

- (11) Patento numeris: **6543** (51) Int. Cl. (2018.01): **F01N 3/00**
B01J 35/00
- (21) Paraiškos numeris: **2016 093**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2016-09-13**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2018-03-26**
- (45) Patento paskelbimo data: **2018-07-10**
- (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
Kristina KLEMKAITĖ - RAMANAUSKĖ, LT
Nerijus LAURINAITIS, LT
- (73) Patento savininkas:
UAB "Ekologijos technologijų tyrimo ir diegimo institutas", A. Mackevičiaus g.
50, LT-44258 Kaunas, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Aurelija ŠIDLAUSKIENĖ, Dr. V. Šidlauskas ir partneriai, UAB, K. Būgos g. 29,
LT-44326 Kaunas, LT

- (54) Pavadinimas:
Katalizinės korinės struktūros elemento su vidine jonizacija gamybos būdas

- (57) Referatas:

Kataliziniai korinės struktūros elementai (kataliziniai blokai), pagaminti naudojant metalinį nešėją, yra žinomi ir plačiai naudojami įvairiose srityse, tame tarpe chemijos pramonėje ir kenksmingų komponentų nukenksminimui automobilių išmetamosiose dujose. Korinės struktūros katalizines struktūros elemento gamybos metodus, naudojant metalinę juostą, kaip nešėją, suvyniojant gofruotą, ir lygią, juostas, naujas tuo, kad siekiant užtikrinti dujų jonizaciją, ir jos palaikymą kiekviename bloko kanale, dviejų metalinių juostų suvyniojimas paremtas įtempties koeficientu (σ) nuo 6 iki 7,5 N/mm². Taip pat, katalizines dangos storis ir juostų suvyniojimui naudojama jėga susieti formule $\sigma/d = 0,3$ (σ - įtempties koeficientas, d - katalizinio sluoksnio storis).

Kataliziniai korinės struktūros elementai (kataliziniai blokai), pagaminti naudojant metalinį nešėją, yra žinomi ir plačiai naudojami įvairiose srityse, tame tarpe chemijos pramonėje ir kenksmingų komponentų nukenksminimui automobilių išmetamosiose dujose.

Korinės struktūros elementai, pagaminti naudojant metalinį nešėją, lyginant su analogiškais elementais keraminio nešėjo pagrindu, turi daugybę pranašumų, iš kurių itin svarbūs yra termo ir elektrinis laidumai, didelis atsparumas vibracijoms ir smūgiams, taip pat dujinei erozijai. Korinės struktūros elementai metalinio nešėjo pagrindu turi ir trūkumų - tai sąlyginai nedidelis elemento vidinių kanalų padengimas katalizine danga, surištas su specifiniais dangos gavimo metodais. Dujų kontakto su kataliziniu sluoksniu stiprinimui korinės struktūros moduluose paprastai naudojamas laminarinio dujų srauto pervedamas į turbulentinį, tai dažniausiai pasiekama naudojant metalinio nešėjo paviršiaus modifikavimo metodus.

Tokie metodai aprašyti patentuose, pavyzdžiui: US 6060173, Metal honeycomb body, autorius Retallick W., US 4672809, Catalytic converter for a diesel engine, autoriai Retallick W., Comelison R., EP0152560, Matrix for a catalytic reactor for purifying exhaust gases, autoriai ScharpfK., Martin H ..

Aukščiau nurodyti konstrukciniai sprendimai, be abejo, užtikrina laminarinio dujų srauto pervedimą į turbulentinį, tuo pačiu didinant dujų kontaktą su katalizatoriumi. Tačiau vien tik šių metodų naudojimas leidžia tik dalinai įtakoti dujų srautą. Žymiai didesnis efektas būtų pasiektas, naudojant turbulencijos iniciatorių kiekviename korinės struktūros elemento kanale. Tokiu iniciatoriumi gali būti plazminė iškrova kiekviename elemento kanale, įtakojanč cheminių procesų elemente intensyvumą. Plazminės iškrovos naudojimo metodai įvairiuose cheminiuose procesuose yra plačiai žinomi ir aprašyti šaltiniuose: Plasma Chemistry and Plasma Processing, Plasma thermal conversion of methane to acetylene, autoriai Fincke J.R., Anderson R.P., Hyde T. Et al.. 2002 (22) 107 - 138; Catalysis Today, Methane conversion to C2 hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques, autoriai Li X. S., Zhu A.M., Wang K.J., et al. 2004 (98) 617 - 624.

