



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110366450 A

(43)申请公布日 2019.10.22

(21)申请号 201780085905.5

(22)申请日 2017.12.07

(30)优先权数据

62/431406 2016.12.07 US

62/431407 2016.12.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.08.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/081819 2017.12.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/104445 EN 2018.06.14

(71)申请人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

(72)发明人 T.德普兰切 A.格拉西尼

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 李进 林毅斌

(51)Int.Cl.

B01J 37/30(2006.01)

B01J 23/00(2006.01)

B01J 23/02(2006.01)

B01J 23/72(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

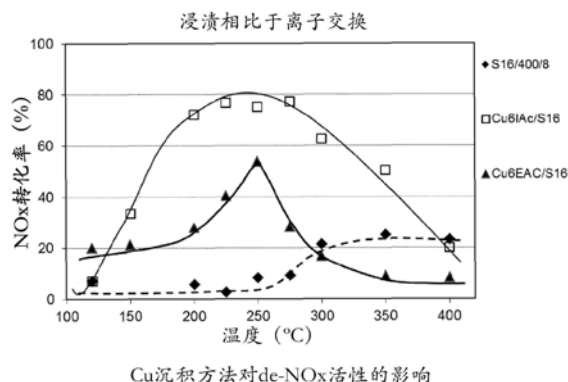
权利要求书2页 说明书35页 附图5页

(54)发明名称

用于废气NO_x除去的包含贫Ca羟基磷灰石的铜负载型催化剂

(57)摘要

披露了一种多孔材料,该多孔材料包含至少60wt%的贫钙羟基磷灰石,其具有小于1.67的Ca/P摩尔比,具有两者均在120°C下热处理后测量的至少110m²/g的BET比表面积和至少0.41cm³/g的孔体积。一种用于催化还原NO_x化合物的催化剂组合物,该催化剂组合物包含活性催化剂组分:沉积在作为载体的该多孔材料上的Cu和/或CuO。一种deNO_x方法,根据该方法将氨源注入含有NO_x的燃烧废气流中;并且根据该方法使该催化剂组合物在至少100°C并且优选最多600°C的温度下与该废气流接触,以在O₂存在下进行通过NH₃还原该NO_x的至少一部分。



1. 一种多孔材料或载体, 该多孔材料或载体包含至少60wt%的贫钙羟基磷灰石, 其具有小于1.67、优选大于1.5且小于1.67的钙与磷酸盐摩尔比 (Ca/P);

所述多孔载体具有两者均在120℃下热处理后测量的至少110m²/g的BET比表面积和至少0.41cm³/g的孔体积。

2. 根据前述权利要求所述的多孔材料或载体, 该多孔材料或载体进一步包含碳酸钙, 其量少于20wt%且多于0wt%、优选从1wt%至19wt%、更优选从2wt%至18wt%、甚至更优选从5wt%至15wt%、还甚至更优选从7wt%至13wt%、最优选从8wt%至12wt%。

3. 根据前述权利要求所述的多孔材料或载体, 该多孔材料或载体包含少于1wt%的氢氧化钙Ca(OH)₂、优选少于0.5wt%的氢氧化钙Ca(OH)₂、更优选少于0.3wt%的氢氧化钙Ca(OH)₂、甚至更优选少于0.2wt%的氢氧化钙Ca(OH)₂、最优选基本上不含氢氧化钙Ca(OH)₂。

4. 根据前述权利要求所述的多孔材料或载体, 该多孔材料或载体进一步包含水, 其量少于20wt%且多于0wt%、优选从1wt%至18wt%、更优选从2wt%至15wt%、甚至更优选从4wt%至12wt%、还甚至更优选从5wt%至11wt%、最优选从6wt%至11wt%。

5. 根据前述权利要求所述的多孔材料或载体, 该多孔材料或载体包含1.60或更大、优选1.65或更大、更优选1.67或更大、还更优选1.68或更大的Ca/P摩尔比。

6. 根据前述权利要求所述的多孔材料或载体, 该多孔材料或载体包含大于该贫钙羟基磷灰石的Ca/P摩尔比的Ca/P摩尔比。

7. 根据前述权利要求所述的多孔材料或载体, 该多孔材料或载体包含

-至少65wt%、优选至少70wt%、更优选至少75wt%、还更优选至少80wt%、还最优选至少85wt%的该贫钙羟基磷灰石,

和/或包含

-最多99wt%、优选最多98wt%、更优选最多97wt%、还更优选最多95wt%、甚至更优选最多93wt%、最优选最多91wt%的该贫钙羟基磷灰石。

8. 根据前述权利要求所述的多孔材料或载体, 该多孔材料或载体具有在200℃下热处理后测量的至少110m²/g或至少120m²/g和/或最多160m²/g的BET比表面积。

9. 根据前述权利要求所述的多孔材料或载体, 该多孔材料或载体具有在400℃下热处理后测量的至少60m²/g和/或最多100m²/g的BET比表面积。

10. 根据前述权利要求所述的多孔载体, 该多孔载体具有在200℃下热处理后测量的至少0.5cm³/g、优选至少0.55cm³/g、更优选至少0.55cm³/g和/或最多1.0cm³/g、优选最多0.95cm³/g的孔体积。

11. 根据前述权利要求所述的多孔材料或载体, 该多孔材料或载体具有在400℃下热处理后测量的至少0.50cm³/g、优选至少0.60cm³/g和/或最多1cm³/g的孔体积。

12. 一种用于催化还原NO_x化合物的催化剂组合物, 该催化剂组合物包含沉积在根据权利要求1至11中任一项所述的多孔材料或载体上的活性催化剂组分, 其中所述活性催化剂组分包含铜、氧化铜、或其组合。

13. 根据前述权利要求所述的催化剂组合物, 其中该活性催化剂组分包含-至少0.1wt%、优选至少0.5wt%、更优选至少1.0wt%、最优选至少1.5wt%的铜、氧化铜、或其组合;

和/或

-最多15wt%、优选最多13wt%、更优选最多12wt%、最优选最多11wt%的铜、氧化铜、或其组合。

14. 根据权利要求12或13所述的催化剂组合物,其中该活性催化剂组分通过离子交换沉积在该多孔载体上。

15. 根据权利要求12-14中任一项所述的催化剂组合物,其中该活性催化剂组分使用选自下组的铜前体沉积在该多孔载体上,该组由以下组成:硝酸铜、乙酸铜、氯化铜、乙酰丙酮铜、及其任何混合物。

16. 根据权利要求12-15中任一项所述的催化剂组合物,其中在用作催化剂之前,使用从105℃至500℃的温度使该催化剂经受热处理。

17. 根据权利要求12-16中任一项所述的催化剂组合物,其中该催化剂组合物具有在400℃下煅烧后测量的至少65m²/g和/或最多100m²/g的BET比表面积。

18. 根据权利要求12-17中任一项所述的催化剂组合物,其中该催化剂组合物具有在400℃下煅烧后测量的以下孔体积:

-至少0.3cm³/g、优选至少0.41cm³/g、和/或

-最多1.1cm³/g、优选最多1.0cm³/g、更优选最多0.9cm³/g、最优选最多0.8cm³/g。

19. 一种用于处理含有氮氧化物(NO_x)的废气流的方法,所述气流源自燃烧过程,其中将氨源注入该废气流中;并且其中使根据权利要求12至18中任一项所述的催化剂组合物在至少100℃并且优选最多600℃的温度下与含有氨的该废气流接触,以在O₂存在下进行通过NH₃将该NO_x的至少一部分还原为N₂和水。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中该废气流温度是至少105℃、或至少120℃、或至少150℃、或至少180℃、或至少200℃;和/或最多550℃、或最多500℃、或最多450℃、或最多400℃、或最多350℃、或最多325℃、或最多300℃。

21. 根据权利要求19或20所述的方法,其中将该催化剂组合物以干燥粉末注入或该催化剂浆料的半干燥注入的形式注入该废气流中。

用于废气NO_x除去的包含贫Ca羟基磷灰石的铜负载型催化剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求两者均于2016年12月7日提交的美国临时申请号62/432406和62/432407的优先权,出于所有目的将这些申请的全部内容通过援引方式并入本申请。

技术领域

[0003] 本发明涉及选择性催化还原催化剂领域,具体地涉及一种包含具有高BET表面积和孔体积的羟基磷灰石的多孔材料上的含铜负载型催化剂,以及在废气净化处理过程中使用这种催化剂的方法,特别是用于从由燃烧过程产生的废气流出物(例如从源自固定燃烧源的烟道气流)中除去氮氧化物(NO_x)。

背景技术

[0004] 当燃烧化石燃料以产生能量时,典型地使用在空气存在下的高温燃烧过程。遗憾的是,这种类型的工艺产生为熟知污染物的氮氧化物(NO_x),以及对健康或环境有害的其他组分,如一氧化碳、硫氧化物(SO_x)、挥发性重金属、和未燃烧的烃。因此,重要的是在将这些材料释放到环境中之前将其除去。

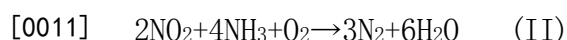
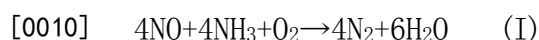
[0005] 已经对允许除去这些物质的方法进行了许多研究。燃烧改进和吸附技术可以用于这种除去,但可能存在污染物(如NO_x)的有限的最大除去和有限的容量。一种用于解决有害废气问题的方法是催化除去,相比之下,它在除去大部分不需要的废气组分方面非常有效,并且能够长时间处理非常大量的出口气体。

[0006] 选择性催化还原(SCR)是用于从源自固定或移动燃烧源的废气流出物中除去NO(在高温下形成的主要氮氧化物)的最有效技术之一。固定燃烧源主要是电站锅炉、工业锅炉、焚烧炉、和热电联产涡轮机。移动燃烧源主要是车辆,如汽车、卡车。

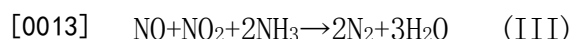
[0007] SCR方法广泛用于例如美国、日本、和欧洲,以减少大型电站锅炉和其他商业应用的排放。SCR方法越来越多地用于减少移动应用中(如在大型柴油发动机(像在船舶、内燃机车、汽车等上发现的那些)中的)的排放。

[0008] 为了通过催化还原过程实现废燃烧气体中NO_x的还原,需要引入还原剂(如氨),和/或使用存在于废气流出物中的未燃烧的烃。SCR方法通常使用还原剂(例如氨)在氧气和催化剂的存在下还原NO_x(NO、N₂O和NO₂)物质,以产生分子氮和水。

[0009] 在O₂存在下通过NH₃作为还原剂选择性催化还原NO的(SCR),导致气体试剂混合物中NO₂(来自母体NO)的形成,是一个复杂的反应,可以用以下系列主要反应(I)和(II)进行图式化:



[0012] 当气体混合物中存在低O₂浓度时可以考虑的其他常见反应是以下反应(III)和(IV):



[0014] $6\text{NO}_2 + 8\text{NH}_3 \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ (IV)。

[0015] 在300℃-350℃左右的温度下,根据以下反应(V)至(VII),可能发生通过 NH_3 进行的NO还原反应与通过氧气形成NO和/或 N_2 和/或 N_2O 的 NH_3 氧化反应之间的竞争:

[0016] $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (V)

[0017] $2\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ (VI)

[0018] $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (VII)。

[0019] 这些最后的反应(V)至(VII)将 NH_3 (还原剂)汇集至SCR过程:它们与先前的 NO_x 还原反应竞争。这些反应(V)至(VII)的发生造成观察到作为反应温度函数的 NO_x 物质的转化曲线最大值;也就是说, NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$)还原速率不随温度连续增加,因为从限定的温度开始,还原剂(NH_3)的浓度由于其被氧气氧化而降低。

[0020] SCR过程是由一系列平行反应构成的竞争反应方案,必须利用每个反应的动力学及其对温度的依赖性,以便选择性地获得通过氨进行的NO还原并避免通过氧气进行的氨氧化。因此,寻找催化系统以在大的温度区间内选择性地获得通过氨进行的NO还原是具有挑战性的。

[0021] 各种催化剂已用于SCR方法中。催化剂,包括各种金属、过渡金属氧化物、和混合金属氧化物已用于NO还原。发现采用铂或铂族金属的初始催化剂不能令人满意,因为需要在其中形成爆炸性硝酸铵的温度范围内操作。响应于日本的环境法规,开发了第一种钒/钛SCR催化剂,该催化剂已被证明非常成功。进一步的发展导致了沉积在氧化钛/氧化钨载体材料上的钒催化剂的开发。

[0022] 用于使用氨将氮氧化物选择性催化还原的金属促进沸石催化剂,尤其包括铁促进和铜促进沸石催化剂是已知的。

[0023] 沸石是具有相当统一的孔径的硅铝酸盐晶体材料,这些孔径取决于沸石的类型和包含在沸石晶格中的阳离子的类型和量,直径范围为从约3至10埃。

[0024] 菱沸石(CHA)是一种小孔沸石,具有8元环孔开口(约3.8埃),可通过其三维孔隙度进入。笼状结构由通过4个环连接双六环结构单元得到。WO 2008/106519披露了一种催化剂,该催化剂包括:具有CHA晶体结构且二氧化硅与氧化铝的摩尔比大于15且铜与铝的原子比超过0.25的沸石。该催化剂经由铜用硫酸铜或乙酸铜交换 NH_4^+ 形式的CHA来制备。水性硫酸铜离子交换步骤的铜浓度从0.025至1摩尔变化,其中需要多个铜离子交换步骤以获得目标铜负载量。US 8293199描述了用于制备含有分子筛的铜的方法,这些分子筛具有二氧化硅与氧化铝摩尔比大于约10的CHA结构,其中铜交换步骤经由湿态交换进行并在涂覆步骤之前进行,并且其中在铜交换步骤中使用液体铜溶液,其中使用乙酸铜和/或铜离子的氨溶液作为铜源,铜的浓度在约0.001至约0.25摩尔的范围内。

[0025] 据报道,酸性沸石(如铜离子交换的Y沸石、H丝光沸石、和Cu-H丝光沸石)是通过 NH_3 进行的NO还原的有效催化剂,特别是对于SCR技术的高温应用-参见例如,Choi等人,Journal of Catalysis[催化学报](1996)第161卷,第597-604页;Putluru等人,Applied Catal.B:Environmental[应用催化B-环境](2011)第101卷,第183-188页。

[0026] 铁促进沸石β(US 4961917)是用于使用氨选择性还原氮氧化物的有效商业催化剂。

[0027] 遗憾的是,已经发现,在例如在具有局部超过700℃的温度的烟灰过滤器再生期间

表现出来的苛刻水热条件下,许多金属促进沸石的活性开始下降。这种下降经常归因于沸石的脱铝和随后沸石内含金属活性中心的损失。

[0028] SCR方法中采用的催化剂理想地应能够在大的使用温度条件范围内(例如从200℃至600℃或更高)、优选地在水热条件下保持良好的催化活性,因为在NO_x还原过程中产生水(参见以上反应(I)和(II))。水热条件还在实践中遇到,如在烟灰过滤器的再生期间,该烟灰过滤器是用于除去颗粒的排气处理系统的一个部件。

[0029] 尽管开发了各种催化剂,如沸石负载型催化剂,但仍需要在SCR反应中提供并保持高催化活性的低成本催化剂,特别是用于一次流过应用,其中该催化剂被注入废气流中并且其中负载型催化剂与NO_x之间的接触时间可以是短暂的,在一秒至几分钟的量级内。

发明内容

[0030] 本发明的实施例涉及一种多孔材料,该多孔材料包含至少60wt%的贫钙羟基磷灰石,其具有小于1.67、优选大于1.5且小于1.67的钙与磷酸盐摩尔比(Ca/P)。

[0031] 该多孔材料可以具有在120℃下热处理多孔载体后测量的特别高的BET比表面积(至少110m²/g)和/或特别高的孔体积(至少0.41cm³/g)。

[0032] 该多孔材料可以具有在200℃下热处理后测量的至少120m²/g和/或最多160m²/g的BET比表面积。

[0033] 该多孔材料可以具有在400℃下热处理后测量的至少60m²/g和/或最多100m²/g的BET比表面积。

[0034] 该多孔材料可以具有在200℃下热处理后测量的至少0.55cm³/g、优选至少0.55cm³/g和/或最多1.0cm³/g、优选最多0.95cm³/g的孔体积。

[0035] 该多孔材料可以用作负载型催化剂的多孔载体。

[0036] 该多孔材料或载体可以进一步包含碳酸钙,其量少于20wt%且多于0wt%、优选从1wt%至19wt%、更优选从2wt%至18wt%、甚至更优选从5wt%至15wt%、还甚至更优选从7wt%至13wt%、最优选从8wt%至12wt%。

[0037] 该多孔材料或载体可以进一步包含少于1wt%的氢氧化钙Ca(OH)₂、优选少于0.5wt%的氢氧化钙Ca(OH)₂、更优选少于0.3wt%的氢氧化钙Ca(OH)₂、甚至更优选少于0.2wt%的氢氧化钙Ca(OH)₂、最优选基本上不含氢氧化钙Ca(OH)₂。

[0038] 该多孔材料或载体可以进一步包含水,其量少于20wt%且多于0wt%、优选从1wt%至18wt%、更优选从2wt%至15wt%、甚至更优选从4wt%至12wt%、还甚至更优选从5wt%至11wt%、最优选从6wt%至11wt%。

[0039] 该多孔材料或载体可以包含1.60或更大、优选1.65或更大、优选1.67或更大、更优选1.68或更大的Ca/P摩尔比。

[0040] 该多孔材料可以包含大于贫钙羟基磷灰石Ca/P摩尔比的Ca/P摩尔比。

[0041] 该多孔材料或载体可以包含至少65wt%、优选至少70wt%、更优选至少75wt%、还更优选至少80wt%、还最优选至少85wt%的贫钙羟基磷灰石,

[0042] 和/或

[0043] -最多99wt%、优选最多98wt%、更优选最多97wt%、还更优选最多95wt%、甚至更优选最多93wt%、最优选最多91wt%的贫钙羟基磷灰石。

[0044] 该多孔材料或载体可以具有在400℃下热处理后测量的至少 $0.50\text{cm}^3/\text{g}$ 、优选至少 $0.60\text{cm}^3/\text{g}$ 和/或最多 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。

