

(19) DANMARK



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **147698 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: **3245/78**

(22) Indleveringsdag: **20 jul 1978**

(41) Alm. tilgængelig: **21 jan 1980**

(44) Fremlagt: **19 nov 1984**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: –

(71) Ansøger: ***SHELL OIL COMPANY; Houston, US.**

(72) Opfinder: **Warren E. *Armstrong; US, Lloyd B. *Ryland; US, Hervey H. *Voge; US.**

(51) Int.Cl.³: **B 01 J 23/46**

B 01 J 35/10

C 06 D 5/04

(74) Fuldmægtig: **Ingeniørfirmaet Budde, Schou & CO**

(54) **Katalysator til hydrazinsønderdeling og fremgangsmåde til dens fremstilling**

DK 147698 B

0

Den foreliggende opfindelse angår en hidtil ukendt og mere fordelagtig katalysator til katalytisk sønderdeling af hydrazin og en fremgangsmåde til fremstilling af den hidtil ukendte katalysator.

5

Hydrazin og (lavere alkyl)-substituerede hydraziner er nyttige som enkeltfaset flydende drivstof til raketter og andre drivtrykanordninger. De sønderdeles med frigørelse af varme og energi og kan anvendes til frembringelse af gas til drift af turbiner og til drift af f.eks. stillingsregulerende strømme til raketter og rumfartøjer. De katalysatorer, der er foreslået til anvendelse til fremme af disse sønderdelinger, er behæftet med alvorlige ulemper. I f.eks. US-PS nr. 3.081.595 og nr. 3.086.945 er der foreslået platingruppemetalkatalysatorer. Således som de hidtil er blevet fremstillet, opfylder disse katalysatorer ikke alle de strenge krav til gunstig anvendelse i drivtrykanordninger og gasgeneratorer. Disse krav indbefatter evne til at initiere hydrazinsønderdelingen ved relativ lave temperaturer, f.eks. ved så lave katalysatortemperaturer som -18°C , med flydende hydrazin med en så lav temperatur som $1,7^{\circ}\text{C}$. Katalysatoren skal også være i stand til mindst ti brændinger på 1 minut hver fra koldstarter med under 100 millisekunders forsinkelse og intet mærkbart overtryk ved starten. Katalysatoren bør endvidere være modstandsdygtig over for temperaturer i størrelsesordenen 1100°C , som man ofte støder på ved hydrazinsønderdeling. Den skal have tilstrækkelig fysisk styrke til at modstå den behandling, den udsættes for ved raketanvendelser, og den skal kunne arbejde efter ca. 1 år under betingelserne ude i rummet. Dette er essentielle krav, som ikke alle opfyldes af hydrazinsønderdelingskatalysatorer, der er fremstillet ved de konventionelle, kendte metoder.

25

30

35

Det er formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en katalysator, der opfylder ovenstående krav ved sønderdelingen af hydrazin og substituerede hydraziner, der nedenfor kollektivt betegnes hydraziner.

0 Eftersom hydrazin er et relativt stabilt kemikalie, der kan
 oplagres i beholdere uden udluftning i lange tidsrum, kræ-
 ves der en særdeles aktiv katalysator til spontan antæn-
 delse ved de høje strømhastigheder, der anvendes i ra-
 5 ketmotorer. Eftersom den temperatur, der nås ved hydra-
 zinsønderdeling, er høj i forhold til temperaturen ved nor-
 male katalytiske processer, skal katalysatoren endvidere
 have ekseptionel stabilitet, hvis den skal være i stand
 til mange omstarter. De hidtil ukendte katalysatorer op-
 10 fylder disse krav og har en lang effektiv levetid som spon-
 tane katalysatorer til sønderdeling af hydraziner, hvor-
 hos en spontan katalysator er en katalysator, der initi-
 erer og vedligeholder sønderdeling af hydraziner, når dis-
 se injiceres i katalysatoren ved de høje hastigheder, der
 15 anvendes i raketmotorer og gasgeneratorokamre. Yderligere
 andre fordele ved de hidtil ukendte katalysatorer frem-
 går af nedenstående beskrivelse af opfindelsen, hvor nog-
 le af de hensigtsmæssige katalysatorer er illustreret ved
 repræsentative eksempler.

20 Det har vist sig, at en speciel type iridiummetal-
 katalysator, der er afsat på en særlig måde og i en kri-
 tisk, høj koncentration på en speciel form for bærer, har
 en unik kombination af egenskaber, som sætter den i stand
 til at opfylde ovenstående, strenge krav med hensyn til
 25 høj aktivitet og god stabilitet, som kræves af en forbed-
 ret katalysator til sønderdeling af hydraziner.

I overensstemmelse hermed er den her omhandlede
 katalysator ejendommelig ved, at den i det væsentlige be-
 står af en bærer med et porevolumen på mindst $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$
 30 og et specifikt overfladeareal (S_g) målt i m^2/g , der er
 lig med

$$195 (C_p + 0,013 + 0,736 V_p)$$

hvor C_p er bærerens specifikke varmekapacitet ved ca. 25°C
 i kalorier pr. gram pr. $^\circ\text{C}$, og V_p er bærerens porevolu-
 35 men i cm^3/g , samt en metalkomponent fra gruppen beståen-
 de af iridium eller blandinger af iridium og ruthenium,
 hvilken metalkomponent er afsat på bæreren i en mængde på

0 mellem 20 og ca. 40 vægtprocent af katalysatoren og for-
delt gennem dennes porer som adskilte partikler, der er
tilstrækkelig adskilt fra hinanden til, at de ikke sin-
trer eller smelter sammen, når katalysatoren befinder
5 sig på hydrazinsønderdelingstemperatur.

