



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199526
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 35/10
F 01 N 3/10

(22) Přihlášeno 11 04 78
(21) (PV 2370-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 07 10 77
(P 27 45 188.3)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 15 06 83

(72)
Autor vynálezu

VÖLKER HERBERT ing., HANAU, KOBERSTEIN EDGAR dr.,
ALZENAU, BOZON ALFRED, ERLENSEE a HENSEL JÖRG dr.,
HANAU (NSR)

(73)
Majitel patentu

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS
ROESSLER, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Tvarovaný katalyzátor a způsob jeho výroby

1

Vynález se týká tvarovaného katalyzátoru, zejména k vytvoření a/nebo úpravě reakčních prostor s katalyticky aktivními plochami, způsobu výroby tohoto katalyzátoru, zejména v přímo použitelných prostorových zařízeních a jeho použití k čištění spalných plynů.

Škodlivé látky spalných plynů, zejména výfukových plynů spalovacích motorů stále vzrůstajícího počtu motorových vozidel, představují závažné nebezpečí pro zdraví lidí, zvířat a rostlin. V některých zemích jsou uzákoněny maximálně přípustné koncentrace škodlivých látek. Mezi metodami navrženými a již praktikovanými při řešení těchto problémů znečišťování ovzduší, dosáhly největšího významu způsoby katalytického čištění spalných plynů. Na katalyzátory k tomu potřebné jsou kladeny nejvyšší požadavky pokud se týká chování při záhřevu, účinnosti, trvalé aktivity a mechanické stability. Například při použití v motorových vozidlech musí již při pokud možno nízkých teplotách být účinné a dlouhou dobu a ve všech v úvahu přicházejících rozmezích teploty a prostorové rychlosti musí zaručovat ve vysokém procentu přeměnu odstraňovaných škodlivých látek (zejména uhlovodíků, kyslíčnicku uhelnatého a kyslíčnicku dusíku) v nezávadné oxidační a re-

2

dukční produkty, kyslíčnick uhlíčitý, vodní páru a dusík. Kvůli silnému mechanickému namáhání během nepřetržitého provozu musí mít dostatečnou mechanickou stabilitu a nesmí tuto stabilitu ztratit při větším přehřívání, například při vysazení zážehu v jednom nebo více válcích. Musí tedy splňovat řadu podmínek, které jsou současně těžko splnitelné, popřípadě probíhají navzájem kontroverzně.

Dosud byly vedle sypaných katalyzátorových loží, tj. výlisků nebo extrudátů nosných katalyzátorů, nebo rozptýlených katalyzátorů, nebo směsných katalyzátorů používány především monolitické nosné katalyzátory. Sestávají z inertního keramického skeletu s malým povrchem například z kordieritu, mullitu nebo α -kyslíčnicku hlinitého jako strukturního zesilovače, na který je nanášena řídká vrstva, většinou s velkým povrchem ze žáruvzdorného, většinou kyslíčnickového nosného materiálu, jako kyslíčnicku hlinitého tak zvané gama řady, která opět nese vlastní katalyticky aktivní složku.

Tato může sestávat ze vzácného kovu, sloučenin vzácných kovů nebo sloučenin nezácných kovů. Ze skupiny vzácných kovů se používají například platina, paládium, rhodium, ruthenium, iridium, zlato a stříbro. Jako sloučeniny nezácných kovů přicháze-

ji v úvahu například kysličníky mědi, chromu, manganu, železa, kobaltu, niklu a jejich kombinace, jako například chromitan mědný. Další varianty vznikají tím, že se vzácné kovy nebo jejich sloučeniny kombinují s nevzácnými kovy nebo jejich sloučeninami, popřípadě nevzácné kovy nebo jejich sloučeniny se vzácnými kovy nebo jejich sloučeninami. V mnoha případech se k aktivní složce jako tak zvané promotory ke zlepšení určitých vlastností systému přidávají ještě malá množství jiných prvků, například ze skupiny kovů alkalických zemin, jako hořčík, vápník, stroncium nebo baryum, ze skupiny vzácných zemin, jako např. samarium, lanthan, cer, nebo ze IV. skupiny periodického systému, jako například titan, zirkon nebo cín.

Jako značná nevýhoda katalyzátorů s keramickými strukturními zesilovači, zejména monolitických voštinových katalyzátorů z kordieritu, mullitu nebo α -kysličníku hlinitého se ukázala jejich citlivost na mechanické vlivy a tepelné přehřívání. Tak u keramiky působí křehnutí a drobení otřesy nastávající při jízdě přerušovanými impulsy sloupce spalných plynů, vibrace motoru a pohyby vozidla ve spojení se špičkovými teplotami. Při tepelném přehřívání v prostoru- vě úzce ohraničeném monolitu může dojít ke slnutí, tavení a spékání strukturního zesilovače přítomného ve formě monolitu nebo sypaných tělísek s jeho povrchovou vrstvou, z čehož vzniká částečná nebo úplná inaktivace.

Dále se ukázalo, že umístění těchto keramických voštin v kovových pouzdech je vzhledem k rozdílné roztažnosti keramiky a kovu obtížné a vyžaduje nákladných konstrukčních opatření, aby se při relativních pohybech nastávajících při provozních teplotách, které se stále mění v možných intervalech mezi -30 a $+1000$ °C zaručilo elastické a plynuté držení voštin.

Bylo proto věnováno úsilí najít vhodnější náhradní materiály pro katalyzátory stavěné na keramické bázi a příznivější prostorové vytvoření pro tyto katalyzátory.

V DE vykládacím spise 23 02 746 byla již popsána nosná matice pro katalytický reaktor k čištění spalných plynů u spalovacích motorů, která je zhotovena ze střídavě uspořádaného vlnitého a hladkého, proti vysokým teplotám odolného ocelového plechu, který nese vrstvu katalyticky působícího kovu, jako platiny nebo paládía nebo kysličníku kovu, jako kysličníku mědi, kysličníku niklu a podobně. Jako známé je zde popsáno použití kovového nosiče z materiálu s vysokým obsahem niklu (Monel), přičemž nikl po změně v kysličník ukazuje katalytickou účinnost. Uvedený vykládací spis také mimo jiné navrhuje buď ocelové plechy povrstvit mědí, nebo niklem a povrstvené potom oxidovat nebo je přímo pokrýt katalyticky působícím kovovým kysličníkem.

