



Joni Pelkonen

KERAAMISEN KATALYSAATTORIN ICP- JA XRF-ANALYYSIN MENETELMÄKEHITYS

KERAAMISEN KATALYSAATTORIN ICP- JA XRF-ANALYYSIN MENETELMÄKEHITYS

Joni Pelkonen
Opinnäytetyö
Syksy 2012
Laboratorioalan koulutusohjelma
Oulun seudun ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Oulun seudun ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma, Laiteanalytiikka

Tekijä: Joni Pelkonen

Opinnäytetyön nimi: Keraamisen katalysaattorin ICP- ja XRF-analyysin menetelmäkehitys

Työn ohjaaja: Matti Nieminen

Työn valmistumislukukausi ja -vuosi : Syksy 2012 Sivumäärä: 47 + 4 liitettä

Opinnäytetyö tehtiin Ecocat Oy:lle, joka valmistaa pakokaasukatalysaattoreita. Yritys analysoi katalysaattorinäytteistä jalometalleja induktiivisella plasmalla (ICP) ja oksidirakennetta röntgenfluoresenssilla (XRF). Yritys on pääosin analysoinut metallisia katalysaattoreita, mutta opinnäytetyössä tutkitaan keraamisten katalysaattorien analysointia. Ongelmana olivat XRF:n, ICP:n sekä tulostenkäsittelymenetelmien erot ja niiden luotettavuus. Työn tavoitteena oli kehittää menetelmää keraamisten katalysaattoreiden analysoinnille, luoda käsitys menetelmien eroista sekä arvioida laskentaohjelmien toimivuutta keraamisten katalyyttien analysoinnissa.

ICP- ja XRF-analyysejä pyrittiin kehittämään muuttamalla niiden happoliuotusta ja analysoimalla XRF-analyysissä näytteet sekä jauheena että sulatteena. Näytteinä käytettiin vakuumilla pinnoitettua keraamikenna sekä murskatusta kennoista ja tukiainejauheesta sekoitettua katalyyttinäytettä. Työssä vertailtiin kolmen eri valmistajan kaupallista kennoa ja niiden ominaisuuksia. Tulostenkäsittelyä tutkittiin arvioimalla kahta eri kennon uloslaskentamenetelmää sekä arvioitiin yrityksen käyttämää Quickdp-nimistä laskentaohjelmaa.

Jalometallianalyysin tulokset olivat ICP:llä hyvää luokkaa ja luotettavia. Oksidirakenneanalyysin tulokset olivat epätarkempia ja osittain epäloogisia. Keraamikennojen uloslaskentamenetelmien tuloksissa oli vaihtelua ja merkittävä ero menetelmien välillä. XRF:n uloslaskentamenetelmää käyttämällä XRF soveltuu keraamikennoille oksidirakenneanalyysiin, mutta ei täysin tarkkaan analyysiin. Eri valmistajien kennojen oksidirakenteessa ei ollut merkittävää eroa, mutta ominaisuuksissa ja laadussa oli joitain eroja. Quickdp soveltui NGK:n ja Corningin kennoille, mutta ei kiinalaisen valmistajan kennoille, mikä voi johtua seinämävahvuuden huonosta mittaustuloksesta, kennon huonosta laadusta tai väärästä kennon tiheydestä. Kaikkiin menetelmiin jäi vielä kehittämisen varaa ja niitä olisi syytä tutkia lisää.

Asiasanat: menetelmäkehitys, katalysaattori, keraamikenno, XRF, ICP, kestäväkehitys

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
SISÄLLYS	4
1 JOHDANTO	5
2 KATALYYSI	6
3 TUTKITTAVAT JALOMETALLIT	9
3.1 Platina	10
3.2 Palladium	11
3.3 Rodium	11
4 KATALYSAATTORI	13
4.1 Katalysaattorin toimintaperiaate	13
4.1.1 Aktiiviset komponentit	15
4.1.2 Kantajat	16
4.1.3 Promoottorit	17
4.2 Katalysaattorin rakenne	17
5 TUKIMATERIAALIT (KENNOT)	20
5.1 Geometriset ominaisuudet	21
5.2 Keraamiset kennot	21
5.3 Metalliset kennot	23
5.4 Yhteenveto kennoista	24
6 KATALYTTIEN ANALYSOINTIMENETELMÄT	26
6.1 ICP	26
6.2 XRF	28
7 KÄYTETYT LAITTEET JA KEMIKAALIT	30
8 MENETELMÄKEHITYS	31
8.1 Kennojen ominaisuuksien tutkiminen	31
8.2 Kennojen ominaisuuksien laskentaohjelma Quickdp	34
8.3 Xrf:n ja lcp:n menetelmäkehitys.	37
9 POHDINTA	43
LÄHTEET	45
LIITTEET	47

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin Ecocat Oy:lle, joka valmistaa pakokaasukatalysaattoreita henkilöautoille, kevyille ja raskaille ajoneuvoille sekä stationäärikohteisiin. Alun perin yritys kuului Suomen valtion omistamaan Kemiraan. Kemira perusti 1985 Ouluun kolmitoimikatalysaattoreiden tutkimusyksikön ja 1987 tehtaansa katalysaattoreiden valmistamiseksi Vihtavuoreen Laukaalle. Vuonna 2003 yritys eriytettiin Kemirasta ja sai nimekseen Ecocat Oy. Yritys keskittyy erityisesti tukimateriaalien ja metallikennojen valmistustekniikkaan sekä pinnoitustekniikkaan.

Ecocat Oy kannattaa kestävästä kehityksestä, ja ympäristöystävällisyys on yksi yrityksen prioriteeteista, jota tukee se, että yritys oli yksi ensimmäisistä suomalaisista autoteollisuuden yrityksistä, jotka saivat ISO 14001 -sertifikaatin. ISO 14001 on kansainvälinen ympäristöhallintaa käsittelevä päästandardi. Tämä näkyy yrityksen vastuullisessa ympäristöpolitiikassa monin tavoin, kuten yrityksessä valmistetaan mahdollisimman tehokkaita katalysaattoreita vähentämään päästöjä, pyrkii minimoimaan materiaalien käyttöä ja ekologista jalanjälkeä, käyttää kierrätettäviä teknologioita, sitoutuu ekologisiin periaatteisiin sekä luoda uusia ja kehittää entisiä innovaatioita ja arvoja liittyen kestävästä kehityksestä.

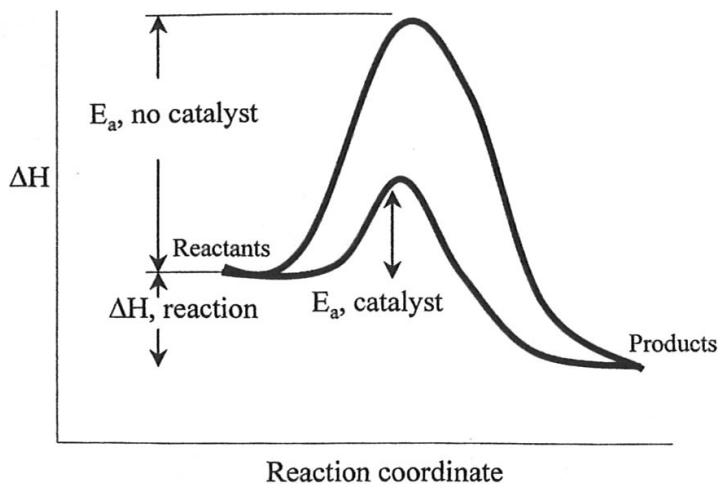
Ecocat Oy tilaa analyysipalveluja ulkopuoliselta analyysituottajalta katalysaattorinäytteille. Näytteistä analysoidaan jalometalleja ICP:llä (inductively coupled plasma) ja oksidirakennetta XRF:llä (X-ray fluorescence). Näytteenotto-, käsittely- ja mittausmenetelmiä on kehitetty metallisten kennojen analysointiin. Uutena kennotyyppinä käyttöönotettu keraamikenno asettaa kuitenkin erilaiset tarpeet kemialliselle analytiikalle ja sen tulkinnalle.

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää menetelmää keraamisten katalysaattoreiden analysoimiseksi sekä luoda käsitys eri analyysimenetelmien eroista, niiden tulosten luotettavuudesta ja tarkkuudesta. Lisäksi tehtävänä oli arvioida olemassa olevien laskentamenetelmien toimivuutta keraamisten kennojen analysoinnissa. Menetelmää oli tarkoitus kehittää niin pitkälle kuin opinnäytetyön tekemiseen käytettävien ajan puitteissa oli mahdollista.

2 KATALYYSI

Katalyytti on aine, joka nopeuttaa kemiallisen tasapainon saavuttamista reaktiossa lähtöaineiden ja tuotteiden välillä vaikuttamatta sen termodynamiseen tasapainoon. Yleensä katalyytti ei kulu reaktiossa ja on reaktion jälkeen muuttumaton. Todellisuudessa katalyytin osallistuminen reaktioon aiheuttaa hitaita muutoksia katalyyttiin niin, että sen aktiivisuus ja selektiivisyys heikkenee käytön myötä. Aktiivisuus tarkoittaa nopeutta, jolla reaktio saavuttaa kemiallisen tasapainon. Selektiivisyys on lähtöaineiden muutoksen tehokkuus halutuiksi lopputuotteiksi. (1, s. 3.)

Jotta kemiallinen reaktio voi tapahtua, se tarvitsee tietyn määrän energiaa vanhojen sidosten katkaisemiseen ja uusien muodostamiseen. Energiaa, joka tarvitaan reaktion käynnistämiseen, kutsutaan aktivoitumisenergiaksi. Katalyytti muuttaa reaktiomekanismia niin, että se mahdollistaa reaktiovaiheille pienemmät aktivoitumisenergiat ja siten reaktio saavuttaa tasapainotilan nopeammin ja helpommin (1, s. 3). Jokaisella eri katalyytillä on sille tyypilliset mekanismit, joilla katalyytti alentaa reaktion aktivoitumisenergiaa. Reaktiomekanismit ovat usein hyvin monimutkaisia. Kuvassa 1 on esitetty kuvaajana aktivoitumisenergioiden erot katalysoidulle ja katalysoimattomalle reaktiolle. Kuvaajasta (kuva 1) nähdään, että reaktion käynnistämiseen tarvitaan aktivaatioenergian suuruinen määrä energiaa, vaikka tuotteiden energiatila olisi pienempi kuin lähtöaineiden. (2, s. 181–182.)



KUVA 1. Reaktion mahdollistavat aktivoitumisenergiat katalysoimattomalle ja katalysoidulle reaktiolle (3, s. 4)

Katalyytit jaetaan kemiassa yleensä kahteen pääluokkaan sen perusteella, onko katalyytti samassa vai eri faasissa kuin lähtöaineet ja lopputuotteet. Samassa faasissa olevaa katalyyttiä kutsutaan homogeeniseksi ja ne voivat olla kaasuja, nesteitä tai nesteisiin liuenneita kiinteitä aineita. Heterogeeninen katalyytti taas vaikuttaa reaktioon, joka tapahtuu eri faasissa kuin katalyytti. Heterogeeniset katalyytit ovat yleensä kiinteitä aineita, jotka katalysoivat joko kaasussa tai nesteissä tapahtuvia reaktioita. Ilmansaasteiden puhdistuksessa käytettävät katalyytit ovat aina kiinteitä heterogeenisiä katalyyttejä, joiden läpi pakokaasut ohjataan katalysoitavaksi (3, s. 5). Katalyytteinä käytetään yleensä siirtymämetalleja, kuten platinaa (Pt). Yleensä heterogeenisissä reaktioissa katalyysiprosessi jakautuu viiteen vaiheeseen: lähtöaineet diffundoituvat katalyytin tukiaineen huokosiin, lähtöaineet adsorboituvat katalyytin aktiivisiin kohtiin, lähtöaineiden välillä tapahtuu kemiallinen reaktio, syntyneet lopputuotteet desorboituvat ulos aktiivista kohdista ja lopputuotteet diffundoituvat ulos tukiaineesta kantajakaasuun tai -nesteeseen (1, s. 4; 4, s. 720–723.)

Taloudelliselta kannalta katsottuna katalyytin reaktioita nopeuttava vaikutus on merkittävä teollisuudessa. Monet reaktiot tapahtuisivat ilman katalyyysiä liian

hitaasti ollakseen taloudellisesti kannattavia. Tarvittavaa reaktiolämpötilaa voidaan myös laskea käyttämällä katalyyttiä, mikä säästää energiaa. Reakti nopeuden kasvu tarkoittaa myös lopputuotteiden saannon lisäämistä. Selektiivisiä katalyyttejä käytetään myös tuottamaan haluttuja spesifisiä lopputuotteita. (4, s. 720.)

3 TUTKITTAVAT JALOMETALLIT

Autoteollisuudessa käytetyissä katalysaattoreissa aktiivisina komponentteina käytetään yleensä platinaa (Pt), palladiumia (Pd) ja rodiumia (Rh) tai niiden eri kombinaatioita (3, s. 88). Tämän opinnäytetyön kokeellisen osan tutkittavien katalyyttien jalometallit olivat edellä mainittujen erilaisia kombinaatioita.

Platina, palladium ja rodium kuuluvat siirtymämetallien ryhmään. Kaikille siirtymämetalleille sekä niiden yhdisteille on ominaista vajaaksi täyttynyt d-orbitaali. Niiden yhdisteet ovat yleensä värillisiä johtuen siitä, että d-orbitaalit ovat vajaita ja niiden elektronit pääsevät d-orbitaalilta toiselle. Värimuutos johtuu elektronin siirtymisestä orbitaalilta toiselle. Kooltaan siirtymämetallit ovat melko pieniä, mutta niiden tiheydet ovat suhteellisen suuria. Tämä johtuu siitä, että elektronit sijoittuvat d-orbitaalille, jossa ydin pääsee vetämään niitä tehokkaammin lähemmäksi ydintä. Siirtymämetallit pyrkivät Hundin säännön perusteella muodostamaan parittomia elektroneja, koska niiden d-orbitaalit ovat vajaasti täyttyneitä. Tästä johtuen valtaosa siirtymämetalleista on paramagneettisia. Siirtymämetalleilla on suhteellisen korkeat sulamis- ja kiehumispisteet. Monilla siirtymämetalleilla on useita eri hapetuslukuja, ja suurin osa muodostaa kompleksiyhdisteitä. (2, s. 297–298.)

