



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116037220 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 02

(21) 申请号 202310190014.3

(22) 申请日 2015.02.27

(30) 优先权数据

61/946,065 2014.02.28 US

(62) 分案原申请数据

201580010624.4 2015.02.27

(71) 申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 G·R·钱德勒 J·E·科利尔

A·N·M·格林 D·杜兰-马丁

P·R·菲利普斯 R·R·拉什拉姆

S·D·瑞德

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

专利代理师 王刚

(51) Int. Cl.

B01J 37/10 (2006.01)

B01J 37/16 (2006.01)

B01J 37/18 (2006.01)

B01J 29/072 (2006.01)

B01J 29/46 (2006.01)

B01J 29/68 (2006.01)

B01J 29/76 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

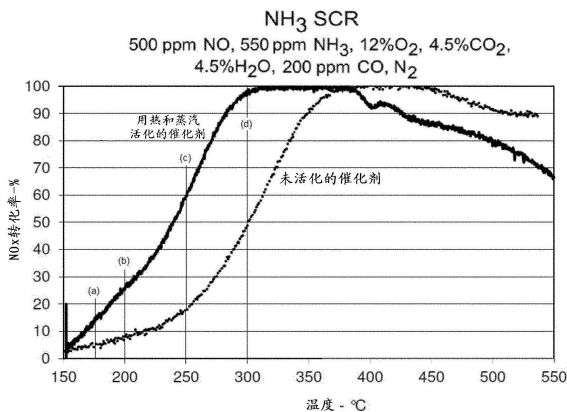
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

具有改进的低温性能的SCR催化剂,及其制造和使用方法

(57) 摘要

具有改进的低温性能的SCR活性的基于分子筛的催化剂,通过在600-900°C的温度,将分子筛在非氧化性气氛中用蒸汽(水热处理),或者在还原性气氛中不使用蒸汽(热处理),加热5分钟-2小时的时间长度来制造。所形成的SCR活性的含铁分子筛表现出在250°C用NH<sub>3</sub>或尿素对氮氧化物的选择性催化还原,其与在500°C煅烧2小时而没有进行该水热处理或热处理的含铁分子筛相比高至少50%。



1. 制造SCR活性的基于FER分子筛的催化剂的方法,该方法包括在700-900℃的温度,在非氧化性气氛中对含铁FER分子筛进行水热处理,或者在还原性气氛中对含铁FER分子筛进行热处理,持续5分钟-2小时的时间长度。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中该水热处理或热处理在750-850℃的温度进行5分钟-2小时的时间长度。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中该水热处理或热处理在770-830℃的温度进行5分钟-2小时的时间长度。

4. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括在非氧化性气氛中对含铁FER分子筛进行水热处理或热处理之后,在该含铁FER分子筛从水热处理或热处理温度冷却到环境温度的至少一部分时间内,将氧气引入该非氧化性气氛中。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中经过水热处理或热处理的该含铁FER分子筛为粉末形式。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中经过水热处理或热处理的该含铁FER分子筛为挤出的未负载的催化剂或者载体上的涂层的形式。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中该含铁FER分子筛通过使FER分子筛与铁盐接触来制备。

8. SCR活性的含铁FER分子筛,该含铁FER分子筛经过在700-900℃的温度持续5分钟-2小时的时间长度的在含蒸汽的非氧化性气氛中的水热处理,或者在还原性气氛中的热处理,其中该含铁FER分子筛表现出在250℃用NH<sub>3</sub>或尿素对氮氧化物的选择性催化还原,其与在500℃煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛中进行该热处理的相当的含铁FER分子筛相比高至少50%。

9. SCR活性的含铁的镁碱沸石,其具有包含以下的穆斯堡尔光谱:

三个双重峰,其具有以下的异构体位移(CS)和四极分裂(QS):

(a) CS=0.35mm/s和QS=1.09mm/s;

(b) CS=0.44mm/s和QS=2.18mm/s, 和

(c) CS=1.2mm/s和QS=2.05mm/s,

**其中用于 CS 和 QS 的值是±0.02mm/s。**

## 具有改进的低温性能的SCR催化剂,及其制造和使用方法

[0001] 本申请是基于申请号为201580010624.4、申请日为2015年2月27日、发明名称为“具有改进的低温性能的SCR催化剂,及其制造和使用方法”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 发明背景

### 发明领域

[0003] 本发明总体上涉及基于分子筛的催化剂,其用于使用含氮还原剂例如氨( $\text{NH}_3$ )来将气流中存在的氮氧化物( $\text{NO}_x$ )选择性转化成氮,和具体地,它涉及含Fe催化剂,其在相对低温相对于常规的Fe沸石催化剂特别具有活性。这些催化剂中的分子筛优选是沸石或硅铝磷酸盐(SAPO)。

[0004] 相关领域说明

[0005] 选择性催化还原(SCR)体系使用 $\text{NH}_3$ 作为还原剂来将 $\text{NO}_x$ 还原成单质氮。SCR技术的主要应用是处理来自于机动车辆内燃机的 $\text{NO}_x$ 排放,和特别是贫燃内燃机。SCR体系还应用于 $\text{NO}_x$ 的静态来源,例如发电装置。

[0006] 一类SCR催化剂是过渡金属交换的沸石。钒基SCR催化剂不适于较高温度环境,这是因为它们的热不稳定性。这已经促使开发了铜和铁促进的沸石。铜沸石催化剂在相对低温(约 $180^\circ\text{C}$ -约 $250^\circ\text{C}$ )实现了高 $\text{NO}_x$ 转化率(90%或更高),但是它们需要注入更大量的尿素以在相对更高的温度(大于约 $450^\circ\text{C}$ )时有效。常规的铁沸石催化剂在高于 $350^\circ\text{C}$ 的温度实现了 $\text{NO}_x$ 的高转化率(90%或更高),但是在较低的温度,更典型的普通柴油机废气(约 $180^\circ\text{C}$ -约 $250^\circ\text{C}$ ),仅在高含量 $\text{NO}_{2\text{的}}$ 存在下(总 $\text{NO}_x$ 含量的50%,即1:1的 $\text{NO}_2$ :NO)获得高转化率(高至约90%)。

[0007] 所以需要提提供SCR催化剂,其具有改进的低温(约 $200^\circ\text{C}$ -约 $300^\circ\text{C}$ )性能。

### 发明内容

[0008] 本发明反映了发明人令人惊讶的发现,即,在非氧化性气氛中和在蒸汽存在下(水热处理),在相对高温(约 $600^\circ\text{C}$ -约 $900^\circ\text{C}$ )将含铁分子筛处理约5分钟-约2小时的时间长度,改进了铁向分子筛的离子交换位置的分散,和由此改进了该含铁分子筛的低温(约 $150^\circ\text{C}$ -约 $300^\circ\text{C}$ )性能。这种效应在涉及中孔和小孔尺寸的沸石或SAPO,例如镁碱沸石时特别有利,其中铁向离子交换位置的分散否则会受到比大孔沸石更大程度的阻碍。

[0009] 本发明人还发现,在不存在蒸汽的还原性气氛中(热处理),在相对高的温度(约 $600^\circ\text{C}$ -约 $900^\circ\text{C}$ )将含铁分子筛,优选沸石或SAPO处理约5分钟-约2小时的时间长度,也改进了铁向分子筛,优选沸石或SAPO的离子交换位置的分散,和由此改进了该含铁分子筛的低温(约 $150^\circ\text{C}$ -约 $300^\circ\text{C}$ )性能。

[0010] 因此,在一方面中,本发明涉及一种制造SCR活性的基于分子筛的催化剂,优选沸石或SAPO的方法,该方法包括在非氧化性气氛中在含铁分子筛,优选沸石或SAPO上,在约 $600^\circ\text{C}$ -约 $900^\circ\text{C}$ 的温度进行水热处理约5分钟-约2小时的时间长度。