[0045] 本发明的另一个实施例涉及一种用于催化还原 NO_x 化合物的催化剂组合物，其包含沉积在用作该催化剂的多孔载体的多孔材料上的活性催化剂组分；

[0046] 其中所述活性催化剂组分包含铜、氧化铜、或其组合；以及

[0047] 其中所述多孔载体包含至少60wt%的贫钙羟基磷灰石，其具有小于1.67、优选大于1.5且小于1.67的钙与磷酸盐摩尔比 (Ca/P)。

[0048] 在优选的实施例中，该多孔载体具有两者均在120℃下热处理后测量的至少 $110\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和至少 $0.41\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积，或者两者均在200℃下热处理后测量的至少 $110\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和至少 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。

[0049] 该活性催化剂组分可以包含

[0050] -至少0.1wt%、优选至少0.5wt%、更优选至少1.0wt%、最优选至少1.5wt%的铜、氧化铜、或其组合；

[0051] 和/或

[0052] -最多15wt%、优选最多、更优选最多13wt%、还更优选最多12wt%、最优选最多11wt%的铜、氧化铜、或其组合。

[0053] 该活性催化剂组分可以通过离子交换或浸渍沉积在该多孔载体上。

[0054] 该活性催化剂组分可以使用选自下组的铜前体沉积在该多孔载体上，该组由以下组成：硝酸铜、乙酸铜、氯化铜、乙酰丙酮铜、及其任何混合物。

[0055] 在用作催化剂之前，可以使用从105℃至500℃的温度使催化剂经热处理。

[0056] 该催化剂组合物可以具有在400℃下煅烧后测量的至少 $65\text{m}^2/\text{g}$ 和/或最多 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。

[0057] 该催化剂组合物可以具有在400℃下煅烧后测量的以下孔体积：

[0058] -至少 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 、优选至少 $0.41\text{cm}^3/\text{g}$ 、和/或

[0059] -最多 $1.1\text{cm}^3/\text{g}$ 、优选最多 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、更优选最多 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$ 、最优选最多 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0060] 本发明的另一个实施例涉及一种用于处理含有氮氧化物 (NO_x) 的废气流的方法，所述气流源自燃烧过程，其中将氨源注入废气流中；并且其中使根据本发明的任何实施例的催化剂组合物在至少100℃并且优选最多600℃的温度下与含有氨的废气流接触，以在 O_2 存在下进行通过 NH_3 将 NO_x 的至少一部分还原为 N_2 和水。

[0061] 在该方法中，该废气流温度是至少105℃、或至少120℃、或至少150℃、或至少180℃、或至少200℃；和/或最多550℃、或最多500℃、或最多450℃、或最多400℃、或最多350℃、或最多325℃、或最多300℃。

[0062] 在该方法中，将该催化剂组合物以干燥粉末注入或催化剂浆料的半干燥注入的形式注入废气流中。

[0063] 本文披露的多孔材料或载体包含贫Ca羟基磷灰石，其可用于沉积催化组合物的一种或多种活性金属组分。

[0064] 该多孔材料或载体通常包含或至少按重量计60% (wt%)、或至少65wt%、或至少70wt%、或至少75wt%的贫钙羟基磷灰石。

[0065] 如在此所述的，该多孔材料或载体可以由至少一种贫钙羟基磷灰石组成或基本上

由其组成。

[0066] 在本发明中,该贫钙羟基磷灰石通常是呈结晶形式或呈玻璃状形式。

[0067] 在优选的实施例中,该多孔材料或载体可以进一步包括一种或多种不同于贫钙羟基磷灰石的另外组分。

[0068] 在本发明的有利实施例中,该多孔材料或载体通过下文所述的本专利申请的项目1至16中任一项所述的方法获得或可获得。

[0069] 该多孔材料或载体可以是根据下文所述的本专利申请的项目17至30中任一项所述的材料。

[0070] 该多孔材料或载体有利地是根据下文所述的本专利申请的项目31至44中任一项所述的材料。

[0071] 在多孔材料或载体上含有活性金属组分的催化剂有利地是根据下文所述的本专利申请的项目45至55中任一项所述的材料。

[0072] 在本发明的另一个实施例中,特别有利的是使根据在此提供的实施例中任一项所述的催化剂与含有氮氧化物(NO_x)的废气流接触。

[0073] 当载体颗粒负载有铜时,该多孔材料或载体可以以湿固体(D')、或粉状固体(D'')、优选粉状固体(D'')的形式使用。

[0074] 本发明的优点是与现有技术的先前的磷酸钙材料相比(尤其是在索尔维(SOLVAY)公司的W0 2008/095921中描述的磷酸钙,在载体的制造过程中使用凝胶步骤),用于根据本发明催化剂的多孔材料或载体当呈干燥的粉末(作为粉状固体)时呈现出在气流中的改进的可流动性和分散能力。

附图说明

[0075] 图1示出了在 NH_3 -SCR反应测试中在 120°C - 450°C 的温度范围内, NO 和 NH_3 在基于羟基磷灰石的载体上的转化率。

[0076] 图2示出了对于具有约1.5wt% Cu的基于羟基磷灰石的Cu交换催化剂,在 NH_3 -SCR反应测试中在 120°C - 400°C 的温度范围内, NO 和 NH_3 的转化率以及 N_2 的产生百分比。

[0077] 图3示出了对于具有约11wt% Cu的基于羟基磷灰石的Cu交换催化剂,在 NH_3 -SCR反应测试中在 120°C - 400°C 的温度范围内, NO 和 NH_3 的转化率以及 N_2 的产生百分比。

[0078] 图4报道了通过与羟基磷灰石载体上从1.7wt%至11.1wt% Cu的Cu负载进行离子交换制备的7种Cu催化剂在 250°C 温度下的de NO_x 活性的比较结果。

[0079] 图5报道了通过如图4所用的离子交换制备的相同7种Cu催化剂在 350°C 温度下的de NO_x 活性的比较结果。

[0080] 图6报道了通过用含羟基磷灰石的载体上的Cu负载(2.1<Cu (wt. %) <10.1) 浸渍制备的5种Cu催化剂在 250°C 温度下的de NO_x 活性的比较结果。

[0081] 图7报道了通过如图6所用的浸渍制备的相同5种Cu催化剂在 350°C 温度下的de NO_x 活性的比较结果。

[0082] 图8显示了在低温(150°C - 300°C)下,de NO_x 活性需要载体上的铜,并且当使用乙酸铜作为Cu前体时,浸渍似乎是比较离子交换方法更好的制备方法。

[0083] 图9示出了在 NH_3 -SCR反应测试中在 120°C - 400°C 的温度范围内, NO_x 在通过离子交

换和由3种不同的铜前体制备的3种基于羟基磷灰石的Cu-催化剂上的转化率。

[0084] 定义

[0085] 除非另有说明,否则在此对百分比(%)的所有提及均指重量百分比。

[0086] 如在此使用的,术语“按重量计%”、“wt%”、“wt.%”、“重量百分比”、或“按重量计百分比”是可交换使用的。

[0087] 术语“催化剂载体”、“载体颗粒”、或“多孔载体”旨在具有其在本领域中的标准含义,并且是指呈颗粒形式的多孔材料,其在可以沉积活性金属组分的表面上包含羟基磷灰石结构。

[0088] 术语“活性金属催化剂”或“活性组分”是指沉积在载体材料上的活性组分,其催化NO_x化合物的还原。

[0089] 术语“催化剂”旨在具有其在本领域中的标准含义,并且是指负载在催化剂载体颗粒上的活性金属催化剂的组合。

[0090] “新鲜”催化剂表示未与NO_x接触的材料,而“废”催化剂表示已经与NO_x接触的材料。

[0091] 如在此使用的,术语“上游”是指位于与有待处理的气流流动方向相反的位置。

[0092] 如在此使用的,术语“下游”是指位于与有待处理的气流流动方向相同的位置。

[0093] 在本说明书中,从一组元素中选择元素还明确描述了:

[0094] -从该组中选择两个或选择若干个元素,

[0095] -从由已经从其中除去一个或多个要素的该组要素组成的要素子组中选择要素。

[0096] 此外,应当理解的是,本说明书中描述的组合物、方法、过程或用途的要素和/或特征可以以所有可能的方式与该组合物、方法、过程或用途的其他要素和/或特征明确地或隐含地组合,这是在不背离本说明书的上下文的情况下。

[0097] 在随后的本说明书的段落中,更详细地定义了各种实施例或实施项目。如此定义的每个实施例或实施项目可以与另一个实施例或另一个实施项目组合,这用于每个模式或项目,除非另外指示或明确不相容(当同一值参数的范围是无关联的时)。具体地,表示为是优选的或有利的任何变体可以与表示为是优选的或有利的另一个变体或其他变体组合。

[0098] 在本说明书中,对于由下限、或上限、或由下限和上限限定的变量的一系列值的描述还包括其中该变量是对应地在该数值范围内选择的实施例;不包括该下限,或者不包括该上限,或者不包括该下限和该上限。

[0099] 在本说明书中,对于同一个变量的值的几个连续范围的描述还包括其中该变量选自包括在这些连续范围中的任何其他中间范围的实施例的描述。因此,例如,当指示“量值X通常为至少10,有利地为至少15”时,本说明书还描述了以下实施例:“量值X为至少11”,或者另外以下实施例:“量值X为至少13.74”等;11或13.74是包括在10与15之间的值。

[0100] 术语“包括”囊括了“主要由……组成”以及还有“由……组成”。

[0101] 在本说明书中,以单数形式使用“一个/一种”还包含复数(“一些”),并且反之亦然,除非上下文清楚地指明相反的意思。举例而言,“矿物”表示一种矿物或多于一种矿物。

[0102] 如果术语“约”用在数值之前,这对应于标称数值的±10%的变化,除非另外指明。

[0103] 发明详细说明

[0104] 多孔材料或载体

[0105] 在本申请的文本中,“多孔材料”可以称为“磷酸钙多孔载体”或“多孔载体”;这些术语可以互换使用。

[0106] 用于本发明催化剂的多孔材料或载体优选地由颗粒组成。在一些实施例中,该多孔载体的平均直径D50是大于10 μm 、总体上大于20 μm 、或者甚至大于50 μm 。然而,该多孔载体的这种平均直径总体上优选是小于200 μm 、或者甚至小于150 μm 。这使得有可能限制搅拌功率以防止多孔载体的颗粒需要在用于处理废气的催化剂的注射点处处理的废气的高速度。

[0107] 此外,该多孔材料或载体可以具有在120 $^{\circ}\text{C}$ 下处理多孔载体后测量的特别高的BET比表面积(至少110 m^2/g)。

[0108] 该多孔材料或载体可以具有在120 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理多孔载体后测量的特别高的孔体积(至少0.41 cm^3/g)。

[0109] 具体地,该多孔材料或载体可以具有高的金属(特别是铜)吸附能力。

[0110] 在特定实施例中,该多孔载体具有在200 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理后测量的至少120 m^2/g 和/或最多160 m^2/g 的BET比表面积。

[0111] 在特定实施例中,该多孔材料或载体具有在600 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理后测量的至少20 m^2/g 和/或最多40 m^2/g 的BET比表面积。

[0112] 在特定实施例中,该多孔材料或载体具有在200 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理后测量的至少0.55 cm^3/g 、优选至少0.55 cm^3/g 和/或最多1.0 cm^3/g 、优选最多0.95 cm^3/g 的孔体积。

[0113] 在特定实施例中,该多孔材料或载体具有在600 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理后测量的至少0.42 cm^3/g 、优选至少0.44 cm^3/g 和/或最多0.8 cm^3/g 、优选最多0.75 cm^3/g 的孔体积。

[0114] 为了比较,例如在摩洛哥发现的天然磷灰石具有约16 m^2/g 的比表面积。由Dalahay集团在法国蒙彼利埃国立高等工程学院制备的合成羟基磷灰石具有以下BET比表面积

[0115] -约26 m^2/g (Tounsi等人, Applied Catalysis B: Environmental [应用催化B-环境], 2011, 第107卷, 第158-163页); 以及

[0116] -约44 m^2/g (Jemal等人, Reac. Kinet. Mech. Cat [反应动力学机理和催化作用], 2013, 第109卷, 第159-165页)。

[0117] 在Jemal等人, Reac. Kinet. Mech. Cat [反应动力学机理和催化作用], 2013, 第109卷, 第159-165页中, 使用水性介质制成的合成羟基磷灰石具有约35 m^2/g 的BET和0.4 cm^3/g 的孔体积, 而使用乙醇-水介质制成的另一种合成羟基磷灰石具有约72 m^2/g 的BET和0.34 cm^3/g 的孔体积。

[0118] 该多孔材料或载体应包含至少60wt%的贫钙羟基磷灰石, 其具有小于1.67的钙与磷酸盐摩尔比(Ca/P)。

[0119] 优选地, 该贫钙羟基磷灰石具有大于1.5且小于1.67的钙与磷酸盐摩尔比(Ca/P)。

[0120] 在特定实施例中, 该多孔材料或载体包含至少65wt%、优选至少70wt%、更优选至少75wt%、还更优选至少80wt%、还最优选至少85wt%的贫钙羟基磷灰石。

[0121] 在特定实施例中, 该多孔材料或载体包含最多99wt%、优选最多98wt%、更优选最多97wt%、还更优选最多95wt%、甚至更优选最多93wt%、最优选最多91wt%的贫钙羟基磷灰石。

[0122] 在特定实施例中, 该多孔材料或载体可以包含1.60或更大、优选大于1.62、更优选大于1.65的Ca/P摩尔比。

[0123] 在一些实施例中,该多孔材料或载体可以包含1.60或更大、优选1.62或更大、更优选1.65或更大、甚至更优选1.67或更大、最优选1.68或更大的Ca/P摩尔比。

[0124] 这些多孔载体颗粒优选地由磷酸钙构成,该磷酸钙的结构是在磷酸三钙与磷酸钙羟基磷灰石之间的中间体。然后,这些颗粒非常迅速地朝向磷灰石结构演变。该多孔材料或载体的颗粒优选地含有贫钙羟基磷灰石结构,其具有小于1.67的钙与磷酸盐摩尔比(Ca/P)。优选地,该贫钙羟基磷灰石具有大于1.5且小于1.67的钙与磷酸盐摩尔比(Ca/P)。

[0125] 此类多孔材料或载体颗粒在其表面上由具有几纳米(nm)厚度的片状微晶构成。

[0126] 磷酸钙多孔材料或多孔载体的颗粒可以覆盖有板状微晶,这些板状微晶具有最多25nm、优选最多20nm、更优选最多10nm的厚度。板状微晶的厚度可以是至少1nm、优选至少2nm、更优选至少4nm。

[0127] 用于本发明中的该多孔材料或载体可以进一步具有在多孔载体颗粒中含有的磷酸盐的显著低的溶解度。

[0128] 用于本发明催化剂的磷酸钙多孔材料或载体的颗粒通常包含至少60wt%的磷酸钙并且还有利地至少65wt%的磷酸钙。

[0129] 磷酸钙多孔材料或载体的颗粒可以进一步包含:水,其量级为从0wt%至20wt%、有利地从3%至20wt%、更有利地从5wt%至20wt%;碳酸钙,从0wt%至20wt%、有利地从1wt%至25wt%、更有利地从5wt%至20wt%。

[0130] 在一些实施例中,磷酸钙多孔材料或载体的颗粒可以进一步包含碳酸钙,其量少于20wt%且多于0wt%、优选从1wt%至19wt%、更优选从2wt%至18wt%、甚至优选从5wt%至15wt%、还甚至更优选从7wt%至13wt%、最优选从8wt%至12wt%。

[0131] 磷酸钙多孔材料或载体的颗粒可以进一步包含:水,其量级为从0wt%至20wt%、有利地从3%至20wt%、更有利地从5wt%至20wt%;碳酸钙,从0wt%至20wt%、有利地从1wt%至25wt%、更有利地从5wt%至20wt%。

[0132] 磷酸钙多孔材料或载体的颗粒可以进一步包含从0%至20%、有利地从0%至4%、或更有利地从0wt%至1wt%的氢氧化钙。在一些实施例中,该多孔材料或载体可以包含少于1wt%的氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、优选少于0.5wt%的氢氧化钙、更优选少于0.3wt%的氢氧化钙、甚至更优选少于0.2wt%的氢氧化钙。在一些实施例中,该多孔材料或载体基本上不含氢氧化钙(即,少于0.1wt%的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)。

[0133] 磷酸钙多孔材料或载体的颗粒可以另外含有源自在制备其的方法中使用原料的残余化合物,如: CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、砂或粘土;这些组分总体上小于5wt%、有利地小于2wt%。

[0134] 术语“磷灰石”表示一族无机化合物,这一族化合物的化学式可以写为以下通式:

[0135] $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$

[0136] 在该式中,Me一般代表二价阳离子(Me^{2+}), XO_4 代表三价阴离子基团(XO_4^{3-}),并且Y代表一价阴离子(Y^-)。

[0137] 磷酸钙羟基磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 在六方晶系的空间群中结晶。这种结构是由 XO_4 基团的密堆积的准六方堆叠体组成,形成两类平行通道。

[0138] 这些通道的存在给予磷灰石与沸石的化学特性类似的化学特性。通过阴离子与阳离子的离开,或者通过不同化合价的阳离子或阴离子的存在,还可以生成空位。因此,磷灰石似乎是特别稳定的结构,这些结构在它们的组成上可以容许大的间隙。

[0139] 羟基磷灰石不应与磷酸三钙 (TCP) 相混淆, 磷酸三钙具有相似的重量组成: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。TCP的Ca/P摩尔比是1.5, 而对于羟基磷灰石而言该Ca/P摩尔比是1.67。一般来说, 作为食品添加剂或无机填充剂出售的工业磷灰石是TCP和羟基磷灰石的可变的混合物。

[0140] 与Ca/P摩尔比为1.67的羟基磷灰石相比, 多孔材料或载体中的本发明羟基磷灰石缺乏钙。贫钙羟基磷灰石的Ca/P摩尔比优选地大于1.5且小于1.67。

[0141] 钙可以并且优选地以另一种形式 (除了贫钙羟基磷灰石之外) 存在于多孔材料或载体中。碳酸钙通常存在于多孔材料或载体中。贫钙羟基磷灰石与碳酸钙的重量比通常等于或大于3、优选等于或大于4、更优选等于或大于5、还更优选大于7、最优选等于或大于9。

