

# ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ HẤP PHỤ ĐẾN QUÁ TRÌNH TẠO CỒN TUYỆT ĐỐI SỬ DỤNG ZEOLIT 3A

**Trần Quang Vinh, Lê Thị Hoài Nam**

Viện Hóa học

18 - Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: vinhtq79@gmail.com

## **Tóm tắt:**

*Zeolit 3A đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt. Các phương pháp đặc trưng đã cho thấy zeolit 3A tổng hợp được có độ axit và độ tinh thể cao.*

*Ảnh hưởng của nhiệt độ hấp phụ tới quá trình hấp phụ tạo cồn tuyệt đối sử dụng zeolit 3A quy mô phòng thí nghiệm và quy mô pilot đã được nghiên cứu khảo sát. Kết quả cho thấy nhiệt độ thích hợp nhất đối với quá trình hấp phụ quy mô phòng thí nghiệm là  $100^{\circ}\text{C}$ , đối với quy mô pilot là  $115^{\circ}\text{C}$ . Nguyên nhân của sự khác nhau này là do sự phân bố nhiệt độ không đồng đều trong tháp hấp phụ ở quy mô pilot.*

## **Abstract:**

*3A Zeolite was successfully synthesized by hydrothermal crystallization. The characterization methods showed that the synthesized material has high acidity and crystallinity.*

*The effect of adsorption temperature on the absolute alcohol production using 3A zeolite for the laboratory and pilot scales was estimated. The optimum adsorption temperature for the laboratory scale is  $100^{\circ}\text{C}$  and the pilot scale is  $115^{\circ}\text{C}$ . The different could be explained by the non-homogenous distribution of temperature in adsorption tower of pilot scale absolute alcohol production system.*

## **I. MỞ ĐẦU**

Cồn tuyệt đối khi được pha vào xăng nhiên liệu có thể giúp động cơ hoạt động hiệu quả hơn do chỉ số octan của nhiên liệu sau khi pha sẽ tăng lên và quá trình cháy sẽ dễ dàng và triệt để hơn [1]. Xăng pha cồn được coi là nhiên liệu sạch và thân thiện với môi trường do có lượng CO thải ra chỉ bằng 80% so với xăng nhiên liệu (xăng E10). Ngoài ra, các khí khác có trong khí thải như  $\text{NO}_x$  hay  $\text{SO}_2$  cũng giảm đáng kể [2-4].

Cồn tuyệt đối có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp nhưng phổ biến hiện nay là phương pháp chưng cất đẳng phí [5] và phương pháp hấp phụ loại nước bằng chất hấp phụ rây phân tử [6]. Phương pháp hấp phụ sử dụng chất hấp phụ rây phân tử có một số ưu điểm như: không sử dụng tác nhân có tính độc, tuổi thọ của chất hấp phụ khá cao theo thời gian làm việc, giảm tiêu hao năng lượng, thiết bị cấu tạo đơn giản, dễ vận hành, có thể chế tạo trong nước.

Có nhiều yếu tố công nghệ ảnh hưởng đến hiệu suất quá trình hấp phụ và chất lượng cồn sản phẩm như nhiệt độ hấp phụ, tốc độ dòng nguyên liệu, nhiệt độ giải hấp, độ chân không... Bài báo này trình bày ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình tạo cồn tuyệt đối khi tiến hành quá trình ở 2 quy mô phòng thí nghiệm và quy mô pilot (năng suất 5 lít/giờ). Sự thay đổi này rất có ý nghĩa khi nghiên cứu chuyên quy mô sản xuất.

## II. THỰC NGHIỆM

### 1. Tổng hợp vật liệu

Gel được điều chế bằng cách trộn lẫn dung dịch  $\text{NaAlO}_2$  với dung dịch silic từ thủy tinh lỏng và khuấy đều trong vòng 1 giờ tạo gel đồng nhất có công thức như sau:  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 80\text{H}_2\text{O}$ . Gel thu được tiếp tục được chuyển vào bình teflon và được kết tinh ở  $100^\circ\text{C}$  trong 6 giờ. Sản phẩm thu được có dạng bột trắng mịn và được trao đổi ion với  $\text{KNO}_3$  1M để tạo thành zeolit 3A.

