

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291400** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.07.06

(22) Дата подачи заявки
2020.12.10

(51) Int. Cl. **B01D 53/94** (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 29/46 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)

**(54) ЗОНИРОВАННЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ НЕЙТРАЛИЗАТОР ПРОСКОКА АММИАКА
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ, АКТИВНОСТИ И УСТОЙЧИВОСТИ К
ЯДАМ**

(31) **62/946,070**

(32) **2019.12.10**

(33) **US**

(86) **PCT/GB2020/053160**

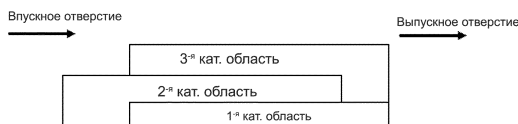
(87) **WO 2021/116683 2021.06.17**

(71) Заявитель:
**ДЖОНСОН МЭТТЕЙ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(72) Изобретатель:
**Грин Александр Николас Майкл,
Гринхем Нэйл, Харрис Мэтью Эбен
(GB)**

(74) Представитель:
Нагорных И.М. (RU)

(57) Каталитическое изделие для очистки отработавшего газа, содержащее подложку, содержащую входной конец, выходной конец и имеющую осевую длину L; первую каталитическую область, содержащую первый компонент металла платиновой группы (PGM) и носитель; вторую каталитическую область, содержащую второй компонент PGM на носителе с низким содержанием аммиака и первый каталитический нейтрализатор SCR; и при этом первая каталитическая область покрыта по меньшей мере второй каталитической областью.



A1

202291400

202291400

A1

ЗОНИРОВАННЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ НЕЙТРАЛИЗАТОР ПРОСКОКА АММИАКА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ, АКТИВНОСТИ И УСТОЙЧИВОСТИ К ЯДАМ

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение относится к каталитическим нейтрализаторам проскока аммиака (ASC), изделиям, содержащим каталитические нейтрализаторы проскока аммиака, и способам изготовления и применению таких изделий для уменьшения проскока аммиака.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Сгорание углеводородов в дизельных двигателях, стационарных газовых турбинах и других системах приводит к образованию отработавших газов, которые следует обрабатывать для удаления оксидов азота (NO_x), которые содержат NO (оксид азота) и NO_2 (диоксид азота), причем NO представляет собой большую часть образованных NO_x . Известно, что NO_x вызывает у людей ряд проблем со здоровьем, а также вызывает ряд вредных для окружающей среды воздействий, включая образование смога и кислотного дождя. Для уменьшения воздействия NO_x в отработавшем газе на здоровье человека и окружающую среду желательно устранить эти нежелательные компоненты, предпочтительно с помощью процесса, который не приводит к образованию других вредных или токсичных веществ.

Отработавшие газы, генерируемые в двигателях, работающих на обедненных топливных смесях, и дизельных двигателях преимущественно являются окислительными. Содержание NO_x необходимо селективно снижать с помощью каталитического нейтрализатора и восстановителя в процессе, известном как селективное каталитическое восстановление (selective catalytic reduction; SCR), в ходе которого NO_x превращается в элементарный азот (N_2) и воду. В процессе SCR газообразный восстановитель, как правило, безводный аммиак, водный аммиак или мочевины, добавляют в поток отработавшего газа перед приведением отработавшего газа в контакт с каталитическим нейтрализатором. Восстановитель поглощается каталитическим нейтрализатором, и NO_x снижается по мере того, как газы проходят через катализируемый носитель или поверх него. Для максимального увеличения превращения NO_x часто в поток газа необходимо добавлять аммиак в количестве, превышающем его стехиометрическое количество. Однако выделение избытка аммиака в атмосферу наносит вред здоровью людей и окружающей среде. Кроме того, аммиак является едким, особенно в своей водной форме. Конденсация аммиака и воды в зонах выхлопной линии ниже по потоку от каталитических нейтрализаторов отработавших газов может привести к образованию агрессивной смеси, которая может причинить ущерб выхлопной системе. Поэтому следует исключить выделение аммиака из отработавшего газа. Во многих традиционных выхлопных системах каталитический нейтрализатор окисления аммиака (также известный как каталитический нейтрализатор проскока аммиака; ammonia slip catalyst; ASC) размещают ниже по потоку от каталитического нейтрализатора SCR для удаления аммиака из отработавшего газа путем его превращения в азот. Применение каталитических нейтрализаторов проскока аммиака обеспечивает превращения NO_x более чем на 90% по сравнению с типичным испытательным циклом дизельного топлива.

Несмотря на различные усилия в данной области, все еще существует потребность в лучшем каталитическом нейтрализаторе ASC с улучшенными техническими преимуществами.

ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 В первом аспекте настоящее изобретение относится к каталитическому изделию для очистки отработавшего газа, содержащему: подложку, содержащую входной конец, выходной конец и имеющую осевую длину L; первую каталитическую область, содержащую первый компонент металла платиновой группы (PGM) и носитель; вторую каталитическую область, содержащую второй компонент PGM на носителе с низким содержанием аммиака и первый каталитический нейтрализатор SCR; и при этом первая каталитическая область покрыта по меньшей мере второй каталитической областью.

10 В другом аспекте изобретение относится к выхлопным системам, содержащим каталитические изделия, как описано в первом аспекте.

В еще одном аспекте изобретение относится к способам обработки отработавшего газа из двигателя внутреннего сгорания путем приведения отработавшего газа в контакт с каталитическими изделиями, как описано в первом аспекте.

15 В еще одном аспекте изобретение относится к способам уменьшения образования N_2O из NH_3 в отработавшем газе, причем способ включает приведение отработавшего газа, содержащего аммиак, в контакт с каталитическими изделиями, как описано в первом аспекте.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

20 На **ФИГ. 1** показана конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца, вторая каталитическая область распространяется от входного конца и частично покрывает первую каталитическую область, а третья каталитическая область распространяется от выходного конца и частично покрывает вторую каталитическую область.

25 На **ФИГ. 2** представлена конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца, вторая каталитическая область распространяется от входного конца, а третья каталитическая область распространяется от выходного конца и покрывает первую каталитическую область.

На **ФИГ. 3** показана конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца; вторая каталитическая область распространяется от входного конца; и третья каталитическая область распространяется от выходного конца, покрывает первую каталитическую область и частично покрывает вторую каталитическую область.

30 На **ФИГ. 4** показана конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца, вторая каталитическая область распространяется от входного конца и частично покрывает первую каталитическую область, а третья каталитическая область распространяется на 100 % осевой длины L.

На **ФИГ. 5** показана конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца, вторая каталитическая область распространяется от выходного конца и покрывает первую каталитическую область, а третья каталитическая область распространяется на 100 % осевой длины L.

5 На **ФИГ. 6** показана конфигурация, в которой вторая каталитическая область распространяется от выходного конца, первая каталитическая область распространяется от выходного конца и частично покрывает третью каталитическую область, а первая каталитическая область распространяется на 100 % осевой длины L.

10 На **ФИГ. 7** показана конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца; вторая каталитическая область распространяется от выходного конца и покрывает третью каталитическую область; четвертая каталитическая область распространяется от входного конца; и третья каталитическая область распространяется от выходного конца, покрывает вторую каталитическую область и частично покрывает четвертую каталитическую область.

15 На **ФИГ. 8** показана конфигурация, в которой вторая каталитическая область распространяется от выходного конца; первая каталитическая область распространяется от выходного конца и частично покрывает вторую каталитическую область; четвертая каталитическая область распространяется от входного конца; и третья каталитическая область распространяется от выходного конца, покрывает первую каталитическую область и частично покрывает четвертую каталитическую область.

20 На **ФИГ. 9** показана конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца, вторая каталитическая область распространяется от выходного конца и покрывает первую каталитическую область, третья каталитическая область распространяется от выходного конца и покрывает вторую каталитическую область, а четвертая каталитическая область распространяется от входного конца и частично покрывает третью каталитическую область.

25 На **ФИГ. 10** показана конфигурация, в которой вторая каталитическая область распространяется от выходного конца, первая каталитическая область распространяется от выходного конца и частично покрывает вторую каталитическую область, третья каталитическая область распространяется от выходного конца и покрывает первую и вторую каталитические области, а четвертая каталитическая область распространяется от входного конца и частично покрывает третью каталитическую область.

30 На **ФИГ. 11** показаны кумулятивные выбросы N_2O секунда за секундой во время цикла WHTC при испытаниях двигателей сравнительной системы 1 и системы 2 (дозировка ANR1.2, после старения в гидротермальной печи при 580 °C/100 часов).

На **ФИГ. 12** показано окисление NH_3 и проскок N_2O для сравнительного каталитического нейтрализатора 1 и каталитического нейтрализатора 2. При испытаниях на испытательном стенде с синтетическим газом температура изменялась от 150 до 500 °C при постоянном потоке NH_3 500 частей на миллион.

На **ФИГ. 13** показана активность $\text{NH}_3 + \text{NO}$ (реакция SCR) и сопутствующий проскок N_2O для сравнительного каталитического нейтрализатора 1 и каталитического нейтрализатора 2 при испытании в условиях испытания на изменение температуры синтетического газа в диапазоне 150–500 °C в постоянном потоке 500 частей на миллион NH_3 и 500 частей на миллион NO_x .

5 На **ФИГ. 14** показано окисление NH_3 и проскок N_2O для сравнительного каталитического нейтрализатора 3 и каталитического нейтрализатора 4 при испытании в условиях испытания на изменение температуры синтетического газа в диапазоне 150–500 °C в постоянном потоке 500 частей на миллион NH_3 .

На **ФИГ. 15** показана активность $\text{NH}_3 + \text{NO}$ (реакция SCR) и сопутствующий проскок N_2O для сравнительного каталитического нейтрализатора 3 и каталитического нейтрализатора 4 при испытании в
10 условиях испытания на изменение температуры синтетического газа в диапазоне 150–500 °C в постоянном потоке 500 частей на миллион NH_3 и 500 частей на миллион NO_x .

ФИГ. 16 показан выброс NO_x из системы во время повторных циклов WHTC для сравнительной системы 1 и состаренной системы 2 после продолжительного низкотемпературного старения двигателем с топливом с добавками серы. Эталонная система представляет собой проскок в ASC от каталитических
15 нейтрализаторов DOC – CSF и SCR. Сравнительная система 1 показывает эталонную систему со сравнительным каталитическим нейтрализатором 1, а система 2 показывает эталонную систему, протестированную с каталитическим нейтрализатором 2.

На **ФИГ. 17** показано окисление NH_3 и проскок N_2O для сравнительного каталитического
20 нейтрализатора 3 и каталитического нейтрализатора 4 при испытании в условиях испытания на изменение температуры синтетического газа в диапазоне 150–500 °C в постоянном потоке 500 частей на миллион NH_3 .

