



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103561865 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201280025744.8

(22)申请日 2012.04.17

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103561865 A

(43)申请公布日 2014.02.05

(30)优先权数据  
61/476,575 2011.04.18 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2013.11.27

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2012/033948 2012.04.17

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02012/145323 EN 2012.10.26

(73)专利权人 PQ公司

地址 美国宾夕法尼亚

(72)发明人 黎鸿昕 W·E·科米尔 B·莫登  
D·库珀

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 李跃龙

(51)Int.Cl.  
B01J 29/06(2006.01)

审查员 郝秋凤

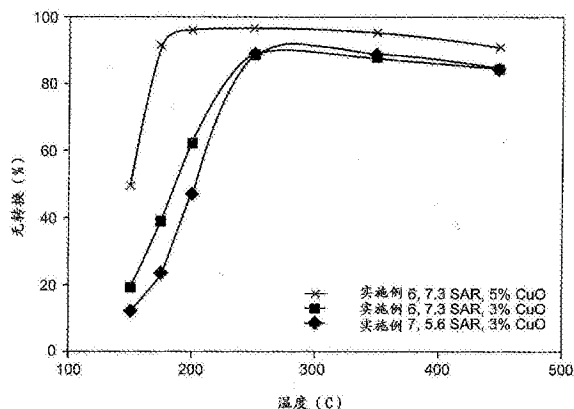
权利要求书2页 说明书6页 附图8页

### (54)发明名称

大晶体、不含有机物的菱沸石以及制造和使用其的方法

### (57)摘要

公开了合成微孔晶态材料的方法,所述微孔晶态材料包括包含金属的晶体尺寸大于0.5微米且氧化硅-氧化铝比(SAR)在5-15的范围中的菱沸石,其中执行所述方法而不使用有机结构导向剂,并且不需要煅烧。还公开了一种根据公开的方法制造的大晶体的不含有机物的菱沸石。此外,还公开了使用所公开的晶态材料的方法,如对废气中的NO<sub>x</sub>进行选择催化还原。



1. 一种微孔晶态材料,包括在不使用有机结构导向剂的情况下合成的硅铝酸盐沸石,其中所述沸石包括菱沸石(CHA)结构,所述结构具有铜和/或铁,5-15的氧化硅-氧化铝之比(SAR),和大于0.5微米的晶体尺寸。

2. 根据权利要求1所述的微孔晶态材料,其中通过液相或固体离子交换而引入或者通过直接合成而纳入所述铜和/或铁。

3. 根据权利要求2所述的微孔晶态材料,其中微孔晶态材料具有至少0.08的Cu/Al的摩尔比。

4. 根据权利要求1所述的微孔晶态材料,其中含有所述铜和/或铁的菱沸石在至多10体积%的水蒸汽的存在下暴露于700℃16小时后保持至少60%的表面积。

5. 根据权利要求2所述的微孔晶态材料,其中所述铁占所述材料的总重量的至少0.5重量%。

6. 根据权利要求5所述的微孔晶态材料,其中所述铁占所述材料的总重量的0.5重量%-10.0重量%。

7. 一种对废气中的NO<sub>x</sub>进行选择催化还原(SCR)的方法,所述方法包括:

使废气接触包括在不使用有机结构导向剂的情况下合成的含金属的CHA型沸石的制品,所述沸石具有大于0.5微米的晶体尺寸,和5-15的氧化硅-氧化铝之比(SAR)。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中在氨、尿素或氨生成化合物的存在下执行所述接触步骤。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述金属包括铜和/或铁。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中通过液相或固体离子交换引入或通过直接合成而纳入所述铜或铁。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述铜包含至少0.08的Cu/Al摩尔比。

12. 根据权利要求9所述的方法,其中所述铁占所述沸石的总重量的至少0.5重量%。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述铁占所述沸石的总重量的0.5重量%-10.0重量%。

14. 制造微孔晶态材料的方法,所述微孔晶态材料包括具有CHA结构的硅铝酸盐沸石,具有5-15的氧化硅-氧化铝之比(SAR),和大于0.5微米的晶体尺寸,所述方法包括:混合钾、氧化铝、氧化硅、水和任选的菱沸石的籽晶材料的源,以形成凝胶,其中所述凝胶具有小于0.5的钾与氧化硅(K/SiO<sub>2</sub>)的摩尔比,和小于0.35的氢氧化物与氧化硅(OH/SiO<sub>2</sub>)的摩尔比;在80℃-200℃的温度下在容器中加热所述凝胶以形成晶态的大晶体菱沸石产物;对所述产物进行氨交换。

15. 根据权利要求14所述的方法,还包括在所述加热步骤之前对所述产物添加沸石的结晶籽晶。

16. 根据权利要求14所述的方法,使用六氟硅酸盐进一步处理所述产物,以增加产物的SAR。

17. 根据权利要求14所述的方法,其中所述钾的源选自氢氧化钾、硅酸钾、含钾沸石或其混合物。

18. 根据权利要求14所述的方法,其中所述氧化铝和氧化硅的源选自钾交换、质子交换、氨交换的沸石Y,硅酸钾或其混合物。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述沸石Y具有4和20之间的SAR。
20. 如权利要求16的方法,其中所述六氟硅酸盐处理包括使大晶体菱沸石与六氟硅酸盐接触。
21. 根据权利要求20的方法,其中所述六氟硅酸盐选自六氟硅酸铵或六氟硅酸。
22. 根据权利要求7所述的方法,其中所述制品为槽状的主体或蜂窝状主体;填充床;微球;或结构件的形式。
23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述填充床包括挤出物。
24. 根据权利要求22所述的方法,其中所述结构件是板或管的形式。
25. 根据权利要求22的方法,其中通过挤出含有菱沸石型沸石的混合物而形成所述槽状的主体或蜂窝状主体或结构件。
26. 根据权利要求22的方法,其中通过在预成形的基材上涂覆或沉积含有菱沸石型沸石的混合物而形成所述槽状的主体或蜂窝状主体或结构件。
27. 根据权利要求22所述的方法,其中所述填充床包括球、卵石状物、片或其组合。
28. 根据权利要求22所述的方法,其中所述填充床包括粒料。

