



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 111315482 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 23

(21) 申请号 201880071603.7

(22) 申请日 2018.09.06

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111315482 A

(43) 申请公布日 2020.06.19

(30) 优先权数据  
62/555,215 2017.09.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.05.06

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/IB2018/056818 2018.09.06

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/049069 EN 2019.03.14

(73) 专利权人 巴斯夫公司  
地址 美国新泽西州

(72) 发明人 I·佩特罗维克 S·普拉萨德  
J·帕拉马拉

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

专利代理师 徐国栋 林柏楠

(51) Int.Cl.  
B01J 29/76 (2006.01)  
B01D 53/94 (2006.01)  
F01N 3/20 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 106660021 A, 2017.05.10  
WO 2008106519 A1, 2008.09.04  
WO 2011113834 A1, 2011.09.22  
US 2013204057 A1, 2013.08.08  
WO 2016046296 A1, 2016.03.31  
WO 2017034920 A1, 2017.03.02  
US 2008202107 A1, 2008.08.28  
EP 2374781 A1, 2011.10.12

审查员 李文倩

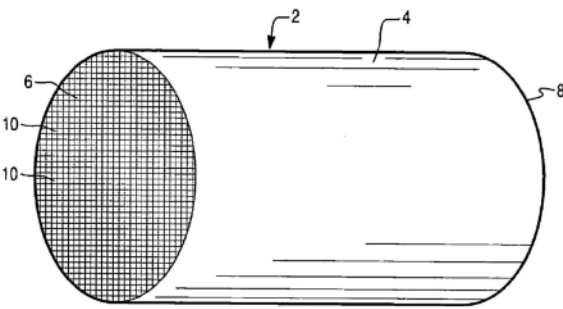
权利要求书2页 说明书20页 附图3页

(54) 发明名称

具有减少的骨架外铝的沸石

(57) 摘要

本公开总体上提供了一种催化剂组合物,其包含含有铁和/或铜的沸石,所述沸石具有减少量的骨架外铝。该催化剂组合物可用于在还原剂存在下催化废气中氮氧化物的还原。



1. 一种SCR催化剂组合物,其包含:  
包含硅和铝原子的沸石骨架的含金属分子筛;和  
骨架外铝原子,其以小于15%的量存在,基于通过在添加该金属之前测定的沸石中存在的铝物质的<sup>27</sup>Al NMR确定的总积分峰强度,  
其中所述沸石骨架选自AEI,AFT,AFV,AFX,AVL,CHA,DDR,EAB,EEI,ERI,IFY,IRN,KFI,LEV,LTA,LTN,MER,MWF,NPT,PAU,RHO,RTE,RTH,SAS,SAT,SAV,SFW,TSC,UFI及其组合,  
其中基于所述含金属分子筛的总重量以金属氧化物计,金属以0.01重量%至15.0重量%的量存在于催化剂组合物中,和  
其中所述金属是铜,铁或其组合。
2. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中基于通过沸石中存在的铝物质的<sup>27</sup>Al NMR确定的总积分峰强度,所述骨架外铝原子以0.1%至10%的量存在。
3. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中基于通过沸石中存在的铝物质的<sup>27</sup>Al NMR确定的总积分峰强度,所述骨架外铝原子以0.1%至5%的量存在。
4. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述分子筛具有3至8埃的孔径。
5. 根据权利要求2所述的催化剂组合物,其中所述分子筛具有3至5埃的孔径。
6. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述沸石骨架包含d6r单元。
7. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述沸石骨架选自AEI,CHA,AFX,ERI,KFI,LEV,CHA-AEI共生体及其组合。
8. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中所述沸石骨架是CHA。
9. 根据权利要求8所述的催化剂组合物,其中所述CHA结构是硅铝酸盐沸石。
10. 根据权利要求9所述的催化剂组合物,其中所述硅铝酸盐沸石具有5至100的二氧化硅与氧化铝之比SAR。
11. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其中存在于分子筛中的铜的量为最终含金属沸石的0.01重量%至10.0重量%,以氧化铜(CuO)计。
12. 根据权利要求1至11中任一项所述的催化剂组合物,其中所述分子筛还包含选自碱金属,碱土金属,IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB和IIB族的过渡金属,IIIA族元素,IVA族元素,镧系元素,铜系元素及其组合的助催化金属。
13. 一种催化剂制品,其包括催化剂基材,所述催化剂基材具有适合于气流的多个通道,每个通道具有粘附于包含根据权利要求1至12中任一项的催化剂组合物的催化涂层的壁表面。
14. 根据权利要求13所述的催化剂制品,其中所述催化剂基材是包括壁流式过滤器基材或流通式基材的蜂窝。
15. 根据权利要求13所述的催化剂制品,其中所述催化涂层以至少1.0g/in<sup>3</sup>的负载存在于所述基材上。
16. 一种降低废气中NO<sub>x</sub>水平的方法,包括使所述废气与催化剂接触足以降低所述废气中NO<sub>x</sub>水平的时间和温度,其中所述催化剂是根据权利要求1至12中任一项所述的催化剂组合物。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中在200℃至600℃之间的温度下,所述废气中的NO<sub>x</sub>水平被还原为N<sub>2</sub>和水。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中在200℃下, 所述废气中的 $\text{NO}_x$ 水平降低至少60%。
19. 根据权利要求18所述的方法, 其中在600℃下, 所述废气中的 $\text{NO}_x$ 水平降低至少50%。
20. 一种用于处理废气流的排放处理系统, 所述排放处理系统包括:
- iv.) 产生废气流的发动机;
  - v.) 根据权利要求13所述的催化剂制品, 其位于发动机的下游, 与所述废气流流体连通, 并适于还原所述废气流中的 $\text{NO}_x$ 以形成经处理的废气流; 和
  - vi.) 喷射器, 其适于在废气流暴露于催化剂制品时向废气流添加还原剂以促进 $\text{NO}_x$ 还原为 $\text{N}_2$ 和水。
21. 根据权利要求20所述的排放处理系统, 还包括柴油氧化催化剂。
22. 根据权利要求20所述的排放处理系统, 其中所述还原剂包括氨或氨前体。

## 具有减少的骨架外铝的沸石

### 发明领域

[0001] 本发明一般涉及选择性催化还原催化剂领域,以及制备和使用这种催化剂选择性还原氮氧化物的方法。

### [0002] 发明背景

[0003] 随着时间的流逝,氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的有害成分已导致大气污染。 $\text{NO}_x$ 包含在废气中,例如来自内燃机(例如,在汽车和卡车中),来自燃烧装置(例如,由天然气,石油或煤加热的发电站),和来自硝酸生产装置。

[0004] 各种处理方法已用于处理含 $\text{NO}_x$ 的气体混合物,以减少大气污染。一种处理涉及催化还原氮氧化物。有两个方法:(1)非选择性还原方法,其中一氧化碳,氢气或低级烃用作还原剂;(2)选择性还原方法,其中使用氨或氨前体作为还原剂。在选择性还原方法中,可以用少量还原剂实现高度的氮氧化物去除。

[0005] 选择性还原方法被称为SCR(选择性催化还原)方法。SCR方法在大气氧存在下用还原剂(例如氨)催化还原氮氧化物,主要形成氮和蒸汽:

[0006]  $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (标准SCR反应)

[0007]  $2\text{NO}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (慢SCR反应)

[0008]  $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (快SCR反应)

[0009] 理想的是,在水热条件下,SCR方法中使用的催化剂应能够在广泛的使用温度条件下(例如200°C至600°C或更高)保持良好的催化活性。SCR催化剂通常用于水热条件下,例如在烟灰过滤器再生过程中,烟灰过滤器是用于去除颗粒的废气处理系统的组成部分。

[0010] 分子筛(例如沸石)已用于在氧气存在下用还原剂(例如氨,脲或烃)选择性催化还原氮氧化物。沸石是具有相当均匀的孔径的晶体材料,其孔径取决于沸石的类型以及沸石晶格中包含的阳离子的类型和数量,其直径范围为约3至约10埃。某些具有8环孔开口和双六环二级构造单元的沸石,特别是具有笼状结构的沸石已被用作SCR催化剂。具有这些特性的一种特殊类型的沸石是菱沸石(CHA),菱沸石是一种具有8员环孔开口(约3.8埃)的小孔沸石,可通过其3维孔隙进入。笼状结构由双六环构造单元通过四环连接而成。

[0011] 金属促进的沸石催化剂也通常称为离子交换沸石或负载有铜和/或铁的沸石,其中包括铜促进的和铁促进的沸石催化剂,用于用氨选择性催化还原氮氧化物是已知的,并且通常可以通过金属离子交换方法制备。例如,铁促进的 $\beta$ 沸石已经成为一种有效的商业催化剂,用于用氨选择性还原氮氧化物。不幸的是,已经发现在苛刻的水热条件下(例如,在局部超过700°C的温度的烟灰过滤器的再生期间表现出),许多金属促进的沸石的活性开始下降。活性的这种下降被认为是由于沸石的不稳定,例如由于脱铝以及随后沸石中含金属催化位点的减少。为了保持 $\text{NO}_x$ 还原的总体活性,必须提供增加水平的铜和/或铁促进的沸石催化剂。

[0012] 当前,许多SCR催化剂具有以下一个或两个缺陷:(1)在低温例如350°C及更低的温度下氮氧化物的转化差。(2)水热稳定性差,其特征在于通过SCR的氮氧化物转化中的催化活性显著下降。作为使用含氮还原剂的稀燃发动机中的氮氧化物的SCR的催化剂,具有CHA

结构类型的金属促进的,特别是铜促进的硅铝酸盐沸石引起了高度关注。这些材料表现出在宽温度范围内的活性和优异的水热耐久性,如美国专利No.7,601,662所述,其通过引用整体并入本文。

[0013] 排放调节持续变得越来越严格,因此开发在宽温度范围内具有增加的水热稳定性和催化活性的改进的 $\text{NO}_x$ 转化催化剂是正在进行的努力。

## 发明内容

[0014] 本公开总体上提供了SCR催化剂组合物,其包含在发动机处理系统中用于消减 $\text{NO}_x$ 的含铜菱沸石(CHA)沸石材料。特别地,所公开的含铜菱沸石(CHA)沸石材料包含存在于沸石材料中的通常较少量的骨架外铝原子(extra-framework aluminum atom)。沸石材料中存在的骨架外铝原子的数量与在消减发动机废气中这种材料的催化活性降低有关。本公开提供了沸石材料,由此可以使沸石材料中骨架外铝原子的产生最小化。

[0015] 当沸石材料在制备(即煅烧)过程中或在发动机排放处理系统中使用过程中暴露于高温时,通常会产生骨架外铝原子。本公开提供了具有减少量的骨架外铝原子的含金属菱沸石(CHA)沸石材料,其可以通过改进煅烧程序以要求更低的温度,化学预处理(即过氧化物)和/或煅烧气氛的改变来制备。所公开的改进的煅烧程序使沸石材料具有更高的铜负载量,改进的水热稳定性和更好的 $\text{NO}_x$ 转化活性。

[0016] 本发明的一个方面涉及一种SCR催化剂组合物,所述SCR催化剂组合物包含含金属分子筛,其包含硅和铝原子的沸石骨架和骨架外铝原子,所述骨架外铝原子以小于15%的量存在,基于通过在添加该金属之前测定的沸石中存在的铝物质的 $^{27}\text{Al}$  NMR确定的总积分峰强度。在一些实施方案中,基于通过沸石中存在的铝物质的 $^{27}\text{Al}$  NMR确定的总积分峰强度,骨架外铝原子以约0.1%至约10%或约0.1%至约5%的量存在。在一些实施方案中,分子筛的孔径为约3至约8埃。在一些实施方案中,分子筛的孔径为约3至约5埃。在一些实施方案中,沸石骨架包含d6r单元。在一些实施方案中,沸石骨架选自AEI,AFT,AFV,AFX,AVL,CHA,DDR,EAB,EEI,ERI,IFY,IRN,KFI,LEV,LTA,LTN,MER,MWF,NPT,PAU,RHO,RTE,RTH,SAS,SAT,SAV,SFW,TSC,UFI及其组合。在一些实施方案中,沸石骨架选自AEI,CHA,AFX,ERI,KFI,LEV,CHA-AEI共生体及其组合。在一些实施方案中,沸石骨架是CHA。在一些实施方案中,CHA结构是硅铝酸盐沸石。在一些实施方案中,硅铝酸盐沸石具有约5至约100的二氧化硅与氧化铝之比(SAR)。

