



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102764590 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201210123893. X

(22) 申请日 2008. 08. 13

(30) 优先权数据

60/935, 436 2007. 08. 13 US

(62) 分案原申请数据

200880103011. 5 2008. 08. 13

(73) 专利权人 PQ 公司

地址 美国宾夕法尼亚

(72) 发明人 黎鸿昕 B·莫登 W·E·科米尔

(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 李跃龙

(51) Int. Cl.

B01D 53/90(2006. 01)

B01D 53/56(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2659840 B2, 1997. 06. 06, 实施例.

CN 1320475 A, 2001. 11. 07, 实施例.

J. Perez-Ramirez et al. Evolution of

isomorphously substituted iron zeolites
during activation: comparison of Fe-beta
and Fe-ZSM-5. 《Journal of Catalysis》. 2005,
第 232 卷 318-334.

审查员 王成荫

权利要求书1页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

含铁铝硅酸盐沸石及其制备和使用方法

(57) 摘要

公开了具有骨架铁和在离子交换位置上的铁阳离子两者的含铁铝硅酸盐沸石。还公开了制备含铁铝硅酸盐沸石的直接合成方法,该方法不需要使用中间步骤,诸如离子交换或浸渍。此外,公开了在选择性催化还原反应中,通常在氨的存在下,使用本文公开的含铁铝硅酸盐沸石来还原或除去来自废气排放物的氮的氧化物的方法。

1. 一种废气中的氮氧化物的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选自 Beta 和菱沸石型沸石的含铁铝硅酸盐沸石接触,所述含铁铝硅酸盐沸石包括骨架铁和在离子交换位置上的铁阳离子两者,其中所述方法在老化或暴露于蒸汽之前与 NH_3 或尿素一起,在 250-300℃ 的温度下,表示出废气中的氮氧化物的大于 40% 转化率的选择性催化还原,所述沸石具有 5-50 的硅铝比 (SAR),

其中所述铁以所述沸石的重量的 1% 至 5% 范围内的量存在。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述氮氧化物的选择性催化还原在 300℃ 或更高的温度下水热老化所述沸石后得到改善。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述废气是汽车尾气。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述废气来自选自发电厂或固定式柴油机的固定来源。

5. 一种废气中的氮氧化物的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选自 Beta 和菱沸石型沸石的含铁铝硅酸盐沸石接触,所述含铁铝硅酸盐沸石包括骨架铁和在离子交换位置上的铁阳离子两者,

其中所述沸石具有小于 60 的硅铝比 (SAR),并且在老化或暴露于蒸汽之前与 NH_3 或尿素一起,在 250-300℃ 的温度下,表示出废气中的氮氧化物的大于 40% 转化率的选择性催化还原,

其中所述沸石在水热老化或暴露于蒸汽之后与 NH_3 或尿素一起,在 300℃ 和 500℃ 之间的温度下,表现出废气中的氮氧化物的大于 80% 转化率的选择性催化还原,

其中所述铁以所述沸石的重量的 1% 至 5% 范围内的量存在。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述氮氧化物的选择性催化还原在 300℃ 或更高的温度下水热老化所述沸石后得到改善。

7. 权利要求 5 的方法,其中所述废气是汽车尾气,或者所述废气来自选自包括发电厂或固定式柴油机的固定来源。

含铁铝硅酸盐沸石及其制备和使用方法

[0001] 本申请是申请日为 2008 年 8 月 13 日,申请号为 200880103011.5,发明名称为“新型含铁铝硅酸盐沸石及其制备和使用方法”的分案申请。

[0002] 本申请要求 2007 年 8 月 13 日提交的美国临时专利申请第 60/935,436 号的国内优先权的权益,该临时专利申请通过引用以其整体在此并入。

[0003] 本发明涉及一种直接合成含铁铝硅酸盐沸石的方法。本公开还涉及含铁铝硅酸盐沸石以及使用这种沸石的方法,其中沸石的结构具有骨架铁和在离子交换位置上的铁阳离子两者,所述方法包括废气中的氮氧化物(NO_x)的选择性催化还原(SCR)。

[0004] 氮的氧化物(NO_x)已经长时间被知道是污染气体,主要是因为它们的腐蚀作用。事实上,它们是引起酸雨的主要原因。 NO_x 的污染的主要贡献者是柴油汽车和固定来源诸如燃煤电厂和涡轮机的废气中的排放物。为了避免这些有害的排放物,SCR 被采用,并且包括使用沸石催化剂来将 NO_x 转化成氮气和水。

[0005] 在本发明之前,通过离子交换或浸渍掺入金属来制备用于这种应用的铝硅酸盐沸石。与沸石的传统金属掺入相关的缺点包括分离的必要性、沸石制造中的另外的步骤和使用离子交换或浸渍难于控制沸石内的金属负载量(metal loading)。

[0006] 例如,美国专利第 4,961,917 号公开了金属助催化的(Fe 和 Cu)沸石与氨一起用于还原 NO_x 的用途。其中公开的沸石具有至少约 10 的硅铝比(SAR)、至少 7 埃的孔径,并且选自由 USY、Beta 和 ZSM-20 组成的组。如其中的实施例中所描述,Beta 沸石被合成、煅烧、用 NH_4NO_3 进行离子交换且然后用 Fe 或 Cu 进行离子交换。

[0007] 美国专利第 5,451,387 号公开了含 Fe 的 ZSM-5 沸石与氨一起用于 NO_x 还原的用途,其中通过与亚铁盐进行离子交换来将铁引入 ZSM-5 沸石中。其中公开的沸石具有至少 5 的 SAR 和至少约 7 埃的孔径。

[0008] 美国专利第 6,689,709 号和第 7,118,722 号公开了用于 NO_x 还原的稳定的 Fe 助催化的沸石。沸石选自 USY、Beta 和 ZSM-20 型,并且具有至少约 7 埃的孔径。其中描述的 Beta 沸石首先被在高温下蒸煮,且然后用硫酸铁溶液进行离子交换。

[0009] 美国专利第 6,890,501 号公开了使用负载有铁的并具有在 8 和 100 范围之间的 SAR 的 Beta 沸石与氨一起用于同时除去 NO_x 和 N_2O 的方法。通过用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 进行离子交换或浸渍来制备其中公开的 Beta 沸石。此外,该专利还教导了在合成期间结合入沸石网络的铁不会提供任何催化活性。

[0010] 具有被取代入沸石骨架中的铁而不是铝的 Fe-ZSM-5 沸石的特征报道于 Journal of Physical Chemistry, 第 89 卷,第 1569-71 页(1985)。被描述为 ZSM-5 沸石的类似物的铁硅盐(ferrisilicate)分子筛的制备报道于 Journal of Catalysis, 第 100 卷,第 2 期,第 555-7 页(1986)。

