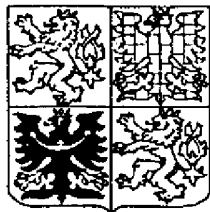


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 04.10.93
(32) 05.10.92
(31) 92/4233404
(33) DE
(40) 15.03.95

(21) 2062-93

(13) A3

6(51)

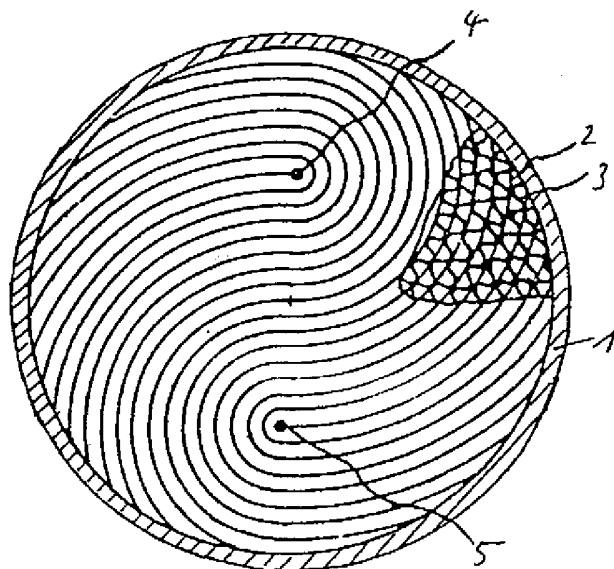
B 01 J 35/04
B 01 J 37/00
B 01 J 37/02
F 01 N 3/28
B 01 D 53/94

(71) Degussa Aktiengesellschaft, Frankfurt am Main, DE;

(72) Domesle Rainer dr., Alzenau, DE;
Engler Bernd dr., Hanau, DE;
Lox Egbert dr., Hanau, DE;

(54) Monolitický kovový nosič katalyzátoru s maticí
s nanesenou vrstvou katalyzátoru a způsob jeho
výroby

(57) Monolitický kovový nosič sestává z více navzájem prople-
tených svazků zvlněných kovových pásů (3) nebo střídavě
zvlněných a hladkých kovových pásů (2), jejichž volné
konce jsou spojeny technickým spojem s plášťovou trubicou
(1) libovolného průřezu, která je obklopuje. Způsob spočívá
v tom, že se svazky plechu nezbytné pro kovový nosič kataly-
zátoru, sestaví z předem povlečených kovových pásů s
přifíznutou délkou a před tvarováním matrice se navzájem
propletou, potom se matrice vsadí do plášťové trubky a
volné konce kovových pásů se upevní svařením na plášťové
trubce.



Kovový nosič katalyzátoru s matricí přivařenou v plášťové trubce z kovových pásů s nanesenou vrstvou katalyzátoru

Oblast techniky

Vynález se týká monolitických kovových nosičů katalyzátorů s matricí s nanesenou vrstvou katalyzátoru z většího počtu navzájem propletených nebo v cik-cak složených svazcích plechu popřípadě různě libovolně zvlněných nebo střídavě zvlněných a hladkých kovových pásů, které jsou na svých styčných místech spojeny technicky s plášťovou trubkou libovolného průřezu, která je otklopuje.

Dosavadní stav techniky

Kovové nosiče pro katalyzátory stejného druhu jsou popsány například v DE-OS 40 25 434 popřípadě DE patentu 40 16 276, jakož i v EP 0 245 736 a EP 0 245 737. Matrice kovového nosiče sestává zpravidla ze slitiny železa, odolné vůči vysokým teplotám, obsahující ferritický Cr a Al, a obsahuje jako další důležité složky stopy Ce, Zr, Y, kovů vzácných zemin, kovů alkalických zemin a/nebo alkalických kovů, aby se zvýšila odolnost vůči teplotám a zabránilo se odprýskávání chránicí vrstvy oxidu ocele.

