(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104039702 A
(43)申请公布日 2014.09.10

(21)申请号 201280058962.1
(22)申请日 2012.11.30
(30)优先权数据
61/566,106 2011.12.02 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.05.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/067474 2012.11.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/082550 EN 2013.06.06
(71)申请人 PQ 公司
地址 美国宾夕法尼亚
(72)发明人 黎鸿昕 W·E·科米尔 B·莫登
(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 陈晰
(51)Int.Cl.
C01B 37/08(2006.01)
C01B 39/54(2006.01)
C01B 39/02(2006.01)

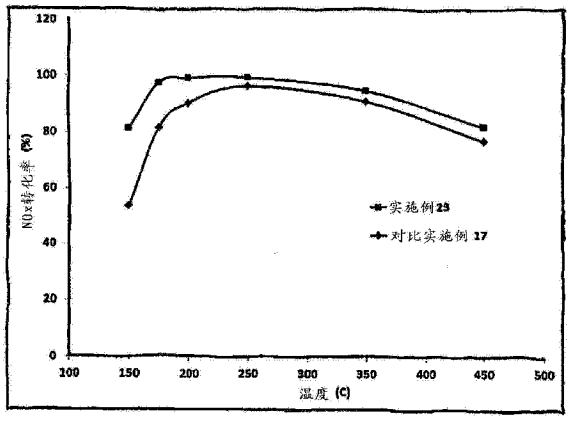
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

稳定化的微孔结晶材料、其制备方法以及选择性催化还原 NOx 的用途

(57)摘要

本发明公开了开孔为 3 至 5 埃的微孔结晶材料，其中所述材料包含选自碱土金属、稀土金属、碱金属或其混合物的第一金属以及选自铁、铜或其混合物的第二金属，所述材料具有 3 至 10 的二氧化硅与氧化铝的摩尔比 (SAR)。本发明公开的微孔结晶材料可以包含具有双 6 环 (d6r) 构造单元和 8 环开孔的晶体结构，如国际沸石协会结构委员会定义的结构代码为 CHA、LEV、AEI、AFT、AFX、EAB、ERI、KFI、SAT、TSC 和 SAV 的骨架类型所示例的。本发明还公开了选择性催化还原废气中的氮氧化物的方法，其包括使废气至少部分接触包含本发明的微孔结晶材料的物体。



CN 104039702 A

1. 一种微孔结晶硅铝磷酸盐 (SAPO) 材料，其中所述材料具有 3 至 5 埃的开孔，并且包含碱土金属、稀土金属、碱金属或其混合物以及铜。

2. 根据权利要求 1 所述的微孔结晶材料，其中所述材料包含具有双 6 环 (d6r) 构造单元和 8 环开孔的晶体结构。

3. 根据权利要求 2 所述的微孔结晶材料，其中所述晶体结构包含 CHA、LEV、AEI、AFT、AFX、EAB、ERI、KFI、SAT、TSC 和 SAV 的结构代码。

4. 根据权利要求 1 所述的微孔结晶材料，其中所述材料包含 SAPO-34 或 CHA 结构。

5. 根据权利要求 1 所述的微孔结晶材料，其中所述材料包含 SiO2，其量为所述材料总重量的 1 重量％至 20 重量％。

6. 根据权利要求 1 所述的微孔结晶材料，其中所述碱土金属、稀土金属或碱金属选自镁、钙、锶、钡、镧、钕、混合的稀土氧化物、钾、铷、铯或其混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的微孔结晶材料，其中所述碱土金属、稀土金属或碱金属的量为所述材料的总重量的至少 0.2 重量％。

8. 根据权利要求 1 所述的微孔结晶材料，其中所述金属通过液相或固相离子交换、浸渍或直接合成结合或其组合来引入。

9. 根据权利要求 1 所述的微孔结晶材料，其中所述碱土金属包含钙，其量为所述材料总重量的 0.2 重量％至 5.0 重量％。

10. 根据权利要求 1 所述的微孔结晶材料，其中所述铜的量为所述材料总重量的 0.5 重量％至 10.0 重量％。

11. 根据权利要求 1 所述的微孔结晶材料，其中所述材料包含的晶体的平均晶体尺寸范围为 0.3 至 10 微米。

12. 根据权利要求 1 所述的微孔结晶材料，其中所述材料在暴露于 105℃下的水浆中 24 小时后保持其至少 40％的表面积和微孔体积。

13. 一种选择性催化还原废气中的氮氧化物的方法，所述方法包括 ：

使所述废气至少部分地接触包含权利要求 1 至 12 所述的微孔结晶硅铝磷酸盐 (SAPO) 材料的物品。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其中所述接触步骤是在氨、脲、产生氨的化合物或烃类化合物存在下进行的。

15. 一种制备根据权利要求 1 至 12 所述的微孔结晶硅铝磷酸盐 (SAPO) 材料的方法，所述方法包括 ：

将氧化铝源、二氧化硅源、磷酸盐源、至少一种有机结构导向剂和任选的碱土金属盐源或稀土金属盐源以及水混合以形成凝胶 ；

在高压反应釜中将所述凝胶加热至 140 至 220℃的温度以形成 SAPO 结晶产物 ；

煅烧所述产物 ；以及

通过液相或固相离子交换、浸渍或直接合成结合或其组合来引入碱土金属、稀土金属、碱金属或其混合物和铜。

稳定化的微孔结晶材料、其制备方法以及选择性催化还原 NO_x 的用途

[0001] 本申请要求 2011 年 12 月 2 日提交的第 61/566,106 号美国临时申请的优先权，将其全部内容引入本文作为参考。

[0002] 总体来说，本发明提供了开孔范围为 3 至 5 埃的微孔结晶材料，其中所述材料包含选自碱土金属、稀土金属、碱金属或其混合物的第一金属，以及选自铁和 / 或铜的第二金属。本发明还涉及制备和使用该微孔结晶材料的方法，其包括选择性催化还原 (SCR) 废气中的氮氧化物 (NO_x)。

