

Sposób wytwarzania cienkiej warstwy materiału katalitycznego na podłożach z materiału przewodzącego prąd elektryczny

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cienkiej warstwy materiału katalitycznego na podłożach z materiału przewodzącego prąd elektryczny, zwłaszcza na siatkach metalowych stosowanych jako wypełnienie reaktorów strukturalnych do usuwania szkodliwych lotnych związków chemicznych z gazów odlotowych.

- 5 Usuwanie szkodliwych lotnych związków chemicznych z gazów odlotowych (likwidowanie tlenków azotu NO_x, dopalanie tlenku węgla CO, dopalanie węglowodorów) jest obecnie, w świetle szeroko zakrojonych działań na rzecz ochrony środowiska, problemem ogromnej wagi, ciągle jeszcze dalekim od ostatecznego rozwiązania.

10 Szkodliwe lotne związki chemiczne usuwa się z gazów odlotowych w reaktorach zawierających odpowiednie katalizatory. Stosowanym obecnie standardem są reaktory monolityczne, w których katalizator nanoszony jest na podłoża z ceramicznych monolitów, głównie klasycznymi metodami chemicznymi.

Reaktory te charakteryzują się niskimi współczynnikami transportu masy, a co za tym idzie małą wydajnością procesów katalitycznych, a ponadto łatwym zapychaniem kanałów przez cząstki stałe i smoliste oraz wysoką bezwładnością cieplną.

15 Proponuje się również do usuwania szkodliwych lotnych związków chemicznych reaktory z wypełnieniem strukturalnym. Wypełnienie stanowią głównie siatki metaliczne (tkane, dziane, cięto-ciągnione) bardzo często o rozmiarach oczek mniejszych od 1 mm, ustawione względem siebie tak, aby uzyskać optymalne wartości oporów przepływu oraz współczynników transportu masy i ciepła. Przewiduje się, że reaktory te będą charakteryzowały się znacznie wyższą wydajnością usuwania lotnych substancji szkodliwych w porównaniu z reaktorami monolitycznymi. Aby jednak można było te reaktory stosować, konieczne jest opracowanie sposobu nanoszenia odpowiednio dobrego katalizatora w postaci jednolitej, bardzo cienkiej (o grubości mniejszej od jednego
20 mikrometra) warstwy na siatki wypełnienia, przy czym nałożona warstwa katalityczna nie może zmienić geometrii struktury siatek.

Znane jest wytwarzanie siatek stanowiących wypełnienie reaktorów strukturalnych z materiału katalitycznego. Firma Umicore AG & Co. KG wytwarza siatki, na przykład z platyny i rodu. Sposób ten ogranicza zakres stosowanych katalizatorów jedynie do

metali i ich stopów, a nadto bardzo wysokie są koszty wytwarzania takich siatek katalitycznych.

5 Z opisu zgłoszenia patentowego WO 2007/001165 A1 jest znane wytwarzanie siatki z kobaltu, zawierającej na powierzchni katalityczną warstwę tlenku kobaltu, wytworzoną w drodze utlenienia siatki.

Sposób ten umożliwia wytworzenie warstwy katalitycznej wyłącznie z tlenku kobaltu.

Z opisu zgłoszenia patentowego WO 2007/001165 A1 jest znany także sposób nanoszenia warstw katalitycznych na metaliczną siatkę w drodze termicznego rozkładu nieorganicznych lub organicznych związków wyjściowych umieszczonych na siatce.

10 Znany jest także, z opisu patentowego US 7 094 729 B2 sposób wytwarzania warstw katalitycznych na metalicznej siatce poprzez nanoszenie na nią, w strumieniu gazu, stopionych w wysokiej temperaturze cząstek metalicznego katalizatora.

W opisach patentowych US 5 204 302, WO 03/009934 A1 i CN 1460553 opisano sposoby natryskiwania plazmowego warstwy katalitycznej na metaliczną siatkę.

15 Stosując opisane wyżej sposoby uzyskuje się zbyt grube warstwy (o grubości co najmniej kilkudziesięciu mikrometrów, na ogół kilkuset mikrometrów), które mogą być nanoszone jedynie na siatki o dużych oczkach. Sposoby te zastosowane do siatek z oczkami o rozmiarach poniżej jednego milimetra powodują zatykanie oczek lub w najlepszym przypadku widoczną zmianę ich geometrii.

