Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://jca.edu.vn

Nghiên cứu tổng hợp γ-Al_2O_3 chất lượng cao từ nguồn sodium aluminate của nhà máy Alumin Nhân Cơ ứng dụng làm chất mang xúc tác

Study on synthesis conditions of high quality γ-Al_2O_3 from sodium aluminate source of Alumina NhanCo for application as catalyst support

Chu Thị Hải Nam[1,*], Hoàng Hữu Hiệp[1], Nguyễn Hàn Long[1], Nguyễn Anh Vũ[1], Nguyễn Hồng Liên[1]

[1] *Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Hoá và Khoa học Sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam*
** Email: nam.chuthihai@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 22/05/2025
Accepted: 25/06/2025
Published: 30/06/2025

Keywords:
γ-Al_2O_3; Alumina; Boehmite; Support catalyst

ABSTRACT

γ-Al_2O_3 (gama aluminium oxide) was synthesized from sodium aluminate ($NaAlO_2$) source of Alumina NhanCo, VietNam. Research on the conditions for synthesizing γ-Al_2O_3 from this raw material source, with the purpose of application as an acidic support, suitable for catalytic synthesis processes for cracking, isomerization, alkylation reactions, etc. The results showed that, from $NaAlO_2$ synthesized into boehmite with reaction conditions of temperature 80 ÷ 90℃, pH = 8 ÷ 9, aging time for 2 hours and calcination at 230 °C for 5 hours favored the phase transformation from phases such as gibbsite, bayerite to boehmite. Boehmite transformed into γ-Al_2O_3 has complete crystalline phases confirmed by XRD, with BET surface area of 304 m^2/g, pore diameter is mainly distributed in regions 36 and 57Å, with three acid centers of different strengths determined by TPD NH_3. Suitable as a catalyst support with good acidity.

Giới thiệu chung

Khi nói đến các quá trình phản ứng trong kỹ thuật hoá học, chúng ta đều nhắc đến xúc tác cho các quá trình nhằm thúc đẩy phản ứng theo hướng mong muốn. Ngành sử dụng nhiều loại xúc tác ngày nay, có thể kể đến ngành chế biến dầu khí, thực hiện cho các quá trình như cracking, reforming, isome hoá, ... Xúc tác thường dùng dạng rắn là các kim loại quý (Pt, Pd, Au, Re, Ru, ...) mang trên các chất mang khác nhau (zeolit, γ-Al_2O_3, ...). Trong đó, γ-Al_2O_3 là một dạng chất mang điển hình và phổ biến nhất trong công nghiệp, vì cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng lớn, kênh mao quản trung bình, độ bền cơ lý cao thích hợp làm chất mang cho các quá trình đó [1-5]. Việt Nam có nguồn nguyên liệu sẵn có, tính chất nguyên liệu ổn định phù hợp cho quá trình tổng hợp chất mang này.

Với nguồn aluminna Nhân Cơ có chất lượng ổn định của Nhà máy thuộc Công ty nhôm Đắk Nông, Việt Nam, nguồn chính tổng hợp γ-Al_2O_3 từ nguyên liệu sẵn có trong nước cho quá trình sản xuất, giảm chi phí và thúc đẩy ngành công nghiệp phát triển. Nghiên cứu về aluminna trong nước đã có nhiều nhóm thực hiện, tuy nhiên các nghiên cứu chưa đánh giá đầy đủ về điều kiện tổng hợp, các đặc tính hoá lý về sự mất nước của các dạng boehmite, sự chuyển pha của chúng thành γ-Al_2O_3 các tâm axit của vật liệu phù hợp làm chất mang xúc tác. Vậy nên nghiên cứu này sẽ tập trung vào vấn đề này.

