

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ PHÁT TRIỂN $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ TỪ NGUỒN HYDROXIDE NHÔM TÂN BÌNH ĐỂ LÀM CHẤT MANG CHO CÁC HỆ XÚC TÁC SỬ DỤNG TRONG TỔNG HỢP HÓA DẦU

KS. Bùi Vĩnh Tường, KS. Hà Lưu Mạnh Quân
TS. Lê Phúc Nguyên, TS. Đặng Thanh Tùng
Viện Dầu khí Việt Nam

Tóm tắt

Công trình này nghiên cứu các phương pháp tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ nguồn nhôm hóa chất tinh khiết $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ và nguồn nhôm $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Bình, cũng như sự ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp lên tính chất của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cấu trúc và hình thái của các mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ điều chế từ các phương pháp khác nhau được nghiên cứu bằng phương pháp hấp phụ N_2 , XRD, SEM, TPD- NH_3 . Kết quả cho thấy có thể tự phát triển được chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ nguyên liệu ban đầu rẻ tiền, có sẵn là $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Bình với diện tích bề mặt kiểm soát được trong khoảng 200 - 300 m^2/g và phân bố kích thước lỗ xốp có thể đạt được tối ưu như sản phẩm thương mại $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ của Merck.

1. Mở đầu

Trong lĩnh vực xúc tác dị thể, alumina (Al_2O_3) là vật liệu thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học do có những tính chất phù hợp để làm vật liệu hấp phụ và làm chất mang cho xúc tác. Trong đó, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là dạng thù hình được sử dụng phổ biến nhất do có diện tích bề mặt riêng lớn, cấu trúc xốp đồng đều, có khả năng phân tán tốt pha hoạt tính, bền nhiệt, bền cơ... [1]. Đặc tính hấp phụ của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được dùng để tách các hợp chất đa vòng, các chất hữu cơ dễ bay hơi, một số chất độc trong khói thuốc lá hoặc tách asen, fluorine trong nước sinh hoạt. Trong công nghiệp lọc hóa dầu, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có rất nhiều ứng dụng quan trọng trong việc làm khô chất lỏng và khí, hấp phụ chọn lọc trong ngành xăng dầu [2]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mao quản trung bình có thể hấp phụ hỗn hợp của các hydrocarbon nhẹ ($\text{C}_1 - \text{C}_3$), hoặc các khí có nhiệt độ sôi thấp. Để làm giàu và tinh chế các phân đoạn dầu như phân tách các hợp chất vòng từ các parafin hay olefin, người ta thường sử dụng nhôm oxide để hấp phụ hỗn hợp các vòng thơm, vòng no, các hydrocarbon chưa bão hòa có nhiệt độ sôi cao, các hợp chất màu từ sáp, dầu, chất béo [3].

Tuy nhiên một trong những ứng dụng quan trọng nhất của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là làm chất mang trong lĩnh vực xúc tác do có diện tích bề mặt riêng lớn hỗ trợ sự phân tán đều các tâm hoạt tính trên bề mặt và cấu trúc mao quản có thể điều chỉnh dễ dàng. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có thể ứng dụng làm xúc tác cho nhiều loại phản ứng khác nhau: steam reforming

[4], dehydro hóa [5], dehydro hóa đóng vòng [6]... Một ví dụ điển hình khác là $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sử dụng làm chất mang cho xúc tác Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong quá trình isome hóa, trong đó Pt có chức năng oxy hóa khử xúc tiến cho phản ứng hydro-dehydro hóa còn $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ đóng vai trò chất mang có tính acid thúc đẩy cho phản ứng chuyển hóa mạch carbon [3] và hỗ trợ sự phân tán tâm hoạt tính Pt. Với đặc tính bền cơ, bền nhiệt, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ còn giúp gia tăng độ bền của xúc tác khi hoạt động ở điều kiện phản ứng khắc nghiệt. Ngoài ra, chất mang này có chi phí không cao, nguồn nguyên liệu dồi dào. Vì vậy, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là chất mang phổ biến nhất hiện nay để tổng hợp các loại xúc tác công nghiệp.

Quá trình tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ trên thế giới chủ yếu được thực hiện theo 2 phương pháp chính: kết tủa và sol-gel [7]. Một số công trình nghiên cứu điều chế $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ theo hướng này thu được sản phẩm có bề mặt riêng khá tốt (150 - 300 m^2/g) và sự phân bố kích thước lỗ xốp khá đồng đều [8 - 11]. Ngoài ra, người ta thường bổ sung vào quá trình điều chế các chất hoạt động bề mặt để nâng cao diện tích bề mặt riêng cũng như thu được các sản phẩm có độ đồng nhất cao hơn về kích thước lỗ xốp. Các chất hoạt động bề mặt này có vai trò như một tác nhân định hình cấu trúc, hỗ trợ sự hình thành có trật tự các cấu trúc xốp từ đó nâng cao diện tích bề mặt riêng và độ đồng đều của kích thước lỗ xốp [7; 12; 13]. Nhìn chung, các phương pháp sử dụng chất hoạt động bề mặt cho sản phẩm có chất lượng tốt (diện tích bề mặt

riêng lớn, kích thước lỗ xốp đồng đều) nhưng chi phí rất cao, quy trình điều chế phức tạp và không phù hợp cho quy mô công nghiệp. Với mục đích tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ làm chất mang cho xúc tác công nghiệp, nhóm tác giả đã tập trung nghiên cứu phương pháp rẻ tiền (sử dụng ít hóa chất, giá rẻ, nguồn nguyên liệu có sẵn, quy trình đơn giản...) và phương pháp kết tủa là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất. Trong phương pháp kết tủa tiền chất nhôm sử dụng có thể là các muối như $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ [8] hoặc hydroxide nhôm $\text{Al}(\text{OH})_3$ [7].