Platina, palladium ja rodium kuuluvat siirtymämetallien lisäksi platinametalliryhmään. Ne voidaan jakaa ns. keveisiin ja raskaisiin platinametalleihin. Raskaisiin platinametalleihin kuuluvat platina, iridium ja osmium. Kevytplatinametalleja ovat rutenium, rodium ja palladium. Ne ovat kaikki todella harvinaisia. Platinametallit esiintyvät yleensä vapaina tai sulfideina sekä arsenideina. Kaikki platinametallit ovat kemiallisesti kestäviä, minkä takia niitä käytetäänkin usein kemiallisissa laitteissa, joissa on vaativat olosuhteet. Katalyytteinä niitä käytetään hyvän aktiivisuutensa ja selektiivisyytensä takia esimerkiksi ympäristöteollisuudessa, autoteollisuudessa, kemikaalien valmistuksessa, lääketeollisuudessa, jalostuksessa ja polymeerien valmistuksessa (6, s. 1). Kuvassa 2 on listattu

esimerkkinä eri katalyyttien suhteellisia aktiivisuuksia hiilimonoksidille ja kahdelle hiilivedylle 300 °C:n lämpötilassa. (2, s. 311–312.)

Reactant	1% CO	0.1% C ₂ H ₆	0.1% C ₂ H ₈
Pd	500	100	1
Pt	100	12	1
Co ₂ O ₃	80	0.6	0.05
CuO/Cr ₂ O ₃	40	0.8	0.02
Au	15	0.3	<0.2
MnO ₂	4.4	0.04	—
CuO	45	0.6	—
LaCoO ₃	35	0.03	—
Fe ₂ O ₃	0.4	0.006	—
Cr ₂ O ₃	0.03	0.004	0.008
NiO	0.013	0.0007	0.0008

KUVA 2. Eri katalyyttien suhteellisia aktiivisuuksia eri lähtöaineille (3, s. 80)

3.1 Platina

Platina on metallisessa muodossa hopeanharmaa, mutta se myös esiintyy hienojakoisena mustana pulverina. Metallina platina on kova, mutta muotoiltava. Metallisena se on lähes reagoimaton, mutta katalyyttisesti hyvin aktiivinen lisättyinä huokoiseen kantajamateriaaliin. Taulukossa 1 on esitetty platinan fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. (7.)

TAULUKKO 1. Platinan ominaisuuksia (8)

	Platina
Järjestysnumero	78
Moolimassa (g/mol)	195,08
Orbitaalirakenne	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Tiheys (10 ³ kg/m ³)	21,45
Sulamispiste (°C)	1770
Kiehumispiste (°C)	3830
Lämmönjohtavuus W/(m*k)	71,6
Hapetuluvut	+ II, + IV, + VI
Elektronegatiivisuus	2,2

Platinaa käytetään autoteollisuudessa paljon ja laaja-alaisesti; jopa 50 % vuosittain louhitusta platinasta käytetään autoteollisuuden katalysaattoreiden valmis-

tukseen. Platinaa käytetään kolmitoimikatalysaattorissa vähentämään häkää ja hiilivetyjä. Dieselin hapetuskatalysaattorissa sitä käytetään hapettamaan typpi-monoksidia typpidioksidiksi dieselin karstasta. Platinaa käytetään myös haituvi-
 en orgaanisten yhdisteiden (VOC, volatile organic compound) poistamiseen
 tehtaissa ja laitoksissa. (6, s. 327–330.)

3.2 Palladium

Palladium on metallisena hopeaharmaa ja muistuttaa platinaa, mutta on platinaryhmän metalleista pehmein ja sillä on alhaisin sulamispiste. Se kestää platinan tapaan hyvin korroosiota. Palladium esiintyy hienojakoisena harmaana pulverina, joka on helposti leimahtavaa. Taulukossa 2 on esitetty palladiumin ominaisuuksia. (7.) Palladiumia käytetään autoteollisuudessa pääosin kolmitoimikatalysaattoreissa hapettamaan häkää ja hiilivetyjä platinan kanssa sekä promootoreina (6, s. 327–329). Palladiumia käytetään myös korumetallina.

TAULUKKO 2. Palladiumin ominaisuuksia (8)

	Palladium
Järjestysnumero	46
Moolimassa (g/mol)	106,42
Orbitaalirakenne	Kr 4d ¹⁰
Tiheys (10 ³ kg/m ³)	12,02
Sulamispiste (°C)	1555
Kiehumispiste (°C)	2936
Lämmönjohtavuus W/(m*k)	71,8
Hapetuluvut	+ II, + IV
Elektronegatiivisuus	2,2

3.3 Rodium

Rodium on metallisena hopeanharmaa ja erittäin kiiltävä. Se on kovaa sekä sillä on korkeat sulamis- ja kiehumispisteet. Rodium on yksi maankuoren harvinaisimmista metalleista. Sitä esiintyy maankuoressa yleensä vapaana metallina muiden platinaryhmään kuuluvien metallien yhteydessä. Rodium on harvinaisuutensa takia erittäin arvokasta. Se on erittäin hyvä pelkistämään typenokside- ja stoikiometrisissä suhteissa, minkä takia sitä käytetään yhdessä platinan ja

palladiumin kanssa kolmitoimikatalysaattoreissa (6, s.329). Taulukossa 3 on esitetty rodiumin ominaisuuksia. (7.)

TAULUKKO 3. Rodiumin ominaisuuksia

	Rodium
Järjestysnumero	45
Moolimassa (g/mol)	102,91
Orbitaalirakenne	Kr 4d ⁸ 5s ¹
Tiheys (10 ³ kg/m ³)	12,41
Sulamispiste (°C)	1964
Kiehumispiste (°C)	3695
Lämmönjohtavuus W/(m*k)	150
Hapetuluvut	+ II, + III, + VI
Elektronegatiivisuus	2,2

4 KATALYSAATTORI

Ajoneuvojen polttomoottoreissa energian lähteenä käytettävä polttoaine tuottaa palaessaan haitallisia pakokaasuja. Pakokaasujen määrä riippuu pääasiallisesti polttoaineen ja ilman suhteesta niiden palaessa moottorissa. Jos polttoainetta on suhteessa enemmän kuin ilmaa, palaminen tapahtuu epätäydellisesti. Epätäydellisen palamisen seurauksena vapautuu häkää ja palamattomia hiilivetyjä pakokaasuina ilmaan. Lisäksi korkeissa lämpötiloissa tapahtuva palaminen hapettaa ilmassa olevaa typpeä haitallisiksi typen oksideiksi. (3, s. 69.)

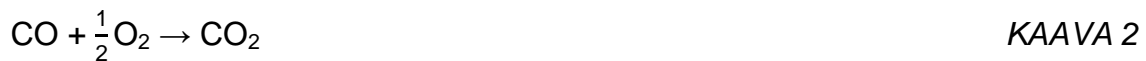
Moottoriajoneuvojen pakokaasut aiheuttavat suuren osan urbaanien alueiden ilmansaasteista. Pakokaasujen sisältämät yhdisteet ovat haitallisia sekä ihmisille että ympäristölle. Hiilimonoksidi (CO), toiselta nimeltä häkä, syrjäyttää hapen verenkierrossa ja voi johtaa isoina pitoisuuksina kuolemaan. Useimmat hiilivedyt (HC) eivät ole itsestään vaarallisia, mutta voivat reagoidessaan valon kanssa muodostaa savusumua, joka ärsyttää silmiä ja limakalvoja. Jotkut hiilivedyt ovat myös karsinogeenisiä eli voivat aiheuttaa syöpää. Typenoksidit voivat aiheuttaa hengitystiesairauksia itsessään sekä muodostavat reagoidessaan valon kanssa savusumua ja haitallista otsonia. Otsoni aiheuttaa hengitysongelmia ja on vahingollista kasveille. Pakokaasut sisältävät edellä mainittujen lisäksi myös hiilidioksidia (CO₂) ja mahdollisesti haitallisia pienhiukkasia. Hiilidioksidi on yksi merkittävimmistä kasvihuonekaasuista. Pääosin dieselmootoreista peräisin olevat pienhiukkaset lisäävät mahdollisuutta sairastua hengitystie- ja verisuonisairauksiin. (5.)

4.1 Katalysaattorin toimintaperiaate

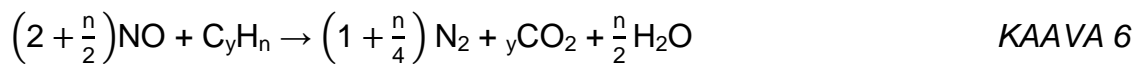
Nykyisin ajoneuvojen bensiinimoottoreiden pakokaasujen puhdistukseen käytetään kolmitoimikatalysaattoreita. Kolmitoimikatalysaattorissa (kuva 4) yksittäinen katalyytti konvertoi kaikkia kolmea tärkeintä pakokaasua eli häkää, hiilivetyjä sekä typenoksideja yhtäaikaisesti (3, s. 86). Niiden kemialliset reaktiot on esitetty kaavoissa 1–6. Reaktioissa häkä ja palamattomat hiilivedyt hapettuvat hiilidioksidiksi ja vedeksi sekä typpioksidit pelkistyvät typeksi. Reaktiot tarvitsevat

tietyä lämpötilan tapahtuakseen, mitä kutsutaan katalysaattorin syttymislämpötilaksi. Hiilimonoksidin reaktiot tapahtuvat ensimmäisenä, mitä seuraavat hiilivetyreaktiot ja lopuksi typenoksidireaktiot. (3, s. 72.)

Hapetusreaktiot:



Pelkistysreaktiot:



Dieselmootorissa palamisreaktio tapahtuu alhaisemmassa lämpötilassa kuin bensiinimootorissa, mistä johtuen hiilimonoksidin, hiilivetyjen ja typenoksidien päästöt ovat vähäisempiä, mutta niissä on lisäksi vielä hiukkaspäästöjä. Hiukkaspäästöt voivat olla nestemäisiä tai kiinteitä. Ne koostuvat kiinteästä hiilestä eli noesta, epäorgaanisista oksideista, jotka ovat pääosin sulfaatteja, sekä palamattomasta dieselistä ja voiteluöljyistä. Hiukkasten vuoksi dieselmootorien pakokaasujen puhdistaminen on hieman monimutkaisempaa ja tarvitsee erilaisia teknologioita. (3, s. 186.)

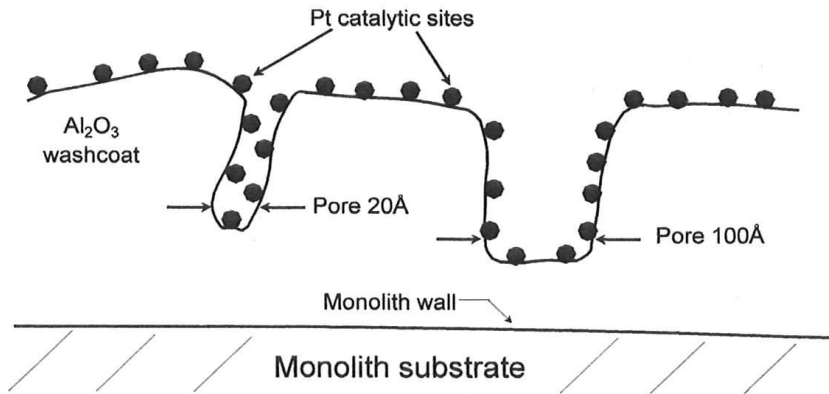
Yleensä reaktioissa lähtöaineiden muuttuminen tuotteiksi tietyllä ajanjaksolla on suoraan verrannollinen katalyytin aktiivisten kohtien lukumäärään. Mitä enemmän aktiivisia kohtia on, sitä enemmän katalyyttisiä reaktioita voi tapahtua. Katalyytin tehokkuuden maksimoimiseksi yleensä pyritäänkin lisäämään katalyytin aktiivisten kohtien määrää levittämällä ne jollekin pinnalle. Yleinen käytäntö on levittää ne huokoisen ja suuripinta-alaisen niin sanotun kantajan pinnalle. Kantajina käytetään yleensä erilaisia suuripinta-alaisia epäorgaanisia oksideja, kuten alumiinioksidia (Al_2O_3). (3, s. 5.)

Katalyytin sisältävää kantajaa kutsutaan tukiaineeksi. Pääkomponenttien, katalyytin ja kantajan lisäksi tukiaineessa on usein pieniä määriä epäorgaanisia stabilisaattoreita ja promoottoreja, jotka parantavat tukiaineet ominaisuuksia kuten esimerkiksi termistä kestokykyä. Tukiaine sijoitetaan keraamisen tai metallisen tukirakenteen seinämien pinnalle. Tätä kutsutaan katalysaattorin kennoksi, joka sitten sijoitetaan ajoneuvon pakoputkistoon. (3, s. 11.)

