



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118984808 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 19

(21) 申请号 202380032951.4

(22) 申请日 2023.05.17

(30) 优先权数据

63/364,826 2022.05.17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2023/051294 2023.05.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/223026 EN 2023.11.23

(71) 申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 U·艾多安 A·N·M·格林

A·拉杰 亚历山德罗·图里纳

L·斯佩尔

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

专利代理师 马爽 刘芳

(51) Int.Cl.

C01B 39/44 (2006.01)

B01J 29/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

无有机模板FER合成

(57) 摘要

一种用于制造镁碱沸石 (FER) 沸石的无有机模板方法和能够通过该方法产生的镁碱沸石。该方法包括 (i) 形成包含铝源、氢氧化钠和/或氢氧化钾和硅溶胶的反应凝胶; 以及 (ii) 将该反应凝胶加热至适合该FER沸石生长的温度并持续适合该FER沸石生长的时长。该反应凝胶不包含种子晶体。此外, 该反应凝胶不包含有机结构导向剂 (OSDA)。该镁碱沸石 (FER) 沸石具有以下特征: a) 介于11与20之间的SAR; b) 介于 $320\text{m}^2/\text{g}$ 与 $380\text{m}^2/\text{g}$ 之间的BET表面积; 以及c) 介于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 与 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 之间的微孔体积。

1. 一种镁碱沸石 (FER) 沸石, 所述FER沸石具有以下特征:
 - a) 介于11与20之间的SAR;
 - b) 介于 $320\text{m}^2/\text{g}$ 与 $380\text{m}^2/\text{g}$ 之间的BET表面积; 以及
 - c) 介于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 与 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 之间的微孔体积。
2. 根据权利要求1所述的FER沸石, 其中所述SAR为11至18, 优选12至17。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的FER沸石, 其中所述BET表面积介于 $347\text{m}^2/\text{g}$ 至 $355\text{m}^2/\text{g}$ 之间, 优选 $348\text{m}^2/\text{g}$ 至 $352\text{m}^2/\text{g}$ 。
4. 根据任一前述权利要求所述的FER沸石, 其中所述微孔体积为 $0.12\text{cm}^3/\text{g}$ 。
5. 根据任一前述权利要求所述的FER沸石, 其中所述沸石具有大于95%的结晶度。
6. 根据任一前述权利要求所述的FER沸石, 其中所述沸石具有不大于1微米、优选不大于0.9微米的晶体尺寸。
7. 根据任一前述权利要求所述的FER沸石, 其中6重Al小于或等于15%。
8. 根据任一前述权利要求所述的FER沸石, 其中外表面积小于或等于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。
9. 一种用于制造镁碱沸石 (FER) 沸石的无有机模板方法, 所述方法包括:
 - (i) 形成包含铝源、氢氧化钠和/或氢氧化钾和硅溶胶的反应凝胶,
 - (ii) 将所述反应凝胶加热至适合所述FER沸石生长的温度并持续适合所述FER沸石生长的时长,其中所述反应凝胶不包含种子晶体, 并且进一步其中所述反应凝胶不包含有机结构导向剂 (OSDA)。
10. 根据权利要求9所述的方法, 其中步骤(ii)的所述温度为 100°C 至 200°C , 优选 110°C 至 190°C 。
11. 根据权利要求9或权利要求10所述的方法, 其中步骤(ii)的所述时长为至少20小时, 优选1天至6天。
12. 根据权利要求9至11中任一项所述的方法, 其中反应凝胶组合物具有小于0.1的 $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ 比率。
13. 根据权利要求9至12中任一项所述的方法, 所述方法用于制备根据权利要求1至8中任一项所述的FER沸石。
14. 一种用于处理废气的催化剂制品, 所述催化剂制品包含根据权利要求1至8中任一项所述或能够通过根据权利要求9至12中任一项所述的方法获得的FER沸石。
15. 根据权利要求14所述的催化剂制品, 其中所述FER沸石设置在基底上和/或基底内。
16. 一种用于处理废气的方法, 所述方法包括使废气与根据权利要求14或权利要求15所述的催化剂制品接触。
17. 根据权利要求16所述的用于处理废气的方法, 其中所述方法包括使含有 NO_x 和/或 NH_3 的燃烧废气与所述催化剂制品接触, 以将所述 NO_x 的至少一部分选择性地还原成 N_2 和 H_2O 和/或氧化所述 NH_3 的至少一部分。
18. 一种用于处理含有 NO_x 的废气的系统, 所述系统包括根据权利要求14或权利要求15所述的催化剂制品以及还原剂源, 其中所述还原剂源在所述催化剂制品的上游。

无有机模板FER合成

技术领域

[0001] 本发明涉及镁碱沸石 (FER) 沸石。本发明还涉及一种用于制造镁碱沸石的方法。本发明还涉及一种包含镁碱沸石的催化剂制品以及一种用于处理废气的方法,该方法包括使废气与包含FER沸石的催化剂制品接触。

背景技术

[0002] 沸石是由重复的 TO_4 四面体单元(或四面体单元的组合)构成的结晶或准结晶铝硅酸盐,其中T最常见的是Si和Al。这些单元连接在一起在晶体内形成具有规则腔体和/或分子尺寸通道的框架。已经合成了许多类型的合成沸石,并且每种沸石都具有基于其四面体单元的特定排列的独特框架。根据IUPAC命名法,每种拓扑类型由国际沸石协会(IZA)唯一的三字母代码(例如,“FER”) (<http://www.iza-structure.org/data/>) 指定。

[0003] 沸石具有许多工业应用,并且已知某些框架的沸石诸如FER是用于处理工业应用(包括内燃机、燃气轮机、燃煤发电厂等)中的燃烧废气的有效催化剂。在一个示例中,废气中的氮氧化物(NO_x)可通过所谓的选择性催化还原(SCR)工艺(由此废气中的 NO_x 化合物在沸石催化剂的存在下与还原剂接触)来控制。

[0004] FER拓扑类型的合成沸石在制备为铝硅酸盐组合物时一般使用结构导向剂(SDA)(也称为“模板”或“模板剂”)来生产。用于制备铝硅酸盐FER拓扑类型材料的SDA通常是引导或指引沸石框架的分子形状和图案的复杂有机分子。一般来讲,SDA可以被认为是围绕其形成沸石晶体的模具。在形成晶体之后,将SDA从晶体的内部结构中移除,从而留下分子多孔铝硅酸盐笼。

[0005] 在典型的合成技术中,固体沸石晶体由含有框架反应物(例如,二氧化硅源和氧化铝源)、氢氧根离子源(例如,NaOH)和SDA的反应混合物形成。此类合成技术通常需要数天(取决于诸如结晶温度的因素)才能实现期望的结晶。当结晶完成时,将含有沸石晶体的固体产物从废弃的母液中分离出来。该废弃的母液含有未使用的SDA(其通常由于苛刻的反应条件而降解)和未反应的二氧化硅。

