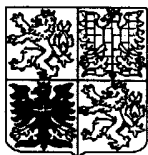


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

288 953

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1993 - 1517**

(22) Přihlášeno: **27.07.1993**

(30) Právo přednosti:
10.08.1992 DE 1992/4226394

(40) Zveřejněno: **19.10.1994**
(Věstník č. 10/1994)

(47) Uděleno: **07.08.2001**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17.10.2001**
(Věstník č. 10/2001)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

B 01 D 53/94

F 01 N 3/20

(73) Majitel patentu:

**DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt
am Main, DE;**

(72) Původce vynálezu:

Lindner Dieter dr. dipl. chem., Hanau, DE;
Lox Egbert dr. dipl. ing., Hanau, DE;
Engler Bernd dr. dipl. ing., Hanau, DE;
Ostgathe Klaus dipl. ing., Hattersheim, DE;

(74) Zástupce:

**Hořejš Milan JUDr. ing. advokát, Národní 32, Praha
1, 11000;**

(54) Název vynálezu:

**Způsob katalytického čištění výfukových plynů
z automobilů**

(57) Anotace:

Způsob katalytického čištění výfukových plynů z automobilů s účinnějším potlačením emisí uhlovodíků během startování za studena využívá třicestného katalyzátoru a adsorbéru uhlovodíků, uspořádaného před tímto katalyzátorem. Objemová specifická tepelná kapacita třicestného katalyzátoru vykazuje hodnotu mezi $0,29 \text{ J/Kcm}^3$ a $0,57 \text{ J/Kcm}^3$ a objemová specifická tepelná kapacita adsorbéru uhlovodíků je 1,1 až 3,0 násobkem objemové specifické tepelné kapacity katalyzátoru. Adsorbér uhlovodíků po startu za studena ještě v době, kdy třicestný katalyzátor nedosáhl potřebné provozní teploty a plné výkonnosti, adsorbuje uhlovodíky obsažené ve výfukovém plynu a teprve po ohřevu je znovu desorbuje do výfukových plynů, takže desorbované uhlovodíky vycházející z adsorbéru uhlovodíků mohou být konvertovány na neškodné složky třicestným katalyzátorem, který již dosáhl provozní teploty.

CZ 288953 B6

Způsob katalytického čištění výfukových plynů z automobilů

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu katalytického čištění výfukových plynů s účinnějším potlačením emisí uhlovodíků během startování za studena za použití třicestného katalyzátoru a adsorbéru uhlovodíků uspořádaného před katalyzátorem. Adsorbér uhlovodíků po startu za studena ještě v době, kdy třicestný katalyzátor nedosáhl potřebné provozní teploty a plné výkonnosti, adsorbuje

10

uhlovodíky obsažené ve výfukovém plynu a teprve po ohřevu je znovu desorbuje do výfukových plynů, takže desorbované uhlovodíky, vycházející z adsorbéru uhlovodíků mohou být konvertovány na neškodné složky třicestným katalyzátorem, který je již aktivní.

15 Dosavadní stav techniky

Mezní hodnoty emisí škodlivých látek u osobních automobilů jsou stanoveny závaznými předpisy a zejména u uhlovodíků byly v minulých letech podstatně zpřísněny. Jelikož vnější katalyzátory výfukových plynů dosahují při provozu za tepla vysokého stupně konverze škodlivých látek, je možno dosáhnout žádoucích mezních hodnot pouze zlepšením konverze škodlivých látek během startování za studena. Převážná část celkově uvolňovaných škodlivých látek se totiž emituje během startování za studena, jelikož katalyzátory v této fázi ještě nedosáhly potřebné provozní teploty mezi 300 až 400 °C.

20

25 Za účelem snížení emisí škodlivých látek během fáze startování za studena byly již navrženy systémy výfukových plynů, které sestávají z adsorbéru uhlovodíků a na něj napojeného katalyzátoru.

