



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109384246 B

(45) 授权公告日 2021.06.25

(21) 申请号 201710681346.6

B01D 53/56 (2006.01)

(22) 申请日 2017.08.10

B01J 29/70 (2006.01)

B01J 37/34 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109384246 A

(43) 申请公布日 2019.02.26

(73) 专利权人 中触媒新材料股份有限公司

地址 116308 辽宁省大连市普湾新区松木
岛化工园区经九路

(56) 对比文件

CN 104591204 A, 2015.05.06

CN 104030499 A, 2014.09.10

CN 105540743 A, 2016.05.04

KR 101560091 B1, 2015.10.13

审查员 王倩

(72) 发明人 李进 王志光 王炳春

(74) 专利代理机构 北京格旭知识产权代理事务

所(普通合伙) 11443

代理人 雒纯丹

(51) Int. Cl.

C01B 39/04 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

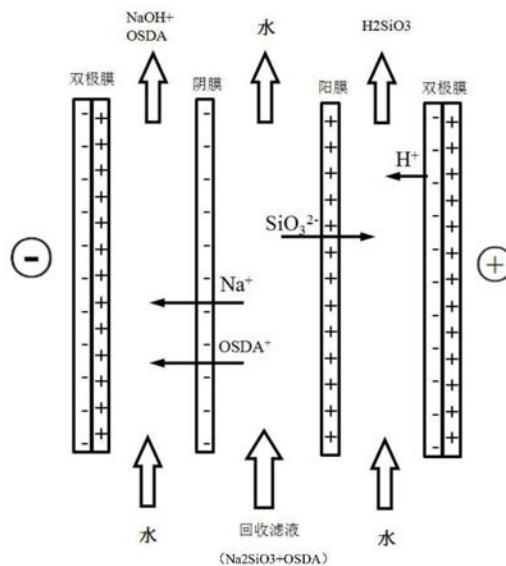
权利要求书2页 说明书13页 附图6页

(54) 发明名称

一种AEI结构分子筛及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及无机多孔材料合成领域,具体涉及一种AEI结构分子筛及其制备方法和应用。本发明提供了一种AEI结构分子筛的制备方法,其包含下述步骤:(1)将含有有机模板剂、FAU型硅铝分子筛、碱液和水的原料在水热晶化条件下反应,其中,FAU型硅铝分子筛提供硅源和铝源;(2)将步骤(1)得到的产物过滤,滤液进行电渗析电解,回收有机模板剂和硅的物种作为下一批AEI分子筛的合成原料。本发明提供的滤液回收利用的方法,有效避免无定形物质、降解物质混入下一批投料中,减少了AEI分子筛投料误差,使得到的AEI分子筛具有良好的分散性和相对高的结晶度,提高了AEI分子筛合成的总体收率。



1. 一种AEI结构分子筛的制备方法,其包含下述步骤:

(1) 将含有有机模板剂、FAU型硅铝分子筛、碱源和水的原料在水热晶化条件下反应,其中,FAU型硅铝分子筛提供硅源和铝源;

(2) 将步骤(1)得到的产物过滤,滤液进行电渗析电解,回收有机模板剂和硅的物种作为下一批AEI分子筛的合成原料;

其中,在步骤(1)中,所述碱源选自于NaOH、Na₂O、Na₂O₂和KOH中的一种或两种以上;

在步骤(1)中,所述硅源、铝源、碱源、模板剂和水的摩尔比为1.0:0.0121~0.0417:0.22~0.36:0.08~0.20:15~25;

在步骤(1)中,所述水热晶化分为两段:(1)第一段晶化温度为120~150℃;(2)第二段晶化温度为150~200℃;

在步骤(1)中,所述水热晶化分为两段:(1)第一段晶化时间为0.5~3.0天;(2)第二段晶化时间为0.5~6.0天;

其中,在步骤(1)中,所述有机模板剂为1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓;所述FAU型硅铝分子筛选自于HY沸石、USY沸石和NaY沸石中的一种;在步骤(1)中,加入额外硅源为原料,所述额外硅源选自于硅溶胶和/或水玻璃;

在步骤(2)中,所述电渗析选自于四室三膜、三室两膜或两室一膜中的一种;

所述电渗析为双极膜电渗析,所述双极膜是通过阳离子交换层、界面亲水层和阴离子交换层复合得到。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,所述水热晶化分为两段:(1)第一段晶化温度为130~150℃;(2)第二段晶化温度为160~190℃。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,所述水热晶化分为两段:(1)第一段晶化时间为0.5~2.0天;(2)第二段晶化时间为1.0~5.0天。

4. 一种AEI结构分子筛,其通过权利要求1-3任一项所述方法制备得到。

5. 根据权利要求4所述的AEI结构分子筛,其中,所述AEI结构分子筛中的二氧化硅和氧化铝的分子摩尔比为5~100。

6. 根据权利要求4所述的AEI结构分子筛,其中,所述AEI结构分子筛中的二氧化硅和氧化铝的分子摩尔比为10~80。

7. 一种NO_x选择性催化还原催化剂,其是将权利要求1-3任一项所述的方法制备得到的AEI结构分子筛或权利要求4或5所述的AEI结构分子筛与金属盐溶液进行离子交换而得到。

8. 根据权利要求7所述的NO_x选择性催化还原催化剂,其中,所述金属盐选自于铜、铁、钴、钨、镍、锌、钼、钒、锡、钛、锆、锰、铬、铈、铋、铟、钇、锆、钡、铟、铂、金或银的可溶性盐中一种或两种以上。

9. 根据权利要求8所述的NO_x选择性催化还原催化剂,其中,所述金属盐选自于铜盐或铁盐。

10. 根据权利要求8所述的NO_x选择性催化还原催化剂,其中,所述金属盐为铜盐。

11. 根据权利要求9所述的NO_x选择性催化还原催化剂,其中,所述铜盐选自于硝酸铜、氯化铜、醋酸铜和硫酸铜中一种或两种以上,所述铜盐中铜离子的浓度为0.1~1.5mol/L。

12. 一种权利要求7-11任一项所述的NO_x选择性催化还原催化剂的制备方法,其是将权利要求1-3任一项所述的方法制备得到的AEI结构分子筛或权利要求4-6中任一项所述的

AEI结构分子筛加入到金属盐溶液中,得到 NO_x 选择性催化还原催化剂。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,还包含下述步骤:将所得到的 NO_x 选择性催化还原催化剂使用粘结剂附着在多孔规整材料上。

14. 根据权利要求13所述的制备方法,其中,所述粘结剂选自于硅溶胶、水玻璃、拟薄水铝石和铝溶胶中一种或两种以上。

15. 根据权利要求13或14所述的制备方法,其中,所述多孔规整材料选自于蜂窝形、板式形和波纹形中的一种。

16. 根据权利要求13或14所述的制备方法,其中,所述多孔规整材料选自于堇青石、 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、硅酸锆或金属薄片中的一种。

17. 根据权利要求13或14所述的制备方法,其中,所述多孔规整材料为堇青石。

18. 根据权利要求15所述的制备方法,其中,所述多孔规整材料选自于堇青石、 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、硅酸锆或金属薄片中的一种。

19. 根据权利要求15所述的制备方法,其中,所述多孔规整材料为堇青石。

20. 一种权利要求7-11任一项所述的 NO_x 选择性催化还原催化剂或权利要求12-19任一项所述的方法制备得到的 NO_x 选择性催化还原催化剂的应用,其特征在于,为所述 NO_x 选择性催化还原催化剂在净化废气流中的应用。

21. 一种权利要求7-11任一项所述的 NO_x 选择性催化还原催化剂或权利要求12-19任一项所述的方法制备得到的 NO_x 选择性催化还原催化剂的应用,其特征在于,为所述 NO_x 选择性催化还原催化剂在净化汽车废气流中的应用。

22. 根据权利要求20所述的应用,所述废气流为机动车排放的废气流。

23. 根据权利要求20所述的应用,所述废气流为稀燃发动机的废气流。

24. 根据权利要求20所述的应用,所述废气流为柴油机废气流。

25. 一种废气流的净化处理方法,其将权利要求7-11任一项所述的 NO_x 选择性催化还原催化剂或权利要求12-19任一项所述的方法制备得到的 NO_x 选择性催化还原催化剂与包含 NO_x 和还原剂的废气流相接触,使 NO_x 选择性地还原成 N_2 和 H_2O 。

26. 根据权利要求25所述的净化处理方法,其中,所述废气流在与 NO_x 选择性催化还原催化剂接触之前,以 NO_x 计量为100重量%, NO_2 含量 ≤ 80 重量%。

27. 根据权利要求25所述的净化处理方法,其中,所述废气流在与 NO_x 选择性催化还原催化剂接触之前,以 NO_x 计量为100重量%, NO_2 含量为5~70重量%。

28. 根据权利要求25所述的净化处理方法,其中,所述废气流在与 NO_x 选择性催化还原催化剂接触之前,以 NO_x 计量为100重量%, NO_2 含量为10~60重量%。

29. 根据权利要求25所述的净化处理方法,其中,所述废气流在与 NO_x 选择性催化还原催化剂接触之前,以 NO_x 计量为100重量%, NO_2 含量为15~55重量%。

30. 根据权利要求25所述的净化处理方法,其中,所述废气流在与 NO_x 选择性催化还原催化剂接触之前,以 NO_x 计量为100重量%, NO_2 含量为20~50重量%。

一种AEI结构分子筛及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及无机多孔材料合成领域,具体涉及一种AEI结构分子筛及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] AEI结构分子筛具有大笼的三维孔道体系,可以通过8元环构成三维孔道结构,孔径尺寸 $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$,其笼结构与CHA分子筛类似,笼尺寸能够包含直径达到 7.3 \AA 球体。区别在以四元环连接的相邻两个双六元环结构中CHA结构的相邻双六元环在空间上呈平行结构,而AEI结构中两相邻双六元环呈镜面对称分布。这样的结构区别导致AEI结构中的八元环孔道具有较小的孔径,其催化活性更高,抗积碳性能更优。AEI硅铝分子筛和硅铝磷分子筛结构分别具体以SSZ-39和SAPO-18为代表。离子交换或负载金属活性组分的AEI分子筛催化剂,展现出独特的选择还原反应(SCR)活性,对氮氧化物(NO_x)有很好的还原处理性能,已经引起了广泛的关注。

