



(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **145149**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **23.05.90**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.11.93 BOPI nr. 11/93

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 53473;
D.E. Offen 2630548

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **Fabrica de Piese Auto și Produse Metalice , Pitești, RO**

(73) Titular: **S. C. "Subansamble Auto" - S.A., Pitești, RO**

(72) Inventatori: **Badea Gheorghe, Stoianovici Mircea, Miloiu Elisabeta, Țirlea Daniela, Brojboiu Adrian, RO**

(54) **Procedeu de obținere a unui suport catalitic, pentru convertoare depoluante, utilizate la autoturisme**

(57) **Rezumat:** Invenția de față prezintă un procedeu de realizare a suportului catalitic, utilizat la fabricarea convertorului catalitic, depoluant tri-component, pentru industria de automobile, în vederea diminuării concentrației emanațiilor de noxe produse prin arderea carburanților. Procedeu constă în aceea că folosește un polimer celular, obținut printr-o reacție de copoliadiție, între un poliester polioliol (A) și un poliizocianat (B), reticu-

lat, având celulele deschise, în proporție de 100%, turnat sub formă cilindrică, la diametrul de 100 mm, tăiat în sectoare, la dimensiuni cuprinse între 15 și 220 mm, căruia i se aplică un tratament de metalizare, triplustrat, realizat printr-o succesiune de operații pregătitoare, de degresare alcalină, spălare, neutralizare, activare, conduc-tibilizare electrică și metalizare electrolitică, cu trei straturi metalice de cupru, nichel și crom.

Revendicări: 5

RO 107355 B1



Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui suport catalitic, utilizat la fabricarea convertoarelor catalitice, depoluante, din industria de automobile, în vederea diminuării concentrației emanațiilor de noxe, produse prin arderea carburanților.

Ca o consecință, unanim acceptată, toate cercetările făcute până în prezent, privind gradul de poluare al mediului, au scos în evidență efectele poluării atmosferice asupra ecosistemelor, printr-o serie de consecințe climatice - efectul de seră, determinat de creșterea concentrației bioxidului de carbon - perturbări, în ciclul carbonului, oxigenului, sulfului, acesta din urmă fiind bine sesizat prin ploile acide.

S-au constatat unele consecințe nefaste, asupra speciilor vegetale și animale, însă, principala victimă a poluării atmosferice, este însuși omul, mai ales în mediul urban, unde bolile pulmonare cronice se numără printre efectele directe ale acestei poluări.

Deși, nu pot fi precis calculate, pagubele totale, ale poluării atmosferice, ajung anual la multe miliarde de dolari.

Unul din sectoarele mari producătoare de noxe este și cel al industriei de automobile, care, prin arderea incompletă a carburanților utilizați, duce la permanenta creștere a concentrației oxidului de carbon (CO), a hidrocarburilor (HC) și a oxizilor de azot (NO_x), în atmosferă.

Datorită acestui fapt, marii producători de automobile au trecut la realizarea de convertoare catalitice, depoluante care, montate pe traseul de evacuare al gazelor de eșapament, duc la reducerea substanțială a concentrațiilor de noxe evacuate.

Astfel, începând cu anul 1992, utilizarea convertoarelor catalitice, depoluante, va deveni normă internațională, pentru toți producătorii de automobile, omologarea noilor modele făcându-se după norma Europeană ECF 15/04, în care cantitățile de substanțe nocive, fixate în g/test, sunt limitate la:

- oxid de carbon (CO) : 58 ... 110 g/test;

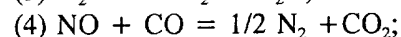
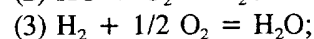
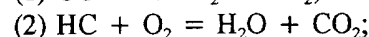
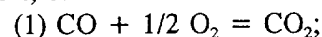
- hidrocarburi (HC) + oxizi azot (NO_x) : 19...28 g/test;

Convertoarele catalitice, depoluante, compuse din: suportul catalitic, metalele nobile, depuse pe suportul catalitic (catalizatorul propriu-zis),

