



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

B01D 53/94 (2006.01)*B01J 23/30* (2006.01)*B01J 21/06* (2006.01)*B01J 23/10* (2006.01)*B01J 29/072* (2006.01)*B01J 35/00* (2006.01)*F01N 3/20* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2010145470/04, 18.03.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.03.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
11.04.2008 EP EP08007163

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2012 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 10.11.2013 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2008/006427 A, 17.01.2008. EP
0001795724 A1, 13.06.2007. US 20060039843 A1,
23.02.2006. RU 2108140 C1, 10.04.1998. RU
2278281 C2, 20.06.2006.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 11.11.2010(86) Заявка РСТ:
EP 2009/001997 (18.03.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/124643 (15.10.2009)Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр.1,
секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ"

(72) Автор(ы):

АДЕЛЬМАНН Катя (DE),
ЗЁГЕР Никола (DE),
ПФАЙФЕР Маркус (DE),
ШНАЙДЕР Вольфганг (DE),
ЙЕСКЕ Геральд (DE),
КРОЙЦЕР Томас (DE)

(73) Патентообладатель(и):

УМИКОРЕ АГ УНД КО. КГ (DE)

**(54) СИСТЕМА СНИЖЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДВИГАТЕЛЯ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к системе (способ и устройство) снижения токсичности содержащих оксиды азота и углеводороды отработавших газов (ОГ) дизельных двигателей путем добавления аммиака или разлагающегося до него соединения в поток ОГ с последующим его пропусканием над двумя последовательно расположенными катализаторами селективного каталитического восстановления (СКВ-катализаторами). Первый СКВ-катализатор, расположенный с

входной стороны, эффективно катализирует компрпорционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 300 до 500°C и содержит оксид вольфрама WO₃ и гомогенный смешанный оксид церия и циркония (Ce, Zr)O₂, при этом по меньшей мере частично окисляет содержащиеся в ОГ углеводороды. Второй, расположенный с выходной стороны, СКВ-катализатор содержит медьзамещенное цеолитное соединение и эффективно катализирует компрпорционирование оксидов азота

аммиаком в интервале температур от 150 до 400°С и одновременно накапливает избыточный аммиак. Предлагаемая в изобретении система снижения токсичности ОГ отличается хорошими начальными рабочими

характеристиками при низких температурах и одновременно высокой производительностью по превращению оксидов азота в максимально широком интервале температур. 2 н. и 15 з.п. ф-лы, 4 ил., 1 пр.

RU 2 4 9 7 5 7 7 C 2

RU 2 4 9 7 5 7 7 C 2



(51) Int. Cl.

B01D 53/94 (2006.01)**B01J 23/30** (2006.01)**B01J 21/06** (2006.01)**B01J 23/10** (2006.01)**B01J 29/072** (2006.01)**B01J 35/00** (2006.01)**F01N 3/20** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010145470/04, 18.03.2009**

(24) Effective date for property rights:

18.03.2009

Priority:

(30) Convention priority:

11.04.2008 EP EP08007163(43) Application published: **20.05.2012 Bull. 14**(45) Date of publication: **10.11.2013 Bull. 31**(85) Commencement of national phase: **11.11.2010**

(86) PCT application:

EP 2009/001997 (18.03.2009)

(87) PCT publication:

WO 2009/124643 (15.10.2009)

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str.1,
sektcija 1, ehtazh 3, "EVROMARKPAT"**

(72) Inventor(s):

ADEL'MANN Katja (DE),**ZEGER Nikola (DE),****PFAJFER Markus (DE),****ShNAJDER Vol'fgang (DE),****JESKE Geral'd (DE),****KROJTsER Tomas (DE)**

(73) Proprietor(s):

UMIKORE AG UND KO. KG (DE)**(54) SYSTEM FOR DECREASING TOXICITY OF ENGINE OFFGAS USING SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to reduction of toxicity of automotive diesel exhaust gases containing nitrogen oxides and hydrocarbons by adding ammonium or compounds decomposing thereto to offgas flow to be forced above two selective reduction catalysts (SRC). First SRC catalyst arranged at inlet side catalyses efficiently the co-proportioning of nitrogen oxides by ammonium at 300-500°C and contains tungsten oxide WO₃ and homogeneous mixed cerium and zirconium

oxides (Ce, Zr)O₂. Note here that hydrocarbons contained in exhaust gas are partially oxidised. Second SRC catalyst arranged at outlet side contains copper-substituted zeolite compound and catalyses efficiently the co-proportioning of nitrogen oxides by ammonium at 150-400°C and, at a time, accumulates excess ammonium.

EFFECT: good initial working characteristics at lower temperatures, higher efficiency nitrogen oxide conversion in wide temperature range.

17 cl, 4 dwg, 1 ex

Настоящее изобретение относится к системе (к способу и устройству) снижения токсичности отработавших газов (ОГ) двигателей внутреннего сгорания (ДВС) с использованием катализаторов селективного каталитического восстановления (СКВ-катализаторов) и дозируемого в выпускной тракт аммиака или разлагающегося до него соединения в качестве восстановителя.

ОГ дизельных двигателей и работающих на обедненных топливовоздушных смесях бензиновых двигателей наряду с обычными вредными газами, к которым относятся монооксид углерода CO, углеводороды HC и оксиды азота NO_x, содержат также кислород в сравнительно большом количестве, которое может достигать 15 об.%. Монооксид углерода и углеводороды можно путем окисления легко превращать в безвредные вещества. Восстановление же оксидов азота до азота из-за высокого содержания кислорода в ОГ является гораздо более сложной задачей.

Одним из известных способов удаления оксидов азота из ОГ в присутствии кислорода является способ селективного каталитического восстановления (сокращенно СКВ) аммиаком, который можно также получать *in situ* из соединения-предшественника, такого, например, как мочевины. При реализации этого способа происходит компропорционирование оксидов азота аммиаком с образованием азота на пригодном для этого катализаторе, сокращенно называемом СКВ-катализатором.

В EP 0385164 описаны так называемые сплошные катализаторы для селективного восстановления оксидов азота аммиаком, которые наряду с диоксидом титана и по меньшей мере одним оксидом вольфрама, кремния, бора, алюминия, фосфора, циркония, бария, иттрия, лантана или церия содержат дополнительный компонент, выбранный из группы, включающей оксиды ванадия, ниобия, молибдена, железа и меди.

В US 4961917 описаны каталитические композиции для восстановления оксидов азота аммиаком, которые наряду с цеолитами, в которых соотношение между диоксидом кремния и оксидом алюминия составляет по меньшей мере 10 и которые имеют ансамбль пор, которые соединяются между собой во всех пространственных направлениях и имеют средний кинетический диаметр по меньшей мере 7 ангстрем, содержат железо и/или медь в качестве промоторов. В EP 1495804 и US 6914026 описаны способы повышения стойкости подобных систем на основе цеолитов в условиях гидротермального старения.