[0003] 氮氧化物 (NO_x) 长久以来被认为是污染气体，主要原因在于其腐蚀作用。实际上，它们是造成酸雨的主要原因。NO_x 污染的主要源头是柴油汽车和固定污染源（如燃煤电厂和汽轮机）的废气中排放的 NO_x。为了避免这些有害的排放，使用 SCR 并且 SCR 涉及采用沸石催化剂将 NO_x 转化为氮和水。

[0004] 因此，一直存在对这样的改进的微孔结晶材料的需求：所述材料具有强化性能和水热稳定性以使得能够用于选择性催化还原废气中的 NO_x。

[0005] 发明概述

[0006] 为了满足该需求，本发明人发现了包含选自碱土金属、稀土金属、碱金属或其混合物的第一金属以及铜的微孔结晶硅铝磷酸盐 (SAPO) 材料，其具有 3 至 5 埃的开孔。在一个实施方案中，所述材料可以包含具有双 6 环 (d6r) 构造单元和 8 环开孔的晶体结构，如国际沸石协会结构委员会定义的结构代码为 CHA、LEV、AEI、AFT、AFX、EAB、ERI、KFI、SAT、TSC 和 SAV 的骨架类型所示例的。

[0007] 本文描述的材料表现出优异的水热稳定性。例如，本发明公开的材料通常在 105℃的水浆中加热 24 小时后保持其至少 40％的表面积和微孔体积。

[0008] 本发明还公开了采用本发明的料选择性催化还原废气中的氮氧化物的方法。在一个实施方案中，该方法包括：

[0009] 使废气至少部分接触包含开孔为 3 至 5 埃的微孔结晶材料的物体，其中所述材料包含选自碱土金属、稀土金属、碱金属或其混合物的第一金属以及铜。

[0010] 理解的是，本发明所述的材料可以用在物体中，如具有沟槽的或蜂巢状的物体；填充床，如球、卵形物、小球、片、挤出物、其它颗粒或其组合；微球；或构件，如板或管的形式。

[0011] 如本领域技术人员会理解的，具有沟槽的或蜂巢状的物体或构件是通过将所述结晶材料洗覆到预成型的蜂巢状物体上或通过挤出包含所述结晶材料的混合物来形成的。

[0012] 除了上文讨论的主题以外，本发明还包括许多其它示例性特征，如下文阐明的那些。要理解的是，上下文的描述都仅是示例性的。

[0013] 附图的简要说明

[0014] 附图结合到说明书中并构成该说明书的一部分。所有的 NH_3-SCR 数据都是在以下条件下采集的：500ppm NO；NH_3/NO ＝ 1.0；5vol％ O_2；余量的 N_2；空速＝ 50,000h^{-1}。

[0015] 图 1 对比了含和不含 Ca 的 Fe- 菱沸石在 700℃下 10％水 / 空气中蒸汽处理 16 小时后的 SCR 数据。

[0016] 图 2 对比了含和不含 Ca 的 Cu- 菱沸石在 700℃下 10％水 / 空气中蒸汽处理 16 小时后的 SCR 数据。

[0017] 图 3 对比了含和不含 Ca 的 Cu-SAPO-34 在 900℃下 10％水 / 空气中蒸汽处理 1 小时后的 SCR 数据。

[0018] 发明详述

[0019] 定义

[0020] “水热稳定的”是指具有在暴露于高温和 / 或高湿度条件（相比室温）达一定时间段后保留一定百分比的初始表面积和 / 或微孔体积的能力。例如，在一个实施方案中，其意在表示在暴露于模拟汽车废气的条件下，如高达 900℃的温度，包括范围在 700 至 900℃的温度，存在体积百分比 (vol％）高达为 10％的水蒸气，时间范围从长达 1 小时，或者甚至长达 16 小时，如范围在 1 至 16 小时的时间范围内保持其至少 70％，如至少 80％、至少 90％或甚至至少 95％的表面积和微孔体积。

[0021] “初始表面积”是指在将其暴露于任何老化条件之前新近制备的结晶材料的表面积。

[0022] “初始微孔体积”是指在将其暴露于任何老化条件之前新近制备的结晶材料的微孔体积。

[0023] “直接合成”（或其任何说法）是指在沸石已经形成后无需掺杂金属的过程的方法，如之后的离子交换或浸渍法。

[0024] “国际沸石协会结构委员会定义的”意指包括但不限于 Baerlocher 等编辑的第六修订版的“Atlas of Zeolite Framework Types”(Elsevier2007) 中描述的结构的那些结构，将其全部内容引入本文作为参考。

[0025] “双 6 环 (d6r)”是 Baerlocher 等编辑的第六修订版的“Atlas of Zeolite Framework Types”(Elsevier2007) 中描述的结构构造单元，将其全部内容引入本文作为参考。

[0026] “选择性催化还原”或“SCR”是指在氧存在下还原 NO_x（通常用氨）以形成氮和 H_2O。

[0027] “废气”是指任何在工业过程或操作中以及通过内燃机（如来自任何形式的机动车辆）形成的废气。

[0028] 本文使用的词语“选自 (chosen from)”或“选自 (selected from)”是指选择单一的组分或两个（或更多）组分的组合。例如，本文描述的大结晶、不含有机物的菱沸石的金属部分可以选自铜和铁，其意味着金属可以包含铜或铁，或者铜和铁的组合。