https://doi.org/10.62239/jca.2025.024

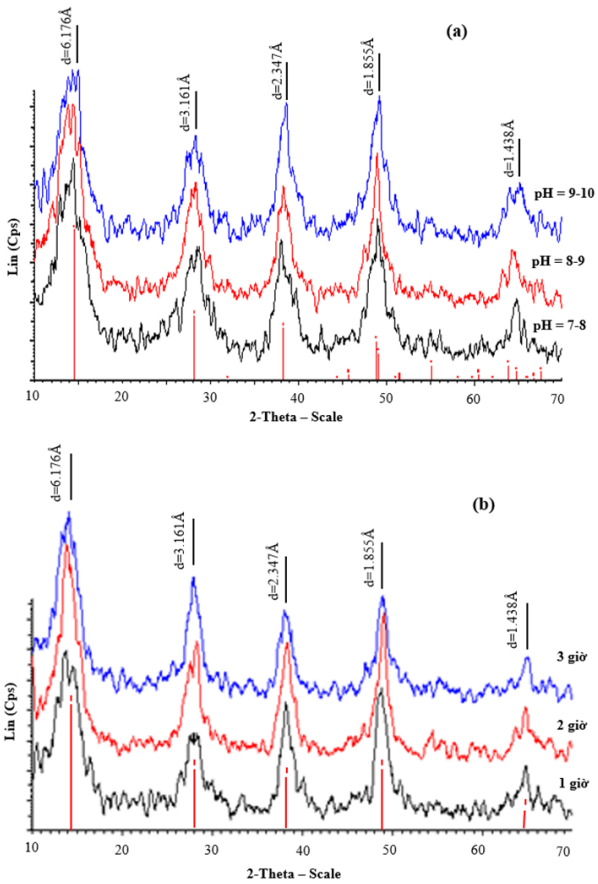
Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

γ-Al_2O_3 được tổng hợp từ sodium aluminate, $NaAlO_2$, (độ tinh khiết ≥ 99%) Alumin Nhân Cơ, Việt Nam, dung dịch được lấy ở vị trí trước khi vào bể khuấy phân hoá của nhà máy. Pha loãng bằng nước deion với tỉ lệ 1:8 theo thể tích, sục với ozone (O_3) lưu lượng 25mL/phút trong 6 giờ để lắc lọc các tạp chất dạng kim loại (Fe, Mn, ...), thu được dung dịch dạng trong suốt. Cho 2 dòng nguyên liệu $NaAlO_2$ và H_2SO_4 25% (Acid sulfuric, H_2SO_4, Xilong, Trung Quốc) từ từ và điều chỉnh pH của phản ứng, đồng thời khấy liên tục, gia nhiệt cho bình phản ứng trong khoảng từ 80 ÷ 90°C, đến khi ngừng cấp liệu vẫn tiếp tục khuấy khoảng 1 giờ, sau đó để già hoá và kết tinh từ 1 ÷ 3 giờ. Lọc rửa kết tủa hỗn hợp trên bằng nước cất và thử bằng dung dịch $BaCl_2$ (Barium chloride dihydrate, $BaCl_2.2H_2O$, Xilong, Trung Quốc) cho đến khi không kết tủa, chứng tỏ không còn ion SO_4^{2-}. Sấy mẫu ở nhiệt độ 110°C trong vòng 5 giờ thu được boehmite (-AlOOH) trắng xốp. Nghiên cứu này sẽ khảo sát ảnh hưởng của môi trường pH trong thiết bị phản ứng (pH = 7÷8; 8÷9 và 9÷10) và thời gian già hoá (1; 2 và 3 giờ) tới quá trình tạo boehmite. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung chuyển pha của boehmit thành γ-Al_2O_3.

Đánh giá đặc tính của boehmit và γ-Al_2O_3 bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD, D8, Advance, Bruker, Đức) xem trạng thái pha tinh thể của vật liệu. Nghiên cứu quá trình mất nước, chuyển pha của boehmite bằng phân tích nhiệt vi sai (TG – DTA, hãng Netzsch, Đức) đo từ nhiệt độ phòng đến 600℃ trong môi trường O_2 không khí, lưu lượng khí 60mL/ phút, tốc độ tăng nhiệt 10℃/ phút. Diện tích bề mặt riêng và phân bố mao quản bằng hấp phụ vật lý N_2 (BET, ASAP 2020, Micromeritics, Mỹ). Tâm axit của γ-Al_2O_3 bằng hấp phụ hoá học NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD, Autochem 2020, Micromeritics, Mỹ).