Německé vykládací spisy 24 36 559 a 25 40 882 uvádějí zjednodušený katalytický reaktor k odstranění jedovatosti spalných plynů spalovacího motoru, u kterého výfukový oblouk a/nebo sběrné potrubí a/nebo výfuk popřípadě opatřený vířící jsou uvnitř opatřeny katalyticky aktivní vrstvou z platiny, mědi, popřípadě základní vrstvou kysličníku hlinitého řady gama, která je opatřena vrstvou platiny.

Všechna již ukázaná řešení poskytují síce použitelná řešení pro prostorovou úpravu strukturního zesilovače, ke kterým náleží i součásti potrubí spalných plynů, neukazují však žádný způsob k dosažení dostatečného, přílnavého spojení mezi kovem a nosným katalyzátorem.

První pokusy ke zpracování tohoto, pro pevnost katalyzátoru rozhodujícího problému se nacházejí v DE vykládacím spise 24 50 664. Zde se popisuje katalyzátor sestavený z maximálně čtyř vrstev, u kterého nosič odolný vůči zahřívání a oxidaci je pokryt porézní vrstvou ze slitiny železa ve formě protaženého a do válce svinutého plechu obsahující kyslík, která má pohlcovat na ní umístěnou katalyzátorovou vrstvu a získá se přednostně tepelnou, chemickou nebo elektrolytickou povrchovou oxidací železné slitiny s obsahem hliníku, s eventuálním přidavným zesílením pomocí zevně naneseného kysličníku hlinitého (rovněž popsané alternativní opatření spočívající v přímém povrstvení kovu kysličníkem hlinitým z disperzí, je pro danou problematiku irrelevantní a z dříve zmíněných důvodů by bylo i neupotřebitelné).

Nevýhody katalyzátorů tohoto druhu opatřených vrstvou kysličníku je třeba vidět v tom, že vyžadují nákladné, proti žáru a oxidaci odolné železné slitiny pro strukturní zesilovač a že kysličníková vrstva na slitině slibuje dostatečnou přílnavost například k nanesené základní reaktivní vrstvě jen pak, když kov přítomný pro tvorbu kysličníku není v železné slitině obsažen v příliš malé koncentraci a může se z této vyoxidovat v dostatečném rozsahu a za vzniku porézní, mechanicky stále povrchové struktury v hospodářsky přijatelné době. Jako další slabiny známého katalyzátoru je třeba uvést, že jeho kovový strukturní zesilovač v důsledku kysličníkové vrstvy navíc na něj navazující, působí snížení hodnoty přestupu tepla od katalyzátorové hmoty obtékané spalným plynem, což může vést k dočasnému přehřívání katalyzátorové hmoty.

Uspokojivější řešení pevného přilnutí katalyzátorů na tepelně stále kovové podložky spočívá v metodě plamenného stříkání a je popsáno v DE patentovém spise číslo 21 51 416. Zde se navrhuje opatřovat vrstvou katalyzátorového materiálu libovolně tvarované konstrukční plochy v reakčních prostorách ke katalytické reakci plynů. Zatím je nevýhodné, že jsou použitelné pouze

speciální oxidační katalyzátory tak zvaného typu směsného katalyzátoru nebo rozptýleného katalyzátoru a navíc je nutné nanášení mědi nebo stříbra jako základu.

Vynález má za úkol překonat tyto nevýhody a opatřit tvarovaný katalyzátor, zejména pro vytvoření a/nebo úpravu reakčních prostor s katalyticky aktivními plochami, který sestává ze strukturního zesilovače ze železného kovu, z vrstvy žáruvzdorného nosného materiálu nanesené na strukturní nosič a katalyticky aktivní složky nanesené na nosný materiál a který se vyznačuje tím, že těleso strukturního zesilovače sestává ze železa nebo ocele a jeho povrch je opatřen pevně přilnutou, dobře zakotvitelnou difúzní vrstvou z hliníku/železa, přičemž se následně jmenovaná vrstva získá nejméně jednodinutovým temperováním hliníkem povrstveného železa nebo ocele při teplotě mezi 600 a 1200 °C.

Vynález se tedy týká kombinovaného katalyzátoru z cenově velmi příznivého, katalyticky inertního tělesa z uhlíkaté ocele, litiny nebo kujného železa nebo jiné nízko legované ocele, které v důsledku specifikovaného způsobu výroby je chráněno proti korozi a má pevně přilnavou povrchovou vrstvu, která má charakter slitiny a tím má vysokou tepelnou vodivost, podle rentgenografické zkoušky neobsahuje kysličník hliníku a v důsledku svého mimořádně silně výrazného rozpukání a nepravidelného krystalického zplstění představuje výborný podklad pro systémy nosných katalyzátorů, sestávající z kysličníkového, výhodně jako základní vrstva naneseného nosného materiálu a na něm vyloučené katalyticky aktivní složky.

Nesmí se však také přehlédnout, že vynález u katalyzátorů s kovovým strukturním zesilovačem umožňuje použít místo nákladných legovaných ocelí cenově velmi přístupné jednoduché druhy železa a ocele, neboť to vede ke zlevnění o faktor 5 až 10.

Použití difúzních vrstev hliníku/železo k ochraně železných předmětů je sice již delší dobu známé. Je však zapotřebí temperačních podmínek podle vynálezu, aby se pro nosné katalyzátory na bázi železa nebo ocele dosáhlo použitelné jakosti povrchu, poněvadž korozivní vlastnosti jsou zde pouze jedním z mnoha předpokladů úspěchu.