Общим для СКВ-каталитических композиций, описанных в указанных публикациях, отражающих существующий уровень техники, является то, что они обеспечивают высокую степень превращения оксидов азота только в определенном интервале температур, часто лишь при температуре выше 350°C. Превращение оксидов азота оптимально протекает, как правило, только в сравнительно узком интервале температур. Такой оптимум превращения оксидов азота является типичным для СКВ-катализаторов и обусловлен механизмом их действия.

При применении на автомобилях СКВ-катализатор из-за постоянно изменяющегося режима работы ДВС работает в варьирующихся в широких пределах условиях. Однако для соблюдения законодательно установленных норм на предельно допустимые показатели выброса вредных веществ с ОГ должна обеспечиваться максимально высокая степень превращения оксидов азота при высокой селективности даже в тех рабочих точках, которые лежат вне оптимума превращения оксидов азота на СКВ-катализаторе. Полное и селективное превращение оксидов азота при низких температурах должно обеспечиваться точно так же, как и селективное и полное превращение больших количеств оксидов азота в очень горячих ОГ, образующихся,

например, при работе двигателя в режиме полной нагрузки.

По этой причине СКВ-катализаторы, например, типа тех, составы которых описаны в EP 0385164 или US 4961917, иногда используют в сочетании с еще одним катализатором восстановления оксидов азота с другим интервалом рабочих температур с целью надежно обеспечить возможность удаления оксидов азота при всех рабочих температурах, которые отработавшие газы могут иметь при работе двигателя во всех возможных режимах и который охватывает интервал от 200 до 600°C.

Так, в частности, в US 2006/0039843 A1 описана система снижения токсичности ОГ, содержащая дозирующее устройство для подачи аммиака или его предшественника и первый носитель с СКВ-каталитически активным покрытием с входной стороны и с покрытием из задерживающего аммиак катализатора с выходной стороны. В одном из предпочтительных вариантов между дозирующим устройством для подачи аммиака или его предшественника и первым носителем расположен второй СКВ-катализатор. С целью обеспечить достаточно высокую степень превращения оксидов азота в качестве СКВ-катализаторов в такой системе предпочтительно используют ванадийсодержащие СКВ-катализаторы и/или СКВ-катализаторы на основе цеолитов.

В EP 1795724 также описана система снижения токсичности ОГ, содержащая дозирующее устройство для подачи раствора мочевины в качестве разлагающегося до аммиака соединения и два последовательно расположенных СКВ-катализатора. Расположенный с входной стороны катализатор активен при высоких температурах и в предпочтительном варианте содержит оксид ванадия, а расположенный с выходной стороны катализатор активен при низких температурах и в предпочтительном варианте содержит Cu-, Fe-, Co- или Ag-содержащий цеолит либо Cu-, Fe-, Co- или Ag-содержащий глинозем.

Применение ванадийсодержащих катализаторов токсикологически опасно из-за высокой летучести соединений ванадия в кислородсодержащей влажной атмосфере при повышенных температурах.

В EP 0393905, соответственно US 5516497 описаны способы превращения оксидов азота взаимодействием с аммиаком в газовом потоке, заключающиеся в (I) пропускании содержащего NO_x и аммиак газового потока через первую катализаторную зону, содержащую промотированный железом и/или медью первый цеолит, и (II) пропускании образовавшегося в результате газового потока со сниженным содержанием оксидов азота, содержащего не прореагировавший аммиак, через вторую катализаторную зону, также содержащую промотированный железом и/или медью второй цеолит. Обе катализаторные зоны различаются между собой содержанием промоторов и тем самым согласно указанным публикациям различаются между собой своими функциями: первая зона, содержащая железо и/или медь в количестве до 1 мас.%, эффективно катализирует восстановление оксидов азота аммиаком, тогда как вторая зона, содержащая железо и/или медь в количестве более 1 мас.%, эффективно катализирует окисление аммиака до азота.

Применение систем исключительно на основе цеолитсодержащих СКВ-катализаторов сопряжено с исключительно высокими расходами в связи с высокой стоимостью цеолитного сырья.

В WO 2008/006427 описан СКВ-катализатор, состоящий из двух последовательно расположенных на одном носителе зон из каталитически активных материалов. Такие зоны различаются между собой разными характеристиками (профилями) превращения оксидов азота в СКВ-реакции, при этом эффективность превращения оксидов азота на

каталитически активном материале, который образует зону, с которой сначала контактируют нейтрализуемые ОГ, выше в области более высоких температур, чем эффективность превращения оксидов азота на каталитически активном материале, который образует последующую зону, с которой затем контактируют нейтрализуемые
5 ОГ. Подобный катализатор отличается тем, что зона, с которой сначала контактируют ОГ, содержит железозамещенные цеолиты, а последующая зона, с которой затем контактируют ОГ, содержит замещенный переходным металлом цеолит или оксид переходного металла, выбранный из группы, включающей пентаоксид
10 ванадия, триоксид вольфрама, диоксид титана и их комбинации, либо содержит замещенный переходным металлом цеолит и оксид переходного металла, выбранный из группы, включающей пентаоксид ванадия, триоксид вольфрама, диоксид титана и их комбинации.

Катализаторы подобного типа обладают плохими начальными рабочими характеристиками, т.е. низкой каталитической активностью в начальный период работы двигателя, когда его ОГ имеют температуру ниже начальной рабочей температуры катализатора, прежде всего имеют температуру ниже 300°C. Помимо
15 этого степень превращения NO_x на СКВ-катализаторах, состоящих преимущественно из цеолитных соединений, ухудшается при наличии остатков несгоревших углеводородов в нейтрализуемых ОГ.

В основу настоящего изобретения была положена задача разработать основанную на СКВ-технологии систему снижения токсичности ОГ (способ и устройство) для
25 снижения содержания оксидов азота в содержащих еще несгоревшие углеводороды ОГ дизельных двигателей, которая обладала бы хорошими начальными рабочими характеристиками при низких температурах и одновременно высокой производительностью по превращению оксидов азота в максимально широком интервале температур. Такая система снижения токсичности ОГ не должна содержать
30 токсикологически опасных компонентов, таких как ванадий, и помимо этого должна быть рентабельной.

Указанная задача решается с помощью способа снижения токсичности содержащих оксиды азота и углеводороды ОГ дизельных двигателей, заключающегося в том, что
35 (а) из не относящегося к выпускному тракту источника в содержащий оксиды азота и углеводороды поток ОГ добавляют аммиак или разлагающееся до него соединение, (б) содержащий оксиды азота, углеводороды и аммиак или разлагающееся до него соединение поток ОГ пропускают над первым, расположенным с входной стороны СКВ-катализатором, который эффективно катализирует компропорционирование
40 оксидов азота аммиаком в интервале температур от 300 до 500°C и при этом по меньшей мере частично окисляет содержащиеся в ОГ углеводороды, и (в) выходящие со стадии (б) ОГ пропускают над вторым, расположенным с выходной стороны СКВ-катализатором, который эффективно катализирует компропорционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 150 до 400°C и одновременно накапливает
45 избыточный аммиак. Для осуществления предлагаемого в изобретении способа предлагается устройство для снижения токсичности ОГ, предназначенное для снижения содержания оксидов азота в ОГ работающих на обедненных смесях ДВС и содержащее в комбинации между собой расположенные в указанной
50 последовательности (1) устройство для добавления аммиака или разлагающегося до него соединения из не относящегося к выпускному тракту источника в содержащий оксиды азота поток ОГ, а также источник аммиака или разлагающегося до него соединения, (2) первый СКВ-катализатор, который эффективно катализирует

компропорционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 300 до 500°C и не содержит ни ванадиевых, ни цеолитных соединений, и (3) второй, безванадиевый СКВ-катализатор, который эффективно катализирует
5 компропорционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 150 до 400°C и содержит медьзамещенное (Cu-замещенное) цеолитное соединение.

