



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104245583 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201380017744.8

(22)申请日 2013.02.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104245583 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据

12154075.1 2012.02.06 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2013/050985 2013.02.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/118064 EN 2013.08.15

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 S·多伊尔莱因 S·毛雷尔

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.

C01B 39/06(2006.01)

B01J 29/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 1439457 A, 2003.09.03,

WO 2011/157839 A1, 2011.12.22,

CN 1658956 A, 2005.08.24,

CN 1182376 A, 1998.05.20,

CN 102240570 A, 2011.11.16,

WO 2010/146156 A1, 2010.12.23,

万颖等.含金属分子筛上NO_x 选择性催化还原研究进展I含非贵金属分子筛体系.《分子催化》.2002,第16卷(第2期),

孟祥举等.无有机模板剂条件下合成沸石催化材料.《催化学报》.2009,第30卷(第9期),

审查员 张聪

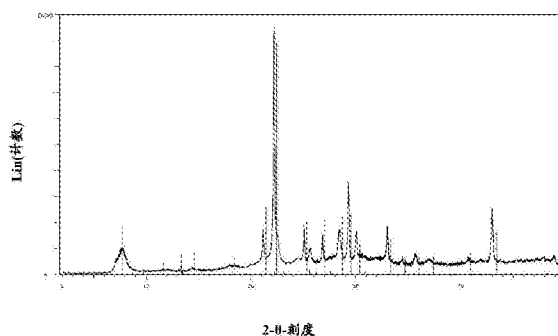
权利要求书3页 说明书24页 附图2页

(54)发明名称

用于处理包含氮氧化物的气流的方法和设
备

(57)摘要

本发明涉及处理包含氮氧化物的气流的方法,所述方法包括如下步骤:(1)提供包含一种或多种氮氧化物的气流;(2)使步骤(1)中提供的气流与具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料接触以使一种或多种氮氧化物反应;其中沸石材料可由无有机模板合成方法得到,以及用于处理包含氮氧化物的气流的设备。



1. 处理包含氮氧化物的气流的方法,所述方法包括如下步骤:

(1) 提供包含作为氮氧化物的 N_2O 和 NO_x 的气流;

(2) 使步骤(1)中提供的气流与具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料接触以使氮氧化物反应;

其中沸石材料可由无有机模板合成方法得到,其中步骤(1)中提供的气流进一步包含一种或多种还原剂,其中还原剂不包含氨和/或脲,其中所述一种或多种还原剂包含一种或多种烃,并且其中步骤(2)中气流与含过渡金属沸石材料的接触在380-420℃的温度下进行。

2. 根据权利要求1的方法,其中步骤(1)中提供的气流包含10-10,000ppmv的量的 N_2O 。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中步骤(1)中提供的气流包含50-5,000ppmv的量的 NO_x 。

4. 根据权利要求1或2的方法,其中步骤(1)中提供的气流包含1:50-5:1的 $NO_x:N_2O$ 摩尔比的 N_2O 和 NO_x 。

5. 根据权利要求1或2的方法,其中一种或多种还原剂包含一种或多种 C_1-C_6 链烷烃。

6. 根据权利要求1或2的方法,其中一种或多种还原剂与氮氧化物的化学计量比为0.05-50。

7. 根据权利要求1或2的方法,其中步骤(1)中提供的气流包含0-10体积%氧气。

8. 根据权利要求1或2的方法,其中步骤(1)中提供的气流包含0-10体积% H_2O 。

9. 根据权利要求1的方法,其中步骤(1)中提供的气流包含一种或多种废气。

10. 根据权利要求1的方法,其中步骤(1)中提供的气流包含来自内燃机的一种或多种废气。

11. 根据权利要求9或10的方法,其中包含在步骤(1)中提供的气流中的一种或多种废气未预先经受用于削减 N_2O 和/或 NO_x 的催化处理程序。

12. 根据权利要求1或2的方法,其中步骤(2)中气流与含过渡金属沸石材料的接触在390-410℃的温度下进行。

13. 根据权利要求1或2的方法,其中步骤(2)中气流与含过渡金属沸石材料的接触在1-50巴的压力下进行。

14. 根据权利要求1或2的方法,其中所述方法为连续方法。

15. 根据权利要求1的方法,其中包含在沸石材料中的一种或多种过渡金属选自Co、Ni、Cu、Fe、Ag、Au、Pt、Pd、Rh及其两种或更多种的组合。

16. 根据权利要求1的方法,其中一种或多种过渡金属作为非骨架元素包含在沸石材料中。

17. 根据权利要求1的方法,其中沸石材料的BEA型骨架结构包含 YO_2 和 X_2O_3 ,其中Y为四价元素,且X为三价元素。

18. 根据权利要求1的方法,其中Y选自Si、Sn、Ti、Zr、Ge及其两种或更多种的混合物。

19. 根据权利要求1的方法,其中X选自Al、B、In、Ga及其两种或更多种的混合物。

20. 根据权利要求1的方法,其中 $YO_2:X_2O_3$ 摩尔比为2-100。

21. 根据权利要求1的方法,其中一种或多种过渡金属与包含在BEA型骨架结构中的 X_2O_3 的摩尔比为0.005-10。

22. 根据权利要求1的方法,其中具有BEA型骨架结构的沸石材料的X-射线衍射图包含

至少以下反射：

强度(%)	衍射角 $2\theta/^{\circ}$ [Cu K (α_1)]
[11-31]	[21.07-21.27]
100	[22.12-22.32]
[13-33]	[25.01-25.21]
[17-37]	[25.53-25.73]
[13-33]	[26.78-26.98]
[11-31]	[28.39-28.59]
[22-42]	[29.24-29.44]
[6-26]	[30.00-30.20]
[9-29]	[32.86-33.26]
[11-31]	[42.90-43.30]

其中100%涉及X-射线粉末衍射图中最大峰的强度。

23. 根据权利要求1的方法,其中具有BEA型骨架结构的沸石材料包含 β 沸石。

24. 根据权利要求1的方法,其中含过渡金属沸石材料包含在模制品中。

25. 用于处理包含作为氮氧化物的 N_2O 和 NO_x 的气流的设备,所述设备包含:

(i) 用于与待处理气流的流体接触的催化剂床;

其中催化剂床包含具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料,沸石材料可由无有机模板合成方法得到,

(ii) 在催化剂床上游提供的一个或多个装置,该装置用以将一种或多种还原剂注入气流中,

其中步骤(1)中提供的气流进一步包含一种或多种还原剂,其中还原剂不包含氨、脲或者氨或脲的任何衍生物,其中所述一种或多种还原剂包含一种或多种烃,并且其中步骤(2)中气流与含过渡金属沸石材料的接触在380-420 $^{\circ}C$ 的温度下进行。

26. 根据权利要求25的设备,其中催化剂床为固定床催化剂或流化床催化剂。

27. 根据权利要求25的设备,其中包含在沸石材料中的一种或多种过渡金属选自Co、Ni、Cu、Fe、Ag、Au、Pt、Pd、Rh及其两种或更多种的组合。

28. 根据权利要求25的设备,其中一种或多种过渡金属作为非骨架元素包含在沸石材料中。

29. 根据权利要求25的设备,其中沸石材料的BEA型骨架结构包含 YO_2 和 X_2O_3 ,其中Y为四价元素,且X为三价元素。

30. 根据权利要求25的设备,其中Y选自Si、Sn、Ti、Zr、Ge及其两种或更多种的混合物。

31. 根据权利要求25的设备,其中X选自Al、B、In、Ga及其两种或更多种的混合物。

32. 根据权利要求25的设备,其中 $YO_2:X_2O_3$ 摩尔比为2-100。

33. 根据权利要求25的设备,其中一种或多种过渡金属与包含在BEA型骨架结构中的 X_2O_3 的摩尔比为0.005-10。

34. 根据权利要求25的设备,其中具有BEA型骨架结构的沸石材料的X-射线衍射图包含至少以下反射:

强度(%)	衍射角 $2\theta/^{\circ}$ [Cu K (α_1)]
-------	--

[11-31]	[21.07-21.27]
100	[22.12-22.32]
[13-33]	[25.01-25.21]
[17-37]	[25.53-25.73]
[13-33]	[26.78-26.98]
[11-31]	[28.39-28.59]
[22-42]	[29.24-29.44]
[6-26]	[30.00-30.20]
[9-29]	[32.86-33.26]
[11-31]	[42.90-43.30]

其中100%涉及X-射线粉末衍射图中最大峰的强度。

35. 根据权利要求25的设备,其中具有BEA型骨架结构的沸石材料包含 β 沸石。

36. 根据权利要求25的设备,其中含过渡金属沸石材料包含在模制品中。

用于处理包含氮氧化物的气流的方法和设备

[0001] 本发明涉及处理包含氮氧化物的气流,特别是处理包含 N_2O 和/或 NO_x 的气流的方法。此外,本发明涉及用于处理包含氮氧化物的气流,特别是包含 NO_x 和/或 N_2O 的气流的设备。

[0002] 引言

[0003] 在废气处理领域中,特别是在包含氮氧化物的废气流的处理中,相当多地注意包含 NO_x 和 N_2O 二者的废气流。在这种情况下,这类废气流中的 N_2O 削减与其中 NO_x 的脱除一样重要,例如通过选择性催化还原(SCR)。鉴于 N_2O 是强大的温室气体这一事实,这特别适用,其加热大气的能力与突出的温室气体 CO_2 高约310倍。因此,避免 N_2O 排放在对抗温室效应的当前努力中特别重要。这很好地反映在 N_2O 排放目前考虑在 CO_2 排放交易中这一事实。此外,在几个国家制备了关于一氧化二氮排放的排放阈值。

[0004] 根据目前的废气处理技术, NO_x 和 N_2O 的削减分别地进行。因此,在 NO_x 和 N_2O 废气处理的典型方法中, N_2O 在第一催化方法中在大于 $400^\circ C$ 的温度下热分解,其后然后将 NO_x 通过选择性催化还原使用氨处理以将其转变成氮气和水。在可选方法中,首先将 NO_x 通过选择性催化还原处理以除去它,其后将 N_2O 选择性反应以削减它。后一种方法的优点是它可在较低温度下,特别是在 $300-450^\circ C$ 的温度下进行。

[0005] 在两种情况下,含过渡金属沸石通常用作用于削减 N_2O 的催化剂,特别是因为这类催化剂显示出对通常包含在待处理气流中的水和氧气的高抗性。这对含铁沸石体系特别有效,所述沸石体系的催化活性可通过其蒸汽处理而进一步增强,导致沸石骨架脱铝。这类沸石不仅显示出高活性,而且此外容许在 NO_x 充当助催化剂的存在下通过其反应而削减成氮气和氧气。因此,DE 10112396 A1、DE 10226461 A1和DE 10 2005 022650 A1分别公开了包含 NO_x 和 N_2O 的废气的两步骤处理方法,其中将 N_2O 在第一步骤中使用铁沸石催化剂削减,其后然后使 NO_x 在随后的选择性催化还原处理中使用氨作为还原剂在另一含铁沸石催化剂的存在下分解。

[0006] 关于废气流中 NO_x 的处理,氨保持为作为其中所用选择性催化还原中的还原剂的第一选择。特别是,当使用氨作为SCR还原剂时,可实现 NO_x 与 NH_3 反应的显著高选择性。尽管检查其它还原剂,特别是氢气和烃作为可选物,所述还原剂反应性太高使得其大部分没有选择性地与待处理气体混合物中的氧气反应。

[0007] 另一方面,关于 N_2O 削减,这可使用更宽范围的还原剂实现,所述还原剂例如包括氢气、一氧化碳、氨和烃。然而,用于 N_2O 削减的所述反应要求存在于待处理气流中的任何 NO_x 的完全脱除,因为其任何痕量可能导致其中所用含过渡金属沸石催化剂的减活和选择性损失。WO 03/084646 A1例如公开了用于处理包含 NO_x 和 N_2O 的废气的两步骤方法,其中含氮还原剂用于第一步骤中以使用选择性催化还原完全除去 NO_x ,其后在第二催化还原步骤中使用烃、一氧化碳和/或氢气作为还原剂 N_2O 削减。

[0008] 因此,仍需要处理包含 NO_x 和 N_2O 的废气流的改进方法,特别是关于需要的催化步骤数目以及关于其中所用还原剂的类型。鉴于其中产生大量这些显著有害气体的大量应用,例如工业生产、发电厂或汽车运输,这特别适用。

[0009] 详述

[0010] 因此,本发明的目的是提供处理包含氮氧化物的气流,特别是包含 NO_x 和 N_2O 二者的那些的改进方法。因此,经由地发现通过使用尤其可由无有机模板合成方法得到的含过渡金属沸石材料,可提供包含氮氧化物的气流的非常有效的处理方法。特别是非常出乎意料地发现与常规沸石材料相比,这类具体沸石材料的使用不仅容许氮氧化物,特别是 N_2O 和 NO_x 的改进处理。此外非常惊讶地发现废气流中所含几种不同的氮氧化物,特别是 N_2O 和 NO_x 的同时处理可在单一工艺步骤中。此外,出乎意料地发现所述氮氧化物的单阶段处理也可以以非常有效的方式使用不同于本领域中已知且使用的含氮的那些的还原剂,特别是使用烃实现。

