

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 830901 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **830901**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B01J 23/40
B01J 35/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.03.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **17.03.1983**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **20.09.1983**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

19.03.1982 GB 8208090

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Johnson Matthey Public Limited Company, 78 Hatton Garden, London EC1N 8JP, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •King, Frank, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Thomson, Alasdair Iain, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Seppo Laine Oy, PL 339, 00181 Helsinki

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

Hapenpoistomenetelmä.

Deoxygeneringsförfarande.

Hapenpoistomenetelmä

Tämän keksinnön kohteena on patenttivaatimuksen 1 johdannon mukainen hapenpoistomenetelmä, jossa happi saatetaan katalyyttisesti reagoimaan vedyn kanssa veden tuottamiseksi. Keksintö soveltuu etenkin happikonsentraation vähentämiseen suljetussa säiliössä, kuten anaerobisessa astiassa.

Eräs hapenpoistomenetelmän sovellutus on anaerobisen atmosfäärin muodostaminen anaerobisten mikro-organismien viljelyä varten. Tällaiset viljelyt suoritetaan yleensä anaerobisessa astiassa. Tällaisten astioiden viimeisimmät muunnelmat käsittävät tyypillisesti suljettavan ja tiivistettävän säiliön, joka on varustettu elimellä kaasumaisen vedyn ja hiilidioksidin johtamiseksi sisään, jolloin katalyytti sijaitsee astiassa. Käytössä astia kuormitetaan mikro-organismeja ja viljelmän kasvualustan sisältävillä lautasilla ja sitten se suljetaan ja tiivistetään ympäröivältä atmosfääriltä. Kaasumaista vetyä ja hiilidioksidia johdetaan sisään, joko ulkoisesta lähteestä tai kehittämällä ne kemiallisesti in situ. Astiassa läsnä oleva happi reagoi vedyn kanssa katalyytin pinnalla tuottaen vesihöyryä. Sisään johdettu hiilidioksidi pitää astiassa olevan paineen lähes atmosfäärisenä. Astia on varustettu sopivilla varo- ja takaiskuventtiileillä.

Anaerobiset mikro-organismit, kuten bakteerit lisääntyvät vain atmosfääreissä, jotka sisältävät vähemmän kuin noin 2% happea ja anaerobisten astioiden vaatimuksena on, että tämä happitaso saavutetaan 2 tunnissa astian sulkemisesta. Katalyytit, joita on käytetty tämän saavuttamiseksi, sisältävät palladiumia, mutta katalyyttinen reaktio on erittäin eksoterminen. Tämän johdosta, sekä siitä syystä, että vedyn ja hapen sekoittuminen johtaa sellaisten seosten hetkelliseen muodostumiseen, jotka ylittävät räjähdysrajan, on olemassa räjähdysvaara. Eräs tämän vaaratekijän eliminoimiseksi käytetty katalyyttijärjestelmä on esitet-

ty EP hakemusjulkaisussa 0 002 967, jossa palladium saostetaan alumiinipellettien päälle, jotka pidetään irtonaisesti taitetun tai rullalle kierretyn metallikalvoverkon rei'issä ja taitteissa, joka verkko sijaitsee sellaisen säiliön sisäpuolella, jossa on reiät kaasujen sisään- ja ulosvirtauksta varten. Metallikalvoverkko hajottaa paikalliset kuumat kohdat ja estää katalyytin "hienoainetta", jota muodostuu suuresti kuumien kohtien aikaansaamien vahingoittavien lämpögradienttien tuloksena, virtaamasta potentiaalisesti räjähtävään kaasuseokseen. Säiliö, joka on edullisesti kuumuutta kestävästä ja lämpöäjohtavasta materiaaleista kudottua metallilankaverkkoa, toimii tehokkaasti lieskaloukkuna. Vaikka tällainen katalyytti sisältää tyypillisesti 30 mg palladiumia, on se siitä huolimatta teoriassa taloudellinen käytössä, koska katalyyttinen aktiviteetti on regeneroitavissa kuumentamalla tyhjöissä ja järjestelmää voidaan siitä syystä käyttää uudelleen. Voidaan saavuttaa onnistuneesti jopa 30 tällaista regeneraatiota, mutta katalyytit ovat herkkiä myrkyttymään, esimerkiksi määrättyjen bakteerien kehittämän H_2S :n johdosta. Katalyyttien aktiviteetti saattaa siten merkittävästi aleta, jopa loppua kokonaan paljon ennen kuin tämä regenerointimäärä on suoritettu. Tämä on erittäin akuutti käytännön haitta, koska ei ole mitään tapaa määrittää regeneraation jälkeen ja ennen seuraavaa käyttöä, onko regeneraatio onnistunut vai ei. Tällaisten katalyyttien käyttö on tästä syystä erittäin epätaloudellinen, koska haluttaessa luotettavaa aktiviteettiä ne on hylättävä ja korvattava paljon ennen kuin niiden maksimaalinen todellinen kestoikä on toteutunut.

Yrittäessä eliminoida nämä haitat on ehdotettu niin kutsuttua "kertakäyttöistä" katalyyttiä. Tällainen katalyytti sisälsi hyvin pienen määrän (tavallisesti alle 5 mg) palladiumia saostettuna alumiinin päällä, joka on sijoitettu suoraan poimutetun, kuumuutta hajottavan kanto-

aineen päälle. Reaktioaineiden pääsy katalyyttiin oli erin-
 omainen ja tämän aktiviteetti siten varmistettu. Kun vety
 ja hiilidioksidi kehitettiin in situ, alusta käsitti sopi-
 vimmin metallikalvopakettin ulkosivun, joka sisälsi kehi-
 5 tinkemikaalit. Kulunut kehitinpaketti ja katalyytti voi-
 tiin siten helposti poistaa käytön jälkeen. Tämä ehdotus
 osoittautui kuitenkin käytössä sopimattomaksi, koska alu-
 miinin päällä olleet palladiumhiukkaset irtosivat helpos-
 ti käsittelyssä ja lämpögradienttien vaikutuksen johdosta
 10 ja putosivat pois kantoaineelta "hienoaineena". Tämä saa
 aikaan räjähdysvaaran vety/happiseoksessa.

Esillä olevan keksinnön tehtävänä on saada aikaan ha-
 penpoistomenetelmä vedyn ja hapen katalyyttisen reaktion
 avulla etenkin anaerobisessa astiassa, mikä tekee mahdol-
 15 liseksi kertakäyttöisen katalyytin käytön, tai mikä saa
 aikaan katalyytin, joka on luotettavammin regeneroitavis-
 sa kuin tekniikan tason katalyytit.

