



- (51) МПК
- B01D 53/94* (2006.01) *B01J 29/072* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *B01J 29/076* (2006.01)
B01D 53/58 (2006.01) *F01N 3/20* (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/54 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
B01J 29/00 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
B01J 29/068 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01D 53/94 (2019.08); *B01D 53/86* (2019.08); *B01D 53/58* (2019.08); *B01J 23/40* (2019.08); *B01J 23/42* (2019.08); *B01J 23/54* (2019.08); *B01J 23/89* (2019.08); *B01J 29/00* (2019.08); *B01J 29/76* (2019.08); *B01J 29/068* (2019.08); *B01J 29/072* (2019.08); *B01J 29/076* (2019.08); *F01N 3/20* (2019.08); *F01N 3/28* (2019.08)

C2
9 5 5 1 2 7 2 0 9 5 3 6

R U 2 7 1 5 5 3 9 C 2

(21)(22) Заявка: 2018101694, 16.06.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 16.06.2016

Дата регистрации:
28.02.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.06.2015 US 62/181,479

(43) Дата публикации заявки: 19.07.2019 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 28.02.2020 Бюл. № 7

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 18.01.2018

(86) Заявка РСТ:
US 2016/037740 (16.06.2016)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/205441 (22.12.2016)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ЛУ Цзин (US),
ЧЭНЬ Хай-Ин (US),
ФЕДЕЙКО Джозеф (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2014/080220 A1, 30.05.2014. US 2011/0271664 A1, 10.11.2011. US 2014/0219880 A1, 07.08.2014. JP9-253453 A, 30.09.1997. US 2010/0111796 A1, 06.05.2010. EP 2692437 A1, 05.02.2014. US 2010/0196221 A1, 05.08.2010.

(54) КАТАЛИЗАТОР СКВ, ДОПУСКАЮЩИЙ ПЕРЕДОЗИРОВКУ NH₃

(57) Реферат:

Изобретение касается катализатора для селективного каталитического восстановления (СКВ) изделий, содержащих катализаторы СКВ, и способов изготовления и применения таких изделий для восстановления оксидов азота. Каталитическое изделие содержит подложку, имеющую вход и выход и покрытую первым покрытием, содержащим смесь платины на

носителе с низким накоплением аммиака и первым катализатором СКВ, вторым покрытием, содержащим второй катализатор СКВ, при этом второе покрытие по меньшей мере частично перекрывает первое покрытие. Первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Cu-СКВ или Fe-СКВ. Носитель представляет собой цеолит при отношении

Р У 2 7 1 5 5 3 9 С 2

диоксида кремния к оксиду алюминия по меньшей мере ≥ 100 . Изобретение обеспечивает улучшение

выхода азота и снижение образования оксидов азота. 3 н. и 11 з.п. ф-лы, 12 ил.

Р У 2 7 1 5 5 3 9 С 2



- (51) Int. Cl.
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 29/072* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *B01J 29/076* (2006.01)
B01D 53/58 (2006.01) *F01N 3/20* (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/54 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
B01J 29/00 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
B01J 29/068 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B01D 53/94 (2019.08); *B01D 53/86* (2019.08); *B01D 53/58* (2019.08); *B01J 23/40* (2019.08); *B01J 23/42* (2019.08); *B01J 23/54* (2019.08); *B01J 23/89* (2019.08); *B01J 29/00* (2019.08); *B01J 29/76* (2019.08); *B01J 29/068* (2019.08); *B01J 29/072* (2019.08); *B01J 29/076* (2019.08); *F01N 3/20* (2019.08); *F01N 3/28* (2019.08)

<p>(21)(22) Application: 2018101694, 16.06.2016</p> <p>(24) Effective date for property rights: 16.06.2016</p> <p>Registration date: 28.02.2020</p> <p>Priority: (30) Convention priority: 18.06.2015 US 62/181,479</p> <p>(43) Application published: 19.07.2019 Bull. № 20</p> <p>(45) Date of publication: 28.02.2020 Bull. № 7</p> <p>(85) Commencement of national phase: 18.01.2018</p> <p>(86) PCT application: US 2016/037740 (16.06.2016)</p> <p>(87) PCT publication: WO 2016/205441 (22.12.2016)</p> <p>Mail address: 129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"</p>	<p>(72) Inventor(s): LU Jing (US), CHEN Hai-Ying (US), FEDEYKO Joseph (US)</p> <p>(73) Proprietor(s): JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY (GB)</p>
--	---

(54) NH₃ OVERDOSING-TOLERANT SCR CATALYST

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a catalyst for selective catalytic reduction (SCR) of articles containing SCR catalysts and methods of making and using such articles for reducing nitrogen oxides. Catalyst article comprises a substrate having an inlet and an outlet and coated with a first coating comprising a mixture of platinum on a support with low ammonia accumulation and a first SCR catalyst, a second coating containing a

second SCR catalyst, wherein the second coating at least partially overlaps the first coating. First SCR catalyst is a Cu-SCR or Fe-SCR catalyst. Carrier is zeolite with ratio of silicon dioxide to aluminium oxide of at least ≥ 100 .

EFFECT: invention improves nitrogen output and reduces formation of nitrogen oxides.

14 cl, 12 dwg

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Данное изобретение касается катализатора для селективного каталитического восстановления (СКВ), изделий, содержащих катализаторы СКВ, и способов изготовления и применения таких изделий для восстановления оксидов азота (NO_x).

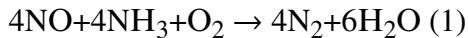
УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Сгорание углеводородов в дизельных двигателях, стационарных газовых турбинах и других системах генерирует выхлопной газ, который необходимо очищать, чтобы удалять оксиды азота (NO_x), которые содержат NO (монооксид азота) и NO_2 (диоксид азота), причем NO составляет большую часть образующихся NO_x . Известно, что NO_x вызывает ряд заболеваний у людей, а также вызывает ряд вредных экологических воздействий, включая образование смога и кислотного дождя. Чтобы ослабить воздействие NO в выхлопном газе на человека и окружающую среду, желательно устранять эти нежелательные компоненты, предпочтительно посредством способа, который не генерирует другие вредные или токсичные вещества.

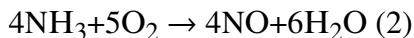
Настоящее изобретение касается способа превращения оксидов азота в газе, таком как выхлопной газ автомобильных двигателей внутреннего сгорания на бедной смеси, в азот путем взаимодействия оксидов азота с азотистым восстановителем в присутствии катализатора, содержащего смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака и первого катализатора СКВ.

Селективное каталитическое восстановление (СКВ) NO_x азотистыми соединениями, такими как аммиак или мочевина, было сначала разработано для использования в промышленных стационарных объектах. Технологию СКВ сначала использовали в тепловых электростанциях в Японии в поздних 1970-ых и широко распространили в Европе с середины 1980-ых. В США системы СКВ ввели для газовых турбин в 1990-ых и недавно использовали в угольных электростанциях. В дополнение к угольным электростанциям и газовым турбинам, приложения СКВ включают в себя заводские нагреватели и нагреватели нефтепереработки и бойлеры в химической промышленности, печи, коксовые печи, заводы по переработке городских отходов и мусоросжигатели. Позднее системы восстановления NO_x на основании технологии были разработаны для применения в ряде транспортных (подвижных) объектов Европе, Японии и США, например, для очистки дизельного выхлопного газа.

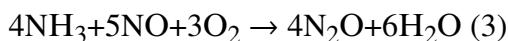
В СКВ системе с использованием NH_3 происходят несколько химических реакций, которые все представляют собой желательные реакции, которые восстанавливают NO_x в азот. Основной реакцией является реакция (1).



Конкурентные неселективные реакции с кислородом могут давать вторичные выбросы или могут непроизводительно расходовать аммиак. Одной из таких неселективных реакций является полное окисление аммиака, показанное в реакции (2).



Также побочные реакции могут приводить к нежелательным продуктам, таким как N_2O , как представлено реакцией (3).



Было бы желательно иметь катализатор, который обеспечивает увеличение выхода азота (N_2) и снижение образования N_2O .

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном аспекте данное изобретение касается каталитического изделия, содержащего

подложку; первое покрытие, содержащее смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака и первого катализатора СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Cu-СКВ или Fe-СКВ, и 5 второе покрытие, по меньшей мере, частично перекрывает первое покрытие.

В другом аспекте данное изобретение касается каталитического изделия, содержащего подложку; первое покрытие, содержащее смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака и первого катализатора СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится на подложке, 10 первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Cu-СКВ или Fe-СКВ, и второе покрытие перекрывает, по меньшей мере, 20% длины первого покрытия вдоль оси от входа к выходу.

В другом аспекте данное изобретение касается выхлопной системы, содержащей каталитическое изделие, содержащее подложку; первое покрытие, содержащее смесь 15 платины на носителе с низким накоплением аммиака и первого катализатора СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Cu-СКВ или Fe-СКВ, и второе покрытие, по меньшей мере, частично 20 перекрывает первое покрытие, и средство для превращения NH_3 и NO_x в выхлопном газе.

В еще одном аспекте данное изобретение касается выхлопной системы, содержащей каталитическое изделие, содержащее подложку; первое покрытие, содержащее смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака и первого катализатора СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое 25 покрытие находится на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Cu-СКВ или Fe-СКВ, и второе покрытие перекрывает, по меньшей мере, 20% длины первого покрытия вдоль оси от входа к выходу, и средство для превращения NH_3 и NO_x в выхлопном газе.

В еще одном аспекте данное изобретение касается способов увеличения выхода N_2 30 из аммиака в выхлопном газе при температуре от приблизительно 200°C до приблизительно 350°C, которые содержат взаимодействие выхлопного газа, содержащего аммиак, с каталитическим изделием, содержащим подложку; первое покрытие, содержащее смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака и 35 первого катализатора СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Cu-СКВ или Fe-СКВ, и второе покрытие, по меньшей мере, частично перекрывает первое покрытие.

