



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Miira Mitjonen

Zeoliittipohjaisen katalyytin valmistus ja mekaanisen kestävyuden arviointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

25.3.2019

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Miira Mitjonen Zeoliittipohjaisen katalyytin valmistus ja mekaanisen kestävyys- den arviointi 33 sivua + 7 liitettä 25.3.2019
Tutkinto	Laboratorioanalytiikka (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	Tutkija Sonja Kouva Tutkija Marja-Liisa Kärkkäinen Yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Opinnäytetyön tavoitteena oli palauttaa käyttöön, dokumentoida ja edelleen kehittää tutkimuskatalyyttien valmistusmenetelmiä. Työssä keskityttiin zeoliittipohjaisten katalyytinkantajien valmistukseen. Lisäksi kokeiltiin ja kehitettiin tutkimusmittakaavaan soveltuvia menetelmiä katalyytinkantajien mekaanisen kestävyys- ja kvantitatiiviseen arviointiin. Menetelmien tarkoituksena olisi optimoida kantajakoostumuksia mekaaninen kestävyys huomioiden. Työ tehtiin Neste Oyj:lle Catalysts & Refining -osastolla Kilpilahden Teknologiakeskuksessa.</p> <p>Neljä erilaista katalyytinkantajaa valmistettiin lisäämällä 30 massaprosenttia alumiinioksidia tai 20 massaprosenttia piidioksidia beta- tai Y-zeoliitteihin. Valmistus suoritettiin vanhoja ohjeita mukaillen yhdistämällä lähtöaineet, kuivaamalla, rakeistamalla 0,150–0,355 mm:n raekokoon ja kalsinoimalla. Lopuksi tavoiterakoolle suoritettiin ioninvaihto.</p> <p>Mekaanisen kestävyys- ja kvantitatiiviseen arvioimiseen kehitettiin neljä menetelmää. Hankaustestissä katalyyttia ravisteltiin seulalla useita kertoja. Tärinätestissä katalyytti pomppi seulan päällä. Pyörivä kolvi -testissä katalyytti pyöri kolvissa tunnin ajan. Kulutustestissä liikkuva levy hankasi katalyyttiä. Jokaisessa testissä määritettiin seulalle jääneen katalyytin suhteellinen osuus aloitusmäärästä.</p> <p>Kaikkien katalyytinkantajien valmistus, dokumentointi ja välineiden testaus onnistui hyvin. Ioninvaihto onnistui XRF- ja AAS-menetelmien tulosten perusteella. Jokaisesta valmistetusta katalyytinkantajasta saatiin tavoiterakokoa noin 70 %, mikä osoitti katalyytin olevan odotettua kovempaa. Lisättäessä piidioksidia saanto oli 55 % ja alumiinioksidin lisäyksessä 67 %. Saantoa voitaisiin parantaa napittamalla alle 0,150 mm:n rakeet ja uudelleen rakeistamalla. Ennen katalyytin käyttöönottoa tulisi raekoko tarkistaa.</p> <p>30Al/70Y:tä sisältävästä kantajasta jäi jäljelle hankaustestissä sekä tärinätestissä 99 %. 20Si/80Y:tä sisältävästä kantajasta tärinätestissä jäi jäljelle 95 %, mutta hankaustestistä ei saatu luotettavaa tulosta. Pyörivä kolvi -testi ei onnistunut katalyytin sähköisyydestä johtuen. Kulutustestissä katalyytti hajosi ja näytteiden väleillä oli eroavaisuuksia. Rinnakkaisten tulosten perusteella menetelmä todettiin melko toistettavaksi. Menetelmiä ei voida näillä testeillä todistaa luotettaviksi, mutta ne ovat kehityskelpoisia.</p>	
Avainsanat	katalyytti, zeoliitti, mekaaninen kestävyys

Author Title Number of Pages Date	Miira Mitjonen Preparation of Zeolite-based Catalyst Support and Evaluation of Mechanical Durability 33 pages + 7 appendices 25. March 2019
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Sonja Kouva, Researcher Marja-Liisa Kärkkäinen, Researcher Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>The aim of the bachelor's study was to restore, document and further develop the methods for catalyst preparation. The work focused on preparing zeolite-based catalyst carriers. In addition, experimental methods for quantification of mechanical durability of the catalyst carrier were tested and developed. The purpose of the methods is to optimize the carrier compositions with regard to mechanical resistance. The work was done at Neste Corporation's Catalysts & Refining department at Kilpilahti Technology Center.</p> <p>Four different catalyst carriers were prepared by adding 30 m-% alumina or 20 m-% silica to beta or Y-zeolite. Manufacturing was carried out in accordance with old instructions by combining starting materials, drying, granulating to 0.150–0.355 mm grain size and calcining. Finally, ion exchange treatment was performed to the target-sized grains.</p> <p>Four methods were developed to evaluate mechanical durability. In a rubbing test, the catalyst was shaken on the sieve several times. In the vibration test, the catalyst was bounced on the sieve. In a rotating flask test, the catalyst rotated in the rotary evaporator flask for one hour. In the durability test a moving plate rubbed catalyst. In each test, the relative amount of the retained catalyst was determined from the starting amount.</p> <p>The manufacturing and testing of all the catalyst carriers were successful and thoroughly documented. The ion exchange was successful based on XRF and AAS results. For each completed catalyst carrier about 70 % was obtained in the targeted grain size, indicating the catalyst to be harder than expected. When the silica was added, the yield was 55% and the addition of alumina it was 67%. The yield could be improved by tableting less than 0.150 mm of granules and re-granulating. Prior to the introduction of the catalyst particle size should be checked.</p> <p>99 % of the 30Al/70Y carrier was left after rubbing and vibration tests. 95 % of the 20Si/80Y carrier was left after vibration test but no reliable result was obtained from the rubbing test. The rotating flask test failed due to the static charging of the catalyst. In the durability test the catalyst broke down and there were differences between the samples. Based on parallel results, the method was found to be fairly reproducible. The methods cannot be proven reliable by these tests, but they seem suitable for further development.</p>	
Keywords	catalyst, zeolite, mechanical durability

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Katalyytti	1
3	Zeoliitti	3
3.1	Beta-zeoliitti	4
3.2	Y-zeoliitti	5
3.3	Zeoliittien ominaisuudet	6
3.3.1	Ioninvaihto	6
3.3.2	Muotoselektiivisyys	7
3.3.3	Happamuus	7
3.4	Si/Al-suhteen vaikutus zeoliittiin	9
4	Katalyytin valmistus	10
4.1	Tavoite	10
4.2	Valmistuksen vaiheet	10
5	Mekaaninen kestävyys	13
6	Katalyytinkantajien valmistus	14
6.1	Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen	14
6.1.1	Piidioksidi	14
6.1.2	Alumiinioksidi	15
6.2	Piidioksidin lisäys zeoliittiin	15
6.3	Alumiinioksidin lisäys zeoliittiin	17
6.4	Katalyytin ioninvaihto	20
7	Mekaanisen kestävyuden arviointi	20
7.1	Hankaustesti	20
7.2	Tärinätesti	21
7.3	Pyörivä kolvi -testi	23

7.4	Kulutustesti	24
8	Tulokset	25
8.1	Rakeiden jakautuminen	25
8.2	Saantoprosentti	25
8.3	Hankaustesti	27
8.4	Tärinätesti	28
8.5	Pyörivä kolvi -testi	28
8.6	Kulutustesti	28
9	Yhteenveto	29
	Lähteet	31
	Liitteet	
	Liite 1. Kemikaalien kuiva-ainepitoisuudet	
	Liite 2. Rakeistuksen vaiheet	
	Liite 3. Kulutustestin laitteisto	
	Liite 4. Saannon laskeminen	
	Liite 5. Hankaustestin mittaustulokset	
	Liite 6. Tärinätestin mittaustulokset	
	Liite 7. Kulutustestin mittaustulokset	

Lyhenteet

AAS	atomiabsorptiospektrometri.
Al ₂ O ₃	alumiinioksidi.
BETA	beta-zeoliitti.
FCC	fluid catalytic cracking, leijukatalyyttinen krakkaus.
na	not analysed, ei analysoitu.
SiO ₂	piidioksidi.
XRF	X-ray fluorescence, röntgenfluoresenssi.

1 Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin Neste Oyj:lle Catalysts & Refining -osastolla. Neste on suomalainen öljynjalostus- ja markkinointiyhtiö sekä maailman suurin uusiutuvan dieselin tuottaja. Yritys kehittää vastuullisia ratkaisuja liikenteen, yritysten ja kuluttajien tarpeisiin. Catalysts & Refining -osasto kehittää uusia katalyyttejä ja katalyyttisiä prosesseja turvallisesti ja tehokkaasti tutkimusmittakaavassa. Osasto myös ylläpitää ja kehittää katalyytti- ja raskasöljyanalytiikkaa. [1.]

Työn ensimmäinen tavoite oli palauttaa käyttöön, dokumentoida ja edelleen kehittää tutkimuskatalyyttien valmistusmenetelmiä. Tässä työssä keskityttiin zeoliittipohjaisten katalyytinkantajien valmistukseen. Zeoliiteiksi valittiin beta- ja Y-zeoliitit, joihin lisättiin piidioksidia tai alumiinioksidia, jolloin saatiin neljä erilaista katalyytinkantajaa. Valmistus suoritettiin olemassa olevia ohjeita ja muistiinpanoja mukailten tarkasti havainnoiden ja dokumentoitiin valokuvaamalla.

Toisena tavoitteena oli kokeilla ja kehittää tutkimusmittakaavaan soveltuvia menetelmiä katalyytinkantajien mekaanisen kestävyuden kvantitatiiviseen arviointiin. Tarkoituksena oli kehittää menetelmä, jonka tuloksia voitaisiin käyttää kantajakoostumuksen optimointiin. Työssä kehitettiin neljä erilaista menetelmää, joita testattiin valmistetuilla katalyyteillä.

2 Katalyytti

Varhain 1700-luvulla tiedettiin joidenkin aineiden kiihdyttävän tai aiheuttavan kemiallisia reaktioita ja nämä aineet voitiin kerätä talteen muuttumattomina reaktion jälkeen. Vuonna 1835 esitettiin näiden aineiden nimeksi katalyytti. Katalyytti määritellään aineeksi, joka nopeuttaa reaktiota alentamalla aktivoitumisenergiaa kulumatta itse reaktiossa. Katalyysiksi kutsutaan reaktiota, johon katalyytti osallistuu. Tällöin voidaan toteuttaa reaktioita suotuisammassa olosuhteissa. Nykyisin tiedetään, että katalyytti muuttuu katalysoidessaan reaktiota, mutta palautuu takaisin alkuperäiseen muotoon. Tämän johdosta katalyyttejä voidaan käyttää useita kertoja. Ominaisuuksiensa ansoista katalyytit

ovat erittäin tärkeässä asemassa monilla teknologian aloilla, joista suurimmat ovat auto-teollisuus, öljynjalostus ja kemikaalien valmistus. Yleisimpiä katalyyttejä ovat jalometallit ja zeoliitit. [2, s. 1; 3.]

Katalyytti koostuu kantajasta ja yhdestä tai useammasta aktiivisesta aineesta. Aktiiviai-
neen määrä vaihtelee 0,1–20 % katalyytissä, ja se on yleensä pieninä noin 1–50 nano-
metrin kiteinä. [4, s. 309.] Aktiivisten komponenttien pintarakennetta voidaan kontrolloida
valmistusmetodilla ja nykyisin monimetalliset systeemit ovat suosiossa. Metallioni tai
-atomi ovat yleisiä aktiivisia paikkoja. Metalliin tai kantajan oksidiin voidaan myös adsor-
boida alkalimetalleja toimimaan elektronien luovuttajina tai halogeenejä toimimaan elekt-
ronien vastaanottajina. Usein toisen oksidin lisäys pintaan antaa katalyytille uniikkeja
ominaisuuksia. [3.] Aktiivaineiden tärkeimpiä ominaisuuksia ovat aktiivisuus, selektiivi-
syys, oikeanlainen huokosrakenne, pitkä elinikä, korkea kestävyys deaktivoitumista ja
myrkyttymistä vastaan, helppo regeneroitavuus, korkea terminen stabiilisuus ja lämmön-
johtavuus, korkea mekaaninen lujuus ja korkea iskunkestävyys [5].