[0029] 本申请公开了包含选自碱土金属、稀土金属、碱金属或其混合物的第一金属，以及选自铁、铜或其混合物的第二金属的材料。碱土金属是位于元素周期表第 2 主族的 6 种元素。可以包含在本申请中作为第一金属使用的碱土金属的非限制性实例包括镁、钙、锶或钡，或其混合物。碱金属是位于元素周期表第 1 主族的 6 种元素，不包括氢。可以包含在本申请中作为第一金属使用的碱金属的非限制性实例包括钾、铷、铯或其混合物。

[0030] 在一个实施方案中，所述材料可以包含具有双 6 环 (d6r) 构造单元和 8 环开孔的晶体结构，如国际沸石协会结构委员会定义的结构代码为 CHA、LEV、AEI、AFT、AFX、EAB、ERI、KFI、SAT、TSC 和 SAV 的骨架类型所示例的 (Ch. Baerlocher, L. B. McCusker and D. H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, 6th revised edition, Elsevier, Amsterda

m, 2007)。

[0031] 例如，微孔结晶材料可以包含微孔硅铝酸盐沸石，如硅铝酸盐菱沸石。

[0032] 本文所述的材料通常具有 3 至 10，如 5 至 7 的二氧化硅与氧化铝的摩尔比 (SAR)。

[0033] 所述材料可以通过不使用有机结构导向剂 (OSDA) 的方法来合成。

[0034] 理解的是，包括例如镁、钙、锶、钡、镧、铈、镨、钕、混合的稀土氧化物、钾、铷、铯或其混合物的第一金属，以及例如铜或铁或其混合物的第二金属可以通过液相或固体离子交换、浸渍或直接合成结合来引入。

[0035] 如本领域技术人员会理解的是，第一和第二金属可以通过液相或固体离子交换、浸渍或直接合成结合来引入到材料中。

[0036] 在一个实施方案中，第一金属的量为材料总重量的至少 0.2 重量%，在一个实施方案中，第一金属的量为材料总重量的 0.2 重量%至 5.0 重量%。在一个实施方案中，第一金属包含钙，其量为结晶材料总重量的 0.2 重量%至 5.0 重量%。

[0037] 第一金属与铝的原子比可以介于 0.05 和 0.80 之间。在一个实施方案中，材料的第一金属为钙，且钙与铝的原子比介于 0.05 和 0.50 之间。

[0038] 如本文所述，第二金属（如铜）的量可以为结晶材料总重量的 0.5 重量%至 10.0 重量%。在一个实施方案中，材料的第二金属为铜，且铜与铝的原子比介于 0.05 和 0.20 之间。

[0039] 微孔结晶材料还可以包含重量含量范围为结晶材料总重量的 0.5 重量%至 10.0 重量%的铁。在一个实施方案中，材料的第二金属为铁，铁与铝的原子比介于 0.05 和 0.30 之间。

[0040] 材料通常包含平均晶体尺寸范围为 0.3 微米至小于 10 微米，如 0.3 微米至 5.0 微米的晶体。

[0041] 本文描述的材料显现出优异的水热稳定性。例如，在高达 10vol%的水蒸气存在下，暴露在 700-800℃的温度 1-16 小时后，本文公开的材料通常保持其至少 70%的表面积和微孔体积。

[0042] 本文公开的材料可以通过以下方法合成，该方法包括：

[0043] 将钠源、钾源、氧化铝源、二氧化硅源、水和任选的晶种材料混合以形成凝胶，其中所述凝胶具有低于 0.5 的钾与二氧化硅 (K/SiO_2) 的摩尔比，低于 0.35 的氢氧根与二氧化硅 (OH/SiO_2) 的摩尔比；

[0044] 在范围为 80℃至 200℃的温度下在容器中加热所述凝胶形成结晶产物；

[0045] 将所述产物进行铵交换；以及

[0046] 通过液相或固体离子交换、浸渍或通过直接合成结合来将第一和第二金属引入所述结晶材料中。

[0047] 在一个实施方案中，本发明的氧化铝源和二氧化硅源包含钾交换的、质子交换的、铵交换的 Y 型沸石，硅酸钾或其混合物。

[0048] 本发明还公开了采用本发明的微晶材料选择性催化还原废气中的氮氧化物的方法。在一个实施方案中，该方法包括：

[0049] 使废气至少部分接触包含开孔为 3 至 5 埃的微孔结晶材料的物体，

[0050] 其中，所述材料包含选自碱土金属、稀土金属、碱金属或其混合物的第一金属以及

选自铁、铜或其混合物的第二金属。

[0051] 在一个实施方案中，接触步骤可以在氨、脲或产生氨的化合物的存在下进行。

[0052] 在另一个实施方案中，接触步骤可以在烃类化合物的存在下进行。

[0053] 如所提及的，所述方法中使用的材料可以包含具有双 6 环 (d6r) 构造单元和 8 环开孔的晶体结构，如国际沸石协会结构委员会定义的结构代码为 CHA、LEV、AEI、AFT、AFX、EAB、ERI、KFI、SAT、TSC 和 SAV 的骨架类型所示例的。

[0054] 在一个实施方案中，本发明的方法中使用的材料包含硅铝磷酸盐 (SAPO) 分子筛，如具有 CHA 骨架类型的 SAPO-34。本发明的方法中使用的结晶 SAPO 分子筛的 SiO_2 的量为结晶材料总重量的 1％至 20 重量％。

[0055] 理解的是，包括例如镁、钙、锶、钡、镧、铈、镨、钕、混合的稀土氧化物、钾、铷、铯或其混合物的第一金属，以及例如铜的第二金属可以通过液相或固体离子交换、浸渍或直接合成结合来引入。

[0056] 在一个实施方案中，第一金属的量为结晶材料总重量的至少 0.2 重量％。当第一金属包含钙时，其通常的量为结晶材料总重量的 0.2 重量％至 5.0 重量％。

