



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109126862 A

(43)申请公布日 2019.01.04

(21)申请号 201810948803.8 *C01B 39/54*(2006.01)
(22)申请日 2018.08.20 *C01B 39/04*(2006.01)
(71)申请人 中国汽车技术研究中心有限公司 *B01D 53/94*(2006.01)
地址 300300 天津市东丽区先锋东路68号 *B01D 53/56*(2006.01)
申请人 中汽研(天津)汽车工程研究院有限公司
(72)发明人 李凯祥 李振国 任晓宁 邵元凯
刘双喜 高继东 吴撼明 钟祥麟
(74)专利代理机构 天津滨海科纬知识产权代理有限公司 12211
代理人 薛萌萌
(51)Int.Cl.
B01J 29/76(2006.01)
B01J 29/78(2006.01)
C01B 37/08(2006.01)

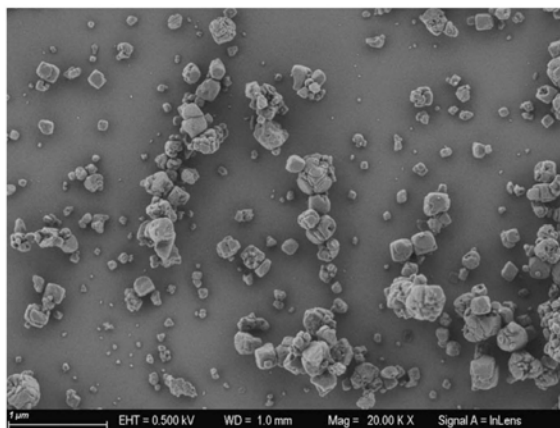
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种加快合成CHA结构分子筛的方法及其催化剂在NH₃-SCR反应中的应用

(57)摘要

本发明创造的一种加快合成CHA结构分子筛的促进剂有效缩短分子筛的合成周期,水热合成时间缩短至20-24h;且以上述CHA结构分子筛为载体,经过快速负压浸渍法制备CHA结构分子筛基SCR催化剂,分散均匀,XRD谱图中无CHA结构以外的杂峰;在自组装微型固定床反应器上采用模拟气氛进行NH₃-SCR性能评价,其操作温度窗口T₉₀(T₉₀,NO_x转化率90%时的温度)为180-475℃,N₂选择性95%以上,平均NH₃泄漏量低于10ppm。



1. 一种加快合成CHA结构分子筛的促进剂,其特征在于,该促进剂由无机化合物促进剂、有机化合物促进剂和CHA结构分子筛原粉组成,无机化合物促进剂:有机化合物促进剂摩尔比为1:0.1-25,CHA结构分子筛原粉加入量为每百毫升溶液0.01-0.5g。

2. 根据权利要求1所述的一种加快合成CHA结构分子筛的促进剂,其特征在于,无机化合物促进剂为氟化物、硝酸盐、碱金属盐或碱土金属盐中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的一种加快合成CHA结构分子筛的促进剂,其特征在于,有机化合物促进剂为四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四乙基氯化铵、三乙胺、二乙胺中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的一种加快合成CHA结构分子筛的促进剂,其特征在于,所述CHA结构分子筛原粉为SAPO-34、SSZ-13中的一种。

5. 一种使用如权利要求1-4任一所述的促进剂加快合成CHA结构分子筛的方法,其特征在于,包括以下主要步骤:

S1:将分子筛晶化液、无机化合物促进剂、有机化合物促进剂和CHA结构分子筛原粉按照比例混合形成复合溶胶-凝胶。

S2:将S1中的复合溶胶-凝胶置于反应容器中,并用水热合成法合成CHA结构分子筛载体前体;

S3:对S2中的分子筛载体前体依次进行离心、洗涤、干燥、焙烧得到CHA结构分子筛载体。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,S2中水热合成法的条件采用如下阶梯温控和程序搅拌控制,首先,180-200℃搅拌状态反应2h;其次,130-160℃静置12h;随后,130-160℃恒温条件下,每间隔2h搅拌机点动30s;

该水热合成法时间为20-24h。

7. 应用权利要求5所述方法制备所得的CHA结构分子筛制备SCR催化剂的方法,其特征在于,包括如下主要步骤:

S1:CHA结构分子筛载体分散加入到水醇混合溶液中,加入高分子分散剂,经过研磨机进行研磨制成均匀溶液;

S2:向S1均匀溶液中按比例加入带有活性组分元素的溶液及带有助剂组分元素的溶液,搅拌分散均匀;

S3:将S2溶液置于旋转蒸发瓶中,真空蒸馏溶液中的有机醇,得到半干的分子筛SCR催化剂前体,随后烘干焙烧制成催化剂。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于:CHA结构分子筛基SCR催化剂中的CHA结构分子筛基上负载有活性组分元素及助剂组分元素,该活性组分元素相对于载体的质量比不超过6%,该助剂组分元素相对于载体的质量比不超过2.5%。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,活性组分元素为铜、铁元素中的至少一种,助剂组分元素为铈、锰、铁、钼、硒、铈、镧、镨元素中的至少一种。