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В настоящем описании и прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если из контекста явно не следует иное. Таким образом, например, упоминание «катализатора» включает смесь двух или более катализаторов и т.п.

25 В контексте данного документа термин «проскок аммиака» означает количество не вступившего в реакцию аммиака, которое проходит через каталитический нейтрализатор SCR.

Термин «носитель» означает материал, к которому прикреплен каталитический нейтрализатор.

Термин «носитель с низким содержанием аммиака» означает носитель, который содержит менее 0,001 ммоль NH_3 на м^3 носителя. Носитель с низким содержанием аммиака предпочтительно представляет
30 собой молекулярное сито или цеолит с типом каркаса, выбранным из группы, состоящей из AEI, ANA, ATS, BEA, CDO, CFI, CHA, CON, DDR, IFR, FU, FER, GON, IFR, IFW, IFY, ISC, ITW, ITG, ITN, ITR, ITW, IWR, ITN, ITR, ITW, IWR, ITS, IWV, IWW, IWR, ITR, ITW, IWW, ITN, ITR, ITW, IWR, IWS, IWV, MSE, IWR, MFI, IWV, MSE, IWR, ITR, IWV, MSE, IWR, ITR, ITW, IWW, Более предпочтительно, носитель с низким содержанием аммиака представляет собой

молекулярное сито или цеолит, имеющий тип каркаса, выбранный из группы, состоящей из BEA, CDO, CON, FAU, MEL, MFI и MWW, еще более предпочтительно, тип каркаса выбран из группы состоящей из BEA и MFI.

Термин «прокаливать» или «прокаливание» означает нагревание материала в воздухе или кислороде. Это определение согласуется с определением прокаливания по IUPAC. (IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Составили: A. D. McNaught и A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Исправленная версия XML онлайн: <http://goldbook.iupac.org> (2006-), подготовлена: M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; обновления составил A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.) Прокаливание выполняют для разложения соли металла и стимулирования обмена ионов металлов в катализатора, а также для прикрепления катализатора к подложке. Температура, используемая при прокаливании, зависит от компонентов в прокаливаемом материале и преимущественно составляет от около 400 °C до около 900 °C в течение примерно 1–8 часов. В некоторых случаях прокаливание можно выполнять вплоть до температуры приблизительно 1200 °C. В вариантах применения, включающих описанные в настоящем документе процессы, прокаливание преимущественно выполняют при температурах от приблизительно 400 °C до приблизительно 700 °C в течение примерно 1–8 часов, предпочтительно при температурах от приблизительно 400 °C до приблизительно 650 °C в течение примерно 1–4 часов.

Термин «приблизительно» означает «примерно» и относится к диапазону, который необязательно составляет $\pm 25\%$, предпочтительно $\pm 10\%$, более предпочтительно $\pm 5\%$ или наиболее предпочтительно $\pm 1\%$ от значения, с которым связан термин.

В случае, когда указан диапазон или диапазоны для различных числовых элементов, указанный диапазон или диапазоны могут включать значения, если не указано иное.

Термин «селективность N_2 » означает процентное превращение аммиака в азот.

Термин «металл платиновой группы» или PGM (platinum group metal) обозначает платину, палладий, рутений, родий, осмий и иридий. Металлы платиновой группы предпочтительно представляют собой платину, палладий, рутений или родий.

В первом аспекте изобретения представлено каталитическое изделие для очистки отработавшего газа, содержащее: подложку, содержащую входной конец, выходной конец и имеющую осевую длину L; первую каталитическую область, содержащую первый компонент металла платиновой группы (PGM) и носитель; вторую каталитическую область, содержащую второй компонент PGM на носителе с низким содержанием аммиака и первый каталитический нейтрализатор SCR; и при этом первая каталитическая область покрыта по меньшей мере второй каталитической областью.

Первая каталитическая область

Первая каталитическая область может полностью окислять NH_3 до NO_x и H_2O , в том числе при низких температурах, таких как менее чем около 250 °C, менее чем около 200 °C или менее чем около 150 °C. Первый PGM может представлять собой Pt или комбинацию Pt и Pd. Предпочтительно первый PGM

представляет собой Pt. В определенных вариантах осуществления первая каталитическая область может содержать по меньшей мере около 30 масс. процентов, по меньшей мере около 50 масс. процентов, по меньшей мере около 60 масс. процентов, по меньшей мере около 75 масс. процентов или по меньшей мере около 90 масс. процентов Pt в расчете на общую массу благородного металла, присутствующего в первой каталитической области.

Носитель предпочтительно представляет собой носитель с большой площадью поверхности. Тип носителя не имеет конкретных ограничений при условии, что это частица, имеющая большую площадь поверхности, которая является инертной и подходит для использования в системе последующей обработки. Примеры материалов носителей включают оксиды тугоплавких металлов, такие как оксид алюминия, кремнезем, цирконий, оксид титана, церий, и их физические смеси или композиты, причем оксид алюминия является особенно предпочтительным. В определенных вариантах осуществления носители имеют широкие поры (например, 100–350 Å) или как широкие, так и узкие поры. В определенных вариантах осуществления носитель имеет площадь поверхности по меньшей мере 50 м²/г, предпочтительно около 50–500 м²/г, более предпочтительно около 50–300 м²/г или около 150–250 м²/г. Носитель из оксида тугоплавкого металла предпочтительно имеет объем пор около 0,1–0,5 г/см³, например около 0,2–0,4 г/см³, предпочтительно измеренный методом порометрии с интрузией ртути. Средний размер частиц материала подложки, основанный на подсчете количества частиц, составляет предпочтительно около 0,01–10 мкм, например около 0,5–5 мкм, около 0,1–1 мкм или около 5–10 мкм, и предпочтительно, чтобы большая часть подсчитанного количества частиц находилась в одном из этих диапазонов. В определенных вариантах осуществления размер частиц D90 носителя находится в пределах одного из этих диапазонов.

Первая каталитическая область может распространяться на 30–99 процентов осевой длины L; предпочтительно 40–95 процентов или 45–90 процентов осевой длины L; более предпочтительно 50–85 процентов осевой длины L; и еще более предпочтительно 65–80 процентов осевой длины L.

Вторая каталитическая область

Комбинация второго PGM на носителе с низким содержанием аммиака и первого каталитического нейтрализатора SCR представляет собой либо (а) смесь второго PGM на носителе с низким содержанием аммиака с первым каталитическим нейтрализатором SCR, либо (б) двойной слой, имеющий верхний слой, содержащий первый каталитический нейтрализатор SCR, и нижний слой, содержащий второй PGM, на носителе с низким содержанием аммиака, при этом нижний слой может быть расположен на носителе. Вторая каталитическая область предпочтительно представляет собой смесь второго PGM на носителе с низким содержанием аммиака с первым каталитическим нейтрализатором SCR.

Носитель с низким содержанием аммиака может представлять собой кремнийсодержащий носитель. Кремнийсодержащий носитель может содержать кремнезем или цеолит с соотношением диоксида кремния и оксида алюминия ≥ 100 , предпочтительно ≥ 200 , более предпочтительно ≥ 250 , еще более предпочтительно ≥ 300 , конкретно ≥ 400 , более конкретно ≥ 500 , и еще более конкретно ≥ 750 . В каждом аспекте изобретения первый каталитический нейтрализатор SCR предпочтительно представляет собой каталитический

нейтрализатор Cu-SCR или каталитический нейтрализатор Fe-SCR, более предпочтительно каталитический нейтрализатор Cu-SCR. Второй PGM предпочтительно представляет собой Pt.

Отношение количества первого каталитического нейтрализатора SCR к количеству второго PGM (например, Pt) на носителе с низким содержанием аммиака в смеси может находиться в диапазоне от 0,1 до 300:1 включительно, предпочтительно от 3:1 до 300:1 включительно, более предпочтительно от 7:1 до 100:1 включительно, еще более предпочтительно в диапазоне от 10:1 до 50:1 включительно на основе массы этих компонентов.

Термин «нагрузка активного компонента» относится к массе носителя платины + масса платины + масса первого каталитического нейтрализатора SCR в смеси. Платина может присутствовать в каталитическом нейтрализаторе при загрузке активного компонента от около 0,01 до около 0,3 масс. % включительно, предпочтительно от около 0,03–0,2 масс. %, включительно, более предпочтительно около 0,04–0,17 масс. %, включительно, наиболее предпочтительно около 0,05–0,15 масс. % включительно.

Когда платина присутствует в нижнем слое двухслойной структуры, платина может присутствовать в количестве от около 0,1 масс. % до 2 масс. % включительно, предпочтительно от 0,1 до 1 масс. % включительно, более предпочтительно от 0,1 масс. % до 0,5 масс. % включительно относительно массы слоя. Дополнительные каталитический нейтрализаторы, такие как палладий (Pd), золото (Au) серебро (Ag), рутений (Ru) или родий (Rh) могут присутствовать с Pt, предпочтительно в смеси с Pt.

Каталитические нейтрализаторы SCR

В различных вариантах осуществления композиции могут содержать один, два или три каталитических нейтрализаторов SCR. Первый каталитический нейтрализатор SCR, который всегда присутствует в композициях, может присутствовать либо (1) в смеси с Pt на носителе с низким содержанием аммиака, либо (2) в верхнем слое, когда каталитический нейтрализаторы присутствуют в двухслойной структуре, а Pt присутствует в нижнем слое. Первый каталитический нейтрализатор SCR может содержать первый переходный металл и первое молекулярное сито. Первый переходный металл может представлять собой Cu, Fe, Mn или их комбинацию. Первый каталитический нейтрализатор SCR предпочтительно представляет собой каталитический нейтрализатор Cu-SCR или каталитический нейтрализатор Fe-SCR, более предпочтительно каталитический нейтрализатор Cu-SCR. каталитический нейтрализатор Cu-SCR содержит медь и молекулярное сито. каталитический нейтрализатор Fe-SCR содержит железо и молекулярное сито. Далее описаны молекулярные сита. Молекулярное сито может представлять собой алюмосиликат, алюмофосфат (AlPO), силико-алюминофосфат (SAPO) или их смеси. Медь или железо может быть расположена в пределах каркаса молекулярного сита и/или во внекаркасных (сменных) участках в молекулярном сите.

