

(19)



(10) **LT 4869 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **4869**

(51) Int. Cl.⁷: **C23C 4/04**

(21) Paraiškos numeris: **99-157**

(22) Paraiškos padavimo data: **1999 12 30**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2001 07 25**

(45) Patent paskelbimo data: **2001 12 27**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Rimantas PAKAMANIS, LT
Aleksandras CHINSKIS, LT

(73) Patent savininkas:

Uždaroji akcinė bendrovė "NORTA", Savanorių pr. 290, 3042 Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis:

Aurellja ŠIDLAUSKIENĖ, K. Būgos g. 29-1, 3000 Kaunas, LT

(54) Pavadinimas:

Kompozicinių katalizinių dangų gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso kompozicinių katalizinių dangų gavimo būdams, kai dangą formuoja ant pagrindo užpurškiant išlydytas medžiagas, ir gali būti panaudotas įvairiose cheminės pramonės, energetikos, ekologijos ir t.t. srityse įvairaus tipo kataliziniams elementams, kurie užtikrintų chemijos ir metalurgijos pramonė, šiluminių stočių, dujų perpumpavimo stočių, o taip pat autotransporto vidaus degimo variklių bei dyzelių ir stacionarių energetinių įrenginių išmetamųjų dujų komponentų neutralizaciją.

Kompozicinės katalizinės dangos gavimo būdas realizuojamas miltelių mišinio plazminio užpurškimo ant pagrindo metodu, esant šiai komponentų sudėčiai, masės %:

metalinis aliuminis ir/arba titanas 1-7

aliuminio ir/arba titano oksidai 0,1-12

pereinamųjų metalų oksidai 1-30

aliuminio ir/arba titano hidroksidai likęs kiekis

LT 4869 B

Kaip pereinamųjų metalų oksidus naudoja vanadžio, chromo, molibdeno, volframo, mangano, geležies, kobalto, nikelio ir vario oksidus. Gauto mišinio miltelių dispersiškumas yra ne mažiau 100 mikronų.

Išradimas leidžia gauti ant kieto pagrindo dangas, turinčias geras katalizines savybes – anglies oksido pilnos konversijos temperatūra neviršija 300 °C, o katalizatoriaus uždegimo temperatūra, kurią galima skaityti kaip katalizatoriaus aktyvumo charakteristiką, yra 150-180 °C ribose.

Išradimas priklauso kompozicinių katalizinių dangų gavimo būdams, kai dangą formuoja ant pagrindo užpurškiant išlydytas medžiagas, ir gali būti panaudotas įvairiose cheminės pramonės, energetikos, ekologijos ir t.t. srityse įvairaus tipo katalizės elementams, kurie užtikrintų chemijos ir metalurgijos pramonės, šiluminių stočių, dujų perpumpavimo stočių, o taip pat autotransporto vidaus degimo variklių bei dyzelių ir stacionarių energetinių įrenginių išmetamųjų dujų komponentų neutralizaciją.

Žinomi dangų gavimo ant metalinio ar keraminio pagrindo dujų terminio užpurškimo metodu būdai, panaudojant kompozicijas aliuminio junginių pagrindu. Plačiausiai kaip milteliai kompozicinių dangų užpurškimui aliuminio pagrindu naudojamas aliuminio oksidas (žr. *Metallic and Ceramic Coatings. Production, High Temperature Properties and Application*. M.G.Hocking, V.Vasantasree and P.S.Sidky. Materials Department, Imperial College, 1990, London.).

Žinomas dangų formavimo būdas (žr. buv. TSRS autor. liud. Nr. 2026890, TPK C 25 D, 1992), apimantis užnešimą ant pagrindo posluoksnio iš lydaus sistemos Zn – Cu – Al – B lydinio, po to pagrindinio sluoksnio aliuminio junginių pagrindu, turinčio Al, Cu, Mg, Mn, kuris po to oksiduojamas mikrolanku šarminiame elektrolite.

Aukščiau išvardinti būdai gana sudėtingi, reikalaujantys daug darbo sąnaudų ir papildomų daug darbo reikalaujančių operacijų: posluoksnio užnešimo, oksidavimo arba pastovios pagrindo bei dangos temperatūros kontrolės.

Žinomas daugiasluoksnės dangos gavimo būdas (žr. buv. TSRS autor. liud. Nr. 2049827, TPK C 23 C 4/00, 1995), apimantis sluoksnio užpurškimą inertinių dujų su disocijuoto vandenilio priedu aplinkoje. Kaip posluoksnis šiuo atveju užpurškiami kompoziciniai Al – Ni milteliai, kurie inertinių dujų su vandenilio jonų priedu aplinkoje sudaro hidratuotas aliuminio oksidų formas. Pagrindinį sluoksnį užpurškia panaudojant kompozicinius miltelius arba jų mišinius aliuminio arba nikelio pagrindu bei chemiškai inertišką priedą su sluoksniuota struktūra, pvz., boro nitridą arba anglį. Tokiu būdu gautas sluoksnis turi savo sudėtyje aliuminio, hidratuotas aliuminio hidroksido formas (pvz.,

gibbsitą ir/arba bemitą) bei boro nitrido ar anglies priedus. Pastarieji yra kietu tepalu ir užtikrina atsparumą susidėvėjimui.

