PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
2001 - 1120

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
B 01 J 23/42
B 01 J 23/46
B 01 J 37/02
B 01 D 53/94

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.03.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.03.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/00106611**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.01.2002**
(Věstník č. 1/2002)

(71) Přihlašovatel:
DMC2 DEGUSSA METALS CATALYSTS CERDEC AG, Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce:
Mussmann Lothar Dr., Offenbach, DE;
Lindner Dieter Dr., Hanau, DE;
Votsmeier Martin Dr., Bruchköbel, DE;
Lox Egbert Dr., Hanau, DE;
Kreuzer Thomas Dr., Karben, DE;

(74) Zástupce:
Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Jednovrstvý vysokovýkonný katalyzátor

(57) Anotace:

Katalyzátor obsahuje na inertním nosiči katalytický povlak obsahující platinu, rhodium a oxidové materiály. Katalytický povlak obsahuje alespoň jeden nosný materiál, zvolený ze skupiny zahrnující první aktivní oxid hlinitý aluminu, oxid ceričitý a oxid zirkoničitý, přičemž alespoň jeden nosný materiál obsahuje první část celkového množství platiny. Povlak dále obsahuje druhý aktivovaný oxid hlinitý, obsahující druhou část celkového množství platiny a rhodium.

CZ 2001 - 1120 A3

Jednovrstvý vysokovýkonný katalyzátor

Oblast techniky

Vynález se týká jednovrstvého vysoce výkonného třícestného katalyzátoru (TWC) obsahujícího na inertním nosném těle katalytický povlak obsahující platinu, rhodium a různé oxidové materiály.

Dosavadní stav techniky

Třícestné katalyzátory se používají zejména k převedení znečišťujících látek, jakými jsou oxid uhelnatý, uhlovodíky a oxidy dusíku, obsažených ve výfukových plynech spalovacích motorů na neškodné látky. Známé třícestné katalyzátory z dobrou účinností a životností využívají jednu nebo více katalytických kovových složek ze skupiny platiny, jakými jsou například platina, paládium, rhodium a iridium, nanesených na žáruvzdorném oxidovém nosiči s velikým měrným povrchem, například na alumině s velkým měrným povrchem. Nosič má zpravidla formu tenké vrstvy nebo povlaku naneseného na podkladu, jakým je zpravidla monolit mající žáruvzdornou keramickou nebo kovovou voštinovou strukturu.

Zvýšená poptávka po katalyzátorech s vyšší účinností a delší životností vedly k vytvoření katalytických komplexů obsahujících množinu katalytických vrstev nanesených na nosných strukturách, přičemž každá z vrstev obsahuje zvolené nosné materiály a katalytické složky a rovněž tzv. promotory, stabilizátory a sloučeniny představující zásobu kyslíku.

Aplikací různých vrstev na nosné struktury, tzv. nanášením disperzí, se připraví potahové kompozice, které obsahují nosné materiály v jemně rozptýlené formě a případně další rozpustné složky. Kapalnou fází potahové kompozice je výhodně voda. Tato potahová kompozice se použije při aplikaci katalytického povlaku na nosné struktury. Techniky nanášení tohoto povlaku jsou odborníkům v daném oboru známy. Čerstvý povlak se potom fixuje sušením a žíháním, při kterém se případné rozpustné složky potahové kompozice transformují do své finální nerozpustné formy.

Při výrobě dvouvrstvých nebo třívrstvých katalyzátorů musí mít každá vrstva přiřazenu potahovou kompozici, což zvyšuje výrobní náklady. Cílem vynálezu je tedy navrhnout jednovrstvý katalyzátor, který by spojoval katalytické vlastnosti sofistikovaných vícevrstvých katalyzátorů.

Moderní třícestné katalyzátory využívají kovy ze skupiny platiny, jakými jsou platina, paládium a rhodium. Platina a paládium podporují zejména oxidaci uhlovodíků (HC) a oxidu uhelnatého (CO) a lze je v katalyzátoru použít současně nebo alternativně. Rhodium podporuje zejména redukci oxidů dusíku (NO_x). Platina a paládium jsou do určité míry zaměnitelné, což nelze říci o rhodiu. Aby byly splněny současné předpisy předepisující účinnost čištění výfukových plynů, je třeba použít rhodium společně s platinou a/nebo paládiem.

Na druhé straně bylo zpozorováno, že třícestné katalyzátory obsahující rhodium trpí tzv. „stárnutím v důsledku okamžitého přerušení dodávky paliva". Výraz „stárnutím v důsledku okamžitého přerušení dodávky paliva" popisuje snížení výkonu katalyzátoru v důsledku přerušení dodávky paliva po vysoce zátěžovém provozu spalovacího

motoru. Taková situace nastává často při rychlé jízdě, kdy je třeba prudce zpomalit. Během fáze rychlé jízdy pracuje motor při poměrech vzduch/palivo, které jsou o něco nižší než stechiometrická hodnota. Výfukové plyny mohou dosahovat teplot vyšších než 800 °C, což způsobuje ohřátí katalyzátoru na teploty, které jsou v důsledku exotermních konverzních reakcí dokonce ještě vyšší. V případě prudkého zpomalení moderní elektronika zcela zastaví přísun paliva do motoru, což způsobí, že normalizovaný poměr vzduch/palivo (rovněž označovaný jako lambda hodnota λ) výfukového plynu skočí z bohatých hodnot na chudé hodnoty.

