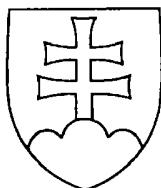


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **5. 4. 2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **0008815.3**
0020429.7
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **11. 4. 2000**
18. 8. 2000
(33) Krajina alebo regionálna
organizácia priority: **GB, GB**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **1. 4. 2003**
Vestník ÚPV SR č.: **4/2003**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky
v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: **PCT/GB01/01571**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: **WO01/76733**

(11), (21) Číslo dokumentu:

1466-2002

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.7 :

B01J 23/28,
B01J 23/50,
B01J 37/02,
B01D 53/94,
B01D 53/32

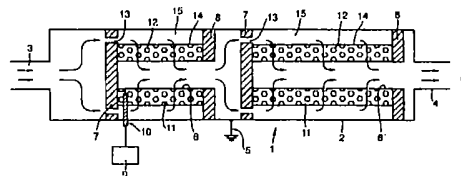
(71) Prihlasovateľ: **ACCENTUS PLC, Didcot, Oxfordshire, GB;**

(72) Pôvodca: **Raybone David, Stow-on-the-Wold, Gloucester, GB;**
Shawcross James Timothy, Charlbury, Oxfordshire, GB;

(74) Zástupca: **Bezák Marián, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov **Katalytický materiál a spôsob jeho výroby a spôsob a reaktor na spracovanie výfukových plynov**

(57) Anotácia:
Riešenie sa týka katalytického materiálu na katalytické spracovanie výfukových plynov z vnútorného spaľovacieho motora s pomocou plazmy, ktorý obsahuje aktivovaný oxid hlinitý s obsahom striebra alebo oxidu molybdénu (MoO_3). V prípade oxidu hlinitého s prísadou striebra sa výhodné koncentrácie nachádzajú v rozsahu medzi 0,1 % až 5 % hmotnosti. Rovnako je uvedený popis prípravy a použitia materiálu na báze oxidu hlinitého s obsahom striebra.



KATALYTICKÝ MATERIÁL A SPÔSOB JEHO VÝROBY A SPÔSOB A REAKTOR NA SPRACOVANIE VÝFUKOVÝCH PLYNOV

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka spracovania výfukových plynov pomocou plazmy, pričom uvedené výfukové plyny pochádzajú z vnútorných spaľovacích motorov a pričom uvedené spracovanie výfukových plynov pomocou plazmy sa vykonáva kvôli zníženiu emisií oxidov dusíka.

Doterajší stav techniky

Jedným z hlavných problémov, ktorý je potrebné riešiť pri vývoji a používaní motorov s vnútorným spaľovaním, je tvorba či prítomnosť škodlivých výfukových emisií, ktoré pochádzajú z takýchto motorov. Medzi najzhubnejšie emitované materiály patria hlavne látky v časticovej podobe (najmä uhlík) a oxidy dusíka, ako sú napríklad oxid dusičný NO a oxid dusičitý NO_2 , pričom oxidy dusíka sa často označujú všeobecným vzorcom NO_x . Vyššie uvedené dva príklady materiálov sú obzvlášť škodlivé v súvislosti s dieselovými motormi. Nadmerné množstvá NO_x sa produkujú tiež v motoroch so sviečkovým zapaľovaním, ktoré pracujú v režime, ktorý sa označuje termínom „režim ochudobneného spaľovania“. V tomto režime je totiž pomer vzduchu a paliva (napríklad benzínu) vyšší ako by to bolo potrebné pri spaľovaní v stechiometrickom pomere. Z doterajšieho stavu techniky je však tiež známe, že podobné problémy môžu nastávať i u alternatívnych druhov palív i u hybridných typov spaľovacích motorov – napríklad u motorov, ktoré spaľujú dieselové palivá a/alebo prírodné plyny. V súčasnej dobe sa v mnohých krajinách sveta uplatňujú stále prísnejšie obmedzenia tvorby emisií pre motory

s vnútorným spaľovaním, v dôsledku čoho sa výrobcovia motorových vozidiel snažia nájsť nové a efektívnejšie spôsoby odstraňovania uvedených chemických látok z výfukových emisií motorov, pričom v súčasnosti je jednou z najzaujímavejších aplikácií zníženia emisií výfukových plynov na motory s vnútorným spaľovaním.

Jeden zo spôsobov, pomocou ktorého je možné redukovať množstvo emisií, spočíva v modifikácii procesu spaľovania v motore. Podobné modifikácie sa pritom týkajú striedavého časovania vstrekovania, návrhu konštrukčného usporiadania motoru, prírodných systémov a recyklácie výfukových plynov. Avšak v tejto súvislosti je potrebné povedať, že všetky uvedené možnosti modifikácie motorového systému sú v praktických aplikáciách použiteľné iba do určitej obmedzenej miery. Nanešťastie sa v praxi tiež často ukazuje, že technológie, ktoré modifikujú proces spaľovania za účelom zlepšenia pomerov jedného z vyššie uvedených parametrov výfukových emisií motoru s vnútorným spaľovaním, zvyčajne zhoršujú kvalitu iného z dôležitých pozorovaných parametrov.

Z doterajšieho stavu techniky sú známe mnohé spôsoby a technológie, ktoré boli vyvinuté za účelom realizácie odstránenia NO_x emisií výfukových plynov z výfukových systémov motorov s vnútorným spaľovaním, rovnako tak ako z iných zdrojov odpadových plynov. V praxi sú zvyčajne systémy pre redukciiu NO_x v motoroch s vnútorným spaľovaním založené na priechode výfukových plynov cez katalyzátor. Z doterajšieho stavu techniky sú v podstate známe dva hlavné druhy používaných katalytických redukčných technológií – neselektívna a selektívna katalytická redukcia (v nasledujúcom texte bude označovaná skratkou „SCR“, z anglického výrazu „selective catalytic reduction“). Predložený vynález sa týka hlavne SCR systémov a je založený na prítomnosti alebo pridaní vhodného redukčného činidla alebo redukčného prvku do výfukových plynov. Typickými redukčnými činidlami, ktoré sa používajú pre uvedené účely, sú močovina alebo čpavok, avšak v tejto súvislosti je potrebné povedať, že uvedené chemické látky nie sú praktické pre aplikácie v motoroch motorových vozidiel. Táto skutočnosť je daná tým, že zodpovedajúca aplikácia vyžaduje k svojej prevádzke zaistenie dodatočného priestoru pre nádrž

s redukčným činidlom v motorovom vozidle, pričom je tiež potrebné zaistiť vytvorenie zásobovacej infraštruktúry, ktorá by umožňovala zaistiť požadované dodávky redukčného čidla. SCR katalyzátory však môžu pracovať veľmi efektívnym spôsobom pri použití uhľovodíkov, ktoré sa za normálnych okolností bežne nachádzajú vo výfukových plynch spaľovacích motorov, ako redukčného čidla pre určitý rozsah teplôt. Jednou z kľúčových požiadaviek je v tejto súvislosti skutočnosť, či výfukový plyn obsahuje požadovanú koncentráciu uhľovodíkového redukčného čidla, ktoré sa v ňom nachádza a ktoré sa využíva k aktivácii požadovaných selektívnych katalytických reakcií, ktorých účelom je redukcia NO_x na dusík. Koncentrácia uhľovodíkov môže byť rôznymi spôsobmi ovplyvňovaná. Napríklad v prípade, v ktorom dôjde k vzniku nedostatočného množstva uhľovodíkov vo výfukových plynch, sa môže napríklad zaistiť dodatočné či oneskorené vstrekovanie paliva do spaľovacej komory alebo vstrekovanie paliva do výfukových plynov. Z doterajšieho stavu techniky je tiež známa v nedávnej dobe vyvinutá technológia, ktorá používa netermálnu plazmu na aktiváciu uhľovodíkov, ktoré môžu byť dodávané v podobe dodatočného paliva, za účelom katalytickej redukcie NO_x na dusík (vyššie uvedená technológia je popísaná v dokumente WO 99/12638).