20 Dobrze znany jest sposób wytwarzania bardzo cienkich warstw rozmaitych materiałów w drodze polimeryzacji plazmowej przy użyciu niskociśnieniowej, nierównowagowej plazmy. Sposób ten jest opisany, między innymi, w książkach Cienkie warstwy polimerów plazmowych, wyd. WNT, Warszawa 1990 oraz Plasma polymer films, wyd. Imperial College Press, Londyn 2004. W sposobie tym cienka warstwa ciała stałego
25 wytwarzana jest w wyniku procesów chemicznych zachodzących w plazmie generowanej w obecności prekursorów tej warstwy, jak niskocząsteczkowe substancje lotne nieorganiczne, organiczne i metaloorganiczne.

O budowie chemicznej i strukturze wytwarzanej warstwy decydują skład chemiczny plazmy oraz parametry procesu polimeryzacji plazmowej, to jest ciśnienie gazów
30 roboczych i prekursorów, strumień ich masy, częstotliwość i moc wyładowania generującego plazmę, temperatura.

Uzyskanie przy użyciu tego sposobu cienkiej warstwy o żądanych, z góry zadanych właściwościach wymaga dostosowania tego sposobu do konkretnego przypadku i wcale nie jest oczywiste.

Znane są próby zastosowania polimeryzacji plazmowej (często określanej jako PEMOCVD) do wytwarzania cienkich warstw katalitycznych, w których jako prokursor 5 stosuje się związki metaloorganiczne – czasopismo Polish Journal of Technology 9 (2007) s. 36-42, oraz publikacje referowane w tej pracy. Uzyskano w ten sposób warstwy katalityczne z platyny, tlenków kobaltu CoO_x , tritlenku molibdenu MoO_3 i ditlenku tytanu TiO_2 . Brak jest jednak potwierdzenia, że tak wytworzone warstwy 10 wykazywały właściwości katalityczne, nadto sposobem tym nie wytwarzano warstw katalitycznych na powierzchni siatek.

Przedstawione wyżej sposoby nie znalazły zastosowania do nanoszenia cienkich, jednorodnych warstw katalitycznych (o grubości poniżej jednego mikrometra) na 15 powierzchnię siatki z oczkami o rozmiarach mniejszych od jednego milimetra, wykazujących wysoką aktywność katalityczną w stosunku do wybranych procesów oczyszczania gazów odlotowych ze szkodliwych substancji.

Sposób wytwarzania cienkiej warstwy materiału katalitycznego na podłożach z materiału przewodzącego prąd elektryczny, zwłaszcza na siatkach metalowych stosowanych jako wypełnienie reaktorów strukturalnych do usuwania szkodliwych 20 lotnych związków chemicznych z gazów odlotowych, w drodze polimeryzacji plazmowej za pomocą niskociśnieniowej, nierównowagowej plazmy generowanej w obecności prekursorów wytwarzanej warstwy, w atmosferze gazu roboczego, według wynalazku polega na tym, że podłoże, na którym ma być wytworzona warstwa poddaje się w pierw- 25 obróbce wstępnej powodującej rozwinięcie jego powierzchni, na przykład kalcynacji lub trawieniu, po czym umieszcza się podłoże na elektrodzie „gorącej” lub jako jedną z elektrod, korzystnie jako elektrodę „gorącą”, niskociśnieniowego reaktora plazmowego i poddaje działaniu plazmy generowanej przy wyładowaniu jarzeniowym o częstotli- 30 wości akustycznej lub częstotliwości radiowej, stosując jako gaz roboczy mieszaninę gazu inertnego i gazowego nośnika tlenu przepływających z szybkością co najmniej $0.1 \text{ cm}^3/\text{minutę}$, zaś jako prekursor związek metaloorganiczny metalu przejściowego lub mieszaninę związków metaloorganicznych metali przejściowych, w postaci pary

podawanej z szybkością co najmniej $0,01 \text{ cm}^3/\text{minutę}$, w temperaturze od pokojowej do 200°C przy całkowitym ciśnieniu początkowym mieszaniny reakcyjnej co najmniej 2 Pa przy temperaturze elektrody „gorącej” od pokojowej do 350°C , przy czym podłoże z naniesioną warstwą katalityczną ewentualnie poddaje się wygrzewaniu w temperaturze co najmniej 350°C przy dostępie powietrza. Plazmę generuje się przy wyładowaniu jarzeniowym o częstotliwości akustycznej korzystnie $20\text{-}40 \text{ kHz}$ lub częstotliwości radiowej korzystnie $13,56 \text{ MHz}$. Jako gaz inertny korzystnie stosuje się argon, hel lub azot, jako gazowy nośnik tlenu korzystnie stosuje się tlen, ditlenek węgla lub ditlenek azotu, zaś jako prekursorzy stosuje się pary związków metaloorganicznych, korzystnie kobaltu, miedzi, niklu, żelaza, tytanu, wanadu, chromu, cynku, platyny lub rodu.

