

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 101655

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

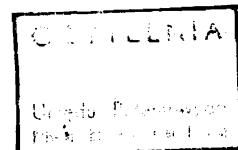
Zgłoszono: 21.09.76 (P. 192549)

Pierwszeństwo: 23.09.75 dla zastrz. 1 i 3
03.12.75 dla zastrz. 2
Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 18.07.77

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

**Int. Cl². F01N 3/15
B01D 53/34**



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Deutsche Gold-und
Silber Scheideanstalt vormals Roessler „Degussa”,
Frankfurt (Republika Federalna Niemiec)

Katalizator do oczyszczania spalin silników spalinowych

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do oczyszczania spalin silników spalinowych.

Zanieczyszczenie powietrza gazami wylotowymi stale wzrastającej liczby samochodów staje się istotnym problemem, dla rozwiązywania którego spośród proponowanych i już praktykowanych sposobów największe znaczenie mają sposoby katalityczne oczyszczania spalin. Stawia się największe wymagania katalizatorom jakie są do tego celu używane, szczególnie dotyczące skuteczności, trwałości działania i mechanicznej stabilności. Obok katalizatorów sypkich stosuje się przede wszystkim monolityczne katalizatory na nośnikach. Te ostatnie mogą być wytwarzane z kordierytu, mulitu, tlenku aluminium, węgla krzemu lub stopów metali. Te materiały ze względu na swoją strukturę komórkową i pory biegnące równolegle do kierunku przepływu gazów wylotowych nie powodują liczącego się spadku ciśnienia, jednakże mogą mieć wpływ na przekrój kanału i kształtu kanału do transportu masy, a przy tym na katalityczną skuteczność układu.

Substancje aktywne, jak metale szlachetne, związki tlenkowe metali nieszlachetnych, albo kombinacje obydwu rodzajów metali są nanoszone na ogół w postaci cienkich warstw na nośniki monolityczne. Dla lepszego rozdzielenia substancji aktywnej, nakłada się na podłoże dolno-powierzchniowe ciała szkieletowe z bardzo cienką górno-powierzchniową nośnikową warstwą pośrednią.

Jako związki metali nieszlachetnych stosowane są tlenki miedzi, chromu, manganu, żelaza, kobaltu, niklu oraz ich kombinacje, jak na przykład chromin miedzi.

Z grupy metali szlachetnych stosuje się platynę, pallad, rod oraz ruten. Inne warianty tworzone są przez to, że wykonuje się domieszkowanie metali nieszlachetnych metalami szlachetnymi, albo odwrotnie metali szlachetnych metalami nieszlachetnymi, albo też wykonuje się ich związki. W wielu przypadkach wspomniane materiały są ponadto domieszkowane małą ilością innych pierwiastków, przykładowo z grupy metali ziem alkalicznych jak np. magnez, wapń, stront lub bar, z grupy ziem rzadkich jak np. samar, lantan, cer, albo z grupy czwartej okresowego układu pierwiastków jak np. tytan lub cyna, jako tak zwane promotory (aktywatory katalizatora) dla ulepszenia określonych własności układu katalizatorowego. Te substancje aktywne mogą się zmieniać podczas użytkowania w wyniku starzenia katalizatora, lub z powodu zatrucia katalizatora.

Na skuteczność katalizatorów, obok stosunkowo wysokich wartości temperatury eksploatacyjnej, mają również wpływ przede wszystkim dodatki paliwa i oleju silnikowego albo ich produkty rozpadu. Do nich należą alkile ołowiowe (środek przeciwstukowy, antydetonator), halogenki alkilowe, związki fosforowe, siarkowe i cynkowe. Związki ołowiowe, które są zawarte w postaci aerozoli w gazach wylotowych, szkodzą katalizatorom, zawierającym metale szlachetne, powodując rzeczywiste zatrucie katalizatora.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie katalizatora na nośniku do oczyszczania spalin silników spalinyowych, nie ulegającego przedwczesnemu starzeniu i zatrutowaniu.