Med en bærer af denne type er der ikke blot til-
strækkeligt porevolumen til påføring af den nødvendige
mængde katalytisk metal, der er essentiel ved de hidtil
ukendte katalysatorer, uden en sådan indskrænkning af
10 porerne, at det interfererer med hydrazinernes kontakt
med det katalytiske metal, men der vil også være en ønske-
lig gennemsnitlig temperaturstigning på mindst 20°C fra
varmen for fugtningen af det porøse katalysatorvolumen,
når porerne fyldes med flydende hydrazin ved øjeblikket
15 for starten. Med de hidtil ukendte katalysatorer, der
fremstilles med bærere af denne type, opnås der en jævn
spontan sønderdeling af hydrazin endog under ugunstige
startbetingelser.

Iridium har fremragende fordele som det kataly-
tiske metal i de hidtil ukendte katalysatorer, ikke blot
20 når det anvendes som det eneste katalytiske metal, men
også i dets særlig effektive kombinationer med ruthenium.
I disse kombinationer er det ønskeligt at anvende fra
ca. 30 til 80 atomprocent iridium i blandingen med ru-
thenium.
25

For at katalysatoren får den ønskede, høje akti-
vitet til spontan sønderdeling af hydraziner, er det essen-
tielt, at metallet er dispergeret på rette måde på bære-
rens overflade, hvis katalysatoren skal have den stabili-
30 tet, der sætter de hidtil ukendte katalysatorer i stand
til at blive anvendt med godt resultat til mange, suc-
cessive starter.

Mest ønskeligt er det katalytiske metal ensartet
fordelt over bærerens overflade i partikler med en dia-
35 meter på fra ca. 10 til ca. 100 Å, som er adskilt fra
hinanden med gennemsnitligt fra ca. 20 til ca. 200 Å.

0

Mest fordelagtigt er det katalytiske metal til stede i partikler på ca. 20 Å i diameter, adskilt fra hinanden med ca. 50 Å. Det må forstås, at adskillelser her betyder idealiserede afstande målt langs overflader og ikke direkte afstande tværs igennem porevægge.

5

Den her omhandlede katalysator er effektiv til spontan sønderdeling af hydrazin og er i stand til mindst ti brændinger på 1 minut hver fra koldstarter med under 50 millisekunders forsinkelse og intet mærkbart overtryk ved starten.

10

Den hertil nødvendige fordeling af katalytisk metal kan ikke opnås ved konventionelle metoder til katalysatorfremstilling. Det er nødvendigt at anvende specielle metoder, der undgår den mere eller mindre ensartede, kontinuerlige overtrækning af katalysatorbærere med metal, som man ville støde på, hvis der anvendtes de kendte metoder til fremstilling af hydrazinsønderdelingskatalysatorer. Det er nødvendigt at diffundere den nødvendige mængde af det angivne metal eller blanding af metaller dybt ind i den valgte bærers porer og dernæst bygge udad fra det dybe indre en større og større koncentration af metal-

15

20

let eller metallerne, indtil koncentrationen er ret så stor i den udvendige del af bæreren, især den perifere skaldel på ca. 0,5 mm i tykkelse af bærerpartiklerne.

25

Bæreren, der fordelagtigt foreligger i form af kugler eller cylindriske pellets, selv om andre faconer eller former er egnede, bør ikke være så stærkt belastet med metal i denne "skal"-del, at det på u hensigtsmæssig måde inter-

30

fererer med indtrængningen af de hydraziner, der skal sønderdeles. Det synes sandsynligt, at det meste af hydrazinsønderdelingen finder sted i pellet-"skallen", der er f.eks. 0,1-0,5 mm tyk. Det (eller de) indtrængte metal-

35

(ler) tjener sandsynligvis to formål: (1) det medvirker til varmeoverførsel gennem den fremkomne pellet, hvorved det reducerer det pludselige varmekok på katalysatorbæreren, og (2) det fortsætter med at katalysere reaktionen, ef-

0 ter at mindre mængder af den stærkere metalbelastede, ud-
vendige overflade gradvis eroderer bort ved successive
brændinger.