[0011] 美国专利第 4,952,385 号公开了用于制备无铝铁硅盐 ZSM-5 沸石的方法,且这种沸石用于费-托合成以将一氧化碳和氢气的混合物直接转化成烃。最后,基本上无铝的铁硅盐丝光沸石的制备和特征报道于 Zeolites,第 11 卷,第 1 期,第 42-7 页(1991)。

[0012] 尽管这一领域中现有技术是充足的,但该领域缺少制备含有过渡金属的沸石的方

法,该方法不需要一些中间步骤诸如离子交换或浸渍或另外的步骤诸如蒸煮处理以在通过直接合成制备时从沸石骨架中提取所述过渡金属。因此,存在对如下的需要:制备含金属的铝硅酸盐的改进的和简化的方法,该方法不需要在直接合成后对来自沸石骨架的阳离子或其产物进行离子交换或浸渍或提取。为此,发明人开发了含铁铝硅酸盐沸石和直接合成这些含铁铝硅酸盐沸石的方法,其中沸石的结构具有骨架铁和在离子交换位置上的铁阳离子两者。

[0013] 概述

[0014] 公开了一种含铁铝硅酸盐沸石,其中沸石的结构具有骨架铁和在离子交换位置上的铁阳离子两者。

[0015] 进一步公开了一种制备含铁铝硅酸盐沸石的方法,其包括:将氧化铝源、二氧化硅源、任选的有机结构导向剂与铁成分混合以形成含铁合成混合物;以及对含铁混合物执行至少一次加热步骤以形成铝硅酸盐沸石,其中沸石的结构具有骨架铁和在离子交换位置上的铁阳离子两者。

[0016] 因为本发明方法在加入金属之前并不需要煅烧,因此可以用本文描述的未煅烧的含铁铝硅酸盐沸石涂覆整块料(monolith),然后煅烧整个涂覆的结构。因此,还公开了一种涂覆有含铁铝硅酸盐沸石的整块料,其中沸石的结构具有骨架铁和在离子交换位置上的铁阳离子两者。

[0017] 此外,公开了一种通常在氨或其来源诸如尿素溶液的存在下,在SCR反应中使用本文公开的含铁铝硅酸盐沸石的方法。

[0018] 附图被并入本说明书并构成本说明书的一部分,附图阐释了本发明的几种实施方案,并与说明书一起用于解释本发明的原理。

[0019] 附图简述

[0020] 图1是各种本发明的和对比的新鲜含Fe的ZSM-5材料在 NO_x 的选择性催化还原中的催化行为的图。

[0021] 图2是各种本发明的和对比的水热老化的含Fe的ZSM-5在 NO_x 的选择性催化还原中的催化行为的图。

[0022] 图3是各种本发明的和对比的水热老化的Fe-beta材料在 NO_x 的选择性催化还原中的催化行为的图。

[0023] 图4是水热老化的Fe-菱沸石在 NO_x 的选择性催化还原中的催化行为的图。

[0024] 图5是实施例1、2和4的新鲜样品的氢气程序升温还原(H_2 -TPR)曲线的图。

[0025] 除了以上讨论的主题之外,本公开包括许多其他示例性特征,诸如此后描述的那些特征。应理解,以上描述和以下描述两者都仅为示例性的。

[0026] 发明详述

[0027] 沸石是被称为“分子筛”的多微孔固体家族的铝硅酸盐成员。这一短语指主要依据尺寸排除过程选择性地挑选分子的能力,且为与沸石相关的分子尺寸的规则孔结构的函数。可进入沸石的孔的分子或离子种类的最大尺寸通过环的直径来控制并确定。例如,术语“10环”或更加常见地“10R”指由10个四面体配位的硅(或铝)原子和10个氧原子构建的闭环。大小相同的所有环的孔开口一般不相同,这是由于多种影响,所述影响包括键诱导的应变(bond-induced strain)。本公开涉及多种沸石以及制备那些沸石的方法,所述沸

石包括由 8R 至 18R 沸石所包括的那些沸石。

[0028] 如上所述,在污染气体中发现的氮的氧化物的还原中,SCR 是一个有价值的工具。 NH_3 储存是 NH_3 -SCR (使用 NH_3 选择性催化还原氮氧化物) 催化剂的重要特征,这是因为废气中的 NO_x ($\text{NO}+\text{NO}_2$) 可在进料中缺乏 NH_3 时与储存的 NH_3 反应。 NH_3 储存位置有助于减少氨事故,且还可允许 NH_3 定量策略的灵活性。沸石中的骨架 Al- 位置是酸性的,且容易吸收 NH_3 , 并因此适合作为 NH_3 储存位置。 NH_3 -SCR 的酸性位置的重要性讨论于 Applied Catalysis B:Environmental, 第 66 卷,第 208-216 页,2006 中。

[0029] NO 氧化是整个 NH_3 -SCR 反应中的重要步骤,特别是在进料中缺少 NO_2 的情况下,即当 NO/NO_x 比接近 1 时。已研究用于 NH_3 -SCR 的 Fe 交换的沸石,且认为 NO 氧化是这些材料的反应中的关键步骤 (Applied Catalysis A:General, 第 235 卷,第 241-251 页,2002)。

[0030] 本文描述的含铁铝硅酸盐沸石含有酸性位置、骨架铁和可交换的 Fe- 位置。沸石骨架中的铝原子产生用于 SCR 反应的 NH_3 储存所需的酸性位置。Fe 的一部分在合成后位于骨架中,且当材料中的 Fe 含量足够高时,Fe 的一部分将存在于交换位置上。这种新鲜的含铁沸石对于 NH_3 -SCR 反应来说是活性的。在水热老化期间,骨架铁将迁移出骨架,且然后骨架 Fe 将成为向 SCR 反应所需的交换位置提供另外的 Fe 的来源。对于 NH_3 -SCR 反应,新型含铁沸石与常规的 Fe 交换的沸石或不含铝的 Fe- 硅酸盐相比,在水热老化期间或在实际使用中更加耐用。

[0031] 在一个实施方案中,公开了一种含铁铝硅酸盐沸石,其中沸石的结构具有骨架铁和在离子交换位置上的铁阳离子两者。短语“骨架铁”(或其任何版本)指存在于铝硅酸盐沸石的骨架中以平衡沸石的负电荷的铁阳离子。骨架铁无活性,且一般是直接合成的结果,而非离子交换或浸渍的结果。短语“在离子交换位置上的铁阳离子”(或其任何版本)指不在沸石骨架中且对 NO_x 还原是活性的铁阳离子。在离子交换位置上的铁阳离子可由离子交换产生,或在本情况中,还可由直接合成产生。

[0032] 发明人已开发了根据本公开的产物,其中沸石的结构具有骨架铁和在离子交换位置上的铁阳离子两者。因此,本发明的沸石甚至在缺少活化步骤时也是活性的,且它们在暴露于蒸汽和 / 或热之后仍然是活性的。

