

高效催化脱脂工艺探讨

High-Efficient Catalytic Debinding Solution

深圳市星特烁科技有限公司

报告人：骆接文





日期：2015-6-16

酸脱脂——改变中国MIM的产业技术

SinterZone//星特烁

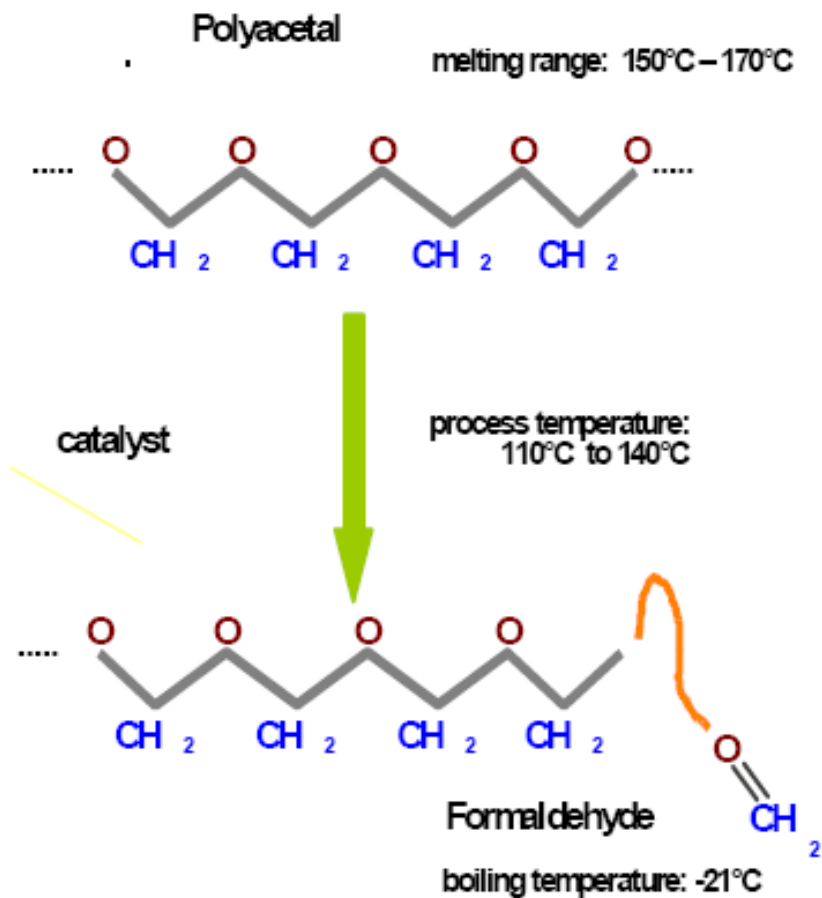
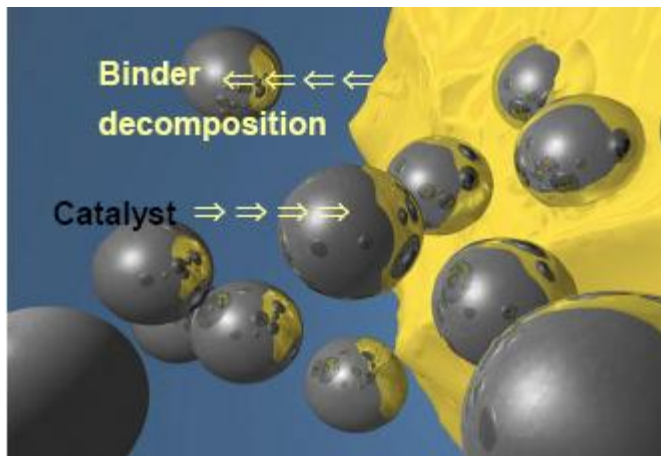
- 1、1991年BASF的M.Bloemacher等人开发出了催化脱脂粘结剂，并开始推广
- 2、1996年北京嘉润中国第一家企业引入BASF的catamold喂料进行生产
- 3、2000年中南大学粉末冶金研究院开发出一种适用于催化脱脂的粘结剂（同年，北京方金华老师也开发成功）
- 4、2001年山东金珠开始用连续炉开始批量使用BASF的产品
- 5、2004-2011年得益于BASF的稳定性，亚马逊、诺基亚大量使用MIM件
- 6、2006年（2011年）开始至今，BASF协助苹果大量使用MIM件，同时，华为、中兴、联想、酷派、小米等厂家大量使用MIM件
- 7、2012年以后，国产”BASF“喂料遍地开花。
- 8、2015年，中国MIM产值预计达50亿，采用酸脱脂的厂约90%

主要内容

-  1 小批量与大规模生产的催化脱脂效率对比
.....●
-  2 催化脱脂反应机理与过程
.....●
-  3 大规模生产催化脱脂效率的影响因素
.....●
-  4 星特烁的解决方案
.....●

小批量与规模生产的催化脱脂效率对比

催化脱脂的定义：利用聚甲醛的-C-O-键对热、酸氧敏感的特性，用酸做催化剂，对粘结剂快速分解的脱脂过程



催化脱脂速率

Debinding rate: Typical speeds of the debinding front at an oven temperature of 110°C are between 1 mm/h and 2 mm/h. The debinding time will increase if the oven loading is increased.

