



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105312081 B

(45)授权公告日 2020.09.15

(21)申请号 201510593813.0

(22)申请日 2011.05.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105312081 A

(43)申请公布日 2016.02.10

(30)优先权数据
61/347,210 2010.05.21 US

(62)分案原申请数据
201180032195.2 2011.05.18

(73)专利权人 PQ公司
地址 美国宾夕法尼亚

(72)发明人 黎鸿昕 W·E·克米尔 B·穆登

(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 陈晰

(51)Int.Cl.

B01J 29/76(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

B01D 53/86(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

C01B 39/46(2006.01)

(56)对比文件

US 2009/0048095 A1,2009.02.19,

CN 101249968 A,2008.08.27,

EP 0393917 A2,1990.10.24,

US 5744673 A,1998.04.28,

孟祥举等.无有机模板剂条件下合成沸石催化材料.《催化学报》.2009,第30卷(第9期),

审查员 刘蕾

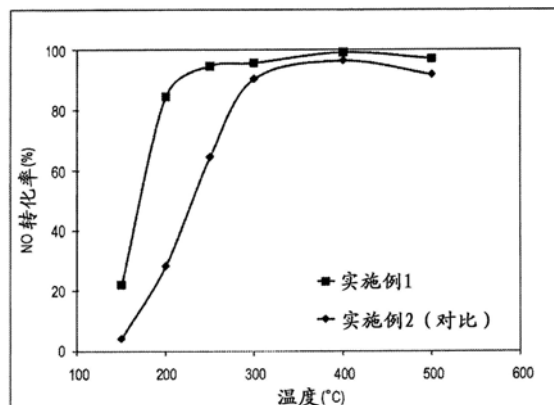
权利要求书1页 说明书9页 附图10页

(54)发明名称

用于NO_x还原的新型含金属的沸石β

(57)摘要

公开了用于NO_x还原的新型含金属的沸石β。还公开了不需要有机结构导向剂(SDA)制备该沸石β的方法。金属,可以包括Fe或Cu,可以1-10wt%的含量发现。还公开了使用所公开的沸石选择性催化还原废气中的氮氧化物的方法。



1. 一种合成含有铁的沸石 β 的方法,其中所述沸石 β 具有5-20的二氧化硅/氧化铝摩尔比(SAR),其中所述沸石 β 具有自合成混合物起的大于30%的二氧化硅利用率,其中所述铁以至少1.0wt%的量存在,并且至少60%的铁作为隔离的阳离子存在于交换位点上,其中该方法包括从包含沸石 β 的种子材料合成沸石 β ,而不添加有机结构导向剂(SDA),但由种子材料得到的任何残余量除外,其中所述沸石 β 具有大于0.1微米的晶体尺寸,其中所得产物进一步经受离子交换和/或浸渍步骤以便增加金属量或添加至少一种附加金属。

2. 权利要求1的方法,其中所述沸石 β 具有自合成混合物起的大于50%的二氧化硅利用率。

3. 权利要求1的方法,包含:

提供包含NaOH和氧化铝源的水溶液;

将二氧化硅源加入至溶液,并且混合溶液以形成混合的溶液;

将沸石 β 源加入至混合溶液以形成包含沸石 β 的溶液;

混合包含沸石 β 的溶液直至形成凝胶;和

加热所述凝胶以形成沸石 β 产物。

4. 权利要求3的方法,其中所述氧化铝源选自铝酸钠、氢氧化铝、氧化铝、硝酸铝、硫酸铝和其组合,

并且所述二氧化硅源包含二氧化硅凝胶或二氧化硅溶胶,其选自硅酸钠、偏硅酸钠、胶体二氧化硅、沉淀二氧化硅、二氧化硅-氧化铝和其组合。

5. 权利要求3的方法,其中沸石 β 源包含籽晶,所述籽晶包含具有 β 骨架结构的沸石材料,并且以1-15wt%的量加入。

6. 权利要求3的方法,其中将包含沸石 β 的溶液混合30分钟至48小时的时间以形成所述凝胶。

7. 权利要求3的方法,其中将所述凝胶在100°C-200°C的温度加热达24至200小时的时间。

8. 根据权利要求1的方法,其中所述含有铁的沸石 β 具有自合成混合物起的大于50%的二氧化硅利用率。

9. 根据权利要求1的方法,其中所述铁的存在量为1.0至10wt%。

10. 根据权利要求1的方法,其中所述沸石 β 具有5-11的二氧化硅/氧化铝摩尔比(SAR)。

11. 根据权利要求1的方法,其中条件是如果沸石 β 在其孔结构中包含任何有机结构导向剂(SDA),其在合成过程中源自种子材料。

12. 根据权利要求1的方法,其中通过液相或固体离子交换、或浸渍或者通过直接合成掺入而引入铁。

13. 根据权利要求1的方法,其中所述铁占所述材料总重量计的1.0至10.0wt%量。

14. 根据权利要求13的方法,其中所述铁占所述材料总重量计的3.0至8.0wt%量。

15. 根据权利要求1的方法,其中所述沸石 β 具有0.2-5微米的晶体尺寸。

16. 根据权利要求13的方法,其中所述铁占所述材料总重量计的2.0至10.0wt%量。

17. 根据权利要求15的方法,其中所述沸石 β 具有0.2-0.5微米的晶体尺寸。

用于NO_x还原的新型含金属的沸石β

[0001] 本申请是于2011年5月18日提交的PCT申请PCT/US2011/036997 的中国国家阶段申请,申请号为2011800321952、题目为“用于NO_x还原的新型含金属的沸石β”的分案申请。

[0002] 本申请要求于2010年5月21日提交的美国临时专利申请 No.61/347,210的本国优先权的权益,该申请以其整体在此引入作为参考。

技术领域

[0003] 本公开内容涉及一种含金属的沸石β和其制备方法。本公开内容还涉及使用所述沸石的方法,包括用于废气中氮氧化物(NO_x)的选择性催化还原(SCR)。

背景技术

[0004] 氮氧化物(NO_x)已经长期被已知为污染性气体,主要是归因于它们的腐蚀作用。实际上,它们是造成酸雨的主因。NO_x的主要污染贡献源是它们在柴油汽车和固定源例如烧煤的发电站和涡轮的废气中的排放。为了避免这些有害的排放,采用SCR并且包括使用沸石催化剂将 NO_x转化成氮气和水。

[0005] 以下专利公开了沸石或类似催化材料的使用,并且在本文引入作为参考:U.S. 专利No.4,952,385;U.S. 专利No.4,961,917;U.S. 专利No.5,451,387;U.S. 专利No.6,689,709;U.S. 专利No.7,118,722; U.S. 专利No.6,890,501。

[0006] 一般而言,沸石,特别是β沸石的合成在有机模板的存在下进行,有机模板在本领域已知为结构导向剂(SDA)。通常用于合成β沸石的一种常用的SDA是氢氧化四乙铵(TEAOH)。然而,与使用该SDA相关的缺陷,包括增加的材料成本、增加的加工步骤和对环境的不利影响,使得希望开发不需要使用有机SDA合成沸石,例如β沸石的方法。

[0007] 无有机物的沸石β的合成是本领域已知的。参见例如B.Xie,J. Song,L.Ren,Y.Ji,J.Li,F-S.Xiao,Chemistry of Materials, 2008,20,4533和G.Majano,I.Delmotte,V.Valtchev,S.Mintova, Chemistry of Materials,2009,21,4184,这两篇文献以它们的整体引入作为参考。然而,这些参考文献没有一篇公开了本申请请求保护的制备含金属的沸石β的方法,并且当然也没有公开用于NO_x的选择性催化还原的一类沸石。因此,需要合成进一步包含金属并且允许废气中的NO_x选择性催化还原的无有机物的沸石β。结果,最终的Fe-β产品在Fe-分散和选择性催化还原活性方面优于任何以前公开的 Fe-沸石。

发明内容

[0008] 发明概述

[0009] 因此,公开了一种具有5-20的二氧化硅/氧化铝比例(SAR)的无有机物的含金属的沸石β,和其制备方法。本文所述的β沸石在不需要任何直接使用有机结构导向剂(SDA)的情况下合成。因此,在加工期间的任何时刻所得的沸石β在它的晶体结构中没有有机模板材料,不包括由种子材料得到的任何残余量。在一个实施方案中,根据本公开内容的制备沸石β的方法具有自合成混合物起的大于30%的二氧化硅利用率,例如大于40%,或甚至大于

