

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

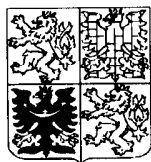
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1004-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02. 04. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.04.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/19714536**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 10. 98**
(**Věstník č. 10/98**)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 D 53/94
B 01 J 23/44
B 01 J 23/63
F 01 N 3/00

(71) Přihlášovatel:

DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT,
Frankfurt, DE;

(72) Původce:

Lindner Dieter Dr., Hanau, DE;
Mussmann Lothar Dr., Offenbach, DE;
Van Yperen Renee Dr., Loenen a/d Vecht,
NL;
Kreuzer Thomas Dr., Karben, DE;
Lox Egbert Dr., Hanau, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Katalyzátor výfukových plynů pro auta
a způsob jeho výroby

(57) Anotace:

Jednovrstvý trojcestný katalyzátor s vysokou aktivitou a odolností vůči vysokým teplotám, obsahující jako ušlechtilý kov pouze paládium. Katalyzátor obsahuje vedle jemně rozptýleného, stabilizovaného oxidu hlinitého, jemně rozptýlený směsný oxid cer/zirkon, který slouží jako složka akumulující kyslík, a popřípadě jemně rozptýlená oxid nikelnatý jakožto i vysoce disperzní podíly oxidu ceričitého, oxidu zirkoničitého a oxidu barnatého. Paládium je v katalyzátoru se všemi složkami v těsném styku. Způsob výroby spočívá v tom, že se inertní těleso nosiče povleče disperzí oxidu hlinitého, složek akumulujících kyslík a rozpustnými prekurzory oxidu ceričitého, zirkoničitého a barnatého, načež se vysuší a kalcinují. Následuje impregnace rozpustnými prekurzory paládía, opětovné vysušení a kalcinace.

CZ 1004-98 A3

Katalyzátor výfukových plynů pro auta *a způsob jeho výroby*

Oblast techniky

Předložený vynález se týká katalyzátoru výfukových plynů pro auta, který má na aktivním nosiči jednovrstvý, katalytický aktivní povlak z oxidů nosiče s velkou plochou, přičemž povlak jako jediný katalyticky aktivní ušlechtilý kov obsahuje paládium.

Dosavadní stav techniky

Spalovací motory emitují jako škodliviny spolu s výfukovými plyny monoxid uhelnatý CO, nespálené uhlovodíky HC a oxidy dusíku NO_x, které se pomocí moderních katalyzátorů pro čištění odpadních plynů přeměňují z velkého procenta na neškodné složky vodu, dioxid uhličitý a dusík. Reakce probíhá v podstatě za stechiometrických podmínek, to znamená, že se kyslík, obsažený ve výfukovém plynu, zreguluje pomocí tak zvané lamda sondy tak, aby oxidace monoxidu uhelnatého a uhlovodíků stejně tak jako redukce oxidů dusíku mohla probíhat téměř kvantitativně. Katalyzátory, které byly pro tento účel vyvinuty se označují jako trojcestné katalyzátory.

Stechiometrické podmínky jsou při součinitelích přebytku vzduchu $\lambda = 1$. U součinitele přebytku vzduchu λ se jedná o poměr vzduchu /paliva normovaný na stechiometrické podmínky. P^oměr vzduchu/paliva udává kolik kilogramů vzduchu je zapotřebí pro dokonalé spálení

jednoho kilogramu pohonné látky. U obvyklých paliv pro zážehové motory je stechiometrický poměr vzduchu/paliva okolo hodnoty 14,6. Motorové výfukové plyny vykazují podle zatížení a počtu otáček menší nebo větší periodické kolísání součinitele přebytku vzduchu. Aby oxidovatelné složky škodlivin lépe zreagovaly používají se za těchto podmínek složky akumulující kyslík, jako například oxidy ceru, které vážou kyslík, když je tento přítomen a opět ho odevzdávají do oxidační reakce, když množství kyslíku obsažené ve výfukovém plynu je nedostačující.

Stávající mezní hodnoty výfukových plynů pro spalovací motory vyžadují stále větší snížení emisí škodlivin po dobu jízdních cyklů. Při dnešním stavu čištění výfukových plynů dochází ještě k emisím zbývajících škodlivin během studeného startu. Podstatné zlepšení zreagování škodlivin během celého jízdního cyklu se proto dá dosáhnout již jen snížením emisí při studeném startu. To lze dosáhnout například pomocí katalyzátoru pro zreagování škodlivin a/nebo umístěním katalyzátoru těsně za výstupem výfukových plynů z motoru, aby se zkrátila doba ohřívání až do dosažení provozní teploty katalyzátoru.

Při vestavbě katalyzátoru do blízkosti motoru zatěžuje se tento během trvání provozu motoru a během plného zatížení teplotami odpadních plynů až do 1100 °C. Pro tuto oblast použití jsou tedy nutné katalyzátory, které jsou odolné vůči teplotám a dlouhodobě stálé.

Podstata vynálezu

Předložený vynález se zabývá povlaky katalyzá-

na inertních monolitických nosičích, obvykle voštinových tělesech s rovnoběžnými průtokovými kanály pro výfukový plyn. Počet průtokových kanálů na plochu průřezu se označuje jako buněčná hustota. Vždy podle požadavku, kladeného na použití, se používají inertní nosiče s buněčnými hustotami mezi 10 až 250 cm⁻². Při tom se může jednat o vytlačované, keramické nosiče z cordieritu, mullitu nebo podobných materiálů odolných vůči teple. Alternativně se používají voštinová tělesa z ocelových fólií.

