



F10000956668



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLAGNINGSSKRIFT 95666
C (45) **Patentti myönnetty**
Patent meddelat 11 03 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

B 01J 23/63 // B 01D 53/94

(21) Patentihakemus - Patentansökning	884977
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	28.10.88
(24) Alkupaivä - Löpdag	28.10.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	01.05.89
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.95
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
30.10.87 DE 3736811 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt am Main, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Koberstein, Edgar, Wolfskernstrasse 8, 8755 Alzenau, Germany, (DE)
2. Engler, Bernd, Treuener Strasse 2, 6450 Hanau 9, Germany, (DE)
3. Domesle, Rainer, Wingertstrasse 202, 6457 Maintal 1, Germany, (DE)
4. Völker, Herbert, Bogenstrasse 43, 6450 Hanau 11, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Platinavapaa katalysaattori ja menetelmä sen valmistamiseksi
Platinafri katalysator och förfarande för framställning av den

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 142858 (B 01D 53/36), EP A 152052 (B 01D 53/36), EP A 203525 (B 01J 23/56),
US A 4680282 (B 01J 21/06)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esillä olevan keksinnön aihe on kolmitiekatalyytti, joka on valmistettu aktiivisesta alumiinioksidista, palladiumista, rhodiumista sekä ceriumoksidista, jonka pitoisuus katalyytissä vaihtelee välillä 5 - 20 paino-% kun Al_2O_3 toimii kantaja-aineena ja välillä 25 - 50 paino-% kun Al_2O_3 on huokoisen, inertin kantaja-aineen pinnalla.

Föreliggande uppfinning avser en trevägskatalysator av aktiv aluminiumoxid, palladium, rodium och ceriumoxid, varvid katalysatorn, då Al_2O_3 uppträder som bärare, innehåller 5 - 20 vikt-% CeO_2 , och då Al_2O_3 föreligger som överdrag på en inert bärare av bikakestruktur, innehåller 25 - 50 vikt-% CeO_2 .

Platinavapaa katalysaattori ja menetelmä sen valmistamiseksi

5 Esillä oleva keksintö koskee platinavapaata katalysaattoria, jossa on hunajakennomuotoinen, inertti, ke-
raaminen tai metallinen kantaja, siirtymäsarjan alumiinioksidista koostuva päällyste, päällysteen pinnalle sa-
tettu aktiivinen faasi, joka koostuu 0,03 - 3 paino-%ista
10 palladiumia ja rodiumia, jolloin painosuhte näiden molempien jalometallien välillä on 1:1 - 20:1, sekä 25 - 50
paino-%:sta ceriumdioksidia, jolloin jalometallin, ceriumdioksidin ja alumiinioksidin painomäärät yhdessä muodostavat 100 paino-%. Keksintö koskee myös menetelmää katalysaattorin valmistamiseksi.

15 Platinan hinnan viimeaikainen, voimakas nousu aiheutti polttomoottorien pakokaasuja puhdistavien katalyyttien valmistajille tarpeen kehittää rodiumia sisältäviä katalyyttejä, joilla saavutettaisiin vastaava polttomoottorien pakokaasujen sisältämien vahingollisten aineiden,
20 hiilimonoksidin, hiilivetyjen ja typpioksidin konversio, kun platinakatalyyteistä luovutaan.

Todettiin, että on mahdollista osittain korvata platina rodiumilla, kun jäljelle jäänyt jalometalli(Pt) korvataan palladiumilla, johon on sekoitettu runsas määrä
25 ceriumdioksidia.

Keksinnön mukaiselle katalysaattorille on tunnusomaista, että päällyste on kerrosmainen, jolloin ensimmäinen, alempi kerros sisältää palladiumia ja ceriumdioksidia ja toinen ylempi kerros sisältää rodiumia ja ceriumdioksidia.
30

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että inertti kantaja päällystetään alumiinioksidin vesidispersiolla, joka sisältää liukoista ja/tai liukenematon-
ta ceriumyhdistettä sekä mahdollisesti promoottoriaineiden
35 yhdisteitä, kuivataan ja hehkutetaan tämä ensimmäinen

päällyste ilmassa 300 - 950 °C:ssa, sekä impregnoidaan tämä ensimmäinen päällyste palladiumsuolan vesiliuoksella, kuivataan ja hehkutetaan mahdollisesti välillä, valmistetaan vastaavasti toinen ceriumia ja mahdollisesti promootoreita sisältävä alumiinioksidikerros ja impregnoidaan 5 tämä toinen alumiinioksidikerros rodiumsuo- lan vesiliuoksella, kuivataan ja hehkutetaan lopuksi jalometallipitoiset kerrokset lämpötiloissa yli 250 °C, mahdollisesti vetyä sisältävässä kaasuvirrassa.

10 Seuraavana esiteltävässä, esillä olevaan keksintöön liittyvässä tutkimuksessa vaihdellaan ensimmäistä kertaa ceriumdioksidipitoisuutta riippuen alumiinioksidin käyttömuodosta, joka Al_2O_3 , voi olla joko inertin, huokoisen tai monoliittisen kantaja-aineen pinnalla (washcoat) tai muotoiltuina irtokappaleina (mm. kuulina, tabletteina tai 15 sauvoina) ja todettiin, että koska diffuusio-olosuhteet irtokappaleiden ja alumiinioksidi-kantaja-aine systeemissä ovat erilaiset, ovat myös tutkimuksen tulokset eri tapauksissa erilaiset.

