

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 921093 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 921093

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B01J 35/06
B01J 23/96
C01B 21/28

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 13.03.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 13.03.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 17.09.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

16.03.1991 DE 4108625 28.02.1992 DE 4206199

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt 1, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Blass, Siegfried, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Dübler, Horst, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Stoll, Thomas, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä kaasua läpäisevien jalometallikudosten valmistamiseksi ammoniakkin katalyyttistä hapetusta varten

Förfarande för framställning av gaspermeabla ädelmetallvävnader katalytisk oxidation av ammoniak

Menetelmä kaasua läpäisevien jalometallikudosten valmistamiseksi ammoniakin katalyyttistä hapetusta varten

5 Keksinnön kohteena on ammoniakin katalyyttiseen hapetukseen ilman avulla tai ammoniakin katalyyttisessä poltossa haihtuvien platinametallien talteenottamiseen käytettävien, kaasua läpäisevien kudosten valmistusmenetelmä neulomalla platina- ja palladiumlejeerinkilangoista neulekoneella.

10 Jalometallikatalyysaattorien käyttö kaasua läpäisevien kudosten muodossa on alalla vakiintunut menetelmä tiettyjen katalyyttisten prosessien suorittamiseksi optimaalisella saannolla. Tunnettuna esimerkkinä mainittakoon platina/rodium-katalyysaattoriverkkojen käyttö ammoniakin-
15 poltossa typpihapon valmistuksessa.

Katalyysaattorien verkkomuodolla on tällöin useita etuja muihin katalyysaattorikonfiguraatioihin verrattuna. Verkkomuodolla saadaan esimerkiksi suuren pinta-alan ohella hyvä mekaaninen lujuus. Katalyyttisesti vaikuttavien
20 metallien ja metalliseosten työstössä käytettävät mekaaniset valmistusmenetelmät, langanveto ja langan kutominen ovat alalla tunnettuja. Näitä katalyysaattoriverkkoja valmistetaan kutomakoneissa rainoina, joista ne leikataan polttolaitoksen mittoja vastaaviksi pyöreiksi kappaleiksi. Tällöin syntyy huomattavia määriä jälkikäsittelyä vaativaa jalometallijätettä.

Verkkojen etuna on kuitenkin se, että ne silmukoineen muodostavat homogeenisen metallilankarakenteen ja reaktiokaasuille vapaat kulkuaukot.

30 Esim. saumojen tai hitsauskohtien muodossa olevaa epähomogeenisuutta, joka estää tasaisen kaasuvirran, ei tällöin esiinny.

Analogisesti valmistettuja verkkoja käytetään myös jalometallien talteenotossa esimerkiksi ammoniakinpoltossa. Palladiumlejeeringeistä valmistettujen verkkojen avul-
35

la saadaan jälleen talteen suurin osa jalometalleista, jotka prosessin aikana haihtuvat platina/rodium-katalyysaattoriverkoista.

Valmistusmenetelmästä johtuen kudotuilla verkoilla on monia epäkohtia. Tällaisista epäkohdista mainittakoon aika, joka kuluu kutomakoneiden kuntoon saattamiseen, pitkien rainojen kutomiseen ja pyöreiden verkkojen leikkaamiseen suorakaiteenmuotoisista rainoista, jossa leikkuujätettä tulee noin 35 %.

Pitkät valmisteluajat ja suuri leikkuujätteen osuus sekä korkeat materiaalikustannukset kalliiden jalometallien ollessa sidottuja kutomakoneeseen aiheuttavat korkeita valmistuskustannuksia ja siten suurta pääoman tarvetta.

Kudottujen verkkojen sijasta voidaan käyttää myös muita kaasua läpäiseviä konfiguraatioita. Tunnettuja ovat esimerkiksi rei'itetyt metallikalvot ja metallikuitumatot (DE-patenttijulkaisu 1 594 716), metallihuovat (DE-patenttijulkaisu 2 829 035) tai yhteenliitettyt letkumaiset langakapunokset (DE-hakemusjulkaisu 2 248 811).

Nämä konfiguraatiot eivät kuitenkaan ole saavuttaneet juuri lainkaan käyttöä, koska ne vaikuttavat ennen kaikkea negatiivisesti reaktiutilan virtausolosuhteisiin.