Keksinnön mukaan katalyytti on kerrostettu sellaisen
 huokoisen aktiivihiilikantoaineen päälle, joka on kuitumai-
 20 sen kudotun kankaan muodossa. Täsmällisemmin sanottuna kek-
 sinnön mukaiselle hapenpoistomenetelmälle on tunnusomaista
 se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukainen menetelmä on erittäin käyttökel-
 poinen hapen poistamiseksi suljetusta säiliöstä, kuten
 25 anaerobisesta astiasta, mutta sitä voidaan käyttää myös
 esimerkiksi jäljellä olevien pienten happimäärien poista-
 miseen vedystä, joka on varastoitu paineessa sylinteriin.

Katalyytissä metallit palladium, platina, rodium ja
 iridium, jotka voivat alkuvaiheessa olla läsnä joko metal-
 30 leina tai niiden oksideina tai suoloina, käynnistävät ha-
 penpoistoprosessin huoneenlämpötilassa. Niitä kutsutaan
 tämän jälkeen "katalyyttiseksi metalliksi" tai "metallik-
 si". Käytettävän katalyyttimetallin valinta suoritetaan
 suuressa määrin taloudellisten näkökohtien perusteella ja
 35 tavallisesti pidetään palladiumia ja/tai platinaa
 edullisimpina.

Hiilipitoisen kantoaineen materiaali voi olla joko grafiittia tai aktivoitua hiiltä. Olemme todenneet, että tällaiset materiaalit ovat erittäin käyttökelpoisia katalyyttikantoaineina käytettäväksi hapenpoistoprosesseissa, mikä johtuu niiden affiniteetista katalyyttistä metallia kohtaan ja niiden korkeasta lämmönjohtavuudesta. Korkea affiniteetti metallia kohtaan saa aikaan sen, että metalli on hyvin voimakkaasti sitoutunut kantoaineeseen. Korkea lämmönjohtavuus helpottaa katalyytissä kehittyneen kuumuuden hajottamista, jolloin vältetään kuumien kohtien ja "hienoaineen" muodostuminen, samalla kun samanaikaisesti säilytetään riittävän korkea kokonaislämpötila, jotta vähennettäisiin "tulvimista", joka pyrkii tapahtumaan katalyytissä reaktion kondensoituneen veden johdosta.

Kuumien kohtien ja "hienoaineen" välttäminen ovat turvallisuuspiirteitä. Lisäksi hiilipitoisella katalyyttikantoaineella (riippuen sen valmistustavasta) aktiiviset pinaryhmät ovat levittyneet niin, että saadaan aikaan hyvä metallin dispergoituminen, kuten myös sitoutuminen verrattuna dispergoitumiseen alumiinin ja muiden tulenkestävien oksidikantoaineiden päälle. Lisäksi hiilipitoisella kantoaineella on absorptio-ominaisuuksia, jotka mahdollistavat sen, että se absorboi vetysulfidit tai muut katalyyttiä myrkyttävät molekyylit ja suojaa siten metallia myrkyttymiseltä.

Huokoinen hiilipitoinen kantoaine voi olla joko kuituinen tai rakeinen. Pidämme edullisena kuitumaista kantoainetta, joka voi olla joko paperia tai kangasta. Hiilipitoisen paperin ollessa kyseessä yksittäiset kuidut ovat suhteellisen lyhyitä ja puristetut yhteen niiden sitomiseksi ja levyn muodostamiseksi. Tällainen levy on huokoinen ja katalyyttinen metalli voi olla saostettuna sen päälle. Levy voi olla leikattu tai tasoitettu ennen katalyyttisen metallin saostumista tai sen jälkeen sopivaan kokoon ja muotoon hapenpoistoprosessia varten. Kuitumaise-

na hiilipitoisena kantoaineena on mielestämme erityisen edullisesti materiaali, jossa yksittäiset kuidut ovat pitkiä. Tällaiset materiaalit voivat olla kuitumaisten kuitujen vyyhtejä, tai kuitumaisista kuiduista muodostettuja lankoja tai nuoria, mutta me pidämme edullisina materiaaleja, jotka ovat kankaan muodossa. Tällaiset kankaat ovat mielummin kudottuja, vaikka saatavilla on huopia, joita voidaan käyttää. Kudotuilla hiilipitoisilla kankailla on kaikki yllä esitetyt hiilipitoisten kantoaineitten edut yleensä ja niiden erityisenä lisäetuna on korkea lujuus. Tämä aikaansaa yhdessä hiilipitoisten kantoaineitten yleensäkin korkean lämmönjohtavuuden kanssa erinomaisen kestävyden "hienoaineen" muodostumista vastaan. Tästä syystä voidaan minimoida varotoimet, jotka vaaditaan "hienoaineen" muodostumisen estämiseksi vety/happiatmosfäärissä. Lisäksi niillä on suhteellisen avoin rakenne, mikä lisää reaktioiden diffuusiota, ja se voidaan myös valaa tai taittaa samoin kuin leikata muotoon. Olemme todenneet, että katalyytti, joka sisältää katalyyttisen metallin saostettuna hiilipitoisen kangaskantoaineen päälle, voidaan useimpia tarkoituksia varten sijoittaa sopivasti ja turvallisesti ilman lisätukea suoraan lämpöäjohtavaan metallilankaverkkosäiliöön tai muuhun rei'itettyyn säiliöön, joka toimii lieskaloukkuna.

Hiilipitoista kangasta on saatavilla aktivoitunut hiilen tai grafiitin muodossa ja se on yleensä muodostettu karbonoimalla tai grafitoimalla tekstiilikangas, joka voi olla kappale- tai nauhamuodossa. Luonnossa esiintyviä tai synteettisiä tekstiilejä, kuten viskoosiraionia, voidaan käyttää lähtömateriaalina, mutta synteettiset tekstiilit ovat edullisempia niiden suuremman lujuuden johdosta. Hiilipitoisilla kankailla on suuri joustavuus, koossapysyvyys ja vetolujuus verrattuna hiilipitoisen materiaalin muihin muotoihin, ja ne saavat aikaan katalyyttisen hyvin korkea-asteisen metallindispersoitumisen siinä oleviin huokosiin. Olemme todenneet, että hiilikankaan keskimääräisen pinta-alan tulisi edullisesti olla $200 - 1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ hyvää

dispergoitumista ja katalyyttistä aktiviteettia varten. Ihanteellisesti pinta-alan tulisi olla $400 - 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ reaktion veden kantoaineessa aiheuttaman "tulvimisen" välttämiseksi tai vähentämiseksi, mikä pyrkii tapahtumaan kantoaineissa, joissa on suuremmat pinta-alat ja siten enemmän mikrohuokosia.

Kudottujen hiilipitoisten kankaiden paksuus vaihtelee tyypillisesti noin 0,3 mm:stä 2,0 mm:iin. Olemme todenneet, että lanka, jonka läpimitta on noin 0,5 mm ja joka on kudottu noin 12 säikeeseen per cm, saa aikaan sopivan kantoaineen hapenpoistokatalyyttiä varten, vaikka langan mitat ja tuloksena saatava kudottu kangas eivät näytä olevan kriittiset katalyytin tehokkuuden suhteen hapenpoistoprosessissa.

