



(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)   
**1-0020257**

(51)<sup>7</sup> **B01J 21/00, 32/00, F01N 3/10**

(13) **B**

(21) 1-2014-04382

(22) 29.12.2014

(45) 25.01.2019 370

(43) 25.06.2015 327

(73) **TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI (VN)**

Số 1, Đại Cồ Việt, quận Hai Bà Trưng, thành phố Hà Nội

(72) **Lê Minh Thắng (VN), Nguyễn Thế Tiến (VN), Phạm Thị Mai Phương (VN), Isabel Van Driessche (BE)**

(54) **BỘ XÚC TÁC HỖN HỢP OXIT KIM LOẠI TRÊN NỀN GỐM CORDIERIT ĐỂ XỬ LÝ KHÍ THẢI CỦA ĐỘNG CƠ ĐỐT TRONG VÀ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO BỘ XÚC TÁC NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại trên nền gốm cordierit để xử lý khí thải từ xe máy, ô tô và động cơ đốt trong khác và phương pháp chế tạo bộ xúc tác. Bộ xúc tác này bao gồm ba lớp. Theo thứ tự từ trong ra ngoài, lớp trong cùng là lõi, làm từ cordierit dạng khối tổ ong; lớp thứ hai là chất mang  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  phủ trên lõi, lớp ngoài cùng bao phủ bên ngoài lớp chất mang là lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{CO}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ . Bộ xúc tác này có hoạt tính cao trong một khoảng rộng nhiệt độ từ 100 đến 1000°C, xử lý được trên 90% CO, hydrocarbon và trên 70%  $\text{NO}_x$  trong khí thải từ các động cơ đốt trong.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại trên nền gốm cordierit để xử lý khí thải từ xe máy, ô tô và động cơ đốt trong khác, và phương pháp chế tạo bộ xúc tác này.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại trên nền gốm để xử lý khí thải của các xe ô tô và một số xe máy đã được nghiên cứu từ rất lâu và đã được ứng dụng, thương mại hóa. Hiện nay, tất cả các bộ xúc tác thương mại đều được sản xuất từ kim loại quý và được đưa lên các chất nền, phổ biến nhất là gốm cordierit và các lá kim loại uốn lại ở dạng tổ ong (metallic honeycomb). Bộ xúc tác thương mại bao gồm ba thành phần: chất nền, chất mang có diện tích bề mặt cao (phổ biến nhất là oxit hỗn hợp nhôm, xeri, ziriconi) được phủ bên ngoài bề mặt chất nền, các chất xúc tác kim loại quý (thường là hỗn hợp Pt-Pd) được mang lên trên chất mang. Vì vậy, bộ xúc tác thương mại chế tạo khó khăn và có giá thành cao. Hơn nữa, việc sử dụng xúc tác kim loại quý là lãng phí nguồn kim loại quý vốn cần để sử dụng làm chất xúc tác cho nhiều quá trình phản ứng quan trọng hơn của công nghệ hóa học, cũng như nhiều ứng dụng có giá trị khác của kim loại quý. Chất xúc tác từ kim loại quý cũng có nhược điểm là dễ bị ngộ độc xúc tác, bị thiêu kết trong môi trường nhiệt độ cao của khí thải.

Trong khi đó, có nhiều nghiên cứu sử dụng xúc tác không phải kim loại quý để chế tạo bộ xúc tác xử lý khí thải xe máy như các xúc tác perovskit, các xúc tác hỗn hợp hai hoặc ba oxit trên cơ sở  $MnO_2$ ,  $Co_3O_4$ , v.v.. Tuy vậy, các bộ xúc tác nêu trên mới chỉ dừng ở các nghiên cứu đơn lẻ, chưa hoàn thiện, do đó bộ xúc tác hoàn thiện, có khả năng thương mại hóa chưa được đề xuất.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Mục đích của sáng chế là chế tạo bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại trên nền gốm cordierit từ các oxit kim loại có giá thành không cao để lắp vào ống xả của các xe máy, xe ô tô và các động cơ đốt trong khác để xử lý có hiệu quả khí thải từ các động cơ này.

