

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 921902 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 921902

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁵)
B01J 27/22
B01D 53/36

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 28.04.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 28.04.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 30.10.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

29.04.1991 FR 9105771

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Pechiney Recherche, 10, place des Vosges FR-92400 Courbevoie, France, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Dubots, Dominique, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Katalytinen kokonaisuus, erityisesti poistokaasujen jälkipolttamiseksi ja menetelmä sen valmistamiseksi
En katalytisk helhet, speciellt för efterbränning av utloppsgaser samtett förfarande för dess framställning

1
2 3

Katalyyttinen kokonaisuus, erityisesti poistokaasujen jälkipolttamiseen ja menetelmä sen valmistamiseksi - En katalytisk helhet, speciellt för efterbränning av utloppsgaser samt ett förfarande för dess framställning

5

Keksinnön kohteena ovat katalyyttiset kokonaisuudet, joissa on kaksi aineosaa:

10 - huokoinen alusta, yleensä ei itse katalyyttisesti aktiivinen,

- karbidikerros, asetettuna aluksen huokosten seinämiin, suuriominaispintainen ja katalyyttisesti erittäin aktiivinen pinta.

15

Kokonaisuudet voivat olla monessa muodossa :

- erimuotoisia monoliittisiä kappaleita, esimerkiksi rakkula-maisia tai mehiläispesämäisiä,

20

- erikokoisia puristettuja tuotteita,

- palasia, rakeita tai jauheita.

25 Näitä kokonaisuuksia valmistetaan siksi, että katalyyttisesti aktiivinen tuote ei välttämättä vastaa mekaanisilta (esimerkiksi lujuus, hankauksenkesto) tai fysikaalisilta (esimerkiksi lämpöstabiilisuus, lämpöshokkien kesto, lämmönjohtavuus) ominaisuuksiltaan käyttöolosuhteita. On siis hyödyllistä, että
30 alustalla on tällaisia ominaisuuksia ja että sen päälle tuleva kerros toimii katalyyttinä. Katalyyttinen aine saattaa lisäksi olla raskasta tai kallista ja vain pinnaltaan aktiivista, niin että usein sen käyttömäärää kannattaa rajoittaa.

35 Kokonaisuudet sopivat kaikentyyppisiin katalyyseihin. Esimerkiksi auton moottoreiden pakokaasujen jälkipoltossa katalyytti-

nen kokonaisuus on monoliittinen kappale, rakenteeltaan rakku-
lamainen tai mehiläispesämäinen ja alustan mekaaniset ja lämpö-
ominaisuudet ovat hyvät. Toisissa käyttökohteissa, esimerkiksi
leijukerroskatalyyysissä, katalyyttinen kokonaisuus on jauheen
5 muodossa.

Ajoneuvojen lämpömoottoreiden pakokaasujen käsittelyyn tarkoi-
tettujen katalyyttisten kokonaisuuksien tehtävä on täydentää
polttoaineen hiilivetyjen palaminen hiilidioksidiksi ja vedeksi
10 ja typpioksidit hapetetuimpaan muotoonsa NO_2 .

Niissä on yleensä pieniominaispintainen mekaaninen alusta, joka
on tavallisimmin alumiinioksidia, piidioksidia tai kordieriit-
tiä. Tälle mekaaniselle alustalle pannaan kerros suuriominais-
15 pintaista oksidia, esimerkiksi alumiinioksidia. Lopuksi tämän
kerroksen päälle levitetään katalyyttisesti aktiivinen osa,
joka muodostuu jalometallien kuten platinan tai rodiumin suo-
loista, jotka pelkistetään metalleiksi.

20 Tällaisilla katalysaattoreilla, vaikka ne toimivatkin hyvin
moottoreiden pakokaasujen puhdistimina, on kuitenkin haittapuo-
lensa:

- platinan ja rodiumin suolat ovat hyvin kalliita, ja se vai-
25 kuttaa katalysaattoreiden hintaan,

- alumiinioksidikerros tai yleisesti ottaen suuriominaispintai-
nen oksidi on haurasta ja voi menettää osan tästä ominaispin-
nastaan lämmön noustessa äkkiäisestä katalyyttisen reaktion
30 aikana alustan keskinkertaisen lämmönjohtavuuden vuoksi,

- suuriominaispintaisten oksidin huokosjakauma on yleisesti ot-
taen sellainen, että huokokset ovat kooltaan alle 1 mikrometriä
ja yli 1 mikrometrin makrohuokosia ei ole juuri lainkaan. Täs-
35 tä seuraa, että katalyyttikohtiin tulevien reaktion kohteena
olevien kemiallisten aineiden pääsyn helpottamiseksi on käytet-

tävä alustaa, jossa on tämän siirto-ongelman ratkaisemiseksi yli yhden mikrometrin huokoset,

- jalometallien talteenotto on vaikeaa, koska läsnä on reaktiivista alumiinioksidia, joka helposti muodostaa lopullisia yhdisteitä tai kestäviä liuoksia näiden metallien kanssa,

- lisäksi tämä kolmivaiheinen valmistustapa lisää kokonaisuuden hintaa.