Podle uvedených patentových spisů popřípadě zveřejňovacích spisů se matrice kovového nosiče vyrábí propletením jednoho nebo více svazků plechu ze zvlněných nebo střídavě zvlněných a hladkých kovových pásů a potom se vsadí do kovové trubky. Pak se kovové pásy spojí na styčných mí-

stech s vnitřními plochami plášťové trubky pro fixování kovové matrice v plášťové trubce vhodným technickým spojovacím způsobem s plášťovou trubicí.

Jako vhodný technický způsob spojování se zpravidla používá nákladné vysokoteplotní spájení ve vysokém vakuu při teplotách nad 1100 °C. Různé způsoby svařování jako svařování svazkem elektronů /DE-OS 27 20 322/ a svařování laserovým paprskem /DE-OS 27 27 967/ jsou popsány u kovových nosičů se spirálovitě navinutou maticí.

Na takto vyrobené kovové nosiče se potom nanáší mezivrstva z jemně rozptýlených kovových oxidů s velkým povrchem, stupňujících aktivitu a promotory - obvykle označované jako Washcoat - a katalyticky aktivní vzácné kovy a potom se přivaří na koncích plášťové trubky například do systému pro odpadní plyny spalovacího motoru.

Výhodná je vysoká mechanická stálost kovových nosičů popřípadě kovových nosičů katalyzátorů vyrobených vysokoteplotním spájením. Vysunutí popřípadě teleskopie matrice kovového nosiče z plášťové trubky tlakem odpadního plynu a namáháním v důsledku střídání teplot se u těchto katalyzátorů nepozoruje. Tato stálost je důsledkem skutečnosti, že volné konce každého jednotlivého kovového pásu jsou pevně spojeny s plášťovou trubicí.

Nanášení vrstev na hotový kovový nosič vede ale k velmi nerovnoměrným tloušťkám nanesených vrstev, neboť se ve zpravidle v rozích, které mají tvar ostrého úhlu, ale i pravého úhlu, podél styčné tečny mezi dvěma sousedícími kovovými pásy hromadí v důsledku kapilárních sil více po-

vlékacího materiálu než na volných plochách. Z toho plyne zvýšená spotřeba povlákacího materiálu a vzácných kovů. Nanášení vrstev po dohotovení kovových nosičů představuje další, velmi nákladný výrobní krok.

Konkurenci popsaného procesu výroby představuje jiný způsob výroby kovových nosičů katalyzátorů. Tento počíná nanesením mezivrstvy zvyšující aktivitu a vzácných kovů na hladké a/nebo zvlněné kovové pásy. V závislosti na matricování pásů se potom navíjí spirálovitě jen zvlněné nebo vždy jeden hladký a jeden zvlněný pás a vlísouvávají se s odpovídajícím vysokým předpětím do plášťové trubky. Ze zkoušek trvanlivosti takového konceptu kovového katalyzátoru ale vyplynulo, že při velkém namáhání katalyzátoru na motorovém vozidle drsná místa styku mezi kovovými pásy nevystačí k tomu, aby zabránila vysunutí popřípadě teleskopii matrice tlakem odpadního plynu z plášťové trubky. Aby se tomu odpomohlo byly vráženy kovové kolíky speciálního provedení z jedné strany pláště přes matici do druhé strany pláště a svařeny s plášťovou trubicí, aby se znemožnilo boční vystupování odpadního plynu z katalyzátoru. Tento druh konstrukce kovových nosičů katalyzátorů je zveřejněn ve finské patentové přihlášce 896 294. Avšak i různé verze této techniky poskytly jen nedokonalé zabezpečení proti výše uvedeným výpadkům při tvrdých zkouškách, blížících se praxi, neboť použitá ferritická ocel měkne již při teplotách vždy podle přesného složení materiálu, mezi 550 až 900 °C a dojde k povolení a uvolnění matrice v

traktu odpadního plynu.

Kromě toho je snadno srozumitelné, že funkce držení kovového kolíku je tím menší, čím je menší hustota struktury kovového nosiče. Nízké hustoty struktury s asi 30 bunkami/cm² jsou proto z důvodů trvanlivosti stěží přístupné.