Je známe, že sa venovalo veľké úsilie vývoju katalyzátorov, ktoré by slúžili na redukciu NO_x z dieselových výfukových plynov. Článok s názvom „Selective catalytic reduction of NO_x with N-free reductants,“ (Selektívna katalytická redukcia NO_x pomocou redukčných činidiel s N stupňami voľnosti) od autora M. Shelefa (vydané v Chem. Rev., 1995, strany 209 – 225) predstavuje zrozumiteľný prehľad aplikácií hlavne zeolitov pre účely redukcie NO_x látok vo výfukových plynch z vnútorných spaľovacích motorov. V uvedenom dokumente sú uvedené i iné druhy katalyzátorov, avšak nie sú už popísané natoľko zrozumiteľným spôsobom. Novší článok autora Parvulescu a kol. s názvom „Catalytic Removal of NO_x “ (Katalytické odstraňovanie NO_x), ktorý bol publikovaný v Catalysis Today, zv. 46, 1998, str. 233 – 316, predstavuje zrozumiteľný dokument, ktorý sa zaoberá materiálmi, ktoré boli vyhodnocované, čo sa týka ich použitia pri selektívnej katalytickej redukcii NO_x . Tento dokument

sa zaoberá redukciami NO_x , ktoré využívajú katalyzátory, akými sú napríklad zeolity (vrátane zeolitov s obmeneným kovom), oxidy (ako sú napríklad jednoduché oxidy, napríklad Al_2O_3 , V_2O_5), zložité oxidy (ako sú napríklad perovskity) a oxidy so vzácnymi kovmi. Uvedené redukcie sa vykonávajú za prítomnosti redukčných činidiel, ako sú napríklad uhľovodíky alebo čpavok. Všetky chemické látky, ktoré sú popísané v uvedenom článku, sa používajú iba ako tepelne aktívne katalyzátory.

US patent 5,149,512 popisuje systém pre redukcii emisií NO_x vo výfukových plynch, ktoré pochádzajú z vnútorných spaľovacích motorov a ktoré majú vysoký obsah kyslíka. V týchto systémoch sú do výfukových plynov vstrekané čiastočne zoxidované ľahké organické zlúčeniny, ako sú napríklad alkoholy, aldehydy, ketóny a étery. Tieto zlúčeniny potom prechádzajú lôžkom zo ZSM5 zeolitu s obsahom medi a potom prechádzajú lôžkom z oxidačného katalyzátora, ako je napríklad oxid hlinitý s prísadou platiny alebo 1 % Pd/10 % $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, ktoré odstránia akékoľvek redukčné činidlo, ktoré sa nezúčastnilo chemickej reakcie.

Navzdory mimoriadnemu celosvetovému úsiliu sa ukázalo, že je náročné a komplikované nájsť efektívny katalyzátor pre selektívnu katalytickú redukcii NO_x , pretože potenciálne použiteľné materiály sa môžu v priebehu používania deaktivovať, napríklad kvôli vodnej pare, a to i pri teplotách, ktoré bežne vládnu v typických dieselových výfukových plynch. Selektivita katalyzátora je pritom veličina, ktorá sa ťažko kontroluje, pretože optimálna prevádzková teplota katalyzátora nemusí vždy zodpovedať teplote výfukových plynov. V praxi sa potom ukazuje, že katalyzátor nemôže byť celkom selektívny len pre NO_x , pretože môže napríklad okysličovať uhľovodíky, ktoré sú prítomné vo výfukových plynch. Tento jav potom negatívnym spôsobom ovplyvňuje selektívnu katalytickú redukcii NO_x na N_2 . Inou nevýhodnou skutočnosťou je tiež fakt, že súčasná selektivita SCR katalyzátorov, ktoré pracujú s chudobnými výfukovými motorovými plynmi (chudobné NO_x katalyzátory), je veľmi nízka. Vyššie uvedená skutočnosť znamená, že sa namiesto dusíka (N_2) okrem iného vytvárajú tiež nežiaduce zlúčeniny, ako je napríklad N_2O , ktoré sa vyznačujú veľmi badateľnými skleníkovými vlastnosťami (pozri skleníkový jav). Iný

problém, ktorý súvisí so selektivitou, spočíva v zjavnej redukcii napríklad koncentrácie plynu NO_2 , čo však v dôsledku predstavuje medzistupeň vzájomnej konverzie späť na NO , v dôsledku čoho sa výsledne zhorší požadovaná redukcia na N_2 . Z doterajšieho stavu techniky je tiež známe, že nezanedbateľné množstvo katalyzátorov potrebuje k svojej činnosti, ktorá spočíva v redukcii na N_2 , emisie NO_x , v ktorých prevláda hlavne podiel NO_2 .

Z doterajšieho stavu techniky je tiež známe, že už boli vyvinuté i viacstupňové systémy pre selektívne katalytické redukcie NO_x , US patent 4,902,487 a článok autorov Coopera a Thosse s názvom „Role of NO in diesel particulate emission control,“ (Úloha NO pri kontrolovaní dieselových časticových emisií), publikovaný ako SAE 890404 v roku 1989, popisujú dvojstupňový systém, v ktorom dieselové výfukové plyny prechádzajú cez platínový (Pt) okysličovací katalyzátor, ktorý okysličuje NO vo výfukovom plyne na NO_2 , pričom NO_2 potom reaguje s uhlíkatými časticami, ktoré sa nachádzajú v prúde výfukových plynov a ktoré sú potom zachytené vo filtroch. NO_2 efektívnym spôsobom spaľuje povlak uhlíkových častíc a preto sa týmto spôsobom redukuje, pričom produktmi tejto reakcie sú NO, N_2 , CO a CO_2 . Spaľovací katalyzátor, ako je napríklad oxid lantánu, cézia a vanádia, ktorý sa nachádza na filtri, sa používa na zníženie spaľovacej teploty reakcie uhlík/ NO_2 na približne 538 Kelvinov.

Autor Iwamoto a kol. v článku „Oxidation of NO to NO_2 on 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,“ (Oxidácia NO na NO_2 na Pt-MFI zeolit: nová stratégia odstraňovania NO_x za prebytku kyslíka), publikovanom v Chemical Communications, str. 37 – 38, 1997, popisuje použitie dvojstupňového systému, v ktorom sa NO najprv zoxидуje na NO_2 pomocou MFI zeolitového okysličovacieho katalyzátora s obsahom platiny s maximálnou premenou pri 423 K. Do prúdu zoxidovaného plynu sa pritom pridáva uhľovodík C_2H_4 , pričom uvedený prúd prechádza cez MFI zeolitový katalyzátor s obsahom india a pričom selektívna katalytická redukcia NO_2 na N_2 prebieha za prítomnosti nadbytku kyslíka. PCT prihláška WO 98/09699 popisuje usporiadanie, v ktorom výfukové plyny, ktoré sú bohaté na kyslík, prechádzajú lôžkom okysličovacieho

katalyzátora, ako je napríklad oxid hlinitý s prísadou platiny, v ktorom je NO_x vo výfukových plynch zoxidovaný na NO_2 . Uhlíkovodíky sú zmiešané s odpadovou vodou z oxidačného prvku a zmes sa potom privádza do lôžka redukčného katalyzátora z γ -oxidu hlinitého, v ktorom sú NO_2 a uhlíkovodíky redukované na N_2 , CO_2 a H_2O .

Z doterajšieho stavu techniky sú tiež známe viacstupňové systémy, ktoré používajú kombináciu netermálnej plazmy a katalyzátora na spracovanie NO_x zložiek dieselových výfukových plynov.

GB patentová prihláška 2,270,013 popisuje dvojstupňový systém, v ktorom sú výfukové emisie z vnútorných spaľovacích motorov vystavené vplyvu plazmy s nízkou teplotou a potom sú vedené cez katalyzátor, ktorý sa nachádza po prúde plazmy. Pritom sa predpokladá, že emisie výfukových plynov môžu obsahovať oxidy dusíka, i keď táto skutočnosť nie je priamo konkrétne uvedená v uvedenom dokumente patentovej prihlášky GB 2,270,013.

