



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103298557 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201180064520.3

(22)申请日 2011.12.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103298557 A

(43)申请公布日 2013.09.11

(30)优先权数据

61/419,015 2010.12.02 US

61/565,774 2011.12.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.07.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/063079 2011.12.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/075400 EN 2012.06.07

(73)专利权人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 T·H·鲍林格 P·G·布莱克曼

G·R·钱德勒 H·Y·陈

J·P·考克斯 J·M·范德克

A·N·M·格林 P·R·菲利普

E·C·韦格特 J·A·怀里

S·D·瑞德

(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 王健

(51)Int.Cl.

B01J 29/76(2006.01)

B01J 35/02(2006.01)

B01J 37/00(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

(56)对比文件

WO 2008106519 A1,2008.09.04,

US 5270024 A,1993.12.14,

WO 2009141324 A1,2009.11.26,

US 2010092362 A1,2010.04.15,

Dustin W. Fickel et al..Copper

Coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16

Investigated by Variable-Temperature XRD.

《J. Phys. Chem. C》.2009,第114卷1633-1640.

(续)

审查员 张艳稳

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

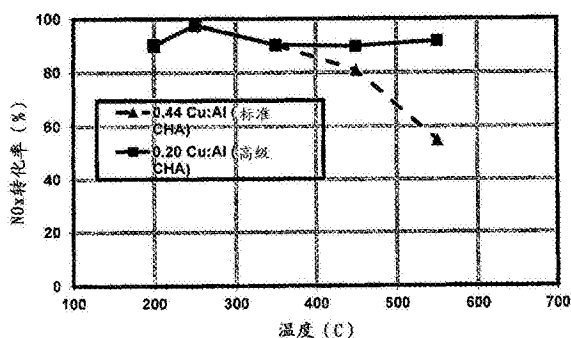
(54)发明名称

含有金属的沸石催化剂

(57)摘要

提供了催化剂,包含(a)具有至少大约0.5微米的平均晶体尺寸并具有CHA骨架的沸石材料,所述CHA骨架含有硅和铝并具有大约10至大约25的硅铝摩尔比(SAR);和(b)安置在所述沸石材料中作为游离和/或交换金属的骨架外促进剂金属(M),其中该骨架外促进剂金属选自铜、铁及其混合物,并且以大约0.10至大约0.24的基于骨架铝的促进剂金属对铝原子比(M:Al)存在;并任选包含(c)该沸石总重量的至少大约1重量%的在所述沸石材料中的铈,其中所述铈以选自交换铈离

子、单体二氧化铈、低聚二氧化铈及其组合的形式存在,只要所述低聚二氧化铈具有小于5微米的粒度。



[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

Satu T. Korhonen et al..Isolated Cu²⁺ ions: active sites for selective catalytic reduction of NO.《Chem. Commun.》.2010,第47卷800-802.

Satu T. Korhonen et al..Isolated Cu²⁺ ions: active sites for selective catalytic reduction of NO.《Chem. Commun.》.2010,第47卷800-802.

1. 催化剂组合物, 包含:

a. 具有至少0.5微米的平均晶体尺寸并具有CHA骨架的沸石材料, 所述CHA骨架含有硅和铝并具有10至25的二氧化硅与氧化铝摩尔比SAR; 和

b. 安置在所述沸石材料中作为游离和/或交换金属的骨架外促进剂金属M, 其中该骨架外促进剂金属是铜, 并且以0.17至0.24的基于骨架铝的促进剂金属对铝原子比M:Al存在。

2. 权利要求1的催化剂组合物, 其中所述沸石具有14至18的SAR。

3. 权利要求1的催化剂组合物, 其中所述沸石是SSZ-13同种型。

4. 权利要求3的催化剂组合物, 其中所述沸石具有1微米至5微米的平均晶体尺寸。

5. 权利要求1的催化剂组合物, 其中所述铜的大部分是交换铜。

6. 权利要求5的催化剂组合物, 其中该催化剂具有0.22至0.24的M:Al比。

7. 权利要求5的催化剂组合物, 其中该催化剂含有2至3重量%的所述铜。

8. 权利要求4的催化剂组合物, 其中该沸石具有16至18的SAR, 该铜的大部分是交换铜, 并且该铜以0.22至0.24的M:Al比存在。

9. 权利要求1的催化剂组合物, 进一步包含:

c. 在所述沸石材料中的基于该沸石总重量的至少1重量%的铈, 其中所述铈以选自交换铈离子、单体二氧化铈、低聚二氧化铈及其组合的形式存在, 只要所述低聚二氧化铈具有小于5微米的粒度。

10. 权利要求9的催化剂组合物, 其中该催化剂组合物包含基于该沸石总重量的1.35至13.5重量%的铈。

11. 权利要求10的催化剂组合物, 其中所述组合物基本上不含Zr、ZrO、Ti和TiO。

12. 催化活性涂层, 包含:

a. 具有至少0.5微米的平均晶体尺寸并具有CHA骨架的金属促进沸石材料, 所述CHA骨架含有硅和铝并具有10至25的二氧化硅与氧化铝摩尔比SAR; 其中该沸石用是铜的骨架外促进剂金属M促进, 并且其中该骨架外促进剂金属以0.17至0.24的基于骨架铝的促进剂金属对铝原子比M:Al存在; 和

b. 一种或多种粘合剂,

其中该金属促进沸石和一种或多种粘合剂一起存在于浆料中。

13. 权利要求12的催化活性涂层, 在所述沸石材料中进一步包含基于该沸石总重量的至少1重量%的铈, 其中所述铈以选自交换铈离子、单体二氧化铈、低聚二氧化铈及其组合的形式存在, 只要所述低聚二氧化铈具有小于5微米的粒度。

14. 权利要求13的催化活性涂层, 包含粘合剂, 其中该粘合剂选自二氧化铈、氧化铝、二氧化硅、非沸石二氧化硅-氧化铝、天然存在的粘土、TiO₂、ZrO₂和SnO₂。

15. 还原废气中的NO_x的方法, 包括:

使衍生自贫燃燃烧过程并含有NO_x的废气与催化剂组合物接触, 所述催化剂组合物包含:

i. 具有至少0.5微米的平均晶体尺寸并具有CHA骨架的沸石材料, 所述CHA骨架含有硅和铝并具有10至25的二氧化硅与氧化铝摩尔比SAR; 和

ii. 安置在所述沸石材料中作为游离和/或交换金属的骨架外促进剂金属M, 其中该骨架外促进剂金属是铜, 并且以0.17至0.24的基于骨架铝的促进剂金属对铝原子比M:Al存