Nepřehlížeje k tomu zvyšuje vestavba přídržovacího kolíku ztrátu tlaku a hmotnost kovového katalyzátoru tohoto druhu konstrukce, což představuje ztráty výhod vůči kovovému katalyzátoru jiného provedení.

Úlohou předloženého vynálezu je proto dát k dispozici kovový nosič katalyzátoru, který by se vyznačoval vysokou mechanickou pevností kovového nosiče katalyzátorů, u kterého by byla místa styku matrice spojena technickým spojem s plášťovou trubicí, která je obklopuje, který by se vyznačoval vynikající rovnoměrností vrstvy nanesené na kovových pásích a zejména by nevykazoval žádné zvýšené ukládání povlékačích disperze v rozích tvaru ostrého úhlu podél tečny dvou kovových pásů.

Podstata vynálezu

Tato úloha je podle vynálezu vyřešena kovo - vým nosičem katalyzátoru odpovídajícího druhu, který se získá tím, že se svazek plechů nezbytný pro kovový nosič katalyzátoru sestaví z předem povlečených a na délku příříznutých popřípadě do tvaru záhybů upravených kovových pásů a pro formování matrice se navzájem propletou, potom se matrice

vsadí do plášťové trubky a styčná místa kovových pásů se spojí svařením s plášťovou trubicí. Plášťová trubka může být sestavena i z poloskořepin.

Jako vhodné způsoby svařování se při tom nabízejí svařování svazkem elektronů nebo svařování laserovým paprskem, avšak lze použít i jiné způsoby svařování. Na výběru způsobu svařování je podstatné, aby matrice až na místa styku s plášťovou trubicí byla během svařování vystavena jen moderovaným teplotám, aby se tepelně nepoškodil katalytický povlak.

Z těchto důvodů je také přivařování povlečených kovových pásů do plášťové trubky možné jen u zcela malého počtu speciálních druhů povlečení a v převážném počtu případů není použitelné, neboť při standardním způsobu pájení se zahřívá celá matrice spolu s pláštěm. Úspěšné mohou být jen takové způsoby pájení, při kterých se matrice jako při svařování zahřívá pouze v oblasti pláště.

Připojení matrice na plášťovou trubicí se může provést pomocí libovolných svarových švů, nacházejících se na obvodu a to kontinuálních nebo přerušovaných svarových švů a v libovolném počtu. Svarové švy na povrchu pláště mohou být provedeny například jako spirálové, prstěncové, ve formě sinusovky nebo na způsob zubů pily, přičemž z výrobních důvodů může být na primární formu svarového švu namodulována sekundární forma. Lze uvažovat i o přerušovaných svarových švech, například když probíhají šikmo k plášťové trubicí.

Pro dosažení vysoké pevnosti při trvalém provozu může být výhodné, když se svarové švy uspořádají

dají po délce pláště jen v určitých úsecích , například v blízkosti pozdějšího vstupu popřípadě výstupu odpadních plynů.

Pro výrobu trvanlivého kontaktu mezi pláštěm a trubkou a plášťovými pásy je možné doporučit , tyto před svařováním mechanicky, například pomocí kartáče očistit nebo je chemicky zcela nebo částečně zbavit naleptáním nebo rozpuštěním povláků.

Rovněž je možné, kovové pásy před nanesením katalytické vrstvy na pozdějších místech styku s plášťovou trubkou povléknout vrstvou dělicího prostředku, který zabraňuje nanést katalytickou vrstvu nebo umožňuje snadné odstranění katalytické vrstvy před svařením.

U výhodné formy provedení takto vyrobitelných katalyzátorů, zejména u čelních ploch katalyzátorů $> 15 \text{ cm}^2$, je uspořádána struktura matrice ze svazkovaných a popřípadě potom přetvořených kovových pásů se střídavě hladkými a zvlněnými pásy, například podle DE-OS 40 16 276, u nichž všechny konce kovových pásů vykazují styk s pláštěm . Totéž platí pro strukturu matrice s vrstvami tvaru evolventa podle EP patentu 0 245 736.

