



F1000095667B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT 95667  
C (45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 11 03 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.c1.6

B 01J 23/63 // B 01D 53/94

(21) Patentihakemus - Patentansökning	884978
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	28.10.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	28.10.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	01.05.89
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.95
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
	30.10.87 DE 3736810 P

(71) Hakija - Sökande

1. Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt am Main, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Koberstein, Edgar, Wolfskernstrasse 8, 8755 Alzenau, Germany, (DE)
2. Engler, Bernd, Treuener Strasse 2, 6450 Hanau 9, Germany, (DE)
3. Domesle, Rainer, Wingertstrasse 202, 6457 Maintal 1, Germany, (DE)
4. Völker, Herbert, Bogenstrasse 43, 6450 Hanau 11, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Rodiumvapaa kolmitoimikatalysaattori ja menetelmä sen valmistamiseksi  
Rodiumfri trevägskatalysator och förfarande för framställning av den

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 3993572 (B 01J 23/10), US A 4316822 (B 01J 21/06)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on kolmitiekatalyytti, joka on valmistettu aktiivisesta alumiinioksidista, palladiumista, platinasta ja ceriumdioksidista siten, että alumiinioksidin ollessa irtokappaleina ceriumdioksidin pitoisuus katalyytissä on 5-20 p-% ja alumiinioksidin ollessa huokoisten, inertin kantaja-aineen pinnan alla, CeO<sub>2</sub>-pitoisuus on 25-50 p-%.

Uppfinningen avser en trevägskatalysator av aktiv aluminiumoxid, palladium, platina och ceriumdioxid, varvid katalysatorn, då Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> föreligger som lösgodsbärare, innehåller 5-20 vikt% CeO<sub>2</sub> och då Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> föreligger som överdrag på en inert bärare med bikakestruktur, 25-50 vikt% CeO<sub>2</sub>.

Rodiumvapaa kolmitoimikatalyysaattori ja menetelmä sen valmistamiseksi

5 Esillä oleva keksintö koskee rodiumvapaata katalyysaattoria, jossa on hunajakennomuotoinen keraaminen tai metallinen kantaja, siirtymäsarjan alumiinioksidista koostuva päällyste, jolloin päällyste sisältää 25 - 50 paino-% ceriumdioksidia ja 0,03 - 3 paino-% palladiumia ja platinaa painosuhteessa 0,1:1 - 10:1, jolloin alumiinioksidin, ceriumdioksidin ja jalometallin painomäärät yhdessä 10 muodostavat 100 %. Keksintö koskee myös menetelmää katalyysaattorin valmistamiseksi.

Viime aikoina voimakkaasti nousseen rodiumin hinnan ja toimitusten epävarmuuden vuoksi syntyi polttomoottorien pakokaasujen puhdistukseen tarkoitettujen katalyyttien valmistajille tarve kehittää katalyyttikoostumuksia, joilla saavutettaisiin ilman rodiumia vastaava polttomoottorien pakokaasujen sisältämien vahingollisten aineiden, hiilimonoksidin ja hiilivetyjen konversio kuin rodiumia 20 sisältävillä katalyyteillä, sekä käytännön tarpeisiin riittävä typpioksidin konversio.

Osoittautui, että niin palladiumia kuin platinaakin sisältävissä katalyyteissä rodiumin korvaaminen on mahdollista kun normaali jalometallimäärä pidetään vakiona ja 25 samanaikaisesti kantaja-aineen ceriumoksidipitoisuus on esillä olevan keksinnön mukaisella korkealla tasolla.

Samanaikaisesti platinaa ja palladiumia sisältävien katalyyttien käyttö vahingollisten aineiden päästöjen vähentämiseksi on tunnettu jo kauan, kuitenkin niiden vaikutus perustui hiilimonoksidin ja hiilivetyjen poistamiseen hapettamalla. Vasta lisäämällä esillä olevan keksinnön 30 mukaisesti suuri määrä ceriumoksidia kantaja-aineeseen saatiin aikaan Pt/Pd-katalyytti, jolla lisäksi on kyky pelkistää typpioksideja. Tämä ominaisuus on tähän asti 35 saatu aikaan käyttämällä joko erittäin kallista rodiumia

tai tuskin saatavilla olevaa iridiumia, minkä vuoksi kaikkien hiilimonoksidin, hiilivetyjen ja typpioksidin samanaikaiseen poistamiseen tarkoitettujen katalyyttien oli sisällettävä, ja ne käytännössä myös sisälsivät, rodiumia.

5           Keksinnölle on tunnusomaista, että päällyste on kerrosmainen, jolloin ensimmäinen, alempi kerros sisältää platinaa ja toinen ylempi kerros sisältää palladiumia.

          Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että kantaja päällystetään alumiinioksidin vesisuspensiolla, joka sisältää ceriumsuolaa ja/tai kiinteätä ceriumyhdistettä sekä mahdollisesti jokin yhdiste promoottoriaineista zirkoni, lantaani, neodyymi, praseodyymi ja/tai nikkeli, kuivataan ja hehkutetaan tämä ensimmäinen päällyste ilmassa 300 - 950 °C:ssa, impregnoidaan tämän jälkeen platinasuolan vesiliuoksella, kuivataan ja hehkutetaan mahdollisesti välillä, valmistetaan vastaavasti toinen ceriumia ja mahdollisesti promoottoreita sisältävä alumiinioksidikerros ja impregnoidaan sitten palladiumsuolan vesiliuoksella, kuivataan ja hehkutetaan lopuksi, jolloin molempien jalometallipitoisten kerrosten välihehkutus ja loppuhehkutus suoritetaan lämpötiloissa yli 250 °C.

          Seuraavassa esiteltävässä, esillä olevaan keksintöön liittyvässä tutkimuksessa vaihtelee ceriumdioksidin määrä ensinnäkin riippuen alumiinioksidin käyttömuodosta, joka voi olla saostettu kerros huokoisen, inertin kantaja-aineen pinnalla (washcoat) tai muotopuristetut irtokappaleet (kuulat, sauvat, tabletit ym.), koska havaittiin, että diffuusio-olosuhteet irtokappaleissa ovat erilaiset kuin pintakerroksessa.

          Alumiinioksidista pintakerrosta muodostettaessa tulevat kysymykseen kaikki alumiinioksidin kristallimuodot, (yksinään tai seoksina) poikkeuksena  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siten, että BET-menetelmän mukaan määritetty katalyytin ominaispinta-ala vaihtelee välillä 40 - 250 m<sup>2</sup>/g.

Muotoiltujen irtokappaleiden irtotiheys aktiiviseksi eli katalysoivaksi alumiinioksidiksi laskettuna on keskimäärin  $500 \text{ kg/m}^3$ . Ceriumsuolan vesiliuoksesta impregnoimalla, kuivaamalla ja kalsinoimalla saostettu ceriumdioksidi täyttää alumiinioksidikappaleet olennaisesti yhtäläisesti.

Jotta katalyytille saataisiin tilavuusyksikköä kohti ceriumdioksidilla vastaava hapensitomiskyky kuin on alumiinioksidilla päällystetyillä katalyyteillä, joiden alumiinioksidipitoisuus on noin  $100 \text{ kg/m}^3$  katalyytin tilavuutta, täytyy ceriumpitoisuus säätää vastaavan alhaiselle tasolle kuin on monoliittikatalyyteissä.

Yllättävästi osoittautui, että kolmen komponentin yhdistelmässä Pt/Pd/CeO<sub>2</sub> lisättäessä tavallinen määrä jalometalleja niiden toiminta saadaan lähes samalle tasolle kuin tavallisella platinaa, rodiumia ja ceriumdioksidia sisältävällä koostumuksella, kunhan ceriumdioksidipitoisuutta keksinnön mukaisesti nostetaan. Jalometalleja käytetään kuten tavallista, vesiliukoisina suoloina.

Keksinnön mukaisessa katalyytissä voidaan katalyytin aktiivisuuden, kuumuuden sietokyvyn, nk. laihastabiilisuuden (kun pakokaasujen  $\lambda > 1$ ) tai käyttöajan vuoksi maksimissaan 20 paino-% alumiinioksidista korvata zirkoniumoksidilla, lantaanioksidilla, neodyymioksidilla, praseodyymioksidilla tai nikkelioksidilla joko puhtaina aineina tai seoksina.

Käytettäessä nikkelioksidia, yksinään tai seoksena saadaan aikaan hiilivetyjen konversio raskaalla pakokaasualueella ja olennainen rasvaisella käynnillä ( $\lambda < 1$ ) ilmenevän rikkivetypäästön väheneminen.

Tärkeän modifikaatiokomponentin, ceriumdioksidin, saostamiseen tarvittavan korkeassa konsentraatiossa soveltuvat ceriumnitraatin ohella ammoniumceriumnitraatti, ceriumoksaatti, ceriumkloridi, ceriumkarbonaatti, ceriumdioksidi tai ceriumhydroksidi ja muut ceriumsuolat, ennen

5 kaikkea cerium(III)asettaatti. Sitä voidaan käyttää veteen valmistettuna impregnointiliuoksena irtokappalekatalyyttien sekä päällystettyjen katalyyttien valmistamiseen. Viimeksi mainittuja valmistettaessa on olemassa myös mahdollisuus että kaikki mainitut yhdisteet sekoitetaan kiinteässä olomuodossa alumiinioksidiin.

10 Hyödylliseksi osoittautunut toimenpide, varsinkin stabiloitaessa aktiivisen alumiinioksidin ominaispinta-alaa jatkuvaa käyttöä varten, on alumiinioksidiverkon esistabilointi maa-alkalimetallioksidilla, piidioksidilla, zirkoniumoksidilla tai harvinaisten maametallien oksideilla. Erään keksinnön mukaisen muunnelman mukaan saavutetaan tällä käytössä etua.

