



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104591204 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201410601423. 9

(22) 申请日 2014. 10. 31

(30) 优先权数据

61/898, 155 2013. 10. 31 US

61/907, 615 2013. 11. 22 US

(71) 申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 S·杨 J·L·卡希 D·朗

(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 柳冀

(51) Int. Cl.

C01B 39/04(2006. 01)

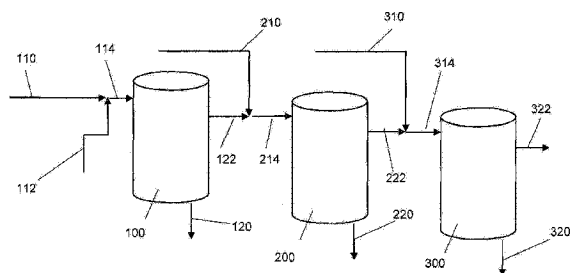
权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

AEI 沸石合成

(57) 摘要

提供了一种合成 AEI 沸石的新方法,其得到按二氧化硅和结构导向剂计的高总相对产率。



1. 一种沸石合成方法,其包括:

由 AEI 合成过程形成 AEI 沸石反应混合物,其包含母液或其部分,其中该母液或其部分包含 AEI 结构导向剂;和

在结晶条件下使该混合物反应,来形成一个批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体和后成母液。

2. 根据权利要求 1 所述的沸石合成方法,其进一步包括:

将该具有 AEI 骨架的沸石晶体与该后成母液分离;和

使用该后成母液或其一部分来合成一个或多个顺序批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体。

3. 根据权利要求 2 所述的沸石合成方法,其中使用该后成母液或其一部分来合成 X 个顺序批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体,和其中 X 是整数,其值有效地产生按二氧化硅计至少约 60% 的总相对产率和 / 或按结构导向剂计至少约 40% 的总相对产率。

4. 根据权利要求 3 所述的沸石合成方法,其中 X 是 1-20。

5. 根据权利要求 1 所述的沸石合成方法,其中该结构导向剂是环状或多环季铵阳离子。

6. 根据权利要求 5 所述的沸石合成方法,其中该结构导向剂是选自以下的一种或多种阳离子:N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓、N,N-二甲基-2-(2-羟乙基)哌啶鎓、N,N-二甲基-2-乙基哌啶鎓和 2,2,4,6,6-五甲基-2-氮杂二环[3.2.1]辛烷。

7. 根据权利要求 1 所述的沸石合成方法,其中该结构导向剂是 N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓阳离子。

8. 根据权利要求 1 所述的沸石合成方法,其中该混合物进一步包含二氧化硅源、氧化铝源和氢氧根离子源。

9. 根据权利要求 1 所述的沸石合成方法,其中在一系列顺序 AEI 沸石合成批量反应中使用母液或其一部分得到按二氧化硅计至少约 60% 的总相对产率和 / 或按结构导向剂计至少约 40% 的总相对产率。

10. 根据权利要求 9 所述的沸石合成方法,其中按二氧化硅计的总相对产率为至少 75%。

11. 根据权利要求 9 所述的沸石合成方法,其中按二氧化硅计的总相对产率为至少 90%。

12. 根据权利要求 9 所述的沸石合成方法,其中按结构导向剂计的总相对产率为至少 60%。

13. 根据权利要求 9 所述的沸石合成方法,其中按结构导向剂计的总相对产率为至少 80%。

14. 一种在 AEI 沸石合成过程中实现按二氧化硅计的高总相对产率的方法,其包括:

a. 制备混合物,其包含 (a) 至少一种铝源, (b) 至少一种二氧化硅源, (c) 至少一种氢氧根离子源,和 (d) AEI 结构化导向剂 (SDA);和

b. 使该混合物在结晶条件下反应,来形成具有 AEI 骨架并且二氧化硅与氧化铝之比 (SAR) 为约 8- 约 50 的沸石晶体,以及母液,其中该反应得到按二氧化硅计至少约 60% 的总相对产率。

15. 根据权利要求 13 所述的方法,其中该混合物基本上不含氟、氟离子和含氟化合物。

16. 一种组合物,其包含铝硅酸盐 AEI 沸石晶体,该晶体的平均长径比 (L/D) 小于或等于约 3。

17. 根据权利要求 16 所述的组合物,其中该铝硅酸盐沸石的二氧化硅与氧化铝之比为约 15- 约 35。

18. 根据权利要求 17 所述的组合物,其中该铝硅酸盐沸石包含一种或多种过渡金属的合成后交换的离子。

19. 根据权利要求 17 所述的组合物,其中该铝硅酸盐沸石包含约 0.5-5 重量%的合成后交换的铜离子,基于该沸石的总重量计。

20. 一种 AEI 沸石组合物,其根据权利要求 1 所述的方法生产。

AEI 沸石合成

发明领域

[0001] 本发明涉及一种合成具有 AEI 骨架的分子筛的方法。本发明还涉及由该方法生产的独特的分子筛,以及该分子筛作为催化剂的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 沸石是晶体或准晶体铝硅酸盐,由重复的 SiO_4 和 AlO_4 四面体单元构成。这些单元连接在一起形成具有规则的结晶内腔和分子尺寸通道的骨架。已经合成了多种类型的合成沸石,并且每个具有基于其四面体单元的特定排列的独特骨架。通常,各骨架类型被国际沸石协会 (IZA) 赋予唯一的三字母代码 (例如“AEI”)。

[0004] 沸石具有多种工业应用,并且已知某些骨架的沸石例如 AEI 是用于处理工业应用中的燃烧废气的有效催化剂,所述工业应用包括内燃机、燃气轮机、燃煤发电站等。在一个例子中,废气中的氮氧化物 (NO_x) 可以通过所谓的选择性催化还原 (SCR) 方法来控制,由此使废气中的 NO_x 化合物与还原剂在沸石催化剂存在下接触。

[0005] 合成 AEI 沸石使用结构导向剂 (SDA) 来生产,其也被称作“模板”或者“模板剂”。SDA 典型地是络合有机分子,其引导或导向了沸石骨架的分子形状和图案。通常,SDA 充当了模具,在其周围形成沸石晶体。在晶体形成后,将 SDA 从该晶体内部结构中除去,留下分子的多孔铝硅酸盐笼。

[0006] 在典型的合成技术中,固体沸石晶体从反应混合物中沉淀出来,所述反应混合物包含骨架反应物 (例如二氧化硅源和氧化铝源)、氢氧根离子源 (例如 NaOH) 和 SDA。这种合成技术通常需要几天 (取决于例如结晶温度的因素) 来实现期望的结晶。当结晶完成时,过滤出含有沸石晶体的固体沉淀物,并且丢弃其余的母液。该丢弃的母液包含未使用的 SDA,其经常由于苛刻的反应条件而降解。

[0007] 用于 AEI 沸石合成的已知 SDA 相对昂贵,并且构成了沸石制造成本的主要部分。另外,用于合成沸石 AEI 的常规方法在二氧化硅 (所述反应混合物的关键组分) 上具有相对差的产率,其也影响制造成本。因此,令人期望的是降低该合成方法的成本,优选通过对环境影响较小的手段。本发明尤其满足这种需求。

发明内容

[0008] 申请人已经发现了某些手段,用于在 AEI 沸石合成方法中增加按二氧化硅和 / 或 SDA 计的相对产率。作为此处使用的,涉及化学反应物的术语“相对产率”表示混入到期望的产物中的反应物 (或其衍生物) 的量占在该化学方法中引入的反应物总量的比例。因此,反应物的相对产率可以如下来计算:

[0009] $(\text{相对产率})_R = (R_p) / (R_T)$

[0010] 其中 R 是反应物, R_p 是混入到期望的产物中的反应物 R (或其衍生物) 的总重量,和 R_T 是在该化学方法中引入的反应物 R 的总重量。这里,相对产率用于度量使用所述反应物的化学方法的效率。术语“总相对产率”表示用于化学方法的整体相对产率,包括例如多个顺序沸石合成批量反应。因此,按二氧化硅计的总相对产率代表了混入到遍及一个或

多个顺序批量的所生产的沸石总量中的二氧化硅的总量（相对于残留在丢弃的母液中的二氧化硅的量）相对于总体上引入该方法中的二氧化硅的总量。同样，按 SDA 计的总相对产率代表了遍及一个或多个顺序批量的构成沸石骨架中直接使用的 SDA 的量（相对于保留在丢弃的母液中的 SDA 的量）相对于总体上引入该方法中的二氧化硅的量。这些材料的总量典型地对应于所述材料的总重量。

[0011] 在本发明的某些方面，AEI 沸石合成方法中二氧化硅和 / 或 SDA 的相对产率通过在沸石结晶反应结束时回收母液和将该母液重新用于随后的沸石结晶反应来增加。作为此处使用的，“母液”是反应混合物的非沉淀部分，其在结晶后保留。在一些实施方案中，母液是所述反应混合物在滤掉或以其他方式分离了沸石晶体之后的剩余部分。因此，母液仅包含一部分原始溶质，并且剩余的大部分被混入到沉淀物中。

[0012] 通过常规 AEI 沸石合成方法所产生的母液包含降解的 SDA，并且通常无法再用。但是，本发明人已经发现某些 SDA 是耐降解的，因此可重新用于随后的沸石合成批量。可用于本发明的 SDA 包括阳离子 N, N- 二甲基 -3, 5- 二甲基哌啶鎓，N, N- 二甲基 -2- (2- 羟乙基) 哌啶鎓，N, N- 二甲基 -2- 乙基哌啶鎓和 2, 2, 4, 6, 6- 五甲基 -2- 氮杂二环 [3. 2. 1] 辛烷。令人惊讶地，这些 SDA 保持了它们的有效性，甚至在部分母液已经重新使用几次后也是如此。

[0013] 因此，提供了一种沸石合成方法，其包括步骤：(a) 由 AEI 合成过程形成 AEI 沸石反应混合物，其包含母液或其部分，其中该母液或其部分包含 AEI 结构导向剂；(b) 在结晶条件下使该混合物反应，来形成一个批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体和后成母液；和任选地 (c) 将具有 AEI 骨架的沸石晶体与后成母液分离；和 (d) 使用后成母液或其一部分来合成一个或多个顺序批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体。优选地，在一系列顺序 AEI 沸石合成批量反应中重新使用母液使得按二氧化硅计的总相对产率是至少约 60%，和 / 或按结构导向剂计的总相对产率是至少约 40%。

[0014] 在本发明的另一方面，提供了一种在 AEI 沸石合成方法中实现按二氧化硅计的高总相对产率的方法，其包括步骤：(a) 制备混合物，其包含 (i) 至少一种铝源，(ii) 至少一种二氧化硅源，(iii) 至少一种氢氧根离子源，和 (iv) AEI 结构导向剂 (SDA)；和 (b) 使该混合物在结晶条件下反应，来形成具有 AEI 骨架并且二氧化硅与氧化铝之比 (SAR) 为约 8- 约 50 的沸石晶体，以及母液，其中该反应得到按二氧化硅计至少约 60% 的总相对产率。

[0015] 在本发明的又一方面，提供了一种新的具有 AEI 骨架的铝硅酸盐沸石晶体，长径比 (L/D) 小于约 3，和任选地二氧化硅与氧化铝之比是约 8-50。

附图说明

[0016] 图 1A-C 显示了本发明的一个实施方案，其使用了母液再循环；和

[0017] 图 2 显示了本发明的一个实施方案，其具有一系列多个沸石合成反应。

具体实施方式

[0018] 在一方面，本发明是一种用于合成 AEI 沸石的改进的方法。优选地，本发明包括使用某些反应物，来改进相比于使用常规反应物的按二氧化硅和 / 或 SDA 计的相对产率。在一个例子中，总相对产率可以通过选择可以有效再循环的 SDA 来改进，因此降低了顺序多批次 AEI 合成方法所需的 SDA 总量。

[0019] 在某些实施方案中,该方法包括顺序步骤:(a)从 AEI 合成过程来形成包含母液的 AEI 沸石反应混合物,其中该母液包含 AEI 结构导向剂;和(b)使该混合物在结晶条件下反应,来形成一个批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体和后成母液。优选通过任何常规技术例如过滤来将该沉淀的沸石晶体与后成母液分离。为了改进该方法的总效率,将该后成母液或其一部分用于合成一个或多个顺序批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体。

[0020] 作为此处使用的,术语“AEI”指的是由国际沸石协会(IZA)结构委员会认可的 AEI 型骨架,术语“AEI 沸石”表示主结晶相是 AEI 的铝硅酸盐。在某些实施方案中,其他结晶相例如 FAU 也可以存在,但是主结晶相包含至少约 90 重量%的 AEI,优选至少约 95 重量%的 AEI,和甚至更优选至少约 98 或至少约 99 重量%的 AEI。分子筛可以包含少量 FAU,优选小于 5 重量%,和甚至更优选小于约 2 重量%或甚至小于约 1 重量%。优选地,AEI 分子筛基本没有其他结晶相,并且没有共生的两种或更多种骨架类型。就其他结晶相而言,“基本没有”表示分子筛包含至少 99 重量%的 AEI。

[0021] 作为此处使用的,术语“沸石”表示合成铝硅酸盐分子筛,其具有由氧化铝和二氧化硅构成的骨架(即重复的 SiO_4 和 AlO_4 四面体单元),和优选二氧化硅与氧化铝之比(SAR)是至少 8,例如约 8-约 50。

[0022] 本发明的沸石不是二氧化硅-铝磷酸盐(SAPO)和因此在它们的骨架中不具有可测出量的磷。即,沸石骨架不具有磷作为规则的重复单元,和/或不具有这样量的磷,该量将影响该材料的基本物理和/或化学性能,特别是涉及到材料在宽温度范围内选择性还原 NO_x 的能力。在某些实施方案中,骨架磷的量小于 0.1 重量%,优选小于 0.01 或小于 0.001 重量%,基于沸石的总重量。

[0023] 作为此处使用的沸石,除了铝之外,不含或基本不含骨架金属。因此,“沸石”不同于“金属置换的沸石”,其中后者包含这样的骨架,其包含一种或多种取代到沸石骨架中的非铝金属。在某些实施方案中,沸石骨架或整个沸石不含或基本上不含过渡金属,包括铜、镍、锌、铁、钨、钼、钴、钛、锆、锰、铬、钒、铌以及锡、铋和锑;不含或基本上不含贵金属,包括铂族金属(PGM),例如钌、铑、钯、铟、铂,和例如金和银的贵金属;并且不含或基本上不含稀土金属例如镧、铈、镨、钕、钐、铽、铪和钇。

[0024] 通过本发明方法合成的沸石可以包括一种或多种非骨架碱金属和/或碱土金属。这些金属典型地与氢氧根离子源一起引入反应混合物中。这种金属的例子包括钠和钾,以及镁、钙、锶、钡、锂、铯和铷。