在;并

将至少一部分所述 NO_x 转化为 N_2 和 H_2O 。

16. 权利要求15的还原 NO_x 的方法,其中该催化剂组合物进一步包含:

iii. 基于该沸石总重量的至少1重量%的在所述沸石材料中的铈,其中所述铈以选自交换铈离子、单体二氧化铈、低聚二氧化铈及其组合的形式存在,只要所述低聚二氧化铈具有小于5微米的粒度。

含有金属的沸石催化剂

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2010年12月2日提交的美国临时申请号61/419,015和2011年12月1日提交的美国临时申请号61/565,774的优先权权益,其内容均经此引用并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] A)应用领域:

[0005] 本发明涉及可用于处理烃燃料燃烧造成的废气,且特别是含有氮氧化物的废气,如柴油发动机产生的废气的催化剂、系统和方法。

[0006] B)相关领域的描述:

[0007] 大多数燃烧废气的最大部分含有相对无害的氮气(N₂)、水蒸气(H₂O)和二氧化碳(CO₂);但是该废气还含有相对少量的有害和/或有毒物质,如来自不完全燃烧的一氧化碳(CO)、来自未燃烧燃料的烃(HC)、来自过高燃烧温度的氮氧化物(NO_x)和颗粒物质(主要为烟灰)。为了减轻释放到大气中的废气的环境影响,合意的是消除或减少这些不合意组分的量,优选通过反过来不生成其它有害或有毒物质的方法。

[0008] 要从车辆废气中去除的最麻烦的组分之一是NO_x,其包括一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)和一氧化二氮(N₂O)。在贫燃废气(例如柴油发动机产生的那些)中将NO_x还原为N₂是特别难以解决的,因为该废气含有足够的氧以支持氧化反应而不是还原。但是,NO_x可以在柴油机废气中通过通常称为选择性催化还原(SCR)的方法还原。SCR法涉及在催化剂的存在下并借助于还原剂将NO_x转化为单质氮(N₂)和水。在SCR法中,在废气与SCR催化剂接触前将气态还原剂,如氨,加入到该废气流中。该还原剂吸收到该催化剂上,并且该NO_x还原反应在气体穿过或通入催化基底时发生。使用氨的化学计量SCR反应的化学方程式是:

[0009] $2\text{NO} + 4\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

[0010] $2\text{NO}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

[0011] $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

[0012] 已知的SCR催化剂包括沸石和其它分子筛。分子筛是具有充分定义的结构微孔结晶固体,并通常在它们的骨架中含有硅、铝和氧,并还可以在它们的孔隙中含有阳离子。分子筛的限定特征是其通过分子四面体晶胞以规则 and/或重复方式相互连接构成骨架所形成的结晶或伪结晶结构。国际沸石协会(IZA)结构委员会承认的独特的分子筛骨架被分配三个字母的代码以指明该骨架类型。作为已知SCR催化剂的分子筛骨架的实例包括骨架类型代码CHA(菱沸石)、BEA(β-沸石)和MOR(丝光沸石)。

[0013] 某些分子筛具有由它们的互联晶胞取向产生的三维分子骨架。这些分子筛的晶胞通常具有大约几立方纳米的体积和直径为大约几埃的晶胞开口(也称为“孔隙”或“孔口”)。该晶胞可以由它们的孔隙的环尺寸限定,其中,例如术语“8-环”指的是由8个四面体配位的硅(或铝)原子和8个氧原子构成的封闭环。在某些沸石中,晶胞孔隙在该骨架内排列以产生一个或多个延伸穿过该骨架的通道,由此产生基于该通道与分子或离子物类的相对尺寸而限制不同分子或离子物类进入或通过该分子筛的机制。分子筛的尺寸和形状部分地影响它们的催化活性,因为它们对反应物产生立体影响,控制反应物与产物的进入。例如,小分子,

如NO_x通常可以进入和离开该晶胞和/或通过该小孔隙分子筛(即其骨架具有八个四面体原子的最大环尺寸的那些)的通道扩散,而较大的分子如长链烃类不能。此外,分子筛的部分或完全脱水可以导致与分子尺寸的通道交缠的晶体结构。

[0014] 具有小孔骨架的分子筛,即含有8的最大环尺寸的分子筛,已经发现特别可用于SCR应用。小孔分子筛包括具有下列结晶结构类型的那些:CHA、LEV、ERI和AEI。具有CHA骨架的分子筛的特定铝硅酸盐和硅-铝磷酸盐实例包括SAPO-34、AlPO-34和SSZ-13。

[0015] 沸石是具有相互连接的氧化铝与二氧化硅、特别是通过共享氧原子交联的氧化铝与二氧化硅的结晶骨架的铝硅酸盐分子筛,并由此可以通过其硅铝比(SAR)表征。通常,当沸石的SAR提高时,沸石变得更加水热稳定。由于离开汽车贫燃发动机如柴油发动机的废气温度通常为500至650℃或更高并通常含有水蒸气,水热稳定性是设计SCR催化剂时的重要考虑因素。

[0016] 虽然沸石本身通常具有催化性质,但是它们的SCR催化性能可以在特定环境中通过阳离子交换来改善,在阳离子交换中存在该表面上或骨架中的一部分离子物类被金属阳离子,如Cu²⁺取代。也就是说,可以通过将一种或多种金属离子松散保持在分子筛骨架上来提高沸石的SCR性能。

[0017] 对于SCR催化剂来说同样合意的是在低工作温度下具有高催化活性。在低工作温度下,例如低于400℃,在分子筛上更高的金属载量导致更高的SCR活性。但是,可实现的金属载量通常取决于分子筛中交换位点的数量,其反过来取决于该材料的SAR。通常,具有低SAR的分子筛允许最高的金属载量,由此导致在对高催化活性的需要与通过相对较高SAR值实现的高水热稳定性之间的冲突。此外,高载铜催化剂在高温(例如>450℃)下不能充分运行。例如,用大量铜(即>0.25的铜铝原子比)负载具有CHA骨架的铝硅酸盐可以导致在超过450℃的温度下显著的NH₃氧化,导致对N₂的低选择性。在包括将催化剂暴露于超过650℃的温度下的过滤器再生条件下这一缺点特别尖锐。