10. 根据权利要求7所述方法获得的CHA结构分子筛基SCR催化剂在催化净化NO_x中的应用。

一种加快合成CHA结构分子筛的方法及其催化剂在NH₃-SCR反应中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于车辆尾气氮氧化物催化还原净化(SCR, Selective Catalytic Reduction)技术领域,尤其是涉及一种CHA结构分子筛的快速制备方法以及在此基础上通过快速负压浸渍制备SCR催化剂的方法。

背景技术

[0002] 随着我国汽车工业的快速发展,机动车保有量逐年增长,截止2017年底全国机动车保有量已超过3.10亿量,其中汽车2.17亿辆。机动车的全面普及极大地改善了人们的出行,但也引发了一系列问题,特别是尾气排放污染问题。据环境保护部《中国机动车环境管理年报(2017)》,2016年全国机动车排放污染物一氧化碳(CO) 3419.3万吨,碳氢化合物(HC) 422.0万吨,氮氧化物(NO_x) 577.8万吨,颗粒物(PM) 53.4万吨。按燃料分类,全国柴油车排放的NO_x占比汽车排放总量的70%,PM则超过90%。因此,柴油车尾气已然成为我国大气污染的主要源头之一。其中,NO_x作为四种主要污染物之一,能够引发光化学烟雾、酸雨、雾霾等一系列大气污染现象,严重威胁自然环境和人类健康。解决汽车尾气NO_x污染刻不容缓,目前选择性催化还原技术(Selective Catalytic Reduction, SCR)是最有效应用最广泛的技术。通过外加还原剂的方式,在催化剂的作用下,将NO_x转化成N₂。

[0003] 国四、五阶段应用最广泛的钒系SCR催化剂,由于低温性能差、氮气选择性低以及钒二次污染等问题,在即将实施的国六排放阶段无法适用。而分子筛基SCR催化剂作为未来趋势,已经成为研究热点。CHA结构分子筛拥有高硅铝比和小孔道,常作为SCR催化剂的载体,相应的分子筛催化剂具有良好的De-NO_x性能。其中,SAPO-34、SSZ-13是车用催化剂领域最常见的CHA结构分子筛载体。通常CHA结构分子筛制备方法将硅源、铝源、模板剂、碱金属元素等依次加入制备成复合溶胶,然后置于高温晶化釜中,静置状态下进行水热合成反应,形成分子筛产物。这种方法缺乏晶体成长的诱导物,形成晶核较慢,导致整个水热合成周期较长,专利CN 106927474 A中合成CHA结构分子筛水热合成时间不少于4天;专利CN 107115888 A中CHA结构分子筛水热合成时长3-8天;专利CN 107282096 A中CHA结构分子筛水热合成时长为3-7天;专利CN 106745034 A中CHA结构分子筛水热合成时长为4-5天。另外,传统分子筛水热合成处在静置状态,譬如专利CN 106986354 A和CN 106745035 A,这样做的优点是有益于分子筛生长,缺点是分子筛粒径分布不均,部分分子筛尺寸颗粒较大,甚至出现结块现象。

[0004] 一般情况下,分子筛SCR催化剂制备方法可分为浸渍法和离子交换法,以上方法负载活性组分以后均需要干燥,介孔材料干燥过程中孔道内往往因溶液表面张力发生毛细凝聚现象,导致活性组分分布不均。为了避免该现象,本发明采用快速负压浸渍法,采用研磨处理,细化催化剂载体颗粒,选择低沸点低张力的有机物作为溶剂,利用减压蒸馏的方式得到催化剂前体。

发明内容

[0005] 一种加快合成分子筛的方法及其催化剂在NH₃-SCR反应中的应用,用于解决以下问题:1)分子筛合成周期过长;2)催化剂活性组分分布不均。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明创造采用的技术方案是:

[0007] 一种加快合成CHA结构分子筛的促进剂,该促进剂由无机化合物促进剂、有机化合物促进剂和CHA结构分子筛原粉组成,无机化合物促进剂:有机化合物促进剂摩尔比为1:0.1-25,CHA结构分子筛原粉加入量为每百毫升溶液0.01-0.5g。。

[0008] 其中,无机化合物促进剂为氟化物、硝酸盐、碱金属盐或碱土金属盐中的至少一种,氟化物可以为NH₄F、HF中的一种,硝酸盐可以为NH₄NO₃、KNO₃、NaNO₃、LiNO₃、Mg(NO₃)₂中的一种,碱金属盐可以为NaCl、Na₂SO₄、Na₃PO₄、KCl、K₂SO₄、K₃PO₄、KH₂PO₄中的一种,碱土金属盐可以为MgCl₂、MgSO₄中的一种。

[0009] 其中,有机化合物促进剂为四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四乙基氯化铵、三乙胺、二乙胺中的至少一种。

[0010] 其中,所述CHA结构分子筛原粉为SAPO-34、SSZ-13中的一种。

[0011] 另外,本发明还在于公开一种用上述促进剂加快合成CHA结构分子筛的方法,包括以下主要步骤:

[0012] S1:将偏铝酸钠、铝溶胶或硝酸铝中的一种配置成分子筛晶化液,该分子筛晶化液、无机化合物促进剂、有机化合物促进剂和CHA结构分子筛原粉按照比例混合形成复合溶胶-凝胶。