[0142] 一般来讲, 因为多孔材料或载体中的其他形式的Ca, 多孔载体通常具有比多孔载体中存在的贫钙羟基磷灰石更高的Ca/P摩尔比。由于这个原因, 即使多孔材料或载体中的贫钙羟基磷灰石可以具有小于1.67的Ca/P摩尔比, 但整个多孔载体可以具有等于或大于1.67的Ca/P摩尔比。在优选的实施例中, 多孔材料或载体中的贫钙羟基磷灰石可以具有约1.55-1.59的Ca/P摩尔比, 而多孔材料或载体可以具有约1.60-1.67的Ca/P摩尔比。

[0143] 钙和磷酸根的其他盐 (包括TCP) 不具有与羟基磷灰石或羟基磷灰石样结构相同的特性。虽然TCP也可以与金属反应, 但Ca/P=1.67的羟基磷灰石以及贫钙羟基磷灰石 (Ca/P<1.67) 是更有利的, 因为它可以以不溶的并且因此相对惰性的基质形式围住金属。

[0144] 在一些优选的实施例中, 催化剂组合物中的多孔材料或载体基本上不含碳, 即少于0.5wt%的碳。

[0145] 在一些其他实施例中, 催化剂组合物中的多孔材料或载体可以包含碳, 例如其量为至少0.5wt%的碳, 但其量少于7wt%的碳、优选少于6wt%的碳、更优选少于5wt%的碳或少于4wt%的碳。

[0146] 在一些优选的实施例中, 催化剂组合物中的多孔材料或载体基本上不含骨炭。“骨炭” (也称为“骨炭 (bone charcoal)”) 是指通过炭化动物骨骼产生的多孔黑色颗粒状物质。其组分取决于其如何制备而变化。将骨骼 (特别是牛骨) 在密封容器中在高达700°C (1,292°F) 下加热; 在加热过程中保持低浓度的氧气, 因为氧气含量影响骨炭产物的质量, 特别是其吸附能力。骨骼中的大部分有机物质被热量驱走。骨炭通常含有7%-10%的碳。

[0147] 用于制备有待用作催化剂载体的多孔材料的方法

[0148] 该用于生产磷酸钙多孔材料或载体的方法可以包括:

[0149] -在第一步骤中, 以被调节为获得在0.5与1.6之间的Ca/P摩尔比的摩尔比在水中 使用钙源和磷酸根离子源, 并且在2与8之间的pH下使该钙源与这些磷酸根离子反应以获得磷酸钙的悬浮液 (A), 并且

[0150] -在第二步中, 向该悬浮液 (A) 中加入包含氢氧根离子的碱性化合物以设定大于8、优选至少8.5的pH, 以及另外的钙源以获得具有大于过1.6的Ca/P摩尔比的磷酸钙多孔载体的悬浮液 (B)。

[0151] 在制造方法中, 制备多孔材料或载体的钙源有利地包括碳酸钙、或氧化钙、或氢氧化钙、或氯化钙、或硝酸钙、或乙酸钙。钙源更有利地是石灰石、或石灰石和氧化钙或氢氧化钙的混合物。更有利地, 钙源呈粉末或粉末的水性悬浮液的形式, 并且该粉末选自下组, 该组由以下组成: 碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙、及其混合物, 并且用于钙源的粉末具有小于300 μm 的平均粒径。

[0152] 有利的是,选自由碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙、及其混合物组成的组的钙源呈粉末或粉末的水性悬浮液的形式,并且具有小的粒径。在一个推荐的变体中,用于钙源的粉末颗粒的平均直径是小于 $300\mu\text{m}$ 、有利地小于 $200\mu\text{m}$ 并且优选小于 $100\mu\text{m}$ 。所讨论的平均直径是D50,也就是说,该直径使得按重量计50%的颗粒具有低于所述值的直径。

[0153] 在制造方法中,可以使用制备该多孔材料或载体的各种磷酸根离子源,特别是:

[0154] -磷酸,

[0155] -或磷酸二氢盐,如磷酸二氢钠、钾或铵盐,优选磷酸二氢钠盐,

[0156] -或磷酸一氢盐,如磷酸一氢钠、钾或铵盐,优选磷酸一氢钠盐。

[0157] 在制备多孔材料或载体的制造方法中,磷酸由于其与磷酸二氢盐和一氢盐相比更大的可得性和更低的成本是优选的。

[0158] 在制备多孔材料或载体的制造方法中,在第一步骤中,该Ca/P摩尔比特别地是:

[0159] -在0.50与1.35之间,优选在0.70与1.30之间,

[0160] -或:在1.4与1.6之间,优选在1.4与1.5之间。

[0161] 在其中以在0.5与1.6之间的Ca/P摩尔比使用钙和磷酸盐并且其中将它们 pH 在2与8之间的 pH 下反应的第一步骤中,在该悬浮液(A)中形成的化合物是具有重量式 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的磷酸一钙(MCP)、具有重量式 CaHPO_4 的磷酸二钙(DCP)、或其水合物、具有重量式 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的透磷钙石、以及具有重量式 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ 的磷酸八钙的混合物。这些化合物的Ca/P摩尔比分别是:0.5(MCP)、1.0(DCP和透磷钙石)、1.33(磷酸八钙)。

[0162] 在第一步中,为了促进MCP和DCP的形成,在0.50与1.35之间、优选在0.7与1.30之间的Ca/P比率是有利的。当来自该第一步骤的钙源包含碳酸钙并且磷酸盐源是磷酸(H_3PO_4)或是磷酸二氢盐如钠或钾或铵盐时,该Ca/P摩尔比是特别有利的。特别地,这使得有可能获得碳酸钙的快速侵蚀和 CO_2 的快速脱气。除了碳酸钙之外,该钙源还可以包括氧化钙、或氢氧化钙、或氯化钙、或硝酸钙、或乙酸钙。

[0163] 在第一步中,为了促进DCP和磷酸八钙的形成,在1.4与1.6之间、优选在1.4与1.5之间的Ca/P比率是有利的。当使用具有按重量计小于30%的碳酸盐的钙源如优选地氧化钙、或氢氧化钙、或氯化钙、或硝酸钙、或乙酸钙时,这种摩尔比是有利的。

[0164] 在制备多孔材料或载体的制造方法中,在第一步骤中,该钙源和这些磷酸根离子总体上反应持续至少0.1小时、优选至少0.5小时。将其反应持续过长的时间段不是有用的。有利地,将该钙源和这些磷酸根离子反应最多4小时、更有利地最多2小时、或甚至最多1小时。例如,在 pH 5下1小时的时间段已经使得钙和这些磷酸根离子良好地反应,并且使得有可能当使用包含碳酸钙的钙源时在继续到第二步之前足以释放 CO_2 。

[0165] 在制备多孔材料或载体的制造方法中,在该第二步骤中,磷酸钙多孔材料或载体的悬浮液(B)总体上具有最大5、优选最大3、仍更优选最大2的Ca/P摩尔比。

[0166] 在制备多孔材料或载体的制造方法中,在该第二步骤中,所使用的包含氢氧根离子的碱性化合物有利地是氢氧化钠和/或氢氧化钙。

[0167] 在制备多孔材料或载体的制造方法中,特别有利的是,该另外的钙源选自由氯化钙、硝酸钙、和乙酸钙组成的组,优选氯化钙,并且将该另外的钙源加入到碱性化合物中,以便精细调节该Ca/P摩尔比并且以便将该悬浮液(B)的水溶液(C)中的磷元素的浓度限制为每升水溶液(C)最多 5mmol 、有利地最多 0.5mmol 、更有利地最多 0.05mmol 的磷元素。特别地,

这使得有可能与用于设定第二步骤的pH的氢氧根离子的使用相结合限制在工艺水中的磷酸根的损失。

[0168] 在制备该多孔材料或载体的制造方法中,总体上,在该第二步骤中并且有利地还在该第一步骤中,调节悬浮液的搅拌速率和密度以避免出现具有至少200cps粘度的磷酸钙凝胶。本发明方法的第二步骤中的多孔材料或载体悬浮液(B)的粘度典型地是约10cps(mPa.s)。特别地,甚至在第二步骤的存在下,凝胶的产生导致产生具有小粒径的多孔材料或载体颗粒,其中重均D50值是小于10 μ m,这对于某些应用可能是不利的。

[0169] 在第一步骤中的悬浮液(A)的悬浮固体密度总体上是最大20wt%。在第二步骤中的悬浮液(B)的悬浮固体密度总体上是最大15wt%。悬浮液(A)和/或悬浮液(B)的悬浮固体密度有利地为至少5wt%、更有利地为至少7wt%、最有利地为至少10wt%。已经确实观察到悬浮液的太低的密度降低了所产生的多孔材料或载体颗粒在金属吸附(特别地在Cu上)方面的效力。此外,悬浮液的太低的密度引发了当在制备该多孔材料或载体的方法中使用倾析或过滤时更长的水分离时间。

[0170] 在制备该多孔材料或载体的制造方法中,在第一和第二步骤期间悬浮液的搅拌速度总体上对应于在反应器体积中至少0.2kW/m³并且最多1.5kW/m³、优选至少0.5kW/m³并且最多1.0kW/m³的搅拌消散能量。

[0171] 在制造该材料或载体的方法的第一实施例中,该第一步骤在小于50℃、优选最多45℃、或最多40℃的温度下进行。该低温第一步骤使得有可能在第二步骤结束时获得呈具有大到中等粒径并且具有高比表面积的颗粒形式的磷酸钙多孔材料或载体。该方法特别地可以通过该第一实施例制造多孔材料或载体的颗粒,其包含按重量计至少60%的羟基磷灰石或羟基磷灰石样结构,并且具有至少30 μ m、优选至少50 μ m的平均粒径,并具有如上所述的BET比表面积和/或孔体积。在一些实施例中,在200℃下热处理后测得的BET比表面积是至少110m²/g。

[0172] 在一些实施例中,该多孔载体可以包含至少2wt%、优选至少2.5wt%或至少3wt%、更优选至少5wt%、并且还更优选至少6wt%的氢氧根离子。

[0173] 在一些实施例中,该多孔载体可以包含从2wt%至6wt%的氢氧根离子,优选从2.5wt%至5wt%的氢氧根离子。

[0174] 在用于制造该多孔材料或载体的方法第二实施例中,该第一步在至少50℃、优选至少55℃、或至少60℃的温度下进行。这使得有可能在第二步骤中获得呈具有小粒径并且具有更低比表面积的颗粒形式的多孔材料或载体。该方法特别地可以制造通过根据该第二实施例的方法获得的多孔材料或载体颗粒,其包含按重量计至少60%的羟基磷灰石,并且具有最多30 μ m、优选最多20 μ m的平均粒径。在一些实施例中,多孔材料或载体颗粒具有至少15m²/g、优选至少50m²/g的BET比表面积,并且具有按重量计大于2%、优选按重量计大于3.5%、并且更优选按重量计大于4%的氢氧根离子含量。

[0175] 在制造方法的第一或第二实施例中,有利的是该第二步骤在至少45℃、优选至少55℃、或至少60℃、或至少80℃的温度下进行。特别地,这使得有可能将来自第一步的这些磷酸钙化合物快速转化为磷酸钙多孔材料或载体,伴随这些氢氧根离子在磷酸钙多孔载体的核芯并且在表面上的良好固定,并且更快速地消耗来自悬浮液(B)的溶液的磷酸盐。有利地,该制造方法第二步骤在至少45℃、优选至少55℃、或至少60℃、或至少80℃的温度下

进行持续至少0.1至0.5小时的时间段。总体上,加入包含氢氧根离子的碱性化合物以便设定第二步的pH以及加入另外的钙源以便获得具有大于1.6的Ca/P摩尔比的磷酸钙多孔材料或载体的悬浮液(B)持续不超过4小时、有利地不超过2.5小时;在更高的温度(如50℃或在60℃)下总体上一小时是足够的,如在40℃下,加入碱性化合物以设定第二步的pH总体上是更长的;并且需要约2.5小时。优选地,在pH保持在设定值持续至少15分钟时停止加入该碱性化合物。有利地,一旦完成用于设定第二步骤的pH的氢氧根离子的加入和另外的钙源的加入,将该悬浮液(B)放置冷却持续1至24小时、优选至少10小时到环境温度。这使得有可能在该悬浮液(B)内使磷酸钙多孔材料或载体熟化并且将(在第一步中沉淀的)MCP/DCP或透磷钙石、或磷酸八钙的残余物还原为羟基磷灰石结构并且还原为磷酸钙和氢氧化钙络合物。

[0176] 任选地,在该制造方法中,在第二步骤结束时,该悬浮液(B)包含水溶液(C)和磷酸钙多孔材料或载体颗粒,并且

[0177] -在第三步中,从该悬浮液(B)中分离出该水溶液(C)的一部分以获得包含至少18%并且最多50%的磷酸钙多孔材料或载体颗粒的水性悬浮液(D),或者以获得包含至少50%并且最多80%的磷酸钙多孔材料或载体颗粒的湿固体(D'),或者包含至少80%并且最多95%的磷酸钙多孔材料或载体颗粒以及至少5%并且最多20%的水的粉状固体(D'')。

[0178] 在一些实施例中,在沉积活性催化剂组分之前,多孔材料或载体材料不与它悬浮于其中的水溶液分离。

[0179] 在替代实施例中,该多孔载体材料可以在沉积活性催化剂组分之前分离。在这种情况下,优选地除去按重量计大于90%或95%的溶剂或分散介质。更优选地,除去大于98%的介质。分离可以包括任何类型的固/液分离;过滤是一种优选的分离技术。

[0180] 在一些实施例中,该多孔材料或载体材料可以在沉积活性催化剂组分之前不经受干燥。

[0181] 在替代实施例中,该多孔材料或载体材料可以在沉积活性催化剂组分之前干燥。干燥优选地在分离多孔材料或载体材料之后进行。当水是分散介质时,适合的干燥温度是约80℃至约120℃。然而,对于本领域技术人员将显而易见的是,可以使用更低或更高的干燥温度。例如,如果干燥时间增加或干燥压力降低,则可以使用低于80℃的干燥温度。优选的干燥温度是从约100℃至约120℃。

[0182] 含铜负载型催化剂

[0183] 通过在此所述的制造方法获得的磷酸钙多孔材料可以有效地用作催化剂的多孔载体,该催化剂用于处理被氮氧化物污染的废气,特别是被NO_x污染并源自燃烧过程的烟道气。

[0184] 本发明的一个或多个实施例涉及一种如前所述负载在磷酸钙多孔材料或载体上的催化剂。

[0185] 本发明的具体实施例涉及一种用于催化还原NO_x化合物的催化剂组合物,其包含沉积在多孔材料或载体上的活性催化剂组分;其中该活性催化剂组分包含铜、氧化铜、或其组合。

[0186] 该活性催化剂组分可以包含至少0.1wt%、优选至少0.5wt%、更优选至少1.0wt%、最优选至少1.5wt%的铜、氧化铜、或其组合;和/或可以包含最多15wt%、优选最

多13wt%、更优选最多12wt%、最优选最多11wt%的铜、氧化铜、或其组合。从1.5wt%至11wt%的Cu和/或CuO的范围是特别适合的。从3wt%至8wt%的Cu和/或CuO的范围也是特别适合的。

[0187] 在特定实施例中,该催化剂组合物具有在400℃下煅烧后测量的至少65m²/g和/或最多100m²/g的BET比表面积。

[0188] 在特定实施例中,该催化剂组合物具有在400℃下煅烧后测量的至少0.3cm³/g、优选至少0.41cm³/g、和/或最多1.1cm³/g、优选最多1.0cm³/g、更优选最多0.9cm³/g、最优选最多0.8cm³/g的孔体积。

[0189] 在特定实施例中,该催化剂组合物具有在400℃下煅烧后测量的至少5nm、优选至少7nm、和/或最多30nm、优选最多25nm的平均孔半径。该平均孔半径优选地由Gurvich规则确定: $r_p = 2 (V_p / S_{BET}) 10^3$, 其中V_p是以cm³/g为单位的孔体积,SBET是以m²/g为单位的BET表面积,并且该孔半径以nm为单位。

[0190] 在特定实施例中,该催化剂组合物具有微孔和中孔形态。

[0191] 在一些实施例中,该催化剂组合物含有不多于50%、优选不多于40%的呈氧化物形式(CuO)的铜物质。

[0192] 在替代实施例中,该催化剂组合物含有多于50%、优选多于70%的呈氧化物形式(CuO)的铜物质。

[0193] 制备含铜负载型催化剂的方法

[0194] 可以使用铜前体溶液将活性催化剂组分沉积在多孔材料或载体上。在下文中,关于催化剂,当多孔材料用作催化剂载体时,将参考“多孔载体”。

[0195] 优选的铜前体可以选自下组,该组由以下组成:硝酸铜(CuNO₃)、乙酸铜(Cu(Ac))、氯化铜(CuCl₂)、乙酰丙酮铜(Cu(Acac))、及其任何混合物。

[0196] 该活性催化剂组分可以通过湿法浸渍或离子交换,优选地通过离子交换沉积在多孔材料或载体上。

[0197] 湿法浸渍(具有少量过量水溶液)是一种催化剂制备技术,其不需要具有离子特征的铜前体。因此,除了乙酸铜之外,乙酰丙酮铜也可以用作经由浸渍制备催化剂的Cu前体。

[0198] 浸渍是一种技术,其中在多孔材料或载体的外表面上和孔中添加新相(如果孔尺寸允许使用的Cu前体进入)。在含羟基磷灰石的多孔材料或载体的情况下,除了Ca之外的Cu将存在于最终的催化剂组合物中。

[0199] 离子交换(或离子交换(ion-exchange)或离子交换(ion exchange),可互换使用)是一种用于改变具有通过静电键与框架结合的金属阳离子的材料的表面组合物的技术。该制备技术需要具有离子特征的Cu前体。因此,可以选择乙酸铜、氯化铜、和硝酸铜作为铜前体以提供Cu²⁺阳离子。氯化铜和硝酸铜特别适合作为离子交换方法的铜前体。

