



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107406264 A

(43)申请公布日 2017. 11. 28

(21)申请号 201680016353.8

(22)申请日 2016.03.18

(30)优先权数据

62/135,737 2015.03.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.09.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/023009 2016.03.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/153950 EN 2016.09.29

(71)申请人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 I·佩特罗维克 A·莫伊尼

B·策尔纳 C·霍尔茨

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

代理人 唐秀玲 林柏楠

(51)Int.Cl.

*C01B 39/04*(2006.01)

*C01B 39/48*(2006.01)

*C01B 39/54*(2006.01)

*B01J 29/70*(2006.01)

*B01J 20/18*(2006.01)

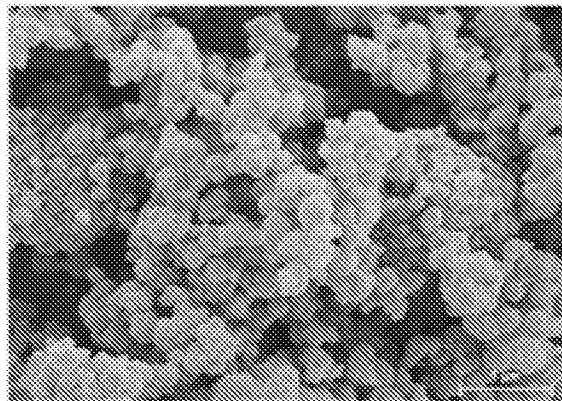
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

沸石材料和制造方法

(57)摘要

描述了沸石、其合成的改进方法、和使用这些沸石作为催化剂的催化剂、系统和方法。合成沸石的方法包括形成包含沸石前体材料和结构导向剂的混合物并使混合物经受高剪切加工条件。



1. 生产沸石材料的方法,所述方法包括以下步骤:  
混合至少一种第一沸石前体材料以形成合成凝胶;  
以超过 $25,000\text{s}^{-1}$ 的流体剪切速率加工合成凝胶,以提供高剪切加工凝胶;和  
水热处理高剪切加工凝胶以提供沸石材料。
2. 根据权利要求1的方法,其中至少一种第一沸石前体材料选自二氧化硅前体、氧化铝前体、磷前体、镓(Ga)前体、硼(B)前体、铁(Fe)前体、锗(Ge)前体、钛(Ti)前体、结构导向剂、碱源、种子及其组合。
3. 根据权利要求1的方法,还包括将高剪切加工凝胶与至少一种第二沸石前体材料混合。
4. 根据权利要求3的方法,其中至少一种第二沸石前体材料选自二氧化硅前体、氧化铝前体、磷前体、镓(Ga)前体、硼(B)前体、铁(Fe)前体、锗(Ge)前体、钛(Ti)前体、结构导向剂、碱源、种子及其组合。
5. 根据权利要求2的方法,其中至少一种第一沸石前体材料包含结构导向剂和二氧化硅前体,其中结构导向剂与二氧化硅前体的摩尔比小于0.1。
6. 根据权利要求1的方法,其中流体剪切速率超过 $50,000\text{s}^{-1}$ 。
7. 根据权利要求1的方法,其中流体剪切速率在约 $50,000\text{s}^{-1}$ 至约 $150,000\text{s}^{-1}$ 的范围内。
8. 根据权利要求1的方法,其中流体剪切速率在约 $150,000\text{s}^{-1}$ 至约 $500,000\text{s}^{-1}$ 的范围内。
9. 根据权利要求1的方法,其中流体剪切速率在约 $500,000\text{s}^{-1}$ 至约 $1,000,000\text{s}^{-1}$ 的范围内。
10. 根据权利要求1的方法,其中流体剪切速率在约 $1,000,000\text{s}^{-1}$ 至约 $50,000,000\text{s}^{-1}$ 的范围内。
11. 根据权利要求1的方法,其中沸石材料具有d6r单元。
12. 根据权利要求11的方法,其中沸石材料具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC、WEN及其组合的结构类型。
13. 根据权利要求12的方法,其中沸石材料是具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV的结构类型的8-环小孔分子筛。
14. 根据权利要求13的方法,其中分子筛具有选自AEI、CHA和AFX的结构类型。
15. 根据权利要求14的方法,其中分子筛具有CHA结构类型。
16. 根据权利要求1的方法,其中沸石材料具有CHA结构类型,并且选自硅铝酸盐沸石、硼硅酸盐、镓硅酸盐、钛硅酸盐、SAPO、AlPO、MeAPSO和MeAPO。
17. 权利要求15的方法,其中具有CHA结构类型的分子筛选自SSZ-13、SSZ-62、菱沸石、沸石K-G、Linde D、Linde R、LZ-218、LZ-235、LZ-236、ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47和ZYT-6。
18. 根据权利要求1的方法,其中用一种或多种选自Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V和Ag的金属促进沸石材料。
19. 根据权利要求1的方法,其中沸石材料具有大于约0.1微米的晶体尺寸。
20. 根据权利要求1的方法,其中沸石材料具有沸石表面积和基体表面积,其中基体表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

21. 根据权利要求1的方法,其中加工在选自转子/定子、胶体磨、均化器、高压均化器和微流化器的装置中进行。

22. 通过权利要求1的方法制备的具有d6r单元的分子筛。

23. 根据权利要求22的分子筛,其中分子筛具有大于约0.1微米的晶体尺寸。

24. 催化剂材料,其包含具有BET表面积的8-环小孔硅铝酸盐沸石,BET表面积包含沸石表面积和基体表面积,其中基体表面积小于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。

25. 根据权利要求24的催化剂材料,其中基体表面积小于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 。

26. 根据权利要求24的催化剂材料,其中基体表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

27. 根据权利要求24的催化剂材料,其中沸石具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV的结构类型。

28. 根据权利要求27的催化剂材料,其中沸石具有CHA结构类型。

29. 根据权利要求28的催化剂材料,其中沸石选自SSZ-13和SSZ-62。

30. 根据权利要求24的催化剂材料,其中沸石与选自铜、铁、钴、镍、铈、锰、铂及其组合的金属交换,其中金属以基于氧化物为约1至约10重量%的范围存在。

31. 根据权利要求30的催化剂材料,其中金属选自铜、铁及其组合。

32. 根据权利要求31的催化剂材料,其中金属是铜并且以约2重量%至约8重量%的范围存在。

33. 根据权利要求30的催化剂材料,其中沸石具有约5至约100的二氧化硅与氧化铝摩尔比。

34. 根据权利要求33的催化剂材料,其中沸石具有约10至约50的二氧化硅与氧化铝摩尔比。

35. 根据权利要求24的催化剂材料,其中沸石具有大于约0.1微米的晶体尺寸。

36. 根据权利要求24-35中任一项的催化剂材料,其中催化剂材料设置在蜂窝状基质上。

37. 根据权利要求24-35中任一项的催化剂材料,其中催化剂材料设置在壁流过滤器上。

38. 用于减轻稀燃发动机废气流中的污染物的系统,所述系统包括稀燃发动机和权利要求24-35中任一项的催化剂材料。

39. 用于选择性还原氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的方法,所述方法包括使含有 $\text{NO}_x$ 的废气流与还原剂和选择性催化还原催化剂接触,选择性催化还原催化剂包含具有BET表面积的金属交换的8-环小孔硅铝酸盐沸石,BET表面积包含沸石表面积和基体表面积,其中基体表面积小于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。

40. 根据权利要求39的方法,其中沸石具有CHA结构类型,并且金属包含约2%至约8重量%的量的铜。

## 沸石材料和制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及沸石领域。更具体地,本发明实施方案涉及用于沸石合成的改进方法,并涉及在多种工艺如减轻废气中的污染物中使用这些沸石作为催化剂的催化剂、系统和方法。