Hiilipitoisten kankaiden koostumus riippuu siitä, onko kangas aktivoitua hiiltä vai grafiittia. Aktivoidusta hiilestä oleva kangas sisältää tyypillisesti 92 - 97% hiiltä, 0,2 - 1% tuhkaa ja 2 - 7% haihtuvia aineosia, kun taas grafiittikangas sisältää tyypillisesti yli 99% hiiltä, korkeintaan 0,2% tuhkaa ja korkeintaan 1% haihtuvia aineosia, jolloin kaikki prosenttimäärät ovat painoprosentteja. Perusmetallien, esim. lyijyn, sinkin ja kalkin pieniä määriä voi olla läsnä, yleensä niiden suoloina, kuten klorideina.

Jos huokoinen hiilipitoinen kantoaine on rakeinen, se voi muodostua joko jauheesta tai pelleteistä. Jos käytetään jauhetta, se tulisi yhdistää matriisimateriaaliin, esim. PTFE:iin tai pitää huokoisen monoliittisen tai rakeisen kantoaineen huokosissa jauhehiukkasten sitomiseksi ja niiden vuotamisen estämiseksi vety/happiatmosfääriin. Pelletit toisaalta voidaan käyttää suoraan, vaikka voi olla tarpeen saada aikaan jonkinmuotoinen tartunta mekaanisen kitkan aiheuttamaa "hienoaainetta" varten. Kuten jo esitettiin, hiilipitoiset pelletit ovat kuitenkin vähemmän taipuvaisia kuin alumiini- tai muut tulenkestävät oksidikantoaineet tuottamaan "hienoaainetta" hiilipitoisten

materiaalien korkeamman lämmönjohtavuuden johdosta. Pellet-
 tien läpimitan tulisi olla mieluummin suurimmalla osalla
 välillä 1 mm - 15 mm, mieluummin 3 mm:stä 3,5 mm:iin, op-
 timaalisen tasapainon aikaansaamiseksi katalyytin reagoi-
 5 miskyvyn ja katalyyttisen metallin tehokkaan käytön välil-
 lä. Alustassa olevien huokosten koon tulisi olla mieluum-
 min mesohuukoista, luokkaa, so. noin 2,0 nm - 50,0 nm, kos-
 ka halutaan saavuttaa tasapaino kantoaineen pinta-alan ja
 reaktioaineiden ja tuotteiden huokosten sisällä tapahtu-
 10 van diffuusion helppouden välillä.

Jos käytetään aktivoitua hiilestä olevia kantoai-
 neita, ne voidaan aktivoida millä tahansa tunnetulla akti-
 vointimenetelmällä, kuten höyryaktivoinnilla tai käsitte-
 lemällä fosforihapolla tai vetyperoksidilla.

15 Sopivia kangaskantoaineita tunnetaan nimellä "C-tex"
 (aktivoitua hiilestä oleva kangas, jota toimittaa Siebe
 Gorman & Co Ltd) ja nimellä "TCM" ja "TGM" kangaslaatuina
 hiili- ja vastaavasti grafiittikankaita), joita toimittaa
 Le Carbone (Gr. Britain) Ltd. "RCM"- ja "RGM"-nauhalajit
 20 (hiilestä ja vastaavasti grafiitista) on myös saatavilla
 ja niitä tuottaa sama valmistaja. Eräs toinen muoto on
 saatavissa nimellä "Sigratex" SP-kudottu kudot, jota val-
 mistaa Sigri Elektrographit GmbH. Vielä erästä muotoa val-
 mistaa Charcoal Cloth Ltd.

25 Katalyyttinen metalli saostetaan kantoaineen huoko-
 siin kristalliittien dispersiona useimpia tarkoituksia
 varten ja metallipitoisuus on korkeimmillaan kantoaineen
 pinnalla ja vähenee asteittain sisäosaan päin. Tällaiset
 katalyytit ja menetelmät, joilla ne voidaan valmistaa, tun-
 30 netaan katalyyttitekniikassa "pinta-kyllästettyinä kata-
 lyytteinä" ja vastaavasti "pintakyllästystekniikkana". Kyl-
 lästyksen syvyyttä ei voida yleisesti eritellä, koska se
 riippuu sellaisista muuttujista kuin kantoaineen huokoisuu-
 desta ja katalyyttisen metallin saostusmenetelmästä.

35 Katalyyttinen metalli on läsnä joko yksinään tai se-

koituksena tai seoksena jonkin toisen platinaryhmän tai perusmetallin kanssa, joka toimii katalyytin promoottorina tai täyteaineena. Palladium, platina, rodium ja iridium toimivat yleensä hapenpoiston initiaattoreina huoneenlämpötilassa; niitä voidaan käyttää yksinään tai kahden tai useamman muodostamana sekoituksena tai seoksena, valinnanvaraisesti muun platinaryhmän metallin tai perusmetallin pienen määrän (tyypillisesti korkeintaan 10%) kanssa, joka metalli toimii promoottorina ja/tai täyteaineena. Tällä tavalla käytettäviin metalleihin kuuluvat rutenium, nikkeli ja hopea. Käsite "seos" ei merkitse yhtenäistä koostumusta koko metallifaasissa, vaan pikemminkin bimetallista tai multimetallisia ryhmiä, joissa osametallien suhteet yksittäisissä kristalliiteissa ovat sellaiset, että niiden keskiarvo vastaa kokonaiskoostumusta.

Katalyyttinen metalli tai metallit voivat olla läsnä alkujaan joko niiden oksideina tai nollavalenssisessä tilassa. Ensiksi mainitussa tapauksessa ne on pelkistetty nollavalenssiseen tilaan hapenpoiston olosuhteissa.

Katalyyttinen metalli on edullisesti läsnä kristalliittien dispersiona, jonka metalliala on $3 - 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ katalyyttistä. Vaikka optimaalista katalyyttistä aktiviteettia varten hiukkaskoon tulisi olla mahdollisimman alhainen ja siten metallialan mahdollisimman korkea, olemme todenneet, että keskimääräinen hiukkaskoko on tavallisesti välillä 2,0 nm - 7,5 nm tai jopa kapeammalla välillä 3,0 nm - 5,0 nm. Ilmaissulla, että "keskimääräinen hiukkaskoko on tietyllä välillä" tarkoitamme sitä väliä, jolle kaikkien läsnä olevien hiukkasten keskiarvo osuu. Metalliala on riippuvainen kuitenkin metallin osuudesta samoin kuin hiukkaskoosta.

