



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112429749 B

(45) 授权公告日 2022.07.12

(21) 申请号 202011167876.7

B01J 29/76 (2006.01)

(22) 申请日 2020.10.27

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112429749 A

(56) 对比文件

CN 110407229 A, 2019.11.05

(43) 申请公布日 2021.03.02

审查员 王慧慧

(73) 专利权人 中触媒新材料股份有限公司

地址 116308 辽宁省大连市金普新区松木
岛化工园区经九路松港街3号

(72) 发明人 李进 王志光 王炳春 王贤彬
柳海涛

(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

专利代理师 雒纯丹

(51) Int. Cl.

C01B 39/48 (2006.01)

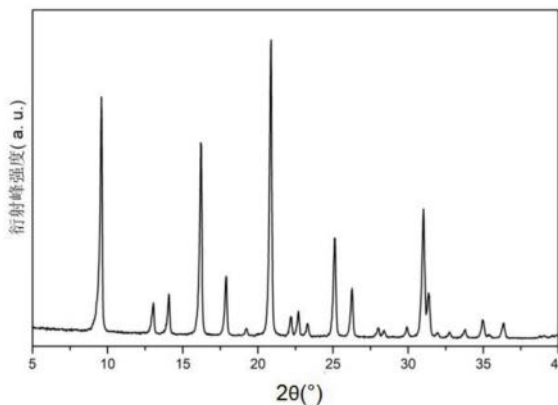
权利要求书7页 说明书22页 附图3页

(54) 发明名称

小晶粒高孔容CHA沸石分子筛及其合成方法和
和催化剂应用

(57) 摘要

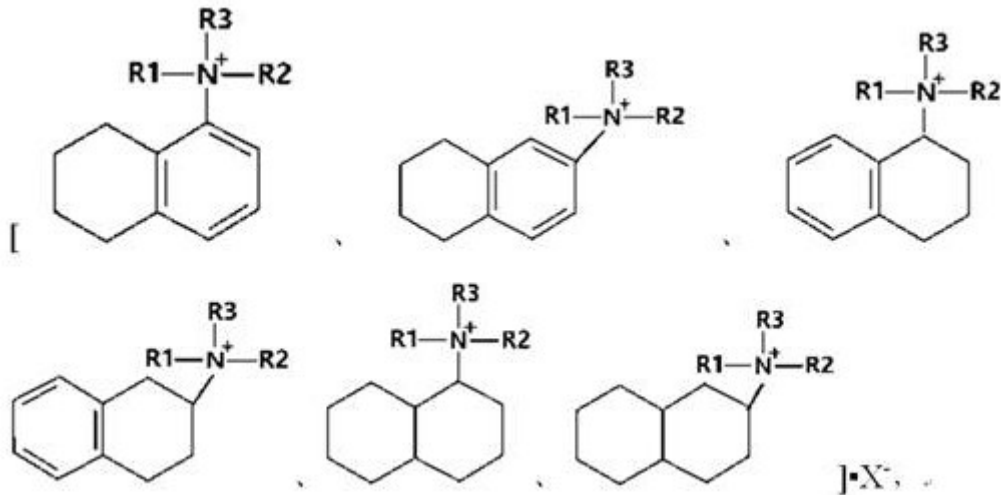
本发明公开一种小晶粒高孔容CHA沸石分子筛及其合成方法以及用此小晶粒高孔容CHA沸石分子筛合成的脱硝SCR催化剂,本发明的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛是用含四氢萘或十氢萘基团季铵鎓化合物与N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物形成的复合有机模板剂合成的,其中,二氧化硅相对于氧化铝的摩尔比为5~80, BET法测定的总比表面积为500~800m²/g,总孔容为0.25~0.45ml/g,微孔孔容为0.15~0.25ml/g;所述分子筛平均晶粒直径≤500nm,晶面(-210)方向的晶粒直径尺寸为50~160nm。本发明的分子筛是在不具有大的晶粒直径的情况下具有高耐热性的硅铝沸石分子筛,本发明的催化剂在高温高湿下曝露后、也显示出高的氮氧化物还原特性、特别是在200℃~650℃温域中显示出高的氮氧化物还原特性。



1. 一种小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,二氧化硅相对于氧化铝的摩尔比范围5~80,所述分子筛平均晶粒直径 $\leq 500\text{nm}$,晶面(-210)方向的晶粒直径尺寸为50~160nm,所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛在600~850°C温度范围内经饱和水蒸气处理后,四配位铝占总铝量 $\geq 90\%$,六配位铝占总铝量 $\leq 10\%$,总孔容为0.25~0.45ml/g;

所述分子筛采用含四氢萘或十氢萘基团的季铵鎓化合物与N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物的复合有机模板剂合成,所述含四氢萘或十氢萘基团的季铵鎓化合物与N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物的摩尔比为(0.02-0.5):(0.008-0.2);

所述含四氢萘或十氢萘基团季铵鎓化合物结构式特征在于:



R1,R2彼此独立地选自甲基或氘代甲基、C2~C4直链或支链烷基;R3选自C1~C5直链或支链烷基;X⁻为季铵鎓离子的抗衡阴离子。

2. 根据权利要求1所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,XRD物相分析图谱显示在 2θ 为4~40°范围内下表中每一个范围内至少有一个XRD衍射峰,并且具有下表X中的特征:

表X

2θ °	d 值/Å	相对强度
9.25~9.75	9.55~9.06	40~85
13.65~14.15	6.48~6.25	10~20
15.80~16.30	5.60~5.43	55~75
17.40~17.90	5.09~4.95	15~25
20.40~20.90	4.35~4.25	100
24.65~25.15	3.61~3.54	30~40
30.45~31.15	2.93~2.89	35~45

其中,相对强度为相对于 $2\theta = 20.40\sim 20.90^\circ$ 的峰强度的强度。

3. 根据权利要求1所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,在600~850°C温度范围内经饱和水蒸气处理后,四配位铝占总铝量为92-96%,六配位铝占总铝量为2-6%。

4. 根据权利要求2所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,在600~850°C温度范围内经饱和水蒸气处理后,四配位铝占总铝量为92-96%,六配位铝占总铝量为2-6%。

5. 根据权利要求1所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,该分子筛的BET法测定总比表面积为500~800m²/g,总孔容为0.29~0.39ml/g,微孔孔容为0.15~0.25ml/g。

6. 根据权利要求5所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,该分子筛的BET法测定总比表面积为522-660m²/g。

7. 根据权利要求5所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,微孔孔容为0.16-0.22ml/g。

8. 根据权利要求2所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,该分子筛的BET法测定总比表面积为500~800m²/g,总孔容为0.29~0.39ml/g,微孔孔容为0.15~0.25ml/g。

9. 根据权利要求3所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,该分子筛的BET法测定总比表面积为500~800m²/g,总孔容为0.29~0.39ml/g,微孔孔容为0.15~0.25ml/g。

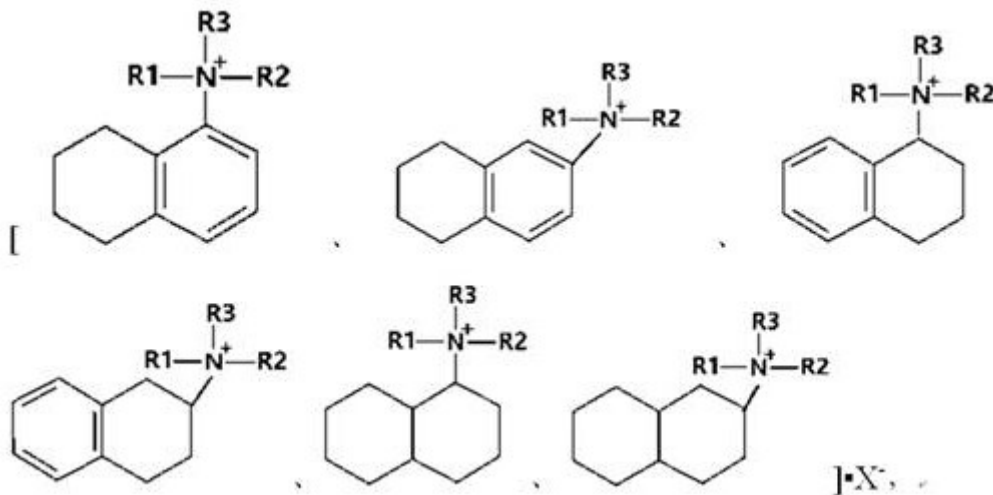
10. 根据权利要求4所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,该分子筛的BET法测定总比表面积为500~800m²/g,总孔容为0.29~0.39ml/g,微孔孔容为0.15~0.25ml/g。

11. 根据权利要求1-10任一项所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,所述分子筛平均晶粒粒径为100-500nm,晶面(-210)方向的晶粒直径尺寸为60-130nm。

12. 根据权利要求11所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,所述二氧化硅相对于氧化铝的摩尔比范围为5.9-70。

13. 根据权利要求1-12任一项所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛的制备方法,其特征在于:将含四氢萘或十氢萘基团的季铵鎓化合物与N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物的复合有机模板剂合成CHA型沸石分子筛,

所述含四氢萘或十氢萘基团季铵鎓化合物结构式特征在于:



R1,R2彼此独立地选自甲基或氘代甲基、C2~C4直链或支链烷基;R3选自C1~C5直链或支链烷基;X⁻为季铵鎓离子的抗衡阴离子。

14. 根据权利要求13所述的制备方法,其中,X⁻为氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、硝酸根、碳酸氢根、草酸根、醋酸根、磷酸根或羧酸根中的任意一种。

15. 根据权利要求13所述的的制备方法,其中,所述N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物中的阴离子为氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子、硫酸根、硫酸氢根、硝酸根、磷酸根、碳

酸根、碳酸氢根、草酸根、醋酸根或羧酸根中的任意一种。

16. 根据权利要求14所述的制备方法,其中,所述N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物中的阴离子为氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子、硫酸根、硫酸氢根、硝酸根、磷酸根、碳酸根、碳酸氢根、草酸根、醋酸根或羧酸根中的任意一种。

17. 根据权利要求13所述的制备方法,其包括下述步骤:

1) 将二氧化硅与氧化铝的摩尔比范围为2~30的沸石分子筛、NaOH、去离子水溶解分散后,其中NaOH含量以 Na_2O 计,得到组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O} : n\text{SiO}_2 : n\text{Al}_2\text{O}_3 : n\text{H}_2\text{O} = (0.5 \sim 2.5) : 1.0 : (0.0333 \sim 0.5) : (5 \sim 20)$ 的浆液,将此浆液在 $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 晶化釜中得到硅铝凝胶混合物;

2) 向1)中得到的硅铝凝胶混合物中加入硅源、含四氢萘或十氢萘基团的季铵鎓化合物OSDA1、N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物OSDA2、金属盐M和去离子水,混合均匀,根据体系碱度需求补充NaOH,得到组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O} : n\text{SiO}_2 : n\text{Al}_2\text{O}_3 : n\text{OSDA1} : n\text{OSDA2} : n\text{M} : n\text{H}_2\text{O} = (0.05 \sim 0.5) : 1.0 : (0.0125 \sim 0.20) : (0.02 \sim 0.5) : (0.008 \sim 0.2) : (0.01 \sim 0.45) : (5 \sim 100)$ 的混合浆液;加入酸溶液控制混合浆液中碱羟基 OH^- 与 SiO_2 的摩尔比在 $n\text{OH}^-/n\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 1.0$;再加入CHA分子筛晶种,其质量是混合浆液中 SiO_2 与 Al_2O_3 总质量的0.5%~15%;所述的金属盐M选自NaCl、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 、NaBr、NaF、KCl、 KNO_3 、 K_2SO_4 、KBr、KF、 K_3PO_4 中的一种或多种;

3) 将上述2)中得到的混合物搅拌后移入水热晶化反应釜中,在自生压力和 $125 \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度下晶化共计8~120小时,所得晶化后产品经过滤、洗涤、烘干、焙烧后得分子筛原粉;

4) 将步骤3)中得到的分子筛原粉与浓度为 $0.1 \sim 5.0\text{mol/L}$ 铵盐溶液按照固液质量比为1:(5~50)在 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 温度下进行离子交换,每次交换0.5~6小时,得到的滤饼再与铵盐溶液重复交换1~3次,直至分子筛中Na含量低于500ppm;然后过滤分离出固体产物,用去离子水反复洗涤至中性,滤饼在 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 温度下干燥12~48小时、在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 温度下焙烧2~16小时后得到CHA型菱沸石分子筛。

