



(12) PATENT

(11) 342937

(13) B1

NORGE

(19) NO

(51) Int Cl.

B01J 21/12 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

F01N 3/00 (2006.01)

Patentstyret

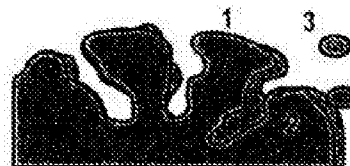
(21)	Søknadsnr	20091636	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2007.09.12 PCT/US2007/019799
(22)	Inng.dag	2009.04.24	(85)	Videreføringsdag	2009.04.24
(24)	Løpedag	2007.09.12	(30)	Prioritet	2006.10.06, US, 60/849,766
(41)	Alm.tilgj	2009.04.24			
(45)	Meddelt	2018.09.03			
(73)	Innehaver	Rhodia Operations, 40, rue de la Haie-Coq, FR-93306 AUBERVILLIERS, Frankrike			
(72)	Oppfinner	James Neil Pryor, 3253 Danmark Road, US-MD21794 WEST FRIENDSHIP, USA Manoj Mukund Koranne, 6444 Erin Drive, US-MD21029 CLARKSVILLE, USA David Monroe Chapman, 10327 Pine Ridge Drive, US-MD21042 ELLICOTT CITY, USA Rasto Brezny, 8525 2nd Avenue, US-MD21910 SILVER SPRING, USA			
(74)	Fullmektig	OSLO PATENTKONTOR AS, Postboks 7007 M, 0306 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av partikulære aluminastrukturer egnet som bærer for edelmetallkatalysatorer			
(56)	Anførte publikasjoner	US 6288007 B1, US 3923692 A			
(57)	Sammendrag				

Den foreliggende oppfinnelsen er rettet mot en forbedret katalysatorfastfase og til den resulterende katalysatoren egnet for å behandle eksosprodukter fra innvendige forbrenningsmotorer, særlig dieselmotorer. Fastfasen av den foreliggende oppfinnelsen er en struktur omfattende partikulær aluminakjerne som har høy porøsitet og overflateareal, hvori strukturen har fra omtrent 1 til omtrent 40 vektprosent silika i formen av kledning på overflatearealet av nevnte aluminakjerne. Den resulterende fastfasen har et normalisert svovelopptak (NSO) på opp til 15 µg/m².

(a) Uniformt kledt pores partikkel



(b) Belagt pores partikkel



1. Belagt overflate; 2. Tettete porer; 3. Frie partikler

BAKGRUNN FOR OPPFINNELSEN

Den foreliggende oppfinnelsen er rettet mot en fremgangsmåte for fremstilling av en partikulær aluminastruktur som er anvendelig som bærerkomponent for emisjonskontroll edelmetallkatalysatorer, som angitt i krav 1. Slike fremstilte edelmetallkatalysatorer tilveiebringer muligheter for å inhibere de nedbrytende effektene assosiert med svovel og svovelholdige forbindelser på eksosgassomdanningskatalysatorer funnet i forbrenningsmotor eksosprodukter.

Eksosproduktene av innvendige forbrenningsmotorer er kjente helsefarer for mennesker, dyr i tillegg til planteliv. Forurensningen er i hovedsak ubrente hydrokarboner, karbonmonoksid, nitrogenoksider så vel som restmengder av svovel og svovelholdige forbindelser.

Eksoskatalysatorer må imøtekomme strenge krav med hensyn til "light-off" ytelse, effektivitet, langtidsaktivitet, mekanisk stabilitet så vel som kostnadseffektivitet for å være egnet for vehikkelapplikasjon. For eksempel må eksoskatalysatorer være aktive ved lave driftstemperaturer som den initielt kommer ut for under oppstartsbetingelser, og på samme tid, må den være i stand til å forårsake høy prosentandel av omdanning av de forurensende stoffene til mindre skadelige produkter av karbondioksid, vann (damp) og nitrogen. Imidlertid har svovel og de svovelholdige forbindelsene til stede i drivstoff, og i sin tur, i eksosprodukter, vært kjent å forgifte edelmetaller som resulterer i en nedgang i deres katalytiske effektivitet og levetid. Nylig har drivstoffer anvendelige for innvendige forbrenningsmotorer blitt underlagt strenge reguleringer med hensyn til deres innhold av svovel og svovelholdige forbindelser. Imidlertid er fullstendig fjerning av disse materialene, særlig fra mellomdestillat petroleumsråvare (C_{10} og større hydrokarboner), vanskelig å oppnå grunnet den komplekse naturen og omfanget av slike forbindelser. Således er slike materialer til stede i drivstoff for innvendige forbrenningsmotorer, særlig i drivstoff for dieseldrivstoffforbrenningsmotorer.

Den "katalytiske omdanneren" anvendt for å omdanne skadelige forurensende stoffer til ikke-skadelige gasser, består vanligvis av tre komponenter - det katalytisk aktive metallet, bæreren på hvilken det aktive metallet er dispergert, og et substrat på hvilket bæreren er påført eller "væskebelagt".

De katalytiske metallene som er anvendelige for å forårsake effektiv omdanning av skadelige forurensende stoffer, som karbonmonoksid, nitrogenoksider og ubrente

hydrokarboner under de ulike betingelsene som støtes på, er edelmetaller, vanligvis metaller fra platinagruppe, slik som platina, palladium, rhodium og blandinger derav. Disse edelmetallkatalysatorene er beskrevet i DE-05 38 30 318.

5 Edelmetallene er konvensjonelt støttet på høyoverflatearealoksid, slik som aluminiumoksid (eller alumina). Det høye overflateareal alumina påføres eller "vaskebelegges" på et keramisk eller metallisk substrat, slik som i formen av en bikake monolitt eller trådduk eller lignende strukturer. Det er også mulig å påføre edelmetallene på bæreren etter å vaskebelegge bærermaterialet på monolitten.

10 Ulike former for alumina anvendes vanligvis som høyoverflatearealbærermateriale for emisjonskontrollkatalysatorer grunnet deres evne til å fremme den katalytiske aktiviteten av edelmetallet. Imidlertid er ulempen ved aluminabærere at de adsorberer svovel og/eller svovelholdige forbindelser, som finnes i motoremisjonsstrømmen. Når de adsorberes er det kjent at de svovelholdige forbindelsene forgifter edelmetallkatalysatorer, særlig de dannet med platinametall, som forårsaker reduksjon i aktivitet og effektiv levetid for katalysatorsystemet.

20 I motsetning til alumina, er silikabærere kjent å ikke interagere med svovel og svovelholdige forbindelser. Derfor utviser edelmetallkatalysatorer dannet med silika som høyt overflatearealbærermaterialet ikke forgiftning ved svovel og svovelholdige forbindelser. Imidlertid utviser ikke silika den hydrotermale stabiliteten påkrevd for å danne effektiv emisjonskontrollkatalysatorbærere, og er derfor ikke et ønskelig katalysatorbærermateriale for slike anvendelser.

