



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112939011 B

(45) 授权公告日 2025.02.11

(21) 申请号 202110107855.4

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

(22) 申请日 2014.10.31

有限公司 11038

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 王刚

申请公布号 CN 112939011 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2021.06.11

C01B 39/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

61/898,155 2013.10.31 US

CN 101326007 A, 2008.12.17

61/907,615 2013.11.22 US

US 5958370 A, 1999.09.28

WO 2009117186 A1, 2009.09.24

(62) 分案原申请数据

审查员 龙华

201410601423.9 2014.10.31

(73) 专利权人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 S·杨 J·L·卡希 D·朗

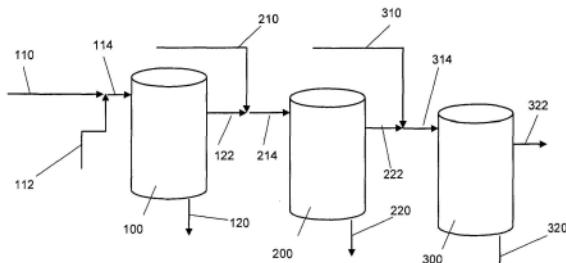
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

AEI沸石合成

(57) 摘要

提供了一种合成AEI沸石的新方法，其得到按二氧化硅和结构导向剂计的高总相对产率。



1. 活化涂层，其包含平均长径比 (L/D) 小于或等于3并且平均结晶尺寸是1- 1.5 μm 的铝硅酸盐AEI沸石晶体，并且骨架磷的量小于0.1重量%，其中该铝硅酸盐AEI沸石晶体的二氧化硅与氧化铝之比是10- 35，并且该铝硅酸盐AEI沸石晶体通过使用选自N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓,N,N-二甲基-2-(2-羟乙基)哌啶鎓,N,N-二甲基-2-乙基哌啶鎓和2,2,4,6,6-五甲基-2-氮杂二环[3.2.1]辛烷的结构导向剂获得。

2. 根据权利要求1所述的活化涂层，其中该铝硅酸盐AEI沸石晶体的平均长径比 (L/D) 小于或等于2.0。

3. 根据权利要求1所述的活化涂层，其中该铝硅酸盐AEI沸石晶体的二氧化硅与氧化铝之比是15- 25。

4. 根据权利要求1所述的活化涂层，其中该铝硅酸盐AEI沸石晶体含有一种或多种过渡金属的合成后交换的离子。

5. 根据权利要求4所述的活化涂层，其中该过渡金属包含选自锰、铁、钴、镍及其混合物的至少一种金属。

6. 根据权利要求4所述的活化涂层，其中该一种或多种过渡金属的合成后交换的离子以0.1- 10重量%的量存在。

7. 根据权利要求1所述的活化涂层，其中该铝硅酸盐AEI沸石晶体含有基于该沸石的总重量计0.5-5重量%的合成后交换的铜离子。

AEI沸石合成

[0001] 本申请是基于申请号为201410601423.9、申请日为2014年10月31日、发明名称为“AEI沸石合成”的中国专利申请的分案申请。

发明领域

[0002] 本发明涉及一种合成具有AEI骨架的分子筛的方法。本发明还涉及由该方法生产的独特的分子筛，以及该分子筛作为催化剂的用途。

发明背景

[0003] 沸石是晶体或准晶体铝硅酸盐，由重复的 SiO_4 和 AlO_4 四面体单元构成。这些单元连接在一起形成具有规则的结晶内腔和分子尺寸通道的骨架。已经合成了多种类型的合成沸石，并且每个具有基于其四面体单元的特定排列的独特骨架。通常，各骨架类型被国际沸石协会(IZA)赋予唯一的三字母代码(例如“AEI”)。

[0004] 沸石具有多种工业应用，并且已知某些骨架的沸石例如AEI是用于处理工业应用中的燃烧废气的有效催化剂，所述工业应用包括内燃机、燃气轮机、燃煤发电站等。在一个例子中，废气中的氮氧化物(NO_x)可以通过所谓的选择性催化还原(SCR)方法来控制，由此使废气中的 NO_x 化合物与还原剂在沸石催化剂存在下接触。

[0005] 合成AEI沸石使用结构导向剂(SDA)来生产，其也被称作“模板”或者“模板剂”。SDA典型地是络合有机分子，其引导或导向了沸石骨架的分子形状和图案。通常，SDA充当了模具，在其周围形成沸石晶体。在晶体形成后，将SDA从该晶体内部结构中除去，留下分子的多孔铝硅酸盐笼。

[0006] 在典型的合成技术中，固体沸石晶体从反应混合物中沉淀出来，所述反应混合物包含骨架反应物(例如二氧化硅源和氧化铝源)、氢氧根离子源(例如NaOH)和SDA。这种合成技术通常需要几天(取决于例如结晶温度的因素)来实现期望的结晶。当结晶完成时，过滤出含有沸石晶体的固体沉淀物，并且丢弃其余的母液。该丢弃的母液包含未使用的SDA，其经常由于苛刻的反应条件而降解。

[0007] 用于AEI沸石合成的已知SDA相对昂贵，并且构成了沸石制造成本的主要部分。另外，用于合成沸石AEI的常规方法在二氧化硅(所述反应混合物的关键组分)上具有相对差的产率，其也影响制造成本。因此，令人期望的是降低该合成方法的成本，优选通过对环境影响较小的手段。本发明尤其满足这种需求。

发明内容

[0008] 申请人已经发现了某些手段，用于在AEI沸石合成方法中增加按二氧化硅和/或SDA计的相对产率。作为此处使用的，涉及化学反应物的术语“相对产率”表示混入到期望的产物中的反应物(或其衍生物)的量占在该化学方法中引入的反应物总量的比例。因此，反应物的相对产率可以如下来计算：

$$[\text{0009}] \quad (\text{相对产率})_R = (R_p) / (R_t)$$

[0010] 其中R是反应物,R_p是混入到期望的产物中的反应物R(或其衍生物)的总重量,和R_T是在该化学方法中引入的反应物R的总重量。这里,相对产率用于度量使用所述反应物的化学方法的效率。术语“总相对产率”表示用于化学方法的整体的相对产率,包括例如多个顺序沸石合成批量反应。因此,按二氧化硅计的总相对产率代表了混入到遍及一个或多个顺序批量的所生产的沸石总量中的二氧化硅的总量(相对于残留在丢弃的母液中的二氧化硅的量)相对于总体上引入该方法中的二氧化硅的总量。同样,按SDA计的总相对产率代表了遍及一个或多个顺序批量的构成沸石骨架中直接使用的SDA的量(相对于保留在丢弃的母液中的SDA的量)相对于总体上引入该方法中的二氧化硅的量。这些材料的总量典型地对应于所述材料的总重量。

[0011] 在本发明的某些方面,AEI沸石合成方法中二氧化硅和/或SDA的相对产率通过在沸石结晶反应结束时回收母液和将该母液重新用于随后的沸石结晶反应来增加。作为此处使用的,“母液”是反应混合物的非沉淀部分,其在结晶后保留。在一些实施方案中,母液是所述反应混合物在滤掉或以其他方式分离了沸石晶体之后的剩余部分。因此,母液仅包含一部分原始溶质,并且剩余的大部分被混入到沉淀物中。