20 Alumiinioksidin ollessa pintakerroksena tulevat kysymykseen kaikki Al_2O_3 :n kristallimuodot (yksinään tai seoksina) poikkeuksena α - Al_2O_3 , missä ominaispinta-ala BET-menetelmän mukaan mitattuna vaihtelee välillä 40 - 250 m^2/g .

25 Aktiivisesta eli katalysoivasta alumiinioksidista valmistettujen, muotoiltujen irtokappaleiden nimellistihyys on keskimäärin 500 kg/m^3 . Ceriumsuolan vesiliuoksessa impregnoitu, kuivattu ja kalsinoimalla saostettu ceriumdioksidi täyttää alumiinioksidisen muotokappaleen tasaisesti. 30

Saavuttaakseen ceriumdioksidin avulla saman hapen varastointikyvyn katalyytin tilavuusyksikköä kohti kuin alumiinioksidilla pinnoitetulla monoliitillä, jossa Al_2O_3 -pitoisuus on noin 100 kg/m^3 katalyyttitilavuutta, täytyy 35 ceriumpitoisuus säätää vastaavasti alhaisempaan pitoisuuteen verrattaessa monoliittikatalyyttiin.

Yllättäen osoittautui, että kolmen komponentin systeemissä Pd/Rh/CeO₂, jossa panoksen rodiumpitoisuus on normaali, jalometallien aktiivisuus voidaan saada samalle tasolle kuin tavallisessa platinaa, rodiumia ja ceriumdioksidia sisältävässä katalyytissä, olettaen, että ceriumdioksidipitoisuus on kokeellisten määritysten mukaisesti korkeampi. Jalometallien lähteenä käytetään näiden metallien tavallisimpia, vesiliukoisia suoloja.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa katalyytissä voidaan aktiivisuuden parantamiseksi, kuumuuden keston parantamiseksi, nk. laihastabiilisuuden vuoksi, kun pakokaasujen $\lambda > 1$ ja katalyytin käyttöiän pidentämiseksi enimmillään 20 % alumiinioksidista korvata jollakin seuraavista yhdisteistä tai niiden seoksilla: zirkoniumdioksidi, lantaanioksidi La₂O₃, neodyymioksidi Nd₂O₃, praseodyymioksidi Pr₆O₁₁ ja nikkelioksidi NiO.

Käytettäessä nikkelioksidia yksinään tai seoksena kasvaa hiilivetykonversio ja typpioksidikonversio kun pakokaasujen $\lambda > 1$ ja ei-toivotun rikkivedyn, jota muodostuu kun $\lambda < 1$, emissio vähenee huomattavasti.

Tärkeän modifikaatiokomponentin, ceriumdioksidin tuottamiseksi tarvittavan suurina pitoisuuksina ovat ceriumnitraatin, ammoniumceriumnitraatin, ceriumoksalaatin, ceriumkloridin, ceriumkarbonaatin, ceriumoksidin sekä ceriumhydroksidin kuten myös muiden ceriumyhdisteiden ohella cerium(III)asetaatti tarkoitukseen soveltuvia. Sitä voidaan käyttää veteen liuotettuna impregnointiliuoksena katalyyttipartikkelien, monoliitti- sekä huokoisten katalyyttien valmistukseen. Viimeksi mainittujen katalyyttien valmistus on mahdollista myös seostamalla mainittuja yhdisteitä alumiinioksidiin kiinteässä olomuodossa.

Eräs tärkeä mahdollisuus, erityisesti aktiivisen alumiinioksidin ominaispinta-alan stabiloimiseksi katalyytin jatkuvassa käytössä, on alumiinioksidiverkon esistabilointi maa-alkalimetallioksidilla, piidioksidilla, zirko-

niumdioksidilla tai harvinaisten maametallien oksideilla. Esillä olevan keksinnön erään muunnelman mukaan saadaan tästä käytössä hyötyä.

5 Esillä olevan keksinnön suojapiirissä ilmenee myöhemmin mahdollisuus molempien jalometallien erottamiseksi toisistaan, mikä on välttämätöntä kullekin metallille ominaisten vaikutusten säilyttämiseksi.

10 Esillä olevan keksinnön edullisessa suoritusmuodossa alumiinioksidi saostetaan inertin, huokoisen kantaja-aineen pinnalle, ceriumdioksidia ja mahdollisesti muita komponentteja sisältävä alumiinioksidi saostetaan vesisuspensiosta inertin kantaja-aineen pinnalle kahdessa kerroksessa, missä ensimmäinen kerros impregnoidaan palladiumsuolan vesiliuoksessa, kuivataan ja mahdollisesti väliheh-
15 kutetaan ja toinen kerros impregnoidaan rodiumsuo-
liuoksessa, kuivataan ja täten saatua katalyyttin esiastetta hehkutetaan mahdollisesti vetyä sisältävässä kaasuvirrassa.