Kantoaineella olevan katalyyttisen metallin metallitäytöosuus voi olla niinkin korkea kuin 10 γ-%, mutta edullisesti se on alhaisempi. Taloudellisista syistä täytöosuuden tulisi olla mahdollisimman alhainen, edellyttäen,

että haluttu katalyyttinen aktiviteetti saadaan aikaan. Määrätyn katalyytin minimimetallitäyttöosuus riippuu mm. hiilipitoisen kantoaineen laadusta ja ominaisuuksista. Esimerkiksi koska aktivoitu hiili edistää paremmin metallin dispergoitumista kuin grafiitti, aktivoidusta hiilestä oleva kangaskantoaine saattaa vaatia vain korkeintaan 2,5 paino-% katalyyttistä metallia, kun taas grafiittikangas saattaa vaatia jopa 5 paino-% katalyyttistä metallia. Pelletit vaatisivat myös korkeamman täyttöosuuden kuin kangas, etenkin kuin aktivoidusta hiilestä oleva kangas. Eräs toinen tekijä, joka koskee metallitäyttöosuutta ja metallialaa, on se, että hivenmetalleilla, jotka voivat olla läsnä hiilessä, voi olla myrkyttävä vaikutus katalyyttiin. Riittävä määrä katalyyttistä metallia vaaditaan myrkytysvaikutuksen eliminoimiseksi ja siten tarpeellisen katalyyttisen tehokkuuden aikaansaamiseksi. Olemme käytännössä todenneet, että tehokas katalyytti sisältää 1,5 - 2 mg palladiumia, joka on saostettu aktivoidusta hiilestä olevan kankaan neliölle, jonka sivu on 2,5 cm, mikä vastaa 1,67 - 2,2 paino-% palladiumia.

Hiilipitoisen kangaskantoaineen ja erityisesti aktivoidusta hiilestä olevan kangaskantoaineen vaatima alhainen katalyyttimetallitäyttöosuus parantaa siten hapenpoiston taloudellisuutta verrattuna tekniikan tason katalyyttien taloudellisuuteen niin paljon, että kangaskantoainetta käyttävä katalyytti voidaan heittää pois vain yhdessä hapenpoistoprosessissa, esimerkiksi anaerobissa astiassa tapahtuvan käytön jälkeen. Siten uusi katalyytti voidaan käyttää taloudellisesti jokaiseen hapenpoistoprosessiin, jolloin vältetään tekniikan tason myrkytys- ja regenerointiongelmat ja varmistetaan tehokas katalyyttinen aktiviteetti joka kerta. Toisaalta erityistä hiilipitoista kantoainetta voitaisiin käyttää alumiinipellettikantoaineen sijasta katalyyttijärjestelmässä, kuten on esitetty EP-hakemusjulkaisussa 2 976 (kuten edellä viitattiin) ja katalyy-

tin aktiviteetti olisi luotettavammin regeneroitavissa, koska hiilen absorptio-ominaisuudet estävät katalyytin myrkyttymistä vetysulfidilla tai muulla myrkyllä.

Uskomme, että hapen lopullinen konsentraatio anaerobisessa astiassa on luultavasti riippuvainen reaktion alkunopeudesta ja että tätä rajoittaa kaasun kehityksen nopeus. Siten tehokkaampi kaasunkehitysastia parantaisi katalyytin tehoa. Hyvin alhaisia happitasoja voitaisiin saavuttaa sisällyttämällä katalyyttiin välineet kohotetun lämpötilan ylläpitämiseksi. Tällainen väline voisi olla lämpönauha, joka on sijoitettu lieskaloukkuun.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävä katalyytti voidaan valmistaa millä tahansa menetelmällä, joka saa aikaan katalyyttisen metallin tai sen oksidin saostumisen dispersiona kantoaineen huokosiin. Sopivasti voidaan käyttää tavanomaista kemiallista saostustekniikkaa, jolloin katalyyttisen metallin suolan tai yhdisteen liuokseen, joka myös sisältää kantoaineen, lisätään reagenssi, joka saa suolan tai yhdisteen muuntumaan liukenemattomaksi yhdisteeksi tai metalliseen tilaan, joka siten saostetaan kantoaineen päälle. Liukenematon yhdiste voi olla katalyyttisen metallin oksidi tai hydroksidi. Kantoaine voidaan sitten pestä ja kuivata ja valinnanvaraisesti haluttaessa kuumentaa katalyyttisen metallin oksidin muodostamiseksi, vaikka pintaoksidi voi spontaanisti muodostua ilmassa. Hiilipitoinen kantoaine voi kemiallisesti edistää saostusprosessia katalyyttisen metallin tai oksidin hyvän dispersion aikaansaamiseksi.

Katalyyttisen palladiumia sisältävän metallin saostamiseksi sopivia suoloja ovat $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$ ja Na_2PdCl_4 ja kompleksioksidi voidaan saostaa jomman kumman suolan vesipitoisesta liuoksesta lisäämällä emästä.

Vaihtoehtoiset valmistusmenetelmät sisältävät kemiallisen höyrysaostuksen, selektiivisen tai ei-selektiivisen kyllästyksen/absorption ja vastaavaa, joita menetelmiä

voi valinnaisesti seurata pelkistysvaihe.

Keksintö käsittää myös anaerobisen astian, jossa on suljettava ja tiivistettävä säiliö, joka on varustettu elimellä vedyn ennalta määrättävän määrän johtamiseksi siihen, astiassa sijaitsevan elimen katalyytin kannattamiseksi, elimen kannatuksessa olevan katalyytin, joka käsittää huokoisen hiilipitoisen kantoaineen päälle saostettua palladiumia, platinaa, rodiumia ja/tai iridiumia ja joka sijaitsee lämpöäjohtavassa rei'itetyssä säiliössä. Kantoaine käsittää edullisesti kudotun hiilipitoisen kankaan.

Keksinnön suoritusmuotoja selitetään nyt seuraavien esimerkkien avulla ja viitaten oheisiin piirustuksiin, joissa

kuvio 1 on graafinen esitys, joka esittää keksinnön mukaisen katalyytin tehoa verrattuna tekniikan tason katalyyttiin anaerobisessa astiassa suoritettussa hapenpoistoprosessissa,

kuvio 2 on levitetty perspektiivikuva, joka esittää tyyppillisen, Oxoid Ltd.:n valmistaman anaerobisen astiamallin osat, ja joka sisältää keksinnön mukaisen katalyytin,

kuvio 3 on rasterielektronimikrokuva (X 25) keksinnön mukaisesta katalyytistä, joka käsittää Pd saostettuna kudotulle hiilipitoiselle kankaalle, ja

kuvio 4 on rasterielektronimikrokuva (X 63) kuviossa 3 esitetystä katalyytistä.

