

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **05.04.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **11.04.2000 18.08.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/0008815 2000/0020429**

(33) Země priority: **GB GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.06.2003**
(Věstník č. 6/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/GB01/01571**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/076733**

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 3355

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 J 23/28

B 01 J 23/50

B 01 D 53/94

B 01 D 53/32

(71) Přihlašovatel:
ACCENTUS PLC, Didcot, GB;

(72) Původce:
Raybone David, Gloucester, GB;
Shawcross James Timothy, Charlbury, GB;

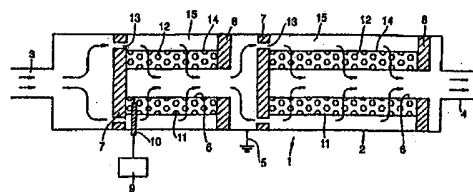
(74) Zástupce:
Zelený Pavel JUDr., Hájkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Katalytický materiál a způsob jeho výroby a
způsob a reaktor pro zpracování výfukových
plynů**

(57) Anotace:

Katalytický materiál pro katalytické zpracování výfukových plynů z vnitřního spalovacího motoru za pomoci plazmatu obsahuje aktivovaný oxid hlinitý, který obsahuje stříbro nebo oxid molybdeny MnO_3 . Způsob výroby katalytického materiálu zahrnuje vytvoření tělesa aktivovaného oxidu hlinitého s obsahem stříbra v koncentraci, která je dostatečná pro katalytickou redukci oxidů dusíku na dusík a vystavení tělesa aktivovaného oxidu hlinitého hydrotermálnímu zpracování. Způsob zpracování výfukových plynů obsahuje fázi vytvoření netermálního plazmatu ve výfukových plynech a vedení těchto výfukových plynů tělesem z aktivovaného oxidu hlinitého s obsahem stříbra. Reaktor (1) pro zpracování výfukových plynů obsahuje reakční komoru (2), která zahrnuje vstupní část (3) a výstupní část (4), zařízení pro generování netermálního plazmatu a těleso prostupné pro plyny, které je vyrobeno z aktivovaného oxidu hlinitého s obsahem stříbra.



Katalytický materiál a způsob jeho výroby a způsob a reaktor pro zpracování výfukových plynů.

Oblast techniky

Předložený vynález se týká zpracování výfukových plynů pomocí plazmatu, přičemž uvedené výfukové plyny pochází z vnitřních spalovacích motorů a přičemž uvedené zpracování výfukových plynů pomocí plazmatu je prováděno za účelem snížení emisí oxidů dusíku.

Dosavadní stav techniky

Jedním z hlavních problémů, které je potřeba řešit při vývoji a používání motorů s vnitřním spalováním, je tvorba či přítomnost škodlivých výfukových emisí, jenž pocházejí z takovýchto motorů. Mezi nejzhorbnější emitované materiály patří zejména látky v částicové podobě (zejména pak uhlík) a oxidy dusíku, jakými jsou například oxid dusičný NO a oxid dusičitý NO_2 , přičemž oxidy dusíku jsou často označovány obecným vzorcem NO_x . Výše uvedené dva příklady materiálů jsou obzvláště škodlivé v souvislosti s dieselovými motory. Nadměrná množství NO_x jsou produkována také v motorech se svíčkovým zapalováním, které pracují v režimu, jenž je označován termínem "režim ochuzeného spalování". V tomto režimu je totiž poměr vzduchu a paliva (například benzínu) vyšší než jak by tomu bylo potřeba při spalování ve stechiometrickém poměru. Z dosavadního stavu techniky je

ovšem také známo, že podobné problémy mohou nastávat i u alternativních druhů paliv i u hybridních typů spalovacích motorů - například u motorů, které spalují diesellová paliva a / nebo přírodní plyny. V současné době jsou v mnoha zemích světa uplatňována stále přísnější omezení tvorby emisí pro motory s vnitřním spalováním, v důsledku čehož se výrobci motorových vozidel snaží nalézt nové a efektivnější způsoby odstraňování uvedených chemických látek z výfukových emisí motorů, přičemž v současnosti je jedním z nejzajímavějších aplikace snížení emisí výfukových plynů na motory s vnitřním spalováním.

Jeden ze způsobů, pomocí kterého je možné redukovat množství emisí, spočívá v modifikaci procesu spalování v motoru. Podobné modifikace se přitom týkají střídavého časování vstřikování, návrhu konstrukčního uspořádání motoru, přívodních systémů a recyklace výfukových plynů. Nicméně v této souvislosti je potřeba říci, že všechny uvedené možnosti modifikace motorového systému jsou v praktických aplikacích použitelné pouze do určité omezené míry. Naneštěstí se v praxi také často ukazuje, že technologie, které modifikují proces spalování za účelem zlepšení poměrů jednoho z výše uvedených parametrů výfukových emisí motoru s vnitřním spalováním, obvykle zhoršují kvalitu jiného z důležitých pozorovaných parametrů.

Z dosavadního stavu techniky jsou známy četné způsoby a technologie, které byly vyvinuty za účelem realizace odstranění NO_x emisí výfukových plynů z výfukových systémů motorů s vnitřním spalováním, stejně tak jako z jiných zdrojů

30.10.02

odpadních plynů. V praxi jsou obvykle systémy pro redukci NO_x v motorech s vnitřním spalováním založeny na průchodu výfukových plynů přes katalyzátor. Z dosavadního stavu techniky jsou v podstatě známy dva hlavní druhy používaných katalytických redukčních technologií - neselektivní a selektivní katalytická redukce (v následujícím textu bude označována zkratkou "SCR" z anglického výrazu "selective catalytic reduction"). Předložený vynález se týká zejména SCR systémů a je založen na přítomnosti nebo přidání vhodného redukčního činidla nebo redukčního prvku do výfukových plynů. Typickými redukčními činidly, jenž jsou používána pro uvedené účely, jsou močovina nebo čpavek, nicméně v této souvislosti je potřeba říci, že uvedené chemické látky nejsou praktické pro aplikace v motorech motorových vozidel. Tato skutečnost je dána tím, že odpovídající aplikace vyžaduje ke svému provozu zajištění dodatečného prostoru pro nádrž s redukčním činidlem v motorovém vozidle, přičemž je také potřeba zajistit vytvoření zásobovací infrastruktury, která by umožňovala zajišťovat požadované dodávky redukčního činidla. SCR katalyzátory však mohou pracovat velice efektivním způsobem při použití uhlovodíků, jenž se za normálních okolností běžně nacházejí ve výfukových plynech spalovacích motorů, jako redukčního činidla pro určitý rozsah teplot. Jedním z klíčových požadavků je v této souvislosti skutečnost, zda-li výfukový plyn obsahuje požadovanou koncentraci uhlovodíkového redukčního činidla, které se v něm nachází a které je využíváno k aktivaci požadovaných selektivních katalytických reakcí, jejichž účelem je redukce NO_x na dusík. Koncentrace uhlovodíků může být různými způsoby ovlivňována. Například v případě, ve kterém dojde ke vzniku nedostatečného množství uhlovodíků ve

30.10.02

výfukových plynech, může být například zajištěno dodatečné či opožděné vstřikování paliva do spalovací komory nebo vstřikování paliva do výfukových plynů. Z dosavadního stavu techniky je také známa v nedávné době vyvinutá technologie, která používá netermálního plazmatu k aktivaci uhlovodíků, jenž mohou být dodávány v podobě dodatečného paliva, za účelem katalytické redukce NO_x na dusík (výše uvedená technologie je popsána v dokumentu W099/12638).