[0006] 在FER沸石合成中使用的SDA相对昂贵,并且构成制造沸石的成本的相当大部分,还产生了大量废物。另外,用于合成沸石FER的常规方法基于SDA(反应混合物的关键组分)具有相对差的产率,这也会影响制造成本。

[0007] 各种现有技术文献公开了不含有机结构导向剂(OSDA)的FER合成,但使用沸石晶种来辅助合成(参见Chemical Engineering&Technology,2002,25,273;JACS,2012,134,11542;Microporous and Mesoporous Materials,2014,196,89;以及Journal of Materials Chemistry,2011,21,9494)。其他方法使用模板来制备FER(参见WO 2020/021054以及Microporous and Mesoporous Materials,2020,296,109988)。US 4,650,654公开了不使用有机矿化剂和不使用水性胶态二氧化硅作为二氧化硅源的FER沸石的合成。然而,通过这些方法制备的FER没有表现出改善的催化性能。

[0008] 本发明人已经发现,与现有技术相比,通过本发明形成的FER沸石具有改善的催化

性能。不受理论的约束,据认为如本文概述的制备FER的具体方法允许控制FER框架中的Al分布,并因此通过促进单体和二聚体活性物质而积极地影响Fe物质形成。

[0009] 本领域仍然需要具有改善的催化性能(诸如改进的NO_x转化率)的改进的FER沸石。另外,期望优选地通过对环境具有低影响的方式来降低合成工艺的成本。本发明尤其满足这些需要。

发明内容

[0010] 本公开的一个方面涉及一种具有以下特征的镁碱沸石(FER)沸石:

[0011] a) 介于11与20之间的SAR;

[0012] b) 介于320m²/g与380m²/g之间的BET表面积;

[0013] c) 介于0.1cm³/g与0.2cm³/g之间的微孔体积。

[0014] 本公开的另一方面涉及一种用于制造镁碱沸石(FER)沸石的无有机模板方法,该方法包括:

[0015] (i) 形成包含铝源、氢氧化钠和/或氢氧化钾和硅溶胶的反应凝胶,

[0016] (ii) 将反应凝胶加热至适合FER沸石生长的温度并持续适合FER沸石生长的时长,

[0017] 其中反应凝胶不包含种子晶体,并且进一步其中反应凝胶不包含有机结构导向剂(OSDA)。

[0018] 本公开的另一方面涉及一种用于处理废气的催化剂制品,该催化剂制品包含如本文所述或能够通过如本文所述的方法获得的FER沸石。

[0019] 本公开的另一方面涉及一种用于处理废气的方法,该方法包括使废气与本文所述的催化剂制品接触。

附图说明

[0020] 图1示出了在实施例2和7以及比较例CE2和CE3中制备的H型FER结构的粉末X射线衍射(XRD)图。

[0021] 图2示出了来自实施例2的H-FER的扫描电子显微照片(SEM)。

[0022] 图3示出了来自实施例2的H型FER样品的²⁷Al固态MAS NMR。

[0023] 图4示出了针对NO_x的选择性催化还原(SCR)与比较例CE2相比新鲜和老化的铁FER样品(H型实施例2)的NO_x转化率。

[0024] 图5示出了针对NO_x的选择性催化还原(SCR)与比较例CE3相比新鲜和老化的铁FER样品(H型实施例7)的NO_x转化率。

具体实施方式

[0025] 本发明的第一方面涉及一种具有以下特征的镁碱沸石(FER)沸石:

[0026] a) 介于11与20之间的SAR(SiO₂/Al₂O₃);

[0027] b) 介于320m²/g与380m²/g之间的BET表面积;以及

[0028] c) 介于0.1cm³/g与0.2cm³/g之间的微孔体积。

[0029] 现在将进一步描述本公开。在以下段落中,更详细地定义了本公开的不同方面/实施方案。除非有明确相反的说明,否则如此定义每个方面/实施方案可与任何其他方面/

实施方案或多个方面/实施方案组合。特别地,被指示为优选或有利的任何特征可与被指示为优选或有利的任何其他一个或多个特征组合。

[0030] 根据本发明的FER沸石可以是氢型(H型)FER沸石。术语“H型”的FER沸石是指框架电荷基本上由质子平衡的FER沸石。在这种形式中,FER沸石一般在交换位点中含有 H^+ 和碱金属和/或碱土金属阳离子的混合物。H型的FER沸石的H型可以为 $\geq 90\%$ 、 $\geq 95\%$ 、 $\geq 96\%$ 、 $\geq 97\%$ 、 $\geq 98\%$ 或 $\geq 99\%$ (按重量计)。H型的FER沸石的量可以取决于具体FER沸石批料和用于形成FER沸石的方法而变化。

[0031] 优选地,本发明的FER沸石具有至多20、优选至多19、优选至多18、更优选至多17和甚至更优选至多16的SAR。在一些实施方案中,还优选的是,CHA沸石具有至少11或至少12的SAR。在一些实施方案中,优选的是,CHA沸石具有11至20、12至19、13至18、14至17或15至16(例如,11至19、11.5至17.5或12至17)的SAR。

[0032] 如本文所用,SAR(SiO_2/Al_2O_3)是指合成的沸石晶体,并且不是起始的合成凝胶。沸石的SAR可通过常规分析测定。该比率意在尽可能地接近沸石晶体的刚性原子框架中的比率,并且意在排除粘结剂中的硅或铝或呈通道内的阳离子或其他形式的硅或铝。由于可能难以在沸石与粘结剂材料,特别是氧化铝粘结剂组合之后直接测量沸石的二氧化硅与氧化铝之比(SAR),因此这些二氧化硅与氧化铝之比将是相对于SAR沸石本身(即,沸石与其他催化剂组分组合之前)而言的。

[0033] 与期望的SAR相结合,本发明可以提供具有以下BET面积的FER沸石: $320m^2/g$ 至 $380m^2/g$;优选, $330m^2/g$ 至 $375m^2/g$,例如 $340m^2/g$ 至 $370m^2/g$; $345m^2/g$ 至 $365m^2/g$ 、 $348m^2/g$ 至 $364m^2/g$ 、 $349m^2/g$ 至 $363m^2/g$ 、 $350m^2/g$ 至 $360m^2/g$ 、 $351m^2/g$ 至 $359m^2/g$ 、 $352m^2/g$ 至 $358m^2/g$ 或 $353m^2/g$ 至 $357m^2/g$ 。

[0034] 与期望的SAR相结合,本发明可以提供具有以下微孔体积的FER沸石: $0.1cm^3/g$ - $0.2cm^3/g$;优选 $0.11cm^3/g$ - $0.18cm^3/g$;或更优选 $0.11cm^3/g$ - $0.15cm^3/g$,例如 $0.11cm^3/g$ 至 $0.14cm^3/g$ 或 $0.12cm^3/g$ 至 $0.13cm^3/g$ 。在另一个实施方案中,FER沸石的微孔体积为 $0.12cm^3/g$ 。