[0057] 当第二金属包含铜时，其通常的量为结晶材料总重量的 0.5 重量％至 10.0 重量％。

[0058] 当第二金属包含铁时，其通常的量也为结晶材料总重量的 0.5 重量％至 10.0 重量％。

[0059] 在一个实施方案中，本发明的方法使用的材料包含尺寸范围为 0.3 至 5 微米的晶体。

[0060] 应理解的是，本申请所描述的材料可以用在物体中，如具有沟槽的或蜂巢状的物体；填充床，如球、卵形物、小球、片、挤出物、其它颗粒或其组合；微球；或构件，如板或管的形式。

[0061] 本领域技术人员将理解的是，具有沟槽的或蜂巢状的物体或构件是通过将所述结晶材料洗覆到预成型的蜂巢状物体上或通过挤出包含所述结晶材料的混合物来形成的。

实施例

[0062] 将通过以下非限制性的实施例进一步阐明本发明，所述实施例意在纯粹示例本发明。

[0063] 实施例 1（大结晶不含有机物的菱沸石的合成）

[0064] 将去离子水、氢氧化钾溶液 (45wt％ KOH) 和钾交换的 Y 型沸石粉末混合在一起以形成具有以下组成的凝胶：$5.5SiO_2$：$1.0Al_2O_3$：$1.09K_2O$：$66H_2O$。该凝胶组合物的 OH/SiO_2 比为 0.05。将凝胶在室温下搅拌约 30 分钟，然后加入 1.5wt％的菱沸石种子并再搅拌 30 分钟。然后将凝胶装入高压反应釜。将高压反应釜加热至 120℃并维持温度达 60 小时，同时在 300rpm 下搅拌。冷却后，通过过滤回收产物，并用去离子水洗涤。得到的产物具有菱沸石的 XRD 图形，SAR 为 5.5，包含 16.5wt％的 K_2O。将产物用硝酸铵交换四次从而将钾含量降低至 0.27wt％ K_2O。

[0065] 实施例 2（铵交换的菱沸石的 Ca- 交换）

[0066] 随后将实施例 1 得到的样品在 80℃下与硝酸钙交换 2 小时。交换后，过滤材料，用

去离子水洗涤，然后干燥。

[0067] 实施例 3(Ca- 菱沸石的 Fe- 交换）

[0068] 将实施例 2 得到的钙交换的菱沸石样品在环境温度下与硫酸铁交换 3 小时。过滤、洗涤并干燥后，样品包含 2.5wt％ CaO 和 5.2wt％ Fe_2O_3。

[0069] 对比实施例 4（铵交换的菱沸石的 Fe- 交换）

[0070] 将实施例 1 得到的铵交换的菱沸石在环境温度下与硫酸铁交换 3 小时。过滤、洗涤并干燥后，样品包含 3.2wt％ Fe_2O_3。

[0071] 实施例 5(Ca- 菱沸石的 Cu- 交换）

[0072] 将来自实施例 2 的钙交换的菱沸石样品在 60℃下与硝酸铜交换 2 小时。过滤、洗涤并干燥后，样品包含 2.7wt％ CaO 和 5.5wt％ CuO。

[0073] 对比实施例 6（铵交换的菱沸石的 Cu- 交换）

[0074] 将实施例 1 得到的铵交换的菱沸石样品在 60℃下与硝酸铜交换 2 小时。过滤、洗涤并干燥后，样品包含 5.0wt％ CuO。

[0075] 实施例 7（大结晶不含有机物的菱沸石的合成）

[0076] 将去离子水、氢氧化钾溶液 (45wt％ KOH) 和钾交换的 Y 型沸石粉末混合在一起形成具有以下组成的凝胶：$5.5SiO_2$：$1.0Al_2O_3$：$1.02K_2O$：$66H_2O$。该凝胶组合物的 OH/SiO_2 比为 0.025。将凝胶在室温下搅拌约 30 分钟，然后加入 0.5wt％的菱沸石种子并再搅拌 30 分钟。然后将凝胶装入高压反应釜。将高压反应釜加热至 140℃并维持温度达 36 小时，同时在 300rpm 下搅拌。冷却后，通过过滤回收产物，并用去离子水洗涤。得到的产物具有菱沸石的 XRD 图形，SAR 为 5.6，包含 16.7wt％的 K_2O。将产物与硝酸铵交换两次从而将钾含量降低至 2.0wt％ K_2O。

[0077] 实施例 8（铵交换的菱沸石的 Ca- 交换）

[0078] 随后将实施例 7 得到的样品在 80℃下与硝酸钙交换 2 小时。交换后，过滤材料，用去离子水洗涤，然后干燥。

[0079] 实施例 9(Ca- 菱沸石的 Cu- 交换）

[0080] 将实施例 8 得到的钙交换的菱沸石样品在 60℃下与硝酸铜交换 2 小时。过滤、洗涤并干燥后，样品包含 2.9wt％ CaO 和 5.4wt％ CuO。

[0081] 实施例 10(Ca- 菱沸石的 Cu- 交换）

[0082] 将实施例 8 得到的钙交换的菱沸石样品在 60℃下与硝酸铜交换 2 小时。过滤、洗涤并干燥后，样品包含 3.1wt％ CaO 和 3.2wt％ CuO。

[0083] 实施例 11（乙酸铜对钙交换的菱沸石的始润浸渍）

[0084] 将实施例 8 得到的钙交换的菱沸石样品在环境温度下用乙酸铜浸渍。浸渍后，将材料在 550℃下煅烧 2 小时。样品包含 4.2wt％ CaO 和 2.1wt％ CuO。

