



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104128200 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201410350894. 7

B01D 53/94(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 07. 22

(71) 申请人 清华大学苏州汽车研究院(吴江)

地址 215200 江苏省苏州市吴江区交通南路
1268 号

申请人 日本 ACR 株式会社

(72) 发明人 帅石金 胡准 华伦 赵彦光

潘金冲 乌玉阁 松岗宽
守屋秀树

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有

限公司 32103

代理人 范晴

(51) Int. Cl.

B01J 29/76(2006. 01)

B01J 29/46(2006. 01)

B01J 32/00(2006. 01)

B01D 53/56(2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页 附图3页

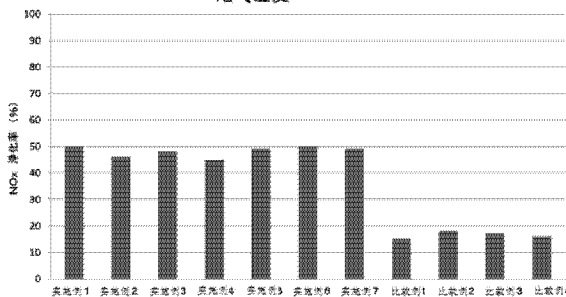
(54) 发明名称

铜基 SCR 催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种简便的制备承载铜(II)离子、在较低温度下具有净化NO_x的性能的SCR催化剂的方法。本发明的SCR催化剂通过将最大氧环数为8~12具有三维结构的加氢合成沸石结晶与pH为0.1~3.0的硝酸铜(II)离子水溶液或氯化铜(II)离子水溶液加以混合制备而成,不需要过滤和洗净工序。本发明制备得到铜基SCR催化剂,BET比表面积为50~80m²/g,具有低温活性和水热耐久性的NO_x净化性能,对200℃以下废气的NO_x的净化率达80%以上。

尾气温度 (150℃)



1. 一种铜基 SCR 催化剂的制备方法,其特征在于,其包括如下步骤:

(1) 合成沸石,再将得到的沸石水热合成,然后加氢得到铵离子交换的合成沸石分子筛,最后焙烧干燥得到具有 8~12 个最大氧环数三维结构的氢型合成沸石分子筛,

(2) 将前述步骤得到的氢型沸石分子筛,与 pH 值为 0.1~3.0 的硝酸铜(II)离子水溶液或氯化铜(II)离子水溶液中加以混合浸渍,

(3) 将上述的悬浊液烘干干燥后,得到的 SCR 催化剂成品。

2. 根据权利要求 1 所述的铜基 SCR 催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)制备氢型合成沸石分子筛,具体包括如下步骤:

A. 合成沸石:在胶体二氧化硅中加氢氧化钠水溶液,得到反应混合物,然后加入硝酸铝 9 水合物($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶于四乙基氢氧化铵 TEAOH 的水溶液,充分搅拌,

B. 水热合成:将上述反应混合物放入聚四氟乙烯容器中,在高压釜中在 155°C 下温度加热 2-5 天,然后离心分离反应生成物,清洗干燥后,在空气中以 500-600°C 温度进行 4-6 小时焙烧,然后去除模板,

C. 铵离子交换的沸石分子筛:将得到的粉末在硝酸铵水溶液中处理,进行离子交换,然后进行分离、清洗和烘干。

3. 根据权利要求 2 所述的铜基 SCR 催化剂的制备方法,其特征在于,所述的步骤 C 中的烘干为在 500-900°C 温度焙烧 8-12 小时,优选为 500-550°C 温度。

4. 根据权利要求 1 所述的铜基 SCR 催化剂的制备方法,其特征在于,在所述的步骤(3)之前,还包括脱气置换的步骤,选自真空法或超声波法,

且所述真空脱气置换法为在 1~15Torr 压力,常温 10~30°C 进行真空干燥。

5. 根据权利要求 1 所述的铜基 SCR 催化剂的制备方法,其特征在于,所述的步骤(3)为在 120-180°C 温度干燥 10-12 小时后,再加入锐钛矿型二氧化钛,充分混合后在 520-580°C 温度下焙烧 1-3 小时,筛网分级得到所需要的铜基 SCR 催化剂。

6. 一种铜基 SCR 催化剂,其特征在于,所述催化剂为承载铜(II)离子的氢型合成沸石分子筛,其中铜(II)离子含量质量分数为 1.5~4.0%;

且氢型合成沸石分子筛具有 8~12 个最大氧环数的三维结构。

7. 根据权利要求 6 所述的铜基 SCR 催化剂,其特征在于,所述氢型沸石分子筛由 BEA、MFI、CHA、AEI、FAU、LTA、AFX 中的结晶结构的至少一种构成;

所述 SCR 催化剂的平均粒径(D50)为 7 μm。

8. 根据权利要求 6 所述的铜基 SCR 催化剂,其特征在于,其还包括质量分数为 10%-30%的锐钛矿型二氧化钛。

9. 一种载体,其负载有权利要求 6-8 任一项所述的铜基 SCR 催化剂或者权利要求 1-5 任一项所述的制备方法得到铜基 SCR 催化剂。

10. 根据权利要求 9 所述的载体,其特征在于,所述的载体选自陶瓷、多孔的蜂窝状流过型整料载体、无机纤维和金属中的一种;

所述多孔的蜂窝状流过型整料载体选自堇青石、α-矾土、碳化硅、钛酸铝、氮化硅、氧化锆、莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁或硅酸锆材料制备而成;

载体优选堇青石多孔的蜂窝状流过型整料载体,其承载量为 170~270g/L。

铜基 SCR 催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学技术领域,具体涉及一种催化剂的制备方法,特别涉及在尿素水溶液分解得到的氨及氨衍生物(例如氰酸等)还原剂存在的条件下,净化汽车尾气中氮氧化物使用的含铜(II)离子的合成沸石结晶构成的 SCR 催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] SCR 催化剂,在柴油机汽车废气处理后喷射尿素水,利用将该尿素水溶液分解得到的氨作为还原剂使用的,被称为 NO_x 选择催化还原(通常被称为 SCR 催化剂即选择催化还原“selective catalytic reduction”的简称),其所使用的载体,已知具有高酸性位的沸石分子筛。

[0003] 另一方面,柴油机尾气中含有大量的污染物,其中关键是如何减少 NO_x 和 PM(细烟尘),目前这方面已取得较大进展。

[0004] 在柴油机中,高温和氧浓度较大时容易生成 NO_x,如果降低柴油机内温度和氧浓度,就能够减少 NO_x 的产生,但是这种样会增加 PM。因此实际情况下,需要综合考虑 NO_x 与 PM 的生成。

[0005] 为了解决这个问题,柴油机搭载 EGR 系统(Exhaust Gas Recirculation,即“废气再循环系统”的简称)和增压器,利用 EGR 使废气的一部分向引擎回流,以使汽缸内的燃烧温度降低,利用增压器使燃烧室的氧浓度增加,使 PM 燃烧更充分,进而减少 PM 的生成。

[0006] 通过 EGR 和增压器的作用,使得尾气中 NO_x 含量降低,进而减少了在使用 SCR 催化剂时的尿素水溶液的使用量。

[0007] 这样一来,从柴油机排出的废气中的 NO_x 减少,同时废气温度得以降低,这就要求 SCR 催化剂在低温下具有较高的 NO_x 转化效率。

[0008] 而现有技术 SCR 催化剂,在 200℃ 以下都不具有高活性的 NO_x 净化性能,且现有技术的 SCR 催化剂的过渡金属的沸石分子筛的制备方法繁杂,通常要经过多次过滤和清洗,因此,对于低温下高活性的 SCR 催化剂尚未能实现工业化。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术中 SCR 催化剂的过渡金属沸石分子筛的制备方法繁杂、且制备得到的催化剂活性较低的缺陷,提供一种合成沸石承载铜(II)离子的 SCR 催化剂简便的制备方法,使得在尾气温度在 200℃ 以下实现 NO_x 净化率 80% 以上的转化效率。

