



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59228

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.IX.1966 (P 116 374)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.II.1970

Kl. 42 I, 4/08

MKP G 01 n

UKD

31/10

Twórca wynalazku: dr inż. August Smolański

Właściciel patentu: Główny Instytut Górnictwa, Katowice (Polska)

Sposób sporządzania gazochłonnej i żaroodpornej masy ceramicznej na nośnik katalizatora do czujników gazów palnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób sporządzania gazochłonnej i żaroodpornej masy ceramicznej na nośnik katalizatora do czujników gazów palnych, działających na zasadzie katalitycznego spalania.

Czujniki tego rodzaju mają element katalityczny, pracujący w temperaturze między 400 a 700°C, podgrzewany spiralną grzejną obłożoną masą ceramiczną stanowiącą nośnik katalizatora. Używana do tego celu masa ceramiczna składa się przeważnie z tlenku glinu. Znane są sposoby, gdy tlenek glinu wytwarza się bezpośrednio na spiralce grzejnej przez termiczną redukcję azotanu glinu, po czym napawa się go roztworem katalizatora. Sposoby takie są jednak skomplikowane i czasochłonne, a osadzona na spiralce warstwa tlenku glinu wykazuje nierównomierną strukturę i gazochłonność, wskutek czego jest nietrwała w działaniu.

Według innych sposobów wykonuje się rurki z tlenku glinu, nasycane roztworem katalizatora i nasuwa się je na spiralną grzejną. Rurki takie są jednak kruche i łamliwe, wymiary ich są stosunkowo duże, nasycenie katalizatorem jest nierównomierne, przeniesienie ciepła z spiralki grzejnej jest niekorzystne, a czas reagowania czujnika jest zbyt długi.

Niedogodności tych unika się stosując sposób według wynalazku.

Sposób sporządzania gazochłonnej masy ceramicznej według wynalazku polega na tym, że od-

2

ważoną ilość drobno sproszkowanego, mikroporowatego tlenku żaroodpornego, jak na przykład tlenku glinu lub drobno sproszkowanej mieszaniny innych tlenków żaroodpornych stosowanych jako nośniki katalizatorów, po dodaniu 20 do 30% glukozy i po wymieszaniu, zarabia się z wodą na plastyczną pastę o średnio gęstej konsystencji. Pastą tą wypełnia się i pokrywa spiralną grzejną, formując na niej, jak na szkielecie usztywniającym, bryłkę o wymaganej postaci, na przykład wałeczka.

Bryłkę tę suszy się w czasie około 10 minut, podgrzewając stopniowo do temperatury około 120°C prądem elektrycznym przepuszczanym przez spiralną grzejną, oraz przerywa się suszenie gdy pojawi się swąd przypieczonej glukozy. Bryłka uzyskuje wtedy trwałą konsystencję i dobrą nasiąkliwość. Po ostudzeniu napawa się ją rozcieńczonym 50%-owym lakierem silikonowym w takim stopniu, aby powierzchnia bryłki pozostawała matowo-wilgotna, po czym suszy się ją w ciągu około 5 minut w temperaturze poniżej 100°C i następnie w ciągu dalszych 10 minut temperaturę podnosi się stopniowo wyżej aż zniknie swąd wypalającej się glukozy i pojawi się swąd rozkładającego się silikonu.

Następnie bryłkę utrzymuje się przez około 5 minut w końcowej temperaturze 500 do 600°C aż zakończy się termiczny rozkład silikonu na dwutlenek krzemu, który układając się w masie w po-

staci gęsto rozgałęzionej siatki przestrzennej wiąże z sobą i usztywnia bryłkę ceramiczną w sposób trwały i żaroodporny nie psując jej gazochłonności.

Tak przygotowana masa bez dodatku substancji katalitycznie czynnej może być stosowana w kompensacyjnym elemencie czujnikowym, na którym nie spala się badanego gazu.

Składnik katalitycznie czynny jest wprowadzany do masy ceramicznej przeznaczonej dla elementów czujnikowych na których odbywa się spalanie badanego gazu w ten sposób, że sproszkowany tlenek żaroodporny przed rozrobieniem go na pastę nasycy się katalizatorem.

