



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109675619 B

(45) 授权公告日 2020.11.06

(21) 申请号 201910167546.9

B01D 53/86 (2006.01)

(22) 申请日 2019.03.06

B01D 53/56 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01D 53/90 (2006.01)

申请公布号 CN 109675619 A

B01J 29/70 (2006.01)

B01J 29/76 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.04.26

审查员 岳晓宁

(73) 专利权人 中自环保科技股份有限公司

地址 611731 四川省成都市高新区古楠街
88号

(72) 发明人 吴干学 张艳华 冯锡 文杰

曾东 刘志敏 李云 陈启章

(74) 专利代理机构 四川力久律师事务所 51221

代理人 陈明龙

(51) Int. Cl.

B01J 29/85 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

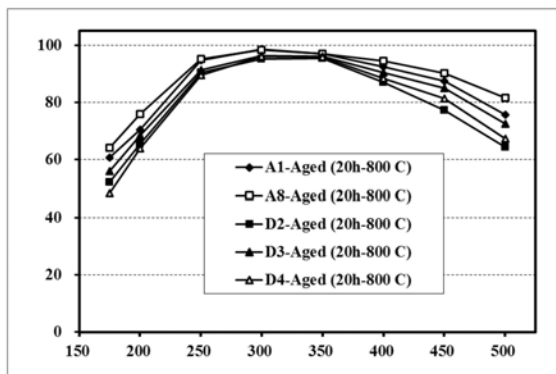
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备过程中控制分子筛基SCR催化剂活性温度窗口的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备过程中控制分子筛基SCR催化剂活性温度窗口的方法,该方法通过控制分子筛材料的含水率、焙烧处理过程中载气的水分含量等条件,来控制分子筛材料表面的可交换位点的比例,从而实现对分子筛催化剂的活性温度窗口的有效控制;所述分子筛材料中的水分含量在3-20%范围内进行调节;所述载气中的水蒸气含量在3-12%范围内进行调节;该方法实现对分子筛催化剂的活性温度窗口的有效控制,从而在柴油发动机与催化剂进行匹配时,可更好地根据柴油发动机和催化剂各自的最佳使用温度范围进行对应匹配,达到更好的尾气净化效果;同时,采用本发明方法制备的分子筛基SCR催化剂具有更好的水热稳定性,抗老化性能显著提高。



1. 一种活性温度窗口可控的分子筛基SCR催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将分子筛材料在载气中进行焙烧处理;所述分子筛材料中的水分含量在3-20%范围内进行调节;所述载气中的水蒸气含量在3-12%范围内进行调节;所述的分子筛材料为SAPO-34分子筛、SSZ-13分子筛、SSZ-39分子筛中的一种;

(2) 将活性成分负载在经过焙烧处理的分子筛材料上,得到催化剂粉料;所述的活性成分为可溶性的铜盐或铁盐中的一种或多种;

(3) 将催化剂粉料负载在催化剂载体上,得到活性温度窗口可控的分子筛基SCR催化剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将活性成分负载在经过焙烧处理的分子筛材料上的方法为:将经过焙烧处理的分子筛材料浸入浓度为0.01-0.6mol/L的活性成分溶液中,再进行加热和搅拌离子交换,最后经过滤、洗涤、干燥、焙烧得到催化剂粉料。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述加热处理的温度为70-90℃,时间为2-12h。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述焙烧的温度为450-550℃,焙烧时间为2-4h。

5. 一种活性温度窗口可控的分子筛基SCR催化剂,其特征在于,采用权利要求1-4任一项方法制备得到。

一种制备过程中控制分子筛基SCR催化剂活性温度窗口的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及汽车尾气净化材料领域,具体涉及一种制备过程中控制分子筛基SCR催化剂活性温度窗口的方法。

背景技术

[0002] 大气中的 NO_x 是主要污染物之一, NO_x 不仅会形成雾霾,还会形成酸雨和光化学烟雾,并且会破坏臭氧层。汽车尾气(主要是柴油车)中释放出的 NO_x 是城市大气中 NO_x 主要来源之一,因此,对于汽车尾气中 NO_x 的净化处理是降低大气中 NO_x 的一个重要技术途径。为了不断降低柴油机 NO_x 的危害,我国对安装柴油发动机的道路车辆不断提高相应的排放标准。