18. 根据权利要求17所述的制备方法,其中,步骤2)中所述混合浆液的组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O} : n\text{SiO}_2 : n\text{Al}_2\text{O}_3 : n\text{OSDA1} : n\text{OSDA2} : n\text{M} : n\text{H}_2\text{O} = (0.05 \sim 0.4) : 1.0 : (0.013 \sim 0.08) : (0.05 \sim 0.35) : (0.01 \sim 0.1) : (0.05 \sim 0.25) : (15 \sim 50)$ 。

19. 根据权利要求17所述的制备方法,其中,步骤2)中加入酸溶液控制混合浆液中碱羟基 OH^- 与 SiO_2 的摩尔比在0.3-0.9范围内。

20. 根据权利要求17所述的制备方法,其中,步骤2)中所述的金属盐M选自NaCl、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 中的一种或多种。

21. 根据权利要求14所述的制备方法,其包括下述步骤:

1) 将二氧化硅与氧化铝的摩尔比范围为2~30的沸石分子筛、NaOH、去离子水溶解分散后,其中NaOH含量以 Na_2O 计,得到组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O} : n\text{SiO}_2 : n\text{Al}_2\text{O}_3 : n\text{H}_2\text{O} = (0.5 \sim 2.5) : 1.0 : (0.0333 \sim 0.5) : (5 \sim 20)$ 的浆液,将此浆液在 $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 晶化釜中得到硅铝凝胶混合物;

2) 向1)中得到的硅铝凝胶混合物中加入硅源、含四氢萘或十氢萘基团的季铵鎓化合物OSDA1、N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物OSDA2、金属盐M和去离子水,混合均匀,根

据体系碱度需求补充NaOH,得到组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O} : n\text{SiO}_2 : n\text{Al}_2\text{O}_3 : n\text{OSDA1} : n\text{OSDA2} : n\text{M} : n\text{H}_2\text{O} = (0.05 \sim 0.5) : 1.0 : (0.0125 \sim 0.20) : (0.02 \sim 0.5) : (0.008 \sim 0.2) : (0.01 \sim 0.45) : (5 \sim 100)$ 的混合浆液;加入酸溶液控制混合浆液中碱羟基 OH^- 与 SiO_2 的摩尔比在 $n\text{OH}^-/n\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 1.0$;再加入CHA分子筛晶种,其质量是混合浆液中 SiO_2 与 Al_2O_3 总质量的0.5%~15%;所述的金属盐M选自NaCl、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 、NaBr、NaF、KCl、 KNO_3 、 K_2SO_4 、KBr、KF、 K_3PO_4 中的一种或多种;

3) 将上述2)中得到的混合物搅拌后移入水热晶化反应釜中,在自生压力和125~200℃的温度下晶化共计8~120小时,所得晶化后产品经过滤、洗涤、烘干、焙烧后得分子筛原粉;

4) 将步骤3)中得到的分子筛原粉与浓度为0.1~5.0mol/L铵盐溶液按照固液质量比为1:(5~50)在60~100℃温度下进行离子交换,每次交换0.5~6小时,得到的滤饼再与铵盐溶液重复交换1~3次,直至分子筛中Na含量低于500ppm;然后过滤分离出固体产物,用去离子水反复洗涤至中性,滤饼在100~130℃温度下干燥12~48小时、在400~600℃温度下焙烧2~16小时后得到CHA型菱沸石分子筛。

22. 根据权利要求21所述的制备方法,其中,步骤2)中所述混合浆液的组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O} : n\text{SiO}_2 : n\text{Al}_2\text{O}_3 : n\text{OSDA1} : n\text{OSDA2} : n\text{M} : n\text{H}_2\text{O} = (0.05 \sim 0.4) : 1.0 : (0.013 \sim 0.08) : (0.05 \sim 0.35) : (0.01 \sim 0.1) : (0.05 \sim 0.25) : (15 \sim 50)$ 。

23. 根据权利要求21所述的制备方法,其中,步骤2)中加入酸溶液控制混合浆液中碱羟基 OH^- 与 SiO_2 的摩尔比在0.3-0.9范围内。

24. 根据权利要求21所述的制备方法,其中,步骤2)中所述的金属盐M选自NaCl、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 中的一种或多种。

25. 根据权利要求15所述的制备方法,其包括下述步骤:

1) 将二氧化硅与氧化铝的摩尔比范围为2~30的沸石分子筛、NaOH、去离子水溶解分散后,其中NaOH含量以 Na_2O 计,得到组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O} : n\text{SiO}_2 : n\text{Al}_2\text{O}_3 : n\text{H}_2\text{O} = (0.5 \sim 2.5) : 1.0 : (0.0333 \sim 0.5) : (5 \sim 20)$ 的浆液,将此浆液在60℃~120℃晶化釜中得到硅铝凝胶混合物;

2) 向1)中得到的硅铝凝胶混合物中加入硅源、含四氢萘或十氢萘基团的季铵鎓化合物OSDA1、N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物OSDA2、金属盐M和去离子水,混合均匀,根据体系碱度需求补充NaOH,得到组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O} : n\text{SiO}_2 : n\text{Al}_2\text{O}_3 : n\text{OSDA1} : n\text{OSDA2} : n\text{M} : n\text{H}_2\text{O} = (0.05 \sim 0.5) : 1.0 : (0.0125 \sim 0.20) : (0.02 \sim 0.5) : (0.008 \sim 0.2) : (0.01 \sim 0.45) : (5 \sim 100)$ 的混合浆液;加入酸溶液控制混合浆液中碱羟基 OH^- 与 SiO_2 的摩尔比在 $n\text{OH}^-/n\text{SiO}_2 = 0.1 \sim 1.0$;再加入CHA分子筛晶种,其质量是混合浆液中 SiO_2 与 Al_2O_3 总质量的0.5%~15%;所述的金属盐M选自NaCl、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 、NaBr、NaF、KCl、 KNO_3 、 K_2SO_4 、KBr、KF、 K_3PO_4 中的一种或多种;

3) 将上述2)中得到的混合物搅拌后移入水热晶化反应釜中,在自生压力和125~200℃的温度下晶化共计8~120小时,所得晶化后产品经过滤、洗涤、烘干、焙烧后得分子筛原粉;

4) 将步骤3)中得到的分子筛原粉与浓度为0.1~5.0mol/L铵盐溶液按照固液质量比为1:(5~50)在60~100℃温度下进行离子交换,每次交换0.5~6小时,得到的滤饼再与铵

盐溶液重复交换1~3次,直至分子筛中Na含量低于500ppm;然后过滤分离出固体产物,用去离子水反复洗涤至中性,滤饼在100~130℃温度下干燥12~48小时、在400~600℃温度下焙烧2~16小时后得到CHA型菱沸石分子筛。

26.根据权利要求25所述的制备方法,其中,步骤2)中所述混合浆液的组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O}: n\text{SiO}_2: n\text{Al}_2\text{O}_3: n\text{OSDA1}: n\text{OSDA2}: n\text{M}: n\text{H}_2\text{O} = (0.05\sim 0.4) : 1.0 : (0.013\sim 0.08) : (0.05\sim 0.35) : (0.01\sim 0.1) : (0.05\sim 0.25) : (15\sim 50)$ 。

27.根据权利要求25所述的制备方法,其中,步骤2)中加入酸溶液控制混合浆液中碱羟基 OH^- 与 SiO_2 的摩尔比在0.3-0.9范围内。

28.根据权利要求25所述的制备方法,其中,步骤2)中所述的金属盐M选自 NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 中的一种或多种。

29.根据权利要求17所述的制备方法,其中,步骤1)中所述的二氧化硅与氧化铝的摩尔比范围为2~30的沸石分子筛选自FAU型沸石、MFI型沸石、BEA型沸石、MOR型沸石、LTA型沸石和EMT型沸石中的任意一种。

30.根据权利要求29所述的制备方法,其中,步骤1)中所述的二氧化硅与氧化铝的摩尔比范围为2~30的沸石分子筛选自FAU型沸石、MFI型沸石、BEA型沸石和MOR型沸石中的任意一种。

31.根据权利要求30所述的制备方法,其中,步骤1)中所述的二氧化硅与氧化铝的摩尔比范围为2~30的沸石分子筛选自具有FAU型结构的X分子筛、Y分子筛和USY分子筛中的任意一种。

32.根据权利要求21所述的制备方法,其中,步骤1)中所述的二氧化硅与氧化铝的摩尔比范围为2~30的沸石分子筛选自FAU型沸石、MFI型沸石、BEA型沸石、MOR型沸石、LTA型沸石和EMT型沸石中的任意一种。

33.根据权利要求25所述的制备方法,其中,步骤1)中所述的二氧化硅与氧化铝的摩尔比范围为2~30的沸石分子筛选自FAU型沸石、MFI型沸石、BEA型沸石、MOR型沸石、LTA型沸石和EMT型沸石中的任意一种。

34.根据权利要求17-33任一项所述的制备方法,其中,步骤2)中所述的硅源选自硅溶胶、水玻璃、白炭黑、偏硅酸钠、柱层析硅胶、大孔硅胶、粗孔硅胶、细孔硅胶、B型硅胶、硅酸甲酯、硅酸乙酯、硅酸丙酯、硅酸丁酯、活性白土、有机硅和硅藻土中的一种或多种。

35.根据权利要求34所述的制备方法,其中,步骤2)中所述的硅源选自硅溶胶、水玻璃、柱层析硅胶、白炭黑、大孔硅胶、粗孔硅胶、细孔硅胶、B型硅胶、硅酸甲酯和硅酸乙酯中的一种或多种。

36.根据权利要求17-33任一项所述的制备方法,其中,步骤2)中所述的酸溶液选自盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、柠檬酸、石碳酸、草酸和苯甲酸中的一种或多种。

37.根据权利要求36所述的制备方法,其中,步骤2)中的晶种为CHA分子筛,所述CHA分子筛加入在所述浆液中的质量以 SiO_2 与 Al_2O_3 总质量计为0.8%-12%。

38.根据权利要求34所述的制备方法,其中,步骤2)中所述的酸溶液选自盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、柠檬酸、石碳酸、草酸和苯甲酸中的一种或多种。

39.根据权利要求17-33任一项所述的制备方法,其中,步骤4)中所述的铵盐选自氯化铵、硫酸铵、硝酸铵、碳酸铵和醋酸铵中的一种或多种。

56. 根据权利要求42-50任一项所述的SCR催化剂,其中,所述多孔规整材料上负载所述离子交换后的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛的负载量为170~270g/L。

57. 根据权利要求56所述的SCR催化剂,其中,所述多孔规整材料负载所述离子交换后的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛的负载量为200g-250g/L。

58. 根据权利要求51所述的SCR催化剂,其中,所述多孔规整材料上负载所述离子交换后的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛的负载量为170~270g/L。

59. 根据权利要求53所述的SCR催化剂,其中,所述多孔规整材料上负载所述离子交换后的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛的负载量为170~270g/L。

60. 根据权利要求54所述的SCR催化剂,其中,所述多孔规整材料上负载所述离子交换后的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛的负载量为170~270g/L。

61. 根据权利要求42-60任一项所述的SCR催化剂的用途,其应用于内燃机尾气中氮氧化物选择性催化剂还原过程、应用于来自工业产生的含氮氧化物的气体净化。

小晶粒高孔容CHA沸石分子筛及其合成方法和催化剂应用

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂领域,特别涉及用含四氢萘或十氢萘基团季铵鎓与N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物组成复合模板剂合成的CHA型分子筛及其合成方法及用其合成的催化剂及应用,具体涉及到一种具有CHA拓扑结构的SSZ-13分子筛合成,其与过渡金属交换后形成SCR催化剂,应用于氮氧化物催化还原反应,属于化工合成技术及其应用领域。

背景技术

[0002] 硅铝沸石分子筛是CHA型拓扑结构,具有三维细孔结构和正交对称性,一维主孔道由双八元环构成,孔口尺寸 $0.38\text{nm} \times 0.38\text{nm}$,骨架密度为14.5。CHA分子筛拓扑结构是由双6圆环(d6r)经由4元环连接形成CHA大笼,这种d6r晶面朝向CHA大笼,Cu离子在高温下能够稳定在d6r中,允许Cu离子迁移,这也是小孔分子筛具有SCR反应潜力的独特物化特性。文献(J.Phys.Chem.C 2010,114,1633-1640)中通过Rietveld结构精修分析脱水的Cu-SSZ-13分子筛,首次揭示Cu²⁺独特存在d6r的面上。后来的研究也证实了位于8元环附近脱水的Cu离子([CuOH]⁺)活性位的存在。SSZ-13和SSZ-62分子筛是典型的CHA结构硅铝沸石分子筛,可以用作裂化催化剂、MTO反应催化剂、氮氧化物还原催化剂,而作为利用选择性催化还原(SCR)的氮氧化物还原催化剂而被广泛使用。Cu-SSZ-13分子筛催化剂在NH₃-SCR反应活性位特性已被广泛研究,SSZ-13分子筛骨架活性位都是等同的,这使得这种催化剂更容易表征。