[0010] 为解决上述问题,本发明第一方面提供的技术方案是:一种铜基 SCR 催化剂的制备方法,其特征在于,其包括如下步骤:

[0011] (1) 合成沸石,再将得到的沸石水热合成,然后加氢得到铵离子交换的合成沸石分子筛,最后焙烧干燥得到具有 8~12 个最大氧环数三维结构的氢型合成沸石分子筛,

[0012] (2) 将前述步骤得到的氢型沸石分子筛,与 pH 值为 0.1~3.0 的硝酸铜(II)离

子水溶液或氯化铜(II)离子水溶液中加入混合浸渍,

[0013] (3) 将上述的悬浊液烘干干燥后,得到的 SCR 催化剂成品。

[0014] 本发明的一技术方案中,步骤(1)制备氢型合成沸石分子筛,具体包括如下步骤:

[0015] A. 合成沸石:在胶体二氧化硅中加氢氧化钠水溶液,得到反应混合物,然后加入硝酸铝 9 水合物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 溶于四乙基氢氧化铵 TEAOH 的水溶液,充分搅拌,

[0016] B. 水热合成:将上述反应混合物放入聚四氟乙烯容器中,在高压釜中在 155°C 下温度加热 2-5 天,然后离心分离反应生成物,清洗干燥后,在空气中以 500-600°C 温度进行 4-6 小时焙烧,然后去除模板,

[0017] C. 铵离子交换的沸石分子筛:将得到的粉末在硝酸铵水溶液中处理,进行离子交换,然后进行分离、清洗和烘干。

[0018] 本发明的一技术方案中,步骤 C 中的烘干为在 500-900°C 温度焙烧 8-12 小时,优选为 500-550°C 温度。

[0019] 本发明的一技术方案中,在前述步骤(3)之前,还包括脱气置换的步骤,选自真空法或超声波法,且所述真空脱气置换法为在 1 ~ 15 Torr 压力,常温 10 ~ 30°C 进行真空干燥。

[0020] 本发明的一技术方案中,前述步骤(3)为在 120-180°C 温度干燥 10-12 小时后,再加入锐钛矿型二氧化钛,充分混合后在 520-580°C 温度下焙烧 1-3 小时,筛网分级得到所需要的铜基 SCR 催化剂。

[0021] 本发明的第二方面提供一种铜基 SCR 催化剂,其技术方案为,该催化剂为承载铜(II)离子的氢型合成沸石分子筛,其中铜(II)离子含量质量分数为 1.5 ~ 4.0%;且氢型合成沸石分子筛具有 8 ~ 12 个最大氧环数的三维结构。

[0022] 本发明的一技术方案中,所述氢型沸石分子筛由 BEA、MFI、CHA、AEI、FAU、LTA、AFX 中的结晶结构的至少一种构成;

[0023] 本发明的一技术方案中,SCR 催化剂的平均粒径(D50)为 7 μm 。

[0024] 本发明的一技术方案中,铜基 SCR 催化剂还包括质量分数为 10% -30% 的锐钛矿型二氧化钛。

[0025] 本发明的第三方面提供一种载体,其负载有权利要求 6-8 任一项所述的铜基 SCR 催化剂或者含有权利要求 1-5 任一项所述的制备方法得到铜基 SCR 催化剂。

[0026] 本发明的一技术方案中,所述的载体选自陶瓷、多孔的蜂窝状流过型整料载体、无机纤维和金属中的一种。

[0027] 本发明的一技术方案中,多孔的蜂窝状流过型整料载体选自堇青石、 α -矾土、碳化硅、钛酸铝、氮化硅、氧化锆、莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁或硅酸锆材料制备而成。

[0028] 本发明的一技术方案中,载体优选堇青石多孔的蜂窝状流过型整料载体,其承载量为 170 ~ 270g/L。

[0029] 本发明方法制备得到的 SCR 催化剂为沸石承载铜(II)离子催化剂,相较现有负载铜或铁过渡金属的合成沸石的 SCR 催化剂的制备方法,没有过滤和清洗工序,因此制备工序简单。

[0030] 本发明制备得到铜基 SCR 催化剂, BET 比表面积为 50 ~ 80m²/g,具有低温活性和

水热耐久性的 NO_x 净化性能,对 200°C 以下废气的 NO_x 的净化率达 80% 以上。

[0031] 本发明的制备方法与 V₂O₅ - WO₃/TiO₂ 等金属氧化物系 SCR 催化剂的制备方法相比,制备成本相比仅为它的 1/10-1/5,因此成本非常低;是一种能够实现工业化的 SCR 催化剂的制备方法。

附图说明

[0032] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述:

[0033] 图 1 是本发明实施例 1 ~ 7 以及比较例 1 ~ 4 的 SCR 催化剂在废气温度 200°C 的 NO_x 净化率的比较图。

[0034] 图 2 是本发明实施例 1 ~ 7 以及比较例 1 ~ 4 的 SCR 催化剂在废气温度 175°C 的 NO_x 净化率的比较图。

[0035] 图 3 是本发明实施例 1 ~ 7 以及比较例 1 ~ 4 的 SCR 催化剂在废气温度 150°C 的 NO_x 净化率的比较图。

[0036] 图 4 是本发明实施例 1 ~ 4 以及比较例 1 ~ 4 的加氢 BEA 型合成沸石的 X 射线衍射谱图。

[0037] 图 5 是本发明实施例 5 的加氢 MFI 型合成沸石的 X 射线衍射谱图。

[0038] 图 6 是本发明实施例 7 的加氢 CHA 型合成沸石的 X 射线衍射谱图。

具体实施方式

[0039] 以下结合附图描述本发明具体实施方式。

[0040] 本发明的实施例 (1) 为铜 (II) 离子 (离子半径 0.73 Å) 通过离子交换法置换氢型沸石分子筛 (内径 3 ~ 7 Å), 该结构的有效细孔直径使得一氧化氮 (NO) 气体 (分子尺寸为 1.15 Å) 能够自由进入, 该方法制备方法得到的催化剂是单分散的铜基 SCR 催化剂。

[0041] 具体地说, 本发明的实施例 (1) 中的 SCR 催化剂是将具有 8 ~ 12 个环和三维结构的加氢合成沸石分子筛在 pH 值为 0.1 ~ 3.0 的硝酸铜 (II) 离子水溶液或氯化铜 (II) 离子水溶液加以混合而制得的。

[0042] 本发明实施例 2 涉及的氢型沸石分子筛浸渍铜 (II) 离子后, 在空气下焙烧后, 得到的 SCR 催化剂。

[0043] 具体地说, 实施例 2 是将氢型的沸石分子筛浸入含有硝酸铜 (II) 离子水溶液及氯化铜 (II) 离子的悬浊液中, 将该悬浊液在 1 ~ 15Torr 的压力下抽真空, 在负压的条件下, 悬浊液进入沸石分子筛骨架中, 通过真空干燥, 使得含有铜 (II) 离子负载沸石分子筛上, 进而制得 SCR 催化剂, 上述真空度是该悬浊液常温条件下的真空度, 整个过程中的脱气的减压温度保持于常温 (10 ~ 30°C) 即可, 无需高温。