[0200] 将新阳离子引入样品组合物中并且它们代替样品的原始阳离子(在这种情况下,Cu²⁺阳离子代替进入溶液的羟基磷灰石的Ca²⁺阳离子)。离子交换是一种利用添加的阳离子(Cu²⁺)与起始材料(羟基磷灰石)的负框架之间的静电相互作用的方法。

[0201] 关于用给定的所希望量的添加金属装载多孔载体材料的可能性,两种制备方法之间存在差异。

[0202] 通过浸渍,有可能用已经“先验”选择的给定量的浸渍相装载载体。该制备技术不

采用来自含有负载相的金属前体的溶液的浸渍的载体样品的任何过滤或分离步骤。因此，所有希望量的金属前体可以有效地装载到载体上。

[0203] 通过离子交换，不可能使载体精确地装载有所希望量的任何阳离子。一旦交换反应完成，则必须进行过滤以将交换的固体与可能含有一些残留量 Cu^{2+} 阳离子的铜前体溶液分离。

[0204] 在将活性催化剂组分沉积在多孔载体上之后，可以洗涤颗粒以除去未交换或过量的活性组分物质。洗涤介质可以包含水（如去离子水）或类似于用于溶解或分散一种或多种铜前体的溶剂的溶剂。

[0205] 在活性催化剂组分沉积在多孔载体上并任选洗涤之后，可以通过任何适合的手段（如过滤）分离颗粒，以除去铜前体溶解或悬浮在其中的介质/溶剂或在洗涤步骤结束时除去洗涤介质。优选地，除去大于90%或95%的介质。更优选地，除去大于98%的介质。

[0206] 在一些实施例中，在将铜前体沉积到载体上之后，可以使（分离的）催化剂颗粒经受热处理。该热处理可以使用从105℃至500℃的温度。

[0207] 在一些实施例中，在将铜前体沉积到载体上之后，可以使所得（分离的）催化剂颗粒经受热处理（干燥）。颗粒干燥的温度取决于溶剂介质和用于干燥颗粒的压力。干燥典型地使用180℃或更低的温度。干燥典型地在空气中或在含 O_2 的气氛中进行，该气氛可以包含另一种气体组分，如氮气（ N_2 ）、氦气或其组合。干燥可以在真空中进行或不进行。

[0208] 典型地，上述用于干燥多孔载体的相同干燥温度和时间可用于在沉积了活性金属组分之后干燥负载型催化剂。干燥的负载型催化剂的水分含量可以通过本领域已知的标准方法测量，以确定该材料是否在特定温度下干燥足够长的时间。当水是铜前体溶解或悬浮于其中的介质时，适合的干燥温度是约80℃至约120℃。然而，对于本领域技术人员将显而易见的是，可以使用更低或更高的干燥温度。例如，如果干燥时间增加或干燥压力降低，则可以使用低于80℃的干燥温度。优选的干燥温度是从约100℃至约120℃。通常，该催化剂在100℃-120℃下干燥至少10小时，以确保充分除去溶剂。更典型地，该催化剂可以在100℃-120℃下干燥至少12、14或16小时，以确保将溶剂除去至足够水平。

[0209] 在一些实施例中，在将铜前体沉积到载体上之后，使用高于180℃且高达500℃的温度使催化剂经受热处理（煅烧）。优选地，在干燥步骤之后进行煅烧，但不是必须的。

[0210] 在一些实施例中，在沉积铜前体之后，在用作催化剂之前，该催化剂不经受使用高于180℃的温度的热处理（无煅烧）。

[0211] 负载型催化剂的使用

[0212] 因此，本发明的另一方面还涉及负载型催化剂用于废气净化的用途。

[0213] 本发明的具体实施例涉及一种De NO_x 方法，根据该方法将氨源注入含有 NO_x 的燃烧废气流中；并且根据该方法使催化剂组合物在至少100℃，并且优选最多600℃的温度下与废气流接触，以在 O_2 存在下进行通过 NH_3 还原 NO_x 的至少一部分。

[0214] 在根据本发明的处理方法中，使催化剂颗粒与废气流接触足够的时间，使得催化剂通过 NH_3 还原转化 NO_x 的至少一部分。

[0215] 优选地，微粒催化剂与接触反应器中的废气流一起使用，如填充在固定床中或在流化床中流化，或者注入废气流流过的管道/管材/导管中。用于保持悬浮在流化床中的催化剂颗粒的流化气体可以包含有待处理的废气流或由其组成。

[0216] 在用于处理含有NO_x的废气流的方法的一些实施例中,催化剂组合物可以以干燥粉末注入或该催化剂浆料的半干燥注入的形式注入该废气流中,以提供催化剂与废气的接触。如果将该催化剂分散到有待处理的废气中,则使所得混合物经受分离,以便产生为部分净化了NO_x的经处理的气体和从该经处理的气体中除去的废催化剂。

[0217] 在根据本发明的处理方法中,废气流可以是至少含有NO_x的烟道气流。负载在多孔载体颗粒上的催化剂可以与处于至少100℃、或至少150℃、或至少180℃、或至少200℃的温度下的烟道气流接触,然后使所得混合物经受分离,以便获得所得固体和部分净化了NO_x的烟道气流。该烟道气流可以是处于最多800℃、或最多600℃、或最多550℃、或最多500℃的温度下。

[0218] 在用于处理含有NO_x的废气流的方法的一些实施例中,催化剂组合物可以填充在固定床中,以便废气流通过催化剂床以提供催化剂与废气的接触。

[0219] 在用于处理含有NO_x的废气流的方法的一些实施例中,催化剂组合物可以在流化床中流化以提供催化剂与废气的接触。用于保持悬浮在流化床中的催化剂颗粒的流化气体可以包含有待处理的废气流或由其组成。

[0220] 当催化剂作为粉末注入流过烟道的烟道气流中时,其使用可以是一次流过的——也就是说,该催化剂不再使用。微粒催化剂与有待处理的烟道气流之间的接触时间可以是非常短暂的,在毫秒至秒的量级内,如至少一毫秒(ms)、有利地至少5ms、更有利地至少10ms和/或最多5秒、甚至更有利地最多4秒、还甚至更有利地最多3秒。

[0221] 当催化剂在接触反应器中填充或流化时,其使用可能更长期——也就是说,催化剂床(无论是固定的还是流化的)的使用时间段大于一周或甚至几个月。微粒催化剂与有待处理的废气流出物之间的接触时间可以在毫秒至秒的量级内,如至少一毫秒(ms)、有利地至少5ms、更有利地至少10ms和/或最多3秒、甚至更有利地最多2秒、还甚至更有利地最多1秒。

[0222] NO_x处理的有效性可以例如通过自动分析仪或通过采样和分析通过比较该处理的上游(在废气流中)和下游(在经部分处理的气流中)中NO_x的浓度来监测。

[0223] 对于不是一次流过的deNO_x应用,SCR接触反应器的负载型催化剂装料通常可以部分地定期更新,例如通过部分吹扫已经与NO_x接触的废催化剂,并且通过将新鲜负载型催化剂加入到接触反应器中。“新鲜”催化剂表示未与NO_x接触的材料,而“废”催化剂表示已经与NO_x接触的材料。因此,当催化剂在与废气流接触并与NO_x反应后可能遭受一些催化失活时,这种方法可以确保补充催化剂活性。

[0224] 具体地,本发明涉及以下实施例:

[0225] 项目1.用于生产磷酸钙多孔载体的方法,根据该方法:

[0226] -在第一步骤中,以被调节为获得在0.5与1.6之间的Ca/P摩尔比的摩尔比在水中使用钙源和磷酸根离子源,并且在2与8之间的pH下使该钙源与这些磷酸根离子反应以获得磷酸钙的悬浮液(A),并且

[0227] -在第二步中,向该悬浮液(A)中加入包含氢氧根离子的碱性化合物以设定大于8、优选大于8.5、优选至少9、或者至少10的pH,以及另外的钙源以获得具有大于1.6的Ca/P摩尔比的磷酸钙多孔载体的悬浮液(B)。

[0228] 项目2.根据前一项目所述的方法,其中在第二步骤中,将pH设定在8与10.5之间、

优选地在8.5与10之间。

[0229] 项目3.根据前述项目中任一项所述的方法,其中该钙源包含碳酸钙、或氧化钙、或氢氧化钙、或氯化钙、或硝酸钙、或乙酸钙。

[0230] 项目4.根据前述项目中的任一项所述的方法,其中该磷酸根离子源是磷酸。

[0231] 项目5.根据项目1至3中任一项所述的方法,其中该磷酸根离子源是磷酸二氢盐,如磷酸二氢钠、钾或铵盐,优选磷酸二氢钠盐。

[0232] 项目6.根据项目1至3中任一项所述的方法,其中该磷酸根离子源是磷酸一氢盐,如磷酸一氢钠、钾或铵盐,优选磷酸一氢钠。

[0233] 项目7.根据前述项目中任一项所述的方法,其中在该第二步中,该磷酸钙多孔载体的悬浮液(B)具有最多5、优选最多3、仍更优选最多2的Ca/P摩尔比。

[0234] 项目8.根据前述项目中任一项所述的方法,其中在该第一步骤中,该Ca/P摩尔比是:

[0235] -在0.50与1.35之间,优选在0.70至1.30之间,

[0236] -或者:在1.4与1.6之间,优选在1.4与1.5之间。

[0237] 项目9.根据前述项目中任一项所述的方法,其中该钙源呈粉末或粉末的水性悬浮液的形式,并且该粉末选自:碳酸钙、氧化钙、氢氧化钙、或其混合物,并且该粉末具有小于300 μm 的平均粒径。

[0238] 项目10.根据前述项目中任一项所述的方法,其中在该第二步骤中并且有利地还在该第一步骤中,调节悬浮液的搅拌速度和密度以避免出现具有至少100cps或至少200cps粘度的磷酸钙凝胶。

[0239] 项目11.根据前述项目中任一项所述的方法,其中在该第二步骤中,所使用的包含氢氧根离子的碱性化合物是氢氧化钠和/或氢氧化钙和/或氢氧化镁。

[0240] 项目12.根据前述项目中任一项所述的方法,其中在该第二步骤中,该另外的钙源选自氯化钙、硝酸钙、或乙酸钙,优选氯化钙,并且除了该碱性化合物之外还加入该另外的钙源,以便精细调节该Ca/P摩尔比并且将该悬浮液(B)的水溶液(C)中的磷元素的浓度限制为每升水溶液(C)最多5mmol、有利地最多0.5mmol、更有利地最多0.05mmol的磷元素。

[0241] 项目13.根据前述项目中任一项所述的方法,其中该第一步骤在小于50 $^{\circ}\text{C}$ 、优选最多45 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选最多40 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0242] 项目14.根据项目1至12中任一项所述的方法,其中该第一步骤在至少50 $^{\circ}\text{C}$ 、优选至少55 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选至少60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0243] 项目15.根据前述项目中任一项所述的方法,其中该第二步骤在至少40 $^{\circ}\text{C}$ 、优选至少45 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选至少55 $^{\circ}\text{C}$ 、甚至更优选至少60 $^{\circ}\text{C}$ 、或至少80 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0244] 项目16.根据前述项目中任一项所述的方法,其中在第二步结束时,该悬浮液(B)包含水溶液(C)和磷酸钙多孔载体颗粒,并且

[0245] -在第三步中,从该悬浮液(B)中分离出该水溶液(C)的一部分以获得包含至少18%并且最多50%的磷酸钙多孔载体颗粒的水性悬浮液(D),或者获得包含至少50%并且最多80%的磷酸钙多孔载体颗粒的湿固体(D'),或者获得包含至少80%并且最多95%的磷酸钙多孔载体颗粒以及至少5%并且最多20%的水的粉状固体(D'')。

[0246] 项目17.通过根据项目13所述的方法可获得的磷酸钙多孔载体的颗粒,其包含按

重量计至少60%的羟基磷灰石,并且具有至少30 μm 的平均粒径。

[0247] 项目18.根据前一项目所述的磷酸钙多孔载体的颗粒,其包含按重量计至少70%、优选至少75%、更优选至少80%的羟基磷灰石。

[0248] 项目19.根据项目17或18所述的磷酸钙多孔载体的颗粒,其具有至少50 μm 的平均粒径。

[0249] 项目20.根据项目17至19所述的磷酸钙多孔载体的颗粒,其具有至少50 m^2/g 、更优选至少110 m^2/g 、甚至更优选至少120 m^2/g 、或至少140 m^2/g 、或至少160 m^2/g 的比表面积。

[0250] 项目21.根据项目17或19所述的磷酸钙多孔载体的颗粒,其具有最多200 μm 、优选最多100 μm 、更优选最多70 μm 的平均粒径。

[0251] 项目22.根据项目17至21所述的磷酸钙多孔载体的颗粒,其包含按重量计至少2%、优选至少5%、并且更优选至少6%的氢氧根离子。

[0252] 项目23.根据项目17至22所述的磷酸钙多孔载体的颗粒,覆盖有板状微晶,并且其中这些板状微晶具有最多25nm、优选最多20nm、更优选最多10nm的厚度。

[0253] 项目24.根据项目23所述的磷酸钙多孔载体的颗粒,其中这些板状微晶的厚度是至少1nm、优选地至少2nm、更优选至少4nm。

[0254] 项目25.根据项目17至24所述的磷酸钙多孔载体的颗粒,并且具有至少50 μm 的平均粒径。

[0255] 项目26.根据项目17至25所述的磷酸钙多孔载体的颗粒,其中用实验室磁筒在24小时期间搅拌入90mL的水中、然后在0.45 μm 的硝化纤维膜上过滤的10g的此类颗粒的溶解的磷酸盐是小于10mg PO_4/L 水。

[0256] 项目27.一种水性悬浮液(D),其包含按重量计至少25%并且最多50%的根据项目17至26所述的磷酸钙多孔载体颗粒,优选是从如项目16所述的方法可获得的。

[0257] 项目28.一种粉状固体(D''),其包含至少80%并且最多95%的根据项目17至26所述的磷酸钙多孔载体颗粒并且包含至少5%、优选至少6%、更优选至少10%、甚至更优选至少15%的水,其有利地是从如项目16所述的方法可获得的。

[0258] 项目29.一种根据项目28所述的粉状固体(D''),包含最多20wt%的水。

[0259] 项目30.通过根据项目14所述的方法可获得的磷酸钙多孔载体的颗粒,其包含按重量计至少60%的羟基磷灰石,并且具有最多30 μm 、优选最多20 μm 的平均粒径并且具有至少15 m^2/g 、优选至少50 m^2/g 的比表面积,并且具有按重量计大于2%、优选按重量计大于3.5%、并且更优选按重量计大于4%的氢氧根离子的含量。

[0260] 项目31.多孔材料或载体包含至少60wt%的贫钙羟基磷灰石,其具有小于1.67、优选大于1.5且小于1.67的钙与磷酸盐摩尔比(Ca/P);该多孔载体具有在120 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理后测量的至少110 m^2/g 的BET比表面积和在120 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理后测量的至少0.41 cm^3/g 的孔体积;或者在200 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理后具有至少110 m^2/g 的BET比表面积并且在200 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理后具有至少0.5 cm^3/g 的孔体积。

[0261] 项目32.根据项目31所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体进一步包含碳酸钙,其量少于20wt%且多于0wt%、优选从1wt%至19wt%、更优选从2wt%至18wt%、甚至更优选从5wt%至15wt%、还甚至更优选从7wt%至13wt%、最优选从8wt%至12wt%。

[0262] 项目33.根据项目31或32所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体包含少于

1wt%的氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、优选少于0.5wt%的氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、更优选少于0.3wt%的氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、甚至更优选少于0.2wt%的氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、最优选基本上不含氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

[0263] 项目34.根据项目31至33中任一项所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体进一步包含水,其量少于20wt%且多于0wt%、优选从1wt%至18wt%、更优选从2wt%至15wt%、甚至更优选从4wt%至12wt%、还甚至更优选从5wt%至11wt%、最优选从6wt%至11wt%。

[0264] 项目35.根据项目31至34中任一项所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体包含1.60或更大、优选1.65或更大、优选1.67或更大、更优选1.68或更大的Ca/P摩尔比。

[0265] 项目36.根据项目31至35中任一项所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体包含大于该贫钙羟基磷灰石Ca/P摩尔比的Ca/P摩尔比。

[0266] 项目37.根据项目31至36中任一项所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体包含至少65wt%、优选至少70wt%、更优选至少75wt%、还更优选至少80wt%、还最优选至少85wt%的贫钙羟基磷灰石,

[0267] 项目38.根据项目31至37中任一项所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体包含最多99wt%、优选最多98wt%、更优选最多97wt%、还更优选最多95wt%、甚至更优选最多93wt%、最优选最多91wt%的贫钙羟基磷灰石。

[0268] 项目39.根据项目31至38中任一项所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体具有在200℃下热处理后测量的至少120m²/g和/或最多160m²/g的BET比表面积。

[0269] 项目40.根据项目31至39中任一项所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体具有在400℃下热处理后测量的至少60m²/g和/或最多100m²/g的BET比表面积。

[0270] 项目41.根据项目31至40中任一项所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体具有在600℃下热处理后测量的至少20m²/g和/或最多40m²/g的BET比表面积。

[0271] 项目42.根据项目31至41中任一项所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体具有在200℃下热处理后测量的至少0.55cm³/g、优选至少0.55cm³/g和/或最多1.0cm³/g、优选最多0.95cm³/g的孔体积。

[0272] 项目43.根据项目31至42中任一项所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体具有在400℃下热处理后测量的至少0.50cm³/g、优选至少0.60cm³/g和/或最多1cm³/g的孔体积。

[0273] 项目44.根据项目31至43中任一项所述的多孔材料或载体,该多孔材料或载体具有在600℃下热处理后测量的至少0.42cm³/g、优选至少0.44cm³/g和/或最多0.8cm³/g、优选最多0.75cm³/g的孔体积。

[0274] 项目45.一种用于催化还原NO_x化合物的催化剂组合物,该催化剂组合物包含沉积在如项目31至44中任一项所述的多孔材料或载体上的活性催化剂组分,其中所述活性催化剂组分包含铜、氧化铜、或其组合。

[0275] 项目46.根据前述项目45中任一项所述的用于催化还原NO_x化合物的催化剂组合物,根据该催化剂组合物的活性催化剂组分包含

[0276] -至少0.1wt%、优选至少0.5wt%、更优选至少1.0wt%、最优选至少1.5wt%的铜、氧化铜、或其组合;

