



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108290748 A

(43)申请公布日 2018.07.17

(21)申请号 201680068086.9

(22)申请日 2016.10.21

(30)优先权数据

62/244,795 2015.10.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.05.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/058021 2016.10.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/070416 EN 2017.04.27

(71)申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 R·罗伯 小仓贤

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 王刚

(51)Int.Cl.

C01B 39/48(2006.01)

C01B 39/14(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

B01J 29/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书22页 附图14页

(54)发明名称

将铝引入在氟化物介质中制备的高二氧化硅沸石中的方法

(57)摘要

描述了一种使用八面沸石晶体作为铝源和含有少量锆的准硅质品种在氟化物介质中合成高二氧化硅沸石的方法。八面沸石晶体在水热处理过程中溶解,然后是LTA型沸石结晶。生成了LTA、CHA、*BEA和STT型的高二氧化硅沸石。合成了Si/Al比(SAR)为63-420的高二氧化硅沸石,并且SAR与八面沸石晶体的用量有关。铝硅酸盐LTA型沸石产物具有几乎无缺陷的结构,这是在以氟化物为媒介的合成中常见的特性。高二氧化硅LTA型沸石的单位晶胞体积对应于骨架中Al的存在量。使用这些方法生产了铝硅酸盐ITW型沸石。

1. 生产高二氧化硅目标沸石的方法, 该目标沸石具有所需骨架结构和至少约30的二氧化硅与氧化铝之比 (SAR), 该方法包括将具有所需骨架结构的沸石的准硅质晶种添加到含有氟化物的凝胶中, 该凝胶包含结构导向剂 (SDA)、氧化铝源和二氧化硅源, 其中该氧化铝源是具有不同于该目标沸石的骨架的第二沸石, 和该氧化铝源引入到该高二氧化硅目标沸石的骨架中。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中该准硅质晶种包含Si、Ge、Al或其两种或更多种的组合。

3. 根据权利要求2所述的方法, 其中该准硅质晶种包含比率为2:1或更大的硅和锗。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中该准硅质晶种包含选自AEI、AFX、*BEA、CHA、IFY、ITW、LTA、STT和RTH的骨架。

5. 根据权利要求4所述的方法, 其中该准硅质晶种包含结构导向剂。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中第二沸石包含低或中等SAR。

7. 根据权利要求6所述的方法, 其中第二沸石包含选自GME、FAU、MOR和LTA的骨架。

8. 根据权利要求1、2、3、4、5、6或7所述的方法, 其中第二沸石已经用碱金属离子、铵离子、烷基铵离子或氢离子, 优选铵离子进行离子交换。

9. 根据权利要求1、2、3、4、5、6或7所述的方法, 其中该铝源的量 \leq 该凝胶中二氧化硅总量的25重量%。

10. 根据权利要求1、2、3、4、5、6或7所述的方法, 其中该高二氧化硅目标沸石具有约 \geq 20的二氧化硅与氧化铝之比 (SAR)。

11. 控制高二氧化硅沸石中的Si/Al比的方法, 该方法包括将具有所需骨架结构的沸石的准硅质晶种添加到含有氟化物的凝胶中, 该凝胶包含结构导向剂 (SDA)、氧化铝源和二氧化硅源, 其中该氧化铝源是具有不同于该目标沸石的骨架的第二铝硅酸盐沸石, 和该氧化铝源引入到该高二氧化硅目标沸石的骨架中, 和其中与添加较大量的第二铝硅酸盐沸石相比, 添加较少量的第二铝硅酸盐沸石产生具有更高Si/Al比 (SAR) 的高二氧化硅沸石。

12. 组合物, 其包含高二氧化硅沸石, 该高二氧化硅沸石具有约80-约500的二氧化硅与氧化铝之比 (SAR), 和选自IFY、ITW和RTH的骨架结构。

13. 包含高二氧化硅沸石的组合物, 该高二氧化硅沸石具有SST骨架, 和约120-约1000的二氧化硅与氧化铝之比 (SAR)。

14. 包含铝硅酸盐沸石的组合物, 该铝硅酸盐沸石具有LTA骨架, 和约25-约45的二氧化硅与氧化铝之比 (SAR)。

15. 在气体中减少NO_x化合物, 储存NO_x化合物, 和/或氧化NH₃的方法, 该方法包括将该气体与根据权利要求12、13或14所述的包含沸石的催化剂组合物接触足够的时间, 以在该气体中储存NO_x化合物, 降低NO_x化合物的水平, 和/或氧化NH₃。

将铝引入在氟化物介质中制备的高二氧化硅沸石中的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及使用所需沸石结构的准硅质品种和不同沸石结构的晶体作为用于所需晶体相的氧化铝源,在氟化物介质中,制造具有高二氧化硅与氧化铝之比(SAR)的沸石的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 沸石是结晶或准结晶网状硅酸盐类,其由重复的 TO_4 四面体单元构成,其中T最常见为Si、Al或P(或四面体单元的组合)。这些单元通过顶端的氧连接在一起来形成具有规则的分子尺寸的晶体内腔室和/或通道的骨架。沸石的具体尺寸和形状影响催化剂中沸石的选择性和分离应用,是沸石的代表性和有价值的性质中的两种。已经合成了许多类型的合成沸石,并且每种具有基于它的四面体单元排列的特定骨架。按照惯例,每个拓扑类型被国际沸石学会(IZA)赋予一个独特的三字母代码(例如“AEI”、“CHA”或LTA)。铝硅酸盐沸石已经根据它们的二氧化硅(SiO_2)与氧化铝(Al_2O_3)之比(SAR)进行了分类,并且 $SAR \leq 2$ 为低, $SAR > 2$ 和 ≤ 5 为中等, $SAR > 5$ 为高,其中这些值基于摩尔比。当这些值基于相应氧化物之比时,低SAR为 ≤ 4 ,中SAR为 > 4 和 ≤ 10 ,高SAR为 > 10 。作为本文使用的,SAR值基于氧化物之比,除非明确描述为基于摩尔比。一些沸石可以以它们的“纯二氧化硅”形式来制备,即仅具有处于四面体位置的 $SiO_{4/2}$ 。一些沸石结构仅以它们的纯二氧化硅形式制备。一个重要的合成挑战是将催化位置如铝原子引入这些沸石骨架中。

[0004] 沸石具有诸多工业应用,并且已知某些骨架的沸石如AEI和CHA是在工业应用中燃烧废气之后用于减少NO和 NO_2 的有效催化剂,工业应用包括内燃机、燃气轮机、燃煤电厂等。在一个例子中,可以通过所谓的选择性催化还原(SCR)方法来控制废气中的氮氧化物(NO_x),由此废气中的 NO_x 化合物与还原剂如氨在沸石催化剂的存在下接触。

[0005] 许多拓扑类型的合成沸石当作为铝硅酸盐组合物来制备时,使用结构导向剂(SDA)来生产,在沸石合成领域中也称作“模板”或“模板剂”。用于制备这些合成沸石的SDA典型地是复杂的有机分子,其引导或指引具体沸石结构的成核和生长。通常,SDA可以被认为是模具,在其周围形成沸石微孔,并且在结晶反应过程中吸留在晶体中。在形成晶体后,典型地通过在例如空气中高温氧化来从晶体的内部结构中除去SDA,留下分子尺寸的多孔铝硅酸盐笼。

[0006] 在典型的合成技术中,固体沸石晶体从含有骨架组分(例如二氧化硅源和氧化铝源)、氢氧根离子源(例如NaOH)和SDA的反应混合物中沉淀。这样的合成技术通常花费数天(取决于例如结晶温度或混合速率等因素)来实现期望的结晶。当结晶完成时,通过过滤来将含有沸石晶体的沉淀物与被丢弃的母液分离。

[0007] 使用氟阴离子作为矿化剂是沸石合成中的一个重要突破和合成新型沸石的有效方案。获得的沸石具有独特的性质组合,例如非常高的Si/Al比,更大的晶体尺寸,更少的骨架缺陷,和疏水性质。这些性质来源于反应凝胶和最终产物中存在氟阴离子。但是,在氟化物介质中合成的新沸石经常会仅以它们的纯二氧化硅形式来制备,即它们难以以铝硅酸盐的形式获得,这降低了它们作为催化剂的潜力。由于这些原因,一种将铝引入这些氟化物合

成的最终产物中的有效方法将非常有助于增加它们的组成范围和它们的应用潜力。

[0008] 第一种纯二氧化硅和高二氧化硅(Si/Al比是47) LTA型沸石(ITQ-29)在氟化物介质中合成。但是,在可再现地合成高二氧化硅铝硅酸盐ITQ-29中存在困难。在ITQ-29合成中,自组装的有机结构引导剂(SDA)二聚体吸留在LTA结构的 α 笼中,并且第二有机SDA四甲基铵(TMA)阳离子吸留在小笼中(方钠石笼或 β 笼)。因为合成中包括两种不同的有机SDA,所以形成的产物对于SDA中的杂质和/或合成条件的微小变化敏感。虽然几个报道已经尝试研发更多可再现的合成,但是仅少数在合成纯二氧化硅或铝硅酸盐ITQ-29中取得成功。例如,通过向硅质反应凝胶中添加铝硅酸盐晶种来获得超高二氧化硅ITQ-29(Si/Al比大于110)。还已经报道了使用冠醚“Kryptofix 222”作为有机SDA来可再现地合成纯二氧化硅ITQ-29。但是似乎没有任何成功合成Si/Al比是47或更低的铝硅酸盐ITQ-29的报道。

[0009] 铝源的选择是影响许多沸石产物的合成和性质的一个重要因素。在沸石合成中所用的不同种类的铝源中,铝硅酸盐沸石,特别是FAU型沸石已经在一些情况中用作铝源。这种方案经常用于以氢氧化物为媒介的沸石合成中,这是已经用于制备高二氧化硅沸石50年的方法。将这种方案用于以氟化物为媒介的合成的例子非常少,这是一种已经使用了约20年的不同的技术,会比以氢氧化物为媒介的合成更复杂。在ITQ-29的情况中,在最初的研究中使用异丙醇铝(一种常用铝源)。后来,具有低SAR(富含Al)的纳米尺寸的铝硅酸盐LTA型沸石晶体被用作晶种和以及最终晶体的铝源来生产SAR为110-2400的LTA型材料。使用低SAR的LTA型晶种作为Al源提供了对于能够生产的LTA型产物的SAR值的限制。

[0010] 期望设计一种生产高SAR沸石的方法,其使用不同类型的沸石以及所需类型的晶种来生产,以产生不同SAR值的新沸石。本发明尤其满足了这个需要。

发明内容

[0011] 可以在氟化物介质中使用作为铝源的第一沸石晶体和第二沸石的含有例如非常少量锆的准硅质晶种来合成高二氧化硅沸石。第一沸石可以具有骨架类型FAU、GME、LTA、MOR。晶种可以含有具有LTA、CHA、*BEA或STT骨架类型的第二沸石。

[0012] 已经使用本文所述程序合成了具有LTA、CHA、*BEA和STT骨架类型和高SAR的铝硅酸盐沸石。还合成了铝硅酸盐ITW型沸石。

[0013] 新的高SAR沸石可以在烃转化反应例如异构化、芳构化和烷基化,和裂化反应中用作催化剂来减少燃烧发动机废气中的排放物。

附图说明

[0014] 图1是用于形成高二氧化硅LTA型沸石的合成程序的图示。

[0015] 图2显示了制成的Ge-ITQ-29和制成的准硅质晶种的XRD图案。

[0016] 图3显示了准硅质晶种的SEM图像。

[0017] 图4显示了用不同量的八面沸石晶体合成的样品的XRD图案。

[0018] 图5显示了用(a) 10wt%和(b) 5wt%的八面沸石晶体合成的经煅烧的纯二氧化硅和铝硅酸盐LTA样品的SEM图像。

[0019] 图6显示了合成的高二氧化硅LTA型沸石的SEM图像。

[0020] 图7显示了合成的高二氧化硅LTA型沸石样品的N₂吸附等温线。

- [0021] 图8显示了由没有晶种的硅质反应物凝胶合成的产物的XRD图案。
- [0022] 图9显示了使用异丙醇铝作为铝源,由具有晶种的铝硅酸盐凝胶合成的产物的XRD图案。
- [0023] 图10显示了不用或用10wt%的八面沸石晶体合成的LTA样品分别的²⁹Si (a)和²⁷Al (b) 固态MAS NMR光谱。
- [0024] 图11显示了八面沸石晶体的固态²⁹Si MAS NMR光谱。
- [0025] 图12显示了合成的高二氧化硅LTA型沸石和商业沸石4A的单位晶胞体积和铝含量之间的关系。
- [0026] 图13显示了对于不同的水热反应时间,用10wt%的八面沸石晶体合成的制成样品的XRD图案。
- [0027] 图14显示了对于不同的水热处理时间,用10wt%的八面沸石晶体合成的制成样品的²⁹Si (a)和²⁷Al (b) 固态MAS NMR光谱。
- [0028] 图15显示了对于不同的时标,用10wt%的八面沸石晶体合成的制成样品的UV-vis光谱。该图中包括浓SDA溶液(约0.3M)的光谱。
- [0029] 图16显示了纯二氧化硅晶种和合成的铝硅酸盐ITW型沸石的XRD图案。
- [0030] 图17显示了(a)合成的铝硅酸盐和(b)纯二氧化硅晶种ITW型沸石的SEM图像。
- [0031] 图18显示了用5wt%的八面沸石晶体合成的铝硅酸盐ITW型沸石样品的固态(a) ²⁹Si和(b) ²⁷Al MAS NMR光谱。
- [0032] 图19显示了来自于表2中样品7、9和11,在氟化物介质中合成的高二氧化硅样品的XRD图案。
- [0033] 图20显示了来自于表2中样品7、9和11,在氟化物介质中合成的高二氧化硅样品的SEM图像。图的比例尺表示10 μ m。
- [0034] 图21显示了在氟化物介质中合成的高二氧化硅样品的²⁹Si 固态MAS NMR光谱,对应于样品7、9和11。
- [0035] 图22显示了合成的铝硅酸盐和纯二氧化硅晶种ITW型沸石的N₂吸附等温线。
- [0036] 图23显示了合成的铝硅酸盐ITW型沸石的固态²⁹Si CP MAS NMR光谱。
- [0037] 图24显示了来自于运行7、8、9、10、11和12的合成的高二氧化硅CHA、*BEA和STT型沸石的N₂吸附等温线。
- [0038] 图25显示了在合成来自于运行13、14和15的STT型沸石中,用八面沸石和Linde型A作为铝源合成的产物的XRD图案。

具体实施方式

- [0039] 作为本说明书和所附权利要求书中所用的,单数形式的“一个”、“一种”和“该”包括复数指代物,除非上下文另有明确指示。因此,例如提及“一种催化剂”包括两种或更多种催化剂的混合物等。
- [0040] 术语“低SAR”表示 $SAR \leq 2$,基于相应氧化物的摩尔比。
- [0041] 术语“中SAR”表示 $SAR > 2$ 和 ≤ 5 ,基于相应氧化物的摩尔比。
- [0042] 术语“高SAR”表示 $SAR > 5$,基于相应氧化物的摩尔比。
- [0043] 术语“准硅质晶种”表示晶体包含二氧化硅,但是仅痕量的氧化铝,其中痕量是小

于约100ppm。晶体可以进一步包含锆,其中硅与锆之比是2.2-120。

[0044] 作为本文使用的,术语“沸石”表示具有由氧化铝和二氧化硅构成的骨架(即重复的 SiO_4 和 AlO_4 四面体单元)的合成铝硅酸盐分子筛。本发明的沸石不是硅铝磷酸盐(SAPO),因此在它们的骨架中不具有可测量的磷。即,沸石骨架不具有磷作为规则的重复单元,和/或磷的量不会影响材料的基本物理和/或化学性质,特别是涉及材料在宽温度范围内的选择性还原 NO_x 的能力。骨架磷的量可以小于约1重量%,优选小于0.1重量%,最优选小于0.01重量%,基于沸石的总重量计。

[0045] 术语“目标沸石”表示试图制备的沸石结构。

[0046] 术语“所需骨架结构”表示试图制备的国际沸石学会(IZA)指定的拓扑类型骨架结构。

[0047] 术语“纯二氧化硅沸石”表示具有作为用于生产沸石的材料中的杂质而存在的其他元素的沸石。这些材料以低量存在,通常是几十ppm或更低。例如,纯沸石可以含有50ppm或更少的Ge。纯二氧化硅沸石的SAR可以大于1000,可以含有几个ppm的锆。优选地,锆以不可检测的水平存在。

[0048] 在本发明的第一方面中,一种生产具有所需骨架结构的高二氧化硅目标沸石的方法,该方法包括将具有所需骨架结构的沸石的准硅质晶种添加到含有氟化物的凝胶中,该凝胶包含结构导向剂(SDA)、氧化铝源和二氧化硅源,其中该氧化铝源是具有不同于该目标沸石的骨架的第二沸石,并且该氧化铝源引入到该高二氧化硅目标沸石的骨架中。

[0049] 二氧化硅源可以是烷氧化物、胶体二氧化硅、二氧化硅凝胶或气相法二氧化硅。

[0050] 准硅质晶种可以包含Si、Ge、Al或其两种或更多种的组合。准硅质晶种可以优选含有锆。晶种中锆的量(如由Si/Ge比所示)可以在约2-约200,优选约100-约200变化。在一些情况中,如果晶体的稳定性允许它用于合成,则Si/Ge比可以是2-100。例如,Si/Ge比2.2的SiGe-ITQ-29可以用于合成高SAR LTA。

