



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106029227 A

(43)申请公布日 2016. 10. 12

(21)申请号 201580010629.7

(22)申请日 2015.02.27

(30)优先权数据

61/946,075 2014.02.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2015/050579 2015.02.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/128668 EN 2015.09.03

(71)申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 J·E·科利尔 P·迪达姆斯

D·杜兰-马丁 X·莫

R·R·拉什拉姆

(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 王刚

(51)Int.Cl.

B01J 37/02(2006.01)

B01J 37/14(2006.01)

B01J 29/072(2006.01)

B01J 29/68(2006.01)

B01J 29/76(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

B01J 29/46(2006.01)

B01J 29/85(2006.01)

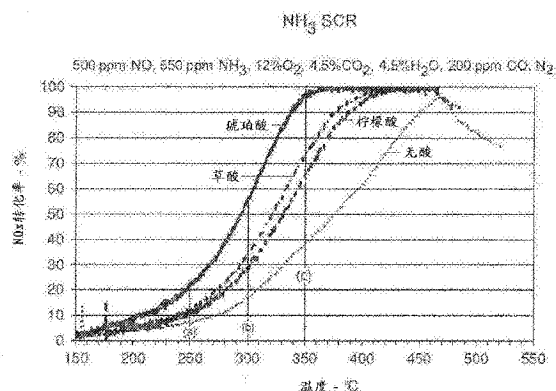
权利要求书2页 说明书13页 附图5页

(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

SCR活性的基于分子筛的催化剂如下来生产:将分子筛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,然后煅烧该混合物来除去该至少一种有机化合物。与没有用有机化合物处理的含铁分子筛相比,这种方法改进了铁在分子筛内的分散性。含铁的镁碱沸石表现出在老化或暴露于蒸汽之前,在废气中在300℃以大于25%的转化率用NH₃或尿素对氮氧化物的选择性催化还原。含铁的β沸石表现出在10%的H₂O存在下在700℃老化20小时之后,在废气中用NH₃或尿素对氮氧化物的选择性催化还原:(a)在300℃大于40%的转化率,和(b)在400℃大于80%的转化率。



1. 生产SCR活性的基于分子筛的催化剂的方法,其包括:
将分子筛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;和
通过煅烧该混合物来除去该至少一种有机化合物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中该至少一种离子铁物质和该至少一种有机化合物以约1:1-约1:10的摩尔比存在。
3. 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,该方法包括:
将分子筛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;
通过挤出该混合物或者将该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待处理的气体以及用于在选择性催化还原中作为试剂的氨或尿素。
4. 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,该方法包括:
通过形成包含分子筛、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,
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来处理的气体。
5. 含铁沸石,其中所述沸石表现出在废气中在300℃用NH₃或尿素对氮氧化物的选择性催化还原,其与没有用有机化合物处理的相当的含铁沸石相比至少高20%,其中氮氧化物的还原在老化或暴露于蒸汽之前测量。
6. 含铁沸石,其中所述沸石表现出以下水平的用NH₃或尿素对氮氧化物的选择性催化还原:(a)在10%的H₂O存在下在700℃老化20小时之后,在废气中在300℃大于40%的转化率;和(b)在10%的H₂O存在下在700℃老化20小时之后,在废气中在400℃大于80%的转化率。
7. 根据权利要求5或6所述的含铁沸石,其中该沸石是β-沸石。
8. 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:
两个双重峰,其具有以下的异构体位移(CS)和四极分裂(QS):
(a)CS=0.34mm/s和QS=0.92mm/s;和
(b)CS=0.48mm/s和QS=2.4mm/s,和
一个六重峰,其具有H=49.1T,CS=0.38mm/s
其中用于CS和QS的值是±0.02mm/s。
9. 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,该方法包括:
将分子筛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;
通过挤出该混合物或者将该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待处理

的气体以及用于在选择性催化还原中作为试剂的氨或尿素。

10. 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, 该方法包括:

通过形成包含分子筛、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,

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。

11. 根据权利要求1、9和10所述的方法, 其中该分子筛是沸石或硅铝磷酸盐(SAPO)。

12. 根据权利要求1、9和10所述的方法, 其中该分子筛是 β -沸石、ZSM-5、镁碱沸石、菱沸石、AFX、AEI、SFW、SAPO-34、SAPO-56、SAPO-18或SAV SAPO STA-7。

13. 根据权利要求1、9和10所述的方法, 其中该有机化合物是含氧有机化合物或含氮化合物。

14. 根据权利要求1、9和10所述的方法, 其中该有机化合物是多羧酸、四烷基铵盐或三烷基胺。

15. 根据权利要求1、9和10所述的方法, 其中该有机化合物是L-抗坏血酸、柠檬酸、琥珀酸、草酸、蔗糖、葡萄糖、乙二醇、乙二胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、金刚烷取代的四烷基氢氧化铵、三乙基甲基铵盐、四正丙基铵盐、吡咯烷、二正丙基胺或二氨基辛烷, 或者其混合物。

16. 根据权利要求1、9和10所述的方法, 其中所述合并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, 将至少一种离子铁物质作为溶解的铁盐和至少一种有机化合物引入该分子筛。

17. 根据权利要求16所述的方法, 其中该至少一种溶解的铁盐选自硝酸铁、硫酸铁、草酸铵铁、氯化铁、醋酸铁、硫酸铁铵和柠檬酸铁铵, 其中该铁是Fe(II)或Fe(III)或者其混合物。

18. 含铁沸石, 其中所述沸石表现出在废气中在300°C用NH₃或尿素对氮氧化物的选择性催化还原, 其与没有用有机化合物处理的相当的沸石相比至少高20%, 其中氮氧化物的还原在老化或暴露于蒸汽之前测量。

19. 含铁沸石, 其中所述沸石表现出以下水平的用NH₃或尿素对氮氧化物的选择性催化还原: (a) 在10%的H₂O存在下在700°C老化20小时之后, 在废气中在300°C大于40%的转化率; 和(b) 在10%的H₂O存在下在700°C老化20小时之后, 在废气中在400°C大于80%的转化率。

20. 根据权利要求18和19所述的含铁沸石, 其中该沸石是 β -沸石。

具有改进的低温性能的SCR催化剂,及其制造和使用方法

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 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(NH_3)或尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)来将气流中存在的氮氧化物(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)。

[0003] 相关领域说明

[0004] 选择性催化还原(SCR)体系使用 NH_3 作为还原剂来将 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 NO_x 排放,和特别是贫燃内燃机。SCR体系还应用于 NO_x 的静态来源,例如发电装置。

[0005] 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°C –约 250°C)实现了高 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°C)时有效。常规的铁沸石催化剂在高于 350°C 的温度实现了 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°C –约 250°C),仅在高含量 NO_2 的存在下(总 NO_x 含量的50%,即1:1的 NO_2 : NO)获得高转化率(高至约90%)。

[0006] 所以需要提提供SCR催化剂,其具有改进的低温(约 180°C –约 300°C)性能和/或改进的耐老化性。

发明内容

[0007] 本发明反映了发明人令人惊讶的发现,即当将铁引入分子筛时,某些族的有机化合物的存在可以改进铁向分子筛的离子交换位置的分散,和由此改进分子筛的低温性能和/或耐老化性。这些催化剂中的分子筛优选是沸石或硅铝磷酸盐(SAPO)。

[0008] 因此,在一方面中,本发明涉及一种生产SCR活性的基于分子筛的催化剂的方法,其包括将分子筛,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;和煅烧该混合物以除去该至少一种有机化合物。该至少一种有机化合物的除去可以通过不同的方法来进行,包括燃烧和分解。

[0009] 分子筛优选是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。

[0010] 有机化合物是含氧有机化合物例如一种或多种多羧酸,含氮化合物例如一种或多种四烷基铵盐,或一种或多种三烷基胺,或者其混合物。优选地,有机化合物选自L-抗坏血酸、柠檬酸、琥珀酸、草酸、蔗糖、葡萄糖、乙二醇、乙二胺、吡咯烷、二正丙基胺、二氨基辛烷、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、金刚烷取代的四烷基氢氧化铵、三乙基甲基铵盐和四正丙基铵盐。这些化合物被称作传统的有机化合物。作为本文使用的,术语有

机化合物还包括金属络合物或盐,其中离子之一是有机基团。优选地,该盐包含铁和离子有机基团,例如醋酸根、柠檬酸根、琥珀酸根、葡糖酸根等。该方法可以使用多种有机化合物,例如传统的有机化合物和铁有机盐或金属有机络合物,如上所述。

[0011] 该方法包括将分子筛,优选沸石或SAPO,与至少一种离子铁化合物和至少一种有机化合物合并,并且将该铁化合物经由合适的催化剂制备方法例如液相离子交换、初湿含浸法、湿浸渍、喷雾干燥和固态混合技术引入分子筛。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。

[0012] 优选地,该至少一种溶解的铁盐是选自以下的一种或多种:硝酸铁、硫酸铁、草酸铵铁、氯化铁、醋酸铁、硫酸铁铵和柠檬酸铁铵,或其混合物,其中铁可以是Fe(II)或Fe(III)。