EP-patenttijulkaisussa 0 077 121 on äskettäin ehdotettu myös neulottujen verkkojen käyttöä jalometallien talteenottamiseksi ammoniakinpoltossa. Niiden muodosta tai valmistuksesta ei kuitenkaan ole minkäänlaista mainintaa.

EP-hakemusjulkaisusta 0 364 153 on tunnettu menetelmä verkkojen valmistamiseksi jalometallilejeeringeistä, varsinkin käytettäviksi katalyyttisessä ammoniakinpoltossa ja jalometallien talteenotossa, jossa menetelmässä jalometallilejeerinkilangat neulotaan yhdessä luonnonkuituista tai synteettisistä kuituista valmistetun apulangan kanssa neulekoneessa. Ilman apulankaa tapahtuva puhtaiden jalometallilejeerinkilankojen neulominen ei ole mahdollista, koska langat neulottaessa murtuvat ja katkeilevat, jolloin

vaikutusta on sellaisilla materiaalin ominaisuuksilla kuin vetolujuus, langan läpimitta, muokattavuus ja pinnan kitkakerroin. Apulangan mukaanneulomisella on epäkohtana, että tämä on ennen verkon käyttöönottoa jälleen poistettava, mikä voi tapahtua polttamalla tai liuottamalla se pois. Molemmat menetelmät ovat hankalia ja voivat aiheuttaa epäpuhtauksien joutumista metallilejeerinkeihin, mistä voi aiheutua negatiivisia vaikutuksia niiden katalyyttiseen aktiivisuuteen tai talteenotto-osuuteen.

Esillä olevassa keksinnössä oli siten tehtävänä kehittää menetelmä katalyyttisissä prosesseissa, erityisesti ammoniakin katalyyttisessä hapetuksessa tai katalyyttisessä ammoniakinpoltossa haihtuvien platinametallien talteenotossa käytettäväksi sopivien, kaasua läpäisevien verkkojen valmistamiseksi jalometalleista neulomalla platina- tai palladiumlejeerinkilangoista neulekoneella ilman, että on käytettävä apulankaa ja siten, että kaikesta huolimatta prosessissa kulloinkin tarvittava pinta-alapaino yli 300 g/m^2 voidaan saavuttaa.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti siten, että käytetään sellaisia platina-rodium-lejeeringeistä valmistettuja lankoja, jotka sisältävät 4 - 12 paino-% rodiumia, tai platina-palladium-rodium-lejeeringeistä valmistettuja lankoja, jotka sisältävät 4 - 12 paino-% palladiumia ja rodiumia, tai palladium-nikkeli-lejeeringeistä valmistettuja lankoja, jotka sisältävät 2 - 15 paino-% nikkeliä, tai palladium-kupari-lejeeringeistä valmistettuja lankoja, jotka sisältävät 2 - 15 paino-% kuparia, tai palladium-nikkeli-kupari-lejeeringeistä valmistettuja lankoja, jotka sisältävät 2 - 15 paino-% nikkeliä ja kuparia, joiden lankojen läpimitta on $50 - 120 \mu\text{m}$, vetolujuus on $900 - 1\,050 \text{ N/mm}^2$ ja venymisraja $0,5 - 3 \%$, ja että käytetään laakaneulomakonetta, jonka neulaväli on $3,63 - 1,81 \text{ mm}$ ja jonka silmukan pituus on $2 - 6 \text{ mm}$. Neulavälillä tarkoitetaan standardin DIN 60917 mukaan saman neulan-

kantajan kahden vierekkäisen neulan keskipisteen välistä etäisyyttä. Neulaväli 3,63 - 1,81 mm vastaa neulalukua 7 - 14 yhtä tuumaa (25,4 mm) kohti.

