

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

107472

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.08.76 (P. 192024)

Pierwszeństwo: 27.08.75 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl.² B01J 23/00
F01N 3/15

Zgłoszenie ogłoszono: 20.06.77

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1980

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Engelhard Minerals a. Chemicals Corporation,
Murray Hill (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wielofunkcyjny katalizator do równoczesnego utleniania gazowych węglowodorów i tlenku węgla oraz redukcji tlenków azotu

1

Przedmiotem wynalazku jest wielofunkcyjny katalizator, zawierający jeden lub więcej metali z grupy platynowców oraz w znacznie większej ilości, tlenki metalu podstawowego, osadzone na odpowiednim nośniku i stosowany do oczyszczania gazów odlotowych z procesów spalania, zwłaszcza z maszyn o spalaniu wewnętrznym.

Wielofunkcyjne katalizatory mają zdolność spełniania czterech zadań — utleniania tlenku węgla i utleniania niespalonych węglowodorów przy równoczesnej redukcji tlenków azotu, przez przeprowadzenie tych zanieczyszczeń gazów odlotowych z maszyn o spalaniu wewnętrznym w dwutlenek węgla, wodę i pierwiastkowy azot, bez wytwarzania trójtlenku siarki lub kwasu siarkowego. Takie konwersje chemiczne zachodzą na katalizatorze wówczas, gdy stosunek powietrza do paliwa, dostarczonych do spalania jest utrzymywany w granicach zbliżonych do stechiometrycznego, skutkiem czego skład gazów wylotowych utrzymuje się w wąskim przedziale, niekiedy zwanym „okienkiem”, w którym to przedziale katalizator może zapewnić prawie całkowitą konwersję zanieczyszczeń.

Dokładniej, przedmiotem wynalazku jest wielofunkcyjny katalizator wykazujący zdolność przemiany niespalonych węglowodorów, tlenku węgla i tlenków azotu w produkty mniej szkodliwe.

Problem przemiany gazowych zanieczyszczeń spalin wydzielanych z silników samochodowych na

2

produkty o mniejszej szkodliwości był przedmiotem szerokich badań, zwłaszcza w ostatnich latach. Przedmiotem zainteresowania są cztery główne składniki spalin samochodowych, mianowicie nie spalone węglowodory, tlenek węgla, tlenki azotu i siarczany. Z zaostrzeniem wymagań norm okazało się konieczne wprowadzenie nowych sposobów usuwania tych zanieczyszczeń. Ostatnio zastosowano katalizatory utleniające nie spalone węglowodory i tlenek węgla. W bliskiej przyszłości mogą być potrzebne katalizatory odpowiadające surowszym ograniczeniom zawartości tlenków azotu i siarczanów (wyrażonych jako kwas siarkowy) w gazach odlotowych. Dwutlenek siarki, choć powstaje w procesie spalania, jeżeli nie jest utleniany do trójtlenku siarki, to nie jest mierzony jako siarczany. Na konwencjonalnych katalizatorach wylotowych, które zwykle pracują w warunkach utleniających, tlenki azotu nie ulegają znaczniejszej redukcji, natomiast jest na nich utleniany dwutlenek siarki, a więc wytwarzane są siarczany. Dla usunięcia wszystkich trzech głównych zanieczyszczeń równocześnie, bez utleniania dwutlenku siarki, zawartego w gazach odlotowych, konieczne jest opracowanie ulepszonych katalizatorów i/lub zmiana warunków pracy silnika.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 331 787 przedstawiono typowy katalizator z metali szlachetnych (korzystnie platyny i palladu), który można zastosować do utleniania

węglowodorów i tlenku węgla, emitowanych w spalinach samochodowych. Dla ułatwienia procesu utleniania, takie katalizatory pracują przy nadmiarze tlenu. Nawet przy ograniczeniu zawartości wolnego tlenu, co najmniej część obecnego dwutlenku siarki ulega przemianom na trójtlenek siarki lub kwas siarkowy. Ponieważ usuwanie tlenków azotu polega na ich redukcji do cząsteczkowego azotu, procesowi temu nie sprzyjają utleniające warunki, stosowane do utleniania węglowodorów i tlenku węgla do wody i dwutlenku węgla. Te dwie reakcje wymagają zwykle różnych warunków. Dla utleniania winien być obecny nadmiar tlenu /uboga mieszanka paliwowa/, a jeśli mają być zredukowane tlenki azotu, to zwykle konieczne jest spalanie przy niedoborze tlenu /bogata mieszanka paliwowa/.

Czyniono różne propozycje, jak przedstawione w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 565 474 i 3 741 725, stosowania dwóch lub więcej ułożonych kolejno złóż katalizatora /w patencie nr 3 565 474 oba katalizatory na bazie niklu, w patencie nr 3 741 725 kolejno platyna-pallad-tlenek metalu/. Zwykle w pierwszej przeprowadza się reakcję z tlenkami azotu, przy bogatych w paliwo gazach odlotowych, a następnie wstrzykuje powietrze, stwarzając warunki ubogie w paliwo, odpowiednie do utleniania węglowodorów i tlenku węgla.

Katalizator z metali szlachetnych /platyny i rodru/, stosowany wyłącznie do ograniczenia zawartości tlenków azotu, jest przedstawiony w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 806 592. Katalizator ten pracuje w obecności dodanego gazu redukującego. Przeznaczeniem tego katalizatora jest zastosowanie do gazów odlotowych z fabryki kwasu azotowego, gdzie dodawanie redukującego gazu jest możliwe. Jest on mniej przydatny do stosowania w samochodzie, gdzie konieczne byłoby stosowanie bogatej mieszanki paliwowej, co pociąga za sobą pogorszenie ekonomii pracy i wytwarzanie znacznych ilości nie spalonych węglowodorów i tlenku węgla, które musiałyby być usuwane za pomocą katalizatora utleniającego.

W patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 840 471 opisano katalizator zawierający platynę i rod w stopie z metalem podstawowym /w podanym przykładzie z niklem/, osadzony na obojętnym nośniku /w podanym przykładzie „Torvex” produkcji Du Pont de Nemours and Co/, który utlenia węglowodory i tlenek węgla, a przy dodatku redukującego paliwa redukuje tlenki azotu. W opisie nie przedstawiono jednak równoczesnego usuwania wszystkich trzech zanieczyszczeń, sugerując, że w przypadku stosowania katalizatora do usuwania wszystkich składników konieczna jest praca w układzie szeregowym, jak wyżej omówiona. Warunki dobiera się dodając redukującego gazu, w celu usunięcia tlenków azotu, lub, alternatywnie, przez dodanie powietrza, dla utleniania węglowodorów i tlenku węgla.