Je známo, že bylo věnováno velké úsilí na vývoj katalyzátorů, které by sloužily k redukci NO_x z diesellových výfukových plynů. Článek s názvem "Selective catalytic reduction of NO_x s N-free reductants." ("Selektivní katalytická redukce NO_x pomocí redukčních činidel s N stupni volnosti.") autora M. Shelefa (vydáno v Chem. Rev. 1995, strany 209 - 225) představuje srozumitelný přehled aplikací zejména zeolitů pro účely redukce NO_x látek ve výfukových plynech z vnitřních spalovacích motorů. V uvedeném dokumentu jsou zmíněny i jiné druhy katalyzátorů, avšak nejsou již popsány natolik srozumitelným způsobem. Novější článek autora Parvulescu a kolektivu s názvem "Catalytic Removal of NO" ("Katalytické odstraňování NO"), který byl publikován v Catalysis Today, svazek 46 (1998), strany 233-316, představuje srozumitelný dokument, jenž se zabývá materiály, které byly vyhodnocovány co se týče jejich použití při selektivní katalytické redukci NO_x . Tento dokument se zabývá redukcemi NO_x , jenž využívají katalyzátory, jakými jsou například zeolity (včetně zeolitů s obměněným kovem), oxidy (jakými jsou například jednoduché oxidy, například Al_2O_3 , V_2O_5), složité oxidy (jakými jsou například perovskity) a

30.10.02

oxidy se vzácnými kovy. Uvedené redukce jsou prováděny za přítomnosti redukčních činidel, jakými jsou například uhlovodíky nebo čpavek. Všechny chemické látky, které jsou popsány v uvedeném článku, jsou používány pouze jako tepelně aktivní katalyzátory.

US patent 5,149,512 popisuje systém pro redukci emisí NO_x ve výfukových plynech, které pocházejí z vnitřních spalovacích motorů a které mají vysoký obsah kyslíku. V těchto systémech jsou do výfukových plynů vstřikovány částečně zoxidované lehké organické sloučeniny, jakými jsou například alkoholy, aldehydy, ketony a étery. Tyto sloučeniny poté prochází ložem ze ZSM5 zeolitu s obsahem mědi a poté prochází ložem z oxidačního katalyzátoru, jakým je například oxid hlinitý s přísadou platiny nebo 1 % Pd / 10 % La_2O_3 / Al_2O_3 , které odstraní jakékoliv redukční činidlo, jenž se nezúčastnilo chemické reakce.

Navzdory mimořádnému celosvětovému úsilí se ukázalo, že je náročné a komplikované nalézt efektivní katalyzátor pro selektivní katalytickou redukci NO_x , jelikož potencionálně použitelné materiály se mohou v průběhu používání deaktivovat, například kvůli vodní páře, a to i při teplotách, které běžně panují v typických dieselových výfukových plynech. Selektivita katalyzátoru je přitom veličina, která se obtížně kontroluje, jelikož optimální provozní teplota katalyzátoru nemusí vždy odpovídat teplotě výfukových plynů. V praxi se pak ukazuje, že katalyzátor nemůže být naprosto selektivní pouze pro NO_x , protože může například okysličovat uhlovodíky, které jsou přítomny ve výfukových plynech. Tento jev pak negativním

30.10.02

způsobem ovlivňuje selektivní katalytickou redukci NO_x na N_2 . Jinou nevýhodnou skutečností je také fakt, že současná selektivita SCR katalyzátorů, které pracují s chudými výfukovými motorovými plyny (chudé NO_x katalyzátory), je velmi nízká. Výše uvedená skutečnost znamená, že se namísto dusíku (N_2) mimojiné vytvářejí také nežádoucí sloučeniny, jakou je například N_2O , které se vyznačují velmi znatelnými skleníkovými vlastnostmi (viz skleníkový jev). Jiný problém, který má souvislost se selektivitou, spočívá ve zjevné redukci například koncentrace plynu NO_2 , což ovšem v důsledku představuje mezistupeň vzájemné konverze zpět na NO , v důsledku čehož se výsledně zhorší požadovaná redukce na N_2 . Z dosavadního stavu techniky je také známo, že nezanedbatelné množství katalyzátorů potřebuje ke své činnosti, jenž spočívá v redukci na N_2 , emise NO_x , ve kterých převládá zejména podíl NO_2 .

Z dosavadního stavu techniky je také známo, že již byly vyvinuty i vícestupňové systémy pro selektivní katalytické redukce NO_x : US patent 4,902,487 a článek autorů Coopera a Thosse s názvem "Role of NO in diesel particulate emission control" ("Role NO při kontrolování dieselových částicových emisí."), publikovaný jako SAE 890404 roku 1989, popisují dvoustupňový systém, ve kterém dieselové výfukové plyny prochází přes platinový (Pt) okysličovací katalyzátor, který okysličuje NO ve výfukovém plynu na NO_2 , přičemž NO_2 poté reaguje s uhlíkatými částicemi, které se nacházejí v proudu výfukových plynů a které jsou poté zachyceny ve filtrech. NO_2 efektivním způsobem spaluje povlak uhlíkových částic a je proto tímto způsobem redukován, přičemž produkty této reakce

jsou NO , N_2 , CO a CO_2 . Spalovací katalyzátor, jakým je například oxid lantanu, cézia a vanadia, který se nachází na filtru, je používán ke snížení spalovací teploty reakce uhlík / NO_2 na přibližně 538 Kelvinů.

Autor Iwamoto a kolektiv ve článku "Oxidation of NO to NO_2 on an Pt-MFI zeolite and subsequent reduction of NO_x by C_2H_4 on In-MFI zeolite: a novel de- NO_x strategy in excess oxygen" ("Oxidace NO na NO_2 na Pt-MFI zeolitu: nová strategie odstraňování NO_x za přebytku kyslíku"), publikovaném v Chemical Communications, strany 37-38, 1997, popisují použití dvoustupňového systému, ve kterém je NO nejprve zoxidován na NO_2 pomocí MFI zeolitového okysličovacího katalyzátoru s obsahem platiny s maximální přeměnou při 423 K. Do proudu zoxidovaného plynu je přitom přidáván uhlovodík C_2H_4 , přičemž uvedený proud prochází přes MFI zeolitový katalyzátor s obsahem india a přičemž selektivní katalytická redukce NO_2 na N_2 probíhá za přítomnosti nadbytku kyslíku. PCT přihláška W098/09699 popisuje uspořádání, ve kterém výfukové plyny, jenž jsou bohaté na kyslík, prochází ložem okysličovacího katalyzátoru, jakým je například oxid hlinitý s přísadou platiny, ve kterém je NO_x ve výfukových plynech zoxidován na NO_2 . Uhlovodíky jsou smíseny s odpadní vodou z oxidačního prvku a směs je pak přiváděna do lože redukčního katalyzátoru z γ -oxidu hlinitého, ve kterém jsou NO_2 a uhlovodíky redukovány na N_2 , CO_2 a H_2O .

Z dosavadního stavu techniky jsou také známy vícestupňové systémy, které používají kombinaci netermálního plazmatu a

30.10.02

katalyzátoru pro zpracování NO_x složek diesellových výfukových plynů.

GB patentová přihláška 2,270,013 popisuje dvoustupňový systém, ve kterém jsou výfukové emise z vnitřních spalovacích motorů vystaveny vlivu plazmatu s nízkou teplotou a poté jsou vedeny přes katalyzátor, jenž se nachází po proudu plazmatu. Přitom se předpokládá, že emise výfukových plynů mohou obsahovat oxidy dusíku, ikdyž tato skutečnost není přímo konkrétně uvedena ve zmíněném dokumentu patentové přihlášky GB 2,270,013.