[0013] 该至少一种离子铁物质和该至少一种有机化合物以摩尔比约1:1-约1:10,优选约1:2-约1:8,更优选约1:3-约1:6,和最优选约1:4存在。

[0014] 煅烧在约400-约600℃进行约1-约3小时的时间。

[0015] 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,通过将经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。

[0016] 在又一方面中,本发明涉及一种含铁分子筛,优选沸石或SAPO,更优选镁碱沸石,其中该含铁分子筛表现出在老化或暴露于蒸汽之前,在废气中在300℃以大于约25%的转化率来用NH₃或尿素选择性催化还原氮氧化物。优选地,该含铁分子筛,优选沸石或SAPO,更优选镁碱沸石,提供在300℃大于30%的氮氧化物转化率,更优选大于40%,甚至更优选大于50%,最优选大于60%。

[0017] 与其他方面相同但没有使用琥珀酸来制备的含铁分子筛相比,将琥珀酸用于制造催化剂改进了含铁分子筛,优选沸石或SAPO,更优选镁碱沸石的NO_x转化率。在200℃-350℃的温度,与没有使用有机酸来生产的类似催化剂相比,使用琥珀酸来生产的催化剂具有约两倍或更高的NO_x转化率。在300℃,使用琥珀酸来生产的催化剂可以具有没有使用有机酸来生产的催化剂约3倍的NO_x转化率。

[0018] 与没有使用柠檬酸或草酸来制备的其他方面相同的含铁分子筛相比,将这些酸用于制造催化剂改进了含铁分子筛,优选沸石或SAPO,更优选镁碱沸石的NO_x转化率。在250℃,使用柠檬酸或草酸来生产的催化剂的NO_x转化率大于没有使用有机酸来生产的相当的

催化剂。在300℃和350℃,使用柠檬酸或草酸来生产的催化剂的NO_x转化率是没有使用有机酸来生产的类似催化剂的转化率的约2倍。

[0019] 在本发明的另一方面中,当催化剂使用有机酸来制备时,与没有使用有机酸来制备的相当的催化剂相比,降低了实现相当的NO_x转化率所需的温度。对于使用琥珀酸、草酸、柠檬酸和没有使用酸来制备的催化剂来说,10%的NO_x转化率所需温度分别是约200、250、250和275℃。对于使用琥珀酸、草酸、柠檬酸和没有使用酸来制备的催化剂来说,50%的NO_x转化率所需温度分别是约300、325、325和375℃。对于使用琥珀酸、草酸、柠檬酸和没有使用酸来制备的催化剂来说,90%的NO_x转化率所需温度分别是约340、375、390和450℃。另外,对于使用琥珀酸、草酸、柠檬酸和不使用酸来制备的催化剂来说,在分别约360、400、425和475℃的温度,发生最大NO_x转化率的最低温度降低。

[0020] 在又一方面中,本发明涉及一种含铁分子筛,优选沸石或SAPO,更优选β沸石,其中该分子筛表现出(a)在10%的H₂O存在下在700℃老化至少20小时之后,在300℃在废气中用NH₃或尿素的第一选择性催化还原氮氧化物是至少40%,优选至少45%,更优选至少50%的转化率;和(b)在10%的H₂O存在下在700℃老化20小时之后,在400℃在废气中用NH₃或尿素的第二催化还原氮氧化物是至少80%的转化率。优选地,用NH₃或尿素第一选择性催化还原氮氧化物大于50%。

附图说明

[0021] 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。

[0022] 图1的图显示了使用柠檬、琥珀或草酸作为有机添加剂来形成的Fe/镁碱沸石和没有使用有机添加剂来制备的Fe/镁碱沸石的扩散-反射比UV-Vis光谱。

[0023] 图2是通过穆斯堡尔光谱法分析的,没有使用和使用琥珀酸来生产的样品的拟合光谱。

[0024] 图3的图显示了使用柠檬酸、琥珀酸或草酸作为有机添加剂来形成的含铁的镁碱沸石和没有使用有机添加剂来制备的Fe/镁碱沸石的NO_x转化率。

[0025] 图4的图显示了使用不同量的琥珀酸来形成的铁镁碱沸石和没有使用琥珀酸来制备的Fe/镁碱沸石的NO_x转化率。

[0026] 图5的图显示了使用不同的铁盐,使用 and 没有使用琥珀酸作为有机添加剂来形成的铁镁碱沸石的NO_x转化率。

[0027] 图6的图显示了使用柠檬酸、琥珀酸或者没有使用有机添加剂来形成的Fe/β沸石的扩散-反射比UV-Vis光谱。

[0028] 图7的图显示了使用柠檬酸、琥珀酸或乙二胺作为有机添加剂来形成的含铁β沸石和没有使用有机添加剂来制备的含铁β沸石的NO_x转化率。

[0029] 图8的图显示了使用不同的铁盐与柠檬酸作为有机添加剂来形成的含铁β沸石和使用硝酸铁而没有使用有机添加剂来制备的Fe/镁碱沸石的NO_x转化率。

[0030] 图9的图显示了在规定条件下进行水热老化之后,使用L-抗坏血酸来制备的含铁β沸石和没有L-抗坏血酸的类似含铁β沸石(常规制备)的NO_x转化率。

具体实施方式

[0031] 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到高温。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。ISBN 0-9678550-9-8.doi:10.1351/goldbook)。

[0032] 术语“模板”指的是在分子筛制造方法过程中添加来控制分子筛中孔的形状和尺寸的试剂。在形成分子筛中使用模板是本领域已知的。

[0033] 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30分钟-2小时30分钟的时间,包括端点。当“约”用于描述两个组分的量的比率时,该比率包括当四舍五入时,提供了所述比率的值。例如,术语“约1:4”表示包括具有1:3.5-1:4.4,包括端点的比率的组成。

[0034] 在例如500°C的温度的标准空气煅烧过程中,包含分子筛和离子铁化合物的组合物中某些类型的有机材料的存在,可以明显改进基于含铁分子筛的催化剂的低温NH₃SCR活性。如本文更详细讨论的,对于许多有机分子(例如柠檬酸、琥珀酸、抗坏血酸、草酸)和对于大孔沸石例如BEA(β沸石)和MFI(ZSM-5)以及中孔沸石例如FER(镁碱沸石)二者已经观察到这种效应,并且预期可用于小孔沸石例如CHA(菱沸石)、AFX、AEI和SAW。这种效应还预期可用于其他分子筛,包括硅铝磷酸盐,例如SAPO-34、SAPO-56、SAPO-18和SAW SAPO STA-7。

[0035] 该效应归因于铁的热再分散性(由于在煅烧过程中产生的放热)和可能地局部还原环境(由于有机物的存在)。Fe活性位置的性质例如Fe-沸石相互作用或Fe-有机相互作用的一些变化也可以归因于增强的活性。这种效应还预期可用于其他分子筛,包括硅铝磷酸盐例如SAPO-34。

[0036] 将有机化合物引入分子筛可以经由浸渍(使用这样的方法如液相离子交换、初湿含浸法、湿浸渍和喷雾干燥),将有机化合物与铁化合物共浸渍,和使用固态混合技术与催化剂物理混合来进行。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。

[0037] 可以预期铁与有机化合物的摩尔比为约1:1-约1:10,优选约1:2-约1:8,更优选约1:3-约1:6和更优选约1:4。

[0038] 铁可以在分子筛合成过程中通过同形取代来引入分子筛,或者替代地,铁可以通过上述技术在它形成之后引入分子筛。优选的是在分子筛合成之后引入铁。

[0039] 由同形取代来形成的骨架铁通常被认为不是催化活性的,如美国专利6,890,501中所述。铁存在于分子筛的晶格中会改变铝原子在晶格中的量和排列,这又会以不期望的

方式影响分子筛的性能。另一方面,首先合成,然后与铁盐合并的分子筛将包含基本上仅骨架外的铁,使用本发明的技术增加了在催化活性离子交换位置处存在的铁的量。

[0040] 已经发现,本文所述的化合物促进了铁在待改进的沸石中的分散。沸石生产中所用的一部分模板仍然会存在。这种效应还预期可用于其他分子筛,包括硅铝磷酸盐(SAPO)例如SAPO-34。

[0041] 优选用于本发明的有机化合物还可以包括通常用作分子筛合成过程中的结构引导剂(或模板)的那些,例如季铵盐和氢氧化物和烷基胺。这样的化合物用于本发明可以具有以下优点,即用于合成分子筛的模板分子可以用于引导分子筛合成以及根据本文所述的技术改进铁的分散的双重目的。

[0042] 这样的模板分子的例子包括四甲基氢氧化铵、四丙基溴化铵、金刚烷取代的四烷基氢氧化铵和盐、乙二胺和其他常规的结构引导剂。使用这样的化合物不必包括将铁同形取代到分子筛的晶格中,因为优选地可以在分子筛合成之后,但是在模板分子通过煅烧消去之前添加铁盐。当铁盐已经在分子筛合成之后添加时,没有剩下大量的骨架铁。

[0043] 优选地,分子筛是小孔或中孔。小孔分子筛(包括沸石和硅铝磷酸盐,例如SAPO-34)或一些中孔分子筛(包括沸石,例如镁碱沸石和硅铝磷酸盐)是有利的,这是由于它们改进的耐烃吸附性。耐烃性有助于避免过滤器再生过程中放热引起的催化剂损坏和在低温SCR反应过程中的抑制效应。本发明的分子筛优选表现出改进的铁分散性和低温(约180℃-约300℃)性能。