[0012] 通过常规AEI沸石合成方法所产生的母液包含降解的SDA,并且通常无法再用。但是,本发明人已经发现某些SDA是耐降解的,因此可重新用于随后的沸石合成批量。可用于本发明的SDA包括阳离子N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓,N,N-二甲基-2-(2-羟乙基)哌啶鎓,N,N-二甲基-2-乙基哌啶鎓和2,2,4,6,6-五甲基-2-氮杂二环[3.2.1]辛烷。令人惊讶地,这些SDA保持了它们的有效性,甚至在部分母液已经重新使用几次后也是如此。

[0013] 因此,提供了一种沸石合成方法,其包括步骤:(a)由AEI合成过程形成AEI沸石反应混合物,其包含母液或其部分,其中该母液或其部分包含AEI结构导向剂;(b)在结晶条件下使该混合物反应,来形成一个批量的具有AEI骨架的沸石晶体和后成母液;和任选地(c)将具有AEI骨架的沸石晶体与后成母液分离;和(d)使用后成母液或其一部分来合成一个或多个顺序批量的具有AEI骨架的沸石晶体。优选地,在一系列顺序AEI沸石合成批量反应中重新使用母液使得按二氧化硅计的总相对产率是至少约60%,和/或按结构导向剂计的总相对产率是至少约40%。

[0014] 在本发明的另一方面,提供了一种在AEI沸石合成方法中实现按二氧化硅计的高总相对产率的方法,其包括步骤:(a)制备混合物,其包含(i)至少一种铝源,(ii)至少一种二氧化硅源,(iii)至少一种氢氧根离子源,和(iv)AEI结构导向剂(SDA);和(b)使该混合物在结晶条件下反应,来形成具有AEI骨架并且二氧化硅与氧化铝之比(SAR)为约8-约50的沸石晶体,以及母液,其中该反应得到按二氧化硅计至少约60%的总相对产率。

[0015] 在本发明的又一方面,提供了一种新的具有AEI骨架的铝硅酸盐沸石晶体,长径比(L/D)小于约3,和任选地二氧化硅与氧化铝之比是约8-50。

附图说明

[0016] 图1A-C显示了本发明的一个实施方案,其使用了母液再循环;和

[0017] 图2显示了本发明的一个实施方案,其具有一系列多个沸石合成反应。

具体实施方式

[0018] 在一方面,本发明是一种用于合成AEI沸石的改进的方法。优选地,本发明包括使用某些反应物,来改进相比于使用常规反应物的按二氧化硅和/或SDA计的相对产率。在一个例子中,总相对产率可以通过选择可以有效再循环的SDA来改进,因此降低了顺序多批次AEI合成方法所需的SDA总量。

[0019] 在某些实施方案中,该方法包括顺序步骤:(a)从AEI合成过程来形成包含母液的AEI沸石反应混合物,其中该母液包含AEI结构导向剂;和(b)使该混合物在结晶条件下反应,来形成一个批量的具有AEI骨架的沸石晶体和后成母液。优选通过任何常规技术例如过滤来将该沉淀的沸石晶体与后成母液分离。为了改进该方法的总效率,将该后成母液或其一部分用于合成一个或多个顺序批量的具有AEI骨架的沸石晶体。

[0020] 作为此处使用的,术语“AEI”指的是由国际沸石协会(IZA)结构委员会认可的AEI型骨架,术语“AEI沸石”表示主结晶相是AEI的铝硅酸盐。在某些实施方案中,其他结晶相例如FAU也可以存在,但是主结晶相包含至少约90重量%的AEI,优选至少约95重量%的AEI,和甚至更优选至少约98或至少约99重量%的AEI。分子筛可以包含少量FAU,优选小于5重量%,和甚至更优选小于约2重量%或甚至小于约1重量%。优选地,AEI分子筛基本没有其他结晶相,并且没有共生的两种或更多种骨架类型。就其他结晶相而言,“基本没有”表示分子筛包含至少99重量%的AEI。

[0021] 作为此处使用的,术语“沸石”表示合成铝硅酸盐分子筛,其具有由氧化铝和二氧化硅构成的骨架(即重复的 SiO_4 和 AlO_4 四面体单元),和优选二氧化硅与氧化铝之比(SAR)是至少8,例如约8-约50。

[0022] 本发明的沸石不是二氧化硅-铝磷酸盐(SAPO)和因此在它们的骨架中不具有可测出量的磷。即,沸石骨架不具有磷作为规则的重复单元,和/或不具有这样量的磷,该量将影响该材料的基本物理和/或化学性能,特别是涉及到材料在宽温度范围内选择性还原 NO_x 的能力。在某些实施方案中,骨架磷的量小于0.1重量%,优选小于0.01或小于0.001重量%,基于沸石的总重量。

[0023] 作为此处使用的沸石,除了铝之外,不含或基本不含骨架金属。因此,“沸石”不同于“金属置换的沸石”,其中后者包含这样的骨架,其包含一种或多种取代到沸石骨架中的非铝金属。在某些实施方案中,沸石骨架或整个沸石不含或基本上不含过渡金属,包括铜、镍、锌、铁、钨、钼、钴、钛、锆、锰、铬、钒、铌以及锡、铋和锑;不含或基本上不含贵金属,包括铂族金属(PGM),例如钌、铑、钯、锇、铂,和例如金和银的贵金属;并且不含或基本上不含稀土金属例如镧、铈、镨、钕、铕、铽、镝和钇。

[0024] 通过本发明方法合成的沸石可以包括一种或多种非骨架碱金属和/或碱土金属。这些金属典型地与氢氧根离子源一起引入反应混合物中。这种金属的例子包括钠和钾,以及镁、钙、锶、钡、锂、铯和铷。

[0025] 通常令人期望的是通过离子交换除去碱金属阳离子,并且用氢、铵或者任何期望的金属离子来代替它。因此,本发明的沸石可以是Na型沸石、K型沸石等,或者可以是H型沸石、铵型沸石或金属交换的沸石。典型的离子交换技术包括将合成沸石与含有期望的一种或多种替代阳离子的盐的溶液接触。虽然可以使用广泛多种的盐,但是特别优选氯化物和其他卤化物、硝酸盐和硫酸盐。代表性的离子交换技术是本领域公知的。离子交换发生在合

成后，并且可以在沸石煅烧之前或之后进行。在与期望的替代阳离子的盐溶液接触之后，典型地将沸石水洗和在65°C - 约315°C的温度干燥。清洗后，沸石可以在空气或惰性气体中在约200°C - 820°C的温度煅烧1-48小时或更长时间，以生产催化活性和稳定的产物。

[0026] 沸石反应混合物和/或母液(来源于AEI合成方法)典型地包含至少一种二氧化硅源、至少一种氧化铝源、至少一种可用于形成AEI骨架的SDA和至少一种氢氧根离子源。但是，应当理解这里所述的合成方法不必限于铝硅酸盐，而是也可以应用到合成具有AEI结构的其他分子筛例如铁硅酸盐、钛硅酸盐、钒硅酸盐和硼硅酸盐。因此，更通常地，分子筛从中结晶的反应混合物包含至少一种四价氧化物或四价氧化物的混合物(例如氧化硅、氧化锆或其混合物)和至少一种三价氧化物或三价氧化物的混合物(例如氧化铝、氧化硼、氧化镓、氧化钒、氧化铁或其混合物)的活性源。