[0017] 在一些实施方案中,基于所述含金属分子筛的总重量以金属氧化物计,金属以约0.01重量%至约15.0重量%的量存在于催化剂组合物中。在一些实施方案中,金属是铜,铁或其组合。在一些实施方案中,按氧化铜( $\text{CuO}$ )计算,铜以最终含金属沸石的约0.01重量%至约6.0重量%的量存在于分子筛中。在一些实施方案中,分子筛还包含选自碱金属,碱土金属,IIIB,IVB,VB,VIB,VIIIB,VIIIB,IB和IIB族的过渡金属,IIIA族元素,IVA族元素,镧系元素,铜系元素及其组合的助催化剂金属。

[0018] 本发明的另一个方面涉及一种催化剂制品,该催化剂制品包括具有多个适合于气流的通道的催化剂基材,每个通道具有粘附于包含本发明催化剂组合物的催化涂层的壁表面。在一些实施方案中,催化剂基材是蜂窝,其包括壁流式过滤器基材或流通式基材。在一些实施方案中,催化涂层以至少约 $1.0\text{g/in}^3$ 的负载存在于基材上。

[0019] 本发明的另一方面涉及降低废气中 $\text{NO}_x$ 水平的方法,该方法包括使气体与催化剂接触足以降低气体中 $\text{NO}_x$ 水平的时间和温度,其中所述催化剂是本发明的催化剂组合物。在一些实施方案中,在约200℃至约600℃之间的温度下,废气中的 $\text{NO}_x$ 水平被还原成 $\text{N}_2$ 。在一些实施方案中,废气中的 $\text{NO}_x$ 水平在200℃下降低了至少约60%。在一些实施方案中,废气中的 $\text{NO}_x$ 水平在600℃下降低了至少约50%。

[0020] 本发明的另一方面涉及一种用于处理废气流的排放处理系统,该排放处理系统包括:

[0021] i.) 产生废气流的发动机;

[0022] ii.) 根据本发明的催化剂制品,其位于发动机的下游,与废气流流体连通,并适于还原废气流中的 $\text{NO}_x$ 以形成经处理的废气流;和

[0023] iii.) 喷射器,其适于在废气流暴露于催化剂制品时向废气流中添加还原剂以促进 $\text{NO}_x$ 还原为 $\text{N}_2$ 和水。

[0024] 在一些实施方案中,排放处理系统还包括柴油氧化催化剂。在一些实施方案中,还原剂包含氨或氨前体。

[0025] 本公开包括但不限于以下实施方案。

[0026] 实施方案1.一种SCR催化剂组合物,其包含含有硅和铝原子的沸石骨架的含金属分子筛;以及骨架外铝原子,其以约小于15%的量存在,基于通过在添加该金属之前测定的沸石中存在的铝物质的 $^{27}\text{Al}$  NMR确定的总积分峰强度。

[0027] 实施方案2.根据前述实施方案的催化剂组合物,其中基于通过沸石中存在的铝物种的 $^{27}\text{Al}$  NMR确定的总积分峰强度,所述骨架外铝原子以约0.1%至约10%的量存在。

[0028] 实施方案3.根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物,其中基于通过沸石中存在的铝物种的 $^{27}\text{Al}$  NMR确定的总积分峰强度,所述骨架外铝原子以约0.1%至约5%的量存在。

[0029] 实施方案4.根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物,其中所述分子筛具有约3至约8埃的孔径。

[0030] 实施方案5.根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物,其中所述分子筛具有约3至约5埃的孔径。

[0031] 实施方案6.根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物,其中沸石骨架包含d6r单元。

[0032] 实施方案7.根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物,其中所述沸石骨架选自AEI,AFT,AFV,AFX,AVL,CHA,DDR,EAB,EEI,ERI,IFY,IRN,KFI,LEV,LTA,LTN,MER,MWF,NPT,PAU,RHO,RTE,RTH,SAS,SAT,SAV,SFW,TSC,UFI及其组合。

[0033] 实施方案8.根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物,其中所述沸石骨架选自AEI,CHA,AFX,ERI,KFI,LEV,CHA-AEI共生体及其组合。

[0034] 实施方案9.根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物,其中所述沸石骨架是CHA。

[0035] 实施方案10.根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物,其中CHA结构是硅铝酸盐沸石。

[0036] 实施方案11.根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物,其中所述硅铝酸盐沸

石具有约5至约100的二氧化硅与氧化铝之比 (SAR)。

[0037] 实施方案12.根据前述实施方案中任一项所述的催化剂组合物,其中基于所述含金属分子筛的总重量以金属氧化物计,金属以约0.01重量%至约15.0重量%的量存在于所述催化剂组合物中。

[0038] 实施方案13.根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物,其中所述金属是铜,铁或其组合。

[0039] 实施方案14.根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物,其中存在于分子筛中的铜的量为最终含金属沸石的约0.01重量%至约10.0重量%,以氧化铜 (CuO) 计。

[0040] 实施方案15.根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物,其中所述分子筛还包含选自碱金属,碱土金属,IIIB,IVB,VB,VIB,VIIIB,VIIIB,IB和IIB族元素的过渡金属,IIIA族元素,IVA族元素,镧系元素,镧系元素及其组合的助催化金属。

[0041] 实施方案16.一种催化剂制品,其包括催化剂基材,所述催化剂基材具有多个适于气流的通道,每个通道具有粘附于包含根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物的催化涂层的壁表面。

[0042] 实施方案17.根据前述实施方案中任一项的催化剂制品,其中所述催化剂基材是包括壁流式过滤器基材或流通式基材的蜂窝。

[0043] 实施方案18.根据前述实施方案中任一项的催化剂制品,其中所述催化涂层以至少约1.0g/in<sup>3</sup>的负载存在于所述基材上。

[0044] 实施方案19.一种降低废气中NO<sub>x</sub>水平的方法,该方法包括使气体与催化剂接触足以降低气体中NO<sub>x</sub>水平的时间和温度,其中催化剂是根据前述实施方案中任一项的催化剂组合物。

[0045] 实施方案20.根据前述实施方案中任一项的方法,其中在200℃至约600℃之间的温度下,将废气中的NO<sub>x</sub>水平还原为N<sub>2</sub>和水。

[0046] 实施方案21.根据前述实施方案中任一项的方法,其中在200℃下废气中的NO<sub>x</sub>水平降低至少60%。

[0047] 实施方案22.根据前述实施方案中任一项的方法,其中在600℃下废气中的NO<sub>x</sub>水平降低至少50%。

[0048] 实施例23.一种用于处理废气流的排放处理系统,该排放处理系统包括:

[0049] i.) 产生废气流的发动机;

[0050] ii.) 根据前述实施方案中任一项的催化剂制品,其位于发动机下游,与废气流流体连通,并且适于还原废气流中的NO<sub>x</sub>以形成经处理的废气流;和

[0051] iii.) 喷射器,其适于在废气流暴露于催化剂制品时向废气流中添加还原剂以促进NO<sub>x</sub>还原为N<sub>2</sub>和水。

[0052] 实施方案24.根据前述实施方案中任一项的排放处理系统,其进一步包含柴油氧化催化剂。

[0053] 实施方案25.根据前述实施方案中任一项的排放处理系统,其中所述还原剂包括氨或氨前体。

[0054] 通过阅读下面的详细描述以及下面简要描述的附图,本公开的这些和其他特征,方面和优点将变得显而易见。本发明包括上述实施方案中的两个,三个,四个或更多个实施

方案的任意组合,以及本公开中阐述的任何两个,三个,四个或更多个特征或要素的组合,而不论这些特征或要素是否如此在本文的具体实施方案描述中明确组合。本公开意在整体地理解,使得所公开的发明的任何可分离的特征或要素在其各个方面和实施方案中的任何一个都应被视为意在可以组合,除非上下文另外明确指出。根据以下内容,本发明的其他方面和优点将变得显而易见。

[0055] 附图简述

[0056] 为了提供对本发明的实施方案的理解,参考附图,这些附图不一定按比例绘制,并且其中附图标记指代本发明的示例性实施方案的组件。附图仅是示例性的,并且不应解释为限制本发明。

[0057] 图1是蜂窝型基材载体的透视图,其可以包含根据本发明的选择性还原催化剂(SCR)修补基面涂层组合物;

[0058] 图2是相对于图1放大的局部剖视图,其沿着与表示整体式流通基材的图1的基材载体的端面平行的平面截取,其显示图1所示的多个气体流路的放大图;

[0059] 图3是相对于图1放大的截面的剖视图,其中图1中的蜂窝型基材载体代表壁流式过滤器基材整料;

[0060] 图4显示了排放处理系统的一个实施方案的示意图,其中使用了本发明的SCR催化剂组合物;和

[0061] 图5显示了含有约19%骨架外铝的无过渡金属离子菱沸石样品的 $^{27}\text{Al}$  NMR光谱。

[0062] 详细说明

[0063] 现在将在下文中更全面地描述本发明。然而,本发明可以以许多不同的形式来体现,并且不应被解释为限于这里阐述的实施方案。相反,提供这些实施方案是为了使本公开透彻和完整,并将本发明的范围充分传达给本领域技术人员。如在本说明书和权利要求书中所使用的,单数形式的“一”,“一个”和“该”包括复数对象,除非上下文另外明确指出。

[0064] 本公开内容总体上提供了催化剂,催化剂制品和包含这种催化剂制品的催化剂体系。特别地,这样的制品和体系包括SCR催化剂组合物,其包含具有期望的少量的骨架外铝原子的含铜菱沸石(CHA)沸石材料。术语“含铜沸石”通常包括离子交换或浸渍有铜的沸石,其随后已被煅烧。当在沸石材料的制备(即煅烧)期间和/或在发动机排放处理系统中使用期间将沸石材料暴露于高温下时,通常会产生骨架外铝原子,其中一部分铝原子从骨架中除去。当完整时,沸石骨架可在骨架的孔和笼子内提供可交换的位置,催化金属物质(即铜)可在其中驻留。但是,当一部分铝原子是骨架外铝原子时,骨架具有较少的可用于催化金属物种驻留其中的可交换位点。结果,催化金属的载量下降,且通常观察到沸石材料的催化活性降低。先前从完整骨架除去的铝原子(通常称为骨架外铝原子)可能保留在沸石材料中。

[0065] 本公开涉及制备具有减少量的骨架外铝原子的沸石材料,例如含金属菱沸石(CHA)沸石材料的方法。特别地,这些方法包括但不限于改进煅烧程序以要求较低的温度(即低于约700°C),化学预处理(例如过氧化物)和/或改变煅烧气氛。所公开的改进的煅烧程序使沸石材料具有更高的铜负载量,改善的水热稳定性(特别是当暴露于水热老化条件下),改善的Cu离子交换性能和更好的 $\text{NO}_x$ 转化活性。

[0066] 为了本申请的目的,以下术语应具有以下阐述的相应含义。

[0067] 如本文所用,术语“选择性催化还原”(SCR)是指使用含氮还原剂(例如,氨,尿素

等)将氮氧化物还原成二氮( $N_2$ )的催化过程。

[0068] 如本文所用,术语“催化剂”或“催化剂组合物”是指促进反应的材料。

[0069] 如本文所用,术语“上游”和“下游”是指根据发动机废气流从发动机朝向排气管的流动的相对方向,其中发动机处于上游位置,排气管以及任何污染物消减制品例如过滤器和催化剂位于发动机下游。

[0070] 如本文所用,术语“流”广泛地是指可以包含固体或液体颗粒物质的流动气体的任何组合。术语“气体流”或“废气流”是指气体成分的流,例如稀燃发动机的废气,其可以包含夹带的非气体成分,例如液滴,固体颗粒等。稀燃发动机的废气流通常进一步包括燃烧产物,不完全燃烧的产物,氮氧化物,可燃和/或碳质颗粒物(煤烟)以及未反应的氧和氮。

[0071] 如本文所用,术语“基材”是指催化剂组合物置于其上的整体材料,通常为修补基面涂层的形式,修补基面涂层包含多个颗粒,所述多个颗粒上包含催化剂组合物。通过制备在液体载体中包含一定固体含量(例如10-80重量%)的颗粒的浆料来形成修补基面涂料,然后将其涂覆到基材上并干燥以提供修补基面涂层。

