



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104722331 B

(45)授权公告日 2017.02.01

(21)申请号 201410761473.3

C01B 39/54(2006.01)

(22)申请日 2014.12.13

C01B 37/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01D 53/56(2006.01)

申请公布号 CN 104722331 A

B01D 53/94(2006.01)

(43)申请公布日 2015.06.24

(56)对比文件

(73)专利权人 济南大学

US 2011300028 A1,2011.12.08,

地址 250022 山东省济南市市中区南辛庄
西路336号

CN 102259892 A,2011.11.30,

(72)发明人 张昭良 周钰浩 辛颖 李倩
于明强

CN 103008000 A,2013.04.03,

(74)专利代理机构 济南泉城专利商标事务所
37218

CN 1308019 A,2001.08.15,

代理人 贾波

CN 103030158 A,2013.04.10,

(51)Int.Cl.

CN 102786063 A,2012.11.21,

B01J 29/85(2006.01)

US 2006224032 A1,2006.10.05,

US 6514899 B1,2003.02.04,

US 2010310440 A1,2010.12.09,

审查员 甘雷

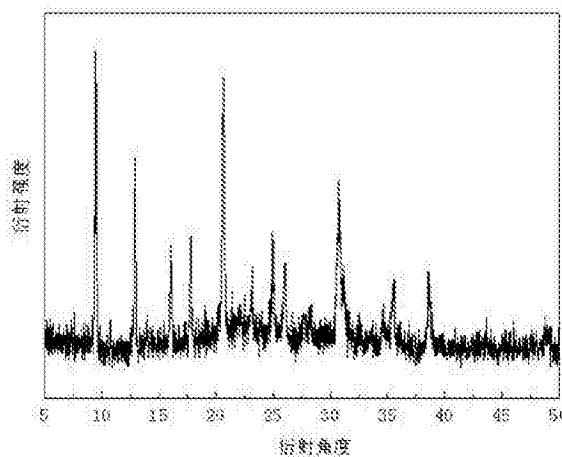
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种Cu-SAPO-44微孔分子筛的制备方法及其作为NH₃-SCR催化剂的应用

(57)摘要

本发明公开了一种Cu-SAPO-44微孔分子筛的制备方法及其作为NH₃-SCR催化剂的应用,方法为:将可溶性铜盐与第一模板剂在水中搅拌混合,形成第一模板剂与铜的络合物溶液;向上述络合物溶液中依次加入水、磷源、铝源、硅源和第二模板剂,混合均匀,得混合物;将混合物密闭升温晶化;晶化产物后处理得到Cu-SAPO-44微孔分子筛,该Cu-SAPO-44可以作为催化剂。本发明通过简单的一步水热法合成出了催化剂,该催化剂在高空速下具有较高的催化活性和选择性,温度范围宽,可用于移动源如柴油车尾气和贫燃汽油机尾气中氮氧化物的净化或消除。



1. 一种Cu-SAPO-44微孔分子筛的制备方法,其特征是包括以下步骤:
 - (1)将可溶性铜盐与第一模板剂在水中搅拌混合,形成第一模板剂与铜的络合物溶液;
 - (2)向上述络合物溶液中依次加入水、磷源、铝源、硅源和第二模板剂,混合均匀,得混合物;
 - (3)将步骤(2)的混合物密闭升温,进行晶化;
 - (4)晶化后将晶化产物分离,经后处理得到Cu-SAPO-44微孔分子筛;所述后处理是将晶化产物水洗、干燥、焙烧除去模板剂;或者将晶化产物水洗、干燥、硝酸或硝酸铵溶液洗涤、干燥、焙烧除去模板剂;所述第一模板剂为四乙烯五胺,所述第二模板剂为N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺;
步骤(2)形成的混合物中,磷源、铝源、硅源分别以对应的SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅计,各成分的用量满足以下摩尔比要求:SiO₂:Al₂O₃:P₂O₅:第一模板剂:第二模板剂:水:铜离子=0.6:0.8:1:0.43:2:40:0.036~0.218;
步骤(3)中,混合物在150-250℃下进行晶化,晶化时间为72-120小时。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是:步骤(1)中,所述可溶性铜盐为硫酸铜、硝酸铜、氯化铜或醋酸铜;步骤(2)中,所述磷源为磷酸或亚磷酸,所述铝源为拟薄水铝石、羟基氧化铝或勃姆石,所述硅源为硅溶胶、正硅酸乙酯或水玻璃。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是:步骤(3)中,混合物在200℃进行晶化;步骤(4)中,干燥温度均为80-120℃;步骤(4)中,焙烧温度均为450-650℃。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征是:步骤(4)中,干燥温度均为100℃。
5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征是:步骤(4)中,焙烧温度均为550℃。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其特征是:步骤(3)中,晶化时间为96小时;步骤(4)中,干燥时间均为6-24h;步骤(4)中,焙烧时间均为4-8小时。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征是:步骤(4)中,干燥时间均为12h。
8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征是:步骤(4)中,焙烧时间均为6小时。
9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是:步骤(1)中,第一模板剂与可溶性铜盐搅拌混合2h;步骤(2)中,加入第二模板剂后,搅拌混合12小时。
10. 根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其特征是:步骤(4)中,硝酸溶液的pH值为1.0-4.0;步骤(4)中,硝酸铵溶液的浓度为0.5-1.5 mol/L。
11. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征是:步骤(4)中,硝酸溶液的pH值为2.0。
12. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征是:步骤(4)中,硝酸铵溶液的浓度为1.0 mol/L。
13. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是:步骤(4)中,晶化产物在80℃的硝酸溶液或硝酸铵溶液中洗涤5-12小时。
14. 根据权利要求13所述的制备方法,其特征是:步骤(4)中,晶化产物在80℃的硝酸溶液或硝酸铵溶液中洗涤8小时。
15. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是:所述Cu-SAPO-44微孔分子筛为铜离子交换的SAPO-44微孔分子筛。
16. 根据权利要求15所述的制备方法,其特征是:铜元素为SAPO-44微孔分子筛质量的1-6%。