US patent 5,711,147 popisuje dvoustupňový systém, ve kterém netermální plazma okysličuje NO v proudu plynů na NO_2 a poté se podrobí selektivní katalytické redukci na N_2 za přítomnosti C_3H_6 v $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalyzátoru. Systém je možné používat pouze v aplikacích, ve kterých z diesellových motorů a z motorů se svíчковým zapalováním s chudým spalováním vychází výfukové plyny s vysokým obsahem kyslíku. V systému, který je popsán v dokumentu US 5,711,147, je uhlovodík, jakým je například diesellové palivo, rozložen pomocí výbojového oblouku na jednodušší uhlovodíky a poté je smísen s výfukovými plyny s vysokým obsahem kyslíku, ze kterých má být odstraněn NO_x . Přimísené uhlovodíky a výfukové plyny jsou poté vedeny jinou oblastí výbojového oblouku, která může obsahovat křemenná lože, jenž slouží jako past na částice. V této oblasti je NO_x zoxidován na NO_2 . NO_2 a přebytečné uhlovodíky jsou poté vedeny přes lože katalyzátoru, které slouží k redukci NO_2 na O_2 a N_2 a k oxidaci uhlovodíků na CO_2 a H_2O . V redukčním stupni již není přítomno žádné plazma. V této souvislosti je potřeba uvést

30.10.02

skutečnost, že v US 5,711,147 je vyžadováno dosažení určité míry přípravné přeměny NO na NO₂ ještě před tím, než je provedena samotná selektivní katalytická redukce, jelikož používaný katalyzátor poté pracuje mnohem efektivnějším způsobem při redukci NO₂ než při redukci NO. Kromě této skutečnosti je ještě potřeba zajistit, aby v systému bylo přítomno dostatečné množství uhlovodíků, aby se dostatečnou měrou podpořilo plazmatické okysličování NO na NO₂ a aby tyto uhlovodíky zároveň mohly sloužit jako redukční činidlo při redukci NO₂ na N₂.

Dokument W000/18494 popisuje způsob a zařízení, ve kterém je proud plynů, jenž obsahují NO a uhlovodík, veden plazmatem a poté je veden přes katalyzátor, který obsahuje materiál s mikropóry, zejména pak zeolitem, v důsledku čehož proběhne redukce NO_x na dusík. Výsledky, které jsou uvedeny ve W000/18494, ukazují, že procentní podíl redukce NO_x dosáhl velikosti až 77 %. Nicméně v této souvislosti je však potřeba také uvést, že v závislosti na používaném typu katalyzátoru mohla velikost uvedeného procentního podílu poklesnout až na hodnotu 4 % pro teploty, které se nacházejí se v rozsahu 373 až 573 K.

GB patent 2,274,412 popisuje způsob a zařízení pro odstraňování částic a jiných znečišťujících prvků z výfukových plynů motorů s vnitřním spalováním. Kromě odstraňování částic pomocí okysličování za pomoci elektrického výboje (jako příklad je v této souvislosti možné uvést například netermální plazma) je v uvedeném dokumentu popsána také redukce NO_x plynů na dusík, přičemž pro tuto redukci je použito lože s

30.10.02

tabletami, jenž jsou uzpůsobeny k provádění katalýzy při redukování NO_x .

Také US patenty 3 983 021, 5 147 516 a 5284 55 6 popisují katalytickou redukci oxidů dusíku. Nicméně US patent US 3 983 021 se týká výhradně redukce NO na N v tichém doutnavém výboji, jehož teplota je udržována pod teplotou, při které ještě nedochází k okysličování N nebo NO na vyšší oxidy dusíku.

Ikdyž jsou ve způsobu podle US patentu 3 983 021 používána tak zvaná kontaktní tělesa a některá z těchto popisovaných těles se mohou vyznačovat určitými katalytickými vlastnostmi, není v tomto dokumentu uvedeno, že by tyto vlastnosti byly nutnou součástí způsobu podle patentu US 3 983 021. Základem způsobu podle patentu US 3 983 021 jsou jiné povrchové vlastnosti, jakými jsou například adsorpce na materiálech s velkým povrchem.

US patent 5 147 516 ve svém popise neuvádí, že používá katalyzátory za účelem odstranění NO_x , nicméně jím používané katalytické materiály jsou definovány jako materiály, jejichž katalytické vlastnosti a působení je založeno spíše na jejich tvaru než na jejich povrchových vlastnostech.

Jejich provozní podmínky jsou také velmi přesně definovány. Navíc v uvedeném dokumentu není uvedena žádná konkrétní zmínka o typu používaného elektrického výboje, pokud by byl takový výboj byl vůbec použit. Vše, co je v tomto dokumentu uvedeno, je možné shrnout do konstatování, že odstranění NO_x záleží na

interakci elektron - molekula, která je usnadněna strukturou "výbojově-katalytických" materiálů.

PCT specifikace W07099/12638 popisuje způsob zpracování výfukových plynů, které vznikly v průběh procesu vnitřního spalování. U tohoto způsobu zpracování výfukových plynů jsou oxidy dusíku odstraňovány pomocí procesu, který obsahuje fáze vedení uhlovodíků plazmatem. První fáze procesu je přitom založena na materiálu, jenž se v důsledku přítomnosti plazmatu vyznačuje oxidačními vlastnostmi, díky čemuž produkuje plazmaticky aktivované uhlovodíky a obsahuje tak směs aktivovaných uhlovodíků a výfukových plynů, přičemž druhá fáze procesu je založena na materiálu, jenž je uzpůsoben k provádění katalytické redukce oxidů dusíku na dusík za přítomnosti aktivovaných uhlovodíků.

Mezi materiály pro vykonávání druhé fáze předloženého vynálezu, který je popsán v dokumentu W099/12538, patří různé druhy oxidu hlinitého, mezi které náleží i aktivovaný oxid hlinitý. Mezi aktivované oxidy hlinité přitom patří i fáze γ -oxidu hlinitého. Podobné materiály jsou popsány také v mnoha jiných příkladech dosavadního stavu techniky, které byly uvedeny ve výše se nacházejícím textu.

Bylo zjištěno, že v praxi se γ -oxidy hlinité vyznačují zejména nevýhodou, která spočívá ve skutečnosti, že jejich reaktivita je citlivá na přítomnost vody. S ohledem na skutečnost, že výfukové plyny motoru s vnitřním spalováním obsahují určitá množství vodních par, jenž se mění v závislosti na provozních podmínkách uvažovaného motoru, je

30.10.02

možné konstatovat, že výkonnost katalyzátorů je poměrně proměnná.

Z dosavadního stavu techniky je také znám popis katalyzátorů na bázi stříbra, které slouží pro redukci NO_x v emisích motorových vozidel. Ve člancích autora Miyadery s názvem "Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds." ("Stříbrné katalyzátory s oxidem hlinitým pro selektivní redukci oxidu dusičného pomocí propenu a organických sloučenin s obsahem kyslíku."), publikovaném v Applied catalysis B: Environmental, svazek 2, 1993, strany 199 - 205, a autorů Miyadery a Yoshidy "Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene." ("Stříbrné katalyzátory s oxidem hlinitým pro selektivní redukci oxidu dusičného pomocí propenu."), publikovaném v Chemistry Letters, 1993, strana 1483, je uvedeno, že se 2 % Ag - katalyzátor z oxidu hlinitého vyznačuje hydrotermální stabilitou při redukci NO_x . Ukázalo se, že přidaný propen a částečně okysličené uhlovodíky, jakým je například 2-propanol, jsou efektivní redukční činidla. Masuda a kolektiv ukazují v článku s názvem "Silver promoted catalyst for removal of nitrogen oxides from emissions of diesel engines." ("Stříbrné katalyzátory pro odstranění oxidů dusíku z emisí dieselových motorů.") z publikace Applied catalysis B: Environmental, svazek 8, 1996, strany 33 - 40, že 3 % Ag-mordenit se jeví jako slibný chudý NO_x katalyzátor v porovnání s Ag-ZSM-5 a Ag-oxidem hlinitým s CH_3COCH_3 jako redukčními činidly. Autoři Bethke a Kung v článku s názvem "Supported Ag catalysts for the lean reduction of NO with C_3H_6 "

