



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0003128

(51)⁷ **B01J 23/34; B01D 53/86**

(13) **Y**

(21) 2-2018-00373

(22) 25/09/2018

(45) 27/03/2023 420

(43) 27/04/2020 385AHI

(73) Trường Đại học Bách Khoa - Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (VN)
268 Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, thành phố Hồ Chí Minh

(72) Huỳnh Kỳ Phương Hạ (VN); Nguyễn Trí (VN); Nguyễn Thị Thùy Vân (VN); Đỗ Thị Minh Hiếu (VN).

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC TỪ BÙN ĐỎ ĐÃ HOẠT HÓA ĐỂ ỨNG DỤNG OXY HÓA CO Ở NHIỆT ĐỘ THẤP

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác từ bùn đỏ đã hoạt hoá để ứng dụng oxy hoá CO ở nhiệt độ thấp, trong đó quy trình này tận dụng bùn đỏ với dư lượng kiềm và nhôm sau quy trình Bayer, kết hợp với lượng silic đioxit trong tro trấu để tổng hợp vật liệu có tính hấp phụ có một phần cấu trúc zeolit mà không cần xử lý dư lượng kiềm trong bùn đỏ. Sau đó, vật liệu này được biến tính thêm bằng MnO₂ để tăng hiệu quả xử lý CO trong khí thải. Giải pháp hữu ích này cung cấp vật liệu rẻ tiền, tổng hợp từ các chất thải trong công nghiệp - nông nghiệp để xử lý môi trường nên được kỳ vọng mang lại hiệu quả kỹ thuật và kinh tế cao, đồng thời mở ra một hướng ứng dụng xúc tác khác trong việc xử lý môi trường có thể triển khai với quy mô lớn trong công nghiệp.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực xúc tác và xử lý khí thải. Cụ thể hơn, giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác từ bùn đỏ đã hoạt hoá ($\text{MnO}_2@ZRM$) để ứng dụng oxy hoá CO ở nhiệt độ thấp.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Hiện nay, tình hình môi trường nước ta ngày càng trở nên báo động kể cả trong môi trường nước, khí và đất. Trong không khí hàng ngày bị thải ra một lượng lớn khí CO gây nguy hiểm trực tiếp đến sức khoẻ con người và làm suy giảm nghiêm trọng môi trường sinh thái. Trên thế giới và trong nước đã và đang có nhiều công trình nghiên cứu để tạo ra các loại vật liệu xử lý hiệu quả các khí thải này. Tuy nhiên, ngày nay việc sử dụng chất thải công nghiệp đã và đang nghiên cứu để tạo ra xúc tác có hiệu quả kỹ thuật cao đồng thời với hiệu quả kinh tế phù hợp.

Hiện nay, nước ta là một trong những quốc gia có trữ lượng quặng bauxit lớn. Việc sản xuất bột nhôm theo quy trình Bayer hàng năm thải ra môi trường một lượng lớn bùn đỏ gây tác hại nghiêm trọng đến môi trường sinh thái. Đã có rất nhiều nghiên cứu công bố về việc ứng dụng xử lý và tận dụng bùn đỏ trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Tuy nhiên, một trong những vấn đề khó khăn là xử lý dư lượng kiềm trong bùn đỏ và khả năng ứng dụng hiệu quả của vật liệu này.

Một trong những phế phẩm từ nông nghiệp là tro trấu hiện nay cũng là vấn đề cần quan tâm khi mà nước ta là một nước nông nghiệp và có sản lượng lúa gạo xuất khẩu hàng đầu thế giới. Lượng tro trấu hàng năm thải ra từ các vùng sản xuất lúa là rất lớn, và được sử dụng vào mục đích bón ngược lại cho đất là chủ yếu, tuy nhiên cách này đã được chứng

minh là làm hại cho đất trồng về lâu dài. Một số ứng dụng với quy mô nhỏ khác cũng đã được công bố trước đây.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích và tính mới của giải pháp hữu ích là việc tận dụng bùn đỏ với dư lượng kiềm và nhôm sau quy trình Bayer, được xử lý phù hợp để kết hợp với nguồn silic dioxit trong tro trấu đã qua xử lý nhằm chế tạo vật liệu có một phần cấu trúc zeolit làm tăng tính hấp phụ của vật liệu và có hoạt tính xúc tác trong việc xử lý khí thải chứa CO. Sau đó, MnO_2 sẽ được thêm vào để nâng cao hoạt tính quá trình oxy hoá CO, nhằm tạo xúc tác có nhiệt độ oxy hoá giảm xuống khá thấp so với các xúc tác cùng loại. Giải pháp này tạo ra vật liệu ứng dụng xử lý CO với giá thành thấp, hiệu quả kỹ thuật và kinh tế cao.

