



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102971065 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180032195. 2

CN 101249968 A , 2008. 08. 27, 说明书摘

(22) 申请日 2011. 05. 18

要.

CN 1253857 A , 2000. 05. 24, 全文.

(30) 优先权数据

US 2009048095 A1 , 2009. 02. 19, 说明书

61/347, 210 2010. 05. 21 US

第 11-12、26、34、49、86 段, 说明书第 4 页实施例

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

1, 第 5 页实施例 5-7 和附图 3.

2012. 12. 28

US 5744673 A , 1998. 04. 28, 说明书第 4

(86) PCT 国际申请的申请数据

栏第 25 行 -7 栏第 33 行.

PCT/US2011/036997 2011. 05. 18

孟祥举等. 无有机模板剂条件下合成沸石催
化材料. 《催化学报》. 2009, 第 30 卷 (第 09 期),
论文第 965-971 页.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02011/146615 EN 2011. 11. 24

审查员 李凤喜

(73) 专利权人 PQ 公司

地址 美国宾夕法尼亚

(72) 发明人 黎鸿昕 W·E·克米尔 B·穆登

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨立芳

(51) Int. Cl.

B01D 53/94(2006. 01)

B01J 29/76(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101205072 A , 2008. 06. 25, 全文.

权利要求书2页 说明书10页 附图10页

(54) 发明名称

用于 NO_x 还原的新型含金属的沸石 β

(57) 摘要

公开了一种具有 5-20 的二氧化硅 / 氧化铝比
例 (SAR) 和至少 0. 5wt % 金属含量的无有机物的
含金属的沸石 β。还公开了不需要有机结构导向
剂 (SDA) 制备该沸石 β 的方法。金属, 可以包括
Fe 或 Cu, 可以 1-10wt % 的含量发现。还公开了使
用所公开的沸石选择性催化还原废气中的氮氧化
物的方法。

1. 一种具有 5-20 的二氧化硅 / 氧化铝摩尔比 SAR 的无有机物的含铁的沸石 β , 其中所述铁的含量为至少 1.0wt% , 并且其中所述含铁的沸石 β 在至多 10 体积% 水蒸气的存在下在暴露于 700℃ 下 16h 后采用氨产生化合物的选择性催化还原, 在 200℃ 表现出至少 40% 的 NO_x 转化率, 并且其中“无有机物”是指在合成期间不需要直接使用有机模板制备 β 沸石的方法。

2. 权利要求 1 的无有机物的含铁的沸石 β , 条件是如果所述沸石 β 在孔隙结构内包含任何有机结构导向剂, 则其来源于合成期间的种子材料。

3. 权利要求 1 的含铁的沸石 β , 其中所述 SAR 为 5-11。

4. 权利要求 1 的含铁的沸石 β , 其中所述铁通过液相或固体离子交换、浸渍引入, 或者通过直接合成掺入。

5. 权利要求 1 的含铁的沸石 β , 其中所述铁的含量为 1.0-10wt%。

6. 权利要求 1 的含铁的沸石 β , 其中所述铁的含量为 2.0-10wt%。

7. 权利要求 1 的含铁的沸石 β , 其中所述铁的含量为 3.0-8.0wt%。

8. 权利要求 4 的含铁的沸石 β , 其中至少 60% 的铁作为隔离的阳离子存在于交换位点。

9. 权利要求 1 的含铁的沸石 β , 其对于在至多 10 体积% 水蒸气的存在下在暴露于 700℃ 下 16h 后采用氨产生化合物的选择性催化还原, 在 200℃ 表现出至少 60% 的 NO_x 转化率。

10. 一种废气中氮氧化物选择性催化还原的方法, 所述方法包括:

使所述废气至少部分地与具有 5-20 的二氧化硅 / 氧化铝摩尔比 SAR 的无有机物的含铁的沸石 β 的制品接触, 其中所述铁的含量为至少 1.0wt% , 其中所述含铁的沸石 β 在至多 10 体积% 水蒸气的存在下在暴露于 700℃ 下 16h 后采用氨产生化合物的选择性催化还原, 在 200℃ 表现出至少 40% 的 NO_x 转化率, 和其中“无有机物”是指在合成期间不需要直接使用有机模板制备 β 沸石的方法。

11. 权利要求 10 的方法, 其中所述沸石 β 具有 5-11 的 SAR。

12. 权利要求 10 的方法, 条件是如果所述沸石 β 在孔隙结构内包含任何有机结构导向剂, 则其来源于合成期间的种子材料。

13. 权利要求 10 的方法, 其中所述接触步骤在氨、脲或氨产生化合物的存在下进行。

14. 权利要求 10 的方法, 其中所述接触步骤在烃化合物的存在下进行。

15. 权利要求 10 的方法, 其中所述铁通过液相或固体离子交换、浸渍引入, 或者通过直接合成掺入。

16. 权利要求 10 的方法, 其中至少 60% 的铁作为隔离的阳离子存在于交换位点。

17. 权利要求 10 的方法, 其中所述铁的含量为 1.0-10.0wt%。

18. 权利要求 10 的方法, 其中所述铁的含量为 2.0-10.0wt%。

19. 权利要求 10 的方法, 其中所述铁的含量为 3.0-8.0wt%。

20. 权利要求 10 的方法, 其中所述沸石 β 具有大于 0.1 微米的晶体尺寸。

21. 权利要求 10 的方法, 其中所述沸石 β 具有 0.2-5 微米的晶体尺寸。

22. 权利要求 10 的方法, 其中所述制品为槽形体或蜂窝形体; 填充床; 微球或结构片的形式。

23. 权利要求 22 的方法, 其中所述填充床包括球状物、卵石状物、粒料、片状物、挤出物、其它颗粒, 或者它们的组合。

24. 权利要求 22 的方法, 其中所述结构片为板或管的形式。

25. 权利要求 22 的方法, 其中所述槽形体或蜂窝形体或者结构片通过挤出包含所述 β 沸石的混合物形成。

26. 一种不需要有机结构导向剂, 不包括任何种子材料, 合成具有 5-20 的二氧化硅 / 氧化铝摩尔比 SAR 的含铁沸石 β 的方法, 其中所述沸石 β 具有自合成混合物起的大于 30% 的二氧化硅利用率, 和其中所述含铁的沸石 β 在至多 10 体积% 水蒸气的存在下在暴露于 700°C 下 16h 后采用氨产生化合物的选择性催化还原, 在 200°C 表现出至少 40% 的 NO_x 转化率。

27. 权利要求 26 的方法, 其中所述沸石 β 具有自合成混合物起的大于 50% 的二氧化硅利用率。

用于 NO_x还原的新型含金属的沸石 β

[0001] 本申请要求于 2010 年 5 月 21 日提交的美国临时专利申请 No. 61/347, 210 的本国优先权的权益, 该申请以其整体在此引入作为参考。

技术领域

[0002] 本公开内容涉及一种含金属的沸石 β 和其制备方法。本公开内容还涉及使用所述沸石的方法, 包括用于废气中氮氧化物 (NO_x) 的选择性催化还原 (SCR)。

背景技术

[0003] 氮氧化物 (NO_x) 已经长期被已知为污染性气体, 主要是归因于它们的腐蚀作用。实际上, 它们是造成酸雨的主因。NO_x 的主要污染贡献源是它们在柴油汽车和固定源例如烧煤的发电站和涡轮的废气中的排放。为了避免这些有害的排放, 采用 SCR 并且包括使用沸石催化剂将 NO_x 转化成氮气和水。

[0004] 以下专利公开了沸石或类似催化材料的使用, 并且在本文引入作为参考: U. S. 专利 No. 4, 952, 385 ; U. S. 专利 No. 4, 961, 917 ; U. S. 专利 No. 5, 451, 387 ; U. S. 专利 No. 6, 689, 709 ; U. S. 专利 No. 7, 118, 722 ; U. S. 专利 No. 6, 890, 501。

[0005] 一般而言, 沸石, 特别是 β 沸石的合成在有机模板的存在下进行, 有机模板在本领域已知为结构导向剂 (SDA)。通常用于合成 β 沸石的一种常用的 SDA 是氢氧化四乙铵 (TEAOH)。然而, 与使用该 SDA 相关的缺陷, 包括增加的材料成本、增加的加工步骤和对环境的不利影响, 使得希望开发不需要使用有机 SDA 合成沸石, 例如 β 沸石的方法。

[0006] 无有机物的沸石 β 的合成是本领域已知的。参见例如 B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F-S. Xiao, Chemistry of Materials, 2008, 20, 4533 和 G. Majano, I. Delmotte, V. Valtchev, S. Mintova, Chemistry of Materials, 2009, 21, 4184, 这两篇文献以它们的整体引入作为参考。然而, 这些参考文献没有一篇公开了本申请请求保护的制备含金属的沸石 β 的方法, 并且当然也没有公开用于 NO_x 的选择性催化还原的一类沸石。因此, 需要合成进一步包含金属并且允许废气中的 NO_x 选择性催化还原的无有机物的沸石 β。结果, 最终的 Fe-β 产品在 Fe-分散和选择性催化还原活性方面优于任何以前公开的 Fe-沸石。

