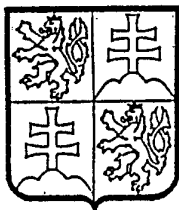


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 090

(21) Číslo přihlášky : 5982-87.Q

(22) Přihlášeno : 07 08 87

(30) Prioritní data : 08 08 86 - GB - 86/19456

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :
B 01 D 53/36

(40) Zveřejněno : 14 11 90

(47) Uděleno : 21 02 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 04 92

(73) Majitel patentu : TI CORPORATE SERVICES LIMITED, LONDÝN /GB/

(72) Původce vynálezu : HARRISON PHILIP GEOFFERY, KEYWORTH,
HARRIS PETER JOHN FREDERICK, CAMBRIDGE /GB/

(54) Název vynálezu : Katalytická směs

(57) Anotace : Řešení se týká katalytické směsi s dvojitým nebo trojitým účinkem s obsahem oxidu cínitého a oxidu chromového pro použití v katalytických konvertozech pro výfukové plyny, katalyzátor umožňuje katalytickou oxidaci oxidu uhelnatého a nespálených uhlovodíků a současně katalytickou redukci oxidů dusíku, obsažených ve výfukových plynech.

Vynález se týká katalytické směsi pro použití k redukci obsahu oxidu uhelnatého a nespálených uhlovodíků, zejména ve výfukových plynech. Tímto způsobem je možno snížit znečištění okolního prostředí uvedenými plyny.

Vynález bude dále popsán v souvislosti s výfukovými plyny vozidel, avšak katalytická směs může mít i jiné použití při zpracování dalších druhů odpadních nebo jiných plynů, které obsahují oxid uhelnatý, uhlovodíky a oxidy dusíku, jednotlivě nebo ve směsích, takže je možno kteroukoliv z těchto složek nebo všechny současně odstranit před vypuštěním odpadních nebo jiných plynů do atmosféry.

Stoupající přisnost nařízení, které se týká vypouštění škodlivých plynů do atmosféry a zejména výfukových plynů vyvolalo potřebu katalyzátorů, které by byly schopny účinně odstranit tyto škodlivé složky plynů před jejich vypuštěním do ovzduší. Zvláště by bylo zapotřebí navrhnout katalyzátory s dvojitým nebo trojitým účinkem, kterými by bylo možno odstranit oxid uhelnatý, nespálené uhlovodíky a/nebo oxid dusíku z výfukových plynů. Uvedené snahy vedly k vývoji katalytických konvertorů pro připojení k výfukovým systémům, aby bylo možno zabránit emisi oxidu uhelnatého, nespálených uhlovodíků a/nebo oxidů dusíku do ovzduší. S výhodou tyto katalyzátory mají odstranit všechny tři složky, avšak i katalyzátory s dvojitým nebo jedním účinkem je možno použít, zejména v jiných oborech.

Běžně obchodně dodávané katalytické konvertory obvykle obsahují jeden nebo větší počet kovů ze skupiny platiny, jako jsou platina, paládium, rhodium a rhenium, a to jednotlivě nebo ve směsi. Tyto konvertory jsou z uvedeného důvodu drahé. Byly činěny pokusy snížit nebo odstranit v těchto systémech závislost jejich účinnosti na kovech platinové skupiny. Například v britském spisu č. 2 070 950 se uvádí katalyzátor pro zpracování výfukových plynů, který se skládá z kovu skupiny platiny a z oxidu kovu ze skupiny SnO_2 , TiO_2 a NiMoO_4 , tento oxid je uložen na keramickém nosiči z jednoho kusu, povlečeném žáruvzdorným oxidem kovu, například oxidem hlinitým.

Uvedeného předmětu se týká celá řada dalších patentových spisů a vědeckých prací, které se většinou soustředí na oxid cínčitý SnO_2 jako na základní složku katalyzátoru, tato látka se užívá jako taková nebo v kombinaci s kovy platinové skupiny, jak již bylo uvedeno, nebo s jinými oxidy kovů, avšak trvá skutečnost, že současně obchodně dodávané nebo přijatelné konvertory obsahují všechny kovy z platinové skupiny jako svou základní složku. Tímto problémem, zejména ve vztahu k použití oxidu cínčitého, se zabývá řada publikací, například:

Journal of Catalysis, 32, (1975), 412 až 418, Catalytic reduction of nitrous oxide by carbon monoxide over tin(IV) oxide;

Nature, 269, (1977), 585 až 586, Water-promoted oxidation of carbon monoxide over tin(IV) oxide-supported palladium;

Chemistry and Industry, (1976), 787 až 788, Catalysis of the NO-CO reaction: a further example of synergism in the Pd-SnO₂ system;

Journal of Catalysis, 42 (1976), 419 až 424, Catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide over SnO_2 -CuO gels, stejného problému se týká publikace J. C. S. Chem. Comm. (1973) 210 a J. C. S. Chem. Comm. (1974) 56 až 57.

V uveřejněné japonské patentové přihlášce 75-10169 se popisuje katalytické zpracování odpadních plynů včetně výfukových plynů působením amoniaku za přítomnosti katalyzátoru na bázi $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ke snížení obsahu oxidů dusíku.

V sovětském patentovém spisu č. 736 997 je popisována oxidace oxidu uhelnatého katalyzátorem s obsahem SnO_2 a Cr_2O_3 .

V sovětském patentu č. 691 185 se popisuje katalyzátor pro odstranění oxidu siřičitého s obsahem SnO_2 a Cr_2O_3 .

Prep. Catal. Proc. Int. Symp. 1975 (uveřejněno 1976) 197 až 206, Preparation and activation of tin(IV) oxide-chromium(III) oxide catalysis for nitric oxide reduction. Tentýž problém byl uveden v publikaci J. Catal., 54 (1978), 42 až 51.

Proc. Mech. Hydrocarbon React. Symp. (1975) 311 až 320, Catalytic oxidation of ethylene, ethylene oxide and propylene using tin(IV) oxide-chromium(III) oxide catalysts.

Další navrhované kombinace, zejména pro katalytickou redukci oxidů dusíku, zahrnují $\text{SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ podle uveřejněné japonské patentové přihlášky 74-126561, dále jsou navrhovány směsi oxidů titanu s jedním nebo větším počtem oxidů Nb , Fe , W , V , Ni , Co , Cu , Cr , U , a Sn v DAS 2 458 888 a směs SnO_2CeO_2 v uveřejněné japonské patentové přihlášce č. 74-77831.

V uveřejněné japonské patentové přihlášce č. 75-103169 a sovětském patentovém spisu č. 736 997 se popisuje způsob přípravy katalyzátoru na bázi $\text{SnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, který spočívá v oxidaci SnCl_4 in situ působením CrO_3 , avšak prozatím ještě nebyly prováděny pokusy pro katalytické systémy, které by obsahovaly oxid cíničitý a oxid chromový, tj. systém $\text{SnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Konečně v britském patentovém spisu č. 1 476 347 se navrhuje katalyzátor pro katalytickou oxidaci a odstranění amoniaku z plynů, které tuto látku obsahují, přičemž katalyzátor se skládá z komplexní směsi oxidů vzorce $\text{Cr}_x\text{A}_y\text{O}_z$, kde A může znamenat Sn , x má hodnotu 4 až 12, y znamená 0,2 až 8 a z znamená 6,2 až 42, přičemž materiál se připravuje reakcí sloučenin s obsahem chromu, například oxidu chromového se sloučeninou cínu, například chloridem cíničitým s následující kalcinací k převedení reakčního produktu do formy oxidu. Jeden z těchto kalcinovaných oxidů se uvádí oxid se sumárním vzorcem $\text{Cr}_9\text{Sn}_3\text{O}_{19,5}$.