Adsorbér výfukových plynů má za úkol, aby ještě během startování za studena, tj. za relativně nízkých teplot, adsorboval uhlovodíky obsažené ve výfukových plynech. Teprve až při vyšším ohřevu adsorbéru se uhlovodíky zase desorbují a dostanou se s nyní již teplejším výfukovým plynem do katalyzátoru, který je ohřát na žádoucí provozní teplotu, kde se konvertují na nezávadnou vodu a oxid uhličitý. Základním požadavkem na adsorbér je přitom vlastnost adsorbovat z výfukového plynu především uhlovodíky a také vodní páru vyskytující se ve

35

Nevýhodou při tomto popisovaném řešení je okolnost, že již při teplotách okolo 250 °C dochází k desorpci uhlovodíků, takže optimální konverze v napojeném katalyzátoru nemůže proběhnout. Navíc tu existuje nebezpečí tepelného rozrušení adsorbéru, jelikož musí být zabudován do systému výfukových plynů v blízkosti motoru a proto je při trvalém provozu vystaven zatížení teplot až do 1000 °C. Za účelem odstranění tohoto nedostatku existuje v patentové literatuře velký počet návrhů řešení tohoto technického problému, např. v německém vyložení spise DE 4008790, v evropské patentové přihlášce EP 0460542, zrovna tak jako v US patentovém spise č. 5051244. Všechna tato řešení vycházejí z kombinace adsorbéru s katalyzátorem, navrhuji

45

Např. US patent 5051244 popisuje návrh zařadit zeolitový adsorbér před vlastní katalyzátor, který za studena adsorbuje škodlivé látky z výfukového systému, zejména však uhlovodíky a dále je odevzdává v průběhu ohřevu systému výfukových plynů. Za účelem ochrany adsorbéru před poškozením v důsledku přehřátí při trvalém provozu motoru se přímo od motoru ke katalyzátoru upravuje odpojitelné vedení.

50

Během prvních 200-300 s po startu se vede výfukový plyn přes adsorbér a katalyzátor. V této provozní fázi zachycuje adsorbér uhlovodíky. Adsorbér a katalyzátor se postupně zahřívají horkým výfukovým plynem. Adsorbér se odpojí tehdy, když v důsledku zvýšení teploty začíná

55

desorpce převyšovat adsorpci. Výfukový plyn proudí nyní přes katalyzátor. Po dosažení provozní teploty se část horkého výfukového plynu až do úplné desorpce škodlivých látek vede přes adsorbér, jelikož se nyní tyto škodlivé látky mohou v katalyzátoru přeměnit s vysokým stupněm účinnosti. Po ukončení desorpce se zase adsorbér odpojí, aby se chránil před porušením v důsledku tepelného přetížení.

US patent 5051244 navrhuje jako adsorbér Y-zeolit s atomovým poměrem Si/Al nejméně 2,4. Zeolitový adsorbér může obsahovat jemně rozptýlené katalyticky aktivní kovy jako je platina, palladium, rhodium, ruthenium a rovněž jejich směsi.

Podstata vynálezu

Popsaná řešení a další řešení známá ze stavu techniky jsou velice pracná, nákladná a poruchová. Úkolem popisovaného vynálezu je vypracovat způsob katalytického čištění výfukových plynů z automobilů, při kterém se odstraní nevýhody známé ze stavu techniky za velice účinného potlačení emise uhlovodíků během startování za studena.

Řešení podle vynálezu spočívá v katalytickém čištění výfukových plynů z automobilů za použití třicestného katalyzátoru a adsorbéru uhlovodíků uspořádaného před katalyzátorem, přičemž katalyzátor a adsorbér vykazují určitou objemovou specifickou tepelnou kapacitu ve vzájemném poměru tak, že objemová specifická tepelná kapacita třicestného katalyzátoru vykazuje hodnotu mezi $0,29 \text{ J/Kcm}^3$ a $0,57 \text{ J/Kcm}^3$ a objemová specifická tepelná kapacita adsorbéru uhlovodíků je 1,1 až 3,0 násobkem objemové specifické tepelné kapacity katalyzátoru.

Popis vynálezu

Pod pojmem objemová specifická tepelná kapacita se v rámci vynálezu rozumí tepelná kapacita tělesa adsorbéru, resp. katalyzátoru vztažená na jednotku objemu. Adsorbér nebo katalyzátor mohou mít formu volného násypu z granulátu, extrudátu nebo pelet nebo formu monolitického pěnového nebo voštinového tělesa. Za účelem propočítání objemové specifické tepelné kapacity ve smyslu tohoto vynálezu bude kapacita těchto násypů nebo monolitického tělesa vztažena na geometrický objem násypů nebo tělesa včetně dutin a pórů. U objemové specifické tepelné kapacity se tedy nejedná o látkovou veličinu ve fyzikálním slova smyslu. Tato kapacita je závislá na makroskopické formě, zrovna tak jako na mikroskopickém uspořádání adsorbéru nebo katalyzátoru. Možnosti ovlivnění objemové specifické tepelné kapacity tedy spočívají zejména ve výběru vhodných materiálů pro adsorbér a katalyzátor, zrovna tak jako v jeho zpracování a geometrickém vytvoření těles.