[0035] 单独地或与本文所述的任何期望的特征相结合,本发明可以提供具有以下中孔体积的FER沸石: $0.01cm^3/g$ 至 $0.1cm^3/g$,优选 $0.015cm^3/g$ 至 $0.08cm^3/g$,更优选 $0.02cm^3/g$ 至 $0.05cm^3/g$ 、 $0.025cm^3/g$ 至 $0.045cm^3/g$,例如 $0.03cm^3/g$ 至 $0.04cm^3/g$ 。在一个优选的实施方案中,中孔体积为 $0.01cm^3/g$ 至 $0.06cm^3/g$,例如 $0.015cm^3/g$ 至 $0.05cm^3/g$ 。

[0036] 单独地或与如本文所述的任何期望的特征相结合,本发明可以提供具有小于 $35m^2/g$ 、优选不大于 $30m^2/g$ 、更优选不大于 $25m^2/g$ 的外表面积的FER沸石。在一些实施方案中,FER沸石可以具有不大于 $24m^2/g$ 、不大于 $22m^2/g$ 、不大于 $21m^2/g$ 、不大于 $20m^2/g$ 、不大于 $19m^2/g$ 、不大于 $18m^2/g$ 、不大于 $17m^2/g$ 、不大于 $16m^2/g$ 、不大于 $15m^2/g$ 、不大于 $14m^2/g$ 、不大于 $12m^2/g$ 或不大于 $10m^2/g$ 的外表面积。在某些实施方案中,FER沸石可以具有 $0m^2/g$ - $35m^2/g$ 、 $1m^2/g$ - $30m^2/g$ 、 $2m^2/g$ - $25m^2/g$ 或 $3m^2/g$ - $24m^2/g$ 、 $4m^2/g$ - $22m^2/g$ 、 $5m^2/g$ - $20m^2/g$ 、 $6m^2/g$ - $18m^2/g$ 、 $7m^2/g$ - $17m^2/g$ 、 $8m^2/g$ - $15m^2/g$ 或 $9m^2/g$ - $12m^2/g$ (例如 $8m^2/g$ 至 $25m^2/g$,例如 $9m^2/g$ 至 $20m^2/g$ 、 $10m^2/g$ 至 $19m^2/g$ 、 $11m^2/g$ 至 $18m^2/g$ 、 $12m^2/g$ 至 $17m^2/g$ 或 $13m^2/g$ 至 $16m^2/g$)的外表面积。在一个优选的实施方案中,外表面积为 $10m^2/g$ 至 $20m^2/g$ 。

[0037] 可使用本领域的任何常规技术来测量外表面积。例如,根据Brunauer-Emmett-

Teller (BET) 方法, 分别在87K或77K下测量活化样品上的Ar或N₂吸附等温线。在测量之前, 将样品在真空中加热以除去物理吸附的水。通过非局部密度泛函理论 (NLDF) 测量孔径分布。通过表观BET与微孔表面积之间的差异计算外表面积。

[0038] 优选地, FER沸石具有大于95%, 例如大于97%或大于98%的结晶度。FER沸石可以基本上不含其他结晶相, 并且通常它不是两种或多种框架类型的共生物。如本文所用, 术语“基本上不含”意指沸石含有小于约5、4、3、2、1、0.5、0.1、0.05、0.01重量百分比的指定框架杂质或所有杂质。

[0039] 优选地, FER沸石具有片状形态。即, 优选的是, 沸石具有这样的形态: 沸石晶体具有基本上平面的或一维的形状, 或者与具有三维形状的颗粒相比的具有二维形状的盘状或板状颗粒。

[0040] 优选地, FER沸石具有不大于1微米, 优选不大于0.9微米的平均最长边晶体尺寸。在一些实施方案中, FER沸石可以具有0.01微米-1微米 (例如0.1微米-0.9微米、0.2微米-0.8微米、0.25微米-0.7微米、0.3微米-0.6微米或0.4微米-0.5微米) 的平均最长边晶体尺寸。这种平均晶体尺寸可使用标准显微技术诸如扫描电子显微镜 (SEM) 来测定。该测量对所产生的沸石的统计学上有意义的部分进行。

[0041] 在另一个实施方案中, 6重Al小于或等于15%, 例如小于15%、小于14%、小于12%、小于10%。在一些实施方案中, 6重Al为3%至15%、3.5%至14%、4%至13%、5%至12%、6%至10%。6重Al可以使用标准技术诸如²⁷Al固态MAS-NMR来测定。光谱可以通过在80ppm至-30ppm的范围内积分以覆盖所有观察到的各向同性峰以及在15ppm至-30ppm的范围内积分以仅覆盖6重Al来量化。这些测量可以对氢型FER沸石进行。

[0042] 在一个优选的实施方案中, 根据本发明的FER沸石不含或基本上不含下列中的一种或多种: 氟、含氟化合物和氟离子。优选地, 根据本发明的FER沸石不含或基本上不含下列中的全部: 氟、含氟化合物和氟离子。所谓“基本上不含”, 意指沸石含有小于0.1% (例如小于0.08%、小于0.05%、小于0.03%、小于0.02%、小于0.01%、小于0.005%、小于0.001%) (基于沸石的总重量按重量计) 的不期望的组分。

[0043] 在本发明的另一方面, 提供了一种用于制造镁碱沸石 (FER) 沸石的方法, 该方法包括:

[0044] (i) 形成包含铝源、氢氧化钠和/或氢氧化钾和硅溶胶的反应凝胶,

[0045] (ii) 将反应凝胶加热至适合FER沸石生长的温度并持续适合FER沸石生长的时长,

[0046] 其中反应凝胶不包含种子晶体, 并且进一步其中反应凝胶不包含有机结构导向剂 (OSDA)。

[0047] 特别优选的是, 本文所述的方法用于制备本文所述的FER沸石。

[0048] 用于制备镁碱沸石的方法可以包括形成反应凝胶, 该反应凝胶也可简称为反应混合物。此类反应凝胶在沸石合成领域中是众所周知的。用于制备镁碱沸石的方法的反应凝胶包含铝源、氢氧化钠/氢氧化钾和硅溶胶。铝源的示例包括铝酸钠、铝盐诸如硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、氢氧化铝、烷醇铝和氧化铝, 优选铝酸钠和氢氧化铝中的一种或多种。硅溶胶是二氧化硅在水中的胶态悬浮液。在一个优选的实施方案中, 反应凝胶包含铝酸钠、氢氧化钠和硅溶胶溶液。

[0049] 如本领域已知的, 反应组合物可根据存在于反应凝胶中的SiO₂、Al₂O₃、M₂O (其中M

为碱金属和/或碱土金属)和 H_2O 的当量来描述。换句话说讲,反应凝胶组合物可通过比率 $Al_2O_3:aSiO_2:bM_2O:cH_2O$ 来描述,其中反应组合物被归一化为 Al_2O_3 当量的摩尔量(1摩尔)。应当理解,反应的规模和绝对摩尔数可变化。

