



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011119436/05, 13.10.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.10.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.10.2008 GB 0818887.2

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2012 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 20.12.2014 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2008/106523 A2 04.09.2008. WO 2008/083126 A2 10.07.2008. RU 2259228 C2 27.08.2005. RU 2088316 C1 10.05.1997. RU 2108140 C1 10.10.2008. RU 2001110723 A 10.04.2003

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 16.05.2011

(86) Заявка РСТ:
GB 2009/051361 (13.10.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/043891 (22.04.2010)

Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

**ЧАНДЛЕР Гай Ричард (GB),
КОЛЛИНЗ Нейл Роберт (GB),
ФО КОК ШИН Родни (GB),
ГРИН Александр Николас Майкл (GB),
ФИЛЛИПС Пол Ричард (GB),
РАДЖАРАМ Радж Рао (GB),
РИД Стюарт Дэвид (GB)**

(73) Патентообладатель(и):

**ДЖОНСОН МЭТТЕЙ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(54) АЛЮМОСИЛИКАТНЫЙ ЦЕОЛИТ, СОДЕРЖАЩИЙ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к каталитической системе очистки выхлопных газов. Предложен синтетический алюмосиликатный цеолитный катализатор, содержащий медь в качестве каталитически активного компонента. Катализатор содержит алюмосиликатный цеолит типа шабазит. Максимальный размер кольца цеолита составляет восемь тетраэдрических

атомов. Средний размер кристаллитов цеолита, определенный сканирующей электронной микроскопией, составляет более 0,50 микрометра. Изобретение обеспечивает повышенную селективность восстановления оксидов азота в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания. 3 н. и 14 з.п. ф-лы, 2 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/072 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011119436/05, 13.10.2009**
 (24) Effective date for property rights:
13.10.2009
 Priority:
 (30) Convention priority:
15.10.2008 GB 0818887.2
 (43) Application published: **27.11.2012 Bull. № 33**
 (45) Date of publication: **20.12.2014 Bull. № 35**
 (85) Commencement of national phase: **16.05.2011**
 (86) PCT application:
GB 2009/051361 (13.10.2009)
 (87) PCT publication:
WO 2010/043891 (22.04.2010)
 Mail address:
109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"

(72) Inventor(s):
**ChANDLER Gaj Richard (GB),
KOLLINZ Nejl Robert (GB),
FO KOK ShIN Rodni (GB),
GRIN Aleksandr Nikolas Majkl (GB),
FILLIPS Pol Richard (GB),
RADZhARAM Radzh Rao (GB),
RID Stjuart Dehvid (GB)**
 (73) Proprietor(s):
**DZhONSON MEHTTEJ PABLIK LIMITED
KOMPANI (GB)**

(54) **ALUMOSILICATE ZEOLITE, CONTAINING TRANSITION METAL**

(57) Abstract:
 FIELD: chemistry.
 SUBSTANCE: claimed is a synthetic alumosilicate zeolite catalyst, containing copper as a catalytically active component. The catalyst contains alumosilicate zeolite of a chabazite type. The maximal size of the zeolite ring constitutes eight tetrahedral atoms. The average size of zeolite crystals, determined by scanning

electronic microscopy, constitutes more than 0.50 micrometer.

EFFECT: invention provides an increased selectivity of the reduction of nitrogen oxides in exhaust gases of internal combustion engines.

17 cl, 2 tbl, 4 ex

RU 2 535 706 C 2

RU 2 535 706 C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к синтетическим алюмосиликатным цеолитным катализаторам, содержащим, по меньшей мере, один каталитически активный переходный металл. Цеолиты могут использоваться для селективного каталитического восстановления (SCR) оксидов азота в выхлопных газах, таких как выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания, с использованием азотсодержащего восстановителя.

