



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 39/02 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016101257, 18.05.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.05.2011

Дата регистрации:
22.01.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.05.2010 US 61/347,210

Номер и дата приоритета первоначальной заявки,
из которой данная заявка выделена:
2012155698 21.05.2010

(45) Опубликовано: 22.01.2018 Бюл. № 3

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Большая Спасская, д. 25,
строение 3, "Городисский и партнеры"

(72) Автор(ы):

ЛИ Хун-синь (US),
КОРМИР Уилльям Э. (US),
МОДЕН Бьерн (US)

(73) Патентообладатель(и):

ПиКью КОРПОРЕЙШН (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 6207604 B1, 27.03.2001. US
7767611 B2, 03.08.2010. US 2003/0050182 A1,
13.03.2003. US 2004/0120873 A1, 24.06.2004. RU
2378197 C2, 10.01.2010. RU 2214965 C1,
27.10.2003. RU 2151101 C1, 20.06.2000. RU
2116250 C1, 27.07.1998.

(54) СПОСОБ СИНТЕЗА НОВОГО СОДЕРЖАЩЕГО ЖЕЛЕЗО ЦЕОЛИТА БЕТА ДЛЯ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO_x

(57) Реферат:

Изобретение относится к синтезу цеолитов. Предложен способ синтеза содержащего железо цеолита бета с молярным соотношением диоксида кремния и оксида алюминия (SAR), составляющим от 5 до 20, без органического структурообразующего агента (SDA), за исключением каких-либо затравочных материалов. Цеолит бета имеет коэффициент использования диоксида кремния более чем 30%

по отношению к смеси для синтеза. Железо присутствует в количестве, составляющем по меньшей мере 0,5 мас.%, при этом по меньшей мере 60% железа присутствует в виде изолированного катиона в центре обмена. Изобретение обеспечивает получение цеолита, эффективного в процессах каталитического восстановления оксидов азота в отработавших газах. 14 з.п. ф-лы, 13 ил., 3 табл.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)

2 641 771⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C01B 39/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C01B 39/02 (2006.01)

(21)(22) Application: **2016101257, 18.05.2011**

(24) Effective date for property rights:
18.05.2011

Registration date:
22.01.2018

Priority:

(30) Convention priority:
21.05.2010 US 61/347,210

Number and date of priority of the initial application,
from which the given application is allocated:
2012155698 21.05.2010

(45) Date of publication: **22.01.2018 Bull. № 3**

Mail address:
**129090, Moskva, ul. Bolshaya Spasskaya, d. 25,
stroenie 3, "Gorodisskij i partnery"**

(72) Inventor(s):

**LI Khun-sin (US),
KORMIR Uillyam E. (US),
MODEN Bern (US)**

(73) Proprietor(s):

PiKy KORPOREJSHN (US)

(54) **METHOD OF SYNTHESIS OF NEW IRON-CONTAINING BETA ZEOLITE FOR RECOVERY OF NO_x**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: proposed method of synthesis of iron-containing beta zeolite with the mole fraction ratios of silica and aluminium oxide (SAR) comprising from 5 to 20, without organic structure-forming agent (SDA), except for any seed material. Beta zeolite has a silica utilisation factor of more than 30% with respect to the

synthesis mixture. Iron is present in an amount of, at least, 0.5 wt % with, at least, 60% of iron present as an isolated cation at the center of the exchange.

EFFECT: producing zeolite effective in the processes of catalytic reduction of nitrogen oxides in the exhaust gases.

15 cl, 13 dwg, 3 tbl

Настоящая заявка испрашивает приоритет предварительной патентной заявки США № 61/347210, поданной 21 мая 2010 г., которая во всей своей полноте включена в данный документ посредством ссылки.

Настоящее изобретение относится к металлосодержащему цеолиту бета и к способам его изготовления. Настоящее изобретение также относится к способам применения таких цеолитов, в том числе для селективного каталитического восстановления (SCR) оксидов азота (NO_x) в отходящих газах.

Оксиды азота (NO_x) давно известны как загрязняющие газы, главным образом, по причине своего коррозионного действия. Действительно, они являются главной причиной кислотного дождя. Основной вклад в загрязнение оксидами азота вносят их выбросы в отходящих газах дизельных автомобилей и стационарных источников, таких как угольные электростанции и турбины. Во избежание этих вредных выбросов используют SCR, что включает использование цеолитных катализаторов для превращения NO_x в азот и воду.

Следующие патенты описывают использование цеолитов или аналогичных каталитических материалов, и они включены в настоящий документ посредством ссылки: патент США № 4952385; патент США № 4961917; патент США № 5451387; патент США № 6689709; патент США № 7118722; патент США № 6890501.

Как правило, синтез цеолитов, в частности цеолита бета, происходит в присутствии органических темплатов, которые известны в технике как структурообразующие агенты (SDA). Один распространенный SDA, который обычно используют для синтеза цеолита бета, представляет собой гидроксид тетраэтиламмония (TEAOH). Однако недостатки, связанные с использованием таких SDA, в том числе повышенные расходы на материалы, увеличение числа технологических стадий и неблагоприятное воздействие на окружающую среду, делают желательным разработку способа синтеза цеолитов, таких, как цеолит бета, без использования органических SDA.

Синтез не содержащего органических материалов цеолита бета уже известен в уровне техники. См., например, работы B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao, Chemistry of Materials (Химия материалов), 2008 г., т. 20, с. 4533, и G. Majano, L. Delmotte, V. Valtchev, S. Mintova, Chemistry of Materials, 2009 г., т. 21, с. 4184, причем они обе во всей своей полноте включены в настоящий документ посредством ссылки. Однако ни одна из этих работ не описывает заявляемый способ изготовления металлосодержащего цеолита бета, и ни одну из них определенно не использовали для селективного каталитического восстановления NO_x . Таким образом, существует необходимость в синтезе не содержащего органических материалов цеолита бета, дополнительно содержащего металл, что делает его пригодным для селективного каталитического восстановления NO_x в отработавших газах. В результате конечный продукт Fe-бета превосходит любые ранее описанные цеолиты Fe в диспергировании Fe и активности по селективному каталитическому восстановлению.

Сущность изобретения

Таким образом, описан не содержащий органических материалов металлосодержащий цеолит бета, в котором соотношение диоксида кремния и оксида алюминия (SAR) составляет от 5 до 20, и способ его изготовления. Цеолит бета, описанный в настоящем документе, синтезируют без какого-либо непосредственного использования органического структурообразующего агента (SDA). Таким образом, полученный в результате цеолит бета не содержит органического темплатного материала в своей кристаллической структуре в любой момент времени обработки, за исключением какого-

либо остаточного количества, поступающего из затравочных материалов. В одном варианте осуществления способ изготовления цеолита бета согласно настоящему изобретению имеет коэффициент использования диоксида кремния, составляющий более чем 30% по отношению к смеси для синтеза, например коэффициент использования диоксида кремния составляет более чем 40% или даже более чем 50%.

В одном варианте осуществления металл представляет собой железо (Fe) или медь (Cu) в количестве, составляющем, по меньшей мере, 0,5 мас.%, например в количестве, составляющем от 1 до 10 мас.%.