[0050] 在一些实施方案中,相对于 Al_2O_3 当量的摩尔量, M_2O 当量即所有 M_2O 当量的总量(例如,可能存在 Na_2O 和 K_2O 中的一种或两种)为至少1摩尔、优选1摩尔至10摩尔、更优选2摩尔至8摩尔、更优选2.2摩尔至6摩尔。同样地,可以说凝胶组合物中的“b”可以是这些范围或值中的任一个。在一些特别优选的实施方案中,相对于反应凝胶中 Al_2O_3 当量的摩尔量, M_2O 当量的量为1摩尔至8摩尔。当较低量的 M_2O 当量是优选的时, M_2O 当量的量优选地为1.5摩尔至7摩尔、优选2摩尔至6摩尔。 M 可以选自一种或多种碱金属或碱土金属。优选地, M 选自包括以下项(例如,由以下项组成)的列表中的一种或多种: Na 、 K 、 Li 、 Cs 、 Sr 和 Ba 。在一个优选的实施方案中, M 是 Na 。

[0051] 在一些实施方案中,优选的是,相对于 Al_2O_3 当量的摩尔量,凝胶包含至少10摩尔、优选10摩尔至50摩尔、12摩尔至40摩尔或13摩尔至35摩尔的 SiO_2 当量的量。同样地,可以说凝胶组合物中的“a”可以是这些范围或值中的任一个。例如,在一些实施方案中,较高量的 SiO_2 当量是优选的,诸如14摩尔至33摩尔、优选15摩尔至30摩尔或20摩尔至25摩尔。在一些优选的实施方案中,约20摩尔的 SiO_2 当量是优选的。

[0052] 在一些实施方案中,优选的是,相对于 Al_2O_3 当量的摩尔量,凝胶包含水并且水以至少700摩尔、优选750摩尔至4000摩尔的量存在。同样地,可以说凝胶组合物中的“c”可以是这些范围或值中的任一个。例如,在一些实施方案中,较高量的水是优选的(特别是在添加较高量的 SiO_2 当量或 M_2O 当量时),诸如800摩尔至3000摩尔、优选900摩尔至1250摩尔,诸如约1000摩尔。

[0053] 在一些实施方案中,反应凝胶组合物具有0.05至0.3(例如,0.06至0.25、0.07至0.22、0.08至0.2、0.09至0.19、0.1至0.18、0.11至0.17、0.12至0.16、0.13至0.17或0.14至0.16)的 Na_2O/SiO_2 比率。在一个优选的实施方案中, Na_2O/SiO_2 比率为0.08至0.21、0.09至0.2或0.1至0.18。

[0054] 在一些实施方案中,反应凝胶组合物具有小于0.1(例如,小于0.099、小于0.095、小于0.09、小于0.08、小于0.07)的 $K_2O/(K_2O+Na_2O)$ 比率。在一些实施方案中,反应凝胶具有0至0.099、0.01至0.095或0.015至0.09的 $K_2O/(K_2O+Na_2O)$ 比率。

[0055] 在一些实施方案中,反应凝胶组合物具有45至110(例如,50至100)的 H_2O/SiO_2 比率。

[0056] 用于制备镁碱沸石的反应凝胶是不含有机结构导向剂的凝胶,即反应凝胶不包含有机结构导向剂(OSDA)。所谓“不包含有机结构导向剂”,意指基于反应凝胶的总重量,反应凝胶包含小于1重量%的有机结构导向剂,例如小于0.9重量%、小于0.5重量%、小于0.3重量%、小于0.2重量%、小于0.1重量%或小于0.01重量%的有机结构导向剂。在一个优选的实施方案中,反应凝胶包含0重量%的有机结构导向剂。

[0057] 本发明方法的一个特别的优点是本发明人发现该方法不需要使用种子晶体来形成期望的FER沸石。因此,反应凝胶不包含种子晶体(例如,FER种子晶体)。所谓“不包含种子晶体”,意指基于反应凝胶的总重量,反应凝胶包含小于0.1%的种子晶体,例如小于0.08%、小于0.05%、小于0.03%、小于0.02%、小于0.01%、小于0.005%、小于0.001%的

种子晶体。在一个优选的实施方案中,反应凝胶包含0重量%的种子晶体。

[0058] 在一个优选的实施方案中,反应凝胶不含或基本上不含下列中的一种或多种:氟、含氟化合物和氟离子。优选地,反应凝胶不含或基本上不含下列中的全部:氟、含氟化合物和氟离子。所谓“基本上不含”,意指沸石含有小于0.1% (例如小于0.08%、小于0.05%、小于0.03%、小于0.02%、小于0.01%、小于0.005%、小于0.001%) (基于沸石的总重量按重量计)的不期望的组分。

[0059] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,反应凝胶由铝源、氢氧化钠、硅溶胶和水以及任选的其他钠盐和/或钾盐组成。

[0060] 加热用于制备镁碱沸石的反应凝胶在适合FER沸石生长的温度下进行并持续适合FER沸石生长的时长。优选地,将反应凝胶加热这样一段合适时长所达到的温度为100°C至220°C;更优选110°C至210°C、120°C至200°C、130°C至190°C或甚至140°C至180°C。将反应凝胶加热至合适温度所持续的时长优选地为至少10小时、更优选20小时至8天、1天至7天,例如1天至6天。特别优选的是,将反应凝胶加热至这些温度并在这些温度下保持这些时长,例如在100°C至220°C的温度下保持至少10小时。

[0061] 优选地,由加热反应凝胶达到这样的温度和时长而产生的FER沸石产物通过典型的真空过滤来回收。优选地,用去矿物质(也称为去离子)水洗涤经过滤的产物以去除残余的母液。优选地,洗涤沸石产物直至滤液电导率低于0.1mS。优选地,将经过滤和经洗涤的产物然后在大于100°C、优选约120°C的温度下干燥。FER沸石产物可以通过真空过滤来过滤,并用去矿物质水洗涤。

[0062] 本发明的方法还可包括从FER离子交换位点内除去金属离子诸如碱金属离子的一个或多个步骤。通常,碱金属离子与非金属阳离子诸如铵离子(NH_4^+)或质子(H^+)交换。与铵离子的离子交换可通过将沸石混合到硫酸铵水性溶液中随后搅拌来进行。此外,离子交换为质子可通过将沸石与氨进行离子交换并优选地在含氧环境中(诸如在空气中)在约450°C至600°C、优选约500°C至550°C的温度下煅烧约25小时至40小时(例如,约30小时至35小时)的时间段来进行。

[0063] 本发明的FER沸石可以用作催化剂和/或吸附剂。在一个优选的示例中,将一种或多种催化活性金属或以其他方式改善催化剂组合物性能的金属(统称为“增强金属”)交换到FER沸石中。增强金属的交换可在沸石合成后经由初湿含浸法、固态离子交换完成,或在载体涂料浆液的制备期间完成,或在合成步骤期间通过将增强金属添加到反应混合物中原位完成。上述金属中的任一种可与其他方法中的任一种组合使用,例如以将两种或更多种增强金属掺入沸石中。

[0064] 优选地,增强金属是非框架金属。如本文所用,“非框架金属”是位于沸石孔内部和/或沸石表面的至少一部分上的金属,优选地作为离子物质,不包括铝,并且不包括构成沸石的框架的原子。优选地,增强金属的存在促进废气诸如来自柴油发动机的废气的处理,包括诸如 NO_x 还原、 NH_3 氧化和 NO_x 储存的方法。

