



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109364989 B

(45)授权公告日 2020.09.11

(21)申请号 201811384601.1

(22)申请日 2018.11.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109364989 A

(43)申请公布日 2019.02.22

(73)专利权人 中国科学院生态环境研究中心
地址 100085 北京市海淀区双清路18号

(72)发明人 贺泓 单玉龙 杜金鹏 石晓燕
余运波

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51)Int.Cl.

B01J 29/76(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

(56)对比文件

CN 108529642 A,2018.09.14

CN 107519920 A,2017.12.29

CN 105879904 A,2016.08.24

WO 9724286 A1,1997.07.10

CN 108136380 A,2018.06.08

CN 105944753 A,2016.09.21

CN 103157505 A,2013.06.19

EP 3388392 A1,2018.10.17

Lijuan Xie et al.“Excellent Performance of One-Pot Synthesized Cu-SSZ-13 Catalyst”.《Environmental Science & Technology》.2013,第566-572页.

Lijuan Xie et al.“Effects of post-treatment method and Na co-cation on the”.《Applied Catalysis B: Environmental》.2015,第206-212页.

审查员 李娇

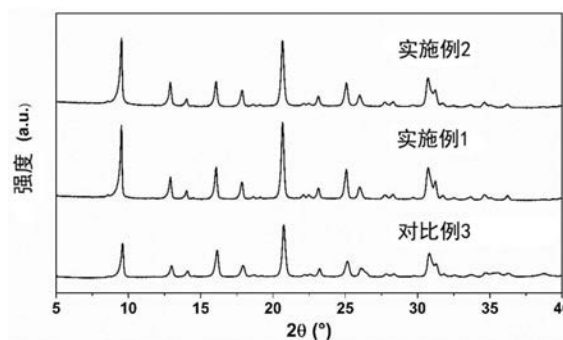
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种改性Cu-SSZ-13催化剂及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂及其制备方法和用途,所述制备方法包括如下步骤:(1)酸浸由原位合成法制备得到的Cu-SSZ-13分子筛,固液分离,烘干,焙烧,得到第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂;(2)铵盐溶液浸取步骤(1)所得第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂,固液分离,烘干,焙烧,得到改性Cu-SSZ-13催化剂。本发明使用酸溶液以及铵盐作为处理剂,提高了分子筛的结晶度,降低分子筛中CuO_x的同时暴露出更多的活性铜离子,并且有效地降低铜铝比,有效提高了催化剂的高温活性与水热稳定性,使催化剂在550℃时NO_x的转化率仍能高达97%。



1. 一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:
 - (1) 酸浸由原位合成法制备得到的Cu-SSZ-13分子筛,固液分离,烘干,焙烧,得到第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂;
 - (2) 铵盐溶液浸取步骤(1)所得第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂,固液分离,烘干,焙烧,得到改性Cu-SSZ-13催化剂;步骤(2)所述焙烧在空气气氛下进行,温度为500-700℃,时间为5-7h;
步骤(1)所述酸浸所用酸溶液包括硫酸、硝酸或盐酸中的任意一种或至少两种的组合;所述酸溶液中H⁺的浓度为0.005-0.5mol/L。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述酸溶液中H⁺的浓度为0.03-0.3mol/L。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述酸浸时酸溶液与所述分子筛的液固比为20-200mL/g。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述酸浸时酸溶液与所述分子筛的液固比为50-100mL/g。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述酸浸的温度为25-90℃。
6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述酸浸的温度为50-80℃。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述酸浸的时间为2-15h。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述酸浸的时间为5-8h。
9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述酸浸在搅拌下进行。
10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述固液分离的方式包括抽滤、过滤或离心的任意一种或至少两种的组合。
11. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述烘干的温度为80-105℃。
12. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述烘干的温度为90-100℃。
13. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述烘干的时间为6-15h。
14. 根据权利要求13所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述烘干的时间为8-12h。
15. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述焙烧在空气气氛下进行。
16. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述焙烧的温度为500-700℃。
17. 根据权利要求16所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述焙烧的温度为550-650℃。
18. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述焙烧的时间为至少4h。
19. 根据权利要求18所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述焙烧的时间为6-10h。
20. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述铵盐溶液包括硫酸铵溶液、硝酸铵溶液或氯化铵溶液中的任意一种或至少两种的组合。
21. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述铵盐溶液中NH₄⁺的浓度为0.005-0.2mol/L。

22. 根据权利要求21所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述铵盐溶液中 NH_4^+ 的浓度为0.01-0.1mol/L。

23. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述浸取的液固比为20-200mL/g。

24. 根据权利要求23所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述浸取的液固比为50-100mL/g。

25. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述浸取的温度为25-60℃。

26. 根据权利要求25所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述浸取的温度为30-50℃。

27. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述浸取的时间为2-15h。

28. 根据权利要求27所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述浸取的时间为3-8h。

29. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述固液分离的方式包括抽滤、过滤或离心的任意一种或至少两种的组合。

30. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述烘干的温度为80-105℃。

31. 根据权利要求30所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述烘干的温度为90-100℃。

32. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述烘干的时间为6-15h。

33. 根据权利要求32所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述烘干的时间为8-12h。

34. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述焙烧的温度为550-650℃。

35. 一种如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

(1) 25-90℃,搅拌条件下,使用0.005-0.5mol/L的酸溶液浸取由原位合成法制备得到的Cu-SSZ-13分子筛2-15h,所述浸取的液固比为20-200mL/g,固液分离,80-105℃烘干,500-700℃焙烧至少4h,得到第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂;

(2) 25-60℃,搅拌条件下,使用 NH_4^+ 的浓度为0.005-0.2mol/L的铵盐溶液浸取第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂2-15h,所述浸取的液固比为20-200mL/g,固液分离,80-105℃烘干,500-700℃焙烧至少4h,得到改性Cu-SSZ-13催化剂。

36. 一种如权利要求1-35任一项所述的制备方法制备得到的改性Cu-SSZ-13催化剂。

37. 权利要求36所述的改性Cu-SSZ-13催化剂用于选择性催化还原柴油车尾气中氮氧化物的用途。

一种改性Cu-SSZ-13催化剂及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明属于环境催化技术领域,涉及一种催化剂及其制备方法和用途,尤其涉及一种改性Cu-SSZ-13催化剂及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 氮氧化物(NO_x)是大气污染中的重要污染物,主要来源于固定源和移动源,它会引起酸雨、雾霾、光化学烟雾等重大环境问题,不仅对生态环境有重大影响,同时也危及人类健康。目前,以 NH_3 为选择性还原剂催化还原 NO_x (NH_3 -SCR)因其 NO_x 转化率高,燃油经济性好,反应温度低等优点已被广泛用于固定源烟气脱硝和柴油车尾气净化。

[0003] 高效 NH_3 -SCR催化剂是该技术的核心。目前,Cu-SSZ-13分子筛催化剂因其兼具高活性和水热稳定性已经成为新一代 NH_3 -SCR催化剂。该催化剂是以SSZ-13为载体进行铜离子交换而制得。

[0004] 传统的SSZ-13载体的制备需要使用昂贵的N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵为模板剂。随着技术的进步,目前已有大量文献报道了价格低廉,制备简单的合成SSZ-13载体的方法。其中,以Cu-TEPA为模板剂制备Cu-SSZ-13分子筛的原位合成法因制备简单,价格低廉而受到广泛关注。

[0005] CN 101973562 A公开了一种Cu-SSZ-13分子筛催化剂的制备方法,该方法将偏铝酸钠、氢氧化钠、硅溶胶、铜盐、有机胺加入去离子水中搅拌后得到凝胶,于反应釜中反应后冷却,经离心过滤、洗涤、干燥,煅烧,得到Cu-SSZ-13分子筛催化剂。

[0006] 该方法引入了大量的Cu离子和 CuO_x ,使得该方法制备的Cu-SSZ-13催化剂高温活性和水热稳定变差。因此,通过合适的后处理方法进一步提高该催化剂的活性和水热稳定性仍面临着巨大的挑战。

[0007] CN 103599813 A公开了一种低温脱硝SCR催化剂,该催化剂包括Cu改性的分子筛载体和选自Ce、Zr与Mn三种元素中的一种或多种氧化物。该催化剂虽然能够在100-250℃范围内对氮氧化物脱除效果达到62-100%,但由于铜铝比较高,高温催化活性较差。

[0008] CN 103157505 A公开了一种Cu-SSZ-13催化剂、制备方法及其用途,该方法对原位合成法制备得到的Cu-SSZ-13分子筛进行酸浸后处理,后处理得到的催化剂在高温时催化活性较高,但该催化剂经过老化后,高温催化活性降低。

[0009] 因此,如何使Cu-SSZ-13催化剂具有高温活性与水热稳定性是目前亟待解决的问题。

发明内容

[0010] 针对现有技术存在的不足,本发明的目的在于提供一种改性Cu-SSZ-13催化剂及其制备方法和用途。该催化剂通过对原位合成法制备得到的Cu-SSZ-13分子筛进行后处理,降低了Cu-SSZ-13分子筛的铜铝比,提高了改性得到的Cu-SSZ-13催化剂的催化活性与水热稳定性。