Предлагаемая в изобретении система снижения токсичности ОГ (способ и устройство) обеспечивает возможность эффективного снижения содержания оксидов азота даже в содержащих углеводороды ОГ в широком интервале температур от 150
10 до 500°C (в так называемом "рабочем интервале"). Такая система по сравнению с СКВ-системами полностью на основе цеолитов, например, по сравнению с системами, описанными в WO 2008/006427 или EP 0393905, отличается, с одной стороны, значительным стоимостным преимуществом, а с другой стороны, улучшенными начальными рабочими характеристиками в интервале низких температур ниже 300°C.
15 При этом в предлагаемой в изобретении системе не используются ванадиевые соединения, применение которых токсикологически опасно.

Согласно данным, полученным авторами настоящего изобретения, улучшение начальных рабочих характеристик обусловлено тем, что в качестве первого СКВ-катализатора используют каталитическую композицию, способную по меньшей мере
20 частично окислять содержащиеся в ОГ углеводороды без их накапливания в больших количествах. По наблюдениям, эффективное компропорционирование оксидов азота аммиаком на безванадиевых катализаторах согласно уровню техники не происходит, пока ОГ содержат углеводороды. Особо ярко выраженный характер подобное
25 ухудшение начальных рабочих характеристик при нейтрализации содержащих углеводороды ОГ носит при применении цеолитсодержащих СКВ-катализаторов. В таких катализаторах происходит накапливание углеводородов в пористом скелете цеолитных соединений. Полагают, что такие накопленные углеводороды по меньшей
30 мере частично блокируют активные в протекающей с участием аммиака СКВ-реакции реакционные центры в катализаторе, что препятствует компропорционированию оксидов азота аммиаком.

При создании изобретения неожиданно было установлено далее, что предлагаемое в изобретении устройство позволяет согласовывать параметры дозирования аммиака,
35 соответственно разлагающегося до него соединения с динамическим изменением режимов работы двигателя автомобиля. Полагают, что отвечающее текущим потребностям дозирование восстановителя удастся обеспечить лишь благодаря предлагаемому в изобретении использованию расположенного с входной стороны
40 безцеолитного и безванадиевого первого СКВ-катализатора, активного в интервале температур от 300 до 500°C, в комбинации с расположенным после него, вторым СКВ-катализатором, который проявляет максимум своей активности в интервале температур от 150 до 400°C и который, кроме того, способен накапливать избыточный аммиак: благодаря улучшенным начальным рабочим характеристикам
45 первый, расположенный с входной стороны СКВ-катализатор исключительно гибко реагирует на изменяющееся содержание оксидов азота и восстановителя и без задержки способствует взаимодействию поступающих оксидов азота с имеющимся в распоряжении аммиаком. Последующий же, активный при низких температурах катализатор, способный накапливать аммиак в определенном количестве, обладает
50 буферизирующим действием в отношении кратковременного дозирования аммиака в избытке или недостатке, которое возможно при согласовании дозируемого количества восстановителя с изменениями режимов работы двигателя. Подобное буферизирующее

действие обеспечивается, с одной стороны, за счет накопления дозированного в избытке аммиака в цеолите, а с другой стороны, за счет высвобождения аммиака в возможно недостающем количестве из цеолитного накопителя. Поскольку расположенный с входной стороны СКВ-катализатор согласно изобретению окисляет присутствующие в ОГ углеводороды, предотвращается эпизодическое блокирование последующего цеолитсодержащего СКВ-катализатора или задержка в начале превращения на нем оксидов азота в ходе протекающей с участием аммиака СКВ-реакции вследствие накапливания им углеводородов.

Подобный неожиданный эффект достигается благодаря последовательному расположению двух СКВ-катализаторов в устройстве для снижения токсичности ОГ, заявленном в п.7 формулы изобретения. При этом каждый из обоих СКВ-катализаторов может присутствовать в виде покрытия на инертном носителе. С учетом ограниченного монтажного пространства, имеющегося в автомобиле, первый и второй СКВ-катализаторы предпочтительно наносить в виде покрытия на один и тот же носитель. При этом в предпочтительном варианте первый СКВ-катализатор образует расположенную с входной стороны зону с покрытием на носителе, а второй СКВ-катализатор образует расположенную с выходной стороны зону с покрытием на носителе. Выполненное по подобному предпочтительному варианту предлагаемое в изобретении устройство для снижения токсичности ОГ схематично показано на фиг.1.

Соотношение между длинами обеих зон с каталитическими покрытиями определяется при этом удалением окончательного, подразделенного на зоны катализатора от двигателя и тем самым преобладающей в среднем при обычной эксплуатации двигателя температуры ОГ в предлагаемом в изобретении устройстве. При этом длина расположенной с выходной стороны зоны с покрытием из цеолитсодержащего катализатора не должна быть меньше некоторой критической длины во избежание слишком значительного ограничения описанного выше буферизующего действия в отношении прорывов аммиака, с одной стороны, и прорывов оксидов азота, с другой стороны. При выборе длины передней зоны важную роль играет содержание углеводородов в ОГ по ходу их потока перед предлагаемым в изобретении устройством. Соотношение между длинами расположенной с входной стороны зоны с каталитическим покрытием и расположенной с выходной стороны зоны с каталитическим покрытием предпочтительно должно составлять от 0,1 до 3, особенно предпочтительно от 0,5 до 2. В том случае, когда преобладающая в среднем температура ОГ составляет около 300°C и когда ОГ не содержат углеводороды в экстремально высоких количествах, соотношение между длинами расположенной с входной стороны зоны с каталитическим покрытием и расположенной с выходной стороны зоны с каталитическим покрытием в наиболее предпочтительном варианте составляет от 0,8 до 1,5.