Jako výhodné se ukázalo, když těleso strukturního zesilovače sestává z ocele nebo litiny s obsahem uhlíku mezi 0,005 a 5, výhodně 0,08 až 0,5 hmot. %. Při udaných podmínkách temperování získá těleso strukturního zesilovače difúzní vrstvu hliníku/železo (slitina) bohatou na železo s dobrou tažností. Difúzní vrstvy bohaté na hliník, například nanesené hliníkováním difúzí, které obsahují křehkou fázi Al₃Fe, nejsou vhodné.

Difúzní vrstva má nerovný povrch, jehož nerovnost je více než 0,05 μm, měřeno

Hommelovým přístrojem T 3 pro měření drsnosti povrchu.

Tvarovaný katalyzátor podle vynálezu může být vytvořen tak, že těleso strukturního zesilovače je zcela nebo částečně pokryto na jedné straně, na více stranách nebo na všech stranách vrstvou kombinace nosného materiálu a aktivní složky. Pro katalyzátor přicházejí v úvahu jednoduché prostorové tvary, jako peletový tvar nebo jiný tvar vhodný pro sypané lože. Může být vytvořen voštinovitě, přičemž alespoň voštinové kanály jsou opatřeny vrstvou kombinace nosného materiálu a aktivní složky. K tomu stačí upevnit na sebe hliníkem povrstvené, zvlněné nebo střídavě zvlněné a hladké plechy, aby se vytvořily jednotlivé, od sebe oddělené, paralelně probíhající průtokové kanály, k čemuž stačí jednoduché tepelné zpracování.

Podstatná a průmyslově významná úprava tvarovaného katalyzátoru podle vynálezu spočívá v tom, že je vytvořen jako uzavřený reakční prostor, přičemž katalyticky aktivní plocha je obrácena k reakčnímu prostoru. Tento princip je znám již z DE patentového spisu 21 51 416. Podle toho může katalyzátor plochou mající kombinaci nosného materiálu a aktivní složky ohraničovat spalovací prostor a kanály pro spalné plyny spalovacího motoru. K tomu se například hlava válce spalovacího motoru zhotoví ze strukturního zesilovače z litiny, opatřené jmenovanou difúzní vrstvou a boční plocha spalovacího prostoru se opatří nosným katalyzátorem. Tvarovaný katalyzátor však může být také vytvořen jako trubka nebo systém trubek, jejichž vnitřní stěny jsou opatřeny vrstvou kombinace nosného materiálu a aktivní složky. Ve speciální úpravě vynálezu je taková trubka, popřípadě systém trubek, vytvořen jako výfuk, obložek spalných plynů nebo odplynové sběrné potrubí, předřazený tlumič nebo hlavní tlumič motorového vozidla vybaveného spalovacím motorem.

Konečně může být tvarovaný katalyzátor ve tvaru tělesa povrstveného všestranně kombinací nosného materiálu a aktivní složky, které narušuje proudění a/nebo mění směr proudění, umístěného v katalyzátorové trubce nebo v systému katalyzátorových trubek. Vestavěná tělesa mohou být v trubce nebo v systému trubek uspořádána průběžně nebo po úsecích s meziprostorami. V nejjednodušším případě spočívá úprava ve výfukové nouře opatřené uvnitř vrstvou nosného katalyzátoru, která je rovněž povlečena katalyzátorem, opatřená vestavbami rušícími a/nebo měnícími směr proudění, kterými se dosáhne dynamického tlaku vyššího o 0,00003 MPa až 0,25 MPa, měřeno při rychlosti proudění vzduchu 12 m/s při teplotě místnosti, oproti trubce bez vestavby. Tato podmínka podstatná pro dosažení op-

timální látkové výměny je uváděna ve starší patentové přihlášce přihlašovatele P 26 58 892.

Katalyzátorové trubky, popřípadě systémy trubek vytvořené podle vynálezu, vybavené vířiči vyvolávajícími výměnu látkových poměrů, mají v rozličných směrech rozhodující výhody oproti konvenčním sypaným katalyzátorovým ložím a voštinovým katalyzátorům. Tak se již v odplynovém potrubí stavěném tímto způsobem může dosáhnout vysokého stupně konverze škodlivin, takže se může buď upustit od přídavných uspořádání jako sypané lože a voštinového uspořádání, nebo se mohou značně zmenšit jejich rozměry. Těleso strukturního zesilovače se může zhotovovat ze železného materiálu obvyklého pro odplynová potrubí a v libovolné tloušťce. Může se před tvarováním nebo po tvarování, obvyklými způsoby pro zpracování kovů, jako kování, tažením, litím atd. opatřit zcela nebo částečně hliníkovou vrstvou určenou k temperování.

Zvlášť důležitá vlastnost potrubí spalných plynů vytvořeného jako sdružený katalyzátor (v nejširším slova smyslu) spočívá v rozdělení tepla vznikajícího při spalování na podélně značně protáhlý rozsah. Tím se zabrání místnímu přehřívání, které může například při poruchách zapalování nastat se všemi škodlivými důsledky v sypaných katalyzátorových ložích nebo ve voštinových katalyzátorech. Nový tvarovaný katalyzátor se hodí i k ochraně konvenčních katalytických zařízení k čištění spalných plynů před přehříváním; k tomu se jednoduše jejich přírodní potrubí spalných plynů vytvoří jako katalyzátor ve smyslu vynálezu. Dále je možné tvarovaný katalyzátor používat jako předřazené zařízení vyvinující teplo, aby se připojený hlavní katalyzátor uvedl v kratší době v úplnou činnost (zážehový katalyzátor).

Vynález se dále týká způsobu výroby tvarovaného katalyzátoru, který spočívá v tom, že se kombinovaný materiál ze železa nebo ocele, opatřený vrstvou hliníku, vytvaruje jako těleso opatřené strukturním zesilovačem, toto se alespoň jednu minutu temperuje při teplotě mezi 600 a 1200 °C a na povrch opatřený difúzní vrstvou hliník/železo se nanese vrstva žáruvzdorného nosného materiálu, která již obsahuje katalyticky aktivní složky, nebo se pak těmito aktivními složkami opatří. Pro strukturní zesilovač se výhodně používá ocel nebo litina s obsahem uhlíku mezi 0,05 a 5, výhodně 0,08 až 0,5 hmot. %.