В еще одном аспекте способ снижения образования N_2O из NH_3 и NO_x в выхлопном 40 газе содержит взаимодействие выхлопного газа, содержащего аммиак, с каталитическим изделием, содержащим подложку; первое покрытие, содержащее смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака и первого катализатора СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится 45 на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Cu-СКВ или Fe-СКВ, и второе покрытие, по меньшей мере, частично перекрывает первое покрытие.

В другом аспекте способ очистки выхлопного газа, содержащего NH_3 и NO_x , содержит взаимодействие выхлопного газа, содержащего аммиак, с каталитическим изделием, содержащим подложку; первое покрытие, содержащее смесь платины на носителе с

низким накоплением амиака и первого катализатора СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Cu-СКВ или Fe-СКВ, и второе покрытие, по меньшей мере, частично перекрывает первое покрытие.

5 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фигура 1(а) представляет собой график, показывающий % конверсии NO в примерах 1-5 при использовании 100 ч/млн NO, 100 ч/млн NH₃, 10% O₂, 4,5% CO₂, 4,5% H₂O, остальное N₂ при SV=120000 ч⁻¹.

10 Фигура 1(б) представляет собой график, показывающий величину образования N₂O в примерах 1-5 при использовании 100 ч/млн NO, 100 ч/млн NH₃, 10% O₂, 4,5% CO₂, 4,5% H₂O, остальное N₂ при SV=120000 ч⁻¹.

15 Фигура 1(с) представляет собой график, показывающий % конверсии NH₃ в примерах 1-5 при использовании 100 ч/млн NO, 100 ч/млн NH₃, 10% O₂, 4,5% CO₂, 4,5% H₂O, остальное N₂ при SV=120000 ч⁻¹.

20 Фигура 1(д) представляет собой график, показывающий % выхода N₂ в примерах 1-5 при использовании 100 ч/млн NO, 100 ч/млн NH₃, 10% O₂, 4,5% CO₂, 4,5% H₂O, остальное N₂ при SV=120000 ч⁻¹.

25 Фигура 2(а) представляет собой график, показывающий % конверсии NO в примерах 1-5 при использовании 100 ч/млн NO, 100 ч/млн или 140 ч/млн NH₃ (ANR=1,0 или 1,4), 10% O₂, 4,5% CO₂, 4,5% H₂O, остальное N₂ при SV=60000 ч⁻¹.

Фигура 2(б) представляет собой график, показывающий величину образования N₂O в примерах 1-5 при использовании 100 ч/млн NO, 100 ч/млн или 140 ч/млн NH₃ (ANR=1,0 или 1,4), 10% O₂, 4,5% CO₂, 4,5% H₂O, остальное N₂ при SV=60000 ч⁻¹.

30 Фигура 2(с) представляет собой график, показывающий % конверсии NH₃ в примерах 1-5 при использовании 100 ч/млн NO, 100 ч/млн или 140 ч/млн NH₃ (ANR=1,0 или 1,4), 10% O₂, 4,5% CO₂, 4,5% H₂O, остальное N₂ при SV=60000 ч⁻¹.

35 Фигура 2(д) представляет собой график, показывающий % выхода N₂ в примерах 1-5 при использовании 100 ч/млн NO, 100 ч/млн или 140 ч/млн NH₃ (ANR=1,0 или 1,4), 10% O₂, 4,5% CO₂, 4,5% H₂O, остальное N₂ при SV=60000 ч⁻¹.

40 Фигура 3(а) представляет собой график, показывающий % конверсии NO в системах 1-4 при использовании 300 ч/млн NO, 500 ч/млн NH₃, 10% O₂, 4,5% CO₂, 4,5% H₂O, остальное N₂ при SV=120000 ч⁻¹.

45 Фигура 3(б) представляет собой график, показывающий величину образования N₂O в системах 1-4 при использовании 300 ч/млн NO, 500 ч/млн NH₃, 10% O₂, 4,5% CO₂, 4,5% H₂O, остальное N₂ при SV=120000 ч⁻¹.

Фигура 3(с) представляет собой график, показывающий % конверсии NH₃ в системах 1-4 при использовании 300 ч/млн NO, 500 ч/млн NH₃, 10% O₂, 4,5% CO₂, 4,5% H₂O, остальное N₂ при SV=120000 ч⁻¹.

Фигура 3(d) представляет собой график, показывающий % выхода N_2 в системах 1-4 при использовании 300 ч/млн NO, 500 ч/млн NH_3 , 10% O_2 , 4,5% CO_2 , 4,5% H_2O , остальное N_2 при $SV=120000\text{ ч}^{-1}$.

5 ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Применяемые в этом описании и формуле изобретения формы единственного числа включают в себя множественное число, если контекст ясно не указывает иное. Таким образом, например, ссылка на "катализатор" включает в себя смесь двух или более катализаторов и подобное.

10 Применяемый здесь термин "проскок аммиака" означает количество непрореагировавшего аммиака, которое проходит сквозь катализатор СКВ.

Термин "носитель с низким накоплением аммиака" означает носитель, который сохраняет меньше чем 0,001 ммоль NH_3 на m^3 носителя. Носитель с низким накоплением аммиака предпочтительно представляет собой молекулярное сито или цеолит, имеющий 15 тип решетки, выбранный из группы, состоящей из AEI, ANA, ATS, BEA, CDO, CFI, CHA, CON, DDR, ERI, FAU, FER, GON, IFR, IFW, IFY, IHW, IMF, IRN, IRY, ISV, ITE, ITG, ITN, ITR, ITW, IWR, IWS, IWV, IWW, JOZ, LTA, LTF, MEL, MEP, MFI, MRE, MSE, MTF, MTN, MTT, MTW, MVY, MWW, NON, NSI, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, SEW, SFE, SFF, 20 SFG, SFH, SFN, SFS, SFV, SGT, SOD, SSF, SSO, SSY, STE, STO, STT, SVR, SVV, TON, TUN, UOS, UOV, UTL, UWY, VET, VNI. Более предпочтительно, молекулярное сито или цеолит имеет тип решетки, выбранный из группы, состоящей из BEA, CDO, CON, FAU, MEL, MFI и MWW, еще более предпочтительно тип решетки выбирают из группы, состоящей из BEA и MFI.

25 Применяемый здесь термин "прокаливать" или "прокаливание" означает нагрев материала на воздухе или в кислороде. Это определение соответствует определению ЮПАК для прокаливания. (IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Исправленная он-лайн XML версия: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) созданная M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; обновления выполнены A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.) Прокаливание выполняют, чтобы разлагать соль металла и ускорять обмен ионов металлов в катализаторе, а также прикреплять катализатор к подложке. Температуры, применяемые при прокаливании, зависят от компонентов в прокаливаемом материале и обычно составляют от приблизительно 300°C до 35 приблизительно 900°C в течение приблизительно 1-8 часов. В некоторых случаях прокаливание можно выполнять до температуры приблизительно 1200°C. В приложениях, включающих описанные здесь способы, прокаливание обычно выполняют при температурах от приблизительно 400°C до приблизительно 700°C в течение приблизительно 1-8 часов, предпочтительно при температурах от приблизительно 400°C до приблизительно 650°C в течение приблизительно 1-4 часов.

40 Применяемый здесь термин "приблизительно" означает приблизительно и относится к интервалу, который возможно составляет $\pm 25\%$, предпочтительно $\pm 10\%$, более предпочтительно $\pm 5\%$ или наиболее предпочтительно $\pm 1\%$ от величины, к которой относится данный термин.

45 Когда обеспечен интервал или интервалы для различных численных элементов, данный интервал или интервалы могут включать в себя данные величины, если не указано иное.

Применяемый здесь термин "селективность по N_2 " означает процент превращения

аммиака в азот.

В одном аспекте данного изобретения катализатор содержит комбинацию платины на носителе с низким накоплением аммиака и первого катализатора СКВ. Комбинация платины на носителе с низким накоплением аммиака и первого катализатора СКВ

5 представляет собой (а) смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака с первым катализатором СКВ или (б) двойной слой, имеющий верхний слой, содержащий первый катализатор СКВ, и нижний слой, содержащий платину на носителе с низким накоплением аммиака, где нижний слой может быть расположен на подложке. Носитель с низким накоплением аммиака может представлять собой кремнистый носитель, где
10 10) данный кремнистый носитель может содержать оксид кремния или цеолит от отношением оксида кремния к оксиду алюминия, составляющим, по меньшей мере, одно из: ≥ 100 , ≥ 200 , ≥ 250 , ≥ 300 , ≥ 400 , ≥ 500 , ≥ 750 и ≥ 1000 . В каждом аспекте данного изобретения первый катализатор СКВ предпочтительно представляет собой катализатор Cu-СКВ или катализатор Fe-СКВ, более предпочтительно катализатор Cu-СКВ.

15 Отношение количества первого катализатора СКВ к количеству платины на носителе с низким накоплением аммиака в смеси может быть в интервале от 3:1 до 300:1 включительно в расчете на массу этих компонентов. Предпочтительно, отношение количества первого катализатора СКВ к количеству платины на носителе с низким накоплением аммиака в смеси находится в интервале от 7:1 до 100:1 включительно в
20 20) расчете на массу этих компонентов. Более предпочтительно, отношение количества первого катализатора СКВ к количеству платины на носителе с низким накоплением аммиака в смеси находится в интервале от 10:1 до 50:1 включительно в расчете на массу этих компонентов.