[0003] 氮氧化物(NO_x)会引起光化学烟雾、酸雨和温室效应等一系列环境问题,已严重危害人类的健康,并且随着机动车数量的增加和工业的迅速发展, NO_x 排放量日益增多,必将引起生态和环境的严重恶化。因而,消除 NO_x 污染问题刻不容缓。目前, NO_x 主导控制技术是 NH_3 选择性催化还原($\text{NH}_3\text{-SCR}$),其关键是选择性能优异的催化剂,这将决定整个催化反应体系的成败。

[0004] 通常SCR催化剂通常是以沸石为载体、负载SCR活性组分制备而成的具有晶体结构的分子筛;沸石是具有相当规整的孔径大小的硅铝酸盐晶体材料,比如 β 沸石、Y沸石、X沸石、八面沸石、丝光沸石、毛沸石、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12沸石等,这些沸石可以与Cu、Fe、Mn、Ag、V、Ti、Co等金属交换,或者沸石本身含有一部分Cu、Fe等金属。但是,上述已知的金属改性的沸石催化剂在氨选择性催化还原氮氧化物的过程中只能在较窄的温度区域范围内进行氮氧化物的净化,在 200°C 以下都不具有高活性的 NO_x 净化性能,水热稳定性差,低温条件下活性较低。

[0005] 合成AEI分子筛使用有机结构导向剂(OSDA)来生产,其也被称作“模板”或者“模板剂”。通常,OSDA充当了模具,在其周围形成分子筛晶体。在晶体形成后,将OSDA从该晶体内部结构中除去,留下分子的多孔分子筛笼。

[0006] 在常规合成方法中,固体分子筛晶体从反应混合物中沉淀出来,所述反应前驱混合物硅源、铝源、碱源和有机模板剂。合成通常需要较长时间来实现期望的分子筛结晶。当分子筛结晶完成后,通常用过滤方法回收分子筛固体产物,并排放多余的滤液。该排放的滤液中包含未使用的有机模板剂(OSDA),其经常由于苛刻的反应条件而降解。

[0007] 专利CN104591204A通过AEI分子筛合成后的母液循环来增加二氧化硅和/或OSDA的收率,但母液直接循环由于母液中少量的降解物及未结晶的无定型产物无法去掉,容易引起产品质量不稳定,所以不能有效解决由于收率低引起的成本高和环境污染的问题。

发明内容

[0008] 为此,本发明提供了一种AEI结构分子筛的制备方法,其包含下述步骤:

[0009] (1) 将含有有机模板剂、FAU型硅铝分子筛、碱液和水的原料在水热晶化条件下反应,其中,FAU型硅铝分子筛提供硅源和铝源;

[0010] (2) 将步骤(1)得到的产物过滤,滤液进行电渗析电解,回收有机模板剂和硅的物种作为下一批AEI分子筛的合成原料。

[0011] 本发明提供了一种AEI结构分子筛,其通过包含下述步骤的方法制得:

[0012] (1) 将含有有机模板剂、FAU型硅铝分子筛、碱液和水的原料在水热晶化条件下反应,其中,FAU型硅铝分子筛提供硅源和铝源;

[0013] (2) 将步骤(1)得到的产物过滤,滤液进行电渗析电解,回收有机模板剂和硅的物种作为下一批AEI分子筛的合成原料。

[0014] 本发明提供了一种 NO_x 选择性催化还原催化剂,其是将AEI结构分子筛与金属盐溶液离子交换而得到。

[0015] 本发明还提供了一种 NO_x 选择性催化还原催化剂的制备方法,其是将AEI结构分子筛加入到金属盐溶液中,得到 NO_x 选择性催化还原催化剂。

[0016] 具体来说,本发明提出了如下技术方案。

[0017] 本发明一方面提供了一种AEI结构分子筛的制备方法,其包含下述步骤:

[0018] (1) 将含有有机模板剂、FAU型硅铝分子筛、碱液和水的原料在水热晶化条件下反应,其中,FAU型硅铝分子筛提供硅源和铝源;

[0019] (2) 将步骤(1)得到的产物过滤,滤液进行电渗析电解,回收有机模板剂和硅的物种作为下一批AEI分子筛的合成原料。

[0020] 优选的,对于所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,所述有机模板剂为单环或多环哌啶鎓类化合物,所述哌啶鎓化合物选自于N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓、N,N-二甲基-2,6-二甲基哌啶鎓、1,1,2,2,6,6-六甲基哌啶鎓、1,1,2,2,6,6-六甲基-4-氧代哌啶鎓、1,1,3,5-四甲基-4-氧代哌啶鎓、1-羟基-1,1,2,2,6,6-六甲基哌啶鎓、1,1-二甲基-4,4-二丙氧基哌啶鎓、3,5-二甲氧基-1,1-二甲基哌啶鎓、3,5-二羟基-1,1-二甲基哌啶鎓、4-乙基-1,1-二甲基-3,5-二氧代哌啶鎓、1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓、1-环氧丙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓、N,N-二甲基-2-(2-羟乙基)哌啶鎓和N,N-二甲基-2-乙基哌啶鎓中一种或两种以上。

[0021] 优选的,对于所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,所述FAU型硅铝分子筛选自于Y沸石和X沸石中的一种;优选的,所述Y沸石选自于HY沸石、USY沸石和NaY沸石中的一种,所述X沸石选自于NaX沸石、KX沸石和HX沸石中的一种。

[0022] 优选的,对于所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,所述水热晶化分为两段:(1)第一段晶化温度为120~150℃,优选为130~150℃;(2)第二段晶化温度为150~200℃,优选为160~190℃。

[0023] 优选的,对于所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,所述水热晶化分为两段:(1)第一段晶化时间为0.5~3.0天,优选为0.5~2.0天;(2)第二段晶化时间为0.5~6.0天,优选为1.0~5.0天。

[0024] 优选的,对于所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,加入额外硅源为原料,所述额

外硅源选自于白炭黑、大孔硅胶、粗孔硅胶、细孔硅胶、薄层层析硅胶、B型硅胶、偏硅酸钠、硅溶胶、水玻璃、烷基硅酸酯和硅藻土中一种或两种以上。

[0025] 优选的,对于所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,所述碱液选自于NaOH、Na₂O、Na₂O₂和KOH中的一种或两种以上。

[0026] 优选的,对于所述的制备方法,其中,在步骤(1)中,所述硅源、铝源、碱液、模板剂和水摩尔比为1.0:0.00833~0.1667:0.1~0.5:0.05~0.5:10~50,优选为1.0:0.0121~0.0417:0.22~0.36:0.08~0.20:15~25。

[0027] 优选的,对于所述的制备方法,其中,在步骤(2)中,所述电渗析选自于四室三膜、三室两膜或两室一膜中的一种。

[0028] 优选的,对于所述的制备方法,其中,在步骤(2)中,所述双极膜是通过阳离子交换层、界面亲水层和阴离子交换层复合得到。

[0029] 本发明提供了一种AEI结构分子筛,其是通过上述任一项所述的方法制备得到。

[0030] 优选的,对于所述的AEI结构分子筛,其中,所述AEI结构分子筛中的二氧化硅和氧化铝的分子摩尔比为5~100,优选为10~80。

[0031] 本发明提供了一种NO_x选择性催化还原催化剂,其是将AEI结构分子筛与金属盐溶液进行离子交换而得到。

[0032] 优选的,对于所述的NO_x选择性催化还原催化剂,其中,所述金属盐选自于铜、铁、钴、钨、镍、锌、钼、钒、锡、钛、锆、锰、铬、铈、铋、铊、铟、铂、金或银的可溶性盐中一种或两种以上。

[0033] 优选的,对于所述的NO_x选择性催化还原催化剂,其中,所述金属盐选自于铜盐或铁盐,优选为铜盐。

[0034] 优选的,对于所述的NO_x选择性催化还原催化剂,其中,所述铜盐选自于硝酸铜、氯化铜、醋酸铜和硫酸铜中一种或两种以上,所述铜盐中铜离子的浓度为0.1~1.5mol/L。

[0035] 本发明提供了一种选择性催化还原催化剂的制备方法,其是将AEI结构分子筛加入到金属盐溶液中,得到NO_x选择性催化还原催化剂。

[0036] 优选的,对于所述的制备方法,还包含下述步骤:将所得到的NO_x选择性催化还原催化剂使用粘结剂附着在多孔规整材料上。

[0037] 优选的,对于所述的制备方法,其中,所述粘结剂选自于硅溶胶、水玻璃、拟薄水铝石和铝溶胶中一种或两种以上。

[0038] 优选的,对于所述的制备方法,其中,所述多孔规整材料选自于蜂窝形、板式形和波纹形中的一种。

[0039] 优选的,对于所述的制备方法,其中,所述多孔规整材料选自于堇青石、 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、硅酸锆或金属薄片中的一种,优选为堇青石。

[0040] 一种选择性催化还原催化剂,其在净化废气流中的应用,优选在净化汽车废气流中的应用。

[0041] 优选的,对于所述的应用,其中,所述废气流为机动车排放的废气流,优选为稀燃发动机的废气流,更优选为柴油机废气流。

[0042] 本发明提供了一种废气流的净化处理方法,其是将选择性催化还原催化剂与包含

NO_x 和还原剂的汽车废气流相接触,使 NO_x 选择性地还原成 N_2 和 H_2O 。

[0043] 优选的,对于所述的净化处理方法,其中,所述废气流在与选择性催化还原催化剂接触之前,以 NO_x 计量为100重量%,所述 NO_2 含量 ≤ 80 重量%,优选为5~70重量%,更优选为10~60重量%,更优选为15~55重量%,更优选为20~50重量%。

[0044] 本发明所提供的选择性催化还原催化剂为氮氧化物选择性催化还原剂或脱硝催化剂。

[0045] 本发明所取得的有益效果是:本发明提供的对反应滤液中的有机模板剂和硅物种分离回收的方法,有效避免无定形物质、降解物质混入下一批投料中,减少了AEI分子筛投料误差,使得到的AEI分子筛具有良好的分散性和相对高的结晶度。相比于直接采用原始有机模板剂和FAU硅铝分子筛原料进行水热晶化得到的AEI分子筛100%的结晶度,本发明对反应后的滤液分离了有机模板剂和硅物种制备得到的AEI分子筛,其相对结晶度处于95%~105%范围内,而现有技术直接将反应后的滤液直接作为补充合成原料用于反应所得到的分子筛其相对结晶度处于56%~89%的范围内,显然,本发明得到的AEI分子筛相对结晶度都明显高于现有技术得到的AEI分子筛的相对结晶度,并且本发明提高了AEI分子筛合成的总体效率,并极大的提高了收率,本发明按二氧化硅计的总相对产率最高可达97%,远远高于现有技术中的总相对产率。