Leaving the parts in the oven in excess of the minimum debinding time generally has no harmful effect on the parts.

实验中的脱脂速率1-2mm/h

小批量与规模生产的催化脱脂效率对比

催化脱脂速率实验工艺参数 (BASF)

Run	Oven Residence "Tau" min	硝酸浓度 Conc. wt %	进酸量 HNO3 Rate (ml/hr)	脱脂时间 Debindin g Time (hr)	氮气流量 Purge Rate (nLiter/hr)	温度 Purge Temp.	Oven Temp
1	2.15	70.0	15.0	0.5	1000	150	150
2	2.24	90.0	17.2	3.5	1000	150	150
3	2.35	90.0	16.1	3.0	1000	130	130
4	5.89	90.0	6.0	3.0	400	130	130
5	4.57	70.0	18.0	2.0	500	130	130
6	4.33	90.0	38.0	3.0	500	135	135
7	4.33	90.0	38.0	2.0	500	140	140
8	4.33	90.0	38.0	2.0	500	140	140

---摘自BASF专利的数据 US patent 5531958

小批量与规模生产的催化脱脂效率对比

催化脱脂速率实验结果 (BASF)

Run	Sample Size (inches)	脱脂速率 Avg. Rate (mm/hr)	脱脂深度 Depth (mm)	失重率 Mass wt loss %	HN03 Equil % vol	时间 Time (hr)
1	0.5*0.5*5.0	1.98	0.99	4.07	0.57	0.5
2	0.5*0.5*3/8	1.50	4.50	9.80	0.92	3.5
3		1.60	4.81	9.65	0.86	3.0
4	0.5*2.5*1.0	1.10	>3.17	10.50	0.80	3.0
5	0.25*0.5*5.0	1.60	>3.17	9.95	1.48	2.0
6	0.5*0.5*0.75	2.12	>6.35	ND	3.93	3.0
7	Odd Block	2.55	5.10	9.09	3.93	2.0
8	0.5*0.5*0.75	3.18	6.35	ND	3.93	2.0

平均脱脂速率: **1.95mm/h**

小批量与规模生产的催化脱脂效率对比

星特烁验证实验

炉腔容 积L	温度 ℃	硝酸 浓度 %wt	氮气流量 m^3/h	时间 h	风量 %	进酸速 率g/min	催化剂浓 度%vol	脱脂率 %	脱脂速率 mm/h
400	110	98	4	2	50	4	基座	7.6	1.51
400	110	98	4	1	50	4	卡托	7.71	1.3
400	110	98	4	2	50	4	鱼嘴	7.69	1.7

平均脱脂速率：**1.5mm/h**

规模生产中的脱脂效率问题

<i>BASF 17-4ph</i> 鱼嘴			
编号	脱脂时间	脱脂率	脱脂速率mm/h
1	2	6.80%	ND
2	4	7.10%	ND
3	5	7.63%	0.61

平均脱脂速率：**0.61mm/h**



规模生产脱脂效率与
BASF指导的不一样？

小批量与规模生产的催化脱脂效率对比

小批量实验与规模生产的异同

对比项	小批量	大规模
温度	110 °C	110 °C
进酸速率	4 g/min	4 g/min
N2流量	4 m ³ /h	4 m ³ /h
装载量	小批量 (500g以下)	大批量 (约30kg以上)
脱脂速率	1.5mm/h	0.61mm/h