Trên cơ sở đó, nhóm tác giả đã tập trung nghiên cứu $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Bình do đây là nguồn nguyên liệu giá rẻ, có sẵn trên thị trường và dễ dàng cung cấp với số lượng lớn. Các sản phẩm thu được so sánh về cấu trúc và hình thái (diện tích bề mặt, kích thước lỗ xốp...) với $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thương mại ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Merck) và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tổng hợp từ hóa chất tinh khiết $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ [14]. Ảnh hưởng của thời gian già hóa kết tủa trước khi nung đến tính chất của sản phẩm thu được cũng được nghiên cứu nhằm chủ động điều khiển tính chất sản phẩm dựa trên 2 tiêu chí diện tích bề mặt riêng và sự phân bố kích thước lỗ xốp.

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dung dịch NH_3 25%, dung dịch H_2O_2 30%, NaOH rắn (Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd.), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Merck) và hydroxide nhôm Tân Bình.

2.2. Tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa từ nguồn $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Bình và nguồn nitrat nhôm tinh khiết.

2.2.1. Phương pháp tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ tiền chất $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Bình (phương pháp hòa tan - kết tủa)

Quy trình tổng hợp gamma Al_2O_3 từ $\text{Al}(\text{OH})_3$ được sử dụng dựa trên quy trình trong [15]. Sản phẩm thu được đạt diện tích bề mặt là $215\text{m}^2/\text{g}$. Trong phần đầu của nghiên cứu, nhóm tác giả tiến hành tổng hợp theo đúng quy trình này. Sau đó, một số thay đổi sẽ được nghiên cứu nhằm nâng cao và kiểm soát được chất lượng sản phẩm mong muốn.

Trước tiên, một lượng $\text{Al}(\text{OH})_3$ Tân Bình được hòa tan bằng dung dịch NaOH 30% trong 30 phút. Hỗn hợp này được để lắng trong 15 giờ, sau đó lọc lấy phần dung dịch và dùng dung dịch H_2O_2 30% để oxy hóa và lọc nhằm loại

bỏ hoàn toàn tạp chất. Quá trình tái kết tủa được thực hiện trên dung dịch sau lọc bằng cách nhỏ giọt từ từ dung dịch H_2SO_4 30% đến khi pH của dung dịch đạt 9 thì dừng lại. Hỗn hợp tủa sau khi già hóa 2 giờ ở 80 - 90°C thì được lọc rửa 3 lần bằng nước nóng. Sau đó, tủa được sấy ở 100°C trong 5 giờ và nung ở 500°C trong 5 giờ. Sản phẩm thu được ký hiệu là $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TB}$.

Tiếp theo, nhóm tác giả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian già hóa hỗn hợp tủa (trước khi lọc, rửa, sấy và nung) đến chất lượng sản phẩm thu được. Quá trình già hóa được tiến hành ở nhiệt độ phòng trong các khoảng thời gian lần lượt là 0, 24, 48, 72 và 84 giờ sau khi đã già hóa trong 2 giờ ở nhiệt độ 80 - 90°C.

2.2.2. Phương pháp tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ tiền chất $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Theo quy trình tổng hợp gamma Al_2O_3 từ tiền chất $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ [14], dung dịch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ và dung dịch NH_3 5% được cho vào 2 buret, tiến hành nhỏ giọt đồng thời (tốc độ nhỏ giọt là 2ml/phút) vào một bercher đến khi pH đạt giá trị 8 - 9. Để yên hỗn hợp sau phản ứng khoảng 12 giờ, sau đó ly tâm tách $\text{Al}(\text{OH})_3$ (khoảng 2.000 vòng/phút). Rửa lại $\text{Al}(\text{OH})_3$ bằng nước và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ để loại sạch các ion. Lọc tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ để khô ngoài không khí, sau đó sấy khô 100°C trong 5 giờ. Nung chất rắn sau khi sấy ở nhiệt độ 500°C trong 5 giờ để thu được oxide nhôm. Sản phẩm thu được ký hiệu là $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}$.

2.3. Khảo sát các đặc điểm cấu trúc, hình thái xúc tác

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để xác định cấu trúc và thành phần pha trong các mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mẫu được đo trên thiết bị Bruker AXS D8 dùng điện cực Cu (40kV, 40mA), góc quét từ 3° đến 73°, bước quét là 0,03°. Diện tích bề mặt B.E.T và sự phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu được đo thông qua sự hấp phụ N_2 ở nhiệt độ -196°C (N_2 theo tiêu chuẩn ASTM D3663 và ASTM D4365 với máy Micromeritics). Trước khi đo, các thành phần hấp phụ trên bề mặt mẫu được loại bỏ thông qua quá trình xử lý ở 400°C trong N_2 trong 6 giờ bằng bộ xử lý mẫu SmartPrep của hãng Micromeritics. Hình thái của sản phẩm được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscopy - SEM). Trong nghiên cứu này, hình ảnh bề mặt của vật liệu được phân tích trên thiết bị EVO MA10 của hãng Carl Zeiss. Ngoài ra, nhóm tác giả cũng khảo sát tính acid của Al_2O_3 bằng phương pháp giải hấp theo chu trình nhiệt với khí NH_3 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) trên thiết bị Autochem II của hãng Micromeritics.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất của các sản phẩm thu được

Nhóm tác giả tiến hành nghiên cứu cấu trúc và hình thái của sản phẩm Al_2O_3 -TB thu được, so sánh với kết quả trước đó của nghiên cứu [15] và các sản phẩm Al_2O_3 khác gồm: Al_2O_3 -N và $\gamma-Al_2O_3$ Merck (ký hiệu là Al_2O_3 -M) để từ đó đánh giá ưu, nhược điểm của Al_2O_3 thu được từ phương pháp hòa tan - kết tủa từ hydroxide nhôm Tân Bình so với các sản phẩm tổng hợp từ phương pháp khác.