附图说明

[0046] 图1a:AEI分子筛合成后的滤液通过双极膜电解示意图;

[0047] 图1b:AEI分子筛合成后的滤液通过常规电渗析示意图;

[0048] 图2:实施例1中得到的AEI分子筛原粉的XRD图;

[0049] 图3:实施例5中得到的AEI分子筛原粉的XRD图;

[0050] 图4:对比例1中得到的AEI分子筛原粉的XRD图;

[0051] 图5:对比例3中得到的AEI分子筛原粉的XRD图;

[0052] 图6:对比例5中得到的AEI分子筛原粉的XRD图;

[0053] 图7:实施例1中得到的AEI分子筛原粉的SEM图;

[0054] 图8:实施例5中得到的AEI分子筛原粉的SEM图;

[0055] 图9:对比例1中得到的AEI分子筛原粉的SEM图;

[0056] 图10:对比例3中得到的AEI分子筛原粉的SEM图;

[0057] 图11:对比例5中得到的AEI分子筛原粉的SEM图。

具体实施方式

[0058] 术语“AEI”指的是由国际沸石协会(IZA)结构委员会认可的AEI型骨架。

[0059] 如上所述,本发明提供了一种AEI结构分子筛的制备方法,其包含下述步骤:

[0060] (1) 将含有有机模板剂、FAU型硅铝分子筛、碱液和水的原料在水热晶化条件下反应,其中,FAU型硅铝分子筛提供硅源和铝源;

[0061] (2) 将步骤(1)得到的产物过滤,滤液进行电渗析电解,回收有机模板剂和硅的物种作为下一批AEI分子筛的合成原料。

[0062] 在本发明一种优选的具体实施方式中,是将硅源、铝源、碱源、模板剂和水按摩尔

比为1.0:0.00833~0.1667:0.1~0.5:0.05~0.5:10~50进行混合,在水热晶化条件下进行反应,所述水热晶化分为两段:(1)第一段晶化温度为120~150℃,晶化时间为0.5~3.0天;(2)第二段晶化温度为150~200℃,晶化时间为0.5~6.0天,然后将反应所得到的产物进行过滤,滤液进行电渗析电解,回收有机模板剂和未完全反应的硅源,为下一步合成AEI分子筛提供原料。其中,所述电渗析选自于双极膜电渗析或本领域技术人员公知的电渗析。

[0063] 其中,所述滤液采用双极膜进行回收,双极膜是一种新型的离子交换复合膜,它通常由阳离子交换层(N型膜)、界面亲水层(催化层)和阴离子交换层(P型膜)复合而成,是真正意义上的反应膜。在直流电场作用下,双极膜可将水离解,在膜两侧分别得到氢离子和氢氧根离子。利用这一特点,将双极膜与其它阴阳离子交换膜组合成的双极膜电渗析系统,能够在不引入新组分的情况下将水溶液中的盐转化为对应的酸和碱,这种方法称为双极膜电渗析法。

[0064] 本发明选取ABS塑料制成解槽,槽内若干等分后,在电解槽内分别安装DSA阳极电极,石墨阴极电极。在电解槽阳极和阴极之间,设置有预先制备备用的阴离子交换膜、阳离子交换膜和双极膜。

[0065] 在本发明优选的一种具体实施方式中,所述硅源是以 SiO_2 计,所述铝源以 Al_2O_3 计,所述碱液以 Na_2O 计,所述有机模板剂以OSDA计。

[0066] 在本发明的一种实施方式中,本发明提供了一种 NO_x 选择性催化还原催化剂,其是将AEI结构分子筛与金属盐溶液进行离子交换而得到。

[0067] 在本发明一种优选的具体实施方式中,其是将AEI结构分子筛与可溶性金属盐溶液进行离子交换而得到,所述金属盐溶液优选为铜盐或铁盐,更优选为铜盐,所述铜盐所述铜盐选自于硝酸铜、氯化铜、醋酸铜和硫酸铜中一种或两种以上,所述铜盐中铜离子的浓度为0.1~1.5mol/L。

[0068] 在本发明一种更优选的实施方式中,将AEI结构分子筛与铜盐进行离子交换之后,得到铜改性的AEI结构分子筛,然后使用粘结剂将铜改性的AEI结构分子筛附着在多孔规整材料上,带有催化剂的多孔规整材料安置在尾气处理器中形成机动车尾气处理器进行废气流的处理。

[0069] 所述粘结剂选自于硅溶胶、水玻璃、拟薄水铝石和铝溶胶中一种或两种以上。

[0070] 所述多孔规整材料选自于蜂窝形、板式形或波纹形材料,所述材质选自堇青石、 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、硅酸锆或金属薄片;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。

[0071] 在一种具体的实施方式中,本发明提供了一种废气流的净化处理方法,其是将包含 NO_x 和还原剂的废气流与SCR催化剂组合物相接触,将所述 NO_x 至少一部分选择性地还原成 N_2 和 H_2O 。

[0072] 所述含氮还原剂选自于氨、肼或任何合适的氨前体,所述任何合适的氨前体选自于尿素、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵或甲酸铵中的一种或两种以上。

[0073] 在本发明一种优选的具体实施方式中,本发明所示的催化剂显示在宽得多的温度窗口中获得 NO_x 转化率。提高转化率的温度范围约150~650℃,优选200~650℃,更优选200~550℃,在这些温度范围内,暴露于还原气氛之后,甚至暴露于还原气氛和高温(例如高达850℃)之后的转化效率可以是大于55%至100%,更优选大于90%的转化效率,甚至更优选

大于95%的转化效率。

[0074] 本发明的“相对产率”表示混入到期望的产物中的反应物(或其衍生物)的量占在该化学方法中引入的反应物总量的比例,反应物的相对产率可以用下述公式来计算:(相对产率) $_R = (R_p) / (R_T)$,其中R是反应物, R_p 是混入到期望的产物中的反应物R(或其衍生物)的总重量, R_T 是在该化学方法中引入的反应物R的总重量。术语“总的相对产率”表示用于化学方法的整体相对产率。“按二氧化硅计的总相对产率”表示混入到一个或多个顺序批量生产的沸石总量中的二氧化硅的总量相对于总体上引入该方法中的二氧化硅的总量。“按模板剂计的总相对产率”表示一个或多个顺序批量的构成沸石骨架中直接使用的有机模板剂的量相对于总体上引入该方法中的二氧化硅的量。

[0075] 下面对本实施例所用的原料及设备的生产厂家,以及产品分析使用的设备和分析方法进行说明如下,其中所述的化学物质没有标明的均为常规试剂的化学纯级别。其中,实施例所用到的原料的信息及实验设备的信息如表1和表2所示。

[0076] 表1本发明所用到的原料的信息

名称	纯度	生产厂家
HY沸石	100%	山东多友科技有限公司
NaOH颗粒	96%	天津市大陆化学试剂厂
USY沸石	100%	巴斯夫公司
X沸石	100%	天津南化催化剂有限公司
NaY沸石	100%	山东多友科技有限公司

[0078] 表2本发明所用的实验设备的信息

设备	型号	厂家
扫描电镜	TM3030	Hitachi
ICP分析仪	ICPE-9000	日本岛津
X射线衍射仪	X' PertPRO	荷兰帕纳科公司

[0080] 实施例1 AEI型沸石分子筛的制备

[0081] (1) 将定量的二氧化硅和氧化铝的摩尔硅铝比(SAR)为28.7的脱铝酸盐的USY沸石加入到有机模板剂N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓水溶液(浓度:20wt%)中,充分搅拌,再加入NaOH颗粒(纯度:96wt%),补充加入去离子水充分搅拌,所得混合浆液在室温下于密封容器内连续搅拌2小时,直至所有原料混合均匀,有以下摩尔组成的混合溶胶摩尔比为:

[0082] $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{OSDA}:\text{H}_2\text{O}=0.22:1.0:0.03484:0.20:25.0$;将所得固体混合物移至2000ml水热晶化釜中,并在60rpm速度下搅拌,升温到140℃晶化24小时,然后继续升温到170℃晶化60小时;

[0083] (2) 待晶化完全后,产物迅速冷却,经过抽滤分离、洗涤得到滤液和固体物质,将回收的滤液经过双极膜电渗析的方法(如图1a所示)将有机模板剂和硅酸盐分离,得到有机模板剂碱性溶液(记为SDK-1)以及硅酸溶液(记为SAA-1)作为原料参与下一批AEI分子筛的合成;

[0084] 固体物质120℃下烘干12小时和540℃下焙烧4个小时,并且通过XRD确认为AEI型分子筛,即AEI分子筛原粉;该AEI分子筛显示它的SAR是11.2,记为A,分子筛合成前驱物溶胶的配比、合成条件、相对结晶度和收率参数如表3和4所示。

[0085] 实施例2 AEI型沸石分子筛的制备

[0086] (1) 将定量的HY沸石(硅铝比SAR为5.3)、水玻璃(Na_2O :7.44wt%, SiO_2 :27.40wt%) 和实施例1中得到的SAA-1溶液混合,向该混合物中,顺序添加实施例1中得到的SDK-1溶液、定量N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓水溶液(浓度:20wt%)、去离子水和NaOH颗粒(纯度:96wt%),该反应混合物然后在室温下于密封容器内200rpm速度连续搅拌2小时,直至所有原料混合均匀,有以下摩尔组成的混合溶胶摩尔比为:

[0087] $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{OSDA}:\text{H}_2\text{O}=0.24:1.0:0.03226:0.15:25.0$;将所得固体混合物移至2000ml水热晶化釜中,并在60rpm速度下搅拌,升温到135℃晶化36小时,然后继续升温到180℃晶化48小时;