[0277] 和/或

[0278] -最多15wt%、优选最多、更优选最多13wt%、还更优选最多12wt%、最优选最多11wt%的铜、氧化铜、或其组合。

[0279] 项目47.根据项目45-46中任一项所述的用于催化还原 NO_x 化合物的催化剂组合物,根据该催化剂组合物的活性催化剂组分通过离子交换沉积在多孔载体上。

[0280] 项目48.根据项目45-47中任一项所述的用于催化还原 NO_x 化合物的催化剂组合物,根据该催化剂组合物的活性催化剂组分使用选自下组的铜前体沉积在多孔载体上,该组由以下组成:硝酸铜、乙酸铜、氯化铜、乙酰丙酮铜、及其任何混合物。

[0281] 项目49.根据项目45-48中任一项所述的用于催化还原 NO_x 化合物的催化剂组合物,在用作催化剂之前,使用从105℃至500℃的温度使其经受热处理。

[0282] 项目50.根据项目45-49中任一项所述的用于催化还原 NO_x 化合物的催化剂组合物,在用作催化还原 NO_x 化合物的催化剂之前,未使用大于200℃的温度使其经受热处理。

[0283] 项目51.根据项目45-50中任一项所述的用于催化还原 NO_x 化合物的催化剂组合物,其中该催化剂组合物具有在400℃下煅烧后测量的至少 $65\text{m}^2/\text{g}$ 和/或最多 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。

[0284] 项目52.根据项目45-51中任一项所述的用于催化还原 NO_x 化合物的催化剂组合物,其中该催化剂组合物具有在400℃下煅烧后测量的以下孔体积:

[0285] -至少 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 、优选至少 $0.41\text{cm}^3/\text{g}$ 、和/或

[0286] -最多 $1.1\text{cm}^3/\text{g}$ 、优选最多 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、更优选最多 $0.9\text{cm}^3/\text{g}$ 、最优选最多 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0287] 项目53.根据项目45-52中任一项所述的用于催化还原 NO_x 化合物的催化剂组合物,该催化剂组合物具有微孔和中孔形态。

[0288] 项目54.根据项目45-53中任一项所述的用于催化还原 NO_x 化合物的催化剂组合物,其中该催化剂组合物具在400℃下煅烧后测量的至少5nm、或至少7nm、和/或最多30nm、或最多25nm的平均孔半径,优选地其中这些平均孔半径由Gurvitch规则确定: $r_p = 2 (V_p / \text{SBET})^{1/3}$,其中 V_p 是以 cm^3/g 为单位的孔体积,SBET是以 m^2/g 为单位的BET表面积,并且该孔半径以nm为单位。

[0289] 项目55.一种用于催化还原 NO_x 化合物的催化剂组合物,该催化剂组合物包含沉积在根据项目17至26或项目30中任一项所述的磷酸钙多孔载体或者根据项目28或29所述的粉状固体(D")的颗粒上的活性催化剂组分,其中该活性催化剂组分包含铜、氧化铜、或其组合。

[0290] 项目56.一种用于处理含有氮氧化物(NO_x)的废气流的方法,所述气流源自燃烧过程,其中将氨源注入废气流;并且其中使根据项目45-55中任一项所述的催化剂组合物在至少100℃并且优选最多600℃的温度下与含有氨的废气流接触,以在 O_2 存在下进行通过 NH_3 将 NO_x 的至少一部分还原为 N_2 和水。

[0291] 项目57.根据项目56所述的方法,其中该废气流温度是:

[0292] -至少105℃、或至少120℃、或至少150℃、或至少180℃、或至少200℃;和/或

[0293] -最多550℃、或最多500℃、或最多450℃、或最多400℃、或最多350℃、或最多325℃、或最多300℃。

[0294] 项目58.根据项目56或57所述的方法,其中将该催化剂组合物以干燥粉末注入或

催化剂浆料的半干燥注入的形式注入废气流中。

[0295] 在此引用的所有专利和公开物的披露内容通过引用并入本申请,其程度为它们为在此提出的那些提供了示例性、程序的或其他详细补充。

[0296] 如对于本领域技术人员将是清楚的,可以在不背离本发明的精神和范围的情况下对其作出许多修改和变化。本文描述的特定实施例仅作为实例提供,并且本发明仅受随附权利要求书以及有此类权利要求书权利的等同物的范围所限制。

[0297] 如果通过引用并入本申请的任何专利、专利申请以及公开物的披露内容与本说明书相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,那么本说明书应该优先。

[0298] 每一项权利要求都作为本发明的实施例结合到本说明书之中。因此,权利要求书是进一步的说明并且是对本发明的优选实施例的附加。

[0299] 虽然已显示出并描述了本发明的优选实施例,但是本领域的技术人员可在不背离本发明的精神或传授内容的情况下对其进行修改。在此描述的这些实施例只是示例性的且是非限制性的。系统及方法的多种变化及修改是可能的并且是在本发明的范围之内。

[0300] 因此,保护范围并不受本说明书以及以下列出的实例所限制,而是仅受跟随的权利要求书所限制,该范围包括该权利要求书的主题的所有等效物。

[0301] 已经对本发明概括地进行了说明,作为本发明的具体实施例并且为了证实其实施和优点而给出了以下实例。应理解的是这些实例是以说明的方式给出而不旨在以任何方式限制本说明书或之后跟随的权利要求书。

[0302] 实例

[0303] 实例1-用作催化剂载体的磷酸钙多孔材料的制备

[0304] 在该实例中,在与W0 2015/173437专利申请的实例1(特别是在实例1b和1c中)中所述相似的条件制备标记为S12、S14、S16的三种磷酸钙(Ca/P)载体。条件的差异解释如下。在合成后,对载体样品进行过滤,并使这些湿样品经受若干次分析。

[0305] 在与W0 2015/173437的实例1b相似的条件制备磷酸钙(Ca/P)载体S12。在带有挡板的200升反应器中,将石灰石分散在20℃-25℃下的水中。对于第一步,然后将H₃PO₄(75%)加入到该悬浮液中,并使用双4叶片叶轮以390rpm搅拌混合物。在加入酸结束时,将混合物加热至约50℃,并加入25wt%的Ca(OH)₂悬浮液以将悬浮液的pH保持在8-8.8下以用于第二步骤。反应时间是140分钟。在反应时间之后,以第一步骤中使用的搅拌速度一半的速度连续搅拌悬浮液,以使其冷却至20℃-25℃。在水性悬浮液(B)中的固体悬浮液的最终密度是按重量计18%(对于水性悬浮液的总重量报告的固体重量)。

[0306] 在与W0 2015/173437的实例1c相似的条件制备磷酸钙(Ca/P)载体S14。在5升反应器(没有挡板)中,将石灰石分散在20℃-25℃下的水中。对于第一步,然后将H₃PO₄(75%)加入到该悬浮液中,并使用4叶片叶轮以700rpm搅拌混合物。在加入酸结束时,将混合物加热至约50℃,并加入25wt%的Ca(OH)₂悬浮液以将悬浮液的pH保持在8.2-8.7下以用于第二步骤。反应时间是145分钟。在反应时间之后,以第一步骤中使用的搅拌速度一半的速度连续搅拌悬浮液,以使其冷却至20℃-25℃。在水性悬浮液(B)中的固体悬浮液的最终密度是按重量计5%(对于水性悬浮液的总重量报告的固体重量)。

[0307] 在与W0 2015/173437的实例1b相似的条件制备磷酸钙(Ca/P)载体S16。在5升反应器(没有挡板)中,将石灰石分散在20℃-25℃下的水中。对于第一步,然后将H₃PO₄(75%)

加入到该悬浮液中,并使用双4叶片叶轮以320rpm搅拌混合物。在加入酸结束时,将混合物加热至约50℃,并加入25wt%的Ca(OH)₂悬浮液以将悬浮液的pH保持在8.1-8.9下以用于第二步骤。反应时间是175分钟。在反应时间之后,以第一步骤中使用的搅拌速度一半的速度连续搅拌悬浮液,以使其冷却至20℃-25℃。在水性悬浮液(B)中的固体悬浮液的最终密度是按重量计18%(对于水性悬浮液的总重量报告的固体重量)。

[0308] 1a.载体样品S12、S14、S16干燥后的孔隙度和粒径

[0309] 在110℃的真空下热处理过夜(约16小时)后,测定孔隙度特征。通过气体吸附在Micromeritics ASAP2020机器上测定BET比表面积。在分析之前,在真空下在110℃预处理这些样品(0.7至1g)直到实现4-5μbar的稳定真空。根据ISO 9277经由体积法,在77°K下使用氮气作为吸附气体进行测量:2010标准(通过气体吸附-BET法测定固体的比表面积)。在从约0.05至0.20变化的相对压力(P/P₀)范围内计算BET比表面积。

[0310] 还测量了平均粒径D50。平均直径D50是这样的直径:使得按重量计50%的颗粒具有低于所述值的直径。在Beckman Coulter LS 230激光衍射粒度分析仪(具有750nm波长的激光)上并且基于夫琅和费(Fraunhofer)衍射理论(大于10μm的颗粒)和米氏(Mie)散射理论(小于10μm的颗粒)使用尺寸分布计算对于悬浮在水中的颗粒进行粒径测量,这些颗粒被看作是球形的。

[0311] 结果可以在表1中找到。

[0312] 表1

[0313]	样品号	BET* (m ² /g)	平均孔体积 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)	D50 (μm)
	S12	166	0.45	8.9	26
	S14	181	0.59	9.5	21
	S16	166	0.56	9	73

[0314] *在110℃下真空热处理过夜后

[0315] 1b.载体样品S12、S14、S16的热处理(200℃-600℃)

[0316] 在若干温度(从200℃至600℃)下对三种载体样品进行8小时的老化,以便观察样品作为温度的函数的形态变化,以检查其热稳定性。含有羟基磷灰石的载体将需要在宽温度范围(高达600℃)下工作,以有效地支持deNO_x催化剂。

[0317] 方法描述:

[0318] 将10g左右载体样品(S12、S14、和S16)放入陶瓷坩埚中并放入电炉(德国纳博热,具有温度/时间控制器B-180)中。热处理在以下温度程序下在空气气氛中进行:以1℃/min从室温至最终温度,并将最终温度保持8小时的限定时间。所得样品已标记有代码,该代码指示处理的温度和时间(SXX/温度/时间):S12/200/8、S12/400/8、S12/600/8;S14/200/8、S14/400/8、S14/600/8、和S16/200/8、S16/400/8、S16/600/8。

[0319] 比表面积(通过线性BET方程计算)和孔隙度(孔体积、孔径和孔径分布)已经通过在-196℃下使用意大利Sorpotomatic 1900仪器上的表面积自动分析仪收集的N₂吸附/解吸等温线确定。从获得的线的斜率和截距,计算了单层(V_M)中吸附在表面上的N₂体积和CBET常数。

[0320] 通过Barrett Joyner-Halenda (BJH) 模型方程从收集的等温线的解吸分支计算孔

径分布 (PSD), 并且通过经典的Gurvitch规则计算平均孔径 ($r_{av,p}$, 孔半径, 以nm或Å为单位):

$$[0321] \quad r_{av,p}(\text{Å}) = (2V_p/S_{BET}) 10^4$$

$$[0322] \quad r_{av,p}(\text{nm}) = (2V_p/S_{BET}) 10^3$$

[0323] 其中 V_p 是以 cm^3/g 为单位的孔体积, S_{BET} 是以 m^2/g 为单位的BET表面积,并且该孔半径以Å或nm为单位($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$)。

[0324] 在分析之前,湿羟基磷灰石样品和热处理样品(从0.15至0.30g)已经在150℃的真空下除气了4小时。

[0325] 根据所获得结果(吸附-解吸等温线和孔径分布),S12和S14两种样品的形态随温度变化。这是一种预期现象:在(几乎)所有固体上观察到固体随温度烧结。

[0326] 烧结导致表面损失、孔体积减小和孔径减小。具体地,小孔消失且大孔隙度出现。新的孔隙度也可能与颗粒间空隙有关。这是由于孔体积减小,导致固体颗粒之间形成较大的体积(空隙)。

[0327] 关于S12和S14载体样品,表面积值从表面积的平均值 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右开始,并且然后在600℃下热处理后降低至 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 的值。两种样品的孔径分布集中在孔半径的2-3nm左右(对于低处理温度),并且其对于高处理温度而增加并变得非常宽。

[0328] 关于S16载体样品,从 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 的平均表面积值开始,在600℃下热处理后观察到 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 的值。该样品的PSD集中在孔半径的2nm左右(对于低处理温度),并且其对于高处理温度而增加并变得非常宽。

[0329] 从S12和S14的200℃热处理开始,可以观察到几乎线性下降趋势,而S16则遵循不同的趋势。在从200℃至400℃的温度范围内,S16的表面积减小受到限制,孔体积损失也受到限制(参见表2)。

[0330]

表 2

	温度 (°C)	样品	VM (Ncm ³ /g)	CBET	BET ^b	孔体积 ^c (cm ³ /g)	孔半径 ^d (nm)	平均孔半径 ^e (nm)	PSD (A)
S12	110 ^a				166 ^a				
	200	S12/200/8	25.88	-138	112.6	0.814	2-; 2.5	14	宽
	400	S12/400/8	15.50	-65.4	67.5	0.636	1.5; 4	19	非常宽
	600	S12/600/8	4.583	-31.5	20	0.441	2.5; 11	44	极其宽
S14	110 ^a				177				
	200	S14/200/8	31.28	-223	136.2	0.560	2; 3.5	8	宽
	400	S14/400/8	20.04	-128	87.3	0.992	1.5; 5; 8	23	非常宽
	600	S14/600/8	5.710	-38.8	24.9	0.512	2; 11	40	极其宽
S16	110 ^a				162				
	200	S16/200/8	27.50	-171	120	0.9	1.5; 2.5	15	宽
	400	S16/400/8	21.30	-110	92.8	0.690	1.5; 5	15	非常宽
	600	S16/600/8	6.88	-34.7	30	0.705	2; 18	47	极其宽

a: 在 110°C 下真空热处理过夜后确定 (参见 1a 节)

b: 由 2 个参数 BET 方程确定

c: 在 P/P° = 0.999 下确定

d: 从 PSD 观察 (通过 BJH 模型从等温线的解吸分支)

e: 从 Gurvich 规则确定: $rp \text{ (nm)} = (2 Vp/SBET) \cdot 10^3$ 其中 Vp 以 cm^3/g 为单位且 $SBET$ 以 m^2/g 为单位

[0331] 1c. 水含量的评估

[0332] 已经在陶瓷坩埚中对湿载体样品 (S12、S14、和S16) 进行了称重 (在分析天平上精

确到约10g)。将坩埚在静态干燥空气气氛中放入烘箱(德国贺利氏仪器(Heraeus Instruments)公司,vacutherm.)中在120℃下过夜(约16h)。在干燥器中冷却至室温后,在分析天平上再次称重坩埚。

[0333] 获得了对应于水解吸的以下质量损失并且如表3所示。

[0334] 1d.通过TGA/DTGA进行的温度程序化水解吸

[0335] 将湿样品(S12、S14、和S16)放在热天平的板上(约15mg)。TGA 7PerkinElmer热分析仪上的以下三步程序完全在N₂流动下完成:i)在35℃下的等温步骤2min;ii)以受控速率(10℃/min)从35℃加热至800℃;iii)从800℃冷却至50℃。通过以用于该分析的相同加热速率(b)测量高纯度参考材料(铝、镍、珀克合金、和铁:TC分别为163℃、354℃、596℃、和780℃)的居里转变(TC)来进行温度校准。对每个样品进行三次分析,以检查所获得结果的再现性。

[0336] 温度区间35℃-800℃中解吸的总水量在表3中示出。确定的值与在120℃下处理后的简单质量测定评估的值一致(参见段落:1c.水含量的评估)。这表明样品中不含有源自合成方法的任何杂质。

[0337] 1e.水解吸的温度:

[0338] 水解吸开始于几乎室温或稍高(在TGA分析开始时,35℃),并且结束于以下温度:对于S12、S14、和S16分别是105℃、112℃、和103℃(通过在DTGA曲线上计算解吸过程结束进行评估)。在以下温度(T_{max})下观察到的最大水解吸速率在表3中示出。在失水现象发生后,从记录的热重曲线中未观察到高温下的任何其他解吸事件。

[0339] 表3

[0340]

样品号	<i>1c</i> 水解吸	<i>1d - TGA/DTGA</i> 35℃-800℃下水解 吸的总量	<i>1e - TGA/DTGA</i> <i>T</i> _{max} (°C) 最大水解吸 速率
S12	47.9 ± 0.33%	46.95 ± 0.57%	80.9 ± 1.6℃
S14	48.8 ± 0.03%	51.29 ± 0.06%	82.6 ± 1.2℃

[0341]

S16	51.2 ± 0.13%	51.60 ± 0.50%	81.6 ± 2.8℃。
-----	--------------	---------------	--------------

[0342] 实例2-载体组合物的特征

[0343] 在该实例中,在与W0 2015/173437专利申请的实例1中所述相似的条件制备标记为S97的磷酸钙(Ca/P)载体。将样品在105℃下的干燥烘箱中干燥48h。以下所有分析均在干燥样品上进行。

[0344] 确定了该载体的组合物。

[0345] 由以下技术计算碳酸钙(CaCO₃)浓度。Orsat气体分析仪是一种装置,其中各种气体(在这种情况下为CO₂)可以通过使它们通过一系列预选的化学溶液而被选择性地吸收。该装置主要由校准的水套式气体滴定管组成,该滴定管含有微酸化的NaCl盐水和痕量的颜色指示剂(甲基橙)。该滴定管通过玻璃毛细管连接到含有吸收CO₂气体的4M氢氧化钠溶液的吸收瓶。通过酸化和加热样品,碳酸盐作为CO₂气体被释放。在NaOH溶液中吸收之前和之

后读取滴定管中的气体体积。体积差异对应于从样品中释放的CO₂。根据CO₂的体积计算碳酸盐的量,考虑滴定管的水套中水的温度以及大气压。

[0346] 使用指示性钙电极(离子选择性电极Ca²⁺电极Metrohm 6.0508.110)和Ag/AgCl参比电极(Metrohm 6.0726.100),通过使用EDTA溶液的电位滴定测定总钙浓度。在滴定期间,可以使用电子伏特计来检测两个电极之间的电势变化。滴定的等当点对应于当所有Ca通过EDTA络合时观察到的电压跳跃。指示性钙电极检测游离(未络合)钙的消失。滴定仪是Metrohm 799 GPT Titrino。

