



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212731
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 01 09 72
(21) [PV 6032-72]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 02 09 71
(28155 A/71) Itálie

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 07 84

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/84
B 01 D 53/34

(72) (73)
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

BUONOMO FRANCO dr., FATTORE VITTORIO dr., ZANONI GIANFRANCO
dr., NOTARI BRUNO dr., SAN DONATO MILANESE (Itálie)

(54) **Katalytické kompozice pro oxidaci kyslíčnicku uhelnatého a uhlovodíků a zvláště pro oxidaci výfukových plynů motorových vozidel a způsob jejich výroby**

1

Vynález se týká katalytických kompozic pro oxidaci kyslíčnicku uhelnatého a nasycených a nenasycených uhlovodíků na kyslíčník uhlíčitý a vodu.

Podrobněji se vynález týká katalytických kompozic pro oxidaci výfukových plynů spalovacích motorů Dieselova a Ottova cyklu.

Problém oxidace kyslíčnicku uhelnatého se týká mnoha oborů chemického průmyslu. Proto je uvedený problém více či méně úspěšně řešen již po dlouhou dobu. V současné době je nutnost jeho řešení motivována znečištěním ovzduší, neboť z tohoto hlediska je v určitých případech tento problém alarmující.

Pokud se vezme v úvahu skutečnost, že stále vzrůstající počet vozidel se spalovacími motory produkuje ve formě výfukových plynů stále větší obsah kyslíčnicku uhelnatého, je zřejmé vyplývající nebezpečí znečištění atmosféry. Podle pozorování, prováděném ve Spojených státech se v současné době zjistilo, že pouze v Los Angeles je každý den vypouštěno do ovzduší 2500 tun organických produktů, 8000 tun kyslíčnicku uhelnatého a 700 tun kyslíčnicku dusnatého; 70 % uvedených organických látek, 50 % kyslíčnicku dusíku a prakticky 100 % kyslíčnicku uhelnatého pochází z výfuků spalovacích motorů automobilů.

2

Je patrné, že se tato skutečnost neustále zhoršuje na kritické hodnoty, a že důrazná potřeba zlepšení současného stavu je podložena škodami, způsobenými těmito látkami, které jsou přímo nebo nepřímo přítomny ve výfukových plynech motorových vozidel. Mezi těmito plyny je nejnebezpečnější bezesporu kyslíčnick uhelnatý vzhledem k jeho jedovatosti. Uhlovodíky v kombinaci s kyslíčnickem dusíku jsou příčinou tvorby fotochemického smogu, který se tvoří během dne ve velkoměstských oblastech, které mají slabé přírodní větrání. Škody, způsobené tímto typem mlhy jsou patrné na určitých typech rostlin a na stále se zvyšujícím množství výskytů zánětů očí a dýchacího traktu člověka.

Široký výzkum byl prováděn při zjišťování mechanismu tvorby uvedené mlhy a bylo dokázáno, že primárním mechanismem je tofodisociace kyslíčnicku dusičitého (NO₂), při které je vytvářen kyslíčnick dusnatý (NO) a atomární kyslík (O). Posledně jmenované látky reagují s produkty nedokonalého spalování uhlovodíků, obsaženými v atmosféře, za vzniku peroxiacylidusičnanů a O₃, které mají silně toxický účinek na vegetaci a současně silný zánětlivý účinek. Pro snížení koncentrace uvedených látek v atmosféře a pro možnost přímého působení na hlavní zdroje znečišťování, byla hlavní pozornost zaměřena

na na všechny průmyslové objekty, které jsou přímo nebo nepřímo v popředí zájmu na řešení popsaného problému. Výzkumní pracovníci vyvinuli během posledních 20 let čtyři hlavní směry řešení:

1. homogenní přídavné spalování
2. katalytické konvertory
3. modifikace systémů sání a zážehu
4. modifikace motorů v kombinaci se složením benzínů.

Dlouhou experimentální praxí bylo potvrzeno, že zatímco změnou systémů sání pohonných hmot, zážehu a změnou složení pohonných hmot je možno dosáhnout částečného snížení emise znečišťujících látek, průkazných výsledků je možno dosáhnout pouze zařazením systému přídavného spalování, buď homogenního, nebo katalytického a konkrétně pomocí vhodných katalytických konvertorů.

Použití vhodných katalytických konvertorů se zdá být zvláště vhodné v případě řešení problému čištění výfukových plynů spalovacích motorů. Taková zařízení mají malé rozměry, nízké pořizovací náklady, mohou pracovat při všech podmínkách provozu motoru, to znamená při nízkých otáčkách a při studených startech, stejně jako při vysokých otáčkách motoru a při zahřátém motoru. Souhrnně lze konstatovat, že uvedená zařízení pracují při celém režimu provozu motorového vozidla. V každém případě nutno vzít v úvahu skutečnost, že fyzikální podmínky provozu uvedených konvertorů jsou velmi proměnlivé, například co se týká teplotných hodnot a konvertory musí být účinné pro široký kvalitativní a kvantitativní rozsah směsí.

V uvedených směsích jsou kromě kyslíčnicku uhelnatého obsaženy v určitých množstvích uhlovodíky a jiné organické produkty a z těchto důvodů musí být katalyzátory takového druhu, aby byla zajištěna oxidace všech těchto sloučenin na kyslíčnick uhlíčitý a vodu s cílem účinného snížení množství škodlivých látek, vypouštěných do ovzduší. Tyto požadavky dávají jasný obraz extrémně složitěho úkolu získání účinných katalytických kompozic, vhodných pro uvedenou oblast pracovních podmínek. Na druhé straně je zřejmé, že kromě vynikajících katalytických vlastností kompozic musí tyto vykazovat rovněž výborné mechanické vlastnosti, neboť z hlediska nákladů představuje odolnost těchto kompozic značnou položku, vyplývající z nutnosti časté výměny v případě malé odolnosti katalyzátorů.

Ačkoliv současná technika navrhla značný počet řešení uvedených problémů, žádný nebyl vhodný pro praktické použití. V současné době se navrhuje v podstatě použití ušlechtilých kovů, jako je platina nebo větší počet směsí kyslíčnicků různých kovů. Zatímco výhodou platiny je její vysoká účinnost při oxidačních reakcích a vysoká citlivost vůči jedovatým látkám, nevýhoda spočívá ve

vysoké ceně a nutnosti regenerace platiny z vyčerpaného katalyzátoru. Důležitým aspektem je celkově vysoká spotřeba platiny pro výfukové systémy automobilů, které jsou hlavním zdrojem znečištění ovzduší. Je tedy obtížné rozhodnout o využití takového kovu a je nutno pečlivě zvážit všechna rozhodnutí pro a proti.

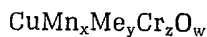
Alternativně byly prováděny výzkumy v oblasti využití směsí kyslíčnicků mimo kyslíčnicků platiny, které nevyžadují regeneraci a nejsou zatíženy problémem vysokých nákladů. Tyto kyslíčnicky jsou však ve srovnání s platinou méně účinné a vykazují rovněž nižší citlivost k jedovatým látkám. Rovněž pro tyto katalyzátory bylo dosud obtížné určit formy použití, které by splňovaly požadavky na jejich ekonomické využití. Obecně lze konstatovat, že právě směsi kyslíčnicků se jeví jak neslibnější katalytické kompozice k uvedeným účelům. Z toho důvodu bylo patentováno mnoho kombinací kyslíčnicků, tvořících účinnou složku, vázaných na známých nosičích. Z patentů je znám větší počet kombinací kyslíčnicků kovů ve formě účinné složky, vázaných na gamma kyslíčnicku hlinitém a vhodným způsobem zpracovaných.

Literatura, pojednávající o uvedeném tématu, je ovlivňována velkým počtem kombinací, dosažitelných při použití různých kyslíčnicků a rovněž komplikacemi při získávání katalyzátorů, které mají současně vykazovat vysokou katalytickou účinnost a dobré mechanické vlastnosti. Přitom je známo mnoho faktorů, které mohou stálost katalyzátoru ovlivňovat. Mezi tyto faktory náleží poměr složek, způsob výroby katalyzátorů, povaha nosiče atd. Známé kompozice dosud nesplňují z různých důvodů současně všechny požadované hodnoty.

Nyní byly vyrobeny katalytické kompozice, které tvoří podstatu předkládaného vynálezu, které splňují současně všechny požadavky, kladené na katalyzátory tohoto typu. Uvedené kompozice vykazují nejlepší vlastnosti při oxidaci kyslíčnicku uhelnatého a uhlovodíků, zvláště při použití při oxidaci výfukových plynů spalovacích motorů. Současně byl připraven nosič, poskytující takovým katalytickým kompozicím požadované mechanické vlastnosti. Výsledkem je katalyzátor s nízkými výrobními náklady, který zajišťuje v konkrétním případě výfukových plynů motorů vysokou oxidaci kyslíčnicku uhelnatého a uhlovodíků, přičemž je tento katalyzátor stálý v proměnlivých podmínkách provozu motoru a vykazuje prodlouženou životnost. Specifické podmínky provozu motoru ovlivňují požadavky na použitý katalyzátor do takové míry, že v jiných případech použití nemusí být požadováno předběžné zpracování nosiče, jako je tomu v případě použití pro katalýzu výfukových plynů. V některých případech připadá v úvahu použití samotných kyslíčnicků kovů, katalyticky účinných, bez použití nosiče. Z uvedeného vyplývá, že předkládaný vynález není omezen na použití při oxidaci výfukových plynů mo-

torů, ačkoliv právě toto využití představuje nejzajímavější aspekt vynálezu.