Второй и третий каталитический нейтрализаторы SCR могут быть одинаковыми или разными. Второй и третий каталитический нейтрализатор SCR могут представлять собой основной металл, оксид основного металла, благородный металл, молекулярное сито, молекулярное сито с замещенным металлом

или их смесь. Основной металл может быть выбран из группы, состоящей из ванадия (V), молибдена (Mo), вольфрама (W), хрома (Cr), церия (Ce), марганца (Mn), железа (Fe), кобальта (Co), никеля (Ni) и меди (Cu), а также их смесей. Композиции SCR, состоящие из ванадия, нанесенного на оксид тугоплавкого металла, такого как оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид циркония, оксид титана, церий и их комбинации, хорошо известны и широко используются в коммерческих целях в передвижной технике. Типичные композиции описаны в патентах США №№ 4,010,238 и 4,085,193, содержание которых полностью включено в настоящий документ посредством ссылки. Композиции используемые в коммерческих целях, особенно в передвижной технике, содержат TiO_2 на котором диспергированы WO_3 и V_2O_5 в концентрациях от 5 до 20 масс. % и от 0,5 до 6 масс. %, соответственно. Благородный металл может представлять собой платину (Pt), палладий (Pd), золото (Au) серебро (Ag), рутений (Ru) или родий (Rh), или их смесь. Второй каталитический нейтрализатор SCR может содержать промотированный Ce-Zr или MnO_2 . Данные каталитические нейтрализаторы могут содержать другие неорганические материалы, такие как SiO_2 и ZrO_2 , действующие в качестве связующих веществ и промоторов.

Если каталитический нейтрализатор SCR представляет собой основной металл, каталитическое изделие может дополнительно содержать по меньшей мере один промотор основного металла. В настоящем документе под «промотором» подразумевается вещество, которое при добавлении в каталитический нейтрализатор повышает активность каталитического нейтрализатора. Промотор основного металла может быть представлен в виде металла, оксида металла или их смеси. По меньшей мере один промотор каталитического нейтрализатора основного металла может быть выбран из неодима (Nd), бария (Ba), церия (Ce), лантана (La), празеодима (Pr), магния (Mg), кальция (Ca), марганца (Mn), цинка (Zn), ниобия (Nb), циркония (Zr), молибдена (Mo), олова (Sn), тантала (Ta), стронция (Sr) и их оксидов. По меньшей мере один промотор каталитического нейтрализатора основного металла может предпочтительно представлять собой MnO_2 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , CuO , CoO , CeO_2 и их смеси. По меньшей мере один промотор каталитического нейтрализатора основного металла может быть добавлен к каталитическому нейтрализатору в виде соли в водном растворе, такой как нитрат или ацетат. По меньшей мере один промотор каталитического нейтрализатора основного металла и по меньшей мере один каталитический нейтрализатор основного металла, например медь, могут быть пропитаны водным раствором на материале (-ах) носителя оксида, могут быть добавлены в покрытие из пористого оксида, содержащее материал (-ы) носителя оксида, или ими может быть пропитан носитель, на который ранее было нанесено покрытие из пористого оксида.

Каталитический нейтрализатор SCR может содержать молекулярное сито или молекулярное сито с замещенным металлом. Используемый в настоящем документе термин «молекулярное сито» означает метастабильный материал, содержащий мелкие поры точного и равномерного размера, который можно использовать в качестве адсорбента для газов или жидкостей. Молекулы, которые достаточно малы, чтобы пройти через поры, адсорбируются, а молекулы большего размера — нет. Молекулярное сито может быть цеолитным молекулярным ситом, нецеолитным молекулярным ситом или их смесью.

Цеолитное молекулярное сито представляет собой микропористый алюмосиликат, имеющий любую из каркасных структур, перечисленных в базе данных цеолитных структур, опубликованной Международной ассоциацией по цеолитам (IZA; International Zeolite Association). Структуры каркаса включают, помимо прочего, структуры типа CHA, FAU, BEA, MFI, MOR. Не имеющие ограничительного характера примеры цеолитов, имеющих такие структуры, включают хабазит, фожазит, цеолит Y, сверхстабильный цеолит Y, бета-цеолит, морденит, силикалит, цеолит X и ZSM-5. Алюмосиликатные цеолиты могут иметь молярное соотношение диоксида кремния и оксида алюминия (SAR), определяемое как $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от по меньшей мере приблизительно 5, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 20, с полезным диапазоном приблизительно от 10 до 200.

Любой из SCR-катализаторов может содержать молекулярное сито с малыми, средними или большими порами или их комбинацию. «Молекулярное сито с малыми порами» представляет собой молекулярное сито, содержащее максимальный размер кольца из 8 тетраэдрических атомов. «Молекулярное сито со средними порами» представляет собой молекулярное сито, содержащее максимальный размер кольца из 10 тетраэдрических атомов. «Молекулярное сито с большими порами» представляет собой молекулярное сито, имеющее максимальный размер кольца из 12 тетраэдрических атомов. Вторым и/или третьим каталитическим нейтрализатором SCR может содержать молекулярное сито с малыми порами, выбранное из группы, состоящей из алюмосиликатных молекулярных сит, металлзамещенных алюмосиликатных молекулярных сит, алюмофосфатных (AlPO) молекулярных сит, металлзамещенных алюмофосфатных (MeAlPO) молекулярных сит, силикоалюмофосфатных (SAPO) молекулярных сит и металлзамещенных силикоалюмофосфатных (MeAPSO) молекулярных сит, а также их смесей.

Любой из SCR-катализаторов может содержать молекулярное сито с малыми порами, выбранное из группы каркасных типов, 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, SFW, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG и ZON, а также их смесей и/или сростков. Предпочтительно молекулярное сито с малыми порами выбирают из группы каркасных типов, состоящей из CHA, LEV, AEI, AFX, ERI, SFW, KFI, DDR и ITE.

Любой из SCR-катализаторов может содержать молекулярное сито со средними порами, выбранное из группы каркасных типов, состоящей из AEL, AFO, AHT, BOF, BOZ, CGF, 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, а также их смесей и/или сростков. Предпочтительно молекулярное сито со средними порами выбрано из группы каркасных типов, состоящей из MFI, FER и STT.

Любой из SCR-катализаторов может содержать молекулярное сито с крупными порами, выбранное из группы каркасных типов, 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, IWV, 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, SFV, SOF, SOS, STO, SSF, SSY, USI, UWY и VET, а также их смесей и/или сростков. Предпочтительно молекулярное сито с крупными порами выбрано из группы типов каркаса, состоящей из MOR, OFF и BEA.

Молекулярные сита в катализаторах Cu-SCR и Fe-SCR предпочтительно выбирают из группы, 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, а также их смесей и/или сростков. Более предпочтительно молекулярные сита в Cu-SCR и Fe-SCR выбирают из группы, состоящей из AEI, AFX, CHA, DDR, ERI, ITE, KFI, LEV, SFW, BEA, MFI и FER, а также их смесей и/или их сростков.

Молекулярное сито с замещенным металлом может содержать по меньшей мере один металл из одной из групп VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB или IIB периодической таблицы, наносимых на дополнительные участки каркасной структуры на внешней поверхности или внутри каналов, полостей или каркасов молекулярных сит. Металлы могут присутствовать в одной из нескольких форм, включая, без ограничений, атомы металлов с нулевой валентностью или кластеры, изолированные катионы, моонуклеарные или полинуклеарные оксикатионы или расширенные оксиды металлов. Предпочтительно металлы могут представлять собой железо, медь и смеси или их комбинации.

Металл можно комбинировать с цеолитом с использованием смеси или раствора металлического предшественника в подходящем растворителе. Термин «предшественник металла» означает любое соединение или комплекс, которые можно диспергировать на цеолите с получением каталитически активного металлического компонента. Предпочтительно растворителем является вода из-за экономических и экологических аспектов использования других растворителей. Когда используется медь, предпочтительный металл, подходящие комплексы или соединения включают, но не ограничиваются ими, безводный и гидратированный сульфат меди, нитрат меди, ацетат меди, ацетилацетонат меди, оксид меди, гидроксид меди и соли амминов меди (например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$). Настоящее изобретение не ограничивается предшественниками металлов конкретного типа, композиции или чистоты. Молекулярное сито может быть добавлено к раствору металлического компонента с образованием суспензии, которой затем дают возможность реагировать так, чтобы металлический компонент распределялся по цеолиту. Металл может быть распределен в пористых каналах, а также на наружной поверхности молекулярной сита. Металл может быть распределен 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, можно отделить от жидкой фазы суспензии, промыть и высушить. Полученное металлосодержащее молекулярное сито затем можно прокалить, чтобы зафиксировать металл в молекулярном сите. Предпочтительно второй и третий каталитические нейтрализаторы содержат каталитический нейтрализатор Cu-SCR, содержащий медь и молекулярное сито, каталитический нейтрализатор Fe-SCR, содержащий железо и молекулярное сито, каталитический нейтрализатор на основе ванадия, активированный Ce-Zr или активированный MnO_2 .

Молекулярное сито с замещенным металлом может содержать в диапазоне от около 0,10 % до около 10 % по массе металла группы VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB или IIB, расположенного на дополнительных участках каркаса на внешней поверхности или внутри каналов, полости, или клетки молекулярного сита. Предпочтительно дополнительный каркасный металл может присутствовать в количестве от около 0,2 % до

5

Молекулярное сито с замещенным металлом может представлять собой молекулярное сито на медной (Cu) или железной (Fe) основе, имеющее от около 0,1 до около 20,0 масс. % меди или железа от общей массы каталитического нейтрализатора. Более предпочтительно содержание меди или железа составляет от около 0,5 масс.% до около 15 масс.% от общей массы каталитического нейтрализатора.

10 Наиболее предпочтительно содержание меди или железа составляет от около 1 масс.% до около 9 масс.% от общей массы каталитического нейтрализатора.

Композиции могут содержать один или более дополнительных металлов в сочетании со вторым PGM. Эти один или более дополнительных металлов могут представлять собой золото (Au), иридий (Ir), палладий (Pd), родий (Rh), рутений (Ru) или серебро (Ag). Такие металлы могут присутствовать при от

15

Вторая каталитическая область может распространяться на 30–99 процентов осевой длины L; предпочтительно 40–95 процентов или 45–90 процентов осевой длины L; более предпочтительно 50–85 процентов осевой длины L; и еще более предпочтительно 65–80 процентов осевой длины L.

20

Вторая каталитическая область может покрывать по меньшей мере 10 %, 20 %, 30 %, 40 % или 50 % первой каталитической области. В других вариантах осуществления вторая каталитическая область может покрывать по меньшей мере 60 %, 70 %, 80 %, 90 % или 100 % первой каталитической области.

Первая каталитическая область может начинаться на входном конце или на выходном конце. И вторая каталитическая область может начинаться на входном конце или на выходном конце. В некоторых

25

Отношение первого компонента PGM ко второму компоненту PGM может составлять от 5:1 до 1:5; предпочтительно от 4:1 до 1:4; более предпочтительно от 3:1 до 1:3; наиболее предпочтительно от 3:2 до 2:3;

30

Третья каталитическая область

В некоторых вариантах осуществления каталитическое изделие по настоящему изобретению может дополнительно содержать третью каталитическую область. Третья каталитическая область может представлять собой второй каталитический нейтрализатор SCR. Второй каталитический нейтрализатор SCR может быть таким же, как первый каталитический нейтрализатор SCR, как описано выше. Альтернативно

второй каталитический нейтрализатор SCR может отличаться от первого каталитического нейтрализатора SCR.

