

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 782891 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 782891

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
B01J 0/

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 22.09.1978

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 22.09.1978

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 24.03.1979

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

23.09.1977 US 83664977

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORP, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • KEITH CARL D, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Larsen, William R., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • SHIMROCK THOMAS, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

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

Katalysatorpreparat deras framställning och användning

Engelhard Minerals & Chemicals Corporation;
Delaware, Yhdysvallat

Katalyyttivalmisteita, niiden valmistus ja käyttö - Katalysator-
preparat, deras framställning och användning

Tämä keksintö koskee katalyyttirakenteita, jotka sisältävät katalyyttisesti edistäviä platinaryhmän metalli- ja perusmetallikomponentteja ja alumiinioksiditukikomponentin saostettuna suuren pinta-alan hiukkasmaiselle makrokokoiselle kantoaineelle. Katalyyteillä on hyvä aktiivisuus ja elinikä, kun niitä käytetään edistämään esimerkiksi hiilivetyjen, hiilimonoksidin ja typen oksidien konversiota silloinkin, kun niitä sisältyy pieninä väkevyyksinä kaasuvirtoihin. Katalyytit on mieluummin muodostettu siten, että ne kykenevät edistämään näitä konversioita samanaikaisesti ainakin hallituissa reaktio-olosuhteissa. Reaktioiden tuotteet ovat etupäässä hiilidioksidia, vettä ja typpeä, jotka ovat suhteellisen vaarattomia, kun ne päästetään ulkoilmaan. Katalyyttirakenteet sisältävät yhtä tai useampia platinaryhmän metalleja ja sisältävät mieluummin ainakin platinaa. Kun katalyyttien on tarkoitus edistää tässä kuvattua samanaikaista hiilivetyjen, hiilimonoksidin ja typen oksidien konversiota mahdollisimman tehokkaasti, ne voivat

sisältää platinaa tai palladiumia, erityisesti platinaa mielummin yhdessä yhden tai useamman kanssa rodiumista, ruteenista ja iridiumista, erityisesti rodiumin kanssa platinaryhmän metallikomponenttina. Keksinnön katalyytit sisältävät myös yhtä tai useampaa perusmetallia, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat metallit, joiden atomiluku on 25-28 ja renium, esim. nikkeliä, ja alumiinioksiditukikomponenttia. Nämä komponentit on saostettu suuren pinta-alan hiukasmaiselle kantoaineelle, joka on mielummin aktivoitu alumiinioksidi. Katalyyttimateriaalit ovat väkevöityneet katalyyttien ulkopintakerrokselle ja pääsevät tämän vuoksi helposti niiden materiaalien luokse, joiden on määrä reagoida kosketuksessa niiden kanssa. Katalyyttimateriaali on myös voimakkaasti taakertuvaa suuren pinta-alan hiukasmaiselle kantoaineelle. Katalyyteillä on hyvä hankauskestoisuus, joka on tärkeä piirre, sillä katalyyttien katalyyttisesti edistävät metallikomponentit ovat väkevöityneet katalyyttihiukkasten ulko-osille, joilla hankausta tapahtuisi.

Erilaisten kaasuvirtojen katalyyttistä käsittelyä, jotka sisältävät pieniä määriä materiaaleja, joita pidetään ilmakehää saastuttavina, kuten hiilivetyjä, hiilimonoksidia ja typen oksideja, on suoritettu kaupallisessa mitassa useita vuosia. On toivottavaa muuttaa nämä ympäristömyrkyt vähemmän haitallisiksi materiaaleiksi, hiilidioksidiksi, vedeksi ja typeksi. Yleensä kaasuvirrat, joita käsitellään, ovat poisto- tai jätekaasuvirtoja, joita puretaan atmosfääriin suuria määriä, ja tyypillinen esimerkki tällaisista käsittelyistä on polttomoottorien pakokaasujen korkean lämpötilan kosketus katalyytin kanssa, joka sisältää platinaryhmän metallikomponenttia. Aluksi suurinta huomiota kiinnitettiin kaupallisella pohjalla kaasuvirtojen hiilivety- ja hiilimonoksidikomponenttien hapetukseen ja yleensä käsittelysysteemi sisälsi ylimäärin happea laskettuna näiden komponenttien täydellisestä palamisesta hiilidioksidiksi ja vedeksi. Koska käytetyt katalyytit kykenivät myös edistämään pelkistysreaktioita, on käsittelyn aikana saattanut tapahtua jonkin verran typpioksidien pelkistymistä typeksi ja/tai ammoniakiksi, vaikka jälkimmäisen materiaalin läsnäolo tuotteissa on epämieluisa.

Lukuisia pakokaasun käsittelysysteemejä, jotka sisältävät

useita katalyyttejä, on ehdotettu ja toimenpiteisiin kuuluu usein yhden katalyytin käyttö pelkistävässä olosuhteissa typpioksidien konversion maksimoimiseksi typeksi ja erillistä katalyyttiä käytetään hapettavissa olosuhteissa hiilimonoksidin ja hiilivetyjen konversion maksimoimiseksi hiilidioksidiksi ja vedeksi. Tällaiset systeemit ovat kalliita ja tämän vuoksi epämieluisia erityisesti, kun katalyyttilaitteiston sijoittamiseen käytettävissä oleva tila on rajoitettu, kuten on tavallisesti laita moottoriajoneuvoissa. Kuitenkin aikaa myöten ympäristömyrkkujen määriä, jotka voidaan laskea hyväksyttävästi ilmakehään, alennetaan siinä määrin, että sekä hiilimonoksidin ja hiilivetyjen hapetus että typpioksidien pelkistys on suoritettava suurimmaksi osaksi, mikäli aiotaan tyydyttää viranomaisten määräykset. Tämän vuoksi on melko tärkeää kehittää katalyyttiset systeemit tällaisten kaasujen käsittelyksi mitä tehokkaimmin ja taloudellisesti houkuttelevilla ehdoilla.

Fysikaaliset ja kemialliset yhteydet, jotka vallitsevat katalyyteissä, voidaan määritellä huomattavassa määrin, kuitenkin katalyyttien suoritusarvo-ominaisuudet usein riippuvat siitä tavasta, jolla katalyytti on tehty, vaikkakaan merkitsevää tai hallittavaa saadun katalyytin fysikaalista tai kemiallista erottavaa tekijää ei voida helposti todeta. Näin on laita erityisesti, kun katalyytit sisältävät useita katalyyttisesti edistäviä metallikomponentteja sekoitettuna yhteen tai useampaan tukikomponenttiin, jotka ovat ilmeisesti liittyneet yhteen tavoilla, jotka eivät ole määriteltävissä merkittävässä määrin. Tällaisia katalyyttejä voidaan käyttää edistämään useita reaktioita samanaikaisesti ja halutut katalyytin ominaispiirteet on ylläpidettävä, kun katalyyttejä yritetään valmistaa erilaisilla menettelyillä.

Alalla on käynyt selväksi, että edellä kuvatut hapetus- ja pelkistysreaktiot voidaan suorittaa samanaikaisesti käyttäen yhtä katalyyttisysteemiä epäpuhtaiden kaasujen käsittelymiseen samalla, kun ylläpidetään polttoaineen ja molekulaarihapen välistä suhdetta kaasuvirrassa stökiometrisessä määrässä tai lähellä sitä, joka tarvitaan konvertoimaan hiilivety- ja hiilimonoksidikomponentit hiilidioksidiksi ja vedeksi samalla, kun otetaan huomioon se happimäärä, joka saadaan käytettäväksi typpioksidien pelkistyksellä typeksi. Katalyytit, jotka voivat toimia korkeissa läm-

pötiloissa pitkiä ajanjaksoja, ylläpitäen samalla hyvää aktiivisuutta haluttujen hapettumis- ja pelkistysmisreaktioiden edistämiseksi samanaikaisesti, ovat erittäin mielenkiintoisia ja niistä on tai tulee pian olemaan suurta kysyntää, erityisesti sellaiset katalyytit, jotka ylläpitävät korkean asteen sekä hapetus- että pelkistysaktiivisuutta rasittavissa ja vaihtelevissa olosuhteissa, joiden alaisiksi katalyytit saatetaan käsiteltäessä polttomoottorin pakokaasuja.