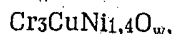
Předmětem vynálezu jsou katalytické kompozice pro oxidaci kyslíčnicku uhelnatého a uhlovodíků a zvláště pro oxidaci výfukových plynů motorových vozidel. Katalytické kompozice podle vynálezu se vyznačují tím, že jsou tvořeny sloučeninou obecného vzorce I



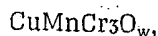
ve kterém

Cu značí měď,
Mn značí mangan,
Me je kov VIII. skupiny, zvolený mezi niklem, a kobaltem,
Cr značí chrom,
O značí kyslík,
x, y a z označují počet atomů přítomných prvků a

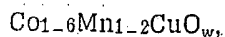
w označuje počet atomů kyslíku, nezbytných k nasycení valencí a pokud Me značí nikl, x je rovno nule, y odpovídá 1,4 a z je rovno 3, takže vzorec I má formu



pokud y je rovno nule, x je 1 a z jsou 3, vykazuje obecný vzorec I formu



a pokud Me značí kobalt, z je rovno nule, y se pohybuje v rozmezí od 1 do 6 a x se pohybuje v rozmezí od 1 do 2, takže obecný vzorec I má tvar



přičemž jsou katalytické kompozice výhodně naneseny na nosiči, tvořeném gamma-kysličníkem hlinitým s částicemi kulovitého tvaru o porozitě 0,8 až 1 cm³/g a specifickém povrchu 150 až 350 m²/g.

Vynález se dále týká způsobu výroby katalytických kompozic podle vynálezu který se vyznačuje tím, že se sloučeniny kovů ze skupiny, tvořené niklem, kobaltem, mědí, manganem a chromem, s výhodou ve formě odpovídajících dusičnanů a/nebo octanů, rozpustí ve vodě v množstvích ekvivalentních hodnotám x, y, z a w obecného vzorce I, vzniklý roztokem se preimpregnuje nosič, tvořený gamma-kysličníkem hlinitým a získaný katalyzátor se vysuší při teplotě 80 až 120 °C, oddělí od kysličníků dusíku, vznikajících při použití dusičnanů, zahříváním na teplotu s výhodou 250 °C a kalcinuje při teplotách nižších než jsou teploty slinutí nosiče a s výhodou v rozmezí od 500 do 800 °C.

Nosič je výhodně tvořen gamma-kysličníkem hlinitým kulovitého tvaru o průměru částic 3 až 4 mm, odolnosti vůči stlačení 1000 až 1100 Pa a odolnosti vůči otěru 0,5 až 1 procento za hodinu.

Obr. 1 představuje ternární diagram ve kterém osy A, B a C značí 100 % atomů Co, 100 % atomů Cu a 100 % atomů Mn. Na obr. 1 dále:

a značí kompozici Mn_{2,5}Co_{6,5}Cu_{1,2}
b značí kompozici Mn_{1,8}Co_{6,5}Cu_{1,7}
c značí kompozici Mn_{3,5}Co_{3,5}Cu₃
d značí kompozici Mn₄Co_{3,5}Cu_{2,5}

Jak vyplývá z diagramu, je oblast použitelné účinné kompozice velmi omezena vzhledem k počtu možných kompozic. Všechny kompozice podle vynálezu vykazují vysokou účinnost při oxidaci kysličníku uhelnatého, rovněž v přítomnosti uhlovodíků a v široké sféře provozních podmínek, jako je teplota a tlak. Konkrétně jsou kompozice podle vynálezu použitelné již při teplotě 45 °C a prostorové rychlosti plynu 27 000 h⁻¹ a vykazují dostatečnou tepelnou a mechanickou odolnost pro použití v katalytických tlumičích výfukových plynů.

Kompozice podle vynálezu mohou být jak ve formě směsí kysličníků, tak ve formě kyslíkatých sloučenin typu solí a rovněž ve formě finálních směsí kysličníků a sloučenin typu solí. Krystalická struktura uvedených látek není známa, avšak zdá se, že tvoří složitý komplex a rovněž není možno za současného stavu techniky stanovit vztah mezi strukturou těchto materiálů a jejich katalytickými vlastnostmi. Tento fakt dokazuje originalitu předkládaného vynálezu.

Samotná příprava katalytických kompozic podle vynálezu spočívá v přípravě směsi octanu amonného, chlorhydroxidu hlinitého a vhodného gelujícího materiálu a tento roztok se ponechá kapat při teplotě -5 °C do válce, obsahujícího kapalinu, nemísitelnou s roztokem, jako je například olej, udržovanou při teplotě 90 °C, načež se gelové sféroidní částice kysličníku hlinitého odstraní ze dna válce a ponechají reagovat s amoniakem v plynné formě při teplotě 90 °C po dobu několika hodin, načež se promyjí čpavkovou vodou při 9 až 11 při 90 °C po dobu 1 až 5 hodin, čímž se dosáhne regulované krystalizace. Výsledkem postupu jsou sféroidní částice alfaamohydrátu, které se následně suší v peci a kalcinují za účelem získání gamma kysličníku hlinitého o velké povrchové ploše. Při popsaném způsobu výroby musí být zvláště pečlivě dodržována teplota mytí a krystalizace a pH amoniakálního roztoku, použitého v době krystalizace.

Dalšího zlepšení vlastností tepelné odolnosti uvedených materiálů může být dosaženo, jako je kysličník křemičitý SiO₂, kysličník titaničitý TiO₂, kysličník zirkoničitý ZrO₂ a podobně.

Nosič se zpracuje s roztokem, obsahujícím sloučeniny kovů v poměrech, odpovídajících obecnému vzorci I, dále se suší a kalcinuje při teplotách nižších, než je teplota

slinování samotného nosiče, s výhodou 500 až 800 °C.

Při použití nesených katalytických kompozic je často pozorováno snížení katalytické účinnosti ve srovnání s katalytickou účinností katalyzátorů, nevyužívajících nosiče, které je v některých případech na závadu použití. Nyní bylo zjištěno, že určitým zpracováním ve formě preimpregnace je možno v podstatné míře udržet vynikající vlastnosti katalyzátoru i v případě jeho aplikace na nosiči. Tento stupeň prakticky ovlivňuje účinnost a stabilitu katalyzátoru. Postup spočívá v preimpregnaci nosiče roztokem rozpustných sloučenin dvojmocných kovů nebo chromu. Z dvojmocných kovů je dáována přednost mědi, manganu, niklu a kobaltu. Samotný postup preimpregnace je snadný a využívá o sobě známých postupů. Stupeň preimpregnace předchází stupni vlastní impregnace, jejímž cílem je dosáhnout nanesení aktivní složky na nosič.

Katalytická kompozice podle vynálezu byla hodnocena na katalytickou účinnost v laboratorních podmínkách a v provozu motorových vozidel. Ve všech případech bylo zjištěno, že katalytické kompozice podle vynálezu si udržují své vlastnosti po dlouhou dobu bez zhoršení jejich fyzikálních vlastností.

Katalytické kompozice, testované při provozu motorových vozidel, byly periodicky vyjímány z vozidel a podrobeny analýze, přičemž nebyla zjištěna změna v jejich původním složení. Katalyzátory byly opět umístěny ve vozidlech a zkoušky pokračovaly. Hodnocení vlastních katalyzátorů se provádí následujícím způsobem:

Při laboratorních zkouškách se používá mikroreaktor ve formě válce z nerezavějící oceli o vnitřním průměru 9 mm a délce 320 milimetrů; do reaktoru se umístí 1 cm³ katalyzátoru o velikosti částic 1,6 až 3,9 na mm. Katalyzátor se umístí v koncové části reaktoru. Přední část reaktoru je naplněna granulami křemene a představuje zónu předehřívání plynem. Reaktor se umístí v elektrické peci, která zajišťuje pouze ohřev zóny, vyplněné křemenem. Pohyblivé čidlo zajišťuje stanovení teploty v každém bodě katalyzátorového lože a v zóně předehřívání. Mikroreaktor se naplní směsí, tvořenou CO, CO₂, N₂, O₂ a C₄H₁₀, uměle připravenou. Koncentrace jednotlivých složek odpovídají předpokládaným koncentracím, které mohou přicházet v úvahu ve výfukových plynech spalovacích motorů. Dávkovací ventil umožňuje přivádění plynů do reaktoru a odvádění plynů z reaktoru a jejich vedení do analytického systému, tvořeného dvojicí plynových chromatografů, opatřených vlákninou a plamenem, pomocí kterých dochází k oddělování a stanovení látek. CO, CO₂, N₂ a O₂ jsou oddělovány na sloupcích silikagelu a molekulárních sítích o velikosti otvorů 5 μm, umístěných v sériích na filamentárním analyzátoru plynové chromatografie. C₄H₁₀

je analyzován plamenovým ionizačním snímačem. Změnou složení vycházejících plynů ve srovnání s přiváděnými plyny se získají hodnoty přeměn CO a C₄H₁₀ na CO₂ a H₂O. Plyn je veden ke katalyzátoru při prostorové rychlosti 27 000 h⁻¹ a tlaku, který téměř odpovídá tlaku okolí.