[0085] 实施例 12（铵交换的菱沸石的 Sr- 交换）

[0086] 随后将实施例 1 得到的样品在 80℃下与乙酸锶交换 2 小时。交换后，过滤材料，用去离子水洗涤并然后干燥。

[0087] 实施例 13(Sr- 菱沸石的 Cu- 交换）

[0088] 将实施例 12 得到的锶交换的菱沸石样品在 60℃下与硝酸铜交换 2 小时。过滤、洗涤并干燥后，样品包含 8.9wt％ SrO 和 5.0wt％ CuO。

[0089] 实施例 14(硝酸镧对铵交换的菱沸石的始润浸渍)

[0090] 将实施例 7 得到的样品在环境温度下用硝酸镧溶液浸渍。浸渍后,将材料在 550℃下煅烧 2 小时。

[0091] 实施例 15(La- 菱沸石的 Cu- 交换)

[0092] 随后将实施例 14 得到的镧 - 菱沸石样品在 60℃下与硝酸铜交换 2 小时。过滤、洗涤并干燥后,样品包含 8.7wt% La_2O_3 和 3.0wt% CuO。

[0093] 样品性能评价

[0094] 在 700、750 和 / 或 800℃和 10vol% 水蒸气存在下持续 16 小时,对来自实施例 3-6 和 9-15 的样品进行蒸汽处理以模拟汽车废气老化条件。

[0095] 老化前后的材料的表面积按照 BET 法采用氮吸收来测定。采用 Quantachrome Autosorb 装置进行这些测定,且在液氮温度下相对压力 (P/P0) 在 0.01 和 0.05 之间收集数据。

[0096] 采用 t- 曲线法将同时作为表面积测量值的氮吸收数据也用于计算材料的微孔体积。

[0097] 采用 NH_3 作为还原剂以流通式反应器测试水热老化的材料在 NO_x 转化方面的活性。挤压粉末沸石样品并筛分至 35/70 目,装入石英管反应器。用于 NH_3-SCR 的气体组成为 500ppm NO、500ppm NH_3、5vol% O_2、0.6% H_2O 和余量的 N_2。空速为 50,000h^{-1}。反应器的温度渐变,采用 MKS MultiGas2030 红外分析仪确定每个温度间隔的 NO 转化率。

[0098] 表 1 对比了在 700℃下 10% 水 / 空气中蒸汽处理 16 小时后,采用含和不含 Ca 的 Fe- 菱沸石的 NH_3-SCR 期间,表面积的保持率和 NO 的转化率。

[0099] 表 1

[0100]

实施例		实施例 3	对比实施例 4
Fe_2O_3	wt%	5.2	3.2
CaO	wt%	2.5	0
Fe/Al 原子比		0.15	0.09
Ca/Al 原子比		0.10	0.00
初始表面积	m^2/g	640	677
700°C 下蒸汽处理后的表面积	m^2/g	564	328
表面积保持率	%	88	49
初始微孔体积	cc/g	0.24	0.26
700°C 下蒸汽处理后的微孔体积	cc/g	0.21	0.11
300°C 下的 NO 转化率	%	90.7	14.9
500°C 下的 NO 转化率	%	93.4	56.6

[0101] 表 1 显示 Ca-Fe 菱沸石的表面积保持率超过了不含 Ca 的对比材料的表面积保持率。在该失活模拟暴露之后，本发明的材料的表面积和微孔体积保持率应为至少 70％，优选为至少 80％。

[0102] 参考图 1 中显示的 SCR 数据，清楚地看到当对在 700℃下 10％水 / 空气中进行蒸汽处理 16 小时的样品进行测试时，额外包含 Ca 的 Fe- 菱沸石的 NO_x 转化率超过了不含 Ca 的 Fe- 菱沸石的 NO_x 转化率。

[0103] 表 2 对比了在 700℃下 10％水 / 空气中蒸汽处理 16 小时后，采用含和不含 Ca 的 Cu- 菱沸石的 NH_3-SCR 期间，表面积的保持率和 NO 的转化率。

[0104] 表 2

[0105]

实施例		实施例 5	对比实施例 6
CuO	wt%	5.5	5.0
CaO	wt%	2.7	0.0
Cu/Al 原子比		0.16	0.15
Ca/Al 原子比		0.11	0.00
初始表面积	m^2/g	642	638
700°C 下蒸汽处理后的表面积	m^2/g	583	512
表面积保持率	%	91	80
初始微孔体积	cc/g	0.25	0.24
700°C 下蒸汽处理后的微孔体积	cc/g	0.22	0.18
175°C 下的 NO 转化率	%	99.7	86.1
450°C 下的 NO 转化率	%	92.2	87.9

[0106] 表 3 对比了在 750℃下 10％水 / 空气中蒸汽处理 16 小时后，采用含和不含 Ca、Sr 或 La 的 Cu- 菱沸石的 NH_3-SCR 期间，表面积保持率和 NO_x 转化率。

[0107] 表 3

[0108]

实施例		对比实施例 6	实施例 9	实施例 13	实施例 15
CuO	wt%	5.0	5.4	5.0	3.0
CaO	wt%	0.0	2.9	0.0	0.0
SrO	wt%	0.0	0.0	7.9	0.0
La_2O_3	Wt%	0.0	0.0	0.0	8.7
Cu/Al 原子比		0.15	0.16	0.14	0.09
Ca/Al、Sr/Al、La/Al 比		0.00	0.12	0.17	0.15
初始表面积	m^2/g	638	641	648	527
750°C 下蒸汽处理后的表面积	m^2/g	<10	584	560	423
表面积保持率	%	<2	91	86	81
初始微孔体积	cc/g	0.24	0.24	0.25	0.20
750°C 下蒸汽处理后的微孔体积	cc/g	<0.01	0.22	0.21	0.15
175°C 下的 NO 转化率	%	0.1	99.7	98.3	81.0
450°C 下的 NO 转化率	%	7.4	91.9	91.0	90.2