17. 一种氨选择性催化还原催化剂,其特征是:包括按照权利要求1-16中任一项所述的Cu-SAPO-44微孔分子筛的制备方法制备得到的Cu-SAPO-44微孔分子筛。

一种Cu-SAPO-44微孔分子筛的制备方法及其作为NH₃-SCR催化 剂的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种Cu-SAPO-44催化剂的制备方法及其作为NH₃-SCR脱硝催化剂的应用,属于催化脱硝技术领域。

背景技术

[0002] 氮氧化物(NO_x)是主要的大气污染物之一,与雾霾、酸雨、光化学烟雾等环境问题密切相关,对人类的健康造成巨大威胁。NO_x的排放主要来自固定源中的燃煤锅炉、工业炉窑和移动源中的机动车尾气。据估计,氮氧化物的排放量以每年5.0-8.0%的速率增长,到2030年我国氮氧化物排放量将达到3540万吨,所以,解决氮氧化物污染问题迫在眉睫。

[0003] 选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction, SCR)是在氧气存在的条件下,还原剂优先与烟气中的NO_x反应生成氮气(N₂)的催化过程,该SCR技术中的还原剂一般为氨(NH₃)、碳氢化合物(HC)和氢气(H₂)。采用NH₃作为还原剂的SCR技术是目前国际公认的最成熟、应用最为广泛的商业化脱硝技术。催化剂是SCR技术的核心,目前广泛应用的NH₃-SCR催化剂是以氧化钛为载体的钒基催化剂(V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂)。该催化剂已经广泛应用于固定源燃煤烟气脱硝,并且也被引入到机动车尾气的后处理中,但该催化剂应用于机动车的尾气脱硝仍存在诸多问题,譬如活性组分V₂O₅具有毒性且易挥发,会对环境造成二次污染;反应活性温度窗口较窄(300-400 °C);高温段N₂选择性差,因此该催化剂既不适用于柴油车尾气的低温、也不适用于高速运行时的高温条件。基于此,开发具有高的催化活性、较宽的温度窗口并具备高水热稳定性的新型NH₃-SCR催化剂具有紧迫性、必要性和广阔的应用前景。

[0004] 关于新型SCR脱硝催化剂的研发,国内外研究者对此做了大量的工作。传统的铜基中孔分子筛高温水热稳定较差,而微孔分子筛负载催化材料具有优良的催化活性和水热稳定性,尤其是铜基CHA型微孔分子筛催化剂表现为较强的Brønsted酸性和良好的氧化还原性能,其合成简单,无毒,价格低廉,近年受到国内外研究者的广泛关注,成为一种新型NH₃-SCR催化材料。此外,Cu-SSZ-13(Ja Hun Kwak, et al., J. Catal, 2010, 275: 187),Cu-SAPO-34(Raquel Martínez-Franco, et al., Appl. Catal. B: Environ, 2012, 127: 273),Cu-Fe/SAPO-34(专利:201210071723)以及Cu-SSZ-39(Moliner M., Chem. Commun, 2012, 48 :8264)等铜基微孔分子筛催化剂均表现出了良好的催化性能。

