



(51) МПК
B01J 29/06 (2006.01)
B01J 29/064 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B01J 29/06 (2021.05); *B01J 29/064* (2021.05); *F01N 3/20* (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2019134668, 17.06.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 17.06.2015

Дата регистрации:
 25.08.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 18.06.2014 US 62/013,847;
 18.11.2014 US 62/081,243;
 15.04.2015 US 14/687,097;
 17.06.2015 US 14/741,754

Номер и дата приоритета первоначальной заявки,
из которой данная заявка выделена:
 2017101430 18.06.2014

(45) Опубликовано: 25.08.2021 Бюл. № 24

Адрес для переписки:
 105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1,
 секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ"

(72) Автор(ы):

ТРУКХАН Наталия (DE),
 МЮЛЛЕР Ульрих (DE),
 БРИН Майкл (US),
 СЛАВСКИ Бабара (US),
 ФУ Ци (US),
 МОХАНАН Джая Л. (US),
 КРАУС Мартин У. (US),
 МУАНИ Ахмад (US),
 ЯН Сяофань (US),
 ХОХМУТ Джон К. (US)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ КОРПОРЕЙШН (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 20130052125 A1, 28.02.2013. US
 20120258032 A1, 11.10.2012. US 20120244066 A1,
 27.09.2012. RU 2445166 C2, 20.03.2012. WO
 2014062949 A1, 24.04.2014. US 7601662 B2,
 13.10.2009.

RU 2754003 C1

**(54) КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
КОМПОЗИТЫ, СИСТЕМЫ И СПОСОБЫ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализатору селективного каталитического восстановления (SCR), содержащему цеолитовый каркасный материал атомов кремния и алюминия, имеющий тип структуры, выбранный из AEI, СНА и AFX, в котором часть атомов кремния изоморфно замещена четырехвалентным металлом и катализатор промотирован Cu. Также

изобретение относится к способу селективного восстановления оксидов азота (NO_x) и к системе очистки выхлопных газов. Технический результат заключается в улучшении эффективности превращения NO_x и уменьшении выработки N_2O во время реакции SCR. 3 н. и 15 з.п. ф-лы, 24 ил., 46 пр.

RU 2754003 C1

RUSSIAN FEDERATION



(19)

RU

(11)

2 754 003

⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

B01J 29/06 (2006.01)

B01J 29/064 (2006.01)

F01N 3/20 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B01J 29/06 (2021.05); *B01J 29/064* (2021.05); *F01N 3/20* (2021.05)

(21)(22) Application: 2019134668, 17.06.2015

(24) Effective date for property rights:
17.06.2015

Registration date:
25.08.2021

Priority:

(30) Convention priority:
18.06.2014 US 62/013,847;
18.11.2014 US 62/081,243;
15.04.2015 US 14/687,097;
17.06.2015 US 14/741,754

Number and date of priority of the initial application,
from which the given application is allocated:
2017101430 18.06.2014

(45) Date of publication: 25.08.2021 Bull. № 24

Mail address:

105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1,
sektiya 1, etazh 3, "EVROMARKPAT"

(72) Inventor(s):

TRUKHAN Natalia (DE),
MUELLER Ulrich (DE),
BREEN Michael (US),
SLAWSKI Barbara (US),
FU Qi (US),
MOHANAN Jaya, L. (US),
KRAUS Martin W. (US),
MOINI Ahmad (US),
YANG Xiaofan (US),
HOCHMUTH John K. (US)

(73) Proprietor(s):

BASF CORPORATION (US)

R U 2 7 5 4 0 0 3 C 1

R U 2 7 5 4 0 0 3 C 1

(54) MOLECULAR CATALYTIC COMPOSITIONS, CATALYTIC COMPOSITES, SYSTEMS AND METHODS

(57) Abstract:

FIELD: selective catalytic reduction catalysts.

SUBSTANCE: invention relates to a selective catalytic reduction (SCR) catalyst containing a zeolite framework material of silicon and aluminum atoms having a structure type selected from AEI, CHA and AFX, in which part of the silicon atoms is isomorphically substituted with a tetravalent metal and the catalyst is promoted with Cu. The invention also

relates to a method for the selective reduction of nitrogen oxides (NO_x) and an exhaust gas purification system.

EFFECT: invention improves NO_x conversion efficiency and reduces N₂O production during the SCR reaction.

18 cl, 24 dwg, 46 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Данное изобретение главным образом относится к области материалов селективного каталитического восстановления, композитов селективного каталитического восстановления и способов селективного восстановления оксидов азота. Более 5 конкретно, варианты осуществления изобретения относятся к каталитическому материалу SCR, который содержит сферическую частицу, которая включает агломерат кристаллов молекулярного сита.

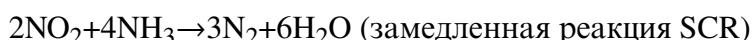
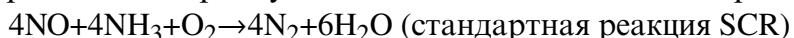
УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

С течением времени, вредные компоненты оксидов азота (NO_x) привели к загрязнению 10 атмосферы. NO_x содержится в выхлопных газах, таких как от двигателей внутреннего сгорания (например, легковых и грузовых автомобилей), от установок для сжигания (например, электростанции, которые питаются за счет сжигания природного газа, нефти, или угля), а также от заводов, производящих азотную кислоту.

Применялись различные способы в обработке NO_x -содержащих газовых смесей.

15 Один вид обработки включает каталитическое восстановление оксидов азота. Существуют два процесса: (1) процесс неселективного восстановления, в котором моноксид углерода, водород, или низший углеводород применяется в качестве восстанавливающего агента, и (2) процесс селективного восстановления, в котором 20 аммиак или прекурсор аммиака применяется в качестве восстанавливающего агента. В процессе селективного восстановления, высокая степень удаления с оксидом азота может быть получена с небольшим количеством восстанавливающего агента.

25 Процесс селективного восстановления относится к процессу SCR (Селективное Каталитическое Восстановление). В процессе SCR применяется каталитическое восстановление оксида азота аммиаком в присутствии атмосферного кислорода с образованием преимущественно азота и водяного пара:



30 Катализаторы, применяемые в процессе SCR, в идеале должны иметь возможность сохранить хорошую каталитическую активность в широком диапазоне температурных условий эксплуатации, например, от 200°C до 600°C или выше, при гидротермальных условиях. Гидротермальные условия часто встречаются на практике, например, во время регенерации сажевого фильтра, компонента системы очистки выхлопных газов, 35 применяемого для удаления частиц.

40 Молекулярные сита, такие как цеолиты, применялись в селективном каталитическом восстановлении (SCR) оксидов азота с восстановителем, таким как аммиак, мочевина, или углеводород в присутствии кислорода. Цеолиты представляют собой кристаллические материалы, которые имеют достаточно однородные размеры пор, которые, в зависимости от типа цеолита и типа и количества катионов, включенных в пространственную решетку цеолита, в диапазоне от приблизительно 3 до 10 Ангстрем в диаметре. Цеолиты, имеющие 8-кольцевые отверстия пор и двойные шестикольцевые вторичные строительные блоки, в особенности те, которые имеют сеткообразные структуры, от недавних пор вызвали интерес в применении в качестве катализаторов 45 SCR. Конкретным видом цеолита, который имеет эти свойства, является шабазит (CHA), который представляет собой небольшую пору цеолита с 8-членными кольцевыми отверстиями пор (~3.8 Ангстрем), доступными через 3-мерную пористость. Сеткообразная структура является результатом связи двойных шестикольцевых

строительных блоков с 4 кольцами.

Промотированные металлом цеолитовые катализаторы, которые включают, среди прочего, промотированные железом и промотированные медью цеолитовые катализаторы, для селективного каталитического восстановления оксидов азота

5 аммиаком являются известными. Промотированный железом бета цеолит является эффективным промышленным катализатором для селективного восстановления оксидов азота аммиаком. Было обнаружено, что, к сожалению, при жестких гидротермальных условиях, например, установившихся во время регенерации фильтра сажи температурами, локально превышающими 700°C, активность многих промотированных металлом

10 цеолитов начинает снижаться. Это снижение часто приписывается деалюминации цеолита и последующей потере металлсодержащих активных центров внутри цеолита.

Промотированные металлом, в частности промотированные медью алюмосиликатные цеолиты, которые имеют тип структуры СНА, имеют интерес высокой степени в качестве катализаторов для SCR оксидов азота в двигателях сгорания обедненной смеси с

15 применением азотосодержащих восстановителей. Причиной этому является широкий диапазон температур в сочетании с превосходной гидротермальной стойкостью этих материалов, как описано в Патенте США №7,601,662. До обнаружения промотированных металлом цеолитов, описанных в Патенте США №7,601,662, в то время, как в литературе было указано, что большое количество промотированных 20 металлом цеолитов было предложено в патентной и научной литературе для применения в качестве катализаторов SCR, каждый из предложенных материалов страдал от одного или обоих следующих недостатков: (1) слабое превращение оксидов азота при низких температурах, например, 350°C и ниже; и (2) слабая гидротермальная стойкость, отмеченная значительным снижением каталитической активности в превращении 25 оксидов азота путем SCR. Таким образом, изобретение, описанное в Патенте США №7,601,662 направлено на очевидную, неразрешенную потребность в обеспечении материала, который обеспечивал бы превращение оксидов азота при низких температурах и сохранял каталитическую активность SCR после гидротермального старения при температурах, превышающих 650°C.

30 Даже при том, что современные катализаторы обладают превосходными свойствами, по-прежнему существует желание уменьшить выработку N₂O во время реакции SCR. Соответственно, необходим катализатор SCR с улучшенной эффективностью превращения NO_x и более низкой выработкой N₂O в сравнении с современными 35 технологиями.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ

Первый объект изобретения относится к материалу селективного каталитического восстановления (SCR). В первом варианте осуществления материала селективного 40 каталитического восстановления содержит сферическую частицу, которая включает агломерат кристаллов молекулярного сита, в котором сферическая частица имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон.

Во втором варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR первого варианта осуществления, в котором молекулярное сито содержит d_{6r} (двойной шестикольцевой) блок.

45 В третьем варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR первого и второго вариантов осуществления, в котором молекулярное сито имеет тип структуры, выбранный из группы, состоящей из AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAU, GME, JSR, KFI, LEV, LTL, LTN, MOZ, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC, WEN, и их комбинаций.

В четвертом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до третьего вариантов осуществления, в котором молекулярное сито имеет тип структуры, выбранный из AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, SAS, SAT, и SAV.

⁵ В пятом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до четвертого вариантов осуществления, в котором молекулярное сито имеет тип структуры, выбранный из AEI, CHA, и AFX.

¹⁰ В шестом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до пятого вариантов осуществления, в котором молекулярное сито имеет тип структуры CHA.

В седьмом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до шестого вариантов осуществления, в котором молекулярное сито имеет тип структуры CHA, выбранный из алюмосиликатного цеолита, боросиликата, галлосиликата, SAPO, AlPO, MeAPSO, и MeAPO.

¹⁵ В восьмом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до седьмого вариантов осуществления, в котором молекулярное сито имеет тип структуры CHA, выбранный из группы, состоящей из SSZ-13, SSZ-62, природного шабазита, цеолита K-G, Linde D, Linde R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, и ZYT-6.

²⁰ В девятом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до восьмого вариантов осуществления, в котором молекулярное сито выбрано из SSZ-13 и SSZ-62.

В десятом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до девятого вариантов осуществления, в котором молекулярное сито промотируют металлом, выбранным из Cu, Fe, Co, Ni, La, Ce, Mn, V, Ag, и их комбинаций.

В одиннадцатом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до десятого вариантов осуществления, в котором молекулярное сито промотируют металлом, выбранным из Cu, Fe, и их комбинаций.

³⁰ В двенадцатом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до одиннадцатого вариантов осуществления, в котором каталитический материал SCR является эффективным для катализа селективного каталитического восстановления оксидов азота в присутствии восстановителя при температурах в интервале между 200°C и 600°C.

³⁵ В тринадцатом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR шестого варианта осуществления, в котором молекулярное сито имеет тип структуры CHA, имеет соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия в диапазоне от 10 до 100.

⁴⁰ В четырнадцатом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от десятого до одиннадцатого вариантов осуществления, в котором металл присутствует в количестве в диапазоне от приблизительно 0.1 до приблизительно 10 мас. % в пересчете на оксиды.

⁴⁵ В пятнадцатом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до четырнадцатого вариантов осуществления, в котором сферическая частица имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 1.2 до приблизительно 3.5 микрон.

В шестнадцатом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до пятнадцатого вариантов осуществления, в котором кристаллы имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 250 нм.

В семнадцатом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до шестнадцатого вариантов осуществления, в котором кристаллы имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

⁵ В восемнадцатом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до семнадцатого вариантов осуществления, в котором каталитический материал SCR находится в форме покрытия из пористого оксида.

¹⁰ В девятнадцатом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR восемнадцатого варианта осуществления, в котором покрытие из пористого оксида представляет собой слой, осажденный на подложку.

В двадцатом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR девятнадцатого варианта осуществления, в котором подложка содержит фильтр.

¹⁵ В двадцать первом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR двадцатого варианта осуществления, в котором фильтр представляет собой фильтр с проточными стенками.

В двадцать втором варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR двадцатого варианта осуществления, в котором фильтр представляет собой проточный фильтр.

²⁰ В двадцать третьем варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до двадцать второго вариантов осуществления, в котором, по меньшей мере, 80% сферических частиц имеют средний размер частиц в диапазоне от 0.5 до 2.5 микрон.

²⁵ В двадцать четвертом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от первого до двадцать третьего вариантов осуществления, в котором молекулярное сито содержит цеолитовый каркасный материал атомов кремния и алюминия, в котором часть атомов кремния изоморфно замещена четырехвалентным металлом.

³⁰ В двадцать пятом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR двадцать четвертого варианта осуществления, в котором молекулярное сито промотируют металлом, выбранным из Cu, Fe, Co, Ni, La, Ce, Mn, V, Ag, и их комбинаций.

В двадцать шестом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR двадцатого - двадцать четвертого и двадцать пятого вариантов осуществления, в котором четырехвалентный металл включает четырехвалентный переходный металл.

³⁵ В двадцать седьмом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от двадцать четвертого до двадцать шестого вариантов осуществления, в котором четырехвалентный переходный металл выбран из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Ge, и их комбинаций.

⁴⁰ В двадцать восьмом варианте осуществления модифицирован каталитический материал SCR от двадцать четвертого до двадцать седьмого вариантов осуществления, в котором четырехвалентный переходный металл включает Ti.

Второй объект изобретения направлен на способ селективного восстановления оксида азота (NO_x). В двадцать девятом варианте осуществления способ селективного восстановления оксида азота (NO_x) включает контактирование потока выхлопных газов, содержащих NO_x , с каталитическим материалом SCR, который содержит ⁴⁵ сферическую частицу, которая включает агломерат кристаллов молекулярного сита, в котором сферическая частица имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон. В других вариантах осуществления

способ селективного восстановления оксида азота (NO_x) включает контактирование потока выхлопных газов, содержащих NO_x , с каталитическим материалом SCR от первого до двадцать восьмого вариантов осуществления.

Третий объект изобретения направлен на систему для обработки выхлопных газов из обедненной смеси двигателя, содержащей NO_x . В тридцатом варианте осуществления система для обработки выхлопных газов из обедненной смеси двигателя, содержащей NO_x , содержит каталитический материал SCR от первого до двадцать восьмого вариантов осуществления и, по меньшей мере, один другой компонент обработки

выхлопных газов.

Тридцать первый вариант осуществления относится к катализатору SCR, содержащему цеолитовый каркасный материал атомов кремния и алюминия, в котором часть атомов кремния изоморфно замещена четырехвалентным металлом и катализатор промотируют металлом, выбранным из Cu, Fe, Co, Ni, La, Ce, Mn, V, Ag, и их комбинаций.

В тридцать втором варианте осуществления модифицирован катализатор SCR тридцать первого варианта осуществления, в котором четырехвалентный металл включает четырехвалентный переходный металл.

В тридцать третьем варианте осуществления модифицирован катализатор SCR тридцать первого и тридцать второго вариантов осуществления, в котором четырехвалентный переходный металл выбран из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, Ge, и их комбинаций.

В тридцать четвертом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до тридцать третьего вариантов осуществления, в котором четырехвалентный переходный металл включает Ti.

В тридцать пятом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до тридцать четвертого вариантов осуществления, в котором соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия находится в диапазоне от 1 до 300.

В тридцать шестом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до тридцать пятого вариантов осуществления, в котором соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия находится в диапазоне от 1 до 50.

В тридцать седьмом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до тридцать шестого вариантов осуществления, в котором соотношение четырехвалентного металла к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.0001 до 1000.

В тридцать восьмом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до тридцать седьмого вариантов осуществления, в котором соотношение четырехвалентного металла к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.01 до 10.

В тридцать девятом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до тридцать восьмого вариантов осуществления, в котором соотношение четырехвалентного металла к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.01 до 2.

В сороковом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до тридцать девятого вариантов осуществления, в котором соотношение диоксида кремния к четырехвалентному металлу находится в диапазоне от 1 до 100.

В сорок первом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до сорокового вариантов осуществления, в котором соотношение диоксида кремния к четырехвалентному металлу находится в диапазоне от 5 до 20.

В сорок втором варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до сорок первого вариантов осуществления, в котором цеолитовый каркасный материал включает размеры колец не более, чем 12.

В сорок третьем варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от

5 тридцать первого до сорок второго вариантов осуществления, в котором цеолитовый каркасный материал содержит d6r блок.

В сорок четвертом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до сорок третьего вариантов осуществления, в котором цеолитовый каркасный материал выбран из AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAU, GME, JSR,
10 KFI, LEV, LTL, LTN, MOZ, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC, WEN, и их комбинаций.

В сорок пятом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до сорок четвертого вариантов осуществления, в котором цеолитовый каркасный материал выбран из AEI, CHA, AFX, ERI, KFI, LEV, и их комбинаций.

15 В сорок шестом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до сорок пятого вариантов осуществления, в котором цеолитовый каркасный материал выбран из AEI, CHA, и AFX.

В сорок седьмом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до сорок шестого вариантов осуществления, в котором цеолитовый
20 каркасный материал представляет собой CHA.

В сорок восьмом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до сорок седьмого вариантов осуществления, в котором катализатор промотируют Cu, Fe, и их комбинациями.

В сорок девятом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от
25 тридцать первого до сорок восьмого вариантов осуществления, в котором катализатор является эффективным, чтобы промотировать образование NO^+ .

В пятидесятом варианте осуществления модифицирован катализатор SCR от тридцать первого до сорок девятого вариантов осуществления с условием, что цеолитовое сито исключает атомы фосфора.

30 Варианты осуществления дополнительного объекта изобретения относятся к способу селективного восстановления оксидов азота (NO_x). В пятьдесят первом варианте осуществления способ селективного восстановления оксидов азота (NO_x) включает контактирование потока выхлопных газов, содержащих NO_x , с катализатором от
35 тридцать первого до пятидесяти вариантов осуществления.

Варианты осуществления дополнительного объекта изобретения относятся к системе очистки выхлопных газов. В пятьдесят втором варианте осуществления система очистки выхлопных газов содержит поток выхлопных газов, содержащий аммиак и катализатор в соответствии с вариантами осуществления от тридцать первого до пятидесятиго.

40 В другом объекте, обеспеченный пятьдесят третий вариант осуществления относится к применению катализатора любого из вариантов осуществления от первого до пятидесятиго в качестве катализатора для селективного каталитического восстановления NO_x в присутствии аммиака.

Пятьдесят четвертый вариант осуществления относится к каталитическому композиту
45 SCR, который содержит каталитический материал SCR, который промотирует реакцию аммиака с оксидами азота до образования азота и H_2O селективно при температуре в диапазоне от 150°C до 600°C; и материал накопления аммиака, который содержит переходный металл, который имеет степень окисления IV, при этом каталитический

материал SCR действует для накопления аммиака при 400°C и выше с минимальным накоплением NH₃ 0.1 г/л при 400°C.

В пятьдесят пятом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR пятьдесят четвертого варианта осуществления, в котором переходный металл выбран из группы, состоящей из Ti, Ce, Zr, Hf, Ge, и их комбинаций.

В пятьдесят шестом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR пятьдесят четвертого и пятьдесят пятого вариантов осуществления, в котором каталитический материал SCR изоморфно замещен материалом накопления аммиака.

В пятьдесят седьмом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR пятьдесят четвертого и пятьдесят пятого вариантов осуществления, в котором материал накопления аммиака диспергирован в каталитическом материале SCR.

В пятьдесят восьмом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR пятьдесят четвертого и пятьдесят пятого вариантов осуществления, в котором материал накопления аммиака диспергирован в виде слоя на каталитическом материале SCR.

В пятьдесят девятом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR пятьдесят четвертого и пятьдесят пятого вариантов осуществления, в котором материал накопления аммиака и каталитический материал SCR расположены в зонированной конфигурации.

В шестидесятом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR пятьдесят девятого варианта осуществления, в котором материал накопления аммиака находится выше по потоку каталитического материала SCR.

В шестьдесят первом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR пятьдесят четвертого и пятьдесят пятого вариантов осуществления, в котором каталитический материал SCR подвержен ионному обмену с материалом накопления аммиака.

В шестьдесят втором варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR от пятьдесят четвертого до шестьдесят первого вариантов осуществления, в котором каталитический материал SCR расположен на фильтре.

В шестьдесят третьем варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR шестьдесят второго варианта осуществления, в котором фильтр представляет собой фильтр с проточными стенками.

В шестьдесят четвертом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR шестьдесят второго варианта осуществления, в котором фильтр представляет собой проточный фильтр.

В шестьдесят пятом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR от пятьдесят четвертого до шестьдесят четвертого вариантов осуществления, в котором каталитический материал SCR содержит одно или несколько молекулярных сит, смешанный оксид, и носитель из активированного тугоплавкого оксида металла.

В шестьдесят шестом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR шестьдесят пятого варианта осуществления, в котором смешанный оксид выбран из Fe/оксида титана, Fe/оксида алюминия, Mg/оксида титана, Mg/оксида алюминия, Mn/оксида алюминия, Mg/оксида титана, Cu/оксида титана, Ce/Zr, Ti/Zr, оксида ванадия/оксида титана, и их смесей.

В шестьдесят седьмом варианте осуществления модифицирован каталитический

композит SCR шестьдесят пятого и шестьдесят шестого вариантов осуществления, в котором смешанный оксид содержит оксид ванадия/оксид титана и стабилизирован с вольфрамом.

В шестьдесят восьмом варианте осуществления модифицирован каталитический

- 5 композит SCR шестьдесят пятого варианта осуществления, в котором молекулярное сито имеет каркас атомов кремния, фосфора и алюминия.

В шестьдесят девятом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR шестьдесят восьмого варианта осуществления, в котором соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия находится в диапазоне от 1 до 300.

- 10 В семидесятом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR шестьдесят восьмого и шестьдесят девятого вариантов осуществления, в котором соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия находится в диапазоне от 1 до 50.

- 15 В семьдесят первом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR от шестьдесят восьмого до семидесятого вариантов осуществления, в котором соотношение оксида алюминия к четырехвалентному металлу находится в диапазоне от 1:10 до 10:1.

- 20 В семьдесят втором варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR от шестьдесят восьмого до семьдесят первого вариантов осуществления, в котором часть ионов кремния изоморфно замещена металлом накопления амиака.

- 25 В семьдесят третьем варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR шестьдесят пятого варианта осуществления, в котором молекулярное сито включает размеры колец не более, чем 12.

- 30 В семьдесят втором варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR от шестьдесят пятого до семьдесят третьего вариантов осуществления, в котором молекулярное сито имеет тип структуры, выбранный из группы, состоящей из MFI, BEA, AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAU, GME, JSR, KFI, LEV, LTL, LTN, MOZ, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC, WEN, и их комбинаций.