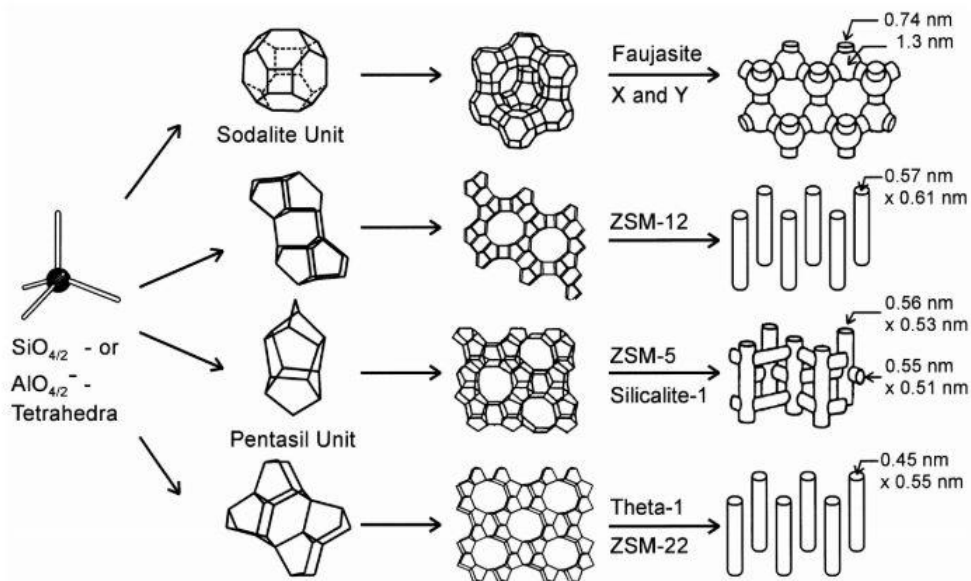
Aktiiviset aineet mahdollistavat katalyyysin reaktiossa, mutta eivät toimi itsenäisesti. Pie-
nillä aktiivisilla partikkeleilla on taipumus sintrautua suuremmiksi. Sintraus tarkoittaa hie-
nojakoisen aineen paakkuuntumista kuumuuden ja paineen alaisuudessa [6]. Ongelmat
vältetään liittämällä aktiiviset aineet kantoaineen pinnalle. Kantoaineen partikkelit ovat
suurempia, jolloin aktiiviset aineet voidaan sijoittaa kauemmas toisistaan, vältetään
sintrautumisen ja vähennetään diffuusiota. [2, s. 4.]

Yleisimpiä kantoaineita ovat alumiinioksidi, piidioksidi ja hiili. Nykyisin käytetään myös
 muita oksideja, kuten magnesium- ja zirkoniumoksideja, fosfaatteja, sulfideja ja kar-
bonaatteja. [3.] Kantoaine antaa katalyytille tukirakenteen, tekstuuria ja mekaanista kes-
tävyyttä. Sen tärkein ominaisuus on antaa katalyytille mahdollisimman paljon pinta-alaa,
joka voi vaihdella 1–1000 m²/g. Tukirakenne voi olla inertti tai reagoida aktiivisen aineen
kanssa. Vuorovaikutus voi muuttaa pintarakennetta, joka voi vaikuttaa katalyytin aktiivi-
suuteen ja selektiivisyyteen. Kantoaine voi myös vaikuttaa reaktioprosessiin adsor-
boimalla reagoivaa ainetta. [7.]

3 Zeoliitti

Zeoliitit ovat epäorgaanisia alumiinisilikaattimakromolekyylejä, joiden rakenteelliset ominaisuudet ovat kiinnostavia katalyysitutkimuksessa. Luontaisten zeoliittien esiintymisestä on tiedetty melkein 250 vuotta. [8, s. 175.] Vuonna 2014 tunnettiin 44 luonnollista zeoliittia [2, s. 113.], mutta niiden käyttöä ovat rajoittaneet epäpuhtaudet ja satunnaiset kiderakenteet [9, s. 1]. Kun synteettiset zeoliitit keksittiin noin 1948–1955, ne aloittivat huokoisten materiaalien käytön katalyysissä. Vuoteen 2014 mennessä oli keksitty jo yli 160 synteettistä zeoliittia, joista leijukatalyyttisessä krakkauksessa (FCC) käytetty Y-zeoliitti on ollut erittäin tärkeässä asemassa öljynjalostuksen kasvamisessa. Petrokemian ohella yleisiä zeoliittien käyttökohteita ovat ioninvaihtosovellukset, kuten pesuaineet, veden pehmennys ja puhdistus, sekä kaasujen ja liuottimien erottaminen ja poisto. [2, s. 113; 8, s. 175.]

Zeoliitin runko koostuu AlO_4 - ja SiO_4 -tetraedreistä, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa molekyylin kulmista happiatomeilla muodostaen jatkuvia verkkoja (kuva 1). Löwensteinin säännön mukaan kaksi alumiiniatomia eivät voi liittyä toisiinsa samalla happiatomilla, mutta piiatomit voivat. Alumiiniatomien negatiiviset varaukset hylkivät toisiaan, jolloin ne eivät voi olla lähellä toisiaan [2, s. 114]. Tästä johtuen piin ja alumiinin suhde rakenteessa on aina yksi tai enemmän. Molekyylit muodostavat kolmiulotteisen kehikon, jossa on kanavia ja huokosia, joiden halkaisijat vaihtelevat 0,2-1 nanometriä. Rakenteen onkaloihin jää vangiksi vesimolekyylejä ja pieniä kationeja negatiivisesta varauksesta johtuen. [8, s. 176.]

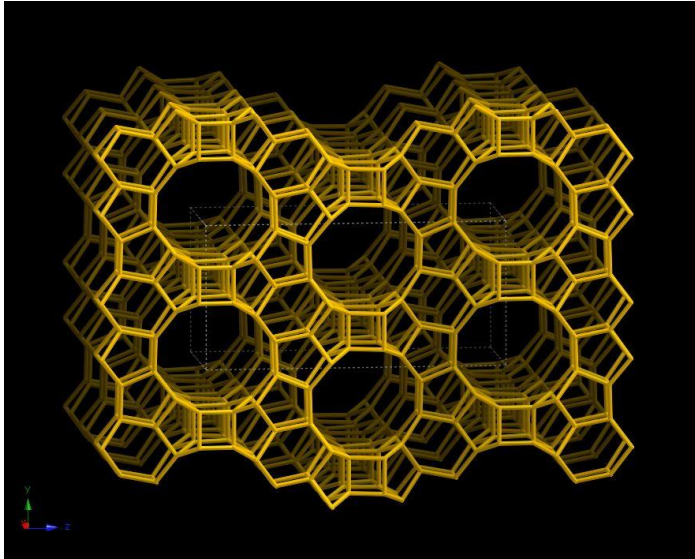


Kuva 1. AlO_4^- ja SiO_4^- -tetraedrit muodostavat verkkomaisia rakenteita, joista syntyy erilaisia huokosjärjestelmiä. Näiden huokosjärjestelmien muoto ja huokoskoko vaihtelevat zeoliitista riippuen. [8, s. 177.]

3.1 Beta-zeoliitti

Ensimmäinen beta-zeoliitti (BETA) syntetisoitiin vuonna 1967, mutta ensimmäisen keran sen rakenne pystyttiin määrittämään vuonna 1988 rakenteen monimutkaisuudesta johtuen. Rakenteessa havaittiin säännöllisiä ja epäsäännöllisiä kehyksiä sekä kolme keskenään risteävää kanavaa. Sillä on suoria ja mutkittavia 12-atomisia rengaskanavia. [11, s. 145.] Kuvassa 2 on havainnollistettu BETA rakennetta.

BETA luokitellaan suurihuokoiseksi zeoliitiksi ja ominaisuuksiltaan sitä voidaan verrata faujasiitteihin ja mordeniitteihin. Sillä on korkea Si/Al-suhde, jonka ansiosta BETA on hydrofobinen ja stabiili korkeissakin lämpötiloissa. BETA käytetään katalyyttinä, kantoaineena sekä adsorbenttina aromaattisten aineiden erottamisessa. Hiilivetyjen muuntamisreaktioissa (hydrocarbon conversion reactions) BETAa suositetaan enemmän kuin faujasiitteja sen korkean Si/Al-suhteen ja molekyylin korkean happovahvuuden vuoksi. [10; 11, s. 145.]

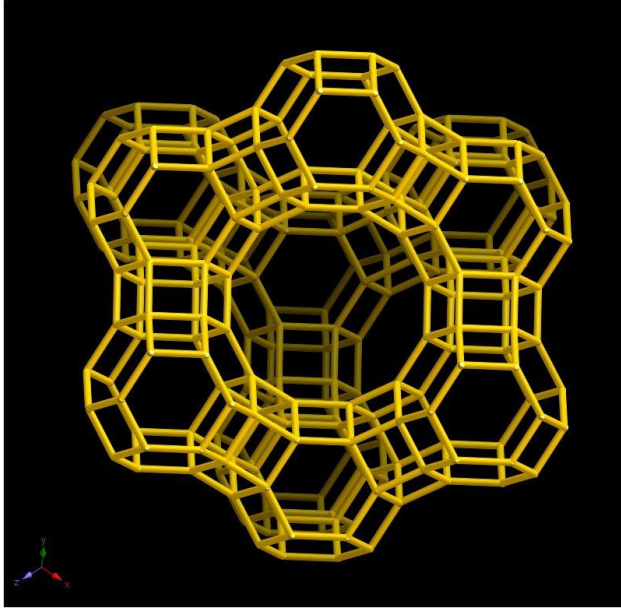


Kuva 2. Beta-zeoliitin runko [12].

3.2 Y-zeoliitti

Ensimmäinen kaupallinen Y-zeoliitti syntetisoitiin vuonna 1964. Molekyylillä on samantapainen topologinen alumiinipiidioksidikehys X-zeoliitin kanssa. Jokainen kuutiomainen alumiinipiidioksidiyksikkö sisältää 192 tetraediriä. Sillä on kolmiulotteinen huokosrakenne, jossa huokokset ovat kohtisuorassa toisiinsa nähden. Huokokset ovat halkaisijaltaan 0,74 nm. Muutos X:stä Y:ksi tapahtuu Si/Al-suhteen ollessa 1,5. [13, s. 3550; 14.] Kuvassa 3 on esitetty Y-zeoliitin rakenne.

Y-zeoliitti kuuluu faujasiittien ryhmään, joka voidaan jakaa kahteen kategoriaan Si/Al-suhteen perusteella. X-zeoliitti kuuluu 1–1,5 suhteen ryhmään ja Y-zeoliitti yli 1,5 ryhmään. Si/Al-suhteella on merkittävä vaikutus zeoliitin ominaisuuksiin. Y-zeoliitilla on hyvä lämmönkesto ja hydroterminen stabiilisuus, jotka ovat tärkeitä ominaisuuksia FCC-katalyytille. [13, s. 3550.]



Kuva 3. Y-zeoliitin runko [15].

3.3 Zeoliittien ominaisuudet

Zeoliiteilla on suuri noin 400 m²/g pinta-ala. Kontrolloimalla alumiinin tai piidioksidin koostumuksia rakenteessa voidaan pinnan happamuutta ja emäksisyyttä hallita. Suuri pinta-ala ja hallittavissa olevat happamuus ja emäksisyys ovat perussyitä zeoliittien käyttöön metallien tai metallioksidien kantajina. [16, s. 6.] Happamuuden lisäksi zeoliiteilla on muitakin hyödyllisiä ominaisuuksia, joita käsitellään tarkemmin seuraavissa luvuissa.