[0033] 在另一个实施方案中,公开了一种制备了含铁铝硅酸盐沸石的方法,该方法是基于在沸石的合成步骤期间添加铁成分的能力。短语“直接合成”(或其任何版本)指在沸石已形成之后不需要金属掺入过程诸如随后的离子交换或浸渍方法的方法。发明人已发现,根据本公开的直接合成方法使得控制沸石中铁的量比传统的离子交换和浸渍方法更加容易。因此,不仅所公开的方法比传统方法更加简单,而且所公开的方法产生更好的最终产物,这是因为铁含量可以被更加准确地控制。此外,在本发明的至少一个方面中,所述方法并不需要从沸石骨架中提取过渡金属的另外的步骤诸如蒸汽处理,这是因为活性铁已经存在于沸石中。

[0034] 此外,根据本公开制备的含铁铝硅酸盐沸石是水热稳定的。如本文所用,“水热稳定的”指在使用的高温条件下诸如在汽车的传统驱动条件下保留至少一些催化活性的能力。在一个实施方案中,根据本公开制备的沸石在 700°C 下 16 小时内是水热稳定的。

[0035] 在另一个实施方案中,产生的含铁铝硅酸盐沸石在硫化合物的存在下是水热稳定的,这是因为硫或硫化合物通常出现在燃煤电厂和以含硫燃料诸如燃料油以及类似燃料为

燃料的涡轮机或其他发动机的废气中。

[0036] 如上所述,公开了一种制备含铁铝硅酸盐沸石的方法,其包括在沸石合成期间加入铁成分。在一个实施方案中,直接添加铁成分能够合成具有按重量计至少 0.2% 且更通常按重量计 1.0% 至 5.0% 的铁(诸如 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}) 的铝硅酸盐沸石。

[0037] 在本发明之前,在沸石被煅烧以形成最终产物之后,向沸石添加这些量的铁主要经离子交换或浸渍完成。如上所述,本发明方法在合成过程期间添加铁成分,而没有添加到最终的沸石上,例如没有在煅烧之后添加。本发明也不需要从沸石骨架中提取过渡金属的另外的步骤,诸如蒸汽处理。因此,本发明的另一益处是其能够使发明材料被涂覆在整块料基材上,并且能够使整个基材被煅烧。

[0038] 如上所述,本文描述的含铁铝硅酸盐沸石经直接合成过程来制备。然而,可以经离子交换过程来包括在离子交换位置上的另外铁阳离子和 / 或至少一种另外的金属阳离子。在一个实施方案中,所述至少一种另外的金属选自铜、锰、钴和银。

[0039] 本文描述的含铁铝硅酸盐沸石在老化或暴露于蒸汽之前可与 NH_3 或尿素一起,在 250°C - 300°C 的温度下,表现出废气中的氮氧化物的大于 40% 转化率的选择性催化还原。

[0040] 在一个实施方案中,本文描述的含铁铝硅酸盐沸石在水热老化或暴露于蒸汽之后与 NH_3 或尿素一起,在 300°C 和 500°C 之间的温度下,表现出废气中的氮氧化物的大于 80% 转化率的选择性催化还原。

[0041] 还公开了一种制备含铁铝硅酸盐沸石的直接合成方法,其包括:

[0042] 将氧化铝源、二氧化硅源、任选的结构导向剂与铁成分混合以形成含铁合成混合物;以及

[0043] 对含铁合成混合物执行至少一次加热步骤以形成含铁铝硅酸盐沸石,其中沸石的结构具有骨架铁和在离子交换位置上的铁阳离子两者。

[0044] 一般而言,本方法涉及通过将氧化铝源、二氧化硅源、铁源和任选的结构导向剂混合以直接合成含铁铝硅酸盐沸石,来通过直接合成制备任何类型的含铁铝硅酸盐沸石。依据所需的沸石产物,诸如 Beta、ZSM-5 或 Y- 型沸石,结构导向剂的使用可以变化。例如,在一个实施方案中,公开了一种通过将氧化铝源、二氧化硅源和铁源与水 and 有机结构导向剂诸如氢氧化四乙铵 (TEAOH) 混合来制备铁 -Beta 沸石的方法。

[0045] 在一个不同的实施方案中,公开了一种没有使用有机结构导向剂来制备 ZSM-5 沸石的方法。

[0046] 可用于本公开的氧化铝源的非限制性实例包括铝酸钠、氢氧化铝、氧化铝、硝酸铝和硫酸铝。该方法可包括从产物中除去任何残留的钠的另外步骤。这通常用已知的盐或类似物经离子交换过程来完成,所述盐或类似物包括 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的铵盐。在一个实施方案中,煅烧之前,通过使产物在所需的盐诸如 NH_4NO_3 中调成浆来除去残留的钠。

[0047] 铁源通常是选自硝酸铁、氯化铁、氯化亚铁和硫酸亚铁的铁盐。此外,二氧化硅源可包括硅溶胶,其通常在剧烈搅拌条件下加入。可被使用的二氧化硅的其他来源的非限制性实例包括已知的硅酸盐诸如硅酸钠和金属硅酸钠,以及胶态二氧化硅、硅胶、沉淀二氧化硅、二氧化硅 - 氧化铝以及类似来源。

[0048] 在凝胶形成之后,任选地以晶种的形式加入沸石源,诸如 beta- 沸石和 ZSM-5。当使用时,以按重量计 0.1% 至 5.0% 范围内的量加入晶种。

[0049] 然后,将凝胶加热以形成产物。可在高压釜中,在 140℃至 250℃范围内的温度下进行凝胶的加热,持续时间的范围为 4-72 小时,诸如 24-48 小时。当合成沸石 -Y 时,处理温度可被降低。例如,如果形成 Y 型沸石,那么温度的范围可从 80℃至 105℃。

[0050] 在冷却和对产物任选地执行选自过滤、洗涤和干燥的至少一种处理过程之后,产物最终被煅烧以形成含有按重量计至少 0.2% 诸如 1.0%至 5.0%的 Fe²⁺ 或 Fe³⁺ 的含铁铝硅酸盐沸石。如以下更加详细地解释,可在发明的含铁铝硅酸盐沸石被涂覆在整块料上之后,执行煅烧步骤。

[0051] 在一个实施方案中,产物进一步经受离子交换和 / 或浸渍步骤以增加铁的量,或添加至少一种另外的金属,诸如铜、锰、钴和银。

[0052] 在另一个实施方案中,公开了根据先前描述的方法制备的水热稳定的含铁铝硅酸盐沸石,其包括通过直接合成方法制备的含有按重量计至少 0.2% 的 Fe²⁺ 或 Fe³⁺ 的含铁铝硅酸盐沸石。