- 35 В семьдесят третьем варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR семьдесят второго варианта осуществления, в котором молекулярное сито имеет тип структуры, выбранный из группы, состоящей из MFI, BEA, CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV, и их комбинаций.

- 40 В семьдесят пятом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR от пятьдесят четвертого до семьдесят четвертого вариантов осуществления, в котором каталитический материал SCR промотируют металлом, выбранным из Cu, Fe, Co, Ni, La, Ce, Mn, V, Ag, и их комбинаций.

- 45 В семьдесят шестом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR от пятьдесят четвертого до семьдесят четвертого вариантов осуществления, в котором каталитический материал SCR промотируют Cu, Fe, и их комбинациями.

В семьдесят седьмом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR шестьдесят пятого варианта осуществления, в котором молекулярное сито содержит SSZ-13, SSZ-39, или SAPO-34.

В семьдесят восьмом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR шестьдесят пятого варианта осуществления, в котором носитель из активированного тугоплавкого оксида металла выбран из оксида алюминия, оксида церия, оксида циркония, диоксида кремния, оксида титана, диоксида кремния-оксида алюминия, оксида циркония-оксида алюминия, оксида титана-оксида алюминия, оксида лантана-оксида алюминия, оксида лантана-оксида циркония-оксида алюминия, оксида бария-оксида алюминия, оксида бария-оксида лантана-оксида алюминия, оксида бария-оксида лантана-оксида неодима-оксида алюминия, оксида алюминия-оксид хрома, оксида алюминия-оксида церия, оксида циркония-оксида кремния, оксида титана-оксида кремния, или оксида циркония-оксида титана, и их комбинаций.

В семьдесят девятом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR семьдесят восьмого варианта осуществления, в котором носитель из активированного тугоплавкого оксида металла замещен металлом, выбранным из группы, состоящей из Cu, Fe, Co, Ni, La, Ce, Mn, V, Ag, и их комбинаций.

В восьмидесятом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR шестьдесят пятого варианта осуществления, в котором переходный металл включает Ti.

В восемьдесят первом варианте осуществления модифицирован каталитический композит SCR восьмидесятого варианта осуществления, в котором соотношение оксида алюминия к титану находится в диапазоне от 1:10 до 10:1.

Дополнительный объект данного изобретения относится к способу. В восемьдесят втором варианте осуществления способ для одновременного селективного восстановления оксида азота (NO_x) и накопления аммиака включает контактирование потока выхлопных газов, содержащих NO_x , с каталитическим композитом SCR вариантов осуществления от пятьдесят четвертого до восемьдесят первого.

В восемьдесят третьем варианте осуществления модифицирован способ восемьдесят второго варианта осуществления, в котором содержание кислорода в потоке выхлопных газов составляет от 1 до 30% и содержание воды в потоке выхлопных газов составляет от 1 до 20%.

Дополнительный объект данного изобретения относится к каталитическому композиту SCR. В восемьдесят четвертом варианте осуществления каталитический композит SCR содержит каталитический материал SCR, который эффективно промотирует реакцию аммиака с оксидами азота до образования азота и H_2O селективно при температуре в диапазоне от 200°C до 600°C, в котором каталитический материал SCR содержит SSZ-13; и материал накопления аммиака, который содержит Ti, материал накопления аммиака действует для накопления аммиака при 400°C и выше.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РИСУНКОВ

ФИГ. 1 представляет собой схематическое изображение поперечного сечения каталитического материала SCR согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения;

На ФИГ. 2 показан частичный вид в поперечном сечении композита катализатора SCR согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения;

На ФИГ. 3 показан частичный вид в поперечном сечении композита катализатора SCR согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения;

На ФИГ. 4А показан вид в перспективе подложки фильтра с проточными стенками;

На ФИГ. 4В показан вид с частичным разрезом секции подложки фильтра с проточными стенками;

ФИГ. 5 представляет собой SEM изображение, показывающее кристаллическую морфологию материала катализатора в соответствии с Примерами;

ФИГ. 6 представляет собой SEM изображение, показывающее кристаллическую морфологию материала катализатора в соответствии со Сравнительным Примером;

5 ФИГ. 7 представляет собой гистограмму сравнения превращения NO_x для катализаторов в соответствии с Примерами;

ФИГ. 8 представляет собой гистограмму сравнения образования N_2O для катализаторов в соответствии с Примерами;

10 ФИГ. 9 представляет собой диаграмму сравнения преобразования NO_x для катализаторов в соответствии с Примерами;

ФИГ. 10 представляет собой диаграмму сравнения образования N_2O для катализаторов в соответствии с Примерами;

15 ФИГ. 11 представляет собой гистограмму сравнения преобразования NO_x при 20 млн.д. утечки NH_3 для катализаторов в соответствии с Примерами;

ФИГ. 12 представляет собой анализ ATR для катализаторов в соответствии с Примерами;

20 ФИГ. 13 представляет собой анализ FTIR для катализаторов в соответствии с Примерами;

ФИГ. 14 представляет собой анализ FTIR для катализаторов в соответствии с Примерами;

25 ФИГ. 15 представляет собой изображение растровым электронным микроскопом материала в соответствии с Примерами;

ФИГ. 16 сравнивает превращение NO_x для катализаторов в соответствии с Примерами;

30 ФИГ. 17 сравнивает превращение NO_x для катализаторов в соответствии с Примерами;

ФИГ. 18А и ФИГ. 18В представляют собой изображения растровым электронным микроскопом материалов в соответствии с Примерами;

35 ФИГ. 19 представляет собой измерение пористости покрытия из пористого оксида для катализаторов в соответствии с Примерами;

ФИГ. 20 сравнивает абсорбцию NH_3 для катализаторов в соответствии с Примерами;

ФИГ. 21 сравнивает абсорбцию NH_3 для катализаторов в соответствии с Примерами;

35 ФИГ. 22 сравнивает абсорбцию NH_3 для катализаторов в соответствии с Примерами;

ФИГ. 23 сравнивает абсорбцию NH_3 для катализаторов в соответствии с Примерами;

и

ФИГ. 24 сравнивает абсорбцию NH_3 для катализаторов в соответствии с Примерами.

40 ДЕТАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ

Прежде чем раскрывать несколько примерных вариантов осуществления изобретения следует понимать, что изобретение не ограничивается деталями конструкции или этапами процессов, изложенных в последующем описании. Изобретение допускает другие варианты осуществления и будет применяться на практике или будет 45 осуществляться различными путями.

Государственные нормативные акты предписывают применение технологий восстановления NO_x для легких и тяжелых транспортных средств. Селективное каталитическое восстановление (SCR) NO_x с применением мочевины является

эффективной и доминирующей технологией снижения токсичности отработавших газов для контроля выбросов NO_x . Для выполнения правительственные постановлений катализатор SCR, который имеет улучшенные рабочие характеристики по сравнению с распространенным Cu-SSZ-13 на основе эталонной технологии является необходимым.

Обеспечен катализитический материал SCR, который имеет улучшенный коэффициент восстановления отработавших газов NO_x и меньшее образование N_2O по сравнению с распространенным Cu-SSZ-13 на основе эталонной технологии. Катализитический материал SCR эффективно промотирует реакцию аммиака с оксидами азота до образования азота и H_2O селективно при температуре в диапазоне от 200 до 600°C.

Варианты осуществления изобретения относятся к материалу селективного катализитического восстановления, который включает сферическую частицу, которая содержит агломерат кристаллов молекулярного сита. Было неожиданно обнаружено, что сферические частицы, имеющие агломерат кристаллов молекулярного сита в особенностях пригодны в катализитических компонентах для очистки выхлопных газов, в частности в качестве катализитических материалов SCR.

В отношении терминов, применяемых в данном описании, приводятся следующие далее определения.

Применяемый в настоящем описании термин "катализатор" или "катализическая композиция" или "катализитический материал" относится к материалу, который способствует реакции.

Применяемый в данном описании термин "катализическое изделие" или "катализитический композит" относится к элементу, который применяется для промотирования желаемой реакции. Например, катализическое изделие или катализитический композит могут содержать покрытие из пористого оксида, содержащего катализитические компоненты, например, катализитическую композицию, на подложке.

Применяемый в данном описании термин "селективное катализическое восстановление" (SCR) относится к катализитическому процессу восстановления оксидов азота до молекулярного азота (N_2) с применением азотного восстановителя.

Применяемый в данном описании термин "FTIR" относится к инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье, которая представляет собой метод, применяемый для получения инфракрасного спектра абсорбции, эмиссии, фотопроводимости или эффекта Рамана твердого вещества, жидкости или газа.

Применяемый в данном описании термин "ATR" относится к нарушенному полному внутреннему отражению, которое представляет собой метод селективного исследования, применяемый в сочетании с инфракрасной спектроскопией, в частности FTIR (инфракрасная спектроскопия на основе преобразования Фурье), который позволяет исследовать образцы непосредственно в твердом или жидком состоянии без дополнительной подготовки.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения катализитический материал селективного катализитического восстановления содержит сферическую частицу, которая включает агломерат кристаллов молекулярного сита, в котором сферическая частица имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон.

Применяемый в настоящем описании термин "молекулярное сито" относится к каркасным материалам, таким как цеолиты и другие каркасные материалы (например, изоморфно замещенные материалы), которые могут в форме микрочастиц, в комбинации с одним или несколькими металлами-промоторами, применяться в качестве

катализаторов. Молекулярные сита представляют собой материалы на основе трехмерной сетки ионов кислорода, содержащей в основном участки тетраэдрического типа и имеющей в значительной степени однородное распределение пор, со средним размером поры не более, чем 20 Å. Размеры пор определяются размером кольца.

⁵ Применяемый в настоящем описании термин "цеолит" относится к конкретному примеру молекулярного сита, включающему атомы кремния и алюминия. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения следует принять во внимание, что при обозначении молекулярных сит их типом структуры, это предназначено для того, чтобы включать этот тип структуры и любые или все изотопические каркасные ¹⁰ материалы, такие как SAPO, ALPO и MeAPO материалы, имеющие такой же тип структуры как цеолитовые материалы.

В более конкретных вариантах осуществления ссылка на тип структуры алюмосиликатного цеолита ограничивает материал до молекулярных сит, которые не включают фосфор или другие металлы, замещенные в каркасе. Тем не менее, для ¹⁵ ясности, применяемый здесь термин "алюмосиликатный цеолит" исключает алюмофосфатные материалы, такие как SAPO, ALPO, и MeAPO материалы, и термин в более широком понимании "цеолит" предназначен для включения алюмосиликатов и алюмофосфатов. Цеолиты представляют собой кристаллические материалы, которые имеют достаточно однородные размеры пор, которые в зависимости от типа цеолита, ²⁰ и от типа и количества катионов, включенных в пространственную решетку цеолита, имеют размер в диапазоне от приблизительно 3 до 10 Ангстрем в диаметре. Цеолиты главным образом включают молярные соотношения диоксида кремния к оксиду алюминия (SAR) 2 или больше.

²⁵ Термин "алюмофосфаты" относится к другому конкретному примеру молекулярного сита, которое включает атомы алюминия и фосфата. Алюмофосфаты представляют собой кристаллические материалы, которые имеют достаточно однородные размеры пор.

Главным образом, молекулярные сита, например цеолит, определяются как алюмосиликаты с открытыми 3-мерными каркасными структурами, состоящими из ³⁰ тетраэдра с общим углом TO_4 , в котором T представляет собой Al или Si, или необязательно P. Катионы, которые уравновешивают заряд анионной решетки слабо связаны с кислородом решетки, и оставшийся объем пор заполняется молекулами воды. Нерешеточные катионы являются главным образом заменяемыми, а молекулы воды ³⁵ удаляемыми.

³⁵ В примерном варианте осуществления молекулярное сито может быть изоморфно замещенным. Применяемые в данном описании термины "цеолитовый каркас" и "цеолитовый каркасный материал" относится к конкретному примеру молекулярного сита, который дополнительно включает атомы кремния и алюминия. В соответствии с вариантами осуществления изобретения, молекулярное сито содержит цеолитовый ⁴⁰ каркасный материал из ионов кремния (Si) и алюминия (Al), в котором часть атомов кремния изоморфно замещена четырехвалентным металлом. В конкретных вариантах осуществления каркас не включает атомы фосфора (P).

Применяемые в данном описании термины "изоморфно замещен" и "изоморфное ⁴⁵ замещение" относятся к замене одного элемента на другой в минерале без существенного изменения в кристаллической структуре. Элементы, которые могут заменить друг друга, главным образом, имеют близкие ионные радиусы и валентность. В одном или нескольких вариантах осуществления часть атомов кремния изоморфно замещена четырехвалентным металлом. Другими словами, часть атомов кремния в цеолитовом

каркасном материале будет замещена четырехвалентным металлом. Такое изоморфное замещение не приводит к существенному изменению кристаллической структуры цеолитового каркасного материала.

Применяемый в данном описании термин "четырехвалентный метал" относится к металлу, который имеет состояние с четырьмя электронами, доступными для ковалентной химической связи в его валентности (внешняя электронная оболочка). Четырехвалентные металлы включают германий (Ge) и переходные металлы, находящиеся в Группе 4 периодической таблицы, титан (Ti), цирконий (Zr) и гафний (Hf). В одном или нескольких вариантах осуществления четырехвалентный металл 10 выбран из Ti, Zr, Hf, Ge, и их комбинаций. В конкретных вариантах осуществления четырехвалентный металл включает Ti.

В других вариантах осуществления часть атомов кремния изоморфно замещена переходным металлом, который имеет степень окисления IV. Без привязки к какой-либо конкретной теории, полагают, что присутствие элемента с формальной степенью 15 окисления IV способствует увеличению накопления аммиака при высокой температуре. В одном или нескольких вариантах осуществления переходный металл, который имеет степень окисления IV, может быть или в форме оксида, или внутренне включен в каталитический материал SCR. Применяемый в данном описании термин "переходный металл, который имеет степень окисления IV" относится к металлу, который имеет 20 состояние с четырьмя электронами, доступными для ковалентной связи в его валентности (внешняя электронная оболочка). Переходные металлы, которые имеют степень окисления IV, включают германий (Ge), церий (Ce), и переходные металлы, находящиеся в Группе 4 периодической таблицы, титан (Ti), цирконий (Zr), и гафний (Hf). В одном или нескольких вариантах осуществления переходный металл, который 25 имеет степень окисления IV, выбран из Ti, Ce, Zr, Hf, Ge, и их комбинаций. В конкретных вариантах осуществления переходный металл, который имеет степень окисления IV, включает Ti.

В одном или нескольких вариантах осуществления цеолитовый каркасный материал содержит тетраэдр $\text{MO}_4/\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ (в котором M представляет собой четырехвалентный 30 металл) и связан общими атомами кислорода, образуя трехмерную сеть. Изоморфно замещенные четырехвалентные металлы встроены в цеолитовый каркасный материал как тетраэдрический атом (MO_4). Изоморфно замещенные блоки тетраэдра вместе с блоками тетраэдов кремния и алюминия затем образуют решетку цеолитового 35 материала. В конкретных вариантах осуществления четырехвалентный металл включает титан, и цеолитовый каркасный материал включает тетраэдр $\text{TiO}_4/\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$. Таким образом, в одном или нескольких вариантах осуществления катализатор содержит цеолитовое сито из атомов кремния и алюминия, в которых часть атомов кремния изоморфно замещена титаном.

Изоморфно замещенный цеолитовый каркасный материал одного или нескольким 40 вариантам осуществления дифференцируется в основном в соответствии с геометрией пустот, которые образованы с помощью прочной сети тетраэдра $\text{MO}_4/(\text{SiO}_4)/\text{AlO}_4$ (в которой M представляет собой четырехвалентный металл).

В одном или нескольких вариантах осуществления молекулярное сито содержит 45 тетраэдр $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ и связано общими атомами кислорода с образованием трехмерной сети. В других вариантах осуществления молекулярное сито содержит тетраэдр $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4/\text{PO}_4$. Молекулярное сито одного или нескольким вариантам осуществления дифференцируется в основном в соответствии с геометрией пустот, которые образованы

с помощью прочной сети тетраэдра (SiO_4)/ AlO_4 , или тетраэдра $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4/\text{PO}_4$. Входы в пустоты образуются из 6, 8, 10, или 12 атомов кольца относительно атомов, которые образуют входное отверстие. В одном или нескольких вариантах осуществления молекулярное сито включает размеры колец не более, чем 12, включая 6, 8, 10, и 12.

⁵ Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения молекулярное сито может быть основано на каркасной топологии, с помощью которой идентифицируют структуры. Как правило, могут быть применены любые типы структуры цеолита, такие как типы структур ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, SCO, CFI, SGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IHW, ISV, ITE, ITH, ITW, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NSI, OBW, OFF, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SOD, SOS, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WIE, WEN, YUG, ZON, или их комбинации.

²⁰ В одном или нескольких вариантах осуществления молекулярное сито содержит 8-кольцевой алюмосиликатный цеолит с малыми порами. Применяемый здесь термин "малая пора" относится к пространствам пор, которые имеют размер менее, чем приблизительно 5 Ангстрем, например, приблизительно ~3.8 Ангстрем. Выражение "8-кольцевые" цеолиты относится к цеолитам, которые имеют 8-кольцевые отверстия пор и двойные шестикольцевые вторичные строительные блоки, которые имеют сеткоподобную структуру, получающуюся в результате соединения двойных шестикольцевых строительных блоков 4 кольцами. Цеолиты состоят из вторичных строительных блоков (SBU) и композитных строительных блоков (CBU), и фигурируют во многих различных каркасных структурах. Вторичные строительные блоки содержат до 16 тетраэдрических атомов и являются нехиральными. Композитные строительные блоки не обязаны быть ахиральными, и необязательно могут быть применены для построения целого каркаса. Например, группа цеолитов имеет одинарный 4-кольцевой (s4r) композитный строительный блок в их каркасной структуре. В 4-кольцевой "4" означает положения тетраэдрических атомов кремния и алюминия, и атомы кислорода размещены между тетраэдрическими атомами. Другие композитные строительные блоки включают, например, одинарный 6-кольцевой (s6r) блок, двойной 4-кольцевой (d4r) блок, и двойной 6-кольцевой (d6r) блок. d4r блок создается путем объединения двух s4r блоков. d6r блок создается путем объединения двух s6r блоков. В d6r блоке есть двенадцать тетраэдрических атомов. Цеолитовые типы структур, которые имеют d6r вторичный строительный блок включают AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAU, GME, JSR, KFI, LEV, LTL, LTN, MOZ, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC, и WEN.

⁴⁵ В одном или нескольких вариантах осуществления молекулярное сито содержит d6r блок. Без привязки к какой-либо конкретной теории, в одном или нескольких вариантах осуществления считается, что d6r блок промотирует образование NO^+ . Таким образом, в одном или нескольких вариантах осуществления, молекулярное сито имеет тип структуры, выбранный из AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAU, GME, JSR, KFI, LEV, LTL, LTN, MOZ, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC,

WEN, и их комбинаций. В других конкретных вариантах осуществления молекулярное сито имеет тип структуры, выбранный из группы, состоящей из СНА, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV, и их комбинаций. В еще дополнительных конкретных вариантах осуществления молекулярное сито имеет тип структуры, выбранный из СНА, AEI, и AFX. В одном или 5 более конкретных вариантах осуществления молекулярное сито имеет тип структуры СНА.

Цеолитовый шабазит включает природного происхождения тектосиликатный минерал цеолитовой группы с приближенной формулой: $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (например, гидратированный силикат алюминия и кальция). Три синтетические формы цеолитового 10 шабазита описаны в "Zeolite Molecular Sieves," D.W. Breck, опубликованном в 1973 John Wiley & Sons, который включен в данное описание в качестве ссылки. Три синтетические формы, о которых сообщает Breck представляют собой цеолит K-G, описанный в J. Chem. Soc., p. 2822 (1956), Barrer et al; цеолит D, описанный в британском патенте No. 868,846 (1961); и цеолит R, описанный в патенте США No. 3,030,181, которые включены 15 в данное описание в качестве ссылки. Синтез другой синтетической формы цеолитового шабазита, SSZ-13, описан в патенте США No. 4,544,538, который включен в данное описание в качестве ссылки. Синтез синтетической формы молекулярного сита, который имеет кристаллическую структуру шабазита, силикоалюмофосфат 34 (SAPO-34) описан в патентах США No. 4,440,871 и No. 7,264,789, которые включены в данное описание 20 в качестве ссылки. Способ создания еще одного синтетического молекулярного сита, которое имеет структуру шабазита, SAPO-44, описан в патенте США No. 6,162,415, который включен в данное описание в качестве ссылки.

В одном или нескольких вариантах осуществления молекулярное сито может 25 включать все композиции алюмосиликата, боросиликата, галосиликата, MeAPSO, и MeAPO. Они включают, но не ограничиваются SSZ-13, SSZ-62, природный шабазит, цеолит K-G, Linde D, Linde R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, ZYT-6, CuSAPO-34, CuSAPO-44, и CuSAPO-47.

Соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия алюмосиликатного 30 молекулярного сита может изменяться в широком диапазоне. В одном или нескольких вариантах осуществления молекулярное сито имеет молярное соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SAR) в диапазоне от 2 до 300, в том числе от 5 до 250; от 5 до 200; от 5 до 100; и от 5 до 50. В одном или более конкретных вариантах 35 осуществления молекулярное сито имеет молярное соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SAR) в диапазоне от 10 до 200, от 10 до 100, от 10 до 75, от 10 до 60, и от 10 до 50; от 15 до 100, от 15 до 75, от 15 до 60, и от 15 до 50; от 20 до 100, от 20 до 75, от 20 до 60, и от 20 до 50. В более конкретных вариантах осуществления в 40 молекулярном сите, которое имеет любое из непосредственно предшествующих SAR диапазонов, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.0 до приблизительно 3.5 микрон, и индивидуальные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Изоморфное замещение кремния четырехвалентным металлом будет влиять на 45 отношение диоксида кремния/оксида алюминия цеолитового каркасного материала. В одном или нескольких вариантах осуществления молекулярное сито изоморфно замещено четырехвалентным металлом и имеет молярное соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SAR) в диапазоне от 2 до 300, который включает от 5 до 250; от 5 до 200; от 5 до 100; и от 5 до 50. В одном или более конкретных вариантах

осуществления первое и второе молекулярные сита, независимо, имеют молярное соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SAR) в диапазоне от 10 до 200, от 10 до 100, от 10 до 75, от 10 до 60, и от 10 до 50; от 15 до 100, от 15 до 75, от 15 до 60, и от 15 до 50; от 20 до 100, от 20 до 75, от 20 до 60, и от 20 до 50.

5 В вариантах осуществления, где молекулярное сито изоморфно замещено четырехвалентным металлом, соотношение четырехвалентного металла к оксиду алюминия может варьироваться в очень широких пределах. Следует отметить, что это соотношение является атомным соотношением, не молярным соотношением. В одном или нескольких вариантах осуществления соотношение четырехвалентного металла к 10 оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.0001 до 10000, который включает от 0.0001 до 10000, от 0.001 до 1000, и от 0.01 до 10. В другом варианте осуществления соотношение четырехвалентного металла к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.01 до 10, который включает от 0.01 до 10, от 0.01: до 5, от 0.01 до 2, и от 0.01 до 1. В конкретных вариантах осуществления соотношение четырехвалентного металла к 15 оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.01 до 2.

В конкретных вариантах осуществления, где молекулярное сито изоморфно замещено четырехвалентным металлом, четырехвалентный металл включает титан, и соотношение оксида титана к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.0001 до 10000, в том числе от 0.0001 до 10000, от 0.001 до 1000, и от 0.01 до 10. В других вариантах 20 осуществления соотношение оксида титана к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.01 до 10, в том числе от 0.01 до 10, от 0.01: до 5, от 0.01 до 2, и от 0.01 до 1. В конкретных вариантах осуществления соотношение оксида титана к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.01 до 2.