4.1.1 Aktiiviset komponentit

Katalyyttiteollisuudessa käytetyimpiä katalyyttejä ovat platina (Pt), palladium (Pd), rodium (Rh) ja vanadiinin oksidi vanadiumpentoksidi (V_2O_5) (3, s.11). Katalyytit levitetään tukiaineen pinnalle ja huokosiin mahdollisimman tasaisesti, missä on aktiivisia kohtia, joihin katalyytit voivat sitoutua. Pakokaasut kulkeutuvat katalysaattorin läpi, missä jalometallit katalysoivat reaktiossa yhdisteet toisiksi. Katalysoituneet yhdisteet irtoavat ja jatkavat matkaansa ulos katalysaattorista. (3, s. 5–6)

Kuva 3 esittää platinapartikkeleita sitoutuneena alumiinioksiditukiaineen pinnalle. Partikkeleita on myös huokoisen alumiinioksidin huokosissa. Tukiaine on puolestaan kiinnitetty keraamisen kennon seinämälle.



KUVA 3. Katalyyttisiä aktiivisia kohtia suuripinta-alaisen kantajan pinnalla (3, s. 6)

4.1.2 Kantajat

Kantajat ovat epäorgaanisia materiaaleja, joilla on suuri pinta-ala ja monimutkainen huokoinen rakenne. Kantajien tärkein tehtävä on lisätä katalyyttien aktiivista pinta-alaa. Tämän lisäksi ne myös yleensä vaikuttavat valmiin katalyytin aktiivisuuteen, selektiivisyyteen ja kestävyteen. (3, s. 11.)

Alumiinioksidi (Al₂O₃) on ylivoimaisesti käytetyin kantaja katalyyttiteollisuudessa. Alumiinioksidilla on useita erilaisia rakenteita, jotka vaihtelevat pinta-alaltaan, huokoisuudeltaan ja kiderakenteeltaan. Nämä ominaisuudet riippuvat raaka-aineen puhtaudesta, valmistusprosessista ja termisestä historiasta. Pinta-alaltaan suuri rakenne saadaan aikaiseksi kalsinoimalla korkeassa lämpötilassa, yleensä noin 500 °C:ssa. Kalsinoinnissa pienet alumiinipartikkelit muodostavat polymeeri-tyyppisiä ketjuja. Ketjuista muodostuu kiderakenne, joka määrittää alumiinikantajan kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet. (3, s. 11–12.)

Alumiinikantajien lisäksi voidaan käyttää muitakin kantajia esimerkiksi rikki- ja hiilidioksidien pakokaasujen katalysoimiseen. Alumiinikantajat reagoivat tehokkaasti rikki- ja hiilidioksidien pakokaasujen kanssa muuttaen pintarakennettaan, joka johtaa katalyytin deaktivoitumiseen. Pii-pitoiset kantajat (SiO₂) esimerkiksi kestävät rikin aiheuttamaa katalyytin myrkyttymistä hyvin. Typenoksidien pelkistämiseen selektiivisten vanadiinikatalyyttien kantajina suositetaan pääsääntöisesti ti-

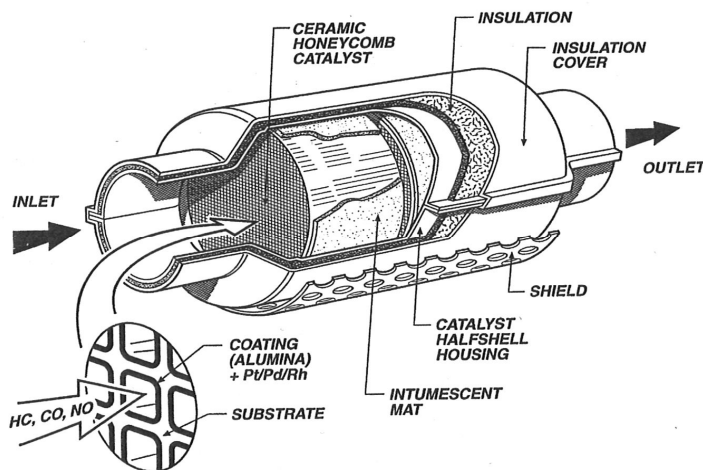
taanikantajia (TiO₂) niiden pintaominaisuuksien ja rikin kestävyys takia. (3, s. 14–15.)

4.1.3 Promoottorit

Katalysaattoreissa käytetään aktiivisten komponenttien ja kantajien lisäksi usein erilaisia promoottoreita. Promoottorien tehtävä on parantaa katalysaattorien toimintaa eri tavoin. Promoottoreilla voidaan parantaa katalysaattorin konversiotehokkuutta, esimerkiksi käyttämällä aktiivisia komponentteja promoottoreina. Promoottorit voivat olla myös stabilisaattoreita, jotka parantavat katalysaattorin kestävyttä. Esimerkiksi ceriumoksidin tai zirkoniumoksidin lisääminen alumiinikantajan joukkoon lisää katalysaattorin kestävyyttä. (9.)

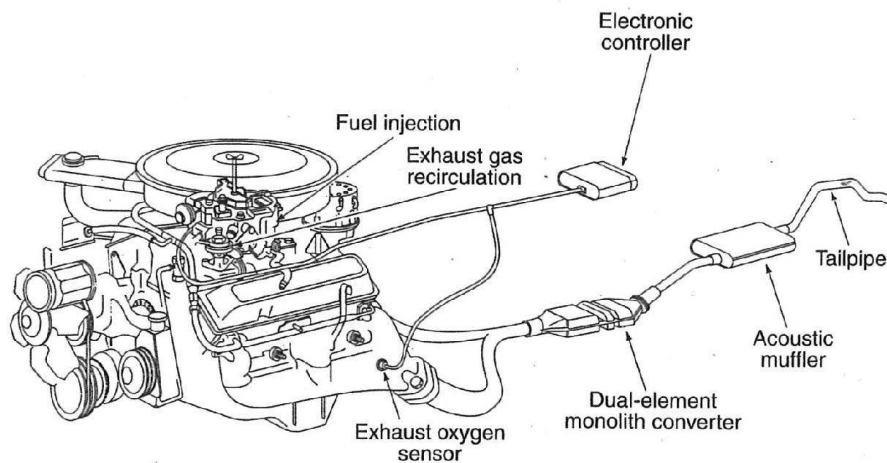
4.2 Katalysaattorin rakenne

Nykyisin ajoneuvoissa käytetään pääsääntöisesti kolmitoimikatalysaattoreita (TWC), joissa on joko keraaminen tai metallinen kenno yleensä pinnoitettuna cerium- ja lantaanistabiloidulla alumiinioksidilla. Aktiivisina komponentteina käytetään platinan, palladiumin ja rodiumin eri kombinaatioita. Kuvassa 4 on esitetty kolmitoimikatalysaattorin rakenne. Kenno on suojattu joustavalla suojamateriaalilla, lämmöneristeellä, teräksisellä suojakuorella ja lämpökilvellä. (3, s. 88, 148.)



KUVA 4. Tyypillinen autoissa käytettävän kolmitoimikatalysaattorin leikkauskuva (3, s. 78)

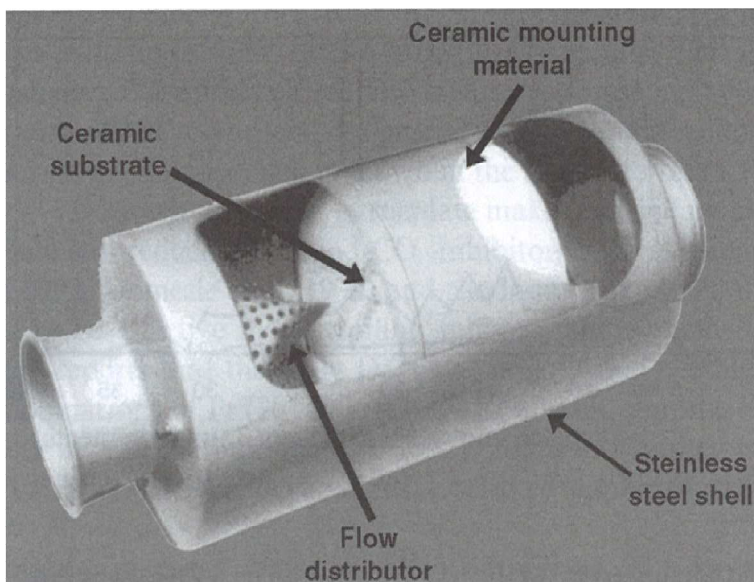
Polttomoottorin reaktiossa on pakokaasujen konvertoitumisen kannalta suuri merkitys hapen ja polttoaineen keskinäisellä suhteella. Typenoksidit konvertoituminen tapahtuu rikkaalla happi/polttoaine-suhteella eli polttoainetta on suhteessa enemmän kuin happea. Hiilivetyjen sekä hiilimonoksidin konvertoituminen tapahtuu taas laihalla suhteella. On olemassa pieni stoikiometrinen piste, missä kaikki kolme konvertoituu yhtä aikaa. Kolmitoimikatalysaattoreissa käytetään happisensoria ja elektronista ohjausta säätämään hapen ja polttoaineen suhde juuri oikeaksi. Tätä kutsutaan closed-loop-systeemiksi. Kuvassa 5 on esitetty esimerkki closed-loop kolmitoimikatalysaattorin rakenteesta moottoris- sa. (3, s. 85–86.)



KUVA 5. Esimerkki katalysaattorin paikasta auton alla (3, s. 73)

Dieselmootoreissa käytetään yleensä dieselin hapetuskatalysaattoreita (DOC, diesel oxidation catalyst), koska laihalla happi-polttoainesuhde ei hyödytä kolmitoimikatalysaattorin käyttöä. Dieselin hapetuskatalysaattorit vähentävät hiukkaspäästöjä hapettamalla osan hiukkasiin sitoutuneista hiilivedyistä. Tämän lisäksi ne konvertoivat myös häkää ja hiilivetyjä, mutta eivät typenoksideja. Typen oksideja dieselmootoreissa vähennetään käyttämällä varastoivia typenpelkistyskatalysaattoreita (NO_x trap) tai selektiivistä katalyyttistä pelkistystä (SCR) dieselin hapetuskatalysaattorin ohella. (5.)

Dieselin hapetuskatalysaattorin täytyy kestää myrkyjä paremmin kuin bensiinikatalysaattorin, koska osa dieselissä käytettävistä öljyistä ja niiden lisäaineista kerääntyy katalysaattoriin myrkyiksi kuten sinkki-, fosfori-, rikki- ja kalsiumoksideiksi. Varsinkin rikin kertyminen aiheuttaa katalysaattorin deaktivoitumista. Näiden lisäksi tukiaineen huokoisuuden tulee kestää metallioksidien aiheuttama huokosten tukkeutumista. Dieselin hapetuskatalysaattoreissa käytetään samankaltaista metallirakennetta kuin kolmitoimikatalysaattoreissakin, mutta ne liitetään yleensä turboahtimen perään. Kuvassa 5 on kuvattu dieselin hapetuskatalysaattorin rakennetta. (3, s. 198–200.)



KUVA 5. Diesel hapetuskatalysaattori (3, s. 200)

5 TUKIMATERIAALIT (KENNOT)

Tukimateriaalin eli kennon pääasiallinen tehtävä on saattaa katalyytin aktiiviset komponentit mahdollisimman tehokkaasti pakokaasujen ulottuville. Tämän lisäksi niiden täytyy kestää useita kuluttavia toimintaolosuhteita, kuten nopeita lämpötilan muutoksia, moottorin kaasupulsseja, koneiston värähtelyitä ja tien aiheuttamia fyysisiä iskuja (3, s. 132). Ajoneuvojen katalysaattoreissa tukimateriaaleina käytetään nykyään pääsääntöisesti keraamisia tai metallisia katalyyttikennostoja, jotka muistuvat ulkonäöltään hunajakennorakennetta. Ne ovat yhtenäisistä samansuuntaisista, -kokoisista ja -muotoisista kanavista muodostuva rakenne. Kanavat voivat eri kennoissa olla erisuuruisia ja muodot voivat vaihdella pyöreistä, neliöihin, kolmioihin, kuusikulmioihin ja niin edelleen. Syynä hunajakenno-monoliittien suosittuun käyttöön on se että, ne tarjoavat useita rakenteellisia etuja. Tärkeimpänä niistä on pieni painehäviö käytettäessä korkeita virtausnopeuksia, mikä säästää energiaa. Katalyyttikennosto-monoliitilla on iso, avoin etupinta-ala (OFA, open frontal area) ja vaakasuorat kanavat, joten sillä on pieni virtausvastus. Lisäksi sillä on hyvä kulumisenkestokyky, kompakti koko ja hyvät mekaaniset ominaisuudet. (3, s. 18–19.)

Kennolle on monia vaatimuksia, joihin vaikuttavat monet asiat materiaalista, geometrisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Ronald M. Heck ja Robert J. Farrauto listaavat kirjassaan *Catalytic air pollution control: commercial technology* mielipiteensä ideaalisesti mahdollisimman hyvän kennon ominaisuuksista seuraavasti:

1. Se täytyy pystyä pinnoittamaan suuripinta-alaisella tukiaineella.
2. Sillä pitää olla pieni terminen massa, pieni lämpökapasiteetti sekä hyvä lämmönjohtavuus.
3. Sillä täytyy olla suuri pinta-ala tilavuutta kohti.
4. Sen täytyy kestää korkeita lämpötiloja.
5. Sillä täytyy olla hyvä lämpösokin kestävyys, jotta se kestää moottorin olosuhteet.

6. Sillä täytyy olla mahdollisimman pieni vastapaine säästääkseen moottorin energiaa.
7. Sen täytyy olla mekaanisesti kestävä kestääkseen värähtelyjä ja iskuja. (3, s. 133–134.)

5.1 Geometriset ominaisuudet

Kennon geometrisiin ominaisuuksiin ja siten sen kokoon vaikuttavat suuresti aukkoluku eli kanavien lukumäärä, kanavien koko ja muoto. Kennon fyysinen koko määrittää monia tärkeitä ominaisuuksia esimerkiksi konversiotehokkuutta, vastapainetta, syttymislämpötilaa tai termistä kestävyyttä. Konversiotehokkuus riippuu suuresti kokonaispinta-alasta (TSA, total surface area). TSA on kennon tilavuus kerrottuna sen geometrisella pinta-alalla (GSA, geometric surface). GSA on kennon pinta-ala neliömetreinä litraa kohti. Vastapaineeseen, joka säästää moottorin tehoa, taas vaikuttaa suuresti avoin etupinta-ala (OFA). (3, s. 134–139.)