Katalytický povlak obsahuje jako katalyticky aktivní složky nejčastěji několik ušlechtilých kovů ze skupiny platiny peridodické skupiny prvků, které byly vyloučeny ve vysoce disperzní formě na specifickém povrchu materiálů nosiče s velkými povrchy. Povlak kromě toho obsahuje ještě další složky, jako například materiály pro akumulování kyslíku, promotory a stabilitátory. Povlak se nanáší za použití vodné povlékací disperze, která obsahuje různé složky katalyzátoru, pomocí známého způsobu povlékání, na vnitřní stěny průtokových kanálů.

Inertní monolitické nosiče se v rámci tohoto vynálezu označují také jako tělesa nosiče, aby se mohly snáze odlišit od materiálů nosiče s velkými povrchy pro katalyticky aktivní složky. Za materiály s velkým povrchem lze považovat materiály, jejichž specifický povrch, také BET-povrch / měřeno podle DIN 66132/, je minimálně 10 m²/g. Tak zvané aktivní oxidy hliníku této podmínce vyhovují. Při tom se jedná o jemně rozptýlené oxidy hliníku, které mají kry-

stalické strukry přechodových fází trioxidu hlinitého. K těmto patří chi- , delta- , gamma-, kappa-theta- a eta trioxid hlinitý.

Složky katalyzátoru se mohou přidávat do disperze pro povlékání v různé formě :

a/ jako " jemně rozptýlené pevné látky "

Pod tímto se rozumí práškové materiály s velikostí zrna mezi 1 až asi 50 μm . V literatuře anglicky mluvících zemí se pro tyto používají výrazy " bulk material " nebo " particulate material".

b/ jako " koloidní pevné látky "

Tyto mají velikost částic menší než 1 μm . Struktura částic jemně rozptýlených a koloidních pevných látek zůstane i v hotovém povlaku katalyzátoru zachována.

c/ ve formě rozpustných " sloučenin z předních frakcí "

Sloučeniny z předních frakcí se nejdříve prevedou kalcinací a popřípadě redukcí ve vlastní složky katalyzátoru a potom existují ve vysoce disperzní formě.

Katalyticky aktivní kovy skupiny platiny nebo stabilizátory jako například oxid lanthanitý nebo oxid barnatý se s výhodou vnášejí do disperze pro povlékání jako sloučeniny z přední frakce nebo teprve dodatečně do povlaku pomocí impregnace. Po ukončení kalcinace jsou tyto materiály ve vysoce disperzní formě / velikosti krystalitu jsou obecně menší než 5 až 10 nm/ přítomna na specifickém povrchu jemně

rozptýlených složek katalyzátoru s velkými povrchy. Proto se také v rámci tohoto vynálezu označují jako " vysocedisperzní materiály ".

Cílem předloženého vynálezu je vyvinout katalyzátor, vhodný pro výše uvedenou oblast použití, který pracuje výlučně s paládiem jako katalyticky aktivní složkou ušlechtilých kovů. Paládium je oproti platině lacinější, což má význam pro ekonomičnost katalyzátoru. Kromě toho je známo, že paládium je velmi účinným katalyzátorem pro oxidaci nespálených uhlovodíků, zejména parafinů a aromatů. Předčí dokonce , vztaženo na stejnou hmotnost, účinek platiny.

US patent 4 624 940 popisuje trojcestný katalyzátor ve formě povlaku na monolitickém tělese nosiče, který obsahuje pouze paládium jako katalyticky aktivní složku a který si podrží svou katalytickou aktivitu i ještě po stárnutí při teplotách nad 1000 °C. Povlak obsahuje nejméně tři různé, jemně rozptýlené látky: tepelně stálý oxid hlinitý jako materiál nosiče pro kov skupiny platiny , dále kovové oxidy jako promotory, které jsou prosté kovů skupiny platiny, jakož i inertní, tepelně stý materiál plniva, Materiál nosiče je stabilizován lanthanem, baryem a křemíkem. Oxid labhanitý, používaný pro stabilizaci může obsahovat až do 10 % hmotn. oxidu praseodymitého. Jako promotory se používají oxidy ceru, oxid zirkoničitý nebo jejich směsi, Jako plnivo se používá jemně rozptýlený cordierit, mullit, titanát hořečnatohlinitý a jejich směsi. S výhodou se jako kov skupiny platiny používá paládium. Podle US patentu 4 624 940 je třeba dbát na to, aby se paládium nevyloučilo na promotory obsahující oxid ceru, protože toto by zhoršilo jak účinnost paládia,

tak i promotoru.

US patent 5 057 483 popisuje složení katalyzátoru, které sestává ze dvou diskrétních vrstev na monolitickém tělese nosiče. První vrstva obsahuje stabilizovaný oxid hlinitý jako materiál nosiče pro platinu jakož i jemně rozptýlený oxid ceru. První vrstva může kromě jemně rozptýleného oxidu železa a oxidu niklu pro potlačení emisí sirovodíku obsahovat jakož i přes celou vrstvu rozptýlený, vysoce disperzní oxid barnatý a oxid zirkoničitý jako tepelné stabilizátory. Druhá vrstva obsahuje ko-srážený cer/zirkon směsný oxid, vyloučený na rhodiu, jakož i aktivovaný oxid hlinitý jako materiál nosiče pro platinu. Ko-srážený cer/zirkonový směsný oxid obsahuje s výhodou 2 až 30 % hmotn. oxidu ceru.