Уровень техники

Известно превращение газообразных оксидов азота (NO_x) в азот контактированием NO_x с азотсодержащим восстановителем, например аммиаком или предшественником аммиака, таким как мочевина, в присутствии цеолитного катализатора, содержащего, по меньшей мере, один переходный металл, и было предложено применить этот способ для обработки NO_x , выбрасываемых автомобильными двигателями внутреннего сгорания, работающими на бедной смеси, см. например DieselNet Technology Guide (технологический справочник) "Selective Catalytic Reduction (Селективное каталитическое восстановление". Исправленное издание 2005.05d, W. Addy Majewski (Эдди Маевски) размещен на www.dieselnets.com.

US 4544538 раскрывает синтетический цеолит с кристаллической структурой шабазита (CHA), обозначенный SSZ-13, полученный с использованием структуроопределяющего агента (SDA), такого как катион N,N,N-ТрНМемп-1-адамантиламмония. SSZ-13 может быть подвергнут ионному обмену с переходными металлами, такими как редкоземельные металлы, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Pt, Pd, Ni, Co, Ti, Al, Sn, Fe и Co для использования, например, в реакциях конверсии углеводородов.

US 6709644 раскрывает синтетический цеолит с кристаллической структурой шабазита (CHA) с кристаллитами небольшого размера (в среднем <0,5 микрометра), обозначенный SSZ-62. SSZ-62 также может быть получен с использованием SDA, катиона N,N,N-триметил-1-адамантиламмония. Пример 1 US 6709644 сравнивает средний размер кристаллов SSZ-62 со средним размером кристаллов SSZ-13. Документ предполагает, что SSZ-62 может быть использован в способе конверсии низших спиртов, или цеолит может быть подвергнут ионному обмену с медью или кобальтом для использования в каталитическом восстановлении NO_x в обедненном газовом потоке, например, двигателя внутреннего сгорания. Однако активность кристаллитов небольшого и большого размера проиллюстрирована только для реакции конверсии метанола в олефин.

В PCT/GB 2008/001451, поданной 24^{го} апреля 2008, заявитель объясняет, что катализаторы переходный металл/цеолит, такие как Cu/Beta и/или Fe/Beta, используемые для SCR NO_x от мобильных дизельных двигателей, с использованием мочевины и/или NH_3 считаются соответствующими новым нормам выбросов. Эти катализаторы должны выдерживать относительно высокие температуры выхлопной системы и также могут быть подвергнуты действию относительно высокого содержания углеводородов (HC), которые могут быть адсорбированы на цеолите или в порах цеолитов. Адсорбированные HC могут влиять на активность NH_3 SCR этих металлоцеолитных катализаторов, блокируя активные участки или блокируя доступ к активным участкам для реакции NH_3 - NO_x . Кроме того, эти адсорбированные молекулы HC могут быть окислены при повышении температуры каталитической системы, с выделением существенного количества теплоты, которая может термически или гидротермально повредить катализатор. Поэтому желательно минимизировать адсорбцию HC на катализаторе SCR, особенно во время холодного пуска, когда существенное количество HC может

выбрасываться двигателем.

В своей заявке РСТ/GB 2008/001451 заявитель предполагает, что влияние этих обоих недостатков цеолитных катализаторов с большими порами может быть снижено или преодолено при использовании мелкопористых цеолитов, которые в основном позволяют происходить диффузии NH_3 и NO_x к активным участкам в порах цеолита, но которые в основном препятствуют диффузии молекул углеводородов в поры. Мелкопористые цеолиты для обеспечения указанной селективности, посредством которой затруднен доступ крупным углеводородам к участкам активного металла в полостях цеолита, включают CHA, ERI и LEV. Кроме того, SCR катализаторы на основе мелкопористых цеолитов производят меньше N_2O , в качестве побочного продукта реакции восстановления NO_x .

Заявитель исследовал алюмосиликатные цеолитные материалы и очень неожиданно обнаружил, что у алюмосиликатных цеолитных материалов с большими кристаллитами более высокая активность в процессе SCR с использованием азотсодержащего восстановителя, чем у того же алюмосиликатного цеолитного материала с меньшим размером кристаллитов.