Tyto skoky normalizovaného poměru vzduch/palivo při vysokých teplotách katalyzátoru degradují katalytickou účinnost. Katalytickou účinnost lze alespoň částečně obnovit dlouhodobým provozem za podmínek stechiometrického poměru vzduch/palivo ve výfukových plynech. Čím rychleji se obnoví katalytická účinnost, tím lepší je celkový výkon katalyzátoru. Urychlení obnovy katalytické účinnosti po stárnutí v důsledku zastavení přísunu paliv, je tedy povinností moderních třícestných katalyzátorů.

Dalším cílem vynálezu je tedy poskytnutí katalyzátoru s vyšší odolností proti stárnutí v důsledku zastavení přísunu paliva. To znamená, že po vysokoteplotním stárnutí za podmínek chudého výfukového plynu by měl katalyzátor rychle obnovit celou svou třícestnou účinnost. Redukce stárnutí v důsledku zastavení přísunu paliva rovněž zlepší celkové dynamické chování katalyzátoru.

Patent US 4,965,243 popisuje jednovrstvý třícestný katalyzátor obsahující na aktivované alumině platinu a rhodium v hmotnostním poměru 5:1 a oxid ceru, oxid barnatý a oxid zirkoničitý. Jak je zde uvedeno, je tato kombinace

složek velmi účinná při udržení vynikající katalytické aktivity a to i potom, co byl katalyzátor vystaven vysokým teplotám, tj. teplotám 900 °C až 1100 °C.

Patent US 5,200,384 popisuje jednovrstvý třícestný katalyzátor obsahující na aktivované alumině platinu a rhodium ve hmotnostním poměru 5:1 a dále oxid ceru a zirkonium stabilizované společně vysráženým cerem, přičemž hmotnostní poměr ceru ku zirkonium se pohybuje od 1:99 do 25:75. Přidání zirkonia stabilizovaného společně vysráženým cerem do třícestného katalyzátoru zvyšuje účinnost katalyzátoru při nízké teplotě, která následuje po vysokoteplotním stárnutí.

Patent US 5,254,519 popisuje jednovrstvý katalyzátor obsahující kombinaci společně vytvořeného komplexu oxidu vzácné zeminy-zirkonia, který má na sobě dispergovánu složku rhodia, a první aktivované aluminy, která má na sobě dispergovánu platinovou složku. Katalyzátor může obsahovat druhou rhodiovou složku dispergovanou na prvním aluminovém nosiči. Alternativně může být druhá rhodiová složka dispergována na druhém aluminovém nosiči.

Během posledních let bylo možné pozorovat tendence nahradit platinu v třícestných katalyzátorech paládiem, který má dobrou oxidační účinnost a jeho cena je nižší. Již byly vyvinuty paládium/rhodiové třícestné katalyzátory, které vykazovaly při vysokých koncentracích paládia vynikající katalytickou účinnost. Nicméně vysoká poptávka po paládiu vedla k jeho nedostatku, který se odrazil ve výrazně rostoucí ceně. Tento vývoj dospěl v současnosti až do stavu, kdy je paládium stejně drahé jako platina. Dalším cíle vynálezu je tedy poskytnout katalyzátor používající palatinu a rhodium, jehož pořizovací cena by byla nižší a

který by měl katalytickou aktivitu srovnatelnou s katalyzátory obsahující paládium a rhodium.

Podstata vynálezu

Tyto a další cíle splňuje jednovrstvý vysoce výkonný katalyzátor podle vynálezu obsahující na inertním nosném těle katalytický povlak obsahující platinu, rhodium a různé oxidové materiály.

Katalyzátor podle vynálezu je charakteristický tím, že katalytický povlak obsahuje
a) alespoň jeden nosný materiál zvolený ze skupiny zahrnující první aktivní aluminu, na oxid ceričitý bohatší smísený oxid ceričitý a zirkoničitý a oxid zirkoničitý, přičemž alespoň jeden nosný materiál je katalyzován první částí celkového množství platiny uvedeného katalyzátoru; a
b) druhou aktivovanou aluminu katalyzovanou druhou částí celkového množství platiny a rhodiem.

Výraz „materiál je katalyzován" znamená, že materiál drží na svém povrchu katalyticky účinné složky, jakým jsou například platina, rhodium nebo paládium, ve vysoce dispergované formě.

Vynález vychází z evropského patentu EP99 119 600.7. Tato přihláška popisuje dvouvrstvý katalyzátor s vnitřní a vnější vrstvou na vnitřním tělu nosiče obsahujícím vzácné kovy zvolené z platinové skupiny nanesené na nosných materiálech. V inertní vrstvě je platina nanesena na prvním nosiči a na první složce zásobující kyslíkem a ve vnější vrstvě jsou platina a rhodium naneseny na druhém nosiči,

přičemž druhá vrstva dále obsahuje druhou složku poskytující kyslík.

Katalyzátor výše zmíněné evropské patentové přihlášky vykazuje vynikající katalytické vlastnosti v porovnání se známými třícestnými katalyzátory obsahujícími paládium a rhodium. Vynález se pokouší dosáhnout podobných katalytických vlastností u jednovrstvého katalyzátoru, který má nižší výrobní náklady.

V případě katalyzátoru podle vynálezu se omezeného stárnutí v důsledku zastavení přísunu paliva a zlepšeného dynamického chování a katalytické účinnosti dosáhlo umístěním platiny a rhodia na přidělené nosné materiály. Vynikající katalytická účinnost katalyzátoru umožňuje zredukovat koncentrace vzácného kovu při zachování katalytické účinnosti, která je srovnatelná s katalytickou účinností známých třícestných paládium/rhodiových katalyzátorů. Toto snížení koncentrace snižuje náklady spojené s pořizováním vzácných kovů v porovnání s běžnými katalyzátory.

