

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046217**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.02.16

(21) Номер заявки
202290855

(22) Дата подачи заявки
2020.10.23

(51) Int. Cl. **B01D 53/94** (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

(54) **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO_x**

(31) **19205201.7**

(32) **2019.10.24**

(33) **EP**

(43) **2022.08.25**

(86) **PCT/EP2020/079960**

(87) **WO 2021/078977 2021.04.29**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДИНЕКС А/С (DK)

(72) Изобретатель:
**Воллф Томас, Гайст Маггиас,
Маунула Теуво (DK)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) US-A1-2019134617
US-A1-2017291140
US-A1-2013142727
WO-A1-2012075400

(57) Настоящее изобретение относится к каталитической композиции для селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком или соединениями, такими как мочевина, выделяющими аммиак в условиях отходящих газов, содержащей а) частицы цеолита с ионообменной медью, имеющие молярное отношение Si/Al₂ (КАС) 15 или менее и достаточно высокое содержание меди для протекания реакции каталитического восстановления, б) нанокристаллическое соединение алюминия в количестве, достаточном для стабилизации цеолита, и с) соединение циркония в количестве, достаточном для улучшения гидротермальной долговечности каталитической композиции.

B1

046217

046217

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к области катализаторов селективного каталитического восстановления оксидов азота и к способам получения и применения таких катализаторов для селективного каталитического восстановления. Аммиак и предшественники, такие как мочевины, образующие аммиак, применяют в качестве восстановителей для таких катализаторов. В частности, настоящее изобретение относится к каталитической композиции для селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком или соединениями, выделяющими аммиак, в условиях отходящих газов. Кроме того, изобретение относится к структурной подложке для применения в системе отходящих газов, содержащей настоящую каталитическую композицию, а также к применению каталитической композиции. Настоящее изобретение также относится к системе обработки отходящих газов, содержащей каталитическую композицию согласно настоящему изобретению. Настоящее изобретение также относится к способу селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком или соединениями, образующими аммиак, в условиях отходящих газов.

Уровень техники

Выбросы оксида азота (NO_x) ограничены правилами с начала 1970-х годов, впервые на электростанциях в Японии и для легковых автомобилей в Калифорнии, США. Легковые автомобили были основаны на стехиометрических двигателях Отто, в которых легко удалять CO , HC и NO_x на трехкомпонентных катализаторах (ТКК) в стехиометрических условиях. Селективное каталитическое восстановление (СКВ) для удаления NO_x с использованием аммиака в качестве восстановителя было изобретено в 1960-х годах и коммерчески впервые применено на электростанциях. Эти катализаторы СКВ- NH_3 были основаны на ванадии в качестве активного металла, расположенном на пористой подложке на основе $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$. Ванадиевые катализаторы СКВ хорошо выдерживают оксиды серы (SO_x), но термостабильность ограничена максимальными температурами 450-600°C. Катализаторы СКВ наносят на керамические и металлические подложки, или сам каталитический материал образует экструдированный катализатор СКВ.

Системы доочистки (СДО) для последнего ограничения выбросов для мобильных применений с обедненной горючей смесью включают дизельный катализатор окисления (ДОК), дизельный сажевый фильтр (ДСФ), установку гидролиза мочевины, установку/способ удаления NO_x и, возможно, катализатор проскока аммиака (КПА). В дополнение к NH_3 -СКВ, другими способами удаления NO_x для применений с обедненной горючей смесью являются СКВ углеводородами (УВ-СКВ), разложение NO , ловушки обедненных NO_x (LNT) и способы абсорбции/адсорбции. Способы варьируются в зависимости от целевого применения и условий применения (обедненное, обедненное-обогащенное или стехиометрическое). Каталитические композиции полностью отличаются условиями в каждом способе. На более тяжелых транспортных средствах размещали дизельные двигатели, в которых соотношение воздух/топливо явно является обедненным (избыток кислорода). В обедненных отходящих газах для удаления NO_x из отходящих газов необходимы селективные восстановители. Аммиак является основным практическим и селективным восстановителем NO_x в обедненной горючей смеси. Обычно мочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) применяют в виде водного раствора в качестве источника аммиака по причинам транспортировки и безопасности. Мочевина образует аммиак в реакциях термоллиза и гидролиза, когда водный раствор впрыскивают в нагретые отходящие газы, возможно, с помощью конструкций статических смесителей. LNT работают в условиях, которые являются в среднем обедненными, и периодические короткие обогащенные пики необходимы для уменьшения количества NO_x , адсорбированного в обедненные периоды. Недостатком LNT является отрицательное влияние на экономию топлива, низкая долговечность и слишком низкая конверсия NO_x для самых последних требований.

СКВ на основе цеолита с аммиаком в качестве восстановителя становится более интересным, когда системы доочистки требуют применения ДСФ, в которых окисление частиц (углерода) и регенерация ДСФ приводят к высоким температурам до 700-800°C, которые слишком высоки для катализаторов V-СКВ. В дополнение к ванадию на основе TiO_2 и цеолита были изучены многие другие материалы катализаторов СКВ, но они имели слишком низкую термическую или химическую долговечность и не применимы в коммерческих решениях. Цеолиты применяли для СКВ уже в 1980-1990-х годах на основе, например, цеолитов ZSM-5, USY и Бета (например, US 4 961 917), при этом уделяли особое внимание высокотемпературным применениям, но катализаторы цеолита-СКВ первого поколения имели недостаток низкой термической стабильности и устойчивости к сере.

Структура и состав медно-шабазитовых руд были предложены для СКВ в 1970-1990-х годах. Для СКВ представляют интерес цеолиты, имеющие 8-кольцевое поровое отверстие и двойные 6-кольцевые вторичные строительные блоки, имеющие каркасные структуры. Характерный шабазит (СНА) представляет собой мелкопористый цеолит (размер отверстий $\sim 3,8 \text{ \AA}$). Цеолиты представляют собой природные или синтетические кристаллические алюмосиликаты с правильной пористой структурой, которая варьируется для различных типов цеолитов. Это свойство может быть использовано для получения катализаторов, специфичных к форме, при этом молекулы, которые могут входить в поры, ограничены их формой и размером. Это снижает ингибирующее действие УВ на реакции СКВ. Самые маленькие молекулы, такие как NO , NH_3 , CO , водород и кислород, достаточно малы для проникновения в поры цеолита. Основная структурная единица цеолитов, тетраэдр оксида алюминия, нуждается в положительно заряженном

одновалентном (+1) катионе, чтобы быть электрически нейтральной. По этой причине катионы обычно прикрепляются к алюминиевому участку во время ионного обмена. После получения цеолита катион, присутствующий в цеолите, обычно представляет собой натрий, калий, аммоний или водород. Кремниевый тетраэдр является электрически нейтральным. Однако, используя ионообменные способы, их легко обменять на другие катионы, придающие цеолитам каталитические свойства (Gates et al., Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill 1979). При ионном обмене катионы, такие как медь (Cu^{2+}), обычно адсорбируются на цеолитах из водных растворов с последующей сушкой и обжигом в подходящих условиях. Состав основной структуры цеолита обычно описывается молярным соотношением $\text{Si}:\text{Al}_2$ (КАС), влияющим не только на структуру цеолита, но и на гидрофобность/гидрофильность, кислотность и стабильность при различных обстоятельствах, а также количеством желаемого катиона, который может быть включен в цеолит посредством ионного обмена. Цеолиты, применяемые в коммерческих катализаторах, обычно являются синтетическими. Размер пор и свойства поверхности, варьирующиеся в зависимости от типа цеолита, важны для введения активных компонентов в виде растворенных соединений путем ионного обмена или пропитки. Форма, структура и способ соединений каналов могут варьироваться в зависимости от цеолитов. Цеолиты могут содержать большие ($>0,6$ нм, такие как Бета и Y) поры и малые или средние ($\leq 0,6$ нм, такие как шабазит, ферриерит и ZSM-5) поры.

Шабазит представляет собой природный минерал, который применяли в катализе уже в 1950-х годах и синтезировали уже в 1980-х годах (US 4 544 538). Природный или синтетический Cu-шабазит (КАС ≥ 2) применяли для NH_3 -СКВ в 1970-х годах (US 4 046 888). Медь с шабазитом применяли вместе с диоксидом титана в качестве сероустойчивого катализатора NH_3 -СКВ в (US 4 735 927). Cu-шабазит также был включен для катализаторов СКВ в US 5 589 147.

После ранних изобретений, касающихся Cu-СНА для СКВ, более поздняя разработка была сосредоточена на деталях, касающихся состава и цеолитов. Был описан Cu-СНА с КАС >10 для СКВ аммиака (US 2003/0069449).

Подробный состав Cu-СНА с КАС >15 и Cu/Al более 0,25 был определен для СКВ (WO2008/106519). Cu-СНА и другие активные цеолиты СКВ, такие как AEI и AFX, были предложены для СКВ в WO2008/118434. Си на различных мелкопористых цеолитах (AGO, AEI, AEN, AFN, AFF, 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 и ZON), содержащих максимальный размер кольца из восьми тетраэдрических атомов и переходные металлы (Cr, Mn, Fe, Co, Ce, Ni, Cu, Zn, Ga, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Re, Ir и Pt), описаны в WO 2008132452. Различия между природным и синтетическим СНА в качестве переменной также обсуждались. В связи с описанием широкой матрицы для типов цеолита и активных металлов, часто не определялось подробное сочетание или добавки, приводящие к наивысшей активности и долговечности в полном катализаторе СКВ.

Cu-СНА с более низким КАС (5-15) был предложен для применения в СКВ (WO 2011/073390, US 2013/0280160, US2012/0269719). SAPO-34, содержащий фосфаты алюминия, имеет ту же структуру, что и шабазит, и также был широко изучен в качестве Cu-СКВ. AEI (WO2014/141200), AFX и LEV с медью представляют собой другие микропористые цеолиты, применяемые для СКВ.

Внерешеточный алюминий (Al) в цеолитах был определен и сведен к минимуму ($<15\%$) для Cu на СНА и аналогичных цеолитах (WO2019049069). Как правило, в концепциях цеолита-СКВ было описано, что Cu-цеолит (СНА, AEI, AFX и т.д.) сам формирует основную функциональность СКВ с любыми видами связующих веществ (оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид титана, оксид церия, оксид циркония), роль которых заключается в улучшении адгезии на структурированных подложках. Однако другие материалы, в дополнение к цеолитам и обычным связующим, могут играть решающую роль в конечной функциональности СКВ и термической долговечности.

Таким образом, основной состав катализатора Cu-СНА для СКВ аммиака/мочевина известен с 1970-х - 1990-х годов, но после 2000 года были разработаны подробные, слегка меняющиеся новые составы, обладающие улучшенными свойствами. Многие обычные, гидротермально стабильные катализаторы Cu-СНА основаны на высоком КАС ($> 15-20$), что приводит к низкой нагрузке меди, если коэффициент ионного обмена (КИО) Cu/Al поддерживается на разумном уровне ($<0,5$). Нагрузка меди (в граммах) напрямую связана с общим количеством активных центров и активностью катализатора. Если концентрация меди повышается на Cu-СНА с высоким КАС, существует риск чрезмерно высокой активности окисления аммиака при повышенных температурах. Это вредно, поскольку вызывает дополнительное потребление восстановителя (мочевина), что может быть понято непосредственно как эквивалентное увеличение потребления топлива (высокий уровень CO_2). Высокое соотношение Cu/Al с высоким КАС также вызывает риск того, что медь находится частично за пределами цеолитной структуры (неинтеркалированные соединения Cu), что способствует окислению аммиака при высоких температурах.

Краткое описание изобретения

Настоящее изобретение решает многие из проблем, связанных с предшествующим уровнем техники, и, в частности, была предложена каталитическая композиция цеолита с ионообменной медью, содер-

жащая мелкопористый Cu-цеолит, такой как Cu-CHA, и промоторы, улучшающие активность и долговечность катализатора.

В настоящем изобретении предложен катализатор СКВ, содержащий цеолит (например, CHA, AEI, AFX, LEV, Бета или их смеси) с медью в качестве активного металла и нанокристаллическим соединением алюминия (соединение Al) в качестве тонкодисперсных частиц, включая кристаллы. Каталитическую композицию согласно настоящему изобретению применяют для снижения выбросов NO_x с помощью аммиака, мочевины и других селективных восстановителей в мобильных и стационарных применениях с обедненной горючей смесью. Нанокристаллическое соединение Al, такое как небольшие кристаллы и частицы Al_2O_3 , улучшает гидротермальную (ГТ) и механическую стабильность слоя покрытия в композициях с катализатором СКВ, которые предпочтительно наносят на проточные подложки, но также можно применять для фильтров для твердых частиц.