5.2 Keraamiset kennot

Synteettisesti valmistettu niin kutsuttu kordioriitti ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) on ylivoimaisesti eniten käytetty materiaali keraamisten kennojen (kuva 6) valmistuksessa. Kordioriitin sekaan lisätään raaka-aineiksi usein myös kaoliinia, talkkia, alumiinia, alumiinihydroksidia tai piioksidia. Kordioriitillä on luonnostaan pieni lämpölaajenemiskerroin ($10\cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$), jonka takia sen tilavuuden muutos on varsin pieni lämpötilojen vaihdellessa. Tästä johtuen se kestää varsin hyvin lämpötilan muutoksesta johtuvaa mahdollista murtumista, mikä on hyvin tärkeä ominaisuus ajoneuvojen katalysaattoreille. Kordioriitin sulamispiste on yli 1300 celsiusastetta, joka on enemmän kuin riittävä nykyaikaisille ajoneuvokatalysaattoreille. Kordioriitti kestää myös hyvin muita pakokaasujen joukossa olevia haitallisia aineita, kuten kuumaa höyryä, rikin oksideja ja öljyn sekaan lisättyjä voiteluaineita. (3, s. 20–21.)



KUVA 6. Erilaisia ja muotoisia keraamisia kennoja (5)

Monoliittien täytyy kestää hyvin mekaanista kuormitusta. Ne valmistetaan kestämään aksiaalista kuormaa yli 200 kg neliösenttimetriä kohti (3, s. 21). Hunajakkeno-monoliitit ovat hyvin kevyitä painoltaan. Ne ovat myös hyvin kompakteja kooltaan ja mekaanisesti kestäviä, joten ne voidaan sijoittaa hyvin haluttuun kohteeseen. (3, s. 20–21)

Keraamisten kennojen fysikaaliset ominaisuudet, kuten kanavientiheys, kanavien halkaisija, avoin etupinta-ala, geometrinen pinta-ala ja kanavien seinämäpaksuus, vaikuttavat sen toimintaan merkittävästi. Ne ovat kuitenkin toisistaan riippuvaisia. Kanavatiheyden kasvattaminen lisää geometristä pinta-alaa, mutta pienentää kanavien tilavuutta jne. Taulukossa 4 on listattu eräiden erilaisten kaupallisten keraamisten kennojen fysikaalisia ominaisuuksia ja niiden vaikutus geometriseen pinta-alaan ja painehäviöön. (3, s. 134–139.)

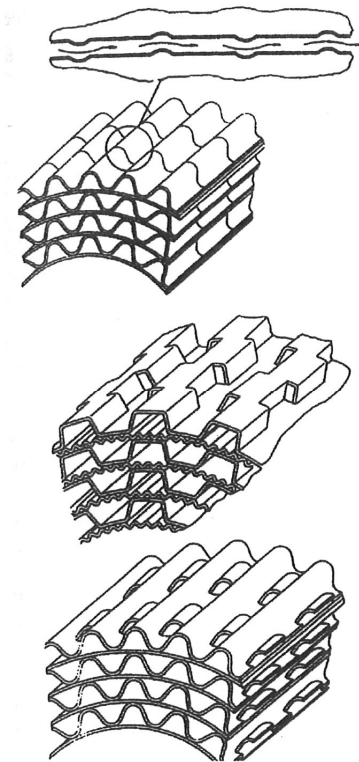
TAULUKKO 4. Eri keraamisten kennojen fysikaalisia ominaisuuksia (3, s. 20)

Cell density (cpsi)	Hydraulic channel diameter (inches)	Open frontal area (%)	Geometric surface area (ft ² /ft ³)	Pressure drop (inches of water)	Ceramic wall thickness (inches)
64	0.099	70	340	0.075	0.019
100	0.083	69	398	0.095	0.017
200	0.059	72	576	0.210	0.012
300	0.046	65	660	0.300	0.012
400	0.044	71	852	—	0.006

^a Pressure drop for 300 standard cubic feet per minute of gas flow through an uncoated monolith 12 inches × 12 inches × 1 inch (thick).

5.3 Metalliset kennot

Metalliset monoliitit (kuva 7) on valmistettu korkeaa lämpötilaa kestävästä alumiini-teräs-yhdisteistä. Suurin etu verrattuna keraamiseen on se, että ne voidaan valmistaa ohuemmilla seinämillä kuin keraamiset monoliitit. Ohuemmat seinämät tarjoavat isomman kanavatiheyden pienemmällä painehäviöllä. Metallisilla monoliiteilla on autoteollisuudessa noin 25 % ohuemmat seinämät. Yleinen valmistustapa metallisille kennoille on tehdä ne aallotetusta metallifoliosta ja joko hitsata tai kietoa ne yhteen monoliitti rakenteeksi. Metallin pinta voidaan karhentaa niin, että tukiaine tarttuu sen pintaan. Tukiaine voidaan kiinnittää metallin pinnalle eri tavoin esimerkiksi sumuttamalla ruiskulla, upottamalla se lietteeseen tai imemällä tukiaine alipaineella kennoon. (10). Kuvassa 7 on esitetty joitakin malleja eri metallikennojen rakenteesta. (3, s. 21–22.)



KUVA 7. Esimerkki erilaista metallikennojen rakenteista (3, s. 169.)

Metalliset monoliitit eivät ole olleet autoteollisuudessa niin käytettyjä kuin keraamiset, pääosin korkeamman hinnan vuoksi. Sen lisäksi ongelmia on ollut

adheesiossa yritettäessä saada epäorgaanisia tukiaineita sitoutumaan metalliseen pintaan ja pakokaasujen kuumien höyryjen aiheuttaman korroosion kanssa. Metallisia monoliitteja on käytetty muissa applikaatioissa, kuten typenoksidien vähentämiseen voimaloissa, otsonin vähentämisessä lentokoneissa, haihtuvien orgaanisten yhdisteiden sovelluksissa ja öljypohjaisten emissioiden vähentämisessä ravintoloissa. Koska metalliset monoliitit johtavat paremmin sähköä, niitä on käytetty myös tukimateriaaleina sähköisesti lämmitetyissä katalyysaattoreissa. Kuvassa 8 on esitetty useita erilaisia ja muotoisia metallikennomalleja eri sovelluksiin. (3, s. 22.)



KUVA 8. Erilaisia metallikennomalleja (5.)

5.4 Yhteenveto kennoista

Keraamisten kennojen etuja edullisen hinnan lisäksi ovat

- suuri pinta-ala tilavuutta kohti
- iso avoin etupinta-ala
- pieni lämpökapasiteetti ja lämpölaajenemiskerroin
- korkea hapettumisen kestävyys
- mekaaninen vahvuus.
- korkean käyttölämpötila

- nopea syttymislämpötila
- tehokas konversio
- pieni vastapaine
- hyvä lämpötilashokin kestävyys.

Näiden ominaisuuksien lisäksi keraamisten kennojen fysikaalisinten ja geometristen ominaisuuksia muokkaaminen on mahdollista laaja-alaisesti valmistusvaiheessa mahdollisimman suuren tehokkuuden aikaansaamiseksi. Myös niiden mikrorakenteen muokkaaminen on mahdollista, jotta ne saataisiin toimimaan mahdollisimman hyvin tiettyjen tukiaineiden kanssa. Näiden ominaisuuksien takia keraamiset kennot ovat lähes ideaalinen vaihtoehto autoteollisuudessa. Tästä johtuen kordioriitistä koostuva keraaminen kenno on autoteollisuudessa jo lähes standardi ja sitä käytetään noin 95 prosentissa autoteollisuudessa käytetyistä applikaatioissa. (3, s. 130, 178.)

Metallisten kennojen käyttöä autoteollisuudessa on vaikeuttanut korkea hinta ja adheesio-ongelmat tukiaineiden pinnoituksessa. Metallisia kennoja on suosittu jossain määrin erikoisapplikaatioissa, kuten sytytys eli lightoff -katalyyteissä. Metalliset katalyytit tarjoavat korkean GSA:n ja OFA:n 10–15 prosenttia pienemmällä vastapaineella kuin keraamiset kennot. Autoteollisuuden ulkopuolella metallisia kennoja käytetään esim. otsonin ja hiilimonoksidin poistoon kaasuturbiineissa, joissa korkeaa käyttölämpötilaa ei tarvita. Metallisia kennoja käytetään myös merkittävässä määrin sovelluksissa, joissa tarvitaan typpioksidien selektiivistä pelkistystä (SCR, selective catalytic reduction). (3, s. 179.)

6 KATALYTTIEN ANALYSOINTIMENETELMÄT

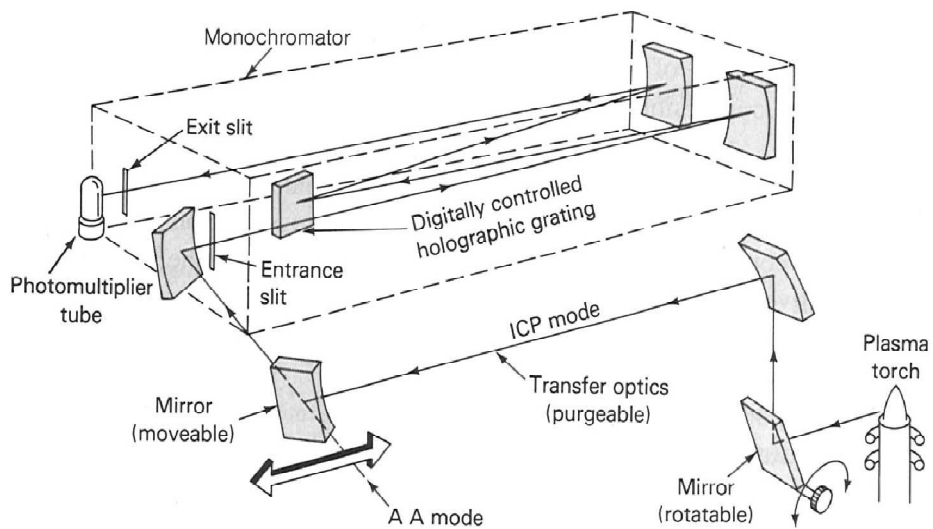
Katalyyttien tukiaineen ja kennojen koostumuksen sekä mahdollisten epäpuhtauksien tunteminen on olennaista katalysaattorin toiminnan optimoimiseksi. Jalometallien määrän eli latauksen suuruuden tunteminen on hyvin merkityksellinen toiminnan ja taloudellisuuden näkökulmasta. Kvantitatiiviset eli määrälliset ja kvalitatiiviset laadulliset analyysit katalyyteistä asettavat kovia laitevaatimuksia näytteille, koska näytteet sisältävät yleensä pieniä määriä useita samankaltaisia yhdisteitä. Ecocat Oy analysoi ICP-OES:llä (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) jalometalleja sekä XRF:llä (x-ray fluorescence) oksidikoostumuksia katalysaattorinäytteistä.

6.1 ICP

ICP on atomiemissiospektropiaan kuuluva alkuaineiden määrittäminen. Atomiemissiospektropia perustuu atomien kykyyn absorboida säteilyenergiaa eli virittyä. Virittyneiden atomien palautuessa perustilaansa vapautuu ylimääräinen energia sähkömagneettisena säteilynä eli emissiona, joka voidaan mitata. Viritys voidaan suorittaa useilla eri tavoilla, kuten esim. pommittamalla niitä partikkeleilla, korkeapotentiaalisella sähkövirralla, absorboimalla niihin sähkömagneettista säteilyä tai lämpökäsittämällä niitä. Yksittäiset virittyneet atomit emittoivat säteilyä vain muutamalla tietyllä spesifisellä aallonpituudella, jotka pysytään mittaamaan ja tunnistamaan. (11, s. 75.)

ICP:ssä virittäminen tapahtuu käyttämällä plasmasoihtua, jonka jopa 10 000 °K:n lämpötila virittää atomit. Plasmasoihtu luodaan muuttamalla kaasu, yleensä argon, plasmaksi indusoimalla se ulkopuolisella värähtelevällä magneettikentällä. Plasma koostuu osittain ionisoituneesta argonkaasusta. Argon-ionit muodostetaan värähtelevällä magneettikentällä, ja ne ionisoivat uusia Argon-atomeja törmäämällä niihin muodostaen stabiilin plasman. Näyte, yleensä liuos, syötetään sumuttimeen, jossa siitä muodostuu aerosoli. Aerosoli ohjataan argonkaasun toimesta soihtuun, jossa se atomisoituu ja virittyy. (11, s. 234–236.)

Näyteatomien emittoiman säteilyn aallonpituudet erotetaan monokromaattorilla joko perättäisesti tai yhtäaikaisesti. Monokromaattori on laite, joka erottelee aallonpituudet hilojen ja prismojen avulla ja lähettää ne detektorille. Detektorina käytetään yleensä valomonistinputkea (PTM, photonmultiplier tube), joka kerää, tallentaa ja käsittelee emission antaman datan. Alkuaine tunnistetaan sen emissioaallonpituudella ja sen intensiteetin perusteella voidaan selvittää alkuaineen pitoisuus. Kuvassa 9 on kuvattu esimerkki perättäisesti toimivan ICP-spektrofotometrin rakenteesta. (11, s. 99–101, 238–242.)



KUVA 9. ICP-spektrofotometrin rakenne (11, s. 239.)

Plasmaemissionspektrometrian etuja:

- kemiallisesti inertit olosuhteet
- useiden alkuaineiden yhtäaikainen määrittäminen
- herkkyys
- pienet määrittämissrajat
- laaja lineaarinen mittausalue
- nopeus (12, s. 11.)