Použití hladkého pásu je nepostradatelné, když jsou zvlněné pásy provedeny tak, že při skládání / srovnej například US patent 4,402,071 / nebo svazkování s eventuelním následujícím zkroucením vznikne kanál propustný pro plyn. Možné formy provedení zvlněných kovových pásů jsou struktury ryby / US patent 4 753 919 / nebo pásy se šterbinami s odpovídajícím matricováním.

Zvláštní význam má svařování podle vynálezu tehdy, když jsou uspořádány hladké a/nebo zvlněné kovové pásy, například s proraženými otvory, štěrbinami, perforacemi libovolného druhu atd., a tyto vykazují ještě další vzorování, která namodulují kovovým pásům zvláštní strukturu. Tyto nosiče se při normálním procesu výroby, to znamená namáčením, nasáváním nebo stříkáním, dají jen špatně opatřit povlékací vrstvou, neboť se přebytečný povlékací materiál může odstranit například vyfoukáním tlakovým vzduchem nebo vysátím, jen nedostatečně.

Kromě toho dochází u těchto kovových nosičů ke zvýšenému nahromadění nanášených vrstev samo o sobě již na základě povrchového pnutí vodných povlékacích disperzí v bezprostřední blízkosti perforací a může tyto dokonce uzavřít a tak zbavit funkce. Těmto nežádoucím, nerovnoměrným usazeninám se lze vyhnout, když se u popsaného vytvoření kovových pásů kovové pásy nejdříve samy povléknou, popřípadě se zkrátí příříznutím jejich délka a potom se přivaří do plášťové trubky.

S ohledem na velkou trvanlivost kovových katalyzátorů vyrobených podle vynálezu, má druh konstrukce kovových pásů v oblasti plášťové trubky rozhodující význam. Výhodné je provedení, kde zvlněné pásy vykazují na straně pláště hladké konce nebo velmi ploché zvlnění, jehož část dolehá těsně na plášťovou trubku.

V tomto případě se tyto svaří v jednom pra-

covním kroku se stejně dlouhými hladkými pásy a to jak mezi sebou tak i s pláštovou trubicí. Vedle svaření matrice a pláštové trubky se mohou provést další konstrukční opatření pro fixaci matrice. Taková opatření představuje například mírně kónicky probíhající pláštová trubka nebo vroubkování v pláštové trubce. Také je možné provést předběžné fixování keramickými lepidly. Kovová matrice zavedená do pláštové trubky a katalyticky aktivními složkami se může předběžně fixovat již proti nechtěnému otevření, například zahákováním, svarovými body nebo jinými spojovacími technikami.

Jestliže to vyžaduje druh katalyzátoru, může se po přivaření katalyzátoru do pláštové trubky nebo i na předběžně fixovanou kovovou matici bez pláštové trubky, nanést ještě další katalytická složka.

Tak se může například nejdříve nanést na kovové pásy pouze vrstva jemně rozptýlených oxidů s velkým povrchem, které se používají u katalyzátorů pro čištění odpadních plynů ze spalovacích motorů, a teprve po přivaření do pláštové trubky provést impregnaci, například roztokem ušlechtilého kovu a/nebo promotorů.

Takovouto impregnací nedojde k žádnému nahromadění složek, které se nanášejí rozpuštěné, v klínech mezi se dotýkajícími kovovými pásy jak se to děje při dodatečném katalytickém nanášení vrstvy na prefabrikovaný kovový nosič. Dokonce dodatečné nanášení vrstvy dříve na těleso katalyzátoru vyrobené podle vynálezu z povlečených

kovových pásů vede k lepším výsledkům při nanášení vrstvy než u dosud dlouho známých způsobů, neboť intenzita povlékání způsobem podle vynálezu přes průřez bunky je jednodušší.

