



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114534688 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 15

(21) 申请号 202111400958.6

(22) 申请日 2021.11.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114534688 A

(43) 申请公布日 2022.05.27

(30) 优先权数据
10-2020-0158372 2020.11.24 KR

(73) 专利权人 高丽大学校算学协力团
地址 韩国首尔

(72) 发明人 崔正珪 李宽荣 金鎭性 张恩熙

(74) 专利代理机构 北京金宏来专利代理事务所
(特殊普通合伙) 11641
专利代理师 刘慧红

(51) Int.Cl.
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 111542388 A, 2020.08.14

审查员 徐国锋

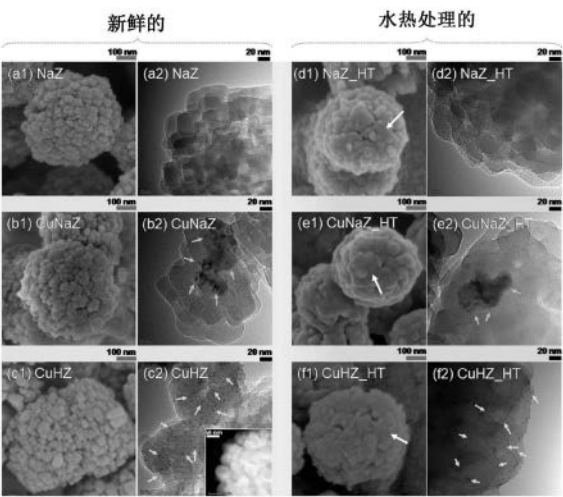
权利要求书2页 说明书16页 附图17页

(54) 发明名称

烃吸附和解吸复合物及其制备方法

(57) 摘要

公开了一种包括带有受控的阳离子类型的沸石的烃吸附和解吸复合物及其制备方法。通过控制金属离子和金属氧化物的分布,即使在比催化剂活化温度低的温度下,该烃吸附和解吸复合物也表现出优异的烃吸附和氧化性能,并且通过凭借水热处理来制备,即使在水存在下,该烃吸附和解吸复合物也表现出优异的烃吸附和氧化性能。



1. 烃吸附和解吸复合物, 包括:

含有氢阳离子的沸石颗粒;

与所述沸石颗粒化学结合的金属离子; 和

在所述沸石颗粒的表面上提供的金属氧化物,

其中, 在所述沸石颗粒中Na/Al的摩尔比为0.2或更小, 并且

所述金属氧化物的平均直径为1nm至10nm,

其中, 所述沸石颗粒为ZSM-5系颗粒,

其中, 所述烃吸附和解吸复合物的Si/Al摩尔比为10.2至14.8, 并且

其中, 所述烃吸附和解吸复合物满足下面的式1:

$$\left[1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}}\right] \times 100 > A \quad (1)$$

其中,

Q_{in} 表示在温度300℃时注入到所述烃吸附和解吸复合物中的烃的量,

Q_{out} 表示在温度300℃时通过所述烃吸附和解吸复合物释放的烃的量, 并且

A为30或更大的数, 并且表示烃处理效率,,

其中, 模拟废气进料组成为100ppm丙烯、100ppm甲苯、1mol % 氧气和10mol % 水蒸气, 余量为氦气, 总计100mL/min, 其中, 进料/重量 = 100,000mL/g · h, 并且在70℃下暴露5分钟, 在53℃/min的温度升高条件下继续进行10分钟, 并且然后在600℃下暴露5分钟。

2. 根据权利要求1所述的烃吸附和解吸复合物, 其中,

所述烃吸附和解吸复合物在300℃或更低的温度下表现出烃的吸附, 并且

所述烃吸附和解吸复合物在180℃或更高的温度下表现出氧化。

3. 根据权利要求1所述的烃吸附和解吸复合物, 其中, 所述金属离子为第3族至第12族的元素中的任何一种或多种金属的阳离子, 并且

所述金属氧化物为第3族至第12族的元素中的任何一种或多种金属的氧化物。

4. 根据权利要求3所述的烃吸附和解吸复合物, 其中, 所述金属离子包括铁、钴、镍、铜、锌、铈和镉中的任何一种或多种金属的阳离子, 并且

所述金属氧化物为铁、钴、镍、铜、锌、铈和镉中的任何一种或多种金属的氧化物。

5. 根据权利要求1所述的烃吸附和解吸复合物, 其中, 所述烃吸附和解吸复合物在600℃至900℃下使用5mol % 至15mol % 的水蒸气经历水热处理1小时至36小时, 并且

对于经水热处理的所述烃吸附和解吸复合物, 式1中的A为5或更大的数。

6. 根据权利要求1所述的烃吸附和解吸复合物, 其中, 所述烃吸附和解吸复合物的尺寸为50nm至5000nm。

7. 根据权利要求1所述的烃吸附和解吸复合物, 其中, 所述金属离子在形成在所述沸石颗粒中的孔内部结合。

8. 一种烃吸附和解吸复合物的制备方法, 包括:

通过使用离子交换方法来制备含有氢阳离子的沸石颗粒; 和

通过将含有所述氢阳离子的所述沸石颗粒与含有金属离子的溶液混合来形成金属离子和金属氧化物,

其中, 在制备含有所述氢阳离子的所述沸石颗粒中, 所述沸石颗粒的Na/Al的摩尔比为

0.2或更小,并且

所述金属氧化物形成为使得在所述沸石颗粒上的所述金属氧化物的平均直径为1nm至10nm,

其中,所述沸石颗粒为ZSM-5系颗粒,

其中,所述烃吸附和解吸复合物的Si/Al摩尔比为10.2至14.8,并且

其中,所述烃吸附和解吸复合物满足下面的式1:

$$\left[1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}}\right] \times 100 > A \quad (1)$$

其中,

Q_{in} 表示在温度300℃时注入到所述烃吸附和解吸复合物中的烃的量,

Q_{out} 表示在温度300℃时通过所述烃吸附和解吸复合物释放的烃的量,并且

A为30或更大的数,并且表示烃处理效率,

其中,模拟废气进料组成为100ppm丙烯、100ppm甲苯、1mol %氧气和10mol %水蒸气,余量为氦气,总计100mL/min,其中,进料/重量=100,000mL/g · h,并且在70℃下暴露5分钟,在53℃/min的温度升高条件下继续进行10分钟,并且然后在600℃下暴露5分钟。

9.根据权利要求8所述的烃吸附和解吸复合物的制备方法,其中,在制备含有所述氢阳离子的所述沸石颗粒中,将铵盐水溶液与所述沸石颗粒混合20小时至30小时,并且

所述铵盐水溶液含有硫酸铵、硝酸铵、氯化铵、醋酸铵、过硫酸铵、碳酸氢铵和甲酸铵中的任何一种或多种。

10.根据权利要求8所述的烃吸附和解吸复合物的制备方法,其中,在制备含有所述氢阳离子的所述沸石颗粒中,将氨水与所述沸石颗粒混合20小时至30小时。

11.根据权利要求8所述的烃吸附和解吸复合物的制备方法,其中,在形成所述金属离子和所述金属氧化物中使用湿浸渍法。

12.根据权利要求8所述的烃吸附和解吸复合物的制备方法,还包括:在形成所述金属离子和所述金属氧化物之后,通过在600℃至900℃的温度下注入5mol %至15mol %的水蒸气1小时至36小时来执行水热处理,

其中,包括水蒸气的模拟废气的相对于所述烃吸附和解吸复合物的重量的每小时气体流量为10,000mL/g · h至200,000mL/g · h。

13.根据权利要求8所述的烃吸附和解吸复合物的制备方法,还包括金属离子,所述金属离子包括第3族至第12族的元素中的任何一种或多种金属的阳离子。

14.一种用于车辆的烃吸附和解吸复合物,包括根据权利要求1至7中任何一项所述的烃吸附和解吸复合物。

烃吸附和解吸复合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本公开涉及包括沸石的烃吸附和解吸复合物,并且更特别地,涉及通过控制沸石结构中阳离子的类型来有效地分散在沸石上形成的金属离子和金属氧化物的烃吸附和解吸复合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着对空气污染的日益关注,关于从汽油车辆和柴油车辆排放的诸如一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)、烃(HC)或颗粒物(PM)等的废气的法规在美国、欧洲等地正在收紧。特别地,从1992年的欧1到2020年的欧6,与1992年相比,烃(HC)排放量至少应减少多达80%。在从汽油车辆排放HC的情况下,在运行期间排放的烃的50%至80%在三元催化剂(TWC,作用于HC氧化)不活跃的冷启动时段中被排放。为了减少在冷启动时段期间排放的烃,对烃吸附剂(HC捕集器)的研究在进行中。HC捕集器为用于吸附在冷启动时段中排放的烃并且在三元催化剂达到活化温度(约200℃至300℃)时解吸已经吸附的烃的装置。

[0003] 正在开展对作为HC捕集器的带有高物理和化学稳定性的沸石的使用的大量研究。通过测量丙烯和甲苯的吸附和解吸来试验HC捕集器的性能,而丙烯和甲苯为汽油车辆的代表性烃排放物。已基于沸石结构、Si/Al比以及是否存在金属浸渍对HC捕集器的性能开展研究。沸石的Al含量越高(即Si/Al值越小),则吸附到沸石的烃越多。此外,在各种沸石结构之中,ZSM-5(zeolite socony Mobil-5)沸石和β结构沸石示出了高性能。然而,仅由沸石制成的HC捕集器在300℃或更低的温度下具有低的烃吸附和氧化能力,这可能引起直到三元催化剂达到活化温度为止在冷启动时段中生成的烃的不充分处理以及此外当大量水(约10mol%)存在时HC捕集器的性能恶化的问题。

[0004] 为了解决上述问题,需要开发一种在比三元催化剂的活化温度低的温度下吸附并氧化烃并且即使在大量水存在下也表现出优异的烃吸附和氧化能力的吸附剂。

[0005] 在第2012-512022号(日期:2012年5月31日)日本未审查专利申请公告中公开了相关技术的示例。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本公开的目的为提供一种烃吸附和解吸复合物及其制备方法,该烃吸附和解吸复合物的烃吸附和氧化性能通过凭借控制金属离子和金属氧化物的分布来控制,而金属离子和金属氧化物的分布通过对沸石的阳离子类型的控制来控制。

[0008] 技术方案

[0009] 根据本公开的一方面,提供了一种烃吸附和解吸复合物,该烃吸附和解吸复合物包括:

[0010] 含有氢阳离子的沸石颗粒;

[0011] 与沸石颗粒化学结合的金属离子;和

- [0012] 在沸石颗粒的表面上提供的金属氧化物,
- [0013] 其中,沸石颗粒中的钠与铝的摩尔比(Na/Al)为0.2或更小,并且
- [0014] 金属氧化物的平均直径为1nm至10nm。
- [0015] 根据本公开的另一方面,提供了一种烃吸附和解吸复合物的制备方法,包括:
- [0016] 通过使用离子交换方法来制备含有氢阳离子的沸石颗粒;和
- [0017] 通过将含有氢阳离子的沸石颗粒与含有金属离子的溶液混合来形成金属离子和金属氧化物,
- [0018] 其中,在制备含有氢阳离子的沸石颗粒中,沸石颗粒的钠与铝的摩尔比(Na/Al)为0.2或更小,并且
- [0019] 金属氧化物形成为使得沸石颗粒上的金属氧化物的平均直径为1nm至10nm。
- [0020] 有益效果
- [0021] 根据本公开的烃吸附和解吸复合物可控制金属离子和金属氧化物的分布,从而使得即使在比催化剂活化温度低的温度下也可表现出优异的烃吸附能力和氧化性能。
- [0022] 此外,根据本公开的烃吸附和解吸复合物可增加水热稳定性,从而使得即使在经历在水存在下施加高温的水热处理过程之后也可表现出优异的烃吸附和解吸性能。

附图简述

- [0023] 图1示出了用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)捕获的根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的图像。
- [0024] 图2是示出根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的物理化学性质的曲线图:(a)和(b)X-射线衍射曲线图,(c)和(d)SEM/EDX映射图像,(e)和(f)氮吸附等温曲线图,以及(g)和(h) ^{29}Si MAS NMR曲线图。
- [0025] 图3示出了根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的扫描电子显微镜(SEM)图像和SEM/EDX映射图像:(a)扫描电子显微镜图像,(b)硅的SEM/EDX映射图像,(c)铝的SEM/EDX映射图像,(d)铜物种的SEM/EDX映射图像;(a1)至(d1)NaZ的图像,(a2)至(d2)HZ的图像,(a3)至(d3)比较例1的烃吸附和解吸复合物(CuNaZ)的图像,以及(a4)至(d4)实施例1的烃吸附和解吸复合物(CuHZ)的图像。
- [0026] 图4示出了根据本公开的另一实施方案的烃吸附和解吸复合物的扫描电子显微镜(SEM)图像和SEM/EDX映射图像:(a)扫描电子显微镜图像,(b)硅的SEM/EDX映射图像,(c)铝的SEM/EDX映射图像,(d)铜物种的SEM/EDX映射图像;(a1)至(d1)NaZ_HT的图像,(a2)至(d2)HZ_HT的图像,(a3)至(d3)比较例2的烃吸附和解吸复合物(CuNaZ_HT)的图像,以及(a4)至(d4)实施例2的烃吸附和解吸复合物(CuHZ_HT)的图像。
- [0027] 图5是根据比较例的HC捕集器的X射线衍射曲线图。
- [0028] 图6示出了根据比较例的HC捕集器的氮吸附等温曲线图:(a)CuO/NaZ和CuO/NaZ_HT的曲线图以及(b)CuO/HZ和CuO/HZ_HT的曲线图。
- [0029] 图7示出了根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的冷启动试验(CST)结果的曲线图:(a1)至(c1)含有钠阳离子的沸石的模拟废气的烃的CST结果,(a2)至(c2)含有氢阳离子的沸石的模拟废气的烃的CST结果,(a3)从(a1)和(a2)的CST结果获得的丙烯的吸附量,(b3)从(b1)和(b2)的CST结果获得的甲苯的吸附量,以及(c3)从(c1)和(c2)的CST结

果获得的300℃之前的HC捕集器的总烃处理效率。

[0030] 图8示出了根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的冷启动试验 (CST) 结果的曲线图: (a) NaZ的曲线图, (b) HZ的曲线图, (c) 比较例1的烃吸附和解吸复合物 (CuHZ) 的曲线图, 以及 (d) 实施例1的烃吸附和解吸复合物 (CuHZ) 的曲线图; (a1) 至 (d1) 在无水蒸气的干燥条件下的曲线图, 并且 (a2) 至 (d2) 在加水蒸气的湿润条件下的曲线图。

[0031] 图9示出了根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的冷启动试验 (CST) 结果的曲线图: 对于出口气流的代表性组分, (a) NaZ的结果, (b) HZ的结果, (c) 比较例1的烃吸附和解吸复合物 (CuNaZ) 的结果, 以及 (d) 实施例1的烃吸附和解吸复合物 (CuHZ) 的结果; (a1) 至 (d1) 丙烯和甲苯的的曲线图, (a2) 至 (d2) $m/z=56, 77, 106$ 的烃的的曲线图, (a3) 至 (d3) CO 和 CO_2 的曲线图, 以及 (a4) 至 (d4) 依据设备 (MS, GC) 的总烃的曲线图, 其中, 虚线指示以 CH_4 计的丙烯 (100ppm)、甲苯 (100ppm) 和总烃 (1000ppm的 CH_4) 的入口浓度。

[0032] 图10示出了根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的冷启动试验结果的曲线图: 对于出口气流的代表性组分, (a) NaZ_HT的结果, (b) HZ_HT的结果, (c) 比较例2的烃吸附和解吸复合物 (CuNaZ_HT) 的结果, 以及 (d) 实施例2的烃吸附和解吸复合物 (CuHZ_HT) 的结果; (a1) 至 (d1) 丙烯和甲苯的曲线图, (a2) 至 (d2) $m/z=56, 77, 106$ 的烃的曲线图, (a3) 至 (d3) CO 和 CO_2 的曲线图, 以及 (a4) 至 (d4) 依据设备的丙烯和甲苯 (MS) 的组合浓度以及总烃浓度 (GC) 的曲线图, 其中, 虚线指示以 CH_4 计的丙烯 (100ppm)、甲苯 (100ppm) 和总烃 (1000ppm的 CH_4) 的入口浓度。

