



(51) МПК

B01J 29/74 (2006.01)

B01J 29/54 (2006.01)

B01J 29/068 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 29/74 (2017.05); B01J 29/54 (2017.05); B01J 29/068 (2017.05); B01D 53/94 (2017.05)

(21)(22) Заявка: 2013158339, 05.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
05.06.2012Дата регистрации:  
30.08.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
05.06.2011 US 61/493,465

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2015 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 30.08.2018 Бюл. № 25

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 09.01.2014(86) Заявка РСТ:  
US 2012/040909 (05.06.2012)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2012/170421 (13.12.2012)Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение  
3, ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ФЕДЕЙКО Джозеф Майкл (US),  
ЧЭНЬ Хай-Ин (US),  
АНДЕРСЕН Пол Джозеф (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК  
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: WEITKAMP J et al. "Introduction  
of noble metals into small pore zeolites via solid  
state ion exchange", STUDIES IN SURFACE  
SCIENCE AND CATALYSIS, ELSEVIER  
B.V., vol. 94, 01.01.1995, p. 278-285. YANG H  
et al. "Incorporating platinum precursors into  
a NaA-zeolite synthesis mixture promoting the  
formation of nanosized zeolite",  
MICROPOROUS AND (см. прод.)(54) КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛА ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ (МПП) ДЛЯ ОБРАБОТКИ  
ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ

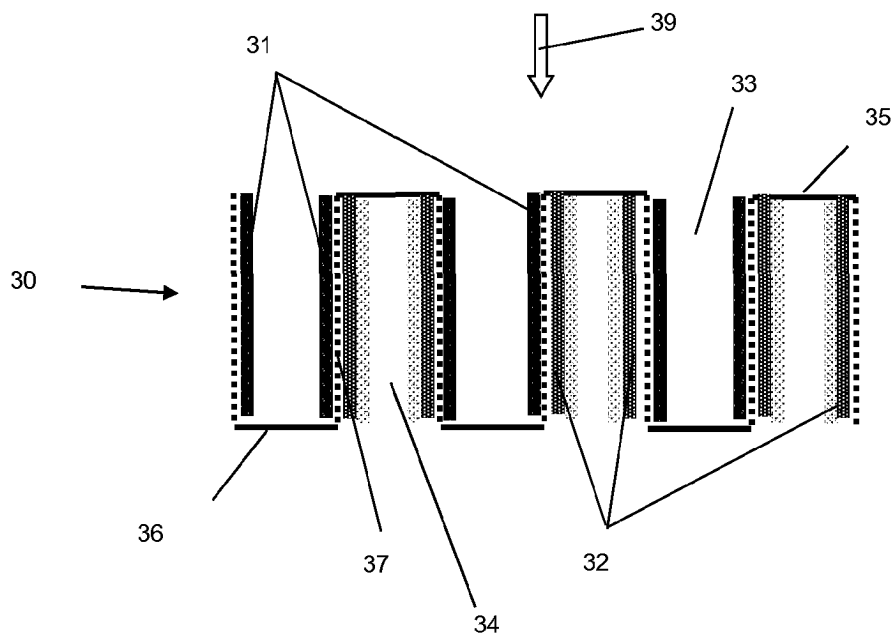
(57) Реферат:

Изобретение раскрывает катализатор для обработки отработавших газов, образованных двигателями, работающими на обедненных топливных смесях, содержащий: (а) материал в виде алюмосиликатного молекулярного сита с узкими порами, содержащий множество кристаллов, имеющих поверхность и пористую матрицу, имеющий отношение кремнезема к глинозему от примерно 8 до примерно 150 и имеющий средний размер кристаллов от

примерно 0,01 до примерно 10 микрон; и б) от 0,01 до 10 масс. % по меньшей мере одного металла платиновой группы (МПП), в котором основное количество указанного металла платиновой группы (МПП) встроено в указанную пористую матрицу по сравнению с металлом платиновой группы (МПП), размещенным на указанной поверхности, при этом материал в виде молекулярного сита с узкими порами имеет каркасную структуру, выбранную из AEI, AFX и

СНА, и содержание щелочи не более чем примерно 5 масс.% в расчете на общую массу алюмосиликатного молекулярного сита. Также раскрывается каталитическое изделие, содержащее указанный катализатор, и способ обработки отработавших газов. Технический

результат заключается в высокой эффективности восстановления  $\text{NO}_x$  при низких температурах, в высокой селективности в отношении  $\text{N}_2$  и в уменьшенном проскакивании  $\text{NH}_3$ . 3 н. и 1 з.п. ф-лы, 3 ил., 2 табл., 3 пр.



ФИГ.3

(56) (продолжение):

MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER, vol. 117, no. 1-2, 01.01.2009, p. 33-40. ALTWASSER S et al. "Ruthenium-containing small-pore zeolites for shape-selective catalysis", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER, vol. 104, no. 1-3, 31.07.2007, p. 281-288. WEISZ P.B. et al. "Catalysis by Crystalline Aluminosilicates II. Molecular-Shape Selective Reactions", JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 1, 1962, p. 307-312. KECHT J et al. "Exceptionally Small Colloidal Zeolites Templated by Pd and Pt Amines", LANGMUIR, vol. 24, no. 8, 01.04.2008, p. 4310-4315. CHEN H et al. "Contribution of hydrogen spillover to the hydrogenation of naphthalene over diluted Pt/RHO catalysts", ELSEVIER, vol. 358, no. 2, 01.05.2009, p. 103-109. GB 2475740 A, 01.06.2011. US 2010/0111791 A1, 06.05.2010. RU 2259228 C2, 27.08.2005.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

**B01J 29/74** (2006.01)**B01J 29/54** (2006.01)**B01J 29/068** (2006.01)**B01D 53/94** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

**B01J 29/74** (2017.05); **B01J 29/54** (2017.05); **B01J 29/068** (2017.05); **B01D 53/94** (2017.05)(21)(22) Application: **2013158339, 05.06.2012**(24) Effective date for property rights:  
**05.06.2012**Registration date:  
**30.08.2018**

Priority:

(30) Convention priority:  
**05.06.2011 US 61/493,465**(43) Application published: **20.07.2015** Bull. № 20(45) Date of publication: **30.08.2018** Bull. № 25(85) Commencement of national phase: **09.01.2014**(86) PCT application:  
**US 2012/040909 (05.06.2012)**(87) PCT publication:  
**WO 2012/170421 (13.12.2012)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, stroenie 3,  
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i  
Partnery"**

(72) Inventor(s):

**FEDEJKO Dzhozef Majkl (US),  
CHEN Khaj-In (US),  
ANDERSEN Pol Dzhozef (US)**

(73) Proprietor(s):

**DZHONSON METTI PABLIK LIMITED  
KOMPANI (GB)**(54) **PLATINUM GROUP METAL (PGM) CATALYST FOR TREATING EXHAUST GASES**

(57) Abstract:

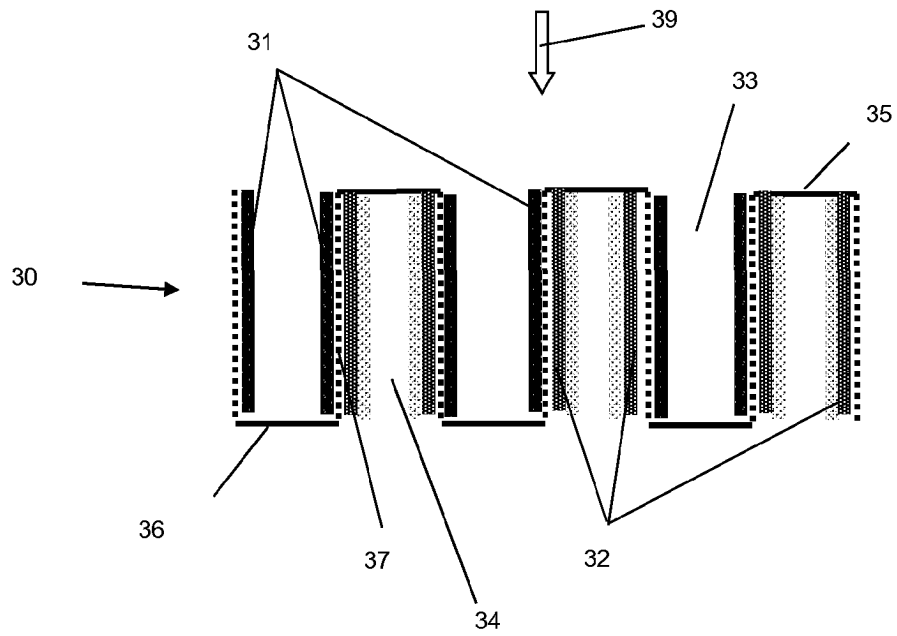
FIELD: chemical or physical processes.

SUBSTANCE: invention discloses a catalyst for the treatment of exhaust gases formed by engines operating on lean fuel mixtures, comprising: (a) a small pore aluminosilicate molecular sieve material comprising a plurality of crystals having a surface and a porous matrix, having a silica to alumina ratio of about 8 to about 150 and having an average crystal size of about 0.01 to about 10 microns; and b) 0.01 to 10% by weight of at least one platinum group metal (PGM), in which most of said platinum group metal (PGM) is embedded in said porous matrix as compared to the

platinum group metal (PGM) disposed on said surface, wherein the small pore molecular sieve material has a framework structure selected from AEI, AFX and CHA, and alkali content of no more than about 5% by weight based on the total weight of the aluminosilicate molecular sieve. Also disclosed is a catalytic article comprising said catalyst and a method for treating exhaust gases.

EFFECT: technical result is a high NO<sub>x</sub> reduction efficiency at low temperatures, high selectivity with respect to N<sub>2</sub> and reduced NH<sub>3</sub> slip.

4 cl, 3 dwg, 2 tbl, 3 ex



ФИГ.3

## ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

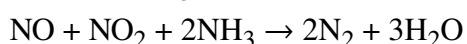
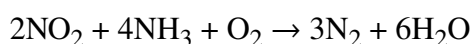
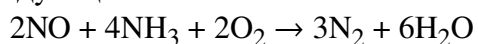
### А) Область применения:

Данное изобретение относится к катализаторам, системам и способам, которые применимы для обработки выхлопных газов, которые образуются в результате сжигания углеводородного топлива, таких как выхлопные газы, произведенные дизельными двигателями.

### В) Описание предшествующего уровня техники

Наибольшие части большинства выхлопных газов от сгорания образованы сравнительно неопасными азотом (N<sub>2</sub>), водяным паром (H<sub>2</sub>O) и диоксидом углерода (CO<sub>2</sub>); однако выхлопные газы также содержат в сравнительно небольшом количестве вредные и/или токсичные вещества, такие как монооксид углерода (CO) от неполного сгорания, углеводороды (HC) от несгоревшего топлива, оксиды азота (NO<sub>x</sub>) от чрезмерных температур сгорания и твердые частицы (главным образом сажи). Для того, чтобы уменьшить воздействие на окружающую среду выхлопных газов, высвобождаемых в атмосферу, желательно исключить эти нежелательные компоненты или уменьшить их количество, предпочтительно способом, который, в свою очередь, не генерирует другие вредные или токсичные вещества.