Podle vynálezu se navrhuje katalytická směs se dvěma typy katalytické účinnosti, tj. ke katalytické oxidaci oxidu uhelnatého a uhlovodíků, přičemž tato účinnost je srovnatelná a v některých případech v podstatě rovná katalytické účinnosti systémů s obsahem platiny. Katalyzátory jsou rovněž poněkud účinné při katalytické redukci oxidu dusíku, je proto možno užít je jako katalyzátory s trojím účinkem při zpracování výfukových plynů a jiných plynů s obsahem oxidů dusíku, oxidu uhelnatého a/nebo nespálených uhlovodíků.

Aktivní katalytickou složkou katalytické směsi podle vynálezu jsou oxidy cíničitý a chromový, materiál se získá tak, že se oxid cíničitý impregnuje oxidem chromovým, například impregnací kyselinou chromovou, výsledný produkt se kalcinuje při teplotě v rozmezí 200 až 500 °C, s výhodou 300 až 400 °C.

Katalytická směs se obvykle disperguje na nosiči s vysokým povrchem, jako je oxid hlinitý, přesto, že je možno použít i nejrůznějších jiných nosičů, vhodných pro katalyzátory, jako jsou například zeolity a jiná molekulární síta. Dalšími vhodnými materiály jsou oxidy křemíku, hořčíku a titanu. Zvláště výhodnými nosiči jsou nosiče, které obsahují oxid hlinitý nebo jiný žáruvzdorný oxid kovu jako povlak na jednolitém keramickém nebo kovovém podkladu. Tyto podklady jsou známy a běžně se dodávají například pod názvem Cordierite.

Pro disperzi oxidu cíničitého a oxidu chromového na nosiči je možno užít celou řadu postupů. Běžným výhodným posupem je impregnace nosiče suspenzí oxidu cíničitého ve vodném nebo organickém prostředí s následným usušením impregnovaného nosiče s obsahem oxidu cíničitého. Nosič se dále impregnuje vodným roztokem oxidu chromového, například kyselinou chromovou a reimpregnovaný nosič se znovu usuší před kalcinací.

Je také možno postupovat tak, že se oxid cíničitý vytvoří in situ impregnací nosiče chloridem cíničitým, potom se impregnovaný nosič nejprve promyje vodou za vzniku sraženiny ze stálého hydratovaného oxidu cíničitého vzorce $\text{SnO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}^-$, načež se půso-

bí vodným roztokem amoniaku za vzniku sraženiny stálého hydratovaného oxidu vzorce $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dále se nosič promyje vodou k odstranění chloridového iontu a impregnuje se vodným roztokem oxidu chromového, tj. kyselinou chromovou, znovu se usuší k uložení oxidu chromového před kalcinací.

V některých případech v závislosti na konečném použití katalytické směsi může směs prostě obsahovat granule nebo pelety oxidu cíničitého, impregnované oxidem chromovým, například roztokem kyseliny chromové s následným usušením a kalcinací.

Relativní množství oxidu cíničitého a oxidu chromového v katalytické směsi podle vynálezu se mohou pohybovat v poměrně širokém rozmezí od jednoho dílu cínu (vypočítáno jako oxid cíničitý) k 99 dílům chromu (vypočítáno jako oxid chromový) až 99 dílů cínu na jeden díl chromu, přičemž všechny díly jsou hmotnostní. Výhodné rozměří je 40 až 90 dílů cínu, s výhodou 60 až 75 dílů cínu na 60 až 10 dílů chromu, s výhodou 40 až 25 dílů chromu. Vyjádřeno v hmotnostním poměru $\text{Sn} : \text{Cr}$ (vypočítáno jako $\text{SnO}_2 : \text{CrO}_3$) je tento poměr 2 : 3 až 9 : 1, s výhodou 3 : 2 až 3 : 1. Koncentraci chromu je možno snadno řídit koncentrací roztoku kyseliny chromové.

V případě, že je katalytická složka uložena na nosič s vysokým povrchem, například v rozmezí $1,5 \text{ m}^2$ až $2,5 \text{ m}^2/\text{dm}^3$, typicky přibližně $2 \text{ m}^2/\text{dm}^3$, je možno na tento katalyzátor uložit materiál v rozmezí 1 až 500 g/m^2 , v závislosti na účinnosti katalytické směsi, obvykle se ukládá 50 až 150 g , s výhodou přibližně 100 g/m^2 .

Katalytická směs podle vynálezu má optimální katalytickou účinnost pro oxidaci oxidu uhelnatého a uhlovodíku a pro katalytickou redukci oxidů dusíku při teplotě nad 250°C , například až do 100°C , obvykle se dosahuje uspokojivých výsledků při teplotách v rozmezí 300 až 900°C .

Přesto, že katalytické směsi podle vynálezu, které jsou v současné době pokládány za výhodné, se skládají v podstatě z kalcinované směsi oxidu cíničitého a oxidu chromového, popřípadě je možno přidat i další oxidy kovů, zejména oxidy přechodných kovů.

Katalytické směsi podle vynálezu, jejich způsob výroby a jejich účinnost budou popsány v následujících příkladech a v souvislosti s výkresy.

Na obr. 1 je znázorněno srovnání přeměny oxidu uhelnatého katalytickou směsí podle vynálezu s obsahem granulárního oxidu cíničitého, impregnovaného oxidem chromovým v hmotnostním poměru $\text{CrO}_3 : \text{SnO}_2$ 30 : 70 s přeměnou, kterou je možno dosáhnout při použití běžného katalyzátoru na bázi platiny a oxidu hlinitého.

Na obr. 2 je uvedeno srovnání přeměny uhlovodíku, v tomto případě propanu, stejnými katalyzátory.

Na obr. 3 je znázorněna přeměna oxidů dusíku týmiž katalyzátory.

Na obr. 4, 5 a 6 je uvedena přeměna oxidu uhelnatého, uhlovodíku (propanu) a oxidů NO_x při použití katalytické směsi podle vynálezu a jednoditého běžně dodávaného keramického nosiče (Cordierit), povlečeného oxidem hlinitým a potom impregnovaného svrchu katalyzátorem, tato přeměna je srovnána s přeměnou vlivem katalyzátoru s obsahem platiny a rhodia na tomtéž nosiči.

Na obr. 7 a 8 je uvedeno srovnání přeměny oxidu uhelnatého a uhlovodíku při použití katalytické směsi podle vynálezu (práškováný SnO_2 , impregnovaný CrO_3 , hmotnostní poměr $\text{CrO}_3 : \text{SnO}_2$ je 30 : 70) s výsledkem, jehož bylo dosaženo při použití katalyzátoru s obsahem platiny a oxidu hlinitého a plynu ze spalovacího čtyřtákního motoru při použití bezolovnatého paliva.

Na obr. 9 je uvedeno srovnání oxidace oxidu uhelnatého při použití katalyzátoru podle vynálezu různého stáří (CrO_3 na práškováném SnO_2 , hmotnostní poměr 6 : 94) při teplotě vzduchu 750°C , 5 hodin, výsledek je srovnán s účinkem katalyzátoru na bázi platiny a oxidu hlinitého.

Na obr. 10 je uveden účinek přeměny oxidu uhelnatého při použití katalyzátoru na nosiči, při teplotě vzduchu 750 °C a době 5 hodin.

Jak je zřejmé, je možno dosaženou oxidaci oxidu uhelnatého, propanu a redukci oxidu dusíku při použití katalytické směsi podle vynálezu srovnat s výsledky, dosaženými běžnými katalyzátory na bázi platiny a oxidu hlinitého s případným obsahem rhodia. Bylo dosaženo i lepších výsledků než při použití běžných katalyzátorů.