US patent 4 294 726 popisuje složení jednovrstvého katalyzátoru na inertním tělese nosiče, který má jako katalyticky aktivní složky platinu, rhodium a neušlechtilé kovy, které jsou vyloučeny na aktivním oxidu hlinitém. Aktivní oxid hlinitý obsahuje oxid ceru, oxid zirkoničitý a oxid železa. Katalyzátor se získá impregnací aktivního oxidu hlinitého vodným roztokem solí ceru, zirkonu a železa. Po kalcinaci takto zpracovaného oxidu hlinitého impregnuje se dále vodným roztokem solí platiny a rhodia.

US patent 4 965 243 popisuje rovněž jednovrstvý, tepelně stálý, trojcestný katalyzátor na monolitickém tělese nosiče, který se získá povlečením tělesa nosiče povlékací disperzí, která obsahuje kov skupiny platiny, aktivní oxid hlinitý, oxid ceru, sloučeninu barya a sloučeninu zirkonu.

WO 95/00235 popisuje dvouvrstvý katalyzátor na inertním tělese nosiče , který jako katalyticky aktivní složku obsahuje pouze paládium. První vrstva obsahuje první materiál nosiče a nejméně první složku paládia, stejně tak jako první složku akumulující kyslík, které je v těsném styku se složkou paládia. Druhá vrstva obsahuje druhý materiál nosiče a nejméně druhou složku paládia. Jako první materiál nosiče se používá aktivní γ -oxid hlinitý, na kterém se paládium vyloučí pomocí impregnace vodným roztokem dusičnanu paládia . Takto získaný oxid hlinitý se zpracuje s koloidní disperzí oxidu ceričitého /velikost částic asi 10 nm /, krystaly dusičnanu ceričitého, krystaly dusičnanu lanthanitého , krystaly octanu barnatého, roztokem octanu zirkoničitého, práškem směsného oxidu cer/zirkonu a práškem oxidu nikelnatého na disperzi pro povlékání první vrstvy.

Pro druhou vrstvu se připraví povlékací disperze, která stejně tak jako pro první vrstvu obsahuje oxid hlinitý povlečený paládiem, jakož i krystaly dusičnanu lanthanitého , krystaly dusičnanu neodymitého, krystaly dusičnanu zirkoničitého a krystaly dusičnanu strontnatého. Po každém povlečení se těleso nosiče kalcinuje při 450 °C, aby se sloučeniny přední frakce různých povlékacích složek převedly na odpovídající oxidy.

Úlohou předloženého vynálezu je , uvést katalyzátor, obsahující paládium , který se může vyrobit cenově příznivě a vedle dobré reakční schopnosti pro uhlovodíky, monoxid uhelnatý a oxidy dusíku má vynikající odolnost vůči teplotám a stárnutí.

Tato úloha je vyřešena katalyzátorem výfuko-

vých plynů, který na tělesu nosiče obsahuje jedno-
vrstvý ,katalytický povlak z následujících složek :

- a/ jemně rozptýlený, stabilizovaný ,aktivní oxid hlinitý,
- b/ nejméně jednu jemně rozptýlenou složku akumulující kyslík,
- c/ popřípadě jemně rozptýlený oxid nikelnatý,
- d/ jakož i doplňkový , vysoce disperzní oxid ceričitý, oxid zirkoničitý a oxid barnatý a
- e/ jako jediný katalyticky aktivní ušlechtilý kov paládium,které je v těsném styku se všemi složkami povlaku.

S výhodou se pro katalyzátor používá γ -hlinitý oxid, stabilizovaný lanthanem, se specifickým povrchem větším než $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Pro stabilizaci postačují 2 až 4 % hmotn. oxidu lanthanitého, který se může vnášet například známým způsobem impregnací do oxidu hlinitého.

Jako složka akumulující kyslík se s výhodou používá směsný oxid ceru/zirkonu, který se může například získat koprecipitací , jak je to popsáno v EP 0605274.S výhodou obsahuje materiál ,vztaženo na jeho celkovou hmotnost 15 až 35 % hmotn. oxidu zirkoničitého.Při podílech oxidu zirkoničitého pod 15 % hmotn. není již odolnost materiálu vůči stárnutí postačující.S ohledem na vysoký obsah oxidu ceričitého má tento materiál vynikající schopnost pro akumulování kyslíku.

Jestliže se při použití katalyzátoru mohou očekávat velmi vysoké teploty až do 1100°C , tak se doporučuje nahradit uvedený směsný oxid úplně nebo

zčásti 70 až 90 % hmotn. oxidu zirkoničitého . S ohledem na vysoký obsah oxidu zirkoničitého je tento materiál obzvláště odolný vůči teplotám, má ale v čerstvém stavu menší schopnost akumulovat kyslík.

Alternativně k tomu se může používat také materiál, který má oxid ceričitý ve vysoce disperzní formě na jemně rozptýleném oxidu zirkoničitém. Vysoce disperzní oxid ceričitý se může fixovat impregnací a následující kalcinací na oxidu ceričitém. Tento materiál má také již při obsahu oxidu ceričitého pouze 10 až 30 % hmotn. dostatečnou kapacitu pro akumulování kyslíku. Obzvláště výhodné jsou vysoce disperzní směsi oxidu ceričitého a oxidu praseodymitého na oxidu zirkoničitém, přičemž vztaženo na oxid ceričitý je přítomno 1 až 20 % hmotn. oxidu praseodymitého.

