶胶溶液的水热合成3小时制备的烃吸附和解吸复合物的扫描电子显微镜图像,(c)为通过执行气体吸附部分和溶胶溶液的水热合成6小时制备的烃吸附和解吸复合物的扫描电子显微镜图像,并且(d)为通过执行气体吸附部分和溶胶溶液的水热合成9小时制备的烃吸附和解吸复合物的扫描电子显微镜图像。通过扫描电子显微镜图像鉴定出,随着合成时间增加,增强部分的硅沸石颗粒的形式变得清晰。

[0087] 此外,在X射线衍射分析曲线图中,即使当形成增强部分的时间段(水热合成时间)增加时,X射线衍射分析曲线图也示出了与MFI骨架结构的沸石的相似的X射线衍射分析曲线图。因此,鉴定出,与形成增强部分的时间段无关,没有合成其它形式的沸石颗粒。因此,可看出,在实施例1的烃吸附和解吸复合物中,除了具有MFI骨架结构的沸石以外,没有具有其它结构的沸石。

[0088] 在图3中,作为实施例2的烃吸附和解吸复合物,在含有BEA骨架结构的沸石颗粒的气体吸附部分的表面上形成了相同种类的硅沸石颗粒。(a)为负载铜离子的BEA骨架结构的沸石颗粒的气体吸附部分的扫描电子显微镜图像,(b)为通过执行气体吸附部分和溶胶溶液的水热合成24小时制备的烃吸附和解吸复合物的扫描电子显微镜图像,(c)为通过执行气体吸附部分和溶胶溶液的水热合成48小时制备的烃吸附和解吸复合物的扫描电子显微镜图像,并且(d)为通过执行气体吸附部分和溶胶溶液的水热合成96小时制备的烃吸附和解吸复合物的扫描电子显微镜图像。通过扫描电子显微镜图像鉴定出,随着合成时间增加,增强部分的硅沸石颗粒的形式变得清晰。

[0089] 此外,在X射线衍射分析曲线图中,即使当形成增强部分的时间段(水热合成时间)增加时,X射线衍射分析曲线图也示出了与BEA骨架结构的沸石的相似的X射线衍射分析曲线图。因此,鉴定出,与形成增强部分的时间段无关,没有合成其它形式的沸石颗粒。因此,可看出,在实施例2的烃吸附和解吸复合物中,除了具有BEA骨架结构的沸石以外,没有具有

其它结构的沸石。

[0090] 实验例2

[0091] 为了基于根据本公开的烃吸附和解吸复合物的增强部分合成时间来鉴定烃吸附量和烃处理效率,关于每个增强部分合成时间,对实施例1和实施例2的烃吸附和解吸复合物执行冷启动试验(CST),并且结果示出在图4至图6和表1中。

[0092] [表1]

[0093]	样品	总烃吸附量 (mmol _{CH4} /g)	样品	总烃吸附量 (mmol _{CH4} /g)
	核 (CuHZSM-5)	0.3689	核 (CuHZSM-5) HT	0.0555
	壳 3h	0.3769	壳 3h HT	0.1367
	壳 6h	0.3795	壳 6h HT	0.2375
	壳 9h	0.3391	壳 9h HT	0.2505
	壳 12h	0.3243	壳 12h HT	0.2564
[0094]	壳 24h	0.3181	壳 24h HT	0.2604
	核 (CuHBEA)	0.4761	核 (CuHBEA) HT	0.1087
	壳 1d	0.4675	壳 1d HT	0.3800
	壳 2d	0.4880	壳 2d HT	0.3657
	壳 4d	0.4597	壳 4d HT	0.2865