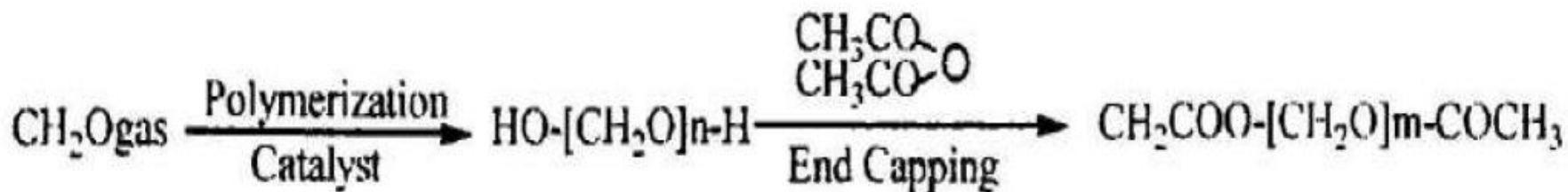
炉内主要化学反应

①聚甲醛的酸催化裂解反应过程

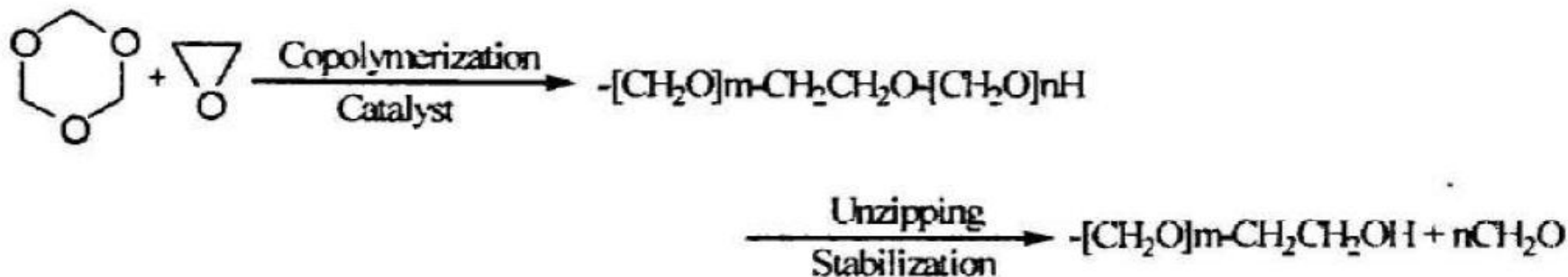
②硝酸的分解、还原反应

聚甲醛的分子结构及特点

- 均聚甲醛：分子链完全由-C-O-键连续构成

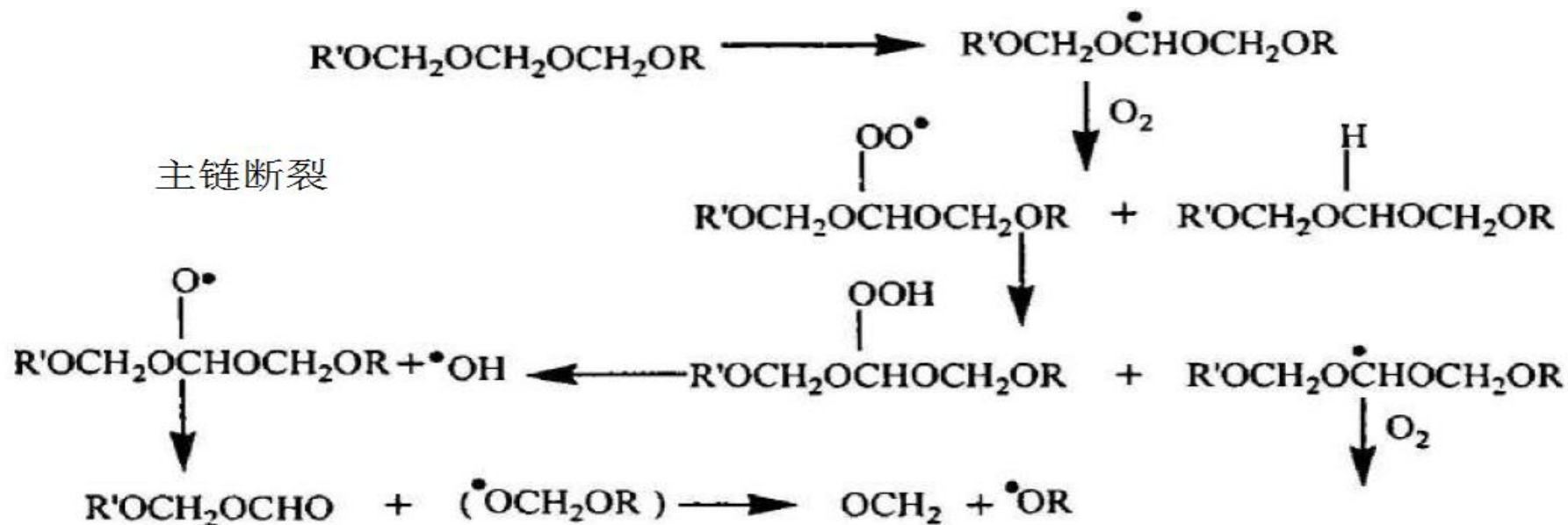


- 共聚甲醛：主链（-CH₂-O-）上含有无规分布的CH₂-CH₂的键结构

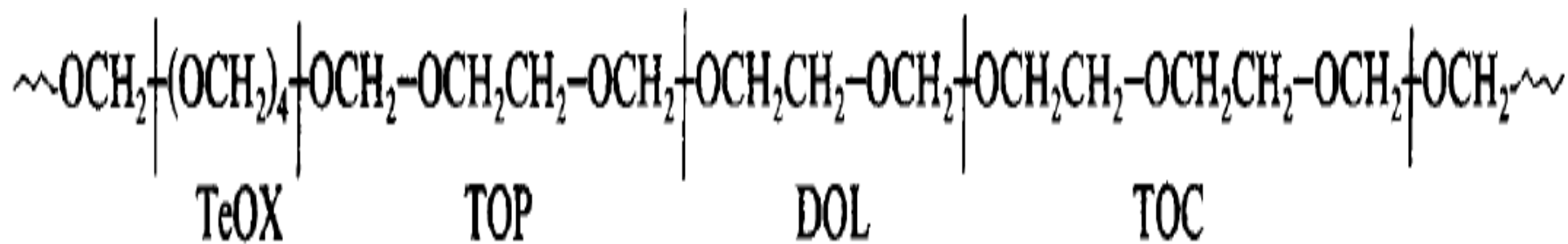


聚甲醛的酸催化裂解反应过程

- 聚甲醛分子主链上两个相邻氧原子对亚甲基氢原子有较强的活化作用，在热和氧化作用下聚甲醛分子链由于受到氧的攻击而断裂，发生连续脱甲醛的连锁反应（ β 断链机理）



弱氧化性气氛不完全裂解—中间产物



名称	简称	外观	密度	沸点
二氧五环	DOL	无色透明黏稠液体	1.0655 g/mL	74 °C-75 °C
三氧七环	TOP	无色透明黏稠液体	1.069 g/ml	126.6 °C