[0018] 在设计用于汽车应用的SCR催化剂中另一重要考虑因素是催化剂的性能一致性。例如,对于新鲜催化剂来说,合意的是产生与陈化后的相同催化剂类似的NO_x转化率水平。

[0019] 因此,仍然需要提供超过现有SCR材料的改善的性能的SCR催化剂。

[0020] 发明概述

[0021] 申请人已经发现,具有菱沸石(CHA)晶体结构的某些沸石可以用相对少量的助催化剂金属,如铜负载以便在高温下提供良好的转化率,同时仍保持对NO的良好选择性。更特别地,本发明利用和/或体现了以下惊人发现:具有CHA骨架和相对低SAR的特定大晶体沸石可以用相对少量的催化活性金属负载并仍在宽温度范围内提供良好的NO_x转化率,同时改善在高温(例如>大约450℃)下对N₂的选择性。晶粒尺寸、铜交换水平和SAR的一种或多种之间的协同效应是迄今未知且预料不到的。

[0022] 申请人已经发现,可以向此类金属促进沸石中并入高浓度的铈以改善此类该材料的水热稳定性、低温催化性能和/或催化剂的新鲜与陈化状态之间催化性能的一致性。例如,本发明的某些实施方案利用了以下惊人发现:向完全配制的铜促进低SAR CHA沸石中添加高浓度Ce相对于不含Ce的类似金属促进低SAR铝硅酸盐改善了该催化剂的水热耐久性。同样令人惊讶的是以下事实:当Ce添加到具有更高SAR或更高促进剂金属浓度的类似金属促进沸石中时没有观察到这种改善的性能。

[0023] 因此,本发明的一个方面提供一种催化剂组合物,包含(a)沸石材料,其具有含有硅和铝的CHA骨架,并具有大约10至大约25的硅铝摩尔比(SAR)和优选至少大约0.5微米的平均晶体尺寸;和(b)安置在沸石材料中作为游离和/或交换金属的骨架外促进剂金属(M),其中该骨架外促进剂金属选自铜、铁及其混合物,并且以大约0.10至大约0.24的基于骨架铝的促进剂金属对铝原子比(M:Al)存在。在某些实施方案中,此类催化剂进一步包含该沸石总重量的至少大约1重量%的Ce。

[0024] 在本发明的另一方面,提供的是一种催化活性载体涂层,其包含(a)金属促进沸石材料,其具有含有硅和铝的CHA骨架,并具有大约10至大约25的硅铝摩尔比(SAR)和优选具有至少大约0.5微米的平均晶体尺寸;其中该沸石用选自铜、铁及其混合物的骨架外促进剂金属(M)促进,并且其中该骨架外促进剂金属以大约0.10至大约0.24的基于骨架铝的促进剂金属对铝原子比(M:Al)存在;和(b)一种或多种稳定剂和/或粘合剂,其中该金属促进沸石和一种或多种稳定剂和/或粘合剂一起存在于浆料中。

[0025] 在本发明的又一方面,提供的是减少废气中NO_x的方法,包括(a)使衍生自贫燃燃烧过程并含有NO_x的废气与催化剂组合物接触,所述催化剂组合物包含(i)沸石材料,其具有含有硅和铝的CHA骨架,并具有大约10至大约25的硅铝摩尔比(SAR)和优选具有至少大约0.5微米的平均晶体尺寸;和(ii)安置在所述沸石材料中作为游离和/或交换金属的骨架外促进剂金属(M),其中该骨架外促进剂金属选自铜、铁及其混合物,并且以大约0.10至大约0.24的基于骨架铝的促进剂金属对铝原子比(M:Al)存在;和(b)将至少一部分所述NO_x转化为N₂和H₂O。

[0026] 附图概述

[0027] 图1是关于(1)根据本发明的实施方案的具有低铜载量的Cu-SSZ-13催化剂和(2)具有高铜载量的对比材料的NO_x转化能力的数据的图解描述;和

[0028] 图2是显示含有Ce的本发明的各种催化剂以及其它催化剂材料的对比例的NO_x转化的数据的柱形图。

[0029] 本发明优选实施方案详述

[0030] 在优选实施方案中,本发明涉及用于改善环境空气质量,特别是用于改善柴油机和其它贫燃发动机产生的废气排放的催化剂。通过在宽工作温度范围上降低贫燃废气中NO_x和/或NH₃逸出浓度以至少部分改善废气排放。可用催化剂是在氧化性环境中选择性还原NO_x和/或氧化氨的那些(即SCR催化剂和/或AMOX催化剂)。

[0031] 根据优选实施方案,提供的是一种催化剂组合物,其包含具有CHA骨架和大约10至大约25的硅铝摩尔比(SAR)并优选具有大约0.5至大约5微米的平均结晶尺寸的沸石材料;并含有至少一种以大约0.10至大约0.24的促进剂金属对铝比(M:Al)存在于所述沸石材料中的非铝促进剂金属(M)。

[0032] 本发明的沸石是具有结晶或伪结晶结构的铝硅酸盐,并可以包括除铝之外的骨架金属(即金属取代的),但不包括硅铝磷酸盐(SAPO)。本文中所用的沸石方面的术语“金属取代的”指的是具有一个或多个被取代金属替代的铝或硅骨架原子的沸石。相反,术语“金属交换的”指的是具有骨架外金属离子的沸石。适于作为取代金属的金属的实例包括铜和铁。

[0033] 合适的沸石具有CHA结晶结构。沸石类型材料如天然存在的(即矿物)菱沸石,和在相同骨架类型代码中的同种型之间的差别不仅仅是任意的,还反映了材料之间的性质差

异,这反过来可能导致了在本发明的方法中的活性方面的差异。用于本申请的沸石包括天然和合成沸石,但是优选为合成沸石,因为这些沸石具有更均匀的SAR、结晶尺寸和晶体形态,并具有更少且不那么浓缩的杂质(例如碱土金属)。可用于本发明的具有CHA结构的具体沸石包括但不限于SSZ-13、LZ-218、Linde D、Linde R、Phi和ZK-14,SSZ-13是优选的。

[0034] 优选的具有CHA晶体结构的沸石在它们的骨架中不具有可察觉量的磷。也就是说,本发明的沸石CHA骨架不具有作为规则的重复单元的磷和/或不具有影响该材料的基本物理和/或化学性质(特别是关于该材料在宽温度范围下选择性还原NO_x的能力)的一定量的磷。因此,非磷CHA晶体结构可以包括具有最低量的磷的结晶结构。