15 Esillä olevan keksinnön piirissä osoittautui lisäksi välttämättömäksi menetelmä molempien jalometallien erottamiseksi toisistaan, jotta kummankin jalometallin erityisominaisuudet voitaisiin hyödyntää.

20 Eräs esillä olevan keksinnön edullinen suoritusmuoto perustuu siihen, että saostettaessa alumiinioksidi inertin, huokoisen kantaja-aineen pinnalle ceriumoksidia ja mahdollisesti muita komponentteja sisältävä alumiinioksidi saostetaan vesisuspension avulla kahdeksi kerrokseksi, joista ensimmäinen kerros impregnoidaan platinasuolan vesiliuoksesta, kuivataan ja mahdollisesti hehkutetaan ja 25 toinen kerros impregnoidaan palladiumsuolan vesiliuoksesta ja kuivataan ja täten aikaansaatu katalyyttin esiastetta hehkutetaan mahdollisesti vetyä sisältävässä kaasuvirrassa.

30 Lisäksi käsitellään esitellyn katalyyttin käyttöä hiilimonoksidin, hiilivetyjen sekä typpioksidin samanaikaiseen konvertointiin polttomoottorin pakokaasuista.

Keksintöä selvitetään lisäksi seuraavien suoritus-esimerkkien avulla.

#### Esimerkki 1

35 Kordieriitista valmistettu kantaja-ainekappale,

jonka huokostiheys oli 62 huokosta/cm<sup>2</sup>, halkaisija 102 mm ja pituus 152 mm pinnoitettiin kastamalla 35-%:seen vesisuspensioon, joka sisälsi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (140 m<sup>2</sup>/g), cerium(III)-asetaatia ja zirkonyyliasetaatia oksidiksi laskettuna suhteessa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> = 58:39:3.

Ylimääräinen suspensio poistettiin puhaltamalla ja pinnoitettu monoliitti kuivattiin kahden tunnin ajan 120 °C:ssa, jonka jälkeen sitä hehkutettiin 600 °C:ssa, jolloin CeO<sub>2</sub> ja ZrO<sub>2</sub> muodostuivat asetaateistaan. Saostettu kerros koostui 128 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 86 g CeO<sub>2</sub> ja 7 g ZrO<sub>2</sub>. Täten muodostunut kappale impregnoitiin lopuksi vesiliuoksessa, joka sisälsi 0,59 g Pd palladiumdinitraattina ja 1,18 g Pt muodossa H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Jalometallipinnoitetun monoliitin kuivausta seurasi 4-tuntinen pelkistys 550 °C:ssa kaasuseoksella, jonka koostumus oli N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>= 95:5.

#### Esimerkki 2

Valmistettiin esimerkin 1 mukainen katalyytti ainoana eroavaisuutena, että saostettiin vain 0,88 g Pd ja 0,88 g Pt.

#### Esimerkki 3 (vertailuesimerkki)

Kantaja-ainekappale pinnoitettiin esimerkin 1 mukaisesti saostamalla oksidikerros. Lisäksi saostettiin Pt:n ja Pd:n asemesta, kuitenkin samoissa olosuhteissa impregnoimalla 1,47 g Pt muodossa H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ja 0,29 g Rh muodossa RhCl<sub>3</sub>.

#### Esimerkki 4 (vertailuesimerkki)

Esimerkin 1 mukainen keraaminen kanta-ainekappale pinnoitettiin 30-%:sella vesisuspensiolla, joka sisälsi CeO<sub>2</sub>, saostettu ceriumtrinitraatista, ja γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (140 m<sup>2</sup>/g) suhteessa 5:95. Hehkutuksen jälkeen oli monoliitin pinnalla 152 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja 8 g CeO<sub>2</sub>. Muut valmistusparametrit olivat esimerkin 1 mukaiset.

#### Esimerkki 5

Esimerkkien 1 - 4 mukaisesti valmistetuista kata-

lyyteistä porattiin huokosten suuntaisesti 38 mm halkaisijaltaan oleva, sylinterimäinen koekappale, joka asennettiin monikammiokooreaktoriin ja jonka toimintaa kolmitiekatalyyttinä Otto-moottorin pakokaasuvirrassa tutkittiin.

5 Koemoottorina toimi 4-sylinterinen ruiskumoottori, jonka sylinteritilavuus oli 1781 cm<sup>3</sup> ja joka oli varustettu firma Boschin valmistamalla K-JETRONIC:lla.

10 Katalyytin matalalämpötila-aktiviteetin arvioimiseksi määrättiin lämpötila, jossa 50 % pakokaasuvirran sisältämästä hiilimonoksidista, hiilivedyistä ja typpioksidista on konvertoitunut ( $\lambda = 0,995$ ).