I overensstemmelse hermed er den her omhandlede
5 fremgangsmåde til fremstilling af den omhandlede kataly-
sator blevet udviklet. Denne fremgangsmåde er ejendomme-
lig ved, at man i porerne af en bærer med et porevolumen
på mindst $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ og et specifikt overfladeareal, målt
i m^2/g , der er lig med $195 (C_p + 0,013 + 0,736 V_p)$, hvor
10 C_p er bærerens specifikke varmekapacitet ved ca. 25°C i
kalorier pr. gram pr. $^\circ\text{C}$, og V_p er bærerens porevolumen
i cm^3/g , indfører en opløsning af et salt af iridium el-
ler af salte af iridium og ruthenium, hvilken saltkompo-
nent undergår sønderdeling ved en temperatur på under
15 450°C , hvorhos opløsningen indeholder metallet i en mæng-
de på mellem ca. 0,02 og ca. 0,6 gramatomer af metallet
pr. liter og har en pH-værdi på fra ca. 0,5 til ca. 4,
tørre den opløsningsholdige bærer til afsætning af sal-
tet i dennes porer, dernæst opvarmer bæreren til søn-
20 derdeling af det afsatte salt, genimprægnerer bærerens
porer med saltopløsningen, igen tørre bæreren og sønder-
deler saltet, gentager imprægneringen af bæreren med
saltet, tørringen af den genimprægnerede bærer og søn-
derdelingen af det afsatte salt mindst syv gange, indtil
25 katalysatoren indeholder fra ca. 20 til ca. 40 vægtpro-
cent af metallet, samt opvarmer katalysatoren i en strøm
af hydrogengas ved en temperatur på mellem ca. 200 og ca.
 500°C til omdannelse af sønderdelingsprodukterne af det
afsatte salt til katalytisk aktivt metal.

30 Fremgangsmåden gør brug af gentagne imprægnerin-
ger af bæreren med fortyndede opløsninger af et salt af
iridium med eller uden et rutheniumsalt. Ved hver impræg-
nering adsorberes de metalbærende ioner på bæreroverfla-
den. Hvis der anvendes en koncentreret opløsning, samler
35 metalionerne sig i høje koncentrationer, og de fremkomne
metalpartikler, der er dannet efter sønderdeling og re-
duktion, er for store eller for tæt sammen. Hvis den for-

0 tyndede imprægnering blot følges af tørring, efterla-
 des der podestofkrystaller, hvilket bevirker, at den
 næste afsætning lægger sig på de samme steder, således
 at man støder på de samme vanskeligheder som ved an-
 5 vendelsen af opløsninger med for høj koncentration. Det
 er derfor nødvendigt at anvende en behandling, der ændrer
 metalionerne forud for den næste imprægnering med den
 fortyndede opløsning. Behandlingen skal også være en så-
 dan, som forhindrer genopløsning af det salt, der afsæt-
 10 tes under den forudgående imprægnering, og som begunstiger
 afsætning på punkter på bæreroverfladen, som ikke er ble-
 vet dækket tidligere. Ved denne multiple imprægnerings-
 behandling er det gunstigt for opnåelsen af den bedste
 ydeevne af den endelige katalysator at afgasse de anvend-
 15 te bærerpellets ved evakuering under nogle af de tidlige
 imprægneringer, hvorved man opnår en bedre indtrængning
 af saltopløsningen.

Teknikken til opnåelse af en god metalfordeling
 varierer med den anvendte type metalsalt (eller -salte),
 20 de tilstedeværende ionarter og deres fordelinger. Disse
 påvirkes igen af opløsningsmidlets natur, pH-værdien,
 saltkoncentrationen samt af, hvorvidt saltopløsningerne
 er "ældet" før anvendelsen eller ej. Det er vigtigt, at
 betingelserne justeres således, at der opnås en dyb ind-
 25 trængning i den anvendte pellet ved begyndelsen af de
 multiple imprægneringer, samt at der på disse tidlige sta-
 dier ikke dannes et kraftigt udvendigt overtræk, som mod-
 arbejder dette formål.

Ved denne multiple imprægneringsmetode anvendes
 30 en opløsning af et metalsalt, der sønderdeles ved opvarm-
 ning til en temperatur på under ca. 450°C, til imprægnerin-
 gerne, og det afsatte salt sønderdeles termisk på denne måde
 efter hver imprægnering. Blandt de hensigtsmæssige sal-
 te af iridium og ruthenium, der kan anvendes på denne måde,
 35 er f.eks. H_2IrCl_6 , H_3IrCl_6 , $HIrCl_2(OH)_2$, $IrCl_3 \cdot H_2O$,
 $(NH_4)_3IrCl_6$, $(NH_4)_2IrCl_5(H_2O)$, $[Ir(NH_3)_4Cl_2]Cl$,

0 [Ir(NH₃)₅(H₂O)]Cl₃, RuCl₃, H₃RuCl₆, (NH₄)RuCl₆ og
[Ru(NH₃)₄Cl₂]Cl. Der er opnået særlig fordelagtige re-
sultater med chloriderne. Særlig anvendelige til frem-
stilling af de foretrukne iridiumkatalysatorer er hexa-
5 chloriridat (H₂IrCl₆), stærkt sure opløsninger af iridium-
trichlorid, såsom IrCl₃·3HCl eller H₃IrCl₆, og iridium-
trichloridhydrat. Blandinger af rutheniumtrichlorid og en
hvilken som helst af disse iridiumsaltopløsninger udgør
særlig fordelagtige imprægneringsmidler til anvendelse
10 ved fremstilling af katalysatorer med disse to metaller
på bæreren.