[0053] 根据沸石的类型,本文描述的含铁铝硅酸盐沸石通常具有 5 至 100 或小于 60 或甚至 5-50 的硅铝比。例如,Y 型沸石通常具有 5 至 40 的硅铝比,beta- 沸石具有 10-80 的硅铝比,且 ZSM-5 沸石具有 15 至 100 的硅铝比。

[0054] 除了发明的制备方法和发明的含铁铝硅酸盐沸石之外,还公开了一种使用公开的含铁铝硅酸盐沸石的方法。例如,柴油机的典型废气含有约 2 至 15 体积百分比的氧气和百万分之约 20 至 500 体积的氮氧化物(通常包括 NO 和 NO₂ 的混合物)。用氨还原氮氧化物以形成氮气和 H₂O 可通过金属助催化的沸石来催化,因此该过程通常被称为氮氧化物的“选择性”催化还原(“SCR”)。

[0055] 因此,在一个实施方案中,还公开了一种废气中的氮氧化物的 SCR 的方法,其包括使废气至少部分地与本文公开的含铁铝硅酸盐沸石接触。

[0056] 为了减少各种废气的氮氧化物排放物,通常将氨加入到含有氮氧化物的气流中。在本发明的一个实施方案中,当与发明的铁铝硅酸盐沸石在高温下接触时,氨用于使气流催化氮氧化物的还原。

[0057] 在一个实施方案中,尿素溶液可用于向气流提供氨。当用于汽车尾气处理应用和固定 NO_x 还原应用中,这是特别可靠的。

[0058] 可用公开的沸石处理的废气的类型的非限制性实例包括来自包括柴油机的公路车辆和非公路车辆两者的汽车尾气。此外,可处理来自固定来源诸如发电厂、固定式柴油机和燃煤厂的废气。因此,还公开了处理废气排放物的方法,废气排放物诸如汽车尾气和来自固定来源的废气。

[0059] 本发明的含铁铝硅酸盐沸石以细粉末的形式来提供,所述沸石与合适的耐火粘合剂诸如氧化铝、膨润土、二氧化硅或二氧化硅-氧化铝混合,或被其涂覆,并形成沉积在合适的耐火基材上的浆状物。在一个实施方案中,载体基材可以是“蜂窝”结构。这种载体在本领域中公知为具有延伸通过其中的许多细的平行气体流动通道。用于制备蜂窝结构的材料的一种非限制性实例包括堇青石、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 合金及其组合。

[0060] 还公开了一种制备涂覆有未煅烧的含铁铝硅酸盐沸石的整块料的方法。因为发明的方法不需要在煅烧的结构上进行离子交换,所以可用本文描述的未煅烧的沸石涂覆整块

料,并煅烧整个涂覆的结构。这将是有益的,这是因为这将进一步简化沸石生产商的加工步骤。

[0061] 这一方法将包括将氧化铝源、二氧化硅源和结构导向剂与铁成分混合以形成含铁产物,以及对含铁产物进行至少一次加热步骤以形成具有按重量计至少 0.2% 诸如在 1% 至 5% 范围内的量的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 的含铁铝硅酸盐沸石。一旦制备修补基面涂层或未煅烧的沸石,其可被直接涂覆在整块料上。然后,整个涂覆的整块料可被煅烧以除去结构导向剂。

[0062] 在另一个实施方案中,含铁铝硅酸盐沸石可以分离的形式(与基材上的涂层相反)来提供。这种形式的非限制性实例包括例如用于填充床的丸、片或任何其他合适形状的颗粒。根据本发明的含铁铝硅酸盐沸石还可被形成成形件(shaped piece),诸如板、管或类似物。

[0063] 除非另外说明,否则说明书和权利要求中使用的表达成分的量、反应条件等等的数字将被理解为在所有的情况下通过术语“约”来修饰。因此,除非相反地指出,否则以下说明书和附加的权利要求中所列的数字参数是近似值,其可根据试图通过本发明获得的所需性质而变化。

[0064] 从对说明书的思考和对本文公开的本发明的实践,本发明的其他实施方案对本领域技术人员来说是明显的。预期说明书和实施例仅被认为是示例性的,且本发明的真正范围和精神通过以下的权利要求指出。

[0065] 本发明将通过以下非限制性实施例来进一步阐明,期望实施例纯粹示例本发明。

实施例

[0066] 实施例 1:通过没有有机结构导向剂的直接合成的含 Fe 的 ZSM-5 (2.2% Fe, SAR = 31)

[0067] 将 550 克硅酸钠溶液 (28% SiO_2 , 9% Na_2O)、24.6 克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 540 克去离子水 ($\text{DI-H}_2\text{O}$) 混合到一起。将由 46 克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、21 克 H_2SO_4 (96%) 和 250 克 $\text{DI-H}_2\text{O}$ 组成的溶液在剧烈搅拌下缓慢加入到混合物中。最后,将 3.0 克 ZSM-5 沸石作为晶种加入到合成凝胶中。凝胶具有以下的摩尔组成。

[0068] $33 \text{ SiO}_2:1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3:0.4 \text{ Fe}_2\text{O}_3:10 \text{ Na}_2\text{O}:825 \text{ H}_2\text{O}$

[0069] 将凝胶装入 2 升高压釜中,并加热至 185°C ,持续 24 小时。冷却之后,产物通过过滤和洗涤来回收。产物的 X 射线衍射图显示纯相 ZSM-5 沸石。

[0070] 为了除去残留的钠,将固体在 3 M NH_4NO_3 溶液中调成浆,并在 80°C 下搅拌 2 小时。过滤、洗涤和干燥之后,最终产物具有 31 的硅铝比 (SAR) 和 2.2wt. % Fe。产物的 BET 表面积为 $404\text{m}^2/\text{g}$,且微孔体积为 $0.14\text{cc}/\text{g}$ 。

[0071] 实施例 2:(对比)在有机结构导向剂的存在下制备的含 Fe 的 ZSM-5 (0.6wt. % Fe, SAR = 88)

[0072] 按照 Journal of Catalysis, 第 195 卷,第 287-297 页,2000 和美国专利申请 2006/0088469 A1 的实施例 1 中所描述的程序进行这一对比合成。

[0073] 将 9.6 克 NaOH 丸 (98wt. %) 溶解于 817 克 $\text{DI-H}_2\text{O}$ 中,且然后加入 61.0 克氢氧化四丙基铵溶液 (TPAOH, 40wt. %)。将 250 克原硅酸四乙酯 (TEOS) 混合于以上溶液中。

最终,在剧烈搅拌下,缓慢加入含有 9.0 克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、2.8 克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 155 克 DI- H_2O 的溶液。最终混合物具有以下摩尔组成。