[0044] 可以用公开的基于分子筛的催化剂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。

[0045] 本发明的含铁分子筛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。

[0046] 本发明还可以根据以下中的一项或多项来定义:

[0047] 1)生产SCR活性的基于分子筛的催化剂的方法,其包括:

[0048] 将分子筛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;和

[0049] 通过煅烧该混合物来除去该至少一种有机化合物。

[0050] 2)根据1)的方法,其中该分子筛是沸石或硅铝磷酸盐(SAPO)。

[0051] 3)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。

[0052] 4)根据1)的方法,其中该有机化合物是含氧有机化合物或含氮化合物。

[0053] 5)根据1)的方法,其中该有机化合物是多羧酸、四烷基铵盐或三烷基胺。

[0054] 6)根据1)的方法,其中该有机化合物选自L-抗坏血酸、柠檬酸、琥珀酸、草酸、蔗糖、葡萄糖、乙二醇和乙二胺。

[0055] 7)根据1)的方法,其中该有机化合物选自四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、金刚烷取代的四烷基氢氧化铵、三乙基甲基铵盐和四正丙基铵盐。

[0056] 8)根据1)的方法,其中该有机化合物选自吡咯烷、二正丙基胺和二氨基辛烷。

[0057] 9)根据1)的方法,其中所述合并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。

[0058] 10)根据9)的方法,其中该至少一种溶解的铁盐和所述至少一种有机化合物在溶液中。

[0059] 11)根据1)的方法,其中该至少一种溶解的铁盐选自硝酸铁、硫酸铁、草酸铵铁、氯化铁、醋酸铁、硫酸铁铵和柠檬酸铁铵,其中该铁是Fe(II)或Fe(III)或者其混合物。

[0060] 12)根据1)的方法,其中该分子筛、该至少一种离子铁物质和该至少一种有机化合物使用固态混合技术来合并。

[0061] 13)根据1)的方法,其中该至少一种离子铁物质和该至少一种有机化合物以约1:1-约1:10的摩尔比存在。

[0062] 14)根据1)的方法,其中该至少一种离子铁物质和该至少一种有机化合物以约1:2-约1:8的摩尔比存在。

[0063] 15)根据1)的方法,其中该至少一种离子铁物质和该至少一种有机化合物以约1:3-约1:6的摩尔比存在。

[0064] 16)根据1)的方法,其中该至少一种离子铁物质和该至少一种有机化合物以约1:4的摩尔比存在。

[0065] 17)根据1)的方法,其中该煅烧在约400-约600℃的温度进行约1-约3小时的时间。

[0066] 18)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,该方法包括:

[0067] 将分子筛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;

[0068] 煅烧该混合物和除去该至少一种有机化合物;

[0069] 通过挤出该混合物或者将该混合物涂覆到基底上来形成催化剂结构;和

[0070] 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待处理的气体以及用于在选择性催化还原中作为试剂的氨或尿素。

[0071] 19)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,该方法包括:

[0072] 通过形成包含分子筛、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,

[0073] 将该载体涂料施涂到基底,

[0074] 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

[0075] 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来处理的气体。

[0076] 20)含铁沸石,其中所述沸石表现出在废气中在300℃用NH₃或尿素对氮氧化物的选择性催化还原,其与没有用有机化合物处理的相当的含铁沸石相比至少高20%,其中氮氧化物的还原在老化或暴露于蒸汽之前测量。

[0077] 21)根据20)的含铁沸石,其中该沸石是镁碱沸石。

[0078] 22)根据20)的含铁沸石,其中该氮氧化物的还原是以下至少之一:高30%,高40%,高50%,高60%和高70%。

[0079] 23)含铁沸石,其中所述沸石表现出以下水平的用NH₃或尿素对氮氧化物的选择性

催化还原:(a)在10%的H₂O存在下在700℃老化20小时之后,在废气中在300℃大于40%的转化率;和(b)在10%的H₂O存在下在700℃老化20小时之后,在废气中在400℃大于80%的转化率。

[0080] 24)根据23)的含铁沸石,其中该沸石是β-沸石。

[0081] 25)根据23)的含铁沸石,其中第一转化率大于50%。

[0082] 26)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:

[0083] 两个双重峰,其具有以下的异构体位移(CS)和四极分裂(QS):

[0084] (a)CS=0.34mm/s和QS=0.92mm/s;和

[0085] (b)CS=0.48mm/s和QS=2.4mm/s,和

[0086] 一个六重峰,其具有H=49.1T,CS=0.38mm/s

[0087] 其中用于CS和QS的值是±0.02mm/s。

[0088] 27)生产SCR活性的基于分子筛的催化剂的方法,其包括:

[0089] 将分子筛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;和

[0090] 通过煅烧该混合物来除去该至少一种有机化合物。

[0091] 28)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,该方法包括:

[0092] 将分子筛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;

[0093] 煅烧该混合物和除去该至少一种有机化合物;

[0094] 通过挤出该混合物或者将该混合物涂覆到基底上来形成催化剂结构;和

[0095] 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待处理的气体以及用于在选择性催化还原中作为试剂的氨或尿素。

[0096] 29)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,该方法包括:

[0097] 通过形成包含分子筛、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,

[0098] 将该载体涂料施涂到基底,

[0099] 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

[0100] 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。

[0101] 30)根据27)-29)的方法,其中该分子筛是沸石或硅铝磷酸盐(SAPO)。

[0102] 31)根据27)-30)的方法,其中该分子筛是β-沸石、ZSM-5、镁碱沸石、菱沸石、AFX、AEI、SFW、SAPO-34、SAPO-56、SAPO-18或SAV SAPO STA-7。

[0103] 32)根据27)-31)的方法,其中该有机化合物是含氧有机化合物或含氮化合物。

[0104] 33)根据27)-32)的方法,其中该有机化合物是多羧酸,四烷基铵盐或三烷基胺。

[0105] 34)根据27)-33)的方法,其中该有机化合物是L-抗坏血酸、柠檬酸、琥珀酸、草酸、蔗糖、葡萄糖、乙二醇、乙二胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、金刚烷取代的四烷基氢氧化铵、三乙基甲基铵盐、四正丙基铵盐、吡咯烷、二正丙基胺或二氨基辛烷,或者其混合物。

[0106] 35)根据27)-34)的方法,其中所述合并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。

[0107] 36)根据35)的方法,其中该至少一种溶解的铁盐和所述至少一种有机化合物在溶液中。

[0108] 37)根据36)的方法,其中该至少一种溶解的铁盐选自硝酸铁、硫酸铁、草酸铵铁、氯化铁、醋酸铁、硫酸铁铵和柠檬酸铁铵,其中该铁是Fe(II)或Fe(III)或者其混合物。

[0109] 38)根据27)-37)的方法,其中该分子筛、该至少一种离子铁物质和该至少一种有机化合物使用固态混合技术来合并。

[0110] 39)根据27)-38)的方法,其中该至少一种离子铁物质和该至少有机化合物以约1:1-约1:10,优选约1:2-约1:8,更优选约1:3-约1:6的摩尔比,和甚至更优选以约1:4的摩尔比存在。

[0111] 40)根据27)-39)的方法,其中该煅烧在约400-约600℃的温度进行约1-约3小时。

[0112] 41)含铁沸石,其中所述沸石表现出在废气中在300℃用NH₃或尿素对氮氧化物的选择性催化还原,其与没有用有机化合物处理的相当的含铁沸石相比至少高20%,其中氮氧化物的还原在老化或暴露于蒸汽之前测量。

[0113] 42)根据41)的含铁沸石,其中该沸石是镁碱沸石。

[0114] 43)根据41)或42)的含铁沸石,其中该氮氧化物的还原是以下至少之一:高30%,高40%,高50%,高60%和高70%。

[0115] 44)含铁沸石,其中所述沸石表现出以下水平的用NH₃或尿素对氮氧化物的选择性催化还原:(a)在10%的H₂O存在下在700℃老化20小时之后,在废气中在300℃大于40%的转化率;和(b)在10%的H₂O存在下在700℃老化20小时之后,在废气中在400℃大于80%的转化率。

[0116] 45)根据44)的含铁沸石,其中该沸石是β-沸石。

[0117] 46)根据44)或45)的含铁沸石,其中第一转化率大于50%。

[0118] 47)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:

[0119] 两个双重峰,其具有以下异构体位移(CS)和四极分裂(QS):

[0120] (a)CS=0.34mm/s和QS=0.92mm/s;和

[0121] (b)CS=0.48mm/s和QS=2.4mm/s,和

[0122] 一个六重峰,其具有H=49.1T,CS=0.38mm/s

[0123] 其中用于CS和QS的值是±0.02mm/s。

[0124] 48)通过27)-40)的方法获得的产物。

[0125] 实施例

[0126] 在实施例1-5中,催化剂的粉末样品如下来获得: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微米筛的组合来获得粒度255-350微米的组合物。将该粉末样品填装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NO,550ppm的NH₃,12%的O₂,4.5%的H₂O,4.5%的CO₂,200ppm的CO,余量的N₂。将该样品以5℃/min从150℃逐渐加热到550℃,并且检测废气的组成,和由此推导出促进NO_x还原的样品的活性。

