

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4881

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 J 23/63

B 01 D 53/94

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16.06.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.06.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/9813367**

(33) Země priority: **GB**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.08.2001**
(Věstník č. 8/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/GB99/01914**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/67020**

(71) Přihlašovatel:

JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED
COMPANY, London, GB;

(72) Původce:

Andersen Paul Joseph, Norristown, PA, US;

(74) Zástupce:

Jírotková Ivana Ing., Nad Štolou 12, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Katalyzátor výfukových plynů, obsahující
rhodium, zirkonium a oxid vzácné zeminy**

(57) Anotace:

Katalyzátor zahrnuje rhodium na nosiči, který obsahuje: (a) 52 až 95 % oxidu zirkoničitého a (b) 5 až 48 % oxidu vzácné zeminy, vztaženo na celkovou hmotnost (a) a (b), přičemž koncentrace rhodia na nosiči je 0,035 až 0,35 %, vztaženo na celkovou hmotnost rhodia a nosiče, přičemž nosič je nanesen na podklad např. voštinové struktury, v množství 0,073 až 0,24 g/cm³.

CZ 2000 - 4881 A3

Katalyzátor výfukových plynů obsahující rhodium, oxid zirkoničitý a oxid vzácné zeminy

Oblast techniky

Tento vynález se týká katalyzátoru a použitého způsobu jeho katalýzy chemické reakce.

Dosavadní stav techniky

Rhodium se často užívá jako katalyticky aktivní materiál, zejména pro redukci oxidů dusíku (NO_x) na dusík. Používá se jako katalyticky aktivní složka v trojcestném katalyzátoru (Three way catalyst TWC), který bojuje se znečištěním vzduchu motorovými výfukovými plyny konverzí NO_x na dusík, CO na CO_2 a uhlovodíků (HC) na CO_2 a H_2O . TWC dosahují vysoké konverze CO a NO_x obsahem velkého množství palladia jako katalyticky aktivního materiálu, například 100 g na ft^3 (na 0,028 m^3), nebo kombinací malého množství rhodia, například 6 g na ft^3 (na 0,028 m^3), s malým množstvím palladia, například 54 g na ft^3 (na 0,028 m^3), nebo s malým množstvím platiny například 33 g na ft^3 (na 0,028 m^3), nebo s malým množstvím palladia a platiny. Drahé kovy, složky platina, palladium a rhodium, jsou však vzácné a drahé, a podílejí se značným dílem na celkových nákladech katalyzátoru. Proto by bylo žádoucí nalézt nový katalyzátor, který dosahuje vysoké aktivity při nižším obsahu těchto složek, drahých kovů. Katalyzátor by měl vyhovovat přísným podmínkám, kterým je vystaven při používání, například by měl být vysoce tepelně stabilní. Navíc byla zjištěna u TWC, obsahujících velká množství palladia, zvláštní citlivost na otravu sloučeninami síry vznikajícími z motorového paliva, a bylo by žádoucí tuto otravu omezit nebo jí zabránit. Předkládaný vynález poskytuje takový zlepšený katalyzátor.

Podstata vynálezu

Tedy, vynález poskytuje katalyzátor obsahující rhodium na podkladu, přičemž podklad zahrnuje:

(a) 52 až 95 % oxidu zirkoničitého, a

(b) 5 až 48 % oxidu vzácné zeminy,

vztaženo na celkovou hmotnost (a) a (b), koncentrace rhodia na podkladu je 0,035 až 0,35 % vztaženo na celkovou hmotnost rhodia a podkladu, a katalyzátor obsahuje 1,2 až 4,0 g na in^3 (g na $16,4 \text{ cm}^3$) vztaženo na celkový obsah (a) a (b).

Vynález také poskytuje způsob katalýzy chemické reakce zahrnující redukci oxidů dusíku na dusík, přičemž tento způsob zahrnuje kontakt oxidů dusíku s katalyzátorem.

Existuje mnoho známých katalyzátorů, ale žádný neodpovídá předkládanému katalyzátoru.