3.3.1 Ioninvaihto

Zeoliittien negatiivisesti varautunut runko johtuu alumiinin isomorfisesta sijainnista tetraedraalisessa koordinaatiossa piidioksidi-alumiinioksidirakenteessa. Positiivisesti varautuneet kationit tasoittavat varauksen järjestäytymällä huokosiin ja kanaviin. Rakenteen ja kationien välillä oleva ionisidos mahdollistaa zeoliittien toiminnan ioninvaihtajina. Ionien vaihto tapahtuu usein helposti, mutta joissain tapauksissa kationien vaihto on hidasta ja vaikeaa. Käytännössä zeoliitti laitetaan suolaliuokseen, joka sisältää vaihdettavan kationin. Seosta sekoitetaan noin 90 °C:ssa ja ionit vaihtuvat spontaanisti. [8, s. 180–181; 17.]

3.3.2 Muotoselektiivisyys

Zeoliittien muotoselektiivisyys on niiden ainutlaatuinen ominaisuus. Muotoselektiivisyys tarkoittaa katalyysireaktion selektiivisyyden olevan riippuvainen katalyytin huokosten leveydestä tai rakenteesta. Katalyysireaktiossa saavutetaan uniikkeja vaikutuksia, kun zeoliitin huokokset ja reagoivat molekyylit vuorovaikuttavat katalyytin pinnalla. Nykyisin tunnetaan monia mekanismeja, mutta yleisesti muotoselektiivisyys voidaan jakaa kolmeen kategoriaan. [8, s. 186.]

Lähtöaineen muotoselektiivisyydessä suurempien reagoivien aineiden diffuusio estyy, kun taas pienemmät aineet reagoivat paremmin. Tuotteen muotoselektiivisyydessä suuremman molekyylin muodostus estyy huokosten sisällä, jolloin pienempää molekyyliä valmistuu ensisijaisesti. Molemmissa mekanismeissa ainakin kahdella aineella on eroavaisuuksia molekyylikoossa ja reaktiot ovat peräisin aineensiirron vaikutuksista ja ovat luonteeltaan samanlaisia mekanismeja. Zeoliitin erikokoisilla huokosilla voidaan vaikuttaa halutun reagoivan aineen tai tuotteen molekyylikokoon. [8, s. 186.]

Kolmannessa selektiivisyydessä rajoitetaan siirtymätilan tai välituotteen muotoa. Rinnakkainen tai perättäinen reaktio ei mahdu tapahtumaan zeoliitin huokosten sisällä. Parhaassa tapauksessa ei-toivottu reaktio estyy kokonaan. Zeoliitin selektiivisyys toimii hyvin, jos samalla reagenssilla on monomolekulaarinen ja bimolekulaarinen reaktio. Poiketen kahdesta edellisestä selektiivisyydestä huokoskoolla ei ole merkitystä. [8, s. 186.]

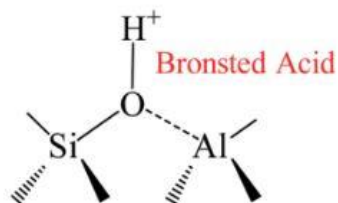
Muotoselektiivinen katalyysi on riippuvainen molekyylien diffuusiosta. Reaktioissa molekyylit viipyvät pitkään zeoliitin sisällä, jolloin ei-toivottujen reaktioiden riski on suuri. Suurempia molekyylejä voi syntyä ja ne voivat tukkia huokosia. Diffuusiota ja mikrohuokosten toimintaa voidaan parantaa mesohuokoisuudella, jolloin huokosten halkaisijat ovat alle 50 nm. [2, s. 121.]

3.3.3 Happamuus

Zeoliittien tärkein ominaisuus on happamuus, joka saadaan kun zeoliitit ovat happamassa vetymuodossa [2, s. 118]. Happamuus syntyy rakenteessa olevista happopai-

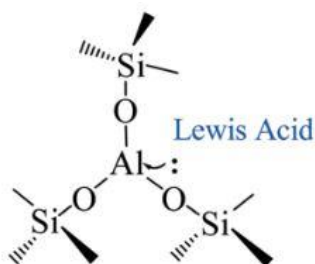
koista, joiden tärkeimmät ominaisuudet ovat niiden luonne, vahvuus ja määrä. Happopaikat katalysoivat monia reaktioita, kuten hiilivetyjen muuntamisreaktioissa. Jopa pienikin määrä happopaikkoja voi toimia katalyyttisesti. [8, s. 185.]

Luonteeltaan happopaikat ovat joko Brønsted- tai Lewis-happoja, joita molempia esiintyy Y-zeoliiteissa. Brønstedin määritelmän mukaan happo luovuttaa protonin. Näitä happopaikkoja esiintyy zeoliiteissa, kun negatiivista varausta tasoittavat kationit ovat protoneja (H^+). Happamuutta voi esiintyä Al-OH- tai Si-OH-ryhmissä, mutta ne eivät ole merkittävästi happamia katalysoidakseen reaktioita. Si-OH-ryhmä voi kuitenkin olla tarpeeksi hapan, jos se sijaitsee alumiiniatomin läheisyydessä. Kun puhutaan Brønsted-happamuudesta, viitataan yleensä Si-O(H)-Al-ryhmiin (kuva 4). [18, s.669; 19, s. 26.]



Kuva 4. Brønsted-happopaikka. [20, s. 7590.]

Lewisin määritelmän mukaan happo vastaanottaa elektronin. Zeoliiteissa Lewis-happopaikat vastaanottavat tai vuorovaikuttavat elektronien kanssa. Happopaikat sijaitsevat rakenteen kolmekoordinoituissa alumiiniatomeissa (kuva 5). Brønsted-happamuuteen verrattuna Lewis-happamuuden luonne, vahvuus ja määrä ovat vaikeampia määrittää. [8; 15.]



Kuva 5. Lewis-happopaikka. [20, s. 7590.]

Kiinteiden aineiden happovahvuus määritellään pinnan kyvyksi muuntaa adsorboitu neutraali emäs konjugaattihapoksi [21, s. 5]. Happopaikkojen vahvuus on riippuvainen hydroksyyli- ja alumiiniatomien pituudesta ja kulmista sekä lähellä olevien alumiiniatomien määrästä. Hydroksyyli- ja alumiiniatomien pituudet ja niillä on sama happovahvuus, jos niiden geometriset sidokset ja alumiiniatomien määrät ovat samat. Toisaalta sidosten erilaisuudet, alumiiniatomien määrän ja paikkojen vaihtelu aiheuttaa OH-ryhmien erilaisia happovahvuuksia. [22, s. 109.]

Happopaikkojen määrä riippuu alumiiniatomien määrästä rakenteessa. Zeoliittien synteesillä tai synteesin jälkeisillä tekniikoilla säädellään rakenteen koostumusta ja vaikuttaa happopaikkojen määrään. [23, s. 94.]

3.4 Si/Al-suhteen vaikutus zeoliittiin

Ensimmäiset matalan piidioksidipitoisuuden tai alumiinirikkaat A- ja X-zeoliitit valmistettiin vuonna 1959. Näille zeoliiteille ominaista oli lähes alumiinista tyydyttynyt kehikko, jolloin piin ja alumiinin moolisuhde on noin yksi. Tämän seurauksena rakenteessa on useita kationinvaihtopaikkoja. Kationiset varaukset uppoutuvat negatiiviseen alumiinikehikkoon, jolloin syntyy korkeita sähkökenttägradientteja ja zeoliitin huokosen pinta on hyvin heterogeeninen. Rakenteessa on myös taipumus olla 4-, 6- tai 8-atomisia renkaita. Zeoliitti on hydrofiilinen, koska pinta on erittäin selektiivinen vedelle, polaarille ja polarisoiville molekyyleille. Nämä ominaisuudet tekevät matalan piidioksidipitoisuuden zeoliiteista erinomaisia ioninvaihtajia. [17; 18.]

Vuonna 1964 syntetisoitiin Y-zeoliitti, jonka piidioksidi-alumiini suhde vaihteli välillä 2–5. Tämän suhteen zeoliitteja alettiin kutsua ns. välituotteen silikaateiksi. Zeoliitin rakenteen topologia on lähes samanlainen kuin X-zeoliitissa ja mineraalifaujasiiteissa. Korkeampi piidioksidin määrä parantaa zeoliitin stabiiliusominaisuuksia lämmön ja happojen suhteen. Koostumukselliset ja rakenteelliset erot antavat zeoliitille uusia ominaisuuksia, joiden ansiosta Y-zeoliitti pohjaiset katalyytit osoittautuivat tärkeiksi monissa katalyyttisissä sovelluksissa, kuten hiilivetyjen muuntamisreaktioissa. [17; 18.]

Vuosina 1960–1970 vaihteessa keksittiin korkean piidioksidipitoisuuden zeoliitit, joista ensimmäisiä olivat beta-zeoliitti ja ZSM-5. Piin ja alumiinin suhde on 10–100 tai enemmän. Zeoliitit ovat stabiileja jopa 1300 °C:een lämpötilassa ja kiehuissa mineraaliliuoksissa. Rakenteessa on yleensä 5-atomisia renkaita ja zeoliitin huokosen pinta on homogeenisempi, adsorboi vähemmän polaarisia molekyylejä ja vaikuttaa vain vähän polaaristen yhdisteiden kanssa. Rakenteessa olevien muutamien alumiiniatomien ansiosta zeoliitit pystyvät ioninvaihtoon. Erityisesti happamien H⁺-ionien vaihto on tärkeä osa hiilivetykatalyyssiominaisuuksien kehittämistä. [17; 18.]

4 Katalyytin valmistus

4.1 Tavoite

Katalyytin valmistuksella on tarkoitus tuottaa katalyytti, jolla on erityiset ominaisuudet toivotun katalyyssireaktion aikaansaamiseksi. Valmistusprosessiin kuuluu useita tärkeitä parametreja, kuten pH, lämpötila ja sekoitus. Parametrit vaikuttavat olennaisesti katalyytin eri ominaisuuksiin, jotka vaikuttavat katalyytin taloudelliseen arvoon. Valmistuksessa pyritään saavuttamaan erinomaiset ominaisuudet mahdollisimman edullisesti ja vähiten aikaa ja vaivaa käyttämällä. Katalyytin arvolla, selektiivisyydellä ja aktiivisuudella on suuri vaikutus teollisuuden tuottavuuteen. [24, s. 16.]

4.2 Valmistuksen vaiheet

Katalyyttejä voidaan valmistaa monilla erilaisilla tavoilla, jotka vaativat useita peräkkäisiä vaiheita. Yleisesti katalyyttien valmistus voidaan jakaa muutamaankin perusvaiheeseen. Aluksi valmistetaan katalyytin kantoaine, mihin on useita menetelmiä. [25, s. 1260.] Tässä työssä alumiinioksidi ja zeoliitti yhdistettiin peptisoinnilla, joka tarkoittaa sakan muuttamista kolloidiseksi liuokseksi. Kolloidi on heterogeeninen seos, jossa yksi aine on erittäin pieninä kiinteinä hiukkasina toisessa nestemäisessä aineessa. Pieni määrä elektrolyyttiä ja sakka sekoitetaan nesteeseen. Sakka adsorboi elektrolyytin pinnalta ionin, joka aiheuttaa positiivisten tai negatiivisten hiukkasten saostumista. Lopulta sakka hajoaa pienemmiksi noin 1–1000 nanometrin kolloidikokoisiksi hiukkasiksi. [26.]

Seuraavaksi kantoainetta työstetään esimerkiksi lämpökäsittelyllä [25, s. 1260]. Yksi tapa lämpökäsittellä lähtöaine on kalsinointi, joka tarkoittaa aineen kuumentamista korkeaan lämpötilaan ilman tai hapen läsnä ollessa. Tarkoituksena on aiheuttaa joitain muutoksia fysikaalisessa tai kemiallisessa rakenteessa. Kalsinoinnilla poistetaan adsorboitunutta kosteutta, hiilidioksidia, rikin oksideja tai muita haihtuvia aineita ja sillä voidaan myös hapettaa koko tai osa katalyyttimateriaalista. [27; 28.]