Để đạt mục đích trên, sáng chế đề xuất bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại trên nền gốm, bao gồm:

- (i) lõi là gốm cordierit  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ;
- (ii) lớp chất mang  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  phủ bên ngoài lõi; và
- (iii) lớp xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$  phủ bên ngoài lớp chất mang, trong đó:

- lớp chất mang có tỷ lệ mol  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 9/0,5/0,5,
- lớp xúc tác có tỷ lệ mol của  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{BaO}$  là 22/63/8/2/5,
- lượng của lớp chất mang là 10% khối lượng của lõi, và
- lượng của lớp xúc tác là 10% khối lượng của tổng lượng lớp chất mang và lõi.

Theo một phương án ưu tiên, lõi là gốm cordierit dạng khối tổ ong, tốt hơn là có mật độ lỗ là  $15,5 \text{ lỗ}/\text{cm}^2$ .

Theo một phương án ưu tiên, lõi là gốm cordierit dạng khối tổ ong được ngâm rửa bằng dung dịch axit HCl 10% trong 24 giờ để hoạt hóa lõi này.

Theo một phương án được ưu tiên khác, sáng chế còn đề xuất phương pháp chế tạo bộ xúc tác nêu trên. Phương pháp chế tạo bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại trên nền gốm cordierit này bao gồm các bước:

- (i) tạo ra lớp chất mang  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  phủ bên ngoài lõi là gốm cordierit bằng cách nhúng lõi này vào huyền phù dạng hydroxit của các kim loại Al, Ce và Zr, lấy lõi ra khỏi huyền phù, sấy khô, cân lõi để tính lượng chất mang đã được mang trên lõi, lặp lại quá trình nhúng-sấy sao cho lượng của lớp chất mang sau nung là 10% khối lượng của lõi, cuối cùng, nung lõi đã tẩm chất mang

ở nhiệt độ 550°C trong 2 giờ để tạo ra lớp chất mang  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  phủ bên ngoài lõi cordierit; trong đó tỷ lệ mol  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 9/0,5/0,5; và

(ii) tạo ra lớp xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$  phủ bên ngoài lớp chất mang bằng cách nhúng lõi cordierit đã phủ lớp chất mang ở bước (i) vào dung dịch muối nitrat của các kim loại Mn – Co – Ce – Zr – Ba; sấy khô, cân lõi để tính lượng chất xúc tác đã được mang trên lõi, lặp lại quá trình nhúng-sấy sao cho lượng của lớp chất xúc tác sau nung là 10% khối lượng tính theo tổng khối lượng của lõi và lớp chất mang; cuối cùng, nung lõi đã tẩm chất mang ở nhiệt độ 550°C trong 3 giờ để thu được bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại trên nền gốm cordierit; trong đó tỷ lệ mol Mn/Co/Ce/Zr/Ba trong dung dịch muối nitrat là 22/63/8/2/5.

Bộ xúc tác chế tạo được theo sáng chế được lắp vào ống xả của xe máy hoặc các động cơ đốt trong khác và cho phép xử lý trên 90% CO, hydrocacbon và trên 70% NOx trong khí thải từ các động cơ này, ở nhiệt độ rộng từ 100 đến 1000°C.

### **Mô tả vắn tắt hình vẽ**

Hình 1 là hình vẽ sơ lược thể hiện mặt cắt của bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại trên nền gốm cordierit theo sáng chế.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Bộ xúc tác của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn theo từng lớp thành phần của bộ xúc tác, phương pháp chế tạo cũng được mô tả chi tiết hơn theo từng công đoạn thực hiện và điều kiện thực hiện.

Lõi của bộ xúc tác là chất nền cordierit  $2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$  có lỗ dạng khối tổ ong có mật độ lỗ là 15,5 lỗ/cm<sup>2</sup>, lớp lõi cordierit có thể là loại có sẵn trên thị trường hoặc được tổng hợp trực tiếp. Tốt hơn nó lõi này được hoạt hóa bằng dung dịch axit HCl để có diện tích bề mặt cao. Lõi đóng vai trò là bộ khung quan trọng để mang lớp chất mang và chất xúc tác.