Третья каталитическая область может дополнительно содержать другой носитель. Примеры другого материала носителя включают оксиды тугоплавких металлов, такие как оксид алюминия, кремнезем, цирконий, оксид титана, церий, и их физические смеси или композиты, причем оксид алюминия является особенно предпочтительным.

Третья каталитическая область может распространяться на 20–100 процентов или 30–95 процентов осевой длины L; предпочтительно, 40–90 процентов осевой длины L; более предпочтительно, 50–80 процентов осевой длины L;

В определенных вариантах осуществления третья каталитическая область не покрывает любую часть первой каталитической области. В других вариантах осуществления третья каталитическая область может покрывать по меньшей мере 10 %, 20 %, 30 %, 40 % или 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % или 100 % первой каталитической области.

Первая, вторая, третья каталитические области могут начинаться на входном конце или на выходном конце. В некоторых вариантах осуществления первая, вторая и/или третья каталитические области могут начинаться с разных концов. В других вариантах осуществления первая, вторая и/или третья каталитические области могут начинаться на одном и том же конце (т.е. на входном конце или на выходном конце).

Четвертая каталитическая область

В некоторых вариантах осуществления каталитическое изделие по настоящему изобретению может дополнительно содержать четвертую каталитическую область. Четвертая каталитическая область может представлять собой третий каталитический нейтрализатор SCR. Третий каталитический нейтрализатор SCR может быть таким же или отличным от первого и/или второго каталитического нейтрализатора SCR, как описано выше.

Четвертая каталитическая область может распространяться на 20–100 процентов или 30–99 процентов осевой длины L; предпочтительно, 40–95 процентов осевой длины L; более предпочтительно 45–85 процентов осевой длины L; и еще более предпочтительно 50–80 процентов осевой длины L.

В определенных вариантах осуществления четвертая каталитическая область не покрывает любую часть первой каталитической области. В других вариантах осуществления четвертая каталитическая область может покрывать по меньшей мере 10 %, 20 %, 30 %, 40 % или 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % или 100 % первой каталитической области.

Первая, вторая, третья или четвертая каталитические области могут начинаться на входном конце или на выходном конце. В некоторых вариантах осуществления первая, вторая, третья и/или четвертая каталитические области могут начинаться с разных концов. В других вариантах осуществления первая,

вторая, третья и/или четвертая каталитические области могут начинаться на одном и том же конце (т.е. на входном конце или на выходном конце).

В одном аспекте изобретения могут быть получены различные конфигурации каталитических изделий, содержащих первую, вторую, третью и/или четвертую каталитические области, как показано ниже.

5 На **ФИГ. 1** показана первая конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца, вторая каталитическая область распространяется от входного конца и частично покрывает первую каталитическую область, а третья каталитическая область распространяется от выходного конца и частично покрывает вторую каталитическую область.

10 В первой конфигурации предпочтительно первая, вторая и третья каталитические области независимо могут распространяться на 40–95 процентов или 45–90 процентов осевой длины L ; более предпочтительно 50–85 процентов осевой длины L ; и еще более предпочтительно 65–80 процентов осевой длины L . В некоторых вариантах осуществления перекрытие между первой и второй каталитическими областями может составлять по меньшей мере 5 %, 10 % или 15 % от осевой длины L . В некоторых вариантах осуществления перекрытие между второй и третьей каталитическими областями может
15 составлять по меньшей мере 5 %, 10 % или 15 % осевой длины L .

На **ФИГ. 2** представлена вторая конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца, вторая каталитическая область распространяется от входного конца, а третья каталитическая область распространяется от выходного конца и покрывает первую каталитическую область.

20 На **ФИГ. 3** показана третья конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца; вторая каталитическая область распространяется от входного конца; и третья каталитическая область распространяется от выходного конца, покрывает первую каталитическую область и частично покрывает вторую каталитическую область.

На **ФИГ. 4** показана четвертая конфигурация, в которой первая каталитическая область
25 распространяется от выходного конца, вторая каталитическая область распространяется от входного конца и частично покрывает первую каталитическую область, а третья каталитическая область распространяется на 100 % осевой длины L .

На **ФИГ. 5** показана пятая конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца, вторая каталитическая область распространяется от выходного конца
30 и покрывает первую каталитическую область, а третья каталитическая область распространяется на 100 % осевой длины L .

На **ФИГ. 6** показана шестая конфигурация, в которой вторая каталитическая область распространяется от выходного конца, первая каталитическая область распространяется от выходного конца и частично покрывает третью каталитическую область, а первая каталитическая область распространяется
35 на 100 % осевой длины L .

На **ФИГ. 7** показана седьмая конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца; вторая каталитическая область распространяется от выходного конца и покрывает третью каталитическую область; четвертая каталитическая область распространяется от входного конца; и третья каталитическая область распространяется от выходного конца, покрывает вторую каталитическую область и частично покрывает четвертую каталитическую область.

На **ФИГ. 8** показана восьмая конфигурация, в которой вторая каталитическая область распространяется от выходного конца; Первая каталитическая область распространяется от выходного конца и частично покрывает вторую каталитическую область; четвертая каталитическая область распространяется от входного конца; и третья каталитическая область распространяется от выходного конца, покрывает первую каталитическую область и частично покрывает четвертую каталитическую область.

На **ФИГ. 9** показана девятая конфигурация, в которой первая каталитическая область распространяется от выходного конца, вторая каталитическая область распространяется от выходного конца и покрывает первую каталитическую область, третья каталитическая область распространяется от выходного конца и покрывает вторую каталитическую область, а четвертая каталитическая область распространяется от входного конца и частично покрывает третью каталитическую область.

На **ФИГ. 10** показана десятая конфигурация, в которой вторая каталитическая область распространяется от выпускного конца, первая каталитическая область распространяется от выпускного конца и частично покрывает вторую каталитическую область, третья каталитическая область распространяется от выходного конца и покрывает первую и вторую каталитические области, а четвертая каталитическая область распространяется от входного конца и частично покрывает третью каталитическую область.

Подложка для каталитического изделия по настоящему изобретению может представлять собой любой материал, обычно используемый для изготовления автомобильных каталитических нейтрализаторов, который содержит проточную или фильтровальную структуру, такую как сотовая структура, экструдированная подложка, металлическая подложка или SCRF. Предпочтительно подложка имеет множество мелких параллельных каналов для потока газа, проходящих от входной до выходной поверхности подложки, так что каналы открыты для потока жидкости. Такие монолитные носители могут содержать вплоть до около 700 или более проточных каналов (или «ячеек») на квадратный дюйм поперечного сечения, хотя может использоваться гораздо меньшее количество каналов. Например, носитель может иметь от около 7 до 600, чаще от около 100 до 400 ячеек на квадратный дюйм («cps»). Каналы, которые представляют собой по существу прямые пути от впуска жидкости к выпуску жидкости, определяются стенками, на которые нанесен каталитический нейтрализатор (например, ASC или SCR) в виде «жидкого покрытия», так что газы, протекающие через каналы, контактируют с каталитическим материалом. Проточные каналы монолитной подложки представляют собой тонкостенные каналы, которые могут иметь любую подходящую форму поперечного сечения, такую как трапецевидная, прямоугольная,

квадратная, треугольная, синусоидальная, шестиугольная, овальная, круглая и т. д. Изобретение не ограничивается конкретным типом, материалом или геометрией подложки.

Керамические подложки могут быть изготовлены из любого подходящего огнеупорного материала, такого как кордиерит, кордиерит- α -оксид алюминия, α -оксид алюминия, карбид кремния, нитрид кремния, диоксид циркония, муллит, сподумен, алюмосиликамагнезия, силикат циркония, силлиманит, силикаты магния, циркон, петалит, алюмосиликаты и их смеси.

Подложки с пристенным потоком также могут быть изготовлены из композиционных материалов с керамическим волокном, например, из кордиерита и карбида кремния. Такие материалы способны противостоять окружающей среде, особенно высоким температурам, возникающим при очистке выхлопных газов.

Подложки могут представлять собой подложку с высокой пористостью. Термин «подложка с высокой пористостью» относится к подложке, имеющей пористость от около 40 до около 80 %. Подложка с высокой пористостью может иметь пористость предпочтительно по меньшей мере около 45%, более предпочтительно по меньшей мере около 50%. Подложка с высокой пористостью может иметь пористость предпочтительно менее чем около 75%, более предпочтительно менее чем около 70%. Используемый в настоящем документе термин «пористость» относится к общей пористости, которую предпочтительно измеряют с помощью ртутной порометрии.

Предпочтительно подложка может быть кордиеритом, высокопористым кордиеритом, металлической подложкой, экструдированным SCR, фильтром с пристенным потоком, фильтром или SCRF.

В другом аспекте изобретение относится к выхлопным системам, которые могут содержать каталитическое изделие, имеющее одну из десяти конфигураций, описанных выше, и средство для образования NH_3 в выхлопных газах, где NH_3 образуется в выхлопных газах до того, как выхлопные газы вступят в контакт с каталитическим нейтрализатором.

Выхлопная система может содержать (1) каталитическое изделие, описанное выше, и (2) средство для образования NH_3 в выхлопных газах, где NH_3 образуется в выхлопном газе до того, как выхлопной газ вступит в контакт с каталитическим изделием. Выхлопная система может дополнительно содержать DOC, DPF, по меньшей мере один дополнительный SCR, по меньшей мере один дополнительный ASC или их комбинацию.

В некоторых вариантах осуществления системы могут иметь схемы, показанные ниже:

- (1) SCR + ASC + DPF + каталитическое изделие по настоящему изобретению
- (2) SCR + каталитическое изделие по настоящему изобретению + DPF + SCR ASC
- (3) DOC/PNA или LNT > DPF > SCR > каталитическое изделие по настоящему изобретению

В еще одном аспекте изобретение относится к способам обработки отработавшего газа из двигателя внутреннего сгорания путем приведения отработавшего газа в контакт с каталитическими изделиями, как описано в первом аспекте.

В еще одном аспекте изобретение относится к способам уменьшения образования N_2O из NH_3 в отработавшем газе, причем способ включает приведение отработавшего газа, содержащего аммиак, в контакт с каталитическими изделиями, как описано в первом аспекте.

Представленные ниже примеры всего лишь иллюстрируют изобретение; специалистам в данной области будет очевидно множество вариантов, которые находятся в пределах сущности изобретения и объема формулы изобретения.

10 ПРИМЕРЫ

Сравнительный каталитический нейтрализатор 1

Нижний слой, состоящий из тонкого слоя Pt на оксиде алюминия, наносили на переднюю часть керамической подложки. Тонкий слой стягивали вниз по подложке с помощью вакуума на расстояние около 50 % длины подложки с помощью вакуума. Изделие сушили и повторяли процесс с тыльной стороны кирпича, чтобы весь кирпич был покрыт нижним слоем с небольшим участком нахлеста. Кирпич прокаливали при температуре около 500 °C в течение около 1 часа. Загрузка Pt и оксида алюминия на изделии составляла 2 г/фут³ и 0,35 г/дюйм³, соответственно.