三氧八环	TOC	无色透明黏稠液体	1.12 g/ml	168 °C
其它	Teox	ND	ND	

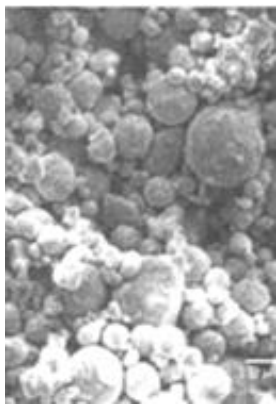
---华东化工学院，张勤、吴万年，聚甲醛的催化裂解-气相色谱质谱分析

量产过程中的黏稠液态中间产物，排出不畅的情况下，会堵住通道，影响反应的进一步进行

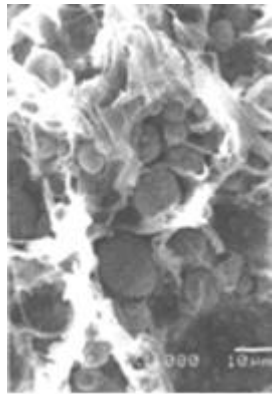
硝酸的分解与还原反应

- 硝酸在加热情况下会分解成二氧化氮、水和氧气：
 - $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 强还原性的甲醛气体与强氧化性的硝酸反应：
 - $\text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$
 - $\text{N氧N环} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{其它}$
- 这两个过程会削弱催化剂的浓度而导致催化效率下降

