



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

B01D 53/94 (2006.01)*B01J 29/072* (2006.01)*B01J 29/76* (2006.01)*B01J 29/85* (2006.01)*B01J 37/02* (2006.01)*F01N 3/10* (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013149864/05, 23.01.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.01.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
08.04.2011 US 13/083,154

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2015 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 10.08.2016 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 20080072578 A1, 27.03.2008. US
20090196812 A1, 06.08.2009. US 20080292519 A1,
27.11.2008. US 5516497 A, 14.05.1996. RU
2009104688 A, 20.08.2010.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 08.11.2013(86) Заявка РСТ:
US 2012/022191 (23.01.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/138405 (11.10.2012)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ФЕДЕЙКО Джозеф М. (US),
ЧЭНЬ Хай-ин (US),
РЕЙНИНГ Артур Дж. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)(54) КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ВЫБРОСОВ АММИАКА С ВЫХЛОПНЫМИ ГАЗАМИ
ОТ СЖИГАНИЯ БОГАТОЙ ТОПЛИВНОЙ СМЕСИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализаторам, используемым для уменьшения количества аммиака в выхлопных газах, образующихся при сжигании богатых топливных смесей. Система для уменьшения выбросов аммиака содержит первый компонент, содержащий первую подложку, содержащую тройной катализатор, где первый компонент расположен перед вторым компонентом, содержащим вторую подложку, содержащую катализатор окисления аммиака и вход для кислородсодержащего газа,

расположенный между компонентами. Катализатор окисления аммиака содержит первый каталитический слой, содержащий мелкопористое молекулярное сито, включающее переходный металл. Причем первый каталитический слой не включает рутений, родий, палладий, рений, иридий, платину. Обеспечивается высокоселективная конверсия NH_3 до N_2 , что приводит к уменьшению количества аммиака в отходящем потоке. 4 н. и 28 з.п. ф-лы, 7 ил., 2 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01D 53/94 (2006.01)*B01J* 29/072 (2006.01)*B01J* 29/76 (2006.01)*B01J* 29/85 (2006.01)*B01J* 37/02 (2006.01)*F01N* 3/10 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013149864/05, 23.01.2012

(24) Effective date for property rights:
23.01.2012

Priority:

(30) Convention priority:
08.04.2011 US 13/083,154

(43) Application published: 20.05.2015 Bull. № 14

(45) Date of publication: 10.08.2016 Bull. № 22

(85) Commencement of national phase: 08.11.2013

(86) PCT application:
US 2012/022191 (23.01.2012)(87) PCT publication:
WO 2012/138405 (11.10.2012)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "JUrIdicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

FEDEJKO Dzhozef M. (US),
CHEN KHaj-in (US),
REJNING Artur Dzh. (US)

(73) Proprietor(s):

DZHONSON METTI PABLIK LIMITED
KOMPANI (GB)(54) **CATALYSTS FOR REDUCING EMISSION OF AMMONIA WITH EXHAUST GASES FROM COMBUSTION OF RICH FUEL MIXTURE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to catalysts used to reduce amount of ammonia in exhaust gases generated during combustion of rich fuel mixtures. System for reducing emission of ammonia contains first component containing a first substrate having a triple catalyst, where first component is located before second component containing a second substrate containing ammonia oxidation catalyst and oxygen-containing gas

inlet arranged between components. Ammonia oxidation catalyst contains a first catalytic layer containing fine-pore molecular sieve containing a transition metal. First catalytic layer does not contain ruthenium, rhodium, palladium, rhenium, iridium, platinum.

EFFECT: providing high-selective conversion of NH₃ to N₂, which reduces amount of ammonia in exhaust flow.

32 cl, 7 dwg, 2 tbl, 3 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к катализаторам на основе мелкопористых молекулярных сит, содержащих переходные металлы. Настоящее изобретение дополнительно относится к системам, в которых катализаторы на основе мелкопористых молекулярных сит, содержащих переходные металлы, используются для уменьшения количества аммиака (NH_3) в выхлопных газах, образующихся при сжигании богатых топливных смесей.

Уровень техники

Выхлопные газы обычного двигателя представляют собой гетерогенную смесь, которая среди других составляющих содержит газообразные загрязнители, такие как монооксид углерода (CO), несгоревшие или частично сгоревшие углеводороды или их оксигенаты (HC) и оксиды азота (NO_x). Часто каталитические композиции и подложки, на которых расположены композиции, устанавливают в выхлопных системах двигателя, чтобы конвертировать определенные или все указанные компоненты выхлопных газов в безопасные компоненты. Например, известны тройные катализаторы (TWC), соответствующим образом используемые на стационарных двигателях, работающих на богатых топливных смесях, для уменьшения выбросов оксидов азота (NO_x), углеводородов (HC) и монооксида углерода (CO). Поскольку такие двигатели работают в условиях сжигания богатых топливных смесей, при которых состав топливовоздушной смеси содержит количество топлива, превышающее стехиометрическое (то есть отношение компонентов топливовоздушной смеси меньше стехиометрического отношения), значительная часть покидающих двигатель NO_x в тройных катализаторах конвертируется в аммиак (NH_3) и в результате выбрасывается в виде вторичной эмиссии. Для обычного двигателя, работающего на богатых топливных смесях, который оборудован катализатором TWC, количество NH_3 в выхлопных газах может составлять приблизительно 400 ч/млн.

Хорошо зарекомендовавшей себя технологией очистки выхлопных газов от NO_x , применяемой для стационарных источников с бедными отходящими (выхлопными) газами, является селективное каталитическое восстановление (SCR). В указанном способе NO_x восстанавливается восстановителем, таким как аммиак (NH_3), до азота (N_2) с помощью катализатора, обычно состоящего из обычных металлов. SCR обеспечивает эффективные конверсии NO_x при условии, что температура выхлопных газов находится в пределах активного температурного диапазона катализатора. Восстановление молекул NO_x до N_2 с использованием NH_3 представляет интерес в целях обеспечения в двигателях, работающих на бедных топливных смесях, эмиссии NO_x , удовлетворяющей нормативам. Следствием использования NH_3 в качестве восстановителя является то, что в условиях неполной конверсии или подъёмов температуры выхлопных газов NH_3 может проскакивать из выхлопных газов автотранспортного средства. Чтобы избежать проскока NH_3 , можно вдвухать субстехиометрическое количество NH_3 в поток выхлопных газов, однако будет происходить уменьшение степени конверсии NO_x . Альтернативно в систему можно вводить повышенную дозу NH_3 для увеличения степени конверсии NO_x , однако затем выхлопные газы необходимо дополнительно обрабатывать для удаления избытка NH_3 или проскакивающего NH_3 . Даже при субстехиометрической дозе NH_3 увеличение

температуры выхлопных газов может высвобождать аммиак, накопленный на катализаторе очистки выхлопных газов от NO_x , приводя к проскоку NH_3 . Традиционные катализаторы окисления на основе благородных металлов, таких как платина, нанесенная на оксид алюминия, могут быть очень эффективными для удаления NH_3 выше 225°C , однако вместо требуемого N_2 они производят значительное количество N_2O и NO_x в качестве нежелательных побочных продуктов. Обычно применение катализаторов, предназначенных для дизельного двигателя, для бензиновых двигателей, стационарных дизельных двигателей или двигателей, работающих на природном газе, приводит к образованию эмиссий NH_3 , поскольку катализатор является очень активным.

Двухступенчатые системы, в которых используется ступенчатая конфигурация: обработка NO_x - обработка NH_3 , известны в промышленности. Однако катализаторы, используемые в таких системах, не в состоянии достичь высокой селективности конверсии NH_3 до N_2 при температурах выше 400°C , когда избыточное окисление NH_3 до NO_x может приводить к системе, нарушающей нормативы по NO_x . Кроме того, системы предшествующего уровня техники обычно относятся к двигателям, работающим на бедных топливных смесях, которые эксплуатируются при вышеупомянутом стехиометрическом отношении. С учетом такого режима сжигания бедных топливных смесей, в большинстве систем предшествующего уровня техники используется катализатор для селективного каталитического восстановления (SCR) NO_x . Селективное каталитическое восстановление (SCR) NO_x с помощью азотсодержащих соединений, таких как аммиак или мочевина, разработано для многочисленных областей применения бедных топливных смесей, включая области стационарного применения в обрабатывающей промышленности, теплоэлектростанции, газовые турбины, электростанции, работающие на угле, промышленные и нефтеперерабатывающие нагревательные установки и котлы в химической перерабатывающей промышленности, печи, коксовые печи, установки и инсинераторы для переработки бытовых отходов и ряд областей применения, связанных с автотранспортными средствами (самоходными), например, для обработки выхлопных газов дизельного двигателя. Однако подобно известным двухступенчатым системам известные катализаторы и системы SCR не в состоянии достичь высокой селективности конверсии NH_3 до N_2 при температурах выше 400°C , когда избыточное окисление NH_3 до NO_x может приводить к системе, нарушающей нормативы по NO_x .

В настоящее время не существует норматива на эмиссии NH_3 с выхлопными газами из систем сжигания топлива, поскольку не существует доступной промышленной технологии уменьшения эмиссий NH_3 в таких системах, в то же время удовлетворяющей требованиям жестких нормативов на эмиссию NO_x , HC и CO . Таким образом, было бы полезно установить катализаторы и системы, в которых используются катализаторы, которые могут минимизировать эмиссии NH_3 , например, ниже 10 ч/млн , в то же время сохраняя уровни эмиссий NO_x , HC , и CO ниже разработанных ранее норм.

Соответственно, катализатор и система, которая уменьшает эмиссии оксидов азота (NO_x), углеводородов (HC) и монооксида углерода (CO) с выхлопными газами двигателя, работающего на богатых топливных смесях при высоких температурах, и которая обеспечивает технические возможности окисления NH_3 с целью уменьшения количества NH_3 в отходящем потоке, остаются крайне желательными.

Сущность изобретения

Согласно варианту осуществления изобретения катализатор на основе мелкопористого молекулярного сита применяется в качестве катализатора окисления аммиака (АОС) в областях применения, связанных с двигателями, работающими на богатых топливных смесях и при высоких температурах. Авторы изобретения обнаружили, что катализаторы, содержащие мелкопористое молекулярное сито, содержащее, по меньшей мере, один переходный металл, могут применяться в таких областях применения для окисления NH_3 до N_2 с очень высокой селективностью.

Подобные катализаторы ранее были использованы в областях применения, связанных со сжиганием бедных топливных смесей, для селективного каталитического восстановления (SCR) NO_x с помощью NH_3 . Однако нетипичным является использование таких катализаторов, как катализаторы окисления, для окисления NH_3 с образованием N_2 и H_2O . Однако авторы настоящего изобретения обнаружили, что катализаторы

окисления NH_3 (АОС), включающие в себя мелкопористое молекулярное сито, содержащее, по меньшей мере, один переходный металл, можно подходящим образом использовать, в частности, в двигателях, работающих на богатых топливных смесях и при высоких температурах, или для обработки других выхлопных газов, чувствительных к допущению проскока NH_3 в нежелательном количестве. В настоящем документе предлагаются новые системы и способы, в которых используются такие катализаторы.

Согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения система для уменьшения выбросов аммиака (NH_3) содержит: (а) первый компонент, содержащий первую подложку и расположенный на ней тройной катализатор, где первый компонент расположен на входе и сообщается по текучей среде со вторым компонентом, содержащим вторую подложку и расположенным на ней катализатором окисления аммиака, где упомянутый катализатор окисления аммиака содержит мелкопористое молекулярное сито, содержащее, по меньшей мере, один переходный металл; и (b) вход для кислородсодержащего газа, расположенный между упомянутыми первым и вторым компонентами.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения система дополнительно включает в себя: (с) первый поступающий газообразный поток, содержащий выхлопные газы, получаемые в процессе сжигания богатых топливных смесей, где упомянутый поступающий поток поступает на вход первого компонента и сообщается по текучей среде с первым компонентом; и (d) трубопровод, расположенный между первым и вторым компонентами и сообщающийся по текучей среде с первым и вторым компонентами, и сообщающийся по текучей среде с упомянутым входом для кислородсодержащего газа. Этот вход для кислородсодержащего газа может содержать второй поступающий газообразный поток.

