



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104010971 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201280052903.3

S·普拉萨德

(22)申请日 2012.08.24

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104010971 A

代理人 彭飞 林柏楠

(43)申请公布日 2014.08.27

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/527,312 2011.08.25 US

13/592,726 2012.08.23 US

C01B 39/02(2006.01)

B01J 29/06(2006.01)

B01J 29/072(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

F01N 3/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.25

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/052228 2012.08.24

JP 特开2010-168269 A,2010.08.05,

CN 101730575 A,2010.06.09,

CN 101674885 A,2010.03.17,

WO 2011/064186 A1,2011.06.03,

CN 102099293 A,2011.06.15,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/028958 EN 2013.02.28

审查员 程可可

(73)专利权人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 A·莫伊尼 S·阿莱拉苏

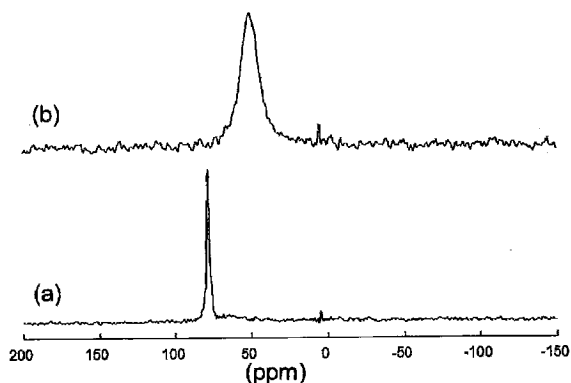
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

分子筛前体和分子筛的合成

(57)摘要

本发明描述了分子筛、合成分子筛的改进方法、催化剂、以及在多种过程(例如减少废气中的污染物,和转化过程)中使用这些分子筛作为催化剂的系统和方法。所述分子筛通过使用包含氧化铝源、二氧化硅源和结构导向剂的定制胶体来制备。



1. 包含胶体颗粒的沸石前体,各颗粒包含氧化铝、二氧化硅和第一结构导向剂,氧化铝、二氧化硅和第一结构导向剂的量以足以形成具有8环孔开口和双-六环次级结构单元的CHA结构类型的沸石的量存在,其中所述第一结构导向剂包括金刚烷基取代的化合物,胶体颗粒具有20至40的 SiO_2 与 Al_2O_3 摩尔比,且第一结构导向剂与二氧化硅的比率小于0.06。

2. 如权利要求1所述的沸石前体,其中第一结构导向剂与二氧化硅的比率小于0.04。

3. 如权利要求1所述的沸石前体,其中第一结构导向剂与二氧化硅的比率小于0.02。

4. 如权利要求1所述的沸石前体,其中第一结构导向剂包括金刚烷基铵化合物。

5. 如权利要求1所述的沸石前体,其中第一结构导向剂包括三甲基金刚烷基铵阳离子。

6. 如权利要求1-5任一项所述的沸石前体,其中胶体溶液在室温下稳定至少30天。

7. 如权利要求1-5任一项所述的沸石前体,其中胶体溶液具有小于12的pH值。

8. 如权利要求6所述的沸石前体,其中胶体溶液具有小于12的pH值。

9. 如权利要求1-5和8任一项所述的沸石前体,其中胶体溶液具有小于11的pH值。

10. 如权利要求1-5和8任一项所述的沸石前体,其中胶体溶液包含选自铁、铜、铈、钴、铂及它们的组合的额外的金属。

11. 如权利要求1-5和8任一项所述的沸石前体,进一步包括第二结构导向剂。

12. 如权利要求11所述的沸石前体,其中所述第二结构导向剂是苄基取代的化合物。

13. 如权利要求1-5、8和12任一项所述的沸石前体,其中胶体颗粒具有小于100nm的平均粒度。

14. 如权利要求13所述的沸石前体,其中胶体颗粒具有10nm到50nm的平均粒度。

15. 如权利要求1-5、8和12任一项所述的沸石前体,具有在77-50ppm的频移范围的、半高全宽为100到2000Hz的铝-27核磁共振(NMR)峰。

16. 制备具有8环孔开口和双-六环次级结构单元的CHA结构类型的沸石的方法,该方法包括提供包括氧化铝、二氧化硅和第一结构导向剂的胶体颗粒的溶液,并进行结晶过程,所述胶体溶液具有第一pH值,所述结晶过程包括任选地调节胶体溶液的pH值和水热处理胶体溶液以形成CHA结构类型的沸石,其中所述第一结构导向剂包括金刚烷基取代的化合物,胶体颗粒具有20至40的 SiO_2 与 Al_2O_3 摩尔比,且第一结构导向剂与二氧化硅的比率小于0.06。

17. 如权利要求16的方法,其中所述胶体溶液在第一容器中形成,且所述结晶过程在形成胶体溶液后进行最多达6个月。

18. 如权利要求16或17所述的方法,其中所述结晶过程在第二反应容器中进行。

19. 如权利要求16或17所述的方法,其中在结晶过程之前,所述胶体溶液具有小于12的pH值,且水热处理胶体溶液包括将胶体溶液加热至超过100°C的温度。

20. 如权利要求19所述的方法,其中在结晶过程之前,所述胶体溶液具有小于11的pH值。

21. 如权利要求16、17或20所述的方法,其中水热处理胶体溶液以形成沸石。

分子筛前体和分子筛的合成

技术领域

[0001] 本发明涉及分子筛领域。更特别地,本发明的实施方式涉及合成分子筛的改进的方法、催化剂、以及在诸如减少废气中的污染物的各种过程中使用这些分子筛作为催化剂的系统和方法。

背景技术

[0002] 分子筛如沸石已经广泛用于催化炼油和石油化工反应的大量化学反应,及催化、吸附、分离及色谱分析。例如,关于沸石在现有技术中众所周知的是,合成和天然沸石及它们在催化某些反应的应用,包括甲醇转化为烯烃的转化(MTO反应)和氮氧化物与还原剂例(例如氨、尿素或烃)在氧存在下的选择性催化还原(SCR)。沸石是晶体材料,具有取决于沸石类型和包含在沸石晶格里阳离子的种类和数量的相当均一的孔径,直径分布在大约3至10埃。具有8环孔开口和双六环次级结构单元的沸石,特别是那些具有笼状结构的沸石作为SCR催化剂的用途近期引起了人们的关注。具有这些性质的特殊类型的沸石是菱沸石(CHA),这是具有容易通过其三维孔隙的8元环孔道开口(~ 3.8 埃)的小孔沸石。笼状结构是由4个环连接双六环结构单元而产生的。