В одном варианте осуществления металлосодержащий цеолит бета, описанный в настоящем документе, проявляет конверсию NOx, составляющую, по меньшей мере, 40% при 200°C после паровой обработки при 700°C в течение 16 часов смесью, содержащей 10% пара, где остальную часть составляет воздух.

Кроме того, описан способ селективного каталитического восстановления оксидов азота в отработавших газах с использованием цеолита бета, описанного в настоящем документе. В одном варианте осуществления способ включает, по меньшей мере, частичный контакт отходящих газов с металлосодержащим цеолитом бета, у которого SAR составляет от 5 до 20, и содержание металла, такого как железо или медь составляет, по меньшей мере, 0,5 мас.%, например от 1 до 10 мас.%.

Краткое описание чертежей

Сопровождающие чертежи включены в качестве неотъемлемой части настоящего описания.

Фиг. 1 представляет график, показывающий конверсию NO на материалах Fe-бета после паровой обработки при 700°C в течение 16 часов смесью, содержащей 10% пара, где остальную часть составляет воздух, для образца согласно настоящему изобретению и сравнительного образца.

Фиг. 2 представляет рентгеновскую дифрактограмму примера 1.

Фиг. 3 представляет рентгеновскую дифрактограмму примера 3.

Фиг. 4 представляет рентгеновскую дифрактограмму примера 4.

Фиг. 5 представляет полученную в сканирующем электронном микроскопе фотографию материала примера 1.

Фиг. 6 представляет полученную в сканирующем электронном микроскопе фотографию материала примера 3.

Фиг. 7 представляет полученную в сканирующем электронном микроскопе фотографию материала примера 4.

Фиг. 8 представляет образцы цеолита бета и морденита [паровая обработка при 700°C в течение 16 часов 10% паровоздушной смесью, SCR: 500 частей на миллион NO, 500 частей на миллион NH₃, 5% O₂, инертный остаток, SV: 60000 ч⁻¹].

Фиг. 9 представляет график, показывающий активность SCR для NH₃ примера 4 при замещении различными количествами Fe [паровая обработка при 700°C в течение 16 часов 10% паровоздушной смесью, SCR: 500 частей на миллион NO, 500 частей на миллион NH₃, 5% O₂, инертный остаток, SV: 60000 ч⁻¹].

Фиг. 10 представляет график, показывающий активность SCR для NH₃ свежих образцов замещенного Fe цеолита бета, морденита и Y [SCR: 500 частей на миллион NO, 500 частей на миллион NH₃, 5% O₂, инертный остаток, SV: 60000 ч⁻¹].

Фиг. 11 представляет график, показывающий активность SCR для NH₃ свежего и обработанного паром Cu-бета [паровая обработка при 700°C в течение 16 часов 10%

паровоздушной смесью; SCR: 500 частей на миллион NO, 500 частей на миллион NH₃, 5% O₂, инертный остаток, SV: 60000 ч⁻¹].

Фиг. 12 представляет график, показывающий ультрафиолетовый спектр образцов замещенного Fe цеолита бета, которые обрабатывали в следующих условиях перед регистрацией спектра: паровая обработка при 700°C в течение 16 часов 10% паровоздушной смесью; дегидратация на месте применения при 400°C, последующее охлаждение до температуры окружающей среды.

Фиг. 13 представляет график, показывающий ультрафиолетовый спектр примера 4 при замещении различными количествами Fe. Перед регистрацией спектра материал обрабатывали следующим образом: паровая обработка при 700°C в течение 16 часов 10% паровоздушной смесью; дегидратация на месте применения при 400°C, последующее охлаждение до температуры окружающей среды.

Подробное описание изобретения

Определения

«Не содержащий органических материалов» означает способ изготовления цеолита бета без непосредственного использования органических темплатов, таких как органический структурообразующий агент (SDA), во время синтеза. Однако следует отметить, что при использовании затравочного материала, такого как чистый цеолит бета, можно изготавливать затравочный материал с SDA или без него. Таким образом, данный термин означает, что полученный в качестве продукта цеолит бета никогда не находился в непосредственном контакте с органическим структурообразующим агентом (SDA) во время любой технологической стадии, но данный затравочный материал может быть изготовлен с использованием SDA, имевшим как максимум остаточный или вторичный контакт с пористой структурой. В одном варианте осуществления для полученного цеолита бета, даже если он вступал в остаточный или вторичный контакт с SDA, не потребуются одна или более стадий обработки после синтеза, чтобы открыть пористый объем кристаллической структуры.

«Коэффициент использования диоксида кремния» означает эффективность, с которой диоксид кремния используется в синтезе цеолита бета. Коэффициент использования диоксида кремния можно вычислять делением соотношения диоксида кремния и оксида алюминия (SAR) продукта на SAR смеси для синтеза, исключая затравочный материал.

«Гидротермально устойчивый» означает наличие способности сохранять определенную процентную долю исходной удельной поверхности, и/или объем микропор после воздействия условий повышенной температуры, и/или влажность (по сравнению с комнатной температурой) в течение определенного периода времени.

«Исходная удельная поверхность» означает удельную поверхность свежеприготовленного кристаллического материала перед воздействием на нее каких-либо условий старения.

«Исходный объем микропор» означает объем микропор свежеприготовленного кристаллического материала перед воздействием на нее каких-либо условий старения.

«Прямой синтез» (или любой вариант данного термина) означает способ, в котором после образования цеолита не требуется процесс легирования металлом, такой как последующий процесс ионного обмена или пропитывания.

«Ионный обмен» означает обмен не образующих структуру ионных элементов и/или молекул, которые содержатся в цеолитных материалах, на другие элементы и/или молекулы, такие как металлы. Как правило, почти любой мыслимый элемент можно использовать на стадии ионного обмена, в том числе, по меньшей мере, один элемент, выбранный из следующей группы: Cu, Fe, Co, Cr, Ni, V и Nb, предпочтительно Cu и Fe.

«Определенный комиссией по структурам Международной цеолитной ассоциации» предназначен для описания структур, в том числе, но не ограничиваясь этим, которые описывает «Атлас типов структур цеолитов» под ред. Baerlocher и др., шестое исправленное издание, издательство Elsevier, 2007 г., который во всей своей полноте включен в настоящий документ посредством ссылки.

«Селективное каталитическое восстановление» или «SCR» означает восстановление NO_x (как правило, аммиаком) в присутствии кислорода с образованием азота и H_2O .

«Отходящий газ» означает любые газообразные отходы, образующиеся в промышленном процессе или операции, а также при работе двигателей внутреннего сгорания, например, установленных в автомобиле любой формы.