Warstwy katalityczne, nałożone na podłoża w kształcie siatek o rozmiarach oczek mniejszych od 1 mm sposobem według wynalazku, charakteryzują się dokładnie kontrolowaną grubością rzędu od kilku nanometrów do mikrometra, dużą jednorodnością grubości oraz składu i struktury na powierzchni całej siatki, bardzo dobrą adhezją do metalicznego podłoża jakim jest siatka oraz wykazują bardzo dobrą aktywność katalityczną.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym fig.1 przedstawia fragment siatki metalowej, na której wytwarzano warstwę katalityczną, zaś fig.2 wykres, na którym porównano wydajność reakcji dopalania n-heksanu na siatce z warstwą katalityczną wytworzoną sposobem według wynalazku z wydajnością dopalania n-heksanu na komercyjnej siatce platynowo-rodowej.

Przykład I.

Siatkę metalową dzianą z drutu o średnicy 0.098 mm i liczbie oczek $9.37 \times 8.12 / \text{cm}$, wykonaną ze stali chromowo-aluminiowej o składzie: chrom – 20.37% , aluminium – 5.17% , mangan – 0.25% , nikiel – 0.16% , miedź – 0.034% i kobalt – 0.021% , poddano kalcynacji w piecu elektrycznym w temperaturze 1000°C przez okres 24 godzin. Tak przygotowaną siatkę umieszczono następnie w elektrodowym reaktorze plazmowym RF bezpośrednio na zasilanej elektrodzie czyli elektrodzie "gorącej". Siatka stanowiła więc fragment "gorącej" elektrody i uzyskiwała potencjał własny (self-bias) taki jak elektroda. Odległość między elektrodami wynosiła 25 mm . Proces nakładania warstwy katalitycznej prowadzono w temperaturze pokojowej, w mieszaninie argonu i tlenu

o stosunku objętościowym 4:1, przepływającej z szybkością 1.0 cm³/minutę w obecności dikarbonylocyklopentadienyłu kobaltu (C₅H₅(CO)₂Co) podawanego w postaci pary z szybkością 0.1 cm³/minutę. Całkowite ciśnienie początkowe mieszaniny reakcyjnej wynosiło około 8.0 Pa. Plazmę wytwarzano wyładowaniem jarzeniowym pomiędzy 5 elektrodami reaktora, o częstotliwości 13.56 MHz oraz mocy 5.1 kW/m² (w przeliczeniu na powierzchnię elektrody „gorącej”). Proces nakładania warstwy trwał 60 minut, po czym przerwano go, obrócono siatkę na drugą stronę i nakładanie prowadzono w tych samych warunkach jak wcześniej przez kolejne 60 minut. Wytworzona warstwa katalizatora była jednorodna, a jej grubość wynosiła około 0.5 μm. Ustalono, że warstwa 10 w znacznym stopniu składała się z ziaren spinelu kobaltowego (Co₃O₄) o rozmiarach 4-6 nm. Siatkę z nałożoną warstwą katalityczną poddano aktywacji wygrzewając ją w temperaturze 350°C przez 1 godzinę w mieszaninie helu i tlenu (4:1).

Działanie katalityczne wytworzonej warstwy sprawdzono w procesie dopalania (utleniania) n-heksanu wykorzystując do tego celu reaktor bezgradientowy (Micro Berty, 15 Autoclave Engineers). Dla porównania sprawdzono również działanie katalityczne komercyjnej siatki platynowo-rodowej. Na fig. 2 rysunku porównano wydajności utleniania n-heksanu na siatce z warstwą katalityczną nałożoną w przykładzie I oraz na komercyjnej siatce. Jak widać, siatka z warstwą katalityczną nałożoną w przykładzie I wykazuje znacznie większą aktywność. Ustalono również, że siatka chromowo-aluminiowa bez nałożonej plazmowo warstwy, poddana jedynie procesowi kalcynacji, nie 20 wykazuje aktywności katalitycznej.