[0072] 如本文所用,术语“修补基面涂层”在催化材料或其他材料的薄的粘附涂层的领域中具有其通常的含义,所述催化材料或其他材料施加到例如蜂窝型载体构件的基材材料上,该材料具有足够的多孔性以允许被处理气流的通过。

[0073] 如本文所用,术语“催化剂制品”是指用于促进所需反应的元件。例如,催化剂制品可包括在基材上的包含催化组合物的修补基面涂层。

[0074] 术语“消减(abate)”是指减少量,而“消减(abatement)”是指通过任何方式导致的量减少。

[0075] 催化剂组成

[0076] 该催化剂组合物包括具有至少一种金属的含金属分子筛。存在于含金属分子筛中的金属的浓度可以变化,但相对于含金属分子筛的重量,以金属氧化物计通常为约0.1重量%至约15重量%。同样,存在于含金属分子筛中的任何任选地额外的金属的浓度也可以变化,但是相对于含金属分子筛的重量,以金属氧化物计通常为约0.1重量%至约15重量%。在一些实施方案中,选择铜作为金属,且相对于含金属分子筛的重量以铜氧化物计,以约0.1重量%至约10重量%的浓度存在于含铜分子筛中。在一些实施方案中,分子筛是菱沸石(CHA)沸石载体。

[0077] 与没有故意添加金属的分子筛相比,有意将金属添加到分子筛以增强催化活性。这些金属通常被称为“助催化金属”,并使用离子交换方法或初期润湿方法添加到分子筛中。因此,这些含金属分子筛通常被称为“金属促进的”分子筛。为了促进氮氧化物的选择性催化还原(SCR),在一个或多个实施方案中,将合适的金属交换到分子筛组分中。

[0078] 因此,一个或多个实施方案的分子筛可随后与选自碱金属,碱土金属,IIIB,IVB,VB,VIB,VIIIB,IB和IIB族的过渡金属,IIIA族元素,IVA族元素,镧系元素,铜系元素及其组合的一种或多种金属进行离子交换或浸渍。在进一步的实施方案中,一个或多个实施方案的分子筛可以随后与一种或多种助催化金属例如铜(Cu),钴(Co),镍(Ni),镧(La),锰(Mn),铁(Fe),钒(V),银(Ag)和铈(Ce),钕(Nd),镨(Pr),钛(Ti),铬(Cr),锌(Zn),锡(Sn),铌(Nb),钼(Mo),铪(Hf),钇(Y)和钨(W)进行离子交换或浸渍。在具体的实施方案中,分子筛组分用Cu促进。

[0079] 如前所述,在一个或多个实施方案中,以无挥发成分为基础进行报告,含金属分子筛组分的助催化剂金属含量以氧化物计算为至少约0.1重量%。在一个或多个实施方案中,基于含金属分子筛的总重量,助催化剂金属的存在量为约0.1重量%至约10重量%。在一个或多个特定的实施方案中,助催化剂金属包含Cu,并且按CuO计算的Cu含量范围为约0.5重量%至约10重量%,约1.0重量%至约8.0重量%,约2.5重量%至约5重量%,或约3.75重量%至约4.5重量%(例如,小于约9重量%,约8重量%,约7重量%,约6重量%,约5重量%,约4重量%,约3重量%,约2重量%,约1重量%,约0.5重量%和约0.1重量%,以氧化物计,下限为0重量%),基于煅烧的含金属分子筛组分的总重量,并以无挥发成分为基础进行报告。

[0080] 除了铜之外,任何可选的金属都可以选自碱金属,碱土金属,IIIB,IVB,VB,VIB,VIB,VIIIB,IB和IIB族的过渡金属,IIIA族元素,IVA族元素,镧系元素,锕系元素及其组合。

[0081] 如前所述,在一个或多个实施方案中,以无挥发成分为基础进行报告,以氧化物计算的含金属分子筛组分的任何任选的额外金属含量为至少约0.1重量%。在一个或多个实施方案中,基于含金属分子筛的总重量,任选的额外金属的存在量为约1至约10重量%。

[0082] 本发明的分子筛是指载体材料,例如沸石和其他骨架材料(例如,同构取代的材料),其可以是颗粒形式,并且与一种或多种助催化剂金属组合用作催化剂。分子筛是基于与桥接氧原子连接的四面体配位原子(例如,B,Si,P,Al)的三维网络的材料,通常包含四面体型位点并具有基本均匀的孔分布,且具有最大孔径不大于**20Å**。孔的尺寸由环的尺寸定义。沸石是指分子筛,其包含硅和铝原子,并且包括例如硅铝酸盐的材料。硅铝酸盐沸石将材料限制为在骨架中不包含磷或取代的其他金属的分子筛,例如,如本文所用,术语“硅铝酸盐沸石”不包括铝磷酸盐材料,例如SAPO,ALPO和MeAPO材料,其在沸石骨架内包含铝和磷酸盐原子。

[0083] 硅铝酸盐沸石通常包含由角共享的 $TO_4$ 四面体组成的开放式3维骨架结构,其中T为Al或Si。在一个或多个实施方案中,小孔分子筛包含 $SiO_4/AlO_4$ 四面体并且通过共同的氧原子连接以形成三维网络。一个或多个实施方案的小孔分子筛主要根据由 $SiO_4/AlO_4$ 四面体的网络形成的孔的几何形状来区分。相对于形成入口的原子,孔的入口由8、9、10、12或更多个四面体环原子形成。在一个或多个实施方案中,分子筛的环大小不大于8,包括4、6和8。

[0084] 根据一个或多个实施方案,分子筛可以基于用于识别结构的骨架拓扑。通常,可以使用任何结构类型的沸石,例如ABW,ACO,AEI,AEL,AEN,AET,AFG,AFI,AFN,AFO,AFR,AFS,AFT,AFX,AFY,AHT,ANA,APC,APD,AST,ASV,ATN,ATO,ATS,ATT,ATV,AWO,AWW,BCT,BEA,BEC,BIK,BOG,BPH,BRE,CAN,CAS,SCO,CFI,SGF,CGS,CHA,CHI,CLO,CON,CZP,DAC,DDR,DFO,DFT,DFT,DOH,DON,EAB,EDI,EMT,EON,EPI,ERI,ESV,ETR,EUO,FAU,FER,FRA,GIS,GIU,GME,GON,GOO,HEU,IFR,IHW,ISV,ITE,ITH,ITW,IWR,IWW,JBW,KFI,LAU,LEV,LIO,LIT,LOS,LOV,LTA,LTL,LTN,MAR,MAZ,MEI,MEL,MEP,MER,MFI,MFS,MON,MOR,MOZ,MSO,MTF,MTN,MTT,MTW,MWW,NAB,NAT,NES,NON,NPO,NSI,OBW,OFF,OSI,OSO,OWE,PAR,PAU,PHI,PON,RHO,RON,RRO,RSN,RTE,RTH,RUT,RWR,RWY,SAO,SAS,SAT,SAV,SBE,SBS,SBT,SFE,SFF,SFG,SFH,SFN,SFO,SGT,SOD,SOS,SSY,STF,STI,STT,TER,THO,TON,TSC,UEI,UFI,UOZ,USI,UTL,VET,VFI,VNI,VSV,WIE,WEN,YUG,ZON,或其组合的结构类型。在某些实施方案中,结构类型选自AEI,AFT,AFV,AFX,AVL,CHA,DDR,EAB,EEI,ERI,IFY,IRN,KFI,LEV,LTA,LTN,MER,MWF,NPT,PAU,RHO,RTE,

RTH, SAS, SAT, SAV, SFW, TSC, UFI及其组合。这些材料的现有共生结构,例如包括但不限于CHA-AEI,也意图在本文中涵盖。参见,例如,Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, Elsevier, 第五版, 2007; 和Atlas of Zeolite Framework Types, Ch. Baerlocher等人, Elsevier, 第六版, 2007, 其通过引用并入本文。在一些实施方案中,沸石骨架是CHA。在一些实施方案中,CHA结构是硅铝酸盐沸石。在一些实施方案中,硅铝酸盐沸石的二氧化硅与氧化铝之比(SAR)为约5至约100。

[0085] 在一个或多个实施方案中,分子筛包含8环小孔硅铝酸盐沸石。如本文所用,“小孔”是指小于约5埃,例如约3.8埃量级的孔开口。短语“8环”沸石是指具有8环孔开口的沸石。一些8环的沸石具有双六环的二级构造单元,其中将双六环的构造单元通过4个环连接而形成笼状结构。沸石由二级构造单元(SBU)和复合构造单元(CBU)组成,并以许多不同的骨架结构出现。二级构造单元最多包含16个四面体原子,并且是非手性的。复合构造单元不需要非手性,也不一定用于构建整个骨架。例如,一组沸石在其骨架结构中具有单个4环(s4r)构造单元。在4环中,“4”表示四面体硅和铝原子的位置,并且氧原子位于四面体原子之间。其他复合构造单元包括例如双4环(d4r)单元和双6环(d6r)单元。通过连接两个s4r单元来创建d4r单元。通过连接两个s6r单元来创建d6r单元。在d6r单元中,有十二个四面体原子。具有d6r二级构造单元的沸石结构类型包括AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAU, GME, JSR, KFI, LEV, LTL, LTN, MOZ, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC和WEN。

[0086] 在一个或多个实施方案中,分子筛是具有孔结构和最大环尺寸为八个四面体原子的小孔8环分子筛。在一些实施方案中,小孔分子筛包含d6r单元。在一些实施方案中,小孔分子筛具有选自以下的结构类型:AEI, AVF, AFT, AFX, AVL, CHA, DDR, EAB, EEI, EMT, ERI, FAU, GME, IFY, IRN, JSR, KFI, LEV, LTA, LTL, LTN, MER, MOZ, MSO, MWW, OFF, PAU, RHO, RTE, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC, UFI, WEN及其组合。在其他具体的实施方案中,分子筛具有选自CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV及其组合的结构类型。在另外的具体实施方案中,小孔分子筛具有选自CHA, AEI和AFX的结构类型。在一个或多个非常具体的实施方案中,小孔分子筛组分具有CHA结构类型。

[0087] 在一个或多个实施方案中,分子筛包括菱沸石(CHA)晶体结构沸石,并且选自硅铝酸盐沸石,硼硅酸盐,镓硅酸盐,SAPO和ALPO, MeAPSO和MeAPO。在一些实施方案中,CHA晶体结构是硅铝酸盐沸石。也可以使用天然和合成沸石,但是合成沸石是优选的,因为这些沸石具有更均匀的二氧化硅/氧化铝比(SAR),晶体尺寸和晶体形态,并且具有越来越少的浓缩杂质(例如碱金属和碱土金属)。例如,在一些实施方案中,沸石菱沸石包括具有以下分子式的天然存在的沸石族的网状硅酸盐矿物: $(Ca, Na_2, K_2, Mg)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$ (例如水合硅酸钙铝)。沸石菱沸石的三种合成形式在John Wiley&Sons于1973年出版的D.W. Breck的“Zeolite Molecular Sieves”中有描述,该文献在此引入作为参考。Breck报道的三种合成形式是沸石K-G,在J. Am. Chem. Soc., 1956, 2822中有描述,沸石D,在英国专利No. 868,846 (1961)中有描述,和沸石R,在美国专利No. 3,030,181中有描述,其通过引用整体并入本文。沸石菱沸石的另一种合成形式SSZ-13的合成描述于美国专利No. 4,544,538,其通过引用整体并入本文。

[0088] 可用于本发明的具有CHA结构的特定沸石包括但不限于SSZ-13, SSZ-62, 天然菱沸石, K-G沸石, Linde D, Linde R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14和ZYT-6。

[0089] 沸石的粒度可以变化。通常,CHA沸石的粒度可以通过约10至约100微米,优选约10至约30微米,更优选10微米至约20微米的D90粒度来表征。D90定义为90%的颗粒具有更细粒度的粒度。