[0347] 将电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)用于测定P和次要元素Mg和Si。由Mg浓度(通过ICP-OES测量)计算碳酸镁(MgCO₃)浓度。由Si浓度(通过ICP-OES测量)计算二氧化硅(SiO₂)浓度。

[0348] 在300℃下热解吸后,通过比色法Karl-Fischer滴定测定水含量。将样品在专用管式炉中加热以进行KF分析,并且用干燥的氩气流将解吸的水吹扫到比色法滴定池中,该滴定池含有比色法Karl Fischer试剂(甲醇、二乙醇胺、二氧化硫、咪唑和咪唑碘盐)。

[0349] 通过以下方式由Ca和P浓度计算羟基磷灰石浓度:

[0350] • 由总%Ca浓度(通过使用EDTA溶液的电位滴定测定)减去已经分配给CaCO₃的钙计算分配给羟基磷灰石的摩尔Ca浓度:8.22mol/kg

[0351] • 由总%P浓度(通过ICP-OES测量)计算分配给羟基磷灰石的摩尔P浓度:5.19mol/kg

[0352] • 然后由分配给羟基磷灰石的这些摩尔Ca和P浓度计算羟基磷灰石中的摩尔Ca/P比。羟基磷灰石的估计摩尔Ca/P比是1.58,而羟基磷灰石(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)的理论Ca/P是1.67。摩尔Ca/P比在1.50与1.67之间的羟基磷灰石是具有以下化学式的贫钙羟基磷灰石(CDA)

[0353] Ca_{10-x}(HPO₄)_x(PO₄)_{6-x}(OH)_{2-x}。

[0354] • x由摩尔Ca/P比计算: $x=10-6*Ca/P=0.503$ 。

[0355] • 因此,贫钙羟基磷灰石的确切化学式与理论羟基磷灰石化学式略有不同:Ca_{4.497}(HPO₄)_{0.503}(PO₄)_{5.497}(OH)_{1.497},摩尔质量为976.41g/mol。

[0356] 下表4总结了载体样品S97的以wt%为单位的估计组合物。由于与所应用的每种分析方法相关的实验不确定性,上表中化合物的总和略低于100%。该载体不含碳。

[0357] 表4

组分	浓度, 以 wt% 为单位
(贫钙) 羟基磷灰石-Ca/P 摩尔比 = 1.58	84.5
碳酸钙	9.1
水	3.7
碳酸镁	0.8
二氧化硅	0.3
总计	98.4

[0358]

[0359] 通过pH测定证明不存在氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)：

[0360] 该载体不含氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)。通过制备稀释的样品悬浮液并通过测量上清液的pH来证明不存在来自氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)的可溶性氢氧化物。羟基磷灰石极不溶于水($K_{\text{sp}} = 6.8 \times 10^{-37}$)，来自磷灰石分子的 OH^- 对pH没有贡献。碳酸钙也是非常不溶的(在25℃下13mg/l)，而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在20℃下可溶直至1.6–1.7g/l。如果样品溶液的pH低于7，则该样品不能含有任何 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。为了证明在样品含有0.1%的氢氧化钙的情况下pH将是什么，还在掺有0.1%氢氧化钙的样品溶液中测量pH。pH电极是校准的Aquatrode Plus，具有Pt 1000温度传感器(Metrohm 6.0257.000)。

[0361] o样品溶液：使5g样品在约20℃下与脱气的超纯水接触10min，同时搅拌液体。然后将悬浮液离心。在溶液中的该浓度的样品中，原始固体样品中高达1.6%的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将仍然是可溶的。然后将等份的上清液稀释约3次并测量pH。

[0362] o使掺有0.1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的样品溶液：5g样品+0.005g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与脱气的超纯水接触10min，同时搅拌液体。然后将悬浮液离心。然后将等份的上清液稀释约3次并测量pH。

[0363] 样品溶液的pH是6.3。由于没有碱度，因此该样品中没有氢氧化钙。掺有0.1%氢氧化钙的样品的pH是7.5。结论是该载体材料不含氢氧化钙。

[0364] 实例3-催化剂的制备

[0365] 制备的催化剂样品用代码鉴定；在该代码中存在Cu wt. % (X)、使用的制备方法(I：浸渍或E：离子交换)、使用的铜前体(Ac：乙酸盐或Acac：乙酰丙酮化物或NO：硝酸盐或Cl：氯化物)和载体样品(如实例1中使用的S16)。

[0366] 3a-通过浸渍进行的催化剂制备的实例

[0367] 催化剂 $\text{Cu}_2\text{IAcac}/\text{S16}$ ：

[0368] 在120℃下将载体样品S16干燥16h=6.0549g。

[0369] 将0.5042g Cu (Acac) 溶解于150ml水-异丙醇混合物(1:1) (非澄清溶液)中，以达到0.016M的摩尔浓度，并与载体样品接触。

[0370] 1°步骤：通过使用旋转蒸发器和滴液漏斗，通过滴加Cu溶液和蒸发溶剂(将热水保持在60℃下)的交替循环在S16表面上沉积Cu。该操作持续了6小时。

[0371] 2°步骤：在120℃下在大气压于烘箱中干燥浸渍粉末16小时。

[0372] 3°步骤：煅烧：1℃/min高达450℃，保持4小时。

[0373] 以1.98Cu wt. %的Cu含量获得5.151g催化剂样品。

[0374] 催化剂 $\text{Cu}_2\text{IAc}/\text{S16}$ ：

[0375] 在120℃下将载体样品S16干燥16小时=6.049g。将0.4060g Cu (Ac) 溶解于20ml水中，以达到0.108M的摩尔浓度，并与载体样品接触。

[0376] 1°步骤：通过使用旋转蒸发器和滴液漏斗，通过滴加Cu溶液和蒸发水(将热水保持在80℃下)的交替循环在S16表面上沉积Cu。该操作持续了约4–5小时。

[0377] 2°步骤：在120℃下在大气压于烘箱中干燥浸渍粉末16小时。

[0378] 3°步骤：煅烧：1℃/min高达450℃，保持4小时。以2.089Cu wt. %的Cu含量获得5.286g催化剂样品。

[0379] 3.b通过离子交换进行的催化剂制备的实例

[0380] 催化剂 $\text{Cu}_8\text{EAc}/\text{S16}$

- [0381] 将载体S16在120℃下干燥16h=5.9819g
- [0382] 将Cu (Ac) :2.4837g溶解于250ml水中,以达到0.0497M的摩尔浓度。
- [0383] 1°步骤:在40℃ (pH=7) 下的强磁力搅拌下,向Cu (Ac) 澄清溶液中加入S16粉末,该操作持续了20小时。
- [0384] 2°步骤:在中等真空 (约15毫巴) 下通过过滤从该溶液分离固体;测量滤液水的吸光度,以计算残余Cu (Ac) 浓度。
- [0385] 3°步骤:用热水 (40℃) 进行洗涤循环,直至获得不含任何Cu (Ac) 量的澄清水。
- [0386] 4°步骤:在120℃下在大气压于烘箱中干燥交换粉末16小时
- [0387] 5°步骤:煅烧,1℃/min高达450℃,保持4小时。
- [0388] 获得催化剂样品g=5.546 (8.23Cu wt.%)
- [0389] 使用乙酸铜作为Cu前体,通过离子交换1.5wt%、3wt%、6wt%和11wt%以相似方式制备了四种更多的催化剂,并鉴定为Cu1.5EAc/S16、Cu3EAc/S16、Cu6EAc/S16、Cu11EAc/S16。
- [0390] 催化剂Cu6ENO/S16 (干燥的;未煅烧的)
- [0391] 将载体:S16在120℃下干燥16小时=5.123g
- [0392] 将Cu (NO₃)₂:1.141g溶解于250ml水中,以达到0.024M的摩尔浓度。
- [0393] 1°步骤:在40℃ (pH=7) 下的强磁力搅拌下,向Cu (NO₃)₂澄清溶液中加入S16粉末,该操作持续了20小时。
- [0394] 2°步骤:在中等真空 (约15毫巴) 下通过过滤从该溶液分离固体;测量滤液的吸光度,以计算残余Cu (NO₃)₂浓度。
- [0395] 3°步骤:用热水 (40℃) 进行洗涤循环,直至获得澄清水
- [0396] 4°步骤:在120℃下在大气压于烘箱中干燥交换粉末16小时
- [0397] 获得催化剂样品g=5.075 (6.59Cu wt.%)
- [0398] 实例4-催化剂的SCR测试
- [0399] 4a. 装载入SCR反应器中的催化剂的制备。
- [0400] 连续流反应器是选择性催化反应系统的一部分。当使用这种流动反应器时,必须将催化剂样品作为具有给定粒径的晶粒放入内部;将固体以粉末形式放置将导致高压损失,从而导致气体混合物进料时流体动力学不正确。必须选择晶粒尺寸,以确保气体混合物不存在扩散极限 (外部和内部扩散) 和适合的流体动力学。
- [0401] 由于这个原因,将有待测试的催化剂样品压制、粉碎并筛成粒径为45-60目 (分别为0.354mm-0.250mm) 的颗粒。实现此类颗粒的程序并不简单,因为必须通过实验找到正确的压力,以便获得稳定的催化剂晶粒粒径,以承受机械冲击;在反应过程中,晶粒不应随着时间的推移而失去粉末。
- [0402] 对于测试SCR反应的基于羟基磷灰石的Cu催化剂样品,通过将置于3吨下的两个钢盘之间的每个粉末样品压制30秒来获得晶粒。然后将呈压实圆盘 (厚度为几毫米) 形式的所得样品粉碎,并在两个粒径为45和60目 (分别为0.354mm-0.250mm) 的筛子之间进行筛分。
- [0403] 4b. NH₃-SCR反应实验程序。
- [0404] 在配备有一组质量流量控制器 (Bronkhorst、Hi-Tec和Brooks仪器)、管式立式电烘箱 (最高温度1000℃)、玻璃管状催化微量反应器 (具有5mm内径)、和在线FTIR分光光度计

(具有DTGS检测器的Bio-Rad)的连续反应管线中进行SCR反应的测试,用于定性和定量测定进料和排出的气态物质。

[0405] 将筛分成0.35-0.25mm粒径的颗粒并在烘箱中在120℃下干燥过夜的催化剂样品(约0.20g)在120℃下的O₂/He流(20%v/v)下原位预处理30min。

[0406] 典型地,当研究选择为在120℃-400℃范围内的给定温度的催化剂活性时,经由Eurotherm控制器-编程器818型将进料气体混合物的浓度和总流速保持恒定,并且将研究反应的温度保持至少60分钟,以便允许达到稳态条件。

[0407] 典型地,将约500ppm的NO、500ppm的NH₃、和10000ppm的O₂混合制备原料气混合物。在混合后,进料到催化剂床的有效气体混合物还含有NO₂(由NO与O₂之间的气相反应形成):约450ppm NO、50ppm NO₂、500ppm NH₃、和约10000ppm O₂。将气体混合物的总流量保持恒定在6NL/h(对应于0.12s的接触时间)。

[0408] 通过配备有具有2.4m路径长度的多反射气室的FT-IR每180秒监测从反应器中排出的混合物;分辨率,2cm⁻¹;灵敏度,1.5,每180秒扫描92次)以量化试剂种类。连续监测从反应器流出的所有IR活性物质(Gram-Schmidt)的总吸光度作为时间的函数,同时改变反应温度。基于测量的校准因子,从所选择的吸光度线的峰高度量化NO、NO₂、和NH₃以及其他形成的物质(如果有的话)。

[0409] 下表5提供了IR活性物质NO、NO₂、N₂O、NH₃、H₂O的工作波长(cm⁻¹):

[0410] 表5

[0411]

物种	NO	NO ₂	N ₂ O	NH ₃	H ₂ O
----	----	-----------------	------------------	-----------------	------------------

[0412]

IR 工作波长 (cm ⁻¹)	1875.99	1626.40	590	966	1580
--------------------------------	---------	---------	-----	-----	------

[0413] 4c.NH₃-SCR催化测试:使用载体S16/400/8的实验结果

[0414] 作为对照,在120℃-450℃的温度范围内研究基于羟基磷灰石的载体(S16/400/8,在400℃下煅烧8小时)上的NH₃-SCR反应,同时保持进料混合物的浓度和流速相同(也就是说保持接触时间相同)。如第4.a节所述制备样品。将样品在He(20%)中的O₂流下以3NL/h在120℃下预处理30min。进料混合物含有NO、NH₃、O₂,以及由NO+O₂气相形成的NO₂。

[0415] 反应测试的条件:

流动	6 (NL/h)
表面积	92.76 (m ² /g)
催化剂密度	1 (g/ml)
催化剂质量干燥	0.198 (g)
[0416] GHSV	30272 (h ⁻¹)
接触时间 (t1)	3.303E-05 (h)
接触时间 (t2)	119 (g*s/NL)
接触时间 (t3)	2.665 (g*s/mmol)

[0417] 从参与SCR反应的所有物质的浓度值,可以计算催化数据。图1示出了在120℃-450℃的温度范围内,基于羟基磷灰石的载体S16/400/8上NO和NH₃的转化。NO的转化率是15%-20%左右,并且NO₂的转化率高得多(约60%-70%);NO₂的反应性远高于NO。氨在低温(120℃)下吸附后,在200℃-450℃的温度范围内转化率是20%-30%左右。这些观察结果表明,S16/400/8载体样品在NH₃-SCR反应中是惰性的。

[0418] 4d.NH₃-SCR催化测试:在温度范围内使用两种催化剂的实验结果

[0419] 在120℃-400℃的温度范围内,用乙酸铜作为前体(Cu1.5EAc/S16和Cu11EAc/S16)在相同载体S16上通过离子交换制备的两种催化剂上研究NH₃-SCR反应,同时保持进料混合物的浓度和流速相同(也就是说保持接触时间相同)。如第3b节所述制备催化剂样品;其实际Cu含量是1.725wt%Cu和11.14wt%Cu。如第4a节所述制备催化剂样品并将其装载入SCR反应器。将催化剂样品在He(20%v/v)中的O₂流下以3NL/h在120℃下预处理30min。

[0420] 使用Cu1.5EAc/S16的反应测试的条件:

	流动	6.01 (NL/h)
	催化剂密度	1 (g/ml)
	催化剂质量	0.178 (g)
	GHSV	33688 (h ⁻¹)
[0421]	接触时间 (t1)	2.968E-05 (h)
	接触时间 (t2)	107 (g*s/NL)
	接触时间 (t3)	2.395 (g*s/mmol)
	PM _{CuO}	79.55 (g/mol)
	%Cu	1.725
[0422]	使用Cu11EAc/S16的反应测试的条件:	
	流动	6 (NL/h)
	催化剂密度	1 (g/ml)
	催化剂质量	0.212 (g)
[0423]	GHSV	28355 (h ⁻¹)
	接触时间 (t1)	3.527E-05 (h)
	接触时间 (t2)	127 (g*s/NL)
	接触时间 (t3)	2.846 (g*s/mmol)
[0424]	PM _{CuO}	79.55 (g/mol)
	%Cu	11.14

[0425] 图2和图3提供了在基于羟基磷灰石的Cu催化剂上,作为反应温度函数的NO和NH₃转化百分比以及N₂产生百分比:分别为Cu1.5EAc/S16和Cu11EAc/S16,在120℃-400℃的温度范围内。

[0426] 对于Cu11EAc/S16:NO的转化率在250℃下达到最大值(约36%)。N₂的产生大大高于NO转化率,因为N₂可以由通过NH₃进行的NO还原反应和通过O₂进行的NH₃氧化反应两者形

成。在反应的高温下, N_2 的产生减少, 因为其他物质 (N_2O 、 NO 、和 NO_2) 是由通过 O_2 进行的 NH_3 氧化形成的。

[0427] 对于 $Cu1.5EAc/S16:NO$ 的转化率没有明显的增加趋势, 在高达 $200^\circ C$ 时可检测到一定程度的转化率增加并且然后其维持在相似的值上; 在最高反应温度下, NO 转化率增加, 可能是由于由通过 O_2 进行的 NH_3 氧化形成 NO 。氨转化率从 $275^\circ C$ 开始达到 100% 。

[0428] 结果发现, 描述 N_2 随温度产生的曲线对于 $Cu1.5EAc/S16$ 是有意义的, 因为它在不同的温度范围内随着不同的斜率不断增加。在低反应温度下, N_2 形成随高斜率增加, 然后 N_2 形成相当稳定, 并且在最高温度下, 其具有新的斜率增加。该趋势表明, 在低温下, N_2 来自于 NO 还原并且在最高温度下, N_2 来自通过 O_2 进行的 NH_3 氧化。

[0429] 在这种较低负载催化剂上, 通过氧气进行的氨氧化的竞争反应似乎不太活跃, 并且没有观察到高度氧化的产物如 N_2O 和 NO_2 , 这与用高得多的 Cu 负载催化剂 $Cu11EAc/S16$ 观察到的相反。

[0430] 似乎基于羟基磷灰石的载体 (此处为 $S16$) 上的铜负载可以改变两种反应的选择性: 通过 NO 进行的 NH_3 氧化, 其中形成 N_2 (参见反应 I) 和通过 O_2 进行的 NH_3 的各种氧化反应, 其中形成 NO 、 N_2O 、 N_2 (参见反应 V、VI、VII)。

[0431] 4e. NH_3 -SCR 催化测试: 使用铜交换的催化剂的实验结果

[0432] 从不同的 Cu 前体和不同的 Cu 浓度 ($1.7 < Cu (wt. \%) < 11.1$) 开始, 通过离子交换制备了七种不同 $Cu (II)$ 浓度下的铜催化剂: 五种用乙酸铜作为前体制成的催化剂 ($1.7 < Cu (wt. \%) < 11.1$), 标记为 $Cu1.5EAc/S16$ 、 $Cu3EAc/S16$ 、 $Cu6EAc/S16$ 、 $Cu8EAc/S16$ 、和 $Cu11.2EAc/S16$, 其中它们的实际 Cu 负载量是 $1.725 wt\% Cu$ 、 $2.761 wt\% Cu$ 、 $6.041 wt\% Cu$ 、 $8.228 wt\% Cu$ 、和 $11.14 wt\% Cu$; 一种用硝酸铜 ($6.59 Cu (wt. \%) Cu$) 制成的催化剂, 标记为 $Cu6EN0/S16$; 以及一种用氯化铜 ($6.09 wt. \% Cu$) 制成的催化剂, 标记为 $Cu6EC1/S16$ 。在它们的制备中, 将这些催化剂在 $400^\circ C$ 下煅烧。