По меньшей мере, в одном из вариантов осуществления изобретения мелкопористое молекулярное сито для окисления NH_3 представляет собой Cu -содержащее мелкопористое молекулярное сито с типом структурного скелета СНА, такое как Cu -содержащий SAPO-34.

В еще одном дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор АОС включает в себя мелкопористое молекулярное сито, содержащее переходный металл, в форме первого каталитического слоя. Этот первый каталитический слой, который включает упомянутое мелкопористое молекулярное сито, не включает в себя рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), рений (Re), иридий (Ir) и платину (Pt). В

еще одном варианте осуществления изобретения катализатор АОС может включать в себя второй каталитический слой, содержащий металл платиновой группы, где первый каталитический слой расположен относительно второго каталитического слоя таким образом, чтобы выхлопные газы перед контактированием со вторым каталитическим слоем вступали в контакт с первым каталитическим слоем. Металл платиновой группы может представлять собой, например, рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), рений (Re), иридий (Ir), платину (Pt) и их смеси. По меньшей мере, в одном из вариантов осуществления настоящего изобретения мелкопористое молекулярное сито, содержащее переходный металл, в первом каталитическом слое представляет собой Cu-содержащее мелкопористое молекулярное сито с типом структурного скелета CHA, такое как Cu-содержащий SAPO-34; и металл платиновой группы во втором каталитическом слое представляет собой Pt. Когда вторая подложка имеет впускной конец, выпускной конец, протяженность между впускным концом и выпускным концом, элементы типа стенок, тянущиеся по всей длине, множество каналов, ограниченных, например, элементами типа стенок, пропускающих поток через монолитную подложку, слой (слои) катализатора АОС может быть расположен на элементах типа стенок.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения способ уменьшения выбросов аммиака (NH_3) содержит: введение кислородсодержащего газа в выхлопные газы, содержащие NH_3 и имеющие значение параметра лямбда <1 , чтобы обеспечить газовый поток, обогащенный кислородом; и воздействие на газовый поток, обогащенный кислородом, катализатора окисления NH_3 , содержащего, по меньшей мере, одно мелкопористое молекулярное сито, содержащее, по меньшей мере, один переходный металл, для селективного окисления, по меньшей мере, части NH_3 до N_2 .

Во меньшей мере, один переходный металл может не включать в себя рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), рений (Re), иридий (Ir) и платину (Pt). В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения перед стадией введения кислородсодержащего газа способ дополнительно содержит стадию: воздействия на выхлопные газы, получаемые от сжигания богатых топливных смесей, тройного катализатора для конверсии оксидов азота (NO_x), углеводородов (HC) и монооксида углерода (CO) с получением газового потока, содержащего NH_3 и имеющего значение параметра лямбда <1 . Кислородсодержащий газ можно вводить для получения газового потока, обогащенного кислородом, с отношением $\text{O}_2:\text{NH}_3$, равным, по меньшей мере, приблизительно 1:1, предпочтительно приблизительно от 2:1 до приблизительно 1:1. По меньшей мере, в одном из вариантов осуществления изобретения кислородсодержащий газ, такой как окружающий воздух, содержит, по меньшей мере, 0,1% кислорода. Стадия воздействия на выхлопные газы предпочтительно появляется, когда выхлопные газы от сжигания богатых топливных смесей находятся при температуре, по меньшей мере, приблизительно 350°C, предпочтительно в диапазоне приблизительно от 400 до 650°C.

В еще одном дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения изделие на основе катализатора содержит: (a) каталитическую композицию, содержащую (i) мелкопористое молекулярное сито, содержащее поры, определяющие структуру, и узлы кристаллической решетки; и (ii) по меньшей мере, один переходный металл в атомарной форме, расположенный, по меньшей мере, в одном из упомянутых узлов кристаллической решетки, и в оксидной форме занимающий свободное положение, по меньшей мере, в одной из упомянутых пор; и (b) подложку, на которой расположен упомянутый катализатор, где упомянутое изделие на основе катализатора выполнено

с возможностью окисления аммиака, образующегося при каталитической конверсии выхлопных газов, получаемых от сжигания богатых топливных смесей. Каталитическая композиция может содержать первый каталитический слой, содержащий (i) мелкопористое молекулярное сито, и (ii) по меньшей мере, один переходный металл, причем первый каталитический слой может не включать в себя рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), рений (Re), иридий (Ir) и платину (Pt). По меньшей мере, в одном из вариантов осуществления изобретения мелкопористое молекулярное сито представляет собой мелкопористое медьсодержащее (Cu) молекулярное сито, содержащее приблизительно от 0,1 до приблизительно 20,0 масс. % меди в расчете на общую массу катализатора. В еще одном варианте осуществления изобретения свободная медь присутствует в количестве, достаточном для предотвращения гидротермической деградации катализатора конверсии оксидов азота. По меньшей мере, в одном из вариантов осуществления изобретения мелкопористое молекулярное сито представляет собой мелкопористое Cu-содержащее молекулярное сито с типом структурного скелета СНА, такое как Cu-содержащий SAPO-34.

Краткое описание чертежей

Для того чтобы можно было полностью понять изобретение, только с целью иллюстрации делается ссылка на следующие чертежи, на которых:

на фигуре 1 представлена конфигурация системы согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения;

на фигуре 2 представлена столбчатая диаграмма, показывающая выбросы аммиака (NH_3) при 550°C и 600°C из системы с тройным катализатором (TWC), из системы с тройным катализатором и катализатором окисления NH_3 (TWC-AOC) согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения и из системы с тройным катализатором и многослойным катализатором окисления NH_3 , содержащей катализатор окисления остаточного аммиака (TWC-ASC) согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения;

на фигуре 3 представлена столбчатая диаграмма, показывающая эмиссии оксидов азота (NO_x) при 550°C и 600°C из трех систем, упомянутых в описании фигуры 2;

на фигуре 4 представлена столбчатая диаграмма, показывающая выбросы аммиака (NH_3) при 550°C и 600°C из системы TWC, из системы TWC-AOC с загрузкой 2,5% меди согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения, и из системы TWC-AOC с загрузкой 4,2% меди, согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения;

на фигуре 5 представлена столбчатая диаграмма, показывающая эмиссии оксидов азота (NO_x) при 550°C и 600°C из трех систем, упомянутых в описании фигуры 4;

на фигуре 6 представлена столбчатая диаграмма, показывающая выбросы аммиака (NH_3) при температурах 450°C, 500°C, 550°C и 600°C из системы TWC и из системы TWC-AOC, в которой используется Cu/SAPO-34 с загрузкой 4,2% меди в качестве катализатора AOC, согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения;

на фигуре 7 представлена столбчатая диаграмма, показывающая эмиссии оксидов азота (NO_x) при температурах 450°C, 500°C, 550°C и 600°C из двух систем, упомянутых в описании фигуры 6.

Подробное описание изобретения

В настоящее время установлено, что катализаторы на основе мелкопористых молекулярных сит, содержащих переходные металлы, можно использовать для

селективного окисления NH_3 до N_2 . Такие катализаторы сохраняют хорошую активность, превосходную термическую стабильность и длительный срок службы после нахождения в условиях воздействия восстанавливающей атмосферы, которая присутствует в выхлопных газах, образующихся в процессах сжигания богатых топливных смесей, таких как процессы, встречающиеся в бензиновых двигателях, в работе газовых турбин в режиме генерирования максимальной мощности, в работе углесжигающих электростанций и т.п. Однако крупнопористые и среднепористые молекулярные сита не сохраняют свою стабильность и активность в условиях воздействия восстанавливающей атмосферы, возможно, под влиянием миграции переходных металлов, агломерации и/или пониженной диффузии переходных металлов. Установлено, что способы согласно настоящему изобретению особенно эффективны для уменьшения эмиссий NH_3 с выхлопными газами от сжигания богатых топливных смесей при высоких температурах или с другими выхлопными газами, содержащими NH_3 и избыток получающихся в результате сжигания топлива восстановителей (например, лямбда <1). В определенных вариантах осуществления изобретения температура выхлопных газов от сжигания богатых топливных смесей, подвергаемых конверсии, составляет, по меньшей мере, приблизительно 350°C , и предпочтительно находится в диапазоне приблизительно от 400 до 650°C .

NH_3 может образовываться при прохождении выхлопных газов от сжигания богатых топливных смесей через тройной катализатор (TWC). Применяемый здесь катализатор TWC способен одновременно уменьшать уровни эмиссии оксидов азота (NO_x), углеводородов (HC) и монооксида углерода (CO), присутствующих в выхлопных газах двигателей, например, путем конверсии, по меньшей мере, части таких газов до N_2 , O_2 , H_2O и CO_2 . TWC определяют как катализатор, состоящий из одного слоя или нескольких слоев активных каталитических материалов (то есть металла платиновой группы (PGM) или не платиновой группы), нанесенных на материал-носитель, который может содержать или может не содержать дополнительные добавки для увеличения специфической активности катализатора (например, для подавления H_2S , накопления NO_x , накопления HC), в форме либо монолитной подложки с покрытием, либо в экструдированной форме. В процессах сжигания, осуществляемых в обогащенных режимах, которые представляют собой режимы, при которых состав топливовоздушной смеси предшествующего сжигания содержит количество топлива, превышающее стехиометрическое (то есть отношение компонентов топливовоздушной смеси ниже стехиометрического отношения), значительная часть NO_x в выхлопных газах с помощью тройных катализаторов конвертируется до аммиака (NH_3), который обычно будет выбрасываться в виде вторичной эмиссии. Настоящее изобретение относится к применению катализатора окисления NH_3 , а именно, катализатора на основе мелкопористого молекулярного сита, содержащего переходный металл, селективно окисляющего NH_3 до N_2 и тем самым уменьшающего уровень эмиссии NH_3 . Подобные катализаторы были использованы для обработки выхлопных газов от сжигания бедных топливных смесей для уменьшения NO_x с применением NH_3 в качестве восстановителя. Также было обнаружено, что такой катализатор обладает неожиданными результатами в качестве катализатора окисления NH_3 в выхлопных газах двигателей, работающих на богатых топливных смесях и при высоких температурах. В объединенной системе катализатор АОС селективно окисляет некоторое количество NH_3 или весь NH_3 , который

проскакивает через катализатор TWC или производится катализатором TWC в обычных обогащенных режимах работы.

По сравнению с режимами сжигания бедных топливных смесей режим сжигания богатых топливных смесей накладывает на каталитический компонент дополнительные требования. При этом кроме наличия хорошей активности и превосходной термической стабильности катализатор АОС должен быть надежным после нахождения в условиях воздействия восстанавливающей атмосферы при высокой температуре.