[0065] 增强金属包括某些过渡金属,诸如铜(Cu)、铁(Fe)、锰(Mn)、镍(Ni)、钼(Mo)和锌(Zn),优选铜和/或铁,并且最优选铜。某些增强金属是贵金属,诸如金(Au)和银(Ag),以及铂族金属,诸如铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)和铑(Rh)。此外,增强金属可以是一种或多种稀土金属,诸如铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、铈(Er)、钆(Gd)、铽(Tb)和钇(Y),其可用于改善催

化性能,特别是当与过渡金属组合使用时。(尽管钇可被描述为过渡金属,但由于其类似镧系元素的性质,其在本文中被称为稀土金属。)

[0066] 一种或多种增强金属优选地以基于沸石的总重量约0.1重量百分比(重量%)至约10重量%的浓度存在,例如约0.5重量%至约5重量%、约0.5重量%至约1重量%、约1重量%至约1.5重量%、约1重量%至约2重量%、约1重量%至约5重量%、约2.5重量%至约3.5重量%和约3.5重量%至约5重量%。对于利用两种或更多种增强金属的实施方案,每种金属可以独立地以上述量存在。

[0067] 当使用铜、铁或它们的组合作为增强金属时,它们优选地以基于FER沸石的总重量约1重量百分比至约5重量百分比、更优选约2.5重量百分比至约4.5重量百分比的这些过渡金属的浓度存在于FER沸石材料中。

[0068] 在另一个实施方案中,用于制备镁碱沸石的方法还可以包括通过离子交换(例如,通过使用铁源,例如选自氯化铁(II)或草酸铁铵的铁源)将铁负载到在步骤ii)中形成的FER沸石上的步骤。例如,用于制备镁碱沸石的方法还可以包括步骤iii)通过与选自氯化铁(II)或草酸铁铵的铁源进行离子交换来将铁负载到FER沸石上。

[0069] 在另一个实施方案中,如本文所述或如由如本文所述的方法获得的镁碱沸石可以存在于催化剂组合物中。

[0070] 催化剂组合物可以含有贵金属,诸如Pt、Pd、Ru、Rh、Os、Ir、Ag或Au。在其他实施方案中,催化剂组合物可以基本上不含任何贵金属。

[0071] 另选地,催化剂组合物可基本上不含除钯、铂和铑以外的贵金属,基本上不含除钯和铂以外的贵金属,或基本上不含除钯以外的贵金属。

[0072] 催化剂组合物可以基本上不含任何非框架过渡金属。另选地,催化剂组合物可基本上不含除铜和铁以外的非框架过渡金属。在某些示例中,催化剂基本上不含除铜以外的任何非框架过渡金属。

[0073] 在本发明的另一方面,提供了一种用于处理废气的催化剂制品,该催化剂制品包含如本文所述的FER沸石。催化剂制品可以包含设置在基底上和/或基底内的如本文所述的FER沸石。基底可以是金属板或蜂窝结构。如本文所述的FER沸石可以是基底(例如,蜂窝结构)上的载体涂层。蜂窝结构可以是挤出式催化剂、壁流式过滤器或流通式蜂窝结构。

[0074] 在又一方面,提供了一种用于处理废气的方法,该方法包括使废气与本文所述的催化剂制品接触。用于处理废气的方法还可以包括使含有 NO_x 和/或 NH_3 的废气与本文所述的催化剂制品接触,以将 NO_x 的至少一部分选择性地还原成 N_2 和 H_2O 和/或氧化 NH_3 的至少一部分。因此,在一个实施方案中,可以将催化剂制品配制成为有利于用还原剂(即,SCR催化剂)还原氮氧化物。此类还原剂的示例包括烃(例如,C3-C6烃)和含氮还原剂,诸如氨和胍氨或任何合适的氨前体,诸如脲($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵或甲酸铵。优选地,催化剂具有低 N_2O 选择性。 N_2O 选择性定义为形成的 N_2O 的摩尔数除以转化的 NO_x 的摩尔数(NO_x 定义为 NO 和 NO_2)。较低的 N_2O 选择性是期望的,因为需要减少 N_2O 形成。

[0075] 用于处理废气的方法可以包括用于还原气体中的 NO_x 化合物或氧化气体中的 NH_3 的方法,该方法包括使该气体与如本文所述的用于催化还原 NO_x 化合物的包含FER沸石的催化剂制品接触持续足以降低气体中 NO_x 化合物和/或 NH_3 的水平的时间。在某些实施方案中,提供了一种具有设置在选择性催化还原(SCR)催化剂下游的氨漏失催化剂的催化剂制品(例

如,包含如本文所述的FER沸石的催化剂制品)。在此类实施方案中,氨漏失催化剂氧化未被选择性催化还原过程消耗的任何含氮还原剂的至少一部分。例如,在某些实施方案中,氨漏失催化剂设置在壁流式过滤器的出口侧上,并且SCR催化剂设置在过滤器的上游侧上。在某些其他实施方案中,氨漏失催化剂设置在流通式基底的下游端,并且SCR催化剂设置在流通式基底的上游端。在其他的实施方案中,氨漏失催化剂和SCR催化剂设置在排气系统内的单独块上。这些单独的块可彼此相邻并接触,或者分开特定的距离,前提条件是它们彼此流体连通并且前提条件是SCR催化剂块设置在氨漏失催化剂块的上游。

[0076] 在某些实施方案中,SCR和/或AMOX过程在至少150°C的温度下进行。在另一个实施方案中,该过程在约160°C至约750°C的温度下进行。在一个具体实施方案中,温度范围为约175°C至约550°C。在另一个实施方案中,温度范围为175°C至400°C。在另一个实施方案中,温度范围为450°C至900°C,优选500°C至750°C、500°C至650°C、450°C至550°C或650°C至850°C。利用大于450°C的温度的实施方案对于处理来自重型和轻型柴油发动机的废气特别有用,该重型和轻型柴油发动机配备有包括(任选地催化的)柴油颗粒过滤器的排气系统,这些过滤器例如通过将烃注入位于过滤器上游的排气系统中而主动再生,其中如本文所述的FER沸石(或包含如本文所述的FER沸石的催化剂制品)位于过滤器的下游。

[0077] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于还原气体中的 NO_x 化合物和/或氧化气体中的 NH_3 的方法,该方法包括使该气体与如本文所述的包含FER沸石的催化剂制品接触足以降低所述气体中 NO_x 化合物的水平的时间。本发明的方法可包括以下步骤中的一个或多个步骤:(a) 积聚和/或燃烧与催化过滤器的入口接触的烟尘;(b) 在接触催化过滤器之前将含氮还原剂引入废气流中,优选地在没有涉及处理 NO_x 和还原剂的中间催化步骤的情况下;(c) 通过 NO_x 吸附剂催化剂或稀 NO_x 捕集器生成 NH_3 ,并且优选地在下游SCR反应中使用这种 NH_3 作为还原剂;(d) 使废气流与DOC接触以将基于烃的可溶性有机馏分(SOF)和/或一氧化碳氧化成 CO_2 ,和/或将NO氧化成 NO_2 ,这继而可用于氧化颗粒过滤器中的颗粒;和/或减少废气中的颗粒物(PM);(e) 在存在还原剂的情况下使废气与一个或多个流通式SCR催化剂装置接触以降低废气中的 NO_x 浓度;以及(f) 使废气与氨漏失催化剂接触,优选地在SCR催化剂的下游接触,以在废气排放到大气之前氧化大部分(如果不是全部的话)氨,或者在废气进入/重新进入发动机之前使废气通过再循环回路。