[0011] 因此,本发明涉及处理包含氮氧化物的气流的方法,所述方法包括如下步骤:

[0012] (1) 提供包含一种或多种氮氧化物的气流;

[0013] (2) 使步骤(1)中提供的气流与具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料接触以使一种或多种氮氧化物反应;

[0014] 其中沸石材料可由无有机模板合成方法得到。

[0015] 根据本发明,关于可在本发明方法中处理的氮氧化物不存在特别限制。此外,应当指出如本申请所用术语“处理”指一种或多种氮氧化物至一种或多种含氮和/或氧化合物的任何合适化学转化,其中优选一种或多种化学转化通过如步骤(2)中所提供的具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料催化。关于待在本发明方法中处理的气流中所含一种或多种氮氧化物转化成的一种或多种含氮和/或氧化合物,根据本发明,不存在关于由上述化学转化产生的化合物的数目和类型的限制。然而,根据本发明,优选一种或多种氮氧化物转化成的一种或多种含氮和/或氧化合物实质上不包含任何氮氧化物,其中如本申请所用术语“氮氧化物”通常指包含氮和氧的任何二元化合物,其中更优选术语“氮氧化物”指 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 NO_3 以及其两种或更多种的混合物,其中在特别优选的含义内,术语“氮氧化物”具体地指 N_2O 、 NO 、 NO_2 及其两种或更多种的混合物,其中甚至更优选术语“氮氧化物”指 N_2O 和/或 NO_x 。就这点而言,进一步指出如本申请所用术语“ NO_x ”指 NO 和/或 NO_2 ,特别是 NO 和 NO_2 的混合物。

[0016] 根据其中待处理气流中所含一种或多种氮氧化物包含 N_2O 和 NO_x 二者的本发明方法的特定实施方案,优选本发明方法的步骤(2)中的其处理包括 N_2O 的削减,其中 NO 可由平衡反应得到:

[0017] $\text{NO} + 0.5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$

[0018] 且其因此存在于气流中用作助催化剂以根据以下反应将 N_2O 转化成二氧化氮和氧气:

[0019] $\text{N}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$ 。

[0020] 此外,根据其中在步骤(2)中所述气流与具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料的接触期间一种或多种还原剂存在于气流中的实施方案,优选术语“处理”包括至少一种催化还原方法,其中一种或多种氮氧化物通过与一种或多种还原剂反应转化成一种或多种含氮和/或氧化合物而催化还原。特别地,根据其中 N_2O 和/或 NO_x 包含在待处理气流中的本发明方法的具体实施方案,术语“处理”包括 N_2O 和/或 NO_x 的选择性催化还原,特别包括 N_2O 和 NO_x 二者通过用存在于气流中的一种或多种还原剂催化转化而选择性催化还原。

[0021] 因此,根据本发明方法,优选待处理气流中所含一种或多种氮氧化物包含一种或多种选自 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 NO_3 及其两种或更多种的混合物的化合物,优选一种或多种选自 N_2O 、 NO 、 NO_2 及其两种或更多种的混合物的化合物,其中甚至更优选步骤(1)中提供的气流中所含一种或多种氮氧化物包含 N_2O 和/或 NO_x 。

[0022] 此外,根据本发明,关于在本发明方法中存在于待处理气流中的氮氧化物的数目和/或类型不存在一般限制,原则上同样适用于待处理气流所含一种或多种氮氧化物的量。因此,原则上任何可能量的氮氧化物可存在于本发明方法的步骤(1)中提供的气流中,条件是根据如本申请中所定义的本发明方法的特定或优选实施方案,一种或多种氮氧化物可在步骤(2)中通过气流与具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料接触而处理。

[0023] 然而,根据本发明,优选仅次要量的一种或多种氮氧化物包含在待处理气流中。因此,例如一种或多种氮氧化物的量优选包含在10-15,000ppmv的范围内,其中更优选气流包含50-7,000ppmv,更优选100-4,000ppmv,更优选150-3,000ppmv,甚至更优选200-2,000ppmv的量的一种或多种氮氧化物。根据本发明的特别优选实施方案,步骤(1)中提供的气流中所含一种或多种氮氧化物的量包含在250-1,500ppmv的范围内。

[0024] 在其中步骤(1)中提供的气流包含 N_2O 的本发明方法的特定实施方案中,根据本发明优选它的含量包含在10-10,000ppmv,更优选50-5,000ppmv,更优选100-3,000ppmv,更优选500-2,000ppmv,更优选700-1,500ppmv,甚至更优选900-1,100ppmv的范围内。根据其中步骤(1)中提供的气流包含 NO_x 的本发明方法的可选和/或进一步优选实施方案,优选 NO_x 以10-5,000ppmv,更优选50-2,000ppmv,更优选100-1,000ppmv,更优选150-800ppmv,更优选200-600ppmv,甚至更优选250-500ppmv的量包含在气流中。

[0025] 另一方面,根据其中步骤(1)中提供的气流包含 N_2O 和 NO_x 二者的本发明特别优选实施方案,进一步优选所述氮氧化物以20-15,000ppmv,更优选100-7,000ppmv,更优选200-4,000ppmv,更优选650-2,800ppmv,更优选900-2,100ppmv,甚至更优选1,150-1,600ppmv的量包含在步骤(2)中的待处理气流中。

[0026] 关于其中步骤(2)中的待处理气流包含两种或更多种氮氧化物的本发明方法实施方案,根据本发明关于两种或更多种氮氧化物的相对量以及因此气流中所含两种或更多种氮氧化物的摩尔比不存在特别限制。因此,根据其中气流包含两种或更多种氮氧化物的所述特定实施方案,可使用两种或更多种氮氧化物的任何可能的摩尔比,条件是一种或多种所述氮氧化物的处理可在本发明方法的步骤(2)中借助当气流与具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料接触时其化学转化实现。因此,例如根据其中步骤(1)中提供的气流包含 N_2O 和 NO_x 二者的本发明方法特别优选实施方案,关于气体混合物中所含 NO_x : N_2O 的摩尔比不存在特别限制。因此,所述特别优选实施方案中所用气流显示出的 NO_x : N_2O 摩尔比可以为1:1000-1:1,其中优选 NO_x : N_2O 摩尔比包含在1:50-5:1,更优选1:20-2:1,更优选1:10-1:1,更优选1:5-1:1.5,甚至更优选1:4-1:2的范围内。

[0027] 在本发明方法中,一种或多种其它气体可包含在本发明方法的步骤(1)中提供的气流。就这点而言,关于可包含在气流中的一种或多种气体的类型以及关于它们各自的量都不存在特别限制,条件是进一步包含在气流中的一种或多种氮氧化物可通过使气流在本发明方法的步骤(2)中与具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料接触而处理。因此,例如除一种或多种氮氧化物外,可包含在待处理气流中的一种或多种其它气体可包括 N_2 、 O_2 、

CO₂、(气态) H₂O及其两种或更多种的混合物中的任一种,其中优选气流进一步包含一种或多种选自N₂、O₂、(气态) H₂O及其两种或更多种的混合物的气体,其中甚至更优选包含一种或多种氮氧化物的待处理气流进一步包含N₂和/或O₂,甚至更优选N₂和O₂二者。

[0028] 根据本发明的优选实施方案,步骤(1)中提供的气流进一步包含一种或多种还原剂。原则上关于可用于本发明方法中的一种或多种还原剂不存在特别限制,条件是步骤(1)中提供的气流中所含一种或多种氮氧化物中的一种或多种可在步骤(2)中通过使气流与具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料接触而处理。然而,根据本发明方法的所述特定实施方案优选选择一种或多种还原剂使得它们可与步骤(1)中提供的气流中所含一种或多种氮氧化物反应,优选借助在步骤(2)中与气流接触的含过渡金属沸石材料的催化作用,例如以将一种或多种氮氧化物转化成如本申请中特别和优选定义的不同于氮氧化物的一种或多种含氮和/或氧化合物。

[0029] 一般而言,任何合适的还原剂可用于该效应,例如一种或多种选自氨、脲、烃、一氧化碳、氢气及其两种或更多种的组合的还原剂。然而,根据其中气流包含一种或多种还原剂的本发明方法的优选实施方案,优选所述还原剂包含一种或多种选自烃、一氧化碳、氢气及其两种或更多种的组合的化合物,其中一种或多种还原剂优选包含一种或多种烃,更优选一种或多种选自C₁-C₆链烷烃,优选C₁-C₅链烷烃的烃,其中更优选一种或多种还原剂包含一种或多种选自甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的烃,其中甚至更优选一种或多种还原剂包含甲烷和/或丙烷和/或丁烷,更优选甲烷和/或丙烷,其中甚至更优选一种或多种还原剂包含丙烷。

[0030] 根据其中步骤(1)中提供的气流中使用一种或多种还原剂的本发明方法的所述特定和优选实施方案,又进一步优选一种或多种还原剂不包含氨或脲或者氨和脲的混合物。因此,鉴于前文关于直至现在不能在实践上用于处理包含氮氧化物的气流中的还原剂的使用提到的本发明令人惊讶的技术优点,特别优选至少另外以及甚至更优选代替常用于处理包含氮氧化物的气流中的还原剂,使用所述还原剂。关于本领域中常用于处理氮氧化物,特别是用于其选择性催化还原的还原剂,可提到含氮化合物,更具体而言其中氮以负氧化态存在于其中的含氮化合物的使用。就这点而言,常用于选择性催化还原中的含氮化合物的最显著实例,可提到氨、脲,包括氨和/或脲的任何衍生物的使用,特别是氨和/或脲的使用。因此,根据本发明,特别优选可包含在本发明方法的步骤(1)中提供的气流中的还原剂不包含一种或多种,甚至更优选不包含任一种上述含氮化合物。

[0031] 因此,根据本发明的特别优选实施方案,优选用于本发明方法中的一种或多种还原剂不包含氨和/或脲,其中优选还原剂不包含氨、脲或者氨或脲的任何衍生物,其中更优选还原剂不包含其中氮以负氧化态存在的含氮化合物,其中甚至更优选还原剂不包含含氮化合物。

[0032] 关于包含在本发明方法的步骤(1)中提供的气流中的一种或多种还原剂,根据本发明关于所述一种或多种还原剂与一种或多种氮氧化物和可进一步存在于步骤(1)中提供的气流中的任何其它气体或化合物一起提供的方式不存在特别限制。因此,原则上优选用于本发明方法中的一种或多种还原剂取决于得到所述气流的来源可最初存在于本发明方法中所用气流中。作为选择或者除此之外,根据本发明的任何特定和优选实施方案,可将一种或多种还原剂加入现有气流中以在本发明方法的步骤(1)中提供包含一种或多种还原剂

的气流。根据特别优选的本发明方法的其它实施方案,除包含一种或多种氮氧化物的气流的初始组分外,至少进一步提供优选包含在步骤(1)中提供的气流中的一种或多种还原剂,其中甚至更优选根据本发明的特定和优选实施方案,首先将一种或多种还原剂加入包含一种或多种氮氧化物的气流中以在本发明方法的步骤(1)中提供除一种或多种还原剂外,包含一种或多种氮氧化物的气流。

[0033] 根据本发明的特定和优选实施方案,关于包含在步骤(1)中提供的气流中的一种或多种还原剂的量,关于其中所述一种或多种还原剂包含和/或加入步骤(1)中提供的气流中的特定量不存在特别限制。因此,例如步骤(1)中提供的气流中一种或多种还原剂与一种或多种氮氧化物的摩尔比为0.01-5,优选0.1-3.5,更优选0.15-2.5,更优选0.25-2,更优选0.35-1.75,更优选0.4-1.5,甚至更优选0.45-1.25。根据特别优选的实施方案,本发明方法的步骤(1)中提供的气流中一种或多种还原剂与一种或多种氮氧化物的摩尔比为0.5-1。关于一种或多种还原剂与一种或多种氮氧化物的摩尔比的所述特定和优选范围,特别优选上述特定和优选范围指优选用作一种或多种还原剂的一种或多种烃与优选包含在一种或多种氮氧化物中的 N_2O 和/或 NO_x 的摩尔比。

[0034] 根据本发明方法的另一优选实施方案,一种或多种还原剂与一种或多种氮氧化物的量的比作为具体化学计量比提供。更具体而言,一种或多种还原剂与一种或多种氮氧化物的量根据在如本发明方法的步骤(1)中所提供的气流的处理中一种或多种还原剂与一种或多种氮氧化物的完全转化理想地需要的一种或多种还原剂的量提供。因此,一般而言在本发明含义内一种或多种还原剂的完全转化指它们由它们使用的初始还原态完全转变成当与待处理气流中所含一种或多种氮氧化物反应时理想地实现的所述化合物的氧化态,其中优选实现的一种或多种还原剂的氧化态指当步骤(1)中提供的气流与具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料在本发明方法的步骤(2)中接触时可在本发明处理方法中实现的一种或多种还原剂的最大氧化。

