



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

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

(11) 
1-0021348

(51)⁷ **B05D 7/22, 1/18, C23C 20/00**

(13) **B**

(21) 1-2017-01997

(22) 26.05.2017

(45) 25.07.2019 376

(43) 25.12.2017 357

(73) **NGUYỄN THẾ LƯƠNG (VN)**

Bộ môn động cơ đốt trong, Viện Cơ khí động lực, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội,
số 1 Đại Cồ Việt, quận Hai Bà Trưng, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Thế Lương (VN), Keiichi N. Ishihara (JP)

(54) **PHƯƠNG PHÁP PHỦ LỚP XÚC TÁC LÊN BỀ MẶT LỖI KIM LOẠI NỀN CÓ
MẬT ĐỘ LỖ CAO BẰNG CÁCH PHỦ QUAY**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp phủ lớp xúc tác lên bề mặt lỗi kim loại nền có mật độ lỗ nằm trong khoảng từ 400 đến 900 lỗ/in² (62 đến 139,5 lỗ/cm²) bằng cách phủ quay bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị các lỗi kim loại nền có mật độ lỗ như nêu trên;

(ii) chuẩn bị dung dịch phủ dạng huyền phù: nghiền ướt hỗn hợp gồm 15 đến 25% trọng lượng bột xúc tác, 10 đến 30% trọng lượng chất kết dính, và phần còn lại là nước cho đến khi thu được dung dịch huyền phù có độ nhớt nằm trong khoảng từ 10 đến 70 mPa.s;

(iii) phủ dung dịch huyền phù lên bề mặt lỗi kim loại nền: nhúng các lỗi kim loại nền trong dung dịch huyền phù thu được, sau đó tiến hành quay đồng thời các lỗi này trên máy phủ quay với tốc độ nằm trong khoảng từ 200 đến 1200 vòng/phút; và

(iv) làm khô và nung lỗi kim loại nền đã được phủ: làm khô lỗi ở nhiệt độ môi trường trong thời gian từ 30 phút đến 180 phút, sau đó tiếp tục làm khô lỗi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 400°C trong thời gian từ 1 giờ đến 4 giờ, và cuối cùng nung lỗi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500°C đến 700°C trong thời gian từ 1 giờ đến 4 giờ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp phủ lớp xúc tác lên bề mặt lõi kim loại nền có mật độ lỗ nằm trong khoảng từ 400 đến 900 lỗ/inso² (62 đến 139,5 lỗ/cm²) bằng cách phủ quay. Phương pháp theo sáng chế có thể được dùng để sản xuất lõi xúc tác ứng dụng trong việc xử lý khí thải, chẳng hạn của các động cơ đốt trong, các phương tiện giao thông, lò đốt rác, v.v..

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Khí thải từ động cơ đốt trong và lò đốt rác là một trong những nguyên nhân chính gây lên tình trạng ô nhiễm ngày càng nghiêm trọng. Trong quá trình hoạt động, động cơ đốt trong hoặc lò đốt rác thải vào không khí một khối lượng lớn các loại khói, khí độc như CO, CO₂, hydrocacbon (HC), NO_x, SO₂, khói đen, và các chất thải dạng hạt khác. Các thành phần chất thải này không những gây tác hại trực tiếp cho sức khỏe con người mà còn phá hủy môi trường.

Để giảm thiểu các thành phần độc hại trên, các nước trên thế giới đã đưa ra các tiêu chuẩn khí thải, theo đó động cơ hoặc lò đốt rác chỉ được phép lưu hành khi đạt các tiêu chuẩn khí thải nêu trên. Giải pháp hiệu quả để giải quyết vấn đề này là sử dụng bộ xúc tác xử lý khí thải. Bộ xúc tác xử lý khí thải động cơ đốt trong hoặc lò đốt rác được bố trí trên đường thải để tận dụng năng lượng nhiệt của dòng khí thải để xử lý các thành phần khí thải độc hại như CO, HC, NO_x, và chất thải dạng hạt thành CO₂ và N₂. Cấu tạo của bộ xúc tác bao gồm vỏ, lõi và lớp xúc tác. Vỏ có dạng hình trụ tròn được chế tạo bằng thép không gỉ, ở hai đầu có lắp mặt bích để nối với các đường ống trung gian trong hệ thống thải. Lõi có dạng tổ ong được làm bằng gốm nguyên khối cordierit (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) hoặc kim loại, lõi được đặt trong vỏ và được bao quanh bằng vật liệu đàn hồi để đảm bảo khả năng chống rung. Ngày nay, lõi bằng kim loại được sử dụng khá rộng rãi, do khả năng dẫn nhiệt và gia nhiệt cao của nó, cho phép sấy nóng rất nhanh ở giai đoạn khởi động và chạy ấm máy của động cơ, giảm thiểu thời gian trễ của bộ xúc tác. Lõi này gồm các lá thép phẳng và các lá thép dập lượn sóng có độ dày từ 0,04 đến 0,05 mm được xếp để tạo ra các lỗ (các cell) dạng tổ ong và được cuộn thành dạng hình tròn. Trên lõi được phủ lớp vật liệu trung gian (Al₂O₃, SiO₂, MgO) có độ xốp cao để nâng cao diện tích bề mặt, sau đó lớp vật liệu xúc tác như xeri (IV) oxit, platin, rođi, paladi oxit được phủ trên lớp vật liệu trung gian.

Phương pháp truyền thống để chuẩn bị lớp phủ là phương pháp sol-gel kết hợp với nhúng phủ, theo đó các chất xúc tác oxit kim loại hoặc kim loại của lớp vật liệu trung gian được hòa tan vào trong axit và nước để tạo thành dung dịch muối (sol), sau đó lõi được nhúng phủ trong dung dịch (sol) này và được kết tủa bởi nhiệt (tạo gel) để tạo thành lớp phủ. Phương pháp này rất hiệu quả trên lõi bằng gốm nguyên khối cordierit hoặc trên những tấm kim loại phẳng hoặc lõi kim loại nền có mật độ lỗ thấp, nhỏ hơn hoặc bằng 50 lỗ/in^2 ($7,75 \text{ lỗ/cm}^2$), tuy nhiên phương pháp này không thể áp dụng cho lõi kim loại có mật độ lỗ cao hơn do xuất hiện vết nứt và bong tróc trên bề mặt lớp phủ.

Một vài phương pháp để phủ lớp oxit kim loại lên bề mặt kim loại đã được sử dụng như phương pháp plasma và phún xạ, tuy nhiên các phương pháp này đòi hỏi kỹ thuật cao và thiết bị đắt tiền.

Một phương pháp khác rất hiệu quả để phủ lớp oxit kim loại lên bề mặt kim loại là phương pháp huyền phù (kết hợp giữa hai pha lỏng (sol) và rắn (gel)) kết hợp với nhúng phủ, theo đó oxit kim loại để tạo lớp phủ được hòa trộn với dung dịch muối của chất kết dính và nước, sau đó dung dịch huyền phù được phủ nhúng lên bề mặt kim loại nền.