Раскрытие изобретения

Согласно одному аспекту, изобретение предлагает синтетический алюмосиликатный цеолитный катализатор, содержащий, по меньшей мере, один каталитически активный переходный металл, выбранный из группы, состоящей из Cu, Fe, Hf, La, Au, In, V, лантаноидов и переходных металлов VIII группы, который представляет собой мелкопористый алюмосиликатный цеолит, имеющий максимальный размер кольца, соответствующий восьми тетраэдрическим атомам, причем средний размер кристаллитов алюмосиликатного цеолита, определенный сканирующей электронной микроскопией, составляет $>0,50$ микрометра. Предпочтительно, по меньшей мере, один каталитически активный переходный металл является одним из меди и железа. В отдельных осуществлениях цеолит может содержать и медь, и железо.

Примеры показывают тенденцию к увеличению активности восстановления NO_x свежих и состаренных медь/CHA катализаторов с увеличением размера кристаллитов.

Сканирующей электронной микроскопией могут быть определены морфология и размер кристаллитов цеолитов изобретения. Требуется, чтобы средний размер кристаллитов алюмосиликатного цеолита по измерению SEM составлял $>0,50$ микрометра, но предпочтительно более $1,00$ микрометра, например $>1,50$ микрометра. В отдельных осуществлениях средний размер кристаллитов составляет $<15,0$ микрометров, например $<10,0$ микрометров или $<5,0$ микрометров.

В отдельных осуществлениях алюмосиликатный цеолитный катализатор согласно изобретению выбран из группы, состоящей из цеолитов, имеющих максимальный размер кольца, соответствующий восьми тетраэдрическим атомам, в частности CHA, ERI и LEV из списка сокращений структурных типов, наиболее предпочтительно CHA.

В случае CHA из списка структурных типов, может быть выбрана изотипная CHA каркасная структура из группы, состоящей, например, из Linde-D, Linde-R, SSZ-13, LZ-218, Phi и ZK-14.

Разновидность материала или изотипная ERI каркасная структура из списка структурных типов может быть, например, эрионитом, ZSM-34 или LindeType T.

Разновидность материала или каркасная структура, изотипная LEV из списка структурных типов, может быть, например, левинитом, Nu-3, LZ-132 или ZK-20.

Общее количество, по меньшей мере, одного переходного металла, присутствующего

в катализаторе, составляет 0,1-10,0% масс. по отношению к общему весу цеолитного катализатора, например 0,5-5,0% масс. по отношению к общему весу цеолитного катализатора.

5 Согласно другому аспекту, изобретение предлагает способ конверсии оксида азота в газе в азот контактированием оксидов азота с азотсодержащим восстановителем в присутствии алюмосиликатного цеолитного катализатора согласно изобретению.

Оксиды азота могут быть восстановлены восстановителем при температуре, по меньшей мере, 100°C, например около 150-750°C.

10 В отдельном осуществлении восстановление оксидов азота выполняют в присутствии кислорода.

Добавление азотсодержащего восстановителя можно регулировать так, чтобы содержание NH_3 на входе цеолитного катализатора составляло 60-200% теоретического количества аммиака, рассчитанного при 1:1 NH_3/NO и 4:3 NH_3/NO_2 .

15 В отдельном осуществлении, в котором монооксид азота в газовой фазе окисляют до диоксида азота с использованием катализатора окисления, расположенного до цеолитного катализатора, получающийся газ затем смешивают с азотсодержащим восстановителем до подачи смеси в цеолитный катализатор, причем катализатор окисления приспособлен для введения газового потока в цеолитный катализатор с отношением NO к NO_2 от около 4:1 до около 1:3 по объему.

20 В способе изобретения азотсодержащим восстановителем может быть аммиак, сам по себе, гидразин или предшественник аммиака, выбранный из группы, состоящей из мочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), карбоната аммония, карбамата аммония, гидрокарбоната аммония и формиата аммония.