Отношение компонентов топливовоздушной смеси (AFR) представляет собой массовое отношение воздуха к топливу, существующее во время сжигания. Если обеспечивается точное количество воздуха, достаточное для полного сжигания всего топлива, отношение известно как стехиометрическое отношение (стехиометрическая смесь). Параметр лямбда (λ) является альтернативным вариантом представления отношения компонентов топливной смеси AFR. Для бензинового топлива, которое представляет собой идеально чистый октан, стехиометрическое отношение воздух: топливо приблизительно составляет 14,7 (то есть масса воздуха приблизительно равна числу 14,7, умноженному на массу топлива). Любая топливная смесь с отношением компонентов топливной смеси меньше 14,7 (до 1) считается богатой смесью, в то время как любая топливная смесь с отношением, превышающим 14,7 (до 1), считается бедной смесью. Большая часть применяемых на практике устройств измерения AFR фактически измеряет количество остаточного кислорода (для бедных смесей) или несгоревших углеводородов (для богатых смесей) в выхлопных газах. Параметр лямбда (λ) представляет собой отношение фактического отношения AFR к стехиометрическому отношению для данной смеси и является количественной оценкой отношения получающихся в результате сжигания топлива окислителей к получающимся в результате сжигания топлива восстановителям в газе. При стехиометрическом отношении лямбда равна 1,0; богатым смесям соответствует лямбда меньше 1,0; и бедным смесям соответствует лямбда, превышающая 1,0.

В данном контексте "восстановительная атмосфера" представляет собой, например, получающиеся в результате сжигания выхлопные газы с восстановительными свойствами со значением лямбда меньше 1 (например, газы, получаемые при отношении компонентов топливовоздушной смеси меньше стехиометрического). В отличие от этого невозстановительная атмосфера представляет собой, например, получающиеся в результате сжигания выхлопные газы с окислительными свойствами со значением лямбда, превышающим 1 (например, газы, получаемые при отношении компонентов топливовоздушной смеси, превышающем стехиометрическое).

По меньшей мере, в одном из вариантов осуществления изобретения способы согласно настоящему изобретению включают в себя стадию введения, например путем вдувания, кислородсодержащего газа в газовый поток, содержащий NH_3 , для получения газового потока, содержащего NH_3 и обогащенного кислородом. Кислородсодержащий газ предпочтительно вводится по нормам, достаточным для того, чтобы обеспечить, по меньшей мере, минимальное количество кислорода для селективного окисления NH_3 до N_2 , для уменьшения количества NH_3 до требуемого уровня. По меньшей мере, в одном из вариантов осуществления изобретения кислородсодержащий газ вводится для получения газового потока, обогащенного кислородом, с отношением $\text{O}_2:\text{NH}_3$, равным, по меньшей мере, приблизительно 1:1, и предпочтительно приблизительно от 2:1 до приблизительно 1:1. По меньшей мере, в одном из вариантов осуществления изобретения кислородсодержащий газ содержит, по меньшей мере, 0,1% кислорода,

предпочтительно, по меньшей мере, 0,5% кислорода. Несмотря на то, что кислородсодержащий газ может содержать любое количество кислорода выше 0,5% кислорода, количество кислорода может находиться в диапазоне от 0,5% кислорода до 21% кислорода (то есть до состава окружающего воздуха) так, чтобы не было необходимости добавлять кислородсодержащий газ с дополнительным содержанием кислорода. Можно применять другие кислородсодержащие газы, такие как кислород в инертном газе, таком как аргон. Как будет понятно специалисту в данной области техники, вдувание кислорода может доводить значение лямбда газового потока, содержащего NH_3 , например, до значения, соответствующего бедной смеси (то есть до значения лямбда, превышающего 1).

Катализатор АОС содержит мелкопористое молекулярное сито, содержащее, по меньшей мере, один переходный металл. Обычно молекулярные сита характеризуются числом звеньев в кольцевых структурах следующим образом: крупнопористые кольцевые структуры представляют собой 12-звенные кольцевые структуры или более; среднепористые кольцевые структуры представляют собой 10-звенные кольцевые структуры; и мелкопористые кольцевые структуры представляют собой 8-звенные кольцевые структуры или менее. Мелкопористое молекулярное сито согласно настоящему изобретению предпочтительно имеет максимальный размер кольцевой структуры из восьми тетраэдров. В данном контексте под "молекулярным ситом" понимается метастабильный материал, содержащий очень маленькие поры определенного и одинакового размера. Структурный скелет молекулярных сит можно определять с помощью кодов структурных скелетов, которые общепризнаны Международной ассоциацией по цеолитам (International Zeolite Association на сайте <http://www.iza-online.org/>). Такие молекулярные сита подробно описаны ниже.

Согласно еще одному варианту осуществления изобретения система для уменьшения эмиссий NH_3 с выхлопными газами от сжигания богатых топливных смесей содержит: первую подложку, содержащую тройной катализатор (TWC) для конверсии оксидов азота (NO_x), углеводородов (HC) и монооксида углерода (CO) из выхлопных газов двигателя; средство для введения кислородсодержащего газа, такое как инжектор, с помощью которого газ вводится после первой подложки; и вторую подложку, содержащую катализатор окисления NH_3 (АОС), после инжектора, где катализатор окисления NH_3 содержит, по меньшей мере, один катализатор, содержащий мелкопористое молекулярное сито, содержащее, по меньшей мере, один переходный металл. Как будет понятно специалисту в данной области техники, термины "вдувать" и "инжектор" не предназначены ограничить настоящее изобретение применением конкретных устройств или способа введения кислородсодержащего газа. С точки зрения настоящего изобретения, можно использовать любые известные устройства или средства для введения кислородсодержащего газа.

На фигуре 1 показана конфигурация системы согласно такому варианту осуществления настоящего изобретения. Конфигурация системы, показанная на фигуре 1, включает в себя первую подложку, содержащую катализатор TWC, предназначенный для конверсии, например, NO_x , HC и CO из выхлопных газов двигателя. Инжектор расположен таким образом, чтобы он вводил кислородсодержащий газ в точку после катализатора TWC и перед второй подложкой, содержащей катализатор АОС. Инжектор вдувает кислородсодержащий газ, такой как воздух, в газовый поток с NH_3 , идущий из катализатора TWC, для получения газового потока, содержащего NH_3 и обогащенного

кислородом. Как понятно специалисту в данной области техники, первая подложка, содержащая катализатор TWC, может не понадобиться, если состояние выхлопных газов не требует уменьшения эмиссии конкретных загрязнителей, таких как NO_x , HC и CO . Соответственно в альтернативном варианте осуществления изобретения система может содержать инжектор для вдувания кислородсодержащего газа, такого как воздух, в газовый поток, содержащий NH_3 , где инжектор расположен перед второй подложкой, содержащей катализатор AOC. Предпочтительно кислородсодержащий газ, вводимый в систему, не содержит или по существу не содержит аммиака или любого его предшественника, такого как мочевина.

При определенных состояниях выхлопных газов, производимых двигателями конкретного типа, катализатор AOC может состоять только из мелкопористого молекулярного сита, содержащего, по меньшей мере, один переходный металл. Такой катализатор можно применять, например, после катализатора TWC в конфигурации системы для уменьшения эмиссии бензинового двигателя или стационарного дизельного двигателя. В таком варианте осуществления изобретения, мелкопористое молекулярное сито, содержащее, по меньшей мере, один переходный металл, может находиться в форме первого каталитического слоя. При других состояниях выхлопных газов, производимых двигателями других типов, катализатор AOC может дополнительно включать в себя другой тип катализатора. Например, по меньшей мере, в одном из вариантов осуществления изобретения катализатор AOC может дополнительно включать в себя второй каталитический слой, содержащий металл платиновой группы (PGM), так чтобы первый каталитический слой был расположен поверх второго каталитического слоя по отношению к потоку выхлопных газов через катализатор или после катализатора. При такой конфигурации выхлопные газы перед тем, как контактировать со вторым каталитическим слоем, контактируют с первым каталитическим слоем. Например, два катализатора могут проходить по всей длине монолитной подложки со вторым каталитическим слоем, расположенным ниже первого каталитического слоя. Альтернативно два катализатора могут быть расположены друг за другом с первым катализатором, расположенным перед вторым каталитическим слоем. В еще одном варианте осуществления изобретения первый и второй каталитические слои могут перекрываться, например, приблизительно на 25%, приблизительно на 50% или приблизительно на 75% длины, по меньшей мере, одного из слоев.

Такой многослойный катализатор AOC можно использовать, например, в стационарных двигателях, работающих на природном газе. Известно, что стационарные двигатели, работающие на природном газе, работают в обогащенных режимах, и второй каталитический слой, содержащий PGM, можно использовать для окисления монооксида углерода (CO) без окисления NH_3 до NO_x . Такой многослойный катализатор обычно упоминается как катализатор окисления остаточного аммиака (ASC), поскольку он содержит нижний каталитический слой на основе PGM и катализатор для селективного окисления NH_3 в виде верхнего слоя. В такой конфигурации для селективного окисления NH_3 до N_2 применяется достаточное количество верхнего каталитического слоя, чтобы не было проскока NH_3 или приемлемое количество NH_3 достигало нижнего каталитического слоя на основе PGM, чтобы вызвать переокисление с образованием NO_x . По меньшей мере, в одном из вариантов осуществления настоящего изобретения отношение верхнего каталитического слоя к нижнему каталитическому слою катализатора составляет приблизительно от 0,5:1 до приблизительно 10:1, и более

предпочтительно приблизительно от 2:1 до приблизительно 7:1.

Как будет понятно специалисту в данной области техники, такие многослойные катализаторы могут иметь другие конфигурации и могут использоваться в многочисленных областях. Например, когда вторая подложка, содержащая катализатор АОС, имеет входной конец, выходной конец, протяженность между входным концом и выходным концом, элементы типа стенок, тянущиеся по всей длине, и множество каналов, ограниченных элементами типа стенок, многослойный катализатор АОС может быть расположен на элементах типа стенок. Примеры подложек включают в себя монокристаллические подложки с пористой структурой и сквозными каналами и монокристаллические подложки с пористой структурой и фильтрующей стенкой. Металл платиновой группы может представлять собой, например, рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), рений (Re), иридий (Ir), платину (Pt) и их смеси. Можно применять обычные носители, например, такие как оксид алюминия, диоксид циркония, диоксид церия и т.д.

Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения способ уменьшения выбросов аммиака (NH_3) содержит: введение кислородсодержащего газа в выхлопные газы, содержащие NH_3 и имеющие значение параметра лямбда $\cdot 1$, чтобы обеспечить газовый поток, обогащенный кислородом; и воздействие на газовый поток, обогащенный кислородом, катализатора окисления NH_3 , содержащего, по меньшей мере, одно мелкопористое молекулярное сито, содержащее, по меньшей мере, один переходный металл, для селективного окисления, по меньшей мере, части NH_3 до N_2 . В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения способ дополнительно содержит перед стадией введения кислородсодержащего газа стадию: воздействия на выхлопные газы, получаемые от сжигания богатых топливных смесей, тройного катализатора для конверсии оксидов азота (NO_x), углеводородов (HC) и монооксида углерода (CO) с получением газового потока, содержащего NH_3 и имеющего значение параметра лямбда $\cdot 1$. Кислородсодержащий газ можно вводить для получения газового потока, обогащенного кислородом, с отношением $\text{O}_2:\text{NH}_3$, равным, по меньшей мере, приблизительно 1:1, предпочтительно приблизительно от 2:1 до приблизительно 1:1. По меньшей мере, в одном из вариантов осуществления изобретения кислородсодержащий газ, такой как окружающий воздух, содержит, по меньшей мере, 0,1% кислорода. Стадия воздействия предпочтительно появляется, когда выхлопные газы от сжигания богатых топливных смесей находятся при температуре, по меньшей мере, приблизительно 350°C, предпочтительно в диапазоне приблизительно от 400 до 650°C. Кислородсодержащий газ вдувают по нормам, достаточным, чтобы обеспечить, по меньшей мере, минимальное количество кислорода для селективного окисления NH_3 до N_2 , для уменьшения количества NH_3 до требуемого уровня. При этом количество вводимого кислорода предпочтительно создает газовый поток, обогащенный кислородом, с отношением $\text{O}_2:\text{NH}_3$, равным, по меньшей мере, приблизительно 1:1, предпочтительно приблизительно от 2:1 до приблизительно 1:1, и значением параметра лямбда, превышающем 1.