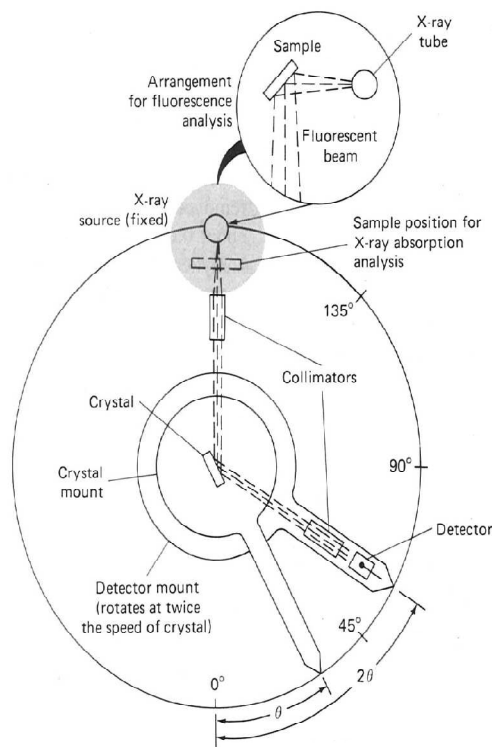
Huonona puoleena ovat ICP:ssä useat erilaiset häiriöt, kuten näytteenäytöshäiriöt, ionisaatiohäiriöt ja spektraaliset häiriöt. Näytteenäytöshäiriöitä ovat esimerkiksi epätasainen sumutus, muistiefekti ja näytetausta. Ionisaatiohäiriötä syntyy, kun helposti ionisoituvat aineet muuttavat intensiteettejä tai ionisoituminen lisää plasman elektronitiheyttä, ja siten muuttaa muiden atomien ionitaspainoa. Spektraaliset häiriötä aiheuttaa suora peittäminen eli joillakin alkuaineilla on samat aallonpituudet sekä pohjatason muuttuminen. (12, s. 27–35.)

6.2 XRF

XRF eli röntgen fluoresenssi spektrometriamenetelmä perustuu röntgensäteilyllä viritettyjen ionien emittoimaan sekundääriseen röntgensäteilyyn eli fluoresenssiin. Sekundääriseen röntgensäteilyyn aallonpituudet ovat spesifisiä tietyille alkuaineille ja siten ne voidaan tunnistaa näytteestä. Kiderakenteita analysoidessa säteily jakaantuu eri aallonpituudelle, josta voidaan määrittää materiaalisesti kiderakenne käyttämällä Braggin lakia. (11, s. 363.)

XRF:ssä laitteistossa tarvitaan säteilylähde, laite aallonpituuksien ohjaamiseen, detektori ja signaalinprosessori. Säteilylähteenä käytetään yleensä röntgenputkea, joka tuottaa primaarisen röntgensäteilyn. Aallonpituuksien ohjaamiseen käytetään monokromaattoria, missä hilat ja prismat on korvattu pyörivillä kollimaattoreilla. Detektorina käytetään yleensä tukeilmaisinta, joka muuttaa röntgensäteilyn fotonien energian mitattavaksi sähkövirraksi. (11, s.364–367.)

XRF:n etuja ovat näytettä tuhoamaton tekniikka sekä nopeus ja tarkkuus verrattuna moniin vastaaviin analyysiin. Spektrit ovat suhteellisen yksinkertaisia ja siten häiriöt vähäisiä. Myös useiden alkuaineiden analysointi onnistuu yhtäaikaista. Analyysin huonoja puolia ovat huonompi herkkyys kuin vastaavilla optisilla menetelmillä sekä kevyiden alkuaineiden hankala analysointi johtuen fluoresenssin vähäisestä intensiteetistä. Lisäksi XRF-analyysi on suhteellisen kallis menetelmä. Kuvassa 10 on kuvattu esimerkki XRF:n monokromaattorin ja detektorin rakenteesta. (11, s. 378.)



KUVA 10. XRF-spektrometrin rakenne (11, s. 366.)

7 KÄYTETYT LAITTEET JA KEMIKAALIT

Opinnäytetyön tekemiseen käytettiin useita eri laitteita. Taulukkoon 5 on listattu tärkeimmät käytetyt laitteet.

TAULUKKO 5. Työssä käytetyt laitteet

Laite	Merkki/malli	Ominaisuudet
Tarkkuusvaaka	A&D GF-6000	d=0.1g, e=1g, kalibroitu 5.9.11
Analyysivaaka	Metler Toledo AB 104	d=0.1mg, e=1mg, kalibroitu 5.9.11
Huhmare	Haldenwanger	
Seula	Retsch	500 µm, ISO 3310-1
Lämpökaappi	Memmert UFB 500	max. 220°C
Kalsinoiti uuni	Nabertherm N11/H	max. 1280°C , kalibroitu 2.9.11
Stereo mikroskooppi	Nikon SMZ1000	4x - 480xertainen suurennos
Mikroskoopin valonlähde	Fiberoptic-Heim LQ1100	rengas- ja viivavalaisin
Mikroskoopin kamera	Nikon coolpix 990	3,34 megapixeliä

Opinnäytetyössä ICP- ja XRF-analyysit suoritti ulkopuolinen analyysin tuottaja. Taulukossa 6 on annettu analyysituottajalta saadut tiedot analyyseissä käytetyistä laitteista. ICP:llä käytetyt aallonpituudet olivat platinalle 265 ja 945 nm, Rodiumille 243 ja 483 nm sekä Palladiumille 248, 892 ja 324,27 nm.

TAULUKKO 6. Analyysituottajan laitteet

ICP-OES	
Laite	Perkin Elmer Optima 3200 DV
Ohjelma	WinLab 32 ver 3.1.0.0107
XRF:	
Laite	Philips MagiX PW 2403
Ohjelma	Super Q ver 4.00 (4.1140.3)

Opinnäytetyössä käytettiin useita eri kemikaaleja ja aineita näytteiden valmistuksessa, mutta niiden esittäminen paljastaisi liikaa kyseisen katalyytin valmistusreseptistä. Reseptit ovat Ecocat Oy:n omaisuutta ja siten salassapidettäviä.

8 MENETELMÄKEHITYS

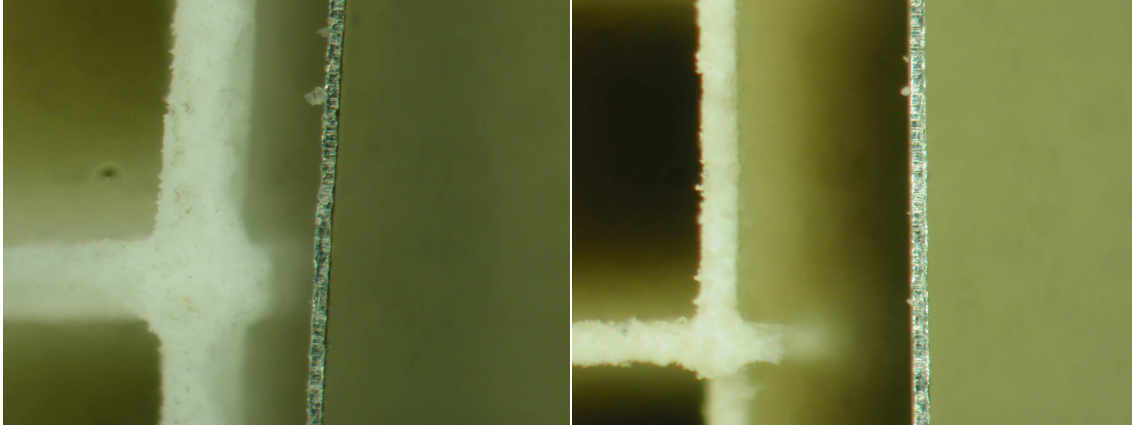
Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää menetelmää keraamisten tukiaineella pinnoitettujen kennojen analysoimiseen sekä arvioida analyysimenetelmien ja tulosten tulkintamenetelmien luotettavuutta ja tarkkuutta. Työ jaettiin siten, että analyysituottajalle toimitettiin tuntemattomat näytteet ja saatujen tulosten perusteelta annettiin palautetta. Niiden perusteella analyysimenetelmiä saatettiin edelleen kehittää yhteistyössä ulkopuolisen analyysituottajan kanssa. Samaan aikaan pyrittiin tarkentamaan näytteenottoa ja näytteenkäsittelyä sekä parantamaan tulosten tulkintaa eri laskentamenetelmillä. Tehtävä aloitettiin eri valmistajien kaupallisten keraamisten kennojen ominaisuuksia tutkimalla. Samalla tarkasteltiin Ecocat Oy:ssä kehitettyä Quickdp-nimistä kennojen ominaisuuksien laskentaohjelmaa ja sen toimivuutta keraamisille kennoille.

8.1 Kennojen ominaisuuksien tutkiminen

Tutkittavana oli 3 keraamista kennoa, joiden ominaisuuksia verrattiin toisiinsa. Kennot ovat kolmen kilpailevan yrityksen valmistamia kaupallisia henkilöautojen katalysaattoreihin tarkoitettuja keraamisia kennoja. Tutkittavat kennot olivat NGK:n valmistama ellipsi-pohjaisen lieriön muotoinen kenno, Corningin valmistama ympyrälieriön muotoinen kenno ja tuntemattoman kiinalaisen valmistajan ympyrälieriön muotoinen kenno. Kiinalaisia kennoja käytettiin kaikissa pinnoituksissa ja niiden analyyseissä. NGK:n ja Corning:n kennoja käytettiin vain pinnoittamattomina vertailukohteina kiinalaiselle kennolle.

Kennojen ominaisuuksien määrittämiseksi mitattiin niiden ulkoiset dimensiot, laskettiin aukkoluku neliötuumaa kohti ja mitattiin seinävahvuus tuuman tuhannesosina (mils). Seinämävahvuuden määrittämiseen käytettiin Nikon SMZ1000-stereomikroskooppia. Mikroskooppia varten jokaisesta kennosta leikattiin muotilla samankokoiset 1,5 *1,5 cm:n palaset. Palasiin kiinnitettiin pystysuoraan pinnan tasolle muotilla 0,04 mm paksu metallilevy seinämän vertailukohdaksi. Jokaisesta kennonpalasesta otettiin kuvat samasta kohtaa samoilla suurennuksilla. Palaset kuvattiin kolmella eri suurennuksella. Jokaisella suurennuksella

otettiin kolme rinnakkaista kuvaa. Kuvassa 11 on esitetty kuvat NGK:n kennosta (oikealla) ja kiinalaisesta kennosta (vasemmalla), joissa näkyy kennon seinämävahvuus verrattuna 0,04 mm:n paksuiseen metallilevyyn.



KUVA 11. Stereomikroskooppikuvat kennojen seinämistä

Seinävahvuus laskettiin kuvista verrannolla, jossa sitä on verrattu metallilevyyn paksuuteen, joka tunnettiin (kaava 7). Kaavassa 7 haluttu tuntematon seinämävahvuus on merkitty x :llä, mikroskoopin kuvasta mitattu seinämävahvuus y :llä ja mikroskoopin kuvasta mitattu metallilevyyn paksuus z :lla. Kaavassa 8 on esimerkki yhdestä verrannosta, jossa on laskettu kiinalaisen kennon seinämävahvuus kaavalla 7. Tulokset vertailusta heilahteli molemmin puolin seitsemää, joten tulokset pyöristettiin seitsemään milsiin.

$$\frac{\left(\frac{x}{0,04 \text{ mm}} * \frac{y}{z}\right)}{0,0254 \text{ mm/mils}} \quad \text{KAAVA 7}$$

$$\frac{x}{0,04 \text{ mm}} * \frac{2,68 \text{ mm}}{0,61 \text{ mm}} \rightarrow x = \frac{2,68 \text{ mm}}{0,61 \text{ mm}} * 0,04 \text{ mm} = 0,1757 \text{ mm}$$

$$\frac{0,1757 \text{ mm}}{0,0254 \frac{\text{mm}}{\text{mils}}} = 6,9188 \text{ mils} \approx 7 \text{ mils} \quad \text{KAAVA 8}$$

Dimensioiden, aukkoluvun ja seinävahvuuden avulla määritettiin muita kennojen oleellisia ominaisuuksia käyttämällä Quickdp-laskentaohjelmaa. Taulukossa 8 on esitetty Quickdp-ohjelmalla laskettuja fysikaalisia ominaisuuksia eri valmistajien kennoille. Taulukossa dimensiot, aukkoluku sekä paino on mitattu ja tilavuus, OFA, TSA, GSA ja kanavan halkaisija on laskettu Quickdp:stä. NGK:n ja Corning:n kennojen seinämävahvuus on otettu valmistajalta saadusta spesifikaatiosta ja tarkastettu sen paikkansapitävyys mikroskoopilla. Kiinalaisella kennoilla ei ollut valmistajan antamaa spesifikaatiota, joten sen seinävahvuus on saatu vain mikroskooppi mittauksesta. Taulukosta 8 nähdään hyvin miten kennojen tärkeät pinta-alat ovat riippuvaisia dimensioista, aukkoluvusta ja seinämävahvuudesta.

