



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111960433 A

(43) 申请公布日 2020.11.20

(21) 申请号 202010797165.1 *B01J 37/02* (2006.01)
(22) 申请日 2020.08.10 *B01J 37/30* (2006.01)
(71) 申请人 中触媒新材料股份有限公司 *B01D 53/56* (2006.01)
地址 116000 辽宁省大连市普湾新区松木 *B01D 53/86* (2006.01)
岛化工园区经九路 *B01D 53/94* (2006.01)
(72) 发明人 王志光 李小龙 李进 王炳春
柳海涛
(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任
公司 21212
代理人 周媛媛 李馨
(51) Int. Cl.
C01B 39/48 (2006.01)
C01B 39/20 (2006.01)
C01B 39/40 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)

权利要求书3页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

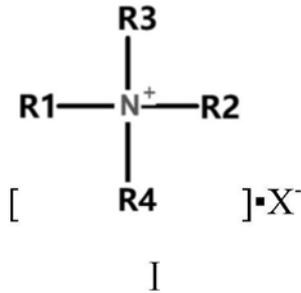
用含双环状基团季铵鎓模板剂合成的CHA型分子筛及催化剂制备与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种用含双环状基团季铵鎓模板剂合成的CHA型分子筛及催化剂制备与应用,属于化工合成技术及其应用领域。采用将含双环状基团季铵鎓化合物与烷基取代季铵碱形成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,平均晶粒直径 $\leq 500\text{nm}$,总比表面积 $\geq 400\text{m}^2/\text{g}$,总孔容 $\geq 0.20\text{ml/g}$,微孔孔容 $\geq 0.10\text{ml/g}$;晶面(-210)方向的晶粒直径尺寸为50~160nm。本发明所述分子筛在不具有大的晶粒直径的情况下具有高水热稳定性,在高温高湿曝露后显示出高的氮氧化物还原特性,特别是在200℃~550℃温域中显示出高的氮氧化物还原特性的催化剂。

1. 一种用含双环状基团季铵鎓复合模板剂合成的CHA型分子筛,其特征在于:将含双环状基团季铵鎓化合物OSDA1与烷基取代季铵碱OSDA2混合形成的复合有机模板剂合成CHA型分子筛,所述CHA型分子筛二氧化硅相对于氧化铝的摩尔比范围5~80,平均晶粒直径 $\leq 500\text{nm}$,总比表面积 $\geq 400\text{m}^2/\text{g}$,总孔容 $\geq 0.20\text{ml/g}$,微孔孔容 $\geq 0.10\text{ml/g}$;所述分子筛具有CHA拓扑结构,X射线晶体衍射(-210)晶面半值宽度(FWHM)范围 $0.1\sim 0.2^\circ$,晶面(-210)方向的晶粒直径尺寸为 $50\sim 160\text{nm}$;所述分子筛 $600\sim 850^\circ\text{C}$ 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 $\leq 10\%$;

所述含双环状基团季铵鎓化合物结构式如式I:



式中,R1,R2彼此独立的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;R4为双环基团,具体选自双环[2.2.2]辛烷、奎宁环、茛满、十氢化萘、四氢化萘、萘、喹啉、吡啶、苯并咪唑、降莰烷、茛满酮中任一种; X^- 为季铵鎓离子的抗衡阴离子,包括氢氧根、卤根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、草酸根、磷酸根、羧酸根,烷基取代的硫酸根、碳酸根或草酸根中任一种;

所述烷基取代季铵碱为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵或二甲基二乙基氢氧化铵、三乙基甲基氢氧化铵、三甲基羟乙基氢氧化铵中任意一种。

2. 根据权利要求1所述的CHA型分子筛,其特征在于:所述的分子筛在 2θ 为 $4\sim 40^\circ$ 范围内以下表中每一个范围内至少一个XRD衍射峰,并且具有下表中所述特征:

$2\theta/^\circ$	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
30.45~30.95	2.93~2.89	35~45

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

3. 根据权利要求1所述的CHA型分子筛,其特征在于:所述卤根包括氯离子、溴离子或碘离子;羧酸根包括甲酸根、乙酸根、丙酸根;烷基取代的硫酸根、碳酸根或草酸根包括甲基硫酸根、乙基硫酸根、甲基碳酸根、乙基碳酸根、甲基草酸根或乙基草酸。

4. 权利要求1-3中任一项所述的CHA型分子筛的合成方法,其特征在于:包括如下步骤:

1) 将二氧化硅与氧化铝的摩尔比为2~30的沸石分子筛、NaOH、去离子水充分溶解分散后,得到浆液组分摩尔配比为 $n\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2:n\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{H}_2\text{O} = (0.5\sim 2.5):1.0:(0.0333\sim 0.5)$:

(5~20),在60℃~120℃晶化釜中陈化6~48小时得到硅铝凝胶;

2) 向步骤1) 所得的硅铝凝胶中加入硅源、含双环状基团季铵鎓化合物OSDA1、烷基取代的季铵碱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,使混合浆液组分摩尔配比 $n\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2:n\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{OSDA1}:n\text{OSDA2}:n\text{M}:n\text{H}_2\text{O}=(0.05\sim 0.5):1.0:(0.0125\sim 0.20):(0.01\sim 0.5):(0.05\sim 0.5):(0.01\sim 0.25):(5\sim 100)$;加入酸溶液控制混合浆液中碱羟基OH⁻与SiO₂的摩尔比 $n\text{OH}^-/n\text{SiO}_2=0.1\sim 1.0$;再加入CHA分子筛晶种,CHA分子筛晶种质量是混合浆液中SiO₂与Al₂O₃总质量的0.5%~15%;含双环状基团季铵鎓化合物OSDA1与烷基取代的季铵碱OSDA2的摩尔比 $n\text{OSDA1}:n\text{OSDA2}=(0.5\sim 50):1$;

3) 将步骤2) 所得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;

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,得到的滤饼再与铵离子溶液重复交换1~3次,直至分子筛样品中Na离子含量低于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型分子筛。

5. 根据权利要求2所述的合成方法,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;所述的金属盐M为NaCl、NaNO₃、Na₂SO₄、Na₃PO₄、NaBr、NaF、KCl、KNO₃、K₂SO₄、KBr、KF、K₃PO₄中任一种,优选NaCl、NaNO₃、Na₂SO₄、Na₃PO₄中任一种;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。

6. 根据权利要求4所述的合成方法,其特征在于:步骤4) 所述铵盐种类为氯化铵、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。

7. 一种用于脱硝的SCR催化剂,其特征在于:采用权利要求1-3中任一项所述的CHA型分子筛与可溶性铜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,涂覆到多孔规整材料或整体型过滤器基材的载体上形成的合适的涂层,得到金属促进的CHA分子筛的SCR催化剂。

8. 根据权利要求7所述的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、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;所述铜的可溶性盐的水溶液中铜离子的浓度为0.1~0.5mol/L。

9. 根据权利要求7所述的催化剂,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。

10. 权利要求7-9中任一项所述的SCR催化剂的应用,其特征在于: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。

用含双环状基团季铵鎓模板剂合成的CHA型分子筛及催化剂制备与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及了一种用含双环状基团季铵鎓模板剂合成的CHA型分子筛及催化剂制备与应用,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 Cu^{2+} 独特存在d6r的面上。在后来的研究也证实了位于8元环附近脱水的Cu离子($[\text{CuOH}]^+$)活性位的存在。SSZ-13和SSZ-62分子筛是典型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。在Cu-SSZ-13分子筛催化剂在 NH_3 -SCR反应活性位特性已经被广泛研究了,SSZ-13分子筛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CN201611070989中披露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 $400 \sim 800\text{m}^2/\text{g}$,晶粒为 $0.8 \sim 20\mu\text{m}$ 。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 CO_2/N_2 和 N_2/O_2 混合气体分离技术领域。专利CN201780032379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°C)和高(210°C)温度下分温度段晶化合成了 $50 \sim 300\text{nm}$ 的SSZ-13分子筛,具有明显的水热稳定性,在氮选择性催化还原(NH_3 -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,现有常规采用N,N,N-三烷基-1-金刚烷基铵盐及其碱性化合作为模板剂价格昂贵,利用率低且难以回收处理,需要成本较低容易后处理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。

发明内容

[0005] 本发明目的是提供用含双环状基团季铵鎓模板剂合成CHA型分子筛及催化剂制备方法,用作选择还原脱除 NO_x 的催化剂载体,该分子筛Al含量高,晶粒尺寸小且比表面积、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。

[0006] 本发明所要解决的技术问题是,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。

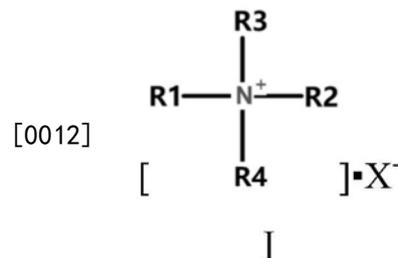
[0007] 本发明提供了一种用含双环状基团季铵鎓复合模板剂合成的CHA型分子筛,将含双环状基团季铵鎓化合物OSDA1与烷基取代季铵碱OSDA2混合形成的复合有机模板剂合成CHA型分子筛,所述CHA型分子筛二氧化硅相对于氧化铝的摩尔比范围5~80,平均晶粒直径 $\leq 500\text{nm}$,BET法测定总比表面积(S_{BET}) $\geq 400\text{m}^2/\text{g}$,总孔容(V_{total}) $\geq 0.20\text{ml}/\text{g}$,微孔孔容(V_{micro}) $\geq 0.10\text{ml}/\text{g}$;所述的分子筛在 2θ 为 $4\sim 40^\circ$ 范围内以下表中每一个范围内至少一个XRD衍射峰,并且具有下表中所述特征:

$2\theta/^\circ$	d 值 (\AA)	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
30.45~30.95	2.93~2.89	35~45

[0009] *相对强度为相对于 $2\theta=20.40\sim 20.90$ 的峰强度的强度

[0010] 所述分子筛具有CHA拓扑结构,X射线晶体衍射(-210)晶面半值宽度(FWHM)范围 $0.1\sim 0.2^\circ$,通过Debye-Scherrer公式计算获得晶面(-210)方向的晶粒直径尺寸为 $50\sim 160\text{nm}$ 。所述分子筛 $600\sim 850^\circ\text{C}$ 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 $\leq 10\%$ 。

[0011] 所述含双环状基团季铵鎓化合物结构式如式I:



[0013] 式中,R1,R2彼此独立的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;R4为双环基团,具体选自双环[2.2.2]辛烷、奎宁环、茛满、十氢化萘、四氢化萘、萘、喹啉、吡啶、苯并呋喃、降莰烷、茛满酮中任一种; X^- 为季铵鎓离子的抗衡阴离子,包括氢氧根、卤根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、草酸根、磷酸根、羧酸根,烷基取代的硫酸根、碳酸根或草酸根中任一种;

[0014] 所述烷基取代季铵碱为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵或二

甲基二乙基氢氧化铵、三乙基甲基氢氧化铵、三甲基羟乙基氢氧化铵中任意一种。

[0015] 进一步地,上述技术方案中,所述卤根包括氯离子、溴离子或碘离子;羧酸根包括甲酸根、乙酸根、丙酸根;烷基取代的硫酸根、碳酸根或草酸根包括甲基硫酸根、乙基硫酸根、甲基碳酸根、乙基碳酸根、甲基草酸根或乙基草酸。

[0016] 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℃下抽真空至 1.33×10^{-2} Pa,保温保压15h,净化样品。在液氮温度-196℃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})= $S_{BET}-S_{micro}$;外孔体积(V_{exter})= $V_{total}-V_{micro}$ 。

[0017] 本发明还提供了所述CHA型分子筛的合成方法,包括如下步骤:

[0018] 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 $nNa_2O:nSiO_2:nAl_2O_3:nH_2O=(0.5\sim 2.5):1.0:(0.0333\sim 0.5):(5\sim 20)$,在60℃~120℃晶化釜中陈化6~48小时得到硅铝凝胶;

[0019] 2) 向步骤1)所得的硅铝凝胶中加入硅源、含双环状基团季铵鎓化合物OSDA1、烷基取代的季铵碱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,使混合浆液组分摩尔配比为 $nNa_2O:nSiO_2:nAl_2O_3:nOSDA1:nOSDA2:nM:nH_2O=(0.05\sim 0.5):1.0:(0.0125\sim 0.20):(0.01\sim 0.5):(0.05\sim 0.5):(0.01\sim 0.25):(5\sim 100)$;加入酸溶液控制混合浆液中碱羟基OH⁻与SiO₂的摩尔比 $nOH^-/nSiO_2=0.1\sim 1.0$;再加入CHA分子筛晶种,CHA分子筛晶种质量是混合浆液中SiO₂与Al₂O₃总质量的0.5%~15%;含双环状基团季铵鎓化合物OSDA1与烷基取代的季铵碱OSDA2的摩尔比 $nOSDA1:nOSDA2=(0.5\sim 50):1$;

[0020] 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。

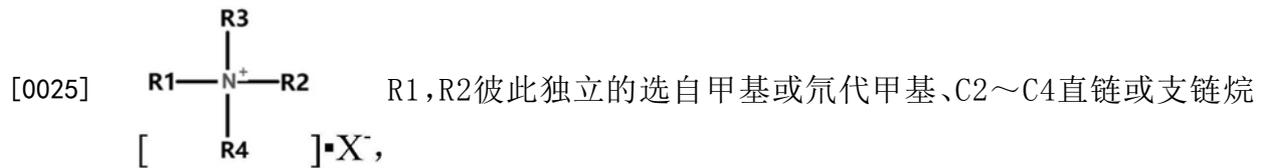
[0021] 3) 将步骤2)所得中混合物搅拌后移入水热晶化反应釜中,在自生压力和125~200℃晶化共计8~120小时,所得晶化后产品经过滤、洗涤、烘干、焙烧后得分子筛原粉;

[0022] 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,得到的滤饼再与铵离子溶液重复交换1~3次,直至分子筛样品中Na离子含量低于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型分子筛。步骤3)制备的分子筛原粉与所述CHA型分子筛均具有在600~850℃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 $\leq 10\%$ 。

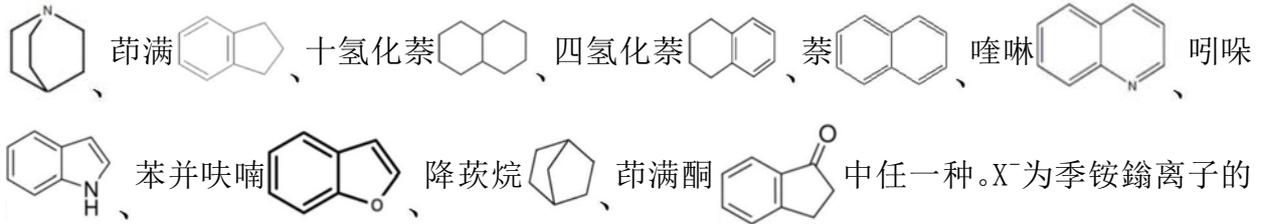
[0023] 本发明采用²⁷Al MAS NMR表征方法观察到非骨架铝的生成和骨架铝的减少,以及分辨铝的配位状态。在沸石分子筛铝谱中 $\delta 55\sim 65$ ppm之间的信号来自骨架四配位铝,而 $\delta 0$ ppm处的信号来自非骨架六配位铝, $\delta 30\sim 45$ ppm左右信号的归属非骨架四配位铝和非骨架五配位铝的共振峰叠加。本发明中用于表征分子筛的²⁷Al MAS NMR谱图,其分峰利用通常采用的高斯拟合方式,拟合成高斯曲线,其中横坐标位置代表四配位铝的化学位移,即不同化学环境四配位铝;而对应的峰面积则代表相应四配位铝的数量。其²⁷Al MAS NMR谱图中,特征峰均在55~65ppm处,而在0ppm处无六配位铝特征峰,这说明Al的配位均以四配位形式存在,Al通过O与周围四个Si相连接,没有出现Al通过O与Al连接(六配位铝),也没有出现Al与

末端羟基连接(缺陷)。

[0024] 上述技术方案,步骤1)中所述有机模板剂为含双环状基团季铵鎓化合物OSDA1结构式特征在于:



基;R3选自C1~C5直链或支链烷基;R4双环基团,选自双环[2.2.2]辛烷 、奎宁环



抗衡阴离子,包括氢氧根、卤根、硫酸根、硫酸氢根、碳酸根、碳酸氢根、草酸根、磷酸根、羧酸根,烷基取代的硫酸根、碳酸根或草酸根中任一种;所述卤根包括氯离子、溴离子或碘离子;羧酸根包括甲酸根、乙酸根、丙酸根;烷基取代的硫酸根、碳酸根或草酸根包括甲基硫酸根、乙基硫酸根、甲基碳酸根、乙基碳酸根、甲基草酸根或乙基草酸。所述烷基取代季铵碱OSDA2为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵或二甲基二乙基氢氧化铵、三乙基甲基氢氧化铵、三甲基羟乙基氢氧化铵中任意一种。

[0026] 进一步地,在上述技术方案中,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;合成方法步骤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。所述的金属盐M为NaCl、NaNO₃、Na₂SO₄、Na₃PO₄、NaBr、NaF、KCl、KNO₃、K₂SO₄、KBr、KF、K₃PO₄中任一种,优选NaCl、NaNO₃、Na₂SO₄、Na₃PO₄中任一种。

[0027] 进一步地,在上述技术方案中,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、苯甲酸中任一种或几种。

[0028] 进一步地,在上述技术方案中,步骤4)所述铵盐种类为氯化铵、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。

[0029] 本发明提供一种用于脱硝的SCR催化剂,所述CHA型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,涂覆到多孔规整材料或整体型过滤器基材的载体上形成的合适的涂层,得到金属促进的CHA分子筛的SCR催化剂。

[0030] 进一步地,在上述技术方案中,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;所述铜盐水溶液中铜离子的浓度为0.1~0.5mol/L。

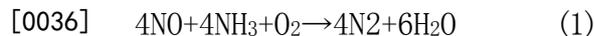
[0031] 进一步地,在上述技术方案中,粘结剂选自硅溶胶、铝溶胶或拟薄水铝石中任一种或几种混合;多孔规整材料或整体型过滤器基材是由堇青石、 α -矾土、碳化硅、钛酸铝、氮化硅、氧化锆、莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁或硅酸锆中任一种材料制备而成。

[0032] 本发明还提供了SCR催化剂的应用,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。

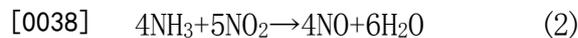
[0033] 本发明所述氮氧化物(NO_x),包括多种化合物,如一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、三氧化二氮(N_2O_3)、四氧化二氮(N_2O_4)和五氧化二氮(N_2O_5)等。

[0034] 所述处理包含 NO_x 的气流的方法,其中在所述催化剂与所述气流接触之前,以 NO_x 计量为100重量%,其 NO_2 含量基于为80重量%或更少,其中优选包含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%的 NO_2 含量。位于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,然后在混合物加入沸石催化剂之前使所得气体与含氮还原剂混合,其中氧化催化剂适应产生进入沸石催化剂的气流,所述气流具有4:1至1:3的 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 体积比率。

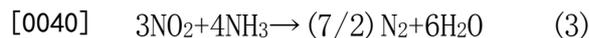
[0035] 通常使用还原剂(尿素、 NH_3 等)的选择性接触还原(SCR)系中,发生几种化学反应,这些化学反应全部代表将 NO_x 还原为元素状态的氮的反应。特别是在低温下的支配性反应机制,由式(1)表示。



[0037] 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 NH_3 。作为这样的非选择性反应,例如式(2)所示的 NH_3 的完全氧化。



[0039] 而且, NO_x 中存在的 NO_2 与 NH_3 的反应被认为是借助于反应式(3)进行的。



[0041] 而 NH_3 与 NO 和 NO_2 之间的反应由反应式(4)表示。



[0043] 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。

[0044] 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 NO_2 的容积率,这是显而易见的。

[0045] 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。



[0047] 本发明所述一种用于脱硝的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。

[0048] 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;铜盐水溶液中铜离子的浓度为0.1~1.5mol/L。

[0049] 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2.0-4.0重量%，更优选为2.5-3.5重量%，更优选为2.7-3.3重量%，更优选为2.9-3.1重量%。

[0050] 本发明所述某实施方式中，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。

[0051] 上述其多孔规整材料包括蜂窝状流过型规整载体，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。

[0052] 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。对于某些应用，蜂窝状流通式整料优选具有高的孔密度，例如约600~800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。对于某些其他应用，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。

[0053] 本发明实施方式中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200~500℃，更优选200~450℃，或最显著优选200~400℃。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。

[0054] 本发明提供的CHA结构分子筛制备的SCR催化剂具有更良好的水热稳定性和较宽的起燃活性窗口温度（200~500℃），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。

[0055] 本发明所述的分子筛具有了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。更好的满足工业应用的需求，具有广阔的应用前景。

[0056] 本发明所述的硅铝沸石分子筛与以往的CHA型沸石相比，更适于催化剂、催化剂载体的高结晶性的CHA型沸石、特别是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。

[0057] 本发明所述分子筛为在不具有大的晶粒直径的情况下具有高的耐热性的硅铝沸石分子筛，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℃~550℃温域中显示出高的氮氧化物还原特性的催化剂。

附图说明

[0058] 图1是实施例1所合成的SSZ-13分子筛的XRD衍射图。

- [0059] 图2是实施例2所合成的SSZ-13分子筛的XRD衍射图。
[0060] 图3是实施例3所合成的SSZ-13分子筛的XRD衍射图。
[0061] 图4是实施例1所合成的SSZ-13分子筛的SEM形貌图。
[0062] 图5是实施例2所合成的SSZ-13分子筛的SEM形貌图。
[0063] 图6是实施例3所合成的SSZ-13分子筛的SEM形貌图。

具体实施方式

[0064] 通过实施例和对比例进一步说明本发明实施方式和所产生的效果,但本发明的保护范围并不限于实施例所列的内容。

[0065] 对本发明共晶分子筛,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:

[0066] 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: $2\theta=5^\circ\sim 60^\circ$ 。

[0067] 将X-射线衍射数据代入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; 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CuK α 时,所述的波长 λ 为 0.15406nm ,当X射线源使用CuK $\alpha 1$ 时,所述的波长 λ 为 0.15418nm 。用PANalytical X衍射仪,以CuK α 单色光辐射,管电压 45kV ,电流 40mA ,在 2θ 为 $15^\circ\sim 35^\circ$ 的范围测定。

[0068] 实施例1

[0069] 一种CHA型SSZ-13分子筛及催化剂制备方法:

[0070] 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 $n\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2:n\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{OH}:n\text{H}_2\text{O}=0.75:1.0:0.192:1.5:10$,在 85°C 晶化釜中陈化 36 小时得到硅铝凝胶;

[0071] 2) 向步骤1)中得到的混合硅铝凝胶混合物中加入 507.51g 硅胶溶液($\text{Na}_2\text{O}:0.24\text{wt}\%,\text{SiO}_2:30.36\text{wt}\%$)、 227.30g N,N-二甲基-N'-乙基-(十氢萘-1-基)氢氧化铵(浓度 $20\text{wt}\%$,以OSDA1表示)、 14.61g 四甲基氢氧化铵(浓度 $25\text{wt}\%$,以OSDA2表示)、 56.31g NaOH片碱、 21.25g NaCl和 183.53g 去离子水充分并超声搅拌混合均匀,使得混合浆液组分摩尔配比 $n\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2:n\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{OSDA}:n\text{NaCl}:n\text{H}_2\text{O}=0.35:1.0:0.0286:0.08:0.12:15$;加入 5% HCl溶液调节体系中的 $n\text{OH}^-/n\text{SiO}_2$ 比值 $=0.78$,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°C 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°C 烘干 12 小时、 540°C 焙烧 4 小时后得SSZ-13分子筛原粉;

[0072] 3) 将步骤2)中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°C 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 。随后过滤分理处固体产物,用去离

子水反复洗涤至中性,得到的滤饼在110℃下干燥12h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(即本发明所述CHA型分子筛)。

[0073] 4)取步骤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℃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%。

[0074] 5)取40.0g上述4)中得到的铜改性分子筛,与20.0g硅溶胶(SiO₂含量:30.0wt%)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(#400cps、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),为得到的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。

[0075] 实施例2

[0076] 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)中浆液组分摩尔配比(nNa₂O:nSiO₂:nAl₂O₃:nH₂O)、沸石分子筛种类、沸石硅铝比、陈化温度和陈化时间,步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、晶种加入量、加入酸种类、金属盐M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,以及步骤5)中取40.0g铜改性CHA型SSZ-13分子筛,与20.0g硅溶胶(SiO₂含量:30.0wt%)和91.82g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。本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。

[0077] 实施例3

[0078] 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)中浆液组分摩尔配比(nNa₂O:nSiO₂:nAl₂O₃:nH₂O)、沸石分子筛种类、沸石硅铝比、陈化温度和陈化时间,步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、晶种加入量、加入酸种类、金属盐M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,以及步骤5)中取40g铜改性CHA型SSZ-13分子筛,与20.0g硅溶胶(SiO₂含量:30.0wt%)和64.66g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。本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。

[0079] 实施例4

[0080] 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)中浆液组分摩尔配比(nNa₂O:nSiO₂:nAl₂O₃:nH₂O)、沸石分子筛种类、沸石硅铝比、陈化温度和陈化时间,步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、晶种加入量、加入酸种类、金属盐M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40g铜改性CHA型SSZ-13分子

筛,与20.0g硅溶胶(SiO_2 含量:30.0wt%)和63.66g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。本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。

[0081] 实施例5

[0082] 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)中浆液组分摩尔配比($n\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2:n\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{H}_2\text{O}$)、沸石分子筛种类、沸石硅铝比、陈化温度和陈化时间,步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、晶种加入量、加入酸种类、金属盐M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,以及步骤5)中取40g铜改性CHA型SSZ-13分子筛,与30.0g铝溶胶(Al_2O_3 含量:20.0wt%)和125.22g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。本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。

[0083] 实施例6

[0084] 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)中浆液组分摩尔配比($n\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2:n\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{H}_2\text{O}$)、沸石分子筛种类、沸石硅铝比、陈化温度和陈化时间,步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、晶种加入量、加入酸种类、金属盐M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,以及步骤5)中取40g铜改性CHA型SSZ-13分子筛,与30.0g铝溶胶(Al_2O_3 含量:20.0wt%)和72.41g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。本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。

[0085] 实施例7

[0086] 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)中浆液组分摩尔配比($n\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2:n\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{H}_2\text{O}$)、沸石分子筛种类、沸石硅铝比、陈化温度和陈化时间,步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、晶种加入量、加入酸种类、金属盐M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,以及步骤5)中取40g铜改性CHA型SSZ-13分子筛,与30.0g铝溶胶(Al_2O_3 含量:20.0wt%)和49.79g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。本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。

[0087] 实施例8

[0088] 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)中浆液组分摩尔配比($n\text{Na}_2\text{O}:n\text{SiO}_2:n\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{H}_2\text{O}$)、沸石分子筛种类、沸石硅铝比、陈化温度和陈化时间,步骤2)中混合溶胶的摩尔比、有机模板剂种类、硅源的种类、晶种加入量、加入酸种类、金属盐M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,以及步骤5)中取40g铜改性CHA型SSZ-13分子筛,与30.0g铝溶胶(Al_2O_3 含量:20.0wt%)和105.57g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。本实施例中具体参数如表1、表2、表3和表4所示。

[0089] 表1分子筛合成步骤1)中各参数选择及步骤2)中有机模板剂的选择

实施例	nNa ₂ O: nSiO ₂ : nAl ₂ O ₃ : nH ₂ O	沸石分子筛	沸石硅铝比	陈化温度/°C	陈化时间/h	有机模板剂 OSDA1 种类	有机模板剂 OSDA2 种类
[0090] 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	四甲基氢氧化铵
实施例2	1.25: 1.0: 0.189: 10	NaY	5.29	120	8	N,N-二乙基-N'-甲基双环[2.2.2]辛烷基氢氧化铵	四乙基氢氧化铵
实施例3	1.05: 1.0: 0.417: 6	NaX	2.40	100	24	N,N-二乙基-N'-甲基-4-奎宁环基氢氧化铵	四丙基氢氧化铵
实施例4	2.45: 1.0: 0.040: 20	ZSM-5	22.0	110	40	N,N-二乙基-N'-甲基-(萘-1-基)氢氧化铵	二乙基二甲基氢氧化铵
[0091] 实施例5	1.35: 1.0: 0.139: 15	USY	7.20	85	48	N,N-二甲基-N'-乙基-(降莰烷-2-基)氢氧化铵	四乙基氢氧化铵
实施例6	2.05: 1.0: 0.085: 20	MOR	11.8	105	36	N,N-二乙基-N'-甲基-(卟啉-4-基)氢氧化铵	三乙基甲基氢氧化铵
实施例7	1.15: 1.0: 0.208: 12	NaY	4.80	90	16	N,N-二乙基-N'-甲基-(降莰烷-2-基)氢氧化铵	三甲基羟乙基氢氧化铵
实施例8	1.85: 1.0: 0.074: 18	USY	12.1	105	12	N,N-二甲基-N'-乙基-(四氢萘-1-基)氢氧化铵	四甲基氢氧化铵

[0092] 表2分子筛合成步骤2)中各参数选择

实施例	nNa ₂ O: nSiO ₂ : nAl ₂ O ₃ : nOH ⁻ : nOSDA1: nOSDA2: nM: nH ₂ O	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: 0.08: 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: 0.12: 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: 0.24: 0.1308: 0.1092: 0.05: 25	白炭黑	12.0%	硫酸	Na ₂ SO ₄	160	72
[0093] 实施例4	0.25: 1.0: 0.0222: 0.6: 0.1: 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: 0.16: 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: 0.32: 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: 0.06: 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: 0.45: 0.2066: 0.2435: 0.45: 50	硅溶胶	5.0%	石碳酸	KNO ₃	155	48

[0094] 表3实施例1~实施例8所得分子筛性能参数表

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	平均晶粒直径/nm	(-210)面半值宽/°	(-210)面晶粒直径/nm	四配位铝比例**%	六配位铝比例**%
实施例1	28.2	558.9	0.31	0.14	447	0.169	67.9	94.3%	4.6%
实施例2	17.3	522.9	0.38	0.22	466	0.176	64.1	93.6%	5.0%
[0095] 实施例3	5.9	585.2	0.39	0.16	443	0.144	85.9	93.1%	5.2%
实施例4	38.8	546.2	0.22	0.21	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	0.22	0.12	349	0.170	67.3	95.5%	3.4%

[0096]	实施例 7	21.8	580.3	0.24	0.19	486	0.183	60.7	95.0%	3.7%
	实施例 8	67.0	578.5	0.21	0.21	350	0.114	126.2	95.2%	3.6%

[0097] *: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。

[0098] 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	铜负载量/wt%	堇青石载量/(g/L)
实施例 1	A	硝酸铜	0.15	145.56	2.7%	212.1
实施例 2	B	氯化铜	0.25	117.54	3.6%	239.4
实施例 3	C	醋酸铜	0.35	96.11	4.1%	200.5
实施例 4	D	硫酸铜	0.4	60.84	3.0%	208.7
实施例 5	E	醋酸铜	0.5	52.02	3.2%	216.6
实施例 6	F	硝酸铁	0.15	195.89	3.6%	223.5
实施例 7	G	硝酸铜	0.35	67.14	2.9%	197.6
实施例 8	H	氯化铁	0.18	139.85	3.1%	246.8

[0100] 对比例1

[0101] 将17.0g SB粉溶解于50.0g浓度为50wt%的NaOH水溶液中,随后向其中加入200.0g白炭黑充分混合。将N,N,N-三甲基金刚烷氢氧化铵(TMADa+)水溶液(浓度25wt%)缓慢加入该混合物中,同时进行混合。缓慢加入80.0g去离子水且将所得混合物充分混合1小时。合成混合物的摩尔组成为:

[0102] $0.21\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:0.0286\text{Al}_2\text{O}_3:0.18\text{TMADa}^+:26.8\text{H}_2\text{O}$

[0103] 然后将所得凝胶转移至不锈钢反应釜中于170℃晶化168小时,反应完成后,将产物用去离子水洗涤,120℃下干燥12h,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NH₄-SSZ-13,再升温到450℃焙烧16小时得到H型SSZ-13分子筛。

[0104] 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2.9%。

[0105] 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(#400cpsi、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228.4g/L,为记为VS-1。

[0106] 对比例2

[0107] 按照CN103328385中方法合成SSZ-13分子筛并制备SCR催化剂:

[0108] 在13.9g N,N,N-三甲基金刚烷铵氢氧化物溶液(TMADA OH, 25%)中,加入纯水31.4g、2.5g氢氧化钾水溶液(浓度48%)、由硅酸钠和硫酸铝制备的无定形铝硅酸盐凝胶9.0g并充分混合,得到原料组合物。原料组合物的组成为SiO₂:0.048Al₂O₃:0.124TMADA OH:0.054Na₂O:0.081K₂O:18H₂O。将该原料组合物密闭在80ml的不锈钢制高压釜中,以55rpm旋转速度在150℃晶化72小时。将晶化后产物进行抽滤或离心分离,用去离子水洗涤接近中性,在110℃下干燥而得到SSZ-13分子筛产物,其SiO₂/Al₂O₃摩尔比为14.9,粒径为1.0~3.0μm。

[0109] 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。

[0110] 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%。

[0111] 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(#400cpsi、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216.6g/L,为记为VS-2。

[0112] 实施例9~14

[0113] SCR催化剂测试:

[0114] 实施例1~6、对比例1~2制备的SCR催化剂,装在反应器(Ø25×500×1)中,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。

[0115] 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:

[0116] 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。

[0117] 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:

[0118] 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。

[0119]
$$NO_x \text{ 转化率} \% = \frac{NO_x \text{ 入口浓度 (ppm)} - NO_x \text{ 出口浓度 (ppm)}}{NO_x \text{ 入口浓度 (ppm)}} \times 100\%$$

[0120] 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。

[0121] 表5实施例1~6和对比例1~2制备催化剂NO_x选择性还原性能评价指标

[0122]

实施例	催化剂	新鲜催化剂 NO _x 净化率 (%)						陈化催化剂 NO _x 净化率** (%)					
		150℃	200℃	250℃	350℃	550℃	650℃	150℃	200℃	250℃	350℃	550℃	650℃
实施例 9	A	46.3	84.3	92.0	99.4	98.3	83.0	43.9	82.4	89.6	98.1	96.6	81.4
实施例 10	B	45.6	83.7	92.2	99.3	97.6	85.5	42.7	82.5	89.3	97.5	96.1	84.2
实施例 11	C	48.9	86.8	93.6	99.4	97.5	84.4	47.7	85.8	90.7	98.4	96.3	83.1
实施例 12	D	45.2	86.5	92.1	99.6	97.1	84.7	44.6	84.8	90.3	97.7	96.5	82.2
实施例 13	E	48.5	84.4	91.7	99.4	97.0	83.3	45.9	82.3	90.4	98.4	95.9	81.6
实施例 14	F	47.6	85.9	92.9	99.2	97.1	86.6	46.3	84.6	91.9	97.7	95.8	85.2
实施例 15	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 16	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