发明内容

[0007] 发明概述

[0008] 因此, 公开了一种具有 5-20 的二氧化硅 / 氧化铝比例 (SAR) 的无有机物的含金属的沸石 β, 和其制备方法。本文所述的 β 沸石在不需要任何直接使用有机结构导向剂 (SDA) 的情况下合成。因此, 在加工期间的任何时刻所得的沸石 β 在它的晶体结构中没有有机模板材料, 不包括由种子材料得到的任何残余量。在一个实施方案中, 根据本公开内容的制备沸石 β 的方法具有自合成混合物起的大于 30% 的二氧化硅利用率, 例如大于 40%, 或甚至大于 50% 的二氧化硅利用率。

[0009] 在一个实施方案中, 所述金属包含含量至少 0.5wt%, 例如含量 1-10wt% 的铁

(Fe) 或铜 (Cu)。

[0010] 在一个实施方案中,本文所述的含金属的沸石 β 在 10% 蒸汽、余量空气中在 700℃ 汽蒸 16h 后,在 200℃ 表现出至少 40% 的 NO_x 转化率。

[0011] 还公开了使用本文所述的沸石 β 选择性催化还原废气中的氮氧化物的方法。在一个实施方案中,该方法包括使废气与含金属的沸石 β 至少部分地接触,所述沸石具有 5-20 的 SAR 和含量至少 0.5wt%,例如含量 1-10wt% 的金属,例如铁或铜。

[0012] 附图简述

[0013] 附图引入并且构成本说明书的一部分。

[0014] 图 1 是表示在根据本公开内容的样品和对比样品上,在 10% 蒸汽、余量空气中在 700℃ 汽蒸 16h 的 Fe- β 材料的 NO 转化率。

[0015] 图 2 是实施例 1 的 X- 射线衍射图。

[0016] 图 3 是实施例 3 的 X- 射线衍射图。

[0017] 图 4 是实施例 4 的 X- 射线衍射图。

[0018] 图 5 是实施例 1 的材料的扫描电子显微图。

[0019] 图 6 是实施例 3 的材料的扫描电子显微图。

[0020] 图 7 是实施例 4 的材料的扫描电子显微图。

[0021] 图 8 是表示 Fe 交换的沸石 β 和丝光沸石样品的 NH_3 -SCR 活性的图 [汽蒸:在 10% 蒸汽 / 空气中 700℃ 16h, SCR:500ppm NO 、500ppm NH_3 、5% O_2 、余量惰性气体, SV:60000h⁻¹]。

[0022] 图 9 是表示与不同量的 Fe 交换的实施例 4 的 NH_3 -SCR 活性的图 [汽蒸:在 10% 蒸汽 / 空气中 700℃ 16h, SCR:500ppm NO 、500ppm NH_3 、5% O_2 、余量惰性气体, SV:60000h⁻¹]。

[0023] 图 10 是表示新鲜的 Fe 交换的沸石 β 、丝光沸石和 Y 样品的 NH_3 -SCR 活性的图 [SCR:500ppm NO 、500ppm NH_3 、5% O_2 、余量惰性气体, SV:60000h⁻¹]。

[0024] 图 11 是表示新鲜和汽蒸的 Cu- β 的 NH_3 -SCR 活性的图 [汽蒸:在 10% 蒸汽 / 空气中 700℃ 16h, SCR:500ppm NO 、500ppm NH_3 、5% O_2 、余量惰性气体, SV:60000h⁻¹]。

[0025] 图 12 是表示 Fe 交换的沸石 β 样品的 UV 数据的图,在记录光谱前所述样品在以下条件下处理:在 10% 蒸汽 / 空气中在 700℃ 汽蒸 16h,原位脱水至 400℃,随后冷却至环境温度。

[0026] 图 13 是表示与不同量的 Fe 交换的实施例 4 的 UV 数据的图。在记录光谱前所述材料如下处理:在 10% 蒸汽 / 空气中在 700℃ 汽蒸 16h,原位脱水至 400℃,随后冷却至环境温度。

[0027] 发明详述

[0028] 定义

[0029] “无有机物”是指在合成期间不需要直接使用有机模板,例如有机结构导向剂 (SDA) 制备 β 沸石的方法。然而,理解的是当使用种子材料例如纯的 β 沸石时,种子材料可以使用或不使用 SDA 制备。因此,该术语是指这样的实事:所得的 β 产品在任何加工步骤期间从未与有机结构导向剂 (SDA) 直接接触,但种子材料可以使用 SDA 制备,至多提供与孔隙结构的残余或次要接触。在一个实施方案中,所得的 β 沸石即使暴露于与 SDA 的残余或次要接触下,也将不需要一个或多个合成后处理步骤以打开结晶骨架的多孔体积。

[0030] “二氧化硅利用率”是指二氧化硅用于沸石 β 合成的效率。二氧化硅利用率可以通

过将产品的二氧化硅 / 氧化铝比例 (SAR) 除以不包括种子材料的合成混合物的 SAR 计算。

[0031] “水热稳定”是指在暴露于升高的温度和 / 或湿度条件 (与室温相比) 一定的时间后, 保持一定百分比的初始表面积和 / 或微孔体积的能力。

[0032] “初始表面积”是指在其暴露于任何老化条件前, 新鲜制备的结晶材料的表面积。

[0033] “初始微孔体积”是指在其暴露于任何老化条件前, 新鲜制备的结晶材料的微孔体积。

[0034] “直接合成”(或者它的任何变型) 是指在形成沸石后不需要金属掺杂工艺, 例如随后的离子交换或浸渍方法的方法。

[0035] “离子交换”是指将沸石材料中包含的非 - 骨架离子元素和 / 或分子与其它元素和 / 或分子, 例如金属交换。一般而言, 几乎任何可想到的元素可用于离子交换步骤, 包括至少一种选自下组的元素: Cu、Fe、Co、Cr、Ni、V 和 Nb, 优选 Cu 和 Fe。

[0036] “由国际沸石协会结构委员会定义”意在是指那些结构包括, 但不限于, 在 “Atlas of Zeolite Framework Types”, Baerlocher 等人编辑, 第 6 修正版 (Elsevier 2007) 中描述的结构, 其以整体在此引入作为参考。

[0037] “选择性催化还原”或 “SCR”是指在氧的存在下 NO_x (通常用氨) 还原形成氮气和 H_2O 。

[0038] “废气”是指在工业工艺或操作中和通过内燃机, 例如由任何形式的机动车形成的任何废弃的气体。

[0039] 与结晶微孔硅铝酸盐例如沸石相关的独特的孔隙结构已经使得它们在广泛种类的应用中成功使用, 包括作为催化剂、吸附剂和离子交换剂。特别地, 它的独特三维 12- 环孔道 (channel) 体系和它的高热稳定性的组合使得 β 沸石成为最重要的工业沸石的一种。传统上, 该沸石由包含有机结构导向剂 (SDA) 的前体材料制备。通常用于制备 β 沸石的 SDA (例如 TEAOH 和氢氧化二苄基二甲基铵) 不仅昂贵, 而且它们必然被包封在沸石骨架中, 使得需要除去步骤例如热处理用于它们除去。另外, 当使用有机 SDA 制备 β 沸石时, 通常获得高二氧化硅产品。例如, 合成 β 沸石的典型 SAR 超过 20, 通常超过 40。

[0040] 根据本发明, 已经发现可以不需要使用有机结构导向剂 (SDA) 制备含金属的 β 沸石。通过避免使用有机模板, 所得的 β 沸石在结晶材料中不会有不希望的有机材料。因此, 不需要一个或多个合成后处理例如煅烧用于从结晶的材料中除去 SDA。

[0041] 因此, 公开了一种从未与有机结构导向剂 (SDA) 接触的含金属的沸石 β , 和其制备方法。在一个实施方案中, 该沸石 β 具有 5-20, 优选不多于 12, 例如 5-11 的 SAR。

[0042] 在一个实施方案中, 本文公开的沸石 β 具有大于 0.1 微米的晶体尺寸, 例如 0.2-5 微米的晶体尺寸。

[0043] 在一个实施方案中, 沸石 β 的金属部分包括铜或铁, 其可以各种方式例如通过液相或固体离子交换、或浸渍或者通过直接合成掺入而引入沸石 β 。在一个实施方案中, 金属部分占材料总重量的至少 1.0 重量%, 例如材料总重量的 1.0-10.0 重量%。

[0044] 在一个实施方案中, 沸石 β 的金属部分包括材料总重量的 1.0-10.0 重量%的含量的铁, 至少 60% 的铁作为隔离的阳离子 (isolated cation) 存在于交换位点上。