TAULUKKO 8. Keraamisten kennojen fysikaalisia ominaisuuksia

kenno	dimensiot (mm)	muoto	tilavuus (L)	Aukkoluku (cpsi)	Seinämävahvuus (mils)
NGK	101,6*152,4*76,2	ellipsi	0,927	600	3
Corning	143,8*76,2	lieriö	1,238	400	4
Kiinalainen	101,6*152,4	lieriö	1,236	400	7
kenno	paino (g)	OFA (%)	TSA (m ²)	GSA (m ² /L)	kanavan halkaisija (mm)
NGK	282,3	85,84	3,312	3,57	0,961
Corning	382,4	84,64	3,586	2,90	1,168
Kiinalainen	562,0	73,96	3,347	2,71	1,092

Kennojen keraamisen aineen on oletettu sisältävän lähinnä kordioriittia ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$). Todellisen koostumuksen selvittämiseksi kaikkia kolmea kennoa jauhettiin huumareella noin 3 g ja seulottiin 500 mikrometrin seulalla. Jokaisesta näytteestä teetettiin XRF-analysit sekä jauheena että sulatteena. Tulokset analyysistä ovat liitteessä 1. Liitteestä 1 nähdään, että eri valmistajien kennojen oksidi-koostumuksessa ei ole käytännön kannalta merkittävää eroa. 100-prosenttinen kordioriitti sisältäisi magnesiumoksidia 13,78 %, alumiinioksidia 34,86 % ja piioksidia 51,36. Taulukossa 9 on esitetty kennojen jauhetun ja sulatteen keskiarvojen kordioriitin oksidien ero prosentteina teoreettisesta puhtaasta kordioriitista. Erot vaihtelivat noin 0–7 % ja Corningin kennon oksidikoostumus näytti olevan lähimpänä puhtaasta kordioriittia. XRF löysi myös kennoista

hieman titaani- ja rautaoksidia, mutta on vaikeaa arvioida, ovatko ne kennoissa tarkoituksella parantamassa kennon ominaisuuksia, epäpuhtautena vai antaako XRF niistä väärän tuloksen.

TAULUKKO 9. Kennojen kordioriitin oksidi-% suhteessa puhtaaseen kordioriitiin

	Kordioriiti	NGK	Saanto	Ero	Corning	Saanto	Ero	Kiinalainen	Saanto	Ero
	%	ka-%	%	%	ka-%	%	%	ka-%	%	%
SiO ₂	51,36	47,98	93,41	-6,59	49,31	96,01	-3,99	49,28	95,95	-4,05
Al ₂ O ₃	34,86	35,09	100,65	0,65	35,11	100,72	0,72	35,59	102,08	2,08
MgO	13,78	14,76	107,11	7,11	13,79	100,04	0,04	13,47	97,71	-2,29

8.2 Kennojen ominaisuuksien laskentaohjelma Quickdp

Ecocat käyttää Quickdp-ohjelmaa erilaisten kennojen ominaisuuksien määrittämiseksi. Ohjelma käyttää erilaisia vakio-arvoja ja matemaattisia kaavoja ominaisuuksien laskemiseksi ohjelmaan syötetyistä perustiedoista. Quickdp on Ecocat Oy:n omaisuutta ja sen koodi kuuluu salassapitoon.

Laskentaohjelmaa käytetään pääosin metallisten kennojen ominaisuuksien määrittämiseen ja se toimii niillä hyvin. Keraamisille kennoille sitä ei juuri ole käytetty ja sen toimintaa haluttiin selvittää. Quickdp-ohjelmaa käytetään itse pinnoitettujen kennojen tarkistamisen lisäksi tuntemattomien kennojen arvioimiseen. Ohjelman toimivuutta testattiin aluksi kaikille 3 valmistajan kennolle ilman mitään pinnoitettua tukiainetta. Tulokset on esitetty liitteessä 2.

Kennojen ominaisuuksien arvioinnissa on hyvin tärkeää saada mitattua kennon seinämävahvuus mahdollisimman tarkasti ja oikein. Seinämävahvuuden suuruus vaikuttaa suuresti tukiainemäärän arvioimiseen. Taulukossa 10 on esitetty Quickdp:llä lasketut kiinalaisen laskennalliset kennon tukiainemäärät eri seinämävahvuuksilla, kun massa on tunnettu. Taulukosta nähdään, kuinka merkittävästi kennon tukiaineprosenttiin vaikuttaa seinämävahvuuden suuruus. Jos seinämävahvuus on mitattu väärin esimerkiksi yhden milsin verran, tukiaineprosentti koko kennosta heittää kymmeniä prosentteja.

TAULUKKO 10. Seinämävahvuuden vaikutus Quickdp-tuloksiin

Oletettu Seinämävahvuus	Laskettu Paino	Laskettu TSA	Laskettu Tilavuus	Punnittu paino
mils	g	m2	L	g
3	302,02	3,658	1,236	562,0
4	398,54	3,580	1,236	562,0
5	492,99	3,502	1,236	562,0
6	585,36	3,425	1,236	562,0
7	675,65	3,347	1,236	562,0
Seinämävahvuus	Tukiaine (punnittu paino-laskettu paino)			
mils	g	g/m2	g/L	Ta-%
3	260,0	71,1	210,3	46 %
4	163,5	45,7	132,2	29 %
5	69,0	19,7	55,8	12 %
6	-23,4	-6,8	-18,9	-4 %
7	-113,7	-34,0	-91,9	-20 %

Tukiainepaksuuden arvioiminen kennosta mahdollisimman hyvin on erittäin tärkeää. Jotta pinnoitetun kennon tukiaineen määrää voidaan arvioida XRF-tulosten pohjalta, täytyy tietää kennon paino ilman tukiainetta. Quickdp-ohjelma laskee kennon massan (foil mass) ilman tukiainetta annettujen lähtötietojen perusteella. Syötettäviä lähtötietoja ovat aukkoluku, seinämävahvuus kennon halkaisija ja kennon pituus. Kun laskettiin kennot pinnoittamattomana, saatiin ohjelman laskennallinen kennon massa, jota voidaan verrata kennon todelliseen punnittuun painoon.

Taulukossa 11 on esitetty kennojen todelliset punnitut massat, Quickdp:llä lasketut massat ja massojen erot prosentteina. Taulukosta 11 nähdään, että NGK:n ja Corningin kennojen Quickdp:n laskennalliset painot erosivat vain noin 3–5 % punnituista massoista, mutta kiinalaisen kennon laskettu massa oli yli 20 % isompi. Ero todellisen ja lasketun massan välillä on niin suuri, että laskentaohjelmaa ei voida soveltaa kiinalaiseen kennoon.

TAULUKKO 11. Keraamisten kennojen punnitut ja lasketut massat

	punnittu (g)	laskettu (g)	(%)	ero (%)
Kiinalainen	562,0	675,7	120,2313	+20
Corning	382,4	399,2	104,3933	+4
NGK	282,3	275,5	97,5912	-4

Kiinalaisen kennon punnitun massan ja Quickdp:llä lasketun massan iso ero selittyy todennäköisesti sillä, että Quickdp käyttää tiettyä vakiotiheyttä kaikille keraamisille kennoille. On mahdollista, että kiinalaisen kennon tiheys poikkeaa merkittävästi Quickdp:n käyttämästä vakio tiheydestä, mutta sen testaaminen vaatisi oikeutta muuttaa ohjelman käyttämää tiheyttä ja menetelmää kennojen tiheyden määrittämiseen. On mahdollista, että kiinalaisen kennon suuri seinävahvuus suhteessa aukkolukuun aiheuttaa laskennassa virheen. Koska seinämävahvuuden määrittäminen on epätarkka ja kiinalaisen kennon laatu on vaihteleva voi olla, että kennon seinämävahvuus on todellisuudessa lähempänä kuutta kuin seitsemää. Tällöin kennon lasketun ja punnitun painon ero olisi samaa luokkaa (+4 %) kuin NGK:n ja Corningin kennolla. Taulukossa 12 on esitetty kiinalaisen kennon eri laskennallisia tukiainemääriä eri seinävahvuuksilla. Taulukosta 11 nähdään, että jos seinämävahvuus on 7 milsiä, tukiaineprosentti on olematon. Mutta seinävahvuudella 6 milsiä tukiaineprosentti on huomattavasti lähempänä todellista ja 5,75 milsiä seinämävahvuudella tukiaineprosentti vastaisi lähes täysin todellista.

TAULUKKO 12. Laskennalliset tukiainemäärät kennossa eri seinämävahvuuksilla

saatu Quickdp:stä				punnittu	laskennallinen			
seinämävahvuus	massa	TSA	tilavuus	massa	tukiaine määrä			
mils	g	m ²	L	g	g	g/m ²	g/L	%
5,75	562,46	3,256	1,236	693,7	131,2	40,3	106,2	18,92 %
6	585,36	3,237	1,236	693,7	108,3	33,5	87,7	15,62 %
7	675,65	3,347	1,236	693,7	18,1	5,4	14,6	2,60 %

8.3 XRF:n ja ICP:n menetelmäkehitys

Menetelmänkehitys aloitettiin tutkimalla pinnoitettua kiinalaista kennoa (näyte 1.), jonka tukiainekoostumus, tukiainepitoisuus ja jalometallipitoisuus tunnettiin tarkasti. Liitteessä 3 on annettu näytteen 1 tukiainekoostumus. Näytteen 1 tukiaine pinnoituksen toteutuma oli 37,2 g/m² eli 131,7 g/kenno, joka oli 18,99 % kennon painosta. Jalometallipitoisuus oli näytteessä 1,30 g/L eli 0,3068 % (Pt=0,2220 % ja Pd=0,0085 %) koko kennon painosta. Kenno pinnoitettiin ime-mällä tukiaine kennoon, joka kalsinoitiin 550°C asteessa 4 tuntia. Valmistuksen raaka-aineiden tiedot ja menetelmä ovat Ecocatin omaisuutta ja kuuluvat salasa-pitoon.

Näytteen kennosta leikattiin ulkokuoren kovat osat pois niin, että saatiin mah-dollisimman suuri kennon läpi menevä palanen. Tällöin näyte olisi edustava läpi koko kennon. Näytteen tilavuus oli n. 600 cm³ ja massa 321,19 g. Näytepalanen murskattiin ja seulottiin. Jauhetun näytteen painoksi saatiin 318,47 g (saanto 99 %), joka lähetettiin sekä ICP- että XRF-analyysiin.

Näytteet liuotettiin happoseokseen ja analysoitiin XRF:llä. XRF-analyysin paran-tamiseksi päätettiin ajaa näytteet jauheena ja sulatteena sekä käyttää kordioriitiä vertailukohtana analyysille. Taulukossa 13 esitetty näytteen 1 sisältämä tu-kiainekoostumus toimitettiin analyysintuottajalle lähtötiedoksi.

TAULUKKO 13. Näytteen 1. tukiaineen yksityiskohtainen koostumus

Näyte 1. Tukiainekoostumus		
oks.	oks. %	% kennosta
Al ₂ O ₃	58,36	11,08
ZrO ₂	19,74	3,75
CeO ₂	11,15	2,12
BaO	5,87	1,11
La ₂ O ₃	2,2	0,42
Pr ₆ O ₁₁	0,42	0,08
Nd ₂ O ₃	0,88	0,17
PdO	1,34	0,25
Rh	0,04	0,01
summa	100	18,98

Jalometallianalyysin tulokset näytteestä 1 on esitetty taulukossa 14. Tulokset olivat hyvin lähellä oikeaa jalometallipitoisuutta (Pd=0,2220 % ja Rh=0,0085 %) ja mahtuvat annetun virhemarginaalin sisälle. Tuloksista takaisin laskemalla saadaan, että kennossa olisi 1,4568–1,5955 g palladiumia ja 0,0486–0,0902 g rodiumia, kun kennossa on todellisuudessa 1,540 g palladiumia ja 0,0588 g rodiumia. Kennon XRF-tulokset on esitetty liitteessä 3. Niistä nähdään, että XRF ei löydä näytteestä rodiumia ollenkaan ja palladiumtulokset heittävät muutaman prosentin. Tästä voitiin vetää alustavana johtopäätöksenä, että ICP antaisi oikeita tuloksia jalometallien suhteen mutta XRF ei.

TAULUKKO 14. Näytteen 1. ICP-tulokset

	Pd %	Rh %
Näyte 1.	0,22 ± 0,01	0,01 ± 0,003

Analyysintuottaja antoi XRF:n tulokset kahdella eri tavalla esitettynä. Toisessa oli tulokset esitetty normaalisti oksidiprosenttina ja toisessa oli laskettu kennon sisältämät oksidit ulos omiksi prosenteiksi. Taulukossa 15 on verrattu keskenään laskettua todellista oksidi prosenttia, XRF:llä saatua tulosta kenno uloslaskettuna sekä magnesiumoksiidiin suhteutettua XRF tulosta.

MgO:iin suhteutetussa tuloksessa on laskettu kennon osuus ulos tuloksesta (liite 3) laskemalla XRF-tulos suhteessa magnesiumoksiidiin, jota tiedetään varmasti olevan vain kordioriitti-pitoisessa kennossa. Tällöin tulokseksi saadaan että näytteessä tukiaineen osuus on 50,84 % pinnoitetun kennon massasta. Todellisuudessa pinnoitetun ja punnitun kennon massasta tukiainetta on 18,99 %. Kun XRF-mittauksista tehtäessä huomioidaan matriisin vaikutus ja poistetaan kennon osuus tuloksesta, saadaan tukiaineprosentiksi 22,96 % joka on jo hyvin lähellä todellista arvoa. Taulukosta 15 nähdään, että XRF:stä saatu tulos tukiainemäärästä oli noin 120 % todellisesta, mikä on kohtuullisen hyvää luokkaa.

Oksidikoostumusten saannot olivat välillä 77–164 % todellisesta, jotka eivät ole hyväksyttävää tarkkuutta. MgO:n suhteutetuissa tuloksissa saannot olivat hie-

man parempia (80–110 %) lukuun ottamatta palladiumia, jonka saanto oli vain noin 60 %. MgO:n suhteutettu menetelmä saa taas kordioriitin osuudelle huomattavasti huonomman saannon (49 %) kuin XRF antoi, mikä on aivan liian huono saanto toimivalle menetelmälle.