Ngày nay, công nghệ gia công chế tạo lõi kim loại đã có sự cải thiện mạnh mẽ. Lõi kim loại này có thể đạt mật độ lỗ bằng 900 lỗ/in^2 ($139,5 \text{ lỗ/cm}^2$) hoặc thậm chí cao hơn và kích thước của lỗ rất bé, khoảng $0,6\text{mm} \times 0,6\text{mm}$. Khi sử dụng các phương pháp nêu trên để phủ lõi kim loại có mật độ lỗ cao, thì chất lượng lớp phủ giảm nhiều, thậm chí không thể thực hiện được.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do có các vấn đề nêu trên, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp phủ lớp xúc tác cho phép áp dụng được trên bề mặt lõi kim loại nền, mà có mật độ lỗ nằm trong khoảng từ 400 đến 900 lỗ/in^2 (62 đến $139,5 \text{ lỗ/cm}^2$) bằng cách phủ quay.

Phương pháp theo sáng chế bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị các lõi kim loại nền được làm bằng thép có pha thêm một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm bao gồm nhôm, sắt, đồng, crom, mangan, niken, coban, xeri, ziricon, titan với hàm lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 10% so với trọng lượng lõi và có mật độ lỗ nằm trong khoảng nêu trên, tiến hành làm sạch rỉ và lớp oxy hóa trên bề mặt lõi kim loại nền, sau đó nung lõi ở nhiệt độ từ 600 đến 900°C trong không khí trong thời gian từ 30 phút đến 120 phút để tạo lớp oxit tương ứng của kim loại nền trên bề mặt lõi, lớp oxit này có vai trò tăng khả năng kết dính giữa lõi và vật liệu phủ;

(ii) chuẩn bị dung dịch phủ dạng huyền phù: nghiền ướt hỗn hợp gồm 15 đến 25% trọng lượng bột xúc tác là một hoặc nhiều oxit kim loại có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 100nm đến 300nm và được chọn từ nhóm bao gồm nhôm oxit, titan oxit, niken oxit, đồng oxit, xeri oxit, sắt oxit, ziricon oxit, 10 đến 30% trọng lượng chất kết dính là một hoặc nhiều muối được chọn từ nhóm bao gồm muối nitrat, muối clorua, muối cacbonat của nhôm, sắt, đồng, crom, mangan, niken, coban, xeri, ziricon, titan, và phần còn lại là nước, thời gian nghiền ướt nằm trong khoảng từ 30 phút đến 180 phút cho đến khi thu được dung dịch huyền phù có độ nhớt nằm trong khoảng từ 10 đến 70 mPa.s;

(iii) phủ dung dịch huyền phù lên bề mặt lõi kim loại nền:

nhúng các lõi kim loại nền trong dung dịch huyền phù thu được ở bước (ii),

gắn đối xứng và hướng tâm các lõi kim loại nền này trên các tầng giá đỡ của máy phủ quay được tạo kết cấu để thực hiện phương pháp này, máy phủ quay này bao gồm: động cơ điện (17) để dẫn động trục quay (19), nhiều tầng giá đỡ lõi kim loại nền gắn trên trục quay (19), mỗi tầng này có các chi tiết kẹp (21) và (23) để cố định các lõi kim loại nền nêu trên nằm ngang tại các vị trí đối xứng xung quanh trục quay (19), sao cho khoảng cách từ trục quay (19) đến đầu của lõi kim loại nền khi ở trạng thái gắn nằm trong khoảng từ 50mm đến 500 mm, và bộ điều khiển tốc độ (18) để điều khiển tốc độ động cơ điện (17), và

tiến hành quay các lõi kim loại nền này với tốc độ nằm trong khoảng từ 200 đến 1200 vòng/phút; và

(iv) làm khô và nung lõi kim loại nền đã được phủ: làm khô lõi ở nhiệt độ môi trường trong thời gian từ 30 phút đến 180 phút, sau đó tiếp tục làm khô lõi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 400°C trong thời gian từ 1 giờ đến 4 giờ, và cuối cùng nung lõi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500°C đến 700°C trong thời gian từ 1 giờ đến 4 giờ để thu được lõi kim loại được phủ lớp xúc tác.

Sản phẩm thu được của phương pháp theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh nêu trên là lõi kim loại được phủ lớp xúc tác có thể ứng dụng làm lõi xúc tác trong bộ xử lý khí thải, chẳng hạn của các động cơ đốt trong, các phương tiện giao thông, lò đốt rác, v.v..

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ minh họa các bước của phương pháp phủ lớp xúc tác lên bề mặt lõi kim loại nền theo sáng chế.

Hình 2 là hình vẽ thể hiện mặt cắt đứng của thiết bị phủ quay được dùng trong phương pháp phủ lớp xúc tác lên bề mặt lõi kim loại nền theo sáng chế.

Hình 3 là hình chiếu từ dưới lên thể hiện sự bố trí của các lõi kim loại nền toả tròn trên giá đỡ lõi kim loại nền.

Hình 4 là hình vẽ minh họa một ví dụ về lõi kim loại nền được dùng trong phương pháp phủ lớp xúc tác lên bề mặt lõi kim loại nền theo sáng chế.

Hình 5 là ảnh SEM của lớp xúc tác phủ trên lõi kim loại nền có mật độ lỗ 500 lỗ/inso² (77,5 lỗ/cm²).

Hình 6 là phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của lớp kim loại nền bằng thép FeCrAl và lớp phủ γ -Al₂O₃/FeCrAl.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sau đây, các bước của phương pháp theo sáng chế sẽ được mô tả một cách chi tiết theo trình tự dựa vào các hình vẽ. Các thông số của dung dịch phủ như tỷ lệ các thành phần, kích thước hạt xúc tác oxit kim loại, độ nhớt của dung dịch phủ, tốc độ phủ quay là rất quan trọng, quyết định tới sự thành công của phương pháp, do đó chúng sẽ được nghiên cứu và đề cập chi tiết trong các bước nêu dưới đây.

(i) Chuẩn bị lõi kim loại nền

Lõi kim loại nền được tạo bởi các lá kim loại được đập và được xếp lại với nhau để tạo ra các lỗ (các cell) dạng lỗ tổ ong, tuy nhiên sáng chế không chỉ giới hạn ở dạng lỗ này. Hình 3 minh họa một ví dụ về lõi kim loại nền có thể được dùng trong phương pháp theo sáng chế. Đối tượng phủ của phương pháp theo sáng chế là lõi kim loại nền có mật độ lỗ (số lỗ/inso²) cao, tức là lõi có mật độ lỗ lớn hơn hoặc bằng 400 lỗ/inso² (62 lỗ/cm²), tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 600 lỗ/inso² (93 lỗ/cm²), và còn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 800 lỗ/inso² (124 lỗ/cm²). Tuy nhiên, phương pháp theo sáng chế cũng thích hợp đối với các lõi có mật độ lỗ lớn hơn hoặc bằng 100 lỗ/inso² (15,5 lỗ/cm²). Giới hạn trên của mật độ lỗ không bị giới hạn một cách cụ thể. Theo một phương án thực hiện sáng chế, giới hạn trên của mật độ lỗ bằng 900 lỗ/inso² (139,5 lỗ/cm²).