[0127] 实施例1-添加不同的有机酸对于铁镁碱沸石的SCR活性的影响

[0128] 铁沸石催化剂的低温活性可以通过在将铁浸渍到催化剂的过程中添加有机酸来增强。该改进可以归因于改进的铁交换和煅烧过程中放热效应引起的再分散和可能产生的局部还原性环境。

[0129] 改性的3wt%Fe/镁碱沸石催化剂通过用硝酸铁(III)和有机酸(柠檬酸、琥珀酸或草酸)的溶液浸渍市售的镁碱沸石来制备。Fe:有机酸的摩尔比是1:4。将该样品在105℃干燥一整夜,然后在500℃煅烧2小时。

[0130] 该粉末样品使用BaSO₄作为参照物,在装备有积分球的Perkin-Elmer Lambda 650S分光计中,通过扩散-反射比UV-Vis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。所形成的光谱(参见图1)显示了添加有机酸增加了铁的分散,和增加了分离的Fe³⁺物质的量(如200-300nm区域中所示),并且二聚的或低聚的物质(如300-400nm区域中所示)和较大的Fe氧化物物质(如高于400nm的区域中所示)二者减少。这些变化在使用琥珀酸时尤其明显。

[0131] 选择的粉末样品还通过穆斯堡尔光谱法进行分析。⁵⁷Fe穆斯堡尔光谱法使用⁵⁷Co源在铑基质中,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α-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+/-6mm 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α-Fe箔上,在相同速度范围进行。全部异构体位移值相对于α-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/>]。图2a是没有使用有机化合物来生产的3%Fe/镁碱沸石的光谱。该光谱已经拟合到1个双重峰和1个六重峰。该双重峰具有表示八面体环境中Fe(III)的参数,如异构体位移(CS)=0.33mm/s和四极分裂(QS)=0.85mm/s所示。该六重峰具有表示α-Fe₂O₃的参数(Maddock, A.G., **Mössbauer** Spectroscopy (1997), Horwood, p108, 在298K, H=51.5T, CS=0.38mm s⁻¹)。图2b是使用琥珀酸生产的3%Fe/镁碱沸石的光谱。该光谱已经拟合到2个双重峰和1个六重峰。双重峰1具有表示八面体环境中Fe(III)的参数(CS=0.34mm/s和QS=0.92mm/s)。线宽是宽的,其可以表示铁的位置分布,或者松散保持在该结构中的铁,其将与低的穆斯堡尔信号一致。双重峰2具有表示可能的八面体环境中Fe(II)的参数,如值CS=0.48mm/s和QS=2.4mm/s所示。该六重峰具有表示α-Fe₂O₃的参数(H=49.1T, CS=0.38mm s⁻¹)。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,数据收集的时长,样品中水的存在,Fe负载量以及所用分子筛的类型。

[0132] 如图3所示,在每种情况中使用柠檬酸、琥珀酸或草酸,与没有使用这样的分散助剂来制备的其他方面相同的铁镁碱沸石相比,明显改进了改性的铁镁碱沸石的NO_x转化率。在200℃,使用琥珀酸来生产的催化剂的NO_x转化率是没有使用有机酸来生产的催化剂的约2倍(分别是约10%和5%)。在250℃,使用琥珀酸来生产的催化剂的NO_x转化率是没有使用有机酸来生产的催化剂的两倍以上(分别是约20%和8%)(参见线(a))。使用柠檬酸和草酸来生产的催化剂的NO_x转化率介于使用琥珀酸来生产的催化剂和没有使用有机酸来生产的催化剂之间(参见线(a))。在300℃,使用琥珀酸来生产的催化剂的NO_x转化率是没有使用有

机酸来生产的催化剂的约3倍(分别是约55%和17%)(参见线(b))。使用柠檬酸和草酸来生产的催化剂的NO_x转化率(分别是28%和32%)是没有使用有机酸来生产的催化剂的NO_x转化率(约17%)的约2倍。在350℃,使用琥珀酸来生产的催化剂的NO_x转化率是没有使用有机酸来生产的催化剂的2倍以上(分别是>95%和约38%)(参见线(c))。使用柠檬酸和草酸来生产的催化剂的NO_x转化率(分别是65%和73%)是没有使用有机酸来生产的催化剂的NO_x转化率(约38%)的约2倍。

[0133] 图3也显示了对于使用琥珀酸、草酸、柠檬酸和没有使用酸来制备的催化剂来说,对于10%NO_x转化率的温度分别是约200、250、250和275℃。对于使用琥珀酸、草酸、柠檬酸和没有使用酸来制备的催化剂来说,对于50%NO_x转化率的温度分别是约300、325、325和375℃。对于使用琥珀酸、草酸、柠檬酸和没有使用酸来制备的催化剂来说,对于90%NO_x转化率的温度分别是约340、375、390和450℃。对于使用琥珀酸、草酸、柠檬酸和没有使用酸来制备的催化剂来说,对于最大NO_x转化率的最小温度分别是约360、410、430和465℃。

[0134] 这些结果证实,与催化剂制备过程中没有使用有机酸的相当的催化剂相比,催化剂制备中使用有机酸获得了明显更高的NO_x转化率。与催化剂制备过程中没有使用有机酸的相当的催化剂相比,使用有机酸来生产的催化剂在较低温度转化了NO_x。

[0135] 实施例2-在铁镁碱沸石制备中铁与有机酸的摩尔比对于催化活性的影响

[0136] 选择琥珀酸作为有机酸来研究不同的铁:有机酸的摩尔比的影响。

[0137] 改性的3wt%Fe/镁碱沸石催化剂通过用硝酸铁(III)和不同量的琥珀酸(以使得Fe:有机酸的摩尔比是1:2、1:4和1:8)的溶液浸渍市售的镁碱沸石来制备。对照样品没有添加任何琥珀酸。将该样品在105℃干燥一整夜,然后在500℃煅烧2小时。

[0138] 如图4所示,在每个所测试的Fe:琥珀酸的摩尔比,NO_x转化率与没有使用琥珀酸制备的其他方面相同的铁镁碱沸石相比明显改进。在200℃,使用1:4Fe:琥珀酸来生产的催化剂的NO_x转化率是没有使用琥珀酸的催化剂的约2倍(分别是约11%和5%)。在250℃(参见线(a)),使用1:4Fe:琥珀酸来生产的催化剂的NO_x转化率是没有使用琥珀酸的催化剂的约3倍(分别是约28%和8%)。使用1:2和1:8Fe:琥珀酸来生产的催化剂的NO_x转化率是没有使用有机酸的催化剂的2倍以上(20%,20%,8%)(参见线(b))。在300℃(参见线(b)),使用1:4Fe:琥珀酸来生产的催化剂的NO_x转化率是没有使用有机酸的3倍以上(分别是约67%和17%)。使用1:2和1:8Fe:琥珀酸来生产的催化剂的NO_x转化率(分别是50%和50%)是没有使用有机酸的催化剂的NO_x转化率(约17%)的约3倍。在350℃(参见线(c)),使用1:4Fe:琥珀酸来生产的催化剂的NO_x转化率是没有使用有机酸的催化剂的2倍以上(分别是>98%和约38%)。使用1:2和1:8Fe:琥珀酸来生产的催化剂的NO_x转化率(分别是88%和88%)是没有使用有机酸的催化剂的NO_x转化率(约38%)的2倍以上。

[0139] 图4还显示了对于使用1:4、1:8、1:2的Fe:琥珀酸摩尔比和没有酸来制备的催化剂,10%NO_x转化率的温度分别是约200、215、215和275℃。对于使用1:4、1:8、1:2的Fe:琥珀酸摩尔比和没有酸来制备的催化剂,50%NO_x转化率的温度分别是约280、300、305和375℃。对于使用1:4、1:8、1:2的Fe:琥珀酸摩尔比和没有酸来制备的催化剂,90%NO_x转化率的温度分别是约325、350、350和450℃。对于使用1:4、1:8、1:2的Fe:琥珀酸摩尔比和没有酸来制备的催化剂,最大NO_x转化率的最低温度分别是约350、380、380和470℃。

[0140] 这些结果证实,与在催化剂制备过程中没有使用有机酸的相当的催化剂相比,在

催化剂制备中使用相对于存在的铁的量不同摩尔量的有机酸获得了明显更高的 NO_x 转化率。这些结果还表明,与在催化剂制备过程中没有使用有机酸的相当的催化剂相比,使得铁与有机酸摩尔比为1:2-1:8的量的有机酸生产的催化剂可以在更低的温度转化 NO_x 。在测试的摩尔比中,发现铁:有机酸1:4的比率是最佳的。

[0141] 实施例3-铁镁碱沸石中的铁盐前体对于催化活性的影响

[0142] 选择琥珀酸作为有机酸来研究不同的铁盐对于催化剂的催化活性的影响。

[0143] 改性的3wt%Fe/镁碱沸石催化剂通过用琥珀酸和硝酸铁(III)、醋酸铁(II)或硫酸铁(II)的溶液来浸渍市售的镁碱沸石,以产生1:4的Fe:有机酸摩尔比来制备。对照样品没有添加任何琥珀酸。将该样品在105℃干燥一整夜,然后在500℃煅烧2小时。