[0078] 在另一个实施方案中,用于在SCR过程中消耗的基于氮的还原剂(具体为 NH_3)的全部或至少一部分可以由设置在SCR催化剂(例如,设置在壁流式过滤器上的本发明的SCR催化剂)上游的 NO_x 吸附剂催化剂(NAC)、稀 NO_x 捕集器(LNT)或 NO_x 储存/还原催化剂(NSRC)提供。可用于本发明NAC组分包括碱性材料(诸如碱金属、碱土金属或稀土金属,包括碱金属氧化物、碱土金属氧化物以及它们的组合)和贵金属(诸如铂),以及任选的还原催化剂组分(诸如铈)的催化剂组合。可用于NAC的碱性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、以及它们的组合。贵金属优选地以约10g/ft³至约200g/ft³、诸如20g/ft³至60g/ft³存在。另选地,催化剂的贵金属的特征在于平均浓度可为约40克/ft³至约100g/ft³。

[0079] 在某些条件下,在周期性富集再生事件期间, NH_3 可在 NO_x 吸附剂催化剂上生成。 NO_x 吸附剂催化剂下游的SCR催化剂可改善整体系统 NO_x 还原效率。在组合体系中,SCR催化剂能够在富集再生事件期间存储从NAC催化剂释放的 NH_3 ,并且利用存储的 NH_3 来选择性地还原在

正常贫燃操作条件期间通过NAC催化剂漏失的 NO_x 中的一些或全部。

[0080] 如本文所述用于处理废气的方法可对来源于燃烧过程诸如来自内燃机(无论是移动式还是固定式)、燃气轮机和燃煤或燃油发电厂的废气执行。该方法还可用于处理来自工业过程诸如精炼、来自精炼厂加热器和锅炉、加热炉、化学加工工业、焦炭炉、市政废物处理厂和焚烧炉等的气体。在一个具体实施方案中,该方法用于处理来自车辆贫燃内燃机(诸如柴油发动机、贫燃汽油发动机或由液态石油气或天然气提供动力的发动机)的废气。

[0081] 在本发明的另一方面,提供了一种用于处理含有 NO_x 的废气的系统,该系统包括本文所述的催化剂制品以及还原剂源,其中还原剂源在催化剂制品的上游。

[0082] 在某些方面,该系统用于处理由燃烧过程产生(诸如来自内燃机(无论是移动式还是固定式)、燃气轮机、燃煤或燃油发电厂等)的废气。这种系统包括包含如本文所述的FER沸石以及用于处理废气的至少一种附加组分的催化剂制品,其中催化剂制品和至少一种附加组分被设计成作为相干单元起作用。在某些实施方案中,该系统包括包含如本文所述的FER沸石的催化剂制品、用于引导流动废气的管道、设置在催化剂制品上游的含氮还原剂源。该系统可以包括用于仅当确定沸石催化剂能够诸如在高于 100°C 、高于 150°C 或高于 175°C 时以等于或高于期望的效率催化 NO_x 还原时才将含氮还原剂计量到流动废气中的控制器。含氮还原剂的计量可以被布置成使得以 $1:1\text{NH}_3/\text{NO}$ 和 $4:3\text{NH}_3/\text{NO}_2$ 计算,60%至200%的理论氨存在于进入SCR催化剂的废气中。

[0083] 在另一个实施方案中,该系统包括用于将废气中的一氧化氮氧化成二氧化氮的氧化催化剂(例如,柴油氧化催化剂(DOC)),该氧化催化剂可以位于将含氮还原剂计量到废气中的点的上游。在一个实施方案中,氧化催化剂适于产生进入SCR沸石催化剂的气流,该气流例如在氧化催化剂入口处在 250°C 至 450°C 的废气温度下具有按体积计约4:1至约1:3的 NO 与 NO_2 之比。氧化催化剂可包括涂覆在流通式整料基底上的至少一种铂族金属(或这些的某种组合),诸如铂、钯或铑。在一个实施方案中,该至少一种铂族金属为铂、钯或者铂和钯两者的组合。铂族金属可承载在高表面积载体涂料组分诸如氧化铝、沸石诸如铝硅酸盐沸石、二氧化硅、非沸石二氧化硅氧化铝、二氧化铈、氧化锆、二氧化钛或包含二氧化铈和氧化锆两者的混合或复合氧化物上。

[0084] 在另一个实施方案中,合适的过滤器基底位于氧化催化剂与SCR催化剂之间。过滤器基底可以选自壁流式过滤器、流通式过滤器、颗粒过滤器、催化过滤器,优选壁流式过滤器。在例如用氧化催化剂催化过滤器的情况下,优选地计量含氮还原剂的点位于过滤器与沸石催化剂之间。另选地,如果过滤器是未催化的,则用于计量含氮还原剂的装置可以位于氧化催化剂与过滤器之间。

[0085] 实施例

[0086] 实施例1至8和比较例1至3

[0087] 通过首先将铝源诸如铝酸钠(52.75% Al_2O_3 、42.47% Na_2O 、4.70% H_2O)和/或氢氧化铝(55.80% Al_2O_3)溶解在氢氧化钠(50.0%水溶液)和去离子(DI)水中来制备合成凝胶。当需要时,使用氢氧化钾(45.0%水溶液)和/或硫酸钾(99%)作为原材料添加钾。然后在剧烈搅拌下将硅溶胶(40% SiO_2)最后添加到铝酸钠溶液中。凝胶组合在表1中列出。为了结晶,将凝胶以200rpm至400rpm在 180°C 下加热1天至6天。结晶后,将固相过滤,用DI水充分洗涤,并在 120°C 下干燥。为了获得H型的FER沸石,使用5%硫酸铵溶液在 100°C 下对样品

进行离子交换,然后以1°C/分钟的升温速率在550°C下活化两小时。

[0088] 通过粉末XRD和SEM分析每种产物。来自实施例2和7以及比较例CE2和CE3的H型FER沸石的粉末XRD在图1中示出。来自实施例2的产物的SEM图像在图2中示出。来自实施例2的H型FER沸石的²⁷Al固态MAS-NMR光谱在图3中示出。通过X射线荧光光谱法(XRF)和BET测定的SAR、外表面积、通过Ar吸附等温线测定的微孔和中孔体积在表1中列出。