[0003] 专利CN108117089A中披露了一种由硅氧四面体与铝氧四面体通过自组装形成的具有CHA拓扑结构的分子筛材料,Si/Al摩尔比介于4~8之间,BET法比表面积为400~800m²/g,晶粒为0.8~20μm。该分子筛制备中使用烷基氢氧化铵和金刚烷基氢氧化铵作为双模板剂,可应用于CO₂/N₂和N₂/O₂混合气体分离技术领域。专利CN109195911A中公开了N,N,N-三烷基金刚烷基铵盐和N,N,N-三烷基环己基铵盐作为复合模板剂合成二氧化硅相对于氧化铝的摩尔比为10.0~55.0的CHA型沸石。文献(Microporous and Mesoporous Materials 255 (2018) 192-199)中采用了在低(95℃)和高(210℃)温度下分温度段晶化合成了50~300nm的SSZ-13分子筛,具有明显的水热稳定性,在氨选择性催化还原(NH₃-SCR)氮氧化物(NO_x)方面具有等效的催化性能。

[0004] 以上很多文献资料中公开了具有CHA结构的SSZ-13分子筛合成方法及其作为SCR催化剂的催化性能,说明得到热稳定性好、负载金属分散性好的催化剂是优选的。

发明内容

[0005] 目前存在的现有技术问题是,通常采用N,N,N-三烷基-1-金刚烷基铵盐及其碱性化合物作为模板剂其价格昂贵,利用率低且难以回收处理,分子筛合成产生的废水难以生化处理,造成较大还原污染的问题;因此需要成本较低、容易后处理以及结构导向能力强的模板剂合成出小晶粒、大比表面积、大孔容且热稳定性好的硅铝沸石分子筛。

[0006] 本发明的一个目的是提供用含四氢萘或十氢萘基团季铵鎓化合物与N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物形成的复合有机模板剂合成的CHA型SSZ-13分子筛及合成方法

以及用这种CHA型SSZ-13分子筛制备的SCR催化剂,这种SCR催化剂用作选择还原脱除NO_x,本发明的CHA型SSZ-13分子筛Al含量高,晶粒小且比表面积、孔容大,能提供更多的离子交换位点数量和固体酸量,与铜离子交换后形成SCR催化剂,与以往的SCR催化剂相比,低温区域中的氮氧化物的还原率高,且具有高温水热稳定性。本发明涉及从内燃机中排放的氮氧化物的去除,并提供由具有CHA结构硅铝沸石分子筛构成的氮氧化物去除催化剂,该催化剂的生产方法和其中使用该催化剂将氮氧化物与氨水、脲和有机胺的至少一种反应的氮氧化物的去除方法。

[0007] 本发明的另一个目的是,克服现有技术中使用负载铜的合成分子筛的SCR催化剂经水热耐久试验,在低温下活性较低的缺陷,提供一种在水热耐久试验后,在低温下仍具有较高活性的铜基SCR催化剂及其制备方法。为此,本发明提供一种小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,二氧化硅相对于氧化铝的摩尔比范围5~80,所述分子筛平均晶粒直径≤500nm,晶面(-210)方向的晶粒直径尺寸为50~160nm。

[0008] 优选地,根据上述小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,XRD物相分析图谱显示在2θ为4~40°范围内下表中每一个范围内至少有一个XRD衍射峰,并且具有下表X中的特征。

[0009] 表X CHA沸石分子筛的XRD衍射峰和相对强度表:

	2θ/°	d 值(Å)	相对强度*
[0010]	9.25~9.75	9.55~9.06	40~85
	13.65~14.15	6.48~6.25	10~20
	15.80~16.30	5.60~5.43	55~75
	17.40~17.90	5.09~4.95	15~25
	20.40~20.90	4.35~4.25	100
	24.65~25.15	3.61~3.54	30~40
	30.45~31.15	2.93~2.89	35~45

[0011] *相对强度为相对于2θ=20.40~20.90的峰强度的强度。

[0012] 优选地,所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛在600~850°C温度范围内经饱和水蒸气处理后,四配位铝占总铝量≥90%,六配位铝占总铝量≤10%;优选地,四配位铝比例为92-96%,六配位铝占总铝量为2-6%。

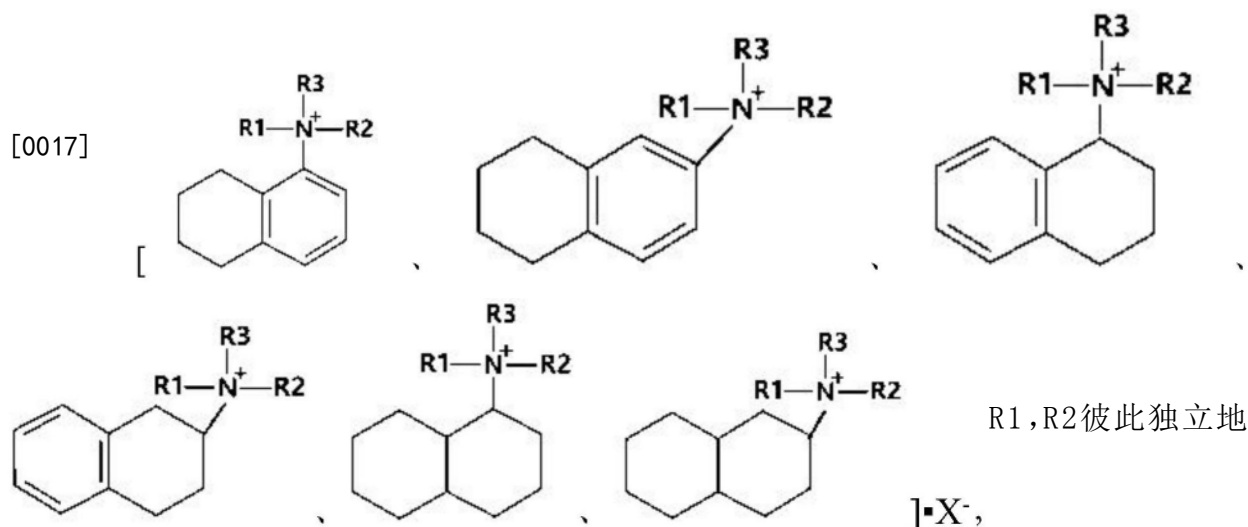
[0013] 优选地,所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,该分子筛的BET法测定总比表面积为500~800m²/g、优选为522-660m²/g,总孔容为0.25~0.45ml/g、优选为0.29~0.39ml/g,微孔孔容为0.15~0.25ml/g、优选为0.16-0.22ml/g。

[0014] 优选地,所述的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛,其中,所述分子筛平均晶粒直径为100-500nm,晶面(-210)方向的晶粒直径尺寸为60-130nm;优选地,所述二氧化硅相对于氧化铝的摩尔比范围为5.9-70。

[0015] 本发明还提供一种上述小晶粒高孔容CHA沸石分子筛的制备方法,其特征在于:将含四氢萘或十氢萘基团的季铵鎓化合物与N,N,N'-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物形成复

合有机模板剂合成CHA型沸石分子筛，

[0016] 所述含四氢萘或十氢萘基团季铵鎓化合物结构式特征在于：



选自甲基或氘代甲基、C2~C4直链或支链烷基；R3选自C1~C5直链或支链烷基； X^- 为季铵鎓离子的抗衡阴离子。

[0018] 优选地，根据上述制备方法，其中， X^- 为氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、硝酸根、碳酸氢根、草酸根、醋酸根、磷酸根或羧酸根。

[0019] 优选地，根据上述制备方法，其中，所述N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物中的阴离子为氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子、硫酸根、硫酸氢根、硝酸根、磷酸根、碳酸根、碳酸氢根、草酸根、醋酸根或羧酸根。

[0020] 优选地，根据上述制备方法，其包括下述步骤：

[0021] 1) 将二氧化硅与氧化铝的摩尔比范围为2~30的沸石分子筛、NaOH、去离子水充分溶解分散后，得到组分摩尔配比为 $nNa_2O:nSiO_2:nAl_2O_3:nH_2O = (0.5\sim 2.5):1.0:(0.0333\sim 0.5):(5\sim 20)$ 的浆液，将此浆液在60℃~120℃晶化釜中陈化6~48小时得到硅铝凝胶混合物，优选在85-120℃晶化釜中陈化；

[0022] 2) 向1)中得到的硅铝凝胶混合物中加入硅源、含四氢萘或十氢萘基团季铵鎓化合物OSDA1、N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物OSDA2、金属盐M和去离子水，充分混合均匀，根据体系碱度需求补充NaOH，混合均匀，得到组分摩尔配比为 $nNa_2O:nSiO_2:nAl_2O_3:nOSDA1:nOSDA2:nM:nH_2O = (0.05\sim 0.5):1.0:(0.0125\sim 0.20):(0.02\sim 0.5):(0.008\sim 0.2):(0.01\sim 0.45):(5\sim 100)$ 的混合浆液、优选 $nNa_2O:nSiO_2:nAl_2O_3:nOSDA1:nOSDA2:nM:nH_2O = (0.05\sim 0.4):1.0:(0.013\sim 0.08):(0.05\sim 0.35):(0.01\sim 0.1):(0.05\sim 0.25):(15\sim 50)$ 的混合浆液；加入酸溶液控制混合浆液中碱羟基 OH^- 与 SiO_2 的摩尔比在 $nOH^-/nSiO_2 = 0.1\sim 1.0$ 、优选在0.3-0.9范围内；再加入CHA分子筛晶种，其质量是混合浆液中 SiO_2 与 Al_2O_3 总质量的0.5%~15%；所述的金属盐M选自NaCl、 $NaNO_3$ 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 、NaBr、NaF、KCl、 KNO_3 、 K_2SO_4 、KBr、KF、 K_3PO_4 中的一种或多种，优选选自NaCl、 $NaNO_3$ 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 中的一种或多种。

[0023] 其中所述CHA分子筛晶种按照专利US6709644实施例方法采用N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵为模板剂合成的CHA分子筛。

[0024] 3) 将上述2)中得到的混合物搅拌后移入水热晶化反应釜中，在自生压力和125~

铜盐、铁盐中的一种或两种,进一步优选铜盐;所述铜盐为硝酸铜、氯化铜、醋酸铜、硫酸铜中的一种或多种;优选所述可溶性金属盐的可溶性金属在所述CHA沸石分子筛上的负载量为2-5质量%,优选为2.5-4.5质量%。

[0035] 优选地,根据上述SCR催化剂,其中,所述可溶性金属盐水溶液中金属离子的浓度为0.1~0.5mol/L、优选为0.15-0.5mol/L。

[0036] 优选地,根据上述催化剂,其中,粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶、拟薄水铝石中的一种或多种;多孔规整材料或整体型过滤器基材是由堇青石、 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-氧化镁或硅酸锆中任一种材料制备而成。

[0037] 优选地,根据上述催化剂,其中,所述多孔规整材料或整体型过滤器基材上负载所述离子交换后的小晶粒高孔容CHA沸石分子筛的负载量为170~270g/L、优选为200g-250g/L。

[0038] 本发明还提供上述SCR催化剂的用途,其应用于内燃机尾气中氮氧化物选择性催化剂还原过程、应用于来自精炼工业产生的含氮氧化物的气体净化、应用于来自精炼加热器和锅炉、炉子、化学加工工业、焦炉、城市废物处理装置和焚烧炉的含氮氧化物的气体净化处理。

[0039] 其中,根据所述的SCR催化剂的用途,其用于工业产生的含氮氧化物的气体净化,所述净化是指氮氧化物的气体催化还原反应,其中,该催化还原反应温度通常为200-650 $^{\circ}$ C,也可以为350-550 $^{\circ}$ C。

附图说明

[0040] 图1是实施例1所合成的SSZ-13分子筛的XRD衍射图;

[0041] 图2是实施例2所合成的SSZ-13分子筛的XRD衍射图;

[0042] 图3是实施例3所合成的SSZ-13分子筛的XRD衍射图;

[0043] 图4是实施例1所合成的SSZ-13分子筛的SEM形貌图。

[0044] 图5是实施例2所合成的SSZ-13分子筛的SEM形貌图。

[0045] 图6是实施例3所合成的SSZ-13分子筛的SEM形貌图。

[0046] 其中,上述SEM扫描电镜的测试条件与方法:

[0047] 采用日本HITACHI公司生产的SU1510型扫描电子显微镜观察分子筛样品的形貌。其工作距离5.3mm,工作电压15kV,分辨率3.0nm。具体操作程序如下:取少量干燥样品浸入一定量的乙醇溶液中,在超声波的作用下制得悬浊液,将其滴到电镜铜台上,乙醇挥发后,置于真空喷镀仪中,选择喷Au 200s,电流20mA,然后在电镜上扫描,放大倍数为5k~30k(具体详见各SEM图片标注),获取样品的扫描电镜图。

具体实施方式

[0048] 对于本发明的共晶分子筛,利用X射线衍射(X-ray Diffraction)分析的粉末法,从XRD图求晶格面间距(d),与国际合成沸石学会的XRD数据库或ICDD(International Centre for Diffraction Data;衍射数据国际中心)的PDF(Powder Diffraction File;粉末衍射文件)收集的数据对照识别。作为本发明的实施方式中的XRD测定条件,可以举出以下的条件:

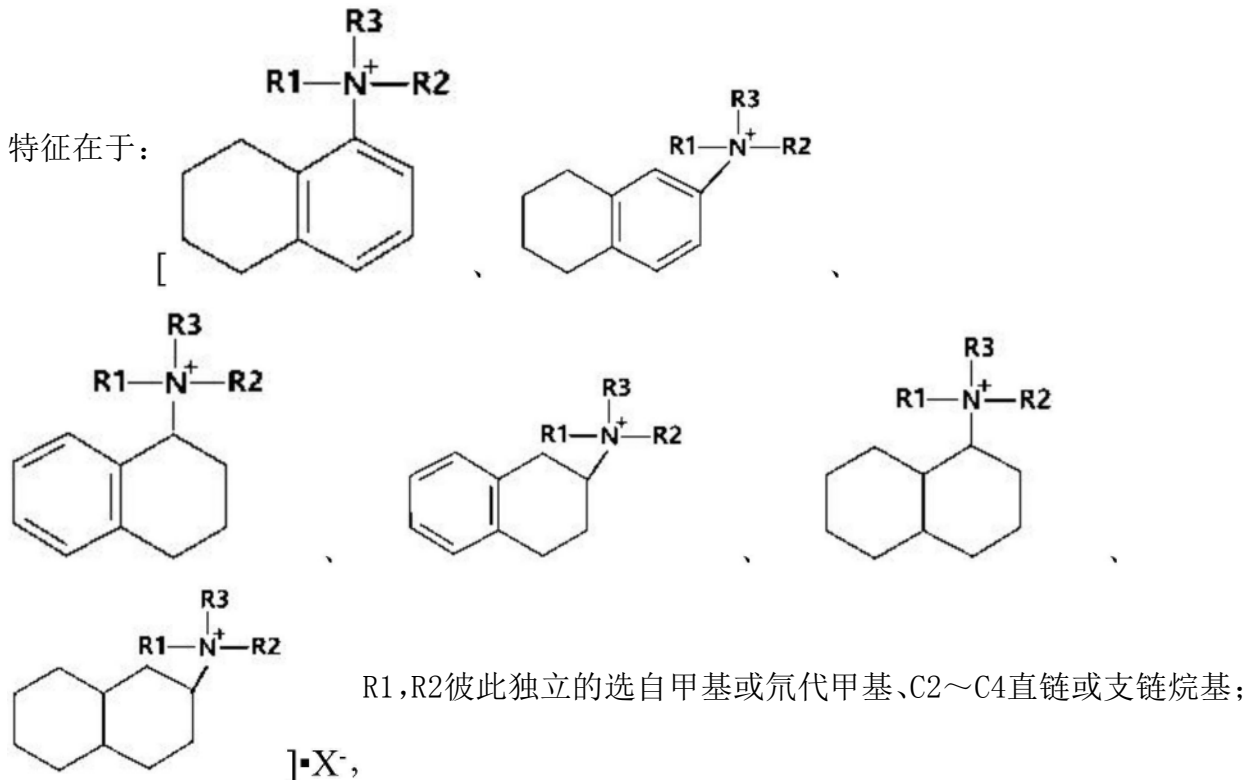
[0049] 射线源:CuK α 射线 $\lambda=1.540598$,测定模式:步进扫描 2θ 步进扫描尺度: 0.02626° ,测定范围: $2\theta=5^\circ\sim60^\circ$ 。

[0050] 将X-射线衍射数据(帕纳科PANalytical X'Pert 3分析仪)代入Debye-Scherrer公式计算获得晶粒尺寸 D_{hkl} ,所述的Debye-Scherrer公式为: $D(hkl)=k\lambda/\beta\cos\theta$;其中, $D(hkl)$ 为沿垂直于晶面 hkl 方向的晶粒直径,单位nm; k 为Scherrer常数0.89; λ 为入射X射线波长,单位nm; θ 为布拉格衍射角,单位 $^\circ$; β 为衍射峰的半高峰加宽。当X射线源使用Cuka时,所述的波长 λ 为0.15406nm,当X射线源使用Cuka1时,所述的波长 λ 为0.15418nm。用PANalyticalX衍射仪,以CuK α 单色光辐射,管电压45kV,电流40mA,在 2θ 为 $5^\circ\sim40^\circ$ 的范围测定。

[0051] 本发明提供一种小晶粒高孔容CHA沸石分子筛合成方法,其特征在于:将含四氢萘或十氢萘基团季铵鎓化合物与N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物的复合有机模板剂合成CHA型沸石分子筛,所述产品二氧化硅相对于氧化铝的摩尔比范围5~80,BET法测定总比表面积为 $500\sim800\text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.25\sim0.45\text{ml}/\text{g}$,微孔孔容为 $0.15\sim0.25\text{ml}/\text{g}$;所述分子筛平均晶粒直径 $\leq 500\text{nm}$,X射线晶体衍射(-210)晶面半值宽度(FWHM)范围 $0.1\sim0.2^\circ$,通过Debye-Scherrer公式计算获得晶面(-210)方向的晶粒直径尺寸为 $50\sim160\text{nm}$;

[0052] 分子筛的孔结构数据采用Micromeritics ASAP 2460型静态氮吸附仪测定。测试条件:将样品放置于样品处理系统,在 350°C 下抽真空至 $1.33\times 10^{-2}\text{Pa}$,保温保压15h,净化样品。在液氮温度 -196°C 下,测量净化样品在不同比压 p/p_0 条件下对氮气的吸附量和脱附量,得到氮气吸附-脱附等温曲线。然后利用BET公式计算BET总比表面积(S_{BET}),采用t-plot方法计算计算样品微孔比表面积(S_{micro})和微孔体积(V_{micro}),总孔体积以 $P/P_0=0.98$ 处吸附量计算:外孔比表面积(S_{exter})= $S_{\text{BET}}-S_{\text{micro}}$;外孔体积(V_{exter})= $V_{\text{total}}-V_{\text{micro}}$ 。

[0053] 进一步地,在上述技术方案中,所述含四氢萘或十氢萘基团季铵鎓化合物结构式



R3选自C1~C5直链或支链烷基;X-为季铵鎓离子的抗衡阴离子,包括氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、硝酸根、碳酸氢根、草酸根、醋酸根、磷酸根、羧酸根中任一种;

[0054] 进一步地,在上述技术方案中,所述N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物中阴离子包括氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子、硫酸根、硫酸氢根、硝酸根、磷酸根、碳酸根、碳酸氢根、草酸根、醋酸根、羧酸根中任一种。

[0055] 进一步地,在上述技术方案中,本发明所述CHA沸石分子筛合成方法包括下述步骤:

[0056] 1)将二氧化硅与氧化铝的摩尔比范围2~30沸石分子筛、NaOH、去离子水充分溶解分散后,得到浆液组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2:n\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{H}_2\text{O}=(0.5\sim 2.5):1.0:(0.0333\sim 0.5):(5\sim 20)$,在60℃~120℃晶化釜中陈化6~48小时得到硅铝凝胶混合物;

[0057] 2)向1)中得到的硅铝凝胶混合物中加入硅源、含四氢萘或十氢萘基团季铵鎓化合物OSDA1、N,N,N-二甲基乙基环己基季铵鎓化合物OSDA2、金属盐M和去离子水充分混合均匀,再补充铝源混合均匀,混合浆液组分摩尔配比 $n\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2:n\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{OSDA1}:n\text{OSDA2}:n\text{M}:n\text{H}_2\text{O}=(0.05\sim 0.5):1.0:(0.0125\sim 0.20):(0.05\sim 0.5):(0.01\sim 0.1):(0.01\sim 0.25):(5\sim 100)$;再加入CHA分子筛晶种,其质量是混合浆液中 SiO_2 与 Al_2O_3 总质量的0.5%~15%;加入酸溶液控制混合浆液中碱羟基 OH^- 与 SiO_2 的摩尔比 $n\text{OH}^-/n\text{SiO}_2=0.1\sim 1.0$ 范围内;所述两种模板剂的摩尔比 $n\text{OSDA1}:n\text{OSDA2}=(0.5\sim 50):1$;所述的金属盐M为 NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 、 NaBr 、 NaF 、 KCl 、 KNO_3 、 K_2SO_4 、 KBr 、 KF 、 K_3PO_4 中任一种,优选 NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 中任一种;

[0058] 3)将步骤2)中得到的混合物搅拌后移入水热晶化反应釜中,在自生压力和125~200℃晶化共计8~120小时,所得晶化后产品经过滤、洗涤、烘干、焙烧后得分子筛原粉;所述分子筛原粉600~850℃温度范围内饱和水蒸气处理后,四配位铝占总铝量 $\geq 90\%$,六配位铝占总铝量 $\leq 10\%$ 。

[0059] 4)将步骤3)中得到的分子筛原粉与浓度为0.1~5.0mol/L铵盐溶液按照固液质量比为1:(5~50)在60~100℃进行离子交换,每次交换0.5~6小时,得到的滤饼再与铵盐溶液重复交换1~3次,直至分子筛中Na含量低于500ppm;然后过滤分离出固体产物,用去离子水反复洗涤至中性,滤饼在100~130℃干燥12~48小时、400~600℃焙烧2~16小时后得到CHA型菱沸石分子筛。

[0060] 本发明采用 ^{27}Al MAS NMR表征方法观察到非骨架铝的生成和骨架铝的减少,以及分辨铝的配位状态。在沸石分子筛铝谱中 $\delta 55\sim 65\text{ppm}$ 之间的信号来自骨架四配位铝,而 $\delta 0\text{ppm}$ 处的信号来自非骨架六配位铝, $\delta 30\sim 45\text{ppm}$ 左右信号的归属非骨架四配位铝和非骨架五配位铝的共振峰叠加。本发明中用于表征分子筛的 ^{27}Al MAS NMR谱图,其分峰利用通常采用的高斯拟合方式,拟合成高斯曲线,其中横坐标位置代表四配位铝的化学位移,即不同化学环境四配位铝;而对应的峰面积则代表相应四配位铝的数量。

[0061] 进一步地,在上述技术方案中,所述的CHA沸石分子筛,其特征在于:XRD物相分析图谱显示在 2θ 为4~40°范围内以下表中每一个范围内至少有一个XRD衍射峰,并且具有下表Y中所述特征:

[0062] 表Y CHA沸石分子筛的XRD衍射峰和相对强度表

	2 θ / $^{\circ}$	d 值(\AA)	相对强度*
[0063]	9.25~9.75	9.55~9.06	40~85
	13.65~14.15	6.48~6.25	10~20
	15.80~16.30	5.60~5.43	55~75
	17.40~17.90	5.09~4.95	15~25
	20.40~20.90	4.35~4.25	100
	24.65~25.15	3.61~3.54	30~40
	30.45~31.15	2.93~2.89	35~45

[0064] *相对强度为相对于 $2\theta=20.40\sim 20.90$ 的峰强度的强度。

[0065] 进一步地,在上述技术方案中,合成方法的步骤1)中所述二氧化硅与氧化铝的摩尔比范围2~30沸石分子筛为FAU型沸石、MFI型沸石、*BEA型沸石、MOR型沸石、LTA型沸石、EMT型沸石中任一种,优选FAU型沸石、MFI型沸石、*BEA型沸石、MOR型沸石中任一种,进一步优选具有FAU型结构的X分子筛、Y分子筛、USY分子筛中任意一种;步骤2)中所述硅源选自硅溶胶、水玻璃、白炭黑、偏硅酸钠、柱层析硅胶、大孔硅胶、粗孔硅胶、细孔硅胶、无定型二氧化硅、B型硅胶、硅酸甲酯、硅酸乙酯、硅酸丙酯、硅酸丁酯、超细二氧化硅粉、活性白土、有机硅、硅藻土和气相法硅胶中一种或几种,优选硅溶胶、水玻璃、柱层析硅胶、白炭黑、大孔硅胶、粗孔硅胶、细孔硅胶、无定型二氧化硅、B型硅胶、硅酸甲酯、硅酸乙酯中任一种或几种。