[0033] 图11示出了根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的 CO 吸附样品和吡啶吸附样品的傅里叶变换紫外光谱 (FT-IR) 光谱图以及作为微孔体积的乘积的函数的新鲜的样品和经水热处理的样品的CST效率的线性回归曲线图的曲线图: (a) 和 (b) 分别为含有钠阳离子的烃吸附和解吸复合物 (CuNaZ, CuNaZ_HT) 和含有氢阳离子的烃吸附和解吸复合物 (CuNaZ, CuNaZ_HT) 的 CO 吸附样品的FT-IR光谱图, (d) 和 (e) 分别为含有钠阳离子的烃吸附和解吸复合物 (NaZ, CuNaZ, CuNaZ_HT) 和含有氢阳离子的烃吸附和解吸复合物 (HZ, CuHZ, CuHZ_HT) 的吡啶吸附样品的FT-IR光谱图, 以及 (c) 和 (f) 分别对于单羰基物种 ($[Cu(CO)]^+$) (c) 和路易斯酸位点 ($L_{Al/Cu}$) (f) 的作为达到1纳米尺寸的微孔体积 (V_{1nm}) 的乘积的函数新鲜的样品和经水热处理的样品的CST效率的线性回归曲线。

[0034] 图12示出了根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的 H_2 -TPR (程序升温还原) 的曲线图: (a) 比较例1和比较例2的烃吸附和解吸复合物的结果, (b) 实施例1和实施例2的烃吸附和解吸复合物的结果, (c) 实施例1和比较例1的烃吸附和解吸复合物的结果, 其中, (a) 和 (b) 包括 $CuO/H CZ$ (通过将 CuO 与市售H型ZSM-5 (HCZ) 物理混合而获得) 的结果和 $CuO/H CZ_HT$ (通过额外水热处理 $CuO/H CZ$ 而获得) 的结果。

[0035] 图13示出了在0℃下测量的根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的 NO 吸附傅立叶变换紫外光谱 (FT-IR) 光谱图的曲线图和通过将光谱图解卷积为几个峰而获得的曲线的曲线图: (a) 比较例1的烃吸附和解吸复合物的曲线图, (b) 实施例1的烃吸附和解吸复合物的曲线图, (a1) 和 (b1) 以一分钟间隔示出的光谱图, (a2) 和 (b2) 当与 Cu^+ 离子对应的强度最高时分别是指 Cu^{2+} 离子、 CuO 和 Cu^+ 离子的 $1907cm^{-1}$ (绿色)、 $1888cm^{-1}$ (红色) 和 $1810cm^{-1}$ (蓝色) 的波数的退化光谱, 以及 (a3) 至 (b3) 示出了与 Cu^{2+} 离子、 CuO 和 Cu^+ 离子对应的强度的曲线图。

[0036] 图14示出了在30℃下测量的根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的CO吸附傅立叶变换紫外光谱 (FT-IR) 光谱图的曲线图和通过将光谱图解卷积成几个峰而获得的曲线的曲线图:左侧为在x (温度) 下对比较例1的烃吸附和解吸复合物 (CuNaZ_{x/y}) 水热处理y (时间) 的情况下的曲线图,右侧为在x (温度) 下对实施例1的烃吸附和解吸复合物 (CuHZ_{x/y}) 水热处理y (时间) 的情况下的曲线图,其中,通过对FT-IR光谱图中的以2157cm⁻¹和2150cm⁻¹为中心的峰进行积分来获得比面积,并且在2137cm⁻¹和2107cm⁻¹波数处从CuO颗粒生成的其它解析曲线以灰色示出。

[0037] 图15示出了根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的吡啶吸附傅里叶变换紫外光谱 (FT-IR) 光谱图和对于发射时间的比面积:(a) NaZ的曲线图,(b) HZ的曲线图,(c) 比较例1的烃吸附和解吸复合物 (CuNaZ) 的曲线图,(d) 实施例1的烃吸附和解吸复合物 (CuHZ) 的曲线图,以及(a2)至(d2)在0小时至8小时或0小时至11小时下测量的光谱图,其中,比面积通过对对于B、L_{Al/Cu}和L_{Na}的吡啶吸附FT-IR光谱图中的以1550cm⁻¹、1450cm⁻¹和1440cm⁻¹为中心的峰进行积分来获得。

[0038] 图16示出了在执行根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的冷启动试验 (CST) 的同时CO和CO₂的氧化的结果的曲线图:(a) 实施例1的烃吸附和解吸复合物 (CuHZ) 的曲线图,(b) CuO/SiO₂的曲线图,(c) CuO的曲线图,以及(d) CO₂的开始氧化温度以及新鲜的样品和经水热处理的样品的对于总烃的吸附量的曲线图。

[0039] 图17示出了根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的出口流中的释放气体的冷启动试验 (CST) 结果的曲线图:(a1)至(a3)烃的曲线图,以及(b1)至(b3)CO和CO₂的曲线图,其中,上部为实施例1的烃吸附和解吸复合物 (CuHZ) 的曲线图,中间部为CuO的曲线图,下部为CuO/SiO₂的曲线图。

[0040] 图18示出了对于300℃下出口流中的释放气体的根据本公开的实施方案的烃吸附和解吸复合物的氧化性能的曲线图:(a) 比较例1的烃吸附和解吸复合物 (CuNaZ) 的曲线图,(b) 实施例1的烃吸附和解吸复合物 (CuHZ) 的曲线图,(c) CuO的曲线图,以及(d) CuO/SiO₂的曲线图。

具体实施方式

[0041] 在下文中,为了更具体地描述本公开,将参照附图更详细地描述根据本公开的优选实施方案。然而,本公开不限于本文中描述的实施方案并且可以其它形式实施。

[0042] 在本说明书中,“总烃”是指基于甲烷的烃。具体地,总烃通过凭借气相色谱法 (GC FID) 将丙烯或甲苯等换算成与甲烷对应的值和将经换算的值作为甲烷的量进行定量而获得。

[0043] 迄今为止,已报道了一HC捕集器,而在该HC捕集器中,通过离子交换过程来提供铜浸渍的沸石,或者使用大量的铜来执行离子交换并且一些剩余的铜以氧化铜的形式存在,以便改善烃吸附性能。

[0044] 通过控制沸石的Si/Al比、结构和浸渍金属的类型,已研究了相关技术中烃吸附和解吸复合物的发展;然而,本公开涉及通过控制金属离子和金属氧化物的分布而具有优异的烃吸附和氧化能力的烃吸附和解吸复合物,而该金属离子和金属氧化物的分布通过相同类型的沸石的活性位点的阳离子的类型来控制。

[0045] 本公开提供了一种烃吸附和解吸复合物,该烃吸附和解吸复合物包括:含有氢阳离子的沸石颗粒;

[0046] 与沸石颗粒化学结合的金属离子;和

[0047] 在沸石颗粒的表面上提供的金属氧化物,其中,

[0048] 沸石颗粒的钠与铝的摩尔比(Na/Al)为0.2或更小,并且金属氧化物的平均直径为1nm至10nm。

[0049] 沸石颗粒可ZSM-5系沸石。

[0050] 含有氢阳离子的沸石颗粒为具有约10的Si/Al比的沸石,氢阳离子结合到沸石的活性位点。

[0051] 此外,沸石颗粒的钠与铝的摩尔比(Na/Al)可为0.2或更小、0.15或更小、或0.05或更小。具有如以上所描述的钠与铝的摩尔比意味着沸石颗粒含有更多的氢阳离子而不是钠阳离子,并且具有0.2或更小的钠与铝的摩尔比意味着形成了含有氢阳离子的沸石(H型沸石)。如以上所描述的,当氢阳离子结合到沸石活性位点时,浸渍的金属离子的含量高,并且在沸石的表面上形成的金属氧化物的尺寸小,并且因此改善了烃吸附和解吸复合物的吸附性能和氧化性能。钠阳离子和氢阳离子化学结合到沸石活性位点。

[0052] 金属离子可为第3族至第12族的元素中的任何一种或多种金属的阳离子。具体地,金属离子可为铁、钴、镍、铜、锌、铈和镉中的任何一种或多种金属的阳离子。更具体地,金属离子可为一价铁、二价铁、三价铁、一价钴、二价钴、一价镍、二价镍、一价铜或二价铜的阳离子。金属离子可在沸石颗粒中形成的孔内部结合,以改善烃吸附能力。

[0053] 金属氧化物可为第3族至第12族的元素中的任何一种或多种金属的氧化物。具体地,金属氧化物可为铁、钴、镍、铜、锌、铈和镉中的任何一种或多种金属的氧化物。更具体地,金属氧化物可为FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃、Co₃O₄、CoO、NiO、Cu₂O、Cu₂O₃、或CuO。

[0054] 例如,金属氧化物形成在沸石颗粒的表面上,并且可具有1nm至10nm的平均直径。具体地,金属氧化物的平均直径可为1nm至9nm、1nm至7nm、2nm至8nm、或2nm至6nm。通过如以上所描述的在沸石颗粒上形成金属氧化物,根据本公开的烃吸附和解吸复合物可具有优异的烃吸附性能、低烃氧化温度和高水热稳定性。

[0055] 烃吸附和解吸复合物的尺寸可为50nm至5000nm。具体地,烃吸附和解吸复合物的尺寸可为50nm至2000nm或300nm至1500nm。

[0056] 此外,烃吸附和解吸复合物为一种在沸石颗粒中形成有细孔、在沸石颗粒中形成的孔内部结合有金属离子并且在沸石颗粒表面上提供有金属氧化物的复合物。

[0057] 根据本公开的烃吸附和解吸复合物可具有微孔体积 V_1 ,微孔具有1nm或更小的尺寸,微孔带有0.1cm³/g或更大、0.1cm³/g至0.2cm³/g、0.1cm³/g至0.15cm³/g、或0.12cm³/g至0.13cm³/g的体积(V_1)。如以上所描述的,通过在沸石颗粒中形成的微孔和在微孔中结合的金属离子,可改善对于诸如丙烯和甲苯的烃的吸附能力。

[0058] 金属阳离子以可浸渍到沸石中的最大重量的50%至80%的量存在,并且金属氧化物通过作为金属阳离子的未浸渍到沸石中的剩余金属来形成。

[0059] 具有以上特征的根据本公开的烃吸附和解吸复合物可满足下面的式1:

[0060] [式1]

[0061]
$$\left[1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}}\right] \times 100 > A$$

[0062] 其中,

[0063] Q_{in} 表示注入到烃吸附和解吸复合物中的烃的量,

[0064] Q_{out} 表示通过烃吸附和解吸复合物释放的烃的量,并且

[0065] A为30或更大的数,并且表示烃处理效率。

[0066] 通过测量注入到烃吸附和解吸复合物中的烃的量和从烃吸附和解吸复合物释放的烃的整体量,以及通过凭借直到温度达到300℃为止的注入到烃吸附和解吸复合物中的总烃的量与通过烃吸附和解吸复合物释放的烃的整体量之间的比率来计算烃吸附和解吸复合物的整体烃吸附率,获得了式1。在这种情况下,整体的烃处理效率A可表示30或更大、40或更大、50或更大、55或更大、或者60或更大。

[0067] 此外,根据本公开的烃吸附和解吸复合物可表示在300℃或更低的温度下的烃的吸附,并且可表示在180℃或更高的温度下的烃的氧化。具体地,本公开的烃吸附和解吸复合物可表示在70℃至300℃或100℃至300℃的温度下的烃的吸附,或者可表示在210℃或更高、220℃或更高、230℃或更高、或240℃或更高的温度下的烃的氧化。通常,在行驶期间排放的烃的50%至80%发生在冷启动时段(300℃或更低)中,并且由于以上特性,根据本公开的烃吸附和解吸复合物即使在冷启动时段中也可有效地吸附和氧化烃,并且表现出高水热稳定性。

[0068] 此外,根据本公开的烃吸附和解吸复合物可具有0.32mmol_{CH4}/g至1.5mmol_{CH4}/g的总烃吸附量和180℃至350℃的烃氧化起始温度。具体地,本公开的烃吸附和解吸复合物可具有0.32mmol_{CH4}/g至1.0mmol_{CH4}/g、0.32mmol_{CH4}/g至0.8mmol_{CH4}/g、或0.32mmol_{CH4}/g至0.4mmol_{CH4}/g的总烃吸附量,并且可具有180℃至320℃、180℃至300℃、或180℃至250℃的烃氧化起始温度。在这种情况下,氧化起始温度是指产生CO₂的量为总烃的5%或更多的温度。

[0069] 可通过在600℃至900℃下注入5mol%至15mol%的水蒸气1小时至36小时来水热处理根据本公开的烃吸附和解吸复合物。具体地,可通过在600℃至850℃、600℃至800℃、600℃至750℃、或700℃至800℃的温度下注入5mol%至15mol%的水蒸气1小时至24小时、12小时至36小时、或12小时至24小时来水热处理烃吸附和解吸复合物。此时,包括水蒸气的模拟废气的相对于烃吸附和解吸复合物的重量的每小时气体流量可为10,000mL/g·h至200,000mL/g·h或100,000mL/g·h至200,000mL/g·h,这为与车辆长时间运行时的情形相似的严重情形。如以上所描述的经水热处理的烃吸附和解吸复合物在水蒸气存在下可能具有降低的吸附和氧化烃的性能,并且可能具有降低的耐久性。

[0070] 例如,在经水热处理的烃吸附和解吸复合物中,作为式1中的烃处理效率的A可为5或更大、6或更大、8或更大、或10或更大。与未经过水热处理的烃吸附和解吸复合物(新鲜的烃吸附和解吸复合物)相比,经水热处理的烃吸附和解吸复合物表现出较低的烃处理效率;然而,在水热处理之后的比较中,具有0.2或更小的钠与铝的摩尔比(Na/Al)的烃吸附和解吸复合物比阳离子大部分为Na的烃吸附和解吸复合物表现出更加改善的耐热性和优异的吸附能力。

[0071] 除了烃吸附性能之外,根据本公开的烃吸附和解吸复合物还可用于选择性催化还

原法 (SCR), 并且在这种情况下, 可有效地去除氮氧化物 (NO_x), 并且因此表现出空气净化能力。

[0072] 此外, 一种烃吸附和解吸复合物的制备方法, 包括:

[0073] 通过使用离子交换方法来制备含有氢阳离子的沸石颗粒; 和

[0074] 通过将含有氢阳离子的沸石颗粒与含有金属离子的溶液混合来形成金属离子和金属氧化物, 其中,

[0075] 在制备含有氢阳离子的沸石颗粒中, 沸石颗粒的钠与铝的摩尔比 (Na/Al) 为 0.2 或更小, 并且

[0076] 金属氧化物形成为使得在沸石颗粒上的金属氧化物的平均直径为 1nm 至 10nm。

[0077] 沸石颗粒可为 ZSM-5 (zeolite socony mobil-5)。

[0078] 沸石颗粒可为含有氢阳离子的沸石。含有氢阳离子的沸石通过在沸石前体中使用离子交换方法用氢阳离子替代沸石的活性位点中的钠阳离子来制备。

[0079] 含有氢阳离子的沸石为具有约 10 的 Si/Al 比的沸石, 而氢阳离子结合到沸石的活性位点。如以上所描述的, 当沸石活性位点中的阳离子被氢阳离子替代时, 浸渍的金属离子的含量高, 并且在沸石的表面上形成的金属氧化物的尺寸小, 并且因此改善了烃吸附和解吸复合物的吸附性能。

[0080] 在制备含有氢阳离子的沸石颗粒中制备的沸石可包括含有氢阳离子的沸石 (H 型沸石) 和含有钠阳离子的沸石 (Na 型沸石)。含有氢阳离子的沸石和含有钠阳离子的沸石通过在离子交换之后使用煅烧沸石前体的方法用氢阳离子替代沸石的活性位点中的钠阳离子来制备。

[0081] 制备含有氢阳离子的沸石可通过将沸石颗粒与铵盐水溶液混合来执行, 并且铵盐水溶液可含有硫酸铵、硝酸铵、氯化铵、乙酸铵、过硫酸铵、氨水、碳酸氢铵和甲酸铵中的任何一种或多种。

[0082] 沸石可为含有钠阳离子的沸石 (Na 型沸石), 并且当铵盐水溶液和含有钠阳离子的沸石混合时, 铵阳离子被沸石中所含的钠阳离子替代。然后, 通过煅烧过程, 经替代的铵阳离子变为氢阳离子。这样, 可减小沸石颗粒的钠的摩尔比, 并且可通过控制铵盐水溶液与沸石颗粒之间的反应时间来控制沸石颗粒的钠的摩尔比。