Jako výchozí materiál se může používat kombinovaný materiál, jehož hliníková vrstva je vytvořena pokovováním ponorem, alumentováním, alitováním nebo hliníkováním difúzí. Tyto postupy jsou popsány v odborné literatuře pokovovací techniky, takže není třeba se zde o nich zmiňovat.

Hliníková vrstva může strukturní zesilovací těleso pokrývat zcela nebo částečně,

popřípadě na jedné straně, na několika stranách nebo na všech stranách. Výhodně má hliníková vrstva výchozího kombinovaného materiálu použitého pro strukturní zesilovač tloušťku nejméně 10, výhodně 20 až 150, zejména 40 až 60 μm .

Podstatné pro vytvoření proti opálení odolné, přilnavé a dobře zakotvitelné difúzní vrstvy hliník/železo, která poskytuje i dostatečnou ochranu proti korozi, jsou teplotní podmínky, které působí na kombinovaný materiál. Jako účelné se ukázalo temperovat 7 až 30 minut při teplotě v rozmezí 800 až 900 °C. Zvlášť dobrá povrchová struktura se získá, když se temperuje 15 minut při 870 °C. Zvlášť výhodné se ukázalo temperování na vzduchu.

Nanášení nosného katalyzátoru se provádí o sobě známým způsobem povrstvování. Na povrch temperovaného strukturního zesilovače se nanese žáruvzdorný porézní nosný materiál s velkým specifickým povrchem, tím, že se povrch uvede do styku s vodnou disperzí nosného materiálu nebo s roztokem soli, kterou je možno tepelně převést v nosný materiál a po odstranění přebytečné disperze, popřípadě roztoku a následném usušení se kalcinuje při teplotě přes 450 °C, přičemž se tyto pracovní postupy popřípadě vícekrát opakují. Pro katalyzátory se mohou zásadně použít všechny obvyklé žáruvzdorné nosné materiály. Tak se může povrch temperovaného strukturního zesilovače uvést do styku s vodnou disperzí alespoň jedné sloučeniny ze skupiny kyslíčků Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Sc, Y, lanthanidů, aktinidů, Ga, In, Tl, Si, Ti, Zr, Hf, Th, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, jakož i karbidů, boridů a silicidů přechodových kovů. Přednostně se používají takové žáruvzdorné nosné materiály, které synergicky posilují účinek vlastní katalyticky aktivní složky. Příklady takových materiálů jsou jednoduché nebo složené kyslíčnický, jako aktivní Al_2O_3 , ZrO_2 , Ce_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , popřípadě silikáty jako baryumsilikát, borsilikát nebo alumosilikát, popřípadě titanáty jako baryumtitanát nebo aluminiumtitanát.

V praxi se jako žáruvzdorný materiál používají zejména různé fáze aktivního kyslíčnicku hlinitého, které se obvykle označují jako aktivní kyslíčnick hlinitý řady gama γ -, η -, δ -, θ -, popřípadě ρ -, λ - a κ - Al_2O_3). Tento kyslíčnick hlinitý se může kombinovat nebo dotovat s určitými prvky, které stabilizují jeho krystalickou strukturu nebo zvyšují schopnost celého katalyzátoru pohlcovat kyslík. Podle jedné výhodné formy provedení způsobu podle vynálezu se povrch temperovaného strukturního zesilovače uvede do styku s vodnou disperzí kyslíčnicku hlinitého řady gama nebo jeho hydroxidu, popřípadě oxidhydrátu, obsahující popřípadě jednu nebo několik solí prvků II., III. a IV. hlavní a vedlejší skupiny periodického systému. Může se však na zesilovač disperzí nanášet i jiná libovolná, na katalyticky

aktivní složku synergicky účinkující sloučenina nebo nižší stupeň sloučeniny.

Dotování kysličníku hlinitého řady gama prvky ceru a/nebo zirkonu se projevuje příznivě na trvanlivosti aktivity a poskytuje mimo to výhodu současně probíhající oxidace, popřípadě redukce škodlivin ze spalovacího motoru v jediném katalyzátorovém loži. Pro vnášení těchto dotovacích prvků do mřížky kysličníku hlinitého se jako účelné ukázalo, vyrábět hydroxid hlinitý, popřípadě oxidhydrát hlinitý, obsahující prvky ceru a/nebo zirkonu koprecipitací z roztoků obsahujících sůl ceru, zirkonu a popřípadě ještě hliníku a pak provést kalcinaci na skeletu gama aluminiumoxid-cer-zirkonoxidu. Alternativně se může nanášet kalcinovaný Al_2O_3 řady gama, který obsahuje Ce_2O_3 , popřípadě CeO_2 a/nebo ZrO_2 nebo soli 3-, popřípadě 4-mocného ceru a/nebo zirkonu a kalcinovat před nanesením nebo po nanesení katalyticky aktivní složky při teplotě 500 až 900 °C. Přednostně se kalcinace provádí před nanášením katalyticky aktivní složky. K přípravě disperze žáruvzdorného nosného materiálu se používají o sobě známé způsoby, jako mletí, přídavek antisedimentačních pomocných prostředků, jako jsou přes hodnotu pH stabilizované polyethyleniminy a amoniové soli polymerních karboxylových kyselin (DE vykládací spis 25 31 769) a postupy stárnutí.

Nanášení katalyticky aktivní složky se může provádět postupy známými pro výrobu nosných katalyzátorů. Tak se například může nosná vrstva impregnovat taveninou aktivní složky. V mnoha případech se provádí impregnaci, popřípadě horkým koncentrovaným vodným roztokem soli aktivní složky, kalcinováním a sušením. Je také možné použít impregnaci v parní fázi, při které se proud plynů se sublimovanou aktivní složkou, například proud butanu, vede přes nosnou vrstvu a aktivní složka se na této vrstvě usazuje. Dále je známé rozpustit v methanolu, acetonu, methylacetátu nebo podobných rozpouštědlech platinové soli, popřípadě komplexy, tímto roztokem impregnovat katalyzátorový nosič a zapálit, přičemž nastává redukce na platinu. Jiným známým postupem se platinové soli rozpustí ve vysokovroucích organických olejích, roztok se pak nanese na nosnou vrstvu a olej se pak odstraní zahříváním, přičemž se vzniká.