25 I forsøk på å overvinne de svake hydrotermale egenskapene assosiert med silika, har det blitt lagt til aluminabærere enten ved standard impregnering eller kopresipiteringsteknikker (se US 2804433). I begge tilfeller gjenvinner den resulterende bæreren en signifikant mengde av eksponert alumina, og derfor utviser disse bærerne en høy grad av mottakelighet for svovelforgiftning. Videre tenderer den påførte silikaen å presipitere i porene på aluminaen, noe som forårsaker en reduksjon i porøsitet, og som således reduserer overflatearealet på hvilket edelmetallet kan være lagret.

30 US patent 3925253 beskriver en aluminabærer som har blitt impregnert med silikat ved å påføre en vandig oppløsning eller sol av silika på aluminastøttematerialet. Selv om dette materialet utviser god slitasjemotstand, er silikaen i formen av et diskontinuerlig belegg. Aluminaen forblir eksponert og mottakelig for forgiftning av svove-

len i emisjonsproduktet. Det er kjent at konvensjonelle impregneringsteknikker tillater silikaen å presipitere eller agglomerere (grunnet dens tendens til å foretrekke homogen kjernedannelse av diskrete silikapartikler) for å danne et diskontinuerlig belegg på overflaten av aluminaen.

- 5 US patent 3923692 beskriver en aluminabærer, i formen av dråper, sfærer eller ekstrudater, som først kontaktes med et middel i stand til å solubilisere aluminaen på partiklens overflate. Den således behandlede aluminastrukturen impregneres deretter med en silikaløsning for å danne en blandet silika-aluminaoverflate. Den resulterende bæreren er tenkt å ha forsterket aktivitet som en hydrodesvo-
- 10 veliseringskatalysator.

Likeledes beskriver RE 29771 en svoveladsorbent sammensatt av aluminabærer som har silikabelegging for å forsterke materialets styrke. Referansen fastslår at silika ikke bør anvendes i større mengder enn 5 % for å etterlate alumina eksponert til å forårsake at svoveldioksid adsorberes. Således oppfordrer disse beskrivelsene

15 å holde tilbake en stor mengde av eksponert aluminaoverflate.

Alternativ kan bærermaterialer ha blitt dannet ved kopresipitering av silika og aluminaforstadier for å oppnå et blandet bærerprodukt.

US patent 6399530 beskriver et silika-alumina kopresipitert produkt, som ytterligere inneholder en Y-type zeolitt for hydrokrakking av petroleum. Silika-alumina-

20 produktet har forsterkede slitasjeegenskaper sammenlignet med aluminabærer zeolittkatalysatorer. Et slikt produkt ville ha store mengder av eksponert alumina som kan interagere med svovelinneholdende materialer.

US patent 3269939 beskriver en edelmetallkatalysator som anvender kopresipitert silika-aluminabærer hvori silika omfatter fra 75 til 90 vektprosent av bæreren. På

25 grunn av det store innholdet av silika gjennom den dannede bæreren, er det tenkt å ha høy toleranse ovenfor tilstedeværelsen av svovel. Imidlertid ville slike materialer utvise dårlige hydrotermale egenskaper.

US patent 3703461 beskriver en silika-aluminabærer dannet fra en aluminagel inn i hvilken en silika-alumina kogel dispergeres. Edelmetallet tilsettes deretter ved å

30 anvende en ionebytteprosess.

Selv om US '939 og US '461 begge tilveiebringer en bærer som har forsterket svoveltoleranse, utviser materialene dårlige hydrotermale egenskaper.

US patent 6288007 beskriver en aluminabærer som har sin overflate behandlet med silika enten ved impregnering eller fra en gassfaseavsetning. Impregneringen utføres ved å først danne en løsning av en silikonforbindelse, inneholdende aluminabæreren med løsningen og deretter, ved forhøynet temperatur, behandle bæreren med luft eller vann for å omdanne den til en oksid.

Det er ønsket å danne en aluminakatalysatorbærer i stand til å forsterke aktiviteten av edelmetaller i omdanningen av karbonmonoksid og hydrokarbonmaterialer til karbondioksid og vann mens den utviser høy toleranse ovenfor tilstedeværelsen av svovel og svovelforbindelser.

Det er videre ønsket å danne en aluminakatalysatorbærer i stand til å forsterke aktiviteten av edelmetaller, særlig platinametall, for å omdanne skadelige emisjonsprodukter fra innvendige forbrenningsmotorer, særlig dieselmaskiner, til mer miljøvennlige produkter og å utvise slik aktivitet over en utvidet levetid grunnet den forsterkede toleranse ovenfor tilstedeværelsen av svovel og svovelforbindelser.

SAMMENDRAG AV OPPFINNELSEN

Den foreliggende oppfinnelsen er rettet mot en fremgangsmåte for fremstilling av en partikulær aluminastruktur som er anvendelig som en bærerkomponent for emisjonskontroll edelmetallkatalysatorer, hvilken fremgangsmåte oppviser de trinn som går frem av krav 1s karakteriserende del. Den resulterende katalysatoren utviser motstandsdyktighet overfor svovelforgiftning og, er derfor, egnet i anvendelser rettet mot innvendige forbrenningsmotoremisjonsomdanning. Særlig danner utført høyt overflateareal alumina behandlet med en vandig løsning av vannløselig silisiumholdig forbindelse under betingelser angitt i krav 1, en ultratynn, hovedsakelig silikakledning på i all vesentlighet hele overflaten av aluminaet. Den resulterende silikakledningen høyt overflateareale alumina som har fra 5 til 40 vektprosent silika, utviser reduksjon av svovelopptak for å gi et normalisert svovelopptak (NSO) på mindre enn $15 \mu\text{g}/\text{m}^2$ av overflatearealet av bærer materialet. Slik NSO er langt bedre enn aluminabæreren som har den samme vektprosentandelen av silika derpå dannet ved konvensjonelle impregnerings eller kopresipiteringsteknikker.

Den foreliggende oppfinnelsen tilveiebringer en slik fremgangsmåte for fremstilling av en svært ønsket bærer for edelmetallkatalysatorapplikasjon. Det resulterende katalysatorproduktet utviser forsterket aktivitet i å behandle giftige emisjonsprodukter fra innvendige forbrenningsmotorer, særlig dieselmotorer idet den har en utvidet aktiv periode, grunnet dens forsterkede toleranse overfor svovel og svovelholdige produkter.

DETALJERT BESKRIVELSE

Den foreliggende oppfinnelsen er rettet mot en fremgangsmåte for fremstilling av en forbedret aluminabærer for å danne edelmetallkatalysatorer som angitt i krav 1. Bærerproduktet som er fullstendig beskrevet heri nedenfor, er anvendelig i dannelsen av en eksoskatalysator som har økt toleranse overfor tilstedeværelsen av svovel normalt funnet i emisjonsproduktstrømmer fra innvendige forbrenningsmotorer og lignende, og oppnår derved lavere forgiftning av edelmetallet av den resulterende katalysatoren enn med katalysatorer som benytter konvensjonelt dannede bæ-
rere.

Bæreren fremstilt ifølge den foreliggende oppfinnelsen er generelt i form av partikler omfattende alumina som har en kledning av silika derpå.

De følgende uttrykkene, anvendt i den foreliggende beskrivelsen og de vedlagte krav, har følgende definisjoner:

Uttrykket "bærer" refererer til et materiale til hvilket et aktivt katalytisk materiale er påført. I den foreliggende oppfinnelsen omfatter bæreren et høyt overflateareal-aluminamateriale i stand til å ha et edelmetall avsatt på dets overflate i katalytiske mengder.