### 背景技术

[0002] 沸石已广泛用于催化炼油中的许多化学反应和石油化学反应以及催化,吸附,分离和色谱法。例如,合成和天然沸石以及它们在促进某些反应的用途是本领域公知的,包括甲醇转化为烯烃(MTO反应)和用还原剂如氨、脲或烃在氧气存在下选择性催化还原(SCR)氮氧化物中。沸石是具有相当均匀的孔径的结晶材料,其取决于沸石的类型以及沸石晶格中包含的阳离子的类型和量,直径为约3至10埃。具有8环孔开口和双六环二级结构单元的沸石,特别是具有笼状结构的沸石最近感兴趣的是用作SCR催化剂。具有这些性质的特定类型的沸石是菱沸石(CHA),其是具有8元环孔开口(~3.8埃)的小孔沸石,可通过其3维孔隙度获得。笼状结构是通过4环连接双六环结构单元而产生的。

[0003] 在SCR工艺中使用的催化剂理想地应该能够在水热条件下在宽范围的使用温度条件如200℃至600℃或更高下保持良好的催化活性。在实践中经常遇到水热条件,例如在烟灰过滤器的再生期间,烟灰过滤器是用于除去颗粒的废气处理系统的部件。

[0004] 已知金属促进的沸石催化剂,包括铁促进和铜促进的沸石催化剂用于用氨选择性催化还原氮氧化物。铁促进的沸石β(US 4,961,917)已经是用于用氨选择性还原氮氧化物的有效的商业催化剂。不幸的是,已经发现,在苛刻的水热条件下,例如,如在温度局部超过700℃的烟灰过滤器的再生期间显示,许多金属促进的沸石的活性开始下降。这种下降通常归因于沸石的脱铝和沸石内含金属的活性中心的损失。

[0005] 沸石的合成根据沸石的结构类型而变化,但是通常使用结构导向剂(有时称为模板,例如有机模板)以及二氧化硅和氧化铝的来源来合成沸石。结构导向剂可以是有机形式,例如四乙基氢氧化铵(TEAOH)或无机阳离子,例如Na<sup>+</sup>或K<sup>+</sup>。在结晶期间,四面体二氧化硅-氧化铝单元围绕结构导向剂组织形成所需的骨架,并且结构导向剂通常嵌入沸石晶体的孔结构内。

[0006] 具有CHA结构类型和二氧化硅与氧化铝摩尔比大于2的金属促进的,特别是铜促进的硅铝酸盐沸石,特别是具有大于或等于5、10或15且小于约1000、500、250、100和50的二氧化硅与氧化铝比的那些最近已经作为用于使用含氮还原剂选择性催化还原稀燃发动机中的氮氧化物的催化剂,已经引起了高度的兴趣。这是因为宽温度窗口与这些材料的优异的水热耐久性相结合,如美国专利No.7,601,662所述。在发现金属促进的沸石之前,如美国专利No.7,601,662中所述,虽然文献已经表明,在专利和科学文献中已经提出大量的金属促进沸石用作SCR催化剂,所提出的材料各自存在以下缺点之一或两者:(1)氮氧化物在低温如350℃及更低下的转化率低;和(2)水热稳定性差,以通过SCR转化氮氧化物中催化活性显著下降为标志。因此,美国专利No.7,601,662中描述的发明提出了提供在低温下转化氮氧

化物和超过650℃的温度下水热老化之后保留SCR催化活性的材料的引人注目的未解决的需求。

[0007] 鉴于对具有8-环孔开口和双六环二级结构单元的分子筛,特别是具有CHA结构类型的那些具有相当大的兴趣,正在持续改进制备这种沸石的方法。

### 发明内容

[0008] 本发明的第一方面涉及生产沸石材料的方法。在第一实施方案中,制备沸石材料的方法包括以下步骤:将至少一种第一沸石前体材料混合以形成合成凝胶;以超过25,000s<sup>-1</sup>的流体剪切速率加工合成凝胶,以提供高剪切加工凝胶;并对高剪切加工凝胶进行水热处理以提供沸石材料。

[0009] 在第二实施方案中,改进了第一实施方案的方法,其中至少一种第一沸石前体材料选自二氧化硅前体,氧化铝前体,磷前体,镓(Ga)前体,硼(B)前体,铁(Fe)前体,锗(Ge)前体,钛(Ti)前体,结构导向剂,碱源,种子及其组合。

[0010] 在第三实施方案中,改进了第一和/或第二实施方案的方法,使得该方法还包括将高剪切加工凝胶与至少一种第二沸石前体材料混合。

[0011] 在第四实施方案中,改进了第三实施方案的方法,其中至少一种第二沸石前体材料选自二氧化硅前体,氧化铝前体,磷前体,镓(Ga)前体,硼(B)前体,铁(Fe)前体,锗(Ge)前体,钛(Ti)前体,结构导向剂,碱源,种子及其组合。

[0012] 在第五实施方案中,改进了第二至第四实施方案中任一项的方法,其中至少一种第一沸石前体材料包含结构导向剂和二氧化硅前体,并且其中结构导向剂与二氧化硅前体的摩尔比小于0.1。

[0013] 在第六实施方案中,改进了第一至第五实施方案中任一项的方法,其中流体剪切速率超过50,000s<sup>-1</sup>。

[0014] 在第七实施方案中,改进了第一至第六实施方案中任一项的方法,其中流体剪切速率在约50,000s<sup>-1</sup>至约150,000s<sup>-1</sup>的范围内。

[0015] 在第八实施方案中,改进了第一至第六实施方案中任一项的方法,其中流体剪切速率在约150,000s<sup>-1</sup>至约500,000s<sup>-1</sup>的范围内。

[0016] 在第九实施方案中,改进了第一至第六实施方案中任一项的方法,其中流体剪切速率在约500,000s<sup>-1</sup>至约1,000,000s<sup>-1</sup>的范围内。

[0017] 在第十实施方案中,改进了第一至第六实施方案中任一项的方法,其中流体剪切速率在约1,000,000s<sup>-1</sup>至约50,000,000s<sup>-1</sup>的范围内。

[0018] 在第十一实施方案中,改进了第一至第十实施方案中任一项的方法,其中沸石材料具有d6r单元。

[0019] 在第十二实施方案中,改进了第一至第十一实施方案中任一项的方法,其特征在于,其中沸石材料具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC、WEN及其组合的结构类型。

[0020] 在第十三实施方案中,改进了第一至第十二实施方案中任一项的方法,其中沸石材料是具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV的结构类型的8-环小

孔分子筛。

[0021] 在第十四实施方案中,改进了第一至第十三实施方案中任一项的方法,其中分子筛具有选自AEI、CHA和AFX的结构类型。

[0022] 在第十五实施方案中,改进了第一至第十四实施方案中任一项的方法,其中分子筛具有CHA结构类型。

[0023] 在第十六实施方案中,改进了第一至第十实施方案中任一项的方法,其中沸石材料具有CHA结构类型,并且选自硅铝酸盐沸石、硼硅酸盐、镓硅酸盐、钛硅酸盐、SAPO、AlPO、MeAPSO和MeAPO。

[0024] 在第十七实施方案中,改进了第一至第十五实施方案中任一项的方法,其中分子筛具有CHA结构类型,并且选自SSZ-13、SSZ-62、菱沸石、沸石K-G、Linde D、Linde R、LZ-218、LZ-235、LZ-236、ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47和ZYT-6。