25 Газ, содержащий оксиды азота, обрабатываемый способом настоящего изобретения, может быть получен в процессе сгорания, в частности, из двигателя внутреннего сгорания, например стационарного источника или предпочтительно автомобильного двигателя внутреннего сгорания, работающего на бедной смеси.

30 Согласно другому аспекту изобретение предлагает выхлопную систему автомобильного двигателя внутреннего сгорания, работающего на бедной смеси, которая включает трубу для прохода потока выхлопного газа, источник азотсодержащего восстановителя, синтетический алюмосиликатный цеолитный катализатор, содержащий, по меньшей мере, один каталитически активный переходный металл, выбранный из группы, состоящей из Cu, Fe, Hf, La, Au, In, V, лантаноидов и переходных металлов VIII группы, который представляет собой мелкопористый алюмосиликатный цеолит, имеющий максимальный размер кольца, составляющий 35 восемь тетраэдрических атомов, расположенный на пути потока выхлопного газа, и средства дозировки азотсодержащего восстановителя в проходящий выхлопной газ до цеолитного катализатора, причем средний размер кристаллитов алюмосиликатного 40 цеолита, определенный сканирующей электронной микроскопией, составляет >0,50 микрометра.

Для более полного понимания только для иллюстрации представлены следующие примеры.

Пример 1 - Получение образцов цеолита

45 Цеолит А

СНА с кристаллитами небольшого размера готовят согласно примеру 1 US 6709644 (полное содержание которого включено в описание ссылкой).

Цеолит В

СНА с кристаллитами небольшого размера готовят способом получения SSZ-13 S.I. Zones and R. A. Van Nordstrand, Zeolites (Цеолиты), 8 (1988), 166 (полное содержание которого включено в описание ссылкой), также опубликованным на вэб-сайте международной комиссии ассоциации по синтезу цеолитов (International Zeolite Association Synthesis Commission) <http://www.iza-online.org/synthesis/>, следующим образом:

Исходные материалы:

гидроксид натрия (1 N), (Baker, ч.д.а.);

гидроксид N,N,N, триметил-1-адамантиламмония (RN-OH) (0,72M);

деионизированная вода;

гидроксид алюминия (Reheis F-2000 высушенный гель, 50% Al₂O₃); и

пирогенный диоксид кремния (Cab-Q-Sil, сорт M5, 97% SiO₂).

Реакционную смесь готовят следующим образом:

(1) 2,00 г 1 N NaOH+2,78 г 0,72 M RNOH+3,22 г воды последовательно добавляют в тefлоновый 23 мл автоклав Parr;

(2) +0,05 г гидроксида алюминия, перемешивают до получения прозрачного раствора;

(3) +0,60 г пирогенного диоксида кремния, перемешивают до гомогенизации.

Реакционную смесь кристаллизуют:

в тefлоновом автоклаве 23 мл (модель 4745 Parr) при температуре 160°C в течение 4 дней без перемешивания;

после охлаждения до комнатной температуры смесь отфильтровывают, промывают деминерализованной водой и высушивают на воздухе в течение ночи.

Полученный продукт анализируют порошковой рентгенографией и идентифицируют как:

СНА цеолит с отношением SiCVAhCb, равным 28 по определению ICP.

Анализ SEM:

кубы 2-5 микрометров.

Цеолит С

Реакционную смесь готовят с молярным соотношением 60 SiO₂ - 1,5 Al₂O₃ - 6 Na₂O - 12 NNNAnOH - 2640 H₂O, где NNNAnOH является структуроопределяющим агентом (SDA) или темплатом гидроксида N,N,N,триметил-1-адамантиламмония.

Реакцию проводят с использованием cab-o-sil (пирогенный диоксид кремния) M5 (Cabot Corporation) в качестве источника диоксида кремния, алюмината натрия (BDH Ltd), гидроксида натрия (Alfa Aesar). SDA (NNNAnOH) готовят способом, описанным в US 4544538 (полное содержание которого включено в описание ссылкой). Необходимое количество раствора SDA взвешивают, добавляют NaOH и перемешивают до его растворения. Затем добавляют твердый алюминат натрия при перемешивании и перемешивание продолжают до его растворения. Затем добавляют cab-o-sil и полученную смесь загружают в 1 л автоклав из нержавеющей стали. Автоклав закрывают и смесь нагревают до 165°C с перемешиванием (300 об/мин) в течение 4 дней.