Podstatným znakem vynálezu je, že veškeré přítomné rhodium je těsně spojeno s platinou. Tohoto uspořádání se dosáhne nanesením platiny a rhodia na stejný částicový nosný materiál, jakým je v tomto případě druhá aktivní alumina.

Důvodem omezeného stárnutí v důsledku přerušení paliva může být skutečnost, že prudký pokles normalizovaného poměru vzduch/palivo z bohatých hodnot na chudé při vysokých teplotách katalyzátoru degraduje zejména katalytickou účinnost rhodia. Za stechiometrických nebo bohatých podmínek se rhodium redukuje téměř až na oxidační

číslo 0, což je nejúčinnější stav pro třícestný katalyzátor. Za na palivo chudých poměrů a při vysokých teplotách katalyzátoru se rhodium oxiduje až na oxidační stav +3. Tento oxidační stav rhodia je pro třícestnou konverzi znečišťujících látek méně účinný. Navíc vzhledem k tomu, že Rh_2O_3 je v krystalografické struktuře isomorfní k Al_2O_3, může při teplotách vyšších než je 600 °C migrovat do matrice aluminy nebo dalších isomorfních nosných oxidů obecného vzorce M_2O_3 (M znamená atom kovu), což vede k trvalému snížení katalytické účinnosti.

Pro obnovení jeho katalytické aktivity a eliminování ztrát rhodia při migraci do matrice aluminy je nutná rychlá redukce, jakmile se složení výfukových plynů vrátí zpět ke stechiometrické hodnotě. U katalyzátoru podle vynálezu zajišťuje redukci rhodia do oxidačního stavu platina. Čím těsnější je kontakt mezi platinou a rhodiem, tím lepších redukčního účinku se dosáhne.

Tendenci RH_2O_3 migrovat do isomorfních nosných oxidů lze omezit vhodným obohacením těchto oxidů. Jako přínosné se jeví obohacující složky, které jsou schopny za redukčních podmínek generovat aktivní vodík. Aktivní vodík pomáhá za redukčních podmínek rychleji převést oxid rhodia na kovovou formu a tím minimalizuje riziko migrace Rh_2O_3 do nosného oxidu. Vhodnou obohacující složkou pro tyto účely je oxid ceričitý. Ale protože oxid ceričitý představuje rovněž zásobu kyslíku, musí být množství oxidu ceričitého udržováno na nízké hladině, protože příliš vysoká koncentrace oxidu ceričitého v nosném oxidu by podporovala oxidaci rhodia.

Dalšího zvýšení stability katalyzátoru proti stárnutí je dosaženo správnou volbou složky poskytující kyslík. O

oxidu ceričitém je známo, že má schopnost skladovat a uvolňovat kyslík. Za chudých podmínek výfukových plynů cer zcela zoxiduje na oxidační stav Ce^{4+}. Za bohatých podmínek výfukových plynů oxid ceričitý uvolní kyslík a přejde na oxidační stav Ce^{3+}. Na místo použití čistého oxidu ceričitého jako sloučeniny poskytující kyslík vynález používá smísené oxidové sloučeniny, kterými jsou oxid zirkoničitý a oxid ceričitý, které obsahují více než 50 % hmotn. oxidu ceričitého. Jako výhodné se jeví koncentrace oxidu ceričitého 60 % hmotn. až 90 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti smíseného oxidu. Takové materiály jsou dostupné s měrným povrchem 20 m^2/g až 200m^2/g a jejich povrchová plocha vykazuje dobrou tepelnou stabilitu. Dalšího zlepšení lze dosáhnout stabilizací tohoto materiálu oxidy praseodymu, ytria, neodymu, lanthanu a gadolinia nebo jejich směsmi. Stabilizace materiálů skladujících a poskytujících kyslík na bázi oxidu ceričitého oxidy praseodymu, neodymu, lanthanu, nebo jejich směsmi je popsána v německé patentové přihlášce DE 197 14 707 A1. Mnohem výhodnější je stabilizace smíseného oxid ceričitého a oxidu zirkoničitého oxidem praseodymu.

Jak již bylo vysvětleno, druhá část celkového množství platiny v katalyzátoru se nachází v blízkém kontaktu s rhodiem. To pomáhá redukovat oxid rhodia vytvořený při zastavení přívodu paliva zpět do kovového stavu. Pro provádění tohoto úkolu je nejúčinnějším hmotnostním poměrem platiny a rhodia poměr 1:1. Nicméně poměry, které se pohybují v rozmezí od 3:1 do 1:5 stále ještě poskytují dobrou katalytickou účinnost. Zatímco pro platinu a rhodium nanesené společně na druhé aktivní alumině platí tento hmotnostní poměr, může se celkový hmotnostní poměr platiny

ku rhodiu v katalyzátoru pohybovat od 10:1 do 1:3, výhodněji od 10:1 do 1:1 a nejvýhodnějším poměrem je poměr 5:1.

Koncentrace prvního dílu celkového množství platiny v katalyzátoru na nosných materiálech (Zvolených z aktivní aluminy směsného oxidu ceričitého a oxidu zirkoničitého a oxidu zirkoničitého nebo jejich směsí) se pohybuje od 0,01 do 5 a výhodně od 0,05 do 1 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti katalyzovaných materiálů. Na druhé straně koncentrace platiny a rhodia na druhé aktivní alumině je výhodně vyšší a leží v rozmezí od 0,5 % hmotn. do 20 % hmotn., vztaženo k hmotnosti druhého nosného materiálu, přičemž za výhodné jsou považovány koncentrace od 1 % hmotn. do 15 % hmotn.

