



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101066531 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 08

(21) 申请号 200710096174. 2

EP 0299294 A2, 1989. 01. 18, 说明书第 4 页
第 2 段.

(22) 申请日 2007. 04. 18

US 4910004 , 1990. 03. 20, 实施例 1.

(30) 优先权数据

CN 1220915 A, 1999. 06. 30, 实施例 1.

102006020158. 2 2006. 05. 02 DE

CN 1154665 A, 1997. 07. 16, 实施例 1.

(73) 专利权人 阿吉朗有限责任公司

审查员 丁德宝

地址 德国雷德维茨

(72) 发明人 洛萨·霍夫曼 乔尔格·明奇

拉尔夫·多泽尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴 巫肖南

(51) Int. Cl.

B01J 29/072 (2006. 01)

B01J 29/46 (2006. 01)

B01D 53/94 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1711135 A, 2005. 12. 21, 实施例 1.

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

挤压整体催化剂体以及该催化剂体的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于在还原剂存在下分解氮氧化物的挤压整体催化剂体, 以及所述催化剂体的制备方法。该整体催化剂体含有活性材料, 该活性材料含有 60-87wt% 离子交换的沸石, 10-37wt% 以上的氧化铝和 2-10wt% 的无机纤维, 并且所述沸石含有至少一种选自 Cu、Hf、La、Au、In、V、镧系元素和周期系第 VIII 族过渡金属的金属。该整体催化剂体可以通过挤出进行制备, 其中该催化剂体的活性材料含有沸石, 并且该整体催化剂体在高催化活性的情况下还具有高机械稳定度。

1. 一种用于在还原剂存在下分解氮氧化物的挤压整体催化剂体,其中该催化剂体含有活性材料,所述活性材料含有 60-87wt% 离子交换型沸石,大于 10wt% 至小于或等于 37wt% 的氧化铝和 2-10wt% 的无机纤维,并且所述沸石含有至少一种选自 Cu、Hf、Au、In、V、镧系元素和周期系第 VIII 族过渡金属的金属。

2. 如权利要求 1 所述的整体催化剂体,其中所述沸石含有至少一种选自 Fe、Cu、Ce、Hf、La、Pt、Au、In、V、Ir、Ru 和 Os 的金属。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的整体催化剂体,其中所述氧化铝是 γ -Al₂O₃。

4. 权利要求 1 所述的整体催化剂体,其中所述氧化铝通过在原料中使用氢氧化铝而形成。

5. 权利要求 1 所述的整体催化剂体,其中所述催化剂体含有活性材料,该活性材料含有 70-85wt% 的离子交换型沸石和 12-25wt% 的氧化铝。

6. 权利要求 1 所述的整体催化剂体,其中所述沸石中氧化硅和氧化铝的摩尔比为 10-50。

7. 权利要求 1 所述的整体催化剂体,其中所述沸石是含有 Fe 的离子交换型沸石,其中该沸石材料含有 1-9wt% 的铁 (Fe)。

8. 权利要求 1 所述的整体催化剂体,其中所述沸石是 ZSM-5 或 β 类型的沸石。

9. 权利要求 1 所述的整体催化剂体,其中所述催化剂体含有活性材料,该活性材料另外含有至多 5wt% 的选自 Cu、Hf、Au、V、Mn、镧系元素和周期系第 VIII 族过渡金属的至少一种元素,并且所述元素与氧化铝结合。

10. 如权利要求 1 所述的整体催化剂体,其中所述氧化铝通过在原料中使用勃姆石而形成。

11. 一种制备整体催化剂体的方法,其中将各自为粉末形式的沸石原料、氧化铝或氧化铝前体物质的原料与无机纤维混合,任选加入有机助剂,并通过在酸性或碱性水溶液中进行混合和 / 或捏合而加工成塑性材料,将混合物挤压成催化剂体,干燥催化剂体并在 550-650℃ 的温度下煅烧所述催化剂体形成整体催化剂体,并且其中选择原料的数量比例以使整体催化剂体含有 60-87wt% 的离子交换型沸石,大于 10wt% 至小于或等于 37wt% 的氧化铝和 2-10wt% 的无机纤维,其中所述沸石含有至少一种选自 Cu、Hf、Au、In、V、镧系元素和周期系第 VIII 族过渡金属的金属。