3.1.1. Cấu trúc của sản phẩm

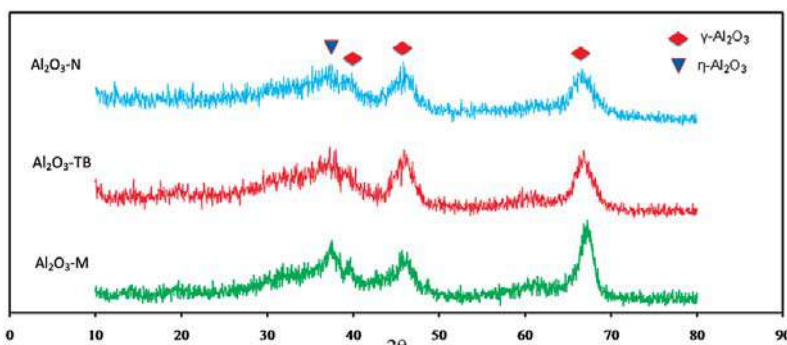
Để khảo sát cấu trúc của Al_2O_3 thu được, nhóm tác giả sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) phân tích thành phần pha tinh thể của mẫu. Từ đó, so sánh đánh giá sự khác biệt về cấu trúc khi điều chế theo những phương pháp khác nhau. Hình 1 thể hiện phổ XRD của 3 mẫu: Al_2O_3 -TB, Al_2O_3 -N và Al_2O_3 -M.

Kết quả Hình 1 cho thấy sản phẩm thu được từ cả 2 phương pháp hòa tan - kết tủa (Al_2O_3 -TB) và đồng nhỏ giọt (Al_2O_3 -N) đều có các đỉnh (peak) đặc trưng của cấu trúc $\gamma-Al_2O_3$ ở các góc 2θ tương ứng là 39° , 46° và 67° (♦) chứng tỏ có sự hình thành cấu trúc $\gamma-Al_2O_3$. Ngoài ra, các mẫu này còn xuất hiện thêm 1 peak nhỏ ở góc $2\theta = 37^\circ$ (▼) chứng tỏ sản phẩm $\gamma-Al_2O_3$ thu được có sự tồn tại của pha $\eta-Al_2O_3$. Kết quả này có sự tương đồng với mẫu Al_2O_3 Merck (Al_2O_3 -M). Kết quả XRD cho thấy có sự xuất hiện của pha $\eta-Al_2O_3$ thậm chí có cường độ còn cao hơn các mẫu do nhóm tác giả tự tổng hợp. Như vậy, qua kết quả XRD cho thấy đã tổng hợp thành công $\gamma-Al_2O_3$ và các sản phẩm tổng hợp được cũng có cấu trúc tương đồng với sản phẩm thương mại Al_2O_3 Merck.

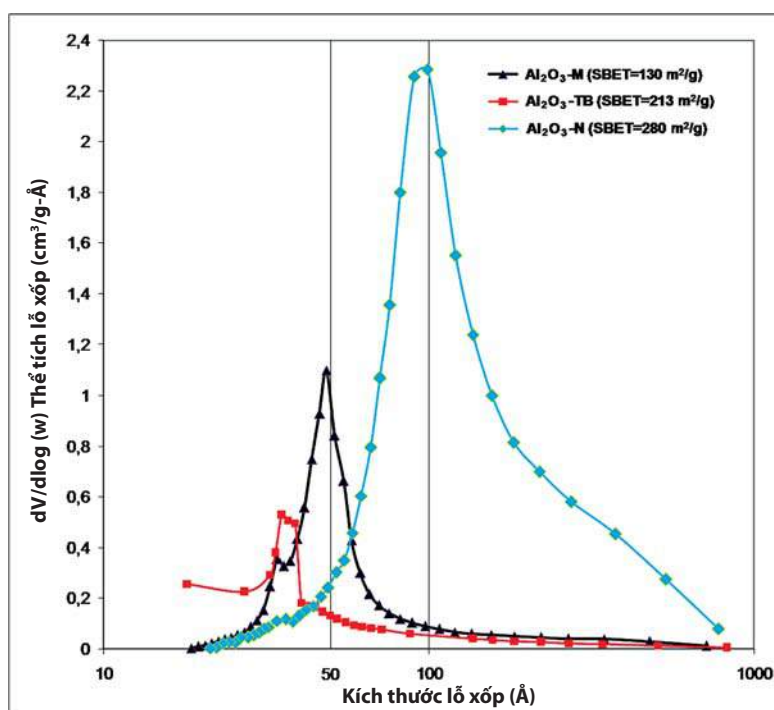
3.1.2. Hình thái và tính acid của sản phẩm

Ngoài yếu tố cấu trúc và thành phần pha tinh thể, các yếu tố về hình thái và tính acid của Al_2O_3 đều có ảnh hưởng quan trọng đến tính chất, chất lượng và khả năng ứng dụng của sản phẩm. Kết quả chụp SEM của Al_2O_3 -TB, Al_2O_3 -N và Al_2O_3 -M được thể hiện trên Hình 5. Có thể thấy các hạt Al_2O_3 -M là các khối khá vuông, bề mặt nhẵn mịn. Tuy

nhiên, trên bề mặt các khối hạt Al_2O_3 -TB và Al_2O_3 -N hình thành những lớp bông mịn, chứng tỏ sự phát triển của các cấu trúc xốp, trong đó mức độ phát triển của các lớp bông này trên mẫu Al_2O_3 -N mạnh hơn. Từ kết quả trên, có thể dự đoán S_{BET} của các mẫu Al_2O_3 tăng dần theo thứ tự Al_2O_3 -M < Al_2O_3 -TB < Al_2O_3 -N. Dự đoán này được kiểm chứng thông qua kết quả diện tích bề mặt riêng và sự phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu Al_2O_3 -M,



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của 3 mẫu $\gamma-Al_2O_3$ tổng hợp từ các nguồn khác nhau



Hình 2. Phân bố kích thước lỗ xốp và diện tích bề mặt của các mẫu Al_2O_3 -TB, Al_2O_3 -N và Al_2O_3 -M

Bảng 1. Một số tính chất hóa lý của các mẫu Al_2O_3 khác nhau

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Kích thước trung bình của lỗ xốp (Å)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	Tính acid
Al_2O_3 -M	130	52	0,25	-
Al_2O_3 -TB	213	32	0,18	Yếu
Al_2O_3 -N	280	111	1,05	Yếu