Уникальная пористая структура, которая характеризует кристаллические микропористые алюмосиликаты, такие как цеолиты, привела к их успешному использованию в широком разнообразии приложений, в том числе в качестве катализаторов, адсорбентов и ионообменников. В частности, сочетание его уникальной трехмерной системы 12-членных кольцевых каналов и высокой термической устойчивости сделало цеолит бета одним из наиболее важных промышленных цеолитов. Традиционно этот цеолит изготавливали из материалов-предшественников, содержащих органические структурообразующие агенты (SDA). Как правило, SDA, которые используют для изготовления цеолита бета (такие как ТЕАОН и гидроксид дибензилдиметиламмония), не только являются дорогостоящими, но также неизбежно оказываются инкапсулированными в цеолитную структуру, в результате чего для их удаления требуется соответствующая стадия, например термическая обработка. Кроме того, когда органические SDA используют для изготовления цеолита бета, как правило, получают продукты с высоким содержанием диоксида кремния. Например, типичное значение SAR синтетического цеолита бета превышает 20 и часто превышает 40.

Согласно настоящему изобретению, было обнаружено, что металлосодержащий цеолит бета можно изготавливать без использования органического структурообразующего агента (SDA). Избегая использования органического темплата, получаемый цеолит бета не содержит нежелательные органические материалы в кристаллическом материале. В результате после его синтеза отсутствует необходимость в одной или нескольких обработках, таких как обжиг для удаления SDA из кристаллического материала.

Таким образом, описан металлосодержащий цеолит бета, который никогда не находился в контакте с органическим структурообразующим агентом (SDA), и способ его изготовления. В одном варианте осуществления цеолит бета имеет SAR, составляющее от 5 до 20, предпочтительно не более чем 12, например от 5 до 11.

В одном варианте осуществления цеолит бета, описанный в настоящем документе, имеет размер кристаллов, составляющий более чем 0,1 мкм, например размер кристаллов, составляющий от 0,2 до 5 мкм.

В одном варианте осуществления металлическая часть цеолита бета представляет собой медь или железо, которые можно вводить в цеолит бета различными способами, такими как жидкофазный или твердофазный ионный обмен или пропитывание, или внедрять прямым синтезом. В одном варианте осуществления металлическая часть составляет, по меньшей мере, 1,0 мас.% суммарной массы материала, например от 1,0 до 10,0 мас.% суммарной массы материала.

В одном варианте осуществления металлическая часть цеолита бета представляет собой железо в количестве, составляющем от 1,0 до 0,0 мас.% суммарной массы материала, причем, по меньшей мере, 60% железа присутствует в виде изолированных

катионов в центрах обмена.

В еще одном варианте осуществления металлическая часть цеолита бета представляет собой медь в количестве, составляющем от 1,0 до 10,0 мас.% суммарной массы материала.

5 Источником железа, как правило, является соль железа, в качестве которой выбирают нитрат железа(III), хлорид железа(III), хлорид железа(II) и сульфат железа(II).

В качестве источника меди, как правило, выбирают ацетат меди(II), хлорид меди(II), гидроксид меди(II), нитрат меди(II) и сульфат меди(II).

10 Кроме того, описан способ изготовления металлосодержащего цеолита бета. Как правило, настоящий способ предназначен для изготовления металлосодержащего цеолита бета путем первоначального получения водного раствора, содержащего NaOH и источник оксида алюминия. Неограничительные примеры источников оксида алюминия, которые можно использовать в настоящем изобретении, включают алюминат натрия, гидроксид алюминия, оксид алюминия, нитрат алюминия и сульфат алюминия.

15 Затем источник диоксида кремния добавляют в раствор и перемешивают. Источник диоксида кремния может содержать гель диоксида кремния или золь диоксида кремния, который обычно добавляют в условиях интенсивного перемешивания.

Неограничительные примеры других источников диоксида кремния, которые можно использовать, включают известные силикаты, такие как гель диоксида кремния, силикат 20 натрия и метасиликат натрия, а также коллоидный диоксид кремния, осажденный диоксид кремния, двойной оксид кремния и алюминия и т.п.

Затем добавляют источник цеолита бета, как правило, в количестве, составляющем приблизительно от 1 до 15 мас.%, например, 10 мас.%, по отношению к содержанию диоксида кремния в суспензии. Источник цеолита бета представляет собой имеющийся 25 в продаже цеолит бета. В одном варианте осуществления источник цеолита бета представляют собой затравочные кристаллы, содержащие цеолитный материал, имеющий структуру типа бета. Тем не менее смесь можно изготавливать любым известным способом. В одном варианте осуществления используют перемешивание посредством встряхивания или взбалтывания. После перемешивания в течение 30 приблизительно 30 минут образуется гель. Время перемешивания может составлять до 24 часов или даже до 48 часов.

Затем гель нагревают, получая продукт. Продолжительность стадии кристаллизации изменяется в зависимости от желательных параметров конечного продукта, таких как размер и чистота кристаллов. Синтез прекращают, когда образуется чистый цеолит 35 бета. В одном варианте осуществления стадия кристаллизации включает нагревание геля в автоклаве при температуре, составляющей от 100°C до 200°C, например при 125°C, в течение времени, составляющего от 24 до 200 часов, например от 40 до 150 часов или даже от 50 до 125 часов.

В промышленном производстве важно эффективно использовать исходные 40 материалы. В синтезе цеолита бета без SDA коэффициент использования диоксида кремния является наиболее важным, поскольку он представляет собой наибольший компонент по массе в смеси для синтеза. В промышленном синтезе цеолита коэффициент использования диоксида кремния должен составлять более чем 30%, например более чем 40% или даже более чем 50%. Коэффициент использования диоксида кремния можно 45 вычислять делением соотношения диоксида кремния и оксида алюминия (SAR) продукта на SAR смеси для синтеза, исключая затравочный материал.

Затем закристаллизованный материал необязательно обрабатывают, по меньшей мере, одним способом, выбранным из выделения, промывания и сушки. Выделение

закристаллизованного продукта осуществляют, используя хорошо известные способы, такие как способы фильтрации, ультрафильтрации, диафильтрации, центрифугирования и/или декантации, причем способы фильтрации могут включать стадии фильтрации при пониженном и/или повышенном давлении.

После описанных выше процедур фильтрации, промывания и сушки закристаллизованный продукт представляет собой чистую фазу цеолита бета.

Что касается необязательных стадий промывания, подходящие реагенты, которые можно использовать, включают воду, спирты, такие как метанол, этанол или пропанол, или их смеси. Как правило, выделенный и очищенный цеолитный материал промывают до тех пор, пока pH раствора после промывания не составит от 6 до 8.

Способ может включать дополнительную стадию удаления любого остаточного натрия из продукта. Это обычно осуществляют в процессе ионного обмена, используя известные соли или подобные соединения, в том числе соли аммония, содержащие анионы Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- . В одном варианте осуществления остаточный натрий удаляют, суспендируя продукт в растворе желательной соли, такой как NH_4NO_3 , например, суспендируя твердое вещество, по меньшей мере, один раз в растворе NH_4NO_3 (3,6M).

В одном варианте осуществления продукт можно дополнительно направлять на стадию ионного обмена и/или пропитывания, чтобы увеличивать количество металла или вводить, по меньшей мере, один дополнительный металл.