[0083] 具体地, 铵盐水溶液的浓度可为 1M 至 5M、1M 至 4M、或 1M 至 3M, 并且铵盐水溶液和沸石颗粒可混合 20 小时至 30 小时、22 小时至 30 小时、或 23 小时至 27 小时。通过将铵盐水溶液与沸石颗粒混合和反应, 沸石颗粒的钠阳离子可用氢阳离子替代。

[0084] 具体地, 对于经过离子交换法的颗粒, 沸石颗粒的钠与铝的摩尔比 (Na/Al) 可为 0.2 或更小、0.15 或更小、或 0.05 或更小。具有以上的钠与铝的摩尔比意味着包括含有氢阳离子而不是钠阳离子的沸石。如以上所描述的, 当氢阳离子结合到沸石活性位点时, 浸渍的金属离子的含量高, 并且在沸石的表面上形成的金属氧化物的尺寸小, 并且因此改善了烃吸附和解吸复合物的吸附性能。

[0085] 然后, 重复执行如下的方法三次或更多次: 沸石颗粒和铵盐水溶液的混合溶液的离心和倾析被执行, 以获得沉淀物, 并将获得的沉淀物与铵盐水溶液混合, 以再次获得沉淀物。

[0086] 获得的沉淀物可在 300mL/min 的气流的条件下在 500°C 至 700°C 的温度下煅烧 10 小

时至20小时。具体地,可通过在300mL/min的气流下在500℃至650℃或500℃至600℃的温度下以约1℃/min的升温速率加热获得的沉淀物10小时至17小时或10小时至15小时来执行煅烧。通过以上过程,可制备钠阳离子已用氢阳离子替代的沸石颗粒,并且可在沸石颗粒中形成微孔。

[0087] 形成金属离子和金属氧化物可如下来执行:通过使用湿浸渍法来将钠阳离子用氢阳离子替代的沸石颗粒在含有金属离子的金属前体溶液中混合,其中,金属的含量可为1重量%(wt%)至9重量%、2重量%至8重量%、3重量%至8重量%、或4重量%至7重量%。此外,还可包括干燥和煅烧。

[0088] 具体地,在形成金属离子和金属氧化物中,通过在300mL/min的气流下在500℃至700℃的温度下煅烧使用湿浸渍法用金属离子和金属氧化物浸渍的沸石颗粒2小时至10小时,沸石颗粒可浸渍有金属离子和金属氧化物。具体地,可通过在300mL/min的气流下在500℃至650℃或500℃至600℃的温度下以约1℃/min的升温速率加热浸渍有金属离子和金属氧化物的沸石颗粒2小时至8小时或3小时至7小时来执行煅烧。通过以上过程,钠阳离子用氢阳离子替代的沸石颗粒可包括金属离子和金属氧化物,并且更具体地,金属离子可浸渍到沸石颗粒的微孔中,并且金属氧化物可形成在沸石颗粒的表面上。

[0089] 金属离子可包括第3族至第12族的元素中的任何一种或多种金属的阳离子。具体地,金属离子包括铁、钴、镍、铜、锌、铈和镉中的任何一种或多种金属的阳离子。更具体地,金属离子可为一价铁、二价铁、三价铁、一价钴、二价钴、一价镍、二价镍、一价铜或二价铜的阳离子。

[0090] 通过将含有金属离子的溶液浸渍到沸石中形成的金属氧化物可为第3族至第12族的元素中的任何一种或多种金属的氧化物。具体地,金属氧化物可为铁、钴、镍、铜、锌、铈和镉中的任何一种或多种金属的氧化物。更具体地,金属氧化物可为FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃、Co₃O₄、CoO、NiO、Cu₂O、Cu₂O₃或CuO。

[0091] 金属氧化物可通过形成金属离子和金属氧化物而形成在沸石颗粒上,并且形成的金属氧化物的平均直径可为1nm至10nm。具体地,金属氧化物的平均直径可为1nm至9nm、1nm至7nm、2nm至8nm、或2nm至6nm。如以上所描述的,通过将金属离子浸渍到沸石颗粒中并且在沸石颗粒上形成氧化物,根据本公开的烃吸附和解吸复合物可具有优异的烃吸附性能、低烃氧化温度和高水热稳定性。

[0092] 通过以上过程制备的烃吸附和解吸复合物具有微孔,微孔具有1nm或更小的尺寸,微孔带有0.1cm³/g或更大、0.1cm³/g至0.2cm³/g、0.1cm³/g至0.15cm³/g、或0.12cm³/g至0.13cm³/g的体积(V₁),金属阳离子可以可浸渍到沸石中的最大重量的50%至80%的量存在,并且金属氧化物可通过作为金属阳离子的未浸渍到沸石中的剩余金属来形成。

[0093] 根据本公开的烃吸附和解吸复合物的制备方法还包括:在形成金属离子和金属氧化物之后,通过在600℃至900℃的温度下注入5mol%至15mol%的水蒸气1小时至36小时来执行水热处理。具体地,水热处理可通过在600℃至800℃、600℃至750℃、600℃至700℃、或700℃至800℃的温度下热处理注入5mol%至15mol%的水蒸气1小时至24小时、12小时至36小时、或12小时至24小时来执行。此时,含有水蒸气的模拟废气的相对于烃吸附和解吸复合物的重量的每小时气体流量可为10,000mL/g·h至200,000mL/g·h或100,000mL/g·h至200,000mL/g·h,这为与车辆长时间行驶时应用于HC捕集器的情形相似的严重情形。

[0094] 通过水热处理获得的烃吸附和解吸复合物与新鲜的烃吸附和解吸复合物表现出较低的烃处理效率;然而,在水热处理之后的比较中,具有0.2或更小的钠与铝的摩尔比(Na/Al)的烃吸附和解吸复合物比阳离子大部分为Na的烃吸附和解吸复合物表现出更加改善的耐热性和优异的吸附能力。

[0095] 此外,本公开提供了一种用于车辆的烃吸附和解吸复合物,包括根据以上描述的方面的烃吸附和解吸复合物。根据本公开的烃吸附和解吸复合物表现出优异的吸附能力并且在约180℃的温度下具有烃氧化能力,并且因此即使在较低的温度下经吸附的烃也被氧化,并且在高温下水热稳定性被确保。因此,根据本公开的烃吸附和解吸复合物可应用于从汽车排放的烃的废气的去除,并且可通过即使在三元催化剂足够活跃之前的冷启动时段中也表现出优异的烃吸附和氧化能力来产生大气净化效果。

[0096] 在下文中,将描述本公开的实施例。然而,下面的实施例仅为本公开的优选实施例,并且本公开的范围不受下面的实施例限制。

[0097] [实施例]

[0098] 实施例1 (CuHZ)

[0099] NaZ的合成

[0100] 0.98g铝酸钠(NaAlO_2 , 无水, Sigma-Aldrich)、25.45g原硅酸四乙酯(TEOS, 98%, Sigma-Aldrich)和18.26g四丙基氢氧化铵(TPAOH, H_2O 中40wt%)被缓慢添加到75.3g去离子水中。具有约10的Si/Al比的混合物在100℃下在硅油中回流搅拌3小时,并且在室温下进一步搅拌24小时以合成前体。将制备的合成前体倒入聚四氟乙烯内衬的高压釜中,并且将密闭的高压釜转移到预热至175℃的对流烘箱中,并且在旋转的同时经过水热反应三天。然后,重复一系列离心,倾析,并且然后用去离子水洗涤3次以回收所得固体颗粒。回收的颗粒在箱式炉中在约300mL/min的气流下以1℃/min的升温速率在550℃下进一步煅烧12小时,以合成含有钠阳离子的沸石颗粒(NaZ)。

[0101] HZ的合成

[0102] 然后,沸石颗粒的钠阳离子通过离子交换过程用氢阳离子替代。具体地,将1g经煅烧的含有钠阳离子的沸石颗粒(NaZ)添加到100mL的1M硝酸铵溶液中,该硝酸铵溶液通过将8g硝酸铵(NH_4NO_3 , 99%, Sigma-Aldrich)溶解在约100g去离子水中来制备。将所得悬浮液在振荡机(SI-300R, Lab Companion)中搅拌一天。搅拌之后,通过离心和倾析来回收颗粒。在硝酸铵溶液中执行搅拌和回收的过程被重复3次。将回收的样品在300mL/min的气流下以1℃/min的升温速率在550℃下干燥并煅烧12小时,以制备含有氢阳离子的沸石颗粒HZ。

[0103] CuHZ的合成

[0104] 然后,通过凭借湿浸渍法将5wt%的铜浸渍到含有氢阳离子的沸石颗粒中来制备烃吸附和解吸复合物。具体地,通过将硝酸铜三水合物($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich)溶解在约80g去离子水中来制备0.04M硝酸铜II($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)溶液。将具有受控的钠阳离子比的沸石颗粒添加到硝酸铜溶液中以最终浸渍有约5wt%的Cu。然后,将混合物放入旋转蒸发器中,以去除所有水,并且然后回收铜浸渍的沸石颗粒(CuHZ),在100℃下对其过夜干燥,并且在箱式炉中在300mL/min的气流下以1℃/min的升温速率在550℃下对其煅烧6小时以制备烃吸附和解吸复合物。

[0105] 实施例2 (CuHZ-HT)

[0106] 对于实施例1中制备的烃吸附和解吸复合物的水热处理在一气流下在800℃下通过10mol %的H₂O蒸汽开展24小时,以制备烃吸附和解吸复合物。此时,包括水蒸气的模拟废气的相对于烃吸附和解吸复合物的重量的每小时气体流量为约100,000mL/g·h。

[0107] 比较例1 (CuNaZ)

[0108] 除了不执行实施例1中的离子交换反应以外,以与实施例1中的相同的方式制备烃吸附和解吸复合物。

[0109] 比较例2 (CuNaZ_HT)

[0110] 对于比较例1中制备的烃吸附和解吸复合物的水热处理在一气流下在800℃下通过10mol %的H₂O蒸汽开展24小时,以制备烃吸附和解吸复合物。此时,包括水蒸气的模拟废气的相对于烃吸附和解吸复合物的重量的每小时气体流量为约100,000mL/g·h。

[0111] [实验例]

[0112] 实验例1

[0113] 为了确认根据本公开的烃吸附和解吸复合物的形式和元素比,对实施例1和实施例2以及比较例1至比较例3的烃吸附和解吸复合物执行扫描电子显微镜 (SEM) 成像和透射电子显微镜 (TEM) 成像、能量色散X射线 (EDX)、X-射线衍射 (XRD) 以及Si MAS NMR光谱,并且结果示出在表1和表2以及图1至图6中。

[0114] [表1]

[0115]	样品	Si/Al ^a	Na/Al ^a	Cu wt% ^a
	NaZ	11.6±0.5	0.9±0.1	0.1±0.1
[0116]	HZ	10.7±0.5	0.1±0.1	0.1±0.1
	CuNaZ	10.8±0.8	0.9±0.1	6.3±2.4
	CuHZ	11.3±1.3	0.1±0.1	6.4±1.4
	CuNaZ_HT	12.5±1.6	0.7±0.2	6.3±1.4
	CuNaZ HT	12.7±2.1	0.0±0.0	5.8±0.7

[0117] [表2]

样品	纹理性质				酸性质		
	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	S _{micro} ^a (m ² ·g ⁻¹)	S _{meso+ext} ^a (m ² ·g ⁻¹)	V _{1 nm} ^b (cm ³ ·g ⁻¹)	B ^c (μmol·g ⁻¹)	L _{Al/Cu} ^c	L _{Na} ^c
[0118]	NaZ	390	290	100	0.13	180	0
	HZ	389	292	96	0.13	400	80
	CuNaZ	379	265	114	0.13	120	280
	CuHZ	370	259	111	0.12	270	780
	CuNaZ_HT	71	34	36	0.02	10	60
	CuNaZ_HT	196	86	110	0.07	30	250
							0

[0119] 图1示出用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 捕获的根据本公开的烃吸附和解吸复合物和比较例的烃吸附和解吸复合物的图像。参照图1, (a1) 为比较例1的烃吸附和解吸复合物的扫描电子显微镜图像, (a2) 为比较例1的烃吸附和解吸复合物的透射电子显微镜图像, (b1) 为实施例1的烃吸附和解吸复合物的扫描电子显微镜图像, 并且 (b2) 为实施例1的烃吸附和解吸复合物的透射电子显微镜图像。参照表1, 通过元素分析确认了根据本公开的烃吸附和解吸复合物的Si/Al摩尔比、Na/Al摩尔比和Cu负载量, 根据本公开的烃吸附和解吸复合物通过对含有钠阳离子的沸石 (Na型ZSM-5) 进行离子交换反应和其中

负载铜来获得。Na/Al摩尔比通过离子交换反应来控制。具体地,能看出,虽然实施例和比较例的Si/Al摩尔比和铜含量没有显著不同,但是Na/Al摩尔比根据离子交换反应时间而变化。更具体地,能看出,根据本公开的烃吸附和解吸复合物的Si/Al摩尔比为约10至14。

[0120] 图2是示出根据本公开的烃吸附和解吸复合物的化学性质的曲线图:(a)和(b)X射线衍射曲线图,(c)和(d)SEM/EDX映射图像,(e)和(f)氮吸附等温曲线图,以及(g)和(h) ^{29}Si MAS NMR曲线图。

[0121] 首先,参照扫描电子显微镜图像,确认了,经过氢阳离子交换和铜浸渍的实施例1的烃吸附和解吸复合物(CuHZ)与含有钠阳离子的沸石(NaZ)相比,在形状上没有显著变化。含有氢阳离子的沸石(HZ)或含有钠阳离子的沸石(NaZ)具有球形形状,带有约 $550 \pm 200\text{nm}$ 的尺寸,并且由带有 60nm 的尺寸的立方颗粒组成。参照表1,能看出,含有氢阳离子的沸石(HZ)或含有钠阳离子的沸石(NaZ)分别具有为 0.1 ± 0.1 和 0.9 ± 0.1 的Na/Al摩尔比,并且彻底执行了氢交换,并且能看出,在铜浸渍过程之后,铜离子和氧化铜有效地浸渍到实施例1和比较例1的HC捕集器中。

[0122] 参照透射电子显微镜图像,确认比较例1的烃吸附和解吸复合物含有比实施例1的烃吸附和解吸复合物更大的氧化铜颗粒。确认了,实施例1和比较例1的烃吸附和解吸复合物在其外表面上含有氧化铜颗粒,并且氧化铜颗粒的尺寸分别为 $6.8 \pm 2.0\text{nm}$ 和 $3.2 \pm 0.7\text{nm}$,并且在沸石颗粒上分布良好。

[0123] 形态变化在经过水热处理的实施例2和比较例2的烃吸附和解吸复合物(经水热处理的烃吸附和解吸复合物)中诱发,以使得上述 60nm 尺寸的颗粒的尖锐边缘变圆,如图1的(d1)、(e1)和(f1)中的白色箭头所指示的,但是对应的元素组成为相似的。此外,确认了,如图1的(e2)中的橙色箭头所示,在比较例2中,水热处理之后颗粒尺寸增加到约 $33 \pm 12\text{nm}$,但是它由带有 $7.3 \pm 1.2\text{nm}$ 的尺寸的小颗粒组成。相反,确认了,实施例2的烃吸附和解吸复合物中形成的氧化铜与实施例1的烃吸附和解吸复合物中形成的氧化铜保持相似。

[0124] 参照图2,与实施例2的烃吸附和解吸复合物的结构相比,比较例2的烃吸附和解吸复合物的结构在水热处理期间示出更大的坍塌和退化的趋势。具体地,参照图2a,无论阳离子的类型如何,铜浸渍的ZSM-5沸石的XRD图案与原始的ZSM-5沸石的XRD图案非常相似。参照图2的(b),与比较例1中 35.5° 处出现的氧化铜的(002)平面对应的独特峰表示比较例1的烃吸附和解吸复合物中的在尺寸上大于 4nm 的氧化铜,但是该峰没有出现在实施例1中。这与在图1的透射电子显微镜图像中观察到的一致。此外,确认了,通过图2至图4中所示的元素映射结果,仅在比较例1的烃吸附和解吸复合物中观察到大的铜物种(以聚集形式形成的较小颗粒)。