В качестве первого, расположенного с входной стороны СКВ-катализатора следует использовать каталитическую композицию, которая эффективно катализирует компропорционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 300 до 500°C и обладает свойством по меньшей мере частично окислять углеводороды и которая при этом не содержит ни ванадиевые, ни цеолитные соединения. В предпочтительных вариантах выполнения этого первого СКВ-катализатора он содержит оксид вольфрама WO_3 и гомогенный смешанный оксид церия и циркония $(Ce, Zr)O_2$, при этом содержание оксида вольфрама WO_3 может составлять от 5 до 25 мас.%, а содержание гомогенного смешанного оксида церия и циркония $(Ce, Zr)O_2$

может составлять от 50 до 95 мас.%, в каждом случае в пересчете на общее количество первого СКВ-катализатора без учета массы инертного носителя. В предпочтительном варианте содержание оксида вольфрама WO_3 в первом СКВ-катализаторе составляет от 7 до 17 мас.%, особенно предпочтительно от 10 до 15 мас.%, в пересчете на общее количество первого СКВ-катализатора без учета массы инертного носителя.

Содержание же гомогенного смешанного оксида церия и циркония $(Ce, Zr)O_2$ в первом СКВ-катализаторе в предпочтительном варианте составляет от 60 до 90 мас.%, особенно предпочтительно от 70 до 90 мас.%, в пересчете на общее количество первого СКВ-катализатора без учета массы инертного носителя. Пригодны гомогенные смешанные оксиды церия и циркония $(Ce, Zr)O_2$, в которых массовое соотношение между диоксидом церия CeO_2 и диоксидом циркония ZrO_2 составляет от 0,43 до 2,33. Более предпочтительно использовать смешанные оксиды, в которых массовое соотношение между CeO_2 и ZrO_2 составляет от 0,67 до 1,5. Особенно предпочтительны твердые растворы из диоксида церия и диоксида циркония с соотношением между CeO_2 и ZrO_2 от 0,8 до 1,2.

В качестве второго, расположенного с выходной стороны СКВ-катализатора используют каталитическую композицию, которая эффективно катализирует компроборционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 150 до 400°C и содержит медьзамещенный (Cu-замещенный) цеолит. Наряду с медью в качестве замещающего металла можно также использовать серебро (Ag), золото (Au) или платину (Pt), однако предпочтительна медь. Содержание замещающего металла может составлять от 2 до 10 мас.% в пересчете на общее количество используемого цеолитного соединения. В предпочтительном варианте используемое цеолитное соединение содержит медь в количестве от 3 до 8 мас.%, особенно предпочтительно от 4 до 6 мас.%, при этом пригодное для применения цеолитное соединение предпочтительно выбирать из группы, включающей бета-цеолит (β -цеолит), цеолит типа Y, ZSM-5, ZSM-20, ферриерит и морденит.

Описанное выше устройство для снижения токсичности ОГ пригодно для осуществления способа снижения токсичности содержащих оксиды азота и углеводороды ОГ дизельных двигателей, заявленного в п.1 формулы изобретения. Такой предлагаемый в изобретении способ заключается в выполнении трех основных стадий, а именно:

(а) из не относящегося к выпускному тракту источника в содержащий оксиды азота и углеводороды поток ОГ добавляют аммиак или разлагающееся до него соединение,

(б) содержащий оксиды азота, углеводороды и аммиак или разлагающееся до него соединение поток ОГ пропускают над первым, расположенным с входной стороны СКВ-катализатором, который эффективно катализирует компроборционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 300 до 500°C и при этом по меньшей мере частично окисляет содержащиеся в ОГ углеводороды, и

(в) выходящие со стадии (б) ОГ пропускают над вторым, расположенным с выходной стороны СКВ-катализатором, который эффективно катализирует компроборционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 150 до 400°C и одновременно накапливает избыточный аммиак.

Не относящийся к выпускному тракту источник аммиака или разлагающегося до него соединения может представлять собой, например, размещенный в автомобиле и заполненный аммиаком баллон высокого давления. Подобный источник аммиака или разлагающегося до него соединения равным образом может представлять собой емкость с водным раствором мочевины или раствором карбамата аммония либо иные

известные из уровня техники сравнимые устройства.

При осуществлении предлагаемого в изобретении способа высокие показатели степени превращения оксидов азота прежде всего при работе двигателя в режимах, для которых характерно образование более холодных ОГ, достигаются в том случае, когда содержащий оксиды азота и углеводороды поток ОГ пропускают перед добавлением в него аммиака или разлагающегося до него соединения на стадии (а) над катализатором окисления, который окисляет по меньшей мере часть содержащегося в оксидах азота NO до NO_2 . При изменении при этом соотношения NO_2/NO_x в ОГ таким образом, что оно в потоке ОГ перед его пропуском на стадии (б) над первым, расположенным с входной стороны СКВ-катализатором составляет от 0,3 до 0,7, степень превращения оксидов азота достигает особо высоких значений. Наиболее же высоких значений степень превращения оксидов азота достигает в том случае, когда соотношение NO_2/NO_x в ОГ перед их пропуском на стадии (б) над первым, расположенным с входной стороны СКВ-катализатором устанавливают на величину в пределах от 0,4 до 0,6, соответственно на 0,5.

При наличии предшествующего катализатора окисления предлагаемая в изобретении система снижения токсичности ОГ также проявляет свои неожиданные преимущества, которые уже рассмотрены выше и которые обусловлены особой комбинацией отличительных особенностей предлагаемого в изобретении способа, соответственно устройства. Сказанное относится прежде всего к периоду пуска холодного дизельного двигателя и его прогрева, а также к его работе в режиме холостого хода и принудительного холостого хода, когда несгоревшие углеводороды попадают из двигателя в систему выпуска ОГ в столь большом количестве, что их полное превращение на предшествующем катализаторе окисления невозможно.

Помимо этого аммиак или разлагающееся до него соединение предпочтительно добавлять на стадии (а) в поток ОГ в таком количестве, при котором соотношение NH_3/NO_x в потоке ОГ перед его пропуском на стадии (б) над первым, расположенным с входной стороны СКВ-катализатором составляет от 0,8 до 1,2.

Поток ОГ после его пропуска на стадии (в) над вторым, расположенным с выходной стороны СКВ-катализатором при необходимости можно затем пропускать над катализатором окисления, который селективно катализирует окисление аммиака до азота. Подобный катализатор окисления, иногда называемый также задерживающим аммиак катализатором, в предпочтительных вариантах расположен на носителе, отфильтровывающем частицы сажи.

