



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 68978
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 12 1985
Patent meddelat

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ B 01 J 23/44, 35/02,
H 01 M 10/52

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	821993
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	04.06.82
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	04.06.82
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	07.12.82
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.08.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	06.06.81

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 3122659.0 Toteennäytetty-
Styrkt

(71) VARTA Batterie Aktiengesellschaft, Am Leineufer 51, 3000 Hannover 21,
Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Karl Georg, Hofheim-Lorsbach, Bernd Hoffmann, Wiesbaden, Saksan Liit-
totasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(74) Leitzinger Oy

(54) Hydrofobinen katalyytti rekombinaattoreita varten - Hydrofob katalyt för
rekombinatorer

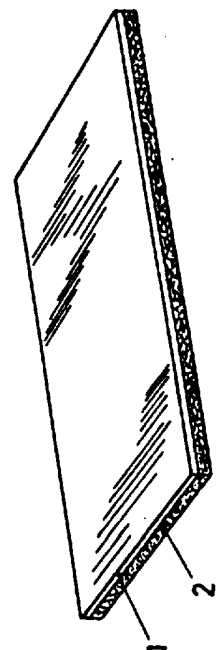
(57) Tiivistelmä

Vedyn ja hapen rekombinoimiskatalyytti muodostuu polytetra-
fluorieteeni-aktiivihiihihioksesta, joka valssataan kalvok-
si, joita yhdistetään kaksi kaksoismatoksi. Matto (1) sisäl-
tää hienojakoista palladiumia katalyyttinä ja tehdään jäl-
keenpäin hydrofobiseksi käsittelemällä polytetrafluorieteeni-
dispersiolla. Matto (2) ei ole katalyyttisesti aktiivinen,
vaan se toimii antimonivetypitoisten kaasujen myrkyttömiksi
tekemiseksi ja diffuusiiosulkuna.

(57) Sammandrag

En rekombinatorokatalysator för väte och syre utgörs av en
polytetrafluoreten-aktivkolblandning, vilken valsas till
hinnor, vilka två och två förenas till dubbla mattor. Mat-
tan (1) innehåller finfördelat palladium i egenskap av en
katalysator och den görs därefter hydrofob genom att den
behandlas med en polytetrafluoreten-dispersion. Mattan (2)
är icke katalytiskt aktiv, utan dess funktion är att göra
antimonvätehaltiga gaser icke-giftiga samt att vara dif-
fusionsspärr.

Fig.1



Keksinnön kohteena on katalyyttimatto vedyn ja hapen, erityisesti sähköakkuja käytettäessä syntyvien kaasujen rekombinoinniseksi, joka matto on valmistettu kyllästämällä polytetrafluorietaanista ja aktiivihiilestä oleva kanninainekatalyyttisesti aktiivisen aineksen kanssa, ja valssaamalla.

Uudenaikaisten akkujen vähähuoltoinen käyttö tulee mahdolliseksi pääasiallisesti tehokkaiden rekombinaattoreiden vaikutuksesta verrattaessa käytön aikana ja purkautuessa syntyviin vety- ja happikaasuihin nähden. Tavallisesti rekombinaattorit sijoitetaan akkukotelon kanteen ilmastusaukon yläpuolelle ja tarkoituksenmukaisesti välittömästi sulkutulppiin.

Rekombinaattorin moitteetonta toimintaa varten yksinomaan ei ole tärkeää sopivan aktiivisen aineksen, tässä yleensä palladiumin, valinta, vaan myös täytyy olla varmistettu tämän aineksen pitkäaikainen aktiviteetti. Tästä syystä myös katalyytin kantimen laadulla on ratkaiseva merkitys. Sen täytyy antaa kaasulle mahdollisimman suuri pinta eli sen täytyy olla erittäin huokoinen sekä toisaalta sen täytyy kestää tiivistyvän nesteen aiheuttamaa kostutusta. Katalyytin kantimen eräänä luonnollisena vaatimuksena on kestävyys kemiallista korroosiota vastaan.

Katalyytin kantimina voidaan käyttää sekä mineraalisia kuituaineita, kuten asbestia ja aktiivihiiltä. Tällöin tarvitaan erityisiä toimenpiteitä hydrofobisten ominaisuuksien antamiseksi katalyytin kantimelle. Niinpä julkaisusta GB-PS 1 471 307 on tunnettua erottaa PdCl_2 liuoksella kyllästetystä aktiivihiilestä metallinen Pd hyvin hienojakoisessa muodossa hydratsiiniliuoksen vaikutuksella ja sekoittaa näin valmistettuun aktiivihiileen lisäksi polytetrafluorietaanijauhetta.