Kantoaineen ollessa valmis siihen liitetään aktiivinen aine. Kuten kantoaineen valmistuksessa, myös aktiivisen aineen liittämiseen on olemassa useita menetelmiä, joista impregnointi on yksi parhaimmista. Impregnoinnissa kiinteää kantoainetta kostutetaan nesteellä, joka sisältää kantoaineeseen kiinnitettäviä aktiivisia komponentteja. Aktiiviset aineet kiinnittyvät tavallisesti adsorboitumalla tai ioninvaihdolla. [25, s.1260.]

Periaatteessa katalyyttejä voitaisiin käyttää jauheena, mutta yleensä suositetaan suurempikokoisia ja/tai muotoiltuja katalyyttikokonaisuuksia [25, s.1260]. Teollinen prosessi määrittää katalyyttimateriaalin muodon ja koon. Muoto voi olla esimerkiksi monoliittikenno, tabletti, ekstrudaatti tai pelletti. Koko vaihtelee mikrometreistä suhteellisen suuriin partikkeleihin. [29, 30.] Kuvassa 6 on esitetty erilaisia katalyyttejä. Katalyyttimateriaalia tai kantoainetta muotoillaan valmistuksen aikana. Granulointi, tabletointi ja ekstruusio ovat yleisiä muotoilumenetelmiä. [25.]



Kuva 6. Erimuotoisia ja kokoisia teollisia katalyyttejä. [30.]

Viimeinen vaihe on katalyytin aktivointi ennen käyttöönottoa. Myös aktivointiin on olemassa useita menetelmiä kuten aktiivisen metallin pelkistys ja rikitys. Aktivoituminen voi myös tapahtua spontaanisti katalyysireaktion alussa, mikä on ominaista selektiivisille hapetuskatalyyteille. [25, s. 1261.]

Tuore katalyytti ei välttämättä toimi parhaalla mahdollisella tavalla ensimmäisellä käyttökerrallaan. Käytöstä voi syntyä ei-toivottuja sivureaktioita. Näitä voidaan ehkäistä lisäämällä katalyyttimyrkkyä reaktioseokseen tai esikäsitteilyyn. Puhuttaessa katalyyttimyrkystä tarkoitetaan ainetta, joka estää aktiivisen pinnan toiminnan tai muuttaa pinnan rakennetta huonontamalla aktiivisuutta. Esimerkiksi rikki muuttaa nikkelikatalyytin pinnan rakennetta muodostamalla nikkelisulfidia. Pienissä määrissä epäpuhtauksien deaktivoivaa vaikutusta voidaan käyttää katalyytin selektiivisyyden parantamiseen. [3.]

5 Mekaaninen kestävyys

Katalyytin mekaaninen kestävyys on yksi tärkeimmistä ominaisuuksista luotettavalle ja tehokkaalle toiminnalle jalostamoyksikössä. Hankauskestävyys ja murtolujuus ovat tärkeitä fysikaalisia parametreja. Katalyytin kestävyuden minimivaatimuksena on, että se kestää käsittelyn valmistuksen aikana ja pakkaamisen reaktoriin. Reaktorin toiminnalla on suuri merkitys katalyytin kestävyteen. Virtaukset kuluttavat katalyytin pintaa ja eroosio voi aiheuttaa katalyytin rakenteen pettämisen. Tämä voi aiheuttaa suuria painehäviöitä reaktorissa ja linjoissa sekä nesteen virtauksien jakautumista. Reaktioympäristön muutokset vaikuttavat katalyytin selektiivisyyteen, aktiivisuuteen ja elinikään. Nämä johtavat katalyytin heikkenemiseen ja pahimmillaan reaktorin ennen aikaiseen alasajoon. Katalyytin mekaaninen hajoaminen aiheuttaa enemmän alasajoja kuin katalyytin deaktivoituminen. [31, s. 176; 32, s. 1911; 33, s. 43.]

Reaktoriin pakatut katalyytit käyttäytyvät periaatteessa maamekaniikan tavoin, jolloin voitaisiin soveltaa tämän tieteenalan lakeja. Käytännössä samanlaista systemaattisuutta ei ole onnistuttu toteuttamaan. Muutamia standardoituja menetelmiä on kehitelty, mutta tieteellisesti katsottuna ne ovat hieman kyseenalaisia. Öljynjalostamot ovat kehittäneet useita yksinkertaisia ja nopeita menetelmiä testatakseen katalyytin kestävyttä, millä vältetään ongelmat jalostamoyksiköissä. [34, s. 41.]

Yksi menetelmä on määrittää yksittäisen ekstrudaatin kestävyys. Testiin otetaan 30–50 ekstrudaattia, jotta saadaan riittävän luotettava keskiarvo. Ekstrudaatin päälle lisätään painoa, kunnes ekstrudaatti murtuu. Menetelmällä voidaan testata myös pallomaisia ja sylinterimäisiä katalyyttejä. [34, s. 43.]

Bed crushing -menetelmässä määritetään valitun katalyyttimäärän kestävyys. Katalyytti pakataan metalliseen sylinteriin ja männällä aiheutetaan katalyyttiin painetta, jota nostetaan vaiheittain. Jokaisen rasituksen välissä katalyytti seulotaan ja pöly otetaan talteen sekä punnitaan. Tuloksista tehdään kuvaaja, jossa pölyn prosenttiosuus on kilogramman funktiona. Katalyytin kestävyys ilmoitetaan paineena, jolla saadaan 0,5 % pölyä. [34, s. 45.]

Näitä ja muita menetelmiä sekä työtapoja soveltaen kehitettiin 0,150–0,355 millimetrin raekoolle neljä mekaanisen kestävyuden arviointimenetelmää: hankaustesti, tärinätesti, pyörivä kolvi -testi ja kulutustesti.

6 Katalyytinkantajien valmistus

Työssä valmistettiin seuraavat katalyytinkantajat aiempaan kokemukseen pohjautuen:

- 20 m-% piidioksidin lähtöainetta ja 80 m-% beta-zeoliittia (20Si/80beta)
- 30 m-% alumiinioksidin lähtöainetta ja 70 m-% beta-zeoliittia (30Al/70beta)
- 20 m-% piidioksidin lähtöainetta ja 80 m-% Y-zeoliittia (20Si/80Y)
- 30 m-% alumiinioksidin lähtöainetta ja 70 m-% Y-zeoliittia. (30Al/70Y).

Jatkossa valmistetuista kantajista käytetään termiä katalyytti yksinkertaisuuden vuoksi.

6.1 Kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen

Kuiva-ainepitoisuuden määrittämisellä haluttiin tarkistaa lähtöaineiden sisältämän kosteuden määrä. Tulosta käytettiin saannon laskemisessa ja jatkossa kosteusprosentti otetaan huomioon valmistuksessa.

6.1.1 Piidioksidi

Piidioksidin lähtöaine oli kolloidialisena liuoksena, joten siitä määritettiin kuiva-ainepitoisuus ennen zeoliittin lisäystä. Liuosta punnittiin posliinimaljaan ja kuivattiin lämpökaapissa 110 °C:ssa yön yli. Jäljelle jäänyt sakka kalsinoitiin muhveliuunissa 2 °C/min 450 °C:seen, jossa pidettiin kaksi tuntia. Kalsinoinnin jälkeen sakka nostettiin jäähtymään eksikaattoriin yön yli. Sakka punnittiin ja laskettiin kaavaa (1) käyttäen kuiva-ainepitoisuus.

$$\frac{m_2}{m_1} \times 100 \% = p \tag{1}$$

m_1 = massa alussa

m_2 = massa lopussa

p = kuiva-ainepitoisuus

6.1.2 Alumiinioksidi

Kiinteää alumiinioksidia punnittiin posliinimaljaan ja kuivattiin lämpökaapissa 110 °C:ssa yön yli. Nostettiin eksikaattoriin jäähtymään ja seuraavana aamuna punnittiin sakka, josta laskettiin kuiva-ainepitoisuus kaavalla (1).

Työn loppupuolella päätettiin määrittää alumiinioksidin kuiva-ainepitoisuus uudestaan sekä zeoliittien kuiva-ainepitoisuudet. Näytteitä kuivattiin lämpökaapissa 150 °C:ssa yksi päivä. Liitteestä 1 löytyy kaikkien kemikaalien kuiva-ainepitoisuuksien laskut.

6.2 Piidioksidin lisäys zeoliittiin

Kiinteä zeoliitti ja piidioksidiliuos punnittiin 0,1 gramman tarkkuudella huumareeseen. Zeoliittiin lisättävän piidioksidiliuoksen määrä laskettiin seuraavasti. Liuosta lisättiin zeoliittiin tiipoittain huolellisesti sekoittaen.

20 % piioksidia lopullisesta määrästä:

$$\frac{80}{100} \times x = 1 \text{ g (zeoliittiosuus 80 \% lopullisesta määrästä)}$$

$$x = \frac{1 \text{ g}}{0,8}$$

$$x = 1,25 \text{ g (koko määrä)}$$

$$20 \% \text{ SiO}_2 = 0,2 \times 1,25 \text{ g}$$

$$20 \% \text{ SiO}_2 = 0,25 \text{ g}$$

Jos piioksidiliuoksen kuiva-ainepitoisuus esim. 41,02 %

$$\frac{41,02}{100} \times x = 0,25 \text{ g}$$

$$x = \frac{0,25 \text{ g}}{0,4102 \text{ g}}$$

$$x = 0,61 \text{ g}$$

Eli 0,61 g piidioksidiliuosta / 1 g katalyyttiä

Seokseen lisättiin ionivaihdettua vettä. Aluksi vettä lisättiin useita pisaroita joka puolelle seosta, kunnes massa alkoi paakkuuntua (kuva 7, A). Veden lisäystä vähennettiin noin 5–10 pisaran eriin, kunnes kokkareet näyttivät sulavan. Lisättiin 1–4 tipan eriä, kunnes seos muuttui geeliksi (kuva 7 B). Geeli oli juoksevaa, eikä pohjalla tai seassa ollut sakkaa. Seoksesta lusikoitiin maksimissaan noin 2 cm halkaisijaltaan olevia pisaroita posliinimaljassa olevalle leivinpaperille. Jokaisen lusikallisen välissä sekoitettiin ja tarkkailtiin, että seos pysyi juoksevana eikä saostumia näkynyt. Jos seos saostui, lisättiin vettä. Lisäksi huomareen reunoilta kaavittiin mahdollisimman tarkasti jähmettynyt massa ja lisättiin vettä, jolloin parannettiin saantoa. Veden kulutus kirjattiin ylös. Taulukossa 1 on esitetty käytettyjen kemikaalien eräkohtaiset määrät. Kokkareet kuivattiin lämpökaapissa 110 °C:ssa yön yli. Jäähdytettiin ja punnittiin ennen rakeistusta.

Taulukko 1. Piidioksidin lisäyksessä käytettyjen kemikaalien määrät.

	Zeoliitti (g)	Piidioksidiliuos (g)	Vesi (ml)
erä 1. beta-zeoliitti	10,0	6,1	9,1
erä 2. beta-zeoliitti	20,0	12,3	15,0
erä 1. Y-zeoliitti	15,1	9,2	14,6
erä 2 Y-zeoliitti	15,0	9,2	14,4



Kuva 7. A: Aletaan lähestyä oikeaa rakennetta, kun seos alkaa kokkaroitua ja kokkareet näyttävät sulavan. B: Rakeiden lusikoiminen voidaan aloittaa, kun seos on tasaista ja juoksevaa.

Katalyytti valmistettiin raekokoon 0,150–0,355 millimetriä. Rakeet esihienonnettiin huhmareessa varovasti hakaten (Liite 2, kuva A) ja 1,00 millimetrin seulalla varovasti painellen ja hirtäten (Liite 2, kuva B). Ravistamalla ja naputtamalla seulaa saatiin irtonaiset partikkelit seulasta läpi. Seulaan kiinni jääneet partikkelit pisteltiin ohuella piikillä seulasta läpi seuraavalle seulalle. Esihienonnettu katalyytti seulottiin ja murskattiin 0,355 millimetrin seulasta läpi (Liite 2, kuva C). Ravistelemalla 0,150 millimetrin seulalla eroteltiin liian pienet murut tavoiterakeista. Alle 0,150 millimetrin rakeet otettiin talteen analyysejä varten. Molemmat tuotteet punnittiin ennen kalsinointia.

