

5

Stal katalityczna, reaktor oraz wkładki katalizujące do wytwarzania grafenu

10

Przedmiotem wynalazku jest stal katalityczna do wytwarzania grafenu techniką CVD oraz reaktor do wytwarzania grafenu techniką CVD. Przedmiotem wynalazku są także wkładki katalityczne stosowane w reaktorze do wytwarzania grafenu techniką CVD.

15 Opis wynalazku P.418656 ujawnia reaktor do wytwarzania grafenu płatkowego usytuowany w pionowym piecu grzewczym i zasilany gazami wprowadzanymi od dołu reaktora do strefy podgrzewania. Proces jest typu okresowego, co przy danej konstrukcji reaktora wymaga studzenia retorty w piecu do temperatury otoczenia, odłączenia doprowadzenia gazów pod piecem i wyjęcia reaktora z pieca a potem
20 przyłączania linii zasilania gazów pod piecem do przeprowadzenia następnego procesu. Materiałem katalizującym reaktora jest stosunkowo drogi wysokonikłowy stop z chromem i innymi pierwiastkami.

Celem niniejszego wynalazku jest wypróbowanie nowych tańszych i łatwiej dostępnych
25 materiałów katalizujących, a także opracowanie wygodniejszego w eksploatacji urządzenia do wytwarzania proszku grafenowego.

Stal katalityczna do wytwarzania grafenu techniką CVD, wg wynalazku, charakteryzuje się tym, że jest stalą typu CrNiMo zawierającą oprócz żelaza do 1% krzemu, do 2%
30 manganu oraz inne pierwiastki w ilościach do 26% chromu, do 15% niklu i do ok. 5% molibdenu.

Szczególnie korzystna jest zawartość w stali 16-19%Cr, 12-15%Ni, 2-2,5%Mo oraz do 0,03%C, do 1%Si, do 2%Mn. Dzięki temu składowi stali katalizującej uzyskuje się dobrą wydajność osadzania proszku grafenowego, równorzędną wydajności

uzyskiwanej przy zastosowaniu wysokoniklowych stopów katalizujących i znacznie niższą cenę tych stali w porównaniu ze stopami wysokoniklowymi typu NiCr zawierającymi do 80%Ni. Stal o takim składzie nadaje się do stosowania w reaktorach wytwarzania grafenu techniką CVD.

- 5 Wydaje się, że wysoka katalityczność tych stali wynika w dużej mierze z korzystnego oddziaływania molibdenu na przyłączanie węgla do powierzchni podłoża z tych stali.

W innym korzystnym wykonaniu stal wg wynalazku zawiera do 0,07%C, do 1%Si, do 2%Mn, 16,5-18,5%Cr, 10-13%Ni, 2,0-2,5%Mo, a najkorzystniej 0,03%C, 0,6% Si, 10 1,08% Mn, 18,37% Cr, 10,0% Ni, 2,26% Mo. Jest to stal typu CrNiMo nr 1.4401. Nadaje się ona zwłaszcza na wkładki katalizujące o dobrej wydajności w zastosowaniu do reaktorów rurowych poziomych np. z rurą kwarcową, gdyż wkładki nie są narażone na długotrwałe utlenianie podczas eksploatacji reaktora.

- 15 Jeszcze inną korzystną odmianą stali wg wynalazku jest stal nierdzewna o składzie: 0,03% C, 0,47% Si, 1,67% Mn, 17,52% Cr, 14,66% Ni, 1,95% Mo, nadająca się zwłaszcza na retorty reaktora, narażone od zewnętrznej strony na długotrwałe utlenianie w obecności powietrza w temperaturze ok. 830°C. Jest to stal typu CrNiMo nr 1.4404. Stal ta jest bardziej odporna na utlenianie ze względu na wyższą zawartość niklu. Poza 20 tym jest ona wytwarzana w Polsce i jest tańsza od stali produkowanych za granicą.