Верхний слой, содержащий второй тонкий слой, содержащий Cu-AEI, наносили на подложку, покрытую нижним слоем, а затем тонкий слой стягивали вниз по подложке на расстояние около 50 % длины подложки с помощью вакуума. Изделие сушили и повторяли процесс с тыльной стороны кирпича, чтобы весь кирпич был покрыт верхним слоем с небольшим участком нахлеста верхнего слоя. Изделие высушивали и прокаливали при температуре приблизительно 500 °C в течение приблизительно 1 часа. Загрузка Cu-AEI в верхнем слое составляла 109,84 кг/м³ (1,8 г/дюйм³). Конечное изделие представляет собой сравнительный каталитический нейтрализатор 1.

25 каталитический нейтрализатор 2

Слой, состоящий из тонкого слоя Pt на оксиде алюминия, наносили на тыльную часть керамической подложки. Тонкий слой стягивали вниз по подложке с помощью вакуума на расстояние около 70 % длины подложки с помощью вакуума. Изделие высушивали и прокаливали при температуре приблизительно 500 °C в течение приблизительно 1 часа. Загрузка Pt и оксида алюминия на изделии составляла 1 г/фут³ и 0,35 г/дюйм³, соответственно.

Второй слой, представляющий собой покрытие из пористого алюминия, содержащее смесь 3 масс. % Pt на ZSM-5 (каркас MFI с SAR = 2100) и Cu-AEI, наносили на переднюю часть керамической подложки, затем покрытие из пористого алюминия стягивали на расстояние около 70 % длины субстрата с помощью

вакуума. Изделие высушивали. Загрузка Pt, цеолита с высоким SAR и Cu-AEI в изделии составляла 1 г/фут³, 0,02 г/дюйм³ и 1,05 г/дюйм³, соответственно.

Верхний слой, содержащий второй тонкий слой, содержащий Cu-AEI, наносили на подложку, покрытую двумя слоями, а затем тонкий слой стягивали вниз по подложке на расстояние около 70 % длины подложки с помощью вакуума. Изделие высушивали и прокаливали при температуре приблизительно 500 °C в течение приблизительно 1 часа. Загрузка Cu-AEI в верхнем слое составляла 1,05 г/дюйм³. Конечное изделие представляет собой каталитический нейтрализатор 2.

Конфигурация каталитического нейтрализатора 2 показана на **ФИГ. 1**.

Сравнительный катализатор 3

Сравнительный каталитический нейтрализатор 3 получали таким же образом, как сравнительный каталитический нейтрализатор 1, за исключением загрузки Pt. Загрузка Pt для сравнительного каталитического нейтрализатора 3 в нижнем слое составляла 3 г/фут³.

Катализатор 4

Каталитический нейтрализатор 4 получали таким же образом, как каталитический нейтрализатор 2, за исключением загрузки Pt. Загрузка Pt в нижнем слое (Pt на оксиде алюминия) составляла 1,5 г/фут³, а загрузка Pt во втором слое составляла 1,5 г/фут³.

Пример 1

В **Таблице 1** сравнивается противодавление холодного потока сравнительного каталитического нейтрализатора 1 и каталитического нейтрализатора 2, измеренное при расходе 1400 м³/ч при приготовлении на керамическом кирпиче 10,5x3'' дюйма 400/4. Как показано в **Таблице 1**, каталитический нейтрализатор 2 показал снижение противодавления на ~16 % по сравнению со сравнительным каталитическим нейтрализатором 1.

Таблица 1 Сравнение противодавления холодного потока

	Противодавление (мбар)	Процентное увеличение (%)
Только подложка	2,8	-
Сравнительный каталитический нейтрализатор 1	6,4	129 %
каталитический нейтрализатор 2	5,8	108 %

Эталонная система

Только DOC-CSF-SCR

Сравнительная система 1

DOC-CSF-SCR с последующим сравнительным каталитическим нейтрализатором 1

Система 2

DOC-CSF-SCR с последующим каталитическим нейтрализатором 2

Пример 2

5 В примере 2 сравниваются выбросы выхлопных газов, измеренные для эталонной системы, сравнительной системы 1 и системы 2 на испытательном стенде двигателя во время Всемирного согласованного переходного цикла (WHTC), когда система была дозирована при соотношении аммиака к NO_x , равном 1,2.

10 Катализ SCR и ASC был испытан в свежем виде и после имитации старения в течение всего срока службы при 580 °C/100 часов/10 % воды. Одни и те же DOC и CSF использовались как в свежем, так и в состаренном тестировании.

Как показано в **Таблице 2**, Система 2, содержащая каталитический нейтрализатор 2, давала меньше N_2O (снижение ~ 60 %) и меньший проскок NO_x (снижение ~ 5 %) по сравнению со Сравнительной Системой 1.

15

Таблица 2 Сводные данные проскока NO_x и N_2O в выхлопной трубе цикла WHTC и средний проскок NH_3 в выхлопной трубе

	Эталонная система (свежая)	Сравнительная система 1 (свежая)	Система 2 (свежая)	Эталонная система (состаренная)	Сравнительная система 1 (состаренная)	Система 2 (состаренная)
NO_x в выхлопной трубе (г/кВтч)	1,14	0,64	0,61	1,15	0,62	0,59
Проскок N_2O в выхлопной трубе (г/кВтч)	-	0,20	0,08	-	0,20	0,09
Проскок NH_3 в выхлопной трубе (частей на миллион)	98,0	2,1	2,9	124,6	2,5	5,9

Пример 3

20 В примере 3 сравниваются выбросы N_2O из выхлопной трубы, измеренные для сравнительной системы 1 и системы 2 на испытательном стенде двигателя во время Всемирного согласованного переходного цикла WHTC, когда система была дозирована при соотношении аммиака к NO_x , равном 1,2.

Катализ был протестирован после гидротермического старения при 580 °C/100 часов/10 % воды для имитации старения в течение всего срока службы.

Как показано на **ФИГ. 11**, неожиданно оказалось, что Система 2 (состаренная) продемонстрировала гораздо меньший кумулятивный проскок N_2O по сравнению со Сравнительной Системой 1 (состаренной).

5 **Пример 4**

В примере 4 сравнивается окисление NH_3 и селективное каталитическое восстановление («SCR») с ассоциированным образованием N_2O для сравнительного каталитического нейтрализатора 1, каталитического нейтрализатора 2, сравнительного каталитического нейтрализатора 3 и каталитического нейтрализатора 4 при испытании в SCAT в газовых условиях либо 500 частей на миллион NH_3 , либо 500 частей на миллион NH_3 /500 частей на миллион NO ($ANR=1,0$) при объемной скорости 180k. каталитический
10 нейтрализаторы испытывали как в свежем виде, так и после гидротермического старения при 550°C/100 часов/10 % воды.

На **ФИГ. 12** показано окисление NH_3 и проскок N_2O для сравнительного каталитического нейтрализатора 1 и каталитического нейтрализатора 2.

15 На **ФИГ. 13** показана активность $NH_3 + NO$ (реакция SCR) и сопровождающий проскок N_2O для сравнительного каталитического нейтрализатора 1 и каталитического нейтрализатора 2.

На **ФИГ. 14** показано окисление NH_3 и проскок N_2O для сравнительного каталитического нейтрализатора 3 и каталитического нейтрализатора 4.

20 На **ФИГ. 15** показана активность $NH_3 + NO$ (реакция SCR) и сопровождающий проскок N_2O для сравнительного каталитического нейтрализатора 3 и каталитического нейтрализатора 4.

Как показано на **ФИГ. 12 и 14**, каталитический нейтрализаторы 2 и 4 продемонстрировали более низкое образование N_2O при окислении NH_3 . Более низкое образование N_2O также наблюдалось на **ФИГ. 13 и 15**, когда каталитический нейтрализатор подвергали воздействию NH_3 и NO_x (реакция SCR). Кроме того, каталитический
нейтрализаторы 2 и 4 показали улучшенную конверсию NO_x в диапазоне температур 250–350 °C.

25 **Пример 5**

Сравнительный каталитический нейтрализатор 1 и каталитический нейтрализатор 2 подвергали длительному низкотемпературному старению двигателем в топливе, легированном серой, для имитации сульфатации в полевых условиях. После этого сравнительный анализ каталитического нейтрализатора 1 и каталитического нейтрализатора 2 был проведен в соответствии с системой 1 и системой 2 соответственно.
30 Каждая система была подвергнута 4 WHTC, 30 минут при повышении температуры 350–500 °C, а затем повторно 4x WHTC. Каждый набор из 4 WHTC также включал контрольную точку в установившемся режиме при 250 °C/ $ANR=1,2$. Цикл WHTC действует как проверка производительности, в то время как работа двигателя при повышении температуры имитирует управление двигателем для десульфатации каталитического нейтрализатора. Были также испытаны чистые образцы, состаренные в гидротермальной

печи. Чтобы понять, какие загрязняющие вещества попадают в сравнительный каталитический нейтрализатор 1 и каталитический нейтрализатор 2, эталонная система (DOC-CSF и V-SCR) была протестирована в одном и том же режиме 4 WHTC, и во всех случаях использовались одни и те же компоненты.

- 5 Как показано на **ФИГ. 16**, система 2 продемонстрировала более быстрое/лучшее восстановление характеристик NO_x (почти восстановилась после 1 цикла WHTC) по сравнению со сравнительной системой 1. Это еще раз подтверждается результатами точки установившегося режима, как показано в **таблице 3**. Это было достигнуто при сохранении некоторой окислительной активности NH₃ (см. **таблицу 4**).

Таблица 3 Сводные данные конверсии NO_x после сульфатации (%)*

	Состаривание в печи	Постсульфатация	Постсульфатация + 350 °C	Постсульфатация + 400 °C	Постсульфатация + 450 °C	Постсульфатация + 500 °C
Сравнительная система 1	96,5	83,9	87,7	91,3	93,5	Ошибка
Система 2	95,6	81,6	89,7	95,6	95,9	96,5

10 * в установившемся режиме при 250 °C/ отношение аммиака к NO_x (ANR) = 1,2

Таблица 4 Сводные данные среднего значения проскока NH₃ после сульфатации (частей на миллион)*

	Состаривание в печи	Постсульфатация	Постсульфатация + 350 °C	Постсульфатация + 400 °C	Постсульфатация + 450 °C	Постсульфатация + 500 °C
Сравнительная система 1	50,4	62,9	57,3	57,9	52,4	46,6
Система 2	58,5	64,3	64,6	62,3	57,2	55,0

* в установившемся режиме при 250 °C/ отношение аммиака к NO_x (ANR) = 1,2

Пример 6

- 15 В примере 6 сравнивается окисление NH₃ с ассоциированным образованием N₂O для сравнительного каталитического нейтрализатора 3 и каталитического нейтрализатора 4, при испытании в SCAT в газовых условиях 500 частей на миллион NH₃ при объемной скорости 180k. Каталитические нейтрализаторы тестировались как свежие, так и после старения двигателем. Каталитические нейтрализаторы подвергались старению в конфигурации SCR/пассивный дизельный сажевый фильтр/V-SCR/ASC после V-SCR. Сердечники
- 20 сравнительного каталитического нейтрализатора 3 и каталитического нейтрализатора 4 размером 1x3 дюйма были помещены внутрь большого тестового блока. Реальные условия вождения были представлены переходными циклами на испытательном стенде с учетом скорректированных точек нагрузки для имитации ускоренного термического и химического старения (то есть стационарные условия, добавленные к переходному циклированию). Условия старения включали кратковременное циклирование в диапазоне температур от 150 °C
- 25 до 470 °C, при этом продолжительность каждого полного цикла, выполняемого последовательно, составляла примерно 45 минут. Общая продолжительность старения двигателем составила 1000 часов.

