



FI0000904648

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU
UTLAGNINGSSKRIFT** 90464

C (45) Patenti myönnetty
Patent meddelat 10 02 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

F 01N 3/28

SUOMI-FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning 910834
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 21.02.91
(24) Alkupäivä - Löpdag 21.02.91
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 22.08.92
(44) Nähtävaksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 29.10.93

(71) Hakija - Sökande

1. **Kemira Oy**, Helsinki, Espoon tutkimuskeskus, PL 44, 02271 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Lylykangas, Reijo**, Jussinkuja 4, 41330 Vihtavuori, (FI)
2. **Lappi, Pekka**, Saikkosentie 13, 40250 Jyväskylä, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Katalysaattori
Katalysator**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 74523 (F 01N 3/28), FI C 78161 (F 01N 3/28), DE A 2308721 (F 01N 3/10),
DE A 3823550 (F 01N 3/28), GB B 1405068 (F 01N 3/15), SE B 408137 (B 01J 23/76),
US A 3692497 (F 01N 3/14), US A 4987112 (B 01J 21/04)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee polttomoottorien pako-
kaasujen katalysaattoria, jonka etukä-
teen päällystetyt ohuet metallifoliot
kierretään kennostoksi, jonka auk-
kotiheys on välillä 600 - 1200 aukkoa
neliötuumaa kohti.

Uppfinningen avser en katalysator för
avgaser av förbränningsmotor, vars på
förhand utbelagda tunna metallfolier
vrids till batteri, vars öppningsdensi-
tet är mellan 600 - 1200 öppningar per
kvadrattum.

Katalysaattori

5 Tämä keksintö kohdistuu polttomoottorien pakokaasujen jalometalleja säästävään ja mekaanisesti lujaan katalysaattorikennostoon, jossa kennostossa läpivirtauskanavat ovat oleellisesti pienempiä läpimitaltaan ja reikiä poikkipinta-alaa kohti on oleellisesti enemmän kuin tähän asti tunnetuissa katalysaattoreissa.

10 Katalyyttien soveltuvuutta tiettyyn toimintaan voidaan kuvata monella eri kriteerillä. Tällaisia ovat mm. aktiivisuus, selektiivisyys ja stabiilisuus. Myös fysikaaliset ominaisuudet, kuten pinta-ala, huokostilavuus ja huokosjakautuma, määräävät katalyytin toimintaa. Vastapaine, joka syntyy pakokaasujen virratessa kennoston läpi, on merkittävä fysikaalinen tekijä. Auton metallikatalyyttikennostot muodostetaan pääsääntöisesti siten, että käytetään päällystämättömiä rypyttettyjä ja suoria folionauhoja ja tehdään kierteinen kennosto (GB-patentti 2 069 364). Päihin hitsataan sauma, jolloin estetään folionauhojen aksiaalinen liikkuminen toistensa suhteen. 15 Tällöin kennosto voidaan päällystää tukiaineella ja katalyyttiaineella vasta hitsaamisen jälkeen, koska tukiaine alentaan sähkönjohtokykyä ja estää virran kulkua hitsaamisen aikana. Kun nyt tukiaine lisätään valmiiseen kennostoon, se ei leviä tasaisesti vaan kerääntyy folioiden yhtymäkohtien muodostamiin nurkkiin. Tämä 20 pienentää aukon vapaata poikkipinta-alaa ja paksu tukiaine lohkeilee helposti pois käytön aikana. Lisäksi paksu tukiaine kerää itseensä varsinaista katalyyttiä, joka ei kuitenkaan pääse tehokkaasti toimimaan.

25 DE-patentissa 2 924 592 on esitetty menetelmiä katalyyttikennoston valmistamiseksi, jossa päällystämätön poimutettu ja suora folionauha kiinnitetään toisiinsa juottamalla. Menetelmässä kennosto voidaan päällystää vasta sen jälkeen kun foliot on kiinnitetty toisiinsa.