K přípravě tvarovaného katalyzátoru podle vynálezu, zejména k jeho vytvoření v rámci reakčního prostoru se zatím při výrobě katalyzátoru pro čištění spalných plynů osvědčilo základní vrstvu ze žáruvzdorného nosného materiálu impregnovat roztokem soli kovů platinové skupiny a/nebo kovů ze skupiny Al, Cr, Mn, Co, Ni, Ti, Mg, Mo, W, Fe, V, Th, U, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Bi, Sn, Pb, Sb, lanthanidů a aktinidů a pak provést sušení a kalcinaci. U silně porézních nosných materiálů se jako zvlášť

příznivý impregnační postup ukázal postup, při kterém se nosný materiál nejdříve impregnuje organickou nebo anorganickou kapalinou, popřípadě se přidá roztok komplexotvorného, srážecího a/nebo redukčního prostředku, přičemž se syčení nosného materiálu nepřekročí, potom se přidá roztok katalyticky aktivních prvkových sloučenin, kapalina se odstraní zahříváním, popřípadě vyhořením a popřípadě se ještě provede redukce nebo temperace při zvýšené teplotě. Tím se zabrání uložení aktivního materiálu v hlubokých zónách pórů a z toho vzniká značná úspora materiálu (DE vykládací spis 25 31 770).

Nosný katalyzátor osvědčený při katalytickém čištění spalných plynů z motorových vozidel, se kterým se může pracovat jak postupem oxidačním, tak také tak zvaným postupem 3-cestným, se hodí zvláště dobře k výrobě tvarovaného katalyzátoru podle vynálezu. Při tom se základní vrstva ze žáruvzdorného nosného materiálu impregnuje roztokem soli, zejména chloridů prvků platinové skupiny Ru, Rh, Pd a Pt a nevhodných kovů Al, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, přičemž se celkem volí alespoň 3 kovy, ze kterých alespoň jeden náleží k jednomu z obou druhů kovů a atomový poměr mezi kovem platinové skupiny a nevhodného kovu je 1:4 až 1:1, potom se suší a nakonec se při teplotě přes 450 °C působí plynem obsahujícím vodík. Vzniká intermetalický systém o vícestranné a vysoké konvertovací aktivitě.

Dalších zlepšení se dosáhne, když se základní vrstva ze žáruvzdorného nosného materiálu impregnuje vodným nebo alkoholickým roztokem soli kovů platinové skupiny Pt a Rh a alespoň jednoho nevhodného kovu Al, Ti, Cr, Mn, Co, Ni v atomovém poměru mezi kovem platinové skupiny a nevhodným kovem 1:4,0 až 1:2,40 a po usušení se redukčně zahřívá při teplotě 450 až 1000, výhodně 500 až 900, zejména 700 až 850 °C nebo při použití alkoholického roztoku se soli termolyzují odhořením alkoholu. Atomový poměr mezi Pt a Rh se při tom udržuje v rozmezí mezi 2:1 a 20:1.

Je již velmi dlouho známé přidávat ke katalyzátorovému nosiči z kysličníku hlinitého roztok těžkých kovů tvořících spinely, pak při teplotě nad 600 °C provést vytvoření spinel a potom roztoky soli těchto kovů nebo jiných tvůrců spinel nanést vlastní katalytickou substancí a nakonec kalcinovat při teplotě nad 300 °C. Tento pracovní postup je možno s výhodou použít i při tvarovaném katalyzátoru podle vynálezu tím, že se například základní vrstva z kysličníku hlinitého řady gama impregnuje roztokem těžkého kovu tvořícího spinel, výhodně ve stechiometrickém poměru, suší se, zahřívá na 600 až 1200 °C se vytvoří spinel a potom se impregnuje roztokem soli jednoho nebo několika z kovů Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Mg, načež se při teplotě nad 300 °C kalcinuje.

Jiný typ katalyzátoru, ve kterém jsou hlinitany nevzácných kovů, je rovněž výhodnou, katalyticky aktivní složkou pro tvarovaný katalyzátor podle vynálezu. K jeho přípravě se například základní vrstva z kysličníku hlinitého žihá 2 až 40 hodin při 500 až 900 °C, po ochlazení se meziprodukt impregnuje roztokem soli alespoň jednoho z prvků mědi, manganu, kobaltu a niklu, sůl se rozloží při 400 °C a pak se znovu žihá 2 až 40 hodin při 500 až 900 °C.

Konečně je předmětem vynálezu použití popsaného tvarovaného katalyzátoru k čištění spalných plynů ze spalovacích motorů a z průmyslových zařízení.

Vynález je vysvětlen dále uvedenými příklady a výkresem. Výkres ukazuje

v obr. 1 síťový elektronověmikroskopický snímek povrchu strukturního zesilovače používaného podle vynálezu, netemperovaného před konečným stupněm (výchozí materiál uhlíkatá ocel ST 34 s 0,12 % C, plátovaná hliníkem o tloušťce vrstvy 60 μm ponořením do taveniny, válcováním a indukč-

ním svařováním) ve 300násobném zvětšení, v obr. 2 síťový elektronověmikroskopický snímek povrchu strukturního zesilovače používaného podle vynálezu (temperováno na vzduchu 15 minut při 870 °C) ve 100násobném zvětšení,

v obr. 3 síťový elektronověmikroskopický snímek povrchu strukturního zesilovače uvedeného v obr. 2 ve 300násobném zvětšení a

v obr. 4 síťový elektronověmikroskopický snímek povrchu strukturního zesilovače uvedeného v obr. 2, v 1000násobném zvětšení.

Z výkresů je patrné, že výchozí materiál temperovaný 15 minut při 870 °C na vzduchu vykazuje převážně stejnoměrně rozpukaný, dobře zakotvený povrch vedle silného, nepravidelného zplstění krystalů slitiny.