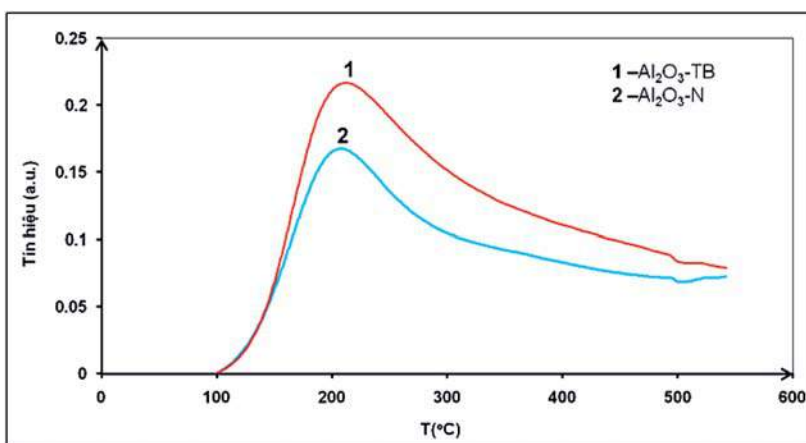
Al₂O₃-TB và Al₂O₃-N thu được bằng phương pháp hấp phụ N₂ (Bảng 1 và Hình 2).

Các sản phẩm thu được có sự phân bố kích thước lỗ xốp khác nhau. Các mẫu Al₂O₃-M, Al₂O₃-TB và Al₂O₃-N có sự phân bố kích thước lỗ xốp tập trung vào các khoảng lần lượt là 50Å, 35Å và 100Å. Trong đó, mẫu Al₂O₃-M có diện tích bề mặt riêng thấp nhất, đạt 130m²/g. S_{BET} thu được của mẫu Al₂O₃-TB đạt 213m²/g và có sự tương đồng với kết quả thu được từ nghiên cứu [15] (215m²/g). Tuy nhiên, giá trị này vẫn thấp hơn nhiều so với kết quả đạt được 280m²/g của mẫu Al₂O₃-N. Ngoài ra, mẫu Al₂O₃-TB và Al₂O₃-M khá tương đồng về kích thước lỗ xốp (ở 35Å và 50Å) so với mẫu

Al₂O₃-N. Kích thước lỗ xốp phù hợp giúp phản ứng xảy ra tốt hơn thay đổi tùy theo phản ứng cụ thể. Tuy nhiên, đối với các phản ứng pha khí thì kích thước lỗ xốp nhỏ hơn 100Å thường có lợi hơn cho phản ứng [16].

Với mục đích tổng hợp γ-Al₂O₃ dùng làm chất mang cho xúc tác, tính chất acid của sản phẩm thu được cũng là thông số quan trọng được nhóm tác giả nghiên cứu. Hình 3 thể hiện tính chất acid của γ-Al₂O₃ thu được từ 2 phương pháp hòa tan - kết tủa và đồng nhỏ giọt. Kết quả TPD-NH₃ của 2 mẫu Al₂O₃-TB và Al₂O₃-N đều cho thấy peak giải hấp NH₃ nằm trong khoảng nhiệt độ 150 - 250°C thể hiện tính acid yếu [17]. Mặc dù mẫu γ-Al₂O₃ điều chế theo phương pháp hòa tan - kết tủa có tính acid cao hơn so với mẫu đồng nhỏ giọt nhưng sự khác biệt này không đáng kể. Các tính chất hóa lý của các mẫu Al₂O₃ khác nhau được tổng hợp trong Bảng 1.

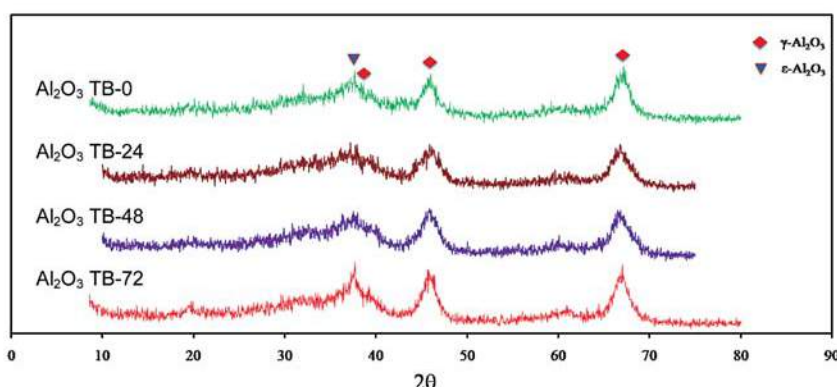
Nhìn chung, mẫu Al₂O₃-TB tổng hợp bằng phương pháp hòa tan - kết tủa đi từ hydroxide nhôm Tân Bình có sự tương đồng về mặt cấu trúc và thành phần pha khí so sánh với mẫu Al₂O₃-N tổng hợp bằng phương pháp đồng nhỏ giọt từ tiền chất là Al(NO₃)₃ và mẫu γ-Al₂O₃ thương mại (Al₂O₃-M). Cả 3 mẫu đều có cấu trúc của γ-Al₂O₃. Về mặt hình thái, các mẫu γ-Al₂O₃ có sự khác nhau đáng kể về diện tích bề mặt riêng và sự phân bố kích thước lỗ xốp. Trong đó, mẫu Al₂O₃-TB có S_{BET} khá tốt (213m²/g), cao hơn nhiều so với S_{BET} của mẫu Al₂O₃-M (130m²/g) trong khi cả 2 mẫu có sự phân bố kích thước lỗ xốp khá đồng đều, chủ yếu tập trung lần lượt ở 35Å và 50Å. Mẫu Al₂O₃-N tuy có S_{BET} cao hơn mẫu Al₂O₃-TB nhưng kích thước lỗ xốp phân bố khá rộng. Mục đích của nghiên cứu này là tổng hợp chất mang γ-Al₂O₃ cho xúc tác công nghiệp do đó chi phí và độ sẵn có của nguồn nguyên liệu là thông số quan trọng trong quá trình đánh giá lựa chọn. Phương pháp hòa tan - kết tủa tổng hợp γ-Al₂O₃ từ hydroxide nhôm Tân Bình là phương pháp đáp ứng được tiêu chí trên. Đồng thời, kết quả nghiên cứu cho thấy tính chất sản phẩm thu được từ phương pháp này có S_{BET} cao (213m²/g). Đặc biệt, phương pháp này có thể tổng hợp γ-Al₂O₃ dễ dàng ở quy mô lớn do nguồn nguyên