实施 例	合成条件					产物				
	凝胶组合物 ^a			结晶时间 ^c (小时)	SAR ^d	BET ^e (m ² g ⁻¹)	外表面积 ^e (m ² /g)	微孔体积 ^e (cm ³ /g)	6 重 Al ^f (%)	
[0089]	SiO ₂ Na ₂ OK ₂ OH ₂ O									
Ex1	15	2.30	0.2	1000	67	12.8	-	-	-	-
Ex2 ^b	20	2.67	-	1000	140	16.2	354	11	0.13	12
Ex3	20	3.30	-	1000	67	16.5	-	-	-	-
[0090]	Ex4	20	3.00	-	1000	16.7	-	-	-	-
	Ex5	25	3.50	-	1250	19.5	-	-	-	-
	Ex6	30	6.00	-	3000	19.5	-	-	-	-
	Ex7 ^b	25	3.33	-	1250	19.8	356	19	0.12	-
	Ex8	25	3.04	-	1250	20.0	-	-	-	-
	CE1 ^b	15	2.50	2.50	750	12.1	350	16	0.12	-
	CE2	20	1.33	1.33	1000	16.3	353	23	0.12	-
	CE3	20	2.67	2.67	1000	19.9	363	22	0.13	-

[0091] ^a作为与1.0Al₂O₃的比率的所有摩尔量。

[0092] ^b使用铝酸钠代替氢氧化铝作为铝源制备。

[0093] ^c所有合成均在180°C下进行。

[0094] ^d通过XRF测定。

[0095] ^e在87K通过Ar吸附测定。微孔体积、BET/外表面积分别通过t-p plot方法和Rouquerol

[0096] 优化方法评估。

[0097] ^f通过在80ppm至-30ppm的范围内积分²⁷Al固态MAS-NMR以覆盖所有观察到的各向同性峰以及在15ppm至-30ppm的范围内积分以仅覆盖6重Al来测定。

[0098] 表1—实施例1-8和比较例1-3的总结。

[0099] 实施例2:选择性催化还原(SCR)性能

[0100] 使用溶解在去矿物质水中的所需量的草酸铁铵浸渍来自实施例2和7以及比较例CE2和CE3的H型FER沸石。将Fe浸渍的沸石在100°C下干燥过夜,然后在N₂和H₂O中在介于500°C与700°C的温度下煅烧1小时。在这种情况下,将铁添加到沸石中以实现基于沸石的总重量具有3.0重量%的铁的FER。

[0101] 将每种铁FER沸石样品的一部分在含有10%体积的H₂O的空气中在650°C下进行水热老化50小时。

[0102] 将造粒的新鲜和老化的铁FER沸石样品置于测试装置中。为了在一定温度范围内评估沸石的SCR性能,使沸石经受具有以下性质的模拟柴油发动机废气流:525ppm NH₃、500ppm NO、12% O₂、5% H₂O、200ppm CO和4.2% CO₂、SV=60K h⁻¹。将样品暴露于150°C的上述气体混合物,并且在150°C至450°C的各种稳态温度下测量NO_x转化率和N₂O选择性。

[0103] 如图4和图5两者所示,与具有类似SAR的两个比较例2和3相比,来自实施例2和7的

新鲜的铁FER在介于250°C至300°C之间的温度范围内实现了显著更高的NO_x转化率。来自实施例2和7的两个FER样品在将样品水热老化之后在介于250°C至350°C之间的温度范围内液实现了更高的NO_x转化率。

[0104] 实施例3—固态NMR

[0105] 使用TopSpin 4.0软件在Bruker Advance Neo控制台上在14.1T ($\nu_0(^1\text{H}) = 600\text{MHz}$) 的静态磁场强度下获得固态NMR光谱。在测量之前,将沸石样品在潮湿环境中储存过夜。将粉末状样品填充到具有Kel-F盖的氧化锆MAS转子中。使用室温纯化的压缩空气来旋转转子。旋转频率为14kHz,循环延迟为0.4秒。通过在80ppm至-30ppm的范围内积分从而覆盖所有观察到的各向同性峰以及在15ppm至-30ppm的范围内积分从而仅覆盖六配位的AlO₆来量化光谱。