[0074] 100 SiO_2 :1.0 Al_2O_3 :0.3 Fe_2O_3 :9.8 Na_2O :4500 H_2O

[0075] 将混合物搅拌 30 分钟,且然后转移至 2 升高压釜中,并在无搅拌下加热至 175℃。2 天后,获得具有 Journal of Catalysis,第 195 卷,第 287-297 页,2000 中所示的同样晶体形态的晶体 ZSM-5。将固体过滤、洗涤并在烘箱中干燥。然后,将固体在 550℃下煅烧 10 个小时以除去有机剂。为了除去残留的钠,将煅烧的材料在 2 M NH_4NO_3 溶液中调成浆,并在 80℃下搅拌 2 小时。过滤、洗涤和干燥之后,最终产物具有 88 的 SAR 和 0.58wt. % Fe。煅烧产物的 BET 表面积为 432 m^2/g ,且微孔体积为 0.15cc/g。

[0076] 实施例 3:(对比)在有机结构导向剂的存在下制备的含 Fe 的 ZSM-5(3% Fe,无铝)

[0077] 这一无铝的对比合成按照美国专利 4,952,385 的实施例 1 中描述的程序。

[0078] 将 550 克来自 PQ Corporation 的硅酸钠(28.2wt. % SiO_2 , 8.9wt. % Na_2O)混合于 550 克 DI- H_2O 中。然后加入含有 22.7 克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 442 克 DI- H_2O 的溶液。在剧烈搅拌下,将 41.0 克 H_2SO_4 (96wt. %) 缓慢加入到混合物中。最后,加入 139 克溴化四丙铵溶液(TPABr, 35wt. %)。最终混合物具有以下摩尔组成。

[0079] 92 SiO_2 :1.0 Fe_2O_3 :27.9 Na_2O :14.4 H_2SO_4 :2852 H_2O

[0080] 将混合物转移至 2 升高压釜中,并在无搅拌下加热至 170℃,持续 6 天。将固体过滤、洗涤并在烘箱中干燥。X 射线衍射图显示固体是纯 ZSM-5 相。然后,将固体在 550℃下煅烧 6 个小时以除去有机剂。为了除去残留的钠,将煅烧的材料在 2 M NH_4NO_3 溶液中调成浆,并在 80℃下搅拌 2 小时。过滤、洗涤和干燥之后,最终产物具有 39 的 Si/Fe 摩尔比和 2.3wt. % Fe。煅烧产物的 BET 表面积为 427 m^2/g ,且微孔体积为 0.14cc/g。

[0081] 实施例 4:(对比)通过含水离子交换制得的 Fe-ZSM-5(0.9wt. % Fe, SAR = 23)

[0082] 将来自 Zeolyst 的市售 ZSM-5 沸石(CBV 2314)在 80℃下用 FeSO_4 溶液离子交换 2 小时。过滤、洗涤和干燥之后,Fe-ZSM-5 产物具有 0.9wt. % Fe 和 434 m^2/g 的 BET 表面积。

[0083] 实施例 5:通过直接合成制得的含 Fe 沸石 Beta(1.1wt. % Fe, SAR = 24)

[0084] 将 340 克氢氧化四乙铵溶液(35% TEAOH)、114 克铝酸钠溶液(23.5% Al_2O_3 和 19.6% Na_2O)和 45 克去离子水混合到一起。将 32 克 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入这一溶液中。将 1000 克钠稳定的硅溶胶(40%二氧化硅)在剧烈搅拌下加入到以上混合物中。最后,将 15 克 Beta 沸石作为晶种加入到合成凝胶中。该凝胶具有以下摩尔组成。

[0085] 25.7 SiO_2 :1.0 Al_2O_3 :0.15 Fe_2O_3 :1.7 Na_2O :3.1 TEAOH:198 H_2O

[0086] 将凝胶装入 2 升高压釜中,并加热至 160℃,持续 2 天。冷却之后,产物通过过滤和洗涤来回收。产物的 X 射线衍射图显示纯相 Beta 沸石。

[0087] 为了除去残留的钠,然后将产物在 2 M NH_4NO_3 溶液中调成浆,并在 80℃下搅拌 2 小时。过滤、洗涤和干燥之后,将产物在 550℃下煅烧 10 个小时。最终产物具有 24 的硅铝比(SAR)和 1.1wt. % Fe。煅烧的产物的 BET 表面积为 728 m^2/g ,且微孔体积为 0.20cc/g。

[0088] 实施例 6:通过直接合成制得的含 Fe 沸石 Beta(1.5wt. % Fe, SAR = 25)

[0089] 重复实施例 9 的合成程序,除了加入的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的量为 43.5 克之外。凝胶组成是:

[0090] 25.7 SiO₂:1.0 Al₂O₃:0.21 Fe₂O₃:1.7 Na₂O:3.1 TEAOH:198 H₂O

[0091] 与 NH₄NO₃溶液接触并煅烧之后,最终产物具有 25 的 SAR 和 1.5wt. % Fe。煅烧的产物的 BET 表面积是 718m²/g,且微孔体积是 0.20cc/g。

[0092] 实施例 7:(对比)通过含水离子交换制得的 Fe-Beta(1.0wt. % Fe, SAR = 25)

[0093] 将来自 Zeolyst 的市售 Beta 沸石 (CP 814E, SAR = 25) 在 80℃下用 FeCl₂溶液离子交换 2 小时。过滤、洗涤和干燥之后,Fe-Beta 产物具有 1.0wt. % Fe 和 698m²/g 的 BET 表面积。

[0094] 实施例 8:通过直接合成制得的含 Fe 的高二氧化硅菱沸石 (1.1% Fe, SAR = 34)

[0095] 将 584 克氢氧化 N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵 (N,N,N-Trimethyl-1-adamantammonium hydroxide) 溶液 (TMAOH, 13wt. %) 与 516 克去离子水混合。然后,加入 18.2 克 NaOH 和 11.3 克氧化铝 (53wt. % Al₂O₃)。将 10.5 克 Fe(NO₃)₃·9H₂O 加入这一混合物中。将 150 克干燥的硅胶 (~90% 二氧化硅) 在剧烈搅拌下加入到以上混合物中。最后,将 3 克菱沸石作为晶种加入到合成凝胶中。该凝胶具有以下摩尔组成。

[0096] 40.0 SiO₂:1.0 Al₂O₃:0.22 Fe₂O₃:3.8 Na₂O:6.0 TMAOH:1000H₂O

[0097] 将凝胶装入高压釜中,并加热至 160℃,持续 96 小时。冷却之后,产物通过过滤和洗涤来回收。产物的 X 射线衍射图显示纯相菱沸石 (CHA)。

[0098] 将产物在 550℃下煅烧 10 个小时。为了除去残留的钠,然后将产物在 2 M NH₄NO₃ 溶液中调成浆,并在 80℃下搅拌 2 小时。过滤、洗涤和干燥之后,最终产物具有 34 的硅铝比 (SAR) 和 1.1wt. % Fe。产物的 BET 表面积为 817m²/g,且微孔体积为 0.30cc/g。

