



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

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

(11)



1-0024028

(51)⁷ **B01J 23/10; F01N 3/28; F01N 3/10;** (13) **B**
B01D 53/86; B01J 32/00

(21) 1-2013-03629

(22) 20/10/2011

(86) PCT/JP2011/074189 20/10/2011

(87) WO2012/144098 26/10/2012

(30) 2011-096603 22/04/2011 JP

(45) 25/06/2020 387

(43) 27/01/2014 310A

(73) MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD. (JP)

1-11-1, Osaki, Shinagawa-ku, Tokyo 1418584, Japan

(72) NAKAHARA, Yunosuke (JP); WAKABAYASHI, Takashi (JP); IMADA, Yasunori (JP); HOUSHITO, Ohki (JP); NAGAO, Yuki (JP); SAKAUE, Takahiko (JP); NARA, Akihiro (JP); AOKI, Shinji (JP)

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Thảo Thọ Quyền (INVENCO.,LTD)

(54) CHẤT MANG CHẤT XÚC TÁC DÙNG ĐỂ TÍNH CHẾ KHÍ THẢI CỦA ĐỘNG CƠ ĐỐT TRONG

(57) Sáng chế đề cập đến chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong có thể nhân được tạo thành từ dung dịch rắn $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ hoặc dung dịch rắn $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, và CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân, trong đó thể nhân có hàm lượng CeO_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 35% trọng lượng và hàm lượng La_2O_3 nằm trong khoảng từ 0 đến 10% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang, và lượng CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân nằm trong khoảng từ 5 đến 17% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải từ động cơ đốt trong (sau đây gọi là "chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong"), và cụ thể hơn là tới chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong, trong đó chất mang này có khả năng chứa oxy rất cao (OSC: oxygen storage capacity) trong một khoảng nhiệt độ rộng từ nhiệt độ thấp đến nhiệt độ cao; nghĩa là ở cả giai đoạn ban đầu của quá trình khởi động động cơ và trạng thái nhiệt độ cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Khí thải thoát ra từ động cơ đốt trong, ví dụ, của ô tô chứa các thành phần độc hại như HC, CO, và NO_x (nitơ oxit). Cho đến nay, chất xúc tác ba tác dụng đã được sử dụng để loại bỏ các thành phần độc hại này để giải độc khí thải. Trong số các chất xúc tác ba tác dụng này, một số chất xúc tác được tạo ra từ thành phần xúc tác có OSC để làm giảm sự biến đổi về nồng độ oxy của khí thải, bằng cách đó loại bỏ hiệu quả HC, CO, và NO_x. Một ví dụ về nguyên liệu có OSC là hỗn hợp dung dịch rắn CeO₂-ZrO₂ (ví dụ, xem các tài liệu patent 1, 2 và 3). Trong lúc đó, khả năng chứa oxy được biết là được tạo ra bởi sự thay đổi hóa trị Ce. Các nghiên cứu đã được thực hiện trên nguyên liệu thành phần xúc tác CeO₂-ZrO₂ để làm tăng độ ổn định nhiệt và ngăn ngừa sự dính kết của kim loại quý được mang trên chất mang, bằng cách sử dụng các tỷ lệ thành phần khác nhau giữa nhân hạt và bề mặt hạt (ví dụ, xem tài liệu patent 4).

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu patent

Tài liệu patent 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản (*kokai*) số 2009-019537

Tài liệu patent 2: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản (*kokai*) số 2005-224792

Tài liệu patent 3: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản (*kokai*) số H10-218620

Tài liệu patent 4: patent Nhật số 3797313.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế

Trong các năm gần đây, việc điều hòa sự phát xạ đã trở nên ngày càng khắt khe, và có nhu cầu lớn về chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong có đặc tính loại bỏ thành phần độc hại ở nhiệt độ thấp; nghĩa là ở giai đoạn ban đầu của quá trình khởi động động cơ khi chất xúc tác chưa được hoạt hóa đủ. Tuy nhiên, khi nguyên liệu thông thường có OSC được sử dụng, OSC không đạt yêu cầu ở nhiệt độ thấp, tạo ra hiệu quả xúc tác thấp. Do đó, một lý do có thể hiểu được là lượng CeO_2 không đủ hoạt động hiệu quả ở nhiệt độ thấp.