12. 如权利要求 11 所述的方法,其中选择原料的数量比例以使整体催化剂体含有 60-87wt% 的离子交换型沸石,该沸石含有至少一种选自 Fe、Cu、Ce、Hf、La、Pt、Au、In、V、Ir、Ru 和 Os 的金属。

13. 如权利要求 11 或 12 的方法,其中加入氢氧化铝作为前体物质。

14. 如权利要求 11 所述的方法,其中选择原料的数量比例以使整体催化剂体含有 70-85wt% 的离子交换型沸石和 12-25wt% 的氧化铝。

15. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述沸石是氧化硅和氧化铝摩尔比为 10-50 的沸石。

16. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述沸石是含有 Fe 的离子交换型沸石,其中该沸石材料含有 1-9wt% 的铁 (Fe)。

17. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述沸石是 ZSM-5 或 β 类型的沸石。

18. 如权利要求 11 所述的方法, 其中将原料与至少一种选自 Cu、Hf、Au、V、Mn、镧系元素和周期系第 VIII 族过渡金属的元素的溶液混合, 所述元素为盐的形式, 以使该整体催化剂体含有至多 5wt% 的这些元素。

19. 如权利要求 18 所述的方法, 其中首先将氧化铝与溶液混合, 接着混入沸石和无机纤维。

20. 如权利要求 11 所述的方法, 其中将纤维素和 / 或有机增塑剂作为有机助剂进行混合。

21. 如权利要求 11 所述的方法, 其中将原料在 pH 值为 3-4 的醋酸溶液中或在 pH 值为 8-9 的氨溶液中进行处理。

22. 如权利要求 11 或 12 所述的方法, 其中添加勃姆石作为前体物质。

挤压整体催化剂体以及该催化剂体的制备方法

[0001] 本发明涉及一种用于在还原剂存在下分解氮氧化物 (nitrogen oxides) 的挤压整体催化剂体 (solid catalyst body)。本发明进一步涉及一种制备所述整体催化剂体的方法。

[0002] 已知含有活性材料的催化剂体适合用于除去含氧废气中的氮氧化物, 所述含氧废气例如以过量的空气运行的内燃机中, 并特别是柴油机中的废气, 其中所述催化剂体的活性材料含有二氧化钛, 并且通过还原剂, 特别例如氨, 以及在氧气存在下, 氮氧化物在该二氧化钛上被转变为分子氮和水。此处参见 DE245888A1。在该选择性催化还原过程中, 在短 SCR 过程中, 还原剂或者在废气中将转变为还原剂的前体物质, 在进入催化剂体之前被加入到废气中。已知例如尿素被用作还原剂氨的前体物质, 并优选以尿素水溶液的形式加入到废气中。

[0003] 常规 SCR 催化剂体的陶瓷催化剂材料含有作为主成分的氧化钛以及添加的氧化钨和 / 或氧化钼。涂覆的载体催化剂 (coated carrier catalyst) 或整体催化剂被用作作为催化剂体。对于涂覆的载体催化剂, 是将催化剂材料涂覆在载体上, 特别例如堇青石 (菱形双锥结构的组成为 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 的硅酸镁铝), 并且所述载体其本身是无催化活性的。另一方面, 整体催化剂完全由催化活性的催化剂材料制备。对于其制备, 通常将原料加工为可成形的浆料 (slip), 并且该浆料可挤压形成具有连续流动通道的蜂窝结构体。接着, 煅烧挤压的蜂窝结构体形成整体催化剂体。

[0004] 此外, 沸石是 SCR 催化剂体的公知成分。沸石即骨架状铝硅酸盐部分形成了连续通道结构, 并且其由于高比表面积而特别适合选择性催化还原, 其中所述通道直径与气体分子的直径相当。