Cụ thể hơn, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác từ bùn đỏ đã hoạt hoá ($\text{MnO}_2@ZRM$) để ứng dụng oxy hoá CO ở nhiệt độ thấp, quy trình này bao gồm các bước:

bước 1: xử lý bùn đỏ được cung cấp từ nhà máy Alumin Tân Rai – Lâm Đồng ở dạng ướt và không cần phải trung hòa kiềm dư, bùn đỏ được phơi đến độ ẩm khoảng 10% rồi nghiền mịn;

bước 2: thu vỏ trấu và nung ở 900°C trong 4 giờ, thu được tro trấu có hàm lượng silic dioxit đạt hơn 90%;

bước 3: trộn bùn đỏ và tro trấu thu được ở trên theo tỷ lệ thích hợp, nghiền bi để tạo hỗn hợp đồng nhất, thêm dung dịch NaOH 4M vào hỗn hợp thu được, khuấy đều trong 30 phút rồi sấy khô ở 150°C trong 6 giờ, hỗn hợp thu được sau khi sấy được nghiền mịn, nung ở 600°C trong 2 giờ và làm nguội đến nhiệt độ phòng;

bước 4: thêm dung dịch NaOH 4M vào sản phẩm thu được, tiến hành kết tinh ở 95°C trong 7 giờ với tốc độ khuấy thích hợp rồi ủ qua đêm;

bước 5: tiến hành lọc chân không hỗn hợp thu được, rửa bằng nước cất, sấy ở 120°C trong 4 giờ rồi nghiền để thu được vật liệu hấp phụ có một phần cấu trúc zeolit (ZRM) để làm chất mang;

bước 6: tẩm dung dịch muối $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ lên chất mang ZRM với tỷ lệ sao cho lượng MnO_2 trong vật liệu xúc tác là 5%; 7.5% hoặc 10% khối lượng, ủ sản phẩm sau khi tẩm ở nhiệt độ phòng từ 12 đến 24 giờ, sau đó sấy lần lượt ở $80^\circ\text{C}/2$ giờ, $100^\circ\text{C}/2$ giờ và $120^\circ\text{C}/2$ giờ, trong đó nhiệt độ sấy được tăng lên từ từ sau mỗi hai giờ; và

bước 7: nung sản phẩm sau khi sấy ở 600°C có cấp dòng không khí trong 4 giờ và nghiền bi từ 6 đến 8 giờ để thu được sản phẩm cuối là xúc tác $\text{MnO}_2@\text{ZRM}$.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ quy trình tổng hợp vật liệu $\text{MnO}_2@\text{ZRM}$ từ bùn đỏ và tro trấu theo giải pháp hữu ích.

Hình 2 là đồ thị thể hiện độ chuyển hóa của CO theo nhiệt độ với xúc tác $\text{MnO}_2@\text{ZRM}$ thu được có tỷ lệ MnO_2 lần lượt là 0; 2.5; 5; 7.5; và 10% khối lượng.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích sẽ được hiểu rõ hơn qua phần mô tả chi tiết dưới đây có dựa vào hình vẽ, tuy nhiên phần mô tả và hình vẽ được đề cập đến chỉ nhằm minh họa cho quy trình tổng hợp và các tính chất của sản phẩm thu được theo giải pháp hữu ích và không nhằm giới hạn phạm vi của giải pháp hữu ích ở đó.