Šio būdo trūkumai tame, kad gauta danga yra gana brangi dėl didelio skaičiaus tarpinių operacijų ir brangių medžiagų, kurios naudojamos užpurškimui, pvz., aliuminio – nikelio milteliai. Be to, danga neturi pakankamai aukšto atsparumo susidėvėjimui ir aktytumo, kas daro ją netinkama naudoti kaip pagrindą įmirkyti įvairiais mišiniais, t.y. neuniversalia.

Artimiausias žinomas (prototipas) kompozicinių dangų gavimo būdas (žr. Lietuvos Respublikos patentą Nr. 4456, TPK C 23 C 4/00, 1997), kuriame ant pradinio pagrindo plazminio užpurškimo metodu užneša akytą dangą, turinčią metalo oksido ir metalo surišėjo, be to, kaip pradinę medžiagą plazminiam užpurškimui naudoja miltelių mišinį, turintį aliuminio ir/arba titano oksidų, aliuminio ir/arba titano hidroksidų, kaip medžiagą, formuojančią dangos makrostruktūrą, stiklo miltelių, kaip medžiagą, užtikrinančią dangos mikrostruktūros susidarymą, bei metalinį aliuminį ir/arba titaną, kaip metalinį ryšį, esant šiai komponentų sudėčiai, masės % :

metalinis aliuminis ir/arba titanas	1 – 7
aliuminio ir/arba titano oksidai	0,1 – 12
stiklo milteliai	2 – 45
aliuminio ir/arba titano hidroksidai	likęs kiekis
Miltelių dispersiškumas turi būti:	
aliuminio ir titano oksidų	mažiau 30 μm
aliuminio ir titano hidroksidų	mažiau 20 μm
stiklo miltelių	mažiau 30 μm
aliuminio ir titano	mažiau 50 μm

Šio būdo trūkumai tame, kad nors pagaminta pagal šį metodą danga turi pakankamai aukštą užpurkšto sluoksnio sukibimo su pagrindu atsparumo charakteristikas, vienaarūšę fazinę sudėtį ir didelį laisvą paviršių po terminio apdirbimo, bet katalizinės savybės yra labai nežymios.

Šio išradimo tikslas – gauti ant kieto pagrindo katalizinį sluoksnį su ryškiomis katalizinėmis savybėmis.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad žinomame kompozicinės dangos gavimo būde į vieną kompozicijos komponentą, o būtent, į hidroksidą, įmaišo pereinamųjų metalų (vanadžio, chromo, molibdeno, volframo, mangano, geležies, kobalto, nikelio ir vario) oksidų miltelių pavieniui arba mišinį, esant šiai komponentų sudėčiai, masės % :

metalinis aliuminis ir/arba titanas	1 – 7
aliuminio ir/arba titano oksidai	0,1 – 12
pereinamųjų metalų oksidai	1 – 30
aliuminio ir/arba titano hidroksidai	likęs kiekis

Iš prototipo aprašymo matome, kad gauta pagal šią technologiją danga toliau gali būti naudojama antikorozinėms dangoms metalo ir polimerų pagrindu, antifrikcinėms dangoms, lako – dažų dangoms užnešti bei dangoms su specialiomis savybėmis, tame tarpe ir dangai su katalizinėmis savybėmis.

Ši danga tikrai gali turėti nežymių katalizinių savybių, nes, po terminio apdirbimo skylant užpurkštiems aliuminio ir titano hidroksidams, turi susidaryti γ - modifikacijos aliuminio oksidai ir anatazo modifikacijos titano oksidai, kurie turi kai kurių katalizinių savybių išmetamųjų dujų komponentų, kaip pvz., anglies oksido, oksidacijos ir redukcijos reakcijose. Tačiau minėtų oksidų katalizinis aktyvumas paprastai toks mažas, kad jų niekada nenaudoja kaip katalizatorių, bet praktiškai visada naudoja kaip katalizinį nešėją, ant kurio įvairiais būdais nusodina katalizatorių. Dažniausiai naudoja įmerkymo įvairiomis druskomis metodus, su tolesniu džiovinimu ir druskų terminiu skilimu, zolio – gelio metodus, cheminio nusodinimo iš dujinės fazės metodus, magnetroninio arba jonų plazminio užpurškimo ir kitus būdus.