[0045] 在另一个实施方案中, 沸石 β 的金属部分包括材料总重量的 1.0-10.0 重量%的含量的铜。

[0046] 铁源通常为铁盐,其选自硝酸铁、氯化铁、氯化亚铁和硫酸亚铁。

[0047] 铜源通常选自乙酸铜、氯化铜、氢氧化铜、硝酸铜和硫酸铜。

[0048] 本申请公开了一种制备含金属的沸石 β 的方法。一般而言,本方法涉及通过首先制备包含 NaOH 和氧化铝源的水溶液制备含金属的 β 沸石。可用于本公开内容的氧化铝源的非限定例子包括铝酸钠、氢氧化铝、氧化铝、硝酸铝和硫酸铝。

[0049] 随后,将二氧化硅源加入溶液并且混合。二氧化硅源可以包括硅胶或硅溶胶,其通常在剧烈搅拌条件下加入。可使用的其它二氧化硅源的非限定例子包括已知的硅酸盐,例如硅胶、硅酸钠和偏硅酸钠,以及胶体二氧化硅、沉淀二氧化硅、二氧化硅-氧化铝等。

[0050] 随后,加入沸石 β 源,相对于浆液的二氧化硅含量,其通常为约 1-15 重量%,例如 10wt% 的含量。 β 沸石源是可商购获得的 β 。在一个实施方案中,沸石 β 源是包含具有 β 骨架结构的沸石材料的籽晶。尽管混合物可以通过任何已知的方式制备。但在一个实施方案中,采用借助搅拌或搅动的混合。在混合约 30 分钟后,形成凝胶。混合时间可以为高达 24 小时,或者甚至高达 48 小时。

[0051] 随后,加热凝胶以形成产品。结晶步骤的持续时间取决于希望的最终产品的参数,例如晶体尺寸和纯度而变化。当形成纯的沸石 β 时停止合成。在一个实施方案中,结晶步骤包括在高压釜中在 100°C -200°C,例如 125°C 的温度下加热凝胶 24-200 小时,例如 40-150 小时,或者甚至 50-125 小时的时间。

[0052] 在沸石的商业制备中重要的是有效使用原料。在不使用 SDA 的沸石 β 的合成中,二氧化硅利用率具有最高的重要性,因为它是合成混合物中以重量计最大的组分。在商业沸石合成中,二氧化硅利用率将大于 30%,例如大于 40%,或甚至大于 50%。二氧化硅利用率可以通过将产品的二氧化硅/氧化铝比例 (SAR) 除以不包括种子材料的合成混合物的 SAR 计算。

[0053] 随后,任选地将结晶的材料用至少一种选自分离、清洗和干燥的工艺处理。结晶产品的分离使用公知技术,例如过滤、超滤、渗滤、离心分离和 / 或透析方法进行,其中过滤方法可以包括抽吸和 / 或加压过滤步骤。

[0054] 在前述的过滤、清洗和干燥步骤后,结晶产品表现出纯相 β 沸石。

[0055] 关于任选的清洗步骤,可使用的合适试剂包括水,醇例如甲醇、乙醇或丙醇,或它们的混合物。一般而言,将分离并且提纯的沸石材料清洗直到流出物的 pH 为 6-8。

[0056] 该方法可以包括从产品中除去任何残余钠的附加步骤。这通常通过与已知的盐或类似物,包括 Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ 的铵盐的离子交换工艺进行。在一个实施方案中,通过将产品在希望的盐例如 NH₄NO₃ 的溶液中制浆,例如将固体在 NH₄NO₃ 溶液 (3.6M) 中制浆至少一次而除去残余的钠。

[0057] 在一个实施方案中,产品可以进一步进行离子交换和 / 或浸渍步骤以增加金属的含量,或者加入至少一种附加金属。

[0058] 除了本发明的制备方法和本发明的 β 沸石,还公开了使用公开的本发明的 β 沸石的方法。例如,典型的柴油机废气包含约 2-15 体积%氧和约 20-500 体积份 / 百万份的氮氧化物 (通常包括 NO 和 NO₂ 的混合物)。氮氧化物用氨还原形成氮气和 H₂O 可以通过金属促进的沸石催化,因此该过程通常被成为氮氧化物的“选择性”催化还原 (“SCR”)。

[0059] 因此,还公开了一种废气中氮氧化物的选择性催化还原的方法。在一个实施方案

中,该方法包括:

[0060] 使废气至少部分地与包含具有 5-20SAR 的含金属的沸石 β 的制品接触,其中沸石 β 不需要有机结构导向剂 (SDA) 制备并且金属包含含量至少 1.0wt%,例如含量为 1-10wt% 的铁和 / 或铜。

[0061] 理解的是接触步骤可以在氨、脲或氨产生化合物的存在下进行。氨产生化合物的非限定例子包括,氨基甲酸铵、甲酸铵、碳酸铵和金属氨合物络合物。理解的是能够产生氨的任何化合物可用于本文所述的接触步骤。在该实施方案中,接触步骤通常在烃化合物的存在下进行。

[0062] 在一个实施方案中,本文所述的制品可以为槽形体 (channeled body) 或蜂窝形体;填充床;微球或结构片 (structural pieces) 的形式。填充床可以包括球状物、卵石状物、粒料、片状物、挤出物、其它颗粒,或者它们的组合。结构片可以为板或管的形式。另外,槽形体或蜂窝形体或者结构片可以通过挤出包含所述 β 沸石的混合物形成。

[0063] 在一个实施方案中,对于在至多 10 体积%水蒸气的存在下在暴露于 700°C 下 16h 后采用氨产生化合物的选择性催化还原,本文所述的含金属的沸石 β 在 200°C 表现出至少 40% 的 NO_x 转化率。

[0064] 因此在一个实施方案中,公开了一种废气中的氮氧化物的 SCR 方法,其包括使废气与本文公开的 β 沸石至少部分地接触。为了减少各种废气中氮氧化物的排放,通常将氨加入含氮氧化物的气体料流。在本发明的一个实施方案中,使用氨以使得气体料流当在升高的温度下与本发明的 β 沸石接触时,催化氮氧化物的还原。

[0065] 在一个实施方案中,可以使用脲溶液以将氨提供给气体料流。当在汽车废气处理应用和固定的 NO_x 还原应用中使用特别如此。

[0066] 可用公开的沸石处理的废气类型的非限定例子包括汽车废气、时停时续的路面车辆,包括柴油机。另外,可以处理来自固定源例如发电站、固定柴油机和烧煤装置的废气。因此,还公开了处理废气排放物,例如汽车废气或来自固定源的废气的方法。

[0067] 本发明的 β 沸石可以细粉的形式提供,该细粉与合适的难熔粘合剂例如氧化铝、膨润土、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝混合或者被它们涂覆,并且形制浆液,该浆液沉积在合适的难熔基材上。在一个实施方案中,载体基材可以具有“蜂窝”结构。该载体在本领域中公知具有许多延伸穿过的细的平行气流通道。用于制备蜂窝结构的材料的非限定例子包括堇青石、莫来石、碳化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅、氧化铝-氧化锆、不锈钢、Fe-Cr-Al 合金,和它们的组合。

[0068] 在另一个实施方案中, β 沸石可以离散的形式提供(与涂覆在基材上相对)。这种形式的非限定例子包括用于例如填充床的任何其它合适形状的粒料、片状物或颗粒。根据本发明的 β 沸石也可以形成成型片例如板、管等。

[0069] 除了上述的主题,本公开内容还包括许多其它例举的特征,例如下文中解释的那些。将理解前述的说明书和下面的描述仅是例举的。

实施例

[0070] 实施例 1:无有机物的 β (SAR=10.3) 的合成和随后 Fe 交换以制备 Fe- β (4.0wt% Fe, SAR=10.3)

[0071] 将水、NaOH(50%) 和铝酸钠 (23.5% Al_2O_3 , 19.6% Na_2O) 一起混合。将硅胶 (PQ Corporation) 加入溶液并且剧烈混合 1 小时。最后, 将相对于浆液的二氧化硅含量, 含量为 5wt% 的商购获得的沸石 β (Zeolyst International) 加入混合物并且搅拌 30 分钟。凝胶具有以下摩尔组成:

[0072] $15.0\text{SiO}_2:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:3.8\text{Na}_2\text{O}:259\text{H}_2\text{O}$

[0073] 将凝胶装入 45-mL Parr 弹中并且在静态条件下加热至 125°C 持续 120 小时。冷却后, 通过过滤和清洗回收产品。产品的 X- 射线衍射图显示纯相沸石 β 。

[0074] 为了除去残余的钠, 将固体在 3.6M NH_4NO_3 溶液中制浆并且在 90°C 搅拌 2 小时。该 NH_4NO_3 交换过程重复两次。过滤、清洗和干燥后, 最终产品具有 10.3 的二氧化硅 / 氧化铝比例 (SAR)。产品的 BET 表面积为 $665\text{m}^2/\text{g}$ 并且微孔体积为 $0.23\text{cc}/\text{g}$ 。

[0075] 然后在 70°C 将样品与 FeSO_4 溶液离子交换 2 小时。过滤、清洗和干燥后, Fe- β 产品包含 4.0wt% Fe。

[0076] 在 10% 蒸汽 / 空气中在 700°C 汽蒸 16h 后, 材料的 BET 表面积为 $461\text{m}^2/\text{g}$ 并且微孔体积为 $0.15\text{cc}/\text{g}$ 。

