

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 890778 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **890778**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁵)
**B01J 23/58
B01J 21/04
B01J 21/06
B01D 53/36**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.02.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **17.02.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **19.08.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

18.02.1988 JP 63-34060

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Engelhard Corporation, Menlo Park, CN 40 Edison, NJ 08818, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Funabiki, Masaki, Japan, JAPANI, (JP)

2 • Kayano, Kunihide, Japan, JAPANI, (JP)

3 • Yamada, Teiji, Japan, JAPANI, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Pakokaasujen puhdistukseen tarkoitettu katalysaattori ja menetelmä sen valmistamiseksi

Katalysator för rening av avgaser och förfarande för framställning av densamma

Pakokaasujen puhdistukseen tarkoitettu katalyysaattori ja menetelmä sen valmistamiseksi

5 Tämä keksintö liittyy auton tai muun sen kaltaisen sisäisen polttomoottorin poistettujen pakokaasujen puhdistamiseen tarkoitettuun katalyyttiin ja sen valmistusmenetelmään. Tarkemmin sanoen tämä keksintö liittyy katalyyttiin, joka osoittaa erinomaista pakokaasujen puhdistuskykyä matalissa lämpötiloissa silloinkin, kun se on altistettu korkeille lämpötiloille aikaisemmin, ja menetelmään 10 tämän katalyytin valmistamiseksi samanaikaisesti lisäämällä ceriumyhdiste, zirkoniumyhdiste ja strontiumyhdiste aktiiviseen alumiiniin, joka sisältää palladiumia ja rodiumia.

15 Katalyytit, jotka sisältävät platina-ryhmän alkuaineen ja ceriumoksidin, joilla katalyytteillä on happea varastoiva vaikutus kohotetussa matalan lämpötilan aktiivisuudessa, ovat nyt pääasiassa kaupallisessa käytössä kolmitahoisina katalyytteinä autojen tai muiden sen kaltaisten sisäisten polttomoottorien poistettujen pakokaasujen samanaikaisessa hiilivetyjen, hiilimonoksidin ja ty- 20 pen oksidien poistamisessa (kuulutetussa japanilaisessa patenttijulkaisussa JP 55225/1979).

Yksi viimeaikaisilta katalyyteiltä edellytetty ominaisuus on parempi matalan lämpötilan aktiivisuus 800- 25 900°C:een tai sitä korkeamman korkean lämpötilan altistuksen jälkeen. Tämä johtuu siitä, että pakokaasujen lämpötilalla on tapana laskea moottorien korkeampien tuottojen takia, ja katalyyttijärjestelmät on sijoitettu kauas moottorista. 30

Katalyytissä, joka sisältää platina-ryhmän alkuaineen tai ceriumoksidin, tapahtuu merkittävä terminen hajoaminen 800-900°C:seen korkeissa lämpötiloissa, jolloin katalyytillä ei ole riittävää matalan lämpötilan aktiivisuutta sen jälkeen kun se on altistettu korkeaan lämpöti- 35

laan. Katalyyttien lämpökestävyyden lisäämiseksi on ollut tätä ennen tunnettua lisätä alkaalimetallioksideoja tai harvinaisia maametalleja, muita kuin ceriumia, katalyyttiin (esimerkiksi, kuulutetut japanilaiset patenttijulkaisut JP 99988/1975 ja 31994/1977).

Kuitenkin näissä patenttijulkaisuissa kuvatuilla katalyyteillä on riittämätön matalan lämpötilan aktiivisuus sen jälkeen, kun ne on altistettu korkeille lämpötiloille, eikä niiden voida sanoa täysin soveltuvan viimeaikaisiin moottorijärjestelmiin. On ollut toivottavaa kehittää katalyytti, jolla on parempi matalan lämpötilan aktiivisuus korkeisiin lämpötiloihin altistuksen jälkeen.

Tämän keksinnön kohteena on ratkaista yllämainittu tunnetun tekniikan mukainen ongelma, ja saada aikaan katalyytti, jolla on erinomainen kyky puhdistaa pakokaasua matalissa lämpötiloissa myös korkeisiin lämpötiloihin altistuksen jälkeen.

Nämä keksijät tekivät laajoja tarkasteluja ongelman ratkaisemiseksi, ja havaitsivat, että pakokaasua puhdistavan katalyytin aktiivisuuden lisäämiseksi, korkeaan 800-900°C:seen lämpötilan altistuksen jälkeen, on hyvin tehokasta yhdistää palladium, rodium, aktiivinen alumiini, ceriumyhdiste, strontiumyhdiste ja zirkoniumyhdiste. Tämä havainto on johtanut tämän keksinnön saavuttamiseen.