[0051] 准硅质晶种可以包含选自AEI、AFX、*BEA、CHA、IFY、ITW、LTA和RTH的骨架。

[0052] 准硅质晶种可以包含结构导向剂。

[0053] 第二沸石可以包含低或中SAR。

[0054] 第二沸石可以包含选自GME、FAU、MOR和LTA的骨架。

[0055] 第二沸石可以已经用碱金属离子、铵离子、烷基铵离子或氢离子,优选铵离子来离子交换。

[0056] 铝源的量可以是以下一种或多种:约 $\leq 25\%$,约 $\leq 20\%$,约 $\leq 15\%$,约 $\leq 10\%$,约 $\leq 5\%$,约 $\leq 2\%$,约 $\leq 1\%$,约 $\leq 0.5\%$,约 $\leq 0.25\%$,或约 $\leq 0.1\%$ 重量,基于凝胶中二氧化硅的总量计。例如,凝胶中铝源相对于二氧化硅的量可以是约0.1-25%,约0.1-约1%,约1-约5%,约5-约25%,约10-约25%,约1-约10%,或约0.5-约5%。

[0057] 高二氧化硅目标沸石的二氧化硅与氧化铝之比(SAR)可以是以下一种或多种:约 ≥ 20 ,约 ≥ 25 ,约 ≥ 30 ,约 ≥ 40 ,约 ≥ 50 ,约 ≥ 75 ,约 ≥ 100 ,约 ≥ 200 ,约 ≥ 300 ,约 ≥ 400 ,约 ≥ 500 ,约 ≥ 600 ,约 ≥ 700 ,约 ≥ 800 ,约 ≥ 900 ,和约 ≥ 1000 。例如,目标沸石的SAR可以是约20-约1000,约20-约500,约500-约1000,约30-约50,约25-约45,约30-约45,约25-约35,约60-约100,约80-约100,约80-约120,或约100-约160。

[0058] 高二氧化硅目标沸石的二氧化硅与氧化铝之比(SAR)可以是20到无穷大,优选30

到无穷大,其中“无穷大”表示除了作为无意的杂质之外不存在骨架Al。

[0059] 形成具有所需骨架结构的高二氧化硅目标沸石的方法可以包括以下顺序步骤:
(a) 将具有所需骨架结构的沸石的准硅质晶种添加到包含含有氟化物的凝胶的反应混合物中,该凝胶包含结构导向剂(SDA)、氧化铝源和二氧化硅源,其中该氧化铝源是具有不同于该目标沸石的骨架的第二沸石,并且该氧化铝源引入到该高二氧化硅目标沸石的骨架中,和(b) 使该混合物反应来形成具有与所需拓扑类型一致的x射线衍射图案的沸石晶体。形成的沸石晶体优选通过任何常规技术如过滤来与随后的母液分离。将准硅质晶种添加到反应混合物中来促进所需结构类型的成核和生长。晶种的添加量可以是约0.1-约10%,基于反应混合物中所用二氧化硅的重量计。

[0060] 图1显示了用于生产高二氧化硅LTA型沸石的合成程序的图示,其还显示了由Si/Ge为2.2的GeSi-ITQ-29来形成Si/Ge为120的LTA型准硅质晶种。八面沸石(Si/Al=2.47)在形成高二氧化硅LTA型沸石中用作铝源,而LTA型准硅质晶种用于辅助形成所需类型的沸石。

[0061] 铝源和晶种二者的热化学稳定性是一个重要因素。铝硅酸盐沸石还必须具有适当的Si/Al比。

[0062] 八面沸石型沸石可以有效地用作铝源来在合成高二氧化硅LTA型沸石中使晶体生长,因为八面沸石具有高Al含量并且容易溶解在反应介质中。可以有效地用作铝源来使晶体生长的其他类型沸石包括GME(大孔,低二氧化硅)和LTA(小孔,Si/Al为1-2)。

[0063] 使用铝硅酸盐沸石晶体作为氟化物介质中的铝源的优点是高再现性和容易控制所得产物的Si/Al比。这种方法的宽应用性在氟化物介质中合成几种高二氧化硅沸石中得以证实。合成铝硅酸盐ITQ-12(ITW型沸石)是首次报道。其他铝硅酸盐沸石(CHA-*BEA-和STT型)也使用这种方法来合成。由铝硅酸盐沸石提供的铝原子成功地引入到具有四面体配位的最终骨架中。通过铝硅酸盐沸石的添加量来控制最终产物的Si/Al比。全部所得产物具有以氟化物为媒介的合成的典型的独特特征:高Si/Al比,大晶体尺寸,和几乎无缺陷结构。在由氢氧化物介质中的常规合成而制备的产物中未观察到这些性质。

[0064] 这种方法也可应用于氟化物介质中的其他沸石合成,如首次报道的铝硅酸盐ITW型沸石合成所示。ITW型沸石是唯一被认为在氟化物介质中合成的纯二氧化硅形式(ITQ-12)。ITW型沸石具有二维小孔通道,其已经表现出良好的烃分离性质。也可以在氟化物介质中,同时使用沸石晶体作为铝源,来合成具有CHA-*BEA和STT骨架类型的其他铝硅酸盐沸石。所得沸石也表现出高Si/Al比。

[0065] 在本发明另一方面中,一种控制高二氧化硅沸石中的Si/Al比的方法包括将具有所需骨架结构的沸石的准硅质晶种添加到含有氟化物的凝胶中,该凝胶包含结构导向剂(SDA)、氧化铝源和二氧化硅源,其中该氧化铝源是具有不同于目标沸石的骨架的第二铝硅酸盐沸石,并且该氧化铝源引入到高二氧化硅目标沸石的骨架中。

[0066] 生成的高二氧化硅沸石中的Si/Al比(SAR)与第二铝硅酸盐沸石的添加量有关。与添加较大的第二铝硅酸盐沸石相比,添加较少量的第二沸石产生具有较高Si/Al比(SAR)的高二氧化硅目标沸石。

[0067] 二氧化硅源可以是烷氧化物、胶体二氧化硅、二氧化硅凝胶或气相法二氧化硅。

[0068] 准硅质晶种可以包含Si、Ge、Al或其两种或更多种的组合。

- [0069] 准硅质晶种可以包含比率为约2:1或更大的硅和锆。
- [0070] 准硅质晶种可以包含选自AEI、AFX、*BEA、CHA、IFY、ITW、LTA和RTH的骨架。
- [0071] 准硅质晶种可以包含结构导向剂。
- [0072] 第二沸石可以包含低或中SAR。
- [0073] 第二沸石可以包含选自GME、FAU、MOR和LTA的骨架。
- [0074] 第二沸石可以已经用碱金属离子、铵离子、烷基铵离子或氢离子,优选铵离子进行离子交换。
- [0075] 在本发明的另一方面中,生产具有所需骨架结构的高二氧化硅目标沸石的方法可以用于合成沸石,其可用作催化剂、分子筛来分离某些尺寸的分子,吸附或离子交换材料。
- [0076] 作为本文使用的,沸石没有或基本上没有除了硅和铝之外的骨架原子或T-原子。因此,“沸石”不同于“金属取代的沸石”,其中后者包括含有取代到沸石骨架中的一个或多个非铝金属的骨架。沸石骨架或沸石整体可以没有或基本上没有过渡金属,包括铜、镍、锌、铁、钨、钼、钴、钛、锆、锰、铬、钒、铌以及锡、铋和锑;没有或基本上没有贵金属,包括铂族金属(PGM),例如钌、铑、钯、铟、铂,和重金属例如金和银;并且没有或基本上没有稀土金属例如镧、铈、镨、钕、钐、铕、铽和钇。本发明的高SAR沸石可以含有低含量的铁:铁可以在骨架四面体位置和/或作为阳离子(骨架外)物类。合成后,在骨架四面体位置和/或作为阳离子物类的铁的量通常小于约0.1重量%。
- [0077] 可以存在少量碱和碱土金属杂质,但是对于进行合成来说是不需要的。
- [0078] 优选地,整个方法基于二氧化硅的整体产率是至少约60%。优选地,整个方法基于SDA的整体产率是至少约40%,优选至少约60%,更优选至少约80%,甚至更优选至少约90%,最优选至少约95%。
- [0079] 合适的二氧化硅源包括但不限于气相法二氧化硅、硅酸盐、沉淀二氧化硅、胶体二氧化硅、二氧化硅凝胶、沸石如沸石Y和/或沸石X,和硅氢氧化物和烷氧化物。优选产生高相对产率的二氧化硅源。氧化铝源是沸石如FAU、GME、LTA或MOR。典型地,氟离子源如 NH_4F 、 NH_4HF_2 或 HF 用于反应混合物中。
- [0080] 反应混合物可以为溶液、胶体分散体(胶体溶胶)、凝胶或糊的形式,并且优选凝胶。可以由具有表1中所示组成的反应混合物来制备高SAR沸石。含有硅和铝的反应物分别表示为 SiO_2 和 Al_2O_3 。

[0081] 表1

[0082]

	典型的	优选的
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10-100	15-60
F^-/SiO_2	0.5-1.0	0.6-0.8
SDA/SiO_2	0.05-0.50	0.10-0.25
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	2-80	4-10

[0083] 适于含有氟化物的合成技术的反应温度、混合时间和速度以及其他工艺参数通常也适于本发明。通常,反应混合物保持在高温,直到形成目标沸石晶体。水热结晶通常在自生压力下,在约75-220℃,例如约120-160℃的温度进行,持续时间几小时例如约0.1-20天,优选约0.5-3天。优选地,使用搅拌或搅动来制备沸石。

[0084] 一旦形成沸石晶体,则通过常规分离技术如过滤来将固体产物与反应混合物分离。将晶体水洗,然后干燥几秒到几分钟(例如对于闪速干燥来说为5秒-10分钟)或几小时(例如对于在75-150℃的烘箱干燥来说为约4-24小时),来获得合成的高SAR沸石晶体。干燥步骤可以在大气压或真空下进行。

[0085] 将理解,前述步骤顺序以及上述时间和温度值每个仅是示例性的,可以改变。

[0086] 根据这种方法生产的高SAR沸石晶体可以是均匀的,具有很少到没有孪晶和/或多个孪晶或者会形成聚集体。

[0087] 根据本文所述方法生产的高SAR沸石晶体的平均晶体尺寸是约0.01-约5 μm ,例如约0.5-约5 μm ,约0.1-约5 μm ,约1-约5 μm ,和约0.5-约5 μm 。大晶体可以使用喷射磨机或其他颗粒间研磨技术来研磨到约1.0-约1.5微米的平均尺寸,以促进将含有催化剂的浆料载体涂覆(washcoating)到基底如流通式整料。

[0088] 通过本文所述方法合成的高SAR沸石优选地二氧化硅与氧化铝之比(SAR)是至少约8,例如约8-约100,约10-约50,或约15-约25。沸石的二氧化硅与氧化铝之比可以通过常规化学分析来测定。这种比率意在尽可能接近地表示沸石晶体的硬质原子骨架中的比率,并且不包括粘结剂(对于催化剂应用来说)或者在通道内的阳离子或其他形式的硅或铝。

[0089] 高SAR沸石在某些应用中可用作催化剂。必须除去位于结构内的有机分子来形成微孔,和允许通向沸石结构内的活性位置。含有高SAR沸石的催化剂也可以没有合成后金属交换或具有合成后金属交换来使用。因此,在本发明的某些方面中,提供来一种包含高SAR沸石的催化剂,其中该高SAR沸石没有或基本上没有任何交换的金属,特别是合成后交换的或浸渍的金属。催化剂可以包含含有交换或以其他方式浸渍到沸石的通道和/或空穴内的一种或多种催化金属离子的高SAR沸石。可以在沸石合成后交换或浸渍的金属的例子包括过渡金属,其包括铜、镍、锌、铁、钨、钼、钴、钛、锆、锰、铬、钒、铌以及锡、铍和铋;贵金属,包括铂族金属(PGM),例如钌、铑、钯、铟、铂,和贵金属例如金和银;碱土金属例如铍、镁、钙、锶和钡;和稀土金属例如镧、铈、镨、钕、钐、铽、铪、铪和钇。用于合成后交换的优选的过渡金属是贱金属,优选的贱金属包括选自锰、铁、钴、镍、铜及其混合物的那些。

[0090] 过渡金属的存在量可以是约0.1-约10重量%,例如约0.5-约5重量%,约0.1-约1.0重量%,约2.5-约3.5重量%,和约4.5-约5.5重量%,其中重量%相对于沸石材料的总重量计。

[0091] 特别优选的交换的金属包括铜和铁,特别是当与钙和/或铈组合时,特别是当过渡金属(T_M)和碱金属(A_M)可以以约15:1-约1:1,例如约10:1-约2:1,约10:1-约3:1,或约6:1-约4:1的 $T_M:A_M$ 摩尔比存在时。

[0092] 合成后引入的金属可以经由任何已知的技术例如离子交换、浸渍、同晶取代等添加到分子筛中。

[0093] 这些交换的金属阳离子不同于构成沸石的分子骨架的金属,因此金属交换的沸石不同于金属取代的沸石。

[0094] 在催化剂是载体涂料(washcoat)组合物的一部分的情况下,该载体涂料可以进一步包含含有Ce或二氧化铈的粘结剂。当粘结剂含有Ce或二氧化铈时,该粘结剂中的含Ce颗粒显著大于催化剂中的含Ce颗粒。

[0095] 本发明的催化剂特别适用于非均相催化反应体系(即固体催化剂与气体反应物接

触)。为了提高接触表面积、机械稳定性和/或流体流动特性,催化剂可以位于基底,优选多孔基底之上和/或之内。含有催化剂的载体涂料可以施涂到惰性基底如波纹金属板或蜂窝体堇青石块。可选地,催化剂与其他组分如填料、粘结剂和增强剂一起捏合成可挤出的糊,其然后挤出穿过模头来形成蜂窝体块。因此,催化剂制品可以包含涂覆于基底上和/或引入到基底中的本文所述的高SAR沸石催化剂。

[0096] 本发明的某些方面提供一种催化载体涂料。包含本文所述的高SAR沸石催化剂的载体涂料优选是溶液、悬浮液或浆料。合适的涂料包括表面涂料,渗入基底一部分中的涂料,渗透基底的涂料,或者其某种组合。

[0097] 载体涂料还可以包含非催化组分如填料、粘结剂、稳定剂、流变改性剂和其他添加剂,包括氧化铝、二氧化硅、非沸石二氧化硅氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈中的一种或多种。催化剂组合物可以包含成孔剂如石墨、纤维素、淀粉、聚丙烯酸酯和聚乙烯等。这些另外的组分不必需催化期望的反应,而是提高催化材料的效力,例如通过增加它的操作温度范围,增加催化剂的接触表面积,增加催化剂对基底的附着性等。优选地,载体涂料负载量 $>0.3\text{g}/\text{in}^3$,例如 $>1.2\text{g}/\text{in}^3$, $>1.5\text{g}/\text{in}^3$, $>1.7\text{g}/\text{in}^3$,或 $>2.00\text{g}/\text{in}^3$,优选 $<3.5\text{g}/\text{in}^3$,例如 $<2.5\text{g}/\text{in}^3$ 。载体涂料可以以约 $0.8\text{--}1.0\text{g}/\text{in}^3$, $1.0\text{--}1.5\text{g}/\text{in}^3$,或 $1.5\text{--}2.5\text{g}/\text{in}^3$ 的负载量施用到基底。

[0098] 催化剂可以施用到其上的最常用的两种基底设计是板式和蜂窝体。优选的基底,特别是对于移动应用来说,包括具有所谓的蜂窝体几何形状的流通式整料,其包含多个相邻的平行通道,该通道两端开口,并且通常从基底入口面延伸到出口面和产生高的表面积与体积之比。对于某些应用,蜂窝体流通式整料优选具有高孔隙密度,例如约600–800个孔隙/平方英寸,和/或平均内壁厚度为约0.18–0.35mm,优选约0.20–0.25mm。对于某些其他应用来说,蜂窝体流通式整料优选具有约150–600孔隙/平方英寸,更优选约200–400孔隙/平方英寸的低孔隙密度。优选地,蜂窝体整料是多孔的。除了堇青石、碳化硅、氮化硅、陶瓷和金属之外,可以用于基底的其他材料包括氮化铝、氮化硅、钛酸铝、 α 氧化铝、莫来石例如针状莫来石、铈榴石、热处理金属陶瓷(thermet)例如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{sZFe}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 或 B_4CZFe ,或者包含其任意两种或更多种的片段的复合物。优选的材料包括堇青石、碳化硅和钛酸铝。

[0099] 与蜂窝体型相比,板型催化剂具有更低的压力下降和更不容易堵塞和结垢,这在高效率固定应用中是有利的,但是板式构造会大得多和更昂贵。蜂窝体构造典型地小于板型,这在移动应用中是优点,但是具有更高的压力下降和更容易堵塞。板式基底可以由金属,优选波纹金属构成。