Kokemuksen mukaan hydrofoboimisen pysyvyys usein voi muuten olla haluttua, kun palladiumsuolan pelkistymistä tapahtuu tunnettuun tapaan yleensä kostutusainetta sisältävässä väliaineessa, joka kostutusaine täytyy pestä pois perusteellisesti ennen aktiivihiilen jatkokäsittelyä. Tällä tavalla kostutukseen vaikutetaan jo ennen katalyytin varsinaista käyttöä. Yleensä jauhemaisen, ainakin hienojakeisen aineksen tarkoituksenmukainen käyttö aina on sidottu säiliöihin eikä sen vuoksi ole asennusedullinen.

Sen vuoksi tämän keksinnön tehtävänä on aikaansaada katalyytti ja menetelmä sen valmistamiseksi, jolla mainitut epäkohdat voidaan poistaa pitkälle menevästi tuotteessa.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaan siten, että polytetrafluorieteeni-aktiivihiili-seoksesta on valssattu ensimmäinen matto, että matto on kyllästetty sellaisen suolan vesipitoisella liuoksella, jonka suolan pohjana on katalyyttisesti aktiivinen metalli, että matto on tämän jälkeen tehty vedenkestäväksi ja sintrattu, ja että tämän maton kanssa on saatettu läheiseen mekaaniseen kosketukseen toinen, katalyyttisesti aktiivisesta aineksesta vapaa aktiivihiilimatto.

Keksinnön mukaisessa katalyytissä on kysymyksessä taipuisa kaksoiskalvo, jonka muodostaa tiivistetty PTFE-aktiivihiili-seos, jolloin molempien komponenttien määräsuhde voi vaihdella välillä 40:60 paino-% ja 10:90 paino-%, sopivimmin kuitenkin noin 25:75 paino-%.

Aktiivisen aineksen pitoisuus on 0,1 - 5 paino-%, sopivimmin 0,3 - 1 paino-%.

Keksinnön mukaan varsinaisen katalyyttimaton kanssa yhdistetty toinen aktiivihiilimatto on vapaa katalyyttisesti vaikuttavista ainesosista ja kuitenkin voi olla kyllästetty kupari-

oksidilla (CuO). Tavallisesti tällä toisella matolla on sama koostumus (aktiivihiili, PTFE, jälkihydrofoboitu) kuin ensimmäisellä katalyyttisesti aktiivisella matolla. Se suojaa katalyytin lyijyakkukaasujen sisältämää, katalyytille myrkyllistä antimonivetyä (SbH_3) vastaan. Toinen hiilimatto toimii samanaikaisesti diffuusiosulkuna rekombinaattoritulpan ylikuormittuessa liian suuren kaasumäärän esiintyessä, jolla rekombinaatioaste voi laskea jopa alle 80 %.

Myös on huomattu, että valssatut katalyytin kantimet aktiivihiilialustalla eivät yksinään takaa riittävää toimintavarmuutta, koska ne hehkuvat lyhyen kosketusajan jälkeen räjähdyskaasujen kanssa, hajoavat sen johdosta ja siten voivat antaa myös aiheen räjähdykseen. Tätä vaaraa pienennetään toisella aktiivihiilimatolla, joka on valssattu ensimmäisen aktiivihiilimaton päälle.

Ratkaiseva vaikutus katalyyttimattojen laatuun ja niiden edulliseen käyttöön on keksinnön mukaisella valmistustavalla, jota selitetään seuraavassa.

10 - 40 paino-% PTFE-jauhetta, jonka keskimääräinen raekoko voi vaihdella laajoissa rajoissa 10 - 100 μm , saatetaan 90 - 60 paino-% kanssa aktiivihiiltä sekoitusprosessin alaiseksi, jossa osasia hienonnetaan voimakkaiden mekaanisten iskuvoimien vaikutuksella. Sen jälkeen seos saatetaan tärytyksen alaiseksi ja sitten valssataan. Tärytyskäsittelyllä vaikutetaan seoksen kokkaroitumispyrkimystä vastaan ja mahdollistetaan siten hyvä valssattavuus. Tämä tärytyskäsittely voidaan suorittaa esimerkiksi tärypöydällä. Myös on mahdollista antaa seoksen kulkea tärypöydän kautta valssimyllyyn.

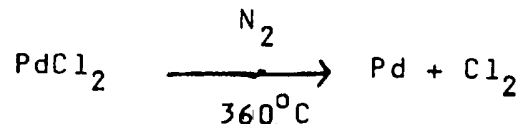
Sitten saatu valssausnauha vedetään 1 - 20-prosenttisen palladiumkloridiliuoksen läpi, jolloin viipymisaika on ainakin 1 minuutti, minkä jälkeen suoritetaan kuivaus kuumalla ilmalla.