Typická plynná směs, používaná pro katalytické zkoušky, vykazuje následující složení v objemových procentech:

CO₂ 15
O₂ 2,5
C₄H₁₀ 0,07
N₂ doplněk.

Ke zjišťování obsahu sledovaných sloučenin ve výstupu katalyzátoru výfukových systémů umístěných pevně na automobilech, bylo použito běžně dostupných zařízení k plynové analýze. V praxi musí být sledován celý provozní systém motorového vozidla, při různé rychlosti, při akceleraci a brzdění. Během průběhu cyklu jsou odečítány hodnoty splodin, které po vhodném zpracování poskytují finální hodnoty nespálených uhlovodíků a kyslíčnicku uhelnatého, vypouštěných během výfukové fáze.

Jak již bylo uvedeno, konkrétním příkladem využití katalytické kompozice podle vynálezu, který však vlastní vynález nijak nemezuje, je přivádění výfukových plynů spalovacích motorů do katalytické zóny výfukového systému, kde jsou obsaženy nesené nebo nenesené katalyzátory podle vynálezu. K pohonu motoru může být použito různých druhů benzinů a benzinů o různých oktánových hodnotách, obsahujících nebo neobsahujících aditiva na bázi olova, zvláště tetraethylolova nebo tetramethylolova. Přednost je dáována použití benzinů, neobsahujících aditiva na bázi olova, neboť tato aditiva po spalení vytvářejí pevné kyslíkaté sloučeniny olova, které se usazují na katalyzátoru a mohou být po dlouhé době provozu příčinou snížení katalytické účinnosti. Tyto nevýhody jsou na druhé straně eliminovány při použití benzinů, zbavených olova. Katalyzátory podle vynálezu mohou být ovšem použity i v případě benzinů s aditivou na bázi olova a zvláště v případě, kdy se použije benzinů vhodně upravených, které mají sníženou hladinu olovnatých přísad v porovnání k současnému stavu techniky o 0,6 až 0,8 cm³ tetraethylolova na litr benzínu.

V popisné části předkládaného vynálezu je podrobně popsán způsob oxidace výfukových plynů motorových vozidel. Přitom je ovšem zřejmé, že podstata vynálezu má širší rozsah. Možnost použití katalytické kompozice podle vynálezu v tak drastických podmínkách, jako existují při oxidaci výfukových plynů, logicky rozšiřují použití kompozic podle vynálezu v podmínkách, při kterých je možno zajistit lepší regulaci příslušných faktorů.

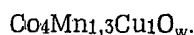
Následující příklady slouží k bližšímu do-

kreslení vynálezu, aniž by jeho podstatu nějak omezovaly.

Příklad 1

Katalyzátor na bázi kyslíkatých sloučenin byl připraven následujícím postupem:

K roztoku obsahujícímu 24,2 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 116,4 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 200 ml vody byl přidán roztok 46,8 g 50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Získaný roztok byl zcela vysušen zahřátím na teplotu 120 °C. Po odstranění par kyseliny dusičné při 250 až 300 °C byl získaný pevný zbytek kalcinován při 500 °C po dobu 2 hodin. Uvedeným postupem byl získán katalyzátor, odpovídající následujícímu vzorci.



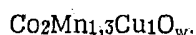
Teplota plynů, vstupujících do reaktoru (°C)	Tabulka 1 % přeměněného Co a)	% přeměněného C_4H_{10} b)
45	45	15,1
51	100	27,1
65	100	37,8
93	100	60,6

$$\text{a) } = \frac{\% \text{ přiváděného CO} - \% \text{ residuálního CO}}{\% \text{ přiváděného CO}} \times 100$$

$$\text{b) } = \frac{\% \text{ přiváděného } \text{C}_4\text{H}_{10} - \% \text{ resid. } \text{C}_4\text{H}_{10}}{\% \text{ přiváděného } \text{C}_4\text{H}_{10}} \times 100$$

Příklad 2

Způsobem, popsaným v příkladu 1 byl připraven katalyzátor na bázi kyslíkatých sloučenin, odpovídající vzorci:



1 cm^3 uvedeného katalyzátoru o velikosti částic 1,6 až 3,9 částic na mm byl umístěn v mikroreaktoru, plněném směsí při hodinové prostorové rychlosti 27 000 h^{-1} o následujícím složení:

CO 3,5
O₂ 3
 C_4H_{10} 0,08
CO₂ 15
N₂ doplněk.

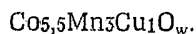
Všechny hodnoty jsou uvedeny v objemových procentech.

Vlastnosti katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota plynů vstupujících do reaktoru (°C)	Tabulka 2 % přeměněného CO	% přeměněného C_4H_{10}
42	98,2	0,8
59	100	28,3
153	100	78,9

Příklad 3

Postupem, uvedeným v příkladu 1 byl připraven katalyzátor na bázi kyslíkatých sloučenin, odpovídající obecnému vzorci:



1 cm^3 tohoto katalyzátoru o velikosti částic 1,6 až 3,9 částic na mm byl umístěn v mikroreaktoru podle příkladu 1, plněného hodinovou prostorovou rychlostí 27 000 h^{-1}

plynnou směsí, sestávající ze sloučenin v obj. %:

CO 3
O₂ 2,5
 C_4H_{10} 0,07
CO₂ 15
N₂ doplněk.

Vlastnosti uvedeného katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce 3:

1 cm^3 tohoto katalyzátoru o velikosti částic 1,6 až 3,9 na mm byl umístěn v reaktoru s integrovaným průtokem, plněným při průtokové rychlosti 27 000 h^{-1} , vyjádřené v hodinové prostorové rychlosti plynu, směsí, obsahující následující sloučeniny. Hodnoty jsou vyjádřeny v objemových procentech.

CO 2
O₂ 2
 C_4H_{10} 0,1
CO₂ 18
N₂ doplněk.

Vlastnosti katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce:

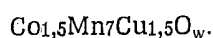
T a b u l k a 3

Teplota plynu, vstupujícího do reaktoru (°C)	% přeměněného CO	% přeměněného C ₄ H ₁₀
74	7,1	0
80	98,1	33,1
94	100	45,1

Tento příklad dokazuje, že složení katalyzátoru mimo rozsah ternárního systému Co—Mn—Cu, uvedený v předchozím textu, poskytuje nižší katalytické účinky.

Příklad 4

Katalyzátor byl připraven postupem, popsaným v příkladu 1. Tento katalyzátor je připraven na bázi čistých kyslíkatých sloučenin a vykazuje obecný vzorec:



1 cm³ tohoto katalyzátoru o velikosti čás-

tic 1,6 až 3,9 částic na mm byl umístěn do mikroreaktoru, plněném při hodinové prostorové rychlosti 27 000 h⁻¹ plynnou směsí, jejíž složení v objemových % je uvedeno v následující tabulce:

CO 3
O₂ 2,5
C₄H₁₀ 0,07
CO₂ 15
N₂ doplněk.

Vlastnosti tohoto katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce 4:

T a b u l k a 4

Teplota plynu, vstupujícího do reaktoru (°C)	% přeměněného CO	% přeměněného C ₄ H ₁₀
110	20,1	1,3
120	100	39,1
147	100	58

Rovněž tento příklad dokazuje, že při volbě složení katalyzátoru mimo rozsah ternárního systému Co—Mn—Cu, uvedeného v předchozím popisu, je dosahovaná katalytická účinnost nižší.

Příklad 5

V tomto příkladu bylo použito sféroidního gamma-Al₂O₃ o velké povrchové ploše a porositě 0,8 až 0,9 cm³/g, vykazujícího velkou odolnost vůči otěru. Sféroidní částice kyslíčnicku hlinitého, mající průměr 2,5 až 3 mm byly impregnovány jednoduchým roztokem, obsahujícím soli Co, Mn a Cu podle následujícího postupu.

800 g gama Al₂O₃ bylo ponecháno ve vakuu po dobu půl hodiny, načež bylo toto množství smíšeno s roztokem, získaným rozpuštěním 426 g Co(NO₃)₂ · 6H₂O a 340 gramů Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O v 1000 g roztoku 50% Mn(NO₃)₂ za přidavku 200 ml vody.