[0011] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0012] 第一方面,本发明提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0013] (1) 酸浸由原位合成法制备得到的Cu-SSZ-13分子筛,固液分离,烘干,焙烧,得到第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂;

[0014] (2) 铵盐溶液浸取步骤(1)所得第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂,固液分离,烘干,焙烧,得到改性Cu-SSZ-13催化剂。

[0015] 原位合成法制备得到的Cu-SSZ-13分子筛的铜铝比较高,高温活性差,本发明首先使用酸溶液作为处理剂,提高了Cu-SSZ-13分子筛的结晶度,降低分子筛中CuO_x的同时产暴露出更多的活性铜离子,这提高了催化剂的稳定性与高温活性;再次使用铵盐作为处理剂,对第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂进行第二次后处理,通过酸浸和铵盐溶液处理的配合,在保持分子筛高结晶度的同时,有效地降低铜铝比,而铜铝比的降低有效提高了催化剂的水热稳定性。

[0016] 优选地,步骤(1)所述酸浸所用酸溶液包括硫酸、硝酸或盐酸中的任意一种或至少两种的组合,典型但非限制性的组合包括硫酸与硝酸的组合,硫酸与盐酸的组合,硝酸与盐酸的组合或硫酸、硝酸与盐酸的组合。

[0017] 优选地,所述酸溶液中H⁺的浓度为0.005-0.5mol/L,例如可以是0.005mol/L、0.01mol/L、0.02mol/L、0.03mol/L、0.05mol/L、0.07mol/L、0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L或0.5mol/L,优选为0.03-0.3mol/L。

[0018] 优选地,酸浸时所述酸溶液与所述分子筛的液固比为20-200mL/g,例如可以是20mL/g、30mL/g、40mL/g、50mL/g、60mL/g、70mL/g、80mL/g、90mL/g、100mL/g、110mL/g、120mL/g、130mL/g、140mL/g、150mL/g、160mL/g、170mL/g、180mL/g、190mL/g或200mL/g,优选为50-100mL/g。

[0019] 优选地,步骤(1)所述酸浸的温度为25-90℃,例如可以是25℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃或90℃,优选为50-80℃。

[0020] 优选地,步骤(1)所述酸浸的时间为2-15h,例如可以是2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h、13h、14h或15h,优选为5-8h。

[0021] 优选地,步骤(1)所述酸浸在搅拌下进行。

[0022] 优选地,步骤(1)所述固液分离的方式包括抽滤、过滤或离心的任意一种或至少两种的组合。本领域的技术人员应当知晓,固液分离后还包括对所得固体进行洗涤的操作。

[0023] 优选地,步骤(1)所述烘干的温度为80-105℃,例如可以是80℃、85℃、90℃、95℃、100℃或105℃,优选为90-100℃。

[0024] 优选地,步骤(1)所述烘干的时间为6-15h,例如可以是6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h、13h、14h或15h,优选为8-12h。

[0025] 优选地,步骤(1)所述焙烧在空气气氛下进行。

[0026] 优选地,步骤(1)所述焙烧的温度为500-700℃,例如可以是500℃、550℃、600℃、650℃或700℃,优选为550-650℃。

[0027] 优选地,步骤(1)所述焙烧的时间为至少4h,例如可以是4h、5h、6h、7h、8h、9h或10h,优选为6-10h。

[0028] 优选地,步骤(2)所述铵盐溶液包括硫酸铵溶液、硝酸铵溶液或氯化铵溶液中的任意一种或至少两种的组合,典型但非限制性的组合包括硫酸铵溶液与硝酸铵溶液的组合,硫酸铵溶液与氯化铵溶液的组合或硫酸铵溶液、硝酸铵溶液与氯化铵溶液的组合。

[0029] 优选地,步骤(2)所述铵盐溶液中 NH_4^+ 的浓度为0.005-0.2mol/L,例如可以是0.005mol/L、0.01mol/L、0.02mol/L、0.03mol/L、0.05mol/L、0.07mol/L、0.1mol/L或0.2mol/L,优选为0.01-0.1mol/L。

[0030] 优选地,步骤(2)所述浸取的液固比为20-200mL/g,例如可以是20mL/g、30mL/g、40mL/g、50mL/g、60mL/g、70mL/g、80mL/g、90mL/g、100mL/g、110mL/g、120mL/g、130mL/g、140mL/g、150mL/g、160mL/g、170mL/g、180mL/g、190mL/g或200mL/g,优选为50-100mL/g。

[0031] 优选地,步骤(2)所述浸取的温度为25-60℃,例如可以是25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃或60℃,优选为30-50℃。

[0032] 优选地,步骤(2)所述浸取的时间为2-15h,例如可以是2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h、13h、14h或15h,优选为3-8h。