Lớp chất mang  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  phủ bên ngoài lõi cordierit, trong đó lớp chất mang có tỷ lệ mol  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 9/0,5/0,5. Tốt nhất nếu lớp chất

mang có diện tích bề mặt cao và có diện tích bề mặt không giảm khi phải làm việc trong điều kiện nhiệt độ cao đến 1000°C. Lớp chất mang có hàm lượng là 10% khối lượng lớp chất nền, có vai trò quan trọng trong phân tán chất xúc tác.

Tỷ lệ mol  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 9/0,5/0,5 này là tỷ lệ khác biệt so với những chất mang cùng loại đã công bố. Chất mang này có hàm lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lớn để đảm bảo hạ giá thành xúc tác nhưng hàm lượng  $\text{CeO}_2$  và  $\text{ZrO}_2$  vẫn thích hợp để chất mang có diện tích bề mặt cao và không giảm nếu xúc tác phải làm việc trong điều kiện nhiệt độ cao đến 1000°C, ưu điểm hơn so với những chất mang cùng loại đã công bố.

Hàm lượng lớp chất mang là 10% khối lượng lõi.

Lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$  phủ bên ngoài lớp chất mang có tỷ lệ mol của  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{BaO}$  là 22/63/8/2/5. Lớp chất xúc tác có được khả năng xử lý các khí thải trên trong một khoảng nhiệt độ rộng từ 100 đến 1000°C, có hàm lượng là 10% khối lượng tính theo tổng khối lượng của lớp chất mang và lõi. Lớp xúc tác là nơi xảy ra phản ứng oxy hóa – khử để xử lý thành phần khí thải độc hại.

Tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{BaO}$  là 22/63/8/2/5 là tỷ lệ khác biệt so với các xúc tác xử lý khí thải đã công bố. Thành phần  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  có tác dụng xúc tác cho quá trình oxy hóa CO và hydrocacbon trong khí thải, thành phần  $\text{CeO}_2$  có tác dụng làm tăng khả năng xử lý  $\text{NO}_x$  trong khí thải, thành phần  $\text{ZrO}_2$  có tác dụng chống sự thiêu kết, làm tăng kích thước hạt của xúc tác ở nhiệt độ cao, thành phần BaO có khả năng hấp phụ, tích trữ  $\text{NO}_x$  để hỗ trợ tăng khả năng xử lý  $\text{NO}_x$ . Tỷ lệ giữa các thành phần như trên giúp xúc tác có được khả năng xử lý các khí thải trên trong một khoảng nồng độ rộng và một khoảng nhiệt độ làm việc thay đổi rộng từ 100 đến 1000°C, nếu thay đổi tỷ lệ giữa các thành phần này, bộ xúc tác sẽ bị giảm mạnh hoạt tính xử lý khí thải.

Hàm lượng lớp xúc tác là 10% khối lượng, tính theo khối lượng của lõi và lớp chất mang.

Phương pháp chế tạo bộ xúc tác bao gồm các bước sau:

Bước 1: Chuẩn bị lõi cordierit

Lõi cordierit có thể mua sẵn trên thị trường. Tốt hơn, lõi này được tạo ra bằng cách phối trộn các nguyên liệu, ép đùn, sấy, nung. Phối trộn đều các nguyên liệu gồm cao lanh,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  tương ứng với tỷ lệ mol của cordierit là  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 5/2/2$ . Ép đùn hỗn hợp nguyên liệu trong máy ép đùn với khuôn phù hợp để tạo thành khối tổ ong có mật độ lỗ là  $15,5 \text{ lỗ}/\text{cm}^2$ . Sấy khối tổ ong ở  $120^\circ\text{C}$  đến khi khô hoàn toàn. Nung khối tổ ong này ở  $1400^\circ\text{C}$  trong 2 giờ.

Để tăng diện tích bề mặt và tăng khả năng bám của lớp chất mang lên lõi, tốt nhất lõi này được hoạt hóa bằng cách ngâm trong dung dịch axit  $\text{HCl}$  10% trong 24 giờ, sau đó rửa sạch axit, sấy khô.

