



(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)   
**1-0020771**

(51)<sup>7</sup> **A62B 7/10, B01J 23/00, A62B 18/02,**  
**A62D 3/00**

(13) **B**

(21) 1-2016-04650

(22) 30.11.2016

(45) 25.04.2019 373

(43) 27.02.2017 347

(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), Phạm Thị Mai Phương (VN), Đỗ Văn Hưng (VN)**

(54) **LỖI LỌC DỪNG CHO MẶT NẠ PHÒNG ĐỘC**

(57) Sáng chế đề cập đến lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc có khả năng xử lý hiệu quả khí cacbon monoxit ở nhiệt độ thường và có có hoạt tính được kéo dài nhờ sử dụng chất xúc tác  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  có tỷ lệ mol là 22/63/7/8 kết hợp một cách hiệu quả với các chất mang và chất hấp phụ. Cụ thể, sáng chế đề cập đến lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc có lõi lọc chứa các thành phần sau (tính theo % khối lượng): từ 30 đến 70% than hoạt tính dạng hạt đã được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ; từ 20 đến 40% hạt vật liệu mao quản đa cấp chứa zeolit NaX, gamma oxit nhôm, cordierit, đã được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ; và từ 10 đến 30% hạt chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ .

## **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc để đề phòng ngộ độc cấp tính dùng cho người lao động trong hầm mỏ, nhân viên cứu hỏa khi làm việc hoặc trong môi trường khí (khói) độc hại tương tự.

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

Than hoạt tính có tác dụng hấp phụ bụi bẩn, vi khuẩn và khí độc hại giúp bảo vệ an toàn cho sức khỏe của con người. Hiện nay, than hoạt tính được ứng dụng phổ biến trong khẩu trang (ở dạng vải sợi) và mặt nạ phòng độc (ở dạng hạt). Đã có nhiều nghiên cứu về việc sản xuất các vật liệu hấp phụ được sử dụng trong các mặt nạ phòng khói độc, trong đó vật liệu hấp phụ được sử dụng là than hoạt tính, chỉ có tác dụng hấp phụ các chất độc hữu cơ, chứ không có tác dụng xử lý các chất độc. Ngoài ra, than hoạt tính cũng được tẩm Cu, Cr, Ag để làm tăng khả năng oxy hóa  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ , hấp phụ phân hủy HCN,  $\text{ClCN}$ , các chất độc có tính axit, tính bazơ, với thời gian bảo vệ lên tới 1 giờ. Tuy nhiên, những công trình nghiên cứu này không đề cập đến quá trình xử lý CO. Than hoạt tính trong các sản phẩm khẩu trang, mặt nạ phòng độc hiện nay chỉ có tác dụng hấp phụ CO, chứ không thể xử lý CO. Khí CO là một trong các nguyên nhân chính thường gặp gây tử vong trong các vụ ngộ độc khí thải, lượng CO trong khí khoảng 0,1% đã có nguy cơ gây tử vong, 0,32% sẽ tử vong trong 30 phút, và khi lượng CO tới 1,28% thì người hít phải sẽ bất tỉnh và tử vong ngay lập tức. Lượng CO trong các hầm lò, đám cháy thay đổi tùy điều kiện, nhưng thường lớn hơn nhiều lần mức có thể gây tử vong. Ngoài ra, thành phần của khí (khói) độc hại, chẳng hạn như khí hầm lò, khói đám cháy v.v., có thành phần phức tạp, trong đó điển hình là các khí hydrocacbon và khí CO,  $\text{CO}_2$ , HCN. Đã có nghiên cứu về việc xử lý khí CO bằng các chất xúc tác ở nhiệt độ phòng, tuy nhiên chất xúc tác này chỉ có ý nghĩa nghiên cứu khi nguồn khí đầu vào đơn thuần là CO

và không chứa các hydrocacbon do các hydrocacbon có xu hướng làm giảm mạnh hoạt tính của chất xúc tác khử CO.

Do đó, có nhu cầu về hệ chất xúc tác có khả năng xử lý tốt hỗn hợp không khí ô nhiễm, chứa khí CO và các hydrocacbon và nhu cầu cao về lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc có thể xử lý tốt khí CO và hydrocacbon và có độ tin cậy cao hơn trong quá trình sử dụng.