[0025] 在第十八实施方案中,改进了第一至第十七实施方案中任一项的方法,其中沸石材料被选自Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V和银中一种或多种的金属促进。

[0026] 在第十九实施方案中,改进了第一至第十八实施方案中任一项的方法,其中沸石材料具有大于约0.1微米的晶体尺寸。

[0027] 在第二十实施方案中,改进了第一至第十九实施方案中任一项的方法,其中沸石材料具有沸石表面积和基体表面积,其中基体表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0028] 在第二十一实施方案中,改进了第一至第二十实施方案中任一项的方法,其中加工发生在选自转子/定子、胶体磨、均化器、高压均化器和微流化器的装置中。

[0029] 本发明的第二方面涉及分子筛。在第二十二实施方案中,通过第一至第二十一实施方案中任一项的方法制备具有d6r单元分子筛。

[0030] 在第二十三实施方案中,改进了第二十二实施方案的分子筛,其中分子筛具有大于约0.1微米的晶体尺寸。

[0031] 本发明的第三方面涉及催化剂材料。在第二十四实施方案中,提供了一种催化剂材料,其包括具有BET表面积的8-环小孔硅铝酸盐沸石,BET表面积包含沸石表面积和基体表面积,其中基体表面积小于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0032] 在第二十五实施方案中,改进了第二十四实施方案的催化剂材料,其中基体表面积小于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0033] 在第二十六实施方案中,改进了第二十三或第二十四实施方案的催化剂材料,其中基体表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0034] 在第二十七实施方案中,改进了第二十四至第二十六实施方案中任一项的催化剂材料,其中沸石具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV的结构类型。

[0035] 在第二十八实施方案中,改进了第二十四至第二十七实施方案中任一项的催化剂材料,其中沸石具有CHA结构类型。

[0036] 在第二十九实施方案中,改进了第二十四至第二十八实施方案中任一项的催化剂材料,其中沸石选自SSZ-13和SSZ-62。

[0037] 在第三十实施方案中,改进了第二十四至第二十九实施方案中任一项的催化剂材料,其中沸石与选自铜、铁、钴、镍、铈、锰、铂及其组合的金属交换,其中金属以氧化物为基准以约1至约10重量%存在。

[0038] 在第三十一实施方案中,改进了第三十实施方案的催化剂材料,其中金属选自铜、铁及其组合。

[0039] 在第三十二实施方案中,改进了第三十或第三十一实施方案的催化剂材料,其中金属是铜并且以约2重量%至约8重量%存在。

[0040] 在第三十三实施方案中,改进了第二十四至第三十二实施方案中任一项的催化剂材料,其中沸石具有在约5至约100的范围内的氧化硅与氧化铝摩尔比。

[0041] 在第三十四实施方案中,改进了第二十四至第三十三实施方案中任一项的催化剂材料,其中沸石具有在约10-约50的范围内的氧化硅与氧化铝摩尔比。

[0042] 在第三十五实施方案中,改进了第二十四至第三十四实施方案中任一项的催化剂材料,其中沸石具有大于0.1微米的晶体尺寸。

[0043] 在第三十六实施方案中,改进了第二十四至第三十五实施方案中任一项的催化剂材料,其中催化剂材料设置在蜂窝状基质上。

[0044] 在第三十七实施方案中,改进了第二十四至第三十五实施方案中任一项的催化剂材料,其中催化剂材料设置在壁流过滤器上。

[0045] 本发明的第五方面涉及减轻污染物的系统。在第三十八实施方案中,提供了用于减轻稀燃发动机废气流中的污染物的系统,该系统包括稀燃发动机和第二十四至第三十六实施方案中任一项的催化剂材料。

[0046] 本发明的第六方面涉及选择性还原氮氧化物的方法。在第三十九实施方案中,提供了选择性还原氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的方法,该方法包括使含有 $\text{NO}_x$ 的废气流与还原剂和包含金属交换的8-环小孔硅铝酸盐沸石的选择性催化还原催化剂接触,其中8-环小孔硅铝酸盐沸石具有包含沸石表面积和基体表面积的BET表面积,其中基体表面积小于 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0047] 在第四十实施方案中,改进了第三十九实施方案的方法,其中沸石具有CHA结构类型,并且金属包含约2%至约8%重量的量的铜。

## 附图说明

[0048] 图1是根据实施例制备的沸石的SEM照片;

[0049] 图2是根据本发明实施方案的沸石的SEM照片;和

[0050] 图3是根据本发明实施方案的沸石的SEM照片。

[0051] 发明详述

[0052] 在描述本发明的几个示例性实施方案之前,应当理解,本发明不限于以下描述中阐述的构造或工艺步骤的细节。本发明能够具有其他实施方案并且能够以各种方式被实践或执行。

[0053] 本发明的实施方案涉及沸石,其制备方法,包含沸石的催化剂,废气系统,以及使用这种沸石减少来自废气的污染物的方法。具体地说,提供了制备沸石材料的方法,该方法包括高剪切加工方法。

[0054] 关于本公开中使用的术语,提供了以下定义。

[0055] 如本文所用,术语“催化剂”或“催化剂组合物”或“催化剂材料”是指促进反应的材料。

[0056] 如本文所用,术语“催化制品”是指用于促进所需反应的元素。例如,催化制品可以

包含在基质上含有催化物质如催化剂组合物的洗涂料(washcoat)。

[0057] 如本文所用,术语“分子筛”是指沸石和其它沸石骨架材料(例如同晶取代的材料),其可以是与一种或多种促进剂金属结合的颗粒形式,用作催化剂。分子筛是基于氧离子的广泛三维网络的材料,含有通常四面体型位,具有基本均匀的孔分布,平均孔径不大于**20Å**。孔径由环尺寸定义。

[0058] 如本文所用,术语“沸石”和“沸石材料”是指分子筛的具体实例,还包括硅和铝原子。根据一个或多个实施方案,应当理解,通过其结构类型限定分子筛,旨在包括具有相同骨架类型的结构类型及任何和所有同型骨架材料如SAPO、ALPO和MeAPO材料作为沸石材料。

[0059] 在更具体的实施方案中,提及硅铝酸盐沸石骨架类型将材料限制为在骨架中不包含磷或其它金属取代的分子筛。然而,为了清楚,如本文所使用的,“硅铝酸盐沸石”不包括铝磷酸盐材料如SAPO,ALPO和MeAPO材料,更宽的术语“沸石”旨在包括硅铝酸盐和铝磷酸盐。沸石是具有相当均匀的孔径的结晶材料,其取决于沸石的类型以及包含在沸石晶格中的阳离子的类型和量,直径为约3至10埃。沸石通常包含为2或更大的二氧化硅与氧化铝(SAR)摩尔比。

[0060] 术语“铝磷酸盐”是指分子筛的另一具体实例,包括铝和磷酸盐原子。铝磷酸盐是具有相当均匀孔径的结晶材料。

[0061] 通常,分子筛(例如沸石)被定义为具有开放的三维骨架结构的硅铝酸盐,其由转角共享的 $TO_4$ 四面体组成,其中T是Al或Si,或任选地P。平衡阴离子骨架的电荷的阳离子松散地与骨架氧缔合,并且剩余的孔体积被水分子填充。非骨架阳离子通常是可交换的,并且水分子可以移除。

[0062] 在一个或多个实施方案中,沸石材料独立地包含 $SiO_4/AlO_4$ 四面体并且通过共同的氧原子连接以形成三维网络。在其它实施方案中,沸石材料包括 $SiO_4/AlO_4/PO_4$ 四面体。一个或多个实施方案的沸石分子筛材料可以主要根据由 $(SiO_4)/AlO_4$ 或 $SiO_4/AlO_4/PO_4$ 四面体的刚性网络形成的空隙的几何形状来区分。空隙的入口就形成入口的原子而言由6、8、10或12个环原子形成。在一个或多个实施方案中,沸石分子筛材料包括不大于12的环尺寸,包括6、8、10和12。

