



Chế tạo vật liệu hấp phụ dạng hạt trên cơ sở zeolite 13X, ứng dụng trong máy làm giàu oxygen y tế gia dụng

Fabrication of sphere adsorbent materials based on zeolite 13X, application in household oxygen concentrators

Lê Văn Dương*, Nguyễn Sỹ Tuấn, Đàm Anh Hào, Vũ Đình Tiến, Tạ Ngọc Đôn

Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội

**Email: duong.levan@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 24/12/2023

Accepted: 15/3/2024

Published: 30/3/2024

Keywords:

Zeolite 13X, 5A, pressure swing adsorption (PSA), Oxygen, Adsorption

ABSTRACT

Small and medium-scale oxygen concentrators mostly use zeolite adsorbent materials and pressure swing adsorption cycle (PSA or O₂-PSA). Oxygen concentrator materials are molecular sieve materials that can selectively adsorb nitrogen to produce concentrated oxygen from the air. In this study, we will manufacture granular adsorbent materials based on 13X zeolite synthesized from natural Vietnamese raw materials, using sol-silica, CMC, boehmite, and kaolinite as binders. The sample was tested for its ability to increase oxygen concentration from air on household oxygen concentrators. The results show that the sample is capable of increasing oxygen concentration to over 90 % by volume with a flow rate of 0.3 L/min.

1. Giới thiệu chung

Tùy vào lĩnh vực ứng dụng và nhu cầu, oxygen có thể được sản xuất theo một trong ba phương pháp: chưng phân đoạn không khí hóa lỏng (Cryogenic air separation), phân tách bằng kỹ thuật màng (membrane separation) và hấp phụ sử dụng chu trình thay đổi áp suất (pressure swing adsorption-PSA). Oxygen ở Việt Nam hiện nay hầu hết được sản xuất trong các nhà máy khí công nghiệp, sử dụng kỹ thuật hóa lỏng và chưng phân đoạn không khí.

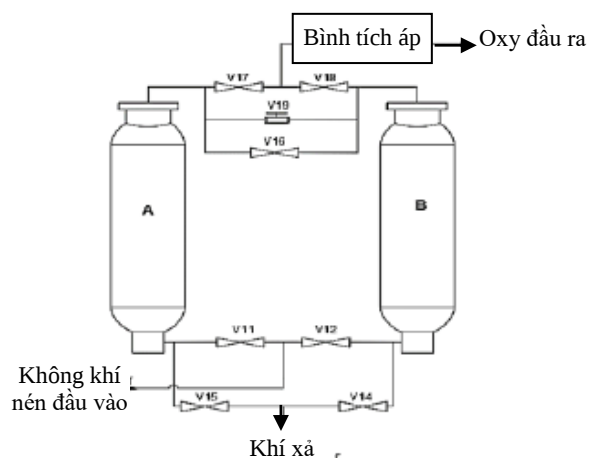
Khí oxygen nồng độ cao được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp (công nghiệp lọc dầu, sản xuất kim loại, hàn vật liệu,...) và trong y tế. Theo tổ chức Y tế thế giới WHO, oxygen là một loại thuốc thiết yếu cần thiết ở tất cả các cấp độ của hệ thống chăm sóc sức khỏe; độ tinh khiết oxygen tối thiểu cung cấp cho bệnh nhân phải đạt trên 90 % [1]. Việt Nam cũng đã ban hành tiêu

chuẩn TCVN 7742:2007 về "Hệ thống làm giàu oxy để sử dụng với hệ thống ống dẫn khí y tế". Trong mục 4.5 của tiêu chuẩn này qui định nồng độ oxygen tối thiểu là 90 % theo thể tích [2].

Theo các nghiên cứu được thực hiện để tách oxygen từ không khí [3-18] đã chỉ ra tính khả thi của việc tách oxygen từ không khí ở nhiệt độ thường bằng cách áp dụng hấp phụ theo chu trình PSA (O₂-PSA), trong khi nhiệt độ cho quy trình đông lạnh, hóa lỏng không khí cần thực hiện ở 77K. Xét về quan điểm kinh tế, lịch sử phát triển của PSA có thể gắn liền với việc giảm chi phí sản xuất oxygen thông qua quá trình này trên cơ sở vật liệu zeolite, phổ biến nhất là loại 5A, 13X, LiX [3,14,15,17]. Máy làm giàu oxygen y tế gia dụng đã được phát minh vào đầu những năm 1970 và hầu hết sử dụng vật liệu hấp phụ zeolite thích hợp theo chu trình PSA. Nguyên lý chu trình PSA để tách oxygen và nitrogen từ không khí là do sự khác biệt trong khả