[0125] 通过图2的(a)的XRD图案,在比较例2的烃吸附和解吸复合物的XRD图案中,出现在了 15° 至 30° 的范围内的宽峰和约 21.7° 的附加峰,这似乎由形成无定形相和 α -方石英而导致。通过新出现的XRD峰能看出,比较例1的烃吸附和解吸复合物的结构比实施例1的烃吸附和解吸复合物更易受到水热处理的影响。此外,从图4的元素映射结果确认了,仅在比较例2的HC捕集器中观察到大的氧化铜颗粒(由白色箭头指示)。除了XRD分析之外,参照图2的(e)至(f),对于氢阳离子交换和铜浸渍固定化之后的氮吸附等温线和微孔尺寸分布为相似的实施例和比较例的烃吸附和解吸复合物,氮吸附等温曲线图也能确认。表2示出了它们具有约 $0.12\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.13\text{cm}^3/\text{g}$ 的相似的微孔体积。参照图2的(e)至(f),在水热处理之后,在实施

例2和比较例2的烃吸附和解吸复合物这两者中吸附的氮的量减小,但是在比较例2的烃吸附和解吸复合物中减小的程度更明显。具体地,参照表2,确认了,比较例2的微孔体积为 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$,这仅为比较例1的微孔体积的约15%,而实施例2的微孔体积为 $0.07\text{cm}^3/\text{g}$,这为实施例1的微孔体积的约60%。这指示比较例1的微孔结构容易退化和坍塌,如能从XRD分析结果看出的。

[0126] 除了通过XRD和氮物理吸附分析获得体相结构和组织性质外,还测量了 ^{29}Si MAS NMR光谱以评估水热处理之后的铜浸渍的沸石的结构,这示出在图2的(g)和(h)中。实施例1和比较例1的烃吸附和解吸复合物表现出相似的 ^{29}Si MAS NMR光谱,这主要由 Q^4 连同 Q^3 的一部分和 $3\text{Si}(1\text{Al})$ 组成。此外,能看出,实施例2的 ^{29}Si MAS NMR光谱与实施例1的 ^{29}Si MAS NMR光谱相似,并且在水热处理之后沸石结构没有变化。相反,在比较例2的水热处理的情况下,与 Q^2 对应的 ^{29}Si MAS NMR光谱中的区域以及与 Q^3 和 $3\text{Si}(1\text{Al})$ 对应的 ^{29}Si MAS NMR光谱中的区域增加,从而指示比较例1的烃吸附和解吸复合物更易受到水热处理的影响。这也与上述XRD和氮物理吸附分析结果一致。

[0127] 考虑到母体沸石载体(NaZ和HZ)的结构性质和纹理性质在水热处理之后被很好保留,水热处理之后的实施例2和比较例2的烃吸附和解吸复合物的结构坍塌和损坏似乎与浸渍的铜物种密切相关。换句话说,在水热处理期间的浸渍的铜物种的位错和迁移可能促进沸石载体的结构退化。事实上,参照图5和图6,基于 CuO/NaZ 和 CuO/HZ 的XRD图案和氮吸附等温线,确认了氧化铜颗粒为沸石载体的结构退化的原因。由于在水热处理期间铜物种易于通过从沸石骨架结构浸出的铝形成铝酸铜,因此沸石的结构坍塌。特别地,由于钠阳离子诱发沸石向 α -方石英的结构转变,因此它们可能促进铝酸铜的形成,并且因此促进结构损坏和坍塌。因此,比较例2的烃吸附和解吸复合物的结构不稳定性似乎由氧化铜颗粒和钠阳离子这两者导致。基于以上结果,确认了,含有氢阳离子而不是钠阳离子的ZSM-5沸石适用于在沸石内部浸渍铜阳离子。

[0128] 通过这个,能看出,与比较例1相比,根据本公开的烃吸附和解吸复合物具有在铜离子浸渍的、含有氢阳离子的沸石(ZSM-5)上形成的带有较小尺寸的氧化铜。

[0129] 实验例2

[0130] 为了确认根据本公开的烃吸附和解吸复合物的烃的吸附量和处理效率,对实施例1和实施例2、比较例1和比较例2、含有钠阳离子的沸石(NaZ)和含有氢阳离子的沸石(HZ)执行冷启动试验(CST),并且结果示出在图7和图8中。

[0131] 在冷启动试验中,100mL/min的模拟废气进料流入0.06g沸石颗粒,该沸石颗粒已在30mL/min He的条件下在 600°C 下预处理30分钟。此时,模拟废气进料组成为100ppm丙烯、100ppm甲苯、1mol%氧气(O_2)和10mol%水蒸气(H_2O),余量为氦气(He),总计100mL/min,其中,进料/重量=100,000mL/g·h,并且在 70°C 下暴露5分钟,在 $53^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温度升高条件下继续进行10分钟,并且然后在 600°C 下暴露5分钟,以及然后通过质谱和气相色谱法确认烃的丙烯、甲苯和总烃的吸附和解吸行为。

[0132] 通过理解铜浸渍的ZSM-5沸石的结构性质和纹理性质以及水热处理的诱发转变,通过冷启动试验(CST)来评价实施例和比较例的烃吸附和解吸复合物的性能。与母体沸石相比,ZSM-5沸石中的铜浸渍改善了冷启动试验性能,母体沸石在水蒸气存在下最初不能吸附丙烯。此外,在干和湿进料条件下的冷启动试验性能示出在图8中。铜浸渍的效果对于含

有氢阳离子的ZSM-5沸石(即,CuHZ)为突出的,如图7中的(a1)至(c1)和(a2)至(c2)中所示。具体地,对于NaZ,释放的丙烯的浓度即刻等于入口浓度,但是对于CuNaZ,释放的丙烯的浓度在约2分钟之后等于入口浓度,并且因此有轻微的延迟效应。然而,参照图7的(a1)至(b1),解吸的甲苯浓度达到入口浓度的时间(在约165℃下7分钟)与比较例1的烃吸附和解吸复合物(CuNaZ)和NaZ这两者相似,但是比较例1的解吸/释放量小。另一方面,实施例1的烃吸附和解吸复合物(CuHZ)表现出更好的性能。参照图7的(a2),确认了,吸附的丙烯分子随着温度升高逐渐释放,但是丙烯在约三分钟之后开始出现,并且丙烯的浓度在约五分钟处等于入口浓度。同时,参照图7中的(b2),约6分钟后(约150℃)观察到甲苯,并且解吸量显著减少,且似乎远低于比较例1的烃吸附和解吸复合物(CuNaZ)中观察到的(图7中的(b1))。具体地,实施例1的烃吸附和解吸复合物(CuHZ)对丙烯的吸附量为约1.13mg/g,这为比较例1的烃吸附和解吸复合物(CuNaZ)对丙烯的吸附量(约0.39mg/g)的约3倍。考虑到吸附在NaZ和HZ上的丙烯的量(分别为0.001mg/g和0.11mg/g),铜浸渍形成在进料中在水蒸气存在下表现出理想的丙烯吸附能力的ZSM-5沸石,尤其在混合到含有氢阳离子的沸石中时。通过这个,能看出,铜阳离子($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 离子)替代了MFI型沸石结构中的质子并有助于增强丙烯吸附。参照图7的(b3),尽管通过铜浸渍增加了丙烯的吸附量,但是甲苯的吸附量对于NaZ为约4.37mg/g,对于比较例1(CuNaZ)为约3.95mg/g,对于HZ为约4.34mg/g,并且对于实施例1(CuHZ)为约4.10mg/g。然而,从实施例1的HC捕集器释放的甲苯的量要少得多,其次为比较例1的HC捕集器。在实施例1和比较例1的HC捕集器中,在约10分钟之后(对应于约360℃)没有观察到烃(丙烯、甲苯和总烃)。此外,参照图9的(a1)至(b3)和(c3)至(d3),与未表现出氧化能力的NaZ和HZ形成对比,实施例1和比较例1的HC捕集器同时释放CO和CO₂。通过这个,能看出,伴随CO和CO₂产生的烃的排放示出了对应的氧化由沸石的外表面上的小的氧化铜导致。

[0133] 此外,研究了经水热处理的HC捕集器的冷启动试验(CST)性能以确认特别是在吸附和氧化能力上的变化。如图4中确认的,从CST结果确认了,比较例1的HC捕集器(CuNaZ)更易受到水热处理的影响。具体地,参照图7的(a1)和(b1),确认了,在CST测试中,在70℃的初始温度下,比较例2的烃吸附和解吸复合物不能吸附丙烯和甲苯分别1分钟和5分钟或更长。另一方面,参照图7的(a2)和(b2),实施例2的烃吸附和解吸复合物表现出更好的冷启动性能,并且具体地,丙烯和甲苯分别在70℃下保持多达3分钟和在120℃下保持多达6分钟。实施例2和比较例2的烃吸附和解吸复合物中的丙烯的吸附量分别为0.14mg/g和0.56mg/g。除了丙烯吸附之外,参照图7的(b3),实施例2和比较例2的烃吸附和解吸复合物中的甲苯的累积吸附量分别为3.87mg/g和1.50mg/g,这分别对应于实施例1和比较例1的烃吸附和解吸复合物的约96%和约40%。此外,在600℃下,对于比较例2的烃吸附和解吸复合物,丙烯和甲苯的释放在15分钟之后达到它们的最小值(30ppm丙烯,0ppm甲苯),并且在500℃下,对于实施例2的烃吸附和解吸复合物,在11至12分钟后达到它们的最小值(0ppm丙烯和甲苯)。然而,能看出,高温下GC仍检测到烃排放,与新鲜的烃吸附和解吸复合物(实施例1和比较例1)的相比,实施例2和比较例2的烃吸附和解吸复合物的氧化能力略有降低。相应地,在图10的(c4)和(d4)中的箭头中观察到GC和MS之间的一些差异。实际上,通过图10的(c3)和(d3)中所示的MS检测到的CO和CO₂分子,能看出,经水热处理的烃吸附和解吸复合物具有差的氧化能力。参照图10中的(c2)和(d2),MS的化学形态分析(chemical speciation)清楚地表明了

发生了上述副反应而不是所需的烃氧化。

[0134] 除了CST性能的定性评价之外,含有钠阳离子的烃吸附和解吸复合物(比较例1和比较例2)和含有氢阳离子的烃吸附和解吸复合物(实施例1和实施例2)这两者的CST烃处理效率还关于总烃浓度被进一步定义和量化(图7的(c3))。尽管对于甲苯有明显的吸附,但是NaZ和HZ的CST效率接近于零。这可归因于已经吸附的甲苯在较低的温度(约160℃)下的完全释放。参照图7的(c3),铜浸渍的烃吸附和解吸复合物(实施例1和比较例1)将CST效率分别提高到68.4%和28.5%。参照图7的(c1)和(c2)以及图9的(c3)和(c4),比较例1和实施例1的提高了CST效率似乎源于吸附(增加的丙烯吸附能力和减小的甲苯解吸的程度)和氧化(约240℃至250℃的低温)。然而,经水热处理的烃吸附和解吸复合物(实施例2和比较例2)的CST效率分别显著降低至12.0%和4.8%。如从图4的结果推断的,图7的(c3)示出了,不像原始结构损坏的比较例2(CuNaZ-HT),实施例2的HC捕集器(CuHZ-HT)的烃吸附能力能保持到一定程度。

[0135] 实验例3-烃吸附和解吸配合物的CST性能与物理化学性质之间的相关性

[0136] 仅通过物理性质难以理解图7的(c3)中所示的HC捕集器或沸石的CST效率。例如,尽管比较例1和实施例1的HC捕集器中的微孔体积的量相似(表2中的 $0.12\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.13\text{cm}^3/\text{g}$),但是CST效率不一致。为了描述改善的CST性能,进一步研究了铜浸渍的ZSM-5沸石的化学性质,以确定哪种铜物种确定CST效率。尽管组合了丙烯和甲苯吸附的函数,但是CST效率似乎对丙烯吸附更敏感,由于即使在未浸渍铜的NaZ和HZ中甲苯也被吸附。通过 H_2 -TPR(图12)和NO吸附的FT-IR(图13)分析来分析铜浸渍的沸石中的铜阳离子的形态。尽管经常用于鉴定多种铜物种(例如, $\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}/\text{Cu}^+$),但是不清楚的还原温度和随时间变化的IR强度不适合描绘有意义的和定量的结论。然而,比较例1的烃吸附和解吸复合物(CuNaZ)包括大部分CuO颗粒,而实施例1的烃吸附和解吸复合物(CuHZ)包括铜阳离子以及CuO颗粒,并且参照图13的(a3)至(b3),实施例1和比较例1的HC捕集器中的 Cu^+ 离子的量显著不同。

[0137] [表3]

样品	纹理性质				酸滴定		
	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$\text{S}_{\text{micro}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$\text{S}_{\text{meso+ext}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$\text{V}_{\text{1nm}}^{\text{b}}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	B^{c} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\text{L}_{\text{Al/Cu}}^{\text{c}}$	$\text{L}_{\text{Na}}^{\text{c}}$
[0138]	CuNaZ_600/24	330	225	105	0.11	100	230
	CuNaZ_700/24	201	142	59	0.07	30	120
	CuNaZ_800/3	104	53	51	0.03	20	80
	CuHZ_600/24	373	261	112	0.12	120	460
	CuHZ_700/24	353	248	105	0.12	80	290
	CuHZ_800/3	257	164	93	0.08	50	210

[0139] 在图14中,图7的(c3)的CST效率可通过实施例1和比较例1的烃吸附和解吸复合物的不同的 Cu^+ 离子的量来描述。由于CO分子可选择性滴定 Cu^+ 离子,因此测量了CO吸附的FT-IR光谱,并且结果示出在图11中。参照生成的IR光谱,在 2157cm^{-1} 和 2150cm^{-1} 的波数处的峰面积归因于吸附到 Cu^+ 离子的CO分子 $[\text{Cu}(\text{CO})]^+$ 。参照图11的(a)至(b),实施例1的烃吸附和解吸复合物(CuHZ)中的 Cu^+ 离子的量远高于比较例1的 Cu^+ 离子的量。这意味着 Cu^+ 离子更有效地置于含有氢阳离子的ZSM-5沸石中,并且能看出,这也与表1中提到的元素分析一致。参照图14和图15以及表3,能确认了,在经水热处理的烃吸附和解吸复合物(CuNaZ,CuHZ)中, Cu^+ 离子的量随着水热处理的程度((1) 600℃,24小时,(2) 700℃,24小时,(3) 800℃,3小时

和(4) 800℃,12小时)而单调地下降,伴有结构坍塌/损坏。参照图11的(c),基于CO的FT-IR分析的结果可描述当通过微孔体积 $[\text{Cu}(\text{CO})]^+ \times V_{\text{nm}}$ 来执行校正时未水热和水热的样品的CST效率。当然,经水热处理的烃吸附和解吸复合物的CST性能在不同条件下根据水热处理的程度而单调下降。图11的(c)清楚地示出了,无论阳离子效应如何,铜浸渍的ZSM-5沸石的CST效率与沸石内部的 Cu^+ 离子成正比。从这个,能看出,含有氢阳离子的沸石中的 Cu^+ 离子的形成对于有效的烃吸附为重要的。

[0140] 为了理解铜浸渍的沸石的物理化学性质,执行了吡啶吸附的FT-IR分析,以滴定沸石的酸性位点。为了严格的测量,在达到它们的渐近行为之后获得了吡啶吸附样品的FT-IR光谱,并且结果示出在图15中。对于比较例1的烃吸附和解吸复合物(CuNaZ), NaZ 的钠阳离子没有用 Cu 阳离子有效替代;这个趋势与表1中的相似的0.9的 Na/Al 摩尔比很好一致。另一方面,考虑到对于实施例1的烃吸附和解吸复合物(CuHZ)的还原的B位点的量($130\mu\text{mol/g}$ 低于 HZ)等于或大于对于比较例1的烃吸附和解吸复合物(CuNaZ)的量($60\mu\text{mol/g}$ 低于 NaZ)的两倍,与对于 CuNaZ 的沸石骨架结构相比,更高的 Cu 阳离子的量被引入到对于 CuHZ 的沸石骨架结构中。同时,证明了,与 CuNaZ 中的 $\text{L}_{\text{Al/Cu}}$ 位点(280)相比, CuHZ 中的强度较高的 $\text{L}_{\text{Al/Cu}}$ 位点(780)具有显著高的铜阳离子的量。另一方面,水热处理之后的实施例2和比较例2的烃吸附和解吸复合物失去了显著的酸位点的量。然而,实施例2中的 $\text{L}_{\text{Al/Cu}}$ 位点的量仍然为比较例2中的 $\text{L}_{\text{Al/Cu}}$ 位点的量的约四倍。实施例2和比较例2的烃吸附和解吸复合物中的不同的还原的酸位点的量意味着含有氢阳离子的ZSM-5沸石的结构作为载体为有利的。相应地, CuNaZ 的烃吸附和解吸复合物中的沸石的结构似乎比 CuHZ 更易受到水热处理的影响。此外,经水热处理的烃吸附和解吸复合物和新鲜的烃吸附和解吸复合物的适当的物理化学性质很好地描述了CST效率连同源自基于CO的滴定吸附的关系(图11的(c))。