Zgodnie z wynalazkiem katalizator do oczyszczania spalin silników spalinowych charakteryzuje się tym, że stanowi substancję aktywną naniesioną na monolityczny nośnik, przy czym stężenie tej substancji w przekroju nośnika zmienia się w sposób rosnący.

W drugim wariantie wykonania katalizator stanowi układ co najmniej dwóch nośników z naniesioną równomiernie substancją aktywną, przy czym stężenie substancji aktywnej na poszczególnych nośnikach wzrasta kolejno, lub alternatywnie stężenie tej substancji na każdym nośniku zmienia się w sposób rosnący.

Zgodnie z wynalazkiem katalizator do oczyszczania spalin w korzystnym wariantie wykonania stanowi układ zawierający nośniki o równomiernym stężeniu substancji aktywnej oraz nośniki o stężeniu substancji aktywnej, zmieniającym się w przekroju nośnika w sposób rosnący.

Niezależnie od wariantu wykonania wynalazku katalizator umieszcza się w urządzeniu w ten sposób, że stężenie substancji aktywnej wzrasta każdorazowo w kierunku przepływu spalin. Za gradient dodatni zawartości substancji aktywnej przyjmuje się przyrost stężenia substancji aktywnej na jednostkę długości katalizatora. Zależnie od celu zastosowania i sposobu wytwarzania, wartość gradientu może się znacznie zmieniać w obrębie danego katalizatora. Przykładowo, przy miejscu wpływu do katalizatora gradient może być bardzo mały, natomiast w pobliżu wypływu przyrastać. Ten gradient może być także przy wpływie bardzo duży, a w miarę zbliżania się do miejsca wypływu może zmniejszać się. Jego wartość może wynosić od 6×10^{-2} do $3 \times 10^{-1} \%$ na mm, a korzystnie 6×10^{-4} do $3 \times 10^{-2} \%$ na mm.

W katalizatorze, stanowiącym trzy nośniki z substancją aktywną o stężeniu wzrastającym, odpowiednio pierwszy nośnik ma mały, drugi średni, natomiast trzeci duży gradient dodatni zawartości substancji aktywnej. Jest zalecany układ złożony z dwóch pojedynczych nośników, jednak w przypadkach specjalnych można łączyć do czterech i więcej nośników szeregowo.

Poszczególne nośniki mogą być przy tym pokrywane substancją aktywną o jednakowym lub różnym składzie. Pozwala to na optymalne wykorzystywanie różnych efektów poszczególnych substancji aktywnych, np. dotyczących temperatury rozpoczęcia reakcji i przetwarzania substancji szkodliwych.

Katalizator, stanowiący układ nośników o równomiernych stężeniach substancji aktywnej jest tak ustawiony, że w kierunku przepływu spalin kolejne nośniki mają coraz większe stężenie substancji aktywnej. Taki układ odpowiada warunkowi według wynalazku, aby w kierunku przepływu spalin była wzrastająca zawartość substancji aktywnej, a przy tym była wykorzystywana wzdłuż całego układu dodatnia wartość gradientu zawartości substancji aktywnej. Przykładowo, układ trzech nośników przewiduje, że stężenie substancji aktywnych jest odpowiednio niskie na pierwszym nośniku, średnie na drugim, oraz wysokie na trzecim. Także w tym wykonaniu według wynalazku poszczególne nośniki mogą być pokrywane dla uzyskiwania optymalizacji skutków całości układu substancją aktywną o jednakowym lub różnym składzie.

Zależnie od poszczególnych przypadków zastosowania dobiera się odpowiedni katalizator o różnych gradientach zawartości substancji aktywnej, albo o jednolitym osadzeniu substancji aktywnych na poszczególnych nośnikach.

Katalizator według wynalazku ma tę zaletę, że mniejsze ilości substancji aktywnej są nieczynne przez nasycenie substancjami trującymi nieczynne, ponieważ te trujące substancje odkładają się na katalizatorze. Według wyników testu trwałości w pojazdach, trucizny katalizatora z paliwa i oleju silnikowego najsilniej odkładają się w obrębie wlotu spalin do katalizatorów i tam prowadzi to do większej neutralizacji ich działania, w porównaniu z dalej położonymi wzdłuż przepływu obszarami.