0,150–0,355 millimetrin rakeet kalsinoitiin aiempaan kokemukseen pohjautuen huoneilmassa ilman virtausta 2 °C/min 500 °C:seen ja pidettiin uunissa kaksi tuntia. Uunin annettiin jäähtyä noin 150 °C:seen ennen näytteiden siirtämistä eksikaattoriin. Jäähdytettiin yön yli ja punnittiin. Kuvassa 8 on esitettyinä valmis katalyytti.



Kuva 8. Kaikki valmistetut katalyytit näyttivät samanlaisilta rakeistuksen ja kalsinoinnin jälkeen.

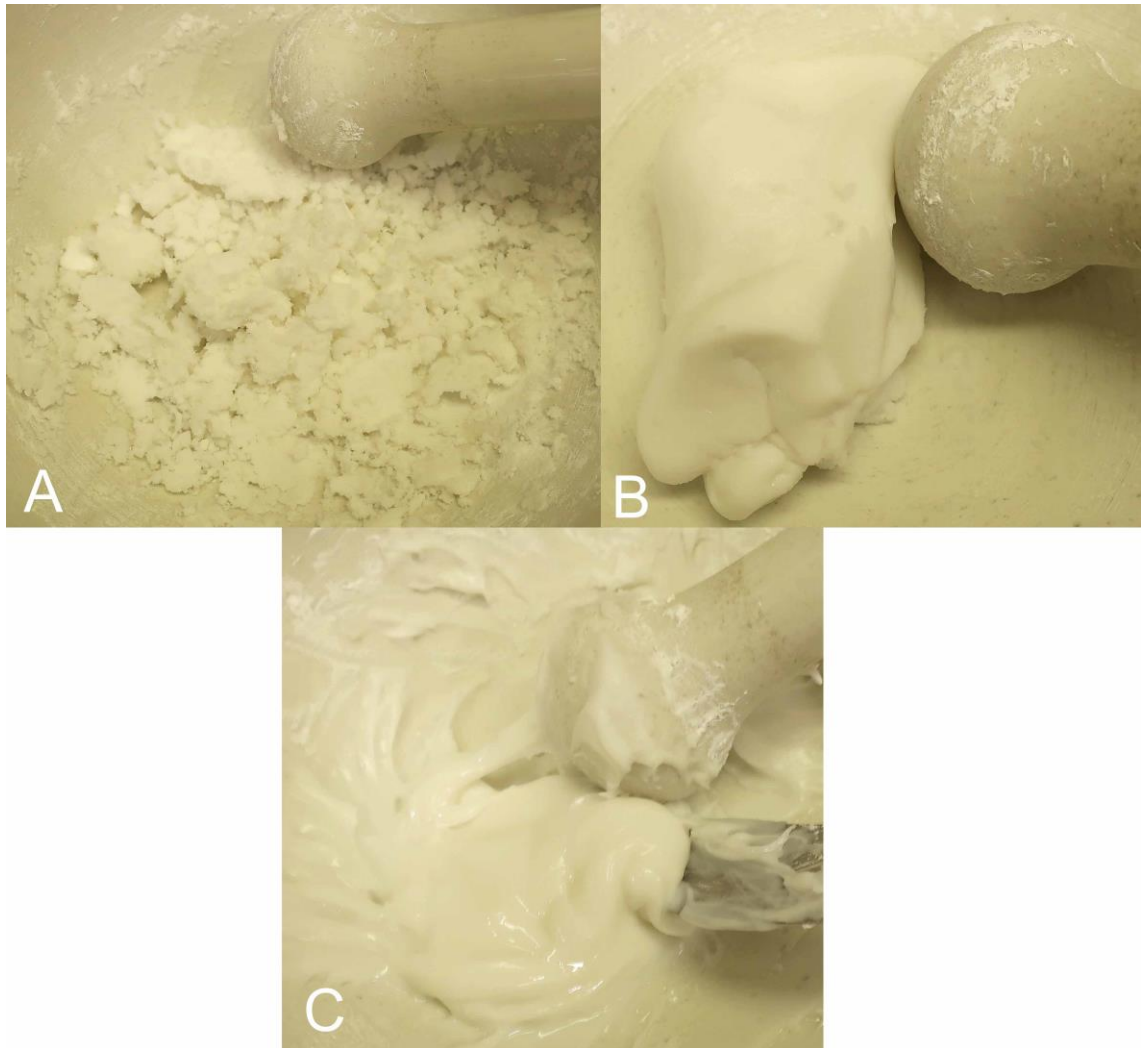
6.3 Alumiinioksidin lisäys zeoliittiin

Kiinteät alumiinioksidin lähtöaine ja zeoliitti punnittiin 0,1 gramman tarkkuudella huhmareeseen ja sekoitettiin hyvin. Seos peptisoitiin 2,5 massaprosenttisella etikkahapolla. Alussa etikkahappoa lisättiin useita tippoja joka puolelle massaa ja sekoitettiin hyvin. Lisäysten määrää vähennettiin, kun seos alkoi paakkuuntua (kuva 9, A) ja muodostui yksi

iso kokkare (kuva 9, B). 1–4 pisaran erää etikkahappoa lisättiin kokkareeseen hyvin sekoittaen, kunnes se alkoi muuttua tahmeaksi massaksi (kuva 9, C). Etikkahapon kulutus kirjattiin ylös. Kokkareet voivat myös muuttua suoraan tahnaksi. Taulukossa 2 on esitetty käytettyjen kemikaalien eräkohtaiset määrät. Veitsen kärjellä otettiin iso nokare tahnaa ja spaattelilla veistettiin pienempiä kokkareita posliinimaljassa olevalle leivinpaperille. Rakeet kuivattiin lämpökaapissa 110 °C:ssa yön yli. Jäähdytettiin ja punnittiin ennen rakeistusta.

Taulukko 2. Alumiinioksidin lisäyksessä käytettyjen kemikaalien määrät.

	Zeoliitti (g)	Alumiinioksidi (g)	Etikkahappo (ml)
erä 1. beta-zeoliitti	10,0	4,3	11,6
erä 2. beta-zeoliitti	20,0	8,6	23,3
erä 1. Y-zeoliitti	15,1	6,4	19,9
erä 2 Y-zeoliitti	15,0	6,4	20,4



Kuva 9. A: Seos alkaa paakkuuntua, jolloin aletaan lähestyä oikeaa rakennetta. B: Kokkareet voivat muuttua yhdeksi köntiksi. C: Kokkareet tai köntti muuttuvat jähmeäksi tahnaksi, josta valmistetaan kuivattavat rakeet.

Rakeistus suoritettiin kuten piidioksidin lisäyksessä.

0,150–0,355 millimetrin rakeet kalsinoitiin aiempaan kokemukseen pohjautuen huoneil-massa ilman virtausta 2 °C/min 450 °C:seen, jossa pidettiin kaksi tuntia. Uunin annettiin jäähtyä noin 150 °C:seen ennen näytteiden siirtämistä eksikaattoriin. Jäähdytettiin yön yli ja punnittiin.

6.4 Katalyytin ioninvaihto

Katalyytistä vaihdetaan natriumionit H^+ -ioneiksi. Natriumionit tarttuvat happopaikkoihin heikentäen niiden toimintaa.

Katalyytti punnittiin kolviin 0,1 gramman tarkkuudella ja lisättiin mittalasilla 3 molaarista ammoniumnitraattiliuosta 15 ml/1 g katalyyttiä. Pyöröhaihduttimen öljyhaude säädettiin 80 °C:seen ja pyöriminen säädettiin sopivaksi niin, että öljyä ei räiskynyt. Jos pyörimisen nopeutta on mahdollista säätää tarkasti, 50–60 RPM on riittävä nopeus. Seoksen annettiin reagoida tunti.

Tunnin kuluttua seos suodatettiin numero neljän sintterillä. Katalyytti pestiin kuumalla ioninvaihdetulla vedellä 50 ml/1 g katalyyttiä. Pesun aikana katalyytin pinta ei saa kokonaan kuivua. Katalyytti kuivattiin sintterissä lämpökaapissa 110 °C:ssa yön yli. Sintteristä katalyytti kaavittiin posliinimaljalle ja kalsinoitiin huoneilmassa ilman virtausta 2 °C/min 500 °C:seen, jossa pidettiin kaksi tuntia.

Ioninvaihto voidaan suorittaa useita kertoja. Katalyytti kaavitaan sintteriltä takaisin kolviin ja lisätään sama määrä ammoniumnitraattiliuosta kuin alussa. Seoksen annetaan reagoida tunti ja suodatetaan. Tätä voidaan toistaa niin monta kertaa, kunnes päästään toivottuun ionipitoisuuteen.

7 Mekaanisen kestävyuden arviointi

7.1 Hankaustesti

Testissä käytettiin katalyyttejä 20Si/80Y ja 30Al/70Y. Molemmista katalyyteistä tehtiin kaksi rinnakkaista määrittystä.

Ennen testin aloittamista katalyytistä poistettiin alle 0,150 millimetrin rakeet, jotta ne eivät häirinneet mittaustulosta. Katalyyttiä punnittiin noin 5 grammaa ja siirrettiin 0,150 millimetrin seulalle. Seulaa kallistettiin ilman kantta hitaasti ja naputeltiin metallitangolla, jotta katalyytti valui seulan yli. Toistettiin kahdeksan kertaa. Varovaisella naputtelulla vältettiin

katalyytin liiallinen hankautuminen seulaa vasten. Katalyytti poistettiin seualta ja punnittiin. Seula ja pohja puhdistettiin paineilmalla.

Katalyytti siirrettiin takaisin seualle. Seulaa varovasti heilautettiin, jotta katalyytti levisi tasaisesti. Kansi laitettiin päälle ja seulaa ravisteltiin 10 edestakaista liikettä. Seulaa käännettiin noin 90° ja ravisteltiin. Tekniikkaa toistettiin, kunnes oli kierretty noin 360° seulan ympäri. Kansi nostettiin varovasti pois ja seula otettiin käteen. Seulaa kallistettiin ja naputeltiin, kuten alussa. Katalyytti siirrettiin mahdollisimman tarkasti punnittavaksi. Toistettiin 15 kertaa. Kuvassa 10 on esitetty testissä käytetyt välineet.



Kuva 10. Hankaukseen seulapakka ja metallinen sauva, jossa kumi pehmuste päässä. Sauvaa käytettiin naputtelussa.

7.2 Tärinätesti

Testissä käytettiin 20Si/80Y:tä sekä 30Al/70Y:tä. Molemmista katalyyteistä tehtiin kaksi rinnakkaista määrittystä. Katalyytistä poistettiin alle 0,150 millimetrin rakeet kuten hankaukseen.

Punnittu katalyytti siirrettiin 0,150 millimetri seualle. Seularavistelijalla katalyyttiä tärineltiin eri amplitudeilla ja ajoilla. Taulukossa 3 on esitetty tarkemmin käytetyt parametrit.

Jokaisen täristelyn jälkeen punnittiin seulalle jäänyt katalyytti. Kuvassa 11 on seularavistelijä ja seulapakka.

Taulukko 3. Tärinätestin parametrit.

Seulontakerta	Amplitudi (mm)	Aika (min)
1.	0,5	2
2.	1,0	2
3.	1,5	2
4.	2,0	2
5.	2,5	2
6.	3,0	2
7.-15.	3,0	5



Kuva 11. Seulapakka kiinnitettynä seularavistelijaan.

7.3 Pyörivä kolvi -testi

Testiin valittiin 30Al/70Y-katalyytinkantaja, koska se ei ollut sähköinen hankaustestissä. Katalyytistä poistettiin alle 0,150 millimetrin rakeet.