Kuviossa 2 on esitetty anaerobinen astia, joka muodostuu säiliöstä 1, jossa on kansi 2, joka on tiivistettävissä säiliön päälle tiivistysrenkaalla 3 ja liittostangolla 4. Kansi on varustettu paine/tyhjämittarilla 5, paineenpäästöventtiilillä 6 ja "Schrader"-venttiileillä 7 kaasujen johtamiseksi sisään ulkoisesta lähteestä haluttaessa. Kannen alasivulla on kieleke 8 (esitetty katkoviivoin) katalyytin kannattamiseksi, joka katalyytti on sijoitettu metalliverkkopussin 9 sisään, joka toimii lieskaloukkuna. Säiliön sisällä olevassa kehikossa 10, joka kannattaa viljelylautaspinoa, on kiinnitin 11, joka tukee pussia 12,

joka sisältää kaasua kehittäviä kemikaaleja.

Käytössä pussi 12 kiinnitetään paikalleen kehikkoon, katalyytti sijaitsee metalliverkkopussissa 9 ja on kielekkeellä 8, vettä lisätään kehitinkemikaaleihin ja kansi suljetaan tiiviisti paikoilleen. Kehitinkemikaalien tuottama vety reagoi hapen kanssa katalyytin päällä tuottaen vesihöyryä.

Kuviot 3 ja 4 esittävät yksityiskohtaisesti katalyyttinäytettä, joka sisältää palladiumia (1,78 paino-%), joka on saostettu kudotulle hiilipitoiselle kankaalle ("C-tex") ja joka on sopiva sovitettavaksi kuvion 2 mukaiseen metalliverkkopussiin 9.

Esimerkki 1

Palladiumia sisältävät katalyytit, jotka saostettiin hiilipitoisesta kankaasta olevan kantoaineen päälle, valmistettiin laboratoriossa tavanomaisella tekniikalla. Jo-
kaisessa tapauksessa kantoaine oli aktivoitua hiilestä olevaa kangasta, jota valmistaa Siebe German & Co Ltd. tavaramerkillä "C-tex". Tämän kantoaineen pinta-ala oli $880 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, kuten määritetty N_2 /BET-menetelmällä. Otettiin 10 cm x 10 cm olevat neliöt kankaasta ja palladiumsuolan vesipitoista liuosta levitettiin joko lisäämällä sitä tip-
papullostasta, suihkuttamalla tai upottamalla kangas liuokseen. Kyllästetty kangas kuivattiin sitten, minkä jälkeen suoritettiin valinnanvarainen hydratsiinipelkistysvaihe.

Levitystekniikat ja saatujen katalyyttien yksityiskohdat on esitetty seuraavalla sivulla olevassa taulukossa 1. Palladiumin hapetustilat määriteltiin fotoelektro-
nispektroskopiolla ja hapetustila 0 vastaa metallia ja 1 oksidia.

TAULUKKO 1

Katalyytti	Levitys	Pd hapetus- tila	Pd (paino-% katalyytistä)	Pd (mg)	Metallin pinta-ala (m ² g ⁻¹)
1	Tiputus- pullo	-	0,37	0,33	1,9
2	Tiputus- pullo	0 + 1	1,32	1,19	9,7
3	Upotus (2)	0	1,90	1,76	16,4
4	Tiputus- pullo	0 + 1	1,95	1,76	13,2
5	Suihkus- tus (3)	1	2,43	2,19	23,8
6	Suihkus- tus	-	1,56	2,81	16,2
7	Upotus (1)	0 + 1	6,09	5,48	53,8
8	Upotus (2)	-	7,57	6,81	69,0
9	Tiputus- pullo(4)	0	3,01	2,71	11,8
10	Tiputus- pullo	0	3,36	3,02	15,4

Huomautukset taulukkoon 1:

1. Upotusaika 10 minuuttia
2. Upotusaika 20 minuuttia
3. Kankaan koko 10 cm x 20 cm
4. Pelkistetty hydratsiinilla

Katalyytit arvioitiin vertaamalla niitä hapenpoistoprosessissa anaerobisessa astiassa, palladiumia sisältäviin alumiinipelletteihin, jotka oli valmistettu EP-hakemusjulkaisun 2 967 mukaisesti. Yksityiskohdat on esitetty

5 alla, jolloin on viitattu erityisesti katalyyttiin n:o 3. Hapenpoistoprosessi suoritettiin vakioanaerobiastias-
sa, jota valmistaa Oxoid Ltd, Basingstoke, Hampshire.

"Oxoid"-kaasunkehityslaitteista, joka sisälsi pussin (samanlainen kuin pussi 9 kuviossa 2), jossa oli natriumboori-
10 rihydridistä, viinihaposta ja natriumkarbonaatista valmistettuja tabletteja, käytettiin vettä lisäämällä vedyn ja hiilidioksidin kehittämiseen astiassa. Astiassa olevien kemikaalien määrä on laskettu tuottavan noin 1800 ml H_2 ja 350 ml CO_2 atmosfäärin paineessa. Astian kannen sisä-
15 osa on varustettu kielekkeellä ja pidikkeellä katalyyttijärjestelmän, esim. EP-julkaisussa 2 967 esitetyn, kannattamiseksi ja joka oli laitettu metalliverkkopussiin.

Suoritimme kaksi hapenpoistokoetta, joista kummassakin käytettiin tuoretta kaasunkehitystasiaa ja tuoretta
20 tekniikan tason katalyyttijärjestelmää ja vastaavasti katalyyttiä n:o 3, joka oli saostettu 2, 54 cm:n hiilipitoisen kankaan neliölle ("C-tex", ex Siebe-Gorman), joka oli leikattu 10 cm:n neliöstä. Kangas painoi 90 mg, jolloin palladiumin täyttöosuus oli 1, 78%.

25 Kumpaakin koetta varten katalyytti tai katalyyttijärjestelmä sijoitettiin metallilankaverkosta olevaan lieskakoukkuun, joka koostui pussista 9 ja joka sitten sijoitettiin astian kannessa olevan kielekkeen 8 alle. Vettä lisättiin kaasunkehityslaitteistoon 12, joka oli kiinnitetty jousipidäkkeellä 11, astiassa olevaan kehikkoon
30 10 viljelylautasten pinon tukemiseksi, ja kansi 8 kiinnitettiin paikoilleen. Astiassa olevaa painetta seurattiin paine/tyhjämittarin 5 avulla, joka oli asennettu kanteen 8, ja hapenpoistoreaktion kulkua seurattiin poistamalla näyt-
35 teitä jaksottain yhden kansiventtiilin kautta ja mittaamal-

la happikonsentraatio kaasukromatografian avulla.