[0095] 在冷启动试验中,100mL/min的模拟废气进料流向0.06g沸石颗粒,该颗粒已在30mL/min He条件下在600°C下经历30分钟的预处理。在这方面,模拟废气进料由100ppm丙烯、100ppm甲苯、1体积%氧气(O₂)、10体积%水蒸气(H₂O)和氦气(He余量)100mL/min组成,并且具有100,000mL·g⁻¹·h⁻¹的进料/重量。沸石颗粒在70°C的模拟废气进料中暴露5分钟,以53°C/min的升温速率升温,并且然后在600°C的模拟废气进料中暴露5分钟。鉴定了烃的丙烯和甲苯以及总烃的吸附和解吸行为。

[0096] 在表1中,直到排放的总烃的浓度等于对应于丙烯和甲苯的甲烷浓度(入口浓度,1000ppm)的吸附量被计算为总烃吸附量。

[0097] 图4显示了以3小时、6小时、9小时、12小时和24小时的增强部分合成时间制备的实施例1和3的每种烃吸附和解吸复合物的冷启动试验结果的图。

[0098] 图5为显示基于实施例1和3的烃吸附和解吸复合物的增强部分合成时间,增强部分与气体吸附部分的重量比(左)和烃处理效率(右)的变化的图。

[0099] 在表1、图4和图5中,在未进行水热处理的实施例1的烃吸附和解吸复合物的情况下,确定了随着增强部分的合成时间的增加,丙烯吸附量减少并且甲苯解吸量增加,并且确定了整体烃处理效率随着增强部分合成时间的增加而降低。这与增强部分与气体吸附部分的重量比随着增强部分合成时间的增加而增加有关。

[0100] 此外,确定了在与10体积%H₂O混合的气流条件下,在800°C下处理24小时的实施例3的烃吸附和解吸复合物,当仅存在气体吸附部分时,在进行水热处理后无法表现出烃吸

附性能,因为没有形成增强部分。然而,确定了丙烯和甲苯的吸附性能在形成增强部分时逐渐改善和然后降低。在图5中的整体烃处理效率中可看出,随着增强部分合成时间的增加,与未进行水热处理的实施例1的烃吸附和解吸复合物相比,已进行水热处理的颗粒的整体烃处理效率提高。特别地,可看出,当增强部分形成24小时时,随着增强部分的形成,水热稳定性得到改善,看到未进行水热处理的复合物和已经过水热处理的复合物的整体烃效率几乎相同。

[0101] 图6示出了以24小时、48小时和96小时的增强部分合成时间制备的实施例2和4的每种烃吸附和解吸复合物的冷启动试验结果的图。

[0102] 图7为显示基于实施例2和4的烃吸附和解吸复合物的增强部分合成时间,增强部分与气体吸附部分的重量比(左)和整体烃处理效率(右)的变化的图。

[0103] 在表1、图6和图7中,在未进行水热处理的实施例2的烃吸附和解吸复合物的情况下,确定了在增强部分的合成时间后丙烯吸附量减少,但是整体烃处理效率为相似的,而与增强部分合成时间无关。因此,可看到,这与以下事实有关:整体烃处理效率为相似的而与增强部分合成时间无关,

[0104] 此外,确定了在与10体积% H_2O 混合的气流条件下,在800°C下处理24小时的实施例4的烃吸附和解吸复合物,当仅存在气体吸附部分时,在进行水热处理后无法表现出烃吸附性能,因为没有形成增强部分。然而,确定了丙烯和甲苯的吸附性能在形成增强部分时改善,特别是增强部分24小时形成时丙烯和甲苯的吸附性能最好,然后,随着增强部分合成时间的增加,丙烯和甲苯的吸附量逐渐减少。在图7中的整体烃处理效率中,确定了合成增强部分24小时的烃吸附和解吸复合物在水热处理后显示出最高的整体烃处理效率。如在实施例1中,可看出存在显示水热稳定性同时显示最佳整体烃处理效率的增强部分合成时间范围。

[0105] 因此,根据本公开的烃吸附和解吸复合物可通过控制增强部分的合成时间来调整增强部分与气体吸附部分的比例,从而与现有的仅由气体吸附部分组成的烃吸附和解吸复合物相比,同时改善该复合物的烃吸附能力和水热稳定性。