[0013] S2:将S1中的复合溶胶-凝胶置于反应容器中,并用水热合成法合成CHA结构分子筛载体前体;

[0014] S3:对S2中的分子筛载体前体依次进行离心、洗涤、干燥、焙烧得到CHA结构分子筛载体。

[0015] 其中,S1中促进剂与铝元素的摩尔比为0.05%~5%;优选地,促进剂与铝元素的摩尔比为0.1~2%。

[0016] 其中,S2中水热合成法的条件采用如下阶梯温控和程序搅拌控制,首先,180-200℃搅拌状态反应2h;其次,130-160℃静置12h;随后,130-160℃恒温条件下,每间隔2h搅拌机点动30s;

[0017] 该水热合成法时间为20-24h。

[0018] 其中,S3中所得CHA结构分子筛载体中没有明显杂晶,相对结晶度达到90%以上。

[0019] 另外,本发明还在于公开利用上述方法制备所得的CHA结构分子筛制备SCR催化剂的方法,包括如下主要步骤:

[0020] S1:CHA结构分子筛载体分散加入到水醇混合溶液中,加入高分子分散剂,经过研磨机进行研磨制成均匀溶液;

[0021] S2:向S1均匀溶液中按比例加入带有活性组分元素的溶液及带有助剂组分元素的溶液,搅拌分散均匀;

[0022] S3:将S2溶液置于旋转蒸发瓶中,真空蒸馏溶液中的有机醇,得到半干的分子筛SCR催化剂前体,随后烘干焙烧制成催化剂。

[0023] 其中,按照质量比,CHA结构分子筛载体:水:醇=1:(0.2-0.9):(1-10)。

[0024] 其中,S1中的高分子分散剂可以为聚乙二醇(聚合度为3000-6000)、聚乙二醇(聚合度为6000-10000)、聚乙烯醇(聚合度为6000-10000)中的一种。

[0025] 其中,CHA结构分子筛基SCR催化剂中的CHA结构分子筛基上负载有活性组分元素及助剂组分元素,该活性组分元素相对于载体的质量比不超过6%,该助剂组分元素相对于载体的质量比不超过2.5%。

[0026] 其中,活性组分元素为铜、铁元素中的至少一种,助剂组分元素为铈、锰、铁、钼、硒、铈、镧、锆元素中的至少一种。

[0027] 另外,本发明还在于公开利用上述方法获得的CHA结构分子筛基SCR催化剂在催化净化NO_x中的应用,具体为,在尾气催化还原反应(NH₃-SCR)中的应用。

[0028] 本发明提供的技术方案从促进分子筛晶体成核、生长角度出发,分子筛原粉的加入,降低晶核形成的活化能,有机/无机化合物促进剂改善胶团性状,促进晶核快速生长。具有以下优点和有益效果:

[0029] (1) 促进剂中分子筛原粉提供晶核,无机化合物加速晶核成型,引导Si-O-Al结构生长并稳定分子筛结构,有机化合物改善溶胶性质,加速分子筛空间结构形成。以上三种物质构成的促进剂,不仅加速了晶体的成核和生长,使晶体可以快速形成,还缩短了CHA结构分子筛的合成周期,水热合成时间缩短至20-24h;

[0030] (2) 以上述CHA结构分子筛为载体,采用快速负压浸渍法制备的分子筛基SCR催化剂,由于溶剂迅速挥发,避免了微孔孔道中铜溶液出现聚集浓缩现象,所以活性物种分散均匀,XRD谱图中无CHA结构以外的杂峰。

[0031] (3) 在自组装微型固定床反应器上采用模拟气氛(气氛条件见具体实施方式)进行NH₃-SCR性能评价,其操作温度窗口T₉₀(T₉₀,NO_x转化率90%时的温度)为180-475℃,N₂选择性95%以上,平均NH₃泄漏量低于10ppm。

附图说明

[0032] 图1为实施例1制备的CHA结构分子筛的XRD谱图;

[0033] 图2为实施例1制备的CHA结构分子筛基SCR催化剂的NH₃-SCR反应NO_x转化率曲线;

[0034] 图3为实施例1制备的CHA结构分子筛基SCR催化剂的NH₃-SCR反应N₂选择性曲线;

[0035] 图4为实施例1制备的CHA结构分子筛基SCR催化剂的NH₃-SCR反应NH₃泄露曲线。

[0036] 图5为实施例1制备的CHA结构分子筛的微观形貌照片(SEM照片);

[0037] 该图1-图5均属于40-60目催化剂样品在自组装微型固定床反应器测试的结果。

具体实施方式

[0038] 除有定义外,以下实施例中所用的技术术语具有与本发明所属领域技术人员普遍理解的相同含义。以下实施例中所用的试验试剂,如无特殊说明,均为常规生化试剂;所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。

[0039] 在本发明中,采用的模拟烟气组成分:500ppm NO,500ppm NH₃,5%O₂,N₂为平衡气,总流量为1000ml/min,反应空速30000h⁻¹。