[0027] 转到图1A-C，显示了根据本发明一个实施方案的方法。这里，包含来自AEI合成过程的母液112的AEI沸石反应混合物114在反应器100中在结晶条件下反应，来形成一个批量的具有AEI骨架的沸石晶体102和后成母液122。在另一实施方案中，该方法进一步包括步骤：将具有AEI骨架的沸石晶体102与后成母液122分离，和使用后成母液122或其一部分来合成一个或多个顺序批量的具有AEI骨架的沸石晶体。优选地，母液112和后成母液122包含至少一种可用于形成AEI沸石的SDA。母液112和/或后成母液122可以进一步包含至少一种二氧化硅源、至少一种氧化铝源和至少一种氢氧根离子源。为了实现混合物114中期望的反应物比例，母液112可以与进料流110合并，该进料流含有至少一种二氧化硅源、至少一种氧化铝源、至少一种可用于形成AEI骨架的SDA和/或至少一种氢氧根离子源。同样，后成母液122可以与补充进料130合并来实现反应物的适当平衡，该进料含有至少一种二氧化硅源、至少一种氧化铝源、至少一种可用于形成AEI骨架的SDA和/或至少一种氢氧根离子源。典型地，进料流110和/或130将包含这样的量的二氧化硅源、氧化铝源和SDA源，该量等价于作为沉淀物从反应器中除去的(例如混入到沸石晶体中的)这些组分的量。

[0028] 在一个实施方案中，后成母液122保留在反应器中和接收补充进料。该第二AEI沸石反应混合物然后在反应器100中在结晶条件下反应，来形成一个顺序批量的具有AEI骨架的沸石晶体。一个可选的实施方案显示在图1C中，其中将后成母液122从反应器100中除去和在进入反应器100之前，与补充进料130混合来形成第二AEI沸石反应混合物132。

[0029] 图2显示了又一实施方案，其中第一进料流110与来自AEI合成过程的母液112合并，来形成第一AEI沸石反应混合物114。第一进料流和母液112的合并可以在引入反应器100之前进行，或者可以在反应器100内进行。第一AEI沸石反应混合物114在反应器100中在结晶条件下反应，来形成第一批量的具有AEI骨架的沸石晶体120和第一后成母液122。第一后成母液122与第一补充流210合并，来形成第二AEI沸石反应混合物214。第一进料流和第二母液122的合并可以在引入反应器200之前进行，或者可以在反应器200内进行。第二AEI沸石反应混合物214在反应器200中在结晶条件下反应，来形成第二批量的具有AEI骨架的沸石晶体220和第二后成母液222。第二后成母液222与第二补充流310合并，来形成第三AEI沸石反应混合物314。第二进料流和第三母液222的合并可以在引入反应器300之前进行，或者可以在反应器300内进行。第三AEI沸石反应混合物314在反应器300中在结晶条件下反应，来形成第三批量的具有AEI骨架的沸石晶体320和第二后成母液322。

[0030] 图2所示的方法包括依次进行的三个AEI沸石合成，其中来自一个AEI合成的母液

或其一部分在随后的AEI沸石合成中重新使用。但是，本发明的方法不必限于具体数目的AEI沸石合成和母液再用。替代地，依次进行的AEI沸石合成和母液再用的数目将取决于按反应物计的期望的总相对产率。通常，增加母液再用的次数将增加按反应物计的总相对产率。优选地，总过程按二氧化硅计的总相对产率是至少约60%，例如至少约75%、至少约90%、至少约95%、约60-99%、约60-80%、约80-90%、约90-99%、约90-95%或约95-99%。优选地，总过程按SDA计的总相对产率将是至少约40%，例如至少约60%、至少约80%、至少约90%、约40-99%、约40-60%、约60-80%、约80-90%、约90-95%或约95-99%。

[0031] 合适的二氧化硅源包括但不限于气相法二氧化硅、硅酸盐、沉淀二氧化硅、胶体二氧化硅、硅胶、脱铝酸盐沸石例如脱铝酸盐Y沸石、和硅氢氧化物和醇盐。优选产生高相对产率的二氧化硅源。典型的氧化铝源通常也是已知的，包括铝酸盐、氧化铝、其他沸石例如FAU沸石、铝胶体、勃姆石、假勃姆石、氢氧化铝、铝盐例如硫酸铝和氯化氧化铝、铝氢氧化物和醇盐、氧化铝凝胶。

[0032] 典型地，将氢氧根离子源例如碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物，包括钠、钾、锂、铯、铷、钙和镁的氢氧化物，用于所述反应混合物中。但是，该组分可以省略，只要保持等价的碱度即可。在某些实施方案中，模板剂可以用于提供氢氧根离子。因此，它会有益于离子交换，例如用于氢氧根离子的卤化物，由此减少或消除所需的碱金属氢氧化物量。碱金属阳离子或碱土金属阳离子可以是合成原样的结晶氧化物材料的一部分，以平衡其中的价电子电荷。

[0033] 盐，特别是碱金属卤化物例如氯化钠也可以加入到反应混合物中，或者在其中形成。优选地，AEI沸石反应混合物不含或基本上不含氟、含氟化合物和氟离子。

[0034] 反应混合物可以为溶液、凝胶或糊剂的形式，并且优选凝胶。AEI可以由具有表1所示的组成的反应混合物来制备。含硅和铝的反应物分别表示为 SiO_2 和 Al_2O_3 。

[0035] 表1

[0036]

	典型的	优选的
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10-100	15-60
OH^-/SiO_2	0.5-1.0	0.6-0.8
SDA/SiO_2	0.05-0.50	0.10-0.20
碱金属阳离子/ SiO_2	0.10-1.0	0.15-0.35
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	20-80	30-40

[0037] 优选地，当与再用的母液合并时，补充进料包含一定量的二氧化硅、氧化铝、SDA、碱金属阳离子和/或水来实现期望的组分定量。为了实现适当的组分平衡，在与补充进料合并之前，可以从母液中除去一种或多种组分或副产物的浓度。例如，可以降低母液中的碱金属阳离子或水的浓度，来实现AEI合成反应混合物中期望的组分比。

[0038] 反应温度、混合时间和速度和其他过程参数(其适于常规的CHA合成技术)通常也适用于本发明。通常，将反应混合物保持在升高的温度，直到形成AEI沸石晶体。水热结晶通常是在自生压力下，在约75-220°C例如约120-160°C的温度进行几个小时，例如约0.1-20天和优选约0.25-3天的时间。优选地，沸石使用温和搅拌或搅动来制备。

[0039] 在水热结晶步骤过程中，可以使得AEI晶体从反应混合物中自发成核。使用AEI晶体作为晶种材料在降低发生完全结晶所必需的时间中会是有利的。当用作晶种时，AEI晶体