Příklad 1

Práškováný SnO_2 , impregnovaný CrO_3

Způsob 1

Vodný gel s obsahem oxidu cíničitého se získá hydrolýzou destilovaného chloridu cíničitého vodou za vzniku hydratovaného oxidu cíničitého, na nějž se působí amoniakem za vzniku stabilizovaného hydratovaného oxidu $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Stabilizovaný produkt se důkladně promyje vodou k odstranění všech stop chloridového iontu, potom se suší 2 hodiny při teplotě 100 °C. Usušený produkt se impregnuje oxidem chromovým tak, že se 1 g práškovatého oxidu cíničitého zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem v 16 ml roztoku kyseliny chromové (24 g/l, tj. 0,24 M) po dobu 16 hodin při teplotě 70 °C. Prášek, impregnovaný oxidem chromovým se suší 2 hodiny při teplotě 100 °C, dále se kalcinuje na vzduchu 1 až 2 hodiny při teplotě 300 až 400 °C. Výsledný produkt má obsah chromu a cínu v poměru $\text{CrO}_3 : \text{SnO}_2$ 30 : 70.

Způsob 2

Opakuje se způsob 1, avšak užije se stabilizovaný vodný sol oxidu cíničitého (The Harwell Laboratory), připravený transformací přechodu solu a gelu, jak bylo popsáno například v britském patentovém spisu č. 2 155 915A (United Kingdom Atomic Energy Authority). Pak se přidá 16 ml roztoku kyseliny chromové o koncentraci 93 g/l, tj. 0,98 M k 10 ml solu oxidu cíničitého s obsahem 368 g/l, čímž dojde ke vzniku určitého množství gelu a směs je nutno promíchat k dosažení homogenizace. Po skončení přidávání kyseliny chromové se produkt nejprve suší při teplotě 60 °C, dále se kalcinuje na vzduchu 1 až 2 hodiny při teplotě 300 až 400 °C. Výsledný poměr $\text{CrO}_3 : \text{SnO}_2$ je 30 : 70.

Způsob 3

1 g bezvodého oxidu cíničitého (BDH limitu) se přidá k 16 ml vodného roztoku kyseliny chromové, 26,7 g/l, 0,267 M a směs se nechá stát 24 hodiny při teplotě místnosti za občasného promíchání. Potom se prášek odfiltruje, suší se 2 až 3 hodiny při teplotě 60 °C a dále se kalcinuje na vzduchu při teplotě 300 až 400 °C další 1 až 2 hodiny. Konečný poměr $\text{CrO}_3 : \text{SnO}_2$ je 30 : 70.

Příklad 2

Katalyzátor $\text{SnO}_2/\text{CrO}_3$ na oxidu hlinitém

Způsob 1

Způsobem podle příkladu 1, způsob 1 se získá stabilizovaný oxid cíničitý, který se promyje vodou k odstranění všech stop chloridového iontu, načež se znovu uvede do suspenze ve vodě a nanáší na běžně dodávaný jednolitý nosič (Cordierite), což je keramický blok, povlečený oxidem hlinitým, nosič se usuší při teplotě 100 °C 2 hodiny. Dále se nosič omývá roztokem 0,2 M kyseliny chromové, usuší se při teplotě 60 °C, načež se kalcinuje na vzduchu 1 až 2 hodiny při teplotě 300 až 400 °C. Po tomto postupu je na katalyzátoru uloženo 100 g katalytické směsi na 1 m² povrchu výsledného katalyzátoru.

Způsob 2

Jednolitý nosič (Cordierit) se ponoří do stabilizovaného solu oxidu cíničitého (The Harwell Laboratory), pak se usuší v sušicí peci při teplotě 100 °C, načež se omývá 2 M roztokem kyseliny chromové. Povlečený nosič se pak suší v sušicí peci při teplotě

60 °C a pak se kalcinuje 1 až 2 hodiny na vzduchu při teplotě 300 až 400 °C.

Zkoušky

Katalytické směsi, připravené svrchu uvedeným způsobem byly zkoušeny při použití následujících plynných směsí.

Oxidace CO

	<u>objemová %</u>
CO	4 až 8
O ₂	4 až 8
N ₂	zbytek

Oxidace propanu

nC ₃ H ₈	0,1 až 0,5
O ₂	10 až 20
N ₂	zbytek

Redukce NO_x

NO	0,05
CO	5 až 10
N ₂	zbytek

Všechny uvedené zkoušky byly prováděny při použití katalytického prášku, připraveného z příkladu 1, způsob 2 nebo při použití jednolitého nosiče, impregnovaného katalytickou směsí podle příkladu 2, způsob 2.

Srovnání bylo prováděno s běžně dodávaným práškovým katalyzátorem na bázi platiny a oxidu hlinitého s obsahem 1 % hmotnostního platiny (Ventron Alfa Products) nebo s běžně dodávaným jednolitým katalyzátorem na nosiči (Cordierit), impregnovaným platinou a rhodiem v poměru 5 : 1, množství účinné látky na nosiči bylo 2 g/dm³.

Pokusy, které byly prováděny se skutečnými výfukovými plyny byly prováděny na plynech z automobilu Honda při použití paliva, neobsahujícího olovo.

Z obr. 1 a 2 je zřejmé, že prášková katalytická směs podle vynálezu, která obsahuje oxid cíničitý, impregnovaný oxidem chromovým při hmotnostním poměru CrO₃/SnO₂ 30 : 70 umožňuje úplnou přeměnu oxidu uhelnatého a uhlovodíku při teplotách v rozmezí 200 až 300 °C, což jsou běžné teploty automobilových výfukových plynů, dosažení přeměny je srovnatelné s přeměnou, které je možno dosáhnout při použití běžně dodávaného práškového katalyzátoru na bázi platiny a oxidu hlinitého.

Na obr. 3 je znázorněna úplná redukce oxidu dusnatého při téže teplotě, což potvrzuje, že katalytická směs podle vynálezu má trojitý účinek.

Na obr. 4 až 6 jsou znázorněny srovnatelné výsledky při použití katalyzátoru, uloženého na nosiči.

Na obr. 7 a 8 je znázorněna dvojitá katalytická účinnost (oxidace oxidu uhelnatého a uhlovodíku) při použití práškové katalytické směsi a skutečného výfukového plynu, je zřejmé, že dochází k úplnému odstranění oxidu uhelnatého a uhlovodíku při teplotě 350 °C, což je srovnatelné s výsledky, kterých je možno dosáhnout při použití katalyzátoru na bázi ušlechtilého kovu, platiny a oxidu hlinitého.

Na obr. 9 je znázorněn vliv katalytického účinku (oxidace oxidu uhelnatého) při delším zahřívání katalyzátoru. Grafy pro platinu na oxidu hlinitém a pro katalyzátory podle vynálezu není ve skutečnosti možno podrobit přísnému srovnání, protože byl užit práškový katalyzátor bez nosiče.