Punnittu katalyytti siirrettiin kolviin. Pyöröhaihduttimella katalyyttiä pyöritettiin yksi tunti, jonka jälkeen se seulottiin 0,150 millimetrin seulalla. Seulalle jäänyt katalyytti punnittiin ja laskettiin, kuinka paljon katalyyttiä oli jäljellä. Kuvassa 12 on esitetty pyöröhaihdutin ja kolvi.

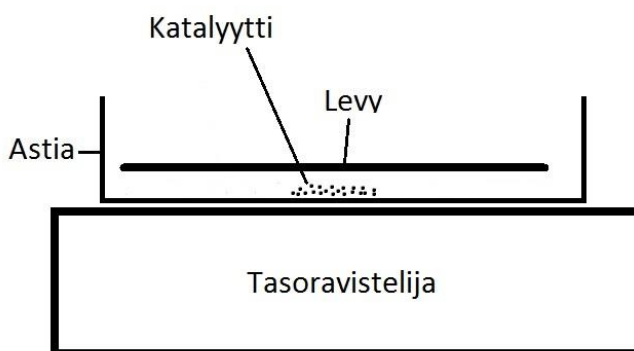


Kuva 12. Testissä ja ioninvaihdossa käytetty pyöröhaihdutin ja kolvi.

7.4 Kulutustesti

Katalyytin raekoko tarkistettiin seulomalla 0,150 ja 0,355 millimetrin seuloilla ennen testin aloittamista.

Katalyyttiä punnittiin 0,5 grammaa ja kaadettiin seulan pohjan keskelle keoksi. Pohjaa heilautettiin varovasti edestakaisin ja käännettiin noin 90° ja toistettiin heilautus. Alumiinista valmistettu, 2 millimetriä paksu ja ~470 grammaa painava levy asetettiin varovasti katalyytin päälle. Systeemi suljettiin kannella ja kiinnitettiin tukevasti tasoravistelijaan. Kuvassa 13 on laitteiston rakenne ja liitteessä 3 on kuvia laitteistosta. Tasoravistelijä käynnistettiin miniminopeudella, josta ripeästi nopeus säädettiin $300 \pm 5/\text{min}$ ja ravisteltiin 10 sekuntia. Ravistelu pysäytettiin sammuttamalla laitteesta virta. Systeemi purettiin seulontaa varten.



Kuva 13. Kulutustestin laitteiston kaavakuva.

Kansi poistettiin ja pohjaa kallisteltiin varovasti. Jos levyn päällä oli katalyyttirakeita, pohjaa naputeltiin varovasti, jolloin rakeet valuivat levyn päältä. Pohjaa kallistettiin lisää ja levy poistettiin varovasti 0,150 millimetrin seulan yläpuolelle. Levyä naputettiin varovasti, jotta katalyyttirakeet putosivat seulalle. Irtoamattomat rakeet pyyhittiin paperin palalla seulalle. Seulan pohjalta katalyytti naputeltiin ja pyyhittiin seulalle. Katalyytti seulottiin ravistelemalla edestakaisin ja käännelemällä seulaa. Seulalle jäänyt katalyytti punnittiin ja kaadettiin takaisin seulan pohjalle. Toistettiin kymmenen kertaa.

8 Tulokset

8.1 Rakeiden kokojakauma

Rakeistuksessa voidaan arvioida katalyytin kestävyyttä, koska katalyytti altistuu iskuille, paineelle ja hiertämiselle. Rakeistuksen onnistumiseksi katalyytin täytyy hajota. Mitä enemmän saadaan tavoiteraekokoa, sitä kovempina katalyyttiä voidaan pitää. Taulukossa 4 on esitetty rakeiden jakautuminen. Molemmilla menetelmillä rakeista saatiin noin 70 prosenttia tavoitekokoa. Tulos oli odotettua parempi. Voidaan siis todeta, että katalyytti on melko kovaa.

Taulukko 4. Valmistuseräkohtaiset rakeiden jakautumiset ja niiden keskiarvot. Suhteet laskettiin punnituista tuloksista, joihin ilmankosteus vaikuttaa. Tästä johtuen 0,150-0,355 mm ja < 0,150 mm summa ei välttämättä ole 100 %.

Katalyytti	Alumiinioksidin lisäys		Piidioksidin lisäys	
	0,150-0,355 mm	< 0,150 mm	0,150-0,355 mm	< 0,150 mm
erä 1. beta zeoliitti	68 %	33 %	70 %	31 %
erä 2. beta zeoliitti	66 %	37 %	70 %	30 %
keskiarvo	67 %	35 %	70 %	31 %
erä 1. Y-zeoliitti	71 %	29 %	64 %	36 %
erä 2. Y-zeoliitti	74 %	27 %	66 %	36 %
keskiarvo	73 %	28 %	65 %	36 %

8.2 Saantoprosentti

Jokaisesta katalyytin valmistuserästä laskettiin saantoprosentti. Valmiin tuotteen osuus lähtöaineista on tärkeä tieto, kun suunnitellaan toivotun katalyytin määrää tai kuinka paljon lähtöaineista saadaan haluttua tuotetta. Saantoprosentit laskettiin määrittämällä ionivaihdetun katalyytin osuus lähtöaineiden massasta. Kuiva-ainepitoisuudet on otettu huomioon. Taulukossa 5 on esitetty jokaisen erän saantoprosentit ja liitteessä 4 löytyy punnitukset ja saannon laskeminen. Kun lisätään alumiinioksidia zeoliittiin, tuotetta saadaan hieman yli puolet lähtöaineiden massasta. Lisättäessä piidioksidia saadaan noin puolet lähtöaineiden määrästä.

Taulukko 5. Valmistuseräkohtaiset saantoprosentit ja niiden keskiarvo. Beta-zeoliitista on vain yksi saanto, koska kaksi valmistuserää yhdistettiin ennen ioninvaihtoa. Y-zeoliitin erät valmistettiin eri aikoina, josta johtuen niiden tulokset käsitellään erikseen.

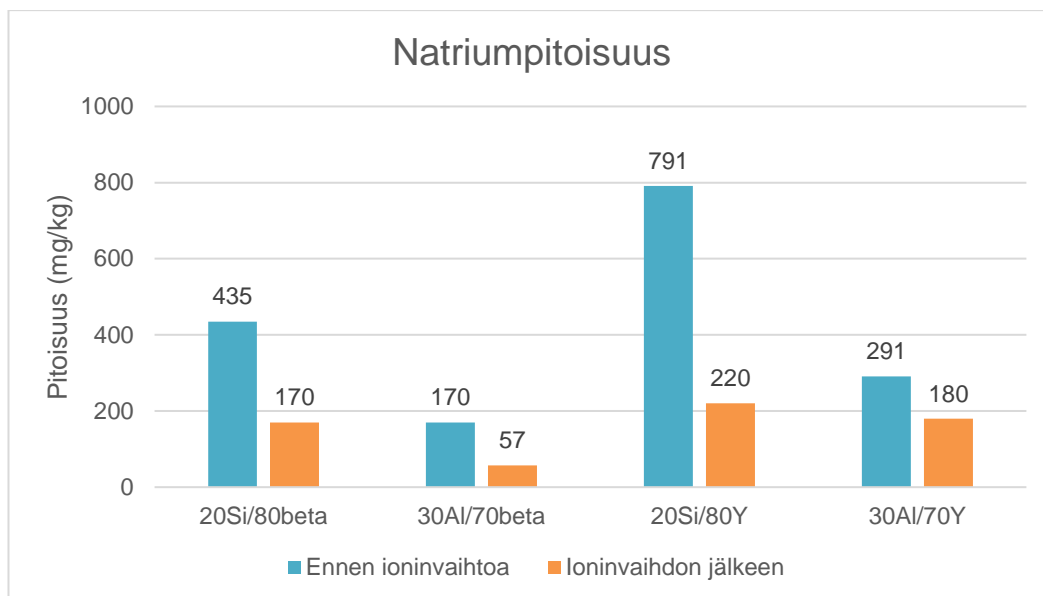
Valmistettu katalyytti	Piidioksidin lisäys
1. erä Y-zeoliitti	49 %
2. erä Y-zeoliitti	60 %
1.+ 2. erä beta-zeoliitti	55 %
keskiarvo	55 %
	Alumiinioksidin lisäys
1. erä Y-zeoliitti	64 %
2. erä Y-zeoliitti	67 %
1.+ 2. erä beta-zeoliitti	69 %
keskiarvo	67 %

Eniten saantoprosenttiin vaikuttaa katalyytin rakeistaminen tavoiteraekokoon. Kovasta katalyytistä saadaan enemmän toivottua kokoa kuin hauraasta katalyytistä. Saantoa voitaisiin parantaa painamalla alle 0,150 millimetrin rakeista nappi ja raastamalla siitä tavoiterakeita. Tässä työssä napitusta ei tehty, koska nappiin ei ollut riittävästi katalyyttiä.

Valmistajan huolellisuus vaikuttaa myös olennaisesti saantoon. Erityisesti huimareesta on saatava mahdollisimman tarkasti kaikki massa kuivaukseen. Lisäksi ioninvaihdossa katalyyttiä voidaan siirrellä edestakaisin kolvin ja sintterin välillä ja kaavittaessa sintteriltä upokkaaseen katalyyttiä jää astioihin pienentäen saantoa.

8.3 Natriumpitoisuus

Valmistetuista katalyyteistä analysoitiin natriumpitoisuus, josta voitiin arvioida ioninvaihdon onnistumista. Analyyttinen osasto mittasi ionivaihtamattomat näytteet röntgenfluoresenssimenetelmällä (X-ray fluorescence, XRF) ja ionivaihdetut atomiabsortiospektrofotometrillä (AAS). Kahta eri menetelmää käytettiin, koska XRF tarkkuus ei riittänyt ionivaihdettujen pitoisuuksien määrittämiseen. Ennen ja jälkeen ioninvaihtojen natriumpitoisuudet on esitetty kuvassa 14. Tuloksista nähdään ioninvaihdon onnistuneen, koska ionivaihdetun tulos on pienempi kuin vaihtamattoman.



Kuva 14. Natriumpitoisuudet ennen ja jälkeen ioninvaihdon.

8.4 Hankaustesti

30Al/70Y-katalyytinkantaja ei sähköistynyt käsiteltäessä seulalla tai punnittaessa, eikä se ollut herkkä pölymään ilmavirtauksen vaikutuksesta. Katalyyttiä oli helppo käsitellä, ja siitä saatiin suurin osa talteen punnituksia varten. Muutamia muruja jäi seulaan kiinni, mutta vaa'an lukematarkkuus ei riittäisi havaitsemaan niitä. Katalyytin käsittelyn helpouden puolesta tätä testiä voitaisiin pitää soveltuvana.

Punnitustuloksista laskettiin jäljellä olevan katalyytin suhteellinen osuus alkupainosta. Molemmista rinnakkaisista saatiin tulokseksi 99 %. Liitteestä 5 löytyy tarkemmin mittaus-tulokset. Todettiin menetelmän olevan melko toistettava, kun sama henkilö tekee sen. Menetelmä oli kuitenkin liian hellä valmistetuille katalyytinkantajille. Katalyytin kestä-vyyttä on vaikea arvioida, jos se ei hajoa. Toisaalta todettiin katalyytikantajien kestävä'n seulomista.

20Si/80Y-katalyytinkantaja oli erittäin sähköistä. Katalyytti tarttui seulaan, papereihin ja se pölysi joka paikkaan, joten luotettavia punnituksia ei pystytty tekemään. Syntynyt pöly yritettiin punnita, mutta tuloksia ei pidetty luotettavina vähäisen määrän ja ilmankosteu-

den vaikutuksen vuoksi. Näytteen annettiin imeä kosteutta ilmasta noin 22 tuntia avonaisessa purkissa, jotta sähköisyys vähenisi. Pölyäminen oli vähäisempää, mutta näyte tarttui edelleen seulaan ja papereihin. Menetelmän todettiin soveltuvan huonosti sähköistyville näytteille.