[0025] 通常令人期望的是通过离子交换除去碱金属阳离子,并且用氢、铵或者任何期望的金属离子来代替它。因此,本发明的沸石可以是 Na 型沸石、K 型沸石等,或者可以是 H 型沸石、铵型沸石或金属交换的沸石。典型的离子交换技术包括将合成沸石与含有期望的一种或多种替代阳离子的盐的溶液接触。虽然可以使用广泛多种的盐,但是特别优选氯化物和其他卤化物、硝酸盐和硫酸盐。代表性的离子交换技术是本领域公知的。离子交换发生在合成后,并且可以在沸石煅烧之前或之后进行。在与期望的替代阳离子的盐溶液接触之后,典型地将沸石水洗和在 65°C -约 315°C 的温度干燥。清洗后,沸石可以在空气或惰性气体中在约 200°C - 820°C 的温度煅烧 1-48 小时或更长时间,以生产催化活性和稳定的产物。

[0026] 沸石反应混合物和/或母液(来源于 AEI 合成方法)典型地包含至少一种二氧化硅源、至少一种氧化铝源、至少一种可用于形成 AEI 骨架的 SDA 和至少一种氢氧根离子源。

但是,应当理解这里所述的合成方法不必限于铝硅酸盐,而是也可以应用到合成具有 AEI 结构的其他分子筛例如铁硅酸盐、钛硅酸盐、钒硅酸盐和硼硅酸盐。因此,更通常地,分子筛从中结晶的反应混合物包含至少一种四价氧化物或四价氧化物的混合物(例如氧化硅、氧化锆或其混合物)和至少一种三价氧化物或三价氧化物的混合物(例如氧化铝、氧化硼、氧化镓、氧化钒、氧化铁或其混合物)的活性源。

[0027] 转到图 1A-C,显示了根据本发明一个实施方案的方法。这里,包含来自 AEI 合成过程的母液 112 的 AEI 沸石反应混合物 114 在反应器 100 中在结晶条件下反应,来形成一个批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体 102 和后成母液 122。在另一实施方案中,该方法进一步包括步骤:将具有 AEI 骨架的沸石晶体 102 与后成母液 122 分离,和使用后成母液 122 或其一部分来合成一个或多个顺序批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体。优选地,母液 112 和后成母液 122 包含至少一种可用于形成 AEI 沸石的 SDA。母液 112 和 / 或后成母液 122 可以进一步包含至少一种二氧化硅源、至少一种氧化铝源和至少一种氢氧根离子源。为了实现混合物 114 中期望的反应物比例,母液 112 可以与进料流 110 合并,该进料流含有至少一种二氧化硅源、至少一种氧化铝源、至少一种可用于形成 AEI 骨架的 SDA 和 / 或至少一种氢氧根离子源。同样,后成母液 122 可以与补充进料 130 合并来实现反应物的适当平衡,该进料含有至少一种二氧化硅源、至少一种氧化铝源、至少一种可用于形成 AEI 骨架的 SDA 和 / 或至少一种氢氧根离子源。典型地,进料流 110 和 / 或 130 将包含这样的量的二氧化硅源、氧化铝源和 SDA 源,该量等价于作为沉淀物从反应器中除去的(例如混入到沸石晶体中的)这些组分的量。

[0028] 在一个实施方案中,后成母液 122 保留在反应器中和接收补充进料。该第二 AEI 沸石反应混合物然后在反应器 100 中在结晶条件下反应,来形成一个顺序批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体。一个可选的实施方案显示在图 1C 中,其中将后成母液 122 从反应器 100 中除去和在进入反应器 100 之前,与补充进料 130 混合来形成第二 AEI 沸石反应混合物 132。

[0029] 图 2 显示了又一实施方案,其中第一进料流 110 与来自 AEI 合成过程的母液 112 合并,来形成第一 AEI 沸石反应混合物 114。第一进料流和母液 112 的合并可以在引入反应器 100 之前进行,或者可以在反应器 100 内进行。第一 AEI 沸石反应混合物 114 在反应器 100 中在结晶条件下反应,来形成第一批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体 120 和第一后成母液 122。第一后成母液 122 与第一补充流 210 合并,来形成第二 AEI 沸石反应混合物 214。第一进料流和第二母液 122 的合并可以在引入反应器 200 之前进行,或者可以在反应器 200 内进行。第二 AEI 沸石反应混合物 214 在反应器 200 中在结晶条件下反应,来形成第二批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体 220 和第二后成母液 222。第二后成母液 222 与第二补充流 310 合并,来形成第三 AEI 沸石反应混合物 314。第二进料流和第三母液 222 的合并可以在引入反应器 300 之前进行,或者可以在反应器 300 内进行。第三 AEI 沸石反应混合物 314 在反应器 300 中在结晶条件下反应,来形成第三批量的具有 AEI 骨架的沸石晶体 320 和第二后成母液 322。

[0030] 图 2 所示的方法包括依次进行的三个 AEI 沸石合成,其中来自一个 AEI 合成的母液或其一部分在随后的 AEI 沸石合成中重新使用。但是,本发明的方法不必限于具体数目的 AEI 沸石合成和母液再用。替代地,依次进行的 AEI 沸石合成和母液再用的数目将取决于按反应物计的期望的总相对产率。通常,增加母液再用的次数将增加按反应物计的总

相对产率。优选地,总过程按二氧化硅计的总相对产率是至少约 60%,例如至少约 75%、至少约 90%、至少约 95%、约 60-99%、约 60-80%、约 80-90%、约 90-99%、约 90-95%或约 95-99%。优选地,总过程按 SDA 计的总相对产率将是至少约 40%,例如至少约 60%、至少约 80%、至少约 90%、约 40-99%、约 40-60%、约 60-80%、约 80-90%、约 90-95%或约 95-99%。

[0031] 合适的二氧化硅源包括但不限于气相法二氧化硅、硅酸盐、沉淀二氧化硅、胶体二氧化硅、硅胶、脱铝酸盐沸石例如脱铝酸盐 Y 沸石、和硅氢氧化物和醇盐。优选产生高相对产率的二氧化硅源。典型的氧化铝源通常也是已知的,包括铝酸盐、氧化铝、其他沸石例如 FAU 沸石、铝胶体、勃姆石、假勃姆石、氢氧化铝、铝盐例如硫酸铝和氯化氧化铝、铝氢氧化物和醇盐、氧化铝凝胶。

[0032] 典型地,将氢氧根离子源例如碱金属氢氧化物和 / 或碱土金属氢氧化物,包括钠、钾、锂、铯、铷、钙和镁的氢氧化物,用于所述反应混合物中。但是,该组分可以省略,只要保持等价的碱度即可。在某些实施方案中,模板剂可以用于提供氢氧根离子。因此,它会有益于离子交换,例如用于氢氧根离子的卤化物,由此减少或消除所需的碱金属氢氧化物量。碱金属阳离子或碱土金属阳离子可以是合成原样的结晶氧化物材料的一部分,以平衡其中的价电子电荷。

[0033] 盐,特别是碱金属卤化物例如氯化钠也可以加入到反应混合物中,或者在其中形成。优选地,AEI 沸石反应混合物不含或基本上不含氟、含氟化合物和氟离子。

[0034] 反应混合物可以为溶液、凝胶或糊剂的形式,并且优选凝胶。AEI 可以由具有表 1 所示的组成的反应混合物来制备。含硅和铝的反应物分别表示为 SiO_2 和 Al_2O_3 。

[0035] 表 1

[0036]

	典型的	优选的
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10-100	15-60
OH^-/SiO_2	0.5-1.0	0.6-0.8
SDA/SiO_2	0.05-0.50	0.10-0.20
碱金属阳离子 / SiO_2	0.10-1.0	0.15-0.35
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	20-80	30-40

[0037] 优选地,当与再用的母液合并时,补充进料包含一定量的二氧化硅、氧化铝、SDA、碱金属阳离子和 / 或水来实现期望的组分定量。为了实现适当的组分平衡,在与补充进料合并之前,可以从母液中除去一种或多种组分或副产物的浓度。例如,可以降低母液中的碱金属阳离子或水的浓度,来实现 AEI 合成反应混合物中期望的组分量。