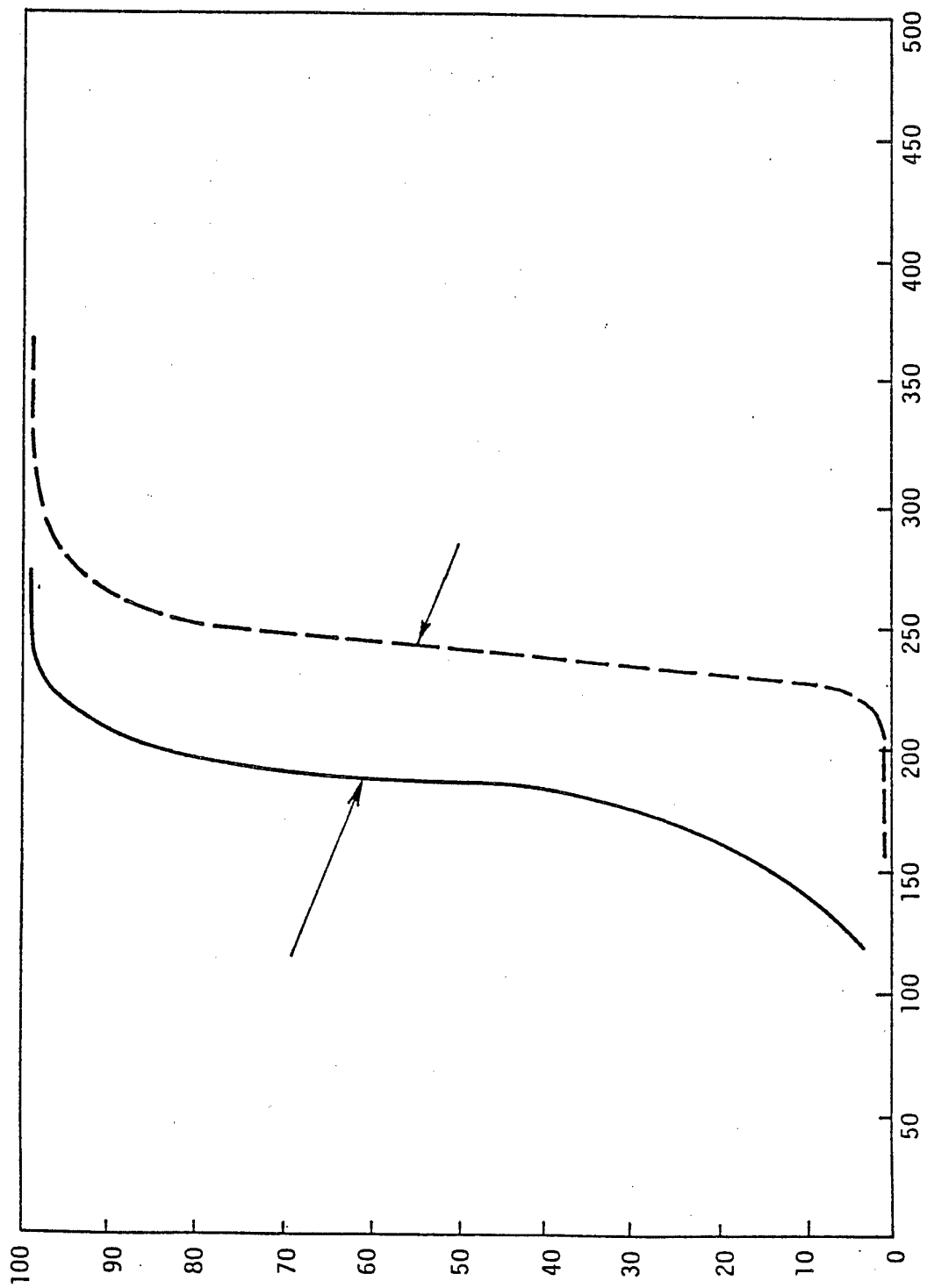
Na obr. 10 je znázorněn vliv stárnutí katalyzátoru na nosiči z příkladu 2 na vzduchu při teplotě 750 °C 5 hodin na přeměnu uhlovodíku.

Všechny testy byly prováděny při rychlosti průtoku plynu 0,1 až 0,5 litrů za minutu.

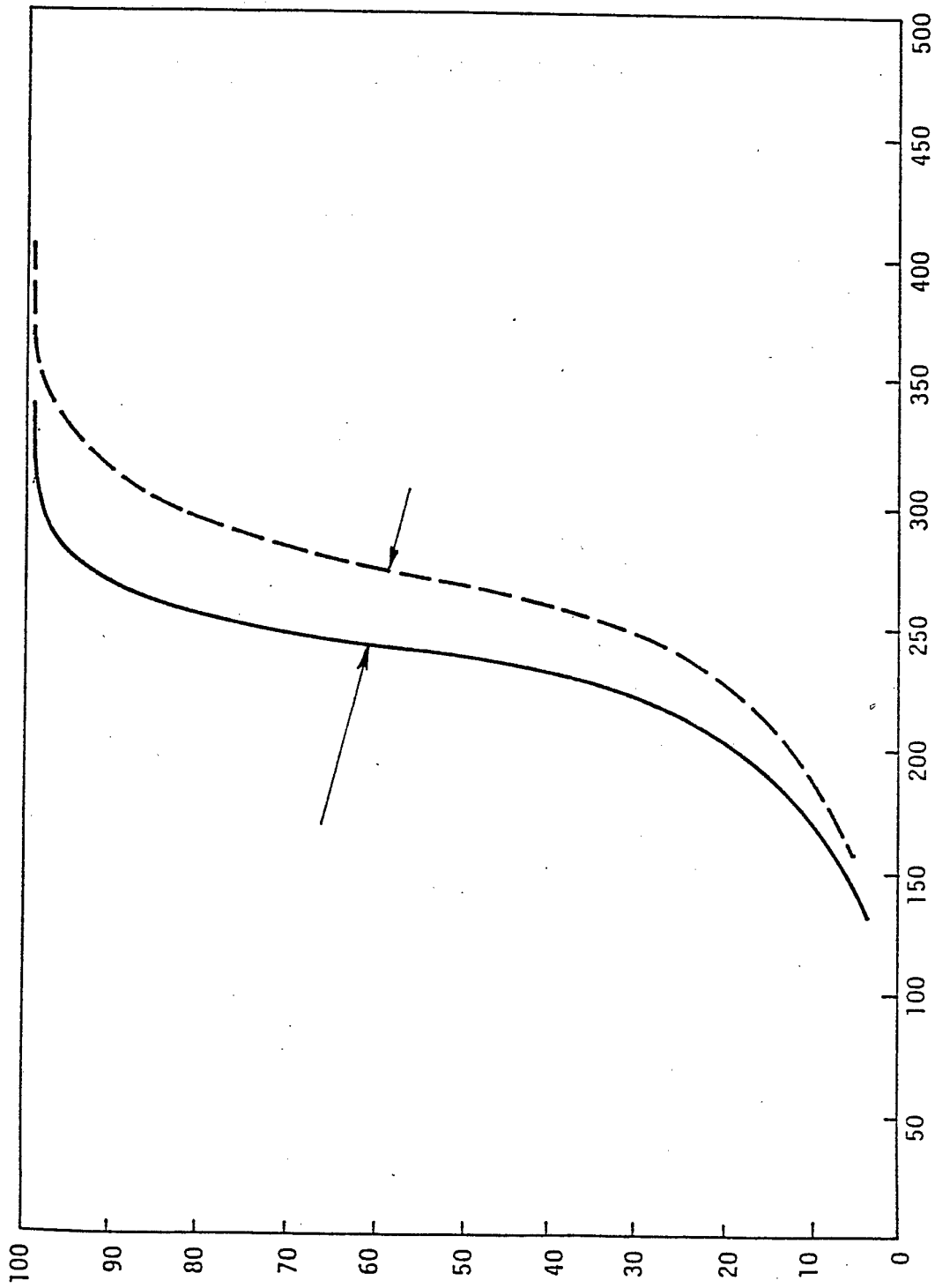
Oxid uhelnatý, uhlovodík a oxid dusíku byly v proudu plynu měřeny před stykem s katalyzátorem a po tomto styku způsobem, standardním v automobilovém průmyslu, a to obsah oxidu uhelnatého v infračerveném světle, obsah uhlovodíku ionizací při použití plamenového detektoru a oxidu dusíku chemiluminiscencí.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