[0005] 目前用于NH₃-SCR的微孔分子筛主要集中在SSZ-13和SAPO-34当中,以SAPO-44分子筛作为脱硝催化剂在专利与文献中报道较少。专利US20110300028 A1中公开了一种Cu-SAPO-44分子筛催化剂并将其用于NH₃-SCR,该催化剂制备方法是先合成出H-SAPO-44后,再采用了两步离子交换法先得到了NH₄⁺-SAPO-44,最后得到Cu-SAPO-44催化剂,其制备方法较为繁琐。而且其NH₃-SCR性能只在250°C到400°C范围内达到90%以上,温度窗口较窄。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种Cu-SAPO-44微孔分子筛的制备方法,该方法简便易行,所得产品在作为NH₃-SCR脱硝催化剂时具有较高的催化活性、较宽的温度窗口和较高的选择性。

[0007] 本发明的另一目的是提供该Cu-SAPO-44微孔分子筛作为氨选择性催化还原(NH₃-SCR)脱硝催化剂的应用。该分子筛作为催化剂时,在较宽的反应温度区间表现出较高的NH₃-SCR活性和N₂选择性,可应用于柴油车尾气、贫燃油发动机尾气和燃煤电厂与工业锅炉等固定源烟道气中的氮氧化物的脱除。

[0008] 本发明使用双模板剂,仅需一次晶化就能得到具有高活性、高选择性、宽温度窗口和高水热稳定性的Cu-SAPO-44微孔分子筛NH₃-SCR脱硝催化剂。具体技术方案如下:

[0009] 一种Cu-SAPO-44微孔分子筛的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1)将可溶性铜盐与第一模板剂在水中搅拌混合,形成第一模板剂与铜的络合物溶液;

[0011] (2)向上述络合物溶液中依次加入水、磷源、铝源、硅源和第二模板剂,混合均匀,得混合物;

[0012] (3)将步骤(2)的混合物密闭升温,进行晶化;

[0013] (4)晶化后将晶化产物分离,经后处理得到Cu-SAPO-44微孔分子筛;所述后处理是将晶化产物水洗、干燥、焙烧除去模板剂;或者将晶化产物水洗、干燥、硝酸或硝酸铵溶液洗涤、干燥、焙烧除去有机模板剂;

[0014] 所述第一模板剂为四乙烯五胺,所述第二模板剂为N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺(TMHD)。

[0015] 上述制备方法所得Cu-SAPO-44微孔分子筛(简称Cu-SAPO-44)的涵义为铜离子交换的SAPO-44微孔分子筛。

[0016] 上述所得Cu-SAPO-44微孔分子筛中,SAPO-44(磷酸铝硅)微孔分子筛的成分为Si、Al、P和O。

[0017] 上述所得Cu-SAPO-44微孔分子筛中,铜元素的含量为SAPO-44微孔分子筛质量的1-6%。

[0018] 上述制备方法中,采用双模板剂,双模板剂指的是第一模板剂和第二模板剂,即四乙烯五胺(TEPA)和N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺(TMHD)。

[0019] 上述制备方法中,所述可溶性铜盐为硫酸铜、硝酸铜、氯化铜或醋酸铜。

[0020] 上述制备方法中,所述磷源为磷酸或亚磷酸,所述铝源为拟薄水铝石、羟基氧化铝或勃姆石,所述硅源为硅溶胶、正硅酸乙酯或水玻璃。磷源为SAPO-44提供P,铝源为SAPO-44提供Al,硅源为SAPO-44提供Si。

[0021] 上述制备方法中,步骤(2)中将各成分混合形成均匀的混合物,在该混合物体系中,各成分的用量满足以下摩尔比要求:SiO₂:Al₂O₃:P₂O₅:第一模板剂:第二模板剂:水:铜离子=0.6:0.8:1:0.43:2:40:0.036~0.218。此处水指的是步骤(1)中溶解可溶性铜盐所用的水和步骤(2)中加入的水,步骤(1)中水的作用是使可溶性铜盐充分溶解,以便于铜与第一模板剂充分络合,其用量根据所配铜盐溶液的浓度而定。

[0022] 上述制备方法中,步骤(1)中,第一模板剂与可溶性铜盐优选搅拌混合2h,以使络合物有充分的时间形成。

[0023] 上述制备方法中,步骤(2)中,加入第二模板剂后,优选搅拌混合12小时,以使各成分充分混合均匀,使晶化过程更好的进行。

[0024] 上述制备方法中,步骤(3)中,晶化在密闭环境下进行,体系在密闭环境下升温会有自生压力产生,该体系自身压力有利于晶化的进行。混合物在150-250℃下进行晶化,优选在200℃进行晶化。晶化时间为72-120小时,优选为96小时。当采用优选的晶化温度和晶化时间时,所得晶化产物的结晶度更好。