("Podporované stříbrné katalyzátory pro chudou redukci NO s C₃H₆."), publikovaném v Journal of Catalysis, svazek 172, 1997, strana 93, ukazují, že oxidační stav stříbra ovlivňuje jeho katalytickou aktivitu při redukci NO_x. V souladu s dosavadním stavem techniky se ukazuje, že slibným katalyzátorem pro redukci NO_x může být také sloučenina, která obsahuje stříbro, totiž hlinitan stříbra AgAl₂O₄ s přísadou 0,1 hmotnostního % WO₃. Tato skutečnost vyplývá ze článku autora Nakatsuji a kolektivu s názvem " Catalistic reduction system of NO_x in exhaust gases from diesel engines with secondary fuel injection." ("Katalytický redukční systém NO_x ve výfukových plynech z dieselových motorů se sekundárním vstřikováním paliva."), publikovaném v Applied Catalysis B: Environmental, svazek 17, 1998, strany 333 - 345. Autor Keshavaraja a kolektiv ve článku s názvem "Selective catalitic reduction of NO s methane over Ag-alumina catalysts." ("Selektivní katalytická redukce NO pomocí metanu na katalyzátorech typu stříbro-oxid hlinitý."), publikovaném v Applied Catalysis B: Environmental, svazek 27, strany L1 - L9, 2000, použili CH₄ pro selektivní redukci NO na katalyzátorech typu stříbro-oxid hlinitý při teplotách mezi 723 až 923 K při obsahu stříbra 1 až 7 hmotnostních procent.

Meunier a kolektiv popisují roli katalyzátorů typu stříbro - oxid hlinitý při selektivní katalytické redukci NO pomocí propenu. Uvedený popis je možné nalézt ve článku "Mechanistic aspects of the selective reduction of NO by propene over γ-alumina-silver-alumina catalysts" ("Mechanické aspekty selektivní redukce NO pomocí propenu na katalyzátorech typu γ-oxid hlinitý - stříbro - oxid hlinitý."),

30.10.00

publikovaném v Journal of catalysis, svazek 187, strany 493 - 505, 1999. Vysoký podíl stříbra (10 hmotnostních procent) vyprodukovalo N_2O , zatímco nízký podíl stříbra (1,2 hmotnostních procent) se ukázal jako efektivní pro účely selektivní katalytické redukce NO na N_2 . Adsorbované organo-dusíkaté sloučeniny, jakými jsou například organo-dusitany, představovaly v průběhu reakce přechodné reakční meziprodukty.

Masters a Chadwick ukázali, že okysličené uhlovodíky, metanol a dimetyl éter, mohou zredukovat NO na N_2 při ochuzených podmínkách pomocí selektivní katalytické redukce na γ -oxidu hlinitém. Jejich práce s názvem "Selective reduction of nitric oxide by methanol a dimethyl ether over promoted alumina catalysts in excess oxygen" ("Selektivní redukce oxid dusičného pomocí metanolu a dimetyl éteru na aktivovaných katalyzátorech z oxidu hlinitého v přebytku kyslíku."), publikovaná v Applied Catalysis B: Environmental, svazek 23, strany 35 - 246, 1999, ukazuje, že přidáním oxidu molybdenu (MoO_3) se vylepší katalytická aktivita při teplotách, které jsou nižší než teploty, jichž je potřeba dosáhnout v případě samotného $\gamma-Al_2O_3$. Povrchové formylové sloučeniny přitom představovaly v průběhu reakce přechodné reakční meziprodukty.

V této souvislosti je ovšem potřeba říci, že výše uvedená práce o katalyzátorech s obsahem stříbra nebo oxidu molybdenu (MoO_3) byla realizována v podmínkách, ve kterých nebylo použito netermální plazma. Katalytické materiály na bázi oxidu hlinitého s přísadou stříbra nebo oxidu molybden (MoO_3)

přítom nebyly svým charakterem určeny pro použití v procesech katalytického zpracování výfukových emisí motoru s vnitřním spalováním za pomoci plazmatu. Provozování katalytických materiálů v procesech, využívajících přítomnosti plazmatu, se často liší od provozu bez přítomnosti plazmatu, přičemž není možné jednoduchým a přímým způsobem určit jejich vlastnosti a chování. V této souvislosti je také potřeba říci, že přímé vystavení daného reakčního prvku vlivu plazmatu nejenom že mnoha způsoby ovlivní katalytickou výkonnost, nýbrž že dojde také k tomu, že chemické sloučeniny, jenž se vytvoří působením plazmatu v rámci různých procesů, na kterých se plazma spolupodílí, mohou ovlivnit aktivitu katalytických materiálů. Jejich aktivita přitom může být ovlivňována nezávisle na tom, zda-li byl nebo nebyl katalytický materiál přímo vystaven působení samotného plazmatu. Plazma může také podpořit nebo dokonce aktivovat katalytický efekt u materiálů, které jsou sami o sobě buď pouze nepatrně katalytické nebo u kterých nebylo vůbec zjištěno jakékoliv katalytické chování či působení.

Podstata vynálezu

Předložený vynález si proto pokládá za úkol vytvořit vylepšený aktivovaný katalytický materiál na bázi oxidu hlinitého pro použití při zpracování výfukových plynů z vnitřních spalovacích motorů za pomoci plazmatu, přičemž uvedený katalytický materiál by se vyznačoval lepší hydrotermální stabilitou, širším rozsahem provozních teplot a omezenými požadavky na přípravnou přeměnou NO na NO₂, než jak

tomu bylo u katalytických materiálů, které jsou známy z dosavadního stavu techniky.

V souladu s jedním svým aspektem, předložený vynález navrhuje také katalytický materiál, který je vhodný pro použití při katalytickém zpracování výfukových plynů z vnitřních spalovacích motorů s využitím plazmatu za účelem odstranění oxidů dusíku z uvedených výfukových plynů, přičemž uvedený katalytický materiál obsahuje aktivovaný oxid hlinitý s obsahem stříbra nebo oxidu molybdenu (MoO_3) v koncentracích, které jsou dostačující k aktivaci katalytické redukce oxidů dusíku na N_2 , ale které jsou dostatečně nízké k tomu, aby se zabránilo produkci nežádoucích sloučenin, jakou je například N_2O . Aktivovaný oxid hlinitý s výhodou obsahuje mezi 0,1 a 5 hmotnostními procenty stříbra.

Aktivovaný oxid hlinitý s výhodou obsahuje alespoň primárně $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, přičemž podíl stříbra činí v dané oblasti 2 % hmotnosti.

Místo γ -oxidu hlinitého nebo společně s ním je možné použít i jiné krystalické fáze. V kombinaci se stříbrem nebo s oxidem hlinitým s přísadou oxidu molybdenu (MoO_3) je možné použít i jiné legovací látky, včetně kovových přísad nebo přísad oxidů kovů do oxidu hlinitého.

V souladu se svým druhým aspektem, předložený vynález navrhuje také způsob výroby katalytického materiálu pro použití při zpracování výfukových plynů z vnitřních spalovacích motorů za pomoci plazmatu, přičemž uvedený způsob

obsahuje fázi vytvoření tělesa z aktivovaného oxidu hlinitého, jenž obsahuje stříbro v koncentracích, které se s výhodou nacházejí v rozsahu mezi 0,1 a 5 hmotnostními procenty, které jsou dostatečné k aktivaci katalytické redukce oxidů dusíku na N_2 , avšak které jsou dostatečně nízké k tomu, aby se zabránilo produkci nežádoucích sloučenin, jakou je například N_2O ; a dále také obsahuje fázi vystavení tělesa z aktivovaného oxidu hlinitého s obsahem stříbra působení procesu hydrotermálního zpracování.