Katalizatoriais paprastai būna taurieji metalai – platina, paladis, rodis, kartais auksas ar sidabras, arba metalų oksidai – geležies, vario, nikelio, kobalto, vanadžio, volframo ir kt. oksidai.

Katalizatorius metalų oksidų pavidalu plačiai naudoja įvairiuose chemijos pramonės procesuose, o taip pat išmetamųjų dujų nukenksminimui. Kaip katalizinį nešėją paprastai

naudoja keraminius nešėjus špinelio, ceolitų ar kt. tipo kompleksinių oksidų pagrindu. Be to, jų sudėtyje, kaip taisyklė, būna aliuminio oksidas.

Pvz., žinomas metanolo sintezės proceso katalizatorius (žr. JAV patentą Nr.5767039, TPK B 01 J 23/06, B 01 J 23/72, 1998 06 16). Šį sintetinį katalizatorių aliuminio, vario ir cinko oksidų pagrindu gauna sumaišant varį ir cinką su tolesniu jų nusodinimu kartu su aliuminiu iš jo druskų.

Taip pat žinomas kompleksinis katalizatorius azoto oksidams neutralizuoti (žr. JAV patentą Nr. 5776426, TPK C 01 F 1/00, B 01 D 11/00, 1998 07 07). Tai ceolito tipo katalizinis nešėjas su įterptais aktyviais centrais vario, kobalto ir geležies jonų pagrindu. Katalizinė medžiaga turi 2 – 8 % vario, 1 – 4 % geležies ir 0,25 – 4 % kobalto.

Dar žinomas katalizatorius metiletilketono gavimui vario ir silicio oksidų pagrindu (žr. JAV patentą Nr. 5723679, TPK C 07 C 45/00, 1998 03 03).

Vienkartiniam vario oksidų redukavimui ir angliavandenilių oksidavimui naudojamas katalizatorius iš špinelio (kompleksinio oksido aliuminio oksido pagrindu), turinčio vario ir cinko jonų (žr. JAV patentą Nr. 5750460, TPK B 01 J 23/06, B 01 J 21/04, B 01 J 23/72, 1998 05 12).

Tokiu būdu, kad gauti katalizinę dangą su aukštomis katalizinėmis savybėmis, ant gautos pagal aprašytą prototipe technologiją dangos reikia užnešti ploną, kaip taisyklė, monomolekulinį katalizatoriaus sluoksnį.

Tačiau, kaip parodė tyrimai, katalizatorius gali būti įvestas į katalizinį sluoksnį ir katalizatoriaus nešėjo plazminio užpurškimo stadijoje. Šiuo atveju, į vieną iš užpurškiamos kompozicijos komponentą, o būtent į hidroksidą, įmaišo dispersinių pereinamųjų metalų (vanadžio, chromo, molibdeno, volframo, mangano, geležies, kobalto, nikelio ir vario) oksidų miltelių pavieniui arba jų mišinį.

Būdas realizuojamas taip :

Kompozicinę dangą užpurškia ant kieto metalinio ar keraminio pagrindo. Buvo naudojama miltelių kompozicija aliuminio hidroksido pagrindu, esant šiai komponentų sudėčiai, masės % :

metalinis aliuminis ir/arba titanas	1 - 7
aliuminio ir/arba titano oksidas	0,1 - 12

pereinamųjų metalų oksidai	1 - 30
aliuminio ir/arba titano oksidas	likęs kiekis

Prieš užpurškimą, miltelių kompoziciją aktyvuoja rutuliniame malūne pagal specialų režimą, kurio metu, dėl aliuminio hidroksido dalelių sukibimo su oksidų dalelėmis, gaunami dispersiniai (ne mažiau 100 mμ) kompoziciniai milteliai, kuriuose smulkios oksidų dalelės išsidėstę pakankamai stambių hidroksido dalelių paviršiuje.

Pavyzdys.

Kompozicinės dangos užpurškimas buvo vykdomas ant pagrindo iš 40 mikronų storio plieno. Buvo naudojama miltelių kompozicija aliuminio hidroksido pagrindu, esant šiai komponentų sudėčiai, masės % :

metalinis aliuminis	-	6
vanadžio oksidas	-	2
chromo oksidas	-	4
molibdeno oksidas	-	3
volframo oksidas	-	3
aliuminio hidroksidas	-	likęs kiekis

Užpurškimui buvo naudojamas plazmotronas PN-V1 su atskiru miltelių komponentų padavimu ir srovės šaltinis APR-403. Kaip plazmą sudarančios dujos buvo naudojamas atmosferinis oras. Užpurškimo proceso parametrai : įtampa - 200V, srovė - 170 A, tūtos pjūvio atstumas nuo pagrindo - 100mm.