Kết quả và thảo luận

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH và thời gian già hoá đến sự hình thành boehmite, các mẫu được phân tích XRD trình bày trong Hình 1. Cho thấy, 5 peak đặc trưng rõ ràng ở góc quét 2Θ. Quá trình kết tủa ở khoảng pH = 7 ÷ 8 tinh thể boehmite có nền chưa phẳng, tăng pH lên 8 ÷ 9, cho các peak nhọn rõ ràng và đường nền tương đối phẳng hơn. Tiếp tục tăng pH lên 9 ÷ 10, kết quả thấy các peak có hiện tượng tù, khả năng xuất hiện các dạng thù hình bayerit và gibbsit. Vậy, quá trình tổng hợp giữ pH phản ứng ổn định ở khoảng 8 ÷ 9 (Hình 1a).

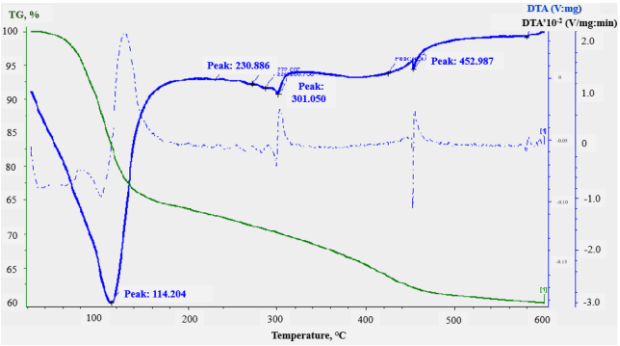


Hình 1: Giản đồ XRD của boehmite tổng hợp ở pH (a) và thời gian già hoá (b) khác nhau

Để thu được tinh thể boehmite lớn và nhiều hơn cần đủ thời gian cho tinh thể già hóa. Hình 1b, cho ta thấy ở thời gian già hóa khác nhau các peak của mẫu có độ sắc nét khác nhau (1 giờ và 2 giờ). Thời gian già hóa càng dài (mẫu 2 và 3 giờ) phổ XRD không khác nhau nhiều, mặt khác cũng cần rút ngắn thời gian tổng hợp boehmite nên nghiên cứu sẽ thời gian già hóa 2 giờ, đủ để tạo tinh thể.

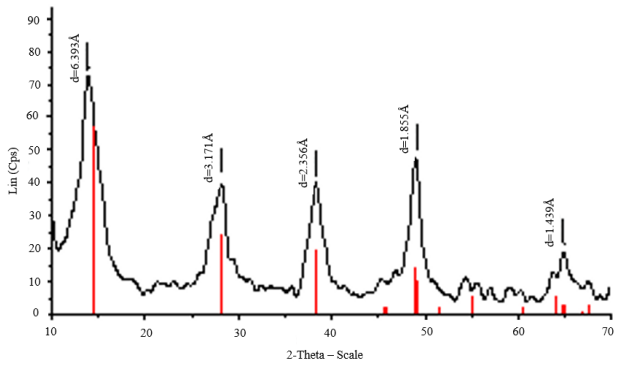
Nghiên cứu giản đồ nhiệt, mẫu boehmite tổng hợp ở nhiệt độ 80 ÷ 90℃, pH = 8 ÷ 9, thời gian già hóa 2 giờ, được đánh giá đường TG và DTA, kết quả Hình 2 cho thấy, đường DTA peak thu nhiệt lớn nhất ở 114,204℃ thể hiện sự mất nước vật lý của boehmite. Peak thu nhiệt ở 301,050℃ thể hiện sự chuyển pha của gibbsit, bayerit thành dạng η-Al_2O_3, χ-Al_2O_3. Chứng tỏ mẫu boehmite tổng hợp được không tinh khiết, vẫn tồn tại các pha không mong muốn trên, tuy nhiên, hàm lượng các pha này tương đối ít nên phổ XRD (Hình 1) không nhận thể hiện rõ ràng thành các peak đặc trưng, khả năng nằm trong nhiễu đường nền của phổ. Peak thu nhiệt ở 452,987℃ thể hiện sự chuyển pha của boehmite thành γ-Al_2O_3.

https://doi.org/10.62239/jca.2025.024



Hình 2. Giản đồ TG và DTA của boehmite

Ưu tiên cho quá trình chuyển pha từ gibbsit, bayerit thành boehmite, DTA ở 114,204°C (đỉnh peak) tính đến hết khoảng TG (khối lượng mẫu mất ở vùng nhiệt độ này lớn nhất) đến nhiệt độ 230°C [1,3], nghiên cứu sẽ tiến hành nung mẫu boehmite ở 230°C trong 5 giờ, tốc độ tăng nhiệt độ 3°C / phút, kết quả XRD được trình bày trên Hình 3.