[0035] 用于本发明的沸石可以包括已经处理过以改善水热稳定性的那些。改善水热稳定性的常规方法包括:(i)通过蒸汽处理和使用酸或络合剂(例如EDTA——乙二胺四乙酸)的酸提取脱铝;用酸和/或络合剂处理;用SiCl₄气流处理(用Si替代沸石骨架中的Al);和(ii)阳离子交换——使用多价阳离子如镧(La)。由于在具有相对低SAR和相对大的平均晶体尺寸的CHA沸石上结合低铜载量的协同效应,其它方法(如使用含磷化合物)并非必要。

[0036] 在优选实施方案中,该催化剂组合物包含分子筛晶体,所述分子筛晶体的平均晶体尺寸为大于大约0.5微米、优选大约0.5至大约15微米、如大约0.5至大约5微米、大约0.7至大约5微米、大约1至大约5微米、大约1.5至大约5.0微米、大约1.5至大约4.0微米、大约2至大约5微米或大约1微米至大约10微米。该催化剂组合物中的晶体可以是单独的晶体、晶体的团聚或二者的组合,只要晶体的团聚具有优选小于大约15微米、更优选小于大约10微米和甚至更优选小于大约5微米的平均粒度。该团聚的平均粒度的下限是该组合物的平均单个晶体尺寸。

[0037] 晶体尺寸(在本文中也称为晶体直径)是晶面一个边缘的长度。例如,菱沸石晶体的形态可以表征为菱形(但是大致为立方的)面,其中该面的各表面的长度大致相等。可以使用显微镜法,如SEM和TEM进行晶体尺寸的直接测量。例如,通过SEM的测量包括在高放大率(通常1000×至10,000×)下检查材料的形态。该SEM法可以通过以下方式进行:在适当的支架上分配沸石粉末的代表性部分,使得单个颗粒相当均匀地铺展在1000×至10,000×放大率下的视野中。由该群体,对随机单独晶体的统计显著样品(例如50-200个)进行检验,测量并记录平行于直边的单个晶体的最长尺寸。(明显为大的多晶集合体的颗粒不应包括在该测量中。)基于这些测量,计算该样品晶体尺寸的算术平均值。

[0038] 晶体团聚体的粒度可以以类似方式测定,除了测量团聚体的最长一侧的长度而不是单个晶体的晶面边缘。测定平均粒度的其它技术,如激光衍射和散射也可使用。

[0039] 本文中所用的关于晶体或颗粒尺寸的术语“平均”意在表示群体的统计显著样本的算术平均值。例如,包含平均晶体尺寸为大约0.5至大约5.0微米的分子筛晶体的催化剂是具有该分子筛晶体的群体的催化剂,其中该群体(例如50个晶体)的统计显著样本将产生大约0.5至大约5.0微米的算术平均值。

[0040] 除了该平均晶体尺寸之外,催化剂组合物的大部分晶体尺寸优选大于大约0.5微米、优选大约0.5至大约15微米、如大约0.5至大约5微米、大约0.7至大约5微米、大约1至大约5微米、大约1.5至大约5.0微米、大约1.5至大约4.0微米、大约2至大约5微米或大约1微米至大约10微米。该晶体尺寸的样本的第一和第三四分位值大于大约0.5微米、优选大约0.5至大约15微米、如大约0.5至大约5微米、大约0.7至大约5微米、大约1至大约5微米、大约1.5

至大约5.0微米、大约1.5至大约4.0微米、大约2至大约5微米或大约1微米至大约10微米。本文中所用的术语“第一四分位值”指的是四分之一的元素位于其下的值。例如，四十个晶粒尺寸的样本的第一四分位值是当四十个晶体尺寸由小到大排列时第十个晶体的尺寸。类似地，术语“第三四分位值”指的是四分之三的元素位于其下的值。

[0041] 优选的CHA沸石具有大约10至大约25、更优选大约14至大约18和甚至更优选大约15至大约17的硅铝摩尔比。沸石的硅铝摩尔比可以通过常规分析测定。该比例是指尽可能接近地代表该沸石晶体的刚性原子骨架中的比例，并排除粘合剂中的或在通道中的阳离子或其它形式的硅或铝。将要理解的是，在沸石已经与粘合剂材料混合后，直接测量沸石的硅铝比是极为困难的。因此，硅铝比已经在上文中依照在将该沸石与其它催化剂组分混合前测得的母体沸石(即用于制备该催化剂的沸石)的硅铝比来表示。

[0042] 具有低SAR和大的平均晶体尺寸的CHA沸石，特别是SSZ-13是市售的。或者，这些材料可以通过本领域已知的方法合成，如W02010/043981(其经此引用并入本文)和W02010/074040(其经此引用并入本文)，或D.W.Fickel等人，“Cooper Coordination in Cu-SSZ-13and Cu-SSZ-16Investigated by Variable-Temperature XRD”, J Phys.Chem., 114, 第1633-40页(2010)(其示范了SAR为12的负载铜的SSZ-13的合成)中描述的那些方法。

[0043] 该催化剂组合物优选包含至少一种骨架外金属以改善(即促进)该材料的催化性能和/或热稳定性。本文中所用的“骨架外金属”是驻留在分子筛中和/或在分子筛表面的至少一部分上的金属，不包括铝，也不包括构成分子筛骨架的原子。该骨架外金属可以通过任何已知技术，如离子交换、浸渍、同晶取代等等添加到该分子筛上。骨架外金属可以是任何公认的用于催化剂工业以形成金属交换分子筛的催化活性金属。在一种实施方案中，至少一种骨架外金属与该分子筛结合使用以提高该催化剂的性能。优选的骨架外金属选自铜、镍、锌、铁、锡、钨、钼、钴、铋、钛、锆、铈、锰、铬、钒、铌、钽、铯、钡、金、银、钨、铂、铈、铪及其混合物。更优选的骨架外金属包括选自铬、锰、铁、钴、镍和铜及其混合物的那些。优选地，至少一种骨架外金属是铜。其它优选的骨架外金属包括铁，特别是与铜结合。对于其中铝硅酸盐具有CHA骨架的实施方案，该优选的促进剂是铜。

