



Nr 898.243

Internat. Klassif: B 01 J

Ter inzage
gelegd op:

17-05-1984

De Minister van Economische Zaken,

Gezien de octrooiwet van 24 mei 1854;

Gezien het Unieverdrag tot bescherming van de nijverheidseigendom;

Gezien het proces-verbaal op 17 november 19 83 te 11 uur 00

bij de Dienst voor de Nijverheidseigendom opgemaakt

BESLUIT :

Artikel 1. - Er wordt aan : N.V. BEKAERT S.A.
Otegemstraat, 83, 8550 Zwevegem

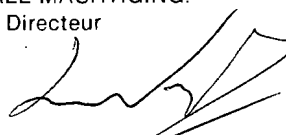
een uitvindingsoctrooi verleend voor: Katalysator, alsmede werkwijze ter
vervaardiging van deze katalysator en haar toepassing
(Uitv. : J. Uytterhoeven, P. Jacobs, L. Adriaensen en
J. Geerts)

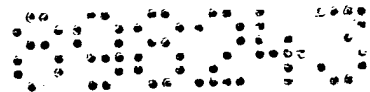
dewelke zij verklaart het voorwerp uitgemaakt te hebben
van een octrooiaanvraag ingediend in Nederland op
18 november 1982, nr. 82.04477

Artikel 2. - Dit octrooi wordt hem verleend zonder vooronderzoek, op zijn eigen verantwoor-
ding, zonder waarborg hetzij voor de wezenlijkheid, de nieuwheid of de verdiensten der uitvin-
ding, hetzij voor de nauwkeurigheid der beschrijving, en onverminderd de rechten van derden.

Bij dit besluit moet het dubbel gevoegd blijven van de beschrijving en van de tekeningen
der uitvinding, door de belanghebbende getekend, en tot staving van zijn octrooiaanvraag
ingediend.

Brussel, de 17 mei 19 84
BIJ SPECIALE MACHTIGING:
De Directeur


L. WUYTS



Beschrijving
ingediend tot het bekomen van een
u i t v i n d i n g s o c t r o o i
op naam van
N.V. BEKAERT S.A.
te Zwevegem
voor

KATALYSATOR, ALSMEDE WERKWIJZE TER VERVAARDIGING VAN DEZE
KATALYSATOR EN HAAR TOEPASSING

(Eerste aanvraag ingediend in Nederland op 18 november 1982 onder
nr. 82.04477.)

Door aanvraagster worden als uitvinders genoemd : Prof. Dr. Ir. J.
Uytterhoeven te Leuven, Dr. Ir. P. Jacobs te Gooik, Dr. Sc. L.
Adriaensen te Deerlijk en Ir. J. Geerts te Sint-Katelijne-Waver.

De uitvinding heeft betrekking op een katalysator omvatten-
de een metalen drager met een daarop aanwezige katalytisch werkzame
metaalhoudende laag met uitzondering van de edele metalen.

- 5 Bekend is reeds een katalysator bestaande uit een metaal-
gaas, waarop een katalytisch werkzame laag afgezet is van een
metaal, verkregen door op de metaaldraden van het gaas een oplossing

af te zetten van esters van een alcohol met een anorganisch zuur, welk anorganisch zuur een metaal bevat behorende tot de metalen van de groep IVa tot VIIa van het Periodiek Systeem. Uit de literatuur is bekend om bijvoorbeeld gebruik te maken van een mengsel van vana-
 5 diumzuur, permangaanzuur en koperacetaat men verestert met cyclopentanol en ethyleenglycol (zie US-A-3.951.866 en GB-A-1.440.789).

Na het aanbrengen van deze oplossing op de metaaldraden van het metaalgaas wordt gedroogd, en na verhitten onder vorming van een
 10 laag werkzaam metaaloxysde tenslotte gereduceerd in een waterstofatmosfeer.

Een dergelijke katalysator leent zich bijzonder goed voor het zuiveren van uitlaatgassen uit dieselmotoren.