[0005] 由 DE19854502A1 可知一种用于在还原剂存在下分解氮氧化物的 SCR 催化剂体。该文件中所述催化剂体的活性材料含有二氧化钛和沸石。该情况下沸石是氢离子交换的酸性沸石。

[0006] 此外, GB2193655A 公开了一种使用 SCR 方法分解氮氧化物的催化剂体。该文件中所述催化剂体的活性材料含有比表面积小的二氧化钛以及通过离子交换得到并含有铜的沸石。丝光沸石、ZSM-5 和镁碱沸石被描述为优选的沸石。

[0007] 此外, EP0393917A2 公开了一种用于分解氮氧化物的催化剂体, 其活性材料含有沸石, 所述沸石在离子交换之后含有铜和 / 或铁。USY (超稳定的 Y)、 β 和 ZSM-20 被描述为优选的沸石。

[0008] 此外, EP0219854A2 公开了一种催化剂体, 其含有锐钛矿改性形式的二氧化钛以及氢或氨形式的酸稳定沸石。

[0009] 现有技术已描述了所述催化剂体可以制造为涂覆的载体催化剂体和整体催化剂体。

[0010] 最终, US5, 271, 913A 公开了一种使用 SCR 方法分解氮氧化物的催化剂体, 并且其活性材料含有沸石。在该情况下, 用氧化铈或氧化铁浸渍沸石。据说所述催化剂体相对于硫组分具有高稳定度。ZSM-5 型沸石被描述为优选的沸石。

[0011] 与涂覆的载体催化剂相比,整体催化剂对于催化活性来说通常显示出更高的长期稳定度。对于提高 SCR 催化剂体的催化活性来说,使用沸石是有利的。然而,现有技术已揭示了其活性材料含有沸石的 SCR 整体催化剂体具有不足的机械稳定性。此外,由于缺少自由流动性和坚固性,因此将含有沸石的活性材料挤压成蜂窝形式是难以解决的。

[0012] 因此,本发明的一个目的是提供含有沸石的 SCR 整体催化剂体,其可以通过挤出进行制备,并且表现出尽可能高的机械稳定度。此外,本发明的一个目的是描述一种所述 SCR 整体催化剂体的制备方法。

[0013] 根据本发明,按照第一个目的,其提供了一种用于在还原剂存在下分解 (breakdown) 氮氧化物的挤压整体催化剂体,该催化剂体的活性材料含有 60-87wt% 离子交换型沸石,10-37wt% 以上 (more than 10-37% by weight) 的氧化铝和 2-10wt% 的无机纤维,并且所述沸石含有至少一种选自 Cu、Hf、La、Au、In、V、镧系元素和周期系第 VIII B 族过渡金属的金属。

[0014] 本发明基于这样的考虑,即先前已知的含有沸石的 SCR 整体催化剂体机械稳定度不足是由沸石颗粒的不充分结合而决定的。大量的检验已显示出沸石颗粒的结合可以通过氧化铝而完成,所述氧化铝特别用作无机粘合剂。换句话说,在所述整体催化剂体中,单独的沸石颗粒通过氧化铝而紧密地连接起来。如果所述整体催化剂体的活性材料含有 60-87wt% 的离子交换型沸石,多于 10-39wt% 的氧化铝和 2-10wt% 的无机纤维,则在具有足够 SCR 活性的情况下,所述整体催化剂体显示出对长期应用来说足够的高机械稳定度。

[0015] 当沸石、氧化铝和无机纤维的重量百分比在上述范围内时,整体催化剂体可以通过挤压原料的悬浮液而进行制备。根据本发明,解决第二目的的制备方法通过下述步骤而获得,其中将各自为粉末形式的沸石原料、氧化铝或氧化铝前体物质的原料与无机纤维混合,并通过在酸性或碱性水溶液中进行混合和 / 或捏合而将它们加工成塑性材料 (plastic compound),并任选加入有机助剂,将混合物挤压成催化剂体,干燥催化剂体并在 550-650°C 的温度下煅烧所述催化剂体形成整体催化剂体,并且其中选择原料的数量比例以使整体催化剂体含有 60-87wt% 的离子交换型沸石,10-37wt% 以上的氧化铝和 2-10wt% 的无机纤维,其中所述沸石含有至少一种选自 Cu、Hf、La、Au、In、V、镧系元素和周期系第 VIII 族过渡金属的金属。