[0066] 进一步地,在上述技术方案中,合成方法的步骤2)中所述的酸溶液选自盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、柠檬酸、石碳酸、草酸、苯甲酸中任一种或几种。

[0067] 进一步地,在上述技术方案中,本发明所述铵盐为氯化铵、硫酸铵、硝酸铵、碳酸铵、醋酸铵中的任意一种、两种及以上以任意比例混合而成的混合物。

[0068] 本发明还提供一种用于脱硝的SCR催化剂,所述CHA沸石分子筛与可溶性金属盐溶液进行离子交换,再与粘结剂、去离子水形成固含量为25.0~48.0wt%浆液,将浆液涂覆到多孔规整材料或整体型过滤器基材的载体上形成合适的涂层,得到金属促进的CHA分子筛的SCR催化剂。

[0069] 进一步地,在上述技术方案中,本发明提供一种SCR催化剂,其特征在于:可溶性金属盐选自铜、铁、钴、钨、镍、锌、钼、钒、锡、钛、锆、锰、铬、铈、铋、铟、钽、钨、钼、铟、铂、金或银的可溶性盐中一种或几种的组合,优选铜盐、铁盐中任一种或两种,进一步优选铜盐;所述铜盐为硝酸铜、氯化铜、醋酸铜或硫酸铜中一种或几种;所述铜盐水溶液中铜离子的浓度为0.1~0.5mol/L。

[0070] 进一步地,在上述技术方案中,本发明提供一种SCR催化剂,其特征在于:粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶或拟薄水铝石中任一种或几种混合;多孔规整材料或整体型过滤器基材是由堇青石、 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-氧化镁或硅酸锆中任一种材料制备而成。

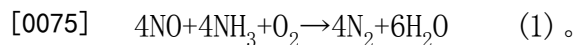
[0071] 本发明还提供所述SCR催化剂的应用方法,其特征在于:其应用于内燃机尾气中氮

氧化物选择性催化剂还原过程,以及来自精炼的工业过程中产生的含氮氧化物的气体净化,来自精炼加热器和锅炉、炉子、化学加工工业、焦炉、城市废物处理装置和焚烧炉的含氮氧化物的气体净化处理。

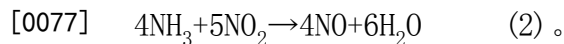
[0072] 本发明所述的氮氧化物(NO_x),包括多种化合物,如一氧化二氮(N₂O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)、三氧化二氮(N₂O₃)、四氧化二氮(N₂O₄)和五氧化二氮(N₂O₅)等。

[0073] 在所述处理包含NO_x的气流的方法中,在所述催化剂与所述气流接触之前,以NO_x为100重量%计,所述气流中的NO₂含量为80重量%或更少,优选5~70重量%,更优选10~60重量%,更优选15~55重量%,甚至更优选20~50重量%。位于所述催化剂上游的氧化催化剂使气体中的一氧化氮氧化成二氧化氮,得到的气体混合物在加入所述沸石催化剂之前使与含氮还原剂混合,其中氧化催化剂适合产生进入所述沸石催化剂的气流,所述气流具有4:1至1:3的NO:NO₂体积比率;这里的氧化催化剂是本领域公知的例如通常是贵金属例如Pd、Pt等负载大比表面积的氧化铝或硅改性氧化铝、或者大比表面积的铈锆氧化物或二氧化铈上形成的负载型催化剂等。

[0074] 在通常使用还原剂(尿素、NH₃等)的选择性接触还原(SCR)体系中,发生几种化学反应,这些化学反应全部代表将NO_x还原为元素状态的氮的反应。特别是在低温下的支配性反应机制,由式(1)表示:

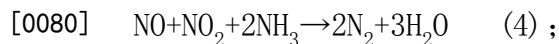


[0076] 与竞争的氧的非选择性反应,或生成2次性生成物,或非生产性地消耗NH₃。作为这样的非选择性反应,例如式(2)所示的NH₃的完全氧化:



[0078] 而且,NO_x中存在的NO₂与NH₃的反应被认为是借助于反应式(3)进行的:3NO₂+4NH₃→(7/2)N₂+6H₂O (3);

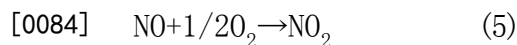
[0079] 而NH₃与NO和NO₂之间的反应由反应式(4)表示:



[0081] 反应(1)、(3)及(4)的反应速度因反应温度和使用的催化剂的种类不同而大为不同,反应(4)的速度通常为反应(1)、(3)的速度的2~10倍。

[0082] 在SCR催化剂中,为了提高低温下的NO_x净化能力,有必要使得式(4)的反应,而不是式(1)的反应占支配地位。在低温下使得式(4)的反应占支配地位,最好是提高NO₂的容积率,这是显而易见的。

[0083] 因此,在150~300℃的低温下,铜对NO有优异的吸附能力,而且使NO氧化的能力更强。NO的氧化反应由式(5)表示。



[0085] 本发明所述的一种用于脱硝的SCR催化剂,是将合成的硅铝沸石分子筛原粉与可溶性金属盐溶液进行离子交换,得到金属促进的SSZ-13共晶分子筛的SCR催化剂。

[0086] 所述催化剂制备过程中所用的可溶性铜盐选自硝酸铜、氯化铜、醋酸铜或硫酸铜中一种或几种;铜盐水中溶液中铜离子的浓度为0.1~1.5mol/L。

[0087] 所述的铜基SCR分子筛催化剂中的Cu量基于所述的铜基SCR催化剂的重量为0.03-20重量%,其中优选Cu量为0.2-15重量%,更优选为0.5-10重量%,更优选为1.0-8.0重量%,更优选为1.5-5.0重量%,更优选为2.0-5.0质量%,再进一步优选为2.5-4.5质量%。

[0088] 在本发明所述的一种实施方式中,所述的共晶分子筛SCR催化剂的活化涂料优选是溶液、悬浮液或浆料,将其涂覆在多孔规整材料(即有许多平行的小通道沿轴向穿过整个部件的蜂窝状整体型催化剂载体结构)或整体型过滤器基材如壁流式过滤器等上,所形成的合适的涂层包括表面涂层,渗入一部分基底中的涂层,渗入基底的涂层或其某种组合。

[0089] 上述多孔规整材料包括蜂窝状流过型规整载体,用选自堇青石、 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-氧化镁或硅酸锆的材料制备而成;载体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。

[0090] 本发明的SCR催化剂可以施用到的两种最常用基底设计是板状和蜂窝状。优选的基底,特别是用于移动应用的基底,包括具有所谓的蜂窝状几何形状的流通式整料,其包含多个相邻的、平行的通道,该通道是两端开放的和通常从基底的入口面延伸到出口面,并且产生高的表面积与体积比。在某些应用中,蜂窝状流通式整料优选具有高的孔密度,例如约400~800孔/平方英寸,和/或平均内壁厚是约0.18~0.35mm,优选约0.20~0.25mm。在另外一些应用中,蜂窝状流通式整料优选具有约150~600孔/平方英寸,更优选约200~400孔/平方英寸的低孔密度。

[0091] 本发明的催化剂显示在宽得多的温度窗口中获得高NO_x转化率。提高转化效率的温度范围可以是约150~650℃,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%的效率,甚至更优选大于95%的效率。

[0092] 本发明提供的CHA结构分子筛制备的SCR催化剂具有更好的水热稳定性和较宽的起燃活性窗口温度(200~550℃),拥有良好的低温和高温起燃活性,有较为合适的孔道结构和晶粒尺寸分布,利于NO_x分子的扩散,增强金属铜离子的附着,减少其受水热作用而产生聚集的可能性。

[0093] 本发明的分子筛具有更加合理分布的酸性和良好的水热稳定性,克服了其组分自身的局限性,所提供的SCR催化剂在含有水热蒸汽的气氛下的高温下的耐久处理后,特别是低温下的NO_x还原性依然优异,能更好地满足工业应用的需求,具有广阔的应用前景。

[0094] 本发明的硅铝沸石分子筛与现有的CHA型沸石相比,是更适于催化剂、催化剂载体的高结晶性的CHA型沸石,是特别适于氮氧化物还原催化剂或其载体、进而氨或脲存在下的氮氧化物还原催化剂或其载体的CHA型沸石。

[0095] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述。其中实施例中所用的以下物质商购来源如下表Z所示。

[0096] 表Z实施例中各物质商购来源

实施例	硅源物质种类	硅源物质出售商品型号	沸石分子筛	沸石分子筛出售商品名称或者型号
[0097] 实施例 1	硅溶胶	Ludox-AS30	HY	NKF-8
实施例 2	水玻璃	麦克林 S822504	NaY	NKF-7
实施例 3	白炭黑	上海麦克林 W-180	NaX	NKF-13X
实施例 4	粗孔硅胶	麦克林 (100-200 目)	ZSM-5	NKF-5
[0098] 实施例 5	硅酸乙酯	麦克林 E887929	USY	NKF-7-2
实施例 6	柱层析硅胶	青岛海洋 (200-300 目)	MOR	NKF-12-25JS
实施例 7	大孔硅胶	南京邦诺球形 (SG09)	NaY	NKF-7
实施例 8	硅溶胶	Ludox-AS30	USY	NKF-7-2

[0099] 实施例1

[0100] 一种CHA型SSZ-13分子筛及催化剂制备方法：

[0101] 1) 将45.59g HY分子筛(硅铝比 $n\text{SiO}_2/n\text{Al}_2\text{O}_3=5.20$,干基78.1%)、26.68g NaOH片碱、69.98g去离子水充分溶解分散后,得到的浆液组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2:n\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{H}_2\text{O}=0.75:1.0:0.192:10$,在85℃晶化釜中陈化36小时得到硅铝凝胶混合物；

[0102] 2) 向1)中得到的硅铝凝胶混合物中加入507.51g硅溶胶($\text{Na}_2\text{O}:0.24\text{wt}\%$, $\text{SiO}_2:30.36\text{wt}\%$)、227.30gN,N-二甲基-N'-乙基-(十氢萘-1-基)氢氧化铵(浓度20wt%,以OSDA1表示)、14.61gN,N-二甲基乙基环己基氢氧化铵(浓度25wt%,以OSDA2表示)、56.31gNaOH片碱、21.25g NaCl(以下称为“金属盐M”)和183.53g去离子水并超声搅拌充分混合均匀,加入5% HCl溶液调节体系中的 $n\text{OH}^-/n\text{SiO}_2$ 比值为0.78,使得到的混合浆液组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2:n\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{OH}^-:n\text{OSDA1}:n\text{OSDA2}:n\text{NaCl}:n\text{H}_2\text{O}=0.35:1.0:0.0286:0.78:0.0666:0.0134:0.12:15$;再加入混合浆液中 SiO_2 与 Al_2O_3 总质量的5.0%的CHA分子筛9.45g作为晶种;将上述混合物搅拌后移入水热晶化反应釜中,在自生压力和140℃晶化36小时后猝冷停止晶化,产品经过滤、洗涤到接近pH值中性、120℃烘干12小时、540℃焙烧4小时后得SSZ-13分子筛原粉；

[0103] 3) 将2)中得到的SSZ-13分子筛原粉与1.0mol/L浓度的硝酸铵溶液按照固液质量比1:10比例,在70℃离子交换2小时,然后过滤得到的滤饼再次在相同的条件下与新鲜硝酸铵溶液重复交换两遍,使得样品中Na离子含量低于500ppm。随后过滤得到的滤饼在110℃下干燥过夜得到铵型分子筛 $\text{NH}_4\text{-SSZ-13}$,再升温到450℃焙烧16小时得到H型SSZ-13分子筛,其XRD衍射图如图1所示,测定 $2\theta=20.9^\circ$ 处衍射峰半峰宽(FWHM),然后通过Debye-Scherrer公式计算(-210)晶面晶粒尺寸。

[0104] 4) 取上述3)中得到的H型SSZ-13分子筛50.0g加入到浓度为0.15mol/L的硝酸铜水溶液中,向上述溶液中滴加稀硝酸调节其pH至6.5,搅拌均匀后置入耐热容器中,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℃,在此温度下干燥12小时,将干燥后的样品在正常大气压强下500℃的温度下焙烧4小时;得到铜改性SSZ-13分子筛,根据XRF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2.7%,即铜负载量为2.7wt%。