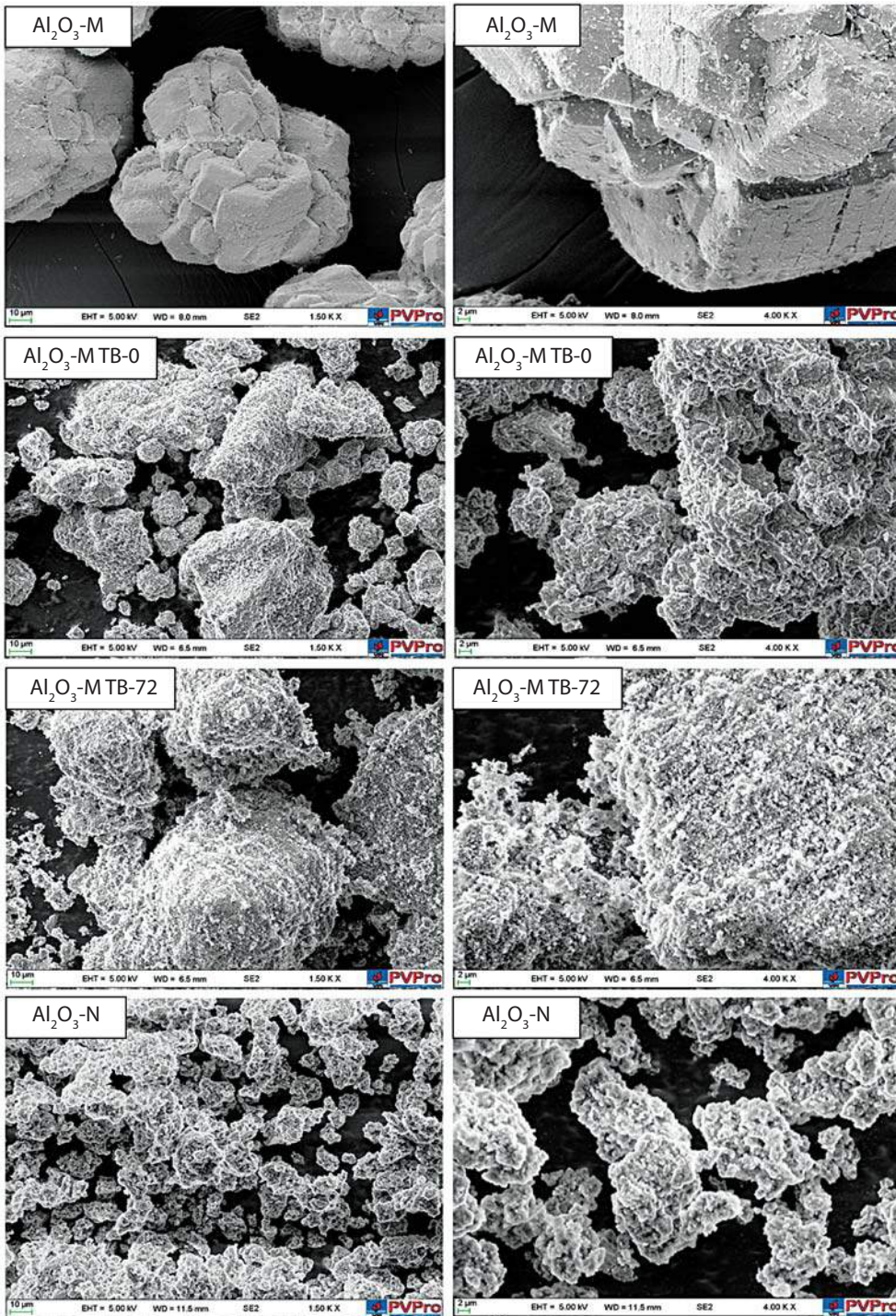
Hình 3. Mật độ tâm acid của γ-Al₂O₃ tổng hợp theo phương pháp hòa tan - kết tủa (Al₂O₃-TB) và đồng nhỏ giọt (Al₂O₃-N)

Bảng 2. Các mẫu γ-Al₂O₃ điều chế theo phương pháp hòa tan - kết tủa với điều kiện già hóa khác nhau

Điều kiện già hóa	Ký hiệu mẫu
Già hóa 2 giờ ở 80 - 90°C	Al ₂ O ₃ TB-0
Già hóa 2 giờ ở 80 - 90°C và 1 ngày ở nhiệt độ phòng	Al ₂ O ₃ TB-24
Già hóa 2 giờ ở 80 - 90°C và 2 ngày ở nhiệt độ phòng	Al ₂ O ₃ TB-48
Già hóa 2 giờ ở 80 - 90°C và 3 ngày ở nhiệt độ phòng	Al ₂ O ₃ TB-72
Già hóa 2 giờ ở 80 - 90°C và 3,5 ngày ở nhiệt độ phòng	Al ₂ O ₃ TB-84



Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X của 4 mẫu γ-Al₂O₃ điều chế theo phương pháp hòa tan - kết tủa



Hình 5. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) ở độ phóng đại 1.500 lần và 4.000 lần của Al_2O_3-M , Al_2O_3-TB-0 , $Al_2O_3-TB-72$ và Al_2O_3-N

liệu giá rẻ, dồi dào và đa dạng do không chỉ áp dụng cho hydroxide nhôm Tân Bình mà còn có thể áp dụng các nguồn nhôm khác.