Další jemně rozptýlená složka akumulující kyslík, která se vyznačuje obzvláště dobrou odolností vůči stárnutí ,se získá impregnací výše uvedeného směsného oxidu cer/zirkonu s 1 až 10 % hmotn. oxidu praseodymitého, vztaženo na celkovou hmotnost hotové složky.

S výhodou se v katalyzátoru nastaví hmotnostní poměr mezi aktivním oxidem hlinitým ,složkami akumulujícími kyslík, jakož i doplňkovým vysoce disperzním oxidem ceričitým , oxidem zirkoničitém ,oxidem barnatým a jemně rozptýleným oxidem nikelnatým 100 : 20 až 100 : 15 až 40 : 20 až 40 ! 10 až 30 : 0 až 10.

Optimální teploty naskočení a aktivit katalyzátoru se dosáhnou, když množství povlaku katalyzátoru na tělese nosiče je mezi 50 až 600 g/l objemu tělesa

nosiče a koncentrace paládía je mezi 1 až 15 , s výhodou okolo 2 až 5 g/ l tělesa nosiče.

Skutečně používané množství povlaku na tělesu nosiče závisí na požadavcích , kladených na konverzi škodlivin a dlouhodobou stabilitu, jakož i na hustotě buněk voštinového tělesa. S výhodou se požadují střední sloušky vrstvy asi 30 až 50 um na stěnách kanálů. Podle hustoty buněk je proto potřebné množství povlaku okolo 50 až 600 g/l objemu tělesa nosiče, přičemž horní hodnota se používá pro tělesa nosiče s hustotou buněk 250 cm^{-2} . Čím větší je množství povlaku na předem stanoveném tělesu nosiče, tím větší je nebezpečí, že protitlak výfukových plynů v důsledku zúžených průtokových kanálů nadměrně stoupne a tím se sníží výkon motoru. Tento efekt omezuje smysluplně nanesené množství povlaku na maximální hodnotu.

Pro výrobu katalyzátoru se připraví vodná povlékací disperze, tím, že se aktivní oxid hlinitý, složky akumulující kyslík, popřípadě oxid nikelnatý dispergují v práškové formě ve vodě za přídavku rozpustných předstupňů oxidu ceričitého, oxidu zirkoničitého a oxidu barnatého. Touto povlékací disperzí se povléknou vnitřní stěny průtokových kanálů voštinového tělesa nosiče z keramiky nebo kovu, například pomocí namáčení. U těles nosičů z pásků z kovových fólií se mohou fólie nanést na pásy také již před formováním tělesa nosiče.

Po usušení a kalcinaci povlaku se na všech složkách povlaku vyloučí ve vysoce disperzní formě pa-

ládium pomocí namáčení tělesa nosiče do vodného impregnačního roztoku z rozpustných předstupňů paládía.

Alternativně k tomuto postupu je také možné vyrobit nejdříve povlékací prášek, obsahující všechny složky katalyzátoru. Za tím účelem se připraví vodná disperze z práškového oxidu hlinitého, složek akumulujících kyslík a popřípadě oxidu nikelnatého, jakož i z rozpustných předstupňů oxidu ceričitého, oxidu zirkoničitého a oxidu barnatého. Disperze se zbaví vody, usuší a kalcinuje. Takto získaný povlékací prášek se redisperguje za přídavku předstupně paládía a nanese se na vnitřní stěny tělesa nosiče známým způsobem. Takto získaný povlak se nakonec usuší a kalcinuje. Kalcinace se může optimálně provádět v proudu plynu, který obsahuje vodík / například formovacím plynu z 5 % obj. vodíku, zbytku dusíku / pro redukci paládía.

Oba alternativní způsoby výroby katalyzátorů zaručují způsobem vnášení paládía požadovaný úzký styk paládía se všemi ostatními složkami katalyzátoru.

Jako rozpustné přestupně oxidu ceričitého, oxidu zirkoničitého a oxidu barnatého se hodí dusičnany, dusičnany amonné, chloridy, šťavelany, octany, citráty, mravenčany, propionáty, thiokyanáty a oxichloridy ceru, zirkonu a barya. S výhodou se používají dusičnany a octany. Jako předstupně paládía se hodí různé sole paládía, s výhodou se také používá zde dusičnan paladnatý.

Kroky sušení, které se používají při výrobě ka-

talyzátoru nejsou kritické. Mohou se provádět na vzduchu v teplotním rozmezí mezi 100 až 180 °C po dobu trvání 0,25 až 2 hodin. Kalcinace se s výhodou provádí při teplotách mezi 300 až 800 °C po dobu 0,5 až 3 hodin.

Pro homogenizaci povlékací disperze se tato obvykle rozemílá v kulovém mlýně, dokud se nedosáhne střední velikost zrna d_{50} použitých jemně rozptýlených materiálů 1 až 5 μm , s výhodou 3 až 5 μm / pod pojmem d_{50} se rozumí ten průměr zrna, který je větší nebo se rovná průměru 50 % hmotn. materiálu /. Pro zlepšení rozvíření výfukových plynů v průtokových kanálech se může k povlékací disperzi po homogenizaci přidat, jak je to popsáno v US patentu 5 496 788, hrubozrnný ale velkopovrchový materiál. Tím se povrch hotového povlaku zdrsňuje a vyvolá rozvíření výfukových plynů a tím zlepšení látkové výměny mezi výfukovým plynem a povlakem katalyzátoru.