Lisäksi määritettiin katalyytin aktiivisuus 450 °C:ssa dynaamisella testillä, missä värähtelytaajuus oli 1 Hz ja  $\lambda$ -amplitudi 0,034. Tilavuusvirta oli 15 64 000 h<sup>-1</sup>. Ennen katalyyttiä pakokaasun koostumus vaihteli seuraavasti:

	CO	2,4 - 1,4	tilavuus-%
	HC	450 - 350	ppm
	NO <sub>x</sub>	2500 - 2000	ppm
20	O <sub>2</sub>	1,0	tilavuus-%
	CO <sub>2</sub>	13 - 14	tilavuus-%

Pitkäaikaiskäyttämisen määrittämiseksi katalyyttiä pidettiin yhtäjaksoisesti 100 tunnin ajan moottorin pakokaasuvirrassa pakokaasun lämpötilan vaihdellessa välillä 450 - 850 °C.

Tämän kokeen tulokset esillä olevan keksinnön mukaisella katalyytillä sekä vertailukatalyytillä on koottu taulukkoon 1.

30 Kuten mittaustulokset osoittavat, ovat esillä olevan keksinnön mukaiset, esimerkkien 1 ja 2 mukaisesti valmistetut katalyytit ja vertailuesimerkin 3 mukainen katalyytti erityisen tärkeällä dynaamisen konversion alueella sekä tuoreena että 100 tunnin rasituksen jälkeen samantarvoiset vaikkakin käynnistysvaiheessa esiintyy niin tuoreella katalyytillä kuin 100 tunnin rasituksen jälkeenkin

Pt/Rh katalyyttiin verrattuna epäedullisuuksia. Nämä huonot puolet eivät kuitenkaan ole niin merkittäviä, varsinkin dynaamisessa konversiossa saavutettujen hyvien tulosten valossa, että ne estäisivät keksinnön mukaisen Pt/Pd katalyytin käytön kolmitiekatalyyttinä.

Vertailuesimerkin 4 mukaisen katalyytin koostumus vastaa normaalin, kaupallisen Pt/Pd-hapetus-katalyytin, jonka ceriumdioksidipitoisuus on alhainen, koostumusta ja eroaa siten keksinnön mukaisesta katalyytistä sekä käyttötarkoituksensa että selvästi erilaisen kantaja-aineen ceriumdioksidipitoisuutensa puolesta.

Tällaisen kaupallisen hapetus-katalyytin aktiviteetti edellä kuvatuslaisessa kolmitiekatalyyttikokeessa on, varsinkin NO<sub>x</sub>-yhdisteiden konversion osalta, selvästi alhaisempi kuin keksinnön mukaisen esimerkkien 1 ja 2 mukaisesti valmistetun ceriumpitoisuudeltaan korkean Pt/Pd-katalyytin. Näiden tulosten vuoksi eivät sellaiset, erityisesti hapetustarkoitukseen valmistetut alhaisen ceriumpitoisuuden omaavat Pt/Pd-katalyytit sovellu käytännössä kolmitiekatalyyteiksi, kun taas tätä tarkoitusta varten valmistetut, keksinnön mukaiset, esimerkkien 1 ja 2 mukaisesti valmistetut katalyytit ovat vielä riittävän aktiivisia.

Seuraavissa esimerkeissä 6 - 8 osoitetaan, että keksinnön mukaisten katalyyttien aktiivisuus on jopa korkeampi kuin kaupallisten, esim. saksalaisessa patentissa 29 07 106 kuvattujen Pt/Rh-katalyyttien.

#### Esimerkki 6

Keraaminen monoliitti, jonka huokostiheys on 62 huokosta/cm<sup>2</sup>, halkaisija 102 mm ja pituus 152 mm pinnoitettiin kastamalla kappale suspensioon, joka sisälsi γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (150 m<sup>2</sup>/g), ceriumasettaattia ja zirkonyylnittraattia oksidien suhteessa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> = 65:28:7.

Ylimääräisen suspension poispuhaltamisen jälkeen pinnoitettua kappaletta kuivattiin 120 °C:ssa ja aktivoitiin tunnin ajan 900 °C:ssa.

Pinnoitemäärä oli 145 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 62 g CeO<sub>2</sub> ja 15,5 g ZrO<sub>2</sub>. Tälle kantaja-aineella pinnoitetulle monoliitille saostettiin impregnoimalla vesiliuoksesta 0,69 g Pd PdCl<sub>2</sub>:na ja 1,39 g Pt H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>:na. Impregnoidun muotokappaleen kuivausta 150 °C:ssa seurasi kaksituntinen pelkistys 500 °C:lla vetyvirralla.

Esimerkki 7 (vertailuesimerkki)

Vertailukatalyytti vastasi mitoiltaan ja valmistusolosuhteiltaan esimerkin 6 katalyyttiä. Eroavaisuutena oli sekä kantaja-aineen koostumus (139 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 g CeO<sub>2</sub>, 12 g ZrO<sub>2</sub> ja 6 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), joka kantaja-aine saostettiin γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:n (150 m<sup>2</sup>/g), ceriumasettiin, zirkonyyliasettiin ja rautaksidin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vesisuspensiosta että myös platinan ja rodiumin määrät, Pt saostettiin 1,47 g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>:na ja Rh 0,29 g Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:na.