10

Esimerkkinä tavallisimmasta katalyysaattoreiden valmistustavasta voidaan mainita US-4536358, jossa huokoiselta pinnaltaan ja rakenteeltaan sopivanlaisen huokoisen metalli- tai metalloidi-karbidituotteen valmistamiseen käytetään mineraalioksidialustaa (esim. alumiinioksidi) , jolla nämä huokoisen pinnan ja rakenteen ominaisuudet on. Tälle mineraalialustalle pannaan kerros polymeroituvaa orgaanista ainetta, joka pyrolysoidaan, jolloin muodostuu hiiliyhdistekerros. Tälle kerrokselle pannaan sitten kerros höyryfaasilevitystekniikoin metalli tai metalloidi, josta hiiliyhdiste halutaan saada. Kuumennetaan korkeaan lämpötilaan ja saadaan oksidialustan pinnan hiilijäljennös; oksidi voidaan sitten poistaa, esimerkiksi liuottamalla.

Huomattakoon, että tässä menetelmässä huokoisen pinnan ja rakenteen ominaisuudet syntyvät alustan mukaan, eivät hiiliyhdisteen valmistamisen erityisolosuhteissa.

Tämän keksinnön kohteena on kehittää huokoiselle alustalle, jonka mekaaniset ja fysikaaliset ominaisuudet ovat hyvät, mutta ominaispinta keskinkertainen, katalyyttisesti aktiivinen kerros suuriominaispinta-aisista metallikarbideista.

Keksintöön kuuluu edullisesti myös erityisen huokoisen piikarbidialustan valmistaminen etukäteen.

35

Sekä alustan etukäteen valmistamisessa että varsinaisessa katalyyttisesti aktiivisen kerroksen valmistamisessa on sama periaate:

- 5 - sekoitetaan metalliyhdiste ja orgaaninen hartsi
- karbonoidaan hartsi
- pelkistetään ja karburoidaan metalliyhdiste.

Menetelmässä, jossa valmistetaan suuriominaispintainen katalyyttinen kerros, on seuraavat vaiheet:

- enkopoidaan tai impregnoidaan huokoinen alusta upottamalla orgaanisen nesteen suspensioon tai liuokseen, joka on viskositeetiltaan sopivaa metallioksidoille tai muille pelkistettävälle yhdisteille,

- karbonoidaan suspension orgaaninen aineosa,
- pelkistetään ja karburoidaan suspension tai liuoksen oksidi eli metalliyhdiste.

Sopivia metallikarbideja ovat esimerkiksi Mo_2C ja W_2C . Pintaoksidien läsnäolo lisää niiden katalyyttistä aktiivisuutta.

- 25 Keksinnön kohteena ovat myös katalyyttiset kokonaisuudet, joissa on alusta ja suuriominaispintainen metallikarbidikerros, ja jotka on valmistettu tämän menetelmän mukaisesti.

- Kuten jo tuli esiin, menetelmässä on esivaihe, alustan valmistaminen, ja päävaihe, katalyyttisen kerroksen valmistaminen, ja molemmissa vaiheissa on useampi peräkkäinen osavaihe.

Ensimmäinen vaihe: alustan valmistaminen

- Ensimmäisessä vaiheessa voidaan yksinkertaisesti valita sopiva alusta, jolla on katalyyttisen kokonaisuuden toimintaolosuhteisiin vaadittavat mekaaniset tai fysikaaliset ominaisuudet.

Voidaan esimerkiksi valita tavallinen piidioksidiin, alumiinioksidiin tai kordieriittiin (alumiini- ja magnesiumsiliikaatti) pohjautuva alusta tai viime aikoina kehitetty piinitridiin tai piinitridi- ja alumiinioksidiyhdisteisiin (sialon) pohjautuva alusta. Tässä voidaan tuoda jälleen esiin, että alustat voivat olla muun muassa monoliittisten kappaleiden, puristeiden tai jauheiden muodossa.

Tässä ensimmäisessä vaiheessa voidaan myös valmistaa piikarbidialusta. Tällöin käytetään seuraavia vaiheita:

a) Valmistetaan seos jauhemaisesta piistä ja aineista, jotka tuovat piin myöhempään karburointiin tarvittavan hiilen, ja tehdään seoksesta niin plastista, että sitä voidaan sopivissa olosuhteissa esimerkiksi puristamalla muovata.

Hiiltä tuovia aineita on kahdenlaisia:

- kuumentamalla tai katalysoimalla polymeroituva orgaaninen neste, joka viskositeetillaan tekee seoksesta sopivan plastista. Edullisesti voidaan käyttää furfuryyli- tai fenolityypisiä hartseja,

- hiilimustan kaltainen hiilijauhe ja/tai aktivoitu pienhiili. Näiden kolmen aineosan, piin, hartsin ja hiilijauheen suhteilla on seuraavat rajoitukset:

- stökiometrisen suhteen Si-C täytyy olla piikarbidin syntymiseen sopiva: vähintään 12 g hiiltä kohti 28 g piitä. Hiililähteitä on (kuitenkin) kaksi: hiilimusta- ja/tai aktiivihiilijauhe sekä orgaanisen nesteen tai lähinnä siitä syntyvän polymeerin karbonointi. Kaikilla orgaanisilla hartseilla on karbonoinnissa omanlainen hiilisaantonsa eli hiilimäärä. Sama hiilimäärä karbonoinnin jälkeen voidaan siis saavuttaa erilaisilla kiinteään hiilen (hiilimusta ja/tai aktiivihiili) ja hart-

sin määrien suhteilla. Tästä määrittämättömyydestä seuraa toinen rajoitus.