[0044] 在某些实施方案中，促进剂金属载量为分子筛总重量的大约0.1至大约10重量%，例如大约0.5重量%至大约5重量%、大约0.5至大约1重量%和大约2至大约5重量%。在某些实施方案中，该促进剂金属(M)，优选铜，以产生大约0.17至大约0.24，优选大约0.22至大约0.24的M:Al原子比的量存在于该铝硅酸盐沸石中，特别是当该铝硅酸盐沸石具有大约15至大约20的SAR时。本文中所用的M:Al比基于M对相应沸石中的骨架Al的相对量。在包括交换铜的某些实施方案中，铜以大约80至大约120g/ft³沸石或载体涂层载量的量存在，包括例如大约86至大约94g/ft³，或大约92至大约94g/ft³。

[0045] 过渡金属的类型和浓度可以根据基质分子筛和用途而改变。

[0046] 在一个实施例中，通过将分子筛混入含有催化活性金属的可溶性前体的溶液中来生成金属交换的分子筛。可以调节该溶液的pH以引发催化活性阳离子沉淀到分子筛结构上或分子筛结构内。例如，在优选的实施方案中，将菱沸石浸没在含有硝酸铜的溶液中足以通过离子交换令催化活性铜阳离子并入该分子筛结构中的时间。未交换的铜离子沉淀出去。取决于用途，一部分未交换的离子可以以游离铜形式残留在该分子筛材料中。随后将金属交换的分子筛洗涤、干燥并煅烧。当铁和/或铜用作该金属阳离子时，催化材料按重量计的

金属含量优选占该沸石重量的大约0.1至大约10重量%、更优选大约0.5至大约10重量%、例如大约1至大约5重量%或大约2至大约3重量%。

[0047] 在本发明的另一实施方案中,促进剂金属(如铜)在该催化剂中的量没有特别限制,只要该催化剂可以在至少大约450℃的温度下、更优选至少大约550℃的温度下和甚至更优选至少大约650℃的温度下实现至少大约65%、优选至少大约75%和更优选至少大约85%的NO_x转化率。优选地,在各自这些温度范围下的转化率为该催化剂在250℃温度下运行时的催化剂转化能力的至少大约70%、更优选80%和甚至更优选90%。该催化剂在这些温度范围的一种或多种下可以以对N₂为至少大约85%的选择性实现80%的转化率。

[0048] 通常,将催化金属阳离子离子交换到分子筛中或分子筛上可以在室温或在最高大约80℃的温度下在大约7的pH下进行大约1至24小时。所得催化分子筛材料优选在大约100至120℃下干燥整夜并在至少大约500℃的温度下煅烧。

[0049] 在某些实施方案中,本发明的金属促进沸石催化剂还含有相对大量的Ce。在某些实施方案中,该沸石,优选CHA铝硅酸盐,具有小于20、优选大约15至大约18的SAR,并用金属(优选铜)且优选以大约0.17至大约0.24的铜:铝原子比促进,还含有浓度大于沸石总重量的大约1重量%、优选大于大约1.35重量%、更优选1.35至13.5重量%的Ce。此类含Ce催化剂与结构类似的催化剂(如其它具有更高SAR的CHA沸石,特别是具有更高的促进剂金属载量的那些)相比更为耐久。

[0050] 该催化剂材料中的铈优选以该沸石总重量的至少大约1重量%的浓度存在。优选浓度的实例包括该沸石总重量的至少大约2.5重量%、至少大约5重量%、至少大约8重量%、至少大约10重量%、大约1.35至大约13.5重量%、大约2.7至大约13.5重量%、大约2.7至大约8.1重量%、大约2至大约4重量%、大约2至大约9.5重量%和大约5至大约9.5重量%。对于这些范围的大多数而言,催化剂性能方面的改善与催化剂中Ce的浓度直接相关。这些范围对于铜促进铝硅酸盐而言特别优选,所述铜促进铝硅酸盐具有CHA骨架,如SSZ-13,具有大约10至大约25、大约20至大约25、大约15至大约20或大约16至大约18的SAR,并且对于此类实施方案而言更优选地,其中该铜以大约0.17至大约0.24的铜铝比存在。

[0051] 在某些实施方案中,该催化剂材料中的铈浓度为大约50至大约550g/ft³。Ce的其它范围包括:高于100g/ft³、高于200g/ft³、高于300g/ft³、高于400g/ft³、高于500g/ft³、大约75至大约350g/ft³、大约100至大约300g/ft³和大约100至大约250g/ft³。

[0052] 在某些实施方案中,Ce的浓度超过在金属促进沸石上交换可获得的理论最大量。因此,在一些实施方案中,Ce以超过一种形式存在,如Ce离子、单体二氧化铈、低聚二氧化铈及其组合,只要所述低聚二氧化铈具有小于5微米的平均晶体尺寸,例如小于1微米、大约10纳米至大约1微米、大约100纳米至大约1微米、大约500纳米至大约1微米、大约10至大约500纳米、大约100至大约500纳米和大约10至大约100纳米。如本文中所用的术语“单体二氧化铈”指的是作为自由驻留在沸石上和/或沸石中或弱键合到沸石上的单个分子或部分的CeO₂。本文中所用术语“低聚二氧化铈”指的是自由驻留在沸石上和/或沸石中或弱键合到该沸石上的纳晶CeO₂。

[0053] 对于其中该催化剂是载体涂层组合物的一部分的实施方案,该载体涂层可以进一步包含含有Ce或二氧化铈的粘合剂。对于此类实施方案,粘合剂中的含Ce粒子显著大于催化剂中的含Ce粒子。

[0054] 优选将铈混入含有促进金属的沸石中。例如,在优选实施方案中,具有CHA骨架的铝硅酸盐在用Ce浸渍之前经历铜交换过程。示例性的Ce浸渍过程包括通过常规初湿含浸法技术将硝酸铈添加到铜促进沸石中。

[0055] 用于本发明的沸石催化剂可以是载体涂层形式,优选为适于涂布基底为载体涂层,所述基底如金属或陶瓷的流过型整块式基底或过滤基底,包括例如壁流式过滤体或烧结金属或局部过滤体。因此,本发明的另一方面是包含如本文中所述的催化剂组分的载体涂层。除了该催化剂组分之外,载体涂层组合物可以进一步包含选自氧化铝、二氧化硅、(非沸石)二氧化硅-氧化铝、天然存在的粘土、 TiO_2 、 ZrO_2 和 SnO_2 的粘合剂。