На **ФИГ. 17** показано окисление NH_3 и проскок N_2O для сравнительного каталитического нейтрализатора 3 и каталитического нейтрализатора 4.

Как показано на **ФИГ. 17**, каталитический нейтрализатор 4 продемонстрировал более низкое образование N_2O при окислении NH_3 .

5 Приведенные выше примеры предназначены только для иллюстрации; Нижеприведенная формула изобретения определяет объем изобретения.

Формула изобретения

Формула изобретения

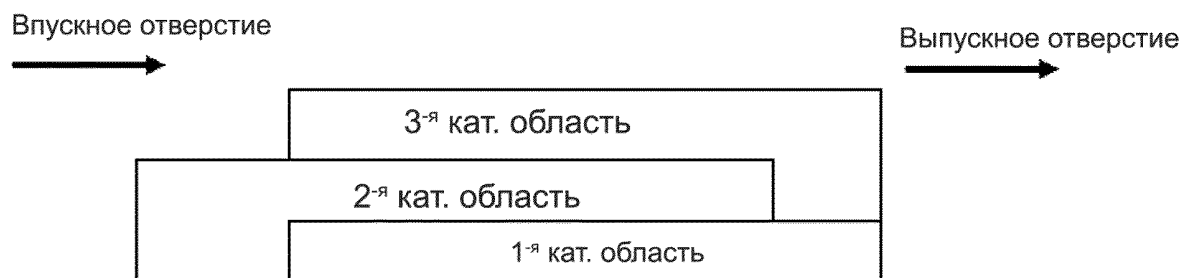
1. Каталитическое изделие для очистки выхлопного газа, содержащее:
подложку, содержащую впускной конец, выпускной конец и имеющую осевую длину L;
5 первую каталитическую область, содержащую первый компонент металла платиновой группы (PGM) и носитель;
вторую каталитическую область, содержащую второй компонент PGM на носителе с низким содержанием аммиака и первый каталитический нейтрализатор SCR; и
при этом первая каталитическая область покрыта по меньшей мере второй каталитической областью.
- 10 2. Каталитическое изделие по п. 1, в котором первый компонент PGM представляет собой Pt.
3. Каталитическое изделие по п. 1 или п. 2, в котором второй компонент PGM представляет собой Pt.
4. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение первого компонента PGM ко второму компоненту PGM составляет от 5:1 до 1:5.
- 15 5. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, в котором носитель представляет собой оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид циркония, диоксид титана, диоксид церия и их физические смеси или композитные материалы.
6. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, в котором первая каталитическая область занимает 30–99 процентов осевой длины L.
- 20 7. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, в котором вторая каталитическая область содержит смесь второго компонента PGM на носителе с низким уровнем содержанием аммиака с первым каталитическим нейтрализатором SCR
8. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, в котором носитель с низким содержанием аммиака представляет собой кремнийсодержащую подложку, содержащую диоксид кремния или цеолит.
- 25 9. Каталитическое изделие по п. 8, отличающееся тем, что соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия в цеолите составляет ≥ 100 , предпочтительно ≥ 500 .
10. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, в котором вторая каталитическая область занимает 30–99 процентов осевой длины L.

11. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, в котором вторая каталитическая область перекрывает по меньшей мере 10 % первой каталитической области.
12. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, в котором вторая каталитическая область перекрывает 100 % первой каталитической области.
- 5 13. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, в котором первый каталитический нейтрализатор SCR содержит первый переходный металл и первое молекулярное сито.
14. Каталитическое изделие по п. 13, в котором первый переходный металл представляет собой Cu, Fe, Mn или их смесь.
- 10 15. Каталитическое изделие по п. 13 или п. 14, отличающееся тем, что первое молекулярное сито представляет собой молекулярное сито с малыми порами, средними порами или большими порами, или их комбинацией.
- 15 16. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, в котором соотношение количества первого каталитического нейтрализатора SCR к количеству второго компонента PGM на носителе с низким уровнем содержания аммиака находится в диапазоне от 0:1 до 300:1, предпочтительно в диапазоне от 3:1 до 300:1 включительно, в расчете на массу этих компонентов.
17. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, дополнительно содержащее третью каталитическую область.
18. Каталитическое изделие по п. 17, в котором третья каталитическая область содержит второй каталитический нейтрализатор SCR.
- 20 19. Каталитическое изделие по п. 18, в котором второй каталитический нейтрализатор SCR содержит основной металл, оксид основного металла, благородный металл, молекулярное сито, второе молекулярное сито с замещенным переходным металлом или их смесь.
20. Каталитическое изделие по п. 19, в котором второй каталитический нейтрализатор SCR представляет собой второе молекулярное сито с замещенным переходным металлом.
- 25 21. Каталитическое изделие по п. 20, в котором второй переходный металл представляет собой Cu, Fe, Mn или их смесь.
22. Каталитическое изделие по любому из пп. 18–21, в котором третья каталитическая область дополнительно содержит другой носитель.

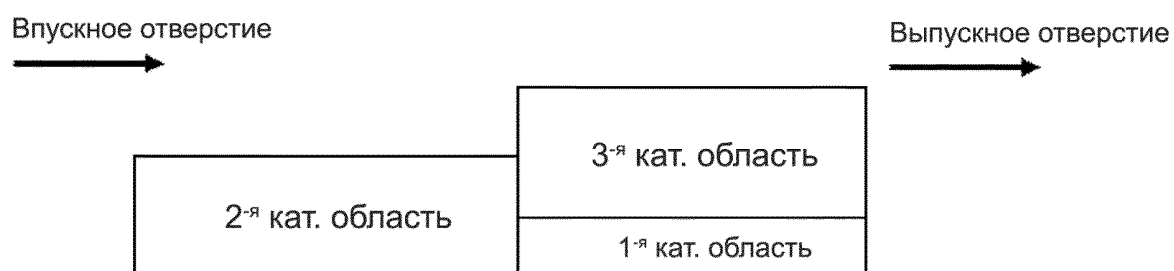
23. Каталитическое изделие по любому из пп. 17–22, в котором третья каталитическая область перекрывает 100 % первой каталитической области.
24. Каталитическое изделие по любому из пп. 17–23, дополнительно содержащее четвертую каталитическую область.
- 5 25. Каталитическое изделие по п. 24, в котором четвертая каталитическая область содержит третий каталитический нейтрализатор SCR.
26. Каталитическое изделие по п. 25, в котором третий каталитический нейтрализатор SCR содержит основной металл, оксид основного металла, благородный металл, молекулярное сито, третье молекулярное сито с замещенным переходным металлом или их смесь.
- 10 27. Каталитическое изделие по любому из пп. 24–26, в котором четвертая каталитическая область начинается на входном конце и распространяется менее чем на осевую длину L.
28. Каталитическое изделие по п. 27, в котором первая каталитическая область начинается на выходном конце и распространяется менее чем на осевую длину L.
29. Каталитическое изделие по п. 27 или п. 28, в котором вторая каталитическая область начинается на
15 выходном конце и распространяется менее чем на осевую длину L.
30. Каталитическое изделие по любому из пп. 27–29, в котором вторая каталитическая область начинается на входном конце и распространяется менее чем на осевую длину L.
31. Каталитическое изделие по любому из пп. 27–30, в котором что третья каталитическая область начинается на выходном конце и распространяется менее чем на осевую длину L.
- 20 32. Каталитическое изделие по любому из пп. 27–31, в котором третья каталитическая область начинается на входном конце и распространяется менее чем на осевую длину L.
33. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, в котором подложка представляет собой проточный монолит.
34. Каталитическое изделие по любому из предшествующих пунктов, в котором первая каталитическая
25 область нанесена непосредственно на подложку или находится на ней.
35. Система очистки выбросов для очистки потока выхлопного газа сгорания, содержащая каталитическое изделие по любому из пп. 1–34.

36. Системы обработки выбросов по п. 35, дополнительно содержащие DOC, DPF, по меньшей мере один дополнительный SCR, по меньшей мере один дополнительный ASC или их комбинацию.
37. Способ очистки отработавшего газа из двигателя внутреннего сгорания включающий приведение отработавшего газа в контакт с каталитическим изделием по любому из пп. 1–34.