20 Esillä olevan keksinnön mukaisella Pd/Rh -kolmitiekatalyytillä, jonka ceriumoksidipitoisuus on korkea, saavutetaan lisäksi se etu, että rasvaisella käynnillä syntyy vähemmän rikkivetyä kuin vastaavaa Pt/Rh -katalyyttiä käytettäessä.

25 Jatkossa käsitellään esitellyn katalyyttin käyttöä hiilimonoksidin, hiilivetyjen ja typpioksidin samanaikaiseen poistamiseen polttomoottorin pakokaasuista.

Esillä olevaa keksintöä valaistaan seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

30 Pyöreä kordieriitti-kappale, jossa on huokosia 62 kpl/cm², kappaleen halkaisija on 102 mm ja pituus 152 mm, pinnoitettiin kastamalla se 35 %:seen γ -Al₂O₃ (120 m²/g), cerium(III)asetaatia ja zirkonyliasetaatia sisältävään vesisuspensioon, jossa kyseisiä komponentteja oli - oksidi-
35 diksi laskettuna - suhteessa Al₂O₃:CeO₂:ZrO₂ = 58:39:3.

Ylimääräinen suspensio poistettiin puhaltamalla ja pinnoitettu monoliitti kuivattiin 120 °C:ssa 2 tunnin ajan jonka jälkeen sitä hehkutettiin 600 °C:ssa, jolloin CeO₂ ja ZrO₂ muodostuivat asetaateistaan. Saostetun kerroksen koostumus oli 126,5 g Al₂O₃, 85 g CeO₂ ja 6,5 g ZrO₂. Täten pinnoitettu kappale impregnoitiin lisäksi vesiliuoksessa, joka sisälsi 0,88 g Pd palladiumnitraattina (Pd(NO₃)₂) ja 0,53 g Rh rodiumtrikloridina (RhCl₃).

Jalometallipinnoitteen kuivaamisen jälkeen seurasi 4-tuntinen pelkistys 550 °C:ssa pelkistyskaasun koostumuksen ollessa N₂:H₂ = 95:5.

Esimerkki 2

Katalyytti valmistettiin kuten esimerkissä 1 ainoana erona se, että Pd saostettiin vain 1,18 g ja Rh saostettiin 0,28 g.

Esimerkki 3 (vertailuesimerkki)

Pyöreä kappale pinnoitettiin oksidikerroksella kuten kuvattiin esimerkissä 1. Lisäksi kappaleen pinnalle impregnoitiin Pd:n ja Rh:n sijasta, kuitenkin samoissa olosuhteissa kuin kuvattu esimerkissä 1, 1,18 g Pt, joka liuoksessa oli muodossa H₂PtCl₆ ja 0,23 g Rh, joka liuoksessa oli muodossa RhCl₃.

Esimerkki 4

Katalyytti valmistettiin kuten esimerkissä 2 ainoana erona, että tällä kertaa suspensio ei sisältänyt zirkonnyliasetaattia.

Esimerkki 5

Esimerkin 2 mukainen kappale pinnoitettiin 40 %:isessa vesisuspensiossa, joka sisälsi CeO₂ ja Al₂O₃ (120 m²/g) suhteessa 39/61. Hehkutuksen jälkeen oli saostuneena 134,5 g Al₂O₃ ja 85 g CeO₂. Muut valmistusparametrit olivat samat kuin esimerkissä 2.

Esimerkki 6

Esimerkkien 1 - 5 mukaisesti valmistetuista katalyyteistä porattiin huokosten suuntaisesti sylinterimäisiä

koekappaleita, joiden halkaisija oli 38 mm, koepalat asennettiin monikammiokoereaktoriin ja Otto-moottorin pakokaasuvirtaan, jotta katalyyttien toimintaa kolmitiekatalyytteinä voitaisiin tutkia.

5 Testimoottori oli 4-sylinterinen ruiskumoottori jonka sylinteritilavuus oli 1781 cm³ varustettu Boschin K-JETRONICilla.

Katalyytin aktiivisuuden arvioimiseksi alhaisissa lämpötiloissa määritettiin lämpötila, jossa 50 % pakokaasun sisältämistä hiilivedyistä ja hiilimonoksidista ($\lambda = 1,02$) sekä typpioksidista ($\lambda = 0,985$) reagoi.

Lisäksi määritettiin katalyytin aktiivisuus 450 °C:ssa dynaamisessa kokeessa värähtelytaajuudella 1 Hz ja λ :n vaihteluvälillä 0,034.

15 Tilavuusvirta oli 64 000 h⁻¹. Ennen katalyyttiä pakokaasun koostumus vaihteli seuraavasti:

	CO	2,4	-	1,4	tilavuus-%
	HC	450	-	350	ppm
	NO _x	2 500	-	2 000	ppm
20	O ₂			1,0	tilavuus-%
	CO ₂	13	-	14	tilavuus-%

Pitkäaikaiskestävyyden määrittämiseksi moottoria ajettiin katalyytillä varustettuna yli 200 h pakokaasujen lämpötilan ollessa 450 - 850 °C.