- seoksen plastisuuden täytyy olla sopiva, jotta seosta voidaan
5 muovata tuotteeksi, esimerkiksi puristamalla, : tarpeeksi kiinteää raakana eli ennen polttoa, niin että sitä voidaan käsitellä ilman vahinkoa tietyin varotoimenpitein. Sopiva plastisuus riippuu tietysti valitun hartsin viskositeetistä, mutta myös nesteen (hartsi) ja kiinteän aineen (hiilimusta ja piijauhe)
10 suhteista.

b) Seoksen muovaaminen esimerkiksi muottipuristusta tunnetuin tekniikoin käyttäen, jolloin saadaan joko monoliittinen kappale, joka on käyttötarkoituksensa mukaisesti sopivassa muodossa,
15 esimerkiksi poistokaasukatalysaattorin alustana mehiläispesämäinen, tai sitten puristeita, palasia tai jauheita, sen jälkeen hartsin polymerointi.

c) Monoliitin, puristetun tai jauhetun seoksen karbonointi.

20 Karbonoinnin tarkoituksena on muotoiltavan seoksen sisältämän hartsin pyrolysoiminen ja sitä kautta hiileksi muuttaminen. Se tehdään ei-hapettavassa ilmakehässä lämpötilan ollessa 600-1000 °C, ja sitä jatketaan niin kauan, että kaikki hartsi karbonoituu, tavallisesti 1-4 tuntia. Kasaumat voidaan murskata, jauhaa ja seuloa tietynlaisiksi rakeiksi ja jauheiksi.
25

d) Piin karburointi. Vaiheen tarkoituksena on muuttaa edellisessä vaiheessa saatu, hiilestä ja piistä muodostuva seos eli karbonoitu tuote, piikarbidiksi. Se tehdään ei-hapettavassa
30 ilmakehässä, joka voi kuitenkin olla typettävä, lämpötila voi olla 1350-1450 °C (lähellä piin sulamispistettä) ja kesto 1 - 2 tuntia.

Näin saadusta alustasta tehdään huokoista piikarbidia olevia
35 joko monoliittisia ja esimerkiksi mehiläispesämäisiä kappaleita tai puristeita, rakeita tai jauheita. Tällainen alusta on me-

kaanisesti erittäin kestävä, se sietää hyvin lämpöshokkeja, on kemiallisesti huomattavan reagoimaton tai johtaa hyvin lämpöä. Sen ominaispinta on kuitenkin vain keskinkertainen: luokkaa 0,5 - 4 m²/g. Systemaattisissa kokeissa on todettu, että kun karburointilämpötila nousee, SiC-konvertoitumisaste paranee samoin kun mekaniset ominaisuudet, mutta piikarbidin ominaispinta pienenee. Keksinön mukaisessa menetelmässä halutaan päästä hyviin mekaanisiin ja lämpöominaisuuksiin, ja sen vuoksi valitaan korkea karburointilämpötila, läheltä piin sulamislämpötilaa.

10

Katalyyttisen pinnan valmistaminen

Tässä toisessa vaiheessa on seuraavat osavaiheet:

e) Valitun tai ensimmäisessä vaiheessa valmistetun huokoisen alustan enkopointi upottamalla se viskositeettia säättävän orgaanisen tuotteen suspensioon, jossa on hienoksi jauhettuja pelkistyviä metallioksideja, joiden ominaispinta BET on luokkaa 5-20 m²/g. Oksidisuspensioiden asemesta voidaan käyttää pelkistyvien metalliyhdisteiden suspensioita tai liuoksia. Enkopointi on tavallinen vaihe keraamisen teollisuuden tekniikoissa. Siinä keraaminen kappale päällystetään epäorgaanisella tai orgaanisella aineella upottamalla se enemmän tai vähemmän viskoottiseen liuokseen tai suspensioon, ja pintaan jäävän aineen määrä riippuu tietysti tämän liuoksen tai suspension viskositeetista ja pintajännityksestä. Keksinössä käytetään enkopointisuspensiota, jossa on suspendoituneena sen metallin tai niiden metallien, joista pintakarbidikerros halutaan valmistaa, oksidia tai oksidien seosta. Metallioksidin tai -oksidien valintaan vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa:

30

- viimeisessä vaiheessa muodostuvien karbidin ja oksikarbidien on oltava spesifisesti katalyyttisesti aktiivisia, esimerkiksi hapettaa moottoreiden polttokaasuja,
- oksidin täytyy olla helposti hiilellä pelkistytävä ja suhteellisen matalissa lämpötiloissa karburoituva.

35

Nämä ehdot täyttävät esimerkiksi molybdeenioksidi MoO_3 , tungstenioksidi WO_3 , vanadiumoksidi V_2O_5 , samoin tantaali- niobium-, kromi- ja rautaoksidit; luettelo ei ole rajoittava.

- 5 Orgaaninen liuos, johon oksidi suspendoidaan, saa olla polymeroituvan aineen, orgaanisen hartsin, pien tai tervan liuos. Edullista on valita lämmössä kovettuva hartsi, jonka jäämähii-
limäärä karbonoinnin jälkeen on suuri ja joka pyrolyysissä ke-
hittyy rakenteeltaan suuriominaispintaiseksi. Niistä erityisen
10 sopivia ovat furfuryyli- ja fenohartsit.