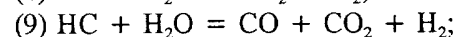
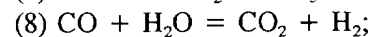
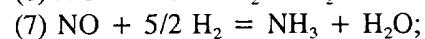
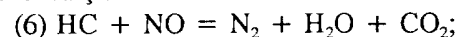
aditivi (promotori), asamblate într-o incintă metalică, izolată termic, au fost utilizate încă din anul 1980 în SUA, pentru reducerea poluării, datorită gazelor de eșapament, evidențiindu-se, în urma experimentelor și testelor făcute, rolul hotărâtor al catalizatorului propriu-zis, format din metale sau amestecuri de metale nobile, cum ar fi: rhodiu, platină, paladiu, iridiu, rutheniu, oxid de ceriu și al suportului, pe care aceste metale sunt depuse.

Convertorul catalitic, tricomponent, este utilizat pentru conversia ridicată a: oxizilor de azot (NO_x) în N₂ și O₂, oxizilor de carbon (CO) în CO₂, hidrocarburilor (HC) în CO₂ și H₂O.

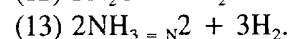
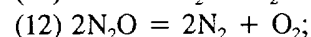
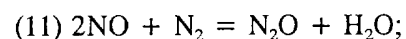
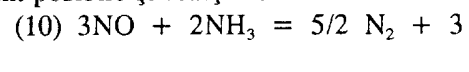
Principalele reacții, care au loc în timpul transformărilor suferite de amestecul de gaze, la contactul cu sistemul catalitic, depus pe suport, sunt date de următoarele ecuații:



De asemenea și:



Mai sunt posibile și reacțiile:



Produsele finale, urmărite, sunt N₂, CO₂ și H₂O.

Aceste reacții sunt favorizate, din punct de vedere termo-dinamic, de temperatură, temperatura de demaraj, a unui convertor catalitic, fiind aceea când acest dispozitiv transformă 50% din componentele nocive în substanțe netoxice. Ea este de aproximativ 250°C.

S-a observat că, începând cu 300°C, aproximativ 90% din substanțele nocive sunt, în medie, transformate, gazele de eșapament atingând temperatura sus menționată la ieșirea din convertorul catalitic, după aproximativ 1600 m rulare.

Selectivitatea convertorului catalitic, tricomponent, constă în tendința mai pro-

nunțată de a promota oxidarea CO și HC (reacțiile 1 și 2) în defavoarea H_2 (reacția 3) și la un raport crescut aer/combustibil (L) reducerea NO (reacțiile 4,5 și 6) în defavoarea H_2 .

Există o gamă foarte variată de convertoare catalitice.

Acestea sunt constituite dintr-un suport catalitic, pe care se depune, printr-o metodă adecvată, funcție de natura suportului catalizatorului propriu-zis, întregul sistem fiind izolat termic și introdus într-un ansamblu metalic, ce asigură protecția metalică, sistemul fiind conectat la galeriile de evacuare a gazelor de eșapament.

Luat ca entitate de sine stătătoare, convertorul catalitic nu poate atinge performanțe deosebit de bune, privind reducerea agenților poluanți și de aceea, el are un loc bine stabilit în cadrul sistemelor depoluante, montate pe autoturisme.

Suporturile catalitice, utilizate la convertoarele catalitice, tricomponente, sunt constituite de obicei din două categorii de materiale:

- materiale ceramice, refractare, poroase;
- materiale metalice.

Materialele ceramice pot fi de tip oxid metalic (alumină, magnezie, zirconie, silice sau combinații, incluzând două sau mai multe componente).

Suporturile catalitice, fabricate din aceste materiale, se obțin de obicei printr-o tehnologie complexă, de extrudare verticală, printr-o filieră, combinată cu un tratament termic al cilindrului extrus, obținut.

Aceste suporturi catalitice, ceramice, după depunerea metalelor catalitice pe suprafața lor, joacă rolul unui convertor catalitic, liniar, principalul dezavantaj fiind acela al lipsei canalelor de fluaj pentru gazele de eșapament cât și lipsa posibilității de turbionare a acestora, ducând la scăderea randamentului de conversie radială a curentului de gaze, datorită neomogenității temperaturii gazelor.