25 Esillä olevan keksinnön mukaisella katalyytillä suoritettujen tutkimuksen tulokset samoin kuin vertailukatalyytillä suoritettujen kokeiden tulokset ovat taulukossa.

Kuten mittaukset osoittavat, ovat esillä olevan keksinnön mukaiset Pd/Rh katalyytit, valmistettu kuten esim. 1, 2, 4 ja 5 ja vertailuesimerkin 3 Pt/Rh-katalyytti niin tuoreena kuin 200 tunnin käytön jälkeen tasaver-taiset.

30 Seuraavat esimerkit 7 - 9 osoittavat, että esillä olevan keksinnön mukaiset Pd/Rh-kolmitiekatalyytit osoit-tautuvat jopa aktiivisemmiksi kuin tavalliset saksalaisen patentin 2 907 106 mukaiset Pt/Rh-katalyytit.

Esimerkki 7

Keraaminen monoliitti, jonka huokostiheys on 62 kpl/cm², halkaisija 102 mm ja pituus 152 mm pinnoitettiin kastamalla suspensioon, joka sisälsi γ -Al₂O₃ (150 m²/g), ceriumasettaattia ja zirkoniumnitraattia oksidien suhteessa Al₂O₃:CeO₂:ZrO₂ = 65:28:7.

Ylimääräisen suspension poispuhaltamisen jälkeen pinnoitettu kappale kuivattiin 120 °C:ssa ja aktivoitiin tunnin ajan 900 °C:ssa.

Pintakerros koostui 135 g:sta Al₂O₃, 58 g:sta CeO₂ ja 14,5 g:sta ZrO₂. Täten pinnoitetulle kantaja-aineelle impregnoitiin PdCl₂:n ja RhCl₃:n vesiliuoksesta 1,47 g Pd ja 0,29 Rh. Impregnoidun kappaleen kuivausta 150 °C:ssa seurasi kaksituntinen pelkistys 500 °C:isella vetyvirral-
la.

Esimerkki 8 (vertailuesimerkki)

Vertailukatalyytti vastasi mitoiltaan ja valmistusolosuhteiltaan esimerkin 7 katalyyttiä. Tämän esimerkin katalyytti eroaa edellisen esimerkin katalyyttistä kantaja-
aineen koostumukseltaan (139 g Al₂O₃, 10 g CeO₂, 12 g ZrO₂ ja 6 g Fe₂O₃) joka saostettiin γ -Al₂O₃:n (150 m²/g), ceriumasettiin, zirkonyyliasettiin ja rautaoksidin Fe₂O₃ vesisuspensiosta, ja myös siinä, että Pd:n sijasta impregnoitiin vastaava määrä platinaa H₂PtCl₆:n liuoksesta.

Esimerkki 9

Esimerkkien 7 ja 8 mukaisesti valmistettujen katalyyttien toimintaa kolmitiekatalyyttinä tutkittiin asentamalla ne Otto-moottorin pakokaasuvirtaan. Koeolosuhteet olivat vastaavat kuin esimerkissä 6 sillä poikkeuksella, että dynaamisen konversion mittauksessa λ :n vaihteluväli oli 0,068 ja tilavuusvirta 73 000 h⁻¹.

Pakokaasun koostumus oli seuraava:

	CO	3,3	-	2,2	tilavuus-%
	HC	510	-	420	ppm
35	NO _x	1 500	-	2 100	ppm
	O ₂			1,65	tilavuus-%
	CO ₂	12	-	13	tilavuus-%

Vahingollisten aineiden konversio katalyytissä mitattiin tuoreelle katalyytille, 24 tunnin hehkutuksen jälkeen (950 °C) ja moottorin 100 käyttötunnin jälkeen, vrt. taulukko 2.

5 Tuoretta katalyyttiä tutkittaessa osoittautui, että esillä olevan keksinnön mukaisella Pd/Rh-katalyytillä saavutettiin dynaamisessa testissä Pt/Rh-vertailukatalyyttiin verrattuna huomattavan korkeita konversionopeuksia, mutta 50 % konversiota vastaavan lämpötilan määrittämisessä saavutetut lämpötilat olivat korkeampia, mitä on pidettävä hie-
10 noisena varjopuolena.

Katalyytin arvioimiseksi tärkeämpiä ovat tulokset käytetyillä katalyyteillä. Tämän vuoksi katalyyttejä pidettiin 24 tuntia 950 °C:ssa ilmassa, joka mahdollisti katalyytin stabiilisuustestin ajoittain tavallista lievemmissä moottorin ajo-olosuhteissa.
15

Esillä olevan keksinnön mukaisella Pd/Rh-katalyytillä, jonka ceriumoksidipitoisuus on korkea, saavutetaan paljon korkeampi konversio dynaamisessa testissä, samoin kuin noin 100 °C korkeampi aloituslämpötila kuin vertailukatalyytillä. HC:n ja NO_x:n 50 %:n lämpötila on korkeampi kuin 450 °C, joten se on normaalin mittausvälin ulkopuolella eikä sitä näin ollen määritetty.
20

Lisäksi 100 tunnin moottorin käytön jälkeen suoritettu testi osoitti jälleen korkeampia konversion arvoja esillä olevan keksinnön mukaiselle Pd/Rh-katalyyteille. 50 % konversion määrittämisessä se osoittautui myös vertailukatalyyttiä paremmaksi. Tämä pätee erityisesti NO_x-arvoille.
25

30 Näiden perinpohjaisten käyttötekniisten tutkimusten jälkeen on mahdollista todeta, että katalyytti, jolla on korkea ceriumpitoisuus ja joka sisältää edullisia jalometalleja Pd ja Rh, on monissa kohdin osoittautunut paremmaksi kuin standardikatalyytti, joka sisältää platinaa ja
35 rodiumia.