Одним из наиболее обременительных для удаления из автомобильных выхлопных газов компонентов является NO<sub>x</sub>, который включает оксид азота (NO), диоксид азота (NO<sub>2</sub>) и/или закись азота (N<sub>2</sub>O). Восстановление NO<sub>x</sub> до N<sub>2</sub> в выхлопных газах от сгорания обедненной смеси, таких как те, что образованы дизельными двигателями, является особенно проблематичным, поскольку выхлопные газы содержат достаточно кислорода, чтобы способствовать окислительным реакциям вместо восстановления. NO<sub>x</sub> могут быть, однако, восстановлены в дизельных выхлопных газах способом гетерогенного катализа, общеизвестным как селективное каталитическое восстановление (SCR). Способ селективного каталитического восстановления (SCR) включает конверсию NO<sub>x</sub>, в присутствии катализатора и с помощью восстановителя, в элементарный азот (N<sub>2</sub>) и воду. В способе селективного каталитического восстановления (SCR), газообразный восстановитель, такой как аммиак, добавляют к потоку выхлопных газов перед контактированием выхлопных газов с катализатором селективного каталитического восстановления (SCR). Восстановитель абсорбируется на катализаторе, и реакция восстановления NO<sub>x</sub> протекает, когда газы проходят через катализированную основу или над ней. Химические уравнения для реакций стехиометрического селективного каталитического восстановления (SCR) с применением аммиака следующие:



О катализаторах восстановления на основе металла платиновой группы ((МПГ) сообщалось с середины 1970-х (Bosch, Catalysis Today, 1988, pg.369), что они проявляют превосходную активность в отношении восстановления NO<sub>x</sub> при низких температурах. Эти катализаторы, однако, обладают очень низкой селективностью для N<sub>2</sub>, обычно менее чем 50%. (Buenos Lopez, et al., Applied Catalysis B, 2005, pg.1). При низких температурах, например от примерно 150°C до примерно 250°C, низкая селективность для N<sub>2</sub> связана с образованием значительного количества N<sub>2</sub>O; while при высоких

температурах, например, выше чем примерно 350°C, низкая селективность связана с окислением  $\text{NH}_3$  (желательным восстановителем) до  $\text{NO}_x$ .

Другой общей проблемой с системами восстановления  $\text{NO}_x$  с применением  $\text{NH}_3$  в качестве восстановителя является высвобождение непрореагировавшего аммиака, также называемое «проскакиванием аммиака». Проскакивание может происходить, когда температуры катализатора не находятся в интервале, оптимальном для реакционного взаимодействия, или когда слишком много аммиака инжектируется в процесс. Дополнительный катализатор окисления обычно располагают с выходной стороны системы селективного каталитического восстановления (SCR), чтобы уменьшить такое проскакивание. Этот катализатор обычно содержит компонент металла платиновой группы (МПП), либо в виде конфигурации с единственным катализатором, где катализатор действует только лишь как катализатор окисления, либо в виде конфигурации с двойным катализатором, где зонирование или слоистое расположение катализатора делает возможным как окислительное, так и восстановительное функционирование.

Металл платиновой группы (МПП) предположительно был включен в MCM-41, мезопористый цеолит, имеющий размер пор 20-30 ангстрем, посредством пропитки по влагеомкости для селективного каталитического восстановления (SCR) углеводородов. Вследствие большого размера пор, для этих катализаторов не была получена зависящая от формы реагентов селективность. Park et al. исследовали этот феномен и пришли к выводу, что, если бы Pt была включена в поры ZSM-5, и цеолита со средним размером пор, с 10-кольцевыми отверстиями в каркасной структуре, посредством обычного метода пропитки по влагеомкости, то тогда могла бы ожидаться некоторая селективность, например, в отношении конверсии  $\text{NO}_x$  и выхода  $\text{N}_2$ . Однако катализаторы, изготовленные этим способом, показывают такие же конверсию  $\text{NO}_x$  и выход  $\text{N}_2$ . Поэтому, типичные методы пропитки по влагеомкости неспособны выполнить в высокой степени обмен или включение металла платиновой группы (МПП) на стенках кристаллической структуры молекулярного сита или в стенки посредством заполнения порового пространства внутри самой кристаллической структуры. (Park et al, From Zeolites to Porous MOF materials - the 40th Anniversary of International Zeolite Conference, 2007).

Эти недостатки обычных катализаторов на основе металла платиновой группы (МПП) ограничивают их практическое применение. Имеется, поэтому, сохраняющаяся неудовлетворенная потребность в катализаторах в виде молекулярного сита на базе металла платиновой группы (МПП), которые могут предоставлять высокую эффективность восстановления  $\text{NO}_x$  при низких температурах, высокую селективность в отношении  $\text{N}_2$  и уменьшенное проскакивание  $\text{NH}_3$ .

#### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Заявители неожиданно обнаружили, что включение металла платиновой группы (МПП) в пористую матрицу молекулярных сит с узкими порами делает возможным достижение особенно высокой селективности для  $\text{N}_2$  во время селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  в выхлопных газах от сгорания обедненной смеси при температурах от примерно 150°C до примерно 300°C, особенно включающих температуры от примерно 150°C до примерно 250°C. Этот результат является неожиданным с точки зрения обнаружения того, что плохая селективность катализаторов восстановления  $\text{NO}_x$  на основе металла платиновой группы (МПП)

связана с активностью, присущей виду металла платиновой группы (МПГ), независимо от материала носителя, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кремнезема, молекулярных сит. Обычные методы загрузки, такие как импрегнирование или ионный обмен в растворе, хорошо подходят для встраивания неблагородных металлов в материалы носителя. Однако металлы платиновой группы (МПГ) не могут быть включены в молекулярные сита посредством таких же способов без значительного количества металла, осаждаемого на поверхности молекулярного сита и не внутри пор. Полагают, что этот поверхностный металл платиновой группы (МПГ) промотирует образование  $\text{N}_2\text{O}$  и тем самым уменьшает селективность для  $\text{N}_2$ . Например, выход для  $\text{N}_2$  в стандартных молекулярных ситах с узкими порами с поверхностными металлами платиновой группы (МПГ) при температурах от 150 до 250°C гораздо ниже 50%. В противоположность обычным катализаторам на основе металла платиновой группы (МПГ), заявители нашли, что молекулярные сита с металлами платиновой группы (МПГ), встроенными с применением таких технологий как те, что описаны в данном документе, т.е. когда основная часть металла платиновой группы (МПГ) включена в пористую матрицу молекулярного сита, результирующий катализатор обеспечивает гораздо более высокую селективность для  $\text{N}_2$ . В данном изобретении,  $\text{N}_2$  селективность катализатора со встроенным металлом платиновой группы (МПГ) составляет более чем 50%, и может составлять более чем 90% и даже более чем примерно 98%.

Более того, данные катализаторы также обеспечивают особенно высокое окисление аммиака при температурах выше 350°C. Таким образом, катализатор может выполнять две функции: восстановление  $\text{NO}_x$  при низкой температуре и окисление аммиака при высокой температуре. Такая двойная функциональность является особенно ценной в выхлопных системах, которые также содержат обычный катализатор селективного каталитического восстановления (SCR) в верхнем течении, который типично имеет рабочую температуру с активностью 50% («light-off») по меньшей мере 250°C. В таких системах, катализатор на основе металла платиновой группы (МПГ) по данному изобретению служит в качестве катализатора селективного каталитического восстановления (SCR) во время сравнительно холодных условий, таких как пуск двигателя; и после того как выхлопная система нагревается, катализатор на основе металла платиновой группы (МПГ) изменяет свою функциональность и служит в качестве катализатора, предотвращающего проскакивание аммиака. Очень высокая степень конверсии  $\text{NO}_x$  и высокая селективность в отношении  $\text{N}_2$  при температурах ниже 200°C и очень высокая степень окисления  $\text{NH}_3$  при высоких температурах является редкой комбинацией свойств для одного катализатора и не присутствует в других известных катализаторах для обработки выхлопных газов.

Соответственно, предоставлен катализатор, содержащий (а) материал в виде алюмосиликатного молекулярного сита с узкими порами, содержащий множество кристаллов, имеющих поверхность и пористую матрицу; и (b) по меньшей мере один металл платиновой группы (МПГ), в котором основное количество указанного металла платиновой группы (МПГ) встроено в указанную пористую матрицу по сравнению с металлом платиновой группы (МПГ), размещенным на указанной поверхности. (На такой катализатор, с другими особенностями, описанными в данном документе, или без них, также делаются ссылки как на «катализатор на основе металла платиновой группы (МПГ)»).

В соответствии с другим аспектом данного изобретения, предоставлено каталитическое изделие, содержащее катализатор на основе металла платиновой группы

(МПП), размещенный на основе, такой как монолит с протеканием через стенки или проточный монолит с сотовой структурой, предпочтительно в виде покрытия из пористого оксида (washcoat).

В соответствии с другим аспектом данного изобретения, предоставлен способ обработки отработавших газов, включающий (а) приведение потока выхлопных газов от сгорания обедненной смеси, содержащих  $\text{NO}_x$  и аммиак, в контактирование с катализатором на основе металла платиновой группы (МПП) при температуре от примерно  $150^\circ\text{C}$  до примерно  $650^\circ\text{C}$ ; и (б) восстановление по меньшей мере части указанного  $\text{NO}_x$  до  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре от примерно  $150^\circ\text{C}$  до примерно  $300^\circ\text{C}$  и окисление по меньшей мере части указанного аммиака при температуре от примерно  $250^\circ\text{C}$  до примерно  $650^\circ\text{C}$ .

В соответствии с другим аспектом данного изобретения, предоставлен способ обработки отработавших газов, включающий (а) приведение потока выхлопных газов от сгорания обедненной смеси, содержащих  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$ , в контактирование с катализатором на основе металла платиновой группы (МПП); и (б) окисление по меньшей мере одного из указанных  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$ , чтобы образовать  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_2$ , соответственно, в котором указанное окисление  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$  приводит к образованию потока выхлопных газов, имеющих отношение  $\text{NO}:\text{NO}_2$  от примерно 4:1 до примерно 1:3 по объему.