Добавление кристаллов Al_2O_3 малого размера вблизи поверхности цеолита создает поверхностное взаимодействие между двумя соединениями. Таким образом, скорость деалюминирования из цеолита затруднена. Это является важной особенностью цеолитов с низким КАС (КАС ниже 15), при этом чистые цеолиты или цеолиты с обычными связующими веществами страдают от более низкой ГТ долговечности по сравнению с CHA с КАС в диапазоне 20-30. CHA с низким КАС обладает свойством достигать более высокой нагрузки Cu при ионном обмене, что позволяет получить большее количество активных центров Cu для СКВ без чрезмерно высокой активности окисления аммиака. В настоящем изобретении предложена каталитическая композиция, которая содержит цеолит с более высокой массовой нагрузкой меди (Cu), более низким КАС, но также с низкой активностью окисления аммиака.

Соединение циркония (Zr) диспергируют вблизи Cu-обменных цеолитных частиц и нанокристаллического соединения Al для улучшения гидротермальной долговечности в условиях отходящих газов. Соединения циркония (оксиды, сульфаты, ацетаты, гидроксиды) играют роль в поддержании кислотных свойств катализатора СКВ.

Для дальнейшего улучшения гидротермальной долговечности одну или более добавок, выбранных из группы La, Y, Hf и Nb, диспергируют в виде мелких частиц для улучшения гидротермальной долговечности. Эти добавки усиливают низкотемпературную активность СКВ.

Ионный радиус добавленных соединений (нанокристаллическое соединение Al, соединение Zr, одна или более добавок) также был выбран и определен относительно меди для улучшения стабильности, не затрагивая меди в качестве активного центра внутри пор цеолита.

Крупные частицы (КЧ) дополнительно добавляют для улучшения гидротермальной стабильности катализаторов СКВ на основе цеолита и механической долговечности слоя покрытия. Эти частицы действуют как большие локальные тепловые барьеры и теплоемкость для защиты от высокой температуры и спекания для прохождения через частицы цеолита.

Для дальнейшей стабилизации каталитической композиции добавляют Si или Ti, предпочтительно в составе крупных частиц (КЧ). Si и Ti присутствуют в виде оксидных форм, таких как SiO_2 и TiO_2 , или в виде смешанных оксидов (SiO_x , TiO_x) с оксидом алюминия.

Настоящий катализатор СКВ имеет микропористую структуру, образованную частицами Cu-цеолита с КАС <15, нанокристаллическим соединением Al, стабилизирующим Cu-CHA, например, путем подавления деалюминирования, диспергированным цирконием в качестве гидротермального стабилизатора, добавкой для повышения термической стабильности и крупной частицей с высокой локальной теплоемкостью, действующей в качестве теплового барьера между частицами цеолита.

В широком аспекте настоящее изобретение относится к каталитической композиции для селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком или соединениями, такими как мочевина, выделяющими аммиак в условиях отходящих газов, причем композиция содержит

- а) частицы цеолита с ионообменной медью, имеющие молярное отношение Si/Al_2 (КАС) 15 или менее и достаточно высокое содержание меди для протекания реакции каталитического восстановления,
- б) нанокристаллическое соединение алюминия в количестве, достаточном для стабилизации цеолита путем снижения скорости деалюминирования из цеолита, и
- с) соединение циркония в количестве, достаточном для улучшения гидротермальной долговечности каталитической композиции.

В одном варианте реализации цеолит выбран из каркасной группы, состоящей из шабазита (CHA), AEI, AFX, LEV, Бета или их смесей. Предпочтительно CHA.

Еще в одном варианте реализации частицы цеолита с ионообменной медью имеют КАС от 2 до 14,9. Предпочтительно КАС составляет от 5 до 14,9. КАС выше 5 является предпочтительным для улучшения стабильности базового цеолита и для поддержания соотношения Cu/Al на разумном уровне.

При КАС от 10 до 14,9 и содержании ионов меди, измеренном как CuO, в цеолите более 5 мас.%, в расчете на общую массу цеолита, все еще возможно иметь молярное соотношение Cu/Al в цеолите менее 0,4.

Еще в одном дополнительном варианте реализации содержание ионов меди, измеренное как CuO, в цеолите составляет от 1 до 10 мас.%, например, от 2 до 7 мас.%, предпочтительно от 4 до 5 мас.%, в расчете на общую массу цеолита. Еще в одном варианте реализации содержание ионов меди, измеренное как CuO, в цеолите составляет от 4 до 7 мас.%, в расчете на общую массу цеолита.

Еще в одном варианте реализации количество нанокристаллического соединения алюминия в каталитической композиции составляет от 0,5 до 25 мас.%, например, от 1 до 20 мас.%, например, 5-15 мас.%, как правило, 7,8-10 мас.%, в расчете на общую массу каталитической композиции. Предпочтительно, соединение алюминия представляет собой Al_2O_3 , такой как гамма- Al_2O_3 .

Еще в одном варианте реализации, когда каталитическая композиция имеет КАС от 10 до 14,9, количество нанокристаллического соединения алюминия в каталитической композиции составляет от 0,5 до 25 мас.%, например, от 1 до 20 мас.%, например, 5-15 мас.%, обычно 7,8-10 мас.%, в расчете на общую массу каталитической композиции. Предпочтительно, соединение алюминия представляет собой Al_2O_3 , такой как гамма- Al_2O_3 .

Еще в одном варианте реализации молярное соотношение Cu/Al в цеолите составляет от 0,02 до 0,4, предпочтительно от 0,05 до 0,25.

Молярное содержание Cu/Al в цеолите находится в диапазоне от 0,02 до 0,4, предпочтительно в диапазоне от 0,05 до 0,25, чтобы обеспечить гидротермально стабильный Cu -цеолитный катализатор с низкой скоростью окисления аммиака. Высокая производительность по NO_x достигается при более низком молярном соотношении Cu/Al , чем типичное соотношение Cu/Al , при котором Cu -СНА имеет высокое КАС, такое как >15-20.

Еще в одном варианте реализации общее содержание ионов меди, измеренное в виде CuO в каталитической композиции, составляет от 2 до 6 мас.%, в расчете на общую массу каталитической композиции.

Еще в одном варианте реализации частицы цеолита с ионообменной медью имеют размер d_{50} от 1 до 10 мкм, например от 2 до 5 мкм.

Еще в одном варианте реализации количество соединения циркония в каталитической композиции составляет от 1 до 10 мас.%, в виде ZrO_2 в расчете на общую массу каталитической композиции. Как правило, количество соединения циркония в виде ZrO_2 в каталитической композиции составляет от 2 до 7 мас.%, в расчете на общую массу каталитической композиции.

Это количество ZrO_2 выбрано для стабилизации других соединений, несущих диспергированный Zr на других пористых соединениях катализатора.

В дополнительном варианте реализации нанокристаллическое соединение алюминия содержит оксиды алюминия. Как правило, нанокристаллическое соединение Al представляет собой Al_2O_3 .

Еще в одном дополнительном варианте реализации нанокристаллический Al_2O_3 имеет кристаллический размер d_{50} от 1 до 8 нм, такой как 3-7 нм. Еще в одном варианте реализации нанокристаллический Al_2O_3 имеет кристаллический размер d_{50} от 3 до 5 нм.

Еще в одном варианте реализации нанокристаллический Al_2O_3 имеет размер диспергированных частиц d_{50} от 5 до 80 нм, такой как 10-65 нм. Еще в одном варианте реализации нанокристаллический Al_2O_3 имеет размер диспергированных частиц d_{50} от 10 до 30 нм.

Еще в одном варианте реализации каталитическая композиция согласно настоящему изобретению содержит крупные частицы (КЧ), такие как крупные частицы на основе Al_2O_3 , имеющие размер частиц d_{50} от 3 до 200 мкм, предпочтительно от 5 до 40 мкм.

В частности, крупная частица основана на Al_2O_3 . Предпочтительно крупная частица состоит из Al_2O_3 .

Еще в одном варианте реализации каталитическая композиция согласно настоящему изобретению дополнительно содержит добавку, выбранную из оксидов La , Y , Hf , Nd и их смесей.

В дополнительном варианте реализации каталитическая композиция согласно настоящему изобретению содержит Si , Ti или их смеси. Предпочтительно Si и Ti присоединены к крупным частицам (КЧ) и внедрены в них.

Еще в одном варианте реализации каталитическая композиция согласно настоящему изобретению имеет общее КАС (ОКАС) менее 10, где ОКАС определяют как молярное соотношение Si/Al_2 между Si в цеолите с ионообменной медью, и общим Al_2 в цеолите с ионообменной медью и нанокристаллическом соединении алюминия. Как правило, ОКАС составляет от 4 до 10. Предпочтительно, ОКАС составляет от 4 до 8, например, от 5 до 7.

Еще в одном аспекте настоящее изобретение относится к структурной подложке для применения в системе отходящих газов, содержащей каталитическую композицию по любому из вышеуказанных аспектов и/или по любому из вышеуказанных вариантов реализации. Как правило, структура выбрана из керамической или металлической проточной подложки и подложки с пристеночным течением, предпочтительно проточной подложки.

Еще в одном дополнительном аспекте настоящее изобретение относится к применению каталитической композиции по любому из вышеуказанных аспектов и/или по любому из вышеуказанных вариантов реализации для селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком или соединениями, выделяющими аммиак в условиях отходящих газов.

Еще в одном аспекте настоящее изобретение относится к системе обработки отходящих газов, содержащей каталитическую композицию по любому из вышеуказанных аспектов и/или по любому из вышеуказанных вариантов реализации для селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком или соединениями, такими как мочевины, выделяющими аммиак в условиях отходящих газов, нанесен-

ную на структурную подложку.

Еще в одном аспекте настоящее изобретение относится к способу селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком или соединениями, выделяющими аммиак в условиях отходящих газов, включающему нанесение каталитической композиции по любому из вышеуказанных аспектов и/или по любому из вышеуказанных вариантов реализации на структуру подложки.

В дополнительном аспекте настоящее изобретение относится к каталитической композиции для селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком или соединением, выделяющим аммиак в условиях отходящих газов, каталитической композиции для селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком или соединениями, выделяющими аммиак в условиях отходящих газов, по любому из вышеуказанных аспектов и/или любому из вышеуказанных вариантов реализации, которая может быть получена путем сушки водной каталитической композиции и прокаливания при температуре от 400 до 700°C в присутствии кислорода, такого как воздух, содержащей а) частицу цеолита с ионообменной медью, имеющую молярное отношение Si/Al_2 (КАС) 15 или менее, и содержание ионов меди, достаточное для протекания реакции каталитического восстановления, б) нанокристаллическое соединение алюминия в количестве, достаточном для стабилизации цеолита путем снижения скорости деалюминирования из цеолита, и с) соединение циркония в количестве, достаточном для улучшения гидротермальной долговечности каталитической композиции.

Еще в одном аспекте настоящее изобретение относится к водной каталитической композиции, подходящей для применения в качестве каталитического покрытия на структурной подложке при селективном каталитическом восстановлении NO_x аммиаком или соединениями, выделяющими аммиак во время каталитического восстановления, причем композиция содержит

а) частицу цеолита с ионообменной медью, имеющую молярное соотношение Si/Al_2 (КАС) 15 или менее и содержание ионов меди, достаточно высокое для протекания реакции каталитического восстановления в покрытии,

б) нанокристаллическое соединение алюминия в количестве, достаточном для стабилизации цеолита в покрытии путем снижения скорости деалюминирования из цеолита, и

с) соединение циркония в количестве, достаточном для улучшения гидротермальной долговечности каталитического покрытия.

Еще в одном варианте реализации соединение циркония выбрано из предшественника соединения циркония, такого как оксиды циркония, сульфоксиды циркония, сульфаты циркония, нитраты циркония, ацетаты циркония, гидроксиды циркония и их смеси. Предпочтительно, соединение циркония выбрано из сульфатов циркония, нитратов циркония, ацетатов циркония и их смесей.

Еще в одном варианте реализации нанокристаллическое соединение алюминия модифицировано во время получения для обеспечения кислотной поверхности, при этом pH во влажных (суспензионных) условиях, как правило, составляет менее 5, например, 3. Модификацию можно проводить во время получения путем воздействия HNO_3 перед прокаливанием.

Дополнительные задачи и преимущества настоящего изобретения очевидны из нижеприведенного описания и формулы изобретения.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 схематически показана композиция медного катализатора СКВ на подложке согласно настоящему изобретению. Катализатор состоит из подложки (100), которая образует открытые проточные каналы (110) для отходящих газов и на указанных стенках подложки расположено покрытие катализатора. Покрытие образовано смесью Cu-цеолита (200, например, Cu-CHA), соединения Al (300), ZrO_2 (400), добавки (Add, 600) и крупных частиц (КЧ, 500) и Ti и/или Si (700).