Như được thể hiện trên Hình 1, quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác từ bùn đỏ đã hoạt hoá ($\text{MnO}_2@\text{ZRM}$) để ứng dụng oxy hoá CO ở nhiệt độ thấp theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước:

Bước 1: Xử lý bùn đỏ được cung cấp từ nhà máy Alumin Tân Rai – Lâm Đồng ở dạng ướt và không cần phải trung hòa kiềm dư, bùn đỏ được phơi khô cho đến khi đạt độ ẩm khoảng 10% rồi nghiền mịn, ví dụ đến kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 0.5 mm.

Bước 2: Thu vỏ trấu được cung cấp từ nhà máy xay xát và nung ở 900°C trong 4 giờ để thu được tro trấu. Tro trấu thu được có màu trắng xám với hàm lượng silic đioxit cao hơn 90%.

Bước 3: Trộn bùn đỏ và tro trấu thu được ở trên theo tỉ lệ thích hợp rồi nghiền bi để tạo thành hỗn hợp đồng nhất. Thêm dung dịch NaOH 4M vào hỗn hợp thu được, khuấy đều trong 30 phút rồi sấy khô ở 150°C trong 6 giờ. Hỗn hợp thu được sau khi sấy được nghiền mịn, nung ở 600°C trong 2 giờ và làm nguội đến nhiệt độ phòng.

Bước 4: Thêm dung dịch NaOH 4M vào sản phẩm thu được, tiến hành kết tinh ở 95°C trong 7 giờ với tốc độ khuấy thích hợp rồi ủ qua đêm.

Bước 5: Sau khi ủ, tiến hành lọc chân không hỗn hợp thu được, rửa bằng nước cất và sấy ở 120°C trong 4 giờ, sau đó nghiền, ví dụ nghiền bi trong 2 giờ, để thu được vật liệu hấp phụ có một phần cấu trúc zeolit (ZRM) để làm chất mang.

Bước 6: Tẩm dung dịch muối $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ lên chất mang ZRM với tỷ lệ sao cho lượng MnO_2 trong vật liệu xúc tác là 5%; 7,5% hoặc 10% khối lượng. Trong đó, dung dịch này được chuẩn bị bằng cách hòa tan muối rắn $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ với lượng nước cất vừa đủ. Tiếp theo, sản phẩm sau khi tẩm sẽ được ủ (bảo quản) ở nhiệt độ phòng trong thời gian từ 12 đến 24 giờ để pha hoạt động chứa thành phần Mn phân tán đồng đều lên chất mang ZRM, đồng thời để quá trình bay hơi nước tự nhiên được xảy ra hoàn toàn. Sau đó, sấy sản phẩm thu được lần lượt ở 80°C/2 giờ, 100°C/2 giờ và 120°C/2 giờ, trong đó nhiệt độ sấy được tăng lên từ từ sau mỗi hai giờ.

Bước 7: Nung sản phẩm sau khi sấy ở 600°C trong 4 giờ có cấp dòng không khí và nghiền bi từ 6 đến 8 giờ để thu được sản phẩm cuối là xúc tác MnO_2/ZRM .

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Bước 1:

Bùn đỏ sau khi thu được từ nhà máy Alumin Tân Rai – Lâm Đồng được phơi khô cho đến khi đạt độ ẩm khoảng 10% rồi nghiền mịn đến kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 0,5 mm và cân chính xác 100,00 g.

Bước 2:

Thu vỏ trấu và nung ở 900°C trong 4 giờ, thu được tro trấu có hàm lượng silic đioxit cao hơn 90%. Cân chính xác 10,12 g tro trấu thu được.

Bước 3:

Trộn bùn đỏ và tro trấu thu được ở trên và nghiền bi để tạo hỗn hợp đồng nhất. Thêm 241,20 mL dung dịch NaOH 4M vào hỗn hợp, khuấy đều trong 30 phút rồi sấy khô ở 150°C trong 6 giờ, sau đó nghiền mịn hỗn hợp, nung ở 600°C trong 2 giờ và làm nguội đến nhiệt độ phòng, sao cho tỷ lệ mol $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ trong hỗn hợp thu được là 2.5.

Bước 4:

Thêm dung dịch NaOH 4M vào sản phẩm thu được, tiến hành kết tinh ở 95°C trong 7 giờ với tốc độ khuấy 600 vòng/phút rồi ủ qua đêm.