25 Термин "содержание активного компонента" относится к массе носителя платины+ масса платины+масса первого катализатора СКВ в смеси. Платина может присутствовать в катализаторе в содержании активного компонента от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,25 масс.% включительно. Предпочтительно, платина может присутствовать в катализаторе в содержании активного компонента 0,04-0,2 масс.% включительно. Более предпочтительно, платина может присутствовать в катализаторе
30 30) в содержании активного компонента 0,07-0,17 масс.% включительно. Более предпочтительно, платина может присутствовать в катализаторе в содержании активного компонента 0,05-0,15 масс.% включительно.

Катализаторы СКВ

35 В различных вариантах осуществления данные композиции могут содержать один, два или три катализатора СКВ. Первый катализатор СКВ, который всегда присутствует в композициях, может присутствовать (1) в смеси с Pt на носителе с низким накоплением аммиака или (2) в верхнем слое, когда катализаторы присутствуют в двойном слое, а Pt присутствует в нижнем слое. Первый катализатор СКВ предпочтительно представляет собой катализатор Cu-СКВ или катализатор Fe-СКВ, более предпочтительно
40 40) катализатор Cu-СКВ. Катализатор Cu-СКВ содержит медь и молекулярное сито. Катализатор Fe-СКВ содержит железо и молекулярное сито. Молекулярные сита дополнительно описаны ниже. Медь или железо может находиться в решетке молекулярного сита и/или во внешеточных (обменных) центрах внутри молекулярного сита.

45 Второй и третий катализаторы СКВ могут быть одинаковыми или разными. Второй и третий катализаторы СКВ могут представлять собой оксид неблагородного металла, молекулярное сито, металл-замещенное молекулярное сито или их смесь. Неблагородный металл может быть выбран из группы, состоящей из ванадия (V), молибдена (Mo) и

вольфрама (W), хрома (Cr), церия (Ce), марганца (Mn), железа (Fe), кобальта (Co), никеля (Ni) и меди (Cu), и их смесей. СКВ композиции, состоящие из ванадия, нанесенного на тугоплавкий оксид металла, такой как оксид алюминия, оксид кремния, оксид циркония, оксид титана, оксид церия и их комбинации, хорошо известны и широко

5 коммерчески применяются в автомобильных приложениях. Типичные композиции описаны в патентах США № 4010238 и 4085193, полное содержание которых включено сюда посредством ссылки. Композиции, применяемые коммерчески, особенно в автомобильных приложениях, содержат TiO_2 , на котором диспергированы WO_3 и V_2O_5 с концентрациями в интервале от 5 до 20 масс.% и от 0,5 до 6 масс.% соответственно.

10 Второй катализатор СКВ может содержать промотированный Ce-Zr или промотированный MnO_2 . Эти катализаторы могут содержать другие неорганические материалы, такие как SiO_2 и ZrO_2 , действующие как связующие и промоторы.

Когда катализатор СКВ представляет собой оксид неблагородного металла или смешанный оксид неблагородного металла, катализитическое изделие может 15 дополнительно содержать, по меньшей мере, один промотор из неблагородного металла. Применяемый здесь термин "промотор" означает вещество, которое при добавлении в катализатор увеличивает активность катализатора. Промотор из неблагородного металла может быть в форме металла, оксида металла или их смеси. По меньшей мере, 20 один промотор катализатора из неблагородного металла может быть выбран из неодима (Nd), бария (Ba), церия (Ce), лантана (La), празеодима (Pr), магния (Mg), кальция (Ca), марганца (Mn), цинка (Zn), ниobia (Nb), циркония (Zr), молибдена (Mo), олова (Sn), тантала (Ta), стронция (Sr) и их оксидов. По меньшей мере, один промотор катализатора из неблагородного металла предпочтительно может представлять собой MnO_2 , Mn_2O_3 , 25 Fe_2O_3 , SnO_2 , CuO , CoO , CeO_2 и их смеси. По меньшей мере, один промотор катализатора из неблагородного металла может добавляться в катализатор в форме соли в водном растворе, такой как нитрат или ацетат. По меньшей мере, один промотор катализатора из неблагородного металла и, по меньшей мере, один катализатор из неблагородного металла, например меди, может наноситься пропиткой из водного раствора на оксидный 30 носитель, может добавляться в пористое покрытие типа washcoat, содержащее оксидный носитель, или может наноситься пропиткой на носитель, предварительно покрытый пористым покрытием.

Катализатор СКВ может содержать молекулярное сито или металл-замещенное 35 молекулярное сито. Применяемый здесь термин "молекулярное сито" означает метастабильный материал, содержащий крошечные поры точного и однородного размера, который может быть использован в качестве адсорбента для газов или жидкостей. Молекулы, которые достаточно малы, чтобы проходить сквозь данные поры, адсорбируются, тогда как большие молекулы не адсорбируются. Молекулярное сито может быть цеолитным молекулярным ситом, нецеолитным молекулярным ситом 40 или их смесью.

Цеолитное молекулярное сито является микропористым алюмосиликатом, имеющим любую из структур решеток, перечисленных в базе данных цеолитных структур, опубликованных международной цеолитной ассоциацией (МЦА). Данные структуры решеток включают в себя структуры СНА, FAU, BEA, MFI, MOR типов, но не 45 ограничиваются этим. Неограничивающие примеры цеолитов, имеющих эти структуры, включают в себя шабазит, фожазит, цеолит Y, ультрастабильный цеолит Y, цеолит бета, морденит, силикалит, цеолит X и ZSM-5. Алюмосиликатные цеолиты могут иметь мольное отношение оксид кремния/оксид алюминия (КАО) (заданное как SiO_2/Al_2O_3)

от, по меньшей мере, приблизительно 5, предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 20, с подходящими интервалами приблизительно от 10 до 200.

Любой из катализаторов СКВ может содержать мелкопористое, среднепористое или крупнопористое молекулярное сито, или их комбинации. "Мелкопористое молекулярное

- 5 сито" представляет собой молекулярное сито, содержащее максимальный размер колец 8 тетраэдрических атомов. "Среднепористое молекулярное сито" представляет собой молекулярное сито, содержащее максимальный размер колец 10 тетраэдрических атомов. "Крупнопористое молекулярное сито" представляет собой молекулярное сито, содержащее максимальный размер колец 12 тетраэдрических атомов. Второй и/или
10 третий катализатор СВК может содержать мелкопористое молекулярное сито, выбранное из группы, состоящей из алюмосиликатных молекулярных сит, металл-замещенных алюмосиликатных молекулярных сит, алюмофосфатных (AlPO)
15 молекулярных сит, металл-замещенных алюмофосфатных (MeAlPO) молекулярных сит, силикоалюмофосфатных (SAPO) молекулярных сит и металл-замещенных силикоалюмофосфатных (MeAPSO) молекулярных сит, и их смесей.

Любой из катализаторов СКВ может содержать мелкопористое молекулярное сито, выбранное из группы типов структур, 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,
20 UEI, UFI, VNI, YUG и ZON, и их смесей и/или сростков. Предпочтительно, мелкопористое молекулярное сито выбирают из группы типов структур, состоящей из CHA, LEV, AEI, AFX, ERI, SFW, KFI, DDR и ITE.

Любой из катализаторов СКВ может содержать среднепористое молекулярное сито, выбранное из группы типов структур, состоящей из AEL, AFO, AHT, BOF, BOZ, CGF,
25 CGS, CHI, DAC, EUO, FER, HEU, IMF, ITH, ITR, JRY, JSR, JST, LAU, LOV, MEL, MFI, MFS, MRE, MTT, MVY, MWW, NAB, NAT, NES, OBW, PAR, PCR, PON, PUN, RRO, RSN, SFF, SFG, STF, STI, STT, STW, SVR, SZR, TER, TON, TUN, UOS, VSV, WEI и WEN, и их смесей и/или сростков. Предпочтительно, среднепористое молекулярное сито выбирают из группы типов структур, состоящей из MFI, FER и STT.

- 30 Любой из катализаторов СКВ может содержать крупнопористое молекулярное сито, выбранное из группы типов структур, состоящей из AFI, AFR, AFS, AFY, ASV, ATO, ATS, BEA, BEC, BOG, BPH, BSV, CAN, CON, CZP, DFO, EMT, EON, EZT, FAU, GME, GON, IFR, ISV, ITG, IWR, IWS, IWW, JSR, LTF, LTL, MAZ, MEI, MOR, MOZ, MSE, MTW, NPO, OFF, OKO, OSI, RON, RWY, SAF, SAO, SBE, SBS, SBT, SEW, SFE, SFO, SFS,
35 SFV, SOF, SOS, STO, SSF, SSY, USI, UWY и VET, и их смесей и/или сростков.

Предпочтительно, крупнопористое молекулярное сито выбирают из группы типов структур, состоящей из MOR, OFF и BEA.

Металл-замещенное молекулярное сито может содержать, по меньшей мере, один металл из группы VB, VIB, VIIIB, VIIIB, IB или IIB периодической таблицы, осажденный

- 40 на внерешеточные центры на внешней поверхности или внутри каналов, полостей или клеток молекулярных сит. Металлы могут быть в одной из нескольких форм, включая ноль-валентные атомы металлов или кластеры, изолированные катионы, моноядерные или полиядерные оксикатионы или протяженные оксиды металлов, но не ограничиваются этим. Предпочтительно, металлы могут представлять собой железо, медь и их смеси или комбинации.