Přehled obrázků na výkrese

Vynález je blíže vysvětlen pomocí několika příkladů. Obr. ukazují :

Obr. 1 kovový nosič katalyzátoru s matricí tvaru S se střídavě zvlněných a hladkých kovových pásů,

obr. 2 kovový nosič katalyzátoru s matricí tvaru evolventy ze střídavě zvlněných a hladkých kovových pásů,

obr. 3 vytvoření různých svarových švů pro fixaci volných konců kovových pásů na plášťové trubce

a/ spirálový svarový šev

b/ prstencové svarové švy s přerušeními

Příklady provedení vynálezu

Obr. 1 ukazuje matrici tvaru S, spletenou střídavě z hladkých kovových pásů 2 a zvlněných kovových pásů 3 v plášťové trubce 1 podle EP 0 245 737. Matrice je získána z pravoúhlého svazku střídavě hladkých kovových pásů 2 a zvlněných kovových pásů 3 spletením okolo fixačního bodu 4 a fixačního bodu 5 .

Obr. 2 ukazuje matrici tvaru evolventy ze střídavě hladkých kovových pásů 2 a zvlněných kovových pásů 3 v plášťové trubce 1 podle EP 0 245 736. Pro vytvoření této matrice se ko -

vové pásy po povlečení katalyzátorem podle potřeby zvlní, jejich délka se zkrátí přiříznutím, přivaří se jedním koncem k válcovému nástavci 6 a potom se zkroutí do tvaru evolventy.

Oboum formám provedení je společné, že volné konce jednoho každého kovového pásu jsou ve styku s vnitřní plochou plášťové trubky 1 a s touto jsou pevně spojeny svařením. Tím, že se kovové pásy 2,3 povleknou před vytvořením kovové matrice katalyzátorem, vykazují kovové nosiče katalyzátorů podle vynálezu velmi rovnoměrné povlečení a kromě toho se dají velmi hospodárně vyrábět.

K tomu přistupuje ještě ušetření katalytického povlékacího materiálu, neboť se předem zabráni nahromadění materiálu kapilárními silami.

Obr. 3 a a b ukazuje různé formy provedení svarových švů pro trvanlivou fixaci kovové matrice v plášťové trubce 1, která ji obklopuje. Plášťová trubka je při tom označena vztahovou značkou 1, spirálový svarový šev 6 a přerušované, prstěncové svarové švy v blízkosti konců plášťové trubky 1 jsou označeny vztahovou značkou 7.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Monolitický kovový nosič katalyzátoru s matricí s nanesenou vrstvou katalyzátoru, z většího počtu navzájem propletených nebo v cik-cak složených svazcích plechu popřípadě různě libovolně zvlněných nebo střídavě zvlněných a hladkých kovových pásů, které jsou na svých styčných místech spojeny technickým způsobem s plástovou trubicí libovolného průřezu, která je obklopena, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že svazky plechů jsou složeny z předem povlečených a na délku přiříznutých popřípadě do tvaru záhybů upravených kovových pásů a pro tvarování matrice se navzájem propletou, potom se matrice vsadí do plástové trubky a místa styku kovových pásů se spojí svařením s plástovou trubicí.

2. Monolitický kovový nosič katalyzátoru podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že matrice sestává ze svazků plechu, vzájemně propletených ve tvaru písmene S, hvězdíkovitě nebo ve tvaru evolventy.

3. Monolitický kovový nosič katalyzátoru podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že matrice sestává z cik-cak složených a navzájem propletených svazků plechu.

4. Monolitický kovový nosič katalyzátoru

podle nároku 2 nebo 3 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že místa styku kovových pásů s plášťovou trůbkou a/nebo kovových pásů navzájem se před svařením zcela nebo částečně zbaví nanese-
né vrstvy nebo se vyrobí bez nánosu vrstvy.

5. Monolitický kovový nosič katalyzátoru podle nároku 1 až 4 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že zvlněné kovové pásy vyka-
zují na straně pláště hladké nebo mírně zvlněné volné konce, které jsou svařeny s pláštěm a navzájem jakož i popřípadě s hladkými kovovými pásy, sloužícími jako mezivložky.