Esimerkki 8

Esimerkkien 6 ja 7 mukaisten katalyyttien ominaisuuksia kolmitiekatalyytteinä testattiin peräkkäin Ottomoottorin pakokaasuvirrassa. Koeolosuhteet vastasivat esimerkissä 6 kuvattuja sillä eroavaisuudella, että dynaamisen konversion määrityksen amplitudi oli 0,068 ja tilavuusvirta 73 000 h<sup>-1</sup>. Olosuhteita vastaavat pakokaasukoostumukset olivat:

	CO	3,3	-	2,2 tilavuus-%
25	HC	510	-	420 ppm
	NO <sub>x</sub>	1500	-	2100 ppm
	O <sub>2</sub>			1,6 tilavuus-%
	CO <sub>2</sub>	12	-	13 tilavuus-%

Vahingollisten aineiden konversio katalyytissä mitattiin tuoreelle katalyytille sekä 24 tuntisen hehkutuksen 950 °C:ssa ilmassa jälkeen. Vertaa tässä taulukkoon 2.

Tuoreelle katalyytille mitattiin keksinnön mukaisella Pt/Pd-katalyytillä Pt/Rh-vertailukatalyyttiin verrattuna dynaamisessa testissä verrattain suuria konversionopeuksia. Käynnistysvaiheessa on vertailukatalyytillä

etunsa CO:n ja hiilivetyjen konversion suhteen (alhaisempi lämpötila 50 % konversiolla), mutta osoittautuu typpioksidin suhteessa heikommaksi.

5 Lopuksi samoja katalyyttejä hehkutettiin 950 °C:ssa ilmassa 24 tunnin ajan katalyyttien stabiilisuuden testaamiseksi moottorin ajoittain laimeammissa ajo-olosuhteissa ( $\lambda > 1$ ), mikä on normaalia uusille kolmitiekatalyyteille, ja samanaikaisesti korkeassa lämpötilassa.

10 Keksinnön mukaisella korkeamman ceriumoksidipitoisuuden omaavalla Pt/Pd-katalyytillä mitattiin huomattavasti korkeampia konversionopeuksia dynaamisessa testissä sekä olennaisesti paremmat käynnistysolosuhteet kuin vertailukatalyytillä. Tässä tapauksessa CO:n, hiilivetyjen ja typpioksidien 50 %:sen konversion lämpötila > 450 °C oli 15 normaalien mittausrajojen ulkopuolella eikä sitä näin ollen saavutettu.

#### Esimerkki 9

20 Sylinterimäinen, kordieriitista valmistettu kanta- ja-ainekappale, jonka halkaisija on 102 mm, pituus 76 mm ja huokostiheys 62 huokosta/cm<sup>2</sup>, pinnoitetaan kastamalla 30 %:seen vesisuspensioon, joka sisältää alumiinioksidia (140 m<sup>2</sup>/g), ceriumasetaattia ja zirkoniumasetaattia.

25 Ylimääräinen suspensio poistetaan puhaltamalla paineilmalla ja pinnoitettu monoliitti kuivataan 120 °C:ssa. Tämä pinnoitusvaihe mahdollisesti toistetaan halutun pinnoitemäärän saostamiseksi. Lopuksi pinnoitettua monoliittia hehkutetaan 45 minuutin ajan 600 °C:ssa, jolloin cerium- ja zirkoniumasetatti hajoavat oksideikseen. Saostettujen oksidien määrä ja laatu on annettu taulukossa 3.

30 Täten valmistettu monoliitti impregnoidaan PdCl<sub>2</sub>:n ja H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>:n vesiliuoksessa, joka sisältää Pd ja Pt suhteessa 1:2. Saostettu jalometallimäärä oli 1,1 g per katalyytti.

35 Jalometalli-impregnoidun monoliitin kuivausta 150 °C:ssa seuraa kaksituntinen pelkistys 550 °C:ssa kaasuseoksella, jonka koostumus on N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 95:5.

Esimerkki 10

Valmistettiin esimerkin 9 mukainen katalyytti sillä eroavaisuudella, että palladiumin ja platinan suhde oli Pd:Pt = 3:1.

5

Esimerkki 11

Valmistettiin esimerkin 9 mukainen katalyytti sillä eroavaisuudella, että ceriumasetaatin sijasta käytettiin kiinteätä ceriumdioksidia,  $\text{CeO}_2$ , joka saatiin hajottamalla ceriumkarbonaattia termisesti ilmassa lämpötilassa 500 °C.

10

Esimerkki 12

Esimerkin 9 mukaisesti valmistettu katalyytti, missä saostussuspensio sisälsi nikkelioksidia.

Esimerkki 13

Esimerkin 9 mukaisesti valmistettu katalyytti, missä saostussuspension ceriumasetaatikonsentraatio oli korkea ja se sisälsi myös harvinaisten maametallien asetaatteja. (La:Nd:Pr = 61:21:8).

15

Esimerkki 14

Esimerkin 9 mukaisesti valmistettu katalyytti sillä eroavaisuudella, että se ei sisältänyt lainkaan  $\text{Zr}_2\text{O}_3$ , eikä katalyyttiä pelkistetty.