[0044] 沸石分子筛

[0045] 本发明的 SCR 催化剂的制备中的结构上多孔性的沸石分子筛, 从铜 (II) 离子在骨架内单分散这一点考虑, 最大氧环数以 8 ~ 12 为宜, 从铜 (II) 离子作为催化剂保有反应场所这一点考虑, 最好是具有三维结构。在铜 (II) 离子的承载中, 从作为催化剂具有持久耐热性考虑, 通常选用氢型的沸石分子筛, 没有特别限定。

[0046] 例示本发明的 SCR 催化剂的制备中的沸石分子筛, 命名依照国际沸石学会

(International Zeolite Association) 的结构代码区分的, BEA 型结构 (例如作为最大氧环数 12 的 β)、MFI 型结构 (例如: 作为最大氧环数 10 的 ZSM-5)、CHA 型 (例如: 最大氧环数为 8 的 SSZ-13) 的硅酸铝系化合物、磷酸盐的磷酸硅铝系化合物构成的 FAU 型结构 (例如: 最大氧环数为 12 的 SAPO-37)、AEI 型结构 (例如: 最大氧环数为 8 的 SAPO-18)、CHA 型结构 (例如: 最大氧环数为 8 的 SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47)、LTA 结构 (例如: 最大氧环数为 8 的 SAPO-42)、AFX 结构 (例如: 最大氧环数为 8 的 SAPO-56) 等。

[0047] 本发明的 SCR 催化剂的制备中的合成沸石必须是用氨或硝酸和盐酸等溶液对沸石分子筛上的碱金属进行离子交换后, 焙烧后制得氢型沸石分子筛。该氢型沸石分子筛具有固体酸点 (Bronsted 酸部分、以及路易斯酸部分)。焙烧温度通常在 350℃ 以上, 最好能够在 500℃ 以上焙烧制得。

[0048] 催化剂金属

[0049] 承载铜 (II) 离子用的原料以铜离子的硝酸盐、盐酸盐为宜, 特别是硝酸盐最理想。醋酸铜离子, 但是醋酸铜中铜离子的解离度不充分, 很难负载在合成沸石的骨架内。在这种情况下, 铜 (II) 离子更易负载于沸石分子筛骨架的外部, 易热烧结, 使得 NO_x 净化性能较差。

[0050] 负载金属的方法

[0051] 作为沸石分子筛的金属负载方法, 通常采用离子交换法、湿法浸渍法、等容浸渍法、沉积沉淀法、机械混合法、静电吸附法等, 本发明的 SCR 催化剂制备方法: pH 值控制在 0.1 ~ 3.0 的硝酸铜 (II) 离子或氯化铜 (II) 的水溶液与沸石混合。以不包含其后的过滤和水洗工序。

[0052] 脱气处理

[0053] 本发明的 SCR 催化剂, 由于具有沸石分子筛的细孔, 在较大的细孔中容易囤积空气。为了更充分地将过渡金属导入到合成沸石结晶的骨架内部, 需要进行脱气后与上述金属盐的水溶液置换。脱气置换的方法没有特别限定, 如真空和 / 或超声波的方法。从生产效率考虑, 真空脱气置换是最理想的方法。

[0054] 后处理方法

[0055] 本发明的 SCR 催化剂的制备中的后处理工序不采用过滤和清洗工序, 目前采用的方法仅干燥、焙烧、研磨等工序。

[0056] 干燥

[0057] 本发明的 SCR 催化剂的制备中的干燥工序, 采用热风干燥机、真空干燥机, 干燥后含水量的质量分数仅为 1% 左右。干燥温度为 120 ~ 180℃ 时, 干燥效率最佳。

[0058] 焙烧

[0059] 本发明的 SCR 催化剂的制备过程中的焙烧温度因沸石分子筛的组成和结构而不同。例如硅酸铝的 BEA 型、MFI 型的情况下, 500 ~ 700℃ 范围最佳。硅酸铝及磷酸硅铝的 CHA 型合成沸石的情况下, 700 ~ 900℃ 的范围是理想的。

[0060] 如果低于下限温度, 则过渡金属不能够进入沸石分子筛骨架, 催化剂活性降低。另一方面, 如果超过上限温度, 则沸石分子筛的结晶的结构坍塌, 使得催化剂活性下降。

[0061] 粒度调整

[0062] 本发明的 SCR 催化剂中的合成沸石的平均粒径利用激光衍射式粒度计测定, 粒径

分布的体积累计 50% 的粒径 (D50) 为 1 ~ 10 μm 是理想的。

[0063] 粒度调整可通过将公知的方法的粉碎与分级加以组合进行。粉碎方法采用公知的方法即可,可采用的方法有:球磨粉碎机、销棒粉碎机、锤片式粉碎机、气流粉碎机等。分级方法采用公认的方法即可,可以采用振动筛、超声波振动筛、摇动筛、涡轮筛选机、气流分级机(圆锥型、湾头喷射式分级机)。

[0064] SCR 催化剂的载体

[0065] SCR 催化剂的载体,为了使反应气体与催化剂接触更加紧密,采用的载体可以是已知的蜂窝状流过型(Honeycomb flow-through),也可以是陶瓷、无机纤维和金属。多孔的蜂窝状流过型整料载体可以采用堇青石、 α -矾土、碳化硅、钛酸铝、氮化硅、氧化锆、莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁或硅酸锆等陶瓷类的已知的陶瓷材料。无机纤维载体可以采用石英纤维、氧化铝纤维以及硅、钛或锆的氧化物构成的陶瓷纤维。金属载体可以采用含钛以及不锈钢,或含镍、铬以及/或铝中的一种以上的合金。

[0066] 作为 SCR 催化剂的载体,特别是考虑到成本,以蜂窝状流过型的堇青石制载体最佳。

[0067] SCR 催化剂的负载

[0068] 作为 SCR 催化剂的负载方法之一,由堇青石制得的蜂窝状流过型整料载体承载的情况下,SCR 催化剂进行 NO_x 净化时,为了保证催化剂足够的耐久性,至少按照 150g/L 以上的负载量。最好是将 SCR 催化剂以 170 ~ 270g/L 范围内的量承载于载体作为条件。

[0069] SCR 催化剂承载粘合剂

[0070] 适合用于 SCR 催化剂的承载的粘合剂包含氧化铝和二氧化硅,但不限于此。氧化铝粘合剂包含氧化铝、氢氧化铝、以及铝酸氢氧化物。铝盐以及胶体形态的氧化铝也可以使用。氧化硅粘合剂包含含有胶体二氧化硅的 SiO₂ 的各种形态。而且,粘合剂的组成也可以是包含氧化锆、氧化铝、以及二氧化硅的任意组合。

[0071] 结晶结构分析

[0072] 对本发明的催化剂,利用 X 射线衍射分析法,从 X 射线衍射图案求晶格面间距(d),与国际合成沸石学会的 X 射线衍射图案·数据库或 ICDD(International Centre for Diffraction Data;衍射数据国际中心)的 PDF(Powder Diffraction File;粉末衍射文件)收集的数据对照识别。

[0073] 加氢 BEA 型合成沸石(米勒指数:101) $d = 11.4168 [\text{\AA}]$

[0074] 加氢 MFI 型合成沸石(米勒指数:011) $d = 11.1323 [\text{\AA}]$

[0075] 加氢 CHA 型合成沸石(米勒指数:100) $d = 9.4076 [\text{\AA}]$

[0076] 二氧化钛

[0077] 与下述矿物对照,晶体结构:

[0078] 锐钛矿(晶面指数:101) $d = 3.51 [\text{\AA}]$

[0079] 金红石(晶面指数:110) $d = 3.245 [\text{\AA}]$

[0080] 板钛矿(晶面指数:111) $d = 3.46 [\text{\AA}]$

[0081] BET 比表面积的测定

[0082] 本发明的催化剂,称量出试样 40mg,在 200℃温度下脱气,用氮气物理吸附法(日本岛津)测得其 BET 比表面积。

[0083] 催化剂组成分析

[0084] 取催化剂 50mg,加入 3mL 的 HF、3mL 的 HNO₃,用微波炉使其溶解后,在残渣中加入硝酸进一步充分溶解。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP - AES),对该溶液进行催化剂成分的组成分析。

[0085] 尾气性能评价方法

[0086] 使用 FT - IR 分析装置,模拟尾气的气体组成,分别在 150℃、175℃和 200℃下,测定催化剂对 NO_x 的净化效率。

[0087] 实施例 1

[0088] 一、合成 BEA 型沸石(化学组成:Na₇Al₇Si₅₇O₁₂₈)的化学组成,得到用氨对钠进行离子交换的 BEA 型沸石分子筛。然后 550℃焙烧,得到所需的 BEA 型沸石分子筛。

[0089] 1.1 BEA 型合成沸石

[0090] 在质量分数为 30%的胶体二氧化硅中加氢氧化钠水溶液,得到反应混合物。在该混合物中,加入将硝酸铝 9 水合物(Al(NO₃)₃ · 9H₂O)溶于质量分数为 35%的四乙基氢氧化铵(TEAOH)的水溶液,充分搅拌后得到,反应混合物具有如下组成。

[0091] 21Na₂O · 10Al₂O₃ · 300SiO₂ · 150TEAOH · 4000H₂O

[0092] 1.2 水热合成

[0093] 将上述反应混合物放入聚四氟乙烯容器中,在高压釜中在 155℃下温度加热 3 天。接着,用离心机分离固体反应生成物,然后用去离子水多次清洗,在 120℃温度下干燥后,在空气中以 550℃温度进行 4 小时焙烧,然后去除模板。用 ICP 分析 SiO₂/Al₂O₃ 的摩尔比,结果为 29。

[0094] 1.3 铵离子交换的沸石分子筛

[0095] 再将得到的粉末在硝酸铵水溶液中以 80℃处理 1 小时,进行离子交换。其后,进行分离、清洗和烘干,得到铵离子交换合成沸石分子筛。

[0096] 1.4 加氢 BEA 型合成沸石分子筛

[0097] 将上述的沸石分子筛在空气中 550℃温度焙烧 10 小时后,得到加氢合成沸石分子筛。根据得到的加氢合成沸石的 X 射线衍射分析,晶体的晶格面(晶面指数:101)的 d = 11.4168 [Å]。这种结晶结构与国际合成沸石学会的 X 射线衍射图案·数据库及 ICDD 的 PDF 对照,确定最大氧环数为 12,具有三维结构的 BEA 型构成的加氢 β 沸石。

[0098] 二、承载铜(II)离子的氢型 BEA 型合成沸石

[0099] 在耐热容器中,将 300g 上述氢型 BEA 型合成沸石、与预先得到的 192g 离子交换水水溶液,溶液中含有 28g 的 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O,然后加稀硝酸调整至 pH 为 2.8 时,充分搅拌至混合均匀。

[0100] 三、其后,与耐热容器一起,放入带有减压阀的干燥器,用真空泵抽到 10Torr 以下后,进行 1 小时的脱气处理(不加热)。在 120℃温度干燥 12 小时后,加入锐钛矿型二氧化钛 20g,充分混合后在 550℃温度下焙烧 2 小时。接着,用 40 目的筛网进行分级后,作为铜(II)离子的氢型 BEA 型合成沸石的 SCR 催化剂。得到的 SCR 催化剂的平均粒径(D50)为 7 μm。根据 ICP 分析结果,铜(II)离子的含量,作为铜(II)离子的质量分数为 2.3%。

[0101] 实施例 2

[0102] 实施例 2 除了不进行脱气处理外,与实施例 1 相同,以导入 Cu 的 BEA 型加氢合成沸石作为 SCR 催化剂。

[0103] 得到的 SCR 催化剂的平均粒径 (D50) 为 $7\ \mu\text{m}$ 。

[0104] 根据 ICP 分析结果,铜 (II) 离子含量为 2.3wt%。

[0105] 实施例 3

[0106] 实施例 3 将 42g 硝酸铜 (II) 离子 3 水合物 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 加稀硝酸,将硝酸铜 (II) 离子水溶液调整到 pH 为 0.3,此外与实施例 1 相同,以承载 Cu 的 BEA 型氢型合成沸石作为 SCR 催化剂。得到的 SCR 催化剂的平均粒径 (D50) 为 $7\ \mu\text{m}$ 。根据 ICP 分析结果,铜 (II) 离子含量,作为铜 (II) 离子,质量分数为 3.6%。

[0107] 实施例 4

[0108] 实施例 4 将 21g 硝酸铜 (II) 离子 3 水合物 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 加稀硝酸,将硝酸铜 (II) 离子水溶液调整到 pH 值为 1.8,除此以外,与实施例 1 相同,将承载 Cu 离子的氢型 BEA 合成沸石分子筛作为 SCR 催化剂。得到的 SCR 催化剂的平均粒径 (D50) 为 $7\ \mu\text{m}$ 。根据 ICP 分析的结果,铜 (II) 离子的含量的质量分数为 1.7%。

[0109] 实施例 5

[0110] 铜 (II) 离子的氢型 MFI 型合成沸石

[0111] 实施例 5 除了将 BEA 型合成沸石替换为 MFI 型合成沸石外,与实施例 1 相同,得到负载铜 (II) 离子的氢型 MFI 型沸石分子筛。

[0112] 5.1 种子沸石分子筛的合成

[0113] 在 800g 硅酸钠水溶液 (质量分数: SiO_2 :26%、 Na_2O :7.0%) 中添加 5g 氢氧化钠和 400g 离子交换水的溶液中,一边搅拌一边添加 61g 硫酸铝十六水合物 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) 与 10g 的 1,3-二甲基脲溶解于去离子水 1.5kg 中配制的溶液,添加质量分数为 5% 的硫酸 1kg,得到均匀的凝胶。将该凝胶装入 5L 的高压釜,一边搅拌一边在 160°C 温度下进行 10 小时的合成反应,得到种子沸石分子筛。

[0114] 5.2 然后,在 640g 硅酸钠水溶液 (质量分数: SiO_2 :25%、 Na_2O :8%) 中加入去离子水 1.75kg、十六水硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) 25g 和硫酸 (97 质量%) 35g,添加上述种子合成沸石 1.5kg,得到凝胶。将这种凝胶放入 5L 的高压釜,在 150°C 温度下处理 45 小时,以 110rpm 转速一边搅拌一边使其结晶化。将得到的浆液过滤、水洗,在 120°C 温度下干燥 5 小时。该烘干物体利用扫描电子显微镜测定,得到的合成沸石分子筛,结晶的尺寸平均为 $2 \times 4\ \mu\text{m}$ 。对 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$,用 ICP 分析其原子比为 40。