[0040] 下面将结合实施例来详细说明本发明创造。

[0041] 实施案例1

[0042] (1) 分子筛载体的制备:

[0043] 首先称取18.2g偏铝酸钠配置成分子筛晶化液,向其中加入0.074g氟化铵(NH₄F)和0.165g四乙基氯化铵(TEAC),以及0.02g SAPO-34分子筛原粉。搅拌均匀形成复合溶胶-凝胶。

[0044] 将上述复合溶胶-凝胶置于磁力耦合机械搅拌反应釜中,180℃搅拌状态反应2h;150℃静置水热合成12h;随后,150℃恒温条件下,每间隔2h点动搅拌机;搅拌机点动3次以后,恒温静置水热合成4h。水热合成结束后,对分子筛前体依次进行离心、洗涤、干燥、焙烧得到产物,标记为①,晶体结构表征(XRD谱图)见图1,从图中可知产品出现了归属于CHA结构分子筛的特征衍射峰,说明分子筛具备CHA结构。图5中SEM照片显示,产物呈现CHA结构分子筛独特的立方体形貌。其相对结晶度见表1。

[0045] (2) 分子筛SCR催化剂的制备:

[0046] 取上述10g CHA结构分子筛分散加入到30ml乙醇-水溶液(水醇比为45%)混合溶液中,加入2ml聚乙二醇(聚合度为6000-10000),经过研磨机进行研磨制成均匀溶液;向均匀溶液中加入2ml 49.8%的硝酸铜溶液,加入0.03g硝酸铈和0.16g硝酸镧作为助剂,搅拌分散均匀;将溶液置于旋转蒸发瓶中,真空蒸馏溶液中的有机醇,得到半干的分子筛SCR催化剂前体,随后烘干焙烧制成催化剂,标记为①-①,其催化NO_x转化的T₅₀(转化率为50%时的温度)、温度窗口T₉₀(转化率≥90%时的温度范围)和N₂选择性数据见表2,相应的NO_x转化率、N₂选择性和NH₃泄露量曲线分别见图2、3、4。图2显示该催化剂的操作温度窗口T₉₀为188-475℃,N₂选择性超过92%,平均NH₃泄露量在10ppm以下。

[0047] 实施案例2

[0048] (1) 分子筛载体的制备:

[0049] 首先称取100g铝溶胶(25%固含量,酸性)配置成分子筛晶化液,向其中加入0.25g硝酸钾(KNO₃)和0.075g三乙胺(TEA),以及0.02g SAPO-34分子筛原粉。搅拌均匀形成复合溶胶-凝胶。

[0050] 将上述复合溶胶-凝胶置于磁力耦合机械搅拌反应釜中,180℃搅拌状态反应2h;150℃静置水热合成12h;随后,150℃恒温条件下,每间隔2h点动搅拌机;搅拌机点动3次以后,恒温静置水热合成4h。水热合成结束后,对分子筛前体依次进行离心、洗涤、干燥、焙烧得到CHA结构分子筛,标记为②,其相对结晶度见表1。

[0051] (2) 分子筛SCR催化剂的制备:

[0052] 取上述10g CHA结构分子筛分散加入到30ml甲醇-水(水醇比为45%)混合溶液中,加入2ml聚乙二醇(聚合度为6000-10000),经过研磨机进行研磨制成均匀溶液;向均匀溶液中加入2ml 49.8%的硝酸铜溶液,加入0.05g硝酸铈和0.05g硝酸锰作为助剂,搅拌分散均匀;将溶液置于旋转蒸发瓶中,真空蒸馏溶液中的有机醇,得到半干的分子筛SCR催化剂前体,随后烘干焙烧制成催化剂,标记为②-②,其催化NO_x转化的T₅₀(转化率为50%时的温度)、温度窗口T₉₀(转化率≥90%时的温度范围)和N₂选择性数据见表2。

[0053] 实施案例3

[0054] (1) 分子筛载体的制备:

[0055] 首先称取375.13g硝酸铝配置成分子筛晶化液,向其中加入4.2g磷酸钾(K₃PO₄)和

0.026g四丁基氢氧化铵 (TBAH), 以及0.02g SAPO-34分子筛原粉。搅拌均匀形成复合溶胶-凝胶。

[0056] 将上述复合溶胶-凝胶置于磁力耦合机械搅拌反应釜中, 180℃搅拌状态反应2h; 150℃静置水热合成12h; 随后, 150℃恒温条件下, 每间隔2h点动搅拌机; 搅拌机点动3次以后, 恒温静置水热合成4h。水热合成结束后, 对分子筛前体依次进行离心、洗涤、干燥、焙烧得到CHA结构分子筛, 标记为④, 其相对结晶度见表1。

[0057] (2) 分子筛SCR催化剂的制备:

[0058] 取上述10g CHA结构分子筛分散加入到30ml乙二醇-水(水醇比为45%)混合溶液中, 加入2ml聚乙二醇(聚合度为6000-10000), 经过研磨机进行研磨制成均匀溶液; 向均匀溶液中加入2ml 49.8%的硝酸铜溶液, 加入0.2g硝酸铈作为助剂, 搅拌分散均匀; 将溶液置于旋转蒸发瓶中, 真空蒸馏溶液中的有机醇, 得到半干的分子筛SCR催化剂前体, 随后烘干焙烧制成催化剂, 标记为④-④, 其催化NO_x转化的T₅₀(转化率为50%时的温度)、温度窗口T₉₀(转化率≥90%时的温度范围)和N₂选择性数据见表2。