[0063] 根据一个或多个实施方案,沸石分子筛材料可以基于骨架拓扑学,通过其确定结构。通常,可以使用任何沸石骨架类型,例如骨架类型ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、SCO、CFI、SGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NSI、OBW、OFF、OSI、OSO、OWE、PAR、PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SOD、SOS、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WIE、WEN、YUG、ZON,或其组合。

[0064] 在一个或多个实施方案中,沸石分子筛材料包含8-环小孔硅铝酸盐沸石。如本文所用,“小孔”是指小于约5埃的孔开口,例如约3.8埃的数量级。短语“8-环”沸石是指具有8



环孔开口和双六环二级结构单元并具有由通过4个环连接的双六环结构单元所产生的笼状结构的沸石。沸石包含二级结构单元(SBU)和复合结构单元(CBU),并出现在许多不同的骨架结构中。二级结构单元含有多达16个四面体原子,并且是非手性的。复合结构单元不要求是非手性的,不一定用于构建整个骨架。例如,一组沸石在其骨架结构中具有单个4-环(s4r)复合结构单元。在4环中,“4”表示四面体硅和铝原子的位置,氧原子位于四面体原子之间。其他复合结构单元包括例如单个6-环(s6r)单元,双四环(d4r)单元和双六环(d6r)单元。d4r单元是通过连接两个s4r单元创建的。d6r单元是通过连接两个s6r单元创建的。在d6r单元中,有十二个四面体原子。具有d6r二级结构单元的沸石骨架类型包括AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC、和WEN。

[0065] 在一个或多个实施方案中,沸石分子筛材料包含d6r单元。因此,在一个或多个实施方案中,沸石分子筛材料具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC、WEN及其组合的骨架类型。在具体实施方案中,沸石分子筛材料具有选自CHA、AEI、AFX、ERI、KFI、LEV及其组合的骨架类型。在另外的具体实施方案中,沸石分子筛材料具有选自CHA、AEI和AFX的骨架类型。在一个或多个非常具体的实施方案中,沸石分子筛材料具有CHA骨架类型。

[0066] 沸石CHA骨架型分子筛包括具有近似式 $(Ca, Na_2, K_2, Mg) Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$  (例如水合硅酸铝)的沸石基团的天然存在的架状硅酸盐矿物。沸石CHA骨架型分子筛的三种合成形式描述于“Zeolite Molecular Sieves,” by D.W.Breck,由John Wiley&Sons公开于1973年中,其通过引用并入本文。Breck描述的三种合成形式是Zeolite K-G,报道于J.Chem.Soc.,第2822页(1956),Barrer等人;沸石D,报道于英国专利No.868,846(1961)中;和Zeolite R,报道于美国专利3,030,181中,其全部内容通过引用并入本文。沸石CHA骨架类型SSZ-13的另一合成形式的合成描述于美国专利No.4,544,538中,其也通过引用并入本文。在美国专利No.4,440,871和7,264,789中描述了具有CHA骨架类型的分子筛(硅铝磷酸盐34(SAPO-34))的另一合成形式的合成,其通过引用并入本文。在美国专利No.6,162,415中描述了制备另一种具有CHA骨架类型的合成分子筛SAPO-44的方法,该专利通过引用并入本文。

[0067] 在一个或多个实施方案中,沸石分子筛材料可以包括所有的硅铝酸盐,硼硅酸盐,镓硅酸盐,钛硅酸盐,MeAPSO和MeAPO组合物。这些包括但不限于SSZ-13、SSZ-62、菱沸石、沸石K-G、Linde D、Linde R、LZ-218、LZ-235、LZ-236、ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47、ZYT-6、CuSAPO-34、CuSAPO-44和CuSAPO-47。

[0068] 在一个或多个实施方案中,沸石材料具有BET表面积,包括沸石表面积和基体表面积。如本文所用,术语“基体表面积”是指通过BET法确定的对应于直径大于约2nm的孔,即中孔和大孔的表面积部分。在一些实施方案中,基体表面积小于约 $50m^2/g$ ,包括小于约 $50m^2/g$ 、 $45m^2/g$ 、 $40m^2/g$ 、 $35m^2/g$ 、 $30m^2/g$ 、 $25m^2/g$ 、 $20m^2/g$ 、 $15m^2/g$ 、 $10m^2/g$ 和 $5m^2/g$ 。在一个或多个实施方案中,沸石表面积大于约 $550m^2/g$ ,包括大于约600、700、800和 $900m^2/g$ 。

[0069] 硅铝酸盐分子筛组分的二氧化硅与氧化铝的比可以在很宽的范围内变化。在一个或多个实施方案中,沸石材料独立地具有在约2至约300范围内的二氧化硅与氧化铝摩尔比(SAR),包括约5至约250;约5至约200;约5至约100;和约5至约50。在一个或多个具体实施方案中,沸石材料独立地具有在约10至约200,约10至约100,约10至约75,约10至约60,和约10

至约50;约15至约100,约15至约75,约15至约60,约15至约50;约20至约100,约20至约75,约20至约60,以及约20至约50的范围内的二氧化硅与氧化铝摩尔比(SAR)。

[0070] 一种或多种实施方案的沸石材料可以随后与一种或多种促进剂金属如铁,铜,钴,镍,铈,锰或铂族金属(例如铂)进行离子交换。存在于这种离子交换的沸石材料中的促进剂金属的量可以变化,并且在各种实施方案中,促进剂金属可以占沸石材料的至多10重量%(例如,约0.1%至约10%或约1%至约10%),基于氧化物。例如,在某些实施方案中,金属是铜并且以约2%至约8%重量的量存在于沸石材料中。

[0071] 沸石和相关的微孔和中孔材料的合成根据沸石材料的结构类型而变化,但通常涉及几种组分(例如二氧化硅,氧化铝,磷,碱,结构导向剂(例如有机模板)等)的组合或沸石前体材料,以形成合成凝胶,然后将其水热结晶以形成最终产物。如本文所用,术语“沸石前体材料”是指各组分如二氧化硅、氧化铝、磷、碱金属、结构导向剂(例如有机模板)等,其混合在一起以产生合成凝胶,然后将其结晶形成最终的沸石材料产品。在一个或多个实施方案中,沸石前体材料选自二氧化硅前体,氧化铝前体,磷前体,镓(Ga)前体,硼(B)前体,铁(Fe)前体,锗(Ge)前体,钛(Ti)前体,结构导向剂,碱源,种子及其组合。如本文所用,术语“合成凝胶”或“凝胶”是指一种或多种沸石前体材料的混合物。在一个或多个实施方案中,合成凝胶可以具有类似于凝胶、固体、浆料、悬浮液、溶液等的性质。通常,合成凝胶具有可被描述为至少部分可流动或可铺展的性质,并且合成凝胶的粘度可以变化很大,例如,从液体形式到厚的糊状形式。

[0072] 如本领域技术人员将理解的,沸石前体材料可以以任何顺序混合在一起。在一个或多个实施方案中,将二氧化硅前体与氧化铝前体和其它沸石前体材料混合。在其它实施方案中,将二氧化硅前体与其它沸石前体材料以两个料流在高剪切混合器/处理器中混合以产生合成凝胶。在另一个实施方案中,将沸石前体材料以两个或更多个料流在高剪切混合器/处理器中混合以形成合成凝胶。