Phương pháp hòa tan - kết tủa đi từ hydroxide nhôm Tân Bình có nhiều ưu điểm nên nhóm tác giả tập trung nghiên cứu về ảnh hưởng của các thông số trong quá trình điều chế đến tính chất sản phẩm của $\gamma-Al_2O_3$. Theo nhóm

tác giả [18 - 20], để sản phẩm thu được có cấu trúc $\gamma-Al_2O_3$, tiền chất trước nung phải có cấu trúc của pha boehmite. Trong quy trình điều chế theo phương pháp hòa tan - kết tủa, giai đoạn có ảnh hưởng lớn nhất tới sự hình thành và ổn định của pha boehmite là giai đoạn già hóa. Trong quá trình này, thời gian già hóa là thông số có ảnh hưởng lớn tới sự hình thành và ổn định pha boehmite do đó nhóm tác giả tập trung vào khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian già hóa đến cấu trúc và hình thái của $\gamma-Al_2O_3$ tạo thành.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian già hóa đến tính chất của $\gamma-Al_2O_3$ điều chế theo phương pháp hòa tan - kết tủa

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian già hóa đến cấu trúc của sản phẩm

Tổng hợp các mẫu $\gamma-Al_2O_3$ theo phương pháp hòa tan - kết tủa có thời gian già hóa khác nhau, các mẫu được mô tả và ký hiệu như trong Bảng 2.

Thành phần pha của các mẫu này được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) (Hình 4). Kết quả cho thấy các mẫu $\gamma-Al_2O_3$ tổng hợp với các thời gian già hóa khác nhau đều có

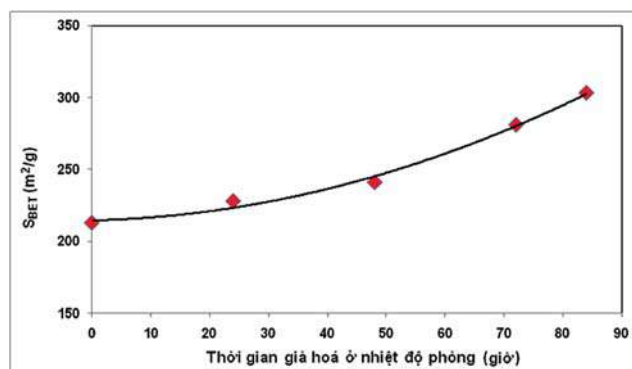
cấu trúc và thành phần pha rất tương đồng. Có thể thấy thời gian già hóa pha boehmite ít ảnh hưởng đến cấu trúc và pha tinh thể của oxide nhôm thu được.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian già hóa đến hình thái của sản phẩm

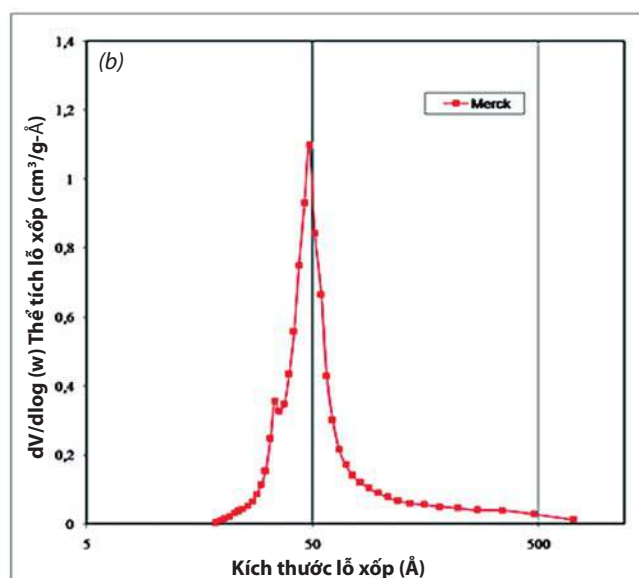
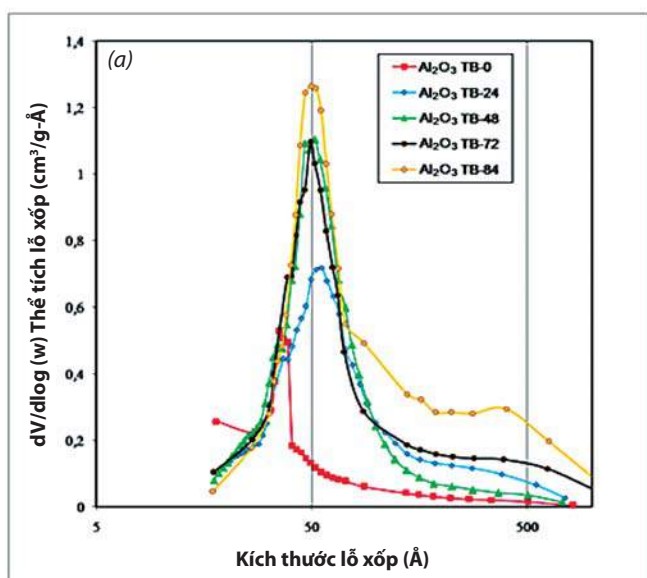
Sự thay đổi thời gian già hóa không ảnh hưởng nhiều

Bảng 3. Diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp trung bình của các mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ với thời gian già hóa khác nhau

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)	Kích thước trung bình lỗ xốp (\AA)
Merck	130	52
Al_2O_3 TB-0	213	32
Al_2O_3 TB-24	228	56
Al_2O_3 TB-48	241	51
Al_2O_3 TB-72	281	52
Al_2O_3 TB-84	303	71



Hình 6. Sự phụ thuộc của S_{BET} $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ theo thời gian già hóa ở nhiệt độ phòng



Hình 7. Phân bố kích thước lỗ xốp của các mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tổng hợp theo phương pháp hòa tan - kết tủa (a) và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Merck (b)

đến cấu trúc nhưng lại ảnh hưởng lớn tới hình thái của sản phẩm Al_2O_3 thể hiện rõ thông qua kết quả chụp SEM của 2 mẫu Al_2O_3 TB-0 và Al_2O_3 TB-72 (Hình 5).