[0025] 上述制备方法中,步骤(4)中,干燥温度为80-120℃,优选为100℃。干燥时间为6-24h,优选12h。

[0026] 上述制备方法中,步骤(4)中,焙烧温度为450-650℃,优选为550℃。焙烧时间为4-8小时,优选为6小时。

[0027] 上述制备方法中,步骤(4)中,水洗、干燥后的晶化产物用硝酸或者硝酸铵溶液洗涤后进一步提高了该Cu-SAPO-44微孔分子筛作为催化剂时的催化活性,有效拓宽了催化温度窗口。硝酸溶液的pH值为1.0-4.0,优选为2.0。硝酸铵溶液的浓度为0.5-1.5 mol/L,优选为1.0 mol/L。

[0028] 上述制备方法中,步骤(4)中,水洗干燥后的晶化产物在80℃的硝酸溶液或硝酸铵溶液中洗涤5-12小时,优选为8小时。

[0029] 本发明Cu-SAPO-44微孔分子筛可以作为氨选择性催化还原(NH₃-SCR)脱硝催化剂,用于除去氮氧化物。其可以用于移动源如柴油车尾气 and 贫燃汽油发动机尾气中氮氧化物的净化或消除,也可以用于固定源如燃煤电厂与工业锅炉等烟道气中的氮氧化物的净化或脱除。

[0030] 本发明具有以下优点:

[0031] 1、本发明改进了Cu-SAPO-44的制备工艺,采用双模板,通过简单的一步水热法就能得到高活性、高选择性的Cu-SAPO-44分子筛脱硝催化剂,工艺简单,易于实施。

[0032] 2、本发明制备方法采用了硝酸或者硝酸铵溶液洗涤的特殊后处理方法,拓宽了所得分子筛的温度窗口。

[0033] 3、本发明所得Cu-SAPO-44微孔分子筛水热稳定性高,在高空速下具有较高的催化活性和选择性,温度范围宽,可用于移动源如柴油车尾气 and 贫燃汽油发动机尾气中氮氧化物的净化或消除,具有很好的应用前景。

附图说明

[0034] 图1实施例1所得催化剂的XRD谱图。

[0035] 图2实施例1所得的催化剂的N₂吸附等温曲线。

[0036] 图3催化剂A、B在不同温度下的脱硝率曲线。

[0037] 图4催化剂A、B在不同温度下的N₂选择性曲线。

具体实施方式

[0038] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0039] 以下实施例中,利用模拟烟气测试催化剂的脱硝性能,催化剂的脱硝性能测试在SCR固定床反应器上进行。气体总流量为300 mL/min,为保证NO和NH₃的进料比为1,进口NO

和NH₃浓度均为500 ppm, O₂的浓度为5.3%, He为平衡气。取 0.18mL样品, 使得反应空速为100000 h⁻¹, 控制反应温度由100℃至550℃。采用氮氧化物分析仪(Model-42i-HI, 美国热电公司)检测反应器出口处的NO_x浓度。

[0040] 脱硝率或NO_x转化率计算:
$$X_{NO_x} = \frac{[C_{NO_x}]_{in} - [C_{NO_x}]_{out}}{[C_{NO_x}]_{in}} \times 100\%$$

[0041] N₂选择性计算:
$$S_{N_2} = \frac{[C_{NO_x}]_{in} + [C_{NH_3}]_{in} - [C_{NO_x}]_{out} - [C_{NH_3}]_{out} - 2[C_{N_2O}]}{[C_{NO_x}]_{in} + [C_{NH_3}]_{in} - [C_{NO_x}]_{out} - [C_{NH_3}]_{out}} \times 100\%$$

[0042] 实施例1

[0043] 按照摩尔比SiO₂:Al₂O₃:P₂O₅:TEPA:TMHD:H₂O(总量):硫酸铜=0.6:0.8:1:0.43:2:40:0.182称取硅溶胶、拟薄水铝石、磷酸、TEPA、TMHD、水和硫酸铜。

[0044] 将0.4552g CuSO₄·5H₂O完全溶解于2.1852g去离子水中, 将0.8280g TEPA加入上述溶液中, 搅拌混合2h, 形成络合物溶液。向络合物溶液中依次加入5.0148g去离子水、2.3058g磷酸、1.0461g拟薄水铝石、1.2267g硅溶胶、3.4746gTMHD, 继续搅拌12小时, 得混合物。将混合物转入不锈钢反应釜中, 密闭升温至200℃, 在自生压力下恒温晶化96小时后, 晶化后自然冷却至室温, 离心分离得晶化产物, 将晶化产物用去离子水多次洗涤沉淀至中性, 将产物放入干燥箱中100℃干燥12小时得到固体产物, 固体产物在空气中550℃焙烧6小时后, 得5wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛。