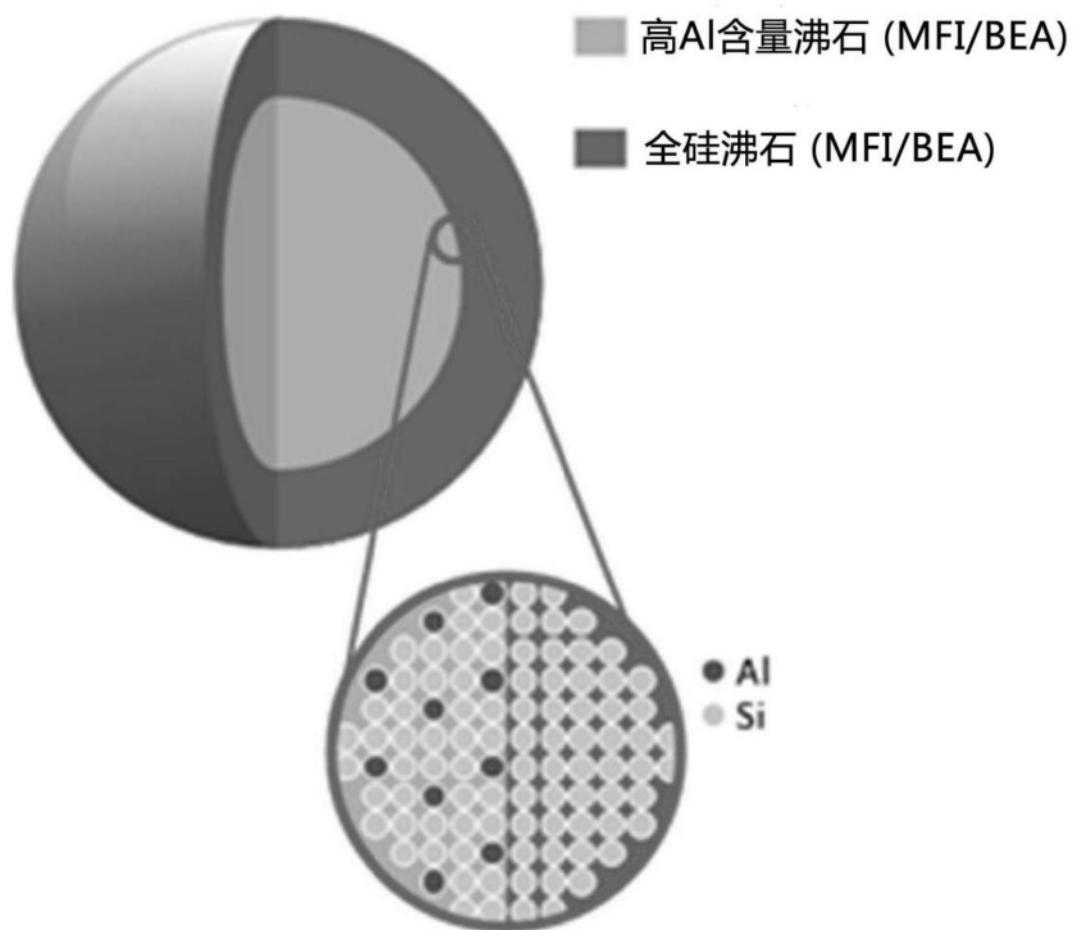


图1