Jokaisessa käsittelyssä astiassa olevaa painetta lisättiin 20 kPa:lla ensimmäisten 15 minuutin aikana, tätä ylipainetta ylläpidettiin noin 15 minuuttia, ja sitten asteittain palattiin atmosfäärin paineeseen, jolloin koko jakso kesti 1½ tuntia. Happikonsentraation väheneminen ajan mukaan jokaisen käsittelyn kohdalla on esitetty oheisessa kuviossa 1, josta nähdään, että palladiumia hiilipitoisen kankaan päällä sisältävä katalyytti oli yhtä tehokas kuin tuore tekniikan tason (so. ei regeneroitu) alumiinille kannatettu katalyytti 6%:n happikonsentraation saavuttamisessa (kumpikin kesti 1 tuntia) ja käytännössä yhtä tehokas kuin alumiinikannatettu katalyytti hapen poistossa 2 tunnin jälkeen (1,9% vs. 2,4% jäänyt jäljelle). Kuviossa 1 esitettyjä tuloksia ei ole korjattu paineen tai argonin läsnäolon huomioimiseksi (argon sisältyy happipiikkiin kromatografiassa), mikä korjaus alentaisi edelleen happikonsentraatiota. Vaikka tekniikan tason katalyyttipelletit pidettiin löyhästi rullalle kierretyn metallikalvoverkon rei'issä ja taitteissa kuumuuden hajottamiseksi ja katalyytti-"hienoaineen" poistumisen estämiseksi, mitään varotoimenpiteitä ei suoritettu hiilipitoisen kankaalle tuetun katalyytin kohdalla. Tästä huolimatta kantoaine hajotti tehokkaasti reaktiolämpöä, mitään kuumia kohtia ei muodostunut eikä muodostunut "hienoainetta" eikä tapahtunut sen poistumista.

Muista esimerkeissä 1 valmistetuista katalyyteistä n:o 1 sisälsi riittämättömästi palladiumia tehokkaan katalyytin muodostamiseksi, ja olennainen osa palladiumia oli myrkyttynyt kantoaineessa läsnä olevilla myrkyillä. Katalyytti n:o 2 osoittautui paremmaksi ja se saavutti 10%:n happitason 30 minuutissa ja 4%:n tason 2 tunnissa, mutta oli huonompi kuin tekniikan tason katalyytti. Katalyytti n:o 5 saavutti 12%:n happitason 30 minuutissa ja 3%:n tason 3 tunnissa ja sen kohdalla todettiin induktio-

jakso ennen kuin reaktio käynnistyi, minkä ajateltiin joh-
tuvan palladiumoksidin alustavasta in situ-pelkistyksestä.
Katalyytti n:o 6 oli vaikutukseltaan ekvivalenttinen ka-
talyytin n:o 3 suhteen, itseasiassa se osoitti marginaa-
lista parannusta 1 ja 3 tunnin välillä. Katalyytit n:o 7
ja 8 olivat parempia kuin n:o 3 30 minuutin - 2 tunnin
aikavälillä. Esi-pelkistetty katalyytti n:o 9 oli parempi
kuin sen pelkistämätön vastine, mutta ei yhtä hyvä kuin
n:o 3.

Muut arvioinnit suoritettiin katalyyteillä, jotka oli
valmistettu koetehtaassa. Hiilikangas oli karbonoitua ja
aktivoitua viskoosiraionia, jota toimittaa Charcoal Cloth
Ltd., ja sen kosteutumislämpö-spesifikaatioksi oli määri-
telty 40 - 60 J/g. Pinta-ala mitattiin N_2 /BET-menetelmäl-
lä ja palladium saostettiin, jolloin saatiin palladiumia
nollahapetustilassa.

Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa 2 ja nii-
tä on verrattu laboratoriomittakaavassa valmistettuun ka-
talyyttiin

TAULUKKO 2

Katalyytti n:o	Kankaan pinta-ala (m^2g^{-3})	Pd-kuormi- tus (mg/6,45 cm^2)	Pd-metalli- ala (m^2g^{-1}) katalyytti	O ₂ -pitoisuus (%) jälkeen	
				90 min	120 min
11 (2)	772	2,4	7,3	1,70	1,40
12	864	1,3	-	1,00	1,00
13	1019	2,6	-	5,00	4,46
14	866	1,9	8,7	2,12	1,61
15	1155	2,1	12,4	6,70	4,90
16	741	1,9	7,0	2,30	1,50

Huomautukset taulukkoon:

1. Korjaamaton argonpitoisuus.
2. laboratoriomittakaavan valmistus.

5 Voidaan nähdä sarakkeista, jotka osoittavat happipitoisuutta, että katalyytit n:o 11, 14 ja 16 toimivat erittäin hyvin ja saavuttivat alhaisemmat happikonsentraatiot kuin sekä tekniikan tason katalyytit että kuviossa 1 esitetty katalyytti n:o 3. On merkittävää, että katalyytit 13 ja 15, jotka molemmat olivat huonoja tehon suhteen, valmistettiin molemmat suuren pinta-alan omaaville kangasalustoille ja äkkijäähdytettiin vedellä.

28

Patenttivaatimukset:

1. Hapenpoistomenetelmä, jossa saatetaan vety ja happi reagoimaan keskenään katalyytin päällä, ja jossa katalyytti käsittää palladiumia, platinaa, rodiumia ja/tai iridiumia olevan katalyyttisen metallin, joka on kerrostettu huokoisen, aktiivihiilestä koostuvan kantoaineen päälle, t u n n e t t u siitä, että kantoaine on sellaisen kuitumaisen kudotun kankaan muodossa, jonka keskimääräinen pinta-ala on $200 - 1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kankaan keskimääräinen pinta-ala on $400 - 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttinen metalli on sekoituksena tai seoksena sellaisen toisen platinaryhmän metallin tai perusmetallin kanssa, joka toimii promoottorina tai täyteaineena.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttinen metalli on läsnä kristalliittidisersiona, jonka metalliala on $3 - 100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ katalyytistä.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttisen metallin täyttöosuus on pienempi tai yhtä suuri kuin 5 paino-%.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttistä metallia on vähemmän kuin tai yhtä paljon kuin 2,5 paino-%.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 2 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyyttinen metalli on palladium ja kantoaine käsittää aktivoitusta hiilestä kudotun kankaan, jolloin palladiumin täyttöaste on 1,67 - 2,2 paino-%.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmä suoritetaan suljetussa astiassa.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, toteutettuna anaerobisessa astiassa, jossa hapen pitoisuus alennetaan alle 2 %:n kahden tunnin sisällä astian sulkemisesta, t u n n e t t u siitä, että vetyä johdetaan astiaan sen saattamiseksi reagoimaan hapen kanssa vesihöyryn muodostamiseksi, katalyyttinen reaktio initioidaan huoneen- lämpötilassa ja kantoaine hajottaa reaktiolämpöä kuumien kohtien muodostumisen välttämiseksi.

10. Anaerobinen astia, joka käsittää suljettavan ja tiivistettävän säiliön, joka on varustettu elimellä vedyn ennalta määrättävän määrän johtamiseksi sisään, ja katalyytin, joka on tuettu astian sisäpuolella ja joka käsittää palladiumia, platinaa, rodiumia ja/tai iridiumia olevan katalyyttisen metallin, joka on kerrostettu huokoisen, aktiivihiilestä koostuvan kantoaineen päälle, t u n n e t - t u siitä, että kantoaine on sellaisen kuitumaisen kudotun kankaan muodossa, jonka keskimääräinen pinta-ala on 200 - 1200 m²g⁻¹, ja joka on sijoitettu lämpöä johtavan rei'itetyn säiliön sisään.