[0090] 分子筛(例如CHA沸石)的BET表面积通常超过 $60\text{m}^2/\text{g}$ ,通常高达约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或更高。“BET表面积”具有其通常的含义,是指通过 $\text{N}_2$ 吸附测定表面积的Brunauer, Emmett, Teller方法。在一个或多个实施方案中,表面积为至少约 $200\text{m}^2/\text{g}$ ,或至少约 $400\text{m}^2/\text{g}$ ,或至少约 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0091] 分子筛(例如CHA沸石)通常表现出约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $595\text{m}^2/\text{g}$ 的沸石表面积(ZSA)。在典型的方法中,将如上所述的沸石粉末放在狭窄的在底部具有圆柱形灯泡的颈管中。然后在干燥氮气流下或在真空中,将样品在 $200-500^\circ\text{C}$ 下进行长达约6小时的脱气,例如在约 $350^\circ\text{C}$ 下进行约2小时的脱气。冷却后,将样品管称重,然后放在仪器上进行BET测量。通常,吸附气体是氮气,但是也可以使用其他气体(例如,包括但不限于氩气和二氧化碳及其混合物)。测量完成后,仪器软件会计算BET表面积,基质表面积(MSA)和t曲线微孔(沸石)表面积(ZSA)。

[0092] 将粉末放入样品管中,称重,然后引入氮气物理吸附分析仪中。使用至少三个介于 $0.08$ 和 $0.21P/P_0$ 之间的氮气分压点分析样品。BET表面积可以从所得的等温线获得。BET表面积是ZSA和基质表面积(MSA)(孔径 $>2\text{nm}$ )的组合( $\text{BET}=\text{ZSA}+\text{MSA}$ )。因此,可以使用与仪器相关的软件通过计算获得ZSA(和MSA)值。使用分压点和在每个分压下吸附的氮气的量,然后将这些值用于Harkins和Jura方程中,并绘制为吸附量与厚度的关系:

[0093] Harkins和Jura方程1(Harkins和Jura方程):

[0094]  $\text{厚度} = (13.99/0.034 - \log_{10}(P/P_0))^{1/2}$

[0095] 在氮吸附量与厚度的关系图上进行最小二乘分析拟合。据此,计算出斜率和Y轴截距。根据方程2和3计算基质(外部)表面积(MSA),然后计算沸石表面积(ZSA)。

[0096] 方程2:  $\text{MSA} = (\text{斜率} \times 0.0015468/1.0)$

[0097] 方程3:  $\text{ZSA} = \text{BET} - \text{MSA}$

[0098] 应当指出,评估BET领域的技术人员将意识到,也可以使用 $0.08$ 至 $0.21P/P_0$ 范围之外的氮气(或其他吸附气体)分压点来评估BET/ZSA。尽管BET/ZSA结果可能与使用 $P/P_0$ 在 $0.08-0.21$ 范围内获得的结果有所不同,但它们可用于评估和比较样品。

[0099] ZSA可以 $\text{m}^2/\text{g}$ 或 $\text{m}^2/\text{in}^3$ 的形式表示,其中比较重量或体积相同的对象(例如,涂覆的催化芯)。ZSA是指主要与沸石的微孔有关的表面积(直径通常为约 $2\text{nm}$ 或更小)。

[0100] 沸石是具有相当均匀的孔径的晶体材料,该孔径的直径取决于沸石的类型以及沸石晶格中包含的阳离子的类型和数量,为约3至10埃,约3至8埃或约3至约5埃。

[0101] 硅铝酸盐分子筛的二氧化硅与氧化铝的比例可以在宽范围内变化。在一个或多个实施方案中,分子筛的二氧化硅与氧化铝的摩尔比(SAR)为2至300,包括5至250;5至200;5至100;以及5至50。在一个或多个具体实施方案中,分子筛的二氧化硅与氧化铝的摩尔比(SAR)为10至200、10至100、10至75、10至60和10至50;15至100、15至75、15至60和15至50;20至100、20至75、20至60和20至50。

[0102] 在一个或多个具体实施方案中,小孔分子筛具有CHA结构类型,并且二氧化硅与氧化铝之比为2至300,包括5至250、5至200、5至100和5至50;10至200、10至100、10至75、10至

60和10至50;15至100、15至75、15至60和15至50;20至100、20至75、20至60和20至50。在一个具体的实施方案中,小孔分子筛包含SSZ-13。在一个非常具体的实施方案中,SSZ-13的二氧化硅与氧化铝之比为2至300,包括5至250、5至200、5至100和5至50;10至200、10至100、10至75、10至60和10至50;15至100、15至75、15至60和15至50;20至100、20至75、20至60和20至50。

[0103] 在一些实施方案中,可以使用铝核磁共振( $^{27}\text{Al}$ -NMR)光谱法在用金属(例如,Cu)离子交换或浸渍之前测量在沸石中骨架铝和骨架外铝的存在,作为对应于骨架位置的Al原子和非骨架位置的Al原子的信号强度。参见,例如,Fyfe,C.等人,J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5285-5291,其全部内容通过引用并入本文。在一些实施方案中,骨架铝物种与骨架外铝物种之比为约500:1,250:1,100:1,50:1,25:1或10:1。在一些实施方案中,基于沸石中存在的铝物质的总积分峰强度, $^{27}\text{Al}$ -NMR测定的骨架外铝的量为约0.1%至约15%,0.1%至约5%或0.1%至约1%(即小于约15%,约14%,约13%,约12%,约11%,约10%,约9%,约8%,约7%,约6%,约5%,约4%,约3%,约2%,约1%,或小于约0.5%,下限为0%)。

[0104] 可以使用其他分析技术来表征沸石骨架的脱铝程度或沸石中八面体配位的铝物种的存在。X射线粉末衍射(XRD)方法可以评估晶胞的大小/体积,其对于从骨架中去除铝原子很敏感。众所周知,对于给定的沸石的硅铝体积比,由于脱铝而导致的骨架外铝的存在与单位晶胞尺寸/体积的减少相关。其他光谱技术,例如X射线吸收光谱(XAS)或X射线光电子能谱(XPS)也可用于直接检测沸石中的八面体铝。

[0105] 硅铝酸盐通常包含本质上是阴离子的开放式3维骨架结构。阳离子平衡阴离子骨架的电荷,并与带负电荷的骨架原子松散地相连,而其余的孔隙中充满了水分子。非骨架阳离子通常是可交换的,并且水分子可除去。例如,作为阴离子骨架的一部分存在的铝原子带有负电荷,该负电荷可以通过阳离子(例如催化金属阳离子)进行补偿。通常,催化金属的含量或沸石的交换程度由存在于沸石中的催化金属种类的数量决定,所述催化金属通常存在于可交换的位置。

[0106] 加工沸石的各种方法会不利地影响沸石的结构。例如,当沸石暴露于高温时,沸石骨架的完整性常常受到损害,导致SCR催化剂组合物的催化活性总体上降低。不受理论的束缚,认为暴露于高温会导致铝原子从骨架中除去,导致部分沸石骨架塌陷。沸石骨架在骨架的孔和笼中提供了可交换的位置,其中催化金属物质(即铜)能够驻留。从初始骨架中去除铝原子并导致骨架部分塌陷是一个通常称为“脱铝”的过程。从骨架去除的铝原子可以留在骨架之外,因此通常被称为“骨架外铝原子”。沸石骨架的脱铝可以在存在和/或不存在在沸石骨架的可交换位点的催化金属离子的情况下发生。在这两种情况下,较少的可交换位点可用于催化金属离子在离子交换过程中插入和/或继续驻留以保持催化活性。这样,在含有脱铝沸石的催化剂中可以观察到 $\text{NO}_x$ 消减的降低。为了将催化金属离子交换到部分塌陷的骨架中,能够插入的催化金属的量可以变化,从而影响离子交换沸石材料的催化活性。因此,应最小化沸石骨架的脱铝。

[0107] 基材

[0108] 根据一个或多个实施方案,SCR催化剂组合物的基材可以由通常用于制备汽车催化剂的任何材料构成,并且通常将包含金属或陶瓷蜂窝结构。基材通常提供多个壁表面,SCR催化剂修补基面涂料组合物涂覆并粘附在其上,从而充当催化剂组合物的载体。

[0109] 示例性的金属基材包括耐热金属和金属合金,例如钛和不锈钢,以及其中铁是基本或主要成分的其他合金。这样的合金可以包含镍,铬和/或铝中的一种或多种,并且这些金属的总量可以有利地占合金的至少15重量%,例如10-25重量%的铬,3-8重量%铝,至多20重量%的镍。合金还可以包含少量或痕量的一种或多种其他金属,例如锰,铜,钒,钛等。该表面或金属载体可以在高温下,例如1000℃或更高的温度下氧化,以在基材的表面上形成氧化层,从而改善合金的耐腐蚀性并促进修补基面涂层对金属的粘附。

[0110] 用于构造基材的陶瓷材料可以包括任何合适的耐火材料,例如堇青石,莫来石,堇青石- $\alpha$ 氧化铝,碳化硅,氮化硅,钛酸铝,锆莫来石,锂辉石,氧化铝-二氧化硅氧化镁,硅酸锆,硅线石,硅酸镁,锆石,透锂长石, $\alpha$ 氧化铝,硅铝酸盐等。

[0111] 可以采用任何合适的基材,例如具有多个细的平行气体流动通道的整体式流通基材,该多个平行的气体流动通道从基材的入口延伸至出口面,从而通道可通向流体。通道基本上是从入口到出口的直线路径,由壁形成,在壁上催化材料作为修补基面涂层涂覆,从而使流经通道的气体与催化材料接触。整体式基材的流动通道是薄壁通道,其可以具有任何合适的横截面形状,例如梯形,矩形,正方形,正弦形,六边形,椭圆形,圆形等。这样的结构每平方英寸的横截面(cpsi)可包含约60至约1200或更多的气体入口(即“孔”(cell)),更通常为约300至600cpsi。流通式基材的壁厚可以变化,典型范围在0.002到0.1英寸之间。商业上可获得的代表性的流通式基材是堇青石基材,其具有400cpsi和6mil的壁厚,或600cpsi和4mil的壁厚。然而,将理解,本发明不限于特定的基材类型,材料或几何形状。

[0112] 在替代实施方案中,基材可以是壁流式基材,其中每个通道在基材主体的一端被无孔塞子阻塞,而交替的通道在相对的端面处被阻塞。这要求气体流过壁流式基材的多孔壁以到达出口。这种整体式基材可包含高达约700或更高的cpsi,例如约100至400cpsi,并且更典型地为约200至约300cpsi。孔的横截面形状可以如上所述地变化。壁流式基材通常具有0.002至0.1英寸的壁厚。代表性的可商购的壁流式基材由多孔堇青石构成,其实例具有200cpsi和10mil的壁厚或300cpsi和8mil的壁厚,并且壁孔隙率在45-65%之间。其他陶瓷材料,例如钛酸铝,碳化硅和氮化硅也被用作壁流式过滤器基材。然而,将理解,本发明不限于特定的基材类型,材料或几何形状。注意,在基材是壁流式基材的情况下,SCR催化剂组合除了设置在壁的表面上之外,还可以渗透到多孔壁的孔结构中(即,部分或完全堵塞孔的开口)。图1和图2示出了示例性的基材2,其呈涂覆有本文所述的修补基面涂料组合物的流通式基材的形式。参考图1,示例性基材2具有圆柱形状和圆柱状外表面4,上游端面6和对应的下游端面8,该下游端面8与端面6相同。基材2具有在其中形成的多个细的平行气体流动通道10。如图2所示,流动通道10由壁12形成,并且从上游端面6到下游端面8延伸穿过载体2,通道10是不受阻碍的,以允许流体(例如,气流)纵向地通过载体2经由其气体流动通道10流动。如在图2中更容易看到的,壁12的尺寸和构造使得气体流动通道10具有基本规则的多边形形状。如图所示,如果需要的话,修补基面涂料组合物可以多层涂覆。在所示的实施方案中,修补基面涂层由粘附到载体构件的壁12上的离散的底层修补基面涂层14和涂覆在底部修补基面涂层14上的第二离散的顶层修补基面涂层16组成。本发明可以用一个或更多个(例如2、3或4)修补基面涂层实践,并且不限于所示的两层实施方案。

[0113] 可替代地,图1和图3示出了涂覆有本文所述的修补基面涂料组合物的壁流式过滤器基材形式的示例性基材2。如图3所示,示例性基材2具有多个通道52。这些通道被过滤器

基材的内壁53管状地包围。基材具有入口端54和出口端56。交替的通道在入口端用入口塞58塞住,在出口端用出口塞60塞住,以在入口54和出口56处形成相对的棋盘图案。气流62通过未堵塞的通道入口64进入,被出口塞60阻止,并通过通道壁53(多孔的)扩散到出口侧66。由于入口塞58,气体不能传回到壁的入口侧。用于本发明的多孔壁流式过滤器被催化,因为所述元件的壁上具有或其中包含一种或多种催化材料。催化材料可以单独存在于元件壁的入口侧上,单独存在于出口侧,入口侧和出口侧上,或者壁本身可以全部或部分地填充有催化材料。本发明包括在元件的壁内或在入口和/或出口壁上的一层或多层催化材料的使用。