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.010>

năng hấp phụ oxygen và nitrogen trên chất hấp phụ zeolite ở các áp suất khác nhau. Do đường kính động học mao quản của các zeolite 5A là 5 Å và 13X là 8,1 Å lớn hơn kích thước động học của N_2 (3,64 Å) và O_2 (3,46 Å) nên các khí này có thể bị hấp phụ vào trong mao quản của các zeolite [3,4,19]. Tuy nhiên, loại cation bù trừ điện tích, vị trí và thành phần khung mạng có ảnh hưởng chính đến tính chất hấp phụ chọn lọc N_2 trên zeolite. Đối với các zeolite tỷ số Si/Al thấp như zeolite A, X và các zeolite A, X trao đổi cation (với Ca^{2+} , Li^+ , Ag^+), khi điện tích âm của mạng lưới đã được cân bằng bởi các cation thích hợp, thì lực tĩnh điện chiếm ưu thế, dẫn đến sự hấp phụ tốt các chất phân cực, có momen lưỡng cực lớn (như H_2O , NH_3 ,...) hoặc momen tứ cực (như N_2). Ngược lại, đối với các zeolite tỷ số Si/Al cao (giàu silic), sự hấp phụ chủ yếu do lực Van der Waals, hấp phụ các chất kém phân cực (như O_2) tốt hơn, tính kỵ nước tăng [3,4,18]. Vì vậy, khi tiến hành chu trình PSA thì zeolite A và X sẽ có dung lượng hấp phụ N_2 cao hơn O_2 , độ chọn lọc hấp phụ $N_2/O_2 = 2-3$ ở cùng điều kiện [3,14,15].



Hình 1: Sơ đồ nguyên lý chu trình PSA làm giàu oxy từ không khí [18]

Sơ đồ nguyên lý chu trình PSA có thể tóm tắt như hình 1: Không khí nén được bơm vào một cột hấp phụ, do N_2 có tương tác mạnh hơn với chất hấp phụ nên bị hấp phụ nhiều hơn và bị giữ lại trong cột lâu hơn. Còn O_2 hấp phụ kém hơn và nhanh chóng giải hấp phụ, khuếch tán ra khỏi cột làm cho nồng độ O_2 trong khí đầu ra tăng dần, chuyển sang bình tích áp. Sau một khoảng thời gian các van sẽ đóng, mở phù hợp để xả khí phía dưới cột (giảm áp - giải hấp phụ), khí thải có nồng độ N_2 cao; đồng thời cột thứ hai sẽ bắt đầu chu kỳ nén (tăng áp) - hấp phụ. Hệ thống sử dụng tối thiểu hai cột hấp phụ làm việc luân phiên, sau một số chu kỳ hấp phụ-giải hấp phụ thì khí O_2 đầu ra đạt ổn định ở nồng độ cao.

Việc lựa chọn vật liệu hấp phụ và tối ưu các thông số cho chu trình PSA làm giàu oxygen đã được nghiên cứu: Zeolite X, LiX [14], zeolite 5A, 13X [15] được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của các loại chất hấp phụ cũng như chất lượng và số lượng oxygen thu được; nghiên cứu [5-8,16-18] sử dụng mô hình toán và phần mềm để mô phỏng, tính toán chế độ làm việc tối ưu. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ N_2 trên zeolite 13X tốt hơn: dung lượng hấp phụ, tốc độ hấp phụ - giải hấp phụ và độ tinh khiết, khả năng thu hồi oxygen đều cao hơn trên zeolite 5A, nhưng khi tỷ lệ $P_{nén}/P_{xả}$ cao thì zeolite 5A hiệu quả hơn. Ngoài ra, khi tăng áp suất nén sẽ tăng độ tinh khiết O_2 nhưng giảm lượng O_2 thu hồi; tăng tốc độ dòng làm giảm độ tinh khiết O_2 đầu ra. Nhìn chung, để chế tạo thiết bị làm giàu oxygen (oxygen concentrators) trước hết cần phải làm chủ công nghệ sản xuất vật liệu hấp phụ, tách oxygen (như zeolite 5A, 13X,...). Ở Việt Nam, nhóm nghiên cứu của Tạ Ngọc Đôn và cộng sự có các đăng ký sở hữu trí tuệ và nghiên cứu việc tổng hợp vật liệu zeolite 13X, NaA [19,20] để ứng dụng trong xử lý môi trường hoặc làm phụ gia phân bón. Tuy nhiên, chưa có nhóm nghiên cứu nào tổng hợp được vật liệu 13X chất lượng cao, được tạo hạt hoàn chỉnh (dạng hạt hình trụ, hình cầu) để có thể thương mại hóa, ứng dụng được trong các thiết bị làm giàu oxygen. Vì vậy, việc nghiên cứu phát triển các vật liệu cấu trúc nano trên cơ sở zeolite dạng hạt, ứng dụng làm giàu oxygen từ không khí dùng trong y sinh sử dụng các nguyên liệu trong nước để tạo ra các sản phẩm có giá trị gia tăng cao, thay thế sản phẩm nhập ngoại là hết sức cần thiết.