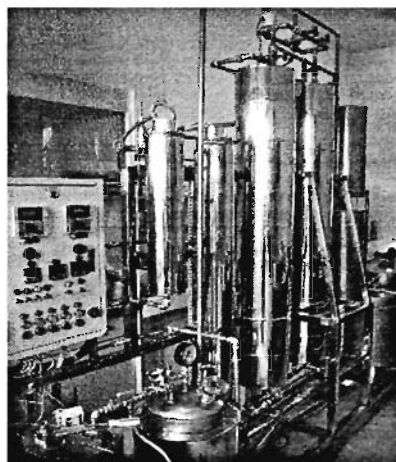
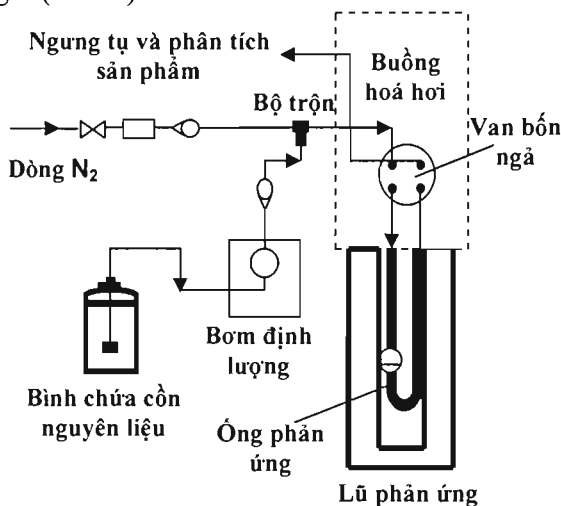
### 2. Chế tạo côn tuyệt đối

Sơ đồ nguyên lý hệ tạo côn thí nghiệm và quy trình thí nghiệm phương pháp hấp phụ động được đưa ra trong hình 1, bảng 1. Sau khi thực hiện xong 1 chu trình hấp phụ-giải hấp, cân lượng côn thu được theo thời gian, lượng côn dư thu được và lượng côn-nước giải hấp được sau khi hấp phụ. Tính toán các thông số như dung lượng hấp phụ nước (bằng lượng côn-nước thu được khi giải hấp), từ đó sẽ vẽ được đồ thị liên hệ giữa nồng độ côn sản phẩm thu được theo thời gian và lượng nước hấp phụ theo thời gian.

Bảng 1. Các bước tiến hành quá trình hấp phụ tạo côn tuyệt đối

Quá trình	Tốc độ nhiên liệu, ml/phút	Tốc độ khí mang, ml/phút	Nhiệt độ lò phản ứng, $^\circ\text{C}$	Nhiệt độ hóa hơi, $^\circ\text{C}$
Hoạt hóa (3 giờ)	0	10	350	0
Hấp phụ (0,5-1 giờ)	0,3	10	100-150 $^\circ\text{C}$	120 $^\circ\text{C}$
Đuổi côn dư (30 phút)	0	10	100-150 $^\circ\text{C}$	120 $^\circ\text{C}$
Giải hấp (2-4 giờ)	0	10	350 $^\circ\text{C}$ -400 $^\circ\text{C}$	0

Chu trình hấp phụ tạo côn tuyệt đối được thực hiện khảo sát ở 2 quy mô: Quy mô phòng thí nghiệm với năng suất sản phẩm nhỏ (30 ml/giờ) và quy mô pilot với năng suất 5 lít/giờ (hình 2).