Suorittamalla kuvatunlainen enkopointi, kuivaamalla, mahdolli-
sesti uunissa liuottimien poistamiseksi, ja polymeroimalla
hartsi saadaan SiC-alustan seinämille kerros dispergoitunutta
15 jauhemaista oksidia orgaanisessa polymeerissä.

- f) Piikarbidialustalle levitetyn orgaanisen polymeerikerroksen karbonointi. Se toteutetaan kuten edellä ei-hapettavassa ilma-
kehässä lämpötilan ollessa 300-1000 °C ja sitä jatketaan niin
20 kauan, että kaikki hartsi karbonoituu, tavallisesti 1-4 tuntia. Saadaan SiC-alustalle kerros metallioksideja suuriominaispin-
taisessa hiillettyneessä sidemassassa.

- g) Oksidin pelkistäminen ja metallin karburointi. Tässä vii-
25 meisessä osavaiheessa edellisessä osavaiheessa saatua tuotetta pidetään 700-1400 °C:ssa ei-hapettavassa ilmakehässä 30 minuutista 4 tuntiin, niin että SiC-runko-osalle muodostuu kerros suuriominaispintaista metallikarbidia, joka on katalyyttisesti aktiivista. Tämä katalyyttinen aktiivisuus liittyy metalliok-
30 sidien epätäydelliseen pelkistymiseen ja ilmenee amorfisten metallioksikarbidien läsnäolona pinnalla. Jälkikäsitteilyillä, joissa suoritetaan hapetus matalissa lämpötiloissa, 300-700 °C karbidin mukaan, voidaan edistää näiden oksikarbidien amorfisten faasien muodostumista.

Katalyyttisen pinnan valmistusta voidaan muunnella poikkeamatta keksinnön, suojapiiristä:

h) Tietyille helposti karburoituville metalleille, joiden oksidit pelkistyvät helposti, esimerkiksi molybdeenille ja vanadiinille, vaiheet f) ja g) voidaan suorittaa yhtenä käsittelynä matalammissa lämpötiloissa kuten 900-950 °C:ssa, jonka aikana asteittain karbonoidaan orgaaninen aineosa, pelkistetään oksidi ja karburoidaan metalli.

10

Myös raudalla osavaiheet f) ja g) voidaan suorittaa yhtenä vaiheena, ei-hapettavassa mutta neutraalissa ilmakehässä noin 1200 °C:ssa, jolloin saadaan rautametallikerros, jossa on pieniä määriä rautakarbidia. Käyttämällä karburoivaa ilmakehää, jossa käytetään esimerkiksi propaanin tapaista hiilivetyä, käsittely-
15 lämpötila saadaan laskettua noin 950 °C:een ja saadaan kerros, jossa ei ole käytännöllisesti katsoen lainkaan rautakarbidia.

i) Osavaiheen e) enkopoinnin asemesta voidaan käyttää seuraavanlaisia hieman erilaisia impregnoitikkäsittelyjä:

20

- Kaksoisimpregnointi (tyyppi 1). Alustaan imeytetään ensin orgaanista tai vesiliuosta, jossa on hajoavan, pelkistyvän ja karburoituvan metallin suolaa. Näin ensimmäisen impregnoinnin läpi käynyt alusta kuivataan uunissa ja impregnoidaan sitten toisen kerran liuoksella, jossa on viskositeettia säätelevää polymeroituvan hartsin tyyppistä pelkistävää ja karburoivaa ainetta. Sen jälkeen suoritetaan polymerointi, karbonointi, pelkistys ja karburointi.

30

- Kaksoisimpregnointi (tyyppi 2). Alustaan imeytetään ensin liuosta, jossa on viskositeettia säätelevän polymeroituvan hartsin tyyppistä karburoivaa ja pelkistävää orgaanista yhdistettä. Alustaan impregnoitu hartsi polymeroidaan ja karbonoidaan, niin että saadaan alustan huokosten pinnalle suuriominaispintainen karbonoitu kerros. Alusta ja sen karbonoitu ker-

35

ros impregnoidaan toisen kerran käyttämällä orgaanista tai vesiliuosta, jossa on hajoavan, pelkistyvän ja karburoituvan metallin suolaa, ja kuivataan uunissa. Sen jälkeen suoritetaan pelkistys- ja karburointikäsitteilyt.

5

- Yksinkertainen impregnointi. Alustaan ei imeytetä hajonnutta hartsia sisältävän orgaanisen nesteen metallioksidisuspensiota, vaan liuosta, jossa tätä metallin suolaa on orgaanisessa nesteessä.

10

Kaikissa näissä muunnelmissa käytettävät metallien suolat ovat osavaiheessa e) mainitun kaltaisia samoin kuin orgaanisten yhdisteiden liuokset.

15 Saatava tuote on katalyyttinen kokonaisuus, jonka pintarakenne ja/tai muoto ovat sellaiset, että ne edistävät katalyysaattorin ja kaasujen kontaktia: monoliittinen rakkulamainen tai mehiläispesämäinen rakenne, puriste, erimuotoiset ja -kokoiset rakeet ja jauheet. Se koostuu:

20

- alustasta, jolla on hyvät mekaaniset ominaisuudet, erinomainen lämpöshokkien kesto, joka on kemiallisesti reagoimaton, johtaa hyvin lämpöä ja jonka ominaispinta on suhteellisen vähäinen,

25

- erittäin suuriominaispintaista kerroksesta seuraavien metallien karbideja tai oksikarbideja: molybdeeni, tungsteeni, vanadium, tantaali, niobium, kromi ja rauta.