[0003] 理想的是,用于SCR方法的催化剂应该能够在水热条件下、在使用的宽温度范围状况下(例如,200°C到600°C或更高)保持好的催化活性。水热条件在实践中是经常遇到的,例如在烟灰过滤器的再生过程中。烟灰过滤器是废气处理系统中用于除去颗粒的部件。

[0004] 用于用氨将氮氧化物选择性催化还原的金属助催化的沸石催化剂是已知的,包括铁助催化的和铜助催化的沸石催化剂。铁助催化的 β 沸石(US4,961,917)已经是用于氮氧化物与氨的选择性还原反应的有效商业催化剂。令人遗憾的是,已经发现在苛刻的水热条件下,例如在局部温度超过700°C的烟灰过滤器的再生过程,许多金属助催化的沸石的活性开始下降。这种下降经常归因于沸石的脱铝和由此产生的沸石中含金属活性中心的缺失。

[0005] 根据沸石结构类型,沸石合成方法不同,但通常,沸石使用结构导向剂(有时被称为模板或有机模板)和二氧化硅源及氧化铝源来合成。结构导向剂可以是有机物的形式,例如四乙基氢氧化铵(TEAOH),或无机阳离子,例如 Na^+ 或 K^+ 。在结晶过程中,四面体二氧化硅-氧化铝单元在SDA周围聚集以形成所需框架,且SDA经常嵌入到沸石晶体的孔结构里。

[0006] 金属助催化的、特别是具有CHA结构类型且二氧化硅与氧化铝摩尔比大于2尤其是那些具有二氧化硅与氧化铝比大于或等于5、10或15,小于约1000、500、250、100和50的铜助催化的硅铝酸盐沸石,作为在使用含氮还原物的低燃发动机中氮的氧化物的SCR反应的催化剂近期引起高度关注。如美国专利号7601662的专利中描述的,这是由于宽泛的温度窗加上这些材料优良的水热稳定性。然而在发现如美国专利号7601662的专利中描述的金属助催化的沸石之前,文献已经表明大量金属助催化的沸石已经在专利和科学文献中被建议用作SCR催化剂,各种被建议的材料具有如下缺陷的一种或两种:(1)低温(例如350°C和更低)下氮的氧化物较差的转化;(2)较差的水热稳定性,表现为通过SCR的氮的氧化物转化中催化活性显著下降。因此,在美国专利号7601662的专利公开的发明中涉及迫切的、未解决的

需求,以提供一种能够在低温下使氮的氧化物转化和在超过650℃的温度下水热老化后能保持SCR催化活性的材料。

[0007] 鉴于对具有8环孔开口和双六环次级结构单元、特别是那些具有CHA结构类型的分子筛的浓厚兴趣,改进制备此类沸石的方法是持久的愿望。

具体实施方式

[0008] 在第一实施方式中,沸石前体包含胶体颗粒,各颗粒包括氧化铝、二氧化硅和第一结构导向剂,氧化铝、二氧化硅和第一结构导向剂的量以足以形成具有8环孔开口和双六环次级结构单元的沸石的量存在。在第二实施方式中,结构导向剂与二氧化硅的比率小于约0.07。在第三实施方式中,结构导向剂与二氧化硅的比率小于约0.06。在第四实施方式中,结构导向剂和二氧化硅的比率小于约0.04。在第五实施方式中,结构导向剂与前体的比率小于约0.02。

[0009] 在第六实施方式中,第一到第五实施方式可包括下述条件:第一导向剂包含金刚烷基取代的化合物。在第七实施方式中,第一到第六实施方式可包括下述条件:第一导向剂包含金刚烷基铵化合物。在第八实施方式中,第一到第七实施方式可包括下述条件:其中第一结构导向剂包含三甲基金刚烷基铵阳离子。

[0010] 在第九实施方式中,第一到第八实施方式可包括下述条件:胶体溶液在室温下能稳定至少30天。

[0011] 在第十实施方式中,第一到第九实施方式可包括下述条件:胶体溶液具有小于12或11的pH值。在第十一实施方式中,第一到第十实施方式可包括下述条件:胶体颗粒具有10至1000的SiO₂与Al₂O₃的摩尔比。在第十二实施方式中,第一到第十一实施方式可包括下述条件:胶体颗粒具有20至40的SiO₂与Al₂O₃的摩尔比。

[0012] 在第十三实施方式中,第一到第十二实施方式可包括下述条件:胶体溶液包含选自铁、铜、铈、钴、铂或其组合的额外的金属。在第十四实施方式中,第一到第十三实施方式可包括第二结构导向剂。在第十五实施方式中,第十四实施方式可包括下述条件:第二结构导向剂包含苄基取代的化合物。在第十六实施方式中,第十三到第十四实施方式可包括下述条件:第二结构导向剂包含苄基三甲基铵阳离子。在第十七实施方式中,第十三到十五实施方式可包括下述条件:第二导向剂包含基于1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷的季盐阳离子。

[0013] 在第十八实施方式中,第一到第十七实施方式可包括下述条件:沸石具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV的结构类型。在第十九实施方式中,第一到第十八实施方式可包括下述条件:沸石具有CHA结构类型。

[0014] 在第二十实施方式中,第一到第十九实施方式可包括下述条件:胶体颗粒具有小于大约100nm的平均粒度。在第二十一实施方式中,第一到第二十实施方式可包括下述条件:胶体颗粒具有大约10nm至50nm范围的平均粒度。在第二十二实施方式中,第一到第二十一实施方式可包括下述条件:胶体颗粒具有小于大约100nm的粒度D₉₀。在第二十三实施方式中,第一到第二十二实施方式可包括下述条件:胶体颗粒具有大约70nm到100nm的粒度D₉₀。

[0015] 本发明的第二十四实施方式涉及制备具有8环孔开口和双六环次级结构单元的沸石的方法,该方法包括提供包含氧化铝、二氧化硅和第一结构导向剂的胶体颗粒的溶液,和