Uttrykket "partikulært" refererer til formede partikler i formen av pulver, dråper, ekstrudat, og lignende. I denne beskrivelsen anvendes det i referanse til kjerner, bæ-
rere så vel som de resulterende bærer edelmetallproduktene.

Uttrykket "alumina" refererer til enhver form av aluminiumoksid alene eller som en blanding med små mengder av andre metaller og/eller metalloksider.

Uttrykket "belegg" refererer til et overflatebelegg som er i form av en diskontinuerlig belegging på et partikulært kjernemateriale. Belegg dannes ved konvensjonelle

impregnering- eller kopresipiteringsprosesser kjent innen teknikken og som er av relativt tykk, irregulær form.

Uttrykket "kledning" refererer til et overflatebelegg som er i form av en hovedsakelig kontinuerlig belegging på partikulære aluminakjernematerialer. Kledningen er vanligvis en ultratynn (f.eks. molekylærtykkelse) hovedsakelig kontinuerlig overflatedekking.

Uttrykket "kjerne" refererer til partikulært aluminakjernemateriale i forkant av kledning fremstilt i henhold til den foreliggende oppfinnelsen. Slikt ukledd partikulært aluminamateriale har blitt benyttet som bærer materiale av tidligere teknikk. Alumina kan videre inneholde andre metaller og ikke-metalloksider og lignende.

Uttrykket "adsorbent" eller "adsorpsjon" skal referere til fenomenet av adsorpsjon (evnen til å holde eller konsentrere gasser, væsker eller oppløste substanser på overflaten av adsorbenten [f.eks. alumina]), absorpsjon (evnen til å holde eller konsentrere gasser, væsker eller oppløste substanser gjennom hoveddelen av adsorbenten [f.eks. alumina]); enten ved kjemisk reaksjon som kan være ionisk, kovalent eller av blandet natur eller ved fysiske krefter.

Uttrykket "svovelholdig materiale" refererer til svovel, svoveloksider og forbindelser som inneholder svovelatomer.

Den foreliggende forbedrede bæreren er sammensatt av høyt overflateareale aluminat som har en silikakledning derpå, som fullstendig beskrevet heri under.

Alumina kan velges fra enhver aluminiumoksidform ønsket for den særlige anvendelsen påtenkt. Det er velkjent at alumina eller aluminiumoksid forekommer i ulike modifikasjoner hvor de mer vanlige er:

- Gamma-alumina, en form stabil opp til omtrent 900 °C ved hvilken temperatur det omdannes til delta-alumina;
- Delta-alumina, en form stabil opp til omtrent 1000 °C ved hvilken temperatur den omdannes til teta-alumina;
- Teta-alumina, en form stabil opp til omtrent 1100 °C ved hvilken temperatur den omdannes til alfaalumina;

- Aluminiummonohydrat eller Böhmitt, kan fremstilles ved mange forskjellige fremgangsmåter slik som tilsettingen av ammoniumhydroksid til en vandig løsning av aluminiumklorid. Materialet presiptieres initielt som en amorf flokkulent, som hurtig omdannes til krystallinsk Böhmitt. Etter tur fremstilles det ved reaksjon av aluminiumsulfat med natriumaluminat.
- Aluminiumtrihydrat eller Gibbsitt;
- Andre former for hydrert aluminiumoksid slik som bayeritt og lignende;
- Andre former for alumina, slik som eta-alumina og lignende.

Den foretrukkede alumina for anvendelse som en kjerne i bæreren fremstilt ifølge den foreliggende oppfinnelsen velges fra delta-alumina, gamma-alumina og blandinger derav.

Alumina kan bli dopet med konvensjonelle doper, slik som overgangsmetaller og metalloksider, alkaliske jordmetalloksider, sjeldne jordoksider, silika og lignende og blandinger derav. Eksempler på slike doper inkluderer sjeldne jordmetaller og deres oksider (særlig lantan), magnesia, kalcia, nikkeloksid, sinkoksid, silika og lignende med lantan som den mest foretrukkede dopen. En dope, når anvendt, er normalt til stede i små mengder, slik som fra 0,1 til 10, fortrinnsvis fra 1 til 5 vektprosent, av det høye overflatearealalumina partikulære kjernematerialet (i forkant av kledning fremstilt i henhold til den foreliggende oppfinnelsen).

Dopene er normalt til stede i det partikulære aluminaet for å gi visse egenskaper, slik som hydrotermal stabilitet, abrasjonsstyrke, katalytisk aktivitetsfremming og lignende, og er velkjent for fagpersonen.

Det høye overflatearealalumina partikulære materialet kan være i formen av et pulver (foretrukket) som har en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på fra omtrent 1 til 200 μm , fortrinnsvis fra 10 til 100 μm ; eller dråper som har en gjennomsnittlig partikkelstørrelse på fra 1 mm til 10 mm. I sin tur kan aluminapartikulært materiale være i formen av pelleter eller ekstrudater (f.eks. sylindrisk form). Størrelsen og særlig form bestemmes av den enkelte anvendelsen påtenkt.

I alle tilfeller, bør basen (kjernen) av bæreren sammensatt av partikulært alumina ha et høyt (BET) overflateareale på minst omtrent 20 m^2/g , slik som fra omtrent 20

til omtrent 400 m²/g, fortrinnsvis fra omtrent 75 til 350 m²/g og mer foretrukket fra 100 til 250 m²/g. Kjernealumina partikulært materiale av bæreren har et porevolum på minst omtrent 0,2 cc/g, slik som fra 0,2 til 2 cc/g og fortrinnsvis fra 0,5 til 1,2 cc/g og en gjennomsnittlig porediameter innen forholdet på 50 til 1000 Ångstrøm, foretrukket fra 100 til 300 Ångstrøm. Slikt høyt overflateareale partikulært materia-
5 le tilveiebringer stor overflateareale for avsetning av edelmetallkatalysator og har det enkelt kontaktet med emisjonsstrømmen for å gi effektiv katalytisk omdanning av de giftige produktene til mer vennlige emisjonsprodukter.

De partikulære aluminiumhydratene er vanligvis kalsinert for å fjerne restvann og å
10 omdanne aluminiumhydroksylgrupper til deres oksidmotpart (selv om resthydrok- sylgrupper forblir en del av aluminastrukturen, særlig på overflaten av partiklene).

Partikulært aluminamateriale, egnet for som en kjerne for det foreliggende kled- ningsbærerproduktet, er kommersielt tilgjengelig. Imidlertid, kan partikulærdesign- kriterium (slik som anvendelsen av partikulærdope, partikulært porevolum og lig-
15 nende) for en partikulær applikasjon påkrevne fabrikking av det partikulær alumina ved kjente fremgangsmåter.