Vždy podle konsistence povlékací disperze se může potřebné množství povlaku natáhnout například jednonásobným nebo několikanásobným namočením na těleso nosiče. S výhodou se koncentrace pevných látek a viskozita povlékací disperze nastaví tak, aby se mohlo nanést požadované množství povlaku při jednorázovém povlékání. To je například případ při obsahu pevných látek povlakové disperze 30 až 70 % hmotn. a hustotách 1,4 až 1,8 kg/dm^3 .

Příklady provedení vynálezu

Pro další vysvětlení vynálezu vyrobených katalyzátorů níže uvedených příkladů a srovnávacích příkladů

byly použity suroviny s následujícími vlastnostmi:

$\text{La/Al}_2\text{O}_3$: -oxid hlinitý, stabilizovaný 2 až 4 %
hmotn. lanthanu, počítáno jako oxid
lanthanitý; BET povrch : $140 \text{ m}^2/\text{g}$;
počáteční velikost velikost zrna:
 $d_{50} \approx 15 \mu\text{m}$;

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: čistý gamma oxid hlinitý ; BET-po -
vrch : $140 \text{ m}^2/\text{g}$; počáteční velikost
zrna : $d_{50} \approx 15 \mu\text{m}$;

$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ /70/30/ :

kosrážený směsný oxid cer/zirkonu;
obsah oxidu zirkoničitého : 30 %
hmotn. ; BET-povrch : $60 \text{ m}^2/\text{g}$; po-
čáteční velikost zrna : $d_{50} \approx 30 \mu\text{m}$;

$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ /20/80/ :

kosrážený směsný oxid cer/zirkonu;
obsah oxidu zirkoničitého : 80 %
hmotn.; BET-povrch : $80 \text{ m}^2/\text{g}$; počá-
teční velikost zrna : $d_{50} \approx 2 \mu\text{m}$;

$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$:

vysoce disperzní Pr_6O_{11} na směsném
oxidu cer/zirkonu se 67 % hmotn.
oxidu ceričitého, 28 % hmotn. oxidu
zirkoničitého a 5 % hmotn. oxidu praseo-
dymitého; BET-povrch : $60 \text{ m}^2/\text{g}$; po-
čáteční velikost zrna : $d_{50} \approx 17 \mu\text{m}$;

$\text{Ce/C}_2\text{H}_3\text{O}_2/3$: octan ceritý

$\text{ZrO/C}_2\text{H}_3\text{O}_2/2$: octan zyrkonylu

$\text{Ba/C}_2\text{H}_3\text{O}_2/2$: oxid barnatý
 NiO : oxid nikelnatý
 BET-povrch : $20 \text{ m}^2/\text{g}$;
 počáteční velikost zrna :
 $d_{50} \approx 14 \text{ um}$;

těleso nosiče : voštinové těleso z cordieritu se
 62 kanály na centimetr čtvereč-
 ní plochy průřezu : 15,2 cm dél-
 ka

Příklad 1

Pro povlékání tělesa nosiče byla použita po-
 vlékačí disperze ,která obsahovala na 1000 g sta-
 bilizovaného oxidu hlinitého 300 g směsného oxidu
 cer/zirkonu, 300 g oxidu ceričitého jako octan
 ceritý, 300 g oxidu zirkoničitého jako octan zir-
 koničitý, 200 g oxidu barnatého jako octan barnatý
 a 43 g oxidu nikelnatého. Hotová povlékačí disper-
 ze měla obsah pevné látky 34 % hmotn.

Těleso nosiče bylo povlečeno jednorázovým na-
 močením do této povlékačí disperze, při 120°C se
 sušilo 0,5 h na vzduchu a 4 h se kalcinovalo při
 500°C na vzduchu. Potom se povlak impregnoval na-
 močením tělesa nosiče do vodného roztoku dusič-
 nanu paladnatého, znovu se sušil a kalcinoval. Po
 usušení a kalcinaci mělo těleso nosiče koncentra-
 ci povlaku asi 218 g/l , která sestávala z násle-
 dujících látek :

látko	koncentrace g/l

La/Al ₂ O ₃	100
CeO ₂ /ZrO ₂ 70/30	30
CeO ₂ z octanu	30
ZrO ₂ z octanu	30
BaO z octanu	20
NiO	4,3
Pd z dusičnanu	3,9

součet	218,2

Srovnávací příklad 1

Byl vyroben srovnávací katalyzátor se stejným chemickým složením jako v příkladu 1. Na rozdíl od příkladu 1 bylo ale paládium před přípravou povlékací disperze předem fixováno na oxidu hlinitém. Za tím účelem se zpracovalo 1000 g oxidu hlinitého methodou impregnace objemu pórů vodným roztokem dusičnanu paladnatého, který obsahoval 39 g paládía. Tím se celé množství paládía fixovalo na oxidu hlinitém.

Srovnávací příklad 2

Byl vyroben další srovnávací katalyzátor s chemickým složením katalyzátoru jako v příkladu 1. Na rozdíl od příkladu 1 a srovnávacího příkladu 1 bylo paládium předem fixováno z poloviny na směsném oxidu cer/zirkonu a z poloviny na oxidu hlinitém.