[0056] 在一种实施方案中,提供的是该沸石催化剂沉积在其上的基底。

[0057] 优选用于汽车用途的基底是具有所谓蜂窝形状的整块式基底,其包含多个相邻的平行通道,各通道通常具有正方形的横截面。该蜂窝形状以最小的整体尺寸和压降提供大的催化表面。该沸石催化剂可以沉积在流过型整块式基底(例如,具有许多小的、平行的轴向运行穿过整个部件的通道的蜂窝状整块催化剂载体结构)或过滤体整块式基底,如壁流式过滤体等等。在另一种实施方案中,该沸石催化剂成型为挤出型催化剂。优选将该沸石催化剂以足以还原流经基底的废气流中所含 NO_x 的量涂布在基底上。在某些实施方案中,该基底的至少一部分还可以含有铂族金属,如铂(Pt)以氧化废气流中的氨。

[0058] 优选地,该分子筛催化剂以足以还原流经基底的废气流中所含 NO_x 的量包含在基底中或基底上。在某些实施方案中,该基底的至少一部分还可以含有氧化催化剂,如铂族金属(例如铂)以氧化废气流中的氨或实施其它功能,如将CO转化为 CO_2 。

[0059] 本文中描述的催化沸石可以针对氧与氨的竞争反应促进还原剂(优选氨)与氮氧化物的反应以选择性地生成单质氮(N_2)和水(H_2O)。在一种实施方案中,可以配制该催化剂以促进用氨还原氮氧化物(即,SCR催化剂)。在另一种实施方案中,可以配制该催化剂以促进用氧氧化氨(即氨氧化(AMOX)催化剂)。在又一种实施方案中,SCR催化剂与AMOX催化剂串联使用,其中两种催化剂均包含本文中所述的含金属沸石,并且其中该SCR催化剂在该AMOX催化剂的上游。在某些实施方案中,将AMOX催化剂安置为在氧化性底层上的顶层,其中该底层包含铂族金属(PGM)催化剂或非PGM催化剂。优选将该AMOX催化剂安置在包括但不限于氧化铝的高表面积载体上。在某些实施方案中,将该AMOX催化剂施加到基底上,优选设计为以最小背压提供大的接触面积的基底,如流过型金属或堇青石蜂窝。例如,优选的基底具有每平方英寸大约25至大约300个孔(CPSI)以确保低背压。实现低背压对尽量减少AMOX催化剂对低压EGR性能的影响特别重要。该AMOX催化剂可以以载体涂层形式施加到该基底上,优选达到大约0.3至2.3g/in³的载量。为了提供进一步的 NO_x 转化,该基底的前部可以仅涂有SCR涂层,背部涂有SCR和可以在氧化铝载体上进一步包括Pt或Pt/Pd的 NH_3 氧化催化剂。

[0060] 根据本发明的另一方面,提供还原气体中 NO_x 化合物或氧化气体中 NH_3 的方法,该方法包括令该气体与本文中所述的用于催化还原 NO_x 化合物的催化剂组合物接触足以降低该气体中 NO_x 化合物的含量的时间。在一种实施方案中,用还原剂在至少100℃的温度下还原氮氧化物。在另一种实施方案中,用还原剂在大约150℃至750℃的温度下还原氮氧化物。在特定实施方案中,该温度范围为175至550℃。在另一种实施方案中,该温度范围为175至400℃。在又一种实施方案中,该温度范围为450至900℃,优选500至750℃、500至650℃、450至550℃或650至850℃。采用高于450℃的温度的实施方案对于处理来自重型和轻型柴油机的

废气是特别有用的,所述柴油机装有排气系统,所述排气系统包含(任选催化的)柴油机颗粒过滤器,其例如通过将烃注入该过滤器上游的排气系统以有效再生,其中用于本发明的沸石催化剂位于该过滤器的下游。在其它实施方案中,在过滤器基底上并入该沸石SCR催化剂。本发明的方法可以包括下列步骤的一个或多个:(a)积聚和/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该废气流中,优选没有涉及处理 NO_x 和还原剂的插入的催化步骤;(c)在 NO_x 吸附催化剂上生成 NH_3 并优选使用该 NH_3 作为下游SCR反应中的还原剂;(d)将该废气流与DOC接触以氧化烃基可溶性有机馏分(SOF)和/或将一氧化碳氧化为 CO_2 和/或将NO氧化为 NO_2 ,其反过来可用于氧化颗粒过滤器中的颗粒物质;和/或还原废气中的颗粒物质(PM);(e)在还原剂的存在下使该废气与一种或多种流过型SCR催化剂装置接触以降低废气中的 NO_x 浓度;和(f)在将废气排放到大气中或在废气进入/再进入发动机之前使废气通过循环回路之前令废气与优选在SCR催化剂下游的AMOX催化剂接触以氧化大部分(如果不是全部)的氨。

[0061] 用于SCR法的还原剂(也称为还原性试剂)广义上是指促进废气中 NO_x 的还原的任何化合物。可用于本发明的还原剂的实例包括氨、肼或任何合适的氨前体,如脲($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵或甲酸铵,以及如柴油的烃类,等等。特别优选的还原剂是氨基还原剂,特别优选的是氨。

[0062] 在另一种实施方案中,所有或至少一部分氨基还原剂,特别是 NH_3 ,可以通过布置在SCR催化剂上游的 NO_x 吸附催化剂(NAC)、贫 NO_x 阱(LNT)或 NO_x 储存/还原催化剂(NSRC)来提供,所述SCR催化剂例如安置在壁流式过滤器上的本发明的SCR催化剂。可用于本发明的NAC组分包括碱性材料(如碱金属、碱土金属或稀土金属,包括碱金属氧化物、碱土金属氧化物及其组合)和贵金属(如铂)以及任选还原催化剂组分(如铈)的催化剂组合。可用于NAC的特定类型的碱性材料包括氧化铯、氧化钾、氧化镁、氧化钠、氧化钙、氧化锶、氧化钡及其组合。贵金属优选以大约10至大约200g/ft³,如20至60g/ft³存在。或者,该催化剂的贵金属的特征在于可以为大约40至大约100g/ft³的平均浓度。