[0141] 实验例4-铜颗粒的氧化能力

[0142] 相关领域中的烃吸附的作用为吸附烃并在较高温度下释放它们。考虑到在大多数情况下,烃吸附很可能在温度达到TWC工作范围之前释放吸附的烃,冷吸附能力与烃吸附能力相结合的情况对于在冷启动时段期间去除活性烃为理想的。为了评估烃吸附的氧化活性,在冷启动试验(CST)测量期间研究了一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO_2)分子,并且结果示出在图16和图17中。

[0143] 参照图16, CuHZ 对烃的氧化起始于210℃,这远低于 CuO/SiO_2 的氧化温度353℃。参照图16的(c),能看出,纯 CuO 颗粒的氧化起始于303℃。从这个,能看出, CuHZ 上存在的 CuO 颗粒具有优异的烃氧化活性。在图18中的 CuHZ 在300℃下的氧化活性中,通过湿浸渍在沸石的外表面上形成活性 CuO 颗粒,其中,所得的铜浸渍的ZSM-5沸石互补或至少补充TWC的烃氧化能力。

[0144] 图16的(d)证明了对于铜浸渍的ZSM-5沸石(特别对于含有氢阳离子的ZSM-5沸石)的高吸附量有利于实现低温氧化。实际上,对于 CuHZ 和 CuNaZ ,烃氧化的氧化开始温度比对于 CuO/SiO_2 和 CuO 样品观察到的烃氧化的氧化开始温度低得多。从这个,能看出,沸石载体上的有效铜浸渍有利于确保显著的烃吸附和氧化功能这两者。参照图17,当将实施例1的烃吸附和解吸复合物(CuHZ)与比较例1的烃吸附和解吸复合物(CuNaZ)比较时, CuO/SiO_2 和 CuO 这两者表现出在高得多的温度(约300℃或更高)下的氧化能力,但没有吸附烃。此外,参照图16的(d),发现了, CuNaZ 和经水热处理的 CuNaZ 的吸附和氧化能力之间的趋势与 CuHZ 和

经水热处理的CuHZ的吸附和氧化能力之间的趋势不同,从而指示存在确定整体CST性能的重要因素。对于氧化,CuHZ上较小的CuO颗粒(对于CuNaZ,3.2nm、6.8nm)有利于实现低温氧化。总之,通过将铜浸渍到含有氢阳离子的ZSM-5沸石中,获得了显著的烃吸附和氧化能力这两者。