Příklad použití 1

Množství zreagovaných katalyzátorů pro škodliviny CO, HC a NO_x podle příkladu 1, srovnávacího příkladu 1 a srovnávacího příkladu 2 bylo přezkoušeno po stárnutí na 1,8 l zážehovém motoru. Stárnutí se provádělo při teplotě lože / teplota katalyzátoru/ 1000 °C pro dobu trvání 40 hodin. Zreagovaná množství byla měřena na zkušebním stavu motoru při teplotě lože 400 °C a při rozdílných součinitelích přebytku vzduchu

. Pro simulaci reálných podmínek byl součinitel přebytku modulován frekvencí 1 Hz a amplitudami $\pm 0,5$ A/F / poměr air/fuel / a $\pm 1,0$ A/F . Prostorová rychlost byla při těchto měřeních asi 50000 h⁻¹.

Výsledky měření jsou uvedeny v následujících tabulkách 1 a 2 . Naměřené hodnoty reprodukovány v tabulkách jsou střední hodnoty dvou měření.

Tabulka 1 : test motoru, katalyzátory podle příkladu 1 /BI/, srovnávacího příkladu 1 /BI/ a srovnávacího příkladu 2 /B2/ po stárnutí motoru při 1000 °C po dobu 40 hodin; teplota výfukových plynů: 400 °C ; modulace výfukových plynů : 1,0 Hz ± 0,5 A/F / poměr air/fuel/

pří- klad	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,996$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
BT	58,8	83,6	72,9	62,5	90,2	66,6	63,4	90,5	63,2	65,4	90,6	57,7	67,9	90,5	55,
VBI	44,7	87,9	62,4	47,7	88,5	57,6	50,2	88,4	56,4	51,8	88,8	53,8	54,0	88,7	52,
VB2	27,5	77,9	44,9	29,8	78,8	41,7	31,5	78,6	41,4	32,2	73,8	39,9	32,8	80,3	39,

Tabulka 2 : test motoru, katalyzátory z příkladu 1 /B1/ a srovnávacího příkladu 1 /VBL/ a srovnávacího příkladu 2 /VB2/ po stárnutí motoru při 1000 °C po dobu 40 hodin; teplota výfukových plynů 400 °C ; modulace odpadních plynů 1,0 Hz + 1,0 A/F / air/fuel-poměr/

Pří- klad	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,996$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
B1	63,1	88,4	77,3	68,4	88,5	77,3	85,3	91,3	73,9	91,7	91,4	62,8	93,7	91,4	57,7
VB1	61,9	88,5	74,5	67,0	88,6	71,7	75,7	89,6	67,0	81,6	89,7	60,0	86,3	90,1	55,4
VB2	36,7	66,3	34,8	36,2	67,1	36,1	52,3	81,8	46,1	57,7	83,7	44,9	63,9	85,7	43,4

Příklad 2

Byl vyroben další katalyzátor podle vynálezu. Na rozdíl od příkladu 1 nebylo ale paládium nanášeno do povlaku impregnační, nýbrž dusičnan paladnatý byl přidán již do povlakovací disperze. Chemické složení katalyzátoru bylo identické s příkladem 1.

Srovnávací příklad 3

Těleso nosiče bylo povlečeno dvouvrstvým katalyzátorem podle příkladu 1 z WO 95/00235. Povlakovací disperze se vyrobily přesně podle údajů WO spisu. Jednotlivé kroky preparace jsou proto možné seznat z tohoto spisu. Hotový povlak měl následující složení :

1. vrstva		2. vrstva	
látky	g/l	látky	g/l
-----		-----	
-Al ₂ O ₃ +	43	-Al ₂ O ₃ +	43
Pd	1,94	Pd	1,94
-----		-----	
CeO ₂ koloidní	18,4	ZrO ₂ z dusič-	
		nanu	6,1
-----		-----	
CeO ₂ z dusičnanu	30,7	La ₂ O ₃ z dusič-	
		nanu	6,1
-----		-----	
CeO ₂ /ZrO ₂ 20/80	30,7	Nd ₂ O ₃ z dusič-	
		nanu	6,1
-----		-----	
ZrO ₂ z octanu	8,5	SrO z dusičnanu	6,1
-----		-----	
La ₂ O ₃ z dusičnanu	6,1		
-----		-----	
BaO z octanu	3,7		
-----		-----	
NiO	4,3		
-----		-----	
celkem	147,44	celkem	69,34
-----		-----	

Příklad použití 2

Zreagovaná množství katalyzátorů podle příkladu 2 a prováděcího příkladu 3 byly změřeny jako v příkladu použití 1 po stárnutí. V odklonu od příkladu použití 1 byla měření prováděna při teplotě výfukových plynů 450 °C. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulkách 3 a 4. Tyto ukazují se pomocí katalyzátoru podle vynálezu zcela splnila úloha vynálezu uvést jednovrstvý katalyzátor s jednoduchou stavbou vrstvy, který by měl stejná nebo lepší údaje o výkonu než konvenční katalyzátory.

Příklad 3

Byla zopakována výroba katalyzátoru podle příkladu 2.