Spre deosebire de acestea, suporturile catalitice metalice sunt alcătuite din tablă de oțel, profilată și perforată, în așa fel încât, la plierea și montarea acesteia, în ansamblul metalic, să permită o turbionare și distribuție

foarte bună a gazelor de eșapament, ceea ce face posibilă scurtarea considerabilă a lungimii suportului.

Literatura de brevete este foarte bogată în acest domeniu, prezentând foarte multe soluții de gonflare, perforare și ondulare a suportului catalitic, din tablă de oțel, în așa fel încât, conversia gazelor la trecerea prin convertor să fie optimă.

Marele dezavantaj al acestor suporturi constă însă, în tehnologia foarte complexă de realizare, necesită operații de profilare, sudare și asamblare și implicit în nivelul prețului acestora.

Procedeul conform invenției elimină dezavantajele procedeelor cunoscute, prin aceea ca folosește un polimer celular, cu rol de suport, obținut printr-o reacție de copoliadiție dintre un poliester polioli și un poliizocianat reticulat, având celule deschise, în proporție de 100%, turnat sub formă de cilindri, cu diametrul de 100 mm și fasonat la presiuni cuprinse între 15 și 22 mm, care este supus unor operații pregătitoare, constând în degresare alcalină, spălare, neutralizare, condiționare superficială într-un agent oxidant, spălare sensibilizare, activare superficială, conductibilizare chimică, după care este supus metalizării, prin depunerea electrolică a trei straturi : de cupru, nichel și crom.

Se obține în acest fel un suport catalitic, celular, tridimensional, foarte rezistent, din punct de vedere mecanic, având o mulțime de canale și spații interconectate care, comparativ cu suporturile catalitice cunoscute până în prezent, oferă:

- o foarte bună turbionare a fluxului gazelor de eșapament;
- o foarte bună egalizare radială și termică a fluxului gazelor;
- îmbunătățirea în mod substanțial a fluajului fluxului de gaze (prin divizarea și recombinația subfluxurilor de gaze într-un flux principal), care îmbunătățește eficiența catalitică a suportului;
- posibilitatea construcției unui convertor catalitic mai scurt în direcția de curgere a gazului;

- prețul de realizare al suportului mult mai redus (aproximativ 45%) comparativ cu celelalte tipuri de suporturi.

Gradul, în care un filtru permite

trecerea particulelor aflate în suspensie din gazele de eşapament, depinde şi de volumul liber sau porozitatea filtrului şi de mărimea porilor, volumul porilor reprezentând 80...90% din volumul total, ocupat de suportul catalitic propriu-zis.

Porozitatea se obţine, măsurând densitatea materialului filtrant şi volumul filtrului (suportului catalitic).

$$\text{porozitate (\%)} = \frac{\text{greutate filtru}}{\text{densitate material filtru} \times \text{filtru} \times 100}$$

În general, suporturile catalitice au densitatea porilor de 15 - 50 pori/25 mm şi o permeabilitate pentru aer de $400-800 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$.

Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenţiei.

Un polimer celular, obţinut printr-o reacţie de copoliadiţie dintre un poliester polioliol (A) şi un poliizocianat (B), reticulat, având celulele, în proporţie de 100%, deschise, este turnat sub formă de cilindri prin tehnologia Reeves Brothers, descrisă în US 3325573 (1964), la diametrul de 100 mm şi o lungime, obţinută prin tăierea în sectoare, la grosimi cuprinse între 15 şi 220 mm.

Polimerul celular astfel obţinut având caracteristicile: densitatea 30 kg/m^3 , rezistenţa la compresiune 40% - 3,8 KPa, alunecarea la rupere - 180%, rezistenţa la rupere - 110 KPa, este condiţionat prin aplicarea următoarelor tratamente:

1. *Conductibilizarea chimică superficială.* Principiul conductibilizării chimice superficiale constă în transformarea suprafeţei polimerului celular din izolatoare în conducătoare electrice, în vederea utilizării electrolizei ca procedeu de acoperire triplustrat.