Помимо изобретенного способа изготовления и изобретенного цеолита бета, описан способ использования описанного изобретенного цеолита бета. Например, типичный отработавший газ дизельного двигателя содержит приблизительно от 2 до 15 об.% кислорода и приблизительно от 20 до 500 объемных частей на миллион оксидов азота (обычно представляют собой смесь NO и NO_2). Восстановление оксидов азота аммиаком с образованием азота и H_2O могут катализировать активированные металлами цеолиты, следовательно, данный способ часто называют термином «селективное каталитическое восстановление (SCR) оксидов азота».

Таким образом, описан также способ селективного каталитического восстановления оксидов азота в отработавшем газе. В одном варианте осуществления способ включает: по меньшей мере, частичный контакт отработавших газов с изделием, включающим металлосодержащий цеолит бета, имеющий SAR от 5 до 20, где цеолит бета изготавливают без органического структурообразующего агента (SDA), и металл представляет собой железо и/или медь в количестве, составляющем, по меньшей мере, 1,0 мас.%, например, в количестве, составляющем от 1 до 10 мас.%.

Следует отметить, что стадию контакта можно осуществлять в присутствии аммиака, мочевины или образующего аммиак соединения. Неограничительные примеры образующих аммиак соединений включают карбамат аммония, формиат аммония, карбонат аммония и аммиачные комплексы металлов. Следует отметить, что любое соединение, которое способно образовывать аммиак, можно использовать на стадии контакта, описанной в настоящем документе. В данном варианте осуществления стадию контакта осуществляют, как правило, в присутствии углеводородного соединения.

В одном варианте осуществления изделие, описанное в настоящем документе, может находиться в форме канальчатой или ячеистой структуры, уплотненного слоя, микросфер или структурных элементов. Уплотненный слой может включать шарики, гранулы, зерна, таблетки, экструдаты, другие частицы или их сочетания. Структурные элементы могут находиться в форме пластинок или трубок. Кроме того, канальчатую или ячеистую структуру или структурный элемент можно получать путем экструзии смеси, содержащей

цеолит бета.

В одном варианте осуществления металлосодержащий цеолит бета, описанный в настоящем документе, проявляет конверсию NO_x , составляющую, по меньшей мере, 40% при 200°C для селективного каталитического восстановления образующим аммиак соединением после выдерживания при 700°C в течение 16 часов в присутствии до 10 об.% водяного пара.

Таким образом, в одном варианте осуществления описан также способ SCR оксидов азота в отработавших газах, который включает, по меньшей мере, частичный контакт отработавшего газа с цеолитом бета, описанным в настоящем документе. Чтобы уменьшить выбросы оксидов азота, содержащихся в различных отработавших газах, аммиак, как правило, вводят в газовый поток, содержащий оксиды азота. В одном варианте осуществления настоящего изобретения аммиак используют, чтобы образовать газовый поток, в котором при контакте с изобретенным цеолитом бета при повышенных температурах катализируется восстановление оксидов азота.

В одном варианте осуществления можно использовать раствор мочевины для введения аммиака в газовый поток. Это является особенно актуальным при использовании в устройствах для нейтрализации отработавших газов автомобилей и стационарных устройствах для восстановления NO_x .

Неограничительные примеры типов отходящих газов, которые можно обрабатывать описанными цеолитами, включают отработавшие газы автомобилей, включая дорожные и внедорожные модели, которые содержат дизельные двигатели. Кроме того, можно обрабатывать отходящие газы из стационарных источников, таких как электростанции, стационарные дизельные двигатели и работающие на угле установки. Таким образом, описаны также способы обработки выбросов отходящих газов, таких как отходящие газы автомобилей или отходящие газы из стационарных источников.

Цеолит бета согласно настоящему изобретению можно использовать в форме тонкого порошка, который содержит в качестве компонента смеси или покрытия подходящий жаропрочный связующий материал, такой как оксид алюминия, бентонит, диоксид кремния, или двойной оксид кремния и алюминия, и его превращают в суспензию, которую наносят на подходящую жаропрочную подложку. В одном варианте осуществления несущая подложка может иметь ячеистую структуру. Такие носители хорошо известны в технике тем, что содержат множество тонких параллельных сквозных отверстий для прохождения газов. Неограничительные примеры материалов, используемых для изготовления ячеистой структуры, включают кордиерит, муллит, карбид кремния, оксид алюминия, диоксид титана, диоксид циркония, диоксид кремния, двойной оксид алюминия и кремния, двойной оксид алюминия и циркония, нержавеющую сталь, сплав Fe-Cr-Al и их сочетания.

В еще одном варианте осуществления цеолит бета можно использовать в дискретных формах (в отличие от покрытия на подложке). Неограничительные примеры таких форм включают зерна, таблетки или частицы любой другой подходящей формы, например, для использования в уплотненном слое. Цеолит бета согласно настоящему изобретению можно также изготавливать в виде формованных частиц, таких как пластинки, трубки и т.п.

Помимо предмета, обсуждаемого выше, настоящее изобретение включает ряд других примерных отличительных признаков, таких как признаки, разъясняемые далее в настоящем документе. Следует понимать, что как приведенное выше описание, так и последующее далее описание представляют собой исключительно примеры.

Примеры

Пример 1. Синтез не содержащего органических материалов цеолита бета (SAR=10,3) и последующее замещение Fe для изготовления Fe-бета (4,0 мас.% Fe, SAR=10,3)

Смешивали воду, NaOH (50%) и алюминат натрия (23,5% Al_2O_3 , 19,6% Na_2O). Гель диоксида кремния (PQ Corporation) добавляли в раствор и интенсивно перемешивали в течение 1 часа. Наконец, имеющийся в продаже цеолит бета (Zeolyst International) в количестве 5 мас.% по отношению к содержанию диоксида кремния в суспензии добавляли к смеси и перемешивали в течение 30 минут. Гель имел следующий молярный состав:

15,0 SiO_2 :1,0 Al_2O_3 :3,8 Na_2O :259 H_2O

Гель загружали в калориметрическую бомбу Парра (Parr) объемом 45 мл и нагревали в статических условиях при 125°C в течение 120 часов. После охлаждения продукт выделяли путем фильтрации и промывания. Рентгеновская дифрактограмма продукта показала чистую фазу цеолита бета.

Для удаления остаточного натрия твердое вещество суспендировали в растворе 3,6M NH_4NO_3 и перемешивали при 90°C в течение 2 часов. Данный процесс обмена с NH_4NO_3 повторяли дважды. После фильтрации, промывания и сушки конечный продукт имел соотношение диоксида кремния и оксида алюминия (SAR), составляющее 10,3. Удельная поверхность продукта по методу BET составляла 665 $\text{m}^2/\text{г}$ и объем микропор составлял 0,23 $\text{cm}^3/\text{г}$.

Затем образец подвергали ионному обмену с раствором FeSO_4 при 70°C в течение 2 часов. После фильтрации, промывания и сушки продукт Fe-бета содержал 4,0 мас.% Fe.

После паровой обработки при 700°C в течение 16 часов 10% паровоздушной смесью удельная поверхность материала по методу BET составляла 461 $\text{m}^2/\text{г}$, и объем микропор составлял 0,15 $\text{cm}^3/\text{г}$.