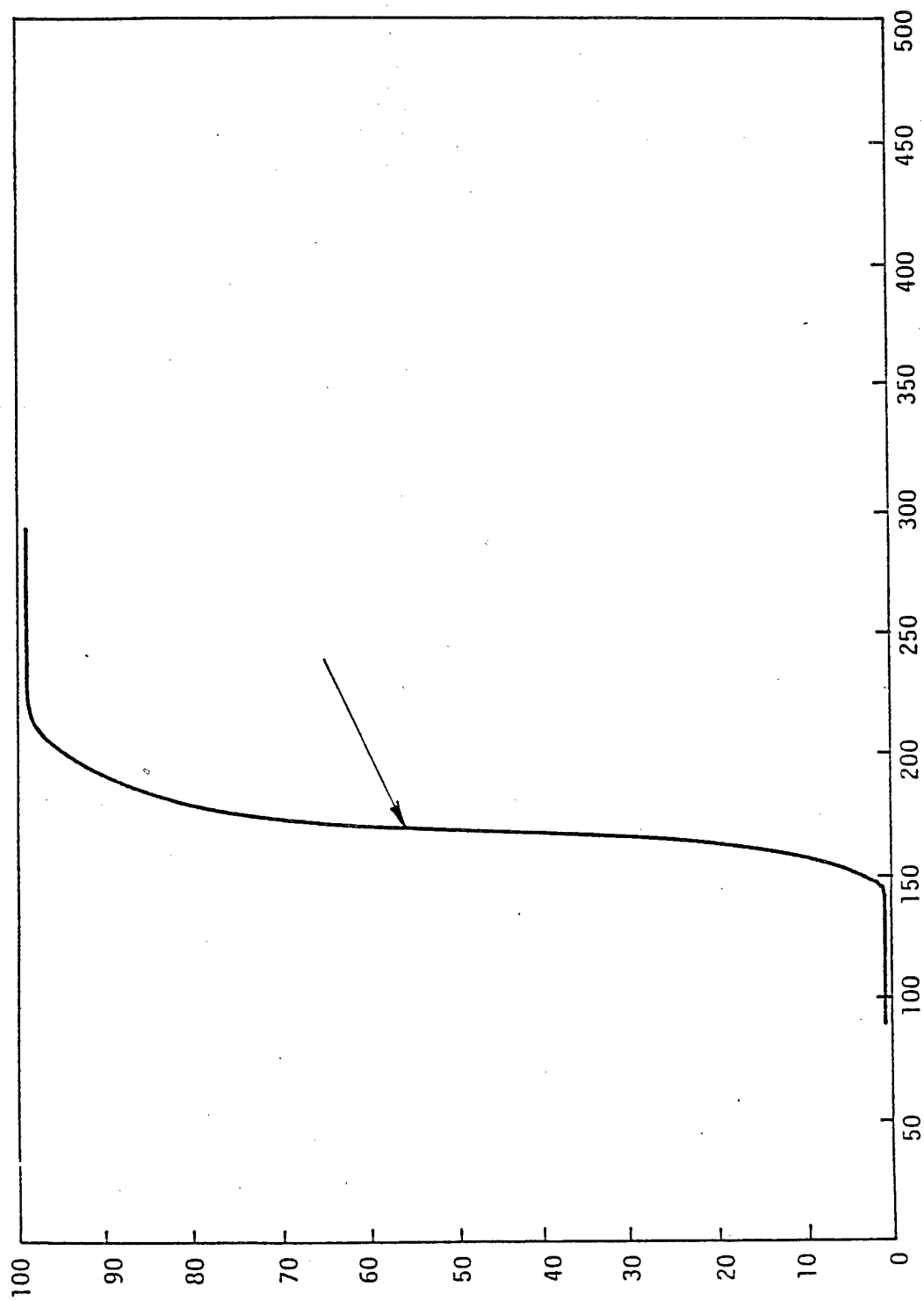
1. Katalytická směs, účinná při katalytické oxidaci oxidu uhelnatého a nespálených uhlovodíků ve výfukových plynech a dalších odpadních plynech, vyznačující se tím, že se skládá z produktu, získaného impregnací oxidu cíníčitého oxidem chromovým s následnou kalcinací impregnovaného produktu.
2. Katalytická směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr cínu k chromu jako oxid cíníčitý k oxidu chromovému se pohybuje v rozmezí 1 : 99 až 99 : 1.
3. Katalytická směs podle bodu 2, vyznačující se tím, že uvedený hmotnostní poměr je 2 : 3 až 9 : 1.
4. Katalytická směs podle bodu 2, vyznačující se tím, že uvedený hmotnostní poměr je 3 : 2 až 3 : 1.
5. Katalytická směs podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že produkt, získaný působením vodného roztoku kyseliny chromové na oxid cíníčitý před kalcinací suší.
6. Katalytická směs podle bodu 1 až 4, vyznačující se tím, že se na vodný sol oxidu cíníčitého působí vodným roztokem kyseliny chromové a výsledný sol se před kalcinací suší.
7. Katalytická směs podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se produkt disperguje na nosič s vysokým povrchem.
8. Katalytická směs podle bodu 7, vyznačující se tím, že nosič obsahuje oxid hlinitý nebo je tímto nosičem.
9. Katalytická směs podle bodu 3, vyznačující se tím, že nosičem je jednolitý keramický nebo kovový základ, potažený oxidem hlinitým.