TAULUKKO 15. Näyte 1. XRF-tulokset kenno uloslaskettuna

Tukiaine oksidi-% (kenno poistettu)							
	teoreettinen	näyte 1.	saanto-%	ero %	MgO suht	saanto-%	ero %
Al ₂ O ₃	58,36	44,99	77,09	-22,91	63,19	108,28	+8,28
ZrO ₂	19,74	21,08	106,79	6,79	15,73	79,69	-20,31
CeO ₂	11,15	16,33	146,48	46,48	10,52	94,35	-5,65
BaO	5,87	7,06	120,20	20,20	4,52	77,00	-23,00
La ₂ O ₃	2,2	3,61	164,32	64,32	2,34	106,36	+6,36
Nd ₂ O ₃	0,88	1,26	143,18	43,18	0,85	96,59	-3,41
Pr ₆ O ₁₁	0,42	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00
Pd	1,17	0,91	78,49	-21,51	0,71	60,93	-39,07
TiO ₂	0	2,87	–		0,60	–	
Fe ₂ O ₃	0	0,65	–		0,21	–	
CaO	0	0,48	–		0,31	–	
K ₂ O	0	0,17	–		0,12	–	
HfO ₂	0	0,35	–		0,24	–	
SrO	0	0,13	–		0,10	–	
ZnO	0	0,04	–		0,04	–	
SiO ₂	0	0,00	–		0,52	–	
summa	99,79	99,95	–		100,00	–	
TA-%	18,99	22,96	120,91		50,84	267,75	

Molemmilla tavoilla laskettuna saannot olivat liian epätarkkoja toimivalle menetelmälle. Ensinnäkin on selvää, että XRF-analyysi soveltuu huonosti jalometallien analysoimiseen, koska se ei havaitse rodiumia ollenkaan ja koska palladiumin saanto oli suhteessa huonompi kuin oksidien. XRF:n laskennalla, jossa kennon osuus oli laskettu ulos, saannot vaihtelivat hieman enemmän kuin MgO:n suhteutetussa. Ehkä menetelmä laskee osan tukiaineoksidoista sisältyväksi kennon osuuteen. Molemmilla menetelmillä saatiin saannoista varsin iso osa sellaisille oksideille, joita ei varmasti tukiaineessa ole. Tätä yritettiin korjata skaalaamalla niiden oksidien osuus, joita siellä ei ole on tasaisesti niille oksideil-

le, joita tukiaineessa tiedetään olevan. Skaalattu tulos on esitetty taulukossa 16. Näin saannot eivät juuri parantuneet ja tämä ei vastaa välttämättä todellisuutta.

TAULUKKO 16. Tasaisesti skaalattu tulos näytteestä 1

Näyte 1.		MgO:n suhteutettu			XRF:llä mitattu		
oks.	teoreettinen (%)	skaalattu (%)	saanto-%	ero %	skaalattu (%)	saanto-%	ero %
Al ₂ O ₃	58,36	64,57	110,64	10,64	47,24	80,94	-19,06
ZrO ₂	19,74	16,07	81,43	-18,57	22,13	112,11	12,11
CeO ₂	11,15	10,75	96,41	-3,59	17,15	153,79	53,79
BaO	5,87	4,62	78,69	-21,31	7,41	126,19	26,19
La ₂ O ₃	2,2	2,39	108,69	8,69	3,80	172,51	72,51
Nd ₂ O ₃	0,88	0,87	98,70	-1,30	1,32	150,32	50,32
Pd	1,17	0,73	62,27	-37,73	0,96	82,41	-17,59

Jotta näytteenotosta mahdollisesti tullut virhe voitaisiin minimoida, valmistettiin uusi näyte (näyte 2), johon lisättiin tunnettu määrä jauhattua kordioriittikennoa ja erikseen valmistettua tukiainejauhetta. Näyte oli matriisiltaan mahdollisimman samankaltainen kuin aiempi näyte. Kennona käytettäisiin saman valmistajan kennoa ja tukiainekoostumus olisi mahdollisimman samanlainen, vain jalometal-lipitoisuus ja tukiaine osuus muutettaisiin. Näin nähtäisiin käytännön kannalta oleellisten komponenttien muutos analyysituloksissa. Mukaan lisättiin myös platina, jotta nähtäisiin että analyysimenetelmä toimii myös platinalla.

Näytteen 2 liete valmistettiin samoista oksideista samalla suhteella noin 400 g, josta otettiin 120 g erä ja siihen lisättiin yhteensä 1,1 % platinaa, palladiumia sekä rodiumia suhteella 4/10/2. Lietettä sekoitettiin 15 min ja kuivattiin lämpökaapissa 100 celsiusasteessa yön yli. Lietettä kalsinoitiin kuivauksen jälkeen uunissa niin, että kalsinointi aloitettiin kylmästä uunista, minkä jälkeen lämpötilaa nostettiin 5 astetta minuutissa 550 celsiusasteeseen ja pidettiin siinä 4 tuntia. Kenno murskattiin ja seulottiin, kuten aiemassa näytteessä. Kordioriittijauhetta punnittiin 10 g, johon lisättiin 1,4439 g kuivattua lietettä, jolloin tukiaineen osuus oli 12,54 %. Platinaa oli koko jauheen painosta prosentteina 0,0305 %, palladiumia oli 0,0776 % ja rodiumia oli 0,0153 %. Valmis näyte analysoitiin ICP:llä ja XRF:llä. Näytteen 2 ICP-tulokset ovat taulukossa 17. Jalome-

tallianalyysin tulokset olivat hyvää luokkaa ja erosivat todellisista pitoisuuksista alle 0,01 %.

TAULUKKO 17. Näytteen 2. ICP-tulokset

	Pt %	Pd %	Rh %
Näyte 2.	0,034	0,085	0,013

Näytteen 2 XRF-tulokset ovat liitteessä 4. Taulukossa 18 on verrattu keskenään laskettua todellista oksidiprosenttia, XRF:llä saatua tulosta kenno uloslaskettuna sekä magnesiumoksidiin suhteutettua XRF-tulosta. Taulukosta nähdään, että XRF arvio tukiaineprosentin huonommin kuin näytteen 1 kohdalla (saanto-% noin 65 %), mutta tukiaineoksidien saantoprosentit olivat vielä huonompia (saannot vaihtelivat välillä 35-200 %). MgO:n suhteutetulla menetelmällä saannot olivat parempia, joskaan nekään eivät olleet kovin tarkkoja (saanto-% vaihteli välillä 50-105%) lukuun ottamatta kennon osuutta (saanto-% 260 %). Tulokset olivat huonompia kuin pinnoitetun näytteen (näyte 1) vastaavat tulokset huolimatta siitä, että näyte pyrittiin tekemään mahdollisimman homogeenisesti. Näytteen 1 tuloksiin verrattuna tulokset menivät ristiin. Teoreettiseen tukiainemäärään suhteutettuna XRF:n tulokset olivat liian pienet ja MgO:n suhteutettuna liian suuret. Sikäli tuloksissa ei ollut mitään logiikkaa.

TAULUKKO 18. Näyteen 2. XRF-tulosten vertailutulokset kenno uloslaskettuna

Tukiaine oksidi-% (kenno poistettu)							
Näyte 2.	teoreettinen	XRF	saanto-%	ero %	MgO suht	saanto-%	ero %
Al ₂ O ₃	58,54	20,47	34,97	65,03	61,81	105,58	-5,58
ZrO ₂	19,80	25,93	130,96	-30,96	10,29	51,98	48,02
CeO ₂	11,14	19,60	175,97	-75,97	7,04	63,22	36,78
BaO	5,94	10,55	177,54	-77,54	3,73	62,77	37,23
La ₂ O ₃	2,21	5,09	230,17	-130,17	1,83	83,03	16,97
Nd ₂ O ₃	0,89	1,86	209,11	-109,11	0,66	74,32	25,68
Pr ₆ O ₁₁	0,41	0	0	0	0	0	0
Pt	0,25	0,37	148,88	-48,88	0,13	51,27	48,73
Pd	0,70	0,37	53,17	46,83	0,13	17,98	82,02
Rh	0,12	0	0	0	0	0	0
TiO ₂	0	10,67	0	0	1,37	0	0
Fe ₂ O ₃	0	1,86	0	0	0,00	0	0
CaO	0	1,61	0	0	0,57	0	0
K ₂ O	0	0,62	0	0	0,22	0	0
HfO ₂	0	0,62	0	0	0,22	0	0
SrO	0	0,37	0	0	0,13	0	0
ZnO	0	0,12	0	0	0,03	0	0
SiO ₂	0	0,00	0	0	11,61	0	0
summa	100	100	0	0	99,77	0	0
Ta-%	12,54	8,06	64,27		32,64	260,29	

9 POHDINTA

Opinnäytetyössä tavoitteena oli luoda menetelmä keraamisten katalysaattoreiden analysoimiseen sekä tarkastella ja mahdollisesti parantaa niiden analyysimenetelmien ja olemassa olevien laskentamenetelmien luotettavuutta ja tarkkuutta. Ongelmana työssä oli keraamisten katalysaattorien analyysimenetelmien (ICP ja XRF) toisistaan poikkeavat tulokset jalometallianalyyseissä ja XRF:n oksidianalyysin luotettavuus. Työssä ei ollut tarkoitus validoida menetelmiä, vaan luoda käsitys niiden eroista, tarkkuudesta ja luotettavuudesta. Lisäksi työssä pyrittiin lisäämään näytteenoton, -käsittelyn ja eri tulosten laskentamenetelmien käytäntöjen yhtenäistämistä.

ICP:n jalometallianalyysin tulosten luotettavuus ja tarkkuus olivat hyvää luokkaa. ICP-menetelmä tunnistoi kaikki jalometallit ja niiden tulokset olivat ICP:n virherajojen sisällä. XRF-menetelmä ei havainnut näytteistä rodiumia ollenkaan ja platinan ja palladiumin saannot heittelivät analyyseissä suuresti. XRF ei tulosten perusteella sovellu keraamisten kennojen jalometallianalyysiin, ainakaan pienillä jalometalli pitoisuuksilla, ja sen korvaamista ICP:llä jalometallianalyyseissä tulisi harkita. XRF jalometallianalyysiä voi tietysti vielä kehittää, mutta mielestäni ICP soveltuu jalometallianalyysin keraamisilla kennoilla huomattavasti paremmin.

XRF:n oksidikoostumusanalyysin tulokset olivat ristiriitaisia ja kennon uloslaskentamenetelmien tulosten erot hämmentäviä. Ensinnäkin XRF ei löytänyt kaikkia näytteen sisältämiä oksideja, ja lisäksi se havaitsi näytteessä sellaisia oksideja, joita siellä varmasti ei ollut. Tätä yritettiin korjata skaalaamalla niiden oksidien osuudet, joita siellä ei ollut, muille oksideille. Se ei parantanut saantoja vaan lisäsi lähellä todellisia olevia saantoja liian isoiksi muiden jäädessä vajaiksi. Ongelmana on, että ne eivät todellisuudessa jakaannu tasan. On vaikeaa ellei mahdotonta sanoa, mitkä oksidit XRF tunnistaa päällekkäin. Oksidien saannot poikkesivat paikoitellen liian paljon. Kennon kordioriitin uloslaskenta menetelmien välillä oli suuria eroja. Ei ole tarkkaa tietoa siitä, millä laskutavalla

analyysituottajan XRF:n ohjelma laskee kennon ulos, mutta se sai laskettua kordioriitin osuuden kennosta tarkemmin kuin magnesiumoksidiin suhteutettu menetelmä. Vaikka se laskee kordioriitin ulos tarkemmin, niin sen jäljelle jäävät osuudet oksideille olivat hieman huonompia kuin MgO:n suhteutetulla menetelmällä.

Magnesiumoksidiin suhteutettu menetelmä sai parhaimmat saannot lukuun ottamatta kordioriitin osuutta. Tulokset olivat XRF:n osalta sekavia ja niiden perusteella ei saanut täysin tarkkaa kuvaa menetelmän luotettavuudesta ja tarkkuudesta. Mielestäni menetelmä soveltuu tällaisena oksidianalyysiin, mutta se ei anna täysin tarkkaa kuvaa tukiaineen koostumuksesta tai osuudesta vaan yleiskuvan. Vaikka MgO:n suhteutettu menetelmä oli hieman tarkempi, menetelmänä XRF:n kennon uloslaskentamenetelmä on parempi, koska se laskee analyysin kannalta oleellisen tukiaineosuuden huomattavasti tarkemmin. Menetelmää tulisi ehdottomasti vielä kehittää, varsinkin kordioriitin uloslaskentaa. Tulosten sekavuuden perusteella on myös mahdollista, että näytteen edustavuudessa on ehkä tarkasteltavaa.

Quickdp-ohjelma näytti soveltuvan hyvin NGK:n ja Conrningin kennoille, mutta ei kiinalaiselle. Tämä voi johtua kennojen erilaisesta tiheydestä, mutta sen tutkiminen edellyttäisi mahdollisuutta muuttaa tiheyden arvoa ohjelmassa sekä menetelmää kennojen tiheyden mittaamiseen. Kiinalaisen kennon laatua voisi myös tutkia. On mahdollista, että seinämävahvuuden mittausmenetelmässä on parantamisen varaa. Jos seinämävahvuus on todellisuudessa 6 milsiä, soveltuu ohjelma myös kiinalaiselle kennolle ja tätä mahdollisuutta myös tulisi tutkia lisää. Näytteenoton ja näytteenkäsittelyn yhtenäistäminen onnistui mielestäni hyvin. Niitäkin on aina mahdollista vielä kehittää. Kehitettävää jäi vielä paljon, mutta valitettavasti opinnäytetyön aikataulu ei anna mahdollisuutta jatkaa menetelmien kehitystä pidemmälle.