Vhodný obsah stříbra činí přibližně 2 % hmotnosti, přičemž jako příklad vhodného procesu hydrotermálního zpracování je možné uvést například zahřátí oxidu hlinitého s obsahem stříbra na teplotu, nacházející se v rozsahu 723 - 823 K, ve vzduchové atmosféře s relativní vlhkostí v rozsahu 3 - 10 % na dobu o délce trvání dvacet čtyři hodin nebo více. V této souvislosti je potřeba říci, že se předpokládá, že existuje i mnoho jiných permutací okolností, při kterých je možné vykonat uvedený proces.

V souladu s předloženým vynálezem je podle jeho třetího aspektu navrhován způsob pro zpracování výfukových plynů z vnitřních spalovacích motorů za pomoci plazmatu pro účely snížení emisí oxidů dusíku v uvedených výfukových plynech, přičemž uvedený způsob obsahuje fázi vytvoření netermálního plazmatu v výfukových plynech a vedení excitovaných výfukových plynů tělesem, kterým mohou pronikat plyny a které je vytvořeno z aktivovaného oxidu hlinitého s obsahem stříbra nebo oxidu molybdenu (MoO_3) v koncentracích, které jsou dostatečné k aktivaci katalytické redukce oxidů dusíku na N_2 ,

avšak které jsou dostatečně nízké k tomu, aby se zabránilo produkci nežádoucích sloučenin, jakou je například sloučenina N_2O .

Těleso z aktivovaného oxidu hlinitého s výhodou obsahuje stříbro v koncentracích, které se nacházejí v rozsahu mezi 0,1 a 5 hmotnostními procenty, s výhodou pak okolo 2 hmotnostních procent.

V souladu s předloženým vynálezem je také vytvořen reaktor pro zpracování výfukových plynů z vnitřních spalovacích motorů za pomoci plazmatu, který slouží pro příjem emisí oxidů dusíku z uvedených výfukových plynů, přičemž uvedený reaktor obsahuje reakční komoru, která je uzpůsobena k tomu, aby ji bylo možné nainstalovat do výfukového systému motoru s vnitřním spalováním; dále pak obsahuje zařízení pro generování netermálního plazmatu v výfukových plynech s obsahem uhlovodíků, jenž prochází reakční komorou, a také zařízení, které v uzavřeném prostoru odvede výfukové plyny do tělesa, kterým mohou procházet plyny a které obsahuje aktivovaný oxid hlinitý s obsahem stříbra nebo oxidu molybdenu (MoO_3) v koncentracích, které jsou dostatečné k aktivaci katalytické redukce oxidů dusíku na N_2 , avšak které jsou dostatečně nízké k tomu, aby se zabránilo produkci nežádoucích sloučenin, jakou je například sloučenina N_2O .

Těleso z aktivovaného oxidu hlinitého s výhodou obsahuje stříbro v koncentracích mezi 0,1 a 5 hmotnostními procenty, s výhodou pak obsah stříbra činí přibližně 2 hmotnostní procenta.

Katalyzátor z oxidu hlinitého s obsahem stříbra nebo oxidu molybdenu (MoO_3) může být umístěn v oblasti reaktoru, kde je generováno plazma, nebo může být umístěn v odděleném plazmatickém reaktoru, jenž se nachází na výstupu výše uvedeného plazmatického reaktoru. Může být umístěn také na výstupu plazmatického reaktoru, nicméně sám o sobě se nebude nacházet v oblasti s plazmatem.

Přehled obrázků na výkresech

Předložený vynález bude nyní vysvětlen na základě příkladů svého provedení, přičemž při jejich popisu bude použito doprovodných obrázků.

Obr. 1 schematickým způsobem zobrazuje podélný řez systémem reaktoru, který představuje příklad provedení předloženého vynálezu a který slouží k odstraňování oxidů dusíku z výfukových plynů z vnitřních spalovacích motorů.

Obr. 2 zobrazuje graf, jenž znázorňuje kombinovaný vliv plazmatu a katalyzátor z oxidu hlinitého s obsahem stříbra nebo oxidu molybdenu (MoO_3) na přeměnu NO na N_2 v simulovaném proudu dieselových výfukových plynů.

Příklady provedení vynálezu

V souladu s doprovodnými obrázky reaktor 1 pro odstraňování

oxidů dusíku a uhlíkatých produktů spalování, které mají podobu částic a které se nacházejí ve výfukových plynech z vnitřních spalovacích motorů, obsahuje válcovou komoru 2 z nerezové oceli, jenž obsahuje vstupní část 3 a výstupní část 4, pomocí kterých je možné celý reakční systém možné zabudovat do výfukového systému motoru s vnitřním spalováním (nezobrazen na doprovodných obrázcích). V průběhu svého provozu je komora 2 umístěna takovým způsobem, aby byla spojena se zemnicím bodem 5. Uvnitř komory 2 se nachází reaktor pro aktivaci plazmatu, jenž obsahuje děrované vnitřní a vnější elektrody 6 a 14 z nerezové oceli. Uvedené vnitřní a vnější elektrody 6 a 14 z nerezové oceli jsou v komoře 2 umístěny souosým způsobem pomocí dvou elektricky izolujících nosníků 7 a 8. Nosníky 7 a 8 mohou být vyrobeny z keramických materiálů, jakým je například oxid hlinitý nebo jaký je například znám pod jménem MICATHERM (registrovaná obchodní značka). Prostor 11, který vznikl mezi elektrodami 6 a 14 a nosníky 7 a 8, je vyplněn ložem 12 z aktivního dielektrického materiálu nebo směsí materiálů, kterými mohou procházet plyny a které se mohou podílet na odstraňování oxidů dusíku. Uvedené lože 12 přitom může být vytvořeno například ze směsi materiálů na bázi oxidů kovů.

Lože 12 z dielektrického materiálu je znázorněno pouze zjednodušujícím schématickým způsobem. V praxi pak může mít materiál, ze kterého je lože 12 vyrobeno, podobu koulí, nepravidelných tablet, výlisků, vláken, desek, plošek, monolitů v podobě pláství nebo může mít i jinou vhodnou podobu či tvar.

Určitý počet osově orientovaných děr 13 okolo obvodu nosníku 7 a centrálního otvoru 16 v nosníku 8 pak společně s prstencovitým prostorem 15 mezi vnější elektrodou 14 a komorou 2 uzavírají výfukové plyny takovým způsobem, aby proudily radiálním způsobem ložem 12 z dielektrického materiálu, jak je zobrazeno na odpovídajícím doprovodném obrázku. Nicméně v této souvislosti je nutné uvést, že podle potřeb uživatele systému je možné použít i jiná konstrukční uspořádání, mezi která patří mimo jiné konstrukční uspořádání s osovým prouděním, přičemž je možné použít také jiné podoby generátoru plazmatu, jakým je například dielektrický bariérový reaktor a reaktor s pulzním obloukovým výbojem.

