



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **302019**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ B 01 J 35/06

Patentstyret

(21) Søknadsnr	912486	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	25.06.91	søknadsnummer	
(24) Løpedag	25.06.91	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	13.03.92	(30) Prioritet	12.09.90, DE, 4028916
(45) Meddelt dato	12.01.98		

(73) Patenthaver	W.C. Heraeus GmbH, Heraeusstrasse 12-14, D-63450 Hanau, DE
(72) Oppfinner	Michael Hörmann, Mömbris, DE
	Stefan Kotowski, Seligenstadt, DE
	David Francis Lupton, Gelnhausen, DE
	Werner Reiss, Hanau, DE
	Friedhold Schölz, Rodenbach, DE
	Bruno Streb, Freigericht, DE
	Antje Viel, Gelnhausen, DE
(74) Fullmektig	Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av katalysator-nett og anvendelse av dette, samt et katalysator-nett som blir fremstilt ved fremgangsmåten**

(56) Anførte publikasjoner DE 2829035, US 4154705

(57) Sammendrag

Katalysator-nett med forøket overflate lar seg fremstille av en tråd av f.eks. Pt90Rh10 ved overtrekking^{av} tråden med uedelmetall, varmebehandling under delvis omvandling av Pt90Rh10 i blandingskrystaller med uedelmetallet, oppløsning av uedelmetallet og veving av trådene. Det egner seg til oksidering av ammoniakk og til ammoksidering av metan.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for fremstilling av et katalysator-nett som er vevet av tråder av en edelmetall-legering platina/rhodium eller platina/rhodium/palladium med forstørret overflate, og anvendelse av det fremstilte katalysator-nettet. Oppfinnelsen angår også et katalysator-nett som blir fremstilt etter fremgangsmåten.

For ammoniakk-oksidering for fremstilling av salpetersyre er det i bruk katalysatorer av legeringer av platina med rhodium og eventuelt palladium, særlig Pt90Rh10 og Pt90Rh5-Pd5, i form av vevde nett, vanligvis med 1024 masker pr. cm² og med en trådtykkelse fra 0,06 mm eller 0,076 mm (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie Band 20, 4. Auflage 1981, 309). Katalysatorer av lignende type blir også anvendt ved ammoksidering av metan til blåsyre.

Fra EP-A1-259 er det kjent katalysator-nett for ammoniakk-oksidasjon, som oppviser overflateovertrekk av platina og besitter overflate på over 50 cm²/g. I nærvær av dette katalysator-nettet foregår ammoniakk-oksideringen ved lavere temperatur og det er mulig med tenning av reaksjonen ved en hydrogen-flamme allerede under 75°C. Den blir fremstilt fortrinnsvis ved påføring av blandingen med den termisk spaltbare platinaforbindelsen og flyktige oppløsningsmidler på det ferdige nettet og termisk spalting av platinaforbindelsen.

Ved å utgå fra denne kjente teknikken er oppgaven til oppfinnelsen å finne en fremgangsmåte for fremstilling av et vevet katalysator-nett av tråd av edelmetall-legeringen platina/rhodium eller platina/rhodium/palladium med forøket overflate, som ikke krever ytterligere anvendelse av termisk spaltbare platinaforbindelser eller andre platinakilder for å oppnå den forøkede overflaten.

Løsningen på oppgaven i foreliggende fremgangsmåte er ifølge oppfinnelsen kjennetegnet ved belegging av trådene med

uedelmetall, diffusjonsglødning av den overtrukkede tråden under dannelsen av en edelmetall-uedelmetall-blandingskrystallzone, oppløsning av uedelmetallet og veving av de således oppnådde trådene.

5

Nærmere bestemt angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av en tråd av vevet katalysator-nett av edelmetall-legeringen platina/rhodium eller platina/rhodium/palladium med forstørret overflate, kjennetegnet ved
10 belegging av tråden med et uedelmetall fra gruppen kobber, nikkel eller kobber og nikkel, diffusjonsglødning av den belagte tråden under dannelsen av en edelmetall-uedelmetall-blandingskrystallzone, oppløsning av uedelmetallsonen og veving til et nett av den således dannede tråden.

15

Oppfinnelsen angår videre anvendelse av et katalysator-nett for oksidering av blant annet ammoniakk.

Oppfinnelsen angår et katalysator-nett som er fremstilt
20 ifølge fremgangsmåten og er kjennetegnet ved en forstørret overflate, i forhold til den opprinnelige overflaten av trådene, der overflaten danner en integrert bestanddel av nett-trådene.