的加入量是反应混合物中所用的二氧化硅重量的0.1-10%。

[0040] 一旦形成沸石晶体，则通过标准机械分离技术例如过滤从反应混合物中分离固体产物。将该晶体水洗，然后干燥几秒钟到几分钟（例如闪速干燥5秒-10分钟）或几小时（例如在75-150°C炉干约4-24小时），来获得合成原样的AEI沸石晶体。干燥步骤可以在常压下或真空下进行。

[0041] 将理解的是，前述步骤次序以及各上述时间段和温度值仅是示例性的，并且可以变化。

[0042] 本发明的合成方法产生了一种新型AEI沸石晶体，其具有用于AEI类型沸石的独特形态。具体地，该新的AEI沸石晶体的平均长度与直径（L/D）的长径比小于或等于3，例如小于或等于2.5、小于或等于2.0、小于或等于1.5、小于或等于1.0。优选地，该L/D长径比基于使用下述显微镜方法测量这两种晶体尺寸来计算。

[0043] 优选的显微镜方法包括SEM和TEM。这些方法典型地需要测量大量的晶体，并且对于所测量的各晶体，可以在两个维度上评价值。此外，为了更完全地表征一批晶体的晶体尺寸，应当计算平均L/D长径比，以及在晶体尺寸分布方面的与该平均值的偏差度。例如通过SEM的测量包括以高放大倍率（典型地1000×到10,000×）检查材料的形态。该SEM方法可以如下来进行：将代表性部分的沸石粉末分配到合适的载台上，以使得单个颗粒遍及1000×到10,000×放大倍率的视野合理地均匀铺展。从这个颗粒群（population）中，检查了无规的单个晶体（例如50个）的统计学显著的样品（n），并且测量了平行于直边的水平线的单个晶体最长尺寸（忽视孪晶边界），记录为晶体长度。然后使用类似的技术测量该晶体沿着长度轴的直径。基于这些测量，计算了样品的算术平均值和偏差。在某些实施方案中，该样品还具有平均小于1、优选小于0.5和甚至更优选小于0.2左右的数学偏差。

[0044] 根据该方法所生产的AEI沸石晶体是均匀的，具有很少到没有孪晶和/或多个孪晶，和具有很少的聚集。预期该晶体的形态和特别是低的L/D比在某些应用中提供了更好的催化性能。

[0045] 根据这里所述的方法生产的AEI沸石晶体的平均结晶尺寸是约0.05-约5μm，例如约0.5-约5μm，约0.1-约1μm和约1-约5μm。在某些实施方案中，使用喷射磨或其他粒间（particle-on-particle）研磨技术将大的晶体研磨到平均尺寸为约1.0-约1.5微米，以促进将含有催化剂的浆料活化涂覆（washcoating）在基底例如流通式整料上。

[0046] 通过这里所述的方法合成的AEI沸石优选二氧化硅与氧化铝之比（SAR）是至少8，例如约8-约50、约10-约35或约15-约25。该SAR可以基于起始合成混合物的组成和/或调整其他过程变量来选择性实现。沸石的二氧化硅与氧化铝之比可以通过常规分析来测定。该比意在尽可能接近地代表沸石晶体的硬质原子骨架中的比率，和排除通道内的粘合剂（用于催化剂应用）中或者阳离子或其他形式的硅或铝。

[0047] AEI沸石可以作为催化剂用于某些应用中。干燥的AEI晶体优选煅烧使用，但是也可以不煅烧来使用。该AEI催化剂也可以没有合成后金属交换或者具有合成后金属交换来使用。因此，在本发明的某些方面中，提供了一种包含AEI沸石的催化剂，其中该AEI沸石不含或基本上不含任何交换的金属，特别是合成后交换的或浸渍的金属。在其他实施方案中，提供了一种包含AEI沸石的催化剂，该沸石含有交换或以其他方式浸渍到沸石的通道和/或空腔中的一种或多种催化金属离子。可以是后沸石合成交换的或浸渍的金属的例子包括过

过渡金属,包括铜、镍、锌、铁、钨、钼、钴、钛、锆、锰、铬、钒、铌以及锡、铋和锑;贵金属,包括铂族金属(PGM),例如钌、铑、钯、铟、铂、和例如金和银的贵金属;碱土金属例如铍、镁、钙、锶和钡;和稀土金属例如镧、铈、镨、钕、铕、铽、铒、镱和钇。用于合成后交换的优选的过渡金属是贱金属,和优选的贱金属包括选自锰、铁、钴、镍及其混合物的那些。

[0048] 过渡金属的存在量可以是约0.1-约10重量%,例如约0.5-约5重量%、约0.1-约1.0重量%、约2.5-约3.5重量%和约4.5-约5.5重量%,其中该重量%相对于沸石材料的总重量。

[0049] 特别优选的交换的金属包括铜和铁,特别是当与钙和/或铈相组合时,和特别是当过渡金属(T_M)和碱金属(A_M)以 $T_M:A_M$ 摩尔比为约15:1-约1:1,例如约10:1-约2:1、约10:1-约3:1、或约6:1-约4:1存在时更是如此。

[0050] 金属混入的合成后可以经由任何已知的技术例如离子交换、浸渍、同晶形取代等来添加到分子筛中。

[0051] 这些交换的金属阳离子不同于构成沸石的分子骨架的金属,因此金属交换的沸石不同于金属置换的沸石。

[0052] 对于催化剂是活化涂层(washcoat)组合物的一部分的实施方案,该活化涂层可以进一步包含含有Ce或二氧化铈的粘合剂。对于该实施方案,粘合剂中的含Ce颗粒明显大于催化剂中的含Ce颗粒。

[0053] 本发明的催化剂特别可用于非均相催化反应体系(即与气体反应物接触的固体催化剂)。为了改进接触表面积、机械稳定性和/或流体流动特性,催化剂可以位于基底、优选多孔基底之上和/或之内。在某些实施方案中,将含有催化剂的活化涂层施涂到惰性基底例如波纹化金属板或蜂窝状堇青石块上。可选地,催化剂与其他组分例如填料、粘合剂和增强剂一起捏合成可挤出的糊剂,其然后通过模具挤出来形成蜂窝状块。因此,在某些实施方案中,提供了一种催化剂制品,其包含涂覆到基底上和/或混入到基底中的这里所述的AEI催化剂。

[0054] 本发明的某些方面提供了一种催化活化涂料。包含这里所述的AEI催化剂的活化涂料优选是溶液、悬浮液或浆料。合适的涂层包括表面涂层,渗入一部分基底中的涂层,渗入基底的涂层或其某种组合。

[0055] 一种活化涂层还可以包括非催化组分,例如填料、粘合剂、稳定剂、流变改性剂和其他添加剂,包括下面的一种或多种:氧化铝、二氧化硅、非沸石二氧化硅氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化铈。在某些实施方案中,催化剂组合物可以包含成孔剂例如石墨、纤维素、淀粉、聚丙烯酸酯和聚乙烯等。这些另外的组分不必催化期望的反应,而代之以改进催化材料的有效性,例如通过增加它的运行温度范围,增加催化剂的接触表面积,增加催化剂到基底的附着力等来改进。在优选的实施方案中,活化涂层负载量>0.3g/in³,例如>1.2g/in³、>1.5g/in³、>1.7g/in³或>2.00g/in³,和优选<3.5g/in³,例如<2.5g/in³。在某些实施方案中,活化涂层以约0.8-1.0g/in³、1.0-1.5g/in³或1.5-2.5g/in³的负载量施用到基底上。