[0035] 因此,关于氨和/或脒和/或所述化合物之一的衍生物的具体使用,相当于1的化学计量比的所述还原剂与一种或多种氮氧化物的理想化学计量转变相当于一种或多种还原剂与一种或多种氮氧化物的摩尔比,根据所述摩尔比,反应物在本发明方法的步骤(2)中提供的催化环境中的完全转化会导致氮氧化物完全转化成 N_2 、 O_2 和 H_2O ,其中在使用脒和/或脒和/或氨衍生物的情况下,同样可形成其它化合物如 CO_2 。根据其中一种或多种还原剂包含一种或多种烃的优选实施方案中,1的化学计量比因此相当于其中在本发明方法的步骤(2)中提供的选择性催化还原条件下可理论上实现反应物完全转化成 N_2 、 CO_2 、 H_2O 以及最终 O_2 的一种或多种烃与一种或多种氮氧化物的摩尔比。因此同样适用于其它还原剂的使用,特别是可用于本发明方法中的特定和优选还原剂,例如一氧化碳和/或氢气,其与一种或多种氮氧化物在本发明方法的步骤(2)中提供的选择性催化还原条件下的化学计量转化导致它们与一种或多种氮氧化物一起在一氧化碳的情况下完全转化成 CO_2 、 N_2 以及最终 O_2 ,和/或当使用氢气作为还原剂时完全转化成 N_2 、 H_2O 以及最终 O_2 。

[0036] 因此,根据本发明方法的可选优选实施方案,提供本发明方法的步骤(1)中提供的气流中所含一种或多种还原剂与一种或多种氮氧化物的化学计量比,或者可使用超过1(超化学计量)或1以下(亚化学计量)的任何化学计量比,条件是气流中所含一种或多种氮氧化物可在本发明方法的步骤(2)中至少部分地处理。因此,例如一种或多种还原剂与一种或多

种氮氧化物的化学计量比可以为0.05-50,其中优选化学计量比为0.1-20,优选0.15-10,更优选0.25-5,更优选0.35-2,更优选0.5-1.5,更优选0.65-1.25,甚至更优选0.75-1.1。此外,根据本发明特别优选一种或多种还原剂与一种或多种氮氧化物的上述特定和优选化学计量比指优选包含在步骤(1)中提供的气流中并在本发明方法的步骤(2)中处理的一种或多种烃与 N_2O 和/或 NO_x 的化学计量比。

[0037] 关于可能另外存在于包含一种或多种氮氧化物的气流中的组分,应当指出根据本发明,氧气可进一步包含在气流中。就这点而言,根据其中氧气进一步包含在步骤(1)中提供的气流中的实施方案中,关于其中可包含它的量不存在特别限制,条件是一种或多种氮氧化物可在步骤(2)中处理。然而,根据本发明的可选实施方案,步骤(1)中提供的气流包含实质上不包含氧气。

[0038] 在本发明含义内,关于分别指它们实际上不是在步骤(1)提供和/或在本发明方法的步骤(2)中处理的气流中涉及的组分的任何量的术语“实质上不”或者“不是任何实质量的”所用的术语“实质”通常表示其量基于如在步骤(1)中提供和/或在步骤(2)中处理的100体积%气流为0.1体积%或更少,优选0.05体积%或更少,更优选0.001体积%或更少,更优选或者0.0005体积%或更少,甚至更优选0.0001体积%或更少。

[0039] 然而,关于其中氧气包含在步骤(1)中提供的气流中的那些本发明实施方案,优选氧气根据其基于100体积%的步骤(1)中提供的气流的体积%含量作为次要组分包含。因此,例如步骤(1)中提供的气流可包含0-10体积%氧气,其中所述气流优选包含0.5-8体积%氧气,更优选1-6体积%,更优选1.5-5体积%,更优选2-4体积%,甚至更优选2.5-3.5体积%氧气。

[0040] 此外,如上所述,除一种或多种氮氧化物外,步骤(1)中提供的气流可包含 H_2O 作为其它组分。然而,根据本发明的可选实施方案,在步骤(1)中可提供不包含任何实质量的 H_2O 的气流。一般而言,关于其中步骤(1)中提供的气流包含 H_2O 的那些本发明实施方案,关于可包含在其中的 H_2O 的量也不存在特别限制,条件是气流中所含一种或多种氮氧化物的处理可在本发明方法的步骤(2)中实现。然而,根据本发明优选如果包含任何实质量的 H_2O ,则步骤(1)中提供的气流根据基于100体积%的气流的体积%,仅包含 H_2O 作为气流的次要组分。因此,例如步骤(1)中提供的气流可包含0-10体积% H_2O ,其中优选气流包含0.05-5体积% H_2O ,更优选0.1-3体积%,更优选0.1-2体积%,更优选0.15-1体积%,甚至更优选0.2-0.5体积% H_2O 。

[0041] 关于用于处理其中所含一种或多种氮氧化物的步骤(1)中提供的气流的来源,根据本发明,关于得到它的来源不存在特别限制。然而,根据本发明优选步骤(1)中提供的气流包含一种或多种废气。在本发明含义内,术语“废气”指由化学转化产生的任何气流,其中所含一种或多种氮氧化物,优选其中所含所有氮氧化物未使用或者未运送以用于另一化学反应或方法中。更具体而言,如本申请中所用术语“废气”优选指来自工业方法和/或燃烧方法如发电厂和/或内燃机的废气。

[0042] 因此,根据本发明的特定实施方案,优选包含在步骤(1)中提供的气流中的一种或多种废气为来自一种或多种工业方法的废气流,其中更优选废气流包含在制备己二酸、硝酸、羟胺衍生物、己内酰胺、乙二醛、甲基乙二醛、乙醛酸的方法中,或者在将含氮材料燃烧的方法中得到的一种或多种废气流,包括来自两种或更多种所述方法的废气流的混合物,

其中甚至更优选废气流包含在制备己二酸和/或硝酸的方法中得到的一种或多种废气流。作为选择,优选包含在本发明方法的步骤(1)中提供的气流中的一种或多种废气由燃烧方法,优选由在内燃机中进行的燃烧方法产生。就这点而言,内燃机可以为能量的固定来源,例如包含燃气轮机的发电厂等,或者可包含在机动车如摩托车、汽车、公共汽车或卡车中。根据本发明的特别优选实施方案,一种或多种废气来自汽车发动机或发电厂的内燃机,优选来自发电厂的燃气轮机。

[0043] 关于可以为本发明方法的步骤(1)中提供的气流中所含一种或多种废气的来源的特定和优选燃机,关于其中所用可燃材料不存在特别限制,条件是所述内燃机中的燃烧导致包含一种或多种氮氧化物的废气。因此,例如内燃机可使用一种或多种烃作为燃料操作。就这点而言,关于运行内燃机以提供包含一种或多种氮氧化物的气流的气流的烃的数目或类型不存在特别限制。因此,内燃机可例如使用包含任何C₁-C₁₀烃或其两种或更多种的混合物的燃料,其中优选内燃机使用包含C₁-C₈烃或者其两种或更多种的混合物,更优选C₁-C₆烃或者其两种或更多种的混合物,更优选C₁-C₅烃或者其两种或更多种的混合物的气体,更优选使用包含甲烷和/或丙烷的气体,甚至更优选使用包含甲烷的气体。

[0044] 关于优选包含在本发明方法的步骤(1)中提供的气流中的一种或多种废气,所述一种或多种废气可直接用于本发明方法中,或者作为选择,可在经受一个或多个预处理程序,优选经受一个或多个不同于根据本发明方法的氮氧化物处理的处理程序以后在步骤(1)中提供。然而,根据本发明,特别优选包含在步骤(1)中提供的气流中的一种或多种废气在送入本发明方法中以前未经受任何处理程序,特别是为经受用于削减N₂O和/或NO_x的催化处理程序,其中更优选一种或多种废气未经受如本发明的特定和优选含义所定义的削减氮氧化物的催化处理程序。因此,优选包含在步骤(1)中提供的气流中的一种或多种废气优选未预先经受用于削减N₂O和/或NO_x的处理程序,其中甚至更优选在用于本发明方法中以前所述废气未经受用于削减N₂O和/或NO_x,甚至更优选一种或多种氮氧化物中任一种的处理程序。

[0045] 因此,根据其中步骤(1)中提供的气流包含一种或多种废气的本发明方法的优选实施方案,进一步优选一种或多种废气未预先经受用于削减N₂O和/或NO_x的催化处理程序,其中优选一种或多种废气未预先经受用于削减一种或多种氮氧化物的催化处理程序,其中更优选一种或多种废气未预先经受用于削减N₂O和/或NO_x的处理程序,其中甚至更优选一种或多种废气未预先经受用于削减一种或多种氮氧化物的处理程序。

[0046] 根据本发明方法,关于在步骤(2)中进行气流与含过渡金属沸石材料接触的温度不存在特别限制,条件是气流中所含一种或多种氮氧化物可在所述步骤中处理。然而,根据本发明优选所述接触在大于室温的温度下,特别是在等于或超过150℃的温度下进行。因此,根据本发明方法的特别优选实施方案,步骤(2)中气流与含过渡金属沸石材料的接触在250-550℃,优选300-500℃,更优选325-450℃,更优选350-425℃,甚至更优选380-420℃的温度下进行。根据本发明的特别优选实施方案,在步骤(2)中进行气流与沸石材料接触的温度为390-410℃。

[0047] 关于本发明方法的其它反应参数,特别是关于在步骤(2)中进行气流与含过渡金属沸石材料接触的压力,因此同样适用关于所述步骤中的温度。因此,可使用任何合适的压力,条件是可处理一种或多种氮氧化物。然而,根据本发明,优选步骤(2)中的接触在比大气

压力更高的压力下,特别是在0-50巴,优选1-30巴,更优选2-25巴,更优选3-20巴,更优选4-15巴,更优选5-10巴,甚至更优选6-8巴的压力下进行。然而,根据本发明,特别优选步骤(2)中气流与沸石材料的接触在6.5-7.5巴的压力下进行。

[0048] 根据本发明的特别优选实施方案,进一步优选步骤(2)中气流与含过渡金属沸石材料的接触在250-550℃的温度和0-50巴的压力下进行,其中更优选步骤(2)中的温度为300-500℃,且压力为1-30巴,更优选其中温度为325-450℃,且压力为3-20巴,更优选其中温度为350-425℃且压力为4-15巴,更优选其中温度为380-420℃且压力为5-10巴。根据特别优选的另一优选实施方案,步骤(2)中气流与含过渡金属沸石材料的接触在390-410℃的温度和6-8巴的压力下进行。

[0049] 如本发明所用,本申请中定义的压力值指除正常压力外的压力,且该值反映其过量的压力。因此,如本申请中所定义的1巴压力表示除正常压力外1巴的压力,使得给定如果给定1巴的正常压力,定义为1巴的压力会相当于2巴的绝对压力。就这点而言,如本发明上下文中所用术语“正常压力”涉及在理想情况下101,325Pa的压力。然而,该压力可在本领域技术人员已知的界限内变化。例如,该压力可以为95,000-106,000或者96,000-105,000或97,000-104,000或者98,000-103,000或99,000-102,000Pa。

[0050] 如前文所指出,关于本发明方法的步骤(2)中包含氮氧化物的气流与含过渡金属沸石材料接触的方法不存在特别限制。因此,所述接触步骤原则上可以以静态模式如在分批方法等中或者以连续模式实现,其中根据本发明,本发明方法优选为用于处理包含氮氧化物的气流的连续方法。因此,根据所述优选实施方案,包含氮氧化物的气流以以 h^{-1} 表示的给定气时空速与含过渡金属沸石材料连续接触,所述气时空速根据本发明优选定义为标准升气体(N_{Lgas})每升催化剂(L_{cat})每小时,其可由度量单位“ $N_{Lgas}/(L_{cat} \times h)$ ”表示。

[0051] 原则上可用于以连续模式进行的本发明方法的优选实施方案中的气时空速(GHSV)不特别受限,条件是取决于包含氮氧化物的气流的给定组成以及所用反应参数,一种或多种氮氧化物可在步骤(2)中处理。因此,例如气时空速可以为1,000-100,000 h^{-1} ,其中更优选GHSV为2,500-50,000 h^{-1} ,更优选5,000-30,000 h^{-1} ,更优选10,000-25,000 h^{-1} ,甚至更优选15,000-22,500 h^{-1} ,其中一如前文所述一度量单位 h^{-1} 优选表示具体度量单位“ $N_{Lgas}/(L_{cat} \times h)$ ”。

[0052] 根据本发明,步骤(1)中提供的气流在步骤(2)中与具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料接触,其中沸石材料可由无有机模板合成方法得到。关于具有BEA型骨架结构的沸石材料,关于可使用的沸石材料的数目和类型都不存在特别限制,条件是其骨架结构可归因于BEA骨架类型,特别是关于其X-射线衍射图。因此,例如沸石材料可包含一种或多种选自 β 沸石、[B-Si-O]-BEA、[Ga-Si-O]-BEA、[Ti-Si-O]-BEA、富Al β 、CIT-6、彻内奇石(tschernichite)、纯二氧化硅 β 及其两种或更多种的混合物的沸石材料,其中根据本发明优选沸石材料包含 β 沸石。

[0053] 根据本发明,本发明方法的步骤(2)中所用沸石材料进一步通过这一事实表征:它是由无有机模板合成方法得到的沸石材料。在本发明含义内,术语“可得到”指可直接由具体方法得到的任何材料以及尽管不直接由具体方法得到,但主要可得到,即可使用所述具体方法得到的任何材料。因此,根据本发明,原则上可使用任何具有BEA型骨架结构的沸石材料,条件是它直接得到或者它可由无有机模板合成方法得到而不管实际上得到它的方