25 Spesielt viser fremgangsmåten seg å holde mål når tykkelsen på uedelmetall-belegget ligger mellom 0,3 mikrometer og 1 millimeter og når diffusjonsglødningen foregår ved en temperatur mellom 750°C og smeltepunktet til uedelmetallet, fortrinnsvis i en gjennomløpsovn under beskyttelsesgass, som
30 nitrogen eller argon.

Varigheten på diffusjonsglødningen avhenger av glødetemperatur og diffusjonskoeffesienten til uedelmetallet og er fortrinnsvis å velge slik at når man utgår fra grenseflaten
35 edelmetall-legering/uedelmetall, blir en 1-30% av opprinnelige tråddiameter i edelmetall-uedelmetall-blandingskrystallsonen omvandlet. Spesielt holder fremgangsmåten

ifølge oppfinnelsen mål når ca. 3% av opprinnelige tråddiameter i edelmetall-uedelmetall-metallkrystallsonen blir omvandlet.

- 5 For å forhøye den mekaniske fastheten til tråden med hensyn på det vevde nettet, har det vist seg gunstig å trekke tråden i forbindelse med diffusjonsglødningen, fortrinnsvis minst en tredjedel av sin diameter. Dersom dette fremgangsmåtettrinnet er bestemt, bør diameteren i utgangsmaterialet i fremgangs-
- 10 måten ifølge oppfinnelsen benytte tråder som ligger i området fra 0,1-0,5 millimeter. I andre tilfeller blir det valgt en tråd med en diameter i området fra 0,05-0,1 millimeter.

- For å belegge tråden egner det seg med ethvert uedelmetall,
- 15 som med edelmetallet - platina, rhodium og eventuelt palladium - som danner blandingskrystaller. Spesielt er det gunstig med kobber, nikkel eller blandinger av begge disse uedelmetallene.

- 20 Overtrekkingen av tråden med uedelmetall kan foregå etter kjente metalleringsfremgangsmåter, som fører til en jevn belegging av tråden med uedelmetallet i den ønskede tykkelsen, f.eks. ved dypping, sprøyting, pådamping, katodeforstøving, flammesprøyting, plettering eller galvanisk eller
- 25 strømløs utskillelse. I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det særlig gunstig med galvanisk utskillelse av uedelmetall-overtrekket. Kobberovertrekket lar seg f.eks. utskille fra cyanidiske kobber-elektrolytter, som adskiller nikkel-kobbertrekket fra nikkelsulfat/nikkelklorid-elektrolyttene.

- 30 Den diffusjonsglødende eller trådtrekkende etterfølgende løsningen av uedelmetall kan f.eks. skje på elektrolyttisk måte. Til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir det imidlertid valgt behandling med en tilsvarende oppløsende
- 35 uedelmetalletseopløsning, som ikke kan angripe edelmetallet-platina, rhodium og eventuelt palladium.

Vevingen av nettet kan foregå slik at både kjede og også veft kan bestå av tråd med forøket overflate. Det er imidlertid også mulig å velge kjede eller veft med en vanlig tråd.

5

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen foregår dannelsen av den forøkede overflaten fra tråden, slik at det ikke er nødvendig som ved andre kjente fremgangsmåter med ytterligere edelmetall-kilder. Dessuten foreligger det i fremgangs-
10 måtettrinnet ingen fare for overflateforminskning, f.eks. en sintring av edelmetallet, da etsingen som det egentlige trinn i overflatedannelsen foregår under den temperaturen der edelmetallet sintrer.

15 En ytterligere spesiell fordel ved fremgangsmåten er at det overflateforøkningsgjeldende fremgangsmåtettrinn er lettere og kan uten større personell og apparative kostnader integreres i vanlige fremgangsmåter for gjennomføring av katalysator-nett.

20

Det fremstilte katalysator-nettet i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utmerker seg ved en jevn, minst en faktor 100 forøket overflate og en korallignende struktur på den forøkede overflaten. En faktor 100 forøket overflate
25 tilsvarende f.eks. ved en Pt90Rh10-tråd med en diameter på 60 mikrometer hhv. et derav vevet nett en spesifikk overflate på over 3000 cm²/g. Den forøkede overflaten besitter en meget god mekanisk stabilitet, da de - forskjellig fra andre kjente overflaterike platina-overtrekk i katalysator-nett - danner
30 en integrert bestanddel i tråden hhv. nettet.