Esimerkki 10

Sylinterimäinen kordieriittikappale, jonka halkaisija oli 102 mm ja pituus 76 mm ja huokostiheys 62 kpl/cm², pinnoitetaan kastamalla se 30 %:iseen vesisuspensioon, joka sisältää kalsiumilla stabiloitua alumiinioksidia (80 m²/g) ja ceriumasettaattia.

Ylimääräinen suspensio poistetaan puhaltamalla paineilmailla ja pinnoitettu monoliitti kuivataan 120 °C:ssa. Tämä pinnoitusvaihe mahdollisesti toistetaan halutun pinnoitemäärän saostamiseksi. Lisäksi pinnoitettua monoliittiä hehkutetaan 45 minuuttia 600 °C:ssa, jolloin ceriumasettaatti hajoaa ceriumdioksidiksi. Saostuneiden oksidien määrä ja laatu on annettu taulukossa 3.

Edelläkuvatunlaisesti pinnoitettu monoliitti impregnoidaan PdCl₂:n ja Rh(NO₃)₃:n vesiliuoksessa, joka sisältää palladiumia ja rodiumia suhteessa 5:1. Jalometalleja saostuu katalyyttiä kohti 1,1 g.

Jalometalli-impregnoitun monoliitin kuivausta 150 °C:ssa seuraa kaksituntinen pelkistys 550 °C:isella kaasuseoksella, jonka koostumus on N₂:H₂ = 95:5.

Esimerkki 11

Valmistettiin esimerkin 10 mukainen katalyytti ainoana erona Pd/Rh-suhde, joka tässä esimerkissä oli 2,5:1.

Esimerkki 12

Valmistettiin esimerkin 10 mukainen katalyytti ainoana erona Pd:Rh-suhde, joka tässä esimerkissä oli 15:1.

Esimerkki 13 - 16

Esimerkkien 13 - 16 mukaiset katalyytit eroavat esimerkin 10 mukaisesta katalyytistä saostettujen CeO₂- ja Al₂O₃-määrien perusteella.

Esimerkki 17

Esimerkin 10 mukaisesti valmistettu katalyytti, sillä erolla, että ceriumasettaatin sijasta käytettiin kiinteätä CeO₂ (valmistettu hajottamalla ceriumkarbonaattia termisesti 500 °C:ssa ilmassa).

Esimerkki 18

Esimerkin 10 mukaisesti valmistettu katalyytti, jossa pinnoitesuspensio sisältää alumiinioksidia, jonka ominaispinta-ala on 140 m²/g, ja lantaaniasetaattia.

5

Esimerkki 19

Esimerkin 10 mukaisesti valmistettu katalyytti, jossa pinnoitesuspensio sisältää alumiinioksidia, jonka ominaispinta-ala on 140 m²/g, ja nikkelioksidia.

Esimerkki 20

10 Esimerkin 10 mukaisesti valmistettu katalyytti, jossa alumiinioksidi (120 m²/g) on stabiloitu piidioksidilla (SiO₂).

Esimerkki 21

15 Esimerkin 10 mukaisesti valmistettu katalyytti, jossa alumiinioksidi on stabiloitu harvinaisten maametallioksidien seoksella (La:Nd:Pr:Ce = 61:21:8:10).

Esimerkki 22 ja 23

20 Esimerkin 10 mukaisesti valmistettu katalyytti, sillä eroavaisuudella, että katalyyttin esiastetta hehku-tettiin lämpötiloissa 900 °C (0,5 h) ja 300 °C (4 h).

Esimerkki 24 (vertailuesimerkki)

25 Esimerkin 10 mukaisesti valmistettu katalyytti sillä eroavaisuudella, että pinnoitus sisältää vähän CeO₂ (muodostettu asetaatista), Al₂O₃, jonka ominaispinta-ala on 140 m²/g ja lisäksi Fe₂O₃ (muodostettu nitraatista).

Esimerkki 25 (vertailuesimerkki)

30 Esimerkin 10 mukaisesti valmistettu katalyytti sillä eroavaisuudella, että - kuten tavallisessa kolmitiekatyytissä - Pt (muodostettu H₂PtCl₆:sta) ja Rh (muodostettu RhCl₃:sta) muodostivat aktiivisen faasin.

Esimerkki 26

Esimerkin 10 mukaisesti valmistettu katalyytti sillä eroavaisuudella, että katalyyttiä ei pelkistetty.