Соотношение диоксида кремния к четырехвалентному металлу может изменяться в 25 широком диапазоне. Следует отметить, что это соотношение является атомным соотношением, а не молярным соотношением. В одном или нескольких вариантах осуществления соотношение диоксида кремния к четырехвалентному металлу находится в диапазоне от 1 до 100, в том числе от 1 до 50, от 1 до 30, от 1 до 25, от 1 до 20, от 5 до 20, и от 10 до 20. В конкретных вариантах осуществления соотношение диоксида кремния 30 к четырехвалентному металлу составляет приблизительно 15. В одном или нескольких вариантах осуществления четырехвалентный металл включает титан, и соотношение диоксида кремния к оксиду титана находится в диапазоне от 1 до 100, в том числе от 1 до 50, от 1 до 30, от 1 до 25, от 1 до 20, от 5 до 20, и от 10 до 20. В конкретных вариантах осуществления соотношение диоксида кремния к оксиду титана составляет 35 приблизительно 15.

Металлы-промоторы:

Молекулярное сито одного или нескольким вариантам осуществления может быть впоследствии замещено ионами одного или нескольких металлов-промоторов, таких как железо, медь, кобальт, никель, церий или металлами платиновой группы. Синтез 40 цеолитов и связанных с ними микро- и мезопористых материалов варьируется в зависимости от типа структуры цеолитового материала, но, как правило, включает в себя несколько компонентов (например диоксид кремния, оксид алюминия, фосфор, щелочь, органическую подложку и т.д.) для формирования синтетического геля, который затем гидротермально кристаллизуется с образованием конечного продукта.

45 Структурообразующий агент может быть в органической форме, т.е. гидроксидом тетраметиламмония (TEAOH), или неорганическим катионом, т.е. Na^+ или K^+ . Во время кристаллизации тетраэдрические блоки организовываются вокруг SDA для формирования требуемого каркаса, и SDA часто встраиваются в пористую структуру

кристаллов цеолита. В одном или нескольких вариантах осуществления кристаллизация молекулярных сит может быть получена с помощью добавления структуронаправляющих агентов/шаблонов, зародышей кристаллов или элементов. В некоторых случаях, кристаллизация может быть проведена при температурах ниже,

5

чем 100°C.

Применяемый в данном описании, термин "промотировать" относится к компоненту, который специально добавляют в молекулярное сито, в отличие от примесей, которые присутствуют в молекулярном сите. Таким образом, промотер специально добавляют для повышения активности катализатора по сравнению с катализатором, который не

10

имеет специально добавленного промотера. В целях промотирования SCR оксидов азота, в одном или нескольких вариантах осуществления подходящий металл вводят в молекулярное сито. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения молекулярное сито промотируют металлом, выбранным из Cu, Fe, Co, Ni, La, Ce, Mn, V, Ag, и их комбинаций. В конкретных вариантах осуществления

15

молекулярное сито промотируется Cu, Fe, и их комбинацией.

Содержание металла-промотера молекулярного сита, в пересчете на оксид, составляет в одном или нескольких вариантах осуществления, по меньшей мере, приблизительно 0.1 мас. %, отражающее главный компонент, не содержащий летучие вещества. В конкретных вариантах осуществления металл-промотер содержит Cu, и содержание

20

Cu, рассчитанное как CuO, находится в диапазоне вплоть до приблизительно 10 мас. %, что включает 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, и 0.1 мас. %, в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В конкретных вариантах осуществления содержание Cu, рассчитанное как CuO, находится в диапазоне приблизительно от 2 до

25

приблизительно 5 мас. %. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до

30

приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 2 до 300, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не

35

содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и отдельные кристаллы молекулярного сита

40

имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 5 до 250, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу

45

прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от

приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

- 5 Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 5 до 200, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в
- 10 молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250
- 15 нм.

- Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 5 до 100, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не
- 20 содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита
- 25 имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 to приблизительно 250 нм.

- Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 5 до 50, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не
- 30 содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита
- 35 имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 to приблизительно 250 нм.

- Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 10 до 250, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита
- 40 имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.
- 45 Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 10 до 200, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас.

%, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu,

5 сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

10 Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 10 до 100, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в

15 молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250

20 нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 10 до 75, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не

25 содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита

30 имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 10 до 60, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу

35 прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно

40 от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 10 до 50, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу

45 прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu,

сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 15 до 100, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент,

не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 15 до 75, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу

прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 15 до 60, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %,

или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 15 до 50, содержание Cu

может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu,

сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250

нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 20 до 100, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 20 до 75, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 20 до 60, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Для конкретных молекулярных сит, которые имеют SAR от 20 до 50, содержание Cu может быть в диапазоне от 0.1-10 мас. %, или от 0.5 до 8 мас. %, или от 0.8 до 6 мас. %, или от 1 до 4 мас. %, или даже 2-3 мас. % в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного молекулярного сита, отражающую главный оксидный компонент, не содержащий летучие вещества. В более конкретных вариантах осуществления в молекулярном сите, которое имеет конкретную комбинацию SAR и содержание Cu, сферическая частица молекулярного сита имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, и более конкретно, приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон, и конкретные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм.

Не желая быть связанным теорией, полагают, что, когда молекулярное сито изоморфно замещено четырехвалентным металлом, четырехвалентный металл встроен в цеолитовое сито как тетраэдрический атом, что позволяет достичь тесной связи с

активным центром металла-промотора и структурно и электронно. В одном или нескольких вариантах осуществления металл-промотор может быть подвергнут ионному обмену в изоморфно-замещенном молекулярном сите. В конкретных вариантах осуществления медь представляет собой ион, который вводят в изоморфно замещенное молекулярное сито. Металл может быть замещен после подготовки и изготовления изоморфно замещенного молекулярного сита.

5 Пористость и форма частицы и размер:

В одном или нескольких вариантах осуществления материала катализатора содержит сферическую частицу, которая включает агломерат кристаллов молекулярного сита.

10 Применяемые в данном описании термины "агломерат" или "агломерация" относятся к кластеру или сборке первичных частиц, т.е. кристаллам молекулярного сита.

В одном или нескольких вариантах осуществления сферическая частица имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, который включает 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.25, 1.3, 1.35, 1.4, 1.45, 1.5, 1.75, 2.0, 2.25, 2.5, 15 2.75, 3.0, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 4.24, 4.5, 4.75 и 5 микрон. Размер частиц сферической частицы может быть измерен с помощью микроскопа и более конкретно с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). В одном или более конкретных вариантах осуществления сферическая частица имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 1.0 до приблизительно 5 микрон, который включает диапазон

20 приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон. Применяемый в данном описании термин "средний размер частиц" относится к среднему диаметру поперечного сечения сферических частиц. В одном или нескольких вариантах осуществления, по меньшей мере, 80% сферических частиц имеют средний размер частиц в диапазоне от 0.5 до 2.5 микрон.

25 В одном или нескольких вариантах осуществления отдельные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 250 нм, который включает 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240 и 250 нм. Размер кристалла отдельных кристаллов молекулярного сита может быть измерен с помощью микроскопа 30 и более конкретно с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). В конкретных вариантах осуществления отдельные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 250 нм, или приблизительно от 100 до приблизительно 200 нм. Как правило, не существует каких-либо конкретных ограничений в части формы затронутых отдельных кристаллов 35 молекулярного сита. В одном или нескольких вариантах осуществления отдельные кристаллы молекулярного сита, без ограничений, могут быть кубической формы, сферической, пластинчатой, игольчатой, изометрической, октаэдрической, тетрагональной, гексагональной, орторомбической, тригональной и тому подобное, или любой их комбинацией.

40 Не желая быть связанный теорией, в одном или нескольких вариантах осуществления полагают, что катализитический материал имеет монодисперсную структуру снежного кома. Применяемый в данном изобретении термин монодисперсный снежный окатыш относится к расположению или скоплению ряда отдельных кристаллов молекулярного сита главным образом в сферическую массу. Применяемый в данном описании термин 45 "монодисперсный" означает, что отдельные кристаллы молекулярного сита являются однородными и приблизительно такого же размера, имеющие размер кристалла в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 250 нанометров. Монодисперсный снежный ком похож на отдельные частицы снега, образующих снежный ком. В других

вариантах осуществления каталитический материал имеет сферическую структуру снежного кома, где, по меньшей мере 80% сферическая частица имеет средний размер частиц в диапазоне от 0.5 до 2.5 микрон.

В одном или нескольких вариантах осуществления отдельные кристаллы

- 5 молекулярного сита образуют микроагломерат, который затем формирует микроагломерированную структуру снежного кома. В одном или нескольких вариантах осуществления микроагломераты имеют размер в диапазоне от менее, чем 1.0 микрон, который включает менее, чем 0.9, меньше, чем 0.8, меньше, чем 0.7, меньше, чем 0.6, меньше, чем 0.5, меньше, чем 0.4, меньше, чем 0.3, меньше, чем 0.2, и меньше, чем 0.1
- 10 микрон, и макроагломерат сферического снежного кома имеет размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, который включает приблизительно от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон. Размер микроагломератов может быть измерен с помощью микроскопа и более конкретно с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM).

- 15 В одном или нескольких вариантах осуществления молекулярное сито содержит изоморфно замещенный цеолитовый каркасный материал, где часть атомов кремния изоморфно замещена четырехвалентным металлом. Изоморфно замещенный цеолитовый каркасный материал согласно с вариантами осуществления изобретения может быть обеспечен как покрытие из пористого оксида. Изоморфно замещенный цеолитовый каркасный материал обеспечивает покрытие из пористого оксида, который главным образом является очень пористым. Размер частицы изоморфно замещенного цеолитового каркасного материала находится, главным образом, в диапазоне от 1 до 2 мкм. Кроме того, не желая быть связанным теорией, полагают, что присутствие четырехвалентного металла, в частности титана, контролирует цеолитовый кристалл
- 25 таким образом, что в результате получается монодисперсная структура снежного кома. Другими словами, молекулярное сито включает агломерат кристаллов молекулярного сита, который изоморфно замещен четырехвалентным металлом. Как очевидно специалисту с обычной квалификацией в данной области, частицы молекулярного сита, которые содержат изоморфно замещенный цеолитовый каркасный материал значительно
- 30 больше, чем молекулярные сита, которые имеют структуру СНА, полученную в соответствии с обычными способами, известными из уровня техники. Такие молекулярные сита, полученные обычным способом, как известно, имеют размер частиц меньше, чем приблизительно 0.5 мкм.

Структура монодисперсного снежного кома одного или нескольким вариантам

- 35 осуществления может быть более легко понятна по схеме на ФИГ. 1. Со ссылкой на ФИГ. 1 показан примерный вариант осуществления каталитического материала. Каталитический материал содержит сферическую частицу 10, которая включает агломерат кристаллов 20. Сферическая частица 10 имеет размер частицы, S_p , приблизительно от 0.5 до приблизительно 5 микрон, который включает приблизительно
- 40 от 1.2 до приблизительно 3.5 микрон. Отдельные кристаллы 20 молекулярного сита имеют размер кристалла S_c в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 250 нанометров, который включает приблизительно от 100 до 250 нм, или от 100 до 200 нм. В одном или нескольких вариантах осуществления отдельные кристаллы 20 молекулярного сита формируют микроагломерат 30, который затем формирует
- 45 микроагломератную структуру снежного кома 10. Микроагломерат 30 имеет размер S_m в диапазоне от меньше, чем 1.0 микрон и больше, чем 0 микрон.

Как очевидно для обычного специалиста в области техники, сферические частицы

кристаллов молекулярного сита значительно отличаются по своей структуре, чем молекулярные сита, которые имеют структуру СНА, которые не имеют агломерированной структуры снежного кома.

Каталитический материал в соответствии с вариантами осуществления изобретения

5 может быть обеспечен в форме порошка или распыляемого материала из методов разделения, в том числе декантации, фильтрации, центрифугирования, или распыления.

В общем, порошок или распыляемый материал может быть сформирован без каких-либо других соединений, например путем соответствующего прессования для получения формованных изделий желаемой геометрии, например таблетки, цилиндры, сферы, или

10 т.п.

В качестве примера, порошок или распыляемый материал примешивают или покрывают подходящими модификаторами хорошо известными в данной области техники. В качестве примера, модификаторы, такие как диоксид кремния, оксид алюминия, цеолиты или тугоплавкие вяжущие вещества (например, циркониевый

15 прекурсор) могут применяться. Порошок или распыляемый материал, необязательно после смешивания или покрытия подходящими модификаторами, может быть сформирован в жидкую суспензию, например с водой, которую осаждают на соответствующем тугоплавком носителе, например, потоком через носитель сотовообразной подложки или носитель катализатора сотовообразной подложки с

20 проточными стенками.

Каталитический материал в соответствии с вариантами осуществления изобретения может также быть обеспечен в форме экструдатов, гранул, таблеток, или частиц любой другой подходящей формы, для применения в качестве уплотненного слоя катализатора из микрочастиц, или в виде сформированных частиц, таких как пластинки, седла, трубы,

25 или т.п..

Каталитический композит SCR:

Постановления правительства предписывают сокращение применения технологий NO_x для легких и тяжелых транспортных средств. Селективное каталитическое восстановление (SCR) NO_x с применением аммиака является эффективной и

30 доминирующей технологией в борьбе с загрязнением атмосферы газообразными отходами для контроля NO_x. В примерном варианте осуществления обеспеченный является каталитический композит SCR, который имеет повышенную вместимость накопления аммиака при температурах 400°C и выше, и способность промотировать накопление аммиака над водой. В то время как каталитический материал одного или 35 нескольким вариантам осуществления может быть применен в любом двигателе, работающем на бедных смесях, который включает дизельные двигатели, двигатели с системой сгорания обедненной смеси с прямым впрыском, и двигатели на сжатом природном газе, в конкретных вариантах осуществления каталитические материалы 40 предназначены для применения в двигателях с системой сгорания обедненной смеси с прямым впрыском (GDI).

Варианты осуществления изобретения относятся к каталитическому композиту, который содержит каталитический материал SCR и материал накопления аммиака, который содержит переходный металл, который имеет степень окисления IV.

45 Каталитический композит SCR действует для накопления аммиака при 400°C и выше с минимальным накоплением NH₃ 0.1 г/л при 400°C. В одном или нескольких вариантах осуществления каталитический материал SCR промотирует реакцию аммиака с оксидами азота до образования азота и H₂O селективно при температуре в диапазоне от 150°C

до 600°C, и материал накопления аммиака действует для накопления аммиака при 400°C и выше с минимальным накоплением NH₃ 0.1 г/л при 400°C. Неожиданно было обнаружено, что каталитические композиты особенно пригодны в каталитических компонентах катализатора очистки выхлопных газов, в частности, в качестве катализаторов SCR.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения каталитический композит SCR содержит каталитический материал SCR и материал накопления аммиака. В одном или нескольких вариантах осуществления каталитический материал SCR включает одно или несколько молекулярных сит, смешанный оксид и носитель из активированного тугоплавкого оксида металла.

В одном или нескольких вариантах осуществления каталитический материал SCR включает молекулярное сито. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения материал накопления аммиака включает переходный металл, который имеет степень окисления IV. Без привязки к какой-либо конкретной теории, полагают, что присутствие элемента с формальной степенью окисления IV способствует увеличению накопления аммиака при высокой температуре. В одном или нескольких вариантах осуществления переходный металл, который имеет степень окисления IV, может быть как в форме оксида или в основном внедренным в каталитический материал SCR. Применяемый в данном описании термин "переходный металл, который имеет степень окисления IV" относится к металлу, который имеет состояние с четырьмя электронами, доступными для ковалентной химической связи в его валентности (внешняя электронная оболочка). Переходные металлы, которые имеют степень окисления IV включают германий (Ge), церий (Ce), и те переходные металлы, которые расположены в Группе 4 периодической таблицы, титан (Ti), цирконий (Zr), и гафний (Hf). В одном или нескольких вариантах осуществления переходный металл, который имеет степень окисления IV, выбран из Ti, Ce, Zr, Hf, Ge и их комбинаций. В конкретных вариантах осуществления переходный металл, который имеет степень окисления IV включает Ti.

Один или несколько вариантов осуществления данного изобретения относятся к каталитическому композиту SCR, который содержит каталитический материал SCR и материал накопления аммиака, который содержит переходный металл, который имеет степень окисления IV, в котором каталитический материал SCR и материал накопления аммиака находятся в слоистом порядке или отношении. В одном или нескольких вариантах осуществления материал накопления аммиака может быть в любой гибкой форме, например слоистой или равномерно смешанной с каталитическим материалом SCR, и по сути внедрены в тот же каталитический материал SCR. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения, материал накопления аммиака является диспергированным в виде слоя на верхней части каталитического материала SCR. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения, каталитический материал SCR наносят как покрытие из пористого оксида на подложку, и затем материал накопления аммиака наносят как покрытие из пористого оксида в виде слоя поверх каталитического материала SCR.

В других вариантах осуществления каталитический материал SCR и материал накопления аммиака расположены в зонированной конфигурации. В одном или нескольких вариантах осуществления каталитический материал SCR и материал накопления аммиака расположены в боковом направлении, зонированной конфигурации, с материалом накопления аммиака вверх по течению каталитического материала SCR. Применяемый в данном описании термин "поперечно зонированный"

относится к расположению каталитического материала SCR и материала накопления аммиака по отношению друг к другу. Боковое подразумевает расположение бок о бок таким образом, что каталитический материал SCR и материал накопления аммиака расположены один около другого с материалом накопления аммиака вверх по потоку 5 каталитического материала SCR. Применяемые в данном описании термины "вверх по потоку" и "вниз по потоку" относятся к относительным направлениям в соответствии с потоком выхлопных газов двигателя по направлению от двигателя к выхлопной трубе, с двигателем расположенным выше по потоку и выхлопной трубой и любыми изделиями для предотвращения загрязнения окружающей среды, такие как фильтры и 10 катализаторы, расположенными ниже по потоку от двигателя. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения поперечно зонированный материал накопления аммиака и каталитический материал SCR могут быть расположены на той же самой или общей подложке или на различных подложках, отделенных друг от друга.

В еще дополнительных вариантах осуществления каталитический материал SCR

15 подвержен ионному обмену с материалом накопления аммиака.

В одном или нескольких вариантах осуществления при слоевом или зональном расположении переходный металл, который имеет степень окисления IV может присутствовать в оксидной форме, может быть замещен ионами, или может быть изоморфно замещен в положении цеолитового сита. Например, в конкретных вариантах 20 осуществления переходный металл, который имеет степень окисления IV включает титан. В таких вариантах осуществления, в которых переходный металл, который имеет степень окисления IV, присутствует в оксидной форме, материал накопления аммиака, который содержит переходный металл, который имеет степень окисления IV диспергируют над материалом подложки.

25 Со ссылкой на ФИГ. 2, показан примерный вариант осуществления поперечно зонированной системы. Каталитический композит SCR 200 показан в поперечно зонированном расположении, где материал накопления аммиака 210 размещен вверх по потоку каталитического материала SCR 220 на общей подложке 230. Подложка 230 имеет входной конец 240 и выходной конец 250, образующие осевую длину L. В одном 30 или нескольких вариантах осуществления подложка 230 главным образом содержит множество каналов 260 подложки с сотовой структурой, из которых только один канал показан в поперечном сечении для ясности. Материал накопления аммиака 210 простирается от входного конца 240 подложки 230 через меньше, чем всю осевую длину L подложки 230. Длина материала накопления аммиака 210 обозначается как первая зона 210а на ФИГ. 2. Материал накопления аммиака 210 содержит переходный металл, 35 который имеет степень окисления IV. Каталитический материал SCR 220 простирается от выходного конца 250 подложки 230 через меньше, чем всю осевую длину L подложки 230. Длина каталитического материала SCR 220 обозначается как вторая зона 220а на ФИГ. 2. Каталитический материал SCR 220 промотирует реакцию аммиака с оксидами 40 азота до образования азота и H₂O селективно при температуре в диапазоне от 150°C до 600°C, и материал накопления аммиака 210 действует для накопления аммиака при 400°C и выше с минимумом накопления NH₃ 0.00001 г/л.

Следует принять во внимание, что длина первой зоны 210а и второй зоны 220а может 45 изменяться. В одном или нескольких вариантах осуществления первая зона 210а и вторая зона 220а могут быть равными по длине. В других вариантах осуществления первая зона может быть 20%, 25%, 35% или 40%, 60%, 65%, 75% или 80% длины L подложки, вторая зона соответственно покрывает оставшуюся длину L подложки.

Со ссылкой на ФИГ. 3, показан другой вариант осуществления поперечно

зонированного каталитического композита SCR 110. Каталитический композит SCR 110 показан в поперечно зонированном расположении, где материал накопления аммиака 118 размещен вверх по потоку каталитического материала SCR 120 на отдельных подложках 112 и 113. Материал накопления аммиака 118 расположен на подложке 112, и каталитический материал SCR расположен на подложке 113. Подложки 112 и 113 могут состоять из такого же материала или разных материалов. Подложка 112 имеет входной конец 122а и выходной конец 124а, определяя осевую длину L1. Подложка 113 имеет входной конец 122b и выходной конец 124b, определяя осевую длину L2. В одном или нескольких вариантах осуществления подложки 112 и 113

главным образом содержат множество каналов 114 подложки с сотовой структурой, из которых только один канал показан в поперечном сечении для ясности. Материал накопления аммиака 118 простирается от входного конца 122а подложки 112 через всю осевую длину L1 подложки 112 до выходного конца 124а. Длина материала накопления аммиака 118 обозначена как первая зона 118а на ФИГ. 3. Материал накопления аммиака 118 содержит переходный металл, который имеет степень окисления IV. Каталитический материал SCR 120 простирается от выходного конца 124b подложки 113 через всю осевую длину L2 подложки 113 до входного конца 122b. Каталитический материал SCR 120 определяет вторую зону 120а. Длина каталитического материала SCR обозначена как вторая зона 20b на ФИГ. 3. Каталитический материал SCR 120 промотирует реакцию аммиака с оксидами азота до образования азота и H_2O селективно при температуре в диапазоне от 150°C до 600°C, и материал накопления аммиака 118 действует для накопления аммиака при 400°C и выше с минимумом накопления NH_3 0.00001 г/л. Длина зон 118а и 120а может изменяться, как описано в соответствии с ФИГ. 2.

В одном или нескольких вариантах осуществления каталитический композит SCR, который содержит материал накопления аммиака и каталитический материал SCR, нанесен на проточный фильтр или фильтр с проточными стенками. ФИГУРЫ 4А и 4В иллюстрируют подложку фильтра с проточными стенками 35, которая имеет множество проходов 52. Проходы цилиндрически ограждаются внутренними стенками 53 подложки фильтра. Подложка имеет входной конец 54 и выходной конец 56. Альтернативные проходы закупорены на входном конце внутренней заглушкой 58, и на выходном конце выходной заглушкой 60 чтобы образовать противопоставление в шахматном порядке на входе 54 и выходе 56. Поток газа 62 поступает через незакупоренный вход в канал 64, останавливаться выходной заглушкой 60 и диффундирует через стенки канала 53 (которые являются пористыми) на выходную сторону 66. Газ не может перейти обратно на входную сторону стенок из-за входной заглушки 58.

В одном или нескольких вариантах осуществления подложки фильтров с проточными стенками состоят из керамических материалов, таких как кордиерит, α-оксид алюминия, карбид кремния, нитрид кремния, оксид циркония, муллит, сподумен, оксид алюминия-оксид кремния-оксид магния или силикат циркония, или пористого, тугоплавкого металла. В других вариантах осуществления подложки с проточными стенками выполнены из керамических волокнистых композиционных материалов. В конкретных вариантах осуществления подложки с проточными стенками выполнены из кордиерита и карбида кремния. Такие материалы способны выдерживать окружающую среду, в частности высокие температуры, встречающиеся в обработке потоков выхлопных газов.