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

Mục đích của sáng chế là đề xuất lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc khí CO từ các vật liệu mao quản đa cấp và các oxit kim loại có giá thành không cao để xử lý một cách hiệu quả khí CO trong môi trường có nồng độ khí độc cao, đồng thời có thể hấp phụ tốt các khí độc khác.

Để đạt mục đích trên, sáng chế đề xuất lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc, cụ thể là sử dụng chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol tối ưu để có thể oxy hóa khí CO ở nhiệt độ thường, kết hợp sử dụng các vật liệu hấp phụ mao quản phổ rộng có khả năng hấp phụ nhiều loại khí độc, đặc biệt tốt khi các vật liệu hấp phụ như than hoạt tính và vật liệu hấp phụ mao quản đa cấp được phủ bằng lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  để oxy hóa CO được hấp phụ trên các vật liệu này ngay lập tức. Tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  tối ưu tìm được bằng cách nghiên cứu khả năng xử lý CO ở nhiệt độ thường của nhiều hỗn hợp oxit  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol khác nhau. Kết quả nghiên cứu cho thấy chỉ khi tỷ lệ mol nằm trong một khoảng hẹp:  $\text{MnO}_2$ : 20-24,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : 60-64,  $\text{CeO}_2$ : 7-16,  $\text{ZrO}_2 \leq 8$  thì chất xúc tác mới có khả năng xử lý CO. Trong đó, khi tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2 = 22/63/7/8$  thì chất xúc tác có khả năng xử lý CO cao hơn cả, không bị thiêu kết nếu đột ngột gặp phải nhiệt độ cao có thể xảy ra trong đám cháy, bên khi có mặt của hơi nước và các hydrocacbon. Cụ thể, sáng chế đề xuất:

[1] Lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc chứa các thành phần sau (tính theo % khối lượng):

- từ 30 đến 70% than hoạt tính dạng hạt đã được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8, lượng chất xúc tác được mang là: 3-10% than hoạt tính;

- từ 20 đến 40% hạt vật liệu mao quản đa cấp chứa 80% zeolit NaX, 15% gamma oxit nhôm, 5% cordierit, được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8, lượng chất xúc tác được mang là: 3-10% của hạt vật liệu mao quản đa cấp; và

- từ 10 đến 30% hạt chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8.

[2] Lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc theo mục [1] chứa các thành phần sau (tính theo % khối lượng):

- 50% than hoạt tính dạng hạt đã được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8, lượng chất xúc tác được mang là 5% than hoạt tính;

- 30% hạt vật liệu mao quản đa cấp chứa 80% zeolit NaX, 15% gamma oxit nhôm, 5% cordierit, được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8, lượng chất xúc tác được mang là 5% của hạt vật liệu mao quản đa cấp; và

- 20% hạt chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8.

[3] Lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc theo mục [1] hoặc [2], trong đó hạt vật liệu mao quản đa cấp được tạo ra bằng cách ép thành viên hỗn hợp bao gồm bột zeolit NaX có diện tích bề mặt là  $390 \text{ m}^2/\text{g}$ , bột gamma oxit nhôm có diện tích bề mặt là  $240 \text{ m}^2/\text{g}$ , bột cordierit có diện tích bề mặt là  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ , sau đó hạt vật liệu mao quản đa cấp này được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8, lượng chất xúc tác được mang là 5% của hạt vật liệu mao quản đa cấp.

[4] Lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc theo mục bất kỳ trong số các mục nêu trên, trong đó hạt than hoạt tính, hạt vật liệu mao quản trung bình và hạt chất xúc tác có dạng hình trụ cao 2,5mm, đường kính 1,5mm.

## Mô tả chi tiết sáng chế

Dưới đây, lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc theo sáng chế sẽ được mô tả theo từng thành phần cấu thành lõi lọc và phương pháp chế tạo lõi lọc này.

Cần hiểu rằng, ngoài các thành phần nêu trong yêu cầu bảo hộ, lõi lọc của mặt nạ phòng độc và mặt nạ phòng độc còn bao gồm thêm các thành phần của mặt nạ phòng độc thông thường, chẳng hạn như lõi lọc còn bao gồm thêm vật liệu xử lý một vài khí đích, tùy theo nhu cầu sử dụng, chẳng hạn như chứa thêm các chất xúc tác để xử lý HCN.