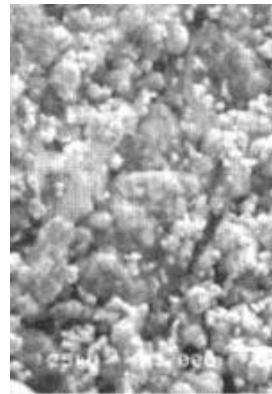
大规模生产催化脱脂效率的影响因素



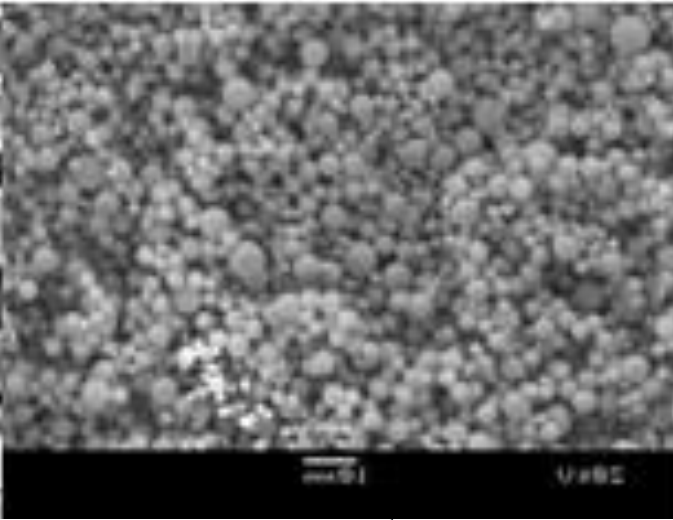
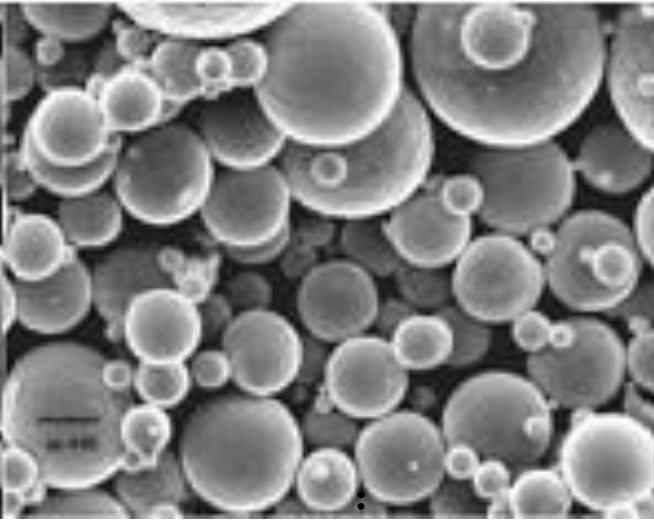
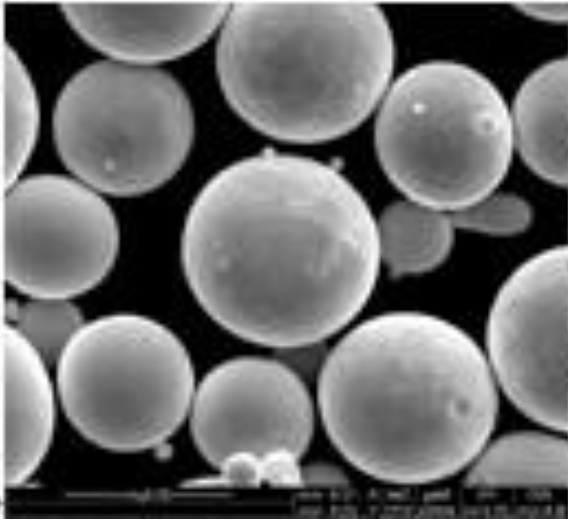
已脱脂