В соответствии с еще одним аспектом данного изобретения, предоставлена система для обработки выхлопных газов, содержащая (а) источник восстановителя; (б) катализатор селективного каталитического восстановления (SCR) выше по течению потока; и (с) катализатор на основе металла платиновой группы (МПП) ниже по течению потока; в которой указанный источник восстановителя, катализатор селективного каталитического восстановления (SCR) выше по течению потока и катализатор ниже по течению потока соединены один с другим с возможностью протекания текучей среды и расположены таким образом, что поток выхлопных газов, протекающий через систему, контактирует с источником восстановителя перед контактированием с катализатором селективного каталитического восстановления (SCR) выше по течению потока и контактирует с данным катализатором селективного каталитического восстановления (SCR) перед контактированием с катализатором на основе металла платиновой группы (МПП) ниже по течению потока.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг.1 представляет собой схему каталитического изделия в соответствии с вариантом осуществления данного изобретения;

Фиг.2 представляет собой схему фильтра с протеканием через стенки в соответствии с вариантом осуществления данного изобретения, данный фильтр имеет входную сторону с зоной, покрытой обычным катализатором селективного каталитического восстановления (SCR) и выходную сторону с зоной, покрытой катализатором на основе металла платиновой группы (МПП); и

Фиг.3 представляет собой схему фильтра с протеканием через стенки в соответствии с вариантом осуществления данного изобретения, данный фильтр имеет входную сторону, покрытую катализатором окисления сажи, и выходную сторону, покрытую обычным катализатором селективного каталитического восстановления (SCR) и катализатором на основе металла платиновой группы (МПП) при слоистом расположении.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫХ ВАРИАНТОВ



## ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ДАННОГО ИЗОБРЕТЕНИЯ

В предпочтительном варианте осуществления данное изобретение направлено на катализатор для улучшения качества окружающего воздуха, особенно для улучшения выпускаемых выхлопных газов, образованных дизелем и другими двигателями, работающими на обедненных топливных смесях. Выпускаемые выхлопные газы улучшают, по меньшей мере частично, посредством уменьшения концентраций  $\text{NO}_x$  и/или проскакиваемого  $\text{NH}_3$  в выхлопных газах от сгорания обедненной смеси в пределах широкого интервала рабочих температур. Применимыми катализаторами являются те, что селективным образом восстанавливают  $\text{NO}_x$  и/или окисляют аммиак в окислительной среде (т.е. катализатор селективного каталитического восстановления (SCR) и/или катализатор окисления аммиака (AMOX)). Такой катализатор также применим для окисления других компонентов выхлопной системы, как CO и NO.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления, предоставлена композиция катализатора, содержащая материал в виде молекулярного сита с узкими порами со встроенным металлом платиновой группы (МПГ).

«Встроенный металл платиновой группы (МПГ)», как использовано в данном документе, означает металл платиновой группы (МПГ) внутри по меньшей мере части пористой матрицы молекулярного сита, включая металл платиновой группы (МПГ) на поверхности внутренних стенок пористой матрицы, в кристаллическом каркасе и/или внутри пустот пор (например, незаполненного пространства кристаллической структуры), например, когда молекулярное сито сформировано. Металл платиновой группы (МПГ), занимающий поровое пространство внутри структурного каркаса кристалла, может быть образован на месте во время синтеза молекулярного сита. Примеры включают непосредственное включение металла платиновой группы (МПГ) в поры молекулярных сит во время синтеза (Kecht, et al., Langmuir, 2008, pg.4310; Chen, et al., Applied Catalyst A: General 358, 2009, pp.103-09), описания каждого из которых включены посредством ссылки в данный документ. В частном примере, платина может быть включена в узкие поры молекулярного сита, такого как RHO, во время синтеза посредством добавления источника платины, такого как бис(этилендиамин)платина (II) хлорид, к золь-гелевому предшественнику алюмосиликатного молекулярного сита с узкими порами. В другом примере, источник металла платиновой группы (МПГ), такой как нитрат платины или нитрат палладия, может быть использован, чтобы образовать комплекс металл платиновой группы (МПГ)-тетраэтиленпентамин (TEPA), который, в свою очередь, может быть использован, чтобы синтезировать алюмосиликатное молекулярное сито с узкими порами, имеющее структуру СНА.

Металл платиновой группы (МПГ) внутри матрицы может быть также предоставлен посредством определенного ионного обмена вне раствора или изоморфного замещения. Одним из таких методов является ионный обмен в твердом состоянии металла платиновой группы (МПГ) в поры молекулярного сита (Quinones, et al., Materials Letters, 2009, pg.2684), данная статья включена посредством ссылки в данный документ. Металл платиновой группы (МПГ) находится на поверхности пористой матрицы обычно вследствие слабо ассоциированных связей между металлом платиновой группы (МПГ) и поверхностью внутри пор (например, на кислотных центрах).

Комбинация синтеза на месте и методов обмена/замещения может быть использована, чтобы увеличить количество металл платиновой группы (МПГ), встроенного в катализатор в виде молекулярного сита.

«Молекулярные сита», как использовано в данном документе, означают материал,

имеющий пористую матрицу с одним или несколькими одинаковыми размерами пор, которая является результатом кристаллической или квазикристаллической структуры материала, и включает алюмосиликаты, такие как цеолиты, силикоалюминофосфаты, алюминофосфаты и их комбинации в качестве материалов со смешанной фазой.

5 Структура молекулярного сита определяется, исходя из геометрического расположения ее первичных тетраэдрически координированных атомов («Т-атомов») (например, Al и Si). Каждый Т-атом в каркасной структуре соединен с соседними Т-атомами посредством кислородных мостиков, и эти или подобные соединения повторяются с образованием кристаллической структуры. Коды для конкретных типов структуры  
10 присвоены общепризнанным структурам, которые удовлетворяют правилам Комиссии по структурам Международной ассоциации по цеолитам (IZA Structure Commission). Взаимное соединение тетраэдрически координированных компонентов образует стенки внутренней ячейки, что, в свою очередь, определяет объемы поровых пустот. Молекулярно-пористые структуры имеют объемы порядка нескольких кубических  
15 нанометров, а отверстия ячеек (также называемые «порами» или «апертурами») порядка нескольких ангстрем в диаметре. Поры выровнены внутри каркасной структуры с образованием одного или нескольких каналов, которые протянуты через каркасную структуру (пористую матрицу), создавая тем самым механизм ограничения проникновения или прохождения различных молекулярных или ионных компонентов  
20 через молекулярное сито, в соответствии с относительными размерами каналов и молекулярных или ионных компонентов.

Размер и форма молекулярных сит влияют в некоторой степени на их каталитическую активность, поскольку они оказывают стерическое влияние на реагенты, регулируя прохождение реагентов и продуктов. Например, небольшие молекулы, такие как  $\text{NO}_x$ ,  
25 могут обычно проходить в ячейки и выходить из них и/или могут диффундировать через каналы молекулярного сита с узкими порами (а именно, те, что имеют структурный каркас с максимальным размером кольца восьми тетраэдрически координированных атомов), в то время как молекулы большей величины, такие как длинноцепочечные углеводороды, не могут. Кроме того, частичная или полная дегидратация молекулярного  
30 сита может приводить к кристаллической структуре, чередующейся с каналами молекулярных размеров.

Отверстия ячеек могут быть определены размером их кольца, где, например, термин «8-кольцевой» относится к замкнутому контуру, который образован из 8 тетраэдрически координированных атомов кремния (или алюминия) и 8 атомов кислорода. Было  
35 найдено, что молекулярные сита, имеющие структуру с узкими порами, т.е. имеющие максимальный размер кольца 8, являются особенно применимыми в видах применения с селективным каталитическим восстановлением (SCR). В одном из вариантов осуществления молекулярное сито с узкими порами выбирают из группы кодов типов каркасной структуры, состоящей из: ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD,  
40 ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG и ZON.

Иллюстративные примеры подходящих молекулярных сит с узкими порами представлены в Таблице 1.

Таблица 1

## Молекулярные сита с узкими порами, применяемые в данном изобретении

Тип структуры (код типа структуры)	Тип материала и иллюстративных изотипных каркасных структур	Тип структуры (код типа структуры)	Тип материала и иллюстративных изотипных каркасных структур
ACO	ACP-1		Ca-D
AEI	AIPO-18		Сянуалит
	[Co-Al-P-O]-AEI		Лейцит
	SAPO-18		Na-B
	SIZ-8		Поллуцит
	SSZ-39		Вайрацит
AEN	AIPO-EN3	APC	AIPO-C
	AIPO-53(A)		AIPO-H3
	AIPO-53(B)		CoAPO-H3
	[Ga-P-O]-AEN	APD	AIPO-D
	CFSAPO-1A		АРО-СJ3
	CoIST-2	ATT	AIPO-12-TAMU
	IST-2		AIPO-33
	JDF-2		RMA-3
	MCS-1	CDO	CDS-1
	MnAPO-14		MCM-65
	Mu-10		UZM-25
	UiO-12-500	CHA	Шабазит
	UiO-12-as		AIPO-34
AFN	AIPO-14		[Al-As-O]-CHA
	[(C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>12</sub> )-][Mn-Al-P-O]-AFN		[Al-Co-P-O]-CHA
	GaPO-14		[Co] [Be-P-O]-CHA
AFT	AIPO-52		[Co <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> N <sub>4</sub> H <sub>24</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> ] [Be <sub>18</sub> P <sub>18</sub> O <sub>72</sub> ]-CHA
AFX	SAPO-56		[Co-Al-P-O]-CHA
	MAPSO-56, M=Co, Mn, Zr		[Li-Na] [Al-Si-O]-CHA
	SSZ-16		[Mg-Al-P-O]-CHA
ANA	Анальцит		[Si-O]-CHA
	AIPO <sub>4</sub> -поллуцит		[Zn-Al-P-O]-CHA
	AIPO-24		[Zn-As-O]-CHA
	Аммонилейцит		CoAPO-44
	[Al-Co-P-O]-ANA		CoAPO-47
	[Al-Si-P-O]-ANA		DAF-5
	[Cs-][Al-Ge-O]-ANA		GaPO-34
	[Cs-][Be-Si-O]-ANA		К-Шабазит
	[Cs <sub>16</sub> ][Cu <sub>8</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> ]-ANA		Линде D
	[Cs-Fe][Si-O]-ANA		Линде R
	[Cs-Na-(H <sub>2</sub> O)][Ga-Si-O]-ANA		LZ-218
	[Ga-Ge-O]-ANA		MeAPO-47
	[K-][B-Si-O]-ANA		MeAPSO-47
	[K-][Be-B-P-O]-ANA		(Ni(deta) <sub>2</sub> )-UT-6
	[Li-][Li-Zn-Si-O]-ANA		Phi
	[Li-Na][Al-Si-O]-ANA		SAPO-34
	[Na-][Be-B-P-O]-ANA		SAPO-47
	[(NH <sub>4</sub> )-][Be-B-P-O]-ANA		SSZ-13
	[(NH <sub>4</sub> )-][Zn-Ga-P-O]-ANA		UiO-21
	[Zn-As-O]-ANA		Уиллхендерсонит

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Тип структуры (код типа структуры)	Тип материала и иллюстративных изотипных каркасных структур
	ZK-14
	ZYT-6
DDR	Дека-додекасил 3R
	[B-Si-O]-DDR
	Сигма-1
	ZSM-58
DFT	DAF-2
	ACP-3, [Co-Al-P-O]-DFT
	[Fe-Zn-P-O]-DFT
	[Zn-Co-P-O]-DFT
	UCSB-3GaGe
	UCSB-3ZnAs
	UiO-20, [Mg-P-O]-DFT
EAB	TMA-E
	Беллбергит
EDI	Эдингтонит
	[(C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2,5</sub> ] [Zn <sub>5</sub> P <sub>5</sub> O <sub>20</sub> ]- EDI
	[Co-Al-P-O]-EDI
	[Co-Ga-P-O]-EDI
	[Li-[Al-Si-O]-EDI
	[Rb <sub>7</sub> Na (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] [Ga <sub>8</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]-EDI
	[Zn-As-O]-EDI
	K-F
	Линде F
	Цеолит N
EPI	Еписилбит
ERI	Эрионит
	AIPO-17
	Линде T
	LZ-220
	SAPO-17
	ZSM-34
GIS	Жисмондин
	Амицит
	[Al-Co-P-O]-GIS
	[Al-Ge-O]-GIS
	[Al-P-O]-GIS
	[Be-P-O]-GIS
	[(C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] [Be <sub>8</sub> P <sub>8</sub> O <sub>32</sub> ]- GIS
	[(C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] [Zn <sub>8</sub> P <sub>8</sub> O <sub>32</sub> ]- GIS
	[Co-Al-P-O]-GIS
	[Co-Ga-P-O]-GIS
	[Co-P-O]-GIS
	[Cs <sub>4</sub> ][Zn <sub>4</sub> B <sub>4</sub> P <sub>8</sub> O <sub>32</sub> ]-GIS
	[Ga-Si-O]-GIS