[0011] 在另一方面中,本发明涉及一种制造SCR活性分子筛,优选沸石或SAPO的方法,该

方法包括在还原性气氛中含铁分子筛,优选沸石或SAPO上,在约600°C-约900°C的温度进行热处理约5分钟-约2小时的时间长度。

[0012] 作为本文使用的,术语“水热处理”表示在非氧化性气氛中,即惰性或还原性气氛中,在蒸汽存在下将材料加热到高温(约600°C-约900°C)。

[0013] 作为本文使用的,术语“热处理”表示在不存在蒸汽的还原性气氛中将材料加热到高温(约600°C-约900°C)。

[0014] 作为本文使用的,术语“煅烧”表示将材料在空气或氧气中加热。这个定义与煅烧的IUPAC定义一致。(IUPAC.Compendium of Chemical Terminology,第2版(“Gold Book”)。由A.D.McNaught和A.Wilkinson编纂.Blackwell Scientific Publications,Oxford(1997)。XML在线修正版:<http://goldbook.iupac.org>(2006-),由M.Nic,J.Jirat,B.Kosata出品;由A.Jenkins编纂更新.ISBN0-9678550-9-8.doi:10.1351/goldbook)。进行煅烧以分解金属盐和促进用分子筛交换金属离子以及使催化剂粘合到基底。煅烧所用温度取决于待煅烧的材料组分,并且通常是约400°C-约900°C。在包括本文所述方法中的分子筛的应用中,煅烧通常在约450°C-约500°C的温度进行。

[0015] 除非另有规定,术语“低温”当用于描述催化剂性能时,表示约150°C-约300°C的温度。

[0016] 除非另有规定,术语“高温”当用于描述催化剂性能时,表示约450°C-约600°C。术语“高温”当用于描述催化剂的水热处理时,表示约600°C-约900°C。

[0017] 作为本文使用的,术语“约”表示近似。作为整个说明书和权利要求书中所用的,近似性语言可以用于修饰任何定量表示,其允许变化,而不改变它所涉及的基本功能。因此,由术语例如“约”修饰的值不限于所规定的精确值。关于术语“约”和该术语所包括的具体数值的使用,有效数字的数值,值的精确度和使用该术语的上下文,在确定与该术语相关的数值中是重要的。例如,如果在300°C-500°C的温度范围进行一系列的测量,其中该测量以25°C的间隔进行,术语“约400°C”将包括387°C-412°C,包括端点。当“约”用于以小时描述时间单位时,所述值包括正或负15分钟,包括端点。例如,“约2小时”表示包括1小时45分钟-2小时15分钟的时间,包括端点。当“约”用于以分钟描述时间单位时,所述值包括正或负8分钟,包括端点。例如,“约30分钟”表示包括22分钟-38分钟的时间,包括端点。

### 具体实施方式

[0018] 已经发现,水热或热活化分子筛,特别是小孔/中孔含铁分子筛,特别是沸石和硅铝磷酸盐(SAPO),产生适于铁基选择性催化还原的材料,其可以在200°C在75% NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>中,以对于NH<sub>3</sub>填充的快速瞬间响应来实现大于90%的NO<sub>x</sub>转化效率。瞬间响应定义为当催化剂用从零氨暴露到饱和氨暴露的NH<sub>3</sub>填充时,NO<sub>x</sub>转化率的增加速率。

[0019] 不希望禁锢于任何具体理论,该效果归因于经由高温处理所诱导的Fe-分子筛,优选Fe-沸石或Fe-SAPO相互作用,带来的铁向交换位置的再分散和产生新的更多活性位置。

[0020] 因此,本文所述的改进的含铁分子筛,优选沸石或SAPO提供了增加的NO<sub>x</sub>转化率,而无需大量的NH<sub>3</sub>在高NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>(75%)环境中预填充。相反,通过在空气中在750°C煅烧5小时来制备的铁沸石需要大量的NH<sub>3</sub>计量进料和存储于催化剂上,以实现0.8g/L的填充水平,从而实现在200°C的可接受的转化率水平。

[0021] 可以用公开的含铁分子筛处理的废气类型的非限定性例子包括汽车废气,包括来自于柴油机的废气。公开的含铁分子筛还适于处理来自于固定来源的废气,例如发电装置、固定式柴油机和燃煤的装置。

[0022] 本发明的含铁分子筛,优选沸石或SAPO可以以细粉末形式来提供,其混合有或涂覆有合适的难熔粘合剂,例如氧化铝、斑脱土、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝,并形成浆料,其沉积到合适的难熔基底上。载体基底可以具有“蜂窝”结构。这样的载体在本领域公知为具有许多细的、平行的、延伸穿过该结构的气体流道。

[0023] 含铁分子筛,优选沸石或SAPO可以以粉末形式或者作为与其他组分的混合物,以例如涂料、挤出物等形式经过水热处理或热处理。

[0024] 水热处理或热处理在含铁分子筛,优选沸石或SAPO上,在约600°C-约900°C的温度进行约5分钟-约2小时的时间长度。

[0025] 当沸石是ZSM-5时,水热处理或热处理在约600°C-约800°C,更优选约670°C-约730°C,甚至更优选约670°C-约730°C和仍然甚至更优选约700°C的温度进行约5分钟-约2小时的时间长度。

[0026] 当沸石是镁碱沸石时,水热处理或热处理在约700°C-约900°C,更优选约750°C-约850°C,甚至更优选约770°C-约830°C和仍然甚至更优选约800°C的温度进行约5分钟-约2小时的时间长度。

[0027] 优选地,可以使用小孔和中孔分子筛,包括沸石和SAPO。本领域技术人员将能够确定这些分子筛将需要经过水热处理或热处理的温度和时间的组合,以用于商业的和/或最佳的性能。

[0028] 非氧化性气氛是惰性或还原性气氛。优选惰性气氛包含氮。优选还原性气氛包含氢。当该处理是水热处理时,还存在蒸汽。当该处理是热处理时,不存在蒸汽。

[0029] 该方法可以进一步包括在水热处理或热处理之后,在温度从水热处理的温度降低到环境温度(约25°C)的阶段将氧引入非氧化性气氛中。

[0030] 水热处理或热处理可以在旋转煅烧炉中进行,其中含铁分子筛,优选沸石或SAPO优选以粉末形式暴露于构成非氧化性或还原性气氛的逆流气流。

[0031] 经过水热处理或热处理的含铁分子筛,优选沸石或SAPO可以为挤出的未负载的催化剂或者惰性基底上的涂层的形式。

[0032] 含铁分子筛,优选沸石或SAPO通过将分子筛与铁盐混合来制备。该混合可以保留将分子筛,优选沸石或SAPO用铁盐溶液浸渍;将分子筛,优选沸石或SAPO的浆料用铁盐溶液进行液相离子交换;将分子筛,优选沸石或SAPO和铁盐溶液的浆料喷雾干燥;或者将分子筛,优选沸石或SAPO与铁盐经由固态混合技术合并。用铁盐溶液浸渍分子筛可以使用例如初湿含浸法和湿浸渍的技术来进行。这些固态技术的范围从简单的松散混合和研磨到高能混合方法例如球磨。

[0033] 在将分子筛,优选沸石或SAPO用铁盐浸渍之前,分子筛,优选沸石或SAPO可以在氧化性气氛中,在约500°C-约800°C的温度预处理约1小时-约3小时的时间长度,然后接受水热处理或热处理。

[0034] 含铁分子筛优选是小孔或中孔的。优选的小孔或中孔分子筛包括沸石和SAPO。优选的分子筛包括BEA(β-沸石)、MFI(ZSM-5)、FER(镁碱沸石)、CHA(菱沸石)、AFX、AEI、SFW、