30 Katalysaattorin toiminnan kannalta on ensiarvoisen tärkeää, että pakokaasu joutuu kosketukseen katalysaattorin katalyyttisen pinnan kanssa. Reaktionopeudet ovat niin suuret, että niillä on vähemmän merkitystä. Näistä syistä on kennomaisten, keraamisten katalysaattorien reikätiheyttä pyritty kasvattamaan. Keraamisilla kennoilla on päästy reikätiheyksiin n. 400 reikää neliötuumaa kohti ($400/\text{in}^2$). Jotta reikätiheys saataisiin isommaksi, on siirrytty metallisiin kennostoihin. Tosin tähän on myös muita syitä. Nykyisin yleisesti käytetty toimiva reikätiheys on metallikennostoissa noin $500 \text{ reikää}/\text{in}^2$.

35 Paitsi reikätiheyttä nostamalla on metallikennokatalyyttien toiminnan tehokkuutta pyritty parantamaan aiheuttamalla laminaaristen virtauksien "häirintää" reiässä joko reikiä muotoilemalla tai tekemällä erilaisia aukkoja ja poimutuksia kennorakenteisiin (US-patentti 4 559 205 ja DE-37 38 537).

40 Yleisesti metallikennostot tehdään valmiiksi ennen tukiainekerroksen laittamista hehkutetun folionauhan pinnalle. Usein vielä rypyttetty ja suora folionauha juotetaan

tai yleensä kiinteästi kiinnitetään toinen toisiinsa ennen tukiainekerroksen lisäystä. Nyt jos tällaisen katalyyttimetallikennoston folionauhat päällystetään tukiainekerroksella, jää muodostuvien reikien liitoskohtiin runsaasti ylimääräistä tukiainetta. Kun sitten reikätiheyttä suurennetaan, ei katalyytti toimikaan tarpeeksi hyvin ja reikätiheyden noustessa lähelle 600 reikää/in² alkavat vaikeudet läpivirtauksen ja puhdistustehon suhteen.

10 Tukiaineen kerääntyminen kennoston kanavien nurkkiin voidaan estää tekemällä kierteinen kennosto etukäteen tukiaineella päällystetystä rypytetystä ja sileästä foliosta ja tukemalla kennosto päätytuilla (FI-patentti 74523) tai kennoston läpi viedyllä nauhalla (FI-patentti 78161).

15 Nyt on yllättäen havaittu, että etukäteen tukiaine- ja katalyyttikerroksilla päällystetyistä ja ilman juotos- tms. vastaavaa kiinteätä sidosta olevista rypytetyistä ja suorista metallifolioista tehty erittäin pienireikäinen kennosto on puhdistuskyvyltään tehokas. Reikätiheys on välillä 600 - 1200, edullisesti välillä 800 - 1200, reikää neliötuumaa kohti. Yllättäen havaittiin, että myös vastapaine on tyydyttävä. Poikkipinta-

20 alan ollessa riittävä voidaan tällaista reikätiheydeltään suurta katalysaattoria lyhentää ja täten parantaa sekä vastapainetta että asennettavuutta tehon kärsimättä. Tällainen pieniaukkoinen, aukkotihedeltään suuri ja avoimena päällystetty metallinen kierteinen kennosto on mekaanisesti erittäin luja sekä aksiaalisten että radiaalisten värähtelyjen suhteen.

Keksinnön oleelliset tunnusmerkit on esitetty oheisissa patenttivaatimuksissa.

25 Kun katalysaattorin reikätiheyttä kasvatetaan, lisääntyy katalysaattorin geometrinen pinta-ala samalla kun reiän dimensiot pienenevät. Aiemmissä tutkimuksissa on todettu katalysaattorin tehokkuuden paranevan reikäluvun kasvaessa. Syynä tähän on katsottu olevan katalysaattorin lisääntyneen kokonaispinta-alan (kokonaispinta-ala = tilavuus x geometrinen pinta-ala).

30 Suorittamissamme tutkimuksissa on kuitenkin yllättäen havaittu, että pääasiallinen syy katalysaattorin tehokkuuden lisääntymiseen reikäluvun kasvaessa olivat reiän pienentyneet dimensiot. Diffuusioetäisyys pakokaasusta katalysaattorin pintaan oli pienentynyt ja tällä oli ratkaiseva vaikutus katalysaattorin toiminnan tehokkuuteen. Esimerkissä 2 on verrattu kolmea eri reikätiheyden omaavaa katalysaattoria keskenään. Kaikissa katalysaattoreissa on sama kokonaispinta-ala sekä sama jalometallimäärä ja -koostumus.