15
 Gevonden is nu een katalysator met een zeer goede werking die eenvoudiger vervaardigd kan worden zonder toepassing van esters van alcoholen met zuren van metalen, zonder de bereiding van oplossingen van metaalzouten en esters, aanbrengen van deze oplossingen
 20 op de drager, gevolgd door drogen, oxyderen en reduceren.

Dit oogmerk wordt volgens de uitvinding bereikt doordat de katalytisch werkzame laag direkt uit de drager gevormd is door etsen van het oppervlak van de metalen drager, gevolgd door een reductie.

25
 Een dergelijke katalysator biedt het grote voordeel dat hij gemakkelijk vervaardigd kan worden door de drager alleen aan een oppervlaktebehandeling te onderwerpen zonder toepassing van zouten van de metalen, de metalen drager ook gemakkelijk bij reakties ontstane
 30 warmte kan afvoeren, alsmede een grote mechanische stevigheid en een geringe weerstand tegen gas- of vloeistofstroming bezit waardoor ook de katalysator na afloop van katalytische reakties gemakkelijk van een vloeibaar medium gescheiden kan worden. Bovendien kan men door de etsbehandeling van het oppervlak van de drager op zichzelf niet
 35 werkzame dragers gemakkelijk omzetten in zeer werkzame katalysatoren.



De goede werking van deze katalysatoren volgens de uitvinding is vermoedelijk te wijten aan de speciale wijze van verwijdering van een metaal uit het oppervlak van de drager die de katalytische werking van een ander metaal verhindert.

5

Het metaal van het drageroppervlak van de katalysator volgens de uitvinding kan uit een alliage bestaan waarbij het alliage dan met voordeel tenminste 50 % katalytisch werkzaam metaal bevat.

10

Het werkzame metaal is bij voorkeur titaan, chroom en/of ijzer.

15

Doelmatig wordt de etsbehandeling uitgevoerd op een drager verkregen door diffunderen van metaal van een metalen deklaag in een onderliggende dragerlaag, bij voorkeur geschiedt dit diffunderen onder verhitten en trekken van de beklede drager tot een draad of vezel met bijvoorbeeld een dikte van 10 tot 100 μ m.

20

Bij een drager van een tenminste ijzer- chroom- aluminium-yttrium bevattende legering bestaat de deklaag doelmatig uit koper en bij een titaandrager uit een ijzerlaag.

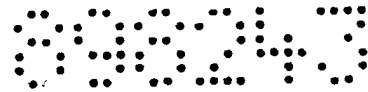
25

De etsbehandeling geschiedt bij voorkeur met een anorganisch zuur, in het bijzonder een oxyderend zuur en meer in het bijzonder salpeterzuur.

30

De drager kan uit een plaat bestaan. Met voordeel bestaat echter de drager uit draden of vezels, die dan een gaas of vilt of metaalwol kunnen vormen. De draden of vezels kunnen ook door sinteren van hun aanrakingsgebieden met elkaar verenigd zijn. Wanneer de drager uit vezels bestaat, worden deze bij voorkeur vervaardigd volgens de werkwijze van het gebundeld trekken, zoals bijvoorbeeld beschreven in het US-A-3.277.564. Het verwijderen van de matrix bijvoorbeeld koper bij roestvaste staalvezels geschiedt

35



door het beitsen of etsen in salpeterzuur. Deze etsbewerking, gevolgd door een geschikte reductie van de vezels leidt tot de vorming van katalytische actieve metaalvezels. Het is duidelijk dat de etsbewerking hierbij een dubbele werking heeft, namelijk, verwijde-
5 ren van het matrixmateriaal en voorbereiden van het oppervlak voor de daaropvolgende reductie voor het katalytisch activeren van de vezels.

Het is vanzelfsprekend ook mogelijk de katalysator volgens
10 de uitvinding te ondersteunen door één of meer roosters.

Doelmatig bestaat de drager uit een vilt van vezels met een dikte van tenminste 4 μ m en bij voorkeur 10 tot 100 μ m.