[0003] 氨选择性催化还原技术(NH_3 -SCR)是目前处理柴油车尾气中 NO_x 最为成熟、应用最为广泛的技术。其原理为:在SCR催化转化器前端喷射一定比例的尿素溶液,将尿素水解产生的氨气作为还原剂在催化剂表面与 NO_x 发生 NH_3 -SCR反应,生成 N_2 和 H_2O 。在国III、IV和V阶段,柴油车尾气 NO_x 净化催化剂主要采用钒基催化剂,但钒基催化剂的活性温度窗口一般为280-400 $^\circ\text{C}$,并且作为活性组分的 VO_x 的沸点较低(大约580 $^\circ\text{C}$)。而在国VI阶段,DPF需要进行主动再生,其主动再生时SCR催化剂需要承受高达700 $^\circ\text{C}$ 以上的高温,如果继续采用钒基则会造成高毒性的 VO_x 在高温下气化挥发进入大气,从而破坏生态环境。因此,国VI阶段柴油车尾气后处理系统中的SCR催化剂基本都采用分子筛基。

[0004] 由于目前各主机厂开发的柴油发动机的燃烧策略和热管理水平差异较大,导致一些热管理较好的发动机,尾气偏向于中高温(300-600 $^\circ\text{C}$),而一些热管理水平较低的发动机,尾气偏向于中低温(150-400 $^\circ\text{C}$);且现有的分子筛SCR催化剂,其活性温度窗口范围也不能完全涵盖150-600 $^\circ\text{C}$ 的温度范围,如:当催化剂低温活性较高,则其高温活性就较差;反之其低温活性较低,则其高温活性则较高;因而,在柴油发动机与催化剂进行匹配的过程中,需要根据柴油发动机和催化剂各自的温度范围进行对应匹配,才能达到更好的尾气净化效果。然而,现有的分子筛SCR催化剂的制备方法中,难以做到精确控制其活性温度窗口,给柴油发动机和催化剂的匹配带来困难。

[0005] 中国专利公开号CN103127951A公开了一种以Cu和Fe为活性组分、以ZSM-5\Y型分子筛作为载体的催化剂,该催化剂具有很宽的活性温度窗口,一定程度的解决了柴油发动机和催化剂的温度匹配困难的问题,但是,我们发现,经过670 $^\circ\text{C}$ 、64h水热老化后,该催化剂低温活性急剧下降,从而严重影响其在尾气净化中的催化净化效果。而美国专利US8101147B2公开的铜基沸石SCR催化剂虽然在低温阶段具有很好的活性,但其在450 $^\circ\text{C}$ 以上的高温阶段会发生氨氧化反应,造成催化剂活性急剧下降,同样严重影响了对尾气的催化净化效果。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有制备分子筛SCR催化剂的方法难以控制其活性温度窗

口的缺陷,提出一种制备过程中控制分子筛基SCR催化剂活性温度窗口的方法;该方法通过控制分子筛材料的含水率、焙烧时载气中的水分含量等条件,来控制分子筛材料表面的可交换位点的比例,从而实现对分子筛催化剂的活性温度窗口的有效控制,进而在柴油发动机与催化剂进行匹配时,可更好的根据柴油发动机和催化剂各自温度窗口范围进行对应匹配,达到更好的尾气净化效果;同时,该方法制备的分子筛基SCR催化剂还具有更好的水热稳定性,抗老化性能显著提高。

[0007] 为了实现上述发明目的,本发明提供了一种制备过程中控制分子筛基SCR催化剂活性温度窗口的方法,所述制备过程包括:将分子筛材料在载气中进行焙烧处理;其中,在焙烧处理过程中,通过调节分子筛材料中的水分含量和/或所述载气中的水蒸气含量,实现对分子筛基SCR催化剂活性温度窗口的控制;所述分子筛材料中的水分含量在3-20%范围内进行调节;所述载气中的水蒸气含量在3-12%范围内进行调节。

[0008] 上述一种制备过程中控制分子筛基SCR催化剂活性温度窗口的方法,其中,优选的,所述的分子筛材料为Y型分子筛、Beta分子筛、SAPO-34分子筛、SSZ-13分子筛和SSZ-39分子筛中的一种;优选的分子筛材料具有更好的活性成分负载性能,得到的分子筛基SCR催化剂催化效果更好。