[0100] 在本发明的一方面中,通过本文所述方法制造催化剂制品。可以通过包括以下步骤的方法来生产催化剂制品:在用于处理废气的另一组合物的至少一个另外的层施用到基底之前或之后,将高SAR沸石催化剂组合物,优选作为载体涂料,施用到基底作为层。基底上的一个或多个催化剂层(包括高SAR沸石催化剂层)是以连续层排列的。作为本文使用的,涉及基底上的催化剂层的术语“连续”表示每个层与它的相邻层接触和催化剂层整体是彼此叠置排列在基底上的。

[0101] 高SAR沸石催化剂可以作为第一层或区位于基底上,另一组合物如氧化催化剂、还原催化剂、清除组分或 NO_x 储存组分可以作为第二层或区位于基底上。作为本文使用的,术语“第一层”和“第二层”用于描述催化剂制品中的催化剂层相对于流过催化剂制品之中、旁

边和/或之上的废气的正常方向的相对位置。在正常的废气流动条件下,废气正常先接触第一层,后接触第二层。第二层可以作为底层施用到惰性基底,和第一层是作为连续序列的亚层来施用到第二层上的顶层。

[0102] 废气会在接触第二层之前渗入(因此接触)第一层,随后穿过第一层返回而离开催化剂组分。

[0103] 第一层可以是位于基底的上游部分上的第一区,第二层作为第二区位于基底上,其中第二区在第一区下游。

[0104] 催化剂制品可以通过包括以下步骤的方法来生产:将高SAR沸石催化剂组合物,优选作为载体涂层,施用到基底作为第一区,随后将用于处理废气的至少一种另外的组合物施用到基底作为第二区,其中第一区的至少一部分在第二区下游。可选地,高SAR沸石催化剂组合物可以施用到基底的第二区,其在含有另外的组合物的第一区下游。另外的组合物的例子包括氧化催化剂、还原催化剂、清除组分(例如用于硫、水等)或NO_x储存组分。

[0105] 为了减少排气系统所需空间的量,单个排气部件可以经设计来执行多于一种功能。例如,将SCR催化剂施用到壁流式过滤器基底来代替流通式基底,用于通过使一个基底执行两种功能,即催化降低废气中的NO_x浓度和机械除去废气中的烟灰,来减少排气处理系统的整体尺寸。基底可以是蜂窝体壁流式过滤器或部分过滤器。壁流式过滤器类似于流通式蜂窝体基底之处在于它们含有多个相邻的平行通道。但是,流通式蜂窝体基底的通道两端开口,而壁流式基底的通道一端封闭,其中封闭发生在交替方式的相邻通道的相对端上。将通道交替的端部封闭防止进入基底入口面的气体直接流过通道和离开。替代地,废气进入基底前端和行进到通道的约一半处,在这里它被驱使穿过通道壁,然后进入通道后半和离开基底的背面。

[0106] 基底壁具有多孔性和孔尺寸,该孔尺寸是气体可透过的,但是在气体穿过壁时捕集该气体中颗粒物如烟灰的大部分。优选的壁流式基底是高效过滤器。用于本发明的壁流式过滤器优选的效率是至少70%,至少约75%,至少约80%,或至少约90%。效率可以是约75-约99%,约75-约90%,约80-约90%,或约85-约95%。这里,效率与烟灰和其他类似尺寸的颗粒有关,并且与常规柴油机废气中通常存在的颗粒浓度有关。例如,柴油机废气中的颗粒尺寸可以是约0.05微米-约2.5微米。因此,效率可以基于这个范围或子范围,例如约0.1-约0.25微米,约0.25-约1.25微米,或约1.25-约2.5微米。

[0107] 孔隙率是多孔基底中空隙空间的百分比的度量,并且与排气系统中的背压有关:通常,孔隙率越低,背压越高。优选地,多孔基底的孔隙率是约30-约80%,例如约40-约75%,约40-约65%,或约50-约60%。

[0108] 孔互连率,作为基底的总空隙体积的百分比而测量,是孔、空隙和/或通道相连来形成穿过多孔基底的连续通路(即从入口面到出口面)的程度。与孔互连率相反的是闭孔体积和具有到基底仅一个表面的管道的孔的体积的总和。优选地,多孔基底的孔互连体积是至少约30%,更优选至少约40%。

[0109] 多孔基底的平均孔尺寸对于过滤也是重要的。平均孔尺寸可以通过任何可接受的手段来测量,包括通过水银孔隙率法。多孔基底的平均孔尺寸应当是足够高的值来促进低背压,同时通过基底本身,通过促进基底表面上的烟灰饼层或者二者的组合来提供足够的效率。优选的多孔基底的平均孔尺寸是约10-约40 μm ,例如约20-约30 μm ,约10-约25 μm ,约

10-约20 μm ,约20-约25 μm ,约10-约15 μm ,和约15-约20 μm 。

[0110] 通常,生产含有高SAR沸石催化剂的挤出实心体如蜂窝体流通式或壁流式过滤器,包括将高SAR沸石催化剂、粘结剂、任选的有机粘度增强化合物混入非均相糊中,然后将该糊添加到粘结剂/基质组分或其前体和任选地一种或多种稳定化的二氧化铈,和无机纤维中。在混合或捏合设备或挤出机中压实共混物。混合物具有有机添加剂如粘结剂、成孔剂、增塑剂、表面活性剂、润滑剂、分散剂作为加工助剂来增强润湿性,因此产生均匀批料。然后将形成的塑性材料模制,特别是使用挤出压机或包括挤出模头的挤出机,并且将形成的模制件干燥和煅烧。在挤出实心体煅烧过程中“烧掉”有机添加剂。高SAR沸石催化剂也可以作为一个或多个子层载体涂覆或以其他方式施用到挤出实心体,该子层存在于表面上或者完全或部分地渗入挤出实心体中。

[0111] 粘结剂/基质组分优选选自堇青石、氮化物、碳化物、硼化物、金属间化物、铝硅酸锂、尖晶石、任选掺杂的氧化铝、二氧化硅源、二氧化钛、氧化锆、二氧化钛-氧化锆、锆石及其任何两种或更多种的混合物。糊可以任选地含有选自以下的增强无机纤维:碳纤维、玻璃纤维、金属纤维、硼纤维、氧化铝纤维、二氧化硅纤维、二氧化硅-氧化铝纤维、碳化硅纤维、钛酸钾纤维、硼酸铝纤维和陶瓷纤维。

[0112] 氧化铝粘结剂/基质组分优选是 γ 氧化铝,但是可以是任何其他过渡氧化铝,即 α 氧化铝、 β 氧化铝、 χ 氧化铝、 η 氧化铝、 ρ 氧化铝、 k 氧化铝、 θ 氧化铝、 δ 氧化铝、 ϵ 氧化铝和这样的过渡氧化铝的任意两种或更多种的混合物。优选的是氧化铝用至少一种非铝元素掺杂来增加氧化铝的热稳定性。合适的氧化铝掺杂剂包括硅、锆、钡、镧系元素及其任意两种或更多种的混合物。合适的镧系元素掺杂剂包括La、Ce、Nd、Pr、Gd及其任意两种或更多种的混合物。

[0113] 优选地,高SAR沸石催化剂遍及分散,优选均匀地遍及分散在整个挤出催化剂体中。

[0114] 在任何上面挤出的实心体制成壁流式过滤器的情况中,壁流式过滤器的孔隙率可以是30-80%,例如40-70%。孔隙率和孔体积和孔半径可以例如使用汞浸入孔隙率法来测量。

[0115] 本文所述的高SAR沸石催化剂能够促进还原剂,优选氨,与氮氧化物的反应来选择性形成单质氮(N_2)和水(H_2O)。因此,催化剂可以经配制来促进还原剂对氮氧化物的还原(即SCR催化剂)。这样的还原剂的例子包括烃(例如 C_3 - C_6 烃)和含氮还原剂如氨和氨肼或任何合适的氨前体,例如尿素($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵或甲酸铵。

[0116] 本文所述的高SAR沸石催化剂还能促进氨的氧化。催化剂可以经配制来促进氨用氧的氧化,特别是通常在SCR催化剂(例如氨氧化(AMOX)催化剂,如氨泄漏催化剂(ASC))的下游遇到的氨浓度。高SAR沸石催化剂可以作为顶层位于氧化性下层上面,其中该下层包含铂族金属(PGM)催化剂或非PGM催化剂。优选地,下层中的催化剂组分位于高表面积载体上,包括但不限于氧化铝。

[0117] SCR和AMOX操作可以连续进行,其中两种方法使用了包含本文所述的高SAR沸石的催化剂,和其中SCR方法在AMOX方法的上游发生。例如,催化剂的SCR配制物可以位于过滤器的入口侧,和催化剂的AMOX配制物可以位于过滤器的出口侧。

[0118] 还提供来一种在气体中还原 NO_x 化合物或氧化 NH_3 的方法,其包括使该气体与包含

本文所述的用于催化还原 NO_x 化合物的高SAR沸石的催化剂组合物接触足够的时间,来降低该气体中 NO_x 化合物和/或 NH_3 的水平。催化剂制品可以具有位于选择性催化还原(SCR)催化剂下游的氨泄漏催化剂。氨泄漏催化剂可以氧化没有被选择性催化还原方法消耗的任何含氮还原剂的至少一部分。氨泄漏催化剂可以位于壁流式过滤器的出口侧,和SCR催化剂可以位于过滤器的上游侧。氨泄漏催化剂可以位于流通式基底的下游端上,和SCR催化剂可以位于流通式基底的上游端上。氨泄漏催化剂和SCR催化剂可以位于排气系统内单独的块上。这些单独的块可以彼此相邻和接触,或者以特定的距离分隔,条件是它们彼此流体连通,和条件是SCR催化剂块位于氨泄漏催化剂块的上游。

[0119] SCR和/或AMOX方法可以在至少 100°C 的温度进行。

[0120] 这些方法可以在约 150°C -约 750°C (包括端值),优选约 175 -约 550°C (包括端值),更优选 175 - 400°C (包括端值)的温度进行。

[0121] 这些方法可以在约 450 -约 900°C (包括端值),优选约 500°C -约 750°C (包括端值),更优选约 500°C -约 650°C (包括端值)的温度进行。

[0122] 该方法还可以在约 450°C - 550°C (包括端值),或约 650°C -约 850°C (包括端值)的温度进行。

[0123] 大于 450°C 温度对于处理来自于装备有排气系统的重型和轻型柴油机的废气特别有用,该排气系统包含(任选催化的)柴油颗粒过滤器,其例如通过将烃注入过滤器上游的排气系统中来主动再生,其中本发明的高SAR沸石催化剂位于过滤器下游。

[0124] 根据本发明另一方面中,提供来一种在气体中还原 NO_x 化合物和/或氧化 NH_3 的方法,其包括使该气体与本文所述的催化剂接触足够的时间,来降低该气体中 NO_x 化合物的水平。本发明的方法可以包括以下步骤中的一个或多个:(a)聚集和/或燃烧与催化过滤器的入口接触的烟灰;(b)在接触催化过滤器之前将含氮还原剂引入废气流中,优选没有包括处理 NO_x 和还原剂的插入的催化步骤;(c)在 NO_x 吸附剂催化剂或贫 NO_x 阱上产生 NH_3 ,优选使用这样的 NH_3 作为下游SCR反应中的还原剂;(d)使废气流与DOC接触来将烃基可溶性有机部分(SOF)和/或一氧化碳氧化成 CO_2 ,和/或将 NO 氧化成 NO_2 ,其又可以用于氧化颗粒过滤器中的颗粒物质;和/或减少废气中的颗粒物质(PM);(e)使废气与一个或多个流通式SCR催化剂装置在还原剂存在下接触,来降低废气中的 NO_x 浓度;和(f)在废气排放到大气中之前,或者在废气进入/再次进入发动机前使废气经过再循环回路之前,使废气与氨泄漏催化剂接触,优选在SCR催化剂下游,来氧化大部分(如果不是全部)的氨。

[0125] 用于在SCR方法中消耗的全部或至少一部分的氨基还原剂,特别是 NH_3 ,可以通过 NO_x 吸附剂催化剂(NAC)、贫 NO_x 阱(LNT)或 NO_x 储存/还原催化剂(NSRC)来供应,其位于SCR催化剂,例如位于壁流式过滤器上的本发明的SCR催化剂上游。可用于本发明中的NAC部件包括碱性材料(例如碱金属、碱土金属或稀土金属,包括碱金属的氧化物、碱土金属的氧化物及其组合)和贵金属(如铂),和任选地还原催化剂组分如铈的催化剂组合物。可用于NAC中的具体类型的碱性材料包括氧化铯、氧化钾、氧化镁、氧化钠、氧化钙、氧化锶、氧化钡及其组合。贵金属优选以约 10 -约 $200\text{g}/\text{ft}^3$,例如 20 - $60\text{g}/\text{ft}^3$ 存在。可选地,催化剂的贵金属的特征在于可以是约 40 -约 $100\text{g}/\text{ft}^3$ 的平均浓度。

[0126] 在某些条件下,在定期富再生事件过程中, NH_3 可以在 NO_x 吸附剂催化剂上再生。 NO_x 吸附剂催化剂下游的SCR催化剂可以改进整个系统 NO_x 还原效率。在组合系统中,SCR催化剂

能够储存在富再生事件过程中从NAC催化剂释放的 NH_3 ，并且使用储存的 NH_3 来选择性还原在正常的贫操作条件过程中穿过NAC催化剂泄漏的 NO_x 的一些或全部。

[0127] 本文所述的处理废气的方法可以对来源于燃烧过程的废气进行，废气例如来自于内燃机（移动的或固定的）、燃气轮机和燃煤或燃油电厂。该方法还可以用于处理来自于工业过程例如炼制，来自于炼制加热器和锅炉、炉、化学加工工业、焦炭炉、市政废水厂和焚化炉等。该方法用于处理来自于车辆贫燃内燃机的废气，贫燃内燃机例如柴油机、贫燃汽油机或者由液化石油气体或天然气供能的发动机。

[0128] 在某些方面中，本发明是一种用于处理由燃烧过程产生的废气的系统，例如来自于内燃机（移动的或固定的）、燃气轮机和燃煤或燃油电厂等。这样的系统包括包含本文所述的高SAR沸石催化剂和至少一种用于处理废气的另外的组分的催化制品，其中该催化制品和至少一种另外的组分经设计来充当结合单元。

[0129] 一种系统可以包含催化制品，其包含本文所述的高SAR沸石催化剂，用于引导流动废气的管道，位于催化制品上游的含氮还原剂源。该系统可以包含控制器，用于仅当确定沸石催化剂例如在高于 100°C ，高于 150°C ，或高于 175°C ，能够以等于或高于所需效率来催化 NO_x 还原时，将含氮还原剂计量添加到流动废气中。可以安排含氮还原剂的计量添加，以使得按 $1:1\text{NH}_3/\text{NO}$ 和 $4:3\text{NH}_3/\text{NO}_2$ 计算，进入SCR催化剂的废气中存在理论氨的60%-200%。

[0130] 该系统包含氧化催化剂（例如柴油氧化催化剂（DOC）），用于将废气中的一氧化氮氧化成二氧化氮，其可以位于含氮还原剂计量添加到废气中的位置的上游。氧化催化剂可以例如在氧化催化剂入口处 250°C - 450°C 的废气温度，用于产生进入SCR沸石催化剂的 NO 与 NO_2 体积比为约4:1-约1:3的气流。氧化催化剂可以包含至少一种铂族金属（或它们的某种组合），例如铂、钯或铑，其涂覆到流通式整料基底上。至少一种铂族金属是铂、钯或铂和钯二者的组合。铂族金属可以负载于高表面积载体涂层组分如氧化铝、沸石如铝硅酸盐沸石、二氧化硅、非沸石二氧化硅氧化铝、二氧化铈、氧化锆、二氧化钛或含有二氧化铈和氧化锆二者的混合或复合氧化物上。

[0131] 合适的过滤器基底位于氧化催化剂与SCR催化剂之间。过滤器基底可以选自上述那些的任一种，例如壁流式过滤器。在过滤器是例如用上述种类的氧化催化剂催化的时，优选含氮还原剂计量添加的位置位于过滤器与沸石催化剂之间。可选地，如果过滤器是未催化的，用于计量添加含氮还原剂的装置可以位于氧化催化剂与过滤器之间。

[0132] 本文所述的高SAR沸石催化剂可以用于减少燃烧发动机，烃转化反应如异构化、芳构化和烷基化以及裂化反应中的废气的排放。

[0133] 实施例

[0134] 下述实施例中生产的材料通过以下分析方法重点一种或多种来表征。在X'pert粉末衍射计（飞利浦）上使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射（45kV，40mA）以 0.04° 的步长和 5° - 40° （ 2θ ）的1s/步来收集粉末X射线衍射（PXRD）图案。对于单位晶胞参数细化来说，将样品与硅标准物（10-20wt%）混合来校正峰位置；使用 0.01° 步长和 25° - 35° （ 2θ ）的3s/步的计数时间收集XRD图案。使用CeIref软件来细化高二氧化硅LTA型沸石样品的单位晶胞参数。使用在 25° - 35° 的 2θ 中在空间组Pm3m中观察的六个峰来进行单位晶胞细化。在JSM7400F显微镜（JEOL）上，以3-10KeV的加速电压，获得扫描电镜法（SEM）图像和通过能量分散的X射线光谱法（EDX）的化学组成。使用 N_2 在77K在3Flex表面特性分析仪（测微术）上测量微孔体积和表面积。在Avance