Katalyyttien, jotka on tarkoitettu käytettäväksi poltto- pakokaasujen käsittelyyn, on toimittava tyydyttävästi ankarissa olosuhteissa, joihin kuuluvat korkeat lämpötilat ja kaasunopeudet, vaihtelevat reaktio-olosuhteet, toistuva lämmitys ja jäähdytys ja mekaaninen rasitus ainakin moottoriajoneuvojen pakokaasujen käsittelyn tapauksessa. Kaupallisella pohjalla tällaisten katalyyttien rakennemuodot ovat enimmäkseen olleet makrokokoja ja kah- ta tyyppiä, so. yhdestä kappaleesta koostuvia tai hiukkasmaisia. Erityisesti yksikappaleisilla katalyyteillä yksikappaleisen kanto- aineen päällystämättömillä seinämillä on usein suhteellisen pieni kokonais- tai ominaispinta-ala, joka on alle noin $20 \text{ m}^2/\text{g}$, BET; ja tämä pinta-ala on usein alle noin 1 tai $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Näillä raken- teilla on pienet painehäviöominaisuudet, suuret geometriset pin- ta-alat ja hyvä kemiallinen stagiilisuus korkeissa lämpötiloissa, mutta koska ne on tehty keraamisista aineista, ne ovat usein hau- raita ja alttiita mekaanisille vaurioille. Tämän tyyppisten katalyyttien kotelointitapa on myös merkittävä kustannus, mikäli ko- telon on määrä olla riittävä varmistamaan, että katalyytti on käyt- tökelpoinen pitkiä toimintajaksoja. Yksikappaleiset katalyytit sisältävät tavallisesti katalyyttisesti aktiiviset komponenttinsa jaettuna tulenkestävään oksidipäällysteeseen, joka on esimerkiksi alumiinioksidia, kappaleen seinämillä ja kantoaineen ja päällys- teen välillä on oltava voimakas tartunta, mikäli katalyytit eivät saa muuttua tehottomiksi johtuen pinnalle sijoittuneen, katalyyt- tisesti aktiivisen materiaalin häviöstä.

Edellä olevat ja muut yksikappaleisten katalyyttien näkö- kohdat ovat saaneet kaupallisen käytännön ottamaan mukaan hiukkas- maisten tai rakeistettujen katalyyttien käytön. Nämä materiaalit sisältävät yleensä ominais- tai kokonaispinta-alaltaan suhteelli-

sen suuren tukiaineen, kuten aktivoitua alumiinioksidia, johon on sisällytetty katalyyttisesti edistävää metallikomponenttia. Käytön ajaksi katalyyttihiukkaset asetetaan toisiinsa rajoituvien hiukkasten kiinteäksi kerrokseksi, jolla voi olla suhteellisen suuri painehäviö. Hiukkasten suhteellinen ja kuluttava liike, joka johtuu kosketuksesta suurinopeuksisiin kaasuihin, joiden virtaus on aaltoileva, kuin myös mekaaniset värähtelyt, voivat saada katalyytteissä aikaan suuria kulumisnopeuksia. Tämän seurauksena pinnalle sijoittuneet katalyyttijouduttimet saattavat poistua katalyytistä ja poistua systeemistä pakokaasujen mukana tai aiheuttaa painehäviön kasvua. Tästä johtuen tämän tyyppiset menestykselliset katalyytit on valmistettu sijoittamalla katalyyttijouduttimet enemmän tai vähemmän läpi koko tukiaineen suuren aktiivisuuden varmistamiseksi silloinkin kun hiukkasten ulkopinnat ovat irronneet. Tämä katalyyttijouduttimien jakaminen voidaan toteuttaa esimerkiksi kyllästämällä muodostettu tukiaine tai sen muodostamaton hienojakoinen edeltäjä katalyyttisesti edistävien komponenttien vesiliuoksella. Koska nämä katalyytit yleensä sisältävät platinaryhmän metallikomponenttia, paljon tätä kallista komponenttia jakautuu tällöin katalyyttirakeiden sisäosiin ja on suhteellisen tavoittamattomissa käsittelyn alaisille reagensseille.

Tässä keksinnössä on havaittu, että hiukkasmaisia katalyyttejä, joilla on erinomainen aktiivisuus ja stabiilisuus, sekä kemiallinen että fysikaalinen, jotka kykenevät edistämään pakokaasujen hiilivety-, hiimonoksidi- ja typpioksidisaasteiden konversiota huomattavassa määrin saasteettomiksi aineiksi, so. hiilidioksidiksi, vedeksi ja typeksi, voidaan valmistaa sisällyttämällä niihin platinaryhmän metallikomponenttia ja perusmetallikomponenttia, joka sisältää yhtä tai useampaa jäsentä, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat atomiluvun 25-28 metallit ja renium, alumiinioksiditukikomponentilla, ja ainakin lopuksi kerrostamalla nämä materiaalit suuren pinta-alan hiukkasmaiselle makrokokoiselle kantoaineelle. Tämän keksinnön katalyytit sisältävät yhtä tai useampia platinaryhmän metallikomponentteja, mieluummin ainakin platinaa. Kun katalyyttien on tarkoitus edistää hiilimonoksidin ja typpioksidien samanaikaista konversiota mitä tehokkaimmin, ne voivat sisältää toista tai molempia platinasta ja palladiumista,

erityisesti platinaa, ja mieluummin yhtä tai useampia rodiumista, ruteenista ja iridiumista, erityisesti rodiumia, kuin myös perusmetallikomponenttia ja alumiinioksiditukikomponenttia, esim. suuren pinta-alan alumiinioksidia, jotka komponentit on kerrostettu suuren pinta-alan hiukkasmaiselle, makrokokoiselle alustalle. Tällaiset suositeltavat katalyytit voidaan formuloida kykeneviksi edistämään kaasuvirroissa olevien hiilivetyjen, hiilimonoksidin ja typpioksidien samanaikaista ja oleellisesti täydellistä konversiota tässä kuvatuiksi vaarattomammiksi materiaaleiksi, mutta tuottamatta merkittäviä määriä, jos lainkaan rikkivetyä, rikkitrioksidia tai rikkihappoa käsittelysysteemeistä lähtevään poistovirtaan.

Tämän keksinnön mukaisesti katalyytit voidaan mieluummin valmistaa sekoittamalla perusteellisesti yhtä tai useampia komponentteja, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat atomiluvun 25-28 metallit ja renium, ja yhtä tai useampia platinaryhmän metallikomponentteja kiinteään alumiinioksiditukiainekomponentin kanssa ennenkuin mitään näistä komponenteista kerrostetaan hiukkasmaiselle, makrokokoiselle kantoaineelle. Yhtä tai useampia platinaryhmän metallikomponentteja voidaan lisätä makrokokoiseen kantoaineeseen, jonka päälle on kerrostettu seoksena yhtä tai useampia perusmetallikomponentteja ja alumiinioksidikomponenttia, tai yhtä tai useampia peruskomponentteja voidaan lisätä makrokokoiseen kantoaineeseen, jonka päälle on kerrostettu seoksena yhtä tai useampia platinaryhmän metallikomponentteja ja alumiinioksidikomponenttia. Kun esiintyy useita platinaryhmän metallikomponenttien tai perusmetallikomponenttien lisäyksiä, yksi tämän tyyppin komponentti voidaan lisätä alumiinioksiditukikomponenttiin ennenkuin jälkimmäinen sijoitetaan makrokokoiselle kantoaineelle ja toinen tämän tyyppin komponentti lisätä sitten yhdistelmään. Myös alumiinioksiditukikomponentti voidaan, mutta ei mieluummin lisätä makrokokoiseen kantoaineeseen ennenkuin alumiinioksiditukikomponenttia yhdistetään minkään platinaryhmän metalli- tai perusmetallikomponentin kanssa ja lisätä sitten tällaiset katalyyttisesti edistävät komponentit. Mieluummin platinaryhmän metallikomponenttia ja perusmetallikomponenttia, joka reagoi platinaryhmän metallikomponentin kanssa, ei yhdistetä ennenkuin jompi kumpi komponentti on saatettu kosketukseen alumiinioksiditukikomponentin kanssa.