Bước 5:

Lọc chân không hỗn hợp thu được ở bước 4, rửa bằng nước cất và sấy ở 120°C trong 4 giờ, sau đó nghiền bi trong 2 giờ để thu được vật liệu hấp phụ có một phần cấu trúc zeolit (ZRM) để làm chất mang, trong đó tỉ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ trong vật liệu hấp phụ thu được là 1.8.

Bước 6:

Dung dịch muối $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0.1M được tính tương đương với 2.5%; 5%; 7.5% hoặc 10% khối lượng MnO_2 trong vật liệu xúc tác cuối và được tẩm lên ZRM. Hỗn hợp sau khi tẩm sẽ được bảo quản ở nhiệt độ phòng trong thời gian 20 giờ. Hỗn hợp thu được đem sấy lần lượt ở 80°C/2 giờ, 100°C/2 giờ và 120°C/2 giờ, trong đó nhiệt độ sấy được tăng lên từ từ sau mỗi hai giờ.

Bước 7: Nung sản phẩm sau khi sấy ở 600°C trong 4 giờ có cấp dòng không khí và nghiền bi trong 7 giờ, thu được sản phẩm cuối là xúc tác $\text{MnO}_2@\text{ZRM}$, trong đó tỷ lệ mol $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ trong sản phẩm cuối là 60.

Các vật liệu xúc tác $\text{MnO}_2@\text{ZRM}$ sau khi tổng hợp được theo quy trình nêu trên sẽ được đem ứng dụng trong phản ứng oxy hoá CO trong dòng khí thải.

Hình 2 là đồ thị thể hiện độ chuyển hóa của CO theo nhiệt độ với các xúc tác $\text{MnO}_2@\text{ZRM}$ có tỷ lệ MnO_2 lần lượt là 0% (mẫu ZRM không được tẩm MnO_2); 2.5%; 5%; 7.5%; và 10% khối lượng. Trên đồ thị, các xúc tác này được ký hiệu tương ứng là ZRM;

2.5MnO₂/ZRM; 5MnO₂/ZRM; 7.5MnO₂/ZRM; và 10MnO₂/ZRM. Các xúc tác chứa thành phần MnO₂ đạt độ chuyển hóa CO cao hơn so với xúc tác không chứa thành phần này, trong đó xúc tác với hàm lượng MnO₂ là 5% khối lượng đạt độ chuyển hóa CO cao nhất, tiếp đến là xúc tác với hàm lượng MnO₂ là 7.5% và 10% khối lượng.

Hiệu quả đạt được bởi giải pháp hữu ích

- Quy trình theo giải pháp hữu ích tận dụng chất thải công nghiệp - bùn đỏ từ quy trình Bayer ở nhà máy Alumin Tân Rai – Lâm Đồng và chất thải nông nghiệp - tro trấu để tổng hợp vật liệu hấp phụ ZRM có một phần cấu trúc zeolit ứng dụng làm chất mang cho xúc tác xử lý khí thải.

- Chất mang ZRM được bổ sung MnO₂ để tạo ra xúc tác MnO₂@ZRM có hiệu quả cao, vận hành ở nhiệt độ thấp để xử lý chuyển hoá CO trong khí thải.

- Quá trình tổng hợp xúc tác MnO₂@ZRM rẽ tiền do không cần trung hoà dư lượng kiềm trong bùn đỏ, đồng thời đơn giản, dễ thực hiện, ít tiêu tốn năng lượng, từ đó giảm thiểu chi phí và các tác động xấu đến môi trường.

- Sản phẩm xúc tác MnO₂@ZRM dễ dàng triển khai quy mô công nghiệp, có khả năng ứng dụng hiệu quả cao trong quá trình oxy hoá CO ở nhiệt độ thấp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp vật liệu xúc tác từ bùn đỏ đã hoạt hoá để ứng dụng oxy hoá CO ở nhiệt độ thấp, quy trình này bao gồm các bước:

bước 1: xử lý bùn đỏ được cung cấp từ nhà máy Alumin Tân Rai – Lâm Đồng ở dạng ướt và không cần phải trung hòa kiềm dư, bùn đỏ được phơi đến độ ẩm khoảng 10% và nghiền mịn;

bước 2: thu vỏ trấu và nung ở 900°C trong 4 giờ, thu được tro trấu có hàm lượng silic đioxit đạt hơn 90%;