## 大晶体、不含有机物的菱沸石以及制造和使用其的方法

[0001] 本申请要求于2011年4月18日提交的美国临时申请61/476575的优先权,通过引用将其全部并入于此。

### 技术领域

[0002] 本公开涉及不需要有机结构导向剂的合成大晶体菱沸石的方法。本公开还涉及水热稳定的微孔晶态材料,该晶态材料包括含有金属、不含有机物的菱沸石,其在用热和水分处理之后能够保持一定比例的表面积和微孔体积,并以大晶体尺寸为特征。本公开还涉及使用所公开的大的晶体菱沸石材料例如减少废气中的污染物的方法。这些方法包括对被氮氧化物(“NO<sub>x</sub>”)污染的废气进行选择催化还原(“SCR”)。

### 背景技术

[0003] 微孔晶态材料和其作为催化剂和分子筛吸附剂的用途在本领域中是已知的。微孔晶态材料包括晶态硅铝酸盐沸石、金属有机硅酸盐和磷酸铝等。该材料的一种催化用途是在氧存在下用氨进行NO<sub>x</sub>的SCR,以及不同原料的转换工艺,如含氧物转换成烯烃的反应体系。

[0004] 含有金属(如ZSM-5和β)的中孔到大孔的沸石,在本领域中也称为使用还原剂诸如氨的NO<sub>x</sub>的SCR。

[0005] 一类硅取代的磷铝酸盐(其是晶态和微孔的,并表现出硅铝酸盐沸石和磷铝酸盐的特性)在本领域中是已知的,并在美国专利第4440871号中公开。硅铝磷酸盐(SAPO)是具有三维微孔磷酸铝晶态框架(硅结合在其中)的合成材料。框架结构由PO<sub>2</sub><sup>+</sup>, AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>和SiO<sub>2</sub>四面体单元组成。无水基的经验化学组成是:

[0006]  $mR:(Si_xAl_yP_z)O_2$

[0007] 其中,R代表至少一种存在于晶体内的孔系统中的有机模板剂;m表示每摩尔(Si<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>P<sub>z</sub>)O<sub>2</sub>存在的R的摩尔数,其具有从零到0.3的值;x,y和z分别表示以四面体氧化物存在的硅、铝、和磷的摩尔分数。

[0008] 下列美国专利和专利申请公开的教导通过引用并入本文:美国专利第4503024号;美国专利第4503023号;美国专利第7645718号;美国专利第7601662号;美国专利申请公开2010/0092362;美国专利申请公开2009/0048095 A1和国际申请:WO/2010/074040;WO2010/054034和WO2010/043891。

[0009] 美国专利第7645718号(基于美国专利申请2008/0241060)公开了NH<sub>3</sub>-SCR应用(对比例1)的小晶体Cu交换的低氧化硅—菱沸石。这些材料被发现在例如在700℃下进行16小时的高温水热老化期间是不稳定的。

[0010] 以下文献,Fickel等,Journal of Physical Chemistry C,2011(其说明由12 SAR制成的Cu-SSZ-13)也通过引用并入在此。

[0011] 现有技术没有记载与具有不含有机物的菱沸石(CHA)的大晶体结构的含金属的沸石的好处,当然也没有记载本文所公开的改进的水热稳定性的好处。因此,本公开涉及含金

属的、大晶体结构的不含有机物的菱沸石(CHA),以及在不使用有机结构导向剂的条件下制造其的方法。因此,所公开的方法具有不需要额外的煅烧步骤这一额外的好处。

## 发明内容

[0012] 公开了一种微孔晶态材料,其包括在不使用有机结构导向剂的情况下合成的硅铝酸盐沸石,其中所述沸石包括菱沸石(CHA)结构,所述结构具有铜和/或铁,氧化硅-氧化铝比(SAR)在5-15的范围中,具有大于0.5微米的晶体尺寸。

[0013] 本发明人示出,本文所述的微孔晶态材料在至多10体积%水蒸气存在下暴露于700℃下16小时后保留至少60%的表面积。

[0014] 在一个实施方案中,本文所述的微孔晶态材料具有至少0.08的Cu/Al摩尔比。

[0015] 在另一个实施方案中,所述微孔晶态材料包含铁,所述铁占所述材料的总重量的至少0.5重量%,例如,所述铁占所述材料的总重量的0.5%-10.0重量%。

[0016] 还公开了一种使用本文所述的微孔晶态材料对废气中的NO<sub>x</sub>进行选择催化还原(SCR)的方法。例如,所述方法可包括:使废气接触包括在不使用有机结构导向剂的情况下合成的含金属的CHA型沸石的制品,所述沸石具有大于0.5微米的晶体尺寸,且氧化硅-氧化铝的比率(SAR)在5-15的范围内。

[0017] 应理解,在氨、尿素或氨生成化合物的存在下执行上述接触步骤。

[0018] 在一个实施方案中,所述金属包括可以通过液相或固体离子交换或通过直接合成引入的铜或铁。

[0019] 还公开了一种制造微孔晶态材料的方法,所述微孔晶态材料包括具有CHA结构的硅铝酸盐沸石,具有在5-15的范围内的氧化硅-氧化铝比(SAR),具有大于0.5微米的晶体尺寸。

[0020] 在一个实施方案中,所述方法包括:混合钾、氧化铝、氧化硅、水和任选的菱沸石的籽晶材料的源,以形成凝胶,其中所述凝胶的钾与氧化硅(K/SiO<sub>2</sub>)的摩尔比小于0.5,氢氧化物与氧化硅(OH/SiO<sub>2</sub>)的摩尔比小于0.35;在80℃-200℃的温度范围内在容器中加热所述凝胶以形成晶态的大晶体菱沸石产物;对所述产物进行氨交换。

[0021] 在另一实施方案中,所述方法还包括在所述加热步骤之前对所述产物添加沸石的晶态籽晶。

[0022] 还应理解,可以使用六氟硅酸盐(例如六氟硅酸铵或六氟硅酸)进一步处理所述产物来增加产物的SAR。

[0023] 在一个实施方案中,所述钾源选自氢氧化钾或硅酸钾。

[0024] 氧化铝和至少一部分氧化硅源选自钾交换、质子交换、氨交换的沸石Y。在一个实施方案中,所述沸石Y具有4和20之间的SAR。

[0025] 除了上述讨论的主题内容,本公开包括了一些其他的实施特征,例如下文中所解释的。应当理解,前面的描述和下面的描述仅仅是实施特征的。

## 附图说明

[0026] 附表和附图被并入,并构成本说明书的一部分。

[0027] 表1比较了在10%的水/空气中在700℃蒸发16小时之后具有不同SAR和CuO的Cu-

菱沸石材料的表面积保持率。

[0028] 图1比较了在10%的水/空气中在700℃蒸发16小时之后具有不同SAR和Cu加载的Cu-菱沸石材料的SCR数据。 $\text{NO}_x$ 的 $\text{NH}_3$ -SCR的反应条件:500ppm的 $\text{NO}_x$ ;  $\text{NH}_3/\text{NO}=1.0$ ; 5体积%  $\text{O}_2$ ; 0.6%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 余量 $\text{N}_2$ ; 空间速率 $=50000\text{h}^{-1}$ 。