Esimerkki 27

35 Kerroksittaisella rakenteeltaan, mitoiltaan, pin-

noitteeltaan ja jalometallimäärältään esimerkin 10 kaltainen katalyytti, joka valmistetaan seuraavasti:

5 Ensimmäisellä valmistuskierroksella saostetaan 2/3 pinnoitteen kokonaismäärästä. Pinnoitettu monoliitti kuivataan, sitä hehkutetaan 45 min 600 °C:isessä ilmassa ja sen jälkeen kuivataan PdCl₂-liuoksella peitettyinä ja hehkutetaan 500 °C:isessä ilmassa.

10 Toisella valmistuskierroksella Pd-pitoiselle monoliitille saostetaan puuttuva kolmannes pinnoitteesta, kuivataan ja hehkutetaan 45 min. 600 °C:ssa. Lopuksi monoliitti impregnoidaan Rh(NO₃)₃-liuoksessa, kuivataan ja pelkistetään 2 tunnin ajan 550 °C:ssa kaasuseoksella, jonka koostumus on N₂:H₂ = 95:5.

Esimerkki 28

15 Kerrosmainen katalyytti valmistetaan esimerkin 27 mukaisesti, pinnoitesuspensio on esimerkin 18 mukainen.

Esimerkki 29

20 γ-Al₂O₃:sta valmistettujen, kuulamaisten kantaja-aineartikkelien (partikkelien halkaisija on 2 - 4 mm, kaatotiheys 540 g/dm³, ominaispinta-ala 105 m²/g, huokos-tilavuus 0,85 cm³/g) pinnalle saostetaan impregnoimalla 70 g CeO₂, 7 g La₂O₃ ja 3 g Nd₂O₃. Impregnointi tapahtuu kahdessa vaiheessa kaatamalla katalyyttipartikkeleille vuorollaan cerium-, lantaani-, ja neodyymiasetaattiliuosta. Jokaisen impregnointivaiheen jälkeen seuraa kuivaus 25 120 °C:ssa ja yhden tunnin hehkutus 550 °C:ssa.

Lopuksi saostetaan PdCl₂:n ja Rh(NO₃)₃:n vesiliuoksesta 0,8 g jalometalleja, jolloin Pd ja Rh saostuvat painosuhteessa 2:1. Kuivauksen (120 °C) ja hehkutuksen 30 (450 °C) jälkeen katalyytti pelkistetään 1 tunnin ajan 550 °C:isellä kaasuseoksella, jonka koostumus on N₂:H₂ = 95:5.

Esimerkki 30

35 γ-Al₂O₃:sta valmistettujen, kuulamaisten kantaja-aineartikkelien (halkaisija 2 - 4 mm, kaatotiheys 540

g/dm³, ominaispinta-ala 105 m²/g, huokostilavuus 0,85 cm³/g, esistabiloitu ZrO₂:lla) pinnalle saostetaan kaksivaiheisella impregnoinnilla 80 g CeO₂. Kuivaus ja hehkutusolosuhteet ovat esimerkin 29 mukaiset.

- 5 Sitä seuraavaan jalometalli-impregnointiin käytettiin Pd(NO₃)₂ ja Rh(NO₃)₃. Jalometallipitoisuus oli 0,6 g/dm³ katalyyttiä, Pd:n ja Rh:n painosuhde oli 7:1. 120 °C:ssa kuivaamisen jälkeen katalyytti pelkistettiin 650 °C:ssa kaasuseoksella, jonka koostumus on N₂:H₂ = 95:5.

10 Esimerkki 31

- Esimerkkien 10 - 30 mukaisia katalyyttejä vanhen-
nettiin termisesti 950 °C:isessä ilmassa 24 tuntia, jonka
jälkeen suoritettiin käyttötekniinen koe synteettisellä pa-
kokaasuseoksella. Tätä koetta varten porattiin monoliitti-
sistä katalyyteistä sylinterimäisiä koepaloja, joiden hal-
kaisu oli 25 mm ja pituus 75 mm ja testattiin koereakto-
rissa tilavuusnopeudella 50 000 h⁻¹. Irtokappalekatalyy-
teistä testattiin tilavuudeltaan vastaavia määriä.

Koekaasun koostumus

20	CO ₂	14	tilavuus-%
	O ₂	0,75 ± 0,75	tilavuus-%
	CO	1	tilavuus-%
	H ₂	0,33	tilavuus-%
	C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (2/1)	0,55	tilavuus-%
25	NO	0,1	tilavuus-%
	H ₂ O	10	tilavuus-%
	N ₂	loppuosa	

- 30 Dynaamiset testit suoritettiin taajuudella 1 Hz 400 °C:ssa. Aloitusolosuhteet mitattiin, kun NO:lle $\lambda = 0,995$, CO:lle ja hiilivedyille $\lambda = 1,01$ lämmitysnopeudella 30 K/min.

Taulukko 1

Värähtelykoneen lämpötilat ja vahingollisten aineiden konversiot esimerkkien 1 - 5 mukaisille katalyyteille

Katalyytti kuten esim.	50 % konversion lämpötila T °C				Konversio prosentteina, kun $\lambda = 0,995$					
	Tuore		200 h moottori		Tuore		200 h moottori			
	CO ¹⁾	HC ¹⁾ NO _x ²⁾	CO ¹⁾	HC ¹⁾ NO _x ²⁾	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
1	295	297 287	300	306 294	99	93	99	99	93	97
2	304	304 309	305	307 310	99	93	99	97	93	95
3 (Vert. esim.)	300	297 305	302	303 312	98	93	99	98	94	94
4	306	308 317	306	310 320	98	93	99	97	92	94
5	309	310 315	307	312 317	98	93	99	96	94	93

1) $\lambda = 1,02$

2) $\lambda = 0,984$

Taulukko 2
Katalyyttien aktiivisuuden vertailu

			<u>Esimerkki 7</u>	<u>Esimerkki 8 (vertailu)</u>
5	Tuore			
	$T^{\circ} C$	50% CO	303 ^o C	279 ^o C
		50% HC	306 ^o C	285 ^o C
		50% NO _x	323 ^o C	290 ^o C
	Konversio	CO	97 %	96 %
10	$\lambda = 0,995$	HC	95 %	98 %
		NO _x	96 %	94 %
	Käsitelty ilmassa 24 h			
	$T^{\circ} C$	50% CO	347 ^o C	448 ^o C
15		50% HC	354 ^o C	n.e.
		50% NO _x	379 ^o C	n.e.
	Konversio	CO	89 %	43 %
	$\lambda = 0,995$	HC	93 %	32 %
		NO _x	65 %	13 %
20	Moottoria käytetty 100 h			
	$T^{\circ} C$	50% CO	341 ^o C	356 ^o C
		50% HC	351 ^o C	357 ^o C
		50% NO _x	378 ^o C	448 ^o C
25	Konversio	CO	75 %	58 %
	$\lambda = 0,995$	HC	86 %	70 %
		NO _x	53 %	42 %

50 % konversion lämpötila korkeampi kuin 450^oC

30

Taulukko 3

Esimerkkien 10 - 28 mukaisten katalyyttien koostumukset

Esim.	Pinnoitteen koostumus g/monoliitti		Lisäaineet	Jalometallien suhde aktiivisessa faasisa
	Al ₂ O ₃	CeO ₂		
10	64	36	2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
11	63	36	2 CaO	Pd : Rh = 2,5 : 1
12	64	36	2 CaO	Pd : Rh = 15 : 1
13	66	10	2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
14	64	23	2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
15	54	48	1,8 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
16	32	64	1 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
17	65	35	2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
18	64	36	8 La ₂ O ₃	Pd : Rh = 5 : 1
19	64	36	2 NiO	Pd : Rh = 5 : 1
20	65	35	2,3 SiO ₂	Pd : Rh = 5 : 1
21	66	36	4 SE-Oxide	Pd : Rh = 5 : 1
22	65	36	2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
23	64	36	2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
24	68	8	3 Fe ₂ O ₃	Pd : Rh = 5 : 1
25	65	36	2 CaO	Pt : Rh = 5 : 1
26	65	36	2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
27	64	36	2 CaO	Pd : Rh = 5 : 1
28	64	36	8 La ₂ O ₃	Pd : Rh = 5 : 1

Taulukko 4

Esimerkkien 10 - 30 mukaisten katalyyttien olosuhteet ja vahingollisten aineiden konversiot dynaamisissa testeissä

Esimerkki	50 % konversion lämpötila T°C				Konversio (%) kun $\lambda = 0,995$		
	CO*	HC*	NO _x **	NO _x **	CO	HC	NO _x
10	251	271	260	260	91	93	99
11	235	256	240	240	92	94	100
12	282	303	295	295	99	91	96
13	279	291	275	275	80	90	81
14	271	282	270	270	85	90	86
15	268	280	273	273	84	89	85
16	301	323	309	309	78	80	80
17	255	275	268	268	87	94	84
18	248	265	257	257	91	93	99
19	250	270	257	257	92	94	99
20	253	274	263	263	91	93	99
21	251	274	262	262	90	93	99
22	252	273	258	258	90	93	99
23	250	270	262	262	90	92	99
24	285	308	301	301	84	87	89
25	312	347	323	323	90	78	95
26	253	275	264	264	90	92	98
27	248	265	255	255	92	94	99
28	247	267	258	258	92	94	99
29	273	285	281	281	91	93	99
30	275	288	284	284	90	92	98

* CO ja hiilivedyt $\lambda = 1,01$

** NO $\lambda = 0,995$

Patenttivaatimukset

1. Platinavapaa katalysaattori, jossa on hunajaken-
nomuotoinen inertti, keraaminen tai metallinen kantaja,
5 siirtymäsarjan alumiinioksidista koostuva päällyste, päällysteen pinnalle saatettu aktiivinen faasi, joka koostuu 0,03 - 3 paino-%:sta palladiumia ja rodiumia, jolloin painosuhde näiden molempien jalometallien välillä on 1:1 - 20:1, sekä 25 - 50 paino-%:sta ceriumdioksidia, jolloin
10 jalometallin, ceriumdioksidin ja alumiinioksidin painomäärät yhdessä muodostavat 100 paino-%, t u n n e t t u siitä, että päällyste on kerrosmainen, jolloin ensimmäinen, alempi kerros sisältää palladiumia ja ceriumdioksidia, ja toinen ylempi kerros sisältää rodiumia ja ceriumdioksidia.
15