III分光计 (Bruker) 上收集固态NMR光谱。在具有漫反射腔室附件的V-550分光计 (Jasco) 上,使用BaSO₄作为参照物来收集UV-vis光谱。使用田纳西州的Galbraith Laboratories的感应耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 来进行元素分析。

[0135] 实施例1. 合成用于生产LTA型沸石的有机SDA。

[0136] 将氢氧化4-甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-吡啶并[3.2.1-ij]喹啉鎓(甲基化的久洛尼定)用作合成晶种和高二氧化硅LTA型沸石的SDA。合成程序如前所述。典型地,将10g的久洛尼定溶解在100ml氯仿中。将23g的碘甲烷添加到溶液中,并且将反应混合物在室温搅拌3天。然后,将另外23g的碘甲烷添加到溶液中,并且将溶液在室温再搅拌3天。再次重复相同的程序(添加相同量的碘甲烷和在室温搅拌3天),总反应时间是9天。通过将二乙醚(~200ml)缓慢添加到溶液中来获得固体。将深橙色固体沉淀物过滤,和在空气中干燥。通过将固体产物再次溶解在100ml氯仿中,和通过添加200ml二乙醚沉淀来净化。将净化方法重复3次,和将最终产物在室温干燥。在用于沸石合成之前,将碘化物形式的有机SDA用离子交换树脂(A-26(OH), Amberlyst)离子交换成氢氧化物形式。在添加到树脂之前,将有机SDA用1小时溶解在水中,因为它的溶解度低。将约5g的树脂用于80g的SDA碘化物溶液(0.08M)。离子交换步骤在室温进行12h,并且将这个步骤重复三次。这产生碘化物形式向氢氧化物形式的超过90%的转化率。使用旋转蒸发器将溶液浓缩到0.15-0.2M,和用盐酸滴定来测量OH⁻浓度。

[0137] 实施例2. 合成用于ITW型沸石的有机SDA。

[0138] 将氢氧化1,2,3-三甲基咪唑鎓用作合成晶种和高二氧化硅ITW型沸石的有机SDA。合成程序如前所述。典型地,将8g的1,2-二甲基咪唑溶解在100ml氯仿中。将30g的碘甲烷添加到溶液中,并且将反应混合物在室温搅拌2天。过滤白色-橙色固体沉淀物,用氯仿清洗,和在室温干燥。在用于沸石合成之前,将碘化物形式的有机SDA用离子交换树脂离子交换成氢氧化物形式。将约5g的树脂用于50g的SDA碘化物溶液(0.2M)。离子交换步骤在室温进行1天,并且将这个步骤重复三次。这产生了碘化物形式向氢氧化物形式的约70%的转化率。不可能将离子交换水平增加到高于这个值。使用旋转蒸发器将溶液浓缩到0.15-0.2M,和用盐酸滴定来测量OH⁻浓度。

[0139] 实施例3. 合成准硅质LTA型晶种。

[0140] 通过在纯二氧化硅ITQ-29的合成程序中,将总量约5wt%的由锆硅酸盐ITQ-29晶体的TEOS形成的二氧化硅添加到反应混合物中,来合成准硅质晶种(Si/Ge=120)。锆硅酸盐ITQ-29通过冷凝的反应凝胶的水热反应来合成,如之前的报道中所述。制成的Ge-ITQ-29的XRD图案显示在图2中。在准硅质晶种的合成中,在含有甲基化的久洛尼定氢氧化物(ROH)和氢氧化四甲铵(TMAOH, 25%水溶液, Alfa Aesar)的混合物的溶液中,在搅拌下在室温使正硅酸四乙酯(TEOS)水解3小时。在溶液变得均匀后,将制成的锆硅酸盐ITQ-29(由TEOS形成的总二氧化硅的5wt%)添加到溶液中,和搅拌1h。然后将氢氟酸(HF, 48-51%水溶液)添加到混合物中,并且将形成的凝胶用刮刀手动搅拌。将均化的凝胶(在开口容器中)置于353K的烘箱中来将水与二氧化硅之比(H₂O/SiO₂)调节为2。最终的化学组成是1SiO₂/0.25ROH/0.25TMAOH/0.5HF/2H₂O和5wt%的晶种。将最终的合成凝胶转移到23ml特氟龙衬里的高压釜中,并且在408K在旋转(40-60rpm)下进行水热处理2天。将样品过滤,和用DI水清洗,并且在353K的烘箱中干燥。在最终的步骤中,将样品在823K以2K/min的升温速率煅烧

5h来除去吸留的有机SDA。准硅质晶种的XRD图案和SEM图像显示在图2和3中。在图3中,比例尺表示 $1\mu\text{m}$ 。晶种具有高度结晶LTA型骨架和立方体形态,尺寸是500–800nm。

[0141] 实施例4.合成高二氧化硅LTA型沸石。

[0142] 通过将少量制成的准硅质晶种和原样的 NH_4^- 形式八面沸石晶体($\text{Si}/\text{Al}=2.47$, CBV500, Zeolyst)添加到纯二氧化硅ITQ-29的合成凝胶中,来合成的高二氧化硅LTA型沸石。图1显示来合成方案。在含有甲基化的久洛尼定氢氧化物(ROH)和氢氧化四甲铵(TMAOH, 25%水溶液, Alfa Aesar)的混合物的溶液中,在搅拌下在室温使正硅酸四乙酯(TEOS, Aldrich)水解3小时。在溶液变得均匀后,将所需量的八面沸石晶体(由TEOS形成的总二氧化硅的0–15wt%)与准硅质晶种(由TEOS形成的总二氧化硅的5wt%)添加到溶液中,和搅拌1h。然后将氢氟酸(HF, 48–51%水溶液, Acros)添加到混合物中,并且将形成的凝胶用刮刀手动搅拌。将均化的凝胶(在开口容器中)置于353K的烘箱中来将水与二氧化硅之比($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)调节为2。最终的化学组成是 $1\text{SiO}_2/0.25\text{ROH}/0.25\text{TMAOH}/0.5\text{HF}/2\text{H}_2\text{O}$ 加上所需量的八面沸石晶体和5wt%的晶种。如果反应凝胶在这个阶段是不均匀的,则在转移到高压釜之前将凝胶再次手动混合。最终的合成凝胶是橙色的(对于裸眼来说),这是浓缩的SDA的结果。将凝胶转移到23mL特氟龙衬里高压釜(#4749, Parr)中,并且在408K在旋转下进行水热处理5天。然后将样品过滤,和用DI水清洗,并且在353K的烘箱中在空气中干燥。在表征之前,样品在823K以2K/min的升温速率在空气中煅烧5小时来除去吸留的有机SDA。合成的样品列表汇总在表2中。

[0143] 通过将少量制成的准硅质晶种和原样的铵八面沸石晶体($\text{Si}/\text{Al}=2.47$)添加到纯二氧化硅ITQ-29的合成凝胶中,来合成高二氧化硅LTA型沸石。如上所述来制备凝胶,除了添加所需量的八面沸石晶体(由TEOS形成的总二氧化硅的0–15wt%)以及近硅质晶种(由TEOS形成的总二氧化硅地5wt%)。以 NH_4^- 形式原样添加八面沸石晶体,来避免被碱性阳离子污染,和将热化学稳定性保持低水平以易于溶解。还无煅烧地添加准硅质晶种,因为预期有机SDA将对于溶解使骨架稳定。在通过添加氢氟酸使凝胶变成非常稠之前,通过将八面沸石和晶种添加到含有有机SDA的凝胶中,来制备均匀的反应凝胶。最终的反应凝胶和所得的产物都是橙色的(对于裸眼来说),这是浓缩的SDA的结果。

[0144] 基于八面沸石晶体的添加量来估计反应凝胶的 Si/Al 比。添加1、2、5、10和15wt%的八面沸石晶体分别产生400、200、81、42和29的凝胶 Si/Al 比(表2)。反应凝胶的最终化学组成是 $1\text{SiO}_2/0.25\text{ROH}/0.25\text{TMAOH}/0.5\text{HF}/2\text{H}_2\text{O}$ 加上所需量的八面沸石晶体和5wt%晶种。如果反应凝胶在这个阶段是不均匀的,则在转移到高压釜之前将凝胶再次混合。水热处理在408K在旋转下进行5天。在最终步骤中,将样品在823K以2K/min的升温速率煅烧5小时来除去吸留的有机SDA。合成的样品列表汇总在表2中。

[0145] 表2合成高二氧化硅LTA型沸石中八面沸石晶体的量和产物性质

[0146]

运行	八面沸石晶体的量 (wt%)	合成凝胶中的 Si/Al 比 ^a	产物相 ^b	产物中的 Si/Al 比 (ICP)	单位晶胞尺寸 Å	单位晶胞体积 Å ³
1	15	29	LTA+RUT	-	-	-
2	10	42	LTA	63	11.8686(3)	1671.8(1)
3	5	81	LTA	91	11.867(1)	1671.3(6)
4	2	200	LTA	210	11.8574(4)	1667.1(2)
5	1	400	LTA	420	11.855(2)	1666.1(8)
6	0	∞	LTA	-	11.8521(1)	1664.9(2)

[0147] a: 通过八面沸石晶体添加量计算的合成凝胶的估计的 Si/Al 比。

[0148] b: 通过 XRD 测定。

[0149] 基于我们的初步试验,对于在氟化物介质中合成高二氧化硅 LTA 型沸石来说,两个关键要求是添加晶种和使用八面沸石晶体作为铝源。加入晶种是增强目标沸石的结晶的一种常用方法,并且已经广泛用于沸石文献中。没有晶种时,获得纯二氧化硅 AST 和纯二氧化硅 LTA 相的混合物(图 8)。经常观察到可以用久洛尼定作为 SDA 来合成的 AST 相作为纯二氧化硅 ITQ-29 结晶中的杂质。这种杂质的形成可能通过因素例如有机 SDA 中杂质的存在,SDA 从 Γ 到 OH 的不完全的离子交换和/或反应凝胶中不足的均化而引起。如之前观察的,添加晶种导致由硅质反应凝胶可再现地合成纯二氧化硅 LTA 型沸石。如表 2 中所示,添加仅 1wt% 的晶种是足够的,并且阻止 AST 相的形成。因此,加入晶种是在氟化物介质中可再现地合成 LTA 型沸石的有效方法。

[0150] 其次,为了成功地合成铝硅酸盐样品,用合适的铝源改性是除了加入晶种之外必需的。最初,使用异丙醇铝作为铝源,产物是 LTA、AST 和 RUT 相的混合物(图 9)。加入晶种适用于全部这些尝试中。虽然在水热处理的早期阶段(3天)观察到少量的 LTA 相以及无定形相,但是在结晶结束时(8天)AST 和 RUT 相变为主要的(图 9)。虽然将晶种添加到凝胶中,但是没有充分促进 LTA 相的结晶,并且其他相发生结晶。可以用 TMA 阳离子作为 SDA 来合成 RUT 相,并且这些不期望的相的存在可能是由于这些相的无意成核中形成的局部组成不均匀引起的。为了更有效地向体系中提供铝,将沸石用作铝源,因为这是氢氧化物介质中公知的方案。在合成体系中添加的沸石晶体可以是独特的 T-原子源;这些材料没有充当晶种,而是通过充当 T-原子的反应性源产生不同的最终产物组成。另一方面,这种方案尚未在以氟化物为媒介的合成中详细研究。低二氧化硅 NH_4 形式八面沸石晶体是 LTA 型沸石合成中的有效铝源,而不引起八面沸石或其他相的晶体生长。

[0151] 因为铝硅酸盐沸石不是以氟化物为媒介的合成中的常规铝源,所以在下面描述它们的应用的突出特色。这些程序不仅用于 LTA 型沸石合成,而且用于其他沸石合成。首先,为了制备均匀的反应凝胶,在凝胶通过添加氢氟酸而变得非常稠之前添加铝源沸石和晶种。其次,基于铝源沸石的添加量来测定反应凝胶的 Si/Al 比。添加量以由 TEOS 形成的总二氧化硅的重量%来描述。在 LTA 型沸石合成的情况中,添加 1、2、5、10 和 15wt% 的八面沸石晶体分别产生 400、200、81、42 和 29 的凝胶 Si/Al 比(表 2)。第三,以 NH_4 形式添加铝源沸石,首先来避

免被碱性阳离子污染,其次将热化学稳定性保持低水平以易于溶解。在LTA型沸石合成的情况中,无煅烧地添加准硅质品种,因为有机SDA应当对于在浓缩的氟化物介质中溶解使骨架稳定。品种由Si-Ge类型ITQ-29晶体合成(图1),并且含有非常少量的锗(Si/Ge=120)。品种的XRD图案和SEM图像分别显示在图2和3中。品种是高度结晶形式的LTA型骨架,并且颗粒具有立方体形态和500-800nm的尺寸。

[0152] 在LTA型沸石合成中获得的产物的结晶相和形态分别通过XRD和SEM测量来表征。图4显示了以增量的八面沸石晶体合成的煅烧产物的XRD图案(对应于表2)。用0-10wt%的八面沸石晶体合成高度结晶的纯二氧化硅和铝硅酸盐LTA型沸石,并且在产物的XRD图案中没有观察到包括八面沸石在内的其他相(图4)。虽然这些样品的XRD图案显示了煅烧之前和之后的高结晶度,但是用八面沸石晶体合成的铝硅酸盐产物在823K煅烧5小时后略呈灰色(肉眼观察)。用15wt%的八面沸石晶体,还观察到少量的RUT相。图5显示了用(a) 10wt%和(b) 5wt%的八面沸石晶体合成的铝硅酸盐LTA型沸石的SEM图像。这些图中的比例尺表示1 μ m。图6显示了用(a和a') 10, (b) 5, (c) 2, (d) 1和(e) 0wt%的八面沸石晶体合成的合成高二氧化硅LTA型沸石的SEM图像。这些图中的比例尺表示1 μ m。在这些图像每个中观察到立方体形状的晶体。晶体尺寸是均匀的,约0.5 μ m尺寸,而不管反应凝胶中的铝含量,但是有时候观察到较大的晶体(1-2 μ m),如图6(b)中所示。通过ICP测量测定的最终产物的Si/Al比与反应凝胶线性相关,范围是63-420(参见表2)。添加10wt%的八面沸石晶体合成63的最低Si/Al。Si/Al比为63的样品的氮气吸附等温线显示了类型I(图7),并且微孔体积是0.23cm³g⁻¹,通过t作图方法测定。这个值与之前报道的ITQ-29的微孔体积相当,0.24cm³g⁻¹。如上所示,用10wt%的八面沸石晶体合成的煅烧铝硅酸盐LTA型沸石显示出灰色,这是由于微孔中剩余的碳物类引起的;但是,这些吸附测量揭示了微孔通路没有被剩余的碳堵塞。

[0153] 观察到具有不同Si/Al比的铝硅酸盐LTA型沸石的类似的晶体尺寸和形态,这间接表明没有影响成核和晶体生长速率。对于成功合成来说,反应凝胶的最低Si/Al比是约42(10wt%的八面沸石晶体,表2),其类似于之前发现的值,50的Si/Al比。这种限制可以来源于SDA阳离子、氟阴离子和带电铝位置之间所需的电荷平衡。

[0154] 图10显示了纯二氧化硅和铝硅酸盐(用10wt%的八面沸石合成, Si/Al=61) LTA型沸石的固态(a) ²⁹Si和(b) ²⁷Al MAS NMR光谱。在纯二氧化硅样品的情况中,²⁹Si NMR光谱显示了在-113ppm的强信号,其对应于Q⁴((SiO)₄Si)物类。在约-103ppm的信号,对应于Q³((SiO)₃SiOH或(SiO)₃SiO⁻)物类,非常弱,(放大光谱插入图10中)表明产物含有几乎没有内部缺陷位置(T空穴或硅醇穴(nest))。在铝硅酸盐样品的情况中,在-107和-113ppm观察到两个Q⁴信号,分别对应于Si(1Al)和Si(0Al)物类。同样,Q³物类的信号非常弱,表明所得铝硅酸盐LTA型沸石也具有几乎无缺陷的结构。Si(1Al)物质的存在表明硅原子的一部分经由氧原子连接到铝原子。在-90到-108ppm区间没有观察到对应于八面沸石晶体的信号(图11)。铝硅酸盐LTA样品的固态²⁷Al MAS NMR显示了在57ppm的单个信号(图10),表明铝原子是四面体配位的,并且成功地引入沸石骨架中,在约0ppm没有观察到对应于骨架外八面体配位的铝物质的信号。

[0155] 每种沸石的²⁹Si MAS NMR信号的化学位移是独特的,这是由于它们独特的骨架特征例如每个T-原子的平均T-O-T角度。纯二氧化硅ITQ-29具有在非对称单元中的结晶学单个T-位置,并且在NMR光谱中产生单个Q⁴信号(图10(a))。与在氢氧化物介质中合成的常规

LTA型沸石的一个主要差异是几乎无缺陷的结构。非常小部分的缺陷位置是以氟化物为媒介的合成的特性特征之一,因为氟阴离子补偿了合成过程中的SDA阳离子的电荷(与 SiO^- ,硅氧烷基团相反)。对于铝硅酸盐样品(用10wt%的八面沸石晶体合成),由Si(1Al)和Si(0Al)信号的峰值比计算的Si/Al比是约87,其稍高于ICP测量结果(Si/Al比=63,表2)。没有观察到来自于Si(2Al)位置的信号,因为所得样品具有高Si/Al比,并且一个Si原子很少有机会连接到两个Al原子。另一方面,在八面沸石晶体中观察到在-97ppm的Si(2Al)位置的信号(图11),因为在2.47的低Si/Al比,一些Si原子连接到两个Al原子。这些表征结果表明添加的八面沸石晶体在水热处理过程中完全溶解,并且由八面沸石晶体供应的全部铝原子在这个取代水平成功地引入LTA型骨架中。