[0099] 使用铁铝硅酸盐沸石的 NO_x的 NH₃-SCR

[0100] 含 Fe 沸石对使用 NH₃作为还原剂的 NO_x转化的活性在流通型反应器中评价。将粉末沸石样本压制,并筛选至 35/70 目,并装入石英管反应器中。气流含有 500ppm NO、500ppm NH₃、5% O₂和剩余的 N₂。所有反应的时空间速度是 50,000h⁻¹。反应器温度是渐变的,且用红外线分析仪在每个温度间隔测量 NO_x转化率。结果显示于图 1-4 中。

[0101] 图 1 对比在以上实施例 1-4 中制备的新鲜含 Fe 的 ZSM-5 材料上使用 NH₃进行的 NO_x的 SCR。来自具有低 Fe 含量和高 SAR(88) 的对比实施例 2 和不具有铝的实施例 3 的样品显示出比来自发明实施例 1 的具有高 Fe- 含量和低 SAR(31) 的样品低很多的活性。实施例 4 是由 Fe- 交换制备的 Fe-ZSM-5,其显示出最高活性。

[0102] 图 2 对比在以上实施例 1-4 中制备的且在按体积计 10%的水蒸气中在 700℃下水热老化 16 个小时的含 Fe 的 ZSM-5 材料上使用 NH₃进行的 NO_x的 SCR。来自实施例 1 的样品在低温区显示出最高的活性,且在高温区还具有稳定的活性。

[0103] 图 3 对比在以上实施例 5-7 中制备的且在按体积计 10%的水蒸气中在 700℃下水热老化 16 个小时的 Fe-Beta 材料上使用 NH₃进行的 NO_x转化的 SCR。

[0104] 图 4 显示在以上实施例 8 中制备的且在按体积计 10%的水蒸气中在 700℃下水热老化 16 个小时的 Fe- 菱沸石材料上使用 NH₃进行的 NO_x转化的 SCR。

[0105] 图 5 显示实施例 1、2 和 4 的新鲜样品的氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 曲线。[斜率: 10℃/min。气体:15cc/min 5% H₂/Ar。使用热导检测器测量 H₂消耗]。

[0106] 550℃-700℃区域中的峰对应于骨架铁,而 300℃-500℃区域对应于交换的 Fe 阳离子。由交换过程制备的实施例 4 含有交换的 Fe 但没有骨架 Fe,且在对应于将交换的三价

Fe 还原成二价 Fe 的 300℃ -500℃ 区域中具有峰。实施例 2 未显示出交换的 Fe 的证据, 但仅显示出骨架 Fe, 在 650℃ 附近具有还原峰。实施例 1 的新鲜样品含有骨架 Fe (峰 ~ 600℃) 和位于对应于交换位置上的 Fe 的 450℃ -500℃ 的肩峰 (shoulder)。具有较大量的在交换位置上的铁样品对 NO 的 NH_3 -SCR 具有更大的活性 (参见图 1)。