Yllä mainittu kohde on tämän keksinnön mukaan saavutettu pakokaasua puhdistavalla katalyytillä, joka sisältää pilarimaisen kantajan ja sen ylle muodostetun aktiivisen kerroksen, joka koostuu palladiumista, rodiumista, aktiivisesta alumiinista, ceriumyhdisteestä, strontiumyhdisteestä ja zirkoniumyhdisteestä, ja menetelmästä sen tuottamiseksi.

Tämä keksintö kuvataan nyt yksityiskohtaisesti.

Tässä keksinnössä erilaisten ceriumyhdisteiden, strontiumyhdisteiden ja zirkoniumyhdisteiden lisäys edistää erilaisten kaasujen adsorptio-ominaisuuksia katalyytti-

tiin, strontiumyhdisteen ja zirkoniumyhdisteen lisäys es-
tää palladiumin, rodiumin ja ceriumyhdisteen sintrautu-
mista. Cerium-, strontium- ja zirkoniumyhdisteen käyttö
5 matalan lämpötilan aktiivisuutta korkeaan lämpötilaan
altistuksen jälkeen.

(A) Kuvataan ensin tämän keksinnön mukainen kata-
lyytti. Tämän keksinnön pakokaasua puhdistava katalyytti
sisältää pilarimaisen kantajan ja sille katalyyttiseksi
10 yhdisteeksi saostetun palladiumin, rodiumin, aktiivisen
alumiinin, ceriumyhdisteen, strontiumyhdisteen ja zirko-
niumyhdisteen.

Pilarimainen kantaja on esimerkiksi vaahdotettu
kappale, joka koostuu haponkestävästä metallista ja se on
15 muodoltaan hunajakennomainen tai kolmiulotteinen verkko-
rakenne.

Haponkestäviä metallioksiedeja ovat esimerkiksi
kordieriitti, mulliitti, alfa-alumiini, sillimaniitti,
magnesiumsilikaatti, zirkoni, pentaliitti, spodumeeni ja
20 aluminosilikaatit. Haponkestäviä metalleja ovat esimer-
kiksi haponkestävät rautaperäiset lejeeringit, haponkes-
tävät nikkeoliperäiset lejeeringit ja haponkestävät kromi-
peräiset lejeeringit.

Edullisimmin on käytetty hunajakennokantajaa, joka
25 koostuu kordieriitistä.

Palladiumin paino voi olla mikä tahansa edellyt-
täen, että saavutetaan toimiva katalyytti. Yleensä se on
0,1-10 g, edullisesti 0,1-3 g katalyyttilitraa kohden.
Rodiumin paino voi olla mikä tahansa edellyttäen, että
30 saavutetaan edellytetty katalyytin aktiivisuus. Yleensä
se on 0,01-2 g, edullisesti 0,02-0,7 g katalyyttilitraa
kohden.

Ceriumoksidia pidetään edullisena ceriumyhdisteenä.
Sen paino on yleensä 1-150 g, edullisesti 1-50 g, edulli-
35 semmin 5-40 g katalyyttilitraa kohden.

Edullinen strontiumyhdiste on strontiumkarbonaatti, strontiumhydroksidi ja strontiumoksidi. Sen paino on 0,1-40 g, edullisesti 1-20 g, edullisemmin 5-15 g laskettuna strontiumoksidina katalyyttilitraa kohden.

5 Zirkoniumkarbonaattia ja zirkoniumoksidia pidetään edullisena zirkoniumyhdisteenä. Sen paino on 0,1-30 g, edullisesti 1-20 g, edullisemmin 5-15 g zirkoniumoksidina katalyyttilitraa kohden.

10 (B) Nyt kuvataan tämän keksinnön pakokaasua puhdistavan katalyytin valmistusmenetelmä. Palladiumia ja rodiumia sisältävän aktiivisen alumiinin valmistus.

15 Aktiivinen alumiini (esimerkiksi gamma-alumiini) asetetaan sekoittimeen. Aktiivisen alumiinin partikkeli-halkaisijan toivotaan olevan 1-100 mikronia (μ), edullisesti 1-50 μ , edullisemmin 1-40 μ .