[0029] 图2是实施例1中所描述的菱沸石材料的扫描电子显微照片(SEM)。

[0030] 图3是实施例2中所描述的菱沸石材料的扫描电子显微照片(SEM)。

[0031] 图4是实施例3中所描述的菱沸石材料的扫描电子显微照片(SEM)。

[0032] 图5是实施例4中所描述的菱沸石材料的扫描电子显微照片(SEM)。

[0033] 图6是实施例2中所描述的菱沸石材料的X射线衍射图案。

[0034] 图7是实施例3中所描述的菱沸石材料的X射线衍射图案。

[0035] 图8是实施例4中所描述的菱沸石材料的X射线衍射图案。

## 具体实施方式

[0036] 定义

[0037] 在本公开中所使用的下列术语或表述的含义概述如下:

[0038] “水热稳定”是指暴露于提高的温度和/或湿度条件(与室温相比)一段时间后保持一定比例的初始表面积和/或微孔体积的能力。例如,在一个实施方案中,其打算意指暴露于模拟汽车尾气中存在的条件(例如,在存在至多10体积%的水蒸汽,高达700℃的温度持续至多1小时或甚至至多16小时的时间(例如从1到16小时的时间)后,保持至少60%(如至少70%)或甚至至少80%的表面积和微孔体积。

[0039] “初始表面积”是指新近制成的晶态材料在其暴露于任何老化条件之前的表面积。

[0040] “初始微孔体积”是指新近制成的晶态材料在其暴露于任何老化条件之前的微孔体积。

[0041] “直接合成”(或其任何变体)是指已形成沸石后不需要金属掺杂工艺的方法,如随后的离子交换或浸渍法。

[0042] “由国际沸石协会的结构委员会限定”指包括但不限于在“Atlas of Zeolite Framework Types”ed.Baerlocher et al.Sixth Revised Edition(Elsevier 2007)中描述的结构的那些结构,在此通过引用将上述文献全部并入。

[0043] “选择性催化还原”或“SCR”是指在存在氧的条件下还原 $\text{NO}_x$ (通常具有氨,氨生成化合物,诸如尿素或烃)以生成氮和水。换句话说,对还原进行催化以促进 $\text{NO}_x$ 的还原(优先于由氧使氨氧化),因此被称作“选择性催化还原”。

[0044] “废气”是指在工业过程或操作中由内燃机(例如来自任何形式的机动车辆)形成的任何废气。废气类型的非限制性实施例包括汽车尾气以及来自于固定源(如发电厂、固定柴油发动机、和燃煤电厂)的废气。

[0045] 本文所用术语“选择”或“选自”是指选择单个成分或两种(或更多)成分的组合。例如,在此所述的大晶体、不含有机物的菱沸石的金属部分可以选自铜和铁,这意味着该金属可以包括铜、或铁、或者铜和铁的组合。

[0046] 无论是何种金属,其均可以以不同方式例如通过液相或固体离子交换引入到菱沸石中,或者通过直接合成而纳入。在一个实施方案中,铜占材料的总重量的至少1.0重量%,

例如材料的总重量的1.0-15.0重量%的范围。

[0047] 如前所述,大晶体、不含有机物的菱沸石的金属部分可以包括铁作为铜的替代或补充。在一个实施方案中,铁占材料的总重量的至少0.5重量%,例如占材料的总重量的0.5-10.0重量%。

[0048] 虽然废气的氮氧化物通常是NO和NO<sub>2</sub>,但本发明针对于减少鉴定为NO<sub>x</sub>氮氧化物类。本发明还公开了对废气中的这些NO<sub>x</sub>进行选择催化还原(SCR)的方法。在一个实施方案中,该方法包括通常在氨或尿素的存在下使废气接触含有如本文所述含金属的大晶体、不含有机物的菱沸石。例如,该方法包括使废气接触具有大于0.5微米的晶体尺寸且氧化硅-氧化铝的比率(SAR)在5-15的范围内的含金属的菱沸石。如上所述,含有金属的大晶体、不含有机物的菱沸石在至多10体积%的水蒸汽的存在下暴露于至多700℃的温度至多16小时后通常保持其初始表面积和微孔体积的至少60%和甚至80%。

[0049] 在一个实施方案中,废气的SCR的创造性方法可以包括:(1)对废气添加氨或尿素以形成气体混合物,和(2)使气体混合物接触微孔晶态组合物,该组合物包括大晶体、不含有机物的菱沸石,具有大于0.5微米的晶体尺寸,SAR在5-15的范围中。

[0050] 已经发现,这种方法会导致气体混合物中的NO<sub>x</sub>和氨基本转换为氮和水。本文所述的微孔晶态材料表现出令人惊讶的高稳定性和对NO<sub>x</sub>的高还原活性。

[0051] 包括大晶体、不含有机物的菱沸石的本发明的微孔晶态材料,也可用于在反应器系统中将含氧组合物的原料转化成一种或多种烯烃。特别地,该组合物可用于将甲醇转化为烯烃。

[0052] 本发明还公开了制造根据本公开的晶态材料的方法。在一个实施方案中,这包括混合钾盐、沸石Y、水和任选的菱沸石的籽晶材料的源,以形成凝胶;在容器中在90℃-180℃的温度范围内加热该凝胶以形成晶态的大晶体、有机菱沸石产物;对产物进行氨交换。

[0053] 在另一个实施方案中,该方法可以包括在加热步骤之前将沸石晶态籽晶添加至产物。在另一个实施方案中,所述方法还包括使用六氟硅酸盐(如六氟硅酸铵(AFS)对产物进行处理以增加产物的SAR的步骤。