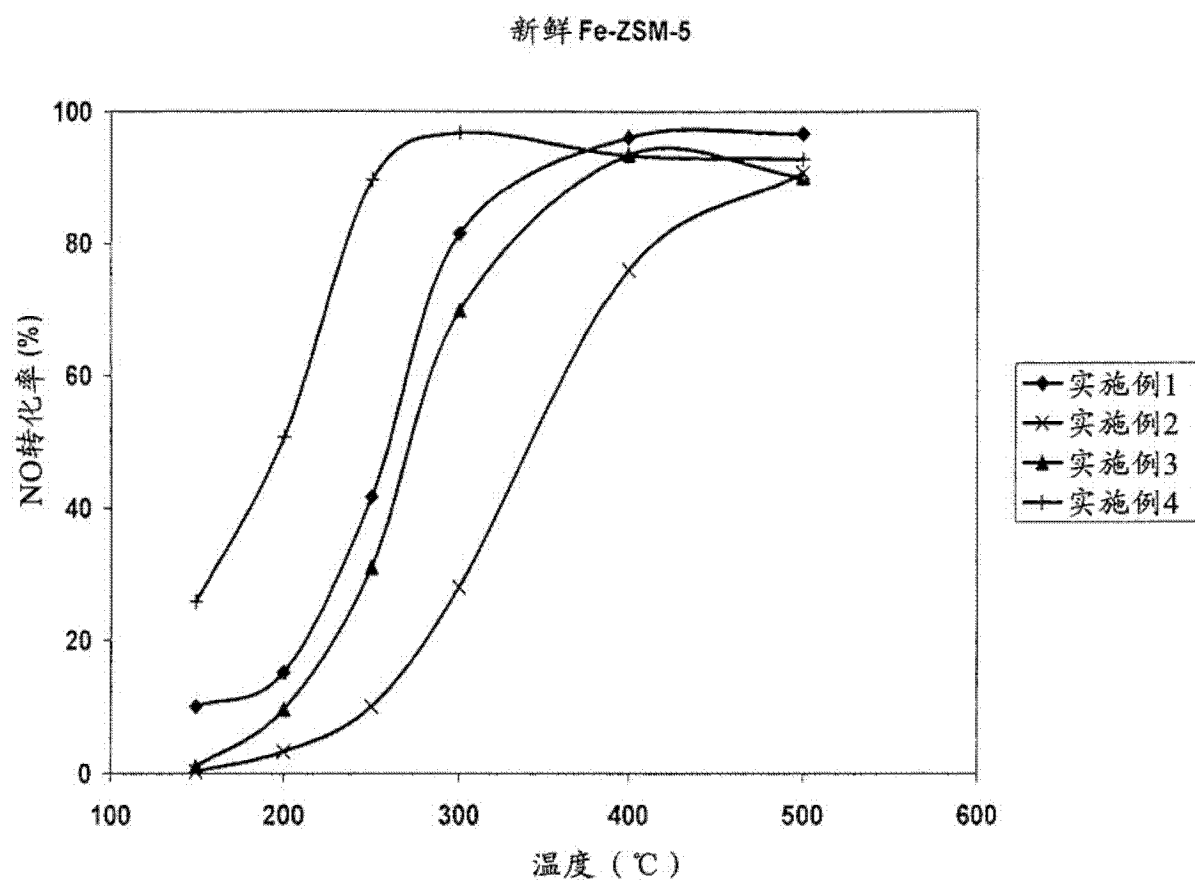


图 1

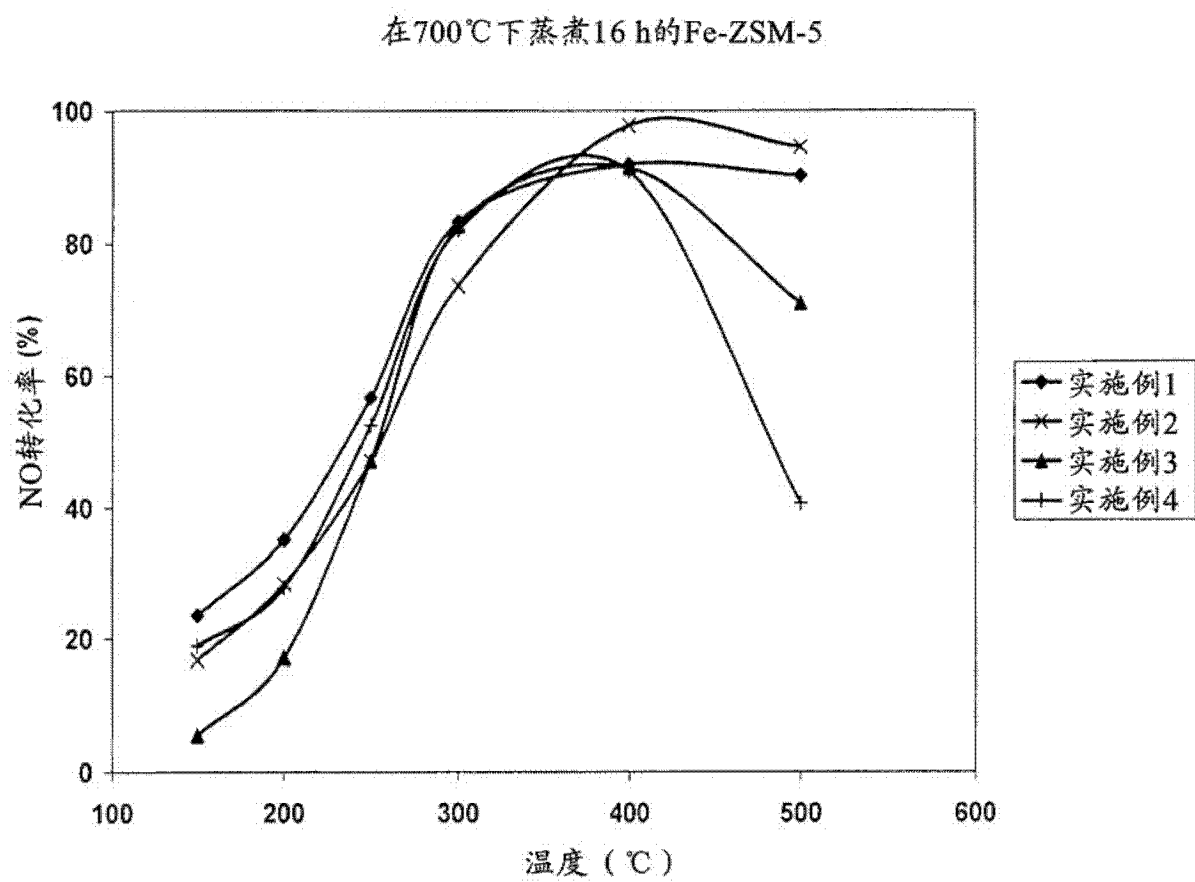


图 2

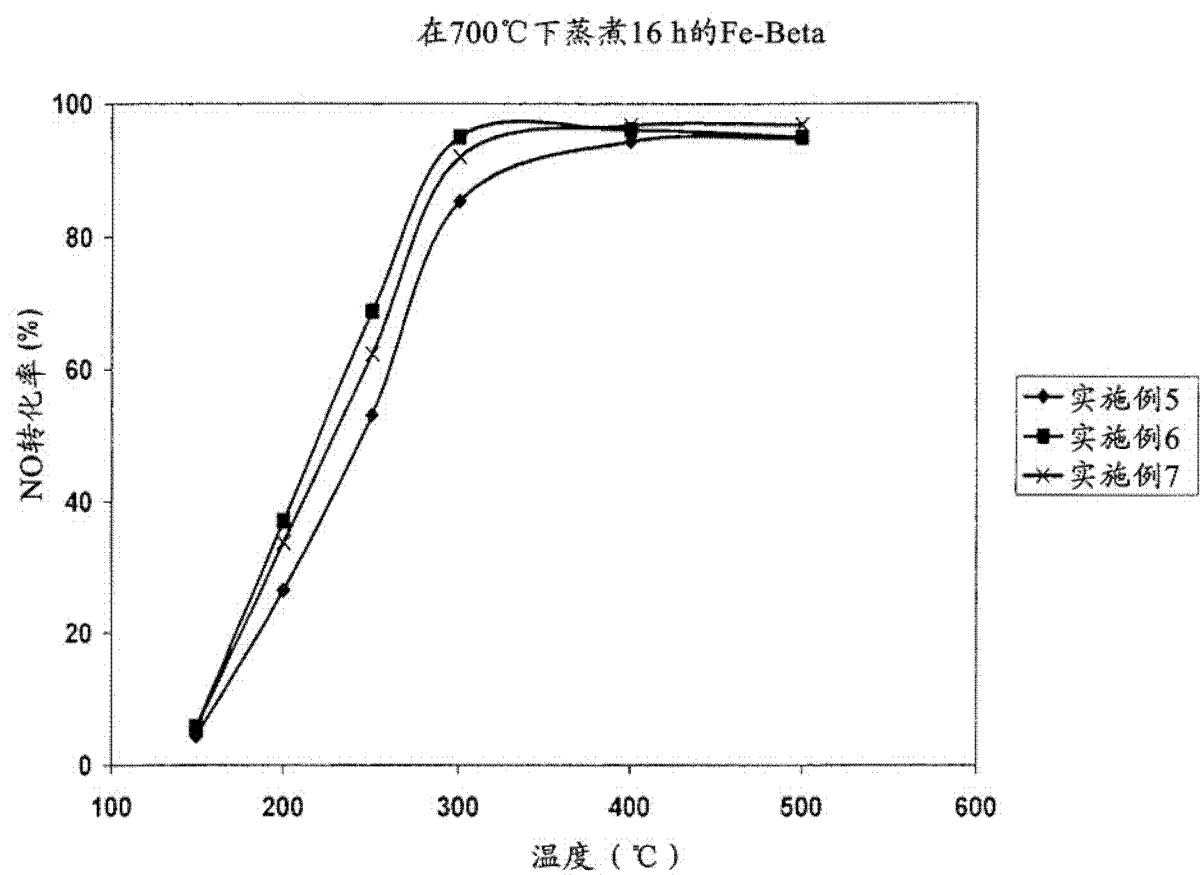