Tělo katalytického nosiče použité v rámci vynálezu má formu voštinového monolitu s množinou v podstatě paralelních průchodů probíhajících tímto monolitem. Průchody jsou definovány stěnami, na kterých je aplikován katalytický povlak.

Průchody těla nosiče slouží jako proudové okruhy pro výfukové plyny spalovacího motoru. Pokud výfukové plyny proudí těmito okruhy, potom se dostávají do těsného kontaktu s katalytickými povlaky, což vyvolá převedení znečišťujících látek obsažených ve výfukových plynech na neškodné produkty. Těla nosiče mohou být vyrobena z libovolného vhodného matriálu, jakým je například kovový nebo keramický materiál, který je v daném oboru znám. Průchody jsou uspořádány v pravidelném vzoru procházejícím cenný řezem těla nosiče. Tzv. buněčná hustota (počet průchodů na řeznou plochu) se může pohybovat od 10 do 200 cm^{-2}. Další vhodná těla nosiče mohou mít otevřenou

pěnovou strukturu. Lze např. použít kovové nebo keramické pěny.

Katalytický povlak se aplikuje na tělo nosiče v množství přibližně 50 g/l až 250 g/l. Katalytický povlak výhodně obsahuje až 150 g/l, výhodně 20 g/l až 150 g/l, první aktivní aluminy a až 100 g/l a výhodně 20 g/l až 100 g/l smíseného oxidu ceričitého a oxidu zirkoničitého. Oxid zirkoničitý může být přítomen v koncentracích až 60 g/l a výhodně 5 g/l až 60 g/l. Koncentrace druhé výhodné aluminy se výhodně pohybuje od 5 g/l do 50 g/l. Oxid zirkoničitý lze případně stabilizovat 0,5 % hmotn. až 10 % hmotn. oxidem ytria, oxidem ceričitým, oxidem neodymu, oxidu lanthanu, oxidem praseodymu, oxidem gadolinu nebo jejich směsmi.

U nejvýhodnějšího provedení je první a druhá aktivní alumina stejná, má měrný povrch 50 m^2/h až 200 m^2/g a je stabilizována 0,5 % hmotn. až 10 % hmotn. oxidu lanthanu, ceru, ytria, neodymu, gadolinu nebo jejich směsmi. Sloučenina skladující a uvolňující kyslík se výhodně zvolí ze smíseného oxidu ceritého a zirkoničitého, který obsahuje 60 % hmotn. až 90 % hmotn. oxidu ceritého a je dále stabilizován 0,5 % hmotn. až 10 % hmotn. oxidu praseodymu (Pr_6O_{11}).

V případě katalyzátoru, který je určen k potlačení emisí sirovodíku, může katalytický povlak dále obsahovat přibližně 1 g/l až 30 g/l niklu, železa nebo manganu.

K lepšímu pochopení struktury katalyzátoru podle vynálezu poslouží přiložený obr. 1. Obr. 1 znázorňuje řez katalytickým povlakem naneseným na inertním nosiči. Různé nosné materiály katalyzátoru jsou symbolizovány různými

geometrickými obrazci. Pouze platina je nanesena na první alumině (reprezentované šestiúhelníkem), na smíseném oxidu ceričitém a oxidu zirkoničitém (reprezentovaném elipsou) a na oxidu zirkoničitém (reprezentovaném osmiúhelníkem). Krystality platiny jsou symbolizovány malými kolečky. Platina a rhodium jsou naneseny na druhé alumině. Krystality jsou symbolizovány malými kosočtverci. Platina a rhodium, které jsou přítomny v katalyzátoru jsou ve vzájemném těsném kontaktu. Ve snaze vizualizovat tento fakt, jsou krystality platiny a rhodia uspořádány na obr. 1 v párech. Toto uspořádání v párech má pouze exemplární účely a nikterak neomezuje rozsah vynálezu. Skutečný vztah mezi platinou a rhodiem závisí na výrobním způsobu a může se pohybovat od zcela izolovaných krystalitů platiny rhodia na stejné částici aluminy přes blízce sousedící krystality platiny a rhodia až ke skutečným slitinám platiny a rhodia.

Dá se očekávat, že nejlepších výsledků bude dosaženo v případě blízce sousedících krystalitů platiny a rhodia a v případě skutečných slitin platiny a rhodia. I když obr.1 znázorňuje provedení, u kterého je jako nosič pro platinu a platinu/rhodium použita první, resp. druhá alumina, je zřejmé, že první alumina nesoucí platinu je případnou složkou, kterou lze vynechat, protože platina je rovněž nesena oxidem ceričitým/oxidem zirkoničitým a oxidem zirkoničitým.

Katalyzátor podle vynálezu lze vyrobit různými způsoby. Některé z nich budou popsány níže:

Při aplikaci katalytického povlaku do průchodu katalytického nosiče může být katalytický nosič potažen vhodnou potahovou kompozicí obsahující specifické katalyzované částicové nosné materiály. Potahová kompozice

bude v popisu vynálezu rovněž označována jako potahová disperze. Techniky potahování katalytických nosičů touto katalytickou kompozicí jsou odborníkům v daném oboru dobře známy. Povlak se následně suší a žíhá ve vzduchu. Sušení se výhodně provádí při teplotách dosahujících až 150 °C. Při žíhání povlaku se na povlak působí 0,5 až 5 h teplotou 200 až 500 °C.