Тип структуры (код типа структуры)	Тип материала и иллюстративных изотипных каркасных структур
	[Mg-Al-P-O]-GIS
	[(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ][Zn <sub>4</sub> B <sub>4</sub> P <sub>8</sub> O <sub>32</sub> ]-GIS
	[Rb <sub>4</sub> ][Zn <sub>4</sub> B <sub>4</sub> P <sub>8</sub> O <sub>32</sub> ]-GIS
	[Zn-Al-As-O]-GIS
	[Zn-Co-B-P-O]-GIS
	[Zn-Ga-As-O]-GIS
	[Zn-Ga-P-O]-GIS
	Гарронит
	Гоббинсит
	MAPO-43
	MAPSO-43
	Na-P1
	Na-P2
	SAPO-43
	TMA-жисмондин
GOO	Гусекрилит
IHW	ITQ-32
ITE	ITQ-3
	Mu-14
	SSZ-36
ITW	ITQ-12
LEV	Левин
	AIPO-35
	CoDAF-4
	LZ-132
	NU-3
	RUB-1 [B-Si-O]-LEV
	SAPO-35
	ZK-20
	ZnAPO-35
KFI	ZK-5
	[18-crown-6][Al-Si-O]-KFI
	[Zn-Ga-As-O]-KFI
	(Cs,K)-ZK-5
	P
	Q
MER	Мерлиноит
	[Al-Co-P-O]-MER
	[Ba-[Al-Si-O]-MER
	[Ba-Cl-[Al-Si-O]-MER
	[Ga-Al-Si-O]-MER
	[K-[Al-Si-O]-MER
	[NH <sub>4</sub> -][Be-P-O]-MER
	K-M
	Линде W
	Цеолит W
MON	Монтесоммаит

5

10

15

20

25

Тип структуры (код типа структуры)	Тип материала и иллюстративных изотипных каркасных структур
	[Al-Ge-O]-MON
NSI	Nu-6(2)
	EU-20
OWE	UiO-28
	ACP-2
PAU	Паулингит
	[Ga-Si-O]-PAU
	ECR-18
PHI	Филлипсит
	[Al-Co-P-O]-PHI
	DAF-8
	Гармотом
	Веллсит
	ZK-19
RHO	Rho
	[Be-As-O]-RHO
	[Be-P-O]-RHO
	[Co-Al-P-O]-RHO
	[H-][Al-Si-O]-RHO
	[Mg-Al-P-O]-RHO
	[Mn-Al-P-O]-RHO
	[Na <sub>16</sub> Cs <sub>8</sub> ] [Al <sub>24</sub> Ge <sub>24</sub> O <sub>96</sub> ]- RHO
	[NH <sub>4</sub> -][Al-Si-O]-RHO
	[Rb-][Be-As-O]-RHO
	Галлосиликат ECR-10
	LZ-214
	Пахасапаит

Тип структуры (код типа структуры)	Тип материала и иллюстративных изотипных каркасных структур
RTH	RUB-13
	SSZ-36
	SSZ-50
SAT	STA-2
SAV	Mg-STA-7
	Co-STA-7
	Zn-STA-7
SBN	UCSB-9
	SU-46
SIV	SIZ-7
THO	Томсонит
	[Al-Co-P-O]-THO
	[Ga-Co-P-O]-THO
	[Rb <sub>20</sub> ][Ga <sub>20</sub> Ge <sub>20</sub> O <sub>80</sub> ]-THO
	[Zn-Al-As-O]-THO
	[Zn-P-O]-THO
	[Ga-Si-O]-THO)
	[Zn-Co-P-O]-THO
TSC	Чертнерит
UEI	Mu-18
UFI	UZM-5
VNI	VPI-9
YUG	Югаваралит
	Sr-Q
ZON	ZAPO-M1
	GaPO-DAB-2
	UiO-7

Молекулярные сита с узкими порами с конкретным применением для обработки  
 30 NO<sub>x</sub> в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, работающих на обедненных  
 топливных смесях, например, в автомобильных выхлопных газах, представлены в  
 Таблице 2.

35

40

45

Таблица 2	
Предпочтительные молекулярные сита с узкими порами для применения при обработке выхлопных газов двигателей внутрен- него сгорания, работающих на обедненных топливных смесях	
Каркасная структура	Типичный материал
CHA	SAPO-34
	AIPO-34
	SSZ-13
LEV	Левинит
	Nu-3
	LZ-132
	SAPO-35
	ZK-20
ERI	Эрионит
	ZSM-34
	Линде тип Т
DDR	Дека-додекасил 3R
	Сигма-1
KFI	ZK-5

	18-crown-6
	[Zn-Ga-As-O]-KFI
EAB	TMA-E
	ECR-18
MER	Мерлиноит
AEI	SSZ-39
GOO	Гусекрилит
YUG	Югаваралит
GIS	P1
VNI	VPI-9
	Rho

Следует принимать во внимание, что такие молекулярные сита включают синтетические кристаллические или псевдокристаллические материалы, которые являются изотипами (изоморфами) по отношению друг к другу посредством их определенной каркасной структуры. Например, конкретные изотипы CHA, которые применимы в данном изобретении, включают, однако не ограничиваясь ими, DAF-5, LZ-218, Линде D, Линде R, Phi, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, SSZ-13, SSZ-62, UiO-21, и ZK-14, при том, что SAPO-34 и SSZ-13 являются наиболее предпочтительными.

Как использовано в данном документе, термин «SSZ-13» означает алюмосиликаты, описанные в US 4544538 (Zones), а также любые их аналоги. Как использовано в данном документе, термин «аналоги» по отношению к изотипу CHA означает молекулярные сита, имеющие такую же топологию и по существу такую же эмпирическую формулу, однако синтезированные другим способом и/или имеющие другие физические свойства, такие как отличные распределения атомов в внутри структуры CHA, различающиеся изоляции атомных элементов внутри молекулярного сита (например, градиент глинозема), отличные кристаллические свойства и т.п.

Применимые алюмосиликаты включают металлы каркасной структуры, иные, чем алюминий, предпочтительно переходный металл или металл платиновой группы (МППГ) (также известные как алюмосиликаты с замещающим металлом). Как использовано в данном документе, термин «с замещающим металлом» в отношении алюмосиликатной структуры означает каркасную структуру, имеющую один или несколько структурных атомов алюминия или кремния, замещенных замещающим металлом. В противоположность этому, термин «с обмененным металлом» означает молекулярное сито, имеющее внеструктурные ионы металла, и термин «встроенный металл» означает внеструктурные ионы металла во внутренней области молекулярного сита напротив внешней поверхности кристалла молекулярного сита. Силикоалюмофосфатные молекулярные сита с замещающим металлом (также называемые как MeAPSO) подобным образом имеют каркасную структуру, в которую был внедрен замещающий металл.

В предпочтительных вариантах осуществления материал молекулярного сита содержит множество кристаллов молекулярного сита, имеющих средний размер кристалла более чем примерно 0,01 мкм, предпочтительно между примерно 0,01 и примерно 10 мкм, такой как от примерно 0,1 до примерно 10 мкм, от примерно 0,5 до примерно 5 мкм, от примерно 0,1 до примерно 1 мкм, от примерно 1 до примерно 5 мкм и от примерно 2 до примерно 5 мкм. Кристаллы в композиции катализатора могут быть индивидуальными кристаллами, агломератом кристаллов или комбинацией обоих этих видов. Как использовано в данном документе, поверхность кристалла означает внешнюю поверхность кристалла или внешнюю поверхность агломерата кристаллов.

Размер кристалла (также называемый в данном документе как диаметр кристалла)

представляет собой длину одного ребра грани кристалла. Например, морфология кристаллов шабазита характеризуется ромбоэдрическими (однако почти кубическими) гранями, в которой каждое ребро грани имеет приблизительно одинаковую длину.

Непосредственное измерение размера кристаллов может быть выполнено при  
 5 применении методов микроскопии, таких как сканирующая электронная микроскопия (SEM) и просвечивающая электронная микроскопия (TEM). Например, измерение посредством сканирующей электронной микроскопией (SEM) включает исследование морфологии материалов при высоких величинах увеличения (типично от 1000х до 10000х). Метод сканирующей электронной микроскопии (SEM) может быть выполнен  
 10 посредством распределения репрезентативной части порошка молекулярного сита на подходящем предметном стекле таким образом, чтобы отдельные частицы были достаточно равномерно распределены по полю зрения при увеличении от 1000х до 10000х. Из этой совокупности исследуют статистически значимую выборку произвольных индивидуальных кристаллов (например, 50-200) и измеряют и  
 15 регистрируют наибольшие размеры индивидуальных кристаллов параллельно горизонтальной линии поверочной линейки. (Частицы, которые являются очевидным образом большими поликристаллическими агрегатами, не должны включаться в измерения). На основании этих измерений рассчитывают арифметическое среднее выборки размеров кристаллов. Другие методы определения среднего размера частиц  
 20 или размера кристаллов, такие как лазерная дифракция и рассеяние могут также быть использованы.

Относительные количества глинозема и кремнезема в алюмосиликатных молекулярных ситах могут быть охарактеризованы посредством мольного отношения кремнезема к глинозему (SAR). Предпочтительные алюмосиликатные молекулярные  
 25 сита имеют мольное отношение кремнезема к глинозему (SAR) от примерно 2 до примерно 300, такое как от примерно 4 до примерно 200 и от примерно 8 до примерно 150. В определенных вариантах осуществления алюмосиликатное молекулярное сито имеет мольное отношение кремнезема к глинозему (SAR) от примерно 10 до примерно 50, такое как от примерно 10 до примерно 40, от примерно 15 до примерно 30, от  
 30 примерно 20 до примерно 40, от примерно 10 до примерно 20 и от примерно 20 до примерно 25. В определенных других вариантах осуществления алюмосиликатное молекулярное сито имеет мольное отношение кремнезема к глинозему (SAR) от примерно 5 до примерно 10. Мольное отношение кремнезема к глинозему молекулярных сит может быть определено обычным анализом. Это отношение предполагает  
 35 представление, так близко, насколько это возможно, отношения в жесткой атомной структуре кристалла молекулярного сита и исключение кремния или алюминия в связующем или, в катионной или иной форме, внутри каналов. Следует принимать во внимание, что может быть чрезвычайно затруднено непосредственное измерение отношения кремнезема к глинозему молекулярного сита после того как оно было  
 40 объединено со связующим материалом. В соответствии с этим, отношение кремнезема к глинозему было выражено в данном документе выше как отношение кремнезема к глинозему исходного молекулярного сита, т.е. молекулярного сита, используемого для приготовления катализатора, которое измерено перед объединением этого молекулярного сита с другими компонентами катализатора.

