

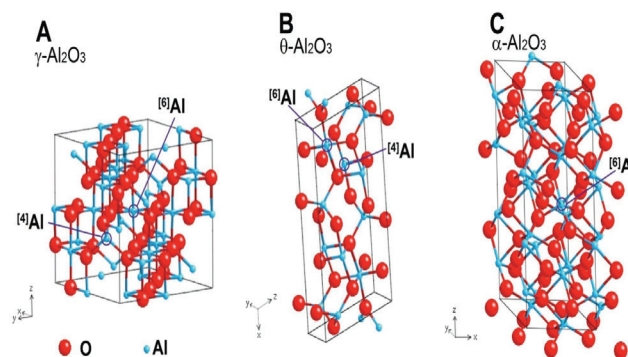
TÁI CHẾ GIẤY NHÔM PHẾ THẢI THÀNH XÚC TÁC HIỆU NĂNG CAO

Nhôm và các hợp chất của nhôm là những vật liệu có ứng dụng cao không chỉ trong công nghiệp mà còn trong cuộc sống đời thường. Tuy nhiên quá trình khai thác và chế hóa nhôm từ quặng bauxite thường gây ra ô nhiễm môi trường. Nhiều nhà khoa học đã đề nghị tái chế nhôm phế thải thành các sản phẩm chứa nhôm có giá trị cao để giúp giảm sự phụ thuộc của việc sản xuất nhôm vào quặng bauxite. Trong bối cảnh đó, giáo sư David Rooney và các cộng sự thuộc Khoa Công nghệ hóa học, Đại học Queen (Bắc Ireland) đã đề nghị một quy trình tổng hợp xanh để chuyển hóa giấy nhôm phế thải thành oxide xốp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, một loại xúc tác hiệu năng cao cho phép tổng hợp dimethyl ether từ methanol.

Tái chế nhôm phế thải

Được sản xuất chủ yếu từ quặng bauxite, nhôm kim loại và các hợp chất của nhôm là những vật liệu có ứng dụng vô cùng phong phú, trải dài từ những lĩnh vực công nghiệp đặc thù như luyện kim, chế tạo xe hơi, máy bay, làm xúc tác, vật liệu chịu nhiệt đến những ứng dụng đời thường như màng bọc thực phẩm bằng nhôm, giấy lót nhôm... Ngày nay, sản xuất và tiêu thụ nhôm đều đang cho thấy sức tăng trưởng mạnh trên phạm vi toàn thế giới. Theo một thống kê gần đây, lượng nhôm được sản xuất vào năm 2006 chỉ đạt mức 183 triệu tấn, nhưng đã tăng lên 270 triệu tấn vào năm 2015 [1]. Tương tự, lượng nhôm tiêu thụ đã tăng gấp 3 lần, từ 45 triệu tấn lên đến 120 triệu tấn trong cùng thời điểm. Để đáp ứng nhu cầu khổng lồ về nhôm, bauxite liên tục bị khai thác và chế hóa, kéo theo hàng loạt vấn đề tiêu cực về môi trường, chẳng hạn như chất thải bùn đỏ, khí thải perflorocarbon và CO_2 . Vì vậy, trong suốt một thời gian dài, thu hồi và tái chế nhôm phế thải đã được đề nghị như là một trong những giải pháp quan trọng nhất đối với môi trường. Thật vậy, cứ 1 kg nhôm được tái chế sẽ tiết kiệm được 8 kg bauxite, 4 kg hóa chất và 14 kW điện năng [2].