Labiausiai perspektyviu galėtų būti laikomas katalizatorių naudojimas žematemperatūroje plazmoje, kaip aprašyta darbe Proc. 18th Inter. Symp. On

plasma chemistry. Kyoto: Japan Society of Applied physics, Plasma methane oxidation for methanol synthesis with Cu-ZnAl catalyst, autoriai Indarto A., Choi J.W., Lee H., Song H.K. 2007.

Šiame ir kituose panašiuose darbuose patvirtinama, kad plazminės iškrovos įtaka įvairioms cheminėms reakcijoms yra efektyvi. Tačiau, peržvelgiant įrenginių eskizus, tampa aišku, kad plazminės iškrovos iniciatorius ir darbinis tūris, užpildytas katalizatoriumi, yra atskirai vienas nuo kito.

Plazminės iškrovos iniciatoriui esant pačiame korinės struktūros elemento su metaliniu nešėju kanale, būtų galima ženkliai padidinti cheminių reakcijų intensyvumą dėka jonizuotų dujų srauto sąveikos su katalizine danga ir tuo pačiu sukurti turbulentinio dujų judėjimo.

Korinės struktūros kataliziniam elementui formuoti naudojamos dvi metalinės juostos - lygi ir gofruota, jas suvyniojant kartu ir taip sukuriant plazminės iškrovos iniciatorių tarp gofruotos juostos kampo ir lygios juostos.

Katalizinis sluoksnis, užneštas ant metalinio nešėjo, veikia kaip dielektrinis sluoksnis, padedantis išvengti trumpojo jungimosi elemento darbo metu.

Tačiau, toks katalizinio bloko formavimo metodas yra sudėtingas ir turi atitikti reikalavimus metalinių juostų apdirbimui (gofravimas, perforavimas). Šiuo metu vienas iš naudojamų metalinių blokų paviršių dengimo katalizine danga metodų gali būti mirkymas ir džiovinimas, tokiu būdu gaunant tam tikro reikalingo katalizinės dangos sluoksnio storį. Tačiau, šiam metodui naudojamas jau suformuotas elementas, taip prarandant dielektrinės dangos savybes tarp gofruotos juostos kampo ir lygios juostos. Taigi, naudojant šį metodą plazminė iškrova kanale būtų negalima.

Visiškai kiti rezultatai gali būti pasiekti naudojant terminio (plazminio) dengimo metodą, siekiant suformuoti katalizinį sluoksnį ant metalinio nešėjo.

Šiuo atveju metalinė juosta yra uždengiama pilnai - tai pasiekama naudojant miltelinius prekursorius, kurie aktyvuojami plazminiame sraute, kurio temperatūra siekia 2000 - 3000 laipsnių Celsijaus ir tuo pačiu greitai ataušinami metalinės juostos paviršiuje.

Toks metodas aprašomas ir lietuviškame patente LT4869B, Kompozicinių

katalizinių dangų gavimo būdas, autoriai Pakamanis R., Chinskis A.

Taip pat, svarbus faktorius katalizinių dangų savybėms yra kompozicinių medžiagų (prekursorių) naudojimas, kaip aprašyta patente PCT /LT2006/000010, autoriai Chinskis A., Klemkaitė K., Laurinaitis N., Korma A., Palomares E.

Labiausiai artimas siūlomam metodui yra patentas RU2080179, autoriai Anisimovas M.I., Farmakovskis B.V., Chinskis A.P. Šis patentas ir buvo išrinktas kaip prototipas.

Patente aprašoma katalinio bloko gamybos procedūra, susidedanti iš plazminio katalizinės dangos ant metalinio nešėjo dengimo proceso, metalinės juostos gofravimo ir dviejų juostų (lygios ir gofruotos) suvyniojimo kartu, tokiu būdu formuojant cilindrinės formos korinės struktūros elementą. Pagal patento duomenis, ši technologija užtikrina aukštą katalizinės dangos adheziją su metaliniu nešėju (metaline juosta), taip pat po gofravimo ir vyniojimo procedūrų - ir pakankamai aukštą katalizinį aktyvumą.

Tačiau, dėl katalizinės dangos storio kanale (santykije su kanalo plotu), pačio elemento efektyvumas yra ganėtinai žemas (apie 10 - 15 proc. dujų kontaktuoja su katalizine danga).