Полученный продукт идентифицирован как материал СНА типа порошковой рентгенографией. Визуально грань кристаллов продукта составляет около 2 микронов. Отношение оксид алюминия:диоксид кремния (SAR) в продукте составляет 24:1.

Пример 2 - Получение 3% масс. Cu/алюмосиликатного цеолита

Медь наносят на цеолиты А, В и С, приготовленные в соответствии с примером 1 стандартной пропиткой по влагоемкости, используя ацетат меди как предшественник меди. На 10 г алюмосиликатного цеолита 0,471 г ацетата меди растворяют в количестве воды, достаточном для увлажнения материала алюмосиликатного цеолита. Раствор

добавляют к материалу алюмосиликатного цеолита и перемешивают. Влажный порошок высушивают при 105°C перед прокаливанием при 500°C в течение 2 часов. Полагают, что после прокаливания большая часть меди находится в виде оксида меди (II).

Медьсодержащие катализаторы, полученные в соответствии с этим примером, обозначают как катализаторы А, В и С. Катализаторы, полученные в соответствии с примером 2, обозначают как "свежие катализаторы А-С".

Пример 3 - Гидротермальное состаривание

Свежие катализаторы А-С, полученные в соответствии с примером 2, гидротермально состаривают в атмосфере, содержащей 10% кислорода, 10% воды, азот остальное, при 750°C в течение 24 часов. Гидротермально состаренный катализатор обозначается как "Состаренные катализаторы А-С".

Обозначение алюмосиликата шабазита	Площадь поверхности BET	Отношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SAR)	Средний размер кристаллов SEM (микрометр)*	Содержание Cu % масс.
А	784	26	0,15	3
В	634	24	0,5	3
С	616	24	1,4	3

*Образцы диспергируют в метаноле и подвергают ультразвуковому облучению 20 мин и каплю этой жидкости помещают на стандартную углеродную подложку сканирующего электронного микроскопа (SEM). Подсчет и определение размера проводят цифровым анализом размера частиц усредненного числа частиц на основе "пороговой обработки" интенсивности каждого пиксела изображения и использования разницы интенсивности между частицами и фоном. В программе предполагается, что каждый обнаруженный объект является круглым/сферическим.

Пример 4 - Определение активности

Конверсия NO_x на катализаторах А-С примеров 2 и 3 при температуре входящего газа 200°C или 400°C представлена в таблице 2. Характеристики восстановления NO_x определяют на порошкообразном образце в лабораторном реакторе, с линейным 5°C в минуту нагревом катализатора в газовой смеси, содержащей 500 ppm NO и NH₃, 10% O₂, 10% H₂O и N₂.

Катализатор	SAR	Средний размер кристаллов SEM (микрометр) †	Содержание Cu % масс.	Прокаленный при 500°C % конверсии NO _x			Состаренный при 750°C % конверсии NO _x		
				190°C	200°C	400°C	190°C	200°C	400°C
А	26	0,15	3	73	86	99	44	58	96
В	24	0,5	3	85	95	99	51	66	97
С	24	1,4	3	87	97	99	68	83	99

† см. примечания к таблице 1.

Из таблицы 2 можно видеть, что активность катализаторов в целом увеличивается с увеличением размера кристаллитов. Следовательно, заявитель делает вывод, что алюмосиликатные цеолитные материалы с большим размером кристаллитов неожиданно являются более активными, чем свежие или гидротермально состаренные катализаторы, полученные из того же алюмосиликатного цеолитного материала с меньшим размером кристаллов.