Nghiên cứu này trình bày quá trình chế tạo vật liệu hấp phụ trên cơ sở zeolite 13X dạng hạt, sử dụng các chất kết dính khác nhau và khảo sát khả năng làm giàu oxygen trên các máy làm giàu oxygen y tế gia dụng.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Zeolite 13X được tổng hợp từ metacaolanh ($SiO_2/Al_2O_3 = 2,74$); NaOH 99 %kl; Ethylenediaminetetracetic acid disodium salt (EDTA); NaCl 96%kl; thủy tinh lỏng có tỷ khối $d=1,36-1,4$ g/ml, thành phần khối lượng (%kl): $SiO_2 = 25-29$ %; $Na_2O = 8,5-9,5$ %; nước cất một lần.

Chế tạo vật liệu hấp phụ và khảo sát khả năng làm giàu oxygen của vật liệu hấp phụ

Hợp phần gel ban đầu có tỷ lệ: $3,5Na_2O. Al_2O_3. 4,5SiO_2. 110H_2O. 1,2EDTA. 2NaCl$, hỗn hợp được đồng

thể hóa trong 72 giờ, kết tinh 95 °C trong 12 giờ thu được zeolite X. Mẫu được lọc, rửa đến pH < 10 và sấy khô, nghiền rây đến cỡ hạt < 0,18 mm.

Quá trình chế tạo vật liệu dạng hạt theo quy trình sau: Trộn bột zeolite 13X với các chất kết dính: Sodium carboxymethyl cellulose (CMC), sol silica (thủy tinh lỏng), bột boehmite (có sử dụng dung dịch citric acid 10% theo khối lượng), bột sét Kaolinite (cao lanh), và tạo hạt bằng phương pháp vo viên trên máy quay (tốc độ 0-60 vòng/phút), bổ sung nước với lượng phù hợp để phun dịch và tạo độ ẩm cần thiết. Dưới tác dụng của dung dịch chất kết dính và lực ly tâm sẽ hình thành các mầm, sau đó tăng dần kích thước hạt. Hạt ẩm tạo thành được sấy khô 105 °C trong 3 giờ, rây lấy kích thước 0,35-2,5 mm và nung ở 550-650 °C trong 3-4 giờ sẽ thu được sản phẩm hạt zeolite 13X.

Khảo sát khả năng làm giàu oxygen: Các hạt zeolite 13X được nhồi vào các cột trụ với lượng thích hợp. Với máy DE-1A của hãng DEDAKI có kích thước đường kính cột 3 cm x chiều cao 20 cm, sử dụng lượng hạt khoảng 400 - 500 g, áp suất O₂: 0,02 - 0,05 Mpa. Với máy 7F-3E của hãng Yuwell có kích thước cột đường kính 6,8 cm x chiều cao 38 cm, lượng hạt khoảng 1400-2300 g, áp suất O₂: 0,04 - 0,05 Mpa. Hạt nguyên bản theo máy là zeolit X, hình cầu, đường kính 0,4-0,8mm. Các máy tạo oxygen có hai cột hấp phụ làm việc luân phiên theo chu trình PSA. Giá trị nồng độ oxygen theo % thể tích ở đầu ra được đo bằng cảm biến O₂ kiểu điện hóa, model KY-2F của hãng MC, Trung Quốc.

Các phương pháp đặc trưng

Dung lượng hấp phụ tính toluene (C₇H₈), ethanol (EtOH) và H₂O được đo để khảo sát nhanh độ xốp của mẫu với các chất từ phân cực kém đến phân cực. Giản đồ nhiễu xạ tia X được ghi trên máy D8-Brucker (Đức), sử dụng ống phát tia X bằng Cu với bước sóng CuK_α = 1,54056 Å, điện áp 40KV, cường độ dòng điện 40mA, nhiệt độ 25 °C, góc quét 2θ = 5 ÷ 70 ° với tốc độ quét 0,02 °/s. Diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp được xác định trên máy Micromeritics Gemini VII 2390 (Mỹ). Ảnh SEM được ghi trên máy JED-2300 Analysis Station và máy S4800. Độ cứng (khả năng chịu nén) được đo bằng máy đo cầm tay NK-300 của hãng Sanliang - lấy kết quả đo trung bình 25 hạt.

3. Kết quả và thảo luận

Kết quả chế tạo vật liệu hấp phụ dạng hạt sử dụng các chất kết dính khác nhau

Các kết quả chế tạo vật liệu hấp phụ dạng hạt sử dụng các chất kết dính khác nhau thể hiện trên bảng 1 và hình 2.