[0038] 反应温度、混合时间和速度和其他过程参数(其适于常规的 CHA 合成技术)通常也适于本发明。通常,将反应混合物保持在升高的温度,直到形成 AEI 沸石晶体。水热结晶通常是在自生压力下,在约 75-220°C 例如约 120-160°C 的温度进行几个小时,例如约

0.1-20 天和优选约 0.25-3 天的时间。优选地,沸石使用温和搅拌或搅动来制备。

[0039] 在水热结晶步骤过程中,可以使得 AEI 晶体从反应混合物中自发成核。使用 AEI 晶体作为晶种材料在降低发生完全结晶所必需的时间中会是有利的。当用作晶种时,AEI 晶体的加入量是反应混合物中所用的二氧化硅重量的 0.1-10%。

[0040] 一旦形成沸石晶体,则通过标准机械分离技术例如过滤从反应混合物中分离固体产物。将该晶体水洗,然后干燥几秒钟到几分钟(例如闪速干燥 5 秒-10 分钟)或几小时(例如在 75-150℃ 炉干约 4-24 小时),来获得合成原样的 AEI 沸石晶体。干燥步骤可以在常压下或真空下进行。

[0041] 将理解的是,前述步骤次序以及各上述时间段和温度值仅是示例性的,并且可以变化。

[0042] 本发明的合成方法产生了一种新型 AEI 沸石晶体,其具有用于 AEI 类型沸石的独特形态。具体地,该新的 AEI 沸石晶体的平均长度与直径(L/D)的长径比小于或等于 3,例如小于或等于 2.5、小于或等于 2.0、小于或等于 1.5、小于或等于 1.0。优选地,该 L/D 长径比基于使用下述显微镜方法测量这两种晶体尺寸来计算。

[0043] 优选的显微镜方法包括 SEM 和 TEM。这些方法典型地需要测量大量的晶体,并且对于所测量的各晶体,可以在两个维度上评价值。此外,为了更完全地表征一批晶体的晶体尺寸,应当计算平均 L/D 长径比,以及在晶体尺寸分布方面的与该平均值的偏差度。例如通过 SEM 的测量包括以高放大倍率(典型地 1000× 到 10,000×)检查材料的形态。该 SEM 方法可以如下来进行:将代表性部分的沸石粉末分配到合适的载台上,以使得单个颗粒遍及 1000× 到 10,000× 放大倍率的视野合理地均匀铺展。从这个颗粒群(population)中,检查了无规的单个晶体(例如 50 个)的统计学显著的样品(n),并且测量了平行于直边的水平线的单个晶体最长尺寸(忽视孪晶边界),记录为晶体长度。然后使用类似的技术测量该晶体沿着长度轴的直径。基于这些测量,计算了样品的算术平均值和偏差。在某些实施方案中,该样品还具有平均小于 1、优选小于 0.5 和甚至更优选小于 0.2 左右的数学偏差。

[0044] 根据该方法所生产的 AEI 沸石晶体是均匀的,具有很少到没有孪晶和/或多个孪晶,和具有很少的聚集。预期该晶体的形态和特别是低的 L/D 比在某些应用中提供了更好的催化性能。

[0045] 根据这里所述的方法生产的 AEI 沸石晶体的平均结晶尺寸是约 0.05-约 5 μm,例如约 0.5-约 5 μm,约 0.1-约 1 μm 和约 1-约 5 μm。在某些实施方案中,使用喷射磨或其他粒间(particle-on-particle)研磨技术将大的晶体研磨到平均尺寸为约 1.0-约 1.5 微米,以促进将含有催化剂的浆料活化涂覆(washcoating)在基底例如流通式整料上。

[0046] 通过这里所述的方法合成的 AEI 沸石优选二氧化硅与氧化铝之比(SAR)是至少 8,例如约 8-约 50、约 10-约 35 或约 15-约 25。该 SAR 可以基于起始合成混合物的组成和/或调整其他过程变量来选择性实现。沸石的二氧化硅与氧化铝之比可以通过常规分析来测定。该比意在尽可能接近地代表沸石晶体的硬质原子骨架中的比率,和排除通道内的粘合剂(用于催化剂应用)中或者阳离子或其他形式的硅或铝。

[0047] AEI 沸石可以作为催化剂用于某些应用中。干燥的 AEI 晶体优选煅烧使用,但是也可以不煅烧来使用。该 AEI 催化剂也可以没有合成后金属交换或者具有合成后金属交换来使用。因此,在本发明的某些方面中,提供了一种包含 AEI 沸石的催化剂,其中该 AEI 沸石

不含或基本上不含任何交换的金属,特别是合成后交换的或浸渍的金属。在其他实施方案中,提供了一种包含 AEI 沸石的催化剂,该沸石含有交换或以其他方式浸渍到沸石的通道和 / 或空腔中的一种或多种催化金属离子。可以是后沸石合成交换的或浸渍的金属的例子包括过渡金属,包括铜、镍、锌、铁、钨、钼、钴、钛、锆、锰、铬、钒、铌以及锡、铋和锑;贵金属,包括铂族金属 (PGM),例如钌、铑、钯、铟、铂、和例如金和银的贵金属;碱土金属例如铍、镁、钙、锶和钡;和稀土金属例如镧、铈、镨、钕、钐、铕、铽和钇。用于合成后交换的优选的过渡金属是贱金属,和优选的贱金属包括选自锰、铁、钴、镍及其混合物的那些。

[0048] 过渡金属的存在量可以是约 0.1–约 10 重量%,例如约 0.5–约 5 重量%、约 0.1–约 1.0 重量%、约 2.5–约 3.5 重量%和约 4.5–约 5.5 重量%,其中该重量%相对于沸石材料的总重量。

[0049] 特别优选的交换的金属包括铜和铁,特别是当与钙和 / 或铈相组合时,和特别是当过渡金属 (T_M) 和碱金属 (A_M) 以 $T_M:A_M$ 摩尔比为约 15:1–约 1:1,例如约 10:1–约 2:1、约 10:1–约 3:1、或约 6:1–约 4:1 存在时更是如此。

[0050] 金属混入的合成后可以经由任何已知的技术例如离子交换、浸渍、同晶形取代等来添加到分子筛中。

[0051] 这些交换的金属阳离子不同于构成沸石的分子骨架的金属,因此金属交换的沸石不同于金属置换的沸石。

[0052] 对于催化剂是活化涂层 (washcoat) 组合物的一部分的实施方案,该活化涂层可以进一步包含含有 Ce 或二氧化铈的粘合剂。对于该实施方案,粘合剂中的含 Ce 颗粒明显大于催化剂中的含 Ce 颗粒。

[0053] 本发明的催化剂特别可用于非均相催化反应体系 (即与气体反应物接触的固体催化剂)。为了改进接触表面积、机械稳定性和 / 或流体流动特性,催化剂可以位于基底、优选多孔基底之上和 / 或之内。在某些实施方案中,将含有催化剂的活化涂层施涂到惰性基底例如波纹化金属板或蜂窝状堇青石块上。可选地,催化剂与其他组分例如填料、粘合剂和增强剂一起捏合成可挤出的糊剂,其然后通过模具挤出来形成蜂窝状块。因此,在某些实施方案中,提供了一种催化剂制品,其包含涂覆到基底上和 / 或混入到基底中的这里所述的 AEI 催化剂。

[0054] 本发明的某些方面提供了一种催化活化涂料。包含这里所述的 AEI 催化剂的活化涂料优选是溶液、悬浮液或浆料。合适的涂层包括表面涂层,渗入一部分基底中的涂层,渗入基底的涂层或其某种组合。