Upřednio zaproponowany katalizator wielofunkcyjny, przedstawiony w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 370 974 nadaje

się do równoczesnego usuwania wszystkich trzech głównych zanieczyszczeń. Do doprowadzenia odlotowych gazów do równowagi chemicznej stosuje się zredukowany nikiel osadzony na tlenku glinu, promotowany metalami alkalicznymi i metalami ziem alkalicznych. W patencie wykazano, że jeżeli byłoby możliwe osiągnięcie równowagi termodynamicznej, to zanieczyszczenia byłyby zasadniczo usuwane. Taki katalizator będzie promotować równowagę proponowanych reakcji, lecz, jak się uważa, nie zachowa on tej czynności przez handlowo użyteczny okres czasu, a zadowalające ograniczenie emisji w silniku samochodowym wymagałoby stosowania go w nadmiernej ilości.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 883 444 przedstawiono inny katalizator, wykazujący zdolność promotowania reakcji wszystkich trzech głównych zanieczyszczeń równocześnie, w przypadku obecności w gazach odlotowych stechiometrycznej ilości tlenu. Zastosowano tu sam pallad w połączeniu z dużą ilością tlenków kobaltu i niklu. Jednakowoż pallad jest wrażliwy na obecność w paliwie siarki i ołowiu i ma małą zdolność zachowania swej czynności w przypadku zastosowania w silniku pracującym w warunkach zasadniczo stechiometrycznych, w związku z czym jest nieprzydatny, gdy konieczny jest wysoki stopień konwersji zanieczyszczeń w dłuższym okresie czasu.

Podsumowując, dotychczas znane jest stosowanie katalizatorów z metali szlachetnych do utleniania tlenku węgla i węglowodorów /patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 331 787/, stosowanie katalizatorów z metali szlachetnych do redukcji tlenków azotu w obecności redukującego gazu /patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 806 582/, zastosowanie stopu metali szlachetnych z metalami podstawowymi w katalizatorze, który może być stosowany bądź to do utleniania, bądź też redukcji, przy odpowiednich warunkach pracy /patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 840 471/, taki dobór składu gazów odlotowych, by zachodziło bądź utlenianie, bądź redukcja /patenty Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 565 474 i 3 741 725/ oraz zastosowanie katalizatora z metalu podstawowego do promotowania równowagi reakcji sprzyjających usuwaniu każdego z trzech głównych zanieczyszczeń gazów odlotowych /patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 370 974/.

Pożądany, lecz dotychczas nie opracowany był katalizator, wykazujący zdolność utleniania węglowodorów i tlenku węgla w ekonomicznie do przyjęcia okresie czasu, bez równoczesnego wytwarzania siarczanów /SO₂ lub kwasu siarkowego/ i redukowania, w tych samych warunkach, tlenków azotu, co pozwoliłoby na uniknięcie takiego doboru warunków pracy, by wytworzyć oddzielną strefę utleniającą i redukującą. Taki wynik uzyskano z zastosowania nowego katalizatora w silniku o spalaniu wewnętrznym, przy ściśle regulowanym stosunku powietrza do paliwa.

Wynalazek dotyczy wielofunkcyjnego katalizatora reakcji zanieczyszczeń gazów odlotowych z procesów spalania ogólnie, a zwłaszcza z procesów spalania zachodzących w silnikach o spala-

niu wewnętrznym, który, w odpowiednio regulowanych warunkach, może równocześnie redukować tlenki azotu i utleniać węglowodory i tlenek węgla, nie wytwarzając znaczniejszych ilości trójtlenku siarki lub kwasu siarkowego. Wielofunkcyjny katalizator według wynalazku zawiera metal z grupy platynowców i, w znacznie większej ilości, tlenki metalu podstawowego. Takie katalizatory mogą, jako składnik szlachetny, zawierać samą platynę lub platynę z jednym lub większą liczbą metali z grupy platynowców, jak rod, ruten, pallad lub iryd, również ich mieszaniny lub stopy. W korzystnym wariantcie stosuje się platynę i rod. Tlenek metalu podstawowego wybiera się z grupy obejmującej tlenki żelaza, kobaltu, niklu, chromu, wolframu, miedzi, manganu i renu. Takie tlenki mogą występować w więcej niż jednym stopniu utlenienia. Uważa się, że ta właściwość jest przyczyną ich użyteczności w wielofunkcyjnych katalizatorach według wynalazku. Tlenek cynku, choć nie ulega zmianom stopnia utlenienia, również znajduje zastosowanie w połączeniu z tlenkami wyżej wymienionymi. Promotory zmian stopnia utlenienia mogą być użytecznymi dodatkami do katalizatorów. W korzystnym wariantcie stosuje się tlenek niklu. Podczas gdy metale szlachetne stosuje się w małej ilości, w gotowym katalizatorze typowo 0,05—0,5% wagowych platyny i 0,002—0,3% wagowych rodu, czyli łącznie metali szlachetnych 0,052—0,8% wagowych, ilość tlenku metalu podstawowego jest znacznie większa i wynosi zwykle 1—20% w gotowym katalizatorze. Powyższe aktywne składniki osadza się na nośniku, przykładowo na monolitycznej strukturze, jak ceramika lub perforowany metal lub na złożu rozdrobnionym, np. na małych perełkach lub kulkach. Ściany kanałów monolitu mają zwykle powłokę lub film, czasami zwany powłoką kąpielową, powłoką aktywowaną lub masą lejącą, zapewniającą dużą powierzchnię właściwą gazów odlotowych z katalitycznie czynnymi składnikami. Takie powłoki jak omawiana w patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 565 830 zwiększają powierzchnię odkładania katalizatora z 0,2—2 m²/g w przypadku nośnika nie powleczonego do 20 m²/g i więcej. Powłoki nakłada się zwykle jako jeden materiał lub jako mieszaniny, których składniki wybiera się z grupy obejmującej tlenek glinu, tlenek tytanu, tlenek cyrkonu, krzemionkę, tlenek magnezu, tlenek wapnia, tlenki metali ziem rzadkich, jak tlenek ceru i ich mieszaniny. Powłoki zawierają typowo 3—25% wagowych katalizatora, w przypadku nośników metalicznych mogą zawierać tak małą ilość jak 0,2% wagowych. W korzystnym wariantcie stosuje się mieszaninę tlenków glinu i ceru.