[0115] 5.3 氢型 MFI 型沸石分子筛

[0116] 再对该烘干物体用 1 当量的硝酸中,质量分数为 10% 的浆液在室温下进行 3 小时的离子交换,然后过滤,再用 5 倍量的水进行水洗,再在 120°C 温度下干燥 10 小时,然后在 550°C 下进行 2 小时焙烧。得到的氢型合成沸石分子筛的 X 射线衍射分析结果是,结晶晶格面 (晶面指数:011), $d = 11.1323\ [\text{\AA}]$ 。这种结晶结构与国际合成沸石学会的 X 射线衍射图案·数据库和 ICDD 的 PDF 对照,确定为最大氧环数为 10,具有三维结构的 MFI 型构成的加氢 ZSM-5。

[0117] 5.4 负载铜 (II) 离子的氢型 MFI 型合成沸石分子筛

[0118] 除了用 300g 上述加氢 MFI 型合成沸石分子筛外,与实施例 1 一样处理,得到承载铜(II)离子的加氢 MFI 型合成沸石。得到的承载铜(II)离子的加氢 MFI 型合成沸石,平均粒径(D50)为 5 μm。根据 ICP 分析结果,铜(II)离子的含量,作为铜(II)离子,为 2.3 质量%。

[0119] 实施例 6

[0120] 负载铜(II)离子的氢型 CHA 型合成沸石分子筛

[0121] 实施例 6 除了将 BEA 型合成沸石分子筛替换为硅酸铝系 CHA 型合成沸石分子筛外,与实施例 1 一样处理,得到的负载铜(II)离子的硅酸铝系氢型 CHA 型合成沸石分子筛。

[0122] 6.1 沸石分子筛的水热合成

[0123] 首先,将含 13wt% 的 N,N,N-三甲基金刚烷氨的水溶液、纯水、含氢氧化钾 48% 的水溶液、以及无定形硅酸铝凝胶混合,得到原料混合物。将得到的原料混合物密闭于不锈钢制备的高压釜中,在 150°C 温度下加热 158 小时。将加热后的生成物固液分离,用纯净水洗净后,在 110°C 温度下烘干,合成了沸石分子筛。

[0124] 6.2 氢型 CHA 型合成沸石分子筛

[0125] 对上述合成沸石,进行 NH₄⁺ 交换后在 550°C 温度下加热 1 小时,得到加氢合成沸石。得到的氢型合成沸石分子筛,其 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 24.6。平均粒径(D50)为 4 μm,而 SEM 粒径为 2.28 μm。根据得到的加氢合成沸石的 X 射线衍射分析结果,结晶晶格面(晶面指数:100)d = 9.4076 [Å]。这种结晶结构与国际合成沸石学会(IZA)的 X 射线衍射图案·数据库以及 ICDD 的 PDF 对照,确定为最大氧环数为 8,具有三维结构的硅酸铝系 CHA 型构成的氢型 SSZ-13 的沸石。

[0126] 6.3 承载铜(II)离子的氢型 CHA 型合成沸石分子筛

[0127] 用 300g 上述氢型 CHA 型沸石分子筛,承载铜(II)离子后,在 800°C 温度下焙烧 2 小时,除此以外与实施例 1 一样进行,得到承载铜(II)离子的氢型 CHA 型合成沸石分子筛。得到的承载铜(II)离子的氢型 CHA 型合成沸石分子筛,平均粒径(D50)为 4 μm。根据 ICP 分析结果,铜(II)离子的含量,作为铜(II)离子,是 2.3 质量%。

[0128] 实施例 7

[0129] 承载铜(II)离子的加氢 CHA 型合成沸石

[0130] 实施例 7 除了将 BEA 型合成沸石替换为硅铝磷酸盐系 CHA 型合成沸石外,与实施例 1 一样进行,得到承载铜(II)离子的氢型 CHA 型沸石分子筛。

[0131] 7.1 沸石原料的调整

[0132] 首先,在玻璃容器中一边搅拌一边混合离子交换水与 85 质量%的正磷酸。在这里,添加拟薄水铝石,在室温条件下搅拌 20 分钟。

[0133] 接着,一边搅拌一边慢慢添加吗啉,室温搅拌 1 小时。

[0134] 其后,添加胶体二氧化硅(Ludox AS40),继续搅拌 5 分钟,待 pH 为 8.1 的悬浊液,调制 1.0(Al₂O₃):1.06(P₂O₅):1.08(SiO₂):2.09(R):66(H₂O)的组成物。

[0135] 7.2 水热合成

[0136] 将得到的悬浊液转移到带搅拌的高压釜,加以密闭,以 150rpm 的转速一边搅拌一边以 170°C 的温度加热 24 小时,然后慢慢冷却到室温。从高压釜取出得到的凝胶组成物,取出其上澄液,上清液的 pH 值为 10.2。取去了上清液的凝胶组成物中添加等体积量的去离子

水, 摇动混合后用离心机反复进行清洗、固液分离。

[0137] 7.3 氢型 CHA 型合成沸石分子筛

[0138] 将得到的凝胶组成物转移到耐热容器, 在 120℃ 的温度下进行烘干 12 小时, 以 620℃ 的温度进行 5 小时的烧成, 然后慢慢冷却到室温, 然后使其通过 20 目的网筛, 进行粒度调整。

[0139] 根据得到的氢型 CHA 型合成沸石的 X 射线衍射分析结果, 结晶晶格面 (晶面指数: 100) $d = 9.4076$ [Å]。这种结晶结构与国际合成沸石学会的 X 射线衍射图案·数据库以及 ICDD 的 PDF 对照, 确定为与最大氧环数为 12, 具有三维结构的硅铝磷酸盐系 CHA 型构成的加氢 SAPO-34 的沸石相同。

[0140] 7.4 承载铜 (II) 离子的加氢 CHA 型合成沸石

[0141] 除了用 300g 上述加氢 CHA 型合成沸石, 承载铜 (II) 离子后的烧成条件是 800℃ 温度下 2 小时外, 与实施例 1 一样处理, 得到承载铜 (II) 离子的加氢 CHA 型合成沸石。得到的承载铜 (II) 离子的加氢 CHA 型合成沸石, 平均粒径 (D50) 为 4 μm。根据 ICP 分析结果, 铜 (II) 离子的含量, 作为铜 (II) 离子, 为 2.3 质量%。

[0142] 比较例 1

[0143] 比较例 1 除了将硝酸铜 (II) 离子替换为醋酸铜 (II) 离子, 使醋酸铜 (II) 离子水溶液与加氢 BEA 型合成沸石形成悬浊液后进行过滤、水洗外, 与实施例 1 一样处理, 将承载铜 (II) 离子的加氢 BEA 型合成沸石作为 SCR 催化剂。

[0144] 承载铜 (II) 离子的加氢 BEA 型合成沸石

[0145] 预先在 3500g 离子交换水中溶解 35g 醋酸铜 (II) 离子 1 水合物 ($\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 35g, 得到 pH 为 2.8 的醋酸铜 (II) 离子水溶液。在上述醋酸铜 (II) 离子水溶液中, 投入实施例 1 使用的加氢 BEA 型合成沸石 300g, 在 30℃ 温度下搅拌 2 小时后, 进行过滤, 固液分离。固液分离后的加氢 BEA 型合成沸石用 40℃ 的 3500g 纯水洗净, 反复进行过滤和清洗, 直到洗净液的 pH 值为 6 ~ 7。接着, 在 120℃ 温度下烘干过滤物质, 然后添加锐钛矿型二氧化钛 20g, 充分混合后, 在 550℃ 温度下烧成 2 小时。接着, 用 40 目的网筛进行分级后, 作为含有承载铜 (II) 离子的加氢 BEA 型合成沸石的 SCR 催化剂。得到的 SCR 催化剂的平均粒径 (D50) 为 7 μm。根据 ICP 分析结果, 铜 (II) 离子的含量, 作为铜 (II) 离子, 为 2.3 质量%。