Opløsninger af det eller de valgte metalsalte i
vand alene eller i vandige eller vandfrie alkoholer, såsom
de vandblandbare alkoholer methanol, ethanol, isopropyl-
15 alkohol og tert.butylalkohol, er nyttige til de multiple
imprægneringer. Som en generel regel indeholder opløsning-
erne salte i en mængde, der tilvejebringer fra ca. 0,02
til ca. 1 gramatom af det ønskede metal eller metalblan-
ding pr. liter, mere fordelagtigt er fra ca. 0,1 til ca.
20 0,6 gramatomer egnet.

Det har vist sig, at der fremkommer iridiumholdige
katalysatorer med en mere tilfredsstillende samlet ydeev-
ne ved sønderdelingen af hydraziner, hvis imprægneringer-
ne af bæreren gennemføres med alkoholiske eller vandige
25 metalsaltopløsninger, der er blevet ældet i mindst 24 ti-
mer forud for deres anvendelse til imprægnering af bæreren.
Ikke blot er opløsningerne mere homogene og derfor mere
egnede til ensartet fordeling af katalysatormetallet igen-
nem bæreren, men metalionerne adsorberes ofte også mindre
30 stærkt fra de ældede opløsninger og er på denne måde i
stand til at trænge mere gradvis ind i de anvendte bærer-
pellets og blive afsat mere ensartet på hele det indven-
dige overfladeareal af de anvendte pellets. Dette illu-
streres ved forsøg, der gennemføres med adsorption af van-
35 dige IrCl₃-opløsninger indeholdende 0,02 g iridium pr.
ml og 0,15 M, hvad angår tilsat HCl, på en aluminiumoxid-
bærer. Henstand natten over frembringer en homogen opløs-

0 ning. Partikler af aluminiumoxidbæreren med et overflade-
areal på $156 \text{ m}^2/\text{g}$, et porevolumen på $0,343 \text{ ml/g}$, en spe-
cifik varmekapacitet ved 20°C på $0,18 \text{ kalorier/g}^\circ\text{C}$ og en
5 størrelsesorden på $0,074 - 0,149 \text{ mm}$ pakkes i en 1 mm ID -
søjle til dannelse af en masse, der er $20 - 23 \text{ cm}$ dyb,
hvorover iridiumchloridopløsningen hældes. Efter passa-
ge af den ældede opløsning er aluminiumoxidsøjlen lys
bleggrøn på 27 mm , blå til bleggrøn de næste 70 mm og
10 dernæst lys gul de næste 6 mm . Dette viser en temmelig
svag adsorption og verificerer den iagttagelse, at der
sker en hurtig gennemtrængning af pellets med denne type
saltopløsning. En mere koncentreret syre bevirker en y-
derligere udspredning (eller udviskning) af farvebåndene
og en mere fortyndet syre en mindre udspredning. I kataly-
15 tisk henseende opnås de bedste resultater med IrCl_3
alene med opløsningen af den fortyndede syre-type. Ad-
sorption af H_2IrCl_6 fra isopropylalkoholopløsning på sam-
me bærer viser lignende resultater. Med en frisk opløsning
sker der en meget stærk adsorption, idet iridiummet prak-
20 tisk taget optages ved søjlens hoved, hvor der dannes et
mørkt 13 mm bånd. Med ældede opløsninger er der kun et
spor af det mørke bånd til stede ved søjlens begyndelse,
og der er et ekstensivt bleggrøntfarvet bånd. På denne
måde er de ældede, mindre stærkt adsorberede ioner i
25 stand til at trænge dybere ind i aluminiumoxidet. Ved
katalysatorfremstilling bevirker dette, at metallet af-
sættes mere ensartet i de indvendige porer.

Den mekanisme, hvorved de mere fordelagtige kataly-
satorer fremstilles ved anvendelsen af ældede opløsning-
30 ger, er ikke fastlagt fuldt ud. Ved de alkoholiske op-
løsninger kan det være, at der sker en reduktion af ka-
talytormetalioner til sådanne typer som Ir^{3+} , eller at
der forekommer en langsom dannelse af en kompleks ion.
Hvad forklaringen på forbedringen end er, er det ualmin-
35 deligt ønskeligt, at de opløsninger, der anvendes til
imprægneringen, ældes i mindst ca. 24 timer forud for på-

0

føringen på den valgte katalysatorbærer. Friske opløsninger kan afsætte sig stærkt i et tykt overtræk på de anvendte pellets' perifere overflade, og således kan den ønskede dybe indtrængning ikke opnås ved successive

5

imprægneringer. Som tidligere påpeget kan imprægneringsopløsningens pH-værdi indflydelse på afsætningen af katalysatormetallet eller -metallerne på bærerens overflade. Med iridiumsalte, såsom iridiumtrichloridhydrat, hexachloriridat og iridiumtetrachlorid er en sur pH-værdi i området fra

10

ca. 0,5 til ca. 4 ønskelig, idet en pH-værdi på fra ca. 2 til ca. 3 er mere fordelagtig i opløsningen. Der er en vis stigning i pH-værdien af de resterende, vandige hexachloriridatopløsninger efter den første successive

15

imprægnering af de anvendte aluminiumoxidpellets. Hydrogenionen såvel som den iridiumholdige iontype adsorberes eller omsættes således med aluminiumoxidet. Ligevægten forskydes sandsynligvis mod polymere iridiumtyper på grund af faldet i hydrogenionkoncentrationen. En gradvis

20

fortykning af opløsningerne er iagttaget efter mange imprægneringer. Dette understreger igen betydningen af en dyb indtrængning i de anvendte pellets tidligt i rækken af successive imprægneringer.