[0105] 5) 取40.0g上述4)中得到的铜改性分子筛,与20.0g硅溶胶(SiO_2 含量:30.0wt%,作为粘结剂)和88.87g去离子水混合均匀,制作成固含量为30.9wt%的催化剂浆液,并将其通过浸渍法涂覆在堇青石制蜂窝状多孔规整材料(#600cpsi、直径20mm、长度40mm)上,用压缩空气吹掉多余的浆液液滴,105℃下干燥24小时,再同样的条件涂覆2次,在500℃条件下焙烧2h后制备成SCR催化剂,规整材料上的负载量为212.1g/L(焙烧后规整材料增重的质量除以规整材料所占据的空间体积,后续的实施例和对比例关于负载量的定义相类同),将得到的SCR催化剂记为A,相关制备参数和物质种类如表1、表2、表3和表4所示。其中,该实施例中合成的CHA型SSZ-13分子筛的XRD衍射图如图1所示,在 $2\theta=9.6, 14.1, 16.2, 17.9, 20.9, 25.1, 31.0$ 处有CHA分子筛特征峰,以20.9处峰强度设定为100%, $2\theta=9.6$ 峰强度约为79%, $2\theta=14.1$ 峰强度约为14%, $2\theta=16.2$ 峰强度约为65%, $2\theta=17.9$ 峰强度约为21%, $2\theta=25.1$ 峰强度约为34%, $2\theta=31.0$ 峰强度约为40%;其SEM形貌图如图5所示,根据SEM图中标尺测量晶粒尺寸在200~500nm范围内,形貌呈现为非规则立方体。

[0106] 实施例2

[0107] 合成CHA型SSZ-13分子筛的工艺方法类同于实施例1,所不同的是步骤1)和步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、转晶原料沸石种类和硅铝比、金属盐M的种类、晶化温度和晶化时间等,步骤4)取H型SSZ-13分子筛50.0g,采用不同可溶性金属盐种类、浓度、溶液体积和金属的负载量,以及5)步骤中取40.0g铜改性CHA型SSZ-13分子筛,与18.73g硅溶胶(SiO_2 含量:30.0wt%)和91.83g去离子水混合均匀,制作成固含量为30.3wt%的催化剂浆液,通过浸渍法涂覆在堇青石规整材料上。将得到的SCR催化剂记为B,本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。其中,该实施例中合成的CHA型SSZ-13分子筛的XRD衍射图如图2所示,在 $2\theta=9.6, 14.1, 16.2, 17.9, 20.9, 25.1, 31.0$ 处有CHA分子筛特征峰,以20.9处峰强度设定为100%, $2\theta=9.6$ 峰强度约为82%, $2\theta=14.1$ 峰强度约为16%, $2\theta=16.2$ 峰强度约为66%, $2\theta=17.9$ 峰强度约为23%, $2\theta=25.1$ 峰强度约为36%, $2\theta=31.0$ 峰强度约为40%;测定 $2\theta=20.9^\circ$ 处衍射峰半峰宽(FWHM),然后通过Debye-Scherrer公式计算(-210)晶面晶粒尺寸。其SEM形貌图如图5所示,晶粒尺寸在200~500nm范围内,形貌呈现为非规则立方体。

[0108] 实施例3

[0109] 合成CHA型SSZ-13分子筛的工艺方法类同于实施例1,所不同的是步骤1)和步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、转晶沸石种类和硅铝比、晶化温度和晶化时间等,步骤4)取H型SSZ-13分子筛50.0g,采用不同可溶性金属盐种类、浓度、溶液体积和金属的负载量,以及5)步骤中取40g铜改性CHA型SSZ-13分子筛,与24.24g硅溶胶(SiO_2 含量:30.0wt%)和63.87g去离子水混合均匀,制作成固含量为36.9wt%的催化剂浆液,通过浸渍法涂覆在堇青石规整材料上。将得到的SCR催化剂记为C,本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。其中,该实施例中合成的CHA型SSZ-13分子筛的XRD衍射图如图3所示,在 $2\theta=9.6, 14.1, 16.2, 17.9, 20.9, 25.1, 31.0$ 处有CHA分子筛特征峰,以20.9处峰强度设定为100%, $2\theta=9.6$ 峰强度约为81%, $2\theta=14.1$ 峰强度约为15%, $2\theta=16.2$ 峰强度约为69%, $2\theta=17.9$ 峰强度约为22%, $2\theta=25.1$ 峰强度约为36%, $2\theta=31.0$ 峰强度约为42%;测定 $2\theta=20.9^\circ$ 处衍射峰半峰宽(FWHM),然后通过Debye-Scherrer公式计算(-210)晶面晶粒尺寸。其SEM形貌图如图6所示,晶粒尺寸在150~500nm范围内,形貌呈现为非规则立方体。

[0110] 实施例4

[0111] 合成CHA型SSZ-13分子筛的工艺方法类同于实施例1,所不同的是步骤1)和步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、转晶沸石种类和硅铝比、晶化温度和晶化时间等,步骤4)取H型SSZ-13分子筛50.0g,采用不同可溶性金属盐种类、浓度、溶液体积和金属的负载量,以及5)步骤中取40g铜改性CHA型SSZ-13分子筛,与16.16g硅溶胶(SiO_2 含量:30.0wt%)和64.40g去离子水混合均匀,制作成固含量为37.2wt%的催化剂浆液,通过浸渍法涂覆在堇青石规整材料上。将得到的SCR催化剂记为D,本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。

[0112] 实施例5

[0113] 合成CHA型SSZ-13分子筛的工艺方法类同于实施例1,所不同的是步骤1)和步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、转晶沸石种类和硅铝比、晶化温度和晶化时间等,步骤4)取H型SSZ-13分子筛50.0g,采用不同可溶性金属盐种类、浓度、溶液体积和金属的负载量,以及5)步骤中取40g铜改性CHA型SSZ-13分子筛,与38.46g铝溶胶(Al_2O_3 含量:20.0wt%)和126.87g去离子水混合均匀,制作成固含量为25.1wt%的催化剂浆液,通过浸渍法涂覆在堇青石规整材料上。将得到的SCR催化剂记为E,本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。

[0114] 实施例6

[0115] 合成CHA型SSZ-13分子筛的工艺方法类同于实施例1,所不同的是步骤1)和步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、转晶沸石种类和硅铝比、晶化温度和晶化时间等,步骤4)取H型SSZ-13分子筛50.0g,采用不同可溶性金属盐种类、浓度、溶液体积和金属的负载量,以及5)步骤中取40g铁改性CHA型SSZ-13分子筛,与20.22g铝溶胶(Al_2O_3 含量:20.0wt%)和76.14g去离子水混合均匀,制作成固含量为32.3wt%的催化剂浆液,通过浸渍法涂覆在堇青石规整材料上。将得到的SCR催化剂记为F,本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。

[0116] 实施例7

[0117] 合成CHA型SSZ-13分子筛的工艺方法类同于实施例1,所不同的是步骤1)和步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、转晶沸石种类和硅铝比、晶化温度和

晶化时间等,步骤4)取H型SSZ-13分子筛50.0g,采用不同可溶性金属盐种类、浓度、溶液体积和金属的负载量,以及5)步骤中取40g铜改性CHA型SSZ-13分子筛,与21.86g铝溶胶(Al_2O_3 含量:20.0wt%)和53.69g去离子水混合均匀,制作成固含量为38.4wt%的催化剂浆液,通过浸渍法涂覆在堇青石规整材料上。将得到的SCR催化剂记为G,本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。

[0118] 实施例8

[0119] 合成CHA型SSZ-13分子筛的工艺方法类同于实施例1,所不同的是步骤1)和步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、转晶沸石种类和硅铝比、晶化温度和晶化时间等,步骤4)取H型SSZ-13分子筛50.0g,采用不同可溶性金属盐种类、浓度、溶液体积和金属的负载量,以及5)步骤中取40g铁改性CHA型SSZ-13分子筛,与26.85g铝溶胶(Al_2O_3 含量:20.0wt%)和106.32g去离子水混合均匀,制作成固含量为26.2wt%的催化剂浆液,通过浸渍法涂覆在堇青石规整材料上。将得到的SCR催化剂记为H,本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。

[0120] 表1分子筛合成步骤1)中各参数选择和步骤2)中所用模板剂

实施 例	$n\text{Na}_2\text{O}: n\text{SiO}_2:$ $n\text{Al}_2\text{O}_3: n\text{H}_2\text{O}$	原料 沸石 分子 筛	沸石 硅铝 比	陈 化 温 度 /°C	陈 化 时 间 /h	模板剂 OSDA1 种 类	模板剂 OSDA2 种类
实施 例 1	0.75: 1.0: 0.192: 10	HY	5.20	85	36	N,N-二甲基-N'-乙 基-(十氢萘-1-基) 氢氧化铵	N,N,N-二甲基 乙基环己基氢 氧化铵
实施 例 2	1.25: 1.0: 0.189: 10	NaY	5.29	12 0	8	N,N-二甲基-N'-乙 基-(四氢萘-1-基) 氢氧化铵	N,N,N-二甲基 乙基环己基溴 化铵
实施 例 3	1.05: 1.0: 0.417: 6	NaX	2.40	10 0	24	N,N-二甲基-N'-乙 基-(十氢萘-1-基) 氯化铵	N,N,N-二甲基 乙基环己基氯 化铵
实施 例 4	2.45: 1.0: 0.040: 20	ZSM -5	22.0	11 0	40	N,N-二甲基-N'-乙 基-(十氢萘-1-基) 溴化铵	N,N,N-二甲基 乙基环己基碘 化铵
实施 例 5	1.35: 1.0: 0.139: 15	USY	7.20	85	48	N,N-二甲基-N'-丙 基-(四氢萘-2-基) 氢氧化铵	N,N,N-二甲基 乙基环己基氢 氧化铵
实施 例 6	2.05: 1.0: 0.085: 20	MO R	11.8	10 5	36	N,N-二甲基-N'-丁 基-(十氢萘-1-基) 氢氧化铵	N,N,N-二甲基 乙基环己基硝 酸铵
实施 例 7	1.15: 1.0: 0.208: 12	NaY	4.80	90	16	N,N, N-三乙基- (十氢萘-1-基)氢 氧化铵	N,N,N-二甲基 乙基环己基硫 酸铵
实施 例 8	1.85: 1.0: 0.074: 18	USY	12.1	10 5	12	N,N-二甲基-N'-乙 基-(四氢萘-2-基)	N,N,N-二甲基 乙基环己基醋
						氢氧化铵	酸铵

[0121]

[0122] 表2分子筛合成步骤2)中各参数选择

[0123]

实施例	nNa ₂ O: nAl ₂ O ₃ : nOSDA1: nOSDA2:nM: nH ₂ O	nSiO ₂ : nOH- :	硅源种类	晶种 加入 量*/%	加入 酸种 类	金属盐M 种类	晶化 温度 /°C	晶化 时间 /h
实施例 1	0.35:1.0:0.0286:0.78: 0.0666:0.0134:0.12:15		硅溶胶	5.0%	盐酸	NaCl	140	36
实施例 2	0.15:1.0:0.0400:0.42: 0.0800:0.0400:0.08:20		水玻璃	8.0%	硝酸	NaNO ₃	170	24
实施例 3	0.05:1.0:0.0833:0.34: 0.1308:0.1092:0.05:25		白炭黑	12.0%	硫酸	Na ₂ SO ₄	160	72
实施例 4	0.25:1.0:0.0222:0.6: 0.0889:0.0111:0.25:20		粗孔硅胶	2.0%	磷酸	Na ₃ PO ₄	135	96
实施例 5	0.12:1.0:0.0556:0.4: 0.1501:0.0099:0.24:30		硅酸乙酯	4.0%	甲酸	NaBr	150	20
实施例 6	0.16:1.0:0.0250:0.64: 0.3117:0.0083:0.32:40		柱层析硅 胶	0.8%	乙酸	NaF	145	60
实施例 7	0.42:1.0:0.0370:0.9: 0.0200:0.0400:0.16:20		大孔硅胶	3.0%	柠檬 酸	KCl	175	16
实施例 8	0.08:1.0:0.0133:0.61: 0.2066:0.2435:0.45:50		硅溶胶	5.0%	石碳 酸	KNO ₃	155	48

[0124] *晶种加入量是指所述浆液中SiO₂与Al₂O₃总质量的百分含量

[0125] 表3实施例1~实施例8所得分子筛性能参数表

[0126]