Формула изобретения

1. Синтетический алюмосиликатный цеолитный катализатор, содержащий по меньшей мере один каталитически активный переходный металл, представляющий собой медь, и который представляет собой мелкопористый алюмосиликатный цеолит,

представляющий собой СНА из списка структурных типов, имеющий максимальный размер кольца, составляющий восемь тетраэдрических атомов, причем средний размер кристаллитов алюмосиликатного цеолита, определенный сканирующей электронной микроскопией, составляет $>0,50$ мкм.

5 2. Алюмосиликатный цеолитный катализатор по п.1, в котором средний размер кристаллитов составляет $>1,00$ мкм.

3. Алюмосиликатный цеолитный катализатор по п.1, в котором средний размер кристаллитов составляет $>1,50$ мкм.

10 4. Алюмосиликатный цеолитный катализатор по п.1, в котором средний размер кристаллитов составляет $<15,00$ мкм.

5. Алюмосиликатный цеолитный катализатор по п.1, в котором каркасные структуры, изотипные СНА, выбраны из группы, состоящей из Linde-D, Linde-R, SSZ-13, LZ-218, Phi и ZK-14.

15 6. Алюмосиликатный цеолитный катализатор по п.1, в котором общее количество по меньшей мере одного переходного металла, присутствующего в катализаторе, составляет 0,1-10,0% масс. по отношению к общему весу цеолитного катализатора.

7. Алюмосиликатный цеолитный катализатор по п.6, в котором общее количество по меньшей мере одного переходного металла, присутствующего в катализаторе, составляет 0,5-5,0% масс. по отношению к общему весу цеолитного катализатора.

20 8. Способ конверсии оксидов азота в газе в азот путем контактирования оксидов азота с азотсодержащим восстановителем в присутствии алюмосиликатного цеолитного катализатора по любому из пп.1-7.

9. Способ по п.8, в котором оксиды азота восстанавливаются восстановителем при температуре по меньшей мере 100°C .

25 10. Способ по п.9, в котором температура составляет от около 150 до 750°C .

11. Способ по п.8, в котором восстановление оксидов азота выполняют в присутствии кислорода.

30 12. Способ по п.8, в котором добавление восстановителя регулируют так, чтобы содержание NH_3 на входе цеолитного катализатора составляло 60-200% теоретического количества аммиака, рассчитанного при 1:1 NH_3/NO и 4:3 NH_3/NO_2 .

13. Способ по п.8, в котором монооксид азота в газе окисляют до диоксида азота с использованием катализатора окисления, расположенного до цеолитного катализатора, и получающийся газ затем смешивают с азотсодержащим восстановителем до подачи смеси в цеолитный катализатор, причем катализатор окисления приспособлен для введения газового потока в цеолитный катализатор с отношением NO к NO_2 от около 4:1 до 1:3 по объему.

40 14. Способ по п.8, в котором азотсодержащий восстановитель представляет собой аммиак, гидразин или предшественник аммиака, выбранный из группы, состоящей из мочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), карбоната аммония, карбамата аммония, гидрокарбоната аммония и формиата аммония.

15. Способ по п.8, в котором газ, содержащий оксиды азота, получен в процессе горения.

45 16. Способ по п.15, в котором процесс горения представляет собой горение топлива в автомобильном двигателе внутреннего сгорания, работающем на бедной смеси.

17. Выхлопная система автомобильного двигателя внутреннего сгорания, работающего на бедной смеси, которая включает трубу для прохода потока выхлопного газа, источник азотсодержащего восстановителя, синтетический алюмосиликатный

цеолитный катализатор, содержащий по меньшей мере один каталитически активный переходный металл, представляющий собой медь, и который представляет собой мелкопористый алюмосиликатный цеолит, представляющий собой СНА из списка структурных типов, имеющий максимальный размер кольца, составляющий восемь тетраэдрических атомов, расположенный на пути потока выхлопного газа, и средства дозировки азотсодержащего восстановителя в проходящий выхлопной газ до цеолитного катализатора, причем средний размер кристаллитов алюмосиликатного цеолита, определенный сканирующей электронной микроскопией, составляет $>0,50$ мкм.

10

15

20

25

30

35

40

45