US patent 5,711,147 popisuje dvojstupňový systém, v ktorom netermálna plazma okysličuje NO v prúde plynov na NO_2 a potom sa podrobí selektívnej katalytickej redukcii na N_2 za prítomnosti C_3H_6 v $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalyzátora. Systém je možné používať iba v aplikáciách, v ktorých z dieselových motorov a z motorov so sviečkovým zapáľovaním s chudobným spaľovaním vychádzajú výfukové plyny s vysokým obsahom kyslíka. V systéme, ktorý je popísaný v dokumente US 5,711,147, je uhlíkovodík, ako je napríklad dieselové palivo, rozložený pomocou výbojového oblúka na jednoduchšie uhlíkovodíky a potom je zmiešaný s výfukovými plynmi s vysokým obsahom kyslíka, z ktorých sa má odstrániť NO_x . Primiešané uhlíkovodíky a výfukové plyny sú potom vedené inou oblasťou výbojového oblúka, ktorá môže obsahovať kremenné lôžko, ktoré slúži ako pasca na častice. V tejto oblasti je NO_x zoxidovaný na NO_2 . NO_2 a prebytočné uhlíkovodíky sú potom vedené cez lôžko katalyzátora, ktoré slúži k redukcii NO_2 na O_2 a N_2 a k oxidácii uhlíkovodíkov na CO_2 a H_2O . V redukčnom stupni už nie je prítomná žiadna plazma. V tejto súvislosti je potrebné uviesť skutočnosť, že v US 5,711,147 sa vyžaduje dosiahnutie určitej miery prípravnej premeny NO na NO_2 ešte pred

tým, ako sa vykoná samotná selektívna katalytická redukcia, pretože používaný katalyzátor potom pracuje oveľa efektívnejším spôsobom pri redukcii NO_2 ako pri redukcii NO . Okrem tejto skutočnosti je ešte potrebné zaistiť, aby v systéme bolo prítomné dostatočné množstvo uhlíkovodíkov, aby sa dostatočnou mierou podporilo plazmatické okysličovanie NO na NO_2 a aby tieto uhlíkovodíky zároveň mohli slúžiť ako redukčné činidlo pri redukcii NO_2 na N_2 .

Dokument WO 00/18494 popisuje spôsob a zariadenie, v ktorom je prúd plynov, ktoré obsahujú NO a uhlíkovodík, vedený plazmou a potom sa vedie cez katalyzátor, ktorý obsahuje materiál s mikropórmami, hlavne potom zeolitom, v dôsledku čoho prebehne redukcia NO_x na dusík. Výsledky, ktoré sú uvedené vo WO 00/18494, ukazujú, že percentuálny podiel redukcie NO_x dosiahol veľkosť až 77 %. Avšak v tejto súvislosti je však potrebné tiež uviesť, že v závislosti od používaného typu katalyzátora mohla veľkosť uvedeného percentuálneho podielu klesnúť až na hodnotu 4 % pre teploty, ktoré sa nachádzajú v rozsahu 373 až 573 K.

GB patent 2,274,412 popisuje spôsob a zariadenie na odstraňovanie častíc a iných znečisťujúcich prvkov z výfukových plynov motorov s vnútorným spaľovaním. Okrem odstraňovania častíc pomocou okysličovania s pomocou elektrického výboja (ako príklad možno v tejto súvislosti uviesť napríklad netermálnu plazmu) je v uvedenom dokumente popísaná tiež redukcia NO_x plynov na dusík, pričom pre túto redukciu sa použilo lôžko s tabletami, ktoré sú prispôsobené k vykonávaniu katalýzy pri redukovanií NO_x .

Tiež US patenty 3 983 021, 5 147 516 a 5 284 556 popisujú katalytickú redukciu oxidov dusíka. Avšak US patent US 3 983 021 sa týka výhradne redukcie NO na N v tichom tlejúcom výboji, ktorého teplota sa udržiava pod teplotou, pri ktorej ešte nedochádza k okysličovaniu N alebo NO na vyššie oxidy dusíka.

I keď sú v spôsobe podľa US patentu 3 983 021 používané tzv. kontaktné telesá a niektoré z týchto popisovaných telies sa môžu vyznačovať určitými katalytickými vlastnosťami, nie je v tomto dokumente uvedené, že by tieto vlastnosti boli nevyhnutnou súčasťou spôsobu podľa patentu US 3 983 021. Základom spôsobu podľa patentu US 3 983 021 sú iné povrchové vlastnosti, ako je napríklad adsorpcia na materiáloch s veľkým povrchom.

US patent 5 147 516 vo svojom popise neuvádza, že používa katalyzátory za účelom odstránenia NO_x , avšak ním používané katalytické materiály sú definované ako materiály, ktorých katalytické vlastnosti a pôsobenie je založené skôr na ich tvare ako na ich povrchových vlastnostiach.

Ich prevádzkové podmienky sú tiež veľmi presne definované. Navyše v uvedenom dokumente nie je uvedená žiadna konkrétna zmienka o type používaného elektrického výboja, pokiaľ by sa vôbec takýto výboj použil. Všetko, čo je v tomto dokumente uvedené, je možné zhrnúť do konštatovania, že odstránenie NO_x záleží na interakcii elektrón – molekula, ktorá je uľahčená štruktúrou „výbojovo – katalytických„ materiálov.

PCT špecifikácia WO 7099/12638 popisuje spôsob spracovania výfukových plynov, ktoré vznikli v priebehu procesu vnútorného spaľovania. U tohto spôsobu spracovania výfukových plynov sa oxidy dusíka odstraňujú pomocou procesu, ktorý obsahuje fázu vedenia uhľovodíkov plazmou. Prvá fáza procesu je pritom založená na materiáli, ktorý sa v dôsledku prítomnosti plazmy vyznačuje oxidačnými vlastnosťami, vďaka čomu produkuje plazmaticky aktivované uhľovodíky a obsahuje tak zmes aktivovaných uhľovodíkov a výfukových plynov, pričom druhá fáza procesu je založená na materiáli, ktorý je prispôsobený k vykonávaniu katalytickej redukcie oxidov dusíka na dusík za prítomnosti aktivovaných uhľovodíkov.

Medzi materiály na vykonávanie druhej fázy predloženého vynálezu, ktorý je popísaný v dokumente WO 99/12538, patria rôzne druhy oxidu hlinitého, medzi ktoré patrí i aktivovaný oxid hlinitý. Medzi aktivované oxidy hlinité pritom patrí i fáza γ -oxidu hlinitého. Podobné materiály sú popísané tiež

v mnohých iných príkladoch doterajšieho stavu techniky, ktoré boli uvedené vo vyššie sa nachádzajúcom texte.

Zistilo sa, že v praxi sa γ -oxidy hlinité vyznačujú hlavne nevýhodou, ktorá spočíva v skutočnosti, že ich reaktivita je citlivá na prítomnosť vody. S ohľadom na skutočnosť, že výfukové plyny motoru s vnútorným spaľovaním obsahujú určité množstvá vodných pár, ktoré sa menia v závislosti od prevádzkových podmienok uvažovaného motora, je možné konštatovať, že výkonnosť katalyzátorov je pomerne premenná.

Z doterajšieho stavu techniky je tiež známy popis katalyzátorov na báze striebra, ktoré slúžia na redukciu NO_x v emisiách motorových vozidiel. V článkoch autora Miyadery s názvom „Alumina-supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene and oxygen-containing organic compounds,, (Strieborné katalyzátory s oxidom hlinitým pre selektívnu redukciu oxidu dusičného pomocou propénu a organických zlúčenín s obsahom kyslíka), publikovanom v Applied catalysis B: Environmental, zv. 2, 1993, str. 199 – 205, a autorov Miyadery a Yoshidy „Alumina – supported silver catalysts for the selective reduction of nitric oxide with propene,, (Strieborné katalyzátory s oxidom hlinitým pre selektívnu redukciu oxidu dusičného pomocou propénu), publikovanom v Chemistry Letters, 1993, str. 1483, je uvedené, že sa 2 % Ag – katalyzátor z oxidu hlinitého vyznačuje hydrotermálnou stabilitou pri redukcii NO_x . Ukázalo, sa, že pridaný propén a čiastočne okysličené uhľovodíky, ako je napríklad 2-propanol, sú efektívne redukčné činidlá. Masuda a kol. ukazujú v článku s názvom „Silver promoted catalyst for removal of nitrogen oxides from emissions of diesel engines,, (Strieborné katalyzátory na odstránenie oxidov dusíka z emisií dieselových motorov) z publikácie Applied catalysis B: Environmental, zv. 8, 1996, str. 33 – 40, že 3 % Ag – mordenit sa javí ako sľubný chudobný NO_x katalyzátor v porovnaní s Ag-ZSM-5 a Ag-oxidom hlinitým s CH_3COCH_3 ako redukčnými činidlami. Autori Bethke a Kung v článku s názvom „Supported Ag catalysts for the lean reduction of NO with C_3H_6 ,, (Podporované strieborné katalyzátory pre chudobnú redukciu NO s C_3H_6), publikovanom v Journal of Catalysis, zv. 172, 1997, str. 93, ukazujú, že oxidačný stav striebra ovplyvňuje jeho katalytickú aktivitu pri redukcii NO_x .