Sáng chế được hình thành từ các vấn đề nêu trên. Do đó, một đối tượng của sáng chế là đề xuất chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong (sau đây gọi là "chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong") có OSC cao trong một khoảng nhiệt độ rộng từ nhiệt độ thấp đến nhiệt độ cao; nghĩa là ở giai đoạn ban đầu của quá trình khởi động động cơ và trạng thái nhiệt độ cao.

Cách thức giải quyết vấn đề

Tác giả sáng chế đã thực hiện các nghiên cứu chuyên sâu để đạt được mục đích nêu trên, và nhận thấy rằng hạt CeO_2 , liên quan nhiều đến phản ứng loại bỏ thành phần độc hại ở nhiệt độ thấp ở giai đoạn ban đầu của quá trình khởi động động cơ, được phân phối đồng đều trong vùng lân cận bề mặt chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong, bằng cách đó lượng CeO_2 – làm việc hiệu quả ở nhiệt độ thấp – được gia tăng, do đó, cải thiện

OSC ở nhiệt độ thấp. Chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong theo sáng chế được hoàn thiện dựa trên cơ sở của phát hiện này.

Do đó, sáng chế đề xuất chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong chứa thể nhân được tạo thành từ dung dịch rắn $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, và CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân, khác biệt ở chỗ, thể nhân có hàm lượng CeO_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 35% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang, và lượng CeO_2 được mang trên thể nhân nằm trong khoảng từ 5 đến 17% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang.

Sáng chế còn đề xuất chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong chứa thể nhân được tạo thành từ dung dịch rắn $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, và CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân, khác biệt ở chỗ, thể nhân có hàm lượng CeO_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 35% trọng lượng và hàm lượng La_2O_3 nằm trong khoảng từ 1 đến 10% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang, và lượng CeO_2 được mang trên thể nhân nằm trong khoảng từ 5 đến 17% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang.

Hiệu quả của sáng chế

Nhờ việc sử dụng chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong theo sáng chế, có thể đạt được OSC cao trong một khoảng nhiệt độ rộng từ nhiệt độ thấp đến nhiệt độ cao; nghĩa là ở giai đoạn ban đầu của quá trình khởi động động cơ và ở trạng thái nhiệt độ cao.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là ảnh hiển vi điện tử quét của thể nhân để sản xuất chất mang nêu trong Ví dụ 5.

Fig.2 là ảnh hiển vi điện tử quét của chất mang được điều chế trong Ví dụ 5.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các phương án thực hiện sáng chế

Các phương án cụ thể theo sáng chế sẽ được mô tả sau đây.

Theo phương án thứ nhất, sáng chế đề xuất chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong chứa thể nhân được tạo thành từ dung dịch rắn $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, và CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân, khác biệt ở chỗ thể nhân có hàm lượng CeO_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 35% trọng lượng, tốt hơn là từ 5 đến 30% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang, và lượng CeO_2 được mang trên thể nhân nằm trong khoảng từ 5 đến 17% trọng lượng, tốt hơn là từ 5 đến 15% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang. Tốt hơn nữa là, tổng lượng CeO_2 trong thể nhân và lượng CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân nằm trong khoảng từ 10 đến 40% trọng lượng trên cơ sở trọng lượng của chất mang. Khi lượng CeO_2 trong thể nhân nhỏ hơn 5% trọng lượng trên cơ sở trọng lượng của chất mang, chất mang có OSC thấp, trong lúc đó khi lượng CeO_2 trong thể nhân lớn hơn 35% trọng lượng trên cơ sở trọng lượng của chất mang, thì chất mang có tỷ lệ CeO_2 hữu hiệu thấp. Khi lượng CeO_2 được mang trên thể nhân nhỏ hơn 5% trọng lượng trên cơ sở trọng lượng của chất mang, thì chất mang có OSC thấp, trong khi đó khi lượng CeO_2 được mang trên thể nhân lớn hơn 17% trọng lượng trên cơ sở trọng lượng của chất mang, thì chất mang có OSC thấp và tỷ lệ CeO_2 hữu hiệu thấp. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "tỷ lệ CeO_2 hữu hiệu" được dùng để chỉ tỷ lệ của lượng CeO_2 đóng góp vào OSC và lượng CeO_2 chứa trong chất mang. Trong chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong theo sáng chế, thể nhân được tạo thành từ dung dịch rắn $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ có thể chứa thêm các thành phần khác như oxit Nd, Ba, Sr, hoặc các chất tương tự, miễn là các tác dụng của sáng chế không bị suy giảm.