[0045] 所得产物的XRD图如图1所示, 从图中可以看出该分子筛为Cu-SAPO-44微孔分子筛。

[0046] 所得产物的N₂吸附等温曲线如图2所示, 从图2可以看出, 该分子筛为微孔分子筛, 经测试其BET比表面积为338m²/g。

[0047] 称取400 mg上述5wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛样品作为催化剂, 记为催化剂A, 压制成片并粉碎, 筛分为40-60目的颗粒用于进行脱硝性能测试。测得在200℃-350℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N₂选择性高达98%。

[0048] 实施例2

[0049] 按照摩尔比SiO₂:Al₂O₃:P₂O₅:TEPA:TMHD:H₂O(总量):硫酸铜=0.6:0.8:1:0.43:2:40:0.109称取硅溶胶、拟薄水铝石、磷酸、TEPA、TMHD、水和硫酸铜。

[0050] 将0.2731g CuSO₄·5H₂O完全溶解于1.0924g去离子水中, 将0.8280g TEPA加入上述溶液中, 搅拌混合2h, 形成络合物溶液。向络合物溶液中依次加入6.1076g去离子水、2.3058g磷酸、1.0461g拟薄水铝石、1.2267g硅溶胶、3.4746gTMHD, 继续搅拌12小时, 得混合物。将混合物转入不锈钢反应釜中, 密闭升温至200℃, 在自生压力下恒温晶化96小时后, 晶化后自然冷却至室温, 离心分离得晶化产物, 将晶化产物用去离子水多次洗涤沉淀至中性, 将产物放入干燥箱中100℃干燥12小时得到固体产物, 固体产物在空气中550℃焙烧6小时后, 得3wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛。

[0051] 称取400 mg上述3wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛样品作为催化剂, 压制成片并粉碎, 筛分为40-60目的颗粒用于进行脱硝性能测试。测得在250℃-400℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N₂选择性高达98%。

[0052] 实施例3

[0053] 按照摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{TEPA}:\text{TMHD}:\text{H}_2\text{O}$ (总量):硫酸铜=0.6:0.8:1:0.43:2:40:0.145称取硅溶胶、拟薄水铝石、磷酸、TEPA、TMHD、水和硫酸铜。

[0054] 将0.3642g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解于1.4568g去离子水中,将0.8280g TEPA加入上述溶液中,搅拌混合2h,形成络合物溶液。向络合物溶液中依次加入5.7432g去离子水、2.3058g磷酸、1.0461g拟薄水铝石、1.2267g硅溶胶、3.4746gTMHD,继续搅拌12小时,得混合物。将混合物转入不锈钢反应釜中,密闭升温至200℃,在自生压力下恒温晶化96小时后,晶化后自然冷却至室温,离心分离得晶化产物,将晶化产物用去离子水多次洗涤沉淀至中性,将产物放入干燥箱中100℃干燥12小时得到固体产物,固体产物在空气中550℃焙烧6小时后,得4wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛。

[0055] 称取400 mg上述4wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛样品作为催化剂,压制成片并粉碎,筛分为40-60目的颗粒用于进行脱硝性能测试。测得在200℃-400℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N_2 选择性高达98%。

[0056] 实施例4

[0057] 按照摩尔比 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{TEPA}:\text{TMHD}:\text{H}_2\text{O}$ (总量):硫酸铜=0.6:0.8:1:0.43:2:40:0.218称取硅溶胶、拟薄水铝石、磷酸、TEPA、TMHD、水和硫酸铜。

[0058] 将0.5463g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解于2.1852g去离子水中,将0.8280g TEPA加入上述溶液中,搅拌混合2h,形成络合物溶液。向络合物溶液中依次加入5.0148g去离子水、2.3058g磷酸、1.0461g拟薄水铝石、1.2267g硅溶胶、3.4746gTMHD,继续搅拌12小时,得混合物。将混合物转入不锈钢反应釜中,密闭升温至200℃,在自生压力下恒温晶化96小时后,晶化后自然冷却至室温,离心分离得晶化产物,将晶化产物用去离子水多次洗涤沉淀至中性,将产物放入干燥箱中100℃干燥12小时得到固体产物,固体产物在空气中550℃焙烧6小时后,得6wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛。

[0059] 称取400 mg上述6wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛样品作为催化剂,压制成片并粉碎,筛分为40-60目的颗粒用于进行脱硝性能测试。测得在180℃-380℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N_2 选择性高达98%。