W celu ustabilizowania działania katalizowanego elementu czujnika do masy ceramicznej można wprowadzać dwa lub więcej różnych katalizatorów równomiernie w niej rozmieszczonych. Sposób według wynalazku umożliwia stosowanie takiej mieszaniny katalizatorów dzięki temu, że poszczególne proszki wchodzące w skład masy nasycane są uprzednio różnymi katalizatorami i po wymieszaniu zarobione są na pastę. Można również wprowadzać tlenki żaroodporne bez dodatku katalizatora, wpływające regulująco na układ katalityczny.

Wprowadzenie substancji katalitycznie czynnych przeprowadza się w ten sposób, że odważoną ilość sproszkowanego tlenku zalewa się roztworem zawierającym wymaganą ilość katalizatora w postaci rozpuszczalnego w wodzie związku chemicznego, rozciera się proszek w roztworze na rzadką papkę, następnie podgrzewając łagodnie w temperaturze 40 do 80°C zagęszcza się ją mieszając aż do wysuszenia. Uzyskane grudki rozproszkowuje się, po czym praży się ten katalizowany proszek w ciągu kilkunastu godzin przy stopniowo podnoszonej temperaturze do 250—300°C, kiedy zawarty w proszku katalizator przechodzi w nierozpuszczalny związek chemiczny lub też ulega termicznemu rozkładowi.

Jako katalizatorów do spalania gazów palnych używa się platynę i pallad w postaci roztworów wodnych kwasu chloroplatynowego względnie dwuchloru palladu, zawierających 1 do 3% wagowo platyny względnie palladu. Roztworu takiego dodaje się tyle do odważonej ilości proszku ceramicznego aby zawartość platyny lub palladu w katalizowanym proszku wynosiła wagowo 3 do 10%, zależnie od wymagań.

Sposób według wynalazku w porównaniu z znanymi sposobami umożliwia otrzymanie masy na nośnik katalizatora o żądanym, ściśle określonym składzie. Szczególnie korzystną zaletą jest możliwość równomiernego rozprowadzenia w masie ceramicznej substancji katalitycznych, co wpływa dodatnio na stabilizację aktywności elementu katalizowanego w czujniku. Katalizowane proszki oraz katalizowana lub niekatalizowana pasta dają się przechowywać przez okres wielu miesięcy bez zmian aktywności.

Formowanie masy na spiralkach grzejnych z gotowej pasty oraz jej termiczne utwardzanie odbywa się łatwo, szybko i jednolicie, oraz może być dostosowane do bardzo małych rozmiarów spiralki

grzejnej, wskutek czego podnosi się szybkość reagowania elementu czujnikowego na gazy palne, osiągając czasy krótsze niż 1 minuta. Poza tym jak wykazały próby, masa zachowuje przez czas wielu tysięcy godzin ciągłej pracy należytą wytrzymałość i odporność mechaniczną i termiczną, gazochłonność oraz aktywność katalizatora.

Przykład I. 1 g drobno sproszkowanego, mikroporowatego tlenku żaroodpornego, na przykład tlenku glinu, miesza się z 0,2 g glukozy, zarabia się z wodą na pastę i formuje z niej wałeczek na spiralcie grzejnej. Wałeczki takie suszy się w temperaturze do 100°C, po czym nasycy je rozcieńczonym lakierem silikonowym, ponownie suszy w temperaturze poniżej 100°C i stopniowo podgrzewa do temperatury 500—600°C aż do termicznego rozkładu silikonu na dwutlenek krzemu. Wykonany w ten sposób wałeczek ceramiczny na spiralcie grzejnej ma trwałą konsystencję, odporny jest na wpływy mechaniczno-termiczne i nadaje się do zastosowania jako element kompensacyjny, nie spalający badanego gazu.