[0033] 优选地,步骤(2)所述固液分离的方式包括抽滤、过滤或离心的任意一种或至少两种的组合。本领域的技术人员应当知晓,固液分离后还包括对所得固体进行洗涤的操作。

[0034] 优选地,其特征在于,步骤(2)所述烘干的温度为80-105℃,例如可以是80℃、85℃、90℃、95℃、100℃或105℃,优选为90-100℃。

[0035] 优选地,步骤(2)所述烘干的时间为6-15h,例如可以是6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h、13h、14h或15h,优选为8-12h。

[0036] 优选地,步骤(2)所述焙烧在空气气氛下进行。

[0037] 优选地,步骤(2)所述焙烧的温度为500-700℃,例如可以是500℃、550℃、600℃、650℃或700℃,优选为550-650℃。

[0038] 优选地,步骤(2)所述焙烧的时间为至少4h,例如可以是4h、5h、6h、7h、8h、9h或10h,优选为5-7h。

[0039] 作为本发明第一方面所述制备方法的优选技术方案,所述制备方法包括如下步骤:

[0040] (1) 25-90℃,搅拌条件下,使用0.005-0.5mol/L的酸溶液浸取由原位合成法制备得到的Cu-SSZ-13分子筛2-15h,所述浸取的液固比为20-200mL/g,固液分离,80-105℃烘干,500-700℃焙烧至少4h,得到第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂;

[0041] (2) 25-60℃,搅拌条件下,使用 NH_4^+ 的浓度为0.005-0.2mol/L的铵盐溶液浸取第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂2-15h,所述浸取的液固比为20-200mL/g,固液分离,80-105℃烘干,500-700℃焙烧至少4h,得到改性Cu-SSZ-13催化剂。

[0042] 第二方面,本发明提供了如第一方面所述制备方法制备得到的改性Cu-SSZ-13催化剂。

[0043] 第三方面,本发明提供了如第一方面所述的制备方法制备得到的改性Cu-SSZ-13催化剂或如第二方面所述的改性Cu-SSZ-13催化剂用于选择性催化还原柴油车尾气中氮氧化物的用途。

[0044] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0045] (1) 本发明使用酸溶液作为处理剂,提高了原位合成法制备得到的Cu-SSZ-13分子

筛的结晶度,降低分子筛中 CuO_x 的同时产生出更多的活性铜离子,提高了催化剂的稳定性与高温活性;使用铵盐溶液作为处理剂,对第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂进行第二次后处理,在保持分子筛高结晶度的同时,有效地降低铜铝比,而铜铝比的降低有效提高了催化剂的水热稳定性,使催化剂在 550°C 时 NO_x 的转化率仍能高达97%;

[0046] (2) 本发明制备得到的催化剂不仅具有高温活性,由于铵盐溶液的处理降低了催化剂的铜铝比,提高了催化剂的水热稳定性,该催化剂在经过 750°C 水热老化16h后,在 $250\text{--}550^\circ\text{C}$ 温度范围内对 NO_x 仍然具有高于80%的转化率,在 800°C 水热老化5h后,在 $250\text{--}550^\circ\text{C}$ 温度范围内对 NO_x 仍然具有高于80%的转化率,适合应用于柴油车尾气的净化。

附图说明

[0047] 图1为实施例1、实施例2以及对比例3制备得到的催化剂的XRD谱图。

具体实施方式

[0048] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本发明提供的实施例与对比例中所用Cu-SSZ-13分子筛由原位合成法制备得到。

[0049] 实施例1

[0050] 本实施例提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0051] (1) 80°C ,搅拌条件下,使用 H^+ 离子浓度为 0.05mol/L 的硝酸溶液浸取Cu-SSZ-13分子筛5h,所述浸取的液固比为 80mL/g ,抽滤并洗涤, 100°C 烘干12h,空气氛围中 600°C 焙烧5h,得到第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂;

[0052] (2) 40°C ,搅拌条件下,使用 NH_4^+ 的浓度为 0.005mol/L 的硝酸铵溶液浸取第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂5h,所述浸取的液固比为 50mL/g ,抽滤并洗涤, 100°C 烘干12h,空气氛围中 600°C 焙烧5h,得到改性Cu-SSZ-13催化剂。

[0053] 所得改性Cu-SSZ-13催化剂的XRD谱图如图1所示。

[0054] 实施例2

[0055] 本实施例提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0056] (1) 70°C ,搅拌条件下,使用 H^+ 离子浓度为 0.15mol/L 的硫酸溶液浸取Cu-SSZ-13分子筛8h,所述浸取的液固比为 100mL/g ,抽滤并洗涤, 105°C 烘干8h,空气氛围中 550°C 焙烧8h,得到第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂;