Lõi kim loại nền theo sáng chế có thể được làm bằng kim loại được chọn từ nhóm bao gồm nhôm, sắt, coban, titan, đồng, kẽm, niken, thiếc, mangan và thép. Theo một phương án, lõi kim loại nền được làm bằng thép có pha thêm một hoặc nhiều kim loại, mà là thành phần của chất kết dính (được mô tả ở bước (ii) dưới đây), cụ thể là một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm bao gồm nhôm, sắt, đồng, crom, mangan, niken, coban, xeri, ziricon, titan với hàm lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 10% so với trọng lượng lõi. Lõi được làm bằng thép FeCrAl với hàm lượng Al nằm trong khoảng từ 3 đến 10% so với trọng lượng lõi được ưu tiên sử dụng.

Bước chuẩn bị lõi kim loại nền còn bao gồm việc làm sạch bề mặt lõi kim loại nền và làm tăng độ bám dính giữa lõi và vật liệu phủ. Dầu và bụi bắn trên bề mặt lõi kim loại nền được làm sạch bởi nước nóng và chất tẩy rửa, sau đó bề mặt này được làm khô và rửa lại bằng dung dịch axit để làm sạch các rỉ và lớp oxy hóa trên bề mặt. Việc làm sạch rỉ và lớp oxy hóa có thể được thực hiện bằng cách ngâm lõi kim loại nền trong dung dịch axit HNO_3 ở nhiệt độ phòng, nồng độ dung dịch axit và thời gian ngâm lõi phụ thuộc vào loại kim loại nền. Chẳng hạn đối với bề mặt kim loại nền titan và thép, nồng độ dung dịch axit HNO_3 nằm trong khoảng từ 1 đến 15N và thời gian ngâm từ 10 đến 30 phút là hiệu quả, trong khi đối với bề mặt kim loại nền nhôm, nồng độ dung dịch axit HNO_3 nằm trong khoảng từ 1 đến 8N và thời gian ngâm từ 5 đến 10 phút là hiệu quả. Theo cách khác, lõi kim loại nền có thể được ngâm trong dung dịch axit HCl có nồng độ nằm trong khoảng từ 1 đến 7N ở nhiệt độ từ 30 đến 60°C trong thời gian từ 10 đến 30 phút, hoặc được ngâm trong dung dịch axit H_2SO_4 có nồng độ nằm trong khoảng từ 3 đến 10N ở nhiệt độ phòng trong thời gian từ 10 đến 30 phút.

Tiếp theo, lõi kim loại nền được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 600 đến 900°C trong không khí trong thời gian từ 30 phút đến 120 phút để tạo lớp oxit tương ứng của kim loại nền trên bề mặt lõi kim loại nền, lớp oxit này có vai trò tăng khả năng kết dính giữa lõi và vật liệu phủ. Cuối cùng, lõi kim loại nền được làm sạch bằng cồn.

(ii) Chuẩn bị dung dịch phủ dạng huyền phù

Dung dịch phủ dạng huyền phù được chuẩn bị bằng cách nghiền ướt bột xúc tác với chất kết dính và nước trong máy nghiền ướt kiểu năng lượng thấp với tốc độ nghiền nằm trong khoảng từ 200 đến 700 vòng/phút.

Bột xúc tác là một hoặc nhiều oxit kim loại được chọn từ nhóm bao gồm nhôm oxit, titan oxit, niken oxit, đồng oxit, xeri oxit, sắt oxit, ziricon oxit.

Bột xúc tác oxit kim loại được chuẩn bị để đạt kích thước hạt yêu cầu nằm trong khoảng từ 100 đến 300nm nhằm đảm bảo dính kết tốt với chất kết dính. Kích thước hạt này đạt được bằng cách nghiền khô bột oxit kim loại có kích thước hạt cỡ micromet trong máy nghiền khô kiểu năng lượng thấp với tốc độ nghiền nằm trong khoảng từ 200 đến 700 vòng/phút trong thời gian từ 1 đến 7 ngày. Nếu kích thước hạt oxit kim loại nhỏ hơn 100nm, thì khi nhiệt phân, các hạt này rất dễ kết hợp với nhau tạo thành những khối hạt lớn và liên kết yếu với hạt chất kết dính, vì vậy các hạt này rất dễ bị bong khỏi bề mặt lõi kim loại nền. Nếu kích thước hạt oxit kim loại lớn hơn 300nm, thì khi quay lõi, trọng lượng hạt lớn làm cho lực ly tâm của hạt lớn đến mức có thể

thắng lực liên kết giữa hạt và chất kết dính, khiến cho các hạt sẽ bị văng ra ngoài. Trong trường hợp này, sự phân bố hạt xúc tác sẽ không đều, đôi khi còn không có vật liệu xúc tác trên lớp phủ nếu kích thước hạt quá lớn. Tốt hơn là kích thước của hạt xúc tác oxit kim loại nằm trong khoảng từ 150nm đến 250nm.

Chất kết dính là chất để liên kết các hạt xúc tác oxit kim loại với bề mặt lõi kim loại nền, chất kết dính được sử dụng trong sáng chế là muối hòa tan hoàn toàn được trong nước có diện tích bề mặt lớn. Theo một phương án, chất kết dính được sử dụng trong sáng chế là một hoặc nhiều muối của kim loại được chọn từ nhóm bao gồm nhôm, sắt, đồng, crom, mangan, niken, coban, xeri, ziricon, titan. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các muối của các kim loại này. Theo một phương án, có thể sử dụng muối nitrat, clorua và cacbonat của các kim loại nêu trên. Tốt hơn là sử dụng muối nitrat của các kim loại nêu trên, tốt hơn nữa là sử dụng muối nitrat của nhôm, sắt, crom, niken, tốt nhất là sử dụng muối nitrat của nhôm. Khi bị nhiệt phân, các muối bị phân hủy tạo thành các hạt oxit kim loại dễ dàng liên kết với lớp oxit trên bề mặt lõi kim loại nền hình thành sau bước (i) chuẩn bị lõi kim loại nền.

Các thành phần để tạo dung dịch phủ dạng huyền phù được phối trộn theo tỷ lệ như sau: 15 đến 25% trọng lượng là bột xúc tác oxit kim loại, 10 đến 30% trọng lượng là chất kết dính, và phần còn lại là nước. Hỗn hợp các thành phần này được nghiền ướt cho đến khi thu được dung dịch huyền phù có độ nhớt nằm trong khoảng từ 5 đến 80 mPa.s.