[0054] 本公开还涉及一种催化剂组合物,该组合物包括本文所述的大晶体、不含有机物的菱沸石材料。催化剂组合物也可以用铁或铜进行阳离子交换。

[0055] 可利用催化剂的任何适宜的物理形式,包括但不限于:槽状的本体或蜂窝型本体;球、卵石状物、粒料、片、挤出物或其他颗粒的填充床;微球;结构件,如板或管。

[0056] 应理解,通过挤出包括菱沸石分子筛的混合物而形成槽状的本体或蜂窝状本体或结构件。

[0057] 在另一个实施方案中,通过在预成形的基材上涂覆或沉积包括菱沸石分子筛的混合物而形成槽状的本体或蜂窝状本体或结构件。

[0058] 将进一步由下面的非限制性实施例(其仅打算作为本发明的纯粹示例)说明本发明。

[0059] 实施例

[0060] 实施例1(菱沸石作为籽晶材料)

[0061] 将去离子水、氢氧化钾溶液(45重量%的KOH)和煅烧的H型沸石Y粉末混合在一起,以形成具有如下组成的凝胶:5.2SiO<sub>2</sub>:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.4K<sub>2</sub>O:104H<sub>2</sub>O。

[0062] 将凝胶在室温下搅拌约30分钟,然后添加约1.5重量%的菱沸石籽晶,并搅拌另外30分钟。然后将该凝胶装入到高压釜中。将高压釜加热到130℃,并在该温度下保持24小时,同时以300rpm搅拌。冷却后,将产物通过过滤回收,并用去离子水洗涤。所得到的产物有菱沸石的XRD图谱。

[0063] 实施例2(由H-Y合成的大晶体菱沸石)

[0064] 将去离子水、氢氧化钾溶液(45重量%的KOH)和煅烧的H型沸石Y粉末混合在一起,以形成具有如下组成的凝胶:5.2SiO<sub>2</sub>:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.78K<sub>2</sub>O:104H<sub>2</sub>O。

[0065] 将凝胶在室温下搅拌约30分钟,然后添加1.5重量%的菱沸石的籽晶(实施例1的产物),并搅拌另外30分钟。然后将该凝胶装入到高压釜中。将高压釜加热到140℃,并在该温度下保持30小时,同时以300rpm搅拌。冷却后,将产物通过过滤回收,并用去离子水洗涤。所得到的产物具有菱沸石XRD图案,具有5.5的氧化硅-氧化铝比(SAR),并含有17.0重量%K<sub>2</sub>O。

[0066] 实施例3(从K-Y合成的大晶体菱沸石)

[0067] 将去离子水、氢氧化钾溶液(45重量%的KOH)和钾交换的沸石Y粉末混合在一起,以形成具有如下组成的凝胶:5.5SiO<sub>2</sub>:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.09K<sub>2</sub>O:82H<sub>2</sub>O。

[0068] 将凝胶在室温下搅拌约30分钟,然后将该凝胶添加1.5重量%的菱沸石的籽晶(实施例1的产物),并搅拌另外30分钟。然后将该凝胶装入到高压釜中。将高压釜加热到160℃,并在该温度下保持48小时,同时以300rpm搅拌。冷却后,将产物通过过滤回收,并用去离子水洗涤。所得到的产物具有菱沸石XRD图案,具有5.5的SAR,并含有16.9重量%K<sub>2</sub>O。

[0069] 比较例4(小尺寸晶体菱沸石)

[0070] 将去离子水、氢氧化钾溶液(45重量%的KOH)和煅烧H型沸石Y粉末混合在一起,以形成具有如下组成的凝胶:5.2SiO<sub>2</sub>:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2.07K<sub>2</sub>O:233H<sub>2</sub>O。

[0071] 将凝胶在室温下搅拌约30分钟,然后将该凝胶装入到高压釜中。将高压釜加热到95℃,并在该温度下保持72小时,同时以50rpm搅拌。冷却后,将产物通过过滤回收,并用去离子水洗涤。所得到的产物具有菱沸石XRD图案,具有4.6的SAR,并含有19.6重量%K<sub>2</sub>O。

[0072] 比较例5(小尺寸晶体菱沸石)

[0073] 根据在此通过参考并入的美国专利5026532的实施例而合成低氧化硅的菱沸石(结构码CHA)。在过滤、洗涤、干燥后,将产物在550℃煅烧。然后,为除去残留的钠和钾,将产物在含有0.25M HNO<sub>3</sub>和4M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>的溶液在80℃洗涤2小时。

[0074] 实施例6(对实施例2进行NH<sub>4</sub>-交换和AFS处理)

[0075] 将来自实施例2的产物与硝酸铵交换两次,以减少钾的含量至3.2重量%K<sub>2</sub>O。

[0076] 用氟硅酸铵处理NH<sub>4</sub>-交换的材料,以提高SAR。在100克去离子水中将12克无水基的NH<sub>4</sub>交换的材料制浆,并加热到75℃。通过将2.3克六氟硅酸铵溶解在400克去离子水中制成六氟硅酸铵溶液。在3个小时的时间段中将六氟硅酸铵溶液添加至菱沸石浆料,同时搅拌。3小时后,添加25克去离子水。添加水之后,将在100克去离子水中的7.8克Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-18H<sub>2</sub>O的溶液加入到浆料中。15分钟后,将产物通过过滤回收,并用去离子水洗涤。所获得的产物具有7.3的SAR,含有2.3重量%K<sub>2</sub>O。进一步将该材料进行氨交换两次,以达到0.24重量%K<sub>2</sub>O。

[0077] 实施例7(实施例2的NH<sub>4</sub>交换和煅烧)



[0078] 将来自实施例2的产物与硝酸铵交换两次,以减少钾的含量至3.2重量%K<sub>2</sub>O。然后将该材料在540℃下煅烧4小时。在煅烧之后,将该材料与硝酸铵交换两次,得到0.06重量%K<sub>2</sub>O的钾含量。

[0079] 实施例8(对比较例4进行NH<sub>4</sub>交换和AFS处理)