[0060] 实施例5

[0061] 按照实施例1的方法制备5wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛,不同的是:晶化后自然冷却至室温,离心分离得晶化产物,将晶化产物用去离子水多次洗涤沉淀至中性,将产物放入干燥箱中100℃干燥12小时得到固体产物,固体产物在80℃、用pH=1.0的硝酸溶液洗涤5小时,将洗涤后的产物在干燥箱中100℃干燥12小时,然后在空气中550℃焙烧6小时,制得处理后的Cu-SAPO-44微孔分子筛。该产品在180℃-380℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N_2 选择性高达98%。

[0062] 实施例6

[0063] 与实施例5操作相同,不同的是:pH=2.0的硝酸溶液洗涤8小时。所得产品在180℃-450℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N_2 选择性高达98%。

[0064] 实施例7

[0065] 与实施例5操作相同,不同的是:pH=4.0的硝酸溶液洗涤时间为12小时。所得产品在200℃-400℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N_2 选择性高达98%。

[0066] 实施例8

[0067] 按照实施例1的方法制备5wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛,不同的是:晶化后自然冷却至室温,离心分离得晶化产物,将晶化产物用去离子水多次洗涤沉淀至中性,将产物放入干燥箱中100℃干燥12小时得到固体产物,固体产物在80℃、用1.5 mol/L的硝酸铵溶液洗涤5小时,将洗涤后的产物在干燥箱中100℃干燥12小时,然后在空气中550℃焙烧6小时,制得处理后的Cu-SAPO-44微孔分子筛。该产品在200℃-450℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N_2 选择性高达98%。

[0068] 实施例9

[0069] 与实施例8操作相同,不同的是:用1.0 mol/L的硝酸铵溶液洗涤8小时。所得产品记为催化剂B,该催化剂在200℃-500℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N_2 选择性高达98%。

[0070] 图3和图4为实施例1的催化剂A和本实施例的催化剂B在不同温度下的脱硝率和 N_2 选择性曲线,从图中可以看出,经过硝酸铵溶液处理的催化剂比不经处理的催化剂性能提高。

[0071] 实施例10

[0072] 与实施例8操作相同,不同的是:用0.5 mol/L的硝酸铵溶液洗涤12小时。所得产品在200℃-400℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N_2 选择性高达98%。

[0073] 实施例11

[0074] 按照摩尔比 $SiO_2:Al_2O_3:P_2O_5:TEPA:TMHD:H_2O$ (总量):硫酸铜=0.6:0.8:1:0.43:2:40:0.036称取硅溶胶、拟薄水铝石、磷酸、TEPA、TMHD、水和硫酸铜。

[0075] 将0.091g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 完全溶解于0.364g去离子水中,将0.8280g TEPA加入上述溶液中,搅拌混合2h,形成络合物溶液。向络合物溶液中依次加入6.836g去离子水、2.3058g磷酸、1.0461g拟薄水铝石、1.2267g硅溶胶、3.4746gTMHD,继续搅拌12小时,得混合物。将混合物转入不锈钢反应釜中,密闭升温至200℃,在自生压力下恒温晶化96小时后,晶化后自然冷却至室温,离心分离得晶化产物,将晶化产物用去离子水多次洗涤沉淀至中性,将产物放入干燥箱中100℃干燥12小时得到固体产物,固体产物在空气中550℃焙烧6小时后,得1wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛。

[0076] 称取400 mg上述1wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛样品作为催化剂,压制成片并粉碎,筛分为40-60目的颗粒用于进行脱硝性能测试。测得在325℃-425℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N_2 选择性高达98%。

[0077] 实施例12

[0078] 按照实施例1的方法制备5wt%Cu-SAPO-44分子筛,不同的是晶化温度为150℃,晶化时间为120个小时;焙烧温度为450℃,时间为8个小时。称取400 mg上述5wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛样品作为催化剂,压制成片并粉碎,筛分为40-60目的颗粒用于进行脱硝性能测试。测得在200℃-325℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N_2 选择性高达98%。

[0079] 实施例13

[0080] 按照实施例1的方法制备5wt%Cu-SAPO-44分子筛,不同的是晶化温度为250℃,晶化时间为72个小时;焙烧温度为650℃,时间为4个小时。称取400 mg上述5wt%Cu-SAPO-44微孔分子筛样品作为催化剂,压制成片并粉碎,筛分为40-60目的颗粒用于进行脱硝性能测试。测得在225℃-350℃之间的脱硝转化率达到90%以上, N_2 选择性高达98%。