Když byl roztok plně adsorbován gamma Al₂O₃, byla získaná reakční směs sušena po dobu 12 hodin při teplotě 120 °C a následně kalcinována na vzduchu po dobu 2 hodin při teplotě 500 °C. Uvedeným postupem byl získán katalyzátor, obsahující 23 % hmot. kyslíčnicků Co, Mn a Cu, přičemž atomární poměr uvedených prvků činil Mn₂ Cu₁ Co₁.

1 cm³ takto získaného katalyzátoru byl vpraven do mikroreaktoru, plněného při hodinové prostorové rychlosti 27 000 h⁻¹ plynnou směsí, obsahující následující sloučeniny v objemových procentech:

CO 4
O₂ 3,5
C₄H₁₀ 0,07
CO₂ 15
N₂ doplněk.

Vlastnosti získaného katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce 5:

T a b u l k a 5

Teplota plynu, vstupujícího do reaktoru (°C)	% přeměněného CO	% přeměněného C ₄ H ₁₀
156	44,2	0
162	93,6	5,8
184	100	13,6
248	100	53,5

Příklad 6

Při použití gamma Al_2O_3 , popsaného v předcházejícím textu, byl připraven katalyzátor následujícím způsobem:

1000 g sféroidního gamma Al_2O_3 bylo udržováno ve vakuu po dobu půl hodiny, načež byl přidán roztok, získaný rozpuštěním 966 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 200 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 391,5 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ v 50% roztoku získaném přidáním 400 ml H_2O .

Když byl roztok zcela absorbován gamma Al_2O_3 , byla reakční hmota vysušena po dobu 12 hodin při teplotě 120°C a následně kalcinována po dobu 2 hodin na vzduchu.

Uvedeným postupem získaný katalyzátor

obsahoval 28 % hmot. Co, Mn a Cu kyslíčnicků, jejichž atomový poměr činil $\text{Co}_4 \text{Cu}_1 \text{Mn}_{1,5}$.

1 cm^3 takto získaného katalyzátoru byl umístěn do mikroreaktoru, plněném při hodinové prostorové rychlosti $27\,000 \text{ h}^{-1}$ plynou směsí, obsahující následující objemová procenta uvedených látek:

CO 2
 O_2 2,5
 C_4H_{10} 0,11
 CO_2 20
 N_2 doplněk.

Vlastnosti získaného katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce 6:

Tabulka 6

Teplota plynů, vstupujících do reaktoru ($^\circ\text{C}$)	% přeměněného CO	% přeměněného C_4H_{10}
148	52,2	2,1
166	97,1	7,6
178	100	13,5
220	100	24,3
248	100	48,6

Příklad 7

1000 g sféroidního gamma- Al_2O_3 bylo impregnováno roztokem, obsahujícím 483 gramů $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 800 ml vody. Po vysušení byl katalyzátor kalcinován po dobu 2 hodin při teplotě 700°C . Sušení probíhalo při teplotě 150°C po dobu 12 hodin. Po ochlazení na teplotu okolí byl katalyzátor impregnován roztokem, získaným rozpuštěním 483 gramů $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 200 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 50 % roztoku 391,5 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, ke kterému bylo přidáno 400 ml vody.

Když byl roztok zcela absorbován gamma- Al_2O_3 , byla reakční hmota sušena po dobu 12 hodin při teplotě 120°C a následně kalcinována po dobu 2 hodin při teplotě 500°C .

Takto získaný katalyzátor obsahoval 22 % hmot. kyslíčnicků Co, Mn a Cu v atomovém poměru $\text{Co}_4 \text{Cu}_1 \text{Mn}_{1,5}$.

1 cm^3 takto připraveného katalyzátoru byl umístěn v reaktoru, plněném při hodinové prostorové rychlosti $27\,000 \text{ h}^{-1}$ plynou směsí o následujícím složení v objemových procentech:

CO 2,5
 O_2 2
 CO_2 20
 C_4H_{10} 0,1
 N_2 doplněk.

Vlastnosti katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce 7:

Tabulka 7

Teplota plynu, vstupujícího do reaktoru ($^\circ\text{C}$)	% přeměněného CO	% přeměněného C_4H_{10}
135	12,2	2,8
140	100	12,6
193	100	36,4
220	100	55,9

Asi 2 kg uvedeného katalyzátoru byly umístěny v podélně průtočném katalyzátorovém tlumiči výfukových plynů (obr. 2), umístěného pod podlahou vozu Alfa Romeo 1300 TI o obsahu 1300 cm^3 . Přiváděný vzduch

byl veden v protiproudu. Vlastnosti tohoto katalytického zařízení jsou uvedeny v následujících tabulkách. Popis tlumiče výfukových plynů podle obr. 2 je uveden v příkladu 10.

Analýza výfukových plynů

	Celkové množství obsažených uhlovodíků v % obj.	Množství obsaženého CO v % obj.
automobil bez tlumiče výfukových plynů podle wynálezu	0,17	4,5
automobil s tlumičem výfukových plynů podle wynálezu	0,0082	0,08

Analýza výfukových plynů v závislosti na druhu použitého tlumiče

	Celkové množství přítomných uhlovodíků v % obj.	Celkové množství přítomného CO v % obj.
protiproudny tlumič	0,064	3,4
souproudny tlumič	0,0024	0,03

Příklad 8

1000 g sféroidního gamma-Al₂O₃ bylo impregnováno roztokem, obsahujícím 100 gramů Cu(NO₃)₂ · 3H₂O v 900 ml vody.

Po sušení při 120 °C po dobu 12 hodin byl katalyzátor kalcinován po dobu 2 hodin při teplotě 500 °C. Po ochlazení na teplotu okolí byl katalyzátor impregnován roztokem, připraveným rozpuštěním 966 g Co(NO₃)₂ · 6H₂O, 100 g Cu(NO₃)₂ · 3H₂O a 391,5 gramů Mn(NO₃)₂ na 50% roztok, ke kterému bylo přidáno 500 ml vody. Když byl roztok zcela absorbován gamma-Al₂O₃, byl vysušen po dobu 12 hodin při teplotě 120 °C a následně byl katalyzátor kalcinován po dobu 2 hodin při teplotě 500 °C. Tímto postupem byl zís-

kán katalyzátor, obsahující 22 % hmot. kysličníků Co, Mn a Cu v atomovém poměru Co₄ Cu₁ Mn_{1,3}.

1 cm³ takto připraveného katalyzátoru byl umístěn v podélně průtočném mikroreaktoru, který byl při hodinové prostorové rychlosti 27 000 h⁻¹ plněn plynou směsí o následujícím složení v objemových procentech:

CO 3
O₂ 2,5
CO₂ 15
C₄H₁₀ 0,07
N₂ doplněk.

Vlastnosti získaného katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce 8:

Tabulka 8

Teplota plynu, vstupujícího do reaktoru (°C)	% přeměněného CO	% přeměněného C ₄ H ₁₀
146	90,5	0,9
152	100	3
258	100	55,6

Příklad 9

1000 g sféroidního gamma-Al₂O₃ bylo impregnováno roztokem, obsahujícím 100 gramů Cu(NO₃)₂ · 3H₂O v 900 ml vody. Po sušení, prováděném po dobu 12 hodin při teplotě 120 °C byl katalyzátor kalcinován po dobu 2 hodin při teplotě 700 °C. Po ochlazení na teplotu okolí byl katalyzátor impregnován roztokem, připraveným rozpuštěním 966 gramů Co(NO₃)₂ · 6H₂O, 100 g Cu(NO₃)₂ · 3H₂O a 391,5 g Mn(NO₃)₂ na 50% roztok, ke kterému bylo přidáno 500 ml vody.

Když byl roztok zcela absorbován gamma-Al₂O₃, byl sušen po dobu 12 hodin při teplotě 120 °C a následně kalcinován po dobu 2 hodin při teplotě 500 °C. Uvedeným postupem byl připraven katalyzátor, obsahující

22 % hmot. kysličníku Co, Mn a Cu v atomových poměrech Co₄ Cu₁ Mn_{1,3}.

1 cm³ takto připraveného katalyzátoru byl vnesen do podélně průtočného mikroreaktoru, plněného při prostorové rychlosti 27 000 h⁻¹ plynou směsí, sestávající z následujících látek v mol. %:

CO 3
O₂ 2,5
CO₂ 15
C₄H₁₀ 0,07
N₂ doplněk.