Przy oczyszczeniu katalitycznym dysponuje się dłuższy czas substancją aktywną, ponieważ dezaktywacja przebiega w kierunku wstecznym na długości katalizatora znacznie wolniej i w znacznie mniejszym rozmiarze. Czas użytkowania katalizatora według wynalazku jest znacznie dłuższy od znanych katalizatorów. Ponadto stężenie substancji aktywnej, narastające według wynalazku w kierunku wylotu spalin w katalizatorze ma tę zaletę, że przy zmniejszającym się stężeniu substancji palnych w spalinach, i przy tym coraz trudniejsze przemianie, wykorzystuje się narastające stężenie ośrodka aktywnego, który ponownie kompensuje częściowo zmniejszenie oczyszczania, przez co polepsza się całkowita skuteczność katalizatora.

Przedmiot wynalazku uwidocznił w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia katalizator umieszczony w obudowie, fig. 2 — wykres możliwego rozmieszczenia zawartości substancji aktywnej katalizatora jak na fig. 1 z gradientem dodatnim, fig. 3 — katalizator stanowiący układ trzech nośników według wynalazku, fig. 4 — wykresy możliwego rozmieszczenia zawartości substancji aktywnej katalizatora pokazanego na fig. 3 z gradientem dodatnim, fig. 5 — schematycznie katalizator według wynalazku, w którym monolityczne nośniki o równomiernym każdorazowo rozmieszczeniu zawartości substancji aktywnej są ustawione jeden za drugim w kierunku przepływu spalin, oraz fig. 6 — schematycznie wykres zawartości substancji aktywnej na poszczególnych nośnikach, jak na fig. 5.

Na figurze 5 widać, że nośnik 2 ma większą zawartość równomiernie rozmieszczonej substancji aktywnej niż nośnik 1. Natomiast odpowiednio nośnik 3 ma większą zawartość równomiernie rozmieszczonej substancji aktywnej niż nośnik 2.

Przykład I. Katalizator, wytworzony przez malowanie zanurzeniowe, mający długość 150 mm, podzielono na 10 segmentów po 15 mm, aby określić zawartość substancji aktywnej. Miały one odpowiednio następującą zawartość platyny wagowo w %:

Segment 1	0,5
Segment 2	0,28
Segment 3	0,22
Segment 4	0,21
Segment 5	0,20
Segment 6	0,20
Segment 7	0,21
Segment 8	0,26
Segment 9	0,28
Segment 10	0,74

Omawiany katalizator zawierał w stanie świeżym według testu dla konwersji: CO—max. 98,04%; Węglowodory — max. 77,33%

Wyniki stopnia konwersji uzyskano w procentach z równania:

$$\frac{100 \times (\text{stężenie wejściowe} - \text{stężenie wyjściowe})}{\text{stężenie wejściowe}}$$

Przykład II. Katalizator według przykładu I podzielono między segmentem 5, a segmentem 6. Obydwie końcówki ustawiono jedna za drugą tak, że powierzchnie przekroju są kierowane przeciw kierunkowi przepływu spalin. Test konwersji świeżego katalizatora wykazał zawartość CO max. 98,0% a węglowodorów max. 78,71%. Gradienty (różnice zawartości Pt między segmentami) wynosiły w kierunku przepływu spalin:

+ 0,01 wagowo %/15 mm oraz	+ 0,01 wagowo %/ 15 mm
+ 0,01 wagowo %/ 15 mm	+ 0,05 wagowo %/ 15 mm
+ 0,06 wagowo %/ 15 mm	+ 0,02 wagowo %/ 15 mm
+ 0,22 wagowo %/ 15 mm	+ 0,46 wagowo %/ 15 mm

Na całej długości obydwa segmenty katalizatora miały gradient substancji aktywnej o wartości + 0,30%/75 mm oraz + 0,54%/75 mm.