[0146] 比较例 2

[0147] 比较例 2 除了将硝酸铜 (II) 离子水溶液替换为 pH 为 3.5 外, 与实施例 1 一样进行处理, 将承载铜 (II) 离子的加氢 BEA 型合成沸石作为 SCR 催化剂。

[0148] 在耐热容器中, 将上述加氢 BEA 型合成沸石 300g、与预先在 192g 离子交换水中溶解 28g 硝酸铜 (II) 离子 3 水合物 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 然后加氨水调制为 pH3.5 的硝酸铜 (II) 离子水溶液充分混合。

[0149] 其后, 与耐热容器一起, 放入带减压龙头的干燥器, 利用回转泵减压到 10Torr 后, 进行脱气处理 (不加热) 1 小时。在 120℃ 温度下烘干 12 小时, 加入锐钛矿型二氧化钛 20g, 充分混合后, 在 500℃ 温度下烧成 2 小时。接着, 用 40 目的网筛分级后, 作为含承载铜 (II) 离子的加氢 BEA 型合成沸石的 SCR 催化剂。得到的 SCR 催化剂的平均粒径 (D50) 为 7 μm。根据 ICP 分析结果, 铜 (II) 离子的含量, 作为铜 (II) 离子, 为 2.3 质量%。

[0150] 比较例 3

[0151] 比较例 3 除了硝酸铜(II)离子 3 水合物 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 取 56g, 硝酸铜(II)离子水溶液的 pH 调整为 0.05 外, 与实施例 1 一样处理, 得到含承载铜(II)离子的加氢 BEA 型合成沸石的 SCR 催化剂。

[0152] 在耐热容器中, 将上述加氢 BEA 型合成沸石 300g、与预先在 192g 离子交换水中溶解 56g 硝酸铜(II)离子 3 水合物 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 加入稀硝酸, 调整为 pH0.05 的硝酸铜(II)离子水溶液充分混合。

[0153] 其后, 与耐热容器一起, 放入带减压龙头的干燥器, 利用回转泵减压到 10Torr 后, 进行 1 小时的脱气处理(不加热)。在 120°C 的温度下烘干 12 小时, 加入锐钛矿型二氧化钛 20g, 充分混合后, 在 550°C 温度下烧成 2 小时。接着, 利用 40 目的网筛分级后, 作为含有承载铜(II)离子的加氢 BEA 型合成沸石的 SCR 催化剂。得到的 SCR 催化剂的平均粒径(D50)为 7 μm 。根据 ICP 分析结果, 铜(II)离子的含量, 作为铜(II)离子, 为 4.9 质量%。

[0154] 比较例 4

[0155] 比较例 4 除了替换为 14g 硝酸铜(II)离子 3 水合物 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 外, 与实施例 1 一样处理, 将承载铜(II)离子的加氢 BEA 型合成沸石作为 SCR 催化剂。

[0156] 在耐热容器中, 将上述加氢 BEA 型合成沸石 300g、与预先在 192g 离子交换水中溶解 14g 硝酸铜(II)离子 3 水合物 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 加入稀硝酸调整为 pH 为 2.8 的硝酸铜(II)离子水溶液充分混合。

[0157] 其后, 与耐热容器一起, 放入带有减压龙头的干燥器中, 利用回转泵减压到 10Torr 后, 进行 1 小时的脱气处理(不加热)。在 120°C 温度下烘干 12 小时, 加入锐钛矿型二氧化钛 20g, 充分混合后, 在 550°C 温度下烧成 2 小时。接着, 用 40 目的网筛分级后, 作为含承载铜(II)离子的加氢 BEA 型合成沸石的 SCR 催化剂。得到的 SCR 催化剂的平均粒径(D50)为 7 μm 。根据 ICP 分析结果, 铜(II)离子含量, 作为铜(II)离子, 为 1.2 质量%。

[0158] SCR 催化剂承载于蜂窝载体

[0159] 将实施例 1 ~ 7 以及比较例 1 ~ 4 的催化剂 15g、市售的胶体二氧化硅(作为 SiO_2 含 20 质量%) 7.5g, 与离子交换水 35g 混合, 充分摇动混合, 作为催化剂浆液。

[0160] 接着, 将堇青石制蜂窝状流过型整料载体(#300cpsi、直径 21mm、长度 20mm) 作为载体, 含浸承载上述催化剂浆液。其后, 烘干, 在 500°C 温度下烧成 2 小时, 作为 NO_x 净化性能试验用的 SCR 催化剂。又, SCR 催化剂的承载量, 用载体的每单位容积(L) 的 SCR 催化剂的质量(g) 表示, 示于表 1。

[0161] SCR 催化剂的特性

[0162] 表 1

[0163]

	最大氧环数	结构维数	PH	真空脱气(Torr)	铜催化剂含量(%)	承载量(g/L)
实施例 1	12	3	2.8	10	2.3	201
实施例 2	12	3	2.8	-	2.3	203
实施例 3	12	3	0.3	10	3.6	198
实施例 4	12	3	1.8	10	1.7	197
实施例 5	10	3	2.8	10	2.3	199
实施例 6	8	3	2.8	10	2.3	198
实施例 7	8	3	2.8	10	2.3	202
比较例 1	12	3	2.8	10	2.3	204
比较例 2	12	3	3.5	10	2.3	205
比较例 3	12	3	0.05	10	4.9	202
比较例 4	12	3	2.8	10	1.2	199

[0164]

[0165] NO_x 净化性能试验

[0166] 使上述 SCR 催化剂体以规定的温度和空间速度接触下述浓度（容量）的混合气体的情况下，相对于催化剂的上游的浓度，测定下游的浓度，作为 NO_x 的净化率。其结果示于表 2。

[0167]

[0168] 试验气体条件

[0169]

空间速度 SV	: 50000 / h
温度	: 250°C、300°C、350°C
一氧化氮浓度	: 500ppm
氮浓度	: 500ppm
丙烷浓度	: 100ppm
一氧化碳浓度	: 50ppm
氧浓度	: 10%
二氧化碳浓度	: 10%
水分浓度	: 10%
氮浓度	: 平衡

[0170]

[0171] 催化剂最初的 NO_x 净化性能结果

[0172]

[0173]

	NO _x 净化率		
	150℃	175℃	200℃
实施例 1	50	75	92
实施例 2	46	71	85
实施例 3	48	73	87
实施例 4	45	70	84
实施例 5	49	73	88
实施例 6	50	75	92
实施例 7	49	74	88
比较例 1	15	27	66
比较例 2	18	35	72
比较例 3	17	32	70
比较例 4	16	29	68

[0174] 在 SCR 催化剂的 NO_x 净化性能中, 实施例 1 ~ 7 和比较例 1 ~ 4 的结果出人意外, 用 pH0.1 ~ 3.0 的硝酸铜 (II) 水溶液进行混合处理, 省去过滤和洗净工序的简易制备方法, 显然能够提高 200℃ 以下的 NO_x 净化性能。