Tämän keksinnön selvästi erottuva piirre on, että alumiinioksiditukikomponentti kerrostetaan makrokokoiselle, hiukkasmaiselle kantoaineelle saattamalla jälkimmäinen kosketukseen sellaisen nesteen dispergoitujen hiukkasten kanssa, johon on sekoitettu alumiinioksiditukikomponentin hienojakoisia kiinteitä hiukkasia yhden tai useampien platinaryhmän metallikomponenttien ja/tai yhden tai useampien perusmetallikomponenttien kanssa tai ilman niitä, jotka on määrää sisällyttää katalyytteihin. Tällaiset dispersiot voidaan muodostaa ruiskuttamalla tai muulla tavoin dispergoimalla vastaavaa nestettä, joka sisältää kiinteitä tukihiukkasia, ilmaan tai muuhun kaasumaiseen väliaineeseen, ja dispersio joutuu kosketukseen muodostettavien kokoonpanojen makrokokoisen, hiukkasmaisesta kantoaineen kanssa. Mieluummin nesteen ja kiinteän aineen seoksen nestefaasi on vesipitoinen. Vastakohtana sille, kun makrokokoiset kantoainehiukkaset saatetaan kosketukseen vastaavan, mutta dispergoimattoman nesteen ja kiinteän aineen seoksen kanssa, dispergoitun muodon käyttö johtaa suhteellisen yhtenäiseen, takertumattomaan päällysteeseen kantoainehiukkasten pinnalla. Ilmeisesti kantoainehiukkasten absorpoiva luonne aiheuttaa dispergoitun materiaalin nesteosan imeytymisen kantoainehiukkasiin, jolloin seoksen kiinteät hiukkaset kerrostuvat ohuena, suhteellisen kuivana ja takertumattomana päällysteenä kantoainehiukkasten pinnoille. Päällystykseen ajaksi kantoainehiukkaset voidaan sijoittaa esimerkiksi tiiviin kerroksen muotoon, jossa hiukkasille tapahtuu sekoittumista tai liikettä toistensa suhteen samalla kun niitä päällystetään dispergoitulla nestellä ja kiinteää ainetta sisältävillä hiukkasilla, ja seoksen lisäysnopeus on sellainen, että kantoainehiukkaset pysyvät oleellisesti vapaasti valuvina toimenpiteen aikana. Kantoainehiukkaset voidaan esimerkiksi päällystää, kun ne vierivät pitkin tiiviin kerroksen pintaa. Jos tällaista päällystystä yritetään enemmän tai vähemmän upottamalla kantoainehiukkaset nesteeseen tai muulla tavoin saatetaan ne kosketukseen nesteen ja kiinteän aineen seoksen kanssa, joka on jatkuvan nestefaasin muodossa, kantoainehiukkasten pinnat pysyvät märkinä ja ne pyrkivät muodostamaan yhden tai useampia agglomeroituneita kiinteiden aineiden ja nesteen massoja, jotka ovat vaikeita, ellei mahdottomia käsitellä vaivattomalla tai taloudellisella tavalla lopullisesti toivottujen kiinteiden katalyyttihiukkasten aikaan-

saamiseksi. Tyypillisesti valmistettaessa tämän keksinnön katalyyttejä kantoainehiukkasten päällystys alumiinioksiditukikomponentilla voidaan toteuttaa käyttäen nesteen ja kiinteän aineen seosta, jossa kiinteät tukihiekkaset ovat suurimmaksi osaksi alle noin 10 mikronin kokoalueella. Kantoainehiukkasten kosketusta nesteen ja kiinteän aineen dispergoitujen hiukkasten kanssa voidaan jatkaa, kunnes haluttu määrä päällystettä on kerrostettu kantoainehiukkasille kohtaamatta mitään hiukkasten merkittävästi epämieluisaa taipumusta agglomeroitua.

Tämän keksinnön mukaisesti katalyyttisesti edistävän platinaryhmän metallikomponentin ja hienojakoisen alumiinioksiditukikomponentin yhdistäminen voidaan mieluummin toteuttaa saattamalla neste, joka sisältää katalyyttisesti edistävän platinaryhmän metallin liukoista tai dispergoitunutta muotoa, kosketukseen alumiinioksidin kuiva-aineiden kanssa. Haluttaessa hienojakoinen materiaali, joka sisältää katalyytin perusmetallia, on voitu jo sekoittaa joko platinaryhmän metallikomponenttiin tai hienojakoiseen alumiinioksiditukikomponenttiin ennenkuin jälkimmäiset yhdistetään. Mieluummin oleellisesti kaikki platinaryhmän metallin liuoksen tai dispersion neste absorpoidaan kuiva-aineisiin ja liuos tai dispersio on luonteeltaan yleensä vesibitoinen. Jos kyseessä on dispersiomuoto, platinaryhmän metallikomponentin hiukkaskoot ovat mieluummin kolloidiset, vaikka tämän keksinnön valmistus-systeemissä jonkin verran suurempikokoiset hiukkaset voidaan dispergoida riittävästi. Liuos voi sisältää yhtä tai useampia vesiliukoisia platinaryhmän metalliyhdisteitä, esim. emäksistä yhdistettä tai hapanta yhdistettä, kuten klooriplatinahaptoa, palladiumkloridia, ruteenikloridia, iridiumkloridia tai rodiumnitraattia. Dispersio voi sisältää hiukkasia, joiden koot ovat ainakin suurimmaksi osaksi alle noin yhden mikronin, kuten platina-sulfidiso-olissa. Erittäin sopivia yhdistelmiä voidaan tehdä yhdistämällä alumiinioksiditukikomponenttiin sekä emäksistä platina-yhdistettä että toisen platinaryhmän metallin, kuten rodiumin, ruteenin tai iridiumin hapanta yhdistettä. Katalyyttisesti edistävien platinaryhmän metallien erillisiä yhdisteitä voidaan lisätä tukiaineeseen yhdessä tai useammassa vesiliuoksessa tai dispersiossa yhden tai useamman platinaryhmän metallin aikaansaamiseksi annetuille tukihiekkasille.

Tämän keksinnön katalyyteissä platinaryhmän metallikomponenttia on läsnä pienehkö, katalyyttisesti tehokas määrä, joka riittää aikaansaamaan valmisteita, joilla on merkittävästi parantunut katalyyttinen aktiivisuus ja joka komponentti sisältää mieluummin platinaa. Hyödyllisiä platinaryhmän metalleja ovat esimerkiksi platina, ruteeni, palladium, iridium ja rodium ja näiden metallien seokset tai lejeeringit, esim. platinaruteeni, platina-rodium, palladium-rodium, platina-rodium-iridium tai platina-palladium-rodium. Platinaryhmän metallin määrä on pienehkö osa katalyyttistä eikä yleensä ylitä huomattavasti noin 5 painoprosenttia. Määrä voi esimerkiksi olla noin 0,01-4 % ja on mieluummin noin 0,02-1 %. On suositeltavaa, että katalyyttien platinaryhmän metallikomponentti sisältää useampia kuin yhtä tällaista metallia ja että se koostuu pääosiltaan toisesta tai molemmista platinasta ja palladiumista, erityisesti platinasta ja mieluummin yhdessä pienehkön määrän kanssa yhtä tai useampia ruteenista, iridiumista ja rodiumista, erityisesti rodiumia. Katalyytin tässä komponentissa voi olla esimerkiksi noin 55-98 paino-% platinaa ja palladiumia yhteensä ja noin 2-45 paino-% yhteensä muuta platinaryhmän metalleja, esim. ruteenia, iridiumia ja rodiumia yhteensä laskettuna kaikkien näiden metallien summasta. Katalyytit, joilla on paras aktiivisuus ja joiden suoritusarvo-ominaisuudet riippuvat vähemmän perusmetallioksidikomponentin läsnäolosta, sisältävät platinaa ja palladiumia yhteensä painosuhteessa rodiumin, ruteenin ja iridiumin yhteismäärään noin 2-5:1 ja kun tämä suhde kasvaa, perusmetallioksidikomponentin merkitys kasvaa. Johtuen rodiumin, ruteenin ja iridiumin hinnasta ja rajoitetusta saatavuudesta käytetty suhde on usein noin 8-30:1. Platinan suhde rodiumiin suositeltavassa toteutusmuodossa on suunnilleen 95/5 Pt/Rh. Koska tämän suhde on suunnilleen se, jossa platinaa ja rodiumia löytyy Etelä-Afrikan malmista, on kaupallisesti edullista käyttää suhdetta 95/5. Malmi- tai kaivannaissuhde Pt/RH/Ir on suunnilleen 19/1/0,2 ja tätä metallien suhdetta voidaan edullisesti käyttää. Saattaa olla toivottavaa nostaa läsnä olevan rodiumin määrää kertoimella noin kaksi, esim. käyttäen suhdetta noin 20 Pt/2Rh/0.3 Ir. Katalyytit, jotka sisältävät toista tai molempia platinasta ja palladiumista ja yhtä tai useampia rodiumista, ruteenista ja iridiumista yhdessä perusmetallikomponentin kanssa, ovat erityisen hyödyllisiä edis-

tämään hiilivetyjen, hiilimonoksidin ja typpioksidien samanaikais-
ta konversiota vähemmän vaarallisiksi materiaaleiksi. Edellä ole-
vat katalyyttisesti edistävien platinaryhmän metallien määrät esi-
tetään metalleiksi laskettuna riippumatta siitä muodosta, jossa
ne esiintyvät katalyyteissä ja ne perustuvat katalyyttien koko-
naiskuivapainoon mukaanluettuna hiukkasmainen, makrokokoinen kan-
toaine.

