

بررسی اثر تغییر غلظت پیتایزکننده بر حجم منافذ آلومینا

سید حمید جزایری^{۱*}، رضا کاظم نژاد^۲، سمیه علیجانی^۳، امین سالم^۴

۱- دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- شرکت کاتالیستی پارس

۳- دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

۴- دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی سهند تبریز

پست الکترونیکی: jazayeri@iust.ac.ir

چکیده

در مجموعه حاضر، به منظور بررسی اثر شرایط سنتز بر کیفیت آلومینای مصرفی در صنعت پتروشیمی کشور، اثر روش اختلاط بر نوع محصول حاصل از رسوب‌دهی آلومینیوم سولفات با سدیم آلومینات بررسی شده است. بدین منظور چهار روش اختلاط مورد بررسی قرار گرفت: (۱) افزودن آلومینیوم سولفات به سدیم آلومینات، (۲) افزودن سدیم آلومینات به آلومینیوم سولفات، (۳) افزودن آلومینیوم سولفات و سدیم آلومینات به طور همزمان (۴) افزودن آلومینیوم سولفات و سدیم آلومینات به طور همزمان و آهسته. آزمایش‌ها نشان داد که در هر کدام از روش‌های اختلاط، مشخصات محصول رسوب داده متفاوت است: در روش اول بایریت و در سایر روش‌های اختلاط دیگر بوهمیت با اندازه بلور مختلف به دست آمد. در ادامه و پس از انتخاب بهترین روش اختلاط، نقش پیتایزکننده در مرحله شکل‌دهی، بر کیفیت آلومینا و خواص ساختاری آن بررسی گردید. بدین منظور، از نیتریک اسید به عنوان پیتایزکننده استفاده شد و اثر تغییر غلظت آن، روی حجم منافذ آلومینا مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان می‌دهد که با تغییر غلظت اسید از ۱/۵-۰ درصد، حجم منافذ آلومینای تولیدی افزایش و پس از آن، با افزایش غلظت اسید از ۱/۵-۳ درصد، حجم منافذ کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد که هر ماده پیتایزکننده در مرحله شکل‌دهی، دارای یک غلظت مؤثر است و در صورتی که از این غلظت استفاده نشود، استفاده از ماده پیتایزکننده اثر منفی خواهد داشت.

کلمات کلیدی: روش اختلاط، پیتایزکننده، نیتریک اسید، حجم منافذ آلومینا، غلظت مؤثر

مقدمه

کاتالیست‌ها است. کاتالیست‌ها به مقدار قابل توجهی، قیمت تمام شده محصول مورد نظر را کاهش داده و به عنوان یک اصل، کیفیت را بهبود می‌بخشند. از میان موادی که به عنوان کاتالیست و یا پایه کاتالیست

پیشرفت فناوری‌ها در صنایع مختلف شیمیایی، به ویژه صنایع پالایشگاهی و نفت، تا حد زیادی مربوط به کاربرد انواع مختلف

استفاده می‌شوند، آلومینا کاربرد گسترده‌تری یافته است. زیرا بسیار ارزان بوده و خواص مورد نظر جهت مصارف کاتالیستی را دارا می‌باشد. از آنجا که از پایه آلومینا به طور وسیعی در صنعت پتروشیمی کشور استفاده می‌شود، لذا تولید پودر آلومینا با خواص ساختاری مطلوب بسیار حائز اهمیت می‌باشد. مساحت سطح مطلوب آلومینا سبب می‌شود، از فاز فعالی که آلومینا آنرا تقویت کرده، به میزان کمتری استفاده شود. این مسئله خصوصاً زمانی اهمیت پیدا می‌کند که فاز فعال، یک فلز گرانیقیمت مثل پلاتین باشد. از سوی دیگر، در مواردی که از آلومینا به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود، فعالیت کاتالیستی آن با افزایش مساحت سطح افزایش می‌یابد. لذا تلاش‌هایی به منظور تولید آلومینا با مساحت سطح مطلوب انجام گرفته است. در این راستا، استفاده از یک سری افزودنی‌ها [۱]، گنجاندن یون‌های قلیایی و قلیایی خاکی در ساختار آلومینا [۲]، استفاده از حلال آلی در مرحله شستشوی ژل آلومینا [۳]، بررسی اثر ماده اولیه مورد استفاده برای تولید آلومینا [۴] و بررسی اثر مدت زمان نگهداری ژل آلومینا در محلول اولیه‌ای که از آن حاصل می‌گردد [۵] به عنوان راهکارهایی ارائه شده‌اند.

از سوی دیگر، در حالی که سطح زیاد پایه کاتالیست می‌تواند نشان‌دهنده فعالیت بالای آن باشد، ولی صحیح نیست که مقایسه فعالیت پایه‌ها، فقط بر اساس کم و زیاد بودن سطح آنها قرار داده شود، زیرا ممکن است سطوح منافذ پایه کاتالیست، کلاً در اختیار مواد شرکت‌کننده در فعل و انفعال قرار نگیرد. بنابراین استفاده از آلومینا با ساختار مناسبی از منافذ، برای کارایی بهتر آن به عنوان پایه و یا کاتالیست ضروری است [۶].