В одном или нескольких вариантах осуществления подложки с проточными стенками включают тонкие, пористые изолированные стенками монолиты сотовой структуры, через которые проходит поток текучей среды, не вызывая слишком большой рост

обратного давления или давление через изделие. Как правило, наличие чистого изделия с проточными стенками создает обратное давление от 1 дюйма водяного столба до 10 фунтов на квадратный дюйм избыточного давления. Керамические подложки с проточными стенками, применяемые в системе, сформированы из материала, который 5 имеет пористость, по меньшей мере, 50% (например, от 50 до 75%), который имеет средний размер пор, по меньшей мере, 5 микрон (например, от 5 до 30 микрон). В одном или нескольких вариантах осуществления подложки имеют пористость, по меньшей мере, 55% и имеют средний размер пор, по меньшей мере, 10 микрон. Когда подложки с этими пористостями и этими средними размерами пор покрыты способами, 10 описанными ниже, адекватные уровни каталитической композиции могут быть загружены на подложку для достижения отличного коэффициента нейтрализации отработавших газов NO_x . Эти подложки все еще в состоянии сохранить адекватные характеристики потока выхлопных газов, т.е., приемлемое обратное давление, несмотря на загрузку катализатора SCR. Патент США №. 4,329,162 включен в данное описание 15 в качестве ссылки в отношении раскрытия подходящей подложки с проточными стенками.

Типичные фильтры с проточными стенками в коммерческом применении получают с низкими пористостями стенок, например, от приблизительно 35% до 50%, по сравнению 20 с фильтром с проточными стенками, применяемом в изобретении. В основном, распределение размера пор коммерческих фильтров с проточными стенками, как правило, очень широкое, со средний размер пор менее чем 17 микрон.

Пористый фильтр с проточными стенками, применяемый в одном или нескольких вариантах осуществления, катализируют так, что стенки указанного элемента имеют на нем или содержащиеся в нем один или более каталитических материалов SCR. 25 Каталитические материалы могут присутствовать только на входной стороне стенки элемента, только на выходной стороне, на входной и выходной сторонах, или сама стенка может вся или частично состоять из каталитического материала. Данное изобретение включает применение одного или более слоев каталитических материалов и комбинаций одного или более слоев каталитических материалов на входных и/или 30 выходных стенках элемента.

Чтобы покрыть подложки с проточными стенками каталитическим композитом SCR одного или нескольких вариантов осуществления, подложки погружают вертикально в часть каталитической суспензии таким образом, чтобы вершина подложки была расположена чуть выше поверхности суспензии. Таким же способом суспензия 35 контактирует с входной поверхностью каждой стенки сотовой структуры, но предотвращают от контактирования внешнюю поверхность каждой стенки. Образец оставляют в суспензии в течение приблизительно 30 секунд. Подложку извлекают из суспензии, и избыток суспензии удаляют из подложки с проточными стенками, сначала позволив ей вытечь из каналов, затем продуванием сжатым воздухом (против 40 направления проникновения суспензии), а затем вытягиванием вакуумом по направлению проникновения суспензии. Применением этой техники, каталитическая суспензия распространяется по стенкам подложки, пока еще поры не окклюдированы до той степени, что чрезмерное обратное давление будет накапливаться в законченной подложке. Применяемый в данном описании термин "распространяться" при применении 45 для описания дисперсии каталитической суспензии на подложку, означает, что каталитическая композиция диспергируется по всей стенке подложки.

Покрытые подложки сушат обычно при приблизительно 100°C и обжигают при более высокой температуре (например, от 300 до 450°C). После обжига, загрузка

катализатора может быть определена путем расчета массы покрытой и непокрытой подложки. Как будет очевидно специалисту в данной области техники, загрузка катализатора может быть изменена путем изменения содержания твердых частиц супензии покрытия. Альтернативно, могут быть проведены повторные погружения подложки в супензию покрытия, с последующим удалением избыточной супензии как описано выше.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения материал накопления аммиака катализитического композита SCR диспергируют в катализитическом материале SCR. Таким образом, в соответствии с вариантами осуществления изобретения, катализитический материал SCR содержит молекулярное сито, имеющее каркас из ионов кремния (Si) и алюминий (Al), и, необязательно, ионов фосфора (P), где часть атомов кремния изоморфно замещена материалом накопления аммиака, который содержит переходный металл, который имеет степень окисления IV.

В одном или нескольких вариантах осуществления катализатор окисления аммиака (AMOx) может быть обеспечен ниже по потоку катализитического композита SCR для того, чтобы удалить утекающий аммиак из системы очистки выхлопных газов. В конкретных вариантах осуществления катализатор AMOx может включать металлы платиновой группы, такой как платина, палладий, родий или их комбинацию.

AMOx и/или катализитический материал(ы) SCR может быть нанесен на проточный фильтр или фильтр с проточными стенками. Если применяется подложка с проточными стенками, полученная в результате системы будет пригодна для удаления твердых частиц вместе с газообразными загрязняющими веществами. Подложка фильтра с проточными стенками может быть сделана из материалов, которые, как правило, известны в данной области техники, такие как кордиерит, титанат алюминия или карбид кремния. Следует понимать, что загрузка катализитической композиции на подложку с проточными стенками будет зависеть от свойств подложки, таких как пористость и толщина стенки, и, как правило, будет ниже, чем загрузка на проточную подложку.

В одном или нескольких вариантах осуществления часть атомов кремния изоморфно замещена переходным металлом, который имеет степень окисления IV. Другими словами, часть атомов кремния в цеолитовом каркасном материале заменяют на переходный металл, который имеет степень окисления IV. Такое изоморфное замещение не приводит к существенному изменению кристаллической структуры цеолитового каркасного материала.

Как правило, NH₃ накопление над цеолитовыми катализаторами SCR необходимо подавить, чтобы получить быстрый ответ преобразования NO_x для высокоразвитых динамических операций двигателя. Без привязки к какой-либо конкретной теории, полагают, что с катализаторами SCR уровня техники невозможно достичь требуемого накопления NH₃ при высоких температурах, опираясь на слабую физическую адсорбцию NH₃ в пористости цеолитов, или кислотность Бренстеда неиспользованных участков обмена из-за наличия относительно больших количеств конкурирующих паров воды.

Таким образом, необходимо обеспечить вторичный функциональный участок, т.е. применение кислоты Льюиса, которая способна выполнять накопление NH₃ при высокой температуре и которая способна дифференцировать NH₃ и H₂O для накопления.

Считается, что, так как NH₃, по своей природе, является нуклеофильным (или, в более общем смысле, основным), кислота Льюиса может обеспечивать дополнительный путь для накопления NH₃. Соответственно, переходные металлы с различными степенями

окисления могут обеспечивать регулируемую силу кислоты Льюиса. В целом, как ожидается, чем выше степень окисления переходного металла, тем сильнее кислота Льюиса. Таким образом, считается, что переходный металл, который имеет степень окисления IV, будет производить материалы катализатора, где NH_3 может быть накоплен
5 при более высоких температурах.

В одном или нескольких вариантах осуществления каталитический материал SCR содержит молекулярное сито, которое содержит тетраэдр $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$. В одном или нескольких вариантах осуществления каталитический материал SCR изоморфно замещен 10 материалом накопления аммиака. В таком варианте осуществления каталитический материал SCR содержит тетраэдр $\text{MO}_4/\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ (где M представляет собой переходный металл, который имеет степень окисления IV) и является связанным общими атомами кислорода с образованием трехмерной сети. Изоморфно замещенный переходный 15 металл, который имеет степень окисления IV, внедрен в молекулярное сито как тетраэдрический атом (MO_4). Изоморфно замещенные блоки тетраэдра вместе с блоками тетраэдра кремния и алюминия затем формируют каркас молекулярного сита. В конкретных вариантах осуществления переходный металл, который имеет степень окисления IV, включает титан, и каталитический материал SCR затем включает тетраэдр $\text{TiO}_4/\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$.

20 В других вариантах осуществления каталитический материал SCR содержит молекулярное сито, которое содержит тетраэдр $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4/\text{PO}_4$. В одном или нескольких вариантах осуществления каталитический материал SCR изоморфно замещен материалом накопления аммиака. В таких вариантах осуществления каталитический 25 материал SCR содержит тетраэдр $\text{MO}_4/\text{SiO}_4/\text{AlO}_4/\text{PO}_4$ (где M представляет собой переходный металл, который имеет степень окисления IV) и является связанным общими атомами кислорода с образованием трехмерной сети. Изоморфно замещенный переходный металл, который имеет степень окисления IV, внедрен в молекулярное сито как тетраэдрический атом (MO_4). Изоморфно замещенные блоки тетраэдра вместе с 30 блоками тетраэдра кремния, алюминия и фосфора затем формируют каркас молекулярного сита. В конкретных вариантах осуществления переходный металл, который имеет степень окисления IV, включает титан, и каталитический материал SCR затем включает тетраэдр $\text{TiO}_4/\text{SiO}_4/\text{AlO}_4/\text{PO}_4$.

Изоморфно замещенное молекулярное сито одного или нескольких вариантов 35 осуществления отличается, главным образом, в соответствии с геометрией пустот, которые образованы прочной сетью тетраэдра $\text{MO}_4/(\text{SiO}_4)/\text{AlO}_4$ (где M представляет собой переходный металл, который имеет степень окисления IV).

В одном или нескольких вариантах осуществления молекулярное сито 40 каталитического материала SCR имеет тип структуры, выбранный из тех, которые ранее обсуждались. В одном или нескольких вариантах осуществления молекулярное сито имеет структуру, выбранную из MFI, BEA, AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAU, GME, JSR, KFI, LEV, LTL, LTN, MOZ, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC, WEN и их комбинаций. В других конкретных вариантах осуществления молекулярный материал имеет тип структуры, выбранный из группы, 45 состоящей из MFI, BEA, CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV и их комбинаций. В очень специфических вариантах осуществления молекулярное сито имеет тип структуры, выбранный из CHA, AEI и AFX. В очень специфических вариантах осуществления молекулярное сито содержит SSZ-13, SSZ-39, или SAPO-34. В другом очень

специфическом варианте осуществления молекулярное сито представляет собой алюмосиликатный тип цеолита и имеет структуру типа AEI, например, SSZ-39. Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения, следует понимать, что при обозначении молекулярных сит по типу их структуры, предназначено для включения 5 типа структуры, а также любых или всех изотопных каркасных материалов, таких как SAPO, AlPO и MeAPO материалов, которые имеют такой же тип структуры.

Соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия молекулярного сита может изменяться в широком диапазоне. В одном или нескольких вариантах осуществления молекулярное сито имеет молярное соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия 10 (SAR) в диапазоне от 2 до 300, который включает от 5 до 250; от 5 до 200; от 5 до 100; и от 5 до 50. В одном или нескольких вариантах осуществления молекулярное сито имеет молярное соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SAR) в диапазоне от 10 до 200, от 10 до 100, от 10 до 75, от 10 до 60, и от 10 до 50; от 15 до 100, от 15 до 75, от 15 до 60, и от 15 до 50; от 20 до 100, от 20 до 75, от 20 до 60, и от 20 до 50.

Соотношение переходного металла, который имеет степень окисления IV, к оксиду алюминия может варьироваться в очень широких пределах. В одном или нескольких вариантах осуществления соотношении переходного металла, который имеет степень окисления IV, к оксиду алюминия, находится в диапазоне от 0.001 до 10000, который включает 0.001:10000, от 0.001 до 1000, от 0.01 до 10. В других вариантах осуществления 15 соотношение переходного металла, который имеет степень окисления IV, к оксиду алюминия, находится в диапазоне от 0.01 до 10, который включает от 0.01 до 10, от 0.01: до 5, от 0.01 до 2, и от 0.01 до 1. В конкретных вариантах осуществления соотношение переходного металла, который имеет степень окисления IV к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.01 до 2.

В конкретных вариантах осуществления переходный металл, который имеет степень окисления IV, включает титан и соотношение оксида титана к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.001 до 10000, который включает 0.001:10000, от 0.001 до 1000, от 0.01 до 10. В других вариантах осуществления соотношение оксида титана к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.01 до 10, который включает от 0.01 до 30, от 0.01 до 25, от 0.01 до 20, от 0.01 до 15, от 0.01 до 10, от 0.01 до 5, от 0.01 до 2, и от 0.01 до 1. В конкретных вариантах осуществления 20 соотношение оксида титана к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.01 до 2. В очень специфических вариантах осуществления соотношение оксида титана к оксиду алюминия составляет приблизительно 1.

Соотношение диоксида кремния к переходному металлу, который имеет степень окисления IV, может изменяться в широком диапазоне. Следует отметить, что это соотношение является атомным соотношением, а не молярным соотношением. В одном или нескольких вариантах осуществления соотношение диоксида кремния к переходному металлу, который имеет степень окисления IV, находится в диапазоне от 1 до 100, который включает от 1 до 50, от 1 до 30, от 1 до 25, от 1 до 20, от 5 до 20 и от 10 до 20. В конкретных вариантах осуществления соотношение диоксида кремния к переходному металлу, который имеет степень окисления IV, составляет приблизительно 15. В одном или нескольких вариантах осуществления переходный металл, который имеет степень окисления IV включает титан, и соотношение диоксида кремния к оксиду титана 35 находится в диапазоне от 1 до 100, который включает от 1 до 50, от 1 до 30, от 1 до 25, от 1 до 20, от 5 до 20 и от 10 до 20. В конкретных вариантах осуществления соотношение диоксида кремния к оксиду титана составляет приблизительно 15.

В целях промотирования SCR оксидов азота, в одном или нескольких вариантах осуществления подходящий металл вводят в каталитический материал SCR. Согласно

одному или нескольким вариантам осуществления изобретения, каталитический материал SCR промотируют металлом, выбранным из Cu, Fe, Co, Ni, La, Ce, Mn, V, Ag и их комбинаций. В конкретных вариантах осуществления каталитический материал SCR промотируют Cu, Fe и их комбинациями.

- 5 Содержание металла-промотера в каталитическом материале SCR, в пересчете на оксид, составляет, в одном или нескольких вариантах осуществления, по меньшей мере, приблизительно 0.1 мас. %, отражающее главный компонент, не содержащий летучих веществ. В конкретных вариантах осуществления металл-промотер содержит Cu, и содержание Cu, рассчитанное как CuO, находится в диапазоне вплоть до приблизительно 10 мас. %, который включает 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 и 1 мас. %, в каждом случае в пересчете на общую массу прокаленного каталитического материала SCR, отражающую компонент, не содержащий летучие вещества. В конкретных вариантах осуществления содержание Cu, рассчитанное как CuO, находится в диапазоне от приблизительно 2 до приблизительно 5 мас. %.

- 15 Без привязки к какой-либо конкретной теории, полагают, что когда каталитический материал SCR изоморфно замещен материалом накопления аммиака, который содержит переходный металл, который имеет степень окисления IV, переходный металл, который имеет степень окисления IV, внедрен в решетку молекулярного сита, как тетраэдрический атом, допуская тесную связь с активным центром металла-промотера и структурно и 20 электронно. В одном или нескольких вариантах осуществления металл-промотер может быть подвергнут ионному обмену в каталитическом материале SCR. В конкретных вариантах осуществления медь ионно замещена в каталитическом материале SCR. Металл может быть заменен после получения или производства каталитического материала SCR.

- 25 Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения каталитический материал SCR включает смешанный оксид. Применяемый в данном описании термин "смешанный оксид" относится к оксиду, который содержит катионы более, чем одного химического элемента или катионы одного элемента в нескольких степенях окисления. В одном или нескольких вариантах осуществления смешанный оксид выбран из Fe/оксида титана (например, FeTiO_3), Fe/оксида алюминия (например, FeAl_2O_3), Mg/оксида титана (например, MgTiO_3), Mg/оксида алюминия (например, MgAl_2O_3), Mn/оксида алюминия, Mn/оксида титана (например, $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$) (например, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$), Cu/оксида титана (например, CuTiO_3), Ce/Zr (например, CeZrO_2), Ti/Zr 35 (например, TiZrO_2), оксида ванадия/оксида титана (например, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$), и их смеси. В конкретных вариантах осуществления смешанный оксид содержит оксид ванадия/оксид титана. Оксид ванадия/оксид титана может быть промотирован или стабилизирован вольфрамом (например, WO_3) для того, чтобы обеспечить $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$. В одном или нескольких вариантах осуществления каталитический 40 материал SCR содержит оксид титана, на который был диспергирован оксид ванадия. Оксид ванадия может быть диспергирован при концентрациях от 1 до 10 мас. %, который включает 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 мас. %. В конкретных вариантах осуществления оксид ванадия промотирован или стабилизирован вольфрамом (WO_3). Вольфрам может быть 45 диспергирован при диапазоне концентраций от 0.5 до 10 мас. %, который включает 1, 2, 3, 3. 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 мас. %. Все проценты даны в пересчете на оксиды.

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения каталитический материал SCR содержит материал подложки из тугоплавкого оксида

металла. Применяемые в данном описании термины "подложка из тугоплавкого оксида металла" и "подложка" относятся к лежащему в основе материалу с высокой удельной поверхностью, на котором переносятся дополнительные химические соединения или элементы. Частицы подложки имеют поры более, чем 20 Å и широкое распределение 5 пор. Как определено в данном описании, такие подложки из оксидов металлов исключают молекулярные сита, в частности, цеолиты. В особенных вариантах осуществления могут быть применены подложки из тугоплавкого оксида металла с высокой удельной поверхностью, например, материалы подложки из оксида алюминия, также упоминаемого как "гамма оксид алюминия" или "промотированный оксид 10 алюминия," которые как правило имеют удельную поверхность БЭТ выше 60 квадратных метров на грамм (" m^2/g "), зачастую до приблизительно 200 m^2/g или выше. Такой промотированный оксид алюминия, как правило, представляет собой смесь 15 гамма и дельта фаз оксида алюминия, но может также содержать значительные количества эта, каппа и тета фаз оксида алюминия. Тугоплавкие оксиды металлов, кроме промотированного оксида алюминия, могут применяться в качестве подложки, по меньшей мере, для некоторых каталитических компонентов в данном катализаторе. Например, простой оксид церия, оксид циркония, альфа оксид алюминия и другие 20 материалы, известные для такого применения. Хотя многие из этих материалов страдают от недостатка обладания значительно меньшей удельной поверхностью БЭТ, чем промотированный оксид алюминия, этот недостаток имеет тенденцию быть компенсированным большей долговечностью или повышенной производительностью полученного в результате катализатора. "Удельная поверхность БЭТ" имеет свое обычное значение со ссылкой на метод Брунауэра, Эммета, Теллера для определения 25 площади поверхности по адсорбции N_2 . Диаметр пор и объем пор может быть также определен с помощью экспериментов адсорбции или десорбции N_2 BET-типа.

Один или несколько вариантов осуществления данного изобретения включают подложку из тугоплавкого оксида металла с высокой удельной поверхностью, который содержит промотированное соединение, выбранное из группы, состоящей из оксида 30 алюминия, оксида церия, оксида циркония, диоксида кремния, оксида титана, диоксида кремния-оксида алюминия, оксида циркония-оксида алюминия, оксида титана-оксида алюминия, оксида лантана-оксида алюминия, оксида лантана-оксида циркония-оксида 35 алюминия, оксида бария-оксида алюминия, оксида бария-оксида лантана-оксида алюминия, оксида бария-оксида лантана-оксида неодима-оксида алюминия, оксида алюминия-оксида хрома, оксида алюминия-оксида церия, оксида циркония-оксида кремния, оксида титана-оксида кремния, или оксида циркония-оксида титана, и их комбинаций. В одном или нескольких вариантах осуществления носитель из 40 активированного тугоплавкого оксида металла замещен металлом, выбранным из группы, состоящей из Cu, Fe, Co, Ni, La, Ce, Mn, V, Ag, и их комбинаций.

SCR активность:

В одном или нескольких вариантах осуществления материал селективного 45 каталитического восстановления, который содержит сферическую частицу, которая включает агломерат кристаллов молекулярного сита, проявляет превращение в состаренном состоянии NO_x при 200°C, по меньшей мере, 50%, измеренное при часовой объемной скорости газа 80000 ч⁻¹. В конкретных вариантах осуществления материал проявляет превращение в состаренном состоянии NO_x при 450°C по меньшей мере 70% измеренное при часовой объемной скорости газа 80000 ч⁻¹. Более конкретно превращение

в состаренном состоянии NO_x при 200°C составляет, по меньшей мере, 55% и при 450°C , по меньшей мере, 75%, даже более конкретно превращение в состаренном состоянии NO_x при 200°C составляет, по меньшей мере, 60% и при 450°C , по меньшей мере, 80%,

измеренное при часовой объемной скорости газа 80000 ч^{-1} в стационарных условиях при максимальных условиях NH_3 -утечка в газовой смеси 500 млн.д. NO , 500 млн.д. NH_3 , 10% O_2 , 5% H_2O , баланс N_2 . Внутренние части были гидротермально состарены в трубчатой печи в газовом потоке, содержащем 10% H_2O , 10% O_2 , баланс N_2 при объемной скорости $4,000 \text{ ч}^{-1}$ в течение 5 ч при 750°C .

Измерения SCR активности были продемонстрированы в литературе, смотреть, например, PCT Application Publication No. WO 2008/106519.

Кроме того, согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения каталитический материал является эффективным для снижения образования N_2O .

Образование NO^+ и накопление амиака:

Дополнительно, согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения, в частности, когда молекулярное сито содержит изоморфно замещенный цеолитовый каркасный материал атомов кремния и алюминия, в котором часть атомов кремния изоморфно замещена четырехвалентным металлом, материал является эффективным, чтобы промотировать образование NO^+ . Без привязки к какой-либо конкретной теории, считается, что d6r блок цеолитового каркасного материала является важным фактором в облегчении образования NO^+ в связи с тем, что d6r блок промотирует миграцию/перескакивание металла-промотора узкого диапазона (например, Cu) между двумя шестикольцевыми зеркальными плоскостями для создания подходящих вакантных положений для NO^+ , которая требует стабилизации координации окружающей среды, также обеспечиваемую за счет d6r блоков.

Кроме того, согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения, в частности, когда каталитический композит SCR содержит каталитический материал SCR и материал накопления амиака, который содержит переходный металл, который имеет степень окисления IV, при этом каталитический материал SCR промотирует реакцию амиака с оксидами азота до образования азота и H_2O селективно при температуре в диапазоне от 150°C до 600°C , и материал накопления амиака действует для накопления амиака при температурах приблизительно 400°C и выше с минимумом накопления амиака 0.00001 г/л. В одном или нескольких вариантах осуществления содержание кислорода потока выхлопных газов составляет от 0 до 30% и содержание воды составляет от 1 до 20%. Каталитический композит SCR согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения адсорбирует NH_3 даже в присутствии H_2O . Каталитические композиты SCR одного или нескольких вариантов осуществления показывают более выраженную объемную вместимость накопления амиака при высокой температуре, чем ссылочные каталитические материалы SCR и каталитические композиты.

Вода, также проводящая неподеленные пары электронов в качестве нуклеофильного реагента, является самым большим конкурентом в отношении накопления амиака участками кислоты Брэнстеда. Для того, чтобы эффективно применять образованный NO_x в линейном цикле двигателей GDI с прямым впрыском, важно увеличить количество химически адсорбированного NH_3 , а не количество физически адсорбированного NH_3 .

Без привязки к какой-либо конкретной теории, считается, что кислотность Льюиса переходного металла, который имеет степень окисления IV, увеличивает способность каталитического композита SCR химически адсорбировать аммиак. Таким образом, каталитические композиты SCR согласно одному или нескольким вариантам

- 5 осуществления изобретения имеют улучшенную способность к накоплению аммиака при температурах приблизительно 400°C и выше.

Подложка:

В одном или нескольких вариантах осуществления каталитические материалы могут быть нанесены на подложку в качестве покрытия из пористого оксида. Применяемый

- 10 в данном описании термин "подложка" относится к монолитному материалу, на который помещен катализатор, как правило, в форме покрытия из пористого оксида. Покрытие из пористого оксида получают путем приготовления суспензии, содержащей указанное содержание твердых веществ (например, 30-90 мас. %) катализатора в жидким носителе, который затем наносят на подложку и высушивают для обеспечения слоя покрытия из пористого оксида.

