

Thực nghiệm xác định đẳng nhiệt hấp phụ Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Experiments to Measure the Sorption Isotherm of Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Vũ Hồng Thái

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 23-8-2017; chấp nhận đăng: 29-3-2018

Tóm tắt

Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) là vật liệu có kích thước mao quản nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn, tính hút ẩm cao, hoạt tính xúc tác cao, nhiệt độ nóng chảy thấp, ... Các đặc tính này rất phù hợp để làm vật liệu hấp phụ và xúc tác. Gamma Alumina được ứng dụng rất rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp như công nghiệp lọc hoá dầu, công nghiệp hoá học, công nghiệp dược phẩm, ... Các nghiên cứu về các đặc tính của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là hết sức cần thiết. Một trong các đặc tính quan trọng đó là hấp phụ đẳng nhiệt. Nghiên cứu này sẽ trình bày các kết quả thực nghiệm để xác định hấp phụ đẳng nhiệt của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. So sánh các kết quả thực nghiệm và mô hình Langmuir và BET (Brunauer, Emmett and Teller).

Từ khóa: gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), hấp phụ đẳng nhiệt, xúc tác

Abstract

Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) is a material with many good properties such as small pore size, high specific surface area, highly hygroscopic, low melting temperature, ... These characters are very suitable for making adsorbent and catalyst carriers. Gamma alumina is widely applied in many industries such as petrochemical industry, chemical industry, pharmaceutical industry, ... Study of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is very important. One of the most important characters of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is the sorption isotherm. This work will present the experimental results to determine the sorption isotherm of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Comparison between experimental results and Langmuir, (Brunauer, Emmett and Teller) BET models is also introduced.

Keywords: gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), sorption isotherm, catalysis

1. Mở đầu

Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) là vật liệu có nhiều đặc tính phù hợp để làm vật liệu hấp phụ và làm các chất mang cho xúc tác như tính hút ẩm rất cao, diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc xốp đồng đều, có khả năng phân tán tốt, độ bền nhiệt, độ bền cơ cao [1]. Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) có thể được sử dụng trong công nghiệp hoá học để tách các hợp chất đa vòng, các chất hữu cơ dễ bay hơi. Sử dụng trong công nghệ môi trường để tách asen, fluorine trong nước sinh hoạt. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có nhiều ứng dụng trong công nghiệp lọc hoá dầu như hấp phụ chọn lọc, làm khô chất lỏng và khí, trong các công đoạn làm giàu và tinh chế các phân đoạn. Trong lĩnh vực xúc tác $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có thể ứng dụng làm xúc tác cho nhiều loại phản ứng khác nhau, cụ thể như: steam reforming, dehydro hoá, ... [1, 6, 9]. Với các ưu điểm và ứng dụng rộng rãi như vậy, việc nghiên cứu về $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là hết sức cần thiết. Một trong các đặc tính quan trọng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là đẳng nhiệt hấp phụ. Nghiên cứu này sẽ trình bày mô tả hệ thống thiết bị xác định hấp phụ đẳng nhiệt

của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp hấp phụ hơi động học (Dynamic vapour sorption - DVS). Các kết quả thực nghiệm và so sánh với các mô hình Langmuir và BET (Brunauer, Emmett and Teller).

2. Hệ thống thực nghiệm

2.1 Chuẩn bị mẫu

Mẫu hạt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được cung cấp bởi Almatix AC, Inc. ([2]). Thành phần hoá học theo phần trăm khối của mẫu như sau: Al_2O_3 (93,10%), SiO_2 (0,02%), Fe_2O_3 (0,02%), Na_2O_3 (0,03%), Các thành phần khác (6,83%). Mẫu thực nghiệm được nghiền từ hạt mẫu có đường kính 4,80 mm, diện tích bề mặt riêng 436 m^2/cm^3 , độ xốp 0,64%, khối lượng riêng 1282 kg/m^3 . Sau quá trình nghiền, các đặc trưng của mẫu không thay đổi.