[0088] (2) 待晶化完全后,产物迅速冷却,经过抽滤分离、洗涤得到滤液和固体物质,收集该产物的滤液,同样以双极膜电渗析的方式(如图1a所示)分离有机模板剂碱性溶液(记为SDK-2)和原硅酸的溶液(SAA-2),作为原料参与下一批AEI分子筛的合成。

[0089] 固体物质120℃下烘干12小时和540℃下焙烧4个小时,并且通过XRD确认为AEI型分子筛,即AEI分子筛原粉;该AEI分子筛显示它的SAR是15.6,记为B,分子筛合成前驱物溶胶的配比、合成条件、相对结晶度和收率参数如表3和4所示。

[0090] 实施例3 AEI型沸石分子筛的制备

[0091] (1) 将定量的二氧化硅和氧化铝的摩尔硅铝比(SAR)为20.6的脱铝酸盐的USY沸石、水玻璃(Na_2O :7.44wt%, SiO_2 :27.40wt%) 和实施例2中得到的SAA-2溶液混合。向该混合物中,顺序添加实施例2中得到的SDK-2溶液、定量N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓水溶液(浓度:20wt%)、去离子水和NaOH颗粒(纯度:96wt%),该反应混合物然后在室温下密闭容器中200rpm速度下搅拌,直至所有原料混合均匀,有以下摩尔组成的混合溶胶摩尔比为:

[0092] $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{OSDA}:\text{H}_2\text{O}=0.26:1.0:0.02475:0.15:25.0$;将所得固体混合物移至2000ml水热晶化釜中,并在60rpm速度下搅拌,升温到130℃晶化48小时,然后继续升温到185℃晶化60小时;

[0093] (2) 待晶化完全后,产物迅速冷却,经过抽滤分离、洗涤得到滤液和固体物质,收集该产物的滤液,同样以双极膜电渗析的方式(如图1a所示)分离有机模板剂碱性溶液(记为SDK-3)和原硅酸的溶液(SAA-3),作为原料参与下一批AEI分子筛的合成;

[0094] 固体物质120℃下烘干12小时和540℃下焙烧4个小时,并且通过XRD确认为AEI型分子筛,即AEI分子筛原粉;该AEI分子筛显示它的SAR是29.7,记为C,分子筛合成前驱物溶胶的配比、合成条件、相对结晶度和收率参数如表3和4所示。

[0095] 实施例4 AEI型沸石分子筛的制备

[0096] (1) 将定量的二氧化硅和氧化铝的摩尔硅铝比(SAR)为2.74的X沸石、水玻璃(Na_2O :7.44wt%, SiO_2 :27.40wt%) 和实施例3中得到的SAA-3溶液混合,向该混合物中,顺序添加实施例3中得到的SDK-3溶液、定量N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓水溶液(浓度:20wt%)、去离子水和NaOH颗粒(纯度:96wt%),该反应混合物然后在室温下密闭容器中200rpm速度下搅拌,直至所有原料混合均匀,有以下摩尔组成的混合溶胶摩尔比为:

[0097] $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{OSDA}:\text{H}_2\text{O}=0.28:1.0:0.02045:0.15:25.0$;所得固体混合物移至2000ml水热晶化釜中,并在60rpm速度下搅拌,升温到150℃晶化12小时,然后继续升温到170℃晶化72小时;

[0098] (2) 待晶化完全后,产物迅速冷却,经过抽滤分离、洗涤得到滤液和固体物质,收集该产物的滤液,同样以双极膜电渗析的方式(如图1a所示)分离有机模板剂碱性溶液(记为SDK-4)和原硅酸的溶液(SAA-4),作为原料参与下一批AEI分子筛的合成;

[0099] 固体物质120℃下烘干12小时和540℃下焙烧4个小时,并且通过XRD确认为AEI型分子筛,即AEI分子筛原粉;该AEI分子筛显示它的SAR是39.6,记为D,分子筛合成前驱物溶胶的配比、合成条件、相对结晶度和收率参数如表3和4所示。

[0100] 实施例5 AEI型沸石分子筛的制备

[0101] (1) 将定量的二氧化硅和氧化铝的摩尔硅铝比(SAR)为28.7的脱铝酸盐的USY沸石、水玻璃($\text{Na}_2\text{O}:7.44\text{wt}\%$, $\text{SiO}_2:27.40\text{wt}\%$)和实施例4中得到的SAA-4溶液混合,向该混合物中,顺序添加实施例4中得到的SDK-4溶液、定量N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓水溶液(浓度:20wt%)、去离子水和NaOH颗粒(纯度:96wt%),该反应混合物然后在室温下密闭容器中200rpm速度下搅拌,直至所有原料混合均匀,有以下摩尔组成的混合溶胶摩尔比为:

[0102] $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{OSDA}:\text{H}_2\text{O}=0.36:1.0:0.01214:0.08:25.0$;将所得固体混合物移至2000ml水热晶化釜中,并在60rpm速度下搅拌,升温到140℃晶化24小时,然后继续升温到170℃晶化60小时;

[0103] (2) 待晶化完全后,产物迅速冷却,经过抽滤分离、洗涤得到滤液和固体物质,收集该产物的滤液,同样以双极膜电渗析的方式(如图1a所示)分离有机模板剂碱性溶液(记为SDK-5)和原硅酸的溶液(SAA-5),作为原料参与下一批AEI分子筛的合成;

[0104] 固体物质120℃下烘干12小时和540℃下焙烧4个小时,并且通过XRD确认为AEI型分子筛,即AEI分子筛原粉;该AEI分子筛显示它的SAR是79.1,记为E,分子筛合成前驱物溶胶的配比、合成条件和收率参数如表3和4所示。

[0105] 实施例6 AEI型沸石分子筛的制备

[0106] (1) 将定量的二氧化硅和氧化铝的摩尔硅铝比(SAR)为28.7的脱铝酸盐的USY沸石、硅溶胶($\text{SiO}_2:30.0\text{wt}\%$)加入到有机模板剂1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓水溶液(浓度:20wt%)中,充分搅拌,再加入NaOH颗粒(纯度:96wt%),补充加入去离子水充分搅拌,所得混合浆液在室温下于密封容器内连续搅拌2小时,直至所有原料混合均匀,有以下摩尔组成的混合溶胶摩尔比为:

[0107] $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{OSDA}:\text{H}_2\text{O}=0.29:1.0:0.01451:0.12:15.0$;将所得固体混合物移至2000ml水热晶化釜中,并在60rpm速度下搅拌,升温到135℃晶化24小时,然后继续升温到180℃晶化48小时;

[0108] (2) 待晶化完全后,产物迅速冷却,经过抽滤分离、洗涤得到滤液和固体物质,将回收的滤液经过电渗析的方法将有机模板剂和硅无定形物质分离,得到有机模板剂碱性溶液(记为SDL-1)以及硅酸溶液(SAB-1);

[0109] 固体物质110℃下烘干24小时和540℃下焙烧4个小时,并且通过XRD确认为AEI型分子筛,即AEI分子筛原粉;该AEI分子筛显示它的SAR是31.2,记为F,分子筛合成前驱物溶胶的配比、合成条件、相对结晶度和收率参数如表3和4所示。

[0110] 实施例7 AEI型沸石分子筛的制备

[0111] (1) 将定量的二氧化硅和氧化铝的摩尔硅铝比(SAR)为13.3的脱铝酸盐的USY沸石、硅溶胶($\text{SiO}_2:30.0\text{wt}\%$)和实施例6中得到的SAB-1溶液混合,向该混合物中,顺序添加

实施例6中得到的SDL-1溶液、定量1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓水溶液(浓度:20wt%)、去离子水和NaOH颗粒(纯度:96wt%),该反应混合物然后在室温下密闭容器中200rpm速度下搅拌,直至所有原料混合均匀,有以下摩尔组成的混合溶胶摩尔比为:

[0112] $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{OSDA}:\text{H}_2\text{O}=0.35:1.0:0.0126:0.08:15.0$;将所得固体混合物移至2000ml水热晶化釜中,并在60rpm速度下搅拌,升温到135℃晶化48小时,然后继续升温到190℃晶化36小时;

[0113] (2)待晶化完全后,产物迅速冷却,经过抽滤分离、洗涤得到滤液和固体物质,收集该产物的滤液,常规电渗析的方式(如图1b所示)分离有机模板剂碱性溶液(记为SDL-2)和原硅酸的溶液(SAB-2),作为原料参与下一批AEI分子筛的合成;

[0114] 固体物质110℃下烘干24小时和540℃下焙烧4个小时,并且通过XRD确认为AEI型分子筛,即AEI分子筛原粉;该AEI分子筛显示它的SAR是41.8,记为G,分子筛合成前驱物溶胶的配比、合成条件、相对结晶度和收率参数如表3和4所示。

[0115] 实施例8 AEI型沸石分子筛的制备

[0116] (1)将定量的二氧化硅和氧化铝的摩尔硅铝比(SAR)为5.3的NaY沸石、硅溶胶(SiO_2 :30.0wt%)和实施例7中得到的SAB-2溶液混合,向该混合物中,顺序添加实施例7中得到的SDL-2溶液、定量1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓水溶液(浓度:20wt%)、去离子水和NaOH颗粒(纯度:96wt%),该反应混合物然后在室温下密闭容器中200rpm速度下搅拌,直至所有原料混合均匀,有以下摩尔组成的混合溶胶摩尔比为:

[0117] $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{OSDA}:\text{H}_2\text{O}=0.34:1.0:0.01244:0.10:15.0$;将所得固体混合物移至2000ml水热晶化釜中,并在60rpm速度下搅拌,升温到135℃晶化24小时,然后继续升温到160℃晶化120小时;

[0118] (2)待晶化完全后,产物迅速冷却,经过抽滤分离、洗涤得到滤液和固体物质,收集该产物的滤液,以常规电渗析的方式(如图1b所示)来产生有机模板剂碱性溶液(记为SDL-3)和原硅酸的溶液(SAB-3),作为原料参与下一批AEI分子筛的合成;

[0119] 固体物质110℃下烘干24小时和540℃下焙烧4个小时,并且通过XRD确认为AEI型分子筛,即AEI分子筛原粉;该AEI分子筛显示它的SAR是45.3,记为H,分子筛合成前驱物溶胶的配比、合成条件、相对结晶度和收率参数如表3和4所示。