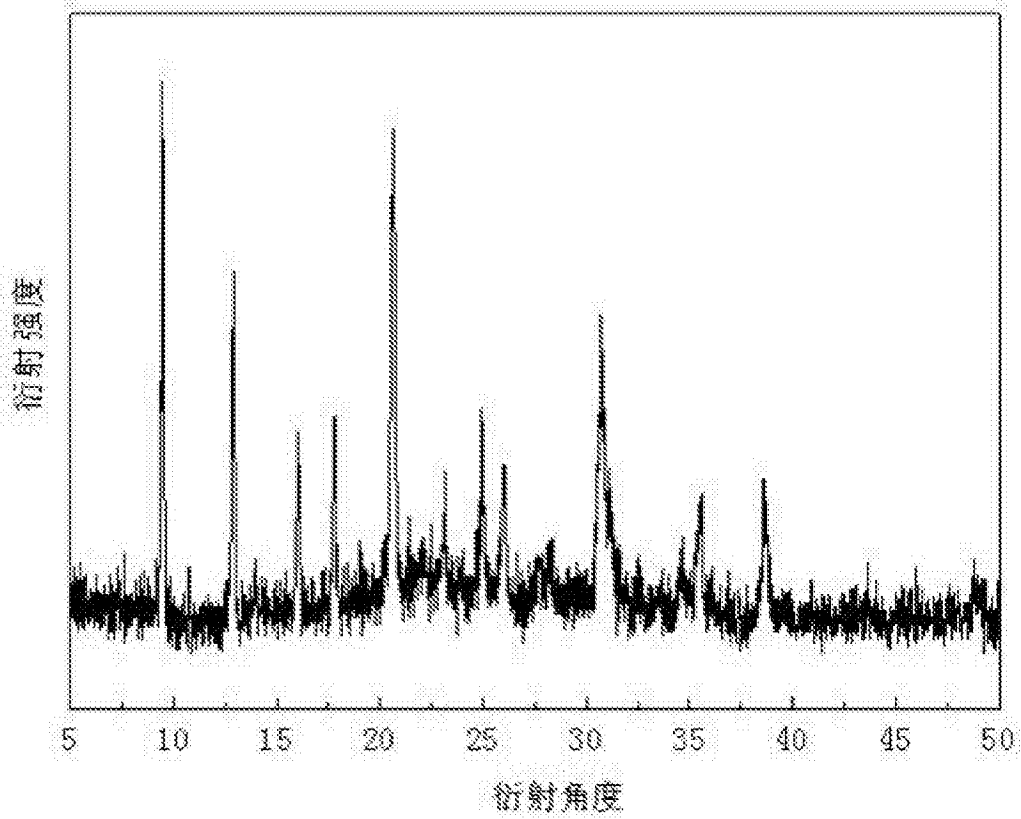


图1

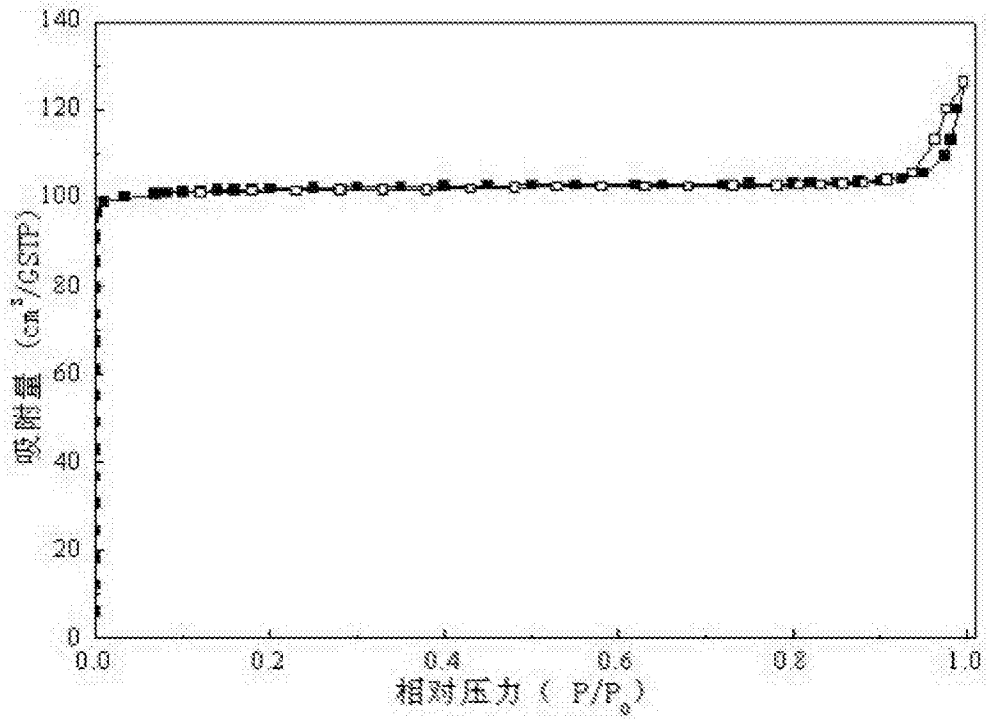


图2