[0080] 将来自比较例4的产物与硝酸铵交换两次。用六氟硅酸铵处理NH<sub>4</sub>交换的材料,以提高SAR。将24克无水基的NH<sub>4</sub>交换材料的材料在200克去离子水中制浆,并加热到75℃。通过将3.5克六氟硅酸铵溶解在600克去离子水制成六氟硅酸铵溶液。在3小时的时间段中,将六氟硅酸铵溶液添加菱沸石浆料,同时搅拌。3小时后,添加25克去离子水。添加水之后,将在150g去离子水中的11.9克Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O的溶液添加到浆料中。15分钟后,将产物通过过滤回收,并用去离子水洗涤。所得到的产物的SAR为6.0,含2.6重量%K<sub>2</sub>O。进一步将这种材料进行氨交换两次。

[0081] 铜交换

[0082] 对实施例5、6、7和8的样品进行Cu-交换以得到2、3和/或5%的CuO。对这些样品进行水热老化,并测试表面积保持率和NH<sub>3</sub>-SCR活性(表1、图1)。

[0083] 蒸汽处理

[0084] 在700℃在10体积%的水蒸汽的存在下蒸发上述样品16小时,以模拟汽车尾气老化条件。老化前和老化后的表面积示于表1中。以NH<sub>3</sub>为还原剂使用流通式反应器测试水热老化材料对于NO<sub>x</sub>转化率的活性。对沸石粉末样品进行压制,并过筛至35/70目,装入石英管反应器中。反应器温度升高,并使用红外分析仪在各温度区间确定NO<sub>x</sub>转化率。气流条件与SCR结果列于下面的图1。

[0085] 表1

[0086]

| 实施例 | CuO (重量%) | Cu/Al 摩尔比 | 初始表面积 (m <sup>2</sup> /g) | 在 700℃蒸发后的表面积 (m <sup>2</sup> /g) | 表面积保持率% |
|-----|-----------|-----------|---------------------------|-----------------------------------|---------|
| 5   | 2.0       | 0.062     | 557                       | 10                                | 1.8     |
| 6   | 3.0       | 0.104     | 633                       | 508                               | 80.3    |
| 6   | 5.0       | 0.178     | 608                       | 498                               | 81.9    |
| 7   | 3.0       | 0.085     | 592                       | 391                               | 66.0    |
| 8   | 3.0       | 0.088     | 511                       | 149                               | 29.2    |
| 8   | 5.0       | 0.146     | 497                       | 280                               | 56.3    |

[0087] 在本说明书和权利要求书中使用的表示成分数量、反应条件等的所有数字应被理解为在所有的条件下都由术语“约”修饰,除非另有说明。因此,在下面的说明书和所附的权利要求中所述的数值参数是近似值,其可能取决于本发明所试图获得的性质,除非有相反的规定。

[0088] 对本领域技术人员而言,从本发明的说明书和实践的考虑,本发明的其它实施例是显而易见的。期望本说明书和实施例都被认为是实施例性的,本发明的真正范围由以下权利要求限定。