Hình 1. Sơ đồ hệ thống chế tạo côn tuyệt đối

Hình 2. Hệ tạo côn tuyệt đối quy mô pilot

### 3. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Phương pháp gián đo nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên máy Siemens D5005 (Đức) với các điều kiện đo: Ống phát tia X bằng Cu, với bước sóng 1,5406 Å. Phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân  $^{27}\text{Al}$ -NMR đo trên máy quang phổ Bruker MSL 400 đối với  $^{27}\text{Al}$  ở tần số

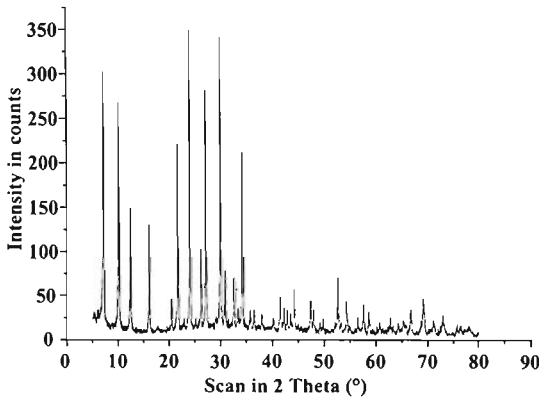
104,3 MHz. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) đo trên máy Jeol JSM-7500F. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) đo trên máy Philips Tecnai-10 microscope, mẫu được trộn với epoxy và cắt thành từng mẫu nhỏ cỡ micro sau đó được đưa lên lưới đồng có phủ màng cacbon.

### III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

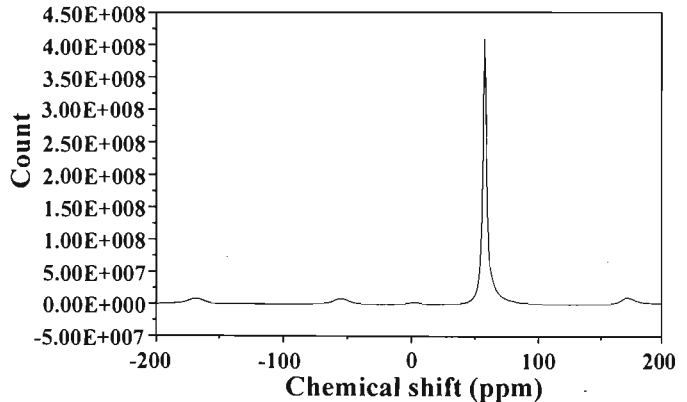
#### 1. Đặc trưng vật liệu zeolit 3A

Hình 3 và 4 lần lượt đưa ra giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^{27}\text{Al}$ -NMR của mẫu tổng hợp được. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen của mẫu tổng hợp được có hoàn toàn đầy đủ các pic của zeolit A, không lẫn pha lạ so với phổ chuẩn [7]. Hơn nữa, đường nền thu được khá bằng phẳng, các pic chính ở  $2\theta = 5-7^\circ$  và  $25-30^\circ$  có cường độ rất cao. Từ kết quả này, ta có thể khẳng định mẫu thu được là zeolit 3A, chỉ tồn tại duy nhất 1 pha tinh thể, không lẫn pha lạ, mẫu có độ tinh thể đạt  $\sim 100\%$ .

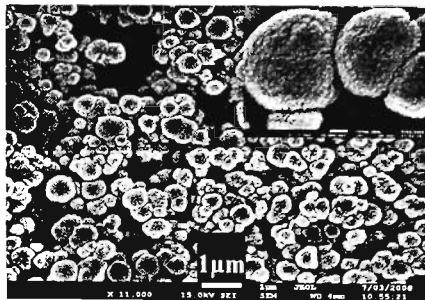
Sự tồn tại của nhôm trong khung mạng zeolit có liên quan đến tính chất axit của vật liệu (do nhôm tham gia liên kết tứ diện  $\text{TO}_4$  trong ô mạng tinh thể cơ sở của zeolit). Phổ  $^{27}\text{Al}$ -NMR của mẫu trong hình 4 chỉ xuất hiện duy nhất một pic đặc trưng độ dịch chuyển hóa học ở khoảng 55 ppm. Theo [8, 9], pic này đặc trưng cho Al nằm trong khung mạng zeolit. Pic ở 0 ppm đặc trưng cho Al nằm ngoài khung mạng của zeolit. Quan sát phổ ta thấy gần như hoàn toàn không xuất hiện pic. Điều này cho tất cả lượng nhôm được đưa vào trong quá trình tổng hợp zeolit 3A đều nằm trong mạng lưới zeolit và vật liệu tổng hợp được đảm bảo độ axit như mong muốn.