进行结晶过程,所述胶体溶液具有第一pH值,所述结晶过程包括任选地调节胶体溶液的pH值且水热处理胶体溶液以形成沸石。在第二十五实施方式中,可以改变第二十四实施方式,使得胶体溶液在第一反应容器中形成,并且在形成胶体溶液之后结晶过程进行最多达6个月。在第二十六实施方式中,可以改变第二十四和第二十五实施方式,以使结晶过程在第二反应容器中进行。在第二十七实施方式中,可以改变第二十四到二十六实施方式,使得在结晶过程之前,胶体溶液具有小于大约11或12的pH。在第二十八实施方式中,可以改变第二十四到二十七实施方式,以使水热处理胶体溶液包括将胶体溶液加热到超过100°C的温度。在第二十九实施方式中,可以改变第二十四到二十八实施方式,以使水热处理胶体溶液包括在大约140°C到大约180°C的温度、在大约25到200psi的压力下加热溶液。在第三十实施方式中,可以改变第二十四到二十九实施方式,以使沸石具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV的结构类型。在第三十一实施方式中,可以改变第二十四到三十实施方式,以使沸石具有CHA结构类型。在第三十二实施方式中,可以改变第二十四到三十一实施方式,以使溶胶颗粒具有20到40的SiO₂与Al₂O₃摩尔比。在第三十三实施方式中,可以改变第二十四到三十二实施方式,以使胶体溶液包含选自铁、铜、铈、钴、铂和它们的组合的额外的金属。

[0016] 第三十四实施方式包括制备硅铝酸盐沸石的方法,所述硅铝酸盐沸石具有8环孔开口和双六环次级结构单元,该方法包括提供包含胶体颗粒的胶体溶液并水热处理所述胶体溶液以形成沸石,所述胶体颗粒包括氧化铝、二氧化硅和第一结构导向剂,其中结构导向剂与二氧化硅的比率小于大约0.07。在第三十五实施方式中,可以改变第三十四实施方式,以使沸石具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV的结构类型。在第三十六实施方式中,可以改变第三十四到三十五实施方式,以使沸石具有CHA结构类型。在第三十七实施方式中,可以改变第三十四到三十六实施方式,以使胶体颗粒具有20至40的SiO₂与Al₂O₃的摩尔比。在第三十八实施方式中,可以改变第三十四到三十七实施方式,以使胶体溶液包含选自铁、铜、铈、钴、铂和它们的组合的额外的金属。

[0017] 第三十九实施方式涉及通过第一到第三十八实施方式中的任何方法制得的沸石。在第四十实施方式中,第三十九实施方式包括下述条件:沸石具有直径小于100nm的初级晶体。在第四十一实施方式中,沸石具有直径小于50nm的初级晶体。

[0018] 第四十二实施方式涉及催化剂,其由通过第一到第二十三实施方式的任一项获得的前体制得。第四十三实施方式涉及催化剂,其由包括第二十四到三十三实施方式的方法的沸石制得。第四十四实施方式涉及沸石,其由第三十四到三十八实施方式的方法制得。

[0019] 实施方式45涉及NO_x的选择性催化还原的方法,包括使含NO_x的气体与实施方式42的催化剂接触。实施方式46涉及NO_x的选择性催化还原的方法,包括使含NO_x的气体与实施方式43的催化剂接触。实施方式47涉及NO_x的选择性催化还原的方法,包括使含NO_x的气体与实施方式44的催化剂接触。实施方式48涉及将甲醇转化为烯烃(MTO)的方法,包括使甲醇与实施方式42的催化剂接触。实施方式49涉及将甲醇转化为烯烃(MTO)的方法,包括使甲醇与实施方式43的催化剂接触。

[0020] 实施方式50涉及将甲醇转化为烯烃(MTO)的方法,包括使甲醇与实施方式44的催化剂接触。

[0021] 实施方式51涉及第一到第二十四实施方式的改变,其中所述沸石具有在77-50ppm

的频率位移范围的、半高全宽为100到2000Hz的铝-27核磁共振(NMR)峰。

[0022] 附图简述

[0023] 图1显示了由实施例7(图谱标记(b))和实施例8(图谱标记(a))制备的样品的NMR图谱。

[0024] 发明详述

[0025] 在描述本发明的数个示范性实施方式之前,应当理解本发明不限于下述说明所描述的解釋或工艺步骤的细节。本发明能够具有其他的实施方式并且能够以多种方式实践或实施。

[0026] 本发明的实施方式涉及沸石、它们的制备方法、包含沸石的催化剂、废气系统、和使用所述沸石减少出自废气的污染物的方法。具体的实施方式涉及具有8环孔开口和双六环次级结构单元的沸石,例如,具有如下结构类型的沸石:AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV。根据一种或多种实施方式,可以理解,通过按照它们结构类型限定沸石,实际上包括了所述结构类型、以及任何及所有具有相同结构类型的同型框架材料,例如SAPO、ALPO和MeAPO。在更具体的实施方式中,在提到硅铝酸盐沸石结构类型时将材料限制为不包括在框架中被取代的磷或其它金属的沸石。当然,硅铝酸盐沸石之后可以与一种或多种助催化剂金属(例如铁、铜、钴、镍、铈或铂族金属)进行离子交换。然而,为了清楚起见,本文所使用的“硅铝酸盐沸石”不包括磷铝酸盐材料,例如SAPO、ALPO和MeAPO材料,而更宽泛的词“沸石”包括硅铝酸盐和磷铝酸盐。

[0027] 一般而言,基于菱沸石硅铝酸盐沸石的SCR催化剂应当表现出与通过多步合成(铜交换到 NH_4^+ -菱沸石内)获得的现有技术催化剂相当的 NO_x 转化活性。通常,催化剂应当表现出良好的低温 NO_x 转化活性(在200℃下 NO_x 转化率大于50%)和良好的高温 NO_x 转化活性(在450℃下 NO_x 转化率大于70%)。 NO_x 活性是在稳态条件下、在最大的 NH_3 -滑移条件、在500ppm NO 、500ppm NH_3 、10% O_2 、5% H_2O 、余量的 N_2 的气体混合物中、在80000 h^{-1} 的体积空速下测量的。

[0028] 在说明书和所附权利要求书中,术语“菱沸石的 Na^+ -形式”是指不经过任何离子交换的该沸石的煅烧形式。在这种形式中,沸石通常包含在交换位点的 Na^+ 和 H^+ 阳离子的混合物。被 Na^+ 阳离子占据的位点的比例根据具体的分子筛批次和配方而变化。