30 Esimerkki 1

Pii-alumiininitridialustalla oleva katalyyttinen Mo_2C

Alusta muodostuu sialonrakeista (Nitral, valmistaja Pechiney Electrométallurgie). Ne ovat raekooltaan 1-3,15 mm, niiden

35 BET-pinta on $0,62 \text{ m}^2/\text{g}$, huokoisuus elohopeahuokosmittarilla mitattuna $300 \text{ mm}^3/\text{g}$ ja huokosten läpimitta 0,5 - 50 mikrometriä.

Impregnointisuspensio on seos, joka sisältää:

- 500 g furfuryylihartsia (LP 340, Quaker Oats Chemicals)
- 500 g etanolia ja
- 5 100 g molybdeenioksidia MoO_3 jauheena.

Impregnointi. Kaadetaan 100 g sialonrakeita suspensioon ja sekoitetaan muutaman minuutin ajan ja kaadetaan sitten sihtiin, jossa aukot ovat kooltaan 1 mm, erotetaan rakeet suspensiosta ja valutetaan ne. Valutetut impregnoidut rakeet kuivataan sen jälkeen samalla sekoittaen, jotta hartsi polymeroituisi taker-

tumatta.

Lämpökäsittely. Impregnoidut kuivatut rakeet pannaan uuniin typpihuuhtelun alle, kuumennetaan 1000°C :een ja pidetään 2 tuntia tässä lämpötilassa. Lämmön noustessa ja sen tasaannuttua hartsi karbonoituu samalla kun molybdeenioksidi pelkistyy, karburoituminen on lähes täydellistä ja alustan huokosten seinämiin muodostuu Mo_2C -kerros.

20

Saatavan katalyyttisen kokonaisuuden ominaispinta on $33 \text{ m}^2/\text{g}$, huomattavasti suurempi kuin alustalla.

Esimerkki 2

25 Eroa edelliseen esimerkkiin on vain alusta, joka tässä esimerkissä on piinitridiä (Si_3N_4) (Nitrosil 10, Pechiney Electrométallurgie).

Rakeiden BET-pinta ja huokosjakauma ovat samat kuin esimerkis-

30 sä 1.

Impregnoinnin ja lämpökäsittelyn jälkeen rakeisen katalyyttisen kokonaisuuden ominaispinta BET on $42 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esimerkki 3

Piikarbidialustalla oleva katalyyttinen Mo_2C

Alusta muodostuu puristetuista piikarbidituotteista, jotka on valmistettu seuraavaan tapaan:

Valmistetaan massa, joka sisältää:

5

3100 g furfuryylihartsia (LP 340, Quaker Oats Chemicals)
2000 g etanolia
4500 g jauhemaista piitä ja
2300 g hiilimustaa.

10

Ensin sekoitetaan massa homogeeniseksi ja sitten se puristetaan noin 5 mm pitkiksi läpimitaltaan 2 mm oleviksi pieniksi sauvoiksi.

15 Kun liuotin on haihdutettu ja hartsi polymeroitu, sauvaset kuumentetaan typpi-ilmakehässä 800 °C:een 2 tunniksi, jotta hartsi karbonoituisi täysin. Sen jälkeen, edelleen typpi-ilmakehässä, ne kuumentetaan 1400 °C:een piin karburoimiseksi. Saadaan huokoinen piikarbidialusta, jonka ominaispinta BET on vain 0,5
20 m²/g.

Impregnointisuspension aineosat ovat:

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

•••••

500 g furfuryylihartsia (LP 340, Quaker Oats Chemicals)
25 500 g etanolia ja
100 g molybdeenidioksidia MoO₃ jauheena.

Impregnointi. Piikarbidisauvaset kaadetaan suspensioon ja sekoitetaan muutaman minuutin ajan, ja kaadetaan sitten 1 mm:n
30 sihdin reikien päälle sauvasten erottamiseksi suspensiosta ja niiden valuttamiseksi. Impregnoidut ja valutetut sauvaset kuivataan sitten samalla sekoittaen, jotta hartsi polymeroituisi takertumatta.

35 Lämpökäsittely. Impregnoidut kuivatut sauvaset pannaan uuniin typpihuhtelun alle, kuumentetaan 1000 °C:een ja pidetään 2

tuntia tässä lämpötilassa. Lämmön noustessa ja sen tasaannuttua hartsi karbonoituu samalla kun molybdeenioksidi pelkistyy, karburoituminen on lähes täydellistä ja alustan huokosten seinämiin muodostuu Mo_2C -kerros.

5

Saatavan katalyyttisen kokonaisuuden ominaispinta on $25 \text{ m}^2/\text{g}$, huomattavasti suurempi kuin alustalla.