[0156] 样品的单位晶胞尺寸进一步确认铝原子引入到高二氧化硅LTA型沸石的骨架中。由于Si-O-Si和Al-O-Si之间的键角和键长度的差异,单位晶胞参数随着Si/Al比改变。在图12中,将计算的样品的单位晶胞体积相对于铝含量作图。使用空间组Pm3m(记得LTA型骨架具有立方体对称性),和细化单位晶胞参数 α 和单位晶胞体积(参见表2)。作为参考,还计算沸石A(Linde A, Si/Al比=1)的单位晶胞体积,并在图12(a)中作图。沸石Linde A是商业沸石4A(Na形式, Aldrich)。这些图中所示的线代表六个点的线性拟合线。计算的点显示对于该线的良好拟合,并且单位晶胞体积与铝含量成比例。这个结果间接表明,由八面沸石晶体供应的铝原子成功地引入到LTA型骨架中。此外,通过XRD测量收集的单位晶胞信息可以用于估计未知化学组成的样品的Si/Al比。据报道,纯二氧化硅ITQ-29的单位晶胞体积是 1671.2\AA^3 。虽然该值稍大于我们的没有八面沸石晶体合成的纯二氧化硅样品(1664.9\AA^3),但是差值可能是仪器和细化方法的偏差的结果。

[0157] 实施例5. 合成高二氧化硅ITW型沸石。

[0158] 通过将少量的铝硅酸盐八面沸石晶体添加到纯二氧化硅ITW型沸石, ITQ-12的合成程序中来合成高二氧化硅ITW型沸石。将氢氧化1,2,3-三甲基-咪唑鎓(TMIOH)用作有机SDA。首先将TEOS(硅源)在有机SDA氢氧化物溶液中在搅拌下在室温水解3小时。在TEOS水解之后,将少量制成的纯二氧化硅品种(由TEOS形成的总二氧化硅的1wt%) and NH_4 形式的八面沸石晶体(由TEOS形成的总二氧化硅的5wt%)添加到溶液中,和搅拌1h。然后将氢氟酸(HF)添加到混合物中,并且用刮刀手动搅拌。将均化的凝胶置于353K的烘箱中来调节 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比。最终的化学组成是 $1\text{SiO}_2/0.5\text{TMIOH}/0.5\text{HF}/12\text{H}_2\text{O}$ 加上所需量的八面沸石晶体和1wt%的品种。水热处理在448K在旋转下进行7天。将样品过滤,用DI水清洗,和在353K的烘箱中空气干燥。将样品在空气中在823K煅烧5小时来除去吸留的有机SDA。

[0159] 实施例6. 合成高二氧化硅CHA、*BEA和STT型沸石。

[0160] 使用氢氧化N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵(TMAdaOH, 25%水溶液)作为有机SDA来合成高二氧化硅CHA和STT型沸石。使用氢氧化四乙铵(TEAOH, 35%水溶液)作为有机SDA来合成高二氧化硅*BEA型沸石。在用作铝源之前,将原样Na形式的丝光沸石(Si/Al比=5)和Linde A(Si/Al比=1,沸石4A)离子交换成它们的 NH_4 形式。将5g的沸石晶体在300ml的硝酸铵溶液(0.2M)中在室温搅拌1天,随后过滤,用DI水清洗,和干燥。为了制备沸石,将TEOS在有机SDA氢氧化物溶液中在搅拌下在室温水解3小时。在TEOS水解后,将少量制成的纯二氧化硅品种(由TEOS形成的总二氧化硅的1wt%) and NH_4 形式沸石晶体(八面沸石,丝光沸石或

Linde型A;由TEOS形成的总二氧化硅的5-15wt%)添加到溶液,和搅拌1h。然后将HF添加到混合物,并且将形成的凝胶用刮刀手动搅拌。将均化的凝胶置于353K的烘箱中来调节H₂O/SiO₂比。

[0161] 表2中汇总了用于CHA、*BEA和STT型沸石的凝胶的最终化学组成。用晶种、铝源和沸石晶体进行合成。用于CHA型沸石的水热处理在423K在旋转下进行3天,对于*BEA型沸石在413K在旋转下进行3天,和对于STT型沸石在448K在旋转下进行3天。将样品过滤,用DI水清洗,和然后在353K的烘箱中在空气中干燥。将样品在空气中在823K煅烧5小时来除去吸留的有机SDA。

[0162] 实施例7.八面沸石晶体在LTA型沸石合成中作为铝源。

[0163] 该实施例描述了使用铝硅酸盐沸石作为氟化物介质中的氧化铝源。八面沸石晶体用作另外的T-原子源,但不是作为晶种。这种方法已经用于在氢氧化物介质中的许多沸石合成。此外,沸石还已经用作沸石间转化(或称作沸石间转换)的前体,其中前体沸石在水热条件下转化成另一沸石相,而没有添加其他T-原子源。这些研究表明,沸石可以是独特的T-原子源。最近,经由沸石转化方案在氟化物介质中成功地合成了高二氧化硅LEV型沸石。使用沸石作为T-原子源的优点是:(1)由于它较高的稳定性,在水热处理过程中向反应混合物中连续缓慢的T-原子进料,和(2)在来源于母晶体的溶解的铝硅酸盐物类中预先形成的铝硅酸盐网络或小单元的存在。类似假设已经提出,在沸石合成的老化方法中,特定的预先形成的铝硅酸盐网络引起目标沸石相的成核。虽然难以发现这些观点的直接证据,但是在几种情况中沸石晶体已经在实验上用作有效的T-原子源或前体。不同的沸石在本研究中用作晶种和T-原子源二者,并且如上所示,对于成功地合成来说,需要考虑在合成凝胶中每个沸石相的溶解性或稳定性。

[0164] 对于使用10wt%的八面沸石晶体合成的样品,更详细地研究了铝硅酸盐LTA样品的结晶。图13显示了以不同水热反应时间合成的制成的样品的XRD图案。在1天的水热反应后清楚地观察到结晶LTA相,并且结晶在又12小时后(总共1.5天)完成。达到18小时时,仅可以识别具有在23°的宽峰的在22.5°的小峰,表明分别存在少量的LTA型晶体和无定形相。通过XRD没有发现FAU相,甚至在反应初始阶段(0h)也是如此,虽然添加了多达10wt%的八面沸石晶体。这些结果表明,在合成方法非常早期的阶段,八面沸石晶体溶解,或者至少失去它们的结晶结构。

[0165] 通过²⁹Si和²⁷Al固态MAS NMR测量来确认沸石晶体的稳定性(分别是图14(a)和14(b))。水热反应前的样品(具有0h的水热处理时间)显示了两个主要²⁹Si NMR信号;在-109ppm的宽阔信号和在-113ppm的尖锐信号,其分别对应于无定形二氧化硅和准硅质LTA型晶种(图14(a),0h)。在²⁹Si MAS NMR光谱中没有观察到对应于八面沸石晶体的信号,如具有XRD图案的情况。随着水热处理的进行,来自于晶种(在-113ppm)的NMR信号的相对强度下降(图14(a),6h)。但是,最终,光谱显示在-113ppm的强信号和在-107ppm的非常弱的信号,表明全部硅原子引入到LTA结构中(图14(a),3d)。²⁷Al NMR光谱显示,分别在60和0ppm,在具有0h水热处理的样品上存在四面体和八面体配位的铝原子二者(图14(b),0h)。八面体配位的铝原子通常对应于骨架外铝物类,这种观察指示着八面沸石晶体的部分分解。在6小时的水热处理后,八面体配位的铝原子的分数稍有增加(图14(b),6h),表明八面沸石晶体的分解在持续。样品中铝原子的化学偏移(²⁷Al MAS NMR)在每个沸石中不同,这是由于它们的结构

性能:对于铝硅酸盐LTA型沸石是约58ppm,对于八面沸石是约60ppm。所以,在水热处理早期阶段(0和6小时)观察到的四面体配位的铝原子是引入到八面沸石骨架中的铝原子。最后,²⁷Al MAS NMR光谱仅显示在57ppm的单个信号,表明全部铝原子在LTA骨架中是四面体配位的,并且几乎不存在骨架外铝(图14(b),3d)。

[0166] 可以得出结论,准硅质晶种在整个合成程序中保持了它们的结构,但是八面沸石晶体(铝源)在合成方案过程中早期溶解。低二氧化硅沸石总的来说在热力学上不如高二氧化硅沸石稳定,这与预期一致。但是,添加的八面沸石晶体已经在本文所述方法的水热处理之前分解。这是可能的,因为在所用的凝胶制备方法中,向以氟化物为媒介的溶液中添加了沸石晶体,然后将凝胶在80℃烘箱中加热数小时来调节H₂O含量。所以,如果沸石稳定性不够高,则结晶相会在这个加热过程中溶解。八面沸石晶体以不太稳定的NH₄形式添加,并且它们的低Si/Al比骨架在苛刻反应条件下也产生不太稳定的材料。八面沸石的分解和/或铝硅酸盐网络的重建可以在凝胶制备过程中进行,并且在分别的XRD和NMR测量中没有检测到峰和信号。此外,在6小时水热处理后八面体配位的铝原子的增加,表明铝硅酸盐网络的分解和/或重建在水热处理下进行。另一方面,LTA晶种足够稳定,来抵抗被凝胶制备方法溶解。在水热处理过程中,晶种还发生溶解(到某些程度),如在-113ppm的²⁹Si NMR信号降低所示,但是大部分LTA晶体必须保持它们作为晶种的结构。这里,有效地利用八面沸石与LTA晶体之间的水热稳定性的差异,将一个相作为铝源,和将另一相作为晶种。

[0167] 最后,LTA结构的形成还在有机SDA的引入量方面得到证实。图15显示了以对应于图15的不同水热反应时间合成的制成样品的UV-vis光谱。不论结晶时间,全部样品显示了在约310和410nm的电子转变。在310nm的峰对应于形成超分子的甲基化的久洛尼定分子的二聚体。甚至在水热处理早期在12h也证实了二聚体的存在,此时没有观察到结晶(图15)。二聚体的形成并不必然表明形成笼结构,或者有机SDA引入到铝硅酸盐骨架内。二聚体在浓缩的含水条件下易于形成,如图15中的插图所证实的。所以,由于低水含量,已经在凝胶制备方法之后立即形成SDA的二聚体。显著差异是吸收强度,其反映了有机物的浓度。在UV-vis测量之前,将从高压釜取出的样品过滤,和用DI水清洗几次。吸附在样品表面上的有机物应当易于通过清洗除去,因为有机物与铝硅酸盐骨架之间的相互作用弱。另一方面,如果有有机二聚体吸留在 α 笼中,则它们将难以通过清洗方法除去。在水热处理1天后,二聚体的浓度明显高于18小时之前(图15)。这个结果表明,在水热处理1天后大量的有机二聚体吸留在 α -笼中,说明形成了基于LTA的笼结构。这与XRD结果非常一致,其中在水热处理1天后观察到明显形成少量的LTA相(图13)。

[0168] 实施例8.在氟化物介质中合成铝硅酸盐ITW型沸石。

[0169] 之前已知高二氧化硅ITW型沸石是它的纯二氧化硅形式(ITQ-12)。使用5wt%的八面沸石晶体作为铝源来合成Si/Al比为71的铝硅酸盐ITW型沸石。这是报道铝硅酸盐ITW型沸石的合成以来的首次。基于之前的报道,1,2,3-三甲基咪唑鎓在ITQ-12合成中表现为最强的SDA,并且相同的有机SDA用于反应凝胶中来制备铝硅酸盐ITW型沸石。纯二氧化硅ITQ-12晶种用于促进结晶,并且添加1wt%的晶种,而无需煅烧。

[0170] 图16显示了在煅烧之前和之后,制成的纯二氧化硅晶种和合成的铝硅酸盐产物的XRD图案。用5wt%的八面沸石晶体来合成高度结晶的铝硅酸盐ITW型沸石,并且在XRD图案中没有观察到包括八面沸石在内的其他相(图16)。合成的铝硅酸盐晶体的2- θ 角峰位置稍

微偏移到来自于纯二氧化硅晶种的较低角度,表明较大的单位晶胞尺寸和说明铝原子引入到骨架中。结晶结构在823K煅烧5小时后得以保持,而没有分解成无定形相,并且由于除去吸留的SDA而观察到相对峰强度的改变(图16)。铝硅酸盐晶体的Si/Al比是71,通过EDX测量,几乎与合成凝胶(Si/Al比是78)相同。纯二氧化硅晶种和铝硅酸盐ITW型沸石的SEM图像显示在图17中,其中图中的比例尺表示2 μm 。在两种情况中,长度约100-300nm的棒状晶体聚集形成尺寸约4-5 μm 的大聚集体。铝硅酸盐和纯二氧化硅ITW型沸石的 N_2 吸附等温线表现出典型的I型等温线(图22),并且通过t作图方法测定的样品的微孔体积分别是0.17和0.19 cm^3/g ,和BET表面积分别计算为373和392 m^2/g 。这些结果表明,所得铝硅酸盐ITW型沸石具有与纯二氧化硅ITW型沸石类似的结构性质。

[0171] 当八面沸石的量增加到10wt%来提高铝含量时,ITW相的结晶变慢,并且它在7天的水热处理(数据未显示)中没有完成。21天后,具有TON骨架结构的材料和未确认的相的混合物在产物中变得占优。此时,5wt%是为成功合成铝硅酸盐ITW型沸石而可以添加的八面沸石晶体的上限。TON型沸石如 θ -1和ZSM-22有时候在纯二氧化硅ITQ-22合成中完成。之前已经显示,TON相在某些条件下用特定的有机SDA原位转变成ITW相。这说明ITW相在热力学上比TON相更稳定。在我们的合成中获得的TON相在较长的水热处理后转化成ITW相将是可能的。但是,该方法将非常慢(在水热处理下在175 $^\circ\text{C}$ 大于3周)。需要进一步调节凝胶的化学组成和合成参数来获得具有较低Si/Al比的铝硅酸盐ITW型沸石。

[0172] 通过固态 ^{29}Si 和 ^{27}Al MAS NMR测量来确认铝原子成功地引入到ITW骨架中(图18)。硅NMR光谱显示几个重叠的信号(图18(a)),难以将这些复杂的信号确定地对应到每个硅位置。之前的报道显示,煅烧的ITQ-12(纯二氧化硅ITW型沸石)的 ^{29}Si MAS NMR光谱在-108至-118ppm具有五个信号,对应于结晶学不同的 Q^4 骨架位置。如果将铝原子引入到骨架中,则来自于Si(1Al)位置的信号应当出现在较高的化学偏移区间。在纯二氧化硅样品中,没有观察到在-108至-118ppm区间的几个重叠峰,和在-105ppm的小肩部(图18(a))。肩部对应于铝连接 Q^4 硅原子, Si(1Al),或者它可能对应于 Q^3 硅原子(表明结构缺陷)。为确定样品具有较少的结构缺陷,进行交叉极化 ^{29}Si MAS NMR测量(图23)。光谱在-105ppm没有显示任何显著的信号,所以小肩部对应于Si(1Al)位置。虽然复杂信号的去卷积仍未完成,但是从Si(1Al)和Si(0Al)信号的峰值比估计Si/Al比是约100,值高于通过EDX测量的值。在 ^{27}Al MAS NMR光谱中在约57ppm的主信号显示铝原子是四面体配位的。要注意的是,观察到的信号的化学偏移不同于八面沸石。在0ppm观察到小的次要信号,表明存在非常少量的骨架外铝原子。基于这些结果,可以得出结论,所得铝硅酸盐ITW型沸石具有几乎无缺陷的结构,并且从八面沸石晶体供应的铝原子的大部分成功地引入到ITW型骨架中。

[0173] 实施例9. 铝硅酸盐沸石作为铝源用于其他以氟化物为媒介的高二氧化硅沸石合成。

[0174] 使用低二氧化硅沸石作为铝源,经由以氟化物为媒介的合成来合成高二氧化硅CHA、*BEA和STT型沸石。虽然已经报道这些沸石作为铝硅酸盐和纯二氧化硅沸石,但是成功合成表明在氟化物合成中制备高二氧化硅沸石的这种方法具有宽应用性。该合成程序与LTA和ITW型沸石的情况几乎相同,除了不同的有机SDA和合成凝胶中化学组成。合成条件和一些产物性质汇总在表3中。添加少量的制成的纯二氧化硅晶种(1wt%)来强化结晶和特定量(5-15wt%)的低二氧化硅沸石作为铝源。不仅八面沸石而且丝光沸石和Linde型A也用作