V súlade s doterajším stavom techniky sa ukazuje, že sľubným katalyzátorom pre redukciu NO_x môže byť tiež zlúčenina, ktorá obsahuje striebro, totiž hlinitan striebra AgAl_2O_4 s prísadou 0,1 % hmotn. % WO_3 . Táto skutočnosť vyplýva z článku autora Nakatsuji a kol., s názvom „Catalytic reduction system of NO_x in exhaust gases from diesel engines with secondary fuel injection,, (Katalytický redukčný systém NO_x vo výfukových plynch z dieselových motorov so sekundárnym vstrekaním paliva), publikovanom v Applied Catalysis B: Environmental, zv. 17, 1998, str. 333 – 345. Autor Keshavaraja a kol. v článku s názvom „Selective catalytic reduction of NO with methane over Ag-alumina catalysts,, (Selektívna katalytická redukcia NO pomocou metánu na katalyzátoroch typu striebro – oxid hlinitý), publikovanom v Applied Catalysis B: Environmental, zv. 27, str. L1 – L9, 2000, použili CH_4 pre selektívnu redukciu NO na katalyzátoroch typu striebro – oxid hlinitý pri teplotách medzi 723 až 923 K pri obsahu striebra 1 až 7 hmotn. %.

Meunier a kol. popisujú úlohu katalyzátorov typu striebro – oxid hlinitý pri selektívnej katalytickej redukcii NO pomocou propénu. Uvedený popis je možné nájsť v článku „Mechanistic aspects of the selective reduction of NO by propene over γ -alumina-silver-alumina catalysts,, (Mechanické aspekty selektívnej redukcie NO pomocou propénu na katalyzátoroch typu γ -oxid hlinitý – striebro – oxid hlinitý), publikovanom v Journal of catalysis, zv. 187, str. 493 – 505, 1999. Vysoký podiel striebra (10 hmotn. %) vyprodukoval N_2O , zatiaľ čo nízky podiel striebra (1,2 hmotn. %) sa ukázal ako efektívny pre účely selektívnej katalytickej redukcie NO na N_2 . Adsorbované organo – dusíkaté zlúčeniny, ako sú napríklad organodusitany, predstavovali v priebehu reakcie prechodné reakčné medziprodukty.

Masters a Chadwick ukázali, že oksyložené uhľovodíky, metanol a dimetyléter, môžu zredukovať NO na N_2 pri ochudobnených podmienkach pomocou selektívnej katalytickej redukcie na γ -oxide hlinitom. Ich práce s názvom „Selective reduction of nitric oxide by methanol and dimethyl ether over promoted alumina catalysts in excess oxygen,, (Selektívna redukcia oxidu dusičného pomocou metanolu a dimetyléru na aktivovaných katalyzátoroch

z oxidu hlinitého v prebytku kyslíka), publikovaná v Applied Catalysis B: Environmental, zv. 23, str. 35 – 246, 1999, ukazuje, že pridaním oxidu molybdénu (MoO_3) sa vylepší katalytická aktivita pri teplotách, ktoré sú nižšie ako teploty, ktoré je potrebné dosiahnuť v prípade samotného $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Povrchové formylové zlúčeniny pritom predstavovali v priebehu reakcie prechodné reakčné medziprodukty.

V tejto súvislosti je však potrebné povedať, že vyššie uvedená práca o katalyzátoroch s obsahom striebra alebo oxidu molybdénu (MoO_3) sa realizovala v podmienkach, v ktorých sa nepoužila netermálna plazma. Katalytické materiály na báze oxidu hlinitého s prísadou striebra alebo oxidu molybdénu (MoO_3) pritom neboli svojím charakterom určené na použitie v procesoch katalytického spracovania výfukových emisií motora s vnútorným spaľovaním s pomocou plazmy. Prevádzkovanie katalytických materiálov v procesoch, využívajúcich prítomnosť plazmy, sa často odlišuje od prevádzky bez prítomnosti plazmy, pričom nie je možné jednoduchým a priamym spôsobom určiť ich vlastnosti a správanie. V tejto súvislosti je tiež potrebné povedať, že priame vystavenie daného reakčného prvku vplyvu plazmy nielenže mnohými spôsobmi ovplyvní katalytickú výkonnosť, ale že dôjde tiež k tomu, že chemické zlúčeniny, ktoré sa vytvoria pôsobením plazmy v rámci rôznych procesov, na ktorých sa plazma spolupodieľa, môžu ovplyvniť aktivitu katalytických materiálov. Ich aktivita pritom môže byť ovplyvňovaná nezávisle od toho, či bol alebo nebol katalytický materiál priamo vystavený pôsobeniu samotnej plazmy. Plazma môže tiež podporiť alebo dokonca aktivovať katalytický efekt u materiálov, ktoré sú samotné buď len nepatrne katalytické alebo u ktorých sa vôbec nezistilo akékoľvek katalytické správanie či pôsobenie.

Podstata vynálezu

Predložený vynález si preto kladie za úlohu vytvoriť vylepšený aktivovaný katalytický materiál na báze oxidu hlinitého na použitie pri spracovaní výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov s pomocou plazmy,

pričom uvedený katalytický materiál by sa vyznačoval lepšou hydrotermálnou stabilitou, širším rozsahom prevádzkových teplôt a obmedzenými požiadavkami na prípravnú premenu NO na NO₂, než ako to bolo u katalytických materiálov, ktoré sú známe z doterajšieho stavu techniky.

V súlade s jedným svojím aspektom predložený vynález navrhuje tiež katalytický materiál, ktorý je vhodný na použitie pri katalytickom spracovaní výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov s využitím plazmy za účelom odstránenia oxidov dusíka z uvedených výfukových plynov, pričom uvedený katalytický materiál obsahuje aktivovaný oxid hlinitý s obsahom striebra alebo oxidu molybdénu (MoO₃) v koncentráciách, ktoré sú dostatočné na aktiváciu katalytickej redukcie oxidov dusíka na N₂, ale ktoré sú dostatočne nízke na to, aby sa zabránilo produkcii nežiaducich zlúčenín, ako je napríklad N₂O. Aktivovaný oxid hlinitý s výhodou obsahuje medzi 0,1 a 5 hmotn. % striebra.

Aktivovaný oxid hlinitý s výhodou obsahuje aspoň primárne γ -Al₂O₃, pričom podiel striebra je v danej oblasti 2 % hmotnosti.

Namiesto γ -oxidu hlinitého alebo spoločne s ním je možné použiť i iné kryštalické fázy. V kombinácii so striebrom alebo s oxidom hlinitým s prísadou oxidu molybdénu (MoO₃) je možné použiť i iné legovacie látky, vrátane kovových prísad alebo prísad oxidov kovov do oxidu hlinitého.