50%的二氧化硅利用率。

[0010] 在一个实施方案中,所述金属包含含量至少0.5wt%,例如含量 1-10wt%的铁(Fe)或铜(Cu)。

[0011] 在一个实施方案中,本文所述的含金属的沸石 β 在10%蒸汽、余量空气中在700℃汽蒸16h后,在200℃表现出至少40%的 NO_x 转化率。

[0012] 还公开了使用本文所述的沸石 β 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,该方法包括使废气与含金属的沸石 β 至少部分地接触,所述沸石具有5-20的SAR和含量至少0.5wt%,例如含量1-10wt%的金属,例如铁或铜。

附图说明

[0013] 附图引入并且构成本说明书的一部分。

[0014] 图1是表示在根据本公开内容的样品和对比样品上,在10%蒸汽、余量空气中在700℃汽蒸16h的Fe- β 材料的NO转化率。

[0015] 图2是实施例1的X-射线衍射图。

[0016] 图3是实施例3的X-射线衍射图。

[0017] 图4是实施例4的X-射线衍射图。

[0018] 图5是实施例1的材料的扫描电子显微图。

[0019] 图6是实施例3的材料的扫描电子显微图。

[0020] 图7是实施例4的材料的扫描电子显微图。

[0021] 图8是表示Fe交换的沸石 β 和丝光沸石样品的 NH_3 -SCR活性的图[汽蒸:在10%蒸汽/空气中700℃16h,SCR:500ppm NO 、500ppm NH_3 、5% O_2 、余量惰性气体,SV:60000 h^{-1}]。

[0022] 图9是表示与不同量的Fe交换的实施例4的 NH_3 -SCR活性的图[汽蒸:在10%蒸汽/空气中700℃16h,SCR:500ppm NO 、500ppm NH_3 、5% O_2 、余量惰性气体,SV:60000 h^{-1}]。

[0023] 图10是表示新鲜的Fe交换的沸石 β 、丝光沸石和Y样品的 NH_3 -SCR活性的图[SCR:500ppm NO 、500ppm NH_3 、5% O_2 、余量惰性气体,SV:60000 h^{-1}]。

[0024] 图11是表示新鲜和汽蒸的Cu- β 的 NH_3 -SCR活性的图[汽蒸:在 10%蒸汽/空气中700℃16h,SCR:500ppm NO 、500ppm NH_3 、5% O_2 、余量惰性气体,SV:60000 h^{-1}]。

[0025] 图12是表示Fe交换的沸石 β 样品的UV数据的图,在记录光谱前所述样品在以下条件下处理:在10%蒸汽/空气中在700℃汽蒸16h,原位脱水至400℃,随后冷却至环境温度。

[0026] 图13是表示与不同量的Fe交换的实施例4的UV数据的图。在记录光谱前所述材料如下处理:在10%蒸汽/空气中在700℃汽蒸16h,原位脱水至400℃,随后冷却至环境温度。

[0027] 发明详述

[0028] 定义

[0029] “无有机物”是指在合成期间不需要直接使用有机模板,例如有机结构导向剂(SDA)制备 β 沸石的方法。然而,理解的是当使用种子材料例如纯的 β 沸石时,种子材料可以使用或不使用SDA制备。因此,该术语是指这样的实事:所得的 β 产品在任何加工步骤期间从未与有机结构导向剂(SDA)直接接触,但种子材料可以使用SDA制备,至多提供与孔隙结构的残余或次要接触。在一个实施方案中,所得的 β 沸石即使暴露于与SDA的残余或次要接触下,也将不需要一个或多个合成后处理步骤以打开结晶骨架的多孔体积。

[0030] “二氧化硅利用率”是指二氧化硅用于沸石 β 合成的效率。二氧化硅利用率可以通过将产品的二氧化硅/氧化铝比例(SAR)除以不包括种子材料的合成混合物的SAR计算。

[0031] “水热稳定”是指在暴露于升高的温度和/或湿度条件(与室温相比)一定的时间后,保持一定百分比的初始表面积和/或微孔体积的能力。

[0032] “初始表面积”是指在其暴露于任何老化条件前,新鲜制备的结晶材料的表面积。

[0033] “初始微孔体积”是指在其暴露于任何老化条件前,新鲜制备的结晶材料的微孔体积。

[0034] “直接合成”(或者它的任何变型)是指在形成沸石后不需要金属掺杂工艺,例如随后的离子交换或浸渍方法的方法。

[0035] “离子交换”是指将沸石材料中包含的非-骨架离子元素和/或分子与其它元素和/或分子,例如金属交换。一般而言,几乎任何可想到的元素可用于离子交换步骤,包括至少一种选自下组的元素:Cu、Fe、Co、Cr、Ni、V和Nb,优选Cu和Fe。

[0036] “由国际沸石协会结构委员会定义”意在是指那些结构包括,但不限于,在“Atlas of Zeolite Framework Types”,Baerlocher等人编辑,第6修正版(Elsevier 2007)中描述的结构,其以整体在此引入作为参考。

[0037] “选择性催化还原”或“SCR”是指在氧的存在下 NO_x (通常用氨)还原形成氮气和 H_2O 。

[0038] “废气”是指在工业工艺或操作中和通过内燃机,例如由任何形式的机动车形成的任何废弃的气体。

[0039] 与结晶微孔硅铝酸盐例如沸石相关的独特的孔隙结构已经使得它们在广泛种类的应用中成功使用,包括作为催化剂、吸附剂和离子交换剂。特别地,它的独特三维12-环孔道(channel)体系和它的高热稳定性的组合使得 β 沸石成为最重要的工业沸石的一种。传统上,该沸石由包含有机结构导向剂(SDA)的前体材料制备。通常用于制备 β 沸石的SDA(例如TEAOH和氢氧化二苄基二甲基铵)不仅昂贵,而且它们必然被包封在沸石骨架中,使得需要除去步骤例如热处理用于它们除去。另外,当使用有机SDA制备 β 沸石时,通常获得高二氧化硅产品。例如,合成 β 沸石的典型SAR超过20,通常超过40。

[0040] 根据本发明,已经发现可以不需要使用有机结构导向剂(SDA)制备含金属的 β 沸石。通过避免使用有机模板,所得的 β 沸石在结晶材料中不会有不希望的有机材料。因此,不需要一个或多个合成后处理例如煅烧用于从结晶的材料中除去SDA。

[0041] 因此,公开了一种从未与有机结构导向剂(SDA)接触的含金属的沸石 β ,和其制备方法。在一个实施方案中,该沸石 β 具有5-20,优选不多于12,例如5-11的SAR。

[0042] 在一个实施方案中,本文公开的沸石 β 具有大于0.1微米的晶体尺寸,例如0.2-5微米的晶体尺寸。

[0043] 在一个实施方案中,沸石 β 的金属部分包括铜或铁,其可以各种方式例如通过液相或固体离子交换、或浸渍或者通过直接合成掺入而引入沸石 β 。在一个实施方案中,金属部分占材料总重量的至少1.0重量%,例如材料总重量的1.0-10.0重量%。

[0044] 在一个实施方案中,沸石 β 的金属部分包括材料总重量的1.0-10.0重量%的含量的铁,至少60%的铁作为隔离的阳离子(isolated cation)存在于交换位点上。

[0045] 在另一个实施方案中,沸石 β 的金属部分包括材料总重量的1.0-10.0重量%的含

量的铜。

[0046] 铁源通常为铁盐,其选自硝酸铁、氯化铁、氯化亚铁和硫酸亚铁。

[0047] 铜源通常选自乙酸铜、氯化铜、氢氧化铜、硝酸铜和硫酸铜。

[0048] 本申请公开了一种制备含金属的沸石 β 的方法。一般而言,本方法涉及通过首先制备包含NaOH和氧化铝源的水溶液制备含金属的 β 沸石。可用于本公开内容的氧化铝源的非限定例子包括铝酸钠、氢氧化铝、氧化铝、硝酸铝和硫酸铝。

[0049] 随后,将二氧化硅源加入溶液并且混合。二氧化硅源可以包括硅胶或硅溶胶,其通常在剧烈搅拌条件下加入。可使用的其它二氧化硅源的非限定例子包括已知的硅酸盐,例如硅胶、硅酸钠和偏硅酸钠,以及胶体二氧化硅、沉淀二氧化硅、二氧化硅-氧化铝等。

[0050] 随后,加入沸石 β 源,相对于浆液的二氧化硅含量,其通常为约 1-15重量%,例如 10wt% 的含量。 β 沸石源是可商购获得的 β 。在一个实施方案中,沸石 β 源是包含具有 β 骨架结构的沸石材料的籽晶。尽管混合物可以通过任何已知的方式制备。但在一个实施方案中,采用借助搅拌或搅动的混合。在混合约30分钟后,形成凝胶。混合时间可以为高达24小时,或者甚至高达48小时。