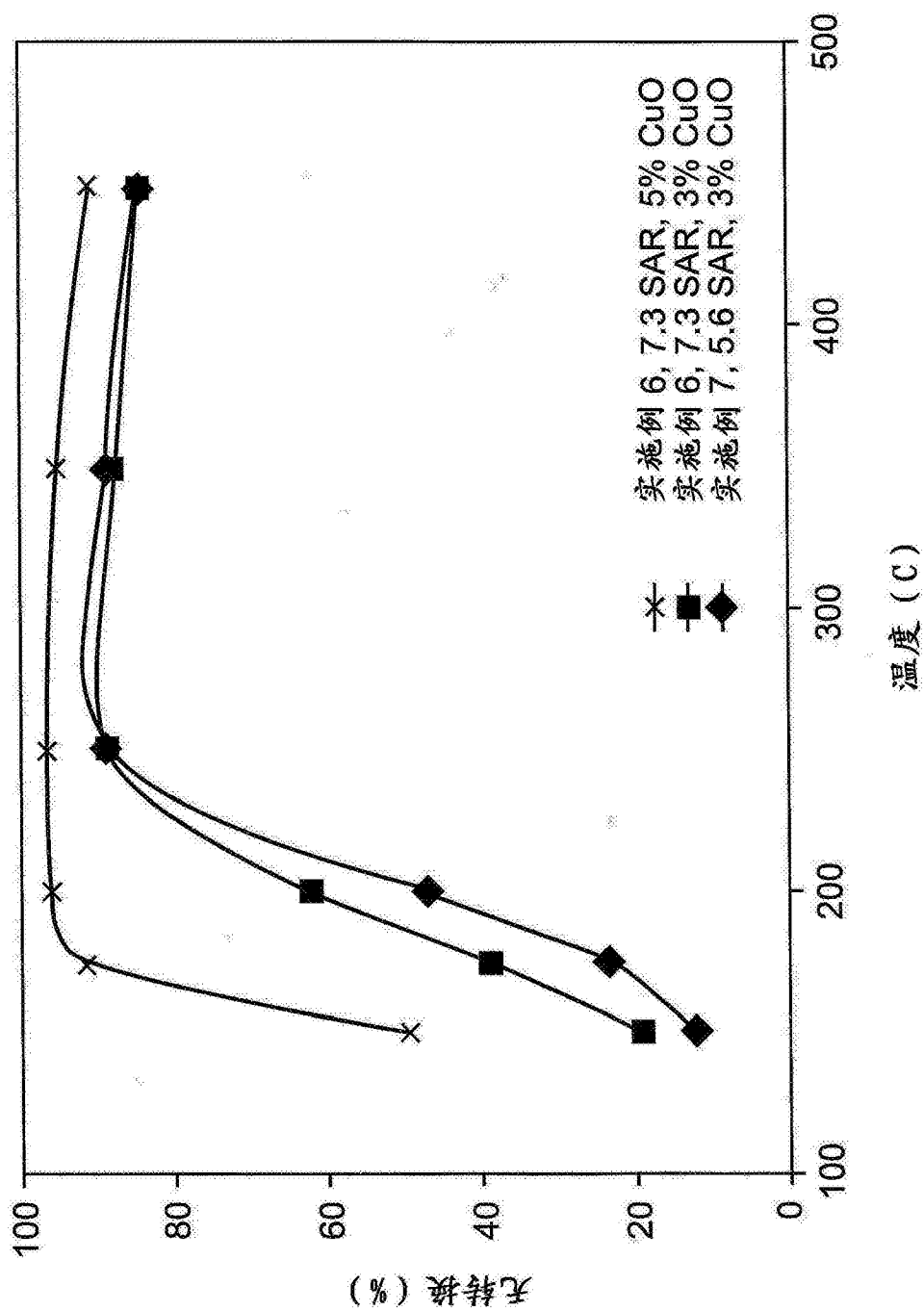


图1

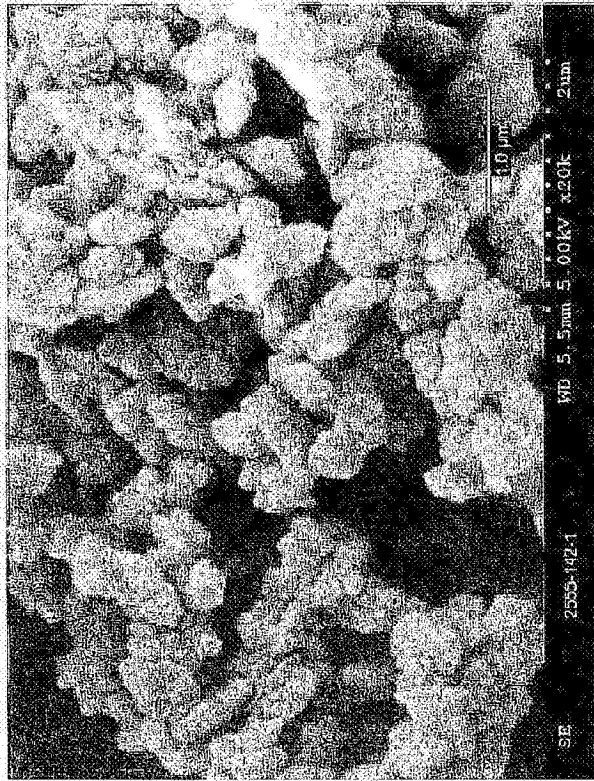


图2

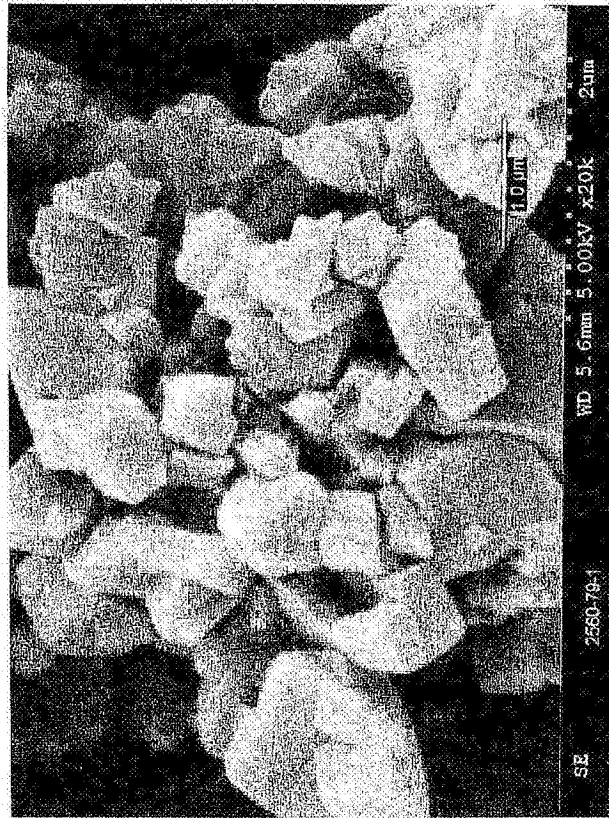