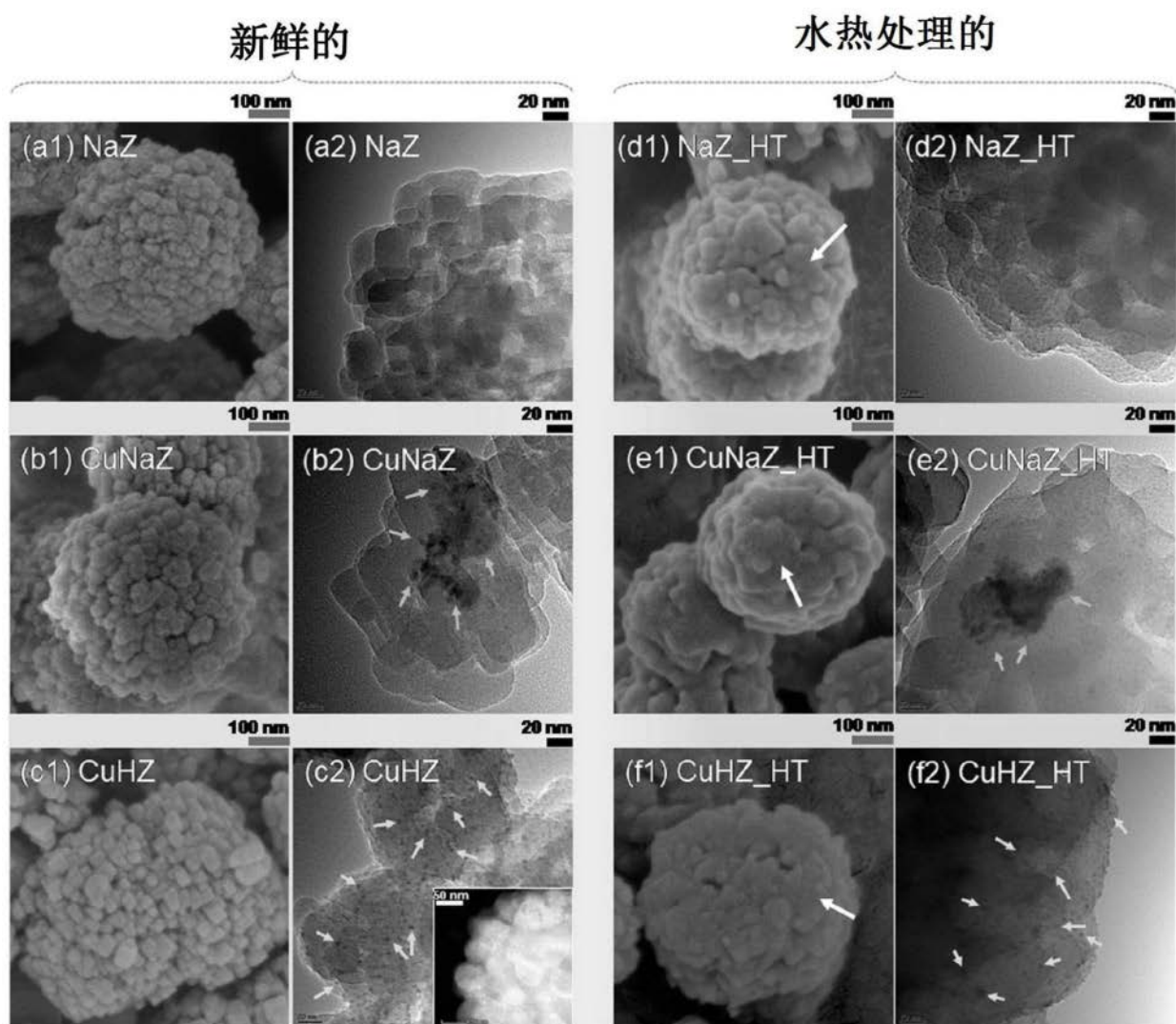


图1

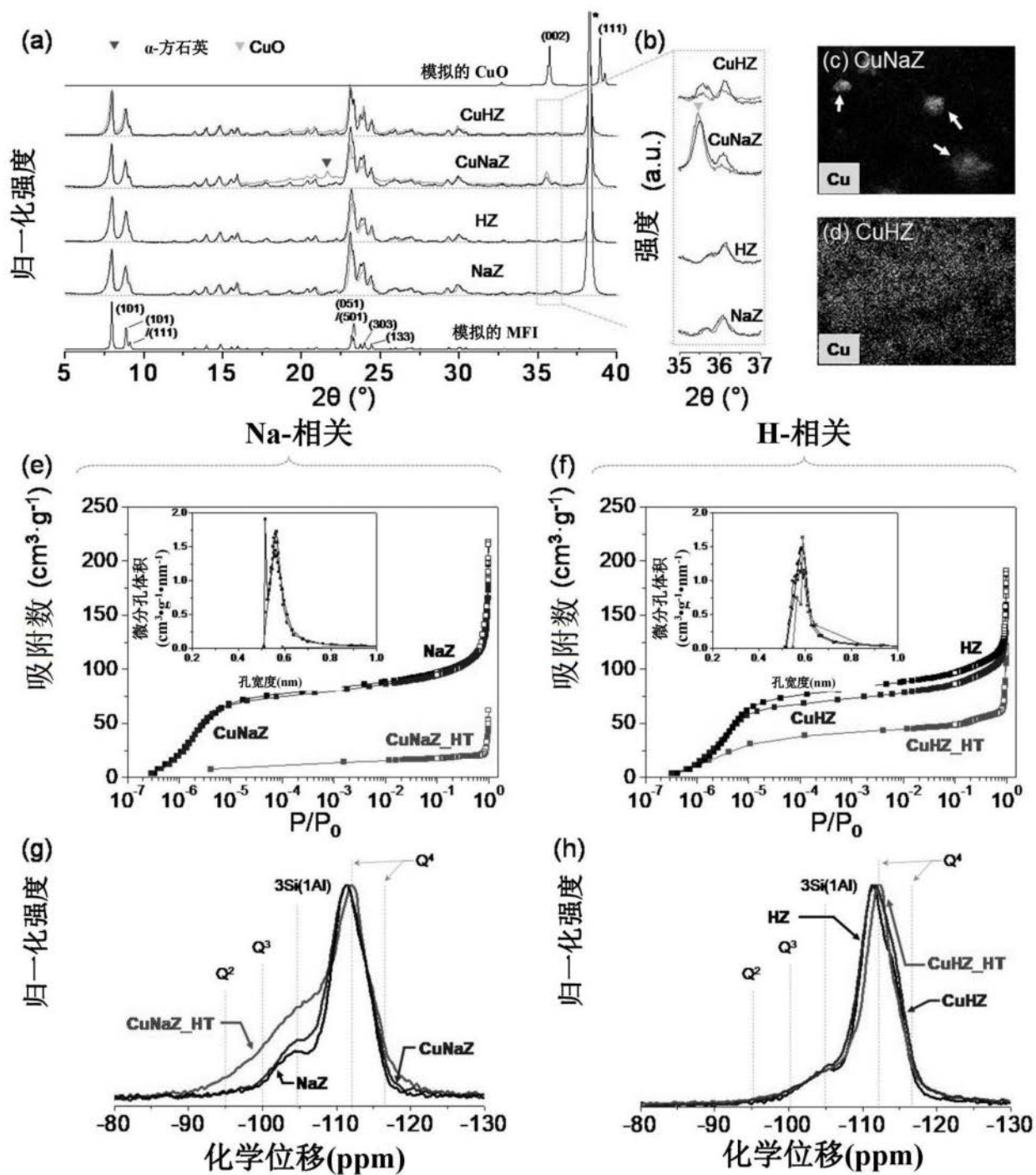


图2

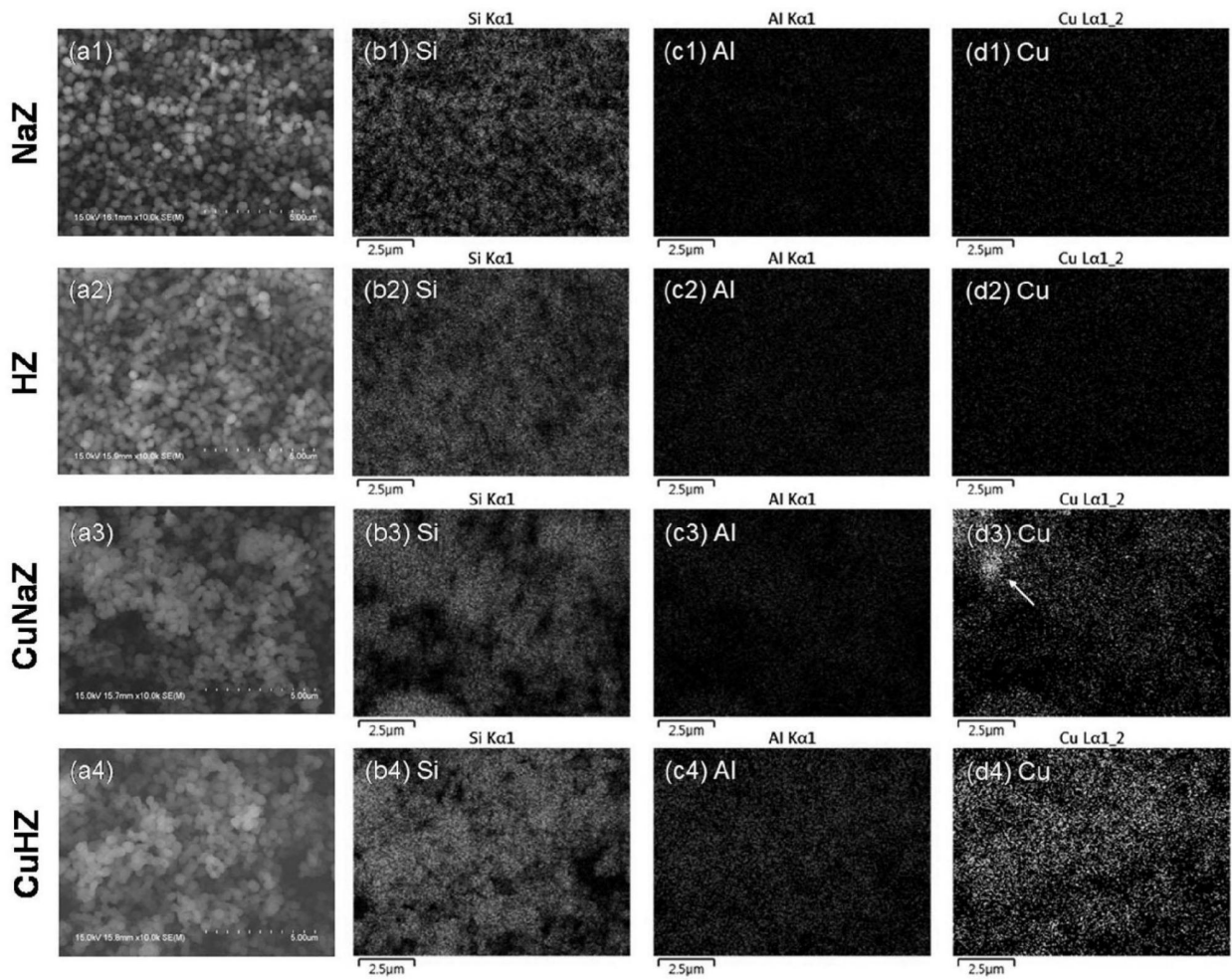


图3

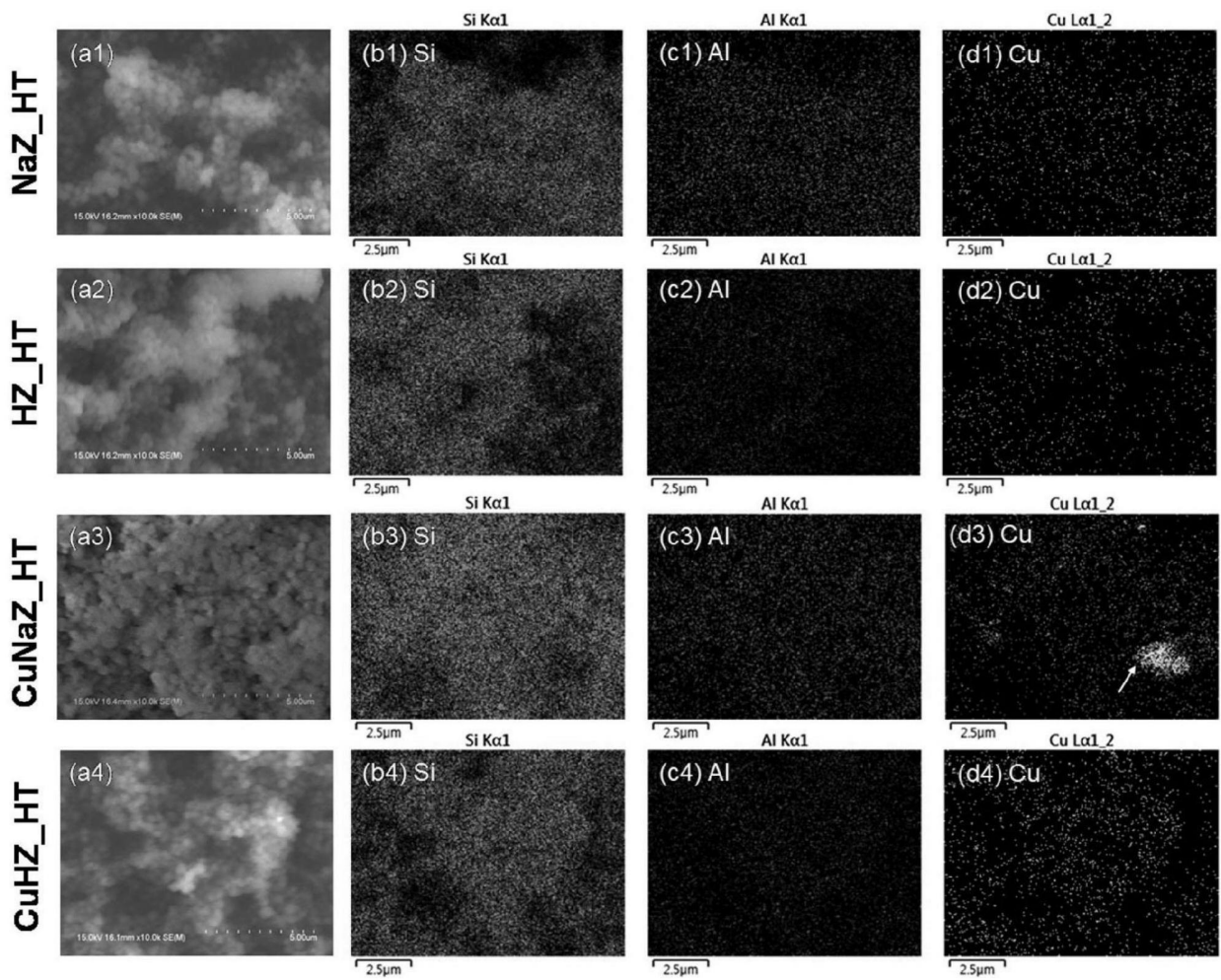


图4

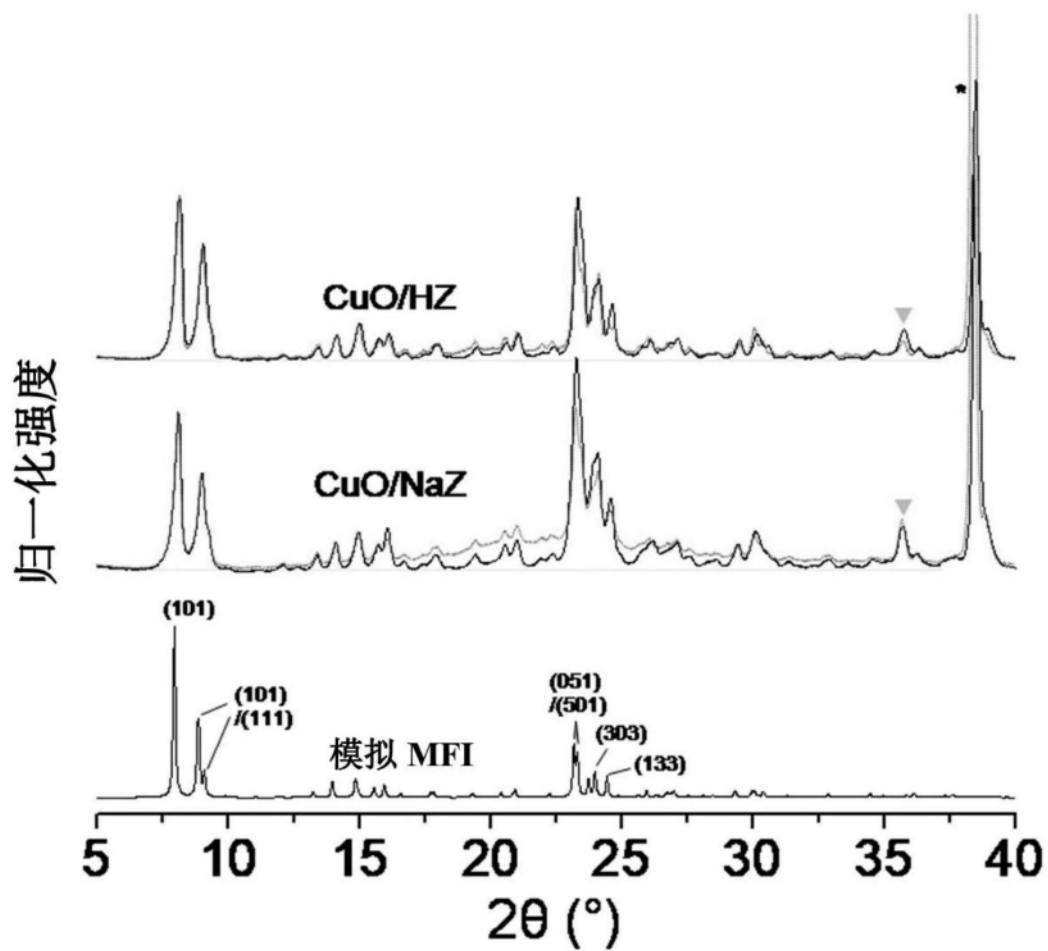


图5

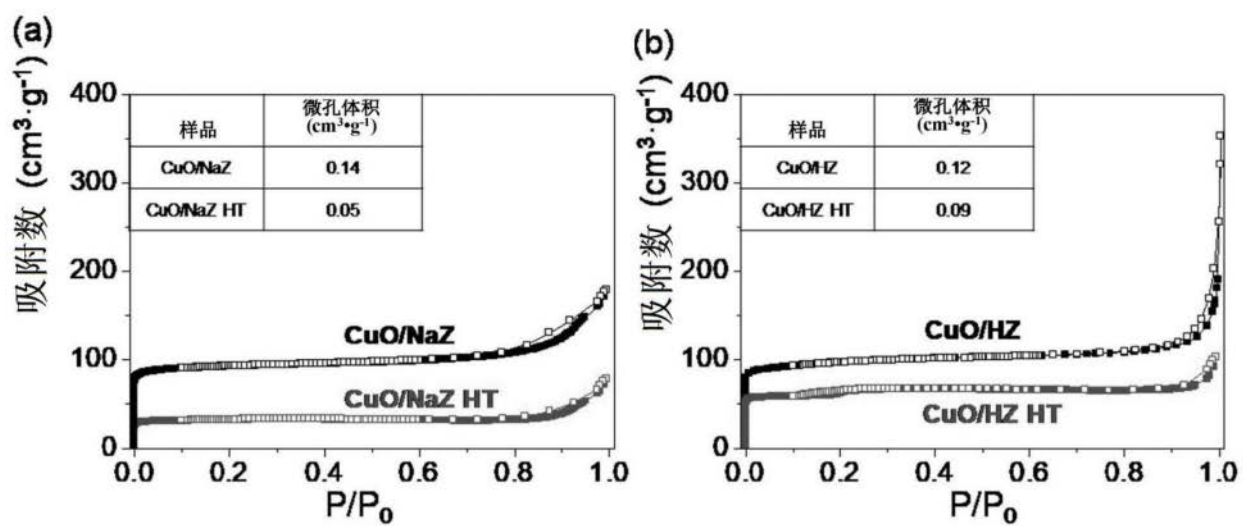