Jako příklad se zde uvádějí specifická tepla některých látek, které přicházejí v úvahu jako výchozí materiály pro zhotovení nosných těles vrstev adsorbéru a katalyzátoru.

materiál	hustota (g.cm^{-3})	specifické teplo ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
alfa-oxid hliníku	3,97	1,088
mullit	2,80	1,046
oxid zirkonu, stabil.	5,70	0,400
ušlechtilá ocel, leg. (20Cr, 7Ni)	7,86	0,544

Jak znázorňuje výše uváděná tabulka, přesahují specifická tepla vhodných materiálů rozsah od $0,400$ až do $1,088 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$. S ohledem na hustotu těchto materiálů je na odborníkovi vytvořit zvolení vhodného materiálu objemovou specifickou tepelnou kapacitu 1 : 2. Navíc jsou tu další možnosti jak rozšířit tento rozsah odpovídajícím geometrickým uspořádáním, např. volbou rozdílné síly stěn a vytvořením dutin a pórů.

Se stoupající objemovou specifickou tepelnou kapacitou adsorbéru uhlovodíků ve srovnání s napojeným třicestným katalyzátorem se ohřev oproti katalyzátoru zpožďuje. Z tohoto důvodu zůstává adsorbér delší dobu schopný adsorpce a zase se zpožděním odevzdává adsorbované uhlovodíky. Když je objemová specifická tepelná kapacita adsorbéru uhlovodíků 1,1 až 3,0 násobkem objemové specifické tepelné kapacity katalyzátoru, s výhodou 1,5 až 3,0 násobkem této kapacity, pak vede zpožděný ohřev adsorbéru k tomu, že desorpce uhlovodíků nastává až tehdy, když již napojený katalyzátor dosáhl své plné účinnosti při konverzi uhlovodíků. Když adsorbér uhlovodíků vykazuje např. dvojnásobek objemové specifické tepelné kapacity než napojený katalyzátor, pak se ohřívá adsorbér příjmem stejného množství energie jen z poloviny tak rychle jako katalyzátor.

Zvláště výhodná forma provedení způsobu katalytického čištění podle vynálezu spočívá v tom, že u adsorbéru uhlovodíků a třicestného katalyzátoru jde o monolitická nosná tělesa voštinové formy, na nichž jsou nanášeny uhlovodíky pohlcující resp. katalyticky aktivní vrstvy.

Rovněž se dává přednost adsorbéru uhlovodíků, kterým je stabilní dealuminizovaný Y-zeolit s poměrem Si/Al větším než 50, nejlépe větším než 100, který je nanášen v množství 100 až 400 g/l objemu voštinového tělesa. Takový Y-zeolit je velice tepelně stabilní a neztrácí své adsorpční vlastnosti ani po mnohonásobném ohřevu na 1000 °C, což je předpokládaná provozní teplota v prostoru blízko motoru. Tento adsorbér navíc vykazuje selektivní adsorpční chování vůči uhlovodíkům, tj. adsorbuje především uhlovodíky spíše než vodní páru, která je rovněž ve výfukových plynech obsažena.

Emise uhlovodíků během fáze startování za studena může být dále snížena, když sám adsorbér vykazuje katalytické vlastnosti. Toho lze dosáhnout tím, že navrstvení adsorbéru uhlovodíků bude ještě obsahovat další přídavné složky v obvyklé katalyticky aktivní vrstvě. Takové katalyticky aktivní vrstvy obsahují povrchové nosné oxidy jako je např. mřížkově stabilizovaný nebo čistý oxid hliníku přechodové řady, dopovaný nebo čistý oxid ceru a dopovaný nebo čistý oxid zirkonu. Na těchto nosných oxidech jsou nanášeny katalyticky aktivní složky kovů ze skupiny platinových kovů. Hmotnostní poměr mezi zeolitovým adsorbérem a nosnými oxidy ve vrstvě by měl činit 4 : 1 až 1 : 2. Přitom by měly být katalyticky aktivní složky ze skupiny platinových kovů jemně rozptýleny na všech oxidových podílech vrstvy s výjimkou zeolitového adsorbéru. Jako platinové kovy přicházejí v úvahu především platina, palladium a rhodium.