20 Palladiumyhdiste (kuten esimerkiksi palladium-nitraattiliuos tai palladiumkloridiliuos) lisätään aktiiviseen alumiiniin. Palladiumyhdiste voidaan lisätä gamma-alumiiniin vähän kerrallaan sekoittaen sekoittimella, tai se voidaan lisätä kertalisäyksenä. Palladiumyhdiste voidaan lisätä liuoksena (kuten esimerkiksi vesiliuoksena) tai suspensiona (kuten esimerkiksi vesipitoisena suspensiona). Lisätyn palladiumyhdisteen määrä voi olla 0,5-150 g laskettuna palladiumina, tai 100-500 ml palladiumyhdisteen liuoksena, aktiivisen alumiinin kiloa kohden.

30 Sen jälkeen voidaan lisätä rodiumyhdiste (kuten esimerkiksi rodiumnitraattiliuos tai rodiumkloridiliuos) vähän kerrallaan tai kertalisäyksenä seokseen, joka sisältää aktiivisen alumiinin ja palladiumyhdisteen. Rodiumyhdiste voidaan lisätä liuoksena tai suspensiona. Lisätyn rodiumyhdisteen paino voi olla 0,1-25 g laskettuna rodiumina, tai 100-500 ml rodiumyhdisteen liuoksena aktiivisen alumiinin kiloa kohden.

35 Palladiumyhdisteen ja rodiumyhdisteen lisäysjärjestys aktiiviseen alumiiniin voi olla se, että ensin lisä-

tään rodiumyhdiste, tai palladium- ja rodiumyhdiste lisätään samanaikaisesti, tai pieniä määriä molempia yhdisteitä lisätään vuorotellen.

Seuraavaksi lisätään etikkahappoliuos, edullisesti
 5 10-40 paino-%:nen etikkahapon vesiliuos, seokseen, joka sisältää platina-ryhmän metalliyhdisteen ja aktiivisen alumiinin. Edullisesti etikkahappoliuos lisätään vähän kerrallaan, kun yllämainittua seosta sekoitetaan sekoittimella. Lisätyn etikkahapon määrä voi olla 50-300 ml aktiivisen alumiinin kiloa kohden.
 10

Lietteen valmistus

Aktiivinen alumiini, joka sisältää palladiumia ja rodiumia, ja joka on valmistettu yllä kuvatulla menetelmällä, ceriumyhdiste, strontiumyhdiste, zirkoniumyhdiste, etikkahappo ja deionoitu vesi viedään myllyyn ja jauhetaan lietteeksi.
 15

Ceriumnitraattia ja ceriumoksidia pidetään edullisina ceriumyhdisteenä, ja sen paino on 8-1250 g, edullisesti 5-400 g, edullisemmin 40-300 g laskettuna ceriumoksidina aktiivisen alumiinin kiloa kohden.
 20

Strontiumasettaattia ja strontiumhydroksidia pidetään edullisena strontiumyhdisteenä. Sen määrä on 0,8-340 g, edullisesti 10-280 g, edullisemmin 70-210 g laskettuna strontiumoksidina aktiivisen alumiinin kiloa kohden.
 25

Zirkonyyliasettaattia ja zirkonyylihydroksidia pidetään edullisena zirkoniumyhdisteenä. Sen määrä on 0,8-250 g, edullisesti 10-280 g, edullisemmin 7-210 g laskettuna zirkoniumoksidina aktiivisen alumiinin kiloa kohden.

Etikkahappo on edullisesti 60-90 paino-%:nen vesiliuos, ja sitä voidaan käyttää 10-200 ml aktiivisen alumiinin kiloa kohden. Deionoitua vettä voi olla 50-1000 ml aktiivisen alumiinin kiloa kohden.
 30

Yllä mainitulla myllyjauhatuksella lietteen seoksen keskimääräinen partikkelin halkaisija voidaan säätää 0,1-10 μ , edullisesti 1-5 μ .
 35

Saatava liete siirretään säiliöön ja deionoitu vesi lisätään muodostamaan liete, jonka edeltämäärätty ominais-
tiheys voi olla esimerkiksi 1,2-1,8 g/ml.