图3

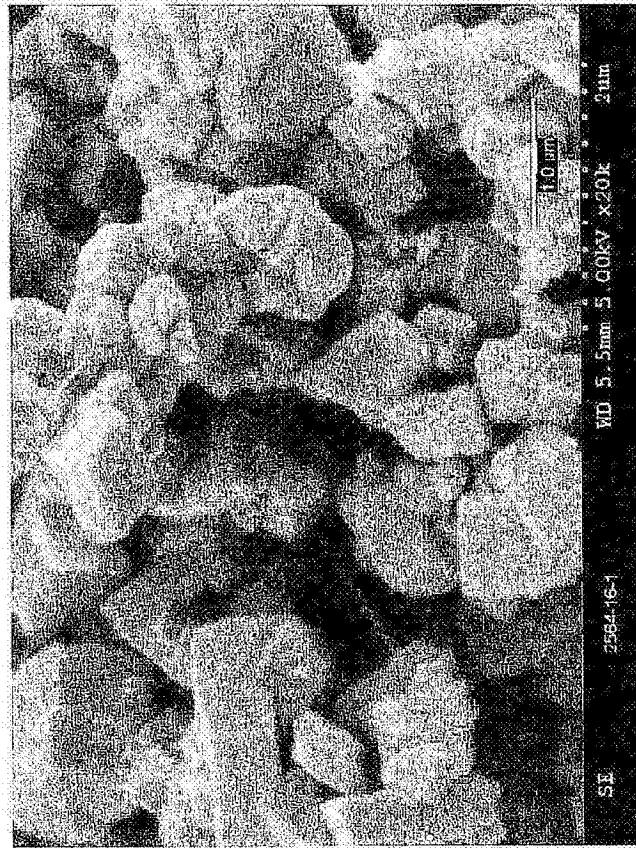


图4

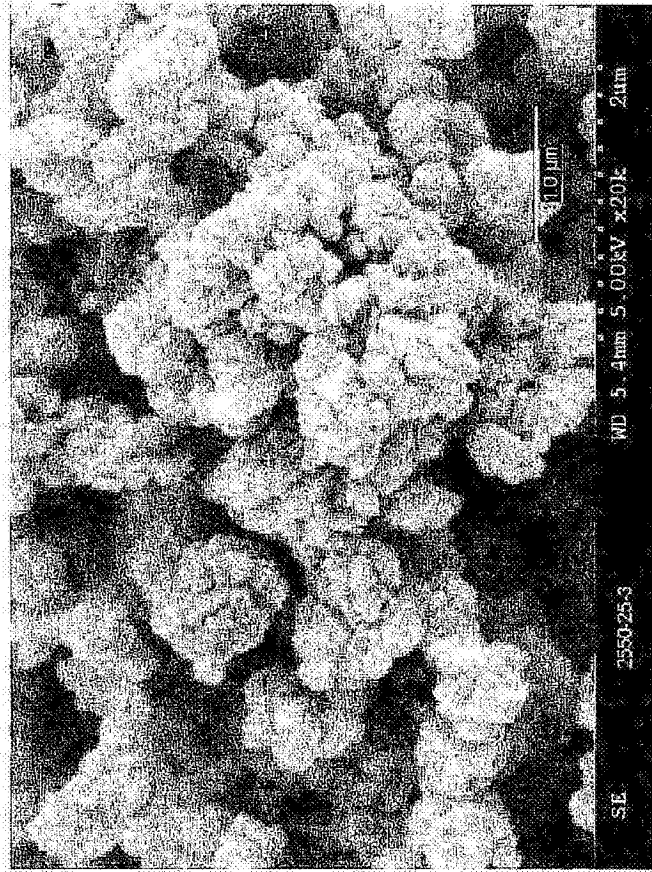


图5