Wielofunkcyjny katalizator według wynalazku podczas kontaktowania z gazami wylotowymi, wytwarzanymi w procesie spalania przy regulowanym stosunku powietrza do paliwa bliskim stechiometrycznemu, może w znacznym stopniu konwertować trzy główne zanieczyszczenia, nie wytwarzając trójtlenku siarki lub kwasu siarkowego. Stosunek powietrza do paliwa dobiera się tak, by w gazach wylotowych nie było warunków mie-

szanki bogatej lub mieszaniki ubogiej w paliwo. W takim układzie regulacyjnym zachodzą jedynie małe fluktuacje, utrzymujące się w wąskich granicach pożądanego stosunku powietrza do paliwa. Przy pracy w tym wąskim zakresie, zwanym „okienkiem”, gazy wylotowe zawierają nie więcej niż nieznaczną ilość wolnego tlenu. W takich gazach wylotowych wielofunkcyjny katalizator według wynalazku redukuje tlenki azotu i równocześnie utlenia tlenek węgla i węglowodory, jeżeli stosowany jest w silnikach samochodowych pracujących w warunkach regulacji stosunku powietrza do paliwa bliskim stechiometrycznemu.

Wielofunkcyjny katalizator według wynalazku obejmuje kompozycję metalu z grupy platynowców zachowującą wysoki poziom skuteczności w ciągu handlowo użytecznego okresu czasu, przez dodatek, w znacznie większej ilości, tlenków metali podstawowych. Katalizator z grupy platynowców jest dobrany z grupy obejmującej platynę, rod, pallad, ruten, iryd i mieszaniny lub stopu tych metali. Korzystnie stosuje się platynę i rod. Korzystnie stosunek platyny do rodu wynosi około 95/5 Pt/Rh. Ponieważ stosunek ten jest zbliżony do stosunku w jakim platyna i rod występują w rudzie, jego przyjęcie daje korzyści handlowe. Skuteczne są jednak również kompozycje odbiegające od tego stosunku i stosować można wartość 50/50 Pt/Rh. Korzystnie stosuje się Pt/Rh na monolitycznym nośniku powleczonym trudnotopliwymi tlenkami, zawartość platyny w gotowym katalizatorze wynosi 0,05—0,5% wagowych, a zawartość rodu 0,002—0,3% wagowych, czyli łączna zawartość metali szlachetnych 0,052—0,8% wagowych. Powyższe ilości metali szlachetnych są współmierne z ich skutecznością i kosztem gotowego katalizatora, stosowanego w silniku. Katalizatory o wyższej zawartości szlachetnego metalu są również skuteczne, lecz niekorzystne ze względów praktycznych. Należy rozumieć, że optymalny ładunek metalu szlachetnego dla szczegółowych zastosowań będzie się nieco różnić w zależności od typu nośnika, jego gęstości objętościowej i powierzchni właściwej. Stężenie szlachetnego metalu dobiera się w zależności od nośnika, dla osiągnięcia tego samego skutku. Jednak sumaryczna ilość stosowanych metali szlachetnych jest zależna bardziej od pojemności skokowej cylindrów silnika i wagi samochodu niż od typu zastosowanego nośnika. Ilość tlenku metalu podstawowego jest zwykle znacznie większa od ilości metalu szlachetnego. Korzystnie ilość tlenku podstawowego metalu jest około ośmiokrotnie większa od ilości metalu szlachetnego. Typowo tlenek metalu podstawowego stanowi 1—20% wagowych gotowego katalizatora. Tlenek metalu podstawowego może być dobrany spośród tlenków niklu, żelaza, kobaltu, chromu, wolframu, miedzi, magnezu i renu. Takie tlenki metali mogą występować w kilku stanach utlenienia. Uważa się, że ta charakterystyka jest użyteczna w katalizatorach według wynalazku. Tlenek cynku, który nie występuje w kilku stanach utlenienia, może być użyteczny w połączeniu z metalami wyżej wymienionymi. Użytecznymi

dodatkami do katalizatorów mogą być promotory zmian stanu utlenienia metali. Skuteczność dużej ilości tlenu metalu podstawowego będzie wykazana poniżej, przy porównaniu właściwości katalizatora według wynalazku z właściwościami katalizatorów według dotychczasowego stanu techniki.

Powłoki dające dużą powierzchnię pod przyjęcie składników katalitycznych stosuje się w przypadku nośników o stosunkowo małej powierzchni właściwej, zwłaszcza monolitów. Zwykle sporządza się rozdrobniony nośnik z materiału o dużej powierzchni właściwej, który można stosować bez dodatkowego powlekania rozwijającego powierzchnię. Bardziej szczegółowo jest to opisane w patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 565 830. W przypadku stosowania monolitów, całkowitą powierzchnię można zwiększyć z 0,2–2 m²/g dla nośnika nie powleczonego do około 20 m²/g i więcej. Takie powłoki zwykle nanosi się jako związki wybrane z grupy obejmującej tlenek glinu, tlenek tytanu, tlenek cyrkonu, krzemionkę, tlenek magnezu, tlenek wapnia, tlenki metali ziem rzadkich, np. tlenek ceru i ich mieszaniny. Ich udział w gotowym katalizatorze z zastosowaniem monolitycznego trudnotopliwego tlenu wynosi 3–25% wagowych, lecz również może być tak niski, że wynosi 0,2% wagowych, w przypadku gdy nośnikiem jest struktura metaliczna.

Technika sporządzania katalizatora może obejmować osadzanie metali szlachetnych różnymi sposobami według dotychczasowego stanu techniki, przykładowo podanymi w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 331 787. Można one obejmować wytrącanie metali z roztworów rozpuszczalnych w wodzie soli szlachetnych metali lub adsorpcję z tych roztworów. Po osadzeniu można szlachetne metale utrzymywać na nośniku, np. działając siarkowodorem. Zwykłym etapem wykańczającym jest kalcynowanie w wysokiej temperaturze, typowo 500–800°C.

Opis przedstawia katalizator według wynalazku stosowany w silniku samochodowym, może on być jednak zastosowany do innych procesów spalania, gdzie zachodzą podobne reakcje.

Przedmiot wynalazku wyjaśniono bardziej szczegółowo w odniesieniu do rysunków, na których fig. 1 przedstawia wykres zależności procentowej konwersji od stosunku powietrze-paliwo, przedstawiający wyniki uzyskane ze świeżo sporządzonym katalizatorem według wynalazku i ilustrujący wagę regulacji stosunku powietrze-paliwo, fig. 2 przedstawia wykres podobny do fig. 1, wykazujący właściwości katalizatora z fig. 1 po stosowaniu w silniku ze spalaniem wewnętrznym w ciągu 125 godzin, fig. 3 ilustruje wykres podobny do fig. 1 i 2, wykazujący właściwości znanego katalizatora z metali szlachetnych, po stosowaniu w silniku ze spalaniem wewnętrznym w ciągu 125 godzin, a fig. 4 przedstawia wykres podobny do fig. 1, 2 i 3, wykazujący właściwości katalizatora ze stopu metalu szlachetnego z metalem podstawowym, według dotychczasowego stanu techniki, po stosowaniu w silniku ze spalaniem wewnętrznym w ciągu 125 godzin.