Theo phương án thứ hai, sáng chế đề xuất chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong chứa thể nhân được tạo thành từ dung dịch rắn $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, và CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân, khác biệt ở chỗ thể nhân có hàm lượng CeO_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 35% trọng lượng, tốt hơn là từ 5 đến 30% trọng lượng, và hàm lượng La_2O_3 nằm trong

khoảng từ 1 đến 10% trọng lượng, tốt hơn là từ 2 đến 8% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang, và lượng CeO_2 được mang trên thể nhân nằm trong khoảng từ 5 đến 17% trọng lượng, tốt hơn là từ 5 đến 15% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang. Tốt hơn nữa là, tổng lượng CeO_2 trong thể nhân và lượng CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân nằm trong khoảng từ 10 đến 40% trọng lượng trên cơ sở trọng lượng của chất mang. Giới hạn về lượng CeO_2 trong thể nhân và về lượng CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân là như nhau như được mô tả theo phương án thứ nhất. Theo phương án thứ hai, do thể nhân chứa La_2O_3 , độ ổn định nhiệt và OSC của chất mang có thể được cải thiện, bằng cách đó làm tăng độ bền của chất xúc tác. Để đạt được tác dụng nêu trên, lượng La_2O_3 , phải lớn hoặc bằng 1% trọng lượng trên cơ sở trọng lượng của chất mang. Tuy nhiên, khi lượng La_2O_3 cao hơn 10% trọng lượng, thì lượng tương đối của CeO_2 và lượng tương đối của ZrO_2 giảm dần tới có thể làm giảm hiệu lực của chất mang.

Trong chất mang theo sáng chế, thể nhân được tạo thành từ dung dịch rắn $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ trên đó mang CeO_2 , hoặc dung dịch rắn $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ trên đó mang CeO_2 . Thể nhân có thể được tạo ra bằng phương pháp sau: điều chế dung dịch trong nước chứa hợp chất Ce tạo ra CeO_2 bằng cách nung và hợp chất Zr tạo ra ZrO_2 bằng cách nung, hoặc dung dịch trong nước chứa hợp chất Ce tạo ra CeO_2 bằng cách nung, hợp chất Zr tạo ra ZrO_2 bằng cách nung, và hợp chất La tạo ra La_2O_3 bằng cách nung; bổ sung kiềm như amoni cacbonat hoặc natri hydroxit bằng cách đó điều chỉnh được độ pH của dung dịch đến khoảng từ 6,0 đến 8,0; thu hồi chất rắn kết tủa bằng cách lọc; rửa và làm khô vừa đủ chất rắn tạo ra; và nung chất rắn khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 600°C đến 1000°C (ví dụ, ở 1000°C trong 3 giờ).

Chất mang theo sáng chế có thể được điều chế nhờ phương pháp sau: tạo huyền phù, trong nước, thể nhân được tạo ra từ dung dịch rắn được điều chế theo cách như vậy; hòa tan hợp chất Ce tạo ra CeO_2 bằng cách nung (ví dụ, xeri

nitrat, xeri sulfat, hoặc xeri axetat) trong huyền phù; bổ sung chất làm kết tủa (ví dụ, dung dịch kiềm, muối cacbonat, hoặc muối oxalat), bằng cách đó làm kết tủa; thu hồi chất rắn kết tủa bằng cách lọc; rửa và làm khô vừa đủ chất rắn tạo ra; và nung chất rắn khô ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 600°C đến 1000°C.

Tiếp theo, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết bằng các Ví dụ và Ví dụ so sánh trong phần Ví dụ thực hiện sáng chế dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ từ 1 đến 7 và Ví dụ so sánh từ 1 đến 11