[0057] (2) 30°C ,搅拌条件下,使用 NH_4^+ 的浓度为 0.02mol/L 的硫酸铵溶液浸取第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂10h,所述浸取的液固比为 100mL/g ,抽滤并洗涤, 105°C 烘干8h,空气氛围中 550°C 焙烧8h,得到改性Cu-SSZ-13催化剂。

[0058] 所得改性Cu-SSZ-13催化剂的XRD谱图如图1所示。

[0059] 实施例3

[0060] 本实施例提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0061] (1) 50°C ,搅拌条件下,使用 H^+ 离子浓度为 0.03mol/L 的盐酸溶液浸取Cu-SSZ-13分

子筛6h,所述浸取的液固比为50mL/g,过滤并洗涤,95℃烘干10h,空气氛围中650℃焙烧6h,得到第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂;

[0062] (2) 50℃,搅拌条件下,使用 NH_4^+ 的浓度为0.04mol/L的氯化铵溶液浸取第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂3h,所述浸取的液固比为200mL/g,离心并洗涤,95℃烘干10h,空气氛围中650℃焙烧6h,得到改性Cu-SSZ-13催化剂。

[0063] 所得改性Cu-SSZ-13催化剂的XRD谱图与实施例1类似。

[0064] 实施例4

[0065] 本实施例提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0066] (1) 25℃,搅拌条件下,使用 H^+ 离子浓度为0.5mol/L的硝酸溶液浸取Cu-SSZ-13分子筛15h,所述浸取的液固比为20mL/g,过滤并洗涤,80℃烘干15h,空气氛围中700℃焙烧4h,得到第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂;

[0067] (2) 60℃,搅拌条件下,使用 NH_4^+ 的浓度为0.2mol/L的硝酸铵溶液浸取第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂2h,所述浸取的液固比为20mL/g,过滤并洗涤,80℃烘干15h,空气氛围中500℃焙烧10h,得到改性Cu-SSZ-13催化剂。

[0068] 所得改性Cu-SSZ-13催化剂的XRD谱图与实施例1类似。

[0069] 实施例5

[0070] 本实施例提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0071] (1) 90℃,搅拌条件下,使用 H^+ 离子浓度为0.005mol/L的硝酸溶液浸取Cu-SSZ-13分子筛2h,所述浸取的液固比为200mL/g,离心并洗涤,90℃烘干6h,空气氛围中500℃焙烧10h,得到第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂;

[0072] (2) 25℃,搅拌条件下,使用 NH_4^+ 的浓度为0.1mol/L的硝酸铵溶液浸取第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂15h,所述浸取的液固比为75mL/g,过滤并洗涤,90℃烘干6h,空气氛围中700℃焙烧4h,得到改性Cu-SSZ-13催化剂。

[0073] 所得改性Cu-SSZ-13催化剂的XRD谱图与实施例1类似。

[0074] 实施例6

[0075] 本实施例提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法除步骤(1)所述酸溶液中 H^+ 浓度为0.003mol/L外,其余均与实施例1相同。

[0076] 实施例7

[0077] 本实施例提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法除步骤(1)所述酸溶液中 H^+ 浓度为0.6mol/L外,其余均与实施例1相同。

[0078] 实施例8

[0079] 本实施例提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法除步骤(2)所述铵盐溶液中 NH_4^+ 浓度为0.003mol/L外,其余均与实施例1相同。

[0080] 实施例9

[0081] 本实施例提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法除步骤(2)所述铵盐溶液中 NH_4^+ 浓度为0.25mol/L外,其余均与实施例1相同。

[0082] 对比例1

[0083] 本对比例提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0084] 80℃,搅拌条件下,使用0.05mol/L的硝酸溶液浸取Cu-SSZ-13分子筛5h,所述浸取的液固比为80mL/g,抽滤并洗涤,100℃烘干12h,空气氛围中600℃焙烧5h,得到改性Cu-SSZ-13催化剂。

[0085] 对比例2

[0086] 本对比例提供了一种改性Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0087] 40℃,搅拌条件下,使用NH₄⁺的浓度为0.005mol/L的硝酸铵溶液浸取Cu-SSZ-13分子筛5h,所述浸取的液固比为50mL/g,抽滤并洗涤,100℃烘干12h,空气氛围中600℃焙烧5h,得到改性Cu-SSZ-13催化剂。

[0088] 对比例3

[0089] 本对比例提供了一种未经过改性的Cu-SSZ-13催化剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:空气氛围中600℃焙烧Cu-SSZ-13分子筛5h,得到未经过改性的Cu-SSZ-13催化剂。