[0055] 一种活化涂层还可以包括非催化组分,例如填料、粘合剂、稳定剂、流变改性剂和其他添加剂,包括下面的一种或多种:氧化铝、二氧化硅、非沸石二氧化硅氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化铈。在某些实施方案中,催化剂组合物可以包含成孔剂例如石墨、纤维素、淀粉、聚丙烯酸酯和聚乙烯等。这些另外的组分不必催化期望的反应,而代之以改进催化材料的有效性,例如通过增加它的运行温度范围,增加催化剂的接触表面积,增加催化剂到基底的附着力等来改进。在优选的实施方案中,活化涂层负载量 $>0.3\text{g/in}^3$,例如 $>1.2\text{g/in}^3$ 、 $>1.5\text{g/in}^3$ 、 $>1.7\text{g/in}^3$ 或 $>2.00\text{g/in}^3$,和优选 $<3.5\text{g/in}^3$,例如 $<2.5\text{g/in}^3$ 。在某些实施方案中,活化涂层以约 $0.8\text{–}1.0\text{g/in}^3$ 、 $1.0\text{–}1.5\text{g/in}^3$ 或 $1.5\text{–}2.5\text{g/in}^3$ 的负载量施用到基底上。

[0056] 催化剂可以施用到的两种最常用基底设计是板状和蜂窝状。优选的基底,特别是

用于移动应用的基底,包括具有所谓的蜂窝状几何形状的流通式整料,其包含多个相邻的、平行的通道,该通道是两端开放的和通常从基底的入口面延伸到出口面,并且产生高的表面积与体积比。对于某些应用,蜂窝状流通式整料优选具有高的孔密度,例如约 600–800 孔 / 平方英寸,和 / 或平均内壁厚度是约 0.18–0.35mm,优选约 0.20–0.25mm。对于某些其他应用,蜂窝状流通式整料优选具有约 150–600 孔 / 平方英寸,更优选约 200–400 孔 / 平方英寸的低孔密度。优选地,蜂窝整料是多孔的。除了堇青石、碳化硅、氮化硅、陶瓷和金属之外,可以用于基底的其他材料包括氮化铝、氮化硅、钛酸铝、 α -氧化铝、莫来石例如针状莫来石、铍榴石、金属陶瓷 (thermet) 例如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZrFe}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 或 B_4CZrFe ,或者包含其任意两种或更多种片段的复合物。优选的材料包括堇青石、碳化硅和钛酸铝。

[0057] 相比于蜂窝型,板型催化剂具有较低的压力降低和不太容易堵塞和结垢,这在高效率固定应用中是有利的,但是板状构造会大得多和更昂贵。蜂窝状构造典型地小于板型,这在移动应用中是一个优点,但是具有更高的压力降低和更容易堵塞。在某些实施方案中,板状基底由金属构成,优选波纹状金属。

[0058] 在某些实施方案中,本发明是通过这里所述的方法制造的催化剂制品。在一个具体实施方案中,催化剂制品通过包括以下步骤的方法生产:在用于处理废气的另一组合物的至少一个另外的层施用到基底之前或之后,将 AEI 催化剂组合物,优选以活化涂层的形式,作为层施用到基底上。基底上的一个或多个催化剂层(包括 AEI 催化剂层)以连续的层排列。作为此处使用的,与基底上的催化剂层有关的术语“连续的”表示各层与它相邻层接触和催化剂层整体上在基底上位于另一个上面。

[0059] 在某些实施方案中,AEI 催化剂作为第一层或第一区位于基底上,和另一组合物例如氧化催化剂、还原催化剂、清除组分或 NO_x 储存组分作为第二层或第二区位于基底上。作为此处使用的,术语“第一层”和“第二层”被用于描述催化剂制品中催化剂层相对于废气流动穿过、经过催化剂制品和 / 或从催化剂制品上流过的法线方向的相对位置。在正常的废气流动条件下,废气在接触第二层之前接触第一层。在某些实施方案中,第二层作为底层施用到惰性基底上,第一层是顶层,其作为连续的一系列子层施用到第二层上。在这样的实施方案中,在接触第二层之前,废气渗透(和因此接触)第一层,随后穿过第一层返回以离开催化剂组件。在其他实施方案中,第一层是位于基底上游部分上的第一区,第二层作为第二区位于基底上,其中第二区在第一区下游。

[0060] 在另一实施方案中,催化剂制品通过包括以下步骤的方法生产:将 AEI 催化剂组合物,优选以活化涂层的形式,作为第一区施用到基底上,随后将用于处理废气的至少一种另外的组合物作为第二区施用到基底上,其中至少一部分第一区在第二区的下游。可选地,AEI 催化剂组合物可以施用到第一区下游的含有另外的组合物的第二区中的基底上。另外的组合物的例子包括氧化催化剂、还原催化剂、清除组分(例如用于硫、水等)或 NO_x 储存组分。

[0061] 为了减少排气系统所需的空间量,在某些实施方案中,单个废气组件经设计来执行多于一种功能。例如,将 SCR 催化剂施用到壁流式过滤器基底而非流通式基底,以通过使得一个基底具有两种功能(即催化降低废气中的 NO_x 浓度和从废气中机械除去烟灰),以降低废气处理系统的整体尺寸。因此,在某些实施方案中,基底是蜂窝状壁流式过滤器或部分过滤器。壁流式过滤器类似于流通式蜂窝状基底之处在于它们包含多个相邻的平行通道。

但是,流通式蜂窝状基底通道是两端开放的,而壁流式基底的通道具有一个封闭端,其中该封闭以交替形式在相邻通道的相对端上存在。交替封闭通道端防止了进入基底的入口面的气体直接流过通道并离开。替代地,废气进入基底的前面,并且行进到通道的约一半,在这里它被驱使穿过通道壁,然后进入通道的第二半,并且离开基底的后面。

[0062] 基底壁具有气体可渗透的孔隙率和孔尺寸,但是在气体经过该壁时捕集了该气体中大部分的颗粒物例如烟灰。优选的壁流式基底是高效过滤器。用于本发明的壁流式过滤器优选的效率是至少 70%、至少约 75%、至少约 80%或至少约 90%。在某些实施方案中,该效率将是约 75-约 99%、约 75-约 90%、约 80-约 90%或约 85-约 95%。这里,效率是相对于烟灰和其他类似尺寸的颗粒和相对于在常规的柴油机废气中典型存在的微粒浓度。例如,柴油机废气中的微粒的尺寸可以是 0.05 微米-2.5 微米。因此,该效率可以基于这个范围或者子范围,例如 0.1-0.25 微米、0.25-1.25 微米或 1.25-2.5 微米。

[0063] 孔隙率是多孔基底中空隙空间的百分比的度量,并且与排气系统中的背压有关:通常,孔隙率越低,背压越高。优选地,多孔基底的孔隙率是约 30-约 80%,例如约 40-约 75%、约 40-约 65%或约 50-约 60%。

[0064] 孔互连性(作为基底的总空隙体积的百分比来度量)是孔、空隙和/或通道连接来形成穿过多孔基底的连续路径(即从入口面到出口面)的程度。与孔互连性相反的是封闭孔体积和具有到基底的仅一个表面的管道的孔体积的总和。优选地,多孔基底的孔互连性体积是至少约 30%,更优选至少约 40%。

[0065] 多孔基底的平均孔尺寸对于过滤也是重要的。平均孔尺寸可以通过任何可接受的手段来测定,包括通过水银孔隙率法来测定。多孔基底的平均孔尺寸应当具有足够高的值,来促进低背压,同时通过基底本身,通过促进基底表面上的烟灰饼层,或者二者的组合,来提供足够的效率。优选的多孔基底的平均孔尺寸是约 10-约 40 μm ,例如约 20-约 30 μm 、约 10-约 25 μm 、约 10-约 20 μm 、约 20-约 25 μm 、约 10-约 15 μm 和约 15-约 20 μm 。