Kết quả SEM cho thấy đối với Al_2O_3 TB-0 (không già hóa ở nhiệt độ phòng), trên bề mặt hình thành những lớp bông xù xì và những lớp bông này phát triển mạnh hơn khi tăng thời gian già hóa thể hiện qua hình chụp SEM của mẫu Al_2O_3 TB-72 (già hóa 3 ngày ở nhiệt độ phòng). Các mẫu có độ xù xì càng cao chứng tỏ sự phát triển mạnh và dày đặc của các cấu trúc xốp, có tác dụng trong việc nâng cao diện tích bề mặt riêng của chất mang.

Bảng 3 và Hình 6, thời gian già hóa càng tăng thì S_{BET} của các mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ càng tăng và đạt giá trị cao nhất là $303\text{m}^2/\text{g}$ ở mẫu Al_2O_3 TB-84. Điều này cho thấy khi thời gian già hóa kết tủa hydroxide nhôm càng dài càng có tác dụng ổn định hóa pha boehmite tạo thành và có thể đây là nguyên nhân giúp nâng cao diện tích bề mặt riêng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tạo thành. Không chỉ ảnh hưởng tới

S_{BET} của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tạo thành, sự thay đổi thời gian già hóa còn ảnh hưởng đáng kể tới sự phân bố kích thước lỗ xốp (Hình 7).

Trong Hình 7a, khi không già hóa ở nhiệt độ phòng, kích thước của các lỗ xốp nhỏ ($<100\text{\AA}$) chủ yếu tập trung ở khoảng 36\AA . Khi tăng thời gian già hóa lên 24 giờ ở nhiệt độ phòng, có sự dịch chuyển kích thước của những lỗ xốp nhỏ về kích thước cao hơn, ở 57\AA . Tiếp tục tăng thời gian già hóa lên 48 giờ, 72 giờ và 84 giờ thì kích thước của các loại lỗ xốp nhỏ này tập trung và ổn định ở 50\AA . Ngoài ra, khi thời gian già hóa ngắn mức độ phân tán của kích thước lỗ xốp ở vùng kích thước lớn ($>100\text{\AA}$) còn thấp. Khi tăng thời gian già hóa lên 72 giờ, sự phân tán này bắt đầu rộng hơn và tại mẫu già hóa 84 giờ, đường phân bố kích thước lỗ xốp tạo thành một vai khá rộng ở vùng kích thước lớn. Từ kết quả trên cho thấy mặc dù tăng thời gian già hóa có thể nâng cao diện tích bề mặt riêng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thu được nhưng thời gian

già hóa càng lâu thì độ đồng đều của kích thước lỗ xốp càng giảm.

Theo Hình 7b, kích thước lỗ xốp của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Merck rất đồng đều và tập trung ở kích thước 50Å. Điều này chứng tỏ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Merck mặc dù có S_{BET} không cao nhưng lại được sử dụng rộng rãi làm chất mang để tổng hợp nhiều loại xúc tác. Những kết quả trên đã mở ra một hướng đi rất tiềm năng: thông qua điều chỉnh thông số trong quá trình già hóa (thời gian già hóa), có thể điều chỉnh được diện tích bề mặt riêng và ứng với một khoảng diện tích bề mặt riêng thì có sự phân bố kích thước lỗ xốp tập trung trong một vùng nhất định và vùng này nhỏ hơn 100Å. Nói cách khác, có thể tạo ra rất nhiều sản phẩm với diện tích bề mặt được kiểm soát từ 200 - 300m²/g với kích thước lỗ xốp nằm trong khoảng dưới 100Å. Như vậy, tùy phần ứng cụ thể, đặc biệt là các phản ứng pha khí, việc tổng hợp các sản phẩm với diện tích bề mặt lớn (trên 200m²/g) với kích thước lỗ xốp phù hợp (nhỏ hơn 100Å) có thể thực hiện được bằng cách thay đổi thông số trong quá trình già hóa. Hơn nữa, nếu so sánh với sản phẩm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thương mại (Merck), sản phẩm được tổng hợp không chỉ cho kích thước mao quản đồng nhất ở khoảng 50Å như $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Merck mà còn cho diện tích bề mặt riêng cao hơn rất nhiều (gần gấp 2 lần).

4. Kết luận

Nhóm tác giả đã tổng hợp được $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ phương pháp hòa tan - kết tủa với nguyên liệu là hydroxide nhôm Tân Bình đồng thời tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp, cụ thể là thời gian già hóa ở nhiệt độ phòng đến tính chất của sản phẩm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thu được. Kết quả cho thấy, thời gian già hóa ở nhiệt độ phòng càng tăng thì diện tích bề mặt riêng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thu được càng lớn. Thời gian già hóa ở nhiệt độ phòng nhỏ hơn 2 ngày, kích thước lỗ xốp dao động trong khoảng 36 - 57Å nhưng sau đó dần ổn định tại kích thước 50Å khi già hóa ở nhiệt độ phòng từ 2 ngày trở lên. Tuy nhiên, nếu thời gian già hóa dài hơn (84 giờ) sẽ xuất hiện các lỗ xốp có kích thước lớn và độ đồng nhất về kích thước lỗ xốp cũng giảm.

Kết quả cho thấy có thể điều chỉnh được diện tích bề mặt S_{BET} trong khoảng 200 - 300m²/g với kích thước lỗ xốp nằm trong khoảng 30 - 100Å để tổng hợp xúc tác cho những phản ứng khác nhau. Điểm nổi bật của nghiên cứu này là sản phẩm chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ có thể tổng hợp được từ nguồn nguyên liệu hydroxide nhôm Tân Bình giá rẻ, quy trình đơn giản. Hơn thế nữa, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ không chỉ có kích thước lỗ xốp đồng đều tập trung ở kích thước 50Å mà diện tích bề mặt riêng đạt được còn cao hơn gấp gần 2 lần

so với sản phẩm thương mại $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Merck. Điều này cho thấy tiềm năng phát triển $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thành một sản phẩm đặc trưng của Viện Dầu khí Việt Nam để làm chất mang cho các hệ xúc tác sử dụng trong nhiều quá trình khác nhau.