[0016] 所述沸石可以是天然或合成沸石。应注意的是,术语“沸石”应理解为表示一种骨架状铝硅酸盐,其中氧原子与铝和硅原子总数的比率是 2 : 1。由于一些氧化态 IV 的硅原子被换成氧化态 III 的铝原子,骨架或骨架结构整体上得到了负电荷。该负电荷通过处于骨架结构中并称作可交换阳离子的阳离子而补偿。

[0017] 沸石还以这样的情况而著称,即骨架结构包含具有特征孔宽度的孔。沸石基于氧化硅和氧化铝的摩尔比进行分级或根据由该比率所产生的特征骨架结构进行分类。

[0018] 天然沸石的实例是丝光沸石或菱沸石。合成沸石的实例是代表丝光沸石合成形式的 A-、X 和 Y 沸石,ZSM-5 沸石 (由 Mobil Oil Company Ltd. 生产的合成沸石的商标), USY 沸石 (超稳定的 Y) 或 β 沸石。至于相关文献,参见 Kirk-Othmer,“Encyclopedia of Chemical Technology”,3rd Edition,Volume 15, John Wiley&Sons, New York, 1981, Pages 640-669。对于沸石的分类,参见“Chemical Nomenclature and Formulation of Compositions of Synthetic and Natural Zeolites”, R.M. Barrer, Pure Appl.

Chem. 51(1979), pages 1091-1100。对于沸石结构的资料,参见“Zeolith-Atlas :Atlas of Zeolite Framework Types”, 5th Edition, Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, Amsterdam, Elsevier(2001)。

[0019] 在一个优选的实施方式中,沸石含有至少一种选自 Fe、Cu、Ce、Hf、La、Pt、Au、In、V、Ir、Ru 和 Os 的金属。沸石中所含的这些金属可以在适当的温度范围内提供高催化活性。

[0020] 为了制备所述整体催化剂体,可以在 20-100℃ 的温度下干燥具有连续通道的挤压催化剂体。然而,干燥还可以通过微波或冷冻干燥进行。

[0021] 陶瓷纤维和玻璃纤维都可用作无机纤维。由于经济的原因,使用玻璃纤维是有利的。

[0022] 在陶瓷工业中已知的常规粘合剂、填料、润滑剂和增塑剂可用作有机助剂,并且它们在煅烧期间被烧尽。纤维素尤其适合作为粘合剂和填料。水溶性树脂特别适合作为有机增塑剂用于混合物中。由于纤维素最初在含水悬浮液中溶胀,但在煅烧过程中完全分解(dissolve),因此纤维素混合物提高了孔隙率,这有利于整体催化剂体的催化活性。有机增塑剂被用于改善含水悬浮液的可挤压性。聚环氧乙烷或聚乙二醇聚合物,例如,适合用作水溶性树脂。

[0023] 已发现酸性或碱性水溶液中的原料混合物有利于结合单独的颗粒。这对于得到挤压原料化合物所希望的自由流动性是特别有利的。如果将原料在 pH 值为 3-4 的醋酸溶液(acetous solution)中或在 pH 值为 8-9 的氨溶液(ammoniacal solution)中进行处理,则原料化合物的可挤压性将得到特别改善。

[0024] 如果用作无机粘合剂的氧化铝是 γ - Al_2O_3 , 则可以得到特别好的挤压整体催化剂体的粘合效果。 γ - Al_2O_3 已知为一种面心的立方晶体氧化铝。