[0120] 实施例9 AEI型沸石分子筛的制备

[0121] (1)将定量的HY沸石(硅铝比为5.3,提供铝源和部分硅源)、硅溶胶(SiO_2 :30.0wt%)和实施例8中得到的SAB-3溶液混合,向该混合物中,顺序添加实施例8中得到的SDL-3溶液、定量1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓水溶液(浓度:20wt%)、去离子水和NaOH颗粒(纯度:96wt%),该反应混合物然后在室温下密闭容器中200rpm速度下搅拌,直至所有原料混合均匀,有以下摩尔组成的混合溶胶摩尔比为:

[0122] $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{OSDA}:\text{H}_2\text{O}=0.28:1.0:0.02227:0.12:15.0$;

[0123] 将所得固体混合物移至2000ml水热晶化釜中,并在60rpm速度下搅拌,升温到140℃晶化24小时,然后继续升温到180℃晶化72小时;

[0124] (2)待晶化完全后,产物迅速冷却,经过抽滤分离、洗涤得到滤液和固体物质,收集该产物的滤液,以常规电渗析的方式(如图1b所示)分离有机模板剂碱性溶液(记为SDL-4)和原硅酸的溶液(SAB-4),作为原料参与下一批AEI分子筛的合成;

[0125] 固体物质110℃下烘干24小时和540℃下焙烧4个小时,并且通过XRD确认为AEI型分子筛,即AEI分子筛原粉;该AEI分子筛显示它的SAR是36.6,记为I,分子筛合成前驱物溶胶的配比、合成条件、相对结晶度和收率参数如表3和4所示。

[0126] 实施例10 AEI型沸石分子筛的制备

[0127] (1) 将定量的二氧化硅和氧化铝的摩尔硅铝比(SAR)为28.7的脱铝酸盐的USY沸石和实施例9中得到的SAB-4溶液混合,向该混合物中,顺序添加实施例9中得到的SDL-4溶液、定量1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓水溶液(浓度:20wt%)、去离子水和NaOH颗粒(纯度:96wt%),该反应混合物然后在室温下密闭容器中200rpm速度下搅拌,直至所有原料混合均匀,有以下摩尔组成的混合溶胶摩尔比为:

[0128] $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{OSDA}:\text{H}_2\text{O}=0.26:1.0:0.02778:0.15:15.0$;将所得固体混合物移至2000ml水热晶化釜中,并在60rpm速度下搅拌,升温到135℃晶化24小时,然后继续升温到170℃晶化96小时;

[0129] (2) 待晶化完全后,产物迅速冷却,经过抽滤分离、洗涤得到滤液和固体物质,收集该产物的滤液,以常规电渗析的方式(如图1b所示)分离有机模板剂碱性溶液(记为SDL-5)和原硅酸的溶液(SAB-5),作为原料参与下一批AEI分子筛的合成;

[0130] 固体物质110℃下烘干24小时和540℃下焙烧4个小时,并且通过XRD确认为AEI型分子筛,即AEI分子筛原粉;该AEI分子筛显示它的SAR是33.8,记为J,分子筛合成前驱物溶胶的配比、合成条件、相对结晶度和收率参数如表3和4所示。

[0131] 表3实施例1-10中合成前驱物溶胶的配比、合成条件及产品硅铝比

[0132]

样品编号	催化剂名	碱源	硅源	铝源	模板剂	水	晶化温度/℃		晶化时间/h		产品硅铝比
		Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	OSDA	H ₂ O	第一段	第二段	第一段	第二段	
实施例1	A	0.22	1	0.03484	0.20	25	140	170	24	60	11.2
实施例2	B	0.24	1	0.03226	0.15	25	135	180	36	48	15.6
实施例3	C	0.26	1	0.02475	0.15	25	130	185	48	60	29.7
实施例4	D	0.28	1	0.02045	0.15	25	150	170	12	72	39.6
实施例5	E	0.36	1	0.01214	0.08	25	140	170	24	60	79.1
实施例6	F	0.29	1	0.01451	0.12	15	135	180	24	48	31.2
实施例7	G	0.35	1	0.01260	0.08	15	135	190	48	36	41.8
实施例8	H	0.34	1	0.01244	0.10	15	135	160	24	120	45.3
实施例9	I	0.28	1	0.02227	0.12	15	140	180	24	72	36.6
实施例10	J	0.26	1	0.02778	0.15	15	135	170	24	96	33.8

[0133] 对比例1-5AEI型沸石分子筛的制备

[0134] 按照专利CN104591204A实施例中方法使用N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓为有机模板剂在再循环母液中合成AEI沸石

[0135] 将36g二氧化硅与二氧化铝摩尔硅铝比SAR为10.7的USY沸石与1093g的水混合。对于该混合物,在搅拌下将195g的N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓模板剂和427g的硅酸钠溶液(28.8wt%的SiO₂)缓慢倾倒入上述混合物中。所形成的混合物密封反应器中,200rpm搅拌下加热到145℃,晶化反应2天后将所形成的结晶混合物转移到分液漏斗。在静态条件下,将固体沉降物和顶部的透明液体层在几个小时内分离。收集大部分的透明母液,称作第一

道母液(记为:ML-P1),回收底部浆料中的固体,并且通过XRD确认为AEI,记为VS1。

[0136] 将38g的SAR为30的脱铝酸盐的USY沸石和21g的SAR为10.7的USY沸石与1582g的ML-P1混合。向该混合物中,顺序添加45g的N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓模板剂和31g的水。在搅拌下,将34g的硅酸钠液体(28.8wt%的SiO₂)缓慢倾倒入上述混合物中。该反应混合物然后在不锈钢反应器中在200rpm搅拌下加热到约145℃。晶化反应20~35小时后,除去所形成的固体和用XRD证实为AEI沸石,记为VS2。收集该母液,并且称作第二道母液(记为:ML-P2)。

[0137] ML-P2以类似的方式来产生ML-P3,所产生的AEI沸石记为VS3,并且依次地使用ML-P3来产生ML-P4,所产生的AEI沸石记为VS4,和使用ML-P4来产生ML-P5,所产生的AEI沸石记为VS5。分子筛合成所用回收液体、相对结晶度和收率参数如表4所示。

[0138] 表4实施例1-10及对比例1-5分子筛所用回收液体和收率

[0139]

实施例	产品名称	模板剂种类	回收模板剂 碱液	回收硅酸 溶液	相对结 晶度	按模板剂的总 相对产率	按二氧化硅计的总 相对产率
实施例 1	A	N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓			100%	30%	39%
实施例 2	B	N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓	SDK-1	SAA-1	98%	34%	45%
实施例 3	C	N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓	SDK-2	SAA-2	99%	44%	53%
实施例 4	D	N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓	SDK-3	SAA-3	97%	62%	77%
实施例 5	E	N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓	SDK-4	SAA-4	96%	95%	96%
实施例 6	F	1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓			105%	31%	43%
实施例 7	G	1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓	SDL-1	SAB-1	102%	36%	47%
实施例 8	H	1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓	SDL-2	SAB-2	99%	45%	55%
实施例 9	I	1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓	SDL-3	SAB-3	98%	63%	78%
实施例 10	J	1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓	SDL-4	SAB-4	97%	94%	97%
对比例 1	VS1	N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓			89%	20%	32%
对比例 2	VS2	N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓	ML-P1		75%	22%	35%
对比例 3	VS3	N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓	ML-P2		69%	33%	46%
对比例 4	VS4	N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓	ML-P3		61%	55%	66%
对比例 5	VS5	N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓	ML-P4		56%	75%	87%

[0140] 上表结果显示,N,N-二甲基-3,5-二甲基哌啶鎓模板剂和1-乙基-1-甲基-2,2,6,6-六甲基哌啶鎓模板剂可以通过电渗析水解的方法多次回收提取有机模板剂碱液得到重复利用,另外,滤液中的硅酸盐溶液也可以用电渗析的方法进行分离回收作为AEI分子筛合成原料使用,来提高按二氧化硅计的总相对产率和按模板剂计的总相对产率。可以改变晶化前驱物凝胶组成和工艺参数来获得具有不同性能例如不同硅铝比(SAR)值的AEI分子筛晶体。

[0141] 以实施例1中得到的AEI分子筛结晶度定义为100%,即直接采用原始有机模板剂和FAU硅铝分子筛原料进行水热晶化得到的AEI分子筛结晶度为100%(没有回收有机模板剂和硅物种),相对于上述AEI分子筛100%的结晶度,计算本发明的实施例2~10和对比例1~5得到的AEI分子筛相对结晶度,计算后得到本发明的实施例中制备的AEI分子筛相对结晶度处于95%~105%范围内,对比例1~5中样品的相对结晶度处于56%~89%的范围内,显然,实施例1~10得到样品相对结晶度都明显高于对比例1~5中样品的相对结晶度。另

外,本发明实施例1~10得到的分子筛反应中按模板剂计的总相对产率处于30%~95%范围内,而对比例1~5得到的分子筛按模板剂计的总相对产率为20%~75%,也就是说最高可以达到95%远远高于对比例的总相对产率;本发明实施例1~10得到的分子筛反应中按二氧化硅计的总相对产率处于39%~97%范围内,而对比例1~5得到的分子筛按模板剂计的总相对产率为32%~87%,也就是说最高可以达到97%远远高于对比例的总相对产率;此外,从图3和图6中可以看出,对比例5得到的分子筛样品会出现杂晶峰,这说明用对比例中母液回用的方法投料稳定性差,难以得到高纯的AEI分子筛晶粒。从附图中扫描电镜SEM图可以分析出,实施例得到的AEI分子筛样品具有良好的分散性和较为规整的分子筛晶体形貌,而对比例中得到的AEI分子筛样品晶粒团聚比较明显,晶粒分散性较差。

[0142] 实施例11-23

[0143] 将实施例1-8和对比例1-5合成的10.0g AEI分子筛原粉加入到100.0g浓度为0.3mol/L的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中,搅拌均匀1小时后置入耐热容器中,并一起放入带有减压阀的干燥器内;用真空泵将干燥器内的压强抽到10Torr以下后,室温进行1小时的脱气处理,然后升温到90℃条件干燥12小时,将干燥后的样品在正常大气压强下500℃温度焙烧4小时;得到所述的铜改性AEI分子筛,根据ICP分析结果制备的催化剂中,铜(II)离子占分子筛催化剂总重量的如表5所示。

[0144] SCR催化剂测试:

[0145] 实施例1-8合成的AEI分子筛制备的10~20目A1~H1、对比例1-5合成的AEI分子筛制备10~20目VS1~VS5催化剂颗粒,装在反应器($\varnothing 25 \times 500 \times 1$)中,包含500ppm NO 、500ppm NH_3 、10体积% O_2 、5体积%蒸汽和Ar为平衡气的混合气流160mL/min,先通过预热器(设定为100℃),然后进入SCR反应器。在150~650℃的反应温度和基于 48000h^{-1} 体积气时空速下对试样进行测试。所述温度通过位于试样位置处的内热电偶监测。

[0146] 将使用过的上述实施例和对比例中各新鲜SCR催化剂进行水热耐久处理得到陈化的SCR催化剂,水热耐久处理试验的条件为:

[0147] 空间速度SV:30000/h,温度:800℃,时间:16小时,水分浓度:10%,氧浓度:10%,氮浓度:平衡。

[0148] 按照上述参数进行水热陈化处理后,继续作为SCR催化剂用于 NO_x 催化还原反应评价测试:

[0149] NO 转化率或“脱 NO_x ”活性在稳态条件下通过使用Bruker EQUINOX 55型FT-IR光谱仪测量出口处的 NO_x 、 NH_3 和 N_2O 浓度而确定。

$$[0150] \quad \text{NO}_x \text{ 转化率} \% = \frac{\text{NO}_x \text{ 入口浓度 (ppm)} - \text{NO}_x \text{ 出口浓度 (ppm)}}{\text{NO}_x \text{ 入口浓度 (ppm)}} \times 100\%$$

[0151] 采用上述SCR催化剂活性实验室评价装置,对实施例和对比例制备得到的负载Cu的SCR催化剂进行 NO_x 的选择性催化还原性能评价,结果如表5所示。表5实施例11-23中铜改性的AEI分子筛的含铜量及进行选择催化还原性能评价

[0152]

实施例	催化 剂	Cu (%)	新鲜剂 NO _x 转化率 (%)						陈化剂 NO _x 转化率 (%)					
			150℃	200℃	250℃	350℃	550℃	650℃	150℃	200℃	250℃	350℃	550℃	650℃
实施例 11	A1	2.6	43.3	69.4	93.7	99.4	98.7	88.8	40.5	64.3	89.3	98.1	95.9	75.8
实施例 12	B1	2.2	42.7	71.7	90.1	98.9	96.9	84.2	36.4	66.5	85.9	96.3	93.9	78.0
实施例 13	C1	1.9	49.5	73.0	92.6	98.8	97.1	82.9	41.1	70.8	89.0	97.6	93.6	76.5
实施例 14	D1	2.1	47.3	76.5	92.3	99.2	98.1	84.6	39.4	70.5	90.0	97.8	93.6	74.9
实施例 15	E1	2.8	41.8	70.3	92.2	98.8	96.0	82.8	36.2	67.6	90.5	97.7	94.7	76.1
实施例 16	F1	2.3	46.1	69.9	93.5	99.6	98.2	89.9	39.6	62.3	89.8	98.8	96.1	76.2
实施例 17	G1	2.4	45.0	65.5	89.5	98.7	96.5	83.7	39.3	60.3	86.8	97.2	94.3	75.7
实施例 18	H1	2.9	45.5	69.8	90.2	98.3	97.8	86.2	40.3	62.5	90.5	95.2	94.7	76.7
实施例 19	VS1	3.0%	31.4	52.5	76.8	94.4	92.3	76.3	22.6	43.5	67.5	88.9	81.7	65.2
实施例 20	VS2	2.5%	29.7	50.9	77.5	93.6	92.8	76.8	21.1	42.7	66.6	88.0	80.3	66.2
实施例 21	VS3	3.0%	27.3	48.0	76.3	92.4	91.6	73.9	23.2	44.7	66.5	86.9	79.6	68.2
实施例 22	VS4	2.4%	27.7	51.2	75.3	92.1	90.4	75.8	20.6	41.7	66.0	85.8	78.7	62.8
实施例 23	VS5	2.6%	25.8	47.8	73.7	91.0	88.4	72.1	19.6	43.0	64.7	84.2	77.8	62.0

[0153] 从上表可以看出,实施例11~18得到的Cu-AEI分子筛催化剂具有较好的低温起燃性和高温活性。在150~650℃的范围内,实施例11~18中SCR处于新鲜剂情况下,NO_x的转化率处于41.8%~99.6%的范围内,SCR处于陈化状态下,NO_x的转化率处于36.2%~98.8%范围内,说明SCR不论处于“新鲜”状态还是“陈化”状态,其活性明显优于由对比例中1~5得到催化剂VS1~VS5的催化剂试样。因此,由实施例11~18获得的结果清楚地显示出本发明的Cu-AEI分子筛催化剂材料和用其获得的催化剂具有改善的SCR催化活性,尤其是在例如柴油机车应用中处理NO_x时的冷启动条件所特有的低转化温度下。就其他SCR应用而言,本发明的Cu-AEI分子筛催化剂材料允许在更低温度下具有更高的转化率,因此允许更高的效率以及因此在相当的转化率下,允许高能量效率地处理含NO_x的废气,例如来自工业生产的废气。

[0154] 以上所述,仅是本发明实施的较佳实施例,并非对本发明做任何形式上的限制,凡在本发明的精神和原则之内所做的修改、等同替换和改进等,均需要包含在本发明的保护范围之内。