Следует принимать во внимание, что при описании молекулярного сита с помощью кода его структурного скелета (Framework Type Codes, FTC), подразумевается, что такой код включает в себя "типичный материал" и все возможные материалы изотипной структуры, определяемые такими кодами FTC. ("Типичный материал" представляет собой разновидность материала, впервые используемую для установления типа структурного скелета.) Дана ссылка на таблицу 1, в которой перечислен ряд

иллюстративных материалов молекулярных сит для применения в настоящем изобретении. Во избежание неправильных толкований, если не оговорено иначе, молекулярное сито, упомянутое здесь, например, под названием "шабазит", относится к материалу молекулярного сита как таковому (в данном примере к встречающемуся в природе типичному материалу шабазит) и не относится к какому-либо другому материалу, обозначаемому кодом структурного скелета (Framework Type Code), к которому отдельное молекулярное сито может принадлежать, например, к какому-то другому материалу изотипного структурного скелета.

Различие между типичными материалами молекулярных сит, такими как встречающийся в природе (то есть минерал) шабазит, и изотипами в пределах одинакового кода структурного скелета не только условное, но и отражает различия свойств между материалами, которые в свою очередь могут приводить к различиям в активности в способе согласно настоящему изобретению. Следует принимать во внимание, например, что в приведенной ниже таблице 1 под материалами, обозначенными как "MeAPSO" и "MeAlPO", подразумеваются изотипы, замещенные одним или несколькими металлами. Подходящие металлы-заместители включают в себя один или несколько металлов, без ограничения выбранных из As, B, Be, Co, Fe, Ga, Ge, Li, Mg, Mn, Zn, Cu, Ti, Sn, In и Zr.

В конкретном варианте осуществления изобретения катализаторы на основе мелкопористых молекулярных сит для применения в настоящем изобретении можно выбрать из группы, состоящей из алюмосиликатных молекулярных сит, металлзамещенных алюмосиликатных молекулярных сит и алюмофосфатных молекулярных сит. Алюмофосфатные молекулярные сита в зависимости от применения в настоящем изобретении включают в себя алюмофосфатные (AlPO) молекулярные сита, металлзамещенные (MeAlPO) молекулярные сита, кремнеалюмофосфатные (SAPO) молекулярные сита и металлзамещенные кремнеалюмофосфатные (MeAPSO) молекулярные сита.

В одном из вариантов осуществления изобретения мелкопористое молекулярное сито выбирают из группы структурных типов ("Framework Types"), состоящей из: ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG, ZON и их смесей и/или сростков. В дополнительном варианте осуществления изобретения мелкопористое молекулярное сито, содержащее кольцевую структуру максимального размера из восьми тетраэдрических атомов, выбирают из группы структурных типов ("Framework Types"), состоящей из CHA, LEV, ERI, AEI, UFI, DDR и их смесей и/или сростков. В еще одном варианте осуществления изобретения мелкопористое молекулярное сито содержит структурный тип CHA. Как будет обсуждаться ниже, по меньшей мере, в одном варианте осуществления изобретения мелкопористое молекулярное сито согласно настоящему изобретению содержит, по меньшей мере, один переходный металл, такой как медь. Предпочтительное медьсодержащее трехмерное мелкопористое молекулярное сито/ алюмофосфатное молекулярное сито для применения в настоящем изобретении состоит из Cu/CHA, такого как Cu/SAPO-34. В многослойном катализаторе АОС, который описан выше, предпочтительный катализатор АОС включает в себя мелкопористое Cu-содержащее молекулярное сито с типом структурного скелета CHA, такое как SAPO-34, в качестве мелкопористого молекулярного сита, содержащего, по меньшей мере, один переходный металл, в первом (верхнем) каталитическом слое, и Pt в качестве металла платиновой группы во втором (нижнем) каталитическом слое.

Молекулярные сита в зависимости от применения в настоящем изобретении могут включать в себя сита, которые должны подвергаться обработке для улучшения гидротермической стабильности. Иллюстративные способы улучшения гидротермической стабильности включают в себя:

(i) деалюминирование путем пропаривания и извлечения кислотой с применением кислоты или комплексообразователя, например, EDTA (этилендиаминтетрауксусная кислота); обработка кислотой и/или комплексообразователем; обработка в потоке газообразного SiCl_4 (замена Al в структуре молекулярного сита на Si);

(ii) обмен катионов - применение многовалентных катионов, таких как La; и

(iii) применение фосфорсодержащих соединений (см., например, патент США №5958818).

Иллюстративные примеры подходящих мелкопористых молекулярных сит приведены в таблице 1.

Мелкопористые молекулярные сита

Таблица 1

Тип структурного скелета молекулярного сита (согласно коду по Framework Type Code)	Типичный материал и иллюстративные изотипные структуры скелета	Система пор	Размер пор (Å)	Примечание
ACO	*ACP-1	3D	3.5 x 2.8, 3.5 x 3.5	Размеры кольцевой структуры - 8, 4
AEI	*AIPO-18	3D	3.8 x 3.8	Размеры кольцевой структуры - 8, 6, 4
	[Co-Al-P-O]-AEI			
	SAPO-18			
	SIZ-8			
	SSZ-39			
AEN	*AIPO-EN3	2D	4.3 x 3.1, 2.7 x 5.0	Размеры кольцевой структуры - 8, 6, 4
	AIPO-53(A)			
	AIPO-53(B)			
	[Ga-P-O]-AEN			
	CFSAPO-1A			
	CoIST-2			
	IST-2			
	JDF-2			
	MCS-1			
	MnAPO-14			

	Тип структурного скелета молекулярного сита (согласно коду по Framework Type Code)	Типичный материал и иллюстративные изотипные структуры скелета	Система пор	Размер пор (Å)	Примечание
5		Mu-10			
		UiO-12-500			
		UiO-12-as			
10	AFN	*AIPO-14	3D	1.9 x 4.6, 2.1 x 4.9, 3.3 x 4.0	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
		(C ₃ N ₂ H ₁₂) - [Mn-Al-P-O]-AFN			
		GaPO-14			
	AFT	*AIPO-52	3D	3.8 x 3.2, 3.8 x 3.6	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
15	AFX	*SAPO-56	3D	3.4 x 3.6	Ring sizes – 8, 6, 4
		MAPSO-56, M=Co, Mn, Zr			
		SSZ-16			
20	ANA	* Анальцит	3D	4.2 x 1.6	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
		AIPO ₄ - Поллуцит			
		AIPO-24			
		Аммонийолейцит			
		[Al-Co-P-O]-ANA			
		[Al-Si-P-O]-ANA			
25		Cs- [Al-Ge-O]-ANA			
		Cs- [Be-Si-O]-ANA			
		Cs ₁₆ [Cu ₈ Si ₄₀ O ₉₆]-ANA			
		Cs-Fe [Si-O]-ANA			
30		Cs-Na-(H ₂ O) [Ga-Si-O]-ANA			
		[Ga-Ge-O]-ANA			
		K- [B-Si-O]-ANA			
		K- [Be-B-P-O]-ANA			
		Li- [Li-Zn-Si-O]-ANA			
		Li-Na [Al-Si-O]-ANA			
35		Na- [Be-B-P-O]-ANA			
		(NH ₄) - [Be-B-P-O]-ANA			
		(NH ₄) - [Zn-Ga-P-O]-ANA			
40		[Zn-As-O]-ANA			
		Ca-D			
		Сянхуалит			
		Лейцит			
		Na-B			
		Поллуцит			
45		Вайрацит			

Тип структурного скелета молекулярного сита (согласно коду по Framework Type Code)	Типичный материал и иллюстративные изотипные структуры скелета	Система пор	Размер пор (Å)	Примечание
APC	*AIPO-C	2D	3.7 x 3.4, 4.7 x 2.0	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	AIPO-H3			
	CoAPO-H3			
APD	*AIPO-D	2D	6.0 x 2.3, 5.8 x 1.3	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	APD-CJ3			
ATT	*AIPO-12-TAMU	2D	4.6 x 4.2, 3.8 x 3.8	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	AIPO-33			
	RMA-3			
CDO	*CDS-1	2D	4.7 x 3.1, 4.2 x 2.5	Размеры кольцевой структуры – 8, 5
	MCM-65			
	UZM-25			
CHA	* Шабазит	3D	3.8 x 3.8	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	AIPO-34			
	[Al-As-O]-CHA			
	[Al-Co-P-O]-CHA			
	[Co] [Be-P-O]-CHA			
	[Co ₃ (C ₆ N ₄ H ₂₄) ₃ (H ₂ O) ₉] [Be ₁₈ P ₁₈ O ₇₂]-CHA			
	[Co-Al-P-O]-CHA			
	[Li-Na] [Al-Si-O]-CHA			
	[Mg-Al-P-O]-CHA			
	[Si-O]-CHA			
	[Zn-Al-P-O]-CHA			
	[Zn-As-O]-CHA			
	CoAPO-44			
	CoAPO-47			
	DAF-5			
	GaPO-34			
	K-Шабазит			
	цеолит Линде D			
	цеолит Линде R			
	LZ-218			
	MeAPO-47			
	MeAPSO-47			
	(Ni(deta) ₂)-UT-6			
	Phi			
	SAPO-34			
	SAPO-47			

Тип структурного скелета молекулярного сита (согласно коду по Framework Type Code)	Типичный материал и иллюстративные изотипные структуры скелета	Система пор	Размер пор (Å)	Примечание
	SSZ-13			
	UiO-21			
	Уиллхендерсонит			
	ZK-14			
	ZYT-6			
DDR	* дека-Додекасил 3R	2D	4.4 x 3.6	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 5, 4
	[B-Si-O]-DDR			
	Сигма-1			
	ZSM-58			
DFT	*DAF-2	3D	4.1 x 4.1, 4.7 x 1.8	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	ACP-3, [Co-Al-P-O]-DFT			
	[Fe-Zn-P-O]-DFT			
	[Zn-Co-P-O]-DFT			
	UCSB-3GaGe			
	UCSB-3ZnAs			
	UiO-20, [Mg-P-O]-DFT			
EAB	*TMA-E	2D	5.1 x 3.7	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	Беллбергит			
EDI	*Эдингтонит	3D	2.8 x 3.8, 3.1 x 2.0	Размеры кольцевой структуры – 8, 4
	$(C_3H_{12}N_2)_{2.5}$ [Zn ₅ P ₅ O ₂₀]-EDI			
	[Co-Al-P-O]-EDI			
	[Co-Ga-P-O]-EDI			
	Li- [Al-Si-O]-EDI			
	Rb ₇ Na (H ₂ O) ₃ [Ga ₈ Si ₁₂ O ₄₀]-EDI			
	[Zn-As-O]-EDI			
	K-F			
	цеолит Линде F			
	Цеолит N			
EPI	* Эпистилбит;	2D	4.5 x 3.7, 3.6 x 3.6	Размеры кольцевой структуры – 8, 4
ERI	* Эрионит	3D	3.6 x 5.1	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	AIPO-17			
	Linde T			
	LZ-220			
	SAPO-17			
	ZSM-34			