Пример 2 (сравнительный). Синтез цеолита Fe-бета (1,0 мас.% Fe, SAR=25) ионным обменом в водном растворе

Товарный цеолит бета от фирмы Zeolyst (CP 814E, SAR=25) подвергали ионному обмену с раствором FeCl_2 при 80°C в течение 2 часов. После фильтрации, промывания и сушки продукт Fe-бета имел 1,0 мас.% Fe, удельную поверхность по методу BET 693 $\text{m}^2/\text{г}$ и объем микропор 0,19 $\text{cm}^3/\text{г}$.

После паровой обработки при 700°C в течение 16 часов 10% паровоздушной смесью удельная поверхность материала составляла 590 $\text{m}^2/\text{г}$, и объем микропор составлял 0,16 $\text{cm}^3/\text{г}$.

Пример 3. Синтез не содержащего органических материалов цеолита бета

Смешивали воду, NaOH (50%) и алюминат натрия (23,5% Al_2O_3). Гель диоксида кремния (PQ Corporation) добавляли в раствор и интенсивно перемешивали в течение 1 часа. Наконец, имеющийся в продаже цеолит бета (Zeolyst International) в количестве 10 мас.% по отношению к содержанию диоксида кремния в суспензии добавляли к смеси и перемешивали в течение 24 часов. Гель имел следующий молярный состав.

32,8 SiO_2 :1,0 Al_2O_3 :9,2 Na_2O :794 H_2O .

Гель загружали в автоклав Парра объемом 2 л и нагревали при 125°C в течение 47 часов в статических условиях. После охлаждения продукт отделяли фильтрацией и промывали. Рентгеновская дифрактограмма продукта показала чистую фазу цеолита

бета.

Для удаления остаточного натрия твердое вещество суспендировали в растворе 3,6М NH_4NO_3 и перемешивали при 90°C в течение 2 часов. Данный процесс обмена с NH_4NO_3 повторяли дважды. Свойства материала после фильтрации, промывания и сушки представлены в таблице 1.

Затем образец подвергали ионному обмену с раствором FeSO_4 при 70°C в течение 2 часов, после чего осуществляли фильтрацию, промывание и сушку. Содержание Fe, удельная поверхность и объем микропор представлены в таблице 2.

Пример 4. Синтез не содержащего органических материалов цеолита бета

Смешивали воду, NaOH (50%) и алюминат натрия (23,5% Al_2O_3). Гель диоксида кремния (PQ Corporation) добавляли в раствор и интенсивно перемешивали в течение 1 часа. Наконец, имеющийся в продаже цеолит бета (Zeolyst International) в количестве 10 мас.% по отношению к содержанию диоксида кремния в суспензии добавляли к смеси и перемешивали в течение 24 часов. Гель имел следующий молярный состав.

22,0 SiO_2 :1,0 Al_2O_3 :6,2 Na_2O :337 H_2O .

Гель загружали в автоклав Парра объемом 2 л и нагревали при 125°C в течение 52 часов при перемешивании со скоростью 100 об/мин. После охлаждения продукт отделяли фильтрацией и промывали. Рентгеновская дифрактограмма продукта показала чистую фазу цеолита бета.

Для удаления остаточного натрия твердое вещество суспендировали в растворе 3,6М NH_4NO_3 и перемешивали при 90°C в течение 2 часов. Данный процесс обмена с NH_4NO_3 повторяли дважды. Свойства материала после фильтрации, промывания и сушки представлены в таблице 1.

Затем образец подвергали ионному обмену с раствором FeSO_4 при 70°C в течение 2 часов, после чего осуществляли фильтрацию, промывание и сушку. Содержание Fe, удельная поверхность и объем микропор представлены в таблице 2.

Замещенный NH_4 цеолит бета из данного примера также подвергали ионному обмену для получения различных содержаний Fe, используя растворы FeSO_4 при 20°C в течение 2 часов, после чего осуществляли фильтрацию, промывание и сушку.

Замещенный NH_4 цеолит бета из данного примера также подвергали ионному обмену с нитратом меди для получения образца, содержащего 4,8% Cu.

Таблица 1
Свойства образцов замещенного NH_4 , не содержащего органических материалов цеолита бета

Пример	1	2	3	4
Размер кристаллов (мкм)	0,4-0,06	0,1	0,1-0,3	0,2-0,5
SAR (молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)	10,3	23	10,8	9,3
Удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$)	665	696	679	672
Объем микропор ($\text{см}^3/\text{г}$)	0,23	0,18	0,23	0,23
Кислотность (ммоль/г)	2,1	1,0	2,1	2,0
Коэффициент использования диоксида кремния в синтезе (%)	69	-	33	42

Таблица 2
Свойства образцов замещенного Fe цеолита бета в свежей форме и после паровой обработки при 700°C в течение 16 часов 10%-ной паровоздушной смесью

Пример	1	2	3	4
Fe (мас.%)	4,0	1,0	3,4	2,0
Свежий образец				

Удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$)		693	621	624
Объем микропор ($\text{см}^3/\text{г}$)		0,19	0,21	0,22
Образец, обработанный при 700°C в течение 16 часов 10%-ной паровоздушной смесью				
Удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$)	461	590	476	494
Объем микропор ($\text{см}^3/\text{г}$)	0,15	0,16	0,16	0,16
Коэффициент сохранения удельной поверхности (%)		85	77	79

Пример 5 (сравнительный). Синтез Fe-морденита (1,5 мас.% Fe, SAR=14) ионным обменом в водном растворе.

Товарный морденитный цеолит от фирмы Zeolyst (SAR=14) подвергали ионному обмену с FeSO_4 при 70°C в течение 2 часов. После фильтрации, промывания и сушки продукт Fe-морденит имел 1,5 мас.% Fe, удельную поверхность по методу BET 522 $\text{м}^2/\text{г}$ и объем микропор 0,19 $\text{см}^3/\text{г}$.

После паровой обработки при 700°C в течение 16 часов 10% паровоздушной смесью удельная поверхность материала составляла 460 $\text{м}^2/\text{г}$, и объем микропор составлял 0,15 $\text{см}^3/\text{г}$.

Пример 6 (сравнительный). Синтез цеолита Fe-Y (1,5 мас.% Fe, SAR=5,5) ионным обменом в водном растворе.

Товарный цеолит Y от фирмы Zeolyst (CBV 500, SAR=5,5) подвергали обмену с ионами Fe. После фильтрации, промывания и сушки, продукт Fe-Y имел 1,5 мас.% Fe, удельную поверхность по методу BET 759 $\text{м}^2/\text{г}$ и объем микропор 0,27 $\text{см}^3/\text{г}$.

Селективное каталитическое восстановление (SCR) NO аммиаком с ферриалюмосиликатными цеолитами

Величины активности цеолитов Fe-бета в конверсии NO с использованием NH_3 в качестве восстановителя оценивали в реакторе проточного типа. Образцы порошкообразного цеолита уплотняли, просеивали, получая фракцию 35/70 меш (0,5/0,2 мм) и загружали в кварцевый трубчатый реактор. Газовый поток содержал 500 частей на миллион NO, 500 частей на миллион NH_3 , 5% O_2 , и остаток представлял собой N_2 . Часовая объемная скорость (SV) для всех реакций составляла 60000 ч^{-1} . Температуру реактора повышали, и конверсию NO определяли инфракрасным анализатором в каждом температурном интервале. Фиг. 1 сравнивает SCR NO с аммиаком NH_3 на образцах цеолита Fe-бета после паровой обработки при 700°C в течение 16 часов 10% паровоздушной смесью.