#### Bước 2: Chuẩn bị chất mang $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Chất mang được tạo ra bằng cách hòa tan các muối  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , với  $x \geq 0$ , với tỷ lệ mol của  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  là 9:0,5:0,5. để tạo dung dịch muối của các kim loại Al – Ce – Zr có tổng nồng độ các chất tan là 20g/L. Theo một phương án ưu tiên nhất, dung dịch này còn được bổ sung chất tạo cấu trúc PEG 20000 (polyetylen glycol –  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ) sao cho nồng độ PEG là 1 g/L. Tạo kết tủa bằng cách nhỏ từ từ dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  vào dung dịch muối Al–Ce–Zr. Kết tủa được lọc, sấy ở  $120^\circ\text{C}$  cho đến khi khô hoàn toàn.

#### Bước 3: Đưa chất mang lên lõi

Tạo huyền phù chứa chất mang dạng hydroxit thu được ở trên trong nước, với nồng độ 200 g/L. Theo một phương án được ưu tiên nhất, huyền phù này còn được bổ một lượng PEG 20000 (polyetylen glycol –  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ ) thích hợp sao cho nồng độ PEG là 10 g/L. Nhúng lõi vào huyền phù trong 5 phút cho dung dịch ngấm đều rồi nhấc ra, rồi sấy ở  $120^\circ\text{C}$  cho đến khi khô hoàn toàn. Quá trình nhúng được lặp lại cho đến khi đạt hàm lượng chất mang dự kiến (theo tính toán) là 10% khối lượng lõi. Nung khối chất mang - lõi ở  $550^\circ\text{C}$  trong 2 giờ.

#### Bước 4: Đưa chất xúc tác lên lõi đã tẩm chất mang

Hòa tan các chất tan  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  với tỷ lệ mol của  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$ =22-63-8-2-5 để tạo dung dịch chứa muối nitrat của Mn – Co – Ce – Zr –

Ba có nồng độ chất tan là 500 g/L. Nhúng lõi đã phủ lớp chất mang vào dung dịch Mn – Co – Ce – Zr – Ba trong 5 phút cho dung dịch ngấm đều rồi nhấc ra, sau đó sấy ở 120°C cho đến khi khô hoàn toàn. Quá trình nhúng được lặp lại cho đến khi đạt hàm lượng chất xúc tác dự kiến là 10% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của lõi và lớp chất mang. Nung khối xúc tác ở 550°C trong vòng 3 giờ, với tốc độ gia nhiệt 3°C/phút để thu được bộ xúc tác theo sáng chế.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Ví dụ 1: chế tạo 100 kg bộ xúc tác

Bước 1: Chuẩn bị chất nền cordierit

Cân 82,6446 kg cao lanh; 10,9582 kg MgO; 4,5115 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Phối trộn đều các nguyên liệu này, ép đùn trong máy ép đùn với khuôn phù hợp để tạo thành khối tổ ong có mật độ lỗ là 15,5 lỗ/cm<sup>2</sup>. Sấy khối phối liệu ở 120°C cho đến khi khô hoàn toàn. Nung khối phối liệu ở 1400°C trong 2 giờ. Chất nền thu được được ngâm trong dung dịch axit HCl 10% trong 24 giờ, sau đó rửa sạch axit, sấy khô, thu được 82,65 kg khối chất nền có diện tích bề mặt cao dùng làm lõi của bộ xúc tác.

Bước 2: Chuẩn bị chất mang Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Cân 52,3558 kg Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O; 1,6831 kg Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O; 1,2449 kg ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. Hòa tan các hóa chất trên trong một lượng nước vừa đủ để thu được dung dịch có tổng nồng độ các chất tan là 20 g/L. Thêm vào dung dịch muối nitrat của Al-Ce-Zr 5,4023 kg chất tạo cấu trúc PEG 20000 (polyetylen glycol – HO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H). Từ từ nhỏ NH<sub>4</sub>OH vào dung dịch cho đến khi độ pH đạt ổn định ở 9. Lọc kết tủa, sấy ở 120°C cho đến khi khô hoàn toàn, thu được chất mang.