Przykład III. Katalizator, otrzymany według przykładu II przy temperaturze 720°C spalin silnika przez 100 godzin starzono, a na zakończenie poddano testowi konwersji. Jako stopień konwersji uzyskano dla CO max. 98,04%, a dla węglowodorów max. 74,7%.

Inną miarą jakości katalizatora, używanego do oczyszczenia spalin silników spalinowych jest zachowanie początkowe, które uzyskuje się odpowiednio do ilości konwersji uprzednio ustalonej przy danej temperaturze. Im ustalona temperatura jest większa, tym gorsze jest zachowanie początkowe katalizatora.

Dla katalizatora starzonego ustalono następujące dane dotyczące działania początkowego:

50% CO → 324°C
90% CO → 339°C
50% węglowodory → 336°C
70% węglowodory → 391°C

Przykład IV. Katalizator według przykładu I starzono przy temperaturze 720°C spalin silnika przez 100 godzin, a na zakończenie poddano testowi konwersji. Uzyskano dla CO max. 98,0%, a dla węglowodorów max. 71,35%. Początkowe zachowanie jest jak dla przykładu III. Otrzymano następujące dane dla starzonego katalizatora:

50% CO $\rightarrow$ 325°C
 90% CO $\rightarrow$ 360°C
 50% węglowodory $\rightarrow$ 560°C
 70% węglowodory $\rightarrow$ 437°C

Z przykładów III i IV łatwo można wyciągnąć wniosek również, że katalizator według wynalazku wykazuje lepsze cechy starzenia i zachowania początkowego.

Przykład V. Katalizator pokryto przez malowanie zanurzeniowe środkiem według opisu RFN DOS 2306395 z substancją aktywną z kordierytu, o długości 150 mm, i podzielono na siedem segmentów, każdy po 21,4 mm, aby określić zawartość substancji aktywnej. Segmenty miały następujące zawartości platyny (wagowo w %):

Segment 1	0,185
Segment 2	0,172
Segment 3	0,170
Segment 4	0,168
Segment 5	0,172
Segment 6	0,174
Segment 7	0,21

Dla całości katalizatora zawartość platyny wynosiła 1,65 g albo 11 mg/mm, co jest jak widać z podanych wartości prawie stałą wartością stężenia dla całego podzielonego katalizatora. Przy teście konwersji dla stanu świeżego katalizatora miał następujące wartości: CO max. 99%; Węglowodory max. 80,5%.

Charakterystyczne jest dla katalizatora jego zachowanie początkowe. Wynika to z wartości temperatury jakie są ustalane, przy których było konwertowane 50% albo 90% CO oraz 50% albo też 70% węglowodorów.

Dla katalizatorów uzyskano według przykładu V, dla stanu początkowego zachowania następujące wartości:

50% CO $\rightarrow$ 249°C
 90% CO $\rightarrow$ 283°C
 50% węglowodory $\rightarrow$ 263°C
 70% węglowodory $\rightarrow$ 285°C

Przykład VI. Katalizator, stanowiący dwa nośniki, pokryto przez malowanie zanurzeniowe środkiem według opisu RFN DOS 2306395 z substancją aktywną w różnym stopniu, każdy o długości po 75 mm, i podzielono każdy na segmenty o długości po 18,75 mm, aby określić zawartość substancji aktywnej. Ustalono następujące zawartości platyny:

Nośnik 1	Nośnik 2
Segment 1 0,197 wagowo %	Segment 1 0,252 wagowo %
Segment 2 0,193 wagowo %	Segment 2 0,252 wagowo %
Segment 3 0,194 wagowo %	Segment 3 0,249 wagowo %
Segment 4 0,210 wagowo %	Segment 4 0,253 wagowo %

Dla całości katalizatora ustalono zawartości platyny, które wynosiły 0,6 g albo 8,28 mg/mm, albo też 0,9 g lub 12,41 mg/mm długości katalizatora. Nośniki 1–2 katalizatora zostały tak usytuowane w urządzeniu do oczyszczania spalin, że nośnik 1 jest ustawiony przed nośnikiem 2, licząc w kierunku przepływu spalin. Przy teście konwersji dla stanu świeżego uzyskano dla nośników katalizatora, ustawionych jeden na drugim, następujące wartości: CO max. 98%, Węglowodory max. 80%.