式,且它能够在本发明方法的步骤(2)中转化一种或多种氮氧化物以处理步骤(1)中提供的气流。

[0054] 在本发明含义内,术语“有机模板”指在制备具有BEA型骨架结构的沸石材料,特别是 β 沸石中可充当结构导向剂的任何可能有机化合物。根据本申请的优选定义,术语“有机模板”指可用于合成具有BEA型骨架结构的沸石材料,特别是 β 沸石中的具体四烷基铵盐和/或相关有机模板,例如四乙基铵和/或双苄基甲基铵盐和/或双苄基-1,4-二氮杂二环[2,2,2]辛烷。因此,根据本发明方法,可得到步骤(2)中所用具有BEA型骨架结构的沸石材料的无有机模板合成方法决不涉及大多具体用于合成具有BEA型骨架结构的沸石材料中的有机结构导向剂,特别是具体四烷基铵盐和/或相关有机模板如四乙基铵和/或双苄基甲基铵盐和双苄基-1,4-二氮杂二环[2,2,2]辛烷的杂质。这类杂质可例如由仍存在于可得到具有BEA型骨架结构的沸石材料的无有机模板合成方法中所用晶种中的有机结构导向剂导致的。然而,晶种材料中所含有机模板不能参与结晶方法,因为它们被捕集在晶种骨架中,因此在本发明意义内不能充当结构导向剂。

[0055] 在本发明优选实施方案中,优选具有BEA型骨架结构的沸石材料,其中BEA型骨架结构包含 Y_2O_3 和 X_2O_3 ,其中Y为四价元素且X为三价元素。根据所述优选实施方案,Y可代表任何可能的四价元素,Y代表一种或几种四价元素。根据本发明优选的四价元素包括Si、Sn、Ti、Zr和Ge及其组合。更优选Y代表Si、Ti或Zr或者所述三价元素的任何组合,甚至更优选代表Si和/或Sn、根据本发明,特别优选Y代表Si。

[0056] 此外,关于优选包含在具有BEA结构的沸石材料的骨架中的 X_2O_3 ,X也可代表任何可能的三价元素,X代表一种或几种三价元素。根据本发明优选的三价元素包括Al、B、In和Ga及其组合。更优选,Y代表Al、B或In或所述三价元素的任何组合,甚至更优选代表Al和/或B。根据本发明,特别优选X代表Al。

[0057] 根据本发明,关于如本发明方法中所用具有BEA型骨架结构的沸石材料所显示的 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比不存在特别限制。因此,原则上本发明沸石材料可具有任何可能的 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比。因此,例如具有BEA型骨架结构的沸石材料可具有2-100的 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比,其中优选 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比为4-70,更优选5-50,更优选6-30,更优选7-20,更优选8-15,甚至更优选9-13。根据特别优选的实施方案,本发明具有BEA型骨架结构的沸石材料具有10-11的 $Y_2O_3:X_2O_3$ 摩尔比。

[0058] 根据本发明,本发明方法的步骤(2)中所用具有BEA型骨架结构的沸石材料包含一种或多种过渡金属。在本发明含义内,术语“过渡金属”主要指包含在周期表3-12族中的一个中的一种或多种金属,特别是周期4-6,优选周期4和/或5中的那些。更优选,如本申请中所用术语“过渡金属”指包含在周期表的4-11中的一种或多种金属,特别是周期4-6,优选周期4和/或5中的那些,其中甚至更优选所述术语指包含在周期表5-11族,特别是周期4-6,优选周期4和/或5中的一种或多种金属,其中甚至更优选术语指包含在6-11族,特别是周期4-6,优选周期4和/或5中的一种或多种金属,更优选包含在7-11族,特别是周期4-6,特别是周期4和/或5中的一种或多种金属,其中甚至进一步优选术语“过渡金属”指包含在周期表7-11族,特别是周期4-6,优选周期4和/或5中的一种或多种金属。

[0059] 因此,包含在本发明方法的步骤(2)中所用具有BEA型骨架结构的沸石材料中的过渡金属优选指根据如本申请中所定义的术语“过渡金属”的特定和优选含义的一种或多种

过渡金属。根据本发明的特别优选实施方案，沸石材料包含一种或多种过渡金属，所述过渡金属选自Co、Ni、Cu、Fe、Ag、Au、Pt、Pd、Rh及其两种或更多种的组合，更优选选自Co、Ni、Cu、Fe及其两种或更多种的组合，更优选选自Co、Cu、Fe及其两种或更多种的组合，其中甚至更优选沸石材料包含Cu和/或Fe，优选Fe。

[0060] 关于包含在本发明方法的步骤(2)中所用沸石材料中的过渡金属，关于所述过渡金属实际上如何包含在沸石材料中不存在特别限制。因此，过渡金属可作为骨架元素、作为非骨架元素或者作为骨架元素和非骨架元素包含在沸石材料中。根据其中沸石材料包含两类或更多类过渡金属的实施方案，对于包含在沸石材料中的过渡金属元素各自独立地同样适用，使得关于沸石材料中所含一类或多类其它过渡金属是否作为骨架元素、作为非骨架元素或者作为骨架和非骨架元素包含在沸石材料中，其任一种可分别独立地作为骨架元素或作为非骨架元素或者作为骨架元素和非骨架元素包含在沸石材料中。然而，根据本发明的优选实施方案，包含在沸石材料中的一种或多种过渡金属至少部分地作为非骨架元素包含在其中，其中甚至更优选一种或多种过渡金属作为非骨架元素包含在具有BEA型骨架结构的沸石材料中。在本发明含义内，术语“骨架元素”指包含在沸石的骨架结构中的元素，而非骨架元素指存在于由骨架结构形成的孔和空穴中且通常用于沸石材料的元素。

[0061] 如上所述，关于包含在本发明方法的步骤(2)所用沸石材料中的一种或多种过渡金属的量不存在特别限制。因此，原则上沸石材料可包含任何合适量的一种或多种过渡金属，条件是本发明方法的步骤(1)中提供的气流在步骤(2)中与沸石材料的接触容许至少部分地处理气流中所含至少一种氮氧化物。根据一种或多种过渡金属与 X_2O_3 的摩尔比表示，沸石材料可例如显示出0.005-10的摩尔比，其中优选摩尔比为0.01-5，更优选0.05-2.5，更优选0.075-1.5，甚至更优选0.1-1。根据本发明的特别优选实施方案，沸石材料的Fe: X_2O_3 摩尔比为0.2-0.7。

[0062] 在本发明中，沸石材料通过其骨架结构类型以及根据其X-射线衍射图表征，所述衍射图反射是具有BEA型骨架结构的材料的特性。就这点而言，关于包含在本发明方法的步骤(2)中所用沸石材料的X-射线衍射图中的反射以及关于它们的相对强度，也都不存在特别限制，条件是该图包含BEA型骨架的典型反射且沸石材料适于至少部分地转化步骤(1)中提供的气流中所含一种或多种氮氧化物。然而，根据特别优选的实施方案，具有BEA型骨架结构的沸石材料显示出包含至少以下反射的X-射线衍射图：

[0063]

强度(%)	衍射角 $2\theta/^\circ$ [Cu K(α_1)]
[11-31]	[21.07-21.27]
100	[22.12-22.32]
[13-33]	[25.01-25.21]
[17-37]	[25.53-25.73]
[13-33]	[26.78-26.98]
[11-31]	[28.39-28.59]
[22-42]	[29.24-29.44]
[6-26]	[30.00-30.20]
[9-29]	[32.86-33.26]

[11-31]	[42.90-43.30]
---------	---------------

[0064] 其中100%涉及X-射线粉末衍射图中最大峰的强度。

[0065] 根据又进一步优选的本发明实施方案,具有BEA型骨架结构的沸石材料具有包含至少以下反射的X-射线衍射图:

[0066]

强度(%)	衍射角 $2\theta/^{\circ}$ [Cu K(α 1)]
[11-31]	[21.12-21.22]

[0067]

100	[22.17-22.27]
[13-33]	[25.06-25.16]
[17-37]	[25.58-25.68]
[13-33]	[26.83-26.93]
[11-31]	[28.44-28.54]
[22-42]	[29.29-29.39]
[6-26]	[30.05-30.15]
[9-29]	[33.01-33.11]
[11-31]	[43.05-43.15]

[0068] 其中100%涉及X-射线衍射中最大峰的强度。

[0069] 如前文中所指出,本发明方法中所用沸石材料为可由根据本申请的特定和优选含义的无有机模板合成得到的沸石材料。关于可得到沸石材料的无有机模板方法,在本发明中不应用关于可使用或者可得到沸石材料的方法的特别限制,条件是它是本发明含义内的无有机模板方法,且它适用于本发明方法中,特别是在步骤(2)中处理一种或多种氮氧化物中至少一部分方面。根据本发明的优选实施方案,具有BEA型骨架结构的沸石材料包含 YO_2 和 X_2O_3 并可通过一种方法得到,所述方法包括如下步骤:

[0070] (I) 制备包含一种或多种 YO_2 来源、一种或多种 X_2O_3 来源和含有一种或多种具有BEA型骨架结构的沸石材料的晶种的混合物;

[0071] (II) 将步骤(I)中所得混合物结晶;和

[0072] (III) 使步骤(II)中所得具有BEA型骨架结构的沸石材料经受与一种或多种过渡金属的离子交换程序;

[0073] 其中Y为四价元素且X为三价元素,且

[0074] 其中在步骤(I)中提供并在步骤(II)中结晶的混合物不包含有机模板作为结构导向剂。

[0075] 根据可得到含过渡金属沸石材料的优选方法,关于在方法的步骤(II)中得到的沸石材料的数目和/或类型不存在特别限制,条件是它们具有BEA骨架结构且包含 YO_2 和 X_2O_3 。因此,例如沸石材料可包含一种或多种具有BEA骨架结构的沸石,所述沸石选自 β -沸石、[B-Si-O]-BEA、[Ga-Si-O]-BEA、[Ti-Si-O]-BEA、富Al β 、CIT-6、彻内奇石(tschernichite)和纯

二氧化硅 β ,其中优选步骤(II)中所得沸石材料包含 β 沸石,其中甚至更优选具有BEA型骨架结构的沸石材料为 β 沸石。

[0076] 在可得到含过渡金属沸石材料的优选方法中,具有BEA型骨架结构的沸石材料在步骤(II)中得到。所述材料包含 YO_2 ,其中Y代表任何可能的四价元素,Y代表一种或几种四价元素。根据本发明优选的四价元素包括Si、Sn、Ti、Zr和Ge及其组合。更优选,Y代表Si、Ti或Zr或所述三价元素的任何组合,甚至更优选代表Si和/或Sn。根据本发明,特别优选Y代表Si。

[0077] 根据可得到含过渡金属沸石材料的优选方法, YO_2 可以以任何可能的形式在步骤(I)中提供,条件是包含 YO_2 的具有BEA型骨架结构的沸石材料可在步骤(II)中结晶。优选 YO_2 直接和/或作为包含 YO_2 作为化学结构部分的化合物和/或作为在本发明方法期间(部分或完全)化学转变成 YO_2 的化合物提供。在其中Y代表Si或Si与一种或多种其它四价元素的组合的优选方法的优选实施方案中,步骤(I)中提供的 SiO_2 来源可以为任何可能的来源。因此,可使用例如所有类型的二氧化硅和硅酸盐,优选煅制氧化硅、硅水溶胶、反应性无定形固体二氧化硅、硅胶、硅酸、水玻璃、偏硅酸钠水合物、倍半硅酸盐或二硅酸盐、胶态氧化硅、气相氧化硅、硅酸酯、四烷氧基硅烷或者这些化合物中两种或更多种的混合物。

[0078] 在可得到含过渡金属沸石材料的优选方法的特别优选实施方案中,其中根据步骤(I)的混合物包含一种或多种 SiO_2 来源,所述来源优选包含一种或多种选自二氧化硅和硅酸盐,优选硅酸盐,更优选碱金属硅酸盐的化合物。在优选的碱金属硅酸盐中,碱金属优选选自Li、Na、K、Rb和Cs,其中更优选碱金属为Na和/或K,其中甚至更优选碱金属为Na。根据特别优选的实施方案,优选包含在步骤(I)中提供的混合物中的一种或多种 SiO_2 来源包含水玻璃,优选钠和/或钾水玻璃,甚至更优选钠水玻璃。根据所述实施方案,又进一步优选一种或多种 SiO_2 来源包含钠和/或钾硅酸盐,甚至更优选硅酸钠,其中在本发明特别优选的实施方案中, SiO_2 来源为硅酸钠。