Về mặt lý thuyết, nhôm phế thải có thể được thu hồi để sản xuất nhiều sản phẩm có giá trị cao, chẳng hạn như Al_2O_3 . Đây là một trong những vật liệu ceramic hấp dẫn nhất nhờ khả năng bền hóa học, bền nhiệt và bền cơ học. Đặc biệt, các tinh thể $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hình 1) được nhận thấy có hoạt tính bề mặt rất tốt cho các phản ứng xúc tác dị thể, bao gồm các



Hình 1. Cấu trúc tinh thể của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

phản ứng polymer hóa, reforming, khử nước và khử hydro, nhờ vào diện tích bề mặt lớn, kích thước và thể tích lỗ xốp lớn, đồng thời có hàm lượng tâm hoạt tính cao trên bề mặt. Theo nghiên cứu của Yaripour, khi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng chuyển hóa methanol, hiệu suất phản ứng có thể đạt được 64,9% chỉ ở nhiệt độ khoảng 300°C [3]. Tương tự, trong nghiên cứu độc lập của mình, Osman và các cộng sự đã báo cáo hiệu suất chuyển hóa methanol đạt 51% với xúc tác $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thương mại ở nhiệt độ 300°C [4]. Gần đây, Alamolhoda đã tổng hợp thành công xúc tác nano $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp đồng kết tủa, sử dụng trong phản ứng chuyển hóa methanol với hiệu suất đạt 80% chỉ ở 325°C [5]. Những kết quả này cho thấy sự quan tâm rất lớn của cộng đồng khoa học đối với khả năng ứng dụng của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ như một chất xúc tác tiềm năng cho các phản ứng hữu cơ. Vì vậy, việc tái chế nhôm phế thải

đang được xem là một trong những nguồn cung cấp nguyên liệu lý tưởng cho nhu cầu tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Trong nghiên cứu vào năm 2014, Li và các cộng sự đã tổng hợp thành công $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ chất thải của đá phiến dầu, vốn có chứa 16,6% khối lượng Al_2O_3 [6]. Tuy nhiên quá trình chế hóa của Li đòi hỏi các hóa chất đắt tiền như $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, urea và các chất hoạt động bề mặt đặc thù, đồng thời nhiệt độ sử dụng cũng rất cao, từ 700 đến 800°C để loại bỏ các tạp chất hữu cơ. Chotisuan đã khắc phục được một vài hạn chế trên khi tổng hợp thành công $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ nhôm phế thải ở nhiệt độ thấp (500°C), nhưng lại phải cần đến một quy trình phức tạp với chi phí cao khi sử dụng isopropanol và muối thủy ngân [7].

Chuyển hóa giấy nhôm phế thải thành xúc tác hiệu năng cao

Trong các dạng nhôm phế thải khác nhau, giấy nhôm đã qua sử dụng (hình 2) là nguồn nhôm phế thải lớn nhất thế giới (thị trường sản xuất giấy nhôm đạt sản lượng 3,4 triệu tấn vào năm 2010 [8]). Các sản phẩm phế thải này hầu như chỉ có thể được chôn lấp hoặc thiêu hủy do khó khăn trong việc tái chế [9]. Gần đây, giấy nhôm đã được đề nghị chuyển hóa thành bột nhôm hoạt tính nhằm sử dụng trong phản ứng với nước để sinh ra khí H_2 [10]. Bên cạnh đó, giấy nhôm cũng được sử dụng để điều chế $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ở 1.100°C, ứng dụng trong các vật liệu chịu lửa [11]. Hạn chế của phương pháp này là việc phải sử dụng nước cường toan, dung dịch có khả năng sinh ra khí NO_x độc hại trong quá trình xử lý. Tuy nhiên, như đã trình bày ở trên, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mới thật sự là vật liệu giá trị cao mà các nhà nghiên cứu muốn tổng hợp từ giấy nhôm phế thải. Ngoài ra một quy trình chuyển hóa ít độc hại, tiết kiệm chi phí cũng là mục tiêu quan trọng cần đạt được trong nhiệm vụ tái chế nhôm phế thải.



Hình 2. Giấy nhôm đã qua sử dụng, nguồn nhôm phế thải lý tưởng cho mục đích tái chế.