Bước 3: Đưa chất mang lên chất nền

Hòa tan chất mang chưa nung (thu được từ bước 2) trong nước để tạo ra dung dịch huyền phù có nồng độ 200 g/L. Thêm vào huyền phù 0,3606 kg PEG 20000 (polyetylen glycol – HO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H) để đạt được nồng độ PEG là 10 g/L. Nhúng lõi sau nung vào huyền phù trong 5 phút cho dung dịch ngấm đều rồi nhấc ra, rồi sấy ở 120°C cho đến khi khô hoàn toàn. Quá trình nhúng được lặp

lại cho đến khi đạt hàm lượng chất mang là 10% khối lượng của lõi. Nung khối chất mang - lõi ở 550°C trong 2 giờ.

Bước 4: Đưa xúc tác lên khối chất nền đã tẩm chất mang và nung cả khối xúc tác này.

Cân 2,2069 kg  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 25,6616 kg  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 1,6199 kg  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 0,2995 kg  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 0,6928 kg  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Thêm một lượng nước vừa đủ sao cho thu được dung dịch có nồng độ chất tan là 500 g/L. Nhúng lõi đã phủ lớp chất mang (thu được ở bước 3) vào dung dịch Mn-Co-Ce-Zr-Ba trong 5 phút cho dung dịch ngấm đều rồi nhấc ra, sau đó sấy ở 120°C cho đến khi khô hoàn toàn. Quá trình nhúng được lặp lại cho đến khi đạt hàm lượng xúc tác là 10% khối lượng, tính theo tổng khối lượng của lõi và lớp chất mang. Nung khối xúc tác ở 550°C trong vòng 3 giờ, với tốc độ gia nhiệt 3°C/phút. Kết quả thu được 100 kg bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại.

Bộ xúc tác dạng khối tổ ong này dễ dàng được lắp vào trong các ống xử lý khí thải của ô tô, xe máy và các động cơ đốt trong khác.

Ví dụ 2: xác định hoạt tính của chất xúc tác trên hệ phản ứng vi dòng

Chất xúc tác dựa trên nền cordierit hình trụ có kích thước 3mm x 5mm được chế tạo theo cách tương tự như Ví dụ 1, tuy nhiên nền cordierit không được tạo ra dưới dạng khối tổ ong mà được tạo ra dưới dạng viên hình trụ có kích thước 3mm x 5mm, tổng lượng xúc tác là 0,42g (viết tắt là XT1). Xúc tác thương mại sử dụng trên xe vespa được cắt thành những miếng nhỏ có kích thước khá đồng đều (viết tắt là ĐC), xúc tác thương mại này là xúc tác kim loại quý Pt/Pd trên nền thép. Lượng xúc tác sử dụng là 0,42g. Thành phần thể tích của các khí phản ứng có trong dòng gồm CO (4,34%); O<sub>2</sub> (7,64%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1,14%) và NO (0,59%), còn lại là N<sub>2</sub>. Dòng khí phản ứng được tạo ra bằng cách trộn các dòng khí: CO: 40ml/phút; O<sub>2</sub>: 70,4ml/phút; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 14,1ml/phút; NO: 21,67ml/phút; N<sub>2</sub>: 38ml/phút với tốc độ dòng khí tổng là 184,17ml/phút.

Các phản ứng được khảo sát ở các nhiệt độ từ 150 – 500°C vì nhiệt độ này là phù hợp với nhiệt độ thực trong bộ xúc tác xử lý khí thải. Nồng độ khí CO và C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> trong khí thải đầu ra được phân tích liên tục (online) trên máy sắc kí



FOCUS GC–Thermo Scientific với 2 đầu dò dẫn nhiệt (TCD) và ion hóa ngọn lửa (FID) mắc nối tiếp. Tín hiệu đưa ra trên màn hình máy tính. NO<sub>x</sub> được phân tích liên tục (online) bằng máy Automotive emission Analyzer dựa trên phương pháp điện hóa, model HG-520, viện AIST, Đại học Bách Khoa Hà Nội. Dựa trên kết quả này sẽ tính ra độ chuyển hóa CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> và NO<sub>x</sub>

Kết quả nghiên cứu trên khối xúc tác chế tạo theo sáng chế thể hiện trong Bảng 1

Bảng 1: Hiệu quả chuyển hóa khí thải của khối xúc tác XT1

Nhiệt độ (°C)	150	200	250	300	350	400	500
Độ chuyển hóa CO (%)	6	14	95	100	100	100	100
Độ chuyển hóa C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	2	10	80	85	90	100	100
Độ chuyển hóa NO <sub>x</sub> (%)	0	0	20	28	49	61	72