Металл может объединяться с цеолитом с использованием смеси или раствора предшественника металла в подходящем растворителе. Термин "предшественник металла" означает любое соединение или комплекс, которое может быть распределено

по цеолиту с образованием каталитически активного металлического компонента. Предпочтительно, растворителем является вода вследствие экономических и экологических аспектов использования других растворителей. Когда используют медь, предпочтительный металл, подходящие комплексы или соединения включают безводный и гидратированный сульфат меди, нитрат меди, ацетат меди, ацетилацетонат меди, оксид меди, гидроксид меди и аммиачные соли меди (например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), но не ограничиваются этим. Данное изобретение не ограничивается предшественниками металлов конкретного типа, состава или чистоты. Молекулярное сито может добавляться в раствор металлического компонента с образованием суспензии, которой затем позволяют реагировать, так что металлический компонент распределяется по цеолиту. Металл может распределяться в каналах пор, а также на внешней поверхности молекулярного сита. Металл может распределяться в ионной форме или в виде оксида металла. Например, медь может распределяться в виде ионов меди (II), ионов меди (I) или оксида меди. Молекулярное сито, содержащее металл, может отделяться от жидкой фазы суспензии, промываться и сушиться. Получаемое металлсодержащее молекулярное сито может затем прокаливаться, чтобы закрепить металл в молекулярном сите. Предпочтительно, второй и третий катализаторы содержат Cu-СКВ, Fe-СКВ, ванадий, промотированный Ce-Zr или промотированный MnO_2 .

Металл-замещенное молекулярное сито может содержать, в интервале от приблизительно 0,10% до приблизительно 10% по массе, металл группы VB, VIB, VIIIB, VIIIIB, IB или IIB, расположенный на внешеточных центрах на внешней поверхности или внутри каналов, полостей или клеток молекулярного сита. Предпочтительно, внешеточный металл может присутствовать в количестве в интервале от приблизительно 0,2 масс.% до приблизительно 5 масс.%.

Металл-замещенное молекулярное сито может быть медь-замещенным мелкопористым молекулярным ситом, содержащим от приблизительно 0,1 до приблизительно 20,0 масс.% меди от полной массы катализатора. Более предпочтительно, медь присутствует в количестве от приблизительно 0,5 масс.% до приблизительно 15 масс.% от полной массы катализатора. Наиболее предпочтительно, медь присутствует в количестве от приблизительно 1 масс.% до приблизительно 9 масс.% от полной массы катализатора.

В первом аспекте данного изобретения смесь платины на носителе с низким накоплением амиака с первым катализатором СКВ может дополнительно содержать, по меньшей мере, один элемент из палладия (Pd), золота (Au), серебра (Ag), рутения (Ru) или родия (Rh).

Подложка для катализатора может быть любым материалом, обычно применяемым для приготовления автомобильных катализаторов, который имеет прямопроточную или фильтрующую структуру, такую как сотовая структура, экструдированный носитель, металлическая подложка или SCRF. Предпочтительно, подложка имеет множество узких параллельных проходов для течения газа, распространяющихся от входной до выходной стороны подложки, так что проходы открыты для течения текучей среды. Такие монолитные носители могут содержать приблизительно до 700 или больше проточных проходов (или "ячеек") на квадратный дюйм сечения (109 или больше на cm^2), хотя может использоваться гораздо меньше. Например, носитель может иметь от приблизительно 7 до 600 (от 1 до 93 на cm^2), обычно от приблизительно 100 до 400 (от 15 до 62 на cm^2) ячеек на квадратный дюйм ("янкд"). Данные проходы, которые являются

по существу прямыми путями от их входа текучей среды до их выхода текучей среды, задаются стенками, на которых нанесен катализатор СКВ в виде пористого покрытия типа "washcoat", так что газы, текущие сквозь проходы, контактируют с катализитическим материалом. Проточные проходы монолитной подложки являются тонкостенными

5 каналами, которые могут быть любой подходящей формы в сечении, такой как трапецидальная, прямоугольная, квадратная, треугольная, синусоидальная, шестиугольная, овальная, круглая и т.д. Данное изобретение не ограничивается конкретным типом подложки, материала или геометрией.

Керамические подложки могут быть изготовлены из любого подходящего

10 тугоплавкого материала, такого как кордиерит, кордиерит- α -оксид алюминия, α -оксид алюминия, карбид кремния, нитрид кремния, оксид циркония, муллит, сподумен, оксид алюминия-кремния-магния, силикат циркония, силлиманит, силикаты магния, циркон, петалит, алюмосиликаты и их смеси.

Стеннопроточные подложки также могут быть сформированы из керамических

15 волокнистых композитных материалов, таких как материалы, образованные из кордиерита и карбида кремния. Такие материалы могут противостоять окружению, особенно высоким температурам, которые бывают при обработке выхлопных потоков.

Данная подложка может быть высокопористой подложкой. Термин "высокопористая подложка" относится к подложке, имеющей пористость от приблизительно 40% до 20 приблизительно 80%. Высокопористая подложка может иметь пористость предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 45%, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 50%. Высокопористая подложка может иметь пористость предпочтительно меньше чем приблизительно 75%, более предпочтительно меньше чем приблизительно 70%. Применяемый здесь термин пористость относится к полной 25 пористости, предпочтительно измеряемой с помощью ртутной порометрии.

Предпочтительно, подложка может быть кордиеритом, высокопористым кордиеритом, металлической подложкой, экструдированным СКВ, фильтром или СКВФ.

Пористое покрытие типа "washcoat", содержащее смесь платины на носителе с низким 30 накоплением NH_3 и первого катализатора СКВ, где первый катализатор СКВ предпочтительно представляет собой катализатор Cu-СКВ или катализатор Fe-СКВ, может быть нанесено на входную сторону подложки с использованием способа, известного в технике. После нанесения пористого покрытия композиция может сушиться и прокаливаться. Когда композиция содержит второй СКВ, второй СКВ может 35 наноситься в отдельном пористом покрытии на прокаленное изделие, имеющее нижний слой, как описано выше. После нанесения второго пористого покрытия оно может высушиваться и прокаливаться, как выполнялось для первого слоя.

Подложка с содержащим платину слоем может высушиваться и прокаливаться при температуре в интервале от 300°C до 1200°C, предпочтительно от 400°C до 700°C и 40 более предпочтительно от 450°C до 650°C. Прокаливание предпочтительно выполняют в сухих условиях, но его также можно выполнять гидротермально, т.е. в присутствии некоторого содержания влаги. Прокаливание можно выполнять в течение времени от приблизительно 30 минут до приблизительно 4 часов, предпочтительно от приблизительно 30 минут до приблизительно 2 часов, более предпочтительно от 45 приблизительно 30 минут до приблизительно 1 часа.

В одном аспекте данного изобретения выхлопная система содержит (1) катализитическое изделие, содержащее подложку; первое покрытие, содержащее смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака с первым катализатором СКВ; второе

покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Си-СКВ или Fe-СКВ, и второе покрытие, по меньшей мере, частично перекрывает первое покрытие и (2) средство для превращения NH_3 и NO_x в выхлопном газе. Выхлопная

5 система может иметь $\text{ANR} > 1,0$ в течение, по меньшей мере, части времени работы системы. Выхлопная система может дополнительно содержать третий катализатор СКВ, который обеспечивается конверсию $\text{NO}_x < 100\%$, где третий катализатор СКВ

10 представляет собой Си-цеолит, единственный катализатор СКВ, и третий катализатор расположен выше по течению выхлопного газа от данного каталитического изделия, содержащего подложку; первое покрытие, содержащее смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака с первым катализатором СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Си-СКВ или

15 Fe-СКВ, и второе покрытие, по меньшей мере, частично перекрывает первое покрытие. Второй катализатор СКВ может содержать промотированный Ce-Zr или промотированный MnO_2 .

В другом аспекте данного изобретения выхлопная система содержит (1) каталитическое изделие, содержащее подложку; первое покрытие, содержащее смесь 20 платины на носителе с низким накоплением аммиака с первым катализатором СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Си-СКВ или Fe-СКВ, и второе покрытие перекрывает, по меньшей мере, 20% длины первого покрытия вдоль оси от входа до выхода, и (2) средство для 25 превращения NH_3 и NO_x в выхлопном газе. Выхлопная система может иметь $\text{ANR} > 1,0$ в течение, по меньшей мере, части времени работы системы. Выхлопная система может дополнительно содержать третий катализатор СКВ, который обеспечивается конверсию $\text{NO}_x < 100\%$, где третий катализатор СКВ представляет собой Си-цеолит, единственный катализатор СКВ, и третий катализатор расположен выше по течению выхлопного

30 газа от данного каталитического изделия, содержащего подложку; первое покрытие, содержащее смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака с первым катализатором СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Си-СКВ или Fe-СКВ, и второе покрытие, по меньшей мере, частично перекрывает первое покрытие. Второй катализатор СКВ может

35 содержать промотированный Ce-Zr или промотированный MnO_2 .

В другом аспекте данного изобретения способ увеличения выхода N_2 из аммиака в выхлопном газе при температуре от приблизительно 200°C до приблизительно 350°C 40 содержит взаимодействие выхлопного газа, содержащего аммиак, с каталитическим изделием, содержащим подложку; первое покрытие, содержащее смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака с первым катализатором СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Си-СКВ или Fe-СКВ, и второе покрытие, по меньшей мере, частично перекрывает первое покрытие. Улучшение выхода может быть от приблизительно 10% до приблизительно 45 20% по сравнению с катализатором, имеющим сравнимый состав, в котором первый катализатор СКВ присутствует в виде первого слоя, а нанесенная платина присутствует

во втором слое, и газ, содержащий NH_3 и NO , проходит сквозь первый слой до прохода сквозь второй слой.

В другом аспекте данного изобретения способ снижения образования N_2O из NH_3 и NO_x в выхлопном газе содержит взаимодействие выхлопного газа, содержащего аммиак, с катализитическим изделием, содержащим подложку; первое покрытие, содержащее смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака с первым катализатором СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Cu-CKB или Fe-CKB , и второе покрытие, по меньшей мере, частично перекрывает первое покрытие. Снижение образования N_2O может быть от приблизительно 20% до приблизительно 80% по сравнению с катализатором, имеющим сравнимый состав, в котором первый катализатор СКВ присутствует в виде первого слоя, а нанесенная платина присутствует во втором слое, и газ, содержащий NH_3 и NO , проходит сквозь первый слой до прохода сквозь второй слой.