[0114] 在描述修补基面涂层或催化金属组分或组合物的其他组分的量时,使用每单位体积催化剂基材的组分重量单位是方便的。因此,本文中使用的单位为克/立方英寸(“g/in<sup>3</sup>”)和克/立方英尺(“g/ft<sup>3</sup>”),是指每单位基材体积(包括基材的空隙空间体积)的组分重量。有时还使用其他的每单位体积的重量单位,例如g/L。SCR催化剂组合物(即金属和沸石载体材料)在催化剂基材(例如整体式流通基材)上的总负载量通常为约0.1至约6g/in<sup>3</sup>,更通常为约1至约5g/in<sup>3</sup>。注意,每单位体积的这些重量通常是通过在用催化剂修补基面涂料组合物处理之前和之后称量催化剂基材来计算的,并且由于处理过程涉及在高温下干燥和煅烧催化剂基材,因此这些重量基本上代表了不含溶剂的催化剂涂层,因为基本上去除了修补基面涂料浆料中的所有水。

[0115] 制备催化剂组合物的方法

[0116] 分子筛(例如沸石)以及相关的微孔和中孔材料的制备会根据分子筛的结构类型而有所不同,但通常涉及几种组分(例如二氧化硅,氧化铝,磷,碱,有机模板等)的组合以形成合成凝胶,然后将其水热结晶以形成最终产物。在制备沸石材料时,结构导向剂(SDA)可以是有机形式,即氢氧化四乙铵(TEAOH),或无机阳离子,即Na<sup>+</sup>或K<sup>+</sup>。在结晶过程中,四面体单元围绕SDA组织以形成所需的骨架,并且SDA通常嵌入沸石晶体的孔结构内。在一个或多个实施方案中,分子筛材料的结晶可通过添加结构导向剂/模板,晶核或元素来获得。在某些情况下,结晶可以在小于100°C的温度下进行。具有CHA结构的分子筛可以根据本领域已知的各种技术来制备,例如Beutel等人的美国专利No.8,293,198;Trukhan等人的美国专利No.8,715,618,Bull等人的美国专利No.9,162,218;Bull等人的美国专利No.8,883,119,Zones等人的美国专利No.4,544,538和Zones等人的美国专利No.6,709,644,其通过引用整体并入本文。

[0117] 任选地,将获得的碱金属沸石进行NH<sub>4</sub>交换以形成NH<sub>4</sub>-菱沸石。NH<sub>4</sub>-离子交换可以根据本领域已知的各种技术进行,例如Bleken,F.等人,Topics in Catalysis 52,(2009),218-228,其通过引用整体并入本文。

[0118] 在一些实施方案中,在用金属离子离子交换或浸渍之前,煅烧分子筛(例如,碱金属沸石或NH<sub>4</sub>交换的沸石(例如,NH<sub>4</sub>-菱沸石))。在碱金属沸石或经NH<sub>4</sub>交换的沸石的煅烧过程中,温度小于约750°C。在一些实施方案中,煅烧温度为约300°C至约700°C,约300°C至约600°C,约300°C至约500°C,约400°C至约500°C或约450°C至约500°C保持一段时间。在一些实施方案中,煅烧温度小于约700°C,约600°C,约500°C,约450°C或约400°C,下限为300°C。在一些实施方案中,煅烧时间为约1小时至约16小时,约1至约10小时或1小时至约6小时(即,小于约16小时,约15小时,约14小时,约13小时,约12小时,约11小时,约10小时,约9小时,约8小时,约7小时,约6小时,约5小时,约4小时,约3小时,约2小时,或约1小时,下限为约

10分钟)。参见,例如,Lang,L.等人,Microporous and Mesoporous Materials,235,2016,143-150,将其全部内容并入本文。

[0119] 在一些实施方案中,在煅烧之前用过氧化物预处理分子筛。例如,可以将过氧化氢单独或与有机溶剂组合加入分子筛(例如沸石)中。

[0120] 在一些实施方案中,分子筛在包含臭氧的气氛中煅烧。参见,例如,Kolb和Burton,A.的美国专利No.2016/0038929,Catalysis Society of Metropolitan New York,2017年,第22期和Guo,P.,Inorganic Chemistry,2016年,第1444-1448页,其全部内容通过引用并入本文。

[0121] 在一些实施方案中,使用离子交换或浸渍方法制备含金属分子筛,以将金属输送至分子筛,随后将其煅烧。例如,金属离子交换的分子筛的制备通常涉及上述颗粒形式的分子筛与金属前体溶液的离子交换过程。例如,为了制备根据本发明的各种实施方案的金属促进的分子筛,将金属(例如,铜)离子交换到分子筛中。参见Bull等人的美国专利No.9,138,732和Trukhan等人的美国专利No.8,715,618描述的离子交换技术,通过引用整体并入本文。在一些实施方案中,铜盐可以用作金属前体以为离子交换过程提供铜。在一些实施方案中,乙酸铜用作铜盐。在一些实施方案中,用于制备金属离子交换的分子筛的金属前体(例如,铜盐)的浓度可以相对于金属离子交换的分子筛的重量为约0.1重量%至约10重量%。

[0122] 为了进一步提高SCR催化活性,在一些实施方案中,可以用两种或更多种金属(例如,铜与一种或多种其他金属结合)来促进分子筛。在金属促进的分子筛材料中要包含两种或多种金属的情况下,可以同时或分别进行离子交换多种金属前体(例如,铜和铁的前体)。在某些实施方案中,可以将第二金属交换至首先被第一金属促进的分子筛材料(例如,可以将第二金属交换至铜促进的分子筛材料中)中。第二分子筛材料可以变化,并且在一些实施方案中,可以是铁或碱土或碱金属。合适的碱土金属或碱金属包括但不限于钡,镁,铍,钙,锶,镭及其组合。

[0123] 金属浸渍的分子筛的制备通常包括用活性金属溶液,例如分别地铜和/或铁前体溶液,浸渍分子筛。可以使用初期润湿技术将活性金属(例如,铜和/或铁)浸渍到相同的分子筛中。初湿浸渍技术,也称为毛细管浸渍或干浸渍,通常用于合成非均相材料,即催化剂。通常,将活性金属前体溶解在水溶液或有机溶液中,然后将含活性金属的溶液添加至孔体积与所添加溶液的体积相同的催化剂载体中。毛细管作用将溶液吸入载体的孔中。添加的溶液超过载体孔体积,导致溶液的传输从毛细管作用过程转变为扩散过程,这要慢得多。

[0124] 在离子交换或浸渍过程中,分子筛通常足够干燥以吸收基本上所有的溶液以形成潮湿的固体。用(活性)金属前体溶液处理分子筛后,将含金属分子筛干燥,例如通过在升高的温度(例如100-150℃)下热处理含金属分子筛一段时间(例如1-3小时),然后煅烧以除去溶液中的挥发性组分,将金属沉积在分子筛的表面上,并将金属转化为更具催化活性的氧化物形式。浸渍材料的浓度分布取决于在浸渍和干燥过程中孔内的传质条件。

[0125] 含金属分子筛在煅烧过程中的温度小于约750℃。在一些实施方案中,煅烧温度为约300℃至约700℃,约300℃至约500℃,约350℃至约500℃,约400℃至约500℃,或约425℃至约475℃保持一段时间。在一些实施方案中,煅烧温度小于约700℃,约600℃,约500℃,约450℃,约400℃或约350℃,下限为300℃。在一些实施方案中,煅烧时间为约1小时至约16小

时,约1至约10小时或3小时至约6小时(即,小于约16小时,约15小时,约14小时,约13小时,约12小时,约11小时,约10小时,约9小时,约8小时,约7小时,约6小时,约5小时,约4小时,约3小时,约2小时,或约1小时,下限为约10分钟)。

[0126] 为了达到(活性)金属前体离子交换或浸渍的期望水平,可以重复上述过程多于一次。所得材料可以干粉或淤浆形式存储。

[0127] 基材涂布工艺

[0128] 将上面提到的SCR催化剂组合物以其中包含离子交换或浸渍的一种或多种金属成分的载体颗粒(例如分子筛)的形式与水混合以形成浆料,以涂覆催化剂基材,例如蜂窝型基材。

[0129] 除了催化剂颗粒之外,浆料可任选地包含粘合剂,例如氧化铝,二氧化硅和/或二氧化钛,乙酸锆,水溶性或水分散性稳定剂(例如乙酸钡),助催化剂(例如硝酸铈),缔合增稠剂和/或表面活性剂(包括阴离子,阳离子,非离子或两性表面活性剂)。

[0130] 当存在时,粘合剂通常以约 $0.05\text{g/in}^3$ 至约 $1\text{g/in}^3$ 的量使用。当使用氧化铝作为粘合剂时,其可以是例如勃姆石,假勃姆石, $\gamma$ -氧化铝, $\delta/\theta$ 氧化铝,二氧化硅-氧化铝,氧化锆-氧化铝或其组合。

[0131] 可以将浆料研磨以增强颗粒的混合和均匀材料的形成。研磨可以在球磨机,连续磨机或其他类似设备中完成,并且浆料的固体含量可以为例如约10-80重量%,更特别地约30-40重量%。在一个实施方案中,后研磨浆料的特征在于D<sub>90</sub>粒度为约5至约40微米,优选为5至约30微米,更优选为约5至约10微米。D<sub>90</sub>定义为90%的颗粒具有更细粒度的粒度。

[0132] 然后使用本领域已知的修补基面涂层技术将浆料涂覆在催化剂基材上。在一个实施方案中,将催化剂基材浸入浆料中一次或多次,或用浆料涂覆。之后,将涂覆的基材在升高的温度(例如100-150℃)下干燥一段时间(例如约10分钟至约3小时),然后通过加热(例如低于700℃)煅烧,通常需要约10分钟到约8小时。

[0133] 涂覆的催化剂基材的煅烧过程中的温度小于约700℃。在一些实施方案中,煅烧温度为约300℃至约700℃,约300℃至约500℃,约350℃至约500℃,约400℃至约500℃,或约450℃至约500℃保持一段时间。在一些实施方案中,煅烧温度小于约700℃,约600℃,约500℃,约450℃,约400℃或约350℃,下限为300℃。在一些实施方案中,煅烧时间段为约10分钟至约8小时,约1至约6小时或3小时至约6小时(即,小于8小时,7小时,6小时,5小时,4小时,3小时,2小时或1小时,下限为约10分钟)。

[0134] 在干燥和煅烧之后,可以将最终的修补基面涂层视为基本上无溶剂。煅烧后,可通过计算基材的涂覆和未涂覆重量之差来确定催化剂负载量。对本领域技术人员显而易见的是,可以通过改变浆料的流变性来改变催化剂的负载量。另外,可以根据需要重复进行涂覆/干燥/煅烧过程以产生修补基面涂层,以将涂层构建至所需的载荷水平或厚度,这意味着可以施加多于一个的修补基面涂层。例如,在一些实施方案中,催化剂组合物可以单层或多层施加。在一个实施方案中,催化剂以单层(例如,仅图2的层14)施加。在另一个实施方案中,催化剂组合物以多层施加(例如,图2的层14和16)。

[0135] 在一些实施方案中,将煅烧的涂覆的基材老化。老化可以在各种条件下进行,并且如本文所用,“老化”应理解为包括一系列条件(例如,温度,时间和气氛)。示例性的老化方案包括在10%的蒸汽中使煅烧的涂覆的基材经受650℃的温度约50小时,在10%的蒸汽中

经受750℃的温度约5小时,或在10%的蒸汽中经受800℃的温度约16小时。但是,这些协议并不旨在进行限制,并且温度可以更低或更高(例如,包括但不限于400℃和更高的温度,例如400℃至900℃,600℃至900℃,或650℃至900℃);时间可以更短或更长(例如,包括但不限于约1小时至约50小时或约2小时至约25小时的时间);并且可以改变气氛(例如,其中存在不同量的蒸汽和/或其他成分)。