Esimerkki 4

- 10 Eroa esimerkkiin 1 on vain, että saatava suspensio on viskoottisempaa kun liuottimen, etanolin, määrä vähennetään puoleen. Katalyyttisen kokonaisuuden ominaispinta BET on yli $54 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esimerkki 5

- 15 Karburoitu rauta sialonalustalla

Alusta muodostuu sialonrakeista (Nitral, valmistaja Pechiney Electrométallurgie). Ne ovat raekooltaan 1-3,15 mm, niiden BET-pinta on $0,62 \text{ m}^2/\text{g}$, huokoisuus elohopeahuokosmittarilla mitattuna $300 \text{ mm}^3/\text{g}$ ja huokosten läpimitta 0,5 - 50 mikrometriä.

Impregnointisuspensio on seos, joka sisältää:

•••

•••

•••

•••

•••

•••

•••

•••

•••

•••

•••

•••

•••

•••

•••

•••

500 g furfuryylihartsia (LP 340, Quaker Oats Chemicals)

25 500 g etanolia ja

100 g rautaoksidia Fe_2O_3 (hematiitti) jauheena.

Impregnointi. Kaadetaan 100 g sialonrakeita suspensioon ja sekoitetaan muutaman minuutin ajan ja kaadetaan sitten sihtiin, jossa aukot ovat kooltaan 1 mm, erotetaan rakeet suspensiosta ja valutetaan ne. Valutetut impregnoidut rakeet kuivataan sitten samalla sekoittaen, jotta hartsi polymeroituisi takertumat-
ta.

35 Lämpökäsittely. Impregnoidut kuivatut rakeet pannaan uuniin typpihuuhTELUN alle, kuumennetaan 1200°C :een ja pidetään 2

tuntia tässä lämpötilassa. Lämmön noustessa ja sen tasaannuttua hartsi karbonoituu samalla kun molybdeenidioksidi pelkistyy, karburoituminen on lähes täydellistä ja alustan huokosten seinämiin muodostuu lievästi karburoitunut rautakerros.

5

Saatavan katalyyttisen kokonaisuuden ominaispinta on $35 \text{ m}^2/\text{g}$, huomattavasti suurempi kuin alustalla.

Esimerkki 6

10 Rautakarbidi piikarbidialustalla

Alusta muodostuu piikarbidirakeista, jotka on saatu hienontamalla esimerkin 3 tapaan valmistettuja sauvasia.

15 Impregnointisuspension aineosat ovat:

200 g furfuryylihartsia (LP 340, Quaker Oats Chemicals)

200 g hiilimustaa (Printex 85, Degussa)

600 g rautaoksidia Fe_2O_3 (hematiitti) jauheena

ja metanolia sen verran, että saadaan tarpeeksi juokseva sus-

20 pensio.

Impregnointi. Piikarbidirakeet kaadetaan suspensioon ja sekoitetaan muutaman minuutin ajan ja kaadetaan sitten sihtiin, erotetaan rakeet suspensiosta ja valutetaan ne. Valutetut impreg-

25 noidut rakeet kuivataan sitten samalla sekoittaen, jotta hartsi polymeroituisi takertumatta.

Lämpökäsittely. Impregnoituja kuivattuja rakeita pannaan pyörivään uuniin 950°C :een jatkuvalla syötöllä, virran suuntainen

30 propaanihuuhtelu. Käsittelyn aikana alustan huokosten seinämiin muodostuu suuriominaispintainen rautakarbidikerros.

Saatavan katalyyttisen kokonaisuuden ominaispinta on $24 \text{ m}^2/\text{g}$, huomattavasti suurempi kuin alustalla. Sillä on myös:

35

- huokosten seinämiä peittävän suuriominaispintaisen kerroksen katalyyttiset ominaisuudet,

- piikarbidialustan mekaaniset (lujuus, kovuus) ja fysikaaliset (lämmönjohtavuus) ominaisuudet.

Erityisesti sen murskauslujuus MCS (Bulk Crushing Strength) on selvästi yli 1.

10 Esimerkki 7

Tunsteenikarbidi piinitridialustalla.

Impregnointi kahdessa vaiheessa.

15 Alusta muodostuu piinitridirakeista (Si_3N_4) (Nitral 10, valmistaja Pechiney Electrométallurgie), jotka ovat raekooltaan 1-3,15 mm. Ne impregnoidaan tungsteenisuoloilla upottamalla kuumaan metatungsteenihapolla ($\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{13} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) kyllästettyyn kuumaan vesiliuokseen. Rakeet valutetaan, kuivataan ilmastetussa uunissa ja kastetaan sitten furfuryyliliuokseen 50 painoprosenttisenä alkoholissa.

Uunikuivauksen jälkeen suoritetaan samanlainen käsittely kuin esimerkissä 1. Katalyyttisen kokonaisuuden ominaispinta BET on 25 41 m^2/g .

Esimerkki 8

Vanadiumkarbidi piikarbidialustalla.

30 Impregnointi kahdessa vaiheessa

Esimerkin 6 tapaan valmistetut piikarbidirakeet upotetaan tetraavanadiinilla ($\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$) kyllästettyyn alkoholiliuokseen. Rakeet valutetaan, kuivataan ilmastetussa uunissa ja upotetaan sitten furfuryylihartsililiuokseen 50 painoprosenttisenä alkoholissa.

Uunikuivauksen jälkeen rakeita pidetään 700 °C:ssa 2 tunnin ajan typen alla.

Katalyyttisen kokonaisuuden ominaispinta BET on 34 m²/g.