[0051] 随后,加热凝胶以形成产品。结晶步骤的持续时间取决于希望的最终产品的参数,例如晶体尺寸和纯度而变化。当形成纯的沸石 β 时停止合成。在一个实施方案中,结晶步骤包括在高压釜中在100°C -200°C,例如125°C的温度下加热凝胶24-200小时,例如40-150小时,或者甚至50-125小时的时间。

[0052] 在沸石的商业制备中重要的是有效使用原料。在不使用SDA的沸石 β 的合成中,二氧化硅利用率具有最高的重要性,因为它是合成混合物中以重量计最大的组分。在商业沸石合成中,二氧化硅利用率将大于30%,例如大于40%,或甚至大于50%。二氧化硅利用率可以通过将产品的二氧化硅/氧化铝比例(SAR)除以不包括种子材料的合成混合物的SAR计算。

[0053] 随后,任选地将结晶的材料用至少一种选自分离、清洗和干燥的工艺处理。结晶产品的分离使用公知技术,例如过滤、超滤、渗滤、离心分离和/或透析方法进行,其中过滤方法可以包括抽吸和/或加压过滤步骤。

[0054] 在前述的过滤、清洗和干燥步骤后,结晶产品表现出纯相 β 沸石。

[0055] 关于任选的清洗步骤,可使用的合适试剂包括水,醇例如甲醇、乙醇或丙醇,或它们的混合物。一般而言,将分离并且提纯的沸石材料清洗直到流出物的pH为6-8。

[0056] 该方法可以包括从产品中除去任何残余钠的附加步骤。这通常通过与已知的盐或类似物,包括Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻的铵盐的离子交换工艺进行。在一个实施方案中,通过将产品在希望的盐例如NH₄NO₃的溶液中制浆,例如将固体在NH₄NO₃溶液(3.6M)中制浆至少一次而除去残余的钠。

[0057] 在一个实施方案中,产品可以进一步进行离子交换和/或浸渍步骤以增加金属的含量,或者加入至少一种附加金属。

[0058] 除了本发明的制备方法和本发明的 β 沸石,还公开了使用公开的本发明的 β 沸石的方法。例如,典型的柴油机废气包含约2-15体积%氧和约20-500体积份/百万份的氮氧化物(通常包括NO和NO₂的混合物)。氮氧化物用氨还原形成氮气和H₂O可以通过金属促进的沸石催化,因此该过程通常被成为氮氧化物的“选择性”催化还原(“SCR”)。

[0059] 因此,还公开了一种废气中氮氧化物的选择性催化还原的方法。在一个实施方案中,该方法包括:

[0060] 使废气至少部分地与包含具有5-20SAR的含金属的沸石 β 的制品接触,其中沸石 β 不需要有机结构导向剂(SDA)制备并且金属包含含量至少1.0wt%,例如含量为1-10wt%的铁和/或铜。

[0061] 理解的是接触步骤可以在氨、脲或氨产生化合物的存在下进行。氨产生化合物的非限定例子包括,氨基甲酸铵、甲酸铵、碳酸铵和金属氨合物络合物。理解的是能够产生氨的任何化合物可用于本文所述的接触步骤。在该实施方案中,接触步骤通常在烃化合物的存在下进行。

[0062] 在一个实施方案中,本文所述的制品可以为槽形体(channeled body)或蜂窝形体;填充床;微球或结构片(structural pieces)的形式。填充床可以包括球状物、卵石状物、粒料、片状物、挤出物、其它颗粒,或者它们的组合。结构片可以为板或管的形式。另外,槽形体或蜂窝形体或者结构片可以通过挤出包含所述 β 沸石的混合物形成。

[0063] 在一个实施方案中,对于在至多10体积%水蒸气的存在下在暴露于700℃下16h后采用氨产生化合物的选择性催化还原,本文所述的含金属的沸石 β 在200℃表现出至少40%的 NO_x 转化率。

[0064] 因此在一个实施方案中,公开了一种废气中的氮氧化物的SCR方法,其包括使废气与本文公开的 β 沸石至少部分地接触。为了减少各种废气中氮氧化物的排放,通常将氨加入含氮氧化物的气体料流。在本发明的一个实施方案中,使用氨以使得气体料流当在升高的温度下与本发明的 β 沸石接触时,催化氮氧化物的还原。

[0065] 在一个实施方案中,可以使用脲溶液以将氨提供给气体料流。当在汽车废气处理应用和固定的 NO_x 还原应用中使用特别如此。

[0066] 可用公开的沸石处理的废气类型的非限定例子包括汽车废气、时停时续的路面车辆,包括柴油机。另外,可以处理来自固定源例如发电站、固定柴油机和烧煤装置的废气。因此,还公开了处理废气排放物,例如汽车废气或来自固定源的废气的方法。

[0067] 本发明的 β 沸石可以细粉的形式提供,该细粉与合适的难熔粘合剂例如氧化铝、膨润土、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝混合或者被它们涂覆,并且形制浆液,该浆液沉积在合适的难熔基材上。在一个实施方案中,载体基材可以具有“蜂窝”结构。该载体在本领域中公知具有许多延伸穿过的细的平行气流通道的。用于制备蜂窝结构的材料的非限定例子包括堇青石、莫来石、碳化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅、氧化铝-氧化锆、不锈钢、Fe-Cr-Al合金,和它们的组合。

[0068] 在另一个实施方案中, β 沸石可以离散的形式提供(与涂覆在基材上相对)。这种形式的非限定例子包括用于例如填充床的任何其它合适形状的粒料、片状物或颗粒。根据本发明的 β 沸石也可以形成成型片例如板、管等。

[0069] 除了上述的主题,本公开内容还包括许多其它例举的特征,例如下文中解释的那些。将理解前述的说明书和下面的描述仅是例举的。

具体实施方式

[0070] 实施例

[0071] 实施例1:无有机物的 β (SAR=10.3)的合成和随后Fe交换以制备 Fe- β (4.0wt% Fe, SAR=10.3)

[0072] 将水、NaOH (50%) 和铝酸钠 (23.5% Al_2O_3 , 19.6% Na_2O) 一起混合。将硅胶 (PQ Corporation) 加入溶液并且剧烈混合1小时。最后,将相对于浆液的二氧化硅含量,含量为5wt%的商购获得的沸石 β (Zeolyst International) 加入混合物并且搅拌30分钟。凝胶具有以下摩尔组成:

[0073] 15.0 SiO_2 :1.0 Al_2O_3 :3.8 Na_2O :259 H_2O

[0074] 将凝胶装入45-mL Parr弹中并且在静态条件下加热至125°C持续 120小时。冷却后,通过过滤和清洗回收产品。产品的X-射线衍射图显示纯相沸石 β 。

[0075] 为了除去残余的钠,将固体在3.6M NH_4NO_3 溶液中制浆并且在90°C搅拌2小时。该 NH_4NO_3 交换过程重复两次。过滤、清洗和干燥后,最终产品具有10.3的二氧化硅/氧化铝比例 (SAR)。产品的BET表面积为 $665\text{m}^2/\text{g}$ 并且微孔体积为0.23cc/g。

[0076] 然后在70°C将样品与 FeSO_4 溶液离子交换2小时。过滤、清洗和干燥后,Fe- β 产品包含4.0wt% Fe。

[0077] 在10%蒸汽/空气中在700°C汽蒸16h后,材料的BET表面积为 $461\text{m}^2/\text{g}$ 并且微孔体积为0.15cc/g。

[0078] 实施例2. (对比):通过含水离子交换的Fe- β (1.0wt% Fe, SAR=25)

[0079] 将来自Zeolyst的商业 β 沸石 (CP 814E, SAR=25) 在80°C与 FeCl_2 溶液离子交换2小时。过滤、清洗和干燥后,Fe- β 产品具有1.0wt% Fe、 $693\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积和0.19cc/g的微孔体积。

[0080] 在10%蒸汽/空气中在700°C汽蒸16h后,材料的表面积为 $590\text{m}^2/\text{g}$ 并且微孔体积为0.16cc/g。

[0081] 实施例3.无有机物的 β 的合成

[0082] 将水、NaOH (50%) 和铝酸钠 (23.5% Al_2O_3) 一起混合。将硅胶 (PQ Corporation) 加入溶液并且剧烈混合1小时。最后,将相对于浆液的二氧化硅含量,含量为10wt%的商购获得的沸石 β (Zeolyst International) 加入混合物并且搅拌24小时。凝胶具有以下摩尔组成:

[0083] 32.8 SiO_2 :1.0 Al_2O_3 :9.2 Na_2O :794 H_2O

[0084] 将凝胶装入2升Parr高压釜中并且在静态条件下在125°C加热47 小时。冷却后,通过过滤和清洗回收产品。产品的X-射线衍射图显示纯相 β 沸石。

[0085] 为了除去残余的钠,将固体在3.6M NH_4NO_3 溶液中制浆并且在90°C搅拌2小时。该 NH_4NO_3 交换过程重复两次。过滤、清洗和干燥后,材料的性质列于表1中。

[0086] 然后在70°C将样品与 FeSO_4 溶液离子交换2小时,随后过滤、清洗和干燥。Fe含量、表面积和微孔体积列于表2中。

[0087] 实施例4.无有机物的 β 的合成

[0088] 将水、NaOH (50%) 和铝酸钠 (23.5% Al_2O_3) 一起混合。将硅胶 (PQ Corporation) 加入溶液并且剧烈混合1小时。最后,将相对于浆液的二氧化硅含量,含量为10wt%的商购获得的沸石 β (Zeolyst International) 加入混合物并且搅拌24小时。凝胶具有以下摩尔组成:

[0089] $22.0\text{SiO}_2:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:6.2\text{Na}_2\text{O}:337\text{H}_2\text{O}$

[0090] 将凝胶装入2升Parr高压釜中并且在125℃加热52小时,同时在100rpm下搅拌。冷却后,通过过滤和清洗回收产品。产品的X-射线衍射图显示纯相β沸石。

[0091] 为了除去残余的钠,将固体在3.6M NH_4NO_3 溶液中制浆并且在90℃搅拌2小时。该 NH_4NO_3 交换过程重复两次。过滤、清洗和干燥后,材料的性质列于表1中。

[0092] 然后在70℃将样品与 FeSO_4 溶液离子交换2小时,随后过滤、清洗和干燥。Fe含量、表面积和微孔体积列于表2中。

[0093] 得自该实施例的 NH_4 -交换的β还在20℃使用 FeSO_4 溶液离子交换 2小时,获得不同的Fe-装载量,随后过滤、清洗和干燥。

[0094] 得自该实施例的 NH_4 -交换的β还与硝酸铜离子交换,得到包含 4.8%Cu的样品。

[0095] 表1. NH_4 -交换的无有机物的β样品的性质

实施例	1	2	3	4
晶体尺寸 (微米)	0.4-0.6	0.1	0.1-0.3	0.2-0.5
SAR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比)	10.3	23	10.8	9.3
表面积 (m^2/g)	665	696	679	672
微孔体积 (cc/g)	0.23	0.18	0.23	0.23
酸度 (mmol/g)	2.1	1.0	2.1	2.0
合成中的二氧化硅利用率 (%)	69	—	33	42

[0097] 表2. 新鲜形式和在10%水/空气中在700℃汽蒸16h后的Fe-交换的β样品的性质

实施例	1	2	3	4
Fe (wt %)	4.0	1.0	3.4	2.0
新鲜样品				
表面积 (m^2/g)		693	621	624
微孔体积 (cc/g)		0.19	0.21	0.22
在 700℃, 16h, 10%水/空气下汽蒸的样品				
表面积 (m^2/g)	461	590	476	494
微孔体积 (cc/g)	0.15	0.16	0.16	0.16
表面积保留率 (%)		85	77	79

[0099] 实施例5(对比):通过含水离子交换的Fe-丝光沸石(1.5wt%Fe, SAR=14)

[0100] 将来自Zeolyst的商业丝光沸石(SAR=14)在70℃与FeSO₄溶液离子交换2小时。过滤、清洗和干燥后,Fe-丝光沸石产品具有1.5wt% Fe、522m²/g的BET表面积和0.19cc/g的微孔体积。

[0101] 在10%蒸汽/空气中在700℃汽蒸16h后,材料的表面积为460m²/g 并且微孔体积为0.15cc/g。

[0102] 实施例6(对比):通过含水离子交换的Fe-Y(1.5wt%Fe, SAR=5.5)

[0103] 将来自Zeolyst的商业Y沸石(CBV500, SAR=5.5)进行Fe交换。过滤、清洗和干燥后,Fe-Y产品具有1.5wt%Fe、759m²/g的BET表面积和0.27cc/g的微孔体积。

[0104] NO与铁铝硅酸盐沸石的NH₃-SCR

[0105] 在流通式反应器中评价Fe-β对于使用NH₃作为还原剂的NO转化的活性。压制粉末沸石样品并且筛分至35/70目,并且装入石英管反应器。气体料流包含500ppm NO、500ppm NH₃、5%O₂和余量的N₂。所有反应的时空速为60,000h⁻¹。升高反应器温度并且在每一温度间隔用红外分析仪检测NO转化率。图1比较了在10%H₂O/空气中在700℃汽蒸16小时的Fe-β样品上NO用NH₃的SCR。

[0106] 含Fe的沸石的FT-UV光谱

[0107] 在400℃原位抽真空后在汽蒸的Fe-样品上在环境温度下在200—400nm收集UV光谱,并且示于图12和13中。将光谱解卷积(deconvolute)至集中于192、209、228、266和308nm的5个Gaussian峰(每一峰:±10nm偏差),拟合精确度R²>0.99。峰面积以及峰面积百分比示于表3中。集中于300nm以下的峰与隔离的Fe-类物质相关,而在300nm以上的峰与低聚的Fe-类物质相关。在实施例4中制备的基于β的各种Fe装载量的Fe交换材料具有多于80%的Fe作为隔离的Fe位点,而对比实施例2具有73%的隔离位点。

[0108] 表3.来自图13的UV数据的峰积分

[0109]

实施例	4	4	4	4	2
Fe (wt %)	0.6	1.0	1.7	2.0	1.0
200℃的 NO _x 转化率 (%)	19	38	55	84	28
总面积 (KM x nm)	105	184	287	350	140
峰位置	面积 (KM x nm)	面积 (KM x nm)	面积 (KM x nm)	面积 (KM x nm)	面积 (KM x nm)
192 nm	6	5	7	7	12
209 nm	21	40	55	87	13
228 nm	27	47	73	101	33
266 nm	33	62	97	98	44
308 nm	19	31	55	57	38
峰位置	面积 %	面积 %	面积 %	面积 %	面积 %
192 nm	5	3	3	2	9
209 nm	20	22	19	25	9
228 nm	26	25	25	29	24
266 nm	31	33	34	28	31
308 nm	18	17	19	16	27
隔离的 Fe % (<300nm)	82	83	81	84	73

[0110] NH₃-SCR活性与集中于209和228nm的UV峰的峰面积充分相关,即那些峰面积越大,材料的活性越大。例如,实施例4中具有1.0%Fe 的β分别在209和228nm具有40和47个面积单位 (KM单位x nm) 的峰面积,和在200℃下38%NO_x转化率。实施例4中具有1.7%Fe 的β分别在209和228nm具有55和73KM单位x nm的峰面积,和 55%NO_x转化率。实施例4中具有2.0%Fe的沸石β分别在209和 228nm具有87和101KM单位x nm的峰面积,和84%NO_x转化率。NO_x转化率增加与在209和228nm的峰面积增加同时出现表明:这些波段与这些材料中用于NH₃-SCR的活性位点相关。

[0111] 除非另外说明,说明书和权利要求书中使用的表示组分的含量、反应条件等的所有数值将被理解为在所有情形下由术语“约”修饰。因此除非相反地说明,以下的说明书和附属的权利要求书中所述的数值参数是近似值,其可以取决于希望通过本发明获得的所需性质而变化。

[0112] 考虑说明书和本文公开的发明实践,本发明的其它实施方案对于本领域那些技术人员将是显而易见的。说明书和实施例意在仅被看作是实例,本发明的真正范围和精神由下面的权利要求书表示。