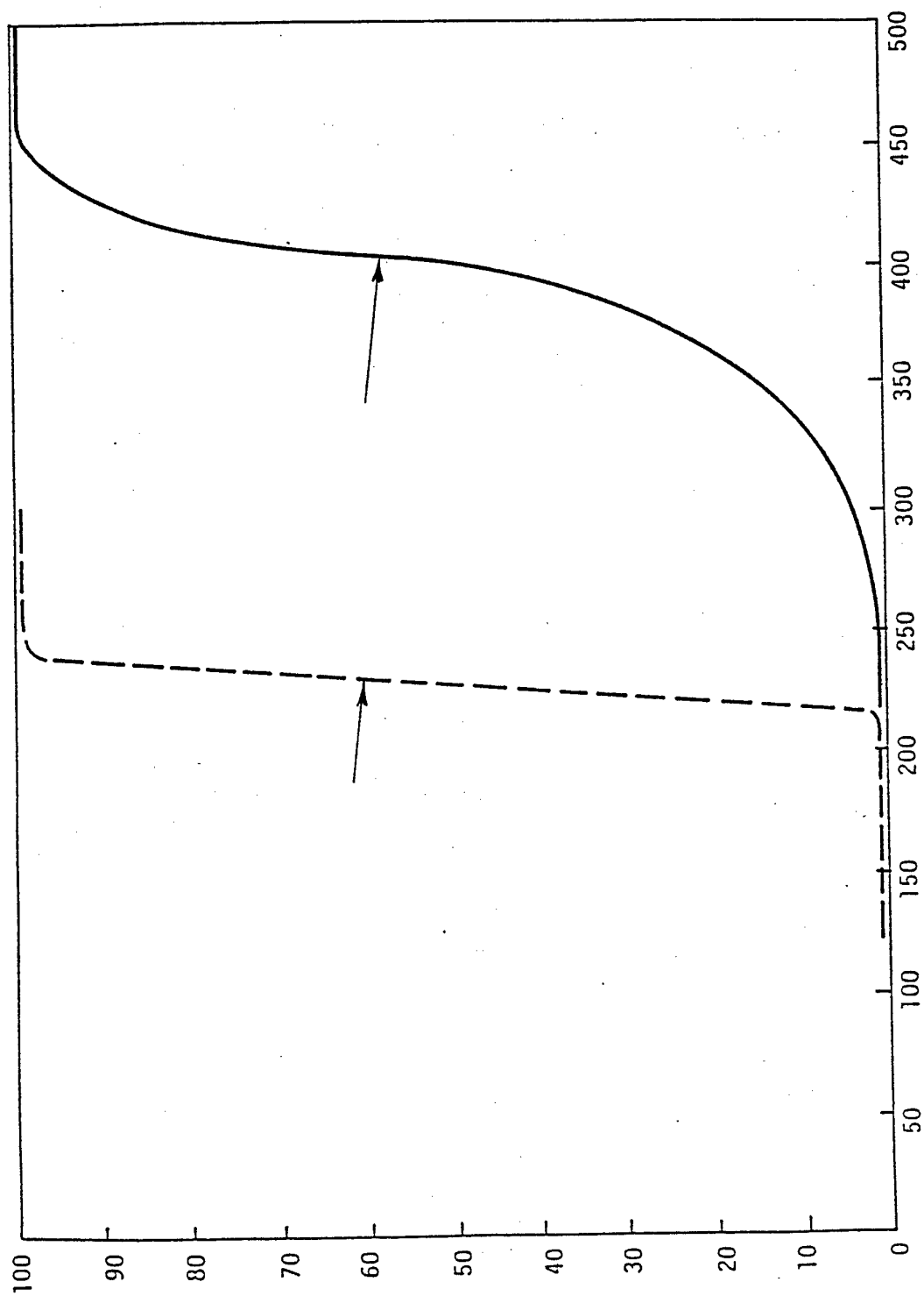
Obr. 1



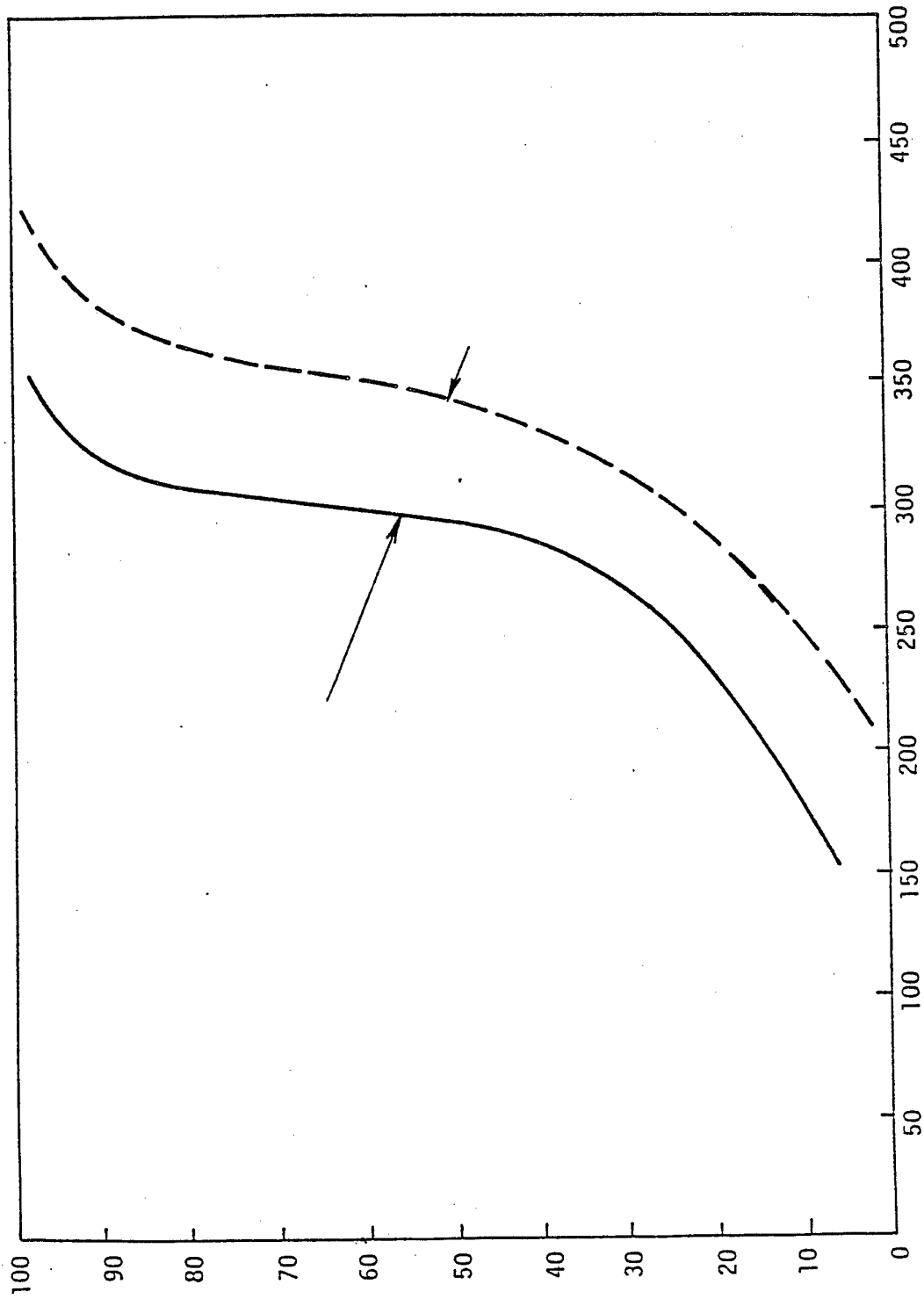
Obv. 2



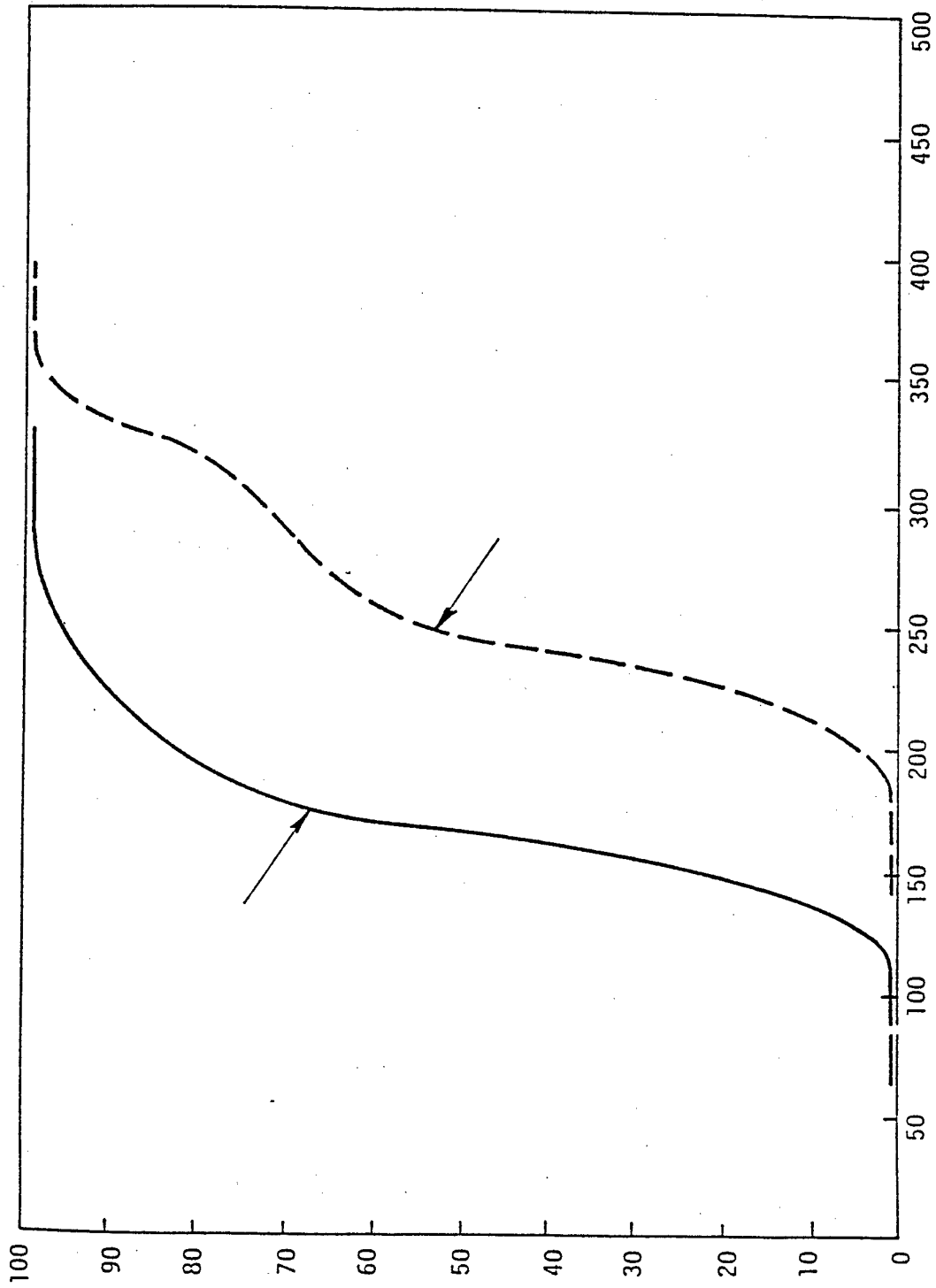