Wielofunkcyjny katalizator według wynalazku redukuje tlenki azotu, równocześnie utleniając węglowodory i tlenek węgla. Właściwości świeżo sporządzonego katalizatora ilustruje fig. 1, będąca wykresem zależności procentowej konwersji trzech głównych zanieczyszczeń od stosunku powietrza do paliwa. Stosunek powietrza do paliwa w mieszance doprowadzanej do procesu spalania wpływa na ilość produkowanych zanieczyszczeń. Dla dokładnego pomiaru właściwości katalizatora sporządzono mieszanę gazów o składzie odpowiadającym składowi gazów odlotowych przy założonym stosunku powietrza do paliwa, a więc zawierającą trzy główne składniki zanieczyszczające. Mieszaniny kontaktowano z katalizatorem i mierzono stopień konwersji. Stosunek powietrze-paliwo 14,65 /wagowo/ jest stechiometrycznym stosunkiem w fig. 1–4, odpowiadającym spalaniu paliwa węglowodorowego o średnim składzie CH_{1,88}. Paliwa o innym składzie węgiel/wodór będą wymagały, dla wytworzenia mieszanek stechiometrycznych, nieco innego stosunku powietrze-paliwo. Dla uniknięcia błędów w porównaniach, relację między rzeczywistym stosunkiem powietrze-paliwo, a wartością stechiometryczną wyrażono greckim symbolem λ . $\lambda=1$ oznacza mieszaninę stechiometryczną, $\lambda>1$ mieszaninę ubogą w paliwo, a $\lambda<1$ mieszaninę bogatą w paliwo. W fig. 1–4 obok rzeczywistych wartości stosunku powietrze-paliwo podano również wartości λ . Np. przy stosunku powietrze-paliwo 14,5 $\lambda=14,5/14,65=0,9898$.

Jak widać z fig. 1, przy użyciu świeżego katalizatora według wynalazku konwersja jest zasadniczo zupełna. Przy pracy w wąskich granicach bliskich stosunku stechiometrycznego, katalizator według wynalazku usuwa zwykle 90–100% każdego z zanieczyszczeń. W warunkach wzbogacenia w paliwo /poniżej 14,65, lub $\lambda<1$ / są redukowane tlenki azotu, a w warunkach zubożenia w paliwo /powyżej 14,65 lub $\lambda>1$ / utleniają węglowodory i tlenek węgla. Wprawdzie katalizator można stosować w takich warunkach, by usuwał tylko jeden typ zanieczyszczenia, lecz szczególną jego cechą jest to, że w wąskim zakresie „okienka”, bliskim stechiometrycznemu stosunkowi powietrze-paliwo może on konwertować wszystkie trzy zanieczyszczenia do nieszkodliwych związków, nie wytwarzając siarczanów. Granice tych „okienek” ogólnie są ustalone wartościami stosunku powietrze-paliwo, przy których konwersja jednego lub więcej zanieczyszczeń jest jedynie nieznaczna. Jak widać na fig. 1, wszystkie zanieczyszczenia mogą być zasadniczo usunięte, gdy stosunek powietrze-paliwo jest ściśle regulowany w granicach „okienka”, tj. około 14,4 i 14,6. Regulacja stosunku powietrze-paliwo w tych granicach jest możliwa. Przykładowo, układ doprowadzania paliwa może być sterowany czujnikiem tlenu umiejscowionym w gazach odlotowych. Normalne zmiany w układzie regulacyjnym powodują ciągłą oscylację stosunku powietrze-paliwo wokół wartości pożądanej, bliskiej stechiometrycznej. Amplituda oscylacji jest mała i stosunek powietrze-paliwo utrzymuje się w „okienku”. Stwierdzono, że w tych warunkach katalizator prawie całkowicie usuwa trzy zanie-

czyszczenia. Przy znacznym odchyleniu poza „okienko” katalizator może konwertować to z zanieczyszczeń, którego konwersja jest faworyzowana warunkami, tj. tlenki azotu, przy mieszance wzbogaconej w paliwo $\lambda < 1$ lub tlenek węgla i węglowodory, przy mieszance zubożonej w paliwo $\lambda > 1$.

Inną korzyścią stosowania wielofunkcyjnego katalizatora według wynalazku przy regulowanym stosunku powietrze-paliwo bliskim stechiometrycznemu jest to, że w tych warunkach praktycznie nie zachodzi wytwarzanie trójtlenku siarki lub kwasu siarkowego przez utlenianie dwutlenku siarki zawartego w gazach odlotowych. Można oczekiwać, że tak wyposażony pojazd będzie odpowiadał rządowym normom emisji siarczanów, którą to emisję można ocenić, gdyż jest ona skorelowana z zachodzącym utlenianiem dwutlenku siarki.

Należy zauważyć, że choć pożądanym celem jest 100% konwersja, to nie jest ona jednak wymagana. Rządowe normy maksymalnej emisji zanieczyszczeń w gazach odlotowych są wyrażone w gramach na milę drogi pojazdu. Jeżeli surowe gazy odlotowe rozrządu silnika zawierają zanieczyszczenia w wysokim stężeniu, to wymagany jest wysoki stopień ich konwersji, jeżeli natomiast stężenie zanieczyszczeń w gazach odlotowych jest niskie, to dla spełnienia wymagań normy konieczna jest jedynie umiarkowana konwersja.

Jak przedstawiono na fig. 1, wielofunkcyjny katalizator według wynalazku promuje bardzo wysoką konwersję trzech głównych zanieczyszczeń w zakresie wartości stosunku powietrze-paliwo 14,4—14,6. Wykres wykazuje, że „okienko” zakresu stosunku powietrze-paliwo jest wąskie, co wymaga dokładnej regulacji tego stosunku. Punktem docelowym jest praca po stronie mieszanki wzbogaconej w paliwo warunków stechiometrycznych, tj. przy $\lambda < 1$. Z wykresu wynika również, że nie można dobrać warunków zapewniających optymalną konwersję wszystkich zanieczyszczeń równocześnie. Normalne odchylenia wartości stosunku powietrze-paliwo w silniku sterowanym czujnikiem tlenu będą wynosić około $\pm 0,1$ jednostki wartości tego stosunku /wagowo/ lub mniej. W takich warunkach stosunek powietrze-paliwo stale zmienia się, a w wyniku mieszania gazów i czasu ich rezydencji w układzie wydechowym przeciętny stosunek powietrze-paliwo utrzymuje się około wartości środkowej okienka.