Z následující tabulky d-hodnot rentgenografického rozboru jemné struktury difusní vrstvy získané podle vynálezu vyplývá složení difusní vrstvy pro Fe a FeAl.

T a b u l k a

Intenzita	Hodnota d	Srovnání*)
st	2,90	2,89 až 12
stst	2,05	2,04 až 100
s	1,68	1,67 až 4
st	1,45	1,45 až 8

*) ASTM 1 — 1257 pro AlFe

Podmínky snímkování: CrK α /V-záření
30 KV, 10 mA, 3h

Příklad 1

Několikrát zakřivená válcovitá trubka oboustranně ponořením do taveniny a válcováním plátovaná hliníkovou vrstvou o tloušťce 60 μm, s vestavěným, čtyřcestně zalomeným tělesem z nelegované uhlíkaté oceli St. 45,8 o rozměrech 40 mm vnitřního průměru, 43 mm vnějšího průměru a 1000 mm délky byla po odmaštění temperována na vzduchu 10 minut při 850 °C v temperovací peci. Takto připravený tvarovaný katalyzátor byl pak impregnován 30% vodnou disperzí gama-kysličníku hlinitého a přitom byla pokryta 45 g Al₂O₃.

Následovalo sušení při 120 °C a potom temperování hodinu při 500 °C. Na odplynovou trubku opatřenou takto vrstvou žáruvzdorného nosného materiálu bylo pak působeno vodným roztokem dusičnanu cerna-toamonného a dusičnanu zirkoničitého, takže po sušení a temperování při 500 °C po dobu 60 minut zůstala na Al₂O₃ vrstva 0,8 g kysličníku ceritého a 1,5 g kysličníku zirkoničitého. Potom byla trubka propláchnuta vodným roztokem kyseliny hexachloroplatické a chloridu rhoditého (hmotnostní poměr Pt : Rh = 8,5 : 1) a usušena. Obsah Pt byl 0,8945 g a obsah Rh 0,1055 g. Nako-

nec byla sůl vzácného kovu na základní vrstvě redukována v proudě vodíku při teplotě 500 °C (1 h).

Takto připravený tvarovaný katalyzátor byl ve zkušebně motorů v čerstvém stavu testován a potom byl podroben přes 250 hodin testování při 680 až 750 °C teploty spalných plynů (použití benzínu bez olova). Pak byla znovu přezkoušena jeho aktivita. Po tomto tvrdém testu nevykazoval vně ani uvnitř žádnou korozi nebo nějaké poškození povrstvení. Odloučení aktivní vrstvy nenastalo. Aktivita povrstvení se snižovala pouze o hodnotu nastávající obvykle během použité testovací doby u katalyzátorů ze vzácných kovů.

Podmínky testování:

Prostorová rychlost:

80 000 h⁻¹

Teplota spalných plynů:

300 až 690 °C

Složení spalných plynů:

CO 0,5 obj. %

HC 150 ppm

NO_x 1800 ppm

CO₂ 14,9 obj. %

O₂ 1,0 obj. %

Zbytek: dusík a vodní pára

Aktivita při testování v čerstvém stavu

Konvertování při 500 °C teploty spalných plynů a $\lambda = 1,03$

CO (%)	HC (%)	NO _x (%)
65	53	10,6

Aktivita po stárnutí

Konvertování při 690 °C teploty spalných plynů a $\lambda = 1,03$ po 250 hodinách motorového testu (Ottomotor, 1,6 l)

CO (%)	HC (%)	NO _x (%)
40	42	2,6

Příklad 2

Přímá výfuková trubka vybavená jako tvarovaný katalyzátor podle příkladu 1, která však místo vrstvy ze vzácného kovu měla povrstvení 120 g ze složek nevzácných kovů (hmotnostní poměr kysličník měďnatochromitý : γ -kysličník hlinitý : kysličník nikelnatý : kysličník zirkoničitý = 70:30:8:10), byla rovněž podrobena testování přes 250 hodin, přičemž však byla použita běžná pohonná hmota. Její obsah olova byl 0,17 g/litr. Testovací podmínky a podmínky stárnutí odpovídaly podmínkám z příkladu 1.

Aktivita v čerstvém stavu

Konvertování při 500 °C teploty spalných plynů a $\lambda = 1,03$

CO (%)	HC (%)	NO _x (%)
25	39	5,6

Aktivita po stárnutí

Konvertování při 690 °C teploty spalných plynů a $\lambda = 1,03$ po 250 hodinách motorového testu (Ottomotor, 1,6 l)

CO (%)	HC (%)	NO _x (%)
13	20	2,5

Tvarovaný katalyzátor nevykazoval žádné škody způsobené korozi a rovněž povrstvení bylo v pořádku.

Příklad 3

Přímá výfuková trubka má délku 1000 mm, vnitřní průměr 40 mm, vnější průměr 43 mm a sestává z materiálu ST-34, 0,12% uhlíkaté oceli oboustranně tepelně plátované hliníkem a má hliníkovou vrstvu silnou 40 až 60 μ m. Plátování hliníkem se provede ponořením předmořného ocelového pásu do roztaveného hliníku a následným válcováním. Z plátovaného pásu byla pak vytvořena trubka a indukčně svařena. Trubka byla uvnitř vybavena šestikřídlým šroubovicovým tělesem, které mělo jeden krut o 360° na délku 1 m. Materiál šroubovicového tělesa byl rovněž jako materiál trubky ST-34

plátovaný hliníkem. Na koncích bylo šroubovicové těleso k trubce přivařeno. Trubka opatřená vestavbami byla 15 minut tepelně zpracována v rozmezí 870 až 900 °C na vzduchu v muflové peci. K tomu byla trubka vložena do pece již vysoko vyhřáté. Přitom začíná hliník tající při této vysoké teplotě difundovat do železa, přičemž se na povrchu tvoří drsná, proti korozi odolná, proti opálení stálá a přilnavá, na železo bohatá slitina hliník-železo. Tato vykazuje na Debye-Scherrerově snímku pouze interference železa a hliník-železa. Kysličníky nebylo možno na povrchu zjistit.