Kun katalyyttisesti edistävä platinaryhmän metallikomponent-
ti on liuosmuodossa ja yhdistetään alumiinitukiaineeseen, tämä
katalyyttisesti edistävä metallikomponentti voidaan kiinnittää
tukiaineeseen, ts. konvertoida oleellisesti veteen liukenematto-
maan muotoon ja tämä voidaan mieluummin tehdä samalla kun yhdistel-
mää pidetään oleellisesti vailla absorpoitumatonta nesteväliainet-
ta. Konversio voidaan suorittaa käsittelemällä kaasulla, kuten
rikkivedyllä tai vedyllä tai nesteellä, kuten etikkahapolla tai
muilla aineilla, jotka voivat olla nestemuodossa, erityisesti
vesiliuoksena, esim. hydratsiinilla tai muulla pelkistävällä
liuoksella. Käytetyn nesteen määrä ei kuitenkaan mieluummin ole
riittävä, jotta yhdistelmä sisältäisi mitään merkittävää tai huo-
mattavaa määrää absorpoitumatonta nestettä katalyyttisesti edis-
tävän platinaryhmän metallin kiinnittämisen aikana tukiaineelle.
Kiinnityskäsittely voidaan suorittaa reaktiokykyisen kaasun tai
oleellisesti inertin kaasun kanssa, kiinnitys voidaan esimerkik-
si suorittaa kalsinoimalla yhdistelmää ilmassa tai muussa kaa-
sussa, joka voi olla reaktiokykyinen tai oleellisesti inertti ka-
talyyttisesti edistävän platinaryhmän metallikomponentin kanssa.
Saatu liukenematon tai kiinnitetty, katalyyttisesti edistävä pla-
tininaryhmän metallikomponentti voi olla läsnä sulfidina, oksidina,
alkuainemetallina, lejeerinkinä tai muussa muodossa. Sensijaan
että lisättäisiin platinaryhmän metallikomponentti yhtenä tai
useampina liuoksina, voidaan käyttää katalyyttijouduttimen suhteel-
lisen liukenemattoman muodon dispersiota, esim. vesipitoista pla-
tiniasulfidisoolia. Mieluummin dispersion neste on vesipitoinen.

Keksinnön katalyytit sisältävät yhtä tai useampia perus-
metallikomponentteja, jotka on valittu metallien ryhmästä, joiden
atomiluvut ovat 25-28 (mangaani ja rautaryhmän metallit, ts. nik-
kelit, rauta ja koboltti) ja reniumista. Katalyyttejä valmistet-
taessa yhtä tai useampia katalyyttisesti edistäviä perusmetalli-

komponentteja yhdistetään alumiinioksiditukiaineeseen. Nämä katalyyttisesti edistävät metallikomponentit voivat olla nesteen tai kiinteän aineen muodossa, kun niitä yhdistetään alumiinioksiditukikomponenttiin. Näin ollen perusmetallikomponentti voidaan lisätä alumiinioksiditukikomponenttiin vesiliukoisen metalliyhdisteen vesiliuoksena tai kiinteässä muodossa, kuten oksidina. Jälkimmäisessä tapauksessa kiinteä alumiinioksidi- ja perusmetallikomponentti ovat mieluummin hienojakoisessa muodossa. Perusmetallikomponentti voi olla happea sisältävä yhdiste, joka hajoaa oksidiksi korotetuissa lämpötiloissa ja joka ei vaikuta kohtuuttoman haitallisesti läsnä olevien materiaalien katalyyttisiin tai muihin toivottuihin ominaisuuksiin. Sopivia hajaantumislämpötiloja ovat ne, joita esiintyy katalyytin kuivauksen, kalsinoinnin tai käytön aikana. Yhdistettäessä muihin katalyytin komponentteihin perusmetallikomponentti voi olla alkuaine- tai lejeerinkimuodossa ja voidaan käyttää sellaisenaan tai konvertoida ainakin osittain oksidimuotoon katalyytin käytön tai kalsinoinnin tai muun käsittelyn aikana korotetuissa lämpötiloissa happea sisältävän kaasun läsnäollessa. Kun perusmetallikomponentti lisätään kiinteänä aineena, se voi olla muodossa, joka on oleellisesti liukenematon nesteisiin, joita on läsnä katalyytin valmistuksen aikana ja metallien oleellisesti veteen liukenemattomien muotojen käyttö on suositeltava toimenpide. Vaikka lisätty kiinteä aine voi olla oleellisesti liukeneva katalyyttien valmistuksen aikana läsnä olevaan nesteeseen, on suositeltavaa, että pääosa koko perusmetallista, joka on valittu ryhmästä, joiden atomiluku on 25-28 ja reniumista, kun se liitetään katalyyttiin kiinteänä aineena, ei liukene koko katalyytin valmistuksessa, ts. sinä aikana tai sen jälkeen kun se on yhdistetty alumiinioksiditukiaineeseen. Nämä katalyyttisesti edistävät metallikomponentit, jotka on sekoitettu alumiinioksiditukiaineeseen, voivat olla oksidin, hydroksidin, asetaatin, formaatin, karbonaatin, wolframaatin, titanaatin, fosfaatin, silikaatin tai muussa orgaanisessa tai epäorgaanisessa muodossa. Nikkeli on suositeltava metalli ja se voi olla läsnä yhdessä esimerkiksi pieneköjen määrien kanssa kobolttia, mangaania tai muita komponentteja laskettuna näiden metallien kokonaismäärästä. Koboltti- ja mangaanikomponenttien seokset voivat myös olla

suositeltavia peruskomponentteja. Tämän keksinnön katalyytit voivat sisältää muita materiaaleja, kuten muita perusmetallikomponentteja.

Tämän keksinnön katalyyteissä niiden metallien, joiden atomiluvut ovat 25-28 ja reniumin kokonaismäärä on yleensä pienehkö osa katalyytistä ja määrä on riittävä aikaansaamaan halutun katalyyttisesti edistävän vaikutuksen katalyytin käytön aikana. Nämä määrät voivat riippua metallien valinnoista ja katalyytin aiotusta käytöstä ja määrät ovat yleensä vähintään noin 0,1-0,5 paino-% katalyyteistä. Nämä määrät voivat olla jopa noin 10 % tai enemmän ja mieluummin määrät ovat noin 1-6 %. Tämän katalyyttisesti edistävän metallikomponentin määrät ilmoitetaan metalliksi laskettuna riippumatta siitä muodosta, jossa metalli esiintyy katalyyteissä ja ne perustuvat katalyyttien kokonaiskuivapainoon mukaanluettuna makrokokoinen kantoaine. Usein näiden katalyyteissä olevien perusmetallien kokonaismäärä on suurempi kuin platinaryhmän metallin määrä, esimerkiksi painosuhteissa vähintään noin 2:1, mieluummin vähintään noin 5:1, esim. jopa noin 25:1 tai yli sen.

Tämän keksinnön katalyyttien alumiinioksiditukikomponentti sisältää pääosin yhtä tai useampia hienojakoisia alumiinioksidimuotoja olennaisena komponenttina. On suositeltavaa, että alumiinioksidi on pääasiassa aktivoitunut tai kalsinoitunut muodossa, kuten gamma-, delta- tai eetaalumiinioksidia ja tukiaineella voi olla suhteellisen suuri kokonais- tai ominaispinta-ala, esim. vähintään noin $50 \text{ m}^2/\text{g}$ määritettynä BET-menettelyllä. Tukiaine on mieluummin tällaisessa muodossa, kun siihen yhdistetään perusmetalli- tai platinaryhmän metallikomponentteja. Voimakkaammin hydratoituja alumiinioksideja voidaan myös käyttää tukimateriaalina ja ne voidaan konvertoida vähemmän hydratoituiksi, aktivoituuksi muodoiksi kalsinoinnin tai käytön aikana. Alumiinioksiditukikomponentti voi sisältää pienehkön määrän yhtä tai useampia muita aineosia kuin alumiinioksidia, kuten tulenkestoisia oksideja, esim. piidioksidia tai metallioksideja, kuten kromioksidia, sirkonioksidia, titaanidioksidia yms. Alumiinioksiditukiaine voi olla sekoitetussa tai yhdistetyssä oksidimuodossa, kuten piidioksidi-alumiinioksidina, alumiinisilikaatteina, jotka voivat olla amorfisia tai kiteisiä, alumiinioksidi-sirkonioksidina, alumiinioksidi-kromioksidina, alumiinioksidi—seriumoksidina yms. Tulenkestoinen

oksidia voidaan kuivata tai kalsinoida korotetussa lämpötilassa suuren kokonaispinta-alan materiaalin aikaansaamiseksi, jonka pinta-ala on mieluummin vähintään noin $75 \text{ m}^2/\text{g}$. Suositeltavat tukiaineet koostuvat oleellisesti lämpöstabiloidusta alumiinioksidista, joka voi olla saatu korkean lämpötilan kalsinoinnista, esim. noin $750\text{--}1200^\circ\text{C}$:ssa, kun läsnä on pienehkö määrä, esim. noin 1-20 painoprosenttia stabiloivaa komponenttia, kuten ZrO_2 , TiO_2 , maa-alkalimetallioksideja, kuten barium-, strontium- tai kalsiumoksidia tai harvinaisten maametallien oksideja, esim. seryumoksidia ja lantaanioksidia ja niiden seoksia. Stabiloivat komponentit voivat myös toimia minimoiden reaktiota perusmetallien ja alumiinioksidin välillä ja näin ollen pienentäen tai estäen vähemmän aktiivisten spinellien muodostumista. Kaikkein mieluummin alumiinioksidin määrä katalyyttien tukikomponentissa on vähintään noin 75 % tämän komponentin kokonaispainosta. Alumiinioksidituki-materiaali on oleellinen osa hiukkasmaisen, makrokokoisen kantaineen päälle sijoitetusta materiaalista ja usein se on suurin painomäärä tästä materiaalista. Alumiinioksiditukikomponentti voi muodostaa esimerkiksi noin 0,1-30 ja mieluummin noin 2-20 painoprosenttia katalyyttistä. Tässä keksinnössä käytettyihin tukimateriaaleihin kuuluvat ne, joiden usein sanotaan olevan katalyyttisesti aktiivisessa muodossa, mutta kaikki tällainen aktiivisuus on yleensä luokkaa pienempää verrattuna katalyyttisesti aktiivisten, edistävien platinaryhmän metalli- ja perusmetallikomponenttien aktiivisuuteen. Alumiinioksiditukiaineen pääosan hiukkaskoot ovat usein alle noin 40 mesh, mieluummin alle noin 325 mesh, kun ne yhdistetään katalyyttisesti edistävään perusmetallikomponenttiin. Tulenkestoisten oksiditukihiukkasten pääosan koot näin yhdistettynä voivat olla usein yli noin 20 mikronia.