Seuraavan keksinnölle olennaisena vaiheena on valssausnauhan pinnan jälkihydrofoboiminen noin 10-30-prosenttisella PTFE-suspensiolla joko kastamalla tai suihkuttamalla. Tällöin vaikutusajan täytyy olla alle 10 sekuntia. Lyhyt aika estää PTFE-suspension liian voimakkaan tunkeutumisen katalyytin kantimen sisään ja pinnalle liian paksun kerroksen muodostumisen, jolloin muuten syntyy se vaara, että kerros kuivattaessa repeytyy ja siten tulee tehottomaksi.

Kuitenkin oikea PTFE-annostus voi tapahtua myöskin säätämällä vastaavaa dispersioväkevyyttä.

Sen jälkeen vähän kuivattu eikä enää tahmea valssausnauha voidaan kuivata kuumailmalla tai infrapunakuumenuksella. sitten valssausnauhassa täytyy olla sileä, suljettu, maidonvalkoinen PTFE-kerros.

Katalyyttimaton viimeisenä valmistusvaiheena on aktivoiminen, joka tapahtuu sintrauksen tapaisella prosessilla. Tässä kaavan



mukaan palladiumkloridista muodostuu metallista palladiumia hienojakoisessa muodossa. Palladiumkloridin hieno jakautuminen aktiivihiiilen suurelle pinnalle merkitsee mahdollisimman edullista lisäedellytystä tälle jakautumisprosessille.

Aktivoiminen tapahtuu esimerkiksi putkiuunissa lämpötilassa 330 - 430°C, jolloin viipymisaika kulloisenkin lämpötilan mukaan voi olla 3 - 30 min. Hajottamalla PdCl₂ revittää hydrofoboimisen aikaansaama pinnalla oleva PTFE-kerros.

Pelkistävä uuniatmosfääri ei ole välttämätön katalyyttimaton tai valssausnauhan aktivoimiseksi. Edellä esitetty hajoamisreaktio tapahtuu myöskin ilmassa, sopivimmin kuitenkin

typpivirrassa. Tämän typpivirran täytyy olla säädetty siten, että syntyvät kaasumaiset hajoamistulokset, kuten Cl_2 , C_2F_4 tai kostutusaineiden hajoamistulokset, jotka kostutusaineet tulivat mukaan PTFE-dispersiota hydrofoboitaessa, voidaan johtaa pois.

Valmiiksi sintrattu ja aktivoitu valssinauha voidaan nyt saattaa läheiseen mekaaniseen kosketukseen toisen, palladiumia sisältämättömän valssinauhan kanssa. Tämä voi tapahtua esimerkiksi yhteenvalssaamalla tai niittaamalla.

Kuvio 1 esittää keksinnön mukaista katalyyttiä, joka on pantu kokoon varsinaisesta katalyyttimatosta 1 ja aktiivihiilimatosta 2, jota ei ole aktivoitu palladiumilla, mutta voi olla kyllästetty CuO :lla.

Keksinnön mukaan valmistetulla katalyytillä on hyvä mekaaninen lujuus, ja se säilyttää pitkän ajan hyvän katalyyttivaikutuksen ohella hydrofobisuutensa. Sen pinnan täytyisi olla mustankiiltävä, eikä siinä saisi olla mitään näkyviä säröjä. Keksinnön mukainen katalyytti on käytettävissä monipuolisesti rekombinaattoreina akkuja varten, nimittäin kaikissa laitteistoissa, joissa sivuaineena syntyy vetyä, esimerkiksi polttoainekenno-laitteistoissa inerttien kaasujen kanssa puhallettavan vedyn polttamiseksi, esimerkiksi sukellusveneiden paristotiloissa, EVD-laitteistoissa tai myöskin pienlaitteissa, kuten sähkötoimisissa hammasharjoissa. Sitä voidaan käyttää myöskin radiolyysikaasuja poistettaessa ydinvoimaloissa tai lämmön kehittämiseksi vedystä, hapesta ja ilmasta.

Lopuksi hydraus- ja pelkistysprosesseista peräisin oleva vety voidaan hapettaa katalyytin avulla, millä vaikutetaan kaasun kokoontumisista johtuvaa mahdollista räjähdysvaaraa vastaan. Mainituissa prosesseissa reaktiolämpöä voidaan käyttää esikuumennukseen.