На фиг. 2 показана диаграмма, изображающая преобразование NO_x , испытанное на стенде для синтетического газа с 40% NO_2 и 60% NO (оба по отношению к общему количеству NO_x) в сырьевом газе при ОС 71,000 ч⁻¹, для примера 1а, 2 (СПАВН 1), 3 (СПАВН 2) и 4 (СПАВН 3). Все образцы подвергали гидротермальному старению при 800°C в течение 20 ч. Сравнение показывает влияние соединения Al с небольшим размером кристаллов (пример 1а) по сравнению с соединением Al с большими размерами кристаллов Al_2O_3 (пример 2, СПАВН 1) и по сравнению со сравнительным современным катализатором Cu-CHA (пример 3, СПАВН 2) и вторым сравнительным образцом, полученным в соответствии с примером 1а, но с цеолитом с КАС 23 (пример 4, СПАВН 3).

На фиг. 3 показано на двух диаграммах улучшение стабильности к термическому старению для Cu-CHA с КАС 11 в комбинации с Al-1 либо с добавлением соединения циркония или оксида лантана в качестве добавки, либо с обеими указанными добавками. Диаграмма на фиг. 3а иллюстрирует конверсию NO_x , испытанную на стенде синтетического газа только с NO в сырьевом газе при ОС 50,000 ч⁻¹, для примера 1б (Cu-CHA с КАС 11 с Al-1), примера 5 (Cu-CHA с КАС 11 с Al-1 и 6% ZrO_2 в качестве термостабилизатора), примера 6 (Cu-CHA с КАС 11 с Al-1 и 3% La_2O_3 в качестве термостабилизатора) и примера 7 (Cu-CHA с КАС 11 с Al-1 и 3% ZrO_2 плюс 3% La_2O_3 в качестве термостабилизаторов). Все образцы подвергали гидротермальному старению при 850°C в течение 20 ч. На фиг. 3б показана на диаграмме конверсия NO_x для того же набора образцов, которые были испытаны на стенде синтетического газа с 40% NO_2 и 60% NO (оба по отношению к общему количеству NO_x) в сырьевом газе при ОС 50,000 ч⁻¹.

На фиг. 4 на двух диаграммах показано улучшение стабильности к термическому старению для Cu-СНА с КАС 11 в сочетании с Al-1 и добавлением крупных частиц (КЧ).

На диаграмме на фиг. 4а показана конверсия NO_x , испытанная на стенде синтетического газа только с NO в сырьевом газе при ОС 50,000 ч⁻¹, для примера 1b (Cu-СНА с КАС 11 с Al-1, общей нагрузкой 140 г/л), примера 8а (Cu-СНА с КАС 11 с Al-1 140 г/л и крупными частицами, содержащими Al_2O_3 в качестве основного оксида и 3 % La_2O_3 40 г/л), примера 8b (Cu-СНА с КАС 11 с Al-1 140 г/л и крупными частицами, содержащими Al_2O_3 в качестве основного оксида и 20% SiO_2 40 г/л) и примера 8с (Cu-СНА с КАС 11 с Al-1 140 г/л и крупными частицами, содержащими Al_2O_3 в качестве основного оксида и 15% ZrO_2 и 20% SiO_2 40 г/л). Все образцы подвергали гидротермальному старению при 850°C в течение 20 ч.

На фиг. 4b на диаграмме показана конверсия NO_x для того же набора образцов, которые были испытаны на стенде синтетического газа с 40% NO_2 и 60% NO (оба по отношению к общему количеству NO_x) в сырьевом газе при ОС 50,000 ч⁻¹.

На фиг. 5 показано на двух диаграммах улучшение стабильности к термическому старению для Cu-СНА с КАС 11 в комбинации с Al-3 и добавлением соединения циркония и/или оксида лантана в качестве добавки, и с добавлением крупных частиц (КЧ).

На диаграмме на фиг. 5а показана конверсия NO_x , испытанная на стенде синтетического газа только с NO в сырьевом газе при ОС 50,000 ч⁻¹, для примера 1b (Cu-СНА с КАС 11 с Al-1, общая нагрузка 140 г/л), примера 9 (Cu-СНА с КАС 11 с Al-3 и 6 % ZrO_2 в качестве термостабилизатора 140 г/л и крупными частицами, содержащими Al_2O_3 в качестве основного оксида и 3 % La_2O_3 40 г/л), примера 10 (Cu-СНА с КАС 11 с Al-3 и 6% ZrO_2 в качестве термостабилизатора 140 г/л и крупными частицами, содержащими Al_2O_3 в качестве основного оксида и 20% SiO_2 и 20% TiO_2 40 г/л), и примера 11 (Cu-СНА с КАС 11 с Al-3 и 3 % ZrO_2 плюс 3% La_2O_3 в качестве термостабилизаторов 140 г/л и крупными частицами, содержащими Al_2O_3 в качестве основного оксида и 20% SiO_2 и 20% TiO_2 40 г/л). Все образцы подвергали гидротермальному старению при 850°C в течение 20 ч.

На фиг. 5b на диаграмме показана конверсия NO_x для того же набора проб, что и при испытании на стенде синтетического газа с 40% NO_2 и 60% NO (оба по отношению к общему количеству NO_x) в сырьевом газе при ОС 50,000 ч⁻¹.

На фиг. 6 показано улучшение стабильности к термическому старению для Cu-СНА с КАС 11 в комбинации с соединением Al с использованием всех возможных добавок согласно настоящему изобретению. На диаграмме показано сравнение конверсии NO_x , испытанной на стенде синтетического газа с 40% NO_2 и 60% NO (оба по отношению к общему количеству NO_x) в сырьевом газе при ОС 50,000 ч⁻¹, для примера 3, который представляет собой эталонный современный катализатор Cu-СНА с высоким КАС и высокой низкотемпературной активностью De NO_x , и примера 11, который представляет собой полностью разработанную композицию катализатора Cu-цеолита СКВ в соответствии с настоящим изобретением, состоящую из Cu-СНА с КАС 11 с Al-соединениями Al-3 и 3% ZrO_2 плюс 3% La_2O_3 в качестве термостабилизаторов 140 г/л и крупными частицами, содержащими Al_2O_3 в качестве основного оксида и 20% SiO_2 и 20% TiO_2 40 г/л. Оба образца подвергали гидротермальному старению при 850°C в течение 20 ч.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение обладает множеством преимуществ в широком контексте, а также дополнительными преимуществами согласно аспектам вариантов реализации.

Катализатор СКВ состоит из определенных материалов в соответствии с вышеуказанными аспектами и/или вариантами реализации настоящего изобретения, причем композиция катализатора нанесена на структурную подложку, такую как керамическая или металлическая подложка или сажевый фильтр (носитель). Общее количество покрытия варьируется в диапазоне 20-400 г/л в зависимости от применения или типа носителя (плотность ячеек, керамика/металл, проточная/поток вдоль стенок). В предпочтительном варианте реализации общее количество покрытия находится в диапазоне от 60 до 200 г/л.

Термин "цеолит с ионообменной медью" используется взаимозаменяемо с "Cu-цеолитом", и, например, "Cu-СНА" означает "шабазит с ионообменной медью".

Каталитическая композиция СКВ согласно настоящему изобретению представляет собой активный микропористый цеолит. Цеолит с ионообменной медью предпочтительно находится в форме СНА (шабазита) с КАС в диапазоне от 2 до 14,9, предпочтительно в диапазоне от 5 до 14,9, например, в диапазоне от 10 до 14,9. Нагрузка меди измеряется в виде CuO, как правило, в диапазоне от 2 до 7 мас.%, например, в диапазоне от 4 до 7 мас.%, обычно в диапазоне от 4 до 5 мас.%, в цеолите и примерно от 2 до 6 мас.%, в катализаторе, включая все соединения катализатора. Площадь поверхности цеолита с ионообменной медью, предпочтительно Cu-СНА, находится в диапазоне 450-700 м²/г в свежем виде (прокаленный при 550°C/3 ч, до старения). Предпочтительно, средний размер частиц (d_{50}) Cu-цеолита (такого как Cu-СНА) в покрытии катализатора составляет примерно 2-5 мкм.

Важным элементом каталитической композиции согласно настоящему изобретению является нанокристаллическое соединение Al (соединение Al). Известно, что КАС является переменной величиной в композиции цеолита. Было замечено, что свободный Al может существовать в цеолитах, так что не весь Al находится в решетке (так называемый вне решеточный Al). Обычно в известной технологии целью было свести к минимуму содержание вне решеточного Al в цеолите для предотвращения возможных от-

рицательных эффектов, таких как деалюминирование. Однако, когда Al применяют в качестве нанокристаллического соединения Al в катализаторе на основе цеолита согласно настоящему изобретению, это делают специально для получения множества кристаллов/частиц Al_2O_3 , которые имеют очень близкий контакт со структурой цеолита, предотвращая деалюминирование и стабилизируя Al в решетке цеолита. Применение соединения Al с очень малым размером кристаллов (в виде Al_2O_3) в каталитической композиции согласно настоящему изобретению продемонстрировало улучшение активности, стабильности, адгезии и когезии катализатора. По этим причинам в покрытии из пористого оксида можно применять различные предшественники Al_2O_3 . Источник Al_2O_3 может представлять собой дисперсию самого Al_2O_3 , золь бемита или другого предшественника или даже частично растворенную соль алюминия в виде $Al(NO_3)_3$, соответствующую диапазонам определенного размера кристаллов и размера диспергированных частиц соединения Al. Возможны также комбинации указанных источников.

В примерах были рассмотрены три различных типа возможных соединений Al. В экспериментах в качестве соединений Al изучали Al-1, Al-2 (СРАВН 1) и Al-3. Al-1 имеет размер диспергированных частиц в водной среде 20 нм, кристаллический размер 4,5 нм и начальную площадь поверхности по БЭТ 260 m^2/g при прокаливании при 550°C/3 ч. Al-2 имеет соответствующие параметры 90 нм, 9 нм и 200 m^2/g . Al-3 имеет соответствующие параметры 60 нм, 6 нм и 230 m^2/g . Было замечено, что эти малые кристаллические частицы и размер частиц соединения Al способствуют активности. Малый размер диспергированных частиц также является ключевой переменной для поддержания количества соединения Al на достаточно низком уровне вместе с улучшенной адгезией и когезией к стенкам подложки. Для достижения такой же прочности слоя покрытия с более крупными частицами соединения Al или связующего Al необходимо более высокое относительное массовое количество. Кроме того, небольшое количество нитрата может присутствовать в водных средах для нанесения покрытия (суспензии) или на предшественнике соединения Al, что важно для образования небольшого кристалла Al_2O_3 в процессе химического и механического диспергирования. Эти поверхностные нитраты разлагаются при окончательной термообработке, оставляя готовые наноразмерные частицы Al_2O_3 в структуре катализатора. Готовая поверхность Al_2O_3 сохраняет кислотность на оксидных и гидроксильных группах после прокаливания в сухих условиях.

Размер частиц соединения Al (Al_2O_3), диспергированного в воде, находится в диапазоне от 5 до 80 нм, обычно в диапазоне от 10 до 65 нм, например, в диапазоне от 10 до 30 нм, и кристаллический размер находится в диапазоне от 1 до 8 нм, обычно в диапазоне от 3 до 7 нм, например, в диапазоне от 3 до 5 нм. Площадь поверхности по БЭТ составляет более 200 m^2/g при прокаливании при 550°C/3 ч.

Нанокристаллическое соединение алюминия образует в воде диспергированные частицы размером от 5 до 80 нм, предпочтительно от 10 до 65 нм и кристаллические частицы размером от 1 до 8 нм, предпочтительно от 3 до 7 нм для стабилизации цеолита путем снижения скорости деалюминирования из цеолита. Малый размер дисперсных частиц и кристаллический размер являются переменными, позволяющими контролировать, к какому расположению в порах цеолита имеет доступ соединение Al. Цель состоит в том, чтобы иметь более глубокий доступ внутрь цеолитных пор, чем при использовании обычных содержащих Al связующих веществ, но не затрагивать Si в цеолитных центрах. Отрицательные эффекты могут быть вызваны тем, что небольшие растворимые ионы могут подвергаться ионному обмену с ионом меди, который, например, вводят в цеолит перед получением катализатора. Предшественники будут оседать после сушки и прокаливания в окончательных расположениях в сухой фазе, где они осели во время получения в водных средах. Таким образом, размеры предшественника в воде или других жидких средах играют ключевую роль в том, где добавленные промоторы расположены в конечной каталитической композиции. В дополнение к воде, мокрые стадии получения могут включать органические добавки, образующие смесь с водой и модифицирующие, например, поверхностное натяжение, вязкость и другие поверхностные свойства или свойства жидкости/раствора/суспензии. Соединение Al применяют в виде диспергированной нанокристаллической формы с вышеуказанными размерами частиц, но не в виде растворимой формы, когда ионный радиус Al^{3+} даже меньше, чем ионный радиус Cu^{2+} . Соединение нанокристаллического Al имеет доступ в поры цеолита, но не так непосредственно, как ион Cu к центрам Al на цеолите. Поскольку ионный радиус (0,50 Å) Al^{3+} меньше, чем (0,69 Å) Cu^{2+} , его вводят не в виде растворимой ионной формы, а в виде нанокристаллических частиц в водных средах. Напротив, соединение Zr вводят в виде ионной формы, когда ионный радиус Zr^{4+} намного больше (0,80 Å), чем у Cu^{2+} , что приводит к тесному внедрению в цеолите, но не конкурирует с медью в водных средах.