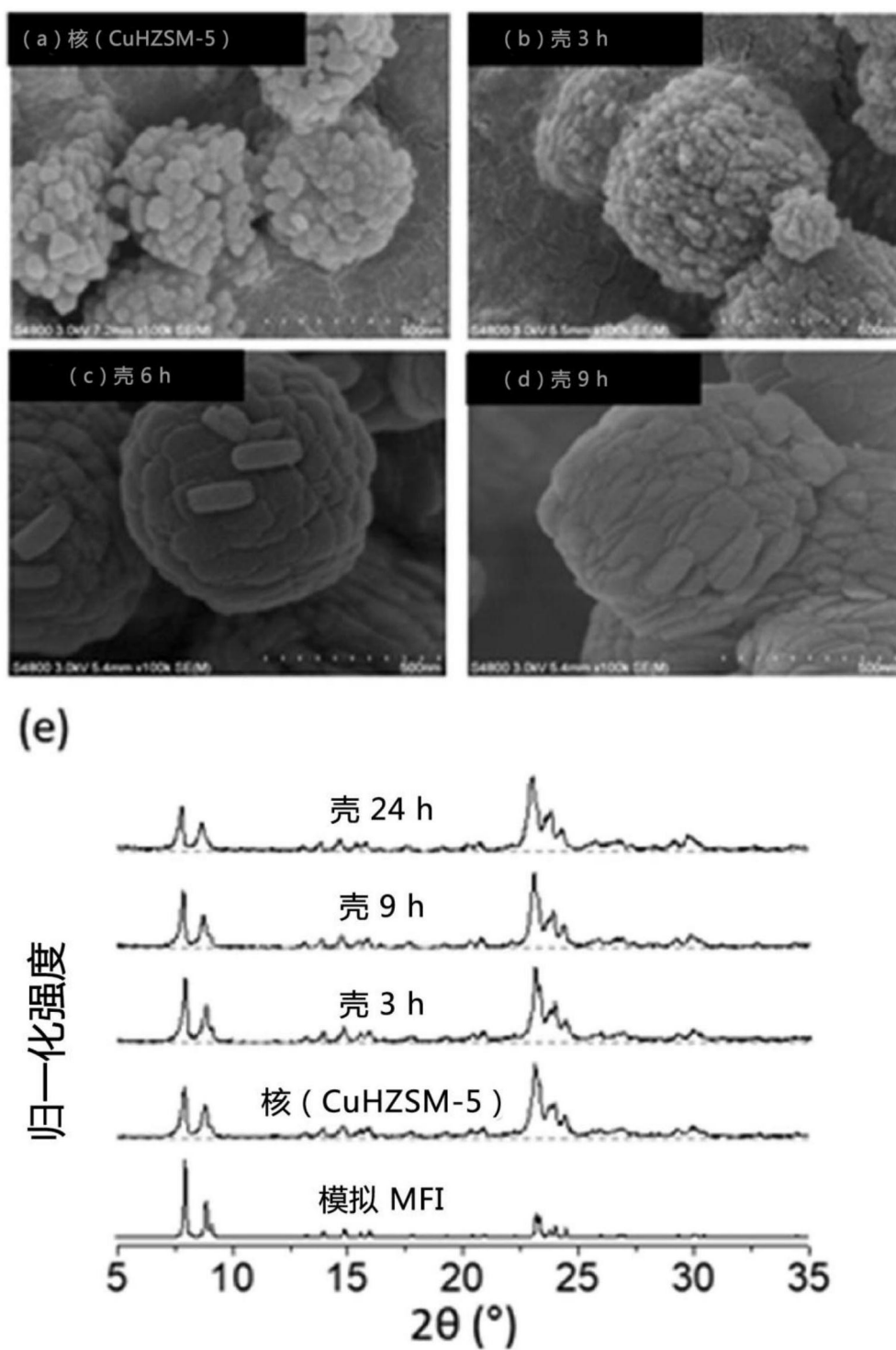


图2