U popisovaného příkladu provedení předloženého vynálezu se nachází také druhý reaktor, který je podobný prvnímu reaktoru, ovšem s výjimkou, které spočívá ve skutečnosti, že neobsahuje zařízení pro aplikaci vysokého napětí. Uvedený reaktor je umístěn v komoře 2 za prvním, plazmatem excitovaným reaktorem (umístění druhého reaktoru je posuzováno vůči směru proudění výfukových plynů). Ty konstrukční prvky druhého reaktoru, které odpovídají ekvivalentním konstrukčním prvkům u prvního reaktoru, jsou označeny vztahovými značkami se stejnými čísly. V druhém reaktoru je plynům prostupné lože 12 vyrobeno z aktivovaného oxidu hlinitého v podobě γ -oxid hlinitého, jenž obsahuje dotaci stříbra nebo oxidu molybdenu (MoO_3). Vhodné podoby oxidu hlinitého jsou například ty, které jsou známy pod obchodními názvy CT530 (dodáváno společností Catal International, Sheffield, UK) nebo Alumina C (dodáváno společností Degussa Corp. USA). Jak již bylo řečeno ve výše uvedeném popise, materiál, ze kterého je vytvořeno lože 12

druhého reaktoru, může mít podobu koulí, nepravidelných tablet, výlisků, vláken, desek, plošek, monolitů v podobě pláství nebo může mít i jinou vhodnou podobu či tvar, který se vyznačuje velkou povrchovou plochou a umožňuje snadný průchod výfukovým plynům. V této souvislosti by mělo být řečeno, že u některých aplikací může být požadováno vytvoření zařízení pro dodávání přídavného redukčního činidla, jakým je například palivo nebo uhlovodík, do oblasti plazmatu a / nebo katalyzátoru v jednostupňovém nebo dvoustupňovém reakčním systému.

Výkonový zdroj 9 vysokého napětí je spojen s vnitřní elektrodou 6 pomocí izolované průchodky 10. Výkonový zdroj 9 je obvykle uzpůsoben k tomu, aby vytvářel napěťový potenciál o velikosti řádově kilovoltů až desítek kilovoltů, přičemž jeho opakovací frekvence se nachází v rozsahu od 50 do 5000 Hz, ikdyž je samozřejmě možné použít i vyšší frekvence o velikostech řádově desítek kilohertzů. Přímý pulzní proud je vhodný pro použití v automobilových aplikacích, nicméně je samozřejmě také možné použít střídavé napětí, které má v časové rovině například pilovitý nebo sinusový průběh se stejnými nebo podobnými charakteristikami. To obvykle stačí k tomu, aby se výfukové plyny excitovaly ve škvírách lože 12 aktivního materiálu a vytvořily tak netermální plazma. Výkonový zdroj 9 může obsahovat integrovaný tlumicí systém startérového alternátoru (v následujícím popise bude označován zkratkou "ISAD" z anglického výrazu "integrated alternator started dumper"), jaké jsou popisovány například ve článku s názvem "Stop/go systems get the green light" z European Automotive Design, duben 1998. ISAD je možné použít

jako část systému výkonového zdroje za účelem napájení systému kontroly emisí, využívajícího plazmatu, jehož součástí je také plazmatický reaktor.

V této souvislosti je však také potřeba říci, že pro účely napájení výkonového zdroje reaktorového systému je samozřejmě možné použít také jiné zdroje výkonu, jakými jsou například jednovýstupové / vícevýstupové 12 / 14 V alternátorové technologie, například 14 V / 42 V, palivové články, plynové turbíny, solární články a výměníky tepla, přičemž tyto alternativní zdroje výkonu mohou představovat primární nebo částečný zdroj generovaného elektrického výkonu, přičemž předložený vynález se neomezuje pouze na výše uvedené příklady alternativních energetických zdrojů.

U jednoho výhodného příkladu provedení předloženého vynálezu lože 12 z katalytického materiálu v druhém reaktoru v reakční komoře 2 obsahuje γ -oxid hlinitý s obsahem 2 hmotnostních procent stříbra. Materiál má podobu velmi pórzních koulí a je vytvořen pomocí smíchání dostatečného množství (za účelem zajištění požadovaného hmotnostního podílu stříbra) rozpustné soli stříbra, například dusičnanu stříbrného, v daném množství oxidu hlinitého s určitým objemem vody, jenž odpovídá odhadovanému objemu pórů v daném množství uvažovaného oxidu hlinitého. Roztok stříbra je ve styku s oxidem hlinitým do té doby, dokud nedojde k absorpci veškerého roztoku. Popsaný způsob vpravení daného množství roztoku do pórovitého oxidu hlinitého je z dosavadního stavu techniky znám pod pojmem počáteční navlhčení. Saturovaný oxid hlinitý je poté vysušen ve vzduchu při teplotě o velikosti 353 K a

poté je na dobu 3 hodin ve vzduchu ohříván na počáteční teplotu o velikosti 823 K, přičemž po uplynutí této doby je oxid hlinitý s obsahem stříbra podroben hydrotermálnímu zpracování, které spočívá v zahřátí na teplotu v rozsahu mezi 723 K a 823 K ve vzduch s relativní vlhkostí mezi 3 a 10 % na dobu o délce trvání dvaceti čtyř hodin. Přitom je možné použít koncentrace stříbra v rozsahu 0,1 až 5 hmotnostních procent. Před tím, než je provedena impregnace pomocí roztoku soli stříbra, může být oxid hlinitý ošetřen také takovým způsobem, který by zvýšil jeho povrchovou kyselost. Uvedený způsob může spočívat například v impregnaci pomocí minerální kyseliny, jakou je například kyselina chlorovodíková, přičemž uvedená impregnace pomocí minerální kyseliny by byla rovněž založena na počátečním navlhčení, po kterém by následovalo sušení a ohřátí na vysokou teplotu o velikosti přibližně 873 K.

Odborníkovi se znalostí dosavadního stavu techniky je na základě výše uvedeného popisu zřejmé, že existují také jiné způsoby, které je možné použít pro účely počáteční přípravy katalyzátorů s podobným složením ze stříbra a oxidu hlinitého. Stříbro na prášku z oxidu hlinitého může být připraveno pomocí různých možných mokrých chemických technologiích, mezi které patří také technologie typu sol-gel, která využívá kovové alkoxidy a ve které je využita také hydrolýza a / nebo precipitace; využití vodní koloidní disperze oxidu hlinitého a také využití emulzí a mikroemulzí. Technologie impregnace a počátečního navlhčení je možné použít pro dotované prášky oxidu hlinitého. Prášky oxidu hlinitého mohou být vyráběny pomocí precipitací ze sol-gelových prekurzorů a impregnací pomocí solí stříbra. Krystalická velikost částic stříbra může

být kontrolována pomocí procesu precipitace a / nebo pomocí procesu hydrolýzy. Pomocí technologie počátečního navlhčení je také možné vytvořit potažení oxidu hlinitého stříbrem. Potažení stříbrem se samozřejmě neomezuje pouze na oxid hlinitý, přičemž v této souvislosti je možné uvést například materiály jako stříbrné zeolity.

Bylo zjištěno, že koncentrace stříbra ve výše uvedeném rozsahu pomáhají vytvářet dotované materiály na bázi oxidu hlinitého, které jsou hydrotermálně stabilnější než nedotované aktivované oxidy hlinité. Dotace stříbra také umožňují snížit aktivitu katalyzátoru s ohledem na druh aktivovaného uhlovodíkového redukčního činidla, včetně organo-dusíkatých druhů redukčních činidel, produkovaných v plazmatu v loži s plynům průchodným materiálem, který se nachází v prvním reaktoru v komoře 2. Ve výfukových plynech se mohou nacházet nedostatečně spálené uhlovodíky, avšak pokud je potřeba, mohou být do výfukových plynů přidávány uhlovodíky, jakými jsou například uhlovodíky, které jsou získané z paliva, nebo i jiná vhodná redukční činidla, přičemž uvedené přidání zmíněných chemických látek je možné provést buď před vpuštěním výfukových plynů do reaktor nebo v průběhu jejich průchodu plazmatickou oblastí reaktoru. Podstatným charakteristickým prvkem předloženého vynálezu je skutečnost, že není nutně vyžadováno, aby byl NO ve výfukových plynech přeměněn na NO₂ ještě před tím, než přijde do styku s oxidem hlinitým s obsahem stříbra. Tato skutečnost je dána tím, že katalyzátor je aktivní z hlediska redukce NO a NO₂ za přítomnosti redukčního činidla, jakým jsou například uhlovodíky nebo určité druhy aktivovaných uhlovodíků, které mohou vzniknout

vlivem působení plazmatu.