Тип структурного скелета молекулярного сита (согласно коду по Framework Type Code)	Типичный материал и иллюстративные изотипные структуры скелета	Система пор	Размер пор (Å)	Примечание
GIS	* Гисмондит	3D	4.5 x 3.1, 4.8 x 2.8	Размеры кольцевой структуры – 8, 4
	Амичит			
	[Al-Co-P-O]-GIS			
	[Al-Ge-O]-GIS			
	[Al-P-O]-GIS			
	[Be-P-O]-GIS			
	(C ₃ H ₁₂ N ₂) ₄ [Be ₈ P ₈ O ₃₂]-GIS			
	(C ₃ H ₁₂ N ₂) ₄ [Zn ₈ P ₈ O ₃₂]-GIS			
	[Co-Al-P-O]-GIS			
	[Co-Ga-P-O]-GIS			
	[Co-P-O]-GIS			
	Cs ₄ [Zn ₄ B ₄ P ₈ O ₃₂]-GIS			
	[Ga-Si-O]-GIS			
	[Mg-Al-P-O]-GIS			
	(NH ₄) ₄ [Zn ₄ B ₄ P ₈ O ₃₂]-GIS			
	Rb ₄ [Zn ₄ B ₄ P ₈ O ₃₂]-GIS			
	[Zn-Al-As-O]-GIS			
	[Zn-Co-B-P-O]-GIS			
	[Zn-Ga-As-O]-GIS			
	[Zn-Ga-P-O]-GIS			
	Гарронит			
	Гоббинсит			
	MAPO-43			
	MAPSO-43			
	Na-P1			
	Na-P2			
	SAPO-43			
	TMA-Гисмондит			
GOO	* Гускрикит	3D	2.8 x 4.0, 2.7 x 4.1, 4.7 x 2.9	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
IHW	*ITQ-32	2D	3.5 x 4.3	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 5, 4
ITE	*ITQ-3	2D	4.3 x 3.8, 2.7 x 5.8	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 5, 4
	Mu-14			
	SSZ-36			
ITW	*ITQ-12	2D	5.4 x 2.4, 3.9 x 4.2	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 5, 4

Тип структурного скелета молекулярного сита (согласно коду по Framework Type Code)	Типичный материал и иллюстративные изотипные структуры скелета	Система пор	Размер пор (Å)	Примечание
LEV	* Левин	2D	3.6 x 4.8	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	AIPO-35			
	CoDAF-4			
	LZ-132			
	NU-3			
	RUB-1 [B-Si-O]-LEV			
	SAPO-35			
	ZK-20			
	ZnAPO-35			
KFI	ZK-5	3D	3.9 x 3.9	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	18- краун -6 [Al-Si-O]-KFI			
	[Zn-Ga-As-O]-KFI			
	(Cs,K)-ZK-5			
	P			
	Q			
MER	* Мерлиноит	3D	3.5 x 3.1, 3.6 x 2.7, 5.1 x 3.4, 3.3 x 3.3	Размеры кольцевой структуры – 8, 4
	[Al-Co-P-O]-MER			
	Ba- [Al-Si-O]-MER			
	Ba-Cl- [Al-Si-O]-MER			
	[Ga-Al-Si-O]-MER			
	K- [Al-Si-O]-MER			
	NH ₄ - [Be-P-O]-MER			
	K-M			
	цеолит Линде W			
	Цеолит W			
MON	* Монтесоммаит	2D	4.4 x 3.2, 3.6 x 3.6	Размеры кольцевой структуры – 8, 5, 4
	[Al-Ge-O]-MON			
NSI	*Nu-6(2)	2D	2.6 x 4.5, 2.4 x 4.8	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 5
	EU-20			
OWE	*UiO-28	2D	4.0 x 3.5, 4.8 x 3.2	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	ACP-2			
PAU	* Паулингит	3D	3.6 x 3.6	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	[Ga-Si-O]-PAU			
	ECR-18			

Тип структурного скелета молекулярного сита (согласно коду по Framework Type Code)	Типичный материал и иллюстративные изотипные структуры скелета	Система пор	Размер пор (Å)	Примечание
PHI	*Филлипсит	3D	3.8 x 3.8, 3.0 x 4.3, 3.3 x 3.2	Размеры кольцевой структуры – 8, 4
	[Al-Co-P-O]-PHI			
	DAF-8			
	Гармотом			
	Wellsite			
	ZK-19			
RHO	*Rho	3D	3.6 x 3.6	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	[Be-As-O]-RHO			
	[Be-P-O]-RHO			
	[Co-Al-P-O]-RHO			
	H- [Al-Si-O]-RHO			
	[Mg-Al-P-O]-RHO			
	[Mn-Al-P-O]-RHO			
	Na ₁₆ Cs ₈			
	[Al ₂₄ Ge ₂₄ O ₉₆]-RHO			
	NH ₄ - [Al-Si-O]-RHO			
	Rb- [Be-As-O]-RHO			
	Галлосиликат ECR-10			
	LZ-214			
	Пахасапаит			
RTH	*RUB-13	2D	4.1 x 3.8, 5.6 x 2.5	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 5, 4
	SSZ-36			
	SSZ-50			
SAT	*STA-2	3D	5.5 x 3.0	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
SAV	*Mg-STA-7	3D	3.8 x 3.8, 3.9 x 3.9	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	Co-STA-7			
	Zn-STA-7			
SBN	*UCSB-9	3D	TBC	Размеры кольцевой структуры – 8, 4, 3
	SU-46			
SIV	*SIZ-7	3D	3.5 x 3.9, 3.7 x 3.8, 3.8 x 3.9	Размеры кольцевой структуры – 8, 4
THO	*Томсонит	3D	2.3 x 3.9, 4.0 x 2.2, 3.0 x 2.2	Размеры кольцевой структуры – 8, 4
	[Al-Co-P-O]-THO			
	[Ga-Co-P-O]-THO			
	Rb ₂₀ [Ga ₂₀ Ge ₂₀ O ₈₀]-THO			
	[Zn-Al-As-O]-THO			
	[Zn-P-O]-THO			

Тип структурного скелета молекулярного сита (согласно коду по Framework Type Code)	Типичный материал и иллюстративные изотипные структуры скелета	Система пор	Размер пор (Å)	Примечание
	[Ga-Si-O]-THO			
	[Zn-Co-P-O]-THO			
TSC	* Чортнерит	3D	4.2 x 4.2, 5.6 x 3.1	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
UEI	*Mu-18	2D	3.5 x 4.6, 3.6 x 2.5	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
UFI	*UZM-5	2D	3.6 x 4.4, 3.2 x 3.2 (cage)	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
VNI	*VPI-9	3D	3.5 x 3.6, 3.1 x 4.0	Размеры кольцевой структуры – 8, 5, 4, 3
YUG	*Югаваралит	2D	2.8 x 3.6, 3.1 x 5.0	Размеры кольцевой структуры – 8, 5, 4
	Sr-Q			
ZON	*ZAPO-M1	2D	2.5 x 5.1, 3.7 x 4.4	Размеры кольцевой структуры – 8, 6, 4
	GaPO-DAB-2			
	UiO-7			

Мелкопористые молекулярные сита, предназначенные для конкретного применения при окислении NH_3 , приведены в таблице 2.

Таблица 2
Предпочтительные мелкопористые молекулярные сита

Структура	Молекулярное сито
CHA	SAPO-34
	AIPO-34
	SSZ-13
LEV	Левин
	Nu-3
	LZ-132
	SAPO-35
	ZK-20
ERI	Эрионит
	ZSM-34
	цеолит Линде Т типа
DDR	дека-Додекасил 3R
	Сигма -1
KFI	ZK-5
	18- краун -6
	[Zn-Ga-As-O]-KFI
EAB	TMA-E
PAU	ECR-18
MER	Мерлиноит
AEI	SSZ-39
GOO	Гускрикит
YUG	Югаваралит
GIS	P1
VNI	VPI-9
AEI	SAPO-18

Молекулярные сита для применения в настоящей заявке включают в себя природные и синтетические молекулярные сита, предпочтительно синтетические молекулярные

сита, поскольку такие молекулярные сита могут быть более однородными: отношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SAR), размер, морфология кристаллитов и отсутствие примесей (например, щелочноземельных металлов). Мелкопористые алюмосиликатные молекулярные сита могут иметь отношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SAR) в диапазоне от 2 до 300, необязательно от 4 до 200 и предпочтительно от 8 до 150. Следует принимать во внимание, что можно выбирать любое отношение SAR, чтобы улучшить термическую стабильность, однако такой выбор может негативно сказаться на (ионном) обмене переходного металла.

Мелкопористые молекулярные сита для применения в изобретении могут иметь трехмерную систему пор, то есть структуру пор, которые взаимосвязаны во всех трех кристаллографических направлениях, или двухмерную систему пор. В одном из вариантов осуществления изобретения мелкопористые молекулярные сита для применения в настоящем изобретении состоят из молекулярных сит с трехмерной системой пор. В еще одном варианте осуществления изобретения мелкопористые молекулярные сита для применения в настоящем изобретении состоят из молекулярных сит с двухмерной системой пор.

В определенных вариантах осуществления изобретения мелкопористое молекулярное сито содержит или по существу состоит из разупорядоченной структуры, выбранной из группы, состоящей из ABC-6, AEI/CHA, AEI/SAV, AEN/UEI, AFS/BPH, BEC/ISV, бета, фожазита, ITE/RTN, KFI/SAV, ловдарита, монтесоммаита, MTT/TON, пентасилов, SBS/SBT, SSF/STF, SSZ-33 и ZSM-48. В предпочтительном варианте осуществления изобретения одно или несколько мелкопористых молекулярных сит могут содержать тип структурного скелета CHA, выбранный из SAPO-34, AlPO-34, SAPO-47, ZYT-6, CAL-1, SAPO-40, SSZ-62 или SSZ-13 и/или тип структурного скелета AEI, выбранный из AlPO-18, SAPO-18, SIZ-8 или SSZ-39. В одном из вариантов осуществления изобретения многофазная композиция представляет собой многофазную композицию AEI/CHA. Соотношение каждого типа структурного скелета в молекулярном сите специально не ограничивается. Например, отношение AEI/CHA может находиться в диапазоне приблизительно от 5/95 до приблизительно 95/5, предпочтительно приблизительно от 60/40 до 40/60. В типичном варианте осуществления изобретения отношение AEI/CHA может находиться в диапазоне приблизительно от 5/95 до приблизительно 40/60.

По меньшей мере, в одном из вариантов осуществления настоящего изобретения мелкопористое молекулярное сито является подложкой для одного или нескольких переходных металлов. В данном контексте, по меньшей мере, один переходный металл определяется, как представляющий собой один или несколько металлов, выбранных из хрома (Cr), марганца (Mn), железа (Fe), кобальта (Co), церия (Ce), никеля (Ni), меди (Cu), цинка (Zn), галлия (Ga), молибдена (Mo), серебра (Ag), индия (In), рутения (Ru), родия (Rh), палладия (Pd), рения (Re), иридия (Ir), платины (Pt), олова (Sn) и их смесей. Предпочтительно один или несколько переходных металлов могут представлять собой хром (Cr), церий (Ce), марганец (Mn), железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni), медь (Cu) и их смеси, и наиболее предпочтительно медь. Как известно специалисту в данной области техники, переходный металл, такой как медь, может обмениваться с оксидом алюминия в структурном скелете мелкопористого молекулярного сита для получения катализатора на основе мелкопористого молекулярного сита, содержащего переходный металл.