[0025] 对于结合沸石颗粒所需的氧化铝主要可以通过在原料中使用前体物质而得到。所述前体物质在制备过程中被转化或转变为结合沸石颗粒所需的氧化铝。所述前体物质可以是,例如,氢氧化铝,如勃姆石、三水铝石或三羟铝石。使用勃姆石作为氧化铝的前体物质是特别有利的,其中所述勃姆石的基本结构与沸石颗粒的结构非常匹配。勃姆石已知为偏氢氧化铝(aluminum meta-hydroxide) $\text{AlO}(\text{OH})$ 的正交结构。在制备整体催化剂体过程中所常用的条件下,勃姆石转化为 γ - Al_2O_3 。

[0026] 对于整体催化剂体的催化活性来说,获得最大比例的沸石是有利的。然而,这不可避免地伴随着负责机械稳定性的氧化铝成比例减少。为了在满意的机械稳定性的情况下获得高度催化活性,整体催化剂体的活性材料含有 70-85wt% 的沸石和 12-25wt% 的氧化铝是有利的。

[0027] 众所周知,沸石的稳定性随着氧化硅和氧化铝摩尔比的增加而提高。对于挤压整体催化剂体的机械稳定性来说,所用沸石是氧化硅和氧化铝摩尔比为 10-50 的沸石是有利的。

[0028] 具有指定元素的离子交换型沸石显示出足够高的 SCR 活性程度。如果沸石含有铁、铜和 / 或铈,则整体催化剂体将显示出特别高 SCR 活性程度。有利的是该离子交换型沸石是含铁的沸石,其中该含有 1-9wt% 的铁。就此而言,约 1wt% 的铁通过离子交换结合至沸石,而剩余部分的铁因其开孔结构而连接至沸石。在某种程度上,该游离铁有利地提高了沸石的机械稳定性并由此提高了整体催化剂体的机械稳定性,并且还改善了其耐酸

性。因此,含有所述沸石的整体催化剂体适合于分解特别是含硫废气中的氮氧化物。沸石中的高铁含量可以通过在添加铁时的压力调整而获得,例如使用硝酸铁溶液。并且例如在 DE19820515A1 中分别所描述的使用硫酸铁的固态插入或固态离子交换也是可以的。已发现在高废气温度下高铁含量进一步改善了 SCR 活性。

[0029] 八面沸石、镁碱沸石、Y-、 β 、ZSM-5、ZSM-20 或 MCM-41 沸石因为其直径与气体直径相当的连续通道而特别适合作为用于挤压整体催化剂体的沸石。该沸石为 ZSM-5 或 β 类型的沸石是有利的。这些沸石显示出适合于 SCR 反应的结构和表面特征。特别是在使用勃姆石作为氧化铝前体物质时,该类型的沸石颗粒显示出良好的结合性能。

[0030] 在另一种形式中,催化剂体的活性材料另外含有至多 5wt% 的至少一种选自 Cu、Hf、La、Au、V、Mn、镧系元素和周期系第 VIII 族过渡金属的元素,并且这些金属与氧化铝结合。特别地,这些元素应从 Fe、Cu、Au、V、Mn、Hf、La、Ir、Ru、Os 和 In 选择。该额外的元素连结于无机粘合剂以使后者获得催化活性的额外功能。原则上,将这些元素添加至氧化铝之内或之上可以通过在制备原料混合物时混合例如所述金属的水溶性盐的溶液而完成。例如,硝酸铁溶液可以用于添加铁。

[0031] 为确保与氧化铝的结合,有利的是在加入其它原料之前,向氧化铝或氧化铝前体物质中加入水溶性金属盐的水溶液。

[0032] 本发明的两种形式在下列两个实施例中描述:

[0033] 实施例 1:

[0034] 离子交换型合成 ZSM-5 沸石被选作沸石,其活性材料含有 5wt% 的铁。将粉末状的 ZSM-5 沸石与玻璃纤维以及同样粉末状的合成勃姆石混合,并在 pH 值为 3.5 的醋酸水溶液中通过与纤维素、增塑剂 Zusoplast (Zschimmer&Schwarz GmbH&Co KG 的商标) 和有机助剂 Polyox (Dow Chemicals 的商标) 混合而加工成可成形的并且易流动的浆料。以这样的方式选择原料的数量比以使形成的整体催化剂体的活性材料含有 71wt% 沸石,24wt% γ - Al_2O_3 和 5wt% 玻璃纤维。将该可成形的混合物挤压成具有连续通道的蜂窝状催化剂体,并且其圆截面具有 300cps (每平方英寸的孔数) 的孔密度。接着,在 90°C 的温度下干燥催化剂体,并将其在 600°C 的温度下煅烧形成整体催化剂体。形成的整体催化剂体具有直径约 14cm 且流经长度约 19cm 的流入面积。