Conductibilizarea chimică superficială cuprinde următoarele etape:

a). *Degresarea polimerului celular.* S-a efectuat în vederea îndepărtării urmelor de grăsimi prin saponificare, la temperatura de 75°C , cu o soluţie având următoarea compoziţie : sodă caustică - NaOH - 40 g/l, fosfat trisodic - $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ - 8 g/l, carbonat de sodiu - Na_2CO_3 - 15 g/l, detergent organic - 1 g/l, la un timp de imersie de 5 min.

b). *Spălarea.* După degresare, piesele

din polimer celular sunt spălate în apă caldă, la 40°C , timp de 2 min, apoi în apă rece curgătoare 2 min.

c). *Neutralizarea.* Alcalinitatea remanentă, provenită de la operaţia de degresare şi spulare, se neutralizează prin imersia pieselor din polimer celular într-o soluţie de HCL 0,1 n, timp de 1 min, la temperatura camerei.

d). *Condiţionare superficială.* În vederea transformării grupărilor în normal hidrofile şi deci, sensibile la soluţii apoase de metalizare, prin reducere chimică, se utilizează tratamente superficiale de oxidare cu agenţi chimici.

Totodată, agenţii de oxidare superficială au şi o acţiune decapantă, producând pe suprafaţa polimerului un microrelief de cavităţi microscopice, microcavităţi cu o importanţă deosebită la aderenţa finală a straturilor metalice.

Grupările hidrofile, puse în libertate în urma agenţilor de oxidare, precum şi microcavităţile formate, constituie centri de recepţie ai germenilor metalici, din etapele următoare: în vederea condiţionării superficiale, s-a utilizat un agent oxidant, format din: permanganat de potasiu KMnO_4 - 47 g, apă - 1000 ml. hidroxid de potasiu (KOH soluţie 40%) până la $\text{pH} = 12,5$ la temperatura camerei şi un timp de imersie de 3 min.

e). *Spălarea.* Această etapă are rolul de a elimina la maximum urmele de agent oxidant remanent.

Spălarea se execută cu apă la temperatura ambiantă, timp de 2 min.

f). *Sensibilizarea.* Etapa constă în absorbţia pe suprafaţa piesei, a unor ioni puternic reducători, îmbunătăţind totodată considerabil depunerea germenilor metalici, din etapa de activare.

Sensibilizarea pieselor din polimeri celulari se efectuează într-o soluţie acidă de clorură stanoasă, de următoarea compoziţie: clorură stanoasă - SnCl_2 - 35 g, apă - 1000 ml, hidrochinonă - 0,01 g, acid clorhidric HCL (37%) până la $\text{pH} = 1...2$. Timpul de imersie este de 2 min, la temperatura ambiantă.

g). *Spălarea.* Se efectuează cu apă, la temperatura ambiantă, timp de 1 min. Această spălare nu lasă pe suprafaţa pieselor din

polimeri celulari decât ionii de staniu Sn^{+2} , puternic legați de microstructură.

h). *Activarea suprafeței.* Activarea constă în imersia suprafeței sensibilizate într-o soluție, conținând ioni ce aparțin unui metal catalitic, ușor reducător, care se găsește redus la stare metalică, în toate punctele unde în prealabil sarea reducătoare stanoasă a fost absorbită.

Pentru activitatea suprafeței pieselor din polimer celular, se folosește o soluție amoniacală de azotat de argint, cu următoarea compoziție: azotat de argint AgNO_3 - 3,8 g/l, hidroxid de amoniu NH_4OH - 11 cm³, coloid protector - 1 g/l, apă - 1000 cm³, la temperatura camerei, la un timp de imersie de 3 min.

i). *Spălarea.* Spălarea se produce în vederea eliminării urmelor de soluție de activare, cu debite de apă reduse, la temperatura ambiantă de 2...3 min.

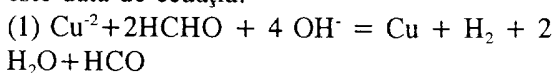
j). *Conductibilizarea chimică.* După tratamentele preliminare prezentate, are loc conductibilizarea chimică a pieselor din polimer celular.

Conductibilizarea chimică se poate realiza, în această etapă a procesului de metalizare, cu ajutorul soluțiilor apoase, metalice, reducătoare.