SAPO-34、SAPO-56、SAPO-18或SAV SAPO STA-7。

[0035] 在另一方面中,本发明还涉及一种制造催化剂模块的方法,该催化剂模块用于通过选择性催化还原来减少气流中的氮氧化物。催化剂模块是一个装置,该装置含有在外壳内的催化剂,其中该外壳包含一个或多个用于气流进入外壳的入口,和用于气体在经过外壳中的催化剂之后离开的一个或多个出口。制造催化剂模块的方法包括将分子筛,优选沸石或SAPO,与至少一种离子铁物质和至少一种有机化合物合并以形成混合物,煅烧该混合物和除去该至少一种有机化合物,通过将该煅烧的混合物挤出成基底或者将经煅烧的混合物涂覆到基底上来形成催化剂结构,和将该催化剂结构安装到具有一个或多个入口的外壳中,该一个或多个入口用于要在选择性催化还原中用还原剂例如氨或尿素处理的气体。催化剂模块还可以通过以下方法来制造,该方法包括通过形成包含分子筛,优选沸石或SAPO,至少一种离子铁物质和至少一种有机化合物的混合物来制备载体涂料(washcoat),将该载体涂料施涂到基底,煅烧涂覆的混合物和除去该至少一种有机化合物以形成催化结构,和将该催化结构安装到具有一个或多个入口的外壳中,该一个或多个入口用于要在选择性催化还原中用还原剂例如氨或尿素处理的气体。

[0036] 在另一方面中,本发明涉及一种增加废气中 $\text{NO}_x$ 转化率的方法,该方法包括将含有 $\text{NO}_x$ 的废气与含铁分子筛接触,该含铁分子筛已经在非氧化性气氛和在蒸汽存在下(水热处理)或者在不存在蒸汽的还原性气氛中(热处理),在约 $600^\circ\text{C}$ -约 $900^\circ\text{C}$ 的温度处理了约5分钟-约2小时的时间长度。该方法可以增加 $175$ - $300^\circ\text{C}$ 温度范围的 $\text{NO}_x$ 转化率,其是使用没有经过水热处理或热处理,但是在 $500^\circ\text{C}$ 煅烧2小时的相当的催化剂所获得的转化率的至少约2倍。该方法还可以增加 $175$ - $250^\circ\text{C}$ 温度范围的 $\text{NO}_x$ 转化率,其是使用没有经过水热处理或热处理,但是在 $500^\circ\text{C}$ 煅烧2小时的相当的催化剂所获得的转化率的至少约3倍。该方法还可以增加 $250$ - $300^\circ\text{C}$ 温度范围的 $\text{NO}_x$ 转化率,其是使用没有经过水热处理或热处理,但是在 $500^\circ\text{C}$ 煅烧2小时的相当的催化剂所获得的转化率的至少约2倍,优选至少约3倍。该方法还可以增加 $200$ - $250^\circ\text{C}$ 温度范围的 $\text{NO}_x$ 转化率,其是使用没有经过水热处理或热处理,但是在 $500^\circ\text{C}$ 煅烧2小时的相当的催化剂所获得的转化率的至少约2倍,优选至少约3倍。

[0037] 本发明还涉及一种增加废气中 $\text{NO}_x$ 转化率的方法,该方法包括将含有 $\text{NO}_x$ 的废气与含铁分子筛接触,该含铁分子筛已经在非氧化性气氛和在蒸汽存在下(水热处理)或者在不存在蒸汽的还原性气氛中(热处理),在约 $600^\circ\text{C}$ -约 $900^\circ\text{C}$ 的温度处理了约5分钟-约2小时的时间长度,其中经过水热处理的催化剂中,10、50和90%的 $\text{NO}_x$ 转化率所需温度是约 $170$ 、 $240$ 和 $280^\circ\text{C}$ ,其比使用没有经过水热处理或热处理的相当的催化剂的相同转化率所需的温度低至少 $40^\circ\text{C}$ (约 $220$ 、 $300$ 和 $350^\circ\text{C}$ )。该方法还提供了在约 $310^\circ\text{C}$ 的最大 $\text{NO}_x$ 转化率,其比使用没有经过水热处理或热处理的相当的催化剂的最大转化率所需的温度低至少 $60^\circ\text{C}$ (约 $375^\circ\text{C}$ )。

[0038] 已经在非氧化性气氛和在蒸汽存在下(水热处理)或者在不存在蒸汽的还原性气氛中(热处理),在约 $600^\circ\text{C}$ -约 $900^\circ\text{C}$ 的温度处理了约5分钟-约2小时的时间长度的SCR活性的含铁分子筛,优选沸石或SAPO,可以增加 $175$ - $300^\circ\text{C}$ 温度范围的 $\text{NO}_x$ 转化率,其是使用没有经过水热处理或热处理,但是在 $500^\circ\text{C}$ 煅烧2小时的相当的催化剂所获得的转化率的至少2倍。接受了水热处理或热处理的SCR活性的含铁分子筛,优选沸石或SAPO,还可以增加 $175$ - $250^\circ\text{C}$ 温度范围的 $\text{NO}_x$ 转化率,其是使用没有经过水热处理或热处理,但是在 $500^\circ\text{C}$ 煅烧2小

时的相当的催化剂所获得的转化率的至少约3倍。接受了水热处理或热处理的SCR活性的含铁分子筛,优选沸石或SAPO,还可以增加250-300°C温度范围的NO<sub>x</sub>转化率,其是使用没有经过水热处理或热处理,但是在500°C煅烧2小时的相当的催化剂所获得的转化率的至少约2倍,优选至少约3倍。接受了水热处理或热处理的SCR活性的含铁分子筛,优选沸石或SAPO,还可以增加200-250°C温度范围的NO<sub>x</sub>转化率,其是使用没有经过水热处理或热处理,但是在500°C煅烧2小时的相当的催化剂所获得的转化率的至少约2倍,优选至少约3倍。

[0039] 接受了水热处理或热处理的SCR活性的含铁分子筛,优选沸石或SAPO,可以在约170、240和280°C转化约10、50和90%的NO<sub>x</sub>。这些转化率所需的温度比使用没有经过水热处理或热处理(约220、300和350°C)的相当的催化剂的相同转化率所需的温度低至少40°C。接受了水热处理或热处理的SCR活性的含铁分子筛,优选沸石或SAPO,还提供了在约310°C的最大NO<sub>x</sub>转化率,其比没有经过水热处理或热处理(约375°C)的相当的催化剂中最大转化率所需的温度低至少60°C。

[0040] 本发明的SCR活性的含铁分子筛,优选沸石或SAPO可以表现出在200°C用NH<sub>3</sub>或尿素对NO<sub>x</sub>的选择性催化还原,并且约0.2-0.6g/L的氨填充,其比没有水热处理或热处理,但是在750°C煅烧了5小时的相当的含铁分子筛高至少10%,优选至少15%和更优选至少20%。优选地,上述NO<sub>x</sub>转化率的增加以约0.2-1.0g/L的氨填充来进行。

[0041] 本发明的SCR活性的含铁分子筛,优选沸石或SAPO,与在约500°C煅烧了约2小时,没有进行水热处理或热处理的含铁分子筛相比,优选地以更高的Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>比率具有在该含铁分子筛中存在的铁。优选地,具有更高的Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>比率的含铁沸石或SAPO是镁碱沸石、ZSM-5或SAPO-34。含铁分子筛,优选沸石或SAPO,还可以仅包含Fe<sup>3+</sup>,如通过穆斯堡尔光谱法所确认。

[0042] SCR活性含铁的镁碱沸石具有包含以下的穆斯堡尔光谱:三个双重峰,其具有以下的异构体位移(CS)和四极分裂(QS):(a)CS=0.35mm/s和QS=1.09mm/s;(b)CS=0.44mm/s和QS=2.18mm/s,和(c)CS=1.2mm/s和QS=2.05mm/s,其中用于CS和QS的值是±0.02mm/s。