Từ bảng 1 cho thấy khi tăng nồng độ các chất kết dính thì khả năng tạo hạt được cải thiện và độ cứng hạt tăng lên, đi kèm là dung lượng hấp phụ các chất kém phân cực (C₇H₈) hay các chất phân cực (ethanol -EtOH, H₂O) hầu hết đều tăng ở tất cả các chất kết dính.

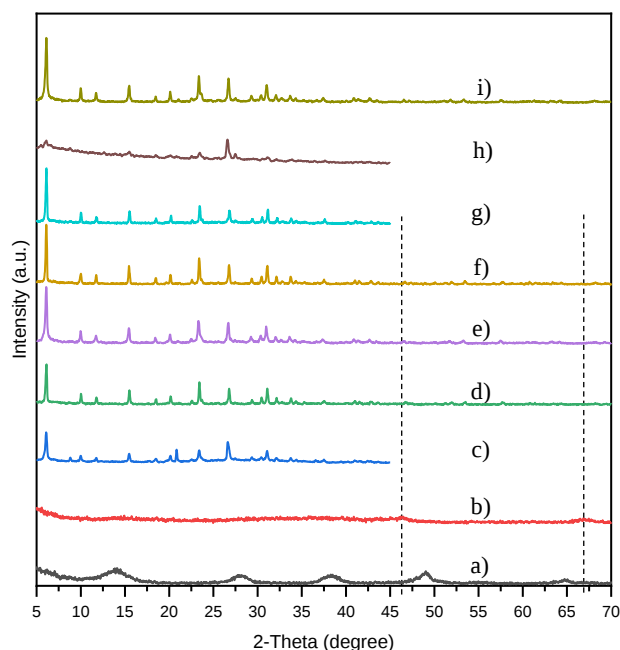
Bảng 1: Ảnh hưởng của chất kết dính

Chất kết dính	% kl	Mức độ tạo hạt	Độ cứng (N/hạt)	A C ₇ H ₈ (g/100g)	A EtOH (g/100g)	A H ₂ O (g/100g)
Sol-silica	10	dễ tạo hình	23	10,9	10,5	12,9
Sol-silica	14	dễ tạo hình	43	11,0	12,6	13,6
CMC	2	khó tạo hình	20	14,0	14,4	14,2
CMC	3	dễ tạo hình	37	15,5	15,1	14,1
Boehmite	6	dễ tạo hình	37	14,7	15,7	15,6
Boehmite	10	dễ tạo hình	51	16,6	16,8	16,5
Kaolinite	25	dễ tạo hình	30	12,2	12,4	12,2
Kaolinite	30	dễ tạo hình	39	12,9	11,5	12,6

Kết quả trên giản đồ XRD (Hình 2) cũng cho thấy sau khi phối trộn với chất kết dính thì các mẫu hạt vẫn duy trì các peak đặc trưng của zeolite 13X ở vị trí góc 2θ = 6,2°. Tuy nhiên, cường độ peak giảm so với mẫu zeolite 13X dạng bột ban đầu. Trong các mẫu hạt, mẫu sử dụng 8-10 %kl chất kết dính boehmite (Hình 2e, 2f) có cường độ peak zeolite X cao nhất, đường nền thấp và ít peak nhiễu nhất. Còn mẫu hạt với chất kết dính thủy tinh lỏng hay sol-silica (Hình 2h) có đường nền cao và cường độ peak của zeolite giảm nhiều nhất.

Với chất kết dính là thủy tinh lỏng và kaolinite khi tăng nồng độ chất kết dính lên thì mẫu có khả năng tạo hạt, độ cứng tăng lên, nhưng dung lượng hấp phụ các chất chưa cao chứng tỏ độ xốp kém. Có thể giải thích là khi sử dụng thủy tinh lỏng (là dung dịch có tính kiềm mạnh) nên quá trình nung nhiệt độ cao sẽ tạo môi trường kiềm đặc (rời nóng chảy) có thể phân cắt các liên kết và phá hủy cấu trúc zeolite. Tương tự các quá trình biến tính zeolite bằng kiềm, loại Al và Si khỏi khung mạng tinh thể. Mặt khác, sol-silica có thành phần vô cơ chứa Si sẽ thiêu kết, tạo liên kết giữa các hạt tinh thể zeolite, cũng như có thể chuyển hóa thành tinh thể SiO₂, che phủ các mao quản làm giảm độ xốp. Còn hạt zeolite X được kết dính bằng kaolinite lại có

lượng kaolinite cần sử dụng lớn hơn (25-30 %kl) và nhiệt độ nung cần lớn hơn (ở 650 °C trong 4 giờ) nên quá trình thiêu kết tạo hạt cứng nhưng cũng làm giảm độ rỗng, xốp. Điều này phù hợp với kết quả XRD, mẫu dùng sét kaolinite và sol-silica (Hình 2c, 2h) có đường nền dâng cao, peak đặc trưng của zeolite X ở góc $2\theta = 6,2^\circ$ giảm mạnh, peak đặc trưng của SiO_2 ở góc $2\theta = 26,7^\circ$ tăng.