Având în vedere structura celulară tridimensională, a piesei supuse conductibilizării, s-a adoptat tehnica conductibilizării prin cuprare în imersie, obținându-se, în final, un strat subțire de metal redus.

Baia de cuprare utilizată este compusă dintr-un compus de cupru solubil în apă, dintr-un agent de compresare cupric, formaldehidă, dintr-un agent aditiv, 2-(2-piridil)-benzimidazol și dintr-un compus alcalin pentru a menține pH-ul soluției apoase la 11...14.

Reacția chimică de depunere a cuprului este dată de ecuația:



Reacția chimică include o reacție de oxidare a formaldehidei de către gruparea OH^- și o reacție de reducere a ionului de cupru.

Reacția de oxidare a formaldehidei de către gruparea OH^- este o reacție catalitică, datorită unor metale catalitice, cum ar fi: platina, aur, argint, paladiu și cupru.

Deoarece, însuși cuprul depozitat

acționează ca un catalizator foarte eficient, reacția depunerii cuprului continuă să mărească grosimea peliculei de cupru depus.

Soluția, pentru conductibilizare prin cuprare, a pieselor din polimer celular, folosită, are următoarea compoziție:

- sulfat de cupru (CuSO_4) x 5 H_2O ... 8,5 g/l;
- clorură de nichel NiCl_2 x 6 H_2O ... 2,5 g/l;
- tartrat de sodiu ... 23 g/l;
- carbonat de sodiu Na_2CO_3 ... 2,7 g/l;
- hidroxid de sodiu NaOH ... 5 g/l;
- formaldehidă (soluție 37%) ... 28 ml/l;
- pH-ul soluției ... 12;
- viteza de cuprare a pieselor 0,85 $\mu\text{m/h}$.

Temperatura de lucru a băii de conductibilizare este de 75°C, la un timp de staționare a pieselor în baie de 50 min. După această etapă, piesele din polimer celular, conductibilizate, pot fi acoperite cu mare ușurință, pe cale electrochimică, în vederea îmbunătățirii proprietăților fizico-mecanice, până la nivelul metalelor respective.

Astfel, piesele din polimer celular, conductibilizate, sunt introduse în continuare, într-un electrolizor, pentru depunerea unui strat subțire de cupru netensionat.

Introducerea pieselor în electrolizor de face sub tensiune, pentru a evita dizolvarea chimică a stratului conductibil.

Stratul netensionat de cupru se obține din electroliți ușor acidulați, pentru care se folosește următoarea receptură:

- sulfat de cupru CuSO_4 ... 150 g/l;
- acid sulfuric concentrat ... 7 g/l;
- alcool etilic ... 30 ml/l.

Temperatura de lucru a băii este cea ambiantă, densitatea de curent fiind de 1 ... 2 A/dm², fără agitarea electrolitului.

După realizarea stratului subțire de cupru netensionat, piesa din material celular este trecută într-un alt electrolit de cuprare, mai concentrat, din care se depune metalul până la o grosime echivalentă cu consolidarea definitivă a piesei (0,35 mm la o densitate de curent de 15,5 A/dm², timp de 30 min).

Soluția de cuprare concentrată are următoarea compoziție:

- sulfat de cupru ... 250 g;
- acid sulfuric concentrat ... 70 g;

- apă ... 1000 g.

După cuprare, piesele realizate din material celular, care au deja structura tridimensională rigidizată, sunt nichelate într-o baie, cu următoarea compoziție:

- sulfat de nichel ... 280 g/l;
- clorură de nichel ... 35 g/l;
- acid boric ... 30 g/l;
- laurilsulfat de sodiu ... 0,1 g/l.

Baia de nichelare lucrează la următorii parametrii:

- temperatura băii ... 45...55°C;
- pH-ul ... 4,5...5;
- densitatea de curent... 3 / 15 A/dm²;
- timp de staționare a pieselor în baie

... 25 min.

În continuare, în vederea îmbunătățirii stabilității chimice, a rezistenței la uzură mecanică și termică, piesele de material celular cuprate și nichelate sunt supuse unui tratament de cromare neagră, mată, într-o baie de compoziție:

- anhidridă cromică CrO₃ ... 210 g/l;
- clorură de nichel ... 22 g/l;
- acid acetic ... 5 ml/l.