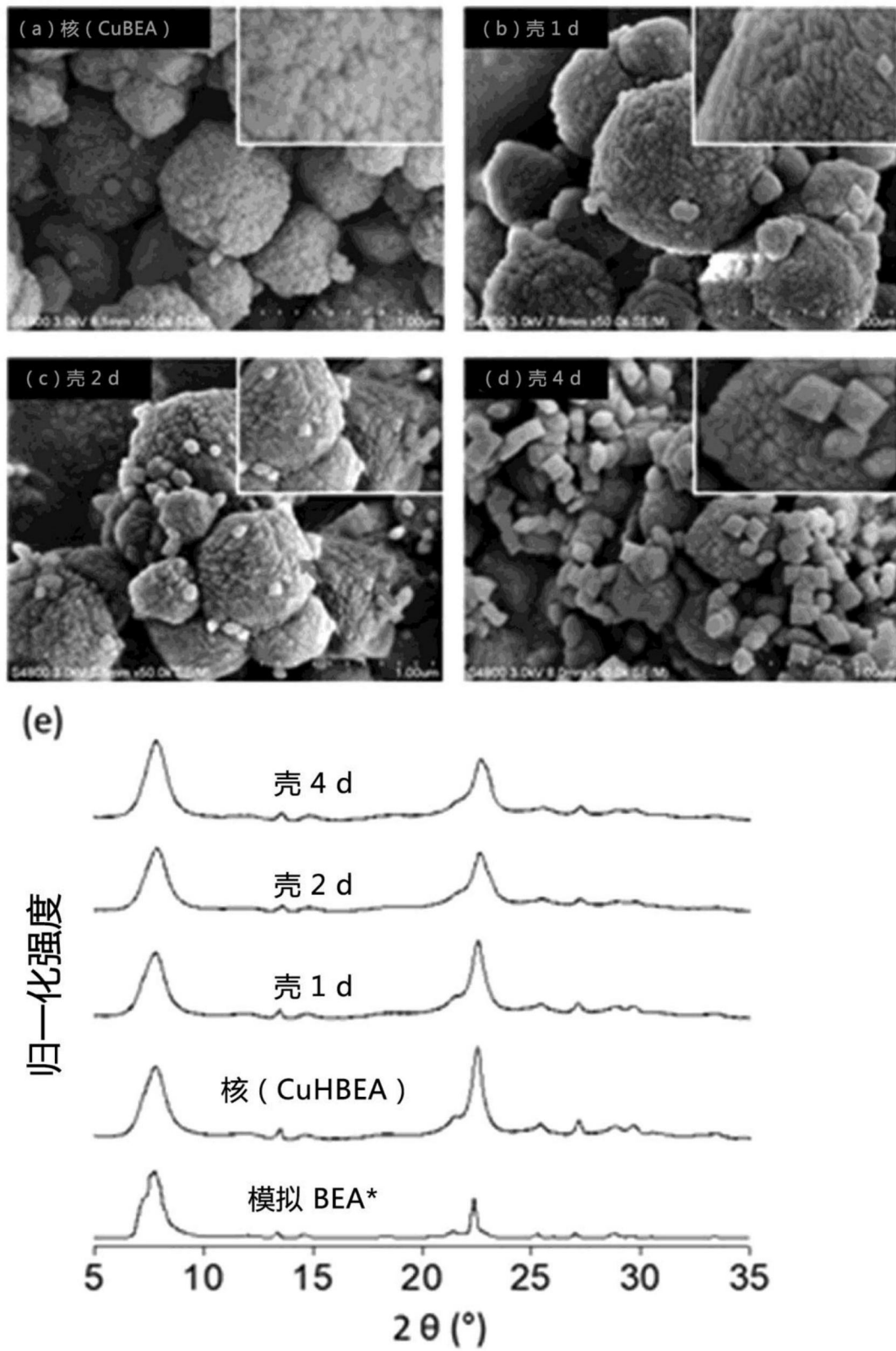


图3

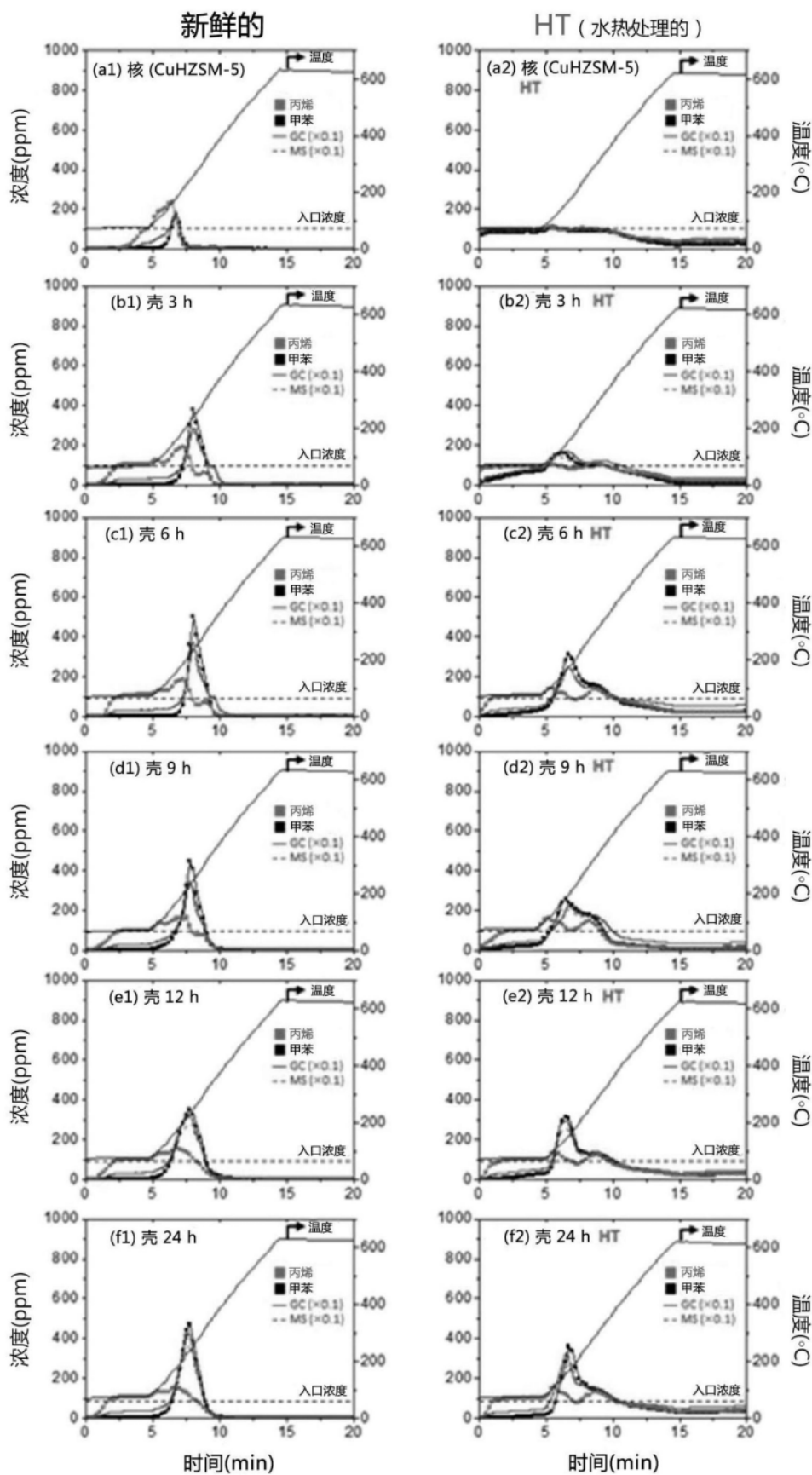