[0073] 在一个或多个实施方案中,结构导向剂(SDA)可以是“有机模板”的形式,包括但不限于四乙基氢氧化铵(TEAOH)或无机阳离子,包括但不限于, $\text{Na}^+$ 或 $\text{K}^+$ 。在结晶期间,四面体单元组织在SDA周围以形成所需的骨架,并且SDA通常嵌入沸石晶体的孔结构内。在一个或多个实施方案中,沸石材料的结晶可以通过添加结构导向剂/模板,晶核或元素来获得。在一些情况下,结晶可以在小于 $100^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0074] 第一步,即各组分的组合和合成凝胶的形成通常在一个或两个步骤中进行,常用的搅拌技术(例如,使用具有多个叶片的顶置式搅拌器)用于确保混合物最佳可能均匀性。尽管单独的合成组分可以是100%可溶的或者是“透明胶体”的形式,但是组合时它们通常形成具有增加的粘度的“合成凝胶”。然而,常见的“低剪切”或“中等剪切”搅拌技术,特别是在高固体/高粘度凝胶的情况下,在确保这些合成前体凝胶的理想均匀性方面存在限制。这可能导致更长的反应时间,不完全的反应(=较低的产率),甚至其中需要过量的某些反应物(例如昂贵的SDA,如某些有机模板)来驱动反应达到期望产率的情况。

[0075] 通常,根据一个或多个实施方案的方法制备的沸石材料应显示与经由使用传统搅拌多步合成(铜交换到 $\text{NH}_4$ -菱沸石中)获得的现有技术催化剂可比的 $\text{NO}_x$ 转化活性。通常,沸石材料应该显示良好的低温 $\text{NO}_x$ 转化活性(在 $200^\circ\text{C}$ 下的 $\text{NO}_x$ 转化率 $>50\%$ )和良好的高温 $\text{NO}_x$ 转化活性(在 $450^\circ\text{C}$ 下的 $\text{NO}_x$ 转化率 $>70\%$ )。在稳态条件下在500ppm  $\text{NO}$ , 500ppm  $\text{NH}_3$ , 10% $\text{O}_2$ ,

5% $\text{H}_2\text{O}$ , 余量 $\text{N}_2$ 的气体混合物中在 $80,000\text{h}^{-1}$ 的体积基空速下测量 $\text{NO}_x$ 活性而变化。

[0076] 如本说明书和所附权利要求书中所使用的, 术语“ $\text{Na}^+$ -形式的菱沸石”是指没有任何离子交换的沸石的煅烧形式。在这种形式中, 沸石通常在交换位含有 $\text{Na}^+$ 和 $\text{H}^+$ 阳离子的混合物。 $\text{Na}^+$ 阳离子占据的位的分数取决于具体的沸石批次和配方。

#### [0077] CHA型沸石的常规沸石合成

[0078] 在可以称为具有CHA结构的碱金属(例如 $\text{Na}^+$ 或 $\text{K}^+$ )-沸石材料的常规合成中, 在碱性水性条件下混合二氧化硅源、氧化铝源和SDA。典型的二氧化硅源包括各种类型的热解法二氧化硅, 沉淀二氧化硅和胶体二氧化硅, 以及硅醇盐。典型的氧化铝源包括勃姆石, 假勃姆石, 氢氧化铝, 铝盐如硫酸铝或铝酸钠, 以及铝醇盐。通常将氢氧化钠加入到反应混合物中。用于该合成的典型SDA是金刚烷基三甲基氢氧化铵, 尽管其它胺和/或季铵盐可以取代或添加到后一种导向剂中。将反应混合物在压力容器中用传统搅拌加热, 得到结晶SSZ-13产物。典型的反应温度在 $100^\circ\text{C}$ 至 $200^\circ\text{C}$ 的范围内, 在具体实施方案中为 $135^\circ\text{C}$ 至 $170^\circ\text{C}$ 。典型的反应时间为约1小时至约30天, 在具体实施方案中为约10小时至约3天。

[0079] 在反应结束时, 任选地将pH调节至6至10, 并且在具体实施方案中为7至7.5, 并将产物过滤并用水洗涤。任何酸可用于pH调节, 在具体实施方案中, 使用硝酸。或者, 可以将产物离心。有机添加剂可用于帮助固体产物的处理和分离。喷雾干燥是产物加工中的可选步骤。固体产物在空气或氮气中进行热处理。或者, 每种气体处理可以以各种顺序施加, 或者可以应用气体混合物。典型的煅烧温度范围为 $400^\circ\text{C}$ 至 $850^\circ\text{C}$ 。

#### [0080] 任选地 $\text{NH}_4$ 交换形成 $\text{NH}_4$ -菱沸石:

[0081] 任选地, 将所得的碱金属沸石进行 $\text{NH}_4$ 交换以形成 $\text{NH}_4$ -菱沸石。 $\text{NH}_4$ 离子交换可以根据本领域已知的各种技术进行, 例如, 如Bleken, F.; Bjorgen, M.; Palumbo, L.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Lillerud, K.-P.; and Olsbye, U. Topics in Catalysis 52, (2009), 218-228中所述, 其通过引用并入本文。

#### [0082] 合成根据本发明实施方案的沸石材料

[0083] 根据一个或多个实施方案, 提供了用于合成沸石材料, 特别是CHA型硅铝酸盐沸石如SSZ-13和SSZ-62的改进方法。已经发现, 通过使用可被称为沸石合成的高剪切加工方法, 可以降低在合成过程中获得的每千克沸石产物所用的SDA的量。可以理解的是, 原料成本的任何降低如昂贵的SDA的量将对该材料的整体生产成本具有显著的正向影响。在一个或多个实施方案中, 与使用相同的前体材料和未经受高剪切方法的合成凝胶相比, 高剪切方法导致所用SDA(例如, 有机模板)的量的高达30%的降低, 包括约0.1%至约30%。

[0084] 高剪切方法使用“高剪切”工艺制造沸石材料。高剪切速率可以产生理想的沸石属性, 例如改进的结晶度, 晶体尺寸和形态。更具体地, 高剪切方法允许控制沸石材料的形态特性。例如, 可以控制晶体尺寸和形状。在一个或多个实施方案中, 制备具有大于约0.1微米(例如, 约0.1至约0.5微米)或大于约0.5微米, 包括大于0.75微米, 大于1.0微米, 大于1.5微米, 大于2.0微米, 大于5.0微米的晶体尺寸的沸石材料。此外, 高剪切方法对沸石表面积和基体表面积都产生有益的影响。可以实现大于 $550\text{m}^2/\text{g}$ 的沸石表面积。可以实现小于约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的基体表面积, 包括小于约50、45、40、35、30、25、20、15、10和 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0085] 如本文所用, 术语“低剪切”和“中等剪切”是指在小于 $25,000/\text{秒}$ ( $25,000/\text{s}$ 或 $25,000\text{s}^{-1}$ )的剪切速率下的搅拌。产生低于 $25,000/\text{s}$ 的剪切速率的常规均化器, 封闭转子, 锯齿

形叶片和搅拌器不被认为适于生产根据本发明实施方案的沸石。在另一个实施方案中,可以使用超过25,000/s的剪切速率,优选在约50,000/s至约150,000/s的范围内,优选在约150,000/s至约500,000/s,优选约500,000/s至约1,000,000/s,优选在约1,000,000/s至约50,000,000/s的范围内。在具体实施方案中,与剪切前的混合物粘度相比,该方法提高了混合物的粘度。在具体实施方案中,可以在沸石制备过程中排成一行的在线混合器是期望使用的。在线转子/定子混合器利用在静止定子内高速转动的单级,双级或四级转子。当旋转叶片通过定子时,它们以500,000/s的数量级的剪切速率对内容物进行机械剪切。这种高剪切转子/定子混合器的实例包括但不限于可从Charles Ross&Son Company,Hauppauge,New York获得的X系列超高剪切混合器,来自Kinematica Inc.,Luzern Switzerland的Megatron系列。胶体磨还产生500,000/s的数量级的剪切速率。根据本发明的实施方案,也可以使用产生在500,000/s至700,000/s范围内的剪切速率的高剪切均化器。