Tài liệu tham khảo

1. Y.Wang, J.Wang, M.Shen, W.Wang. *Synthesis and properties of thermostable γ -alumina prepared by hydrolysis of phosphide aluminum*. Journal of Alloys and Compounds. 2009; 467(1 - 2): p. 405 - 412.
2. Jackie Y. Ying, C. P. M., Michael S. Wong. *Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials*. Microporous and mesoporous materials. 1999; 38: p. 56 - 77.
3. J.Cejka. *Organized mesoporous alumina: Synthesis, structure and potential in catalysis*. Applied catalysis A: General. 2003; 254: p. 327 - 338.
4. E.Salehi, F.S.Azad, T.Harding & J.Abedi. *Production of hydrogen by steam reforming of bio-oil over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of promoter and preparation procedure*. Fuel Processing Technology. 2011; 92(12): p. 2203 - 2210.
5. M.Fattahi, F.Khorasheh, S.Sahebdehfar, F.T.Zangeneh, K.Ganji & M.Saeedizad. *The effect of oxygenate additives on the performance of Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst in the propane dehydrogenation process*. Scientia Iranica. 2011; 18(6): p. 1377 - 1383.
6. B.H.Davis. *Dehydrocyclization of paraffins*. Influence of chlorine on cyclization pathway over Pt-Al₂O₃ catalysts. Journal of Catalysis. 1971; 23(3): p. 355 - 357.
7. S.Handjani, J.Blanchard, E.Marceau, P.Beaunier, M.Che. *From mesoporous alumina to Pt/Al₂O₃ catalyst: A comparative study of the aluminas synthesis in aqueous medium, physicochemical properties and stability*. Microporous and Mesoporous Materials. 2008; 116(1 - 3): p. 14 - 21.
8. K.M.Parida, A.C.Pradhan, J.Das, N.Sahu. *Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method*. Materials Chemistry and Physics. 2009; 113(1): p. 244 - 248.
9. J.Aguado, J.M.Escola, M.C.Castro, B.Paredes. *Sol-gel synthesis of mesostructured γ -alumina templated by cationic surfactants*. Microporous and Mesoporous Materials. 2005; 83(1 - 3): p. 181 - 192.
10. M.Akia, S.M.Alavi, M.Rezaei, Z.F.Yan. *Optimizing*

the sol-gel parameters on the synthesis of mesostructure nanocrystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009; 122(1-3): p. 72 - 78.

11. A.Khaleel, S. Al-Mansouri. *Meso-macroporous γ -alumina by template-free sol-gel synthesis: The effect of the solvent and acid catalyst on the microstructure and textural properties*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010; 369(1 - 3): p. 272 - 280.

12. Q.Fu, T.He, Y.Lu, Y.Chai, C.Liu. *Synthesis and characterization of γ -alumina nanospheres templated by lauric acid*. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2010; 19(6): p. 557 - 559.

13. M.B.Yue, T.Xue, W.Q.Jiao, Y.M.Wang, M.Y.He. *CTAB-directed synthesis of mesoporous γ -alumina promoted by hydroxy carboxylate: The interplay of tartrate and CTAB*. *Solid State Sciences*. 2011; 13(2): p. 409 - 416.

14. Lưu Cẩm Lộc, Bùi Nguyễn Đăng Khoa, Nguyễn Mạnh Huấn, Bùi Thanh Hương, Đặng Thị Ngọc Yến, Ngô Xuân Hưng, Hồ Sĩ Thoảng. *Ảnh hưởng của phương pháp điều chế đến tính chất của xúc tác $\text{CuO.ZnO.Al}_2\text{O}_3(2:1:6)$ cho quá trình tổng hợp dimethyl ether từ khí tổng hợp*. *Tạp chí Hóa học*. 2009; 47 (6A), p. 150 - 157.

15. Đỗ Thanh Hải. *Nghiên cứu tổng hợp xúc tác cho phản ứng hydro sulfure hóa để làm sạch nhiên liệu diesel nhiều lưu huỳnh*. Luận án Tiến sĩ chuyên ngành Hóa dầu và

xúc tác hữu cơ. 2010.

16. M.Jacob, S.Andrzej, K.Freek. *Structured catalysts and reactors*. In *Re-Engineering the Chemical Processing Plant*: CRC Press. 2003.

17. Seyyed Ya'ghoob Hosseini and Mohammad Reza Khosravi Nikou. *Investigation the effect of temperature and weight hourly space velocity in dimethyl ether synthesis from methanol over the nano-sized acidic gamma-alumina catalyst*. *Journal of American Science*, 2012; 8(3), Gas Engineering Department, Petroleum University of Technology, P. O. Box 63431, Ahwaz, Iran.

18. Q.Liu, A.Wang, X.Wang, P.Gao, X.Wang, T.Zhang. *Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol*. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008; 111(1 - 3): p. 323 - 333.

19. Xun Liu, Tianyou Peng, Jinchun Yao, Hongjin Lv, Cheng Huang. *Synthesis and textural evolution of alumina particles with mesoporous structures*. *Journal of Solid State Chemistry*. 2010; 183(6): p. 1448 - 1456.

20. H.S.Potdar, K.W.Jun, J.W.Bae, S.M.Kim, Y.J.Lee. *Synthesis of nano-sized porous γ -alumina powder via a precipitation/digestion route*. *Applied Catalysis A: General*. 2007; 321(2): p. 109 - 116.

Synthesis of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ from Tan Binh $\text{Al}(\text{OH})_3$ precursor for petrochemical catalyst preparations

Bui Vinh Tuong, Ha Luu Manh Quan
Le Phuc Nguyen, Dang Thanh Tung
Vietnam Petroleum Institute

Summary

The synthesis methods of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ from $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ produced by Tan Binh Chemical Factory as well as the effects of synthesis conditions on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ characteristics were investigated in this study. The structural and morphological properties of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ synthesised by different methods were also examined by N_2 adsorption, XRD, SEM and TPD- NH_3 . The result shows that the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support acquired from the inexpensive source of Tan Binh $\text{Al}(\text{OH})_3$ has high and controllable S_{BET} in the range of 200-300 m^2/g as well as the same distribution of pore size as compared to commercial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supplied by Merck.