Hình 2: Giải đồ XRD các mẫu: (a) boehmite, (b) Al_2O_3 , (c) 30% Kaolinite, (d) 14% boehmite, (e) 10% boehmite, (f) 8% boehmite, (g) 3% CMC, (h) 14% Sol-silica và (i) bột zeolite 13X

Với các hạt zeolite X sử dụng chất kết dính CMC: tăng nồng độ CMC từ 2 %kl lên 3 %kl sẽ làm cho khả năng tạo hạt cũng như độ cứng hạt tăng lên. Đồng thời, dung lượng hấp phụ toluene của hạt zeolite cũng tăng lên (Bảng 1) do CMC là chất hữu cơ khi nung sẽ bị than hóa tạo ra nhiều lỗ trống lớn dễ dàng cho việc hấp phụ toluene. Tuy nhiên, quá trình khảo sát sơ bộ cho thấy khi nung cần khống chế chính xác bởi nếu nung không triệt để có thể dẫn đến tạo thành cặn carbon bám trên mao quản và che lấp các mao quản, làm cho dung lượng hấp phụ các chất bị giảm đi.

Với chất kết dính là boehmite: các mẫu đều dễ tạo hạt hơn, có dung lượng hấp phụ và độ cứng cao hơn, đồng thời vẫn giữ được cấu trúc của zeolite 13X. Vì thế, quá trình tạo hạt zeolite 13X sẽ sử dụng chất kết dính là boehmite là tốt nhất và được nghiên cứu sâu hơn.

Ảnh hưởng của hàm lượng boehmite đến quá trình tạo hạt

Khi sử dụng chất kết dính boehmite sẽ dùng dung dịch citric acid 10 %kl để thực hiện “peptit hóa”. Tỷ lệ % khối lượng các chất là tương ứng: Zeolite: boehmite: citric acid = 70 : x : x ($x=3-14\%$ kl) và khi tạo hạt có bổ sung nước để tạo đủ độ ẩm. Các kết quả chỉ ra trong bảng 2, hình 2d, 2e, 2f và hình 3.

Qua bảng 2 thấy rằng khi tăng nồng độ chất kết dính lên thì khả năng tạo hạt và độ cứng hạt tăng lên, cực đại ứng với mẫu dùng 14 %kl boehmite, nhưng nếu tăng nồng độ boehmite lên cao quá thì độ cứng của hạt zeolite chỉ tăng nhẹ. Các giá trị hấp phụ nước và toluene các mẫu đều cao do khi sử dụng boehmite làm chất kết dính thì qua quá trình nung boehmite sẽ chuyển hóa thành $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có cấu trúc mao quản xốp.

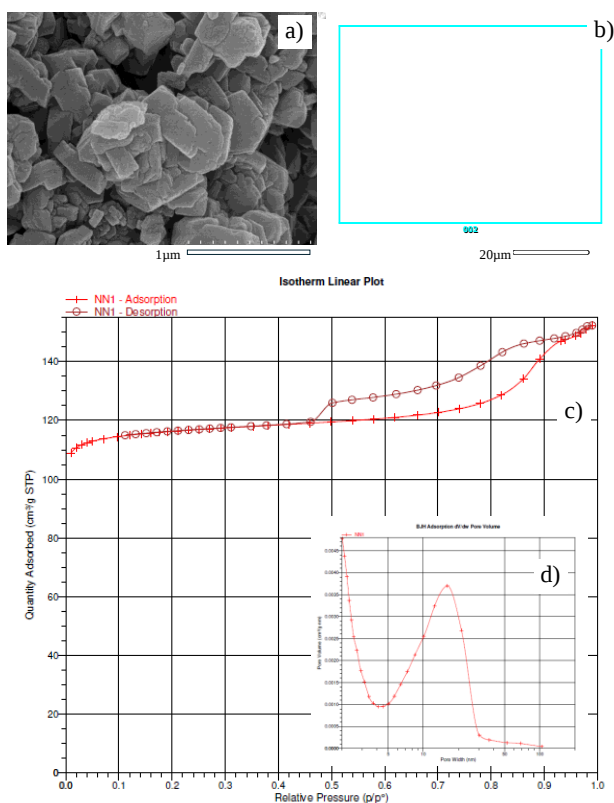
Bảng 2: Ảnh hưởng của hàm lượng boehmite