- 15 Применяемый в данном описании термин "покрытие из пористого оксида" имеет свое обычное значение в области тонких, плотно прилегающих покрытий каталитических или других материалов, наносимых на материал подложки, таких как элемент носителя с сотовым типом структуры, который является достаточно пористым, чтобы обеспечить

20 прохождение потока газов, подлежащих обработке.

- В одном или нескольких вариантах осуществления подложка представляет собой керамику или металл, который имеет сотовую структуру. Может быть применена любая подходящая подложка, такая как монолитная подложка, которая имеет тонкие, параллельные потоку газа проходы, простирающиеся от входной или выходной
- 25 поверхности подложки таким образом, что проходы являлись открытыми для потока жидкости через него. Проходы, которые являются чрезвычайно прямыми путями от их входа для жидкости до их выхода для жидкости, обозначены стенками, на которых каталитический материал нанесен в качестве покрытия из пористого оксида таким образом, чтобы газы, текущие через проходы контактировали с каталитическим
- 30 материалом. Каналы монолитной подложки представляют собой тонкостенные каналы, которые могут иметь любые подходящие формы поперечного сечения и размеры, такие как трапециевидные, прямоугольные, квадратные, синусоидальные, гексагональные, овальные, круглые, и т.д. Такие структуры могут содержать от приблизительно 60 до приблизительно 900 или более газовых входных отверстий (т.е. клеток) на квадратный
- 35 дюйм поперечного сечения.

- Керамическая подложка может быть создана из любого подходящего тугоплавкого материала, например кордиерита, кордиерита- α -оксида алюминия, нитрида кремния, циркона муллита, сподумена, оксида алюминия-оксида кремния-оксида магния, силиката циркония, силлиманита, силиката магния, циркона, петалита, α -оксида алюминия,

40 силиката алюминия и т.п.

- Подложки, применяемые для катализатора варианта осуществления данного изобретения, могут также быть металлическими по природе и состоять из одного или более металлов или сплавов металлов. Металлические подложки могут быть применены в различных формах, таких как гранулы, волнистый лист или монолитной формы.

- 45 Конкретные примеры металлической подложки включают термостойкие, покрытые гальваностегически слоем другого металла, сплавы, в особенности те, в которых железо является существенным или основным компонентом. Такие сплавы могут содержать один или больше никеля, хрома, и алюминия, и общее количество этих металлов может

содержать преимущественно, по меньшей мере, приблизительно 15 мас. % сплава, например, приблизительно от 10 до 25 мас. % хрома, приблизительно от 1 до 8 мас. % алюминия, и приблизительно от 0 до 20 мас. % никеля.

Получение катализатора и каталитических материалов:

⁵ Синтез обычных молекулярных сит СНА-типа

Молекулярное сито, которое имеет структуру СНА, может быть получено в соответствии с различными методами, известными в области техники, например по Патенту США №. 4,544,538 (Зоны) и 6,709,644 (Зоны), которые включены в данное описание в качестве ссылки во всей их полноте.

¹⁰ Необязательно NH₄-замещение с образованием NH₄-шабазита:

Необязательно, полученный цеолит щелочного металла является NH₄-замещенным с образованием NH₄-шабазита. NH₄-ионный обмен может быть осуществлен в соответствии с различными методами, известными в области техники, например Bleken, F.; Bjorgen, M.; Palumbo, L.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Lillerud, K.-P.; и Olsbye, U. Topics in Catalysis 52, (2009), 218-228.

Синтез молекулярных сит снежного кома

Молекулярное сито, которое имеет воду с морфологией типа «снежного кома» может быть получено из гидроксида адамантитриметиламмония (ADAОН), водного раствора гидроксида натрия, порошка изопропоксида алюминия, и коллоидального диоксида кремния.

Синтез изоморфно замещенных цеолитовых каркасных материалов

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения обеспечен способ синтеза каталитических материалов с селективным каталитическим восстановлением, которые содержат изоморфно замещенный цеолитовый каркасный материал. В частности, каталитический материал содержит цеолитовый каркасный материал из атомов кремния и алюминия, в котором часть атомов кремния изоморфно замещена четырехвалентным металлом.

Главным образом, натриевая форма изоморфно замещенного цеолитового каркасного материала может быть получена из гелевой композиции 0.03Al₂O₃:SiO₂:0.07TiO₂:0.06Na₂O:0.08АТМАОН:2.33H₂O путем автоклавного гидротермального синтеза. Продукт извлекают фильтрацией, и образец извлекается прокаливанием. Конечный кристаллический материал может быть охарактеризован исследованиями дифракции рентгеновских лучей.

³⁵ Н-форма может быть получена прокаливанием аммиачной формы, которую получают через двойное замещение NH₄NO₃ натриевой формой. Уровень Ti остается неизменным/стабильным через процессы замещения NH₄NO₃.

Промотированное медью изоморфно замещенное цеолитовое сито может быть получено ионным обменом с применением Н-формы и Cu(OAc)₂ для достижения желаемого количества металла-промотера.

Синтез изоморфно замещенных молекулярных сит

Согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения обеспечен метод синтеза каталитических композитов SCR, которые содержат каталитический материал SCR, который содержит молекулярное сито, изоморфно замещенное материалом накопления аммиака, который содержит переходный металл, который имеет степень окисления IV. В частности, каталитический композит SCR включает каталитический материал SCR, который имеет цеолитовый каркасный материал атомов кремния и алюминия, где часть атомов кремния изоморфно замещена переходным

металлом, который имеет степень окисления IV материала накопления аммиака.

Главным образом, натриевая форма изоморфно замещенного молекулярного сита может быть получена из гелевой композиции $0.03\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:0.07\text{TiO}_2:0.06\text{Na}_2\text{O}:0.08\text{ATMAOH}:2.33\text{H}_2\text{O}$ с помощью автоклавного гидротермального синтеза. Продукт собирали с помощью фильтрации, и образец удаляли с помощью прокаливания. Конечный кристаллический материал может быть охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа.

Н-форма может быть получена с помощью прокаливания аммониевой формы, которая получена с помощью двойного замещения NH_4NO_3 натриевой формой. Уровень Ti остается неизменным/стабильным через процессы замещения NH_4NO_3 .

Промотированное медью изоморфно замещенное молекулярное сито может быть получено с помощью ионного обмена с применением Н-формы и $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, чтобы достичь желаемого количества промотированного металла-промотера.

Способ восстановления NO_x и система очистки выхлопных газов:

В общем, цеолитовые материалы, которые описаны выше, могут применяться в качестве молекулярного сита, адсорбента, катализатора, подложки катализатора, или их связующего. В одном или нескольких вариантах осуществления материалы применяются в качестве катализатора.

Дополнительный объект изобретения относится к способу катализа химической реакции, где сферическая частица, включающая агломерат кристаллов молекулярного сита в соответствии с вариантами осуществления изобретения применяется в качестве катализически активного материала.

Другой объект изобретения относится к способу катализа химической реакции, в которой цеолитовый каркасный материал, который изоморфно замещен четырехвалентным металлом в соответствии с вариантами осуществления изобретения применяют как катализически активный материал.

Еще один объект изобретения относится к способу катализа химической реакции, где катализитический композит SCR, который содержит катализитический материал SCR и материал накопления аммиака, который содержит переходный металл, который имеет степень окисления IV, в соответствии с вариантами осуществления изобретения, применяют в качестве катализически активного материала.

Среди других, указанные катализитические материалы и катализитические композиты могут быть применены в качестве катализаторов для селективного восстановления (SCR) оксидов азота (NO_x); для окисления NH_3 , в частности, для окисления утечки NH_3 в дизельных системах; для применения в реакциях окисления, в конкретных вариантах осуществления дополнительный компонент драгоценного металла (например, Pd, Pt) добавляют к сферической частице, включая агломерат кристаллов молекулярного сита.

Один или несколько вариантов осуществления обеспечивают способ селективного восстановления оксидов азота (NO_x). В одном или нескольких вариантах осуществления способ содержит kontaktирование потока выхлопных газов, содержащих NO_x с катализитическими материалами или катализитическими композитами одного или более вариантов осуществления. В частности, селективное восстановление оксидов азота,

где селективное катализитическое восстановление катализитического материала включает сферическую частицу, которая включает агломерат кристаллов молекулярного сита, где сферическая частица имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон, вариантов осуществления изобретения, применяемые

в качестве каталитически активного материала, осуществляется в присутствии аммиака или мочевины.

В то время, как аммиак является предпочтительным восстанавливающим агентом для стационарных электростанций, мочевина является предпочтительным

- 5 восстанавливающим агентом для мобильных систем SCR. Как правило, система SCR интегрирована в систему очистки выхлопных газов автомобиля, а также, как правило, содержит следующие основные компоненты: материал селективного каталитического восстановления, который содержит сферическую частицу, которая включает агломерат кристаллов молекулярного сита, где сферическая частица имеет средний размер частиц
- 10 в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон в соответствии с вариантами осуществления изобретения; резервуар для накопления мочевины; насос для мочевины; система дозирования мочевины; инжектор/форсунка для мочевины; и соответственно блок управления.

В других вариантах осуществления каталитический композит SCR согласно одному

- 15 или нескольким вариантам осуществления изобретения применяют в качестве катализатора SCR в системе очистки выхлопных газов для двигателей с системой сгорания обедненной смеси с прямым впрыском. В таких случаях, каталитический композит SCR согласно одному или нескольким вариантам осуществления изобретения служит в качестве пассивного катализатора SCR аммиака и способен эффективно
- 20 накапливать аммиак при температурах 400°C и выше.

Применяемый в данном описании термин "поток" в широком смысле относится к любой комбинации потока газа, который может включать твердые или жидкые частицы, термин "газовый поток" или "поток выхлопных газов" означает поток газообразных компонентов, таких как выхлоп двигателя, работающего на обедненных смесях, который

- 25 может включать захваченные газом не газообразные компоненты, такие как капли жидкости, твердые частицы и тому подобное. Поток выхлопных газов двигателя, работающего на обедненных смесях, как правило, дополнительно содержит продукты сгорания, продукты неполного сгорания, оксиды азота, горючие и/или углеродные твердые частицы (сажа), и не прореагировавшие кислород и азот.

- 30 Термин оксиды азота, NO_x, применяемый в контексте вариантов осуществления изобретения обозначает оксиды азота, особенно оксид диазота (N₂O),monoоксид азота (NO), триоксид диазота (N₂O₃), диоксид азота (NO₂), четырехоксид диазота (N₂O₄), пятиоксид диазота (N₂O₅), пероксид азота (NO₃).

- 35 Еще один объект изобретения относится к системе очистки выхлопных газов. В одном или нескольких вариантах осуществления системы очистки выхлопных газов включает поток выхлопных газов необязательно содержащих восстановитель, такой как аммиак, мочевину, и/или углеводород, и в конкретных вариантах осуществления аммиак и/или мочевину, и материал селективного каталитического восстановления, который содержит сферическую частицу, которая включает агломерат кристаллов молекулярного сита, где сферическая частица имеет средний размер частиц в диапазоне от приблизительно 0.5 до приблизительно 5 микрон. Каталитический материал действует для разрушения, по меньшей мере, части аммиака в потоке выхлопных газов.

- 40 В одном или нескольких вариантах осуществления каталитический материал SCR может быть размещен на подложке, например, фильтре сажи. Фильтр сажи, катализированный или некатализированный, может быть размещен выше или ниже по потоку каталитического материала SCR. В одном или нескольких вариантах осуществления система может дополнительно включать катализатор окисления

дизельного топлива. В конкретных вариантах осуществления катализатор окисления дизельного топлива размещен вверх по потоку каталитического материала SCR. В других конкретных вариантах осуществления катализатор окисления дизельного топлива и катализированный фильтр сажи размещены вверх по течению каталитического материала SCR.

В конкретных вариантах осуществления отработанный газ передается от двигателя в положение вниз по потоку в систему выпуска отработавших газов, и в более конкретных вариантах осуществления, содержащих NO_x, где добавляют восстановитель, и отработанный поток с дополнительным восстановителем транспортируют к каталитическому материалу SCR.

Например, каталитический фильтр сажи, катализатор окисления дизельного топлива и восстановитель описаны в WO 2008/106519, который включен в данное описание в качестве ссылки. В конкретных вариантах осуществления фильтр сажи содержит подложку фильтра с проточными стенками, где каналы поочередно заблокированы, что позволяет газовому потоку, поступающему в каналы с одного направления (входное направление), проходить через стенки канала и выходить из каналов из другого направления (выходное направление).

Катализатор окисления аммиака (AMOx) может быть обеспечен ниже по потоку каталитического материала SCR или каталитического композита одного или нескольких вариантов осуществления для удаления любого утекающего аммиака из системы. В конкретных вариантах осуществления катализатор AMOx может включать металл платиновой группы, такой как платина, палладий, родий или их комбинация.

Такие катализаторы AMOx полезны в системе очистки выхлопных газов, которая включает катализатор SCR. Как уже обсуждалось в принадлежащем одному и тому же правообладателю, в Патенте США №. 5,516,497, все содержание которого включено в данное описание посредством ссылки, газообразный поток, содержащий кислород, оксиды азота, и аммиак можно последовательно пропускать через первый и второй катализаторы, первый катализатор способствует снижению оксида азота и второй катализатор способствует окислению или другому разложению избытка аммиака. Как описано в патенте США №. 5,516,497, первые катализаторы могут быть катализаторами SCR, содержащими цеолит и второй катализатор может быть AMOx катализатором, включающим цеолит.

AMOx и/или каталитические композиция(ии) SCR могут быть нанесены на проточный фильтр или фильтр с проточными стенками. Если подложка с проточными стенками задействована, полученная система будет в состоянии удалять твердые частицы вместе с газообразными загрязняющими веществами. Подложка фильтра с проточными стенками может быть изготовлена из материалов, широко известных в данной области техники, таких как кордиерит, титанат алюминия или карбид кремния. Следует понимать, что загрузка каталитической композиции на подложке с проточными стенками будет зависеть от свойств подложки, таких как пористость и толщина стенки, и, как правило, будет ниже, чем загрузка на проточную подложку.

Теперь изобретение описано со ссылкой на следующие примеры. Перед описанием примерных вариантов осуществления изобретения следует понимать, что изобретение не ограничивается конструктивными деталями или этапами способа, изложенными в последующем описании. Изобретение допускает другие варианты осуществления и может быть осуществлено и осуществляется различными способами.

ПРИМЕРЫ

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 1 - ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ

КОМПОЗИЦИИ И ИЗДЕЛИЯ

Порошковый катализатор CuСНА был приготовлен кристаллизацией шабазита с применением ADAOH (Гидроксид trimetil-1-адамантиламмония), содержащего синтезированный гель, отделением продукта шабазита, высушиванием и прокаливанием

- 5 для удаления органической подложки (ADAOH). Воду, раствор ADAOH и водный раствор гидроксида натрия добавляли в бак для получения раствора и перемешивали в течении нескольких минут. Затем добавляли источник алюминия на протяжении 3-5 минут. Коллоидный диоксид кремния затем добавляли при перемешивании на протяжении 5 минут. Перемешивание продолжали в течение еще 30 минут, в результате
- 10 чего получали вязкий гель однородного состава. Гель переносили в автоклав. Автоклав нагревали до 170°C, и кристаллизация продолжалась в течение 18 часов, во время которой продолжали перемешивание. Реактор охлаждали до <50°C и вентилировали до достижения атмосферного давления перед выгрузкой. После гидротермальной кристаллизации, полученная суспензия имела pH 11.5. Суспензию смешивали с
- 15 деионизированной водой и фильтровали керамическим вакуумным фильтром. Влажный продукт затем нагревали до температуры 120°C на воздухе в течении 4 часов. Высушенный продукт затем был дополнительно прокален на воздухе при 600°C на протяжении 5 часов для удаления матрицы и обеспечил содержание С меньше, чем 0.1 мас. %.

- 20 Как можно было увидеть на SEM изображении кристаллической морфологии на ФИГ. 5, синтезированный материал (Сравнительный пример 1) не имеет агломерированной морфологии, как это определено с помощью анализа SEM (вторичное электронное изображение) в масштабе 5000x.

Прокаленный продукт был затем готов к ионному замещению Cu с получением катализатора, содержащего металлы.

- 25 Реакцию ионного обмена между Na-формой СНА и ионами меди осуществляли путем перемешивания суспензии при около 60°C на протяжении приблизительно 1 часа. Полученную смесь затем фильтровали для того, чтобы обеспечить фильтрационный осадок, и фильтрационный осадок промывали деионизированной водой тремя порциями
- 30 до тех пор, пока фильтрат не станет чистым и прозрачным, и промытый образец сушат.

Полученный катализатор CuСНА, включает CuO в диапазоне приблизительно от 3 до 3.5 мас. %, как определено с помощью анализа ICP. Суспензию CuСНА получали до 40% целевых твердых веществ. Суспензию измельчали и связующее вещество ацетата циркония в разбавленной уксусной кислоте (содержащей 30% ZrO₂) добавляли в суспензию при перемешивании.

Суспензию наносили на 1"Dx3" L пенокерамические внутренние части, которые имеют плотность клеток 400 cpsl (клетка на квадратный дюйм) и толщину стены 6.5 мил. Покрытые внутренние части были высушены при 110°C на протяжении 3 часов и прокалены при приблизительно 400°C на протяжении 1 часа. Процесс нанесения покрытия повторяли один раз, чтобы получить целевую загрузку покрытия из пористого оксида в диапазоне от 2-3 г/дюйм³.

ПРИМЕР 2

Такие же сырьевые материалы, как в Сравнительном примере 1 применялись для приготовления агломератов в соответствии с изобретением материала СНА (снежный ком), за исключением того, что добавляли дополнительную воду. Гель делали по процедуре, которая была такой же, как в Сравнительном примере 1. Автоклав нагревали до 160°C, и кристаллизацию продолжали на протяжении 30 часов, поддерживая перемешивание. Реактор охлаждали до <50°C и вентилировали до достижения

атмосферного давления перед выгрузкой. После гидротермальной кристаллизации, полученная суспензия имела pH 12.0. Суспензию смешивали с деионизированной водой и фильтровали керамическим вакуумным фильтром. Влажный продукт затем нагревали до температуры 120°C в воздухе на протяжении 4 часов. Высушенный продукт затем был дополнительно прокален на воздухе при 600°C на протяжении 5 часов для удаления матрицы и обеспечения содержания С меньше, чем 0.1 мас. %.

Как было отмечено в SEM изображении кристаллической морфологии на ФИГ. 6, синтезированный материал снежного кома (Пример 2) имеет характеристику вторичной структуры сфер с размером диаметра 1-2 мкм, как определено с помощью анализа SEM (визуализация вторичных электронов) в масштабе 5000х. Отдельные кристаллы молекулярного сита имеют размер кристалла в диапазоне от приблизительно 100 до 200 нм.

Пример 3 - Cu промотирование

Реакцию ионного обмена между Na-формой СНА Примера 2 и ионами меди осуществляли путем перемешивания суспензии при приблизительно 60°C на протяжении приблизительно 1 часа. Полученную смесь затем фильтровали, чтобы обеспечить фильтрационный осадок, и фильтрационный осадок промывали деионизированной водой тремя порциями до тех пор, пока фильтрат не станет чистым и бесцветным, и промытый образец сушат.

Полученные катализаторы CuСНА включают CuO в диапазоне от приблизительно 1.5 до 4 мас. %, как определено с помощью анализа ICP. Суспензия CuСНА была получена с содержанием до 40% целевых твердых веществ. Суспензию измельчали и связующее вещество ацетата циркония в разбавленной уксусной кислоте (содержащей 30% ZrO₂) добавляли в суспензию при перемешивании.

ПРИМЕР 4 - Получение покрытия из пористых оксидов

Суспензии по Примеру 3 затем были нанесены на подложку до загрузки покрытия из пористого оксида 2.1 г/люйм³. Покрытие из пористого оксида высушивали на воздухе при 130°C на протяжении 5 мин. После окончательного покрытия, подложку прокаливали при 450°C на протяжении 1 часа.

ПРИМЕР 5 - Исследование загрузки CuO

Эффективность селективного каталитического восстановления (SCR) оксидов азота и селективность внутренней части свежего катализатора измеряли с помощью добавления исходной газовой смеси 500 млн.д. NO, 500 млн.д. NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, сбалансированных с N₂ до стационарного состояния реактора, содержащего 1"D x 3"L внутренние части катализатора. Реакцию проводили при объемной скорости 80,000 час⁻¹ в температурном диапазоне от 150°C до 460°C.

Образцы подвергали гидротермальному старению в присутствии 10% H₂O при 750°C на протяжении 5 часов, с последующим измерением эффективности SCR оксидов азота и селективности тем же способом, как описано выше для оценки SCR на внутренней части свежего катализатора.

Фигура 7 представляет собой гистограмму, показывающую превращение NO_x (%) по сравнению с загрузкой CuO (мас. %).

Фигура 8 представляет собой гистограмму, показывающую полученный N₂O (млн.д.) по сравнению с загрузкой CuO (мас. %).

ПРИМЕР 6 - NO_x Преобразование

Эффективность селективного каталитического восстановления (SCR) оксидов азота

и селективность внутренней части свежего катализатора измеряли с помощью добавления исходной газовой смеси 500 млн.д. NO, 500 млн.д. NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, сбалансированных с N₂ до стационарного состояния реактора, содержащего 1"D x 3"L внутренние части катализатора. Реакцию проводили при объемной скорости 80,000 час⁻¹ в температурном диапазоне от 150°C до 460°C.

Образцы подвергали гидротермальному старению в присутствии 10% H₂O при 750°C на протяжении 5 часов, с последующим измерением эффективности SCR оксидов азота и селективности тем же способом, как описано выше для оценки SCR на внутренней части свежего катализатора.

Фигура 9 представляет собой график преобразования NO_x (%) в зависимости от температуры (°C) для катализатора, полученного в Примере 1 (сравнительный) по сравнению с катализатором изобретения Примера 3, который включает 3.2% CuO.

Фигура 10 представляет собой график полученного N₂O (млн.д.) в зависимости от температуры (°C) для катализатора, полученного в Примере 1 (сравнительный) по сравнению с катализатором изобретения Примера 3, который включает 3.2% CuO.

Фигура 11 представляет собой гистограмму преобразования NO_x (%) при 20 млн.д. утечки NH₃ для катализатора, полученного в Примере 1 (сравнительный) по сравнению с катализатором изобретения Примера 3, который включает 3.2% CuO. Катализатор Примера 3 показывает значительно высшее преобразование NO_x (на около 15% больше) при 20 млн.д. утечки NH₃, которое является показателем улучшения переходных характеристик во время условий испытаний двигателей.

Как показано на Фигурах 9-11, морфология снежного дает в результате каталитический материал SCR с улучшенным коэффициентом преобразования NO_x и более низким образованием N₂O по сравнению с каталитическим материалом SCR, который не имеет морфологию снежного кома.

Изоморфно замещенные молекулярные сита

ПРИМЕР 7

Изоморфно замещенный цеолитовый материал (Na-[Ti]CHA) был получен из композитного геля 0.03Al₂O₃:SiO₂:0.07TiO₂:0.06Na₂O:0.08ATMAOH:2.33H₂O с помощью автоклавного гидротермального синтеза при 155°C на протяжении 5 дней. Продукт выделяли фильтрацией и матрицу удаляли прокалвианием при 600°C на протяжении 5 часов. Конечный кристаллический материал имел порошковую рентгеновскую дифрактограмму, показывающую >90% CHA фазы и соотношение диоксида кремния/оксида алюминия (SAR) 25 посредством XRF.

ПРИМЕР 8

Изоморфно замещенный цеолитовый материал (H-[Ti]CHA) был получен путем прокаливания при 500°C (4 час.) NH₄-[Ti]CHA, который был получен с помощью двойного замещения NH₄NO₃ (2.4 М) материалом Примера 7 (Na-[Ti]CHA). Уровень Ti не изменяется через процессы замещения NH₄NO₃, 4.3% против 4.5%.