В другом аспекте данного изобретения способ очистки выхлопного газа, содержащего NH_3 и NO_x , содержит взаимодействие выхлопного газа, содержащего аммиак, с катализитическим изделием, содержащим подложку; первое покрытие, содержащее смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака с первым катализатором СКВ; второе покрытие, содержащее второй катализатор СКВ; вход и выход, где первое покрытие находится на подложке, первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Cu-CKB или Fe-CKB , и второе покрытие, по меньшей мере, частично перекрывает первое покрытие.

Следующие примеры только иллюстрируют данное изобретение; специалист будет осознавать многочисленные вариации, которые находятся внутри сущности данного изобретения и объема формулы изобретения.

ПРИМЕРЫ

Пример 1 - Состав двойного слоя - Pt на оксиде алюминия с верхним слоем Cu-CKB

Состав двойного слоя, имеющего нижний слой из Pt на оксиде алюминия и верхний слой СКВ, использовали в качестве сравнительного примера.

Нижний слой наносили на керамическую подложку, используя пористое покрытие, содержащее 0,3 масс.% Pt на оксиде алюминия. Пористое покрытие наносили на керамическую подложку, и затем пористое покрытие затягивали в подложку, используя вакуум. Изделие сушили и прокаливали приблизительно при 500°C приблизительно в течение 1 часа. Содержание Pt на изделии было 3 г/фут³ (106 г/м³).

Верхний слой наносили на подложку, покрытую нижним слоем, используя второе пористое покрытие, содержащее Cu-СНА, и затем пористое покрытие затягивали в подложку, используя вакуум. Изделие сушили и прокаливали приблизительно при 500°C приблизительно в течение 1 часа. Содержание Cu-СНА в верхнем слое было 1,8 г/дюйм³ (0,11 г/см³). Данный материал представлял собой пример 1. Состаренный образец готовили выдерживанием образца из примера 1 в течение 50 часов при 620°C в атмосфере, содержащей 10% H_2O .

Пример 2 - Состав двойного слоя - Pt на оксиде алюминия с верхним слоем с большим содержанием Cu-CKB

Состав двойного слоя, имеющего нижний слой из Pt на оксиде алюминия и верхний слой СКВ, использовали в качестве сравнительного примера.

Нижний слой наносили на керамическую подложку, используя пористое покрытие,

содержащее 0,17 масс.% Pt на смеси оксида алюминия и пустого цеолита. Пористое покрытие наносили на керамическую подложку, и затем пористое покрытие затягивали в подложку, используя вакуум. Изделие сушили и прокаливали приблизительно при 500°C приблизительно в течение 1 часа. Содержание Pt на изделии было 3 г/фут³ (106 г/м³).

Верхний слой наносили на подложку, покрытую нижним слоем, используя второе пористое покрытие, содержащее Cu-CHA, и затем пористое покрытие затягивали в подложку, используя вакуум. Изделие сушили и прокаливали приблизительно при 500°C приблизительно в течение 1 часа. Содержание Cu-CHA в верхнем слое было 2,7 г/дюйм³ (0,16 г/см³). Данный материал представлял собой пример 2. Состаренный образец готовили выдерживанием образца из примера 2 в течение 50 часов при 620°C в атмосфере, содержащей 10% H₂O.

Пример 3 - Двухслойная смесь из 1 масс.% Pt на цеолите MFI (КАО=2100) с Cu-CHA в нижнем слое и Cu-CHA в верхнем слое с полной длиной Pt нижнего слоя, покрытой Cu-CHA верхним слоем.

Нижний слой наносили на керамическую подложку, используя пористое покрытие, содержащее смесь 4 масс.% Pt на ZSM-5 (MFI структура с КАО=2100) и Cu-CHA. Пористое покрытие наносили на керамическую подложку, и затем пористое покрытие затягивали в подложку, используя вакуум. Изделие сушили и прокаливали приблизительно при 500°C приблизительно в течение 1 часа. Содержание Pt, цеолита и Cu-CHA на изделии было 3 г/фут³ (106 г/м³), 0,18 г/фут³ (6,4 г/м³) и 1,8 г/фут³ (63,6 г/м³) соответственно.

Верхний слой наносили на подложку, покрытую нижним слоем, используя второе пористое покрытие, содержащее Cu-CHA, и затем пористое покрытие затягивали в подложку на расстоянии приблизительно 50% длины подложки, используя вакуум. Изделие сушили и прокаливали приблизительно при 500°C приблизительно в течение 1 часа. Содержание Cu-CHA в верхнем слое было 1,8 г/дюйм³ (0,11 г/см³). Изделие разрезали в надлежащем месте вдоль длины изделия, формируя меньшее изделие, имеющее 100% смешанного нижнего слоя, покрытого Cu-CHA верхним слоем. Данный материал представлял собой пример 3. Состаренный образец готовили выдерживанием образца из примера 3 в течение 50 часов при 620°C в атмосфере, содержащей 10% H₂O.

Пример 4 - Двухслойная смесь из 2 масс.% Pt на цеолите MFI (КАО=2100) с Cu-CHA в нижнем слое и Cu-CHA в верхнем слое с полной длиной Pt нижнего слоя, покрытой Cu-CHA верхним слоем.

Нижний слой наносили на керамическую подложку, используя пористое покрытие, содержащее смесь 4 масс.% Pt на ZSM-5 (MFI структура с КАО=2100) и Cu-CHA. Пористое покрытие наносили на керамическую подложку, и затем пористое покрытие затягивали в подложку, используя вакуум. Изделие сушили и прокаливали приблизительно при 500°C приблизительно в течение 1 часа. Содержание Pt, цеолита и Cu-CHA на изделии было 3 г/фут³ (106 г/м³), 0,09 г/фут³ (3,2 г/м³) и 0,9 г/фут³ (32 г/м³) соответственно.

Верхний слой наносили на подложку, покрытую нижним слоем, используя второе пористое покрытие, содержащее Cu-CHA, и затем пористое покрытие затягивали в подложку на расстоянии приблизительно 50% длины подложки, используя вакуум. Изделие сушили и прокаливали приблизительно при 500°C приблизительно в течение

1 часа. Содержание Cu-СНА в верхнем слое было 1,8 г/дюйм³ (0,11 г/см³). Изделие разрезали в надлежащем месте вдоль длины изделия, формируя меньшее изделие, имеющее 100% смешанного нижнего слоя, покрытого Cu-СНА верхним слоем. Данный материал представлял собой пример 4. Состаренный образец готовили выдерживанием образца из примера 4 в течение 50 часов при 620°C в атмосфере, содержащей 10% H₂O.

Пример 5 - Двухслойная смесь из 4 масс.% Pt на цеолите MFI (КАО=2100) с Cu-СНА в нижнем слое и Cu-СНА в верхнем слое с полной длиной Pt нижнего слоя, покрытой Cu-СНА верхним слоем.

Нижний слой наносили на керамическую подложку, используя пористое покрытие, содержащее смесь 4 масс.% Pt на ZSM-5 (MFI структура с КАО=2100) и Cu-СНА.

Пористое покрытие наносили на керамическую подложку, и затем пористое покрытие затягивали в подложку, используя вакуум. Изделие сушили и прокаливали приблизительно при 500°C приблизительно в течение 1 часа. Содержание Pt, цеолита и Cu-СНА на изделии было 3 г/фут³ (106 г/м³), 0,045 г/фут³ (1,6 г/м³) и 0,9 г/фут³ (32 г/м³) соответственно.

Верхний слой наносили на подложку, покрытую нижним слоем, используя второе пористое покрытие, содержащее Cu-СНА, и затем пористое покрытие затягивали в подложку на расстоянии приблизительно 50% длины подложки, используя вакуум.

Изделие сушили и прокаливали приблизительно при 500°C приблизительно в течение 1 часа. Содержание Cu-СНА в верхнем слое было 1,8 г/дюйм³ (0,11 г/см³). Изделие разрезали в надлежащем месте вдоль длины изделия, формируя меньшее изделие, имеющее 100% смешанного нижнего слоя, покрытого Cu-СНА верхним слоем. Данный материал представлял собой пример 5. Состаренный образец готовили выдерживанием образца из примера 5 в течение 50 часов при 620°C в атмосфере, содержащей 10% H₂O.

Фигура 1 показывает протекание реакции NO+NH₃ для примеров 1-5 при GHSV=120000 ч⁻¹. По сравнению с примерами 1 и 2, примеры 3, 4 и 5 значительно снижали образование N₂O при снижении N₂O до 85% от 200 до 300°C. Конверсия NO и выход N₂ также значительно выше в примерах 3, 4 и 5. Эти результаты означают, что в примерах 3, 4 и 5 реакция СКВ на Cu ускоряется, а неселективная реакция NH₃+NO на Pt (с основным продуктом N₂O) и паразитное окисление NH₃ на Pt (которое уменьшает NH₃, доступный для реакции СКВ на Cu) минимизируются. Хотя примеры 2, 4 и 5 содержали одинаковое количество катализаторов Cu-СКВ, образование N₂O было гораздо меньше и конверсия NO была гораздо выше в примерах 4 и 5. Эти результаты означают, что композиция смешанного нижнего слоя Pt на цеолите+Cu-СКВ главным образом отвечает за уменьшенное образование N₂O и улучшенную селективность по N₂, тогда как небольшие преимущества могут достигаться путем простого увеличения количества Cu-СКВ в верхнем слое.