[0175] 根据以上所述结果, 本发明的 SCR 催化剂, BET 比表面积为 50 ~ 80m²/g, 具有低温活性和水热耐久性的 NO_x 净化性能。

[0176] 工业应用性: 本发明的 SCR 催化剂能够使用于在还原剂存在的情况下对汽车废气中的氮氧化物进行净化。

[0177] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解, 本发明不受上述实例的限制, 上述实例和说明书中描述的只是说明本发明的原理, 在不脱离本发明精神和范围的前提下本发明还会有各种变化和改进, 这些变化和进步都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等同物界定。

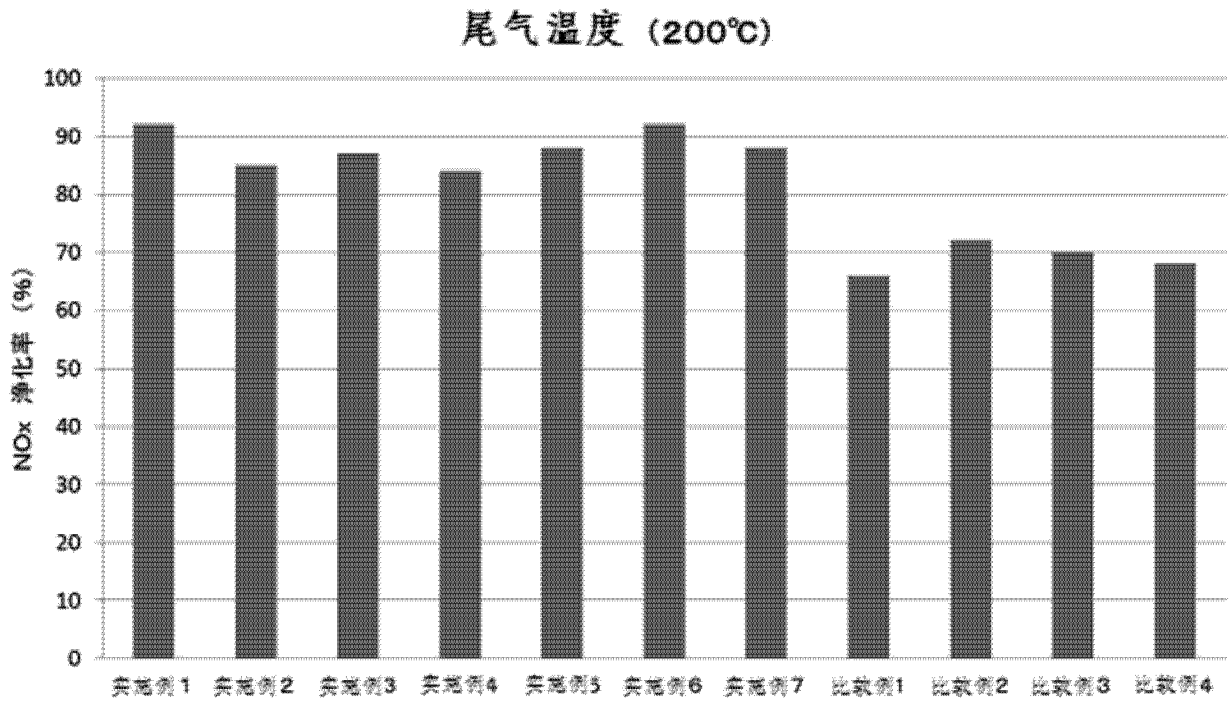


图 1

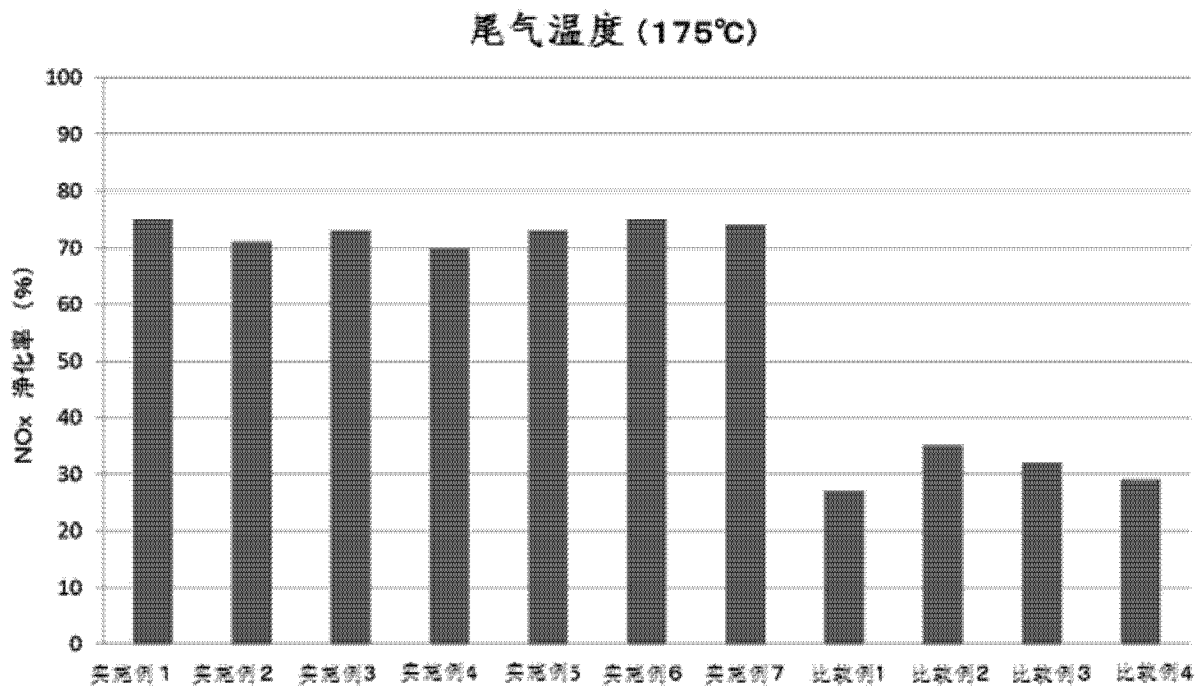


图 2

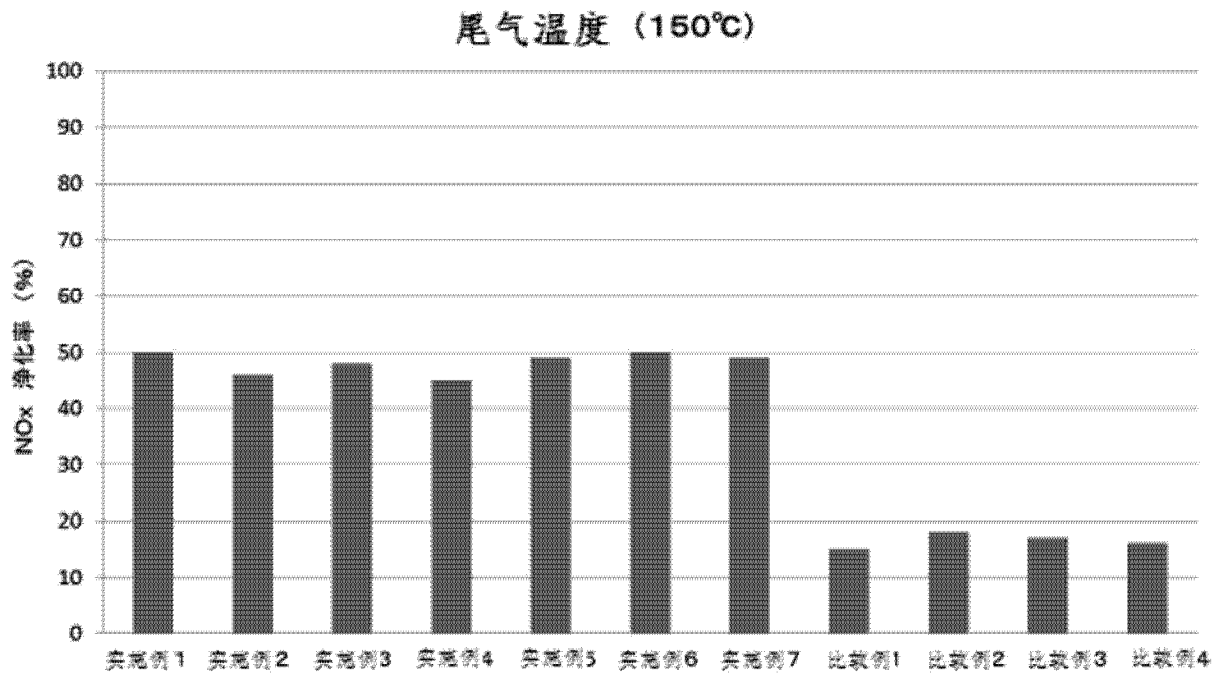


图 3

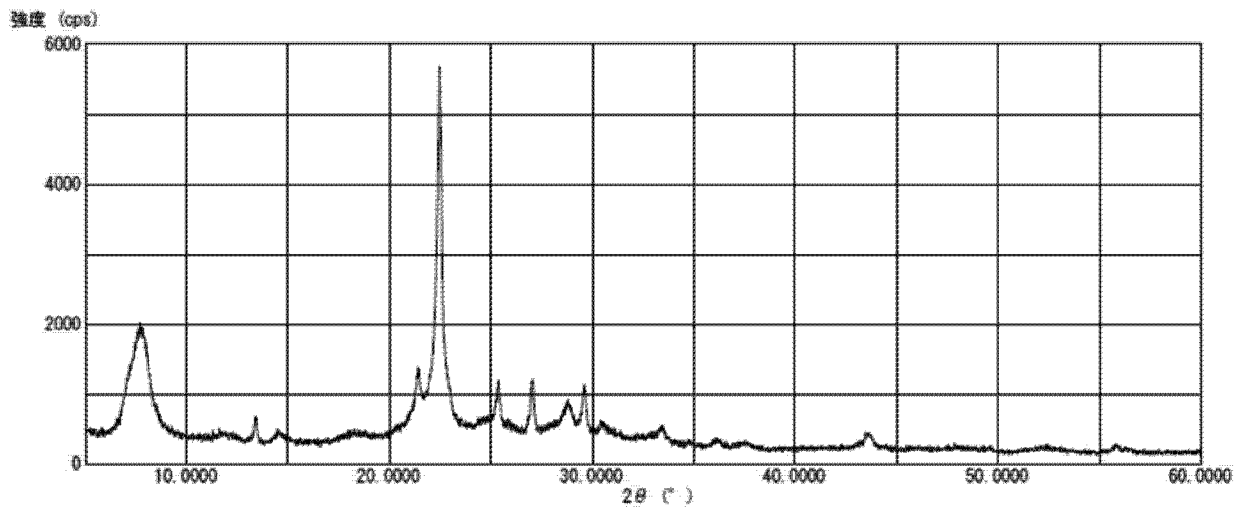


图 4

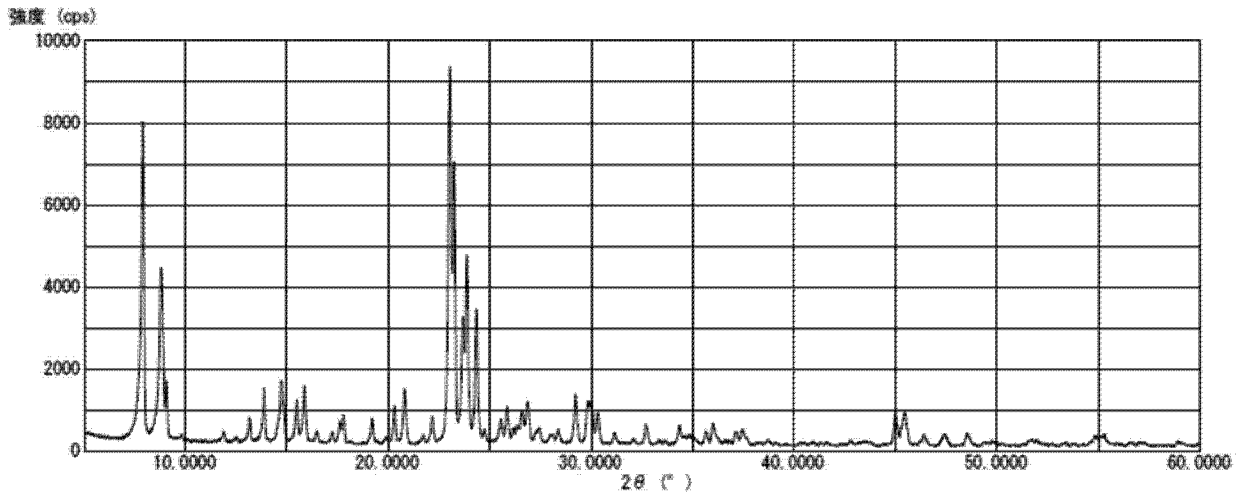


图 5

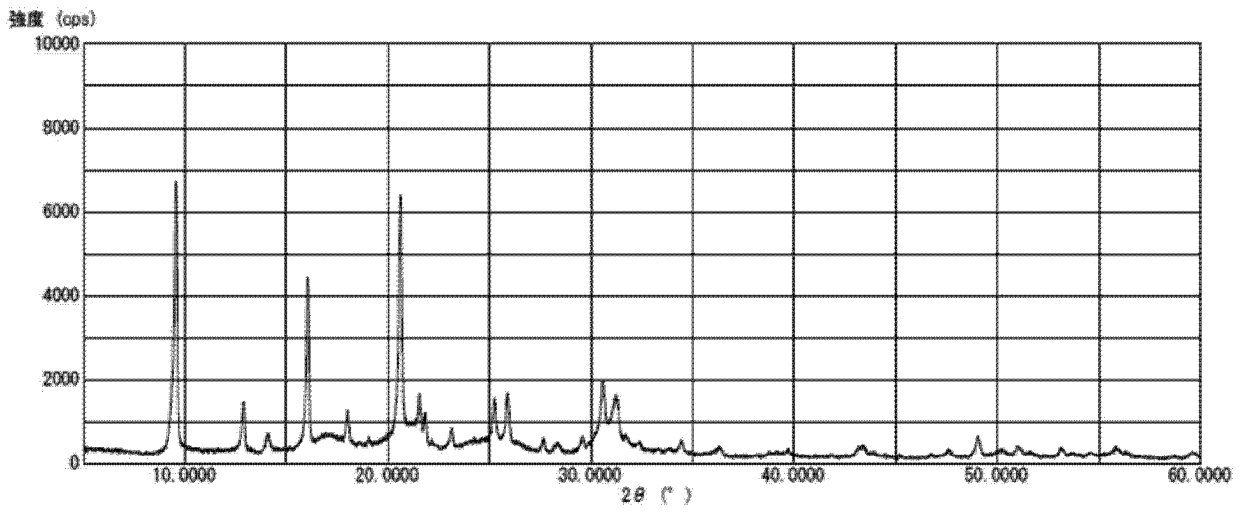


图 6