[0009] 其中,优选的,所述焙烧处理的温度为500-750℃,焙烧时间为1-6h;在优选的焙烧条件下进行焙烧,得到的分子筛材料综合性能更好,得到的分子筛基SCR催化剂催化效果更好。

[0010] 其中,优选的,所述的载气中还含有氮气和氧气,且氧气含量为10-25%;在优选的载气中进行焙烧,得到的分子筛材料综合性能更好,得到的分子筛基SCR催化剂催化效果更好。

[0011] 其中,优选的,调节分子筛材料中水分含量的方法为干燥处理;优选的方法操作简单、实用、效果好、成本低,对分子筛材料中水分含量的控制更容易。

[0012] 为了实现上述发明目的,进一步的,本发明提供了一种活性温度窗口可控的分子筛基SCR催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1)将分子筛材料在载气中进行焙烧处理;所述分子筛材料中的水分含量在3-20%范围内进行调节;所述载气中的水蒸气含量在3-12%范围内进行调节;

[0014] (2)将活性成分负载在经过焙烧处理的分子筛材料上,得到催化剂粉料;

[0015] (3)将催化剂粉料负载在催化剂载体上,得到活性温度窗口可控的分子筛基SCR催化剂。

[0016] 其中,所述的活性成分是指现有的能实现柴油发动机尾气成分催化净化的活性材料;优选的,所述的活性成分为可溶性的铜盐或铁盐中的一种或多种;优选的活性成分,对柴油发动机尾气的催化净化效果更好。

[0017] 其中,优选的,所述的催化剂载体为陶瓷载体或金属载体中的一种。

[0018] 其中,优选的,将活性成分负载在经过焙烧处理的分子筛材料上的方法为:将经过焙烧处理的分子筛材料浸入浓度为0.01-0.6mol/L的活性成分溶液中后,再加热和搅拌进行离子交换,最后经过滤、洗涤、干燥、焙烧得到催化剂粉料;优选的方法能更好的将活性成分负载在分子筛上,不容易脱落,得到的分子筛基SCR催化剂催化效果更好。

[0019] 其中,优选的,离子交换过程中的温度为70-90℃,时间为2-12h;优选的离子交换

过程,能更好的将活性成分负载在分子筛上,不容易脱落,得到的分子筛基SCR催化剂催化效果更好。

[0020] 其中,优选的,所述焙烧的温度为450-550℃,焙烧时间为2-4h;在优选的焙烧条件下进行焙烧,活性成分在分子筛上负载更稳固,得到的分子筛基SCR催化剂催化效果更好

[0021] 其中,优选的,将催化剂粉料负载在陶瓷载体上的方法为:将催化剂粉料与水和粘结剂球磨混合制浆,涂覆在陶瓷载体上,再进行干燥焙烧。

[0022] 其中,优选的,所述粘结剂为硝酸铝、铝溶胶或硅溶胶中的一种或多种。

[0023] 为了实现上述发明目的,更进一步的,本发明提供了一种活性温度窗口可控的分子筛基SCR催化剂,是采用上述方法制备得到的;该分子筛基SCR催化剂的活性温度窗口可控,在柴油发动机与催化剂进行匹配时,能更好与柴油发动机进行对应匹配,对尾气的净化效果更好;同时,该分子筛基SCR催化剂具有更好的水热稳定性,抗老化性能优异。

[0024] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0025] 1、本发明方法通过控制焙烧处理过程中分子筛材料水分含量和/或所述载气中的水蒸气含量,来控制分子筛材料表面的可交换位点的比例,从而实现对分子筛催化剂活性温度窗口的有效控制。

[0026] 2、本发明方法能显著提高分子筛基SCR催化剂的水热稳定性,使分子筛基SCR催化剂的抗老化性能显著提高。

[0027] 3、本发明制备方法简单、可靠,适用于活性温度窗口可控的分子筛基SCR催化剂的大规模生产。

[0028] 4、采用本发明方法制备得到的分子筛基SCR催化剂,活性温度窗口可控,在柴油发动机与催化剂进行匹配时,能更好与柴油发动机进行对应匹配,对尾气的净化效果更好。