[0136] 在此特别重要的是,评估所得的涂覆的基材(在煅烧和老化之后),以确定涂覆的基材(例如,测试芯)的表面积。催化剂制品(例如,涂覆的基材)的活性可能受到修补基面涂层的沸石表面积(ZSA)的影响,特别是在煅烧和老化之后。如本文所用,“ZSA”是“沸石表面积”,可以以 $\text{m}^2/\text{g}$ , $\text{m}^2/\text{in}^3$ 或简单地以 $\text{m}^2$ (在“tZSA”的情况下)表示,其中比较重量或体积相同的对象。ZSA是指主要与沸石的微孔有关的表面积(直径通常为约2nm或更小)。尽管“ZSA”的名称专门指“沸石”的表面积,但该术语通常旨在更广泛地应用于分子筛的表面积。评估ZSA的方法在下面更详细地公开。

[0137] 如本文所用,“tZSA”是“总沸石表面积”,并以 $\text{m}^2$ 表示。tZSA还指主要与沸石的微孔有关的表面积。tZSA可以通过将以 $\text{m}^2/\text{g}$ 给出的ZSA乘以测试芯的总重量得出tZSA(例如,以 $\text{m}^2$ 为单位)来计算。tZSA尽管通过名称专门指总的“沸石”表面积,但通常旨在更广泛地应用于总的分子筛表面积。

[0138] 当比较某些催化制品时,也可以使用以测试芯的 $\text{m}^2/\text{in}^3$ 表示的“体积ZSA”,例如涂覆的基材,例如蜂窝,壁流式过滤器等。可以通过将tZSA除以测试芯的体积以得到例如以 $\text{m}^2/\text{in}^3$ 为单位的体积ZSA来获得体积ZSA。

[0139] 传统上,BET/ZSA测量是通过以下步骤进行的:制备催化剂组合物,将组合物涂覆在基材芯(如上所公开的基材的一部分)上,煅烧和老化涂覆的芯,然后刮去和/或压碎涂层(修补基面涂层)以获得涂层(修补基面涂层)的测量值。该方法既费时又乏味,并且由于难以获得作为活性的,经过测试的修补基面涂层的真实表示的样品而导致结果可能不准确。在当前公开中,通过评估完整/未压碎的形式(例如,用于SCR性能测试的实际物理形式)的变化尺寸的芯来确定完全的完整芯的BET/ZSA(即,不从芯上去除涂层(修补基面涂层)和/或在BET/ZSA测试之前不压碎芯),使得芯的至少一个单元在结构上完好无损。具体地,将涂覆的芯放置在样品管中,称重,并引入到氮物理吸附分析仪中。使用至少三个介于0.08和0.21 $P/P_0$ 之间的氮气分压点分析样品。BET表面积可以从所得的等温线获得。BET表面积是ZSA和基质表面积(MSA)(孔径>2nm)的组合( $\text{BET} = \text{ZSA} + \text{MSA}$ )。因此,可以使用与仪器相关的软件通过计算获得ZSA(和MSA)值。使用分压点和在每个分压下吸附的氮气体量,然后将这些值用于Harkins和Jura方程中,并绘制为吸附量与厚度的关系:

[0140] Harkins和Jura方程1(Harkins和Jura方程):

[0141]  $\text{厚度} = (13.99/0.034 - \log_{10}(P/P_0))^{1/2}$

[0142] 在氮吸附量与厚度的关系图上进行最小二乘分析拟合。据此,计算出斜率和Y轴截距。根据方程2和3计算基质(外部)表面积(MSA),然后计算沸石表面积(ZSA)。

[0143] 方程2:  $\text{MSA} = (\text{斜率} \times 0.0015468/1.0)$

[0144] 方程3:  $\text{ZSA} = \text{BET} - \text{MSA}$

[0145] 应当指出,评估BET领域的技术人员将意识到,也可以使用0.08至0.21 $P/P_0$ 范围之外的氮气(或其他吸附气体)分压点来评估BET/ZSA。尽管BET/ZSA结果可能与使用 $P/P_0$ 在

0.08-0.21范围内获得的结果有所不同,但它们可用于评估和比较样品。

[0146] 包含本发明的SCR组合物的催化剂制品显示出约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 或更大的ZSA。在一些实施方案中,本发明的催化剂制品的ZSA为约 $120\text{m}^2/\text{g}$ 或约 $125\text{m}^2/\text{g}$ 或更大或约 $130\text{m}^2/\text{g}$ 或更大。某些实施方案的示例性范围包括但不限于约 $120\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 或约 $120\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0147] 在某些实施方案中,根据“总ZSA”或“tZSA”来定义老化的测试芯。为了获得tZSA值,将先前描述的芯ZSA(通常以 $\text{m}^2/\text{g}$ 表示)乘以测试芯的总重量即可得出以 $\text{m}^2$ 为单位的tZSA。考虑到这些实施方案的目的,测试芯的典型尺寸约为 $1.3\text{in}^3$ (如实施例5中所提供);但是,使用“tZSA”可以说明尺寸(例如重量)不同的芯。示例性的tZSA值约为 $1000\text{m}^2$ 或更高,约 $1200\text{m}^2$ 或更高,约 $1300\text{m}^2$ 或更高,约 $1500\text{m}^2$ 或更高,约 $2000\text{m}^2$ 或更高,约 $2100\text{m}^2$ 或更高,或约 $2200\text{m}^2$ 或更高,例如一些实施方案包括但不限于约1000至约 $3000\text{m}^2$ ,约1200至约 $3000\text{m}^2$ ,约1500至约 $3000\text{m}^2$ 或约2000至约 $3000\text{m}^2$ 。

[0148] 在其他实施方案中,以“体积ZSA”描述了老化的测试芯。为了获得体积ZSA值,将前面描述的tZSA(以 $\text{m}^2$ 报告)除以测试芯的总体积,得出 $\text{m}^2/\text{in}^3$ 的体积ZSA。考虑到这些实施方案的目的,测试芯的典型尺寸约为 $1.3\text{in}^3$ (如实施例5中所提供);但是,“体积ZSA”的使用说明了大小不同(例如,体积)的芯。根据本发明,体积ZSA值有利地被最大化(特别是提供低温SCR性能)。示例性的体积ZSA值约为 $900\text{m}^2/\text{in}^3$ 或更大,约 $1000\text{m}^2/\text{in}^3$ 或更大,约 $1100\text{m}^2/\text{in}^3$ 或更大,约 $1200\text{m}^2/\text{in}^3$ 或更大,约 $1500\text{m}^2/\text{in}^3$ 或更大,或约 $1600\text{m}^2/\text{in}^3$ 或更大,例如,在一些实施方案中,包括但不限于约900至约 $2300\text{m}^2/\text{in}^3$ ,约1000至约 $2300\text{m}^2/\text{in}^3$ ,约1100至约 $2300\text{m}^2/\text{in}^3$ ,约1200至约 $2300\text{m}^2/\text{in}^3$ ,或约1500至 $2300\text{m}^2/\text{in}^3$ 。

#### [0149] 排放处理系统

[0150] 本发明还提供了包含本文所述的SCR催化剂组合物的排放处理系统。本发明的SCR催化剂组合物通常用于包含一种或多种附加组分的一体化排放处理系统中,所述附加组分用于处理废气排放物,例如柴油机的废气排放物。例如,排放处理系统可以进一步包括催化烟灰过滤器(CSF)组件和/或选择性柴油氧化(DOC)催化剂制品。本发明的SCR催化剂组合物通常位于烟灰过滤器的上游或下游以及柴油氧化催化剂组分的下游,尽管排放处理系统的各种组件的相对位置可以改变。排放处理系统进一步包括组件,例如用于氨前体的还原剂喷射器,并且可以任选地包括任何其他颗粒过滤组件, $\text{AMOX}$ 组件, $\text{NO}_x$ 存储和/或捕集组件。前面的组件列表仅是说明性的,并且不应被视为限制本发明的范围。

[0151] CSF可包括涂覆有修补基面涂层的基材,该修补基面涂层包含一种或多种用于燃烧捕集的烟灰和/或氧化废气流排放物的催化剂。通常,烟灰燃烧催化剂可以是用于烟灰燃烧的任何已知催化剂。例如,CSF可以用一种或多种高表面积难熔氧化物(例如氧化铝或氧化锆)和/或氧化催化剂(例如二氧化铈-氧化锆)催化,以燃烧未燃烧的碳氢化合物和某些程度颗粒物。烟灰燃烧催化剂可以是包含一种或多种贵金属催化剂(例如,铂,钯和/或铑)的氧化催化剂。在一些实施方案中,CSF可以包括涂覆有修补基面涂层的基材,该修补基面涂层包含一种或多种用于还原废气流排放中的 $\text{NO}_x$ 的催化剂。例如,除了包含一层或多层含有一种或多种用于燃烧捕集的烟灰和/或氧化废气流排放物的催化剂的层之外,CSF还可以用一种或多种选择性还原催化剂催化以转化废气流中的 $\text{NO}_x$ 。

[0152] 在图4中示出了一个示例性排放处理系统,其描绘了排放处理系统32的示意图。如

图所示,包含气态污染物和颗粒物的废气流通过排气管36从发动机34输送到柴油氧化催化剂(DOC)38到催化烟灰过滤器(CSF)至选择性催化还原(SCR)组件46,该组件涂覆有本发明的修补基面涂料组合物。在DOC 38中,未燃烧的气态和非挥发性碳氢化合物(即SOF)和一氧化碳大量燃烧以形成二氧化碳和水。另外,在DOC中一部分 $\text{NO}_x$ 组分的NO可以被氧化成 $\text{NO}_2$ 。

[0153] 接下来,废气流通过废气管40被输送到催化烟灰过滤器(CSF)42,该烟灰过滤器捕集废气流中存在的颗粒物质。任选地将CSF 42催化用于被动或主动烟灰再生。CSF 42可以任选地包括SCR催化剂组合物,用于转化存在于废气中的 $\text{NO}_x$ 。

[0154] 在去除颗粒物质之后,经由CSF 42,废气流经由排气管44被输送到本发明的下游SCR组件46,以用于进一步处理和/或转化 $\text{NO}_x$ 。废气以允许给催化剂组合物足够的时间在给定温度下减少废气中 $\text{NO}_x$ 含量的流速通过SCR组件46。当CSF 42已经包括SCR成分时,SCR组件46可以任选地包括在排放处理系统中。用于将含氮还原剂引入到废气流中的喷射器50位于SCR催化剂组件46的上游。在一些实施方案中,如果CSF 42包括SCR成分,则喷射器50也可以被引入CSF 42的上游。当气体暴露于催化剂组合物时,引入到废气流中的含氮还原剂促进了 $\text{NO}_x$ 还原为 $\text{N}_2$ 和水。

[0155] 关于该SCR方法,本文提供了一种用于还原废气中的 $\text{NO}_x$ 的方法,该方法包括使废气与本文所述的催化剂组合物任选地在还原剂的存在下接触充分的时间和温度,以催化还原 $\text{NO}_x$ ,从而降低废气中的 $\text{NO}_x$ 浓度。在某些实施方案中,温度范围是约200°C至约600°C。例如,在200°C的温度下,本发明的SCR催化剂组合物将废气中的 $\text{NO}_x$ 水平还原至少约60%。同样,在600°C的温度下,本发明的SCR催化剂组合物将废气中的 $\text{NO}_x$ 水平还原至少约50%。 $\text{NO}_x$ 还原量取决于废气流与SCR催化剂组合物的接触时间,因此取决于空速。接触时间和空速在本发明中不受特别限制。然而,与商业参考SCR催化剂相比,本发明的本发明SCR催化剂组合物显示出增加的 $\text{NO}_x$ 还原。这样,即使在高空速下,SCR催化剂组合物也可以良好地表现,这在某些应用中是期望的。

[0156] 在与SCR催化剂接触以处理 $\text{NO}_x$ 之前,可以将含氮还原剂引入废气中。通常,用于SCR工艺的该还原剂广义上是指任何促进排气中 $\text{NO}_x$ 还原的化合物。此类还原剂的实例包括氨,肼或任何合适的氨前体,例如尿素( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ),碳酸铵,氨基甲酸铵,碳酸氢铵或甲酸铵。在一个实施方案中,使用还原剂喷射器添加含氮还原剂,该还原剂喷射器将氨前体添加到SCR组件46上游的废气流中。当气体暴露于SCR催化剂组合物时,废气流中氨或氨前体的存在促进 $\text{NO}_x$ 还原成 $\text{N}_2$ 和水。