Lietteen saostus pilarimaiselle kantajalle

5 Yllä mainittu liete saostetaan pilarimaiselle kan-
tajalle, joka on kuvattu osassa (A) yllä. Liete asetetaan
pilarimaiselle kantajalle ajanjaksoksi, joka kestää esi-
merkiksi 1-60 sekunttia edullisesti 3-10 sekunttia, ja sen
jälkeen lietteen ylimäärä poistetaan kennoista ilmapuhal-
10 luksella. Kantaja, johon on saostettu liete, asetetaan
kuumaan ilmaan, edullisesti 20-100°C:seen kuumaan ilmaan,
jotta vähintään 50 % vedestä saadaan poistettua, edulli-
sesti 90 % vedestä. Sen jälkeen kun vesi on poistettu täl-
lä tavalla, kantaja kalsinoidaan ilmassa, esimerkiksi 200-
15 900°C lämpötilassa, esullisestei 300-800°C:ssa, 10 minuut-
tista 10 tuntiin ajaksi, edullisesti 15-60 minuutiksi. Kun
kantajan lämpötila vähitellen nostetaan kalsinointiin,
yllä mainittu kuivaus (veden poisto) voidaan jättää otta-
matta huomioon.

20 Yllä mainitulla saostusvaiheella voidaan saostaa
kantajalle esimerkiksi 30-200 g alumiinia, joka sisältää
palladiumia ja rodiumia, 1-150 g ceriumyhdistettä cerium-
oksidina, 0,1-40 g strontiumyhdistettä strontiumoksidina
ja 0,1-30 g zirkoniumyhdistettä zirkoniumoksidina pilari-
25 maisen kantajan litraa kohden.

Seuraavat esimerkit valaisevat tätä keksintöä yk-
sityiskohtaisesti.

Esimerkki 1

(a) Aktiivinen alumiini, jonka BET-pinta-ala oli
30 150 m²/g ja keskimääräinen partikkelikoko 30 (1,3 kg),
asetettiin sekoittimeen, ja kun alumiinia sekoitettiin,
lisättiin pisaroittain vähän kerrallaan 240 ml palladium-
nitraatin vesiliuosta, joka sisälsi 14,6 g palladiumia,
ja dispergoitiin tasaiseksi. Seuraavaksi lisättiin pisa-
35 roittain vähän kerrallaan 100 ml rodiumnitraatin

vesiliuosta, joka sisälsi 1,5 g rodiumia, ja dispergoitiin tasaiseksi.

Lopulta lisättiin pisaroittain vähän kerrallaan 80 ml 15 paino-%:sta etikkahappoa ja dispergoitiin tasaiseksi
 5 palladiumia ja rodiumia sisältävän alumiinipulverin valmistamiseksi (Pd/Rh=10/1).

(b) Alumiini, joka sisälsi palladiumia ja rodiumia, ja joka oli saatu vaiheessa (a) (1000 g kuiva-painona), 434 g (171 g laskettuna ceriumoksidina) 40 paino-%:sta
 10 ceriumnitraattia, 180 g (86 g laskettuna strontiumoksidina) strontiumasetatthemihydraattia, 500 g (100 g laskettuna zirkoniumoksidina) zirkonyliasetaattia, 72 ml 90
 paino-%:sta etikkahappoa ja 600 ml deionoitua vettä vietiin myllyyn ja sekoitettiin ja jauhettiin alumiinilietteen muodostamiseksi. Jauhamista kesti kunnes vähintään
 15 90 % lietteen partikkeleista saavutti partikkelikoon, joka ei ollut suurempi kuin 9,0 μ .

(c) Deionoitua vettä lisättiin lietteeseen, joka oli saatu vaiheesta (b), lietteen ominaistiheyden säätämiseksi 1,54 g/ml:aan ja lietteen laimentamiseksi. Pilari-
 20 mainen sylinterimäinen kordieriitti kantaja (tilavuus: 1,0 litraa; 62 kennoa/cm²), jonka halkaisija oli 93 mm ja pituus 147,5 mm, upotettiin laimennettuun lietteeseen 5 s:ksi ja vedettiin ylös. Kantajasta poistettiin ylimääräinen liete ilmapuhalluksen avulla. Kantaja kuivattiin
 25 30-60 °C:ssa ja kalsinoitiin 550°C:ssa 30 minuutin ajan katalyytin A saamiseksi.

Vaiheiden (a), (b) ja (c) kautta saatu katalyytti A sisälsi 1,6 g yhdistettyä palladiumia ja rodiumia, 70 g
 30 alumiinia, 12 g ceriumyhdistettä laskettuna ceriumoksidina, 6,0 g strontiumyhdistettä laskettuna strontiumoksidina ja 7,0 g zirkoniumyhdistettä laskettuna zirkoniumoksidina lopullista katalyytin litraa kohden.

Vertaileva esimerkki 1

35 Katalyytti B valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että vaiheessa (b) ei lisätty strontiumasetaattia.