US dokument 5057483 popisuje kompozici katalyzátoru, který se skládá z nosiče, na kterém je nanesen katalytický materiál, přičemž tento katalytický materiál zahrnuje:

- první povlak nanesený na nosiči, zahrnující nejprve aktivovaný podklad z oxidu hlinitého, katalyticky účinné množství první platinové katalytické složky rozptýlené na výše zmíněném podkladu z oxidu hlinitého, a katalyticky účinné množství ceru; a
- druhý povlak nanesený na nosiči, který zahrnuje spoluvytvořený podklad z oxidů vzácných zemin - oxidu zirkoničitého, a katalyticky účinné množství první rhodiové katalytické složky rozptýlené na spoluvytvářený podklad z oxidu vzácné zeminy - oxidu zirkoničitého, druhotně aktivovaný podklad z oxidu hlinitého, a katalyticky účinné množství druhé platinové katalytické složky rozptýlené na sekundárním podkladu z oxidu hlinitého.

Dokument WO 98/03251 popisuje způsob výroby trojcestných katalyzátorů z kovů platinové skupiny, které obsahují vysokoteplotní katalytickou složku a nízkoteplotní katalytickou složku. Každá katalytická složka je představována ve skladbě katalyzátoru jako separátní odlišné částice ve stejné vodné povlakové vrstvě, přičemž tento způsob zahrnuje:

- (a) vytvoření spojeného vodného povlaku vysokoteplotního katalyzátorového podkladového materiálu na neporézním substrátu a nízkoteplotního katalyzátorového podkladového materiálu ze suspenze, ve které všechny materiály podkladu katalyzátoru mají dostatečně velké částice, aby bylo zabráněno každému podkladovému materiálu katalyzátoru vytváření roztoku nebo solu s kapalným médiem suspenze; a

(b) impregnaci kovů nebo platinové skupiny kovů do každého katalyzátorového podkladového materiálu buď vytvářením vodných povlaků na neporézním substrátu nebo dříve vytvořeném suspenzním vodním povlaku.

Předkládaný katalyzátor je překvapivě vysoce aktivní, zvláště pro redukci oxidů dusíku na dusík, zejména ve spojení s oxidací CO na CO₂. Rovněž je vysoce aktivní pro oxidaci HC (uhlovodíků) na CO₂ a H₂O. Má vysokou životnost při tepelném zatížení. Je tedy mimořádně účinný jako trojcestný katalyzátor (TWC). Nevyžaduje přítomnost Pt a Pd. Předkládaný katalyzátor obsahuje na podkladu pouze nízkou koncentraci Rh, ale neobsahuje Pt a Pd, které jsou obsaženy ve známých katalyzátorech ze stavu techniky a zahrnuje pouze uvedenou nízkou koncentraci Rh rezultující v relativně nízké konverzi NO_x a nízké konverzi CO a HC. Předkládaný katalyzátor může poskytnout stejnou konverzi CO na CO₂ a NO_x na dusík jako známé katalyzátory, které obsahují stejné množství Rh, avšak navíc Pd. Předkládaný katalyzátor je při vysokém zatížení méně citlivý na otravu sloučeninami síry (S) než je katalyzátor založený zejména na Pd.

Předkládaný katalyzátor zahrnuje nízkou koncentraci rhodia na speciálním podkladu, jehož hlavní složky jsou přítomné ve vysoké koncentraci v katalyzátoru.

Katalyzátor může být v obvyklé formě, například ve formě peletovaného lože nebo pěny ale nejlépe ve formě voštinového monolitu přes jehož otvory proudí výfukové plyny motoru a v jehož otvorech je na podkladu nanášeno rhodium. Katalyzátor, který je ve formě monolitu nebo peletovaného lože nebo pěny či v jiné formě bude mít určitý celkový objem, a to takový objem, který odpovídá 1,2 až 4,0 g na in³ (na 16,4 cm³) koncentrace oxidu zirkoničitého a oxidu vzácné zeminy vztaženo na podklad oxidu zirkoničitého plus oxidu vzácné zeminy. Objem zahrnuje prázdná místa na katalyzátoru, například neobsazené části monolitu kterými proudí plyn; to je obvyklá cesta snížení koncentrace.