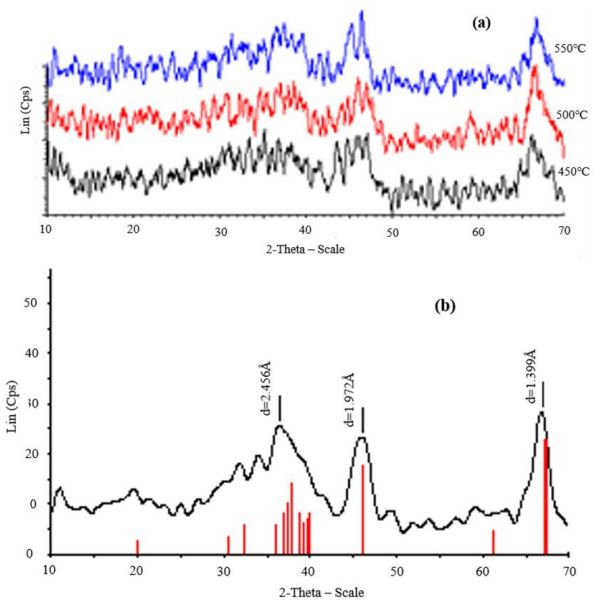
Hình 3. Giản đồ XRD của boehmite nung ở 230°C trong 5 giờ

Nghiên cứu hạn chế sự chuyển pha của gibbsit, bayerit thành dạng η-Al_2O_3, χ-Al_2O_3 [1-3] tiếp tục nâng nhiệt độ nung boehmite từ 230°C lên các nhiệt độ nung khác nhau (450; 500 và 550°C tốc độ tăng nhiệt độ 3°C / phút) giữ đẳng nhiệt trong 3 giờ tạo sản phẩm γ-Al_2O_3, kết quả XRD hình 4a cho thấy, đã có sự chuyển pha của boehmite thành γ-Al_2O_3 ở 450°C, tuy nhiên các peack chưa rõ ràng, đúng với đường DTA hình 2, đỉnh peak thu nhiệt ở 452,987°C. Cần tăng nhiệt độ lên 500°C, 550°C, kết quả cho thấy hầu hết boehmit chuyển hóa thành γ-Al_2O_3. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung này đến diện tích bề mặt riêng và đường kính mao quản của vật liệu như thế nào, các mẫu được xác định hấp phụ vật lý N_2 kết quả trình bày trong bảng 1.

Bảng 1 cho thấy, khi tăng nhiệt độ nung boehmite từ 450°C đến 550°C, ban đầu thì S_{BET} tăng, sau đó giảm. Phân bố về đường kính mao quản hầu như không thay đổi, tăng nhiệt độ lên 550°C khả năng có sự tái lập các mao quản nhỏ thành các mao quản lớn hơn, dẫn đến diện tích bề mặt riêng giảm và hình thành những mao quản lớn. Vậy nhiệt độ nung chuyển pha γ–Al_2O_3 phù hợp ở 500°C trong 3 giờ, nhưng XRD hình 4a mẫu này các pha tinh thể γ–Al_2O_3 tổng hợp chưa được rõ ràng sắc nét.

Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}) và đường kính mao quản tập trung của các mẫu γ-Al_2O_3 khi thay đổi nhiệt độ nung

Mẫu	S_{BET}, m^2/g	Đường kính mao quản tập trung, Å
Boehmite	275	38
γ-Al_2O_3 nung ở 450°C	290	36 và 60
γ-Al_2O_3 nung ở 500°C	300	36 và 60
γ-Al_2O_3 nung ở 550°C	295	37 và 70