附图说明

[0029] 图1是实施例2、实施例9、对比例2、对比例3和对比例4经过相同条件水热老化处理后的NO_x转化效率对比图。

具体实施方式

[0030] 下面结合试验例及具体实施方式对本发明作进一步的详细描述。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明内容所实现的技术均属于本发明的范围。

[0031] 实施例1

[0032] (1)取200g含水率为3.0%的SAPO-34分子筛材料,进行焙烧处理,焙烧载气为氧气和氮气,氧气含量为21%;载气中水蒸气含量6%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,得到焙烧处理的分子筛材料;

[0033] (2)将经过焙烧处理的分子筛材料加入到500mL、浓度为0.35mol/L的硝酸铜溶液中,加热至70℃,进行离子交换2h;离子交换完成后进行过滤,并用去离子水洗涤三次,再经干燥处理,最后在空气气氛下进行焙烧处理,焙烧曲线为:从室温→300℃(1hr)→550℃(3hr)自然降至室温,得到浅蓝色的催化剂粉末;

[0034] (3)将浅蓝色的催化剂粉末与粘结剂、水球磨混合制成固含量为28%的浆料;将浆

料涂覆在孔目数400cell/in²、体积为38.4ml堇青石陶瓷载体上,干燥后,最后按照从室温→300℃(1hr)→500℃(2hr)焙烧得到分子筛基SCR催化剂产品。

[0035] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作A1。

[0036] 实施例2

[0037] (1)取200g含水率为5.0%的SAPO-34分子筛材料进行焙烧处理,焙烧载气为氧气和氮气,且氧气含量为21%;载气中水蒸气含量6%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,得到焙烧处理的分子筛材料;

[0038] 步骤(2)(3)与实施例1相同。

[0039] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作A2。

[0040] 实施例3

[0041] (1)取200g含水率为7.5%的SAPO-34分子筛材料进行焙烧处理,焙烧载气为氧气和氮气,且氧气含量为21%;载气中水蒸气含量6%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,得到焙烧处理的分子筛材料;

[0042] 步骤(2)(3)与实施例1相同。

[0043] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作A3。

[0044] 实施例4

[0045] (1)取100g含水率为10.0%的SAPO-34分子筛材料进行焙烧处理,焙烧载气为氧气和氮气,且氧气含量为21%;载气中水蒸气含量6%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,得到焙烧处理的分子筛材料;

[0046] 步骤(2)(3)与实施例1相同。

[0047] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作A4。

[0048] 实施例5

[0049] (1)取200g含水率为15%的SAPO-34分子筛材料进行焙烧处理,焙烧载气为氧气和氮气,且氧气含量为21%;载气中水蒸气含量6%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,得到焙烧处理的分子筛材料;

[0050] 步骤(2)(3)与实施例1相同。

[0051] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作A5。

[0052] 实施例6

[0053] (1)取200g含水率为20%的SAPO-34分子筛材料进行焙烧处理,焙烧载气为氧气和氮气,且氧气含量为21%;载气中水蒸气含量6%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,得到焙烧处理的分子筛材料;

[0054] 步骤(2)(3)与实施例1相同。

[0055] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作A6。

[0056] 实施例7

[0057] (1)取200g含水率为10%的SSZ-13分子筛材料进行焙烧处理,焙烧载气为氧气和氮气,且氧气含量为21%;载气中水蒸气含量3%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,得到焙烧处理的分子筛材料;

[0058] (2)将经过焙烧处理的分子筛材料加入到500mL、浓度为0.35mol/L的硫酸铜溶液中,加热至90℃,进行离子交换3h;离子交换完成后进行过滤,并用去离子水洗涤三次,再经

干燥处理,最后在空气气氛下进行焙烧处理,焙烧曲线为:从室温→300℃(1hr)→550℃(3hr)自然降至室温,得到浅蓝色的催化剂粉末;

[0059] (3)将浅蓝色的催化剂粉末与粘结剂、水球磨混合制成固含量为40%的浆料;再将浆料涂覆在孔目数400cell/in²、体积为38.4ml堇青石陶瓷载体上,干燥后,最后按照从室温→300℃(1hr)→500℃(2hr)焙烧得到分子筛基SCR催化剂产品。