Вследствие роли нанокристаллического соединения Al, стандартный КАС цеолита не является единственной значимой переменной в этих катализаторах Cu-СКВ на основе цеолита. Очень маленькие частицы оксида алюминия влияют на стабильность и деалюминирование цеолитных катализаторов на основе алюмосиликата. Нанокристаллический Al_2O_3 , присутствующий в тесном контакте с частицами цеолита, порами и решетками, может изменить равновесие соединений Al (Al в цеолите и Al в виде соединения Al), которое предотвращает диффузию Al из структуры цеолита (деалюминирование). Даже если небольшое количество Cu присутствует в виде некапсулированной формы (свободной Cu) после сильного гидротермального старения, соединение Al является потенциально стабильным нейтралитатором для этих свободных соединений Cu/CuO, состоящие окисления которых (Cu , Cu^+ , Cu^{2+}) может варьироваться в зависимости от условий. При высоких температурах, Cu на наноразмерном Al_2O_3 более стаби-

лизирован, чем Cu на поверхности Si-обогащенного силиката (цеолита). Кроме того, Cu/ Al₂O₃ также является довольно хорошим катализатором СКВ, и, таким образом, общая функциональность катализатора СКВ Cu-СНА не изменяется слишком сильно, если существует Cu/ Al₂O₃ и общее количество свободной Cu остается низким.

Таким образом, был определен общий КАС (ОКАС), который рассчитывают как молярное соотношение между Si в цеолите и Al₂ в цеолите + Al₂ в соединении Al. Возможные более крупные частицы Al₂O₃ в связующем веществе или КЧ исключены в этом расчетном значении, потому что они не имеют такого же положительного взаимодействия и контакта с Cu-цеолитом и другими соединениями в композиции. Значения ОКАС варьировались в диапазоне от 5 до 10 в исследуемых образцах (таблица ниже). Предпочтительно, ОКАС находится в диапазоне от 4 до 8, и еще более строго определен в диапазоне от 5 до 7. Как комбинация этих двух значений КАС, для КАС определено максимальное значение 14,9, а для ОКАС максимальное значение 8, значения которых достигают путем изменения значения КАС цеолита и количества соединения Al в катализаторе СКВ.

На основании определенных молярных значений и диапазонов КАС и ОКАС известно количество соединения Al в мас.% Al₂O₃. Основной Cu-СНА в примерах имеет КАС 11, а затем определение ОКАС 4-10 приводит к 1-18 мас.%, соединения Al в виде Al₂O₃ от массы цеолита и соединения Al и к 0,9-16,2 мас.%, соединения Al в виде Al₂O₃ от массы цеолита, соединения Al и максимального количества соединения Zr (10% ZrO₂). Аналогично, количество соединения Al известно, когда в композицию вводят добавку, КЧ, Si и Ti, разбавляя содержание медного цеолита, соединения Al и соединения Zr. Согласно ОКАС 5-8, количество соединения Al в виде Al₂O₃ составляет примерно 4-13 мас.% Согласно максимальному определенному значению КАС, равному 14,9, количество соединения Al составляет от 4,6 до 21 мас.%, в виде Al₂O₃ от массы Cu-цеолита и соединения Al и от 4,1 до 18,9 мас.%, при включении максимального количества соединения Zr в виде ZrO₂. Таким образом, соединение Zr лишь незначительно разбавляет количество соединения Al даже при максимальных концентрациях. Таким образом, количество соединения Al по определенному КАС и ОКАС составляет от 1 до 21 мас.%, в виде Al₂O₃ от массы медного цеолита и соединения Al. Разведение другим добавленным соединением может быть вычислено непосредственно по их содержанию. В примерах количество соединения Al было приведено в диапазоне 7,8-10 мас.%, в виде Al₂O₃. В вариантах реализации изобретения количество нанокристаллического соединения алюминия, такого как Al₂O₃, в каталитической композиции составляет от 0,5 до 25 мас.%, например, от 1 до 20 мас.%, например, 5-15 мас.%, как правило, 7,8-10 мас.%, от общей массы каталитической композиции. Как правило, соединение алюминия представляет собой Al₂O₃, такой как гамма-Al₂O₃ или тета-Al₂O₃.

Связующее вещество не играет полностью инертной роли в отношении активности и долговечности катализатора, а активность СКВ зависит не только от определенных свойств цеолита. Чистый цеолит не может быть плотно связан на стенках подложки, и некоторые типы связующих веществ или добавок могут снижать каталитическую активность Cu-цеолита. Таким образом, важно применять Al-соединения для замены обычных связующих веществ.

Описание циркония и добавки для улучшенной термической долговечности.

Кроме того, добавление оксидов или диспергированных соединений Zr и/или добавки (La, Y, Hf, Nb) улучшало термическую стабильность. Эти соединения добавляют в виде водорастворимых или нерастворимых предшественников. Количество Zr и добавки может варьироваться в диапазоне от 0,1 до 30 мас.%, в виде стабильных оксидов (например, ZrO₂, La₂O₃) готового прокаленного покрытия, предпочтительно в диапазоне от 1 до 10 мас.% Zr вместе с добавкой, такой как La, также применяется для создания эффектов комбинированной активации. Например, Zr и La равномерно распределены на поверхности цеолита, в порах цеолита, на поверхности соединения Al или на дополнительных связующих материалах.

Ионный размер элементов играет решающую роль для взаимодействий. Размер канала пор цеолита ограничен размером и формой, а небольшие различия в ионном диаметре или радиусе имеют смысл, когда это касается доступа ионов металла. Рассчитывают, что поровое отверстие и ионные размеры планируемых элементов находятся практически в одном и том же диапазоне. СНА имеет отверстия 3,8 Å в структуре пор. Ионный радиус Cu²⁺ составляет 0,69 Å (Sargent-Welch Scientific Company: Table of periodic properties of the elements, 1968). Таким образом, доступ катионов Cu к центрам Al частично ограничен структурой в извилистых цеолитных каналах. La³⁺ имеет ионный радиус 1,15 Å, Zr⁴⁺ 0,80 Å, Y³⁺ 0,93 Å и Hf⁴⁺ 0,81 Å. Таким образом, определенная добавка имеет больший ионный радиус, чем ион Cu²⁺, обмениваемый в решетках цеолита. Это определенное свойство добавки согласно настоящему изобретению. Другие основные металлы, такие как Ti⁴⁺ (0,68 Å), Si⁴⁺ (0,41 Å), V, Cr, Mn, Fe, Cr, Co, Ni, имеют в качестве своих стабильных состояний меньший ионный радиус, чем Cu²⁺, и их не применяли в качестве добавок, потому что они могут из-за малого размера вызывать также отрицательные эффекты, конкурируя с Cu в цеолитных центрах. Al³⁺ имеет ионный радиус 0,50 Å, что меньше, чем у Cu²⁺. Таким образом, добавка имеет больший ионный радиус, чем как Cu²⁺, так и Al³⁺ в соединении Al. Больший радиус замедляет или препятствует доступу этих ионов к тем же цеолитным центрам, где находится Cu (или Al). Целью является активация и стабилизация цеолитного катализатора, но не нарушение состояния и функциональности центров Cu внутри цеолитного структурированного катализатора.

Описание крупных частиц (КЧ).

Отдельные частицы КЧ с промоторами выступают в качестве тепловых барьеров, препятствующих распространению термического спекания от частицы цеолита к другой частице цеолита. Эти крупные частицы имеют высокую локальную теплоемкость и могут действовать как теплоотвод, представляющий собой тепловой барьер для защиты частиц цеолита, активных в СКВ. Механически прочные частицы КЧ улучшают прочность слоя покрытия и улучшают диффузию в порах через толстый слой катализатора, потому что крупные частицы оставляют больше открытых проходов между частицами, чем структура, состоящая только из мелких частиц.

Предпочтительно, химический состав КЧ представляет собой оксид алюминия с дополнительными промоторами, такими как Si или Ti, в виде стабильных оксидов или смешанных оксидов. Средний размер частиц (d_{50}) КЧ, теплового барьера, частиц определяют как примерно 3-200 мкм, предпочтительно в диапазоне 5-40 мкм, чтобы соответствовать им в обычных слоях покрытий. Следовательно, их средний размер частиц больше, чем у цеолита, и значительно больше, чем у соединения Al или добавок. Размер частиц (d_{50}) КЧ больше, чем для цеолита (например, около 2-5 мкм для цеолита и около 5-40 мкм для КЧ). Таким образом, частицы КЧ будут механически упрочнять слой покрытия. Количество КЧ может варьироваться в диапазоне от 0,5 до 50 мас.%, от общего количества покрытия, предпочтительно в диапазоне от 2 до 25 мас.%. Поскольку количества покрытия приведены в г/л, это означает: количество КЧ 40 г/л в общем количестве покрытия 180 г/л эквивалентно 22,2 мас.%, 20 г/л в 180 г/л эквивалентно 11,1 мас.%, 10 г/л в 140 г/л эквивалентно 7,1 мас.%. Изученные примеры содержали довольно большое количество КЧ, чтобы увидеть лучшие переменные эффекты, но определенное количество может быть лучше применено в более низком диапазоне, фокусируясь на термической и когезионной стабилизации с меньшим уменьшением общего количества Си-цеолита. Средние размеры пор (d_{50} или d_{90}) больше для КЧ, чем для частиц Си-цеолита.

Кроме того, площадь поверхности по БЭТ для КЧ составляет примерно 100-300 м²/г, тогда как площадь поверхности по БЭТ для Си-цеолита составляет более 450 м²/г в свежем состоянии (прокаленный при 550°C/3 ч). Существует риск того, что чистый Си-цеолит с КАС <15 потеряет площадь поверхности по БЭТ ниже 100 м²/г при 900-1000°C на воздухе. КЧ способны поддерживать высокую площадь поверхности по БЭТ: >200 м²/г после старения на воздухе при 900°C и >150 м²/г после старения на воздухе при 1000°C в течение 3 часов. Таким образом, эти стабильные, отдельные частицы КЧ на составе катализатора оказывают стабилизирующее действие на частицы цеолита. Эти частицы могут быть добавлены в готовую водную (суспензионную) среду, которую дополнительно измельчают, или их добавляют после измельчения, сохраняя первоначальный размер частиц и большую разницу в размере частиц d_{50} между цеолитом и частицами КЧ в окончательном покрытии. Разбавление каталитической композиции частицами термобарьера уменьшает и разбавляет термическое напряжение на частицах цеолита в слое покрытия. Также возможно добавлять КЧ только на нижние или верхние слои катализатора в двухслойных покрытиях, чтобы улучшить механическую прочность или диффузию газа в порах в слоях покрытия.

КЧ могут быть дополнительно стабилизированы различными оксидами Si, Ti, Zr и/или добавок, такими как SiO₂, TiO₂, La₂O₃ или ZrO₂. Оксиды Si, Ti и Zr повышают кислотность КЧ и предотвращают воздействие сульфатирования катализатора на структуры на основе оксида алюминия. Оксиды металлов обычно добавляют во время самого способа получения Al₂O₃, но также можно добавлять позже в способе. Для данного изобретения можно применять обе процедуры. Добавленные оксиды металлов могут образовывать смешанный оксид или смесь оксидов с Al₂O₃, что приводит к очень стабильной структуре КЧ, индивидуальному распределению размеров пор и хорошей стабильности, например, оксидов Si и/или Ti в структуре. Оксиды металлов также играют роль в стабилизации структуры КЧ с широким размером пор, что оказывает положительное влияние на диффузию в порах и термостабильность.

Добавляют соединение циркония в виде водорастворимой формы для улучшения гидротермальной долговечности каталитической композиции. Цель состоит в том, чтобы иметь более глубокий доступ внутрь цеолитных пор, но не затрагивать Си в цеолитных центрах. Соединение Zr оседает после сушки и прокаливания в окончательных местах сухой фазы, которых оно достигло во время получения в водных средах. Соединение Zr вводят в виде ионной формы, когда ионный радиус Zr⁴⁺ намного больше (0,80 Å), чем у Cu²⁺, что приводит к тесной активации в цеолите, но не конкурирует с медью в водных средах. Следовательно, тот факт, что предшественник соединения Zr представляет собой растворимую форму в водных средах и образует диспергированный оксид циркония при термообработке, играет ключевую роль в том, что соединение Zr улучшает гидротермальную долговечность каталитической композиции.