Należy zwrócić uwagę, że ponieważ katalizator jest aktywny zarówno w utlenianiu jak redukcji, w zakres wynalazku wchodzi zastosowanie go w dwóch złożach pracujących szeregowo, jak opisano w poprzednich patentach. Wpierw należałoby ustalić warunki redukujące /stosunek powietrze-paliwo $\lambda < 1$ / w celu zredukowania tlenków azotu, a następnie przez doprowadzenie powietrza stworzyć warunki utleniające, dla utlenienia węglowodorów i tlenku węgla. Alternatywnie można odwrócić kolejność etapów redukcji i utleniania. Taki sposób pracy nie jest wariantem korzystnym lecz jest możliwy do przeprowadzenia, gdy

nie jest możliwa dokładna regulacja stosunku powietrze-paliwo. Ograniczeniem stosowania niektórych wielofunkcyjnych katalizatorów według wynalazku może być ewentualnie powstawanie amoniaku w pierwszym etapie z utlenieniem go do tlenków azotu w etapie drugim. W takich zastosowaniach skład katalizatora należy dobierać w sposób zapewniający minimalizację tworzenia amoniaku w warunkach redukujących.

Sprawność konwersji przedstawiona na fig. 1 dotyczy świeżego katalizatora według wynalazku o składzie 0,2% wagowych Pt, 0,01% wagowych Rh i 2% Ni_2O_3 na monolitycznej strukturze o gęstości objętościowej około 1,5 g/cm³, z powłoką o składzie 90% tlenku glinu i 10% tlenku ceru i powierzchni właściwej 20 m²/g. Fig. 2—4 przedstawiają właściwości trzech katalizatorów po około 125 godzinach zastosowania do oczyszczania gazów odlotowych z silnika o regulowanym stosunku powietrze-paliwo. Ścisła regulacja stosunku powietrze-paliwo około $\lambda = 1$ jest bardzo istotnym warunkiem pracy. Katalizatory dotychczas stosowane, mając dobrą odporność na zatrucie w warunkach utleniających $\lambda > 1$ gwałtownie tracą aktywność przy braku tlenu w gazach odlotowych. Jak przedstawiono na fig. 2, katalizator według wynalazku ma zdolność do zachowania odpowiednich właściwości. W porównaniu z fig. 1, konwersja tlenku węgla i tlenków azotu nie ulega istotnym zmianom. Katalizator stracił nieco skuteczności usuwania węglowodorów, lecz nadal pozostaje skuteczny. Znaczenie tych wyników polega na tym, że rządowe normy dotyczące emisji spalin wymagają około 70% konwersji głównych zanieczyszczeń.

Z porównania jednego z korzystnych katalizatorów według niniejszego wynalazku /fig. 2/ z właściwościami katalizatorów według dotychczasowego stanu techniki /fig. 3 i 4/ wynika, że w identycznych warunkach katalizator według wynalazku stanowi znaczne ulepszenie w stosunku do dotychczasowych.

Należy podkreślić, że warunki, w jakich badano katalizatory są typowe dla przeciętnie panujących w samochodowym układzie wydechowym. Jednak warunki zmieniają się w szerokich granicach, zależnie od obciążenia silnika. Ze zmianami warunków pracy silnika znacznie zmienia się również ilość emitowanych zanieczyszczeń. Wyniki przedstawione na fig. 2—4 dotyczą zestarzonych katalizatorów pracujących w około 650°C i przy godzinowej szybkości objętościowej /VHSV/ 100 000. Świeże katalizatory są znacznie aktywniejsze, jak przedstawiono na fig. 1. Jednak właśnie właściwości zestarzonych katalizatorów świadczą o realnej wartości ich zastosowań handlowych.

Na fig. 3 przedstawiono wyniki, w identycznych warunkach pracy, dla katalizatora według dotychczasowego stanu techniki, w którym jako główne czynniki katalityczne zastosowano jedynie platynę-rod. W przeciwieństwie do katalizatora według wynalazku, nie zawiera on tlenku metalu podstawowego. Katalizator ten sporządzono w sposób podobny do opisanego w przykładzie I, nie stosując jednak impregnacji niklem. Katalizator

zawiera około 0,2% wagowych Pt i 0,015% wagowych Rh. Taki katalizator ma dobrą aktywność początkową, lecz, jak widać na fig. 3, znacznie gorsze właściwości po zestarzeniu. Usuwanie NO_x i węglowodorów nigdy nie dochodzi do 100%, nawet przy najbardziej sprzyjających warunkach poza „okienkiem” pracy. Sprawność katalizatora w konwersji CO jest lepsza, lecz nie tak dobra, jak katalizatora według wynalazku /fig. 2/.

Inny katalizator według dotychczasowego stanu techniki przedstawiono na fig. 4. W katalizatorze tym zastosowano platynę-rod i metal podstawowy, w postaci stopu stanowiącego katalizator. Katalizator ten jest podobny do opisanego w patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 840 704 z tym, że zastosowano jedynie mały procent metalu podstawowego. Katalizator sporządzono w sposób podobny do przykładu, bez ostatniej impregnacji niklem, lecz włączając azotan niklu do roztworu szlachetnych metali. Katalizator zawiera około 0,1% wagowych Pt, 0,017% wagowych Rh i 0,029% wagowych Ni. Uważa się za ważne to, że podstawowy metal jest wprowadzany do stopu przez odłożenie na szlachetnym metalu i zredukowanie do stanu metalicznego, a nie odłożony oddzielnie i utleniony, jak w niniejszym wynalazku. Właściwości katalizatora są nieco podobne do właściwości katalizatora z fig. 3, gdzie jako składniki katalityczne zastosowano jedynie platynę i rod. Należy jednak zwrócić uwagę, że położenie „okienka” jest w przypadku obu katalizatorów różne. Usuwanie tlenków azotu jest lepsze niż w przypadku katalizatora z metali szlachetnych z fig. 3 lecz gorsze jest, jak wynika z fig. 3, usuwanie węglowodorów i tlenku węgla.