[0066] 通常,含有 AEI 催化剂的挤出的实心体例如蜂窝状流通式或壁流式过滤器的生产包括将 AEI 催化剂、粘合剂、任选的有机增粘化合物共混到均匀的糊剂中,其然后添加到粘合剂/基质组分或其前体和任选的一种或多种稳定的二氧化铈和无机纤维中。将该共混物在混合或捏合设备或者挤出机中压实。该混合物具有有机添加剂例如粘合剂、成孔剂、增塑剂、表面活性剂、润滑剂、分散剂作为加工助剂来增强润湿,和因此生产均匀的批量。然后将所形成的塑性材料进行模制,特别是使用挤出压机或包括挤出模具的挤出机进行模制,并且将所形成的模制件干燥和煅烧。有机添加剂在挤出的实心体的煅烧过程中“烧掉”。AEI 沸石催化剂也可以作为一个或多个子层活化涂覆或以其他方式施涂到挤出的实心体上,其驻留在表面上或者全部或部分地渗入该挤出的实心体中。

[0067] 粘合剂/基质组分优选选自堇青石、氮化物、碳化物、硼化物、金属间化合物、铝硅酸锂、尖晶石、任选掺杂的氧化铝、二氧化硅源、二氧化钛、氧化锆、二氧化钛-氧化锆、锆石及其任意两种或更多种的混合物。该糊剂可以任选地包含选自碳纤维、玻璃纤维、金属纤维、硼纤维、氧化铝纤维、二氧化硅纤维、二氧化硅-氧化铝纤维、碳化硅纤维、钛酸钾纤维、硼酸铝纤维和陶瓷纤维的增强无机纤维。

[0068] 氧化铝粘合剂/基质组分优选是 γ 氧化铝,但是可以是任何其他过渡氧化铝,即 α 氧化铝、 β 氧化铝、 χ 氧化铝、 η 氧化铝、 ρ 氧化铝、 κ 氧化铝、 θ 氧化铝、 δ 氧化铝、

镧 β 氧化铝和这些过渡氧化铝的任意两种或更多种的混合物。优选的是氧化铝用至少一种非铝元素掺杂,来增加氧化铝的热稳定性。合适的氧化铝掺杂剂包括硅、锆、钡、镧系元素及其任意两种或更多种的混合物。合适的镧系元素掺杂剂包括 La、Ce、Nd、Pr、Gd 及其任意两种或更多种的混合物。

[0069] 优选 AEI 催化剂在整个挤出的催化剂体中遍布分散,和优选均匀地遍布分散。

[0070] 在任何上述挤出的实体被制成壁流式过滤器的情况中,该壁流式过滤器的孔隙率可以是 30-80%,例如 40-70%。孔隙率和孔体积和孔半径可以例如使用压汞孔隙率法来测量。

[0071] 这里所述的 AEI 催化剂可以促进还原剂(优选氨)与氮氧化物的反应,来选择性形成单质氮(N_2)和水(H_2O)。因此,在一个实施方案中,可以配制该催化剂来有利于用还原剂(即 SCR 催化剂)来还原氮氧化物。这种还原剂的例子包括烃(例如 C3-C6 烃)和含氮还原剂例如氨和氨肼或任何合适的氨前体,例如尿素($(NH_2)_2CO$)、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵或甲酸铵。

[0072] 这里所述的 AEI 催化剂也会促进氨的氧化。因此,在另一实施方案中,可以配制该催化剂来有利于用氧来氧化氨,特别是在 SCR 催化剂下游通常所遇到的氨的浓度(例如氨氧化(AMOX)催化剂,例如氨滑逸(slip)催化剂(ASC))。在某些实施方案中,AEI 催化剂作为顶层置于氧化性下层上面,其中该下层包含铂族金属(PGM)催化剂或者非 PGM 催化剂。优选地,该下层中的催化剂组分置于高表面积载体上,包括但不限于氧化铝。

[0073] 在又一实施方案中,SCR 和 AMOX 串联进行,其中两种过程均使用了包含这里所述的 AEI 催化剂的催化剂,和其中 SCR 过程在 AMOX 过程上游进行。例如,该催化剂的 SCR 配制物可以置于过滤器入口侧上,该催化剂的 AMOX 配制物可以置于过滤器出口侧上。

[0074] 因此,提供了一种将气体中的 NO_x 化合物还原或者将 NH_3 氧化的方法,其包括将该气体与这里所述的催化剂组合物接触,以催化还原 NO_x 化合物足够的时间,来降低该气体中的 NO_x 化合物和 / 或 NH_3 的水平。在某些实施方案中,提供了一种催化剂制品,其具有位于选择性催化还原(SCR)催化剂下游的氨滑逸催化剂。在这样的实施方案中,氨滑逸催化剂氧化了任何没有被选择性催化还原过程所消耗的含氮还原剂的至少一部分。例如,在某些实施方案中,氨滑逸催化剂置于壁流式过滤器出口侧上,SCR 催化剂置于过滤器上游侧。在某些其他实施方案中,氨滑逸催化剂置于流通式基底下游端,SCR 催化剂置于流通式基底上游端。在其他实施方案中,氨滑逸催化剂和 SCR 催化剂置于排气系统内的分别的块上。这些分别的块可以彼此相邻,和彼此接触,或者由特定距离隔开,条件是它们彼此流体连通,和条件是 SCR 催化剂块置于氨滑逸催化剂块上游。

[0075] 在某些实施方案中,SCR 和 / 或 AMOX 过程在至少 100°C 的温度进行。在另一实施方案中,该过程在约 150°C - 约 750°C 的温度进行。在一个具体实施方案中,该温度范围是约 175- 约 550°C。在另一实施方案中,该温度范围是 175-400°C。在又一实施方案中,该温度范围是 450-900°C,优选 500-750°C、500-650°C、450-550°C 或 650-850°C。使用大于 450°C 的温度的实施方案特别可用于处理来自于重型和轻型柴油发动机的废气,该发动机装备有包含(任选催化的)柴油微粒过滤器的排气系统,该过滤器是主动再生的,例如通过将烃注入过滤器上游的排气系统中来再生,其中用于本发明的沸石催化剂位于过滤器下游。

[0076] 根据本发明的另一方面,提供了一种将气体中的 NO_x 化合物还原和 / 或将 NH_3 氧化

的方法,其包括将该气体与这里所述的催化剂接触足够的时间,来降低该气体中的 NO_x 化合物水平。本发明的方法可以包括以下步骤中的一个或多个:(a) 聚集和/或燃烧与催化过滤器入口接触的烟灰;(b) 在与催化过滤器接触之前将含氮还原剂引入废气流中,优选没有包括处理 NO_x 和还原剂的中间催化步骤;(c) 在 NO_x 吸附剂催化剂或者贫 NO_x 捕集阱上产生 NH_3 ,和优选使用该 NH_3 作为下游 SCR 反应中的还原剂;(d) 将该废气流与 DOC 接触来将烃基可溶性有机部分(SOF)和/或一氧化碳氧化成 CO_2 ,和/或将 NO 氧化成 NO_2 ,其又可以用于氧化微粒过滤器中的颗粒物质;和/或还原废气中的颗粒物质(PM);(e) 将该废气与一个或多个流通式 SCR 催化剂装置在还原剂存在下接触,来降低废气中的 NO_x 浓度;和(f) 在将废气排放到大气中之前,或者在废气进入/再进入发动机前将该废气送过再循环回路之前,将该废气与氨滑逸催化剂接触(优选在 SCR 催化剂下游),来氧化大部分(如果不是全部)的氨。