[0079] 根据特别优选的可选实施方案,除一种或多种硅酸盐外,一种或多种 YO_2 来源包含一种或多种其它 YO_2 来源,特别是除此之外的的一种或多种其它 SiO_2 来源。就这点而言,关于除一种或多种硅酸盐外可使用的一种或多种其它 YO_2 ,优选 SiO_2 来源不存在特别限制,条件是具有BEA型骨架结构的无有机模板沸石材料可在步骤(II)中结晶。因此,例如其它一种或多种 SiO_2 来源可包括以下任一种:二氧化硅,优选煅制氧化硅、硅水溶胶、反应性无定形固体二氧化硅、硅胶、硅酸、胶态氧化硅、气相氧化硅、硅酸酯、四烷氧基硅烷或者这些化合物中两种或更多种的混合物。根据特别优选的实施方案,一种或多种其它 SiO_2 来源包含一种或多种二氧化硅。例如,另外使用的一种或多种二氧化硅可包括煅制氧化硅、硅水溶胶、反应性无定形固体二氧化硅、硅胶、胶态氧化硅、气相氧化硅或者这些化合物中两种或更多种的混合物。然而,根据本发明优选另外使用的一种或多种二氧化硅包括一种或多种硅水溶胶和/或一种或多种胶态氧化硅,甚至更优选一种或多种胶态氧化硅。

[0080] 因此,根据可得到含过渡金属沸石材料的优选实施方案,特别优选其中步骤(I)中提供的一种或多种 YO_2 来源包含一种或多种硅酸盐,优选一种或多种碱金属硅酸盐,其中碱金属优选选自Li、Na、K、Rb和Cs,其中更优选碱金属为Na和/或K,其中甚至更优选碱金属为Na的实施方案。此外,根据所述特别优选的实施方案,进一步优选一种或多种 YO_2 来源进一步包含除一种或多种硅酸盐外的一种或多种二氧化硅,优选除一种或多种硅酸盐外的一种

或多种硅水溶胶和/或一种或多种胶态氧化硅,甚至更优选一种或多种胶态氧化硅。作为选择或者除此之外,进一步优选步骤(I)中提供的一种或多种硅酸盐包含水玻璃,优选钠和/或钾硅酸盐,甚至更优选硅酸钠。

[0081] 此外,关于步骤(II)中所得包含 X_2O_3 的具有BEA型骨架结构的沸石材料,X可代表任何可能的三价元素,X代表一种或几种三价元素。优选的三价元素包括Al、B、In和Ga及其组合。更优选,Y代表Al、B或In或所述三价元素的任何组合,甚至更优选代表Al和/或B,其中特别优选X代表Al。

[0082] 如果例如并入硼,则例如游离硼酸和/或硼酸盐和/或硼酸酯,例如硼酸三乙酯或硼酸三甲酯可用作原料。

[0083] 关于步骤(I)中提供的一种或多种 X_2O_3 来源,不存在特别限制,因为 X_2O_3 可以以任何可能的形式提供,条件是包含 X_2O_3 的具有BEA型骨架结构的沸石材料可在步骤(II)中结晶。优选 X_2O_3 直接和/或作为包含 X_2O_3 作为化学结构部分的化合物和/或作为在本发明方法期间(部分或完全)化学转变成 X_2O_3 的化合物提供。

[0084] 在可得到含过渡金属沸石材料的优选方法的更优选实施方案中,其中X代表Al或者Al与一种或多种其它三价元素的组合,步骤(I)中提供的 Al_2O_3 来源可以为任何可能的来源。可使用例如任何类型的氧化铝和铝酸盐、铝盐如碱金属铝酸盐、铝醇盐如三异丙醇铝或水合氧化铝如三水合氧化铝或其混合物。优选 Al_2O_3 来源包含至少一种选自氧化铝和铝酸盐,优选铝酸盐,更优选碱金属铝酸盐的化合物。在优选的碱金属铝酸盐中,至少一种来源优选包含铝酸钠和/或铝酸钾,更优选铝酸钠。在本发明特别优选的实施方案中, Al_2O_3 来源为铝酸钠。

[0085] 关于步骤(I)中分别提供的一种或多种 YO_2 和 X_2O_3 来源,在可得到含过渡金属沸石材料的优选方法中不应用特别限制,条件是包含 YO_2 和 X_2O_3 的具有BEA型骨架结构的无有机模板沸石材料可在步骤(II)中结晶。因此,例如根据步骤(I)的混合物的 $YO_2:X_2O_3$ 摩尔比可以为1-200,其中优选混合物的 $YO_2:X_2O_3$ 摩尔比为5-100,更优选10-50,更优选15-40,更优选20-30,甚至更优选23-25。根据本发明的特别优选实施方案,步骤(I)中提供的混合物的 $YO_2:X_2O_3$ 摩尔比为23.5-24。

[0086] 在进一步优选的可得到含过渡金属沸石材料的优选方法的实施方案中,步骤(II)中所得沸石材料包含一种或多种碱金属M,其中M优选选自Li、Na、K、Cs及其两种或更多种的组合。根据特别优选的实施方案,一种或多种碱金属M选自Li、Na、K及其两种或更多种的组合,其中甚至更优选碱金属M为Na和/或K,甚至更优选Na。在优选方法的特别优选实施方案中,碱金属部分或完全包含在步骤(I)中提供的至少一种 YO_2 和/或 X_2O_3 来源中,其中优选碱金属完全包含在其中。

[0087] 一般而言,碱金属M可以以任何可能的量包含在根据优选方法的步骤(I)的混合物中,条件是具有BEA型骨架结构的沸石材料在步骤(II)中结晶。因此,例如步骤(I)中提供的混合物中的M: YO_2 摩尔比可以为0.05-5,其中优选在步骤(I)中提供并在步骤(II)中结晶的混合物显示出0.1-2,更优选或者0.3-1,更优选0.4-0.8,更优选0.45-0.7,甚至更优选0.5-0.65的M: YO_2 摩尔比。根据特别优选的实施方案,根据步骤(I)的混合物中的M: YO_2 摩尔比为0.55-0.6。

[0088] 因此,一般而言,包含在步骤(I)中提供的混合物中的任何可能量的一种或多种

Y₂O₃来源、一种或多种X₂O来源和一种或多种碱金属M可用于优选方法中,条件也是具有BEA型骨架结构的无有机模板沸石材料可在步骤(II)中结晶。因此,例如根据步骤(I)的混合物的Y₂O₃:X₂O₃:M摩尔比可以为(1-200):1:(0.5-100)。然而,优选在步骤(I)中提供并在步骤(II)中结晶的混合物显示出的Y₂O₃:X₂O₃:M摩尔比为(5-100):1:(5-75),更优选(10-50):1:(8-50),更优选(15-40):1:(10-30),更优选(20-30):1:(11-20),甚至更优选(23-25):1:(12-15)。根据特别优选的实施方案,在步骤(I)中提供并在步骤(II)中结晶的混合物的Y₂O₃:X₂O₃:M摩尔比为(23.5-24):1:(13-14)。

[0089] 根据本发明的优选方法,晶种在步骤(I)中提供,其中所述晶种包含具有BEA型骨架结构的沸石材料。一般而言,所述晶种可包含任何具有BEA型骨架结构的沸石材料,条件是具有BEA型骨架结构的沸石材料在步骤(II)中结晶。优选包含在晶种中的具有BEA型骨架结构的沸石材料为根据可得到含过渡金属沸石材料的优选方法得到的沸石材料。更优选包含在晶种中的具有BEA型骨架结构的沸石材料与然后在步骤(II)中结晶的具有BEA型骨架结构的沸石材料相同。特别优选包含β沸石,更优选根据本发明得到的β沸石的晶种。在特别优选的实施方案中,晶种为β沸石晶体,优选根据优选方法得到的β沸石晶体。

[0090] 在可得到含过渡金属沸石材料的优选方法中,任何合适量的晶种可在根据步骤(I)的混合物中提供,条件是具有BEA型骨架结构的沸石材料在步骤(II)中结晶。一般而言,包含在根据步骤(I)的混合物中的晶种的量基于100重量%的至少一种Y₂O₃来源中的Y₂O₃为0.1-30重量%,其中优选0.5-20重量%晶种在步骤(II)中结晶的混合物中提供。更优选包含在根据步骤(I)的混合物中的晶种的量为1-10重量%,更优选1.5-5重量%,甚至更优选2-4重量%。根据特别优选的实施方案,在根据步骤(I)的混合物中提供的晶种的量为2.5-3.5重量%。

[0091] 在根据优选实施方案的步骤(I)中,混合物可通过任何可能的方法制备,其中优选通过搅动,优选通过搅拌混合。

[0092] 根据优选方法,根据步骤(I)的混合物优选进一步包含一种或多种溶剂。就这点而言,任何可能的溶剂可以以任何合适的量使用,条件是包含Y₂O₃和X₂O₃的具有BEA型骨架结构的沸石材料可由在步骤(II)中结晶而得到。因此,例如一种或多种溶剂看选自水、有机溶剂及其混合物,优选选自去离子水、醇及其混合物。更优选选自去离子水、甲醇、乙醇、丙醇及其混合物。根据特别优选的实施方案,仅水,优选仅去离子水作为溶剂包含在根据步骤(I)的混合物中。

[0093] 关于优选在根据优选方法的步骤(I)的混合物中提供的一种或多种溶剂的量,不存在特别限制,条件是包含Y₂O₃和X₂O₃的具有BEA型骨架结构的无有机模板沸石材料可在步骤(II)中结晶。因此,例如根据其中溶剂包含水的特别优选实施方案,混合物的H₂O:Y₂O₃摩尔比可以为5-100,其中优选H₂O:Y₂O₃摩尔比为10-50,更优选13-30,甚至更优选15-20。根据特别优选的优选方法的实施方案,在本发明方法的步骤(I)中提供并在步骤(II)中结晶的混合物的H₂O:Y₂O₃摩尔比为17-18。

[0094] 一般而言,根据优选方法的步骤(II)可以以任何可能的方式进行,条件是具有BEA型骨架结构的沸石材料由根据步骤(I)的混合物结晶。混合物可以在任何类型的容器中结晶,其中优选使用搅动工具,优选通过容器的旋转和/或搅拌,更优选通过搅拌混合物。

[0095] 根据优选方法,优选在步骤(II)中的结晶方法的至少一部分期间将混合物加热。

一般而言,可将混合物加热至任何可能的结晶温度,条件是具有BEA型骨架结构的沸石材料由混合物结晶。优选将混合物加热至80-200℃,更优选90-180℃,更优选100-160℃,更优选110-140℃,甚至更优选115-130℃的结晶温度。

[0096] 优选方法的步骤(II)中的优选加热可以以适于具有BEA型骨架结构的沸石材料结晶的任何可能方式进行。一般而言,加热可在一个结晶温度下进行或者在不同的温度之间变化。优选使用热跃升以实现结晶温度,其中加热速率优选为10-100℃/小时,更优选20-70℃/小时,更优选25-60℃/小时,更优选30-50℃/小时,甚至更优选35-45℃/小时。

[0097] 在优选方法的优选实施方案中,使根据步骤(I)的混合物在步骤(II)中经受相对于正常压力升高的压力。

[0098] 在其中溶剂存在于根据步骤(I)的混合物中的优选方法的实施方案中,此外优选步骤(II)中的加热在溶剂热条件下进行,意指混合物在所用溶剂的自生压力下结晶,例如通过在高压釜或适于产生溶剂热条件的其它结晶容器中进行加热。在其中溶剂包含或者由水,优选去离子水组成的特别优选实施方案中,步骤(II)中的加热因此优选在水热条件下进行。

[0099] 在可得到含过渡金属沸石材料的优选方法中可用于结晶的设备不特别受限,条件是可实现结晶方法的所需参数,特别是关于要求特定结晶条件的优选实施方案的。在溶剂热条件下进行的优选实施方案中,可使用任何类型的高压釜或浸煮容器。

[0100] 一般而言,优选方法的步骤(II)中的结晶方法的持续时间不特别受限。在涉及根据步骤(I)的混合物的加热的优选实施方案中,所述结晶方法进行5-200小时,更优选20-160小时,更优选60-140小时,甚至更优选100-130小时的时间。

[0101] 根据其中混合物在步骤(II)中加热的优选方法的优选实施方案,所述加热可在整个结晶方法期间或者仅在其一部分或多部分期间进行,条件是具有BEA型骨架结构的沸石材料结晶。优选加热在结晶的整个持续时间期间进行。

[0102] 一般而言,优选方法的方法可任选包括用于在步骤(II)中由步骤(I)中提供的混合物结晶的具有BEA型骨架结构的沸石材料的后处理和/或其它物理和/或化学转变的其它步骤。可例如使结晶的材料经受任何数目和顺序的分离和/或洗涤和/或干燥程序,其中优选使由步骤(II)中的结晶得到的沸石材料经受一个或多个分离程序,更优选一个或多个分离和一种或多个洗涤程序,甚至更优选一个或多个分离、一个或多个洗涤和一个或多个干燥程序。

[0103] 关于其中使在步骤(II)中结晶的无有机模板沸石材料经受一个或多个分离程序的优选方法的优选实施方案,结晶产物的所述分离可通过任何可能的方法实现。优选结晶产物的分离通过过滤、超滤、渗滤、离心和/或倾析方法实现,其中过滤方法可涉及抽吸和/或加压过滤步骤。

[0104] 关于一个或多个任选洗涤程序,可使用任何可能的溶剂。可使用的洗涤剂例如水、醇如甲醇、乙醇或丙醇或者其两种或更多种的混合物。混合物的实例为两种或更多种醇,例如甲醇与乙醇或者甲醇与丙醇或者乙醇与丙醇或者甲醇与乙醇和丙醇的混合物,或者水与至少一种醇,例如水与甲醇或者水与乙醇或者水与丙醇或者水与甲醇和乙醇或者水与甲醇和丙醇或者水与乙醇和丙醇或者水与甲醇和乙醇和丙醇的混合物。优选水或水与至少一种醇,优选水与乙醇的混合物,去离子水非常特别优选作为唯一洗涤剂。