Przykład II. Sporządzenie katalizowanego proszku z zawartością 5% platyny. Do 0,95 g drobno sproszkowanego gamma-tlenku glinu wpuszcza się kroplami 5 cm³ roztworu wodnego kwasu chloroplatynowego, zawierającego wagowo 1% platyny, miesza się na rzadką papkę, zagęszcza i suszy w temperaturze 40 do 80°C. Wysuszoną masę rozproszkowuje się i proszek praży się powoli przez 24 godziny w temperaturze do 300°C aż zawarty w proszku katalizator ulegnie termicznemu rozkładowi. Tak przygotowany proszek jest przeznaczony do sporządzania katalizowanej masy ceramicznej i może być długo przechowywany.

Przykład III. Sporządzenie katalizowanego elementu aktywnego. 1 g proszku katalizowanego z zawartością 5% platyny, wykonanego jak w przykładzie II, miesza się z 0,2 g glukozy, zarabia się na pastę i formuje z niej wałeczek na spiralcie grzejnej. Wałeczek ten suszy się około 10 minut podgrzewając stopniowo prądem elektrycznym przepuszczanym przez spiralkę grzejną, przerywając suszenie gdy pojawi się swąd przypieczonej glukozy. Po ostudzeniu wałeczek napawa się rozcieńczonym lakierem silikonowym, ponownie suszy się w temperaturze do 100°C i stopniowo podgrzewa do temperatury 500—600°C aż do termicznego rozkładu silikonu na dwutlenek krzemu. Katalizator zawarty w masie ułatwia spalanie glukozy oraz termiczny rozkład lakieru silikonowego. Tak sporządzony wałeczek aktywny utrzymuje dostateczną odporność na wpływy mechaniczno-termiczne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sporządzania gazochłonnej i żaroodpornej masy ceramicznej na nośnik katalizatora do czujników gazów palnych, z drobno sproszkowanego, mikroporowatego tlenku żaroodpornego, na przykład tlenku glinu, lub też z mieszaniki kilku tego rodzaju różnych tlenków, na szkielet utworzonym przez spiralkę grzejną czujnika, **znamienny tym, że do żaroodpornego proszku dodaje**

się 20 do 30% glukozy, zarabia się z wodą na plastyczną pastę, następnie formuje się z tej pasty na spiralce grzejnej bryłkę wymaganej postaci, suszy się tę bryłkę w temperaturze poniżej 120°C, po czym nasycy się ją rozcieńczonym lakierem silikonowym suszy się ponownie w temperaturze poniżej 100°C oraz stopniowo i powoli podgrzewa się ją do temperatury 500—600°C i utrzymuje się ją przez kilka minut w tej temperaturze aż do termicznego rozkładu silikonu na dwutlenek krzemu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do sporządzenia katalizowanej masy ceramicznej stosuje się proszek zawierający katalizator.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się dwa lub więcej proszków każdy z innym katalizatorem.

4. Sposób według zastrz. 2—3, **znamienny tym**, że do proszków zawierających katalizator dodaje się także proszki bez dodatku substancji katalitycznie czynnej.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że odważoną ilość sproszkowanego tlenku zalewa się roztworem zawierającym potrzebną ilość kataliza-

tora w postaci rozpuszczalnego związku chemicznego i rozciera się proszek w roztworze na rzadką papkę — zagęszcza się ją w temperaturze 40 do 80°C mieszając aż do wysuszenia, rozproszkuje się grudki oraz praży się następnie uzyskany proszek powoli w ciągu kilkunastu godzin, w stopniowo podnoszonej temperaturze aż do 250—300°C, kiedy zawarty w proszku katalizator przechodzi w związek nierozpuszczalny lub też ulega termicznemu rozkładowi.

6. Sposób według zastrz. 5, w którym jako katalizator stosuje się platynę w postaci wodnego roztworu kwasu chloroplatynowego zawierającego 1 do 3% wagowo platyny, **znamienny tym**, że używa się takiej ilości roztworu, aby zawartość platyny w katalizowanym proszku wynosiła 3 do 10%.

7. Sposób według zastrz. 5 w którym jako katalizator stosuje się pallad w postaci wodnego roztworu dwuchlorku palladu zawierającego 1 do 3% wagowo palladu, **znamienny tym**, że używa się takiej ilości roztworu, aby zawartość palladu w proszku wynosiła 3 do 10%.