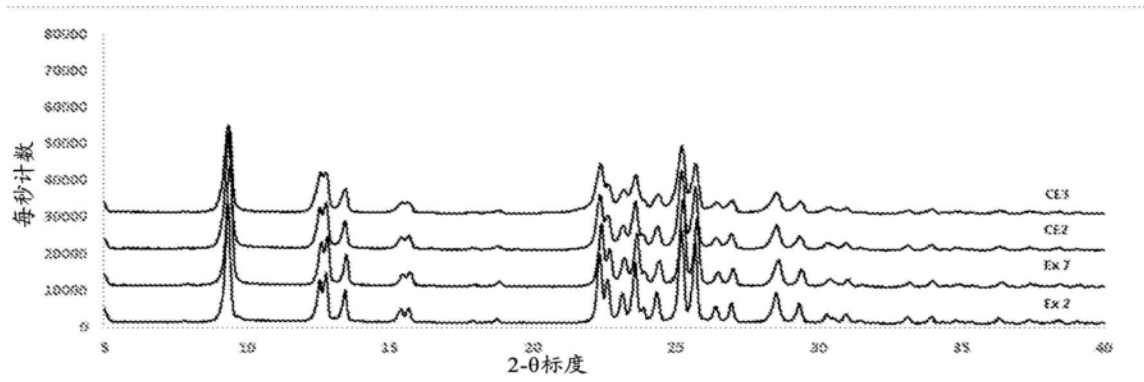


图1

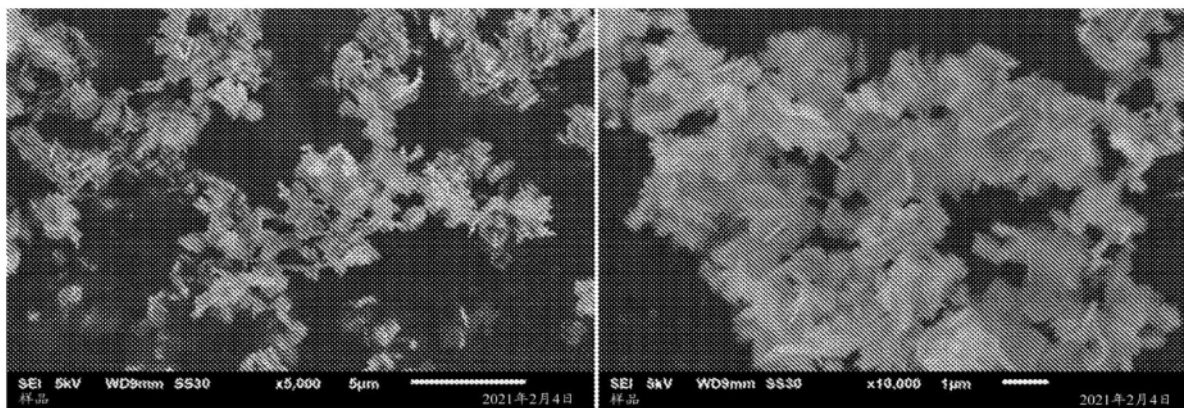


图2

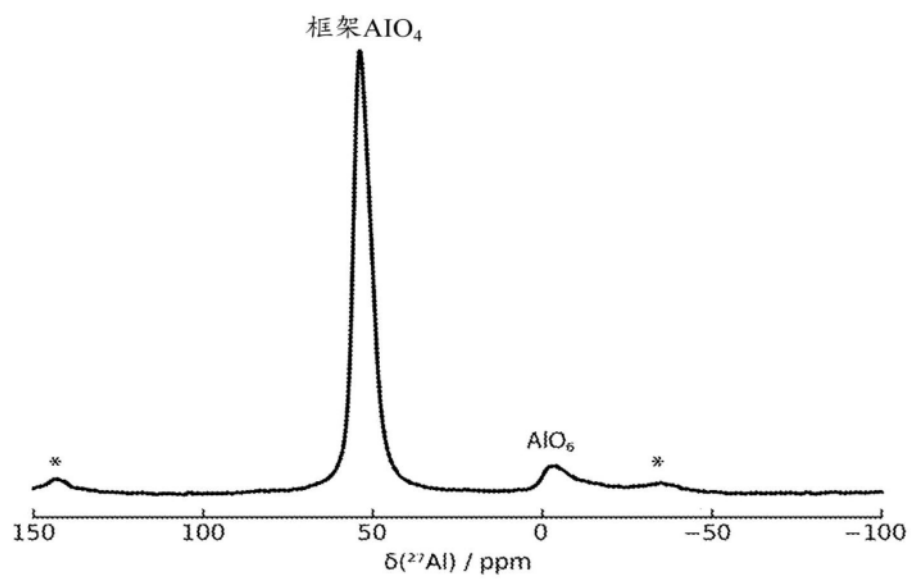


图3

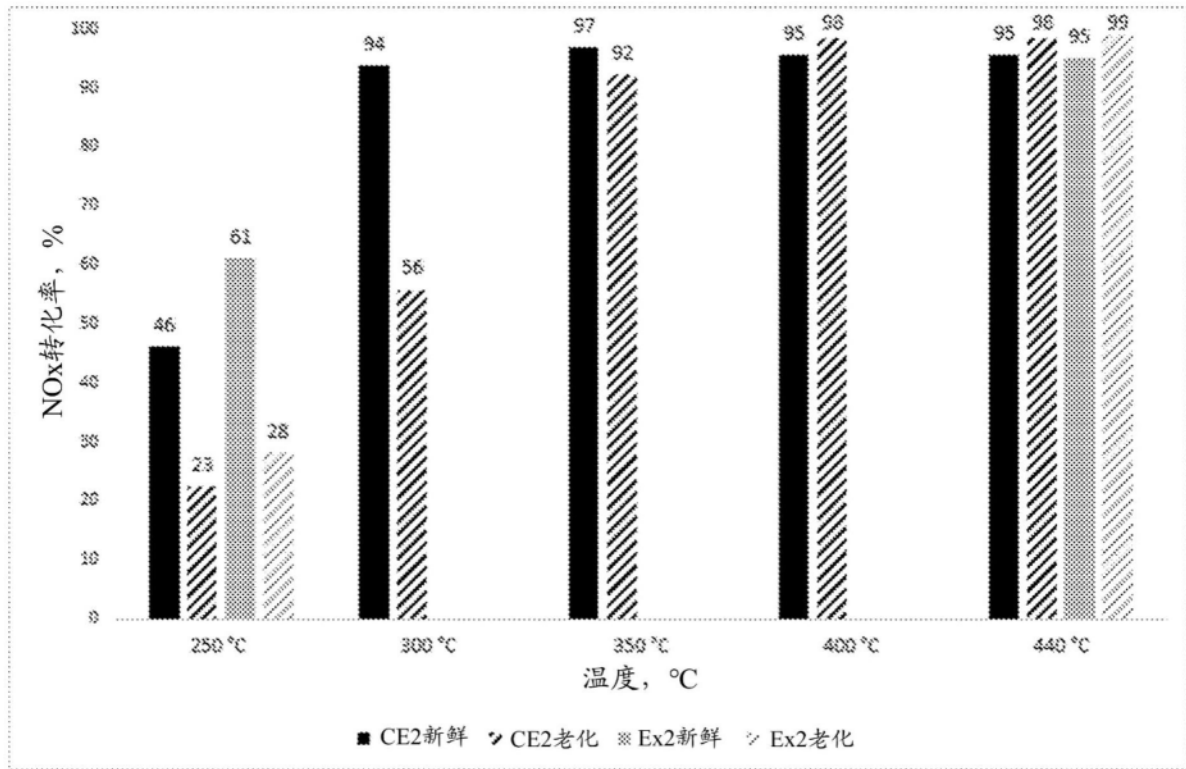


图4

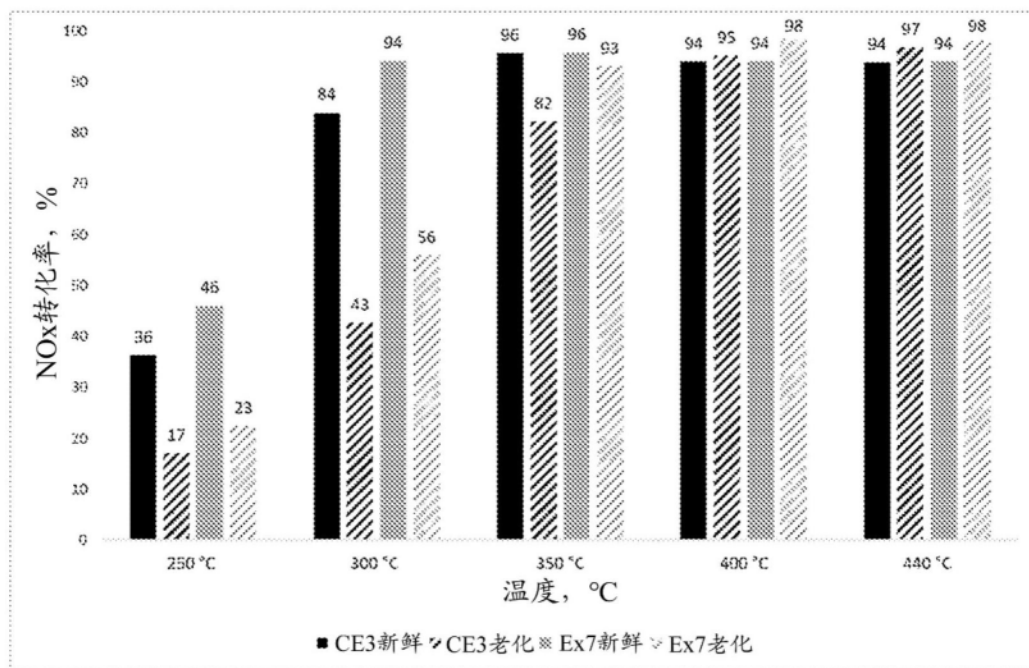


图5