图4

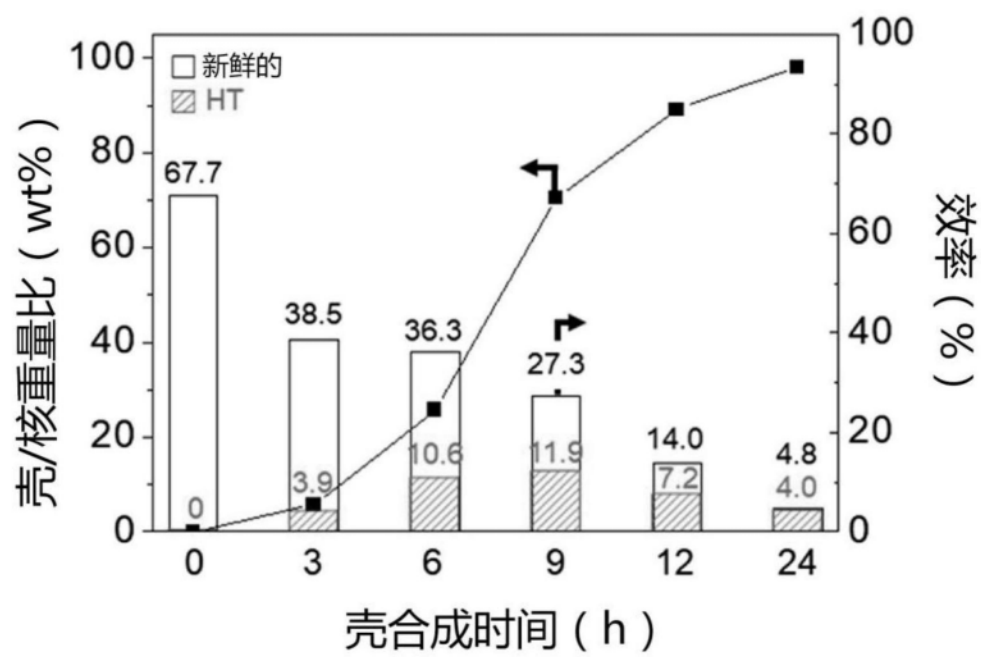