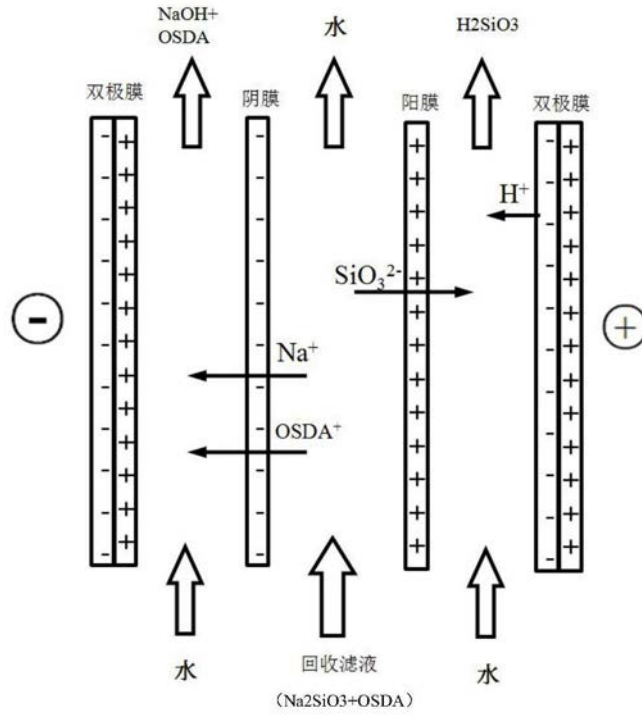


图1a

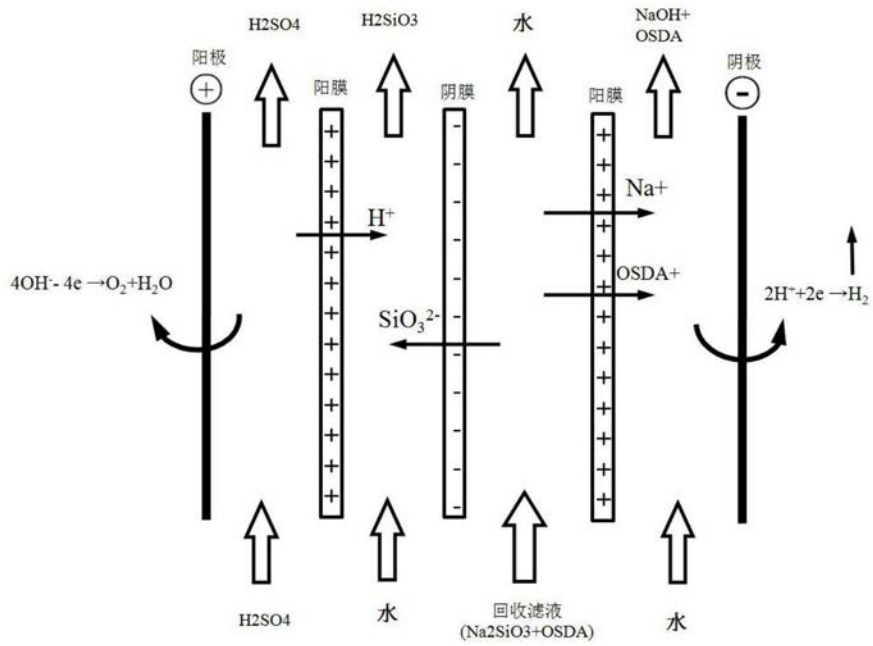


图1b

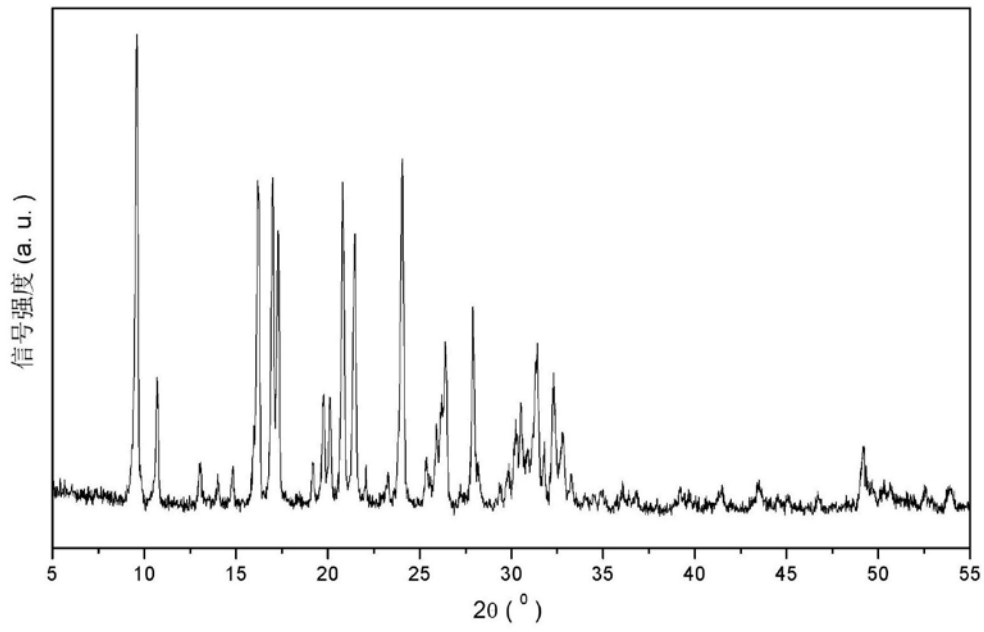


图2

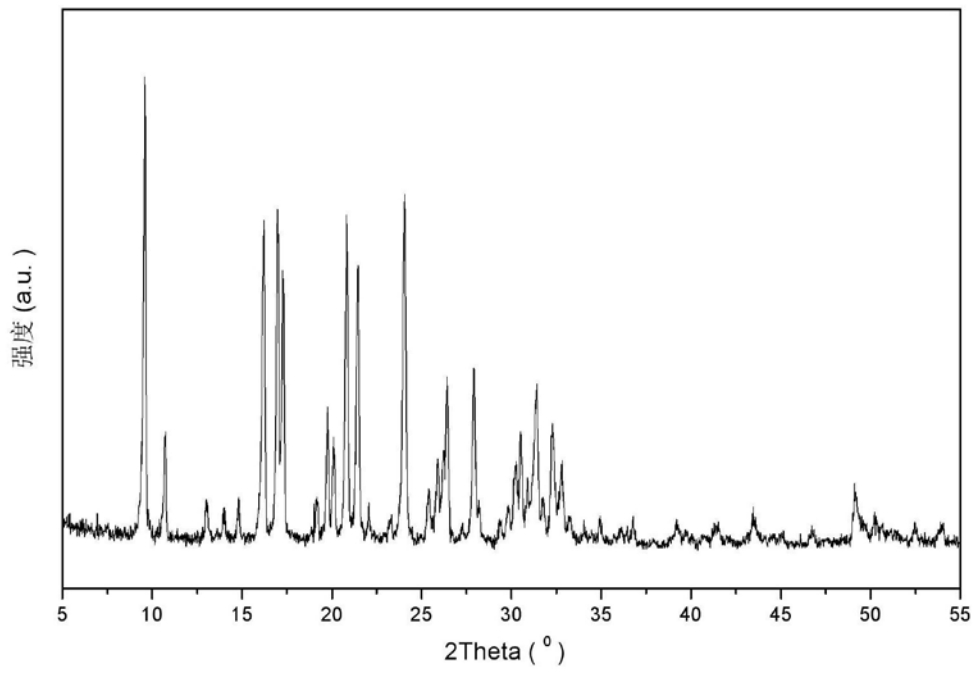


图3

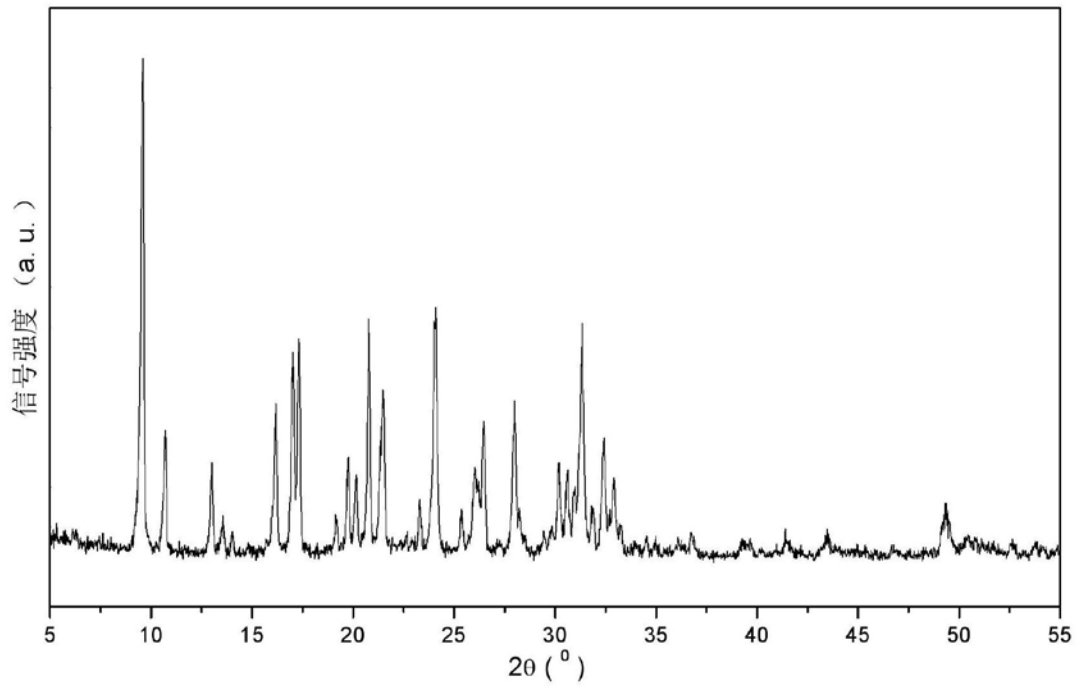


图4

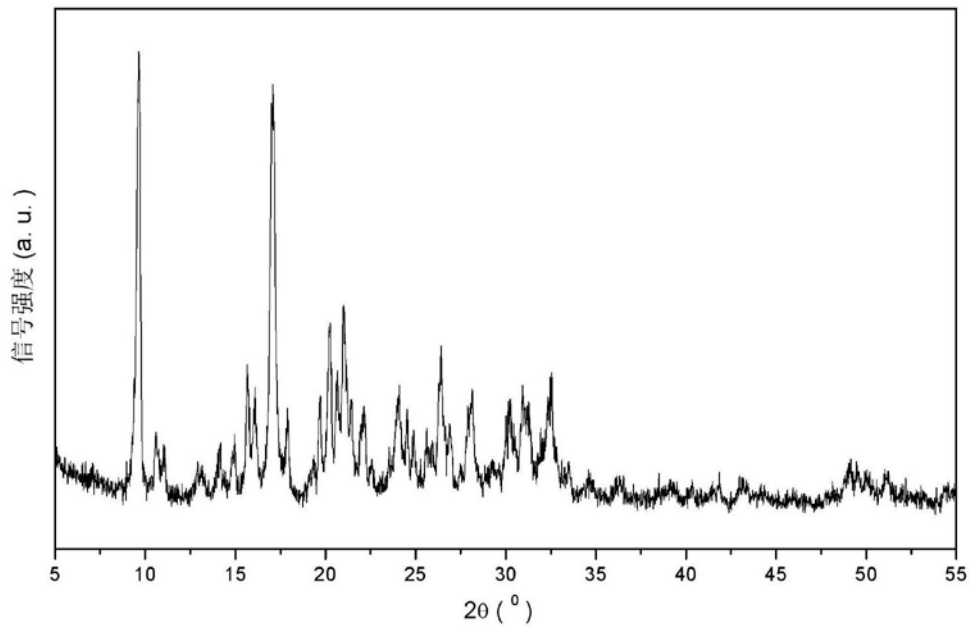


图5