[0063] 在特定条件下,在周期性富再生活动(rich regeneration event)过程中, NH_3 可以在 NO_x 吸附催化剂上生成。在 NO_x 吸附催化剂下游的SCR催化剂可以改善整个系统的 NO_x 还原效率。在该组合系统中,该SCR催化剂能够储存在富再生活动过程中由NAC催化剂释放的 NH_3 并在正常贫燃运行条件下利用储存的 NH_3 选择性还原部分或全部漏过该NAC催化剂的 NO_x 。

[0064] 可以对来自燃烧过程的气体进行该方法,如来自内燃机(无论移动还是固定)、燃气轮机和燃煤或燃油发电厂的气体。该方法还可用于处理来自工业过程的气体,所述工业过程例如精炼,来自精炼厂加热器和锅炉、高炉、化学加工工业、焦炉、市政垃圾厂和焚化炉等等。在一个具体实施方案中,该方法用于处理来自汽车贫燃内燃机(如柴油发动机、贫燃气油发动机或通过液化石油气或天然气供能的发动机)的废气。

[0065] 根据进一步的方面,本发明提供用于汽车贫燃内燃机的排气系统,该系统包括输送流动废气的管道、含氮还原剂的源、本文中描述的沸石催化剂。该系统可以包括只有在确定该沸石催化剂能以等于或高于所需效率,如在高于100℃、高于150℃或高于175℃的温度下催化 NO_x 还原反应时才将含氮还原剂计量供应到流动废气中的控制器。可以由指示发动机条件的一个或多个合适的传感器输入信号辅助由该控制装置进行的确定,所述发动机条

件选自：废气温度、催化剂床温度、促进剂位置、系统中废气的质量流量、进气歧管真空、点火定时、发动机转速、废气的 λ 值、注入发动机的燃料量、废气再循环(EGR)阀的位置和由此的EGR量与增压压力。

[0066] 在一个具体实施方案中，响应直接(使用合适的 NO_x 传感器)或间接(例如使用存储在控制装置中的预先关联的查阅表或图——将指示发动机条件的上述输入信号的任意一种或多种与废气的预测 NO_x 含量相关联)测得的废气中的氮氧化物量控制计量供应。可以安排含氮还原剂的计量供应，使得60%至200%的理论氨存在于进入SCR催化剂的废气中(以1:1的 NH_3/NO 和4:3的 NH_3/NO_2 计算得到)。该控制装置可以包括预编程处理器，如电子控制单元(ECU)。

[0067] 在进一步的实施方案中，用于将废气中的一氧化氮氧化为二氧化氮的氧化催化剂可以位于向废气中计量供应含氮还原剂的点的上游。在一种实施方案中，该氧化催化剂适于例如在250℃至450℃的氧化催化剂入口处的废气温度下产生具有按体积计为大约4:1至大约1:3的 NO 对 NO_2 比的进入SCR沸石催化剂的气流。该氧化催化剂可以包括涂布在流过型整块式基底上的至少一种铂族金属(或这些金属的某些组合)，如铂、钯或铑。在一种实施方案中，至少一种铂族金属是铂、钯或铂与钯的组合。该铂族金属可以负载在高表面积载体涂层组分如氧化铝、沸石(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、二氧化锆、二氧化钛或含有二氧化铈与二氧化锆的混合或复合氧化物上。

[0068] 在进一步的实施方案中，合适的过滤器基底位于氧化催化剂与SCR催化剂之间。过滤器基底可以选自上文提及的那些过滤器的任意一种，例如壁流式过滤器。当例如用上述类型的氧化催化剂催化该过滤器时，剂量供应含氮还原剂的点优选位于该过滤器与该沸石催化剂之间。或者，如果该过滤器是未催化的，剂量供应含氮还原剂的装置可以位于该氧化催化剂与该过滤器之间。

[0069] 在进一步的实施方案中，用于本发明的沸石催化剂涂布在位于氧化催化剂下游的过滤器上。当该过滤器包括用于本发明的沸石催化剂时，剂量供应含氮还原剂的点优选位于该氧化催化剂与该过滤器之间。

[0070] 在进一步的方面，提供了汽车贫燃发动机，包括本发明的排气系统。该汽车贫燃内燃机可以是柴油发动机、贫燃汽油发动机或由液化石油气或天然气供能的发动机。

实施例

[0071] 实施例1：

[0072] 制备沸石样品，具有CHA骨架(同种型SSZ-13)和大约17的SAR。样品负载铜以制造具有Cu:Al原子比为大约0.20的催化剂材料。接着在大约550℃下陈化大约72小时，该催化剂暴露在模拟柴油发动机废气下，所述废气与氨混合以产生氨对 NO_x 比(ANR)为1且空速为每小时50,000的气流。该催化剂的 NO_x 转化能力在200℃至550℃的温度下测定。

[0073] 对比例1：

[0074] 为了比较，制备类似的SSZ-13沸石，但是代替用少量铜负载，该对比材料用足够的铜负载以产生 >0.44 的Cu:Al原子比。该对比材料在类似条件下暴露于类似的废气流。对比材料的 NO_x 转化能力在200℃至550℃的温度下测定。

[0075] 已经发现，在高于350℃的温度下，低负载催化剂表现出在 NO_x 转化方面的显著改

善。

[0076] 实施例2:

[0077] 将具有SAR为17的CHA骨架(同种型SSZ-13)并含有2.4重量%的交换铜(基于沸石总重量)的铝硅酸盐(沸石A)使用初湿含浸法技术用硝酸铈浸渍,并随后涂施在基底上以制造具有75g/ft³的Ce(1.35重量%Ce,基于沸石总重量)的催化剂样品。重复相同技术以制造具有96g/ft³的Ce、119g/ft³的Ce、188g/ft³的Ce和285g/ft³的Ce的催化剂样品。这些样品各自在800℃下在10%H₂O中水热陈化5小时。随后对这些样品进行分析以测定它们在NH₃SCR法中在200℃下和在500℃下的NO_x转化能力,其中调整该NH₃SCR法以允许20ppm的氨逃逸。在图2中提供了这一分析的结果。

[0078] 对比例2&3:

[0079] 对未进行Ce浸渍的沸石A进行分析以测定其在NH₃SCR法中在200℃下和在500℃下的NO_x转化能力,其中调整该NH₃SCR法以允许20ppm的氨逃逸。在图1中提供了这一分析的结果。