Patentkrav:

1. Deoxygenereringsförfarande, vid vilket väte och syre
5 bringas att reagera tillsammans över en katalysator, vari
katalysatorn omfattar en katalytisk metall bestående av pal-
ladium, platina, rodium och/eller iridium utfälld på ett po-
röst bärämne av aktivt kol, k ä n n e t e c k n a t därav,
att bärämnet är i form av ett fiberaktigt vävt tyg, vars ge-
10 nomsnittliga ytarea uppgår till mellan 200 och 1200 m²g⁻¹.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att tygets genomsnittliga ytarea är
mellan 400 och 1000 m²g⁻¹.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2,
15 k ä n n e t e c k n a t därav, att den katalytiska metallen
är i form av en blandning eller en legering med en annan me-
tall ur platinagruppen eller med en basmetall, som fungerar
som promoter eller fyllmedel.

4. Förfarande enligt patentkravet 1 - 3, k ä n n e -
20 t e c k n a t därav, att den katalytiska metallen är närva-
rande som en dispersion av krystalliter med en metallarea
inom området 3 till 100 m²g⁻¹ av katalysatorn.

5. Förfarande enligt något tidigare patentkrav,
k ä n n e t e c k n a t därav, att fyllnadsandelen av kata-
25 lytisk metall är mindre än eller lika med 5 vikt-%.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den katalytiska metallens mängd är
mindre än eller lika med 2,5 vikt-%.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 2 - 6,
30 k ä n n e t e c k n a t därav, att den katalytiska metallen
är palladium och bärämnet omfattar ett vävt tyg av aktivt
kol, varvid fyllnadsandelen av palladium uppgår till mellan
1,67 och 2,2 vikt-%.

8. Förfarande enligt något av de tidigare patentkraven,
35 k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet utförs i ett
slutet kärl.

9. Förfarande enligt något av de tidigare patentkraven, utfört i ett anaerobt kärl, vari syrehalten minskas till under 2 % inom 2 timmar från tillslutning av kärlet, k ä n n e t e c k n a t därav, att man leder in väte i kärlet för att bringa det att reagera med syra för bildning av vattenånga, den katalytiska reaktion initieras vid rumstemperatur och reaktionsvärmets skingras av bärämnet för att undvika bildningen av heta punkter.

10. Anaerobt kärl, omfattande en tillslutbar och tätbar behållare, som är försedd med organ för tillförsel av en på förhand bestämd mängd väte, en katalysator uppburen inne i kärlet, varvid katalysatorn omfattar en katalytisk metall bestående av palladium, platina, rodium och/eller iridium utfälld på ett poröst bärämne av aktivt kol, k ä n n e t e c k n a t därav, att bärämnet är i form av ett fiberaktigt vävt tyg, vars genomsnittliga ytarea uppgår till mellan 200 och 1200 m²g⁻¹, och som är placerat inuti en värmeledande perforerad behållare.

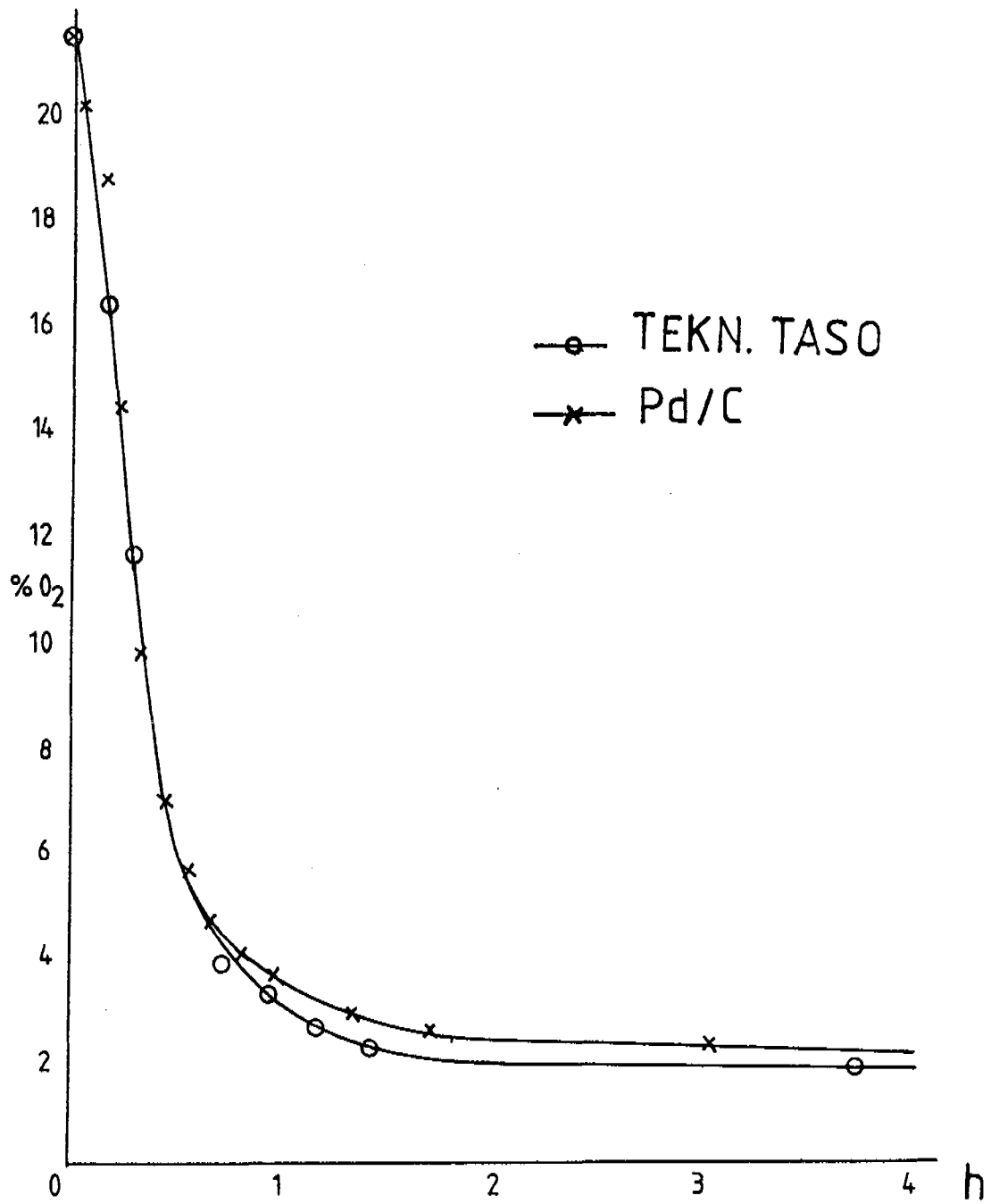


Fig.1.