[0077] 在另一实施方案中,用于在 SCR 过程中消耗的全部或至少一部分氮基还原剂,特别是 NH_3 ,可以通过 NO_x 吸附剂催化剂(NAC)、贫 NO_x 捕集阱(LNT)或 NO_x 储存/还原催化剂(NSRC)来提供,其位于 SCR 催化剂上游,例如位于壁流式过滤器上的本发明的 SCR 催化剂。可用于本发明的 NAC 组分包括基础材料(例如碱金属、碱土金属或稀土金属,包括碱金属的氧化物、碱土金属的氧化物及其组合)和贵金属(例如铂)和任选的还原催化剂组分例如铈的催化剂组合。可用于 NAC 的基础材料的具体类型包括氧化铯、氧化钾、氧化镁、氧化钠、氧化钙、氧化锶、氧化钡及其组合。贵金属优选的存在量是约 10-约 200g/ft³,例如 20-60g/ft³。可选地,催化剂的贵金属特征在于其平均浓度可以是约 40-约 100g/ft³。

[0078] 在某些条件下,在定期富再生事件中, NH_3 可以在 NO_x 吸附剂催化剂上产生。 NO_x 吸附剂催化剂下游的 SCR 催化剂可以改进整体的系统 NO_x 还原效率。在该组合的系统中,SCR 催化剂能够储存在富再生事件期间从 NAC 催化剂释放的 NH_3 ,和使用所储存的 NH_3 来选择性还原一些或全部 NO_x ,其在正常的贫运行条件下滑逸过 NAC 催化剂。

[0079] 这里所述的处理废气的方法可以对来源于燃烧过程的废气进行,例如来源于内燃机(无论是移动式还是固定式)、燃气轮机和燃煤或燃油发电设备的废气。该方法也可以用于处理来自于工业过程例如炼制,来自于炼厂加热器和锅炉、炉,化学加工工业,焦化炉,市政废物处理厂和焚烧设备等的气体。在一个具体实施方案中,该方法用于处理来自于车辆贫燃内燃机的废气,例如柴油机、贫燃汽油机或由液体石油气或天然气供能的发动机。

[0080] 在某些方面,本发明是一种系统,其用于处理由燃烧过程产生的废气,例如来自于内燃机(无论是移动式还是固定式)、燃气轮机、燃煤或燃油发电设备等等的废气。这种系统包括催化制品,该制品包含这里所述的 AEI 催化剂和至少一种用于处理废气的另外的组分,其中该催化制品和至少一种另外的组分经设计来充当相关单元。

[0081] 在某些实施方案中,该系统包括包含这里所述的 AEI 催化剂的催化制品、用于引导流动废气的管道、位于催化制品上游的含氮还原剂源。该系统可以包括控制器,其用于仅当确定了沸石催化剂能够例如在高于 100℃、高于 150℃或高于 175℃,以期望的效率或高于期望的效率催化 NO_x 还原时,将含氮还原剂计量加入到流动废气中。含氮还原剂的计量加入可以经布置以使得按 1:1 NH_3 /NO 和 4:3 NH_3 /NO₂计算的 60%-200%的理论氨存在于进入 SCR 催化剂的废气中。

[0082] 在另一实施方案中,该系统包括氧化催化剂(例如柴油机氧化催化剂(DOC)),用

于将废气中的一氧化氮氧化成二氧化氮,该催化剂可以位于含氮还原剂剂量加入废气的位置的上游。在一个实施方案中,该氧化催化剂经调整,从而例如在 250℃ -450℃ 的氧化催化剂入口的废气温度,得到进入 SCR 沸石催化剂的气体流,其 NO 与 NO₂ 体积比是约 4:1- 约 1:3。该氧化催化剂可以包含涂覆在流通式整料基底上的至少一种铂族金属(或者它们的某种组合),例如铂、钯或铑。在一个实施方案中,该至少一种铂族金属是铂、钯或铂和钯的组合。该铂族金属可以负载在高表面积活化涂层组分上,例如氧化铝、沸石例如铝硅酸盐沸石、二氧化硅、非沸石二氧化硅氧化铝、二氧化铈、氧化锆、二氧化钛或者含有二氧化铈和氧化锆的混合氧化物或复合氧化物。

[0083] 在另一实施方案中,合适的过滤器基底位于氧化催化剂和 SCR 催化剂之间。过滤器基底可以选自任何上述的那些,例如壁流式过滤器。在过滤器是催化的,例如用上述类型的氧化催化剂催化的情况中,优选含氮还原剂的计量加入位置位于该过滤器和沸石催化剂之间。可选地,如果该过滤器是未催化的,则用于计量加入含氮还原剂的装置可以位于氧化催化剂和过滤器之间。

[0084] 实施例

[0085] 实施例:使用 N, N- 二甲基 -3, 5- 二甲基哌啶鎓在再循环母液中合成 AEI 沸石

[0086] 将约 36g 的 SAR 为 10.7 的脱铝酸盐的 USY 沸石与约 1093g 的水混合。对于该混合物,在搅拌下将约 195g 的 N, N- 二甲基 -3, 5- 二甲基哌啶鎓模板剂和约 427g 的液体硅酸钠 (28.8wt% 的 SiO₂) 缓慢倾倒入上述混合物中。所形成的混合物然后在密封的不锈钢反应器中在 200rpm 搅拌下加热到 145℃。在结晶 2 天后,将所形成的结晶混合物转移到分液漏斗。在静态条件下,将固体沉降物和顶部的透明液体层在几个小时内分离。收集大部分的透明母液,并且称作第一道母液 (ML-P1)。

[0087] 回收底部浆料中的固体,并且通过 XRD 确认为 AEI。该产品的化学分析显示它的 SAR 是 20.0。该母液的分析显示在合成后没有可测出的未利用模板的分解。

[0088] 将约 38g 的 SAR 为 30 的脱铝酸盐的 USY 沸石和约 21g 的 SAR 为 10.7 的 USY 沸石与 1582g 的 ML-P1 混合。向该混合物中,顺序添加约 45g 的 N, N- 二甲基 -3, 5- 二甲基哌啶鎓模板剂和约 31g 的水。在搅拌下,将约 34g 的液体硅酸钠 (28.8wt% 的 SiO₂) 缓慢倾倒入上述混合物中。该反应混合物然后在不锈钢反应器中在 200rpm 搅拌下加热到约 145℃。在结晶 20-35 小时之后,除去所形成的固体和用 XRD 证实为 AEI 沸石。该产物的化学分析显示它的 SAR 是 20.0。收集该母液,并且称作第二道母液 (ML-P2)。ML-P2 以类似的方式来产生 ML-P3,并且依次地,使用 ML-P3 来产生 ML-P4,和使用 ML-P4 来产生 ML-P5。

[0089] 这些合成测试的结果提供在表 2 中。

[0090] 表 2

[0091]

	反应混合物 凝胶组合物	结晶产物	总沸石 相对产率	母液	按模板 计的总 相对产率	按二氧化 硅计的 总相对 产率
基物合成	60.0 SiO ₂ 2.0 Al ₂ O ₃ 14.9 Na ₂ O 9.4 R _H OH 2000 H ₂ O	AEI SAR=20.0		ML-P1	22%	34%
ML-P1 (94wt%) 加上补充	60.0 SiO ₂ 2.0 Al ₂ O ₃ 14.9 Na ₂ O 9.4 R _H OH 2000 H ₂ O	AEI SAR=20.0	15%	ML-P2	25%	38%
ML-P2 (94wt%) 加上补充	60.0 SiO ₂ 2.0 Al ₂ O ₃ 14.9 Na ₂ O 9.4 R _H OH 2000 H ₂ O	AEI SAR=20.0	40%	ML-P3	34%	48%
ML-P3 (94wt%) 加上补充	60.0 SiO ₂ 2.0 Al ₂ O ₃ 14.9 Na ₂ O 9.4 R _H OH 2000 H ₂ O	AEI SAR=20.0	75%	ML-P4	53%	67%
ML-P4 (94wt%) 加上补充	60.0 SiO ₂ 2.0 Al ₂ O ₃ 14.9 Na ₂ O 9.4 R _H OH 2000 H ₂ O	AEI SAR=20.0	94%	ML-P5	85%	91%