[0077] 实施例 2. (对比): 通过含水离子交换的 Fe- β (1.0wt% Fe, SAR=25)

[0078] 将来自 Zeolyst 的商业 β 沸石 (CP814E, SAR=25) 在 80°C 与 FeCl_2 溶液离子交换 2 小时。过滤、清洗和干燥后, Fe- β 产品具有 1.0wt% Fe、 $693\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积和 $0.19\text{cc}/\text{g}$ 的微孔体积。

[0079] 在 10% 蒸汽 / 空气中在 700°C 汽蒸 16h 后, 材料的表面积为 $590\text{m}^2/\text{g}$ 并且微孔体积为 $0.16\text{cc}/\text{g}$ 。

[0080] 实施例 3. 无有机物的 β 的合成

[0081] 将水、NaOH(50%) 和铝酸钠 (23.5% Al_2O_3) 一起混合。将硅胶 (PQ Corporation) 加入溶液并且剧烈混合 1 小时。最后, 将相对于浆液的二氧化硅含量, 含量为 10wt% 的商购获得的沸石 β (Zeolyst International) 加入混合物并且搅拌 24 小时。凝胶具有以下摩尔组成:

[0082] $32.8\text{SiO}_2:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:9.2\text{Na}_2\text{O}:794\text{H}_2\text{O}$

[0083] 将凝胶装入 2 升 Parr 高压釜中并且在静态条件下在 125°C 加热 47 小时。冷却后, 通过过滤和清洗回收产品。产品的 X- 射线衍射图显示纯相 β 沸石。

[0084] 为了除去残余的钠, 将固体在 3.6M NH_4NO_3 溶液中制浆并且在 90°C 搅拌 2 小时。该 NH_4NO_3 交换过程重复两次。过滤、清洗和干燥后, 材料的性质列于表 1 中。

[0085] 然后在 70°C 将样品与 FeSO_4 溶液离子交换 2 小时, 随后过滤、清洗和干燥。Fe 含量、表面积和微孔体积列于表 2 中。

[0086] 实施例 4. 无有机物的 β 的合成

[0087] 将水、NaOH(50%) 和铝酸钠 (23.5% Al_2O_3) 一起混合。将硅胶 (PQ Corporation) 加入溶液并且剧烈混合 1 小时。最后, 将相对于浆液的二氧化硅含量, 含量为 10wt% 的商购获得的沸石 β (Zeolyst International) 加入混合物并且搅拌 24 小时。凝胶具有以下摩尔组成:

[0088] $22.0\text{SiO}_2:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:6.2\text{Na}_2\text{O}:337\text{H}_2\text{O}$

[0089] 将凝胶装入 2 升 Parr 高压釜中并且在 125°C 加热 52 小时, 同时在 100rpm 下搅拌。

冷却后,通过过滤和清洗回收产品。产品的 X- 射线衍射图显示纯相 β 沸石。

[0090] 为了除去残余的钠,将固体在 3.6M NH_4NO_3 溶液中制浆并且在 90℃ 搅拌 2 小时。该 NH_4NO_3 交换过程重复两次。过滤、清洗和干燥后,材料的性质列于表 1 中。

[0091] 然后在 70℃ 将样品与 FeSO_4 溶液离子交换 2 小时,随后过滤、清洗和干燥。Fe 含量、表面积和微孔体积列于表 2 中。

[0092] 得自该实施例的 NH_4^- 交换的 β 还在 20℃ 使用 FeSO_4 溶液离子交换 2 小时,获得不同的 Fe- 装载量,随后过滤、清洗和干燥。

[0093] 得自该实施例的 NH_4^- 交换的 β 还与硝酸铜离子交换,得到包含 4.8% Cu 的样品。

[0094] 表 1. NH_4^- 交换的无有机物的 β 样品的性质

[0095]

实施例	1	2	3	4
晶体尺寸(微米)	0.4-0.6	0.1	0.1-0.3	0.2-0.5
SAR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比)	10.3	23	10.8	9.3
表面积 (m^2/g)	665	696	679	672
微孔体积 (cc/g)	0.23	0.18	0.23	0.23
酸度 (mmol/g)	2.1	1.0	2.1	2.0
合成中的二氧化硅利用率 (%)	69	-	33	42

[0096] 表 2. 新鲜形式和在 10% 水 / 空气中在 700℃ 汽蒸 16h 后的 Fe- 交换的 β 样品的性质

[0097]

实施例	1	2	3	4
Fe (wt %)	4.0	1.0	3.4	2.0
新鲜样品				
表面积 (m ² /g)		693	621	624
微孔体积 (cc/g)		0.19	0.21	0.22
在 700℃, 16h, 10% 水/空气下汽蒸的样品				
表面积 (m ² /g)	461	590	476	494
微孔体积 (cc/g)	0.15	0.16	0.16	0.16
表面积保留率 (%)		85	77	79

[0098] 实施例 5 (对比): 通过含水离子交换的 Fe- 丝光沸石 (1.5wt% Fe, SAR=14)

[0099] 将来自 Zeolyst 的商业丝光沸石 (SAR=14) 在 70℃ 与 FeSO₄ 溶液离子交换 2 小时。过滤、清洗和干燥后, Fe- 丝光沸石产品具有 1.5wt% Fe、522m²/g 的 BET 表面积和 0.19cc/g 的微孔体积。

[0100] 在 10% 蒸汽 / 空气中在 700℃ 汽蒸 16h 后, 材料的表面积为 460m²/g 并且微孔体积为 0.15cc/g。

[0101] 实施例 6 (对比): 通过含水离子交换的 Fe-Y (1.5wt% Fe, SAR=5.5)

[0102] 将来自 Zeolyst 的商业 Y 沸石 (CBV500, SAR=5.5) 进行 Fe 交换。过滤、清洗和干燥后, Fe-Y 产品具有 1.5wt% Fe、759m²/g 的 BET 表面积和 0.27cc/g 的微孔体积。

[0103] NO 与铁铝硅酸盐沸石的 NH₃-SCR

[0104] 在流通式反应器中评价 Fe-β 对于使用 NH₃ 作为还原剂的 NO 转化的活性。压制粉末沸石样品并且筛分至 35/70 目, 并且装入石英管反应器。气体料流包含 500ppm NO、500ppm NH₃、5% O₂ 和余量的 N₂。所有反应的时空速为 60,000h⁻¹。升高反应器温度并且在每一温度间隔用红外分析仪检测 NO 转化率。图 1 比较了在 10% H₂O / 空气中在 700℃ 汽蒸 16 小时的 Fe-β 样品上 NO 用 NH₃ 的 SCR。

[0105] 含 Fe 的沸石的 FT-UV 光谱

[0106] 在 400℃ 原位抽真空后在汽蒸的 Fe- 样品上在环境温度下在 200 — 400nm 收集 UV 光谱, 并且示于图 12 和 13 中。将光谱解卷积 (deconvolute) 至集中于 192、209、228、266 和 308nm 的 5 个 Gaussian 峰 (每一峰: ±10nm 偏差), 拟合精确度 R²>0.99。峰面积以及峰面积百分比示于表 3 中。集中于 300nm 以下的峰与隔离的 Fe- 类物质相关, 而在 300nm 以上的峰与低聚的 Fe- 类物质相关。在实施例 4 中制备的基于 β 的各种 Fe 装载量的 Fe 交换材料具有多于 80% 的 Fe 作为隔离的 Fe 位点, 而对比实施例 2 具有 73% 的隔离位点。

[0107] 表 3. 来自图 13 的 UV 数据的峰积分

[0108]

实施例	4	4	4	4	2
Fe (wt %)	0.6	1.0	1.7	2.0	1.0
200℃的 NO _x 转化率 (%)	19	38	55	84	28
总面积 (KM x nm)	105	184	287	350	140
峰位置	面积 (KM x nm)	面积 (KM x nm)	面积 (KM x nm)	面积 (KM x nm)	面积 (KM x nm)
192 nm	6	5	7	7	12
209 nm	21	40	55	87	13
228 nm	27	47	73	101	33
266 nm	33	62	97	98	44
308 nm	19	31	55	57	38
峰位置	面积 %	面积 %	面积 %	面积 %	面积 %
192 nm	5	3	3	2	9
209 nm	20	22	19	25	9
228 nm	26	25	25	29	24
266 nm	31	33	34	28	31
308 nm	18	17	19	16	27
隔离的 Fe % (<300nm)	82	83	81	84	73

[0109] NH₃-SCR 活性与集中于 209 和 228nm 的 UV 峰的峰面积充分相关,即那些峰面积越大,材料的活性越大。例如,实施例 4 中具有 1.0% Fe 的 β 分别在 209 和 228nm 具有 40 和 47 个面积单位 (KM 单位 x nm) 的峰面积,和在 200℃下 38% NO_x转化率。实施例 4 中具有 1.7% Fe 的 β 分别在 209 和 228nm 具有 55 和 73KM 单位 x nm 的峰面积,和 55% NO_x转化率。实施例 4 中具有 2.0% Fe 的沸石 β 分别在 209 和 228nm 具有 87 和 101KM 单位 x nm 的峰面积,和 84% NO_x转化率。NO_x转化率增加与在 209 和 228nm 的峰面积增加同时出现表明:这些波段与这些材料中用于 NH₃-SCR 的活性位点相关。