Trên tinh thần đó, nhóm nghiên cứu của giáo sư David Rooney thuộc Khoa Công nghệ hóa học, Đại học Queen (Bắc Ireland) đã đề nghị một quy trình tổng hợp xanh để chuyển hóa giấy nhôm phế thải thành oxide xốp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ với những đặc tính cấu trúc và bề mặt tốt hơn hẳn so với $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thương mại [12]. Quy trình này bao gồm hai giai đoạn, khởi đầu là việc tổng hợp đơn tinh thể $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ siêu tinh khiết từ giấy nhôm phế thải, tiếp theo từ $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tổng hợp nên sản phẩm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Vật liệu này sau đó sẽ được sử dụng như một chất xúc tác để tiến hành tổng hợp dimethyl ether (DME) thông qua phản ứng khử hydro của methanol.

Tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ giấy nhôm phế thải

Trong nghiên cứu của giáo sư David Rooney và các cộng sự, quá trình tái chế giấy nhôm phế thải được bắt đầu bằng giai đoạn tổng hợp đơn tinh thể $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ siêu tinh khiết. Cụ thể, giấy nhôm phế thải được thu thập từ các phòng thí nghiệm của Đại học Queen, rồi hòa tan vào dung dịch HCl 6M để tạo thành dung dịch muối AlCl_3 . Dung dịch này sau đó được ủ trong bình hút ẩm cho đến khi các tinh thể $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được tạo thành. Tiếp theo, các tinh thể được hòa tan trong nước cất, lọc bỏ các tạp chất không tan. Nhóm nghiên cứu tiến hành tái kết tinh sản phẩm bằng cách đun nhẹ dung dịch trong 30 phút, ủ trong bình hút ẩm để thu được đơn tinh thể siêu tinh khiết $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

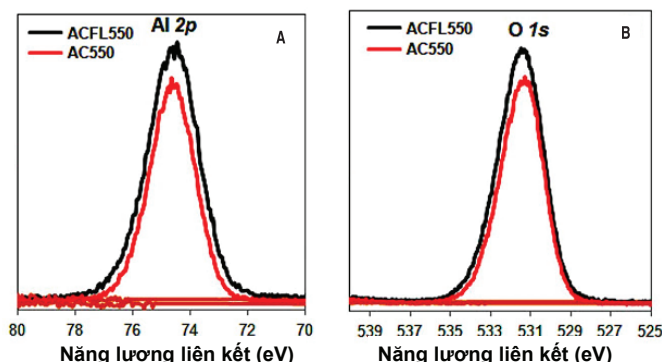
Ở giai đoạn 2, đơn tinh thể $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong nước cất dưới điều kiện khuấy trộn liên tục ở 60°C. Khi dung dịch đã đồng nhất hoàn toàn, nhóm nghiên cứu tiếp tục gia nhiệt đến 100°C, sau đó dung dịch NH_3 (35%) được nhỏ từ từ vào để hình thành kết tủa trắng. Hỗn hợp huyền phù này tiếp tục được khuấy trong 12 giờ ở 18°C. Sau đó, kết tủa được lọc, rửa và sấy ở 120°C qua đêm. Cuối cùng, chất rắn được nung ở 550°C trong 4 giờ để thu được sản phẩm $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ký hiệu là ACFL550. Nhóm nghiên cứu cũng tiến hành điều chế $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ từ muối AlCl_3 thương mại bằng quy trình tương tự của giai đoạn 2, ký hiệu là AC550.