Kết quả nghiên cứu trên khối xúc tác thương mại từ xe Vespa thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2: Hiệu quả chuyển hóa khí thải của khối xúc tác ĐC

Nhiệt độ (°C)	150	200	250	300	350	400	500
Độ chuyển hóa CO (%)	6	8	10	18	100	100	100
Độ chuyển hóa C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	2	4	8	20	94	100	100
Độ chuyển hóa NO <sub>x</sub> (%)	0	0	25	32	54	67	75

Như vậy khối xúc tác chế tạo được theo sáng chế có hoạt tính tương đương xúc tác xe Vespa, đồng thời, còn có khả năng xử lý CO và hydrocacbon (đại diện là C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) ở nhiệt độ thấp hơn xúc tác xe Vespa. Làm giảm hơn 90% CO, hơn 90% hydrocacbon và hơn 70% NO<sub>x</sub> trong dòng khí thải.

### Hiệu quả đạt được của sáng chế

Bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại trên nền gốm được đề xuất trong sáng chế này có giá thành không cao như các bộ xúc tác từ kim loại quý nhưng có hiệu quả xử lý CO, hydrocacbon và NO<sub>x</sub> xấp xỉ bộ xúc tác kim loại quý được bán trên thị trường. Điều kiện tổng hợp bộ xúc tác này đơn giản hơn so với quá trình tổng hợp các bộ xúc tác cùng loại đã được công bố, lõi cordierit có diện tích bề mặt cao hơn so với lõi cordierit thông thường (diện tích bề mặt lên tới

140 m<sup>2</sup>/g), cho phép thấm hút và giữ tốt hơn lớp chất mang và lớp chất xúc tác. Đặc tính bề mặt và cấu trúc của bộ xúc tác không chịu ảnh hưởng nhiều của các yếu tố khó khống chế trong quá trình tổng hợp. Bộ xúc tác thu được có bề mặt riêng khoảng 30 m<sup>2</sup>/g, có độ bền cơ, bền nhiệt tốt. Khi lắp vào ống xả động cơ, ví dụ ống xả xe máy, bộ xúc tác có khả năng xử lý khí thải tốt, làm giảm hơn 90% CO, hơn 90% hydrocarbon và hơn 70% NO<sub>x</sub>. Bộ xúc tác hoạt động tốt trong dòng khí thải trong điều kiện tốc độ dòng khí thải lớn và nhiệt độ dòng khí thải thay đổi từ thấp (100°C) đến cao (1000°C). Bộ xúc tác này có thể hoạt động tốt ở nhiệt độ thấp hơn so với các xúc tác kim loại quý trên thị trường.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại trên nền gốm cordierit bao gồm:

(i) lõi là gốm cordierit  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ;

(ii) lớp chất mang  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  phủ bên ngoài lõi; và

(iii) lớp xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$  phủ bên ngoài lớp chất mang; trong đó:

- lớp chất mang có tỷ lệ mol  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 9/0,5/0,5,

- lớp xúc tác có tỷ lệ mol của  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{BaO}$  là

22/63/8/2/5,

- lượng của lớp chất mang là 10% khối lượng của lõi, và

- lượng của lớp xúc tác là 10% khối lượng của tổng lượng lớp chất mang và lõi.

2. Bộ xúc tác theo điểm 1, trong đó lõi là gốm cordierit có lỗ dạng khối tổ ong.

3. Bộ xúc tác theo điểm 2, trong đó lõi là gốm cordierit có mật độ lỗ  $15,5 \text{ lỗ}/\text{cm}^2$

4. Phương pháp chế tạo bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại trên nền gốm cordierit bao gồm các bước:

(i) tạo ra lớp chất mang  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  phủ bên ngoài lõi là gốm cordierit bằng cách nhúng lõi này vào huyền phù dạng hydroxit của các kim loại Al, Ce và Zr, lấy lõi ra khỏi huyền phù, sấy khô, cân lõi để tính lượng chất mang đã được mang trên lõi, lặp lại quá trình nhúng-sấy sao cho lượng của lớp chất mang sau nung là 10% khối lượng của lõi, cuối cùng, nung lõi đã tẩm chất mang ở nhiệt độ  $550^\circ\text{C}$  trong 2 giờ để tạo ra lớp chất mang  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  phủ bên ngoài lõi cordierit; trong đó tỷ lệ mol  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 9/0,5/0,5; và

