



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 149137 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 5587/76

(22) Indleveringsdag: 13 dec 1976

(41) Alm. tilgængelig: 16 jun 1977

(44) Fremlagt: 10 feb 1986

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 15 dec 1975 FR 7539408

(51) Int.Cl.⁴: C 23 C 18/10
B 01 J 37/02
F 01 N 3/08

(71) Ansøger: *PECHINEY UGINE KUHLMANN; Paris, FR.

(72) Opfinder: Bernard P.H. *Huee; FR, Henri A. *Mercler; FR.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af et aluminium-
oxidovertræk på metaluld

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning angivne art.

Som et resultat af et arbejde der for nylig er udført med henblik på at reducere forureningen fra udstødningsgasser fra forbrændingsmotorer har det vist sig, at visse former for aluminiumoxid ikke blot er i stand til at udøve en katalytisk funktion, men også er i stand til at adsorbere det meste af det bly, der medføres i form af flygtige forbindelser i udstødningsgasserne. Dette bly hidrører fra dekomponering i motorens forbrændingskamre af tetraalkylblyderivater, der sættes til brændstoffet for at forbedre dets oktantal, dvs. dets modstand mod selvdetonering.

Blandt de forskellige forbindelser i udstødningsgasserne (såsom nitrogenoxider, carbonmonoxid og carbondioxid) er bly et af de mest skadelige på grund af dets giftige fysiologiske virkning på dyr og endog på planter. På trods af intensive forskningsanstrengelser har det indtil nu ikke været muligt at finde et antidetonerende middel med en virkningsgrad, der er sammenlignelig med tetraalkylblys, og den eneste løsning på problemet med blyforurening består i enten at reducere tetraalkylblyindholdet i brændstoffer, der for tiden udgør 0,40-0,45 g bly pr. liter, hvilket ville tvinge fabrikanterne til ændring af motorerne ved reduktion af kompressionsforholdet og dermed effektiviteten med en tilsvarende forøgelse af brændstofforbruget til følge eller at tilbageholde blyet i ekspansions- og udstødningskredsløbet i forbrændingsmotoren, således at det ikke længere slipper ud i atmosfæren.

På grund af dets velkendte adsorberende egenskaber er aluminiumoxid i visse fysiske former med en stor specifik overflade særdeles egnet til adsorbering af bly, der er til stede i forbrændingsgasser.

Det har vist sig, (jfr. USA patentskrifterne nr. 3 227 659, 3 231 520, 3 495 950 og 3 362 783) at de katalytiske og adsorberende egenskaber af aluminiumoxid er særligt effektive, når dette afsættes på et metalsubstrat i form af et bundt af fine tråde, såsom metaluld eller metal-fibre, hvor teksturen af dette bundt er sådan, at det kun giver en svag modstand ved passagen af udstødningsgasserne og herved ikke reducerer maskinens ydeevne i nævneværdig omfang.

Den i ovennævnte patentskrifter beskrevne fremgangsmåde består i det væsentlige i, at man bringer metaluld i kontakt med en vandig opløsning af et alkalimetalaluminat i tilstrækkelig lang tid (1 - 20 timer) ved en temperatur på mindst stuetemperatur, idet aluminiumoxidkoncentrationen i opløsningen justeres ved tilsætningen af metallisk aluminium. Overskud af alkalimetalhydroxid indeholdt i alkalimetalaluminatopløsningen angriber aluminium, der omdannes til aluminat, hvorved der kompenseres for den mængde aluminiumoxid, der er afsat på metalulden.

Denne fremgangsmåde giver en effektiv katalysator, men uheldigvis findes der tre alvorlige ulemper, som har medført at fremgangsmåden ikke har fundet industriel anvendelse:

1) Ved fremgangsmåden må der anvendes aluminium af høj renhedsgrad, hvilket øger omkostningerne betragteligt, idet aluminium af kommerciel renhedsgrad (såkaldt "A4" kvalitet indeholdende 99 % aluminium eller "A5" kvalitet indeholdende 99,5 % aluminium) angribes ekstremt voldsomt af natriumhydroxidopløsning på grund af nærværelse af urenheder (især jern og silicium), hvilket gør denne operation særdeles vanskelig at kontrollere. Kun 99,9 % rent aluminium giver et mere roligt og fremadskridende natriumhydroxidangreb.