[0144] 如图5所示,与使用硝酸盐、硫酸盐或硫酸盐加上琥珀酸来生产的样品相比,使用醋酸盐、醋酸盐加上琥珀酸和硝酸盐加上琥珀酸来生产的样品提供了明显改进的 NO_x 转化率。在200℃,使用醋酸盐、醋酸盐加上琥珀酸和硝酸盐加上琥珀酸来生产的催化剂的 NO_x 转化率是使用硝酸盐、硫酸盐或硫酸盐加上琥珀酸来生产的催化剂的约2倍(参见线(a))。在250℃,使用醋酸盐、醋酸盐加上琥珀酸和硝酸盐加上琥珀酸来生产的催化剂的 NO_x 转化率是使用硝酸盐、硫酸盐或硫酸盐加上琥珀酸来生产的催化剂的约2.5-约3倍(参见线(b))。在300℃,使用醋酸盐、醋酸盐加上琥珀酸和硝酸盐加上琥珀酸来生产的催化剂的 NO_x 转化率是使用硝酸盐、硫酸盐或硫酸盐加上琥珀酸来生产的催化剂的约2.5-约3倍(参见线(c))。

[0145] 图5还显示了对于使用醋酸盐、醋酸盐加上琥珀酸和硝酸盐加上琥珀酸来制备的催化剂,10% NO_x 转化率的温度是约200℃,和对于使用硝酸盐、硫酸盐或硫酸盐加上琥珀酸来生产的催化剂是约250℃。对于使用醋酸盐、醋酸盐加上琥珀酸和硝酸盐加上琥珀酸来制备的催化剂,50% NO_x 转化率的温度是约270-约290℃,和对于使用硝酸盐、硫酸盐或硫酸盐加上琥珀酸来生产的催化剂是约330-约350℃。

[0146] 对于使用醋酸盐、醋酸盐加上琥珀酸和硝酸盐加上琥珀酸来制备的催化剂,90% NO_x 转化率的温度是约310-约340℃,和对于使用硝酸盐、硫酸盐或硫酸盐加上琥珀酸来生产的催化剂是约360-约415℃。对于使用醋酸盐、醋酸盐加上琥珀酸和硝酸盐加上琥珀酸来制备的催化剂,最大 NO_x 转化率的最低温度是约330-约360℃,和对于使用硝酸盐、硫酸盐或硫酸盐加上琥珀酸来生产的催化剂是约370-约450℃。

[0147] 这些结果证实了在催化剂制备中使用铁盐可以产生很大程度上不同量的 NO_x 转化率。

[0148] 实施例-4添加有机酸或碱对于铁β沸石的SCR活性的影响

[0149] 铁沸石催化剂的低温活性可以通过在将铁浸渍到催化剂的过程中添加有机酸或碱来增强。该改进可以归因于改进的铁交换和产生局部还原性环境的燃烧过程中放热效应引起的再分散。

[0150] 改性的5wt%Fe/β催化剂通过用硝酸铁(III)和柠檬酸、琥珀酸或乙二胺(EDA)的溶液浸渍市售的β沸石以产生Fe:有机添加剂1:4的摩尔比来制备。将该样品在105℃干燥一整夜,然后在500℃煅烧2小时。

[0151] 将扩散-反射比UV-Vis应用于粉末样品,并且将数据归一化到最大纵坐标。扩散-反射比UV-Vis显示了(参见图6),添加有机添加剂增加了铁的分散,和增加了分离的 Fe^{3+} 物

质的量(如200–300nm区域中所示),并且二聚的或低聚的物质(如300–400nm区域中所示)和较大的Fe氧化物物质(如高于400nm的区域中所示)二者减少。这些变化在使用琥珀酸时尤其明显。

[0152] 如图7所示,与没有使用这样的分散助剂来制备的其他方面相同的铁 β 沸石相比,在每种情况中使用柠檬酸、琥珀酸或乙二胺(EDA)明显改进了改性的铁 β 沸石的 NO_x 转化率。在200℃,使用琥珀酸来生产的催化剂的 NO_x 转化率是没有使用有机酸或碱所生产的催化剂的约2倍(分别是约24%和11%),而使用柠檬酸和EDA来生产的催化剂的 NO_x 转化率是没有使用有机酸或碱来生产的催化剂的约1.5倍(参见线(a))。在250℃,使用琥珀酸来生产的催化剂的 NO_x 转化率是没有使用有机酸或碱来生产的催化剂的约2倍(分别是约70%和36%),而使用柠檬酸和EDA来生产的催化剂的 NO_x 转化率是没有使用有机酸或碱来生产的催化剂的约1.5倍(参见线(b))。在300℃,使用琥珀酸、柠檬酸和EDA来生产的催化剂的 NO_x 转化率明显高于没有使用有机酸或碱来生产的催化剂(分别是约99、95、93%和72%)(参见线(c))。

[0153] 图7还显示,对于使用琥珀酸、EDA、柠檬酸和没有使用有机酸或碱来制备的催化剂来说,10% NO_x 转化率的温度分别是约170、175、180和190℃。对于使用琥珀酸、柠檬酸、EDA和没有使用有机酸或碱来制备的催化剂来说,50% NO_x 转化率的温度分别是约230、240、240和270℃。对于使用琥珀酸、柠檬酸、EDA和没有使用有机酸或碱来制备的催化剂来说,90% NO_x 转化率的温度分别是约270、290、290和330℃。对于使用琥珀酸、柠檬酸、EDA和没有使用有机酸或碱来制备的催化剂来说,最大 NO_x 转化率的最低温度分别是约300、320、320和350℃。

[0154] 这些结果证实,与在催化剂制备过程中没有使用有机酸或碱的相当的催化剂相比,在催化剂制备中使用有机酸或碱获得了明显更高的 NO_x 转化率。与在催化剂制备过程中没有使用有机酸或碱的相当的催化剂相比,使用有机酸或碱来生产的催化剂在更低的温度转化 NO_x 。

[0155] 实施例5—当向铁 β 添加有机酸时,铁盐前体对于催化活性的影响

[0156] 选择柠檬酸来研究当向铁 β 添加有机酸时,不同的铁盐前体对SCR活性的影响。

[0157] 改性的5wt%Fe/ β 催化剂通过使用柠檬酸和硝酸铁(III)、醋酸铁(II)或氯化铁(II)的溶液浸渍市售的 β 沸石,以产生1:4的Fe:有机酸摩尔比来制备。对照样品没有添加任何柠檬酸。将该样品在105℃干燥一整夜,然后在500℃煅烧2小时。

[0158] 如图8所示,对于测试的每种铁盐, NO_x 转化率与没有使用琥珀酸来制备的其他方面相同的铁 β 沸石催化剂相比明显改进。在250℃,使用铁盐和柠檬酸来生产的催化剂的 NO_x 转化率是没有使用柠檬酸,用硝酸铁(III)来生产的催化剂的约1.5倍(参见线(a))。在300℃,使用铁盐和柠檬酸来生产的催化剂的 NO_x 转化率是没有使用柠檬酸,用硝酸铁(III)来生产的催化剂的约1.35倍(参见线(b))。

[0159] 图8还显示,当使用每种铁盐时,50% NO_x 转化率的温度是约250℃,而当没有柠檬酸,使用硝酸铁(III)时温度是约270℃。对于使用Fe盐和柠檬酸来制备的催化剂,90% NO_x 转化率的温度是约280℃,但是对于没有使用柠檬酸,使用硝酸Fe(III)来制备的催化剂增加到约330℃。对于使用Fe盐和柠檬酸来制备的催化剂,最大 NO_x 转化率的最低温度是约300–约320℃,但是对于没有使用柠檬酸,使用硝酸Fe(III)来制备的催化剂是约350℃。

[0160] 这些结果证实,与在催化剂制备过程中没有使用有机酸的相当的催化剂相比,在催化剂制备中使用不同的铁盐和有机酸获得明显更高的 NO_x 转化率。这些结果还表明,与在催化剂制备过程中没有使用有机酸的相当的催化剂相比,使用铁盐和有机酸以使得铁:有机酸的摩尔比是约1:4的量生产的催化剂能够在较低的温度转化 NO_x 。

[0161] 实施例6-含铁沸石对水热老化的耐受性

[0162] 对于改进低温性能另外地或替代地,本文所述的技术还已经发现用于改进含铁沸石对水热老化性的耐受性。

[0163] 将硝酸铁(III)溶解在去离子水中,然后向其中添加L-抗坏血酸,随后混合30分钟。然后将市售的 β 沸石粉末添加到该浆料中,并且混合另外3小时。将胶体二氧化硅和勃姆石氧化铝粉末在混合的同时添加到该浆料中,随后添加硬葡聚糖来增稠该浆料,随后混合另外1小时。然后将形成的浆料涂覆到催化剂基底上,并且进行在 700°C 和10%的 H_2O 的水热老化20小时。不添加L-抗坏血酸来制备类似的催化剂。