Обнаружено, что загрузка переходного металла улучшает эксплуатационные характеристики катализаторов согласно вариантам осуществления настоящего изобретения. Как будет понятно специалисту в данной области техники, носитель

катализатора, такой как молекулярное сито, может нагружаться переходным металлом с помощью ряда способов. Например, можно обменивать переходный металл с атомами на атомных ионообменных участках в структуре молекулярного сита. Дополнительно или альтернативно переходный металл может присутствовать в молекулярном сите в виде необменных переходных металлов, например в форме соли, в порах молекулярного сита. После прокаливания соль необменного переходного металла разлагается с образованием оксида переходного металла, который может упоминаться как "свободный металл." Необменный переходный металл может присутствовать в молекулярном сите, когда загрузка переходного металла превышает предел насыщения атомных ионообменных участков (то есть все ионообменные участки замещены). Несмотря на то, что такие высокие загрузки переходных металлов можно использовать при окислении NH_3 согласно настоящему изобретению, такие загрузки могут быть неблагоприятны для стандартных областей применения SCR, поскольку окисляющее действие переходного металла может конкурировать с реакцией восстановления. Например, когда в качестве переходного металла используется медь, оксиды меди могут находиться в порах молекулярного сита в виде "свободной меди". Такая свободная медь или металл является как активным, так и селективным и, как обнаружено в настоящее время, придает значительную стабильность катализаторам, подверженным термическому старению при высоких температурах.

Как будет понятно специалисту в данной области техники, общее количество переходного металла, которое может быть включено в молекулярное сито, может зависеть от ряда факторов, включая, например, тип и кислотность используемого молекулярного сита. Общее количество переходного металла, которое может быть включено в молекулярное сито, может составлять максимально один атом металла на кислотный участок с предпочтительным отношением металла к кислотному участку приблизительно от 0,02:1 до приблизительно 1:1, как определено с помощью обычного способа абсорбции NH_3 , известного в данной области техники. Количество переходного металла также может зависеть, например, от того является ли используемый катализатор АОС однослойным катализатором или многослойным катализатором, а именно, когда катализатор на основе мелкопористого молекулярного сита, содержащего переходный металл, используется в виде верхнего слоя поверх нижнего слоя катализатора на основе металла платиновой группы. Медь можно включать в молекулярное сито любым пригодным способом. Например, ее можно добавлять после того, как синтезировано молекулярное сито, например, путем пропитки по влагоемкости или ионообменным способом; или можно добавлять во время синтеза молекулярного сита.

В еще одном дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения изделие на основе катализатора содержит: (a) каталитическую композицию, содержащую (i) мелкопористое молекулярное сито, содержащее структурный скелет, определяющий поры и содержащий узлы кристаллической решетки; и (ii) по меньшей мере, один переходный металл в атомарной форме расположен, по меньшей мере, в одном из упомянутых узлов кристаллической решетки, и в оксидной форме занимает свободное положение, по меньшей мере, в одной из упомянутых пор; и (b) подложку, на которой расположен упомянутый катализатор; где упомянутое изделие на основе катализатора выполнено с возможностью окисления аммиака, образующегося при каталитической конверсии выхлопных газов от сжигания богатых топливных смесей. В еще одном варианте осуществления изобретения свободный переходный металл, такой как свободная медь, присутствует в количестве, достаточном, чтобы предотвратить гидротермическую деградацию катализатора конверсии оксидов азота. Не ограничиваясь

какой-либо теорией, можно полагать, что переходные металлы при низких нагрузках (то есть ниже некоторого предела насыщения) обмениваются с узлами кристаллической решетки в структурном скелете. Когда добавляемое количество переходного металла выше такого предела насыщения, остающийся переходный металл присутствует в катализаторе в форме свободного переходного металла (то есть оксида переходного металла).

По меньшей мере, в одном из вариантов осуществления настоящего изобретения мелкопористое молекулярное сито представляет собой катализатор на основе мелкопористого молекулярного сита с типом структурного скелета СНА, содержащий медь. Предпочтительное медьсодержащее трехмерное мелкопористое молекулярное сито/алюмофосфатное молекулярное сито для применения в настоящем изобретении состоит из Cu/СНА, такого как Cu/SAPO-34. Когда Cu/SAPO-34 используется в качестве катализатора на основе мелкопористого молекулярного сита, содержащего переходный металл, в однослойном катализаторе, общее количество металлической меди может составлять от 0,01 до 20 масс. %, предпочтительно от 2 до 8 масс. %, и наиболее предпочтительно от 2,5 до 6 масс. % в расчете на общую массу катализатора. Когда Cu/SAPO-34 используется в качестве катализатора на основе мелкопористого молекулярного сита, содержащего переходный металл, в многослойном катализаторе, общее количество металлической меди может составлять от 0,01 до 20 масс. %, предпочтительно от 0,2 до 4 масс. %, и наиболее предпочтительно от 0,5 до 3 масс. % в расчете на общую массу катализатора. В еще одном варианте осуществления изобретения свободная медь присутствует в количестве, достаточном для предотвращения гидротермической деградации катализатора конверсии оксидов азота. Однако, как будет понятно специалисту в данной области техники, и как указано выше, общее количество переходного металла, которое можно включать в молекулярное сито, может зависеть от ряда факторов, включая, например, тип и кислотность используемого молекулярного сита и число слоев катализатора.

Катализаторы (включая как катализатор на основе молекулярного сита, так и катализатор PGM) для применения в настоящем изобретении можно наносить на подходящую монолитную подложку или можно формовать в виде катализаторов экструдированного типа. В одном из вариантов осуществления изобретения катализатор наносят на монолитную подложку со сквозными каналами (то есть структура монолитной подложки катализатора является пористой с множеством небольших, параллельных каналов, проходящих в продольном направлении через сплошную часть) или на фильтрующую стенку, через которую проходит поток, такую как стенка, фильтрующая поток. Катализатор для применения в настоящем изобретении можно наносить, например, в виде компонента покрытия из пористого оксида на подходящую монолитную подложку, такую как металлическая или керамическая монолитная подложка со сквозными каналами или фильтрующая подложка, такая как подложка со стенками, фильтрующими поток, или металлокерамический или неполнопоточный фильтр (такие подложки, как описанные в публикации WO 01/80978 или EP 1057519, при этом в последнем (из двух) документе описана подложка, содержащая извилистые каналы для прохода газового потока, которая, по меньшей мере, тормозит прохождение через нее частиц сажи). Альтернативно катализатор для применения в настоящем изобретении можно синтезировать непосредственно на подложке. Альтернативно катализаторы согласно изобретению можно формовать в виде сквозного (проточного) катализатора экструдированного типа. Такие катализаторы экструдированного типа можно формовать в виде каталитических фильтров. Экструдированные каталитические

фильтры АОС можно формовать в виде однослойных или многослойных каталитических фильтров АОС отдельно или вместе с каталитическим фильтром ТWC. Возможны другие формы, такие как гранулы, бусинки или катализаторы другой формы.

Композиции пористого оксида, содержащие катализаторы на основе мелкопористых молекулярных сит, содержащих переходные металлы согласно настоящему изобретению, для нанесения на подложку могут содержать другие составляющие, известные специалисту в данной области техники. Например, такие композиции пористого оксида могут дополнительно содержать связующее, выбранное из группы, состоящей из оксида алюминия, диоксида кремния (не являющегося молекулярным ситом), диоксида кремния-оксида алюминия, встречающихся в природе глины, TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 и SnO_2 и их смесей и комбинаций. Каталитические композиции сначала можно готовить в виде суспензии и наносить на подложку в виде суспензионной композиции пористого оксида с помощью любого известного способа.

Способ согласно настоящему изобретению можно осуществлять в отношении газа, получаемого в процессе сжигания топлива в таких системах, как двигатель внутреннего сгорания (либо самоходный, либо стационарный), газовая турбина и установки или двигатели, работающие на угле, нефти или природном газе. Способ также можно применять для обработки газа, получаемого в промышленных процессах, таких как рафинирование, от нефтеперерабатывающих нагревательных установок и котлов, печей, химической перерабатывающей промышленности, коксовых печей, установок и инсинераторов для переработки бытовых отходов, установок для обжарки кофе и т.д. В конкретном варианте осуществления изобретения способ применяется для обработки выхлопных газов двигателя внутреннего сгорания автотранспортных средств, работающего на богатых смесях, такого как бензиновый двигатель, или выхлопных газов стационарного двигателя, питаемого сжиженным углеводородным газом или природным газом.

Все без исключения цитируемые здесь патенты и ссылки включены в данный документ в полном объеме путем ссылки.

ПРИМЕРЫ

Следующие примеры являются иллюстративными, но не ограничивающими изобретение.

Пример 1

Проводили испытание системы для сравнения и системы согласно изобретению с целью измерения выбросов аммиака (NH_3) и эмиссий оксидов азота (NO_x). Систему для сравнения, содержащую тройной катализатор (ТWC), сравнивали с системой, включающей в себя тройной катализатор ТWC и катализатор окисления NH_3 (система ТWC-АОС) согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения, и системой, включающей в себя тройной катализатор и многослойную каталитическую систему окисления NH_3 , содержащую катализатор окисления остаточного аммиака (ТWC-АСО) согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения. Многослойная каталитическая система окисления NH_3 включает в себя первый слой (то есть верхний слой) катализатора на основе мелкопористого молекулярного сита, содержащего переходный металл, и второй слой (нижний слой) катализатора на основе металла платиновой группы. При этом в качестве верхнего слоя применяли $\text{Cu}/\text{SAPO-34}$, и в качестве нижнего слоя многослойного катализатора окисления NH_3 применяли платину. В частности, слои катализатора наносили вдоль стенок подложки со сквозными каналами, причем сначала на подложку наносили второй слой, а первый слой наносили

поверх второго слоя.

Объемная скорость газового потока составляла 100000 час^{-1} для катализатора TWC и 50000 час^{-1} для катализатора окисления NH_3 . Выхлопные газы на входе в катализатор TWC содержали: 1410 ч/млн C_3H_8 в пересчете на C_1 , 0,45% CO , 0,15% H_2 , 2700 ч/млн NO , 0,25% O_2 , 10% CO_2 , 10% H_2O , содержание N_2 до 100% по объему. Расчетное значение параметра лямбда для выхлопных газов в катализаторе TWC составляло 0,9905, в то время как расчетное значение параметра лямбда газа в катализаторе окисления NH_3 после вдувания кислородсодержащего газа составляло приблизительно 1,022. 0,5% кислорода добавляли как часть кислородсодержащего газа. Использовали платину, нанесенную на монокристаллическую подложку в виде покрытия.

На фигуре 2 показаны эмиссии NH_3 из трех систем при 550°C и 600°C . Аналогичным образом на фигуре 3 показаны эмиссии NO_x из трех систем при 550°C и 600°C . Как видно на фигурах 2 и 3, как система TWC-AOC, так и система TWC-ASC способны значительно уменьшать содержание NH_3 на выходе до уровня ниже 30 ч/млн, однако только катализатор окисления NH_3 (то есть однослойный катализатор на основе мелкопористого молекулярного сита, содержащего переходный металл) системы TWC-ASC уменьшает или поддерживает концентрацию NO_x на выходе. Многослойный катализатор окисления NH_3 (то есть верхний слой катализатора на основе мелкопористого молекулярного сита, содержащего переходный металл, и нижний слой катализатора на основе металла платиновой группы) системы TWC-ASC приводит к повышению уровня NO_x до 200 ч/млн. Причина состоит в том, что некоторое количество NH_3 достигает катализатора нижнего слоя на основе металла платиновой группы (то есть катализатора ASC) и окисляется до NO_x с помощью некоторых окислителей, присутствующих в газе, поскольку вступает в контакт с катализатором нижнего слоя. Такой эффект можно минимизировать с помощью более высокой загрузки верхнего слоя ионообменного молекулярного сита, например, с помощью загрузки верхнего слоя, содержащей приблизительно от 0,1 до приблизительно 20,0 масс. % меди, предпочтительно приблизительно от 0,1 до приблизительно 10,0 масс. % меди, и наиболее предпочтительно от 0,1 масс. % до приблизительно 6,0 масс. % меди в расчете на общую массу катализатора. Кроме того, система TWC-ASC может быть более подходящей для газов, в которых потенциальная возможность окисления меньше.