脱脂进行层

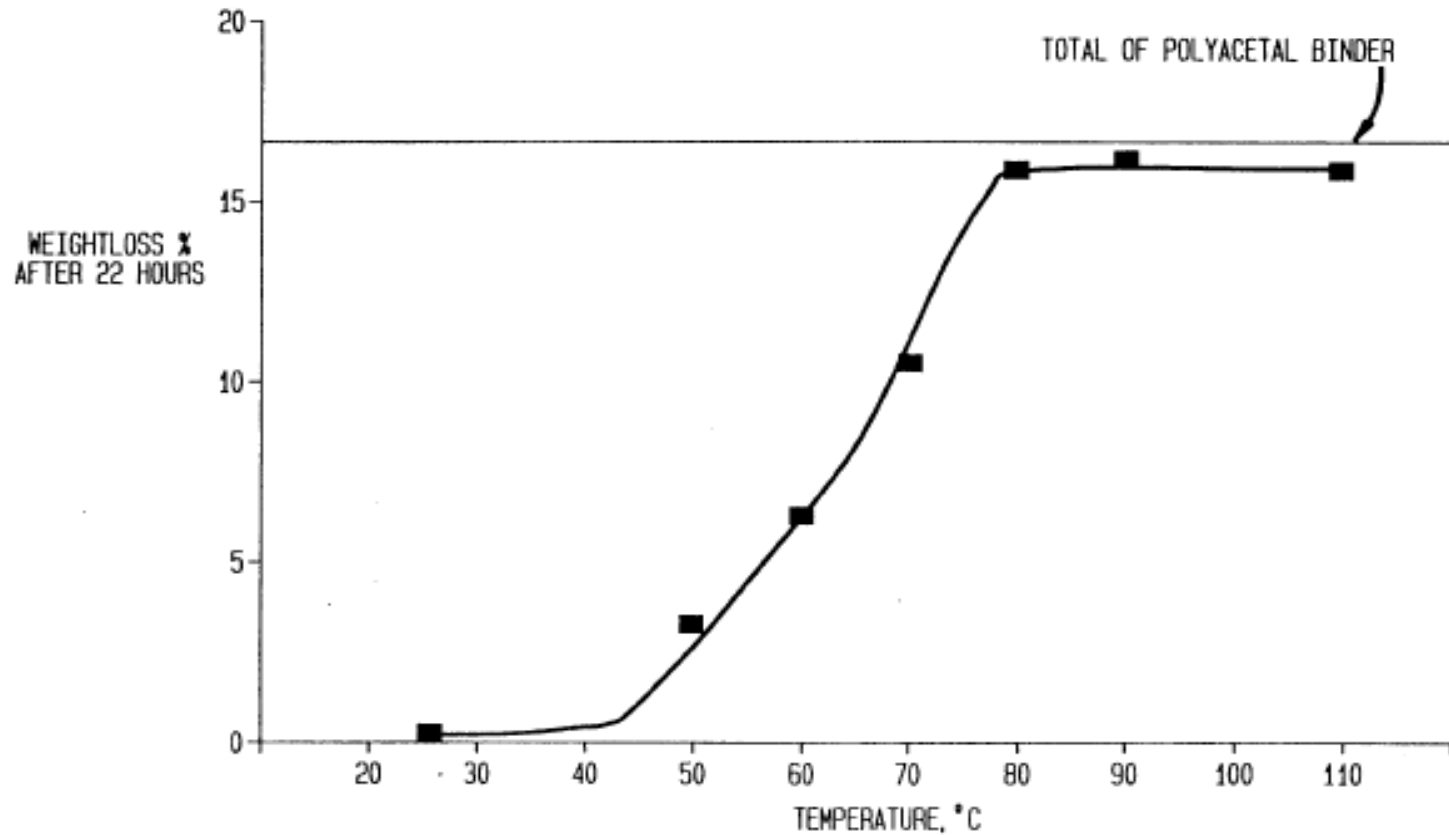


未脱脂层





温度与脱脂速率的关系



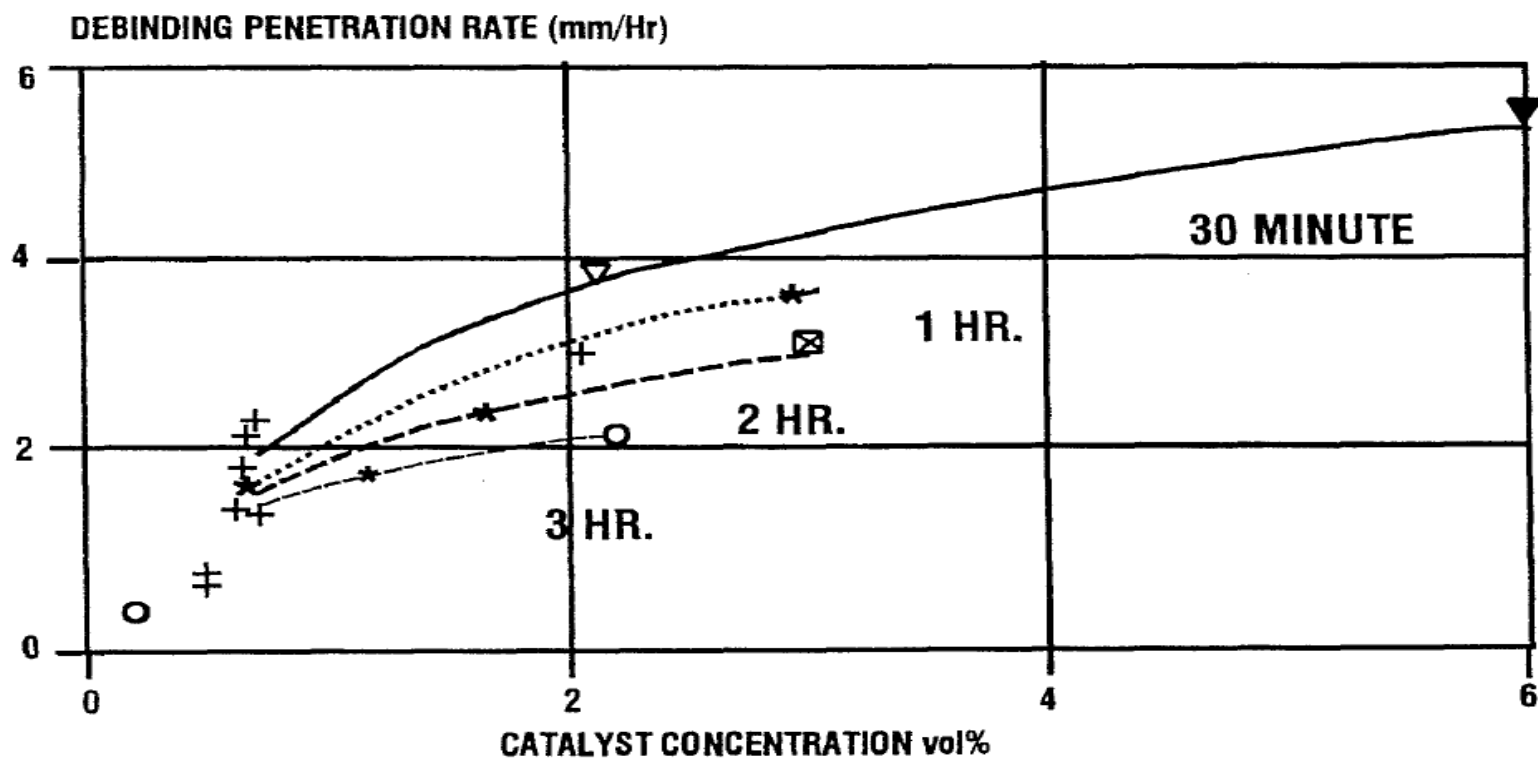
---摘自wigerfeld专利的数据 US patent 5043121

温度与脱脂速率的实验及结论

炉腔容积 <i>L</i>	脱脂时间 <i>h</i>	氮气流量 <i>m³/h</i>	风量 <i>%</i>	进酸速率 <i>g/min</i>	催化剂浓度 <i>%vol</i>	温度 <i>°C</i>	脱脂率 <i>%</i>
400	2	4	50	4.33	3.00	100	6.8-6.7
400	2	4	50	4.21	3.00	110	6.9-6.8
400	2	4	50	4.11	3.00	120	6.9-6.8
400	2	4	50	4.00	3.00	130	6.3-6.2

- 合理范围内的温度变化对脱脂速率几乎没有影响
- 温度超过**130°C**，脱脂速率下降

催化剂浓度与平均脱脂速率的关系



---摘自BASF专利的数据 US patent 5531958

举例说明安全范围内的酸、氮气配比

SinterZone//星特烁

- 理论浓度=入口浓度（全混流模型）

- $C_{\text{入口}} = V_{\text{酸}} / (V_{\text{酸}} + V_{\text{气}})$

- 实际浓度=入口浓度-反应消耗浓度

- $C = C_{\text{入口}} - C_{\text{分解消耗}} - C_{\text{甲醛反应消耗}}$

催化剂浓度与脱脂速率的实验及结论

炉腔容 积L	温度 ℃	脱脂时间 h	氮气流量 m^3/h	风量 %	进酸速 率g/min	催化剂浓度 %vol	脱脂率 %
400	110	2	4	50	2	1.45	6.5-6.0