Je také samozřejmě možné použít i jiné druhy generátorů plazmatu, jakým je například dielektrický bariérový generátor, a jsou popsány například v naší současné přihlášce PCT/GB00/01881 (GB 99 11728.5). Podobné reaktory s plazmatickými generátory mohou být používány buď odděleně, přičemž nahrazují první reaktor v reakční komoře 2 na odpovídajícím doprovodném obrázku, nebo do něj mohou být zintegrovány namísto reaktoru s plazmatickým generátorem, jak již bylo řečeno ve výše uvedeném popise. V závislosti na poloze katalyzátoru, jenž se může nacházet uvnitř nebo vně plazmatu, pak rozlišujeme jednostupňový nebo dvoustupňový reaktor.

V závislosti na konkrétních potřebách uživatele systému je také možné použít i jiná konstrukční uspořádání, mezi která patří mimo jiné i konstrukční uspořádání s osovým prouděním, přičemž je stejným způsobem také možné použít i jiné druhy generátorů netermálního plazmatu, jakými jsou například reaktory s pulzním obloukovým výbojem, reaktory s povrchovým výbojem nebo reaktor s ložem z dielektrických a / nebo feroelektrických tablet.

V níže uvedených Tabulkách 1 a 2 jsou znázorněny příklady experimentálních výsledků, které byly dosaženy v případě, ve kterém výfukové plyny z dieselového motoru s odpovídajícími teplotami 423 K a 723 K procházely dvoustupňovým reaktorem, jaký již byl popsán ve výše uvedeném popise. Uvedený dvoustupňový reaktor obsahuje stupeň, ve kterém je aktivováno

plazma a který následuje za materiálem katalyzátoru. Tabulky ilustrují vliv samotného plazmatu na výfukové plyny, vliv plazmatu v kombinaci s Ag-Al₂O₃ katalyzátorem ve dvoustupňovém systému a vliv samotného katalyzátoru.

Tabulka 1 (všechna měření jsou uváděna v ppm)

	V motoru	Plazmatický stupeň	Plazma / katalyzátor	Pouze katalyzátor
NO _x	524	480	383	442
NO	507	305	309	407
NO ₂	17	175	74	35

Tabulka 2

	V motoru	Plazmatický stupeň	Plazma / katalyzátor	Pouze katalyzátor
NO _x	524	480	158	188
NO	507	305	118	140
NO ₂	17	175	42	48

Ve výše uvedených tabulkách je možné vidět, že některé přeměny NO na NO₂ proběhnou v plazmatickém aktivačním stupni, avšak v obou případech má zkombinování plazmatu a katalytického zpracování za následek větší celkovou redukci NO_x, než jaké je dosaženo buď pomocí samotného plazmatického zpracování nebo pomocí samotného katalytického zpracování s využitím přísady stříbra.

30.10.02

Například při teplotě 423 K samotný katalyzátor dosáhne celkové redukce NO_x o velikosti 16 %, zatímco při zkombinování plazmatu a katalytického zpracování je dosaženo celkové redukce o velikosti 27 %. Při teplotě 723 činí velikosti odpovídajících redukcí 64 % a 70 %.

Obr. 2 dále ilustruje výhodnost vlivu použití plazmatu a katalyzátoru z oxidu hlinitého s obsahem stříbra na procentní podíl přeměny NO na dusík v daném rozsahu katalytických teplot v simulovaném proudu dieselových výfukových plynů. Uvedený obrázek ilustruje vliv použití propenu nebo paliva v roli redukčního činidla ve výfukových plynech. Vliv na procentní podíl přeměny NO na dusík v katalyzátoru bez přítomnosti plazmatu a při použití paliva jako redukčního činidla je znázorněn křivkou 201, přičemž křivka 202 odpovídá použití propenu v roli redukčního činidla. Kromě výše uvedených skutečností zobrazuje uvedený obrázek také vliv kombinace plazmatu a katalyzátoru na procentní podíl přeměny NO na dusík, přičemž v roli redukčního činidla je použito palivo (křivka 204). Křivka 203 pak představuje případ, kdy byl jako redukční činidlo použit propen. Na výše uvedeném obrázku je možné vidět, že pomocí kombinace plazmatu a katalytického zpracování je možné dosáhnout větší celkové redukce NO než jaké je dosaženo v případech, ve kterých je použito buď samotné plazmatické zpracování nebo samotné zpracování pomocí katalyzátoru s obsahem stříbra. Například při teplotě o velikosti 200 °C (473 K) dosáhl samotný katalyzátor s palivem v roli redukčního činidla celkové redukce NO na dusík o velikosti přibližně 15 %, zatímco pomocí kombinovaného

plazmatického a katalytického zpracování bylo dosaženo redukce o velikosti 60 %.

Výše popisované příklady provedení reaktoru mohou obsahovat i další katalytické součásti nebo mohou být nainstalovány jako součást systému kontroly emisí, jenž používá katalyzátory nebo jiná zařízení pro kontrolu emisí pro účely zpracování výfukových plynů z vnitřních spalovacích motorů za pomoci plazmatu. V některých aplikacích se například může vyskytnout požadavek na použití okysličovacího katalyzátoru pro odstranění nezreagovaných uhlovodíků / paliva, jenž byli použiti pro účely aktivace požadovaného katalytického čištění na katalyzátoru.

Podobná jiná zařízení pro kontrolu emisí mohou zahrnovat recyklaci výfukových plynů (často bývá označována zkratkou "EGR" z anglického výrazu "Exhaust gas recirculation"), modifikace v časování zapalování, časování vstřikování paliva a tvarování míry pulzního vstřikování paliva. Příklad zařízení pro generování plazmatu je popsán v dokumentu PCT/GB00/00603.

Zastupuje

JUDr. P. Zelený

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalytický materiál, který je vhodný pro použití při katalytickém zpracování výfukových plynů z vnitřních spalovacích motorů za pomoci plazmatu pro odstranění oxidů dusíku z uvedených výfukových plynů, **vyznačující se tím, že** obsahuje aktivovaný oxid hlinitý, který obsahuje stříbro nebo oxid molybdenu (MoO_3) s koncentrací, která je dostatečná k aktivaci katalytické redukce oxidů dusíku na N_2 , avšak která je dostatečně nízká pro zabránění produkce nežádoucích sloučenin, jakou je N_2O .

2. Katalytický materiál podle nároku 1 **vyznačující se tím, že** aktivovaný oxid hlinitý obsahuje stříbro s koncentrací v rozsahu 0,1 a 5 hmotnostních procent.

3. Katalytický materiál podle nároku 2 **vyznačující se tím, že** aktivovaný oxid hlinitý se primárně skládá z γ -oxidu hlinitého, přičemž podíl stříbra činí přibližně 2 % hmotnosti.

4. Způsob výroby katalytického materiálu pro použití při zpracování výfukových plynů z vnitřních spalovacích motorů za pomoci plazmatu pro odstranění oxidů dusíku z uvedených výfukových plynů **vyznačující se tím, že** obsahuje fázi vytvoření tělesa aktivovaného oxidu hlinitého s obsahem stříbra s koncentrací, která je dostatečná k aktivaci katalytické redukce oxidů dusíku na N_2 , avšak která je dostatečně nízká pro zabránění produkce nežádoucích sloučenin, jakou je N_2O , a dále obsahuje fázi vystavení tělesa z

aktivovaného oxidu hlinitého s obsahem stříbra působení hydrotermálního zpracování.

5. Způsob podle nároku 4 **vyznačující se tím, že** hydrotermální zpracování zahrnuje zahřátí tělesa z aktivovaného oxidu hlinitého s obsahem stříbra na teplotu o velikosti v rozsahu 723 až 823 Kelvinů ve vzduchové atmosféře s relativní vlhkostí v rozsahu 3 až 10 procent na dobu dvaceti čtyř hodin.