ПРИМЕР 9 - СРАВНИТЕЛЬНЫЙ

Цеолитовый материал H-CHA был получен в соответствии со способом Примера 7 (H-[Ti]CHA), но без добавления Ti к синтезированному гелю.

ПРИМЕР 10

Промотированный медью изоморфно замещенный цеолитовый материал (Cu_{2.72}-[Ti]CHA) был получен с помощью ионного обмена при 50°C (2 часа.) применяя материал

Примера 8 (H-[Ti]CHA) и Cu(OAc)₂ (0.06 M), показывающий содержание Cu 2.72% (ICP).

ПРИМЕР 11

Промотированный медью изоморфно замещенный цеолитовый материал (Cu3.64-[Ti]CHA)

⁵ [Ti]CHA был получен с помощью ионного обмена при 50°C (2 часа.) применяя материал Примера 9 (H-[Ti]CHA) и Cu(OAc)₂ (0.125 M), показывающий содержание Cu 3.64% (ICP)

ПРИМЕР 12 - СРАВНИТЕЛЬНЫЙ

Стандартный промотированный медью цеолитовый материал (Cu2.75-CHA) был получен согласно способу, обеспеченному в США 8404203 B2, с содержанием Cu (2.75%) сопоставимым с Примером 9. Этот материал обеспечен как ссылка для сопоставительного анализа.

ПРИМЕР 13 - СРАВНИТЕЛЬНЫЙ

Стандартный промотированный медью цеолитовый материал (Cu3.84-CHA) был получен согласно способу, обеспеченному в США 8404203 B2, с содержанием Cu (3.84%) сопоставимым с Примером 10. Этот материал обеспечен как ссылка для сопоставительного анализа.

ПРИМЕР 14

Введение Ti в тетраэдрическом положении яствует из характерных признаков удлинения каркаса, включающего Ti (Ti-O-Si) при 940-980 cm⁻¹, как показано на ФИГ. 12.

ПРИМЕР 15

В дополнение к колебаниям характерных признаков от удлинений каркаса, включающего Ti, усиленная кислотность каркаса в виду высокой валентности Ti(IV) в каркасе свидетельствует также о повышенной интенсивности NO⁺, формирование которого требует сильной кислотности Льюиса, как показано на ФИГ. 13.

ПРИМЕР 16

После того, как Cu заменяли на кислотные участки изоморфно замещенного цеолитового материала [Ti]CHA обеспечивая соединения Примеров 10 и 11, образование NO⁺ не влияет. Как показано на ФИГ. 14, материал Примера 10 (Cu2.72-[Ti]CHA) показывает превосходную способность генерировать больше NO⁺ по сравнению с немодифицированным в Сравнительном примере 12 (Cu2.75-CHA) в равновесном состоянии. Учитывая характер высокой реакционной способности NO⁺ по отношению к нуклеофилам, например, NH₃, установлено, что наблюдаемая значительная реактивность, повышаемая при низких температурах (например, 200°C) из Примера 10 (Cu-[Ti]CHA), связана с улучшением образования и накопления NO⁺ над катализатором.

ПРИМЕР 17

Как можно было наблюдать в SEM изображении на ФИГ. 15, синтезированный [Ti]CHA (Пример 8) имеет характерную вторичную структуру как сферы с размером диаметра 1-2 мкм, как определено с помощью анализа SEM (визуализация вторичных электронов) в масштабе 5000x.

ПРИМЕР 18

Материал из Примера 10 (Cu-[Ti]CHA) был нанесен в виде покрытия из пористого оксида на проточную керамическую подложку при загрузке 2.1 г/дюйм³. Типичные условия исследований SCR включают имитационные дизельные выхлопные газы (500

млн.д. NO, 500 млн.д. NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, и баланс N₂) и температурные точки от 200°C до 600°C. Преобразование NO и NH₃ при различных температурах отслеживали с помощью FTIR. Если желательно оценить долгосрочную гидротермальную долговечность принимается тренировочный режим 750°C выдержки до 10% H₂O в течение 5 ч.

Как показано на SEM изображениях на ФИГ. 18A и 18B, синтезированный Cu-[Ti] СНА производит покрытие из пористого оксида, которое является очень пористым (ФИГ. 18B) по сравнению со стандартным промотированной медью цеолитовым материалом, Cu-СНА.

ПРИМЕР 19

Пористость и размер частиц материалов представлены на ФИГ. 19. Как проиллюстрировано на ФИГ. 19, показанное измерением с помощью внедрения Hg, покрытие из пористого оксида сформированное из Cu-[Ti]СНА (Пример 10) имеет распределение пористости в большей степени на более крупные поры по сравнению с немодифицированным Cu-СНА (Пример 12).

В дополнение к увеличению пористости покрытия из пористого оксида, синтезированный Cu-[Ti]СНА производит размеры частиц, которые значительно больше, чем размер частиц стандартного промотированного медью цеолитового материала.

ПРИМЕР 20

Катализатор Cu-[Ti]СНА был нанесен в виде покрытия из пористого оксида на проточную керамическую подложку при загрузке 2.1 г/дюйм³. Типичные условия исследований SCR включают имитационные дизельные выхлопные газы (500 млн.д. NO, 500 млн.д. NH₃, 10% O₂, 5% H₂O, и баланс N₂) и температурные точки от 200°C до 600°C. Преобразование NO и NH₃ при различных температурах отслеживали с помощью FTIR. Если желательно оценить долгосрочную гидротермальную долговечность принимается тренировочный режим 750°C выдержки до 10% H₂O в течение 5 ч.

Как показано на ФИГ. 16, с помощью каркаса решетки Ti (Пример 10), производительность SCR при 200°C значительно улучшена по сравнению с аналогичным образцом без Ti (Пример 6) при сравнимом Cu%, и никаких потерь эффективности превращения NO_x при повышенной температуре (600°C) не обнаружено.

ПРИМЕР 21

Как показано на ФИГ. 17, высокое содержание Cu (например, Cu% >2.5% @ SAR=30), после высокотемпературного гидротермального старения, приводит к образованию CuO, который активно потребляет NH₃, приводит к снижению производительности SCR на верхнем уровне температуры. Присутствие решетки Ti (Пример 11) способствует облегчению потребления NH₃ в области высоких температур с высокой загрузкой образца Cu.

ПРИМЕР 22

Изоморфно замещенный цеолитовый материал (Na-[Ti]AEI) приготовлен аналогично материалу в Примере 7. Продукт выделили фильтрацией, и матрицу удаляли путем прокаливания при 600°C на протяжении 5 часов.

ПРИМЕР 23

Изоморфно замещенный цеолитовый материал (H-[Ti]AEI) получают при 500°C прокаливанием (4 часа) NH₄-[Ti]AEI, который получен с помощью двойного замещения NH₄NO₃ (2.4 M) с материалом Примера 21 (Na-[Ti]AEI).

ПРИМЕР 24

Промотированный медью изоморфно замещенный цеолитовый материал (Cu-[Ti] AEI) получают путем ионного обмена при 50°C (2 часа), применяя материал Примера 22 (H-[Ti]AEI) и Cu(OAc)₂ (0.06 М).

ПРИМЕР 25

Изоморфно замещенный цеолитовый материал (Na-[Ti]AFX) приготовлен аналогично материалу в Примере 7. Продукт выделяют фильтрацией, матрицу удаляли путем прокаливания при 600°C на протяжении 5 часов.

ПРИМЕР 26

Изоморфно замещенный цеолитовый материал (H-[Ti]AFX) получают путем прокаливания 500°C (4 часа) NH₄-[Ti]AFX, который получен с помощью двойного замещения NH₄NO₃ (2.4 М) с материалом Примера 24 (Na-[Ti]AFX).

ПРИМЕР 27

Промотированный медью изоморфно замещенный цеолитовый материал (Cu-[Ti] AFX) получают путем ионного обмена при 50°C (2 часа), применяя материал Примера 25 (H-[Ti]AFX) и Cu(OAc)₂ (0.06 М).

ПРИМЕР 28

Изоморфно замещенный цеолитовый материал (Na-[Ti]CHA) получают из гелевой композиции 0.03Al₂O₃:SiO₂:0.07TiO₂:0.06Na₂O:0.08АТМАОН:2.33H₂O с помощью автоклавного гидротермального синтеза при 155°C на протяжении 5 дней. Продукт выделяли фильтрацией, и матрицу удаляли путем прокаливания при 600°C на протяжении 5 часов. Конечный кристаллический материал имел порошковую рентгеновскую дифрактограмму, показывающую >90% CHA фазы и SAR 25 XRF. Другое SAR, например, 20, может также быть получено путем надлежащей регулировки соотношения Si/Al в исходном геле.

ПРИМЕР 29

Изоморфно замещенный цеолитовый материал (H-[Ti]CHA) был приготовлен при 500°C прокаливанием (4 часа) NH₄-[Ti]CHA, который получали с помощью двойного замещения NH₄NO₃ (2.4 М) с материалом Примера 27 (Na-[Ti]CHA). Уровень Ti был неизменным во время всего обменного процесса NH₄NO₃, 4.3% против 4.5%.

ПРИМЕР 30

Цеолитовый материал H-CHA был получен в соответствии со способом Примера 28 и 29, но без добавления Ti к начальному синтезируемому золь-гелю для цеолитовой гидротермальной кристаллизации.

ПРИМЕР 31

Промотированный медью изоморфно замещенный цеолитовый материал (Cu-[Ti] CHA (SAR 20)) был приготовлен с помощью ионного обмена при 50°C (2 часа) с применением материала Примера 29 (H-[Ti]CHA) и Cu(OAc)₂. Изменение соотношения Cu в обменных процессах дает серию медного цеолита, например, Cu2.46-[Ti]CHA (Пример 31a), Cu3.03-[Ti]CHA (Пример 31b), Cu3.64-[Ti]CHA (Пример 31c), и Cu3.78-[Ti] CHA (Пример 31d) (цифры после Cu обозначают процент Cu).

ПРИМЕР 32

Стандартный промотированный медью цеолитовый материал (Cu2.75-CHA) был приготовлен в соответствии с процессом, предоставленным в США 8404203 B2, и был предоставлен в качестве ссылки для сравнительного примера.

ПРИМЕР 33 - СРАВНИТЕЛЬНЫЙ

Fe-CHA (Fe: 2.5%) был синтезирован подобно к Cu-CHA, но с применением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в обменном растворе, и был выбран как сравнительный образец.

ПРИМЕР 34 - СРАВНИТЕЛЬНЫЙ

Коммерчески доступный Fe-Beta от BASF был выбран как сравнительный образец.

ПРИМЕР 35 - СРАВНИТЕЛЬНЫЙ

Коммерчески доступный Fe-MFI (SCP-306) от **Süd-Chemie** был выбран как сравнительный образец.

ПРИМЕР 36

Как показано на ФИГ. 20, в присутствии Ti в каркасе, была не только увеличена адсорбция NH_3 от 15.2 до $19.1 \text{ cm}^3/\text{г}$ в зоне высоких температур, но также была незначительно увеличена температура десорбции на 10°C (например, от 470°C до 480°C), что указывает на более сильный кислотный участок Льюиса, отличающийся от кислотного протона функционирующего как компонента накопления NH_3 . (Пример 29 в противовес Примеру 30).

ПРИМЕР 37

Как показано на ФИГ. 21, после обмена Cu, увеличение процентного содержания Cu только увеличивает NH_3 накопление в зоне средней температуры, например, 250°C - 400°C . Интегрированные значения для самого высокого пика десорбции были 12.8, 23.8, 28.8, и $23.8 \text{ cm}^3/\text{г}$ для Cu-CHA (Пример 32), Cu2.46-[Ti]CHA (Пример 31a), Cu3.03-[Ti]CHA (Пример 31), Cu3.64-[Ti]CHA (Пример 31c), соответственно. Образцы Cu-[Ti] CHA, содержащие Ti последовательно показали удвоенную вместимость накопления NH_3 выше 400°C . (Пример 32 в противовес Примеру 31)

ПРИМЕР 38

Как показано на ФИГ. 22, присутствие других переходных металлов с низшей валентностью, например, Fe(III), тем не менее, не имели эффективного промотирования для накопления NH_3 выше 400°C . Под воздействием высокой температуры ($>400^\circ\text{C}$) емкость накопителя для Fe-MFI, Fe-CHA, Fe-Beta была 13.6 , 12.8 , $7.9 \text{ cm}^3/\text{г}$, соответственно, которые были на подобном уровне как у немодифицированного Cu-CHA.

ПРИМЕР 39

Оба Cu-CHA (Пример 32) и Cu3.64-[Ti]CHA (Пример 31c) были нанесены на соты с одинаковой загрузкой пористого покрытия, и измерены при температурах (200°C , 300°C , 400°C , 450°C и 500°C) для накопления NH_3 в присутствии 5% H_2O . Как показано на ФИГ. 23, получая помощь от Ti в каркасе, больше хемисорбированного NH_3 было найдено последовательно на Cu-[Ti]CHA, чем на тех, которые не модифицированы Cu-CHA до 400°C .

ПРИМЕР 401

Коммерчески доступный нецеолитовый композитный материал с TiO_2 , Al_2O_3 , и SiO_2 , состоящий из оксидов на основе Ti, Si, Al из процесса совместного осаждения, также демонстрирует признаки накопления при высокой температуре NH_3 . Как показано на ФИГ. 24, хотя емкость накопителя коммерчески доступного материала сравнима с Cu-CHA (Пример 32) была ниже, температура десорбции была увеличена.

ПРИМЕР 41

Изоморфно замещенный цеолитовый материал (Na-[Ti]AEI) приготовлен аналогично материалу в Примере 27. Продукт выделяли фильтрацией, и матрицу удаляли путем

прокаливания при 600°C на протяжении 5 часов.

ПРИМЕР 42

Изоморфно замещенный цеолитовый материал (H-[Ti]AEI) получают при 500°C прокаливанием (4 часа) NH₄-[Ti]AEI, который получается с помощью двойного замещения NH₄NO₃ (2.4 М) с материалом Примера 41 (Na-[Ti]AEI).

ПРИМЕР 43

Промотированная медью изоморфно замещенный цеолитовый материал (Cu-[Ti] AEI) приготовлен с помощью ионного обмена при 50°C (2 часа) с применением материала из Примера 42 (H-[Ti]AEI) и Cu(OAc)₂ (0.06 М).

ПРИМЕР 44

Изоморфно замещенный цеолитовый материал (Na-[Ti]AFX) приготовлен аналогично материалу в Примере 27. Продукт выделяли фильтрацией, матрицу удаляли путем прокаливания при 600°C на протяжении 5 часов.

ПРИМЕР 45

Изоморфно замещенный цеолитовый материал (H-[Ti]AFX) получают при 500°C прокаливанием (4 часа) NH₄-[Ti]AFX, который получается с помощью двойного замещения NH₄NO₃ (2.4 М) с материалом Примера 44 (Na-[Ti]AFX).

ПРИМЕР 46

Промотированная медью изоморфно замещенный цеолитовый материал (Cu-[Ti] AFX) приготовлен с помощью ионного обмена при 50°C (2 часа) с применением материала из Примера 45 (H-[Ti]AFX) и Cu(OAc)₂ (0.06 М).

Применение терминов "a" и "an" и "the" и других подобных ссылок в контексте описания материалов и способов, описанных здесь (особенно в контексте 25 нижеследующей формулы изобретения) должны быть истолкованы так, чтобы охватить и единственное и множественное число, если не указано иное в данном документе или явно не противоречит контексту. Указание диапазонов здесь просто предназначены для применения в качестве стенографического метода ссылки индивидуально на каждую 30 отдельную величину, попадающую в диапазон, если не указано иное, и каждое отдельное значение включено в описание, как если бы оно было индивидуально указано здесь. Все описанные здесь способы могут быть выполнены в любом подходящем порядке, если здесь не указано иное или явно не противоречит контексту. Применение любого 35 или всех примеров, или примерного выражения (например, "такой как") обеспеченного здесь, предназначено только для лучшего освещения материалов и способов и не накладывает ограничений на объем, если не заявлено иное. Ни одно выражение в описании не должно быть истолковано как указание на какой-либо не заявленный элемент, как существенный для практики описанных материалов и способов.

Ссылка в данном описании на "один вариант осуществления настоящего изобретения," "конкретный вариант осуществления настоящего изобретения", "один или несколько 40 вариантов осуществления настоящего изобретения" или "вариант осуществления настоящего изобретения" означает, что конкретный признак, структура, материал или характеристика, описанные в связи с вариантом осуществления включили, по меньшей мере, в один вариант осуществления настоящего изобретения. Таким образом, присутствие фраз, таких как "в одном или нескольких вариантах осуществления 45 настоящего изобретения", "в конкретном варианте осуществления настоящего изобретения", "в одном варианте осуществления настоящего изобретения" или "в варианте осуществления настоящего изобретения" в различных местах этого описания не обязательно со ссылкой на тот же вариант осуществления настоящего изобретения.

Кроме того, конкретные признаки, структуры, материалы или характеристики могут быть объединены любым подходящим способом в одном или нескольких вариантах осуществления.

Хотя изобретение здесь было описано со ссылкой на конкретные варианты осуществления настоящего изобретения, то следует понимать, что эти варианты осуществления настоящего изобретения являются лишь иллюстрацией принципов и применений настоящего изобретения. Это будет очевидно специалистам в данной области техники, что различные модификации и вариации могут быть получены к способу и устройству настоящего изобретения, не отходя от сущности и объема изобретения. Таким образом, предполагается, что настоящее изобретение включает модификации и вариации, которые находятся в пределах объема прилагаемой формулы изобретения и ее эквивалентов.

(57) Формула изобретения

- 15 1. Катализатор селективного каталитического восстановления (SCR), содержащий цеолитовый каркасный материал атомов кремния и алюминия, имеющий тип структуры, выбранный из AEI, СНА и AFX, в котором часть атомов кремния изоморфно замещена четырехвалентным металлом и катализатор промотирован Cu.
- 20 2. Катализатор SCR по п. 1, в котором четырехвалентный металл включает четырехвалентный переходный металл.
3. Катализатор SCR по п. 1 или 2, в котором четырехвалентный переходный металл выбран из группы, включающей Ti, Zr, Hf, Ge и их комбинации.
4. Катализатор SCR по любому из пп. 1-3, в котором соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия находится в диапазоне от 1 до 300.
- 25 5. Катализатор SCR по любому из пп. 1-4, в котором соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия находится в диапазоне от 1 до 50.
6. Катализатор SCR по любому из пп. 1-5, в котором соотношение четырехвалентного металла к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.0001 до 1000.
- 30 7. Катализатор SCR по любому из пп. 1-6, в котором соотношение четырехвалентного металла к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.01 до 10.
8. Катализатор SCR по любому из пп. 1-7, в котором соотношение четырехвалентного металла к оксиду алюминия находится в диапазоне от 0.01 до 2.
9. Катализатор SCR по любому из пп. 1-8, в котором соотношение диоксида кремния к четырехвалентному металлу находится в диапазоне от 1 до 100.
- 35 10. Катализатор SCR по любому из пп. 1-9, в котором соотношение диоксида кремния к четырехвалентному металлу находится в диапазоне от 5 до 20.
11. Катализатор SCR по любому из пп. 1-10, в котором цеолитовый каркасный материал включает размеры колец не более чем 12.
- 40 12. Катализатор SCR по любому из пп. 1-11, в котором цеолитовый каркасный материал содержит d6g блок.
13. Катализатор SCR по любому из пп. 1-12, в котором цеолитовый каркасный материал представляет собой СНА.
14. Катализатор SCR по любому из пп. 1-13, в котором катализатор дополнительно промотирован Fe.
- 45 15. Катализатор SCR по любому из пп. 1-14, в котором катализатор является эффективным, чтобы промотировать образование NO^+ .
16. Катализатор SCR по любому из пп. 1-15, в котором цеолитовое сито исключает атомы фосфора.

17. Способ селективного восстановления оксидов азота (NO_x), включающий контактирование потока выхлопных газов, содержащего NO_x , с катализатором по любому из пп. 1-16.

⁵ 18. Система очистки выхлопных газов, содержащая поток выхлопных газов, содержащий аммиак, и катализатор по любому из пп. 1-16.