2.2 Hệ thống thiết bị thí nghiệm

Sơ đồ hệ thống thiết bị được trình bày tại Hình 1. Các thực nghiệm được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm của Viện Thiết bị và Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Tổng hợp Otto-von-Guericke Magdeburg, CHLB Đức. Hai dòng khí được sử dụng trong hệ thống thiết bị thực nghiệm. Mẫu được đặt trong hộp ổn định nhiệt độ (nhiệt độ có thể thay đổi

* Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 983.693.088
Email: thai.vuhong@hust.edu.vn

trong khoảng từ 5 đến 50°C). Trước tiên, dòng không khí được làm sạch và làm khô bởi bộ tách dầu và bộ làm khô. Sau đó một dòng khí sẽ được làm ẩm hoàn toàn ở nhiệt độ tiến hành thực nghiệm (nhiệt độ T) bởi bộ làm ẩm: dòng khí sẽ được sục vào nước ở nhiệt độ T và trở thành khí bão hoà (độ ẩm tương đối $\varphi_1 = 1$) có áp suất hơi $P_v^*(T)$. Dòng khí thứ hai được giữ khô tuyệt đối (độ ẩm tương đối $\varphi_2 = 0$). Hai dòng khí này sẽ được hoà trộn để tạo thành dòng khí có độ ẩm tương đối mong muốn.

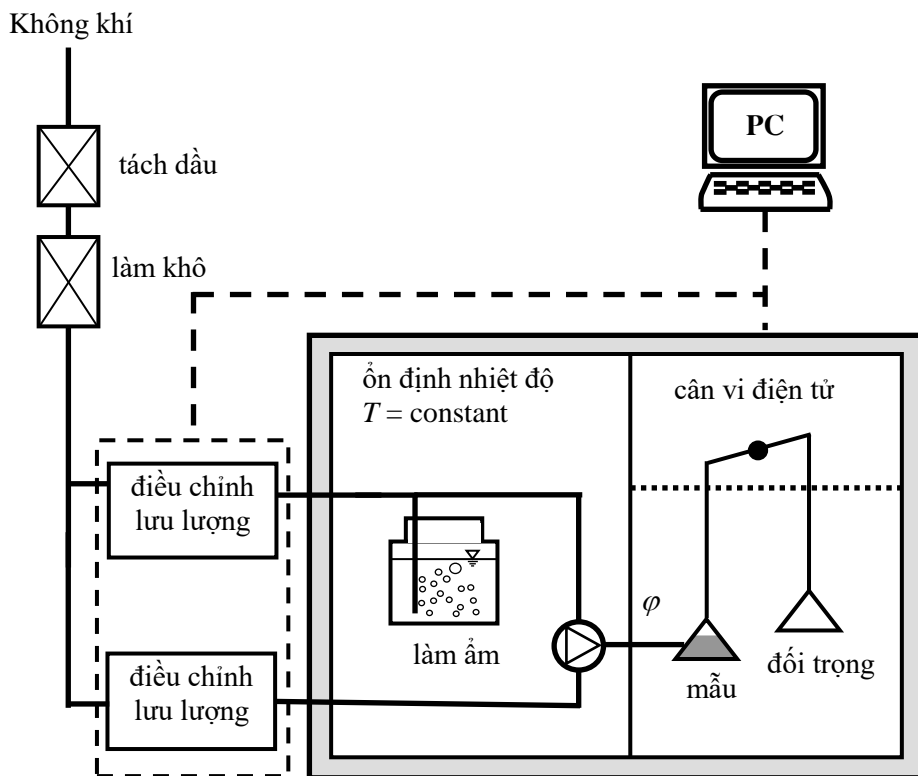
Dòng khí này sẽ đi qua mẫu. Bằng việc điều chỉnh tỷ lệ dòng hơi bão hoà và dòng khí khô tuyệt đối, độ ẩm tương đối (φ) của dòng khí thí nghiệm có thể thay đổi trong khoảng từ 0 đến 0,98. Sự thay đổi khối lượng của mẫu được xác định liên tục bởi cân vi điện tử với sai số 0,1 μg . Cân vi điện tử cho phép thực hiện đối với các mẫu khối lượng nhỏ (thường từ 1 mg đến 30 mg). Đây là ưu điểm rất lớn, vì cho phép giảm thời gian đạt đến cân bằng. Thực nghiệm được bắt đầu với $\varphi_1 = 0$ để xác định khối lượng khô của mẫu. Thời gian của quá trình này là 6h. Nghiên cứu này sử dụng 15,493 mg mẫu để xác định đẳng nhiệt hấp phụ tại $24,8 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Hai mươi điểm hấp phụ và

hai mươi điểm nhả hấp phụ được xác định cho một lần thực nghiệm. Tổng thời gian xác định hấp phụ đẳng nhiệt là 234h.