Lượng boehmite %kl	Mức độ tạo hạt	Tốc độ gia nhiệt khi nung ($^\circ\text{C}/\text{phút}$)	Độ cứng (N/hạt)	A C_7H_8 (g/100g)	A H_2O (g/100g)
3	khó tạo hình	4	26	14,6	15,3
6	dễ tạo hình	4	37	15,7	15,6
8	dễ tạo hình, tốc độ tạo hạt nhanh	4	48	16,3	16,8
10	dễ tạo hình, tốc độ tạo hạt nhanh	2	56	16,7	16,9
		4	52	16,5	16,7
		6	51	16,6	16,5
		10	46	16,2	15,6
14	dễ tạo hình, tốc độ tạo hạt nhanh	4	55	17,3	16,2

Quá trình biến đổi các giá trị khi tăng hàm lượng chất kết dính được giải thích rằng ban đầu nồng độ chất kết dính ít không đủ để kết dính cả khối zeolite sẽ khó tạo mầm, nên các hạt tinh thể zeolite kết dính chủ yếu do ẩm nên hạt xốp nhưng mềm. Còn nếu nồng độ chất kết dính boehmite cao quá thì do khi nung lượng nước mất nhiều hơn, lượng citric acid cần dùng nhiều hơn sẽ có môi trường acid mạnh hơn và các phần hữu cơ phân hủy tạo ra khí CO_2 nhiều hơn làm cấu trúc khung mạng hạt kém bền hơn.

Dựa vào phổ XRD của 3 mẫu hạt zeolite X dùng 8-14 %kl chất kết dính boehmite (Hình 2f, 2e, 2d) có thể thấy khi tăng dần hàm lượng boehmite, các peak ở góc $2\theta = 6,2^\circ$ đặc trưng cho zeolite X giảm dần so với zeolite bột (Hình 2i) nhưng vẫn có cường độ cao. Mẫu boehmite (Hình 2a) cũng có các peak đặc trưng của $\text{AlO}(\text{OH})$ ở $2\theta = 14,2; 28,2; 38,3; 48,9^\circ$... cường độ cao, lượng mất khi nung khoảng 30 %kl, chứng tỏ chất lượng boehmite tốt khi nung có khả năng tạo vật liệu

Al_2O_3 xốp. Đồng thời, các peak đặc trưng ở góc $2\theta = 46,2; 67,2^\circ, \dots$ của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Hình 2b) tạo ra khi nung boehmite không thể hiện rõ. Do đó, khi ghi nhận cùng với zeolite X có cường độ cao trong các mẫu hạt sử dụng boehmite (Hình 2f, 2e, 2d), thì peak của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sẽ không rõ ràng. Trong ba mẫu, mẫu sử dụng 14 %kl chất kết dính có đường nền cao nhất và cường độ peak thấp nhất, chứng tỏ mặc dù hàm lượng boehmite cao giúp tăng độ cứng nhưng đồng thời lượng acid dùng nhiều hơn sẽ dễ phá hủy cấu trúc zeolite X nhiều hơn. Vì vậy, trong điều kiện thực nghiệm thì hàm lượng boehmite sử dụng hợp lý nên từ 8-10 %kl. Từ đó, chọn mẫu zeolite X có 10 %kl chất kết dính boehmite là mẫu có khả năng tạo hạt, hấp phụ tốt nhất để nghiên cứu thêm chế độ nung hạt: khảo sát ở điều kiện 550°C , giữ nhiệt 3 giờ với các tốc độ gia nhiệt là : 2-10 ($^\circ\text{C}/\text{phút}$).



Hình 3: Ảnh SEM bột zeolite X (a); Ảnh SEM (b), đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 (c) và phân bố mao quản (d) của mẫu hạt zeolite X sử dụng 10 %kl boehmite

Các số liệu ở bảng 2 cho thấy khi tốc độ gia nhiệt càng nhỏ thì độ bền cơ của viên zeolite thu được càng cao, trong khi độ hấp phụ nước thay đổi không nhiều. Điều này là do khi tốc độ gia nhiệt nhỏ thì tốc độ thoát hơi nước cũng như chuyển pha của boehmite trong hạt zeolite diễn ra từ từ, nên vẫn giữ được các liên kết giữa các tinh thể zeolite và boehmite cũng chuyển hóa thành pha $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tốt hơn, dẫn đến hạt zeolite thu

được có độ bền cơ học cao hơn. Tuy nhiên, với tốc độ gia nhiệt quá thấp sẽ làm tăng thời gian xử lý, gia công. Do vậy, tốc độ gia nhiệt thích hợp nhất khi nung hạt zeolite X là $4\text{-}6^\circ\text{C}/\text{phút}$.

Ảnh SEM của bột zeolite X ban đầu (Hình 3a) có các tinh thể nhỏ, khá đồng đều kích thước khoảng $0,15\text{-}0,3\ \mu\text{m}$. Còn mẫu hạt zeolite X với 10 %kl chất kết dính boehmite có các tinh thể nhỏ co cụm lại, tạo thành cụm tinh thể khá đồng đều, kích thước khoảng $2\text{-}4\ \mu\text{m}$ (Hình 3b).

Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 (hình 3c) của mẫu hạt zeolite X tổng hợp được có dạng I của vật liệu vi mao quản: đường đẳng nhiệt nằm ngang, có giá trị dung lượng hấp phụ cao ngay ở áp suất tương đối P/P_0 thấp. Mẫu cũng có vòng trễ ở vùng $P/P_0 = 0,46 - 0,95$ do ngưng tụ mao quản tạo thành giữa các tinh thể zeolite khi tạo hạt, kích thước khoảng $10\text{-}20\ \text{nm}$ (hình 3d). Kết quả tính toán cho thấy mẫu có diện tích bề mặt riêng $S_{\text{BET}} = 388,9\ \text{m}^2/\text{g}$, $S_{\text{Langmuir}} = 511,9\ \text{m}^2/\text{g}$, tổng thể tích hấp phụ vi mao quản $0,169\ \text{cm}^3/\text{g}$, các giá trị này là khá cao.

Khảo sát khả năng phân tách làm giàu oxygen

Các hạt zeolite 13X được nhồi vào cột trụ với một lượng phù hợp và tiến hành đo nồng độ oxygen tạo ra trên các thiết bị làm giàu oxygen y tế gia dụng. Ở đây mẫu hạt cầu khí vỏ viên được so sánh với hạt ép đùn (sử dụng chất kết dính boehmite và tạo hạt trụ rồi nghiền, sàng kích thước).

Bảng 3: Khả năng phân tách làm giàu oxygen

Máy làm giàu oxygen	Loại hạt	Kích thước hạt, mm	Nồng độ oxygen, % thể tích	
			lưu lượng 2 lít/phút	lưu lượng 0,3 lít/phút
DE-1A	hạt ép đùn	0,35-0,8	30,2	70,5
DE-1A	Hạt cầu	0,35-0,8	36,2	85,1
7F-3E	hạt ép đùn	0,35-0,8	34,3	82,3
7F-3E	Hạt cầu	0,35-0,8	40,8	91,2
7F-3E	Hạt cầu	1,6-2,5	22,6	28,3
7F-3E	Hạt cầu theo máy	0,4-0,8	39,9	91,8

Các giá trị đo được trong bảng 3 cho thấy khi vận hành với lưu lượng cao 2 lít/phút thì ở cả hai máy đều cho nồng độ oxygen không cao chỉ từ $22,6\text{-}40,8\%$. Khi giảm lưu lượng thì lượng khí tạo ra ít hơn nhưng nồng độ oxygen tăng lên đáng kể, có thể lên $70,5\text{-}91,2\%$.

Trên cả hai máy DE-1A và 7F-3E (lượng hạt trên mỗi cột cao hơn 4 lần máy DE-1A) thì hạt hình cầu luôn cho kết quả tốt hơn so với hạt ép đùn. Các hạt ép đùn

được nghiền ra từ hạt trụ to hơn (>2 mm) có độ cứng ban đầu tốt hơn nhưng do lực nén ban đầu lớn hơn nên không xốp bằng hạt cầu. Mặt khác, các hạt ép đùn có hình dạng không đồng đều nên khả năng phân tán dòng khí kém hơn, khả năng phân tách, làm giàu oxygen giảm. Với mẫu khảo sát trên máy Yuwell 7F-3E, mẫu hạt cầu 0,35-0,8 mm đã cho kết quả khả quan khi nồng độ oxygen đạt đến 91,2 % ở lưu lượng 0,3 lít/phút, tương đương với sản phẩm thương mại (hạt cầu nguyên bản theo máy) - đạt 91,8%. Còn khi tăng kích thước hạt thì hạt hình cầu kích thước >0,8 mm (chủ yếu 1,6-2,5 mm) vẫn có khả năng phân tách oxygen nhưng có nồng độ oxygen trong dòng ra thấp nhất, tỷ lệ nghịch với kích thước hạt. Khi kích thước hạt tăng lên thì độ rỗng của cột tăng, trở lực dòng khí giảm xuống.

Còn khi hạt có kích thước nhỏ quá sẽ tăng trở lực và nếu máy nén không điều chỉnh được tỷ số nén sẽ ảnh hưởng đến lưu lượng đầu ra và các thiết bị điều khiển khác. Hạt 0,35-0,8 mm là phù hợp với kích thước và chiều cao của cột hấp phụ trên hai máy cỡ nhỏ nên có hiệu suất tách cao. Còn với thiết bị phân tách lượng lớn cần tính toán thiết kế các thông số của máy, chu trình PSA (chiều cao cột, áp suất nén, thời gian chu kỳ, nhiệt độ,...) phù hợp với kích thước và hình dạng vật liệu hấp phụ. Các hạt kích thước lớn 1,6-2,5 mm có độ bền cao hơn sẽ thích hợp sử dụng trong các thiết bị quy mô lớn hơn vì khi áp suất không khí nén cao sẽ có khả năng hấp phụ N₂ (thụ động) tốt hơn để làm giàu oxygen đạt tiêu chuẩn >90 % thể tích ở lưu lượng lớn.