5

Esimerkki 9

Vanadiumkarbidi piinitridialustalla

10 Impregnointi kerralla.

Piinitridirakeita upotetaan alkoholiliuokseen, joka on laimennettu tetravanadiinihapolla ($H_2V_4O_{11}$) ja furfuryylihartsiilla, jonka viskositeetti on säädelty, ja pidetään siellä niin kauan
15 että impregnoituminen on täydellistä. Valuttamisen jälkeen rakeet kuivataan uunissa samalla sekoittaen.

Uunikuivauksen jälkeen rakeita pidetään 700 °C:ssa 2 tunnin ajan typen alla kuten esimerkissä 8. Katalyyttisen kokonaisuuden
20 ominaispinta BET on 25 m²/g.



Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, jossa on pieniominaispintainen huokoinen alusta ja suuriominaispintainen katalyyttisesti aktiivinen metallikarbidi-
 5 kerros, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä on seuraavat vaiheet:

- valmistetaan viskositeetiltaan sopiva liuos tai suspensio oksidista tai yhdisteestä, joka pelkistyy vähintään yhden me-
 10 tallin vaikutuksesta, joka kuulu ryhmään molybdeenin, tungsteen, vanadium, tantaali, niobium, kromi ja rauta, orgaanisessa nesteessä, joka sisältää joko orgaanista hartsia, polymeroituvaa tuotetta, pikeä tai tervaa liuottimeen liuotettuina,

15 - enkopoidaan tai impregnoidaan huokoinen alusta upottamalla se tähän metalliyhdisteiden orgaanisen nesteen liuokseen tai suspensioon,

- kuivataan, mahdollisesti uunissa, jotta orgaanisen nesteen
 20 sisältämä liuotin poistuu, hartsi polymeroituu eikä alustalle jää kuin liuoksen tai suspension kiinteä jäämä,

••••• - karbonoidaan liuoksen tai suspension kiinteän jäämän orgaanin osa,
 •••••

••••• 25 - pelkistetään ja karburoidaan liuoksen tai suspension metalliyhdiste.
 •••••

••••• 2. Menetelmä sellaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, jossa on pieniominaispintainen huokoinen alusta ja suuriominaispintainen katalyyttisesti aktiivinen metallikarbidi-
 30 dikerros, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä on seuraavat vaiheet:

••••• 35 - impregnoidaan huokoinen alusta sellaisen suolan vesi- tai orgaanisella liuoksella, joka pelkistyy vähintään yhdellä seu-

raavista metalleista : molybdeeni, tungsteeni, vanadium, tantaali, niobium, kromi ja rauta,

- kuivataan, mahdollisesti uunissa, veden tai liuottimen poistamiseksi, jolloin alustalle jää vain metallin suola,

- toinen impregnointivaihe, jossa huokoinen alusta upotetaan liuokseen, jonka viskositeetti on säädelty orgaanisen hartsin tai polymeroituvan tuotteen tyyppisellä pelkistävällä ja karburoidalla orgaanisella yhdisteellä,

- kuivataan, mahdollisesti uunissa, jotta orgaanisen nesteen sisältämä liuotin poistuu, hartsi polymeroituu eikä alustalle jää kuin metallin suola ja pelkistävä ja karburoiva orgaaninen yhdiste,

- karbonoidaan liuoksen tai suspension kiinteän jäämän orgaaninen osa,

- pelkistetään ja karburoidaan liuoksen tai suspension metallin suola.

3. Menetelmä sellaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, jossa on pieniominaispintainen huokoinen alusta ja suuri ominaispintainen katalyyttisesti aktiivinen metallikarbidi-kerros, tunnettu siitä, että menetelmässä on seuraavat vaiheet:

- impregnoidaan huokoinen alusta upottamalla se liuokseen, jonka viskositeetti on säädelty orgaanisen hartsin tai polymeroituvan tuotteen tyyppisellä pelkistävällä ja karburoivalla orgaanisella yhdisteellä,

- kuivataan, mahdollisesti uunissa, liuottimen poistamiseksi ja hartsin polymeroimiseksi, alustalle jää vain orgaaninen yhdiste,

- karbonoidaan orgaanisen yhdisteen jäämä,

- impregnoidaan toisen kerran huokoinen alusta, jossa on karbonoitu suuriominaispintainen kerros sellaisen suolan vesi- tai
5 orgaanisella liuoksella, joka pelkistyy vähintään yhdellä seuraavista metalleista : molybdeeni, tungsteeni, vanadium, tantaali, niobium, kromi ja rauta,

- kuivataan, mahdollisesti uunissa, veden tai liuottimen poistamiseksi,
10

- pelkistetään ja karbonoidaan liuoksen tai suspension metallisuola.

15 4. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 1-3 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että alusta on pii- tai aluminiumoksidia tai aluminium- ja magnesiumsilikaattia.

20 5. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 1-3 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että alusta on piinitridiä tai piinitridi- ja alumiinioksidipe-
rustainen yhdiste.

25 6. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 1-3 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että alusta on piinitridiä ja valmistettu muovaamalla, erityisesti suulakepuristamalla, massaa, joka sisältää seoksena piijauhetta, hiiltä tuovia aineita, polymerointiaineita ja karbonointiaineita, ja karburoimalla lopuksi muotoillun alustan
30 sisältämä pii.