[0029] 分子筛可以是沸石型的(分子筛)或是非沸石型的,沸石型和非沸石型分子筛可以为菱沸石晶体结构,它也被国际沸石协会称为CHA结构。沸石型菱沸石包括具有近似分子式 $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (例如水合硅酸铝钙)的沸石组的天然生成的网硅酸盐矿物。沸石型菱沸石的三种合成形式被D.W.Breck在由John Wiley & Sons于1973年出版的“沸石分子筛”中公开,该文经引用并入本文。由Breck公开的这三种合成形式是沸石K-G,公开在J.Chem.Soc.,第2822页(1956),Barrer等;沸石D,公开在英国专利No.868846(1961);和沸石R,公开在美国专利No.3030181的专利中,它们经引用并入本文。沸石型菱沸石的另一个合成结构(SSZ-13)的合成公开在美国专利No.4544538中,其经引用并入本文。具有菱沸石晶体结构的非沸石型分子筛(硅铝磷酸盐34,SAPO-34)的合成形式的合成描述于美国专利No.4440871和7264789中,其经引用并入本文。制备另一种具有菱沸石结构的合成的非沸石型分子筛SAPO-44的方法描述美国专利No.6162415,其经引用并入本文。

[0030] 在具体实施方式中,具有CHA结构的含铜分子筛包括所有的硅铝酸盐、硅硼酸盐、硅镓酸盐、MeAPSO和MeAPO组成。这些包括但不限于SSZ-13、SSZ-62、天然菱沸石、沸石K-G、

Linde D、Linde R、LZ-218、LZ-235、LZ-236ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47、ZYT-6、CuSAPO-34、CuSAPO-44、和CuSAPO-47。然而,在具体实施方式中,所述材料会具有硅铝酸盐组成,例如SSZ-13和SSZ-62,不包括硅硼酸盐、硅镓酸盐、MeAPSO、SAPO和MeAPO组成。

[0031] CHA-型沸石的传统沸石合成。

[0032] 在可被称为具有CHA结构的碱金属(例如 Na^+ 或 K^+)-沸石的传统合成方式中,将二氧化硅源、氧化铝源和结构导向剂在碱性水性条件下混合。典型的二氧化硅源包括多种类型的热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、和胶体二氧化硅及硅醇盐。典型的氧化铝源包括勃姆石、假勃姆石、氢氧化铝、铝盐(例如硫酸铝或铝酸钠)及铝醇盐。通常将氢氧化钠添加到反应混合物中。该合成的典型的结构导向剂是金刚烷基三甲基氢氧化铵,但其它胺和/或季铵盐也可以被代替或添加到后面的导向剂中。将反应混合物在压力容器中加热并搅拌,产生结晶SSZ-13产物。典型的反应温度在100和200℃的范围内,在具体实施方式中为135和170℃之间。具体反应时间在1hr和30天之间,在具体实施方式中,在10小时和3天之间。

[0033] 在反应的末尾,任选地,将pH值调节到6和10之间,在具体实施方式中调节到7和7.5之间,将产品过滤和用水洗涤。任何酸都可以用于pH值的调节,在具体实施方式中使用了硝酸。或者,可以将产品离心。可以使用有机添加剂来帮助固体产品的处理和分离。喷雾干燥是在产品的加工中可选的步骤。将固体产品在空气或氮气中热处理。或者,可以以多种顺序进行各气体处理,或者可以利用气体混合物。典型的煅烧温度在400℃到850℃的范围内。

[0034] 任选地, NH_4 -交换以形成 NH_4 -菱沸石:

[0035] 任选地,对获得的碱金属沸石进行 NH_4 -交换以形成 NH_4 -菱沸石。 NH_4 -离子交换可以根据现有技术中已知的各种技术来实施,例如Bleken, F., Bjorgen, M., Palumbo, I., Bordiga, S., Svelle, S., Lillerud, K.-P.; 和Olsbye, U., Topics in Catalysis 52, (2009), 218-228。

[0036] 根据本发明的实施方式CHA-型沸石的合成

[0037] 根据一种或多种实施方式,提供了合成CHA-型沸石、特别是CHA-型硅铝酸盐沸石(例如SSZ-13和SSZ-62)的改进的方法。已发现,通过把被称作定制胶体法用于沸石合成,使用的结构导向剂的量相对于每kg在合成过程中获得的沸石产物可显著降低。可以认识到,任何原材料的成本(例如昂贵的结构导向剂的量)的下降都对这种材料的整体生产成本具有重要的积极影响。定制胶体法使用“定制的胶体”来生产沸石,且该定制的胶体包含预定量的二氧化硅、氧化铝和结构导向剂来制备沸石。另一个好处是使用正常的模板但获得了优选的沸石性质,例如改进的结晶度、结晶尺寸和形态。

[0038] 在一种或多种实施方式中,“胶体”和其他类似术语,包括“胶态”,“溶胶”等,是指具有分散相和连续相的两相系统。本发明的胶体具有分散在或悬浮在连续的、或基本上连续的液相(典型的是水溶液)中的固相。因此,术语“胶体”包括这两个相,而“胶体颗粒,”或“颗粒”是指分散相或固相。在具体实施方式中,“胶体”和“胶态的”是指具有小于约500nm的平均粒度(D50)的颗粒的悬浮液,特别是平均粒度小于约250nm、和更特别是平均粒度少于约100nm的颗粒。在更特别的实施方式中,胶体颗粒的D50小于约100nm,更特别的是小于约50nm,在最特别的实施方式中在约10nm到50nm的范围内。在其他特别的实施方式中,胶体颗粒的D90小于约150nm,例如在70nm到100nm范围内。本文使用的D90是指颗粒的90%的粒度,

这是通过光散射技术测量的,例如,动态光散射(DLS),更特别的是使用获自Malvern Instruments的Malvern Zetasizer。

[0039] 在一种或多种实施方式中,“稳定的”意思是存在胶体的固相,其分散在整个介质中,在该整个pH范围内是稳定的,基本上没有沉淀。在具体实施方式中,“稳定的”可以指下述胶体分子筛或沸石前体:对于一定的时间,例如至少约1天、1周、1个月、2个月、3个月、6个月、1年或更长,胶体溶液得以保持,没有任何显著的沉淀或胶凝。

[0040] 在具体实施方式中,沸石基本上包括氧化铝和二氧化硅,且二氧化硅与氧化铝的比率在大约1到1000的范围内,在具体实施方式中从1到500,在更特别的实施方式中从10到300,10到200,10到100,10到90,10到80,10到70,10到60,10到50,10到40,10到35和10到30,这些在本发明的保护范围内。在具体的实施方式中,沸石为SSZ-13和/或SSZ-62。