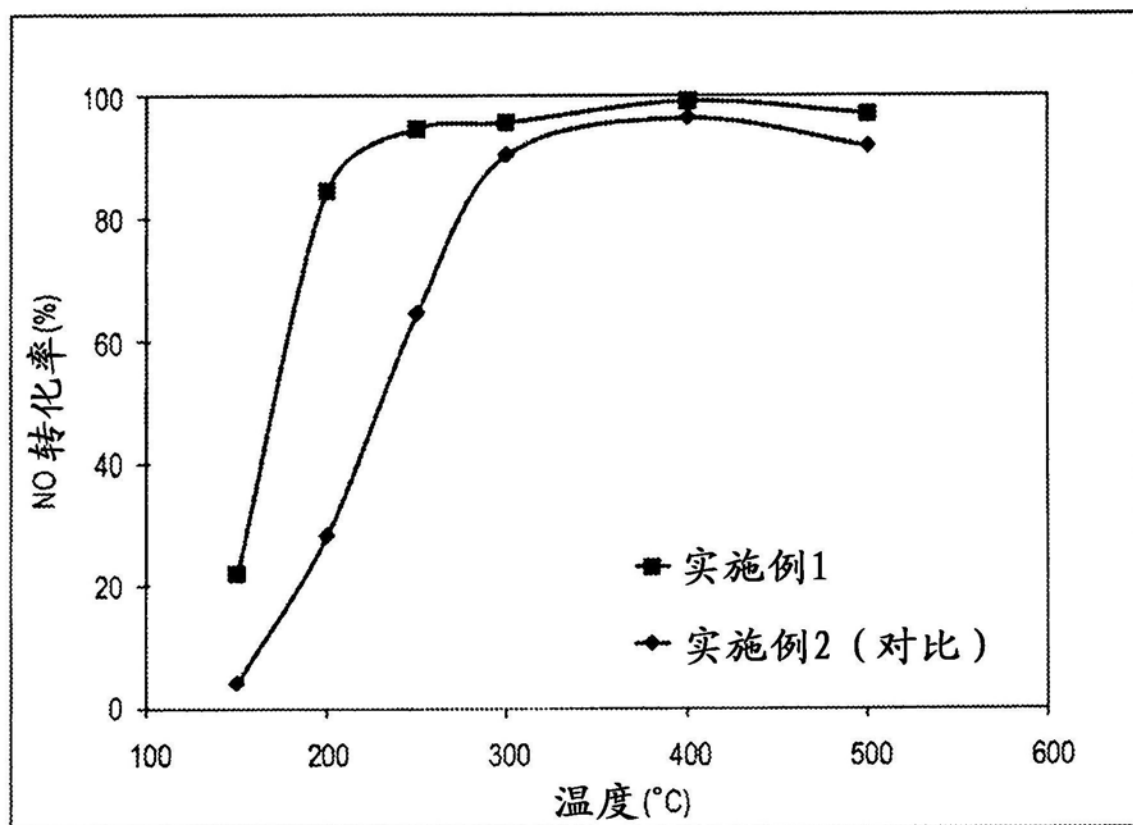


图1

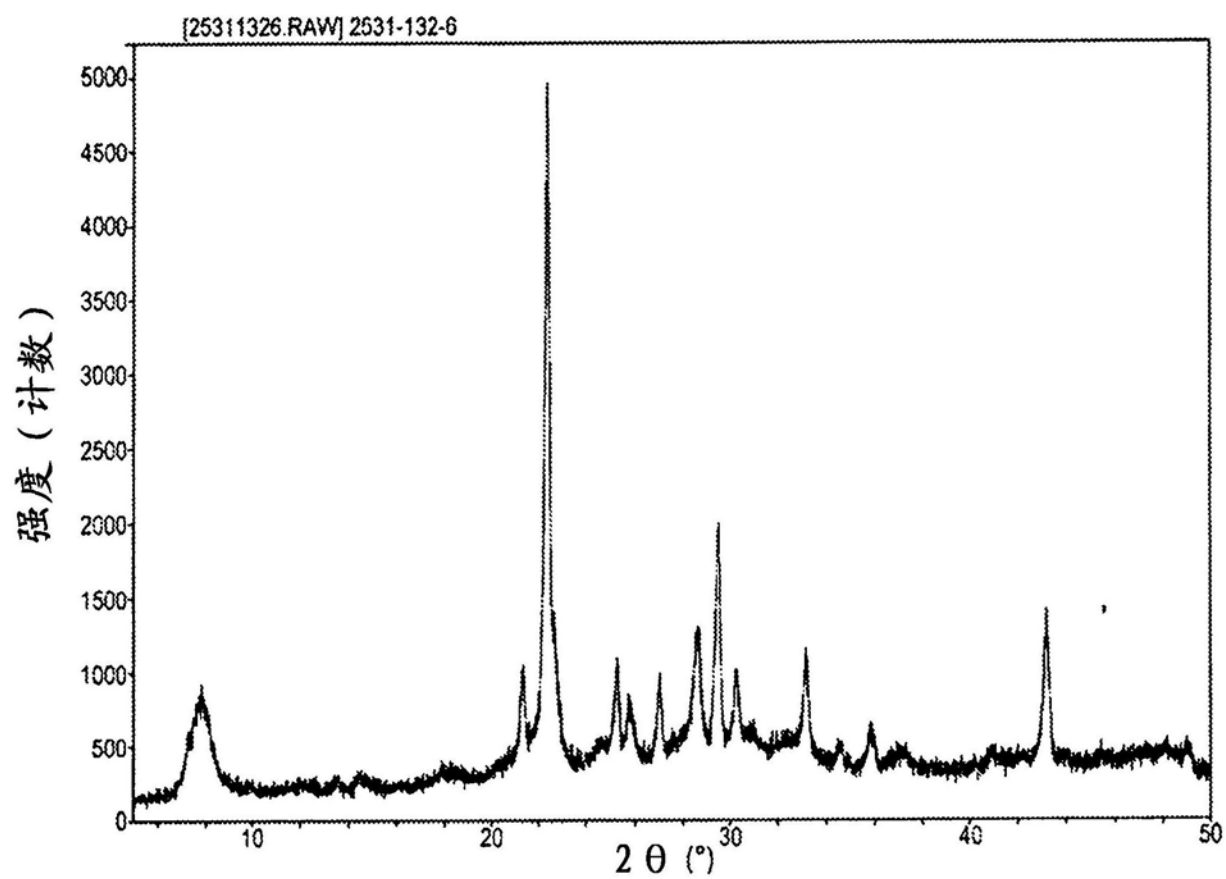


图2

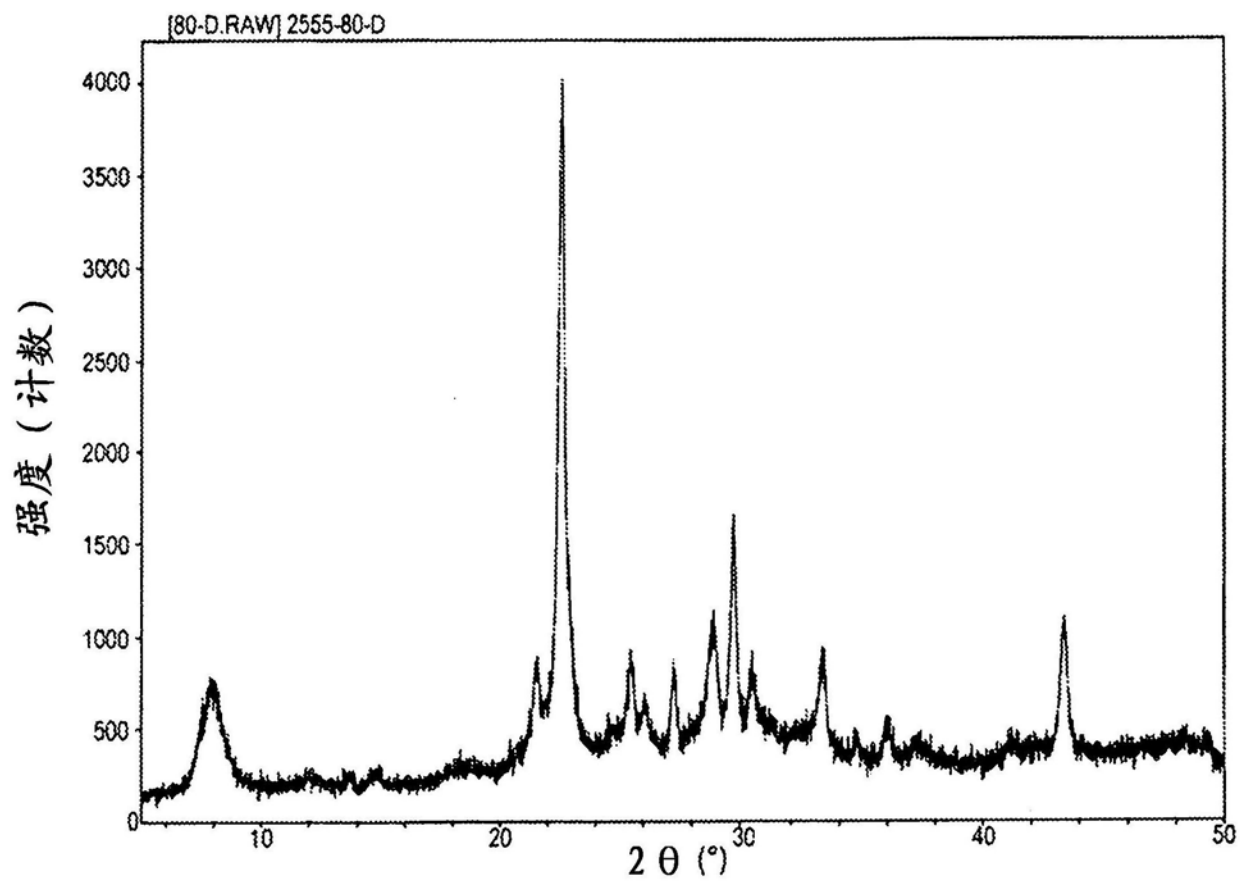


图3