Hình 3. Phổ XRD của zeolit 3A



Hình 4. Phổ  $^{27}\text{Al}$ -NMR của zeolit 3A



Hình 5. Ảnh SEM của zeolit 3A

Ảnh SEM của vật liệu lần lượt được đưa ra trong hình 5. Ảnh SEM của vật liệu cho thấy các tinh thể zeolit 3A tồn tại dưới dạng liên kết thành các khối hạt cầu có kích thước khá đa dạng từ nhỏ đến lớn. Hạt lớn nhất có kích thước cỡ  $0,7 \mu\text{m}$ , thành phần không lẫn pha lạ.

## 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình tạo cồn tuyệt đối

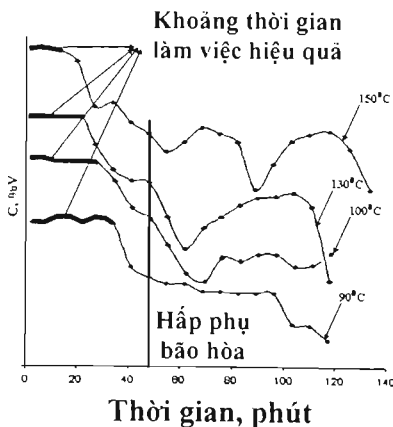
Nhiệt độ hấp phụ là một trong những yếu tố rất quan trọng ảnh hưởng tới hiệu quả của quá trình hấp phụ. Không những vậy, yếu tố này còn thay đổi theo quy mô công nghệ. Vì vậy việc khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ và đến sự chuyển quy mô là rất quan trọng và cần phải được khảo sát.

### 2.1. Quy mô phòng thí nghiệm

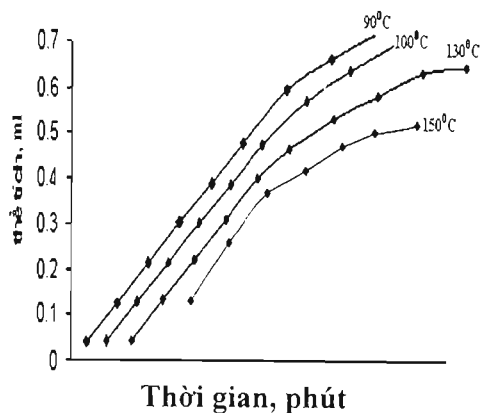
Hình 6 cho thấy đường cong C-T (nồng độ sản phẩm theo thời gian) ở các giá trị nhiệt độ làm việc điều hợp lý đối với quy luật hấp phụ nước trên zeolit. Khi tăng nhiệt độ hấp phụ từ  $90^{\circ}\text{C}$ - $150^{\circ}\text{C}$ , thời gian làm việc hiệu quả đối với quá trình hấp phụ (cho nồng độ cồn > 99,5% theo thể tích) giảm dần từ 35 phút (ở  $90^{\circ}\text{C}$ ) tới 14 phút (ở  $150^{\circ}\text{C}$ ). Điều này cho thấy thời gian làm việc hiệu quả tốt nhất là ở  $90^{\circ}\text{C}$ . Hơn nữa, sau khi hấp phụ bão hòa, có hiện tượng cùng một lúc có 2 quá trình: hấp phụ và nhả hấp phụ. Tuy nhiên, hiện tượng này giảm dần khi nhiệt độ giảm. Ở  $90^{\circ}\text{C}$  ta thấy hiện tượng này là không xảy ra.