Zr и добавки могут быть введены во время получения катализатора в виде нитратов, ацетатов или других водорастворимых соединений, необязательно с кислотными вспомогательными веществами (азотная или органические кислоты). Соединение циркония получают из предшественников, таких как оксиды циркония, сульфаты циркония, нитраты циркония, ацетаты циркония и гидроксиды циркония, такие как ZrO₂, Zr(OH)₄, Zr(OH)₂.CO₃.ZrO₂, Zr(SO₄)₂, основной карбонат циркония Zr(OH)₂*CO₃*ZrO₂, ацетат циркония Zr(ацетат)₂ или нитрат циркония Zr(NO₃)₄.

Zr, Ti и Si инертны в присутствии SO_x, что поддерживает низкую склонность к сульфатации. До-

бавки La и Y имеют более высокую склонность к образованию стабильных сульфатов, но они настолько стабильны, что не разлагаются и не перемещаются в нормальных условиях отходящих газов.

Каталитическую композицию согласно настоящему изобретению можно наносить на керамические (например, кордиерит, титанат алюминия или муллит) или устойчивые к окислению металлические подложки, образующие проточную структуру. Такая же композиция может быть применена также в структурах фильтров для твердых частиц (SiC, кордиерит, металл) с модифицированной вязкостью и содержанием твердых частиц в суспензионных условиях.

Композицию катализатора СКВ согласно настоящему изобретению можно применять в качестве блока СКВ в СДО, содержащих блоки ДОК, ДСФ, гидролиза, СКВ и КПА. Блок СКВ может располагаться до или после блоков ДОК+ДСФ. Эта каталитическая композиция может быть интегрирована также с композицией КПА, которая образована катализатором, содержащим благородный металл (например, Pt), вместе с катализатором СКВ согласно настоящему изобретению. В КПА катализаторы Pt и СКВ расположены в одной и той же зоне в осевом направлении потока отходящих газов для достижения высокой функциональности и селективности КПА. Каталитическая композиция согласно настоящему изобретению может также присутствовать в гидролизном блоке, например, в структурах смесителя перед блоком СКВ.

Все ссылки, включая публикации, патентные заявки и патенты, ссылка на которые сделана в настоящем документе, включены в настоящий документ посредством ссылки в той же степени, как если бы каждая ссылка была индивидуально и конкретно указана для включения посредством ссылки и была изложена в настоящем документе во всей полноте.

Все заголовки и подзаголовки использованы в настоящем документе исключительно для удобства и никоим образом не призваны ограничивать настоящее изобретение.

Более того, любая комбинация вышеописанных элементов во всех возможных вариантах входит в объем изобретения, если в данном документе не указано иное или явно не противоречит контексту.

Приведение диапазонов значений в настоящем документе предназначено исключительно с целью упрощения ссылки по отдельности на каждое значение внутри диапазона, если не указано иное, и каждое отдельное значение включено в описание, как если бы оно было представлено отдельно. Если не указано иное, все точные значения, представленные в настоящем документе, являются репрезентативными для соответствующих приблизительных значений (например, все приведенные в качестве примера точные значения, представленные в отношении конкретного фактора или измерения, могут также рассматриваться как обеспечивающие соответствующее приблизительное измерение, в соответствующих случаях модифицированное термином "примерно").

Все описанные в настоящем документе способы могут быть осуществлены в любом подходящем порядке, если не указано иное или явно не противоречит контексту.

В контексте описания изобретения термины в единственном числе относятся как к единственному, так и множественному числу, если не указано иное или явно не противоречит контексту. Таким образом, употребление единственного числа может означать "по меньшей мере один" или "один или несколько".

Термин "и/или" в настоящем документе следует считать охватывающим оба альтернативных варианта, а также каждый из альтернативных вариантов в отдельности. Например, выражение "xxx и/или ууу" означает "xxx и ууу; xxx; или ууу", причем все три альтернативных варианта соответствуют отдельным вариантам реализации.

Использование любых или всех примеров или приведение в качестве примера (например, "такой как") в настоящем документе предназначено исключительно для лучшего раскрытия изобретения и не накладывает ограничений на объем настоящего изобретения, если не указано иное. Никакую формулировку в описании не следует понимать в качестве указывающей, что некоторый элемент является неотъемлемым для применения изобретения, если открытым текстом не указано иное.

Цитирование и включение патентных документов в настоящее описание приведены исключительно для удобства и не отражают какой-либо взгляд на действительность, патентоспособность и/или правовую силу подобных патентных документов.

Описание в настоящем документе какого-либо аспекта или варианта реализации изобретения с использованием таких терминов, как "содержащий", "имеющий" или "включающий" со ссылкой на элемент или элементы, предназначено для поддержки сходного аспекта или варианта реализации изобретения, который "состоит из", "состоит по существу из" или "по существу включает" указанный конкретный элемент или элементы, если иное не указано или явно не противоречит контексту (например, описание в настоящем документе конструкции, содержащей конкретный элемент, также описывает конструкцию, состоящую из указанного элемента, если не указано иное или явно не противоречит контексту).

Настоящее изобретение охватывает все модификации и эквиваленты объекта, указанного в аспектах или формуле изобретения, представленных в настоящем документе, в максимальной степени, разрешенной применимым законодательством.

Признаки, раскрытые в вышеприведенном описании, могут, как по отдельности, так и в любой их комбинации, представлять собой материал для реализации изобретения в его различных формах.

Экспериментальная часть

Общее описание получения.

Покрытие из катализаторов Cu-СКВ наносили путем нанесения суспензии на кордиеритовые подложки с различной геометрией. Суспензия состоит из различных материалов, указанных в настоящем изобретении. Специалист в данной области техники может выбрать необходимый размер, пористость, плотность ячеек и другие соответствующие свойства подложки с помощью общих принципов разработки катализатора. За исключением сравнительных исследований, применяли синтетический цеолит с ионообменной медью. Цеолит имеет каркас CHA, который определяется его молярным соотношением Si/Al₂ (КАС). Медь вводили в каркас CHA (SSZ-13 известный как синтетический CHA) методами ионного обмена во влажном состоянии. В примерах концентрации Cu составляли примерно 3-5 мас.%. В примерах согласно настоящему изобретению молярное соотношение Cu/Al находилось в диапазоне от 0,2 до 0,3. КАС примерно 11 и концентрация CuO 4,1 мас.%, приводили к низкому молярному соотношению Cu/Al (по Al цеолита) примерно 0,22, что давало возможность получить хорошее распределение меди на центрах Al внутри структуры цеолита (CHA).

Сама композиция суспензии и соответствующее получение варьировались в зависимости от исследуемых материалов. Примеры с 1 по 11 описывают соответствующие каталитические композиции и детали в ходе получения. На подложки наносили покрытия на кордиеритовых проточных подложках способами, хорошо известными в области получения катализаторов. Нанесение покрытия проводили в присутствии вентилятора и всасывающего устройства для удаления избытка воды и других летучих соединений. Катализаторы СКВ согласно настоящему изобретению высушивали и прокаливали стандартными способами в неподвижном воздухе. Постепенное повышение температуры применяли для прокаливания катализатора, чтобы медленно сформировать конечный слой покрытия цеолита-оксида металла с хорошей адгезией, когезией и избежать растрескивания. Прокаливание проводили в присутствии воздуха или кислородсодержащих газов при более высоких температурах (400 -700°C) для достижения конечных стабильных состояний на покрытии катализатора и разложения предшественников. Предпочтительно температура прокаливания составляла примерно 550-650°C на воздухе для образования стабильных состояний цеолита, оксида металла и оксида Cu. Эта высокая температура гарантирует также стабильную активность в условиях применения.

В примерах первый предшественник соединения Al добавляли при интенсивном перемешивании к деионизированной воде. В этой фазе источник Al₂O₃ диспергировали с образованием крошечных наночастиц с малыми кристаллическими размерами и диспергированными частицами, при этом нитраты усиливали изменения. На второй стадии Cu-CHA, содержащий Cu, медленно перемешивали с полученной смесью и продолжали перемешивание в течение 2-4 ч. На следующей стадии добавляли Zr и добавку (La в примерах). Содержание сухих веществ в полученной суспензии находилось в диапазоне 25 -39%. Суспензию дополнительно измельчали с помощью шаровой мельницы периодического действия и мельницы непрерывного действия в течение 0,5-4 ч для достижения целевых средних размеров частиц (распределения), которые в основном происходят из частиц цеолита. Материал КЧ смешивали с суспензией после измельчения, но также возможно добавление КЧ во время измельчения, чтобы уменьшить первоначальный размер частиц КЧ и улучшить контакты между частицами. Покрытие равномерно добавляли с помощью погружного или дозированного нанесения покрытия контролируемым образом с помощью 1-3 циклов нанесения покрытия для достижения целевого количества покрытия. Подложку с влажным покрытием сушили в воздухе при 60°C и прокаливали перед возможным следующим циклом нанесения покрытия. Количество покрытия рассчитывали на основе влажной суспензии (известное содержание сухих веществ) и, наконец, по массе прокаленного сухого покрытия. Окончательное прокаливание образцов проводили при 600°C на воздухе в течение 4 ч. Однородность покрытия была подтверждена разрезанием подложки на две части, качество которых было проверено.

Условия испытания активности: Каталитическую активность исследовали с помощью стендовых экспериментов с синтетическим газом (SGB). Образцы были высверлены из более крупной подложки (2,5 дм³ в примерах), небольших размеров для испытания активности (диаметр 14 мм, длина 40 мм), соответствующих внутренней части кварцевой трубки реактора. Состав сырьевого газа СКВ в экспериментах SGB составлял, для отдельно NO: 1000 ч/млн (ppm) NH₃, 1000 ч/млн NO, 8% H₂O, 10% O₂, 82,8% N₂. Состав газа для быстрого измерения СКВ содержал активирующий NO₂ (имитирующий эффект ДОК в системах СКВ): 1000 ч/млн NH₃, 600 ч/млн NO, 400 ч/млн NO₂, 8% H₂O, 10% O₂, 82,8% N₂. В экспериментах объемная скорость (ОС) составляла примерно 50,000 или 71,000 ч⁻¹.

Гидротермальное (ГТ) старение проводили в присутствии воздуха и 10% воды при 800 и 850°C с ОС 4000 ч⁻¹ над образцом. Высокая температура старения имеет целью оценить термическую долговечность катализаторов Cu-CHA в присутствии воды.

Изобретение подробно описано на следующих примерах, фигурах и схемах. Основные параметры катализатора согласно изобретению показаны на фиг. 1.

Катализатор в настоящем изобретении состоит из подложки (100), которая образует открытые проточные каналы (110) для отходящих газов и на стенках которой расположено покрытие катализатора. Покрытие образовано смесью Si-цеолита (200, например, Cu-CHA), соединения Al (300), ZrO₂ (400), добавки (Add, 600) и крупных частиц (КЧ, 500) и Ti и/или Si (700).

Каталитические композиции приведены в таблице.

Технические характеристики катализатора

КЧ = Компонент крупных частиц. КАС = Si/Al₂ моль/моль. Общее КАС (ОКАС, моль/моль) включает соединение Al, но исключает Al в КЧ. Покрытие на кордиеритовой подложке 400 cpsi (ячеек на кв. дюйм) с толщиной стенки 4 мил (101,6 мкм).

Пример	Код	КАС Si/Al ₂	ОКАС Si/Al ₂	ZrO ₂ % масс.	Add/La ₂ O ₃ % масс.	CuO г/л	CuO % масс.	КЧ г/л	Ti, Si	Общее покрытие г/л
1a	Cu- СНА- 11+Al-1	11	5,9	0	0	7	3,9	0	нет	180
1b	Cu- СНА- 11+Al-1	11	5,9	0	0	5	3,9	0	нет	140
2	Cu- СНА- 11+Al-2	11	5,9	0	0	7	3,9	0	нет	180
3	Cu-СНА - СРАВН с высоким КАС	~28	н/о	0	0	~ 5	~ 3,0	0	нет	~ 180
4	Cu- СНА- 23+Al-1 СРАВН	23	8,6	0	0	6	3,3	0	нет	180
5	Cu- СНА- 11+Al- 1+6Zr	11	5,9	6	0	5	3,9	0	нет	140

6	Cu- CHA- 11+Al- 1+3La	11	5,9	0	3	5	3,9	0	нет	140
7	Cu- CHA- 11+Al- 1+3Zr- 3La	11	5,9	3	3	5	3,9	0	нет	140
8a	Cu- CHA- 11+Al- 1+КЧ- AlLa	11	5,9*	0	0,6 3 % в КЧ	5	3,0	40	нет	180
8b	Cu- CHA- 11+Al- 1+КЧ- AlSi	11	5,9*	0	0	5	3,0	40	20 % SiO ₂ в КЧ	180
8с	Cu- CHA- 11+Al- 1+КЧ- AlSiZr	11	5,9*	3,3 15 % в КЧ	0	5	3,0	40	20 % SiO ₂ в КЧ	180
9	Cu- CHA- 11+Al- 3+6Zr+К Ч-AlLa	11	5,9*	6	0,6 3 % в КЧ	5	3,0	40	нет	180
10	Cu- CHA- 11+Al- 3+6Zr+К Ч-AlSiTi	11	5,9*	6	0	5	3,0	40	20 % SiO ₂ +20 % TiO ₂ в КЧ	180
11	Cu- CHA- 11+Al- 3+3Zr+3	11	5,9*	3	3	5	3,0	40	20 % SiO ₂ +20 % TiO ₂ в КЧ	180
	La+КЧ- AlSiTi									

* исключая крупные частицы, КАС и ОКАС на основе молярного соотношения Si/Al₂. Цифры в кодах указывают концентрацию соединения в виде оксида. г/л: грамм на объем катализатора. мас.%, в каталитической композиции/покрытии, соединение Al, измеренное как Al₂O₃, составляет примерно 10% от цеолита + соединения Al в полученных композициях. CHA-11/23: CHA с КАС=11 или 23 (3,4 мас.% CuO). Add представляет собой сокращение от Добавки (Additive).