Đặc tính xúc tác của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ điều chế từ giấy nhôm phế thải

Phổ quang điện tử tia X (XPS) được sử dụng để khảo sát cấu trúc sản phẩm đã tổng hợp. Hình 3 (A) và 3 (B) lần lượt trình bày phổ XPS Al 2p và O 1s của hai mẫu xúc tác ACFL550 và AC550, cho thấy cả hai mẫu đều có các peak Al 2p ở 74,2 eV và O 1s ở 530,8 eV, tương ứng với các peak đặc trưng

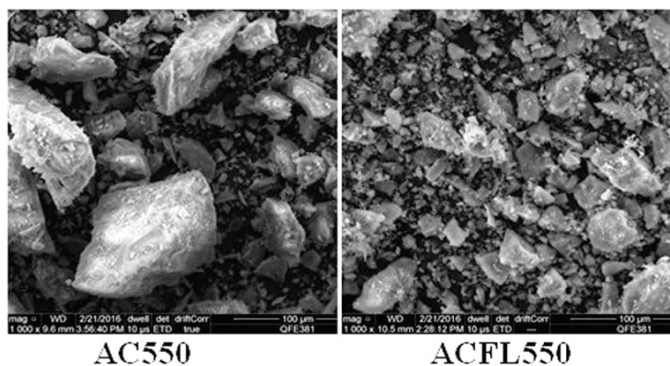
Nhìn ra thế giới

của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, chứng minh phương pháp sử dụng tinh thể $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cho phép tổng hợp thành công oxide mong muốn.



Hình 3. Phổ quang điện tử tia X Al 2p (A) và O 1s (B) của hai mẫu xúc tác ACFL550 và AC550.

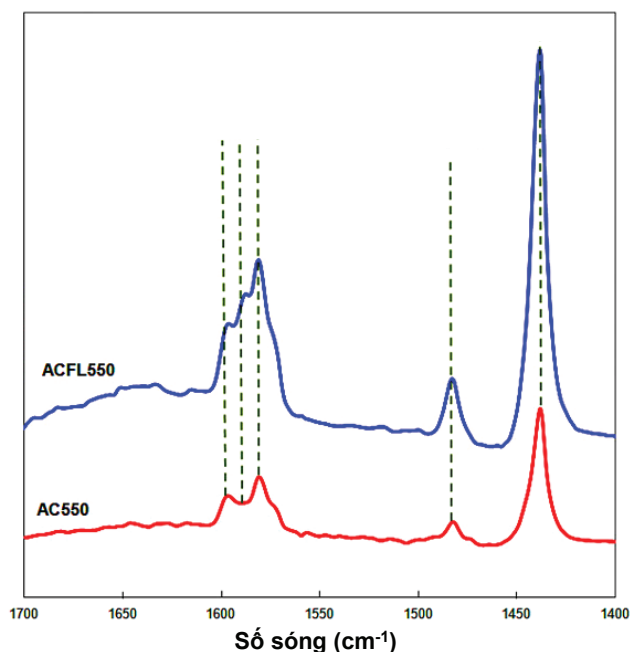
Mặc dù các peak XPS giữa hai mẫu khá giống nhau, hình ảnh từ kính hiển vi điện tử quét cho thấy sự khác biệt rất lớn về hình thái giữa mẫu xúc tác được điều chế từ đơn tinh thể $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ với mẫu được điều chế từ tinh thể AlCl_3 thương mại (hình 4). Mẫu AC550 được cấu tạo từ các hạt đa diện tụ hợp đa phân tán với kích thước lớn, từ 20 đến 100 μm , trong khi mẫu ACFL550 bao gồm các hạt mịn với kích thước dao động trong khoảng 10 đến 50 μm . Sự khác biệt về kích thước hạt và hình thái này dẫn đến sự khác biệt về diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp trong hai loại vật liệu. Mẫu xúc tác ACFL550 sở hữu diện tích bề mặt riêng lên đến 300 m^2/g và thể tích lỗ xốp đạt 0,45 cm^3/g , lớn hơn hẳn so với mẫu AC550 với chỉ diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp lần lượt đạt 278 m^2/g và 0,35 cm^3/g .



Hình 4. Ảnh kính hiển vi điện tử quét của hai mẫu xúc tác AC550 và ACFL550.