图5

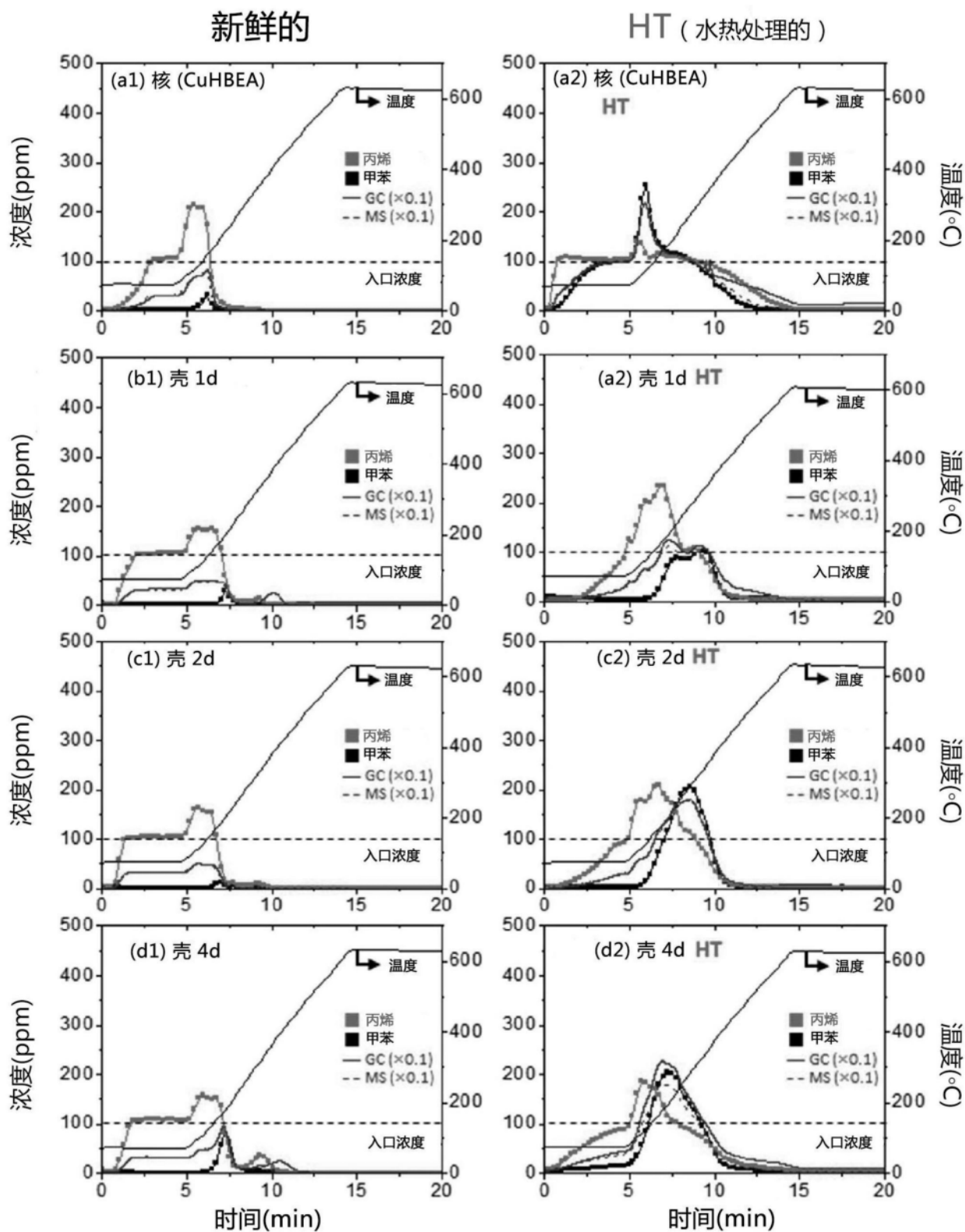