[0105] 优选将分离的沸石材料洗涤直至洗涤剂,优选洗涤水的pH为6-8,优选6.5-7.5,如借助标准玻璃电极所测定的。

[0106] 此外,关于一个或多个任选干燥步骤,原则上可使用任何可能的干燥方法。然而,干燥程序优选包括将具有BEA型骨架结构的沸石材料加热和/或施加真空。在优选方法的可选优选实施方案中,以或多个干燥步骤可涉及在本发明方法的步骤(II)中结晶的沸石材料的喷雾干燥,优选喷雾制粒。

[0107] 在包括至少一个干燥步骤的实施方案中,干燥温度优选为25-150℃,更优选60-140℃,更优选70-130℃,甚至更优选75-125℃。干燥持续时间优选为2-60小时,更优选6-48小时,甚至更优选12-24小时。

[0108] 一般而言,优选方法所包括的任选洗涤和/或干燥程序可以以任何可能的顺序进行并通常根据需要重复。

[0109] 因此,根据可得到含过渡金属沸石材料的优选方法,优选在步骤(II)以后且在步骤(III)以前,所述方法进一步包括一个或多个以下步骤:

[0110] (A) 分离,优选通过过滤分离步骤(II)中所得具有BEA型骨架结构的沸石材料;

[0111] (B) 任选洗涤步骤(II)中所得具有BEA型骨架结构的沸石材料;和/或

[0112] (C) 任选干燥步骤(II)中所得具有BEA型骨架结构的沸石材料;

[0113] 其中步骤(A)和/或(B)和/或(C)可以以任何顺序进行,且

[0114] 其中所述步骤中的一个或多个优选重复一次或多次。

[0115] 优选,优选方法包括至少一个步骤(A):分离,更优选通过其过滤分离根据步骤(II)结晶的沸石材料。根据优选方法,进一步优选在至少一个分离步骤(A)以后,使沸石材料经受至少一个干燥步骤(C),其中更优选使沸石材料在至少一个干燥步骤以前经受至少一个洗涤步骤(B)。在特别优选的实施方案中,使根据步骤(II)结晶的沸石材料经受至少一个分离步骤(A),其后至少一个洗涤步骤(B),其后至少一个干燥步骤(C)。

[0116] 根据可得到沸石材料的优选方法的其它可选优选实施方案,使在步骤(II)中结晶的沸石材料直接经受一个或多个干燥步骤,优选一个或多个喷雾干燥或喷雾制粒步骤,其中特别优选进行所述一个或多个喷雾干燥或喷雾制粒步骤而不预先分离或洗涤沸石材料。使由本发明方法的步骤(II)得到的混合物直接经受喷雾干燥或喷雾制粒阶段具有分离和干燥在单一阶段中进行的优点。因此,根据优选方法的这一实施方案,提供特别优选的方法,其中不仅避免有机模板化合物的脱除,而且使合成后后处理步骤的数目最小化,因此,可由非常简化的方法得到具有BEA型骨架结构的无有机模板沸石材料。

[0117] 根据优选方法,使在步骤(II)中结晶的沸石材料经受一个或多个离子交换程序,其中术语“离子交换”根据本发明通常指沸石材料中包含的非骨架离子元素和/或分子。更具体而言,根据本发明,使在步骤(II)中结晶的沸石材料与根据本发明特定和优选实施方案的一种或多种过渡金属,特别优选与铁离子交换。

[0118] 关于在优选方法的步骤(III)中进行的离子交换程序,关于应用的具体浸渍方法以及关于是否重复所述步骤且如果重复的话所述步骤重复的次数都不存在特别限制。因此,例如离子交换可借助待交换的离子适当地溶于其中的溶剂或溶剂混合物进行。关于可使用的溶剂的类型,也不存在这方面的特别限制,条件是带交换的离子可在其中溶剂化。因此,例如可使用的溶剂或溶剂混合物包括水和醇,特别是选自C₁-C₄,优选C₁-C₃醇的短链醇,

特别是甲醇、乙醇或丙醇,包括其两种或更多种的混合物。混合物的实例为两种或更多种醇,例如甲醇与乙醇或者甲醇与丙醇或者乙醇与丙醇或者甲醇与乙醇和丙醇的混合物,或者水与至少一种醇,例如水与甲醇或者水与乙醇或者水与丙醇或者水与甲醇和乙醇或者水与甲醇和丙醇或者水与乙醇和丙醇或者水与甲醇和乙醇和丙醇的混合物。然而,根据优选方法,优选水或水与至少一种醇的混合物,其中进一步优选水与乙醇的混合物,去离子水特别优选作为溶剂用于步骤(III)中进行的一个或多个离子交换程序。

[0119] 关于优选用于根据步骤(III)的离子交换程序中的一种或多种溶剂的量,根据优选方法也不存在特别限制,条件是一种或多种过渡金属可作为步骤(II)中所得沸石材料中的非骨架元素有效地交换。因此,例如过量的溶剂或溶剂混合物可用于根据步骤(III)的离子交换程序中,其中溶剂化的过渡金属可进入步骤(II)中所得沸石材料的多孔体系中,且相对地,交换一种或多种过渡金属的沸石材料中所含离子在溶剂或溶剂混合物中适当地溶剂化并因此容许离开沸石材料的多孔体系。然而,作为选择,离子交换可用轻微过量或者近似地相当于或者轻微次于沸石材料的孔体积的体积的溶剂或溶剂混合物实现使得在溶剂或溶剂混合物中溶剂化的一种或多种过渡金属根据初湿浸渍技术通过毛细管作用进入沸石材料的多孔体系中。特别地,根据使用所述离子交换技术的本发明具体实施方案,离子交换方法直接在步骤(II)中所得沸石材料的多孔体系内进行,其中任何离子不必借助过量溶剂离开沸石材料。然而,根据本发明,优选步骤(III)中的离子交换程序用过量的溶剂或溶剂混合物进行,其中例如可使用0.1-20的液体:固体重量比。然而,根据本发明的所述优选实施方案,优选为溶剂或溶剂混合物与步骤(II)中所得沸石材料的重量比为液体:固体重量比为1-15,更优选2-12,更优选3-10,更优选4-9,甚至更优选5-8。根据本发明的特别优选实施方案,步骤(III)的离子交换程序中所用液体:固体重量比为6-7。

[0120] 根据优选方法,离子交换到步骤(III)中所得材料中的一种或多种过渡金属的总量作为各自的金属氧化物,即根据包含Co、Ni、Cu、Fe、Ag、Au、Pt、Pd、Rh及其两种或更多种的组合的沸石材料的特别优选实施方案,分别作为一种或多种过渡金属如CoO、NiO、CuO、Fe₂O₃、Ag₂O、Au₂O₃、PtO₂、PdO和Rh₂O₃计算优选为0.1-25重量%,其中100重量%指离子交换材料的总质量。因此,适当地选择步骤(III)中所用离子交换程序的类型,特别是还关于优选用于其中的溶剂或溶剂混合物的类型和/或量,并如果需要的话重复一次或多次以实现离子交换材料中一种或多种过渡金属的合适负载,优选用于实现包含在前述优选重量%范围内的负载。根据优选发明,进一步优选步骤(III)中所得离子交换材料中一种或多种过渡金属的总量为0.1-20重量%,更优选0.25-15重量%,更优选0.5-10重量%,更优选1-8重量%,更优选2-7重量%,更优选3-6重量%,甚至更优选4-6重量%。根据本发明的特别优选实施方案,一种或多种过渡金属的总量为4.5-5.5重量%。

[0121] 根据优选方法,进一步优选使在步骤(II)中结晶的沸石材料在步骤(III)中与选自Co、Ni、Cu、Fe、Ag、Au、Pt、Pd、Rh及其两种或更多种的组合,更优选选自Co、Ni、Cu、Fe及其两种或更多种的组合,更优选选自Co、Cu、Fe及其两种或更多种的组合的一种或多种过渡金属离子交换,其中甚至更优选使沸石材料与Cu和/或Fe,优选与Fe离子交换。根据其中使沸石材料在步骤(III)中与单独的铁离子交换的优选方法的特别优选实施方案,关于步骤(III)中所得离子交换材料中铁的量不存在特别限制。然而,根据可得到用于本发明方法的步骤(2)中的沸石材料的优选方法的优选实施方案,优选其总量作为Fe₂O₃计算为0.1-25重

量%。根据另一优选实施方案,铁的总量为0.1-20重量%,更优选0.25-15重量%,更优选0.5-10重量%,更优选1-8重量%,甚至更优选4-6。根据其特别优选的实施方案,在步骤(III)中离子交换的铁的总量作为 Fe_2O_3 计算为3-5.5重量%。

[0122] 关于在本发明方法中可用于步骤(III)中的离子交换的特定过渡金属化合物,不应用特别限制,条件是步骤(II)中所得沸石材料可与其离子交换以提供离子交换的沸石材料。因此,例如关于可优选作为过渡金属用于优选方法的步骤(III)中的铁化合物,可使用任何合适的铁化合物或铁化合物的混合物,其中优选使用包含 Fe^{2+} 和/或 Fe^{3+} 离子的化合物,最优选使用含 Fe^{2+} 化合物。作为另一实例,关于可优选作为过渡金属用于本发明方法的步骤(III)中的铜化合物,可使用任何合适的铜化合物或铜化合物的混合物,其中优选使用包含 Cu^{2+} 和/或 Cu^{+} 离子的化合物,最优选使用含 Cu^{2+} 化合物。根据其中溶剂或溶剂混合物用于离子交换步骤(III)中的优选方法的优选实施方案,一种或多种过渡金属在所用溶剂或溶剂混合物中的溶解度优选使得一种或多种过渡金属在溶剂或溶剂混合物的浓度适于得到具有根据本发明特定和/或优选实施方案的过渡金属负载的沸石材料,其中优选如由步骤(II)得到的具有BEA型骨架结构的沸石材料的所述负载在使用这类溶液时在5个或更少离子交换程序以后,优选使用这类溶液在4个或更少以后,更优选在3个或更少以后,更优选在两个或三个以后,甚至更优选在仅一个离子交换程序以后实现。

[0123] 因此,例如根据其中一种或多种过渡金属包含铁的优选方法的特别优选实施方案,可使用任何合适的铁(II)和/或铁(III)化合物,优选任何铁(II)化合物,例如一种或多种铁(II)和/或铁(III)盐,更优选一种或多种铁(II)盐,所述铁盐选自铁卤化物,优选氯化铁和/或溴化铁,更优选氯化铁、高氯酸铁、亚硫酸铁、硫酸铁、硫酸氢铁、亚硝酸铁、硝酸铁、磷酸二氢铁、磷酸氢铁、碳酸铁、碳酸氢铁、乙酸铁、柠檬酸铁、丙二酸铁、草酸铁、酒石酸铁及其两种或更多种的混合物。优选用于本发明方法的步骤(III)中的离子交换的一种或多种铁化合物优选选自氯化铁和/或溴化铁,优选氯化铁、高氯酸铁、硫酸铁、硝酸铁、乙酸铁及其两种或更多种的混合物,其中优选一种或多种铁化合物为铁(II)化合物。根据本发明的特别优选实施方案,用于本发明方法的步骤(III)中的离子交换的铁包含硫酸铁,优选硫酸铁(II),其中甚至更优选硫酸铁(II)用作步骤(III)中的铁化合物。

[0124] 作为另一实例,根据其中一种或多种过渡金属包含铜的优选方法的优选实施方案,可使用任何合适的铜(I)和/或铜(II)化合物,其中优选使用铜(II)化合物,其优选为铜(II)盐。因此,例如可使用一种或多种铜(II)盐,所述铜(II)盐选自铜(II)卤化物,优选氯化铜(II)和/或溴化铜(II),更优选氯化铜(II)、高氯酸铜(II)、亚硫酸铜(II)、硫酸氢铜(II)、硫酸铜(II)、亚硝酸铜(II)、硝酸铜(II)、磷酸二氢铜(II)、磷酸氢铜(II)、磷酸铜(II)、碳酸氢铜(II)、碳酸铜(II)、乙酸铜(II)、柠檬酸铜(II)、丙二酸铜(II)、草酸铜(II)、酒石酸铜(II)及其两种或更多种的混合物,其中更优选铜(II)盐选自氯化铜(II)和/或溴化铜(II),优选氯化铜(II)、硫酸铜(II)、硝酸铜(II)、乙酸铜(II)及其两种或更多种的混合物。根据本发明的特别优选实施方案,用于本发明方法的步骤(III)中的离子交换的铜包含乙酸铜(II),其中更优选用于离子交换的铜为乙酸铜(II)。

[0125] 如前文所述,离子交换步骤(III)可包括一个或多个离子交换程序。根据优选方法的优选实施方案,在一个或多个与一种或多种过渡金属的离子交换程序以前,首先使本发明方法的步骤(II)中所得沸石材料与 H^+ 和/或铵,优选与 H^+ 离子交换。根据优选方法,也可在