[0056] 催化剂可以施用到的两种最常用基底设计是板状和蜂窝状。优选的基底,特别是用于移动应用的基底,包括具有所谓的蜂窝状几何形状的流通式整料,其包含多个相邻的、平行的通道,该通道是两端开放的和通常从基底的入口面延伸到出口面,并且产生高的表面积与体积比。对于某些应用,蜂窝状流通式整料优选具有高的孔密度,例如约600-800孔/

平方英寸,和/或平均内壁厚度是约0.18-0.35mm,优选约0.20-0.25mm。对于某些其他应用,蜂窝状流通式整料优选具有约150-600孔/平方英寸,更优选约200-400孔/平方英寸的低孔密度。优选地,蜂窝整料是多孔的。除了堇青石、碳化硅、氮化硅、陶瓷和金属之外,可以用于基底的其他材料包括氮化铝、氮化硅、钛酸铝、 α -氧化铝、莫来石例如针状莫来石、铯榴石、金属陶瓷(thermet)例如Al₂O₃ZFe、Al₂O₃/Ni或B₄CZFe,或者包含其任意两种或更多种片段的复合物。优选的材料包括堇青石、碳化硅和钛酸铝。

[0057] 相比于蜂窝型,板型催化剂具有较低的压力降低和不太容易堵塞和结垢,这在高效率固定应用中是有利的,但是板状构造会大得多和更昂贵。蜂窝状构造典型地小于板型,这在移动应用中是一个优点,但是具有更高的压力降低和更容易堵塞。在某些实施方案中,板状基底由金属构成,优选波纹状金属。

[0058] 在某些实施方案中,本发明是通过这里所述的方法制造的催化剂制品。在一个具体实施方案中,催化剂制品通过包括以下步骤的方法生产:在用于处理废气的另一组合物的至少一个另外的层施用到基底之前或之后,将AEI催化剂组合物,优选以活化涂层的形式,作为层施用到基底上。基底上的一个或多个催化剂层(包括AEI催化剂层)以连续的层排列。作为此处使用的,与基底上的催化剂层有关的术语“连续的”表示各层与它相邻层接触和催化剂层整体上在基底上位于另一个上面。

[0059] 在某些实施方案中,AEI催化剂作为第一层或第一区位于基底上,和另一组合物例如氧化催化剂、还原催化剂、清除组分或NO_x储存组分作为第二层或第二区位于基底上。作为此处使用的,术语“第一层”和“第二层”被用于描述催化剂制品中催化剂层相对于废气流动穿过、经过催化剂制品和/或从催化剂制品上流过的法线方向的相对位置。在正常的废气流动条件下,废气在接触第二层之前接触第一层。在某些实施方案中,第二层作为底层施用到惰性基底上,第一层是顶层,其作为连续的一系列子层施用到第二层上。在这样的实施方案中,在接触第二层之前,废气渗透(和因此接触)第一层,随后穿过第一层返回以离开催化剂组件。在其他实施方案中,第一层是位于基底上游部分上的第一区,第二层作为第二区位于基底上,其中第二区在第一区下游。

[0060] 在另一实施方案中,催化剂制品通过包括以下步骤的方法生产:将AEI催化剂组合物,优选以活化涂层的形式,作为第一区施用到基底上,随后将用于处理废气的至少一种另外的组合物作为第二区施用到基底上,其中至少一部分第一区在第二区的下游。可选地,AEI催化剂组合物可以施用到第一区下游的含有另外的组合物的第二区中的基底上。另外的组合物的例子包括氧化催化剂、还原催化剂、清除组分(例如用于硫、水等)或NO_x储存组分。

[0061] 为了减少排气系统所需的空间量,在某些实施方案中,单个废气组件经设计来执行多于一种功能。例如,将SCR催化剂施用到壁流式过滤器基底而非流通式基底,以通过使得一个基底具有两种功能(即催化降低废气中的NO_x浓度和从废气中机械除去烟灰),以降低废气处理系统的整体尺寸。因此,在某些实施方案中,基底是蜂窝状壁流式过滤器或部分过滤器。壁流式过滤器类似于流通式蜂窝状基底之处在于它们包含多个相邻的平行通道。但是,流通式蜂窝状基底的通道是两端开放的,而壁流式基底的通道具有一个封闭端,其中该封闭以交替形式在相邻通道的相对端上存在。交替封闭通道端防止了进入基底的入口面的气体直接流过通道并离开。替代地,废气进入基底的前面,并且行进到通道的约一半,在

这里它被驱使穿过通道壁,然后进入通道的第二半,并且离开基底的后面。

[0062] 基底壁具有气体可渗透的孔隙率和孔尺寸,但是在气体经过该壁时捕集了该气体中大部分的颗粒物质例如烟灰。优选的壁流式基底是高效过滤器。用于本发明的壁流式过滤器优选的效率是至少70%、至少约75%、至少约80%或至少约90%。在某些实施方案中,该效率将是约75-约99%、约75-约90%、约80-约90%或约85-约95%。这里,效率是相对于烟灰和其他类似尺寸的颗粒和相对于在常规的柴油机废气中典型存在的微粒浓度。例如,柴油机废气中的微粒的尺寸可以是0.05微米-2.5微米。因此,该效率可以基于这个范围或者子范围,例如0.1-0.25微米、0.25-1.25微米或1.25-2.5微米。

[0063] 孔隙率是多孔基底中空隙空间的百分比的度量,并且与排气系统中的背压有关:通常,孔隙率越低,背压越高。优选地,多孔基底的孔隙率是约30-约80%,例如约40-约75%、约40-约65%或约50-约60%。

[0064] 孔互连性(作为基底的总空隙体积的百分比来度量)是孔、空隙和/或通道连接来形成穿过多孔基底的连续路径(即从入口面到出口面)的程度。与孔互连性相反的是封闭孔体积和具有到基底的仅一个表面的管道的孔体积的总和。优选地,多孔基底的孔互连性体积是至少约30%,更优选至少约40%。

[0065] 多孔基底的平均孔尺寸对于过滤也是重要的。平均孔尺寸可以通过任何可接受的手段来测定,包括通过水银孔隙率法来测定。多孔基底的平均孔尺寸应当具有足够高的值,来促进低背压,同时通过基底本身,通过促进基底表面上的烟灰饼层,或者二者的组合,来提供足够的效率。优选的多孔基底的平均孔尺寸是约10-约40 μm ,例如约20-约30 μm 、约10-约25 μm 、约10-约20 μm 、约20-约25 μm 、约10-约15 μm 和约15-约20 μm 。