Молекулярные сита по данному изобретению предпочтительно имеют содержание щелочи менее чем 5 масс.% в расчете на общую массу молекулярного сита. Как  
 45 использовано здесь, содержание щелочи включает общую массу щелочных металлов и щелочноземельных металлов, таких как натрий, калий, кальций и магний, которые

присутствуют в катионной форме в молекулярном сите. В определенных вариантах осуществления содержание щелочи составляет менее чем примерно 3 масс.%, например, менее чем 2 масс.%, менее чем 1 масс.%, менее чем 0,5 масс.% и менее чем 0,1 масс.%, в расчете на общую массу молекулярного сита.

5 Как использовано в данном документе, «металл платиновой группы (МПГ)» означает обычные металлы платиновой группы, т.е. Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, а также другие металлы, которые являются обычными в подобных видах применения для катализаторов, включая Mo, W и благородные металлы, такие как Au и Ag. Предпочтительные металлы платиновой группы (МПГ) включают Ru, Rh, Pd, OS, Ir, Pt, Pd и Au, при Pt, Rh и Pd, 10 являющихся более предпочтительными, и Pd и Pt являющихся особенно предпочтительными. В определенных вариантах осуществления металл платиновой группы (МПГ) содержит два металла или более, таких как Pt и Pd; Pt, Pd и Rh; Pd и Rh; Pd и Au; или единственный металл, такой как Pt, Pd или Rh. Для вариантов осуществления, которые используют комбинацию двух или более металлов, отношение 15 каждого металла к другому не ограничивается особым образом. В определенных вариантах осуществления катализатор содержит большую часть Pt по отношению к другим металлам платиновой группы (МПГ), присутствующим в катализаторе, в расчете на общую массу металлов платиновой группы (МПГ). В определенных вариантах осуществления катализатор содержит большую часть Pd по отношению к другим 20 металлам платиновой группы (МПГ), присутствующим в катализаторе, в расчете на общую массу металлов платиновой группы (МПГ). В определенных вариантах осуществления, которые содержат Pt и Pd, относительное массовое отношение Pt:Pd составляет от примерно 50:50 до примерно 90:10, например, от примерно 50:40 до примерно 80:20 или примерно 60:40 до примерно 70:30.

25 В определенных вариантах осуществления катализатор содержит от 0,01 до примерно 10 масс.% металла платиновой группы (МПГ) по отношению к массе молекулярного сита в качестве носителя. Например, катализатор может содержать от 0,05 до примерно 5 масс.% металла платиновой группы (МПГ), от примерно 0,1 до примерно 1 масс.% металла платиновой группы (МПГ), от примерно 0,2 до примерно 0,5 масс.% металла платиновой группы (МПГ), от примерно 0,5 до примерно 1 масс.% металла платиновой 30 группы (МПГ), или от примерно 1 до примерно 3 масс.% металла платиновой группы (МПГ).

Чтобы достигнуть высокой селективности для  $N_2$  по отношению к  $N_2O$ , большая часть металла платиновой группы (МПГ) в катализаторе предпочтительно встроена 35 в кристаллы молекулярного сита, вместо размещения на поверхности кристаллов. В определенных вариантах осуществления по меньшей мере примерно 75 масс.% металла платиновой группы (МПГ) встроено в указанную пористую матрицу, в расчете на общее количество металла платиновой группы (МПГ) в и на материале молекулярного сита. Например, в определенных вариантах осуществления по меньшей мере примерно 40 80 масс.%, по меньшей мере примерно 90 масс.%, по меньшей мере примерно 95 масс.% или по меньшей мере примерно 99 масс.% металла платиновой группы (МПГ) встроено в указанную пористую матрицу, в расчете на общее количество металла платиновой группы (МПГ) в и на материале молекулярного сита. В определенных вариантах осуществления по существу весь металл платиновой группы (МПГ) встроен в 45 молекулярное сито, и вследствие этого поверхность кристаллов по существу не содержит металл платиновой группы (МПГ). Выражение «по существу не содержит металл платиновой группы (МПГ)» означает, что количество металла платиновой группы (МПГ), если он имеется, является незначительным и поэтому не влияет на релевантные



каталитические свойства материала в той степени, которая может быть обнаружена стандартными промышленными методиками. В определенных вариантах осуществления кристаллы катализатора не содержат внешнего металла платиновой группы (МПГ), при измерении посредством обработки изображения, полученного сканирующей

5 электронной микроскопией (SEM) (т.е. спектрального картирования).

Хотя может быть затруднено количественное определение природы и количества металлов платиновой группы (МПГ), встроенных в узкие поры по данному изобретению, об относительном количестве встроенного металла платиновой группы (МПГ) может быть сделан вывод посредством эксплуатационных качеств (например, селективности

10 в отношении  $N_2$ ). Обычно, селективность для  $N_2$  в стандартных молекулярных ситах с узкими порами с поверхностными металлами платиновой группы (МПГ) при температурах от 150 до 250°C гораздо ниже 50%. В данном изобретении, селективность или эксплуатационные качества катализатора со встроенным металлом платиновой группы (МПГ) составляет более чем 50%, предпочтительно более чем примерно 60%,

15 более чем примерно 70%, более чем примерно 80%, более чем примерно 90%, более чем примерно 95% или более чем примерно 98% вследствие встраивания металлов платиновой группы (МПГ) внутрь пор, как описано в данном документе.

В определенных вариантах осуществления отношение металла платиновой группы (МПГ), встроенного в пористую матрицу молекулярного сита, по отношению к металлу платиновой группы (МПГ) на поверхности кристалла составляет от примерно 4:1 до

20 примерно 99:1, например, от примерно 10:1 до примерно 99:1, от примерно 20:1 до примерно 99:1 или от примерно 50:1 до примерно 99:1.

В определенных вариантах осуществления металл платиновой группы (МПГ), встроенный в пористую структуру является обмененным металлом платиновой группы (МПГ) и/или свободными ионами металла платиновой группы (МПГ). В определенных

25 вариантах осуществления большая часть или по существу весь металл платиновой группы (МПГ), встроенный в пористую структуру, является обмененным металлом платиновой группы (МПГ) на внутренней поверхности стенок. В определенных вариантах осуществления большая часть или по существу весь металл платиновой

30 группы (МПГ), встроенный в пористую структуру, является свободными ионами металла платиновой группы (МПГ) в указанных объемах поровых пустот.

В дополнение к металлу платиновой группы (МПГ), материал молекулярного сита может также содержать один или несколько переходных металлов, таких как медь, никель, цинк, железо, вольфрам, молибден, кобальт, титан, цирконий, марганец, хром,

35 ванадий, ниобий, а также олово, висмут и сурьма. Эти дополнительные металлы предпочтительно присутствуют в качестве внеструктурных металлов. Предпочтительные переходные металлы являются неблагородными металлами, а предпочтительные неблагородные металлы включают те, что выбраны из группы, состоящей из хрома, марганца, железа, кобальта, никеля и меди, и их комбинации. В предпочтительном

40 варианте осуществления по меньшей мере одним из внеструктурных металлов является медь. Другие предпочтительные внеструктурные металлам включают железо, особенно в комбинации с медью.

Переходные металлы могут быть добавлены к молекулярным ситам по данному изобретению любым обычным методом, включая ионный обмен, сушку распылением,

45 пропитку по влагоемкости и т.п. Предпочтительно, переходный металл присутствует в количестве и добавляется методом, который не влияет на концентрацию металла платиновой группы (МПГ) в молекулярном сите. В определенных вариантах осуществления переходный металл присутствует в концентрации от примерно 0,1 до

примерно 10 процентов по массе, более предпочтительно от примерно 0,5 до примерно 10 процентов по массе, например, от примерно 1 до примерно 5 процентов по массе или от примерно 2 до примерно 3 процентов по массе, в расчете на массу молекулярного сита.

5 Катализатор для применения в данном изобретении может быть в форме покрытия из пористого оксида (washcoat), предпочтительно покрытия из пористого оксида (washcoat), которое применимо для покрывания основы, такой как металлическая или керамическая проточная монолитная основа или фильтрующая основа, включая, например, фильтр с протеканием через стенки или фильтр из спеченного металла или  
10 неполнопоточный фильтр. Соответственно, другим аспектом данного изобретения является покрытие из пористого оксида (washcoat), содержащее компонент катализатора, как описано в данном документе. В дополнение к компоненту катализатора, композиции покрытия из пористого оксида (washcoat) могут дополнительно содержать связующее, выбранное из группы, состоящей из глинозема, кремнезема, кремнезема-глинозема (не цеолита), природных глин,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ . Другие добавки к покрытию из пористого оксида (washcoat) включают стабилизаторы и промоторы. Эти дополнительные компоненты не обязательно катализируют желательную реакцию, а вместо этого, однако, улучшают эффективность каталитического материала, например, посредством  
20 увеличения интервала его рабочих температур, увеличения площадь контактной поверхности катализатора, увеличения прочности сцепления катализатора с основой и т.д. Типичные загрузки металла платиновой группы (МПП) при нанесении покрытия из пористого оксида (washcoat) для селективного каталитического восстановления (SCR) находятся в интервале от примерно 20 г/фут<sup>3</sup> (706 г/м<sup>3</sup>) до примерно 300 г/фут<sup>3</sup> (10594  
25 г/м<sup>3</sup>), более предпочтительно от примерно 50 г/фут<sup>3</sup> (1766 г/м<sup>3</sup>) до примерно 200 г/фут<sup>3</sup> (7063 г/м<sup>3</sup>), например, от примерно 50 г/фут<sup>3</sup> (1766 г/м<sup>3</sup>) до примерно 100 г/фут<sup>3</sup> (3531 г/м<sup>3</sup>) или от примерно 100 г/фут<sup>3</sup> (3531 г/м<sup>3</sup>) до примерно 150 г/фут<sup>3</sup> (5297 г/м<sup>3</sup>). Общее количество компонента катализатора селективного каталитического восстановления (SCR), загруженного при нанесении покрытия из пористого оксида (washcoat), будет  
30 зависеть от конкретного применения, однако может составлять от примерно 0,1 до примерно 15 г/дюйм<sup>3</sup> (6,1-915 кг/м<sup>3</sup>), от примерно 1 до примерно 7 г/дюйм<sup>3</sup> (61-427 кг/м<sup>3</sup>), от примерно 1 до примерно 5 г/дюйм<sup>3</sup> (61-305 кг/м<sup>3</sup>), от примерно 2 до примерно 4 г/дюйм<sup>3</sup> (122-244 кг/м<sup>3</sup>), или примерно 3 до примерно 5 г/дюйм<sup>3</sup> (183-305 кг/м<sup>3</sup>) катализатора селективного каталитического восстановления (SCR). Предпочтительная загрузка при нанесении покрытия из пористого оксида (washcoat) для катализатора селективного каталитического восстановления (SCR) составляет от примерно 0,1 до  
35 примерно 0,5 г/дюйм<sup>3</sup> (6,1-30,5 кг/м<sup>3</sup>) или от примерно 0,3 до примерно 3,5 г/дюйм<sup>3</sup> (18,3-213 кг/м<sup>3</sup>).