25

Der kan imidlertid anvendes alkaliske opløsninger, når der anvendes aminkomplekser af metallerne. Der er således fordæle ved at anvende opløsninger af iridiumchlorpentamin til den multiple imprægnering af bæreren, og i dette tilfælde er ammoniakalske opløsninger med en pH-værdi i området fra ca. 8 til ca. 10 hensigtsmæssige.

30

Ved en succesrig metode til gennemførelse af de multiple imprægneringer neddyppes den valgte katalysatorbærer i opløsningen af katalysatormetalsalt i et tidsrum af størrelsesordenen ca. 10 til ca. 60 minutter, indtil der er sket en tilstrækkelig indtrængning i bærerens porer. Den overskydende opløsning afdrænes dernæst

35

0 i fra ca. 1 til ca. 20 minutter, og bæreren tørres i en
strøm af varm luft, fortrinsvis ved fra ca. 120 til ca.
150°C. De delvis tørrede bærerpartikler opvarmes dernæst
gradvis til fra ca. 250 til ca. 450°C til fuldendelse af
5 tørringen og fremkaldelse af delvis sønderdeling af ka-
talytormetalsaltet. Sædvanligvis er fra ca. 10 til ca.
60 minutter tilstrækkeligt til fuldendelse af denne ope-
ration, hvorefter bæreren afkøles, og den samme række
behandlinger gentages, indtil den nødvendige mængde ka-
10 talytormetalsalt er afsat til tilvejebringelse af det nød-
vendige forhold af katalytormetal efter påfølgende
reduktion som angivet ovenfor. Der kræves sædvanligvis
mindst syv separate imprægneringer, og det viser sig ge-
nerelt at være mere økonomisk at arbejde med en enkelt
15 charge af imprægneringsopløsning, som genanvendes, ind-
til den er fuldstændigt optaget af bæreren. Man kan i-
midlertid også kontinuerligt eller periodisk sætte frisk
katalytormetalsaltopløsning til den opløsning, der på-
føres bæreren, eller arbejde på andre måder, der giver
20 den ønskede afsætning af katalytormetal som beskrevet
ovenfor.

Til den endelige reduktion af de afsatte sønder-
delingsprodukter af udgangsmetalsaltet eller -saltene
kan man med godt resultat anvende gasformigt hydrogen
25 ved fra ca. 250 til 600°C. Det foretrækkes mere generelt
at begynde reduktionen med hydrogen, der er fortyndet
med nitrogen, ved ca. 300°C og forøge temperaturen og
hydrogenkoncentrationen i gasserne, indtil reduktionen
afsluttes ved opvarmning ved ca. 550°C i ca. 30 minutter
30 med ufertyndet hydrogen.

Nedenstående eksempler tjener til yderligere illu-
strering af egnede metoder til fremstilling af de hid-
til ukendte katalysatorer og viser nogle af fordelene
ved disse.

0

Eksempel 1

Fremstillingen af en iridium-på-aluminiumoxid-katalysator ved multipel imprægnering af bæreren med en ammoniakalsk opløsning af IrCl_3 gennemføres på nedenstående måde:

5

Der fremstilles en ammoniakalsk opløsning indeholdende 9,2 g Ir pr. 100 ml ved opløsning af 25,0 g iridiumtrichlorid indeholdende 54,6% Ir i 85 ml H_2O ved opvarmning til 50°C , afkøling og tilsætning af 60 ml
10 3 N NH_4OH . Aluminiumoxidbæreren har et overfladeareal på $156 \text{ m}^2/\text{g}$, et porevolumen på $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$ og foreligger i form af cylindriske pellets med en diameter på 3,2 mm. Knusningsstyrken af individuelle pellets, målt mellem flade plader, er gennemsnitlig 7,7 kg. 55 g bærer gennemblødes i ovenstående opløsning i 10 minutter, drænes
15 i 5 minutter, for-tørres i 2-5 minutter med en varm luftstrøm og tørres dernæst i 15 minutter i et enkelt lag i en 15 cm petri-skål på en varmeplade, der er indstillet højt. Desuden rettes den varme luftstrøm fra en 20
20 amperes varmekanon mod katalysatoren fra en afstand af 25 cm. Katalysatoren når en temperatur på ca. 380°C , og der udvikles syre- og ammoniumchloridrog. Materialet afkøles og vejes.

Den netop beskrevne fremgangsmåde gennemføres i alt
25 seks gange til forbrug af hele opløsningen. De fremkomne pellets opvarmes dernæst i tørt nitrogen til 300°C og reduceres med en blanding af $\text{N}_2\text{-H}_2$ ($\sim 1:10$), som ledes over katalysatoren ved 300°C i $1/2$ time, i løbet af hvilket tidsrum der afgives meget HCl. De fremkomne pellets afkøles i N_2 og får dernæst lov at oxidere ved ud
30 sættelse for luft. Disse pellets vaskes dernæst med tre 100 cm^3 portioner vand. En ringe mængde aluminiumchlorid (sandsynligvis-oxychlorid) fjernes, men der påvises intet ammoniumchlorid. Vasketrinet kan være unødvendigt og
35 gennemføres i dette tilfælde for at fjerne eventuelt ikke-sønderdelt ammoniumchlorid (der påvises ikke noget).