[0059] 实施案例4

[0060] (1) 分子筛载体的制备:

[0061] 首先称取18.2g偏铝酸钠配置成分子筛晶化液, 向其中加入0.085g氟化铵(NaNO₃)、0.02g磷酸氢二钾(K₂HPO₄)和0.065g四乙基氯化铵(TEAC), 以及0.02g SAPO-34分子筛原粉。搅拌均匀形成复合溶胶-凝胶。

[0062] 水热合成步骤如实施例1相同, 所得分子筛载体编号为⑤, 其相对结晶度见表1。

[0063] (2) 分子筛SCR催化剂的制备:

[0064] 取上述10g CHA结构分子筛分散加入到30ml丙酮-水(体积浓度45%)混合溶液中, 加入2ml聚乙烯醇(聚合度为6000-10000), 经过研磨机进行研磨制成均匀溶液; 向均匀溶液中加入2ml 49.8%的硝酸铜溶液, 加入0.13g硝酸铈和0.06g硝酸钼作为助剂, 搅拌分散均匀; 将溶液置于旋转蒸发瓶中, 真空蒸馏溶液中的有机醇, 得到半干的分子筛SCR催化剂前体, 随后烘干焙烧制成催化剂, 标记为⑤-⑤, 其催化NO_x转化的T₅₀(转化率为50%时的温度)、温度窗口T₉₀(转化率≥90%时的温度范围)和N₂选择性数据见表2。

[0065] 实施案例6

[0066] (1) 分子筛载体的制备:

[0067] CHA结构分子筛投料比与实施例5相同。

[0068] 将制备的复合溶胶-凝胶置于磁力耦合机械搅拌反应釜中, 200℃搅拌状态反应2h; 155℃静置水热合成12h; 随后, 155℃恒温条件下, 每间隔2h点动搅拌机; 搅拌机点动3次以后, 恒温静置水热合成4h。水热合成结束后, 对分子筛前体依次进行离心、洗涤、干燥、焙烧得到CHA结构分子筛, 所得产品标记为⑥, 其相对结晶度见表1。

[0069] (2) 分子筛SCR催化剂的制备:

[0070] 取10g以上制备的分子筛分散加入到30ml水醇(水醇比为45%)混合溶液中, 加入2ml聚乙烯醇(聚合度为6000-10000), 经过研磨机进行研磨制成均匀溶液; 向均匀溶液中加入2ml 49.8%的硝酸铜溶液, 加入0.05g硝酸铁和0.05g硝酸铈作为助剂, 搅拌分散均匀; 将溶液置于旋转蒸发瓶中, 真空蒸馏溶液中的有机醇, 得到半干的分子筛SCR催化剂前体, 随后烘干焙烧制成催化剂, 标记为⑥-⑥, 其催化NO_x转化的T₅₀(转化率为50%时的温度)、温度

窗口 T_{90} (转化率 $\geq 90\%$ 时的温度范围)和 N_2 选择性数据见表2。

[0071] 实施案例7

[0072] (1) 分子筛载体的制备:

[0073] CHA结构分子筛投料比和分子筛水热合成步骤与实施案例5相同。得到CHA结构分子筛,标记为⑦,其相对结晶度见表1。

[0074] (2) 分子筛SCR催化剂的制备:

[0075] 取10g以上制备的分子筛分散加入到30ml 甲醇/乙二醇(摩尔比为3:1)混合溶液中,加入2ml 聚乙二醇(聚合度为3000-6000),经过研磨机进行研磨制成均匀溶液;向均匀溶液中加入2ml 49.8%的硝酸铜溶液,加入0.1g硝酸锰和0.1g硝酸铁作为助剂,搅拌分散均匀;将溶液置于旋转蒸发瓶中,真空蒸馏溶液中的有机醇,得到半干的分子筛SCR催化剂前体,随后烘干焙烧制成催化剂,标记为⑦-⑦,其催化 NO_x 转化的 T_{50} (转化率为50%时的温度)、温度窗口 T_{90} (转化率 $\geq 90\%$ 时的温度范围)和 N_2 选择性数据见表2。

[0076] 对比例1

[0077] (1) 分子筛载体的制备:

[0078] 首先称取82g 偏铝酸钠配置成分子筛晶化液,不添加促进剂和晶种。搅拌均匀形成复合溶胶-凝胶。

[0079] 将上述复合溶胶-凝胶置于磁力耦合机械搅拌反应釜中,180℃ 搅拌状态反应2h;150℃ 静置水热合成12h;随后,150℃ 恒温条件下,每间隔2h 点动搅拌机;搅拌机点动3次以后,恒温静置水热合成4h。水热合成结束后,对分子筛前体依次进行离心、洗涤、干燥、焙烧得到CHA结构分子筛,标记为DB-①,其相对结晶度见表1。

[0080] (2) 分子筛SCR催化剂的制备:

[0081] 取上述10g CHA结构分子筛分散加入到30ml 乙醇水(水醇比为45%)混合溶液中,加入2ml 聚乙二醇(聚合度为6000-10000),经过研磨机进行研磨制成均匀溶液;向均匀溶液中加入2ml 49.8%的硝酸铜溶液,加入0.1g硝酸铈,搅拌分散均匀;将溶液置于旋转蒸发瓶中,真空蒸馏溶液中的有机醇,得到半干的分子筛SCR催化剂前体,随后烘干焙烧制成催化剂,标记为DB-①-①,其催化 NO_x 转化的 T_{50} (转化率为50%时的温度)、温度窗口 T_{90} (转化率 $\geq 90\%$ 时的温度范围)和 N_2 选择性数据见表2。

[0082] 对比例2

[0083] (1) 分子筛载体的制备:

[0084] 首先称取82g 偏铝酸钠配置成分子筛晶化液,向其中加入0.5g 硝酸钾(KNO_3)和0.1g 四乙基氢氧化铵(TEAH),以及0.02g SAPO-34分子筛原粉。搅拌均匀形成复合溶胶-凝胶。

[0085] 将上述复合溶胶-凝胶置于磁力耦合机械搅拌反应釜中,155℃ 静置状态下恒温水热反应24h。得到CHA结构分子筛,标记为DB-②,其相对结晶度见表1。

[0086] (2) 分子筛SCR催化剂的制备:

[0087] 取上述10g CHA结构分子筛分散加入到30ml 乙醇-水(水醇比为45%)混合溶液中,加入2ml 聚乙二醇(聚合度为6000-10000),经过研磨机进行研磨制成均匀溶液;向均匀溶液中加入2ml 49.8%的硝酸铜溶液,加入0.1g 硝酸铈作为助剂,搅拌分散均匀;将溶液置于旋转蒸发瓶中,真空蒸馏溶液中的有机醇,得到半干的分子筛SCR催化剂前体,随后烘干焙烧

制成催化剂,标记为DB-②-②,其催化NO_x转化的T₅₀(转化率为50%时的温度)、温度窗口T₉₀(转化率≥90%时的温度范围)和N₂选择性数据见表2。

[0088] 对比例3

[0089] (1)分子筛载体的制备:

[0090] 首先称取82g偏铝酸钠配置成分子筛晶化液,向其中加入0.5g硝酸钾(KNO₃)和0.1g四乙基氢氧化铵(TEAH),以及0.02g SAPO-34分子筛原粉。搅拌均匀形成复合溶胶-凝胶。

[0091] 将上述复合溶胶-凝胶置于磁力耦合机械搅拌反应釜中,180℃搅拌状态反应2h;150℃静置水热合成12h;随后,150℃恒温条件下,每间隔2h点动搅拌机;搅拌机点动3次以后,恒温静置水热合成4h。水热合成结束后,对分子筛前体依次进行离心、洗涤、干燥、焙烧得到CHA结构分子筛,标记为DB-③,其相对结晶度见表1。

[0092] (2)分子筛SCR催化剂的制备:

[0093] 取10g以上制备的分子筛采用传统浸渍法,2ml 49.8%的硝酸铜溶液,加入0.1g硝酸铈作为助剂,鼓风干燥得到分子筛SCR催化剂前体,随后烘干焙烧制成催化剂,标记为DB-③-③,其催化NO_x转化的T₅₀(转化率为50%时的温度)、温度窗口T₉₀(转化率≥90%时的温度范围)和N₂选择性数据见表2。

[0094] 表1不同CHA结构分子筛相对结晶度指标

[0095]

样品明显	相对结晶度 (%)	比表面积 (m ² /g)
①	93	558
②	94	534
③	89	567
④	95	542
⑤	90	554
⑥	92	548
⑦	92	547
DB-①	69	452

[0096]

DB-②	56	498
DB-③	93	551

[0097] 验证实施例

[0098] 将本发明实施例1~7和对比例1~3制备的CHA结构分子筛催化剂筛分制备成40-60目的粉末样品,在实验室自组装的微型固定床反应器上进行NH₃-SCR催化性能评价。使用的石英反应管尺寸为15mm,催化剂装填量2ml左右。采用模拟烟气,组成为:500ppm NO, 500ppm NH₃,5%O₂,N₂为平衡气,总流量为1000ml/min,反应空速30000h⁻¹。催化性能指标T₅₀、T₉₀结果如表2所示。

[0099] 表2不同CHA结构分子筛催化剂NH₃-SCR性能指标

[0100]

样品明显	T ₅₀	T ₉₀
①-①	156℃	188-475℃
②-②	153℃	175-470℃
③-③	150℃	190-475℃
④-④	149℃	185-470℃
⑤-⑤	155℃	180-480℃
⑥-⑤	148℃	176-465℃
⑦-⑦	146℃	175-467℃
DB-①-①	220℃	260-355℃
DB-②-②	213℃	250-400℃
DB-③-③	175℃	200-455℃