Obv. 3



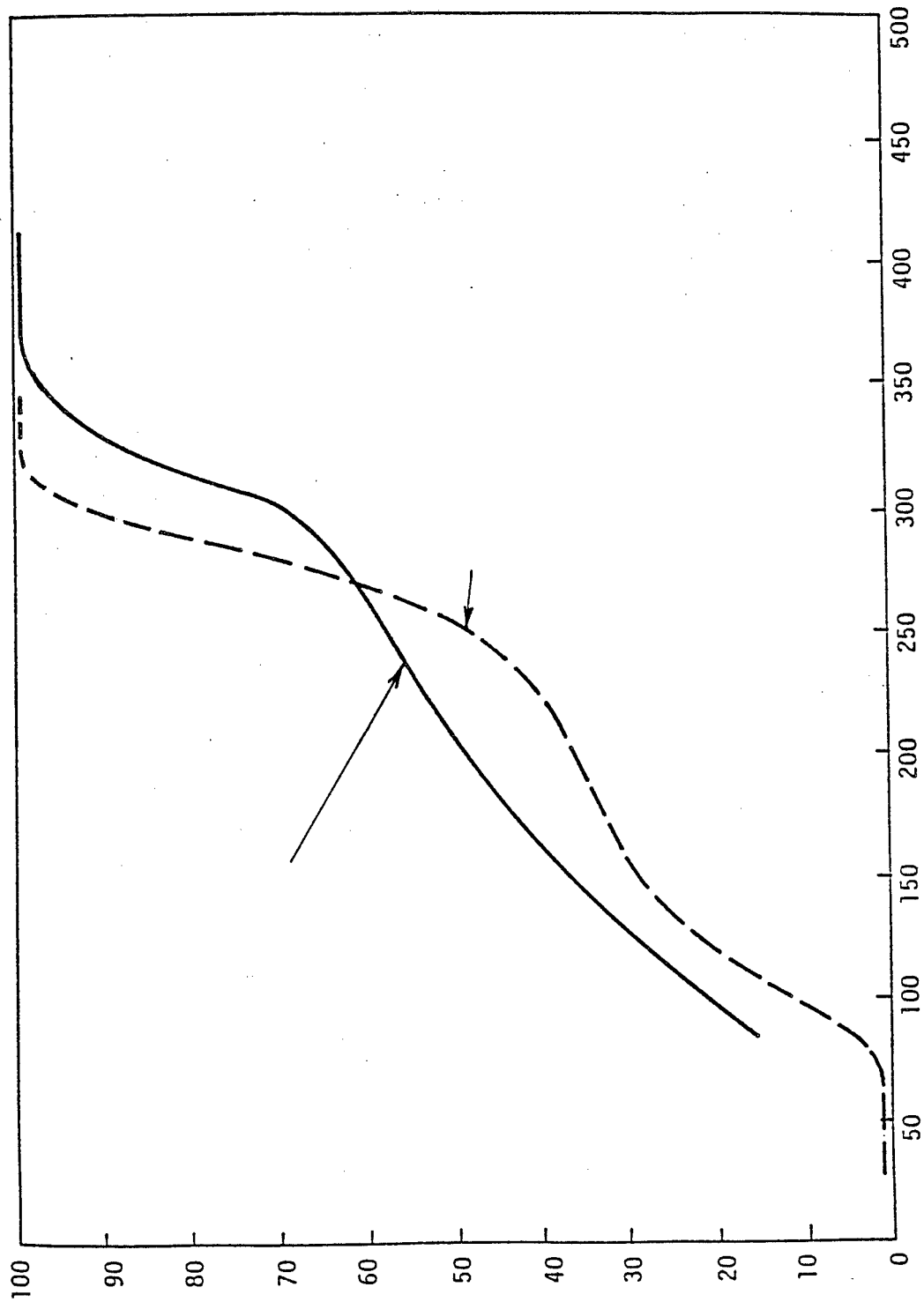
Obr. 4



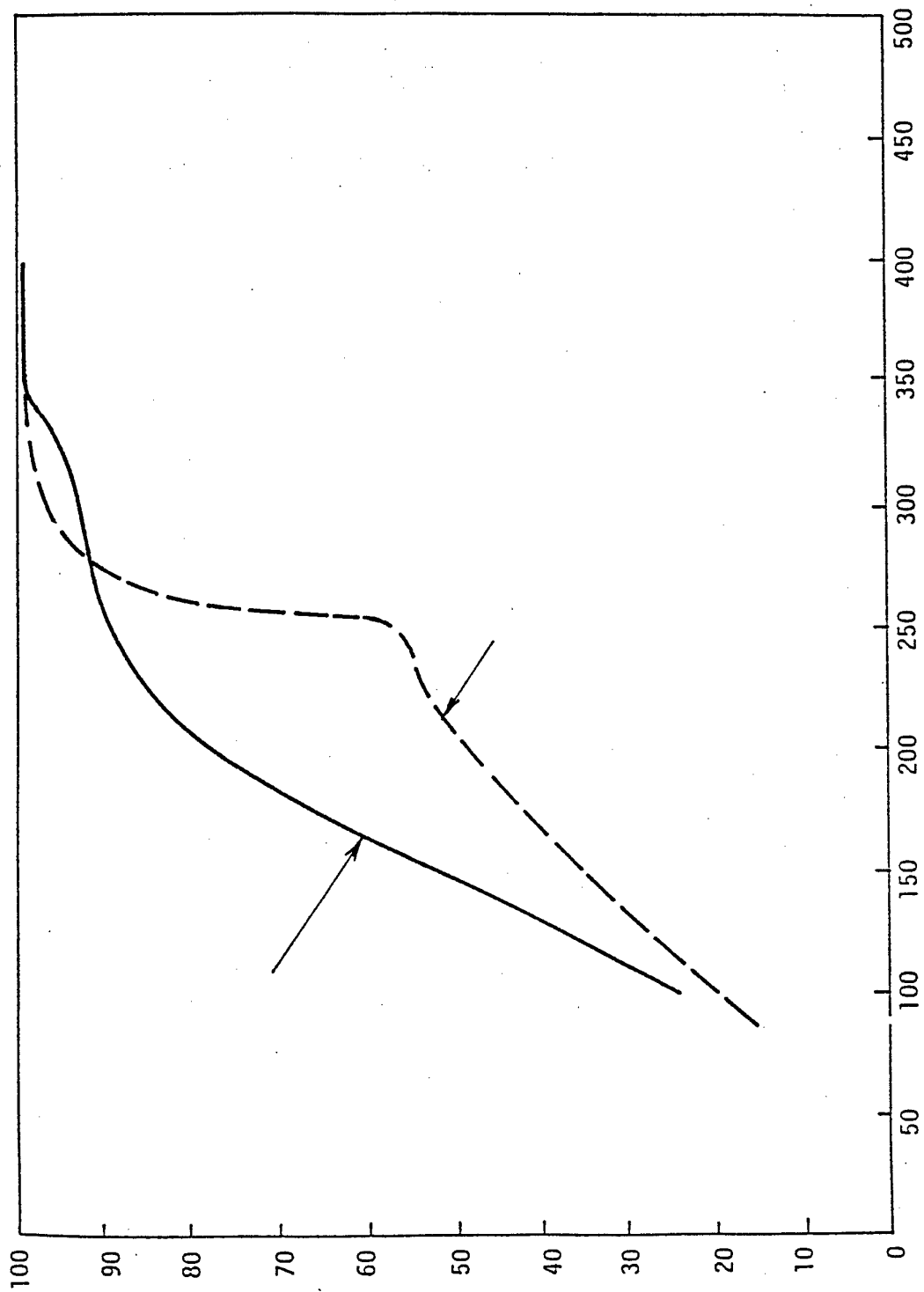
0br.5