## 附图说明

[0043] 本发明的其他目标、特征和优点将在阅读以下参考附图给出的本发明实施例的详细说明而变得更清楚。

[0044] 图1的图显示了使用已经使用本发明的水热处理制备的SCR活性的含铁沸石的NO<sub>x</sub>转化率,其与没有接受水热处理,但是在约500°C煅烧了约2小时的常规制备的含铁沸石相比较。

[0045] 图2是通过将扩散-反射比UV-Vis光谱法应用于图1所示的含铁沸石的粉末样品所获得的图。

[0046] 图3a和3b是通过图1所示的含铁沸石的粉末样品进行穆斯堡尔光谱法所获得的图。

[0047] 图4的图比较了对于在各自不同的加工条件下所制备的一系列含铁沸石样品的每个样品,作为NH<sub>3</sub>填充的函数的NO<sub>x</sub>转化率。

[0048] 图5图示了旋转煅烧炉的一个例子,其可以用于进行水热处理或热处理,随后暴露于氧。

- [0049] 本发明还可以根据以下中的一项或多项来定义：
- [0050] 1) 制造SCR活性的基于分子筛的催化剂的方法，该方法包括在600-900℃的温度，在非氧化性气氛中对含铁分子筛进行水热处理，或者在还原性气氛中对含铁分子筛进行热处理，持续5分钟-2小时的时间长度。
- [0051] 2) 根据1)的方法，其中该水热处理或热处理在650-850℃的温度进行15分钟-2小时的时间长度。
- [0052] 3) 根据1)的方法，其中该分子筛是沸石或硅铝磷酸盐(SAPO)。
- [0053] 4) 根据1)的方法，其中该分子筛是小孔或中孔的。
- [0054] 5) 根据1)的方法，其中该分子筛是BEA、MFI、FER、CHA、AFX、AEI、SFW、SAPO-34、SAPO-56、SAPO-18或SAV SAPO STA-7。
- [0055] 6) 根据1)的方法，其中该沸石是ZSM-5，和该水热处理或热处理在约600-约800℃的温度进行15分钟-2小时的时间长度。
- [0056] 7) 根据6)的方法，其中该水热处理或热处理在约670-约730℃的温度进行15分钟-2小时的时间长度。
- [0057] 8) 根据1)的方法，其中该沸石是镁碱沸石，和该水热处理在约700-约900℃的温度进行15分钟-2小时的时间长度。
- [0058] 9) 根据8)的方法，其中该水热处理或热处理在约770-约830℃的温度进行15分钟-2小时的时间长度。
- [0059] 10) 根据1)的方法，其中该非氧化性气氛包含氮气。
- [0060] 11) 根据1)的方法，其中该非氧化性气氛是还原性气氛。
- [0061] 12) 根据11)的方法，其中该还原性气氛包含氢气。
- [0062] 13) 根据1)的方法，其中经过水热处理或热处理的该含铁分子筛为粉末形式。
- [0063] 14) 根据1)的方法，其中经过水热处理或热处理的该含铁分子筛为挤出的未负载的催化剂或者载体上的涂层的形式。
- [0064] 15) 根据1)的方法，其中该含铁分子筛通过使分子筛与铁盐接触来制备。
- [0065] 16) 根据15)的方法，其中该接触包括经由液相离子交换、初湿含浸法、湿浸渍、喷雾干燥和固态混合技术，将该至少一种离子铁物质和至少一种有机化合物引入该分子筛中。
- [0066] 17) 制造SCR活性的分子筛催化剂的方法，其包括在600-900℃的温度对含铁分子筛进行水热处理或热处理5分钟-2小时的时间长度，然后在含铁分子筛从水热处理或热处理温度冷却到环境温度的至少一部分时间内将氧气引入气氛中。
- [0067] 18) 根据17)的方法，其中该分子筛是沸石或硅铝磷酸盐(SAPO)。
- [0068] 19) 根据17)的方法，其中该分子筛是小孔或中孔的。
- [0069] 20) 根据17)的方法，其中该分子筛是BEA、MFI、FER、CHA、AFX、AEI、SFW、SAPO-34、SAPO-56、SAPO-18或SAV SAPO STA-7。
- [0070] 21) 根据17)的方法，其中该水热处理或热处理使用提供混合、温度和气氛控制的装置来进行。
- [0071] 22) 根据17)的方法，其中该水热处理或热处理在倾斜旋转煅烧炉中进行，其中粉末形式的该含铁分子筛暴露于构成非氧化性或还原性气氛的逆流气流。



[0072] 23) SCR活性的含铁分子筛,该含铁分子筛经过在600-900°C的温度持续5分钟-2小时的时间长度的在含蒸汽的非氧化性气氛中的水热处理,或者在还原性气氛中的热处理,其中该含铁分子筛表现出在250°C用NH<sub>3</sub>或尿素对氮氧化物的选择性催化还原,其与在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛中进行该热处理的相当的含铁分子筛相比高至少50%。

[0073] 24) 根据23)的SCR活性的含铁分子筛,其中该分子筛是沸石或硅铝磷酸盐(SAPO)。

[0074] 25) 根据23)的SCR活性的含铁分子筛,其中该分子筛是小孔或中孔的。

[0075] 26) 根据23)的SCR活性的含铁分子筛,其中该分子筛是BEA、MFI、FER、CHA、AFX、AEI、SFW、SAPO-34、SAPO-56、SAPO-18或SAV SAPO STA-7。

[0076] 27) 根据23)的SCR活性的含铁分子筛,其中该选择性催化还原是在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛进行该热处理的含铁分子筛的至少2倍。

[0077] 28) 根据23)的SCR活性的含铁分子筛,其中该选择性催化还原是在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛进行该热处理的含铁分子筛的至少3倍。

[0078] 29) 根据23)的SCR活性的含铁分子筛,其中该含铁分子筛表现出在200°C用NH<sub>3</sub>或尿素对氮氧化物的选择性催化还原,其与在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛进行该水热处理或者在该还原性气氛进行该热处理的含铁分子筛相比高至少50%。

[0079] 30) 根据23)的SCR活性的含铁分子筛,其中该含铁分子筛表现出在200°C用NH<sub>3</sub>或尿素对氮氧化物的选择性催化还原,其是在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛进行该水热处理或者在该还原性气氛进行该热处理的含铁分子筛的至少2倍。

[0080] 31) 根据23)的SCR活性的含铁分子筛,其中该分子筛中存在的铁的Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>比率大于在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛进行该热处理的含铁分子筛。

[0081] 32) 根据23)的SCR活性的含铁分子筛,其中该分子筛是沸石,和该分子筛中存在的铁的Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>比率大于在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛进行该热处理的含铁分子筛。

[0082] 33) 根据23)的SCR活性的含铁分子筛,其中该分子筛是镁碱沸石,和该镁碱沸石中存在的铁的Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>比率大于在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛进行该热处理的含铁分子筛。

[0083] 34) SCR活性含铁的镁碱沸石,其具有包含以下的穆斯堡尔光谱:

[0084] 三个双重峰,其具有以下的异构体位移(CS)和四极分裂(QS):

[0085] (a) CS=0.35mm/s和QS=1.09mm/s;

[0086] (b) CS=0.44mm/s和QS=2.18mm/s,和

[0087] (c) CS=1.2mm/s和QS=2.05mm/s,

[0088] 其中用于CS和QS的值是±0.02mm/s。

[0089] 35) 制造SCR活性的基于分子筛的催化剂的方法,该方法包括在600-900°C的温度,在非氧化性气氛中对含铁分子筛进行水热处理,或者在还原性气氛中对含铁分子筛进行热处理,持续5分钟-2小时的时间长度。