Ультрафиолетовая спектроскопия с преобразованием Фурье (FT-UV) железосодержащих цеолитов

Фиг. 12 и 13 представляют ультрафиолетовые спектры, зарегистрированные при температуре окружающей среды в диапазоне от 200 до 400 нм после паровой обработки содержащих Fe образцов, которые откачивали на месте применения при 400°C. Данные спектры подвергали деконволюции до 5 гауссовских (Gauss) пиков с центрами при 192, 209, 228, 266 и 308 нм (отклонение +/- 10 нм для каждого пика) с точностью приближения $R^2 > 0,99$. Площади пиков, а также процентные доли площадей пиков представлены в таблице 3. Пики с центрами ниже 300 нм обусловлены изолированными центрами Fe, в то время как пики выше 300 нм обусловлены олигомерными центрами Fe. Замещенные Fe материалы с различным содержанием Fe на основе цеолита бета, изготовленного в примере 4, содержали более чем 80% Fe в виде изолированных центров Fe, в то время

как образец в сравнительном пример 2 содержал 73% изолированных центров.

Таблица 3 Результаты интегрирования пиков по данным ультрафиолетовых спектров на фиг. 13					
Пример	4	4	4	4	2
Fe (мас.%)	0,6	1,0	1,7	2,0	1,0
Конверсия NO _x при 200°C (%)	19	38	55	84	28
Суммарная площадь (КМ·нм)	105	184	287	350	140
Положение пика	Площадь (КМ·нм)	Площадь (КМ·нм)	Площадь (КМ·нм)	Площадь (КМ·нм)	Площадь (КМ·нм)
192 нм	6	5	7	7	12
209 нм	21	40	55	87	13
228 нм	27	47	73	101	33
266 нм	33	62	97	98	44
308 нм	19	31	55	57	38
Положение пика	Площадь (%)	Площадь (%)	Площадь (%)	Площадь (%)	Площадь (%)
192 нм	5	3	3	2	9
209 нм	20	22	19	25	9
228 нм	26	25	25	29	24
266 нм	31	33	34	28	31
308 нм	18	17	19	16	27
Процентная доля изолированных центров Fe (до 300 нм)	82	83	81	84	73

Активность селективного каталитического восстановления аммиаком (NH₃-SCR) хорошо коррелирует с площадями пиков в ультрафиолетовом спектре с центрами при 209 и 228 нм, т.е. чем больше площади этих пиков, тем более активным является материал. Например, цеолит бета в примере 4, содержащий 1,0% Fe, имеет площади пиков, составляющие 40 и 47 единиц площади Кубелки-Мунка (Kubelka-Munk) (КМ·нм) при 209 и 228 нм, соответственно, и 38% конверсию NO_x при 200°C. Цеолит бета в примере 4, содержащий 1,7% Fe, имеет площади пиков, составляющие 55 и 73 единиц КМ·нм при 209 и 228 нм, соответственно, и конверсию NO_x 55%. Цеолит бета в примере 4, содержащий 2,0% Fe, имеет площади пиков, составляющие 87 и 101 единиц КМ·нм при 209 и 228 нм, соответственно, и конверсию NO_x 84%. Увеличение конверсии NO_x происходит одновременно с увеличением площадей пиков при 209 и 228 нм, что дает основания предполагать связь этих пиков с активными центрами для NH₃-SCR в этих материалах.

Если не определены другие условия, все числа, выражающие количества ингредиентов, условия реакции и другие параметры, используемые в настоящем описании и формуле изобретения, следует понимать как модифицированные во всех случаях термином «приблизительно». Соответственно, если не определено противоположное условие, численные параметры, приведенные в настоящем описании и прилагаемой формуле изобретения, представляют собой приближения, которые могут изменяться в зависимости от желательных свойств, которые должны быть получены посредством настоящего изобретения.

Другие варианты осуществления настоящего изобретения станут очевидными для специалистов в данной области техники после ознакомления с описанием и практикой изобретения, описанного в данном документе. Это описание и примеры следует рассматривать исключительно в качестве примеров, поскольку действительный объем и идея настоящего изобретения определяет следующая формула изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Способ синтеза содержащего железо цеолита бета с молярным соотношением

диоксида кремния и оксида алюминия (SAR), составляющим от 5 до 20, без органического структурообразующего агента (SDA), за исключением каких-либо затравочных материалов, в котором указанный цеолит бета имеет коэффициент использования диоксида кремния, составляющий более чем 30% по отношению к смеси для синтеза, в котором железо присутствует в количестве, составляющем по меньшей мере 0,5 мас.%, и по меньшей мере 60% железа присутствует в виде изолированного катиона в центре обмена, при этом способ включает

получение водного раствора, содержащего NaOH, источник оксида алюминия и источник диоксида кремния,

добавление затравочных кристаллов цеолита бета к указанному раствору, перемешивание раствора до образования геля, нагрев указанного геля с получением цеолита бета, промывку полученного цеолита бета для удаления остаточного натрия, введение в цеолит железа путем проведения ионного обмена в растворе в две стадии, на первой стадии с ионами аммония, на второй стадии с ионами железа, фильтрацию, промывку, сушку и термопаровую обработку.

2. Способ по п.1, в котором получение водного раствора, содержащего NaOH, источник оксида алюминия и источник диоксида кремния включает:

получение водного раствора, содержащего NaOH и источник оксида алюминия, добавление источника диоксида кремния в раствор и перемешивание раствора с получением раствора, содержащего NaOH, источник оксида алюминия и источник диоксида кремния.

3. Способ по п.1 или 2, в котором источник оксида алюминия выбирают из алюмината натрия, гидроксида алюминия, оксида алюминия, нитрата алюминия, сульфата алюминия и их сочетаний, а источник диоксида кремния выбирают из геля диоксида кремния или золя диоксида кремния, силиката натрия, метасиликата натрия, коллоидного диоксида кремния, осаждённого диоксида кремния, двойного оксида кремния и алюминия и их сочетаний.

4. Способ по п.1 или 2, в котором затравочные кристаллы цеолита бета добавляют в количестве от 1 до 15 мас.%.

5. Способ по п.1 или 2, в котором раствор, содержащий затравочные кристаллы цеолита бета, перемешивают в течение периода времени от 30 минут до 48 часов с образованием геля.

6. Способ по п.1 или 2, в котором гель нагревают при температуре от 100 до 200°C в течение времени от 24 до 200 ч.

7. Способ по п.1 или 2, в котором содержащий железо цеолит бета имеет коэффициент использования диоксида кремния более чем 50% от смеси для синтеза.

8. Способ по п.1 или 2, в котором указанное железо присутствует в количестве, составляющем от 1,0 до 10,0 мас.% суммарной массы указанного материала.