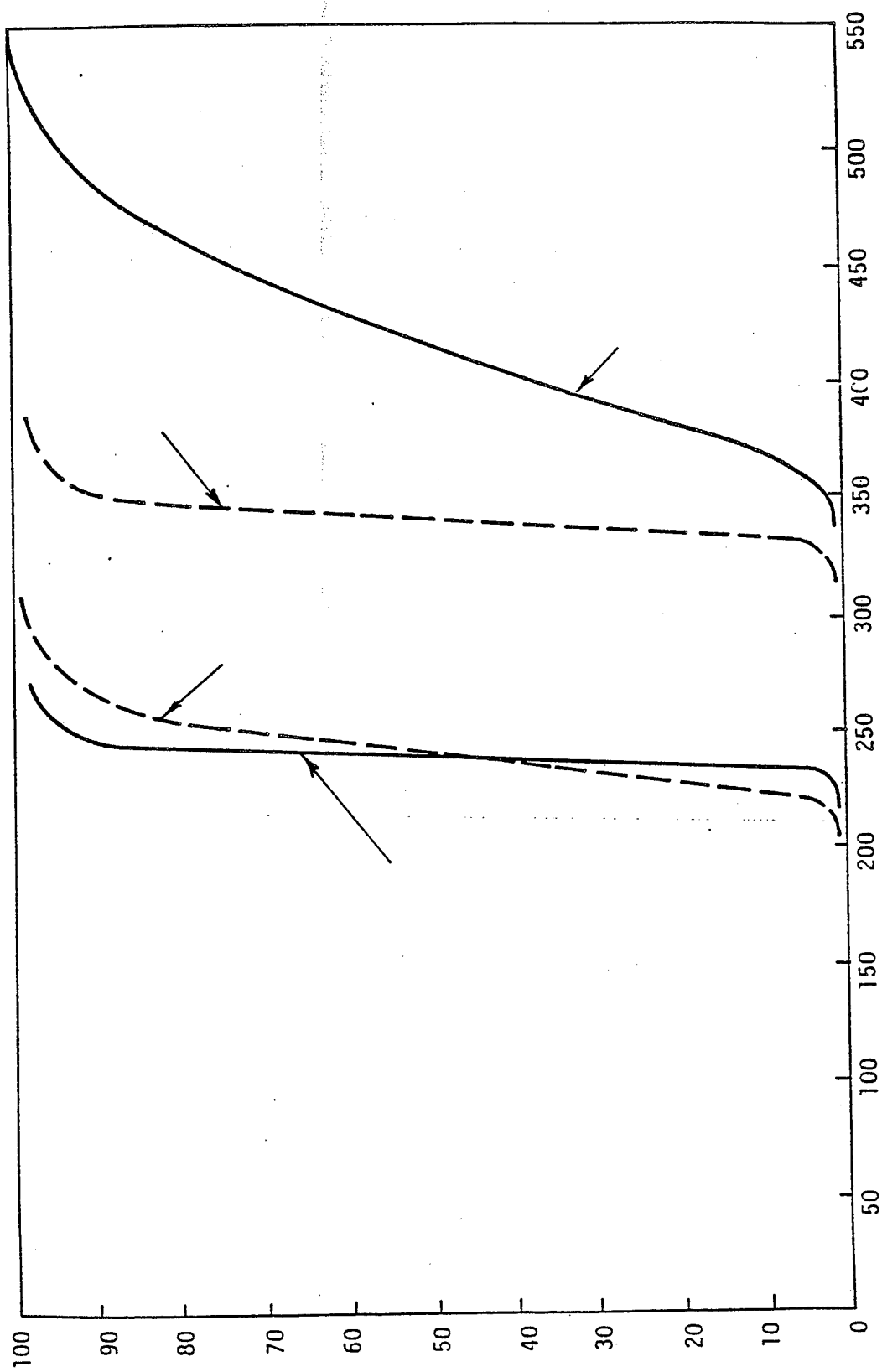
0br.6



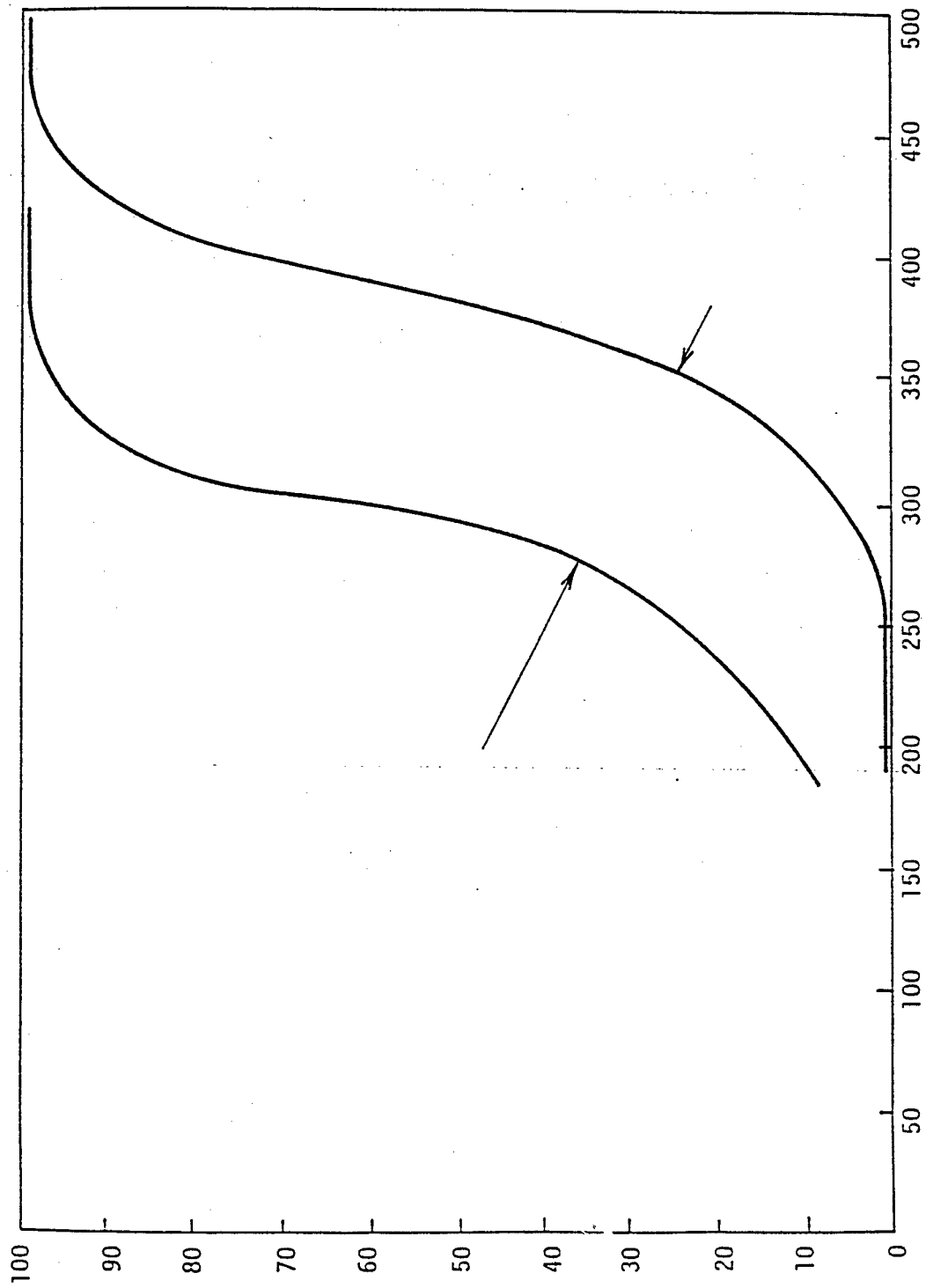
Obv. 7



0br.8



0br. q



Obv. 10