20

Esimerkki 15

Katalyytti, jonka kerrosrakenne, mitat, pinnoite ja jalometallisisältö olivat samat kuin esimerkin 9 mukaisella katalyytillä valmistettiin seuraavasti:

25

Ensimmäisessä valmistusvaiheessa saostettiin 2/3 kokonaismäärästä. Pinnoitettu monoliitti kuivattiin, hehkutettiin 45 minuuttia 600 °C:ssa ilmassa ja peitettiin sen jälkeen  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -liuoksella, kuivattiin ja sitä hehkutettiin 500 °C:ssa ilmassa.

30

Toisessa valmistusvaiheessa saostettiin palladiumpitoiselle monoliitille puuttuva kolmannes saostettavasta määrästä, kuivattiin ja hehkutettiin 45 minuuttia 600 °C:ssa ilmassa. Lisäksi katalyytti impregnoidaan  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -liuoksella, kuivataan ja pelkistetään 2 tuntia

35

550 °C:lla kaasuseoksella, jonka koostumus oli 5 % vetyä ja 95 % typpeä.

#### Esimerkki 16

Yhteen kuutiodesimetriin kuulamaisia kantaja-ainekappaleita (partikkelien halkaisija 2 - 4 mm, kaatotiheys 560 g/dm<sup>3</sup>, ominaispinta-ala 105 m<sup>2</sup>/g, huokostilavuus 0,85 cm<sup>3</sup>/g), jotka on esistabiloitu 2 paino-%:lla La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (La:Nd = 2:1), saostetaan impregnoimalla 47 g CeO<sub>2</sub>.

Impregnointi suoritetaan kahdessa vaiheessa kaatamalla pinnoitettavan kappaleen pinnalle ceriumasetatin vesiliuosta. Jokaista impregnointivaihetta seuraa kuivaus 120 °C:ssa ja yhden tunnin hehkutus 500 °C:ssa.

Seuraavaksi saostetaan 1,2 g jalometalleja Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:n ja H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>:n vesiliuoksesta, missä on palladiumia ja platinaa suhteessa 2:5. Kuivauksen, 120 °C:ssa, jälkeen katalyyttiä hehkutetaan 450 °C:ssa ilmassa ja pelkistetään sen jälkeen tunnin ajan 550 °C:ssa kaasuseoksella, jonka koostumus on N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 95:5.

#### Esimerkki 17

1 dm<sup>3</sup> kuulamaisia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:sta valmistettuja kantaja-ainekappaleita (partikkelin halkaisija 2 - 4 mm, kaatotiheys 430 g/dm<sup>3</sup>, ominaispinta-ala 108 m<sup>2</sup>/g, huokostilavuus 1,08 cm<sup>3</sup>/g) pinnoitettiin impregnoimalla kappaleiden pinnalle kahdessa vaiheessa 80 g CeO<sub>2</sub> ja 10 g ZrO<sub>2</sub> vastaavista asetaateista. Kuivaus- ja hehkutusolosuhteet esimerkin 16 mukaiset.

Impregnointia seuraavaan jalometalli-impregnointiin käytettiin Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Jalometallikonsentraatio oli 1,0 g/m<sup>3</sup> katalyyttiä, palladiumin ja platinan painosuhte oli Pd:Pt = 1:1. Kuivauksen, 120 °C:ssa, jälkeen katalyytti pelkistettiin 650 °C:ssa kaasuseoksella, jonka koostumus oli N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 95:5.

#### Esimerkki 18

Esimerkkien 9 - 17 mukaisilla katalyyteillä sekä tuoreilla että 12 tuntia 800 °C:ssa vanhennetuilla, suo-

ritettiin käyttötekninen koe käyttäen synteettisesti valmistettua pakokaasuseosta. Koetta varten porattiin mono-liittisestä katalyytistä sylinterimäinen koekappale, jonka halkaisija oli 25 mm ja pituus 75 mm ja joka koekappale asennettiin kooreaktoriin, jonka tilavuusvirta oli 50 000 h<sup>-1</sup>. Irtokappalekatalyyttejä käytettiin tilavuusasteeltaan vastaava määrä.

		Koekaasun koostumus	
	CO <sub>2</sub>	14	tilavuus-%
10	O <sub>2</sub>	0,75 ± 0,75	tilavuus-%
	CO	1	tilavuus-%
	H <sub>2</sub>	0,33	tilavuus-%
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (2/1)	0,05	tilavuus-%
	NO	0,1	tilavuus-%
15	H <sub>2</sub> O	10	tilavuus-%
	N <sub>2</sub>	loppuosa	

Dynaaminen testi suoritettiin 400 °C:ssa taajuudella 1 Hz. Käynnistysolosuhteet mitattiin NO:lle kun  $\lambda = 0,995$  ja CO:lle ja hiilivedyille kun  $\lambda = 1,01$  lämmitysnopeudella 30 K/min.

Kokeista saadut katalyyttien aktiivisuudet on koottu taulukkoon 4.