400	110	2	4	50	3	2.15	6.9-6.8
400	110	2	4	50	4	2.85	6.95-6.8
400	110	2	4	50	5	3.54	7.13-6.96

安全值以内，催化剂浓度越高脱脂效率越快

气体置换速率与脱脂速率的实验及结论

*气体置换速率=每小时氮气体积/炉腔体积

炉腔容积L	温度℃	脱脂时间h	风量%	进酸速率g/min	催化剂浓度%vol	氮气流量m ³ /h	气体置换速率次/h	脱脂率%
400	110	2	50	3.16	3.00	3	7.50	6.73-6.64
400	110	2	50	4.22	3.00	4	10.00	6.9-6.8
400	110	2	50	5.26	3.00	5	12.50	7.1-7.17
400	110	2	50	6.32	3.00	6	15.00	7.38-7.3

- 气体置换速率越高，甲醛以及反应中间产物的浓度就越低，工件脱脂反应界面的催化剂浓度就越高
- 安全值范围内保持其他条件不变，气体置换速率越高脱脂效率越高

循环气流速率与脱脂速率的实验及结论

炉腔容积 <i>L</i>	温度 <i>°C</i>	脱脂时间 <i>h</i>	氮气流量 <i>m³/h</i>	进酸速率 <i>g/min</i>	催化剂浓度 <i>%vol</i>	气流速率 <i>%</i>	脱脂率 <i>%</i>
400	110	2	4	4	2.85	30	6.85-6.3
400	110	2	4	4	2.85	50	6.95-6.8
400	110	2	4	4	2.85	70	6.96-6.8
400	110	2	4	4	2.85	100	7.08-6.9

- 提高循环气流速率有助于产品表面的气体流动，使中间产物更加容易排出而不会堵塞孔道
- 循环气流速率越大越有助于脱脂的均匀性
- 提高循环气流速率有助于提升脱脂速率