Nettet egner seg til katalyse av ammoniakk-oksidering og ammoksidering av metan.

35 For nærmere forklaring blir det i det følgende eksemplet beskrevet fremstilling av et katalysatornett etter fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Eksempel

En renset tråd som består av Pt90RH10, med en diameter på
5 0,12 mm gjennomløper med en hastighet på 1,5 minutter pr.
meter tre ganger en cyanidisk kobber-elektrolytt (Heraeus
cyanidisches Glanzkupferbad CU786). Kobber-utskillelsen
foregår ved romtemperatur med en strømtetthet på 2 A/dm²
under anvendelse av to kobber-anoder. Etter tre ganger
10 gjennomløping av badet har det på tråden utskilt seg et ca.
0,75 mikrometer tykt belegg av kobber. Den overtrukkede
tråden blir deretter spylt med destillert vann. Deretter blir
tråden glødet i en gjennomløpsovn ved 950°C under argon
(gjennomløpshastighet 10 m/min, oppholdstid ca. 3 s) og etter
15 at den forlater gjennomløpsovnene underkastes den avkjøling i
6 trinn til en diameter på 0,06 millimeter. Deretter blir
tråden trukket gjennom en etseopløsning

3000 ml destillert vann

20 300 g ammoniumperoksodisulfat og

300 ml saltsyre, tetthet 1,19

og deretter raskt vasket og avspylt med destillert vann.
Trådspolen blir deretter ytterligere vasket i ca. 15 minutter
25 i et ultralydbad med destillert vann. Tråden blir deretter
vevet på kjent måte til et nett.

Målingen av overflaten av det således fremstilte nettet
foregår ved hjelp av syklisk voltammetri. Deretter besitter
30 det fremstilte nettet etter fremgangsmåten i oppfinnelsen-
sammenlignet med et nett av ubehandlet tråd - en mer enn
faktor 300 forøket overflate. Rasterelektronmikroskopisk
opptak viser korallaktig struktur på overflaten.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for fremstilling av en tråd av vevet katalysator-nett av edelmetall-legeringen platina/rhodium eller platina/rhodium/palladium med forstørret overflate, k a r a k t e r i s e r t v e d belegging av tråden med et uedelmetall fra gruppen kobber, nikkel eller kobber og nikkel, diffusjonsglødning av den belagte tråden under
10 dannelse av en edelmetall-uedelmetall-blandingskrystalllone, oppløsning av uedelmetallsonen og veving til et nett av den således dannede tråden.

2.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at tykkelsen på uedelmetall-belegget er mellom 0,3 μm og 1 mm.

3.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at diffusjonsglødningen foregår ved en temperatur mellom 750°C og smeltepunktet til uedelmetallet.

4.

25 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at diffusjonsglødningen foregår så lenge inntil, ved å utgå fra grenseflaten edelmetall-legering/uedelmetall, 1-30% av opprinnelig tråddiameter i edelmetall-uedelmetall/blandingskrystallsonen
30 er omvandlet.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at diffusjonsglødningen foregår så lenge, inntil ved å
35 utgå fra grenseflaten edelmetall-legering/uedelmetall, ca. 3% av den opprinnelige tråddiameteren i edelmetall-uedelmetall-blandingskrystallsonen er omvandlet.

6.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at diffusjonsglødingen
5 foregår i en gjennomløpsovn.

7.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at diffusjonsglødingen
10 foregår under beskyttelsesgass.

8.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at diameteren til den
15 belagte tråden ligger i området fra 0,05-0,1 mm.

9.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at diameteren til den
20 belagte tråden ligger i området fra 0,1-0,5 mm.

10.

Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t
v e d at diameteren til tråden etter diffusjonsgløding blir
25 minsket ved belegging.

11.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til
10, k a r a k t e r i s e r t v e d at uedelmetall-
30 belegget blir galvanisk utskilt.

12.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til
11, k a r a k t e r i s e r t v e d at oppløsningen av
35 uedelmetall foregår med en etseoppløsning.

13.

Katalysator-nett, som blir oppnådd etter fremgangsmåten ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 12, k a r a k-
t e r i s e r t v e d en forstørret overflate, i forhold
5 til den opprinnelige overflaten av trådene, der overflaten
danner en integrert bestanddel av nett-trådene.

14.

Anvendelse av katalysator-nett ifølge krav 13 for oksidering
10 av ammoniakk.

15.

Anvendelse av katalysator-nett ifølge krav 13 for ammoksi-
dering av metan.

15

20

25

30

35