7. Menetelmä patenttivaatimuksen 6 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että hiiltä
35 tuovat aineet sisältävät kiinteää ainetta, hiilimustajauhet-

ta ja/tai aktiivihiilijauhetta, sekä orgaanista polymeroituvaa viskoottista nestettä.

8. Menetelmä patenttivaatimuksen 7 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen polymeroituva viskoottinen neste on furfuryyli- tai fenolihartsia.

9. Menetelmä patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että piijauheen, hiilimustajauheen ja orgaanisen polymeroituvan nesteen suhteet ovat sellaiset, että orgaanisen nesteen, hiilimustan karbonoinnista syntyvän hiilen ja piin painot vastaavat piikarbidin stökiömetristä koostumusta ja että massa on sopivan plastista suulakepuristettavaksi.

10. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 6-9 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että muovattu alusta karbonoidaan ei-hapettavassa ilmakehässä 600-1000 °C:ssa, ja sitä jatketaan niin kauan, että kaikki hartsi karbonoituu, tavallisesti 1-4 tuntia.

11. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 6-10 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että pii karburoidaan ei-hapettavassa ilmakehässä 1350-1450 °C:ssa 1-2 tunnissa.

12. Menetelmä patenttivaatimuksen 11 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että pii karburoidaan typettävässä ilmakehässä.

13. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 1-12 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen enkopointiliuos, johon oksidi tai pelkistetty yhdiste suspendoidaan, on kuumuudessa kovettuva hartsi, jos-

ta karbonoinnin jälkeen jää suuri jäämähiilimäärä ja joka pyrolyysissä muovautuu rakenteeltaan suuriominaispintaiseksi.

14. Menetelmä patenttivaatimuksen 13 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kuumudessa kovettuva hartsi on furfuryyli- tai fenolihartsi.

15. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 1-14 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että alustalle pantu orgaaninen aineosa karbonoidaan ei-hapettavassa ilmakehässä 600-1000 °C:ssa, ja sitä jatketaan niin kauan, että kaikki orgaaninen aines karbonoituu, tavallisesti 1-4 tuntia.

16. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 1-15 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että pelkistäminen ja karburointi toteutetaan pitämällä enkopoitua ja karbonoitua alustaa 700-1400 °C:ssa ei-hapettavassa ilmakehässä 30 minuutista 4 tuntiin, niin että alustalle muodostuu suuriominaispintainen metallikarbidikerros, joka on katalyyttisesti aktiivinen.

17. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 1-15 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että orgaanisen aineosan karbonointi, oksidin pelkistäminen ja metallin karburointi toteutetaan yhdessä käsittelyssä 900-950 °C:ssa.

18. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 1-14 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että orgaanisen aineosan karbonointi, rautaoksidin pelkistäminen ja raudan osittainen karburointi toteutetaan yhdessä käsittelyssä noin 1200 °C:ssa ei-hapettavassa ilmakehässä.

19. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 1-14 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä,

tä, että orgaanisen aineosan karbonointi, oksidin pelkistäminen ja raudan lähes täydellinen karburointi toteutetaan yhdessä käsittelyssä noin 950 °C:ssa pelkistävässä ja karburoivassa ilmakehässä.

5

20. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 1-19 mukaisen katalyyttisen kokonaisuuden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että oksikarbidien amorfisten faasien muodostumisen edistämiseksi suoritetaan pelkistys- ja karburointivaiheiden jälkeen hapetus 300-700 °C:ssa karbidien luonteen mukaan.

21. Huokoisesta alustasta ja alustalla olevasta katalyyttisestä kerroksesta muodostuva katalyyttinen kokonaisuus, t u n n e t t u siitä, että:

15

- alusta on piikarbidia ja se on rakenteeltaan ja/tai muodoltaan sellainen, että se edistää katalyysaattorin ja kaasujen kontaktia: monoliittinen rakkulamainen tai mehiläispesämäinen rakenne, suulakepuriste, erimuotoisia ja -kokoisia rakeita ja jauheita,

- katalyysaattori tämän alustan seinämissä on erittäin suuriominaispintainen kerros yhden tai useamman seuraavan metallin karbideja: molybdeeni, tungsteeni, vanadium, tantaali, niobium, kromi ja rauta.

25

22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen katalyyttinen kokonaisuus, t u n n e t t u siitä, että pintakerroksessa on samanaikaisesti läsnä mainittujen metallien oksikarbideja ja karbideja.

30

23. Patenttivaatimuksen 21 tai 22 mukainen katalyyttinen kokonaisuus, t u n n e t t u siitä, että huokoisen piikarbidialustan ominaispinta on 0,5 - 4 m²/g.

35

24. Huokoisesta alustasta ja alustalla olevasta katalyysaattorikerroksesta muodostuva katalyyttinen kokonaisuus, t u n n e t t u siitä, että:

n e t t u siitä, että

- alusta on piinitridiä tai piinitridistä ja alumiinioksidista muodostuvaa sialonia,

- 5 - katalysaattorikerros alustan seinämällä muodostuu suuriominaispintaaisista yhden tai useamman seuraavien metallien karbideista: molybdeeni, tungsteeni, vanadium, tantaali, niobium, kromi ja rauta.

- 10 25. Jonkin patenttivaatimusten 21-23 mukainen katalyyttinen kokonaisuus moottoreiden pakokaasujen jälkipolttoon, t u n -
n e t t u siitä, että alusta on monoliittinen.