[0041] 因而,本发明的一个方面涉及包含胶体颗粒的沸石前体,各颗粒包含氧化铝、二氧化硅和第一结构导向剂,氧化铝、二氧化硅和第一结构导向剂的量以足以形成具有CHA晶体结构的沸石的量存在。如上所述,CHA-型沸石的传统合成路径包括大量的结构导向剂,使得结构导向剂与二氧化硅的比率超过0.10、0.15和/或0.20。根据本发明的一个或多个实施方式,包含胶体颗粒(含有氧化铝源、二氧化硅源和第一结构导向剂)的沸石前体包含下述量的第一导向剂:该量使得第一结构导向剂与二氧化硅的比率小于大约0.20,0.19,0.18,0.17,0.16,0.15,0.14,0.13,0.12,0.11,0.10,0.09,0.08,0.07,0.06,0.05,0.04,0.03,0.02或更低。

[0042] 第一结构导向剂可以是金刚烷基取代的化合物,例如,金刚烷基铵化合物,例如N,N-金刚烷基铵化合物,特别是金刚烷基三甲基铵阳离子。

[0043] 还可以包括第二结构导向剂。取代的苄基化合物可以用于此目的。一个具体的实例是苄基三甲基铵阳离子。胶体中有机物的量可对应于约0.01到0.1的R1/SiO₂比率及约0.01到0.1的R2/SiO₂的比率。

[0044] 根据一个或多个实施方式,包含模板的胶体前体有如下属性:

[0045] 二氧化硅与氧化铝(SiO₂/Al₂O₃)的比率在所需范围内。在具体实施方式中,有利的是20到40的范围,例如约30。

[0046] 有利的固体含量(其定义为二氧化硅加上氧化铝的总重量相对于胶体溶液的总重量)为大约5%到40%,例如20%。

[0047] 有机模板(R)可以是金刚烷基三甲基铵阳离子。然而,其他选择,例如权利要求中公开的那些,也是有利的。

[0048] 胶体中的有机物的量对应于约0.04到0.08、例如0.055的R/SiO₂比。

[0049] 胶体前体的制备可依照B.T.Holland, Transformation of mostly amorphous mesoscopic aluminosilicate colloids into high surface area mesoporous ZSM-5, Microporous and Mesoporous Materials 89(2006)291-299和美国专利公开No.US2005/0234136及美国专利申请公开No.US2010/0104500描述的技术完成。

[0050] 可以存在其它阳离子,例如钠和铵阳离子,这将从实施例1看出。

[0051] 金属的离子交换

[0052] 在具体实施方式中,将促进氮的氧化物的SCR的合适金属离子交换到沸石材料中。合适的金属包括,但不限于铜、铁、钴、镍、铈、铂、钯、铑和其组合物。在具体实施方式中,铜

被离子交换到沸石中。金属可以在沸石制备之后交换。根据一个或多个实施方式,至少一部分金属可被包含在定制的硅胶中,使得所述定制的硅胶包含结构导向剂、二氧化硅源、和氧化铝源、和金属离子(例如铜)源。金属可以与沸石以不同于离子交换的方式结合。

[0053] 铜交换到碱金属或 NH_4 -菱沸石中,以形成金属-菱沸石。

[0054] 在具体实施方式中,铜被离子交换到碱金属或 NH_4 -菱沸石中以形成Cu-菱沸石。当使用乙酸铜时,用于铜离子交换的液态铜溶液中的铜浓度在具体实施方式中在大约0.01到大约0.4摩尔的范围内,更特别地在约0.05到约0.3摩尔的范围内,更特别地在约0.1到约0.25摩尔的范围内,更特别地在约0.125到约0.25摩尔的范围内,更特别地在约0.15到0.225摩尔范围内,和更特别地从约0.2的范围。

[0055] 根据本发明的一个实施方式,本发明的分子筛材料(其可以为沸石型材料或非沸石型材料)用于催化过程中,例如,作为催化剂和/或催化剂载体,更特别地作为催化剂。通常,本发明的分子筛材料可在任何可想到的催化过程中用作催化剂和/或催化剂载体,其中过程涉及至少一种有机化合物的转化,更特别是包含至少一个碳-碳和/或碳-氧和/或碳-氮键的有机化合物的转化,更特别是包含至少一个碳-碳和/或碳-氧键的有机化合物的转化,更特别是包含至少一个碳-碳键的有机化合物的转化。在本发明特别具体的实施方式中,分子筛材料在甲醇转化烯烃(MTO)的反应、乙烯转化为丙烯(ETP)的反应、以及甲醇和乙醇的共反应(CME)的任何一个或多个中用作催化剂和/或催化剂载体。这些过程包括使化合物与本发明实施方式的催化剂接触。

[0056] 根据本发明的一个更具体的实施方式中,本发明的分子筛材料用于下述催化过程:该催化过程涉及至少一种含有至少一个氮-氧键的化合物的转化。根据本发明的一个或多个实施方式,分子筛材料在用于氮氧化物 NO_x 的选择性还原、用于 NH_3 的氧化、特别是用于柴油机系统中 NH_3 滑流的氧化、用于 N_2O 的分解的选择性催化还原(SCR)过程中用作催化剂和/或催化剂载体。术语氮氧化物 NO_x 在本发明中是指氮的氧化物,特别是氧化二氮(N_2O),一氧化氮(NO),三氧化二氮(N_2O_3),二氧化氮(NO_2),四氧化二氮(N_2O_4),五氧化二氮(N_2O_5),三氧化氮(NO_3)。根据本发明特别具体的实施方式,用于涉及至少一种包含至少一个氮-氧键的化合物的催化过程的分子筛材料包含Cu和/或Fe,更特别是Cu。该过程可通过使化合物与根据本发明的一个实施方式的催化剂接触来完成。

[0057] 因此,本发明还涉及选择性还原氮氧化物 NO_x 的方法,其中使包含 NO_x 的料流与包含本发明分子筛材料的催化剂在合适的还原条件下接触;还涉及氧化 NH_3 、特别是柴油机系统中的 NH_3 滑流的方法,其中使包含 NH_3 的料流与根据本发明的具有CHA-型骨架结构的分子筛材料的催化剂在合适的氧化条件下接触;还涉及 N_2O 的分解方法,其中使包含 N_2O 的料流与包含分子筛材料的催化剂在合适的分解条件下接触;还涉及控制在先进排放系统(例如均匀进料压缩点火(HCCI)发动机)中的排放的方法,其中使排放物流与包含分子筛材料的催化剂在合适的条件下接触;还涉及流体催化裂化FCC过程,其中分子筛材料被用作添加剂;还涉及转化有机化合物的方法,其中使所述化合物与含有分子筛材料的催化剂在合适的转化条件下接触;还涉及“固的定源”过程,其中使用包含分子筛材料的催化剂。