5 Monissa tapauksissa on edullista neuloa yhdessä kaksi tai useampia lankoja.

Kun otetaan huomioon nämä metallilankaa ja neuloma-
konetta koskevat parametrit, saadaan esimerkiksi 10 paino-% rodiumia sisältävistä platina-rodium-langoista tai
esimerkiksi 5 paino-% nikkeliä sisältävistä palladium-nik-
10 keli-langoista yllättäen ilman apulankojen käyttöä neulo-
tuksi verkkoja, joiden silmukat ovat moitteettomasti muo-
dostuneita ja jotka eivät käytössä saa aikaan kaasuvirrassa epähomogeenisuutta. Langan katkeamisia ei ole voitu
havaita eikä niitä esiintynyt neulomistapahtuman aikana.
15 Pinta-alapainoja yli 300 g/m² voidaan helposti saavuttaa.

Laakaneulomakoneen käytöllä on lisäksi etuna se,
että neuletuote voidaan valmistaa pyöreänä lopulliseen
mittaan, joka on läpimitaltaan tarkalleen sellainen kuin
laitteistossa tarvitaan, joten ei synny uudelleenkäsitte-
20 lyä vaativaa jätettä, jota muuten muodostuu kudosta lei-
kattaessa tarvittavaan pyöreään muotoon.

Seuraavat esimerkit valaisevat lähemmin keksinnön
mukaista menetelmää:

1. Ammoniakin polttamiseen käytettävän pyöreän,
25 2 300 mm läpimittaisen katalysaattoriverkon valmistukseen
käytetään laakaneulomakonetta, jonka neulaväli on 2,12 mm
(12 neulaa/2,5 cm). Kudos neulotaan käyttäen läpimitaltaan
76 µm platina-rodium-lankaa (Pt 90 : Rh 10) kaksinkertai-
sena. Sen vetolujuus on 930 N/mm² ja venymisraja 1 %. Sil-
30 mukan pituus neulottaessa on 2,8 mm. Saadaan verkko, jonka
pinta-alapaino on noin 600 g/m² ja joka on osoittautunut
erittäin sopivaksi käyttöön ammoniakinpolttolaitoksissa.

2. Ammoniakin poltossa käytettävien pyöreiden tal-
teenottoverkkojen valmistamiseen käytetään kaksirunkoista
35 laakaneulomakonetta, jonka neulaväli on 2,54 mm.

Läpimitaltaan 90 μm palladium-nikkeli-langan (Pd 95:Ni 5) vetolujuus on 920 N/mm² ja venymisraja 1 %. Silmukan pituus neulottaessa on 3,9 mm. Lankaa käytetään kaksinkertaisena, jolloin saadaan läpimitaltaan 3 700 mm oleva verkko, jonka pinta-alapaino on 500 g/m². Platinametallien talteenotto-osuus ammoniakinpolttolaitoksissa on vähintään yhtä suuri kuin vastaavia kudottuja verkkoja käytettäessä.

Patenttivaatimus:

Menetelmä katalyyttisissä prosesseissa, erityisesti ammoniakin katalyyttisessä hapetuksessa tai katalyyttisessä ammoniakinpoltossa haihtuvien platinametallien talteenotossa käytettäviksi sopivien, kaasua läpäisevien verkkojen valmistamiseksi jalometalleista neulomalla platina- tai palladiumlejeerinkilangoista neulomakoneella, t u n n e t t u siittä, että käytetään sellaisia platina-rodiumlejeeringeistä valmistettuja lankoja, jotka sisältävät 4 - 12 paino-% rodiumia, tai platina-palladium-rodium-lejeeringeistä valmistettuja lankoja, jotka sisältävät 4 - 12 paino-% palladiumia ja rodiumia, tai palladium-nikkeli-lejeeringeistä valmistettuja lankoja, jotka sisältävät 2 - 15 paino-% nikkeliä, tai palladium-kupari-lejeeringeistä valmistettuja lankoja, jotka sisältävät 2 - 15 paino-% kuparia, tai palladium-nikkeli-kupari-lejeeringeistä valmistettuja lankoja, jotka sisältävät 2 - 15 paino-% nikkeliä ja kuparia, joiden lankojen läpimitta on 50 - 120 μm , vetolujuus on 900 - 1 050 N/mm² ja venymisraja 0,5 - 3 %, ja että käytetään laakaneulomakonetta, jonka neulaväli on 3,63 - 1,81 mm ja silmukan pituus 2 - 6 mm.