[0086] 在具体实施方案中,微流化器处理器用于提供超过700,000/s,在一些实施方案中超过1,000,000/s,并且在具体实施方案中,超过10,000,000/s的剪切。具体的微流化器可从Microfluidics,of Newton,Massachusetts获得。这种微流化器利用剪切力、冲击和偶尔的空化来提供至少一种前体(例如,SDA),氧化铝源和二氧化硅源的剪切加工混合物。应当理解,对于某些沸石制备方法,可能需要在混合物中包括碱源,例如NaOH。混合过程以高能量强度水平发生在相互作用室内。混合过程可以包括将SDA,氧化铝源和二氧化硅源的混合物输送到室内的高能量冲击区和高剪切区的Z型室或Y型室。高剪切区通常是高压入口下游的微通道。一旦通过高剪切区或微通道,混合物通常在通向低压出口的地方遇到高能冲击区。本领域技术人员将会理解,在Z型室中,入口、微通道和出口被配置为字母“Z”的形状。Y型室包括分成两个形状为“Y”形的两个导管的高压入口。两个导管各自将流体输送到高剪切区,并且混合物可以流到高能冲击区,然后流到低压出口。微流化器利用湍流混合,局部能量耗散和固定几何形状,以产生均匀的压力分布,用于精确和可重复的尺寸分布。在室内,混合物经受高流速和剪切。微通道小至50 $\mu\text{m}$ ,大至500 $\mu\text{m}$ ,这产生了共同体验压力分布(高达275MPa/2750巴/40,000psi)的微体积,因此均匀地施加剪切。有利地,这种微流化器可以是在先高剪切混合器,以提供连续的制造方法。“在线”是指高剪切混合器可以放置在现有的过程中。例如,混合物可以在高剪切混合物的上游预混合,然后泵送到高剪切混合器中,并且在高剪切混合器中加工之后,可以将高剪切加工的混合物泵入高压釜或其它合适的装置水热处理而形成沸石。

[0087] 在制造过程中,微流化器通常包括并联的多个微通道或“槽”,以提供用于高体积制造的可接受的流速。具有较大微通道的辅助处理模块可以在第一微流化器上游串联放置,以在进入微流化器之前分解大的凝胶颗粒。微流化器处理器充当大型泵,迫使材料通过非常小的孔。操作压力开始为约3.4MPa/500psi,然后高达275MPa/40,000psi。这些条件破坏了在各组分初始组合期间形成的任何颗粒聚集体,因此与传统的搅拌/混合方法相比,允许最终的紧密混合和优异的均匀性。

[0088] 如上所述,高剪切加工可以提供以下所需的一个或多个特性:降低使用昂贵的SDA(例如有机模板),缩短结晶时间和/或降低结晶温度,产物材料的更好的应用性能,更好的离子交换性能和可能的新且独特的晶体形态。

[0089] 在该合成方法中,可以在结晶之前对所有或仅选择的合成组分进行高剪切加工,

并且用逐渐增加的组分重复加工也是可能的。

[0090] 金属的离子交换

[0091] 在具体实施方案中,为了促进沸石材料,将合适的金属离子交换到沸石材料中。如本文所用,“促进的”是指故意添加到沸石材料的组分,与沸石材料固有的杂质相反。因此,与没有故意加入促进剂的催化剂相比,故意添加促进剂以增强催化剂的活性。为了促进氮氧化物的SCR,在一个或多个实施方案中,合适的金属被交换到沸石材料中。根据一个或多个实施方案,用选自Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Ag及其组合的金属促进沸石材料。在具体实施方案中,用Cu、Fe及其组合促进催化剂。

[0092] 在一个或多个实施方案中,促进剂金属可以被离子交换到沸石材料中。在制备或制造沸石后可以交换金属。金属可以以离子交换以外的方式与沸石缔合。

[0093] 铜交换到碱金属或NH<sub>4</sub>-菱沸石中以形成金属-菱沸石:

[0094] 在具体实施方案中,将铜离子交换到碱金属、质子形式、NH<sub>4</sub>-菱沸石或其组合中以形成Cu-菱沸石。当使用乙酸铜作为铜源时,用于铜离子交换的液体铜溶液的铜浓度在具体实施方案中为约0.01至约0.4摩尔,更具体地为约0.05至约0.3摩尔,甚至更具体地在约0.1至约0.25摩尔的范围内,甚至更具体地在约0.125至约0.25摩尔的范围内,甚至更具体地在约0.15至约0.225摩尔的范围内。

[0095] 根据本发明的一个实施方案,本发明的沸石材料用于催化方法,例如作为催化剂和/或催化剂载体,更具体地作为催化剂。通常,本发明沸石材料可用作任何可想到的催化方法中的催化剂和/或催化剂载体,其中涉及转化至少一种有机化合物的方法,更具体地包含至少一个碳-碳和/或碳-氧和/或碳-氮键的有机化合物,更具体地包含至少一个碳-碳和/或碳-氧键的有机化合物,甚至更具体地包含至少一个碳-碳键的有机化合物。在本发明的特别具体的实施方案中,沸石材料用作任何一种或多种甲醇-烯烃(MTO)反应和乙烯-丙烯(ETP)反应以及甲醇和乙烯(CME)的共反应中的催化剂和/或催化剂载体。该方法包括使化合物与根据本发明实施方案的催化剂接触。

[0096] 根据本发明的另一个实施方案,本发明沸石材料用于涉及转化至少一种包含至少一个氮-氧键的化合物的催化方法。根据本发明的一个或多个实施方案,沸石材料用作用于选择性还原氮氧化物NO<sub>x</sub>的选择性催化还原(SCR)方法中的催化剂和/或催化剂载体;用于NH<sub>3</sub>的氧化,特别是在柴油系统中漏失的NH<sub>3</sub>的氧化;和用于分解N<sub>2</sub>O。在本发明上下文中使用的术语氮氧化物,NO<sub>x</sub>,表示氮的氧化物,特别是氧化二氮(N<sub>2</sub>O),一氧化氮(NO),三氧化二氮(N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),二氧化氮(NO<sub>2</sub>),四氧化二氮(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),五氧化二氮(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)和过氧化氮(NO<sub>3</sub>)。根据本发明的具体实施方案,用于涉及转化至少一种包含至少一个氮-氧键的化合物的催化方法中的沸石材料包含Cu和/或Fe,更尤其是Cu。该方法可以通过使化合物与根据本发明实施方案的催化沸石材料接触来实现。

[0097] 因此,本发明还涉及通过在合适的还原条件下使包含NO<sub>x</sub>的料流与含有本发明沸石材料的催化剂接触来选择性还原氮氧化物NO<sub>x</sub>的方法;涉及通过在合适的氧化条件下使包含NH<sub>3</sub>的料流与含有根据本发明的具有CHA型骨架结构的沸石材料的催化剂接触而氧化NH<sub>3</sub>,特别是氧化在柴油系统中漏失的NH<sub>3</sub>的方法;涉及通过在合适的分解条件下使含有N<sub>2</sub>O的料流与含有沸石材料的催化剂接触而分解N<sub>2</sub>O的方法;涉及通过在合适的条件下使排放流与含有沸石材料的催化剂接触来控制先进排放系统(Advanced Emission System)如均

质充气压缩点火 (HCCI) 发动机的排放的方法; 涉及流化催化裂化 (FCC) 方法, 其中沸石材料用作添加剂; 涉及通过在合适的转化条件下使所述化合物与含有沸石材料的催化剂接触来转化有机化合物的方法; 以及涉及其中使用含有沸石材料的催化剂的“固定源 (stationary source)”方法。

[0098] 因此, 本发明实施方案还涉及用于选择性还原氮氧化物 $\text{NO}_x$ 的方法, 其中含有氮氧化物 $\text{NO}_x$ 的气态料流, 尤其是还含有氨和/或脲的气态料流与根据本发明的沸石材料或根据本发明例如以模制催化剂的形式, 特别是作为其中分子筛材料沉积在合适的耐火载体上, 更具体地, 沉积在“蜂窝”载体/基质上的模制催化剂的形式可获得或获得的沸石材料接触。

[0099] 使用含有根据本发明实施方案可获得或获得的沸石材料的催化剂还原的氮氧化物可以通过任何方法获得, 例如, 作为废气流。其中, 可以提及在生产己二酸, 硝酸, 羟胺衍生物, 己内酰胺, 乙二醛, 甲基-乙二醛, 乙醛酸的方法中获得的废气流或在燃烧含氮材料的方法中获得的废气流。

[0100] 在具体实施方案中, 沸石材料或根据本发明实施方案可获得或获得的沸石材料用于选择性还原的模制催化剂, 更具体地, 用作其中沸石材料沉积在合适的耐火基质上, 更具体地在“蜂窝”基质上的模制催化剂, 例如氮氧化物 $\text{NO}_x$ 的SCR。根据本发明的实施方案, SCR催化剂可以是自支撑催化剂颗粒的形式或作为由SCR催化剂组合物形成的蜂窝整体。然而, 在本发明的一个或多个实施方案中, SCR催化剂组合物作为洗涤剂或洗涤剂的组合设置在陶瓷或金属基质上, 例如蜂窝流通基质或壁流过滤器基质。特别地, 氮氧化物的选择性还原在系统中进行, 其中根据本发明实施方案的沸石材料在氨或脲存在下用作催化活性物质。虽然氨是固定发电厂选择的还原剂, 但脲也是移动SCR系统选择的还原剂。通常, SCR系统集成在发动机和车辆设计中, 并且还通常包含以下主要组件: 含有根据本发明实施方案的沸石材料的SCR催化剂; 脲储罐; 脲泵; 脲计量系统; 脲喷射器/喷嘴; 和相应的控制单元。在具体实施方案中, SCR催化剂作为洗涤剂设置在蜂窝基质如流通基质或壁流基质上。

[0101] 在其它具体实施方案中, 提供了一种催化剂系统, 其包含在SCR催化剂上游的氧化催化剂, 该氧化催化剂在流通基质上包含铂族金属催化剂。通常, 过滤器也设置在SCR催化剂的上游, 过滤器是壁流过滤器。壁流过滤器可以未催化或用铂族金属催化剂催化。在非常具体的实施方案中, 该系统依次包含在流通基质上的柴油氧化催化剂, 壁流过滤器, 还原剂注入器和在流通基质上的SCR催化剂。在其它实施方案中, SCR催化剂可以放置在壁流过滤器上, 这可以消除对流通蜂窝基质上的SCR催化剂的需要。该系统还可以包含在SCR催化剂下游的氨氧化 (AMOX) 净化催化剂, 以除去通过SCR催化剂漏出的任何氨。

[0102] 更具体的实施方案涉及使用含有根据本发明的沸石材料或根据本发明的高剪切方法可获得或获得的沸石材料的催化剂, 用于从稀燃内燃机的废气中除去氮氧化物 $\text{NO}_x$ , 特别是在相对于化学计量燃烧所需过量的空气的燃烧条件下运行 (即稀燃运行模式) 的柴油发动机。

[0103] 因此, 本发明实施方案还涉及从内燃机, 特别是在相对于化学计量燃烧所需过量的空气的燃烧条件下 (即在稀燃条件下) 运行的柴油发动机的废气中去除 (例如, 选择性还原) 氮氧化物 $\text{NO}_x$ 的方法, 其中含有根据本发明的沸石材料或根据本发明的高剪切方法可获得或获得的沸石材料的催化剂用作催化活性材料。

[0104] 因此, 本发明实施方案涉及本发明沸石材料, 特别是在催化领域和/或废气处理中

的用途,其中所述废气处理包括工业和汽车废气处理。在这些和其它应用中,本发明沸石材料可以例如用作分子筛、催化剂和/或催化剂载体。

## 实施例

[0105] 实施例1-分子筛组合物和制品的制备

[0106] 通过使用含有ADAOH(三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵)的合成凝胶使菱沸石结晶,分离菱沸石产物,干燥和煅烧以去除SDA/有机模板(ADAOH),而制备CHA粉末催化剂。将水、ADAOH溶液和氢氧化钠水溶液加入移液槽(makedown tank)中并混合数分钟。然后经3-5分钟加入铝源。将混合物搅拌约30分钟或直到铝源大部分溶解。然后经约5分钟的时间搅拌加入胶体二氧化硅。继续混合另外30分钟,得到均匀组成的粘性凝胶。将凝胶转移到高压釜中。将高压釜加热至170℃,继续结晶18小时,同时保持凝胶的搅拌。将反应器冷却至<50℃,然后在卸载之前放气至大气压力。将悬浮液与去离子水混合,并用瓷吸滤器过滤。然后将湿产物在空气中在120℃的温度下加热4小时。然后将干燥的产物在空气中在600℃下进一步煅烧5小时以除去模板并确保碳含量小于0.1重量%。

[0107] 任选地,使用高剪切均化器处理所得到的合成凝胶或凝胶的至少部分组分,其中均化器是高压(高P)型或转子/定子型。种子也可用于加工凝胶。然后将凝胶转移到高压釜中。将高压釜加热至170℃,继续结晶10-30小时,同时保持凝胶的搅拌。将反应器冷却至环境温度,并在卸载之前放气至大气压力。将悬浮液与去离子水混合,并使用瓷吸滤器过滤。然后将湿产物在空气中在120℃的温度下加热4小时。然后将干燥的产物在空气中在600℃下进一步煅烧5小时以去除模板并确保碳含量小于0.1重量%。运行情况总结在下表1中。

[0108] 表1:具有和不具有合成凝胶高剪切预处理的菱沸石结晶运行的总结

[0109]

实施例编号	高剪切预处理(Y/N)	经处理的全部凝胶/部分组分	预估的剪切( $s^{-1}$ )	模板使用(%)	结晶时间(%)	形态*	晶体尺寸*(微米)
1A(对比)	N	na.	na.	100	100	小晶体	~0.1-0.2
1B	Y	全部	25,000	100	100	小晶体	~0.1-0.2
1C	Y	全部	87,000	100	67	小晶体	~0.1-0.2
1D	Y	全部	87,000	90	67	小晶体	~0.1-0.2
1E	Y	全部	500,000	100	70	小晶体	~0.1-0.2
1F	Y	全部	1,500,000	100	100	大的角晶体	~1.5
1G	Y	全部稀释1:1用于结晶	2,500,000	100	100	中等“球”状晶体	~0.9
1H	Y	部分(ADAOH+二氧化硅)	6,000,000	75	100	小晶体	~0.1-0.2