图 3

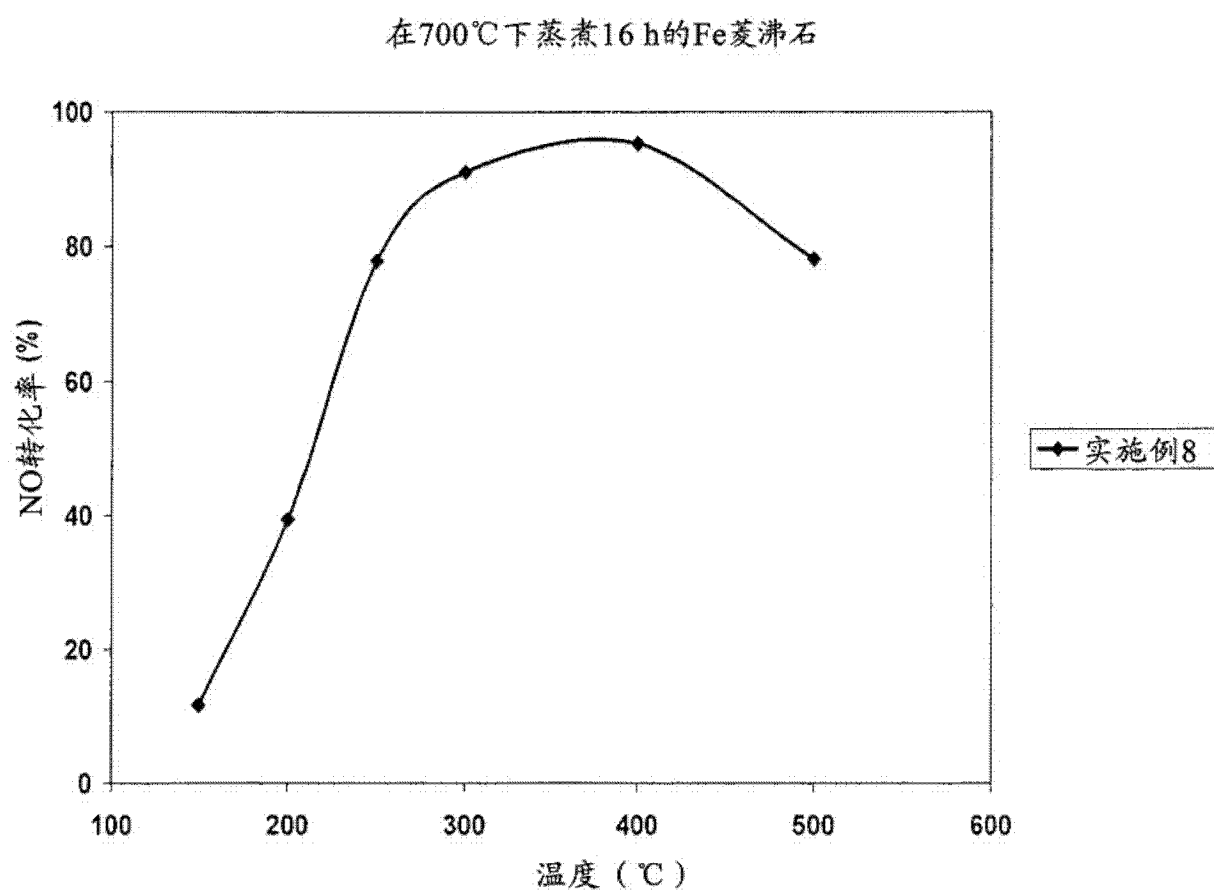


图 4

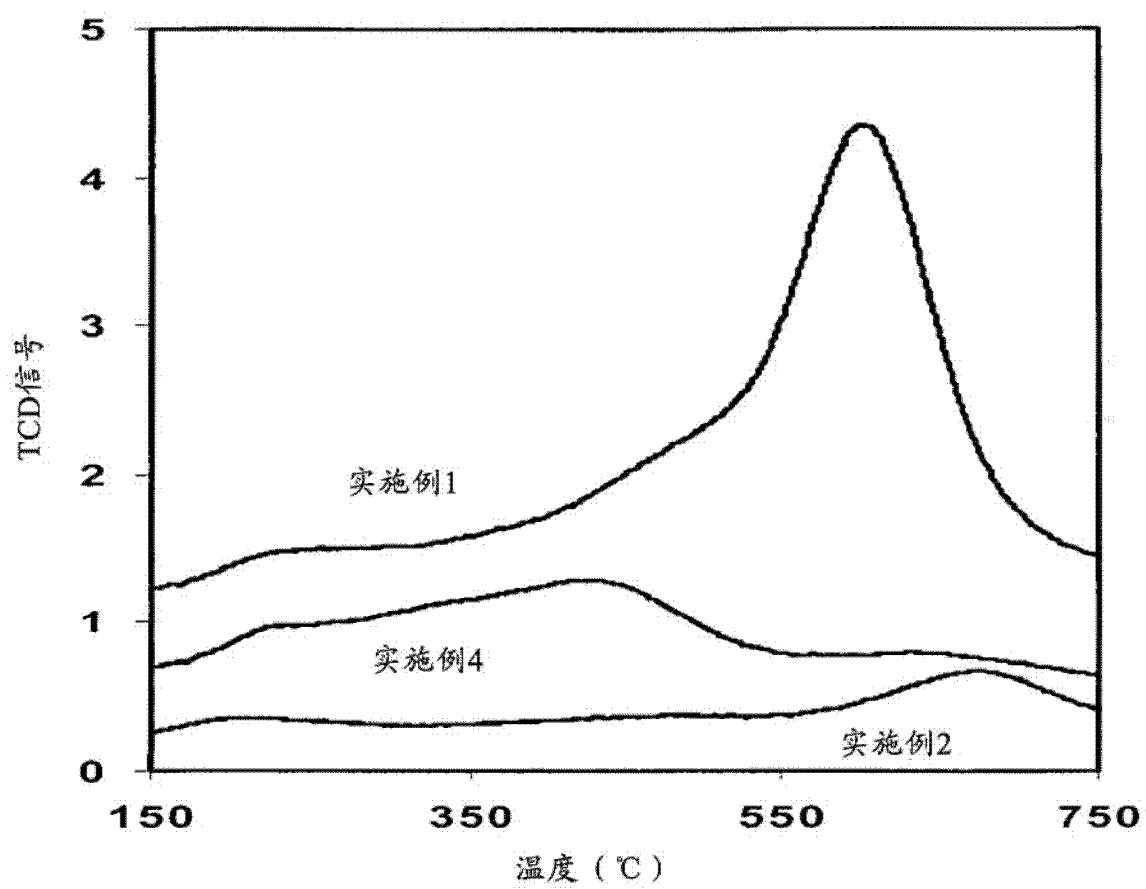


图 5