铝源。将Na形式的沸石离子交换成NH₄形式来降低材料在水热条件下的稳定性。此外,钠阳离子会引起作为无机SDA的其他沸石不期望的成核。

[0175] 图19和20显示所得高二氧化硅CHA、*BEA和STT型沸石的代表性XRD图案和SEM图像(分别是运行7、9和11)。XRD图案的全部峰都指向CHA、*BEA和STT相(图19),并且在任何情况中没有观察到其他沸石相如八面沸石或丝光沸石。它们全部表现出高结晶度,并且结构在823K煅烧5小时后保持稳定。通过SEM测量来确认铝硅酸盐晶体的形态和尺寸(图20)。图中的比例尺表示10 μ m。铝硅酸盐晶体的形态和尺寸与在氟化物介质中合成的常规的纯二氧化硅产物相当。晶体尺寸与在氢氧化物介质中合成的相比明显更大,为微米尺寸。通过EDX来估计最终产物的Si/Al比(表3),并且它们与低二氧化硅沸石的添加量大致成比例。CHA和*BEA型沸石的Si/Al比类似于反应凝胶的那些,另一方面,STT型沸石表现出比它们的反应凝胶显著更高的Si/Al比(运行11和12)。

[0176] 从N₂吸附等温线(图26)通过t作图方法测定的微孔体积(表3)与在常规水热方法中合成的沸石的那些相当。

[0177] 图21显示了样品7、9和11的固态²⁹Si MAS NMR光谱,对应于图19和20中的样品。NMR信号的化学偏移取决于每个沸石骨架类型,并且它们对应于CHA、*BEA和STT型骨架。在CHA型沸石(样品7)的情况中,在约-100、-105和-110的信号分别对应于Q⁴Si(2Al)、Si(1Al)和Si(0Al)位置。缺陷位置(Q³位置)还在-100ppm具有化学偏移,并且与Si(2Al)信号重叠。理想的高二氧化硅CHA型沸石(Si/Al比是50)的模拟光谱在-100ppm没有显示信号,说明在这个区间观察到的信号可能来源于缺陷位置。但是,缺陷位置的浓度与之前在氟化物介质中合成的高二氧化硅CHA型沸石一样小。*BEA和STT型沸石还显示来自于Q⁴和Q³位置的信号(图21)。分别在约-110至-118ppm和约-105至-120ppm观察到*BEA和STT型沸石的Q⁴信号。在两种情况中,在约-100ppm的主信号的肩部上还观察到由于缺陷位置的小信号。这些样品的缺陷位置的浓度也与之前的报道同等地小。NMR研究结果表明,合成的产物与在氢氧化物介质中合成的产物相比具有更少的缺陷位置。所以,所得高二氧化硅铝硅酸盐沸石可以表现出疏水性,可以用于许多应用中。

[0178] 在STT型沸石的情况中,用作铝源的沸石类型影响最终产物,并且丝光沸石是产生单个STT相的唯一铝源(表3)。研究了用作铝源的低二氧化硅沸石的骨架类型和Si/Al比的效果。使用八面沸石或沸石A晶体,引起除了STT型沸石之外CHA型沸石的结晶(运行13、14和15)(图27)。在这些情况中,不清楚所得STT型沸石是否在骨架中包含铝原子。通常,CHA和STT相在非常类似的合成条件下合成。所以,甚至在STT型晶种存在下,通过其他因素如局部凝胶组成的改变也会引起CHA相的成核。此外,八面沸石已经是铝硅酸盐CHA型沸石的合成中常用的T-原子源。当沸石A用作铝源时,CHA型沸石杂质一直存在。仅当使用丝光沸石作为铝源时,获得单个STT相(表3)。

[0179] 表3高二氧化硅沸石的合成参数和一些产物性能

[0180]

<u>运行</u>	<u>期望的 产物 (晶种)</u>	<u>铝源 (Si/Al 比)</u>	<u>沸石晶 体的量 (wt%)</u>	<u>合成产 物凝胶 的 Si/Al 比^a</u>	<u>产物 相^b</u>	<u>Si/Al 比 (EDX)</u>	<u>微孔 体积 cm³g⁻¹</u>
7	CHA	八面沸石(2.47)	10	40	CHA	55	0.25
8	CHA	八面沸石(2.47)	5	78	CHA	76	0.26
9	*BEA	八面沸石(2.47)	10	40	*BEA	44	0.19
10	*BEA	八面沸石(2.47)	5	78	*BEA	65	0.22
11	STT	丝光沸石(5)	15	47	STT	85	0.17
12	STT	丝光沸石(5)	10	68	STT	11	0.18
13	STT	八面沸石(2.47)	10	40	SST+CHA	-	
14	STT	八面沸石(2.47)	5	78	STT+CHA	-	
15	STT	沸石 A (1)	5	47	STT+CHA	-	

[0181] a: 通过沸石的添加量计算的合成凝胶的估计的Si/Al比。

[0182] b: 通过XRD图案确认。

[0183] c: 通过EDX测量确认。

[0184] 八面沸石、沸石A与丝光沸石之间的明显差别是Si/Al比和骨架结构。虽然总体反应物凝胶组合物是相同的,但是这些差异将作用于凝胶中的局部Si/Al比,在氟化物介质中的相对溶解度,和/或结晶前的“前体”形成。所以,应当选择适当的铝硅酸盐沸石作为铝源以实现成功合成。