8.5 Tärinätesti

Määritykset onnistuttiin suorittamaan ilman suurta hävikkiä, koska katalyytit eivät sähköistyneet. Punnitustuloksista laskettiin jäljellä olevan katalyytin suhteellinen osuus alkupainosta. 30Al/70Y:n rinnakkaisten mittausten keskiarvo oli 99 % ja 20Si/80Y:n keskiarvo oli 95 %. Liitteestä 6 löytyy tarkemmat mittaustulokset. Menetelmän todettiin olevan melko toistettava, mutta menetelmä on liian pehmeä näille katalyyteille.

8.6 Pyörivä kolvi -testi

Punnittaessa katalyytti ei ollut sähköistä. Kolviin siirrettäessä katalyytti sähköistyi ja tarttui hiokseen ja kolvin ulkopuolelle. Kun katalyyttiä siirrettiin kolvista seuralle, se tarttui kolvin seinämiin. Kaikkea katalyyttiä ei saatu tarkasti talteen, joten ei saatu luotettavaa tulosta. Todettiin, ettei tämä menetelmä sovellu sähköistyville näytteille, joten toistoja ei tehty.

8.7 Kulutustesti

Testiä kokeiltiin neljällä katalyytillä. Ainoastaan 20Si/80beta oli hieman sähköistä. Muiden näytteiden käsittely oli helppoa. Jokaisesta katalyytistä tehtiin kolme rinnakkaista määrittystä. Rinnakkaisista laskettiin jäljelle jääneen katalyytin suhteellinen osuus alkumäärästä. Taulukossa 6 on esitetty rinnakkaisten suhteelliset osuudet ja liitteestä 7 löytyy tarkat mittaustulokset.

Taulukko 6. Kulutustestin rinnakkaisten määritysten tulokset ja niiden keskiarvot.

Katalyytti	Katalyyttiä jäljellä			
	1	2	3	keskiarvo
30Al/70Y	38 %	36 %	39 %	38 %
20Si/80Y	34 %	39 %	39 %	37 %
30Al/70beta	71 %	69 %	71 %	70 %
20Si/80beta	15 %	18 %	13 %	16 %

Rinnakkaisista määrityksistä voidaan todeta menetelmän olevan melko toistettava. Keskiarvoista nähdään jokaisen katalyytin hajonneen. Y-zeoliittien versiot eivät eroa merkittävästi. Beta-zeoliitin versioilla on huomattavan suuri ero. Todellisuudessa 20Si/80betan tulos voi olla muutamia prosentteja suurempi, koska sähköisen näytteen talteen saaminen on haastavampaa. On kuitenkin epätodennäköistä, että hävikki olisi 54 prosenttiyksikköä. Tämän testin perusteella katalyytit voidaan järjestää kovimmasta hauraimpaan: 30Al/70beta > 30Al/70Y = 20Si/80Y > 20Si/80beta. Menetelmän voidaan todeta soveltuvan katalyyttien hajottamiseen ja kestävyuden arvioimiseen.

9 Yhteenveto

Opinnäytetyön tavoitteena oli palauttaa käyttöön, dokumentoida ja edelleen kehittää tutkimuskatalyyttien valmistusmenetelmiä. Lisäksi kokeiltiin ja kehitettiin tutkimusmittakavaan soveltuvia menetelmiä katalyytinkantajien mekaanisen kestävyuden kvantitatiiviseen arviointiin.

Kaikki neljä katalyytinkantajaa valmistettiin onnistuneesti. Valmistusvaiheet dokumentoitiin ja välineet testattiin toimiviksi. Ioninvaihdon todettiin onnistuneen analyttisen osaston XRF- ja AAS-menetelmien tulosten perusteella. Valmistetut katalyytinkantajat osoittautuivat odotettua kovemiksi, jolloin rakeistuksesta saatiin paljon tavoiterakokoa. Saantoa voitaisiin jatkossa parantaa napittamalla alle 0,150 millimetrin rakeet, jos katalyyttiä on riittävästi. Lisäksi raekoko tulisi tarkistaa ennen katalyytin käyttöönottoa.

Hankaus- ja tärinätesti osoittautuivat liian pehmeiksi menetelmiksi näille katalyyteille. 30Al/70Y:tä jäi jäljelle hankaustestissä sekä tärinätestissä 99 %. 20Si/80Y:tä tärinätestissä jäi jäljelle 95 %, mutta hankaustestistä ei saatu luotettavaa tulosta. Katalyytin pitäisi hajota enemmän, jotta kestävyyttä voitaisiin arvioida. Menetelmät eivät sovellu koville katalyyteille, mutta niitä voisi testata hauraammilla katalyyteillä.

Pyörivä kolvi -testi ei toiminut katalyytin sähköisyydestä johtuen. Menetelmään voisi kehittää ei-sähköistävän astian, jossa näyte pyörii. Uusilla testauksilla voitaisiin arvioida menetelmän toimivuutta.

Kulutustestissä onnistuttiin hajottamaan katalyytti. Hajoamisessa havaittiin myös eroavaisuuksia, joiden pohjalta voitiin vertailla katalyyttejä. Rinnakkaisten tulosten perusteella menetelmän voitiin todeta olevan melko toistettava. Tekemällä enemmän rinnakkaisia ja eri laboranttien tuloksia vertailemalla voitaisiin toistettavuutta tutkia tarkemmin. Lisäksi eri kantajakoostumuksia tulisi testata, jotta voitaisiin tutkia niiden eroavaisuuksia. Menetelmässä on useita parametreja kuten nopeus, levy, näytemäärä ja aika, joita muuttamalla voidaan tutkia katalyytin hajoamista. Näin vähäisillä testeillä ei voida menetelmää todeta luotettavaksi, mutta menetelmä on kehityskelpoinen.

Katalyytin sähköistyminen havaittiin ongelmaksi kaikissa testeissä. Eniten sähköistyviä näytteitä olivat zeoliitit, joihin oli lisätty piidioksidia. Katalyytit tarttuivat seuloihin, pappeihin ja lasiastioihin, jolloin luotettavia tuloksia oli haastava saada. Enemmän alumiinioksidia sisältävät zeoliitit olivat vähemmän sähköisiä, mutta sähköistyivät lasi- ja muoviasioiden läheisyydessä. Sähköisyyttä poistavat laitteet olisivat hyödyllisiä katalyyttejä käsiteltäessä.

Lähteet

- 1 Catalyst and Process Development. 2018 Porvoo. Yrityksen sisäinen dokumentti. Neste Oyj.
- 2 Roel, Prins & Xiang. 2016. Introduction to Heterogeneous Catalysis. World Scientific Publishing (UK) Ltd.
- 3 G.A. Somorjai. Introduction to surface chemistry and catalysis. Luku 7.
- 4 Mouljin, van Leeuwen & van Santen (toim.). 1993. Catalysis An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis. Elsevier Science Publishers B.V.
- 5 L. Petrov. Problems and challenges about accelerated testing of the catalytic activity of catalyst. Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences.
- 6 Sintering. Verkkoaineisto. IUPAC Gold book. <<http://gold-book.iupac.org/html/S/S05704.html>> Luettu 16.11.2018
- 7 NPTEL – Chemical Engineering – Catalyst Science and Technology. Lecture 5 Solid catalysts. Verkkoaineisto. <<https://nptel.ac.in/courses/103103026/pdf/mod2.pdf>>. Luettu 1.11.2018
- 8 Jens Weitkamp. 2000. Zeolites and catalysis. Solid State Ionics 131, s. 175–188, Elsevier Science B.V.
- 9 Subhash Bhatia, Ph.D. 1990. Zeolite Catalysis: Principles and Applications. E-kirja. CRC Press, Inc.
- 10 Nadir Hakan Tamer. 2006. Synthesis and Characterization of Zeolite Beta. Tutkielma. Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University.
- 11 Barcia, Silva & Rodrigues. 2004. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. Microporous and Mesoporous Materials Vol. 79 (2005), s.145–163.
- 12 Framework Type *BEA. Verkkoaineisto. Database of Zeolite Structures. <<http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=BEA>> Luettu 9.12.2018

- 13 Belaabed, Elknidri, Elkhalfouy, Addaou, Laajab & Lahsini. 2017. Zeolite Y synthesis without organic template: The effect of synthesis parameters. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. Vol. 8, Issue 10, s. 3550–3555.
- 14 Wolfgang Lutz. 2014. Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*. Vol. 2014
- 15 Framework Type FAU. Verkkoaineisto. Database of Zeolite Structures. <<http://eu-rope.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=FAU>> Luettu 9.12.2018
- 16 Niwa, Katada & Okumura. 2010. Characterization and Design of Zeolite Catalysts. Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties. E-kirja. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 17 Max Peskov. Zeolites. Verkkoaineisto. ASDN. <<http://asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.php>>. Luettu 11.9.2018
- 18 Auerbach, Carrado & Dutta. 2003. Handbook of Zeolite Science and Technology. E-kirja. Marcel Dekker, Inc.
- 19 R. Szostak. 1989. Molecular Sieves Principles of synthesis and identification. s. 26–28. Van Nostrand Reinhold Catalysis Series.
- 20 Xiangcheng, Qineng, Van Chuc, Kaihao, Xiaohui, Nadine & Yanqin. 2016. High yield production of HMF from carbohydrates over silica-alumina composite catalysts. *Catalysis Science & Technology*. Vol. 6, s. 7586–7596.
- 21 Tanabe, Misono, Ono & Hattori. 1989. New Solid Acids and Bases Their catalytic properties. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 51. E-kirja. Kodansha Ltd.
- 22 Ramesh Ch. Deka. 1998. Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods. *Indian Journal of Chemistry Technology*. Vol. 5, May 1998, s. 109–123.
- 23 Cejka, Morris & Nachtigall. 2017. Catalysis Series Zeolites in Catalysis Properties and Applications. E-kirja. The Royal Society of Chemistry.
- 24 Nasrallah M Deraz. 2018. The importance of catalyst preparation. *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*, Vol. 2, Issue 1, s. 16–18.
- 25 Haber, Block & Delmon. 1995. Manual of methods and procedures for catalyst characterization. *Pure and Applied Chemistry* Vol 67, s. 1257–1270.

- 26 Unit 5 Surface chemistry. Verkkoaineisto. <<http://ncert.nic.in/ncerts/l/lech105.pdf>>. Luettu 7.11.2018
- 27 Calcination. Verkkoaineisto. Lenntech. <<https://www.lenntech.com/chemistry/cal-cination.htm>>. Luettu 30.10.2018
- 28 Calcination. Verkkoaineisto. IUPAC Gold book. <<http://goldbook.iupac.org/html/C/C00773.html>>. Luettu 30.10.2018
- 29 Farrauto, Dorazio & Bartholomew. 2016. Introduction to catalysis and industrial catalytic processes. John Wiley & Sons, Inc.
- 30 Jens Hagen. 2006. Industrial Catalysis: A Practical Approach, Second Edition. Wiley-VCH
- 31 Yongdan, Dongfang, Jianpo, Liu, Dihua, Zhiping & Yahua. 2000. Measurement and statistics of single pellet mechanical strength of differently shaped catalysts. Powder Technology 113, s. 176–184.
- 32 Yongdan, Dongfang, Liu, Yahua, Dihua & Zhiping. 1999. A Model for the Bulk Crushing Strength of Spherical Catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 38, No. 5, s. 1911–1916.
- 33 Jawad, Riched & Saleh. 2010. Effect of the Forming Conditions in the Production of Gamma Alumina Catalyst Support on the Crushing Strength Property. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering Vol. 11, No. 2, s. 43–48.
- 34 Le Page & Miquel. Determining Mechanical Properties of Industrial Catalysis: Correlations with Their Morphological and Physical-Chemical Properties. Teoksessa. Delmon, Jacobs & Poncelet (toim.). 1976. Preparation of Catalysts Scientific Bases for the Preparation of Heterogenous Catalysts. Elsevier Scientific Publishing Company.