Ниже изобретение более подробно рассмотрено на некоторых примерах и сравнительных примерах со ссылкой на прилагаемые к описанию графические материалы, на которых, в частности, показано:

на фиг.1 - схематичный вид выполненного по предпочтительному варианту предлагаемого в изобретении устройства для снижения токсичности ОГ с устройством (1) для добавления аммиака или разлагающегося до него соединения в поток ОГ (направление которого обозначено стрелкой " $\rightarrow$ ") из не относящегося к выпускному тракту источника (2), с первым СКВ-катализатором (3), который эффективно катализирует компрорпционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 300 до 500°C, и со вторым СКВ-катализатором (4), который эффективно катализирует компрорпционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 150 до 400°C,

на фиг.2 - график изменения степени превращения оксидов азота в содержащих углеводороды ОГ в каталитически активных устройствах со свежеприготовленными

катализаторами, имеющих расположенную с входной стороны катализаторную зону с первым СКВ-катализатором и расположенную с выходной стороны катализаторную зону со вторым СКВ-катализатором, при этом соотношение между длинами катализаторных зон равно 1, через VK1 обозначено известное устройство с катализатором на основе $V_2O_5/TiO_2/WO_3$ перед катализатором на основе Cu-замещенного цеолита, через VK2 обозначено известное устройство с катализатором на основе Fe-замещенного цеолита перед катализатором на основе Cu-замещенного цеолита, через K1 обозначено предлагаемое в изобретении каталитически активное устройство с катализатором на основе $WO_3/(Ce, Zr)O_2$ перед катализатором на основе Cu-замещенного цеолита,

на фиг.3 - график, отражающий влияние соотношения между длинами катализаторных зон на степень превращения оксидов азота в предлагаемых в изобретении каталитически активных устройствах, имеющих расположенную с входной стороны катализаторную зону 1 с первым СКВ-катализатором и расположенную с выходной стороны катализаторную зону 2 со вторым СКВ-катализатором, при этом через K1 обозначено устройство с соотношением в нем между длинами зон 1 и 2, равным 1, и со свежеприготовленными катализаторами, через K2 обозначено устройство с соотношением в нем между длинами зон 1 и 2, равным 0,5, и со свежеприготовленными катализаторами, через КГ обозначено устройство с соотношением в нем между длинами зон 1 и 2, равным 1, и с подвергнутыми предварительной термообработке катализаторами, через K2' обозначено устройство с соотношением в нем между длинами зон 1 и 2, равным 0,5, и с подвергнутыми предварительной термообработке катализаторами, и

на фиг.4 - график изменения температуры перед и за катализатором при целенаправленном сжигании углеводородов на СКВ-катализаторе, содержащем Cu-замещенный цеолит.

Приготовление исследуемых катализаторов

Одной из важных отличительных особенностей предлагаемой в изобретении системы снижения токсичности ОГ является последовательное в направлении потока ОГ расположение двух СКВ-катализаторов, которые особо эффективно катализируют СКВ-реакцию в разных интервалах температур. В предпочтительных вариантах выполнения предлагаемой в изобретении системы снижения токсичности ОГ оба последовательно расположенных СКВ-катализатора выполнены в виде покрытий, нанесенных на один и тот же носитель с получением в результате единственного каталитически активного устройства с двумя катализаторными зонами.

В представленных ниже примерах и сравнительных примерах изготавливают подобные каталитически активные устройства с двумя катализаторными зонами. Во всех приведенных ниже сравнительных примерах и примерах такие устройства изготавливают следующим образом.

На носитель в виде инертного керамического сотового элемента с объемом 0,04 л, с длиной 76,2 мм и с плотностью расположения каналов 62 канала на $см^2$ (толщина стенок каналов 0,17 мм) обычным методом погружения наносят содержащее первый СКВ-катализатор покрытие, доходящее до заданной точки вдоль продольной протяженности инертного носителя. Затем на еще не имеющую покрытия часть сотового элемента наносят содержащее второй СКВ-катализатор покрытие с получением в результате двух катализаторных зон, которые примыкают одна к другой, но взаимно, не перекрываются.

Ниже указаны компоненты, содержащиеся в покрытиях обеих катализаторных зон,

и соотношение между их длинами.

Сравнительный пример 1

Описанным выше способом изготавливали устройство VK1 с двумя следующими катализаторными зонами:

5

10

15

Покрытие, содержащее первый СКВ-катализатор: зона 1	Имеющийся в продаже СКВ-катализатор на основе $V_2O_5/TiO_2/WO_3$, содержащий V_2O_5 в количестве 1,75 мас.%. Удельная масса покрытия: 280 г/л (в пересчете на объем носителя в части, где расположена зона 1)
Покрытие, содержащее второй СКВ-катализатор: зона 2	Медьзамещенное β -цеолитное соединение с содержанием Cu 5 мас.% в пересчете на общую массу замещенного цеолитного соединения. Удельная масса покрытия: 175 г/л (в пересчете на объем носителя в части, где расположена зона 2)
Соотношение между длиной зоны 1 и длиной зоны 2 (зона 1 расположена с входной стороны, зона 2 расположена с выходной стороны)	1

Сравнительный пример 2

Описанным выше способом изготавливали устройство VK2 с двумя следующими катализаторными зонами:

20

25

30

Покрытие, содержащее первый СКВ-катализатор: зона 1	Железозамещенный цеолит ZSM5 с содержанием Fe 3 мас.% в пересчете на общую массу замещенного цеолитного соединения. Удельная масса покрытия: 160 г/л (в пересчете на объем носителя в части, где расположена зона 1)
Покрытие, содержащее второй СКВ-катализатор: зона 2	Медьзамещенное β -цеолитное соединение с содержанием Cu 5 мас.% в пересчете на общую массу замещенного цеолитного соединения. Удельная масса покрытия: 175 г/л (в пересчете на объем носителя в части, где расположена зона 2)
Соотношение между длиной зоны 1 и длиной зоны 2 (зона 1 расположена с входной стороны, зона 2 расположена с выходной стороны)	1

Пример 1

Изготавливали четыре каталитически активных устройства с катализаторными зонами, покрытия в которых имели следующий состав:

35

40

Покрытие, содержащее первый СКВ-катализатор: зона 1	$WO_3/(Ce, Zr)O_2$ Удельная масса покрытия: 200 г/л (в пересчете на объем носителя в части, где расположена зона 1)
Покрытие, содержащее второй СКВ-катализатор: зона 2	Медьзамещенное β -цеолитное соединение с содержанием Cu 5 мас.% в пересчете на общую массу замещенного цеолитного соединения. Удельная масса покрытия: 175 г/л (в пересчете на объем носителя в части, где расположена зона 2)

45

50

Для приготовления смешанного оксида $WO_3/(Ce, Zr)O_2$ для зоны 1 гомогенный смешанный оксид церия и циркония (изготовитель: MEL, удельная поверхность, определяемая методом Брунауэра-Эммета-Теллера по адсорбции азота (БЭТ-поверхность), 82 м²/г) с содержанием диоксида церия 48 мас.% в пересчете на общее количество смеси активировали для СКВ-реакции путем введения вольфрама. С этой целью сначала определяли то количество воды, которое способен впитать смешанный оксид церия и циркония без утраты материалом своей сыпучести. В соответствующем количестве воды растворяли метавольфрамат аммония в количестве, которое соответствовало 10%-ному по массе количеству триоксида вольфрама в пересчете на общее количество приготавливаемого активированного смешанного оксида церия и циркония. Гомогенный смешанный оксид церия и циркония пропитывали

приготовленным таким путем вольфрамсодержавшим раствором до заполнения пор и затем для термической фиксации вольфрама в течение 2 ч выдерживали в печи при 500°C в воздушной атмосфере. Полученный таким путем материал суспендировали в воде, размалывали и для образования катализаторной зоны соответствующей длины наносили на керамический сотовый элемент.