Bảng 1 thể hiện nguyên liệu thô để sản xuất chất mang của các Ví dụ so sánh từ 1 đến 8; và nguyên liệu thô (nghĩa là, xeri nitrat và ziriconi nitrat, hoặc xeri nitrat, ziriconi nitrat, và lantan nitrat) để sản xuất thể nhân chất mang của các Ví dụ từ 1 đến 7 và Ví dụ so sánh từ 9 đến 11, cùng với tỷ lệ thành phần đích (theo trọng lượng). Trong mỗi trường hợp, dung dịch trong nước được điều chế từ nguyên liệu thô tương ứng, và amoni cacbonat có vai trò là chất làm kết tủa được thêm vào để điều chỉnh độ pH của dung dịch tới 7,0. Chất kết tủa được lấy ra bằng cách lọc, và chất rắn được rửa và làm khô vừa đủ. Chất rắn khô được nung ở 1000°C trong 3 giờ, bằng cách đó thu được chất mang của Ví dụ so sánh từ 1 đến 8 được tạo ra từ dung dịch rắn tương ứng, và thể nhân chất mang của Ví dụ từ 1 đến 7 và Ví dụ so sánh từ 9 đến 11 được tạo ra từ dung dịch rắn tương ứng. Bảng 1 cũng thể hiện tỷ lệ thành phần (theo trọng lượng) của dung dịch rắn tạo ra chất mang của Ví dụ so sánh từ 1 đến 8.

Thu được mỗi thể nhân chất mang của Ví dụ từ 1 đến 7 và Ví dụ so sánh từ 9 đến 11 được tạo ra theo cách như vậy, được tạo thành từ dung dịch rắn, được tạo huyền phù trong nước, và xeri nitrat được hòa tan trong huyền phù với lượng sao thu được cho tỷ lệ thành phần tương ứng (theo trọng lượng) thể hiện trong Bảng 1. Sau đó, amoni cacbonat, có vai trò là chất làm kết tủa, được thêm vào đó với lượng sao cho độ pH của dung dịch được điều chỉnh tới 7,0. Chất kết tủa được thu hồi, và chất rắn được rửa và làm khô vừa đủ. Chất rắn khô được

nung ở 1000°C trong 3 giờ, bằng cách đó thu được chất mang được tạo thành từ thể nhân trên đó mang CeO_2 (mỗi trong số các Ví dụ từ 1 đến 7 và Ví dụ so sánh từ 9 đến 11). Bảng 1 thể hiện tỷ lệ thành phần (theo trọng lượng) của chất mang của Ví dụ từ 1 đến 7 và Ví dụ so sánh từ 9 đến 11. Trong mỗi chất mang được nêu trong Bảng 1, thành phần được để trong ngoặc tương ứng với thành phần thể nhân, và CeO_2 đặt trước thành phần thể nhân được dùng để chỉ CeO_2 lắng đọng trên thể nhân.

Bảng 1

	Tỷ lệ thành phần	Dạng
Ví dụ so sánh 1	$30\text{CeO}_2\text{-}70\text{ZrO}_2$	Dung dịch rắn
Ví dụ so sánh 2	$15\text{CeO}_2\text{-}80\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$	Dung dịch rắn
Ví dụ so sánh 3	$20\text{CeO}_2\text{-}75\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$	Dung dịch rắn
Ví dụ so sánh 4	$25\text{CeO}_2\text{-}70\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$	Dung dịch rắn
Ví dụ so sánh 5	$30\text{CeO}_2\text{-}65\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$	Dung dịch rắn
Ví dụ so sánh 6	$35\text{CeO}_2\text{-}60\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$	Dung dịch rắn
Ví dụ so sánh 7	$40\text{CeO}_2\text{-}55\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$	Dung dịch rắn
Ví dụ so sánh 8	$50\text{CeO}_2\text{-}45\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3$	Dung dịch rắn
Ví dụ 1	$10\text{CeO}_2\text{/(}20\text{CeO}_2\text{-}70\text{ZrO}_2\text{)}$	Lớp bao bề mặt
Ví dụ so sánh 9	$15\text{CeO}_2\text{/(}80\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{)}$	Lớp bao bề mặt
Ví dụ 2	$5\text{CeO}_2\text{/(}20\text{CeO}_2\text{-}70\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{)}$	Lớp bao bề mặt
Ví dụ 3	$10\text{CeO}_2\text{/(}20\text{CeO}_2\text{-}65\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{)}$	Lớp bao bề mặt
Ví dụ 4	$15\text{CeO}_2\text{/(}20\text{CeO}_2\text{-}60\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{)}$	Lớp bao bề mặt
Ví dụ so sánh 10	$20\text{CeO}_2\text{/(}20\text{CeO}_2\text{-}55\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{)}$	Lớp bao bề mặt
Ví dụ 5	$10\text{CeO}_2\text{/(}5\text{CeO}_2\text{-}80\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{)}$	Lớp bao bề mặt
Ví dụ 6	$10\text{CeO}_2\text{/(}10\text{CeO}_2\text{-}75\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{)}$	Lớp bao bề mặt
Ví dụ 7	$10\text{CeO}_2\text{/(}30\text{CeO}_2\text{-}55\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{)}$	Lớp bao bề mặt
Ví dụ so sánh 11	$10\text{CeO}_2\text{/(}40\text{CeO}_2\text{-}45\text{ZrO}_2\text{-}5\text{La}_2\text{O}_3\text{)}$	Lớp bao bề mặt