● (1) 保持催化剂的浓度

- 硝酸分解、甲醛与硝酸反应都会消耗硝酸导致催化剂浓度降低从而直接影响脱脂效率
- 按照一定的速率定量进酸以保证催化剂的浓度

参数设定 管理者 2014/5/23 20:30 SinterZone//星特烁

停止状态

	前冲洗 1	脱脂阶段				后冲洗 5 6	工艺 编号				
时间:	60	20	40	60	30	30	min	001			
氮气流量:	3.5	4	4.5	3.5	3.5	3	m ³ /h	002			
风机转速:	50	60	60	70	50	50	%	003			
酸流量:		2.5	4	5	ml/min						
氮气预热:	150	℃	烟道温度:	150	℃	燃烧室温度:	680	℃	炉腔温度:	110	℃

登录 退出 调用此工艺

总览 参数设定 温度控制 曲线趋势图 事件记录 解除警铃



● (2)控制甲醛的浓度

- 规模生产脱脂产生大量的甲醛会导致催化剂浓度降低
- 提高气体的置换速率排出甲醛以降低其浓度

参数设定 管理者 2014/5/23 20:30 SinerZone//星特烁

停止状态

	前冲洗	脱脂阶段				后冲洗	工艺编号	
	1	2	3	4	5	6		
时间:	60	20	40	60	30	30	min	001
氮气流量:	3.5	4	4.5	3.5	3.5	3	m ³ /h	002
风机转速:	50	60	60	70	50	50	%	003
酸流量:		2.5	4	5			ml/min	
氮气预热:	150						°C	
烟道温度:		150					°C	
燃烧室温度:				680			°C	
炉腔温度:						110	°C	

登录 退出 调用此工艺

总览 参数设定 温度控制 曲线趋势图 事件记录 解除警铃



● (3) 提升产品表面的气流速率

- 使聚甲醛裂解产生的甲醛气体具有较高的蒸汽压而更易从产品的多孔微观结构中排出
- 分段提高炉内循环气流的速率

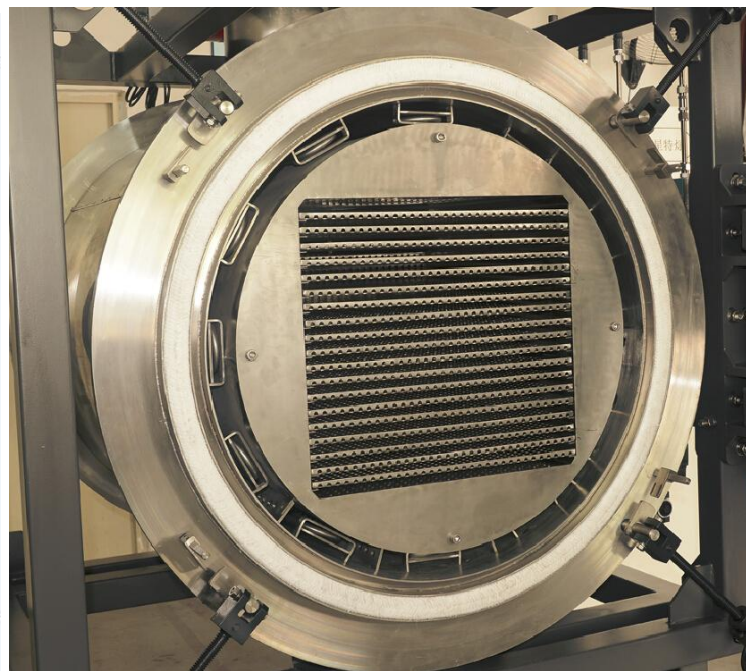
参数设定 管理者 2014/5/23 20:30 SinterZone//星特烁

停止状态

前冲洗	脱脂阶段				后冲洗		工艺编号
1	2	3	4	5	6		
时间: 60	20	40	60	30	30	min	001
氮气流里: 3.5	4	4.5	3.5	3.5	3	m ³ /h	002
风机转速: 50	60	60	70	50	50	%	003
酸流量: 2.5	4	5	ml/min				
氮气预热: 150	℃	烟道温度: 150	℃	燃烧室温度: 680	℃	炉腔温度: 110	℃

登录 退出 调用此工艺

总览 参数设定 温度控制 曲线趋势图 事件记录 解除警铃



星特烁高效催化脱脂解决方案

SinterZone//星特烁



型号：STZ-300L-G



型号：STZ-600L

深圳星特烁科技有限公司
联系人：骆接文
电 话：13823382583
地 址：深圳宝安区南玻大道3号