Фигура 2 показывает протекание реакции NO+NH₃ при разных ANR (отношение аммиака к NO) в примерах 1, 3 и 5 при GHSV=60000 ч⁻¹. Увеличение ANR от 1,0 до 1,4 улучшает конверсию NO во всех катализаторах, что означает, что ANR>1 желательно для оптимальной эффективности удаления NO_x. При высоком ANR 1,4 (т.е. недостаток NO, чтобы реагировать со всем NH₃, приводит к проскоку NH₃ из Cu-СКВ компонента) все три тестированных катализатора показывали почти полное отсутствие проскока

5 NH_3 при 250°C или выше. Это ожидалось из-за присутствия Pt во всех трех катализаторах, которая очень активна в окислении NH_3 . Однако при 250°C конверсия NO приблизительно на 10% выше, а образование N_2O на 75% ниже в примерах 3 и 5.

10 Примеры 3 и 5 демонстрируют, что Cu-катализируемая реакция СКВ ускоряется, а Pt-катализируемая неселективная реакция $\text{NO}+\text{NH}_3$ минимизируется, когда и NO_x , и NH_3 присутствуют в сырье.

Сравнение систем

Система Состав

15 1) 100% Cu-СКВ выше по течению ($\text{SV}=75000 \text{ ч}^{-1}$)+пример 1 ниже по течению ($\text{SV}=120000 \text{ ч}^{-1}$)

20 2) 50% Cu-СКВ выше по течению ($\text{SV}=150000 \text{ ч}^{-1}$)+пример 1 ниже по течению ($\text{SV}=120000 \text{ ч}^{-1}$)

25 3) 100% Cu-СКВ выше по течению ($\text{SV}=75000 \text{ ч}^{-1}$)+пример 5 ниже по течению ($\text{SV}=120000 \text{ ч}^{-1}$)

30 4) 50% Cu-СКВ выше по течению ($\text{SV}=150000 \text{ ч}^{-1}$)+пример 5 ниже по течению ($\text{SV}=120000 \text{ ч}^{-1}$)

20 Фигура 3 показывает протекание реакции $\text{NO}+\text{NH}_3$ на системах с Cu-СКВ катализатором с разным объемом выше по течению, и примерами 1 и 5 ниже по течению от Cu-СКВ.

Сравнение системы 1 с системой 3:

25 Обе системы имели идентичный полный размер СКВ впереди с достаточным объемом, чтобы полностью удалять 300 ч/млн $\text{NO}+300$ ч/млн NH_3 . Задний катализатор ASC отвечал только за окисление 200 ч/млн непрореагированного NH_3 . Как ожидалось, была небольшая разница между двумя системами в конверсии NO и NH_3 . Образование N_2O , однако, было гораздо ниже в системе 3, где пример 5 находился ниже по течению в качестве катализатора ASC вследствие его меньшего образования N_2O .

Сравнение системы 2 с системой 4:

35 Обе системы имели идентичный половинный размер СКВ впереди с недостаточным объемом, чтобы полностью удалять 300 ч/млн NO, что приводит к проскоку NO и NH_3 .

40 С примером 1 ниже по течению конверсия NO значительно уменьшалась, а образование N_2O значительно увеличивалось, так как объем переднего СКВ был уменьшен, указывая на протекание окисления NH_3 и неселективной реакции NH_3+NO на Pt. Напротив, с примером 5 ниже по течению не было заметного снижения конверсии NO и почти не было увеличения образования N_2O , что означает, что неселективная реакция NH_3+NO на Pt минимизирована.

45 Предыдущие примеры приведены только в качестве иллюстраций; последующая формула изобретения определяет объем данного изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Каталитическое изделие, содержащее подложку, имеющую вход и выход и покрытую первым покрытием, содержащим смесь платины на носителе с низким накоплением амиака и первым катализатором СКВ; вторым покрытием, содержащим второй катализатор СКВ; где второе покрытие по меньшей мере частично перекрывает

первое покрытие, и где первый катализатор СКВ представляет собой катализатор Cu-СКВ или Fe-СКВ; и где носитель с низким накоплением аммиака представляет собой цеолит при отношении диоксида кремния к оксиду алюминия по меньшей мере ≥ 100 .

2. Каталитическое изделие по п. 1, в котором второе покрытие полностью

5 перекрывает первое покрытие.

3. Каталитическое изделие по п. 1, в котором смесь, содержащая платину на носителе с низким накоплением аммиака, дополнительно содержит по меньшей мере один элемент из палладия (Pd), золота (Au), серебра (Ag), рутения (Ru) или родия (Rh).

4. Каталитическое изделие по п. 1, в котором первый катализатор СКВ содержит Cu

10 или Fe, нанесенные на молекулярное сито, выбранное из группы типов структур, 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, BEA, MFI и FER и их смесей и/или сростков.

15 5. Каталитическое изделие по п. 1, в котором второй катализатор СКВ представляет собой неблагородный металл, нанесенный на молекулярное сито, где данный неблагородный металл выбран из группы, состоящей из ванадия (V), молибдена (Mo) и вольфрама (W), хрома (Cr), церия (Ce), марганца (Mn), железа (Fe), кобальта (Co), никеля (Ni) и меди (Cu), и их смесей.

20 6. Каталитическое изделие по п. 1, в котором данный катализатор обеспечивает увеличение выхода N_2 из аммиака при температуре от приблизительно 200°C до приблизительно 300°C по сравнению с катализатором, имеющим сравнимый состав, в котором первый катализатор СКВ присутствует в виде первого слоя, а плата присутствует во втором слое, и газ, содержащий NH_3 и NO, проходит сквозь первый 25 слой до прохода сквозь второй слой, где данное увеличение выхода N_2 составляет по меньшей мере 10%.

7. Каталитическое изделие по п. 1, в котором данный катализатор обеспечивает снижение образования N_2O из NH_3 и NO_x при температуре от приблизительно 200°C 30 до приблизительно 350°C по сравнению с катализатором, имеющим сравнимый состав, в котором первый катализатор СКВ присутствует в виде первого слоя, а плата присутствует во втором слое, и газ, содержащий NH_3 и NO, проходит сквозь первый слой до прохода сквозь второй слой.

8. Каталитическое изделие по п. 1, в котором данная подложка представляет собой 35 кордиерит, высокопористый кордиерит, металлическую подложку, экструдированные соты или фильтр.

9. Каталитическое изделие по п. 1, в котором второй катализатор СКВ расположен на входной стороне катализатора, содержащего смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака и первого катализатора СКВ.

40 10. Каталитическое изделие по п. 1, в котором второй катализатор СКВ расположен на выходной стороне катализатора, содержащего смесь платины на носителе с низким накоплением аммиака и первого катализатора СКВ.

11. Каталитическое изделие по п. 10, в котором второй катализатор СКВ содержит промотированный Ce-Zr или промотированный MnO_2 .

45 12. Каталитическое изделие по любому из пп. 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10, в котором второе покрытие перекрывает по меньшей мере 20% длины первого покрытия вдоль оси от входа до выхода.

13. Способ увеличения выхода N_2 из аммиака и NO_x в выхлопном газе при

температуре от приблизительно 200°C до приблизительно 350°C, в котором осуществляют взаимодействие выхлопного газа, содержащего аммиак, с каталитическим изделием по п. 1.

14. Способ очистки выхлопного газа, содержащего аммиак и NO_x, в котором

⁵ осуществляют взаимодействие выхлопного газа, содержащего аммиак, с каталитическим изделием по п. 1.

10

15

20

25

30

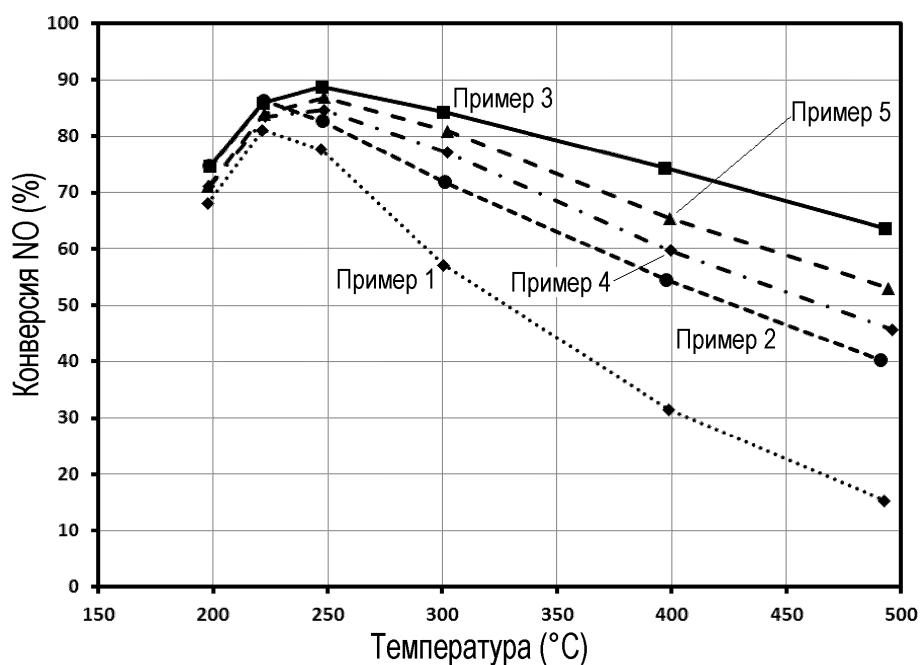
35

40

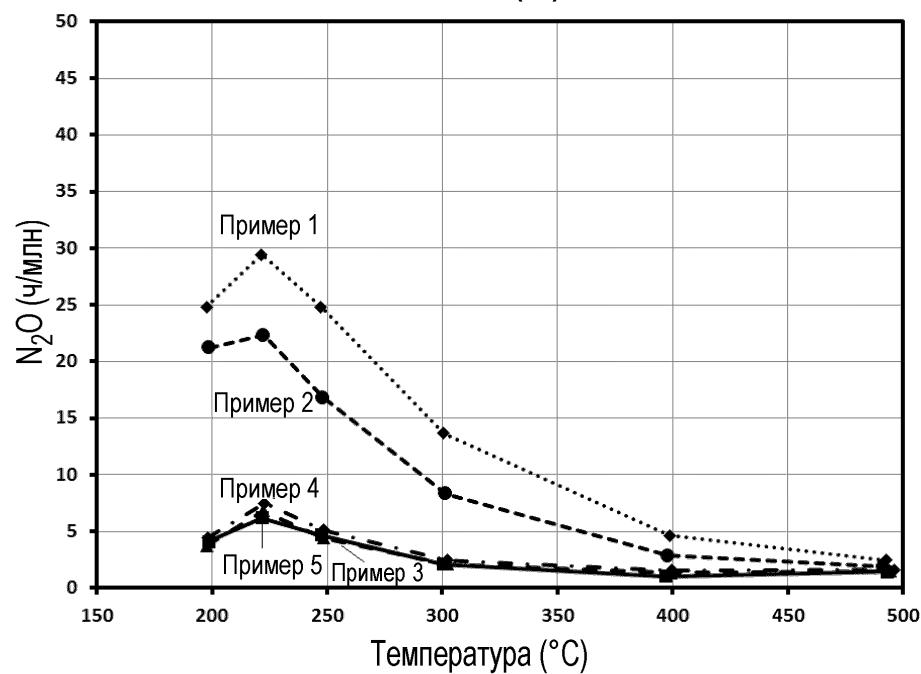
45

1/6

ФИГ.1(А)