Trong bước phủ quay, độ nhớt là một yếu tố rất quan trọng, quyết định khả năng phủ của dung dịch huyền phù lên bề mặt lõi kim loại nền có mật độ lỗ cao. Nếu độ nhớt dung dịch huyền phù nhỏ hơn 5 mPa.s, khi phủ quay, lực ly tâm của các hạt xúc tác oxit kim loại dễ dàng thắng lực liên kết của các hạt này trong dung dịch, vì vậy các hạt sẽ phân bố không đều hoặc bị văng ra khỏi lớp phủ. Bên cạnh đó, nếu độ nhớt dung dịch huyền phù nhỏ hơn 5 mPa.s, thì chiều dày lớp phủ nhỏ, dẫn tới phải phủ nhiều lần, gây mất thời gian và tốn kém. Nếu độ nhớt dung dịch huyền phù cao hơn 80 mPa.s, thì chiều dày lớp phủ lớn, khi làm khô, lực liên kết giữa lớp phủ với bề mặt lõi kim loại nền kém, và khi nhiệt phân lớp phủ này dễ dàng bị bóc tách khỏi bề mặt lõi kim loại nền, ảnh hưởng đến độ dính kết của lớp phủ, thậm chí lớp phủ có thể tách khỏi lớp kim loại nền ngay sau khi làm khô mẫu nếu độ nhớt quá lớn. Tốt hơn là khoảng độ nhớt của dung dịch huyền phù nằm trong khoảng từ 10 đến 70 mPa.s, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 40 mPa.s, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 25 đến 35 mPa.s.

Do độ nhớt của dung dịch huyền phù bị ảnh hưởng rất lớn bởi tỷ lệ của bột xúc tác oxit kim loại và chất kết dính, thời gian nghiền ướt và nồng độ muối của chất kết dính. Khi tỷ lệ của bột xúc tác oxit kim loại và chất kết dính tăng, thì độ nhớt tăng, đặc biệt độ nhớt tăng rất nhanh khi tăng tỷ lệ của bột xúc tác oxit kim loại. Nếu tỷ lệ của bột xúc tác oxit kim loại lớn, thì mật độ các hạt trong dung dịch huyền phù lớn làm cho độ nhớt sẽ tăng, nhưng lực liên kết giữa các hạt oxit kim loại sẽ giảm, điều này làm cho tính dính kết sẽ kém, ảnh hưởng đến chất lượng lớp phủ. Vì vậy, tỷ lệ của bột xúc tác oxit kim loại được chọn nằm trong khoảng từ 15 đến 25% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 18 đến 23% trọng lượng. Khi sử dụng chất kết dính là các muối của các kim loại khác nhau, độ nhớt của dung dịch huyền phù thu được là khác nhau, bên cạnh đó nếu tỷ lệ chất kết dính lớn còn ảnh hưởng đến chất lượng lớp phủ như độ dày, diện tích bề mặt của lớp phủ, và nếu tỷ lệ chất kết dính quá lớn thì phương pháp này sẽ chuyển sang phương pháp sol-gel, không phù hợp với sáng chế, vì vậy tỷ lệ chất kết dính được chọn nằm trong khoảng từ 10 đến 30% trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15 đến 25% trọng lượng.

Ngoài ra trong quá trình nghiền ướt, thời gian nghiền ướt ngoài ảnh hưởng đến độ nhớt, nó làm thay đổi kích thước của hạt xúc tác oxit kim loại. Thời gian nghiền ướt kéo dài dẫn đến độ nhớt tăng rất nhanh và dễ vượt quá giá trị giới hạn 80 mPa.s. Do đó, để đảm bảo đạt được khoảng độ nhớt nằm trong khoảng từ 5 đến 80 mPa.s và kích thước hạt nằm trong khoảng từ 100 đến 300nm như nêu trên, thì thời gian nghiền ướt tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 phút đến 180 phút.

(iii) Phủ dung dịch huyền phù lên bề mặt lõi kim loại nền

Như đã nêu trên, phương pháp phủ truyền thống hiện nay là sol-gel kết hợp nhúng phủ, phương pháp này chỉ hiệu quả trên những tấm kim loại phẳng hoặc lõi kim loại nền có mật độ lỗ thấp, nhỏ hơn hoặc bằng 50 lỗ/in² (7,75 lỗ/cm²). Với yêu cầu ngày càng cao về hiệu quả xử lý khí thải trong khi không thể tăng kích thước bộ xúc, việc tăng mật độ lỗ của lõi là cần thiết. Tuy nhiên, khi tăng mật độ lỗ lên cao thì phương pháp nhúng phủ rất khó để thực hiện, thậm chí không thực hiện được.

Các tác giả sáng chế đã thành công trong việc tạo ra dung dịch phủ dạng huyền phù mà ứng dụng được trong phương pháp phủ quay để giải quyết vấn đề còn tồn tại nêu trên. Quá trình phủ được thực hiện trên máy phủ quay được thiết kế chuyên dụng cho phương pháp này.

Như được thể hiện trên Hình 2 và Hình 3, máy phủ quay bao gồm:

- động cơ điện 17 để dẫn động trục quay 19;

- giá đỡ lõi kim loại nền gắn trên trục quay 19, trên giá đỡ lõi kim loại nền này có các chi tiết kẹp 21 và 23 để cố định các lõi kim loại nền 22 nằm ngang tại các vị trí xung quanh trục quay 19, tốt hơn là tại các vị trí đối xứng quanh trục quay 19; và
- bộ điều khiển tốc độ 18 để điều khiển tốc độ động cơ điện 17.

Trên Hình 3 thể hiện phương án gắn các lõi kim loại nền 22 hướng tâm và cách đều nhau quanh trục quay 19 để làm ví dụ. Số lượng lõi kim loại nền gắn xung quanh trục quay 19 có thể điều chỉnh được tùy thuộc vào kích thước lõi.

Mặc dù trên Hình 2 và Hình 3 chỉ thể hiện một giá đỡ lõi kim loại nền, tuy nhiên để tăng năng suất phủ, nhiều giá đỡ lõi kim loại nền có thể được bố trí trên trục quay 19 thành các tầng giá đỡ. Khả năng nâng cao năng suất phủ trong một lần phủ nhờ máy phủ được tạo kết cấu gồm nhiều tầng giá đỡ lõi kim loại nền như nêu trên cũng là một điểm mới của phương pháp phủ theo sáng chế.

Nguyên lý phủ quay như sau, các lõi kim loại nền 22 được bố trí hướng tâm và cố định trên giá đỡ lõi kim loại nền sao cho khoảng cách từ trục quay 19 đến đầu của lõi kim loại nền khi ở trạng thái gắn nằm trong khoảng từ 50mm đến 500 mm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80mm đến 350mm, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 110mm đến 300 mm, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ 150 đến 250mm. Sau đó, lõi kim loại nền được quay với tốc độ nằm trong khoảng từ 200 đến 1200 vòng/phút.

