

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00674

(22) Data de depozit: 24/10/2019

(41) Data publicării cererii:
29/04/2021 BOPI nr. 4/2021

(71) Solicitant:
• NANOM MEMS S.R.L.,
STR. GEORGE COȘBUC NR.9, RÂȘNOV,
BV, RO

(72) Inventatori:
• COBIANU CORNEL,
ȘOS. BUCUREȘTI- MĂGURELE NR.72 D,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• GHEORGHE MARIN, STR.FLORILOR
NR.26, RÂȘNOV, BV, RO

(54) PELISTOR CU MATERIAL CATALITIC BINAR PE BAZĂ
DE METAL PREȚIOS ȘI PROCEDEU DE REALIZARE
AL ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un senzor catalitic pentru detecția gazelor inflamabile folosind materiale catalitice compozite pe bază de paladiu și la un procedeu de realizare a acestuia. Senzorul conform invenției este constituit dintr-un detector care conține materialul catalitic compozit cu formula generică $Pd - MeO_x$ care este aplicat pe un suport necatalitic de $4\% La - Al_2O_3$ unde $Me = Co, Zr, Ce, Mn, Ni, Fe$ sau Cu iar x este un număr real pozitiv din intervalul (1...4), procentul de masă al cationilor de Pd precum și al cationilor de Me fiind cuprins între 0,1...5% din masa amestecului $Pd - MeO_x - (4\% La - Al_2O_3)$. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

1) fabricarea unei capsule care conține patru electrozi metalici care trec printr-o ambază și care se conectează la circuitul electric exterior și la detector respectiv compensator,

2) sudura unui filament din platină bobinat între doi electrozi care vor forma detectorul,

3) sudura unui filament din platină bobinat între ceilalți doi electrozi care vor forma compensatorul,

4) fabricarea materialului catalitic al detectorului din compozite binare de tip $Pd - MeO_x$ unde $Me = Co, Zr, Ce, Mn, Ni, Fe, Cu$ aplicat pe alumina $4\% La - Al_2O_3$ iar x este un număr real pozitiv din intervalul (1...4),

5) fabricarea pastei de material catalitic prin dispersie în etanol și a pastei de material necatalitic al compensatorului prin dispersia aluminei comerciale în

etanol, în vederea obținerii unor suspensii aplicabile prin metoda picurării pe zonele bobinate ale filamentelor de Pt a detectorului și compensatorului, pentru a forma biluțele centrale catalitică și necatalitică ale acestora, 6) conectarea senzorului la o punte electrică Wheatstone pentru tratamentul termic al biluțelor până la o temperatură de $400^\circ C$.

Revendicări: 8
Figuri: 2

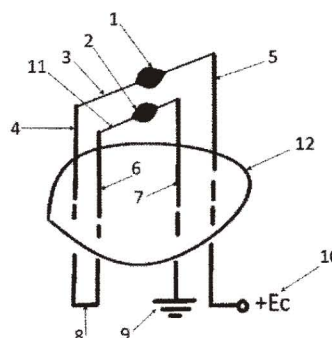


Fig. 1



Pelistor cu material catalitic binar pe bază de metal prețios și procedeu de realizare al acestuia

Descriere

Asigurarea condițiilor de siguranță în exploatarea zacămintelor de cărbune a fost încă de la începutul secolului trecut un motiv important pentru dezvoltarea de instrumente pentru detecția emisiilor de gaze toxice și explozive (1-3). Sensorii dezvoltați pe plan mondial pentru detecția acestor gaze au fost într-o primă etapă formați dintr-o rezistență autoîncălzită pe care se făcea combustia catalitică a gazelor explozive și care în acest fel își măreau rezistența electrică ca urmare a reacțiilor exoterme care aveau loc pe suprafața firului de platină. Această mărire de rezistență era astfel indicatorul că în acea zonă existau gaze explozive. Acest tip de senzor era însă instabil din punct de vedere funcțional deoarece pentru obținerea oxidării catalitice a gazelor pe suprafața platinei, rezistența trebuia încălzită la temperaturi foarte mari la care avea loc fenomenul de sublimare a atomilor de platină și astfel se modifica geometria și deci valoarea rezistenței de platină, chiar în absența gazelor explozive, și deci apăreau alarme false.

Așa cum se va arăta în descrierea patentelor din anii 1960+, în etapa următoare acești senzori au fost optimizați din punct de vedere constructiv prin acoperirea firului de platină cu material ceramic cu rol catalitic astfel încât firul de platină nu a mai fost adus la o temperatură așa de ridicată, astfel evitându-se fenomenul de instabilitate descris mai sus. Acești senzori catalitici au fost denumiți pelistori, ca urmare a modului de construcție a lor în care exista materialul ceramic (pellet) deșus pe o rezistență de platină (resistor) și deci "pellet+ resistor=pelistor".

Rolul materialului catalitic este esențial în funcționarea senzorului deoarece reacția de combustie dintre un gaz inflamabil de tipul metanului (CH_4) și oxigen (aer) are loc în aer în mod normal la temperaturi foarte înalte de peste 1000°C , în timp ce în prezența materialului catalitic această reacție poate coborî până la $450\text{-}500^\circ\text{C}$. Acești senzori catalitici au avantajul că pot detecta practic orice gaz inflamabil de la hidrogen, până la monoxid de carbon și hidrocarburi (metan, etan, propan, butan, etc.) și compuși volatili organici (VOC), ceea ce îi face foarte utili în aplicațiile de monitorizare a aerului cu potențial de explozie cu ajutorul instrumentelor portabile, de tipul celor folosite în minele de cărbuni (1-3). Denumirea comercială a acestor senzori catalitici de gaze inflamabile este de pelistori, conform explicației de mai sus.

În Fig. 1 se prezintă schematic un senzor catalitic care conține filamentul rezistiv de platină sub forma unei mici bobine peste care se depune o mică cantitate de material catalitic, care va forma biluța 1 care are un diametru de maxim 0.5 mm și unde are loc reacția de combustie a gazelor inflamabile. Această rezistență de platină este încălzită prin aplicarea unui curent electric și care produce astfel o temperatură de circa $450\text{-}500^\circ\text{C}$ pe suprafața biluței catalitice. În momentul în care în aer se află un gaz inflamabil acesta va reacționa cu oxigenul din aer și această reacție de combustie care este exotermă va determina o creștere suplimentară a temperaturii biluței care se va transmite și la firul de platină care astfel își va crește astfel rezistența electrică. Această modificare de rezistență electrică va fi apoi detectată și astfel se va indica prezența gazului inflamabil în acel mediu.

Pentru detecția modificării rezistenței electrice a pelistorului în prezența unui gaz inflamabil se folosește o punte Wheatstone așa cum este prezentată în Fig. 2. Folosind această schemă electrică din Fig. 2 se poate explica foarte simplu de ce pelistorii sunt realizați în pereche, în care unul dintre ei se numește detector (D) și are rolul de detecta gazul inflamabil iar cel de-al doilea se numește compensator (C) și are rolul de element de referință, a cărui rezistență electrică nu se modifică în prezența gazului inflamabil. Din modul în care au fost descrise cele două dispozitive devine evident că numai biluța 1 a detectorului conține material catalitic. Acest lucru se obține prin impregnarea metalului prețios de tip platină numai pe alumina folosită la construcția detectorului, în timp ce biluța 2 a compensatorului C conține doar materialul necatalitic de tipul aluminei poroase de exemplu. Pe baza figurii 2 se poate deduce că această punte Wheatstone este compusă din două divizoare rezistive conectate în paralel din punct de vedere electric. Primul divizor este compus din înserierea celor doi pelistori, D și C descriși mai sus, și a căror rezistență electrică este egală în aer curat, necontaminat cu gaze inflamabile, iar al doilea divizor se formează prin conectarea în serie a celor două rezistențe electrice R_1 și R_2 de valori egale. Această punte Wheatstone se alimentează fie în tensiune constantă așa cum se prezintă în Fig. 2, fie în curent constant. Prin construcție, rezistența electrică a celor doi pelistori D și C este de 2-3 Ω la temperatura camerei, și poate ajunge până la valori de 5-6 Ω la temperaturi de 400-500°C, având în vedere coeficientul pozitiv de temperatură al rezistenței de platină. Rezistențele electrice ale rezistoarelor R_1 și R_2 sunt mult mai mari și ajung până 1-10 k Ω astfel încât cea mai mare parte curentului electric ce curge prin brațele punții Wheatstone să treacă prin cei doi pelistori care astfel vor avea o temperatură destul de ridicată. Puntea Wheatstone se proiectează astfel încât tensiunea de ieșire, V_o din Fig. 2 să fie egală cu zero când senzorul este plasat în aer curat. Pentru a se realiza a această tensiune de zero, se conectează în paralel pe punte și un potențiomtru R_p care are rol de reglaj al acestei tensiuni. Astfel, orice posibilă ne-împerechere a valorilor rezistențelor R_1 și R_2 ori a detectorului D și a compensatorului C se poate corecta prin rotirea cursorului potențiometrului astfel ca în final să se obțină valoarea zero a tensiunii V_o . La expunerea punții Wheatstone din Fig. 2 într-un mediu care conține gaze inflamabile, are loc combustia acelor gaze pe biluța 1 a detectorului D și astfel rezistența electrică a detectorului D va crește și astfel puntea se dezechilibrează ceea ce va face ca tensiunea electrică la ieșirea din punte V_o să fie diferită de zero. Valoarea variației de tensiune V_o față de zero va fi o indicație a concentrației de gaze inflamabile din mediul ambiant în care este amplasat senzorul.