Valmistettaessa tämän keksinnön katalyyttejä on suositeltavaa, että alumiinioksiditukikomponentti ja perusmetallikomponentti jauhetaan yhdessä hienoksi seoksen aikaansaamiseksi, jossa kiinteiden hiukkasten pääosa voi olla edullisesti kooltaan jopa noin 10-15 mikronia. Tämä toimenpide voidaan suorittaa nestefaasin, esim. vesipitoisen nesteen läsnäollessa ja nestettä voi olla läsnä riittävästi, jotta se olisi jatkuvana faasina seoksessa, ts. seos on liete. On suositeltavaa, että seos, jolle suoritetaan jauhatus, sisältää yhtä tai useampia platinaryhmän metalleja tai niiden yh-

disteitä ja näin ollen platinaryhmän metallikomponentti voidaan yhdistää yhteen tai useampaan alumiinioksiditukikomponenttiin ja perusmetallikomponenttiin ennenkuin ne joutuvat jauhatuksen alaisiksi. Vaihtoehtoisesti tai lisäksi platinaryhmän metallikomponentti voitaisiin panostaa suoraan jauhatuslaitteeseen.

Jauhatus voidaan suorittaa kuulamyllyssä tai muussa sopivassa laitteessa ja lietteen kuiva-ainepitoisuus voi olla esimerkiksi noin 20-60 painoprosenttia ja mieluummin noin 40-55 painoprosenttia. Lietteen pH on mieluummin alle noin 5 ja happamuus voidaan saada aikaan käyttäen pienehköä määrää vesiliukoista orgaanista tai epäorgaanista happoa tai muita vesiliukoisia happamia yhdisteitä, kuten suoloja. Niinpä käytetty happo voi olla kloorivety- tai typpihappo tai mieluummin alempi rasvahappo, kuten etikkahappo, joka voi olla substituoitu esimerkiksi kloorilla, kuten trikloorietikkahapon tapauksessa. Rasvahappojen käyttö voi toimia minimoiden mahdollista platinaryhmän metallin häviötä tukia-ainesta ja minimoiden perusmetallikomponentin reaktiota tukiaineen kanssa. Hienoksi jauhettu seos kerrostetaan hiukkasmaiselle, makrokokoiselle kantoaineelle valmistettaessa tämän keksinnön katalyyttejä.

Alumiinioksiditukikomponentin kerrostamiseksi hiukkasmaisena, makrokokoisena kantoaineen pinnalle jälkimmäinen voidaan saattaa kosketukseen lietteen kanssa, jossa on alumiinioksiditukikomponenttia tai sen yhdistelmää yhden tai useampien katalyyttisesti edistävien metallikomponenttien kanssa. Niinpä kantoaine voidaan saattaa kosketukseen kiinteiden aineiden vesilietteen suihkeen tai muun dispergoidun muodon kanssa haluttaessa välillä kuivaten, kunnes sopiva määrä kiinteitä aineita on asettunut kantoaineelle. Lietteet, joita käytetään kerrostettaessa alumiinioksiditukikomponenttia kantoaineelle yhden tai useampien katalyyttisesti edistävien metallikomponenttien kanssa tai ilman niitä, sisältävät usein noin 20-60 painoprosenttia ja mieluummin noin 35-55 paino-% hienojakoisia kuiva-aineita.

Tämän keksinnön katalyyteissä platinaryhmän metallikomponentin, perusmetallikomponentin ja alumiinioksiditukiaineen muodostama yhdistelmä liitetään hiukkasmaiselle kantoaineelle pienehkö määrä, esimerkiksi yhdistelmä voi muodostaa noin 0,2-35

paino-% kuivasta, päällystetystä kantoaineesta ja sitä on mielummin noin 3-25 painoprosenttia. Kantoaineella olevat komponentit on yleensä muodostettu päällysteeksi suurimmalle osalle ellei kaikille kantoaineen pinnoista. Yhdistelmä rakenne voidaan kuivata ja haluttaessa kalsinoida esim. vähintään noin 250°C :n ja mielummin vähintään noin 550°C :n lämpötiloissa, mutta ei niin korkealla, että se kohtuuttomasti tuhoaa alumiinioksiditukiaineen pinta-alaa, ellei tätä haluta annetussa tilanteessa.

Tämän keksinnön katalyyttien hiukkasmainen, makrokokoinen kantoaine muodostaa yleensä pääosan yhdistetystä katalyyttirakenteesta, esimerkiksi noin 65-98 tai 99,8 paino-% ja mielummin noin 75-97 paino-% kuivana laskettuna. Kantoaine on makrokokoa, ts. ainakin yksi sen dimensioista on vähintään noin 1 mm, mielummin vähintään noin 2 mm. Rae- tai hiukkasmuotoisilla kantoaineilla on suuret pinta-alat, esim. jopa noin 350 tai yli neliometriä grammaa kohti, vaikka kantoaineet, joiden pinta-alat ovat korkeintaan $150-200 \text{ m}^2/\text{g}$ ovat suositeltavia. Hiukkasmaisen kantoaineen pinta-ala voi olla vähintään noin $50 \text{ m}^2/\text{g}$, mielummin yli noin $75 \text{ m}^2/\text{g}$ ja mielummin mikään hiukkasten dimensio ei ole suurempi kuin noin 0,25 tai 0,5 tuumaa. Tyypillisesti hiukkasten kaikki dimensiot voivat olla noin $1/32-1/4$ tuumaa.

Tämän keksinnön katalyyttien hiukkasmainen kantoainekomponentti sisältää yhtä tai useampia tulenkestäviä oksidimuotoja. Kantoaineet, joiden olennaisena aineosana on aktivoitu alumiinioksidi, ovat suositeltavia ja kantoaine voi olle vallitsevasti gamma-, delta- tai eeta-alumiinioksidia. Voimakkaammin hydratoituja alumiinioksidgeja voidaan myös käyttää kantoaineena ja ne voidaan konvertoida vähemmän hydratoituiksi muodoiksi kalsinoinnin tai käytön aikana. Kantoaine on voitu kokoonpanna yhdestä tai useammista muista komponenteista, esim. piidioksidista tai metallioksidoista, kuten kromioksidista, sirkonioksidista, titaanidioksidista yms. Kantoaine voi olla sekoitetussa tai yhdistetyssä oksidimuodossa, kuten piidioksidi-alumiinioksidina, alumiinisilikaatteina, jotka voivat olla amorfisia tai kiteisiä, alumiinioksidi-sirkonioksidina, alumiinioksidi-kromioksidina, alumiinioksidi-seriumoksidina yms. Tulenkestoinen oksidi voidaan kuivata tai kalsinoida korotetussa lämpötilassa kokonaispinta-alaltaan suuren materiaalin aikaansaamiseksi. Kantoaineen vesihuokostilavuus ympäristön lämpötilassa

on yleensä vähintään noin 10-20 % ja mieluummin vähintään noin 40 %. Kantoaine voi koostua oleellisesti lämpöstabiloidusta alumiinioksidista, joka voi olla saatu korkean lämpötilan kalsinoinnista esim. noin 750-1200°C:ssa, kun läsnä on pienehkö määrä esim. noin 1-20 paino-% stabiloivaa komponenttia, kuten ZrO_2 , TiO_2 , maa-alkalimetallioksideja, kuten barium-, kalsium- tai strontiumoksidia, tai harvinaisten maametallien oksideja, esim. sesiumoksidia ja lantaani-oksidia. Koska kuitenkin keksinnön katalyyteissä perusmetallikomponenttia tarvitsee olla vain kantoaineen päällysteessä, on vain vähän jos lainkaan tarvietta liittää stabilisaattoria alumiinioksidikantoaineeseen tarkoituksessa välttää spinellin muodostusta. Verrattuna tavanomaisiin katalyytteihin tämän keksinnön katalyyteillä voidaan näin ollen pienentää käytetyn stabilisaattorin määrää. On mitä toivottavinta, että alumiinioksidin määrä katalyyttien kantoainekomponentissa on vähintään noin 75 % kantoaineen koko painosta.