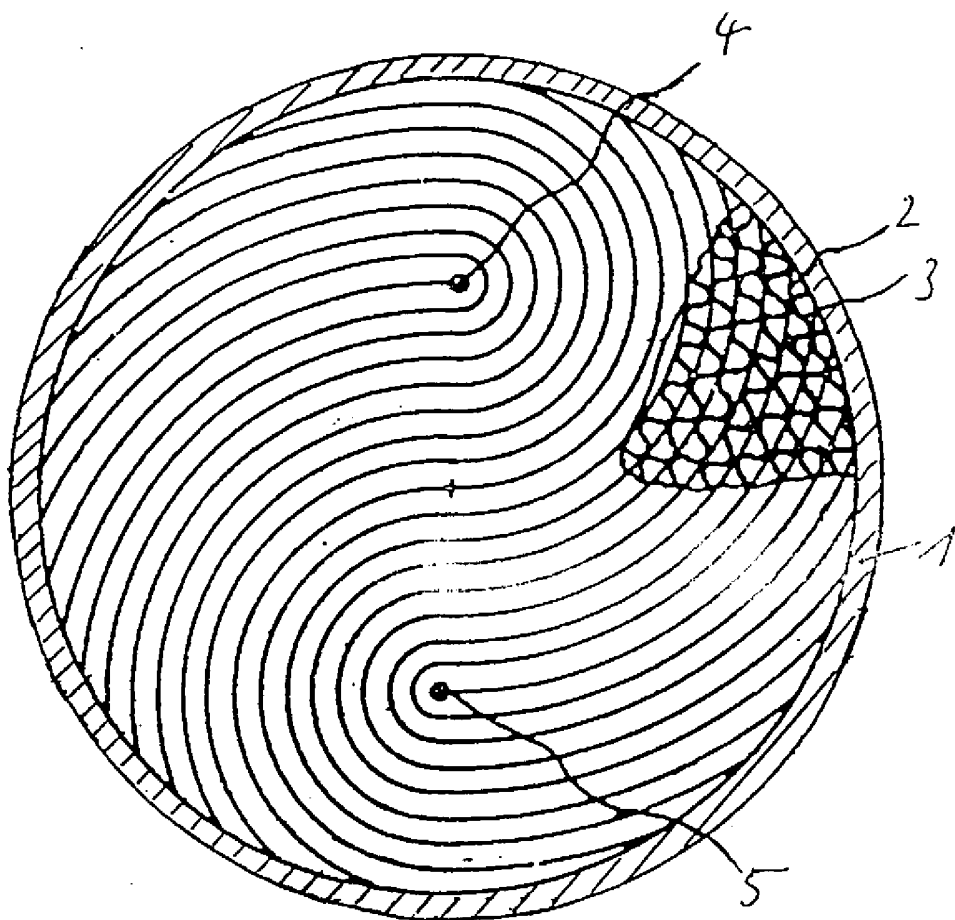
6. Monolátický kovový nosič katalyzátoru podle nároků 1 až 5 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že po svaření povlečené matri-
ce se nanáší další katalytické složky impregna-
cí nebo nanesením vrstvy disperze.

7. Způsob výroby monolitického kovového no-
siče katalyzátoru podle nároků 1 až 6 , v y -
z n a č u j í c í s e t í m , že svazky plechů nezbytné pro kovový nosič katalyzátoru se sestaví z předem povlečených a na délku při-
říznutých kovových pásů a pro tvarování matrice se navzájem propletou a takto získaná matrice se potom vsadí do plášťové trubky a místa styku kovových pásů se spojí svařením s plášťovou trůbkou.