[0101] 以上对本发明创造的一个实施例进行了详细说明,但所述内容仅为本发明创造的较佳实施例,不能被认为用于限定本发明创造的实施范围。凡依本发明创造申请范围所作的均等变化与改进等,均应仍归属于本发明创造的专利涵盖范围之内。

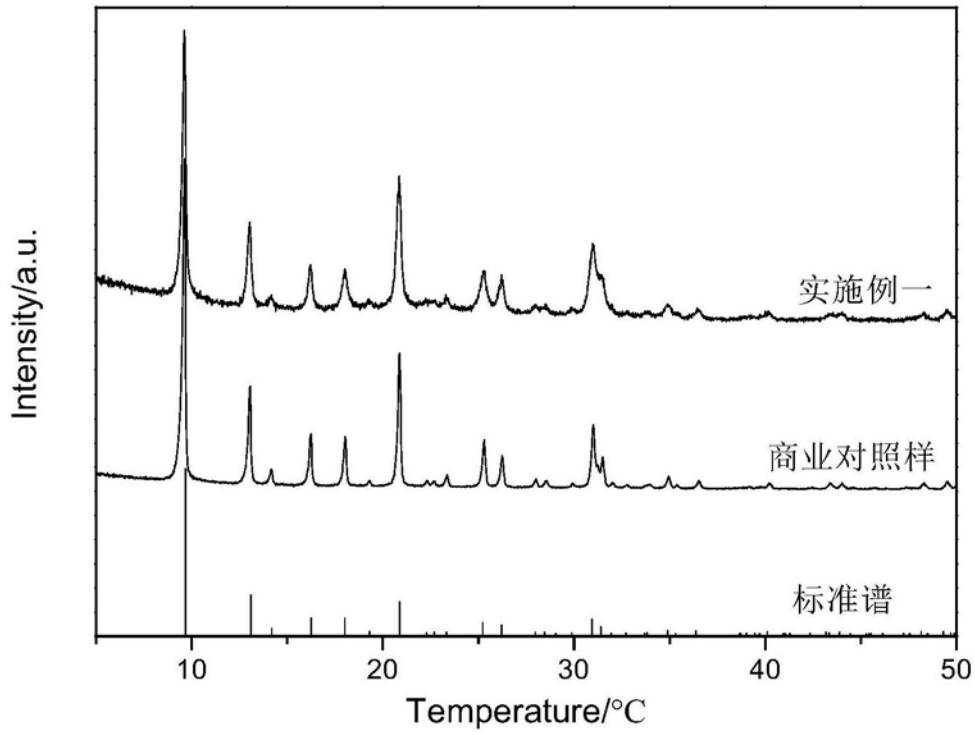


图1