Taulukko 1

Esimerkkien 1-4 mukaisten katalyyttien aktiivisuudet

Esimerkin katalyytti	Konversio kun $T = 0^{\circ}\text{C}$ $\lambda = 0,995$			Konversio (%) kun $\lambda = 0,995$								
	Tuore katalyytti			Tuore katalyytti								
	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>						
1	312	318	364	325	329	401	99	97	98	97	96	94
2	318	321	375	332	335	421	98	95	97	97	95	94
3*	295	297	316	305	308	340	98	93	99	98	93	96
4*	325	331	>450	348	351	>450	92	96	83	80	84	61

\* vertailuesimerkki

Taulukko 2

Esimerkkien 6 ja 7 mukaisten katalyyttien aktiivisuuden vertailu

5			Esimerkin 6 mukainen katalyytti	Esimerkin 7 mukainen katalyytti
	Tuore			
	50 % konversio			
	$\lambda = 1,02$	CO	275 °C	290 °C
10	$\lambda = 1,02$	HC	278 °C	295 °C
	$\lambda = 0,984$	NO <sub>x</sub>	330 °C	292 °C
	Dynaaminen konversio			
	$\lambda = 0,995$	CO	98 %	97 %
		HC	98 %	96 %
15		NO <sub>x</sub>	98 %	97 %
	Vanhennettu 24 h 950 °C:ssa ilmassa			
	50 % konversio			
	$\lambda = 1,02$	CO	383 °C	> 450 °C
20	$\lambda = 1,02$	HC	383 °C	> 450 °C
	$\lambda = 0,984$	NO <sub>x</sub>	> 450 °C	> 450 °C
	Dynaaminen konversio			
	$\lambda = 0,995$	CO	80 %	6 %
		HC	90 %	8 %
25		NO <sub>x</sub>	62 %	5 %

## Taulukko 3

Esimerkkien 9-15 mukaisten katalyyttien koostumus

Esi- merkki	Pinnoitteen koostumus, g/monoliitti		muut lisäaineet	Jalometallien suhde aktiivisessa faasissa
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>		
9	64	36	3,5 ZrO <sub>2</sub>	Pd : Pt = 1 : 2
10	63	36	3,5 ZrO <sub>2</sub>	Pd : Pt = 3 : 1
11	64	36	3,5 ZrO <sub>2</sub>	Pd : Pt = 1 : 2
12	66	36	8 NiO 3,5 ZrO <sub>2</sub>	Pd : Pt = 1 : 2
13	52	46	5 SE-oksidi	Pd : Pt = 1 : 2
14	64	36	--	Pd : Pt = 1 : 2
15	64	36	3,5 ZrO <sub>2</sub>	Pd : Pt = 1 : 2

## Taulukko 4

Käynnistysolosuhteet ja vahingollisten aineiden konversio dynaamisessa kokeessa, esimerkkinä 9-17 mukaiset katalyytit

Esimerkki	Käynnistyslämpötila, 50 % konversio T °C				Konversio (%) $\lambda = 0,995$		
	CO*	HC*	NO**	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>
Tuore 9	192	221	200		99	98	99
10	198	224	205		99	99	99
11	185	210	190		98	99	99
12	195	218	199		99	99	99
13	205	230	212		97	96	97
14	186	212	194		97	99	99
15	196	224	204		99	99	99
16	223	246	238		96	97	98
17	231	256	241		97	96	98
Van- hen- nettu 9	197	261	311		94	93	83
10	201	269	330		94	94	79
11	212	286	360		90	91	73
12	202	271	321		95	94	85
13	203	268	315		94	93	82
14	215	290	373		89	90	72
15	195	255	305		95	94	84
16	250	294	348		90	89	78
17	246	288	337		92	91	81

\* CO ja hiilivedyt  $\lambda = 1,01$ ; \*\* NO  $\lambda = 0,995$

## Patenttivaatimukset

1. Rodiumvapaa kolmitoimikatalysaattori, jossa on hunajakennomuotoinen keraaminen tai metallinen kantaja, siirtymäsarjan alumiinioksidista koostuva päällyste, jolloin päällyste sisältää 25 - 50 paino-% ceriumdioksidia ja 0,03 - 3 paino-% palladiumia ja platinaa painosuhteessa 0,1:1 - 10:1, jolloin alumiinioksidin, ceriumdioksidin ja jalometallin painomäärät yhdessä muodostavat 100 %, t u n n e t t u siitä, että päällyste on kerrosmainen, jolloin ensimmäinen, alempi kerros sisältää platinaa ja toinen ylempi kerros sisältää palladiumia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että enintään 20 paino-% alumiinioksidista on korvattu yhdellä seuraavista yhdisteistä tai niiden seoksilla: zirkoniumdioksidi, lantaanioksidi  $\text{La}_2\text{O}_3$ , neodyymioksidi  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , praseodyymioksidi  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ja nikkelioksidi  $\text{NiO}$ .