Způsob podle nároku 7 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se kovové pásy před nanesením katalytického povlaku povléknou na

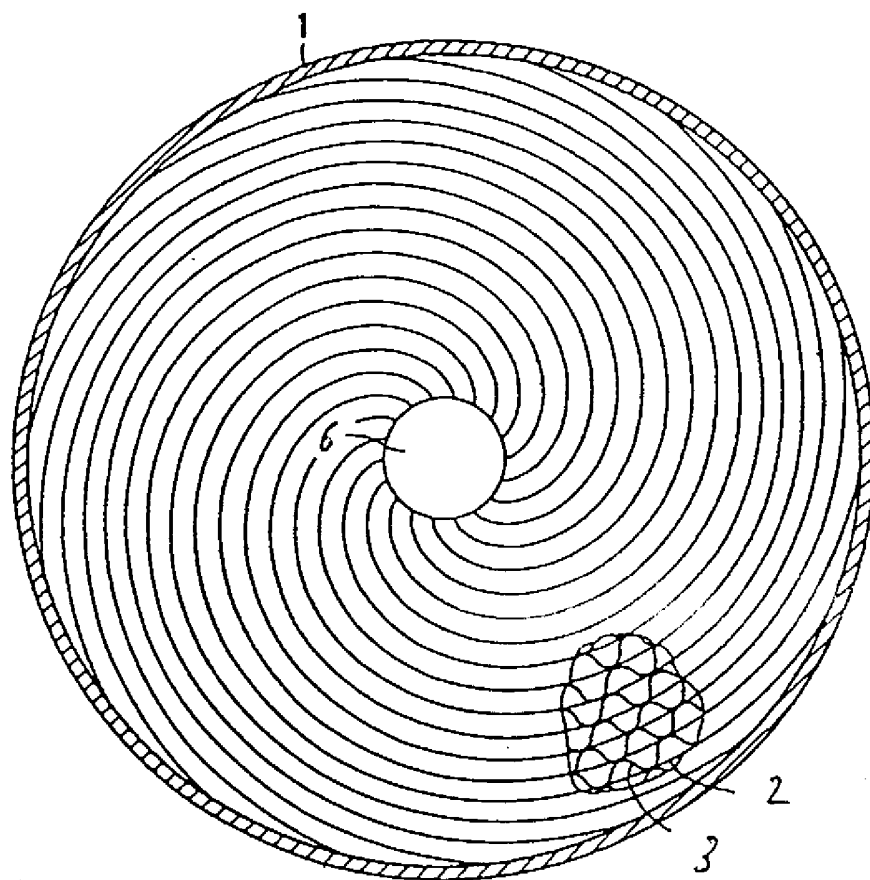
poddějšších místech styku s plášťovou trubkou vrstvou dělicího prostředku ,která zabrání nanést katalytickou vrstvu nebo umožní snadné odstranění nanesené vrstvy katalyzátoru před svařením.

9. Použití katalyzátorů podle nároků 1 až 6 pro čištění odpadních plynů stacionárních a nestacionárních spalovacích motorů.