Изготовленные таким путем устройства различались между собой соотношением между длинами катализаторных зон:

Условное обозначение устройств	Соотношение между длиной зоны 1 и длиной зоны 2 (зона 1 расположена с входной стороны, зона 2 расположена с выходной стороны)
K1; K1'	1
K2; K2'	0,5

Устройства K1 и K2 испытывали в свежеприготовленном состоянии катализаторов.

Устройства K1' и K2' перед исследованием каталитических свойств подвергали предварительной термообработке, для чего их в течение 48 ч выдерживали в проточной печи при температуре 650°C в атмосфере азота с 10%-ным по объему содержанием кислорода и 10%-ным по объему содержанием водяного пара.

Экспериментальные исследования по определению степени превращения оксидов азота

Все изготовленные в сравнительных примерах 1 и 2 и в примере 1 устройства для определения степени превращения в них оксидов азота испытывали в лабораторной системе выпуска модельных ОГ. Испытания при этом проводили при следующих условиях:

Состав модельного газа	
NO [об.част./млн]	500
NH ₃ [об.част./млн]	450
O ₂ [об.част./млн]	5
H ₂ O [об.част./млн]	1,3
HC (CO ₁) [об.част./млн]	200
CO [об.част./млн]	200
N ₂	остальное
Общие условия испытаний	
Среднечасовая скорость подачи газа (СЧСПГ) [ч ⁻¹]	30000
Температура [°C]	500; 450; 400; 350; 300; 250; 200; 175; 150
Кондиционирование перед началом измерений	атмосфера модельного газа, 600°C, несколько минут

В ходе измерений пригодными методами анализа определяли концентрацию оксидов азота в модельном газе за катализатором. На основании данных об известном содержании оксидов азота в ОГ, которое проверяли в начале каждого цикла испытаний путем анализа состава ОГ перед катализатором, и на основании данных об измеренном содержании оксидов азота в ОГ за катализатором следующим образом рассчитывали степень превращения оксидов азота на катализаторе при каждом значении температуры, при которой проводили измерение:

$$U_{\text{NO}_x} [\%] = 1 - \frac{c_{\text{ВЫХ}}(\text{NO}_x)}{c_{\text{ВХ}}(\text{NO}_x)} \cdot 100,$$

где $c_{\text{ВХ/ВЫХ}}(\text{NO}_x) = c_{\text{ВХ/ВЫХ}}(\text{NO}) + c_{\text{ВХ/ВЫХ}}(\text{NO}_2) + c_{\text{ВХ/ВЫХ}}(\text{N}_2\text{O}) \dots$

Для оценки СКВ-активности исследовавшихся материалов строили графики

зависимости полученных значений степени превращения оксидов азота U_{NO_x} [%] от измеренной перед катализатором температуры.

На фиг.2 в графическом виде представлены результаты испытания известных из уровня техники устройств VK1 и VK2 в сравнении с предлагаемым в изобретении устройством K1 с катализаторами в свежеприготовленном состоянии. У всех этих устройств соотношение между длинами первой, расположенной с входной стороны катализаторной зоны и второй, расположенной с выходной стороны катализаторной зоны равнялось 1.

Устройство VK2 с исключительно цеолитными СКВ-катализаторами, изготовленное в соответствии с примером 2 в публикации WO 2008/006427, характеризуется наименьшей степенью превращения NO_x . Предлагаемое в изобретении устройство K1 обладает примерно такой же характеристикой эффективности превращения в нем NO_x , что и устройство VK1, но при этом не содержит в первой СКВ-катализаторной зоне токсикологически опасные ванадиевые соединения.

Влияние соотношения между длинами катализаторных зон на характеристики превращения NO_x исследовали в тех же экспериментальных условиях, но с использованием модельного газа без углеводородов и монооксида углерода.

Результаты испытания предлагаемых в изобретении устройств с катализаторами в свежеприготовленном состоянии и в состоянии после предварительной термообработки в графическом виде представлены на фиг.3. У устройства K1 (с катализаторами в свежеприготовленном состоянии), соответственно K1' (с катализаторами в состоянии после предварительной термообработки) соотношение между длинами катализаторных зон равнялось 1. У устройства K2 (с катализаторами в свежеприготовленном состоянии), соответственно K2' (с катализаторами в состоянии после предварительной термообработки) длина расположенной с выходной стороны зоны со вторым СКВ-катализатором была вдвое больше длины расположенной с входной стороны зоны с первым СКВ-катализатором (соотношение между длинами катализаторных зон равняется 0,5).

В устройствах с катализаторами в свежеприготовленном состоянии изменение длины катализаторных зон не оказывает существенного влияния на степень превращения оксидов азота в интервале низких температур до 250°C. При более же высоких температурах степень превращения оксидов азота в устройстве K2 (соотношение между длинами катализаторных зон составляет 0,5) несколько ниже и слегка уменьшается при температурах выше 400°C вследствие переокисления аммиака до N_2O в расположенной с выходной стороны и содержащей Cu-замещенный цеолит зоне.

По результатам испытания устройств с катализаторами в состоянии после предварительной термообработки устройство K2' обладает явными преимуществами в интервале низких температур до 300°C. Выше этой температуры ситуация меняется на обратную.

Идеальное соотношение между длинами катализаторных зон, соответственно соотношение между объемами первого и второго СКВ-катализаторов в решающей степени зависит от условий целевого применения. При применении в преимущественно низкотемпературных условиях ($T < 300^\circ\text{C}$) соотношение между длинами катализаторных зон (соотношение между объемами первого и второго СКВ-катализаторов) предпочтительно смещать в сторону увеличения расположенной с выходной стороны зоны до значений менее 1. При применении же в высокотемпературных условиях расположенный с входной стороны СКВ-катализатор

следует выполнять больших размеров, чем расположенный с выходной стороны, второй СКВ-катализатор.

Экспериментальные исследования способности второго, расположенного с выходной стороны СКВ-катализатора катализировать окисление углеводородов (НС)

Способность второго, расположенного с выходной стороны СКВ-катализатора окислять углеводороды исследовали на не подразделенном на зоны устройстве, а на устройстве VK3 с единственным катализатором. Для изготовления устройства VK3 на инертный керамический сотовый элемент обычным методом погружения наносили покрытие, содержавшее медьзамещенное β -цеолитное соединение с содержанием Cu 5 мас.% в пересчете на общую массу замещенного цеолитного соединения. Сотовый элемент имел объем 0,04 л, длину 76,2 мм и плотность расположения каналов 62 капала на см².

Толщина стенок каналов составляла 0,17 мм.