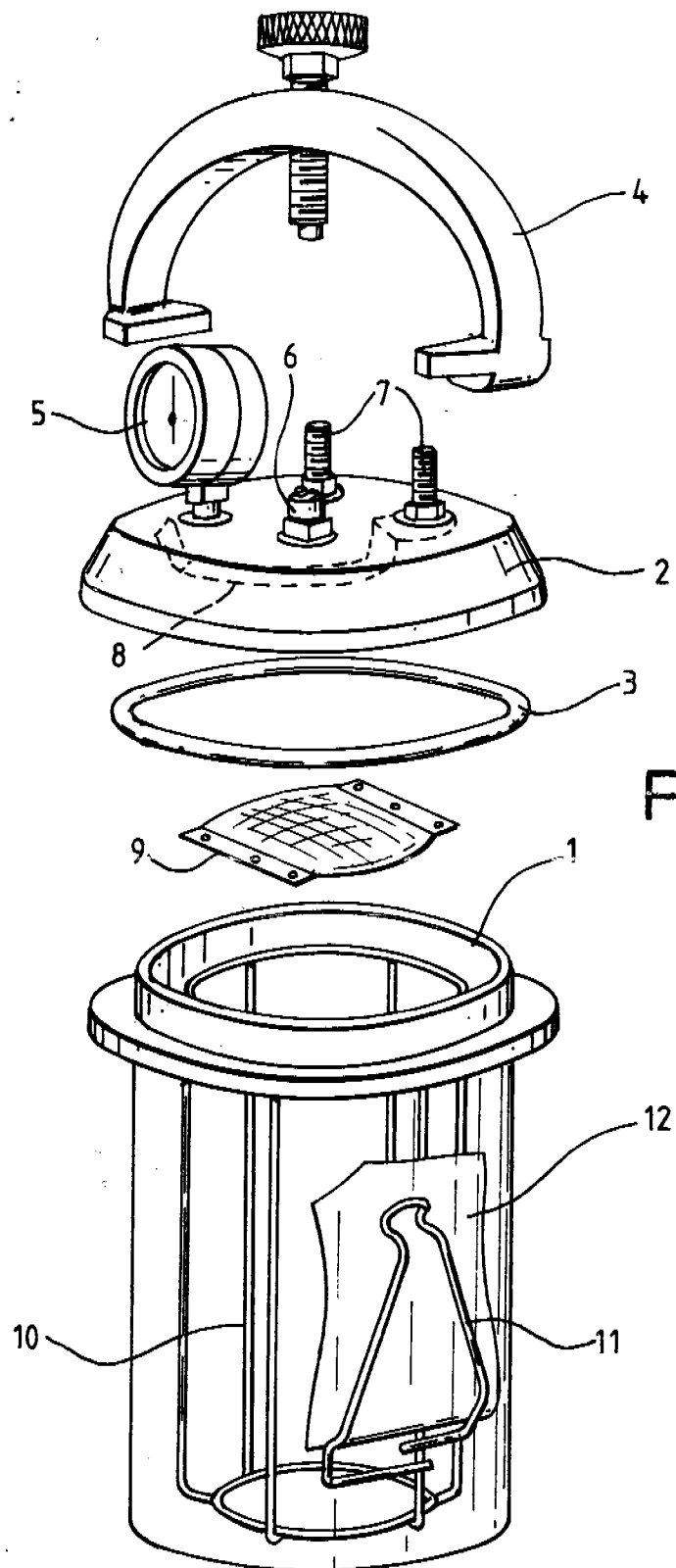


Fig.2.

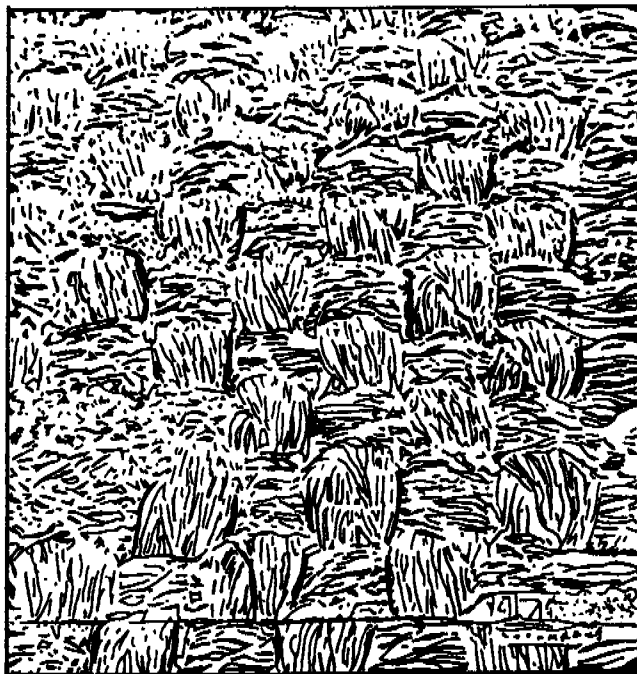


Fig. 3.

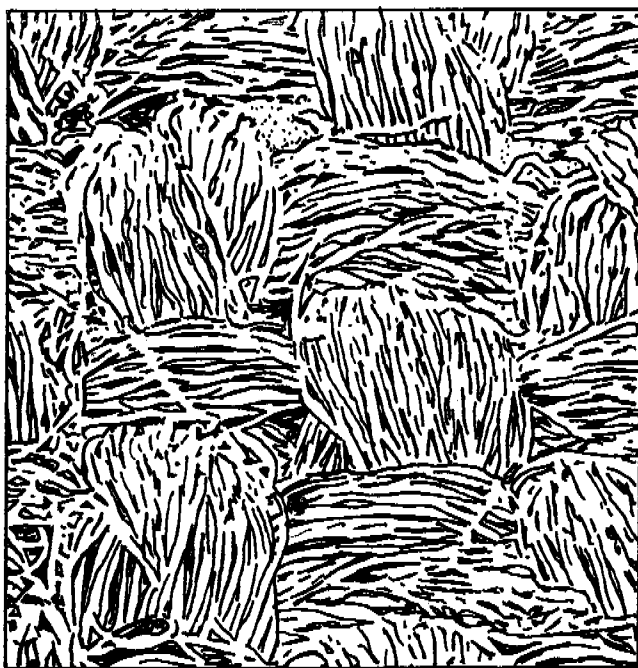


Fig. 4.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

P 1471 933 (B01 J 23/42) P 1520 513 (B01 J 37/02)
P 1277 625 (H01 M 1/08) P 882 715 (C01 G)

NO

SE

US

P 3 258 360 (136-6)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. seksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

10.12.86 *AV*

Allekirjoitus