Před přípravou potahové kompozice je třeba nosné materiály katalyzovat příslušnými vzácnými kovy. Při katalyzování nosných materiálů platinou lze použít běžné techniky, jakými jsou například impregnace roztokem obsahujícím prekurzor platiny. Použitelným platinovým prekurzorem je sloučenina rozpustná ve vhodném rozpouštědle, která se po ohřátí ve vzduchu na zvýšenou teplotu rozloží na kov. Ilustrativním příkladem těchto platinových sloučenin jsou kyselina chlorplatinová, chlorplatinát amonný, hydrát chloridu platičitého, dichlorkarbonyldichlorchlorid platiny, dinitrodiamino-platina, dusičnan platiny a aminem solubilizovaný hydroxid platiny. Za výhodné lze považovat prekurzorové sloučeniny s nízkým nebo žádným obsahem chloru. Zvláště výhodné jsou aminem solubilizované sloučeniny platiny, jakými jsou methylethanolamylplatinahexahydroxid ($(MEA)_2Pt(OH)_6$) a ethanolaminplatinahexahydroxid ($(EA)_2Pt(OH)_6$). O těchto aniontových komplexních sloučeninách platiny je známo, že poskytují disperze s vysokým obsahem kovové platiny. Po impregnaci nosných materiálů se tyto materiály suší za zvýšených teplot a žíháním na vzduchu při teplotách 200 °C až 500 °C na sebe tepelně fixují platinu. Takto katalyzované materiály se potom výhodně dispergují ve vodě a poskytnou první disperzi.

U výhodného provedení katalyzace příslušných nosných materiálů platinou jsou tyto materiály impregnovány tzv. vstřikovací impregnací. Způsob vstřikovací impregnace je popsán v německých patentových přihláškách DE 197 14 732 A1 a DE 197 14 707 A1. V tomto případě se nosné materiály dispergují ve vodě a následně se do této disperze pozvolna vstřikuje roztok $(EA)_2Pt(OH)_6$. Platina se potom vysráží na částicovém materiálu správným nastavením pH hodnoty disperze pomocí kyseliny octové. Během vstřikování a srážení se disperze kontinuálně míchá ve snaze rychle homogenně distribuovat vstřikovaný roztok do celého objemu disperze. Tento postup zajistí pevné přilnutí vysrážené platinové sloučeniny na nosných materiálech, takže není zapotřebí provádět následnou tepelnou fixaci sušením a žíháním. Disperze získaná tímto postupem může být přímo použita jako první disperze.

Potom se impregnací druhé aluminy vodným roztokem rozpustných prekurzorových sloučenin platiny a rhodia a sušením a žíháním takto impregnovaného nosiče připraví druhá aktivní alumina nesoucí platinu a rhodium. Vhodnými prekurzorovými sloučeninami platiny jsou sloučeniny, které byly v tomto významu zmíněny výše. Jako prekurzor rhodia lze použít hexaaminrhodiumamid, rhodiumtrichlorid, rhodiumkarbonylchlorid, hydrát rhodiumtrichloridu, rhodium nitrát a rhodiumacetát, ale výhodnou prekurzorovou sloučeninou je rhodium nitrát.

Druhou aktivní aluminu lze impregnovat platinovými a rhodiovými prekurzory postupně v libovolném pořadí nebo současně pomocí jediného společného roztoku. Takto katalyzovaná aktivní alumina se suší a žíhá ve snaze fixovat na sobě platinu a rhodium. Tento materiál se následně redisperguje ve vodě a poskytne druhou disperzi.

První a druhá disperze se následně sloučí za vzniku finální potahové kompozice.

Jak již bylo zdůrazněno výše, je vysoce žádoucí, aby se mezi platinou a rhodiem vytvořil co možná nejtěsnější kontakt. Zjistilo se, že nejvhodnější metodou pro dosažení velmi těsného kontaktu je metoda, při které se nejprve nanáší na nosný materiál platina a následně rhodium, přičemž k nanášení se používá výše popsaná metoda vstřikovacího srážení. V tomto případě se prekurzorová sloučenina platiny zvolí z aminem solubilizované platiny, jakou je například ethanolaminplatinahexahydrochlorid a vysrážení platiny se vyvolá správně nastavenou pH hodnotou disperze. Po vysrážení platiny se nosič nesuší ani nežíhá, ale místo toho se z roztoku kyselinové prekurzorové sloučeniny rhodia, jakou je například rhodium nitrát, přímo vysráží rhodium.

Druhá disperze s platinou a rhodiem nanesenými na aktivní alumině se připraví dispergováním aktivní aluminy ve vodě a následným vstřikováním vodného roztoku aminem solubilizované prekurzorové sloučeniny platiny do potahové disperze. Aminem solubilizovaná sloučenina se snadno adsorbuje na aktivní aluminu. Potom se do této disperze vstřikuje vodný roztok kyselinové prekurzorové sloučeniny rhodia a pH hodnota disperze se správně nastaví ve snaze fixovat sloučeniny platiny a rhodia na druhou aktivní aluminu. Tato druhá disperze se následně sloučí s první disperzí a poskytne finální potahovou kompozici pro uvedený katalyzátor.

Vynález bude dále objasněn pomocí následujících příkladných provedení vynálezu, která mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah

vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

Příprava první disperze:

Do roztoku octanu praseodymu se přidá složka skladující a poskytující kyslík bohatá na cer (70 % hmotn. oxidu ceričitého, 30 % hmotn. oxidu zirkoničitého). V důsledku řízeného vstřikování amoniaku a 30 min míchání se octan praseodymu vysrážel na oxidu ceričitém/oxidu zirkoničitém. Potom se přidala stabilizovaná alumina (3 % hmotn. La_2O_3, 97 % hmotn. Al_2O_3) a velký objem oxidu zirkoničitého. Potom se do suspenze vstřikoval roztok ($(EA)_2Pt(OH)_6$) a na oxidu ceričitém/oxidu zirkoničitém a oxidu zirkoničitém se vhodným nastavením pH hodnoty disperze přidáním kyseliny octové vysrážela platina.