[0092] 这些结果显示, N, N- 二甲基 -3, 5- 二甲基哌啶鎓模板剂可以再循环多次, 来提高按二氧化硅计的总相对产率和按 SDA 计的总相对产率。通过改变再循环母液的百分比, 凝胶的组成, 再循环重复的次数, 和反应参数例如温度、时间、搅拌速率和压力, 可以获得相当的结果。另外, 可以改变凝胶组成和工艺参数来获得具有不同性能例如不同 SAR 值的 AEI 沸石晶体。

[0093] 对比例 : 使用 N, N- 二乙基 -2, 6- 二甲基哌啶鎓合成 AEI 沸石

[0094] 将约 35g 的 SAR 为 10.7 的脱铝酸盐的 USY 沸石与约 9548g 的水混合。对于该混合物, 在搅拌下将约 302g 的 N, N- 二乙基 -2, 6- 二甲基哌啶鎓模板剂和约 415g 的液体硅酸钠 (28.8wt% 的 SiO₂) 缓慢倾倒入上述混合物中。所形成的混合物然后在密封的不锈钢反应器中在 200rpm 搅拌下加热到 145℃。在结晶 7 天之后, 将所形成的结晶混合物转移到分液漏斗。在静态沉降 2-4 天之后, 底部沉降物和顶部透明液体层充分分离。该顶部透明液

体层包含含水底部部分和分离到顶部部分中的薄油状层。

[0095] 回收底部浆料中的固体,并且通过 XRD 证实为 AEI。该产物的化学分析显示它的 SAR 是 25.2。母液的含水底部部分的分析显示,35-40%的未利用模板剂分解。顶部油状部分的分析显示,主要的分子与模板剂的分解一致。

[0096] 这些结果显示,来源于使用常规的模板剂 N,N-二乙基-2,6-二甲基哌啶鎓的 AEI 沸石合成反应的母液不能有效地再用于顺序 AEI 沸石合成批量中。相反,当 N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓作为模板剂用于 AEI 合成反应时,该母液可以再用于顺序 AEI 沸石合成批量中。

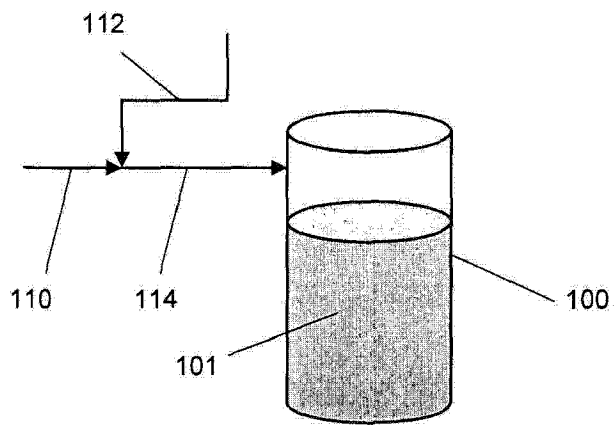


图 1A

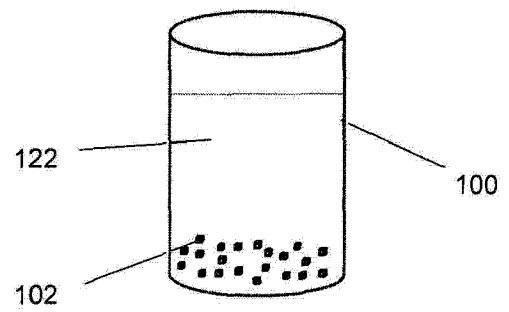


图 1B

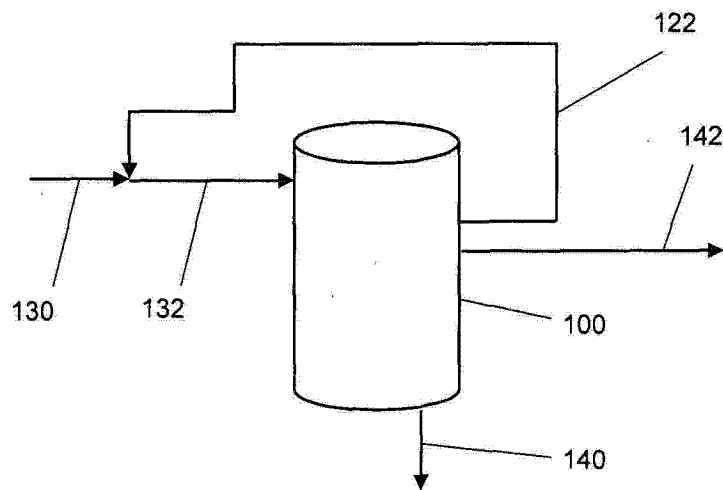


图 1C

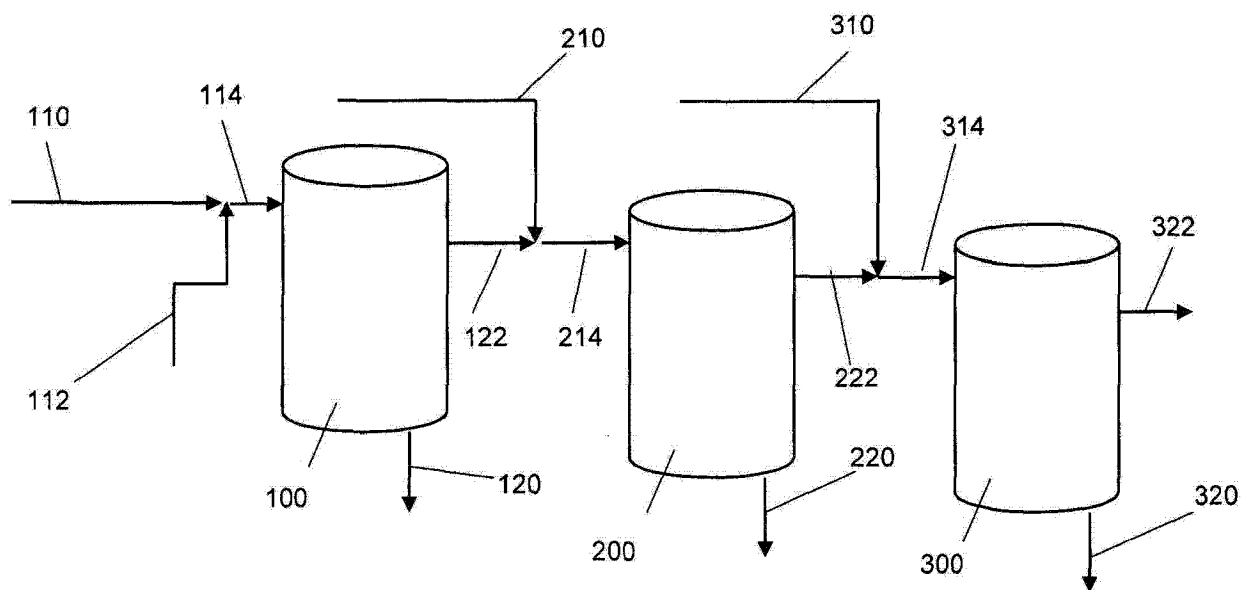


图 2