[0066] 通常,含有AEI催化剂的挤出的实心体例如蜂窝状流通式或壁流式过滤器的生产包括将AEI催化剂、粘合剂、任选的有机增粘化合物共混到均匀的糊剂中,其然后添加到粘合剂/基质组分或其前体和任选的一种或多种稳定的二氧化铈和无机纤维中。将该共混物在混合或捏合设备或者挤出机中压实。该混合物具有有机添加剂例如粘合剂、成孔剂、增塑剂、表面活性剂、润滑剂、分散剂作为加工助剂来增强润湿,和因此生产均匀的批量。然后将所形成的塑性材料进行模制,特别是使用挤出压机或包括挤出模具的挤出机进行模制,并且将所形成的模制件干燥和煅烧。有机添加剂在挤出的实心体的煅烧过程中“烧掉”。AEI沸石催化剂也可以作为一个或多个子层活化涂覆或以其他方式施涂到挤出的实心体上,其驻留在表面上或者全部或部分地渗入该挤出的实心体中。

[0067] 粘合剂/基质组分优选选自堇青石、氮化物、碳化物、硼化物、金属间化合物、铝硅酸锂、尖晶石、任选掺杂的氧化铝、二氧化硅源、二氧化钛、氧化锆、二氧化钛-氧化锆、锆石及其任意两种或更多种的混合物。该糊剂可以任选地包含选自碳纤维、玻璃纤维、金属纤维、硼纤维、氧化铝纤维、二氧化硅纤维、二氧化硅-氧化铝纤维、碳化硅纤维、钛酸钾纤维、硼酸铝纤维和陶瓷纤维的增强无机纤维。

[0068] 氧化铝粘合剂/基质组分优选是 γ 氧化铝,但是可以是任何其他过渡氧化铝,即 α 氧化铝、 β 氧化铝、 χ 氧化铝、 η 氧化铝、 ρ 氧化铝、 κ 氧化铝、 θ 氧化铝、 δ 氧化铝、镧 β 氧化铝和这些过渡氧化铝的任意两种或更多种的混合物。优选的是氧化铝用至少一种非铝元素掺杂,来增加氧化铝的热稳定性。合适的氧化铝掺杂剂包括硅、锆、钡、镧系元素及其任意两种或更多种的混合物。合适的镧系元素掺杂剂包括La、Ce、Nd、Pr、Gd及其任意两种或更多种的混合

物。

[0069] 优选AEI催化剂在整个挤出的催化剂体中遍布分散,和优选均匀地遍布分散。

[0070] 在任何上述挤出的实心体被制成壁流式过滤器的情况下,该壁流式过滤器的孔隙率可以是30-80%,例如40-70%。孔隙率和孔体积和孔半径可以例如使用压汞孔隙率法来测量。

[0071] 这里所述的AEI催化剂可以促进还原剂(优选氨)与氮氧化物的反应,来选择性形成单质氮(N_2)和水(H_2O)。因此,在一个实施方案中,可以配制该催化剂来有利于用还原剂(即SCR催化剂)来还原氮氧化物。这种还原剂的例子包括烃(例如C3-C6烃)和含氮还原剂例如氨和氨肼或任何合适的氨前体,例如尿素($(NH_2)_2CO$)、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵或甲酸铵。

[0072] 这里所述的AEI催化剂也会促进氨的氧化。因此,在另一实施方案中,可以配制该催化剂来有利于用氧来氧化氨,特别是在SCR催化剂下游通常所遇到的氨的浓度(例如氨氧化(AMOX)催化剂,例如氨滑逸(slip)催化剂(ASC))。在某些实施方案中,AEI催化剂作为顶层置于氧化性下层上面,其中该下层包含铂族金属(PGM)催化剂或者非PGM催化剂。优选地,该下层中的催化剂组分置于高表面积载体上,包括但不限于氧化铝。

[0073] 在又一实施方案中,SCR和AMOX串联进行,其中两种过程均使用了包含这里所述的AEI催化剂的催化剂,和其中SCR过程在AMOX过程上游进行。例如,该催化剂的SCR配制物可以置于过滤器入口侧上,该催化剂的AMOX配制物可以置于过滤器出口侧上。

[0074] 因此,提供了一种将气体中的 NO_x 化合物还原或者将 NH_3 氧化的方法,其包括将该气体与这里所述的催化剂组合物接触,以催化还原 NO_x 化合物足够的时间,来降低该气体中的 NO_x 化合物和/或 NH_3 的水平。在某些实施方案中,提供了一种催化剂制品,其具有位于选择性催化还原(SCR)催化剂下游的氨滑逸催化剂。在这样的实施方案中,氨滑逸催化剂氧化了任何没有被选择性催化还原过程所消耗的含氮还原剂的至少一部分。例如,在某些实施方案中,氨滑逸催化剂置于壁流式过滤器出口侧上,SCR催化剂置于过滤器上游侧。在某些其他实施方案中,氨滑逸催化剂置于流通式基底下游端,SCR催化剂置于流通式基底上游端。在其他实施方案中,氨滑逸催化剂和SCR催化剂置于排气系统内的分别的块上。这些分别的块可以彼此相邻,和彼此接触,或者由特定距离隔开,条件是它们彼此流体连通,和条件是SCR催化剂块置于氨滑逸催化剂块上游。

[0075] 在某些实施方案中,SCR和/或AMOX过程在至少100°C的温度进行。在另一实施方案中,该过程在约150°C-约750°C的温度进行。在一个具体实施方案中,该温度范围是约175-约550°C。在另一实施方案中,该温度范围是175-400°C。在又一实施方案中,该温度范围是450-900°C,优选500-750°C、500-650°C、450-550°C或650-850°C。使用大于450°C的温度的实施方案特别可用于处理来自于重型和轻型柴油发动机的废气,该发动机装备有包含(任选催化的)柴油微粒过滤器的排气系统,该过滤器是主动再生的,例如通过将烃注入过滤器上游的排气系统中来再生,其中用于本发明的沸石催化剂位于过滤器下游。

[0076] 根据本发明的另一方面,提供了一种将气体中的 NO_x 化合物还原和/或将 NH_3 氧化的方法,其包括将该气体与这里所述的催化剂接触足够的时间,来降低该气体中的 NO_x 化合物水平。本发明的方法可以包括以下步骤中的一个或多个:(a)聚集和/或燃烧与催化过滤器入口接触的烟灰;(b)在与催化过滤器接触之前将含氮还原剂引入废气流中,优选没有包括

处理NO_x和还原剂的中间催化步骤；(c) 在NO_x吸附剂催化剂或者贫NO_x捕集阱上产生NH₃, 和优选使用该NH₃作为下游SCR反应中的还原剂；(d) 将该废气流与DOC接触来将烃基可溶性有机部分(SOF)和/或一氧化碳氧化成CO₂, 和/或将NO氧化成NO₂, 其又可以用于氧化微粒过滤器中的颗粒物质；和/或还原废气中的颗粒物质(PM)；(e) 将该废气与一个或多个流通式SCR催化剂装置在还原剂存在下接触, 来降低废气中的NO_x浓度；和(f) 在将废气排放到大气中之前, 或者在废气进入/再进入发动机前将该废气送过再循环回路之前, 将该废气与氨滑逸催化剂接触(优选在SCR催化剂下游), 来氧化大部分(如果不是全部)的氨。