Przykład II.

Siatkę jak w przykładzie I poddano kalcynacji w piecu elektrycznym w temperaturze 900°C przez okres 48 godzin, a następnie umieszczono w elektrodowym reaktorze 25 plazmowym RF bezpośrednio na zasilanej elektrodzie. Odległość między elektrodami wynosiła 25 mm. Proces nakładania warstwy katalitycznej prowadzono przy temperaturze zasilanej elektrody (i leżącej na niej siatki) równej 140°C, w mieszaninie argonu i tlenu o stosunku objętościowym 4:1, przepływającej z szybkością 1.0 cm³/minutę, w obecności mieszaniny pary dikarbonylocyklopentadienyłu kobaltu podawanej z szybkością 0.1 cm³/minutę i pary acetyloacetonianu miedzi(II), uzyskanej w wyniku subli- 30

- macji tego związku ogrzanego do temperatury 130°C pod ciśnieniem odpowiadającym całkowitemu ciśnieniu mieszaniny reakcyjnej tj. 8.0 Pa. Plazmę wytwarzano wyładowaniem jarzeniowym pomiędzy elektrodami reaktora, o częstotliwości 13.56 MHz oraz mocy 5.1 kW/m² (w przeliczeniu na powierzchnię elektrody „gorącej”).
- 5 Proces nakładania warstwy prowadzono przez 60 minut, po czym przerwano go, obrócono siatkę na drugą stronę i nakładanie prowadzono w tych samych warunkach przez kolejne 60 minut. Ustalono, że warstwa oprócz tlenków kobaltu zawiera również tlenki miedzi CuO_x. Siatkę z nałożoną warstwą katalityczną poddano aktywacji wygrzewając ją w temperaturze 350°C przez 1 godzinę przy dostępie powietrza.
- 10 Następnie sprawdzono działanie katalityczne wytworzonej warstwy w procesie dopalania (utleniania) n-heksanu, analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymane wyniki potwierdziły aktywność katalityczną warstwy nałożonej w przykładzie II oraz wykazały, że domieszkowanie tlenków kobaltu tlenkami miedzi spowodowało obniżenie energii aktywacji procesu utleniania n-heksanu, z 97 kJ/mol dla warstwy z czystego tlenku
- 15 kobaltu uzyskanej w przykładzie I, do 86 kJ/mol.

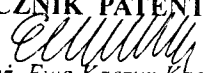
Przykład III.

- Siatkę jak w przykładzie I, poddaną kalcynacji jak w przykładzie I, umieszczono w reaktorze plazmowym AF w równej odległości między dwoma stalowymi płytami. Siatkę połączono ze źródłem zasilania, w wyniku czego stanowiła ona elektrodę
- 20 „gorącą”, natomiast płyty uziemiono - stanowiły one drugą elektrodę reaktora. Odległość między płytami wynosiła 50 mm. Proces nakładania warstwy katalitycznej prowadzono bez dodatkowego grzania siatki, w mieszaninie argonu i tlenu o stosunku objętościowym 4:1 przepływającej z szybkością 11.0 cm³/minutę w obecności dikarbonylocyklopentadienu kobaltu, podawanego w postaci pary z szybkością 0.1
- 25 cm³/minutę. Całkowite ciśnienie początkowe mieszaniny reakcyjnej wynosiło około 20.0 Pa. Plazmę wytwarzano wyładowaniem jarzeniowym pomiędzy elektrodą z siatki a dwiema ustawionymi z obu jej stron elektrodami uziemionymi, o częstotliwości 20 kHz oraz mocy 7.0 kW/m² (w przeliczeniu na powierzchnię elektrod uziemionych). Proces nakładania warstwy trwał 45 minut. Siatkę z nałożoną warstwą katalityczną
- 30 poddano aktywacji wygrzewając ją w temperaturze 350°C przez 1 godzinę przy dostępie powietrza.

- 7 -

Wytworzona warstwa katalityczna wykazywała podobną aktywność w procesie utleniania lotnych węglowodorów jak warstwa uzyskana w przykładzie I.

RZECZNIK PATENTOWY


mgr inż. Ewa Kaczur-Kaczyńska