Toto navrstvení lze vytvořit takovým způsobem, že nejdříve se zhotoví disperze pro vrstvu ze zeolitu, oxidu hliníku, ceru a zirkonu, ke které se přidají aktivní kovové složky ve formě jejich předstupně, jako jsou například dusičnany nebo chloridy. Tyto předstupně se usazují především na oxidu hliníku, ceru a zirkonu. Disperzi se na monolitickém nosiči známým způsobem vytváří vrstva, vysuší se, kalcinuje a případně se aktivuje v proudu plynu s obsahem vodíku při teplotách okolo 600 °C.

Ještě lepšího odloučení složek ušlechtilých kovů ze zeolitu dosáhneme, když se směs z oxidu hliníku, ceru a zirkonu nejprve v separátním impregnačním kroku spolu s ušlechtilými kovy uloží a konečná disperze pro vrstvu ze zeolitu a dalších složek oxidů se zhotoví kalcinací teprve po fixaci ušlechtilých kovů na tyto složky.

Zvláště výhodná forma provedení vynálezu předpokládá pokrytí nosného tělesa dvěma rozdílnými vrstvami. U první vrstvy jde o vrstvu katalyzátoru z povrchových nosných oxidů a katalyticky aktivních kovových složek ze skupiny platinových kovů. Na tuto vrstvu se pak nanese vlastní vrstva adsorbéru uhlovodíků. Množství, která se mají použít na vrstvy, se pohybují u obou vrstev v rozsahu od 50 do 200 g na litr objemu nosného tělesa.

Jako nosná tělesa pro adsorbér uhlovodíků a třicestný katalyzátor se používají keramické monolity z cordieritu nebo mullitu. Dalšími vhodnými materiály pro nosná tělesa jsou zirkon-

mullit, alfa-oxid hliníku, sollimanit, silikáty hořčíku, petalit, spodumen, silikáty hliníku atd. nebo také ušlechtilá ocel. Objemové specifické tepelné kapacity těchto nosných těles jsou upraveny dle vynálezu. Další tabulka uvádí údaje některých komerčně dostupných monolitů z keramiky. Jedná se o voštinová tělesa s průměrem 93 mm a délkou 152,4 mm s rozdílnými tloušťkami stěny a odstupem buněk cca 1,28 mm.

monolit	tloušťka stěny (mm)	spec. teplo (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	váha (g)	tepelná kapacita (J.K ⁻¹)
A	0,16	0,850	351	299
B	0,16	0,845	440	372
C	0,16	0,843	471	397
D	0,14	0,862	427	368
E	0,16	0,836	448	375
F	0,19	0,824	581	479
G	0,25	0,836	706	590

Další formu provedení postupu podle vynálezu lze uskutečnit tak, že nosné těleso adsorbéru uhlovodíků tvoří monolit z keramiky a nosné těleso katalyzátoru ohřívateľný monolit z kovu. Objemové specifické tepelné kapacity adsorbéru uhlovodíků a třicestného katalyzátoru jsou upraveny dle vynálezu. Emise uhlovodíků během fáze startování za studena lze tímto způsobem ještě dále zmenšit, jelikož se tak zpožděná desorpce uhlovodíků dá kombinovat s urychleným ohřevem katalyzátoru.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Adsorpční a desorpční vlastnosti vrstvení adsorbéru byly srovnávány na různých keramických voštinových tělesech z cordieritu. Vrstva adsorbéru sestávala z dealuminizovaného Y-zeolitu s Si/Al poměrem přes 100. Tato vrstva byla nanesena v množství 100 g na litr voštinového tělesa. Adsorbéry měly hustotu buněk 68/cm², průměr 25,4 mm a délku 152,4 mm. Byla použita celkem tři různá keramická voštinová tělesa (A, C, G podle výše uvedené tabulky) s poměry hmotnosti 1 : 1,34 : 1,98 a tomu odpovídajícími poměry jejich objemových specifických tepelných kapacit.

Testování proběhlo v modelovém plynu za těchto podmínek:

- směs plynů před adsorbérem 200 ppm toluenu, zbytek N₂
- teplota ohřev směsi plynů z 50 na 200 °C s 10 K/min
- rychlost plynu 1550 NI/hod.
- měřené veličiny teplota před a za adsorbérem; koncentrace toluenu za adsorbérem.