0

De fremkomne pellets tørres på varmepladen.

De fremkomne pellets behandles dernæst i en anden serie med en frisk fremstillet ammoniakalsk iridiumtrichloridopløsning som beskrevet ovenfor. Denne serie kræver også seks behandlinger til adsorption af hele opløsningen. Reduktionen og vasken gennemføres som beskrevet ovenfor, og dernæst opvarmes slutkatalysatoren igen til 300°C i N₂ efterfulgt af 1/2 time i N₂/10H₂ ved 300°C og til sidst i 1/2 time i H₂ ved 550°C.

10 Denne katalysator har et iridiumindhold på 32 vægtprocent. Ved forsøg med hydrazinsønderdeling i en 2,25 kg drivtrykreaktor med en cylinder på 26,42 mm i indvendig diameter gange 88,90 mm i længden ved en fødetemperatur på 3-5°C og en fødehastighed på 13,6 g hydrazin pr. sekund iagttages der ganske god brænding. Antændingsforsinkelsen ved ti starter med reaktoren ved 2-4°C er indledningsvis på under 25 millisekunder, idet den stiger til 90 millisekunder ved slutningen af serien. Der optegnes konstante tryk på 13,0-13,5 kg/cm³ overtryk, og der er ingen overtryk ved starten. Ammoniaksønderdelingen er 57-62%, og katalysatortabet som fine partikler er ca. 1% pr. minut brænding.

25 Eksempel 2

Behovet for at anvende mere end syv imprægneringer ved fremstilling af katalysatorerne vises ved hjælp af nedenstående resultater, der er opnået med iridium-på-aluminiumoxid-katalysatorer, der er fremstillet på nedenstående måde.

Der er fremstilles katalysatorer ved udblødning af aluminiumoxidpellets af den i eksempel 1 beskrevne type i separate vandige sure opløsninger af H₂IrCl₆ i 1 time. Disse pellets drænes, tørres ved hjælp af en varm luftstrøm og sønderdeles dernæst i luft ved 380°C i ca. 1 time. Ovenstående fremgangsmåde gentages 5 gange for katalysator A under anvendelse af en opløsning med en iridiumkoncentration på 22 g Ir pr. 100 ml og 20 gange for

35

0

katalysator B, hvor koncentrationen af imprægneringsopløsningen er 6 g Ir pr. 100 ml. Efter den endelige imprægnering og sønderdeling reduceres hver katalysator i en strøm af hydrogen ved 500-550°C. De fremkomne resultater vises i nedenstående tabel, hvor det hydrazinsønderdelingsforsøg, der refereres til, gennemføres i den i eksempel 1 beskrevne, 2,5 kg drivtrykreaktor.

5

<u>Katalysator</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
10 Antal imprægneringer	5	20
Iridiumindhold i slutkatalysatoren, vægt-%	32	33
Hydrogen-kemisorption, mikromol/g	100	370
Katalysatoraktivitet	rimelig	god
Antændingsforsinkelse, millisekunder ved		
15 skud nr. 10 ved hydrazinsønderdeling	127	80
Katalysatortabshastighed, % pr. minut	2,4	0,8

15

20

25

30

Den store forskel i hydrogen-kemisorptionen, der iagttages, viser den store forskel i det afsatte metals tilstand af underinddeling. Jo mindre størrelsen af de afsatte metalpartikler er, desto større er det areal, der er tilgængeligt for hydrogen-kemisorption og ligeledes for katalytisk aktivitet ved sønderdelingen af hydraziner. Den katalysator, der fremstilles med fem imprægneringer, har et iridiumoverfladeareal på kun ca. 1/4 af arealet af den katalysator, der fremstilles med tyve imprægneringer, endog selv om det totale iridiumindhold er omtrent det samme. Den gennemsnitlige metalpartikeldiameter er ca. 17 Å i den katalysator, der fremstilles med tyve imprægneringer, hvilket resulterer i stærkt overlegen hydrazinsønderdeling.

Eksempel 3

35

Nedenstående data viser de fremragende resultater, der er opnået med en katalysator, der er fremstillet ud fra en vandig hexachloriridatopløsning, der er ældet natten

0

over forud for imprægneringen af samme aluminiumoxidbærere, som er beskrevet i eksempel 1. Aluminiumoxidet er tørret i muffelovn ved 700°C i 1 time. Imptægneringsopløsningen indeholder 0,29 gramatom Ir pr. liter og er ca. 0,3 N med hensyn til tilsat saltsyre. Der foretages i alt 20 successive imprægneringer og sønderdeling med imprægneringstider, der varierer fra 5-10 minutter til 16 timer, til opnåelse af den ønskede indtrængning af metalsaltet i de anvendte pellets. Den reducerede katalysator indeholder 35% iridiummetal.