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että enintään 20 paino-% alumiinioksidista on korvattu promoottoreilla zirkoniumdioksidilla, lantaanioksidilla La_2O_3 , neodyymioksidilla Nd_2O_3 , praseodyymioksidilla Pr_2O_3 ja/tai nikkelioksidilla NiO .
20

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että alumiinioksidihila on esistabiloitu maa-alkalimetallioksidilla, piidioksidilla, zirkoniumdioksidilla tai harvinaisten maametallien oksideilla sinänsä tunnetulla tavalla.
25

4. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 - 3 mukaisen katalysaattorin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että inertti kantaja päällystetään alumiinioksidin vesidispersiolla, joka sisältää liukoista ja/tai liukenematon-
30 ta ceriumyhdistettä sekä mahdollisesti promoottoriaineiden yhdisteitä, kuivataan ja hehkutetaan tämä ensimmäinen päällyste ilmassa 300 - 950 °C:ssa, sekä impregnoidaan tämä ensimmäinen päällyste palladiumsuolan vesiliuoksella, kuivataan ja hehkutetaan mahdollisesti välillä, valmistetaan vastaavasti toinen ceriumia ja mahdollisesti promoot-
35

toreita sisältävä alumiinioksidikerros ja impregnoidaan tämä toinen alumiinioksidikerros rodiumsuo-
lan vesiliuoksella, kuivataan ja hehkutetaan lopuksi jalometallipitoiset kerrokset lämpötiloissa yli 250 °C, mahdollisesti vetyä sisältävässä kaasuvirrassa.

5

5. Patenttivaatimusten 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ceriumdioksidi tuodaan cerium(III)-asetaattina.

6. Patenttivaatimusten 4 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään maa-alkalimetallioksidilla, piidioksidilla, zirkoniumdioksidilla tai harvinaisten maametallien oksideilla sinänsä tunnetulla tavalla esistabilisoitua alumiinioksidia.

10

7. Patenttivaatimusten 4 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jalometallipitoisten kerrosten hehkutus tapahtuu vetyä sisältävässä kaasuvirrassa.

15

8. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukaisen katalyysaattorin käyttö polttomoottorin pakokaasujen hiilimonoksidin, hiilivetyjen ja typpioksidin samanaikaiseksi konvertoimiseksi.

20

Patentkrav

1. Platinafri katalysator med en honungscellformad inert, keramisk eller metallisk bärare, ett överdrag av aluminiumoxid ur övergångsserien, en på skiktets yta anbragt aktiv fas bestående av 0,03 - 3 vikt-% palladium och rodium, varvid viktförhållandet mellan dessa båda ädelmetaller är 1:1 - 20:1, samt 25 - 50 vikt-% ceriumdioxid, varvid viktmängderna av ädelmetall, ceriumdioxid och aluminiumoxid tillsammans utgör 100 vikt-%, k ä n n e - t e c k n a d därav, att överdraget är skiktartat, varvid det första undre skiktet innehåller palladium och ceriumdioxid, och det andra övre skiktet innehåller rodium och ceriumdioxid.

2. Katalysator enligt patentkrav 1, k ä n n e - t e c k n a d därav, att högst 20 vikt-% av aluminiumoxiden är ersatt med promotorerna zirkoniumdioxid, lantanoxid La_2O_3 , neodymoxid Nd_2O_3 , praseodymoxid Pr_6O_{11} och/eller nickeloxid NiO .

3. Katalysator enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att aluminiumoxidgittret är förstabiliserat med jordalkalimetalloxid, kiseldioxid, zirkoniumdioxid eller med sällsynta jordartsmetalloxider på ett i och för sig känt sätt.

4. Förfarande för framställning av en katalysator enligt patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att man överdrager en inert bärare med en vattendispersion av aluminiumoxid som innehåller en löslig och/eller olöslig ceriumförening samt eventuellt föreningar av promotorelementen, torkar och glödgar detta första skikt i luft vid 300 - 950 °C, samt impregnerar detta första skikt med en vattenlösning av palladiumsalt, torkar och glödgar eventuellt emellan, framställer på motsvarande sätt ett annat cerium och eventuellt promotorer innehållande aluminiumoxidskikt och impregnerar detta andra aluminiumoxid-

skikt med en vattenlösning av rodiumsalt, torkar och glödgar till slut de ädelmetallhaltiga skikten vid temperaturer över 250 °C, eventuellt i en väte innehållande gasström.

5 5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att ceriumdioxiden införes som ce-
rium(III)acetat.

10 6. Förfarande enligt patentkrav 4 eller 5, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att man använder aluminiumoxid
som är förstabiliserad med jordalkalimetalloxid, kisel-
dioxid, zirkoniumdioxid eller med sällsynta jordartsme-
talloxider på ett i och för sig känt sätt.

15 7. Förfarande enligt patentkraven 4 - 6, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att glödningen av de ädelme-
tallhaltiga skikten sker i en väte innehållande gasström.

8. Användning av en av en katalysator enligt pa-
tentkraven 1 - 3 till samtidig konvertering av kolmonoxid,
kolväten och kväveoxid hos avgaser från förbränningsmoto-
rer.