[0090] 所述未经过改性的Cu-SSZ-13催化剂的XRD谱图如图1所示。

[0091] 由于Cu-SSZ-13分子筛中含有大量的铜离子及铜氧化物,焙烧过程中积累的铜氧化物颗粒变大会破坏催化剂的骨架结构,从而使结晶度下降,谱峰强度降低;在焙烧前使用酸溶液以及铵盐溶液对Cu-SSZ-13分子筛进行处理,降低了催化剂中的铜氧化物含量同时降低了铜铝比,因此抑制了焙烧过程中铜氧化物的生成与颗粒生长,减少了铜氧化物对催化剂骨架结构的破坏,从而提高了结晶度,谱峰强度较高。

[0092] 将本发明提供的实施例1-9以及对比例1-3制备得到的催化剂进行压片、研磨、过筛,取40-60目的样品作为颗粒状备用,取颗粒状样品50mg用于NH₃-SCR反应,其中反应混合气的组成为:[NO]=[NH₃]=500ppm,[O₂]=5Vol%, [H₂O]=5Vol%, N₂作为平衡气。反应混合气的总流量为500mL/min,空速为400000h⁻¹,反应温度为150-550℃,反应混合气中氮氧化物在不同温度下的转化率如表1所示。

[0093] 表1

[0094]

	150℃	200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃	550℃
实施例1	29%	95%	99%	99%	99%	98%	98%	98%	97%
实施例2	22%	91%	99%	99%	99%	98%	98%	98%	98%
实施例3	18%	81%	99%	99%	99%	98%	99%	98%	98%
实施例4	5%	37%	89%	90%	98%	98%	99%	99%	99%
实施例5	11%	69%	98%	99%	99%	99%	98%	98%	98%
实施例6	30%	96%	99%	99%	97%	93%	86%	82%	78%
实施例7	7%	75%	92%	93%	93%	92%	93%	92%	90%
实施例8	32%	92%	99%	99%	99%	99%	96%	93%	90%
实施例9	23%	92%	99%	99%	99%	99%	99%	99%	98%
对比例1	37%	95%	99%	99%	99%	96%	95%	90%	85%
对比例2	26%	84%	99%	99%	93%	89%	79%	63%	45%

对比例3	23%	84%	99%	99%	91%	88%	76%	56%	40%
------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

[0095] 比较实施例1-9可知,本发明提供的制备方法制备得到的改性Cu-SSZ-13催化剂在250-550℃的温度范围内保持较高的催化活性,氮氧化物的转化率基本保持在90%以上,其中,实施例1-5制备得到的催化剂在250-550℃的温度范围内氮氧化物的转化率接近100%;实施例6所用酸溶液H⁺浓度为0.003mol/L,制备得到的催化剂在400-550℃的氮氧化物转化率为78-93%,高温活性降低;实施例7所用酸溶液H⁺浓度为0.6mol/L,制备得到的催化剂在250-550℃温度区间内氮氧化物转化率为90-93%,高温活性略有降低;实施例8所用铵盐溶液NH₄⁺浓度为0.003mol/L,制备得到的催化剂在500-550℃的温度范围内氮氧化物转化率为90-93%,高温活性略有降低;实施例9所用铵盐溶液NH₄⁺浓度为0.25mol/L,制备得到的催化剂的催化活性较高。

[0096] 比较对比例1与实施例1可知,对比例1提供的催化剂仅使用酸溶液对Cu-SSZ-13分子筛进行浸泡处理,仅进行酸浸处理的催化剂在250-450℃的温度范围内保持较高的催化活性;当温度超过450℃,对比例1提供的催化剂催化还原氮氧化物的转化率下降,当温度为550℃时,氮氧化物的转化率降至85%,远低于实施例1提供的催化剂在550℃时97%的氮氧化物转化率,高温活性不佳。

[0097] 比较对比例2与实施例1可知,仅使用铵盐溶液对Cu-SSZ-13分子筛进行浸取,所得催化剂仅在250-350℃的温度区间内具有较高的催化还原氮氧化物的活性;当温度超过350℃时,氮氧化物的转化率持续降低,高温活性较差。

[0098] 比较对比例3与实施例1可知,由于原位合成法制备得到的Cu-SSZ-13分子筛中含有大量的铜离子及铜氧化物,焙烧过程中积累的铜氧化物颗粒变大会破坏催化剂的骨架结构,从而使结晶度下降,所得催化剂仅在250-350℃的温度区间内具有较高的催化还原氮氧化物的活性;当温度超过350℃时,氮氧化物的转化率持续降低,高温活性较差。

[0099] 对本发明实施例1-9以及对比例1-3制备得到的催化剂进行老化处理,750℃下水热老化16h,取老化后的颗粒状样品50mg用于NH₃-SCR反应,其中反应混合气的组成为:[NO] = [NH₃] = 500ppm, [O₂] = 5Vol%, [H₂O] = 5Vol%, N₂作为平衡气。反应混合气的总流量为500mL/min,空速为400000h⁻¹,反应温度为150-550℃,反应混合气中氮氧化物在不同温度下的转化率如表2所示。

[0100] 表2

[0101]

	150℃	200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃	550℃
实施例1	13%	82%	99%	99%	99%	98%	96%	90%	84%
实施例2	8%	46%	93%	96%	95%	93%	92%	89%	82%
实施例3	6%	40%	88%	93%	92%	90%	89%	87%	83%
实施例4	1.4%	8.9%	41%	65%	73%	81%	83%	83%	82%
实施例5	3.8%	22%	69%	85%	86%	85%	84%	83%	81%
实施例6	10%	79%	98%	98%	95%	91%	84%	72%	53%
实施例7	3%	49%	53%	52%	53%	53%	42%	35%	31%
实施例8	4%	50%	90%	91%	92%	92%	87%	80%	68%
实施例9	1.2%	9%	40%	63%	70%	75%	78%	78%	70%
对比例1	0%	0.9%	0.9%	4.5%	5.5%	4.8%	3.8%	3.7%	2.9%

对比例2	0%	0.3%	1.2%	6.2%	7.9%	2.9%	2.5%	2.8%	1.9%
对比例3	0%	0.9%	1.2%	3.2%	4.3%	3.8%	3.5%	2.8%	1.9%

[0102] 实施例1-5制备得到的催化剂经过750℃水热老化16h,在300-550℃的温度范围内,氮氧化物的转化率在80%左右,水热稳定性较高。比较实施例6-9与实施例1可知,酸溶液中H⁺浓度和铵盐溶液中NH₄⁺浓度对催化剂的老化性能具有重要影响。若酸溶液浓度过低,制备得到的催化剂在进行老化处理后高温活性下降,实施例6所用酸溶液H⁺浓度为0.003mol/L,制备得到的催化剂在450-550℃的氮氧化物转化率为53-84%,高温活性有所降低。若酸溶液浓度过高,制备得到的催化剂在进行老化处理后在整个温度区间内活性下降,实施例7所用酸溶液H⁺浓度为0.6mol/L,制备得到的催化剂在150-550℃温度区间内氮氧化物最大转化率仅为53%。若铵盐溶液浓度太低,制备得到的催化剂在进行老化处理后高温活性下降,实施例8所用铵盐溶液NH₄⁺浓度为0.003mol/L,制备得到的催化剂在450-550℃的氮氧化物转化率为68-87%,高温活性有所降低。若铵盐溶液浓度太高,制备得到的催化剂在进行老化处理后在整个温度区间内活性下降,实施例9所用铵盐溶液NH₄⁺浓度为0.25mol/L,制备得到的催化剂在150-550℃温度区间内最大转化率仅为78%。

[0103] 对比例1-3提供的催化剂在经过750℃老化16h后,基本失去了催化还原氮氧化物的能力,水热稳定性较差。

[0104] 对本发明实施例1-9以及对比例1-3制备得到的催化剂进行老化处理,800℃下水热老化5h,取老化后的颗粒状样品50mg用于NH₃-SCR反应,其中反应混合气的组成为:[NO]=[NH₃]=500ppm,[O₂]=5Vol%, [H₂O]=5Vol%, N₂作为平衡气。反应混合气的总流量为500mL/min,空速为400000h⁻¹,反应温度为150-550℃,反应混合气中氮氧化物在不同温度下的转化率如表3所示。

[0105] 表3

	150℃	200℃	250℃	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃	550℃
实施例 1	11%	61%	95%	96%	95%	94%	92%	87%	79%
实施例 2	7.4%	43%	82%	89%	88%	86%	85%	83%	78%
[0106] 实施例 3	4.7%	34%	73%	83%	83%	82%	81%	79%	75%
实施例 4	1.3%	5.0%	17%	34%	42%	49%	55%	57%	59%
实施例 5	5.6%	21%	56%	73%	78%	79%	80%	79%	77%
实施例 6	3.7%	34%	81%	80%	80%	78	71%	59%	41%
实施例 7	2.1%	3.5%	3.2%	5.7%	12%	16%	10%	6.5%	1.2%
实施例 8	0%	0%	0%	0.6%	0.5%	0%	0%	1.2%	0%
[0107] 实施例 9	1.0%	2.8%	17%	24%	56%	54%	55%	55%	54%
对比例 1	0%	0%	0%	0.2%	0%	0%	1.2%	0%	0%
对比例 2	0%	0%	0.4%	0.9%	0%	0%	0%	0%	0%
对比例 3	0%	0%	1.8%	0%	0%	0%	1.3%	0%	0%