Hạt than hoạt tính được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  có khả năng oxy hóa CO ở nhiệt độ thường, thích hợp dùng trong sáng chế này được tạo ra từ hạt than hoạt tính có bán sẵn trên thị trường, đặc biệt là loại thường được dùng trong mặt nạ phòng độc. Việc mang chất xúc tác  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  lên than hoạt tính được tiến hành bằng cách tẩm hoặc ngâm than hoạt tính vào dung dịch chứa hỗn hợp các muối  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  với lệ nhất định để chất xúc tác thu được có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8. Sau khi tẩm hoặc ngâm, viên than được sấy khô, chẳng hạn ở nhiệt độ  $80^\circ\text{C}$ , sau đó đem nung trong môi trường khí trơ ở nhiệt độ  $300^\circ\text{C}$ , trong thời gian khoảng 3 giờ để tạo ra các lớp oxit xúc tác. Quá trình ngâm tẩm, sấy có thể được lặp đi lặp lại vài lần để tăng lượng chất xúc tác được mang. Lượng của chất xúc tác bằng khoảng 3-10% khối lượng than hoạt tính. Nếu với lượng thấp hơn 3% thì tác dụng oxy hóa CO thấp, dẫn đến hoạt tính tổng thể thấp, và không được ưu tiên sử dụng. Nếu với lượng nhiều hơn 10% thì các lớp chất xúc tác tẩm sau có độ bám dính kém, dễ dàng bong ra khỏi viên than khi tạo thành các bột xúc tác, vì vậy trên thực tế khó có thể mang được hơn 10% khối lượng chất xúc tác lên than hoạt tính mà vẫn đảm bảo độ bền của lớp xúc tác. Xét về góc độ tăng hoạt tính thì lượng chất xúc tác càng lớn càng được ưu tiên, tuy nhiên do việc lặp lại nhiều lần quá trình tẩm dung dịch muối nitrat lên than dễ làm ảnh hưởng xấu đến độ cứng của hạt than hoạt tính, do đó, tốt nhất là lượng chất xúc tác được mang là 5% khối lượng của than hoạt tính. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này dễ dàng tính toán

nồng độ muối đầu vào và số lần ngâm tẩm để đáp ứng được lượng chất xúc tác cần mang. Than hoạt tính được ưu tiên là loại có diện tích bề mặt ít nhất là  $700\text{m}^2/\text{g}$ . Trong trường hợp không có sẵn viên than hoạt tính thì bột than hoạt tính, tốt nhất là loại có diện tích bề mặt lớn hơn  $800\text{m}^2/\text{g}$ , có thể được sử dụng để ép thành viên với lực ép lớn, từ 300 đến 400MPa để tạo ra viên than hoạt tính thích hợp dùng trong sáng chế này. Hình dạng và kích thước của hạt than hoạt tính không bị giới hạn, nhưng thường sẽ là có dạng hình trụ có đường kính 1,5mm, chiều cao 2,5mm.

Lưu ý: các lượng của các thành phần trong toàn bộ bản mô tả được tính theo trọng lượng, trừ khi có quy định khác. Lượng của hạt than hoạt tính mang chất xúc tác trong lõi lọc của mặt nạ phòng độc là từ 30 đến 70%, tốt hơn là 50%. Than hoạt tính là vật liệu có độ vi mao quản cao, có bề mặt riêng rất lớn, lớn nhất trong các vật liệu hấp phụ được sử dụng trong lõi lọc của mặt nạ phòng độc (trên  $800\text{ m}^2/\text{g}$ ) nên sự có mặt của than hoạt tính giúp hấp phụ được nhiều các khí có kích thước nhỏ như CO, các hydrocacbon  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , Nếu lượng than hoạt tính nhỏ hơn 30% thì làm giảm khả năng hấp phụ các khí độc của lõi lọc, nên làm giảm hiệu quả xử lý. Nếu hàm lượng than hoạt tính lớn hơn 70% thì dễ gây ra sự cháy lõi lọc do nhiệt độ cao tỏa ra từ nhiệt của quá trình hấp phụ và cháy các khí độc lớn. Các thí nghiệm với hàm lượng than hoạt tính thay đổi từ 0 đến 100% cho thấy lõi lọc chỉ có khả năng xử lý CO đạt yêu cầu khi hàm lượng than hoạt tính từ 30 đến 70%, khi hàm lượng than hoạt tính là 50% thì khả năng xử lý CO cao nhất và lõi lọc vẫn bền, không bị cháy, khả năng xử lý các chất hữu cơ khác như các hợp chất vòng thơm là tốt nhất.