[0109] 表 4 对比了在 800℃下 10％水 / 空气中蒸汽处理 16 小时后，采用含和不含 Ca 的 Cu- 菱沸石的 NH_3-SCR 期间，表面积的保持率和 NO 的转化率。

[0110] 表 4

[0111]

实施例		对比实施例 6	实施例 10	实施例 11
CuO	wt%	5.0	3.2	2.0
CaO	wt%	0.0	3.1	4.2
Cu/Al 原子比		0.15	0.10	0.06
Ca/Al 原子比		0.00	0.13	0.17
初始表面积	m^2/g	638	589	527
800°C 下蒸汽处理后的表面积	m^2/g	<10	459	354
表面积保持率	%	<2	78	67
初始微孔体积	cc/g	0.24	0.22	0.20
800°C 下蒸汽处理后的微孔体积	cc/g	<0.01	0.17	0.13
175°C 下的 NO 转化率	%		92.8	75.3
450°C 下的 NO 转化率	%		87.2	87.9

[0112] 表 2-4 显示 Ca-Cu 菱沸石的表面积保持率超过了不含 Ca 的对比材料的表面积保持率。在这些失活模拟暴露，例如在 700-800℃下 10％水 / 空气中暴露 16 小时之后，本发明的材料的表面积和微孔体积保持率应为至少 70％，优选为至少 80％。

[0113] 图 2 对比了在 700℃下 10％水 / 空气中蒸汽处理 16 小时后，采用含和不含 Ca 的 Cu- 菱沸石得到的 SCR 数据。图 2 的数据显示在 200℃至高于 400℃的温度范围内改善的 NO_x 活性。

[0114] 实施例 16(SAPO-34 的合成)

[0115] 将拟薄水铝石 - 氧化铝、磷酸、铵稳定化的二氧化硅溶胶 (Nyacol2040NH4)、氢氧化四乙铵 (TEAOH) 溶液、吗啉和去离子水混合在一起以形成具有以下摩尔组成的凝胶 :

[0116] $0.6SiO_2 : 1.0Al_2O_3 : 1.0P_2O_5 : 0.85$ 吗啉 $: 0.4TEAOH : 32.5H_2O$

[0117] 将凝胶在室温下搅拌约 30 分钟，加入凝胶总无机固体的约 1％的量的 SAPO-34 种子，然后装入高压反应釜。将高压反应釜加热至 180℃并保持该温度达 24 小时。冷却后，通过过滤回收产物并用去离子水洗涤。然后将产物干燥并煅烧以除去有机物。SAPO-34 产物包含约 12％的 SiO_2。

[0118] 对比实施例 17(SAPO-34 的 Cu- 交换)

[0119] 将实施例 16 得到的 SAPO-34 样品在 60℃下与硝酸铜交换 3 小时。过滤、洗涤并干燥后，样品包含 3.0wt％ CuO。

[0120] 实施例 18(SAPO-34 的 Ca- 交换)

[0121] 将实施例 16 得到的 SAPO-34 样品在环境温度下与氢氧化钙交换 2 小时。过滤、洗涤并干燥后,样品包含 0.9wt% CaO。

[0122] 实施例 19(Ca-SAPO-34 的 Cu- 交换)

[0123] 将实施例 18 得到的 Ca-SAPO-34 样品在环境温度下与硝酸铜交换 4 小时。过滤、洗涤并干燥后,样品包含 1.9wt% CuO 和 0.8wt% CaO。

[0124] 实施例 20(SAPO-34 的 K- 交换)

[0125] 将实施例 16 得到的 SAPO-34 样品在 80℃下与硝酸钾交换 2 小时。过滤、洗涤并干燥后,样品包含 1.5wt% K_2O。

[0126] 实施例 21(K-SAPO-34 的 Cu- 交换)

[0127] 将实施例 20 得到的 K-SAPO-34 样品在环境温度下与硝酸铜交换 4 小时。过滤、洗涤并干燥后,样品包含 3.0wt% CuO 和 1.5wt% K_2O。

[0128] 实施例 22(Ca-SAPO-34 的直接合成)

[0129] 将拟薄水铝石 - 氧化铝、磷酸、铵稳定化的二氧化硅溶胶 (Nyacol2040NH4)、乙酸钙、氢氧化四乙铵 (TEAOH) 溶液、吗啉和去离子水混合在一起以形成具有以下摩尔组成的凝胶 :

[0130] 0.5SiO_2 :1.0Al_2O_3 :1.0P_2O_5 :0.1CaO :0.85 吗啉 :0.4TEAOH :31.5H_2O

[0131] 将凝胶在室温下搅拌约 30 分钟并加入凝胶总无机固体的约 1%的量的 SAPO-34 种子,然后装入高压反应釜。将高压反应釜加热至 180℃并保持该温度达 24 小时。冷却后,通过过滤回收产物,用去离子水洗涤。然后将产物干燥并煅烧以除去有机物。Ca-SAPO-34 产物包含约 11%的 SiO_2 和 1.7% CaO。

[0132] 实施例 23(直接合成的 Ca-SAPO-34 的 Cu- 交换)

[0133] 将实施例 22 得到的 Ca-SAPO-34 样品在 60℃下与硝酸铜交换 3 小时。过滤、洗涤并干燥后,样品包含 3.0wt% CuO。

[0134] 实施例 24(SAPO-34 的 Ca- 和 Cu- 交换)

[0135] 将实施例 16 得到的 Ca-SAPO-34 样品在 40℃下与氢氧化钙和硝酸铜交换 3 小时。过滤、洗涤并干燥后,样品包含 3.5wt% CuO 和 0.60wt% CaO。