Proces osadzania proszku grafenowego w przypadku zastosowania retorty reaktora wykonanej ze stali nierdzewnych wg wynalazku przebiega następująco:

- 25 - nagrzanie retorty do temperatury wstępnego utleniania 780-800°C i wytrzymanie w tej temperaturze przez 15 min,
- płukanie retorty azotem technicznym w gatunku N 4.0 o niskiej zawartości tlenu lub azotem czystym w gatunku N 5.0 w ilości minimum 5 wymian pojemności całkowitej retorty, a następnie dogrzewanie retorty do temperatury osadzania grafenu tj. 810-830°C,
30 - doprowadzenie propanu do retorty w ilości maks.15% w stosunku do azotu, przy krotności wymian gazów wynoszącej 5 - 15 pojemności retorty na godzinę, korzystnie 5 - 8, i osadzanie proszku grafenowego w czasie 0,5-2 h,

- wyłączenie grzania retorty, dopływu propanu i studzenie retorty z przepływającym azotem do temperatury ok. 500°C i dalej bez azotu do temperatury otoczenia. Można schładzać retortę na powietrzu po wyjęciu jej z pieca od temperatury ok. 600°C,

- 5 - usunięcie osadzonego proszku grafenowego ze ścianki i dna reaktora przez wysypanie luźnego osadu a następnie ewentualnie lekkie wyskrobanie retorty niemetalem skrobakiem, a także oczyszczenie i udrożnienie dystrybutora gazów,
- nagrzanie retorty do 750°C w celu wypalenia resztek osadów węglowych, a po ostudzeniu oczyszczanie wnętrza retorty odkurzaczem i szmatą. Po oczyszczeniu reaktor nadaje się do ponownego użytku.

10

Przedmiotem wynalazku jest także reaktor do wytwarzania proszku grafenu techniką CVD. Reaktor jest w postaci cylindrycznej retorty wykonanej ze stali będącej przedmiotem wynalazku opisanego powyżej, zainstalowanej w obudowie pieca grzewczego pionowego, zawierającej usytuowany pionowo w osi retorty dystrybutor gazów w postaci rurki zakończonej wymienną dyszą usytuowaną nad dnem retorty i kierującą gazy w kierunku dna reaktora.

15

Korzystnie cylindryczna część i dno retorty są wykonane ze stali nierdzewnej zawierającej do 0,03%C, do 0,8%Si, do 2,0%Mn, 16-18%Cr, 12-15%Ni, 2-2,5%Mo.

20

Jest to stal typu CrNiMo nr 1.4404.

Korzystnie reaktor zawiera układ spalania gazów wylotowych, który stanowi palnik gazowy z ciągle płonącym gazem, zabezpieczony przed gaśnięciem płomienia.

25

Korzystnie rurka dystrybutora gazów połączona jest od góry z U-rurką do kontroli nadciśnienia w retorcie.

30

Przedmiotem wynalazku są także wkładki katalizujące do rurowych pieców zwłaszcza z rurą kwarcową. Wkładki wg wynalazku charakteryzują się tym, że wykonane są ze stali typu CrNiMo zawierającej oprócz żelaza do 1% krzemu, do 2% manganu oraz do 26% chromu, do 15% niklu i do 5% molibdenu.

Korzystnie wkładki katalizujące zawierają 0,03% C, 0,6 %Si, 1,08 %Mn, 18,37 %Cr, 10% Ni, 2,26% Mo.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w poniższych przykładach wykonania 1 – 4 oraz na załączonych ilustracjach Fig. 1 – Fig. 9.

Urządzenie wg wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania na rysunku Fig. 1 w przekroju podłużnym. Na rysunku Fig. 2 przedstawiono schemat pieca rurowego poziomego do osadzania proszku grafenowego na wkładce katalizującej; wykonanie procesu wg wynalazku w tym piecu opisano w Przykładzie 4.