Vlastnosti katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce 9:

Tabulka 9

Teplota plynu, vstupujícího do reaktoru (°C)	% přeměněného CO	% přeměněného C ₄ H ₁₀
136	95,6	0
152	100	1,2
170	100	4,7
260	100	33,6
270	100	58,7

Příklad 10

Gamma-Al₂O₃, popsáný v předchozím textu, byl impregnován roztokem, obsahujícím Cr⁺³, Ni⁺² a Cu⁺² následujícím postupem: 1200 g gamma-Al₂O₃ bylo ve vakuu impregnováno roztokem, získaným rozpuštěním 1330 gramů Cr(NO₃)₃·9H₂O, 410 g Ni(NO₃)₂·6H₂O a 220 g Cu(NO₃)₂·3H₂O v 650 ml vody. Po úplném nasycení gamma-kysličníky hlinitého byla reakční hmota sušena při teplotě 120 °C po dobu, potřebnou k úplnému odstranění vody. Následně byla provedena kalcinace v oxidující atmosféře, při teplotě 500 °C a po dobu 2 hodin. Takto získaný katalyzátor obsahoval 26 % hmot. kysličníků Cr, Ni a Cu.

Fyzikální a chemické vlastnosti uvedeného katalyzátoru byly následující:

povrchová plocha	182 m ² /g
celková porozita	0,72 cm ³ /g
hmotová hustota	0,67 g/cm ³ .

1 cm³ uvedeného katalyzátoru byl vložen do podélně průtočného mikroreaktoru, plněném hodinovou prostorovou rychlostí 27 000 h⁻¹ plynou směsí, obsahující objemová % následujících sloučenin:

CO	3
O ₂	2,5
C ₄ H ₁₀	několik tisícín
N ₂	doplněk.

Vlastnosti katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce 10:

Tabulka 10

Teplota plynu, vstupujícího do reaktoru (°C)	% přeměny CO	% přeměny C ₄ H ₁₀
190	95	28
200	100	45
210	100	65
250	100	90

Asi 2 kg uvedeného katalyzátoru byly umístěny v katalyzátorovém tlumiči, podélně průtočném (obr. 2), umístěném pod podlahou vozu Alfa Romeo 1300 TI o obsahu 1300 cm³. Přídavný vzduch byl přiváděn do tlumiče v protiproudu. Na obr. 2 značí:

- 3 perforovanou přepážku,
- 4 sítku pro katalyzátor,
- 5 výstup výfukových plynů,
- 6 plnicí otvor se šroubovým uzávěrem,
- 7 průřez rovinou A—A.

- 1 vstup výfukových plynů,
- 2 zónu s obsahem kompozice podle vynálezu,

Výsledky, získané při použití takového katalytického zařízení jsou uvedeny v následujících tabulkách.

Analýza výfukových plynů

	Obsah celkového množství v % obj. uhlovodíků	Obsah CO v % obj.
vůz bez tlumiče podle vynálezu	0,17	4,5
vůz s tlumičem podle vynálezu a přídavným přívodem vzduchu	0,008	0,08

Analýza výfukových plynů v závislosti na typu tlumiče

	Obsah celkového množství uhlovodíků v % obj.	Obsah CO v % obj.
protiproudý tlumič	0,0867	2,2
souproudý tlumič	0,0024	0,045

Po 9 000 km, najetých vozem v městském provozu, mimo město a na dálnicích bez omezené rychlosti byly zjišťovány vlastnosti katalyzátorového zařízení. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Analýza výfukových plynů

Obsah celkového množství uhlovodíků v % obj.	Obsah CO v % obj.
0,0105	0,1

Analýza výfukových plynů

	Celkový obsah uhlovodíků v gramech	Obsah CO v gramech
vůz bez katalytického tlumiče výfukových plynů	4,5	35
vůz vybavený katalytickým tlumičem výfukových plynů	0,7	4

Příklad 11

Při použití stejného kysličníku hlinitého jako v příkladu 5 byl katalyzátor připraven následujícím způsobem:

1200 g sféroidního gamma- Al_2O_3 bylo impregnováno 110 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, rozpuštěného v 900 ml vody. Po vysušení, prováděném po dobu 12 hodin při teplotě 120 °C byl katalyzátor kalcinován po dobu 2 hodin při teplotě 700 °C. Po ochlazení na teplotu okolí byl katalyzátor impregnován roztokem, při-

Po ujetí uvedeného množství kilometrů nebyly pozorovány průkazné ztráty katalyzátorového materiálu, který vykazoval počáteční katalytickou účinnost.

Stejný katalyzátor byl umístěn v tlumiči výfukových plynů radiálního typu, umístěného na voze typu FIAT 850 o obsahu válců 850 cm^3 , přičemž bylo vypuštěno doplňující zařízení na přívod vzduchu; výsledky, získané měřením obsahu uhlovodíků a kysličníku uhelnatého ve výfukových plynech, jsou uvedeny v následující tabulce:

praveným rozpuštěním 1330 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 110 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 410 gramů $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 650 ml vody.

Když byl roztok plně absorbován gamma- Al_2O_3 , byl vysušen po dobu 12 hodin při teplotě 120 °C a následně kalcinován po dobu 2 hodin při teplotě 500 °C. Uvedeným postupem byl získán katalyzátor podobný katalyzátoru, popsanému v příkladu 10. 1 cm^3 tohoto katalyzátoru byl vyšetaven dříve popsaným laboratorním testům. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 11:

Tabulka 11
Analýza výfukových plynů

Teplota plynu, vstupujícího do reaktoru (°C)	% přeměny CO	% přeměny C_4H_{10}
162	10	3,2
170	100	50,0
184	100	59,0

Tento příklad dokazuje příznivý účinek preimpregnace kysličníku hlinitého na katalyzátory na bázi Cr, Cu a Ni v porovnání s katalyzátorem, připraveným postupem podle příkladu 10.

Příklad 12

Při použití sféroidního gamma- Al_2O_3 byl katalyzátor připraven následujícím způsobem:

1000 g sféroidního gamma- Al_2O_3 bylo ve vakuu impregnováno roztokem, získaným roz-

puštěním 1050 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, a 220 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve 490 g roztoku (50 %) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, ke kterému bylo přidáno 450 ml vody.

Když byl roztok zcela absorbován gamma- Al_2O_3 , byl vysušen při teplotě 120 °C po dobu, dostatečnou k úplnému odstranění vody a následně kalcinován v oxidující atmosféře po dobu 2 hodin při teplotě 500 °C. Tímto způsobem byl připraven katalyzátor, obsahující 24 % hmot. kysličníků Cr, Cu a Mn. Fyzikálně-chemické vlastnosti katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce:

povrchová plocha
celková porozita
specifická hmotnost

142 m²/g
0,858 cm³/g
0,70 g/cm³.

Vzorek katalyzátoru byl vystaven popsá-
ným laboratorním zkouškám. Získané výsled-
ky jsou uvedeny v následující tabulce 12:

Tabulka 12

Teplota plynu, vstupujícího do reaktoru (°C)	% přeměny CO	% přeměny C ₄ H ₁₀
170	80	25
180	98	37
190	100	45
250	100	90

Asi 2 kg tohoto katalyzátoru byly umístě-
ny v tlumiči výfukových plynů podobnému
tlumiči, popsánému v příkladu 10 a umístě-

nému na stejném voze. Výsledky, získané
použitím takového katalyzátorového zaříze-
ní, jsou uvedeny v následujících tabulkách:

Analýza výfukových plynů

	Celkové množství uhlovodíků v % obj.	Celkové množství CO v % obj.
vůz bez tlumiče výfukových plynů podle vynálezu	1,7	4,5
vůz s tlumičem podle vynálezu a dodatečným přívodem vzduchu	0,0075	0,09
protiproudý tlumič	0,0867	2,2
souproudý tlumič	0,0024	0,045

Automobily, vybavené takovými tlumiči u-
jely vzdálenost 12 000 km na městských ces-
tách, silnicích mimo město a na dálnicích,
přičemž byla maximální rychlost omezena
na 120 km/hod. Po ujetí této vzdálenosti ne-
vykazoval katalyzátor žádné fyzikální změ-
ny. Ztráty katalytické hmoty nebyly patrný
a výsledky zkoušek vlastností katalyzátoro-
vého zařízení jsou uvedeny v následující ta-
bulce:

Příklad 13

V tomto příkladu bylo použito obchodní-
ho eta-Al₂O₃ s následujícími fyzikálně-che-
mickými vlastnostmi:

povrchová plocha 110 m²/g
celková porozita 0,46 cm³/g
specifická hmotnost 0,85 g/cm³.