Đường cong  $V_{II}$ -t (thể tích hấp phụ tích lũy trong thời gian làm việc hiệu quả theo thời gian) ở các giá trị nhiệt độ khác nhau trong hình 7 đã cho thấy ở  $90^{\circ}\text{C}$ , dung lượng hấp phụ là cao nhất (> 0,7 ml/5g zeolit 3A, tương đương với > 14% khối lượng) và giảm khi nhiệt độ tăng. Nếu dựa vào những kết quả đã thu được này, có thể nhận xét  $90^{\circ}\text{C}$  là thích hợp nhất cho quá trình hấp phụ.

Tuy nhiên, khi thực hiện ở  $90^{\circ}\text{C}$ , cột hấp phụ đã xảy ra hiện tượng bị tắc, thể hiện ở lượng sản phẩm thu được bị giảm đáng kể. Sau một khoảng thời gian, sản phẩm lại tiếp tục ra với lưu lượng lớn. Hiện tượng này có thể giải thích là khi cột bị tắc, nguyên liệu sẽ bị dồn lại, sinh ra áp suất. Đến một giá trị nào đó khi lượng nguyên liệu bị ùn tắc quá nhiều cộng thêm tác động của dòng khí mang, áp suất sẽ đủ lớn để thắng trở lực cột và kết quả là cồn sẽ bị đẩy ra ngoài, thể hiện ở sự tăng vọt lượng cồn sản phẩm. Khi thực hiện quá trình hấp phụ ở nhiệt độ  $100^{\circ}\text{C}$  các giá trị thu được về thời gian hấp phụ hiệu quả, dung lượng hấp phụ hiệu quả tốt hơn nhiều so với các nhiệt độ  $130^{\circ}\text{C}$  và  $150^{\circ}\text{C}$ . Mặt khác, các giá trị này không ít hơn nhiều so với nhiệt độ  $90^{\circ}\text{C}$ . Kết quả thu được cho thấy nhiệt độ hiệu quả nhất đối với quá trình hấp phụ nước tạo cồn tuyệt đối ở quy mô phòng thí nghiệm là  $100^{\circ}\text{C}$ .



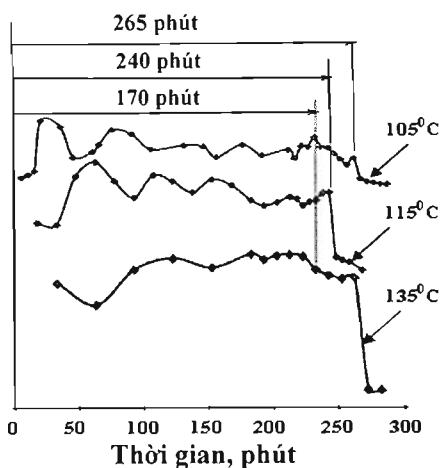
Hình 6. Đường cong C-T ở các nhiệt độ hấp phụ khác nhau (quy mô phòng thí nghiệm)



Hình 7. Đường cong  $V_{II}$ -t ở các nhiệt độ hấp phụ (quy mô phòng thí nghiệm)