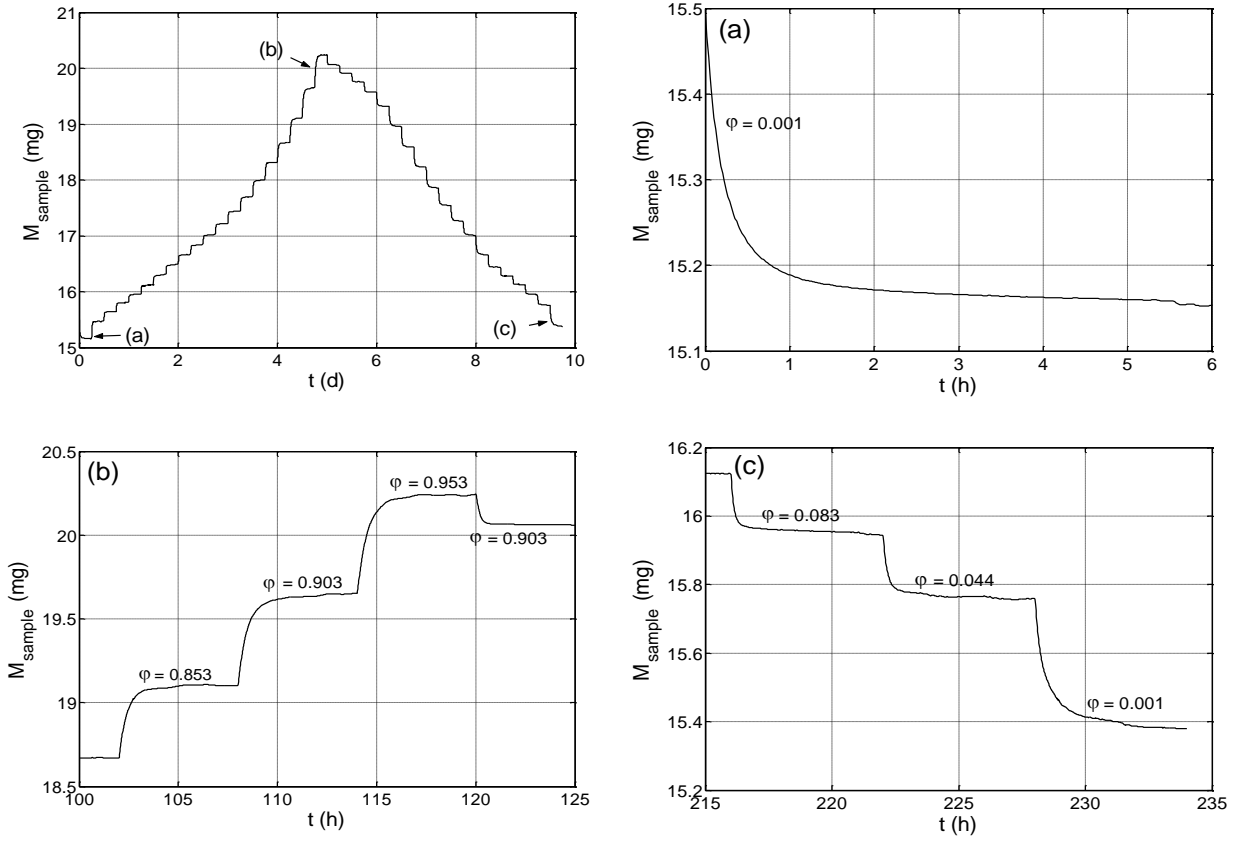
3. Kết quả và thảo luận

Các kết quả thực nghiệm hấp phụ (adsorption) và nhả hấp phụ (desorption) được trình bày trên Hình 2. Các đường cong được xây dựng bằng cách sử dụng khối lượng thấp nhất của mẫu trong toàn quá trình làm khối lượng mẫu khô ($M_s = 15,15 \text{ mg}$) và từ đó tính toán độ ẩm. Động học của hấp phụ đẳng nhiệt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được nghiên cứu ở ba giai đoạn: Bắt đầu quá trình (Hình 2a), kết thúc quá trình hấp phụ (Hình 2b) và kết thúc thực nghiệm (Hình 2c). Hình 2a cho thấy sau giai đoạn ngắn ban đầu (6h), cân bằng chưa đạt được, vì vậy sẽ xuất hiện sai số nhỏ khi tính toán độ ẩm bằng cách sử dụng khối lượng thấp nhất của mẫu trong toàn quá trình làm khối lượng mẫu khô.

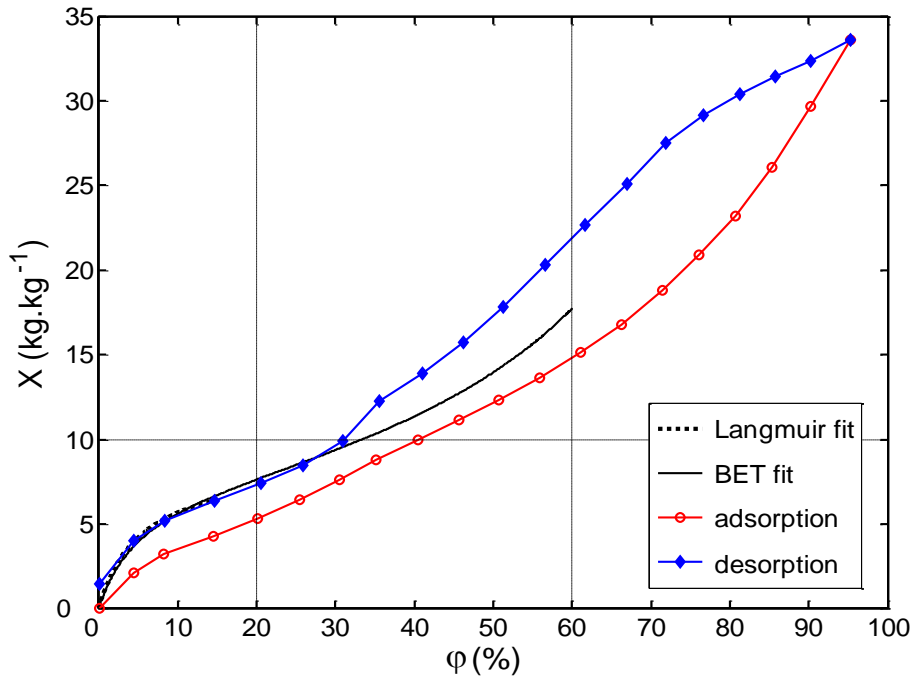
Các kết quả thực nghiệm được so sánh với hai mô hình lý thuyết: Mô hình Langmuir (hấp phụ đơn phân tử, $\varphi \leq 15\%$) và mô hình BET (hấp phụ đa phân tử, $\varphi \leq 30\%$) [3, 4]).



Hình 1. Sơ đồ hệ thống thiết bị xác định hấp phụ đẳng nhiệt



Hình 2. Động học hấp phụ đẳng nhiệt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Hình 3. Hấp phụ đẳng nhiệt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: thực nghiệm và các mô hình Langmuir, BET

Phương trình hấp phụ Langmuir được biểu diễn dưới dạng [5, 7, 8]:

$$X = X_m \frac{c\varphi}{1 + c\varphi} \quad (1)$$

và phương trình hấp phụ BET có dạng:

$$X = X_m \frac{c\varphi}{(1 - \varphi)(1 - \varphi + c\varphi)} \quad (2)$$

Trong các phương trình trên X_m là độ ẩm tương ứng với trạng thái một lớp đa phân tử đầy đủ, c là hằng số được xác định bởi:

$$c \approx \exp\left(\frac{M_v}{RT} \Delta h_s\right) \quad (3)$$

với Δh_s là enthalpy hấp phụ, M_v là khối lượng riêng của hơi, R là hằng số khí và T là nhiệt độ.