Właściwości katalizatorów według dotychczasowego stanu techniki, przedstawionych na fig. 3 i 4, ulegają po starzeniu znacznemu pogorszeniu, w zakresie aktywności w stosunku do tlenków azotu NO_x i węglowodorów HC , nawet w najbardziej sprzyjających warunkach. Powyższe krzywe skutecznie określają właściwości katalizatora, ponieważ konwersja CO jest znacznie wyższa. Strata konwersji NO_x i HC powoduje znaczne obniżenie punktu przecięcia krzywych dla NO_x i HC, wykazując, że katalizatory te jako wielofunkcyjne znacznie ustępują katalizatorowi według wynalazku przedstawionemu na fig. 2. Ten katalizator zachowuje wyższą aktywność po takim samym starzeniu, które znacznie zdeaktywowało katalizatory według dotychczasowego stanu techniki z fig. 3 i 4.

Przy stosowaniu katalizatora z fig. 1 i 2 w samochodzie skuteczność podaje się, według norm rządowych Stanów Zjednoczonych Ameryki, w gramach każdego składnika emitowanego na milę /kilometr/, w określonej sekwencji operacji. W jednej z takich prób, przeprowadzonej na długości 4000 mil/6736 km/, przy użyciu czterocylindrowego samochodu, z regulacją stosunku powietrze-paliwo uzyskano następujące wyniki:

węglowodory	0,22 g/mile /0,14 g/km/
	0,21 g/mile /0,14 g/km/
tlenek węgla	1,93 g/mile /1,26 g/km/
	1,41 g/mile /0,80 g/km/

tlenki azotu	0,87 g/mile /0,54 g/km/
	0,94 g/mile /0,58 g/km/
siarczany	0,0033 g/mile /0,21 g/km/
	0,00054 g/mile /0,00034 g/km/

Należy zauważyć, że zanotowane ilości siarczaków uważa się za pomijalne. Ilości węglowodorów, tlenku węgla i tlenków azotu można porównać z najsurowszymi rządowymi normami oczekiwanymi w r. 1978, tj. 0,41 g/mile /0,26 g/km/ węglowodorów, 3,4 g/mile /2,1 g/km/ tlenku węgla i 0,4 g/mile /2,5 g/km/ tlenków azotu. W tym przykładzie emisja tlenków azotu mogłaby być dalej obniżona przez zmniejszenie wartości stosunku powietrze-paliwo, ewentualnie kosztem zwiększenia stężenia węglowodorów i tlenku węgla. Alternatywnie, wszystkie emisje mogłyby być zmniejszone przez zwiększenie ilości zastosowanego katalizatora.

Tablica 1 przedstawia właściwości grupy katalizatorów po 125 godzinach pracy w wylocie z silnika o spalaniu wewnętrznym, co w przybliżeniu odpowiada drodze długości 5000 mil /8045 km/. Wykazano, że katalizatory zachowują aktywność mimo zatrującego wpływu śladów ołowiu i siarki w gazach odlotowych, który, jak uprzednio zaznaczono, jest poważny w przypadku silnika o regulowanym stosunku powietrze-paliwo bliskim stechiometrycznemu. Wszystkie katalizatory zostały naniesione na monolityczną strukturę powleczoneą mieszaniną 90% tlenku glinu/10% tlenku ceru. We wszystkich testach przedstawionych w tablicy 1 zawartość metalu szlachetnego jest taka, jak w korzystnym wariantcie, mianowicie 0,2% wagowych Pt i 0,11% wagowych Rh, dla wykazania wpływu różnych metali podstawowych. Temperatura na wlocie i szybkość objętościowa są jak na fig. 1—4.

Test I dotyczy katalizatora, którego właściwości są przedstawione graficznie na fig. 2, a którego wytwarzanie jest opisane w przykładzie I. Podane w tablicy wartości procentowej konwersji zostały odczytane przy stosunku powietrze-paliwo, przy którym można otrzymać wysokie wartości zarówno NO_x jak i HC. Dla celów praktycznych jest to miejsce, w którym na fig. 1—4 przecinają się krzywe dla NO_x i HC. Poziom konwersji CO jest w tym punkcie zwykle znacznie wyższy od konwersji NO_x i HC. Pozostałe testy przedstawiają odpowiednie wartości konwersji dla innych katalizatorów, zawierających kombinacje tlenków metali podstawowych. Przedstawiono katalizatory zawierające tlenki metali z grupy VIII, kobaltu i niklu, metalu z grupy VIIA, manganu, metalu z grupy VIA, chromu, metalu z grupy IIB, cynku, metalu z grupy IB, miedzi. W przykładach, gdzie użyty jest kobalt i nikiel, z zadowalającymi wynikami można użyć w ich miejsce żelaza. Chrom może być zastąpiony, również z zadowalającym wynikiem, przez wolfram, inny metal z grupy VIA. Można również stosować ren, metal z grupy VIIB.

Tablica 2 podaje testy z zastosowaniem katalizatorów zawierających inne metale szlachetne niż korzystna kombinacja platyna-rod. Ponieważ przedstawione poniżej katalizatory badano na

Tablica 1

Właściwości starzonego katalizatora

Testy nr	Metal szlachetny % wagowych	Tlenek metalu podstawowego % wagowych	% konwersji po 125 godzinach pracy silnika		
			NO _x	CO	HC
I	0,2 Pt 0,011 Rh	1,7 Ni ₂ O ₃	63	95	63
II	0,2 Pt 0,011 Rh	1,5 Co ₂ O ₃ 4,6 Ni ₂ O ₃	56	95	56
III	0,2 Pt 0,011 Rh	2,5 Ni ₂ O ₃ 2,6 Mn ₂ O ₃	37	91	37
IV	0,2 Pt 0,011 Rh	2,32 Ni ₂ O ₃ 0,77 Co ₂ O ₃	60	94	60
V	0,2 Pt 0,011 Rh	1,3 Mn ₂ O ₃ 0,89 Co ₂ O ₃	67	91	67
VI	0,2 Pt 0,011 Rh	1,6 Cr ₂ O ₃ 0,59 Ni ₂ O ₃ 0,18 CuO	47	93	47
VII	0,2 Pt 0,011 Rh	2,3 Ni ₂ O ₃ 0,7 Co ₂ O ₃ 0,5 CuO	55	92	55
VIII	0,2 Pt 0,011 Rh	1,53 ZnO 2,27 Ni ₂ O ₃	48	90	48