В одном из вариантов осуществления предоставлено изделие, содержащее основу, на которой осажден катализатор. Процесс нанесения покрытия может быть выполнен способами, которые известны сами по себе, включая те, что описаны в EP 1064094, который включен в данный документ посредством ссылки. Предпочтительные основы,  
45 особенно для подвижных видов применения, включают фильтры с протеканием через стенки, такие как керамические монолиты с протеканием через стенки, и проточные основы, такие как фильтры из пены или волокон металла или керамики. В дополнение к кордиериту, карбиду кремния, нитриду кремния, керамике и металлу, другие

материалы, которые могут быть использованы для основы, включают нитрид алюминия, нитрид кремния, титанат алюминия,  $\alpha$ -глинозем, муллит, например, игольчатый муллит, поллуцит, кермет, такой как  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZrFe}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  или  $\text{B}_4\text{CZrFe}$ , или композиты, содержащие сегменты любых двух или более этих видов. Предпочтительные материалы включают кордиерит, карбид кремния и титанат алюминия.

Предпочтительные основы для подвижных видов применения являются монолитами, имеющими так называемую сотовую геометрию, которая содержит множество смежных параллельных каналов, где каждый канал обычно имеет квадратное поперечное сечение. Сотовые формы предоставляют большую каталитическую поверхность при минимальном общем размере и перепаде давления. Фактическая форма и размеры фильтрующей основы, а также свойства, такие как толщина стенок канала, пористость и т.д., зависят от конкретного вида применения, представляющего интерес. В определенных вариантах осуществления основа имеет вплоть до примерно 700 каналов (ячеек) на квадратный дюйм поперечного сечения («cpsi»), например, от примерно 100 до примерно 400 каналов на квадратный дюйм или от примерно 25 до примерно 300 каналов на квадратный дюйм.

Конкретные комбинации среднего размера пор фильтра, его пористость, взаимосвязанность пор и загрузка при нанесении покрытия из пористого оксида (washcoat) могут быть объединены, чтобы достигнуть желательного уровня фильтрации частиц и каталитической активности при приемлемом противодавлении. Пористость является мерой процентной доли порового пространства в пористой основе и имеет отношение к противодавлению в выхлопной системе: обычно, чем ниже пористость, тем выше противодавление. Предпочтительно пористая основа имеет пористость от примерно 30 до примерно 80%, например, от примерно 40 до примерно 75%, от примерно 40 до примерно 65% или от примерно 50 до примерно 60%.

Взаимосвязанность пор, измеряемая как процентная доля общего объема пустот основы, представляет собой степень, до которой поры, пустоты и/или каналы связаны с образованием непрерывных путей протекания через пористую основу, т.е. от входной стороны до выходной стороны. Противоположностью взаимосвязанности пор является сумма объема закрытых пор и объема пор, которые имеют канал только лишь к одной из поверхностей основы. Предпочтительно пористая основа имеет объем взаимосвязанных пор по меньшей мере примерно 30%, более предпочтительно по меньшей мере примерно 40%.

Средний размер пор пористой основы также важен для фильтрации. Средний размер пор может быть определен любыми подходящими средствами, включая ртутную порометрию. Средний размер пор пористой основы должен быть достаточно большим, чтобы способствовать низкому противодавлению, наряду с предоставлением достаточной эффективности посредством основы самой по себе, посредством промотирования слоя сажи на поверхности основы или их комбинацией.

Предпочтительные пористые основы имеют средний размер пор от примерно 5 до 50 мкм, например, от примерно 10 до примерно 40 мкм, от примерно 20 до примерно 30 мкм, от примерно 10 до примерно 25 мкм, от примерно 10 до примерно 20 мкм, от примерно 20 до примерно 25 мкм, от примерно 10 до примерно 15 мкм и от примерно 15 до примерно 20 мкм. В других вариантах осуществления средний размер пор фильтра составляет от примерно 10 до примерно 200 нм.

Фильтры с протеканием через стенки для применения с данным изобретением предпочтительно имеют эффективность по меньшей мере 70%, по меньшей мере примерно 75%, по меньшей мере примерно 80% или по меньшей мере примерно 90%.

В определенных вариантах осуществления эффективность будет составлять от примерно 75 до примерно 99%, от примерно 75 до примерно 90%, от примерно 80 до примерно 90% или от примерно 85 до примерно 95%. При этом эффективность относится к саже и другим частицам подобного размера и к концентрациям частиц, типично находящихся в обычных дизельных выхлопных газах. Например, твердые частицы в дизельных выхлопных газах могут иметь размер в интервале от 0,05 микрон до 2,5 микрон. Соответственно, эффективность может быть основана на этом интервале или субинтервале, таком как 0,1-0,25 микрон, 0,25-1,25 микрон или 1,25-2,5 микрон. Предпочтительная пористость для кордиеритных фильтров составляет от примерно 60 до примерно 75%.

В определенном варианте осуществления катализатор сформирован в виде экструдированного катализатора.

В определенных вариантах осуществления катализатор нанесен в виде покрытия на основу в количестве, достаточном, чтобы восстанавливать  $\text{NO}_x$  и/или окислять аммиак, содержащиеся в потоке выхлопных газов, протекающем через основу, или выполнять другие функции, такие как конверсия  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ .

Катализатор, описанный в данном документе, может промотировать низкотемпературную реакцию восстановителя, предпочтительно аммиака, с оксидами азота, чтобы селективным образом образовывать элементарный азот ( $\text{N}_2$ ) и воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ), наряду с параллельной реакцией кислорода и аммиака, и также окислять аммиак с помощью кислорода или восстанавливать аммиак до  $\text{N}_2$ .

В определенных вариантах осуществления обычный катализатор селективного каталитического восстановления (SCR) и катализатор на основе металла платиновой группы (МППГ) используют последовательно, например, на двух отдельных основах или на единственной основе в виде зон или слоев. Предпочтительно, обычный катализатор селективного каталитического восстановления (SCR) располагают в верхнем течении катализатора на основе металла платиновой группы (МППГ) по отношению к типичному направлению протекания выхлопных газов после катализаторов. Обычный катализатор селективного каталитического восстановления (SCR) предпочтительно является катализатором, не содержащим металл платиновой группы (МППГ). Примеры применимого обычного катализатора селективного каталитического восстановления (SCR) включают те, что содержатся в молекулярном сите, такие как BEA, CHA, ZSM-5 и т.п., активированные переходным металлом, таким как медь или железо, или содержащие ванадий или ванадий/вольфрам на основе с большой площадью поверхности, такой как глинозем.

Возвращаясь к фиг.1, показан вариант осуществления данного изобретения, содержащий основу 10, такую как проточный монолит, имеющую входную сторону 14 и выходную сторону 15 по отношению к направлению протекания потока выхлопных газов 13 через основу. Входная сторона содержит зону 14 обычного катализатора селективного каталитического восстановления (SCR), наряду с тем, что выходная сторона основы содержит зону 15 катализатора на основе металла платиновой группы (МППГ). Как использовано в данном документе, термин «зона» означает отдельную каталитическую область внутри основы и/или на ней. Например, зона может быть областью основы, в которую проник катализатор, или в которой слой катализатора находится поверх и/или внутри основы. Зона может быть дискретной областью, полностью отделенной от других зон, может прилегать к другим зонам или накладываться на них или же может быть частично введена в другие зоны. Термин

«входная сторона» означает сторону, плоскость, поверхность, канал и/или часть основы, в которую выхлопные газы обычно втекают из внешнего источника. Термин «выходная сторона» означает сторону, плоскость, поверхность, канал и/или часть основы, из которой выхлопные газы обычно вытекают из фильтра. Фраза «на впускной стороне» и «на выпускной стороне», по отношению к ориентации каталитической зоны и основы, означает включение катализатора при его нахождении в виде зоны или слой поверх поверхности основы и/или внутри стенок основы (т.е. внутри пор стенок основы).

Фиг.2 показывает фильтр 20 с протеканием через стенки, имеющий впускные каналы 23 и выпускные каналы 24, которые определены газопроницаемыми стенками 27 и газонепроницаемыми заглушками 25 с впускной стороны и заглушками 26 с выпускной стороны. Выхлопные газы, имеющие направление потока 29 вводятся в фильтр 20 через один или несколько впускных каналов 23, проходят через газопроницаемые стенки 27, которые разделяют впускные и выпускные каналы, и затем выводятся из фильтра через выпускные каналы 24. Выхлопные газы, поступающие во впускные каналы, обычно содержат сажу,  $\text{NO}_x$  и предпочтительно также содержат азотсодержащий восстановитель, такой как  $\text{NH}_3$ , который используют, чтобы конвертировать  $\text{NO}_x$  в другие газы посредством реакции селективного каталитического восстановления (SCR). Перед прохождением через газопроницаемую стенку, по меньшей мере часть твердых частиц в выхлопных газах захватывается на впускной стороне, где они контактируют с зоной 21 обычного селективного каталитического восстановления (SCR). Зона обычного селективного каталитического восстановления (SCR) способствует высокотемпературной реакции селективного каталитического восстановления (SCR), например, от примерно  $250^\circ\text{C}$  до примерно  $650^\circ\text{C}$  или от примерно  $300^\circ\text{C}$  до примерно  $650^\circ\text{C}$ . Когда выхлопные газы проходят через зону обычного селективного каталитического восстановления (SCR), по меньшей мере часть  $\text{NO}_x$  реагирует с  $\text{NH}_3$  в присутствии катализатора селективного каталитического восстановления (SCR), при этом  $\text{NO}_x$  восстанавливается до  $\text{N}_2$  и других газов. Когда газы проходят через стенку фильтра, они контактируют с катализатором на основе металла платиновой группы (МППГ) 22, который способствует низкотемпературной реакции селективного каталитического восстановления (SCR), например, при температуре от примерно  $150^\circ\text{C}$  до примерно  $300^\circ\text{C}$  или от примерно  $150^\circ\text{C}$  до примерно  $250^\circ\text{C}$ , и высокотемпературной реакции окисления аммиака (АМОХ), например, при температуре от  $250^\circ\text{C}$  до примерно  $650^\circ\text{C}$ , от примерно  $300^\circ\text{C}$  до примерно  $650^\circ\text{C}$  или от примерно  $350^\circ\text{C}$  до примерно  $650^\circ\text{C}$ .

В определенных вариантах осуществления две зоны сходятся между впускной стороной и выпускной стороной, в то время как в других вариантах осуществления они пространственно разделены. Зоны на впускной стороне и выпускной стороне могут находиться в качестве покрытия на поверхности фильтрующей основы или могут диффундировать или проникать во всю фильтрующую основу или ее часть. В особенно предпочтительном варианте осуществления зона обычного селективного каталитического восстановления (SCR) и зона катализатора на основе металла платиновой группы (МППГ) проникают в противоположные стороны стенки фильтра с протеканием через стенки. А именно, зону обычного селективного каталитического восстановления (SCR) создают посредством обычного катализатора селективного каталитического восстановления (SCR), проникающего в стенку со стороны стенки, открытой во впускной канал, а зону катализатора на основе металла платиновой группы (МППГ) создают посредством катализатора на основе металла платиновой группы (МППГ), проникающего в стенку со стороны стенки, открытой в выпускной

канал.