LÄHTEET

1. Fadoni, M – Lucarelli, L. 1990. Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorptions for characterization of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications. Italia, Milan.
2. Laitinen, Risto – Toivonen, Jukka. 2001. Yleinen ja Epäorgaaninen Kemia. 14. muuttumaton painos. Helsinki: Otatieto. Oy Yliopistokustannus.
3. Heck, Ronald M. – Farrauto, Robert J. – Gulati, Suresh T. 2002. Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology. 2. osin uudistettu painos. USA, New York: John Wiley & Sons, Inc
4. Silverberg, Martin S. 2009. Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change. 5. osin uudistettu painos. USA, New York: The McGraw-Hill Companies, Inc.
5. Air quality & health effects. 2012. Association for emissions control by catalyst. Saatavissa:
http://www.aecc.eu/en/Air_Quality_and_Health_Effects.html. Hakupäivä 17.4.2012.
6. Takashiro, Muroi. 2011. Role of Precious Metal Catalysts. Japani: Industrial Catalyst Laboratory.
7. Cas database list. 2010. Chemical Book. Saatavissa:
<http://www.chemicalbook.com/>. Hakupäivä 22.8.2012.
8. Maol-taulukot. 1999. 1. uudistettu painos. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy.
9. Di Monte, Roberta – Fornasiero, Paolo – Desinan, Stefano – Kas̄par, Jan – Gatica, Jose´ M. – Calvino, Jose´ J. – Fonda, Emiliano. 2004. Thermal Stabilization of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ Oxygen Storage Promoters by Addition of Al_2O_3 : Ef-

fect of Thermal Aging on Textural, Structural, and Morphological Properties. Italia.

10. Ecocat catalytic wash coat concepts. 2012. Ecocat Oy. Saatavissa: <http://www.ecocat.com>. Hakupäivä 10.8.2012.
11. Skoog, Douglas A. – Leary, James J. 1992. Principles of Instrumental Analysis. International Edition. 4. painos. USA: Saunders Collage Publishing.
12. Kekarainen, Pirkko. 2009. T420309. Spektrometria 1. Opintojakson luentomonisteet keväällä 2009. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, tekniikan yksikkö.

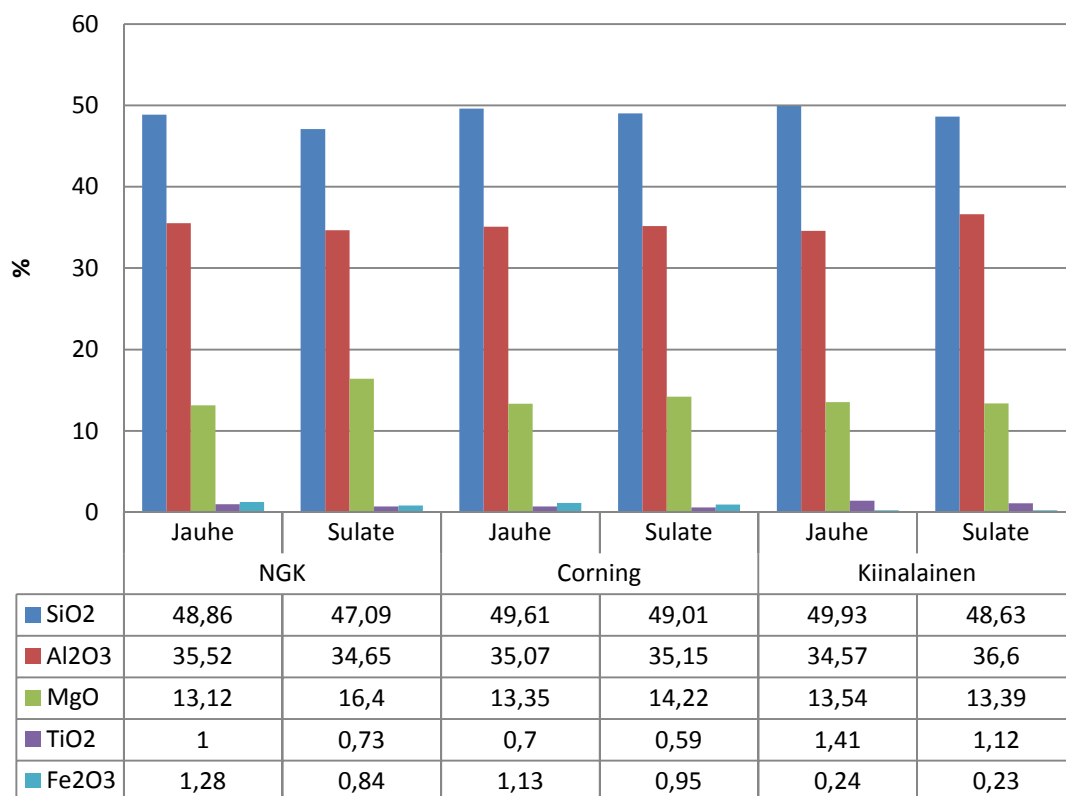
LIITTEET

Liite 1 Keraamisten kennojen XRF-analyysi

Liite 2 Keraamisten kennojen Quickdp-tulokset

Liite 3 Näytteen 1 XRF-analyysin tulokset

Liite 4 Näytteen 2 XRF-analyysin tulokset



Quickdp 5.0

File Help

Substrate

Model: ceramic

Cell density: 600 cpsi Other...

Wall Thickn: 3 mil

Coat Thickn: 0 mil 0 g/m2

Matrix Density: 2100 Ceramic

dH: 0.961 mm

DFA: 85.84 %

GSA: 3.57 m2/L

Dimensions

Diameter: x mm

Length: 76.2 mm

Hole diam: 0 mm

CS Area: 121,6255 cm2

Round
 Racetrack
 Annular
 Other

Ambient Conditions

Temp: 293.15 C
K

Pressure: 101325 Pa
bar

Mass Flow: 0.1 kg/s
kg/h

Results

Density: 1.2042 kg/m3

Viscosity: 17.98 uPas

Volume: 0.927 L

TSA: 3.312 m2

Vol. Flow: 4.983 m3/min

SV: 322581.2 1/h STP TP

vch: 7.954 m/s

Re: 511.87 laminar

Foil Mass: 275.53 g

ECOCAT

Calculate

Quickdp 5.0 File Help

Substrate

Model: ceramic

Cell density: 400 cpsi Other...

Wall Thickn: 4 mil

Coat Thickn: 0 mil 0 g/m2

Matrix Density: 2100 Ceramic

dH: 1.168 mm

OFA: 84.64 %

GSA: 2.9 m2/L

Ambient Conditions

Temp: 293.15 C K

Pressure: 101325 Pa bar

Mass Flow: 0.1 kg/s kg/h

Dimensions

Diameter: 143.8 x 143.8 mm

Length: 76.2 mm

Hole diam: 0 mm

CS Area: 162.41 cm2

Round
 Racetrack
 Annular
 Other

Results

Density: 1.2042 kg/m3

Viscosity: 17.98 uPas

Volume: 1.238 L

TSA: 3.586 m2

Vol. Flow: 4.983 m3/min

SV: 241577.5 1/h STP TP

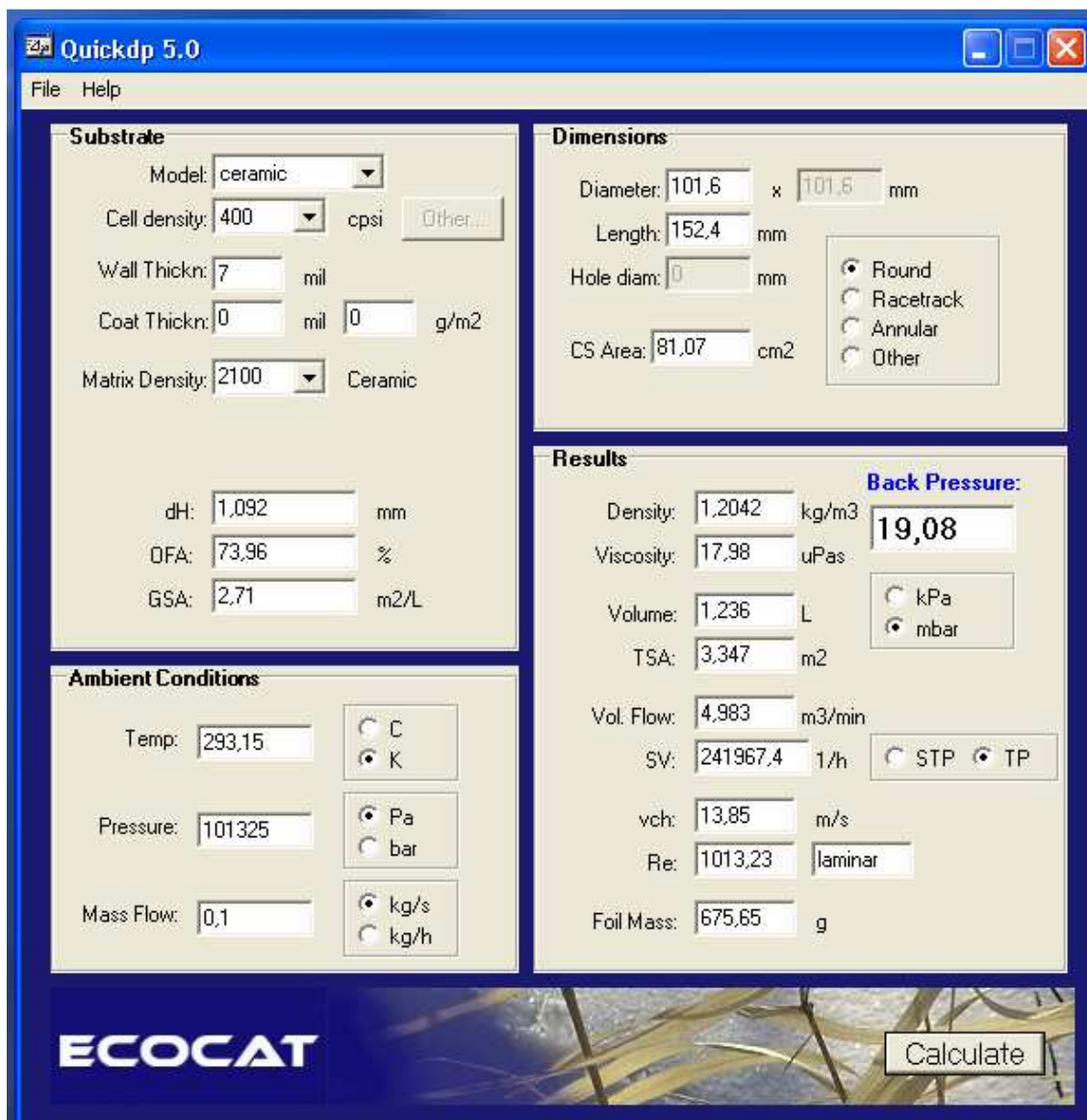
vch: 6.041 m/s

Re: 472.81 laminar

Foil Mass: 399.18 g

Back Pressure: 2,87 kPa mbar

ECOCAT Calculate



R.M.S.: 0,463

Sum before normalization: 100,0 %

Normalised to: 100,0 %

Sample type: Pressed powder

Correction applied for medium: Yes

Correction applied for film: 1

Used Compound list: IQ+

Results database: iq+ helium

Compound	(%)
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	77,04
Al ₂ O ₃	10,33
ZrO ₂	4,84
Ce ₂ O ₃	3,75
BaO	1,62
La ₂ O ₃	0,83
TiO ₂	0,66
Nd ₂ O ₃	0,29
Pd	0,21
Fe ₂ O ₃	0,15
CaO	0,11
HfO ₂	0,08
K ₂ O	0,04
SrO	0,03
ZnO	0,01
MgO	0
SiO ₂	0

Kennon osuus 77,04 % ja tukiaineen osuus $100 - 77,04 \% = 22,96 \%$

R.M.S.: 0,000

Sum before normalization: 77,1 %

Normalised to: 100,0 %

Sample type: Pressed powder

Correction applied for medium: Yes

Correction applied for film: 1

Used Compound list: IQ+

Results database: iq+ helium

Compound	(%)
Al ₂ O ₃	49,65
SiO ₂	24,53
MgO	6,63
ZrO ₂	8,00
CeO ₂	5,35
TiO ₂	0,93
BaO	2,30
La ₂ O ₃	1,19
Fe ₂ O ₃	0,22
Nd ₂ O ₃	0,43
Pd	0,36
Pr ₆ O ₁₁	0,00
Rh	0,00
CaO	0,16
K ₂ O	0,06
HfO ₂	0,12
SrO	0,05
ZnO	0,02
Sum	100

R.M.S.: 0,000

Sum before normalization: 74,6 %

Normalised to: 100,0 %

Sample type: Pressed powder

Correction applied for medium: Yes

Correction applied for film: 1

Used Compound list: IQ+

Results database: iq+ helium

Compound	%
Al ₂ O ₃	44,59
SiO ₂	36,91
MgO	9,15
ZrO ₂	3,26
Ce ₂ O ₃	2,23
TiO ₂	1,2
BaO	1,18
La ₂ O ₃	0,58
Fe ₂ O ₃	0,23
Nd ₂ O ₃	0,21
CaO	0,18
K ₂ O	0,07
HfO ₂	0,07
Pd	0,04
Pt	0,04
SrO	0,04
ZnO	0,01

R.M.S.: 0,220

Sum before normalization: 100,0

%

Normalised to: 100,0 %

Sample type: Pressed
powder

Correction applied for medium:

Yes

Correction applied for
film: 1

Used Compound list: IQ+

Results database: iq+
helium

Compound	%
kord.	91,94
ZrO2	2,09
Al2O3	1,65
Ce2O3	1,58
TiO2	0,86
BaO	0,85
La2O3	0,41
Fe2O3	0,15
Nd2O3	0,15
CaO	0,13
K2O	0,05
HfO2	0,05
Pt	0,03
Pd	0,03
SrO	0,03
ZnO	0,01
SiO2	0

Kenno osuus 91,94 % ja tukiaineen osuus $100 - 91,94 \% = 8,06 \%$