Příprava druhé disperze:

Stabilizovaná alumina (3 % hmotn. La_2O_3, 97 % hmotn. Al_2O_3) se dispergovala ve vodě. Do této disperze se vstřikovala platinová sůl prostá chloridu ($(EA)_2Pt(OH)_6$), která se snadno adsorbovala na aluminu. Potom se vstřikoval dusičnan rhodia. Nastavením pH hodnoty se obě katalytické složky fixovaly na nosné alumině.

Obě disperze se sloučily a poskytly potahovací kompozici pro běžný keramický voštinový nosič s hustotou buněk 62 cm^{-2}. Nosič se potáhl touto kompozicí nořením do lázně, sušením a žíháním ve vzduchu při teplotě 500 °C.

Konečný katalyzátor nesl následující katalytickou kompozici (na 1 l objemu nosiče):

Tabulka 1: Katalytická kompozice

	složka	koncentrace [g/l] oxid	vzácný kov
z první potahové disperze	La/Al_2O_3 (alumina stabilizovaná oxidem lanthanu)	70	
	CeO_2/ZrO_2 (70/30)	51,7	
	Pr_6O_{11}	4,3	
	ZrO_2	24	
	obsah oxidu	**150**	
	platina		0,94
druhá disperze	La/Al_2O_3 (alumina stabilizovaná oxidem lanthanu	10	
	platina		0,235
	rhodium		0,235
	celkový obsah oxidu	**160**	
	celkový obsah vzácných kovů		**1,41**

Vzájemné umístění jednotlivých složek tohoto katalyzátoru je znázorněno níže.

La/Al_2O_3
$CeO_2/ZrO_2/Pr_6O_{11}$ } + Pt
ZrO_2
La/Al_2O_3 + Pt/Rh

} zkombinované v jedné vrstvě

Kontrolní příklad

Katalyzátor podle příkladu se porovnával s dvouvrstvým katalyzátorem podle příkladu 1 evropské patentové přihlášky EP 99119600.7. Tento katalyzátor má podobné složení jako katalyzátor podle vynálezu. Od katalyzátoru podle vynálezu se liší tím, že v první vrstvě se nachází nosné materiály katalyzované pouze platinou a v druhé vnější vrstvě se společně s dalšími složkami nachází alumina katalyzovaná platinou a rhodiem. Vzájemné umístění jednotlivých složek tohoto katalyzátoru je znázorněno níže.

La/Al_2O_3 $CeO_2/ZrO_2/Pr_6O_{11}$ ZrO_2	+ Pt	složení první vrstvy
La/Al_2O_3 $CeO_2/ZrO_2/Pr_6O_{11}$ Al_2O_3	+ Pt/Rh	složení první vrstvy

Příprava tohoto katalyzátoru bude nyní popsána podrobněji.

Příprava první (vnitřní vrstvy):

Do roztoku octanu praseodymu se přidá složka skladující a poskytující kyslík bohatá na cer (70 % hmotn. oxidu ceričitého, 30 % hmotn. oxidu zirkoničitého). V důsledku řízeného vstřikování amoniaku a 30 min míchání se octan praseodymu vysrážel na oxidu ceričitém/oxidu zirkoničitém. Potom se přidala stabilizovaná alumina (3 % hmotn. La_2O_3, 97 % hmotn. Al_2O_3) a velký objem oxidu zirkoničitého. Potom se do suspenze vstřikoval roztok

$((EA)_2Pt(OH)_6)$ a na oxidu hlinitém, na oxidu ceričitém/oxidu zirkoničitém a oxidu zirkoničitém se vhodným nastavením pH hodnoty disperze přidáním kyseliny octové vysrážela platina. Po rozemletí suspenze se ponořením monolitického nosiče do této suspenze nanesla na nosič první vrstva.

Na nosič se adsorbovalo 160 g/l kompletního povlaku. Na závěr se první vrstva vysušila a následně žíhala ve vzduchu při teplotě 500 °C.

Příprava druhé (vnější) vrstvy:

Stabilizovaná alumina (4 % hmotn. La_2O_3, 96 % hmotn. Al_2O_3) se dispergovala ve vodě. Do této disperze se vstřikovala platinová sůl prostá chloridu $((EA)_2Pt(OH)_6)$, která se snadno adsorbovala na aluminu. Potom se vstřikoval dusičnan rhodia. Nastavením pH hodnoty se obě katalytické složky fixovaly na nosné alumině.

Na závěr se do katalyzátoru zavedla alumina, octan praseodymu a složka skladující kyslík bohatá na oxid ceričitý (70 % hmotn. oxidu ceričitého), 30 % hmotn. oxidu zirkoničitého).

Tabulka 2: Celkové složení kontrolního katalyzátoru

	složka	koncentrace[g/l] oxid	vzácný kov
složení první vrstvy	La/Al_2O_3	80	
	CeO_2/ZrO_2 (70/30)	51,7	
	Pr_6O_{11}	4,3	
	ZrO_2	24	
	obsah oxidu	**160**	
	platina		**0,94**
složení druhé vrstvy	La/Al_2O_3	10	
	CeO_2/ZrO_2 (70/30)	18,5	
	Pr_6O_{11}	1,5	
	Al_2O_3	40	
	obsah oxidu	**70**	
	platina		**0,235**
	rhodium		**0,235**
	celkový obsah oxidu	**230**	
	celkový obsah vzácných kovů		**1,41**

Před potažením monolitického substrátu se pH hodnota suspenze nastavila na 6 a suspenze se rozemlela. Druhá vrstva adsorbovala celkem 70 g/l povlaku. Katalyzátor se vysušil a žíhal ve vzduchu při 500 °C.