Đánh giá

OSC của mỗi chất mang được xác định nhờ phương pháp xung CO. Diện tích bề mặt riêng (BET) được xác định nhờ phương pháp hấp thụ N_2 . Trong các Bảng sau, cột được đánh dấu “mới” tương ứng với đánh giá chất mang trước khi già hóa, và cột được đánh dấu “già hóa” tương ứng với đánh giá chất mang sau khi hoàn thành quá trình già hóa trong không khí ở nhiệt độ 1000°C trong 25 giờ.

Bảng 2 thể hiện diện tích bề mặt riêng BET của chất mang thu được từ các Ví dụ so sánh 1 và 5, Ví dụ 1, 3 và 7, và Ví dụ so sánh 11.

Bảng 2

	BET (m ² /g)	
	Mới	Già hóa
Ví dụ so sánh 1	62	30
Ví dụ so sánh 5	72	50
Ví dụ 1	63	31
Ví dụ 3	73	53
Ví dụ 7	70	31
Ví dụ so sánh 11	67	17

Các Bảng từ 3 đến 6 thể hiện số đo OSC của chất mang thu được từ các Ví dụ từ 1 đến 7 và Ví dụ so sánh 1 đến 11.

Bảng 3

	OSC (μmol-O ₂ /g)						Tỷ lệ CeO ₂ hữu hiệu (%)						Hàm lượng CeO ₂ (% trọng lượng)			La ₂ O ₃ %
	Mới			Già hóa			Mới			Già hóa			Nhân	Bề mặt	Tổng cộng	
	400	600	800	400	600	800	400	600	800	400	600	800				
Đo ở (°C)	400	600	800	400	600	800	400	600	800	400	600	800				
Ví dụ so sánh 1	5	90	190	0	10	70	1,1	20,7	43,6	0,0	2,3	16,1	30	0	30	0
Ví dụ so sánh 5	7	117	201	0	32	130	1,6	26,8	46,1	0,0	7,3	29,8	30	0	30	5
Ví dụ 1	12	100	200	2	30	81	2,8	22,9	45,9	0,5	6,9	18,6	20	10	30	0
Ví dụ 3	35	134	221	15	50	150	8,0	30,8	50,7	3,4	11,5	34,4	20	10	30	5

Bảng 4

	OSC ($\mu\text{mol-O}_2/\text{g}$)						Tỷ lệ CeO_2 hữu hiệu (%)						Hàm lượng CeO_2 (% trọng lượng)		
	Mới			Già hóa			Mới			Già hóa			Nhân	Bề mặt	Tổng cộng
	400	600	800	400	600	800	400	600	800	400	600	800			
Đo ở (°C)															
Ví dụ so sánh 2	0	36	88	2	25	62	0,0	16,5	40,4	0,9	11,5	28,5	15	0	15
Ví dụ so sánh 9	18	35	50	4	28	40	8,3	16,1	22,9	1,8	12,9	18,4	0	15	15
Ví dụ 5	20	40	98	5	30	76	9,2	18,4	45,0	2,3	13,8	34,9	10	5	15

Bảng 5

	OSC ($\mu\text{mol-O}_2/\text{g}$)						Tỷ lệ CeO_2 hữu hiệu (%)						Hàm lượng CeO_2 (% trong lượng)		
	Mới			Già hóa			Mới			Già hóa			Nhân	Bề mặt	Tổng cộng
	400	600	800	400	600	800	400	600	800	400	600	800			
Đo ở ($^{\circ}\text{C}$)															
Ví dụ so sánh 4	6	100	152	1	29	90	1,7	27,5	41,9	0,3	8,0	24,8	25	0	25
Ví dụ so sánh 5	7	117	201	0	32	130	1,6	26,8	46,1	0,0	7,3	29,8	30	0	30
Ví dụ so sánh 6	8	120	210	0	35	140	1,6	23,6	41,3	0,0	6,9	27,5	35	0	35
Ví dụ so sánh 7	7	122	223	0	40	180	1,2	21,0	38,4	0,0	6,9	31,0	40	0	40
Ví dụ 2	20	115	162	8	59	74	5,5	31,7	44,6	2,2	16,2	20,4	20	5	25
Ví dụ 3	35	134	221	15	50	150	8,0	30,8	50,7	3,4	11,5	34,4	20	10	30
Ví dụ 4	35	125	210	15	45	145	6,9	24,6	41,3	3,0	8,9	28,5	20	15	35
Ví dụ so sánh 10	15	105	195	3	40	135	2,6	18,1	33,6	0,5	6,9	23,2	20	20	40