9. Способ по п.1 или 2, в котором указанный цеолит бета имеет SAR, составляющее от 5 до 11.

10. Способ по п.1 или 2, с условием, что, если указанный цеолит бета содержит какой-либо органический структурообразующий агент (SDA) в пористой структуре, он произошел от затравочного материала во время синтеза.

11. Способ по п.1 или 2, в котором указанное железо вводят в виде жидкой фазы или твердой фазы.

12. Способ по п.1 или 2, в котором указанное железо присутствует в количестве, составляющем от 1,0 до 10 мас.%, предпочтительно от 2,0 до 10,0 мас.% от суммарной

массы указанного материала.

13. Способ по п.1 или 2, в котором указанное железо присутствует в количестве, составляющем от 3,0 до 8 мас.% от суммарной массы указанного материала.

14. Способ по п.1 или 2, в котором указанный цеолит бета имеет размер кристаллов, составляющий более чем 0,1 мкм.

15. Способ по п.1 или 2, в котором указанный цеолит имеет размер кристаллов, составляющий от 0,2 до 5 мкм, предпочтительно от 0,2 до 1 мкм.

10

15

20

25

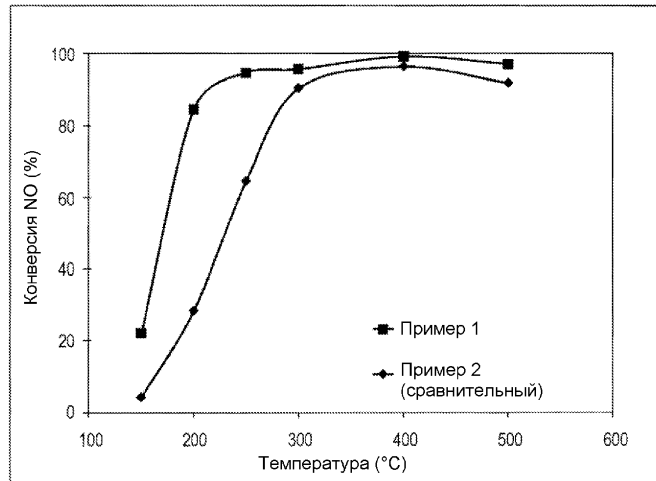
30

35

40

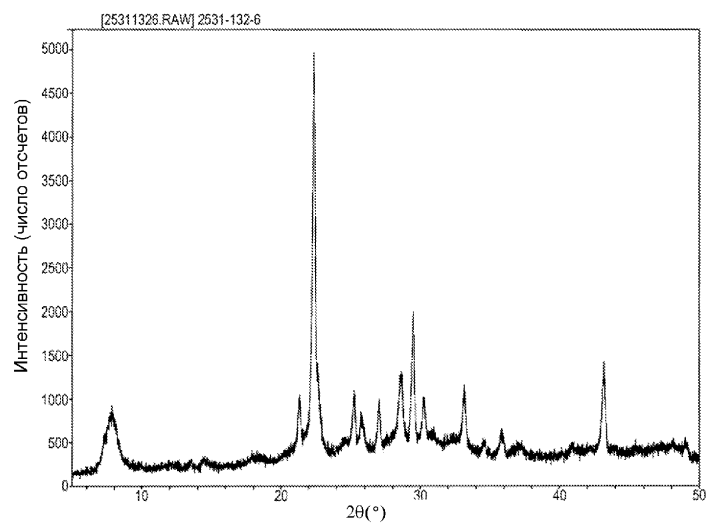
45

1/13



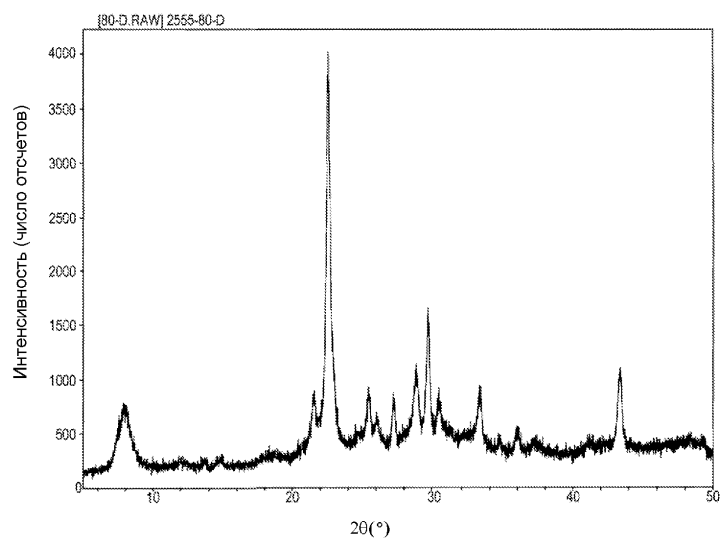
Фиг. 1

2/13



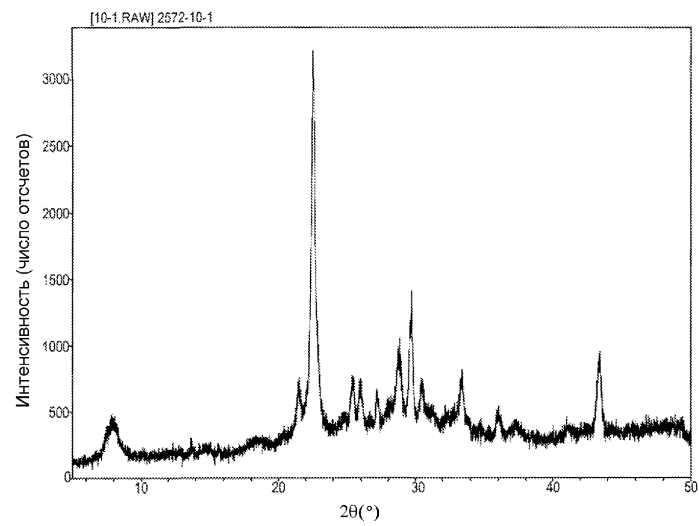
Фиг. 2

3/13



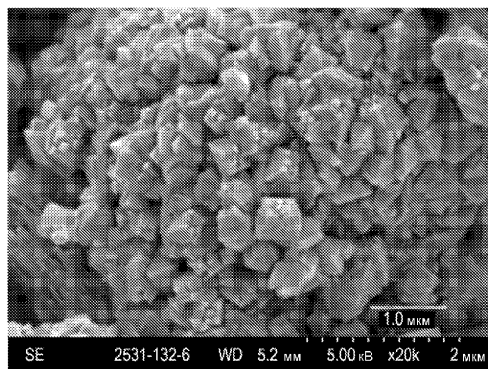
Фиг. 3

4/13



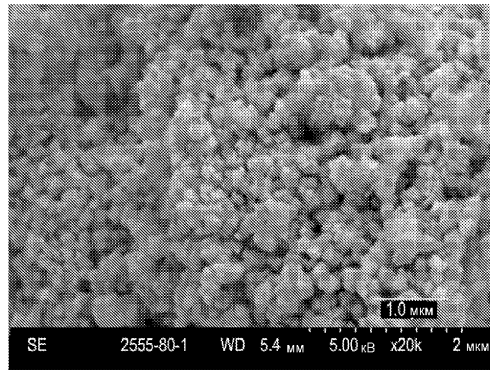
Фиг. 4

5/13



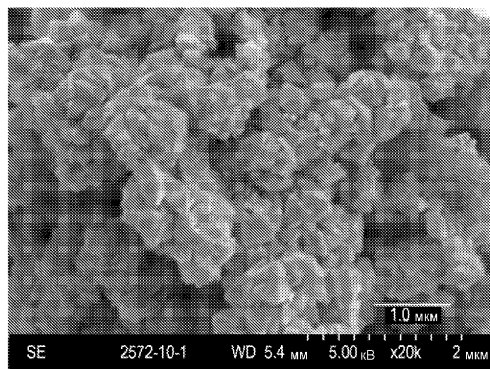
Фиг. 5

6/13



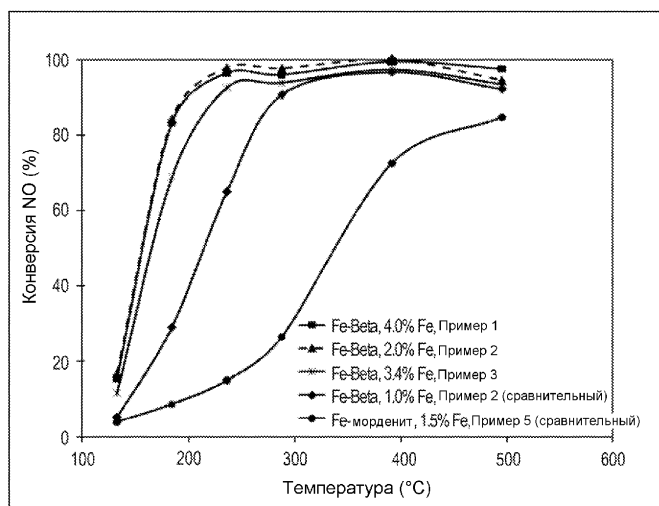
Фиг. 6

7/13



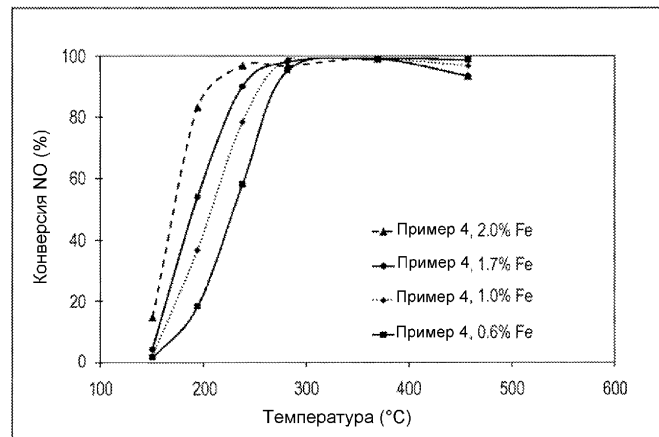
Фиг. 7

8/13



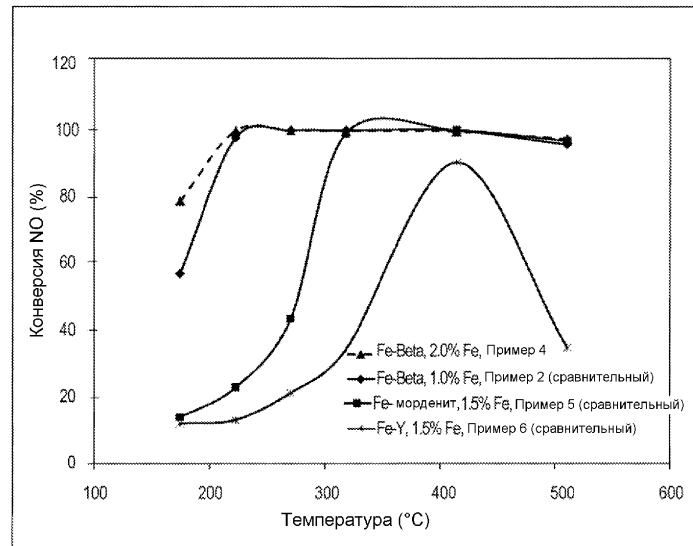
Фиг. 8

9/13



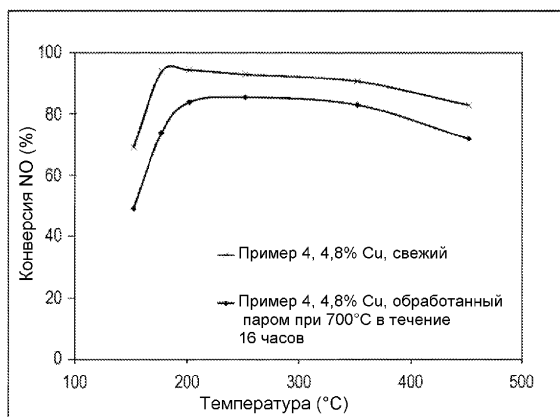
Фиг. 9

10/13



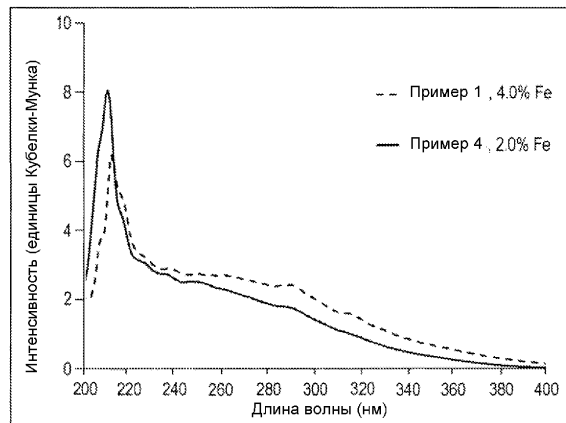
Фиг. 10

11/13



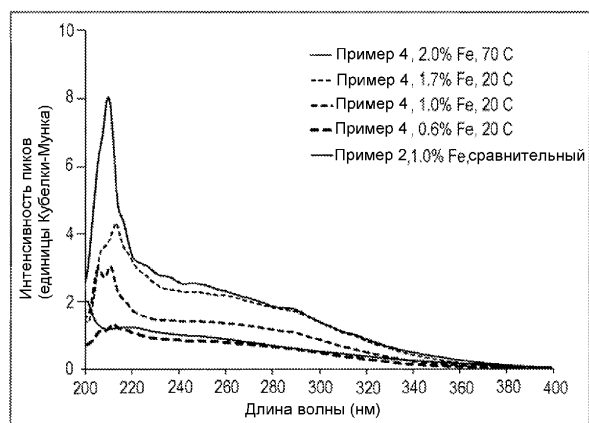
Фиг. 11

12/13



Фиг. 12

13/13



Фиг. 13