Vertaileva esimerkki 2

Katalyytti C valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että vaiheessa (b) ei lisätty zirkonnyliasettaattia ja strontiumasettaattia.

5 Vertaileva esimerkki 3

Katalyytti D valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että vaiheessa (b) ei lisätty zirkonnyliasettaattia.

Vertaileva esimerkki 4

10 Katalyytti E valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että vaiheessa (b) ei lisätty ceriumnitraattia.

Esimerkki 2

15 Katalyytti F valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että vaiheessa (b) strontiumasettaatin sijasta käytettiin strontiumhydroksidia sama määrä laskettuna strontiumoksidina.

Esimerkki 3

20 Katalyytti G, joka sisälsi strontiumyhdistettä (3,0 grammaa laskettuna strontiumoksidina) lopullisen katalyytin litraa kohden, valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että lisätyn strontiumasettaatin määrä vaiheessa (b) muutettiin 180 g:sta 90 g:ksi.

Esimerkki 4

25 Katalyytti H, joka sisälsi strontiumyhdisteen (12 grammaa strontiumoksidina) lopullisen katalyytin litraa kohden, valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että strontiumasettaatin määrä muutettiin 180 g:sta 360 g:ksi vaiheessa (B).

30 Esimerkki 5

Katalyytti I, joka sisälsi strontiumyhdisteen (20 grammaa laskettuna strontiumoksidina) lopullisen katalyytin litraa kohden, valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että strontiumasettaatin määrä vaiheessa (b) muutettiin 180 g:sta 600 g:ksi.

35

Esimerkki 6

Katalyytti J valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että vaiheessa (b) käytettiin zirkonyyliasetaatin sijasta zirkonyylihydroksidia sama määrä laskettuna zirkonyylioksidina.

Esimerkki 7

Katalyytti K, joka sisälsi zirkoniumyhdisteen (3 g laskettuna zirkoniumoksidina) lopullisen katalyytin litraa kohden, valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että zirkonyyliasetaatin määrä vaiheessa (b) muutettiin 500 g:sta 214 g:ksi.

Esimerkki 8

Katalyytti L, joka sisälsi zirkoniumyhdisteen (14 grammaa laskettuna zirkoniumoksidina) lopullisen katalyytin litraa kohden valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että zirkonyyliasetaatin määrä vaiheessa (b) muutettiin 500 g:sta 1000 g:ksi.

Esimerkki 9

Katalyytti M valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että vaiheessa (b) ceriumnitraatin sijasta käytettiin ceriumoksidia sama määrä laskettuna ceriumoksidina.

Esimerkki 10

Katalyytti N, joka sisälsi ceriumyhdisteen (6 g laskettuna ceriumoksidin) lopullisen katalyytin litraa kohden, valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että ceriumnitraatin määrä vaiheessa (b) muutettiin 434 g:sta 217 g:ksi.

Esimerkki 11

Katalyytti O, joka sisälsi ceriumyhdisteen (30 g laskettuna ceriumoksidina) lopullisen katalyytin litraa kohden, valmistettiin kuten esimerkissä 1 lukuunottamatta sitä, että ceriumnitraatin määrä vaiheessa (b) muutettiin 434 g:sta 1085 g:ksi.

Koe-esimerkki 1

Katalyytit (näytteet A-O esimerkeistä 1-11 ja vertailevista esimerkeistä 1-4) asetettiin kukin kestävyyskokeeseen, jossa noudatettiin seuraavia olosuhteita, ja
 5 katalyyttien suoritukset arvioitiin.

Kestävyyskokeen olosuhteet

Kukin katalyyteistä pakattiin ruostumattomasta teräksestä valmistettuun monikonvertteriin ja alla mainituissa olosuhteissa monikonvertterin läpi vietiin pakokaasu, jolla mallitettiin varsinaista pakokaasua 40 tunnin ajan.
 10

Ilma-polttoaine suhde: $A/F=14,6$

Katalyyttipatjan lämpötila: 850°C

Polttoaine: bentsiini (lyijytön)

15 Kukin katalyytin suorituskky arvioitiin pakkaamalla se samaan moni-konvertteriin, joka oli varustettu näytteenottoputkella, ja analysoimalla katalyyttipatjan sisääntulo- ja poistokaasukomponentit MEXA-8120-laitteella, jonka valmistaja oli Horiba Seisakusho. Kaasu, jolla mallitettiin varsinaista pakokaasua, ja jota käytettiin tämän
 20 ajan, ja arviointi-olosuhteet olivat seuraavat:

Ilma-pakokaasu-suhde: 14,55; 14,7; 14,85 ($A/F=0,5$)

SV: 133 000/h

Katalyytin syötön lämpötila: 400°C

25 Frekvenssi: 2,0 Hz

Kunkin komponentin (CO , HC , NO_x) puhdistussuhde kävi ilmipuhdistussuhteiden keskiarvosta yllä mainituilla A/F -suhteilla. Tulokset on esitetty taulukoissa 1-7.