[0090] 36) 根据35)的方法,其中该水热处理或热处理在650-850℃的温度进行15分钟-2小时的时间长度。

[0091] 37) 根据35)或36)的方法,其中该分子筛是ZSM-5,和该水热处理或热处理在约600-约800℃的温度进行15分钟-2小时的时间长度。

[0092] 38) 根据35)-37)的方法,其中该水热处理或热处理在约670-约730℃的温度进行15分钟-2小时的时间长度。

[0093] 39) 根据35)-38)的方法,其中该分子筛是镁碱沸石,和该水热处理或热处理在约700-约900℃,优选约770-约830℃的温度进行15分钟-2小时的时间长度。

[0094] 40) 根据35)-39)的方法,其中经过水热处理或热处理的该含铁分子筛为粉末形式,挤出的未负载的催化剂形式,或者在载体上的涂层形式。

[0095] 41) 制造SCR活性分子筛催化剂的方法,其包括在600-900℃的温度,在非氧化性气氛中,对含铁分子筛进行水热处理或热处理5分钟-2小时的时间长度,然后在含铁分子筛从水热处理或热处理温度冷却到环境温度的至少一部分时间内将氧气引入该非氧化性气氛中。

[0096] 42) 根据41)的方法,其中该水热处理或热处理使用提供混合、温度和气氛控制的装置来进行。

[0097] 43) 根据41)或42)的方法,其中该水热处理或热处理在倾斜旋转煅烧炉中进行,其中粉末形式的该含铁分子筛当该处理是水热处理时暴露于构成该非氧化性气氛的逆流气流,或者当该处理是热处理时暴露于还原性气氛。

[0098] 44) 根据35)-43)的方法,其中该分子筛是小孔或中孔的。

[0099] 45) 根据35)、36)、38)和40)-44)的方法,其中该分子筛是沸石或硅铝磷酸盐(SAPO)。

[0100] 46) 根据35)、36)、38)和40)-45)的方法,其中该分子筛是BEA、MFI、FER、CHA、AFX、AEI、SFW、SAPO-34、SAPO-56、SAPO-18或SAV SAPO STA-7。

[0101] 47) 根据35)-46)的方法,其中该非氧化性气氛包含氮气。

[0102] 48) 根据35)-46)的方法,其中该非氧化性气氛是还原性气氛。

[0103] 49) 根据35)-46)和48)的方法,其中该还原性气氛包含氢气。

[0104] 50) 根据1)-49)的方法,其中该含铁分子筛通过使分子筛与铁盐接触来制备。

[0105] 51) 根据35)-50)的方法,其中该含铁分子筛通过使分子筛与铁盐接触来制备。

[0106] 52) 根据35)-51)的方法,其中该接触包括经由液相离子交换、初湿含浸法、湿浸渍、喷雾干燥和固态混合技术,将该至少一种离子铁物质和至少一种有机化合物引入该分子筛中。

[0107] 53) SCR活性的含铁分子筛,该含铁分子筛经过在600-900℃的温度持续5分钟-2小时的时间长度的在含蒸汽的非氧化性气氛中的水热处理,或者在还原性气氛中的热处理,其中该含铁分子筛表现出在250℃用NH<sub>3</sub>或尿素对氮氧化物的选择性催化还原,其与在500℃煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛中进行该热处理的相当的含铁分子筛相比高至少50%。

[0108] 54) 根据53)的SCR活性的含铁分子筛,其中该选择性催化还原是在500℃煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛进行该热处理的含铁

分子筛的至少2倍。

[0109] 55) 根据53) 或54) 的SCR活性的含铁分子筛, 其中该选择性催化还原是在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛进行该热处理的含铁分子筛的至少3倍。

[0110] 56) 根据53) - 55) 的SCR活性的含铁分子筛, 其中该含铁分子筛表现出在200°C用 $\text{NH}_3$ 或尿素对氮氧化物的选择性催化还原, 其与在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛中进行该热处理的含铁分子筛相比高至少50%。

[0111] 57) 根据53) - 56) 的SCR活性的含铁分子筛, 其中该含铁分子筛表现出在200°C用 $\text{NH}_3$ 或尿素对氮氧化物的选择性催化还原, 其是在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛中进行该热处理的含铁分子筛相比的至少2倍。

[0112] 58) 根据53) - 57) 的SCR活性的含铁分子筛, 其中该分子筛中存在的铁的 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 比率大于在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛进行该热处理的含铁分子筛。

[0113] 59) 根据53) - 58) 的SCR活性的含铁分子筛, 其中该分子筛是沸石, 和该沸石中存在的铁的 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 比率大于在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛进行该热处理的含铁分子筛。

[0114] 60) 根据53) - 59) 的SCR活性的含铁分子筛, 其中该分子筛是镁碱沸石, 和该镁碱沸石中存在的铁的 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 比率大于在500°C煅烧2小时而没有在该非氧化性气氛中进行该水热处理或者在该还原性气氛进行该热处理的含铁分子筛。

[0115] 为了可以更充分地理解本发明, 以仅示例的方式提供以下实施例。

[0116] 实施例1

[0117] 通过喷雾干燥溶液中的镁碱沸石和草酸铵 $\text{Fe}(\text{III})$ 以产生所需的 $\text{Fe}$ 负荷量, 来将3wt%铁添加到市售的镁碱沸石。将一部分所形成的含铁的铁碱沸石在105°C干燥一整夜, 并且在800°C在氮气中10%蒸汽流下活化1小时。这种材料不经过煅烧。另一部分的含铁的铁碱沸石在空气中在500°C煅烧2小时来用作参照。

[0118] 在以下实施例中, 如下来获得催化剂粉末样品: 粒化初始样品, 压碎该粒料, 然后将所获得的粉末送过255和350微米筛以获得粒度255-350微米的粉末。将该粉末样品添加到合成催化剂活性测试(SCAT)反应器中, 并且使用包含含氮还原剂的合成柴油废气混合物(在入口处)以330L/g粉末催化剂/小时的空速进行测试, 该含氮还原剂: 500ppm的 $\text{NO}$ , 550ppm的 $\text{NH}_3$ , 12%的 $\text{O}_2$ , 4.5%的 $\text{H}_2\text{O}$ , 4.5%的 $\text{CO}_2$ , 200ppm的 $\text{CO}$ , 余量的 $\text{N}_2$ 。将该样品以5°C/min从150°C逐渐加热到550°C, 并且检测废气的组成, 和由此推导出促进 $\text{NO}_x$ 还原的样品的活性。

[0119] 如图1所示, 与没有进行处理而代之以在空气中在500°C进行常规煅烧2小时的铁碱沸石相比, 在800°C在氮气中10%蒸汽流下进行了1小时的水热处理的粉末催化剂形式的铁碱沸石表现出明显优异的低温(约175-300°C) $\text{NO}_x$ 转化率。经过水热处理的催化剂产生的 $\text{NO}_x$ 转化率是在约175°C-约250°C常规处理的催化剂的约3倍(参见线(a)-(c), 其显示了分别在175、200和250°C的 $\text{NO}_x$ 转化率的量)。使用在175、200和250°C经过水热处理的催化剂的转化率的量分别是约15、25和60%, 而使用常规处理的催化剂的转化率的量分别是约5、8和18%。在300°C, 使用经过水热处理的催化剂的转化率的量是常规处理的催化剂的约2

倍(>95%相对于50%)。

[0120] 图1还显示,经过水热处理的催化剂能够在明显低于常规处理的催化剂的温度转化相当大量的 $\text{NO}_x$ 。经过水热处理的催化剂的10、50和90%的 $\text{NO}_x$ 转化率所需的温度是约170、240和280°C,但是常规处理的催化剂是约220、300和350°C。经过水热处理的催化剂的最大 $\text{NO}_x$ 转化率的最低温度是约310°C,而常规处理的催化剂是约375°C。