Để có thể giải thích hoạt tính xúc tác của các mẫu, giáo sư David Rooney đã cho tiến hành hấp

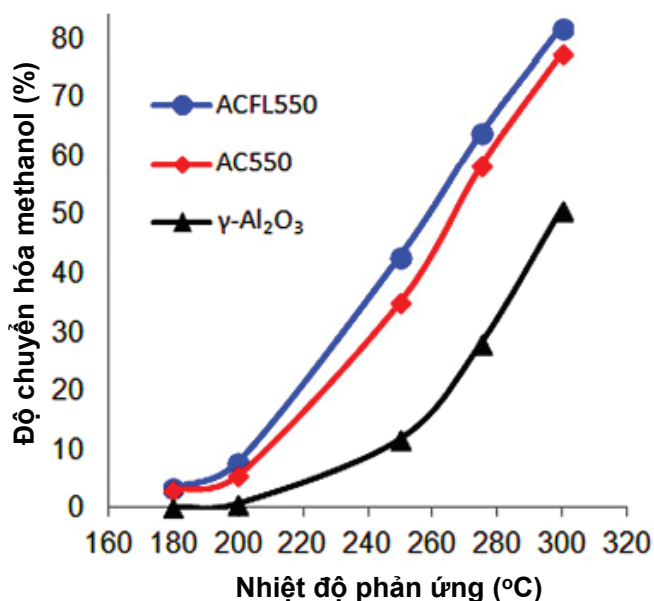
phụ pyridine (như một phân tử đầu dò) lên bề mặt xúc tác rồi nung mẫu lên 600°C trong khí N_2 để giải hấp các phân tử pyridine chỉ hấp phụ vật lý. Hình 5 thể hiện phổ hồng ngoại của 2 mẫu xúc tác sau quá trình hấp phụ - giải hấp pyridine. Cả hai mẫu đều thể hiện các tâm acid Lewis thông qua sự xuất hiện của các peak dao động tại 1440 và 1600 cm^{-1} , tương ứng với liên kết hydro được tạo giữa pyridine và các tâm acid Lewis mạnh [13, 14]. Nhóm nghiên cứu cũng nhận thấy sự vắng mặt của các peak định vị tại 1550 cm^{-1} [13], vốn là các peak đặc trưng của tâm acid Bronsted. Chỉ có peak ở 1485 cm^{-1} được quan sát thấy, vốn thuộc về quá trình hấp phụ pyridine lên cả hai loại tâm acid Lewis và Bronsted [13, 14]. Từ kết quả phổ đồ trên, có thể khẳng định các tâm acid Lewis sẽ quyết định tính acid bề mặt của xúc tác, đồng thời mẫu ACFL550 thể hiện tính acid vượt trội hơn hẳn mẫu AC550.



Hình 5. Phổ hồng ngoại của hai mẫu AC550 và ACFL550 sau khi đã hấp phụ - giải hấp pyridine.

Cuối cùng, nhóm nghiên cứu đã tiến hành đánh giá hoạt tính xúc tác thông qua phản ứng chuyển hóa methanol thành DME (hình 6). Đúng như dự đoán, độ chuyển hóa methanol trên mẫu ACFL550 đạt đến giá trị 86,5%, cao hơn nhiều so với mẫu AC550 (độ chuyển hóa methanol chỉ đạt 77,6%) và mẫu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thương mại (khoảng 50%). Kết quả này tương đồng với đặc tính acid trên bề mặt của các mẫu. Khi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ được điều chế thông qua đơn tinh thể $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ có nguồn gốc từ giấy nhôm phế thải,

hàm lượng tâm acid Lewis trên bề mặt gia tăng, dẫn đến khả năng loại nước trong methanol hiệu quả hơn, tạo ra nhiều DME. Ngoài ra, mẫu ACFL550 vừa có diện tích bề mặt riêng lớn, vừa có kích thước lỗ xốp lớn, khiến cho khả năng tiếp xúc giữa xúc tác và tác chất đạt hiệu quả cao, từ đó giúp gia tăng hoạt tính xúc tác dị thể.