10

15

20

25

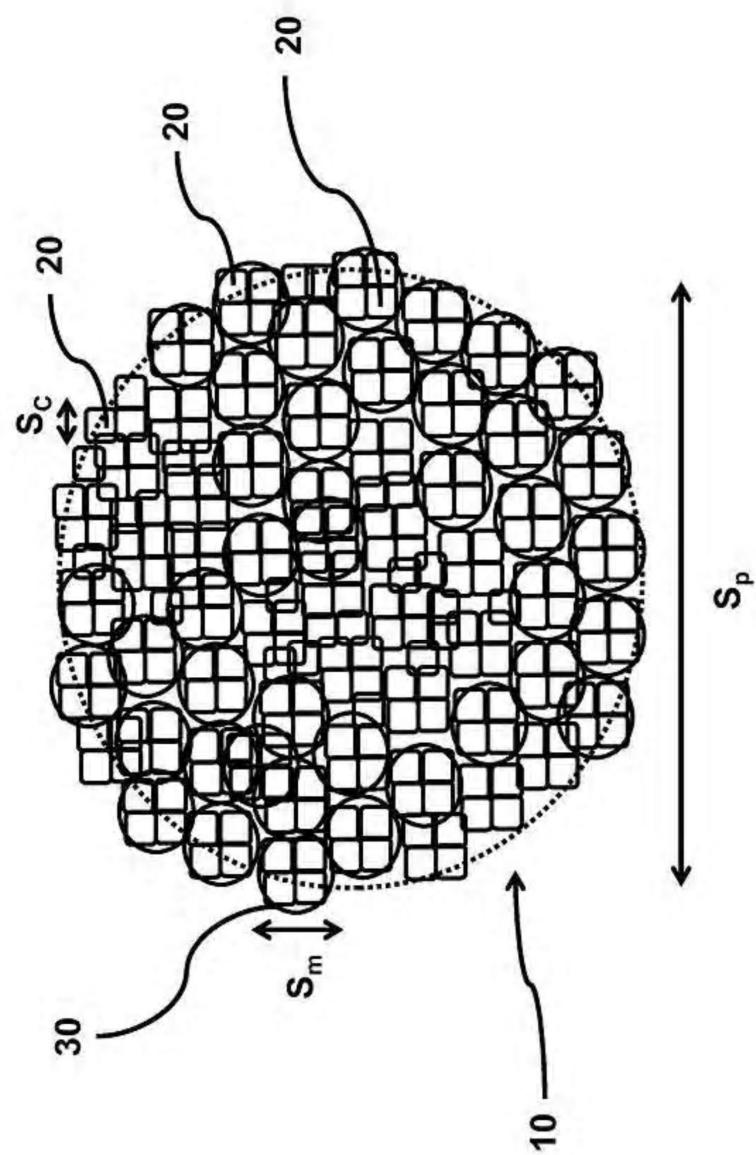
30

35

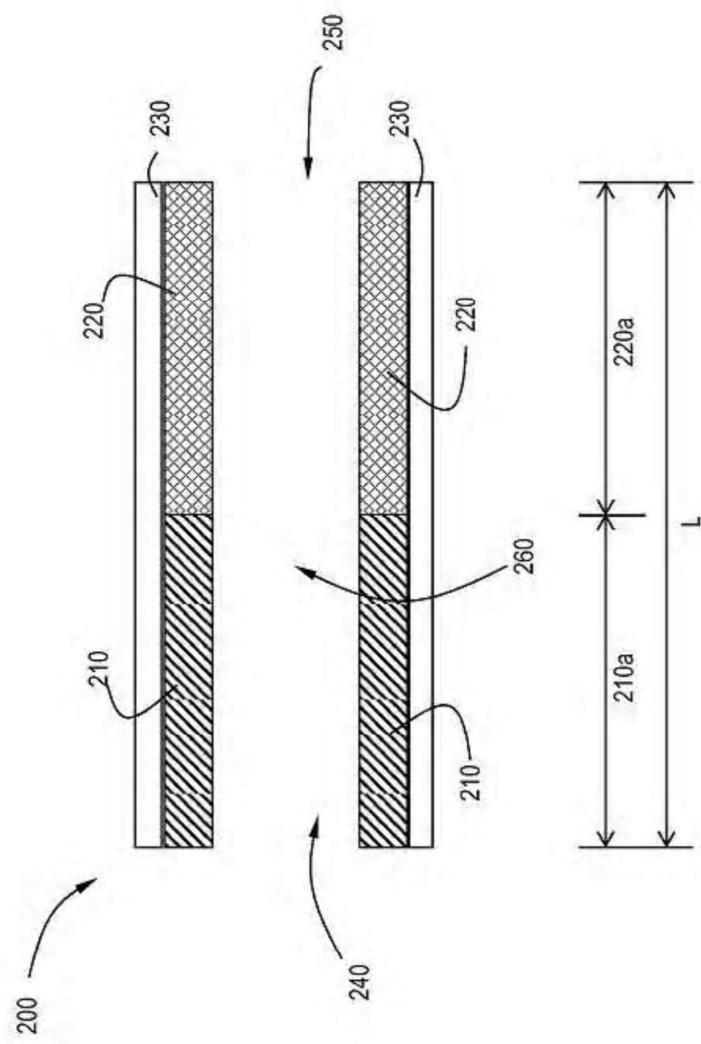
40

45

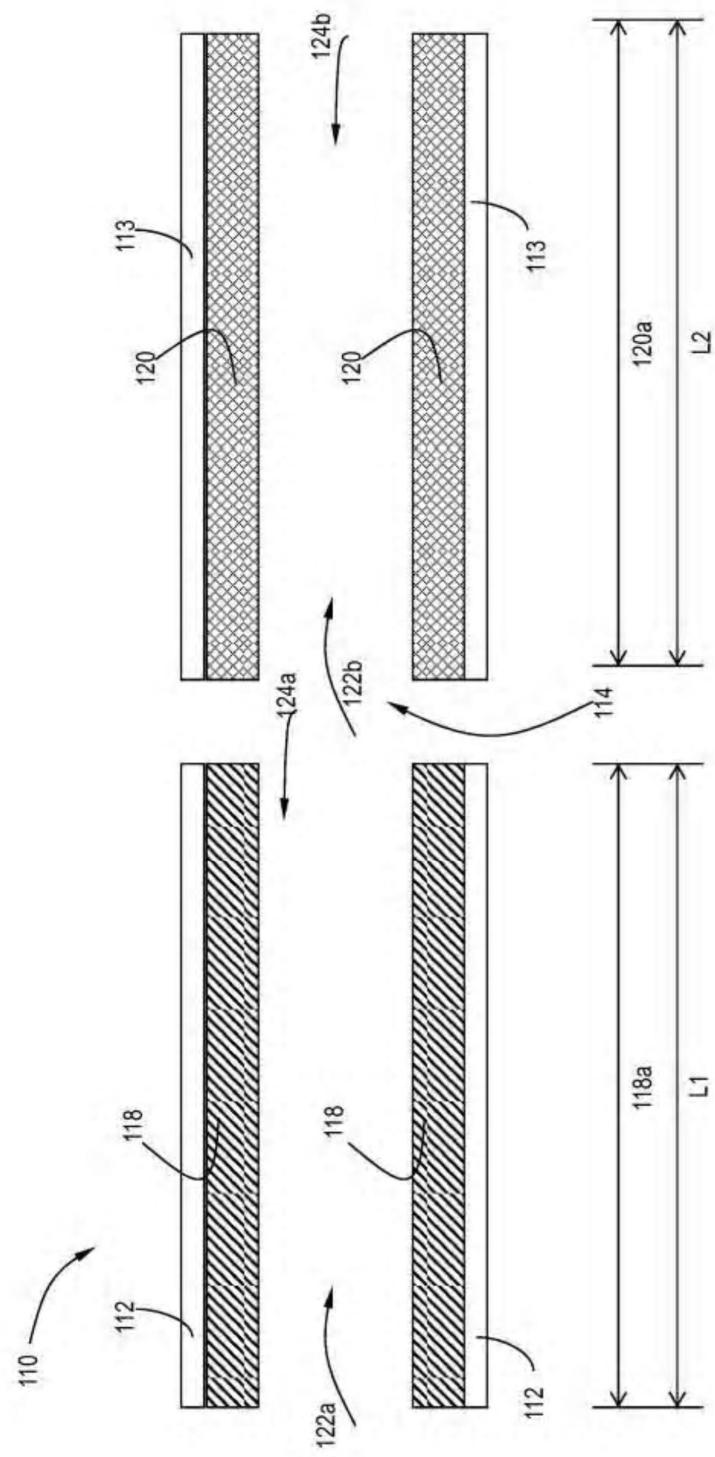
ФИГУРА 1

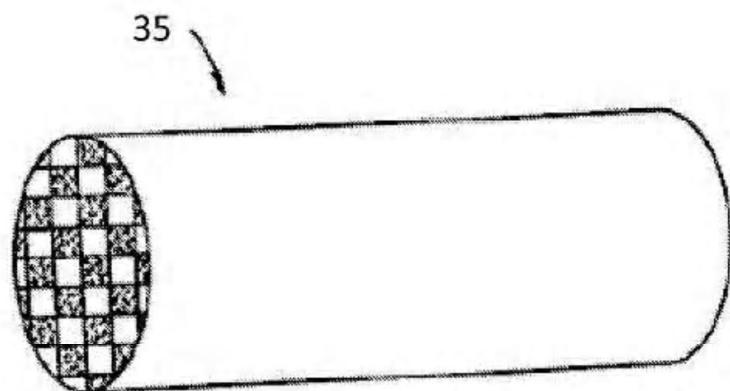


ФИГУРА 2

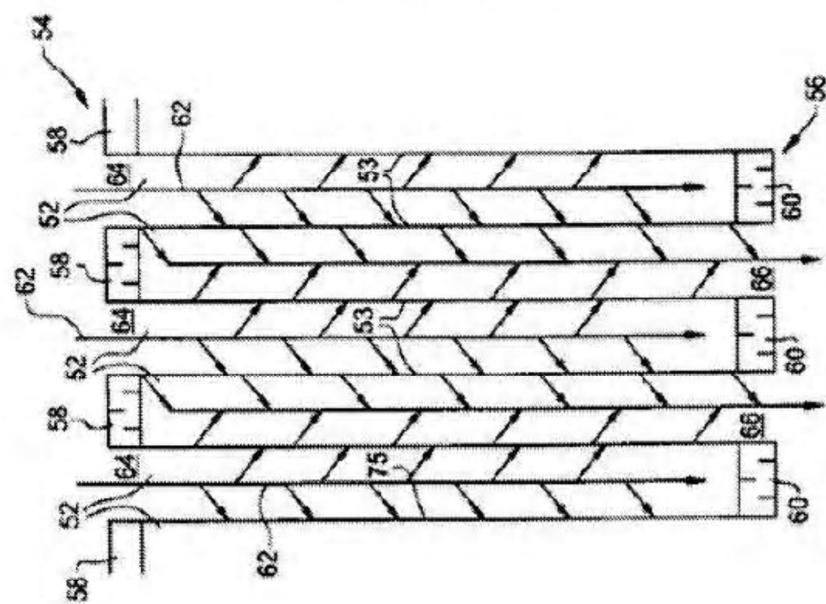


ФИГУРА 3



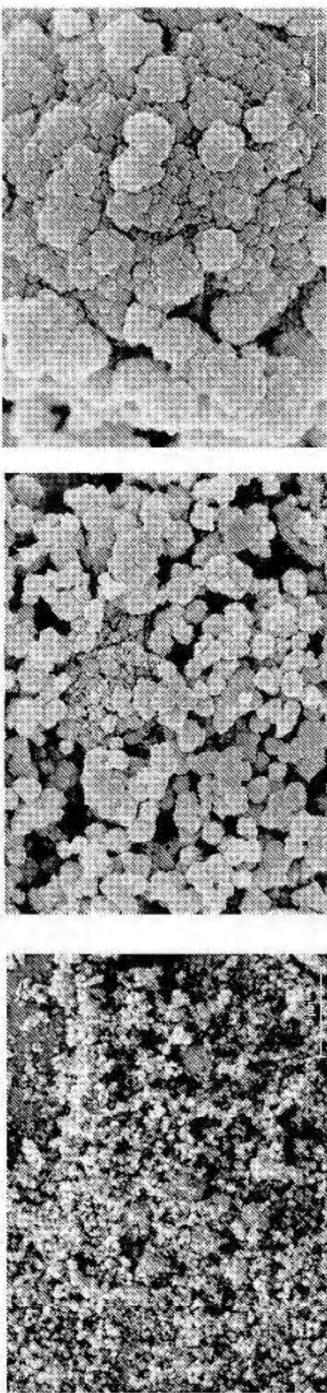


ФИГУРА 4А

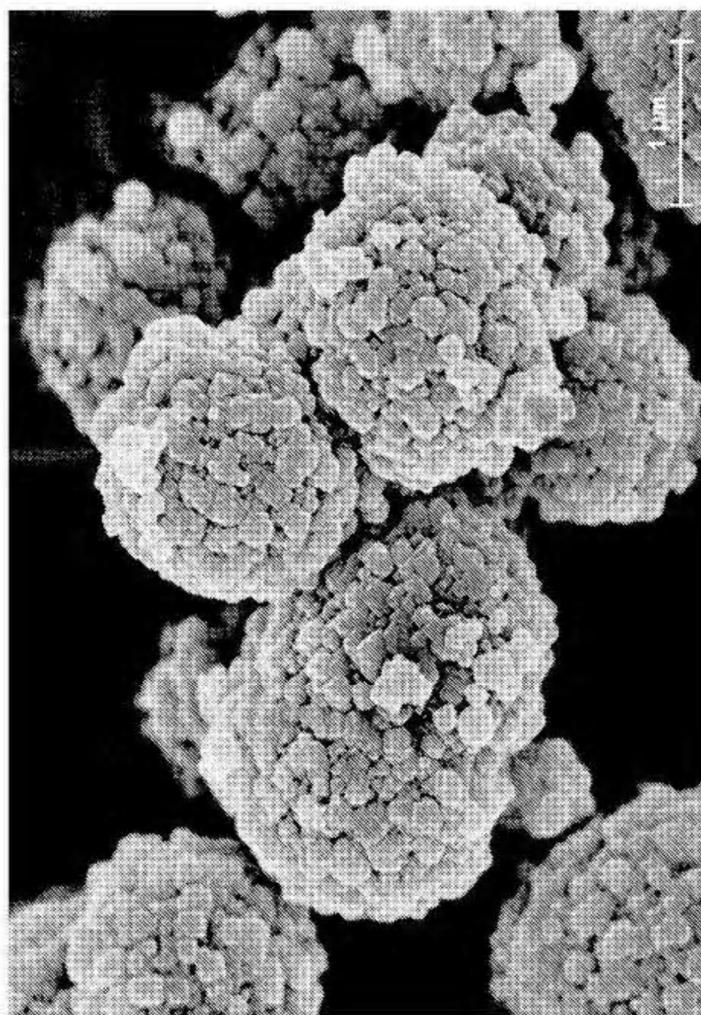


ФИГУРА 4В

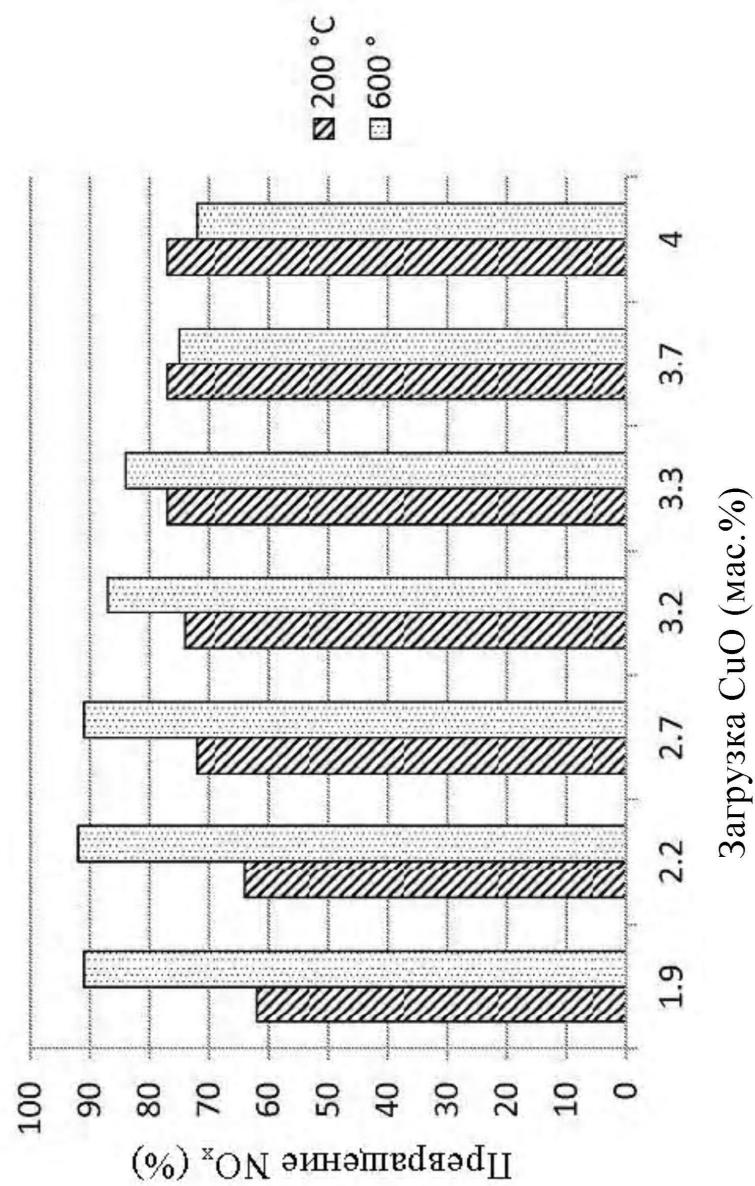
ФИГУРА 5



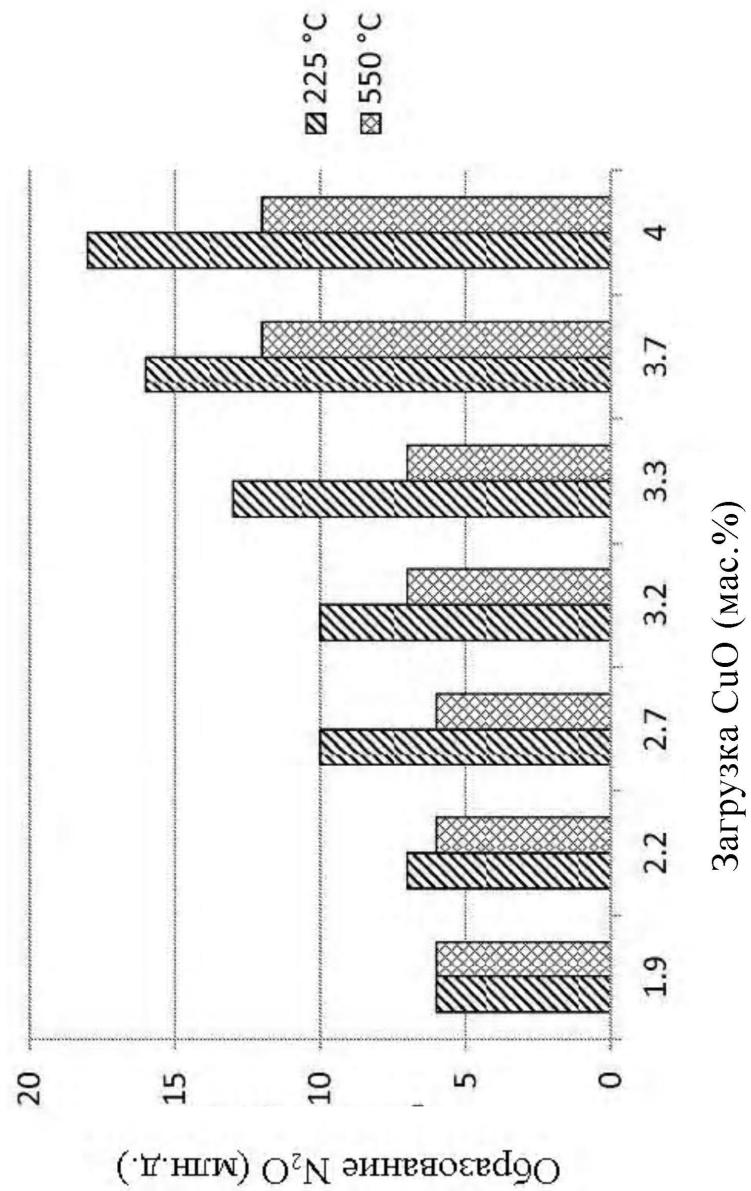
ФИГУРА 6



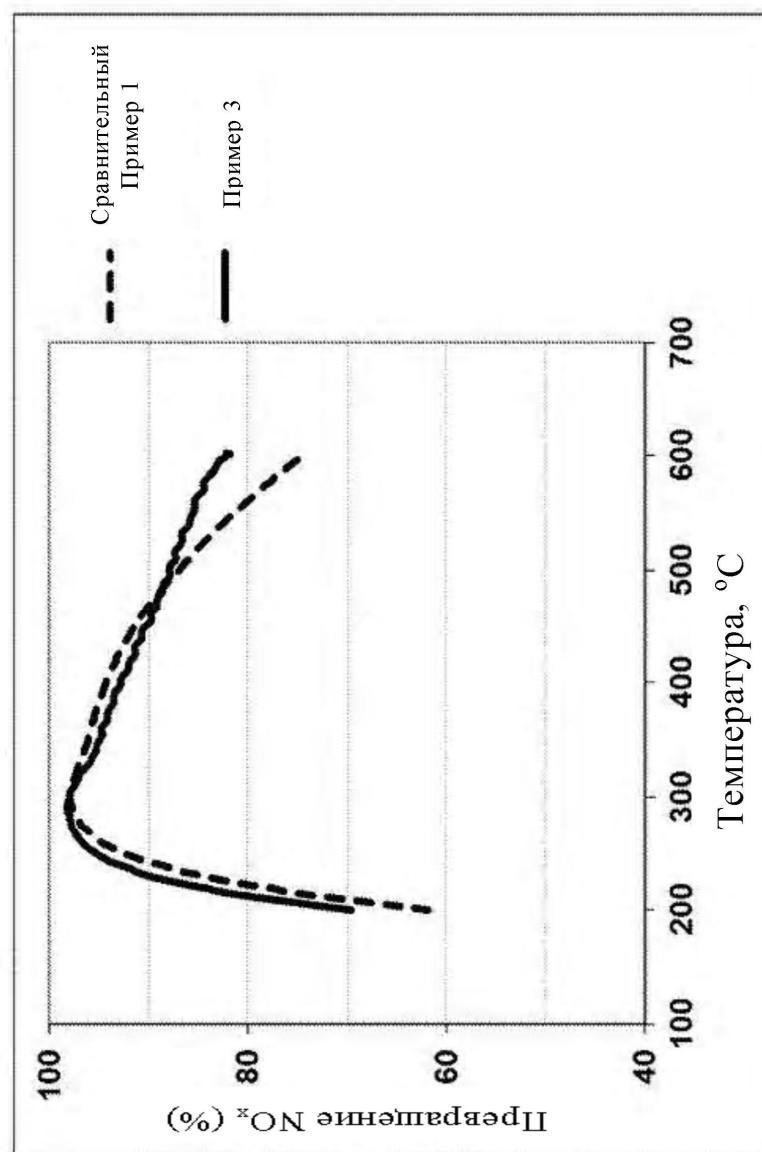
ФИГУРА 7



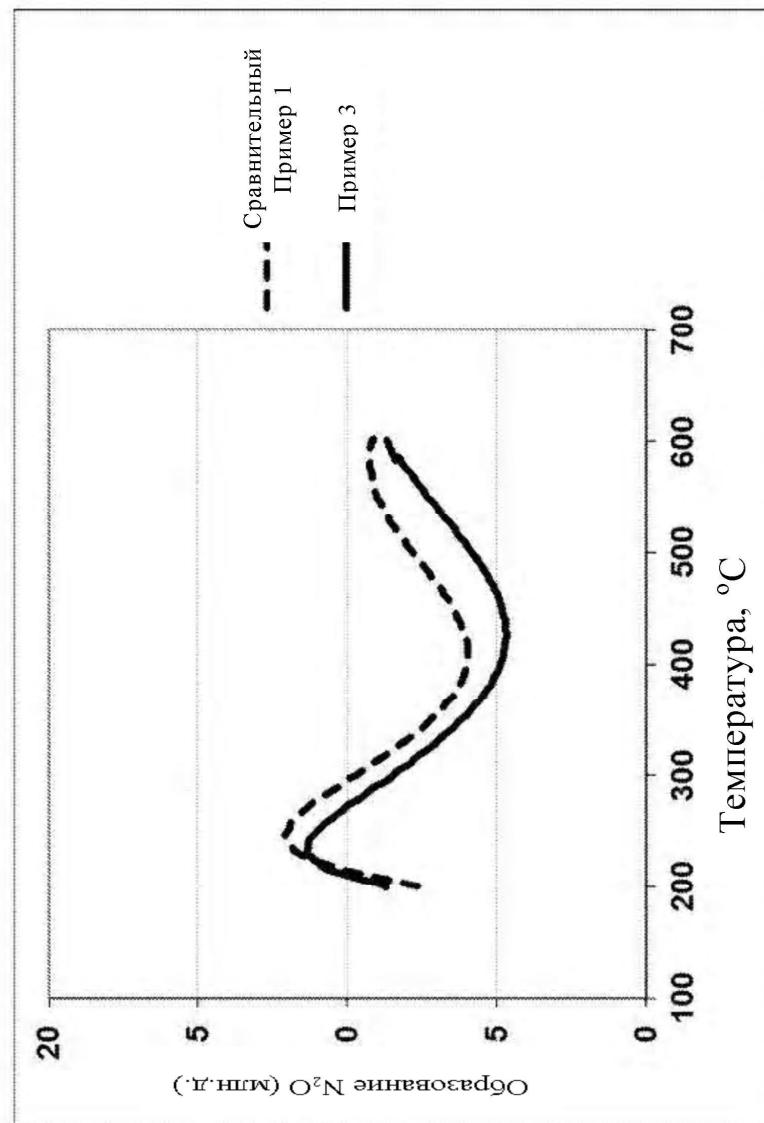
ФИГУРА 8



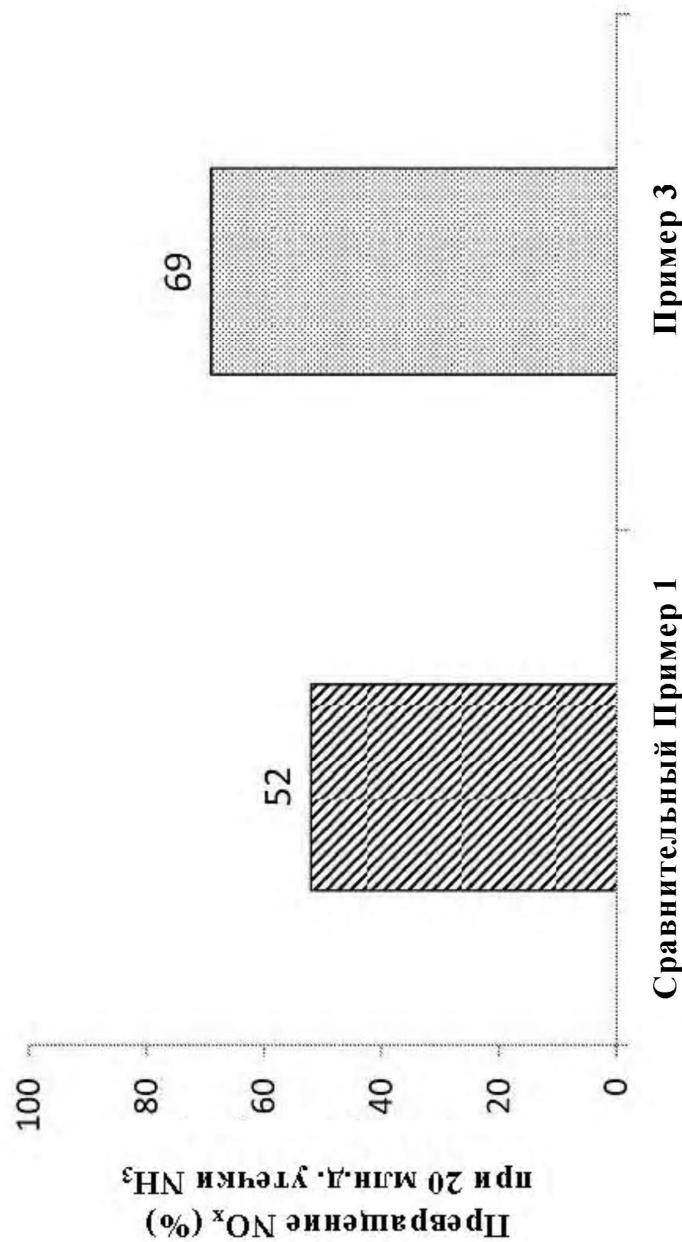
ФИГУРА 9



ФИГУРА 10

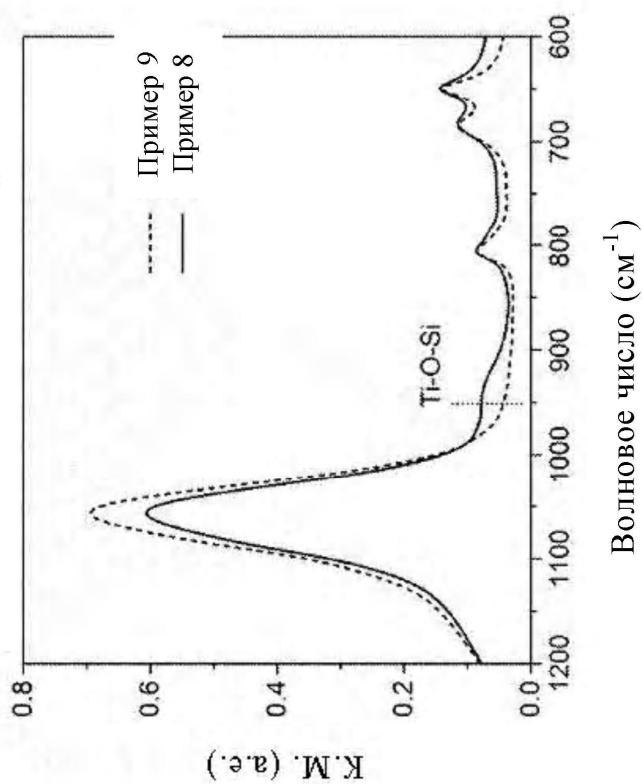


ФИГУРА 11

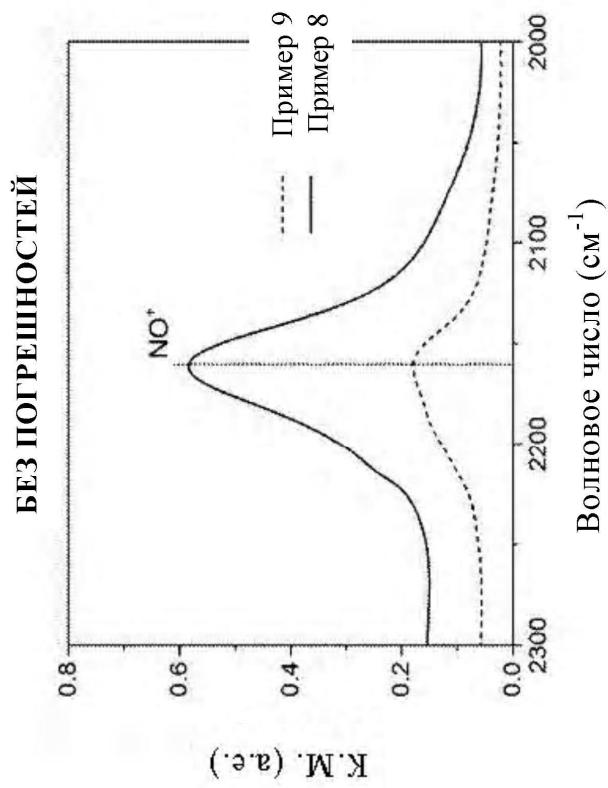


ФИГУРА 12