图6

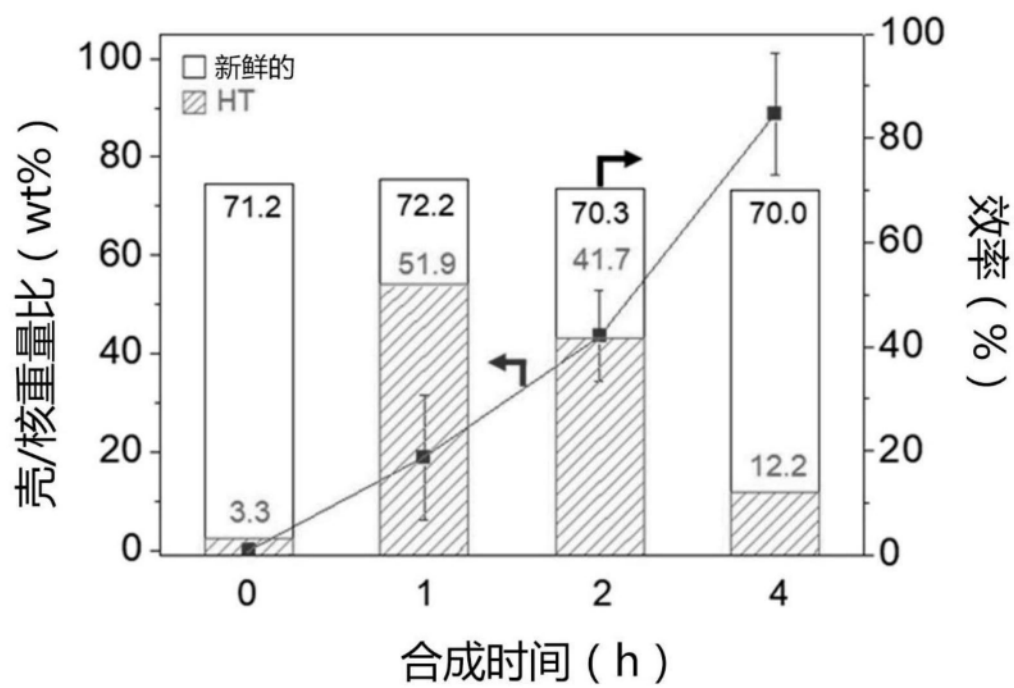


图7