图6

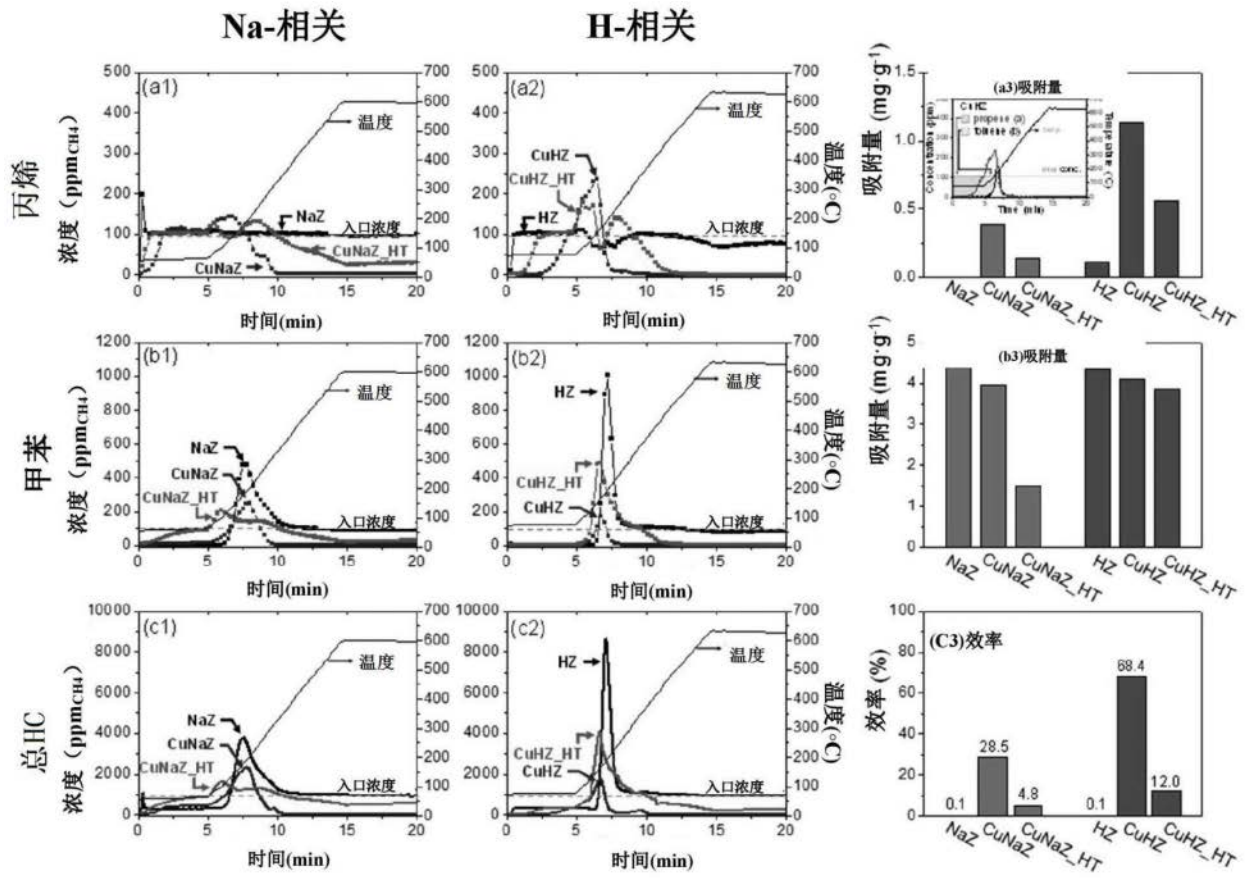


图7

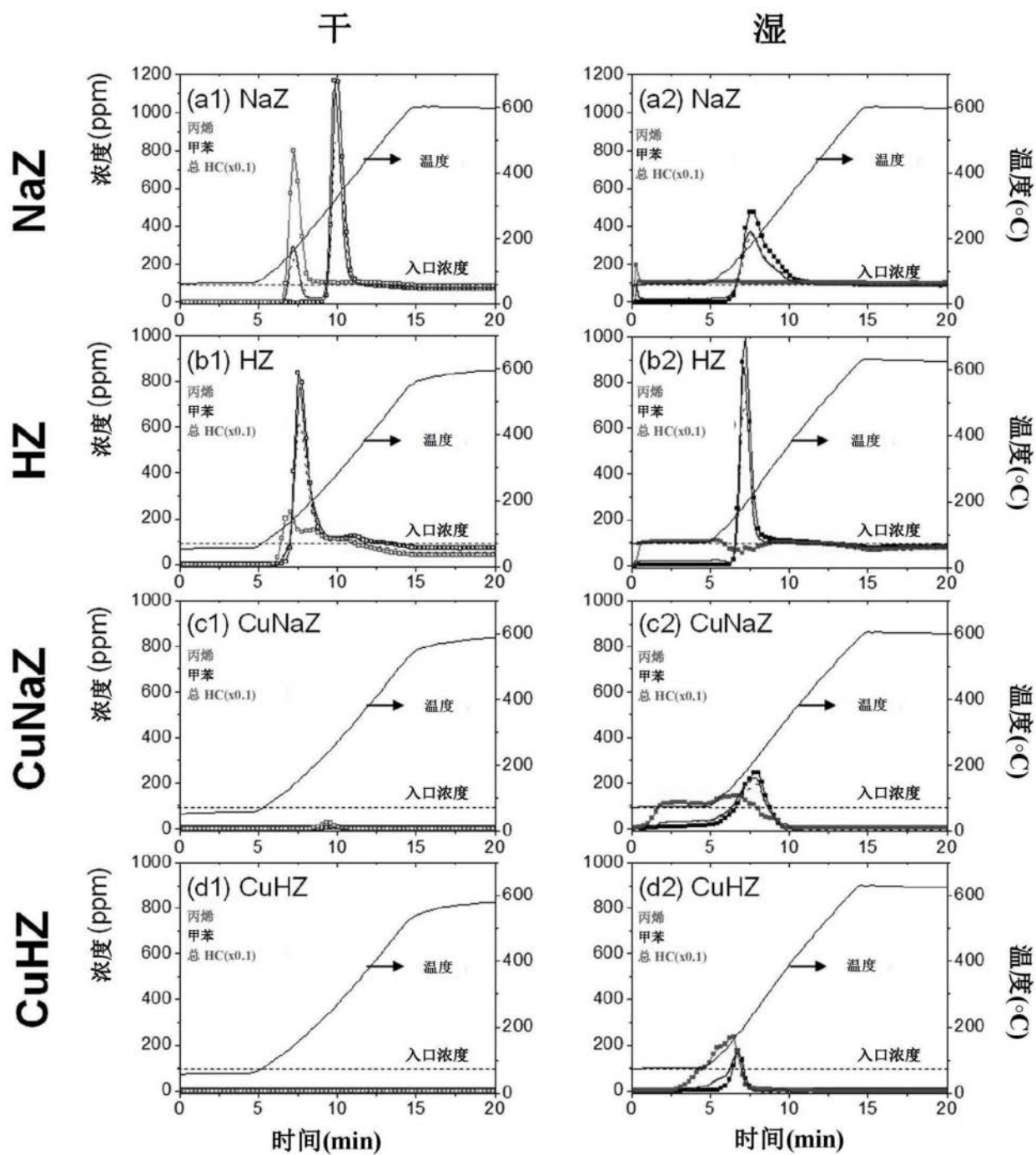


图8

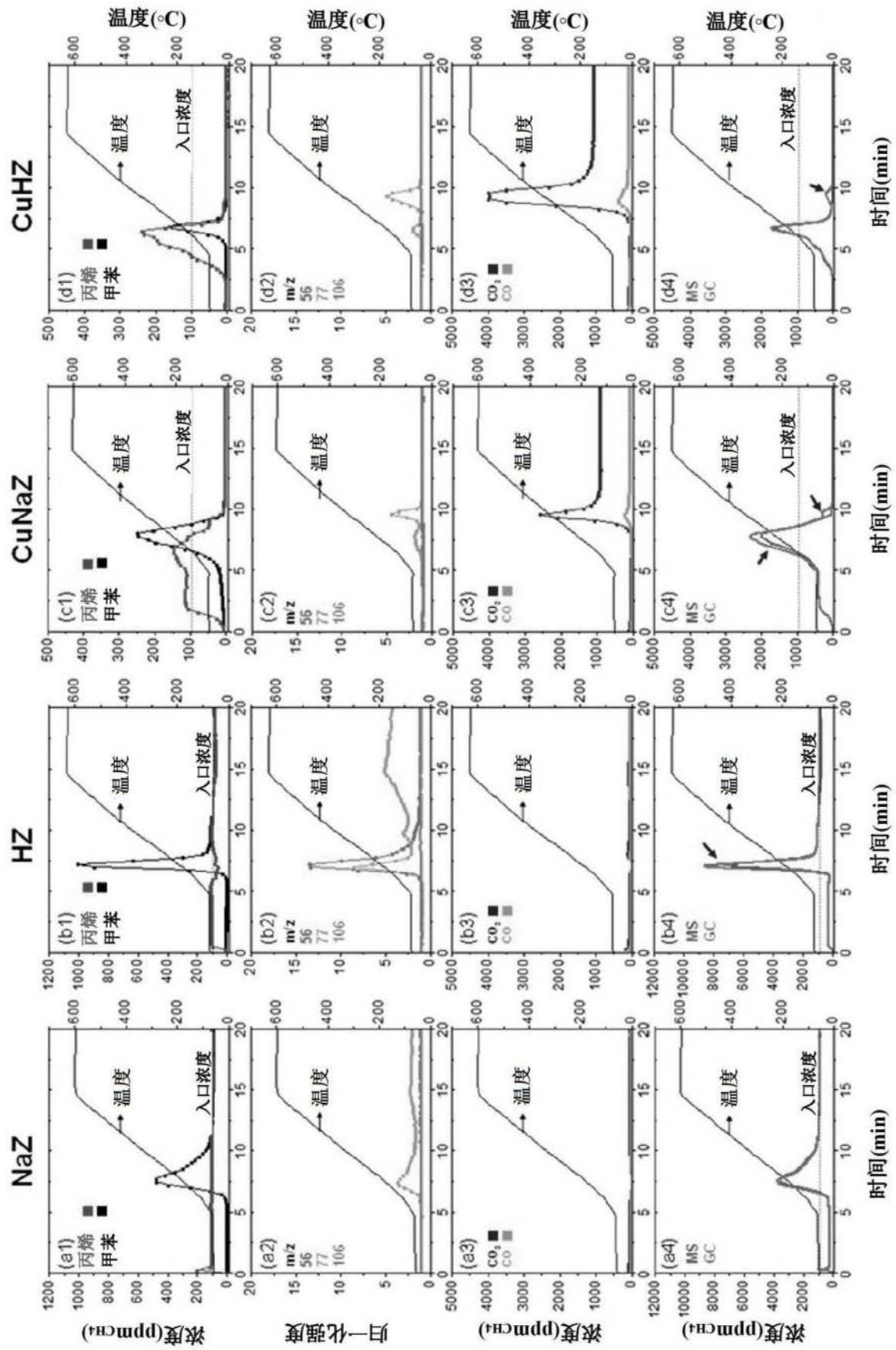


图9

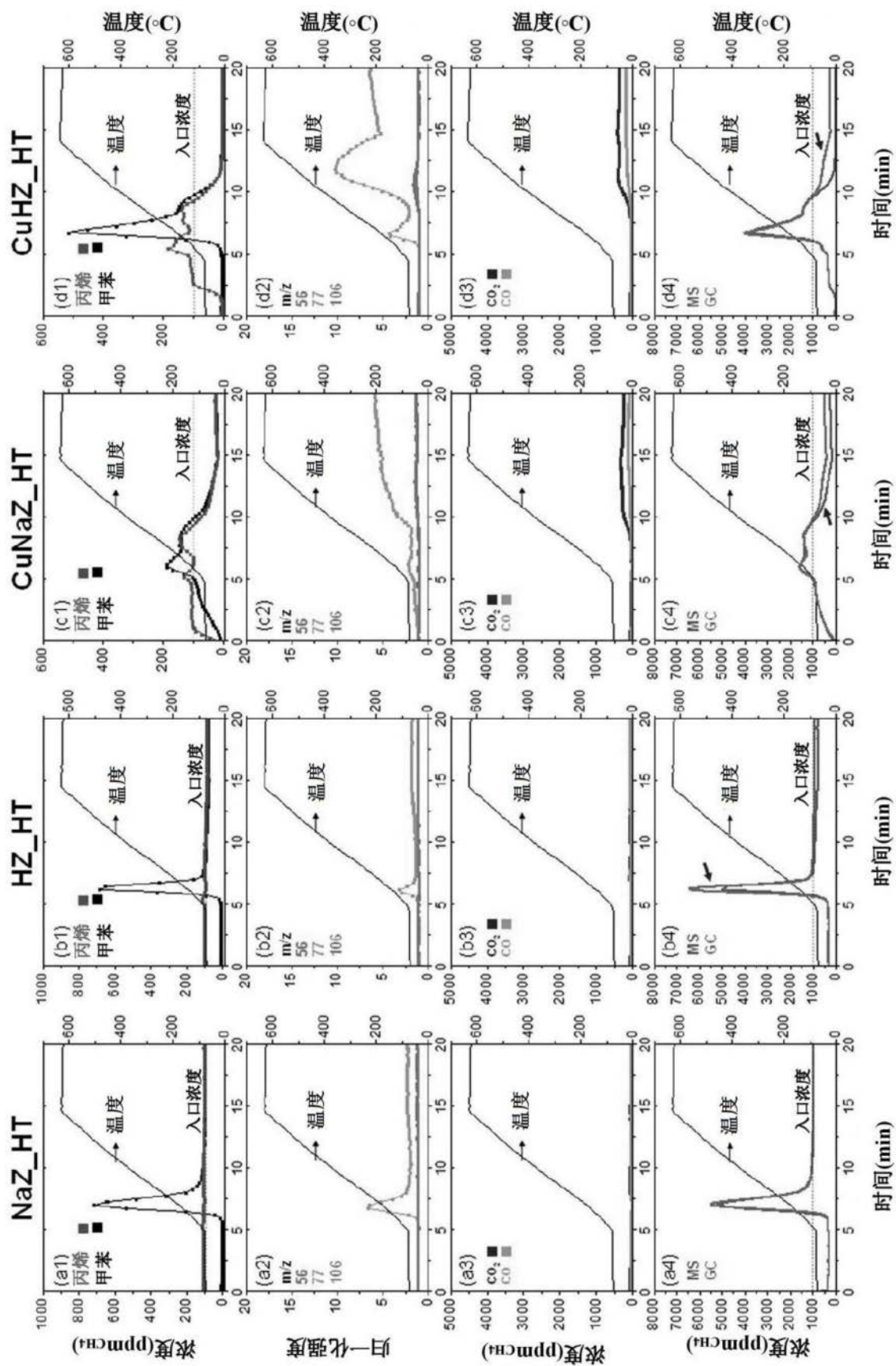


图10

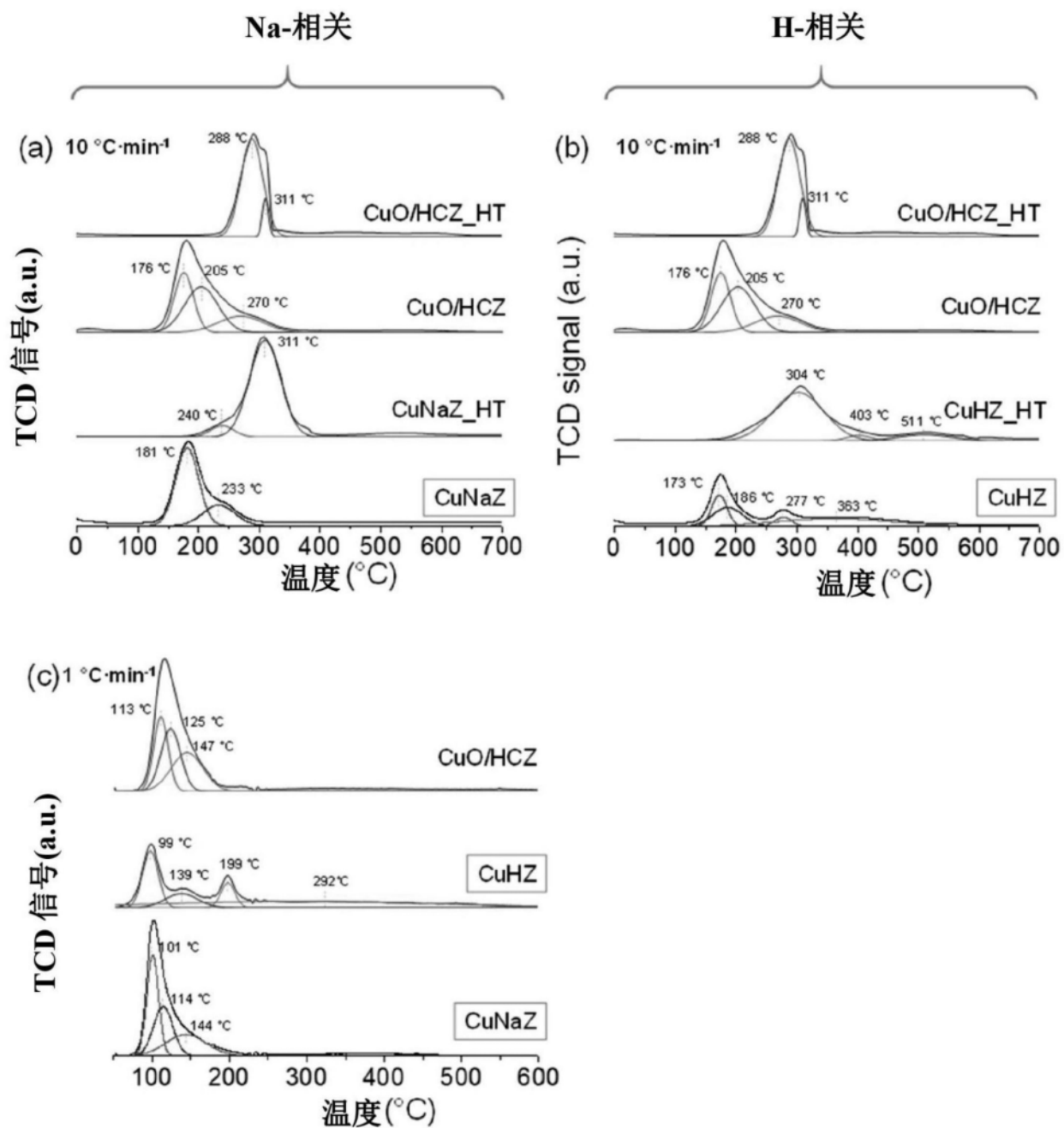


图12