[0164] 这两种催化剂的 NO_x 转化率在 150°C - 500°C 的SCR入口温度,使用上述方法来评价。图9显示了使用L-抗坏血酸制备的催化剂和以相同的方式但是没有添加L-抗坏血酸来制备的催化剂的 NO_x 转化率的比较。在低于约 225°C 的温度,没有添加L-抗坏血酸来制备的催化剂具有很小的或没有 NO_x 转化率,而使用L-抗坏血酸来制备的催化剂是约5%-约15%的 NO_x 转化率。在约 250°C -约 300°C 的温度,使用L-抗坏血酸来制备的催化剂的 NO_x 转化率是没有使用L-抗坏血酸来制备的催化剂的量的约2倍。(在 250°C 是20%相对于10%,和在 300°C 是50%相对于25%)。在 350°C ,使用L-抗坏血酸来制备的催化剂的 NO_x 转化率是约75%,而没有使用L-抗坏血酸来制备的催化剂的 NO_x 转化率是约65%。在高于约 350°C 的温度,使用L-抗坏血酸来制备的催化剂的 NO_x 转化率比没有使用L-抗坏血酸来制备的催化剂高约5-约10%。使用L-抗坏血酸来制备的催化剂在比没有使用L-抗坏血酸来制备的催化剂所需的低约25-约 50°C 的温度,产生类似量的 NO_x 转化率。(对于10% NO_x 转化率是 200°C 相对于 250°C ,对于20% NO_x 转化率是 250°C 相对于 290°C ,和对于50% NO_x 转化率是 300°C 相对于 325°C)。这表明,根据本发明制备的催化剂在经历了规定的水热老化条件之后表现出明显更优的 NO_x 转化率。