Příklad 4

Byl vyroben další katalyzátor s poněkud pozměněnými poměry složek povlékací disperze, analogicky jako v příkladu 2. Místo směsného oxidu cer/zirkonu byl použit směsný oxid cer/zirkonu modifikovaný impregnací s oxidem praseodymitým. Složení hotového povlaku lze seznati z následujícího sestavení :

látká	koncentrace /g/l/ -----
La/Al ₂ O ₃	100
CeO ₂ /ZrO ₂ /Pr ₆ O ₁₁ 67/28/5	45
CeO ₂ z octanu	20
ZrO ₂ z octanu	25

BaO z octanu	20
NiO	4,3
Pd z dusičnanu	3,9
součet	218,2

Příklad použití 3

S oběma katalyzátory z příkladů 3 a 4 byly provedeny po stárnutí tytéž zkoušky jako s ostatními katalyzátory. Výsledky měření jsou shrnuty v tabulkách 5 a 6. V odklonu od předchozích příkladů byly katalyzátory podrobeny ostřejšímu stárnutí, aby se ukázaly pozitivní vlivy směsného oxidu cer/zirkonu modifikovaného oxidem praseodymitým na odolnost katalyzátoru vůči stárnutí. Zostřené stárnutí bylo provedeno na 2,0 l zážehovém motoru při teplotě výfukových plynů 1050 °C po dobu 40 hodin. Prostorová rychlost při měření velikosti konverze byla opět 50.000 h⁻¹.

Tabulka 3 : test motoru, katalyzátory z příkladu 2 /B2/ a srovnávacího příkladu 3 /VB3/ po stárnutí motoru při 1000 °C po dobu 40 hodin; teplota výfukových plynů 450 °C; modulace výfukového plynu : 1,0 Hz + 0,5 A/F / poměr air/fuel/

říd	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
2	52,2	90,4	78,3	69,6	92,4	82,6	87,1	94,3	86,2	97,6	94,7	76,2
B3	55,9	90,5	80,8	66,5	91,3	79,5	78,1	91,7	76,8	89,8	92,4	69,9
										95,6	92,1	57,5

Tabulka 4 : test motoru , katalyzátory z příkladu 2 /B2/ a srovnávacího příkladu 3 /VB3/ po stárnutí motoru při 1000 °C po dobu 40 hodin / .teplota výfukových plynů 450 °C; modulace výfukových plynů: 1,0 Hz + 1,0 A/F / poměr air/fuel/

říd	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
2	72,9	94,5	94,4	73,6	94,1	81,6	77,0	94,2	74,7	80,5	94,2	69,9
B3	52,1	90,1	66,2	54,0	90,2	62,0	56,1	90,7	60,8	60,2	90,958,6	63,6
												90,9
												57,4

00

Tabulka 5 : test motoru .katalyzátory z příkladu 3 B3/ a příkladu 4 /B4/ po zostřeném stárnutí motoru při 1050 °C po dobu 40 hodin ; teplota výfukových plynů : 450 °C ; modulace výfukových plynů : 1,0 Hz + 0,5 A/F / air/fuel/

pří- klad	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,996$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
B3	59,8	89,4	70,6	77,3	91,3	75,4	91,2	92,1	62,5	95,0	91,7	51,1	95,8	92,0	45,9
B4	64,2	90,6	78,5	83,8	93,6	80,9	97,7	94,2	63,2	98,1	93,2	55,1	98,3	93,3	48,2

Tabulka 6 : test motoru, katalyzátory z příkladu 3 /B3/ a příkladu 4/B4/po zostřeném stárnutí motoru při 1050 °C po dobu 40 hodin ; teplota výfukových plynů : 450 °C; modulace výfukových plynů : 1,0 Hz + 1,0 A/F / pom. r air/fuel/

pří- klad	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,996$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
B3	53,7	90,6	56,4	55,5	90,7	54,6	57,0	90,6	53,1	63,5	90,9	49,1	66,8	91,3	46,5
B4	71,5	93,7	73,1	76,9	94,0	70,2	79,2	93,9	67,9	82,8	93,9	63,2	85,5	94,1	57,2

Příklad 5

Byl vyroben další katalyzátor jako v příkladu 4. 20 g $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ bylo ale nahrazeno 70 g směsného oxidu cer/zirkonia bohatého na zirkon s obsahem zirkonu 80 % hmotn. V důsledku toho zůstal obsah katalyzátoru co se týká CeO_2 téměř stejný jako v příkladu 4. Původ CeO_2 se nyní rozdělil na $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$, $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ /20/80/ a vysoce disperzní oxid ceričitý. Složení hotového povlaku lze seznat z následujícího :

látky		koncentrace g/l /

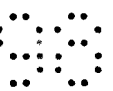
$\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$		100
$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	67/28/5	25
$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$	20/80	70
CeO_2 z octanu		20
ZrO_2 z octanu		25
BaO z octanu		20
NiO		4,3
Pd z dusičnanu		3,9

součet		268,2

Příklad použití 4

Nyní se podrobí jeden exemplář katalyzátoru z příkladu 4 a příkladu 5 jako v příkladu použití 3 zostře-
nému stárnutí při 1050 °C na dobu 40 hodin. Měření množství zreagovaných katalyzátorů se provádělo při dvojnásobné prostorové rychlosti 100000 h⁻¹.

Výsledky měření jsou uvedeny v tabulkách 7 a 8.