Tablica 2

Świeże katalizatory o składzie innych niż platyna-rod

Test nr	Metal szlachetny % wagowych	Tlenek metalu podstawowego % wagowych	% konwersji przez świeży katalizator		
			NO _x	CO	HC
IX	0,2 Pt	1,73 Ni ₂ O ₃ 0,53 Co ₂ O ₃ 0,38 CuO	82	97	82
X	0,2 Pt 0,005 Rh 0,005 PD	2,25 Ni ₂ O ₃	93	93	98
XI	0,2 Pt	2,25 Ni ₂ O ₃ 0,001 Pd	86	86	89
XII	0,5 Pt	1,329 Ni ₂ O ₃ 0,013 Rh	90	90	97
XIII	0,1 Pt 0,1 Rh	3,10 Ni ₂ O ₃	93	93	100

świeżo, ich skuteczność w usuwaniu wszystkich głównych zanieczyszczeń jest lepsza niż po starzeniu przez pracę w odlocie z silnika o spalaniu wewnętrznym. Z dobrymi wynikami można zastąpić pallad i rod również irydem i rutenem. Ewentualnie metalami tymi można zastąpić część palladu lub roku. Jak w przypadku danych przedstawionych w tablicy 1, stopień konwersji odczytano w punkcie przecięcia krzywych dla NO_x i HC, gdy dostępne dane wykreślono jak na figurach. Takie punkty przecięcia wypadają blisko warunków stechiometrycznych i mieszczą się w „okienkach”.

Niektóre ze sposobów stosowanych do wytwarzania wielofunkcyjnych katalizatorów według wynalazku są zilustrowane w poniższych przykładach.

Przykład I. Dwustopniowe osadzanie platyny-rodu i tlenku niklu.

Na monolityczny nośnik z kordierytu-mulitu, produkcji 3 M Company, Technical Ceramics Products Division /znak ochrony AlSi Mag 795/ nanosi się aktywowaną porowatą powłokę, przez zanurzenie w 40–45% zawiesinie tlenku glinu w wodzie, stabilizowanej 10% dodatkiem tlenku ceru. Nadmiar zawiesiny wydmuchuje się sprężo-

nym powietrzem, a kształtkę nośnika suszy się w 125°C dla usunięcia wolnej wody i kalcynuje w 500°C. Powleczonego nośnika impregnuje się niklem przez zanurzenie w 50% wodnym roztworze azotanu niklu /500 g w litrze/. Nadmiar roztworu wydmuchuje się powietrzem, a nośnik suszy w 125°C i kalcynuje w 500°C, wytwarzając około 2% powłokę tlenku niklu. Pokryty tlenkiem niklu nośnik impregnuje się wodnym roztworem 7 g kwasu chloroplatynowego i 0,6 g tróchlorku rod. w litrze wody. Wilgotny monolityczny nośnik umieszcza się w komorze, ewakuuje i poddaje działaniu siarkowodoru w temperaturze pokojowej, dla utrwalenia szlachetnych metali w miejscu osadzenia. Impregnowany monolit płucze się zdejonizowaną wodą do usunięcia chlorków, suszy w 125°C i kalcynuje w 500°C, uzyskując gotowy wielofunkcyjny katalizator o składzie 0,2% wagowych Pt, 0,011% wagowych Rh i 2,0% wagowych Ni_2O_3 .

Przykład II. Jednostopniowe osadzanie platyny-rod. i tlenku niklu.

Na monolityczny nośnik z kordierytu-mulitu, tego samego typu co zastosowany w przykładzie I, nanosi się aktywowaną porowatą powłokę, przez zanurzenie w 40—45% zawiesinie tlenku glinu w wodzie, stabilizowanej 10% dodatkiem tlenku ceru. Nadmiar zawiesiny wydmuchuje się sprężonym powietrzem, a kształtkę nośnika suszy w 125°C dla usunięcia wolnej wody i kalcynuje w 500°C. Powleczonego nośnika impregnuje się niklem, platyną i rodem równocześnie, przez zanurzenie w wodnym roztworze, zawierającym w litrze 500 g azotan niklu, 7,5 g kwasu chloroplatynowego i 0,53 g tróchlorku rod. Nadmiar roztworu wydmuchuje się powietrzem. Wilgotny monolityczny nośnik umieszcza się w komorze, ewakuuje i poddaje działaniu siarkowodoru w temperaturze pokojowej, dla utrwalenia szlachetnych metali w miejscu osadzenia. Impregnowany monolit płucze się zdejonizowaną wodą do usunięcia chlorków, suszy w 125°C i kalcynuje w 650°C, uzyskując gotowy wielofunkcyjny katalizator o składzie 0,23% wagowych Pt, 0,011% wagowych Rh i 2,0% wagowych Ni_2O_3 .

Przykład III. Dwustopniowe osadzanie platyny-rod. i mieszaniny tlenków.

Na monolityczny nośnik z kordierytu-mulitu, tego samego typu co zastosowany w przykładach I i II, nanosi się aktywowaną porowatą powłokę, przez zanurzenie w 40—45% zawiesinie tlenku glinu w wodzie, stabilizowanej 10% dodatkiem tlenku ceru. Nadmiar zawiesiny wydmuchuje się sprężonym powietrzem, a kształtkę nośnika suszy w 125°C dla usunięcia wolnej wody i kalcynuje w 500°C. Powleczonego nośnika impregnuje się kombinacją tlenków podstawowych metali, przez zanurzenie w wodnym roztworze zawierającym w litrze 116 g azotan niklu, 342 g 50% roztworu azotan manganu i 186 g azotan kobaltu. Nadmiar roztworu wydmuchuje się powietrzem, a nośnik suszy w 125°C i kalcynuje w 800°C w ciągu 3 godzin, tworząc na nim powłokę z mieszanymi tlenkami. Nośnik powleczonego mieszanymi tlenkami impregnuje się wodnym roztworem zawierającym w litrze 7 g kwasu chloroplatynowe-

go i 0,6 g tróchlorku rod. Wilgotny monolit umieszcza się w komorze, ewakuuje i poddaje działaniu siarkowodoru w temperaturze pokojowej, dla utrwalenia szlachetnych metali w miejscu osadzenia. Impregnowany monolit płucze się zdejonizowaną wodą do usunięcia chlorków, suszy w 125°C i kalcynuje w 650°C w ciągu 2 godzin, otrzymując gotowy wielofunkcyjny katalizator o składzie 0,2% wagowe Pt, 0,011% wagowych Rh, 1,3% wagowych Mn_2O_3 , 0,89% wagowych Co_2O_3 i 0,55% wagowych Ni_2O_3 .

Przykład IV. Wstępne impregnowanie materiału powłokowego — z siarczowaniem.