[0121] 这些结果证实,经过水热处理的催化剂可以产生与相当的常规处理的催化剂相比明显更高的 $\text{NO}_x$ 转化率。经过水热处理的催化剂在与相当的常规处理催化剂相比低得多的温度转化了类似量的 $\text{NO}_x$ 。

[0122] 同样的粉末样品使用 $\text{BaSO}_4$ 作为参照物,在装备有积分球的Perkin-Elmer Lambda 650S分光计中,使用扩散-反射比UV-Vis光谱法进行分析。将该样品放置和填充在贮罐中。扫描间隔设定为190-850nm的1nm,响应时间是0.48s和在参照光束中使用10%光束衰减器。将数据转化成Kubelka-Munk,并且归一化到5至最大纵坐标。所形成的图显示在图2中,其中曲线归一化到最大纵坐标。这些图显示,铁镁碱沸石催化剂在蒸汽和 $\text{N}_2$ 中的活化使得较大的Fe物质明显再分散到更具活性的Fe位置,如300-400nm反射比的减少所示,在这里测量了低聚核物质,并且如高于400nm的区域中的减少所述,在这里测量了小簇的氧化铁和较大的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 物质。

[0123] 粉末样品还使用穆斯堡尔光谱法进行分析。 $^{57}\text{Fe}$ 穆斯堡尔光谱法使用 $^{57}\text{Co}$ 源在铈基质中,使用传输模式的Wissel等加速度分光计,在室温进行。该分光计相对于 $\alpha$ -Fe校正。将该样品干燥和置于胶封的贮罐中。穆斯堡尔数据在 $\pm 6\text{mm s}^{-1}$ 的速度范围收集,并且根据样品进行不同的时间长度。校正运行在 $\alpha$ -Fe箔上,在相同速度范围进行。全部异构体位移值相对于 $\alpha$ -Fe报告,并且光谱使用RECOIL软件的Lorentzian线形设施来分析[Lagarec K和Rancourt D G, Recoil: **Mössbauer** spectral analysis software for Windows. <http://www.isapps.ca/recoil/>]。所形成的光谱显示在图3a和3b中。图3a是常规煅烧的催化剂(没有水热处理)的光谱。该光谱具有2个双重峰,都具有表示八面体环境中Fe(III)的参数,如异构体位移(CS)=0.35mm/s和四极分裂(QS)=0.65mm/s和CS=0.34mm/s和QS=0.99mm/s分别所示。该光谱具有2个大约相同强度的双重峰,中心位于约-0.05和约0.69 $\text{mm s}^{-1}$ 。图3b是水热活化的催化剂的光谱。这个光谱显示了另外的双重峰(CS=1.2mm/s和QS=2.8mm/s),其在没有使用水热处理来生产的样品的光谱中(图3a)不存在。另外的双重峰参数是可能的八面体环境中Fe(II)的指示,其通过值CS=1.2mm/s和QS=2.8mm/s所示。用于Fe(II)的异构体位移的典型值是0.7-1.4mm/s和用于Fe(III)是0.1-0.6mm/s。(Edyta Tabor, Karel Zaveta, Naveen K. Sathu, Zdenka Tvaruzkova, Zdenek Sobalík; Catalysis Today 169(2011)16-23)。本领域技术人员将认识到,峰的位置和峰的强度二者可以根据诸多因素而变化,因素包括但不限于来源的年限,数据收集时长,样品中水的存在,Fe负载量以及所用分子筛的类型。

[0124] 根据本发明活化的铁镁碱沸石的光谱显示,存在于常规煅烧的铁镁碱沸石中的一些 $\text{Fe}^{3+}$ 物质在 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 中高温活化过程中转化成 $\text{Fe}^{2+}$ 。

[0125] 实施例2

[0126] 铁镁碱沸石如上所述,通过喷雾干燥溶液中的镁碱沸石和硫酸铵Fe(II)来产生所需的Fe负荷量,而将3wt%铁与市售的镁碱沸石合并来生产。一系列粉末样品然后通过表

1所示的温度和气氛条件处理铁镁碱沸来制备。样品制备以用于通过将粉末涂覆到陶瓷芯上,来测定它们的催化活性。

[0127] 表1. 制备改性的铁沸石的条件

	<u>温度(°C)</u>	<u>时间</u>	<u>气氛</u>	<u>处理</u>
	<b>800</b>	<b>1h</b>	<b>2%<math>H_2</math>+<math>N_2</math></b>	<b>热</b>
[0128]	<b>800</b>	<b>1h</b>	<b>10%<math>H_2O</math>+<math>N_2</math></b>	<b>水热</b>
	<b>850</b>	<b>1h</b>	<b>10%<math>H_2O</math>+<math>N_2</math></b>	<b>水热</b>
	<b>850</b>	<b>2h</b>	<b>10%<math>H_2O</math>+<math>N_2</math></b>	<b>水热</b>
	<b>750</b>	<b>5h</b>	<b>空气</b>	<b>煅烧(参照)</b>

[0129] 该参照样品通过在750°C煅烧来制备,因为该镁碱沸石用硫酸铵Fe(II)处理,并且需要较高的温来除去该硫酸盐。

[0130] 用于图4所示数据的测试条件是作为 $NH_3$ 填充的函数的在200°C的 $NO_x$ 转化率,使用75%的 $NO_2/NO_x$ ,空速60k/h和 $\alpha$ 比1.5。这些测试条件不同于用于产生图1所示数据的那些,至少是因为气体组成的差异。用于产生图1的数据的气体包含NO作为唯一的 $NO_x$ 化合物,而用于产生图4的数据的气体包含NO和 $NO_2$ 的混合物,其中 $NO_2$ 占总 $NO_x$ 的约75%。本领域技术人员将认识到,使用仅NO而不使用 $NO_2$ 的转化速率比使用NO和 $NO_2$ 二者的转化速率慢,因此使用仅NO所测量的转化速率是最差情况的转化速率。

[0131] 如图4所示,使用约0.2-0.6g/L的氨填充观察到 $NO_x$ 转化率的明显(10-20%)增加。使用在包含蒸汽和氮的混合气氛中进行水热处理所生产的三种催化剂产生了与没有经过水热处理的催化剂相比最大的差异。与没有接受水热处理而仅在空气中处理(煅烧)的相当的催化剂相比,使用在蒸汽和氮气的混合气氛中在约800-约850°C的温度经过水热处理约1小时的催化剂的 $NO_x$ 转化率高约15-20%。在还原性气氛(在 $N_2$ 中2%  $H_2$ )而没有蒸汽处理来产生的催化剂,产生了与接受850°C的水热处理1小时的样品相当的转化率。

[0132] 图5图示了旋转煅烧炉10的例子,其特别适于进行本发明的水热处理。炉10总体上是圆柱形的,并且安装以绕着它的轴旋转。炉10以约1-约15°的角度 $\theta$ 倾斜。将粉末形式的含铁分子筛,优选沸石或SAPO在炉10的较高端引入,如箭头11所示。随着该炉旋转,该含铁分子筛在箭头14的方向向下移动穿过旋转炉。提供了非氧化性气氛的逆流,如图5的箭头12所示。经活化的含铁分子筛然后从炉10中移出,如箭头15所示。当进行水热处理时,蒸汽与逆流非氧化性或还原性气体一起添加。

[0133] 优选控制煅烧炉的加热,以保持三个加热区a、b和c。在区域a中,温度从炉入口处的25°C增加到进行水热处理或热处理的温度。在区域b中,温度保持在进行水热处理或热处理的温度。在区域c中,温度从进行水热处理或热处理的温度降低到炉出口处的约25°C。