Tabulka 7 : test motoru , katalyzátory z příkladu 4 /B4/ a příkladu 5 /B5/ po zosťňeném stárnutí motoru při 1050 °C na dobu trvání 40 hodin, teplota výfukových plynů 450 °C; modulace výfukových plynů: 1 Hz $\pm$ 0,5 A/F / poměr air fuel/

př. klad	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,996$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
B4	59,9	81,4	55,4	66,7	81,4	52,3	63,7	81,9	49,4	74,5	81,7	46,6	80,3	81,6	42,9
B5	71,0	86,6	63,8	80,9	87,1	66,2	86,0	87,5	60,0	88,9	86,9	52,7	93,2	86,7	43,6

15
2

Tabulka 8 : test motoru, katalyzátory z příkladu 4 /B4/ a příkladu 5 /B5/ po zosťňeném stárnutí motoru při 1050 °C po dobu 40 hodin; teplota výfukových plynů 450 °C; modulace výfukových plynů : 1,0 Hz $\pm$ 1,0 A/F / poměr air/fuel/

př. klad	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,996$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
B4	40,1	77,0	43,4	42,2	77,2	41,0	44,4	77,4	40,5	45,2	76,6	38,0	45,6	77,3	37,9
B5	57,2	84,9	55,0	62,2	85,0	51,2	64,4	84,8	47,8	64,8	84,4	45,4	65,2	84,5	44,8

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalyzátor výfukových plynů pro auta, obsahující na inertním tělese nosiče jednovrstvý, katalyticky aktivní povlak z

- a/ jemně rozptýleného, stabilizovaného, aktivního oxidu hlinitého,
- b/ nejméně jedné jemně rozptýlené složky akumulující kyslík,
- c/ jakož i doplňkového, vysoce disperzního oxidu ceričitého, oxidu zirkoničitého a oxidu barnatého a
- d/ jako jediného katalyticky aktivního ušlechtilého kovu paládía, které je se všemi složkami povlaku v těsném styku.

2. Katalyzátor výfukových plynů pro auta podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že aktivní oxid hlinitý, jemně rozptýlená složka akumulující kyslík, oxid ceričitý, oxid zirkoničitý, oxid barnatý a oxid nikelnatý jsou ve vzájemném hmotnostním poměru 100 : 20 až 100 : 15 až 40 : 20 až 40 : 10 až 30 : 0 až 10 .

3. Katalyzátor odpadních plynů pro auta podle nároku 2 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že jemně rozptýlená složka akumulující kyslík je směsný oxid z oxidu ceričitého a oxidu zirkoničitého s obsahem oxidu zirkoničitého 15 až 35 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost složky.

4. Katalyzátor výfukových plynů pro auta podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že směsný oxid ceru/zirkonu je ještě modifikován 1 až 10 % hmotn. oxidu praseodymitého.

5. Katalyzátor výfukových plynů pro auta podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako další, jemně rozptýlenou složku akumulující kyslík obsahuje směsný oxid cer/zirkonu s obsahem 70 až 90 % hmotn. zirkonu, vztaženo na celkovou hmotnost složky.

6. Katalyzátor výfukových plynů pro auta podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jemně rozptýlené směsné oxidy cer/zirkonu jsou ještě modifikovány 1 až 10 % hmotn. oxidu praseodymitého, vztaženo na celkovou hmotnost stávajícího směsného oxidu.

7. Katalyzátor výfukových plynů pro auta podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jemně rozptýlená složka akumulující kyslík je z oxidu zirkoničitého, na kterém je vyloučen vysoce disperzní oxid ceričitý v množství 10 až 30 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost složky.

8. Katalyzátor výfukových plynů pro auta podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vysoce disperzní oxid ceričitý obsahuje 1 až 20 % hmotn. oxidu praseodymitého, vztaženo na oxid ceričitý.

9. Způsob výroby katalyzátoru výfukových plynů pro auta podle jednoho z předcházejících nároků, povlečením inertního tělesa nosiče vodnou povlékací disper-

z jemně rozptýleného oxidu hlinitého, jemně rozptýlených složek akumulujících kyslík a popřípadě z oxidu nikelnatého jakož i rozpustných předstupňů oxidu ceričitého, oxidu zirkoničitého a oxidu barnatého, sušením a jednorázovou kalcinací povlaku a následující impregnací rozpustnými předstupni paládia jakož i opětovným sušením, následující kalcinací a popřípadě redukcí při 300 až 500 °C v proudu plynu obsahujícím vodík.

10. Způsob výroby katalyzátoru výfukových plynů pro auta podle jednoho z nároků 1 až 8, který má následující stupně :

- a/ přípravu povlékacího prášku nasazením vodné disperze z jemně rozptýleného oxidu hlinitého, jemně rozptýlených složek akumulujících kyslík, a popřípadě oxidu nikelnatého jakož i rozpustných předstupňů oxidu ceričitého, oxidu zirkoničitého a oxidu barnatého, odvodněním disperze, usušením a první kalcinací takto získaných pevných látek,
- b/ výrobou vodné povlékací disperze z povlékacího prášku ze stupně a/, přidavkem rozpuštěného předstupně paládia a povlečením inertního nosiče katalyzátoru touto disperzí,
- c/ sušením, následující kalcinací a popřípadě redukcí katalyzátoru při 300 až 500 °C v proudu plynu obsahujícího vodík.

11. Způsob podle nároků 9 nebo 10, v y z n a -
ě u j í c í s e t í m , že se první kalcinace vy-
nechá.