[0110] 除非另外说明,说明书和权利要求书中使用的表示组分的含量、反应条件等的所有数值将被理解为在所有情形下由术语“约”修饰。因此除非相反地说明,以下的说明书和附属的权利要求书中所述的数值参数是近似值,其可以取决于希望通过本发明获得的所需

性质而变化。

[0111] 考虑说明书和本文公开的发明实践,本发明的其它实施方案对于本领域那些技术人员将是显而易见的。说明书和实施例意在仅被看作是实例,本发明的真正范围和精神由下面的权利要求书表示。

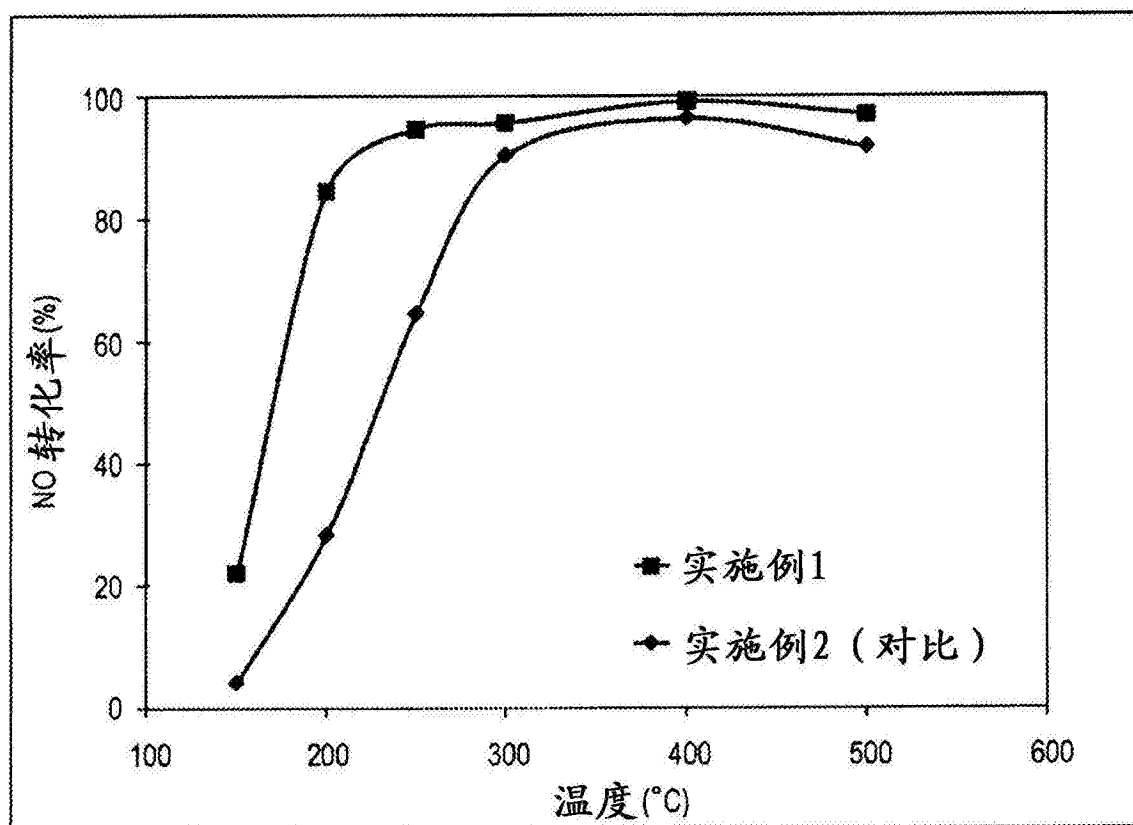


图 1

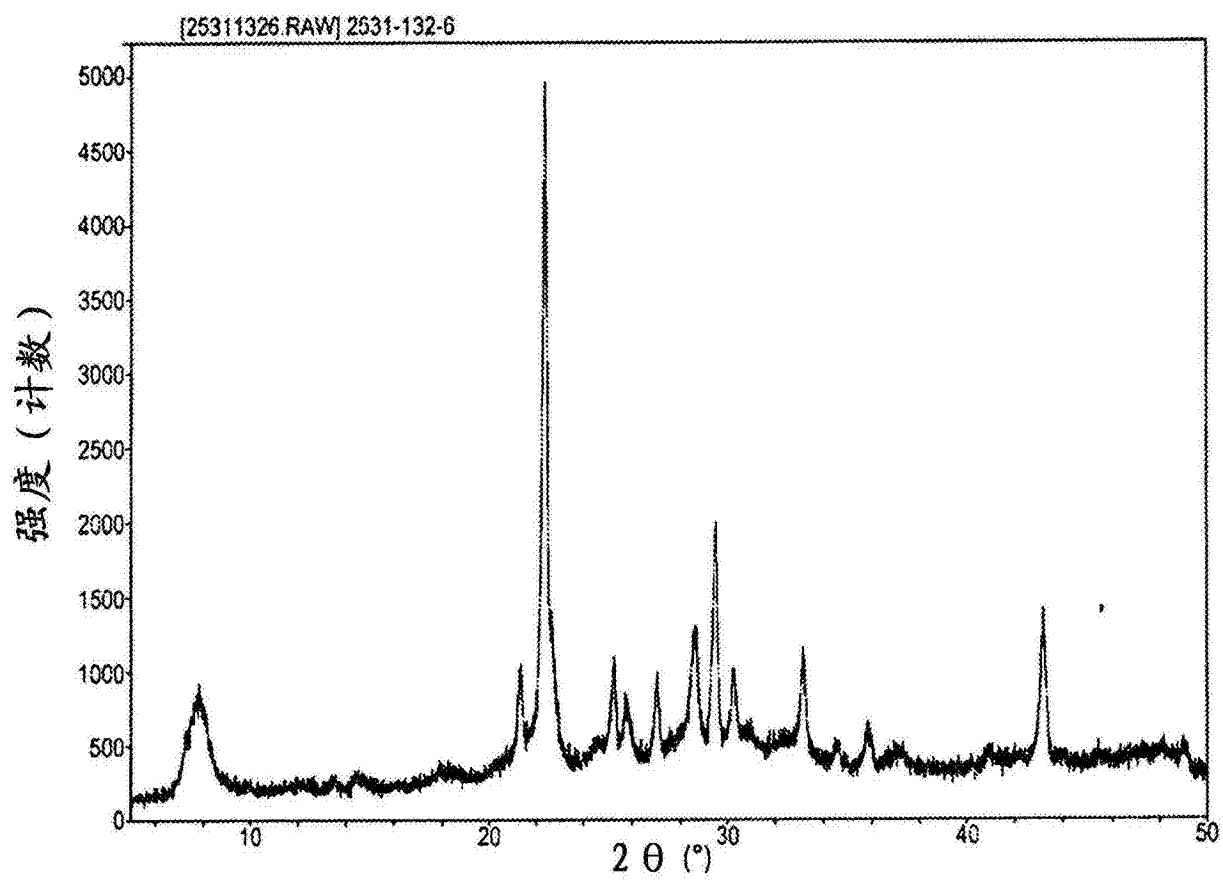


图 2

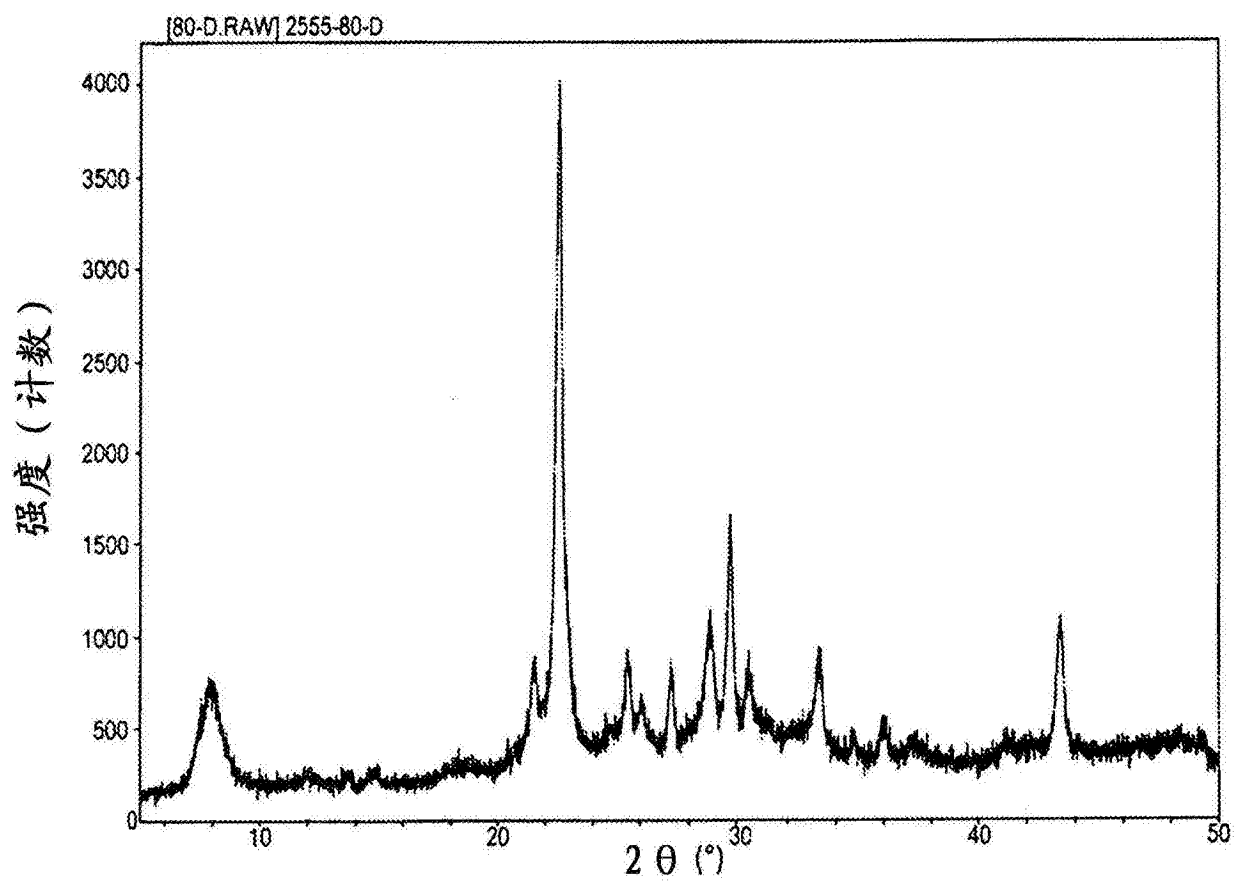


图 3

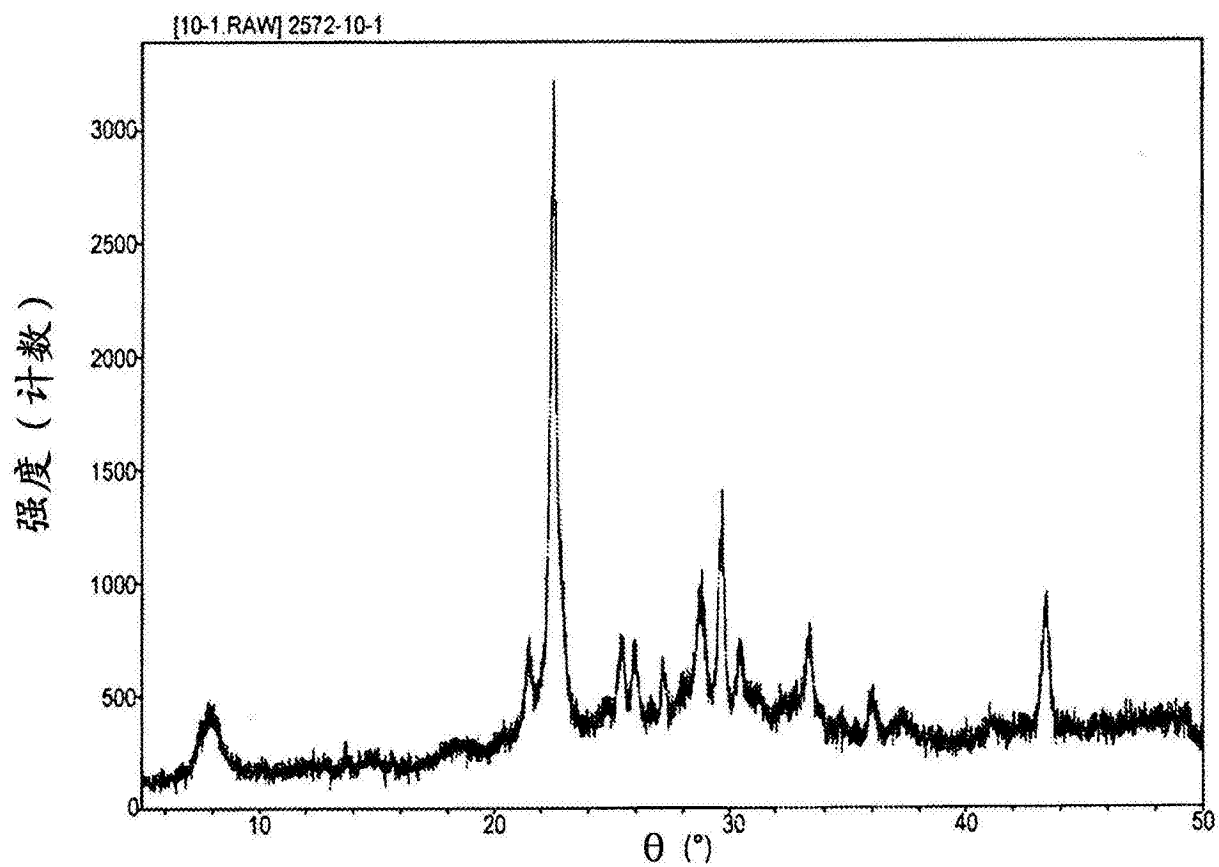


图 4