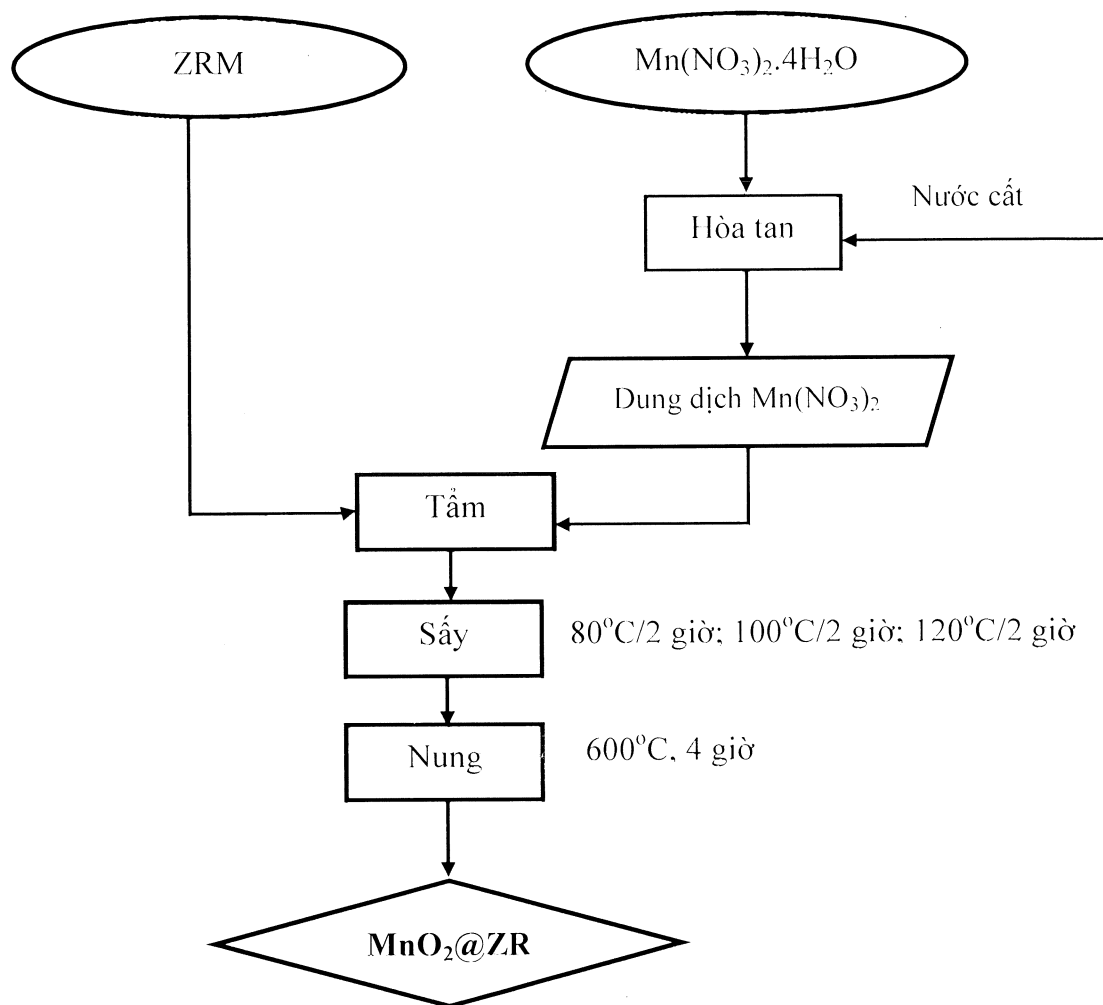
bước 3: trộn bùn đỏ và tro trấu thu được ở trên theo tỷ lệ thích hợp, nghiền bi để tạo hỗn hợp đồng nhất, thêm dung dịch NaOH 4M vào hỗn hợp thu được, khuấy đều trong 30 phút rồi sấy khô ở 150°C trong 6 giờ, hỗn hợp thu được sau khi sấy được nghiền mịn, nung ở 600°C trong 2 giờ và làm nguội đến nhiệt độ phòng;

bước 4: thêm dung dịch NaOH 4M vào sản phẩm thu được, tiến hành kết tinh ở 95°C trong 7 giờ với tốc độ khuấy thích hợp rồi ủ qua đêm;