Để xác định X_m và c , các phương trình (1) được viết lại dưới dạng φ/X và phương trình (2) được viết lại dưới dạng $\varphi/[X(1 - \varphi)]$. Với cách biểu diễn này các phương trình này sẽ là dạng tuyến tính của φ và có thể sử dụng các số liệu thực nghiệm. Với mô hình Langmuir ta có $X_m = 0,0865$ và $c = 19,0769$. Với mô hình BET ta có $X_m = 0,0733$ và $c = 19,9480$. Các kết quả được trình bày trên Hình 3. Từ các kết quả này cho thấy, với độ ẩm dưới 10% (tương ứng với độ ẩm tương đối 30%), mô hình Langmuir và mô hình BET rất phù hợp với các số liệu thực nghiệm hấp phụ và nhả hấp phụ. Điều này cho thấy rằng với độ ẩm dưới 10%, các giả thiết về hấp phụ đơn phân tử (mô hình Langmuir) và hấp phụ đa phân tử (hấp phụ BET) là các xấp xỉ tốt. Tính toán sai số bằng phần mềm MATLAB cho các kết quả nhỏ hơn 3%. Điều này chứng minh tính tương hợp giữa thực nghiệm và lý thuyết. Nhưng cũng cần nhấn mạnh rằng độ trễ diễn ra cho cả quá trình hấp phụ đẳng nhiệt.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, thực nghiệm hấp phụ đẳng nhiệt đã tiến hành đối với 15,493 mg mẫu γ - Al_2O_3 tại nhiệt độ $24,8 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Các kết quả thực nghiệm đã được so sánh với hai mô hình lý thuyết: Mô hình Langmuir (hấp phụ đơn phân tử) và mô hình BET (hấp phụ đa phân tử). Các kết quả đã được đánh giá và thảo luận.

Lời cảm ơn

Trân trọng cảm ơn sự tài trợ của Quỹ nghiên cứu và phát triển CHLB Đức (Deutsche Forschungsgemeinschaft – DFG).

Tài liệu tham khảo

- [1] Bùi Vĩnh Tường, Hà Lưu Mạnh Quân, Lê Phúc Nguyên, Đặng Thanh Tùng, Nghiên cứu tổng hợp và phát triển γ - Al_2O_3 từ nguồn Hydroxide nhôm Tân Bình để làm chất mang cho các hệ xúc tác sử dụng trong tổng hợp hoá dầu, Tạp chí Dầu khí, Số 4 (2013) 28–35.
- [2] Almatris AC, Inc. Adsorbents & Catalysts, Product data of Activated Alumina F-200 (2005).
- [3] Krischer, O. and Kast W., Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, erster Band, dritte Auflage, Springer, Berlin (1992).
- [4] Dullien, F. A. L., Porous media: Fluid transport and pore structure, 2nd Edition, Academic Press Inc., San Diego (1992).
- [5] Vu H. T., Influence of pore size distribution on drying behaviour of porous media by a continuous model. PhD Thesis, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (2006).
- [6] Y. Wang, J. Wang, M. Shen, W. Wang, Synthesis and properties of thermostable γ -alumina prepared by hydrolysis of phosphide aluminium, Journal of Alloys and Compounds, 467 (1-2) (2009) 405–412.
- [7] Vu H. T., Metzger T., and Tsotsas E., Influence of pore size distribution via effective parameters in a continuous drying model. Drying Technology (2006) 554–561.
- [8] Vu Hong Thai, Vu Dinh Tien, On Forward and Inverse Problem in Studying the Drying Behavior of Porous Media, Journal of Science & Technology, No. 93 (2013) 1–7.
- [9] Vũ Hồng Thái, Ứng dụng mô hình liên tục trong nghiên cứu quá trình sấy vật liệu xốp: ảnh hưởng của kích thước vật liệu, Tạp chí Hoá học, Số 55 2e (2017) 45–49.