[0433] 进行铜催化剂上的 N_2 吸附和解吸等温线 (在 $-196^\circ C$ 下) 以评估所有催化剂样品的形态学特性。通过用线性 BET 方程解释吸附等温线 (在相对压力的区间中: $0.033 < P/P_o < 0.35$) 来计算比表面积。将孔体积确定为将在 $P/P_o = 0.99$ 下吸附的所有 N_2 气体的量 (cm^3/g) 转化为 N_2 -液体 ($cm^3 liq/g$)。通过用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 模型方程 (开尔文方程的延伸) 解释 N_2 吸附/解吸等温线的解吸分支来确定孔径和孔径分布。通过经典的 Gurvitch 规则计算平均孔径 ($r_{av,p}$, 孔半径, 以 nm 为单位), 该规则假设孔的圆柱形状: $r_{av,p}(\text{\AA}) = (2VP/SBET) 10^4$ 或 $r_{av,p}(nm) = (2VP/SBET) 10^3$ 。在分析之前, 干燥和称重的样品 (约 $0.2g$) 已经在 $150^\circ C$ 的真空下除气了 4 小时。制备的 Cu 交换催化剂的形态特性 (比表面积、孔体积、孔径和孔径分布) 列于表 6 中。

[0434] 表 6: 通过在 $S16$ 上离子交换制备的铜催化剂

[0435]

样品	Cu 前 体	Cu 负 载 Wt%	表面积 ^a (m ² /g)	孔体积 ^b (cm ³ /g)	孔半径 ^c (nm)	平均 孔半径 ^d (nm)
S16			92.7	0.690	-	15
Cu1.5EAc/S16	CuAc	1.72	75.	0.484	1-6	12.5
Cu3EAc/S16	CuAc	2.76	83.5	0.470	2-8	11.2
Cu6EAc/S16	CuAc	6.04	79.1	0.749	2-8	18.9
Cu8EAc/S16	CuAc	8.22	84.1	0.549	2-8	13.1
Cu11EAc/S16	CuAc	11.14	97.4	0.567	2-9	11.6
Cu6ENO/S16 (煅烧的)	CuNO	6.59	81.4	0.312	2-7	7.67
Cu6ENO/S16 (干燥的)	CuNO	6.59	93.4	0.541	2-7	10.8
Cu6ECl/S16	CuCl	6.09	78.3	0.636	-	-

[0436] a由2个参数BET方程确定

[0437] b在P/Po=0.99下确定

[0438] c从PSD观察(通过BJH模型从等温线的解吸分支)

[0439] d从Gurvich规则确定: $r_p(\text{nm}) = (2V_p/\text{SBET}) \cdot 10^3$ 其中 V_p 以 cm^3/g 为单位且SBET以 m^2/g 为单位

[0440] 对于所有这些离子交换的催化剂样品,粒径分布宽;并且材料的形态是微孔和中孔。

[0441] XRD分析显示离子交换的催化剂样品具有与在JCPDS:00-009-0432中发现的羟基磷灰石(HAP)典型XRD图案相匹配的晶体结构。

[0442] 对于Cu交换催化剂,BET表面积包含在 $75\text{--}98\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内;似乎BET值随Cu含量增加,这支持在载体(S16)的外表面处形成CuO纳米聚集体。通常,该表面积值略低于(未负载的)S16载体的表面积值(在 400°C 下煅烧后测得 $92.7\text{m}^2/\text{g}$;平均孔半径为 15nm)。通过增加催化剂上的Cu浓度,没有显著改变计算的BET值。这表明Cu物质在S16载体上的良好分布。对于Cu交换催化剂,孔体积包含在 $0.312\text{--}0.749\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内(与在 400°C 下煅烧后对于载体S16测量的 $0.69\text{cm}^3/\text{g}$ 孔体积相比)。[0443] 在给定温度 250°C 下,在相同载体S16上研究通过离子交换制备的这七种催化剂的 $\text{NH}_3\text{--SCR}$ 反应-保持进料混合物的浓度和流速相同(也就是说保持接触时间相同)。如第4a节所述制备催化剂样品并将其装载入SCR反应器。将催化剂样品在He(20%v/v)中的 O_2 流下以 3NL/h 在 120°C 下预处理30min。[0444] 图4中提供了在给定温度 250°C 下,在7种基于羟基磷灰石的Cu催化剂上以0.82的 $\text{NH}_3:\text{NO}$ 摩尔比获得的 NO_x 转化百分比,其中:[0445] - $\text{NH}_3:\text{NO}$ 摩尔比为0.82,[0446] -接触时间为 $3.01 \cdot 10^{-5}$ 小时,[0447] - O_2 浓度为10,000ppm并且

[0448] -初始NO浓度为约550ppm。

[0449] 图4报道了通过与羟基磷灰石载体上从1.7至11.1wt%Cu的Cu负载离子交换制备的7种Cu催化剂在250℃温度下的DeNO_x活性的比较结果(条件:NO_x=580ppm;NH₃=500ppm;O₂=1%;GHSV=30,000h⁻¹;催化剂=0.2g)。

[0450] 如果使用乙酸铜作为经由离子交换沉积的铜相的前体,则3-6左右wt.%Cu₃EAcS16和Cu₆EAc/S16的Cu含量似乎代表获得活性deNO_x催化剂的最佳Cu浓度。这些催化剂获得了良好的NO转化率(它们在NO_x的NH₃-SCR中具有活性)并且它们没有受到通过O₂进行的NH₃氧化与形成NO、N₂O、N₂(经由反应V、VI、VII)的竞争反应的影响。进一步添加Cu不改善所获得的NO_x转化率。

[0451] 尽管相当令人惊讶的是,与用乙酸铜前体制备的催化剂相比,由Cu(NO₃)₂和CuCl₂前体制备的催化剂(Cu₆EN0/S16、Cu₆EC1/S16)产生高得多的NO_x转化率。可能的是,Cu盐前体的阴离子(NO₃⁻和Cl⁻)和阳离子(Cu²⁺)的双离子性质可以改变羟基磷灰石表面,该表面还包括可以被进入的阴离子取代的PO₄³⁻位点,这可能导致对deNO_x活性产生积极效果。

[0452] 图5报道了通过与羟基磷灰石载体上从1.7至11.1wt%Cu的Cu负载离子交换制备的相同7种Cu催化剂在350℃温度下的DeNO_x活性的比较结果(条件:NO_x=580ppm;NH₃=500ppm;O₂=1%;GHSV=30,000h⁻¹;催化剂=0.2g)。与在250℃下显示的活性相比,通过由乙酸铜离子交换制备的所有Cu催化剂在350℃下显示出活性降低(图4)。这对应于公开文献中报道的绝大部分deNO_x催化剂的典型趋势。由铜盐(硝酸盐、氯化物)前体制备的催化剂(Cu₆EN0/S16和Cu₆EC1/S16)具有高选择性,与在250℃下测量的相比,它们的deNO_x活性在350℃下没有显著降低。

[0453] 4f.NH₃-SCR催化测试:使用铜浸渍的催化剂的实验结果

[0454] 通过从不同的Cu前体和不同的Cu浓度(2.1<Cu(wt.%)<10.1)开始,通过浸渍制备了六种不同Cu(II)浓度下的铜催化剂:四种用乙酸铜制成的催化剂(2.1<Cu(wt.%)<10.1),标记为Cu₂IAC/S16、Cu₆IAC/S16、Cu₈IAC/S16、和Cu₁₀IAC/S16;一种用硝酸铜制成的催化剂(6.1Cu wt.%),标记为Cu₆INO/S16;以及一种用乙酰丙酮铜(2.0wt.%Cu)制成的催化剂,标记为Cu₂IACac/S16。

[0455] 进行铜催化剂上的N₂吸附和解吸等温线(在-196℃下)以评估如上文实例4e中所述的所有催化剂样品的形态学特性。制备的Cu浸渍催化剂的形态特性(比表面积、孔体积、孔径和孔径分布)列于表7中。

[0456] 表7:通过在S16上浸渍制备的铜催化剂

样品	Cu 前 体	Cu 负载 Wt%	表面积 ^a (m ² /g)	孔体积 ^b (cm ³ /g)	孔半径 ^c (nm)	平均	
						孔半径 ^d (nm)	
[0457]	S16		92.7	0.690	-	15	
	Cu2IAc/S16	CuAc	2.09	85.0	0.518	2-8	12.2
	Cu6IAc/S16	CuAc	5.77	73.4	0.784	2-8	21.4
	Cu8IAc/S16	CuAc	7.79	67.8	0.800	-	-
	Cu10IAc/S16	CuAc	10.09	66.2	1.101	-	-
	Cu2IAcac/S16	CuAcac	1.98	76.4	0.702	-	-
	Cu6INO/S16	CuNO	6.10	79.8	0.814	-	-

[0458] a由2个参数BET方程确定

[0459] b在 $P/P_0=0.99$ 下确定

[0460] c从PSD观察(通过BJH模型从等温线的解吸分支)

[0461] d从Gurvich规则确定: $r_p(\text{nm}) = (2V_p/\text{SBET}) \cdot 10^3$ 其中 V_p 以 cm^3/g 为单位且SBET以 m^2/g 为单位

[0462] 对于所有这些浸渍的催化剂样品,粒径分布宽;并且材料的形态是微孔和中孔。

[0463] XRD分析显示浸渍催化剂样品具有与在JCPDS:00-009-0432中发现的羟基磷灰石(HAP)典型XRD图案以及对于CuO JCPDS:048-1548图案发现的XRD图案(来自文献)相匹配的晶体结构。

[0464] 对于Cu浸渍催化剂,BET表面积包含在 $66.2\text{--}85\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,略低于(未负载的)S16载体(在 400°C 下煅烧后测得 $92.7\text{m}^2/\text{g}$)。对于Cu浸渍催化剂,孔体积包含在 $0.52\text{--}1.1\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内(与在 400°C 下煅烧后对于载体S16测量的 $0.69\text{cm}^3/\text{g}$ 孔体积相比)。

[0465] 在 250°C 的温度下,通过在不同Cu浓度下浸渍制备并由各种Cu前体(乙酸铜、硝酸铜、和氯化铜)制备的所有催化剂的 deNO_x 活性比较报告于图6中(条件: $\text{NO}_x=580\text{ppm}$; $\text{NH}_3=500\text{ppm}$; $\text{O}_2=1\%$; $\text{GHSV}=30,000\text{h}^{-1}$; 催化剂 $=0.2\text{g}$)。在这种情况下,在 250°C 下观察到的 NO_x 转化率远高于(70%–80%)通过离子交换制备的催化剂所显示的 NO_x 转化率。催化剂活性完全相同,与Cu负载量和Cu前体的性质无关。

[0466] $\text{Cu}_2\text{IAcac}/\text{S16}$ (由乙酰丙酮化物前体制备的样品)的 deNO_x 活性非常高。该结果令人惊讶,因为由于前体在水和几种有机溶剂中的溶解度问题,载体样品的制备是具有挑战性的。尽管催化剂制备存在一些问题可能导致Cu相在羟基磷灰石载体上不均匀分散,但观察到高 deNO_x 活性(尽管Cu分散可能很差),这表明 NO_x 还原需要在表面上存在 CuO_x 聚集体。

[0467] 图7报道了通过用羟基磷灰石载体上的Cu负载($2.1<\text{Cu}(\text{wt.}\%)<10.1$)浸渍制备的相同5种Cu催化剂在 350°C 温度下的 deNO_x 活性的比较结果。条件: $\text{NO}_x=580\text{ppm}$; $\text{NH}_3=500\text{ppm}$; $\text{O}_2=1\%$; $\text{GHSV}=30,000\text{h}^{-1}$; 催化剂 $=0.2\text{g}$ 。

[0468] 4g. NH_3 -SCR催化测试:催化剂制备方法的影响

[0469] 如以上在第3a和3b节中所述,通过2种不同的Cu沉积方法(离子交换相比于浸渍)制备在S16载体上具有相同Cu负载量的两种催化剂($\text{Cu}_6\text{IAc}/\text{S16}$ 和 $\text{Cu}_6\text{EAc}/\text{S16}$)。针对其 deNO_x 活性将它们进行比较(参见图8)。图8显示,在低温(150°C – 300°C)下,Cu存在是 deNO_x 活性所必需的,并且当使用乙酸铜作为Cu前体时,浸渍似乎是比较离子交换方法更好的制备方法。

[0470] 出于比较的目的,通过在2wt%Cu($\text{Cu}_2\text{EAc}/\text{HCZC}$ 和 $\text{Cu}_2\text{IAc}/\text{HCZC}$)的相似铜负载下的离子交换和浸渍,在菱沸石(“HCZC”)载体上制备的两种催化剂的 deNO_x 活性。在这种情况下,观察到制备方法对所获得催化剂的性能没有太大影响。两种催化剂均在宽温度范围内具有良好的 deNO_x 活性。

[0471] 4h. NH_3 -SCR催化测试:Cu前体对催化剂活性的影响

[0472] 测量 NO_x 转化率作为在一定温度范围(120°C – 400°C)内对于给定的不同铜前体($\text{Cu}_6\text{EAc}/\text{S16}$; $\text{Cu}_6\text{EC1}/\text{S16}$; $\text{Cu}_6\text{ENO}/\text{S16}$)通过离子交换制备的催化剂的反应温度的函数。该数据在图9中示出。

[0473] 图9表明由Cu-乙酸盐、Cu-硝酸盐、和Cu-氯化物制备的催化剂样品之间存在差异。

从硝酸铜和氯化铜前体开始制备的催化剂在deNO_x反应中显示出其催化性能的相似行为。它们的活性均高于在Cu₆EAc/S16 (由Cu-乙酸盐前体制备的催化剂) 上观察到的活性。三种催化剂中最重要的区别在于它们在高温 (>250℃) 下的催化行为: Cu₆EN0/S16和Cu₆EC1/S16保持良好的deNO_x活性, 同时NO_x转化率仅略有下降。结果表明, Cu₆EN0/S16具有最佳活性, 也优于在Cu₆EC1/S16上观察到的活性。