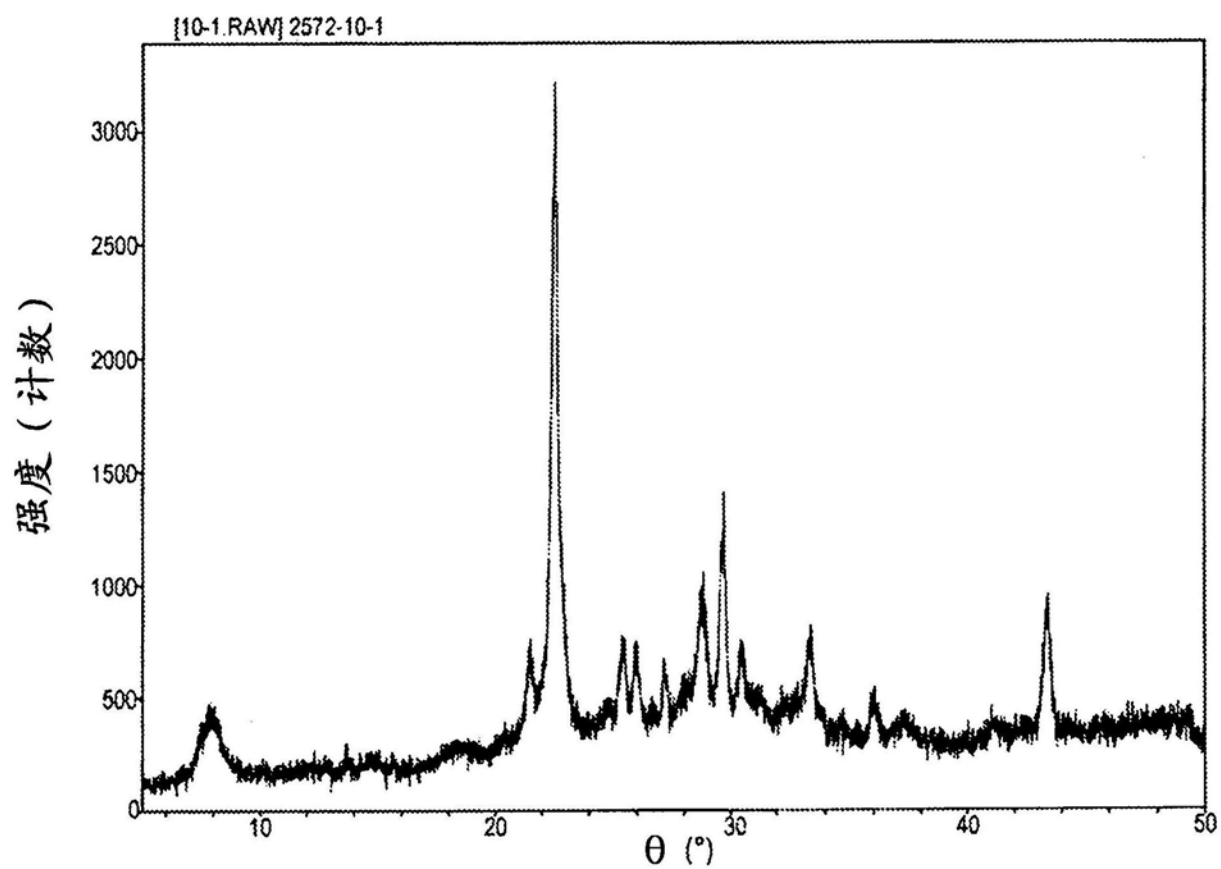


图4

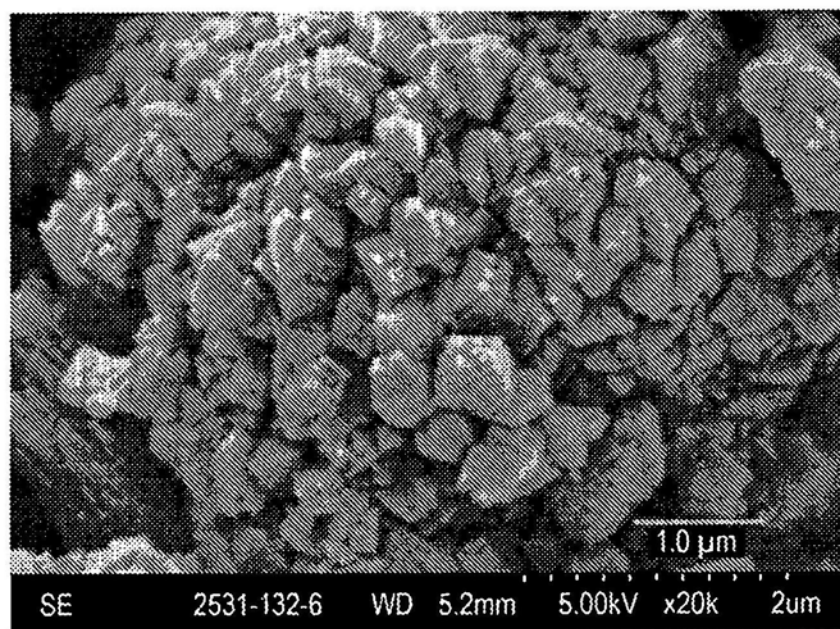


图5

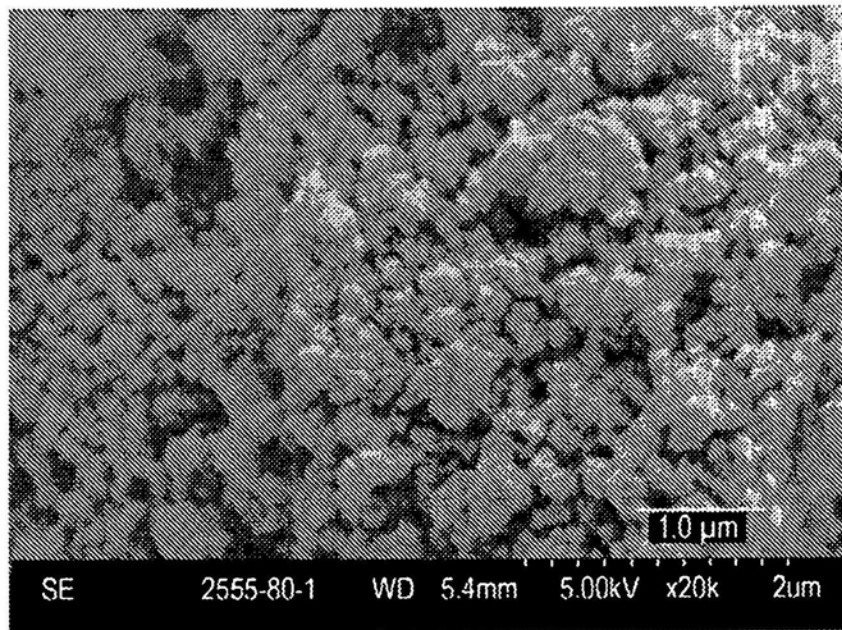


图6

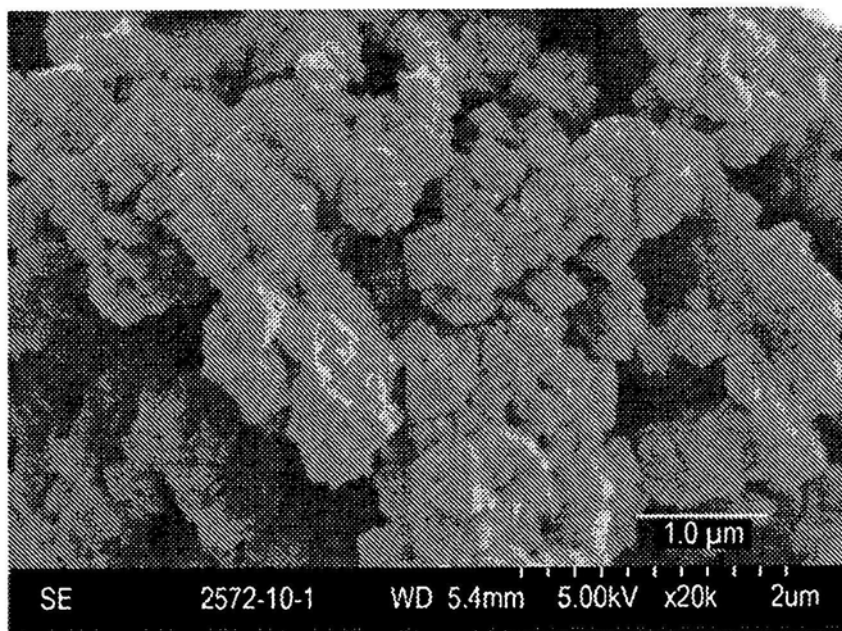