Taulukko 1

Ajo	Näyte- nimi	Lisätyn cerium- oksidin määrä (g/litraa)	Lisätyn strontium- asetaatin määrä (g/litraa SrO:na)	Lisätyn zirkonyyli- asetaatin määrä (g/litraa ZrO ₂ :na)	Puhdistussuhde (%)
Esim.1	A	12	6	7	58
VEsim.1	B	12	Ei lainkaan	7	31
VEsim.2	C	12	Ei lainkaan	Ei lainkaan	27
VEsim.3	D	12	6	Ei lainkaan	49
VEsim.4	E	Ei lainkaan	6	7	54

*1: Näytteiden tulokset saatiin arvioimalla sen jälkeen kun kestävyyskoe oli suoritettu 850 C:ssa 50 tunnin ajan.

*2: Pd:n ja Rh:n painosuhde ja näytteiden palladiumin ja rodiumin kokonaismäärät olivat vakioita kun pD/Rh=10/1 ja 1,6 g/litra vastaavasti. Kennojen kokonaismäärä oli vakio 400 cpi².

*3: Puhdistus kyvyn arviointiosuhteet

Ilma-polttosuhde: 14,55 ; 14,70 ; 14,85 (A/F=0,5)

SV: 133000/h

Katalyytin syötön lämpötila: 400° C

Frekvenssi: 2,0 Hz

Puhdistus suhde (%): puhdistus suhteiden keskiarvo yllämainituilla A/F-suhteilla

Taulukko 2

Ajo	Näyte- nimi	Lisätty strontiumyhdiste	Puhdistussuhde (%)		
			CO	HC	NO _x
Esim.1	A	strontiumasettaatti	64	76	58
Esim.2	F	strontiumhydroksidi	62	77	58
VEsim.1	B	ei lainkaan	40	49	31

*1: Strontiumyhdisteen määrä oli vakio 6 g/litra laskettuna strontiumoksidina.

*2: Strontiumyhdisteen lisäksi lisättiin ceriumnitraattia (12 g/litra laskettuna ceriumoksidina) ja zirkonyliasetaattia (7 g/litra laskettuna zirkoniumoksidina)

*3, *4 ja *5: Kuten taulukon 1 alahuomautukset.*1, *2 ja *3.

Taulukko 3

Ajo	Näytteenimi	Lisätyn strontiumyhdisteen määrä (g/litra)	Puhdistussuhde (%)		
			CO	HC	NO _x
Esim.1	A	6	64	76	58
Esim 3	G	3	54	71	52
Esim.4	H	12	64	75	57
Esim.5	I	20	59	74	56
VEsim.1	B	Ei lainkaan	40	49	31

*1: Strontiumyhdiste oli strontiumoksidi ja sen määrä laskettiin strontiumoksidina.

*2: Strontiumyhdisteen lisäksi lisättiin ceriumnitraattia (12 g/litra laskettuna ceriumoksidina) ja zirkonyyliasetattia (7 g/litra laskettuna zirkoniumoksidina).

*3, *4 ja *5: Kuten taulukon 1 alahuomautukset *1, *2 ja *3.

Taulukko 4

Ajo	Näytteenimi	Lisätty zirkoniumyhdiste	Puhdistussuhde (%)		
			CO	HC	NO _x
Esim.1	A	zirkonyyliasettaatti	64	76	58
Esim.6	J	zirkonyylihydroksidi	63	77	57
VEsim.3	D	ei lisätty	57	75	49

*1: Zirkoniumyhdisteen määrä oli vakio 7 g/litra laskettuna zirkoniumoksidina.

*2: Zirkoniumyhdisteen lisäksi lisättiin ceriumnitraattia (12 g/litra laskettuna ceriumoksidina) ja strontiumasettaattia (6g/litra laskettuna strontiumoksidina).

*3, *4 ja *5: Kuten taulukon 1 alahuomautukset *1, *2 ja *3.