3. Patenttivaatimusten 1 tai 2 mukainen katalysaattori, t u n n e t t u siitä, että alumiinioksidihila on esistabiloitu maa-alkalimetallioksidilla, piidioksidilla, zirkoniumdioksidilla tai harvinaisten maametallien oksideilla.

4. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 - 3 mukaisen katalysaattorin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kantaja päällystetään alumiinioksidin vesisuspensiolla, joka sisältää ceriumsuolaa ja/tai kiinteätä ceriumyhdistettä sekä mahdollisesti jokin yhdiste promoottoriaineista zirkoni, lantaani, neodyymi, praseodyymi ja/tai nikkeli, kuivataan ja hehkutetaan tämä ensimmäinen päällyste ilmassa 300 - 950 °C:ssa, impregnoidaan tämän jälkeen platinasuolan vesiliuoksella, kuivataan ja hehkutetaan mahdollisesti välillä, valmistetaan vastaavasti toinen ceriumia ja mahdollisesti promoottoreita sisältävä alumiinioksidikerros ja impregnoidaan sitten palladium-

suolan vesiliuoksella, kuivataan ja hehkutetaan lopuksi, jolloin molempien jalometallipitoisten kerrosten välihehkutus ja loppuhehkutus suoritetaan lämpötiloissa yli 250 °C.

5           5. Patenttivaatimusten 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ceriumdioksidi tuodaan cerium(III)asetaattina.

10           6. Patenttivaatimusten 4 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään maa-alkalimetallioksidilla, piidioksidilla, zirkoniumoksidilla tai harvinaisten maametallien oksideilla sinänsä tunnetulla tavalla esistabilisoitua alumiinioksidia.

15           7. Patenttivaatimusten 4 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että molemmat jalometallipitoiset alumiinioksidikerrokset lopuksi hehkutetaan vetyä sisältävässä kaasuvirrassa.

20           8. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukaisen katalyysaattorin käyttö polttomoottorin pakokaasujen hiilimonoksidin, hiilivetyjen ja typpioksidin samanaikaiseksi konvertoimiseksi.

## Patentkrav

1. Rhodiumfri trevägskatalysator med en honungs-  
cellformad inert, keramisk eller metallisk bärare, ett  
5 överdrag av aluminiumoxid ur övergångsserien, varvid över-  
draget innehåller 25 - 50 vikt-% ceriumdioxid och 0,03 - 3  
vikt-% palladium och platina i viktförhållandet 0,1:1 -  
10:1, viktmängderna av aluminiumoxid, ceriumdioxid och  
ädelmetall tillsammans utgör 100 vikt-%, k ä n n e -  
10 t e c k n a d därav, att överdraget är skiktartat, varvid  
det första undre skiktet innehåller platina och det andra  
övre skiktet innehåller palladium.

2. Katalysator enligt patentkrav 1, k ä n n e -  
t e c k n a d därav, att högst 20 vikt-% av aluminium-  
15 oxiden är ersatt med ett eller flera ämnen i blandning av  
zirkoniumdioxid, lantanoxid  $\text{La}_2\text{O}_3$ , neodymoxid  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , prase-  
odymoxid  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  och/eller nickeloxid  $\text{NiO}$ .

3. Katalysator enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n -  
n e t e c k n a d därav, att aluminiumoxidgittret är för-  
20 stabiliserat med jordalkalimetalloxid, kiseldioxid, zir-  
koniumdioxid eller med sällsynta jordartsmetalloxider.

4. Förfarande för framställning av en katalysator  
enligt patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t där-  
av, att man överdrager en bärare med ett ceriumsalt och/-  
25 eller en fast fast ceriumförening samt eventuellt en vat-  
tendispersion av aluminiumoxid som innehåller en förening  
av promotorelementen zirkonium, lantan, neodym, praseodym  
och/eller nickel, torkar och glödgar detta första skikt i  
luft vid 300 - 950 °C, samt impregnerar detta med en vat-  
30 tenlösning av platinasalt, torkar och glödgar eventuellt  
emellan, framställer på motsvarande sätt ett annat cerium  
och eventuellt promotorer innehållande aluminiumoxidskikt  
och impregnerar detta med en vattenlösning av palladium-  
salt, torkar och glödgar, varvid mellanglödningen och den  
35 slutliga glödningen av de båda ädelmetallhaltiga skikten  
utföres vid temperaturer över 250 °C.

5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att ceriumdioxiden införes som  
cerium(III)acetat.

5 n e t e c k n a t därav, att man använder aluminiumoxid  
som är förstabiliserad med jordalkalimetalloxid, kiseldi-  
oxid, zirkoniumdioxid eller med sällsynta jordartsmetall-  
oxider på ett i och för sig känt sätt.

10 n e t e c k n a t därav, att de båda ädelmetallhaltiga  
skikten slutligen glödgas i en väte innehållande gasström.

15 8. Användning av en av en katalysator enligt pa-  
tentkraven 1 - 3 till samtidig konvertering av kolmonoxid,  
kolväten och kväveoxid hos avgaser från förbränningsmoto-  
rer.