Katalyzátor obsahuje 1,2 až 4,0 g, výhodně 1,2 až 3,2 g na in³ (na 16,4 cm³) oxidu zirkoničitého a oxidu vzácné zeminy z podkladu oxidu zirkoničitého a oxidu vzácné zeminy. Koncentrace rhodia na podkladu je 0,035 až 0,35 %, výhodně 0,1 až 0,35 %, vztaženo na celkovou hmotnost rhodia a podkladu.

Předkládaný podklad se skládá z (a) 52 až 95 % oxidu zirkoničitého a (b) 5 až 48 % oxidu vzácné zeminy, výhodně z (a) 52 až 88 % oxidu zirkoničitého a (b) 12 až 48 % oxidu vzácné zeminy, zejména (a) 72 až 82 % oxidu zirkoničitého a (b) 18 až 28 % oxidu vzácné

zeminy, vztaženo na celkovou hmotnost (a) a (b). Oxidem vzácné zeminy je výhodně jeden nebo několik z následujících oxidů: oxid ceritý, oxid lanthanitý, oxid neodymitý, oxid praseodymitý a oxid yttritý. Výhodně oxid vzácné zeminy obsahuje cer. Výhodné je, když oxid vzácné zeminy je oxid ceru spolu s jiným oxidem vzácné zeminy. Výhodné je, když se podklad skládá z:

- (a) 52 až 88 % oxidu zirkoničitého,
 - (b') 10 až 40 % ceru, a
 - (b'') 2 až 8 % oxidu vzácné zeminy jiné než cer,
- vztaženo na celkovou hmotnost (a), (b') a (b'').

Podklad zahrnuje zejména:

- (a) 72 až 82 % oxidu zirkoničitého,
 - (b') 15 až 25 % ceru, a
 - (b'') 3 až 5 % oxidu vzácné zeminy jiné než cer,
- vztaženo na celkovou hmotnost (a), (b') a (b'').

Výhodné je, když (a) a (b) tvoří 100 % podkladu, přesto mohou být přítomny také jiné materiály; avšak nejlépe je se vyhnout oxidu hlinitému, aby se zabránilo interakcím rhodium - oxid hlinitý. Obvykle (a) a (b) tvoří 90 až 100 % hmotnostních podkladu. Zejména je preferovaný podklad, skládající se v podstatě z

- (a) 72 až 82 % oxidu zirkoničitého,
 - (b') 15 až 25 % ceritého, a
 - (b'') 3 až 5 % oxidu vzácné zeminy jiné než cer,
- vztaženo na celkovou hmotnost (a), (b') a (b'').

Oxid vzácné zeminy jiný než oxid ceru jsou obvykle jeden nebo několik oxidů, vybrané ze skupiny: oxid lanthanitý, oxid neodymitý, oxid praseodymitý a oxid yttritý. Výhodné je, když je oxidem vzácné zeminy, jiným než oxid ceru, oxid lanthanitý.

Katalyzátor zahrnuje na podkladu rhodium. To může obsahovat i další přídavné materiály, které mohou být obvykle ve směsích. Například rhodium na podkladu může být ve směsi s materiálem potlačujícím H_2S , např. jeden nebo několik oxidů vybraných ze skupiny: NiO , Fe_2O_3 , Co_3O_4 a MnO_2 ; upřednostňován je NiO . Eventuelně materiál potlačující H_2S může být ve vrstvě překrývající na podkladu rhodium. Materiál potlačující H_2S se obvykle vnáší v množství 0,05 až 0,5 g na in^3 (na $16,4 \text{ cm}^3$).

Rhodium na podkladu lze smíchat s katalyticky aktivním materiálem ke zlepšení adheze vodné povlakové vrstvy obsahující rhodium na podkladu, například adhezi k monolitu nebo materiálu stabilizujícího vodnou povlakovou vrstvu proti slinování při vysokých teplotách. Výhodným materiálem splňujícím obě funkce je částicovitý oxid, který je směsí oxidu hlinitého a oxidu lanthanitého, výhodně s obsahem 2 až 7 % oxidu lanthanitého, vztaženo na celkovou hmotnost oxidu hlinitého a oxidu lanthanitého.