[0165] 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。

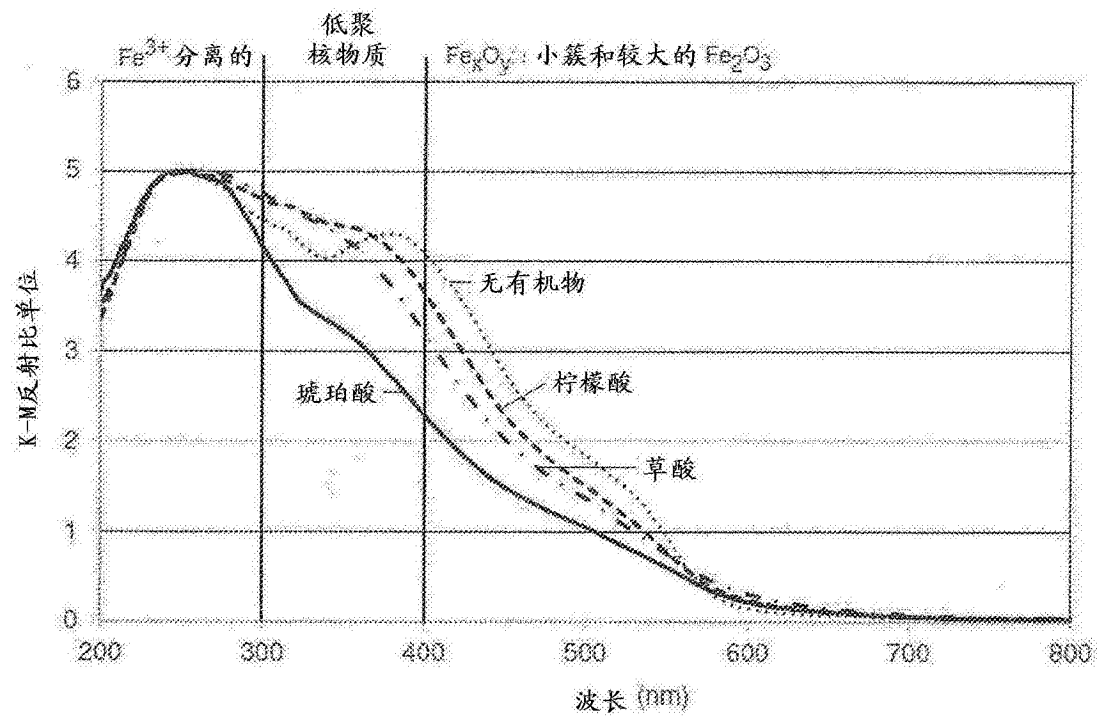


图1

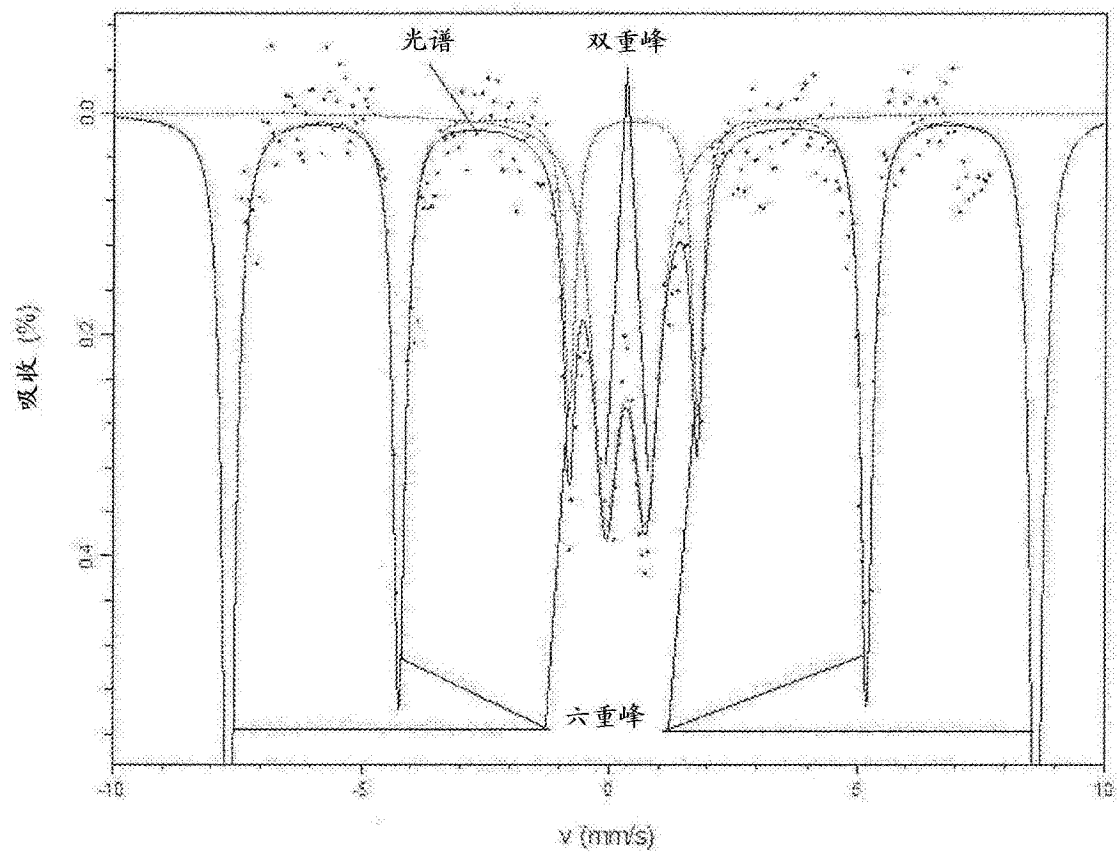


图2a

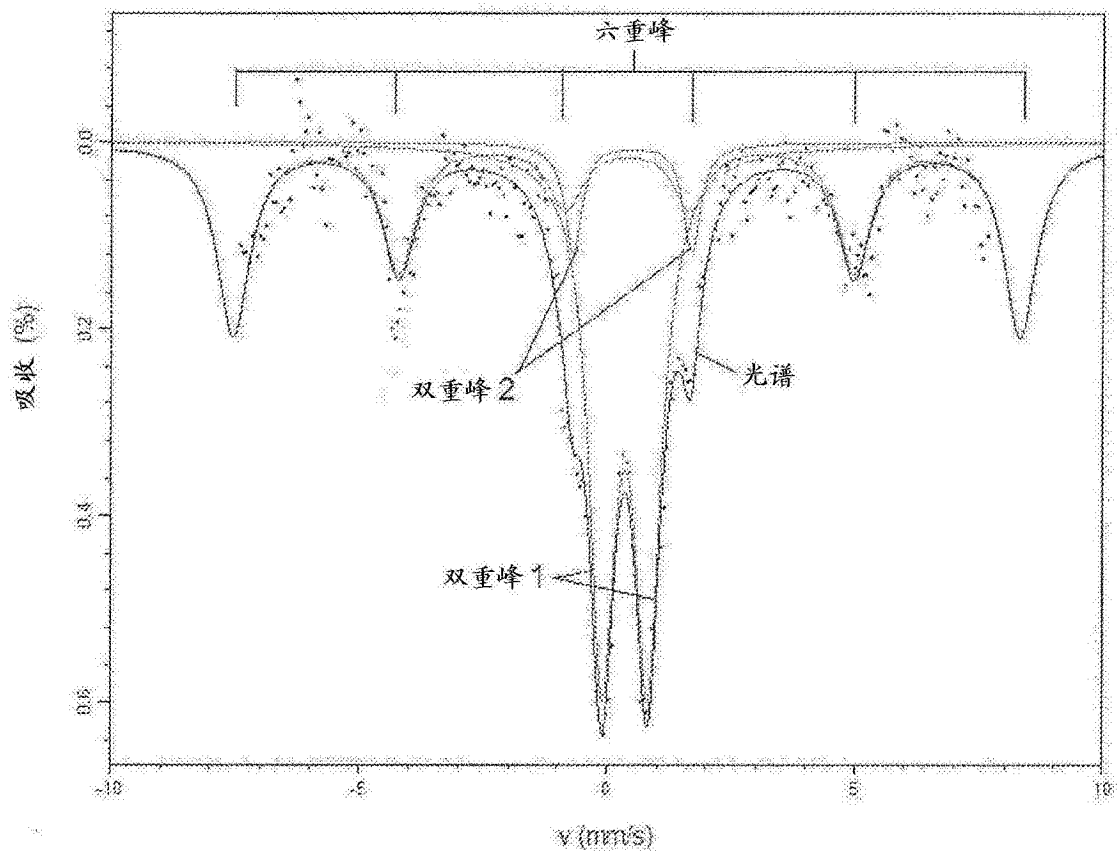


图2b

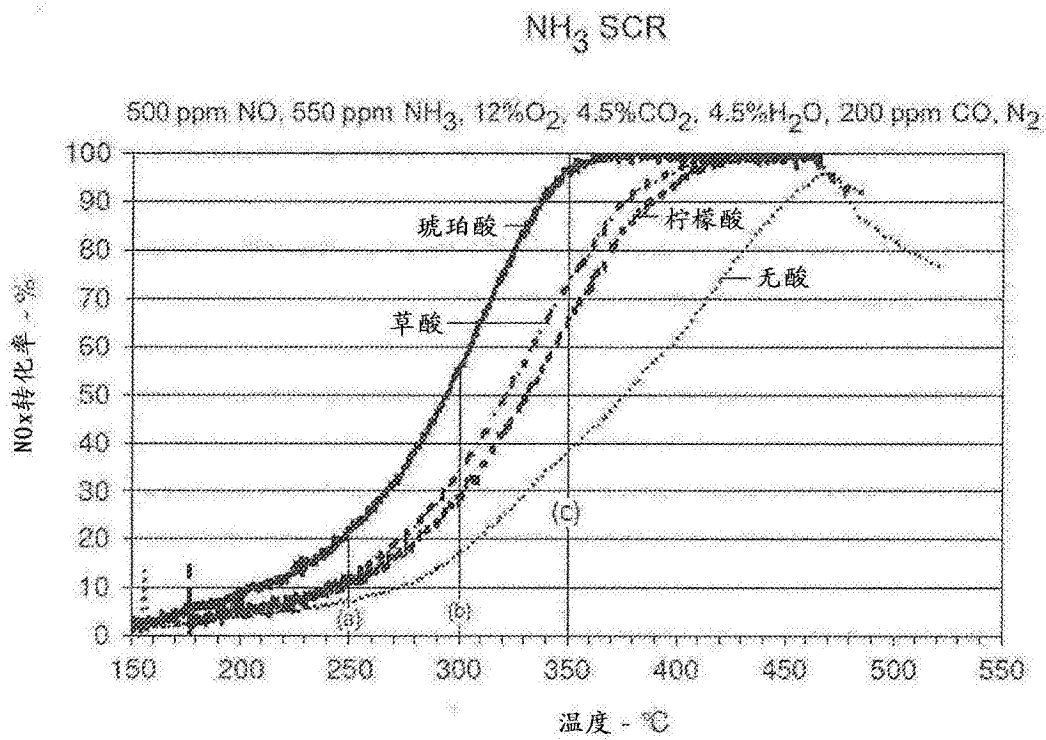


图3