Metalele prețioase folosite la fabricarea biluței catalitice 1 a detectorului D pot fi de tipul platină, paladiu, iridiu, osmiu, ruteniu sau reniu, care se impregnează într-un material ceramic poros de tipul alumina (Al_2O_3), oxid de zirconiu (ZrO_2). Biluța 1 a compensatorului C, este fabricată doar din materialul ceramic de tipul alumina, așa cum s-a precizat și mai sus, fără a se mai adăuga și metalul prețios. Rezistența firului de platină a compensatorului C va depinde numai de curentul electric care va trece prin aceasta și deci nu va fi influențată de gazele inflamabile, deoarece pe suprafața aluminei nu se face cataliza combustiei acelor gaze, decât la temperaturi de peste 700°C.

Patentele investigate pe această temă a fabricației senzorilor catalitic scot în evidență aspectele prezentate mai sus și vor fi descrise pe scurt în cele ce urmează.

Brevetul de invenție **US 3092799** (denumit "Apparatus for Detecting Combustible Gases Having an Electrically Conductive Member Enveloped in A Refractory Material") acordat lui Alan Richard Baker în 4 iunie 1963 descrie modul de lucru al pelistorilor și arată rolul coeficientului pozitiv de temperatură al metalului prețios ca idee de bază a funcționării pelistorului.

Tehnologia prezentată de inventator pentru detector este formată din următoarele etape :

1. Fabricarea rezistenței din platină sub forma unei bobine și contactarea capetelor acesteia la doi electrozi.
2. Acoperirea filamentului cu un strat protector din sticlă, sau alumină prin picurarea unei soluții aferente de hidroxid de siliciu, sau de azotat de aluminiu dizolvat în apă, urmată de încălzirea filamentului prin propria alimentare la tensiune electrică. Procesul acesta de picurare și încălzire se poate relua de câteva ori.
3. Impregnarea materialului suport cu soluții apoase ale precursorilor de materiale nobile și alumină (PdCl_2 și $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) și picurarea acestui amestec lichid peste filamentul încălzit prin aplicarea unei tensiuni electrice la capetele filamentului. Acest proces se poate repeta de mai multe ori până la obținerea unei catalizator solid sub forma unei mici sfere în jurul filamentului bobinat și protejat inițial cu sticlă sau alumină.

În vederea realizării compensatorului, care în viziunea autorului aceluși patent nu trebuie expus la aerul contaminat (are deci cameră proprie cu ambient controlat), procesul tehnologic de mai sus este continuat cu încă un pas tehnologic care constă în acoperirea materialului catalitic cu un strat care nu are proprietăți catalitice cum ar fi oxidul de crom, astfel încât acest compensator să nu-și modifice rezistența datorită prezenței gazului inflamabil. Prin construcție, rezistența electrică a detectorului și a compensatorului sunt egale, atât la temperatura camerei cât și la temperatura de lucru, câtă vreme detectorul este expus la un mediu ambient lipsit de gaze inflamabile.

Odată realizați, detectorul și compensatorul sunt conectați într-o punte Wheatstone care este perfect echilibrată atunci când detectorul este plasat în aer curat și deci tensiunea de ieșire din punte este egală cu zero. În momentul în care detectorul este expus la mediu ce conține gaze inflamabile, rezistența electrică a acestuia se modifică iar tensiunea electrică la ieșirea din puntea Wheatstone este diferită de zero, ceea ce semnalează prezența gazului inflamabil.

În brevetul de invenție **US 3117843**, (intitulat Detection or Analysis of Gases) acordat lui Alan Richard Baker în 14 ianuarie 1964, același autor descrie modul de realizare a instrumentului care utilizează cei doi senzori cuplați în puntea Wheatstone și prezintă ca noutate faptul că detectorul și compensatorul sunt expuși la același tip de mediu ambient astfel încât toate modificările datorate îmbătrînirii celor doi senzori să fie identice, iar prin măsurarea diferențială să poată fi eliminate aceste modificări de comportament electric, pentru a nu obține informații eronate de la puntea Wheatstone. În acest patent se precizează în mod explicit că rezistența filamentului din metal prețios are dublu rol, ea fiind folosită atât ca element de încălzire a filamentului și a materialului catalitic cât și ca senzor rezistiv de temperatură.

Brevetul de invenție **US3200011** (intitulat Electrically Heatable Filaments) acordat lui Alan Richard Baker în 10 august 1965 se referă la o metodă de fabricație a unui dispozitiv cu încălzire

electrică pentru detecția gazelor combustibile în aer prin utilizarea modificării rezistenței electrice a unui filament încălzit electric. Metoda constă în acoperirea filamentului rezistiv cu un material refractar, adăugarea unui catalizator la materialul refractar și apoi acoperirea întregului ansamblu astfel obținut cu încă un strat refractar. În final dispozitivul astfel obținut este încălzit la 1000°C pentru a facilita catalizatorului să difuzeze la suprafața exterioară. Catalizatorul se obține prin amestecul de paladiu, platină și alumină. Detaliile de compoziție a materialului catalitic sunt exact cele prezentate în brevetul anterior al aceluiași autor, respectiv **US 3092799**.

Brevetul **US 3564474** (intitulat Electrically Heatable Elements) acordat lui Jack Graham Firth și Alfred Guest în 16 februarie 1971 se referă la un element încălzit electric compus din filament metalic, un material impermeabil la gaze care conține o sticlă cu punct de înmuiere sub 1500°C, care este folosită pentru protecția filamentului și un material catalitic care se depune pe suprafața exterioară a acestui material impermeabil la gaze. Materialul impermeabil la gaze poate fi realizat și prin amestecul dintre un material poros refractar și o sticlă. Un astfel de material impermeabil la gaze cu punct de înmuiere la 920°C are compoziția SiO₂ 54.3%, Al₂O₃ 21%, B₂O₃ 8%, CaO 13.5%, BaO 3.1%.

Brevetele de invenție enumerate demonstrează în mod evident că materialul catalitic folosit la fabricarea biluței 1 a senzorului catalitic detector D, din Fig. 1 și 2 este bazat pe impregnarea unui material ceramic poros de tip alumină cu metal prețios din grupul platină.

În prezent, cercetarea materialelor catalitice pentru combustia gazelor inflamabile este motivată de cerințele de diminuare a poluării introduse de industria de automobile ca urmare a gazelor de eșapament care conțin combustibil fosil neconsumat. Aceste gaze odată ieșite în atmosferă contribuie la obținerea efectului de seră. Pentru a remedia această situație se cer materiale catalitice care să efectueze combustia la temperaturi cât mai mici, astfel încât metanul să fie oxidat și astfel convertit în CO₂ și apă. De menționat că impactul metanului asupra formării gazelor cu efect de seră este de cel puțin 20 de ori mai mare decât al CO₂ !.

În acest context, cercetările la nivel mondial de combustie catalitică a gazelor inflamabile au mers pe două direcții mari. O primă direcție este cea referitoare la eliminarea integrală a metalului prețios, caz în care s-au încercat materiale catalitice nenobile atât sub forma de oxizi metalici simpli cum ar fi oxidul de cobalt (1-3), oxidul de mangan (1-3), cât și compozite binare (CeO₂-MnOx) (4), ternare (Ni-YSZ) (5) ori cuaternare (Ni,Co-YSZ) (5) de oxizi metalici care să realizeze oxidarea metanului și a celorlalte gaze inflamabile la temperaturi chiar sub 400°C (6). Această direcție este în plină desfășurare la nivel de cercetare pentru optimizarea catalizatorilor cu trei căi care sunt prezenți pe țeava de eșapament de la automobile. O a doua direcție de cercetare de materiale catalitice pentru oxidarea completă a metanului o constituie acele materiale de tip compozit care conțin în ele atât metalul prețios cât și un oxid metalic, astfel încât performanțele funcționale ale catalizatorilor tradiționali în care metalul prețios era impregnat în alumina poroasă să fie îmbunătățite atât din punct de vedere al temperaturii la care are loc combustia cât și al stabilității pe termen lung a performanțelor catalitice, atât la temperaturi coborâte cât și la temperaturi mai înalte (1-3, 7-19). Din păcate aceste rezultate de cercetare nu sunt aplicate și la realizarea unor noi generații de senzori catalitici cu performanțe catalitice ridicate la temperaturi coborâte astfel încât să se obțină noi generații de pelistori cu consum redus de putere electrică.