V súlade so svojím druhým aspektom predložený vynález navrhuje tiež spôsob výroby katalytického materiálu na použitie pri spracovaní výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov s pomocou plazmy, pričom uvedený spôsob obsahuje fázu vytvorenia telesa z aktivovaného oxidu hlinitého, ktorý obsahuje striebro v koncentráciách, ktoré sa s výhodou nachádzajú v rozsahu medzi 0,1 a 5 hmotn. %, ktoré sú dostatočné na aktiváciu katalytickej redukcie oxidov dusíka na N₂, avšak ktoré sú dostatočne nízke na to, aby sa zabránilo produkcii nežiaducich zlúčenín, ako je napríklad N₂O; a ďalej tiež obsahuje fázu vystavenia telesa z aktivovaného oxidu hlinitého s obsahom striebra pôsobeniu procesu hydrotermálneho spracovania.

Vhodný obsah striebra je približne 2 % hmotnosti, pričom ako príklad vhodného procesu hydrotermálneho spracovania je možné uviesť napríklad zahriatie oxidu hlinitého s obsahom striebra na teplotu, nachádzajúcu sa v rozsahu 723 – 823 K, vo vzduchovej atmosfére s relatívnou vlhkosťou v rozsahu 3 – 10 % na dobu s dĺžkou trvania 24 hodín alebo viac. V tejto súvislosti je potrebné povedať, že sa predpokladá, že existuje i veľa iných permutácií okolností, pri ktorých je možné vykonať uvedený proces.

V súlade s predloženým vynálezom je podľa jeho tretieho aspektu navrhnutý spôsob spracovania výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov s pomocou plazmy pre účely zníženia emisií oxidov dusíka v uvedených výfukových plynoch, pričom uvedený spôsob obsahuje fázu vytvorenia netermálnej plazmy vo výfukových plynoch a vedenia excitovaných výfukových plynov telesom, ktorým môžu prenikať plyny a ktoré je vytvorené z aktivovaného oxidu hlinitého s obsahom striebra alebo oxidu molybdénu (MoO_3) v koncentráciách, ktoré sú dostatočné na aktiváciu katalytickej redukcie oxidov dusíka na N_2 , avšak ktoré sú dostatočne nízke na to, aby sa zabránilo produkcii nežiaducich zlúčenín, ako je napríklad zlúčenina N_2O .

Teleso z aktivovaného oxidu hlinitého s výhodou obsahuje striebro v koncentráciách, ktoré sa nachádzajú v rozsahu medzi 0,1 a 5 hmotn. %, s výhodou potom okolo 2 hmotn. %.

V súlade s predloženým vynálezom je tiež vytvorený reaktor na spracovanie výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov s pomocou plazmy, ktorý slúži na príjem emisií oxidov dusíka z uvedených výfukových plynov, pričom uvedený reaktor obsahuje reakčnú komoru, ktorá je prispôbená na to, aby ju bolo možné nainštalovať do výfukového systému motora s vnútorným spaľovaním; ďalej potom obsahuje zariadenie na generovanie netermálnej plazmy vo výfukových plynoch s obsahom uhľovodíkov, ktoré prechádza reakčnou komorou, a tiež zariadenie, ktoré v uzatvorenom priestore odvedie výfukové plyny do telesa, ktorým môžu prechádzať plyny a ktoré obsahuje aktivovaný oxid hlinitý s obsahom striebra alebo oxidu molybdénu (MoO_3) v koncentráciách, ktoré sú dostatočné na

aktiváciu katalytickej redukcie oxidov dusíka na N_2 , avšak ktoré sú dostatočne nízke na to, aby sa zabránilo produkcii nežiaducich zlúčenín, ako je napríklad zlúčenina N_2O .

Teleso z aktivovaného oxidu hlinitého s výhodou obsahuje striebro v koncentráciách medzi 0,1 a 5 hmotn. %, s výhodou potom obsah striebra je približne 2 hmotn. %.

Katalyzátor z oxidu hlinitého s obsahom striebra alebo oxidu molybdénu (MoO_3) sa môže umiestniť v oblasti reaktora, kde je generovaná plazma alebo sa môže umiestniť v oddelenom plazmatickom reaktore, ktorý sa nachádza na výstupe vyššie uvedeného plazmatického reaktora. Môže byť umiestnený tiež na výstupe plazmatického reaktora, avšak samotný sa nebude nachádzať v oblasti s plazmou.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Predložený vynález teraz bude vysvetlený na základe príkladov svojho vyhotovenia, pričom pri ich popise sa použijú sprievodné obrázky.

Obr. 1 schematickým spôsobom zobrazuje pozdĺžny rez systémom reaktora, ktorý predstavuje príklad vyhotovenia predloženého vynálezu a ktorý slúži na odstraňovanie oxidov dusíka z výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov.

Obr. 2 zobrazuje graf, ktorý znázorňuje kombinovaný vplyv plazmy a katalyzátora z oxidu hlinitého s obsahom striebra alebo oxidu molybdénu (MoO_3) na premenu NO na N_2 v simulovanom prúde dieselových výfukových plynov.

Príklady uskutočnenia vynálezu

V súlade so sprievodnými obrázkami reaktor 1 na odstraňovanie oxidov dusíka a uhlíkatých produktov spaľovania, ktoré majú podobu častíc a ktoré sa nachádzajú vo výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov,

obsahuje valcovú komoru 2 z nerezovej ocele, ktorá obsahuje vstupnú časť 3 a výstupnú časť 4, pomocou ktorých je možné celý reakčný systém zabudovať do výfukového systému motoru s vnútorným spaľovaním (nezobrazený na sprievodných obrázkoch). V priebehu svojej prevádzky je komora 2 umiestnená takým spôsobom, aby bola spojená s uzemňujúcim bodom 5. Vo vnútri komory 2 sa nachádza reaktor pre aktiváciu plazmy, ktorý obsahuje dierované vnútorné a vonkajšie elektródy 6 a 14 z nerezovej ocele. Uvedené vnútorné a vonkajšie elektródy 6 a 14 z nerezovej ocele sú v komore 2 umiestnené súosovým spôsobom pomocou dvoch elektricky izolujúcich nosníkov 7 a 8. Nosníky 7 a 8 môžu byť vyrobené z keramických materiálov, ako je napríklad oxid hlinitý alebo ako je napríklad známy pod menom MICATHERM (registrovaná obchodná značka). Priestor 11, ktorý vznikol medzi elektródami 6 a 14 a nosníkmi 7 a 8, je vyplnený lôžkom 12 z aktívneho dielektrického materiálu alebo zmesi materiálov, ktorými môžu prechádzať plyny a ktoré sa môžu podieľať na odstraňovaní oxidov dusíka. Uvedené lôžko 12 pritom môže byť vytvorené napríklad zo zmesi materiálov na báze oxidov kovov.

Lôžko 12 z dielektrického materiálu je znázornené len zjednodušujúcim schematickým spôsobom. V praxi potom môže mať materiál, z ktorého je lôžko 12 vyrobené, podobu gule, nepravidelných tabliet, výliskov, vláken, dosiek, plôšok, monolitov v podobe plástov alebo môže mať i inú vhodnú podobu či tvar.

Určitý počet osovo orientovaných dier 13 okolo obvodu nosníka 7 a centrálneho otvoru 16 v nosníku 8 potom spoločne s prstencovitým priestorom 15 medzi vonkajšou elektródou 14 a komorou 2 uzatvárajú výfukové plyny takým spôsobom, aby prúdili radiálnym spôsobom lôžkom 12 z dielektrického materiálu, ako je zobrazené na zodpovedajúcom sprievodnom obrázku. Avšak v tejto súvislosti je nutné uviesť, že podľa potrieb užívateľa systému je možné použiť i iné konštrukčné usporiadania, medzi ktoré patria okrem iného konštrukčné usporiadania s osovým prúdením, pričom je možné použiť tiež iné podoby generátora plazmy, ako je napríklad dielektrický bariérový reaktor a reaktor s pulzačným oblúkovým výbojom.