实施 例	产品 硅铝 比	产品比 表面 积, m ² /g	总孔 容, ml/g	微孔孔 容, ml/g	平均晶 粒尺寸 /nm	(-210) 面半峰 宽/°	(-210) 面晶粒 直径 /nm	四配 位铝 比例 mol%	六配 位铝 比例 mol%
实施 例 1	28.2	558.9	0.31	0.16	447	0.169	67.9	94.3 %	4.6%
实施 例 2	17.3	522.9	0.38	0.24	466	0.176	64.1	93.6 %	5.0%
实施 例 3	5.9	585.2	0.42	0.25	443	0.144	85.9	93.1 %	5.2%
实施 例 4	38.8	546.2	0.29	0.22	331	0.165	70.2	95.3 %	2.8%
实施 例 5	11.2	652.1	0.28	0.21	444	0.167	69.0	92.4 %	6.0%
实施 例 6	33.6	658.2	0.31	0.15	349	0.170	67.3	95.5 %	3.4%
实施 例 7	21.8	580.3	0.32	0.19	486	0.183	60.7	95.0 %	3.7%
实施 例 8	67.0	578.5	0.33	0.21	350	0.114	126.2	95.2 %	3.6%

[0127] *:800℃饱和水蒸汽水热处理16小时后样品用²⁷Al MAS NMR固体核磁测试铝配比比例。²⁷Al MAS NMR固体核磁是Agilent DD2-500 MHz谱仪上进行,采用4mm探头,共振频率是130.2MHz,样品转速14k Hz。²⁷Al MAS NMR谱的 $\pi/12$ 脉冲宽度为0.3 μ s,弛豫延迟为2s,200次累加。

[0128] 表4实施例1~实施例8中制备SCR催化剂金属离子参数与金属负载量

实施例	催化剂代号	金属离子盐种类	金属离子盐浓度 mol/L	金属离子盐溶液体积 /ml	铜(铁)负载量/wt%	金属离子交换后的分子筛与粘结剂干基质量比	堇青石载量/(g/L)
[0129] 实施例 1	A	硝酸铜	0.15	145.56	2.7%	6.67	212.1
实施例 2	B	氯化铜	0.25	117.54	3.6%	7.12	239.4
实施例 3	C	醋酸铜	0.35	96.11	4.1%	5.50	200.5
实施例 4	D	硫酸铜	0.4	60.84	3.0%	8.25	208.7
实施例 5	E	醋酸铜	0.5	52.02	3.2%	5.20	216.6
实施例 6	F	硝酸铁	0.15	195.89	3.6%	9.89	223.5
实施例 7	G	硝酸铜	0.35	67.14	2.9%	9.15	197.6
实施例 8	H	氯化铁	0.18	139.85	3.1%	7.45	246.8

[0130] 对比例1

[0131] 根据CN 109195911 A中方法合成SSZ-13分子筛并制备SCR催化剂

[0132] 将25wt%DMECHAOH(N,N,N-二甲基乙基环己基氢氧化铵)水溶液、25wt%TMAdOH(N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵)水溶液、48%氢氧化钠水溶液、48wt%氢氧化钾水溶液、去离子水、和非晶态硅酸铝($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25.7$)混合,得到混合物50.0g,其摩尔组成为:

[0133] $0.1\text{Na}:0.1\text{K}:\text{SiO}_2:0.0389\text{Al}_2\text{O}_3:0.2\text{OH}^-:0.04\text{DMECHAOH}:0.04\text{TMAdOH}:15.0\text{H}_2\text{O}$

[0134] 将原料组合物填充至内容积80mL的密闭容器内,边将该容器以55rpm进行旋转搅拌边以170℃反应48小时。将所得产物进行固液分离,用去离子水进行清洗后,以110℃干燥,540℃下焙烧4个小时得到SSZ-13分子筛原粉。将该分子筛原粉与1.0mol/L浓度的硝酸铵溶液按照固液质量比1:10比例,在80℃离子交换2小时,然后过滤得到的滤饼再次在相同的条件下与新鲜硝酸铵溶液重复交换两遍,使得Na离子含量低于500ppm。随后过滤得到的滤饼在110℃下干燥过夜得到铵型分子筛 NH_4 -SSZ-13,再升温到450℃焙烧16小时得到H型SSZ-13分子筛,孔结构分析比表面积为 $454\text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.20\text{ml}/\text{g}$,微孔孔容为 $0.12\text{ml}/\text{g}$,SEM表征平均粒径为 $2.02\mu\text{m}$,XRD测定 $2\theta=20.8^\circ$ 处衍射峰对应的(-210)晶面半峰宽FWHM为 0.096° ,Debye-Scherrer公式计算(-210)晶面对应的晶粒尺寸为173.6nm。

[0135] 将10g的SSZ-13分子筛原粉加入到100g浓度为 $0.3\text{mol}/\text{L}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中,向上述溶液中滴加稀硝酸调节其pH至5.8,搅拌均匀。停止搅拌1小时后,当SSZ-13沸石沉降后虹吸掉上清液。重复使用新鲜的硝酸铜溶液交换一次,最后过滤、去离子水洗涤交换

后的SSZ-13沸石。在10Torr低压下,在90℃干燥12小时后,然后于正常大气压力下500℃温度下焙烧4小时,得到所述的铜改性SSZ-13分子筛粉末。根据XRF分析结果,铜(II)离子占分子筛催化剂总重量的2.9%。

[0136] 取15g得到的铜改性SSZ-13分子筛,与5.56g的硅溶胶(30wt%SiO₂)和22.80g去离子水混合均匀,制作成固含量为38.44wt%的催化剂浆液,并将其通过浸渍法涂覆在堇青石制蜂窝状多孔规整材料(#400cps、直径20mm、长度40mm)上,用压缩空气吹掉多余的浆液液滴,110℃下干燥12小时,然后再重新涂覆一次浆液,在500℃焙烧2h后制备成SCR催化剂,测得规整材料上的催化剂负载量为212.5g/L,为记为VS-1。

[0137] 对比例2

[0138] 根据CN108602056A中方法合成SSZ-13分子筛并制备SCR催化剂

[0139] 1) 将530.71gN,N,N-三甲基环己基氢氧化铵(20wt%H₂O溶液)与66.74克三异丙醇铝和215.66g乙基三甲基氢氧化铵(20wt%H₂O溶液)混合。此后,将686.93g Ludox-AS40(在H₂O中的40wt%胶体溶液)和11.49g CHA晶种添加到搅拌的混合物中。将所得凝胶置于总容积2.5L的搅拌高压釜中。将高压釜在7小时内加热到170℃,温度保持恒定72小时。此后将高压釜冷却到室温,通过过滤分离固体并强洗涤直至洗水pH为7。最后将固体在120℃下干燥10小时。将固体产物在550℃下焙烧5小时得到SSZ-13分子筛原粉。

[0140] 2) 将该SSZ-13分子筛原粉与1.0mol/L浓度的硝酸铵溶液按照固液质量比1:10比例,在90℃离子交换2小时,然后过滤得到的滤饼再次在相同的条件下与新鲜硝酸铵溶液重复交换两遍,使得Na离子含量低于500ppm。随后过滤得到的滤饼在110℃下干燥过夜得到铵型分子筛NH₄-SSZ-13,再升温到450℃焙烧16小时得到H型SSZ-13分子筛,孔结构分析比表面积为482m²/g,总孔容为0.21ml/g,微孔孔容为0.13ml/g,SEM表征平均粒径为3.28μm,XRD测定2θ=20.8°处衍射峰对应的(-210)晶面半峰宽FWHM为0.092°,Debye-Scherrer公式计算(-210)晶面对应的晶粒尺寸为190.2nm。

[0141] 3) 将10g的SSZ-13分子筛原粉加入到100g浓度为0.3mol/L的Cu(NO₃)₂·3H₂O水溶液中,向上述溶液中滴加稀硝酸调节其pH至5.8,搅拌均匀。停止搅拌1小时后,当SSZ-13沸石沉降后虹吸掉上清液。重复使用新鲜的硝酸铜溶液交换一次,最后过滤、去离子水洗涤交换后的SSZ-13沸石。在10Torr低压下,在90℃干燥12小时后,然后于正常大气压力下500℃温度下焙烧4小时,得到所述的铜改性SSZ-13分子筛粉末。根据XRF分析结果,铜(II)离子占分子筛催化剂总重量的3.0%。

[0142] 4) 取15g得到的铜改性SSZ-13分子筛,与5.56g的硅溶胶(30wt%SiO₂)和22.80g去离子水混合均匀,制作成固含量为38.44wt%的催化剂浆液,并将其通过浸渍法涂覆在堇青石制蜂窝状多孔规整材料(#400cps、直径20mm、长度40mm)上,用压缩空气吹掉多余的浆液液滴,110℃下干燥12小时,然后再重新涂覆一次浆液,在500℃焙烧2h后制备成SCR催化剂,测得规整材料上的催化剂负载量为207.4g/L,为记为VS-2。

[0143] 实施例9~18

[0144] SCR催化剂测试:

[0145] 实施例1~8、对比例1~2制备的SCR催化剂,装在反应器(∅ 25×500×1)中,同时将包含500ppm NO、500ppm NH₃、10体积%O₂、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250℃),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] 将上述实施例和对比例中各自新鲜的SCR催化剂进行水热耐久处理得到陈化的SCR催化剂,水热稳定性处理试验的条件为:

[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、NH₃和N₂O浓度而确定。

$$[0150] \quad NO_x \text{ 转化率} \% = \frac{NO_x \text{ 入口浓度 (ppm)} - NO_x \text{ 出口浓度 (ppm)}}{NO_x \text{ 入口浓度 (ppm)}} \times 100\%$$

[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或Fe等金属的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。其中,分别将实施例1-8、对比例1-2的SCR催化剂的上述性能评价试验称为实施例9-18。

[0152] 表5 SCR催化剂进行NO_x的选择性催化还原性能评价

实 施 例	催 化 剂	新鲜催化剂 NO _x 转化率(%)						陈化催化剂 NO _x 转化率**(%)					
		150℃	200℃	250 ℃	350 ℃	550 ℃	650 ℃	150 ℃	200 ℃	250℃	350 ℃	550 ℃	650 ℃
[0153] 实 施 例 9	A	45.4	84.2	91.8	99.1	97.6	85.5	43.3	83.0	90.8	96.9	96.3	83.1
实 施 例 1 0	B	48.4	87.4	93.4	99.7	97.4	83.8	47.1	86.3	91.1	96.7	95.8	82.8
实 施 例	C	44.8	86.1	91.8	99.1	97.4	82.4	43.2	83.7	90.2	97.8	94.7	82.5

[0154]

例 1 1													
实 施 例 1 2	D	46.9	85.0	91.5	99.8	97.1	83.9	45.5	82.8	89.3	97.6	94.3	81.2
实 施 例 1 3	E	49.6	85.6	92.7	99.0	97.5	85.9	46.6	84.2	91.6	96.5	95.1	83.9
实 施 例 1 4	F	47.9	83.6	91.9	99.3	98.0	84.9	46.4	80.8	90.6	97.8	96.8	83.3
实 施 例 1 5	G	46.4	84.2	92.3	99.5	98.1	85.1	44.2	81.2	91.1	97.8	96.4	82.6
实 施 例 1 6	H	45.2	83.8	92.6	99.2	97.8	84.8	43.5	81.6	91.3	96.9	95.8	82.8
实 施 例 1 7	VS -1	34.5	56.8	71.3	92.9	86.2	68.1	32.7	47.3	64.4	89.6	81.4	59.9
实 施 例 1 8	VS -2	35.1	60.4	77.2	94.5	89.3	73.6	33.2	49.3	69.1	89.7	80.5	62.3

[0155] **:800℃在10%水分浓度+10%氧浓度气氛下,30000/h空速下陈化16小时。

[0156] 从表5可以看出,实施例1~8得到的Cu-SSZ-13或Fe-SSZ-13催化剂在实施例9~16中的评价表明其具有较好的低温(150~250℃)起燃性和高温(350~650℃)起燃活性,SCR活性明显优于由对比例中1-2得到的催化剂VS-1和VS-2在实施例17~18中所示的催化性能,不论其“新鲜”状态还是“陈化”状态。因此,由实施例9~14获得的结果清楚地显示出本发明的Cu-SSZ-13或Fe-SSZ-13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-SSZ-13或Fe-SSZ-13催化剂材料可以在更低温度下具有更高的转化

率,因此可以有更高的效率以及由此而在相当的转化率下,允许高能效地处理含NO_x的废气,例如获自工业方法的废气。

[0157] 上述所述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让本领域普通技术人员能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