35 Selvästi alhaisimmat päästöarvot saavutettiin suurella reikätiheydellä ja heikoimmat alhaisimmalla reikätiheydellä. Koska kaikkien kennojen kokonaispinta-ala oli sama, voitiin nähdä, että reiän dimensioiden pienentyminen vaikutti ratkaisevasti katalysaattorin konversiotehokkuuteen. Toisaalta painehäviön suhteen järjestys oli päinvastainen.

Toisessa tutkimuksessa verrattiin katalysaattorin tilavuuden ja jalometallimäärän kasvattamisen vaikutusta katalysaattorin konversiotehokkuuteen. Yllättäen ilmeni, että tilavuuden ja samanaikaisen jalometallimäärän kasvattaminen oli selvästi vähemmän tehokas keino parantaa katalysaattorin konversioita kuin reikätiheyden nostaminen jalometallimäärää lisäämättä (Esimerkki 3).

Tämän perusteella voitiin päätellä, että käyttämällä katalysaattorissa nykyisiä oleellisesti suurempia reikätiheyksiä voidaan kalliita jalometalleja oleellisesti säästää.

Esimerkki 1

Seuraavat koetulokset kuvaavat keksintöä. A on US-vaatimus tehokkuudesta. B ja C ovat tavanomaisilla metallikennostokatalyyteillä saatuja tuloksia ja D ja E ovat keksinnön mukaisilla metallikatalyyteillä saadut tulokset. Koetulokset on saatu ns. CVS-testissä (constant volume sample) FTP-75-syklin mukaan.

Kaikkien katalyyttien tilavuus oli 1,04 dm³, kaikilla oli sama halkaisija ja pituus ja kaikki sisälsivät saman määrän jalometalleja. Kaikkia katalysaattoreita oli ikäytetty moottoripenkissä siten, että se vastaa ainakin 80 000 km ajoa maantiellä.

	HC g/km	CO g/km	NO _x g/km
A US-83 vaatimus	0,25	2,11	0,62
B 400 aukkoa/in ²	0,32	2,46	0,59
20 C 600 "	0,27	2,10	0,42
D 800 "	0,24	1,77	0,29
E 1000 "	0,22	1,50	0,25

Esimerkki 2

Kokeissa tutkittiin katalysaattoreita, joilla oli eri reikätiheys ja erilainen kennon pituus. Poikkipinta-ala oli sama ja myös jalometallisisältö.

Reikätiheys aukkoa /in ²	Tilavuus dm ³	HC g/km	CO g/km	NO _x g/km
400	1,04	0,319	2,60	0,58
600	0,84	0,250	2,09	0,44
30 800	0,70	0,229	2,06	0,33

Geometrinen pinta-ala oli kaikissa kolmessa sama.

Molemmista esimerkeistä ilmenee suuren reikätiheyden edullisuus verrattuna muihin pienemmän reikätilavuuden omaaviin katalysaattorikennostoihin.

Keksinnön mukaisen suuren reikätiheyden omaavan katalysaattorikennoston etuna on myös se, että se soveltuu myös dieselkoneisiin hapetus-katalysaattoriksi.

Eräs yllättävä etu on myös se, että katalysaattori voidaan kääntää poikkipuoliseksi. Normaalisti katalysaattoria asennettaessa on otettava huomioon

- tila on aina rajoitettu korkeussuunnassa auton alatiiloissa
- tila on usein rajoitettu leveyssuunnassakin.

- 5 Nyt jos keksinnön mukaisessa ratkaisussa on poikkipinta-alaa kasvatettu, voidaan tehdä lyhennetty kenno, joka on silti toimiva ja se saadaan käännettynä sovitettua ahtaisiin tiloihin. Tällöin saadaan tyydyttäviä tuloksia pienellä jalometallimäärällä. Oleellista on, että tässä sovellutusmuodossa on kenno käännetty auton pohjan tasoon nähden vaakasuorassa poikittain pakokaasun virtaussuuntaan nähden.
- 10 Esimerkki 3 kuvaa tämän sovellutusmuodon mukaisella katalysaattorilla saatuja tuloksia.

Esimerkki 3

Tässä on verrattu 800-reikäistä 0,84 dm³:n metallikatalysaattoria 1,64 dm³:n keraamiseen 400 reikäiseen katalysaattoriin.