Analýza výfukových plynů

Celkové množství obsažených uhlovo- díků v % obj.	Celkové množství CO v % obj.
0,0085	0,13

Při použití tohoto typu kysličníku hlinitého
a při sledování postupu podle příkladu 5 byl
připraven katalyzátor na bázi kyslíkatých
sloučenin Cr a Cu v molárním poměru 1/1,
přičemž výsledný obsah nesených kysliční-
ků činil 16 %. Vzorek takto připraveného
katalyzátoru byl vystaven popsáným labora-
torním zkouškám. Získané výsledky jsou u-
vedeny v následující tabulce 13:

Tabulka 13

Teplota plynu, vstupujícího do reaktoru (°C)	% přeměny CO	% přeměny C ₄ H ₁₀
200	20	8
210	55	12
230	90	17
250	100	25
300	100	55

Asi 2 kg uvedeného katalyzátoru byly vpra-
veny do tlumiče výfukových plynů, odpoví-
dajícímu tlumiči podle příkladu 10 a umístě-

nému na stejném automobilu. Získané výsled-
ky použití takového katalyzátorového zaříze-
ní jsou uvedeny v následující tabulce:

Analýza výfukových plynů

	Celkové množství obsahu uhlovodíků v % obj.	Celkové množství obsahu CO v % obj.
automobil bez tlumiče výfukových plynů podle vynálezu	0,152	3,5
automobil s tlumičem výfukových plynů podle vynálezu a přidáním přívodem vzduchu	0,0165	0,42

Po ujetí vzdálenosti 4 000 km s automobilem na městských komunikacích, mimoměstských komunikacích a dálnicích bez omezení maximální rychlosti, byly získány následující hodnoty obsahu uhlovodíků a kysličníku uhelnatého ve výfukových plynech:

Celkový obsah uhlovodíků v % obj.	Celkový obsah CO v % obj.
0,0251	0,73

Uvedené katalyzátory na bázi Cr a Cu, nesené na kysličníku hlinitém, obecně popisované v patentové literatuře, vykazují zanedbatelnou katalytickou účinnost při nízké teplotě a vysoký obsah škodlivých látek ve výsledné části výfukových plynů, stejně jako rychlou ztrátu účinnosti při použití v tlumičích výfukových plynů na motorových vozidlech. Uvedený popis se týkal snižování množství jedovatých plynů, obsažených ve výfukových plynech motorových vozidel. Je však nutno zdůraznit, že mezi tyto plyny patří rovněž kysličník dusnatý. Následující popis uvádí použití katalytické kompozice podle vynálezu k eliminaci tohoto plynu.

Je známo, že problém znečišťování ovzduší splodinami provozu motorových vozidel ve formě výfukových plynů je řešen na celém světě. Značné úsilí, věnované řešení tohoto problému je opodstatněno znepokojivým stavem znečištění ovzduší, zvláště v městských oblastech, kde kromě zdroje mutací ekologického systému představuje takový podíl toxických plynů vážné nebezpečí pro zdraví člověka.

Je známo, že nejedovatějšími látkami, produkovány ve formě výfukových plynů motorových vozidel jsou kysličník uhelnatý a nezoxidované nebo částečně oxidované uhlovodíky a kysličníky dusíku.

Zatímco v první fázi boje proti znečišťování ovzduší byla snaha zaměřena na snížení produkovaného množství kysličníku uhelnatého a uhlovodíků, je v současné době pozornost zaměřena dále na kysličníky dusíku. Tyto sloučeniny jsou součástí mnoha fotochemických reakcí v atmosféře a jsou hlavní příčinou různých druhů smogu, kde způsobují různé fyziologické a fyto-toxické úkazy.

Z kysličníků dusíku, které přicházejí v úvahu při znečišťování ovzduší jsou zvláště významné NO a NO₂.

Kysličník dusný N₂O nevykazuje při niž-

ších koncentracích zhoubný účinek a jeho přítomnost ve výfukových plynech je omezena. Stejný závěr platí pro dimerové formy kysličníku dusičitého NO₂-N₂O₄.

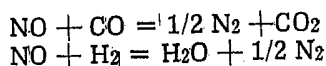
Na druhé straně je obsah NO ve výfukových plynech velmi extenzivní a může činit od několika desítek procenta do několika procent. Tento kysličník se tvoří při reakci, ke které dochází ve spalovacím prostoru motoru mezi dusíkem a kyslíkem a jeho vytváření závisí převážně na teplotě a množství přítomného vzduchu. Následně kysličník dusný v atmosféře zvolna oxiduje, i při teplotě okolí, na kysličník dusičitý.

Regulace emise NO_x (NO + NO₂) úpravou vlastností motorů, prováděná v současné době, není ani snadno proveditelná ani zcela uspokojivá, neboť například při zvyšování poměru vzduchu a paliva, při kterém dochází ke snižování tvorby vypouštěných NO_x, má za následek špatné jízdní vlastnosti vozidla a rychlé opotřebení motoru.

Rovněž byly prováděny pokusy se snížením kompresního poměru a zpožděním zapalování, avšak tyto podmínky, které sice snížily hladiny produkovaného NO_x, vedou na druhé straně ke značným ztrátám výkonu motoru.

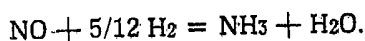
Dále byly prováděny pokusy s recirkulací odpadních výfukových plynů. Takovým způsobem je možno poněkud snížit produkci NO_x. Rovněž v tomto případě se však nepříznivě ovlivňuje výkon motoru. Některé úpravy motoru, které mají příznivý vliv na snížení produkce NO_x, nedovolují na druhé straně regulaci emise CO a HC (vysoký poměr vzduch/palivo; HC=uhlovodíky). Z toho vyplývá, že jediným účinným prostředkem snížení produkce NO_x je použití katalyzátorů.

Systém eliminace kysličníku dusnatého ve výfukových plynech využívá katalyzátorů, které zprostředkovávají následující reakce:



jejichž výsledkem jsou netoxické produkty.

Během popsaných reakcí mohou katalyzátory zprostředkovávat tvorbu amoniaku, který má původ ve vnitřní reakci mezi kysličníkem dusnatým a vodíkem, podle rovnice:



Úkol eliminace kysličníku uhelnatého, uh-

lovodíků a NO_x může být konečně řešen použitím katalytických konvertorů nebo podrobněji, použitím tlumičů výfukových plynů, vybavených dvěma katalyzátorovými loži. První lože slouží jako redukční činidlo, redukující kysličník dusnatý na dusík.

Druhé katalyzátorové lože je určeno k finální oxidaci kysličníku uhelnatého a uhlovodíků na kysličník uhličitý a vodu, jako výsledek přivedení vzduchu pod první lože a nad druhé lože.

Tento typ řešení uvedeného úkolu se jeví jako nejslibnější a akceptovatelný, ačkoliv na druhé straně přináší nevýhodu, spočívající ve faktu, že je v prvním loži produkován amoniak, který je tudíž negativním faktorem ekonomické stránky redukce kysličníku dusnatého, neboť jakékoliv množství amoniaku, které může být produkováno v redukčním loži, bude dále oxidováno na kysličník dusnatý nebo kysličník dusičitý v katalyzátorovém loži, sloužícím jako oxidační činidlo.

Je tudíž zřejmé, že ani v případě použití katalyzátorů není uvedený úkol snadný, neboť samotné katalyzátory musí splňovat určité požadavky, jejichž koexistence je velmi obtížně dosažitelná. Požadavky na vhodné katalyzátory mohou být shrnuty následujícím způsobem:

- a) Vysoká účinnost při relativně nízkých teplotách a při velmi vysokých prostorových rychlostech;
- b) odolnost při vysokých teplotách a po velmi dlouhou dobu;
- c) odolnost vůči fyzikálním stresům;
- d) schopnost selektivní přeměny kysličníků dusíku na dusík;
- e) odolnost vůči jedovatým látkám, přítomným ve výfukových plynech.

V několika patentech byly uvedeny různé typy katalyzátorů a řešení omezení emise NO_x . Ze známých katalyzátorů se z hlediska redukce NO_x zdají být nejvhodnější katalyzátory, připravené ze směsi kysličníků kovů přechodné skupiny, smíšené mezi sebou nebo smíšené s kysličníky kovů alkalických zemin.

Katalytické účinky těchto kysličníků při oxidaci škodlivých složek výfukových plynů jsou o sobě známy.

Některé z uvedených kysličníků vykazují rovněž účinnost při redukci NO_x . Obecně je však praktické použití uvedených katalyzátorů ovlivňováno jejich nedostatečnou odolností vůči mechanickým stresům a rychlostí, jakou ztrácejí své katalytické účinky.

Rovněž bylo zkoušeno použití kovových katalyzátorů ve formě slitin na bázi mědi a niklu. Tyto typy katalyzátorů jsou účinné při vysokých teplotách, přičemž rovněž jejich využitelnost je omezena vzhledem ke snadnému fyzikálnímu znehodnocení. Kromě toho vytvářejí takové katalyzátory značné množství amoniaku.

Nyní bylo zjištěno, že uvedené nedostatky

je možno odstranit použitím katalyzátoru podle vynálezu.

Katalytické kompozice podle vynálezu je možno použít za předpokladu, že výfukové plyny procházejí katalytickou kompozicí takovým způsobem, že alespoň část reakce probíhá v oxidačních podmínkách. Pro danou reakci to znamená, že začíná v redukčních podmínkách a následně přechází do podmínek oxidace.