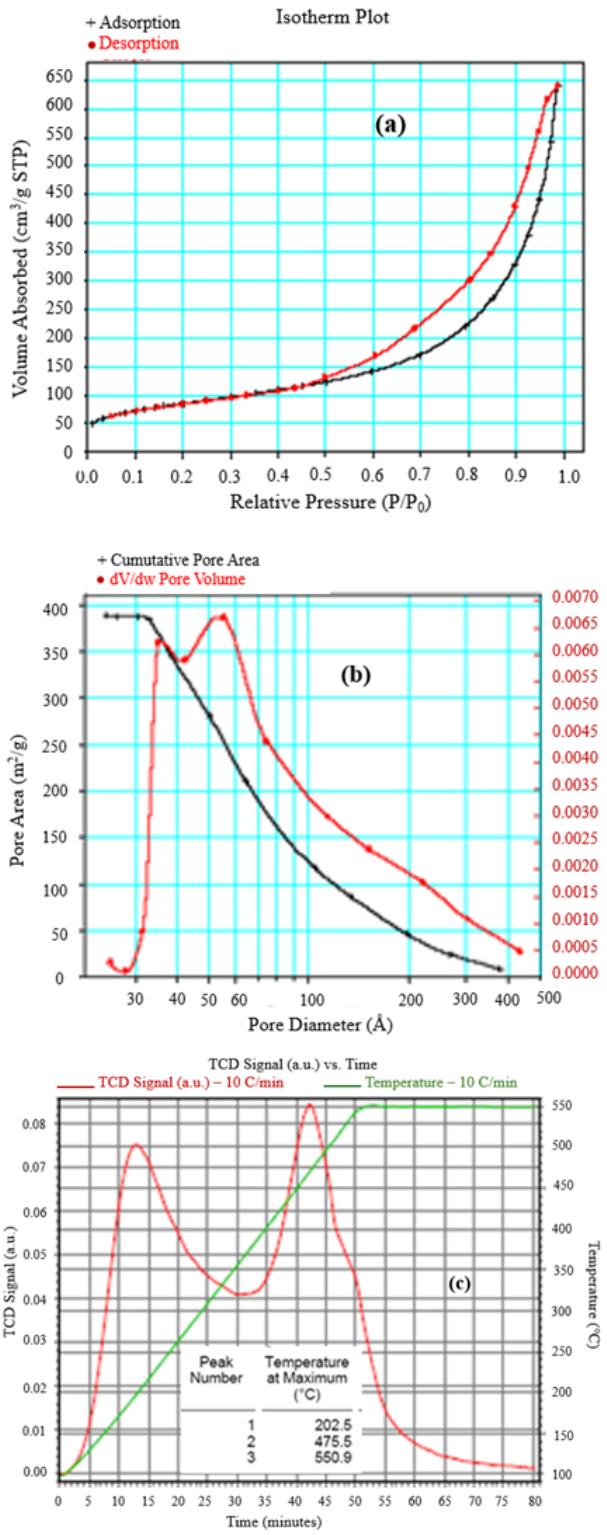


Hình 4: Giản đồ XRD của γ-Al_2O_3 ở các nhiệt độ nung 3 giờ (a) và 500°C trong 5 giờ (b)

Để ổn định cấu trúc pha tinh thể γ–Al_2O_3, mẫu được nghiên cứu kéo dài thời gian nung từ 3 giờ lên 5 giờ ở 500°C với tốc độ tăng nhiệt 5°C/phút trong môi trường không khí, Kết quả XRD trình bày trên hình 4b. Cho thấy, γ-Al_2O_3 tổng hợp được có pha tinh thể hoàn chỉnh ở các vị trí d đặt trưng (2,456; 1,972 và 1,399Å) cho khoảng cách giữa các mặt mạng pha tinh thể γ-Al_2O_3 [1, 4].

Mẫu γ–Al_2O_3 nung ở 500°C với tốc độ tăng nhiệt 5°C/phút trong môi trường không khí trong 5 giờ, được xác định diện tích bề mặt riêng, phân bố mao quản bằng hấp phụ vật lý N_2 và độ axit bằng hấp phụ hoá học NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH_3). Kết quả được thể hiện trên hình 5.

https://doi.org/10.62239/jca.2025.024



Hình 5: Đường hấp phụ và khử hấp phụ vật lý N_2 (BET) (a), đường cong phân bố mao quản (b) và giản đồ TPD-NH_3 (c) của γ-Al_2O_3

γ–Al_2O_3 nung ở 500°C trong 5 giờ có kết quả S_{BET} là 304 m^2/g. Đường cong hấp phụ và khử hấp phụ vật lý N_2 (Hình 5a) cho thấy, vật liệu dạng mao quản trung bình. Đường kính mao quản phân bố trong khoảng rộng từ 30 đến 450Å và tập trung trong hai khoảng 36 và 57Å (Hình 5b).