[0060] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作A7。

[0061] 实施例8

[0062] (1)取200g含水率为10%的SSZ-13分子筛材料;进行焙烧处理,焙烧载气为氧气和氮气,且氧气含量为21%;载气中水蒸气含量6%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,得到焙烧处理的分子筛材料;

[0063] 步骤(2)(3)与实施例7相同。

[0064] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作A8。

[0065] 实施例9

[0066] (1)取200g含水率为10%的SSZ-13分子筛材料进行焙烧处理,焙烧载气为氧气和氮气,且氧气含量为21%;载气中水蒸气含量9%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,得到焙烧处理的分子筛材料;

[0067] 步骤(2)(3)与实施例7相同。

[0068] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作A9。

[0069] 实施例10

[0070] (1)取200g含水率为10%的SSZ-13分子筛材料进行焙烧处理,焙烧载气为氧气和氮气,且氧气含量为21%;载气中水蒸气含量12%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,得到焙烧处理的分子筛材料;

[0071] 步骤(2)(3)与实施例7相同。

[0072] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作A10。

[0073] 对比例1

[0074] (1)取100g含水率为22%的SAPO-34分子筛材料进行焙烧处理;焙烧载气为氧气和氮气,且氧气含量为21%;载气中水蒸气含量6%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,得到焙烧处理的分子筛材料;

[0075] 步骤(2)(3)与实施例1相同。

[0076] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作D1。

[0077] 对比例2

[0078] (1)取200g含水率为1%的SAPO-34分子筛材料进行焙烧处理,焙烧载气为氧气和氮气,且氧气含量为21%;载气中水蒸气含量6%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,得到焙烧处理的分子筛材料;

[0079] 步骤(2)(3)与实施例1相同。

[0080] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作D2。

[0081] 对比例3

[0082] (1)取200g含水率为10%的SSZ-13分子筛材料进行焙烧处理,焙烧载气为氧气和氮气,且氧气含量为21%;载气中水蒸气含量0%;焙烧温度曲线为:300℃保温2h,600℃保温5h,

得到焙烧处理的分子筛材料；

[0083] 步骤(2)(3)与实施例8相同。

[0084] 将上述所得分子筛基SCR催化剂产品记作D3。

[0085] 对比例4

[0086] 将市场上在售的分子筛催化剂进行解剖，取载体规格与实施例中载体规格相同的催化剂。所得样品记作D4。

[0087] 将本发明实施例1-11和对比例1-4中的SCR催化剂在固定床反应器上进行NO_x转化效率测试。测试之前先从实施例和对比例中的整体式催化剂中剖取尺寸规格为1*3 int的分子筛基SCR催化剂。测试时模拟气体组成为：[NO] = [NH₃] = 300ppm, [O₂] = 10%, [H₂O] = 8%, N₂作为平衡气，空速为40000h⁻¹，反应温度为175~550℃；气体组分均使用红外检测；检测结果如下：

[0088]

序号	175℃ (%)	200℃ (%)	250℃ (%)	350℃ (%)	450℃ (%)	500℃ (%)	550℃ (%)
A1	74	92	98	95	88	81	69
A2	69	90	97	95	90	85	73
A3	65	88	97	95	90	86	74
A4	59	85	96	94	91	86	76
A5	54	83	95	94	91	88	78
A6	50	78	95	93	92	89	82
A7	81	94	99	97	87	78	70
A8	79	92	99	98	96	90	85
A9	66	83	98	99	97	93	86
A10	62	80	96	96	95	88	82
D1	48	69	85	88	87	81	73
D2	67	87	94	91	83	80	71
D3	73	88	95	93	87	79	70
D4	62	83	94	92	87	80	66

[0089] 实施例1-6和对比例1-2均是采用SAPO-34作为分子筛材料。根据实施例1-6可知，在本发明规定的范围内，其低温NO_x转化效率随着分子筛材料中含水量的增加而显著降低，而高温NO_x转化效率随着分子筛材料中的含水量的增加而显著上升。由此可知，分子筛原材料含水率对SAPO-34分子筛催化剂活性温度窗口具有明显影响，从而可根据上述规律，通过控制分子筛材料含水率的方法来调节分子筛催化剂活性温度窗口，使分子筛催化剂与采油发动机的匹配性更好，对尾气的处理效果显著提高；同时，与对比例1-2相比，控制分子筛材料含水率在3-20%范围内可以在一定程度上提升催化活性。