图7

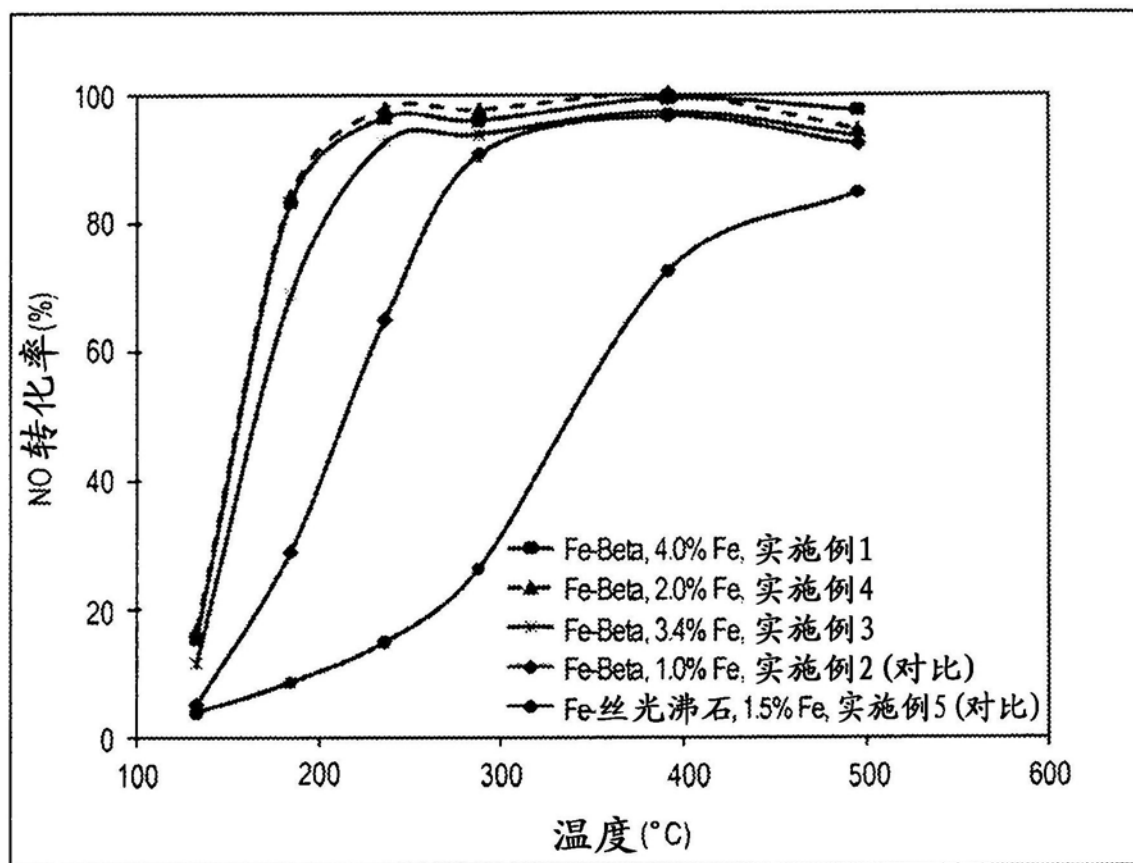


图8

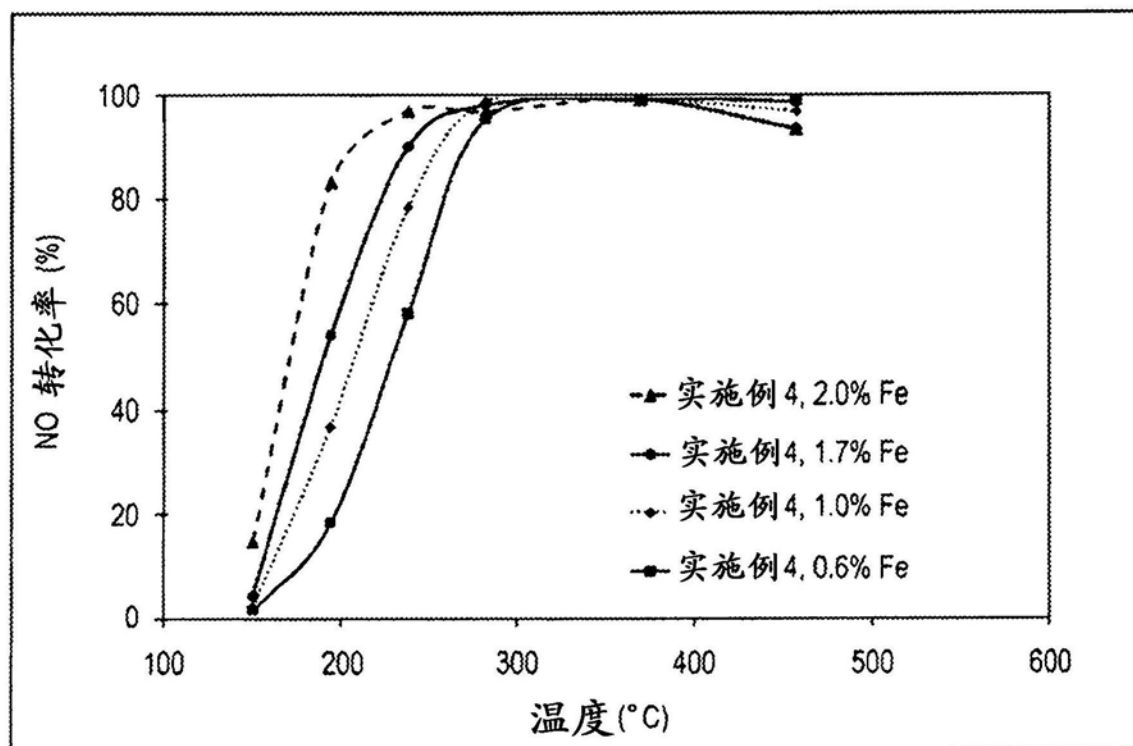


图9

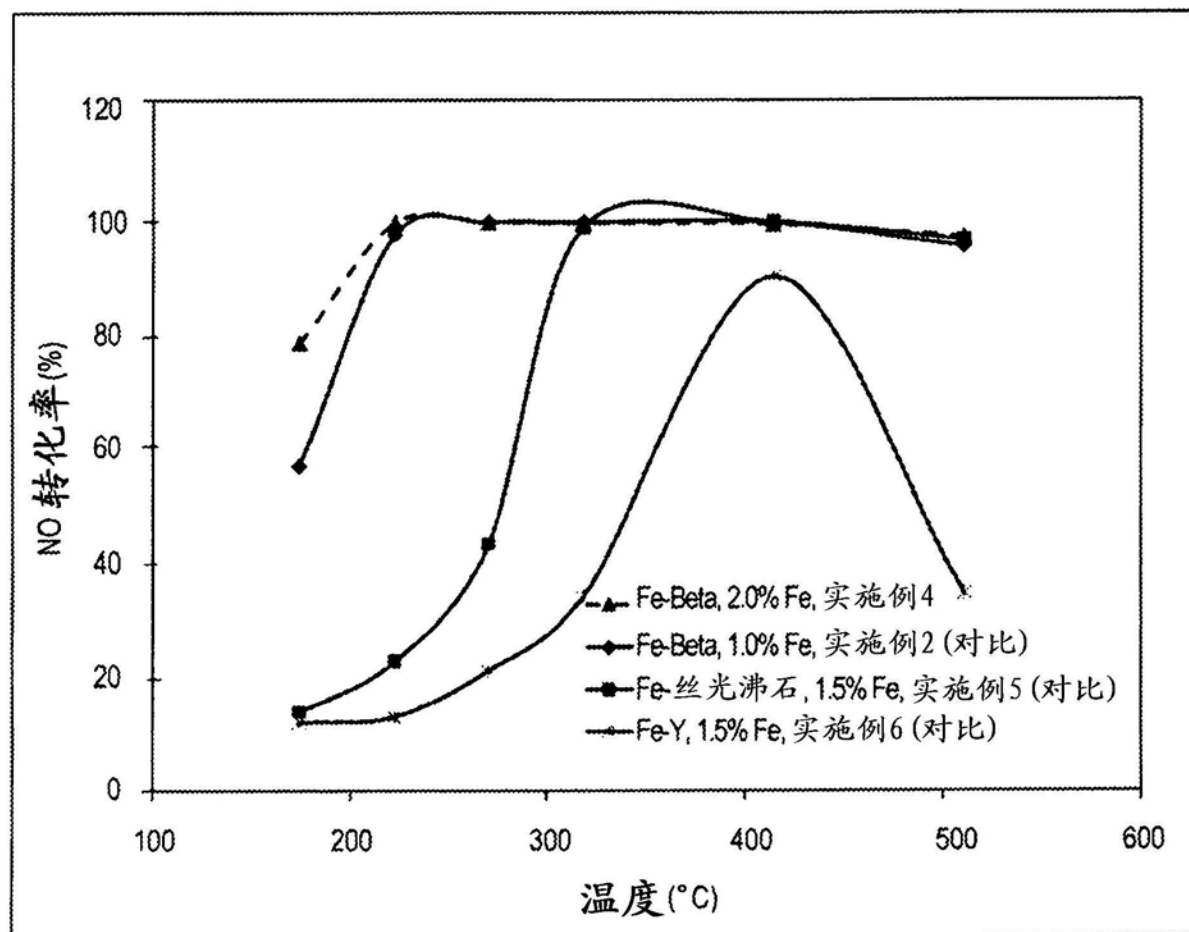