Возвращаясь к фиг.3, показан фильтр 30 с протеканием через стенки 30, имеющий впускные каналы 33 и выпускные каналы 34, которые определены газопроницаемыми стенками 37 и газонепроницаемыми заглушками 35 с впускной стороны и заглушками 36 с выпускной стороны. Выхлопные газы, имеющие направление потока 39 вводятся в фильтр 30 через один или несколько впускных каналов 33, проходят через газопроницаемые стенки 37, которые разделяют впускные и выпускные каналы, и затем выводятся из фильтра через выпускные каналы 34. Выхлопные газы, поступающие во впускные каналы, обычно содержат сажу,  $\text{NO}_x$  и предпочтительно также содержат азотсодержащий восстановитель, такой как  $\text{NH}_3$ , который используют, чтобы конвертировать  $\text{NO}_x$  в другие газы посредством реакции селективного каталитического восстановления (SCR). Когда выхлопные газы проходят через газопроницаемую стенку, по меньшей мере часть твердых частиц в выхлопных газах захватывается на впускной стороне, где они контактируют с зоной 31 окисления сажи. Зона окисления сажи способствует реакции окисления, в которой твердые, углеродистые частицы сажи преобразуются в газы, такие как  $\text{CO}_2$  и водяной пар, которые затем проходят через газопроницаемую стенку фильтра.

На выпускной стороне стенки фильтра расположен слоистый катализатор, содержащий обычный катализатор селективного каталитического восстановления (SCR) и катализатор на основе металла платиновой группы (МППГ) в соответствии с данным изобретением, где обычный катализатор селективного каталитического восстановления (SCR) размещен в качестве слоя между стенкой фильтра и катализатором на основе металла платиновой группы (МППГ), и катализатор на основе металла платиновой группы (МППГ) размещен в качестве слоя поверх слоя катализатора селективного каталитического восстановления (SCR), так что выхлопные газы, протекающие через фильтр, контактируют со слоем обычного катализатора селективного каталитического восстановления (SCR) перед контактированием со слоем катализатора на основе металла платиновой группы (МППГ). Когда выхлопные газы проходят через слоистый катализатор 32, по меньшей мере часть  $\text{NO}_x$  восстанавливается до  $\text{N}_2$  и других газов на протяжении широкого температурного интервала (например, 150-650°C) и проскакивающий аммиак, прошедший слой обычного катализатора селективного каталитического восстановления (SCR), окисляется катализатором на основе металла платиновой группы (МППГ) при температурах более чем примерно 250°C.

В соответствии с другим аспектом данного изобретения, предоставлен способ восстановления соединений  $\text{NO}_x$  и/или окисления  $\text{NH}_3$  в выхлопных газах, который включает контактирование газа с композицией катализатора, описанной в данном документе, в течение времени, достаточного, чтобы уменьшить уровень содержания  $\text{NH}_3$  и/или соединений  $\text{NO}_x$  в газе. В одном из вариантов осуществления оксиды азота восстанавливают с помощью восстановителя при температуре по меньшей мере примерно 150°C. В другом варианте осуществления оксиды азота восстанавливают с помощью восстановителя при температуре от примерно 150°C до примерно 650°C. В определенном варианте осуществления температурный интервал для реакции селективного каталитического восстановления (SCR) составляет от примерно 150 до примерно 300°C. В температурном интервале от примерно 150 до примерно 300°C и особенно между примерно 150°C и примерно 250°C селективность для  $\text{N}_2$  в реакции

селективного каталитического восстановления (SCR) составляет по меньшей мере примерно 50%, например, по меньшей мере примерно 75%, по меньшей мере примерно 90%, по меньшей мере примерно 95% или примерно 100%. В тех же самых температурных интервалах, степень конверсии  $\text{NO}_x$  в  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  с применением катализатора в виде

молекулярного сита с узкими порами со встроенным металлом платиновой группы (МППГ), как описано в данном документе, составляет по меньшей мере примерно 50%, по меньшей мере примерно 75%, по меньшей мере примерно 85%, по меньшей мере примерно 90% или по меньшей мере примерно 95%, особенно при обычных условиях испытаний для промышленного производства катализатора для дизельного двигателя, включая например, часовую объемную скорость газа от примерно  $5000 \text{ ч}^{-1}$  до примерно  $500000 \text{ ч}^{-1}$ , необязательно от примерно  $10000 \text{ ч}^{-1}$  до примерно  $200000 \text{ ч}^{-1}$ . В определенных вариантах осуществления катализатор в виде молекулярного сита с узкими порами со встроенным металлом платиновой группы (МППГ), как описано в данном документе, имеет более высокую или по существу подобную (т.е. в пределах 10%) степень конверсии  $\text{NO}_x$  по сравнению с алюмосиликатным шабазитным катализатором, имеющим мольное отношение кремнезема к глинозему (SAR) 30 и содержащим 2,4 масс.% обмененной меди при сходных условиях испытаний.

Способы по данному изобретению могут включать одну или несколько из следующих стадий: (а) накапливание и/или сжигание сажи, которая находится в контакте с впускной стороной каталитического фильтра; (b) введение азотсодержащего восстановителя в поток выхлопных газов перед контактированием с фильтром с протеканием через стенки, содержащим катализатор с узкими порами со встроенным металлом платиновой группы (МППГ), описанный в данном документе; (с) образование  $\text{NH}_3$  на катализаторе адсорбции  $\text{NO}_x$  и предпочтительно применение такого  $\text{NH}_3$  в качестве восстановителя в реакции селективного каталитического восстановления (SCR) ниже по течению потока; (d) контактирование потока выхлопных газов с катализатором окисления дизельного топлива (DOC), чтобы окислить углеводородную растворимую органическую фракцию (SOF) и/или монооксид углерода до  $\text{CO}_2$  и/или окислить  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ , что, в свою очередь, может быть использовано, чтобы окислить твердые частицы в фильтре очистки от микрочастиц; и/или уменьшить содержание твердых частиц (PM) в выхлопных газах; (е) контактирование выхлопных газов с одним или несколькими проточными узлами с катализатором селективного каталитического восстановления (SCR) в присутствии восстановителя, чтобы уменьшить концентрацию  $\text{NO}_x$  в выхлопных газах; и (f) контактирование выхлопных газов с катализатором ASC, предпочтительно с выходной стороны обычного катализатора селективного каталитического восстановления (SCR), чтобы окислить большую часть, если не весь, аммиака перед выпуском выхлопных газов в атмосферу или пропуская выхлопных газов через рециркуляционный контур перед введением/повторным введением выхлопных газов в двигатель.

Восстановитель (также известный как восстановительный агент) для процессов селективного каталитического восстановления (SCR) в широком смысле означает любое соединение, которое промотирует восстановление  $\text{NO}_x$  в выхлопных газах. Примеры восстановителей, применимых в данном изобретении, включают аммиак, гидразин или любой подходящий предшественник аммиака, такой как мочевины  $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ , карбонат аммония, карбамат аммония, гидрокарбонат аммония или формиат аммония, и углеводороды, такие как дизельное топливо, и т.п. Особенно предпочтительными восстановителями, являются восстановители на базе азота, при аммиаке, являющемся

особенно предпочтительным.

В другом варианте осуществления весь или по меньшей мере часть восстановителя на базе азота, особенно  $\text{NH}_3$ , может быть подана посредством катализатора адсорбции  $\text{NO}_x$  (NAC), ловушки для  $\text{NO}_x$  при их низком содержании (LNT) или катализатором сохранения/восстановления  $\text{NO}_x$  (NSRC), расположенными в верхнем течении потока по отношению к катализатору селективного каталитического восстановления (SCR). Компоненты катализатора адсорбции  $\text{NO}_x$  (NAC), применимые в данном изобретении, включают каталитическую комбинацию основного материала (такого как щелочной металл, щелочноземельный металл или редкоземельный металл, включая оксиды щелочных металлов, оксиды щелочноземельных металлов и их комбинации) и благородного металла (такого как платина) и необязательно компонента катализатора восстановления, такого как родий. Конкретные виды основного материала, примененного в катализаторе адсорбции  $\text{NO}_x$  (NAC), включают оксид цезия, оксид калия, оксид магния, оксид натрия, оксид кальция, оксид стронция, оксид бария и их комбинации. Благородный металл предпочтительно присутствует при содержании от примерно 10 до примерно 200 г/фут<sup>3</sup> (353-7063 г/м<sup>3</sup>), например, от 20 до 60 г/фут<sup>3</sup> (706-2119 г/м<sup>3</sup>). В качестве варианта, благородный металл катализатора характеризуется средней концентрацией, которая может составлять от примерно 40 до примерно 100 г/фут<sup>3</sup> (1413-3531 г/м<sup>3</sup>). В определенных вариантах осуществления катализатор адсорбции  $\text{NO}_x$  (NAC) содержит катализатор на основе металла платиновой группы (МПГ), как описано в данном документе.

При определенных условиях, во время периодической регенерации при обогащении,  $\text{NH}_3$  может быть образован на катализаторе адсорбции  $\text{NO}_x$ . Катализатор селективного каталитического восстановления (SCR) с выходной стороны катализатора адсорбции  $\text{NO}_x$  может улучшать эффективность системы восстановления  $\text{NO}_x$  в целом. В комбинированной системе катализатор селективного каталитического восстановления (SCR) способен сохранять высвобожденный  $\text{NH}_3$  от катализатора адсорбции  $\text{NO}_x$  (NAC) во время регенерации при обогащении и использовать сохраненный  $\text{NH}_3$  для селективного восстановления некоторой части или всех  $\text{NO}_x$ , которые проскакивают через катализатор адсорбции  $\text{NO}_x$  (NAC) во время обычного функционирования при обедненных условиях.

Способ может быть выполнен на газе, производном от процесса сгорания, такого как от двигателя внутреннего сгорания (подвижного, либо стационарного), газовой турбины и силовых установок со сжиганием угля или нефти. Способ может также быть использован, чтобы обрабатывать газ от промышленных процессов, таких как рафинирование, от нагревателей и бойлеров при переработке нефти, печей, химической обрабатывающей промышленности, коксовых печей, городских заводов для переработки отходов и мусоросжигательных печей и т.д. В определенном варианте осуществления способ используют для обработки выхлопных газов от автомобильного двигателя внутреннего сгорания, работающего на обедненных топливных смесях, такого как дизельный двигатель, бензиновый двигатель, работающий на обедненных топливных смесях, или двигатель, приводимый в действие жидким нефтяным газом или природным газом.

В соответствии с другим аспектом, данное изобретение предоставляет выхлопную систему для автомобильного двигателя внутреннего сгорания, работающего на



обедненных топливных смесях, данная система содержит трубопровод для перемещения выхлопных газов, источник азотсодержащего восстановителя, катализатор на основе металла платиновой группы (МПГ), описанный в данном документе. Система может включать контроллер для дозированной подачи азотсодержащего восстановителя в протекающие выхлопные газы лишь, когда определено, что катализатор на основе металла платиновой группы (МПГ) способен катализировать восстановление  $\text{NO}_x$  при желательной эффективности или выше, например при  $150^\circ\text{C}$ . Определение посредством блока управления может быть выполнено с помощью входных сигналов одного или нескольких подходящих сенсоров, указывающих на состояние работы двигателя, выбранное из группы, состоящей из: температуры выхлопных газов, температуры слоя катализатора, положения акселератора, массового расхода выхлопных газов в системе, вентиляции коллектора, опережения зажигания, скорости двигателя, величины лямбда выхлопных газов, количества топлива, инжектированного в двигатель, положения клапана рециркуляции выхлопных газов (EGR) и, соответственно, количества рециркулируемых выхлопных газов (EGR) и давления наддува.