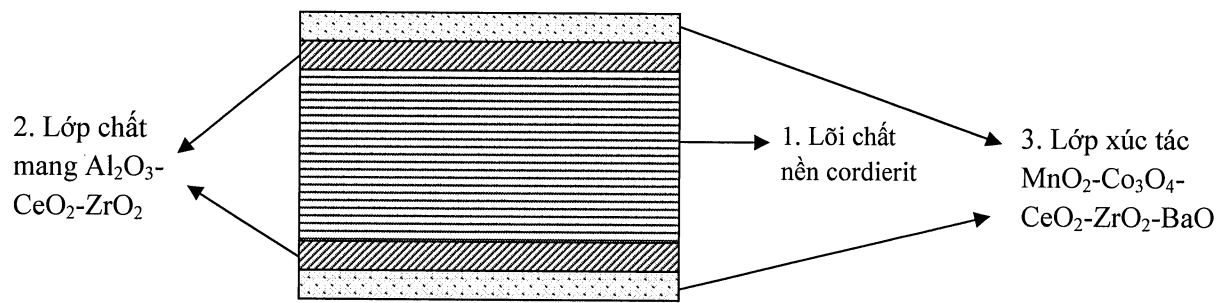
(ii) tạo ra lớp xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-BaO}$  phủ bên ngoài lớp chất mang bằng cách nhúng lõi cordierit đã phủ lớp chất mang ở bước (i) vào dung dịch muối nitrat của các kim loại Mn – Co – Ce – Zr – Ba; sấy khô, cân lõi để tính lượng chất xúc tác đã được mang trên lõi, lặp lại quá trình nhúng-sấy sao cho lượng của lớp chất xúc tác sau nung là 10% khối lượng tính theo tổng khối lượng của lõi và lớp chất mang; cuối cùng, nung lõi đã tẩm chất mang ở nhiệt độ

550°C trong 3 giờ để thu được bộ xúc tác hỗn hợp oxit kim loại trên nền gốm cordierit; trong đó tỷ lệ mol Mn/Co/Ce/Zr/Ba trong dung dịch muối nitrat là 22/63/8/2/5.

5. Phương pháp theo điểm 4, trong đó huyền phù chứa các hydroxit ở bước (i) còn chứa polyetylen glycol (PEG) có trọng lượng phân tử là 20000 với nồng độ là 10 g/L.

6. Phương pháp theo điểm 4 hoặc 5, trong đó lõi được tạo ra bằng cách phối trộn đều các nguyên liệu bao gồm cao lanh,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ; ép đùn hỗn hợp nguyên liệu trong máy ép đùn bằng khuôn; sau đó sấy ở nhiệt độ 120°C đến khi khô hoàn toàn; nung ở nhiệt độ 1400°C trong 2 giờ; cuối cùng ngâm nền sau nung trong dung dịch axit HCl 10% trong 24 giờ, sau đó rửa sạch axit, sấy khô để thu được lõi cordierit.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 4 đến 6, trong đó huyền phù dạng hydroxit của các kim loại Al, Ce, Zr được tạo ra bằng cách hòa tan các muối  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , với  $x \geq 0$ , để tạo dung dịch Al–Ce–Zr có tổng nồng độ các chất tan là 20 g/L; bổ sung polyetylen glycol có trọng lượng phân tử là 20000 vào dung dịch nêu trên ở nồng độ 1 g/L; nhỏ từ từ dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  vào dung dịch Al–Ce–Zr để kết tủa các muối, tiếp đó lọc, sấy kết tủa ở 120°C cho đến khi khô hoàn toàn; cuối cùng phân tán kết tủa vào trong nước để tạo ra huyền phù chứa các hydroxit kim loại Al, Ce, Zr ở nồng độ 200 g/L.



Hình 1