Po vyžhání byla trubka povlečena 30% disperzí kysličníku hlinitého. K tomu byl ve vodě suspendován temperovaný γ -kysličník hlinitý, dispergován jako stabilizátor

byl přidán Polyamin (P. Zrnění temperovaného kysličníku hlinitého bylo:

>100 μ m	10 %
>50 μ m	35 %
>10 μ m	80 %

S touto základní vrstvou byla trubka dvakrát propláchnuta, profouknuta vzduchem a sušena. Vytvořila se vrstva 50 g γ -Al₂O₃.

Trubka opatřená takto základní vrstvou byla v muflové peci hodinu na vzduchu temperována při 500 °C. Nyní byla trubka propláchnuta roztokem solí ceru a zirkonu. Roztok obsahoval 133 g dusičnanu ceritamonného a 185 ml roztoku dusičnanu zirkoničitého (s 20 % ZrO₂) na litr roztoku. K impregnaci bylo třeba 60 ml roztoku, což odpovídá obsahu 2,5 g CeO₂ a 3,3 g ZrO₂.

Po usušení bylo znovu hodinu na vzduchu temperováno při 500 °C, aby se rozložily dusičnany.

Pro povrstvení byl použit 1 g vzácného kovu (0,8945 g Pt a 0,1055 g Rh, což odpovídá hmotnostnímu poměru mezi Pt a Rh 8,5:1) a 5 g aluminiumacetylacetonátu ve 120 ml methanolickeho roztoku.

Použito bylo 3,578 g roztoku H₂PtCl₆ s 25 % Pt a 0,639 g roztoku RhCl₃ se 16,49 % Rh. Vnitřek trubky povrstvený vrstvou obsahující cer a zirkon byl dvakrát impregnován roztokem a pak byla vždy methanolicke impregnace zapálena a methanol odhořel. Následoval tepelný rozklad v muflové peci při 600 °C, který byl prováděn 10 minut pod dusíkem. Takto preparovaná trubka vykazovala ve zkušebně motorů následující katalytickou aktivitu:

Aktivita v čerstvém stavu

Konvertování při 500 °C teploty spalných plynů a $\lambda = 1,03$

CO (%)	HC (%)	NO _x (%)
70	43	5,4

Aktivita po stárnutí

Konvertování při 690 °C teploty spalných plynů a $\lambda = 1,03$ po 250 hodinách motorového testu (Ottomotor, 1,6 l)

CO (%)	HC (%)	NO _x (%)
43	31	4,3

Katalyzátor tvarovaný jako výfuková trubka nevykazoval žádné korozivní jevy nebo škody na povrchové vrstvě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Tvarovaný katalyzátor, zejména pro vytvoření a/nebo úpravu reakčních prostor s katalyticky aktivními plochami, sestávající ze strukturního zesilovače ze železného kovu, z vrstvy žáruvzdorného nosného materiálu nanesené na strukturní zesilovač a katalyticky aktivní složky nanesené na nosný materiál, vyznačený tím, že těleso strukturního zesilovače sestává z oceli nebo litiny s obsahem uhlíku mezi 0,005 a 5, výhodně mezi 0,08 a 0,5 hmotnostních procent a jeho povrch je opatřen neopalitelnou, přínavou a dobře zakotvenou difúzní vrstvou hliník/železo, získanou temperováním oceli nebo litiny povrstvených hliníkem při teplotě mezi 600 a 1200 °C po dobu 7 až 30 minut.

2. Tvarovaný katalyzátor podle bodu 1 vyznačený tím, že difúzní vrstva má drsnost nad 0,05 μm .

3. Tvarovaný katalyzátor podle bodu 1 nebo 2 vyznačený tím, že má tvar pelet.

4. Tvarovaný katalyzátor podle bodů 1 až 3 vyznačený tím, že je vytvořen voštinovitě a voštinové kanálky jsou rozvrstvené kombinací nosného materiálu a katalyticky aktivní složky.

5. Tvarovaný katalyzátor podle bodu 1 nebo 2 vyznačený tím, že plochou nesoucí kombinací nosného materiálu a katalyticky aktivní složky ochrání spalovací prostor a kanály spalných plynů spalovacího motoru.

6. Tvarovaný katalyzátor podle bodu 1 nebo 2 vyznačený tím, že je vytvořen jako trubka nebo systém trubek, jejichž vnitřní stěny jsou povrstveny kombinací nosného materiálu a katalyticky aktivní složky.

7. Tvarovaný katalyzátor podle bodu 6 vyznačený tím, že trubka, popřípadě systém trubek, jsou vytvořeny jako trubka výfuková, odplyncový oblouk, nebo sběrné potrubí spalných plynů, předtlumič nebo hlavní tlumič výfuku vozidla vybaveného spalovacím motorem.

8. Tvarovaný katalyzátor podle bodu 6 nebo 7 vyznačený tím, že jej tvoří těleso všestranně povrstvené kombinací nosného materiálu a katalyticky aktivní složky, umístěné v katalýzní trubce, popřípadě v katalýz-

ním systému trubek, které ruší proudění a/nebo mění směr proudění.

9. Způsob výroby tvarovaného katalyzátoru podle bodů 1 až 8 vyznačený tím, že se kombinovaný materiál z oceli nebo litiny povrstvený hliníkem vytvoří do tvaru tělesa určeného jako strukturní zesilovač, 7 až 30 minut se temperuje při teplotě mezi 600 a 1200 °C a na povrch opatřený difúzní vrstvou hliník/železo se nanese vrstva žáruvzdorného nosného materiálu, která je již opatřena katalyticky aktivní složkou nebo se katalyticky aktivní složkou dodatečně opatří.

10. Způsob podle bodu 9 vyznačený tím, že se jako výchozí látka pro strukturní zesilovač použije kombinovaný materiál, jehož hliníková vrstva je vyrobena máčením, plátováním, válcováním, zejména plátováním za tepla, aluminací, alitováním, hliníkováním difúzí.