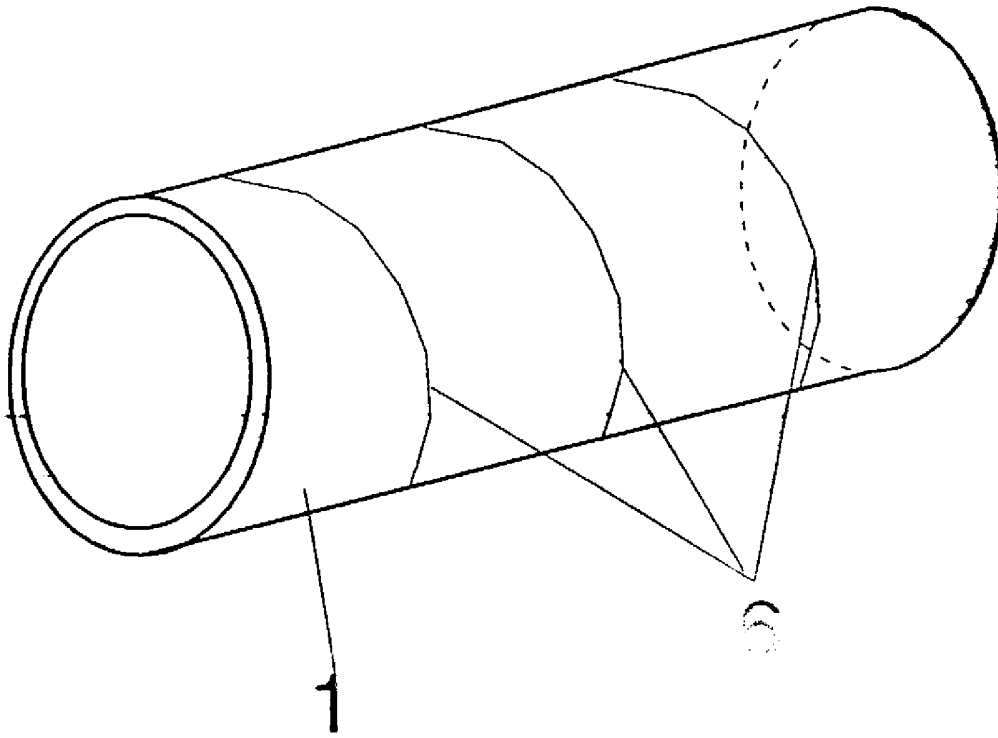
Obr. 1

PRIL.
PRŮMYSLUVEHO
VLAŠTINICV
URAD
0 7 X 9 3
00510
5 7 0 0 0
8.1.

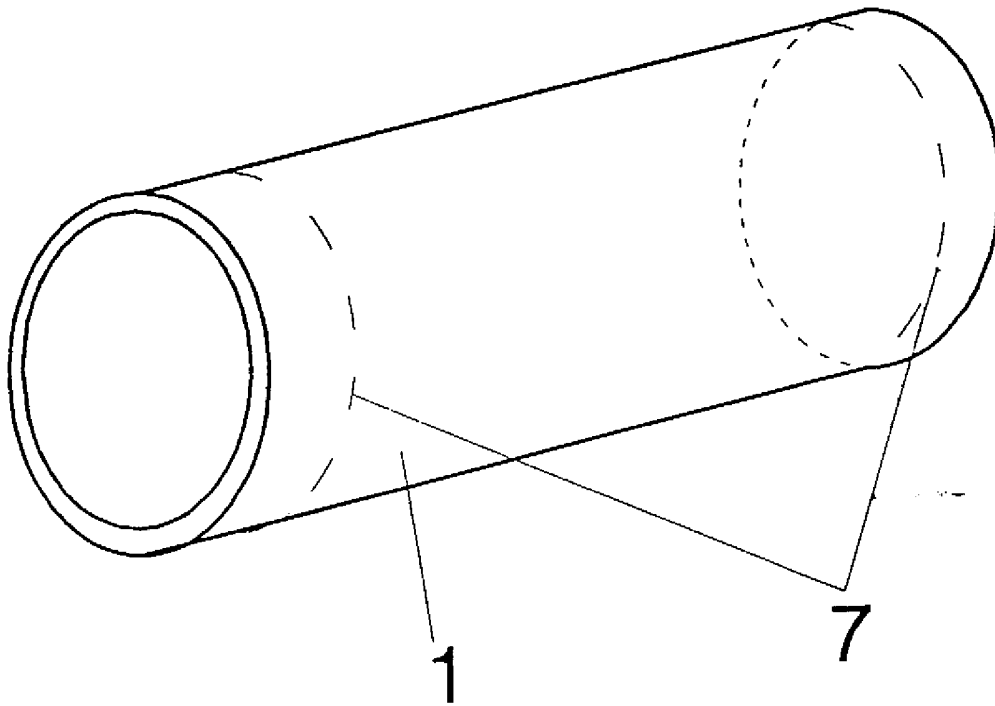


Obr. 2

PRIL.
VLASTNICTV
PRŮMYSLUVEHO
GRAD
0 7. X 9 3
00510
1-5 7 0 0 0
2.J.



a)



b)

Obr. 3