Det har nå blitt funnet at partikulært aluminamaterialekledning med silika tilveie- bringer en bærer for edelmetallkatalysatorer, som utviser forsterket svoveltoleranse sammenlignet med bærere som har samme silikainnhold dannet ved konvensjonelle
20 impregnerings- eller kopresipiteringsfremgangsmåter. Det er velkjent at petroleum- føde anvendt i å danne lette (bensin) og moderate (diesel) vektdrivstoffer innehol- der svovel og svovelinneholdende forbindelser (f.eks. tiofener og lignende) som en del av fødematerialet. Selv om anstrengelser har blitt gjort for å fjerne svovelholdi- ge materialer, er dette stadig vanskeligere å oppnå med tanke på drivstoffprodukt-
25 strømmer med høyere molekylær vekt (f.eks. dieseldrivstoffer). Således er svovel- holdige materialer kjent å være til stede i hydrokarbondrivstoff, særlig i dieseldriv- stoffer. De svovelholdige materialene til stede i emisjonsstrømmen av hydrokarbon drivstoffbrennende motorer er kjent for å bli adsorbent av alumina og visse doper som, i sin tur, forårsaker forgiftning av edelmetallet som ligger på bæreroverflaten.
30 Den uventede høye toleransen (mangel på adsorpsjon) overfor svovel som oppnås av silikakleddaluminiumbærere fremstilt ifølge den foreliggende oppfinnelsen, tillater dannelsen av ønsket katalysator for å effektivt behandle emisjonsproduktstrømmer av innvendige forbrenningsmotorer, særlig dieseldrivstoffmotorer.

Det har tidligere blitt foreslått å kombinere alumina med silika enten ved kopresipitering eller impregneringsteknikker for å oppnå et bærerprodukt. Som diskutert ovenfor, har aluminabærere som har fastsatte mengder av silika, som genereres av disse teknikkene fremdeles en betydelig mengde av eksponert aluminaoverflate i stand til å adsorbere svovelholdig materiale ved mye høyere nivåer enn silikakledd alumina fremstilt ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen.

Det har nå blitt funnet at partikulært alumina kan bli kledd med silika for å tilveiebringe en bærer som utviser en høy toleranse overfor tilstedeværelsen av svovelholdige materialer og, som derved, tilveiebringer en katalysator som har en utvidet anvendelig levetid for emisjonskontroll. Dannelsen av partikulært silikakledd alumina har blitt oppnådd ved anvendelsen av visse spesifikke kombinasjoner av prosessparametre, som fullstendig beskrevet heri under, og som er angitt i krav 1.

Partikulært alumina formes først til en vandig slurry, i hvilken de faste konsentrasjonene er innenfor området av 5 til 50 vektprosent. Slurryen ville være tilstrekkelig flytende til å enkelt blande slurryen med oppløsningen beskrevet under. De spesifikke konsentrasjonene anvendt innenfor dette området vil avhenga av de fysiske egenskapene (f.eks. overflateareale, hulromsvolum etc. så vel som partikkelstørrelse og form) av aluminaen som danner slurryen. Konsentrasjonen av partikulært alumina anvendt bør være slik at blanding av slurryen enkelt kan oppnås.

Slurryen varmes til en temperatur som strekker seg fra 50 °C til 100 °C, fortrinnsvis fra 80 til 100 °C og mest foretrukket fra 90 °C til 95 °C. Høyere temperaturer kan anvendes, men krever anvendelsen av trykksatte tanker. De økte utstyr- og håndteringskostnadene for å gi forhøynede temperaturer ovenfor som indikert ovenfor, er ikke nødvendige.

En vandig løsning av vannløselig silika forstadieforbindelse anvendes. Silikaforstadiumforbindelsen velges fortrinnsvis fra et alkalimetallsilikat, slik som natriumsilikat, kaliumsilikat og lignende og blandinger derav, med natriumsilikat som det foretrukkede. Konsentrasjonen av silikaforstadiumforbindelsen bør være fra 5 til 30, fortrinnsvis 10 til 25 vektprosent SiO₂ i forstadieløsningen. Selv om det er foretrukket å varme opp løsningen til en temperatur som er hovedsakelig den samme som den av aluminaslurryen før introduksjonen inn i den oppvarmede aluminaslurryen, er forhåndsoppvarming ikke påkrevd.

Mengden av vandig løsning av vannoppløselig silikaforstadiumforbindelse vil avhenge av konsentrasjonen av forstadium i løsningen og den ønskede vektprosenten av silika som er del av det resulterende kledde aluminaproduktet. Denne mengden kan enkelt kalkuleres av fagpersonen.

- 5 Den vandige løsningen av silikaforstadiumforbindelse blandes med aluminaslurry for å danne en lik blanding av materialene. Temperaturen bør være tilstrekkelig til å opprettholde silikaforstadiumforbindelse i løsning. Slik temperatur er normalt i området på fra 50 °C til 100 °C, fortrinnsvis fra 80 °C til 100 °C og mest foretrukket fra 90 °C-95 °C. Blandingen opprettholdes ved denne forhøyede temperaturen i en
- 10 tidsperiode på fra omtrent 1 til 120 minutter, foretrukket fra omtrent 30 til 60 minutter og mest foretrukket fra omtrent 45 til 60 minutter, mens man opprettholder tilstrekkelig agitering for å opprettholde en stabil blanding.

- Blandingen behandles deretter med en vannoppløselig syre for å senke pH av blandingen til en pH innenfor området av fra 5 til 8, fortrinnsvis 7 til 8. Syren kan velges fra enhver uorganisk mineralsyre slik som salpeter-, svovel- eller salt- (foretrukket) syre eller blandinger derav. I sin tur kan man anvende en vannløselig C₂-C₅ (fortrinnsvis C₂-C₃) organisk syre som, f.eks. eddik-, propion-, butan-, pentanonsyre og lignende og blandinger derav med eddiksyre foretrukket. Av syrene er det foretrukket uorganiske syrer, med saltsyre og salpetersyre mest foretrukket.

- 20 Den vandige løsningen av syre bør introduseres inn i den tidligere dannede blandingen av silikaforstadiumforbindelse og alumina ved en hovedsakelig konstant hastighet for å forårsake at pH av blandingen blir likt senket til en initiell pH innenfor intervallet av fra 7 til 8 (fortrinnsvis en pH på 7,5) over en ytterligere periode på fra 5 til 240 minutter, foretrukket fra 5 til 120 minutter og mer foretrukket fra 15 til
- 25 60 minutter. Syretilsetningen bør ledes ved en hovedsakelig konstant, sakte hastighet med kontinuerlig røring for å forårsake lik distribusjon av syren gjennom blandingen. Høye tilsetningshastigheter bør unngås. Denne, sakte, konstante tilsetningen med røring bør utføres minst til blandingen når pH-verdien på 8. Ytterligere tilsetting av syre kan gjennomføres for å tilveiebringe den ønskede slutt punkt pH
- 30 (fastslått heri ovenfor) av blandingen. Enda videre, kan syren i tilleggsløsningen være av enhver syrekonsentrasjon (foretrukket fra 0,5 til 3 molar) for å tillate tilsettingen å bli utført på en sakte, lik måte over tidsperioden uttrykt ovenfor. pH-justeringen av blandingen kan utføres ved enhver temperatur, slik som fra omgivelsestemperatur til 100 °C, med fra 50 °C til 95 °C mest foretrukket.