15	Katalysaattori	Reikätiheys aukkoa/in ²	Tilavuus dm ³	HC g/km	CO g/km	NOx g/km
	Käännetty metallinen	800	0,84	0,185	1,41	0,28
20	Suora keraaminen	400	1,64	0,178	1,24	0,25

Katalysaattoreja on vanhennettu 50 tuntia moottoripenkissä. Tämä ns. pikaikäytys vastaa noin 80 000 km ajoa maantiellä. Katalysaattorien tulokset ovat hyvin vertailukelpoiset vaikka metallikatalysaattorissa on puolet pienempi jalometallimäärä kuin keraamisessa.

- 25 Mekaaninen kestävyys on katalysaattorien kriittisimpiä ominaisuuksia. Kuuma pakokaasu purkautuu sylinteristä voimakkaana paineiskuna. Pakokaasun lämpötila voi nousta yli 900°C ja paine voi vaihdella 0,83 - 1,8 bar välillä. Pakokaasu aiheuttaa paineiskun katalysaattoriin paitsi virtaussuunnassa myös virtaussuuntaa vastaan kohtisuorassa suunnassa.
- 30 Pakokaasun paineimpulssi saa kennon värähtelemään. Värähtely synnyttää katalysaattorikennosta ulospäin säteilevää melua. Ääritilanteissa kennofolio saattaa murtua värähtelyn takia. Tutkittaessa kennoja, joissa oli erilainen reikätiheys, havaittiin yllättäen että mitä suurempaan reikätiheyteen mentiin, sitä jäykemmäksi ja lujemmaksi kenno muuttui.
- 35 Suoritetuissa tutkimuksissa voitiin havaita, että kennon lujuus on aallotetun pellin harjavälin kolmanteen potenssiin kääntäen verrannollinen, eli kun suurilla reikätiheyksillä harjaväli lyhenee, lujittuu kenno erittäin merkittävästi. Kun reikätiheys kasvaa 400:sta 800 reikään/in², lisääntyy kennon jäykkyys kolminkertaiseksi.

- Kun katalysaattorin reikätiheyttä nostetaan, nousee katalysaattorin vastapaine reiän (hydraulisen) halkaisijan toiseen potenssiin verrannollisena. Katalysaattorin poikkipinta-alaan painehäviö on kääntäen ja pituuteen suoraan verrannollinen. Kun otetaan käyttöön suuret reikätiheydet, on katalysaattorin aiheuttamaa painehäviötä
- 5 alennettava joko lyhentämällä kennoa tai/ja suurentamalla poikkileikkausta.

Jälkimmäisessä tapauksessa on ongelmana se, että kaasun virtausjakauma kennon läpi pyrkii huononemaan, sillä virtaus pyrkii jatkuvuuden lain mukaan menemään keskeltä. Mitä laajempi poikkipinta-ala, sitä huonompi on suhteellinen virtausjakauma.

- 10 Yllättäen havaittiin, että kääntämällä keksinnön mukainen kenno osittain tai kokonaan poikittain virtaussuuntaan nähden voitiin virtausjakaumaa parantaa. Tämä ratkaisu on edullinen myös tilankäytön kannalta, sillä pakokaasun virtaussuunnassa auton alla on normaalisti runsaasti tilaa käytettävissä. Sen sijaan korkeus- ja leveys-suunnassa tilasta on yleensä puutetta.

Patenttivaatimukset

1. Rypytetyistä ja suorista etukäteen päällystetyistä folioista kennomaiseksi kierretty mekaanisesti luja katalysaattori, **tunnettu** siitä, että kennoston aukkoitiheys on välillä 800 - 1200 aukkoa neliötuumaa ($6,5 \text{ cm}^2$) kohti.

5 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattori, **tunnettu** siitä, että yksittäisen reiän vapaa pinta-ala on alle $0,8 \text{ mm}^2$.

3 Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen katalysaattori, **tunnettu** siitä, että folioita ei ole kiinteästi liitetty toisiinsa.

10 Patentkrav

1. Av veckade och raka på förhand belagda folier till en cellstruktur lindad, mekaniskt hållfast katalysator, **kännetecknad** av att cellstrukturens öppningsdensitet är mellan 800 - 1200 öppningar per kvadrattum ($6,5 \text{ cm}^2$).

15 2. Katalysator enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att fri ytinnehåll av en enstaka öppning är under $0,8 \text{ mm}^2$.

3. Katalysator enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknad** av att folierna inte är stationärt fästa till varandra.