Атомное соотношение Cu/Al составляло примерно 0,22 в цеолите (4,1 мас.% CuO) на образце с CHA и КАС =11 (№1a, №1b, №5-11). Молярное соотношение Cu/Al сравнительного Cu-CHA катализатора №3 оценивали приблизительно в 0,7 с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Молярное соотношение Cu/Al сравнительного катализатора Cu-CHA №4 оценивали как примерно 0,33 по составу.

Пример № 1. Получение Cu-цеолитного катализатора с Al-1.

Шабазит с ионообменной медью (Cu-CHA, 4,1 мас.%, меди в цеолите, в результате чего получали примерно 7 г/л объема катализатора, №1a) с КАС 11 (цеолит) и ОКАС = 5,9 (весь катализатор) диспергировали вместе с модифицированным нитратом соединением Al Al-1 в деионизированной воде. Al-1 имел

размер кристаллитов 4,5 нм и размер диспергированных частиц 20 нм (d_{50}). Количество соединения Al составляло 10 мас.%, в виде Al_2O_3 в конечном количестве покрытия (180 г/л) после прокаливания. Другой образец (№1b) с тем же составом, но с более низким количеством покрытия 140 г/л, также был приготовлен в качестве сравнения с экспериментами с дополнительными соединениями.

Пример №2. Получение Cu-цеолитного катализатора с Al-2.

Тот же Cu-цеолит (СНА с КАС=11), что и в примере 1, также покрывали другим рассматриваемым соединением Al, имеющим размер кристаллов 9 нм, размер диспергированных частиц 90 нм, который представлял собой сравнительное соединение Al-2 (СРАВН 1) с более крупными кристаллами Al_2O_3 и размерами дисперсных частиц в водном растворе или суспензии. Количество соединения Al составляло 10 мас.%, в виде Al_2O_3 в конечном количестве покрытия после прокаливания.

Пример №3. Современный катализатор Cu-СНА в качестве сравнения.

Коммерческий сравнительный Cu-СНА с КАС примерно 28 был изучен в качестве образца сравнения (СРАВН 2), представляющего современную технологию Cu-СНА. Плотность ячеек составляла 400 срси при 4 мил, а количество покрытия было приблизительно таким же, как и в №1а.

Пример №4. Получение Cu-цеолитного катализатора с КАС = 23 в качестве сравнения.

Цеолит Cu-СНА с КАС 23 использовали в качестве сравнения (СРАВН 3) для образцов с Cu-СНА с КАС = 11. Этот Cu-цеолит покрывали соединением Al Al-1. Количество Al-1 составляло 10 мас.%, в виде Al_2O_3 в конечном количестве покрытия после прокаливания.

Пример №5. Применение циркония в качестве термостабилизатора для катализатора Cu-СНА.

6% ZrO_2 (№5) (после окончательного прокаливания) добавляли в виде нитрата Zr в модель Cu-СНА-11 с Al-1 в качестве соединения Al. Количество покрытия составляло после прокаливания 140 г/л.

Пример №6. Применение лантана в качестве термостабилизатора для катализатора Cu-СНА.

3% La_2O_3 (№6) (после окончательного прокаливания) добавляли в виде водорастворимого нитрата La в модель Cu-СНА-11 с Al-1 в качестве соединения Al. Количество покрытия составляло после прокаливания 140 г/л.

Пример №7. Комбинация циркония и лантана в качестве термостабилизаторов для Cu-СНА.

3% La_2O_3 и 3% ZrO_2 (№7) (после окончательного прокаливания) добавляли в качестве водорастворимых нитратов Zr и La в модель Cu-СНА с Al-1 в качестве соединения Al. Количество покрытия составляло после прокаливания 140 г/л.

Пример №8а. Применение КЧ-AlLa в катализаторе Cu-СНА.

Тот же цеолит Cu-СНА, что и в примере 1, был получен также вместе с Al-1 и 40 г/л КЧ, которые состояли из оксида алюминия и лантана (добавка на КЧ). Лантан стабилизировал Al_2O_3 , поскольку КЧ добавляли к предварительно измельченной суспензии, уже содержащей Cu-цеолит и Al-1. Размер частиц (d_{50}) этих КЧ (отмеченных как КЧ-AlLa) составлял 30 мкм. Прокаленный каталитический материал содержал 70,0% Cu-СНА, 7,8% Al-1 в виде Al_2O_3 и 22,2% КЧ-Al-La в виде оксида. Общее количество покрытия составляло после прокаливания 180 г/л.

Пример №8b. Применение частиц КЧ-AlSi в катализаторе Cu-СНА.

Тот же Cu-цеолит, что и в примере 1, получали также вместе с Al-1 и 40 г/л КЧ, стабилизированный диоксидом кремния Al_2O_3 в качестве КЧ добавляли к предварительно измельченной суспензии, уже содержащей Cu-цеолит и Al-1. Размер частиц (d_{50}) этих КЧ (отмеченных как КЧ-AlSi) составлял 35 мкм. Прокаленный каталитический материал содержал 70,0% Cu-СНА, 7,8% Al-1 в виде Al_2O_3 и 22,2% КЧ-AlSi в виде оксида. Общее количество покрытия составляло после прокаливания 180 г/л.

Пример №8с. Применение частиц КЧ-AlSiZr в катализаторе Cu-СНА.

Тот же Cu-цеолит, что и в примере 1, также получали вместе с Al-1 и 40 г/л КЧ, которые состояли из оксида алюминия, диоксида кремния и оксида циркония. Диоксид кремния и оксид циркония стабилизировали Al_2O_3 , поскольку КЧ добавляли в предварительно измельченную суспензию, уже содержащую Cu-цеолит и Al-1. Размер частиц (d_{50}) этих КЧ (отмеченных как КЧ-AlSiZr) составлял 35 мкм. Таким образом, исходный большой размер частиц КЧ присутствовал в окончательном покрытии №8а-с. Прокаленный каталитический материал содержал 70,0% Cu-СНА, 7,8% Al-1 в виде Al_2O_3 и 22,2% КЧ-AlSiZr в виде оксида. Общее количество покрытия составляло после прокаливания 180 г/л.

Пример №9. Применение Al-3, Zr и КЧ-AlLa в катализаторе Cu-СНА.

Тот же Cu-цеолит, что и в примере 1, получали вместе с соединением Al Al-3, 6% ZrO_2 и 40 г/л КЧ, состоящих из оксида алюминия и лантана (КЧ-AlLa, КЧ, включающие добавку). La стабилизировал Al_2O_3 , поскольку КЧ добавляли к суспензии, уже содержащей Cu-цеолит, Al-3 и 6% ZrO_2 , в расчете на прокаленное покрытие. Обработанный азотной кислотой нанокристаллический Al-3 представлял собой альтернативу соединению Al Al-1, и его применяли в этих комбинированных исследованиях соединений с хорошими свойствами в процессе нанесения покрытия. Водорастворимый $Zr(NO_3)_4$ является источником ZrO_2 в этой суспензии. Размер частиц (d_{50}) этих КЧ (КЧ-AlLa) составлял 30 мкм. Прокаленный каталитический материал содержал 67,9% Cu-СНА, 7,6% Al-3 в виде Al_2O_3 , 3,0% ZrO_2 и 21,5% КЧ-AlLa в виде оксида. Общее количество покрытия, нанесенного на керамическую подложку, составляло после прокаливания 180 г/л.

Пример №10. Добавление Al-3, Zr и KЧ-AlSiTi в катализатор Cu-CHA.

Тот же Cu-цеолит, что и в примере 1, получали с участием Al-3 вместе с 6% ZrO₂, 40 г/л KЧ (22,2 мас.%, в конечном покрытии), которые состояли из оксида алюминия, диоксида кремния и титана в виде стабильных оксидов (KЧ-AlSiTi). Si-Ti стабилизировали Al₂O₃, поскольку KЧ добавляли к суспензии, уже содержащей Cu-цеолит, Al-3 и 6% ZrO₂, в расчете на прокаленное покрытие. Обработанный азотной кислотой, нанокристаллический Al-3 представлял собой альтернативу соединению Al Al-1, и его применяли в этих комбинированных исследованиях соединений. Размер частиц (d₅₀) этих KЧ (KЧ-AlSiTi) составлял 30 мкм. Прокаленный каталитический материал содержал 67,9% Cu-CHA, 7,6% Al-3 в виде Al₂O₃, 3,0% ZrO₂ и 21,5% KЧ-AlSiTi в виде оксида. Общее количество покрытия, нанесенного на керамическую подложку, составляло после прокаливания 180 г/л.

Пример №11. Добавление Al-3, Zr, La и KЧ-AlSiTi в катализатор Cu-CHA.

В данном примере Cu-CHA с KAC=11 получали с Al-3 (соединение Al1), 3% ZrO₂, 3% La₂O₃ и KЧ-AlSiTi, которые состояли из оксида алюминия, диоксида кремния и титана в виде стабильных оксидов. Обработанный азотной кислотой, нанокристаллический Al-3 применяли в этих комбинированных исследованиях соединений. Размер частиц (d₅₀) этих KЧ (KЧ-AlSiTi) составлял 30 мкм. Массовый процент в прокаленном материале составлял 65,8% Cu-CHA, 7,3% Al-3 в виде Al₂O₃, 3,0% ZrO₂, 3,0% La₂O₃ и 20,9% KЧ-AlSiTi в виде оксида. Общее количество покрытия, нанесенного на керамическую подложку, составляло после прокаливания 180 г/л.

Функциональность соединения Al и влияние различных добавок, применяемых в примерах 1-11, объясняются ниже результатами испытаний конверсии NO_x, которые показаны на фиг. 2-6.

Фиг. 2. Влияние соединения Al с малым размером кристаллов и сравнение со сравнительным современным катализатором Cu-CHA в сырьевом газе NO-NO₂ (40% NO₂, ОС 71,000 ч⁻¹) в экспериментах SGB при старении ГТ800/20 ч.

Конверсия NO_x в быстром СКВ была явно выше с образцом Cu-CHA (пример 1a), имеющим KAC 11, OKAC 5,9 и Al-1 в качестве соединения Al, по сравнению с Cu-CHA с Al-2 (пример 2, CPABH 1) с более крупными кристаллическими размерами Al₂O₃. Современный Cu-CHA (пример 3, CPABH 2) показал хорошую активность при низких и средних температурах, но также резкое падение, когда ГТ800 старивали при высоких температурах выше 400°C. Это связано с чрезмерно высоким окислением аммиака, что приводит к низкой конверсии 52% при 570°C в сырьевом газе NO+NO₂. Соотношение Cu/Al, по оценкам, составляет примерно 0,7 для этого Cu-CHA с высоким KAC, что, вероятно, является причиной высвобождения оксидов Си на цеолите и чрезмерно высокого окисления аммиака при высокой температуре. Это типичное свойство цеолитов Cu-CHA с высоким KAC в СКВ. Использование более низкого Cu/Al на Cu-CHA с высоким KAC уменьшит общую нагрузку CuO, которая вредна для важной низко- и среднетемпературной активности СКВ. Следовательно, стабилизированный Cu-CHA с низким KAC согласно изобретению представляет собой решение для поддержания хорошей функциональности СКВ при низких и высоких температурах. Cu-CHA с KAC=11 также сравнивали с Cu-CHA (пример 4, CPABH 3) с KAC=23, полученным с добавкой Al-1. Однако Cu-CHA СКВ (KAC=23, пример 4) имел более высокую активность СКВ, чем активность катализатора из примера 2 с более крупными кристаллами Al₂O₃. Таким образом, можно было получить термически стабильный катализатор Cu-CHA с низким KAC, таким как 11, успешно конкурирующий с Cu-CHA с более высоким KAC (>20) путем активации нанокристаллического соединения Al.