[0058] 因此,本发明的实施方式也涉及选择性还原氮氧化物 NO_x 的方法,其中使包含氮氧化物 NO_x 、特别是还包含氨和/或尿素的气流与本发明的分子筛材料、或根据本发明可获得的或已经获得的分子筛材料接触,例如,所述分子筛材料为模制的催化剂形式,特别是其中

分子筛材料沉积在合适的耐火载体上、更特别是在“蜂窝”载体上的模制催化剂。

[0059] 使用包含根据本发明实施方式可获得或已经获得的分子筛材料的催化剂而还原的氮氧化物可以通过任何过程获得,例如,作为废气流获得。其中可以提到在制备己二酸、硝酸、羟胺衍生物、己内酰胺、乙二醛、甲基-乙二醛、乙醛酸的过程中、或在燃烧含氮材料的过程中获得的废气流。

[0060] 在具体实施方式中,所述分子筛材料或根据本发明实施方式可获得的或已获得的分子筛材料被用作模制的催化剂,更特别是如下所述的模制的催化剂:其中分子筛材料沉积在合适的耐火载体上,更特别是在“蜂窝”载体上,用于氮氧化物 NO_x 的选择性还原,例如氮氧化物的选择性催化还原。特别地,其中根据本发明实施方式的分子筛材料被用作催化活性材料的氮氧化物的选择还原在氨或尿素的存在下实施。尽管氨是选择用于固定式动力装置的还原剂,但尿素是选择用于移动SCR系统的还原剂。典型地,SCR系统被整合在发动机和车辆设计中;同样典型地,其包含下述主要成部件:包含本发明实施方式的分子筛材料的SCR催化剂;尿素储罐;尿素泵;尿素计量系统;尿素喷射器/喷嘴;和各自的控制单元。

[0061] 更具体的实施方式涉及催化剂的用途,所述催化剂包含本发明分子筛材料或根据本发明方法可得的或已获得的分子筛材料,用于从内燃机、特别是柴油机(其运行在空气超过化学计量燃烧所需的量的燃烧条件下,即以贫燃运行模式运行)的废气中除去氮氧化物 NO_x 。

[0062] 因此,本发明的实施方式还涉及从内燃机、特别是柴油机(其运行在空气超过化学计量燃烧所需的量的燃烧条件下,即以贫燃运行模式运行)的废气中除去氮氧化物 NO_x 的方法,其中包含本发明的分子筛材料或根据本发明可得的或已获得的分子筛材料的催化剂被用作催化活性材料。

[0063] 因此,本发明的实施方式涉及本发明分子筛材料的用途,特别是在催化领域和/或在废气处理中的用途,其中所述废气处理包括工业和汽车废气处理。在这些或其它应用中,本发明的分子筛材料例如被用作分子筛、催化剂、和/或催化剂载体。

[0064] 此外,根据本发明的实施方式,分子筛材料用作有机化合物的分子阱。通常,任何类型的有机化合物都可以捕获在分子筛材料中,其中在具体实施方式中,化合物被可逆地捕获,以使其可能在后来从分子筛材料中释放,特别是其中有机化合物通过温度的增加和/或压力的下降而被释放,特别是在未转化的情况下。此外,在具体的实施方式中,分子筛材料被用来捕获下述有机化合物:其尺寸使得它们可以穿透分子结构的微孔系统。根据本发明进一步的实施方式,被捕获的化合物在至少部分地转化为其化学衍生物和/或分解产物、特别是其热分解产物的情况下被释放。

[0065] 因此,本发明的实施方式还涉及本发明实施方式的和具体实施方式的分子筛材料的用途,用作分子筛、催化剂、催化剂载体,和/或用作吸附剂,其中分子筛材料被特别用作化合物的分子阱、用作催化剂和/或用作催化剂载体。

[0066] 实施例

[0067] 实施例1-制备用于沸石合成的胶体前体

[0068] 使用以足以形成具有CHA晶体结构的沸石的量存在的二氧化硅源、氧化铝源和第一结构导向剂,合成具有预定的二氧化硅与氧化铝的比率和预定的结构导向剂与二氧化硅的比率的胶体前体。合适的二氧化硅源包括硅酸。合适的氧化铝源包括水合氯化铝、六水合

氯化铝、以及其它合适的铝源。合适的用于形成具有CHA结构的沸石的第一结构导向剂的例子是金刚烷基取代的化合物,例如金刚烷基铵化合物,例如N,N,N-金刚烷基铵化合物,特别是三甲基金刚烷基氢氧化铵。然后向反应容器加入合适量的氧化铝和二氧化硅源及结构导向剂,以提供所需的二氧化硅与氧化铝比率和结构导向剂与二氧化硅的比率。水的量可以变化,以提供可接受的固体含量。添加到反应器中的顺序可以改变,但通常理想的是在大约75-120℃的范围内加热,例如90-95℃。

[0069] 任选地,可以与第一结构导向剂一起使用第二结构导向剂,以减少第一结构导向剂在本发明一个或多个实施方式的沸石合成中的使用量。合适的例子包括基于1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷的苄基三甲基铵阳离子和季盐阳离子,以及其它金刚烷基取代的季盐阳离子。

[0070] 任选地,可以在胶体中或之后添加多价阳离子形式的助催化剂金属,例如,来自过渡金属系列或稀土金属系列的金属,包括但不限于铁、铜、铈、钴、铂。二氧化硅和氧化铝的具体量可以变化,以提供合成所需的最终沸石产物的所需硅铝比。下面提供的具体量是示例性的、非限制性的。二氧化硅与氧化铝的比率在10到1000的范围内,在具体实施方式中为10到500,在更具体的实施方式中为10到300、10到200、10到100、10到90、10到80、10到70、10到60、15到50、20到40、25到35,这些都在本发明的保护范围内。

[0071] 二氧化硅源:

[0072] 二氧化硅的源是硅酸,硅酸是通过使在57.37克DI水中含有25.00克硅酸钠的溶液穿过含阳离子交换树脂Dowex650C(H⁺)的柱来制备。对于100克稀硅酸钠溶液,使用大约40mL的树脂。

[0073] 氧化铝源:

[0074] 0.75克50%的水合氯化铝被用作铝源。

[0075] 反应:

[0076] 将水合氯化铝溶液直接添加到40g的8%硅酸溶液中。向带有机机械搅拌器和回流冷凝器的五口反应容器加入59.72克1.03%的三甲基金刚烷基氢氧化铵溶液,并加热至90℃。经1.25小时向其中添加硅酸/水合氯化铝溶液。得到澄清的溶液,在回流下将其加热30h。任选地,可以将所述模板溶液和所述硅酸/水合氯化铝溶液添加到碱性溶液(例如稀NaOH)中。

[0077] 实施例2-5

[0078] 对于实施例2-5中,包含模板的胶体前体具有如下属性:

[0079] 二氧化硅与氧化铝(SiO₂/Al₂O₃)的比率约为30(较宽的范围20到40是相关的)

[0080] 固体含量为约20%,其定义为二氧化硅加氧化铝的总重量相对于胶体溶液总重量的比率。

[0081] 有机模板(R)为金刚烷基三甲基铵阳离子。

[0082] 胶体中有机物的量对应于约0.055的R/SiO₂比。

[0083] 由实施例1能够理解其它阳离子(例如钠和铵阳离子)也可以存在。

[0084] 实施例2

[0085] 将63g包含胶体模板的前体与63g去离子水混合。向所述混合物中添加0.25g 10%的NaOH溶液。最终溶液具有10.9的pH值。将胶体溶液引入到300mL搅拌的高压釜中。将高压釜密封,然后将搅拌速率设定为250rpm。反应在170℃进行40小时。在实验的末尾,使高压釜

冷却。将产品过滤并完全洗涤。固体产物的XRD被确认为具有CHA沸石结构。煅烧的产物具有 $423\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。扫描电子显微镜(SEM,使用约5.0KV的电子束和最高达50,000的放大率)图像显示非常小的均匀的初级晶体(直径通常在40到50nm的范围),其形成颗粒(直径通常在2到 $5\mu\text{m}$ 的范围),颗粒形成更大的聚集颗粒(直径通常在10到 $50\mu\text{m}$ 的范围)。

[0086] 实施例3

[0087] 将69.6g包含模板的胶体与69.6g去离子水混合。向所述混合物中添加0.55g 10%的NaOH溶液。最终溶液具有10.59的pH值。将胶体溶液引入到300mL搅拌的高压釜中。将高压釜密封,然后将搅拌速率设定为250rpm。反应在170℃进行40小时。在实验的末尾,使高压釜冷却。将产品过滤并完全洗涤。固体产物的XRD被确认为具有CHA沸石结构。煅烧的产物具有 $446\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。扫描电子显微镜(SEM,使用约5.0KV的电子束和最高达50,000的放大率)图像显示非常小的初级晶体(直径通常在40到50nm的范围),初级晶体形成颗粒(直径通常在2到 $5\mu\text{m}$ 的范围),颗粒形成更大的聚集颗粒(直径通常在10到 $50\mu\text{m}$ 的范围)。

[0088] 实施例4

[0089] 将63g包含模板的胶体与63g去离子水混合。向所述混合物中添加0.55g 10%的NaOH溶液。最终溶液具有10.8的pH值。将胶体溶液引入到300mL搅拌的高压釜中。将高压釜密封,然后将搅拌速率设定为250rpm。反应在170℃进行40小时。在实验的末尾,使高压釜冷却。将产品过滤并完全洗涤。固体产物的XRD被确认为具有CHA沸石结构。煅烧产物具有 $420\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。

[0090] 实施例5

[0091] 将63g包含模板的胶体与63g去离子水混合。向所述混合物中添加0.25g 10%的NaOH溶液。最终溶液具有10.7的pH值。将胶体溶液引入到300mL搅拌的高压釜中。将高压釜密封,然后将搅拌速率设定为250rpm。反应在170℃进行40小时。在实验的末尾,使高压釜冷却。将产品过滤并完全洗涤。固体产物的XRD被确认为具有CHA沸石结构。煅烧产物具有 $394\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。

[0092] 实施例6

[0093] 包含模板的胶体具有如下属性:

[0094] 二氧化硅与氧化铝($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)的比率约为30。

[0095] 固体含量为约20%,其定义为二氧化硅加氧化铝的总重量相对于胶体溶液总重量的比率。

[0096] 有机模板(R1和R2)分别为金刚烷基三甲基铵阳离子和苄基三甲基铵阳离子。

[0097] 胶体中有机物的量对应于约0.04的R1/ SiO_2 比率和约0.04的R2/ SiO_2 比率(对于这些实验,R1/ SiO_2 和R2/ SiO_2 的0.03到0.05的较宽范围是相关的,但甚至更宽的范围也是可以考虑的)。

[0098] 将65g包含模板的胶体与65g去离子水混合。向所述混合物中添加0.55g 10%的NaOH溶液。最终溶液具有11.0的pH值。将胶体溶液引入到300mL搅拌的高压釜中。将高压釜密封,然后将搅拌速率设定为250rpm。反应在170℃进行40小时。在实验的末尾,使高压釜冷却。将产品过滤并完全洗涤。固体产物的XRD被确认为具有CHA沸石结构。

[0099] 实施例7

[0100] 使用核磁共振(NMR)将在实施例2-6中表征的胶体前体进一步表征和分析。

[0101] 在Varian Unity INOVA 400MHz光谱仪上使用Chemagnetics魔角旋转NMR探头实施NMR实验。将凝胶样品(约50微升)装入防漏的4毫米氧化锆转子。通常,通过在静态条件下使用1毫秒的脉冲宽度和1-5秒的弛豫延迟而获得2048扫描。将硝酸铝水溶液(1摩尔)设置为0ppm,用作为参考。

[0102] 作为背景参考,从文献中可知硅铝酸盐溶液的铝-27NMR图谱可在如下频率移动范围显示五个共振:80-78,77-73,72-67,66-62和61-51ppm,它们分别归于 q^0 、 q^1 、 q^2 、 q^3 和 q^4 ,其中 q 代表四面体 AlO_4 环境,上标代表硅氧烷桥的数目。参见,例如J.W.Akitt,W.Gessner,Aluminium-27Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Highly Alkaline Aluminate Solutions.J.Chem.Soc.Dalton Trans.,1984,147-148;R.K.Harris,J.Parkinson,A.Samadi-Maybodi,W.Smith,“Exchange Reactions in Aluminosilicate Solutions”,Chem.Commun.1996,593-594;和E.A.Eilertsen,M.Haouas,A.B.Pinar,N.D.Hould,R.F.Lobo,K.P.Lillerud,F.Taulelle,“NMR and SAXS Analysis of Connectivity of Aluminum and Silicon Atoms in the Clear Sol Precursor of SSZ-13Zeolite”,Chem.Mater.2012,24,571-578。