[0035] 将三个由所述方法制备的整体催化剂体平行放置在具有废气涡轮增压的商用车柴油机的废气流中。所用柴油机在最大 300kW 的功率下具有 12L 的排量。根据不同的运行条件,柴油机废气显示出 3-15% 之间的氧含量,4-12% 之间的水含量以及 4-12% 之间的二氧化碳含量。在柴油机各种典型的运行条件下,测量不同温度以及添加不同量氨条件下催化剂体前后的氮氧化物浓度比,以此作为跨越所放置的整体催化剂体的氮氧化物的催化转化率。

[0036] 结果参见表 1:

[0037] 表 1

[0038]

温度, °C	转化率 1, %	转化率 2, %	NO_x - 浓度, ppm
230	79	86	304

312	81	92	1017
312	63	61	565
401	68	82	1370
512	46	68	1372
690	50	73	964

[0039] 根据氮氧化物浓度,加入大于化学计量量的氨,在整体催化剂下游的废气中存在 10ppm 的残余氨时,测量转化率 1。在大于化学计量量加入氨,而残余氨的浓度为 50ppm 时,测量转化率 2。相应于柴油机各个运行条件的废气中的 NO_x 浓度在右栏中示出。

[0040] 在约 200℃ -400℃ 的废气温度范围下可以得到氮氧化物的高转化率。甚至在高温下,在加入了较低或较高的过化学计量的氨的情况下,也得到了约 50% -70% 的氮氧化物减少量。

[0041] 根据实施例 1 的整体催化剂体显示出高机械稳定度。尽管是高沸石比例,原料的可成形浆料还是可以容易地挤压成催化剂体,其中挤压的催化剂体具有对于进一步处理所需的稳定性。

[0042] 实施例 2

[0043] 根据实施例 1 制备另一种整体催化剂。但使用离子交换的 β 沸石代替离子交换的 ZSM-5 沸石作为沸石。 β 沸石含有 5wt% 的铁。根据实施例 1 混合原料以使形成的整体催化剂含有 60wt% β 沸石,5wt% 玻璃纤维和 35wt% 氧化铝。

[0044] 将规定组成的模拟废气引经煅烧的整体催化剂体。模拟内燃机典型运行条件下的废气情况。模拟废气在高废气温度下,除了氮气外还含有 900ppm NO ,并将该废气以高容积流量经过催化剂体。在较低的废气温度下,加入 600ppm NO ,其中将废气以较低的容积流量经过该整体催化剂体。模拟废气还含有比例不变的 10vol% 氧气和 7vol% 水。模拟气进一步以 NO 和 NH_3 相比为 0.9 的比例含有氨。将模拟气在总共 6 个不同的温度下经过整体催化剂体。由整体催化剂体得到的催化转化率作为在废气中整体催化剂体上游和下游的 NO 的浓度比而测量。结果参见表 2。

[0045] 表 2

[0046]

容积流量, m^3/h	NO 浓度, ppm	温度, $^{\circ}\text{C}$	NO 转化率, %
3.7	900	550	78.5
3.7	900	475	80.3
3.7	900	400	79.3
3.7	900	325	62.9

1.5	600	250	49.3
1.5	600	200	22.5

[0047] 由表 2 可见,根据实施例 2 的整体催化剂在超过 300℃的高温下显示出了高转化率。在温度非常低的废气中,催化活性降低了。然而,即使在 200℃下,也有超过 20%的所含 NO 被转化。特别要注意以下事实,即通过将 NO₂ 加入至模拟废气中,该整体催化剂体的活性显著提高了。所测活性表示与 NO 转化率相关的最小活性。