[0136] 热水稳定性测试

[0137] 通过将 4g 材料在 12g 水中制浆来进行水稳定性测试。将浆料置于 23mL 高压釜 (Parr bomb) 中,将高压釜置于 105℃的烘箱中达 24 小时。随后,过滤、洗涤并干燥浆料。在水处理前后分析表面积。

[0138] 蒸汽稳定性测试

[0139] 还将样品在 900℃、10vol%水蒸气存在下进行蒸汽处理 1 小时以模拟汽车废气老化条件。采用 NH_3 作为还原剂以流通式反应器测试水热老化的材料在 NO 转化方面的活性。挤压粉末沸石样品并筛分至 35/70 目,装入石英管反应器。反应器的温度渐变并采用红外分析仪确定每个温度间隔的 NO 转化率。

[0140] 表 5 对比了在 105℃下水处理 24 小时后各种 SAPO-34 样品的表面积保持率。

[0141] 表 5

[0142]

实施例		实施例 16	对比实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 23	实施例 24
初始表面积	m^2/g	754	702	739	654	704	634	634	693
水处理后的表面积	m^2/g	6	29	485	515	588	501	448	672
表面积保持率	%	0.8	4	66	79	83	79	71	97
初始微孔体积	cc/g	0.29	0.27	0.29	0.25	0.27	0.24	0.24	0.27
水处理后的微孔体积	cc/g	0.003	0.01	0.18	0.20	0.22	0.19	0.17	0.26

[0143] 表 5 显示了将 Ca 或 K 加至 SAPO-34，如实施例 18、19、20、21、23 和 24 那样，使材料对热水处理稳定，而不含 Ca 或 K 的材料（实施例 16 获得的 SAPO-34 和对比实施例 17 获得的 Cu-SAPO-34）经过水处理基本完全被破坏。经过热水处理后，本发明的 SAPO-34 材料保持其至少 40％和优选至少 60％的表面积和微孔体积，这是理想的。

[0144] 表 6 对比了在 900℃下 10％水 / 空气中蒸汽处理 1 小时后，实施例 17、23 和 24 的 NH_3-SCR 期间的 NO 转化率。

[0145] 表 6

[0146]

实施例		对比实施例 17	实施例 23	实施例 24
175°C 下的 NO 转化率	%	81.7	97.6	96.1
450°C 下的 NO 转化率	%	77.0	82.0	77.5

[0147] 表 6 显示在 900℃下蒸汽处理 1 小时后，本发明的包含 Ca 的实施例 23 和 24 的 NH_3-SCR 活性比不使用 Ca 的对比实施例 17 更强，特别是在低温（如 175℃）下。

[0148] 图 3 对比了对比实施例 17 和本发明实施例 23 在 900℃下 10％水 / 空气中蒸汽处理 1 小时后的 SCR 数据。数据显示包含两种金属（此处为钙）的 SAPO-34 样品表现出相对于不含 Ca 的样品改善的 NO_x 转化效率。

[0149] 除非另外指明，说明书和权利要求中使用的所有表示成分、反应条件等的数量的数字应被理解为在各种情况下均由术语“约”进行修饰。相应地，除非相反地指明，以下说明书和所附的权利要求书中提出的数值参数都是可以根据本发明力图获得的理想性质来变化的近似值。

[0150] 考虑到说明书和本申请公开的发明的实施，其它的本发明的实施方案对于本领域技术人员是显而易见的。说明书和实施例意在被认为仅是示例性的，本发明真正的范围是由以下的权利要求所示的。

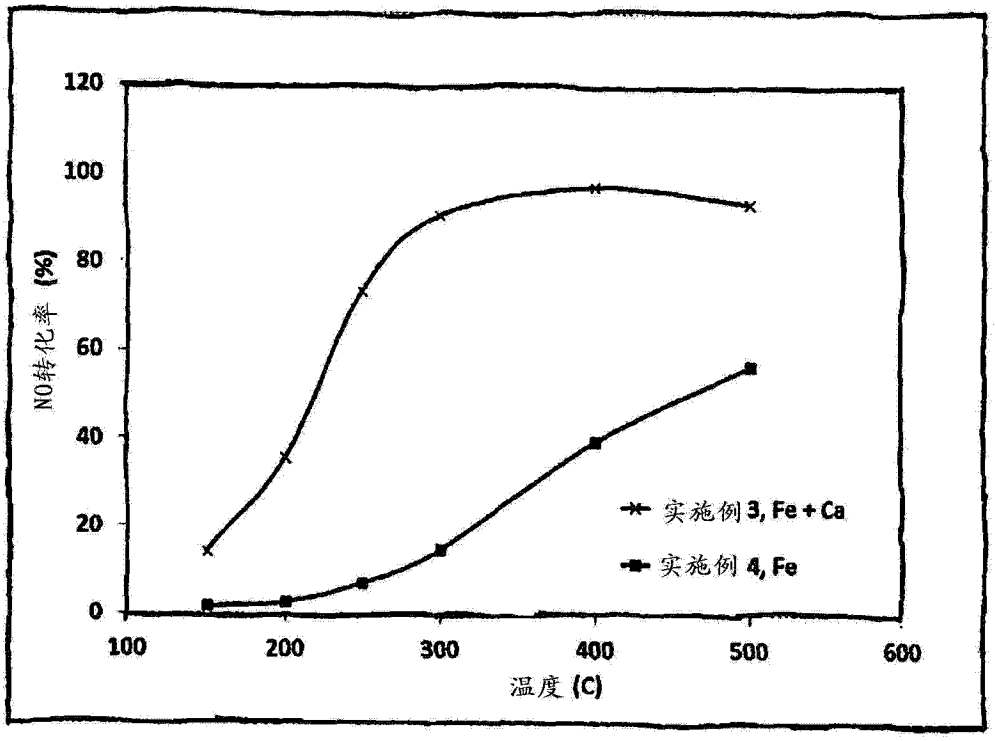

120
100
80
60
40
20
0
NO转化率 (%)
100
200
300
400
500
600
温度 (C)
实施例 3, Fe + Ca
实施例 4, Fe