Kemikaalien kuiva-ainepitoisuudet

$$\text{Piidioksidi: } \frac{4,280 \text{ g}}{10,433 \text{ g}} \times 100 \% = 41,0 \%$$

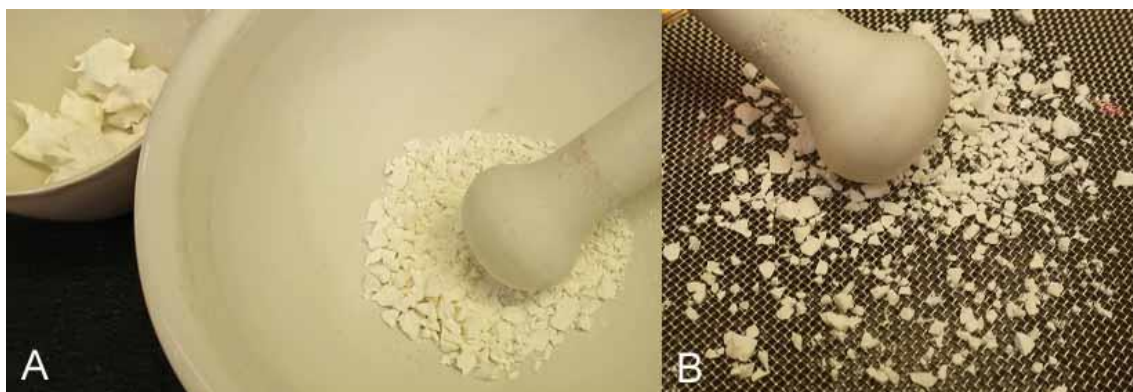
$$\text{Alumiinioksidi, kuivaus 110 °C:ssa yön yli: } \frac{3,084 \text{ g}}{3,398 \text{ g}} \times 100 \% = 90,8 \%$$

$$\text{Kuivaus 150 °C:ssa yksi päivä: } \frac{10,143 \text{ g}}{11,380 \text{ g}} \times 100 \% = 89,1 \%$$

$$\text{Beta-zeoliitti: } \frac{15,573 \text{ g}}{16,880 \text{ g}} \times 100 \% = 92,3 \%$$

$$\text{Y-zeoliitti: } \frac{6,405 \text{ g}}{6,613 \text{ g}} \times 100 \% = 96,9\%$$

Rakeistuksen vaiheet



Kulutustestin laitteisto



Saannon laskeminen

	Valmistuserä	Aine	Punnittu (g)	Kuiva-ainepitoisuus	Kuiva-aineen määrä (g)	Kuiva-aineet yhteensä (g)	Valmistuote (g)	Saanto	Saannon keskiarvo
Piidioksidin lisäys	1.	beta-zeoliitti	10,0	92,3 %	9,2	11,7	5,7	48,8 %	54,6 %
		SiO ₂	6,1	41,0 %	2,5				
	2	beta-zeoliitti	20,0	92,3 %	18,5	23,5	14,1	59,8 %	
		SiO ₂	12,3	41,0 %	5,0				
	1	Y-zeoliitti	15,1	96,9 %	14,6	36,7	20,3	55,3 %	
		SiO ₂	9,2	41,0 %	3,8				
	2	Y-zeoliitti	15,0	96,9 %	14,5				
		SiO ₂	9,2	41,0 %	3,8				
Alumiinioksidin lisäys	1	beta-zeoliitti	10,0	92,3 %	9,2	11,0	7,0	63,8 %	66,7 %
		Al ₂ O ₃	4,3	41,0 %	1,8				
	2	beta-zeoliitti	20,0	92,3 %	18,5	22,0	14,8	67,2 %	
		Al ₂ O ₃	8,6	41,0 %	3,5				
	1	Y-zeoliitti	15,1	96,9 %	14,6	34,4	23,7	69,0 %	
		Al ₂ O ₃	6,4	41,0 %	2,6				
	2	Y-zeoliitti	15,0	96,9 %	14,5				
		Al ₂ O ₃	6,4	41,0 %	2,6				

Hankaustestin mittaustulokset

30 m-% Al ₂ O ₃ + 70 m-% Y-zeoliitti (1)		
Seulontakerta	> 0,150 mm (g)	< 0,150 mm (g)
0	5,147	-
1	5,137	0,010
2	5,122	0,015
3	5,121	0,001
4	5,118	0,003
5	5,115	0,003
6	5,109	0,006
7	5,108	0,001
8	5,103	0,005
9	5,100	0,003
10	5,097	0,003
11	5,094	0,003
12	5,090	0,004
13	5,087	0,003
14	5,085	0,002
15	5,080	0,005
Katalyyttiä jäljellä		98,7 %

20 m-% Al ₂ O ₃ + 80 m-% Y-zeoliitti (2)		
Seulontakerta	> 0,150 mm (g)	< 0,150 mm (g)
0	5,027	-
1	5,003	0,024
2	4,989	0,014
3	4,984	0,005
4	4,976	0,008
5	4,971	0,005
6	4,967	0,004
7	4,961	0,006
8	4,957	0,004
9	4,955	0,002
10	4,953	0,002
11	4,948	0,005
12	4,946	0,002
13	4,940	0,006
14	4,938	0,002
15	4,934	0,004
Katalyyttiä jäljellä		98,1 %

20 m-% SiO ₂ + 80 m-% Y-zeoliitti (1)		
Seulontakerta	> 0,150 mm (g)	< 0,150 mm (g)
0	4,648	-
1	4,567	0,081
2	4,536	0,031
3	4,502	0,034
4	4,487	0,015
5	4,465	0,022
6	not analysed (na)	na
7	na	na
8	na	na
9	na	na
10	4,443	0,022
11	na	na
12	na	na
13	na	na
14	na	na
15	4,430	0,013
Katalyyttiä jäljellä		95,3 %

20 m-% SiO ₂ + 80 m-% Y-zeoliitti (2)		
Seulontakerta	> 0,150 mm (g)	< 0,150 mm (g)
0	4,815	-
1	4,767	0,048
2	4,735	0,032
3	4,705	0,030
4	4,678	0,027
5	4,659	0,019
6	na	na
7	na	na
8	na	na
9	na	na
10	4,630	0,029
11	na	na
12	na	na
13	na	na
14	na	na
15	4,608	0,022
Katalyyttiä jäljellä		95,7 %

30 m-% SiO ₂ + 70 m-% Y-zeoliitti (imenyt kosteutta 22 h)		
Seulontakerta	> 0,150 mm (g)	< 0,150 mm (g)
0	5,020	-
1	5,007	0,013
2	4,985	0,022
3	4,970	0,015
4	4,960	0,010
5	4,953	0,007
6	na	na
7	na	na
8	na	na
9	na	na
10	4,930	0,023
11	na	na
12	na	na
13	na	na
14	na	na
15	4,91	0,020
Katalyyttiä jäljellä		97,8 %

Tärinätestin mittaustulokset

30 m-% Al ₂ O ₃ + 70 m-% Y-zeoliitti (1)				
Seulontakerta	> 0,150 mm (g)	< 0,150 mm (g)	Amplitudi (mm)	Aika (min)
0	5,08	-	-	-
1	5,08	0	0,5	2
2	5,08	0	1	2
3	5,08	0	1,5	2
4	5,08	0	2	2
5	5,08	0	2,5	2
6	5,08	0	3	2
7	5,06	0,02	3	5
8	5,06	0	3	5
9	5,04	0,02	3	5
10	5,04	0	3	5
11	5,04	0	3	5
12	5,02	0,02	3	5
13	5,02	0	3	5
14	5,02	0	3	5
15	5,02	0	3	5
Katalyyttiä jäljellä			98,8 %	

30 m-% Al ₂ O ₃ + 70 m-% Y-zeoliitti (2)				
Seulontakerta	> 0,150 mm (g)	< 0,150 mm (g)	Amplitudi (mm)	Aika (min)
0	4,86	-	-	-
1	4,86	0	0,5	2
2	4,86	0	1	2
3	4,86	0	1,5	2
4	4,86	0	2	2
5	4,86	0	2,5	2
6	4,86	0	3	2
7	4,86	0	3	5
8	4,84	0,02	3	5
9	4,84	0	3	5
10	4,84	0	3	5
11	4,82	0,02	3	5
12	4,82	0	3	5
13	4,82	0	3	5
14	4,8	0,02	3	5
15	4,8	0	3	5
Katalyyttiä jäljellä			98,8 %	

20 m-% SiO ₂ + 80 m-% Y-zeoliitti (1)				
Seulontakerta	> 0,150 mm (g)	< 0,150 mm (g)	Amplitudi (mm)	Aika (min)
0	4,76	-	-	-
1	4,76	0	0,5	2
2	4,74	0,02	1	2
3	4,52	0,22	1,5	2
4	4,7	-0,18	2	2
5	4,66	0,04	2,5	2
6	4,64	0,02	3	2
7	4,62	0,02	3	5
8	4,58	0,04	3	5
9	4,58	0	3	5
10	4,56	0,02	3	5
11	4,54	0,02	3	5
12	4,54	0	3	5
13	4,52	0,02	3	5
14	4,52	0	3	5
15	4,52	0	3	5
Katalyyttiä jäljellä			95,0 %	

20 m-% SiO ₂ + 80 m-% Y-zeoliitti (2)				
Seulontakerta	> 0,150 mm (g)	< 0,150 mm (g)	Amplitudi (mm)	Aika (min)
0	3,98	-	-	-
1	3,98	0	0,5	2
2	3,98	0	1	2
3	3,98	0	1,5	2
4	3,96	0,02	2	2
5	3,94	0,02	2,5	2
6	3,92	0,02	3	2
7	3,88	0,04	3	5
8	3,86	0,02	3	5
9	3,86	0	3	5
10	3,84	0,02	3	5
11	3,82	0,02	3	5
12	3,82	0	3	5
13	3,8	0,02	3	5
14	3,78	0,02	3	5
15	3,78	0	3	5
Katalyyttiä jäljellä			95,0 %	

Kulutustestin mittaustulokset

30 m-% Al ₂ O ₃ + 70 m-% beta-zeoliitti			
Seulontakerta	1 (g)	2 (g)	3 (g)
0	0,506	0,510	0,510
1	0,483	0,481	0,482
2	0,455	0,45	0,453
3	0,427	0,412	0,425
4	0,395	0,379	0,398
5	0,368	0,347	0,371
6	0,324	0,316	0,337
7	0,293	0,288	0,301
8	0,259	0,256	0,266
9	0,227	0,225	0,232
10	0,193	0,186	0,198
Katalyyttiä jäljellä	38,1 %	36,5 %	38,8 %

20 m-% SiO ₂ + 80 m-% beta-zeoliitti			
Seulontakerta	1 (g)	2 (g)	3 (g)
0	0,508	0,506	0,51
1	0,458	0,459	0,469
2	0,416	0,424	0,434
3	0,380	0,393	0,401
4	0,345	0,361	0,366
5	0,316	0,330	0,327
6	0,283	0,300	0,296
7	0,255	0,272	0,271
8	0,221	0,247	0,244
9	0,198	0,221	0,223
10	0,173	0,197	0,197
Katalyyttiä jäljellä	34,1 %	38,9 %	38,6 %

30 m-% Al ₂ O ₃ + 70 m-% Y-zeoliitti			
Seulontakerta	1 (g)	2 (g)	3 (g)
0	0,505	0,506	0,507
1	0,495	0,487	0,489
2	0,486	0,47	0,473
3	0,468	0,454	0,457
4	0,449	0,440	0,444
5	0,433	0,425	0,430
6	0,416	0,409	0,417
7	0,402	0,394	0,402
8	0,385	0,375	0,387
9	0,372	0,361	0,375
10	0,357	0,348	0,359
Katalyyttiä jäljellä	70,7 %	68,8 %	70,8 %

20 m-% SiO ₂ + 80 m-% Y-zeoliitti			
Seulontakerta	1 (g)	2 (g)	3 (g)
0	0,505	0,503	0,503
1	0,452	0,452	0,446
2	0,401	0,411	0,395
3	0,355	0,367	0,342
4	0,309	0,322	0,297
5	0,266	0,277	0,257
6	0,220	0,234	0,215
7	0,181	0,198	0,176
8	0,151	0,161	0,137
9	0,110	0,127	0,103
10	0,077	0,093	0,066
Katalyyttiä jäljellä	15,2 %	18,5 %	13,1 %