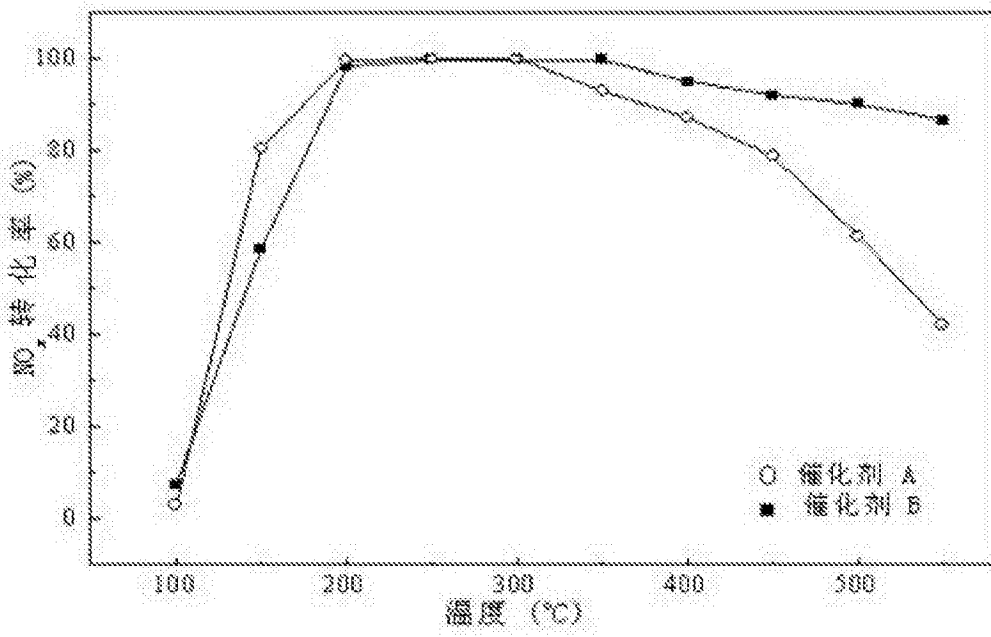


图3

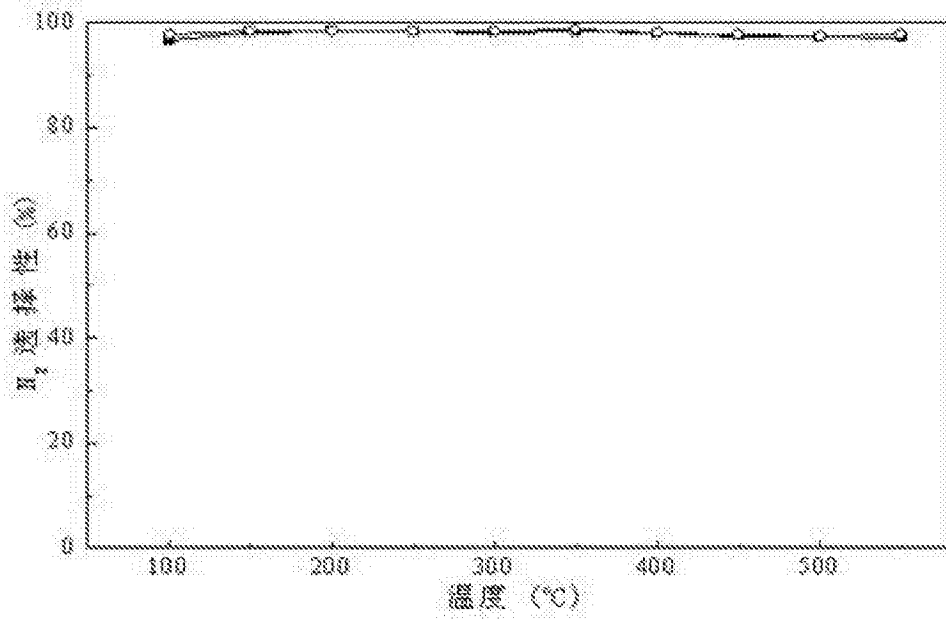


图4