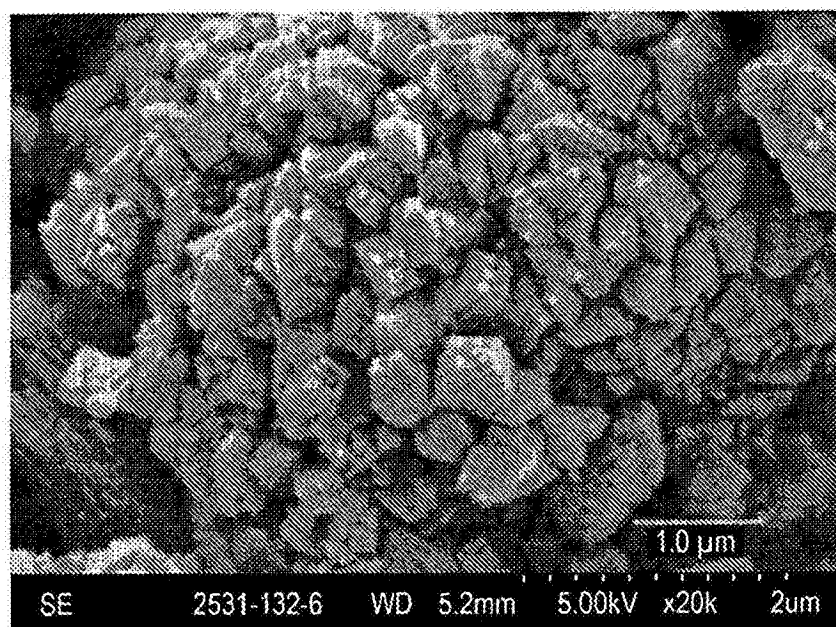


图 5

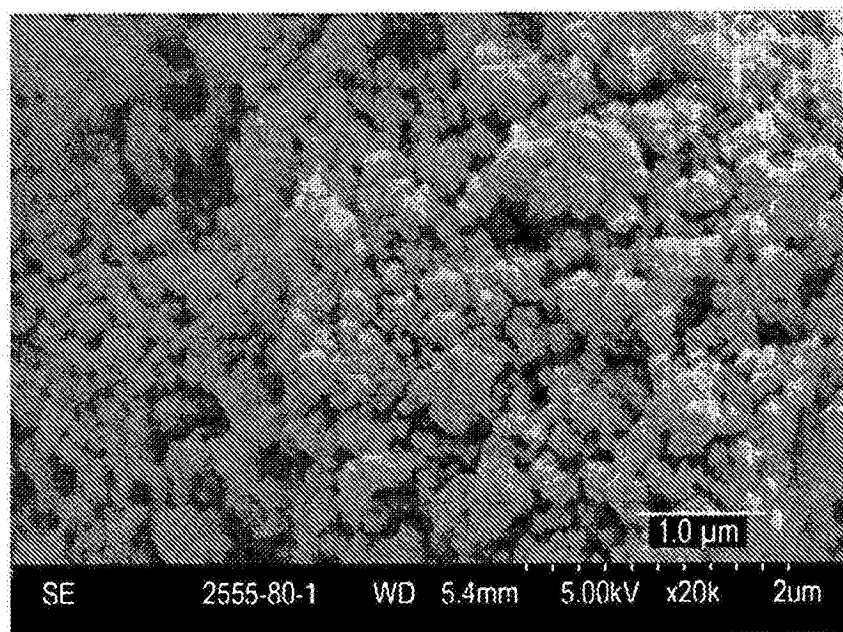


图 6

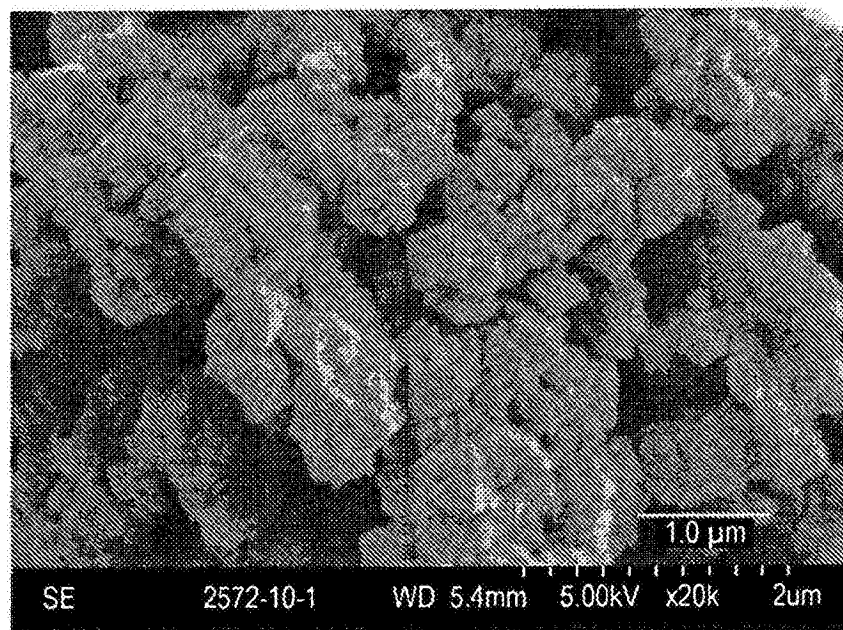


图 7

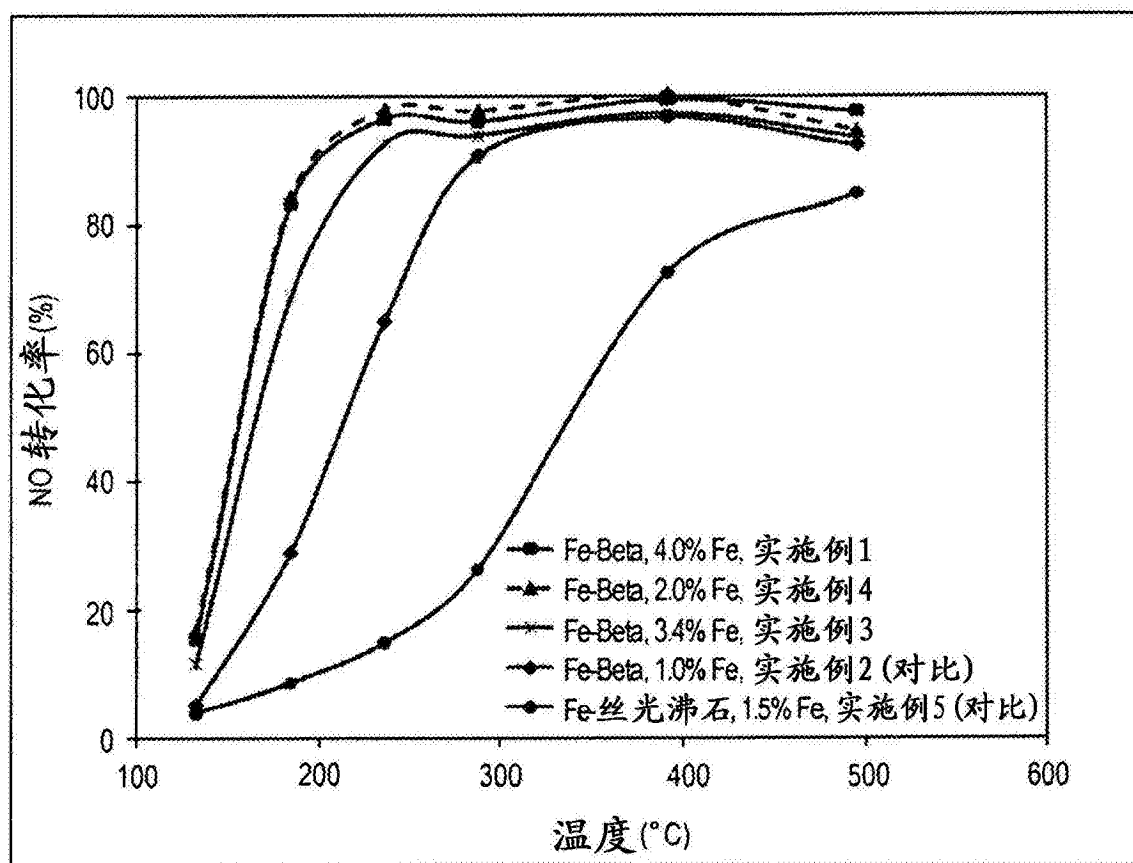


图 8

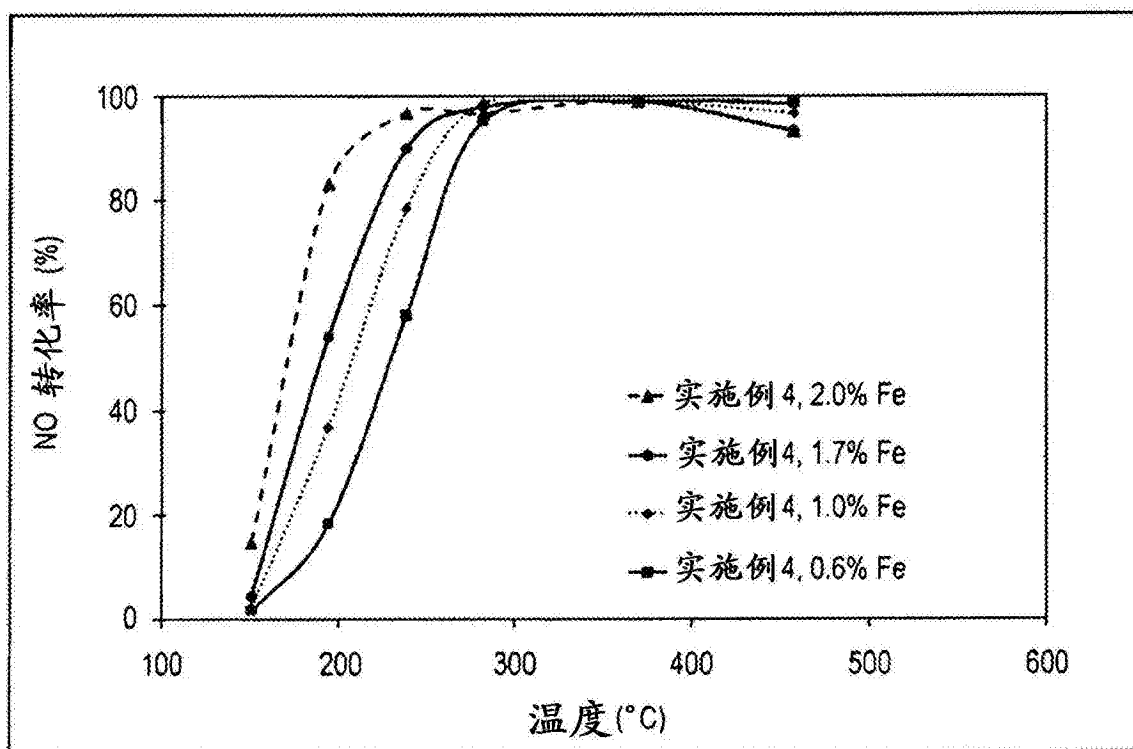