U popisovaného príkladu vyhotovenia predloženého vynálezu sa nachádza tiež druhý reaktor, ktorý je podobný prvému reaktoru, avšak s výnimkou, ktorá spočíva v skutočnosti, že neobsahuje zariadenie pre aplikáciu vysokého napätia. Uvedený reaktor je umiestnený v komore 2 za prvým, plazmou excitovaným reaktorom (umiestnenie druhého reaktora sa posudzuje voči smeru prúdenia výfukových plynov). Tie konštrukčné prvky druhého reaktora, ktoré zodpovedajú ekvivalentným konštrukčným prvkom u prvého reaktora, sú označené vzťahovými značkami s rovnakými číslami. V druhom reaktore je plynom priestupné lôžko 12 vyrobené z aktivovaného oxidu hlinitého v podobe γ -oxidu hlinitého, ktorý obsahuje dotáciu striebra alebo oxidu molybdénu (MoO_3). Vhodné podoby oxidu hlinitého sú napríklad tie, ktoré sú známe pod obchodnými názvami CT530 (dodávané spoločnosťou Catal International, Sheffield, UK) alebo Alumina C (dodávané spoločnosťou Degussa Corp., USA). Ako už bolo povedané vo vyššie uvedenom popise, materiál, z ktorého je vytvorené lôžko 12 druhého reaktora, môže mať podobu gule, nepravidelných tabliet, výliskov, vláken, dosiek, plôšok, monolitov v podobe plástov alebo môže mať i inú vhodnú podobu či tvar, ktorý sa vyznačuje veľkou povrchovou plochou a umožňuje ľahký priechod výfukovým plynom. V tejto súvislosti by sa malo povedať, že u niektorých aplikácií sa môže požadovať vytvorenie zariadenia na dodávanie prídavného redukčného činidla, ako je napríklad palivo alebo uhlíkovodík, do oblasti plazmy a/alebo katalyzátora v jednostupňovom alebo dvojestupňovom reakčnom systéme.

Výkonový zdroj 9 vysokého napätia je spojený s vnútornou elektródou 6 pomocou izolovanej priechodky 10. Výkonový zdroj 9 je zvyčajne prispôsobený na to, aby vytváral napäťový potenciál s veľkosťou rádovo kilovoly až desiatky kilovoltov, pričom jeho opakovacia frekvencia sa nachádza v rozsahu od 50 do 5 000 Hz, i keď je samozrejme možné použiť i vyššie frekvencie s veľkosťou rádovo desiatky kilohertzov. Priamy pulzačný prúd je vhodný na použitie v automobilových aplikáciách, avšak je samozrejme tiež možné použiť striedavé napätie, ktoré má v časovej rovine napríklad pílovitý alebo sínusový priebeh s rovnakými alebo podobnými charakteristikami. To zvyčajne stačí na to, aby sa výfukové plyny excitovali v škárah lôžka 12 aktívneho materiálu a

vytvorili tak netermálnu plazmu. Výkonový zdroj 9 môže obsahovať integrovaný tlmiaci systém štartérového alternátora (v nasledujúcom popise sa bude označovať skratkou „ISAD„ z anglického výrazu „integrated alternator started dumper„), aké sú popisované napríklad v článku s názvom „Stop/go systems get the green light„ z European Automotive Design, apríl 1998. ISAD je možné použiť ako časť systému výkonového zdroja za účelom napájania systému kontroly emisií, využívajúceho plazmy, ktorého súčasťou je tiež plazmatický reaktor.

V tejto súvislosti je však tiež potrebné povedať, že pre účely napájania výkonového zdroja reaktorového systému je samozrejme možné použiť tiež iné zdroje výkonu, ako sú napríklad jednovýstupové/viacvýstupové 12/14 V alternátorové technológie, napríklad 14 V/42 V, palivové články, plynové turbíny, solárne články a výmenníky tepla, pričom tieto alternatívne zdroje výkonu môžu predstavovať primárny alebo čiastočný zdroj generovaného elektrického výkonu, pričom predložený vynález sa neobmedzuje len na vyššie uvedené príklady alternatívnych energetických zdrojov.

U jedného výhodného príkladu vyhotovenia predloženého vynálezu lôžko 12 z katalytického materiálu v druhom reaktore v reakčnej komore 2 obsahuje γ -oxid hlinitý s obsahom 2 hmotnostných percent striebra. Materiál má podobu veľmi poréznych gulí a je vytvorený pomocou zmiešania dostatočného množstva (za účelom zaistenia požadovaného hmotnostného podielu striebra) rozpustnej soli striebra, napríklad dusičnanu strieborného, v danom množstve oxidu hlinitého s určitým objemom vody, ktorý zodpovedá odhadovanému objemu pórov v danom množstve uvažovaného oxidu hlinitého. Roztok striebra je v styku s oxidom hlinitým do tej doby, kým nedôjde k absorpcii všetkého roztoku. Popísaný spôsob vpravenia daného množstva roztoku do pórovitého oxidu hlinitého je z doterajšieho stavu techniky známy pod pojmom počiatkové navlhčenie. Surovaný oxid hlinitý sa potom vysuší vo vzduchu pri teplote s veľkosťou 353 K a potom sa po dobu 3 hodiny vo vzduchu ohrieva na počiatkovú teplotu s veľkosťou 823 K, pričom po uplynutí tejto doby sa oxid hlinitý s obsahom striebra podrobí hydrotermálnemu spracovaniu, ktoré spočíva v zahriatí na teplotu v rozsahu medzi 723 K a 823 K vo vzduchu s relatívnou

vlhkosťou medzi 3 a 10 % na dobu s dĺžkou trvania 24 hodín. Pritom je možné použiť koncentrácie striebra v rozsahu 0,1 až 5 hmotn. %. Pred tým, ako sa vykoná impregnácia pomocou roztoku soli striebra, sa môže oxid hlinitý ošetriť tiež takým spôsobom, ktorý by zvýšil jeho povrchovú kyslosť. Uvedený spôsob môže spočívať napríklad v impregnácii pomocou minerálnej kyseliny, ako je napríklad kyselina chlorovodíková, pričom uvedená impregnácia pomocou minerálnej kyseliny by bola rovnako založená na počiatočnom navlhčení, po ktorom by nasledovalo sušenie a ohriatie na vysokú teplotu s veľkosťou približne 873 K.

Odborníkov so znalosťou doterajšieho stavu techniky je na základe vyššie uvedeného popisu zrejmé, že existujú tiež iné spôsoby, ktoré možno použiť pre účely počiatočnej prípravy katalyzátorov s podobným zložením zo striebra a oxidu hlinitého. Striebro na prášku z oxidu hlinitého sa môže pripraviť pomocou rôznych možných mokrých chemických technológií, medzi ktoré patrí tiež technológia typu sol – gél, ktorá využíva kovové alkoxidy a v ktorej sa využíva tiež hydrolýza a/alebo precipitácia; využitie vodnej koloidnej disperzie oxidu hlinitého a tiež využitie emulzií a mikroemulzií. Technológie impregnácie a počiatočného navlhčenia možno použiť pre dotované prášky oxidu hlinitého. Prášky oxidu hlinitého sa môžu vyrábať pomocou precipitácie zo sol – gélových prekurzorov a impregnáciou pomocou solí striebra. Kryštalická veľkosť častíc striebra sa môže kontrolovať pomocou procesu precipitácie a/alebo pomocou procesu hydrolýzy. Pomocou technológie počiatočného navlhčenia je tiež možné vytvoriť potiahnutie oxidu hlinitého striebrom. Potiahnutie striebrom sa samozrejme neobmedzuje len na oxid hlinitý, pričom v tejto súvislosti je možné uviesť napríklad materiály ako strieborné zeolity.