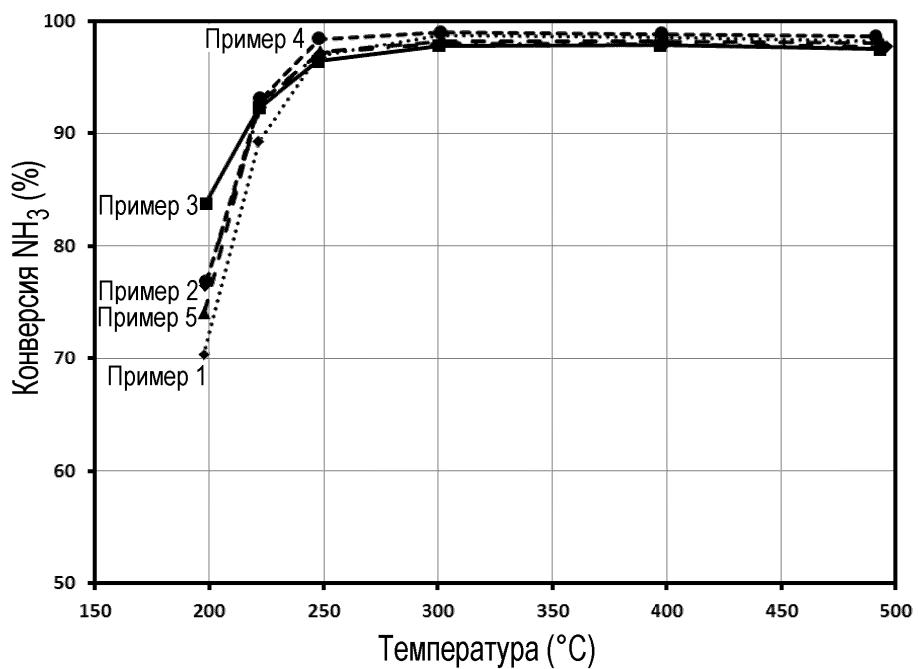


ФИГ.1(Б)

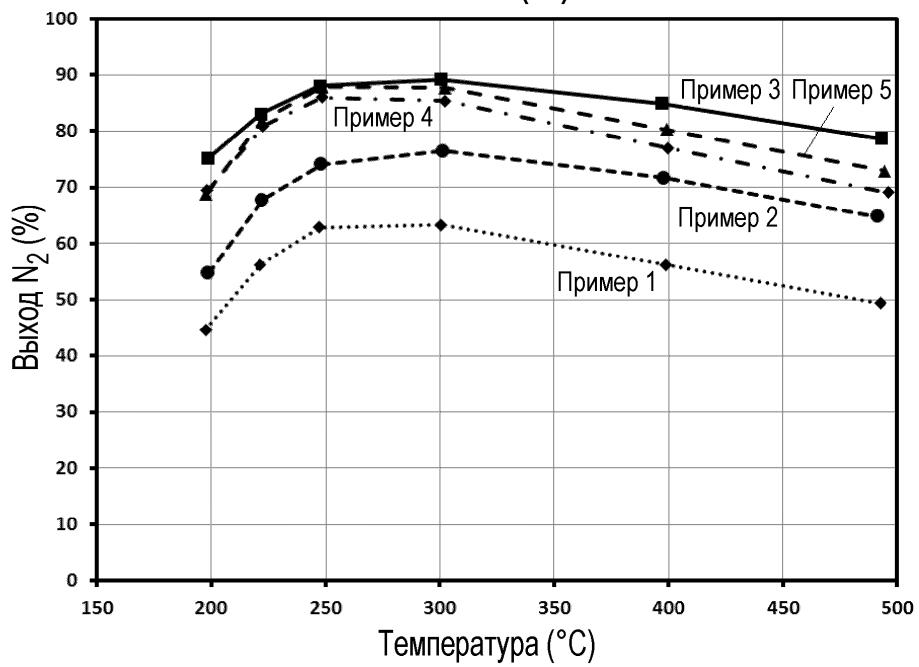


2/6

ФИГ.1(С)

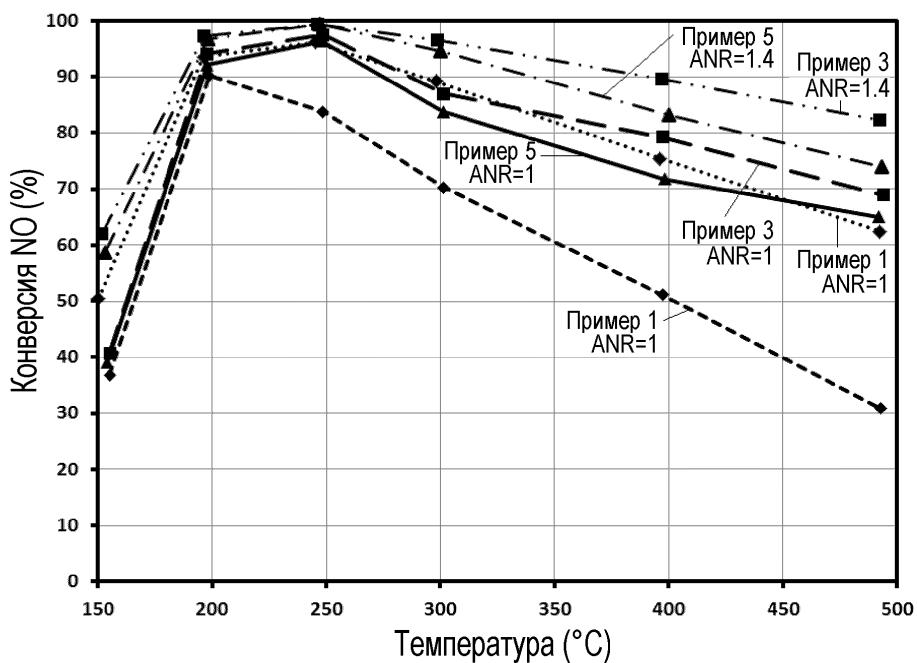


ФИГ.1(Д)

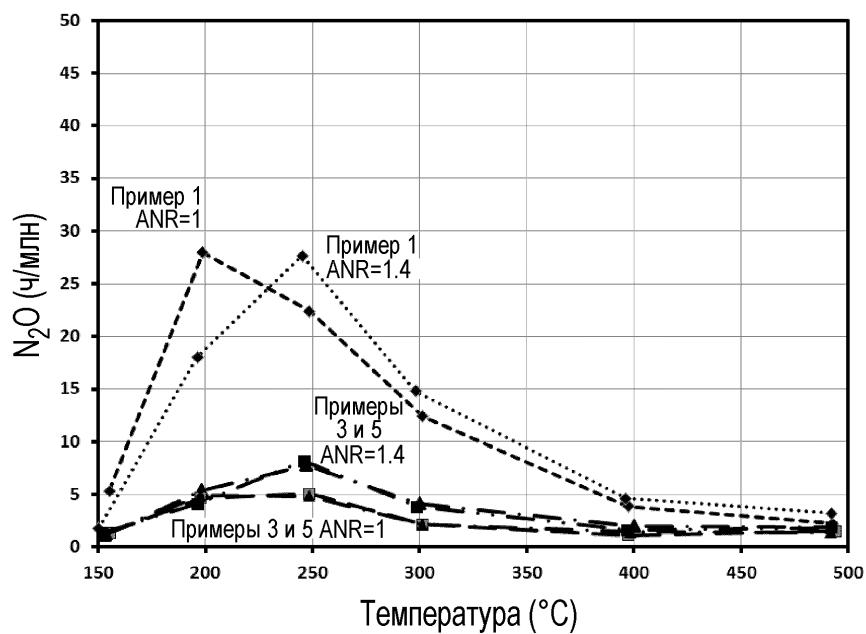


3/6

ФИГ.2(А)