V této souvislosti je třeba zajistit alespoň během druhého zpracování přívod oxidujícího plynu (kyslík, vzduch nebo jiný plyn), do reakčního prostoru. Reakční prostor může být logicky rozdělen do více zón, přičemž alespoň jedna ze zón je určena k redukci výfukových plynů a přechází v alespoň jednu další zónu, kde v důsledku přívodu oxidujícího plynu dochází k oxidační reakci.

Vynález tedy poskytuje úplnou eliminaci škodlivých plynů, obsažených ve výfukových plynech automobilů, pomocí nového a jednodušého způsobu, který byl popsán v předchozím popisu.

Vynález se současně týká katalyzátorového reaktoru, pracujícího alespoň v jedné počáteční fázi v redukčních podmínkách a v alespoň jedné následující fázi v oxidačních podmínkách. Oxidačních podmínek může být jednoduše dosaženo zavedením kyslíku nebo plynů, obsahujících kyslík, například vzduchu, pod první zónu a nad druhou zónu.

Katalytické kompozice, užívané v reaktoru, mohou být pro obě oblasti stejné nebo rozdílné, popřípadě při použití většího počtu zón mohou být pro všechny zóny stejné nebo rozdílné. Katalytické kompozice podle vynálezu mohou být rovněž kombinovány nebo částečně nahrazeny běžnými o sobě známými katalytickými kompozicemi.

Jiná alternativa spočívá v provádní reakce zpočátku zcela v oxidační atmosféře, dosažené změnou polohy přívodu oxidačního plynu. Tento způsob je zvláště výhodný v podmínkách startu motoru, kdy by oxidační plyn bez předehřívání způsoboval intenzivní ochlazování výfukových plynů během jejich redukce. Je zřejmé, že v podmínkách kontinuálního provozu nebude mít toto ochlazování žádný praktický důsledek vzhledem k vyšší teplotě výfukových plynů.

Výhody tohoto vynálezu budou dále dokresleny formou příkladů praktického provedení, které však vlastní podstatu vynálezu nijak neomezuji.

Příklad 14

Katalyzátor byl připraven následujícím způsobem:

100 g sféroidního $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (připraveného postupem podle příkladu 5), o průměru částic 2 až 3 mm, bylo impregnováno roztočením, získaným rozpuštěním 30 g CrO_3 a 40 gramů $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 24 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

. 3H₂ ve vodě, přičemž celkový objem roztoku byl doplněn na 80 ml. Získaná látka byla pak sušena po dobu 24 hodin při teplotě 110 °C. Následně byla část získaného produktu kalcinována na vzduchu po dobu 4 hodin při teplotě 500 °C, druhá část byla kalcinována při 900 °C po dobu 48 hodin.

Vzorky dvou částí produktu byly potom umístěny v elektricky vyhřívaném reaktoru, při různých dobách zdržení. Pak byla do reaktoru přivedena syntetická směs o následujícím složení:

Analýza výfukových plynů

Teplota °C	Hodinová prostorová rychlost h ⁻¹	Redukce NO: katalyzátor kalcinován při 500 °C	% přeměny: katalyzátor kalcinován při 900 °C
200	22 000	50,2	—
250	22 000	98,9	—
200	39 000	24,3	—
250	39 000	40,5	50,1
300	39 000	98,9	100,0
320	39 000	100,0	100,0
250	285 000	10,5	11,2
300	285 000	22,2	24,3
350	285 000	41,5	39,2
400	285 000	60,5	65,3
450	285 000	77,5	75,2
500	285 000	90,5	94,3

Katalyzátor, kalcinovaný při teplotě 900 °C po dobu 48 hodin byl potom umístěn v mikroreaktoru, opatřeném dvěma katalyzátorovými loži, z nichž jedno je redukční a plněně uměle připravenou plynou směsí, která obsahovala následující sloučeniny v objemových procentech:

CO	3
CO ₂	12
NO	0,15
H ₂	1
N ₂	doplňk do 100.

Tabulka 15

Katalyzátor	Přeměna CO (%)	Přeměna NO (%)	Obsah O ₂ (%)
podle vynálezu	100	95 až 100	0,3 až 0,5

Příklad 15

Vzorek slitiny niklu a chromu byl umístěn ve stejném reaktoru, jaký byl použit v před-

CO	3 obj. %
CO ₂	12 obj. %
NO	0,15 obj. %
C ₄ H ₁₀	0,035 obj. %
N ₂	zbytek do 100 %

285 000 h⁻¹ a při teplotách, pohybujících se v rozmezí od 200 do 500 °C.

Analýza NO, přítomného ve vystupujícím plynu, byla prováděna pomocí infračervené analytické jednotky. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 14:

Druhé katalyzátorové lože je oxidační. Hodinová prostorová rychlost plynu, vstupujícího do obou katalyzátorových loží byla 40 000 h⁻¹.

Analýza vycházejícího plynu ukázala, celková přeměna NO činí 90 až 95 % a tudíž produkce NH₃ v redukčním loži je snížena na zanedbatelné hodnoty. Teplota redukčního lože katalyzátoru činila 400 °C a oxidačního lože 550 °C.

chozím příkladu, přičemž byla přiváděna i stejná směs plynů, uměle vytvořená. Získané výsledky analýzy vycházejících plynů jsou uvedeny v tabulce 16:

Teplota (°C)	Hodinová prostorová rychlost h ⁻¹	% redukce NO
300	140 000	23,2
350	140 000	34,9
400	140 000	58,9
450	140 000	80,0
500	140 000	94,3
400	285 000	41,2
450	285 000	56,2
500	285 000	71,5
550	285 000	95,0

Tento katalyzátor, umístěný do dvou katalyzátorových loží, při použití oxidačního katalyzátoru podle předchozího příkladu, dokazuje vysokou produkci amoniaku, přičemž se finální redukce NO pohybuje mezi 60 a 65 %.

Příklad 16

Vzorek 1100 cm³ katalyzátoru, připraveného podle postupu, uvedeného v příkladu 14, byl umístěn v podélně průtočném tlumiči výfukových plynů, umístěném na automobilu Alfa Romeo o obsahu 1330 cm³. Typ vozu od-

povídal 1300 TI. Tlumič byl umístěn v místě obvyklého tlumiče výfukových plynů. K porovnání byly zjišťovány hodnoty analýzy výfukových plynů u automobilu bez oxidačního tlumiče výfukových plynů a bez přídavného přívodu vzduchu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 17.

Stanovení množství NO_x bylo prováděno pomocí termoelektronového chemiluminiscenčního zařízení v podmínkách, umožňujících výpočet libovolného produkované množství NH₃.

Tabulka 17

Typ zkoušky	Celkové množství uhlovodíků % obj.		CO % obj.		NO % obj.	
	NT	PT	NT	PT	NT	PT
Průměrný obsah O ₂ NT	0,0728	0,0316	2,3	1,15	0,1182	0,0307
0,75 %	0,0809	0,0300	2,5	1,26	0,1154	0,0289
Průměrný obsah O ₂ NT	0,0820	0,0469	4,5	3,5	0,0859	0,0151
0,5 %	0,0864	0,0528	4,24	3,64	0,0643	0,0097
Průměrný obsah O ₂ NT	0,0835	0,0234	4,95	2,45	0,0521	0,0076
0,0857	0,0857	0,0451	4,75	3,53	0,0608	0,0100
Typ zkoušky	uhlovodíky		Redukce (%)		Teplota testu (°C)	
			CO		NO	
Průměrný obsah O ₂ NT		57	50		74	610 až 620
0,75 %		62	50		75	610 až 620
Průměrný obsah O ₂ NT		43	20		83	610 až 630
0,5 %		40	18		85	610 až 620
Průměrný obsah O ₂ NT		72	50		86	700 až 730
0,0857		48	25		84	610 až 680

NT = nad tlumičem, PT = pod tlumičem

Příklad 17

Stejný objem katalyzátoru jako v předchozím příkladu byl umístěn v podélně průtočném tlumiči výfukových plynů, který byl umístěn pod motorem za výfukovým potru-

bím. Opět v tomto případě nebyl přiváděn vzduch, neboť nebyl použit druhý oxidační tlumič. K provádění testů obsahu splodin ve výfukových plynech bylo použito automobilu FIAT 125. Hodnoty obsahu NO_x jsou uvedeny v následujících tabulkách:

Automobil FIAT 125

Test	Obsah plynů NT			Obsah plynů PT			Teplota kat. °C
	uhlovod. celkově g/km	CO g/km	NO _x g/km	uhlovod. celkem g/km	CO g/km	NO _x g/km	
1	2,75	22,3	2,06	0,81	13,2	0,35	680
2	2,37	34,1	1,5	1,56	27,0	0,11	700
3	—	—	—	2,1	52,9	0,14	650
4	—	—	—	1,62	35,7	0,12	650