Для возможности оценки влияния неполного окисления углеводородов на первом СКВ-катализаторе и влияния последствий сгорания накопленных в цеолите углеводородов на второй катализатор исследовали обусловленную подобным сгоранием углеводородов экзотерму. С этой целью катализатор в устройстве VK3 сначала целенаправленно "насыщали" содержащими углеводороды ОГ при температуре 100°C. Содержавшиеся в ОГ углеводороды накапливались при этом в цеолитной структуре. После этого насыщенный углеводородами катализатор устройства VK3 в течение 10 мин предварительно кондиционировали при 100°C в атмосфере модельного газа, содержавшего O₂ в количестве 10 об.%, CO₂ в количестве 10 об.% и H₂O в количестве 5 об.% в азоте, и повышали температуру со 100 до 400°C. На фиг.4 показан график изменения температуры перед и за катализатором устройства VK3. Характер изменения температуры в устройстве с катализатором свидетельствует о том, что процесс сгорания углеводородов начинается при температуре примерно 260°C перед катализатором. Обусловленная этим экзотерма приводит к повышению температуры в устройстве с катализатором до уровня выше 800°C. Столь высокая термическая нагрузка обычно приводит к повреждению скелетной структуры цеолита, и поэтому вследствие подобного сгорания углеводородов на расположенном с выходной стороны СКВ-катализаторе следует ожидать явного снижения его СКВ-активности.

Сказанное означает, что длительная стойкость системы снижения токсичности ОГ с двумя СКВ-катализаторами при наличии углеводородов в ОГ в решающей степени зависит также от того, насколько эффективно содержащиеся в ОГ углеводороды могут окисляться на первом, расположенном с входной стороны СКВ-катализаторе. Расположенный в предлагаемой в изобретении системе предпочтительно с входной стороны СКВ-катализатор обладает хорошей, сравнимой с вацадийсодержащим СКВ-катализатором активностью по окислению углеводородов, но при этом не содержит токсикологически опасные соединения. Полагают, что в соответствии с этим предлагаемая в изобретении система дополнительно к явно лучшим по сравнению с известными из уровня техники полностью цеолитными системами начальными рабочими характеристиками в СКВ-реакции обладает также лучшей длительной стойкостью.

Формула изобретения

1. Способ снижения токсичности содержащих оксиды азота и углеводороды отработавших газов (ОГ) дизельных двигателей, заключающийся в том, что

(а) из не относящегося к выпускному тракту источника в содержащий оксиды азота и углеводороды поток ОГ добавляют аммиак или разлагающееся до него соединение,

(б) содержащий оксиды азота, углеводороды и аммиак или разлагающееся до него соединение поток ОГ пропускают над первым, расположенным с входной стороны катализатором селективного каталитического восстановления (СКВ-катализатором), который эффективно катализирует компрорпционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 300 до 500°C и содержит оксид вольфрама WO_3 и гомогенный смешанный оксид церия и циркония $(Ce, Zr)O_2$, при этом по меньшей мере частично окисляет содержащиеся в ОГ углеводороды, и

(в) выходящие со стадии (б) ОГ пропускают над вторым, расположенным с выходной стороны СКВ-катализатором, содержащим медьзамещенное (Cu-замещенное) цеолитное соединение, который эффективно катализирует компрорпционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 150 до 400°C и одновременно накапливает избыточный аммиак.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что содержащий оксиды азота и углеводороды поток ОГ перед добавлением в него аммиака или разлагающегося до него соединения на стадии (а) пропускают над катализатором окисления, который катализирует окисление по меньшей мере части содержащегося в оксидах азота NO до NO_2 .

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что соотношение NO_2/NO_x в ОГ изменяют таким образом, что оно в потоке ОГ перед его пропуском на стадии (б) над первым, расположенным с входной стороны СКВ-катализатором составляет от 0,3 до 0,7.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что аммиак или разлагающееся до него соединение добавляют на стадии (а) в поток ОГ в таком количестве, при котором соотношение NH_3/NO_x в потоке ОГ перед его пропуском на стадии (б) над первым, расположенным с входной стороны СКВ-катализатором составляет от 0,8 до 1,2.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что поток ОГ после его пропускания на стадии (в) над вторым, расположенным с выходной стороны СКВ-катализатором пропускают над катализатором окисления, который селективно катализирует окисление аммиака до азота.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что катализатор окисления располагают на носителе, отфильтровывающем частицы сажи.

7. Устройство для снижения токсичности отработавших газов (ОГ), предназначенное для уменьшения содержания оксидов азота в ОГ работающих на обедненных смесях двигателей внутреннего сгорания и содержащее в комбинации между собой расположенные в указанной последовательности

(1) устройство для добавления аммиака или разлагающегося до него соединения из не относящегося к выпускному тракту источника в содержащий оксиды азота поток ОГ, а также источник аммиака или разлагающегося до него соединения,

(2) первый катализатор селективного каталитического восстановления (СКВ-катализатор), который эффективно катализирует компрорпционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 300 до 500°C и содержит оксид вольфрама WO_3 и гомогенный смешанный оксид церия и циркония $(Ce, Zr)O_2$, и

(3) второй, безванадиевый СКВ-катализатор, который эффективно катализирует компрорпционирование оксидов азота аммиаком в интервале температур от 150 до 400°C и содержит медьзамещенное (Cu-замещенное) цеолитное соединение.

8. Устройство для снижения токсичности ОГ по п.7, отличающееся тем, что каждый из обоих СКВ-катализаторов присутствует в виде покрытия на инертном носителе.

9. Устройство для снижения токсичности ОГ по п.7, отличающееся тем, что первый и второй СКВ-катализаторы нанесены в виде покрытия на один и тот же носитель.

10. Устройство для снижения токсичности ОГ по п.9, отличающееся тем, что первый СКВ-катализатор образует расположенную с входной стороны зону с покрытием на носителе, а второй СКВ-катализатор образует расположенную с выходной стороны зону с покрытием на носителе.

11. Устройство для снижения токсичности ОГ по п.10, отличающееся тем, что соотношение между длинами расположенной с входной стороны зоны с каталитическим покрытием и расположенной с выходной стороны зоны с каталитическим покрытием составляет от 0,1 до 3.

12. Устройство для снижения токсичности ОГ по п.7, отличающееся тем, что первый СКВ-катализатор содержит оксид вольфрама WO_3 и гомогенный смешанный оксид церия и циркония $(Ce, Zr)O_2$.

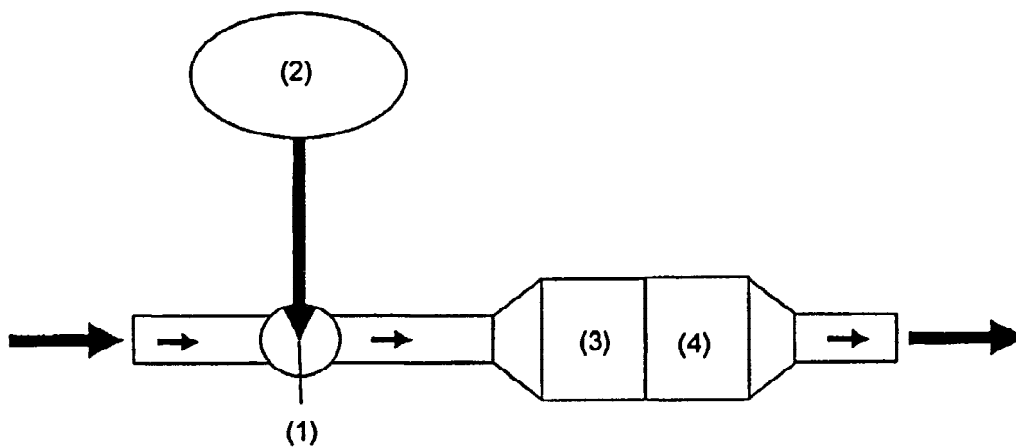
13. Устройство для снижения токсичности ОГ по п.12, отличающееся тем, что содержание оксида вольфрама WO_3 в первом СКВ-катализаторе составляет от 5 до 25 мас.% в пересчете на общее количество первого СКВ-катализатора без учета массы инертного носителя.