15 Opgemerkt wordt, dat het op zichzelf bekend is om edelmetaalgazen, zoals platinagazen, alsmede stroken van platina-rhodiumlegeringen, te gebruiken als katalysatoren voor de oxydatie van ammoniak tot salpeterzuur, terwijl metaalvliesen bekend zijn als katalysatoren voor het katalytisch naverbranden van uitlaatgassen
20 van voertuigen, zie DE-C-1.594.716.

Voorts is bekend om uit vezels van zilver, platina, rhodium palladium of een legering daarvan een katalytisch werkzaam viltproduct te vormen, zie DE-A-2.829.035.

25 De katalysator volgens de uitvinding heeft naast een grote werkzaamheid en zijn eenvoudige vervaardiging het grote voordeel dat de katalysator zeer gemakkelijk verwijderd kan worden na het uitvoeren van katalytische reacties. Bij bepaalde reacties kunnen de als
30 viltten uitgevoerde katalysatoren zelfs gebruikt worden als filtra-
tiemedium.

Met bijzonder voordeel bestaat het oppervlak van de metalen drager uit een ijzerchroomlegering die doelmatig eveneens tenminste
35 aluminium en yttrium bevat, doch ook andere metalen zoals titaan zijn

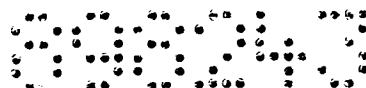
goede uitgangsprодукten voor het vormen van een draadvormige metalen drager volgens de uitvinding. In het GB-A-1.603.843 is het gebruik van een tenminste ijzer-chroom-aluminium-yttrium bevattende legering als katalytisch materiaal beschreven, maar de katalytische laag
5 bestaat hier uit een aangebrachte deklaag van een edel metaal, zoals platina.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor het vormen van een katalysator omvattende een metalen drager
10 met daarop aangebracht een katalytisch werkzame metaalhoudende laag, met uitzondering van edele metalen, die gekenmerkt is doordat men de katalytisch werkzame laag direkt uit de drager vormt door een etsbe-
handeling van het oppervlak van de metalen drager gevolgd door een reductiebewerking.

15 Bij voorkeur vormt men de katalysator door behandeling van het oppervlak met een oplosmiddel dat één of meer metalen oplost. Deze behandeling kan doelmatig bestaan in het aanbrengen van een deklaag van een metaal op een metalen drager, deze deklaag in de
20 drager te diffunderen en daarna zoveel mogelijk uit het oppervlak van de metalen drager weg te etsen.

De uitvinding heeft tenslotte eveneens betrekking op de toepassing van een katalysator volgens de uitvinding voor kataly-
25 tische processen, waarbij als voordelen genoemd kunnen worden het feit dat de katalysatoren volgens de uitvinding een grote thermische geleidbaarheid, een grote mechanische stevigheid en een geringe weerstand tegen gas- of vloeistofstroming bezitten, waardoor zij in de viltvorm zelfs bruikbaar zijn als filtratiemedium.

30 De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van een aantal uitvoeringsvoorbeelden, de genoemde tabellen zijn aan het einde van de beschrijving vermeld.



VOORBEELD I

Men vervaardigt titaanvezels van 22 μm en een gewicht van 150 g/m² volgens de werkwijze als beschreven in US-A-3.277.564 waarbij echter titaandraden voor het trekken onder verhitten bekleed
5 worden met een ijzerdeklaag.

De verkregen vezels worden daarna geëtt met een mengsel van salpeterzuur en chloorzuur.

Na reductie met bijvoorbeeld waterstof bij 460°C zijn de vezels katalytisch werkzaam bij een Fischer-Tropisch synthese.

10 Door de vezels na de etsing nog 30 minuten te behandelen met een 1N kaliumhydroxyde oplossing gevolgd door reductie met waterstof, ontstaan in vergelijking met een niet met kaliumhydroxyde behandeld vilt vrijwel geen alkenen.

15 VOORBEELD II

Men bekleedt draden van een tenminste ijzer, chroom, aluminium en yttrium bevattende legering met een koperdeklaag en trekt tot vezels onder verhitten. Een geschikte legering bevat bijvoorbeeld ijzer, 0,1 - 3 % yttrium, 0,5 - 12 % aluminium en tot 15 %
20 chroom.

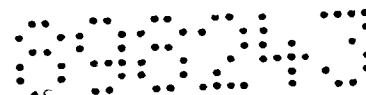
De verkregen vezels etst men met een salpeterzuuroplossing waarna men reduceert met waterstof.

Men vormt een vilt van deze titaanvezels met een diameter van 22 μm en een gewicht van 150 g/m².

25 Eenzelfde vilt wordt gevormd uit deze vezels die men echter voorafgaande aan de reductie een behandeling geeft met 1N kaliumhydroxyde gedurende 30 minuten.

Bij een Fischer-Tropsch synthese bij een H₂/CO verhouding van 3/2, een druk van 35 bar, een temperatuur van 200 tot 350°C en
30 een ruimtelijke snelheid van 500h⁻¹ werden een vilt zonder kaliumhydroxyde- en een vilt met kaliumhydroxyde voorbehandeling als katalysator toegepast.

Men verkrijgt met een vilt voorbehandeld met kaliumhydroxyde hogere opbrengsten aan C1-C8 koolwaterstoffen dan bij niet
35 met kaliumhydroxyde voorbehandelde vilten.



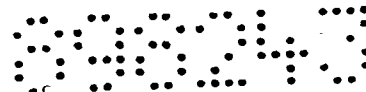
Oppervlaksamenstelling der vezels

1. Titaanvezels 22 mikron volgens voorbeeld I

5	Atoom %	Oppervlak	60 Å	120 Å	1.200 Å
	P	0	0.16	0.63	0.73
	S	2.63	18.68	14.74	2.46
	Cl	2.24	0.84	0.64	0.46
	C	27.08	6.29	6.36	6.83
10	Ca	4.55	3.48	2.60	2.05
	N	12.66	1.40	0.00	0.00
	Ti	11.15	50.48	57.62	66.13
	O	25.78	14.67	13.36	16.06
	Fe	2.41	4.00	4.05	5.28
15	Na	1.52	0.00	0.00	0.00
	Si	9.98	0.00	0.00	0.00

2. Onbehandelde vezels volgens voorbeeld II

20	Atoom %	Oppervlak	60 Å	120 Å	1.200 Å
	S	5.45	3.00	2.35	0.87
	Cl	0.41	0.23	0.15	0.08
	C	16.53	9.75	7.43	3.77
25	Ca	1.54	1.71	1.40	0.81
	N	0.94	1.48	0.83	0.35
	O	23.69	18.18	15.20	6.50
	Cr	9.33	9.03	10.32	12.05
	Fe	7.89	26.85	37.28	54.08
30	Cu	2.20	5.05	4.87	4.41
	Na	0.87	0.00	0.00	0.00
	Al	24.80	23.41	18.86	16.24
	Si	5.71	0.00	0.00	0.00
	Ti	0.64	1.31	1.29	0.84
35					



CONCLUSIES :

1. Katalysator omvattende een metalen drager met een daarop
aanwezige katalytisch werkzame metaalhoudende laag, met uitzondering
5 van de edele metalen, met het kenmerk dat de katalytisch werkzame
laag direkt uit de drager gevormd is door etsen van het oppervlak
van de metalen drager, gevolgd door een reductie.
2. Katalysator volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de
10 katalysator gevormd is door behandeling van het oppervlak met een
oplosmiddel dat één of meer metalen op het drageroppervlak oplost.
3. Katalysator volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk
dat de drager draad- of vezelvormig is.
- 15 4. Katalysator volgens conclusie 1-3, met het kenmerk dat
een etsbehandeling uitgevoerd werd op een drager verkregen door
diffunderen van metaal van een metalen deklaag in een onderliggende
dragerlaag.
- 20 5. Katalysator volgens conclusie 4, met het kenmerk dat
metaal van de metalen deklaag gediffundeerd is in de onderliggende
dragerlaag onder verhitten en trekken van de beklede drager tot een
draad of vezel.
- 25 6. Katalysator volgens één of meer der voorgaande conclu-
sies, met het kenmerk dat het drageroppervlak titaan, ijzer en/of
chroom bevat.
- 30 7. Katalysator volgens één of meer der voorgaande conclu-
sies, met het kenmerk dat het metaal van het drageroppervlak uit een
legering bestaat.
- 35 8. Katalysator volgens één of meer der voorgaande conclu-
sies, met het kenmerk dat het te etsen drageroppervlak bestaat uit

een legering van ijzer, chroom, aluminium en yttrium bedekt met een koperlaag of uit een titaanoppervlak bedekt met een ijzerlaag.

5 9. Katalysator volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk dat de drager bestaat uit een gaas of vilt waarbij draden of vezels op hun aanrakingsgebieden al dan niet samengesinterd zijn.

10 10. Werkwijze voor het vormen van een katalysator omvattende een metalen drager met daarop aangebracht een katalytisch werkzame metaalhoudende laag, met uitzondering van de edele metalen, met het kenmerk dat men de katalytisch werkzame laag direkt uit de drager vormt door een etsbehandeling van het oppervlak van de metalen drager gevolgd door een reductiebehandeling.

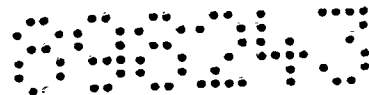
15 11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk dat men de katalysator vormt door behandeling van het oppervlak met een oplosmiddel dat één of meer metalen oplost.

20 12. Werkwijze volgens conclusie 11 of 12, met het kenmerk dat een draad- of vezelvormige metalen drager toegepast wordt.

25 13. Werkwijze volgens conclusie 10 of 11, met het kenmerk dat men metaal van een metalen deklaag diffundeert in een onderliggende dragerlaag.

30 14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk dat metaal van de metalen deklaag gediffundeerd is in de onderliggende dragerlaag onder verhitten en trekken van de drager tot een draad of vezel.

35 15. Werkwijze volgens conclusie 13 of 14, met het kenmerk dat men de metalen drager vormt door bekleden van de metalen drager met een metalen deklaag, bundelen van een aantal beklede draden en omhullen van deze bundel met een mantel en onder verhitten en trekken van deze bundel tot een vezel of draad vormt.



- 10 -

16. Werkwijze volgens conclusie 10 - 15, met het kenmerk dat het metalen drageroppervlak titaan, ijzer en/of chroom bevat.

5 17. Werkwijze volgens conclusie 10 - 16, met het kenmerk dat het metaal van de drager een legering bevat.

10 18. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 10 - 17, met het kenmerk dat de draadvormige of vezelvormige metalen drager gevormd wordt tot een gaas of vilt al dan niet voorafgaande aan de etsbehandeling.

15 19. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 11 tot 17, met het kenmerk dat men bij een drageroppervlak van een tenminste ijzer- chroom- aluminium- yttriumbevattende legering met een koper- bekleeding of titaan bekleed met een ijzerbekleding dit oppervlak behandelt met een anorganisch zuur, bij voorkeur een oplossing van een oxyderend zuur, in het bijzonder salpeterzuur.

20 20. Werkwijze volgens conclusie 11 - 17, met het kenmerk dat het oppervlak na de inwerking van het zuur nabehandeld wordt met een alkalische oplossing, bij voorkeur een alkalihydroxydeoplossing.

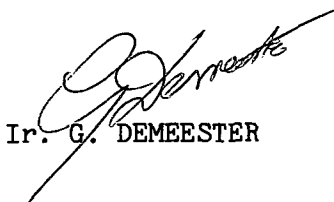
25 21. Werkwijze volgens één of meer der conclusies 11 - 20, met het kenmerk dat de drager bestaat uit een gaas of vilt waarbij draden of vezels op hun aanrakingspunten samengesinterd zijn.

30 22. Werkwijze voor het uitvoeren van chemische reacties onder toepassing van een katalysator, met het kenmerk dat men een katalysator volgens conclusie 1 tot 21 gebruikt.

35

Zwevegem, 15 november 1983.

Voor N.V. BEKAERT S.A.


Ir. G. DEMEESTER