Hạt vật liệu mao quản đa cấp phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  có tác dụng hấp phụ khoảng rộng các khí độc hại, hơi nước và đồng thời làm chất mang để các lớp chất xúc tác được phân bố đồng đều lên khung mạng lỗ xốp, nhờ thế sẽ đồng thời oxy hóa khí CO thành  $\text{CO}_2$  ngay lập tức khi các khí này được hấp phụ vào chất mang. Do đó, sáng chế sử dụng ba loại chất mang khác nhau để có khả năng mang lớp chất xúc tác đồng thời có khả năng hấp phụ khí độc hại. Các chất này là zeolit NaX,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,

cordierit là các chất mang sẵn có và rẻ. Hỗn hợp bột gồm 80% zeolit NaX , 15% gamma oxit nhôm, 5% cordierit, được ép thành viên với lực ép 300-400MPa. Sau khi tạo ra hạt vật liệu mao quản đa cấp, việc mang lớp chất xúc tác  $MnO_2/Co_3O_4/CeO_2/ZrO_2$  được tiến hành tương tự như đối với viên than hoạt tính, ngoại trừ việc môi trường nung không cần thiết phải là môi trường khí trơ. Lượng của lớp chất xúc tác là: 3-10%, tốt hơn là 5% của viên vật liệu mao quản đa cấp. Nếu với lượng thấp hơn 3% thì tác dụng oxy hóa CO thấp, dẫn đến hoạt tính tổng thể thấp, và không được ưu tiên sử dụng. Nếu với lượng nhiều hơn 10% thì các lớp xúc tác đã tẩm sau có độ bám dính kém, dễ dàng bong ra khỏi viên than tạo thành các bột xúc tác, vì vậy trên thực tế khó có thể mang được hơn 10% lượng chất xúc tác lên than hoạt tính mà vẫn đảm bảo độ bền của lớp xúc tác. Với lượng chất xúc tác là 5% của viên vật liệu mao quản đa cấp thì chất xúc tác có hoạt tính tốt, mà lớp xúc tác trên vật liệu mao quản đa cấp cũng bền nhất. Tốt hơn nếu NaX có diện tích bề mặt khoảng  $390\text{ m}^2/\text{g}$ , gamma oxit nhôm có diện tích bề mặt khoảng  $240\text{ m}^2/\text{g}$ , cordierit có diện tích bề mặt  $70\text{ m}^2/\text{g}$ . Lượng của NaX, gamma nhôm oxit, cordierit có thể là trị số bất kỳ ngoài trị số nêu trên, nhưng tốt nhất là trị số này để đảm bảo tạo ra độ cứng tốt và độ hấp phụ khoảng rộng tốt.

Lượng của hạt vật liệu mao quản đa cấp mang chất xúc tác trong lõi lọc của mặt nạ phòng độc là 20 đến 40%, tốt hơn là 30%. Vật liệu đa cấp có tác dụng hấp phụ các khí có kích thước lớn hơn khí CO, nhưng luôn luôn có mặt trong khối của quá trình cháy. Các khí này do có kích thước lớn nên bị hấp phụ trên than hoạt tính không nhiều mà sẽ bị hấp phụ tốt hơn trên vật liệu mao quản đa cấp (kích thước mao quản ở dạng meso và macro), vì vậy lõi lọc của mặt nạ phòng độc cần phải có một lượng phù hợp vật liệu mao quản đa cấp để hấp phụ cả các khí có kích thước lớn như các hydrocacbon ngưng tụ đa vòng trong khí thải của quá trình cháy. Vật liệu mao quản đa cấp bền ở nhiệt độ cao của đám cháy nên có tác dụng hỗ trợ độ bền cho than hoạt tính khi được sắp xếp xen kẽ. Vì thế hàm lượng của vật liệu mao quản đa cấp vào khoảng 20-40% là tốt nhất vì thấp quá thì không có khả năng xử lý các khí có kích thước lớn, còn nhiều quá

thì sẽ làm giảm khả năng xử lý CO là thành phần chính của khói của quá trình cháy vì than hoạt tính có khả năng hấp phụ CO và diện tích bề mặt lớn hơn. Các thí nghiệm với nhiều hàm lượng vật liệu mao quản đa cấp khác nhau mà các tác giả sáng chế thực hiện đã cho thấy hàm lượng 20-40% là phù hợp hơn cả, trong đó, với lượng 30% thì cho kết quả xử lý tốt nhất.