Zistilo sa, že koncentrácie striebra vo vyššie uvedenom rozsahu pomáhajú vytvárať dotované materiály na báze oxidu hlinitého, ktoré sú hydrotermálne stabilnejšie ako nedotované aktivované oxidy hlinité. Dotácie striebra tiež umožňujú znížiť aktivitu katalyzátora s ohľadom na druh aktivovaného uhľovodíkového redukčného činidla, vrátane organo – dusíkatých druhov redukčných činidiel, produkovaných v plazme v lôžku s plynom priechodným materiálom, ktorý sa nachádza v prvom reaktore v komore 2. Vo

výfukových plynov sa môžu nachádzať nedostatočne spálené uhľovodíky, avšak ak je to potrebné, môžu sa do výfukových plynov pridávať uhľovodíky, ako sú napríklad uhľovodíky, ktoré sú získané z paliva, alebo i iné vhodné redukčné činidlá, pričom uvedené pridanie uvedených chemických látok je možné vykonať buď pred vpustením výfukových plynov do reaktora alebo v priebehu ich priechodu plazmatickou oblasťou reaktora. Podstatným charakteristickým prvkom predloženého vynálezu je skutočnosť, že sa nutne nevyžaduje, aby sa NO vo výfukových plynov premenil na NO₂ ešte pred tým, ako príde do styku s oxidom hlinitým s obsahom striebra. Táto skutočnosť je daná tým, že katalyzátor je aktívny z hľadiska redukcie NO a NO₂ za prítomnosti redukčného činidla, ako sú napríklad uhľovodíky alebo určité druhy aktivovaných uhľovodíkov, ktoré môžu vzniknúť vplyvom pôsobenia plazmy.

Je tiež samozrejme možné použiť i iné druhy generátorov plazmy, ako je napríklad dielektrický bariérový generátor a sú popísané napríklad v našej súčasnej prihláške PCT/GB 00/01881 (GB 99 11728.5). Podobné reaktory s plazmatickými generátormi sa môžu používať buď oddelene, pričom nahradzujú prvý reaktor v reakčnej komore 2 na zodpovedajúcom sprievodnom obrázku alebo sa do neho môžu zintegrovat' namiesto reaktora s plazmatickým generátorom, ako už bolo povedané vo vyššie uvedenom popise. V závislosti od polohy katalyzátora, ktorý sa môže nachádzať vo vnútri alebo mimo plazmy, potom rozlišujeme jednostupňový alebo dvojstupňový reaktor.

V závislosti od konkrétnych potrieb užívateľa systému je tiež možné použiť i iné konštrukčné usporiadania, medzi ktoré patria okrem iného i konštrukčné usporiadania s osovým prúdením, pričom rovnakým spôsobom tiež je možné použiť i iné druhy generátorov netermálnej plazmy, ako sú napríklad reaktory s pulzačným oblúkovým výbojom, reaktory s povrchovým výbojom alebo reaktor s lôžkom z dielektrických a/alebo feroelektrických tabliet.

V nižšie uvedených tabuľkách 1 a 2 sú znázornené príklady experimentálnych výsledkov, ktoré sa dosiahli v prípade, v ktorom výfukové plyny z dieselového motora so zodpovedajúcimi teplotami 423 K a 723 K prechádzali dvojstupňovým reaktorom, aký už bol popísaný vo vyššie uvedenom popise. Uvedený dvojstupňový reaktor obsahuje stupeň, v ktorom sa aktivuje plazma a ktorý nasleduje za materiálom katalyzátora. Tabuľky ilustrujú vplyv samotnej plazmy na výfukové plyny, vplyv plazmy v kombinácii s Ag – Al₂O₃ katalyzátorom v dvojstupňovom systéme a vplyv samotného katalyzátora.

Tabuľka 1 (všetky merania sa uvádzajú v ppm)

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

Tabuľka 2

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

Vo vyššie uvedených tabuľkách možno vidieť, že niektoré premeny NO na NO₂ prebehnú v plazmatickom aktivačnom stupni, avšak v oboch prípadoch má skombinovanie plazmy a katalytického spracovania za následok väčšiu celkovú redukciu NO_x, ako sa dosiahne buď pomocou samotného plazmatického spracovania alebo pomocou samotného katalytického spracovania s využitím prísady striebra.

Napríklad pri teplote 423 K samotný katalyzátor dosiahne celkovú redukciu NO_x s veľkosťou 16 %, zatiaľ čo pri skombinovaní plazmy a katalytického spracovania sa dosiahne celková redukcia s veľkosťou 27 %. Pri teplote 723 K je veľkosť zodpovedajúcich redukcii 64 % a 70 %.

Obr. 2 ďalej ilustruje výhodnosť vplyvu použitia plazmy a katalyzátora z oxidu hlinitého s obsahom striebra na percentuálny podiel premeny NO na dusík v danom rozsahu katalytických teplôt v simulovanom prúde dieselových výfukových plynov. Uvedený obrázok ilustruje vplyv použitia propénu alebo paliva v úlohe redukčného činidla vo výfukových plynov. Vplyv na percentuálny podiel premeny NO na dusík v katalyzátore bez prítomnosti plazmy a pri použití paliva ako redukčného činidla je znázornený krivkou 201, pričom krivka 202 zodpovedá použitiu propénu v úlohe redukčného činidla. Okrem vyššie uvedených skutočností zobrazuje uvedený obrázok tiež vplyv kombinácie plazmy a katalyzátora na percentuálny podiel premeny NO na dusík, pričom v úlohe redukčného činidla sa použije palivo (krivka 204). Krivka 203 potom predstavuje prípad, kedy sa ako redukčné činidlo použil propén. Na vyššie uvedenom obrázku možno vidieť, že pomocou kombinácie plazmy a katalytického spracovania je možné dosiahnuť väčšiu celkovú redukciu NO ako sa dosiahne v prípadoch, v ktorých sa použilo buď samotné plazmatické spracovanie alebo samotné spracovanie pomocou katalyzátora s obsahom striebra. Napríklad pri teplote s veľkosťou 200 °C (473 K) dosiahol samotný katalyzátor s palivom v úlohe redukčného činidla celkovú redukciu NO na dusík s veľkosťou približne 15 %, zatiaľ čo pomocou kombinovaného plazmatického a katalytického spracovania sa dosiahla redukcia s veľkosťou 60 %.

Vyššie popisované príklady vyhotovenia reaktora môžu obsahovať i ďalšie katalytické súčasti alebo sa môžu nainštalovať ako súčasť systému kontroly emisií, ktorý používa katalyzátory alebo iné zariadenia na kontrolu emisií pre účely spracovania výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov s pomocou plazmy. V niektorých aplikáciách sa napríklad môže vyskytnúť požiadavka na použitie okysličovacieho katalyzátora kvôli

odstránení nezreagovaných uhľovodíkov/paliva, ktoré sa použili pre účely aktivácie požadovaného katalytického čistenia na katalyzátore.

Podobné iné zariadenia na kontrolu emisií môžu zahrňovať recykláciu výfukových plynov (často sa označuje skratkou „EGR“, z anglického výrazu „Exhaust gas recirculation“), modifikácie v časovaní zapalovania, časovanie vstrekovania paliva a tvarovanie miery pulzačného vstrekovania paliva. Príklad zariadenia na generovanie plazmy je popísaný v dokumente PCT/GB 00/00603.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalytický materiál, ktorý je vhodný na použitie pri katalytickom spracovaní výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov s pomocou plazmy na odstránenie oxidov dusíka z uvedených výfukových plynov, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje aktivovaný oxid hlinitý, ktorý obsahuje striebro alebo oxid molybdénu (MoO_3) s koncentráciou, ktorá je dostatočná na aktiváciu katalytickej redukcie oxidov dusíka na N_2 , avšak ktorá je dostatočne nízka na zabránenie produkcie nežiaducich zlúčenín, ako je N_2O .
2. Katalytický materiál podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že aktivovaný oxid hlinitý obsahuje striebro s koncentráciou v rozsahu 0,1 a 5 hmotn. %.
3. Katalytický materiál podľa nároku 2, **vyznačujúci sa tým**, že aktivovaný oxid hlinitý sa primárne skladá z γ -oxidu hlinitého, pričom podiel striebra je približne 2 % hmotnosti.
4. Spôsob výroby katalytického materiálu na použitie pri spracovaní výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov s pomocou plazmy na odstránenie oxidov dusíka z uvedených výfukových plynov, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje fázu vytvorenia telesa aktivovaného oxidu hlinitého s obsahom striebra s koncentráciou, ktorá je dostatočná na aktiváciu katalytickej redukcie oxidov dusíka na N_2 , avšak ktorá je dostatočne nízka na zabránenie produkcie nežiaducich zlúčenín, ako je N_2O , a ďalej obsahuje fázu vystavenia telesa z aktivovaného oxidu hlinitého s obsahom striebra pôsobeniu hydrotermálneho spracovania.
5. Spôsob podľa nároku 4, **vyznačujúci sa tým**, že hydrotermálne spracovanie zahŕňa zahriatie telesa z aktivovaného oxidu hlinitého s obsahom striebra na teplotu s veľkosťou v rozsahu 723 až 823 Kelvinov vo vzduchovej atmosfére s relatívnou vlhkosťou v rozsahu 3 až 10 % na dobu 24 hodín.