Фиг. 3. Повышенная стабильность при старении Cu-CHA с Al-1, цирконием и лантаном в качестве термостабилизаторов в сырьевых газах только NO (фиг. 3a) и NO+NO₂ (фиг. 3b) (50,000 ч⁻¹) в экспериментах SGB при старении ГТ850/20ч.

Кроме того, можно было улучшить активность СКВ на катализаторе Cu-CHA с KAC 11 и Al-1 путем добавления в виде дисперсных форм 6% ZrO₂ (пример 5) или 3% La₂O₃ (пример 6). В этих экспериментах с термостабилизатором температура старения была увеличена до 850°C, чтобы увидеть стабилизирующие эффекты на цеолитах. Условия реактора были незначительно изменены по сравнению с фиг. 2, в результате чего ОС составляла 50,000 ч⁻¹ в этом и последующих экспериментах. Кроме того, только NO и NO+NO₂ применяли в сырьевых газах для определения относительной активации и зависимости NO₂ в реакциях СКВ. Улучшение благодаря добавленным соединениям было очевидным в сырьевых газах, как только NO, так и NO+NO₂ при низких и средних температурах до 500°C, температурный диапазон которых охватывает основное применение и условия составления графика характеристик двигателя в дизельных применениях.

Нанокристаллический Al-1 также может быть применен с комбинациями 3% ZrO₂ и 3% La₂O₃ (пример 7), что приводит к улучшениям при низкой и высокой температуре. Таким образом, можно повысить гидротермальную стабильность Cu-CHA с низким KAC, таким как 11, с Al-1 в качестве соединения Al, вместе с Zr и La в качестве добавки.

Фиг. 4. Улучшенная стабильность при старении Cu-CHA с Al-1 вместе с крупными частицами (KЧ) в качестве промоторов в сырьевых газах только NO (фиг. 4a) и NO+NO₂ (фиг. 4b) (50,000 ч⁻¹) в экспериментах SGB при старении ГТ850/20ч.

Активность СКВ Cu-CHA с низким KAC 11 и Al-1 была дополнительно улучшена путем добавле-

ния КЧ, содержащих Al_2O_3 в качестве основного оксида, но также содержащих добавки La (в примере 8a), Si (в примере 8b) или Zr+Si (в примере 8c). Добавление КЧ на Cu-CHA-11 с Al-1 увеличило конверсию NO_x по всему рабочему окну. Частицы КЧ стабилизировали предпочтительно с помощью Si или Ti для улучшения термической долговечности и повышения кислотности. Si, Ti или Zr на оксиде алюминия также уменьшают адсорбцию серы на КЧ. Повышение кислотности коррелирует с более низкой тенденцией к адсорбции серы. Кроме того, Zr и/или добавка также могут быть добавлены к частицам КЧ для улучшения стабильности КЧ против спекания. La является термостабилизатором, но также снижает кислотность и создает основные центры на КЧ. Роль La заключается в уменьшении адсорбции аммиака на частицах КЧ в условиях реакции СКВ и в направлении адсорбции аммиака на центры цеолитов вблизи активных центров меди. Затем каталитическая композиция содержит в качестве тепловых барьеров КЧ, которые имеют минимальную способность к адсорбции аммиака, который таким образом концентрируется в частицах цеолита с функцией СКВ.

Фиг. 5. Повышенная стабильность при старении Cu-CHA с Al-3 в качестве соединения Al, Zr, La в качестве добавки и КЧ с Si+Ti в сырьевых газах только NO (фиг. 5a) и $\text{NO}+\text{NO}_2$ (фиг. 5b) ($50,000 \text{ ч}^{-1}$) в экспериментах SGB при старении ГТ850/20ч.

Комбинации Al-3, Zr, La и КЧ применяли для получения катализатора Cu-CHA с КАС=11. Стабильность КЧ повышали с помощью Si+Ti и La (добавка). Количество Cu-CHA было одинаковым во всех этих образцах. Следовательно, слой покрытия также разбавляли частицами КЧ, которые также оказывают предотвращающее действие на распространение спекания в условиях применения. Образцы с 6% ZrO_2 (пример 9 и пример 10) показали высокую эффективность СКВ в сырьевых газах только NO и $\text{NO}+\text{NO}_2$ с КЧ, содержащими La или КЧ, содержащими Si+Ti. То же самое применимо к образцу с 3% ZrO_2 и 3% La_2O_3 с КЧ, содержащими Si+Ti (пример 11). Промоторы Zr, La и стабилизированные КЧ в этих катализаторах улучшали низкотемпературную активность СКВ. Особое улучшение наблюдалось в быстром СКВ ($\text{NO}+\text{NO}_2$), поскольку NO_2 обычно компенсирует плохой запуск реакции, обнаруженный при подаче только NO. Следовательно, КЧ, содержащие Si и Ti, улучшали характеристики КЧ в катализаторе Cu-CHA. Ti и Si способны стабилизировать поверхность оксида алюминия для уменьшения адсорбции оксидов серы, что важно в применениях в условиях обедненных отходящих газов.

Фиг. 6. Сравнение катализатора Cu-CHA согласно изобретению с Cu-CHA с высоким КАС с помощью сырьевых газов $\text{NO}+\text{NO}_2$ ($50,000 \text{ ч}^{-1}$) в экспериментах SGB при старении ГТ850/20ч.

Наконец, разработанную композицию Cu-цеолита, содержащую соединение Al, 3% ZrO_2 , 3% La_2O_3 в качестве добавки и КЧ на основе оксида алюминия с активацией Si+Ti (пример 11), сравнивали с катализатором сравнения Cu-CHA (пример 3, СРАВН 2) с высоким КАС примерно 28. Композиция Cu-CHA согласно настоящему изобретению показала более высокую конверсию NO_x по всему температурному окну и гораздо более высокую селективность при более высоких температурах выше 400°C . Катализатор сравнения (СРАВН 2) обладает свойством чрезмерно высокого окисления аммиака, что вредно для потребления мочевины и общей эффективности NO_x . Незначительное падение также наблюдалось после старения ГТ850 в примере 11 согласно настоящему изобретению, но конверсия NO_x все еще составляла примерно 90% при 500°C и примерно 80% при 600°C . Соответственно, конверсия NO_x составляла примерно 80% при 500°C и примерно 49% при 600°C для образца СРАВН 2 (пример 3) после старения ГТ850. В условиях дизельных отходящих газов требуется высокая активность СКВ, по меньшей мере, до 500°C . Низкотемпературная активность СКВ повышалась в присутствии NO_2 за счет активации Zr, La и КЧ.

Заключение и выводы.

Активность СКВ, полученная при сильном гидротермальном старении при 800 и 850°C Cu-цеолитных катализаторов, доказала стабилизацию и стимулирующее действие заявленных каталитических композиций. Применение Cu-цеолита с низким КАС (<15) (CHA) позволяет использовать высокие нагрузки Cu с низким молярным соотношением Cu/Al ($<0,4$), что приводит к низкому окислению аммиака при высоких температурах и высокой эффективности NO_x с различными соотношениями NO_2/NO_x по всему температурному окну в условиях обедненных отходящих газов. Нанокристаллическое соединение Al (Al_2O_3) улучшало термическую стабильность с цеолитом Cu-CHA с низким КАС=11. Два хороших примера были представлены в качестве соединения Al; Al-1 с кристаллическим размером $4,5 \text{ нм}$ и Al-3 с кристаллическим размером 6 нм . Детали способа нанесения покрытия также играют роль в том, какое из соединений Al будет применено в комбинированных композициях. Цирконий в виде стабильной, диспергированной формы оксида циркония показал дополнительные улучшения термической долговечности, контроля кислотности и низкотемпературной активности на Cu-цеолитном катализаторе СКВ. Добавка (La в примерах) показала дополнительную стабилизацию и улучшения низкотемпературной функциональности на Cu-цеолитных катализаторах СКВ. Крупные частицы (КЧ) с Si и Ti в качестве промоторов показали явное улучшение стабильности Cu-цеолитного катализатора. КЧ также играют ключевую роль в структурной и термической долговечности слоя покрытия. Примеры показали несколько вариаций комбинаций активирующих соединений. Определяли параметр общего КАС (ОКАС), который изменяется для Cu-цеолитных катализаторов СКВ в зависимости от количества нанокристаллического оксида алюминия. Ионный радиус добавленных соединений также определялся возможными взаимодействиями. Cu^{2+} внутри цеолитной решетки имеет ключевой радиус, соединение Al с Al^{3+} имеет меньший радиус,

Zr^{4+} и ионы добавок имеют больший радиус и Ti^{4+}/Si^{4+} меньший радиус, чем Cu^{2+} . Кроме того, Si и Ti имеют почти такой же радиус, как и ионы Al в основных стабильных ионных состояниях.

Такое же промотирующее действие может быть применено так же в отношении других цеолитных катализаторов с низким КАС (<20, даже ниже, таким как <15). В качестве микропористого цеолита, несущего по меньшей мере медь или железо в качестве активного металла, вместо США можно применять микропористые цеолитные структуры AEI, AFX, LEV или Бета.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Каталитическая композиция для селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком или соединениями, выделяющими аммиак в условиях отходящих газов, содержащая

а) частицы цеолита с ионообменной медью, имеющие молярное отношение Si/Al_2 (КАС) 15 или менее и содержание ионов меди, измеренное в виде CuO , в цеолите от 1 до 10 мас.%, в расчете на общую массу цеолита,

б) нанокристаллический оксид алюминия, где количество нанокристаллического оксида алюминия в каталитической композиции составляет от 0,5 до 25 мас.%, в расчете на общую массу каталитической композиции, где нанокристаллический оксид алюминия имеет кристаллический размер d_{50} от 1 до 8 нм, и

с) соединение циркония, где содержание соединения циркония в каталитической композиции составляет от 1 до 10 мас.% ZrO_2 в расчете на общую массу каталитической композиции.

2. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что цеолит выбран из каркасной группы, состоящей из шабазита (СНА), AEI, AFX, LEV, Бета или их смесей.

3. Каталитическая композиция по п.1 или 2, имеющая КАС от 2 до 14,9.

4. Каталитическая композиция по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что содержание ионов меди, измеренное в виде CuO , в цеолите составляет от 2 до 7 мас.% в расчете на общую массу цеолита.

5. Каталитическая композиция по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что количество нанокристаллического оксида алюминия в каталитической композиции составляет от 1 до 20 мас.% в расчете на общую массу каталитической композиции.

6. Каталитическая композиция по п.3, имеющая КАС от 10 до 14,9, отличающаяся тем, что количество нанокристаллического оксида алюминия в каталитической композиции составляет от 0,5 до 25 мас.% в расчете на общую массу каталитической композиции.

7. Каталитическая композиция по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что молярное соотношение Cu/Al в цеолите составляет от 0,02 до 0,4.

8. Каталитическая композиция по любому из пп.1-7, отличающаяся тем, что общее содержание ионов меди, измеренное в виде CuO , в каталитической композиции, составляет от 2 до 6 мас.% в расчете на общую массу каталитической композиции.

9. Каталитическая композиция по любому из пп.1-8, отличающаяся тем, что частицы цеолита с ионообменной медью имеют размер d_{50} от 1 до 10 мкм.

10. Каталитическая композиция по любому из пп.1-9, отличающаяся тем, что содержание соединения циркония в каталитической композиции составляет от 2 до 7 мас.% ZrO_2 в расчете на общую массу каталитической композиции.

11. Каталитическая композиция по любому из пп.1-10, отличающаяся тем, что нанокристаллический оксид алюминия представляет собой Al_2O_3 .

12. Каталитическая композиция по любому из пп.1-11, отличающаяся тем, что нанокристаллический Al_2O_3 имеет кристаллический размер d_{50} 3-7 нм.

13. Каталитическая композиция по любому из пп.1-12, отличающаяся тем, что нанокристаллический Al_2O_3 содержит диспергированные частицы размером d_{50} от 5 до 80 нм.

14. Каталитическая композиция по п.13, отличающаяся тем, что нанокристаллический Al_2O_3 имеет размер диспергированных частиц d_{50} от 10 до 30 нм.

15. Каталитическая композиция по любому из пп.1-14, содержащая частицы на основе Al_2O_3 , имеющие размер частиц d_{50} от 3 до 200 мкм.

16. Каталитическая композиция по любому из пп.1-15, содержащая добавку, выбранную из оксидов La, Y, Hf, Nd и их смесей.