Tässä keksinnössä valmistettuja katalyyttisiä valmisteita voidaan käyttää edistämään kemiallisia reaktioita, kuten pelkistystä, metanointeja, hiilivetyjen höyryreformointia ja hiilipitoisten materiaalien, esim. hiilimonoksidin, hiilivetyjen hapen ja vetyä sisältävien orgaanisten yhdisteiden yms. hapetusta tuotteiksi, joissa on suurempi painoprosentti happea molekyylillä kohti, kuten hapetusvälituotteiksi, hiilidioksidiksi ja vedeksi, jälkimmäisten kahden materiaalin ollessa suhteellisen vaarattomia materiaaleja ilmansaastumisen kannalta katsoen. Katalyyttivalmisteita voidaan edullisesti käyttää aikaansaamaan palamattomien tai osittain palaneiden hiilipitoisten polttoainekomponenttien, kuten hiilimonoksidin, hiilivetyjen ja hapetusvälituotteiden, jotka koostuvat etupäässä hiilestä, vedystä ja hapesta tai typen oksidien poistokaasumaisista pakovirtauksista.

Vaikka jonkin verran hapettumista tai pelkistymistä saat-
taa tapahtua suhteellisen matalissa lämpötiloissa, nämä reaktiot suoritetaan usein korotetuissa lämpötiloissa, esim. vähintään noin 150°C:ssa, mieluummin noin 200-900°C:ssa ja yleensä syötön ollessa höyryfaasissa. Materiaalit, joille tapahtuu hapettumista, voivat yleensä sisältää hiiltä ja niitä voidaan tämän vuoksi kutsua hiilipitoisiksi. Katalyytit ovat näin ollen hyödyllisiä edis-

tämään hiilivetyjen, happea sisältävien orgaanisten komponenttien ja hiilimonoksidin hapettumista ja typen oksidien pelkistymistä. Näitä materiaalityyppejä voi olla läsnä hiilipitoisten polttoaineiden poltosta saaduissa pakokaasuissa ja tämän keksinnön avulla valmistetut katalyytit ovat hyödyllisiä näissä poistovirroissa olevien materiaalien hapetuksen ja pelkistyksen edistämisessä. Hiilivetypolttoaineilla käyvistä polttomooottoreista saadut pakokaasut samoin kuin muutkin jätekaasut voidaan hapettaa saattamalla ne kosketukseen katalyytin ja molekulaarihapen kanssa, jota voi olla läsnä kaasuvirrassa poistovirran osana, tai voidaan lisätä ilmaa tai muussa halutussa muodossa, jolla on suurempi tai pienempi happipitoisuus. Hapetuksesta saadut tuotteet sisältävät suuremmassa painosuhteessa happea hiileen nähden kuin hapetukseen saatetussa syöttömateriaalissa. Monia tällaisia reaktiosysteemejä tunnetaan alalla.

Tämän keksinnön avulla valmistetut katalyytit, jotka sisältävät toista tai molempia platinasta ja palladiumista, erityisesti platinaa, ja yhtä tai useampia rodiumista, ruteenista ja iridiumista, erityisesti rodiumia ja perusmetallikomponenttia, joka sisältää yhtä tai useampia metalleja, joiden atomiluvut ovat 25-28, ja reniumia, ovat erityisen hyödyllisiä systeemeissä, joissa on toivottavaa suorittaa sekä hapetus että pelkistys samanaikaisesti, esimerkiksi typpioksidien vähentämiseksi samalla, kun hapetetaan hiilimonoksidia ja hiilivetyjä, joita saattaa olla läsnä reaktiosysteemeissä. Tällaisissa katalyyteissä platinaryhmän metalleja sisältämätön komponentti voi olla erityisesti nikkelioksidia, nikkelioksidin yhdistelmää pienehkön määrän kanssa kobolttioksidia tai mangaanioksidia laskettuna näiden oksidien läsnä olevasta kokonaismäärästä, koboltti- ja mangaanioksidien yhdistelmää yms. Näissä katalyyteissä olevan platinaryhmän metallin ja perusmetallin määrät voivat olla yllä ilmoitetun kaltaiset. Näitä samanaikaisia hapetus- ja pelkistyssysteemejä voidaan käyttää lämpötiloissa noin 400-800°C, tavallisesti noin 450-700°C.

Kun tämän keksinnön katalyyttejä käytetään pelkistämään typen oksideja ja samanaikaisesti hapettamaan hiilivetyjä ja hiilimonoksidia moottorien pakokaasuissa, nämä toimenpiteet voidaan suorittaa siten, että käsittelyyn joutuvassa seoksessa ilman ja

polttoaineen välinen suhde on likinitäen stökiometrinen suhde, ts. vastaa suunnilleen arvoa 14,65 (painosta laskettuna) hiilivetypolttoaineen poltolle, jonka keskimääräinen kaava on $\text{CH}_{1,88}$. Polttoaineet, joilla on erilaiset hiili/vetysuhteet, saattavat vaatia hieman erilaisia ilma-polttoainesuhteita stökiometrisen seoksen tuottamiseksi. Sekaannuksen välttämiseksi vertailuja tehtäessä on toisinaan käytetty kreikkalaista symbolia λ esittämään seoksen tietyn ilma-polttoainesuhteen suhdetta stökiometriseen suhteeseen. Ilma-poltto-ainesuhde jaetaan stökiometrisellä suhteella siten, että tässä systeemissä $\lambda = 1$ on stökiometrinen suhde, $\lambda > 1$ on polttoaineköyhä seos ja $\lambda < 1$ on polttoainerikas seos. Esimerkiksi ilma-polttoaine ($\text{CH}_{1,88}$)-suhteella 14,5, $\lambda = 14,5/14,65 = 0,9898$.

Käytettäessä tämän keksinnön tuoreita katalyyttejä usein noin 90-100 tilavuus-% saastuttavista aineista, so. hiilivedyistä, hiilimonoksidista ja typen oksideista voidaan konvertoida hiilidioksidiksi, vedeksi ja typeksi polyfunktionaalisilla katalyyteillä, jotka sisältävät platinaa tai palladiumia, rodiumia, ruteenia tai iridiumia ja perusmetallia, jonka atomiluku on 25-28, tai reniumia, kun systeemi toimii stökiometrisellä ilma-polttoainesuhteella tai lähellä sitä. Jos käytetään polttoainerikasta olosuhdetta, suositetaan typen oksidien pelkistystä ja jos käytetään polttoaineköyhää olosuhdetta, suositetaan hiilimonoksidin ja hiilivetyjen hapetusta. Vaikka näitä katalyyttejä voitaisiin käyttää poistamaan pääasias-
sa vain yhtä saastuttavan aineen tyyppiä, ko. katalyyttien piir-
teenä on, että ne voivat konvertoida kaikki kolme saastuttavaa
ainetta vaarattomiksi yhdisteiksi tuottamalla rikkivetyä, rikki-
trioksidia tai rikkihappoa merkittävässä määrin, jos lainkaan
moottorien ajossa käytetyssä polttoaineessa olevasta rikistä,
jotka moottorit ovat käsiteltyjen kaasujen lähteenä. Tämä tulos
voidaan saada, kun systeemi toimii kapealla ilma-polttoainesuh-
teiden alueella tai "ikkunalla", joka on lähellä stökiometristä
ilma-polttoainesuhdetta. Näin ollen saastuttavat aineet voidaan
oleellisesti poistaa, jos ilmapolttoainesuhde materiaalissa,
jota käsitellään kosketuksessa katalyytin kanssa, on noin 14,2-
14,9 ja mieluummin noin 14,4-14,7 keskimäärin ilmoitettuna ja
riippuen suuressa määrin sellaisista tekijöistä kuin polttoaineen
koostumuksesta. On mahdollista säätää ilma-polttoainesuhteen vaih-

teluja tämän mukaisesti. Esimerkiksi polttoaineen syöttösystemiä voidaan ohjata happi-ilmaisimella, joka on sijoitettu moottorin pakokaasun kohtaan, joka on ennen katalyyttistä konvertteria. Tällaisen ohjaussysteemin normaalit vaihtelut saavat aikaan ilma-polttoainesuhteen jatkuvan heilahtelun halutun arvon ympärillä lähellä stökiometristä määrää. Vaihtelut ovat kuitenkin pieniä ja keskimääräinen ilma-polttoainesuhde pysyy yleensä toimintaikkunassa lukuunottamatta lyhyitä toimintajaksoja, joita saattaa esiintyä. Mikäli tapahtuu merkittävämpi poikkeama toimintaikkunan ulkopuolelle, tuoreet katalyytit kykenevät yleensä konvertoimaan oleellisesti täysin minkä tahansa saastuttavista aineista, jota olosuhteet suosivat, ts. joko typen oksidit, kun ilma-polttoainesuhde on polttoainerikas, tai hiilimonoksidin ja hiilivedyt kun ilma-polttoainesuhde on polttoaineköyhä. Toinen etu keksinnön polyfunktionaalisen katalyytin käytöstä ilma-polttoainesuhteella, joka on säädetty lähelle stökiometristä arvoa, on se, että vain vähän jos lainkaan rikkitrioksidia tai rikkihappoa muodostuu pakokaasuissa olevan rikkidioksidin hapetuksella ja vain vähän jos lainkaan rikkivetyä muodostuu rikkidioksidin pelkistyksellä. Näin varustetun ajoneuvon voidaan odottaa täyttävän viranomaisten standardit sulfaattipäästöjen suhteen, mikäli tällaiset vahvistetaan.