500 g sproszkowanej mieszaniny 90% tlenku glinu i 10% tlenku ceru /wagowo/ impregnuje się, przez mieszanie w mechanicznym mieszalniku, 195 g sześciowodnianu azotan niklu, rozpuszczonego w wodzie, w objętości wystarczającej do całkowitego wysycenia proszku. Wilgotny proszek suszy się i kalcynuje w ciągu 2 godzin w 650°C. 300 g kalcynowanego proszku impregnuje się 160 ml wodnego roztworu, zawierającego 10,3 g kwasu chloroplatynowego i 0,595 g chlorku rod. Wilgotny proszek umieszcza się w komorze, ewakuuje i poddaje działaniu siarkowodoru w temperaturze pokojowej, dla utrwalenia szlachetnych metali w miejscu osadzenia. Siarczowany proszek przemycza się zdejonizowaną wodą do usunięcia chlorków, suszy w 125°C i kalcynuje w 500°C w ciągu 2 godzin. Otrzymany proszek miele się w ciągu 19 godzin w młynie kulowym, z 400 ml zdejonizowanej wody i 6 ml 15 N kwasu azotowego, dla zmniejszenia wielkości cząstek. W zmielonej zawiesinie zanurza się monolityczny nośnik z kordierytu-mulitu, tego samego typu co stosowany w przykładzie I, impregnuje go wstępnie impregnowaną zawiesiną do stężenia około 0,3 g/cm³. Nadmiar zawiesiny wydmuchuje się sprężonym powietrzem, a nośnik suszy w 125°C dla usunięcia wolnej wody i kalcynuje w 500°C, otrzymując gotowy wielofunkcyjny katalizator o składzie 0,75% wagowych Pt, 0,0145% wagowych Rh i 2,0% wagowych Ni_2O_3 .

Przykład V. Wstępne impregnowanie materiału powłokowego — bez siarczowania.

3000 g sproszkowanej mieszaniny 90% tlenku glinu i 10% tlenku ceru /wagowo/ impregnuje się amoniakalnym roztworem zawierającym 884 g mrówczanu niklu w ilości wody wystarczającej do całkowitego nasycenia proszku. Wilgotny proszek suszy się i kalcynuje w ciągu 2 godzin w 650°C. Kalcynowany proszek impregnuje się wodno-aminowym roztworem zawierającym 43,4 g platyny w postaci H_2Pt/OH , następnie wodnym roztworem zawierającym 14,4 g rod. w postaci azotan rod. przy ilości wody w roztworach szlachetnych metali niewystarczającej do całkowitego wysycenia proszku i 360 ml lodowatego kwasu octowego. Otrzymałą zawiesinę miesza się w ciągu 30 minut, a następnie dodaje do niej wody dla zmniejszenia zawartości ciał stałych do 46%. Mieszaninę miele się w ciągu 19 godzin w młynie kulowym, dla rozdrobnienia cząstek. W zmielonej zawiesinie zanurza się monolityczny nośnik z kordierytu-mulitu, tego samego typu co zastosowany

w przykładzie I, do pokrycia go wstępnie impregnowaną zawiesiną do stężenia około 0,3 g/cm³. Nadmiar zawiesiny wydmuchuje się sprężonym powietrzem, po czym suszy nośnik w 125°C dla usunięcia wolnej wody i kalcynuje w 500°C, otrzymując gotowy wielofunkcyjny katalizator o składzie 0,217% wagowych Pt, 0,072% wagowych Rh i 2,0% wagowych Ni₂O₃.

Przykład VI. Przykład ten różni się od powyższych tym, że szlachetne metale i tlenek podstawowego metalu odkłada się nie na monolicie lecz na granulowanym tlenku glinu. Granulek tlenku glinu nie powleka się lecz impregnuje CeO₂, w ilości 0,4% wagowych /katalizatory na bazie monolitu typowo są powlekane mieszaniną 10% CeO₂ — 90% Al₂O₃ w ilości 3—25% wagowych/, co daje odpowiednią powierzchnię kontaktu z gazami.

Powyższy opis jest podany jedynie w celu wyjaśnienia i nie ogranicza zakresu wynalazku, określonego w zastrzeżeniach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Wielofunkcyjny katalizator do równoczesnego utleniania gazowych węglowodorów i tlenku węgla oraz redukcji tlenków azotu stanowiący obojętny nośnik z osadzonym na nim metalem szlachetnym oraz metalem podstawowym, **znamienny tym**, że składa się z podłoża stanowiącego tlenek glinowy, tlenku metalu podstawowego, którego metal jest wybrany z grupy metali o liczbie atomowej 25—28 lub renu albo ich mieszanin, przy czym tlenek metalu podstawowego jest obecny w ilości większej niż metal z grupy platynowców, metalu z grupy platynowców, który obejmuje platynę i co najmniej jeden metal z grupy stanowiącej rod, ruten i iryd albo ich mieszaniny albo ich stopy oraz nośnika na którym osadzono podłoże w kombinacji ze składnikami stanowiącymi metal z grupy platynowców oraz tlenek metalu podstawowego, przy czym katalizator jest otrzymany przez impregnowanie podłoża roztworem wodnym związku metalu podstawowego, związku platyny oraz co najmniej jednego związku rodu, związku rutenu

lub związku irydu, i osadzenie impregnowanego podłoża na nośniku przez kontaktowanie wodnej dyspersji cząstek impregnowanego podłoża z nośnikiem i ogrzewanie impregnowanego podłoża w temperaturze wystarczającej do otrzymania na nośniku kompozycji metalu z grupy platynowców, tlenku metalu podstawowego i podłoża.

2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera tlenek metalu podstawowego i metal z grupy platynowców w stosunku wagowym co najmniej 2:1.

3. Katalizator według zastrz. 2, **znamienny tym**, że zawiera 1—20% wagowych tlenku metalu podstawowego, w odniesieniu do gotowego katalizatora i 0,05—0,8% wagowych metalu z grupy platynowców, w odniesieniu do gotowego katalizatora.

4. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metal z grupy platynowców zawiera platynę i rod.

5. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metal z grupy platynowców zawiera platynę, pallad i rod.

6. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podłoże składa się z tlenku glinowego stabilizowanego tlenkiem cerowym.

7. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako tlenek metalu podstawowego zawiera tlenek niklu lub mieszaniny tlenku niklu z innymi tlenkami metalu podstawowego.

8. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako tlenek metalu podstawowego zawiera tlenek niklu, a jako metal z grupy platynowców zawiera mieszaninę lub stop platyny z rodem.

9. Katalizator według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosunek wagowy tlenku niklu do platyny i rodu wynosi co najmniej 2:1.

10. Katalizator według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosunek wagowy platyny do rodu wynosi co najmniej 50:50.

11. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera nośnik o budowie monolitycznej.

12. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera nośnik, stanowiący jednolity materiał.