[0134] 如果仅在炉中保持例如氮气和蒸汽,或氮气和氢气的气氛,则经活化的含铁沸石在它离开炉出口时具有灰色-黑色。在涂覆到基底上和约500-约600°C的空气中进行常规煅烧之后,该含铁沸石的颜色由灰色-黑色变成橙色-米黄色。

[0135] 已经出人意料地发现,如果改变炉10中的处理以允许少量氧在水热处理后进入炉中,如图5的箭头18所示,则进一步改进如此加工的含铁沸石的性能。在炉10出口附近允许的氧气量比炉中的环境氧水平高约1ppm-约200,000ppm。

[0136] 已经发现, 当该处理结束于在炉中受控包含高于环境水平的氧时, 离开该炉的含铁沸石的颜色会不同于处理前的材料, 和该含铁沸石的转化效率与该炉中不引入氧时相比更好。甚至在无氧炉中加工的含铁沸石经过随后的煅烧时也是如此, 如上所述。

[0137] 将理解, 前述说明书和本文所示的具体实施例仅是本发明及其原理的示例, 和本领域技术人员可以容易地进行改变和添加, 而不脱离本发明的主旨和范围, 其因此被理解为仅受限于附加的权利要求书的范围。

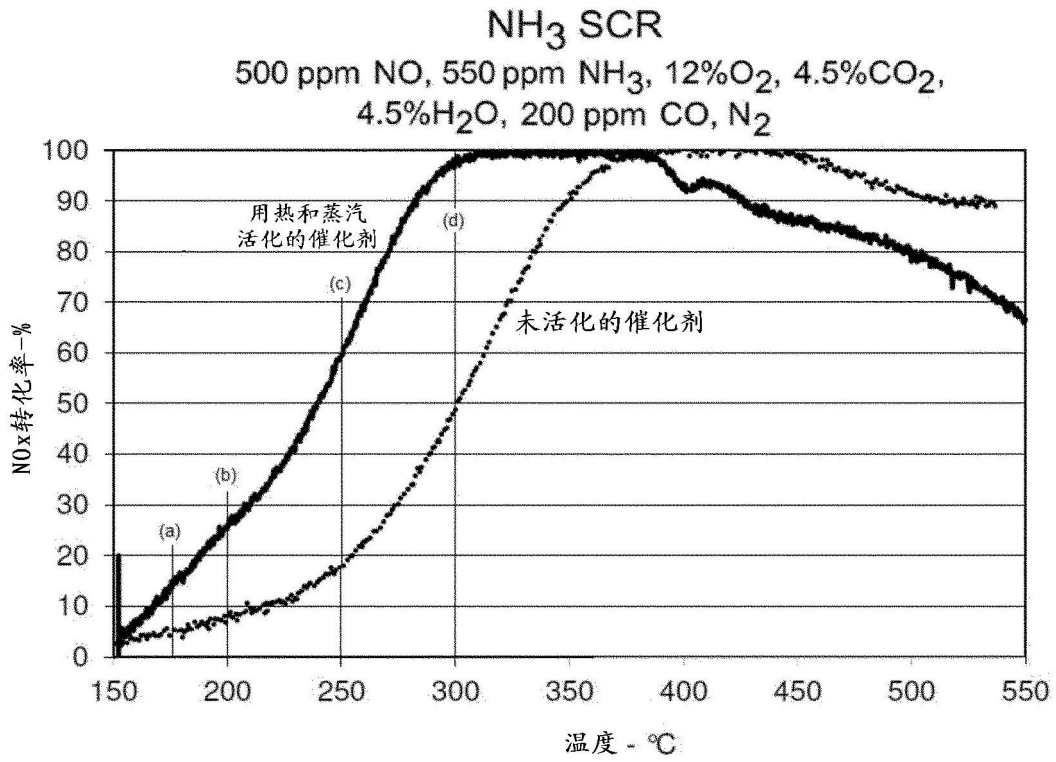


图1

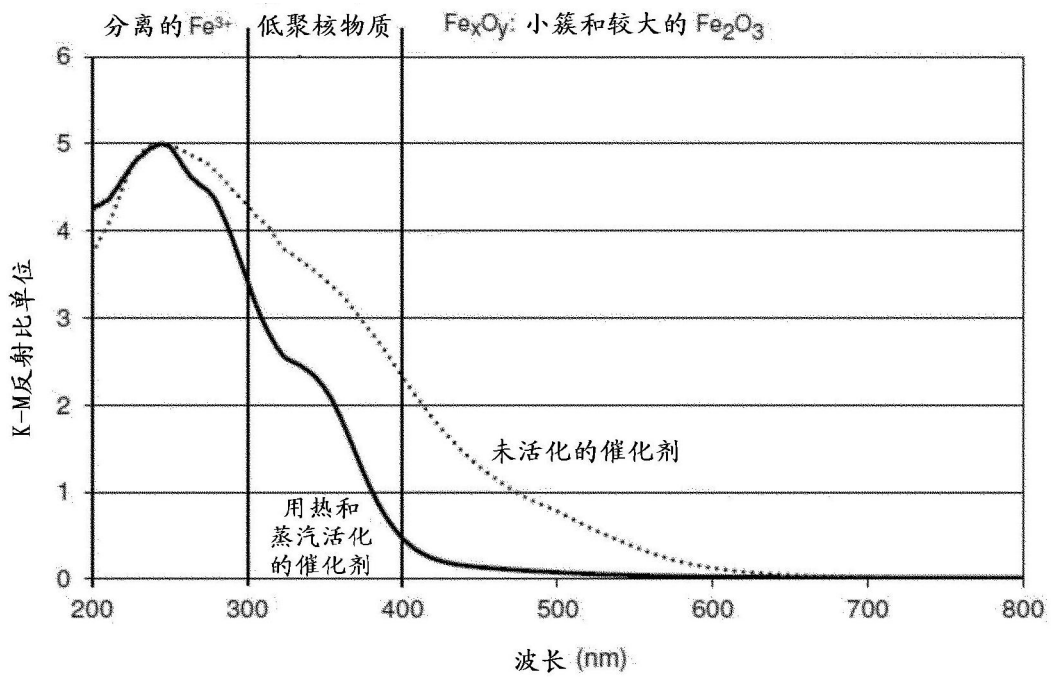


图2

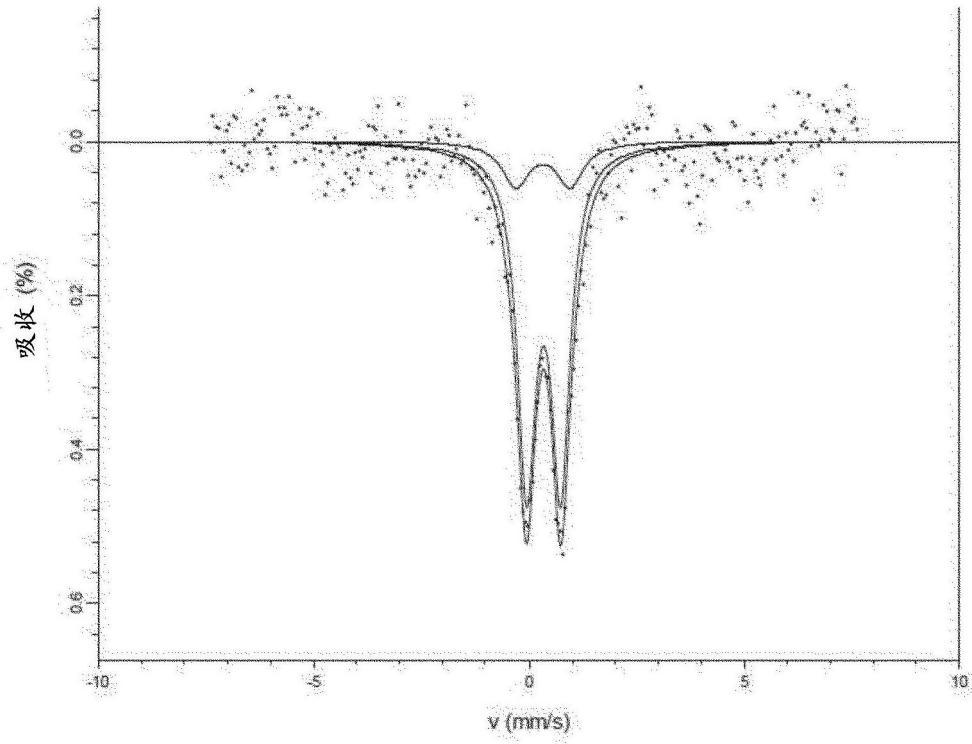


图3a

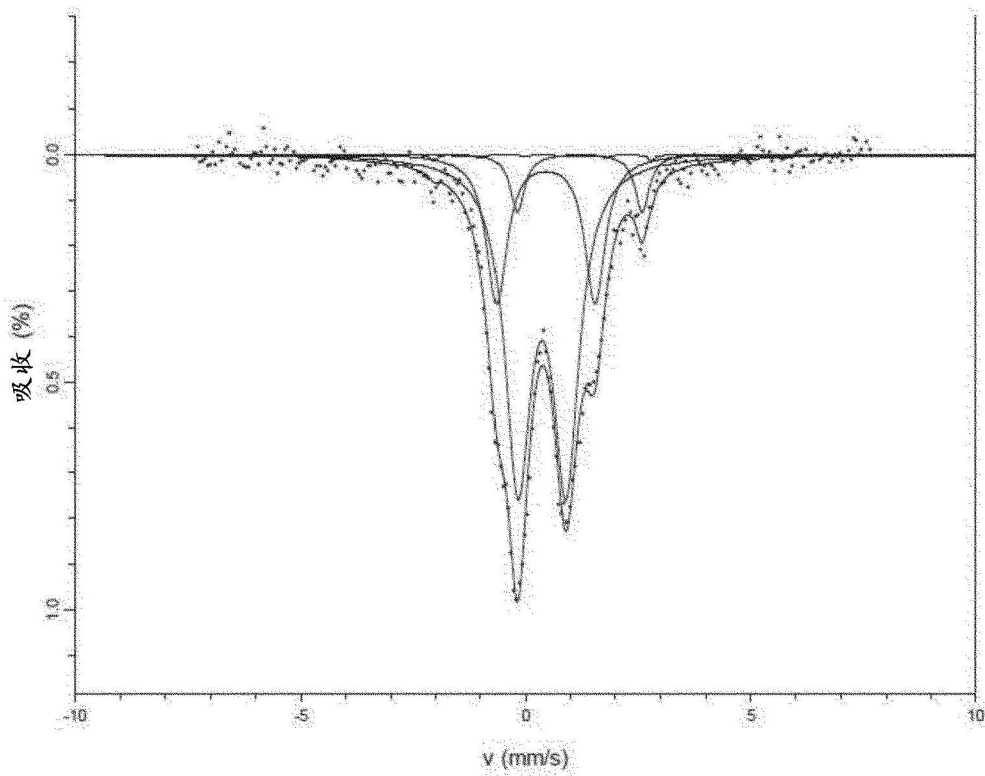


图3b



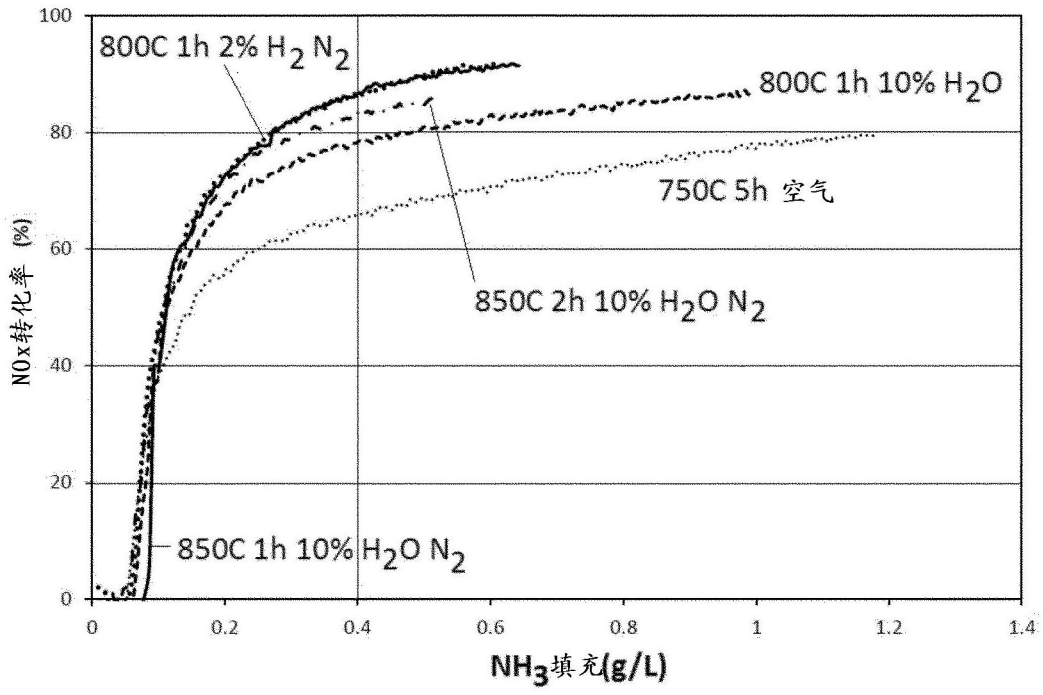


图4

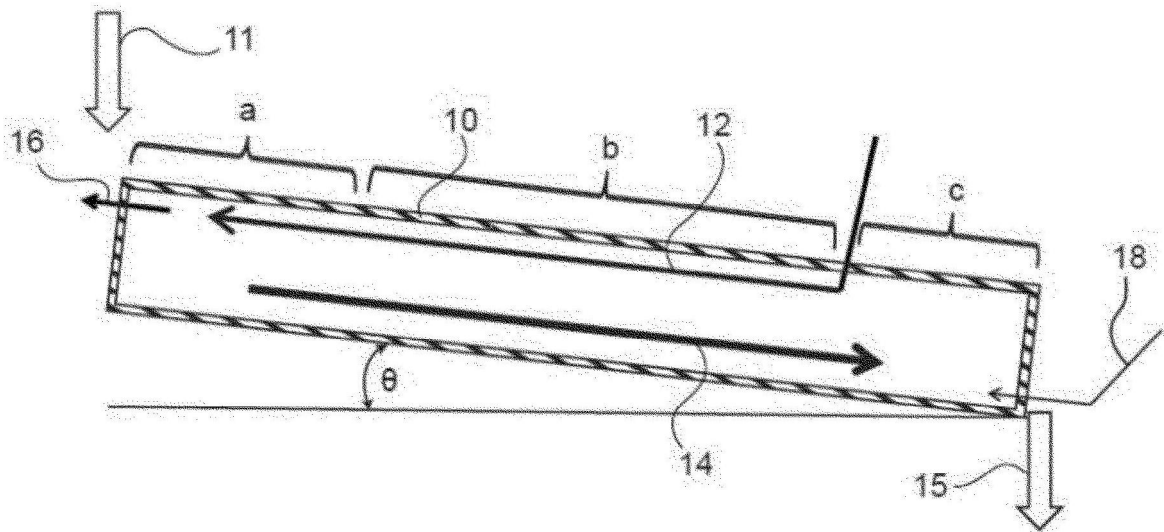


图5