Užneštos dangos storis sudarė 20 – 30 mikronų.

Gautos dangos terminis apdirbimas buvo vykdomas SNOL tipo krosnyje 560°C temperatūroje 2 valandas, atvėsinimas - ore.

Kiti būdo išpildymo pavyzdžiai ir gautos dangos charakteristikos nurodytos 1 ir 2 lentelėse.

Pagrindinės katalizatoriaus eksploatacijos charakteristikos yra katalizatoriaus uždegimo temperatūra ir anglies monoksido (CO) pilnos konversijos temperatūra. Pagrindinė reakcija, naudojama katalizatoriaus charakteristikoms nustatyti, yra anglies monoksido (CO) oksidavimo deguonimi (O₂) iki anglies oksido (CO₂). Katalizatoriaus uždegimo temperatūra skaitoma temperatūra, prie kurios įvyksta 50% anglies monoksido

(CO) oksidacijos iki anglies oksido (CO_2). Pilnos konversijos temperatūra yra temperatūra, prie kurios įvyksta 100% anglies monoksido (CO) oksidacijos iki anglies oksido (CO_2). Šias charakteristikas galima nustatyti laboratoriniais ir stendiniais bandymais. Mūsų atveju charakteristikos buvo nustatytos, vykdant stendinius bandymus.

2-oje lentelėje nurodyti katalizinių dangų, turinčių įvairių pereinamųjų metalų oksidų kieki, bandymų rezultatai, vykdant anglies monoksido oksidavimo reakciją.

Iš lentelės matyti, kad panaudojimas pereinamųjų metalų oksidų kaip katalizatorių yra gana efektingas – anglies oksido pilnos konversijos temperatūra neviršija 300°C , o katalizatoriaus uždegimo temperatūra, kurią galima skaityti kaip katalizatoriaus aktyvumo charakteristiką, yra $150 - 180^{\circ}\text{C}$ ribose (prototipe – ne mažiau 250°C).

Be to, iš 2-os lentelės matyti, kad naudojant kompleksinį pereinamųjų metalų oksidų mišinį, katalizatoriaus aktyvumas padidėja, kas matyti iš 4, 5 ir 6 pavyzdžio.

Didelis naujame išradime naudojamų miltelių mišinio dispersiškumas (ne mažiau 100 mikronų) padidina miltelių panaudojimo koeficientą, tuo pačiu darydamas jų panaudojimą daug ekonomiškesnį.

1 lentelė

Po- zi- ci- ja	Aliuminis, masės %	Aluminio hidroksidas, masės %	Vanadžio oksidas masės %	Chromo oksidas, masės %	Molibde no oksidas, masės %	Volfra- mo oksidas, masės %	Mangano oksidas, masės %	Geležies oksidas, masės %	Kobalto oksidas, masės %	Nikelio oksidas, masės %	Vario oksidas, masės %
1	6	likęs kiekis	2	4	3	3	-	-	-	-	-
2	5	likęs kiekis	-	2	-	-	-	6	4	12	6
3	6	likęs kiekis	-	-	-	-	6	8	4	8	-
4	6	likęs kiekis	-	-	3	3	6	8	6	2	3
5	5	likęs kiekis	2	4	3	3	-	-	4	12	6
6	6	likęs kiekis	2	2	3	3	-	2	3	12	3
7	6	likęs kiekis	-	-	6	6	-	6	2	-	6

7

2 lentelė

Pozicija iš 1 lente- lės	Uždegimo temperatūra °C	CO pilnos konversijos temperatūra °C
1	180	300
2	170	280
3	170	300
4	160	260
5	165	260
6	150	260
7	180	290

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Kompozicinės katalizinės dangos gavimo būdas, kuriuo ant pagrindo plazminio užpurškimo metodu užneša akytą dangą, turinčią aliuminio ir/arba titano, aliuminio ir/arba titano oksidų ir aliuminio ir/arba titano hidroksidų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į pradinę miltelių kompoziciją įmaišo pereinamųjų metalų oksidų miltelius kaip medžiagą, užtikrinančią katalizines savybes, esant šiai komponentų sudėčiai, masės % :

metalinis aliuminis ir/arba titanas	1 - 7
aliuminio ir/arba titano oksidai	0,1 - 12
pereinamųjų metalų oksidai	1 - 30
aliuminio ir/arba titano hidroksidai	likęs kiekis

2. Kompozicinės katalizinės dangos gavimo būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kaip pereinamųjų metalų oksidus naudoja vanadžio, chromo, molibdeno, volframo, mangano, geležies, kobalto, nikelio ir vario oksidus.
3. Kompozicinės katalizės dangos gavimo būdas pagal 1 ir 2 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad gauto mišinio miltelių dispersiškumas yra ne mažiau 100 mikronų.