Kun keksinnön polyfunktionaalisia katalyyttejä käytetään, niiden kapasiteetti tai aktiivisuus annetun reaktion edistämiseen saattaa jossain määrin laskea. On suositeltavaa, että tämä aktiivisuus pysyy riittävänä konvertoimaan vähintään noin 60-70 tilav.-% pakokaasussa olevista typpioksidin, hiilivetyjen ja hiilimonoksidin muodostamista saastuttavista aineista hiilidioksidiksi, typeksi ja vedeksi. Koska tietyn saastuttavan aineen määrä ilmakehään päästetyissä kaasuissa on päähuolenaie, hyväksyttävät toiminta-arvot voidaan saavuttaa vähemmän aktiivisilla katalyyteillä, kun syöttökaasuissa on sopivan vähän kyseistä saastuttavaa ainetta. Esimerkiksi pakokaasujen päästöstandardien täyttämiseksi katalyyttien tulee säilyttää hyväksyttävän käyttöjakson ajan, esim. noin 25000-50 000 ajomailia oleellinen ja riittävä aktiivisuus polttomoottorin pakokaasujen saamiseksi, joiden komponentit eivät ylitä noin 3,4 g/maili CO, noin 0,41 g/maili hiilivetyjä ja noin 2 tai jopa 1 g/maili typen oksideja, kun käsittelyyn alistetut kaasut sisältävät merkittävästi suuremman määrän kyseistä komponenttia.

Tämän keksinnön toteutusmuotoja kuvataan seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

Platinaryhmän metallia sisältävä seriumoksidi-alumiinioksidiyhdistelmä valmistetaan sekoittamalla 400 g:an aktivoitua 5 % CeO_2 -95 % Al_2O_3 -jauhetta (pinta-ala noin $110 \text{ m}^2/\text{g}$) 280 cm^3 platinaa sisältävää vesiliuosta, joka on valmistettu lisäämällä riittävästi ionivaihdettua vettä 14,1 g:an platina-amiinihydroksidin vesiliuosta, joka sisältää 2,07 g platinaa, jotta saadaan 280 cm^3 . Saatuun yhdistelmään sekoitetaan koko rodiumnitraatin vesiliuos, joka on tehty laimentamalla 1,19 g rodiumnitraattiliuosta (0,216 g Rh) 20 cm^3 :lla vettä. 30 cm^3 jääetikkaa lisätään seokseen, jossa kiinteät aineet absorpoivat oleellisesti kaikki nesteet. Saadussa jauheessa on 90 %:lla alle 40 mikronin hiukkaskoko ja pääasiassa hiukkasten koot ovat yli noin 20 mikronia.

Platinaa ja rodiumia sisältävää jauhetta jauhetaan kuulamylyssä 10,5 tuntia 12 g:n kanssa kobolttioksidijauhetta ja 12 g:n kanssa mangaanidioksidijauhetta. Kuulamylykäsittely pienentää seoksen hiukkaskokoja niin, että 90 % on kooltaan alle 10 mikronia. 35,5 g kuulamylyssä käsiteltyä seosta laimennetaan vedellä 120 cm^3 : kokonaistilavuudeksi. Laimennettu seos ruiskutetaan 216 g:n pinnalle aktivoituja alumiinioksidipallosia, kooltaan noin 5-8 mesh, joiden pinta-ala on noin $99 \text{ m}^2/\text{g}$ ja vesihuokostilavuus noin 60 %. Päällistysten ajaksi palloset asetetaan putoavaksi kerrokseksi pyörivään astiaan ja noin 1 g/in^3 pallosia päällyste muodostuu viimeksi mainituille. Päällistetyt palloset kuivataan 120°C :ssa vapaan veden poistamiseksi ja kalsinoidaan 600°C :ssa 15 minuuttia polyfunktionaalisen katalyytin (28 scp) saamiseksi. Katalyyttihiukkaset testataan kulumisominaisuuksien suhteen standardimenettelyllä ja niillä on hyväksyttävä 2,9 %:n painohäviö.

Esimerkki 2

Esimerkissä 1 kuvattua tyyppiä oleva kalsinoitu, jauhettu seriumoksidi-alumiinioksidi kyllästetään ammoniakkipitoisella liuoksella, joka sisältää nikkeliformaattia juuri riittävässä määrässä vettä jauheen kyllästämiseksi täydellisesti. Tämän jälkeen kostea jauhe kuivataan ja kalsinoidaan 10,8 %:sen nikkelioksidiserialumiinioksidiyhdistelmän muodostamiseksi. Kalsinoitu jau-

he (870 g) kyllästetään sitten 600 cm^3 :lla platina-amiinihydroksidin vesiliuosta, joka on muodostettu laimentamalla 33,4 g liuosta (4,91 g platinaa) 600 cm^3 :ksi. Seokseen yhdistetään sitten 100 cm^3 rodiumnitraatin vesiliuosta, joka on muodostettu laimentamalla 1,43 g rodiumnitraattiliuosta (0,259 g Rh) 100 ml:ksi. Jalometalliliuokset sisältävät riittämättömästi vettä jauheen kylästämiseksi täydellisesti ja 40 ml jääetikkaa lisätään jauheeseen ja absorpoidaan siihen. Saatuun yhdistelmään sekoitetaan 200 ml ionivaihdettua vettä ja saatua lietettä jauhetaan kuulamylyssä 16 tuntia hiukkaskoon pienentämiseksi alle 10 mikronin. 36,9 g kuulamylyssä käsiteltyä seosta laimennetaan 120 cm^3 :ksi ja ruiskutetaan 203,5 g:lle aktivoituja alumiinioksidipalloja kooltaan noin 5-8 meshiä, joiden pinta-ala on $99 \text{ m}^2/\text{g}$ ja vesihuokostilavuus noin 60 %. Ruiskutuspäällystys toteutetaan esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Päällystetyt palloset kuivataan 110°C :ssa vapaan veden poistamiseksi ja kalsinoidaan 500°C :ssa 15 minuuttia, jolloin saadaan valmis polyfunktionaalinen katalyytti (3 ssp). Standardi kulutuskokeessa katalyyttihiukkasilla on hyväksyttävä painohäviö 1,09 % ja sen jälkeen, kun niitä on kuumennettu 24 tuntia noin 980°C :ssa, 1,89 %.

Esimerkki 3

Esimerkin 2 katalyytin valmistus toistetaan paitsi, että käytetään kooltaan 5-8 meshin aktivoituja alumiinioksidipalloja, joiden pintapala on noin $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ja vesihuokostilavuus noin 54 %. Käytetään 500°C :n loppukalsinointilämpötilaa. Kulutuskokeessa pallosten (3 scp-9) painohäviö on noin 2,5 % ja sen jälkeen kun niitä on kuumennettu 24 tuntia noin 980°C :ssa, 31,5 %. Palloset ovat alunperin suhteellisen pehmeitä niiden kulumishäviön ollessa 5,34 % ilman lämpökäsittelyä.

Esimerkki 4

Esimerkin 2 katalyytin valmistus toistetaan paitsi, että käytetään kantoaineena piidioksidi-alumiinioksidi krakkauskatalyyttipalloja kooltaan noin 5-6 mesh, joiden pinta-ala on noin $142 \text{ m}^2/\text{g}$ ja vesihuokostilavuus noin 50 %. Kulutuskokeessa pallosten (3 scp -10) painohäviö on noin 2,7 %.

Esimerkki 5

Esimerkin 2 katalyytin valmistus toistetaan paitsi, että loppukalsinoinnin lämpötila on 600°C . Kulutuskokeessa pallosten

(3 scp-8) painohäviö on 0,83 %. 600°C:n kalsinointi tässä esimerkissä paransi selvästi rakeiden kulumiskestoisuutta.