Wykresy Fig. 3 – Fig. 6 przedstawiają:

Fig. 3 - widmo Ramana z proszku wysypanego z retorty reaktora (proces 820 °C /2h)

Fig. 4 - widmo Ramana z osadu wysypanego z retorty reaktora (proces 830°C/3h)

10 Fig. 4 - widmo Ramana z proszku wyskrobanego z retorty reaktora (proces 830°C/3h)

Fig. 6 - widmo Ramana z proszku zebranego z wkładki katalizującej (proces 810°C/2h)

Ponadto:

Fig. 7 przedstawia zdjęcie SEM proszku grafenowego w postaci płatków

Fig. 8 - zdjęcie SEM proszku grafenowego w postaci „kwiatów”

15 Fig. 9 - zdjęcie SEM proszku grafenowego z nanonitkami

PRZYKŁAD 1

Urządzenie według wynalazku stanowił reaktor w postaci retorty 4, którego część cylindryczna i dno wykonane były ze stali nierdzewnej zawierającej, wg analizy własnej zgłaszającego: 0,03% C, 0,47% Si, 1,67% Mn, 17,52% Cr, 14,66 %Ni, 1,95% Mo, o pojemności ok. 6,4 dm³ zawieszanej w obudowie pieca 1 na pierścieniu wsporczym 16 przymocowanym do retorty i zamkniętej od góry pokrywą 5z uszczelką 6 trzema śrubami 15 wkręcanymi w uchwyty 14 przyspawane do retorty 4.

Pokrywa retorty zawiera dystrybutor gazów 7 w postaci rurki ze stali nierdzewnej typu 18/8 zawierającej, wg informacji producenta, maks. 0,10%C, maks. 2,0%Mn, maks. 0,8% Si, 17-19%Cr, 8-10%Ni, oraz Ti w ilości max do 0,8%, o małej zdolności katalizowania, zakończonej dyszą wlotu gazów 10 do wnętrza retorty. Jest to stal typu CrNiTi nr1.4541. Dysza 10 znajduje się w pewnej odległości od dna retorty tak, aby gazy nie zdążyły się nadmiernie podgrzać w dystrybutorze i w wyniku dysocjacji propanu zablokować ich wypływ. Odległość wlotu od dna retorty, zależna od natężenia przepływu gazów w rozważanym przykładzie wynosiła 140 mm. Na wysokości górnego końca strefy grzewczej przymocowano do rurki dystrybutora cienką tarczę 11 ze stali nierdzewnej tego samego gatunku jak materiał retorty o średnicy mniejszej od wewnętrznej średnicy retorty o 6 mm w celu wymuszenia wypływu gazów ze strefy

reakcji w pobliżu ścianki retorty. Długość strefy grzewczej wynosiła 420 mm. W górnej części rurki dystrybutora znajduje się króciec doprowadzenia gazów 8 i drugi króciec podłączony do U - rurki 9 do pomiaru nadciśnienia w piecu. Nadciśnienie w reaktorze zawierało się w granicach 2 - 10 mm słupa wody, aby zapobiec przeciekowi powietrza do reaktora. W pokrywie retorty znajduje się rurka wylotu gazów 12 a spalanie tych gazów zabezpieczone jest palnikiem gazowym 13, ponieważ ciśnienie gazów w reaktorze z powodu cieplnego rozszerzania gazów i dysocjacji propanu ma charakter pulsacyjny i zachodzi obawa gaśnięcia płomienia, zwłaszcza przy małych natężeniach przepływu. Średnica rurki wylotu gazów regulująca ciśnienie zależy od natężenia przepływu gazów, a także od skłonności powstałych gazów w wyniku dysocjacji propanu do wydzielania osadów węglowych i wynosiła 4 mm w rozważanym przypadku.

Średnica dyszy 10 wlotu gazów do wnętrza retorty wynosiła ok. 5mm – wystarczająco dużo, aby nie uległa zatkaniu osadami węgla w trakcie procesu osadzania węgla.

15

PRZYKŁAD 2

Reaktor w postaci retorty wykonany ze stali o składzie jak w przykładzie 1, nagrzano do temperatury 790°C i wytrzymano w tej temperaturze przez 15 min, po czym przepłukano retortę azotem technicznym o wydatku 80 dm³/h przez 45 min i dogrzano do temperatury 820°C.