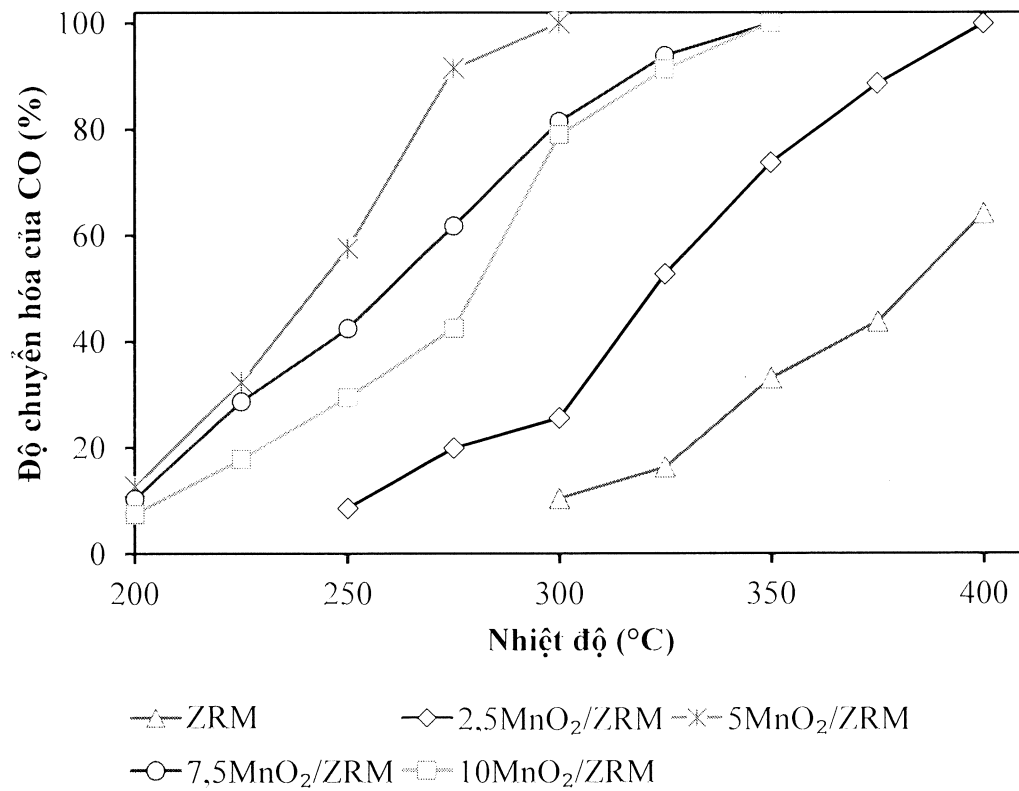
bước 5: tiến hành lọc chân không hỗn hợp thu được, rửa bằng nước cất, sấy ở 120°C trong 4 giờ rồi nghiền để thu được vật liệu hấp phụ có một phần cấu trúc zeolit (ZRM) để làm chất mang;

bước 6: tẩm dung dịch muối $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ lên chất mang ZRM với tỷ lệ sao cho lượng MnO_2 trong vật liệu xúc tác là 5%; 7,5% hoặc 10% khối lượng, ủ sản phẩm sau khi tẩm ở nhiệt độ phòng từ 12 đến 24 giờ, sau đó sấy lần lượt ở 80°C/2 giờ, 100°C/2 giờ và 120°C/2 giờ, trong đó nhiệt độ sấy được tăng lên từ từ sau mỗi hai giờ; và

bước 7: nung sản phẩm sau khi sấy ở 600°C có cấp dòng không khí trong 4 giờ và nghiền bi từ 6 đến 8 giờ để thu được sản phẩm cuối là xúc tác MnO_2/ZRM .



Hình 1



Hình 2