Hạt chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8 là thành phần quan trọng của lõi lọc của mặt nạ phòng độc. Cùng với lớp chất xúc tác được mang trên than hoạt tính và trên vật liệu mao quản đa cấp, hạt chất xúc tác này quyết định hiệu quả hoạt động và độ an toàn của mặt nạ phòng độc. Theo khảo sát của các tác giả sáng chế, tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8 là tỷ lệ khác biệt so với các chất xúc tác xử lý khí CO đã công bố, bắt buộc ở khoảng tỷ lệ này, chất xúc tác mới có khả năng oxy hóa CO ngay ở nhiệt độ phòng. Thành phần  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  có tác dụng xúc tác cho quá trình oxy hóa CO, thành phần  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tác dụng làm tăng khả năng lưu trữ - giải phóng oxy giúp nâng cao hiệu quả xử lý CO,  $\text{ZrO}_2$  làm tăng độ bền chống ngộ độc xúc tác của chất xúc tác, giúp chất xúc tác luôn ở trạng thái tốt, sẵn sàng sử dụng và bền với các tác nhân độc hại trong khói/khí độc. Tỷ lệ giữa các thành phần như trên giúp chất xúc tác có được khả năng xử lý khí CO tại nhiệt độ thấp, nếu thay đổi tỷ lệ giữa các thành phần này, xúc tác bị giảm mạnh hoạt tính xử lý khí CO. Ngoài ra, đã biết là phản ứng oxy hóa CO thành  $\text{CO}_2$  sẽ tỏa nhiệt, nhờ thế vô tình đã làm tăng nhiệt độ của khối lõi lọc lên vài độ C, nhờ thế làm tăng hiệu quả lọc sạch không khí, đặc biệt trong trường hợp khẩn cấp khi lượng CO trong khí độc cao đột biến. Chính vì lý do này, các tác giả sáng chế đã tìm cách mang lớp chất xúc tác lên trên chất mang để hiệu ứng tăng nhiệt trong các khung mạng lỗ xốp (kích thước nhỏ) xảy ra một cách hiệu quả hơn, giúp khơi mào và tăng nhanh tốc độ xử lý khí CO. Cũng vì lý do này, lượng hạt chất xúc tác  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  trong lõi lọc phải ít nhất là 10%, và lượng này càng lớn càng tốt để đảm bảo rằng lượng chất xúc tác đủ để khử toàn bộ khí CO trong khí độc trong thời gian sử dụng đủ dài. Tuy nhiên, cân bằng với yếu tố kinh tế, lượng này không cần lớn hơn 30%. Hạt chất xúc tác



này được tạo ra bằng phương pháp đồng kết tủa. Cụ thể là, cân các lượng vừa đủ, chẳng hạn (theo tỷ lệ): 1,9274 kg  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 7,8262 kg  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 1,2374 kg  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 1,1049 kg  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tương ứng với tỷ lệ mol của  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2=22\text{-63-7-8}$ . Thêm một lượng nước vừa đủ sao cho thu được dung dịch có nồng độ chất tan là 500g/l. Chuẩn bị dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  có nồng độ 100g/l và đặt điều chỉnh tốc độ khuấy hợp lý. Nhỏ từ từ dung dịch muối tiền chất đã pha ở trên vào dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , tốc độ nhỏ 10ml/phút. Giữ độ pH =8- 8,5 bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10% trong 3 giờ, và tiến hành lọc kết tủa. Rửa kết tủa bằng nước cất nóng ở 60°C, rồi sấy ở 50°C trong 48 giờ, sau đó được ép thành viên với lực ép 300-400MPa. Nung chất xúc tác ở 300°C trong 3 giờ để thu được hạt chất xúc tác dùng trong sáng chế này.

Hạt than hoạt tính được phủ lớp chất xúc tác, hạt vật liệu mao quản đa cấp được phủ chất xúc tác và hạt chất xúc tác được nạp vào lõi lọc của mặt nạ phòng độc thông thường theo cách bất kỳ, ở dạng lớp riêng rẽ hay hay hỗn hợp. Ưu tiên, bố trí lớp hạt than hoạt tính ở phía xa người sử dụng, trong trạng thái đang sử dụng mặt nạ, để than hoạt tính hấp phụ là lớp hấp phụ khí độc đầu tiên, sau cùng mới là lớp chất xúc tác để làm giảm thiểu nguy cơ lớp chất xúc tác bị làm suy giảm hoạt tính bởi thành phần của khí độc hại.

### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Ví dụ 1: sản xuất các thành phần của lõi lọc của mặt nạ phòng độc chứa 50% than hoạt tính, 30% vật liệu mao quản đa cấp, 20% hạt chất xúc tác.

Sản xuất 50 kg viên than hoạt tính được phủ lớp chất xúc tác:

Cân 0,613 kg  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 7,129 kg  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,3938 kg  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,2769 kg  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Thêm một lượng nước vừa đủ sao cho thu được dung dịch có nồng độ chất tan là 500g/l. Nhúng 47,5 kg than hoạt tính dạng hạt có đường kính 1,5mm, chiều cao 2,5 mm, diện tích bề mặt BET là 800m<sup>2</sup>/g vào hỗn hợp dung dịch trong 5 phút sao cho dung dịch ngấm đều rồi nhấc ra, sau đó sấy ở nhiệt độ 80°C cho đến khi khô hoàn toàn. Quá trình nhúng được lặp lại 3 lần. Nung than hoạt tính đã tẩm chất xúc tác ở nhiệt độ 300°C

trong 3 giờ trong dòng nitơ, với tốc độ gia nhiệt là 3°C/phút. Cuối cùng, làm nguội từ từ để thu được 50kg viên than hoạt tính đã được phủ lớp chất xúc tác.

Sản xuất 30 kg viên vật liệu mao quản đa cấp được phủ lớp chất xúc tác

Phối trộn đều 22,8 kg zeolit NaX có diện tích bề mặt khoảng 390 m<sup>2</sup>/g, 4,275 kg gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có diện tích bề mặt khoảng 240 m<sup>2</sup>/g, 1,425 kg cordierit có diện tích bề mặt 70 m<sup>2</sup>/g. Ép hỗn hợp nguyên liệu trong máy ép với khuôn phù hợp, lực ép 400MPa để tạo thành hạt có kích thước đường kính 1,5mm, chiều cao 2,5mm.

Cân 0,3679 kg Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, 4,2778 kg Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,2362 kg Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,2109 kg ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Thêm một lượng nước vừa đủ sao cho thu được dung dịch muối Mn-Co-Ce-Zr có nồng độ chất tan là 500g/l. Nhúng vật liệu mao quản đa cấp dạng hạt vào dung dịch Mn – Co – Ce – Zr trong 5 phút cho dung dịch ngấm đều rồi nhấc ra, sau đó sấy ở 80°C cho đến khi khô hoàn toàn. Quá trình nhúng được lặp lại 2 lần. Nung vật liệu mao quản đa cấp tẩm xúc tác ở 300°C trong vòng 3 giờ, với tốc độ gia nhiệt 3°C/phút, làm nguội từ từ để thu được 30kg viên vật liệu mao quản đa cấp đã phủ chất xúc tác.

Sản xuất 20 kg viên chất xúc tác MnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Cân các lượng (theo tỷ lệ) vừa đủ: 1,9274kg Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O; 7,8262kg Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O; 1,2374kg Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O; 1,1049kg ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tương ứng với tỷ lệ mol của MnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> là 22-63-7-8. Thêm một lượng nước vừa đủ sao cho thu được dung dịch có nồng độ chất tan là 500g/l. Chuẩn bị dung dịch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> có nồng độ 100g/l. Nhỏ từ từ dung dịch muối tiền chất đã pha ở trên vào dung dịch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> trong điều kiện có khuấy, tốc độ nhỏ 10ml/phút. Giữ độ pH = 8 bằng dung dịch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10% trong 3 giờ, và tiến hành lọc kết tủa. Rửa kết tủa bằng nước cất nóng ở 60°C, rồi sấy ở 50°C trong 48 giờ, sau đó được ép thành viên với lực ép 400MPa. Nung xúc tác ở nhiệt độ 300°C trong 3 giờ. Kết quả thu được 20kg viên chất xúc tác hình trụ có đường kính 1,5mm, chiều cao 2,5mm.

Nạp các thành phần trên vào lõi lọc của mặt nạ phòng độc với tỷ lệ khối lượng lần lượt là 50% than hoạt tính được phủ chất xúc tác, 30% viên vật liệu

mao quản đa cấp được phủ chất xúc tác, 20% hạt chất xúc tác thu được ở trên để tạo ra mặt nạ phòng độc theo sáng chế.