Lực liên kết của dung dịch huyền phù với bề mặt lõi kim loại nền ngoài phụ thuộc vào độ nhớt của dung dịch huyền phù, loại bột xúc tác oxit kim loại, mật độ lỗ của lõi xúc tác, thì còn phụ thuộc vào khoảng cách từ trục quay đến vị trí lõi kim loại nền 22 và tốc độ quay lõi. Với khoảng cách bố trí lõi kim loại nền và tốc độ quay lõi như nêu trên, trong quá trình quay, lực ly tâm đảm bảo sẽ thắng lực liên kết bề mặt của dung dịch phủ với lõi kim loại nền hoặc lớp oxit kim loại trên bề mặt lõi, làm cho dung dịch huyền phù sẽ bị văng ra theo hướng hướng kính, đồng thời đảm bảo sự phân bố hạt trên bề mặt lõi được đồng đều. Dung dịch huyền phù sau khi văng ra khỏi lõi kim loại nền được thu và lưu giữ lại tại bình 12. Sau mỗi lần quay, dung dịch huyền phù tại bình 12 sẽ được đưa trở lại phủ cho lần phủ kế tiếp qua van 11.

Bước (iv) làm khô và nung lõi kim loại nền đã được phủ

Sau bước (iii), lõi kim loại nền mang lớp dung dịch huyền phù được làm khô. Đầu tiên, lõi này được làm khô ở nhiệt độ môi trường trong thời gian từ 30 phút đến 180 phút, sau đó tiếp tục được làm khô ở nhiệt độ từ 150°C đến 400°C trong thời gian từ 1 giờ đến 4 giờ. Cuối cùng, lõi kim loại nền được nung ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500°C đến 700°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 1 giờ đến 4 giờ.

Mục đích của việc nung là phân hủy muối của chất kết dính tạo thành các oxit kim loại có trạng thái ổn định và liên kết tốt với kim loại nền, ví dụ nhôm nitrat sau khi nhiệt phân sẽ trở thành gamma nhôm oxit ổn định, oxit này tạo thành liên kết Al-O-Al giữa lớp phủ và kim loại nền, điều này tạo sự kết dính tốt giữa lớp phủ với kim loại nền.

Với mỗi lần phủ, sau khi kết thúc việc nung, lớp phủ thu được có chiều dày nằm trong khoảng từ 1 μm đến 5 μm . Tùy theo yêu cầu, quá trình phủ quay, làm khô và nung lõi kim loại nền đã được phủ (tức là bước (iii) và (iv)) có thể lặp lại cho đến khi đạt chiều dày yêu cầu. Theo một khía cạnh khác nữa, sáng chế đề cập đến lõi kim loại được phủ lớp xúc tác để làm lõi xúc tác thu được bằng các phương pháp nêu trên. Lõi kim loại được phủ lớp xúc tác thu được bằng phương pháp theo sáng chế có thể được dùng làm lõi xúc tác ứng dụng trong bộ xử lý khí thải trên các động cơ đốt trong, các phương tiện giao thông, lò đốt rác, v.v..

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Phủ lớp xúc tác Al_2O_3 lên bề mặt lõi kim loại nền có mật độ lỗ bằng 500 lỗ/inch (inso^2) và được làm bằng thép FeCrAl với hàm lượng nhôm bằng 3% trọng lượng lõi.

(i) Chuẩn bị lõi kim loại nền: lấy sáu lõi kim loại nền nêu trên đem làm sạch dầu và bụi bẩn trên bề mặt bằng nước nóng và chất tẩy rửa, sau đó làm khô bề mặt của chúng rồi ngâm rửa trong dung dịch axit HNO_3 10N trong 30 phút ở nhiệt độ phòng; tiếp theo, nung lõi kim loại nền ở nhiệt độ 900°C trong không khí trong thời gian 90 phút; và cuối cùng làm sạch lõi bằng cồn.

(ii) Chuẩn bị dung dịch phủ dạng huyền phù: nghiền ướt hỗn hợp gồm 150g Al_2O_3 có kích thước hạt 200nm làm bột xúc tác oxit kim loại, 150g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ làm chất kết dính, và 700g nước cất bằng máy nghiền kiểu năng lượng thấp trong thời gian 120 phút ở tốc độ nghiền 300 vòng/phút, thu được dung dịch huyền phù có độ nhớt 60 mPa.s.

(iii) Phủ dung dịch huyền phù lên bề mặt lõi kim loại nền: nhúng sáu lõi kim loại nền trong dung dịch huyền phù nêu trên, sau đó gắn chúng hướng tâm và cách đều nhau trên một giá đỡ của máy phủ quay như được thể hiện trên Hình 2 và Hình 3, khoảng cách từ trục quay 19 đến lõi kim loại nền bằng 200mm, tiến hành quay lõi với tốc độ 800 vòng/phút.

(iv) Làm khô và nung lõi kim loại nền đã được phủ: làm khô lõi ở nhiệt độ môi trường trong thời gian 60 phút, sau đó tiếp tục làm khô lõi ở nhiệt độ 250°C trong thời

gian 2 giờ, và cuối cùng nung lõi ở nhiệt độ 600°C trong thời gian từ 2,5 giờ, thu được lõi kim loại được phủ lớp xúc tác.

Lặp lại các bước (iii) và (iv) nêu trên thêm 11 lần nữa.

Ví dụ 2. Đánh giá chất lượng lớp phủ

Độ dính kết của lớp phủ được đánh giá thông qua sự mất trọng lượng của lớp phủ: Lõi phủ được cho vào bình rung siêu âm công suất 55W trong 30 phút, trọng lượng lõi trước và sau khi rung siêu âm được so sánh. Kết quả so sánh chỉ ra rằng sự mất trọng lượng của mẫu là xấp xỉ 5%, kết quả này tốt hơn so với phương pháp nhúng phủ (sự mất trọng lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 15%). Nếu sự mất trọng lượng từ 5% đến 10% thì không ảnh hưởng đến chất lượng bề mặt lớp phủ, sự mất trọng lượng chủ yếu do những hạt lớn liên kết yếu trên bề mặt ngoài của lớp phủ, dưới tác dụng siêu âm mạnh, những hạt này sẽ bị bong ra khỏi lớp phủ. Khi sự mất trọng lượng trên 10%, thì lúc này các hạt xúc tác ở trong lớp phủ bị bong ra khỏi lớp phủ, kết quả sẽ ảnh hưởng đến chất lượng lớp phủ. Hiện nay, sự mất trọng lượng của bộ xúc tác đang có trên thị trường là khoảng 7%. Sự mất trọng lượng là thông số quan trọng đánh giá độ bền cơ của lớp phủ, nếu mức độ mất trọng lượng càng ít thì độ bền cơ càng tốt và ngược lại.

Kết quả kiểm tra độ dày của lớp phủ sau 12 lần phủ bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), như được thể hiện trên Hình 5, cho thấy độ dày lớp phủ xấp xỉ 27 μm , và sự phân bố của các hạt là đồng đều. Điều này cho thấy chiều dày lớp phủ sau mỗi lần phủ trung bình khoảng 2,25 μm , chiều dày lớp phủ cho hiệu quả xử lý khí thải tốt nhất là khoảng 25 μm , nếu chiều dày lớp phủ nhỏ quá, thì diện tích phản ứng nhỏ dẫn tới hiệu suất chuyển hóa thấp, nếu chiều dày lớp phủ quá lớn, thì lúc này các phân tử khí khó khuếch tán vào sâu trong lớp phủ, vì vậy cũng không cải thiện được hiệu suất chuyển hóa trong khi làm tăng lượng kim loại cũng như thời gian phủ. Vì vậy, chiều dày lớp phủ phải nằm trong khoảng phù hợp. Kết quả cũng cho thấy sự phân bố các hạt là đồng đều, điều đó chứng tỏ việc phủ quay không làm mất các hạt xúc tác ở dạng nano, các hạt xúc tác nano có lực liên kết tốt với dung dịch chất kết dính, lực ly tâm của việc phủ quay không thắng được lực liên kết này, vì vậy các hạt vẫn phân bố đều trên bề mặt xúc tác.