NT = nad tlumičem, PT = pod tlumičem

- 1) běžný karburátor
- 2) běžný karburátor
- 3) olejový karburátor

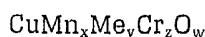
	Nad tlumičem			Pod tlumičem			Teplota °C
	uhlovod. celkem g/km	CO g/km	NO _x g/km	uhlovod. celkem g/km	CO g/km	NO _x g/km	
1	3,3	41,1	2,19	2,16	37,1	0,25	600
2	3,75	56,25	1,56	3,43	52,3	0,12	600

- 1) běžný karburátor
- 2) olejový karburátor

g/km v obou tabulkách značí množství sloučenin v gramech na kilometr.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalytické kompozice pro oxidaci kyslíčnicku uhelnatého a uhlovodíků a zvláště pro oxidaci výfukových plynů motorových vozidel vyznačené tím, že vykazují obecný vzorec I



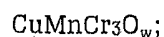
ve kterém

Cu značí měď,
Mn značí mangan,
Me je kov VIII. skupiny, zvolený mezi niklem a kobaltem,
Cr značí chrom,
O značí kyslík,
x, y a z označují počet atomů přítomných prvků a

w označuje počet atomů kyslíku, nezbytných k nasycení valencí a pokud Me značí nikl, x je rovno nule, y odpovídá 1,4 a z je rovno 3, takže vzorec I má formu

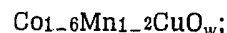


pokud y je rovno nule, x je 1 a z jsou 3, vykazuje obecný vzorec I formu



a pokud Me značí kobalt, z je rovno nule, y se pohybuje v rozmezí od 1 do 6 a x se pohy-

buje v rozmezí od 1 do 2, takže obecný vzorec I má tvar

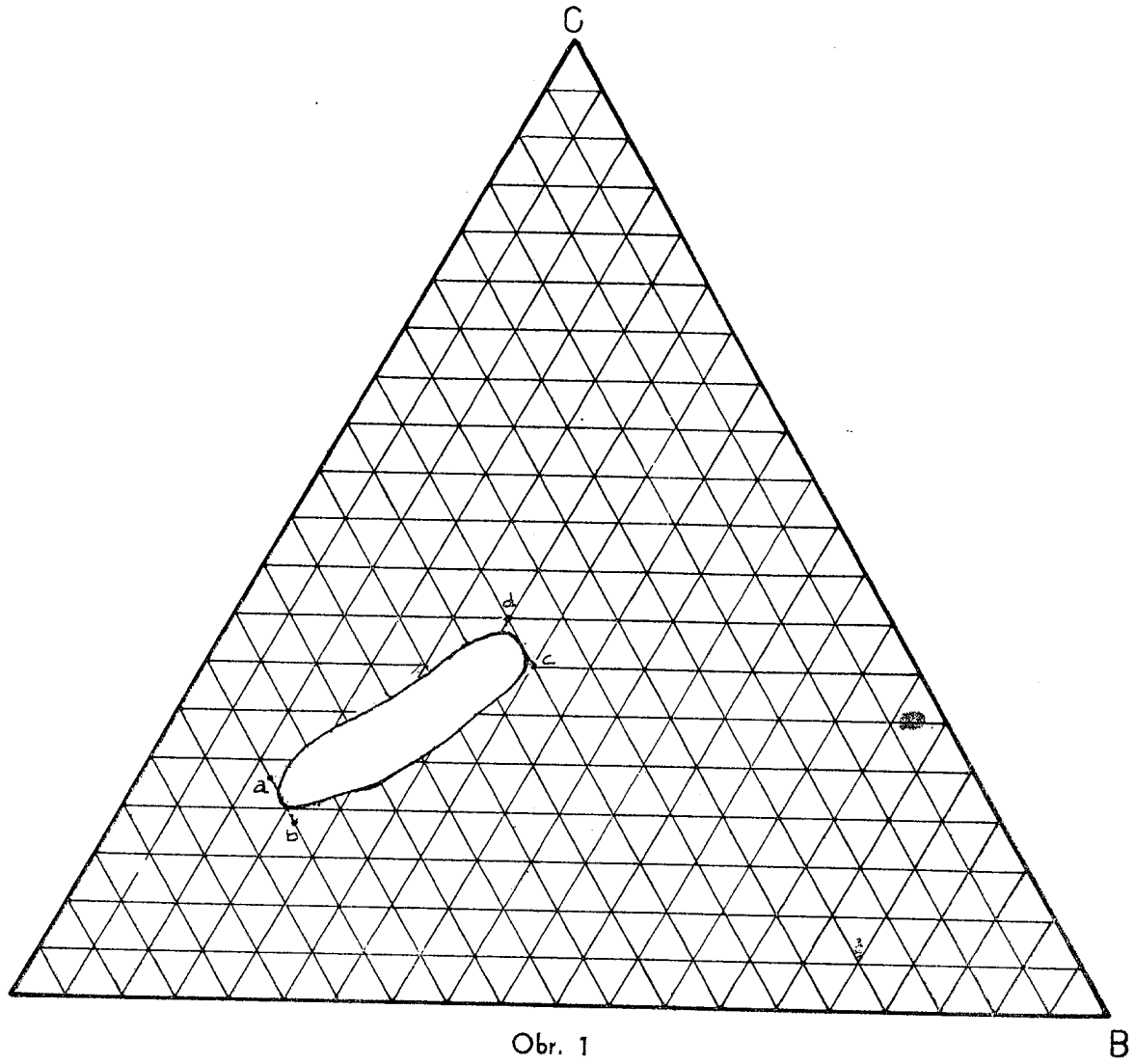


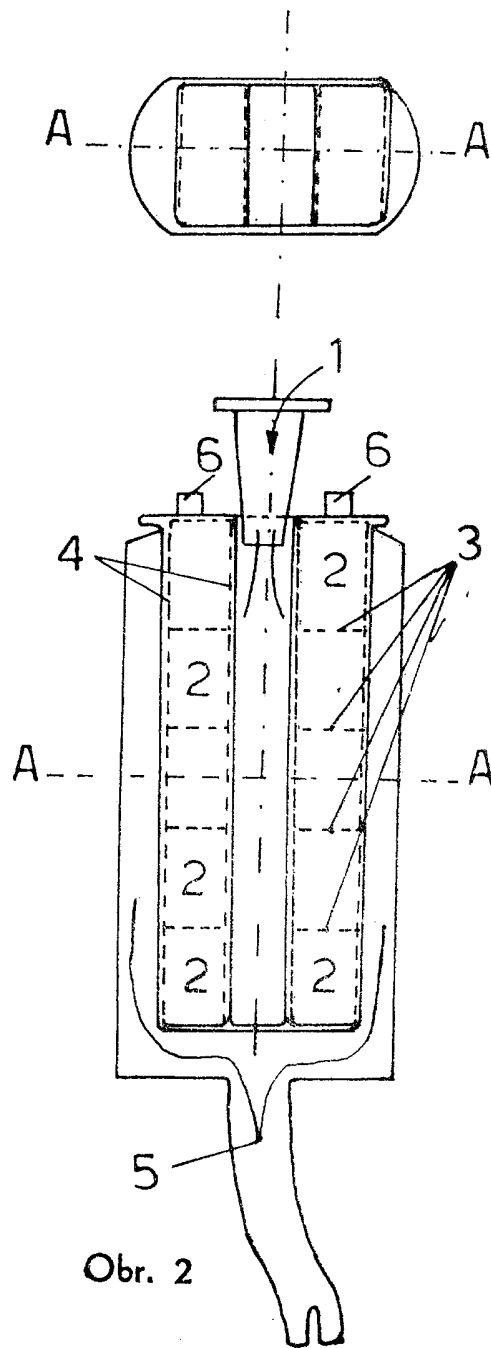
přičemž jsou katalytické kompozice výhodně nanášeny na nosiči, tvořeném gamma-kysličníkem hlinitým s částicemi kulovitěho tvaru o porózitě 0,8 až 1 cm³/g a specifickém povrchu 150 až 350 m²/g.

2. Způsob výroby katalytických kompozic podle bodu 1 vyznačený tím, že se sloučeniny kovů ze skupiny tvořené niklem, kobaltem, mědí, manganem a chromem, s výhodou ve formě odpovídajících dusičnanů a/nebo octanů, rozpustí ve vodě v množstvích ekvivalentních hodnotám x, y, z a w obecného vzorce I, vzniklým roztokem se preimpregnuje nosič, tvořený gamma-kysličníkem hlinitým a získaný katalyzátor se vysuší při teplotě 80 až 120 °C, oddělí od kysličníků dusíku, vznikajících při použití dusičnanů, zahříváním na teplotu s výhodou 250 °C a kalcinuje při teplotách nižších, než jsou teploty slinutí nosiče a s výhodou v rozmezí od 500 do 800 °C.

3. Způsob podle bodu 2 vyznačený tím, že nosič je tvořen gamma-kysličníkem hlinitým kulovitěho tvaru o průměru částic 3 až 4 mm, odolnosti vůči stlačení 1000 až 1100 Pa a odolnosti vůči otěru 0,5 až 1 % za hodinu.

2 listy výkresů





Obr. 2