Ví dụ 2: Thử nghiệm so sánh với mặt nạ phòng độc thông thường

Mặt nạ phòng độc tương tự như mặt nạ phòng độc trong ví dụ 1, chỉ khác là không chứa  $ZrO_2$  mà chỉ chứa  $MnO_2-Co_3O_4-CeO_2$  được tạo ra và đem thử nghiệm để so sánh hiệu quả hoạt động với mặt nạ trong ví dụ 1.

Điều kiện thử nghiệm: thổi hỗn hợp khí chứa 5000ppm CO, 200ppm benzen, có độ ẩm là 65% ở nhiệt độ  $25^{\circ}C$ , tốc độ là 30l/phút vào lõi lọc của mặt nạ phòng độc, khí đầu ra được theo dõi tại các thời điểm 15 phút, 45 phút và 2 giờ sau khi bắt đầu.

Kết quả: tại thời điểm 15 phút sau khi bắt đầu, khí đầu ra không đo được sự có mặt của khí CO, benzen ở cả hai mặt nạ phòng độc. Tuy nhiên, nồng độ khí CO và benzen bắt đầu tăng dần ở mặt nạ phòng độc không chứa  $ZrO_2$  (nồng độ CO lần lượt là 200ppm và 350ppm, nồng độ benzen lần lượt là dưới 5ppm và 50ppm), trong khi mặt nạ phòng độc theo sáng chế chứa  $ZrO_2$  thì vẫn không xác định được sự có mặt của các khí này trong khí đầu ra. Điều này đã chứng minh rằng: việc bổ sung  $ZrO_2$  giúp làm tăng độ bền của mặt nạ phòng độc trong thực tế khi sử dụng, tránh được việc bị các khí hydrocacbon và hơi nước làm suy giảm hoạt tính xúc tác.

### **Hiệu quả đạt được của sáng chế**

Lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc được đề xuất trong sáng chế này có giá thành không cao do sử dụng các vật liệu rẻ, nhưng có hiệu quả xử lý CO tốt ở nhiệt độ thường. Điều kiện tổng hợp chất xúc tác đơn giản, chất xúc tác thu được có bề mặt riêng cao. Khi ứng dụng trong mặt nạ phòng độc, thì chất xúc tác này có khả năng hấp phụ hydrocacbon và xử lý khí CO tốt, làm giảm hơn 97% CO tại nhiệt độ phòng và 100% CO ở nhiệt độ  $40^{\circ}C$ .

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc chứa các thành phần sau (tính theo % khối lượng):

- từ 30 đến 70% than hoạt tính dạng hạt đã được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8, lượng chất xúc tác được mang là: 3-10% than hoạt tính;

- từ 20 đến 40% hạt vật liệu mao quản đa cấp chứa 80% zeolit NaX, 15% gamma oxit nhôm, 5% cordierit, được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8, lượng chất xúc tác được mang là: 3-10% của hạt vật liệu mao quản đa cấp; và

- từ 10 đến 30% hạt chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8.

2. Lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc theo điểm 1, trong đó lõi lọc chứa các thành phần sau (tính theo % khối lượng):

- 50% than hoạt tính dạng hạt đã được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8, lượng chất xúc tác được mang là 5% than hoạt tính;

- 30% hạt vật liệu mao quản đa cấp chứa 80% zeolit NaX, 15% gamma oxit nhôm, 5% cordierit, được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8, lượng chất xúc tác được mang là 5% của hạt vật liệu mao quản đa cấp; và

- 20% hạt chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8.

3. Lõi lọc dùng cho mặt nạ phòng độc theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hạt vật liệu mao quản đa cấp được tạo ra bằng cách ép thành viên hỗn hợp bao gồm bột zeolit NaX có diện tích bề mặt là  $390 \text{ m}^2/\text{g}$ , bột gamma oxit nhôm có diện tích bề mặt là  $240 \text{ m}^2/\text{g}$ , bột cordierit có diện tích bề mặt là  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ , sau đó hạt vật liệu mao quản đa cấp này được phủ lớp chất xúc tác  $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  có tỷ lệ mol  $\text{MnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  là 22/63/7/8, lượng chất xúc tác được mang là 5% của hạt vật liệu mao quản đa cấp.

4. Lỗ lọc dùng cho mặt nạ phòng độc theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó hạt than hoạt tính, hạt vật liệu mao quản trung bình và hạt chất xúc tác có dạng hình trụ cao 2,5mm, đường kính 1,5mm.