[0077] 在另一实施方案中, 用于在SCR过程中消耗的全部或至少一部分氨基还原剂, 特别是NH₃, 可以通过NO_x吸附剂催化剂(NAC)、贫NO_x捕集阱(LNT)或NO_x储存/还原催化剂(NSRC)来提供, 其位于SCR催化剂上游, 例如位于壁流式过滤器上的本发明的SCR催化剂。可用于本发明的NAC组分包括基础材料(例如碱金属、碱土金属或稀土金属, 包括碱金属的氧化物、碱土金属的氧化物及其组合)和贵金属(例如铂)和任选的还原催化剂组分例如铑的催化剂组合。可用于NAC的基础材料的具体类型包括氧化铯、氧化钾、氧化镁、氧化钠、氧化钙、氧化锶、氧化钡及其组合。贵金属优选的存在量是约10-约200g/ft³, 例如20-60g/ft³。可选地, 催化剂的贵金属特征在于其平均浓度可以是约40-约100g/ft³。

[0078] 在某些条件下, 在定期富再生事件中, NH₃可以在NO_x吸附剂催化剂上产生。NO_x吸附剂催化剂下游的SCR催化剂可以改进整体的系统NO_x还原效率。在该组合的系统中, SCR催化剂能够储存在富再生事件期间从NAC催化剂释放的NH₃, 和使用所储存的NH₃来选择性还原一些或全部NO_x, 其在正常的贫运行条件下滑逸过NAC催化剂。

[0079] 这里所述的处理废气的方法可以对来源于燃烧过程的废气进行, 例如来源于内燃机(无论是移动式还是固定式)、燃气轮机和燃煤或燃油发电设备的废气。该方法也可以用于处理来自于工业过程例如炼制, 来自于炼厂加热器和锅炉、炉, 化学加工工业, 焦化炉, 市政废物处理厂和焚烧设备等的气体。在一个具体实施方案中, 该方法用于处理来自于车辆贫燃内燃机的废气, 例如柴油机、贫燃汽油机或由液体石油气或天然气供能的发动机。

[0080] 在某些方面, 本发明是一种系统, 其用于处理由燃烧过程产生的废气, 例如来自于内燃机(无论是移动式还是固定式)、燃气轮机、燃煤或燃油发电设备等的废气。这种系统包括催化制品, 该制品包含这里所述的AEI催化剂和至少一种用于处理废气的另外的组分, 其中该催化制品和至少一种另外的组分经设计来充当相关单元。

[0081] 在某些实施方案中, 该系统包括包含这里所述的AEI催化剂的催化制品、用于引导流动废气的管道、位于催化制品上游的含氮还原剂源。该系统可以包括控制器, 其用于仅当确定了沸石催化剂能够例如在高于100°C、高于150°C或高于175°C, 以期望的效率或高于期望的效率催化NO_x还原时, 将含氮还原剂计量加入到流动废气中。含氮还原剂的计量加入可以经布置以使得按1:1NH₃/NO和4:3NH₃/NO₂计算的60%-200%的理论氨存在于进入SCR催化剂的废气中。

[0082] 在另一实施方案中, 该系统包括氧化催化剂(例如柴油机氧化催化剂(DOC)), 用于将废气中的一氧化氮氧化成二氧化氮, 该催化剂可以位于含氮还原剂剂量加入废气的位置的上游。在一个实施方案中, 该氧化催化剂经调整, 从而例如在250°C-450°C的氧化催化剂入口的废气温度, 得到进入SCR沸石催化剂的气体流, 其NO与NO₂体积比是约4:1-约1:3。该氧化催化剂可以包含涂覆在流通式整料基底上的至少一种铂族金属(或者它们的某种组

合),例如铂、钯或铑。在一个实施方案中,该至少一种铂族金属是铂、钯或铂和钯的组合。该铂族金属可以负载在高表面积活化涂层组分上,例如氧化铝、沸石例如铝硅酸盐沸石、二氧化硅、非沸石二氧化硅氧化铝、二氧化铈、氧化锆、二氧化钛或者含有二氧化铈和氧化锆的混合氧化物或复合氧化物。

[0083] 在另一实施方案中,合适的过滤器基底位于氧化催化剂和SCR催化剂之间。过滤器基底可以选自任何上述的那些,例如壁流式过滤器。在过滤器是催化的,例如用上述类型的氧化催化剂催化的情况下,优选含氮还原剂的计量加入位置位于该过滤器和沸石催化剂之间。可选地,如果该过滤器是未催化的,则用于计量加入含氮还原剂的装置可以位于氧化催化剂和过滤器之间。

[0084] 实施例

[0085] 实施例:使用N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓在再循环母液中合成AEI沸石

[0086] 将约36g的SAR为10.7的脱铝酸盐的USY沸石与约1093g的水混合。对于该混合物,在搅拌下将约195g的N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓模板剂和约427g的液体硅酸钠(28.8wt %的SiO₂)缓慢倾倒入上述混合物中。所形成的混合物然后在密封的不锈钢反应器中在200rpm搅拌下加热到145°C。在结晶2天后,将所形成的结晶混合物转移到分液漏斗。在静态条件下,将固体沉降物和顶部的透明液体层在几个小时内分离。收集大部分的透明母液,并且称作第一道母液(ML-P1)。

[0087] 回收底部浆料中的固体,并且通过XRD确认为AEI。该产品的化学分析显示它的SAR是20.0。该母液的分析显示在合成后没有可测出的未利用模板的分解。

[0088] 将约38g的SAR为30的脱铝酸盐的USY沸石和约21g的SAR为10.7的USY沸石与1582g的ML-P1混合。向该混合物中,顺序添加约45g的N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓模板剂和约31g的水。在搅拌下,将约34g的液体硅酸钠(28.8wt %的SiO₂)缓慢倾倒入上述混合物中。该反应混合物然后在不锈钢反应器中在200rpm搅拌下加热到约145°C。在结晶20-35小时之后,除去所形成的固体和用XRD证实为AEI沸石。该产物的化学分析显示它的SAR是20.0。收集该母液,并且称作第二道母液(ML-P2)。ML-P2以类似的方式来产生ML-P3,并且依次地,使用ML-P3来产生ML-P4,和使用ML-P4来产生ML-P5。

[0089] 这些合成测试的结果提供在表2中。

[0090] 表2

	反应混合物 凝胶组合物	结晶产物	总沸石 相对产 率	母液	按模板 计的总 相对产 率	按二氧 化硅计 的总相 对产率
[0091]	基物合成 60.0 SiO₂ 2.0 Al₂O₃ 14.9 Na₂O 9.4 R_HOH 2000 H₂O	AEI SAR=20.0		ML-P1	22%	34%
	ML-P1 (94wt%) 加上补充 60.0 SiO₂ 2.0 Al₂O₃ 14.9 Na₂O 9.4 R_HOH 2000 H₂O	AEI SAR=20.0	15%	ML-P2	25%	38%
	ML-P2 (94wt%) 加上补充 60.0 SiO₂ 2.0 Al₂O₃ 14.9 Na₂O 9.4 R_HOH 2000 H₂O	AEI SAR=20.0	40%	ML-P3	34%	48%
	ML-P3 (94wt%) 加上补充 60.0 SiO₂ 2.0 Al₂O₃ 14.9 Na₂O 9.4 R_HOH 2000 H₂O	AEI SAR=20.0	75%	ML-P4	53%	67%
	ML-P4 (94wt%) 加上补充 60.0 SiO₂ 2.0 Al₂O₃ 14.9 Na₂O 9.4 R_HOH 2000 H₂O	AEI SAR=20.0	94%	ML-P5	85%	91%