Finální katalyzátor měl složení uvedené v tabulce 2.

Hmotnostní poměr platiny ku rhodiu v horní vrstvě byl 1 Pt/1 Rh. Celkový obsah platiny a rhodia činil 1,41 g/l

(1,175 g PT/l a 0,235 g Rh/l) při hmotnostním poměru 5 Pt/1 Rh (kombinovaný hmotnostní poměr pro obě vrstvy).

Hodnocení katalyzátorů

Vypínací teploty katalyzátorů podle vynálezu a kontrolního katalyzátoru (oba budou v následujícím textu označovány jako testované katalyzátory) se testovaly na vozidle s V8 spalovacím motorem (osmiválcový motor, zdvih 5,3 l). Výfukový systém tohoto motoru byl opatřen dvěma sériově zapojenými konvertory. První konvertor se nacházel v blízkosti motoru, zatímco druhý konvertor byl umístěn pod podlahou.

Blízký konvertor byl vybaven katalyzátorem obsahujícím pouze paládium, jehož objem byl 0,43 l při průměru 9,3 cm a délce 6,35 cm. Testované katalyzátory měly objem 0,776 l při stejném průměru jako konvertor, který se nacházel v blízkosti motoru, nicméně jejich délka byla 11,43 cm. Do individuálního konvertoru pod podlahou se umístily oba testované katalyzátory.

Před měřením vypínacích teplot se podpodlahové konvertory s testovanými katalyzátory nejprve podrobily 65hodinovému stárnoucímu procesu na testovací stolici certifikované U.S. EPA (Environmental Protection Agency). Maximální vstupní teplota do konvertoru byla 850 °C. Je známo, že tento stárnoucí postup odpovídá normálnímu jízdnímu cyklu 80 000 km.

Po stárnoucím postupu byly oba podpodlahové konvertory najednou instalovány do testovacího vozidla. Potom se motor nechal běžet podle FTP 75 testovacího cyklu. Emise jímané

ve všech třech vacích jsou shrnuty v tabulce 3. Emise oxidu uhelnatého nejsou uvedeny, protože zdaleka nedosáhly současných ani připravovaných emisních omezení.

Tabulka 3: Výsledky FTP 75 testovacího cyklu; údaje pro nemethanové uhlovodíky (NMHC) a oxidy dusíku (NO_x) v kompozitovém vaku.

katalyzátor	NMHC [g/mile]	NO_x [g/mile]
vynález	0,08	0,140
kontrolní	0,10	0,135

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Jednovrstvý vysoce výkonný katalyzátor obsahující na inertním těle nosiče katalytický povlak obsahující platinu, rhodium a různé oxidové materiály, v y z n a č e n ý t í m, že katalytický povlak obsahuje
a) alespoň jeden nosný materiál zvolený ze skupiny zahrnující první aktivní aluminu, na oxid ceričitý bohatší smísený oxid ceričitý a zirkoničitý a oxid zirkoničitý, přičemž alespoň jeden nosný materiál je katalyzován první částí celkového množství platiny uvedeného katalyzátoru; a
b) druhou aktivovanou aluminu katalyzovanou druhou částí celkového množství platiny a rhodiem.

2. Jednovrstvý vysoce výkonný katalyzátor podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m, že celkový hmotnostní poměr platiny/rhodia v katalyzátoru se pohybuje od 10:1 do 1:3.

3. Jednovrstvý vysoce výkonný katalyzátor podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m, že platina a rhodium jsou na druhé aktivní alumině přítomny v hmotnostním poměru platiny/rhodia 3:1 až 1:5.

4. Jednovrstvý vysoce výkonný katalyzátor podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m, že platina a rhodium jsou v katalytickém povlaku přítomny v koncentracích 0,05 až 5 % hmotn., vztaženo k celkové hmotnosti povlaku.

5. Jednovrstvý vysoce výkonný katalyzátor podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m, že platina a rhodium jsou na uvedené druhé aktivní alumině přítomny ve vzájemně těsném kontaktu.

6. Jednovrstvý vysoce výkonný katalyzátor podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m, že první a druhá aktivní alumina jsou stabilizovány 0,5 až 10 % hmotn. oxidu lanthanu, ceru, ytria, neodymu, gadolinia nebo jejich směsmi.

7. Jednovrstvý vysoce výkonný katalyzátor podle nároku 1 v y z n a č e n ý t í m, že smísený oxid ceričitý/zirkoničitý obsahuje 60 až 90 % hmotn. oxidu ceričitého, vztaženo k celkové hmotnosti smíseného oxidu, a je stabilizován oxidem praseodymu, ytria, neodymu, lanthanu, gadolinia nebo jejich směsmi.

8. Jednovrstvý vysoce výkonný katalyzátor podle některého z nároků 1 až 7 v y z n a č e n ý t í m, ž e tělo nosiče má formu voštiny s množinou v podstatě paralelních průchodů probíhajících tímto tělem, přičemž tyto průchody jsou definovány stěnami, na kterých je aplikován katalytický povlak v množství přibližně 50 až 250 g/l.

9. Jednovrstvý vysoce výkonný katalyzátor podle nároku 8 v y z n a č e n ý t í m, ž e první aktivní alumina je přítomna v množství 20 až 150 g/l, smísený oxid ceričitý/zirkoničitý je přítomen v množství 10 až 100 g/l a

případný oxid zirkoničitý je přítomen v množství 5 až 60 g/l.