2) Reaktionen mellem aluminium og alkalimetallaluminatvæsken ledsages af udvikling af hydrogen, hvilket medfører eksplosionsfare, og som et resultat af denne betydelige hydrogenudvikling fremkommer også en tåge af natriumhydroxidopløsning, der er ekstremt irriterende for åndedrætsorganerne og skadelig for omgivelserne.

3) Den tilfældige karakter af aluminatvæskens angreb på aluminium, hvis hastighed det ikke muligt at kontrollere gør det imidlertid umuligt at gennemføre denne fremgangsmåde med recirkulering og regenerering af aluminatvæsken ved tilsætning af aluminium kontinuerligt. Ved en sådan proces ville det ellers være muligt at bestemme aluminiumkoncentrationen i væsken på et vilkårligt tidspunkt og korrigere, når koncentrationen synker på grund af afsætning af aluminiumoxid på metalsubstratet.

Den til grund for opfindelsen liggende opgave går ud på at tilvejebringe en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning angivne art, der kan gennemføres industrielt, ikke kræver tilsætning af metallisk aluminium og således ikke fører til udvikling af hydrogen samt heftig og uregelmæssig reaktion.

Denne opgave løses ifølge den foreliggende opfindelse ved en fremgangsmåde, som er ejendommelig ved, at sammensætningen af den vandige alkalimetallaluminatopløsning justeres under afsætningen, idet opløsningen ledes gennem et regenereringskredsløb, hvori den fra beholderen, hvori afsætningen udføres, kommende opløsning med reduceret aluminiumoxidindhold koncentrerer ved inddampning, regenereres ved tilsætning af aluminiumoxid, filtreres og ledes tilbage til beholderen, hvori afsætningen udføres, under tilsætning af vand i en mængde, der i det væsentlige er lig med den mængde, der er afdampet.

Koncentrerede alkalimetalluminatopløsninger er særdeles følsomme og sønderdeles let under udfældning af aluminiumoxid og dannelselse af slam eller bundfald. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er de enkelte procesbetingelser, såsom temperatur, koncentration af og forhold mellem Al_2O_3 og Na_2O , tilsætning af aluminiumoxid efter inddampning, tilsætning af en tilsvarende vandmængde etc., valgt således, at der kun afsættes materiale i den beholder, hvori metalulden holdes neddyppet, således at der sikres en effektiv og virksom påføring af det udfældede aluminiumoxid på metalulden.

Ved denne fremgangsmåde tilvejebringes et fasthæftende aluminiumoxidovertræk på metaluld under anvendelse af en vandig alkalimetalluminatopløsning, hvis sammensætning justeres, når denne ændres på grund af aluminiumoxidafsætningen.

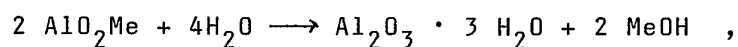
Ganske vist er det kendt fra Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, at aluminiumhydroxid er opløseligt i 30 %'s varm natriumhydroxidopløsning, og ganske vist er det angivet i Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, bind 191, 1930, side 134-137, at opløseligheden er en funktion af koncentrationen af natriumhydroxidopløsningen, som udviser et maksimum ved en ca. 20 %'s opløsning, men dette betyder ikke, at det er kendt eller nærliggende først at fremstille en relativt tidsbestandig natriumaluminatopløsning og derpå tilvejebringe materialeudfældning i en behandlingsbeholder ved fortynding med vand.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen illustreres ved hjælp af den ledsagende tegning og følgende eksempel:

fig. 1 viser en mulig men på ingen måde obligatorisk udførelsesform for et apparat til anvendelse ved udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen med afsætnings- og

koncentrerings- og regenereringsbeholdere samt hjælpeudstyr omfattende blandt andet rørledninger.

Hovedbeholderen 1, der er udført af et materiale, der kan modstå alkaliske opløsninger, såsom jern eller jernbase-rede legeringer, indeholder en alkalimetalaluminatopløsning 2, hvorfra aluminiumoxid udfældes ved følgende dekomponeringsreaktion:



hvor Me betegner et alkalimetal valgt fra gruppen bestående af natrium, kalium eller lithium. I praksis anvendes hovedsageligt natriumaluminat. Aluminiumoxid udfældes i form af dets trihydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Temperaturen af aluminatopløsningen holdes konstant ved hjælp af opvarmingsorganet 3 og termostaten 4. Temperaturen ligger generelt på 80 - 100 °C.

Omrøreorganet 5 gør det muligt at holde aluminatopløsningen 2 homogen i beholderen 1.

Substratet 6, hvorpå aluminiumoxid skal nedsættes, neddyppes i aluminatopløsningen 2. Substratet understøttes ved hjælp af organet 7. Substratet kan ligeledes anbringes på et omrøringsorgan, der ikke er vist, eller det kan selv bringes i rotation.

Aluminatopløsningen 2 strømmer igennem udgangsrøret 8 og pumpen 9 ind i inddamperen 10, der opvarmes på kendt måde ved hjælp af organet 11. Det fordampede vand kondenseres i køleorganet 12. Vandet kan returneres til hovedbeholderen 1 gennem røret 13. Den koncentrerede aluminatopløsning ledes herefter gennem røret 14 til beholderen 15, der opvarmes på kendt måde ved organet 16, og i denne beholder tilsættes aluminiumoxid, f.eks. ved hjælp af siloen 17 og måle- og fordeleorganet 18.

Aluminatopløsningen skal koncentreres før aluminiumoxidet tilsættes, hvis opløsning og omdannelse til aluminat skal ske hurtigt og fuldstændigt. Aluminiumoxidet tilsættes generelt i form af dets trihydrat. Den således koncentrerede og regenererede aluminatopløsning ledes herefter igennem røret 19 og pumpen 29, hvorefter den filtreres i filteret 21 for at undgå afsætning af urenheder, såsom jernhydroxid eller uopløselige produkter, hvorefter det ledes tilbage til beholderen 1 gennem røret 22.

Desuden indeholder apparatet på kendt måde et antal ventiler, der gør det muligt at udføre forskellige rensnings- og vedligeholdelsesoperationer, og en aftapningshane 24, hvorigennem aluminatvæsken fra beholderen 1 kan aftappes for at analysere sammensætningen og beregne den aluminiumoxidmængde, der skal tilsættes til beholderen 15.

I beholderen 1 foregår afsætningen af aluminiumoxid på substraterne 6 relativt langsomt og varer fra 5 til 40 timer, i praksis fra 15 til 24 timer. Afsætningen foregår ikke blot på substratet, men også på beholderens vægge. For at undgå denne ulempe kan beholdererne 1 og 15 have samme form og størrelse og kan periodevis byttes om. På denne måde genopløses aluminiumafsætningerne i beholder 1, når den anbringes på beholder 15's plads, hvorved man genvinder og recirkulerer denne aluminiumoxidmængde. I stedet for at bytte selve beholderne 1 og 15 om kan det være hensigtsmæssigt blot at ombytte deres funktioner med et passende rørarrangement, ventiler og pumper.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan modificeres på mange måder. Substratet, der generelt er metaluld og især uld af rustfrit stål, kan overtrækkes med aluminiumoxid og herefter indføres i lyddæmperne. Det er imidlertid også muligt og foretrukket først at indføre metalulden i lyddæmperne og sikre at den er homogent fordelt, hvor-

efter lyd-dæmperne neddyppes i beholderen 1. I dette tilfælde afsættes alumina ikke blot på metalulden, men også på den indre og ydre overflade af lyd-dæmperen, hvilket ikke medfører nogen ulempe.

EKSEMPEL

Lyddæmpere til brug i motorkøretøjer med en diameter på 105 mm og en længde på 315 mm blev fyldt med ca. 300 g metaluld af ferritisk rustfrit stål indeholdende 15 % chrom, hvor de individuelle tråde havde et tværsnit på 0,1 x 0,4 mm. Lyddæmperne var i enderne forsynet med et grovmasket metalnet for at tilbageholde metalulden. Lyddæmperne neddyppes i beholderen 1, der indeholdt en natriumaluminatopløsning indeholdende 62 g natriumoxid pr. liter (svarende til 80 g natriumhydroxid) og ca. 96 g aluminiumoxid, dvs. et vægtforhold mellem aluminiumoxid og natriumoxid på 1,20. Denne opløsning var fremstillet ved fortynding af en koncentreret opløsning af 275 g natriumoxid og 330 g aluminiumoxid pr. liter, der fungerer som reserveopløsning, da den er relativt stabil i længere tid.

Denne fortyndede opløsning blev holdt ved en temperatur på 88 ± 2 °C. Afsætning af aluminiumoxid begyndte spontant efter ca. 5 timer og fortsatte i 24 timer. I hele perioden blev aluminatopløsningen i beholderen 1 holdt homogen ved hjælp af omrøreren 5. Opløsningen blev cirkuleret gennem regenereringsenheden. Opløsningen, der kom fra beholderen 1, indeholdt stadig 62 g natriumoxid pr. liter, selv om vægtforholdet mellem aluminiumoxid og natriumoxid var faldet fra 1,20 til ca. 1,12 på grund af afsætning af aluminiumoxid på metalulden. Opløsningen koncentreredes derefter i inddamperen 10 til et natriumoxidindhold på 280-290 g pr. liter og opvarmedes til kogepunktet, hvorefter der blev tilsat aluminiumoxid i form af aluminiumtrihydrat i den mængde, der kræves for at genskabe vægtforholdet på 1,20. Den således regene-

rerede opløsning blev filtreret for at fjerne dekompositionskim fra aluminatvæsken og for at tilbageholde ferri-forbindelser, hvorefter opløsningen genindførtes i beholderen 1 sammen med den mængde vand, der var nødvendig for at holde koncentrationen af opløsningen 2 konstant på 62 g natriumoxid pr. liter.

Efter 24 timer blev lyddæmperne taget ud af badet; de blev rensat og tørret. Den afsatte aluminiumoxidmængde på hver lyddæmper var ca. 900 g aluminiumoxidtrihydrat svarende til ca. 600 g vandfrit aluminiumoxid. Tykkelsen af aluminiumoxidaufsætningen på hver tråd i stålulden var af størrelsesordenen nogle få tiendedele af en millimeter.

Derpå blev aluminiumoxidet aktiveret ved gradvis forøgelse af temperaturen til 530-550 °C til fuldstændig omdannelse af trihydratet til vandfrit aluminiumoxid, der klæbede perfekt til metaloverfladen.

To lyddæmpere fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anbragtes i serie i udstødningssystemet på en bil med en 1600 ml motor. Efter 30.000 km, i løbet af hvilke der blev forbrugt 3200 liter benzin indeholdende 0,45 g bly pr. liter, blev der fundet 1300 g bly i filteret svarende til en blyudvinding på 90 %. Ved et kontrolforsøg med en identisk bil forsynet med et konventionelt udstødningssystem udvandttes 400 g bly i form af afsætninger på udstødningsrørets indervæg svarende til en tilbageholdelse på kun 28%.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et aluminiumoxid-overtræk på metaluld til brug ved tilbageholdelse af det i udstødningsgasser fra forbrændingsmotorer indeholdte bly, ved hvilken metalulden neddyppes i en vandig alkalimetalaluminatopløsning i en beholder ved en temperatur mindst lig med stuetemperatur og i en tid på 5-40 timer, hvorefter det afsatte materiale dehydratiseres ved opvarmning, k e n d e t e g n e t ved, at sammensætningen af den vandige alkalimetalaluminatopløsning justeres under afsætningen, idet opløsningen ledes gennem et regenereringskredsløb, hvori den fra beholderen, hvori afsætningen udføres, kommende opløsning med reduceret aluminiumoxidindhold koncentrerer ved inddampning, regenereres ved tilsætning af aluminiumoxid, filtreres og ledes tilbage til beholderen, hvori afsætningen udføres, under tilsætning af vand i en mængde, der i det væsentlige er lig med den mængde, der er af-dampet.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den beholder, hvori afsætningen udføres, periodisk omskiftes med en tilsvarende beholder i regenereringskredsløbet, hvori regenereringen gennemføres.

Fremdragne publikationer:

US patent nr. 3227659
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Aluminium,
Teil B, 1934 (Nachdruck 1953), s. 131
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, bind 191,
1930, s. 134-137.