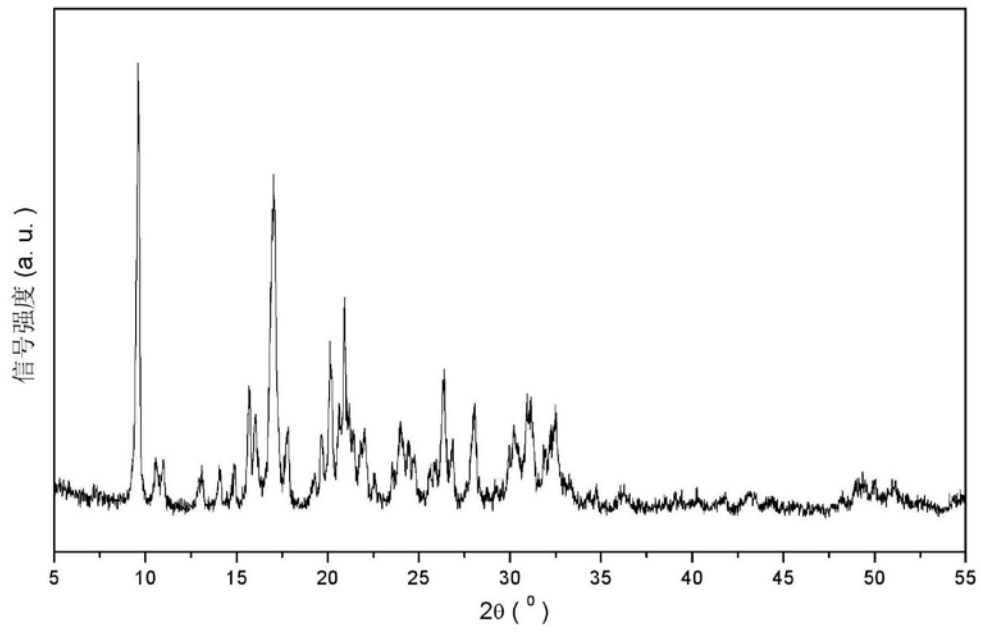


图6

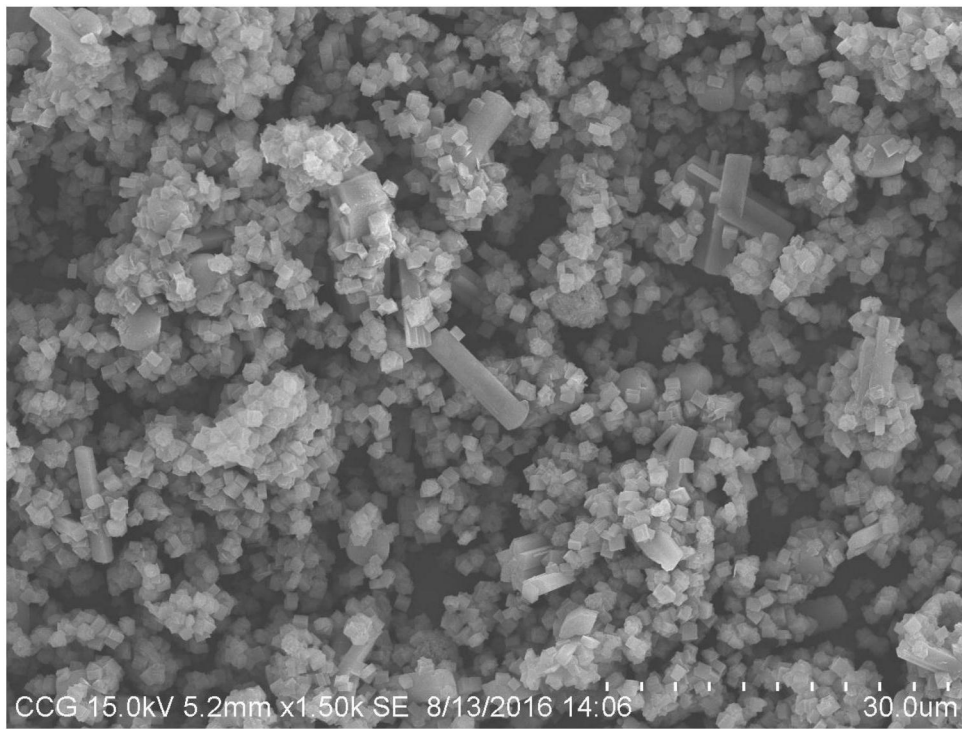


图7

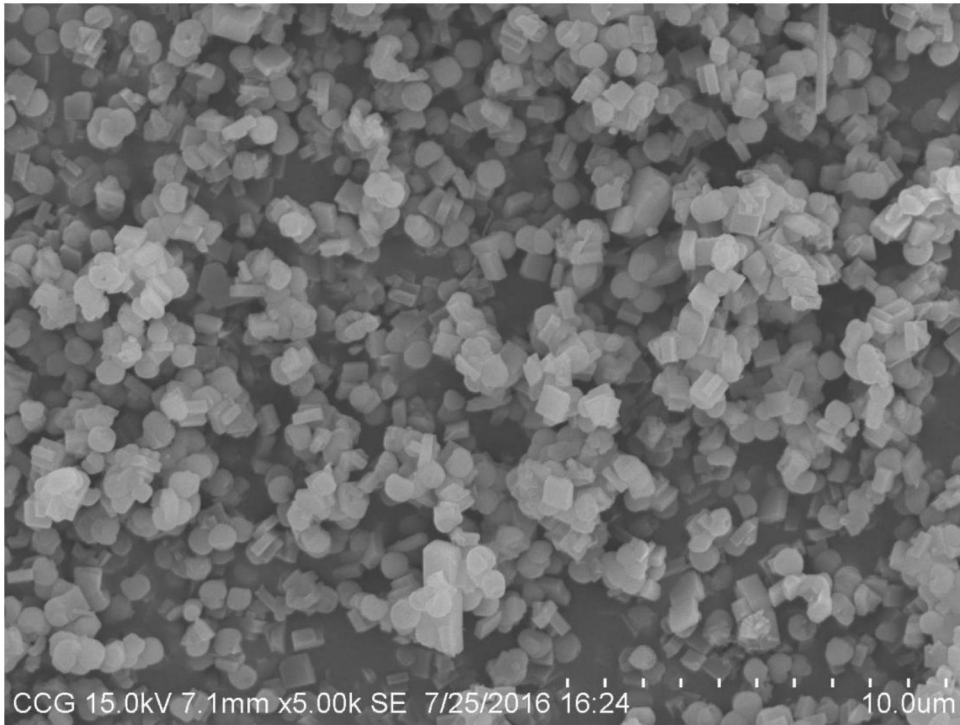


图8

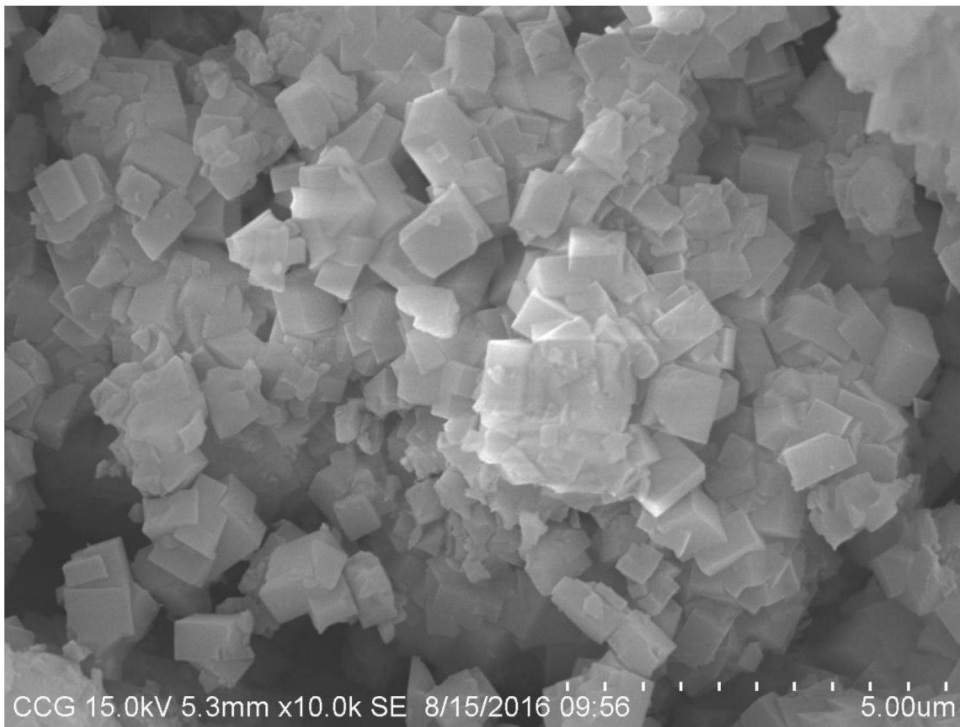


图9

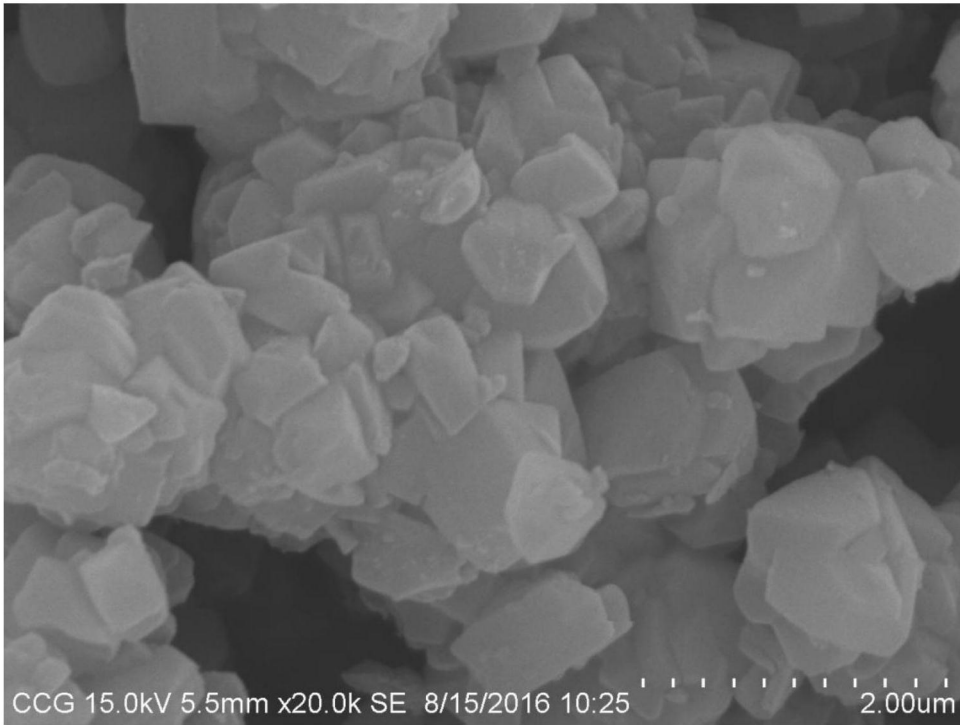


图10

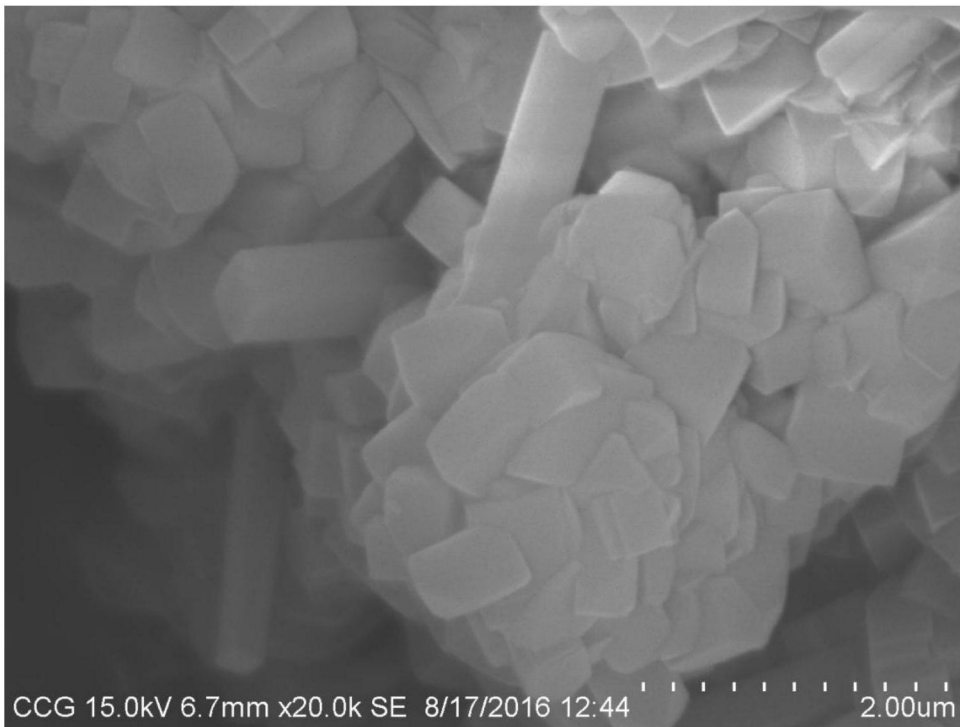


图11