10

I den i eksempel 1 beskrevne, 2,5 kg drivtrykreaktormotor er antændingsforsinkelsen ved ti starter med reaktoren på $2-4^{\circ}\text{C}$ indledningsvis på under 40 millisekunder stigende til 80 millisekunder ved seriens afslutning. Der optegnes konstante tryk på 13-13,3 kg/cm² overtryk, og der er ingen overtryk ved starten. Katalysatortabet i form af fine partikler er kun 0,5% pr. minut brænding.

15

20

Eksempel 4

Nyttigheden af andre iridiumsaltopløsninger som imprægneringsmidler ved fremstillingen af de hidtil ukendte katalysatorer vises ved hjælp af nedenstående resultater, der er opnået med katalysatorer, der er fremstillet ved den generelle metode fra eksempel 2 og 3 under anvendelse af samme aluminiumoxidbærere og opløsninger med 0,29 gramatom Ir pr. liter. Antallet af successive imprægneringer varierer fra 17 til 20, og det afsatte salt sønderdeles ved opvarmning efter hver imprægnering. Disse katalysatorer indeholder 30-35 vægtprocent iridium på de 3,2 mm pellets, der anvendes i en 45 cm³ masse til hydrazinsønderdeling med en hydrazinfødehastighed på 13,6 g pr. sekund. Starttemperaturerne er på $2-4^{\circ}\text{C}$ for såvel fødemateriale som katalysator, og hver brænding er af 60 sekunders varighed.

30

35

Imprægneringsopløsning	Ru/Ir- -atomforhold	Antal brandinger	Antændings- forsinkelsesområde (millisekunder)	Katalysa- tortab c) %/min.
RuCl ₃ i 10% H ₂ O-90% IPA a)				
H ₂ IrCl ₆ i 0,15 N HCl (vandigt)	0,2 ^b)	13	89-117	0,6
RuCl ₃ i 10% H ₂ O-90% IPA				
IrCl ₃ i 0,3 N HCl (vandigt)	0,3	8	20-145	1,5
RuCl ₃ i 10% H ₂ O-90% IPA				
H ₂ IrCl ₆ i 1,5 N HCl (vandigt)	0,21	5	20-179	2,8
RuCl ₃ i 10% H ₂ O-90% IPA				
H ₂ IrCl ₆ i 0,15 N HCl (vandigt)	0,21	3	80	1,5
RuCl ₃ i 10% H ₂ O-90% IPA				
H ₂ IrCl ₆ i 0,15 N HCl (vandigt)	0,21	2	125	1,9

a) Isopropylalkohol

b) Fremstillet ud fra aluminiumoxid med et overfladeareal på 80 m²/g og et porevolumen på 0,29 cm³/g, og slutkatalysatoren er vasket med 0,1 N HCl.

c) Vægttab plus fint materiale, der passerer igennem en 2,00 mm sigte.

0

Eksempel 6

En hydrazinsønderdelingskatalysator, der er specielt udvalgt til anvendelse i små kontrolmotorer, der kun har det lave drivtryk (ca. 0,5 kg eller derunder), der er nødvendigt til f.eks. stillingskontrol og supplerende finindstilling, hvor der periodisk skal sønderdeles små mængder hydrazin, fremstilles ved imprægnering af 0,65-1,19 mm granuler af aluminiumoxidbæreren fra eksempel 1 med 31% iridium ved den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde under anvendelse af en lignende opløsning af ammoniakalsk iridiumtrichlorid og under anvendelse af syv imprægneringer på gennemsnitligt 15 minutter hver.

Katalysatoren brænder særdeles godt i en lille reaktor under anvendelse af 2,3 cm³ katalysator. Ved ca. 3°C gennemføres der mindst seks 9 sekunders skud under anvendelse af 8 ml hydrazin pr. skud med godt resultat, og der opnås lige så gode resultater, når der igen brændes gentagne gange, efter at katalysatoren har stået i reaktoren i 6 uger.

Selv om der i ovenstående eksempler er lagt vægt på anvendelsen af aluminiumoxidbærere på grund af disses overlegenhed med hensyn til frembringelse af særlig aktive og stabile katalysatorer, må det forstås, at der kan fremstilles fordelagtige, hidtil ukendte katalysatorer til sønderdeling af hydraziner med andre bærere, der har specifikke overfladearealer, der er i overensstemmelse med den ovenfor angivne formel, samt tilstrækkeligt porrevolumen. Sådanne indbefatter f.eks. zirconiumoxid, borcarbid, titannitrid, zirconiumnitrid, bornitrid, zirconiumcarbid, carbon, zirconiumborid, calciumzirconat og lignende meget ildfaste bærere. Blandt aluminiumoxider er de yderst stabile former, der stammer fra geler (såsom gelatinøst boehmit), særlig fordelagtige.

Opfindelsen kan også anvendes til sønderdelingen af substituerede hydraziner, såsom monomethylhydrazin og usymmetrisk dimethylhydrazin. Det vil således forstås, at opfindelsen har mange fordele og er i stand til bred variation.

35

0

P a t e n t k r a v .