Rhodium na podkladu může být smícháno s jiným katalyticky aktivním materiálem, zejména zahrnujícím jeden nebo několik materiálů vybraných z Rh, Pt a Pd, na samostatném podkladu, výhodně, když není přítomné žádné Rh. Přítomná Pt a/nebo Pd na tomto samostatném podkladu jsou odlišné od Rh na existujícím podkladu. Samostatný podklad bývá obvykle oxidový podklad. Eventuelně, může být druhý katalyticky aktivní materiál na podkladu v oddělené vrstvě od rhodia na podkladu.

Rhodium, které je na podkladu obsahující (a) a (b) může být ve směsi s jiným katalyticky aktivním materiálem, zejména Pt a/nebo Pd, na tomto podkladu. Je však preferováno, když rhodium na nosiči je zbaveno Pt a Pd; je výhodné držet odděleně jakoukoliv Pt a / nebo Pd.

Katalyzátor obvykle obsahuje 1 až 25 g, například 1 až 9 g, na ft^3 (na $0,028 \text{ m}^3$) rhodia, které je obsaženo na podkladu obsahující (a) a (b).

Katalyzátor může obsahovat promotory. Když obsahuje Pd, může být přítomen jako promotor obecně kov, jako jsou kovy alkalických zemin, například promotory Ba nebo La nebo Nd.

Katalyzátor může být připraven jakoukoliv vhodnou cestou, například cestou, která je obvyklá jako taková. Prekurzor Rh se výhodně deponuje na podkladu skládajícího se z (a) a (b), a podklad nesoucí prekurzor Rh se kalcinuje. Před nebo po vytvoření podkladu nesoucího

Rh, je tento podklad výhodně nanesen na nosič jako je například voštinový monolit. Povlak může být nanesen ponořením monolitu do vodné suspenze podkladu nebo průchodem monolitu přes clonu suspenze. Suspenze může obsahovat přídavky materiálů, nebo jejich prekurzorů, které by měl obsahovat katalyzátor, jako jsou například materiály uvedené výše. Alternativně nebo dodatečně může být přidávaný materiál nebo jeho prekurzor zaveden do vrstvy nad nebo pod vrstvou zahrnující rhodium na podkladu, ale není to preferováno. Vrstva nad nebo pod se může zavést způsobem podobným tomu, jakým se zavádí rhodium na nosič, obvykle pomocí vodné suspenze.

Prekurzor Rh může být deponován na nosič impregnačním vodným roztokem prekurzoru Rh, jako je například RhCl_3 nebo výhodně $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ na nosič. Eventuelně může být prekurzor Rh deponován na podklad precipitací, například hydrolýzou soli Rh jako je $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$. Výhodně je vodný roztok prekurzoru Rh nasytí do podkladu, ve vodné suspenzi se vytváří nasycený nosič, a vodnou suspenzí se pokryje nosič a pokrytý nosič se kalcinuje.

Prekurzor Rh, který je deponován na podkladu, může obsahovat příměsi jiných materiálů (nebo jejich prekurzorů, to je prekurzory Pt a/nebo Pd), které mohou existovat ve stejné vrstvě jako Rh. Eventuelně mohou být takové jiné materiály nebo jejich prekurzory deponované na podklad odděleně, například po nanesení podkladu na nosič.

Katalyzátor je užitečný pro katalýzu chemické reakce zahrnující redukci oxidů dusíku na dusík, kontaktem oxidů dusíku s katalyzátorem. Katalyzátor je zvláště užitečný pro čištění vzduchu znečištěného výfukovými plyny z motoru obsahující oxidy dusíku, oxid uhelnatý a uhlovodíky, kontaktem výfukových plynů s katalyzátorem. Katalyzátor může být použit způsobem, který je pro něj obvyklý. Motorem je výhodně nějaký motor dopravního prostředku, zejména automobilový motor. Motorem je výhodně motor benzínový. Katalyzátor může být umístěn v těsném spojení u motoru nebo výhodně pod podlahou vozidla. Katalyzátor lze použít s jinými katalyzátory, například ho lze použít jako katalyzátor umístěný pod podlahou spolu s katalyzátorem spojeným těsně u motoru.

Vynález je objasněn pomocí následujících příkladů.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Materiál obsahující oxid zirkoničitý/Rh stabilizovaný CeLa byl připraven impregnací vodného roztoku $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ do materiálu z oxidu zirkoničitého stabilizovaného CeLa, pomocí zárodečné vlhkostní techniky na koncentraci 0,22 % hmotnostních Rh. Zárodečná vlhkostní technika je známý způsob, při kterém se vzorek materiálu, jenž má být impregnován impregnuje kontaktem s rostoucími objemy vody dokud se již více neabsorbuje, tak, aby se určilo maximum objemu, který materiál bude schopen pojmout a následně se materiál, impregnuje kontaktem se stejným objemem vodného roztoku impregnantu. Materiál z CeLa - stabilizovaného oxidu zirkoničitého měl složení 4 % La_2O_3 , 20 % CeO_2 a 76 % ZrO_2 . Množství NiO byla suspendována ve vodě při obsahu kolem 4 % hmotnostních pevné fáze a mleta za mokra na střední velikost částic kolem 6 mikrometrů. Následně byla NiO suspenze mleta za mokra, k výsledné suspenzi byl přidán oxid zirkoničitý stabilizovaný CeLa/Rh a byl dále mlet za mokra na střední velikost částic okolo 5 mikrometrů za vytvoření suspenze (A) s obsahem pevné fáze kolem 65 % hmotnostních. Oxid hlinitý stabilizovaný La - se složením 4 % hmotn. La_2O_3 a 96 % hmotn. Al_2O_3 ve vodě s obsahem pevné fáze kolem 40 % hmotnostních byl suspendován odděleně a potom mlet za mokra na střední velikost částic kolem 5 mikrometrů za vzniku suspenze (B). Suspenze (A) a suspenze (B) byly smíchány v hmotnostním poměru (A) : (B) rovném 2,42 : 1, vztaženo na pevnou fázi a upraveno na obsah pevné fáze přibližně 50 % hmotnostních, suspenzí byl pokryt ponořením obvyklý kordieritový voštinový monolit se 400 otvory na čtverečný palec (na $6,45 \text{ cm}^2$). Po od foukání přebytku vodného povlaku stlačeným vzduchem se poté potažený substrát suší při 60°C a kalcinuje při 500°C v proudu vzduchu.

Celkově bylo nanášeno $2,39 \text{ g na in}^3$ (na $16,4 \text{ cm}^3$) kompozice s hmotnostním složením 29,21 % oxidu hlinitého stabilizovaného La, 66,87 % oxidu zirkoničitého stabilizovaného CeLa, 3,77 % NiO a 0,15 % Rh. Katalyzátor tedy obsahoval rhodium na podkladu skládající se z 76 % oxidu zirkoničitého, 20 % ceritého a 4 % oxidu lanthanitého a celkem obsahoval na nosiči z oxidu zirkoničitého a oxidu vzácné zeminy $1,60 \text{ g na in}^3$ (na $16,4 \text{ cm}^3$) oxidu zirkoničitého a oxid vzácné zeminy.

Srovnávací příklad 1

Množství NiO bylo suspendováno ve vodě při obsahu kolem 4 % hmotnostních pevné fáze a mleto za mokra na střední velikost částic kolem 6 mikrometrů. Cer stabilizovaný Zr byl přidán do výsledné suspenze NiO, která byla potom dále mleta za mokra na střední velikost částic kolem 5 mikrometrů za tvorby suspenze (A) s obsahem pevné fáze kolem 65 % hmotnostních. Cer stabilizovaný Zr měl složení 58 % CeO₂ a 42 % ZrO₂. Odděleně byl oxid hlinitý stejného složení jako v příkladě 1 suspendován ve vodě s obsahem pevné fáze kolem 40 % hmotnostních byl a potom mlet za mokra na střední velikost částic kolem 5 mikrometrů za vzniku suspenze (B). Suspenze (A) a suspenze (B) byly smíchány v hmotnostním poměru A : B = 2,42 : 1, vztaženo na pevnou fázi, a byly upraveny na obsah pevné fáze přibližně 50 % hmotnostních a nanесeny na monolit identický s příkladem 1 máčením. Po odfoukání přebytku mokrého povlaku stlačeným vzduchem byl potom pokrytý substrát vysušen při 60 °C a kalcinován při 500 °C v proudu vzduchu. Vzniklý pokrytý substrát byl impregnován roztokem Pd : Rh : Nd z Pd(NO₃)₂ : Rh(NO₃)₃ : Nd(NO₃)₃, který také obsahoval 150 g / litr kyseliny citrónové, a potom znovu sušen při 60 °C a kalcinován při 500 °C v proudu vzduchu. Substrát byl potom impregnován baryem z roztoku octanu barnatého, a opět znovu vysušen při 60 °C a kalcinován při 500 °C v proudu vzduchu.

Celkový obsah byl 3,05 g na in³ (na 16,4 cm³) s hmotnostním složením 23,0 % oxidu hlinitého stabilizovaného La, 52,5 % ceru stabilizovaného Zr, 3,0 % NiO, 7,0 % Nd₂O₃, 13,4 % BaO a 0,99 % Pd a 0,11 % Rh. Ve shodě s tím, zahrnoval katalyzátor rhodium na podkladu 58 % ceru 42 % oxidu zirkoničitého, a obsahoval celkem 1,60 g na in³ (na 16,4 cm³) oxidu zirkoničitého a oxidu vzácné zeminy na podkladu tvořené oxidem zirkoničitým a oxidem vzácné zeminy. Tento katalyzátor je komerčně vhodný jako trojcestný katalyzátor (TWC).

Srovnávací příklad 2

Byl opakován srovnávací příklad 1 s tím rozdílem, že nebyl použit Pd(NO₃)₂, takže produkt neobsahoval Pd.

Celkový obsah byl 3,01 g na in³ (na 16,4 cm³) s hmotnostním složením 23,19 % oxidu hlinitého stabilizovaného La, 53,10 % ceru stabilizovaného Zr, 2,99 % NiO, 6,98 % Nd₂O₃, 13,62 % BaO a 0,12 % Rh. Adekvátně obsahoval katalyzátor rhodium na podkladu skládajícího se z 58 % ceru a 42 % oxidu zirkoničitého, a obsahujícím 1,60 g na in³ (na 16,4 cm³) oxidu zirkoničitého a oxidu vzácné zeminy na podkladu tvořeným oxidem zirkoničitým a oxidem vzácné zeminy.

Příklad 2 a srovnávací příklady 3 a 4

Katalyzátor popsáný v příkladu 1 a srovnávacích příkladech 1 a 2 byl každý podroben „zestárnutí“ na motorovém dynamometrickém kole, které simulovalo 100 000 milí silničního provozu.. Kolo mělo teplotu katalyzátoru zvolenou od 850 °C do 1000 °C a dobu 120 hodin. Po tomto zestárnutí byl katalyzátor upevněn na testovací motorový dynamometr a bylo změřeno procento konverze uhlovodíků (HC), oxidu uhelnatého (CO) a oxidů dusíku (NO_x) ve výfukových plynech při různém poměru vzduch / palivo s teplotou výfukových plynů na katalyzátorovém vstupu 450 °C. Při speciálním poměru vzduch / palivo (který je blízký steichiometrickému poměru), je procento konverze CO a NO_x vyrovnané a tato hodnota konverze je uvažována jako přechodový bod CO/NO_x (cross-over point COP). Pro každý katalyzátor po zestárnutí je uveden COP v tabulce 1 spolu s HC účinností při stejném poměru vzduch / palivo, při kterém se vyskytuje COP. Účinnost COP a HC dohromady reprezentují účinek TWC.

Tabulka 1

Účinek TWC po 100 000 milích simulovaného silničního stárnutí.

Katalyzátor		překročení přechodu (% konverze)	
		HC	CO/NO _x
příklad 2	příklad 1	81	89
porovnávací	porovnávací		
příklad 3	příklad 1	89	87
porovnávací	porovnávací		
příklad 4	příklad 2	44	44

Každý z katalyzátorů obsahoval v podstatě stejné množství Rh, ale z tabulky lze vidět, že katalyzátor podle příkladu 1 měl účinnost konverze CO a NO_x ekvivalentní ke standardu TWC, který navíc obsahoval významné množství nákladného drahocenného kovu, Pd. Také lze vidět, že pouhé vynechání Pd ze standardního TWC mělo za následek drastickou ztrátu účinnosti.

Příklad 3

Byl opakován postup podle příkladu 1, s tím rozdílem, že koncentrace Rh v impregnovaném oxidu zirkoničitém stabilizovaném CeLa byla 0,11 % hmotnostních a celkové množství bylo 4,70 g na in³ (na 16,4 cm³), přičemž kompozice obsahovala hmotnostně 68,09 % oxidu zirkoničitého stabilizovaného CeLa, 29,78 % oxidu hlinitého stabilizovaného La, 1,92 % NiO a 0,076 % Rh.

Příklad 4

Katalyzátor podle příkladu 3 byl testován způsobem popsáním v příkladě 2, přičemž byly získány následující výsledky:

Tabulka 2

TWC aktivita po 100 000 mílích simulovaného silničního stárnutí.

Překročení přechodu	
(% konverze)	
HC	CO/NO _x
77	81

V mezích standardních odchylek zjištěných při těchto testech, jsou výsledky uvedené v tabulce 2 ekvivalentní k výsledkům uvedeným v příkladě 2 v tabulce 1.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalyzátor, **vyznačující se tím, že** obsahuje rhodium na podkladu, přičemž podklad se skládá z:

(a) 52 až 95 % oxidu zirkoničitého, a

(b) 5 až 48 % oxidu vzácné zeminy,

vztaženo na celkovou hmotnost (a) a (b), koncentrace rhodia na podkladu je 0,035 až 0,35 % vztaženo na celkovou hmotnost rhodia a podkladu, a katalyzátor obsahuje celkem 1,2 až 4,0 g na in^3 (g na $16,4 \text{ cm}^3$) (a) a (b).

2. Katalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** (a) a (b) představují 90 až 100 % hmotnosti podkladu.

3. Katalyzátor podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** podklad zahrnuje:

(a) 52 až 88 % oxidu zirkoničitého, a

(b) 12 až 48 % oxidu vzácné zeminy,

vztaženo na celkovou hmotnost (a) a (b).

4. Katalyzátor podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** podklad zahrnuje:

(a) 52 až 88 % oxidu zirkoničitého,

(b') 10 až 40 % ceru, a

(b'') 2 až 8 % oxidu vzácné zeminy jiné než cer,

vztaženo na celkovou hmotnost (a), (b') a (b'').

5. Katalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** se podklad skládá v podstatě z:

(a) 72 až 82 % oxidu zirkoničitého,

(b') 15 až 25 % ceru, a

(b'') 3 až 5 % oxidu vzácné zeminy jiné než cer,
vztaženo na celkovou hmotnost (a), (b') a (b'').

6. Katalyzátor podle nároků 4 nebo 5, **vyznačující se tím, že** oxidem vzácné zeminy jiné než cer je oxid lanthanitý.

7. Katalyzátor podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** obsahuje 1 až 25 g na ft^3 (na $0,028 \text{ m}^3$) rhodia.

8. Katalyzátor podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** rhodium na podkladu neobsahuje platinu a palladium.

9. Katalyzátor podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** neobsahuje platinu a palladium.

10. Katalyzátor podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** rhodium na podkladu je ve směsi s materiálem potlačujícím H_2S .

11. Katalyzátor podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** rhodium na podkladu je ve směsi s částicovým oxidem, který je směsí oxidu hlinitého a oxidu lanthanitého.

12. Katalyzátor podle některého z předcházejících nároků, **vyznačující se tím, že** zahrnuje voštinový monolit, jehož otvory proudí výfukový plyn motoru a v jehož otvorech je nanášeno rhodium na podkladu.

13. Způsob katalýzy chemické reakce zahrnující redukci oxidů dusíku na dusík, **vyznačující se tím, že** zahrnuje kontakt oxidů dusíku s katalyzátorem podle některého z předcházejících nároků 1 až 12.
14. Způsob čištění znečištěného vzduchu z motorových plynů obsahujících oxidy dusíku, oxid uhelnatý a uhlovodíky, **vyznačující se tím, že** zahrnuje kontakt výfukového plynu s katalyzátorem podle některého z nároků 1 až 12.
15. Způsob podle nároku 14, **vyznačující se tím, že** motorem je motor vozidla.
16. Způsob podle nároku 14 nebo 15, **vyznačující se tím, že** motorem je benzínový motor.