Пример 2

Проводили испытание, чтобы сравнить влияние загрузки переходного металла на способности катализатора в виде мелкопористого молекулярного сита уменьшать эмиссию. В качестве переходного металла использовали медь. Систему для сравнения, содержащую тройной катализатор (TWC), сравнивали с системой согласно изобретению, включающей в себя тройной катализатор и катализатор окисления NH_3 (система TWC-AOC) с загрузкой 2,5% меди, и с системой согласно изобретению, включающей в себя тройной катализатор и систему TWC-AOC (тройной катализатор и катализатор окисления NH_3) с загрузкой 4,2% меди. При этом в качестве катализатора окисления NH_3 применяется Cu/SAPO-34.

Объемная скорость газового потока составляла 100000 час^{-1} для катализатора TWC и 50000 час^{-1} для катализатора окисления NH_3 . Выхлопные газы на входе в катализатор

TWC содержали: 1410 ч/млн C_3H_8 в пересчете на C_1 , 0,45% CO, 0,15% H_2 , 2700 ч/млн NO, 0,25% O_2 , 10% CO_2 , 10% H_2O , содержание N_2 до 100% по объему. Расчетное значение параметра лямбда выхлопных газов для катализатора TWC составляло 0,9905, в то время как расчетное значение параметра лямбда газа для катализатора окисления NH_3 после вдувания кислородсодержащего газа составляло около 1,022. 0,5% кислорода добавляли как часть кислородсодержащего газа. Использовали платину, нанесенную на монолитную подложку в виде покрытия.

На фигуре 4 показаны эмиссии NH_3 , в то время как на фигуре 5 показаны эмиссии NO_x из таких систем при 550°C и 600°C. Как видно на фигурах 4 и 5, более высокие загрузки меди приводят к повышенному окислению NH_3 с дополнительным проскоком NO_x по сравнению с системой TWC для сравнения. Было установлено, что избыток свободной меди может увеличивать проскок NO_x . Для некоторых систем определенное количество проскока NO_x является приемлемым; для таких систем специалист в данной области техники может легко сопоставить преимущества катализатора с дополнительной свободной медью (например, предотвращение гидротермической деградации катализатора конверсии оксидов азота) с повышенным, но все еще приемлемым, количеством проскока NO_x .

Пример 3

Проводили испытание, чтобы сравнить влияние температуры на способности катализатора в виде мелкопористого молекулярного сита уменьшать эмиссию. В качестве переходного металла использовали медь. Систему для сравнения, содержащую тройной катализатор (TWC), сравнивали с системой согласно изобретению, включающей в себя тройной катализатор и катализатор окисления NH_3 (система TWC-AOC) с загрузкой 4,2% меди. При этом в качестве катализатора окисления NH_3 применяется Cu/SAPO-34.

Объемная скорость газового потока составляла 100000 час⁻¹ для катализатора TWC и 50000 час⁻¹ для катализатора окисления NH_3 . Выхлопные газы на входе в катализатор TWC содержали: 1410 ч/млн C_3H_8 в пересчете на C_1 , 0,45% CO, 0,15% H_2 , 2700 ч/млн NO, 0,25% O_2 , 10% CO_2 , 10% H_2O , содержание N_2 до 100% по объему. Расчетное значение параметра лямбда выхлопных газов для катализатора TWC составляло 0,9905, в то время как расчетное значение параметра лямбда газа для катализатора окисления NH_3 после вдувания кислородсодержащего газа составляло около 1,022. 0,5% кислорода добавляли как часть кислородсодержащего газа. Использовали платину, нанесенную на монолитную подложку в виде покрытия.

На фигуре 6 показаны эмиссии NH_3 , в то время как на фигуре 7 показаны эмиссии NO_x из таких систем при 450°C, 500°C, 550°C и 600°C. Как видно на фигурах 6 и 7, катализаторы окисления NH_3 способны значительно уменьшать NH_3 на выходе даже при повышенных температурах, в то же время уменьшая эмиссии NO_x .

Соответственно, мелкопористые молекулярные сита, содержащие переходные металлы (то есть мелкопористые молекулярные сита, нагруженные переходным металлом) обладают большим сроком службы в течение длительного времени, высокотемпературным старением, необходимым для областей применения, связанных со сжиганием богатых топливных смесей, и являются высокоселективными при

конверсии NH_3 до N_2 в высокотемпературных низкокислородных условиях.

Разработанные ранее системы и катализаторы в условиях сжигания богатых топливных смесей обычно приводят к значительному проскоку NH_3 и неэффективны при высоких температурах.

Несмотря на то, что в настоящем документе показаны и описаны предпочтительные варианты осуществления изобретения, будет понятно, что такие варианты осуществления изобретения приводятся только в качестве примера. Многочисленные вариации, изменения и замены будут приходить в голову специалистам в данной области техники без отступления от сущности изобретения. Соответственно подразумевается, что прилагаемая формула изобретения охватывает все такие вариации, как попадающие в пределы объема и сущности изобретения.

Формула изобретения

1. Система для уменьшения выбросов аммиака (NH_3), содержащая:

(а) первый компонент, содержащий первую подложку и расположенный на ней тройной катализатор, где первый компонент расположен на входе и сообщается по текучей среде со вторым компонентом, содержащим вторую подложку и расположенный на ней катализатор окисления аммиака, где упомянутый катализатор окисления аммиака содержит первый каталитический слой, содержащий мелкопористое молекулярное сито, содержащее, по меньшей мере, один переходный металл, причем первый каталитический слой не включает рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), рений (Re), иридий (Ir) и платину (Pt); и

(b) вход для кислородсодержащего газа, расположенный между упомянутыми первым и вторым компонентами.

2. Система по п. 1, дополнительно содержащая:

(с) первый поступающий газообразный поток, содержащий выхлопные газы, получаемые в процессе сжигания богатых топливных смесей, где упомянутый поступающий поток поступает на вход первого компонента и сообщается по текучей среде с первым компонентом; и

(d) трубопровод, расположенный между первым и вторым компонентами, и сообщаемый по текучей среде с первым и вторым компонентами, и сообщаемый по текучей среде с упомянутым входом для кислородсодержащего газа.

3. Система по п. 2, в которой упомянутый вход для кислородсодержащего газа содержит второй поступающий газообразный поток.

4. Система по п. 1, в которой мелкопористое молекулярное сито выбрано из группы, состоящей из алюмосиликатных молекулярных сит, металлзамещенных алюмосиликатных молекулярных сит, алюмофосфатных (AlPO) молекулярных сит, металлзамещенных алюмофосфатных (MeAlPO) молекулярных сит, кремнеалюмофосфатных (SAPO) молекулярных сит, металлзамещенных кремнеалюмофосфатных (MeAPSO) молекулярных сит и их смесей.

5. Система по п. 1, в которой мелкопористое молекулярное сито выбрано из группы типов структурного скелета (Framework Types), состоящей из CHA, LEV, ERI, AEI, UFI, DDR и их смесей и/или сростков.

6. Система по п. 1, в которой мелкопористое молекулярное сито содержит молекулярное сито с типом структурного скелета CHA.

7. Система по п. 1, в которой, по меньшей мере, один переходный металл выбран из группы, состоящей из хрома (Cr), церия (Ce), марганца (Mn), железа (Fe), кобальта (Co), никеля (Ni), меди (Cu) и их смесей.

8. Система по п. 1, в которой мелкопористое молекулярное сито, содержащее, по меньшей мере, один переходный металл, представляет собой Cu-замещенное молекулярное сито с типом структурного скелета CHA.

9. Система по п. 1, в которой катализатор окисления аммиака дополнительно
5 содержит второй каталитический слой, содержащий металл платиновой группы, где первый каталитический слой расположен относительно второго каталитического слоя таким образом, чтобы выхлопные газы перед контактированием со вторым каталитическим слоем вступали в контакт с первым каталитическим слоем.

10. Система по п. 9, в которой металл платиновой группы выбран из группы, состоящей из рутения (Ru), родия (Rh), палладия (Pd), рения (Re), иридия (Ir), платины (Pt) и их смесей.

11. Система по п. 9, в которой мелкопористое молекулярное сито, содержащее, по меньшей мере, один переходный металл, в первом каталитическом слое представляет собой Cu-замещенное молекулярное сито с типом структурного скелета CHA; и металл
15 платиновой группы во втором каталитическом слое представляет собой платину (Pt).

12. Способ уменьшения выбросов аммиака (NH_3), содержащий:

введение кислородсодержащего газа в газовый поток, содержащий NH_3 и имеющий значение параметра $\lambda < 1$, чтобы обеспечить газовый поток, обогащенный
20 кислородом; и

воздействие на газовый поток, обогащенный кислородом, катализатора окисления NH_3 , содержащего, по меньшей мере, одно мелкопористое молекулярное сито, содержащее, по меньшей мере, один переходный металл, для селективного окисления, по меньшей мере, части NH_3 до N_2 , причем, по меньшей мере, один переходный металл
25 не включает в себя рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), рений (Re), иридий (Ir) и платину (Pt).

13. Способ по п. 12, дополнительно содержащий перед стадией введения кислородсодержащего газа стадию:

воздействия на выхлопные газы, получаемые от сжигания богатых топливных
30 смесей, тройного катализатора конверсии оксидов азота (NO_x), углеводородов (HC) и монооксида углерода (CO) с получением газового потока, содержащего NH_3 и имеющего значение параметра $\lambda < 1$.

14. Способ по п. 12, в котором кислородсодержащий газ вводится для получения газового потока, обогащенного кислородом, с отношением $\text{O}_2:\text{NH}_3$ в диапазоне
35 приблизительно от 2:1 до приблизительно 1:1.

15. Способ по п. 13, в котором выхлопные газы, получаемые от сжигания богатых топливных смесей, имеют температуру в диапазоне приблизительно от 400 до 650°C.

16. Каталитическое изделие, содержащее:

(a) каталитическую композицию, содержащую первый каталитический слой, содержащий (i) мелкопористое молекулярное сито, включающее структурный скелет, определяющий поры и содержащий узлы кристаллической решетки; и (ii), по меньшей мере, один переходный металл в атомарной форме, расположенный, по меньшей мере, в одном из упомянутых узлов кристаллической решетки, и в оксидной форме занимающий свободное положение, по меньшей мере, в одной из упомянутых пор, причем первый каталитический слой не включает рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), рений (Re), иридий (Ir) и платину (Pt); и
40

(b) подложку, на которой расположен упомянутый катализатор, где каталитическое изделие выполнено с возможностью окисления аммиака,

образующегося при каталитической конверсии выхлопных газов, получаемых от сжигания богатых топливных смесей.

17. Каталитическое изделие по п. 16, в котором мелкопористое молекулярное сито представляет собой мелкопористое медьсодержащее (Cu) молекулярное сито, содержащее приблизительно от 0,1 до приблизительно 20,0 масс. % меди в расчете на общую массу катализатора.

18. Каталитическое изделие по п. 16, в котором каталитическая композиция дополнительно содержит второй каталитический слой, содержащий металл платиновой группы, где первый каталитический слой расположен непосредственно на втором каталитическом слое.

19. Каталитическое изделие по п. 18, в котором мелкопористое молекулярное сито представляет собой мелкопористое медьсодержащее (Cu) молекулярное сито, содержащее приблизительно от 0,2 до приблизительно 4 масс. % меди в расчете на общую массу катализатора.

20. Система для уменьшения выбросов аммиака (NH_3), содержащая компонент, содержащий подложку и расположенный на ней катализатор окисления аммиака, где упомянутый катализатор окисления аммиака содержит мелкопористое молекулярное сито, содержащее переходный металл, выбранный из группы, состоящей из Cu, Fe, Ce, Mn, Ni, Zn, Ga, Mo и Cr, причем катализатор окисления аммиака является эффективным при окислении аммиака в потоке выхлопных газов и указанный компонент не содержит металлов платиновой группы.