图 9

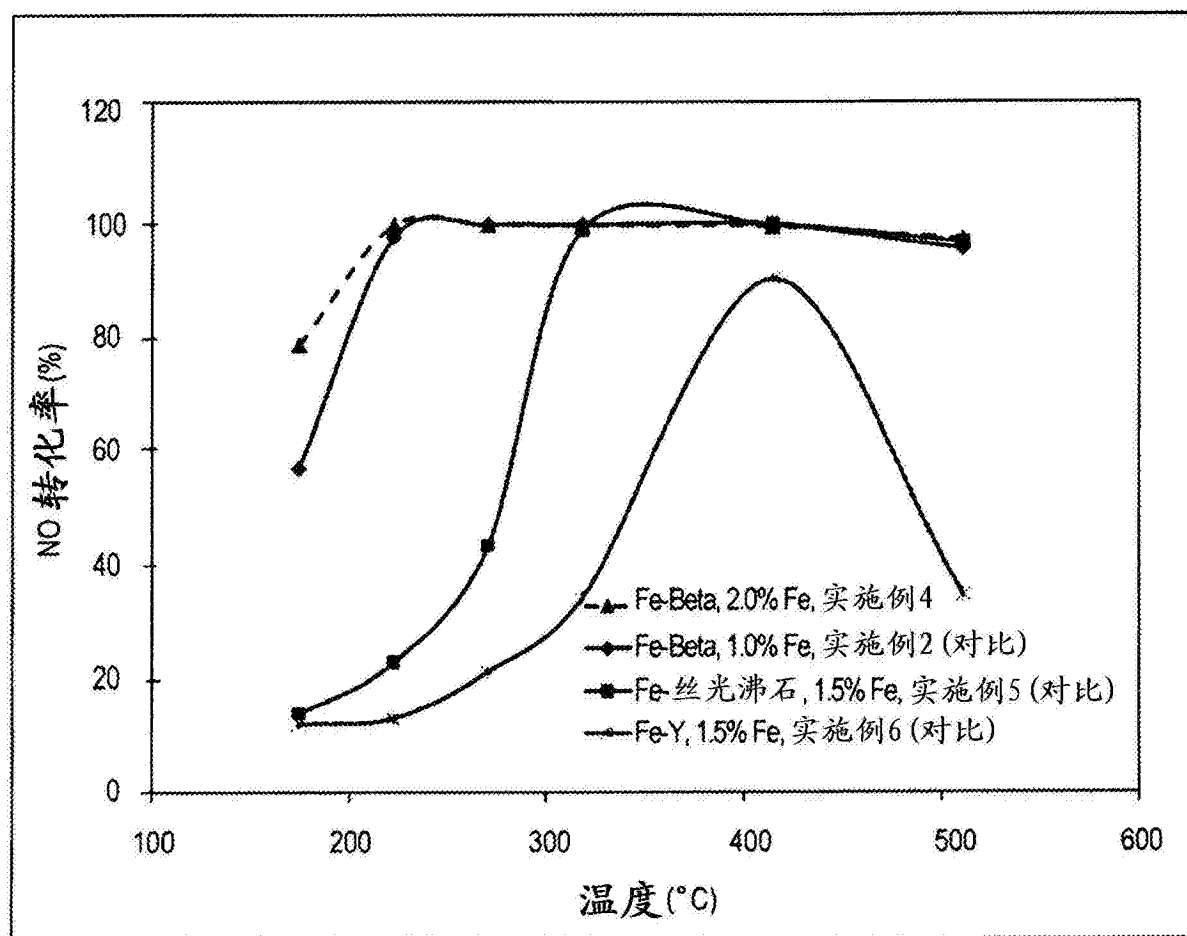


图 10

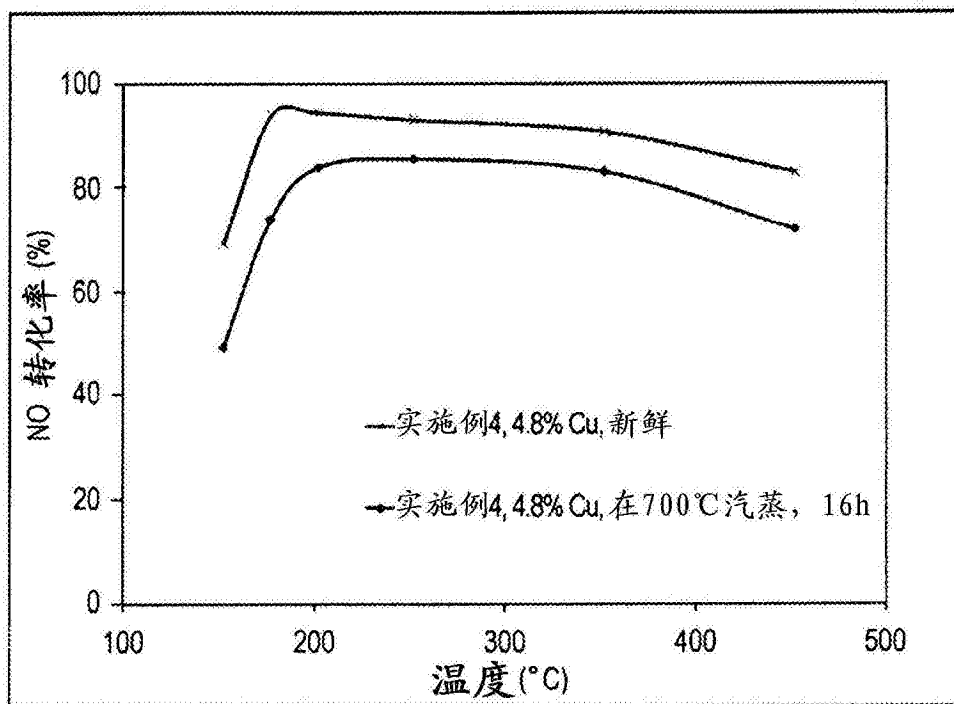


图 11

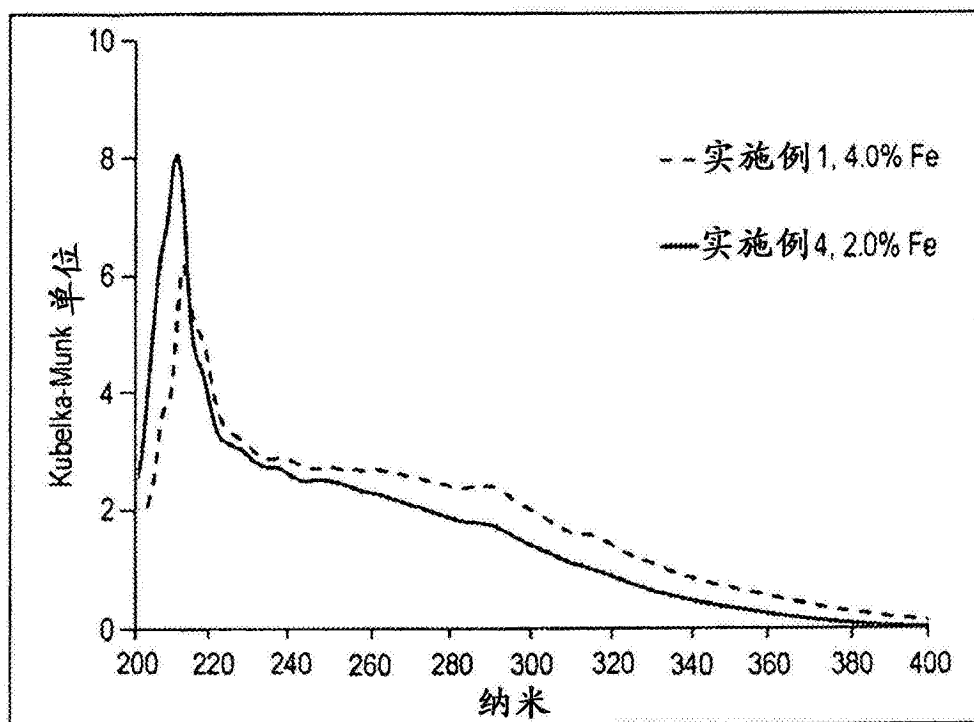


图 12

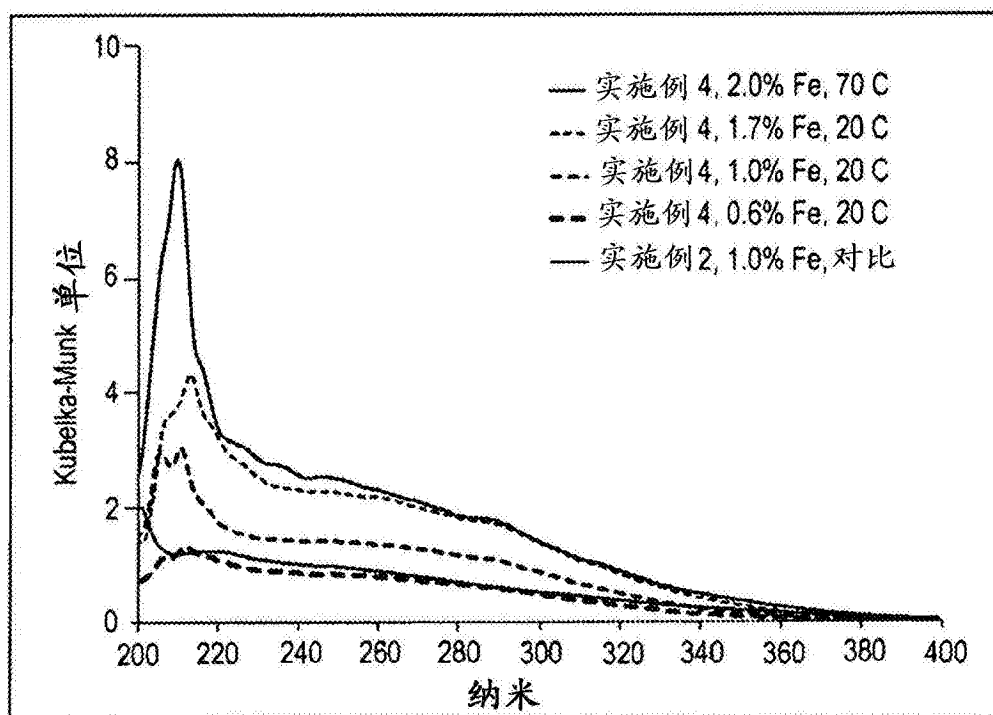


图 13