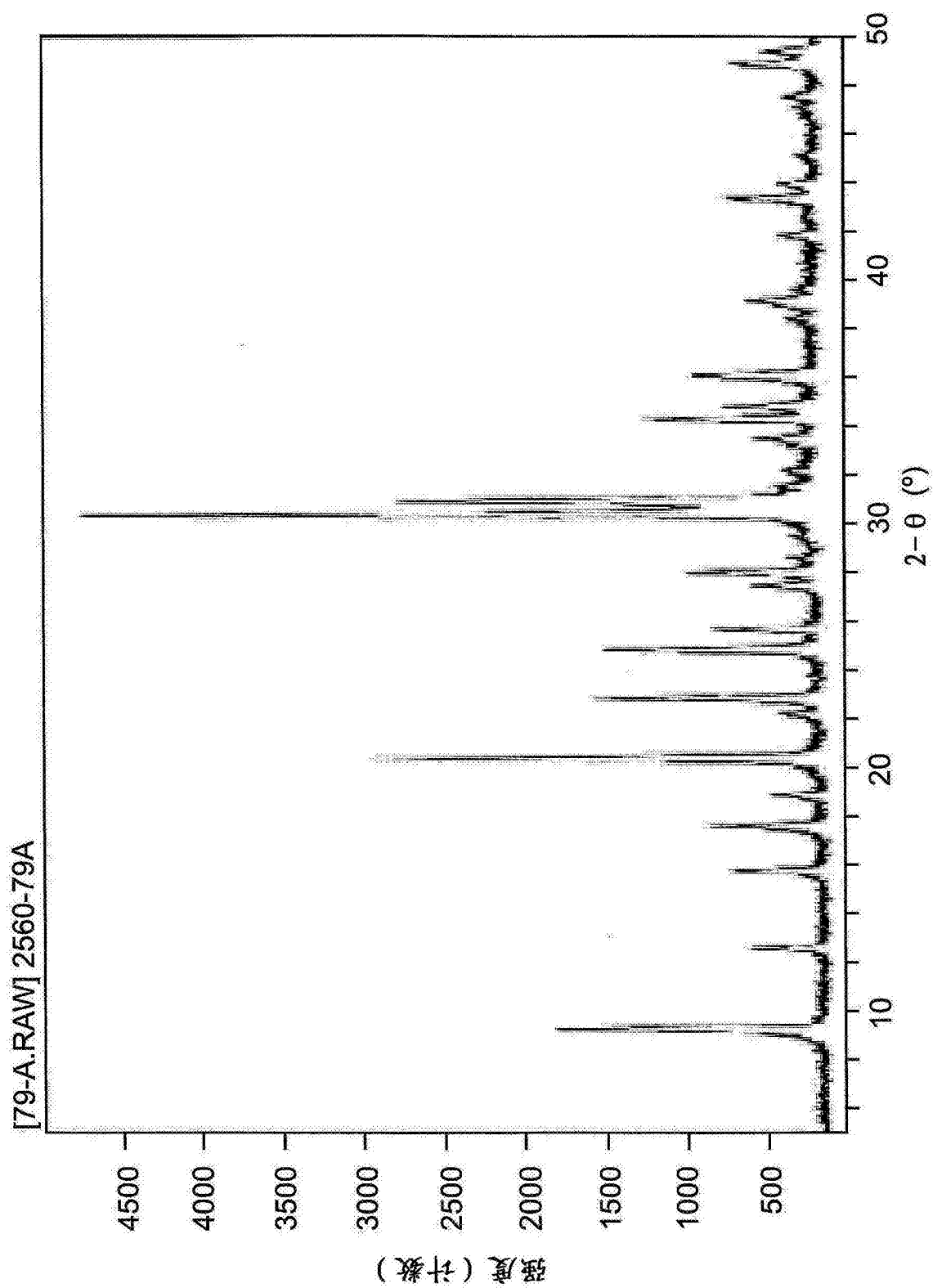


图6

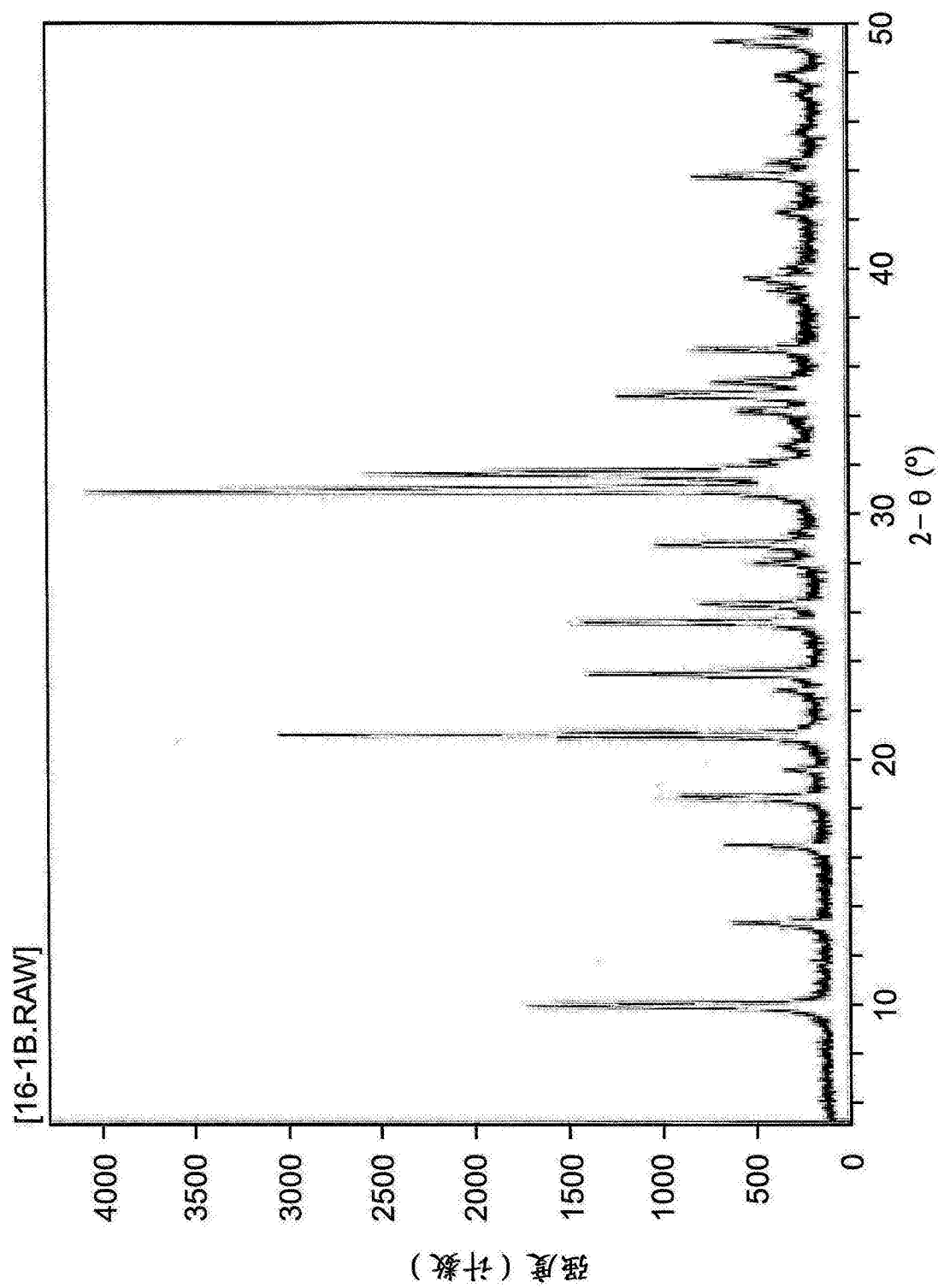


图7



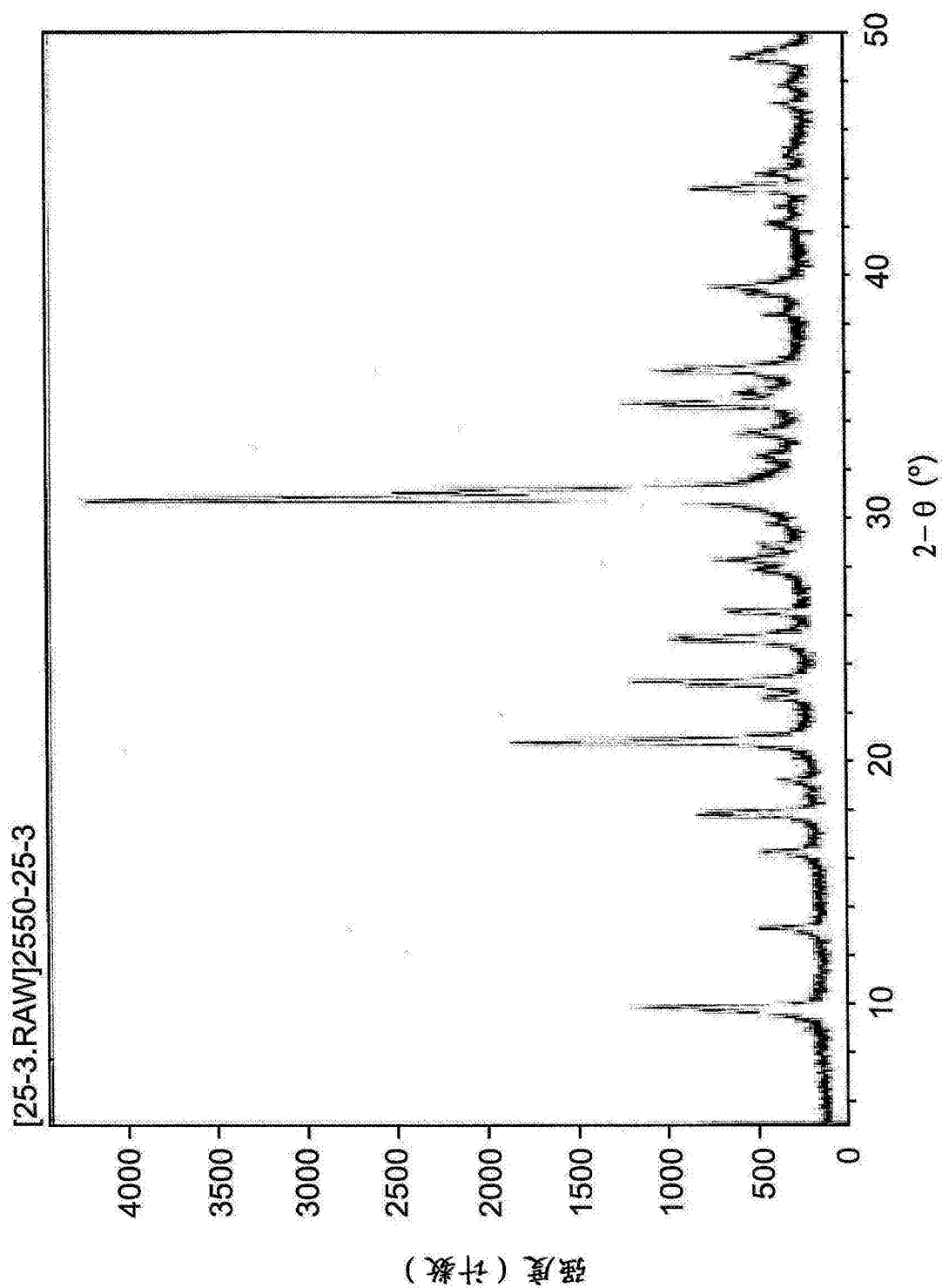


图8