4. Kết luận

Từ các kết quả trên khẳng định đã tổng hợp được hạt zeolite X với chất lượng tốt: dung lượng hấp phụ nước, toluene lớn, diện tích bề mặt riêng lớn. Với mẫu sử dụng 10% kl chất kết dính boehmite là thích hợp nhất. Khi khảo sát khả năng phân tách làm giàu oxygen từ không khí thì mẫu hạt cầu (0,35-0,8 mm) sử dụng 10%kl chất kết dính boehmite có thể tạo ra nồng độ oxygen 85,1-91,2 % thể tích với lưu lượng 0,3 lít/phút. Vì vậy, vật liệu zeolite X dạng hạt chế tạo được có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ dạng hạt cho các nghiên cứu phân tách làm giàu oxygen tiếp theo.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo, Đại học Bách Khoa Hà Nội đã tài trợ kinh phí nghiên cứu thông qua đề tài mã số CT 2022.04.BKA.07

thuộc Chương trình CT 2022.04.

Tài liệu tham khảo

1. Technical specifications for Pressure Swing Adsorption (PSA) Oxygen Plants: Interim guidance, WHO (2020).
2. Hệ thống làm giàu oxy để sử dụng với hệ thống ống dẫn khí y tế, TCVN 7742: 2007 (2007).
3. A. Das, A. K. Das, Reson. 27 (8) (2022) 1387–1409. <https://doi.org/10.1007/s12045-022-1433-z>
4. H. Liu, D. Yuan, G. Liu, J. Xing, Z. Liu, Y. Xu, Chem. Commun. 56 (2020) 11130-11133. <https://doi.org/10.1039/D0CC04484A>
5. K.G. Teague, T.F. Edgar, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (10) (1999) 3761–3775. <https://doi.org/10.1021/ie990181h>
6. A.M.M. Mendes, C.A.V. Costa, A.E. Rodrigues, Sep. Purif. Technol. 24 (1-2) (2001) 173-188. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00227-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00227-6)
7. C. Chou, W.C. Huang, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (5) (1994) 1250-1258. <https://doi.org/10.1021/ie00029a022>
8. S.U. Rege, R.T. Yang, K. Qian, M.A. Buzanowski, Chem. Eng. Sci. 56(8) (2001) 2745-2759. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00531-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00531-5)
9. J.G. Jee, S.J. Lee, C.H. Lee, Korean J. Chem. Eng. 21 (2004) 1183-1192. <https://doi.org/10.1007/BF02719492>
10. J.C. Santos, A.F. Portugal, F.D. Magalhaes, A. Mendes, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (26) (2004) 8328 –8338. <https://doi.org/10.1021/ie049701l>
11. S.P. Reynolds, A.D. Ebner, J.A. Ritter, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (9) (2006) 3256-3264. <https://doi.org/10.1021/ie0513550>
12. K.P. Kostroski, P.C. Wankat, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (24) (2006) 8117-8133. <https://doi.org/10.1021/ie060566h>
13. D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption, VCH Publications, New York, 1994, 352.
14. M.S.A. Baksh, E.S. Kikkinides, R.T. Yang, Sep. Purif. Technol. 27 (3) (1992) 277-294. <https://doi.org/10.1080/01496399208018880>
15. E.J. Shokroo, D.J. Farsani, H.K. Meymandi, N. Yadollahi, Korean J. Chem. Eng. 33 (4) (2016) 1391–1401. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0232-6>
16. Q. Zhang, Y. Liu, Z. Li, P. Xiao, W. Liu, X. Yang, Y. Fu, C. Zhao, R.T. Yang, P.A. Webley, Sep. Purif. Technol. 274 (2021) 118918. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118918>
17. I.A. Kakavandi, E.J. Shokroo, M. Baghbani, M. Farniaei, Fluid Mech. Res. Int. 1 (1) (2017) 20-24. <http://doi.org/10.15406/fmrj.2017.01.00004>
18. V.Đ. Tiến, L.V. Dương, M.Đ. Minh, V.D. Hưng, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption 12 (1) (2023), 119-124. <https://doi.org/10.51316/jca.2023.019>
19. T.N. Đôn, Rây phân tử và vật liệu hấp phụ, Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, 2012, 128.
20. T.N. Đôn, T.X. Bái, Phương pháp sản xuất zeolit 13X từ cao lanh Việt Nam, Giải pháp hữu ích số 807, Việt Nam, 2009.