图10

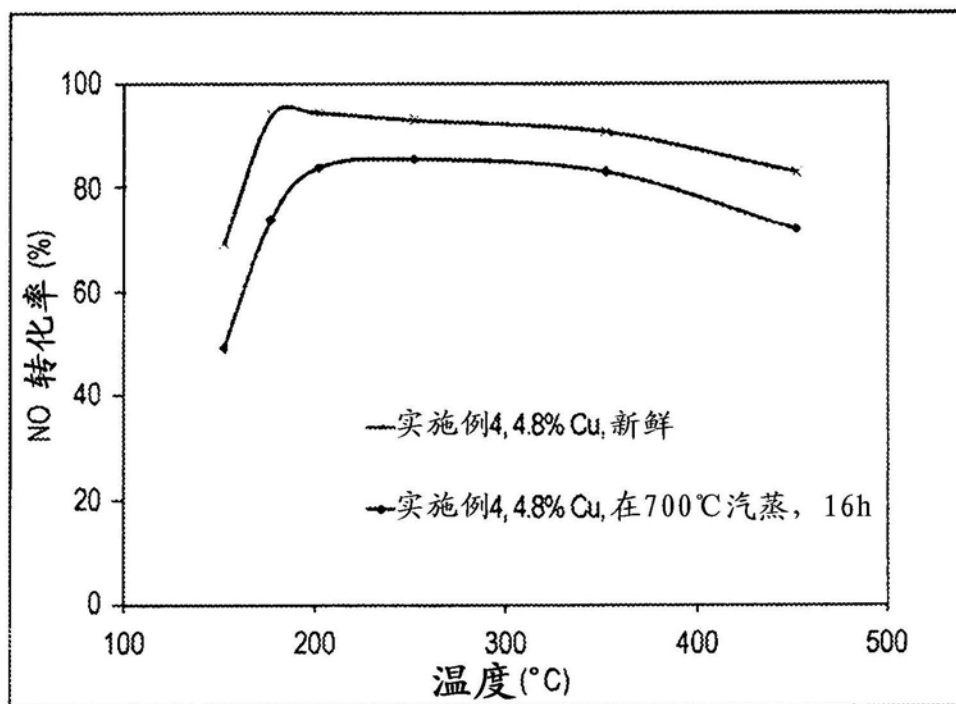


图11

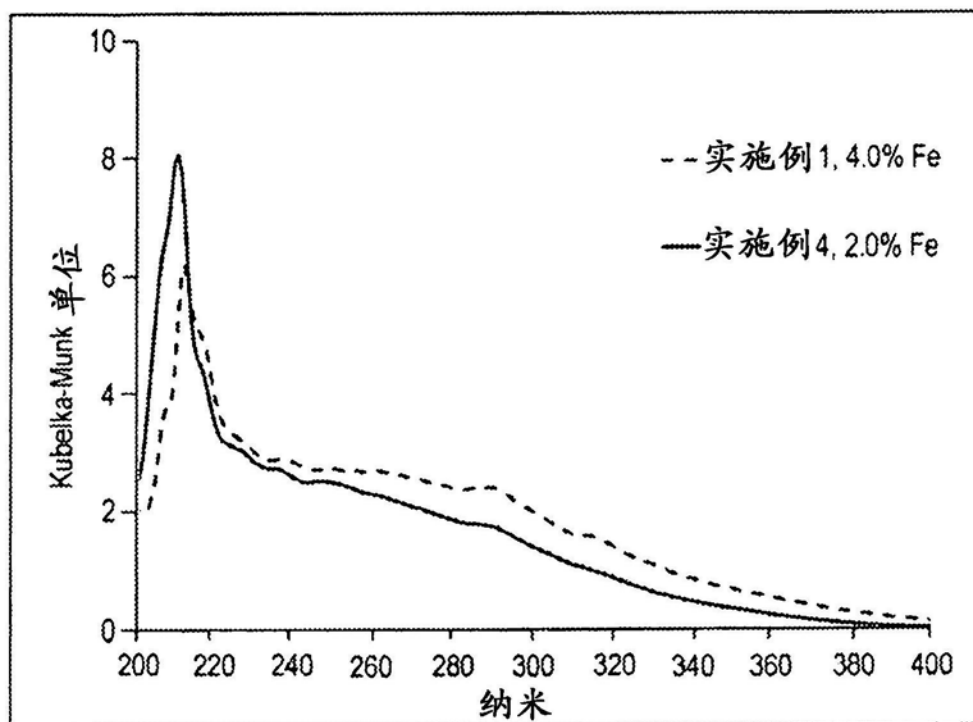


图12

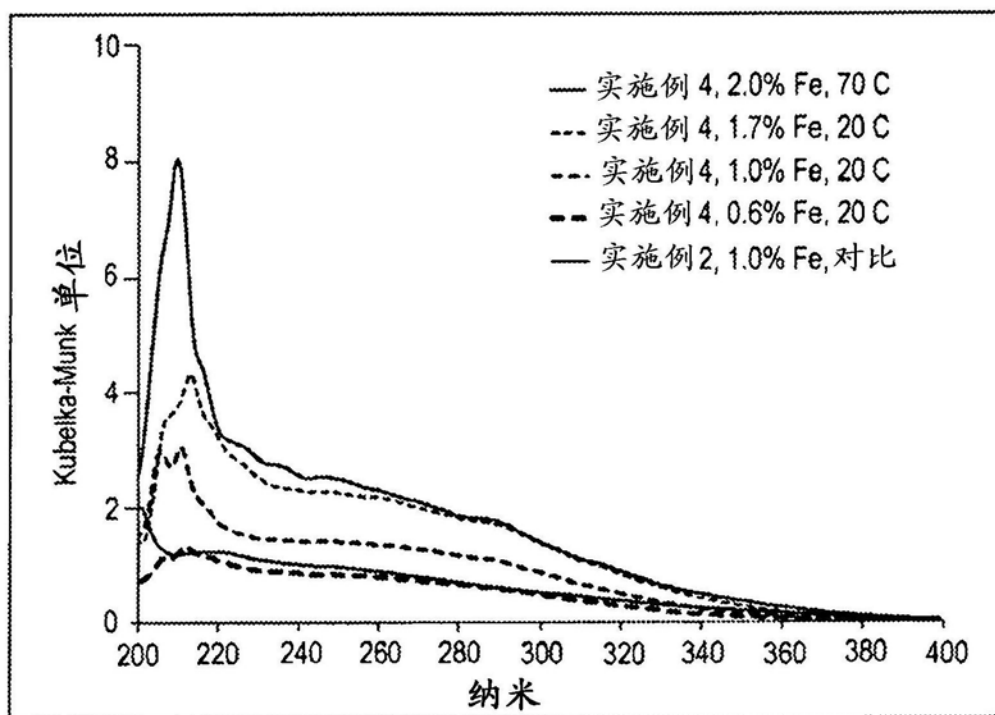


图13