## 实施例

[0157] 通过以下实施例更充分地说明本发明的各方面,所述实施例是为了说明本发明的某些方面而提出的,不应解释为对本发明的限制。

[0158] 实施例1:具有不同骨架外铝含量的菱沸石分子筛的一般制备

[0159] 具有菱沸石骨架结构(CHA)的分子筛粉末是通过使用含有合成凝胶的ADAOH(三甲基-1-金刚烷基铵氢氧化物)将菱沸石结晶而制备的,然后分离菱沸石产品,随后进行干燥和煅烧以除去有机模板(ADAOH)。将水,ADAOH溶液和氢氧化钠水溶液添加到补充罐中,并混合几分钟。然后在3-5分钟内加入异丙醇铝粉末。然后在搅拌下在5分钟内添加胶体二氧化硅。继续混合另外30分钟,得到均匀组成的粘性凝胶。然后将最终二氧化硅与氧化铝

(SAR)之比约为32且pH约为13的凝胶转移至高压釜中。将高压釜加热至170℃,并在保持搅拌的同时继续结晶10-30小时。在卸载之前,将反应器冷却至环境温度并排气至大气压。水热结晶后,所得悬浮液的pH为11.5。将悬浮液与去离子水混合,并使用布氏漏斗过滤。然后将湿产物在空气中加热到120℃的温度4小时以干燥。菱沸石分子筛的另外制备方法也参见美国专利8,883,119,该文献通过引用结合到本文中。

[0160] 将干燥的产物在旋转或马弗炉中在不同条件下在流动的空气中煅烧。通常,将测试样品在约490至约780℃的温度下煅烧约1至约6h的时间。将样品冷却至环境温度,并根据以下所述程序通过<sup>27</sup>Al幻角自旋核磁共振(MAS NMR)光谱技术进行分析,以确定八面体铝(也称为骨架外铝)的量。

[0161] 实施例2:具有不同骨架外铝含量的菱沸石样品的<sup>27</sup>Al MAS NMR研究

[0162] 在测量之前,将菱沸石样品(煅烧形式)在含有NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>饱和溶液的干燥器中水合48小时。

[0163] 所有<sup>27</sup>Al NMR实验均在Agilent DD2 600MHz (14.1)光谱仪上进行。使用3.2mm自旋组件以15-20kHz的旋转速率测量<sup>27</sup>Al NMR光谱。使用非选择性pi/12脉冲获得一维<sup>27</sup>Al NMR光谱。通常,以1-5s的弛豫延迟进行4-16k扫描。1.0M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液用于校准射频(rf)场,并用作参考。使用**ACD/Labs®**处理<sup>27</sup>Al NMR光谱以输出强度,并使用**Origin Pro®**进行拟合。骨架外铝的百分比定义为NMR光谱中20-30ppm频率范围内的积分峰强度。

[0164] 菱沸石测试样品1-5(制备的,煅烧形式)的<sup>27</sup>Al NMR结果示于下表1中。提供每个菱沸石样品中存在的八面体铝(即,骨架外铝)的量作为积分峰强度的百分比的函数。给定在旋转炉中煅烧的样品的温度和时间应视为最佳估计。马弗炉煅烧提供的值被认为是更准确的。还应注意的是,煅烧过程和所得材料可能受到另外的过程变量的影响,例如,样品大小,床深度,空气(气体)流量和气流分布以及炉子类型。在最低温度下煅烧的测试样品5显示出最低量的八面体铝。

[0165] 表1

[0166]

测试样品	八面铝, %	煅烧条件温度/时间/炉
1	19±1	~ 780℃/1h/旋转炉
2	11±1	~ 700℃/1h/旋转炉
3	8±1	650℃/6h/马弗炉
4	6±1	500℃/6h/马弗炉
5	2±1	490℃/6h/马弗炉

[0167] 菱沸石测试样品1的<sup>27</sup>Al NMR谱示于图5中。在频谱的20-30的频率范围内的<sup>27</sup>Al NMR信号表明存在八面体铝,而在约56ppm的信号表明存在四面体铝(即骨架中的铝)。

[0168] 实施例3:对具有不同骨架外铝含量的含铜分子筛粉末样品的SCR测试

[0169] 通过首先将实施例1中制备的菱沸石沸石样品中的钠离子与铵离子交换,然后煅烧并用铜溶液浸渍,来制备具有变化量的骨架外铝的含铜催化剂样品。

[0170] 菱沸石样品中的钠离子是通过在80℃下在固液比为1:8的27%硝酸铵溶液中搅拌沸石来交换的。调节搅拌速率以确保整个沸石样品恒定运动。在80℃下搅拌1小时后,将混合物冷却至室温,然后过滤。收集的滤饼用双蒸(DI)水连续洗涤直到滤液的电导率测量值小于50μΩ。滤饼在90℃下干燥过夜,干燥后的样品在450℃下煅烧。

[0171] 使用硝酸铜溶液引入铜。将浸渍过的样品密封并在50℃下保持20h,然后在450℃下煅烧5h。然后将煅烧的粉末与乙酸锆粘合剂成型,在550℃下煅烧1h,粉碎并筛分,得到250-500 $\mu$ m的部分。含Cu的催化剂样品的CuO负载量为约3.25重量%。在测试之前,将筛分的粉末样品在两种不同的条件下进行老化(见表2)。

[0172] 在以下条件下在高通量反应器中测试样品的SCR催化活性:GHSV=80,000h<sup>-1</sup>、500ppm NO,500ppm NH<sub>3</sub>、5%H<sub>2</sub>O,10%O<sub>2</sub>,余量N<sub>2</sub>。

[0173] 表2总结了测试结果,显示了随着骨架外铝量的变化,粉末样品1-3的NO<sub>x</sub>转化活性也不同。例如,具有6%骨架外铝的粉末样品3在该系列的样品中表现出最佳的NO<sub>x</sub>转化率。具有增加量的骨架外铝的粉末样品(例如粉末样品1和2)显示NO<sub>x</sub>转化率降低。在10%蒸汽存在下于650℃老化50h的样品与在10%蒸汽存在下于800℃老化16h的样品相比,随着骨架外铝含量的增加通常会显示出较显著降低的NO<sub>x</sub>转化活性。

[0174] 表2

粉末样品	老化:	650 °C/50h/10% H <sub>2</sub> O	800 °C/16h/10% H <sub>2</sub> O
	骨架外铝 (%)	200 °C 下NO <sub>x</sub> 转化率 (%)	200 °C下 NO <sub>x</sub> 转化率 (%)
[0175] 1	19	64	61
2	11	73	68
3	6	80	72

[0176] 实施例4:制备具有不同骨架外铝含量的含铜分子筛

[0177] 为了合成得到约25g的干燥沸石,将4.68g (3.74%) 的DI水加入到含有搅拌器的Teflon高压釜衬里。在搅拌的同时,添加44.19g (35.4%) 的环己基三甲基氢氧化铵 (20%w/v),然后随后添加12.45g (9.96%) 的四甲基氢氧化铵 (25%w/v) 和5.56g (4.45%) 异丙醇铝 (100%w/w)。将混合物继续搅拌,同时覆盖1小时。将57.21g (45.8%) 的Ludox AS-40 (40%w/v) 滴加到该混合物中,并且在添加完成之后继续30分钟。将0.91g (0.73%) 煅烧的SSZ-13种子加入混合物中,并搅拌10分钟。10分钟后混合物的pH值通常在13-14之间。移除搅拌器,并将具有混合物的Teflon衬里装入搅拌的300mL高压釜中,并在8小时的升温时间内加热至170℃,保持24小时。搅拌速度设定为500rpm。水热结晶后,将得到的悬浮液与去离子水混合并过滤以获得湿产物CHA,将其干燥。

[0178] 将干燥的产品分成几个较小的测试样品,将其在旋转马弗炉中于不同条件下在流动的空气中煅烧,以获得铝含量不同的样品,如表3所示。通常,将测试样品在约490至约780℃的温度下煅烧约1至约6小时。在与铜进行离子交换之前,将样品冷却至室温。

[0179] 然后按照以下步骤将干燥的CHA沸石测试样品分别与铜进行离子交换。将10g CHA沸石测试样品置于湿度天平上以获得湿度值/干燥失重 (LOD) 值。将带有搅拌棒的250mL玻璃烧杯放在带有热电偶探针的热板上。液固比为5:1,要达到该值,要计算出达到所需摩尔浓度的乙酸铜(通常为0.1-0.3M)所需的乙酸铜量,从50克去离子水中减去CHA粉末中的水分,将所得的去离子水加到烧杯中。用表面皿覆盖烧杯,并将混合物加热至60℃。达到该温

度后,将一定量的沸石(基于水分含量)添加到烧杯中。然后立即加入乙酸铜。将烧杯再次用表面皿覆盖,并将混合物在60℃下保持1小时。此时间之后,除去热量,并将所得浆料冷却约20-30分钟。然后将浆料从烧杯中移出,并通过布氏漏斗,并将过滤的固体用另外的去离子水洗涤。将过滤的,洗涤的固体(Cu-CHA)在85℃下干燥过夜。

[0180] 实施例5:制备涂覆的含Cu-CHA的催化剂样品。

[0181] 将水(162.0g)添加到干燥的Cu-CHA沸石粉末(108.2g)中,得到40%固体浆料。加入乙酸锆(17.8g 30.3重量%乙酸锆在水中的溶液,相当于5.41g乙酸锆,基于沸石含量计约5重量%)。将混合物在2500rpm下剪切混合30分钟,并加入1-2滴辛醇以使所得的浆料消泡。测得浆料固体含量为39.90重量%,浆料的pH为4.05,浆料的D90粒度为6.7 $\mu$ m,浆料的粘度为60cps。用浆料涂布两个密度为400/6孔(cell)的方形芯(13个孔 $\times$ 13个孔 $\times$ 3.00英寸),通过浸涂得到约2.1g/in<sup>3</sup>的载荷(+/-0.1g/in<sup>3</sup>,即在2.0-2.20g/in<sup>3</sup>),在130℃干燥4分钟,必要时再次涂布,达到目标负荷后煅烧。样品的铜含量为约3.8至约3.9重量%。表3显示了在芯测试之前催化剂制品的后续老化条件。

[0182] 实施例6:具有不同骨架外铝含量的芯含Cu催化剂样品的SCR测试

[0183] 使用标准方案,例如在Bu11等人的PCT申请公开号W02008/106519中公开的,在以下条件下,在管式反应器中测试新鲜的和/或老化的芯的SCR性能:GHSV=80,000h<sup>-1</sup>,500ppm NO,500ppm NH<sub>3</sub>、5%H<sub>2</sub>O,10%O<sub>2</sub>,其余为N<sub>2</sub>。表3列出了测得的测试芯样品的结果。

[0184] 表3。

[0185]

测试样品	煅烧条件/时间/炉*	老化:	650 °C/50h/10% H <sub>2</sub> O		800 °C/16h/10% H <sub>2</sub> O	
			NO <sub>x</sub> 转化率 (%)		NO <sub>x</sub> 转化率 (%)	
		骨架外铝 (%)	200 °C	600 °C	200 °C	600 °C
1	≈700 °C/1 h 旋转炉	15	67	82	62	58
2	500 °C/12 h 马弗炉	10	74	85	62	65
3	490 °C/12 h 马弗炉	6	76	88	65	64

[0186] \*旋转炉条件再次是最佳估计。

[0187] 样品3的铝骨外架最少,在200℃和600℃下具有最高的NO<sub>x</sub>转化率,独立于老化条件。随着测试样品中骨架外铝含量的增加,无论将何种老化条件应用于样品,在200℃和600℃下,NO<sub>x</sub>转化活性均呈下降趋势。通常,暴露于650℃老化条件下的测试样品与暴露于800℃老化条件下的测试样品相比,在200℃和600℃下表现出更好的NO<sub>x</sub>转化率。