Den vandige suspensjonen av de behandlede partikulære alumina blir deretter vasket for å fjerne alkalimetallmaterialet fra behandlingssuspensjonen. Vaskingen kan utføres ved å anvende varmt vann eller en vandig løsning av vannløselig ammoniumsalt, slik som f.eks. ammoniumnitrat, ammoniumsulfat, ammoniumhydroksid, ammoniumkarbonat, og lignende eller blandinger derav. Ammoniumnitrat, ammoniumhydroksid eller ammoniumkarbonat er foretrukkede midler.

Når vaskevannet fastsettes å være fritt for alkalimetall, filtreres den vandige suspensjonen og det resulterende faststoffet sprøytetørkes for å tilveiebringe et pulverprodukt. Dette produktet blir deretter kalsinert ved forhøynede temperaturer på fra 400 °C til 1000 °C, med fra 600 °C til 800 °C mest foretrukket.

Det resulterende produktet er et partikulært høyoverflateareale alumina som har silikakledning på hovedsakelig hele overflatearealet. Til forskjell fra tidligere silikabehandlede aluminaprodukter produsert ved konvensjonelle impregneringsteknikker, holder det foreliggende resulterende produktet tilbake dens høye overflateareal og porevolumegenskaper (og viser således at det foreliggende kledeproduktet ikke resulterer i avsetting som forårsaker utjevning av porene å resultere i poreblokkeringer). Videre viser infrarød spektrumanalyse av den partikulære silikakledde alumina svekking av adsorpsjonstoppverdier assosiert med AlOH-binding relativt til det ubehandlede aluminamaterialet og, ved omtrent 5 vektprosent, er Al-OH adsorpsjonstoppverdien ikke lenger til stede. På samme tid, forekommer silanolgrupper (Si-OH). Dette er indikert ved at silika fullstendig bekler overflaten av det partikulære aluminamaterialet.

Den vandige silikatløsningen anvendt for å kontakte det partikulære alumina bør ha tilstrekkelig konsentrasjon av silikat for å forårsake det resulterende silikakledde aluminaproduktet å ha fra 1 til 40 vektprosent silika (SiO₂), fortrinnsvis fra 5 til 30 vektprosent silika basert på den totale vekten av det resulterende produktet. Grunnet likheten i kledningen over overflaten av det partikulære alumina, kan lave mengder av silika, slik som fra 8 til 20 vektprosent og selv fra 8 til 15 vektprosent, enkelt anvendes for å tilveiebringe et bærer materiale som har veldig lav mengde av svoveladsorpsjon. Silikakledd alumina fremstilt ved den foreliggende oppfinnelsen, er et produkt som har et lavt normalisert svovelopptak (NSO), som beskrevet heri nedenfor, på opp til omtrent 15 µg/m² bærer materiale. Det foretrekkes at det silikakledde alumina har et NSO på opp til omtrent 10 µg/m² av overflateareale av bærer materiale.

Delen av en resulterende silikakledd aluminapartikkel er forbilledlig vist i figur 1(a). Silika danner en hovedsakelig lik, svært tynn bekleddning på hovedsakelig hele overflaten av alumina inkludert poreoverflatene uten utjevning som kan avblokkere porene.

5 Det resulterende produktet dannet i henhold til den foreliggende oppfinnelsen har blitt funnet å ha en høy grad av toleranse overfor svovel og svovelholdige forbindelser (f.eks. SO_2) normalt assosiert med emisjonsproduktstrøm av innvendige forbrenningsmotorer. Det antas at det foreliggende dannede silikakleddede aluminaproduktet oppnås ved heterogen presipitering, dvs. presipitering på aluminabæreren.
10 Når andre teknikker anvendes for å danne en silikamodifisert alumina, slik som impregnering eller homogen presipitering, danner silika et belegg i diskontinuerlig form.

Den diskontinuerlige formen av belegging av et porøst substrat er vist ved billedpresentasjon av en del av en partikulær alumina i figur 1(b). Disse inkluderer: 1)
15 ubelagt overflate dannet ved generelle beleggingsdefekter (som tillater svovelforgiftning), 2) tette porer dannet ved utjevning av det belagte materialet til å avblokkere porer (som reduserer overflatearealet og begrenser den ultimate aktiviteten til materialet (som kontaminerer produktet med små partikler av beleggingsmaterialet).

20 Fremgangsmåten beskrevet ovenfor har blitt funnet å uventet oppnå et bærerprodukt som har motstandsdyktighet overfor svoveladsorpsjon mens det beholder hydrotermal stabilitet. Det er antatt at den foreliggende silikakleddede aluminabæreren, som beskrevet i figur 1(a), har silikakledning hovedsakelig over hele aluminapartikkeloverflaten uten defektene av en diskontinuerlig belegging, som beskrevet ovenfor.
25

Det partikulære alumina, som har den foreliggende påkrevde hovedsakelig like silikakledningen, har overlegen motstandsdyktighet overfor svovelopptak. Likheten og kontinuiteten av dekkningen av silika kan vises ved effektiviteten og virkningsfullheten av bærerproduktet til å motstå svovelopptak. Sovelopptak (SO) av en
30 prøve kan måles ved å følge "Sulfation Test". Denne testen utføres ved å laste 50 mg av en prøve inn i en varmegravimetrisk analyseringsenhet (TGA). Prøven behandles først med 107,5 cc/min av He-gass i 1 time ved 300 °C. Etter denne behandlingen introduseres strømmen av SO_2 i He (1,14 % SO_2) ved 5 cc/min og samtidig introduseres O_2 ved 12,5 cc/min. Den totale strømningsraten er 125 cc/min og

SO₂-konsentrasjonen er 456 ppm. Svovelopptaket måles som en funksjon av tid. Ved omtrent 120 minutter blir svovelopptaket ekvilibrert, ved hvilket punkt intet mer opptak er mulig. Svovelopptaket (SO) defineres som prosentandel av vekt oppnådd etter 120 minutter av tid-på-strøm. Det normaliserte svovelopptaket (NSO) beregnes ved den følgende formelen:

$$NSU = \frac{SO(\text{wt}\%)}{100 \times SA}$$

hvor SO er svovelopptak i vektprosent målt etter 120 minutter tid-på-strøm, og SA er BET-overflatearealet av prøven.

En direkte sammenligning av silikakledde produkter fremstilt ved den foreliggende oppfinnelsen med et ukledd aluminaprodukt eller et silika-aluminaprodukt som har den samme vektprosenten av silika dannet ved konvensjonelle impregnering- eller kopresipiteringsteknikker, viser at den foreliggende partikulære silikakledde aluminaen er overlegen i svoveltoleranse i forhold til den dannet ved disse konvensjonelle teknikkene.

Den resulterende partikulære silikakledde aluminaen, særlig i formen av et pulver fra 1 til 200 µm, fortrinnsvis fra 10 til 100 µm, kan videre anvendes som et katalytisk belegg på et lavt overflatearealsubstrat. Substratstrukturen kan velges fra mange ulike former for en særlig anvendelse. Slike strukturelle former inkluderer monolitter, bikake, og trådduker og lignende. Substratstrukturen dannes normalt av et refraktorisk materiale slik som, f.eks., alumina, silika-alumina, silika-magnesia-alumina, zirkondioksid, mullitt, kordieritt, så vel som trådduk og lignende. Metalliske bikakesubstrater kan også anvendes. Pulveret slammes i vann, peptisert ved tilsetningen av en liten mengde syre (fortrinnsvis mineralsyrer), og utsettes deretter for oppmåling for å gi en reduksjon i partikkelstørrelse egnet for væskeapplikasjon. Substratstrukturen kontaktes med den oppmalte slurrien, slik som ved å dyppe substratet i slurrien. Overskuddsmaterialet fjernes, slik som ved påføring av blåst luft, etterfulgt av kalsinering av den belagte substratstrukturen for å forårsake tilsetning av de partikulære (vaskebelagte) silikakledde aluminamaterialene til å klebe til substratstrukturen.