Bảng 6

	OSC ($\mu\text{mol-O}_2/\text{g}$)						Tỷ lệ CeO ₂ hữu hiệu (%)						Hàm lượng CeO ₂ (% trong lượng)		
	Mới			Già hóa			Mới			Già hóa			Nhân	Bề mặt	Tổng cộng
	400	600	800	400	600	800	400	600	800	400	600	800			
Đo ở (°C)															
Ví dụ so sánh 2	0	36	88	2	25	62	0,0	16,5	40,4	0,9	11,5	28,5	15	0	15
Ví dụ so sánh 3	5	81	120	0	27	70	1,7	27,9	41,3	0,0	9,3	24,1	20	0	20
Ví dụ so sánh 5	7	117	201	0	32	130	1,6	26,8	46,1	0,0	7,3	29,8	30	0	30
Ví dụ so sánh 7	7	122	223	0	40	180	1,2	21,0	38,4	0,0	6,9	31,0	40	0	40
Ví dụ so sánh 8	8	127	258	0	49	213	1,1	17,5	35,5	0,0	6,7	29,3	50	0	50
Ví dụ 5	20	40	98	5	30	76	9,2	18,4	45,0	2,3	13,8	34,9	5	10	15
Ví dụ 6	21	92	131	7	35	92	7,2	31,7	45,1	2,4	12,0	31,7	10	10	20
Ví dụ 3	35	134	221	15	50	150	8,0	30,8	50,7	3,4	11,5	34,4	20	10	30
Ví dụ 7	38	134	235	17	72	201	6,5	23,1	40,4	2,9	12,4	34,6	30	10	40
Ví dụ so sánh 11	25	110	241	1	35	170	3,4	15,1	33,2	0,1	4,8	23,4	40	10	50

Như thấy rõ từ Bảng 2, khi so sánh với chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 5 và Ví dụ 3, diện tích bề mặt riêng BET của chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 1 và 5, và Ví dụ 1 và 3, gần như bằng nhau trong các trường hợp “Mới” và “Già hóa”. Trong số chúng, hiệu quả của chất mang thu được từ Ví dụ 3 cao hơn một chút. Do đó, sự lắng đọng CeO_2 trên bề mặt thể nhân không làm giảm BET hoặc độ ổn định nhiệt. Chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 5 và Ví dụ 3, được tạo ra bằng cách bổ sung La_2O_3 vào chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 1 và Ví dụ 1, có diện tích bề mặt riêng BET lớn trong các trường hợp “Mới” và “Già hóa”, cho thấy rằng việc bổ sung La_2O_3 vào chất mang có thể làm tăng độ ổn định nhiệt của chất mang.

Như được thể hiện rõ ràng trên Bảng 3, OSC của chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 1 và 5, và Ví dụ 1 và 3 được gia tăng bằng cách bổ sung La_2O_3 , làm chất xúc tác thu được ổn định nhiệt. Nếu bề mặt CeO_2 được bao, không chú ý tới việc bổ sung La_2O_3 , thì OSC tăng lên. Điều này rõ ràng cho thấy rằng việc bổ sung La_2O_3 không ảnh hưởng đến tác dụng của việc lớp bao bề mặt CeO_2 .