[0090] 实施例7-10是采用SSZ-13作为分子筛材料。实施例7-10和对比例3对比，实施例7(A7)具有最佳的低温NO_x转化效率，而实施例8(A8)具有最宽的活性温度窗口，实施例9(A9)具有最优的高温转化效率。由此可知，焙烧载气中含水量对SSZ-13分子筛催化剂活性温度窗口具有明显影响，从而可根据上述规律，通过控制焙烧载气中含水量的方法来调节分子筛催化剂活性温度窗口，使分子筛催化剂与采油发动机的匹配性更好，对尾气的处理效果显著提高；同时，与对比例3相比，控制焙烧载气中含水量在3-12%范围内对于催化活性的提升有一定作用。由上表可知，与商业催化剂(D4)相比，通过控制分子筛材料含水率和焙烧载

气中含水量的方法制备的催化剂具有更高的催化活性。

[0091] 如图1所示,经过800℃20h的水热老化,制备的系列催化剂仍具有很好的催化活性,并且其老化性能明显优于商业催化剂(D4),说明采用该方法制备的该系列催化剂具有非常优异的水热稳定性。另外,与D2和D3相比,A1和A9老化后表现出更优的抗老化性能。说明控制分子筛材料含水率和焙烧载气中含水量的方法对于催化剂的抗老化性能的提升也具有较为明显的作用。

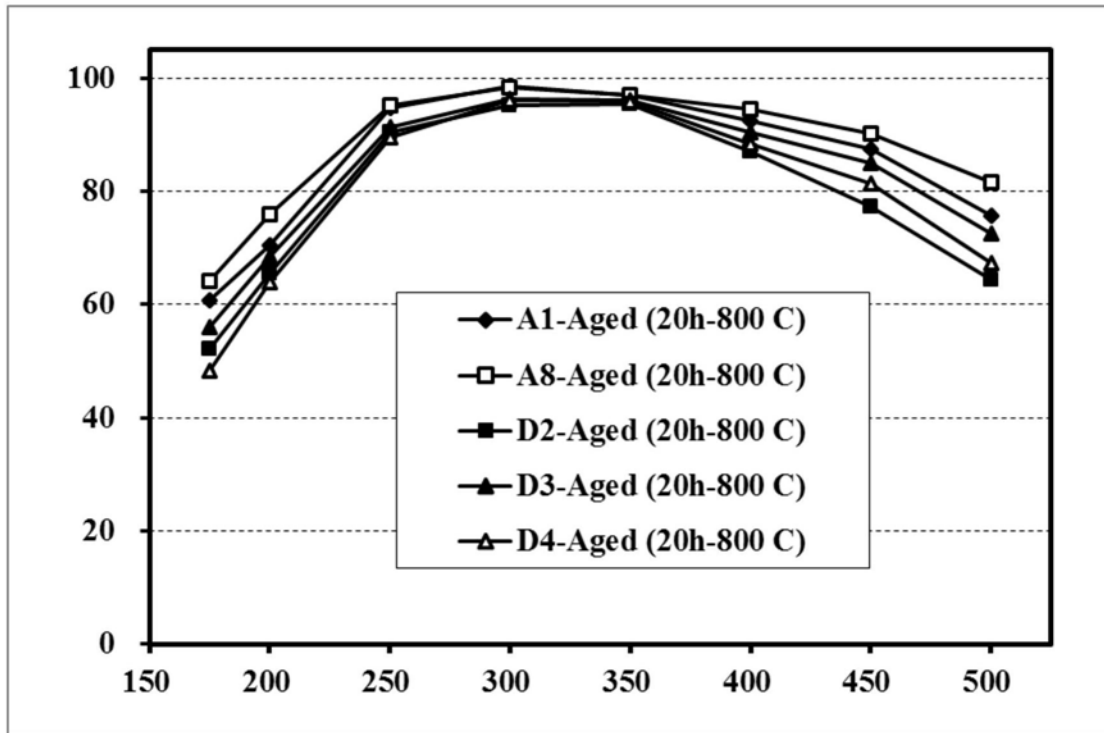


图1