Taulukko 5

Ajo	Näytteenimi	Lisätyn zirkoniumyhdisteen määrä (g/litra)	puhdistussuhde (%)			
			CO	HC	NO _x	
Esim.1	A	7	64	76	58	
Esim.7	K	3	58	75	52	
Esim.8	L	14	67	76	59	
VEsim.3	D	Ei lainkaan	57	75	49	

*1: Zirkoniumyhdiste oli zirkoniumasettaatti ja sen määrä laskettiin zirkoniumoksidina.

*2: Zirkoniumyhdisteen lisäksi lisättiin ceriumnitraattia (12 g/litra laskettuna ceriumoksidina ja strontiumasettaattia (6g/litra laskettuna strontiumoksidina)

*3, *4 ja *5: kuten taulukon 1 alahuomautukset *1, *2 ja *3.

Taulukko 6

Ajo	Näytteenimi	lisätty ceriumyhdiste	puhdistussuhde (%)		
			CO	HC	NO _x
Esim.1	A	ceriumnitraatti	64	76	58
Esim.9	M	ceriunoksidi	65	75	55
VEsim.4	E	ei lisätty	57	75	54

*1: Ceriumyhdisteen määrä oli vakio 12 g/litra laskettuna ceriumoksidina.

*2: Ceriumyhdisteen lisäksi lisättiin strontiumasettaattia (6 g/litra laskettuna strontiumoksidina) ja zirkonyyliasettaattia (7 g/litra laskettuna strontiumoksidina)

*3, *4 ja *5: Kuten taulukon 1 alahuomautukset *1 , *2 ja *3.

Taulukko 7

Ajo	Näytteenimi	Lisätyn ceriumyhdisteen määrä (laskettuna CeO_2 :na) (g/litra)	Puhdistussuhde (%)		
			CO	HC	NO_x
Esim.1	A	ceriumnitraatti	64	76	58
Esim.10	M	ceriumoksidi	65	75	55
Esim.11	E	ei lainkaan	57	75	54
VEsim.4					

*1: Lisätty ceriumyhdiste oli ceriumnitraatti.

*2: Ceriumyhdisteen lisäksi lisättiin strontiumasettaattia (6 g/litra laskettuna strontiumoksidina) zirkoniumasettaattia (7 g/litra laskettuna zirkoniumoksidina)

*3, *4 ja *5 : Kuten taulukon 1 alahuomautukset *1, *2 ja *3.

Taulukoiden selitykset:

Taulukko 1

Vertailu lisäaineiden vaikutuksesta katalyyttien puhdistussuhteisiin 850°C:seen altistuksen jälkeen.

5

Taulukko 2

Vertailu strontiumtyypin vaikutuksesta katalyyttien puhdistussuhteisiin 850°C:seen altistuksen jälkeen.

Taulukko 3

10 Vertailu lisätyn strontium-määrän vaikutuksesta katalyyttien puhdistussuhteisiin 850°C:seen altistuksen jälkeen.

Taulukko 4

15 Vertailu lisätyn zirkoniumyhdistetyypin vaikutuksesta katalyyttien puhdistussuhteisiin 850°C:seen altistuksen jälkeen.

Taulukko 5

Vertailu lisätyn zirkoniumyhdisteen määrän vaikutuksesta katalyyttien puhdistussuhteisiin 850°C:seen altistuksen jälkeen.

20

Taulukko 6

Vertailu lisätyn ceriumyhdistetyypin vaikutuksesta katalyyttien puhdistussuhteisiin 850°C:seen altistuksen jälkeen.

Taulukko 7

25 Vertailu lisätyn ceriumyhdisteen määrän vaikutuksesta katalyyttien puhdistussuhteisiin 850°C:seen altistuksen jälkeen.

30 Taulukosta 1 havaitaan, että katalyytti (näyte A9, joka samanaikaisesti sisältää ceriumyhdisteen, strontiumyhdisteen ja zirkoniumyhdisteen, osoittaa erinomaista matalan lämpötilan aktiivisuutta myös 850°C:seen altistuksen jälkeen. Kun vähintään yksi näistä lisäaineista puuttui, matalan lämpötilan aktiivisuus laski merkittävästi 850°C:seen altistuksen jälkeen.

35

Taulukosta 2 havaitaan, että jos strontiumyhdiste

on läsnä yhdessä muiden lisäaineiden kanssa (ceriumyhdiste ja zirkoniumyhdiste), katalyytti osoittaa erinomaista matalan lämpötilan aktiivisuutta korkean lämpötilan altistuksen jälkeen riippumatta strontiumyhdisteen tyypistä.