步骤(III)中与一种或多种过渡金属离子交换以前使步骤(II)中所得沸石材料经受煅烧步骤。根据其中将步骤(II)中所得沸石材料煅烧的优选方法的所述任选实施方案,所述煅烧可在任何合适的温度下进行任何可能的持续时间,条件是所得材料可与根据本发明的特定和优选实施方案的一种或多种过渡金属离子交换。因此,例如煅烧温度可以为250–700℃,其中煅烧温度优选为300–600℃,更优选350–550℃,甚至更优选400–500℃。根据包括在离子交换以前的煅烧步骤的优选方法的特别优选实施方案,在与一种或多种过渡金属离子交换以前将步骤(II)中所得沸石材料在430–470℃的温度下煅烧。此外,关于在步骤(III)中的离子交换以前任选使用的煅烧程序的持续时间,煅烧可进行0.5–24小时的时间,其中优选煅烧的持续时间为1–18小时,更优选2–12小时,更优选3–10小时,甚至更优选3.5–8小时。根据特别优选的实施方案,在与一种或多种过渡金属离子交换以前进行的煅烧程序进行4–6小时的时间。关于进行煅烧的气氛,不应用特别限制,其中优选煅烧在氮气气氛、空气或其混合物下进行。根据特别优选的实施方案,煅烧在空气中进行。

[0126] 因此,根据优选方法的具体实施方案,在步骤(III)中的离子交换以前可任选使步骤(II)中所得沸石材料与 H^+ 和/或 NH_4^+ ,优选与 H^+ 离子交换和/或优选以及任选煅烧。根据本发明的优选实施方案,在步骤(III)中的离子交换以前可首先使步骤(II)中所得沸石材料与 H^+ 离子交换。就这点而言,任何可能的离子交换程序,例如用酸,例如用酸性介质,特别是用酸性溶液处理沸石材料可用于实现步骤(II)中所得沸石材料中所含离子非骨架元素与 H^+ 的交换。然而,根据本发明特别优选非骨架元素与 H^+ 的所述离子交换通过首先使沸石材料中所含一种或多种离子非骨架元素与铵离子交换,例如通过使沸石材料与一种或多种含铵溶液接触,其后将与铵离子交换的沸石材料煅烧而实现。根据所述特别优选的实施方案,铵交换程序,其后煅烧程序重复一次或多次,优选重复两次,因此提供本发明方法的步骤(II)中所得沸石材料的H形式。

[0127] 因此,进一步优选本发明实施方案,其中步骤(III)中具有BEA型骨架结构的沸石材料的离子交换包括一个或多个步骤:

[0128] (IIIa) 任选使具有BEA型骨架结构的步骤(II)中所得沸石材料中所含的一种或多种离子非骨架元素与 H^+ 和/或 NH_4^+ ,优选与 H^+ 交换;和/或

[0129] (IIIb) 任选将步骤(II)或(IIIa)中所得具有BEA型骨架结构的沸石材料煅烧;和/或

[0130] (IIIc) 将任何步骤(II)、(IIIa)或(IIIb)中所得具有BEA型骨架结构的沸石材料中所含的一种或多种离子非骨架元素与一种或多种过渡金属交换。

[0131] 取决于其应用的具体要求,根据本申请的特定和优选实施方案的具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料可直接使用,例如以由上述分离技术如倾析、过滤、离心或喷雾得到的粉末、喷雾粉末或喷雾颗粒的形式。

[0132] 在许多工业应用中,一部分使用者通常想不使用作为粉末或喷雾材料的沸石材料,即通过将材料与其母液分离,任选包括洗涤和干燥,随后煅烧而得到的沸石材料,而是使用进一步加工以得到模制品的沸石材料。这类模制品是许多工业方法,例如其中本发明沸石材料用作催化剂或吸附剂的许多方法中特别需要的。

[0133] 因此,在本发明方法的步骤(2)中,包含本发明具有BEA型骨架结构的沸石材料的模制品优选用于使步骤(1)中提供的气流在步骤(2)中与含过渡金属沸石材料接触。

[0134] 一般而言,可将粉末或喷雾沸石材料不用任何其它化合物地成型成模制品,例如通过合适的压制,以得到具有所需几何,如片、圆柱体、线料(如星型线料)、球、单块结构(例如蜂巢结构)等的模制品。

[0135] 然而,优选将沸石材料与合适的耐熔粘合剂混合或涂覆。一般而言,合适的粘合剂为赋予待结合沸石材料颗粒之间超过不用粘合剂而可能存在的物理吸着的附着力和/或内聚力的所有化合物。这类粘合剂的实例为金属氧化物,例如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 或 MgO 或粘土,或者这些化合物中两种或更多种的混合物。可使用的天然存在的粘土包括蒙脱土和高岭土族的,所述族包括膨润土,和通常称为Dixie、McNamee、Georgia和Florida粘土的高岭土,或者主要矿物组分为叙永石、高岭石、地开石、珍珠陶土或富硅高岭石的其它粘土。这类粘土可以以原态,如最初矿化或起初经受煅烧、酸处理或化学改性使用。另外,根据本发明的沸石材料可由多孔基体材料组成,例如如二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、二氧化硅-氧化锆、二氧化硅-二氧化钽、二氧化硅-氧化铍和二氧化硅-二氧化钛,以及三元组合物如二氧化硅-氧化铝-二氧化钽、二氧化硅-氧化铝-氧化锆、二氧化硅-氧化铝-氧化镁和二氧化硅-氧化镁-氧化锆。

[0136] 还优选任选在通过如上所述合适耐熔粘合剂混合或涂覆以后将沸石材料例如用水形成淤浆,其在沉积于合适耐熔载体上。淤浆还可包含其它化合物,例如稳定剂、消泡剂、促进剂等。通常,载体包含通常称为“蜂窝状”载体的成员,其包含一种或多种具有延伸通过其中的多个细平行气流通道的耐熔体。这类载体是本领域中熟知的,并可由任何合适的材料如堇青石等构成。

[0137] 除提供处理包含氮氧化物的气流的方法外,本发明进一步涉及用于应用根据如本申请所定义的其任何特定或优选实施方案的本发明方法处理包含氮氧化物的气流的设备。

[0138] 因此,本发明还涉及用于处理包含氮氧化物,优选包含 NO_x 和/或 N_2O 的气流的设备,所述设备包含:

[0139] (i) 用于与待处理气流的流体接触的催化剂床;

[0140] 其中催化剂床包含具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料,沸石材料可由无有机模板合成方法得到。

[0141] 关于本发明设备的催化剂床,所述催化剂可以以任何合适的形式提供,条件是与待处理气流的流体接触可在其操作期间实现。因此,原则上催化剂床可作为固定床催化剂或流化床催化剂实现,其中根据本发明也可使用固定和流化床催化剂的组合。然而,优选本发明设备中提供的催化剂床被认为是固定床催化剂。

[0142] 此外,关于本发明设备中提供的催化剂的组成,也不存在特别限制,条件是该组合物适于提供气流与催化剂床中所含具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料的流体接触。因此,根据本发明的特定实施方案,催化剂床可基本由具有BEA型骨架结构的含过渡金属沸石材料组成,或者根据可选实施方案,除上述沸石材料外可包含一种或多种其它组分。根据本发明的特别优选实施方案,含过渡金属沸石材料包含在模制品中,其然后形成本发明设备的催化剂床。根据所述特别优选的实施方案,进一步优选包含含过渡金属沸石材料的模制品形成本发明设备的催化剂床,其中特别优选所述模制品为如根据本发明方法的特定和优选实施方案定义的模制品,其中用于步骤(2)中的含过渡金属沸石材料包含在模制品中。

[0143] 关于本发明设备的催化剂床中所含且优选以模制品形式提供的含过渡金属沸石材料,优选本发明设备中所用沸石材料相当于关于本发明方法中所用沸石材料的本发明任何特定和优选实施方案。因此,本发明设备中所含沸石材料优选为如根据关于包含氮氧化物的气流的本发明处理的本申请的任何特定和优选实施方案定义和使用的沸石材料。

[0144] 在本发明中,优选本发明设备进一步包含在催化剂床上游提供的一个或多个装置,根据其中设备设计用于连续处理包含氮氧化物的气流的本发明的优选实施方案特别如此。根据所述优选实施方案,关于可用于将一种或多种还原剂注入气流中的装置的数目和类型不存在通常限制。根据优选实施方案,提供一个或多个装置使得它们的位置和设计容许在气流与包含含过渡金属沸石材料的催化剂床的至少一部分接触以前或接触时气流与一种或多种还原剂的实质均匀混合物以用于处理氮氧化物。

[0145] 因此,例如一个或多个装置可包含泵送机制和/或中断一种或多种还原剂进入气流中的入口的阀,其中分别调整所述泵送装置和/或阀以将所需量的一种或多种还原剂供入气流中和/或连接在控制阀上,所述控制阀优选结合在监控系统中以容许取决于其与至少一部分催化剂床接触时气流的所需组成精确地控制一种或多种还原剂至气流中的引入速率。根据其中将两种或更多种不同还原剂引入气流中的本发明特定实施方案,优选在本发明设备中的催化剂床上游提供两个或更多装置,其中甚至更优选不同类型的还原剂分别通过一个或多个装置引入以将一种不同类型的还原剂引入气流中。然而,根据本发明,特别优选一类还原剂或一类具体还原剂组合物用于本发明方法中使得一个单一装置或者一个或多个相同类型的装置优选提供于根据本发明设备的优选实施方案的催化剂床的上游。

[0146] 因此,根据本发明的优选实施方案,本发明设备进一步包含:

[0147] (ii) 在催化剂床上游提供的一个或多个装置以将一种或多种还原剂注入气流中。

[0148] 附图简述

[0149] 图1显示根据实施例1得到的结晶材料的X-射线衍射图(使用Cu K α -1射线测量),其中衍射图进一步包括由模板调控合成得到的 β 沸石的线性图以对比。在图中,以 $^{\circ}$ 表示的角 2θ 沿着横坐标显示,且强度沿着纵坐标绘出。

[0150] 图2显示根据实施例5的实施例A得到的结晶材料的X-射线衍射图(使用Cu K α -1射线测量)。在图中,以 $^{\circ}$ 表示的角 2θ 沿着横坐标显示,且强度沿着纵坐标绘出。

实施例

[0151] 实施例1: β 沸石的无有机模板合成

[0152] 将335.1g的NaAlO₂溶于7,314g的H₂O中,同时搅拌,其后加入74.5g的 β 沸石晶种(来自Zeolyst International的产品-Nr.CP814C,通过在450 $^{\circ}$ C下煅烧5小时将其转化成H形式,其中使用1 $^{\circ}$ C/min的热跃升以获得煅烧温度)。将混合物放入20升高压釜中并加入7,340g钠水玻璃溶液(26重量%SiO₂和8重量%Na₂O)和1,436g Ludox AS40,提供具有1.00SiO₂:0.0421Al₂O₃:0.285Na₂O:17.48H₂O摩尔比的铝硅酸盐凝胶。使用恒定的热跃升将反应混合物在3小时内加热至120 $^{\circ}$ C的温度,其中然后将所述温度保持117小时以结晶。在使反应混合物冷却至室温以后,通过过滤分离固体,用去离子水重复地洗涤,然后在120 $^{\circ}$ C下干燥16小时,提供1,337g白色结晶产物。

[0153] 化学分析显示该材料具有9.93的SiO₂:Al₂O₃摩尔比。发现作为Na₂O计算的钠含量

基于煅烧材料为7.33重量%。

[0154] 图1显示由实施例1的无有机模板合成得到的结晶产物的XRD。特别地，XRD图是BEA骨架结构典型的。

[0155] 实施例2：来自实施例1的沸石材料的铵交换

[0156] 将100.0g的由实施例1所得钠形式的结晶产物在80℃下加入溶于657.8g去离子水中的142.2g硝酸铵溶液中并将淤浆在80℃下以300rpm搅拌6小时。然后将固体经具有合适滤纸的Buechner漏斗热过滤（不额外冷却）。然后将滤饼用去离子水洗涤直至洗涤水的导电率为 $200\mu\text{S cm}^{-1}$ 以下。然后将滤饼在120℃下干燥16小时。

[0157] 重复该程序两次，因此提供其铵形式的离子交换结晶产物。化学分析显示该材料具有10.4的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比。

[0158] 实施例3：实施例2的H形式的制备

[0159] 将来自实施例2的离子交换沸石材料在450℃下煅烧5小时以提供其H形式。化学分析显示该材料具有9.91的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比。发现煅烧材料的钠含量作为 Na_2O 计算为0.09重量%。

[0160] 实施例4：实施例1的H形式的制备

[0161] 重复实施例2的程序，其中离子交换程序仅重复一次。因此将所得离子交换沸石材料在450℃下煅烧5小时以提供其H形式。化学分析显示该材料具有10.4的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比。发现煅烧材料的钠含量作为 Na_2O 计算为0.80重量%。

[0162] 实施例5：实施例2和4的铁交换

[0163] 铁交换试样根据如下表1所述的实施例A和B制备。为此，通过将硫酸铁(II)七水合物溶于去离子水中而制备硫酸铁溶液，其中对于各试样，铁浓度如表1所述设置。将各溶液加热至80℃，并在搅拌下加入一定量的各β沸石原料以实现6.5的溶液：固体重量比，并将80℃的温度保持2小时。更具体而言，关于沸石原料，对于实施例A，来自实施例3的沸石材料用作原料，而对于实施例B，使用来自实施例4的沸石材料。