21. Система по п. 20, в которой мелкопористое молекулярное сито выбрано из алюмосиликатных молекулярных и кремнеалюмофосфатных (SAPO) молекулярных сит.

22. Система по п. 21, в которой мелкопористое молекулярное сито имеет один или более типов структурного скелета, выбранный из AEI, AFT, AFX, CHA, ERI, KFI и LEV.

23. Система по п. 22, в которой переходный металл выбран из Cu и Fe.

24. Система по п. 23, в которой переходный металл присутствует в количестве от 2,5 до 6 масс. % от общей массы состава катализатора.

25. Система по п. 20, в которой переходный металл присутствует в количестве от 0,5 до 3 масс. % от общей массы состава катализатора.

26. Система по п. 20, в которой подложка представляет собой монолитную подложку со сквозными каналами.

27. Система по п. 20, в которой подложка представляет собой стенку, фильтрующую поток.

28. Система по п. 22, в которой мелкопористое молекулярное сито имеет один или более типов структурного скелета, выбранный из AEI и CHA.

29. Система по п. 28, в которой мелкопористое молекулярное сито представляет собой алюмосиликат, имеющий отношение диоксида кремния к оксиду алюминия от 8 до 150.

30. Система по п. 20, в которой катализатор окисления аммиака дополнительно содержит, по меньшей мере, один из оксидов: оксид алюминия, диоксид кремния, TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 и SnO_2 .

31. Система по п. 20, в которой указанный катализатор окисления аммиака нанесен на указанную подложку в виде суспензии.

32. Система по п. 20, в которой указанный катализатор окисления аммиака является эффективным для окисления аммиака в потоке выхлопных газов при температуре от

450 до 600°C.

5

10

15

20

25

30

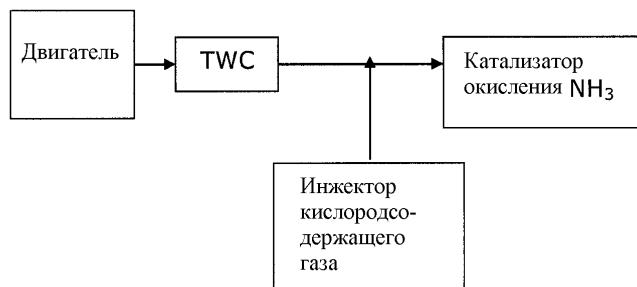
35

40

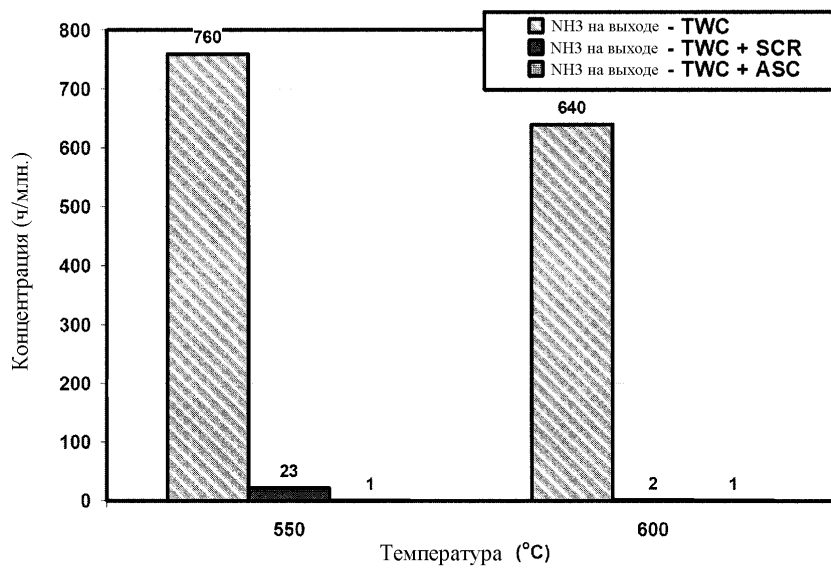
45

510233

1/6

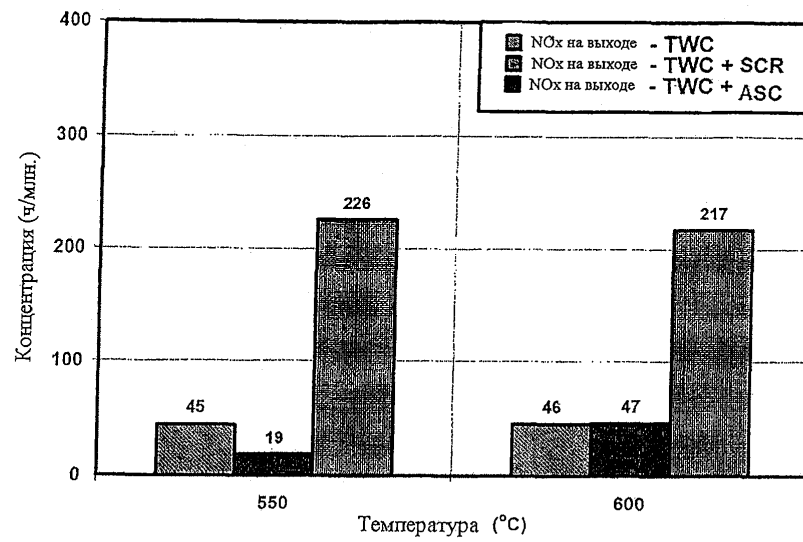


Фиг. 1



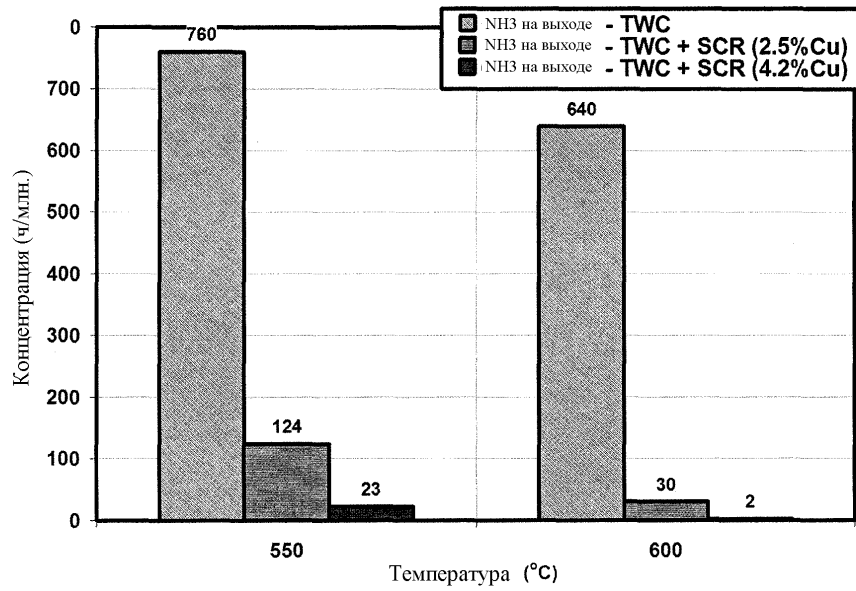
Фиг. 2

2/6

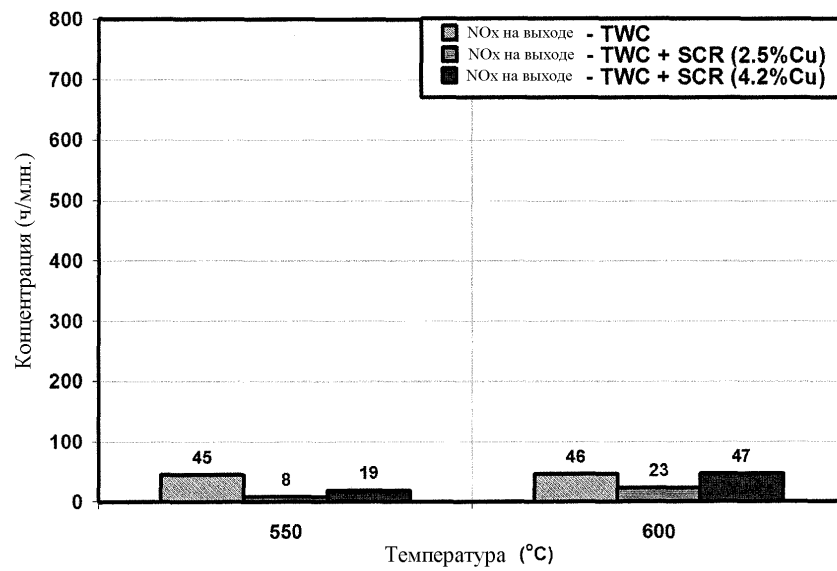


Фиг. 3

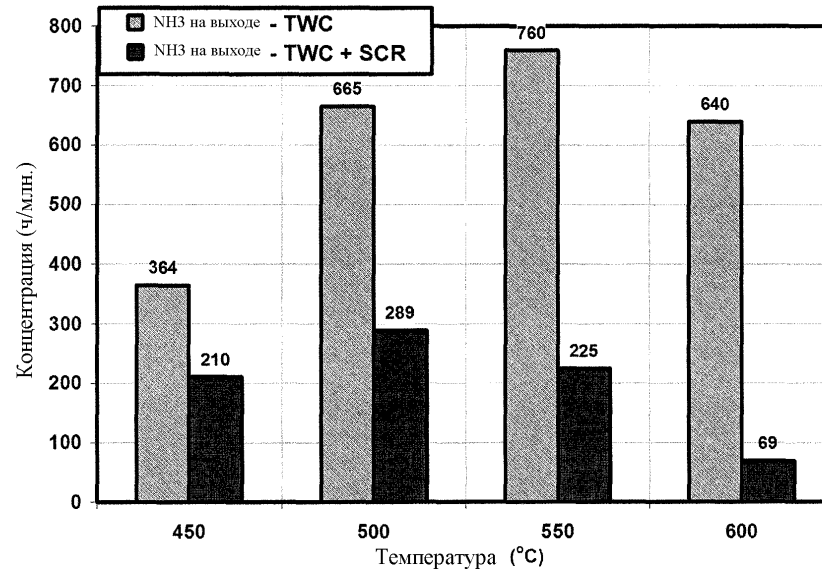
3/6



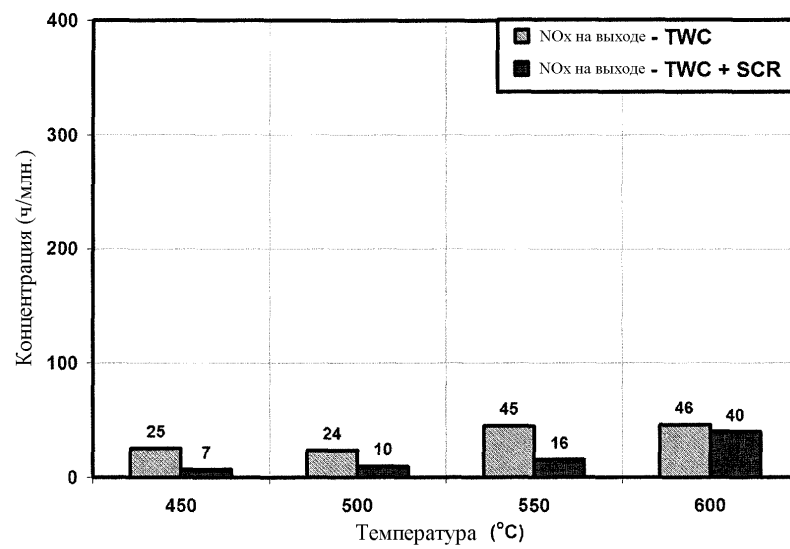
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7