În prezenta cerere de brevet de invenție, în baza rezultatelor obținute de direcția a doua de cercetare de mai sus noi propunem un nou sistem de detecție de gaze inflamabile format din detectorul D și compensatorul C în care biluța 1 cu material catalitic a detectorului D conține material catalitic este de tip Pd-MeOx/Al₂O₃, cu Me=Co, Zr, Ce, Mn, Ni, Fe, Cu. În plus compensatorul C are ca element de noutate înlocuirea aluminei pure cu o alumină modificată prin adăugarea de lantan în cantitate de 4 procente din masa totală (4% La-Al₂O₃). Această alumină este un produs comercial cu denumirea de PURALOX TH 100/150 L4 TH 100/150 L4 al firmei SASOL.

Pe baza rezultatelor de literatură s-a demonstrat că metalul prețios cel mai eficient pentru combustia completă a metanului la temperaturi coborâte în mediu bogat în oxigen este paladiul (20), în prezenta invenție metalul prețios care se propune este paladiul.

Tehnologia clasică de realizare a detectorului se bazează pe impregnarea paladiului în alumina poroasă. Din păcate aceasta abordare nu dă rezultate favorabile de activitate catalitică la temperaturi coborâte (21) și suferă de scăderea eficienței catalitice la temperaturi peste 600°C (21), deoarece la aceste temperaturi mai ridicate are loc reducerea speciilor PdO considerate active în combustia metanului în Pd metalic, considerat neactiv. În prezentarea de mai jos vom oferi câteva îmbunătățiri ale tehnologiei de pelistori prin realizarea unor detectoare D (Fig. 1 și Fig. 2) din materiale catalitice pe bază de compozite binare de oxizi metalici și paladiu și aplicate pe suport de alumină PURALOX TH 100/150 L4 TH 100/150 L4.

Un prim exemplu de detector D (Fig. 1 și Fig. 2) cu performanțe îmbunătățite îl reprezintă detectorul fabricat cu material catalitic compus din paladiu și oxid de cobalt, Co₃O₄, depus pe alumina PURALOX TH 100/150 L4, (Pd-Co₃O₄)/(4%La-Al₂O₃), în care Pd este introdus în compoziție în proporție masică de 0.1-5%, iar Co₃O₄ este introdus în proporție masică de 1-5% din masa materialului catalitic astfel obținut.

Un alt exemplu de detector D (Fig. 1 și Fig. 2) cu performanțe îmbunătățite îl reprezintă detectorul fabricat cu material catalitic compus din paladiu și oxid de zirconiu (ZrO₂) depus pe alumina PURALOX TH 100/150 L4, (Pd-ZrO₂)/(4%La-Al₂O₃), în care Pd este introdus în compoziție în proporție masică de 0.1-5%, iar ZrO₂ este introdus în proporție masică de 1-5% din masa materialului catalitic (Pd-ZrO₂)/(4%La-Al₂O₃) astfel obținut.

Un alt exemplu de detector D (Fig. 1 și Fig. 2) cu performanțe îmbunătățite îl reprezintă detectorul fabricat cu material catalitic compus din paladiu și oxid de ceriu (CeO₂) depus pe alumina PURALOX TH 100/150 L4, (Pd-CeO₂)/(4%La-Al₂O₃), în care Pd este introdus în compoziție în proporție masică de 0.1-5%, iar CeO₂ este introdus în proporție masică de 1-5% din masa materialului catalitic (Pd-CeO₂)/(4%La-Al₂O₃) astfel obținut.

Un alt exemplu de detector D (Fig. 1 și Fig. 2) cu performanțe îmbunătățite îl reprezintă detectorul fabricat cu material catalitic compus din paladiu și oxid de mangan (MnOx) depus pe alumina PURALOX TH 100/150 L4, (Pd-MnOx)/(4%La-Al₂O₃), în care Pd este introdus în compoziție în

proporție masică de 0.1-5%, iar MnOx este introdus în proporție masică de 1-5% din masa materialului catalitic (Pd-MnOx)/ (4%La-Al₂O₃) astfel obținut.

Un alt exemplu de detector D (Fig. 1 și Fig. 2) cu performanțe îmbunătățite îl reprezintă detectorul fabricat cu material catalitic compus din paladiu și oxid de nichel (NiO) depus pe alumina PURALOX TH 100/150 L4-TH, (Pd-MnOx)/ (4%La-Al₂O₃), în care Pd este introdus în compoziție în proporție masică de 0.1-5%, iar NiO este introdus în proporție masică de 0.1-5% din masa materialului catalitic (Pd-MnOx)/ (4%La-Al₂O₃) astfel obținut.

Un alt exemplu de detector D (Fig. 1 și Fig. 2) cu performanțe îmbunătățite îl reprezintă detectorul fabricat cu material catalitic compus din paladiu și oxid de fier (Fe₂O₃) depus pe alumina PURALOX TH 100/150 L4 TH, (Pd-MnOx)/ (4%La-Al₂O₃), în care Pd este introdus în compoziție în proporție masică de 0.1-5%, iar Fe₂O₃ este introdus în proporție masică de 0.1-5% din masa materialului catalitic (Pd-MnOx)/ (4%La-Al₂O₃) astfel obținut.

Un alt exemplu de detector D (Fig. 1 și Fig. 2) cu performanțe îmbunătățite îl reprezintă detectorul fabricat cu material catalitic compus din paladiu și oxid de staniu (SnO₂) depus pe alumina PURALOX TH 100/150 L4, (Pd-SnO₂)/ (4%La-Al₂O₃), în care Pd este introdus în compoziție în proporție masică de 0.1-5%, iar SnO₂ este introdus în proporție masică de 0.1-5% din masa materialului catalitic (Pd-SnO₂)/ (4%La-Al₂O₃) astfel obținut.

O metodă posibilă de obținere a materialului catalitic al detectorului D (Fig. 1 și Fig. 2) o constituie metoda impregnării umede incipiente secvențiale, adică a impregnării efectuate în două etape succesive, după cum urmează. În prima etapă are loc impregnarea oxidului metalic (MeOx) în alumina PURALOX TH 100/150 L4, iar apoi, în etapa a doua se face impregnarea paladiului în suportul de PURALOX TH 100/150 L4 impregnat deja cu oxidul metalic MeOx. Mai concret, în prima etapă se face impregnarea precursorului oxidului metalic (MeO_x) respectiv, de forma azotatului (Me(NO₃)_x) sau acetatului metalului respectiv (Me(CH₃COO)_x) în alumina PURALOX TH 100/150 L4 urmată de uscare la 120°C și calcinare la 500°C și apoi în etapa a doua se face impregnarea incipientă a precursorului de paladiu de tipul unei sări a acestuia (exemplu azotatul de paladiu (Pd(NO₃)₂) în suportul compus din alumina PURALOX TH 100/150 L4 impregnată deja cu oxidul metalic anterior, MeOx. Acest proces tehnologic se finalizează prin uscarea materialului catalitic (Pd-MeOx)/(4% La-Al₂O₃) la 120°C timp de 12 ore și și calcinarea acestuia la 500°C în aer, timp de 2 ore.

O altă metodă de obținere a materialului catalitic al detectorului D din Fig. 1 și Fig. 2 o constituie metodă impregnării umede incipiente simultane a oxidului metalic și a paladiului în porii aluminei PURALOX TH 100/150 L4. În acest caz sarea precursorului oxidului metalic și sarea precursorului de paladiului se dizolva separat și apoi cele două soluții se amestecă împreună, iar soluția rezultantă se impregnează în porii aluminei PURALOX TH 100/150 L4 prin metoda impregnării umede incipiente. Suportul impregnat cu cele două componente este apoi uscat la 120°C timp de 12 ore și apoi calcinat în aer timp de 2 ore la o temperatură de 500°C.