Další tabulka znázorňuje hlavní výsledky. U každého adsorbéru udává uvolněná množství toluenu při zaznamenaných teplotách ve vztahu na desorbovaná množství toluenu z nejllehčího adsorbéru při těchto teplotách.

monolit	Teplota před adsorbérem			
	120 °C	150 °C	180 °C	200 °C
A	100 %	100 %	100 %	100 %
C	53 %	95 %	100 %	100 %
G	53 %	83 %	91 %	92 %

Během testování bylo až do teploty 120 °C např. za monolity A a G nalezeno celkem 53% množství toluenu, které bylo uvolněno z monolitu A až do této teploty. Toto opožděné uvolnění

vede ve spojení s dále napojeným katalyzátorem s menší objemovou specifickou tepelnou kapacitou ke zlepšené přeměně uhlovodíků ve fázi studeného startu.

5 Příklad 2

10 V druhém pokusu bylo proměřeno chování monolitů A a G při ohřevu. Za tím účelem byly monolity profukovány 400 °C horkým vzduchem, což bylo typické pro proudové poměry u automobilových katalyzátorů. Časový vzestup teploty na čelní výstupní ploše monolitů byl měřen termočlánky. Níže uvedená tabulka znázorňuje výsledky měření. V této tabulce se udává čas v sekundách nutný pro dosažení určité teploty. Pomalejší ohřev těžkého monolitu G je zřejmý a vede k dostatečnému zpoždění jeho desorpčního chování při kombinaci s jedním napojeným katalyzátorem na keramickém monolitu typu A.

monolit	Teplota za adsorbérem			
	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C
C	18 s	25 s	32 s	40 s
G	25 s	34 s	42 s	55 s

15

20 PATENTOVÉ NÁROKY

20

25 1. Způsob katalytického čištění výfukových plynů z automobilů za použití třicestného katalyzátoru a adsorbéru uhlovodíků uspořádaného před katalyzátorem, přičemž katalyzátor a adsorbér vykazují objemovou specifickou tepelnou kapacitu, **v y z n a č e n ý t í m**, že objemová specifická tepelná kapacita třicestného katalyzátoru vykazuje hodnotu mezi 0,29 J/Kcm³ a 0,57 J/Kcm³ a objemová specifická tepelná kapacita adsorbéru uhlovodíků je 1,1 až 3,0 násobkem objemové specifické tepelné kapacity katalyzátoru.

30 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že adsorbér uhlovodíků a třicestný katalyzátor jsou monolitická nosná tělesa voštinové struktury, na nichž jsou naneseny uhlovodíky pohlcující vrstvy, popřípadě katalyticky aktivní vrstvy.

35 3. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č e n ý t í m**, že adsorbér uhlovodíků je tepelně stabilní dealuminizovaný Y-zeolit s poměrem Si/Al větším než 50, s výhodou větším než 100, který je nanesen v množství od 100 do 400 g na litr objemu voštinového tělesa.

40 4. Způsob podle nároků 2 nebo 3, **v y z n a č e n ý t í m**, že vrstva adsorbéru uhlovodíků obsahuje ještě přídavné složky obvyklé pro katalyticky aktivní vrstvy z nosných oxidů obsahujících mřížkově stabilizovaný nebo čistý oxid hliníku přechodové řady, dopovaný nebo čistý oxid ceru a dopovaný nebo čistý oxid zirkonu a na nich nanesených katalyticky aktivních kovových složek, přičemž zeolitový adsorbér a nosné oxidy ve vrstvě jsou k sobě v hmotnostním poměru 4 : 1 až 1 : 2 a katalyticky aktivní kovové složky jsou jemně rozděleny na nosných oxidech s výjimkou zeolitového adsorbéru.

45 5. Způsob podle nároků 2 nebo 3, **v y z n a č e n ý t í m**, že monolitické nosné těleso pro adsorbér uhlovodíků vykazuje katalyticky aktivní vrstvu z nosných oxidů a na nich nanesených katalyticky aktivních kovových složek ze skupiny platinových kovů a na této vrstvě nanesenou ještě další vrstvu z adsorbéru uhlovodíků, přičemž pro obě vrstvy se použije množství od 50 do 200 g na litr objemu nosného tělesa.

50

6. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č e n ý t í m**, že monolitická nosná tělesa adsorbéru uhlovodíků a třícestného katalyzátoru jsou keramické monolity z cordieritu nebo mullitu.

5 7. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č e n ý t í m**, že monolitické nosné těleso adsorbéru uhlovodíků je keramický monolit a nosné těleso třícestného katalyzátoru je ohřívateľný kovový monolit.

10

Konec dokumentu