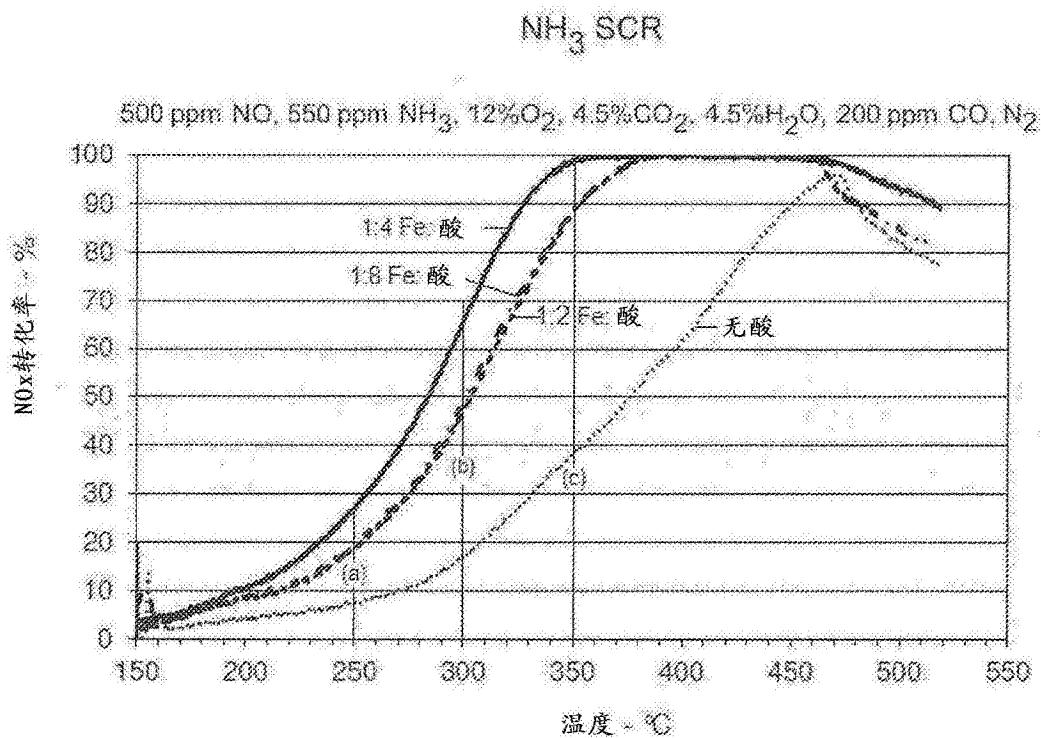


图4

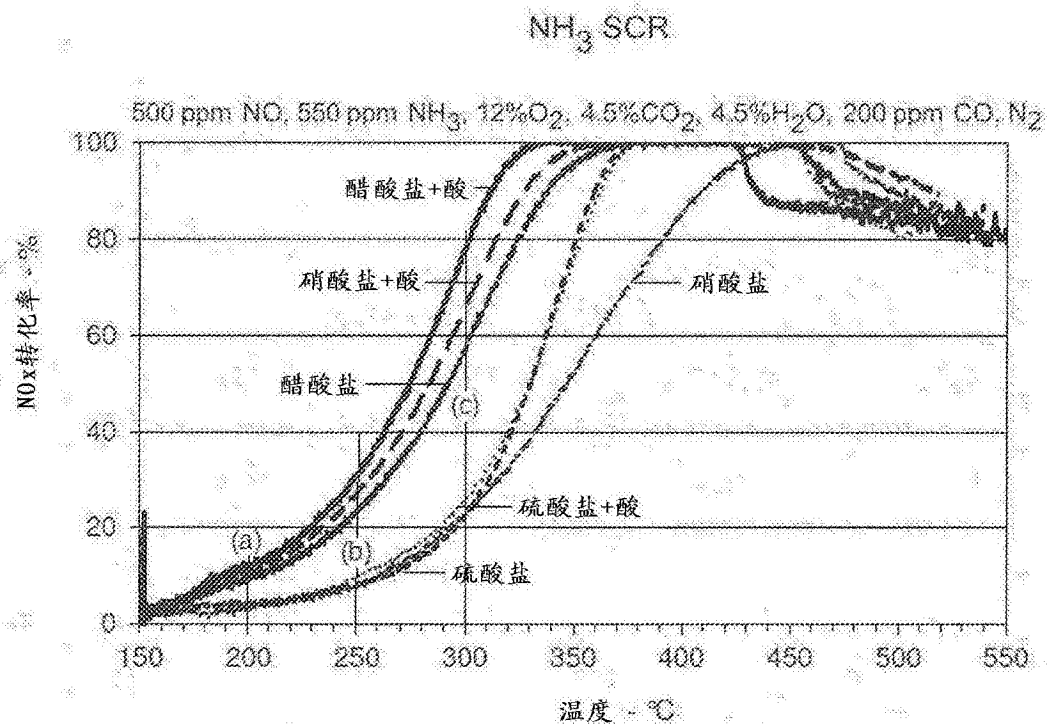


图5

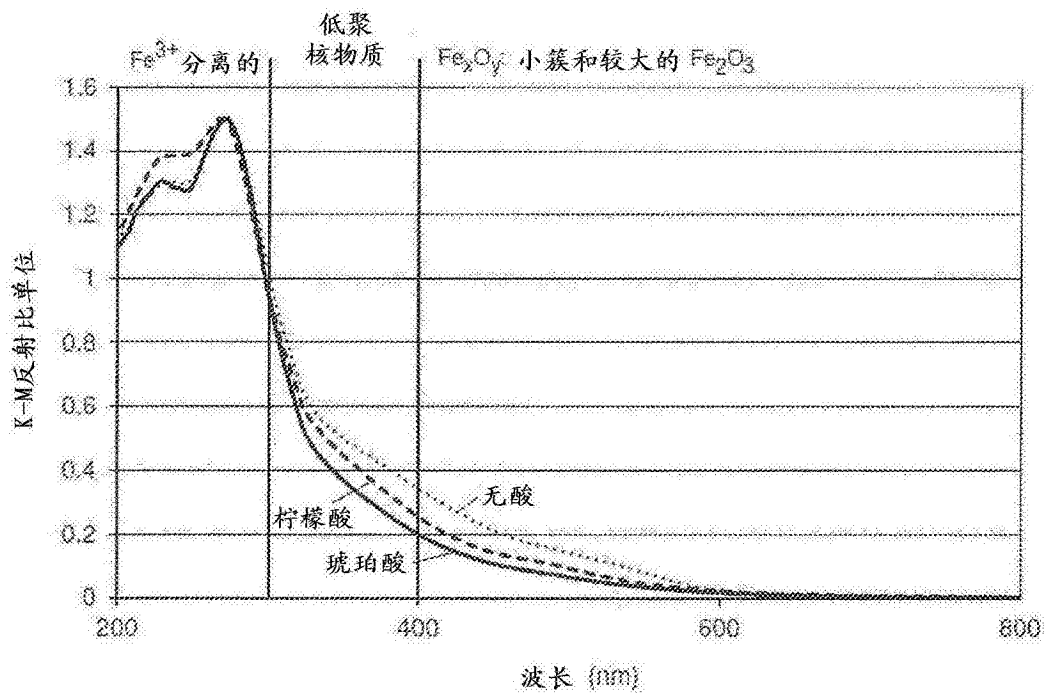


图6

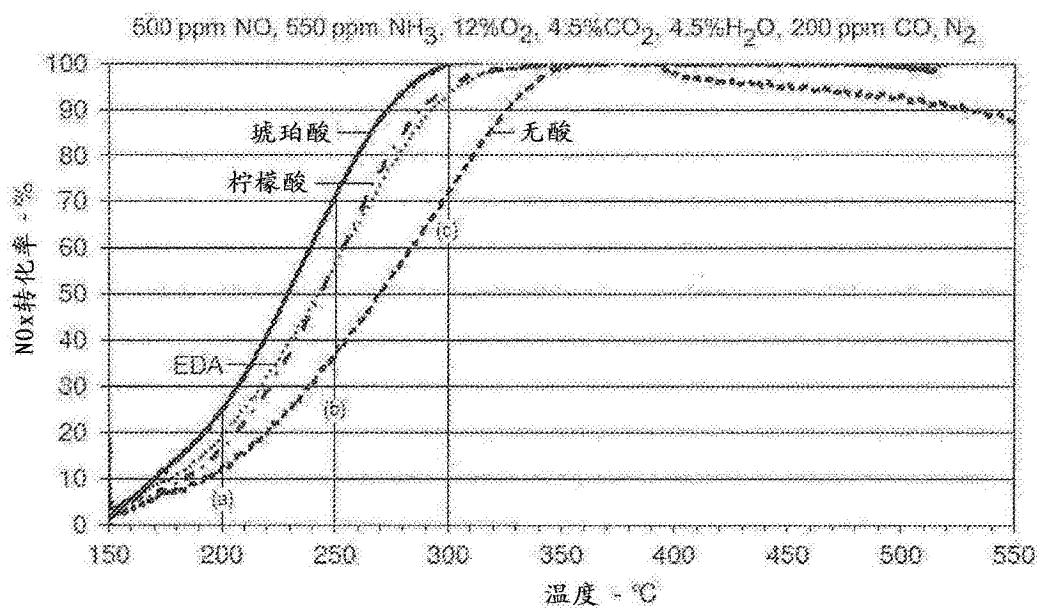
 NH_3 SCR

图7

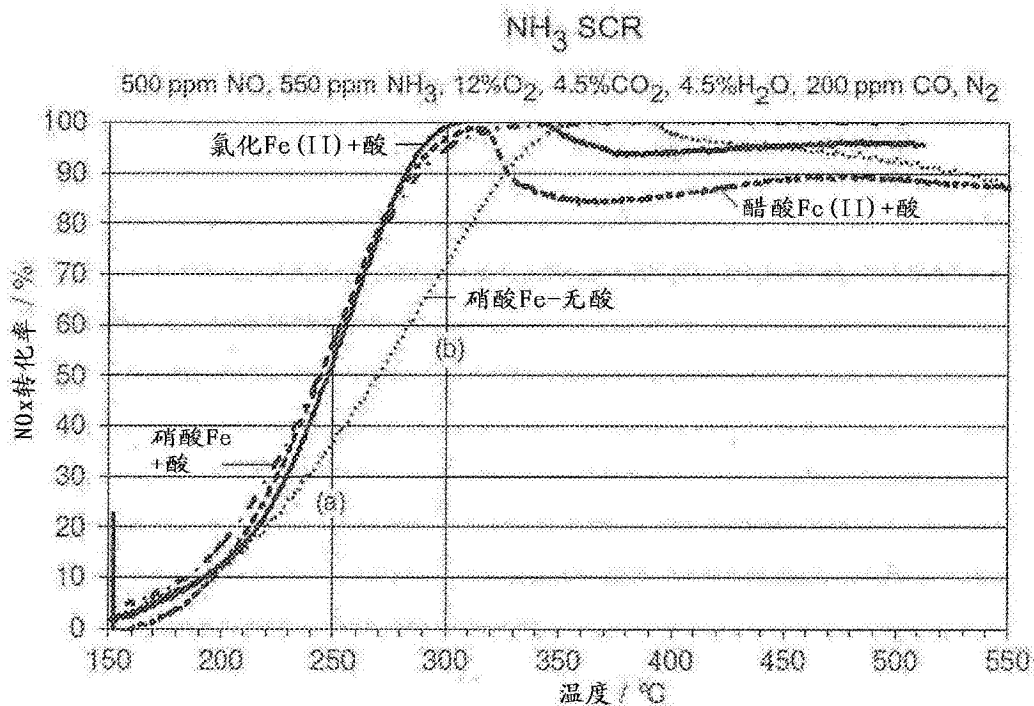


图8

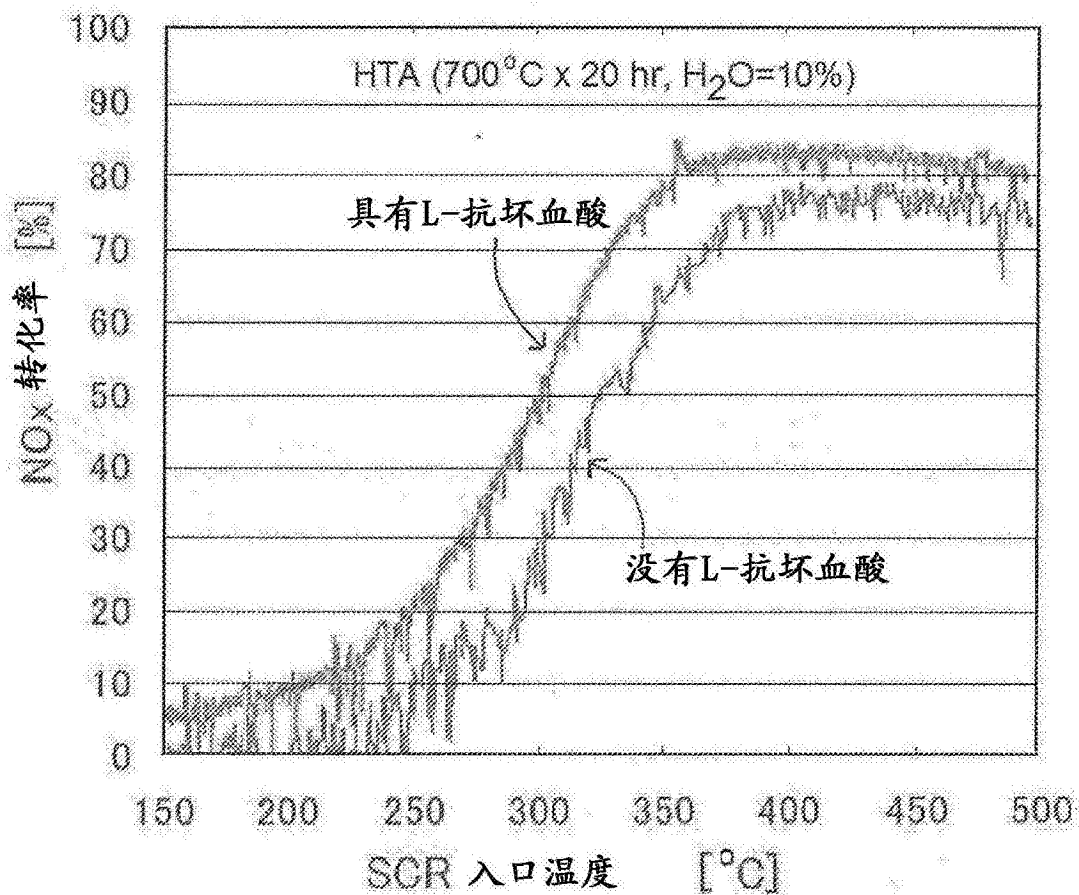


图9