Edelmetaller, vanligvis metallene av platinagruppen, slik som platina, palladium, rhodium og blandinger derav, kan påføres på måter vel kjente for fagpersonene før vaskebelegging av det partikulære silikakledde aluminamaterialet ved å bruke et anvendelig konvensjonelt edelmetall forstadium (surt eller basisk), eller etter vas-

kebelegging ved å dyppe vaskebelagt substrat i en egnet edelmetallforstadiumløsning (enten sur eller basisk).

I sin tur, kan ukledd høytoverflateareale alumina bli vaskebelagt på et valgt substrat etterfulgt av silikakledning på måten beskrevet heri ovenfor. Den resulterende silikakledde alumina inneholdt på substratet kan deretter utsettes for edelmetallpåføring ved dypping i en egnet edelmetallforstadiumløsning (enten sur eller basisk).

Den foretrukkede fremgangsmåte er å først danne den silikakledde aluminaen etterfulgt av edelmetallet dertil, og til slutt, å vaskebelegge materialet på et substrat.

Ytterligere funksjonalitet kan tilveiebringes ved å blande det silikakledde produktet med andre oksidbærere som alumina, magnesia, ceria, ceria-zirkondioksid, sjelden-jord oksid-sirkondioksidblandinger etc., og deretter vaskebelegge disse produktene på et substrat.

Den resulterende katalysatoren kan bli direkte lastet inn i beholdere og lignende enten alene eller i kombinasjon med andre materialer som del av et eksosemisjonsystem av en innvendig forbrenningsmotor. Således passerer eksosproduktene, som normalt omfatter oksygen, karbonmonoksid, karbondioksid, hydrokarboner, nitrogenoksider, svovel, svovelholdige forbindelser og svoveloksider, gjennom eksossystemet for å tilveiebringe kontakt med edelmetallbærer-katalysatoren. Resultatet tilveiebringer omdanning av giftige og skadelige eksosprodukter til mer miljømessig akseptable materialer. Når man anvender en katalysator dannet med en bærer fremstilt ved den foreliggende oppfinnelsen, får man et katalysatorsystem som har utvidet aktiv varighet og av høyere total aktivitet enn det som ville bli oppnådd med katalysatorer som hadde bærere enten uten silika eller med silika-alumina dannet fra konvensjonelle kopresipiterings- eller impregneringsteknikker.

De følgende eksemplene er gitt som spesifikk illustrasjon av den krevde oppfinnelsen. Alle deler og prosentandeler i eksemplene og resten av spesifikasjonen er ved vekt med mindre annet er spesifisert.

EKSEMPLER

Eksempel 1

En nominal 30 vektprosent silikakledd alumina ble fremstil som følger. 80 g av kommersiell lantan (4,0 vektprosent) dopet gamma-alumina (Grace Davison Grade MI-386) ble formet til en slurry med 800 g av DI vann. Slurryen ble oppvarmet til 5 og holdt ved 97 °C i 1 time. Separat ble en 50 volumprosent løsning av natriumsilikat fremstilt ved å blande 150 cc av DI vann med 150 cc natriumsilikat (26 vektprosent SiO₂). Omtrent 213 g av en 50 volumprosent natriumsilikatløsning ble pumpet inn i aluminaslurryen ved en strømningshastighet på 3 cc/min. pH for den resulterende blandingen var 10. Temperaturen av slurryen ble holdt ved 95 °C med omrøring i 30 minutter. En 1M HCl-løsning ble deretter tilsatt ved en strømningsrate på 6 10 cc/min til pH nådde 7,5. Slurryen ble modnet ved 95 °C i en time og deretter avkjølt til 60 °C. Omtrent en tredjedel av slurryen ble vasket med 1 l av 1 % løsning av ammoniumnitrat for å fjerne rest Na. Den resulterende filterkaken ble reopp-slemmet i DI-vann og sprøytetørket ved 100 °C. Det sprøytetørkede pulveret ble 15 kalsinert ved 700 °C i 2 timer.

Det kalsinerte pulveret hadde et BET overflateareale på 180 m²/g. Sulfation Test ble utført ved å laste 50 mg prøve inn i en termogravimetrisk analyseenhet (TGA). Prøven ble initielt kontaktet med 107,5 cc/min av He gass i 1 time ved 300 °C. 20 Etter denne behandlingen ble en strøm av SO₂ i He (1,14 % SO₂) introdusert ved 5 cc/min og samtidig ble O₂ introdusert ved 12,5 cc/min. Den totale strømningshastigheten var 125 cc/min og SO₂-konsentrasjonen var 456 ppm. Svovelopptaksmålinger ble gjort over tid. Etter 120 minutter hadde svovelopptaket ekvilibrert som indikert ved mangel på opptak. Svovelopptaket (SO) av prøven var 0,0 % og NSO 25 var 0,0 % µg/m²-prøve. Resultatene er gitt i tabell 1 under.

Eksempel 2

En nominal 5,0 % silikakledd alumina ble fremstilt ved å oppslemme 50 deler av en kommersiell utførelsesform-dopet gamma-alumina. (Grace Davison Grade MI-307 alumina) i 572,3 deler av DI-vann. Syrebehandlingen, vaskingen og tørkingen ble 30 utført som beskrevet i eksempel 1 unntatt at 17,86 deler av 50 volumprosent natriumsilikatløsning ble anvendt.

Overflatearealet (BET) av prøven ble fastslått å være $166 \text{ m}^2/\text{g}$. Svovelopptaket (SO) ble målt på samme måte som beskrevet i eksempel 1 ovenfor. SO for prøven var 0,17 vektprosent og NSO var $10,2 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^2$ prøve. Resultatene er gitt i tabell 1 nedenfor.

5 **Eksempel 3**

En 7 % silikakledd alumina ble fremstilt og testet på samme måte som beskrevet i eksempel 1 ovenfor, med unntak av at aluminaen anvendt var en udopet kommersiell delta-alumina (Grace Davison Grade MI-407). BET-overflatearealet av prøven var $123 \text{ m}^2/\text{g}$, svovelopptaket (SO) var 0,05 vektprosent og NSO var $4,1 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^2$ -prøve. Resultatene er gitt i tabell 1 nedenfor.

10 **Eksempel 4**

En nominal 10 % silika på alumina (50 g batch) ble fremstilt ved å oppslemme 47 deler av gamma-alumina (Grace Davison Grade MI-386 som hadde 4 % lantandopet alumina i 540 deler av DI-vann. Syrebehandling, vasking og tørking ble utført på samme måte som beskrevet i eksempel 1 ovenfor, med unntak av at kun 17,86 deler av 50 volumprosent natriumsilikatløsning ble anvendt. Prøven ble testet på samme måte som beskrevet i eksempel 1 ovenfor. BET-overflatearealet av prøven var $168 \text{ m}^2/\text{g}$, sovelopptaket (SO) var 0,03 vektprosent og NSO var $1,6 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^2$ -prøve. Resultatene er gitt i tabell 1 nedenfor.