O altă metodă posibilă de obținere a materialului catalitic al detectorului D din Fig. 1 și Fig. 2 o constituie metoda depunerii-precipitării secvențiale a precursorului oxidului metalic respectiv (MeO_x) în porii aluminei PURALOX TH 100/150 L4, urmată de depunerea-precipitarea paladiului în suportul compus din alumina și oxidul metalic MeO_x depus anterior. Mai concret, pulberea de PURALOX TH 100/150 L4 se introduce într-un recipient cu apă deionizată și se agită cu un agitator magnetic până la obținerea unei suspensii de PURALOX TH 100/150 L4 în apă. În această suspensie de PURALOX TH 100/150 L4 se adaugă sarea oxidului metalic (de exemplu $\text{Me}(\text{NO}_3)_x$) care astfel se dizolvă în apă și apoi în timp ce suspensia nou formată este agitată magnetic se adaugă un agent de precipitare de tipul NH_3 picătură cu picătură până când pH-ul suspensiei devine egal cu 9. Suspensia nou formată după adaugarea agentului de precipitare este supusă unui tratament de îmbătrânire timp de 2 ore sub agitare magnetică viguroasă și apoi filtrată și spălată până la obținerea unui pH=7. După ultima spălare se colectează precipitatul astfel obținut și se usucă la 120°C timp de 12 ore și apoi se calcinează timp de 3 ore la 500°C . Precipitatul de PURALOX TH 100/150 L4 în porii căruia s-a depus oxidul metalic MeO_x este apoi expus celui de al doilea ciclu de depunere-precipitare care folosește aceeași tehnologie aplicată acum sării de paladiu (de exemplu azotatul de paladiu).

Precipitatul nou format de $(\text{Pd-MeO}_x)/(4\%\text{La-Al}_2\text{O}_3)$ este uscat la 120°C timp de 12 ore și calcinat la 500°C , timp de 2 ore.

O altă metodă posibilă de obținere a materialului catalitic al detectorului D din Fig. 1 și Fig. 2 o constituie metoda depunerii-precipitării simultane a precursorului oxidului metalic (MeO_x) și a precursorului de paladiu în porii aluminei PURALOX TH 100/150 L4. În acest caz fiecare precursor este dizolvat separat în apă, apoi se amestecă în prezența unei agitări magnetice. Într-un recipient separat se formează suspensia de alumina prin adăugarea aluminei PURALOX TH 100/150 L4 în apă și agitarea magnetică sau mecanică a suspensiei timp de o oră. Apoi se adaugă soluția cu precursorii de oxid metalic și paladiu peste suspensia de alumina PURALOX TH 100/150 L4 și se menține acest amestec rezultat sub agitare magnetică timp de o oră. Apoi se adaugă la acest amestec rezultat agentul de precipitare de tipul NH_3 sub forma picătură cu picătură până la obținerea unui pH egal cu 9 și se menține noul amestec sub agitare magnetică viguroasă timp de o oră. Urmează apoi spălarea și decantarea repetată a precipitatului de $(\text{Pd-MeO}_x)/(4\%\text{La-Al}_2\text{O}_3)$ până la obținerea unui pH=7. Precipitatul astfel obținut este uscat la temperatura de 120°C timp de 12 ore și apoi calcinat în aer la temperatura de 500°C timp de 2 ore.

O altă metodă posibilă de obținere a materialului catalitic al detectorului D din Fig. 1 și Fig. 2 o constituie metoda combustiei secvențiale în soluție, proces tehnologic care se desfășoară în două etape, și anume în prima etapă se introduce în porii aluminei PURALOX TH 100/150 L4 oxidul metalic folosind metoda combustiei în soluție, iar în etapa a doua se introduce în porii noului suport astfel format paladiul folosind aceeași metodă. Sinteza oxizilor metalici prin metoda (auto)combustiei în faza lichidă constă în adăugarea în soluția oxidantă obținută prin dizolvarea precursorului de oxid metalic, a unui material combustibil de tipul ureei ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), glicinei ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), acidului citric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), urmată de încălzirea amestecului până la o temperatură de maximum 500°C , temperatură la care are loc combustia amestecului, care este de fapt o reacție exotermă foarte puternică care încălzește suplimentar amestecul. De remarcat că procesul de autocombustie se poate declanșa în cuptor înainte ca suspensia să atingă temperatura de regim de 500°C . La aceste temperaturi mari dezvoltate în soluție de procesul de autocombustie are loc o

eliberare masivă de gaze și evaporarea lichidului, astfel încât în decursul a câteva zeci de secunde se face trecerea compusului de la faza lichidă la fază solidă, proces prin care se obține și cristalizarea oxidului metalic astfel obținut. Eliberarea de gaze în timpul tranziției de fază determină și o minimizare a dimensiunii particulelor cristaline astfel formate. Pentru calculul cantității de combustibil care trebuie adăugat în soluție pentru combustia integrală a oxidantului (de tipul azotat sau acetat al metalului) se folosesc metode specifice chimiei propelanților în care se calculează o valență echivalentă totală a oxidantului și respectiv o valență echivalentă a combustibilului și apoi se egalează cu zero suma produselor dintre valența echivalentă și numărul de moli ai oxidantului și propelantului. Pentru calculul valenței echivalente a oxidantului și respectiva propelantului se folosesc convențiile următoare: carbon=+4, hidrogen=+1, oxigen=-2, clor=-1, azot=0. În cazul metalelor, în general se consideră valențele corespunzătoare din formula corespunzătoare azotaților metalelor respective (5) sau chiar ale metalului din produsul final de tip oxid metallic solid. Dacă se folosește valența metalului de la nivel de precursor atunci avem: Mn=+2, Co=+2, Ni=+2, Ce=+3, Zr=+4. În cazul azotatului de mangan ca oxidant și a ureei ca propelant se obțin următoarele valențe totale echivalente:

Valența echivalentă totală a $Mn(NO_3)_2 = 1_{Mn}*(+2) + [1_N*0 + 3_O*(-2)]*2 = +2 + (-12) = -10$

Valența echivalentă totală a ureei ($CO(NH_2)_2$) = $1*4 + 1*(-2) + [1*0 + 2*(+1)]*2 = +6$

Aplicarea metodei combustiei secvențiale în soluție pentru prepararea materialului catalitic al detectorului D din Fig. 1 și Fig. 2, se face în două etape după cum urmează. În prima etapă se adaugă pulberea de PURALOX TH 100/150 L4 într-un recipient și se agită magnetic timp de 30 minute, iar precursorul oxidului metalic (azotat, acetat, etc) se dizolvă în apă deionizată sarea metalului. Apoi se adaugă precursorul oxidului metalic în această suspensie, care este sub agitare magnetică. Apoi se adaugă cantitatea potrivită de propelant (de exemplu uree) în suspensia rezultantă, de asemenea sub agitare magnetică timp de 10 minute. Suspensia finală astfel obținută este apoi introdusă într-un cuptor aflat la o temperatură constantă și egală cu o valoare de maximum 500°C. La scurt timp după introducerea în acest cuptor are loc combustia în soluție care evaporă partea lichidă și generează astfel o mare cantitate de gaz. Cu pulberea astfel obținută se reia procesul de combustie în soluție, etapa a doua, după cum urmează. Pulberea de PURALOX TH 100/150 L4 și oxid metalic este dispersată în apă deionizată sub agitare magnetică timp de 30 minute. Într-un vas separat se dizolvă precursorul de paladiu în apă deionizată. Soluția astfel obținută se adaugă în recipientul în care se afla suspensia de PURALOX TH 100/150 L4 și oxid metalic. La acest amestec se adaugă apoi cantitatea potrivită de propelant, exemplu uree și se continuă agitarea magnetică, timp de 10 minute. Suspensia astfel obținută este introdusă în cuptorul de combustie, aflat la o temperatură de maxim 500°C. La declanșarea combustiei (care poate să aibă loc la o temperatură mai mică de 500°C) are loc trecerea rapidă a suspensiei din faza lichidă în faza solidă.

Produsul solid astfel obținut se calcinează ulterior în aer încă o oră, la temperatura de 500°C. Astfel s-a obținut materialul catalitic de tipul (Pd-MeOx)/ (4%La-Al₂O₃), unde Me = Co, Zr, Ce, Mn, Ni, Fe, Cu.