Dla stanu początkowego zachowania ustalono następujące temperatury:

50% CO $\rightarrow$ 239°C
 90% CO $\rightarrow$ 280°C
 50% węglowodory $\rightarrow$ 261°C
 70% węglowodory $\rightarrow$ 283°C

Przykład VII. Katalizator według przykładu V starzono w silniku przez 100 godzin, a na koniec podano testowi konwersyjnemu. Uzyskano następujące wartości: CO max. 98%; Węglowodory max. 74,3%

Dla stanu zachowania początkowego ustalono następujące wartości temperatury:

50% CO $\rightarrow$ 343°C
 90% CO $\rightarrow$ 386°C
 50% węglowodory $\rightarrow$ 360°C
 70% węglowodory $\rightarrow$ 404°C

Przykład VIII. Nośnik 1 i 2 katalizatora ustawiono jak w przykładzie VI oraz starzono w temperaturze spalin 720°C w silniku przez 100 godzin. Przy teście konwersji uzyskano następujące wartości: CO max. 98%; Węglowodory max. 74,3%

Dla stanu zachowania początkowego ustalono następujące wartości temperatury:

50% CO $\rightarrow$ 343°C

90% CO $\rightarrow$ 386°C

50% węglowodory $\rightarrow$ 360°C

90% węglowodory $\rightarrow$ 404°C

Przykład IX. Nośnik 1 i 2 katalizatora ustawiono jak w przykładzie VI oraz starzono w temperaturze spalin 720°C w silniku przez 100 godzin. Przy teście konwersji uzyskano następujące wartości: CO max. 98%, Węglowodory max. 77,5%

Dla stanu zachowania początkowo ustalono następujące wartości temperatury:

50% CO $\rightarrow$ 332°C

90% CO $\rightarrow$ 355°C

50% węglowodory $\rightarrow$ 335°C

70% węglowodory $\rightarrow$ 365°C

Z przytoczonych przykładów można łatwo wywnioskować, że w urządzeniu według wynalazku katalizator po wystarzeniu, pomimo niskiej zawartości substancji aktywnej, ma lepsze własności początkowe i konwersyjne i zgodnie z tym ma trwalszą aktywność.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do oczyszczania spalin silników spalinowych, stanowiący substancję aktywną naniesioną na monolityczny nośnik, z n a m i e n n y t y m, że stężenie substancji aktywnej w przekroju nośnika zmienia się w sposób rosnący w kierunku przepływu spalin.

2. Katalizator do oczyszczania spalin silników spalinowych, stanowiący substancję aktywną naniesioną na monolityczny nośnik, z n a m i e n n y t y m, że stanowi go układ co najmniej dwóch nośników z naniesioną równomiernie substancją aktywną, przy czym stężenie substancji aktywnej na poszczególnych nośnikach wzrasta kolejno.

3. Katalizator do oczyszczania spalin silników spalinowych, stanowiący substancję aktywną naniesioną na monolityczny nośnik, z n a m i e n n y t y m, że stanowi go układ co najmniej dwóch nośników z naniesioną substancją aktywną, przy czym stężenie tej substancji na każdym nośniku zmienia się w sposób rosnący w kierunku przepływu spalin.

4. Katalizator do oczyszczania spalin silników spalinowych, stanowiący substancję aktywną naniesioną na monolityczny nośnik, z n a m i e n n y t y m, że stanowi go układ zawierający nośniki o równomiernym stężeniu substancji aktywnej oraz nośniki o stężeniu substancji aktywnej zmieniającym się w przekroju nośnika w sposób rosnący.