Như được thể hiện rõ ràng trên bảng 4, OSC của chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 2 và 9, và Ví dụ 5, chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 9 (15% trọng lượng CeO_2 lắng đọng chọn lọc trên bề mặt) có OSC cao hơn ở 400°C khi so sánh với chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 2 (15% trọng lượng CeO_2 phân tán đồng đều trong chất mang). Ngược lại, ở nhiệt độ cao, chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 2 (15% trọng lượng CeO_2 phân tán đồng đều trong chất mang) có OSC cao hơn. Do đó, việc lắng đọng chọn lọc CeO_2 trên bề mặt của chất mang, tại đó chức năng xúc tác được biểu hiện ở trạng thái khởi động, được cho là có hiệu lực cải thiện OSC ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao, tại đó sự khuếch tán nội mạng chiếm ưu thế, sự phân tán đồng đều CeO_2 trong chất mang được cho là thuận lợi. Do đó, phương pháp hữu hiệu để đạt được OSC cao từ nhiệt độ thấp đến nhiệt độ cao là phương pháp trong đó bề mặt CeO_2 làm tăng

OSC ở nhiệt độ thấp và CeO_2 phân tán đồng đều trong chất mang làm tăng OSC ở nhiệt độ cao. Chất mang thu được từ Ví dụ 5 có hàm lượng CeO_2 tổng cộng là 15% trọng lượng, trong đó 5% trọng lượng CeO_2 có tác dụng là lớp bao bề mặt, và 10% trọng lượng CeO_2 còn lại được phân tán trong thể nhân. Trong khoảng nhiệt độ thấp đến nhiệt độ cao, chất mang thu được từ Ví dụ 5 có các đặc tính của chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 9 (15% trọng lượng CeO_2 lắng đọng chọn lọc trên bề mặt) và chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 2 (15% trọng lượng CeO_2 phân tán đồng đều trong chất mang). Do đó, việc sử dụng CeO_2 chọn lọc trên bề mặt thể nhân được cho là hữu hiệu để cải thiện OSC ở nhiệt độ thấp.

Trong Bảng 5, chất mang thu được từ Ví dụ so sánh từ 4 đến 7, Ví dụ từ 2 đến 4, và Ví dụ so sánh 10 có lượng lớp bao bề mặt CeO_2 khác nhau, và quan sát được sự biến thiên OSC của chất mang. Khi chất mang được bao CeO_2 thu được từ các Ví dụ từ 2 đến 4 và Ví dụ so sánh 10 được so sánh với chất mang không được bao CeO_2 thu được từ các Ví dụ so sánh từ 4 đến 7, chất mang được bao CeO_2 có lượng lớp bao CeO_2 bằng 15% trọng lượng hoặc thấp hơn rõ ràng là có OSC cao. Ngược lại, chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 10 có lượng lớp bao CeO_2 bằng 20% trọng lượng có OSC thấp. Do đó, như thể hiện trong Bảng 5, giới hạn trên của lượng lớp bao bề mặt CeO_2 tại đó tác dụng của lớp bao có thể đạt được được cho là nằm trong khoảng từ 15% trọng lượng đến 20% trọng lượng, cụ thể là khoảng 17% trọng lượng. Tốt hơn, nếu lượng lớp bao bề mặt CeO_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 15% trọng lượng. Nếu chất mang thu được từ Ví dụ 3 (lượng lớp bao bề mặt: 10% trọng lượng) được so sánh với chất mang thu được từ Ví dụ 4 (lượng lớp bao bề mặt: 15% trọng lượng), OSC của chất mang thu được từ Ví dụ 4 (lượng lớp bao bề mặt: 15% trọng lượng) hơi thấp. Do đó, lượng lớp bao bề mặt tối ưu được cho là khoảng 10% trọng lượng.

Trong Bảng 6, chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 2, 3, 5, 7, 8, và 11, và

Ví dụ 3, 5, 6, và 7 có lượng CeO_2 trong thể nhân là khác nhau, và quan sát thấy sự biến đổi OSC của chất mang. Chất mang thu được từ Ví dụ so sánh 2, 3, 5, 7, và 8 không có lớp bao bề mặt CeO_2 , trong khi đó chất mang thu được từ Ví dụ 3, 5, 6, và 7, và Ví dụ so sánh 11 có lượng lớp bao bề mặt bằng 10% trọng lượng. Nếu thể nhân có hàm lượng CeO_2 nhỏ hơn hoặc bằng 30% trọng lượng, thì lớp bao bề mặt CeO_2 thực hiện chức năng chiếm ưu thế, trong khi đó hàm lượng CeO_2 trong thể nhân được đánh giá chiếm tới 40% trọng lượng, lớp bao bề mặt CeO_2 trở nên ít quan trọng hơn. Lý do có thể hiểu được về điều này là khi tổng lượng CeO_2 trong thể nhân và lượng CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân lớn, thì độ ổn định nhiệt của chất mang thấp, như được thể hiện trong Bảng 2 (diện tích bề mặt BET của Ví dụ 7 và Ví dụ so sánh 11). Do đó, như được thể hiện trong Bảng 6, giới hạn trên của lượng CeO_2 trong thể nhân được cho là nằm trong khoảng từ 30% trọng lượng đến 40% trọng lượng, cụ thể là khoảng 35% trọng lượng. Tốt hơn, nếu hàm lượng CeO_2 trong thể nhân nằm trong khoảng từ 5 đến 30% trọng lượng. Ngoài ra, tốt hơn là tổng lượng CeO_2 trong thể nhân và lượng CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân nằm trong khoảng từ 10 đến 40% trọng lượng trên cơ sở trọng lượng của chất mang.