10. Jednovrstvý vysoce výkonný katalyzátor podle nároku 9 v y z n a č e n ý t í m, ž e druhá aktivní alumina je přítomna v množství 5 až 50 g/l a oxid zirkoničitý je případně stabilizován 0,5 až 10 % hmotn. oxidu ytria, ceru, neodymu, lanthanu, praseodymu, gadolinia nebo jejich směsí.

11. Jednovrstvý vysoce výkonný katalyzátor podle nároku 10 v y z n a č e n ý t í m, ž e katalytický povlak dále obsahuje 1 až 30 g/l niklové, železné nebo manganové složky.

12. Způsob výroby katalyzátoru podle některého z předcházejících nároků v y z n a č e n ý t í m, že zahrnuje následující kroky

a) impregnaci první aktivní aluminy, smíseného oxidu ceričitého/zirkoničitého a případně oxidu zirkoničitého vodným roztokem rozpustného prekurzoru sloučeniny platiny, sušení a žíhání impregnovaných materiálů, které tepelně fixuje platinu na povrchu těchto matriálů;

b) přípravu vodné disperze z materiálů katalyzovaných platinou a)

c) přípravu vodné disperze z druhé aktivované aluminy, vstřikování roztoku $(EA)_2Pt(OH)_6$ do této disperze;

d) následné vstřikování vodného roztoku prekurzorové sloučeniny rhodia do potahové disperze z kroku c) a nastavení pH hodnoty disperze na hodnotu 6 až 8, které vede

k získání druhé aktivní aluminy katalyzované platinou/rhodiem;

e) smísení disperze z kroku b) s disperzí z kroku d) a získání potahové kompozice;

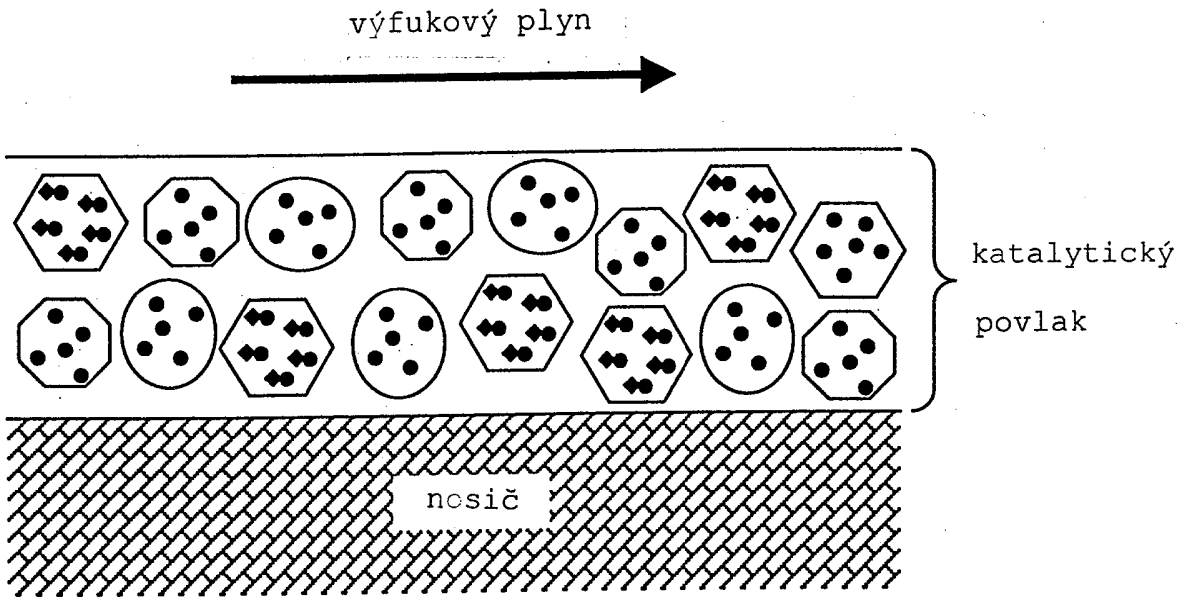
f) použití této potahové kompozice při aplikaci na tělo monolitického nosiče; a

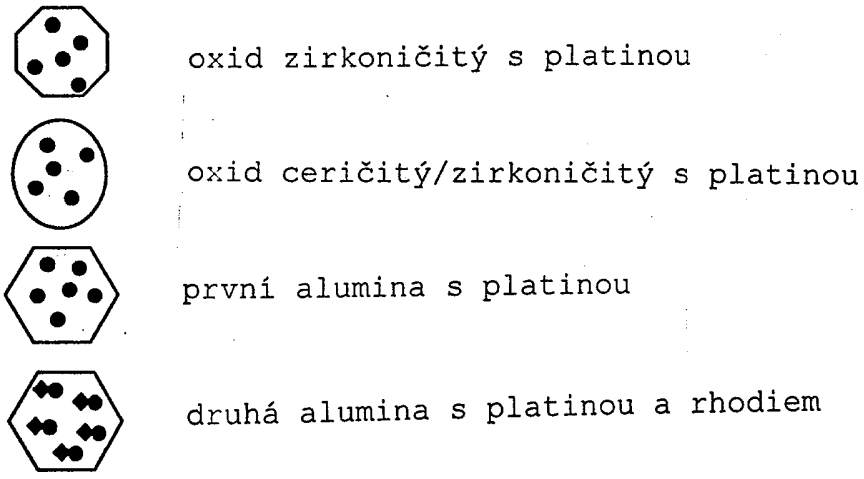
g) sušení a žíhání potaženého monolitického nosiče.

Zastupuje:

PV 2001 - 1120

20.09.01





Obr. 1