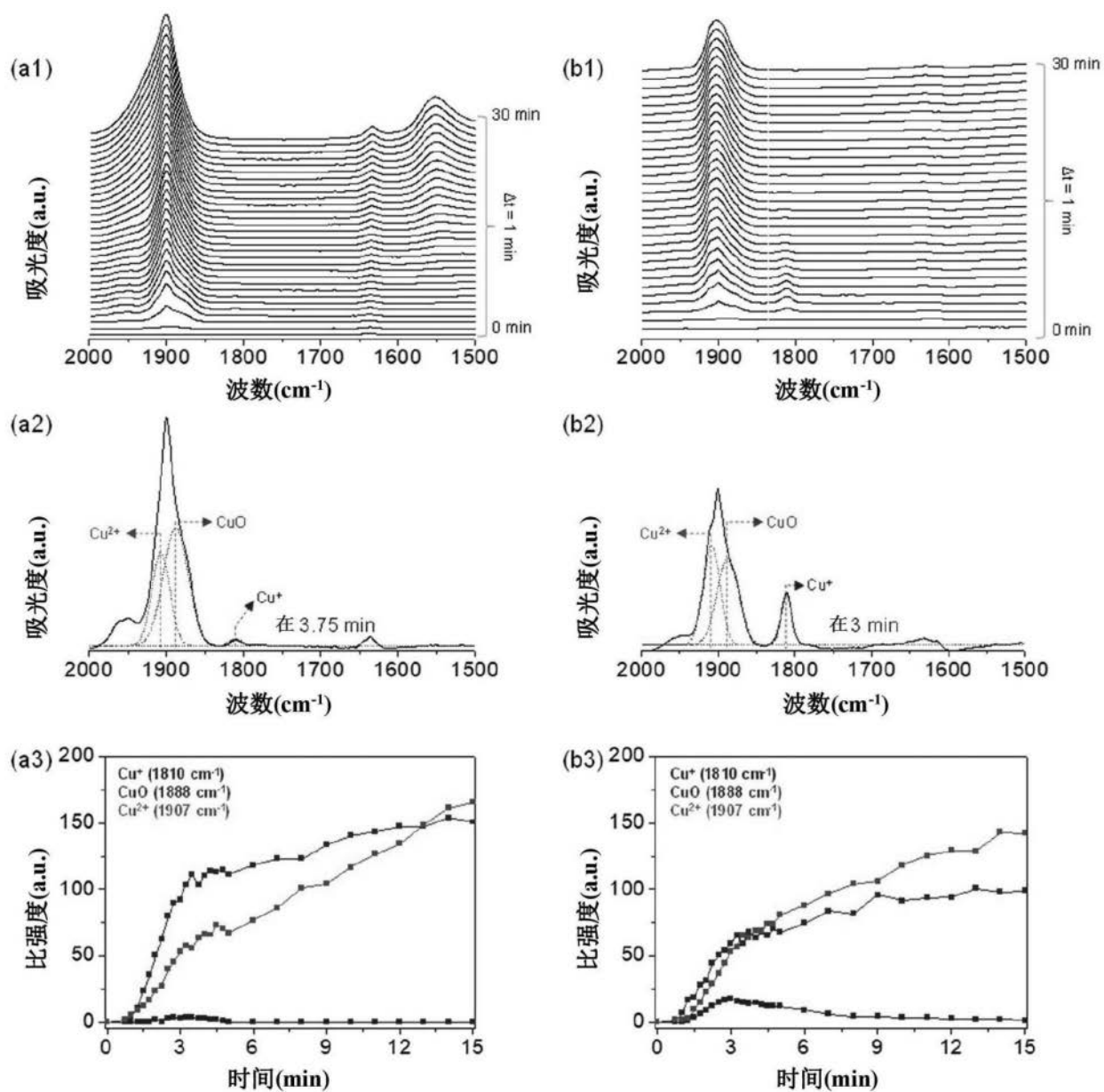


图13

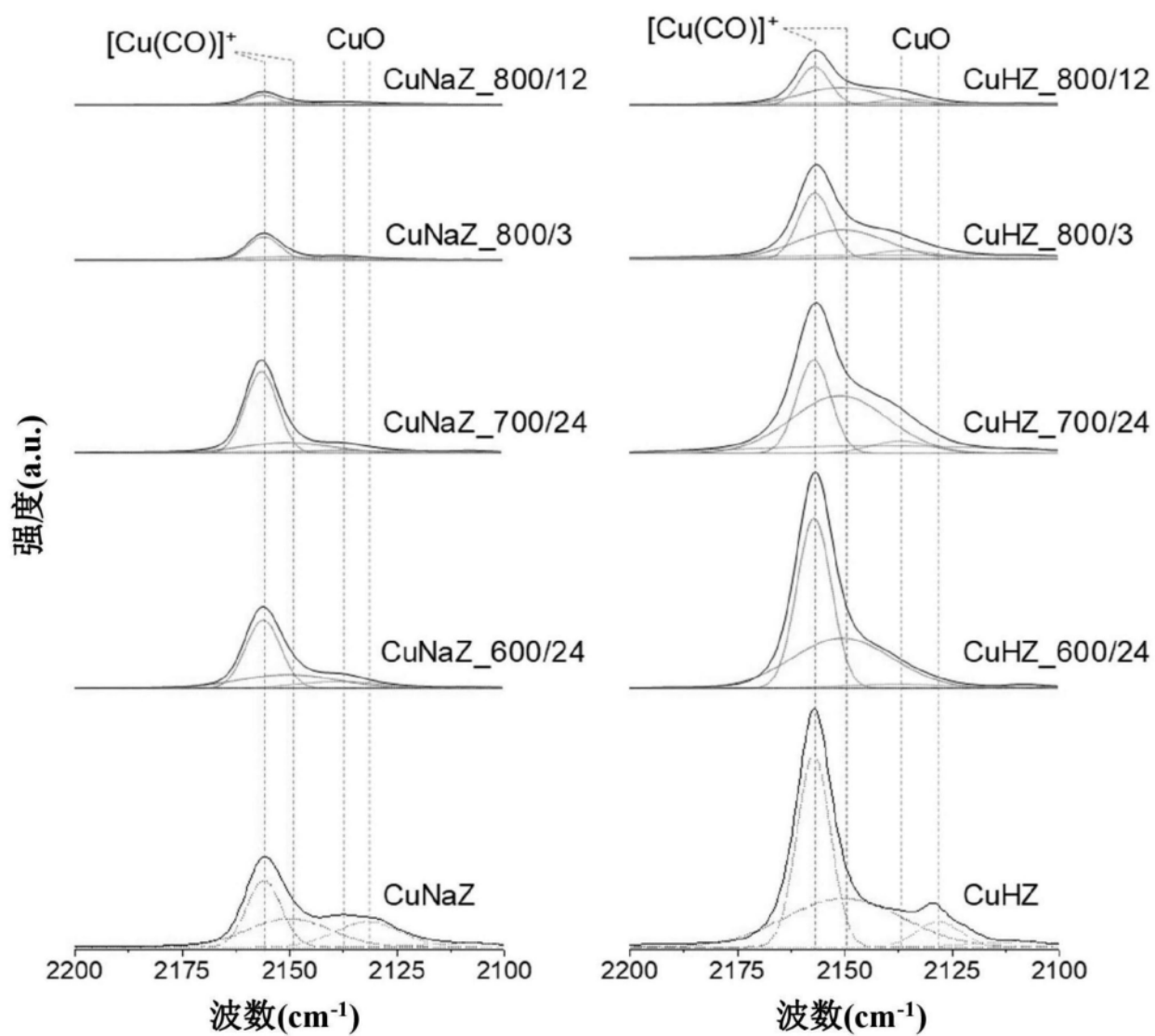


图14

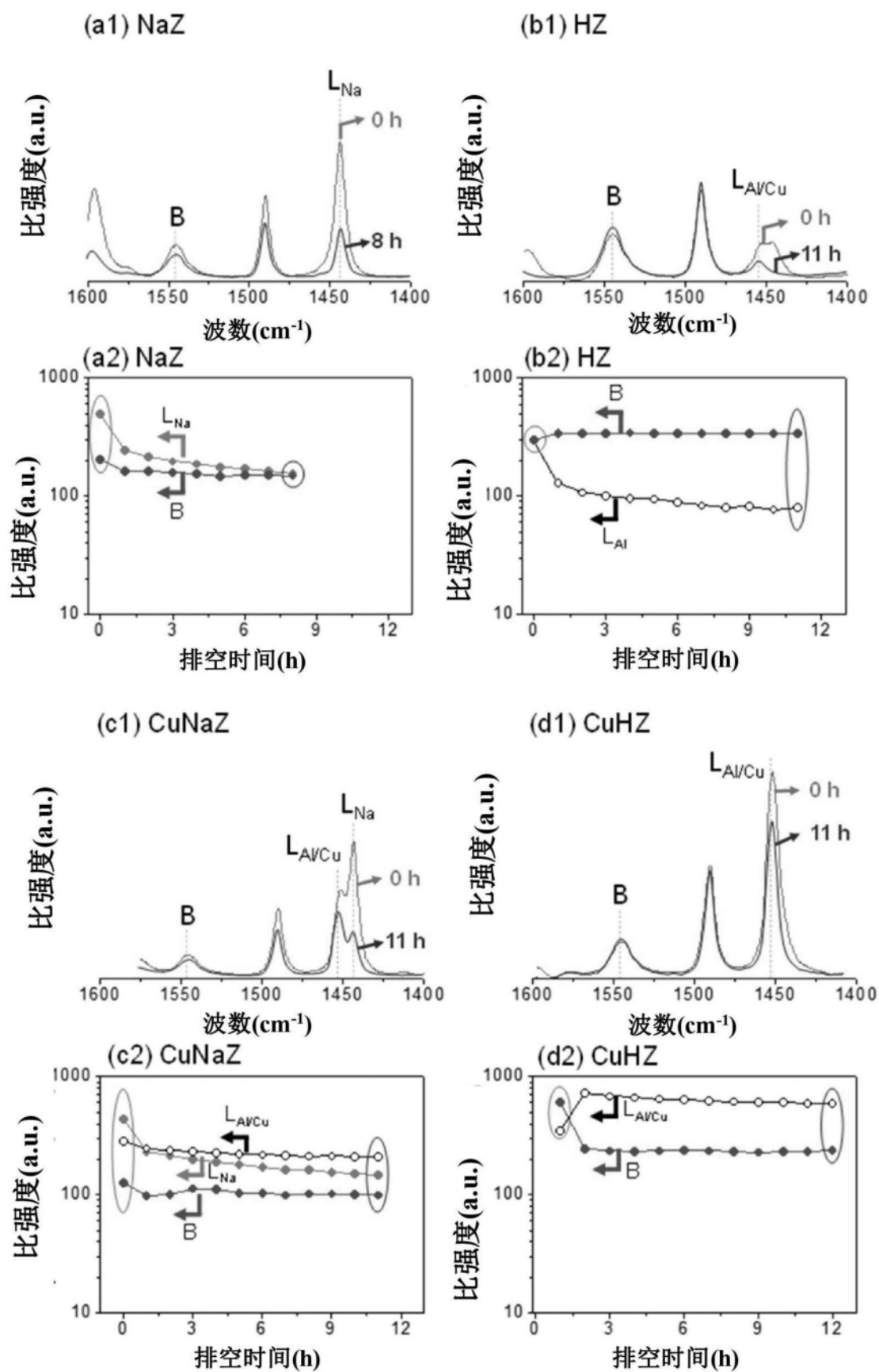


图15

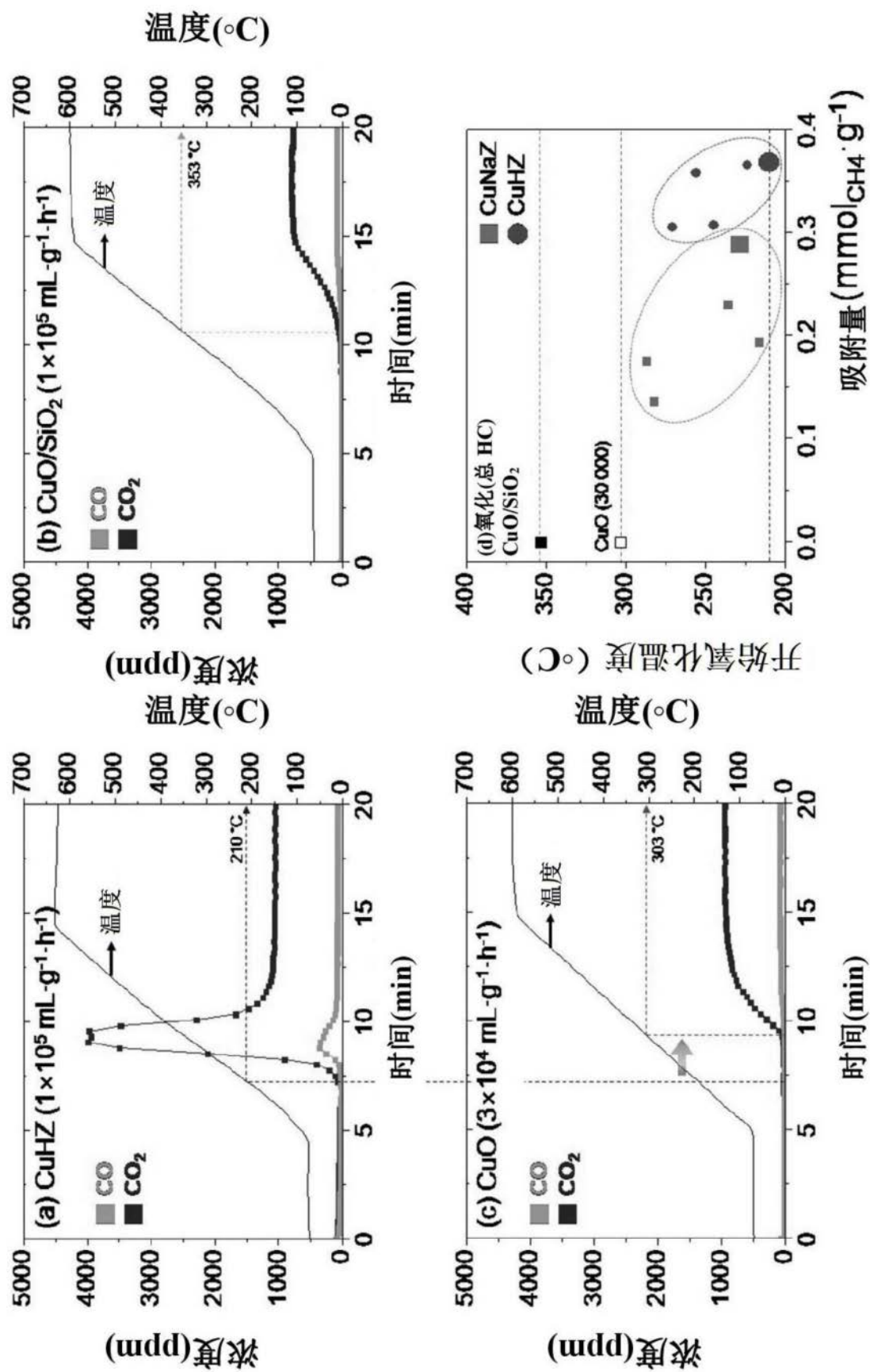


图16

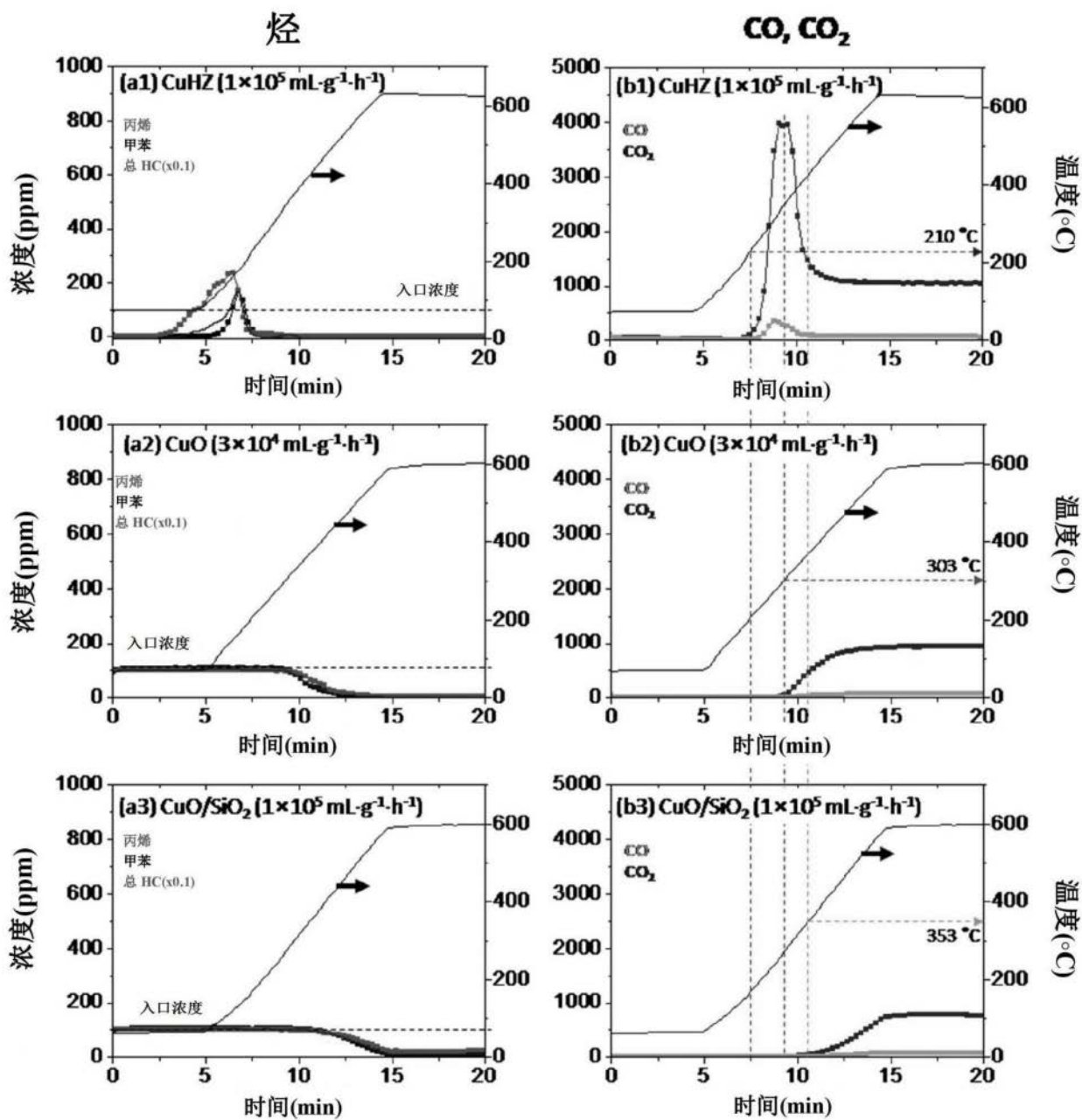


图17

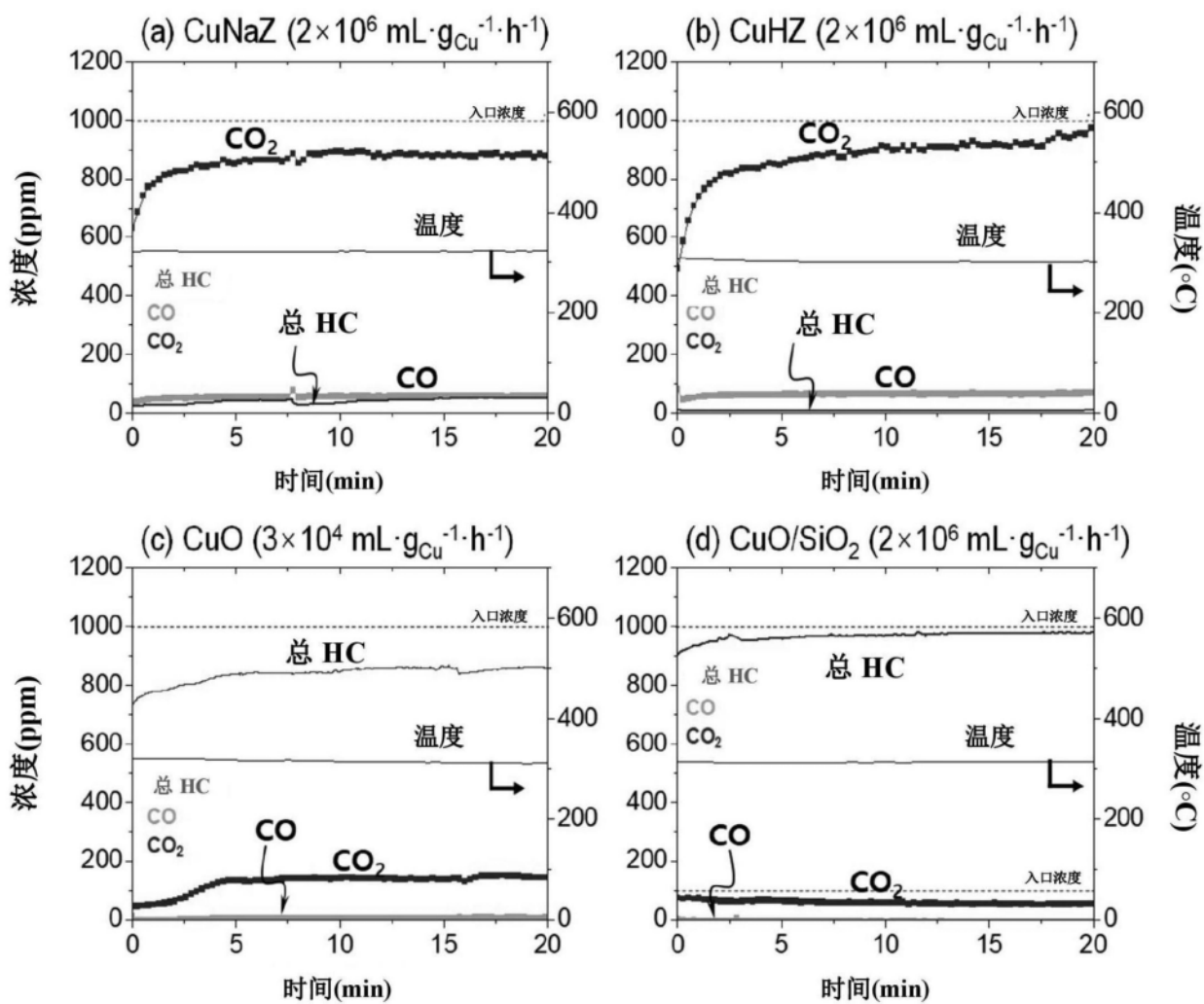


图18