20 **Eksempel 5**

En 300 g batch av 10,7 % silika på alumina ble fremstilt som følger. 254,4 gram av gamma-alumina (Grace Davison Grade MI-307; udopet) ble oppslemmet i 3240 g av DI-vann. Separert ble 300 ml av DI vann blandet med 300 ml natriumsilikat (26 %). 214,3 g av fortynnet natriumsilikatblanding ble tilsatt til aluminaslurryen ved en temperatur på $95 \text{ }^\circ\text{C}$. Tilsetningshastigheten var 6 cc/min. Etter at alt silika-
25 tet ble tilsatt, ble blandingen holdt ved $95 \text{ }^\circ\text{C}$ under røring i 30 minutter. Løsningen ble deretter surgjort, vasket, tørket og kalsinert, som beskrevet i eksempel 1 ovenfor.

Prøven ble testet på samme måte som beskrevet i eksempel 1 ovenfor. BET-
30 overflatearealet for prøven var $147 \text{ m}^2/\text{g}$, svovelopptaket (SO) var 0,01 vektprosent og NSO var $0,7 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^2$ -prøve. Resultatene er gitt i tabell 1 nedenfor.

Eksempel 6

En 21,6 % silika på alumina (50 g batch) ble fremstilt ved å oppslemme 42 deler av gamma-alumina (Grace Davison Grade MI-386; en 4 % lantandopet alumina) i 482 deler av DI vann. Syrebehandlingen, vaskingen og tørkingen ble utført på samme måte som beskrevet i eksempel 1 ovenfor, med unntak av at 71,43 deler av 50-
5 volumprosent natriumsilikatløsning ble anvendt.

Prøven ble testet på samme måte som beskrevet i eksempel 1 ovenfor. BET-overflatearealet av prøven var 157 m²/g, svovelopptaket (SO) var 0,0 vektprosent og NSO var 0,0 µg/m²-prøve. Resultatene er gitt i tabell 1 nedenfor.

Eksempel 7

En 29,6 % silika på alumina ble fremstilt ved å oppslemme 40 deler av gamma-alumina (Grace Davison Grade MI-307 (udopet alumina) i 450 deler av DI-vann. Syrebehandlingen vaskingen og tørkingen ble utført på samme måte som beskrevet i eksempel 1 ovenfor, med unntak av at 106,5 deler av 50-volumprosent natrium-
15 silikat løsning ble anvendt.

Prøven ble testet på samme måte som beskrevet i eksempel 1 ovenfor. BET-overflatearealet av prøven var 115 m²/g, svovelopptaket (SO) var 0,0 vektprosent og NSO var 0,0 µg/m²-prøven. Resultatene er gitt i tabell 1 nedenfor.

Eksempel 8

En 11,8 % silika på alumina ble fremstilt ved å oppslemme 1466,2 deler av alumina (Grace Davison Grade MI-107 (udopet böhmitt alumina; 73,66 % faststoffer) i 12,800 deler av DI-vann. Syrebehandlingen ble utført på en måte tilsvarende den i eksempel 1 ovenfor, med unntak av at 1,2N salpetersyre ble anvendt istedenfor HCl. Vasking og tørking ble utført på samme måte som beskrevet i eksempel 1.
25 Prøven ble kalsinert ved 750 °C i 4 timer.

Prøven ble testet på samme måte som beskrevet i eksempel 1 ovenfor. Overflatearealet av prøven var 314 m²/g, svovelopptaket (SO) var 0,17 vektprosent og NSO var 5,3 µg/m²-prøve. Resultatene er gitt i tabell 1 nedenfor.

Eksempel 9

En 11,3 % silika på alumina ble fremstilt ved å oppslemme 779,2 deler av alumina (Grace Davison Grade MI-186 som hadde 4 % lantanadopet böhmittalumina; 69,3 % faststoffer) i 6350 deler av DI-vann. Syrebehandlingen ble utført på samme måte som beskrevet i eksempel 1, med unntak av at 1,2N salpetersyter ble anvendt i stedet for HCl. Vasking og tørking ble utført på samme måte som beskrevet i eksempel 1. Prøven ble kalsinert ved 750 °C i 4 timer.

Prøven ble testet på samme måte som beskrevet i eksempel 1 ovenfor. BET-overflatearealet av prøven var 321 m²/g, svovelopptaket (SO) var 0,23 vektprosent og NSO var 7,2 µg/m² prøve. Resultatene er gitt i tabell 1 nedenfor.

De følgende eksempler er gitt for komparative formål kun og er ikke tenkt å være illustrative for den foreliggende oppfinnelsen.

Komparativt eksempel 1

En kommersiell lantan (4 vektprosent) dopet gamma-alumina (Grace Davison Grade MI-386) ble testet for svovelopptak ved å anvende standard svovelopptakstesten beskrevet i eksempel 1 ovenfor. BET-overflatearealet for prøven var 178 m²/g, porevolumet var 0,77 cc/g, svoveloppraket (SO) var 1,42 vektprosent og NSO var 79,8 µg/m²-prøve. Resultatene er også gitt i tabell 1 nedenunder.

Komparativt eksempel 2

En kommersiell gamma-alumina (udopet) (Grace Davison Grade MI-307) ble testet for svovelopptak på måten beskrevet i komparativt eksempel 1 ovenfor. BET-overflatearealet av prøven var 172 m²/g, porevolumet var 0,77 cc/g, svovelopptaket (SO) var 1,1 vektprosent og NSO var 64,0 µg/m²-prøve. Resultatene er også gitt i tabell 1 nedenfor.

Komparativt eksempel 3

En kommersiell delta-alumina (udopet) (Grace Davison Grade MI-407) ble testet for svovelopptak. BET-overflatearealet av prøven var 123 m²/g, svovelopptaket (SO) var 0,66 vektprosent og NSO var 53,6 µg/m²-prøve. Resultatene er også gitt i tabell 1 under.

Komparativt eksempel 4

En kommersiell 5,5 % silika i alumina (Grace Davison Grade MI-120) fremstilt ved konvensjonell kopresipitering ble testet for svovelopptak. BET-overflatearealet av prøven var 265 m²/g, svovelopptaket (SO) var 0,65 vektprosent og NSO var 24,50
5 µg/m²-prøve. Resultatene er også gitt i tabell 1 nedenfor.

Komparativt eksempel 5

Et kommersielt produkt som normalt har 10 % silika i alumina (Condea Grade Siral 10) ble testet for svovelopptak etter kalsineringer ved 700 °C i 2 timer. BET-overflatearealet av prøven var 225 m²/g, svovelopptaket (SO) var 0,55 vektprosent
10 og NSO var 24,2 µg/m²-prøve. Resultatene er også gitt i tabell 1 nedenfor.