Remiantis literatūra, dujų jonizacija turėtų ženkliai pagerinti šį rodiklį, tačiau dėl paties elemento ir jonizacijos iniciatoriaus buvimo atskirai, jonizuotos dujos, arba dujų mišiniai, patenka į cheminį reaktorių (korinės struktūros elementą) pačioje proceso pradžioje, o sąveika su katalizine danga vyksta jau "kažkur" pačiame elemente.

Atsižvelgiant į kai kurių cheminių elementų (konglomeratų) ne stabilumą, tokia technologija nėra efektyvi.

Išradimo esmė.

Korinės struktūros katalizinės struktūros elemento gamybos metodas, naudojant metalinę juostą kaip nešėją, suvyniojant gofruotą ir lygią juostas, naujas tuo, kad siekiant užtikrinti dujų jonizaciją ir jos palaikymą kiekviename bloko kanale, dviejų metalinių juostų suvyniojimas paremtas įtempties koeficientu (σ) nuo 6 iki 7,5 N/mm². Taipogi, katalizinės dangos storis ir juostų suvyniojimui naudojama jėga susieti formule $\sigma/d = 0,3$ (σ - įtempties koeficientas, d - katalizinio sluoksnio storis).

Įgyvendinimas.

Siekiant sukurti korinės struktūros elementą su vidine jonizacija buvo naudojama plazminio dengimo originalios konstrukcijos plazmotronu technologija. Kanalų formavimui juostos (lygi ir gofruota) buvo vyniojamos kartu.

Dujų jonizacijos iniciavimui ir palaikymui itin reikšmingas faktorius yra katalizinės dangos storis, lemiantis dielektrinės dangos savybes ir įtakojantis juostų suvyniojimui naudojamą jėgą, išradimo bandymams buvo pasirinkta 0,04 mm storio ir 100 mm pločio juosta, kuri buvo padengta danga aliuminio oksido pagrindu originalios konstrukcijos plazmotronu.

Dangos storis: 20 - 30 mikronų. Vėliau dalis juostos buvo gofruojama originalios konstrukcijos įrenginiu, gofravimo žingsnis - 1,3 mm. Juostos buvo suvyniotos į 30 mm diametro cilindrinis blokus. Juostos buvo vyniojamos specialiu įrenginiu, naudojant 30 -35 N jėgą.

Vėliau blokai buvo prijungti prie aukštos įtampos su dažnių generatoriumi šalinio ir išbandyti esant skirtingoms sąlygoms, nurodytoms lentelėje Nr. 1

Bloko numeris	Dangos storis, mm	Juostų suvyniojimui naudojama jėga	Įtempties koeficientas	Įtampa, KV
1	0,01 – 0,012	30	7,5	10 - 11
2	0,015 – 0,016	32	7,5	10 - 11
3	0,018 – 0,02	33	7,5	10 - 11
4	0,023 – 0,025	35	7,5	10 - 11

Efektyvumo išmatavimui, buvo parinktas blokas nr. 3, dėl geriausių vizualinių išlydžio rezultatų. Buvo pagaminti ir išbandyti du analogiški blokai, kaip katalizinę

dangą naudojant kobalto katalizatorių Co304. Bandymų rezultatai pateikiami lentelėje Nr.2

Bloko temperatūra (C)	CO koncentracija prieš bloką, ppm	CO koncentracija už bloko, ppm, bandinys Nr. 1	CO konversija (proc), bandinys Nr.1	CO koncentracija už bloko, ppm, bandinys Nr.2	CO konversija (proc), bandinys Nr.2
27	480	4660	4	485	0
50	520	460	12	520	0
100	640	500	22	630	2
150	710	480	32	650	8
200	740	360	51	610	18

Šie duomenys įrodo blokų efektyvumą CO oksidavimo procese.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Katalizinio korinės struktūros elemento su vidine jonizacija gamybos būdas, suformuotas suvyniojant dvi meteline juostas (lygią ir gofruotą), padengtas katalizine danga, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad siekiant užtikrinti dujų jonizaciją ir jos palaikymą kiekviename bloko kanale, dviejų metalinių juostų suvyniojimą vykdo įtempties koeficientu (σ) nuo 6 iki 7,5 N/mm².

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katalizinės dangos storį ir juostų suvyniojimui naudojamą jėgą susieja formule ($\sigma/d = 0,3$, kur σ - įtempties koeficientas, d- katalizinio sluoksnio storis.