20

Następnie ustalono wydatek azotu 40 dm³/h i doprowadzono propan o natężeniu 6 dm³/h i osadzano proszek grafenowy przez 2h.

Po zakończeniu fazy osadzania wyłączono grzanie, dopływ propanu i studzono retortę z azotem do temperatury 550°C i dalej bez dopływu azotu do temperatury otoczenia.

25

Badania uzyskanego osadu przeprowadzono na spektrometrze Ramana, a wygląd widma przedstawiono na rysunku 3.

PRZYKŁAD 3

Reaktor w postaci retorty wykonany ze stali o składzie jak w przykładzie 1, nagrzano do temperatury 780°C i wytrzymano w tej temperaturze przez 15 min, po czym przepłukano retortę azotem technicznym o natężeniu 80 dm³/h przez 45 min i dogrzano do temperatury 830°C.

30

Następnie ustalono wydatek azotu 40 dm³/h i doprowadzono propan o natężeniu 4 dm³/h i osadzano proszek grafenowy przez 3h.

Po zakończeniu fazy osadzania wyłączono grzanie, dopływ propanu i studzono retortę do temperatury 550°C z azotem a dalej bez dopływu azotu do temperatury otoczenia. Badania uzyskanego proszku przeprowadzono na spektrometrze Ramana, a wygląd widma z proszku przedstawiono na rysunkach 4-5.

5

PRZYKŁAD 4

Próbkę przeprowadzono w piecu rurowym poziomym o pojemności ok. 6,2 dm³ przy średnicy 90 mm i długości strefy wyrównanej temperatury ok. 200 mm. Reaktor w postaci retorty wykonany był ze stali żaroodpornej o składzie wg informacji producenta 10 zawierającej maks.0,20%C, maks.1,5%Mn, 2,0-3,0%Si, 24-27%Cr, 18-21%Ni a wkładka katalizująca ze stali nierdzewnej zawierającej: 0,03%C, 0,6% Si, 1,08% Mn, 18,37% Cr, 10,0% Ni, 2,26% Mo (stal nr 1.4401). Osadzany materiał do badań zbierano tylko z wkładki. Wstępne utlenianie wkładki przeprowadzono w temperaturze 780 °C w czasie 15 min a następnie wypłukano piec azotem technicznym o wydatku 80dm³/h 15 przez 45min i dogrzano wkładkę do temperatury 810°C, po czym włączono dopływ propanu o natężeniu 12dm³/h pozostawiając wydatek azotu technicznego w ilości 80 dm³/h. Czas osadzania proszku grafenowego wynosił 2h. Następnie wyłączono grzanie i dopływ propanu i studzono retortę do temperatury 536°C z azotem i dalej do 20 temperatury otoczenia bez dopływu azotu. Schemat stanowiska do osadzania proszku grafenowego na wkładce katalizującej pokazano na rysunku 2. Badania proszku osadzonego na wkładce przeprowadzono na spektrometrze Ramana, a wygląd widma przedstawiono na rysunku 6.

Na wykresach Fig.3 - 6 przedstawiono widma Ramana proszków otrzymanych w 25 następujących procesach:

Fig. 3 Widmo Ramana z proszku wysypanego z retorty reaktora (proces 820 °C/2h)

Fig. 4 Widmo Ramana z osadu wysypanego z retorty reaktora (proces 830 °C/3h)

Fig. 5 Widmo Ramana z proszku wyskrobanego z retorty reaktora (proces 830 °C/3h)

Fig. 6 Widmo Ramana z proszku zebranego z wkładki katalizującej (proces 810 °C/2h)

30

Widok typowych struktur proszku grafenowego z wymienionych procesów przedstawiono na fotografiach Fig.7 – Fig.9. Jak widać z tych fotografii, w proszku grafenowym występują różne formy węglowe: płatkowe a niekiedy kuliste i nanonitki ze względu na wieloskładnikowy materiał katalizujący reaktora.

5

PELNOMOCNIK

Radca Patentowy


mgr inż. Aleksander Suszek