14. Устройство для снижения токсичности ОГ по п.12, отличающееся тем, что содержание гомогенного смешанного оксида церия и циркония $(Ce, Zr)O_2$ в первом СКВ-катализаторе составляет от 50 до 95 мас.% в пересчете на общее количество первого СКВ-катализатора без учета массы инертного носителя.

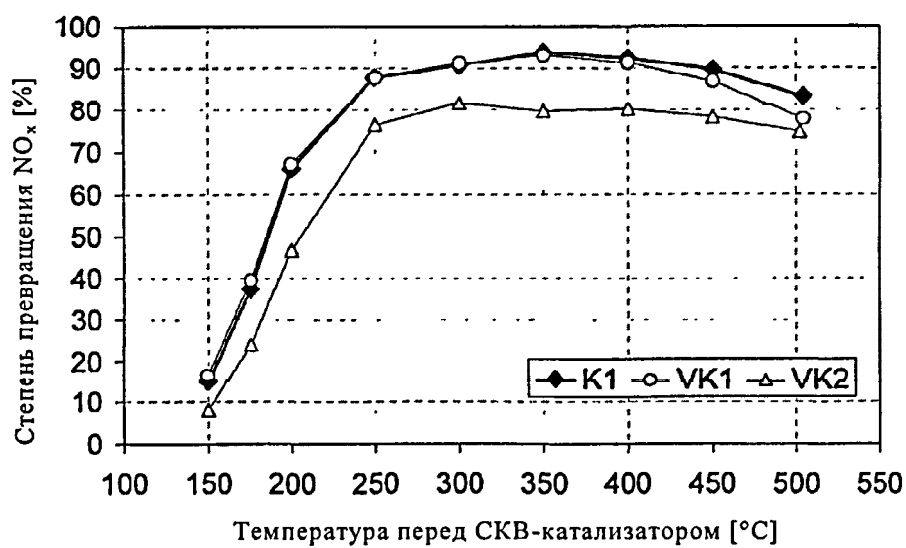
15. Устройство для снижения токсичности ОГ по п.14, отличающееся тем, что массовое соотношение между диоксидом церия (CeO_2) и диоксидом циркония (ZrO_2) в гомогенном смешанном оксиде церия и циркония $(Ce, Zr)O_2$ составляет от 0,43 до 2,33.

16. Устройство для снижения токсичности ОГ по п.7, отличающееся тем, что второй СКВ-катализатор содержит медьзамещенное (Cu-замещенное) цеолитное соединение с содержанием Cu от 2 до 10 мас.% в пересчете на общую массу цеолитного соединения.

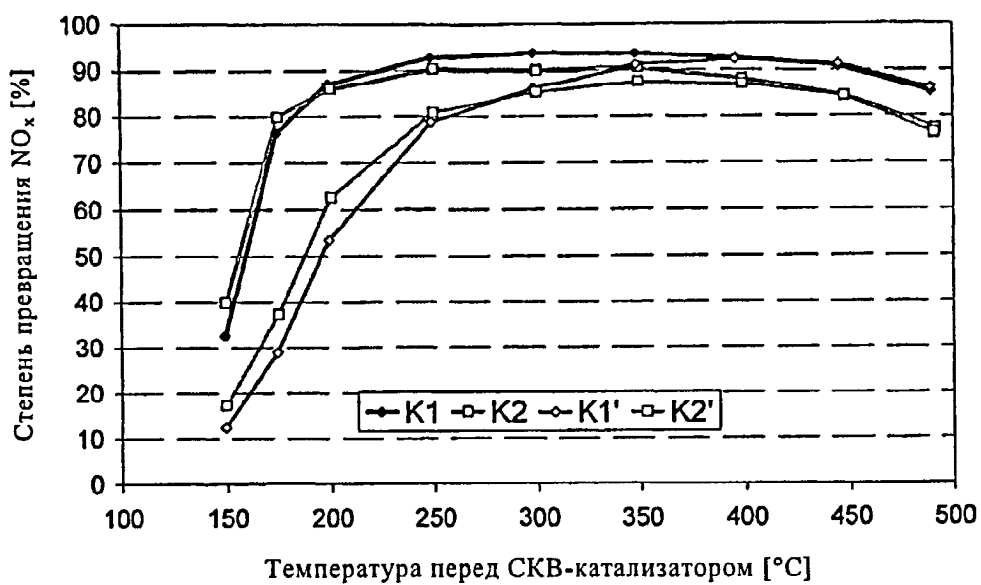
17. Устройство для снижения токсичности ОГ по п.15, отличающееся тем, что цеолитное соединение выбрано из группы, включающей бета-цеолит (β -цеолит), цеолит типа Y, ZSM-5, ZSM-20, ферриерит и морденит.



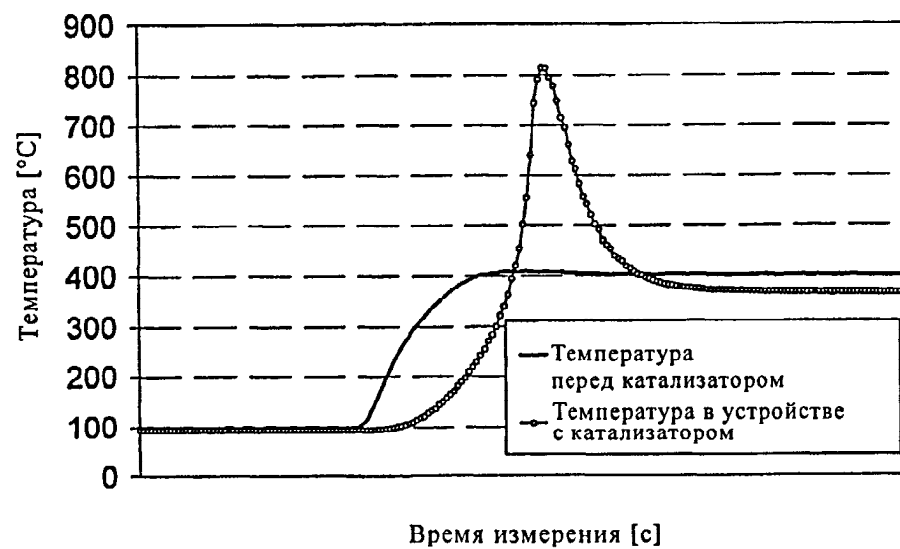
ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4