Densitatea de curent folosită este de 120 A/dm², la un timp de staționare a pieselor în baie de 10 min.

Piesele obținute prin tehnologia prezentată pot fi utilizate cu succes ca suporturi catalitice, pentru convertoarele catalitice, tricomponente, depoluante, metalele catalitice, pentru această aplicație, putând fi depuse pe suportul astfel realizat printr-o tehnologie adecvată.

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui suport catalitic, pentru convertoarele depoluante, utilizate în autoturisme, constând dintr-un polimer celular, metalizat, caracterizat prin aceea că folosește un polimer celular, cu rol de suport, obținut printr-o reacție de copoliadiție, dintre un poliester polioli și un poliizocianat, având celule deschise, în proporție de 100%, turnat sub formă de cilindri, cu diametrul de 100 mm și fasonat, la grosimi cuprinse între 15 și 22 mm, care este

supus unor operațiuni pregătitoare, constând în degresarea alcalină, spălare, neutralizare, condiționare superficială, într-un agent oxidant, spălare, sensibilizare, activare superficială, conductibilizare chimică, după care este supus metalizării prin depunere electrolitică a trei straturi de cupru, nichel și crom.

2. Procedeu de obținere a unui suport catalitic, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, degresarea alcalină se realizează la temperatura de 75°C, prin imersia materialului polimeric, timp de 5 min, într-o soluție, conținând 40 g/l hidroxid de sodiu, 8 g/l fosfat trisodic, 15 g/l carbonat de sodiu, 1 g/l detergent organic, urmată de spălarea în apă caldă și rece, neutralizare într-o soluție acidă, condiționare superficială într-o soluție oxidantă pe bază de permanganat de potasiu și hidroxid de potasiu, timp de 3 min, la temperatura camerei, spălare cu apă, sensibilizarea într-o soluție de clorură stanoasă, hidrochinonă, acid clorhidric până la un pH=1-2, timp de 2 min, la temperatura camerei, urmată de spălare și activare superficială, într-o soluție conținând 3,8 g/l azotat de argint, 11 cm³ hidroxid de amoniu, 1 g/l coloid protector, la temperatura camerei, timp de 3 min, după care are loc o conductibilizare chimică, realizată cu o soluție cu pH = 12, conținând 8,5 g/l sulfat de cupru, 2,5 g/l clorură de nichel, 23 g/l tartrat de sodiu, 2,7 g/l carbonat de sodiu, 5 g/l hidroxid de sodiu, 28 ml/l soluție de 37% formaldehidă, viteza de cuprare fiind de 0,85 m/h, la temperatura de 75°C, timp de 50 de min.

3. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, suportul polimeric după pregătire se cuprează electrolitic, într-o soluție formată din 150 g/l sulfat de cupru, 7 g/l acid sulfuric concentrat, 30 ml/l alcool etilic, la o densitate de curent de 1,2 A/dm², urmată de o cuprare de consolidare, la o densitate de curent de 15,5 A/dm², timp de 30 min, într-o soluție cu compoziția 250 g/l sulfat de cupru, 70 g/l acid sulfuric.

4. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, peste stratul de cupru, se depune un strat de nichel, prin nichelare electrolitică, într-o baie formată din 280 g/l sulfat de nichel, 35 g/l clorură de

niel, 30 g/l acid boric, 0,1 g/l laurilsulfat de sodiu, la o temperatură a băii de 45...55°C, $pH=4,55$, densitate de curent 3...15 A/dm² și un timp de staționare a pieselor în baie de 25 min.

5. Procedu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, suportul polimeric

se acoperă în final, cu un strat de crom, prin cromare electrolitică, neagră, într-o baie care conține 210 g/l anhidridă cromică, 22 g/l clorură de niel, 5 ml/l acid acetic, la o densitate de curent de 120 A/dm² și un timp de staționare de 10 min.

Președintele comisiei de invenții: **chim. Iliescu Octavian**

Examinator: **ing. Ștefan Rodica**