O altă metodă posibilă de realizare a materialului catalitic al detectorului D din Fig. 1 și Fig. 2 o constituie combustia simultană în faza lichidă a precursorului de oxid metalic și a precursorului de

paladiu în prezența aluminei PURALOX TH 100/150 L4, în suspensie. Principial metoda este similară metodei descrise mai sus cu singura deosebire că în acest caz ambii precursori oxidanți după dizolvare separată sunt amestecați iar soluția rezultantă se toarnă în recipientul în care se află suspensia de alumina PURALOX TH 100/150 L4 sub agitare magnetică. Peste suspensia rezultantă se adaugă propelantul, de exemplu uree și noua suspensie se agită magnetic timp de 10 minute. În final suspensia se introduce în cuptorul de combustie pregătit la o temperatură de maxim 500°C. Pe timpul încălzirii suspensiei se declanșează (auto)combustia în faza lichidă, proces care transformă în câteva zeci de secunde faza lichidă în fază solidă, așa cum s-a prezentat pe larg mai sus. Produsul astfel obținut este apoi calcinat în aer la o temperatură de 500°C timp de o oră. Se obține astfel materialul catalitic al biluței D din Fig. 1 și Fig. 2 de tipul (Pd-MeOx)/(4%La-Al₂O₃), unde Me = Co, Zr, Ce, Mn, Ni, Fe, Cu.

În continuare vom arăta cum se folosesc materiale catalitice descrise generic mai sus la realizarea unei noi generații de senzori catalitici de detecție gaze inflamabile, pe baza Fig. 1, Fig. 2.

În conformitate cu Fig. 1, este nevoie de un cuplu de doi pelistori, detector (D) și compensator (C) pentru detecția gazelor, primul fiind elementul activ iar al doilea fiind elementul de referință, și folosit cu rol de compensare a efectelor de mediu (temperatură ambiantă, umiditate) și de îmbătrânire a materialelor din compoziția pelistorilor.

Prezentăm în continuare elementele constructive ale sistemului de detecție de gaze inflamabile care face obiectul acestei invenții.

În Fig. 1 se prezintă schema de principiu a unui sistem original de detecție catalitică a gazelor inflamabile pe bază de compozite binare Pd-MeOx depuse pe filament rezistiv autoîncălzit electric în care se pot evidenția elementele constructive ale sistemului de detecție propus în prezenta invenție format din detector compus din electrozii metalici 4 și 5, filamentul din platină 3, biluța 1 cu material catalitic ne-nobil și compensator compus din electrozii metalici 6 și 7, filamentul din platina 11 și biluța 2 cu material necatalitic. Electrocul 4 al detectorului și electrocul 6 al compensatorului sunt conectate împreună cu ajutorul conductorului metalic 8, electrocul 5 al detectorului este legat la sursa 10 de alimentare în tensiune electrică, iar electrocul 7 a comparatorului este legat la punctul de masă 9. Prin aceste conexiuni electrice detectorul și compensatorul sunt înseriate electric și formează un divizor de tensiune electrică, respectiv o jumătate din puntea Wheatstone. Cealaltă jumătate a punții Wheatstone este formată din două rezistențe electrice identice dar de valori mult mai mari decât rezistențele electrice asociate filamentelor de platina 3 și 11. Așa cum se arată și în Fig. 1, detectorul și comparatorul sunt montate în aceeași capsulă a cărei ambază este simbolizată cu numărul 12.

Biluța 1 din Fig. 1 se prepară conform procedurilor tehnologice de mai sus din compozite binare catalitice de tipul Pd-MeOx aplicate pe alumina comercială (4%La-Al₂O₃) denumită PURALOX TH 100/150 L4 de la SASOL, cu Me= Co, Zr, Ce, Mn, Ni, Fe, Cu.

Această biluță 1 depusă pe filamentul bobinat din platină și este elementul activ al senzorului.

Biluța 2 din Fig. 1 se prepară prin depunerea aluminei comerciale PURALOX TH 100/150 L4 de mai sus pe filamentul 11 de platină din Fig. 1. În acest scop alumina PURALOX TH 100/150 L4 este transformată într-o pastă prin adăugare de etanol pulberii respective și agitarea acesteia înainte de turnare sub forma de picătură pe zona bobinată a filamentului de platină 11.

În vederea realizării sistemului de detecție se achiziționează fir de platină cu diametru în gama 10-40 μm și care este acoperit cu un strat de sticlă și capsule pentru asamblarea finală a detectorului și compensatorului care conțin o ambază prin care trec electrozii între care se vor suda filamentele bobinate de platină.

Realizarea unui sistem de detecție catalitică a gazelor inflamabile pe bază de filament autoîncălzit și material catalitic realizat din compozite binare pe bază de paladiu constă în următoarele etape:

1. Realizarea filamentelor bobinate 3 și 11 (Fig. 1) ale detectorului D și respectiv compensatorului C folosind fir de platină cu diametru de 10-40 μm . Firul inițial de platină este acoperit cu sticlă protectoare. Acest filament are 8-10 spire care se întind pe o lungime de 400 μm , spirele fiind plasate în centrul distanței dintre cei doi electrozi conform Fig. 1.
2. Sudura celor două filamente bobinate de electrozi, cu filamentul 1 sudat la electrozii 4 și 5 și filamentul 11 sudat la electrozii 6 și 7.
3. Sudura celor doi electrozi 4 și 6 între ei, în timp ce capetele libere ale electrozilor 7 și 5 sunt sudate la masa circuitului și respectiv sursa de alimentare.
4. Alimentarea cu energie electrică a divizorului potențiomtric format din detector și compensator.
5. Depunerea pastei catalitice (ce se va descrie mai jos în detaliu) pe filamentul 3 în zona bobinată a acestuia prin metoda picăturii urmată de consolidarea termică a pastei sub forma biluței 1, ca urmare a temperaturii de circa 400-500°C obținute pe filamentul 1. Reluarea depunerii până la atingerea unui diametru al biluței 1 de circa 400-500 μm .
6. Depunerea pastei de material necatalitic (ce se va descrie mai jos în detaliu) pe filamentul 11, în zona bobinată a acestuia prin metoda picăturii urmată de consolidarea termică a pastei sub forma biluței 2, ca urmare a temperaturii de circa 400-500°C obținute pe filamentul 11. Reluarea depunerii până la atingerea unui diametru al biluței 2 de circa 400-500 μm .
7. Încapsularea finală a sistemului de detecție în capsule prevăzute la partea superioară cu sită metalică cu ochiuri libere suficient de mici pentru a bloca orice posibilitate de extindere către exterior a unor posibile microflăcări rezultate din combustia catalitică a gazului inflamabil în interiorul senzorului.
8. Testarea funcțională a sistemului de detecție în atmosferă controlată de gaz metan la concentrații mai mici decât limita de jos a exploziei (LEL) metanului în atmosferă, care este de 4% v/v în aer. În plus se fac teste de fiabilitate a senzorului pentru a verifica stabilitatea răspunsului pe durate îndelungate de timp, inclusiv în prezența unor inhibitori ca SO_2 și teste mecanice de rezistență la șocuri datorate căderii senzorului de la o anumită înălțime de circa 1m.

În continuare se prezintă câteva exemple de realizare a materialului catalitic ($\text{Pd-MeOx}/(4\%\text{La-Al}_2\text{O}_3)$) din compoziția detectorului și respectiv a materialului necatalitic din compoziția compensatorului realizat din alumina PURALOX TH 100/150 L4.

Exemplul 1: Sinteza prin impregnarea incipientă umedă secvențială a materialului catalitic (0.5 wt% Pd-0.25 wt% Co)/PURALOX TH 100/150 L4, care va fi folosit la formarea biluței 1 de pe filamentul 3 al detectorului D (Fig. 1 și Fig. 2).

Pentru această sinteză se folosesc următorii precursori:

-Azotat de paladiu hidratat cu două molecule de apă, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ cu masa moleculară egală cu 266,46 grame/mol, care conține circa 40% Pd, conform datelor de catalog de la Sigma-Aldrich,

-Azotat de cobalt hidratat cu șase molecule de apă, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, cu masa moleculară de 291,03 grame/mol, care conține circa 19.2 % Co, conform calculelor bazate pe masa molară a cobaltului (55.93 grame/mol) și masa molară a azotatului de mai sus.