11. Způsob podle bodu 9 nebo 10 vyznačený tím, že se hliníková vrstva nanese v tloušťce 20 až 150, výhodně 40 až 60 μm .

12. Způsob podle bodů 9 až 11 vyznačený tím, že se temperuje 7 až 30 minut při 800 až 900 °C.

13. Způsob podle bodů 9 až 11 vyznačený tím, že se temperuje 15 minut při 870 °C.

14. Způsob podle bodů 9 až 13 vyznačený tím, že se temperuje na vzduchu.

15. Způsob podle bodů 9 až 14 vyznačený tím, že se na povrch temperovaného strukturního zesilovače nanese žáruvzdorný nosný materiál tím, že se povrch uvede do styku s vodnou disperzí nosného materiálu nebo s roztokem soli, kterou je možno tepelným rozkladem převést v nosný materiál a po odstranění přebytečné disperze, popřípadě roztoku a po usušení se při teplotě 450 °C až 1000 °C kalcinuje, přičemž se tyto pracovní postupy popřípadě opakují.

16. Způsob podle bodů 9 až 15 vyznačený tím, že se nanese kalcinovaný Al_2O_3 řady gamma, který obsahuje Ce_2O_3 , popřípadě CeO_2 , a/nebo ZrO_2 nebo soli třímocného, popřípadě čtyřmocného ceru, a/nebo zirkonu a před nanesením nebo po nanesení katalyticky aktivní složky se kalcinuje při teplotě 500 až 900 °C.

2 listy výkresů

199526

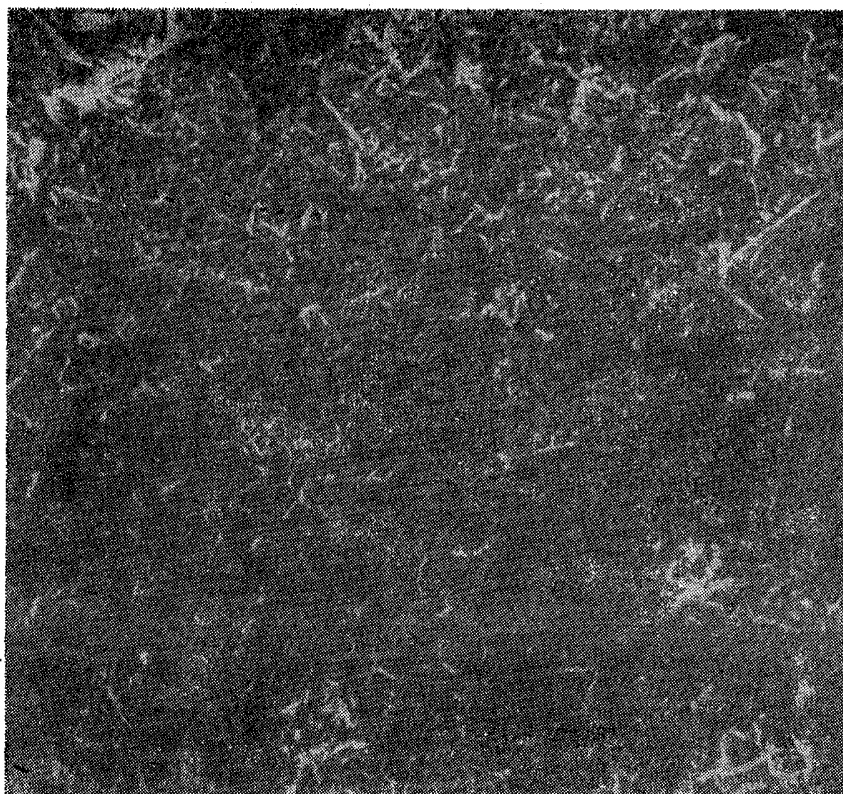


Obr. 1

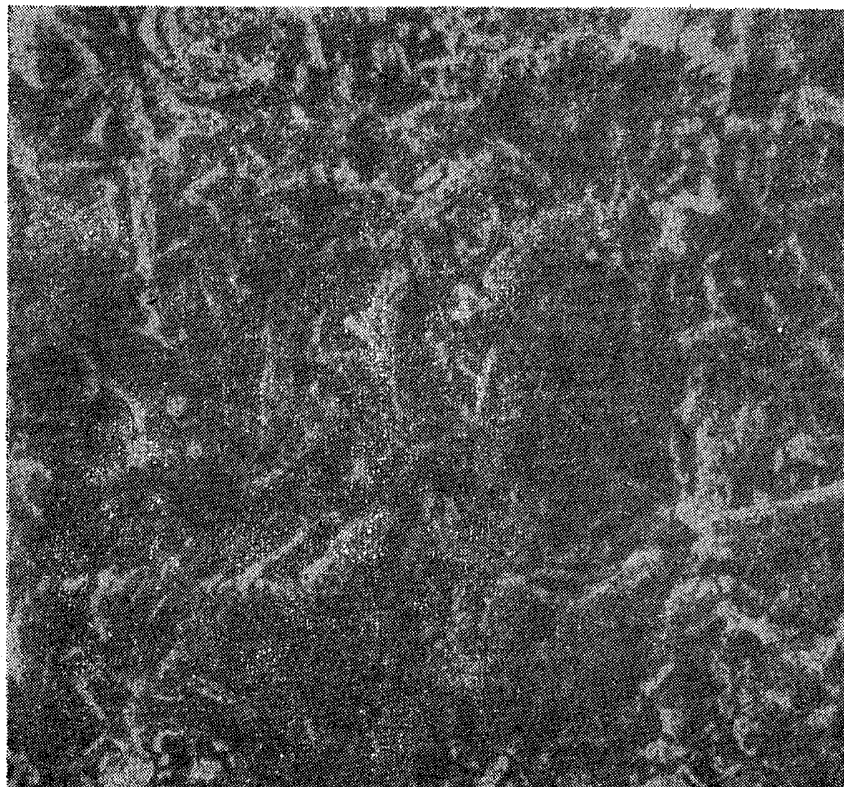


Obr. 2

199526



Obr. 3



Obr. 4