[0103] 分析了本发明代表性的胶体沸石前体,其具有由二氧化硅、氧化铝和金刚烷基三甲基铵阳离子组成的胶体颗粒。

[0104] 对比例8——NMR分析

[0105] 通过混合下述成分制备传统沸石合成方法的代表性前体:

[0106] 12.6g50%NaOH

[0107] 58.52g去离子水

[0108] 20.16g异丙醇铝

[0109] 97.68g金刚烷基三甲基氢氧化铵(20.5%溶液)

[0110] 237.6g AS-40胶体二氧化硅

[0111] 根据实施例7进行NMR分析。

[0112] 实施例9——NRM数据

[0113] 图1比较了实施例7的胶体前体和实施例8的传统硅铝酸盐前体的代表性NMR图谱。传统硅铝酸盐前体中78.2ppm的频移归于 q^0 类,而胶体前体的51的频移归于 q^4 类。在NMR时间标尺上较快的分子再取向给出了窄的共振(半高全宽=200±5Hz),并与单一 q^0 归属(有可能是通过 Na^+ 电荷补偿的 $Al(OH)_4^-$ 和模板阳离子)相吻合。增大的线宽(半高全宽=1390±30Hz)表明较慢的分子运动和/或在较大实体(例如 q^4 类,例如 $Al-(OSiO_3)_4$)的电场梯度中的增加。接近0ppm的小峰(<0.5%)归于在 AlO_6 环境中的铝。

[0114] 实施例10

[0115] 包含模板的胶体具有如下属性:

[0116] 二氧化硅与氧化铝(SiO_2/Al_2O_3)的比率为25.39。

[0117] 固体含量为约22.62%,其定义为二氧化硅加氧化铝的总重量相对于胶体溶液总重量的比率。

[0118] 有机模板(R)为金刚烷基三甲基铵阳离子。

[0119] 胶体中有机物的量对应于约0.055的R/ SiO_2 比率。

[0120] 将638g包含模板的胶体与638g去离子水混合。最终溶液具有10.6的pH值。将胶体

溶液引入到2L搅拌的高压釜中。将高压釜密封,然后将搅拌速率设定为250rpm。反应在170℃进行40小时。在实验的末尾,使高压釜冷却。将产品过滤并完全洗涤。固体产物的XRD被确认为具有CHA沸石结构。产物具有 $488\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。

[0121] 在说明书全文中提到“一个实施方式”、“某些实施方式”、“一个或多个实施方式”或“实施方式”时,是指与所述实施方式相关地描述的特征、结构、材料、或特性包括在本发明的至少一个实施方式中。因此,当在说明书全文的不同地方出现“在一个或多个实施方式中”、“在某些实施例中”、“在一个实施方式中”或“在实施方式中”时,这并不必然地指本发明相同的实施方式。另外,特征、结构、材料或特性可以以合适的方式结合到一个或多个实施方式中。

[0122] 尽管已经参考特别的实施方式描述了本发明,但能够理解的是这些实施方式主要是本发明的示例性的原理和应用。对于本领域技术人员来说,显然地,可以对本发明的方法和设备做出的各种修改和变化而不偏离本发明的实质和保护范围。因此,本发明包括在所附权利要求和它们等同物的保护范围内的修改和变化。

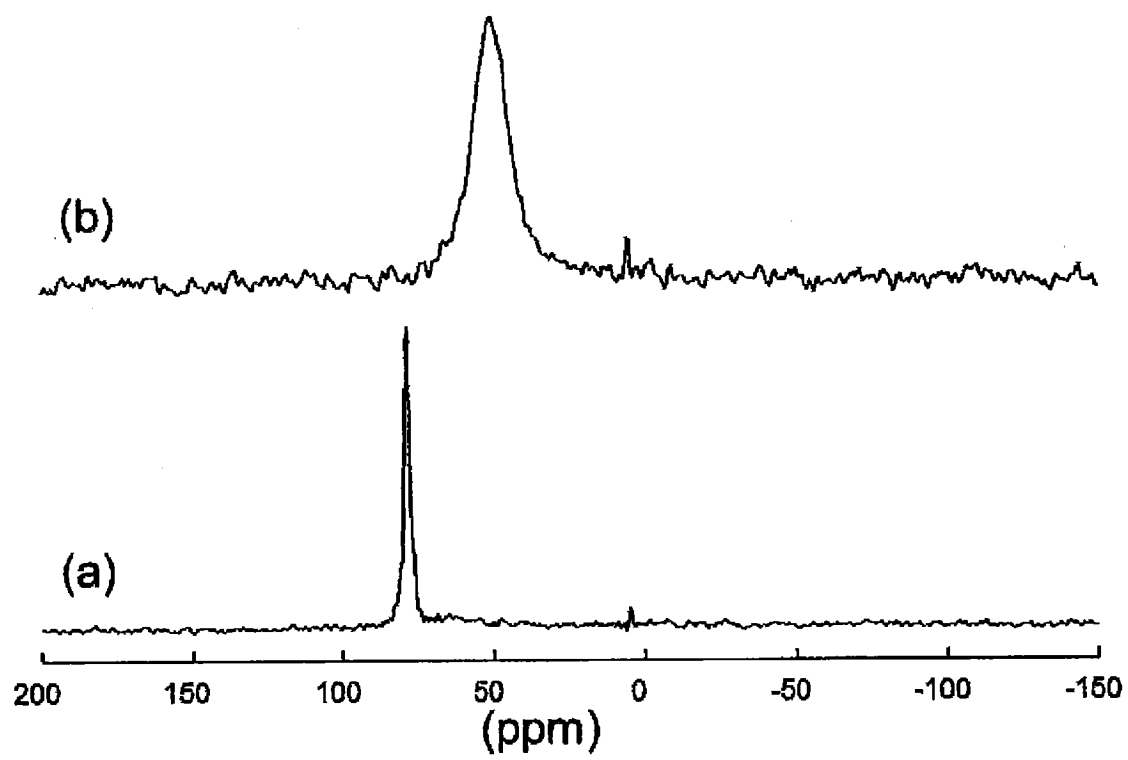


图1