Kết quả kiểm tra bằng cấu trúc vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), như được thể hiện trên Hình 6, cho thấy sự xuất hiện các đỉnh của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Điều này cho thấy quá trình phủ đã thành công, các hạt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ đã xuất hiện trên bề mặt lớp kim loại nền.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Như đã đề cập trong phần “Tình trạng kỹ thuật của sáng chế”, phương pháp sol-gel kết hợp với nhúng phủ hay phương pháp huyền phù kết hợp với nhúng phủ truyền thống hiện nay chỉ hiệu quả trên những lõi kim loại nền có mật độ lỗ thấp, nhỏ hơn hoặc bằng 50 lỗ/inso^2 ($7,75 \text{ lỗ/cm}^2$). Với yêu cầu ngày càng cao về hiệu quả xử lý khí thải trong khi không thể tăng kích thước bộ xúc, việc tăng mật độ lỗ của lõi là cần thiết. Tuy nhiên, khi tăng mật độ lỗ lên cao, nằm trong khoảng từ 400 đến 900 lỗ/inso^2 (62 đến $139,5 \text{ lỗ/cm}^2$), thì phương pháp phủ truyền thống nêu trên rất khó để thực hiện, thậm chí không thực hiện được, nguyên nhân của hiện tượng trên là do khi càng tăng mật độ lỗ, diện tích tiết diện mỗi lỗ có xu hướng nhỏ lại, tiết diện thông qua ngày càng thu nhỏ, dẫn tới sức cản lưu động tăng cao, khi sử dụng phương pháp nhúng phủ thì trọng lực của dung dịch phủ không thể thắng được lực cản của tiết diện lỗ, vì vậy dung dịch phủ không thể thoát ra, vì vậy phương pháp phủ truyền thống rất khó hoặc không thể thực hiện được.

Phương pháp plasma hoặc phún xạ mặc dù sử dụng kỹ thuật cao và thiết bị đắt tiền, tuy nhiên phương pháp này cho hiệu quả phủ ở những lõi có mật độ lỗ thấp và chiều dày bộ xúc tác ngắn dưới 15cm, nếu mật độ lỗ cao, chiều dài bộ xúc tác lớn thì phương pháp plasma hoặc phún xạ không thực hiện được do các hạt không thể khuếch tán vào trong.

Đối với sáng chế này, các tác giả sáng chế đã thành công trong việc tạo ra dung dịch phủ dạng huyền phù, có độ nhớt đặc thù (10 đến 70 mPa.s), mà ứng dụng được trong phương pháp phủ quay để giải quyết vấn đề còn tồn tại nêu trên, cụ thể là phương pháp theo sáng chế có thể ứng dụng trên lõi kim loại nền có mật độ lỗ cao, nằm trong khoảng từ 400 đến 900 lỗ/inso^2 (62 đến $139,5 \text{ lỗ/cm}^2$), mà phương pháp đã biết nêu trên không thể thực hiện được.

Các tác giả sáng chế cũng đã chế tạo thành công thiết bị phủ được thiết kế chuyên dụng để thực hiện phương pháp phủ quay theo sáng chế. Nhờ thiết bị phủ này, có thể tiến hành phủ quay cùng một lúc nhiều lõi kim loại nền và năng suất phủ có thể được nâng cao một cách dễ dàng bằng việc tăng số lượng giá đỡ lõi kim loại nền.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp phủ lớp xúc tác lên bề mặt lõi kim loại nền có mật độ lỗ nằm trong khoảng từ 400 đến 900 lỗ/inso² (62 đến 139,5 lỗ/cm²) bằng cách phủ quay, phương pháp này bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị các lõi kim loại nền được làm bằng thép có pha thêm một hoặc nhiều kim loại được chọn từ nhóm bao gồm nhôm, sắt, đồng, crom, mangan, niken, coban, xeri, ziricon, titan với hàm lượng nằm trong khoảng từ 3 đến 10% so với trọng lượng lõi và có mật độ lỗ nằm trong khoảng nêu trên, tiến hành làm sạch rỉ và lớp oxy hóa trên bề mặt lõi kim loại nền, sau đó nung lõi ở nhiệt độ từ 600 đến 900°C trong không khí trong thời gian từ 30 phút đến 120 phút để tạo lớp oxit tương ứng của kim loại nền trên bề mặt lõi, lớp oxit này có vai trò tăng khả năng kết dính giữa lõi và vật liệu phủ;

(ii) chuẩn bị dung dịch phủ dạng huyền phù: nghiền ướt hỗn hợp gồm 15 đến 25% trọng lượng bột xúc tác là một hoặc nhiều oxit kim loại có cỡ hạt nằm trong khoảng từ 100nm đến 300nm và được chọn từ nhóm bao gồm nhôm oxit, titan oxit, niken oxit, đồng oxit, xeri oxit, sắt oxit, ziricon oxit, 10 đến 30% trọng lượng chất kết dính là một hoặc nhiều muối được chọn từ nhóm bao gồm muối nitrat, muối clorua, muối cacbonat của nhôm, sắt, đồng, crom, mangan, niken, coban, xeri, ziricon, titan, và phần còn lại là nước, thời gian nghiền ướt nằm trong khoảng từ 30 phút đến 180 phút cho đến khi thu được dung dịch huyền phù có độ nhớt nằm trong khoảng từ 10 đến 70 mPa.s;

(iii) phủ dung dịch huyền phù lên bề mặt lõi kim loại nền:

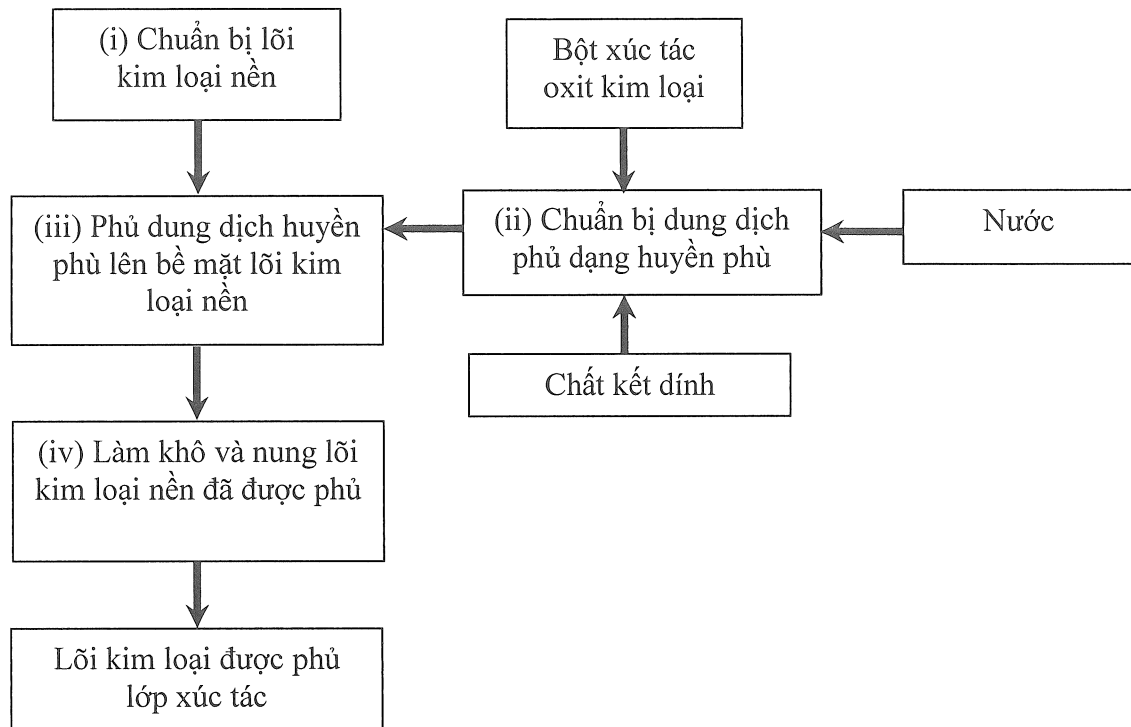
nhúng các lõi kim loại nền trong dung dịch huyền phù thu được ở bước (ii),

gắn đối xứng và hướng tâm các lõi kim loại nền này trên các tầng giá đỡ của máy phủ quay được tạo kết cấu để thực hiện phương pháp này, máy phủ quay này bao gồm: động cơ điện (17) để dẫn động trục quay (19), nhiều tầng giá đỡ lõi kim loại nền được gắn trên trục quay (19), mỗi tầng này có các chi tiết kẹp (21) và (23) để cố định các lõi kim loại nền nêu trên nằm ngang tại các vị trí đối xứng xung quanh trục quay (19), sao cho khoảng cách từ trục quay (19) đến đầu của lõi kim loại nền khi ở trạng thái gắn nằm trong khoảng từ 50mm đến 500 mm, và bộ điều khiển tốc độ (18) để điều khiển tốc độ động cơ điện (17), và

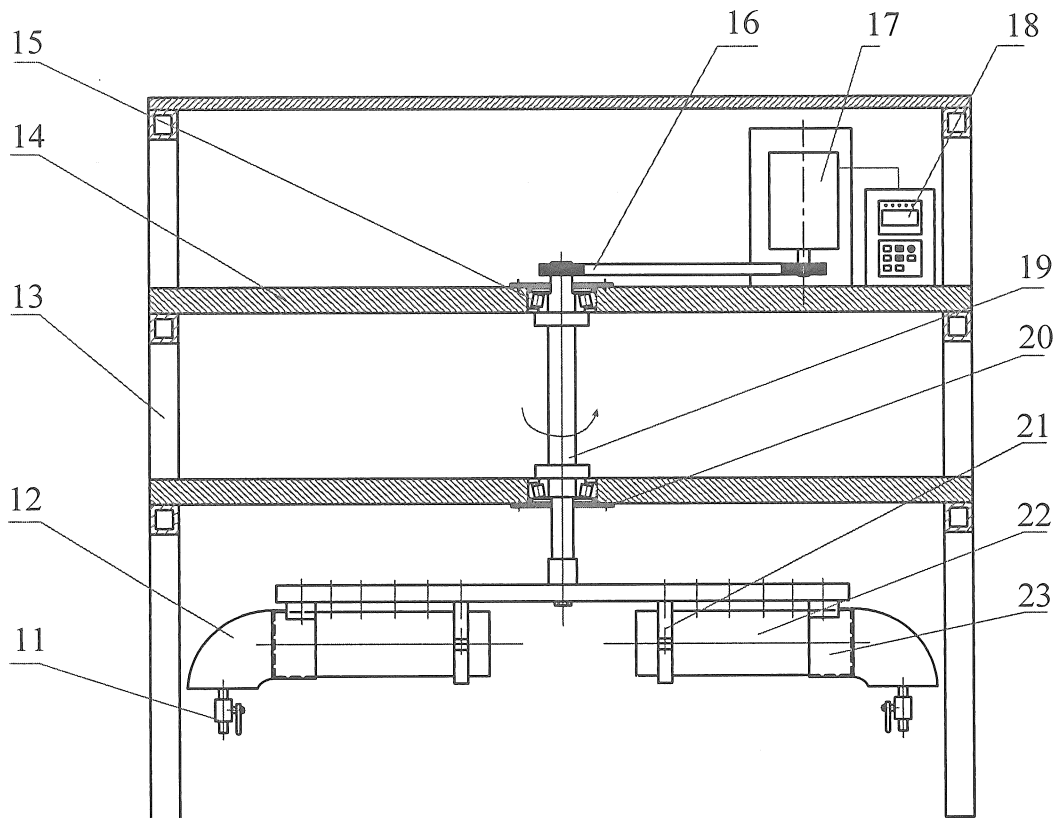
tiến hành quay các lõi kim loại nền này với tốc độ nằm trong khoảng từ 200 đến 1200 vòng/phút; và

(iv) làm khô và nung lõi kim loại nền đã được phủ: làm khô lõi ở nhiệt độ môi trường trong thời gian từ 30 phút đến 180 phút, sau đó tiếp tục làm khô lõi ở nhiệt độ

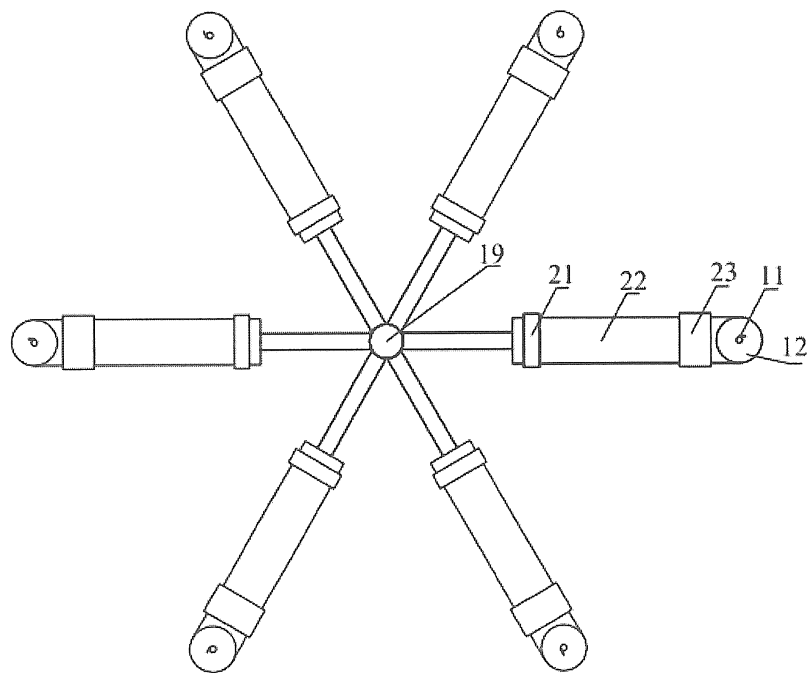
nằm trong khoảng từ 150°C đến 400°C trong thời gian từ 1 giờ đến 4 giờ, và cuối cùng nung lõi ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500°C đến 700°C trong thời gian từ 1 giờ đến 4 giờ để thu được lõi kim loại được phủ lớp xúc tác.