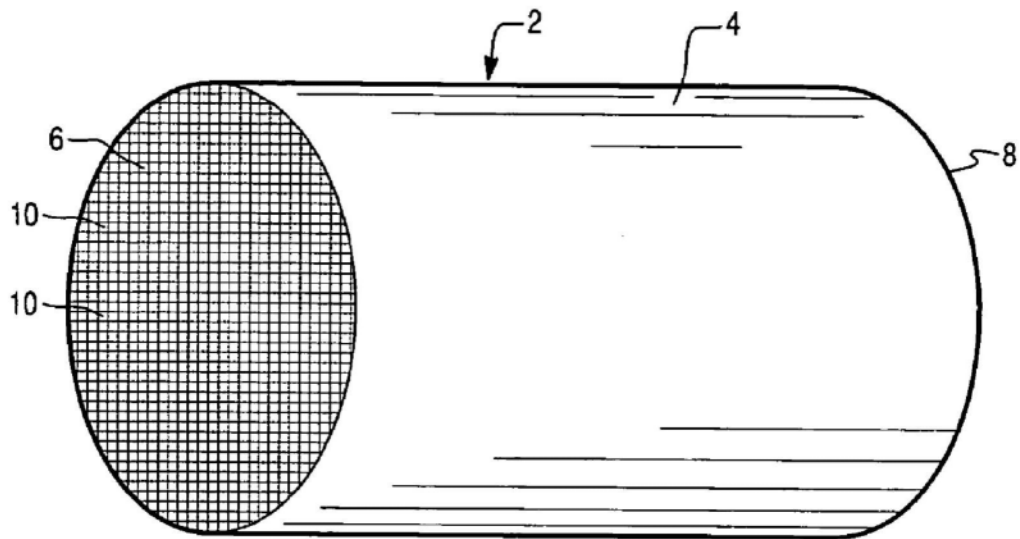


图1

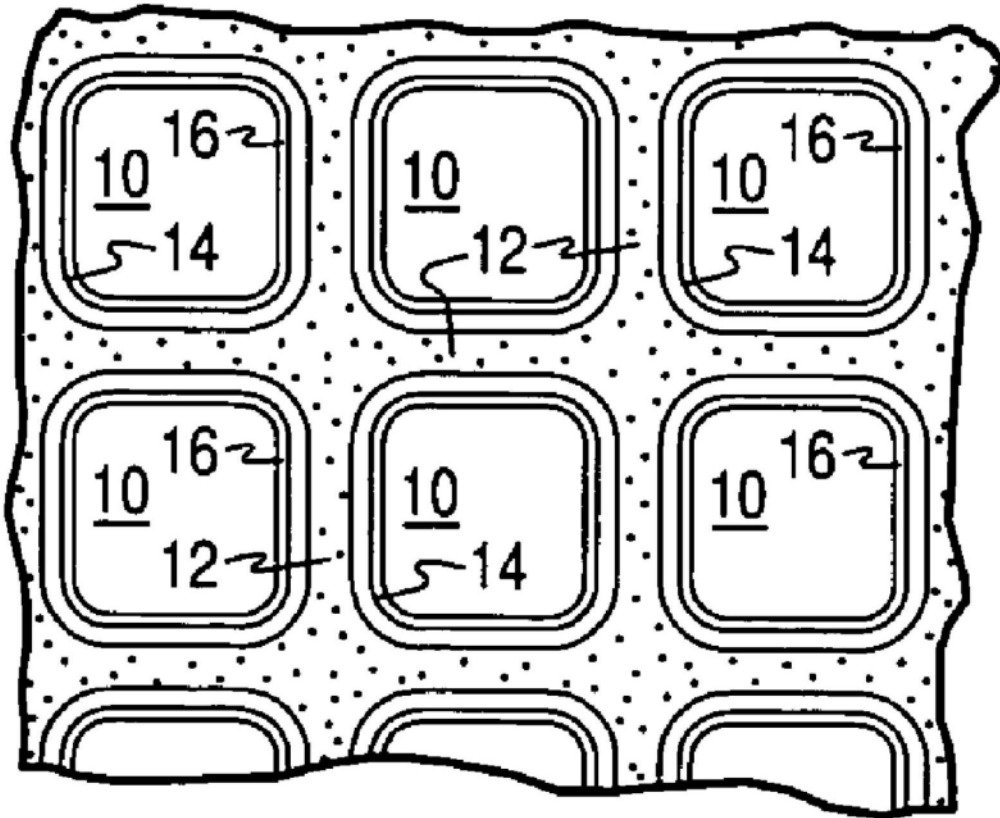


图2

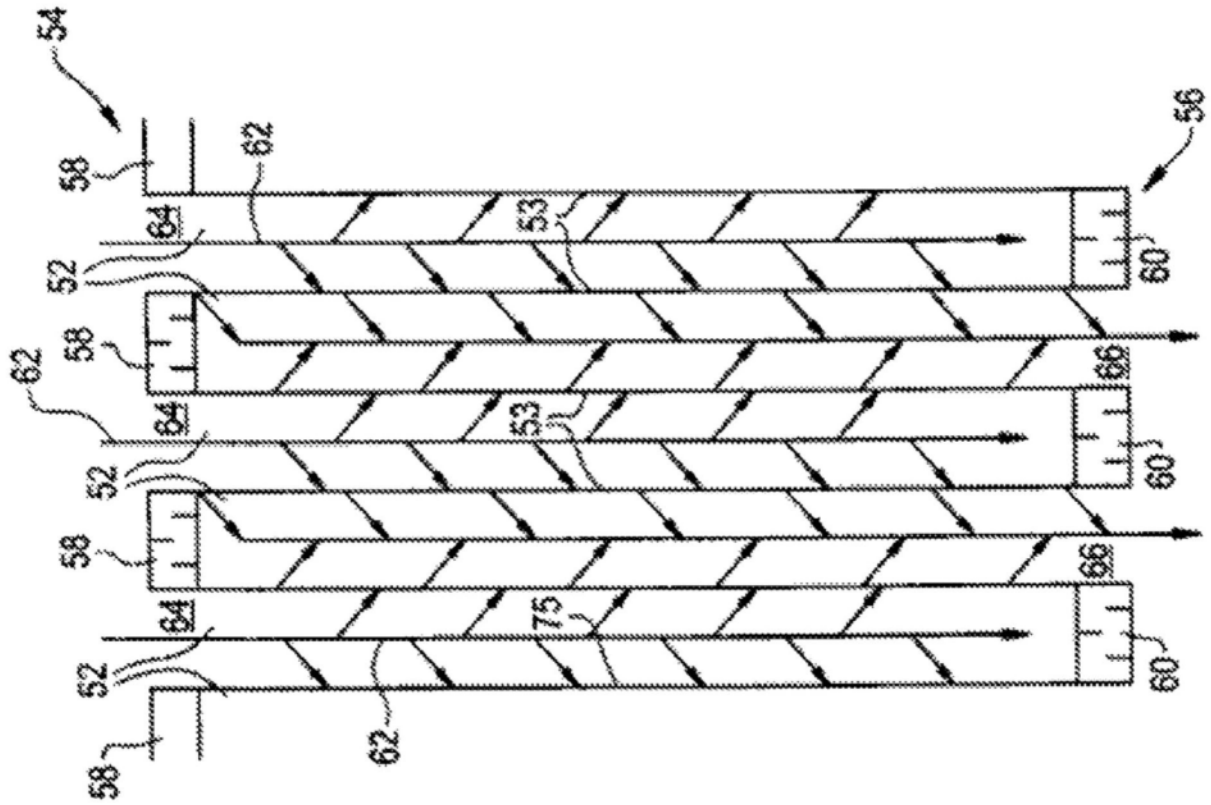


图3

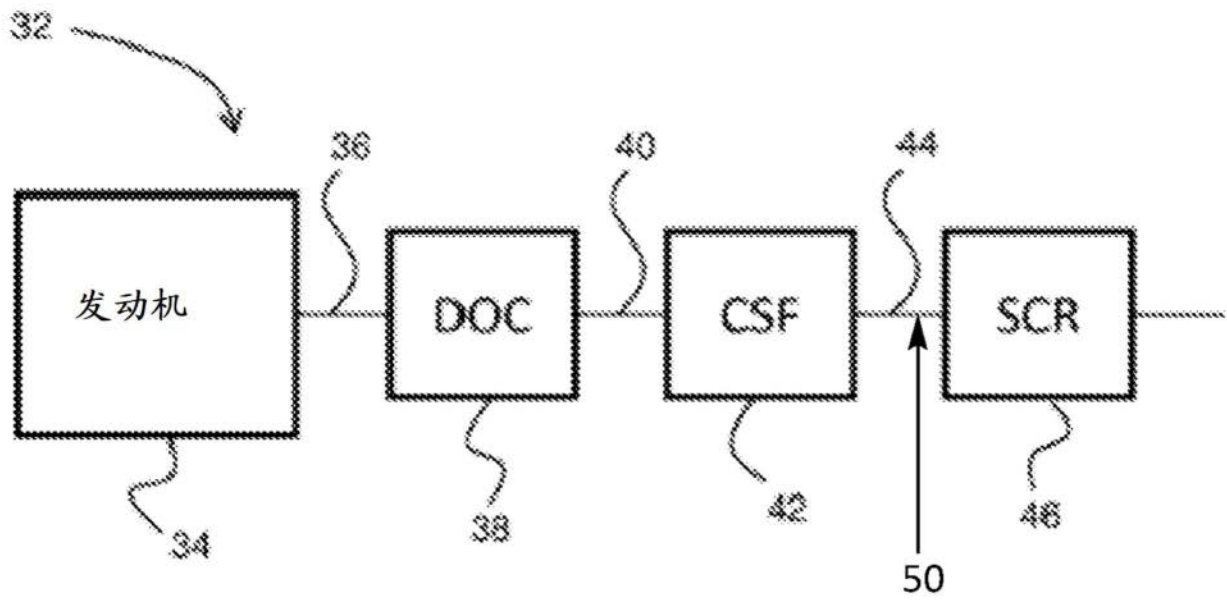


图4

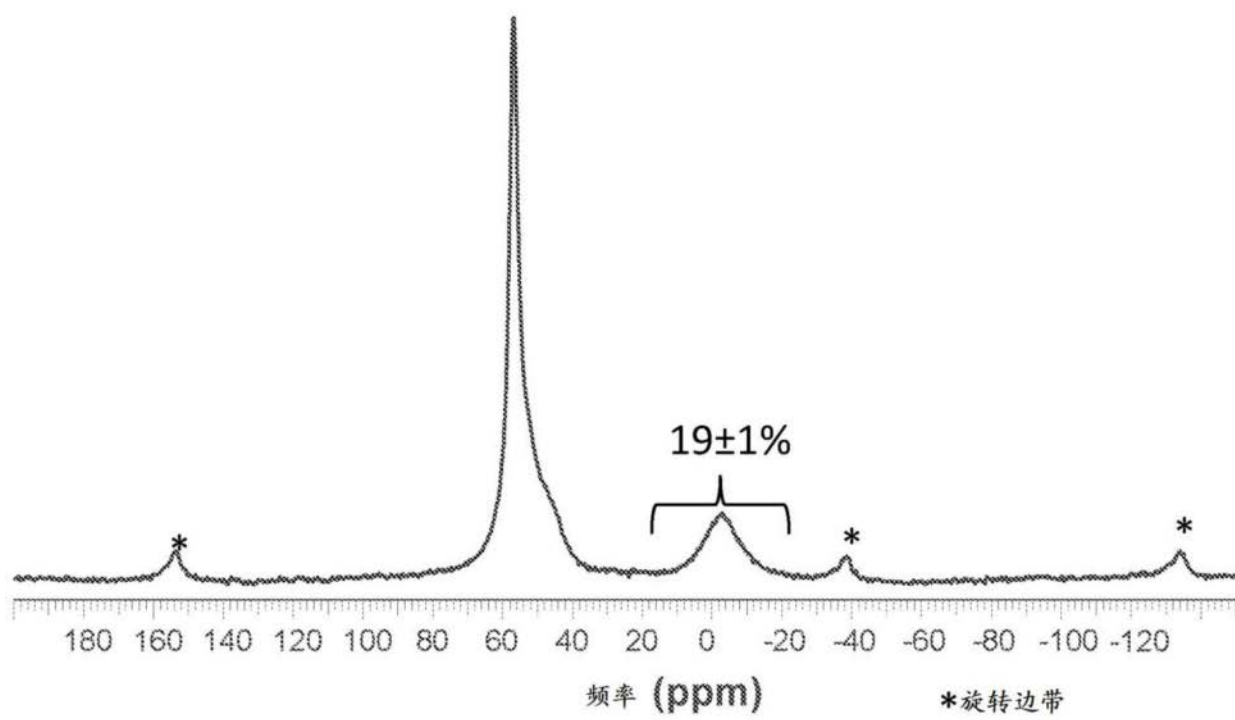


图5