-PURALOX TH 100/150 L4 (4%La-Al₂O₃), cu volumul porilor de 0.7 mL/gram. Aceasta înseamnă că dizolvarea $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ trebuie să se facă în maxim 0.6 mL de apă deionizată

Cantitățile de precursori necesare realizării compoziției de mai sus de (0.5%Pd-0.25%Co)/PURALOX TH 100/150 L4 cu o masă de 1000 mg sunt următoarele:

-6 mg de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, care conțin 2.5 mg Pd

-26.04 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ care conțin 5 mg Co

-992.5 mg de PURALOX TH 100/150 L4

Pașii de sinteză sunt următorii:

1. Se dizolvă 26.04 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ în 0.6 mL de apă deionizată și se face o ușoară agitare magnetică.
2. Se dizolvă 6 mg de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ în 0.1 mL de apă deionizată și se face o ușoară agitare magnetică.
3. Se cântăresc 992.5 mg de alumina PURALOX TH 100/150 L4 și se dispersează într-un recipient.
4. Se impregnează picătură cu picătură soluția de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (0.6 mL) pe alumina PURALOX TH 100/150 L4 cu ajutorul unei seringi.
5. Precipitatul astfel obținut se usucă la 120°C timp de 12 ore.
6. După uscare se face calcinarea aluminei impregnate cu oxidul cobalt, la o temperatură de 500°C timp de o oră.
7. Pulberea astfel obținută mai sus este supusă impregnării cu soluție de paladiu în cantitate de aproximativ 0.1 mL folosind o seringă dedicată.
8. Pulberea de (0.5 wt% Pd-0.25 wt% Co)/PURALOX TH 100/150 L4 astfel obținută este supusă la uscare la 120°C timp de 12 ore.
9. Pulberea uscată de (0.5 wt% Pd-0.25 wt% Co)/PURALOX TH 100/150 L4 este supusă tratamentului de calcinare în aer la temperature de 500°C , timp de o oră.

10. Pulberea de (0.5 wt% Pd-0.25 wt% Co)/PURALOX TH 100/150 L4, în stare calcinată se folosește pentru realizarea unei paste folosind etanolul ca agent în stare lichidă. Această pastă este folosită la fabricarea biluței catalitice 1 din Fig. 1 și respectiv a detectorului 2 din Fig. 2 prin metoda picăturii.

Exemplul 2: Formarea materialului necatalitic pentru realizarea biluței necatalitice 2 plasată pe filamentul 11

1. Se dispersează 992.5 mg de alumina PURALOX TH 100/150 L4 într-un recipient.
2. Se adaugă etanol peste alumina de mai sus și se formează o pastă de viscozitatea dorită.
3. Pasta astfel obținută folosită la fabricarea biluței 2 necatalitică conform Fig. 1 și respectiv la fabricarea compensatorului C din Fig. 2.

Materialul necatalitic pentru biluța 2 plasată pe filamentul 11 va fi mereu același indiferent de tipul de material catalitic și de metoda de obținere a acestuia.

Exemplul 3: Sinteza prin impregnarea incipientă umedă simultană a materialului catalitic (0.5 wt% Pd-0.25 wt% Co)/PURALOX TH 100/150 L4, care va fi folosit la formarea biluței 1 de pe filamentul 3 al detectorului D (Fig. 1 și Fig. 2).

Se folosesc aceleași materiale, în aceleași cantități ca la exemplul 1.

Singura deosebire de sinteză este faptul că după dizolvarea separată a precursorilor de cobalt și paladiu, cele două soluții astfel obținute se amestecă între ele folosind și agitator magnetic pentru un timp de 10-15 minute. Apoi cei 0.7 mL de soluție rezultantă sunt impregnați prin metoda impregnării incipiente umede așa cum s-a prezentat în exemplul 1. După impregnare se face un singur ciclu de uscare și calcinare conform exemplului 1.

Exemplul 4: Sinteza prin metoda depunerii-precipitării secvențiale a materialului catalitic (0.5 wt% Pd-0.25 wt% Co)/PURALOX TH 100/150 L4, care va fi folosit la formarea biluței 1 de pe filamentul 3 al detectorului D (Fig. 1 și Fig. 2).

Pentru această sinteză se folosesc aceleași precursori și în aceleași cantități ca la exemplul 1, la care se mai adaugă o soluție de amoniac (soluție 28 wt% NH₃ în apă deionizată).

Pașii de sinteză în acest caz sunt următorii:

1. Se dizolvă 26.04 mg de Co(NO₃)₂ x 6 H₂O în 5 mL de apă deionizată și se face o ușoară agitare mecanică sau magnetică.
2. Se dizolvă 6 mg de Pd(NO₃)₂ x 2 H₂O în 5 mL de apă deionizată și se face o ușoară agitare mecanică sau magnetică.
3. Se cântăresc 992.5 mg de alumina PURALOX TH 100/150 L4 și se dispersează într-un recipient în care se află 25 mL de apă deionizată.

4. Se toarnă soluția de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ dizolvat în 5 mL de apă deionizată în suspensia de PURALOX TH 100/150 L4 și continuă agitarea magnetică sau mecanică timp de 30 minute.
5. Se adaugă soluția de amoniac picătură cu picătură în suspensia de PURALOX TH 100/150 L4 și azotat de cobalt de mai sus până la obținerea unui $\text{pH}=9$ al suspensiei rezultante de mai sus și se continuă agitarea mecanică sau magnetică timp de 2 ore.
6. Suspensia finală este filtrată și spălată de câteva ori până la atingerea unui $\text{pH}=7$ pentru suspensie.
7. Precipitatul final pe baza de PURALOX TH 100/150 L4 și Co_3O_4 este uscat la temperatura de 120°C și apoi calcinat timp de 3 ore la temperature de 500°C .
8. Cu acest precipitat astfel obținut se reia procesul în sensul că precipitatul se dispersează în 25 mL de apă deionizată și se face agitare mecanică sau magnetică.
9. În suspensia astfel obținută se adaugă soluția de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ dizolvată în 5 mL de apă deionizată și se face agitare magnetică sau mecanică.
10. În suspensia de mai sus se adaugă soluția de amoniac picătură cu picătură până la atingerea unui $\text{pH}=9$ și se continua agitarea magnetică sau mecanică viguroasă timp de 2 ore.
11. Suspensia finală este filtrată și spălată de câteva ori până la atingerea unui $\text{pH}=7$.
12. Precipitatul astfel rezultat se usucă la 120°C timp de 12 ore și apoi se calcinează timp de 3 ore la 500°C în aer.
11. Pulberea de (0.5 wt% Pd-0.25 wt% Co)/PURALOX TH 100/150 L4, în stare calcinată se folosește pentru realizarea unei paste folosind etanolul ca agent în stare lichidă. Această pastă este folosită la fabricarea biluței catalitice 1 din Fig. 1 și respectiv a detectorului 2 din Fig. 2 prin metoda picăturii.

Exemplul 5: Sinteza prin metoda depunerii-precipitării simultane a materialului catalitic (0.5 wt% Pd-0.25 wt% Co)/PURALOX TH 100/150 L4, care va fi folosit la formarea biluței 1 de pe filamentul 3 al detectorului D (Fig. 1 și Fig. 2).

Metoda folosită în acest exemplu este similară cu cea descrisă la exemplul 4 de mai sus, cu singura deosebire de principiu, că cele două soluții de azotat de paladiu și azotat de cobalt după ce sunt dizolvate în apă deionizată se amestecă și se toarnă peste suspensia de PURALOX TH 100/150 L4 dispersată în apă deionizată.

Astfel se efectuează o singură uscare și o singură calcinare pentru precipitatul astfel format.

Exemplul 6: Sinteza prin metoda combustiei secvențiale în soluție a materialului catalitic (0.5 wt% Pd-0.25 wt% Co)/PURALOX TH 100/150 L4, care va fi folosit la formarea biluței 1 de pe filamentul 3 al detectorului D (Fig. 1 și Fig. 2).

Se folosesc aceeași precursori de paladiu și de cobalt ca și în exemplul 1 și în aceleași cantități:
-6 mg de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, care conțin 2.5 mg Pd

-26.04 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ care conțin 5 mg Co

-992.5 mg de PURALOX TH 100/150 L4 TH 100/150 L4

Ca propellant se folosește ureea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Pentru a putea calcula cantitatea de propellant trebuie cunoscută valența echivalentă totală a fiecărui oxidant (azotatul de cobalt și azotatul de paladiu) și respectiv valența echivalentă totală a ureei.

Valența echivalentă totală a azotatului de cobalt o vom calcula ținând seamă de starea de oxidare a cobaltului în produsul solid de reacție, Co_3O_4 , adică +2.67. Această abordare va determina în fapt o eventuală mică cantitate de propellant în exces și acest fapt este de dorit.

În consecință valența echivalentă totală a azotatului de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O} =$

$$= 1 * 2.67 + ((0 + (-2) * 3) * 2 + 6 * (2 * 1 + 1 * (-2))) = 2.67 - 12 + 0 = -9.37$$

Valența echivalentă totală a ureei ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) = $1 * 4 + 1 * (-2) + [1 * 0 + 2 * (+1)] * 2 = +6$

Valența echivalentă totală a azotatului de paladiu, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 * 2 \text{H}_2\text{O} = 1 * 2 + (-12) + 0 = -10$ (Am considerat că produsul final al paladiului în stare solidă va fi PdO , adică starea de oxidare 2+ pentru paladiu)

Pentru calculul cantității de propellant trebuie să avem cantitățile de oxidant și propellant exprimate în moli.