Hình 5c cho thấy, hiện 3 tâm axit của γ–Al_2O_3 với độ mạnh yếu khác nhau, tâm axit yếu, ứng với nhiệt độ giải hấp phụ T_{max} = 202,5°C; hai tâm axit mạnh, ứng với nhiệt độ nhả hấp phụ T_{max} = 475,5°C và 550,9°C. Điều này cho thấy γ-Al_2O_3 là một chất mang xúc tác có hoạt tính axit tốt, phù hợp cho các phản ứng xúc tác axit như cracking, isomer hóa, hoặc alkyl hóa [5-12].

Kết luận

Đã tổng hợp thành công γ-Al_2O_3 chất lượng cao từ sodium aluminate của nhà máy Alumin Nhân Cơ, Việt Nam. Sodium aluminate tổng hợp thành boehmite ở nhiệt độ 80 ÷ 90℃, pH = 8 ÷ 9, thời gian già hóa 2 giờ, nung ở 230℃ trong 5 giờ. Sau đó boehmite chuyển pha thành γ-Al_2O_3 có các pha tinh thể hoàn chỉnh ở điều kiện nung 500°C với tốc độ tăng nhiệt 5°C/phút trong môi trường không khí trong 5 giờ. Diện tích bề mặt riêng là 304 m^2/g, đường kính mao quản tập trung trong hai khoảng 36 và 57Å, có 3 tâm axit với độ mạnh yếu khác nhau ở các nhiệt độ 202,5°C 475,5°C và 550,9°C. Phù hợp làm chất mang xúc tác có tính axit tốt cho các phản ứng xúc tác axit như cracking, isomer hóa, hoặc alkyl hóa, … .

Tài liệu tham khảo

1. S. Lamouri, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, H. Belhouchet, V. Garnier, G. Fantozzi, J.F. Trelkat, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 56(2) (2017) 47–54. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.10.001
2. Z. Luo, Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater., 77(Pt 5) (2021) 772–784. https://doi.org/10.1107/S2052520621008027
3. K.E. Kakosimos, N. Fathima, M. Al-Rawashdeh, AIP Conf. Proc., 2445 (2022) 130005. https://doi.org/10.1063/5.0085732
4. B.V. Tuong, H.L.M. Quan, L.P. Nguyen, D.T. Tung, PetroVietnam J., 4(1) (2013) 28-35. https://dacsandaukhi.com.vn/index.php/TCDK/article/view/656
5. T. Saelee, P. Apichoksiri, M. Rittiruam, C. Wangphon, P. Khajondetchairit, S. Praserthdam, P. Praserthdam, Chemosphere, 340 (2023) 139842. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139842
6. M. Munasir, D.H. Kusumawati, Sunaryono, N.P. Putri, N. Hidayat, A. Taufiq, Z.A.I. Supardi, J. Phys.: Conf. Ser., 1093(1) (2018) 012015. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1093/1/012015
7. A.A.B. Mokaizh, M.Y.D. Alazaiza, M.B.R. Ramu, D.E. Nassani, Catalysts, 15(215) (2025). https://doi.org/10.3390/catal15030215

8. C.M.N. Yoshioka, T. Garett, D. Cardoso, Catal. Today, 107–108 (2005) 693–698. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.056
9. M.D. Smolikov, V.A. Shkurenok, O.V. Dzhikiya, D.I. Kir'yanov, E.V. Zatolokina, A.S. Belyi, Russ. Chem. Bull. Int. Ed., 69(9) (2020) 1714–1718. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2953-x
10. M.T. Mammadova, S.I. Abasov, D.B. Tagiyev, Y.S. Isayeva, A.A. Iskanderova, A.A. Imanova, T.I. Suleymanova, PPOR, 26(2) (2025) 478–488. https://doi.org/10.62972/1726-4685.2025.2.478
11. B.C.Gagea, A.N. Pârvulescu, V.I. Pârvulescu, V. Pârvulescu, P. Grange, G. Poncelet, Arkivoc, 2002(ii) (2002) 46–55. https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0003.205
12. P. Alphonse, M. Courty, Thermochimica Acta, 425(1–2) (2005) 75-89. https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.06.009