[0108] 实施例1-3制备得到的催化剂经过800℃水热老化5h,在250-550℃的温度范围内,氮氧化物的转化率在80%左右,水热稳定性较高。比较实施例6-9与实施例1可知,若酸溶液H⁺浓度过低,制备得到的催化剂在进行水热老化处理后高温活性降低,实施例6所用酸溶液中的H⁺浓度为0.003mol/L,制备得到的催化剂在400-550℃的氮氧化物的转化率为41-78%。若酸溶液中的H⁺浓度过高,制备得到的催化剂在进行水热老化处理后在整个温度区间范围基本失去了催化氮氧化物的能力,实施例7所用H⁺浓度为0.6mol/L,制备得到的催化

剂基本失去了催化氮氧化物的能力。铵盐溶液浓度过低或过高都会使催化剂失去催化氮氧化物的能力,实施例5所用铵盐溶液中 NH_4^+ 离子浓度为 0.1mol/L ,制备得到的催化剂仅在 $350\text{--}550^\circ\text{C}$ 温度范围内氮氧化物具有接近 80% 转化率,高温活性降低,仅具有一定的水热稳定性。实施例4所用铵盐溶液中 NH_4^+ 离子浓度为 0.2mol/L ,制备得到的催化剂在 $150\text{--}550^\circ\text{C}$ 催化还原氮氧化物时,氮氧化物的转化率为 1.3% – 59% 转化率,高温活性降低,水热稳定性较差。实施例8–9的铵盐溶液中 NH_4^+ 浓度分别为 0.003mol/L 和 0.25mol/L ,制备得到的催化剂失去了催化氮氧化物的能力。

[0109] 对比例1–3提供的催化剂在经过 800°C 老化5h后,基本失去了催化还原氮氧化物的能力,水热稳定性较差。

[0110] 综上,本发明首先使用酸溶液作为处理剂,提高了原位合成法制备得到的Cu-SSZ-13分子筛的结晶度,降低分子筛中 CuO_x 的同时暴露出更多的活性铜离子,这提高了催化剂的稳定性与高温活性;再使用铵盐溶液作为处理剂,对第一次处理后的Cu-SSZ-13催化剂进行第二次后处理,在保持分子筛高结晶度的同时,有效地降低铜铝比,而铜铝比的降低有效提高了催化剂的水热稳定性,使催化剂在 550°C 时 NO_x 的转化率仍能高达 97% ;本发明制备得到的催化剂不仅具有高温活性,由于铵盐溶液的处理降低了催化剂的铜铝比,提高了催化剂的水热稳定性,该催化剂在经过 750°C 老化16h后,在 $250\text{--}550^\circ\text{C}$ 温度范围内对 NO_x 仍然具有高于 80% 的转化率,在 800°C 老化5h后,在 $250\text{--}550^\circ\text{C}$ 温度范围内对 NO_x 仍然具有高于 80% 的转化率,适合应用于柴油车尾气的净化。

[0111] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

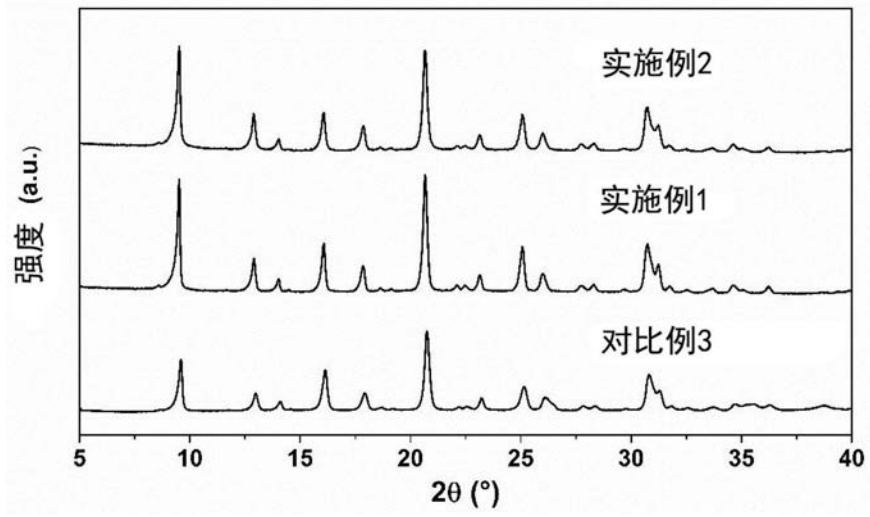


图1