6. Způsob podle nároku 4 nebo nároku 5 **vyznačující se tím, že** aktivovaný oxid hlinitý je alespoň primárně γ -oxid hlinitý a oxid hlinitý obsahuje mezi 0,1 a 5 hmotnostními procenty stříbra.

7. Způsob podle nároku 6 **vyznačující se tím, že** oxid hlinitý obsahuje přibližně 2 % hmotnosti stříbra.

8. Způsob podle některého z nároků 4 až 7 **vyznačující se tím, že** obsahuje fázi sloučení dostatečného množství rozpustné soli stříbra s množstvím pórézního aktivovaného oxidu hlinitého pomocí způsobu počátečního navlhčení pro vytvoření požadovaného obsahu stříbra v aktivovaném oxidu hlinitém, fázi sušení saturovaného oxidu hlinitého ve vzduch při 353 K a zahřívání sušeného oxidu hlinitého ve vzduchu na teplotu v okolí 823 K na dobu o velikosti trvání v okolí 3 hodin.

9. Způsob podle nároku 8 **vyznačující se tím, že** soli stříbra je dusičnan stříbrný.

10. Způsob zpracování výfukových plynů z vnitřního spalovacího motoru pomocí plazmatu pro snížení emisí oxidů dusíku z uvedených výfukových plynů **vyznačující se tím, že** obsahuje fázi vytvoření netermálního plazmatu ve výfukových plynech a fázi vedení excitovaných výfukových plynů tělesem, které je prostupné pro plyny a které je vyrobeno z aktivovaného oxidu hlinitého s obsahem stříbra nebo oxid molybdenu (MoO_3) s koncentrací, která je dostatečná k aktivaci katalytické redukce oxidů dusíku na N_2 , avšak která je dostatečně nízká pro zabránění produkce nežádoucích sloučenin, jakou je sloučenina N_2O .

11. Způsob podle nároku 10 **vyznačující se tím, že** aktivovaný oxid hlinitý je alespoň primárně γ -oxid hlinitý, obsahující mezi 0,1 a 5 hmotnostními procenty stříbra.

12. Způsob podle nároku 10 nebo nároku 11 **vyznačující se tím, že** pro plyny prostupné těleso z aktivovaného oxidu hlinitého obsahuje přibližně 2 % hmotnosti stříbra.

13. Reaktor pro zpracování výfukových plynů z vnitřních spalovacích motorů za pomoci plazmatu pro snížení emisí oxidů dusíku z uvedených výfukových plynů, který obsahuje reakční komoru, jenž je uzpůsobena pro začlenění do výfukového systému motoru s vnitřním spalováním, zařízení pro generování netermálního plazmatu ve výfukových plynech s obsahem uhlovodíků, procházejících reakční komorou, a zařízení pro svedení výfukových plynů do tělesa, které je prostupné pro plyny a které je vyrobeno z materiálu, jenž je uzpůsoben ke

30.10.02

katalýze redukce oxidů dusíku na dusík za přítomnosti excitovaných uhlovodíků ve výfukových plynech, **vyznačující se tím, že** katalytický materiál obsahuje aktivovaný oxid hlinitý s obsahem stříbra nebo oxid molybdenu (MoO_3) s koncentrací, která je dostatečná k aktivaci katalytické redukce oxidů dusíku na N_2 , avšak která je dostatečně nízká pro zabránění produkce nežádoucích sloučenin, jakou je sloučenina N_2O .

14. Reaktor podle nároku 13 **vyznačující se tím, že** zařízení pro generování netermálního plazmatu ve výfukových plynech je odděleno od tělesa, které je prostupné pro plyny a které je vyrobeno z aktivovaného oxidu hlinitého, a nachází se proti proudu nad tímto tělesem.

15. Reaktor podle nároku 13 nebo nároku 14 **vyznačující se tím, že** katalytický materiál obsahuje aktivovaný oxid hlinitý, který obsahuje mezi 0,1 % a 5 % hmotnosti stříbra.

16. Katalytický materiál, který je vhodný pro použití při zpracování výfukových plynů z motoru s vnitřním spalováním za pomoci plazmatu v podstatě výše popsáným způsobem.

17. Způsob výroby katalytického materiálu, který je vhodný pro použití při zpracování výfukových plynů z vnitřního spalovacího motoru za pomoci plazmatu v podstatě výše popsáným způsobem.

18. Způsob zpracování výfukových plynů z vnitřních spalovacích motorů za pomoci plazmatu v podstatě výše popsáným způsobem.

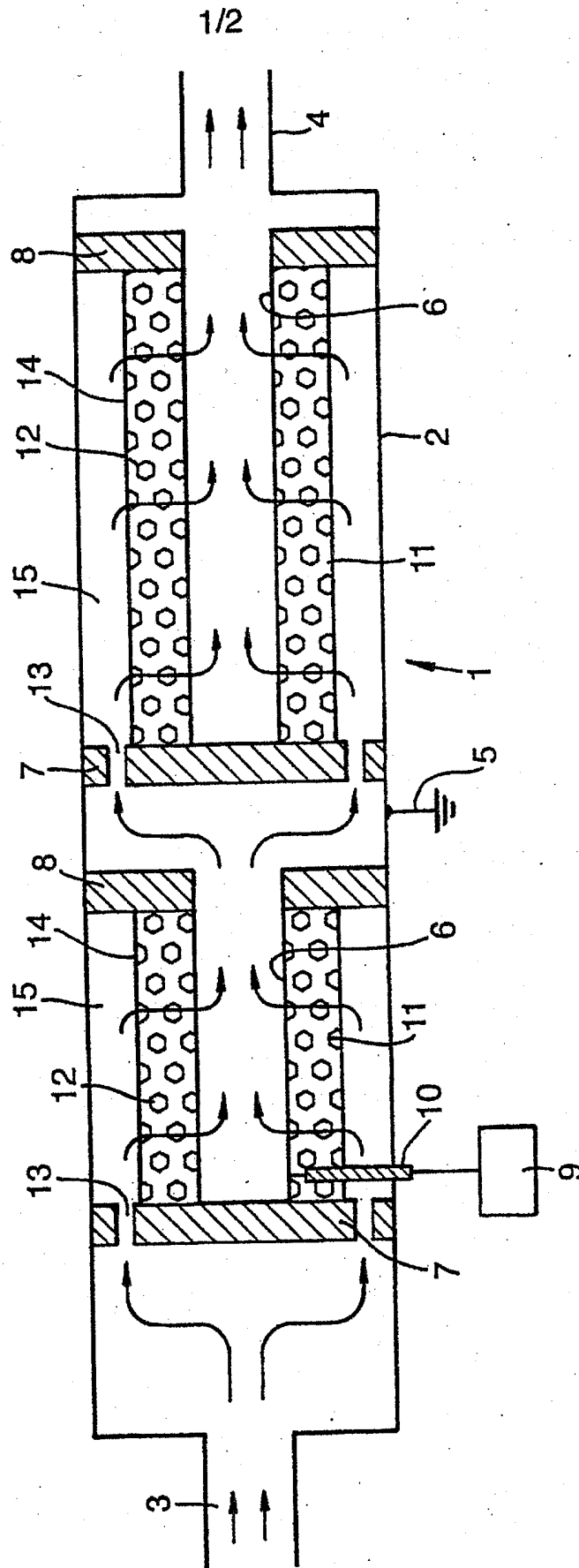
30.10.02

19. Reaktor pro zpracování výfukových plynů z vnitřních spalovacích motorů za pomoci plazmatu v podstatě výše popsáným způsobem a v souladu s doprovodnými obrázky.

Zastupuje

JUDr. P. Zelený

Obr. 1



2/2

Obr. 2