[0092] 这些结果显示,N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓模板剂可以再循环多次,来提高按二氧化硅计的总相对产率和按SDA计的总相对产率。通过改变再循环母液的百分比,凝胶的组成,再循环重复的次数,和反应参数例如温度、时间、搅拌速率和压力,可以获得相当的结果。另外,可以改变凝胶组成和工艺参数来获得具有不同性能例如不同SAR值的AEI沸石晶体。

[0093] 对比例:使用N,N-二乙基-2,6-二甲基哌啶鎓合成AEI沸石

[0094] 将约35g的SAR为10.7的脱铝酸盐的USY沸石与约9548g的水混合。对于该混合物,在搅拌下将约302g的N,N-二乙基-2,6-二甲基哌啶鎓模板剂和约415g的液体硅酸钠(28.8wt %的SiO₂)缓慢倾倒入上述混合物中。所形成的混合物然后在密封的不锈钢反应器中在200rpm搅拌下加热到145℃。在结晶7天之后,将所形成的结晶混合物转移到分液漏斗。在静态沉降2-4天之后,底部沉降物和顶部透明液体层充分分离。该顶部透明液体层包含含水底部部分和分离到顶部部分中的薄油状层。

[0095] 回收底部浆料中的固体,并且通过XRD证实为AEI。该产物的化学分析显示它的SAR是25.2。母液的含水底部部分的分析显示,35-40%的未利用模板剂分解。顶部油状部分的

分析显示,主要的分子与模板剂的分解一致。

[0096] 这些结果显示,来源于使用常规的模板剂N,N-二乙基-2,6-二甲基哌啶鎓的AEI沸石合成反应的母液不能有效地再用于顺序AEI沸石合成批量中。相反,当N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓作为模板剂用于AEI合成反应时,该母液可以再用于顺序AEI沸石合成批量中。

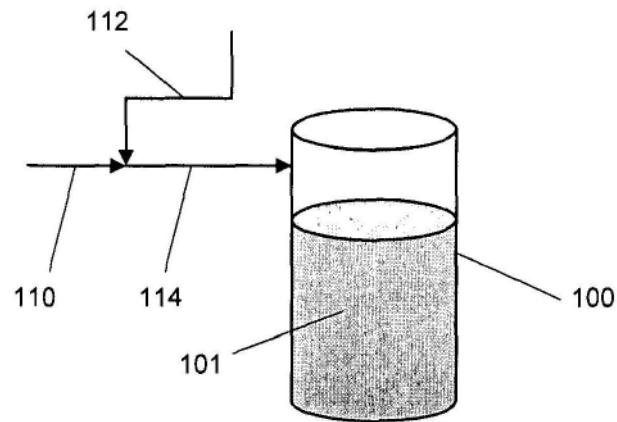


图1A

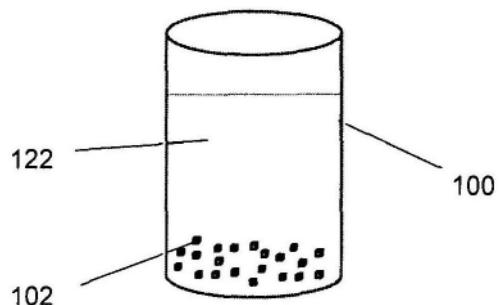


图1B

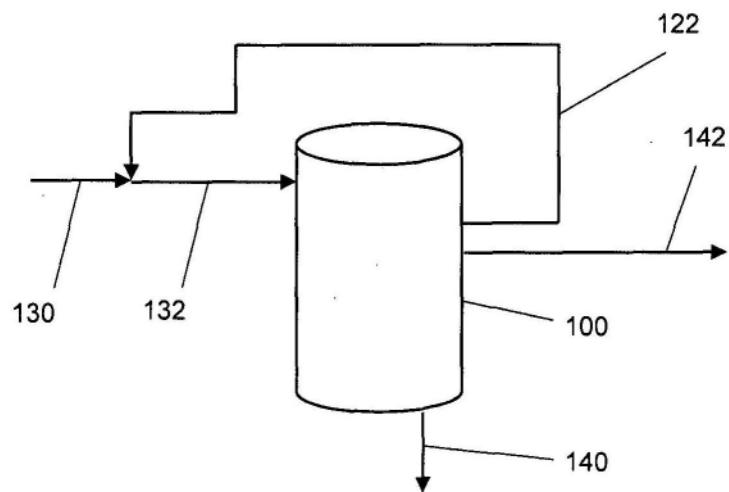


图1C

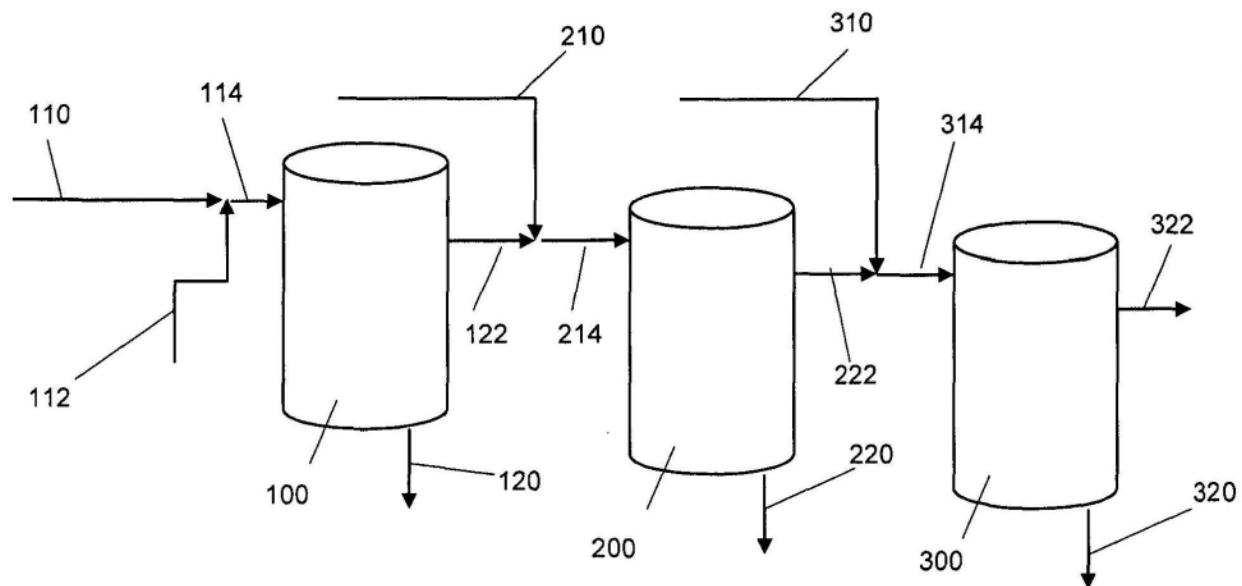


图2