Komparativt eksempel 6

Et kommersielt produkt som normalt har 30 vektprosent silika i alumina (Grace Davison Grade MI-130) fremstilt ved konvensjonell kopresipitering ble kalsinering ved 700 °C. BET-overflaten av prøven var 350 m²/g, svovelopptaket (SO) var 0,70
15 vektprosent og NSO var 20,0 µg/m² prøve. Resultatene er også gitt i tabell 1 nedenfor.

Komparativt eksempel 7

En nominal 30 vektprosent silikainneholdende alumina ble fremstilt som følger. 65,3 deler kommersielt böhmitt aluminapulver (Davison Grade MI-107; totale faststoffer = 75 %) ble oppslemmet i 210 deler av DI vann og grundig blandet. Til
20 denne slurryen ble 70 deler av kommersielt kolloidalt silika (Ludox Grade AS-30 med 30 % silika) impregnert og blandet grundig. Slurryen ble sprøytetørket og kalsinert ved 700 °C i 2 timer. BET-overflatearealet av prøven var 250 m²/g, svovelopptaket (SO) var 1,07 vektprosent og NSO var 42,8 µg/m²-prøve. Resultatene
25 er også gitt i tabell 1 nedenfor.

Komparativt eksempel 8

En 32,4 % silikabelagt alumina ble fremstilt som følger. 3,68 deler av gamma-aluminapulver (Davison Grade MI-386) ble impregnert med 3,75 deler av kommersiell kolloidal silika (Ludox Grade AS-40 med 40 % silika) med konstant røring. Prø-

ven ble tørket i en tørkeovn ved 100 °C, og kalsinert ved 700 °C i 2 timer. BET-overflatearealet av prøven var 150 m²/g, svovelopptaket (SO) var 0,8 vektprosent og NSO var 53,3 µg/m²-prøve. Resultatene er også gitt i tabell 1 nedenfor.

Tabell 1

5

Sammendrag for resultater av silikaaluminaprøver

Eksempel nr.	Silika (%)	Overflateareal (m ² /g)	Svovelopptak (SO) (%)	Normalisert svovelopptak (NSO) (µg/m ²)
1	30	130	0,00	0,0
2	5,0	166	0,17	10,2
3	7,0	123	0,05	4,1
4	10	168	0,03	1,8
5	10,7	147	0,01	0,7
6	21,6	157	0,00	0,0
7	29,6	115	0,00	0,0
8	11,8	314	0,17	5,3
9	11,3	321	0,23	7,2
Komp 1	0	178	1,42	79,8
Komp 2	0	172	1,10	64,0
Komp 3	0	123	0,66	53,6
Komp 4	5,5	265	0,65	24,5
Komp 5	10	225	0,55	24,2
Komp 6	30	350	0,70	20,0
Komp 7	30	250	0,07	42,8
Komp 8	32,4	150	0,8	53,3

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en partikulær aluminastruktur som er anvendelig som en bærerkomponent for emisjonskontroll edelmetallkatalysatorer, karakterisert ved at fremgangsmåten omfatter å danne en vandig oppslemming omfattende fra 5 til 50 vektprosent av partikulært alumina; oppvarme nevnte oppslemming til en temperatur på 50 til 100 °C; kontakte nevnte oppslemming med en vandig løsning som har fra 5 til 30 vektprosent av et vannløselig silikat for å danne en blanding derav; holde nevnte blanding ved en temperatur på 50 °C til 100 °C over en periode på fra 1 til 120 minutter; hovedsakelig uniformt tilsette en vannløselig syre til nevnte blanding for å få en pH på 7 til 8 over en periode på fra 5 til 240 minutter fra igangsetting av syreaddisjon og enhver ytterligere mengde av syre tilstrekkelig for å forårsake at den resulterende blandingen har en pH på fra 5 til 8; å vaske ved å anvende varmt vann eller en vandig oppløsning av et vannoppløselig ammoniumsalt, kalsinere det resulterende produktet ved en temperatur på fra 400 til 1000 °C og gjenvinne et tørket pulverprodukt omfattende en høy overflateareale aluminakjerne som har fra 5 til 40 vektprosent silika i formen av en kledning derpå.
5
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at vannløsningen av silikat settes i kontakt med den vandige oppslemmingen av alumina i mengder for å tilveiebringe et vektforhold av silikat (som SiO₂) til alumina på fra 1:99 til 40:60.
20
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at den vannløselige syren velges fra i det minste én uorganisk mineralsyre, blir uniformt introdusert over tidsperioden på 15 til 60 minutter fra igangsetting av tilsetting og den resulterende blandingen har en pH på fra 7 til 8.
25
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at silikatet er et alkalimetallsilikat og separeringen omfatter å vaske og fjerne alkalimetallet fra blandingen og tørking.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 3, karakterisert ved at partikulært alumina av oppslemmingen har et BET-overflateareale på minst 20 m²/g og har et doping deri fra 0 til 10 vektprosent; hvor det vannoppløselige silikatet velges fra alkalimetallsilikat ved en konsentrasjon
30

på fra 10 til 30 vektprosent av nevnte oppløsning; og separasjonen omfatter å vaske den resulterende blandingen med et middel valgt fra ammoniumsalt av nitrat, sulfatkarbonat, hydroksid eller klorid.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at det partikulære materialet av alumina av oppslemmingen har et BET-overflateareale på 20 til 400 m²/g.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 6,

10 k a r a k t e r i s e r t v e d at det partikulære materialet omfattende aluminiumkjernen har et BET overflateareale fra 100 til 300 m²/g og et nitrogen porevolum på fra 0,2 til 2 cc/g.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 1, 6, eller 7,

k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminiumkjernen ytterligere omfatter opp til omkring 10 vektprosent av et dopemiddel med hensyn til nevnte aluminium.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1, 6 eller 7,

15 k a r a k t e r i s e r t v e d at kjernen omfatter et aluminium-materiale valgt fra bayeritt, böhmitt, gibbsitt, gamma-aluminium, delta-aluminium, teta-aluminium eller blandinger derav.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 9,

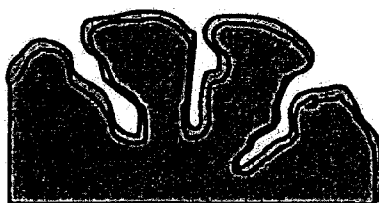
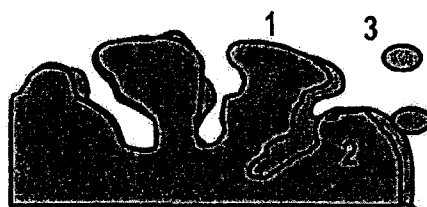
20 k a r a k t e r i s e r t v e d at silika-kledningen utgjør fra 5 til 30 vektprosent av strukturen, fortrinnsvis fra 8 til 20 vektprosent av strukturen.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 8,

k a r a k t e r i s e r t v e d at strukturen har fra 8 til 15 vektprosent silika-kledning og en NSO-verdi på mindre enn 10 µg/m².

12. Fremgangsmåte ifølge krav 11,

25 k a r a k t e r i s e r t v e d at kjernen omfatter gamma-aluminium.

Figur 1**(a) Uniformt kledd porøs partikkel****(b) Belagt porøs partikkel**

1. Ubelag overflate; 2. Tettede porer; 3. Frie partikler