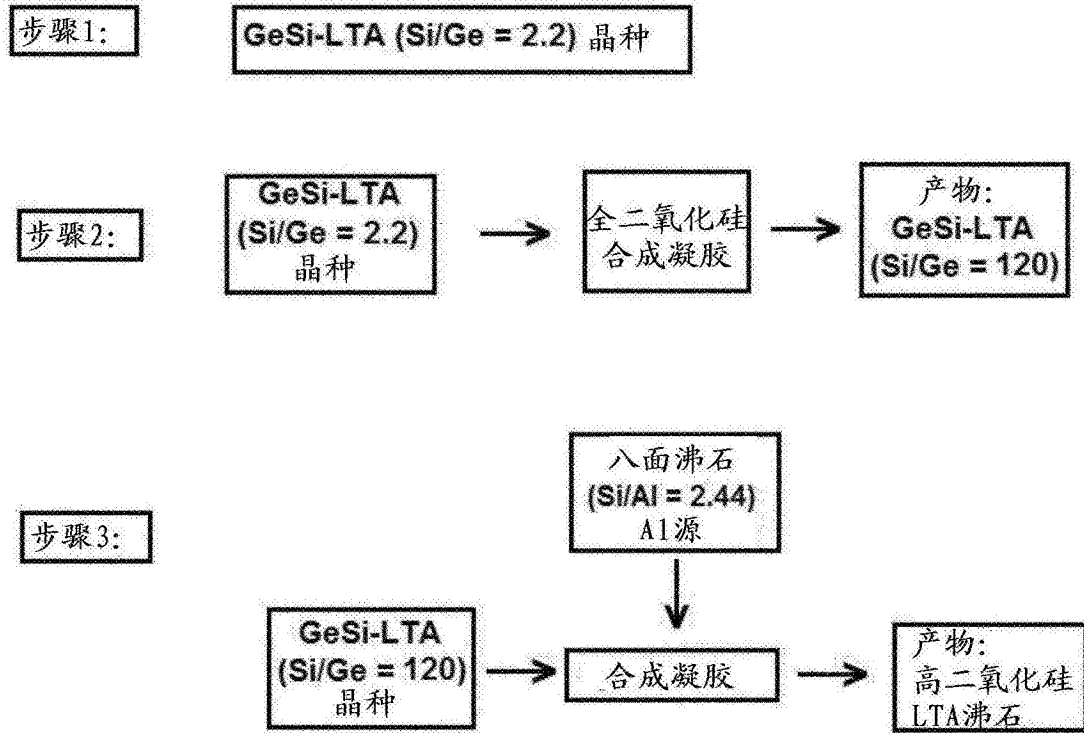


图1

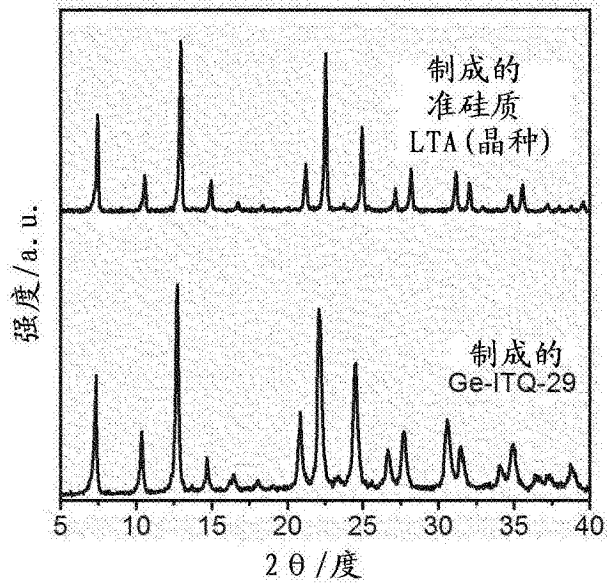


图2

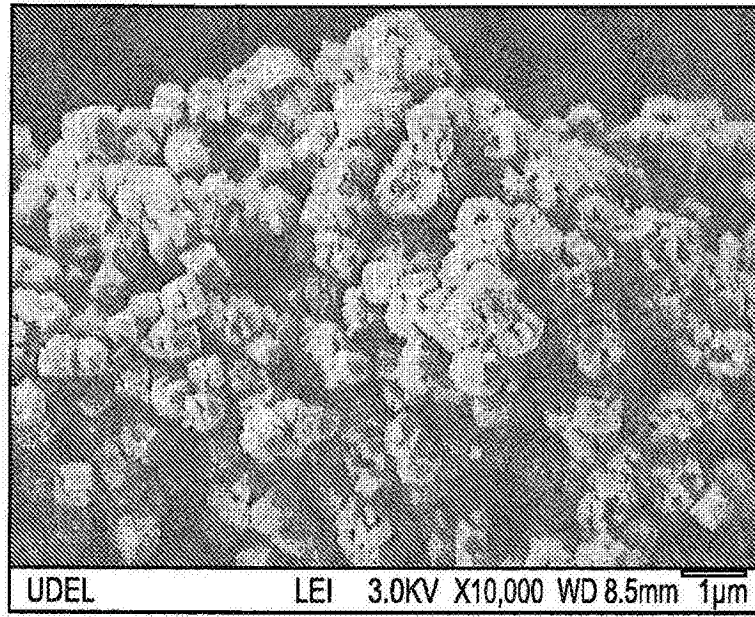


图3

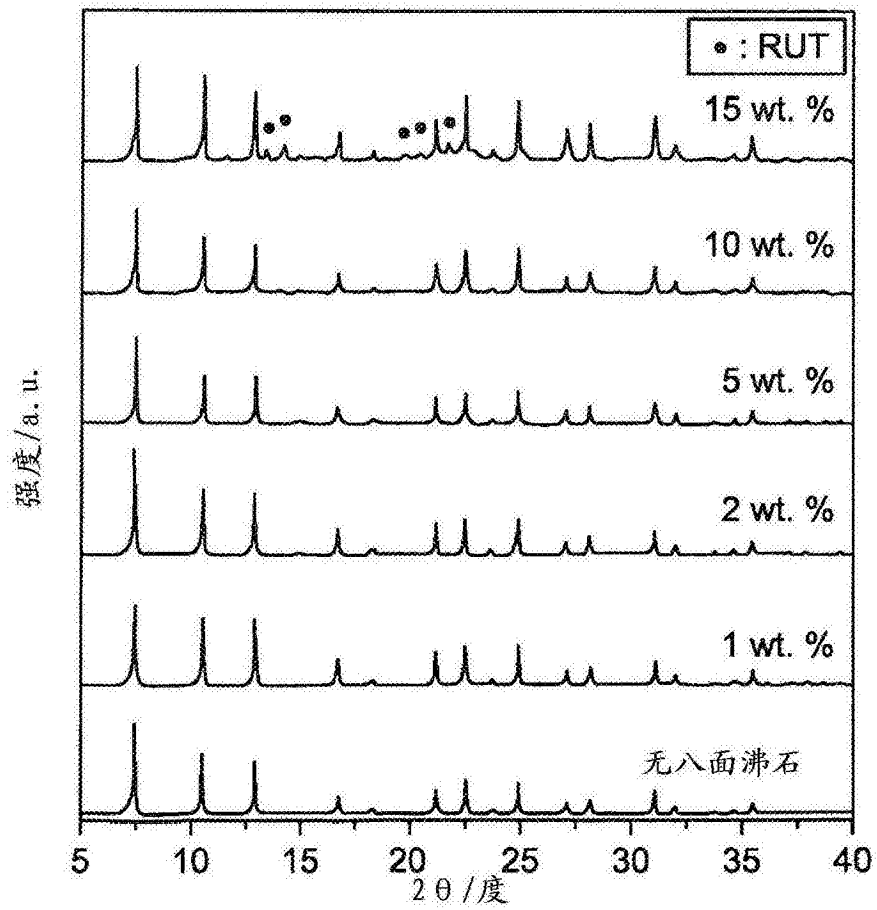


图4

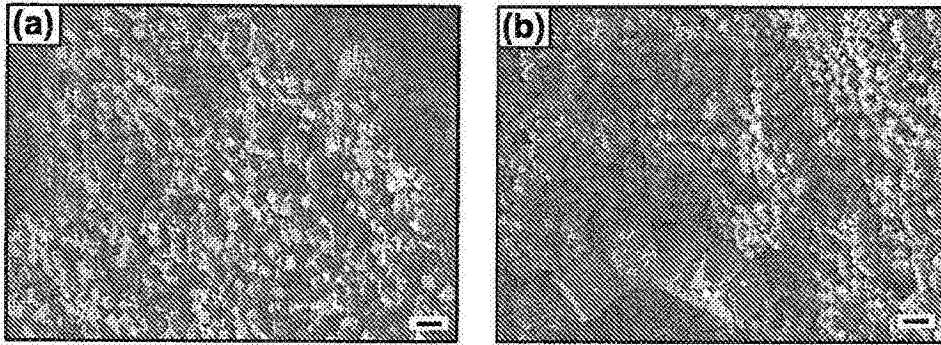


图5

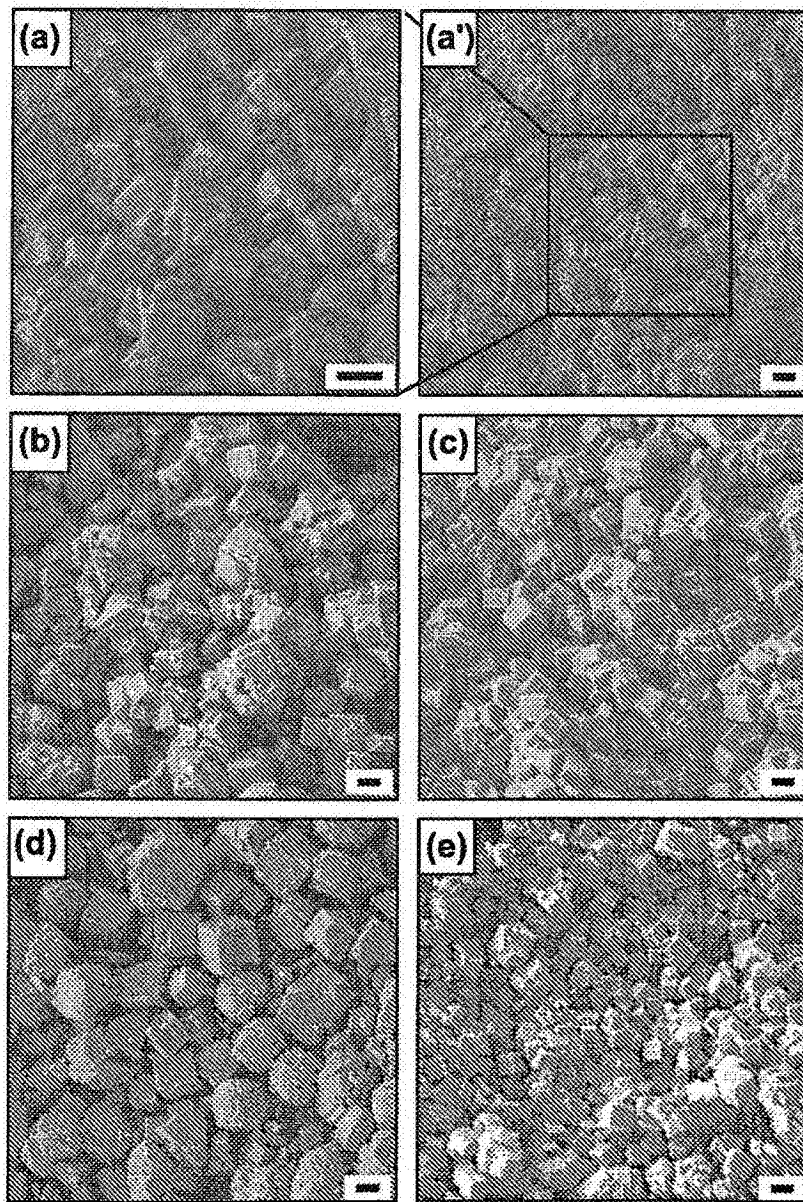


图6

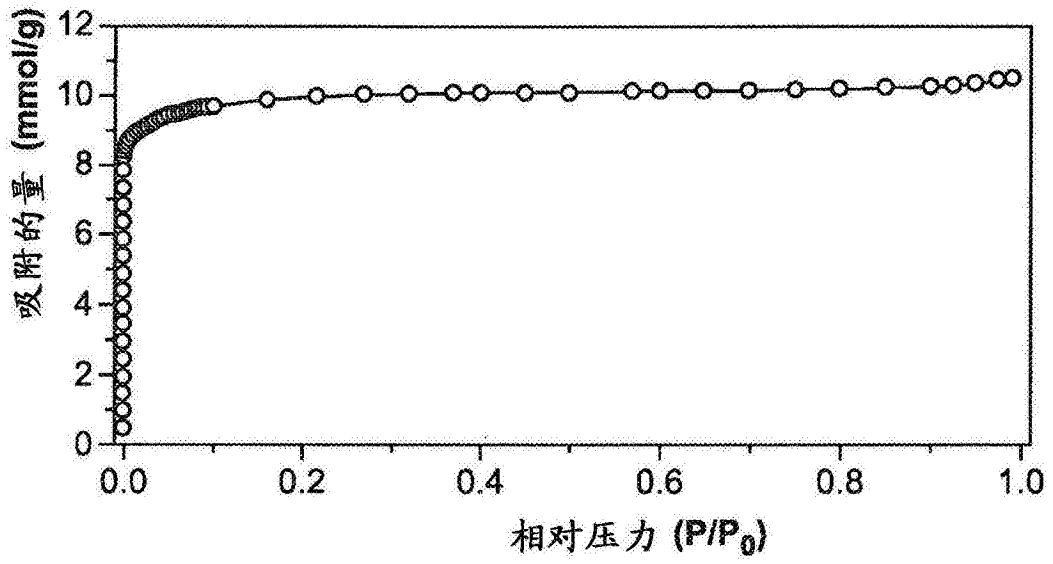


图7

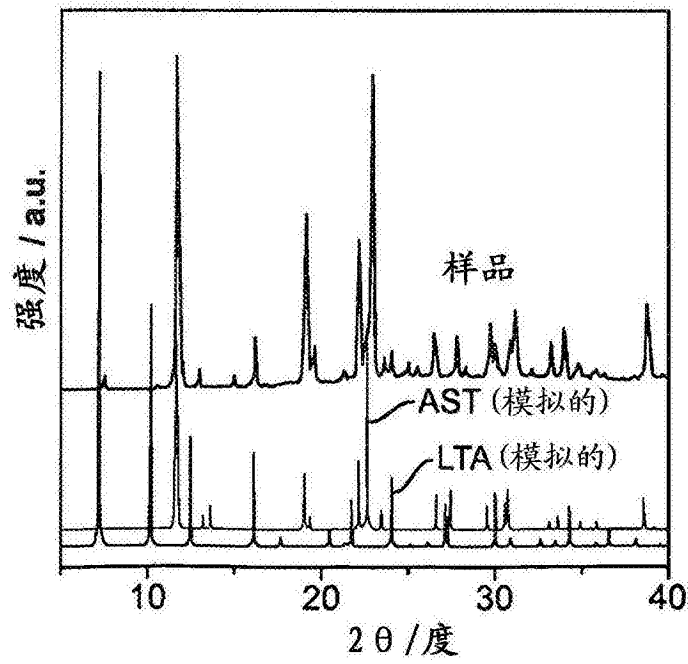


图8

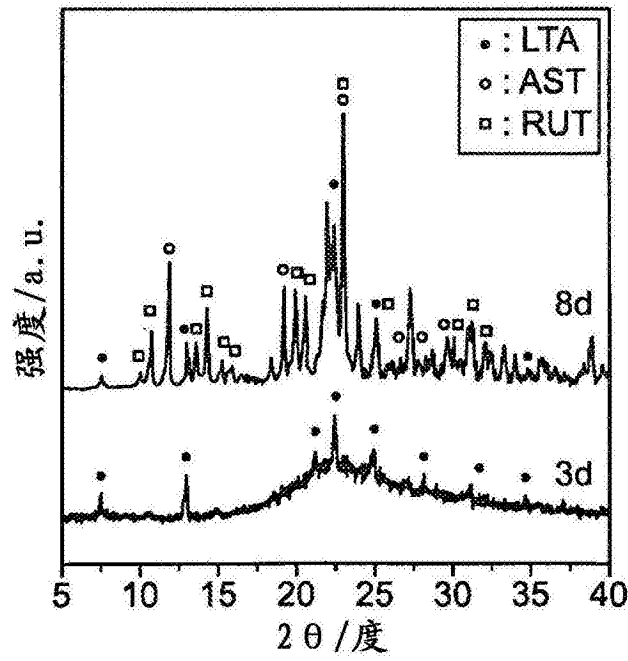


图9

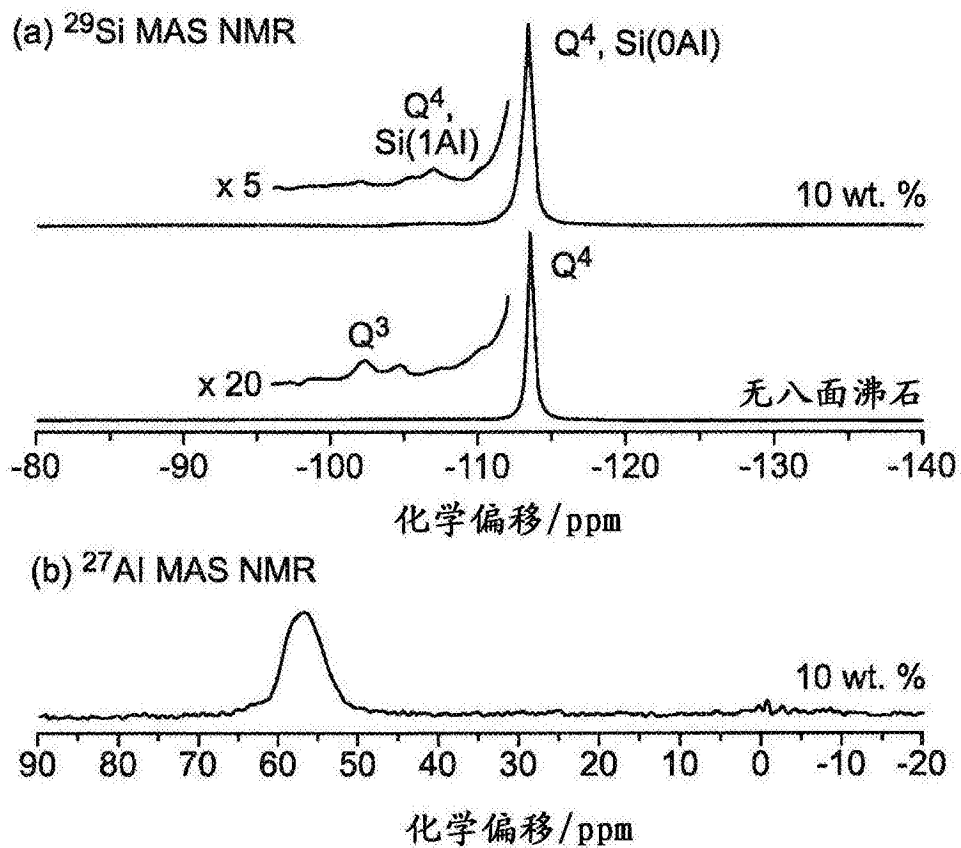


图10

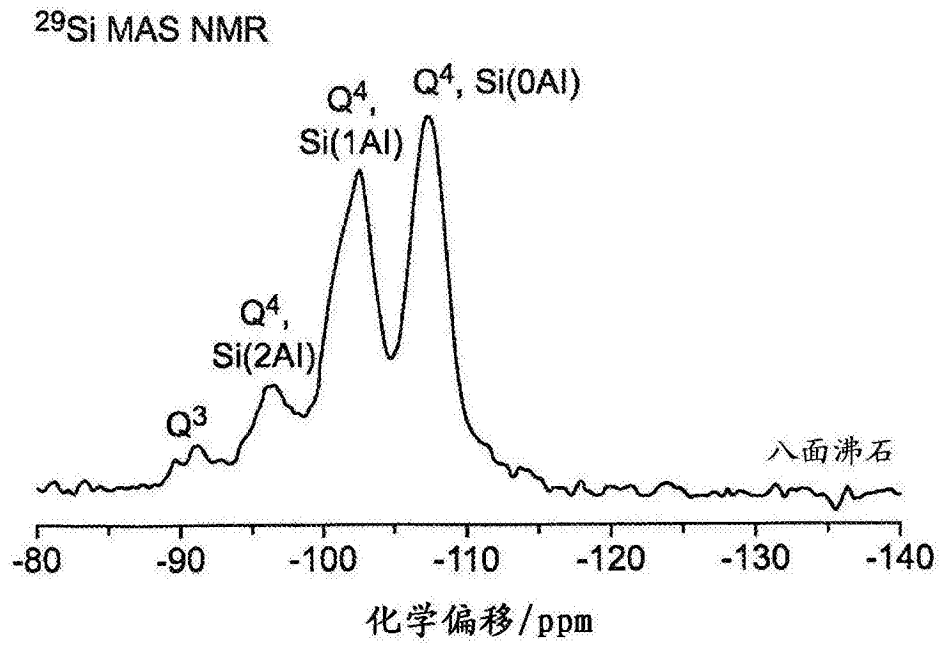


图11

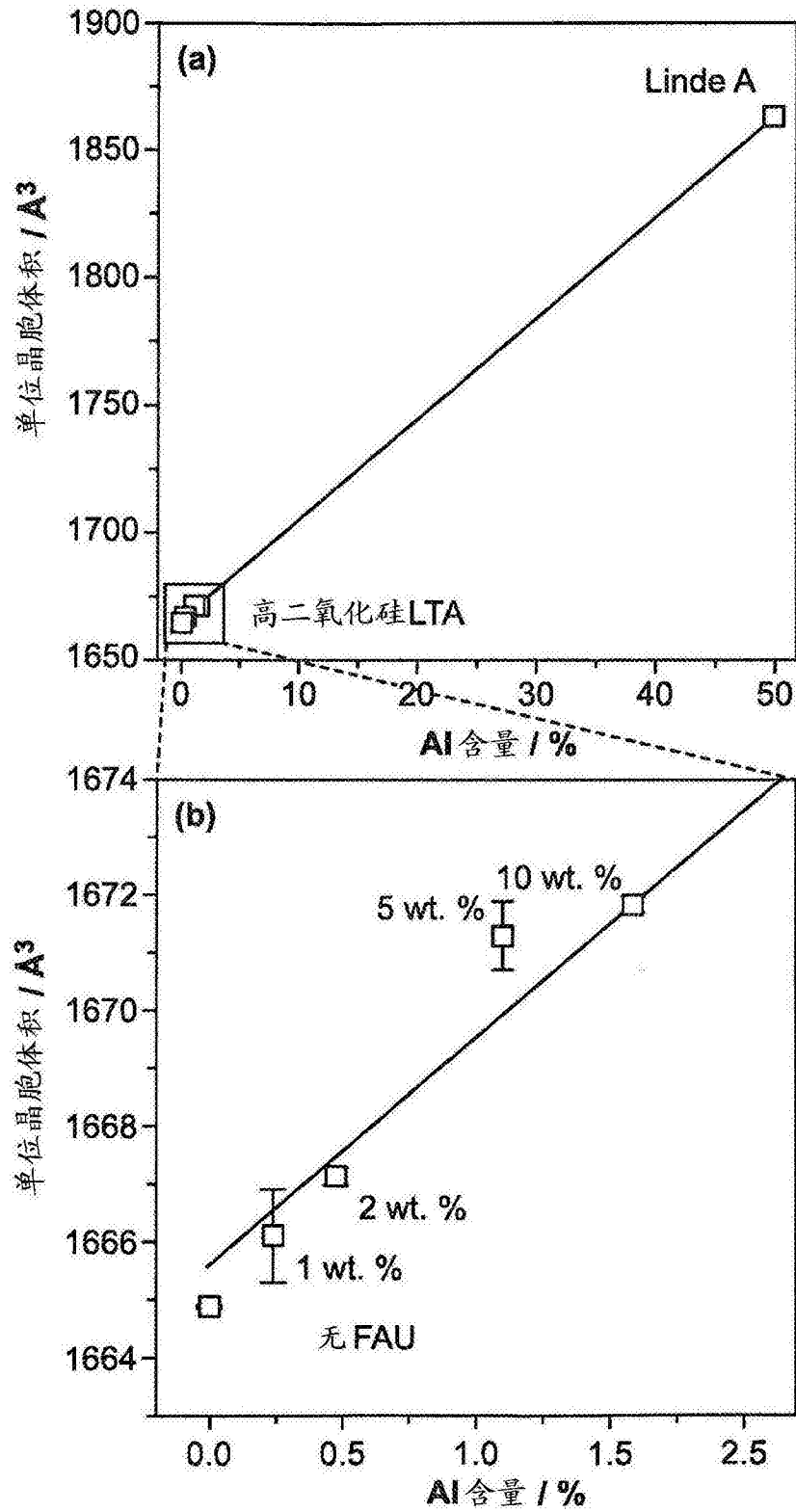


图12

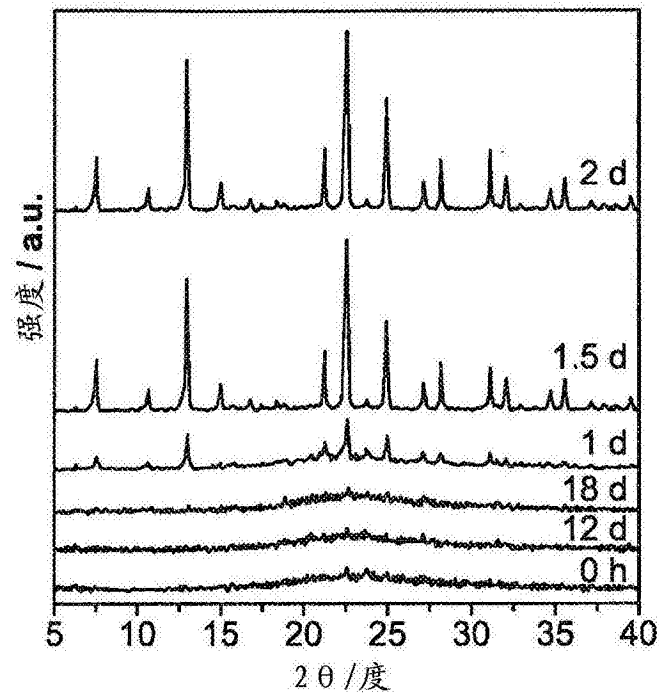