## 2.2. Quy mô Pilot

Việc khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ ở quy mô pilot được tiến hành trên hệ tạo cồn tuyệt đối quy mô pilot năng suất 5 lít/giờ, ở các nhiệt độ 105<sup>0</sup>C, 115<sup>0</sup>C và 135<sup>0</sup>C. Từ các đồ thị C-t hình 8, ta nhận thấy thời gian làm việc hiệu quả khi thực hiện quá trình hấp phụ ở nhiệt độ 105<sup>0</sup>C là tốt nhất (đạt 265 phút). Ở nhiệt độ hấp phụ 115<sup>0</sup>C, thời gian làm việc hiệu quả là 240 phút và ở 135<sup>0</sup>C là 170 phút. Tuy nhiên, thực nghiệm cho thấy khi tiến hành thực hiện quá trình hấp phụ ở nhiệt độ 105<sup>0</sup>C, tháp hấp phụ đã xảy ra hiện tượng tắc làm cho cồn bị giữ lại trong tháp tương tự như hiện tượng đã xảy ra ở 90<sup>0</sup>C ở quy mô phòng thí nghiệm. Điều này dẫn tới tháp làm việc không ổn định, sẽ không tốt cho hệ thống khi làm việc liên tục ở quy mô lớn. Ngược lại khi thực hiện ở các nhiệt độ cao hơn (115<sup>0</sup>C và 135<sup>0</sup>C), hiện tượng này không bị xảy ra, tốc độ thu hồi sản phẩm liên tục và đều đặn. Hơn thế nữa, dung lượng hấp phụ thu được (% theo khối lượng) ở 115<sup>0</sup>C đạt cao nhất (105<sup>0</sup>C: 6,2%; 115<sup>0</sup>C: 7%; 135<sup>0</sup>C: 6,7%).



Hình 8. Đường cong C-T ở các nhiệt độ hấp phụ khác nhau (quy mô pilot)

Từ các nhận xét, rút ra nhiệt độ thích hợp nhất với quá trình hấp phụ ở quy mô pilot là 115<sup>0</sup>C. Kết quả này là điểm khác nhau so với quá trình tạo cồn tuyệt đối quy mô phòng thí nghiệm (nhiệt độ hấp phụ tối ưu là 100<sup>0</sup>C) do sự phân bố nhiệt độ không đồng đều dọc theo chiều cao lớp hấp phụ của tháp hấp phụ ở quy mô pilot.

## IV. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công zeolit 3A. Các kết quả đặc trưng cho thấy vật liệu tổng hợp được có độ axit và độ tinh thể cao.

Nhiệt độ thích hợp nhất cho quá trình hấp phụ tạo cồn tuyệt đối quy mô phòng thí nghiệm là 100<sup>0</sup>C, đối với quy mô pilot là 115<sup>0</sup>C. Đây là sự khác biệt do sự thay đổi về quy mô của hệ tạo cồn tuyệt đối.

Kết quả của nghiên cứu có ý nghĩa trong việc nghiên cứu chuyển quy mô chế tạo cồn tuyệt đối từ phòng thí nghiệm sang quy mô pilot và lớn hơn nữa.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đào Hùng Cường, Nguyễn Đình Thông. “A research on the increase of mo90 octane rating by using ethanol additive”. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng – Số 4(27).2008.
2. T.V.Rasskazchikova, V.M.Kapustin, and S.A.Karpov, “Ethanol as High-Octane Additive to Automotive Gasolines. Production and Use in Russia and Abroad”. Chemistry & Technology of Fuels and Oils, Vol.40, No.4.2004.
3. 3.Renewable energy world.com, “Biofuels Testing Starts at Baltimore Schools”. 7/2010.
4. Bài trích từ trang web:
5. <http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2010/06/biofuels-testing-starts-at-baltimore-city-schools>.
6. J.L.Smith and J.P. Workman. “*Alcohol for Motor Fuels*”. Colorado state University, 12/2004.
7. Nguyễn Hữu Phú *Hóa lý và hóa keo*, Nxb Khoa học và kỹ thuật, tr. 185-211.2003.
8. Nguyễn Văn Cường, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Đồ án tốt nghiệp “*Nghiên cứu các Phương pháp và chế độ tái sinh Zeolite dùng trong sản xuất cồn cao độ*”, tr. 16-33. 2007.
9. Donald W. Breck, *Zeolite molecular sieves*, John Wiley & sons.1973.
10. N. J. Clayden,\*a S. Esposito,b C. Feroneb and M. Pansinib, “*<sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR study of the thermal transformation of barium exchanged zeolite-A to celsian*”, Journal of materials chemistry. 2003.
11. Michael Hunger, Eike Brunner.”*NMR Spectroscopy*”. Mol. Sieves 4.p.201 – 293.2004.