Hình 6. So sánh hoạt tính xúc tác của các mẫu xúc tác ACFL550, AC550 và $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thương mại trên phản ứng chuyển hóa methanol thành DME.

Những kết quả trên cho thấy phương pháp tổng hợp $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thông qua giai đoạn trung gian hình thành đơn tinh thể $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ của giáo sư David Rooney không chỉ đơn giản, tiết kiệm mà còn thành công trong việc tạo ra một xúc tác dị thể hiệu năng cao cho các phản ứng tổng hợp hữu cơ. Đồng thời, ông và các cộng sự đã mở ra con đường mới giúp tái chế thành công giấy nhôm phế thải thành sản phẩm có giá trị cao, từ đó góp phần giải quyết bài toán cân bằng giữa khai thác và sử dụng nhôm trên phạm vi toàn thế giới.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] W.D. Menzie (2010), "The global flow of aluminum from 2006 through 2025", *U.S. Geological survey open-file report*, **1256**, pp.1-73.

[2] I.B. Frenkel, A. Karagrigoriou, A. Lisnianski, A.V. Kleyner (2013), *Applied Reliability Engineering and Risk Analysis: Probabilistic Models and Statistical Inference*, Wiley.

[3] F. Yaripour, Z. Shariatnia, S. Sahebdehfar, A. Irandoukht (2015), "The effects of synthesis operation conditions on the properties of modified gamma-alumina nanocatalysts in methanol dehydration to dimethyl ether using factorial experimental design", *Fuel*, **139**, pp.40-50.

[4] A.I. Osman (2012), "Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether", *Appl. Catal. B*, **127**, pp.307-315.

[5] S. Alamolhoda, M. Kazemeini, A. Zaherian, M.R. Zakerinasab (2012), "Reaction kinetics determination and neural networks modeling of methanol dehydration over nano gamma- Al_2O_3 catalyst", *J. Ind. Engineer. Chem.*, **18**, pp.2059-2068.

[6] G.H. Li (2014), "A general and facile method to prepare uniform gamma-alumina hollow microspheres from waste oil shale ash", *Mater. Lett.*, **133**, pp.143-146.

[7] S. Chotisuwan, A. Sirirak, P. Har-Wae, J. Wittayakun (2012), "Mesoporous alumina prepared from waste aluminum cans and used as catalytic support for toluene oxidation", *Mater. Lett.*, **70**, pp.125-127.

[8] J. Bayus, C.F. Ge, B. Thorn (2016), "A preliminary environmental assessment of foil and metallized film centered laminates", *Resour. Conserv. Recy.*, **115**, pp.31-41.

[9] K. Dahlström, P. Ekins (2007), "Combining economic and environmental dimensions: Value chain analysis of UK aluminium flows", *Resour. Conserv. Recy.*, **51**, pp.541-560.

[10] A.K.N. Swamy, E. Shafiovich (2014), "Conversion of aluminum foil to powders that react and burn with water", *Combust. Flame*, **161**, pp.322-331.

[11] A.A.M. El-Amir, E.M.M. Ewais, A.R. Abdel-Aziem, A. Ahmed, B.E.H. El-Anadoul (2016), "Nano-alumina powders/ceramics derived from aluminum foil waste at low temperature for various industrial applications", *J. Environ. Manage.*, **183**, pp.121-125.

[12] A.I. Osman, J.K. Abu-Dahrieh, M. McLaren, F. Laffi, P. Nockemann, D. Rooney (2017), "A facile green synthetic route for the preparation of highly active $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ from aluminum foil waste", *Sci. Rep.*, **7**, pp.1-11.

[13] A.I. Osman (2012), "Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether", *Appl. Catal. B*, **127**, pp.307-315.

[14] W. Janssens (2015), "Ternary Ag/MgO-SiO₂ catalysts for the conversion of ethanol into butadiene", *Chemsuschem*, **8**, pp.994-1008.