Patenttivaatimukset

68978

1. Katalyyttimatto vedyn ja hapen, erityisesti sähköakkuja käytettäessä syntyvien kaasujen rekombinoimiseksi, joka matto on valmistettu kyllästämällä polytetrafluorieteenistä ja aktiivihiiilestä oleva kanninaines katalyyttisesti aktiivisen aineksen kanssa, ja valssaamalla, t u n n e t t u siitä, että polytetrafluorieteeni-aktiivihiiili-seoksesta on valssattu ensimmäinen matto, että matto on kyllästetty sellaisen suolan vesipitoisella liuoksella, jonka suolan pohjana on katalyyttisesti aktiivinen metalli, että matto on tämän jälkeen tehty vedenkestäväksi ja sintrattu, ja että tämän maton kanssa on saatettu läheiseen mekaaniseen kosketukseen toinen, katalyyttisesti aktiivisesta aineksesta vapaa aktiivihiiylimatto.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että sekoitussuhde polytetrafluorieteeni:aktiivihiiili on välillä 40:60 paino-% ja 10:90 paino-%, sopivimmin 25:75 paino-%.
3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen matto sisältää 0,1 - 5 paino-%, sopivimmin 0,3 - 1 paino-% palladiumia.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että toinen, katalyyttisesti ei-aktiivinen hiilimatto on kyllästetty kuparioksidilla.
5. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaisen katalyytin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että polytetrafluorieteeni-aktiivihiiili-seos valssataan matoksi, että matto kyllästetään palladiumkloridiliuoksella ja välikuivauksen jälkeen kastetaan vesipitoiseen polytetrafluorieteeni-dispersioon, että uudistetun välikuivauksen jälkeen

matto saatetaan sintrauksen alaiseksi indifferentissä tai pelkistävässä uuni-ilmassa, että valmistetaan toinen matto ilman PdCl_2 -kyllästystä ja että molemmat matot saatetaan läheiseen mekaaniseen kosketukseen.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tasaisen jakautumisen saavuttamiseksi polytetrafluorieteeni-aktiivihili-seos saatetaan täryttämällä valssin päälle.

7. Patenttivaatimusten 5 ja 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valssaustuotetta kyllästetään ainakin yhden minuutin ajan 0,1 - 20 prosenttisella PdCl_2 -liuoksella.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 5 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kyllästettyä mattoa käsitellään ensimmäisen välikuivauksen jälkeen alle 10 sekuntia kastamalla se vesipitoiseen polytetrafluorieteeni-dispersioon tai suihkuttamalla sillä.

9. Patenttivaatimusten 5 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sintrauslämpötila on välillä 330 ja 430°C ja että uuniatmosfäärin muodostaa typpi.

1. Katalysatormatta för rekombinering av väte och syre, speciellt vid användning av elackumulatorer uppstående gaser, vilken matta framställts genom att impregnera ett bärarämne av polytetrafluoreten och aktivkol med ett katalytiskt aktivt ämne, och genom valsning, k ä n n e t e c k n a d därav, att av en polytetrafluoreten-aktivkol-blandning valsats en första matta, att mattan impregnerats med en vattenhaltig lösning av ett salt baserat på en katalytiskt aktiv metall, att mattan härafter gjorts vattenfast och sintrats, och att i nära mekanisk kontakt med denna matta bringats en andra aktivkolmatta fri från katalytiskt aktivt ämne.

2. Katalysator enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att blandningsförhållandet polytetrafluoreten:aktivkol är mellan 40:60 viktprocent och 10:90 viktprocent, lämpligast 25:75 viktprocent.

3. Katalysator enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den första mattan innehåller 0,1 - 5 viktprocent, lämpligast 0,3 - 1 viktprocent palladium.

4. Katalysator enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den andra, katalytiskt icke aktiva kolmattan impregnerats med kopparoxid.

5. Förfarande för framställning av en katalysator enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att polytetrafluoreten-aktivkol-blandningen valsas till en matta, att mattan mättas med palladiumkloridlösning och efter mellantorkning väts med en vattenhaltig polytetrafluoreten-dispersion, att mattan efter förnyad mellantorkning underkastas sintring i indifferent eller reducerande ugnsluft, att en andra matta framställs utan PdCl₂-mättning och att bägge mattorna bringas till nära mekanisk kontakt.

6. Förfarande enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att för erhållande av jämn fördelning bringas polytetrafluoreten-aktivkol-blandningen genom vibration på valsens.
7. Förfarande enligt patentkraven 5 och 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att valsningsprodukten impregneras med 0,1 - 20 procentig PdCl_2 -lösning åtminstone under en minuts tid.
8. Förfarande enligt något av patentkraven 5 - 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att den impregnerade mattan behandlas efter en första mellantorkning under mindre än 10 sekunder genom att doppa den i en vattenhaltig polytetrafluoreten-dispersion eller bespruta den därmed.
9. Förfarande enligt patentkraven 5 - 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att sintringstemperaturen är mellan 330 och 430°C och att ugnsatmosfären utgöres av kväve.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 811045 (B 01 J 35/10).

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 340 945 (H 01 M 10/52).

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 411 277 (H 01 M 10/52).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 175 055 (H 01 M 4/04).

68978

Fig. 1