图 1

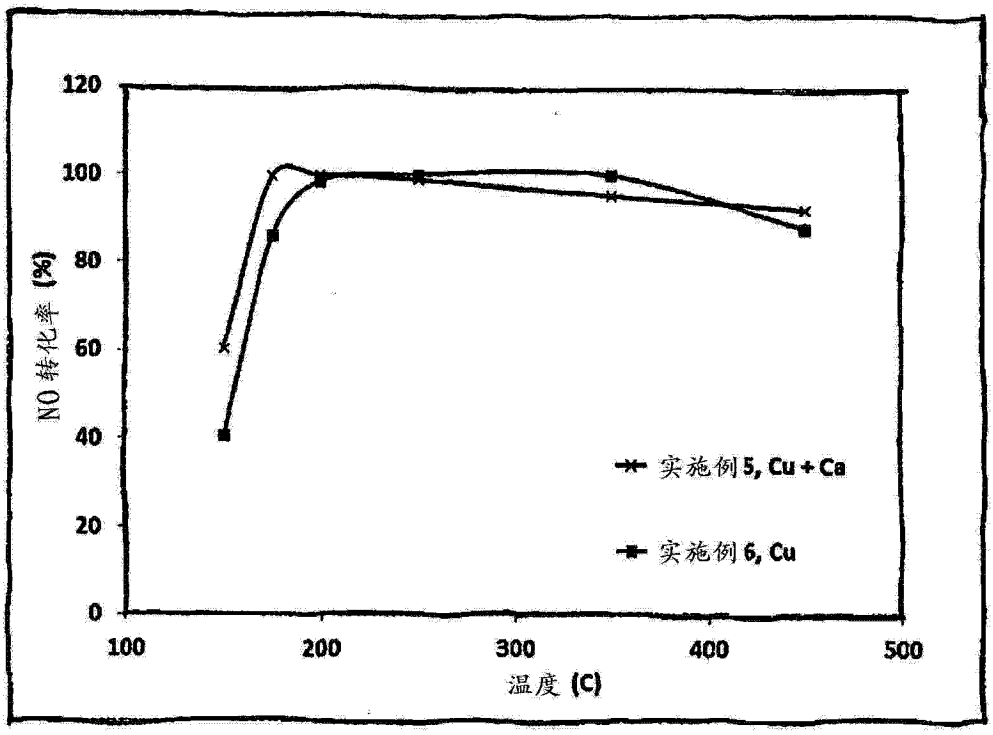

120
100
80
60
40
20
0
NO 转化率 (%)
100
200
300
400
500
温度 (C)
实施例 5, Cu + Ca
实施例 6, Cu

图 2

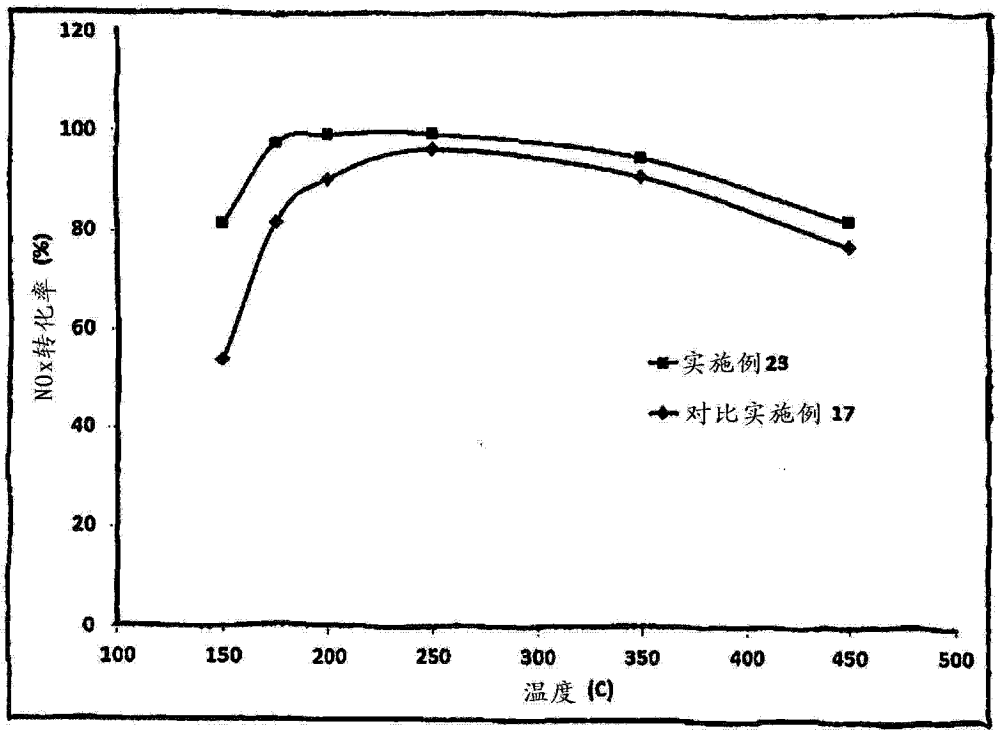

120
100
80
60
40
20
0
NOx转化率 (%)
100
150
200
250
300
350
400
450
500
温度 (C)
实施例23
对比实施例 17

图 3