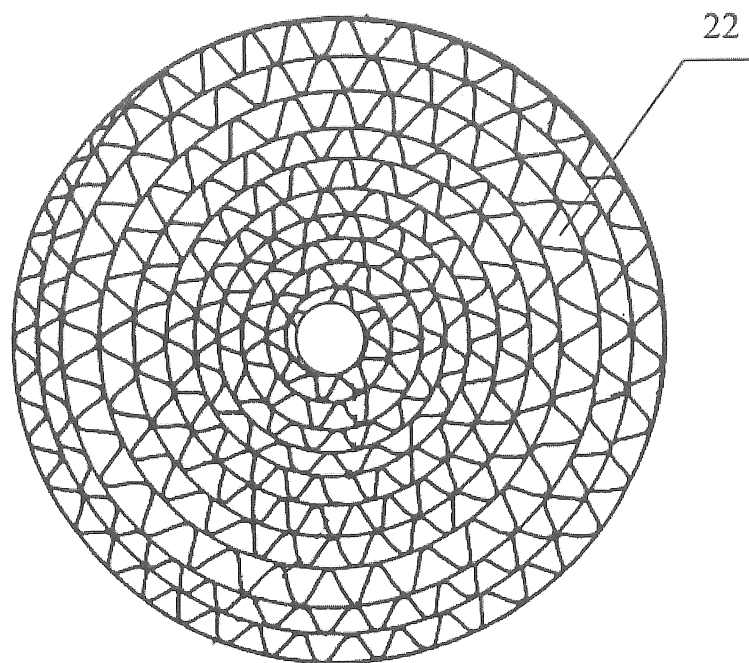
Hình 1



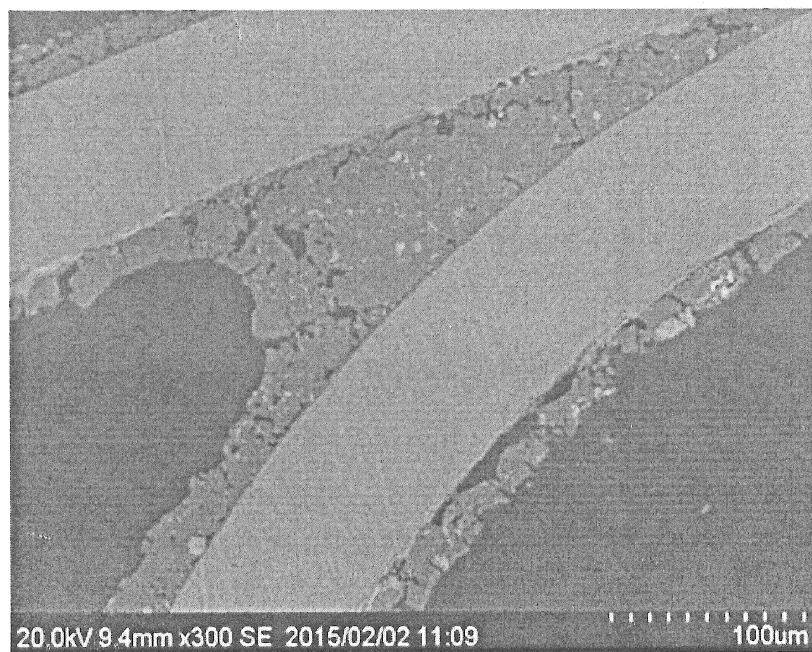
Hình 2



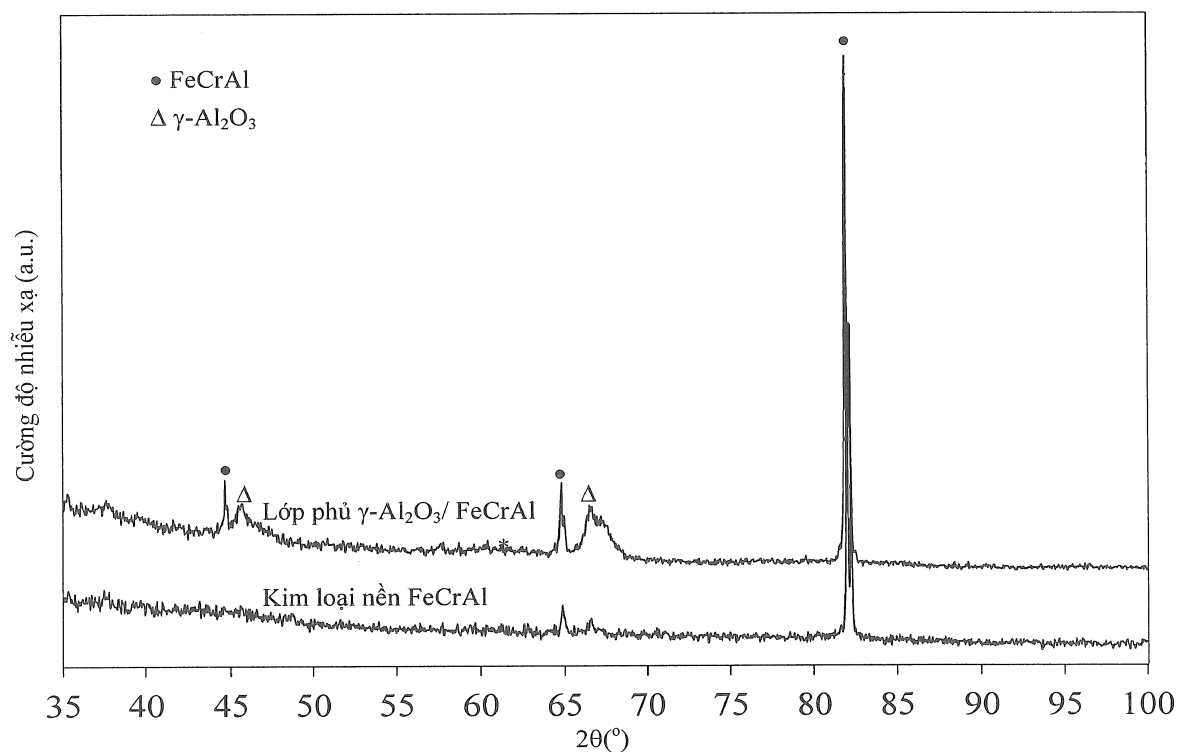
Hình 3



Hình 4



Hình 5



Hình 6