6. Spôsob podľa nároku 4 alebo nároku 5, **vyznačujúci sa tým**, že aktivovaný oxid hlinitý je aspoň primárne γ -oxid hlinitý a oxid hlinitý obsahuje medzi 0,1 a 5 hmotn. % striebra.
7. Spôsob podľa nároku 6, **vyznačujúci sa tým**, že oxid hlinitý obsahuje približne 2 % hmotnosti striebra.
8. Spôsob podľa niektorého z nárokov 4 až 7, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje fázu zlúčenina dostatočného množstva rozpustnej soli striebra s množstvom porézneho aktivovaného oxidu hlinitého pomocou spôsobu počiatočného navlhčenia na vytvorenie požadovaného obsahu striebra v aktivovanom oxide hlinitom, fázu sušenia saturovaného oxidu hlinitého vo vzduchu pri 353 K a zahrievanie sušeného oxidu hlinitého vo vzduchu na teplotu v okolí 823 K na dobu s veľkosťou trvania v okolí 3 hodiny.
9. Spôsob podľa nároku 8, **vyznačujúci sa tým**, že soľou striebra je dusičnan strieborný.
10. Spôsob spracovania výfukových plynov z vnútorného spaľovacieho motora pomocou plazmy na zníženie emisií oxidov dusíka z uvedených výfukových plynov, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje fázu vytvorenia netermálnej plazmy vo výfukových plynoch a fázu vedenia excitovaných výfukových plynov telesom, ktoré je priestupné pre plyny a ktoré je vyrobené z aktivovaného oxidu hlinitého s obsahom striebra alebo oxidu molybdénu (MoO_3) s koncentráciou, ktorá je dostatočná na aktiváciu katalytickej redukcie oxidov dusíka na N_2 , avšak ktorá je dostatočne nízka na zabránenie produkcie nežiaducich zlúčenín, ako je zlúčenina N_2O .
11. Spôsob podľa nároku 10, **vyznačujúci sa tým**, že aktivovaný oxid hlinitý je aspoň primárne γ -oxid hlinitý, obsahujúci medzi 0,1 a 5 hmotn. % striebra.

12. Spôsob podľa nároku 10 alebo nároku 11, **vyznačujúci sa tým**, že pre plyny priestupné teleso z aktivovaného oxidu hlinitého obsahuje približne 2 % hmotnosti striebra.

13. Reaktor na spracovanie výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov s pomocou plazmy na zníženie emisií oxidov dusíka z uvedených výfukových plynov, ktorý obsahuje reakčnú komoru, ktorá je usporiadaná na začlenenie do výfukového systému motora s vnútorným spaľovaním, zariadenie na generovanie netermálnej plazmy vo výfukových plynoch s obsahom uhľovodíkov, prechádzajúcich reakčnou komorou, a zariadenie na zvedenie výfukových plynov do telesa, ktorá je priestupná pre plyny a ktorá je vyrobená z materiálu, ktorý je usporiadaný na katalýzu redukcie oxidov dusíka na dusík za prítomnosti excitovaných uhľovodíkov vo výfukových plynoch, **vyznačujúci sa tým**, že katalytický materiál obsahuje aktivovaný oxid hlinitý s obsahom striebra alebo oxid molybdénu (MoO_3) s koncentráciou, ktorá je dostatočná na aktiváciu katalytickej redukcie oxidov dusíka na N_2 , avšak ktorá je dostatočne nízka na zabránenie produkcie nežiaducich zlúčenín, ako je zlúčenina N_2O .

14. Reaktor podľa nároku 13, **vyznačujúci sa tým**, že zariadenie na generovanie netermálnej plazmy vo výfukových plynoch je oddelené od telesa, ktoré je priestupné pre plyny a ktoré je vyrobené z aktivovaného oxidu hlinitého a nachádza sa proti prúdu nad týmto telesom.

15. Reaktor podľa nároku 13 alebo nároku 14, **vyznačujúci sa tým**, že katalytický materiál obsahuje aktivovaný oxid hlinitý, ktorý obsahuje medzi 0,1 % a 5 % hmotnosti striebra.

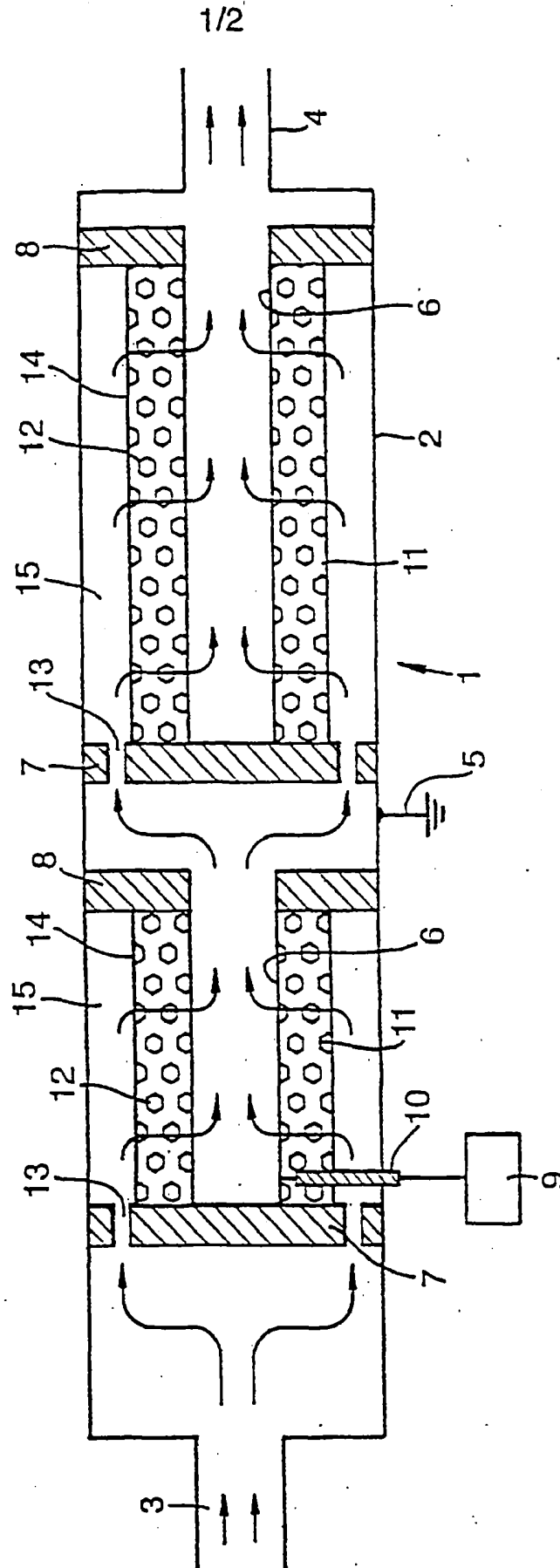
16. Katalytický materiál, ktorý je vhodný na použitie pri spracovaní výfukových plynov z motora s vnútorným spaľovaním s pomocou plazmy v podstate vyššie popísaným spôsobom.

17. Spôsob výroby katalytického materiálu, ktorý je vhodný na použitie pri spracovaní výfukových plynov z vnútorného spaľovacieho motora s pomocou plazmy v podstate vyššie popísaným spôsobom.
18. Spôsob spracovania výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov s pomocou plazmy v podstate vyššie popísaným spôsobom.
19. Reaktor na spracovanie výfukových plynov z vnútorných spaľovacích motorov s pomocou plazmy v podstate vyššie popísaným spôsobom a v súlade so sprievodnými obrázkami.

03.10.00

PP 1466-02

Obr. 1



2/2

Obr. 2