[0164] 然后将各淤浆经具有合适滤纸的Buechner漏斗热过滤（不额外冷却）。将滤饼用去离子水洗涤直至洗涤水的导电率为 $200\mu\text{S cm}^{-1}$ 以下。然后将滤饼在120℃下干燥16小时。表1分别指出以重量%表示的所有所得产物的 Fe_2O_3 和 Na_2O 负载。基于来自化学分析的其它值，然后分别计算 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}:\text{Al}$ 和 $\text{Fe}:\text{H}$ 的摩尔比，如表1所述。

[0165] 表1：关于如实施例5所述实施例A和B的制备和化学分析的数据

[0166]

	实施例A	实施例B
原料	实施例3	实施例4
Fe浓度(M)	0.25	0.1
Fe_2O_3 (重量%)	5.30	3.40
Na_2O (重量%)	0.03	0.25
$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔)	10.71	9.90
$\text{Fe}:\text{Al}$ (摩尔)	0.13	0.08
$\text{Fe}:\text{H}$ (摩尔)	0.18	0.09
摩尔Fe每100g沸石(摩尔)	0.033	0.021

Fe收率(%)	39	61
---------	----	----

[0167] 图2显示由实施例3得到的结晶产物根据实施例5的实施例A铁交换以后的XRD。如表1所示。

[0168] 实施例6: 催化剂试验

[0169] 为制备用于试验的催化剂试样, 将来自实施例A和B的载铁 β 沸石材料与基于100重量%所得混合物为30重量%的Pural SB混合, 然后将其模制成1.5mm线料。将模制的混合物在450℃下煅烧4小时以得到催化剂试样C和D。

[0170] 为比较, 使用具有50的二氧化硅:氧化铝比的商业沸石PB/H 50 (Zeochem) 制备催化剂试样。为制备催化剂试样, 将沸石材料用硝酸铁溶液浸渍以在450℃下煅烧4小时以后提供2.5重量%的铁负载。然后将铁沸石与基于100重量%所得混合物30重量%的Pural SB混合, 其后将所得混合物挤出以得到1.5mm线料, 然后将其在450℃下煅烧4小时以得到对比催化剂试样E。

[0171] 将催化剂试样放入管式反应器中用于催化剂试验。为此, 使用各自20mL体积的催化剂试样。反应在8巴(绝对压力)的压力和20,000NL_{gas}/(L_{cat}×h)的气时空速(GHSV)下进行。使用FT-IR分析分析输入和离开气流的N₂O和NO_x含量以测定所述氮氧化物的各自转化。进行试验时的温度借助放在催化剂床开始处的传感器测定。

[0172] 试验1: N₂O削减

[0173] 关于N₂O削减试验, 使用包含1,000ppmv N₂O、3体积%氧气、0.3体积%H₂O并使用氮气完成100体积%混合物的气体混合物。在使用氨和丙烷作为还原剂的试验程中, 将包含在初始混合物中的相应部分的氮气用各还原剂取代。如表2所述, 所选择的试验分别在350和450℃下运行而不使用还原剂, 以及在不同的程中使用500和2,000ppmv的丙烷或氨。如表中所示术语“conv_{N2O}”指基于在与催化剂接触以前气流中的初始N₂O含量及其在接触用于处理所述氮氧化物的催化剂试样以后剩余的含量, 以%表示的气流中的N₂O转化率。

[0174] 表2: 来自根据试验1的N₂O削减试验的结果

[0175]

		还原剂(量)			
		无	丙烷 (500ppmv)	丙烷 (2000ppmv)	氨 (2000ppmv)
催化剂试样	温度	conv _{N2O}	conv _{N2O}	conv _{N2O}	conv _{N2O}
试样C	350℃	0%	30%	66%	-
	400℃	0%	53%	95%	-
试样D	350℃	0%	9%	29%	3%
	400℃	2%	56%	99%	38%
试样E (对比)	350℃	0%	6%	22%	-
	400℃	0%	18%	47%	-

[0176] 如由表2所示结果可知, 如本发明方法中所定义且特别可由无有机模板合成方法得到的具体沸石材料的使用容许与使用常规含过渡金属沸石材料相比相当提高的N₂O削减, 所述常规材料由使用有机模板作为结构导向剂的合成得到。

[0177] 试验2: NO_x和N₂O借助选择性催化还原的同时削减

[0178] 重复试验1的试验程, 其中将各气体混合物中所含相应部分的氮气用NO_x(各混合物中NO和N₂O的平衡)取代以提供各试样中1,000ppmv的NO_x起始浓度。如表3所示, 所选择的

试验分别在350和450℃下运行而不使用还原剂,以及在不同的程中分别使用2,000ppmv丙烷以及500和2,000ppmv氨。关于试验1,如表中所示术语“conv_{N2O}”指以%表示的气流中的N₂O转化率,这因此适用于术语“conv_{NOx}”,其指气流中的NO_x转化率。

[0179] 表3:来自根据试验2的N₂O和NO_x同时选择性催化还原的结果

[0180]

		还原剂(量)			
		无	丙烷(2000ppmv)	氨 (2000ppmv)	氨 (500ppmv)
催化剂 试样	温度	conv _{N2O} / conv _{NOx}	conv _{N2O} / conv _{NOx}	conv _{N2O} / conv _{NOx}	conv _{N2O} / conv _{NOx}
试样 C	350℃	2%/0%	-	0%/98%	0%/53%
	400℃	5%/0%	-	4%/99%	3%/62%
试样 D	350℃	4%/0%	2%/99%	7%/99%	-
	400℃	14%/0%	47%/99%	0%/87%	-
试样 E (对比)	350℃	0%/0%	0%/62%	-	-
	400℃	5%/0%	0%/74%	-	-

[0181] 参考表2所示结果,从表3中使用对比试样E得到的结果中很明显一如说明书引言部分所讨论的一除N₂O外,气流中NO_x的存在降低在催化剂(其中存在丙烷或氨)下进行的还原方法的选择性,由此还降低N₂O转化率(与类似的但无NO_x气流相比)。然而,该效应对于根据本发明的试样比对比试样E相当地较不明显。此外,与常规催化剂如使用如由有机模板导向合成得到的沸石材料的试样E中的催化剂相比,当使用本发明方法的具体催化剂时,使用丙烷同时处理气流中的NO_x有效得多,特别是由于当使用烃时它对NO_x选择性催化还原的相当高的选择性。

[0182] 引用的现有技术文献

[0183] -DE 10112396 A1

[0184] -DE 10226461 A1

[0185] -DE 102005022650 A1

[0186] -WO 03/084646 A1

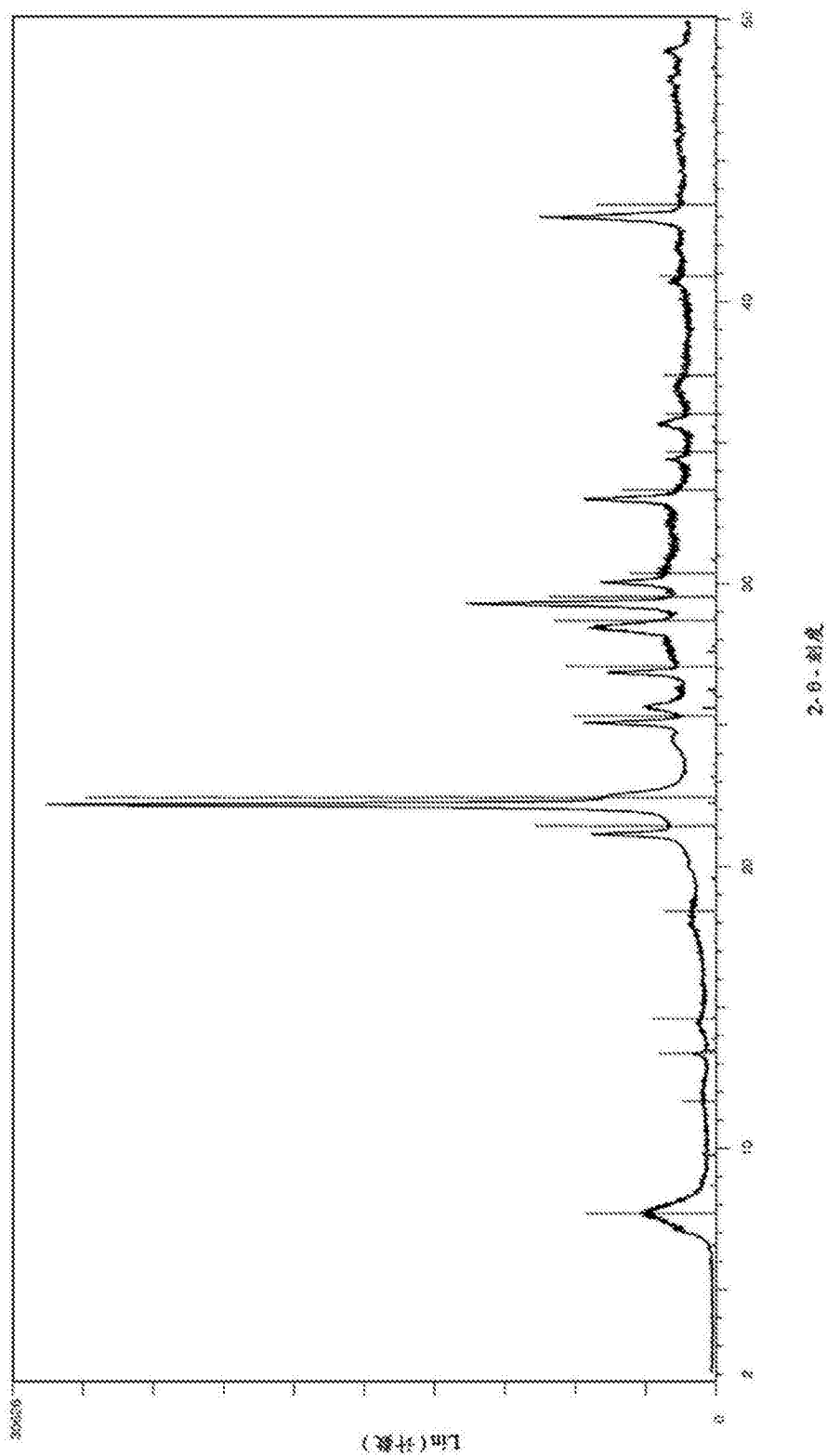


图1

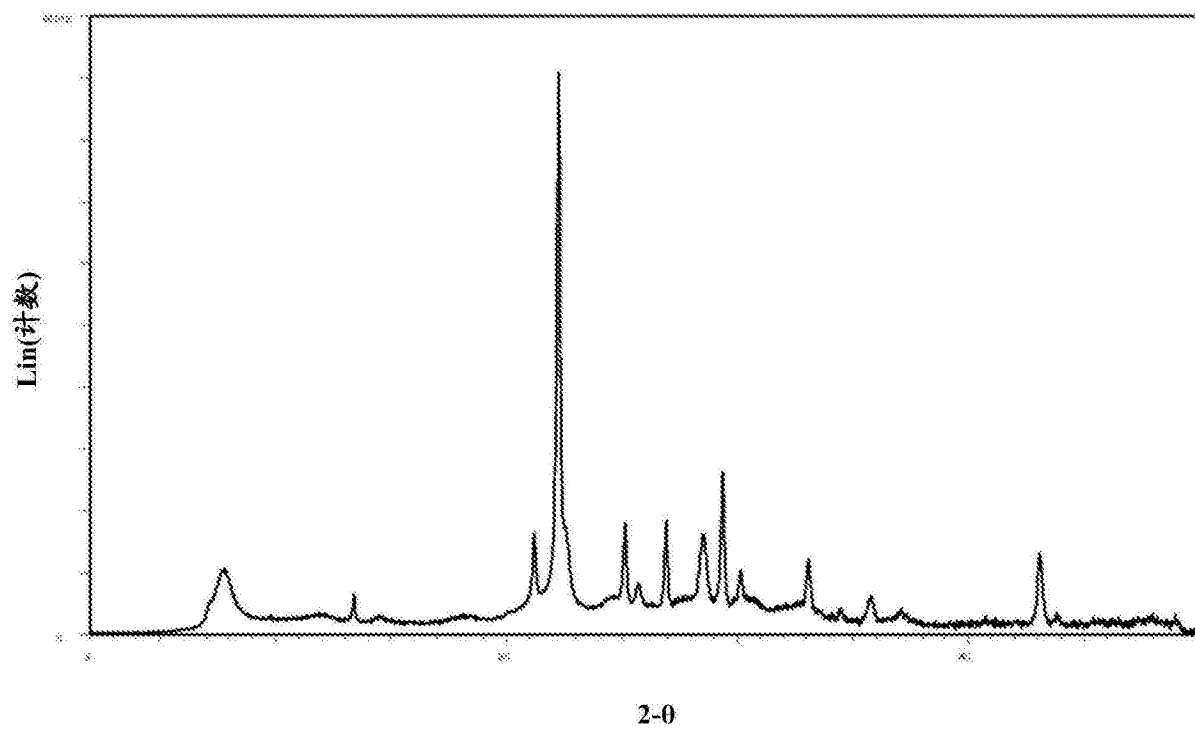


图2