[0123] **:800℃在10%水分浓度+10%氧浓度气氛下,30000/h空速下陈化16小时。

[0124] 从表5可以看出,实施例1~6得到的Cu-SSZ-13或Fe-SSZ-13催化剂在实施例9~14中评价表明具有较好的低温起燃性和高温活性,SCR活性明显优于由对比例中1得到催化剂VS-1和VS-2在实施例15~16中所示催化性能,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,例如获自工业方法的废气。

[0125] 上述所述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士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。

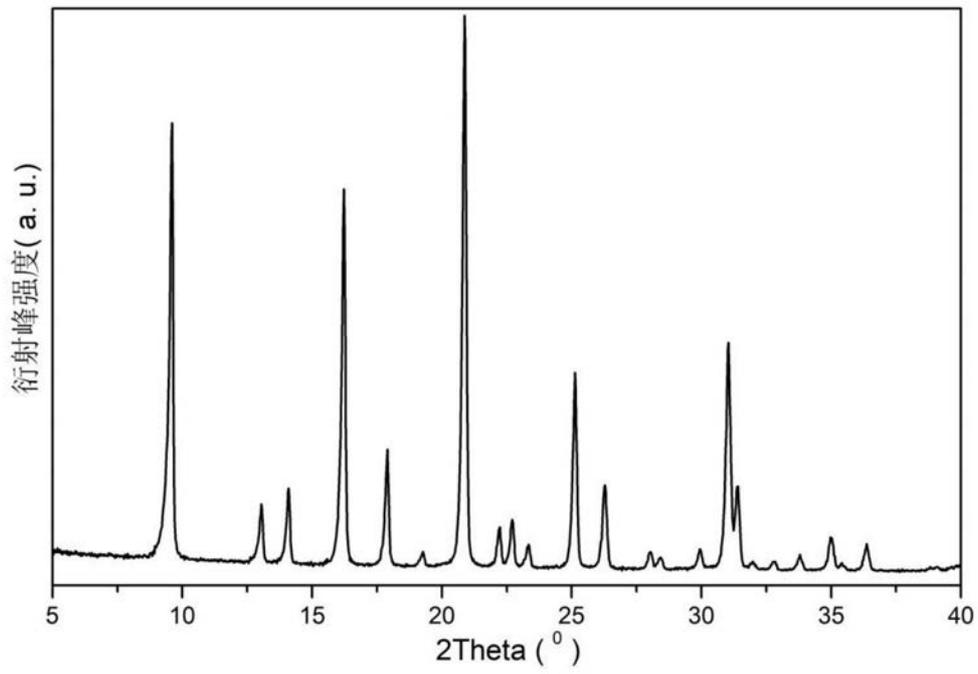


图1

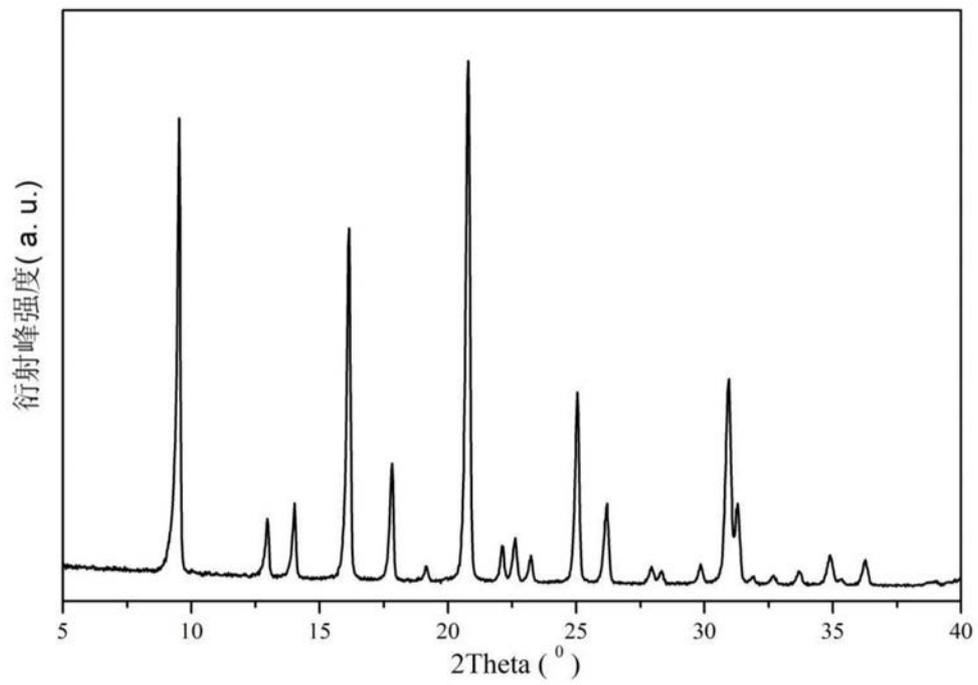


图2

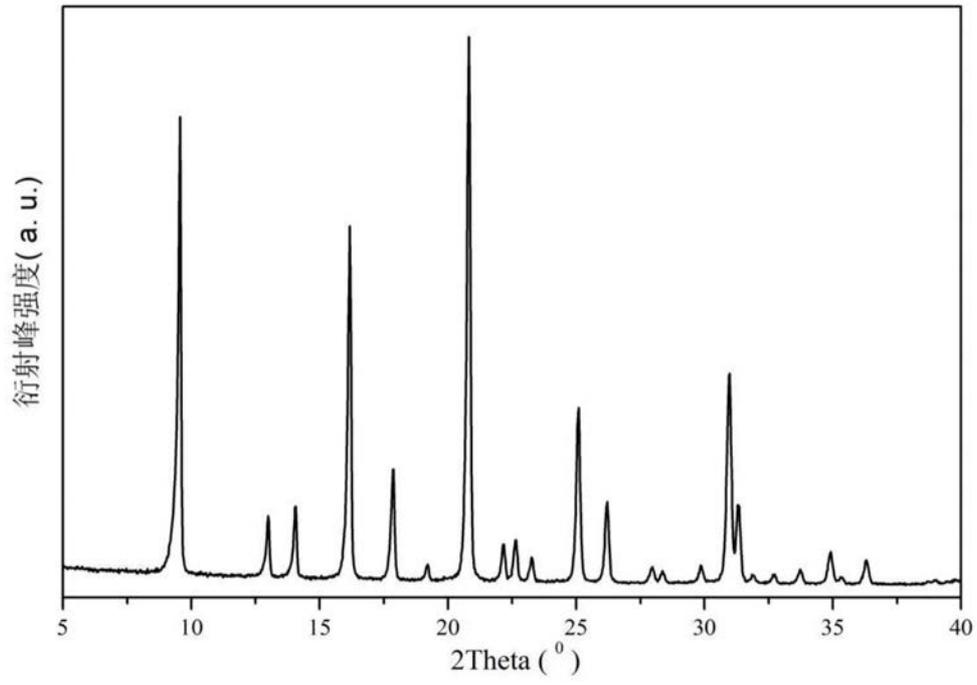


图3

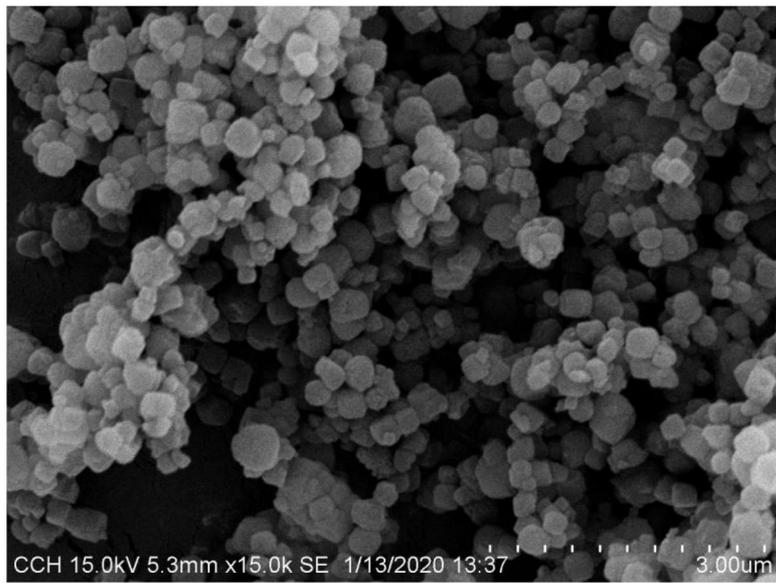


图4

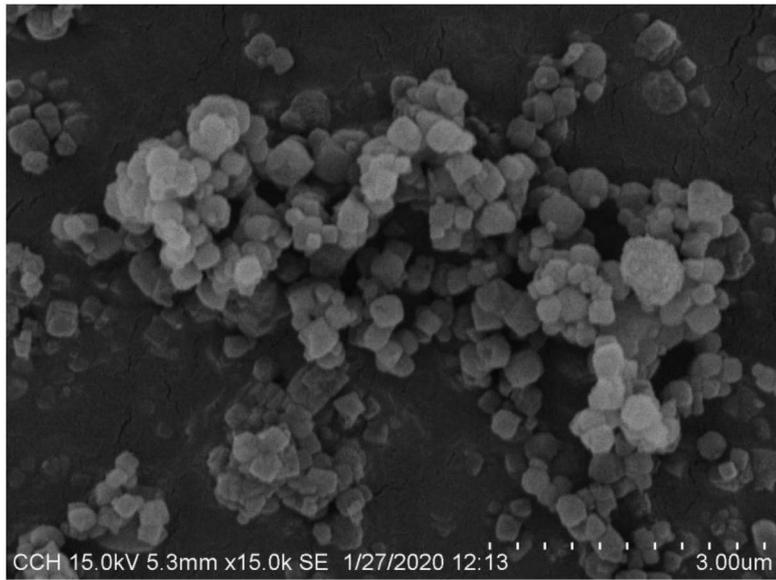


图5

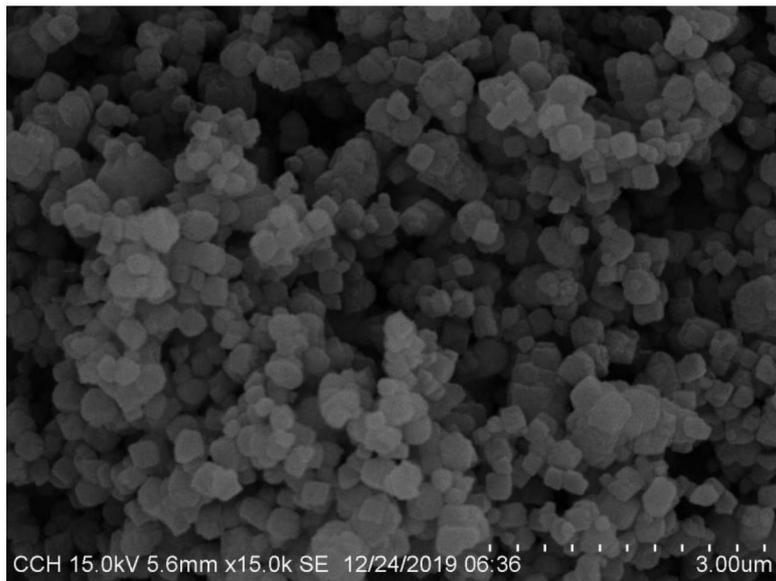


图6