В определенном варианте осуществления дозированную подачу регулируют в соответствии с количеством оксидов азота в выхлопных газах, определенным либо непосредственным образом (при применении подходящего сенсора  $\text{NO}_x$ ), либо косвенным образом, например, при применении предварительно коррелированных справочных таблиц или карт, сохраненных в блоке управления, сопоставляющих любой один или несколько вышеуказанных входных сигналов, указывающих на состояние работы двигателя, с предвычисленным содержанием  $\text{NO}_x$  в выхлопных газах.

Дозированная подача азотсодержащего восстановителя может быть организована таким образом, что от 60% до 200% от теоретического количества аммиака присутствует в выхлопных газах, поступающих в катализатор селективного каталитического восстановления (SCR), рассчитанного при 1:1  $\text{NH}_3/\text{NO}$  и 4:3  $\text{NH}_3/\text{NO}_2$ . Блок управления может содержать предварительно запрограммированный процессор, такой как электронный блок управления (ECU).

В другом варианте осуществления металл платиновой группы (МПГ), встроенный в молекулярное сито с узкими пораами, предоставляемый в качестве катализатора окисления для окисления монооксида азота в выхлопных газах до диоксида азота, может быть расположен в верхнем течении от места дозированной подачи азотсодержащего восстановителя в выхлопные газы. В одном из вариантов осуществления катализатор окисления приспособлен к производству газового потока, поступающего в катализатор селективного каталитического восстановления (SCR), имеющего отношение  $\text{NO}$  к  $\text{NO}_2$  от примерно 4:1 до примерно 1:3 по объему, например, при температуре выхлопных газов на впускной стороне катализатора окисления от  $250^\circ\text{C}$  до  $450^\circ\text{C}$ . Катализатор окисления предпочтительно сформирован в виде покрытия на проточной монолитной основе. В одном из вариантов осуществления по меньшей мере одним металлом платиновой группы является платина, палладий или комбинация платины и палладия. Катализатор на основе металла платиновой группы (МПГ) может дополнительно быть использован для окисления других компонентов выхлопных газов, включая конверсию монооксида углерода в диоксид углерода.

В другом варианте осуществления катализатор на основе металла платиновой группы (МПГ) по данному изобретению может быть использован в трехкомпонентном катализаторе (TWC) в двигателях, работающих на бензине или других обогащенных топливных смесях.

В еще одном аспекте, предоставлен автомобильный двигатель, работающий на обедненных топливных смесях, содержащий выхлопную систему в соответствии с данным изобретением. Автомобильный двигатель внутреннего сгорания, работающий на обедненных топливных смесях, может быть дизельным двигателем, бензиновым двигателем, работающим на обедненных топливных смесях, или двигателем, приводимым в действие жидким нефтяным газом или природным газом.

## ПРИМЕРЫ

### Пример 1

Приготовление цеолита с узкими порами (RHO) со встроенным металлом платиновой группы (МППГ)

Первый раствор приготавливали смешиванием 3,06 г гидроксида натрия и 12,38 г  $H_2O$  в стакане из политетрафторэтилена (ПТФЭ) на 45 мл, предназначенном для закрепления в резервуаре для кислотного разложения (Parr Instrument Company). 2,79 г гидроксида алюминия добавляли к первому раствору. Результирующую смесь перемешивали до получения гомогенного раствора. 2,56 г раствора гидроксида цезия (50 масс.%) добавляли к результирующей смеси. Затем добавляли 0,134 г бис (этилендиамин)платина(II) хлорида, как только раствор гидроксида цезия был включен. Смесь перемешивали до гомогенного состояния и 14,72 г AS-40 Ludox медленно добавляли в смесь и смешивали. Смесь нагревали при 100°C в течение 1 дня. Твердые частицы отделяли фильтрацией. Состав извлеченного материала представлен ниже:

$SiO_2/Al_2O_3$	$(Na_2O+Cs_2O)/SiO_2$	$H_2O/SiO_2$	$Cs_2O/(Na_2O+Cs_2O)$	$Pt/SiO_2$
7,8	0,43	13,6	0,09	0,0035

Синтезированный Pt-RHO содержал 0,17 масс.% Pd, и дифракционный рентгеновский анализ подтвердил, что цеолит имел каркасную структуру RHO. Изображение, полученное сканирующей электронной микроскопией (SEM), показывало, что отсутствует внешняя Pt по данным спектрального картирования, хотя Cs присутствовал на поверхности кристаллов.

Пример возможного использования 2: Приготовление цеолита с узкими порами (СНА) со встроенным металлом платиновой группы (МППГ)

Источник глинозема и основание будут объединены и растворены в воде. Затем будет добавлен нитрат платины с последующим добавлением тетраэтиленпентамина (ТЕРА). Смесь будет перемешиваться в течение примерно часа и затем будет добавлен источник кремнезема (например, золь кремниевой кислоты) по каплям при продолжающемся перемешивании. Результирующий гель будет перемешиваться в течение дополнительных трех часов и затем будет перемещен в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием, где он будет нагреваться при 140°C в течение примерно 4 дней. Продукт будет извлечен, отфильтрован, промыт и затем высушен при 80°C в течение примерно 24 часов. Результирующий продукт будет испытан с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), чтобы подтвердить то, что платина встроена в каркасную структуру СНА.

Эта процедура будет повторяться, за исключением того, что нитрат платины будет замещен нитратом палладия, и результирующий продукт будет испытан с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), чтобы подтвердить то, что палладий встроен в каркасную структуру СНА.

Пример возможного использования 3: Каталитические качества (селективность в отношении  $N_2$ /конверсия  $NO_x$ /окисление  $NH_3$ )

Порошки молекулярных сит со встроенным металлом платиновой группы (МППГ),

полученные в примерах 1 и 2 выше будут испытаны в отношении селективности для  $N_2$ /конверсии  $NO_x$ /окисления  $NH_3$ . Часть каждого из порошковых образцов будет гидротермически состариваться при  $500^\circ C$  в течение 2 часов, а другая часть порошкового образца будет гидротермически состариваться при  $800^\circ C$  в течение 16 часов. Образцы свежих порошков и состаренных порошков будут подвергаться воздействию моделированных выхлопных газов дизельного двигателя, которые будут объединены с аммиаком, чтобы получить поток, имеющий отношение аммиака к  $NO_x$  (ANR) 1 и часовую объемную скорость  $50000\text{ ч}^{-1}$ . Производительность катализатора для конверсии  $NO_x$  будет определяться при температурах в интервале от примерно  $150^\circ C$  до примерно  $300^\circ C$ . Производительность катализатора для конверсии  $NH_3$  будет определяться при температурах в интервале от примерно  $250^\circ C$  до примерно  $550^\circ C$ .

Результаты будут показывать, что катализатор на основе металла платиновой группы (МПГ) имеет более высокую или по существу подобную (т.е. в пределах 10%) селективность в отношении  $N_2$ , степень конверсии  $NO_x$  и/или степень окисления  $NH_3$  по сравнению с алюмосиликатным шабазитным катализатором, имеющим молярное отношение кремнезема к глинозему (SAR) 30 и содержащим 2,4 масс.% обмененной меди при сходных условиях испытаний.

#### (57) Формула изобретения

1. Катализатор для обработки отработавших газов, образованных двигателями, работающими на обедненных топливных смесях, содержащий:

(а) материал в виде алюмосиликатного молекулярного сита с узкими порами, содержащий множество кристаллов, имеющих поверхность и пористую матрицу, имеющий отношение кремнезема к глинозему от примерно 8 до примерно 150 и имеющий средний размер кристаллов от примерно 0,01 до примерно 10 микрон; и

(b) от 0,01 до 10 масс.% по меньшей мере одного металла платиновой группы (МПГ), в котором основное количество указанного металла платиновой группы (МПГ) встроено в указанную пористую матрицу по сравнению с металлом платиновой группы (МПГ), размещенным на указанной поверхности,

при этом материал в виде молекулярного сита с узкими порами имеет каркасную структуру, выбранную из AEI, AFX и CHA, и содержание щелочи не более чем примерно 5 масс.% в расчете на общую массу алюмосиликатного молекулярного сита.

2. Катализатор по п.1, в котором указанный металл платиновой группы (МПГ) выбран из платины, палладия и родия.

3. Каталитическое изделие, содержащее катализатор по п.1, размещенный на фильтре с протеканием через стенки или на проточном монолите.

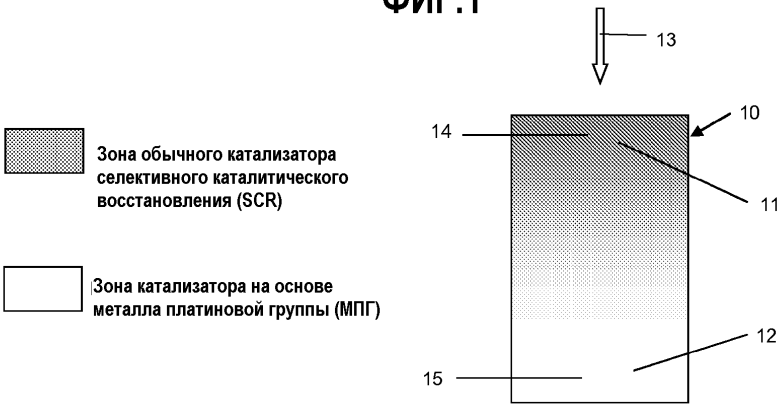
4. Способ обработки отработавших газов, включающий:

а. приведение потока выхлопных газов от сгорания обедненной смеси, содержащих  $NO_x$  и аммиак, в контакт с катализатором по п.1 при температуре от примерно  $150^\circ C$  до примерно  $650^\circ C$ ; и

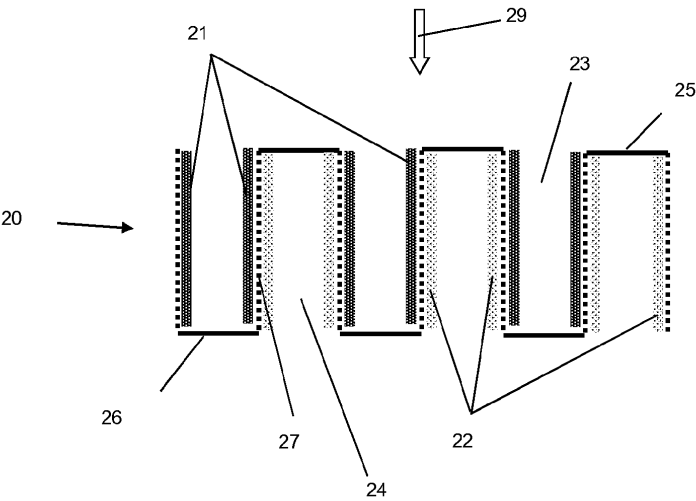
б. восстановление по меньшей мере части указанного  $NO_x$  до  $N_2$  и  $H_2O$  при температуре от примерно  $150^\circ C$  до примерно  $250^\circ C$  и окисление по меньшей мере части указанного аммиака при температуре от примерно  $300^\circ C$  до примерно  $650^\circ C$ .

1/2

ФИГ.1



ФИГ.2



2/2

ФИГ.3