1. Katalysator til hydrazinsønderdeling, k e n d e t e g n e t ved, at den i det væsentlige består af en bærer med et porevolumen på mindst $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ og et specifikt overfladeareal, målt i m^2/g , der er lig med 195 ($C_p + 0,013 + 0,736 V_p$), hvor C_p er bærerens specifikke varmekapacitet ved ca. 25°C i kalorier pr. gram pr. $^\circ\text{C}$, og V_p er bærerens porevolumen i cm^3/g , samt en metal-komponent fra gruppen bestående af iridium eller blandinger af iridium og ruthenium, hvilken metalkomponent er afsat på bæreren i en mængde på mellem 20 og ca. 40 vægtprocent af katalysatoren og fordelt igennem dennes porer som adskilte partikler, der er tilstrækkeligt adskilt fra hinanden til, at de ikke sintrer eller smelter sammen, når katalysatoren befinder sig på hydrazinsønderdelings-temperatur.

10

15

20

2. Katalysator ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at bæreren er et aluminiumoxid med et overfladeareal på fra ca. 100 til $300 \text{ m}^2/\text{g}$, et porevolumen på fra ca. $0,3$ til ca. $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ og en knusningsstyrke på fra ca. 4,5 til ca. 13,5 kg.

25

3. Katalysator ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at metallet på aluminiumoxidbæreren er iridium alene.

4. Katalysator ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at metallet på aluminiumoxidbæreren er en blanding af fra ca. 30 til 80 atomprocent iridium, medens resten er ruthenium.

30

35

5. Fremgangsmåde til fremstilling af en katalysator, der er effektiv til spontan sønderdeling af hydrazin og i stand til mindst ti brændinger på 1 minut hver fra koldstarter med under 50 millisekunders forsinkelse og intet mærkbart overtryk ved starten, k e n d e t e g n e t ved, at man i porerne af en bærer med et porevolumen på mindst $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ og et specifikt overfladeareal, målt i m^2/g , der er lig med 195 ($C_p + 0,013 + 0,736 V_p$), hvor C_p er bærerens specifikke varmekapacitet ved ca. 25°C i kalorier pr. gram pr. $^\circ\text{C}$, og V_p er bærerens porevolumen i cm^3/g , indfører en opløsning af et salt af iridium el-

0 ler af salte af iridium og ruthenium, hvilken saltkom-
ponent undergår sønderdeling ved en temperatur på un-
der 450°C , hvorhos opløsningen indeholder metallet i en
5 mængde på mellem ca. 0,02 og ca. 0,6 gramatomer af metal-
let pr. liter og har en pH-værdi på fra ca. 0,5 til ca.
4, tørrer den opløsningsholdige bærer til afsætning af
saltet i dennes porer, dernæst opvarmer bæreren til
sønderdeling af det afsatte salt, genimprægnerer bæreren
10 porer med saltopløsningen, igen tørrer bæreren og sønder-
deler saltet, gentager imprægneringen af bæreren med sal-
tet, tørringen af den genimprægnerede bærer og sønderde-
lingen af det afsatte salt mindst syv gange, indtil ka-
talytatoren indeholder fra ca. 20 til ca. 40 vægtprocent
af metallet, samt opvarmer katalysatoren i en strøm af
15 hydrogengas ved en temperatur på mellem ca. 200 og ca.
 500°C til omdannelse af sønderdelingsprodukterne af det
afsatte salt til katalytisk aktivt metal.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g -
n e t ved, at imprægneringerne af bæreren gennemføres
20 med en metalsaltopløsning, der er blevet ældet i mindst
24 timer forud for bæreren neddykning deri.

7. Fremgangsmåde til fremstilling af en katalysa-
tor, der er effektiv til spontan sønderdeling af hydrazin
og i stand til mindst ti brændinger på 1 minut hver fra
25 koldstarter med under 50 millisekunders forsinkelse og
intet mærkbart overtryk ved starten, k e n d e t e g n e t
ved, at man neddypper pellets af aluminiumoxid med et po-
revolumen på mindst $0,1\text{ cm}^3/\text{g}$ og et specifikt overflade-
areal, målt i m^2/g , der er lig med $195 (C_p + 0,013 +$
30 $0,736 V_p)$ hvor C_p er aluminiumoxidets specifikke varmeka-
pacitet ved ca. 25°C i kalorier pr. gram pr. $^{\circ}\text{C}$, og V_p
er aluminiumoxidets porevolumen i cm^3/g , i en ammonia-
kalsk opløsning af et iridiumsalt, der undergår sønder-
deling ved en temperatur på under 450°C , hvilken opløs-
ning indeholder fra ca. 0,02 til ca. 0,6 gramatomer iri-
dium pr. liter og har en alkalisk pH-værdi, tørrer det
35 fremkomne aluminiumoxid indeholdende opløsningen til af-

0 sætning af iridiumsaltet i dettes porer, dernæst opvarmer
aluminiumoxidet til sønderdeling af det afsatte iridium-
salt, gennemfører trinene med imprægnering, tørring og
5 sønderdeling af det afsatte iridiumsalt mindst syv gan-
ge, indtil de fremkomne aluminiumoxidpellets indeholder
fra ca. 20 til ca. 40 vægtprocent iridium, og dernæst
reducerer det sønderdelte iridiumsalt til katalytisk ak-
tivt metal ved opvarmning med hydrogen ved fra ca. 200
til ca. 500°C.

Fremdragne publikationer:
