



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 142266

DANMARK



(51) Int. Cl.³ B 01 J 23/89

(21) Ansøgning nr. 3967/72 (22) Indleveret den 11. aug. 1972

(24) Løbedag 11. aug. 1972

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelseesskriftet offentliggjort den 6. okt. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den
1. sep. 1971, 2143789, DE

(71) SUED-CHEMIE AG, Lenbachplatz 6, 8 Muenchen 2, DE.

(72) Opfinder: Carl Ernst Hofstadt, Wehrlestrasse 29, 8 Muenchen 80,
DE: Rudolf Fahn, Figurenweg 5, 8051 Gammelsdorf, DE: Michael
Schneider, Hochaeckerstrasse 12, 8 Muenchen 90, DE: Guenter Donga,
Jaegerstrasse 36, 8052 Moosburg, DE.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af katalysatorer til katalytisk rensning af afgangsgasser fra forbrændingsmotorer.

Det er kendt, at brændstoffer ved driften af forbrændingsmotorer ikke forbrændes restløst. I forbrændingsafgasserne er der endnu betydelige mængder ikke eller kun ufuldstændigt omsatte carbonhydrider, carbonmonoxid og nitrogenoxider. Det er ligeledes kendt, at disse stoffer er sundhedsskadelige, og at de på grund af den tiltagende færdselstæthed udgør en alvorlig fare.

Der er foretaget talrige forsøg på at fjerne de nævnte skadelige stoffer ad katalytisk vej. Hertil anvendtes til at begynde med ædelmetalholdige katalysatorer til i oxiderende atmosfære at omdanne carbonmonoxidet og carbonhydriderne til uskadelige forbrændingsprodukter. Hertil blev de fra forbrændingskamrene udtrædende afgasser efter tilsætning af luftoverskud tilført den i en reaktor værende katalysator. I stedet for ædelmetaller, i reglen platin, har det heller ikke manglet på forsøg på at anvende billige, katalytisk virksomme ikke-ædelmetaller (Cu, Cr, Co, Mn etc.).

De aktive metaller anbringes for deres stabilisering mest på temperaturbestandige bærestoffer.

De af forbrændingskamrene udtrædende gasser har i første linie på grund af carbonmonoxid-indholdet reducerende egenskaber. Der kendes forsøg, ved hvilke nitrogen-oxider omsættes katalytisk med de reducerende bestanddele i afgasserne til nitrogen. Disse katalysatorer indeholder fortrinsvis metaller, som er egnede til reduktionen (Cu, Ni, Fe etc.). Til stabilisering anvendes der også her for det meste temperaturbestandige bærere.

Det er ligeledes kendt at anvende metallegeringer i form af spåner, uld etc. i stedet for kombination af aktivt metal-temperaturbestandige bærere.

For at fjerne nitrogenoxider, som f. eks. NO, NO₂ (i det følgende alment betegnet som NO_x), carbonmonoxid og carbonhydrider, er der udtænkt systemer, som består af to reaktorer med derimellem indskudt lufttilførsel.

I den første reaktor skal de reducerende virkende afgasser befries vidtgående for NO_x -gasserne ved hjælp af en egnet katalysator. I tilslutning hertil tilføres der afgasserne luft for at frembringe en oxiderende atmosfære. Afgasserne tilføres så den anden reaktor med en i oxiderende atmosfære virksom katalysator.

Teknisk brugbare katalysatorsystemer må kunne opfylde forskellige forudsætninger:

For det første må katalysatoren være aktiv nok til at nedsætte de omtalte skadelige stoffer til en minimal rest. Tillige må denne aktivitet være til stede i et stort temperaturområde (ca. 200 til 1000°C).

Aktiviteten må være til stede i en lang driftsperiode, da en udveksling af katalysatoren af praktiske grunde kun kan foretages med tidsafstande på ca. 1 år eller mere. Katalysatoren må være modstandsdygtig over for typiske katalysatorgifte, som svovl.

Fremdeles er bestandigheden over for bly af stor vigtighed ved den særlige anvendelse som katalysator for afgasser.

Særlige krav må der stilles til styrken af katalysatorsmådelene. De på motorkøretøjer anbragte reaktorer er udsat for stadige svingninger. Katalysatordeelene afgnides derfor let af hinanden, hvad der kan føre til kanaldannelse og dermed til svigten af systemet.

Man må derfor vente, at det er vanskeligt at fremstille en katalysator, der opfylder alle krav. Platinkatalysatorer er som bekendt blyfølsomme og mister ved blyoptagelse deres aktivitet. Katalysatorer på ikke-ædelmetalbasis har tilbøjelighed til termisk ældning og mister deres aktivitet i området fra 100 til 300°C , når de udsættes for temperaturer på 700 til 1000°C .

Det lykkedes nu at finde en fremgangsmåde til fremstilling af en katalysator, der på tilfredsstillende måde opfylder de stillede krav. Fremgangsmåden er af den art, ved hvilken der på formede temperaturbestandige bærere påføres platin- og nikkel- og/eller koboltforbindelser som aktive komponenter, hvorefter disse tørres og cal-

cineres ved høje temperaturer, og fremgangsmåden er ejendommelig ved, at man først påfører nikkelet og/eller kobolten på bæreren og derefter platinen, idet alkali- og svovlindholdet af den færdige katalysator holdes under 0,05 vægt%, at dens platinindhold holdes på 0,01 til 1 vægt%, og dens nikkel- og/eller koboltindhold på 0,1 til 10 vægt%.

Fortrinsvis udgør katalysatorens platinindhold på ca. 0,05 til 0,3 vægt%, medens nikkel- eller koboltindholdet eller indholdet af begge fortrinsvis udgør ca. 1 til 5 vægt%. Vægtforholdet mellem platin og nikkel eller kobolt eller begge disse (beregnet som metaller) udgør hensigtsmæssigt ca. 1:1000 til 10:1, fortrinsvis ca. 1:100 til 1:3. Anvendes der en blanding af de aktive komponenter nikkel og kobolt, så udgør vægtforholdet af disse komponenter hensigtsmæssigt ca. 1:100 til 100:1, fortrinsvis 1:10 til 10:1. Gode aktiviteter fås, når der som yderligere aktive komponenter ved siden af platin kun anvendes nikkel.

En foretrukket katalysator kan eksempelvis have følgende sammensætning:

Bærer 98,95 - 94,7 vægt%, platin 0,05 - 0,3 vægt%, nikkel 1 - 5 vægt%.

Som bærere kan der anvendes alle kendte ikke spaltende virkende oxidiske bærere med høj slidbestandighed og temperaturbestandighed. Disse egenskaber opnås ved, at bærerne calcineres ved høje temperaturer, f. eks. fra 500°C og opefter. En foretrukket calcinerings-temperatur ligger mellem 600 og 1200°C. Væsentligt er det, at bærerne eller de til deres fremstilling anvendte udgangsstoffer er praktisk fri for svovl. Fremdeles er det væsentligt, at bæreren er så vidt mulig fri for flusmidler, som alkalier. Alkaliindholdet bør ikke overstige 0,05 vægt%.

Bærere, som tilfredsstillende de nævnte krav, er blandt andet aluminiumoxider, siliciumoxid, aluminium- og andre silikater, titandioxid, magnesiumoxid og zirkondioxid. Disse stoffer kan anvendes enkeltvis eller i blanding.

Særlig gunstig har en bærer vist sig at være, der blev fremstillet ved hydrolyse af organiske aluminiumforbindelser, fortrinsvis aluminiumalkoholater, og calcinering af det ved hydrolysen fremkomne aluminiumhydroxid til aluminiumoxid. Denne katalysator er praktisk talt svovl- og alkalifri.

Bæreren foreligger i almindelighed i stykform. Til formindskelse af afgnidningen og for at få en regelmæssig gennemstrømning af de gasser, der skal renses, består bæreren fortrinsvis af strengpressede smådele, tabletter eller af med kanaler gennemtrukne monoliter. De strengpressede deles og tabletternes diameter ligger hensigtsmæssigt imellem ca. 1,0 og 5 mm, fortrinsvis mellem 1,5 og 3 mm.

En høj afgnidningsstyrke opnås foruden som ovenfor beskrevet også ved en ekstrem sammenpresning af bærer materialet til strengpressede smålegemer eller tabletter. Disse katalysatorlegemer må i gennemsnit være bestandige mod kraftpåvirkninger (målt ved cylindervæggen) på 3 kp, fortrinsvis 5 kp pr. mm cylindervæglængde.

Ved monoliter skal der forstås af katalysatorbærer materiale bestående af cylindriske eller prismatiske legemer, som er gennemtrukket af i én retning parallelt løbende kanaler.

Anvendes katalysatoren i form af monoliter, har kanalerne en middeldiameter fra ca. 0,5 til 5 mm, fortrinsvis fra ca. 1,5 til 3 mm, idet den ydre diameter af monoliterne kan være ca. 20 til ca. 300 mm.

Fortrinsvis imprægneres bæreren med en platin- og nikkel- eller kobolt-saltopløsning eller opløsning af begge disse salte, hvorpå den med saltopløsningen imprægnerede bærer tørres og calcineres.

En yderligere mulighed består i at udfælde de aktive komponenter på bæreren. Her kan bæreren eksempelvis være suspenderet i en opløsning af saltene af de aktive komponenter. Fra saltopløsningen udfældes så, f. eks. ved tilsætning af alkali, hydroxiderne af nikkel eller kobolt eller begge disse, og i tilslutning hertil ved hjælp af reduktionsmidler eller andre fældningsreagenser platinet. Metalforbindelserne eller ædelmetallet som sådant udfælder sig på bæreroverfladen, og det således fremkomne katalysatormellemprodukt bliver så overført til slutproduktet ved tørring og calcinering.

Som udgangsmaterialer for de aktive komponenter anvender man i almindelighed vandopløselige salte af platinet, nikkelet eller koboltet eller begge disse, eksempelvis hexachloroplatinsyre, nikkel- og koboltchlorid, -nitrat eller -acetat.

Fortrinsvis fremstilles katalysatoren ved, at man går ud fra et aluminiumalkoholat og hydrolyserer dette med vand til aluminiumhydroxid, derpå tørrer det fremkomne aluminiumhydroxid og i tilslutning hertil former og ved calcinering omdanner de fremkomne formlegemer ved mindst 500°C til aluminiumoxid. Derpå imprægneres de fremkomne Al₂O₃-formlegemer med en vandig opløsning af platin- og nikkel- eller koboltsalte eller begge disse og tørrer de med saltopløsningen imprægnerede bærere og i tilslutning hertil calcinerer ved mindst 350°C.

Den på denne måde fremstillede katalysator har, når den foreligger i form af tabletter med ca. 1,5 - 3 mm's diameter, en meget høj brudstyrke. Brudbelastningen på cylindervæggen udgør pr. mm længde i gennemsnit mindst 3 kp, fortrinsvis ca. 5 kp. Katalysatoren har en høj temperaturvekselbestandighed, og det blev fremdeles konstateret, at dens ufølsomhed over for bly er overraskende høj.

Til fjernelse af nitrogenoxider (NO_x) bliver katalysatoren indført i en reducerende afgas-atmosfære uden tilblanding af luft.

Til fjernelse af carbonmonoxid og carbonhydrider, som hensigtsmæssigt følger efter fjernelsen af nitrogenoxiderne, bliver katalysatoren anbragt i en oxiderende afgas-atmosfære under tilblanding af luft.

Opfindelsen skal belyses ved de følgende eksempler:

Eksempel 1

1,5 kg aluminiummethoxylat indførtes under omrøring ved stuetemperatur i 10 liter afsaltet vand, og den fremkomne suspension blev omrørt i løbet af natten til fuldstændig spaltning. Efter filtrering blev der udvasket med lunkent vand. Filterkagen blev tørret ved 120°C og derpå granuleret til en maksimal kornstørrelse på 0,5 mm. Granulatet blev ved hjælp af en tabletteringsmaskine formet til tabletter med 3 mm højde og diameter, som målt ved cylindervæggen udviste en gennemsnitlig brudstyrke på 5 kp/mm cylindervæglængde.

Der anvendtes en excentermaskine. Ved tablettingen fyldes en matrice, som forinden er lukket med et bevægeligt stempel, med det fra fyldeskoen kommende granulat. Under maskinens gang bliver af excenteren det nedre stempel skudt opad, medens samtidigt et yderligere stempel ovenfra ved modtryk sammenpresser materialet i matricen til en tablet, som derpå efter det øvre stempeles tilbagegang trykkes ud af matricen af det nedre stempel. Stillingen af det øvre og det nedre stempel kan indstilles individuelt, så at såvel matricefyldningen som pressetrykket varieres. Ved rigtig indstilling af de to stempler kan der frembringes et pressetryk på flere tons på tabletternes endeflader, så at der opnås den nødvendige brudstyrke på 5 kp/mm cylindervæglængde.

Bæreren blev calcineret ved 600°C i 5 timer. Man fik 960 g bærer.

Med en del af bæreren blev dens vandoptagelsesevne bestemt. 150 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ opløstes i den mængde vand, som netop blev opsuget af hele bærermængden. Bæreren blev i en roterende tromle imprægneret regelmæssigt med nikkelnitratopløsningen, og det fremkomne katalysatormellemprodukt derpå calcineret ved 400°C . Efter fornyet bestemmelse af vandoptagelsen blev 2,1 g $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)$ opløst i den beregnede vandmængde og mellemproduktet regelmæssigt imprægneret med hexachloroplatinsyren. Til sidst blev der calcineret 6 timer ved 600°C .

Man fik 1 kg katalysator med 0,1% platin og 3,0% nikkel. Katalysatoren havde en brudstyrke (målt ved cylindervæggen) på gennemsnitlig 16 kp. Hverken svovl eller natrium kunne påvises.

Eksempel 2

1150 g vandglasopløsning ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,9 \text{SiO}_2$) på $31,3^{\circ}\text{Bé}$ fortyndedes med afsaltet vand til 5 liter.

Af 5080 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ og afsaltet vand fremstilledes 25 liter opløsning. Til aluminiumsaltopløsningen blev vandglasopløsningen langsomt tilført under omrøring ved stuetemperatur. Derpå blev pH-værdien indstillet på 7 til 8,5 med koncentreret ammoniak. Efter endt tilsætning blev der endnu omrørt i 2 timer, derpå filtreret og

filterkagen vasket med meget afsaltet vand, indtil nitratpåvisningen i vaskevandet var blevet negativ.

Kagen blev tørret ved 150°C, derpå som beskrevet i eksempel 1 granuleret, tabletteret, derpå calcineret ved 900°C, som beskrevet i eksempel 1, belagt med nikkel og platin og til sidst calcineret ved 600°C.

Man fik 1000 g katalysator med aluminiumsilikat (mullit) som bærer.

Formel sammensætning:

	0,1% Pt
	3,0% Ni
	69,0% Al ₂ O ₃
	27,5% SiO ₂

Svovl kunne ikke påvises. Katalysatoren indeholdt 0,04% Na. Den på cylinderfladen målte brudstyrke var i gennemsnit 14 kp.

Eksempel 3

Man gik frem som beskrevet i eksempel 1, idet dog de til imprægneringen anvendte væskemængder indeholdt 4,2 g platinchlorhydrogensyre samt 100 g Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O og 100 g Co(NO₃)₂ · 6 H₂O.

Den færdige katalysator indeholder som aktive komponenter 0,2% platin, 2,0% nikkel og 2,0% kobolt.

Svovl og natrium kunne ikke påvises. Brudstyrken var i middel 15 kp.

Eksempel 4

Katalysatoren fremstilledes som angivet i eksempel 1, idet dog de til imprægnering anvendte væskemængder indeholdt 6,3 g H₂(PtCl₆) (hexachloroplatinsyre) og 250 g Co(NO₃)₂ · 6 H₂O (koboltnitrat).

Den færdige katalysator indeholder som aktive komponenter 0,3% platin og 5,0% kobolt.

Svovl og natrium kunne igen ikke påvises under anvendelse af de af

kemikeren kendte analysemetoder. Brudstyrken af de 3 mm tabletter var i middel 17 kp.

Eksempel 5

To hver 500 g tunge cylindriske monoliter med 100 mm diameter af porøs SiO_2 , som parallelt til cylinderaksen var gennemtrukket med kanaler med 2,5 mm diameter, imprægneredes efter en bestemmelse af vandoptagelsen med 150 g nikkelnitrat opløst i den til fuldstændig gennemvædning nødvendige vandmængde (som tidligere: afsaltet vand).

Den ene monolit blev som beskrevet i eksempel 1 calcineret, belagt med platin og på ny calcineret.

Den anden monolit blev tørret ved 100°C , henstillet i løbet af natten i et bad med 2 n NaOH, idet det i porerne på bæreren tilstedeværende nikkelnitrat omdannedes til nikkelhydroxid. Derpå blev der calcineret ved 400°C og natriumionerne som beskrevet i eksempel 1 udvasket med afsaltet vand, hvorpå der gennemvædedes med $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)$ -opløsning. Den imprægnerede monolit blev derpå dyppet i et bad af 2 n ammoniak, hvori hexachloroplatinsyren udfældedes i form af platinammoniak $(\text{NH}_4)_2(\text{PtCl}_6)$.

Den påfølgende calcinering ved 600°C førte til omdannelse af det uopløselige salt til platin.

Begge monoliter indeholdt 0,1% Pt og 3,0% nikkel som aktive komponenter.

Man kunne hverken påvise svovl eller natrium.

Eksempel 6

Den ifølge eksempel 1 fremstillede katalysator, som indeholdt 0,1% Pt og 3,0% Ni på Al_2O_3 , blev prøvet som afgaskatalysator. Katalysatoren blev indfyldt i en mængde på 3,5 liter i en cylindrisk beholder, der var tilsluttet en fircylindret standmotor med et slagvolumen på 1700 cm^3 . Motorens omdrejningstal var 3000/min. Som brændstof anvendtes

en blyholdig normalbenzin med et blyindhold på ca. 0,5%. Motor-afgasserne indeholdt 2,5 til 3,0 vol.% CO, 500 til 1200 ppm carbonhydrider (bestemt som hexan), begge beregnet på tørgassen, rest CO₂, N₂ og vanddamp. Til afgassen sattes, beregnet i forhold til tørgassen, 5 til 10% O₂.

Den ifølge eksempel 1 fremstillede katalysator blev under de samme betingelser sammenlignet med en sammenligningskatalysator, der indeholdt 0,1% Pt, 3,0% Ni på en Al₂O₃-bærer, men hvis svovlindhold var 0,30%, og hvis Na-indhold var 0,4%.

Blyindholdet hos de to katalysatorer lå før begyndelsen af forsøget under påvisningsgrænsen (0,00%). I den følgende tabel er de med sammenligningskatalysatoren fundne værdier for CO samt de med katalysatoren ifølge eksempel 1 fundne værdier for CO og carbonhydrider (som hexan) hver gang bag ved katalysatoren angivet for driftstider indtil 210 timer.

Tabel 1

Drifts- tid (timer)	Sammenlignings- katalysator	Katalysator ifølge eks. 1	
	CO	CO	CH (som hexan)
1	≈ 25 ppm	< 25 ppm	40 ppm
10		" "	
30	50 "	< 10 "	
60	1000 "	" "	30 "
100	2000 "		
120		< 25 "	60 "
140		< 10 "	30 "
170	5000 "	< 25 "	40 "
180		" "	
210		< 10 "	20 "

Begge katalysatorer indeholdt efter forsøget 0,5 vægt% Pb. Sammenligningskatalysatoren indeholdt efter forsøget 0,2 vægt% svovl,

medens der i den efter eksempel 1 fremstillede katalysator ikke kunne påvises noget svovl. Begge katalysatorer havde under forsøget en temperatur på 400 - 700°C, med undtagelse af tiden fra 183 til 210 timer, i hvilken katalysatoren ifølge eksempel 1 anvendtes ved 1000°C. Aktiviteten af katalysatoren ifølge eks. 1 var mellem 350 og 1000°C den samme. Tændingstemperaturen af katalysatoren ifølge eksempel 1 lå efter en driftstid på 210 timer ved 190°C, medens tændingstemperaturen af sammenligningskatalysatoren allerede efter 60 driftstimer lå over 300°C. De angivne værdier viser, at katalysatoren ifølge opfindelsen har en meget god varighedsaktivitet. En driftstid på 210 timer svarer til en kørsel af et motorkøretøj på i det mindste ca. 15000 km.

Eksempel 7

Katalysatoren ifølge eksempel 1 såvel som den i eksempel 6 nævnte sammenligningskatalysator blev til bestemmelse af deres aktivitet ved fjernelsen af nitrogenoxider prøvet under de samme betingelser som i eksempel 6 med den undtagelse, at der ikke tilsattes luft til afgassen, d.v.s. at der arbejdedes under reducerende betingelser.

NO_x-målingerne skete hver gang under en accelerationsfase (2000 til 5000 omdrejninger/minut). Udgangsværdierne for NO_x lå ved 700 til 1400 ppm. Nitrogenoxidet forelå overvejende som NO.

Resultaterne er anført i tabel 2.

Tabel 2

Driftstid (timer)	Sammenlignings- katalysator	Katalysator ifølge eks.1
	NO _x (ppm)	NO _x (ppm)
1	120	110
10	140	80
50	160	180
100	220	130
150	190	210
200	240	160

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af katalysatorer til katalytisk rensning af afgangsgasser fra forbrændingskraftmaskiner, ved hvilken der på formede temperaturbestandige bærere påføres platin- og nikkel- og/eller koboltforbindelser som aktive komponenter, hvorefter disse tørres og calcineres ved høje temperaturer, k e n d e t e g n e t ved, at man først påfører nikkelet og /eller kobolten på bæreren og derefter platinen, idet alkali- og svovlindholdet af den færdige katalysator holdes under 0,05 vægt%, at dens platinindhold holdes på 0,01 til 1 vægt%, og dens nikkel- og/eller koboltindhold på 0,1 til 10 vægt%.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som bærer anvender et ved hydrolyse af aluminiumalkoholat udvundet meget rent aluminiumoxyd.

Fremdragne publikationer:

Britisk patent nr. 913449

Tyske fremlæggeskrifter nr. 1228855, 1300518.