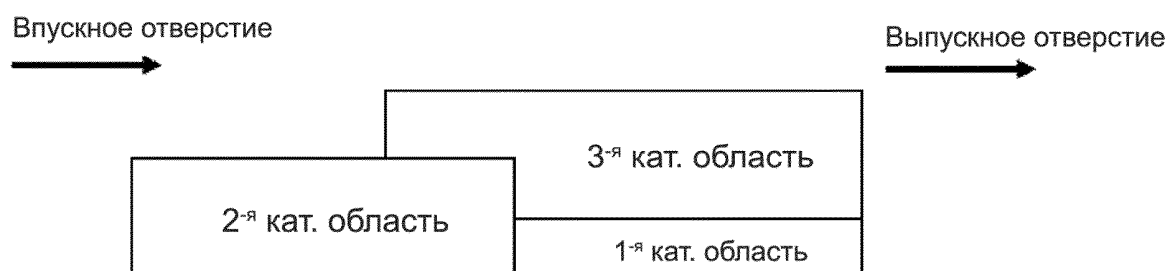
ФИГ. 1



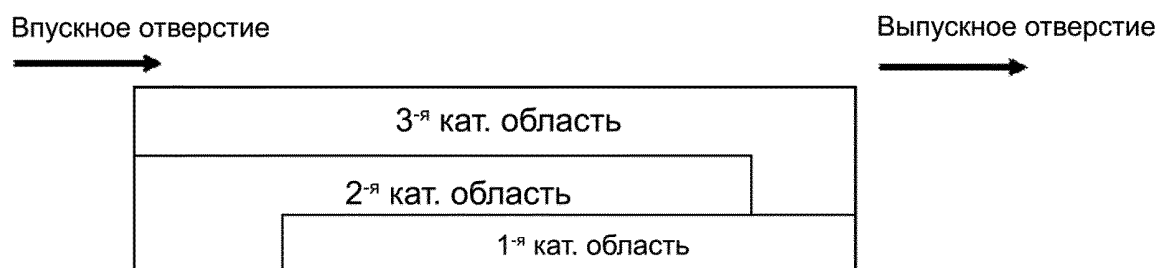
ФИГ. 2



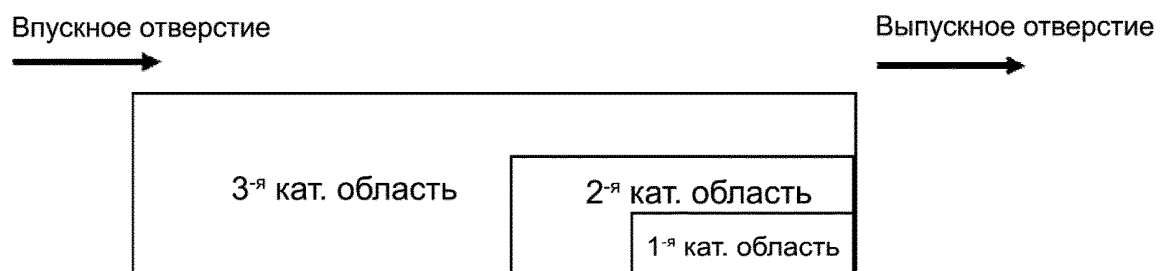
ФИГ. 3



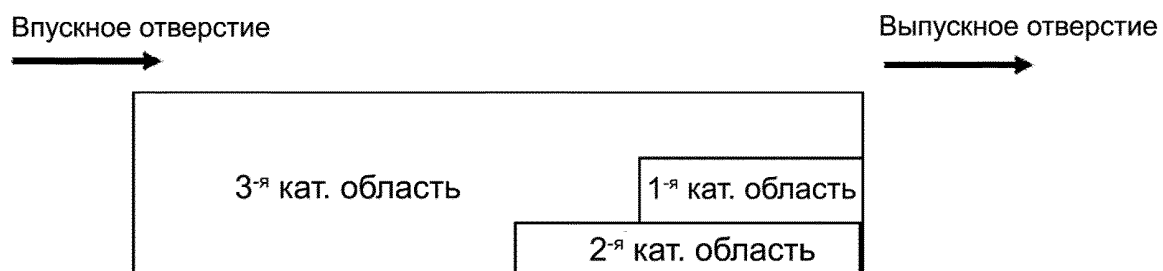
ФИГ. 4



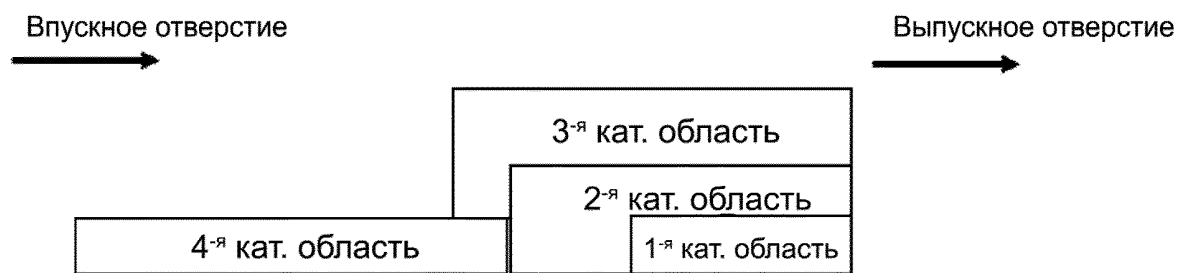
ФИГ. 5



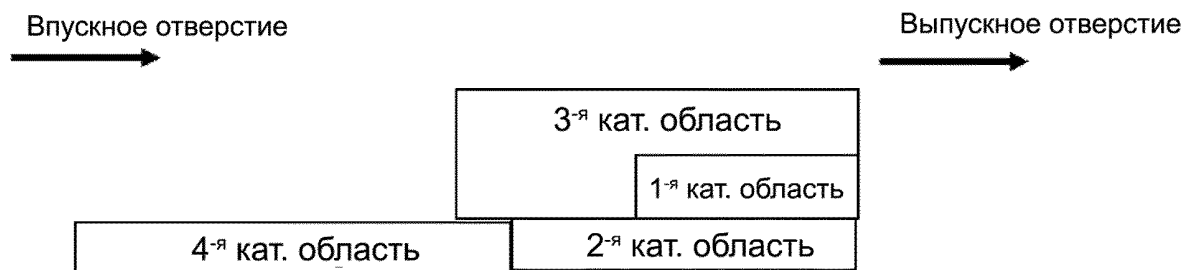
ФИГ. 6



ФИГ. 7



ФИГ. 8