图13

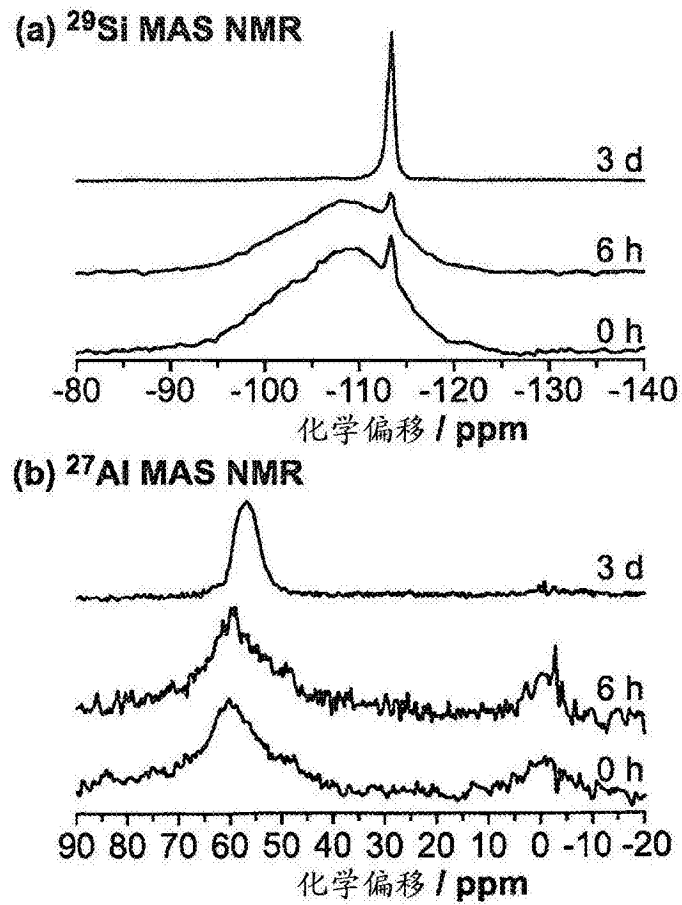


图14

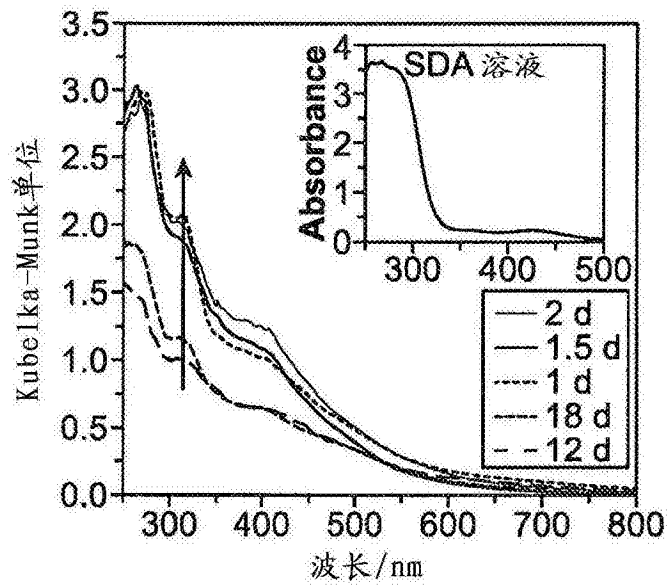


图15

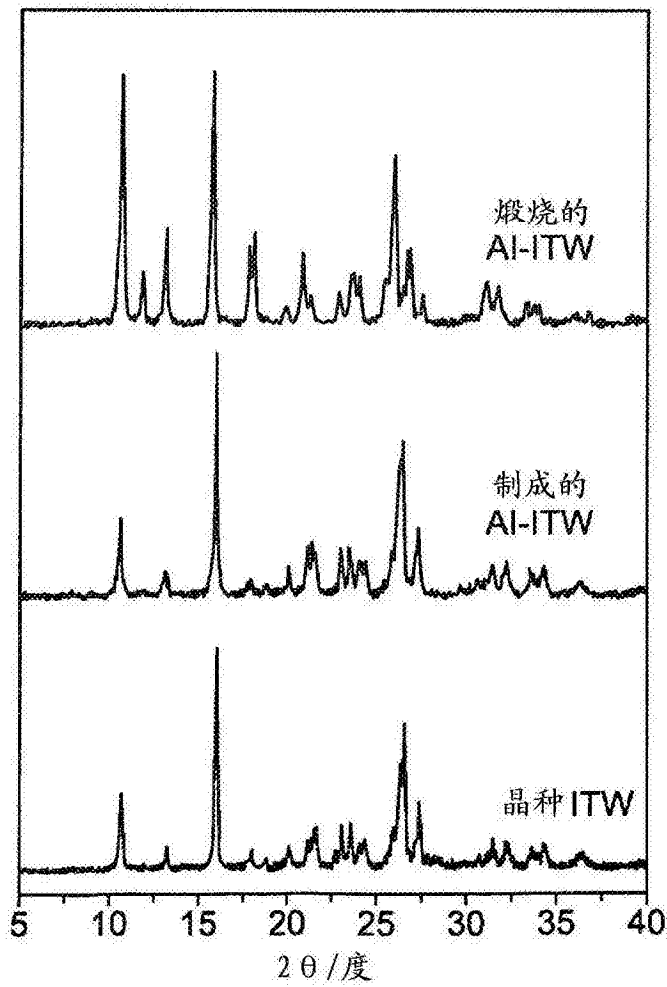


图16

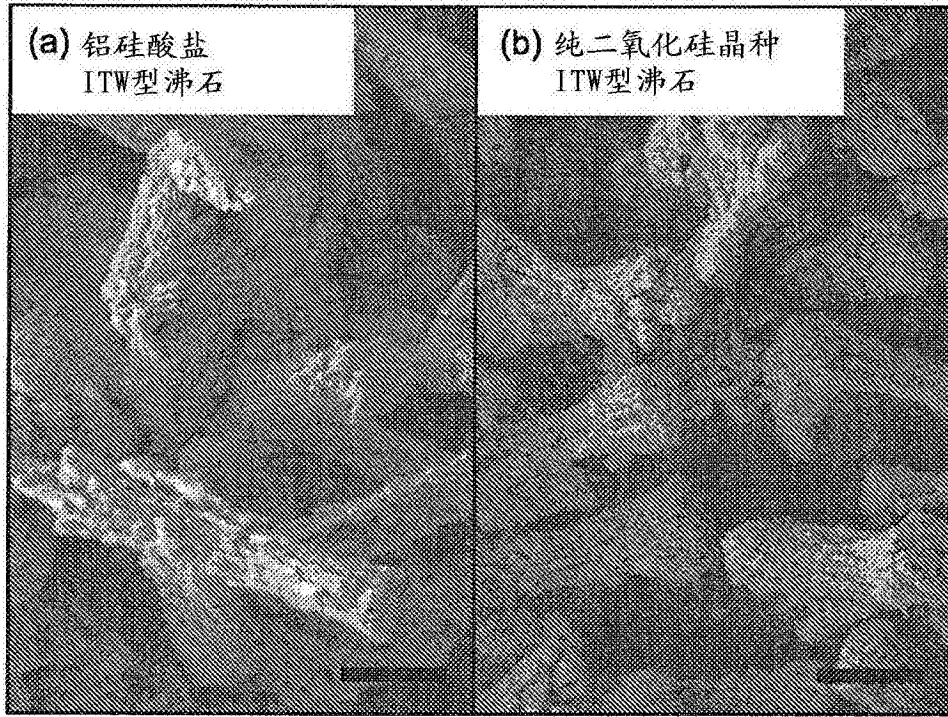


图17

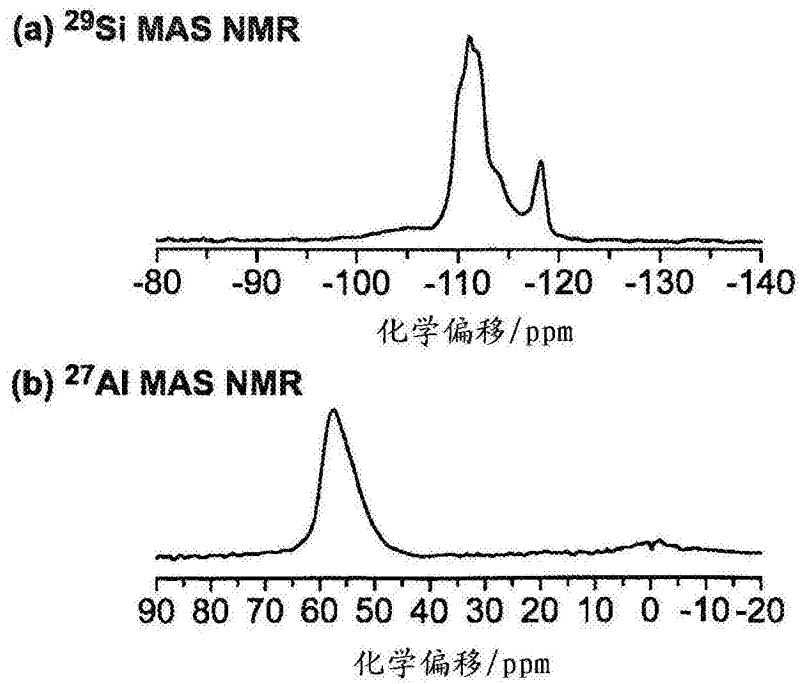


图18

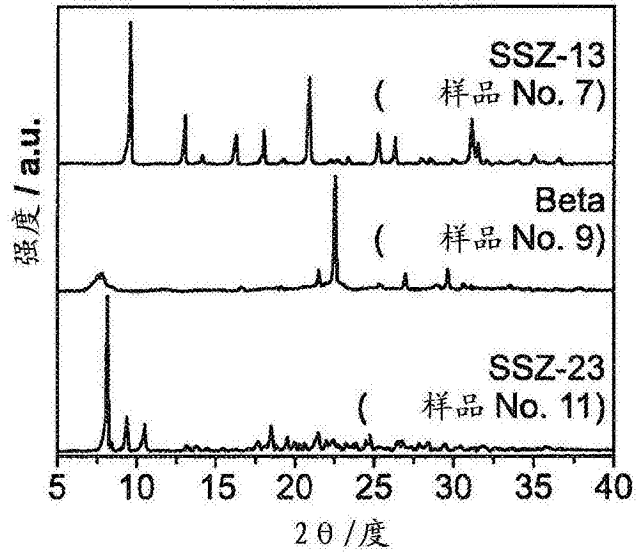


图19

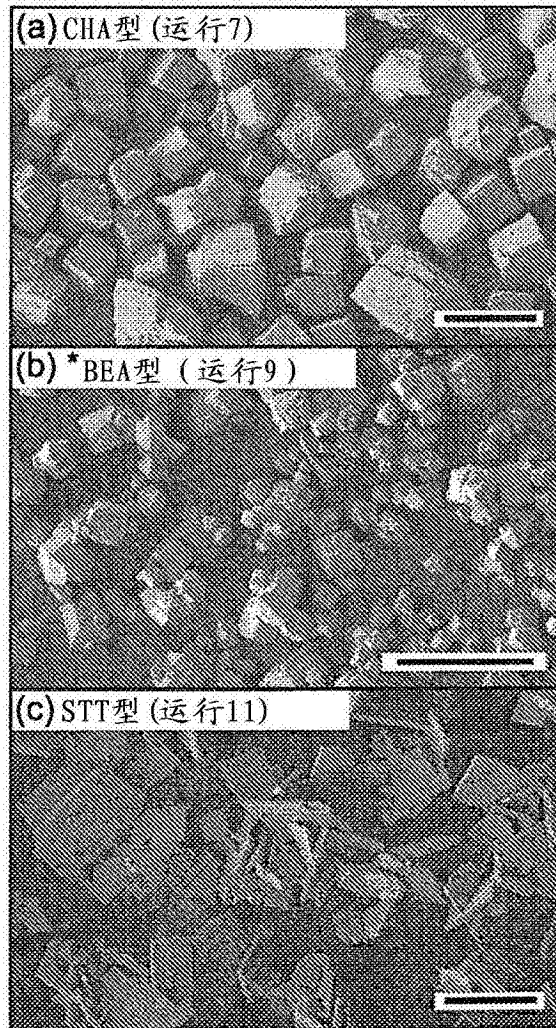


图20

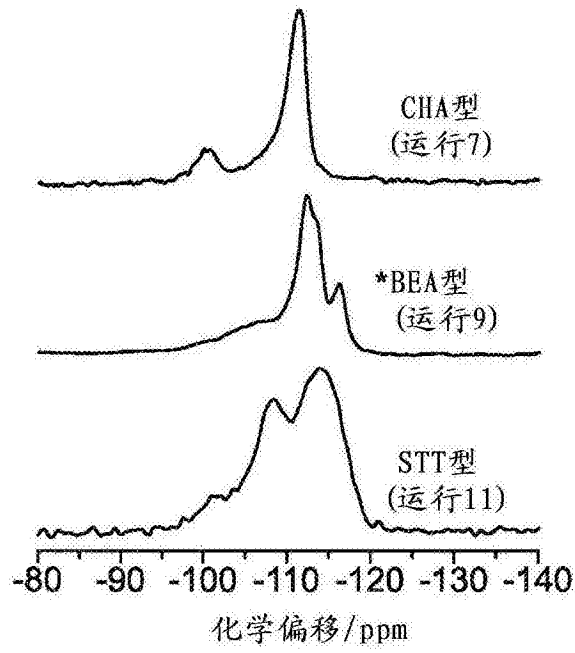


图21

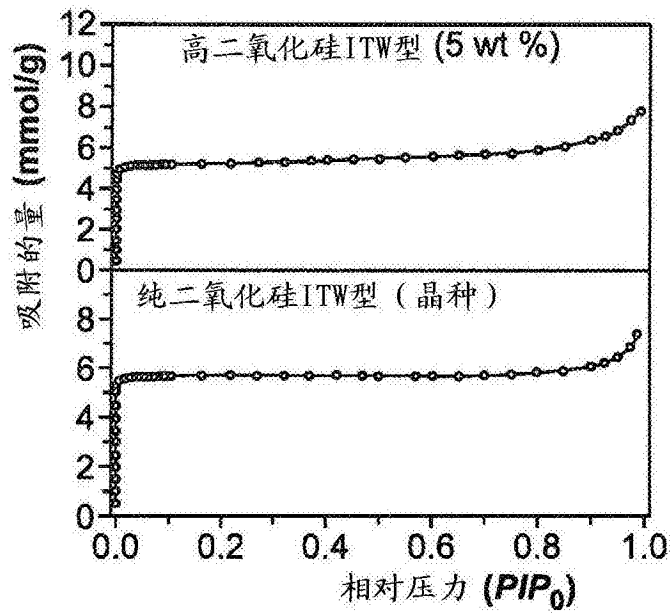


图22

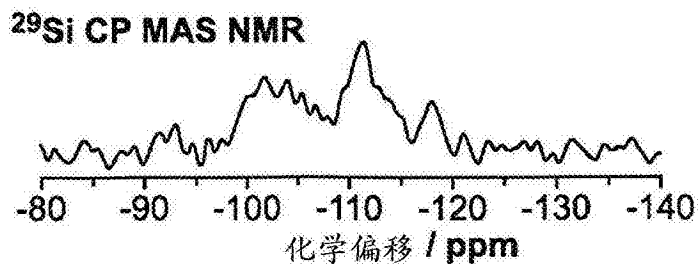


图23

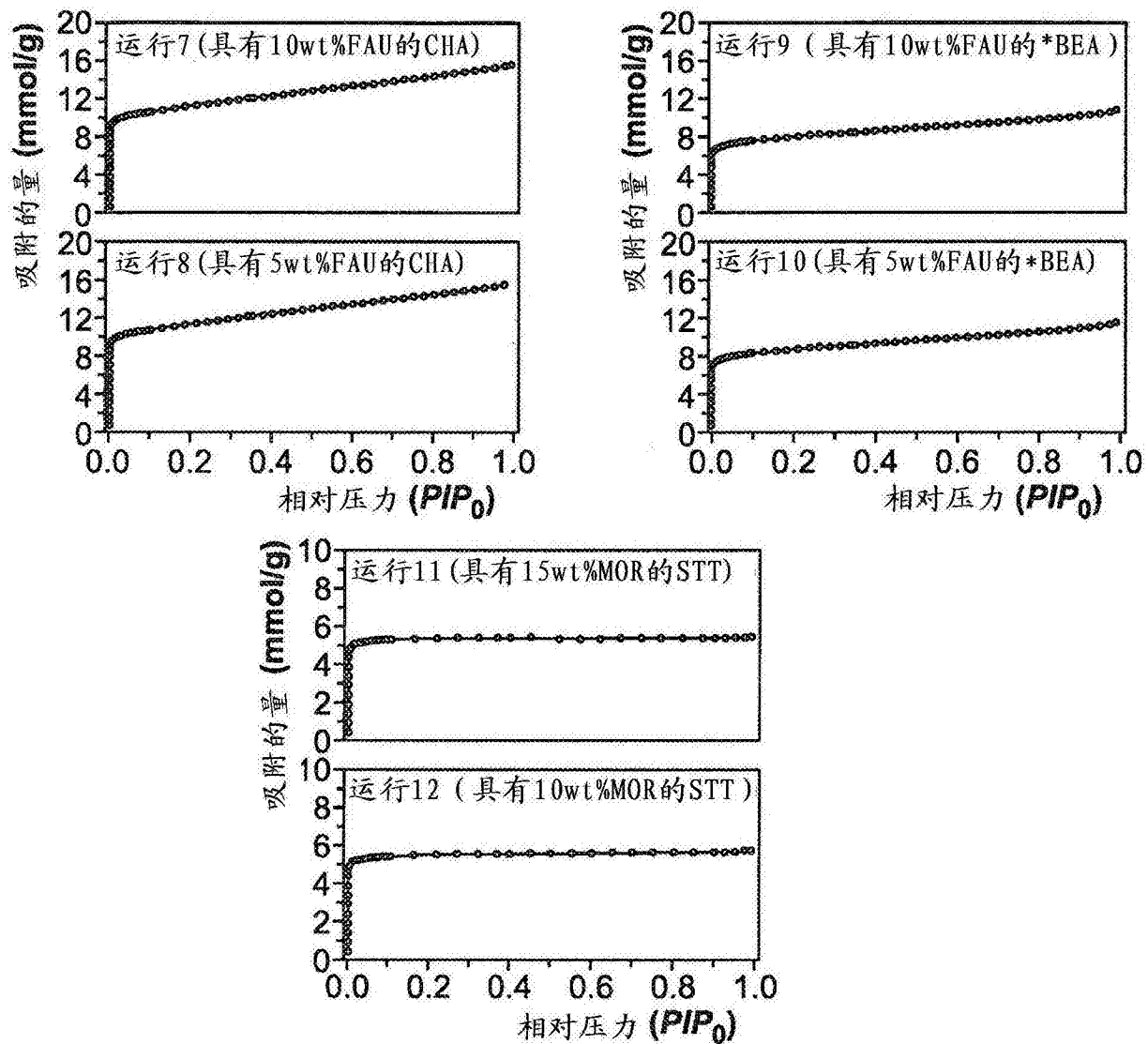


图24

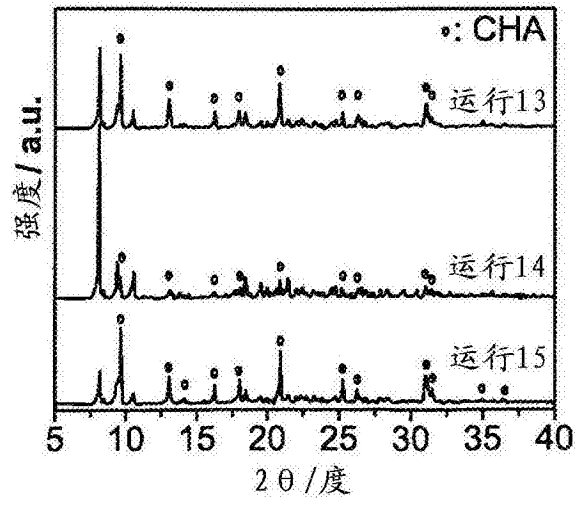


图25