Esimerkki 6

Platinaryhmän metallia sisältävä seriumoksidi-alumiinioksidiyhdistelmä valmistetaan sekoittamalla 2000 g:an aktivoitua 5 % CeO_2 -95 % Al_2O_3 -jauhetta (pinta-ala noin 128 cm^2/g) 1375 cm^3 platinaa sisältävää vesiliuosta, joka on tehty lisäämällä riittävästi ionivaihdettua vettä 35,385 g:an klooriplatinahappoliuosta, joka sisältää 14,1540 g platinaa, jotta saadaan 1375 cm^3 . Saatuun yhdistelmään sekoitetaan rodiumnitraattiliuosta, joka on valmistettu laimentamalla 7,8026 rodiumnitraattiliuosta (1,4154 g Rh) 125 cm^3 kokonaistilavuuden saamiseksi ja kiinteät aineet absorpoivat oleellisesti kaiken nesteen. Saadulla jauheella on 90 %:sesti alle 40 mikronin hiukkaskoot ja pääasiassa hiukkasten koot ovat yli noin 20 mikronia.

Kolmannekseen platinaa ja rodiumia sisältävästä jauheesta sekoitetaan 35,1 g nikkelioksidijauhetta. Seosta jauhetaan kuulamylyssä yhdessä 100 ml:n kanssa etikkahappoa, 25 ml:n kanssa typpihappoa ja 400 ml:n kanssa vettä. Kuulamylyjauhatus pienentää seoksen hiukkaskokoa niin, että 90 % on kooltaan alle 10 mikronia. 64 g kuulamylyssä jauhetusta seoksesta laimennetaan 126 ml:lla vettä. Laimennettu seos ruiskutetaan 250 g:lle aktivoituja alumiinioksidipallosia kooltaan noin 5-8 mesh, joiden pinta-ala on noin 120 m^2/g . Päällistysten ajaksi palloset sijoitetaan putoavaksi kerrokseksi pyörivään astiaan. Päällistettyjä pallosia kuivataan 110°C:ssa ja kalsinoidaan 600°C:ssa 15 minuutin ajan polyfunktio-naalisen katalyytin (39 scp) saamiseksi.

Yllä olevien esimerkkien katalyytit voidaan testata hapetus- ja pelkistysaktiivisuuden suhteen käyttäen synteettistä autonmoottorin palokaasua, joka sisältää esimerkiksi 1,65 % hiilimonoksidia, 13,5 % hiilidioksidia, 13,5 % vettä, 0,9 % happea, 0,55 % vetyä, 300 ppm hiilivetyjä, 2000 ppm NO ja loput typpeä (nämä määrät on kaikki ilmaistu tilavuudesta laskettuna). Synteettinen pakokaasu johdetaan kosketukseen katalyytin kanssa sarjalla ilman ja polttoaineen välisiä suhteita (A/F), tyypillisesti arvolla 100 000 VHSV ja syöttölämpötiloilla noin 500°C ja 650°C. Kun katalyyttiä on käytetty 4 tuntia 900°C:ssa syötön konvertoimiseen käyttäen

suunnilleen stökiometristä ilman ja syötön suhdetta, hiilimonoksin, NO:n ja hiilivetyjen konversiot samoin kuin NO:sta muodostuneen ammoniakkin prosenttimäärä eri A/F-arvoilla määrätään. Esimerkiksi esimerkin 1 katalyytin suhteen saadaan seuraavat tulokset:

Taulukko 1

Ajo n:o	Syöttö- l-tila, °C	A/F	Konversioprosentti			Prosenttia NH ₃ NO:sta
			NO	CO	HC	
160	500	14,2	95	52	85	99
		14,5	97	86	96	26
		14,6	85	98	100	
		14,7	54	98	97	
		14,9	21	98	95	
161	650	14,2	88	50	90	87
		14,5	98	94	99	8
		14,6	44	98	100	
		14,7	20	98	100	
		14,9	0	98	100	

Edellä kuvatut katalyytit ja menetelmät niiden valmistamiseksi tämän keksinnön mukaisesti koskevat valmisteita, jotka sisältävät yhtä tai useampia katalyyttisesti edistäviä platinaryhmän metalli- ja perusmetallikomponentteja ja alumiinioksiditukiainetta katalyytissä, jossa on hiukkasmainen, makrokokoinen kantoaine. Muita komponentteja, kuten katalyyttisesti edistäviä metallikomponentteja, tulenkestoisia oksiditukiaineita, stabilisaattoreita yms. voidaan lisätä katalyytteihin eri menettelyillä ja puolustettavuus tämän tekemiselle saattaa riippua useista seikoista, esimerkiksi valmistuskustannuksista tai sen katalyytin luonteesta, suoritusarvo-ominaisuuksista tai muista ominaisuuksista, jota halutaan käyttää annetussa tilanteessa.

Patenttivaatimukset

1. Katalyyttivalmiste, jossa on katalyyttisesti edistävää materiaalia, t u n n e t t u siitä, että se sisältää alumiinioksiditukikomponenttia, katalyyttisesti edistävää perusmetallikomponenttia, jossa on yhtä tai useampia perusmetalleista, joiden atomiluku on 25-28, tai reniumista, ja katalyyttisesti edistävää platinaryhmän metallikomponenttia, joka katalyyttisesti edistävä materiaali on kerrostettu hiukkasmaiselle, makrokokoiselle, kiinteälle kantoaineelle, jonka pinta-ala on vähintään noin $50 \text{ m}^2/\text{g}$, jolloin yhtä tai useampia perusmetalleja on katalyyttivalmisteessa suurempi määrä kuin platinaryhmän metallia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että platinaryhmän metalli sisältää toista tai molempia platinasta ja palladiumista ja yhtä tai useampia rodiumista, ruteenista ja iridiumista.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että platina muodostaa pääosan platinaryhmän metallista.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että platinaryhmän metalli sisältää platinaa ja rodiumia.

5. Patenttivaatimusten 2-4 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että perusmetallikomponentti käsittää yhtä tai useampaa nikkelistä, koboltista ja mangaanista.

6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen katalyyttivalmiste, t u n n e t t u siitä, että tukikomponentti on hienojakoinen, stabiloitu, aktivoitu alumiinioksiditukikomponentti, ja että perusmetalli, on oksidina ja sitä on noin 1-10% katalyyttistä perusmetallina laskettuna, ja että katalyytti on valmistettu sekoittamalla keskenään alumiinioksiditukikomponentti ja perusmetallioksidikomponentti, molempien komponenttien ollessa kiinteässä, hienojakoisessa muodossa, hienontamalla vesilietettä, joka sisältää alumiinioksiditukikomponentin ja perusmetallioksidikomponentin seosta, kerrostamalla hienonnettu liete kantoaineelle ja pitämällä pääosa perusmetallista kiinteässä muodossa koko katalyyttivalmisteen valmistuksen ajan.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen katalyyttivalmiste, t u n n e t t u siitä, että stabiloitu alumiinioksidi sisältää seriumoksidi-alumiinioksidia.

8. Menetelmä patenttivaatimusten 1-6 mukaisen katalyyttivalmisteen valmistamiseksi, jossa on katalyyttisesti edistävää

materiaalia, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet, joissa muodostetaan kaasumaiseen väliaineeseen dispergoituja hiukkasia seoksesta, joka sisältää nestettä ja hienojakoista, kiinteää alumiinioksiditukikomponenttia ja saatetaan dispergoidut hiukkaset kosketukseen makrokokoisten kiinteiden kantoainehiukkasten kanssa alumiinioksiditukikomponentin kerrostamiseksi kantoaineelle ja kuivataan saadut kantoainehiukkaset, jotka on päällystetty alumiinioksiditukikomponentilla.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yhtä platinaryhmän metallikomponenttia tai perusmetallikomponenttia on dispergoidussa seoksessa, kun se saatetaan kosketukseen makrokokoisen kantoaineen kanssa.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispergoidut hiukkaset sisältävät platinaryhmän metalli- ja perusmetallikomponentteja ja jälkimmäinen on hienojakoisessa, kiinteässä muodossa.

11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kantoainehiukkaset asetetaan kiinteäksi kerrokseksi, kun ne saatetaan kosketukseen dispergoitujen hiukkasten kanssa.

12. Patenttivaatimusten 1-7 mukaisen katalyyttivalmisteen käyttö menetelmässä, jossa kaasuvirrassa olevat hiilimonoksidi-, hiilivety- ja typpioksidikomponentit konvertoidaan samanaikaisesti saattamalla kaasuvirta olosuhteissa, jotka konvertoivat kyseiset komponentit hiilidioksidiksi, vedeksi ja typeksi, kosketukseen hallittujen, suunnilleen stökiometristen määrien kanssa happea ja katalyyttivalmistetta, jossa on katalyyttisesti edistävää materiaalia.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

Suomi - Finland _____
 Iso-Britannia - Storbritannien _____
 Norja - Norge _____
 Ranska - Frankrike _____
 Ruotsi - Sverige _____
 Saksa - BRD - Tyskland H 2 601 986 (FOIN 3/15), H 2 416 756 (BOIN 23/56), H 2 306
~~Saksa~~ ~~BRD~~ ~~Sveitsi~~ ~~Schweiz~~ 395 (BOIj 11/16)
 Tanska - Danmark _____
 USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. painos,
 osa 13 (1977), Verlag Chemie, Weinheim, s. 559-560.

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

PV