[0080] 对具有SAR为25的CHA骨架(同种型SSZ-13)并含有3.3重量%的交换铜(未进行Ce浸渍)的铝硅酸盐进行分析以测定其在NH₃SCR法中在200℃下和在500℃下的NO_x转化能力,其中调整该NH₃SCR法以允许20ppm的氨逃逸。在图2中提供了这一分析的结果。

[0081] 这些试验的结果证实,用Ce浸渍的低SAR铜促进沸石具有优异的水热耐久性。

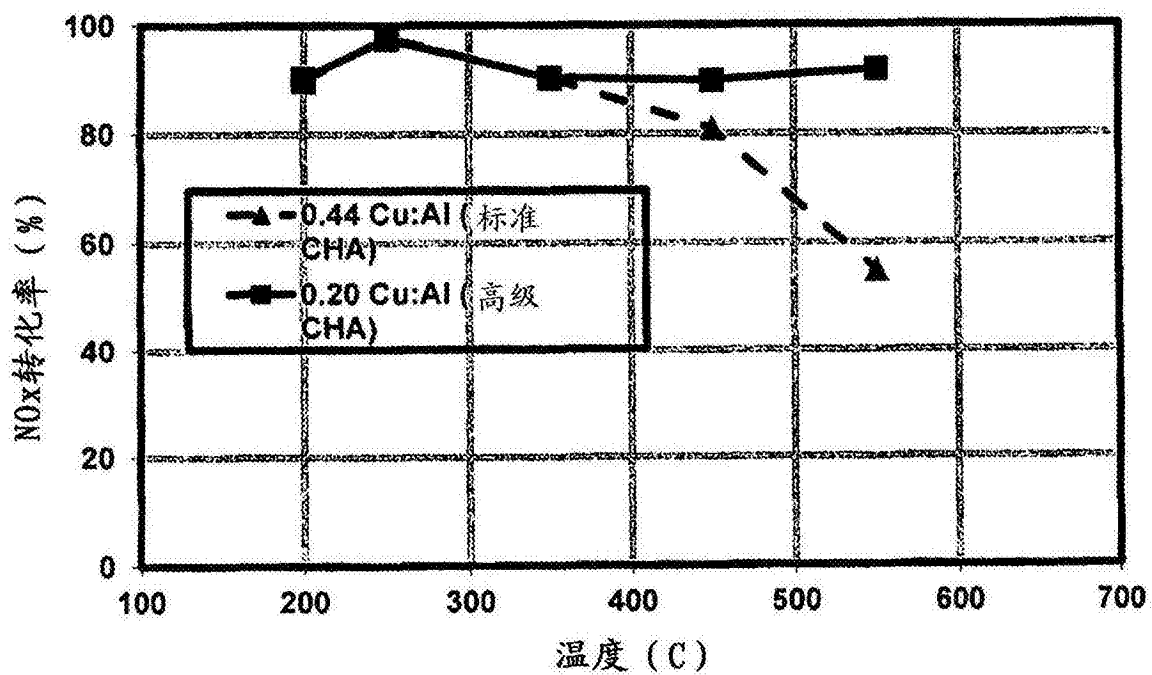


图1

20ppm逃逸下的NOx转化率%, HTA 800C/5h

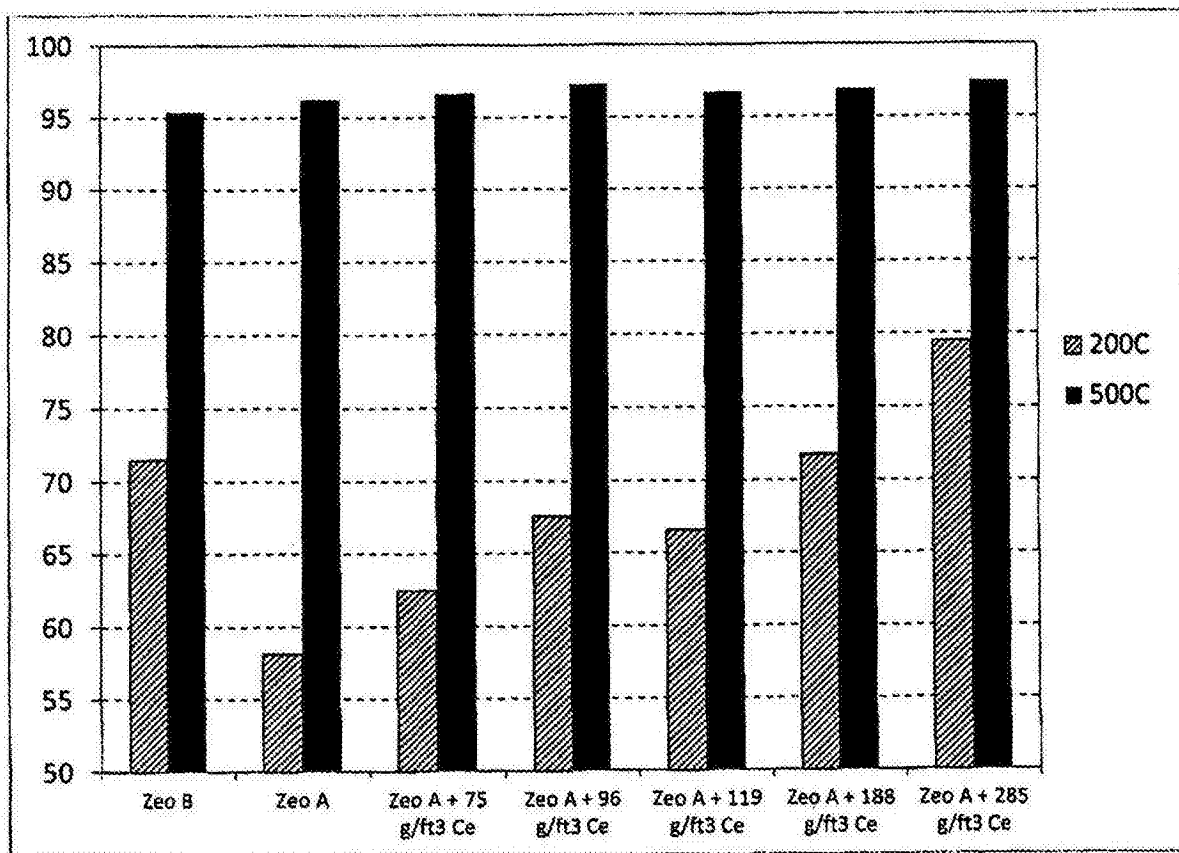


图2