Đặc biệt, Fig. 1 là ảnh hiển vi điện tử quét của thể nhân để sản xuất chất mang thu được từ Ví dụ 5, và Fig. 2 là ảnh hiển vi điện tử quét của chất mang được điều chế trong Ví dụ 5.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong chứa thể nhân được tạo thành từ dung dịch rắn $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, và CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân, khác biệt ở chỗ, thể nhân có hàm lượng CeO_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 35% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang, và lượng CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân nằm trong khoảng từ 5 đến 17% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang.
2. Chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong chứa thể nhân được tạo thành từ dung dịch rắn $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, và CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân, khác biệt ở chỗ, thể nhân có hàm lượng CeO_2 nằm trong khoảng từ 5 đến 35% trọng lượng và hàm lượng La_2O_3 nằm trong khoảng từ 1 đến 10% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang, và lượng CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân nằm trong khoảng từ 5 đến 17% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang.
3. Chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong theo điểm 2, trong đó lượng CeO_2 trong thể nhân nằm trong khoảng từ 5 đến 30% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang, và lượng CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân nằm trong khoảng từ 5 đến 15% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang.
4. Chất mang chất xúc tác dùng để tinh chế khí thải của động cơ đốt trong theo điểm 1, 2 hoặc 3, trong đó tổng lượng CeO_2 trong thể nhân và lượng CeO_2 được mang trên bề mặt của thể nhân nằm trong khoảng từ 10 đến 40% trọng lượng, trên cơ sở trọng lượng của chất mang.

FIG.1

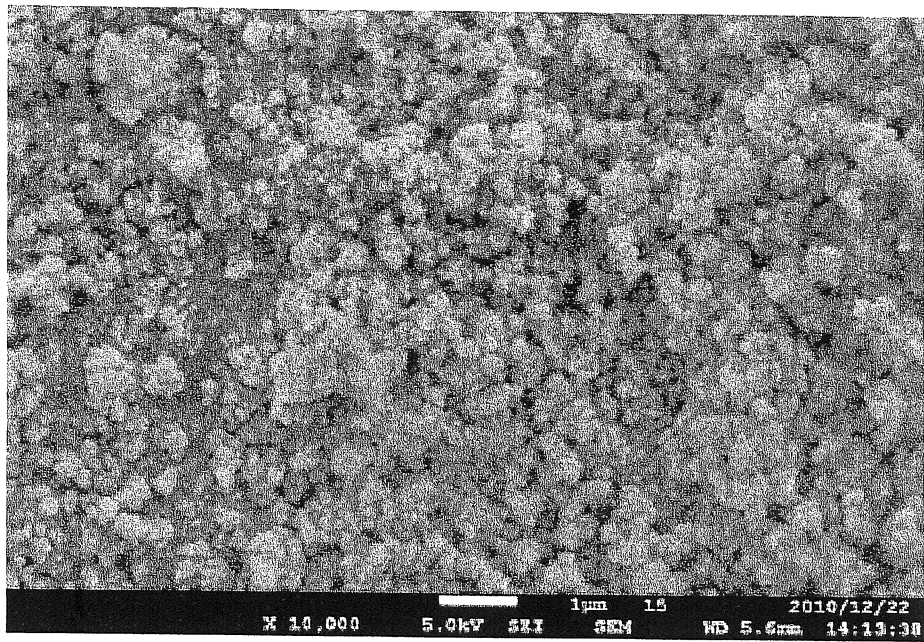


FIG.2