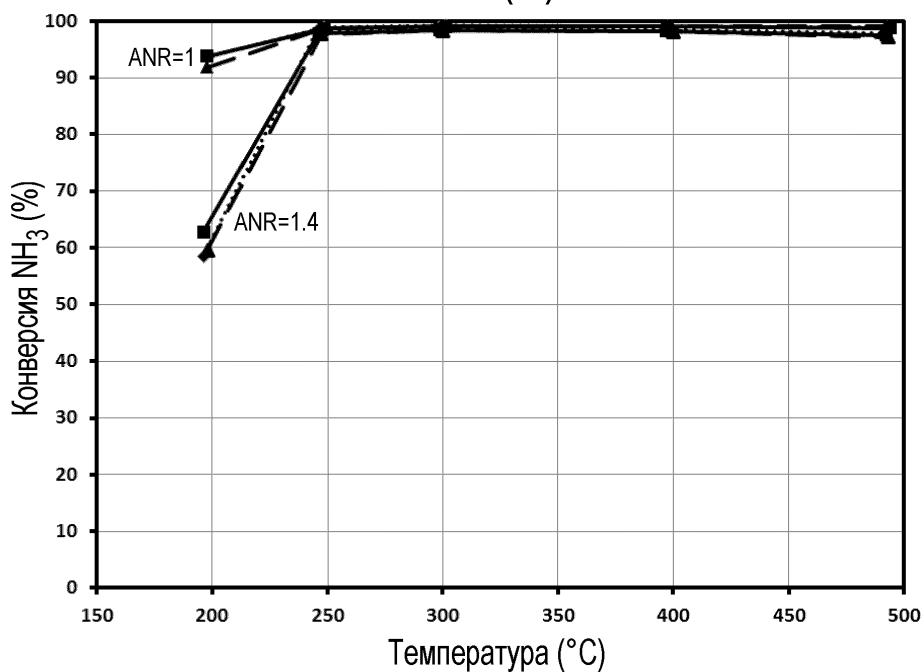


ФИГ.2(Б)

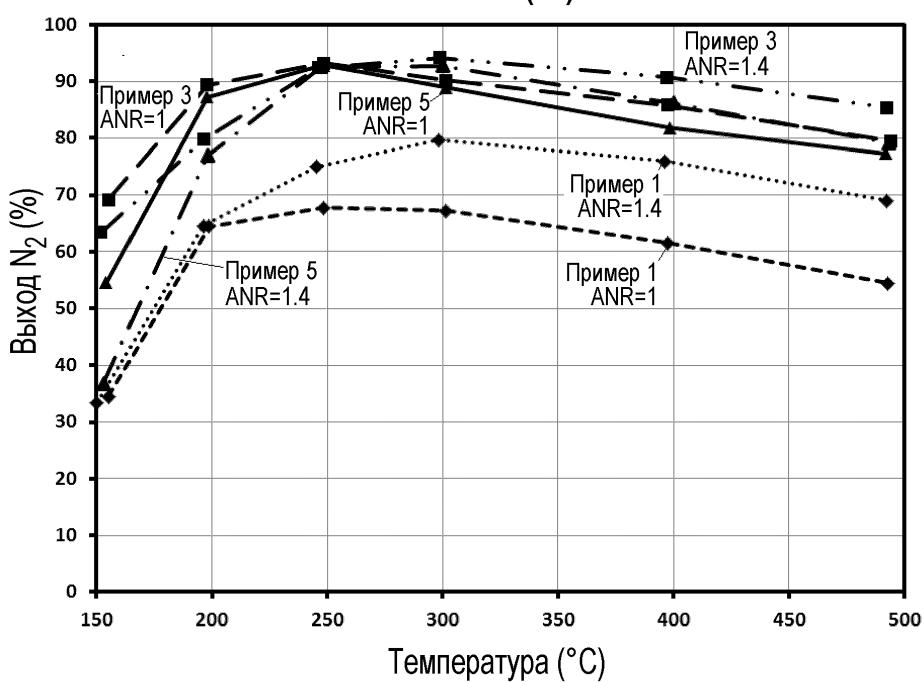


4/6

ФИГ.2(С)

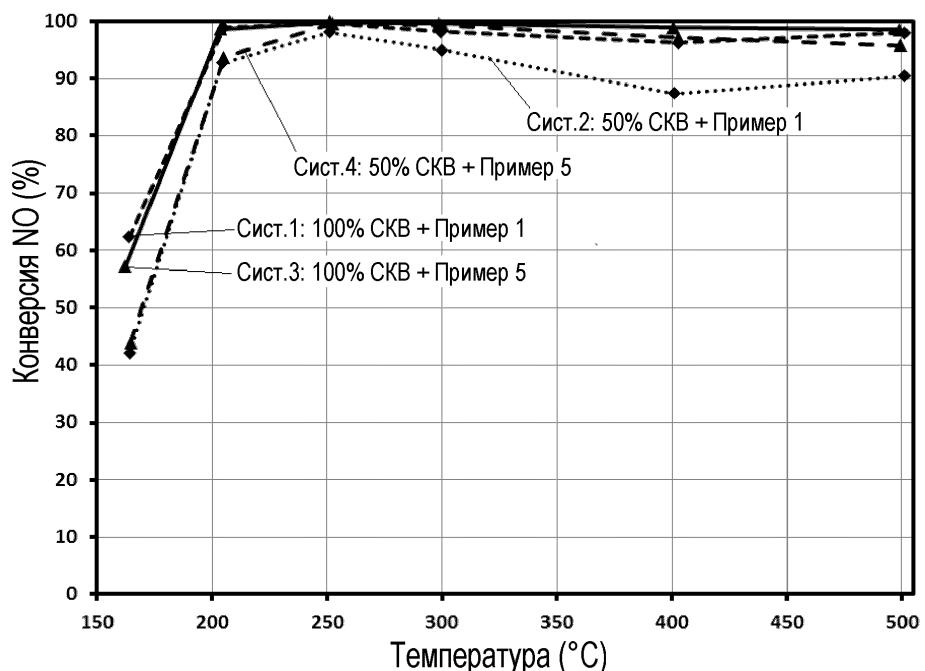


ФИГ.2(Д)

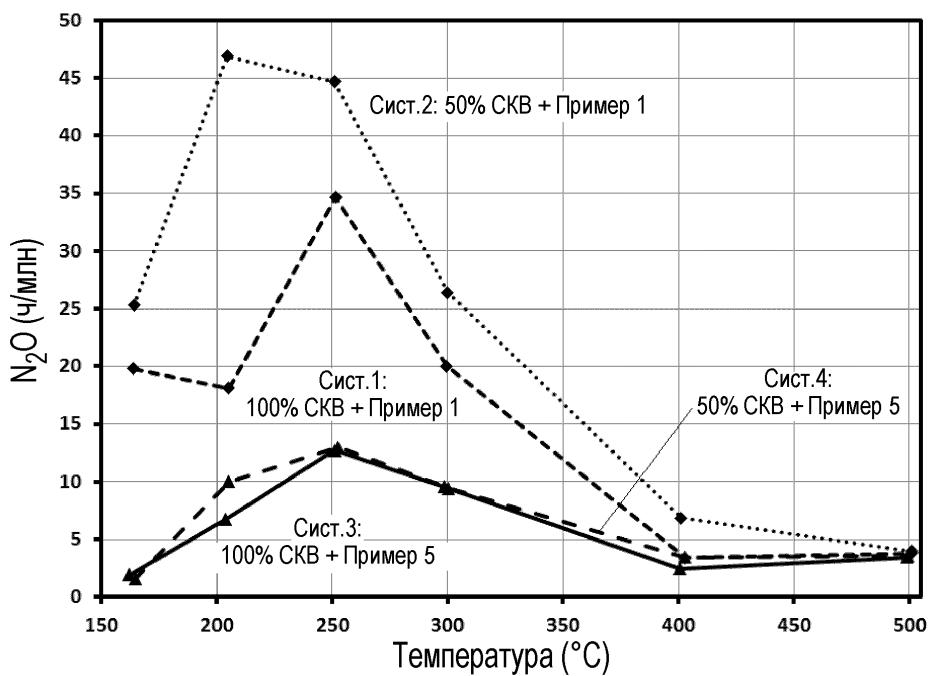


5/6

ФИГ.3(А)

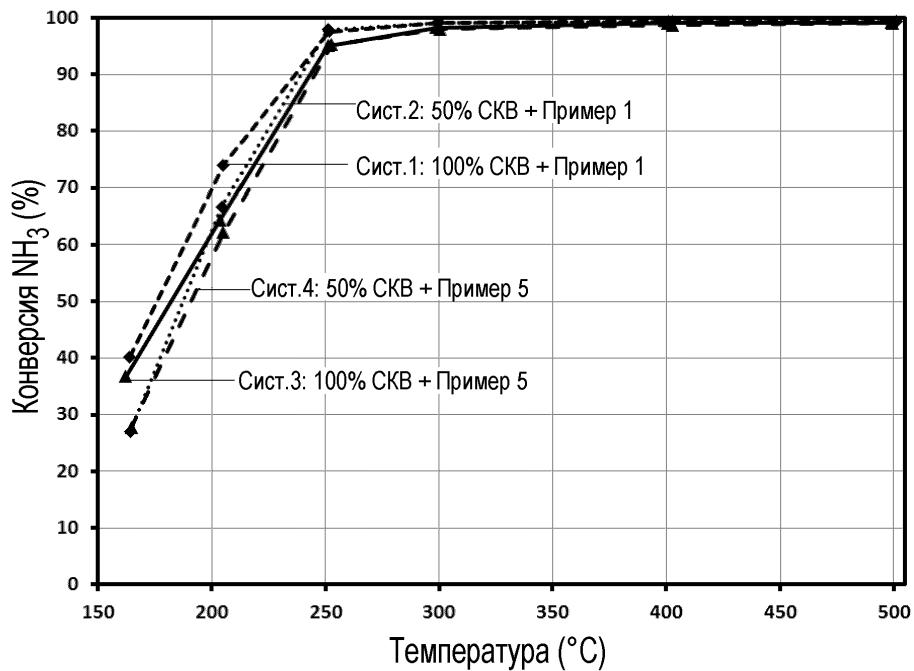


ФИГ.3(Б)



6/6

ФИГ.3(С)



ФИГ.3(Д)