[0110] \*见图1-3。注意到所有的实施例都达到了“全部”的结晶。

[0111] 实施例2-SEM样品分析

[0112] 在扫描电子显微镜(SEM)下检查实施例。图1-3显示了使用传统合成和涉及合成凝胶或其部分组分的高剪切预处理的合成获得的菱沸石产物的形态和晶体尺寸的比较。图1显示了使用传统搅拌/混合获得的菱沸石产物的形态(实施例1A对比),导致小晶体。图2显

示了使用实施例1G的合成凝胶的高剪切预处理获得的菱沸石产物的形态,导致中等“球”状晶体。图3显示了使用实施例1F的合成凝胶的高剪切预处理获得的菱沸石产物的形态,导致大的角晶体。

[0113] 如表1所示,实施例1B-1E和实施例1H产生具有与实施例1A的CHA结构型晶体相似形态的CHA结构型晶体。增加剪切力至大于 $25,000\text{s}^{-1}$ 导致结晶时间的显著减少(实施例1C-1E)。实施例1D说明,将剪切增加到大于 $25,000\text{s}^{-1}$ 不仅减少了结晶时间,而且还减少了使用的SDA/模板的量。在实施例1F和1G中,剪切速率大于 $500,000\text{s}^{-1}$ 导致具有与通过传统搅拌/混合制备的晶体不同的形态的晶体。实施例1F和1G具有大于0.5微米的晶体尺寸。实施例1H说明当合成凝胶的部分组分在大于 $2,500,000\text{s}^{-1}$ 的剪切速率下进行加工时,可以使用至少25%的SDA/模板,导致具有与通过传统搅拌/混合制备的CHA材料类似的形态的CHA材料(实施例1A)。

[0114] 在本说明书中,“一个实施方案”,“某些实施方案”,“一个或多个实施方案”或“实施方案”是指与该实施方案相关的特定特征、结构、材料或特性包括在本发明至少一个实施方案中。因此,在整个说明书中的各个地方,短语如“在一个或多个实施方案中”,“在某些实施方案中”,“在一个实施方案中”或“在实施方案中”的出现不一定指代本发明相同的实施方案。此外,可以在一个或多个实施方案中以任何合适的方式组合特定特征、结构、材料或特性。

[0115] 尽管已经参考特定实施方案描述了本发明,但是应当理解,这些实施方案仅仅是本发明的原理和应用的说明。对于本领域技术人员显而易见的是,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以对本发明的方法和装置进行各种修改和变化。因此,意图是本发明包括在所附权利要求及其等同物的范围内的修改和变化。



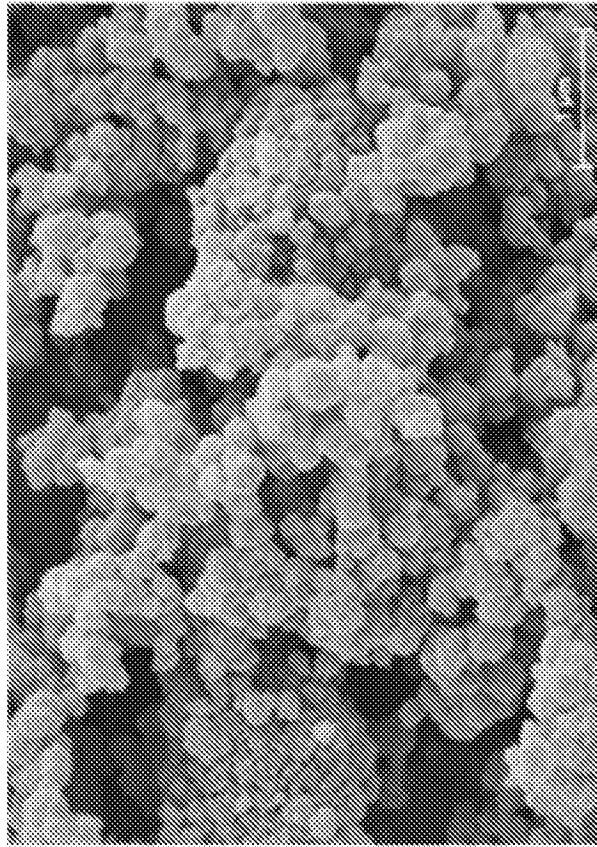
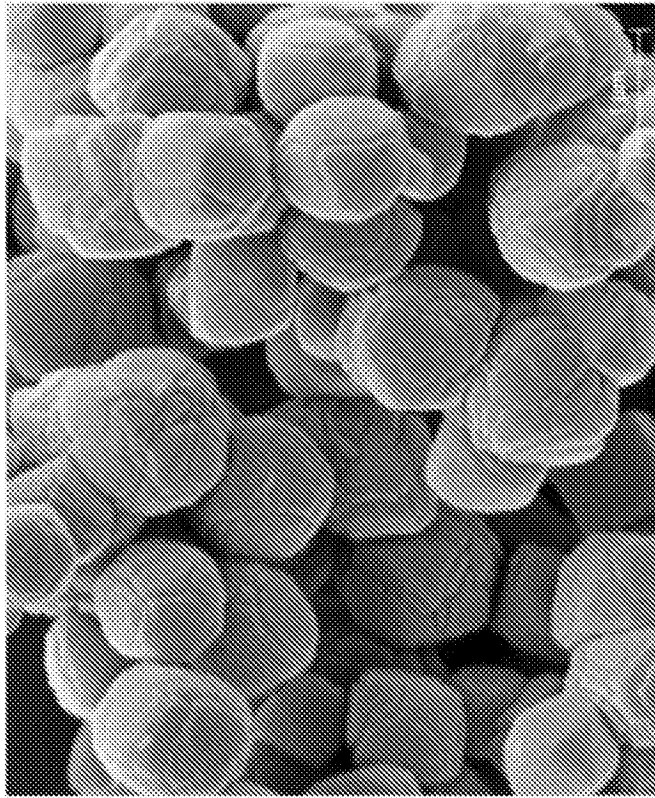


图1



实施例 1G

图2

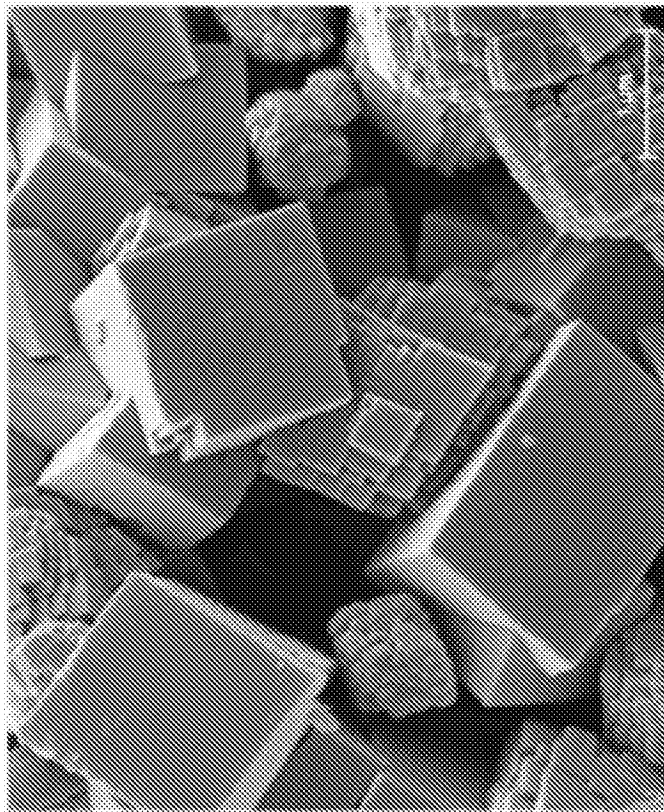


图3