-6 mg de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, (masa molară de 266,46 grame/mol) reprezintă $22,5 * 10^{-3}$ mM

-26.04 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (masa molară de 291,03 grame/mol) reprezintă 89,5 mM

La aplicarea metodei combustiei secvențiale va trebui să calculăm cantitatea de uree pentru combustia azotatului de cobalt în cantitatea de mai sus, și apoi cantitatea de uree pentru combustia azotatului de paladiu în cantitatea de mai sus.

Pentru a afla cantitatea de uree necesară combustiei azotatului de cobalt trebuie rezolvată ecuația:

$$(89,5 * 10^{-3}) * (-9,37) + x * (+6) = 0$$

$x = 89,5 * 10^{-3} * 9.37 / 6 = 139,7 * 10^{-3}$ mM uree = $139,7 * 10^{-3}$ milimol * $60,056 \text{ mg} \cdot \text{milimol}^{-1} = 8393,9$ mg = 8,393 grame de uree pentru combustia azotatului de cobalt.

Pentru a afla cantitatea de uree necesară combustiei azotatului de paladiu trebuie rezolvată ecuația:

$$(22,5 * 10^{-3}) * (-10) + y * (+6) = 0$$

$y = 22,5 * 10^{-3} * 10 / 6 = 37,5 * 10^{-3}$ mM uree = $37,5 * 10^{-3}$ milimol * $60,056 \text{ mg} / \text{milimol} = 2252,1 \text{ mg} = 2,252$ grame de uree pentru combustia azotatului de paladiu.

Pașii de proces ai sintezei de combustie secvențială în soluție sunt următorii :

1. Se dispersează 992,5 mg de PURALOX TH 100/150 L4 în 25 mL de apă deionizată și se face agitare mecanică sau magnetică timp de 30 de minute.
2. Se dizolvă 26,04 mg de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ în 10 mL de apă deionizată și se face agitare mecanică sau magnetică timp de 30 minute.
3. Se toarnă soluția de azotat de cobalt în suspensia de PURALOX TH 100/150 L4 și se continua agitarea magnetică sau mecanică timp de 10 minute.
4. Se adaugă cantitatea de 8,393 grame de uree în suspensia rezultantă de mai sus și se continua agitarea magnetică timp de 10 minute.
5. Suspensia finală astfel obținută se introduce în cuptorul de combustie, aflat la o temperatură constantă și egală cu o valoare de maximum 500°C .
6. La scurt timp după introducerea în cuptor a suspensiei rezultante de mai sus se declanșează autocombustia care durează câteva zeci de secunde și al cărui rezultat este formarea unei pulberi de PURALOX TH 100/150 L4 acoperită un strat foarte subțire de Co_3O_4 .
7. Se dizolvă 6 mg de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ în 10 mL de apă deionizată și se face agitare magnetică sau mecanică timp de 30 minute.
8. Se dispersează pulberea de la punctul 6 de mai sus în 25 mL de apă deionizată și se face agitare magnetică sau mecanică timp de 30 minute.
9. Se toarnă soluția de azotat de paladiu în suspensia de la punctul 8 și se continuă agitarea mecanică sau magnetică timp de 10 minute.
10. Se adaugă cantitatea de 2,252 grame de uree în suspensia de la pasul 9 de mai sus și se continuă agitarea magnetică/mechanică timp de 10 minute.
11. Suspensia finală de la punctul 10 de mai sus se introduce în cuptorul de combustie aflat la temperatura constantă de maximum 500°C .
12. La scurt timp după introducerea în cuptor a suspensiei rezultante de mai sus se declanșează autocombustia care durează câteva zeci de secunde și al cărui rezultat este formarea unei pulberi de PURALOX TH 100/150 L4 acoperită un strat foarte subțire de Co_3O_4 și PdO.
13. Pulberea de mai sus este supusă unui tratament de calcinare la temperature de 500°C , în aer timp de o oră.
14. Pulberea de (0.5 wt% Pd-0.25 wt% Co)/PURALOX TH 100/150 L4, în stare calcinată se folosește pentru realizarea unei paste utilizând etanolul ca agent în stare lichidă. Această pastă este folosită la fabricarea biluței catalitice 1 din Fig. 1 și respectiv a detectorului 2 din Fig. 2 prin metoda picăturii.

Exemplul 7: Sinteza prin metoda combustiei simultane în soluție a materialului catalitic (0.5 wt% Pd-0.25 wt% Co)/PURALOX TH 100/150 L4, care va fi folosit la formarea biluței 1 de pe filamentul 3 al detectorului D (Fig. 1 și Fig. 2).

Exemplul 7 se derulează similar exemplului 6 de mai sus cu deosebirea că în acest caz soluțiile de azotat de cobalt și paladiu se amestecă între ele de la început și se adaugă suspensiei de PURALOX TH 100/150 L4 în apă deionizată, după care se adaugă cantitatea de uree de 10,645 grame de uree egală cu suma cantităților folosite la cele două procese individuale de mai sus ($2.252 + 8,393$).

După combustie se obține pulberea de PURALOX TH 100/150 L4 acoperită cu amestecul de $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{PdO}$, care după calcinare în aer la 500°C , timp de o oră va fi folosită la obținerea pastei din care se fabrica biluța 1 de pe filamentul 3 al detectorului (Fig. 1 și Fig. 2).

Pentru sinteza celorlalte compozite binare Pd-MeO_x/PURALOX TH 100/150 L4, cu Me= Zr, Ce, Mn, Ni, Fe, Cu, care se folosesc ca materiale catalitice pentru fabricarea biluței 1 de pe filamentul 3 al detectorului (Fig. 1 și Fig. 2) se folosește aceeași metodologie descrisă pentru Pd- Co_3O_4 .

Referințe bibliografice

1. W.P. Vant , C.O. Hawk, The activity of various metals and metal oxide catalysts in promoting the oxidation of methane by air, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1454 (1927).
2. R.B. Anderson, K.C. Stein, J.J. Feenan , L.J.E. Hofer, Catalytic oxidation of Methane, *Industrial Eng. Chem.*, 53, (1961), 809.
3. T-c Xiao, S-f Ji, H-t Wang, K.S. Coleman, M.L.H. Green, Methane combustion over supported cobalt catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 175 (2001) 111-123.
4. W.Xingyi, K. Qian, L. Dao, Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts, *Applied Catalysis B*: 86 (2009), 166-175.
5. A. Ringuede, J.A. Labrincha, J.R.Frade, A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes, *Solid State Ionics*, 141-142 (2001), 549-557.
6. Y. Zhang, Z. Qin, G. Wang, H. Zhu et al, Catalytic performance of MnO-NiO composite in lean methane combustion at low temperature, *Applied Catalysis B: Environmental* 129 (2013) 172-181.
7. L-h Xiao, K-p Sun, X-l Xu, X-n Li, Low temperature catalytic combustion of methane over Pd/CeO₂ prepared by deposition-precipitation method, *Catalysis Communications*, 6 (2005) 796-801.
8. K. Persson, A. Ersson, K. Jansson, N. Iverlund, S. Jaras, Influence of co-metals on bimetallic palladium catalysts for methane combustion, *Journal of Catalysis* 231 (2005) 139-150.
9. S. Sharma and M.S. Hedge, Singlestep coating of 3-way catalysts on cordierite monolith by solution combustion method: High catalytic activity of Ce_{0.98}Pd_{0.02} O_{2-δ}, *Catalysis Letters*, Vol. 112, Nos. 1-2, November 2006, 69-75.
10. V.A. de la Pena O' Shea, M.C. Alvarez-Galvan, J.Requies, V.L. Barrio et al, Synergistic effect of Pd in methane combustion PdMnO_x/Al₂O₃ catalysis, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1287-1292.