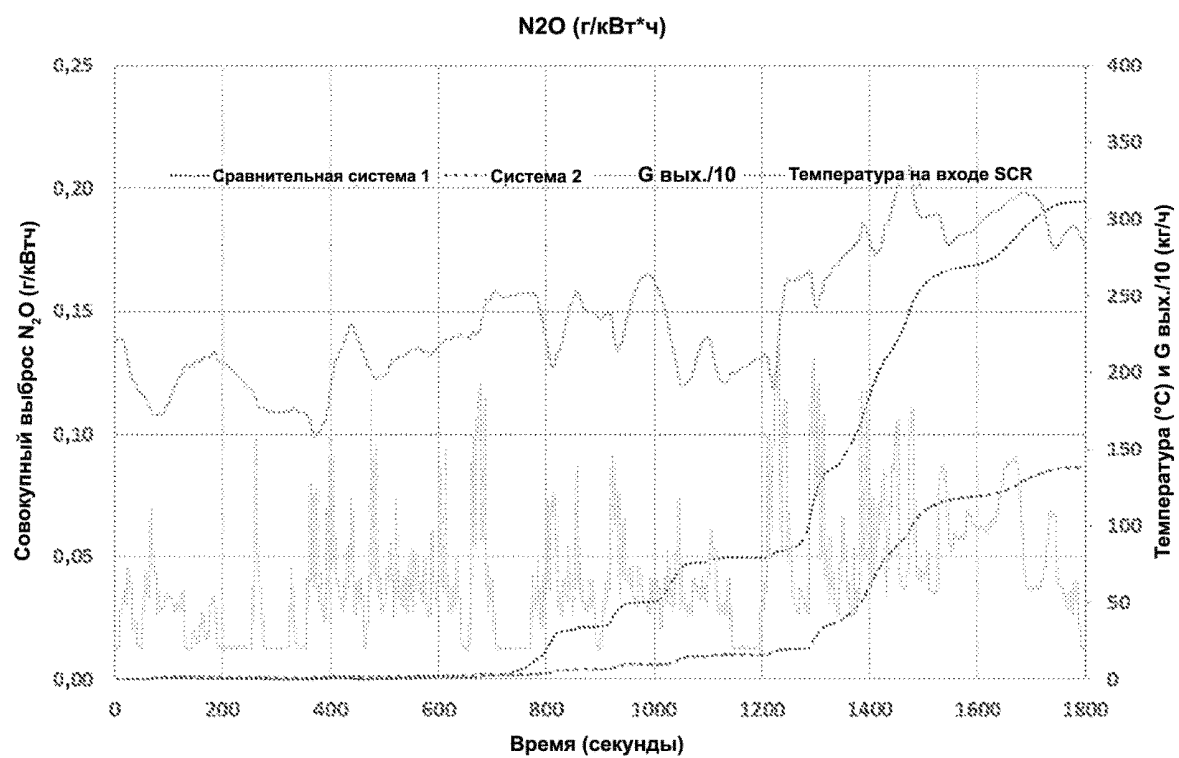
ФИГ. 9



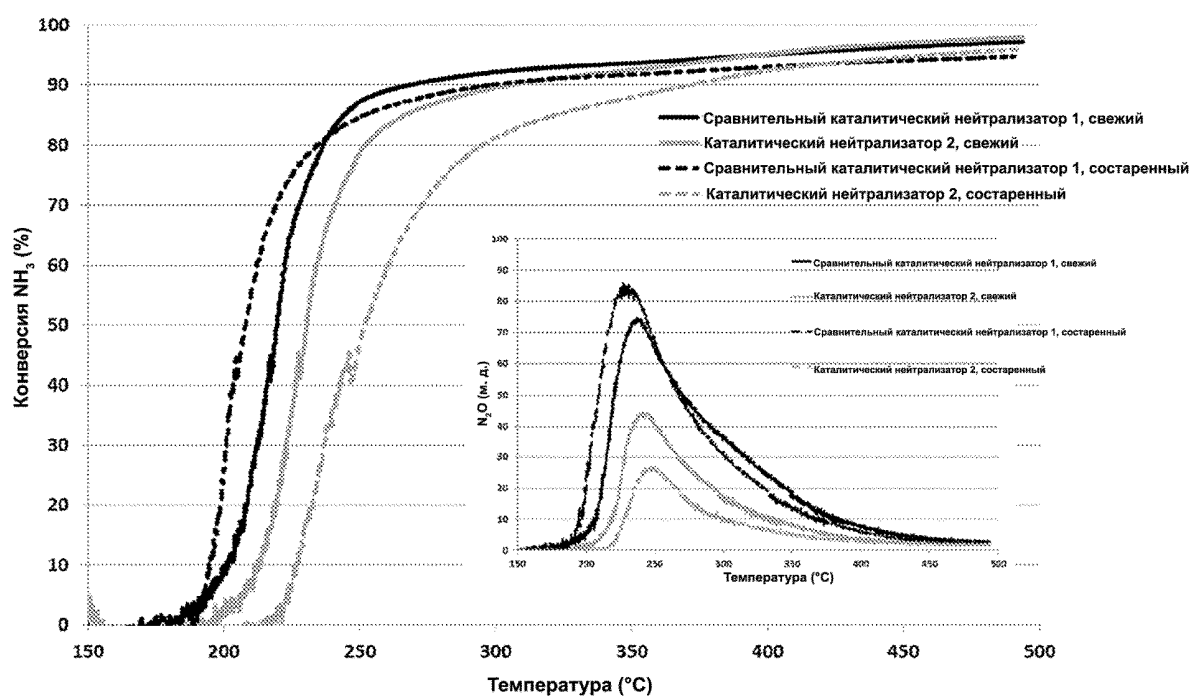
ФИГ. 10



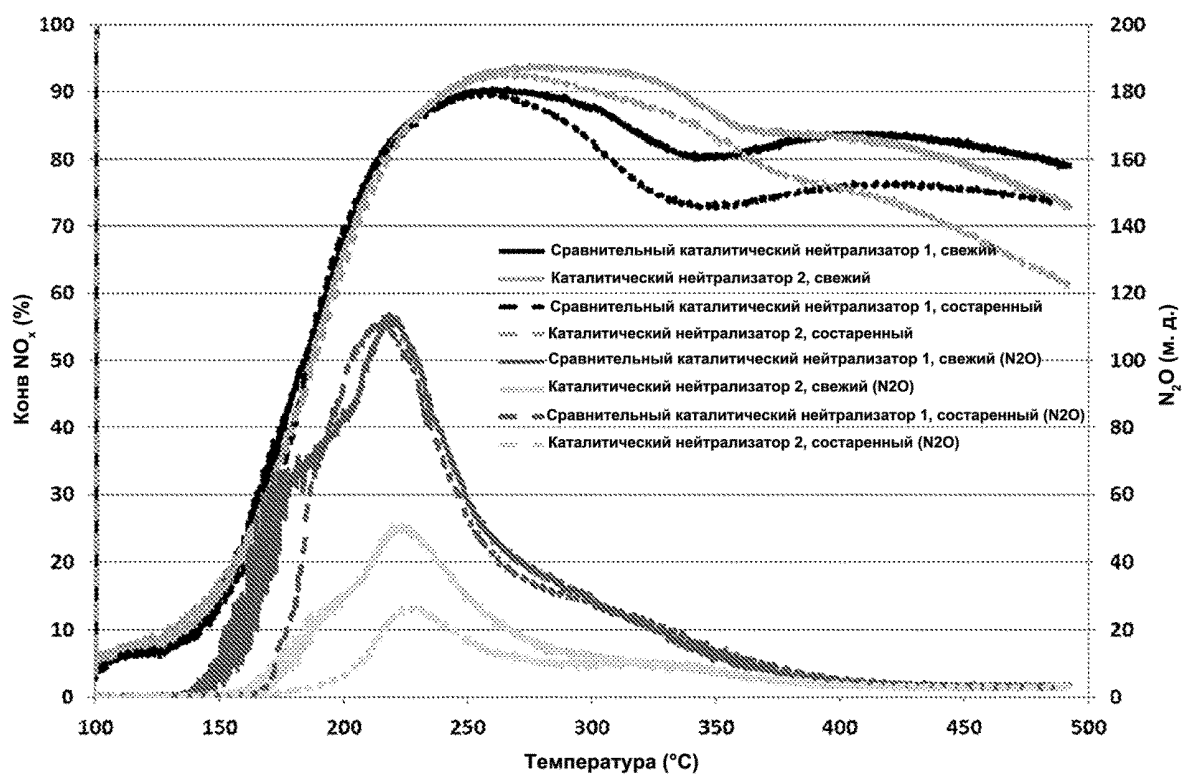
ФИГ. 11



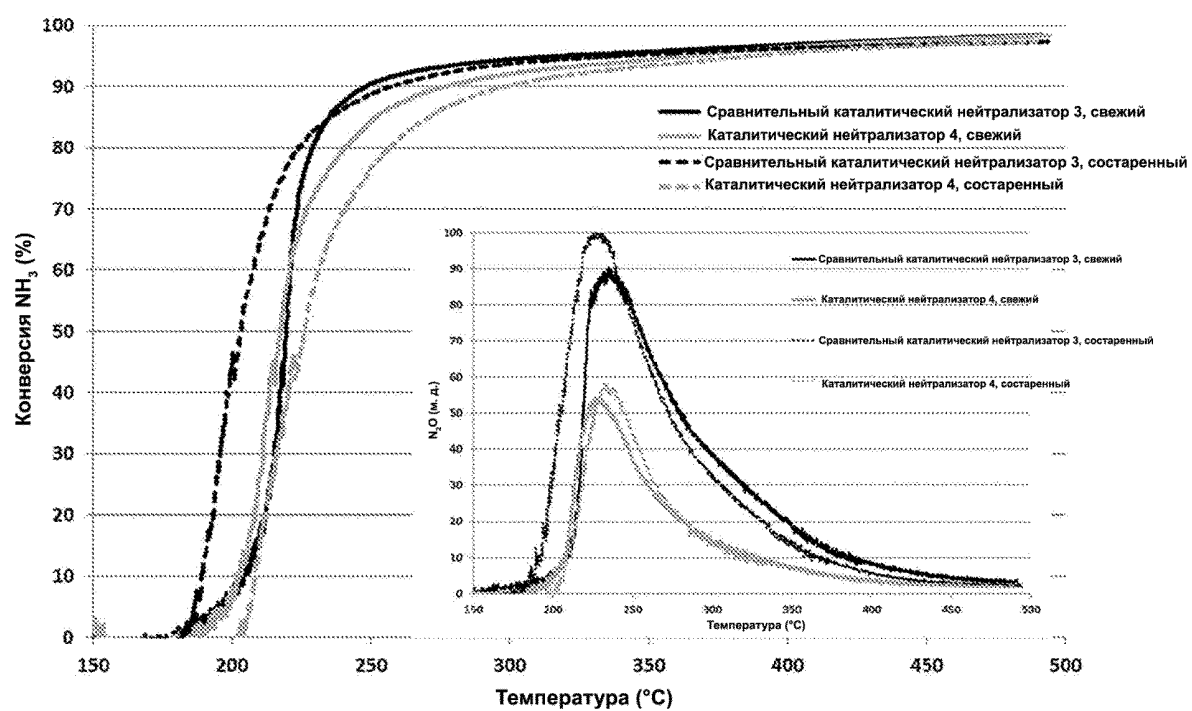
ФИГ. 12



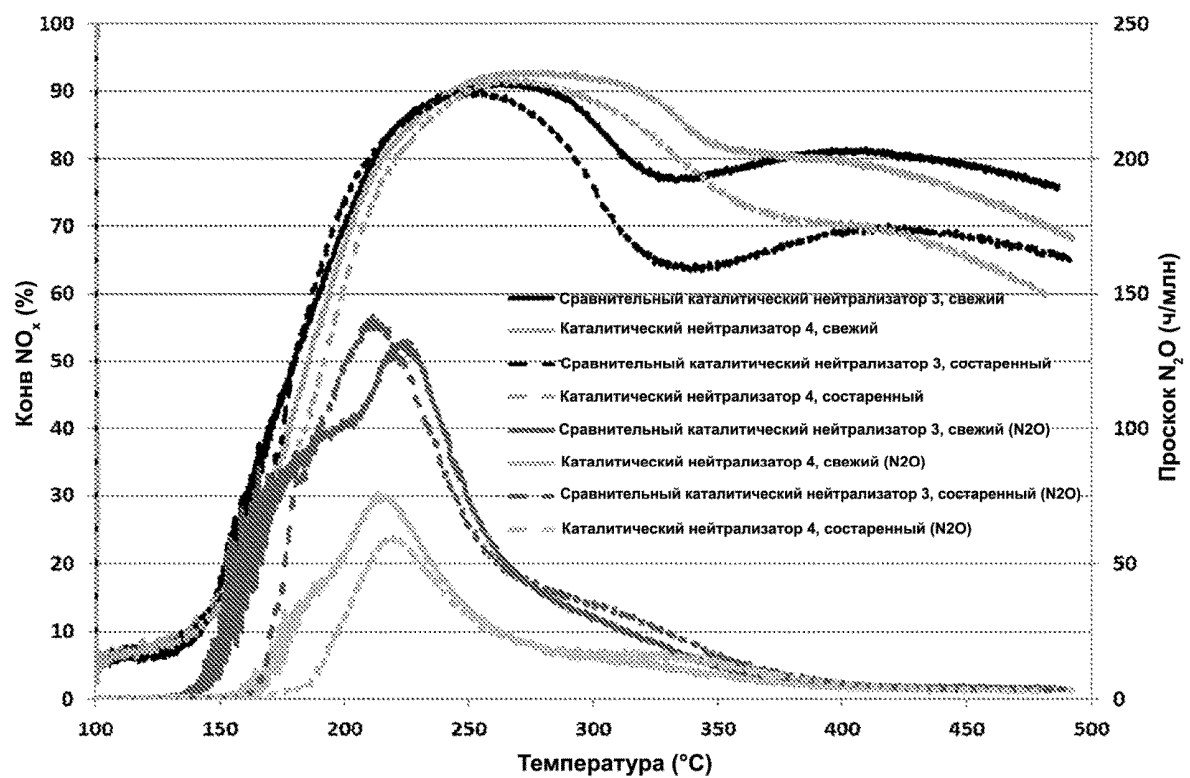
ФИГ. 13



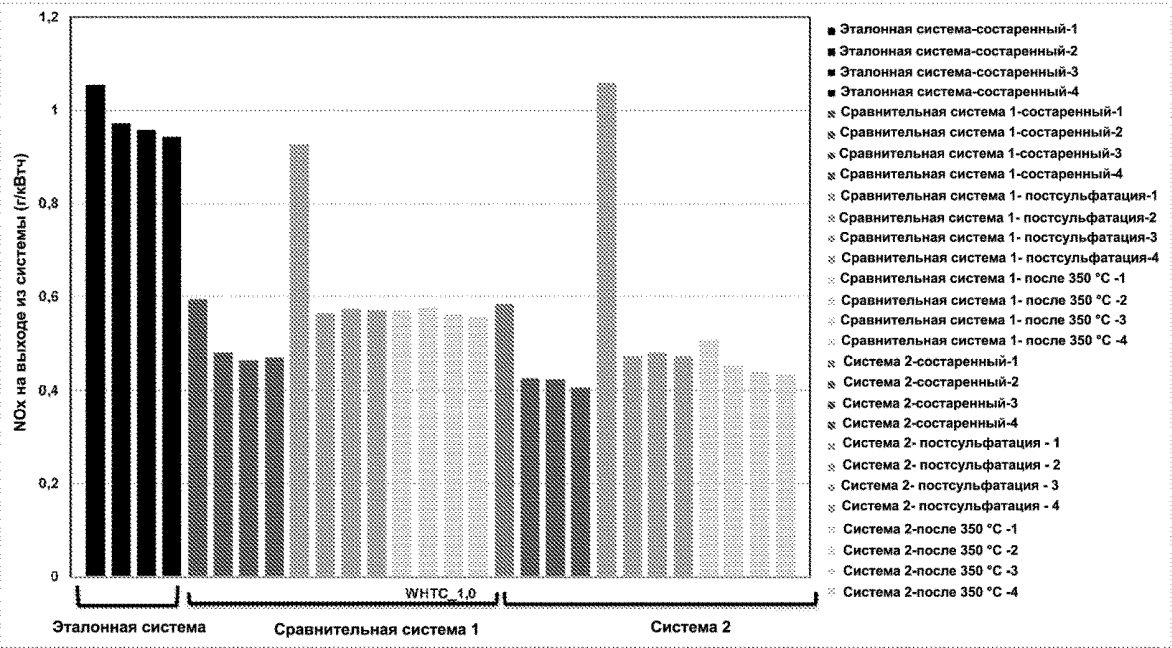
ФИГ. 14



ФИГ. 15



ФИГ. 16



ФИГ. 17