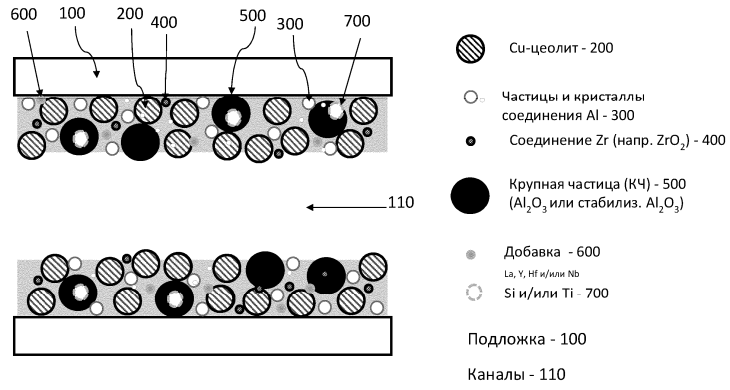
17. Каталитическая композиция по любому из пп.1-16, содержащая Si, Ti и их смеси в виде стабильных оксидов.

18. Каталитическая композиция по п.17, отличающаяся тем, что Si и/или Ti прикреплен к частице на основе Al_2O_3 .

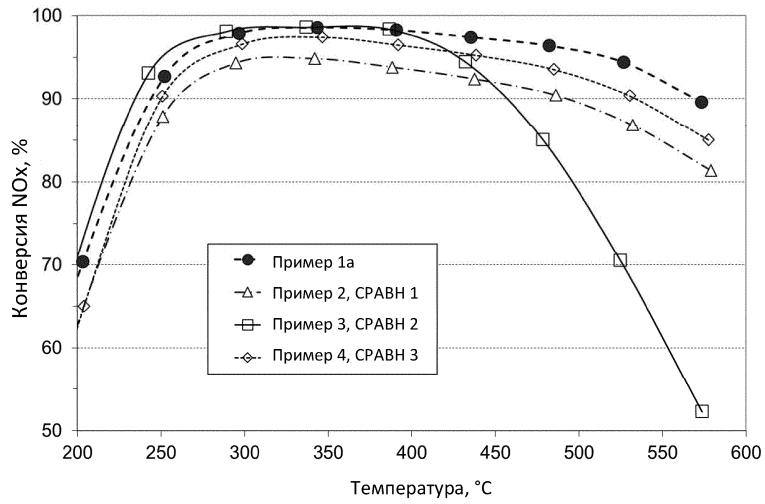
19. Каталитическая композиция по любому из пп.1-18, имеющая общее КАС (ОКАС) менее 10, где ОКАС определяется как молярное соотношение Si/Al_2 между Si в цеолите и общим Al_2 в цеолите и нанокристаллическом оксиде алюминия.

20. Каталитическая композиция по любому из пп.1-19, имеющая ОКАС от 4 до 10.

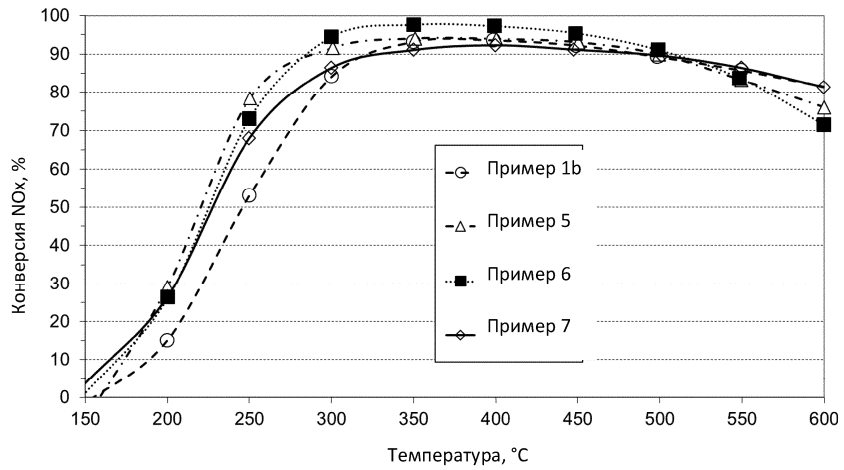
21. Подложка для применения в системе отходящих газов, содержащая каталитическую композицию по любому из пп.1-20.



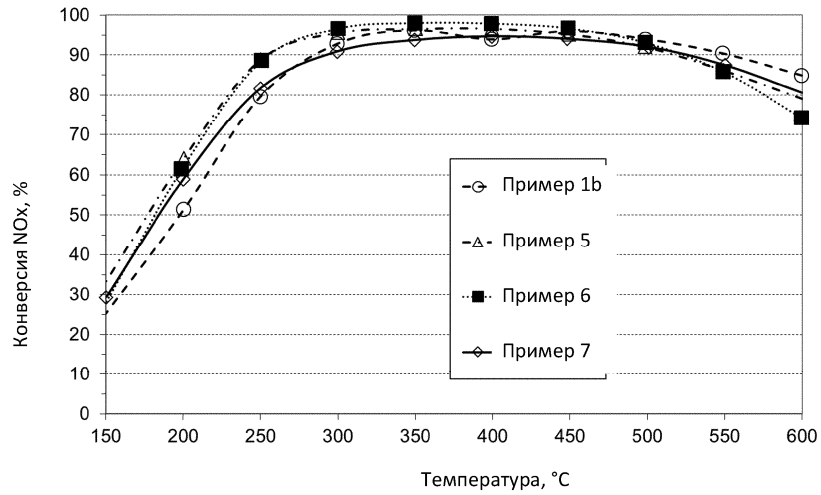
Фиг. 1



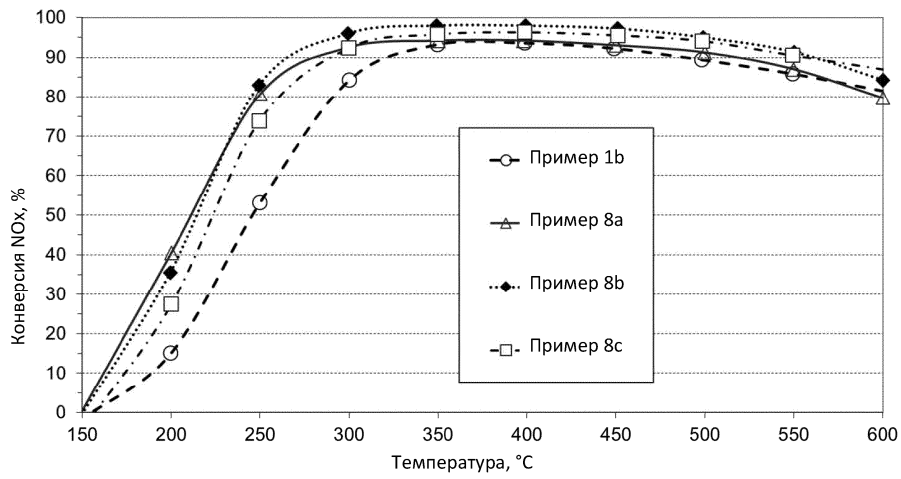
Фиг. 2



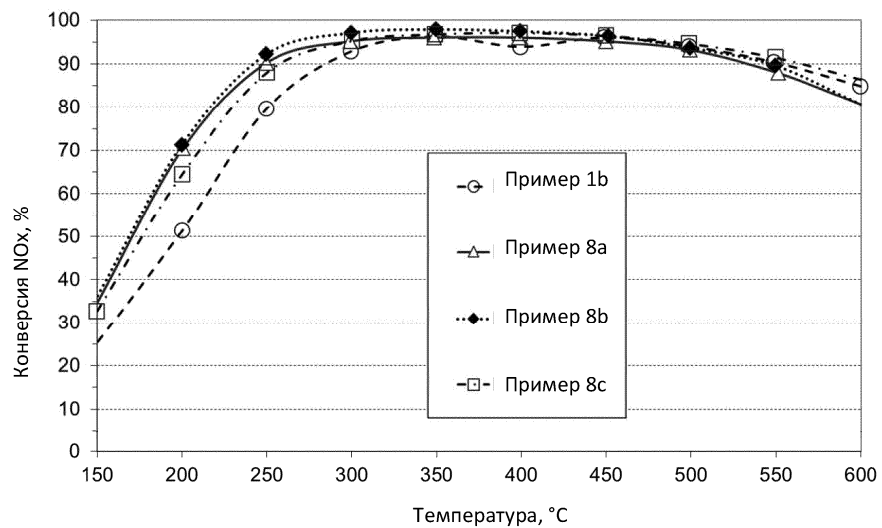
Фиг. 3а



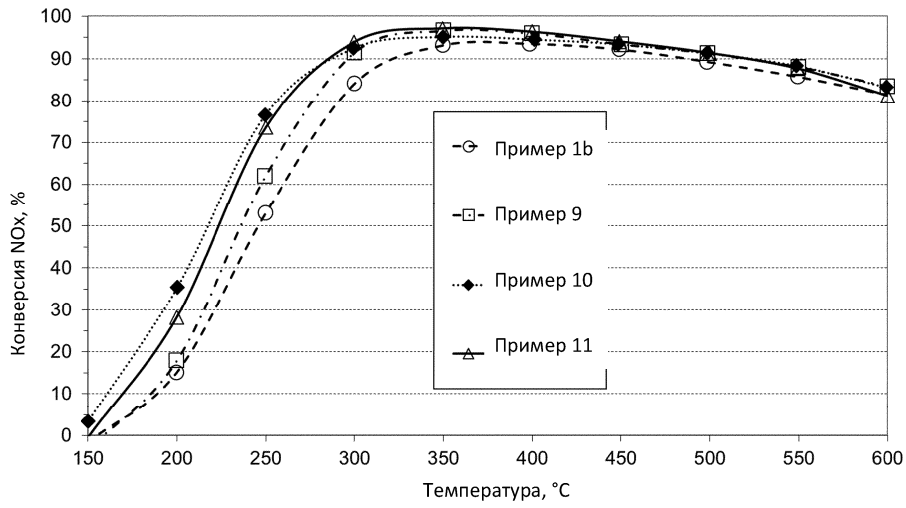
Фиг. 3b



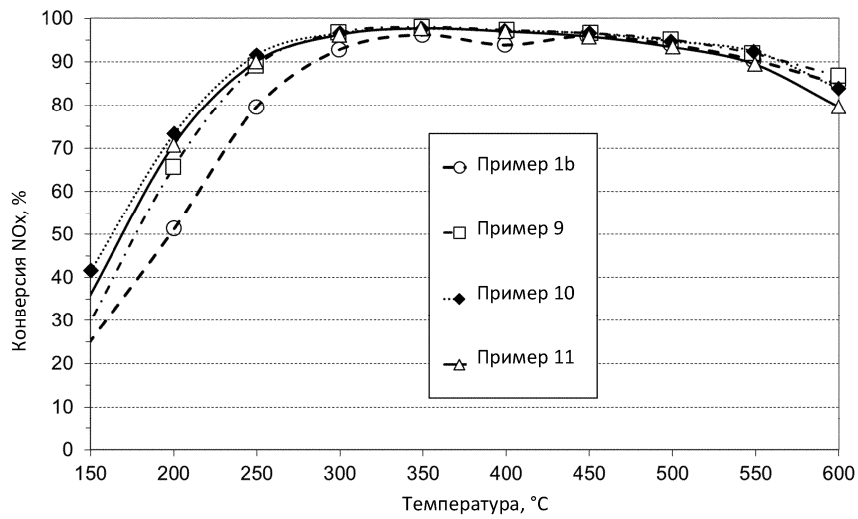
Фиг. 4a



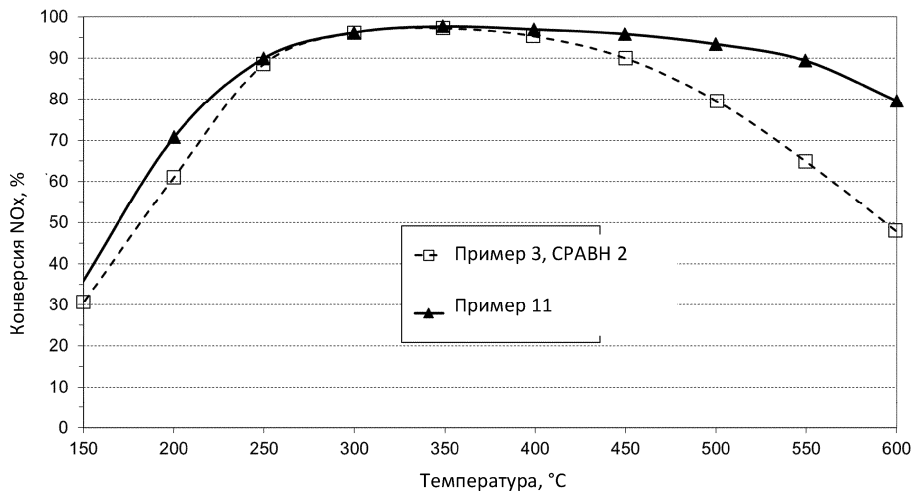
Фиг. 4b



Фиг. 5а



Фиг. 5б



Фиг. 6



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2