11. H. Na, T. Zhu, Z.Liu, Y. Sun, Promoting effect of Zr on the catalytic combustion of methane over Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Front. Environ. Sci.Eng.*, doi 10.1007/s11783-013-0613-1.
12. S. Todorova, P.Stefanov, A. Naydenov and H. Kolev, Catalytic oxidation of methane, over Pd-MeOx (Me=Mn,Co,Ni,Ce) catalysts-Influence of metal oxides, *Revue Romaine de Chimie*, 2014, 59 (3-4), 251-257.
13. G. Ercolino, A. Grodzka, G. Grzyb, P. Stelmachowski, S. Specchia, A. Kotarba, The effect of preparation method of Pd-doped cobalt spinel on the catalytic activity in methane oxidation under lean fuel conditions, *Top Catal*, DOI 10.1007/s11244-016-0620-0
14. S. Colussi, A. Gayen, M. Boaro, J. Llorca and A. Trovarelli, Influence of different precursors on the properties of solution-combustion-synthesized palladium ceria catalysts formethane combustion, *ChemCatChem* 2015, 7, 2222-2229.
15. N. Yang, S. Ni, Y.Sun, Y.Zhu, A facile strategy to synthesize Pd/Co₃O₄ nanosheets with enhanced performance for methane catalytic oxidation, *Molecular Catalysis* 452 (2018) 28-35.
16. M. M.Khader, M.J. Al-Marri, S.Ali, A.G. Abdelmoneim, Active and stable methane oxidation nano-catalyst with highly-ionized palladium species prepared by solution combustion synthesis, *Catalysts*, 2018 8, 66, doi :10.3390/catal8020066.
17. S. Todorova, A. Naydenov, H. Kolev, A. Larin, K. Tenchev, Catalytic oxidation of methane over Co modified Pd/Al₂O₃ catalysts-Influence of the cobalt loading, *Proceedings of ISER 135th International Conference*, Saint Petewrsburg, Russian Federation, 9-10 July 2018.
18. S. Todorova, A. Naydenov, R. Velinova, H. Kolev et al, Pd-MeOx/Al₂O₃ (Me=Co, La, Ce) catalysts for methane combustion , *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Springer, doi.org/10.1007/s11144-018-1523-9.
19. D. Seeburg, D. Liu, J. Radnik, H. Atia et al, Structural changes of highly active Pd/MeOx (Me=Fe, Co, Ni) during catalytic methane combustion, *Catalysis*, 2018, 8, 42, doi:10.3390/catal8020042.
20. Se. H. Oh, P. J. Mitchell, R.M. Siewert, Methane oxidation over alumina-supported noble metal catalysts with and without cerium additives, *Journal of Catalysis* 32, 287-301 (1991).

21. D. Ciuparu, M.R. Lyubovsky, E. Altman, L. Pfefferle, A. Datye, Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts, *Catalysis Rev. Sci. Eng.* 2002, 44, 593-649.

Revendicări

1. Cuplu de senzori pentru detecția catalitică a gazelor inflamabile **caracterizat prin aceea că** este compus din:
 - Detector care conține material catalitic pe bază de compozit binar aplicat pe alumina cu conținut de lantan, compozitul fiind depus pe fir rezistiv de platină autoîncălzit și
 - Compensator care conține material necatalitic pe bază de alumina depusă pe fir rezistiv de platină, autoîncălzit,
 - Punte Wheatstone în care detectorul și compensatorul sunt conectate ca elemente rezistive înseriate formând un divizor rezistiv al punții.
2. Cuplu de senzori descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** materialul catalitic compozit binar al detectorului are formula generică $Pd-MeO_x$ și este aplicat pe suport de $(4\% La-Al_2O_3)$, și unde $Me=Co, Zr, Ce, Mn, Ni, Fe, Cu$, iar x este un număr real pozitiv în intervalul [1-4].
3. Cuplu de senzori descris la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** materialul necatalitic este alumina comercială cu conținut masic de 4% de lantan ($4\% La-Al_2O_3$).
4. Cuplu de senzori descris la revendicarea 2, **caracterizat prin aceea că** materialul catalitic aplicat pe suport este obținut prin una din metodele de sinteză ca : metoda impregnării umde incipiente secvențiale, metoda impregnării umede incipiente simultane, metoda depunerii-precipitării secvențiale, metoda depunerii-precipitării simultane, metoda combustiei secvențiale în soluție și metoda combustiei simultane în soluție a precursorului de paladiu și de metal Me , cu $Me=Co, Zr, Ce, Mn, Ni, Fe, Cu$.
5. Cuplu de senzori descris la revendicarea 2 **caracterizat prin aceea că** procentul de masă a cationilor de paladiu este $(0.1-5)\%$ din masa amestecului $Pd-MeO_x-(4\% La-Al_2O_3)$ iar al cationilor de metal Me , cu $Me=Co, Zr, Ce, Mn, Ni, Fe, Cu$ este de $(0.1-5)\%$ din masa aceluiași amestec.
6. Procedeu de realizare a unui cuplu de senzori pentru detecția catalitică a gazelor inflamabile compus din detector și compensator și **caracterizat prin aceea că** are următoarele etape:
 - Fabricarea unei capsule care conține patru electrozi metalici ce trec printr-o ambază și care se conectează la circuitul electric exterior și la detector respectiv compensator,
 - Sudura unui filament din platină bobinat între doi electrozi ce vor forma detectorul,
 - Sudura unui filament din platină bobinat între ceilalți doi electrozi ce vor forma compensatorul,
 - Fabricarea materialului catalitic al detectorului din compozite binare de tip $Pd-MeO_x$, cu $Me=Co, Zr, Ce, Mn, Ni, Fe, Cu$, aplicat pe alumina $4\%La-Al_2O_3$, iar x este un număr real pozitiv în intervalul [1-4].
 - Fabricarea pastei de material catalitic prin dispersie în etanol a materialului catalitic, în vederea obținerii unei suspensii aplicabile prin metoda picăturii.
 - Fabricarea pastei de material ne-catalitic al compensatorului prin dispersia aluminei comerciale $4\% La-Al_2O_3$ în etanol, în vederea obținerii unei suspensii aplicabile prin metoda picăturii.
 - Depunerea pastei de material catalitic prin metoda picăturii pe zona bobinată a filamentului de platină a detectorului, pentru a forma biluța centrală (catalitică) a acestuia.

Depunerea pastei de material ne-catalitic prin metoda picăturii pe zona bobinată a filamentului de platina al compensatorului pentru a forma biluța centrală (necatalitică) a acestuia.

Tratamentul termic al biluței catalitice și a celei necatalitice pentru consolidarea mecanică pe filamentul de platină.

Încapsularea senzorului cu ajutorul unui capac perforat la partea superioară și acoperit cu o sită metalică care să permită accesul aerului la biluța catalitică în vederea detecției gazelor inflamabile,

Conectarea senzorului la circuitul electric de tip punte Wheatstone.

Alimentarea electrică a punții Wheatstone pentru tratamentul termic al biluțelor până la o temperatură de circa 400°C.

7. Procedeu descris la revendicarea 6 **caracterizat prin aceea că** materialul catalitic aplicat pe suport are compoziția Pd-MeOx/(4%La-Al₂O₃), în care procentul de masă a cationilor de paladiu este (0.1-5)% din masa amestecului Pd-MeOx-(4% La-Al₂O₃) iar al cationilor de metal Me, cu Me=Co, Zr, Ce, Mn, Ni, Fe, Cu este de (0.1-5)% din masa aceluiași amestec.
8. Procedeu descris la revendicarile 6 și 7 **caracterizat prin aceea că** fabricarea materialului catalitic se face prin una din metodele: metoda impregnării umede incipiente secvențiale, metoda impregnării umede incipiente simultane, metoda depunerii-precipitării secvențiale, metoda depunerii-precipitării simultane, metoda combustiei secvențiale în soluție și metoda combustiei simultane în soluție a precursorului de paladiu și de metal Me, cu Me=Co, Zr, Ce, Mn, Ni, Fe, Cu.

Figuri

Figura. 1

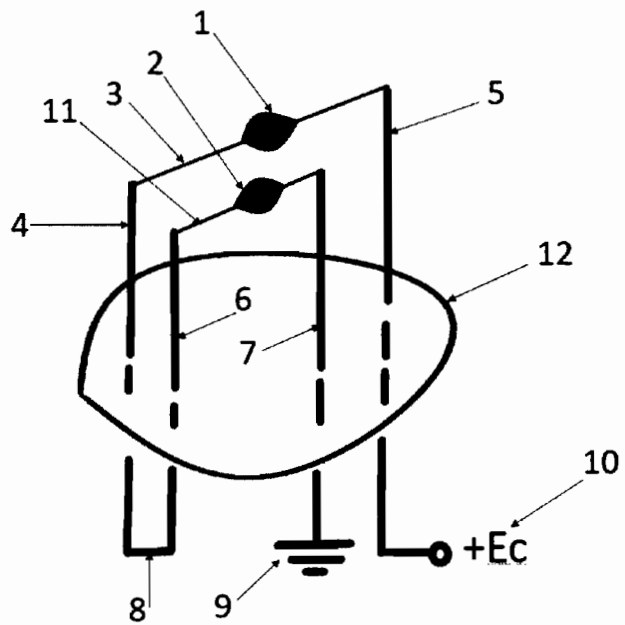


Figura 2