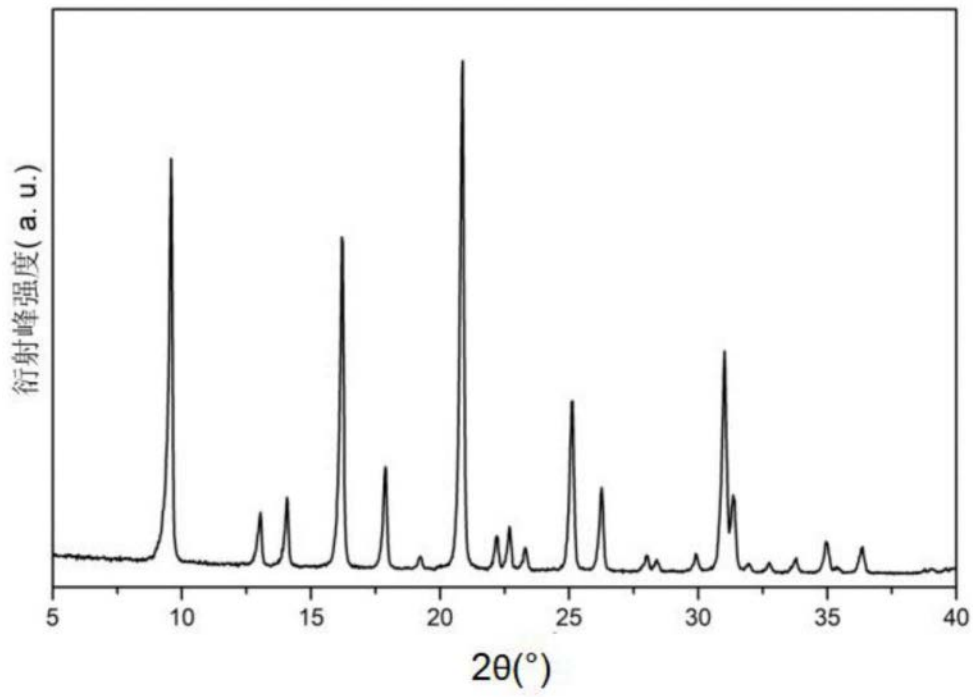


图1

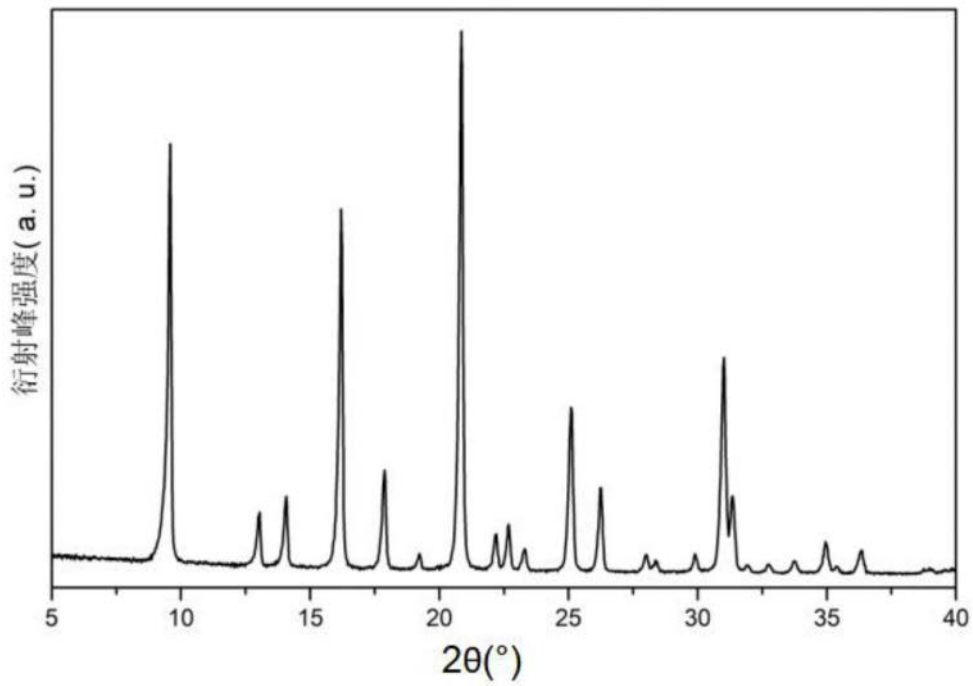


图2

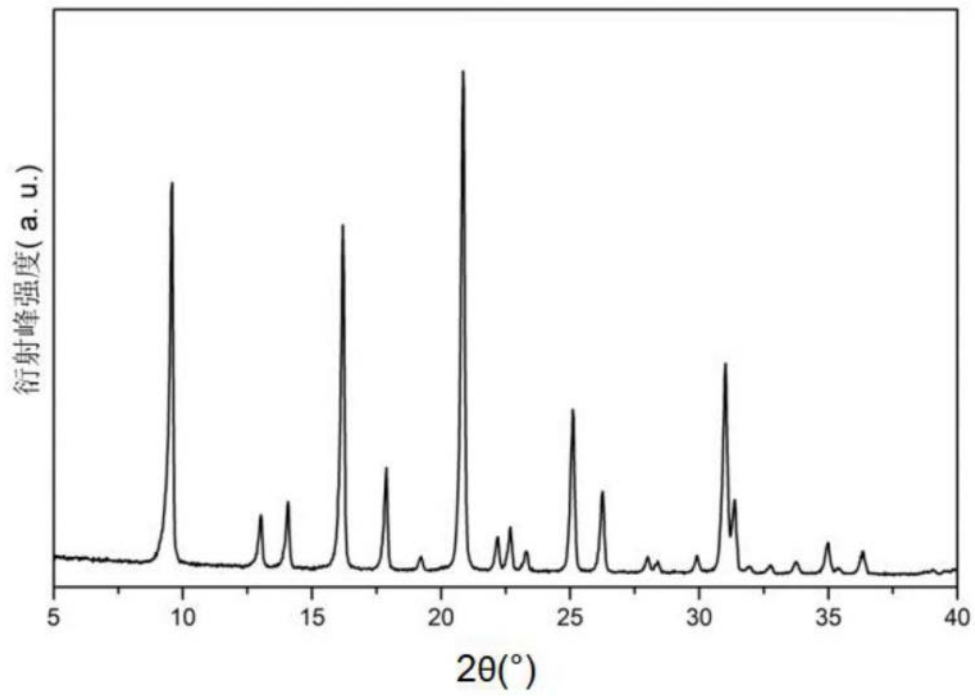


图3

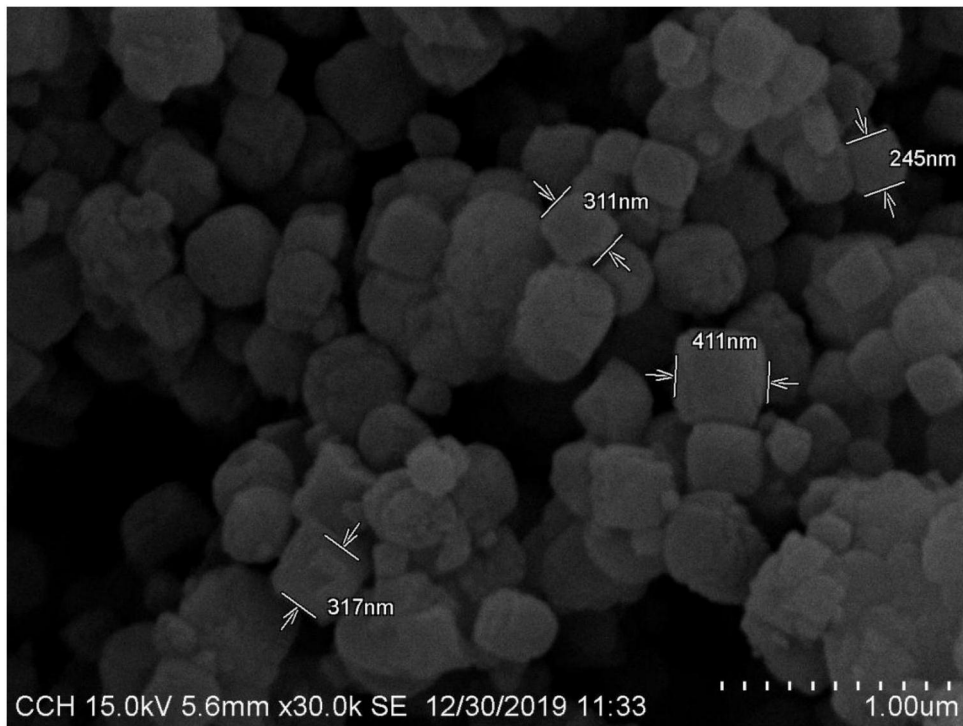


图4

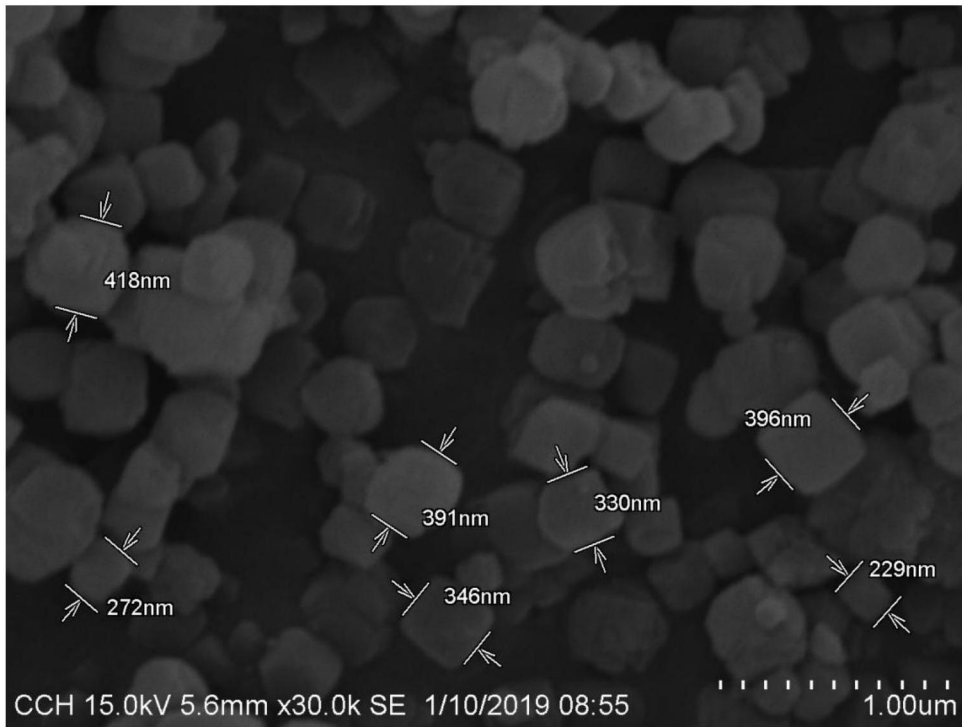


图5

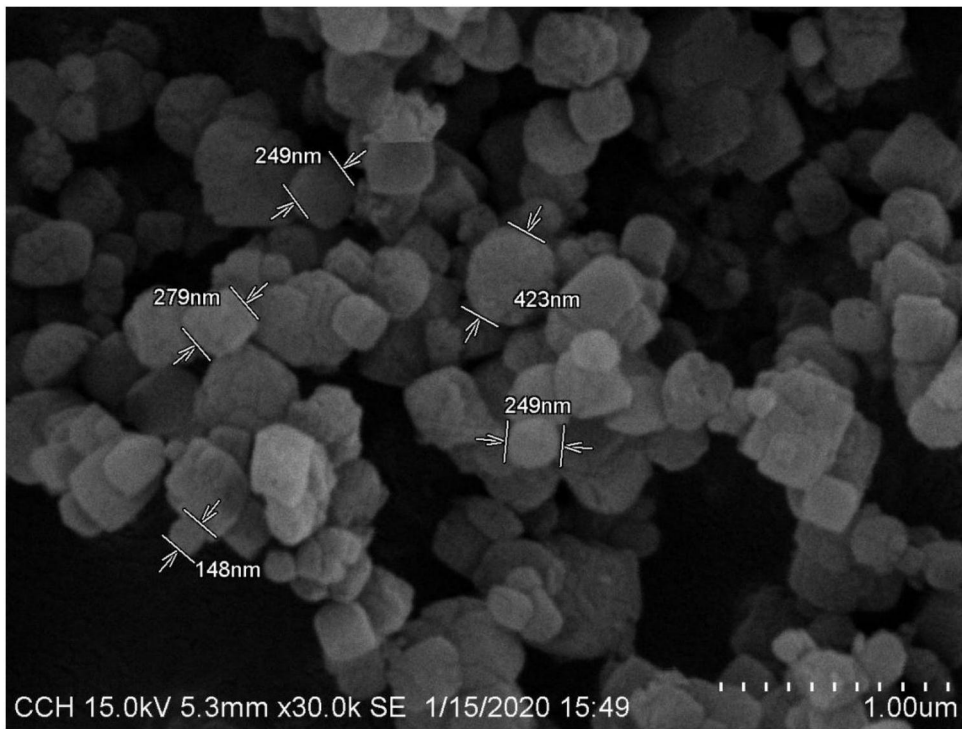


图6