[0474] 从图9可以看出, 似乎用作Cu前体 (Cu氯化物和Cu硝酸盐) 的离子盐产生非常相似的deNO_x活性。

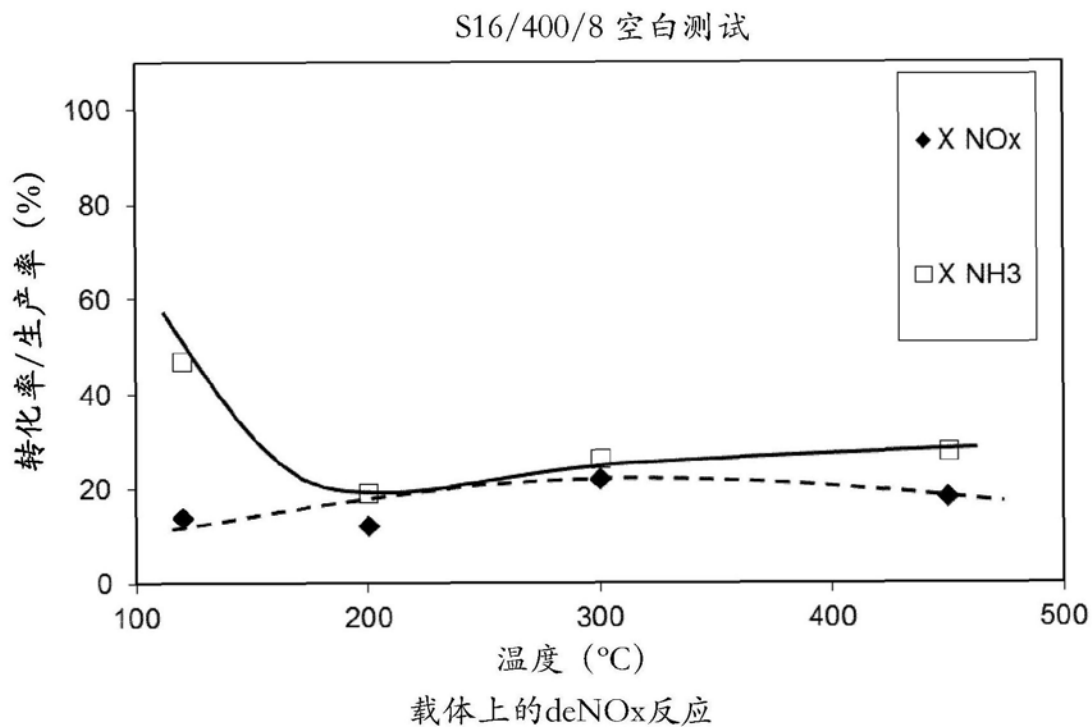


图1

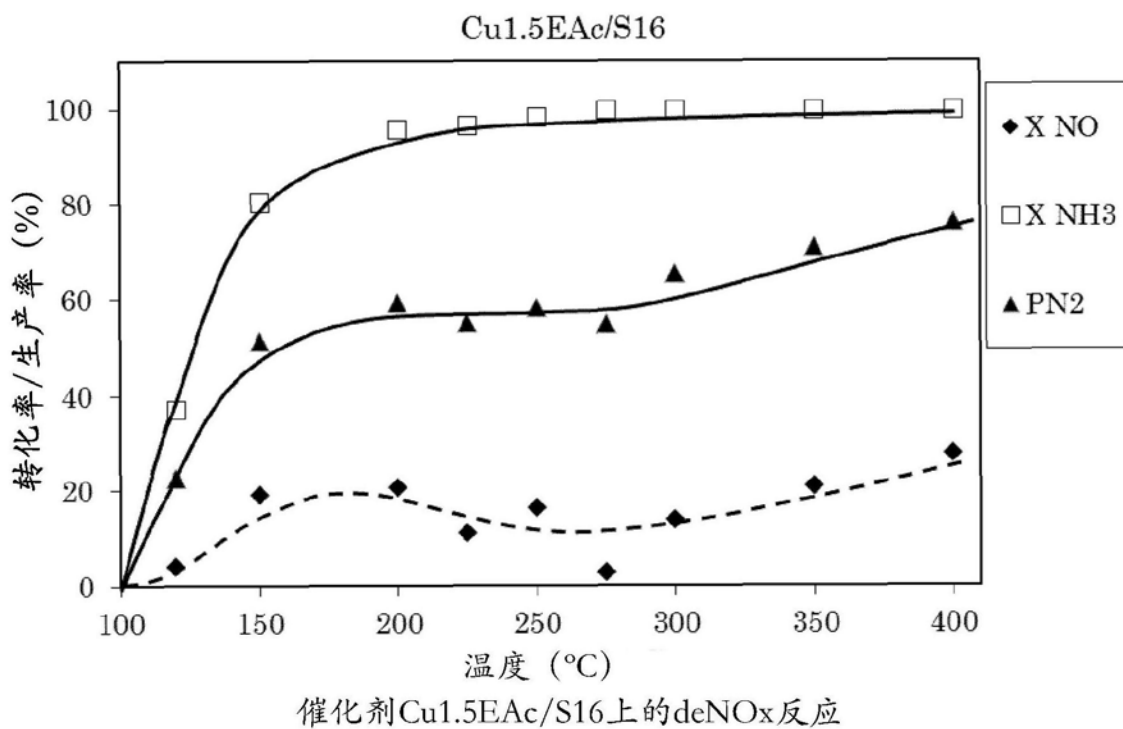


图2

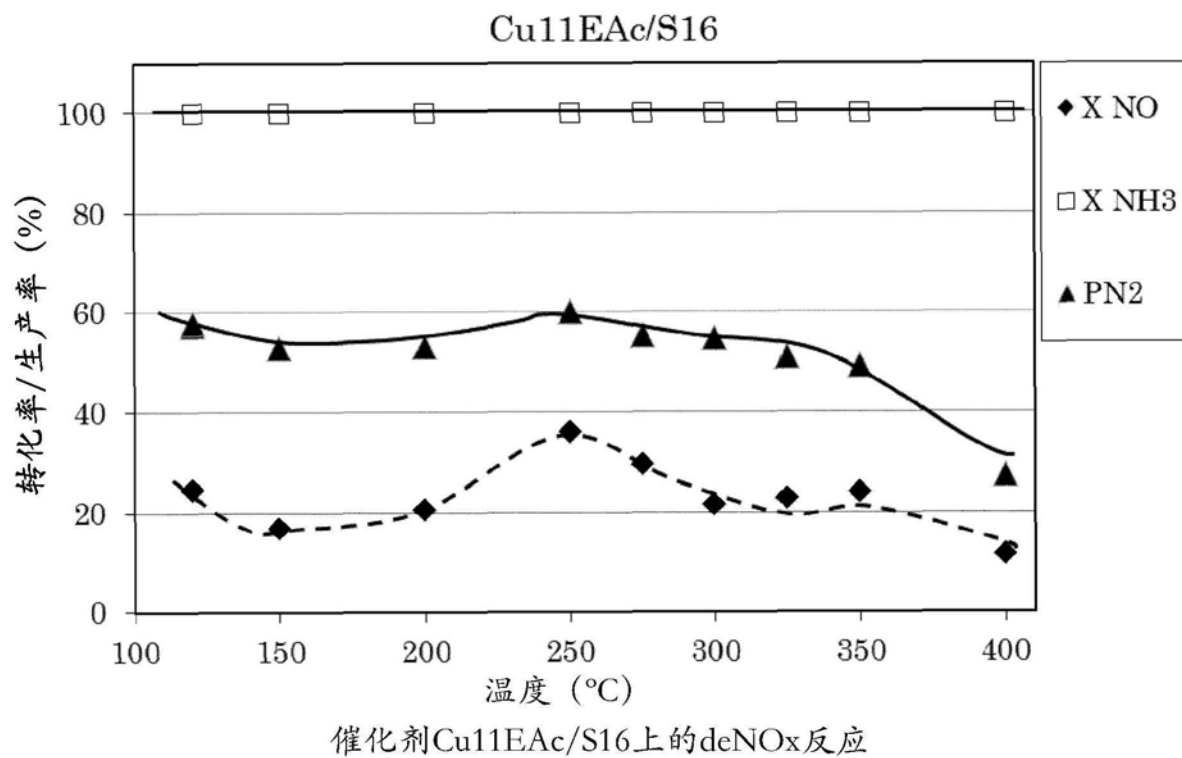


图3

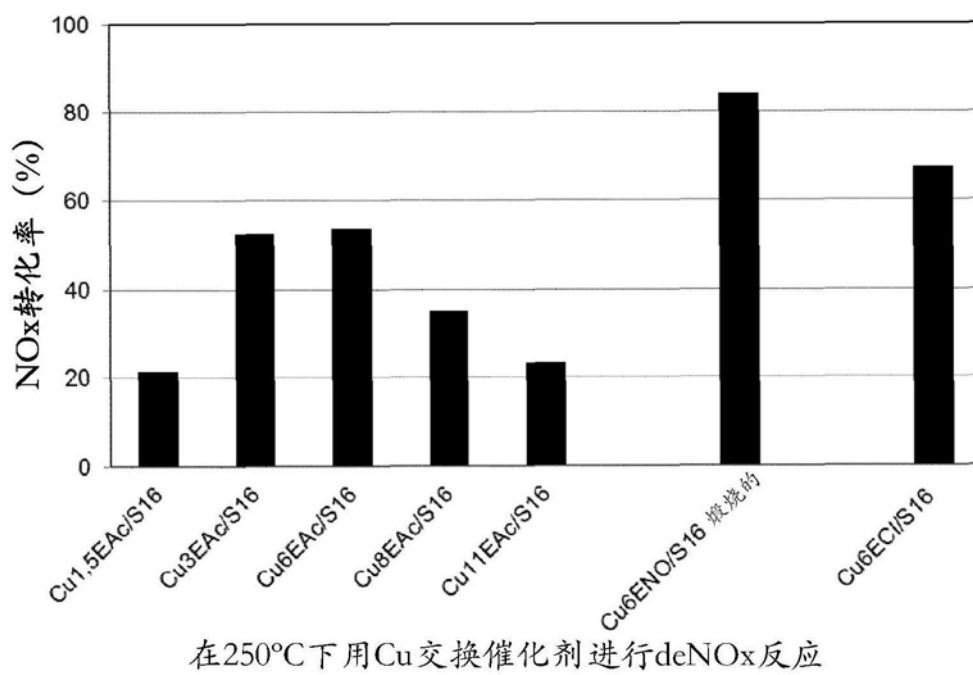
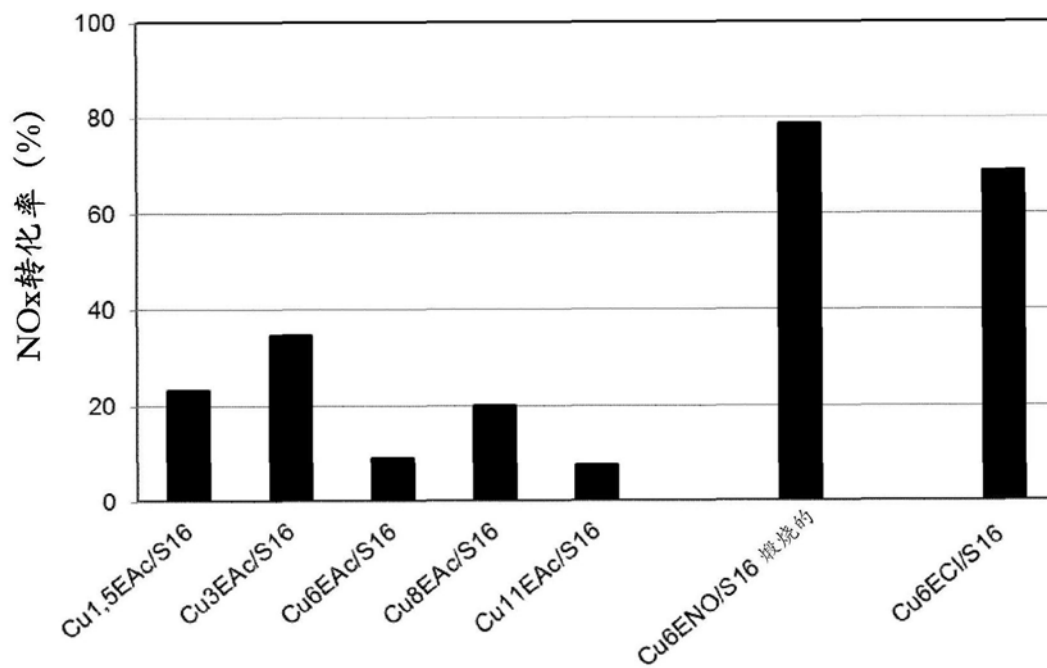
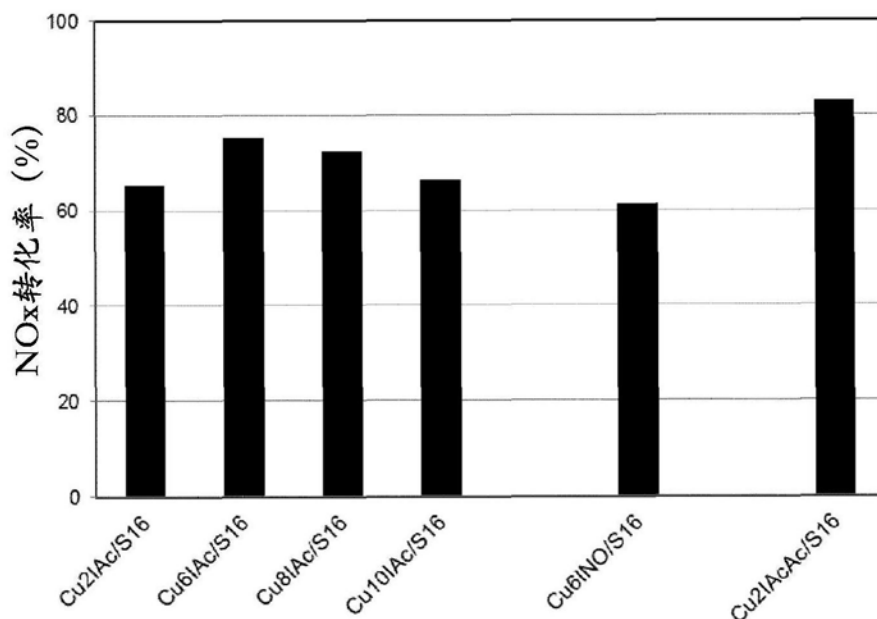


图4



在350°C下用Cu交换催化剂进行deNO_x反应

图5



在250°C下用Cu浸渍催化剂进行deNO_x反应

图6

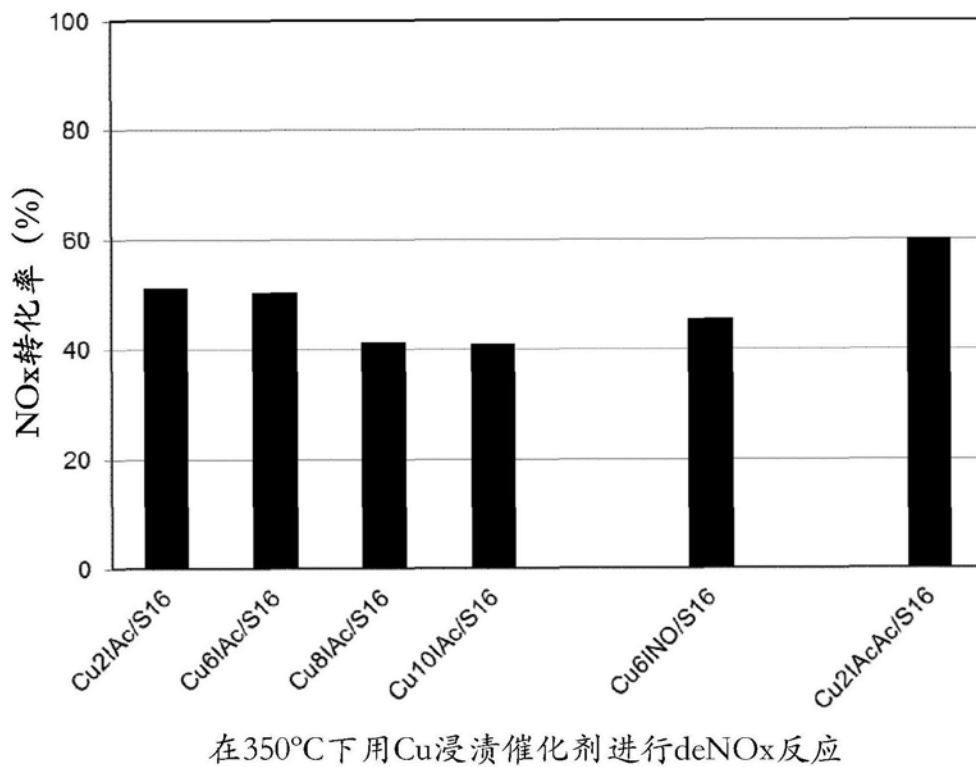


图7

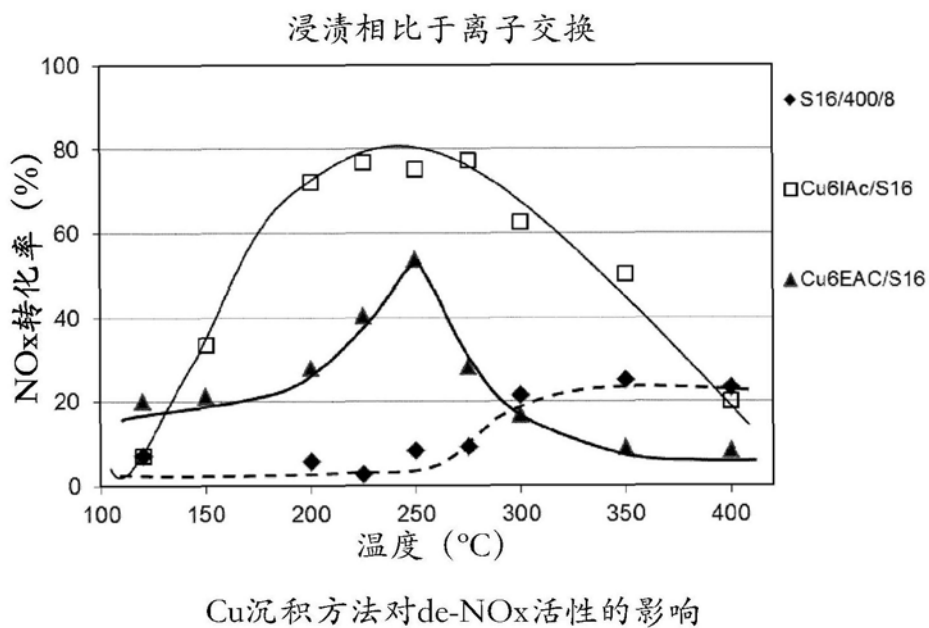


图8

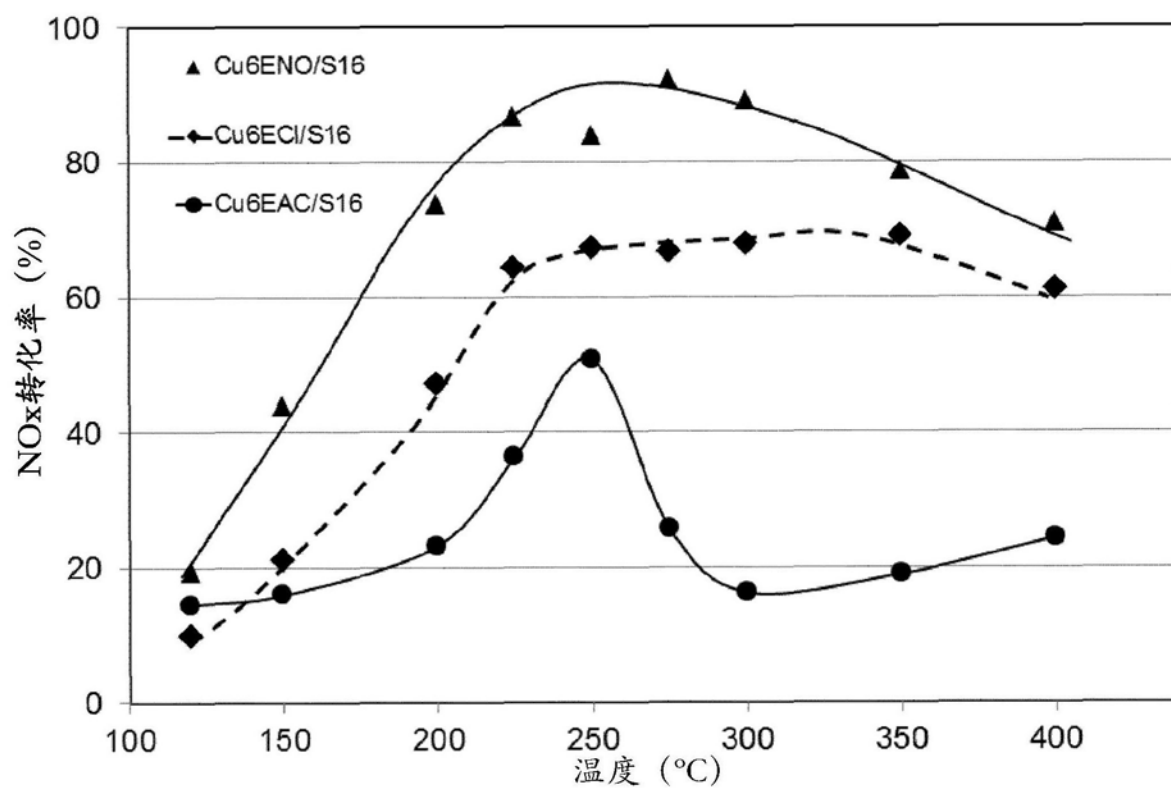


图9