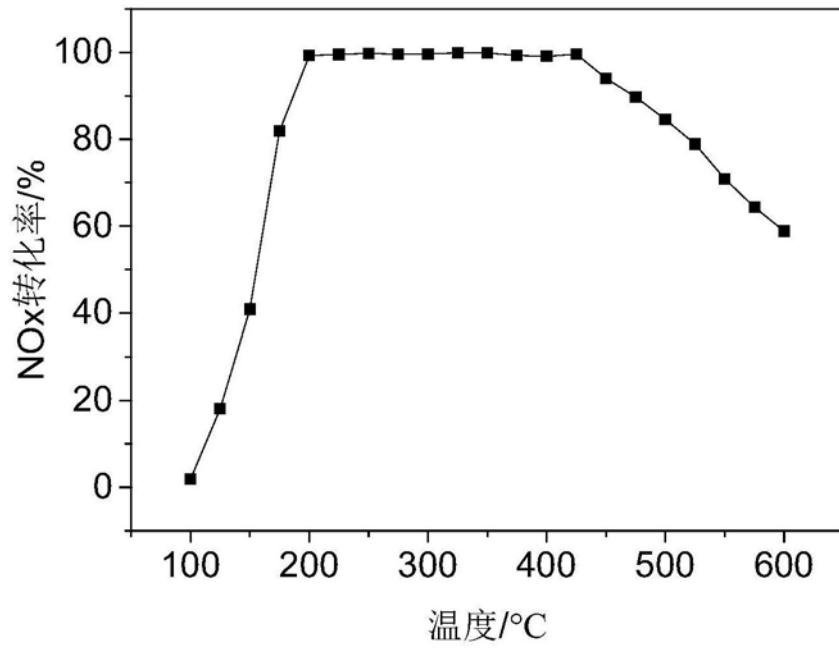


图2

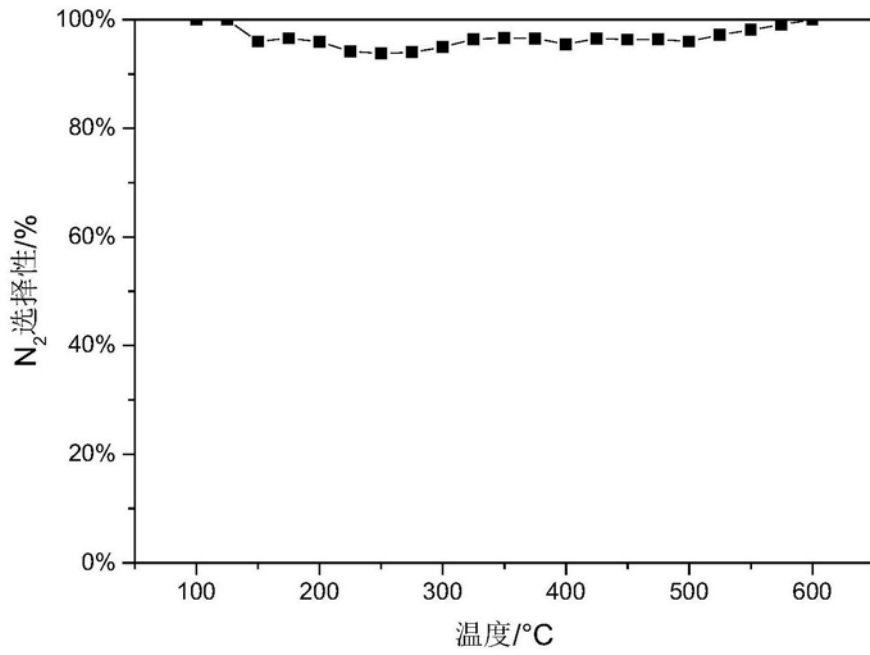


图3

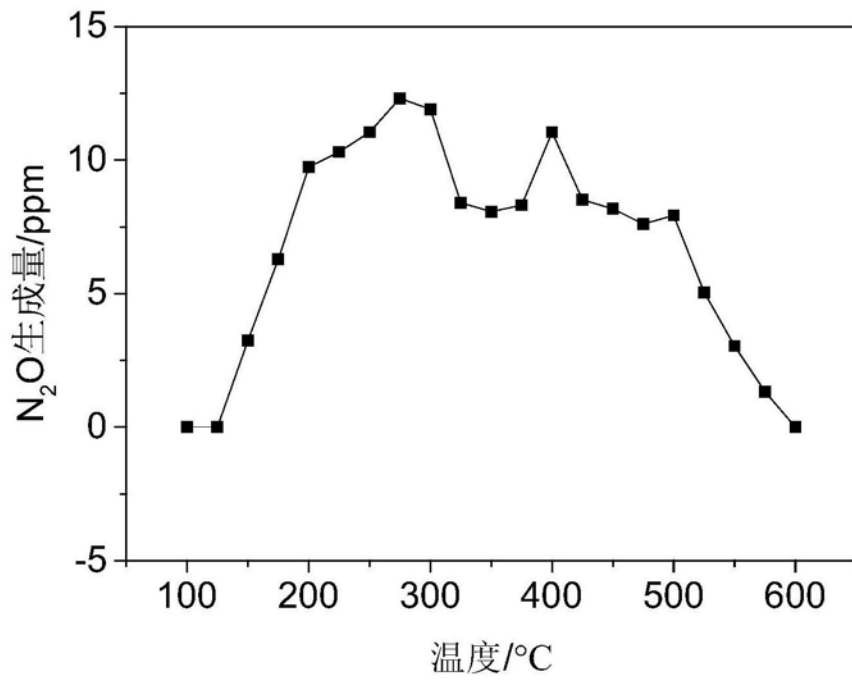


图4

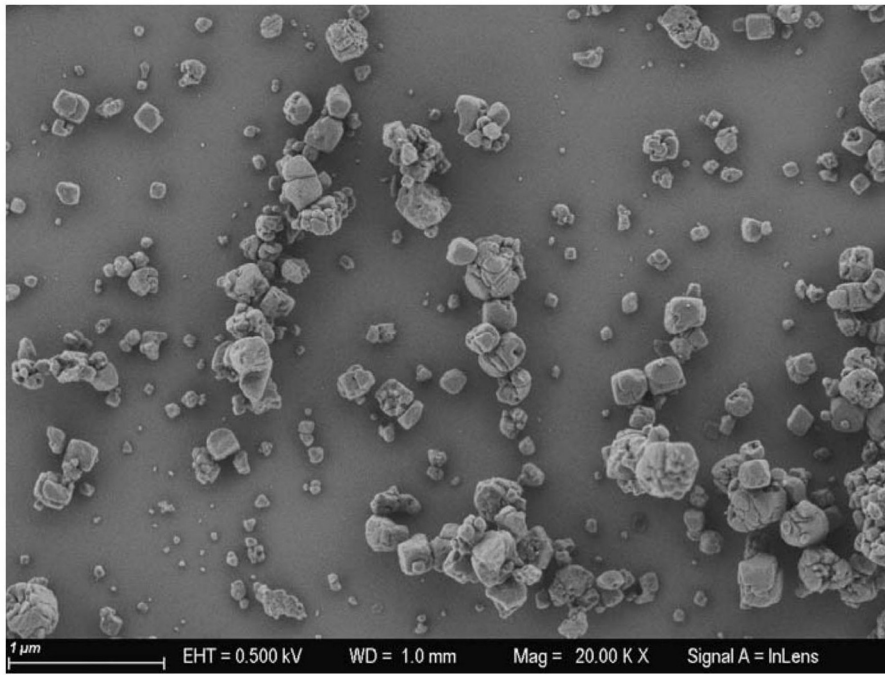


图5