5 Taulukosta 3 havaitaan, että strontiumyhdisteen lisäyksen vaikutus havaitaan vaikka sen määrä on pieni, mutta lisätyn strontiumyhdisteen optimialue laskettuna strontiumoksidina on 0,1-40 g/l, edullisesti 1,0-20 g/litra, edullisemmin 5-15 g/litra.

10 Taulukosta 4 havaitaan, että jos zirkoniumyhdiste on läsnä yhdessä muiden lisäaineiden kanssa (ceriumyhdiste ja strontiumyhdiste), katalyytti osoittaa erinomaista matalan lämpötilan aktiivisuutta myös korkeiden lämpötilojen altistuksen jälkeen riippumatta zirkoniumyhdisteen tyypistä.

15 Taulukosta 5 havaitaan, että zirkoniumyhdisteen lisäyksen vaikutus havaitaan, vaikka sen määrä on pieni, mutta lisätyn zirkoniumyhdisteen optimialue laskettuna zirkoniumoksidina on 0,1-30 g/litra, edullisesti 1,0-20 g/litra, edullisemmin 5-15 g/litra.

20 Taulukosta 6 havaitaan, että jos ceriumyhdiste on läsnä yhdessä muiden lisäaineiden kanssa (strontiumyhdiste ja zirkoniumyhdiste), katalyytti osoittaa erinomaista matalan lämpötilan aktiivisuutta riippumatta ceriumyhdisteen tyypistä.

25 Taulukosta 7 havaitaan, että lisätyn ceriumyhdisteen määrän optimialue laskettuna ceriumoksidina on 1-150 g/litra, edullisemmin 5-40 g/litra.

30 Saostamalla palladiumia, rodiumia, aktiivista alumiinia, ceriumyhdistettä, strontiumyhdistettä ja zirkoniumyhdistettä aktiivisina yhdisteinä pilarimaiselle kantajalle tämän keksinnön mukaisesti voidaan saada aikaan katalyytti, joka kun sen aktiivisuutta arvioidaan puhdistussuhteiden mukaan 400°C:ssa, 850°C:seen altistuksen jälkeen, lisää kaikkien säädelyjen aineiden puhdistussuhtei-

ta 10-15 % ja 30-40 % ilmarikkaassa kaasukehässä $A/F=14,0$
verrattuna tavanomaisiin katalyytteihin.

Patenttivaatimukset:

1. Pakokaasua puhdistava katalyytti, t u n n e t t u siitä, että se sisältää pilarimaisen kantajan ja sen pinnalle katalyyttiseksi yhdisteeksi saostetun palladiumin, rodiumin, aktiivisen alumiinin, ceriumyhdisteen, strontiumyhdisteen ja zirkoniumyhdisteen.

2. Menetelmä pakokaasua puhdistavan katalyytin tuottamiseksi, joka menetelmä on t u n n e t t u siitä, että se sisältää lietteen saostamisen pilarimaiselle kantajalle, joka liete sisältää katalyyttisenä yhdisteenä palladiumia, rodiumia, aktiivista alumiinia, ceriumyhdistettä, strontiumyhdistettä ja zirkoniumyhdistettä, ja saostuman kalsinoinnin.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä pakokaasua puhdistavan katalyytin tuottamiseksi, joka menetelmä on t u n n e t t u siitä, että se sisältää:

- (a) vaiheen, jossa valmistetaan aktiivinen alumiini, joka sisältää palladiumia ja rodiumia;
- (b) vaiheen, jossa valmistetaan liete, joka sisältää palladiumia, rodiumia, aktiivista alumiinia, ceriumyhdistettä, strontiumyhdistettä ja zirkoniumyhdistettä; ja
- (c) vaiheen, jossa liete saostetaan pilarimaiselle kantajalle, ja saostuma kalsinoidaan.

**PATENTTI-JA REKISTERIHALLITUS
PATENTTIOSASTO**

TUTKIMUSRAPORTTI

[illegible]

PATENTTIVIRASTOJEN JULKAISUT	LUOKKA	HUOM!
1) DE A 2707/06	B 01 D 53/36	
2) EP A 142858	B 01 D 53/36	
3) SE B 396554	B 01 J 23/42	
4)		
5)		
6)		
7)		
8)		
9)		

*) TUTKIMUS KESKEYTETTY ESTEEN LÖYTÄMISEN TAKIA

KÄÄNNÄ!