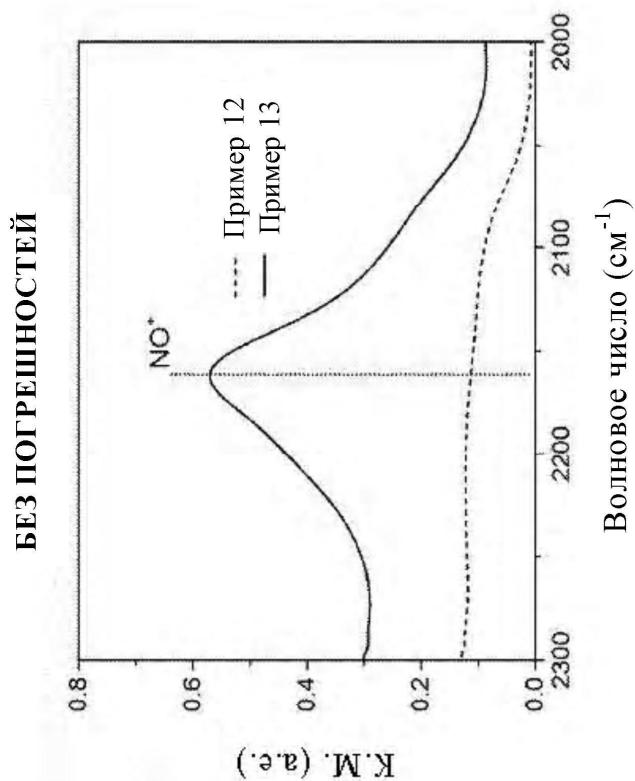
ATR анализ колебаний каркаса



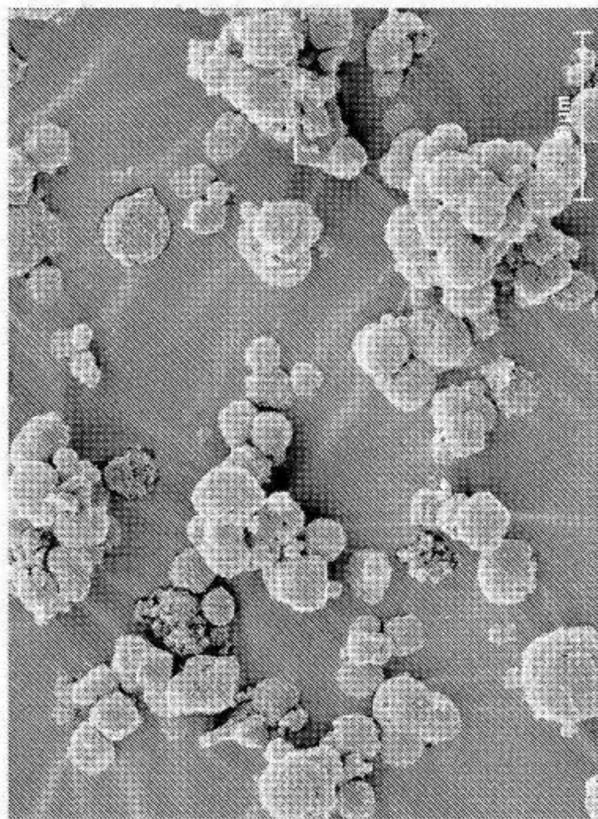
ФИГУРА 13



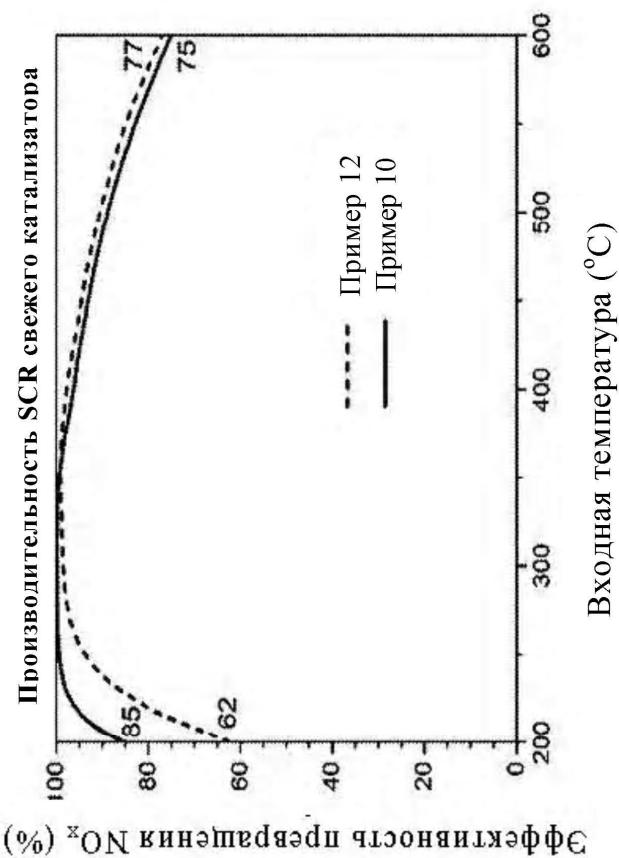
ФИГУРА 14



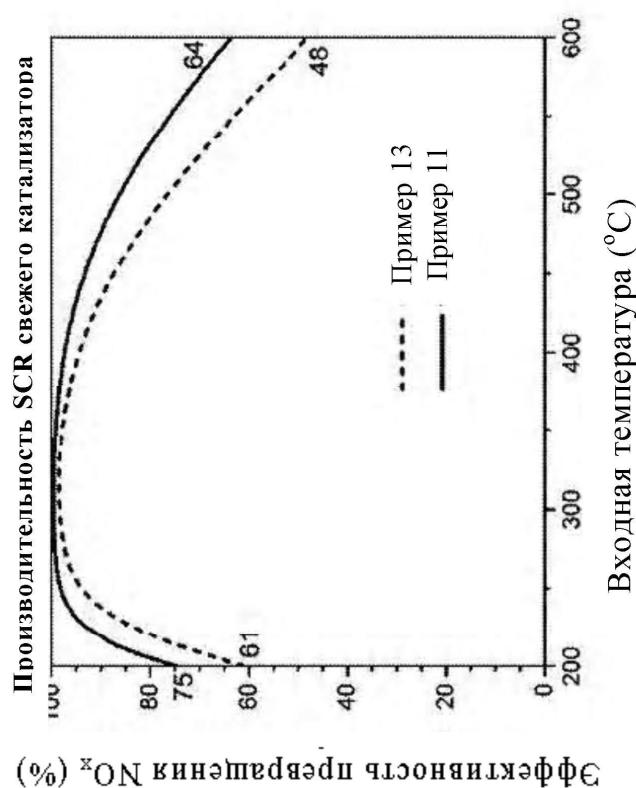
ФИГУРА 15



ФИГУРА 16

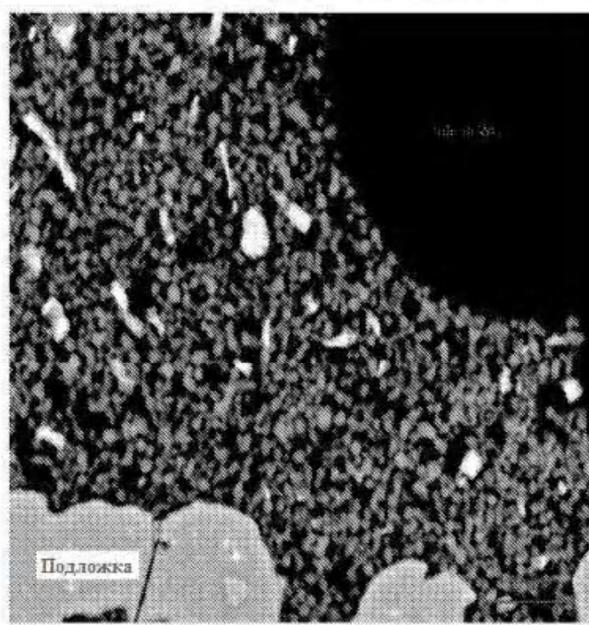


ФИГУРА 17



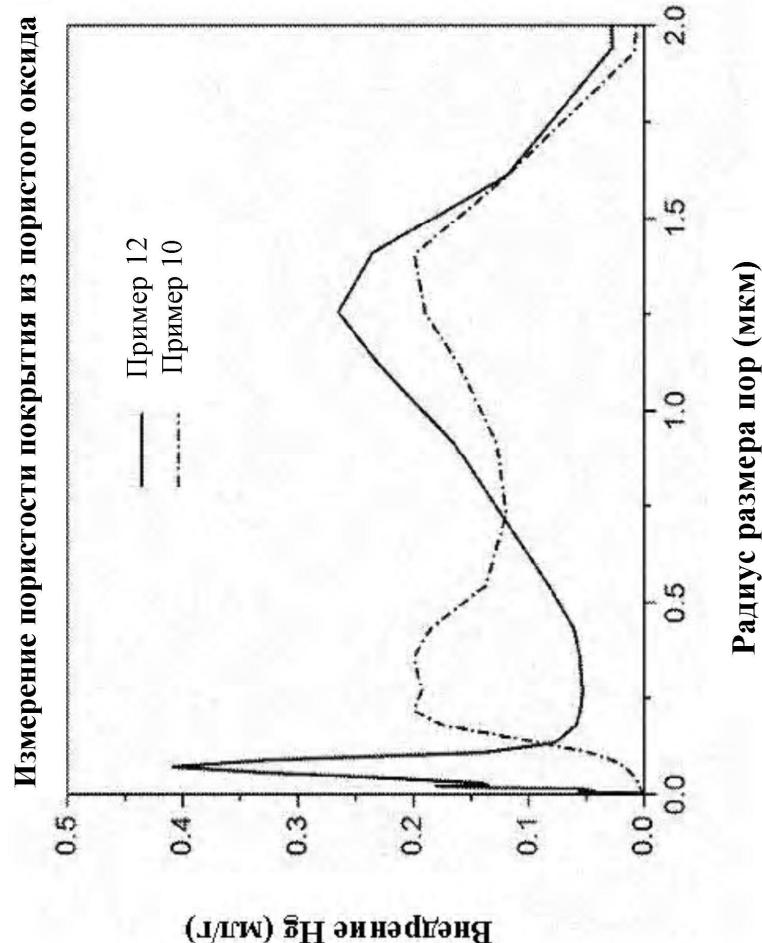


ФИГУРА 18А



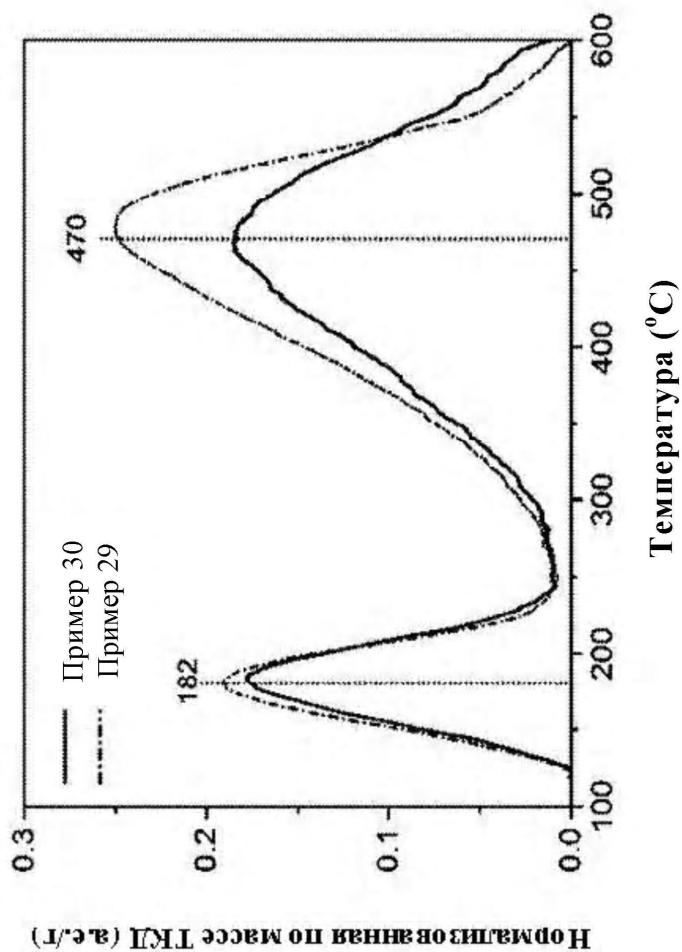
ФИГУРА 18В

ФИГУРА 19

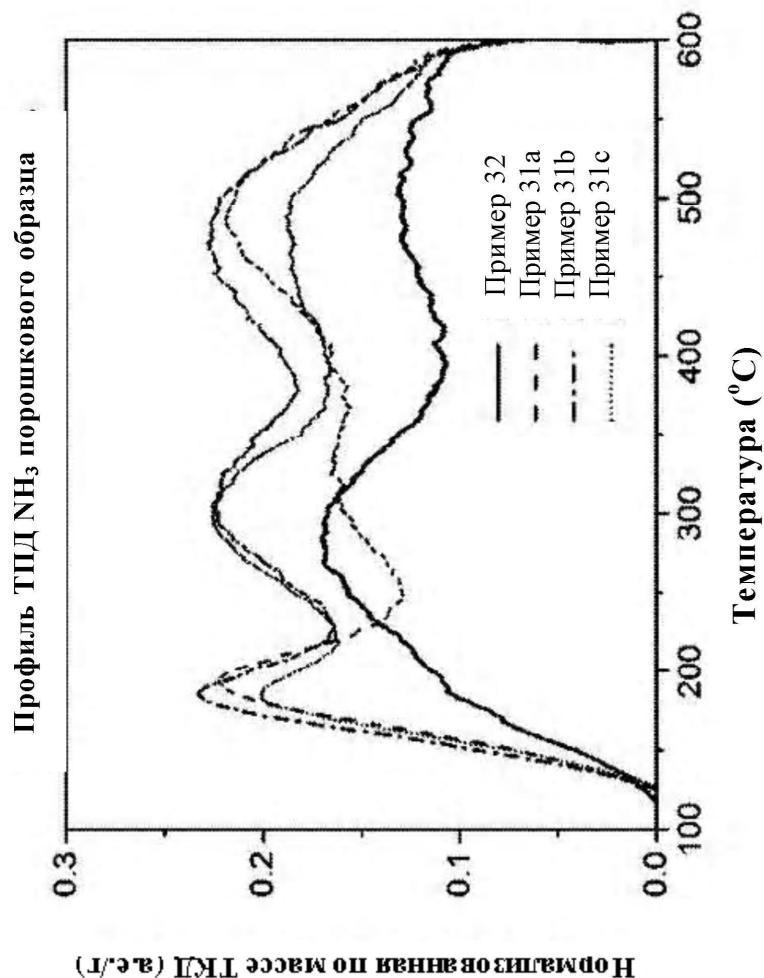


ФИГУРА 20

Профиль ТПД NH_3 порошкового образца

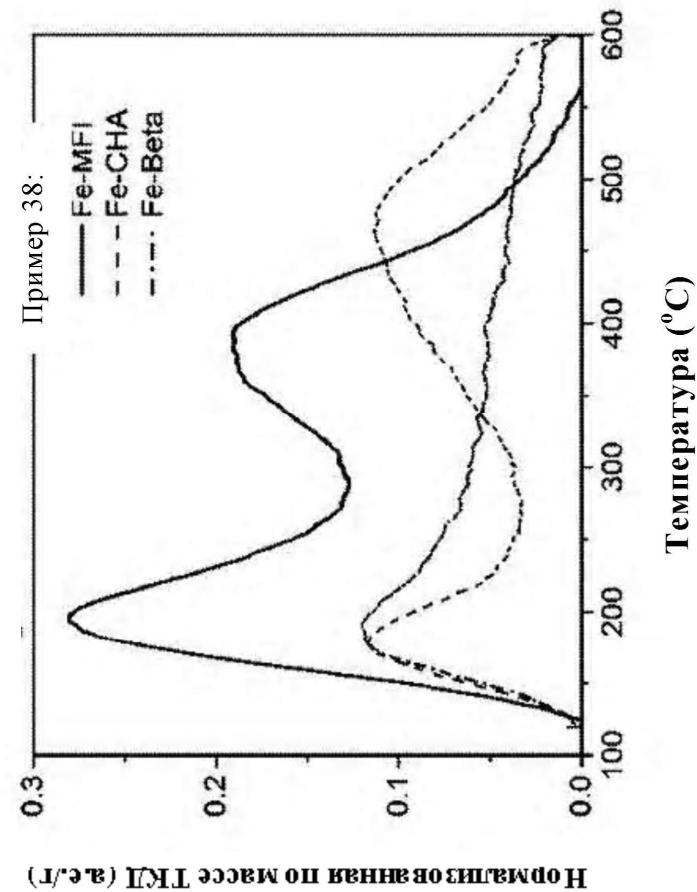


ФИГУРА 21



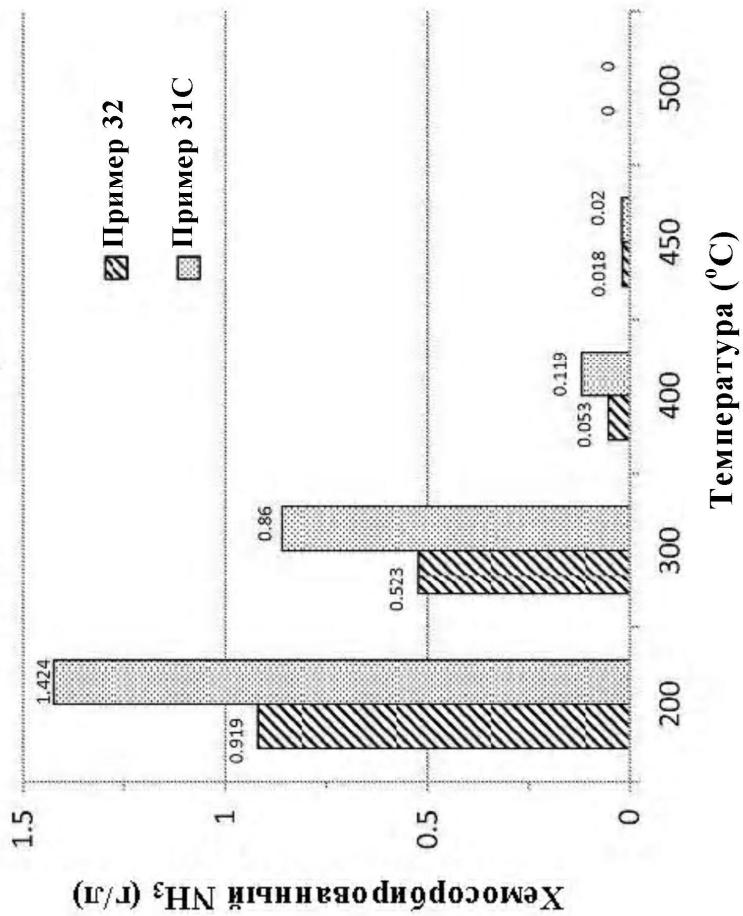
ФИГУРА 22

Профиль ТПД NH_3 порошкового образца



ФИГУРА 23

Хемосорбция NH_3 на покрытии из пористого оксида



ФИГУРА 24Профиль ТПД NH_3 порошкового образца