به منظور دستیابی به خواص فوق، محققان سعی کردند با کنترل اندازه و شکل ذرات آلومینا، اندازه و حجم منافذ آن را کنترل کنند. تغییرات pH [۷]، کنترل دمای سنتز [۸]، تغییر مدت زمان نگهداری ژل در محلولی که از آن حاصل می‌شود [۵] و کنترل عملیات‌های قبل از کلسیناسیون [۶] نمونه‌ای از این راهکارها هستند.

بررسی‌ها نشان می‌دهد که پارامترهای زیادی از جمله تغییرات دما، غلظت واکنشگرها، pH، روش سنتز، ماده اولیه مورد استفاده برای سنتز، شرایط کلسیناسیون، مدت زمان نگهداری ژل در محلول اولیه و تک‌تک پارامترهای موجود در فرآیند، می‌توانند بر خواص ساختاری آلومینای تولیدی اثر گذار باشند [۱۰ و ۳].

بررسی مراحل مختلف سنتز آلومینا و تخلخل ذرات حاصله، بخش اعظمی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. در کشور ما نیز، فعالیت‌های چشمگیری در این زمینه انجام شده است اما پیچیدگی مکانیزم تشکیل آلومینا و گستردگی پارامترهای مؤثر بر خواص ساختاری آن و در عین حال نیاز روز افزون به استفاده از آن در صنایع مختلف، سبب شده که تحقیقات در این زمینه ادامه یابد. از سوی دیگر، به منظور بهبود کیفیت آلومینای مصرفی در صنعت پتروشیمی کشور، ضروری است که اثر این پارامترها بر خواص ساختاری آلومینا، با نگاه دقیق‌تری ارزیابی گردد و تحقیقات بیشتری در این زمینه صورت گیرد. در راستای این تحقیقات، در اینجا، در ابتدا اثر روش اختلاط بر نوع محصول به دست آمده از رسوبدهی آلومینیوم سولفات با سدیم آلومینات بررسی گردید. در تمامی روش‌های اختلاط مورد بررسی، تمامی شرایط دیگر سنتز (از جمله pH، دما، غلظت واکنش‌دهنده‌ها و ماهیت محلولها) یکسان در نظر گرفته شد. آلومینیوم هیدروکسید حاصل از هر کدام از روش‌های اختلاط مورد بررسی، با استفاده از آنالیزهای XRD شناسایی شد. پس از تحلیل نتایج XRD و تعیین اندازه بلور محصولات با استفاده از رابطه شرر^۱، روشی به عنوان روش اختلاط انتخاب گردید که بوهمیت با ساختار بلوری بهتر تولید کند. پس از انتخاب بهترین روش اختلاط، نقش پیتایزکننده در مرحله شکل‌دهی خمیر بوهمیت روی خواص ساختاری آن، مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از نیتریک اسید، به عنوان پیتایزکننده در مرحله شکل‌دهی استفاده گردید. غلظت نیتریک اسید، در محدوده ۳-۱/۵ درصد وزنی تغییر داده شد و اثر آن روی حجم منافذ آلومینای حاصله بررسی گردید.

بخش آزمایش‌ها

۱- روش رسوبدهی

مواد مصرفی برای انجام آزمایش‌ها، آلومینیوم سولفات آبدار ۹۸٪ ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)، سدیم هیدروکسید ۹۷٪، آلومینیوم هیدروکسید ۹۹٪ و نیتریک اسید ۱۷/۵۱٪ می‌باشد که همگی آنها از بازار داخل خریداری شده‌اند. به منظور تهیه ژل بوهمیت از هیدرولیز آلومینیوم سولفات توسط سدیم آلومینات استفاده گردید. دو محلول A و B به صورت زیر آماده شدند:

1. Scherer

یون‌ها و مولکول‌ها به طور کامل انجام شود و نواقص ساختاری شبکه بلوری برطرف گردد. پس از شستشو و فیلتراسیون ژل با آب مقطر، کیک حاصله، جمع‌آوری شده و در اون، در دمای ۱۶۰-۱۰۰ °C به مدت ۲۴ ساعت، قرار داده شد تا خشک گردد. پودر سفید که بدین ترتیب به دست آمد، در هاون آسیاب و با الک ۱۵۰ مش^۲ الک گردید.

۲- آنالیز XRD

به منظور شناسایی محصول به دست آمده از هر کدام از روش‌های اختلاط، آزمایش XRD روی پودر سفید حاصله انجام گردید. اندازه بلور محصولات رسوب داده با استفاده از رابطه شرر^۳ و نتایج XRD تعیین شد.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

در این رابطه $k = 0.9$ ، $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ، β پهنای کامل پراش برحسب رادیان^۴ و θ زاویه پراش^۵ می‌باشد.

۳- اکستروژن کردن و شکل‌دهی

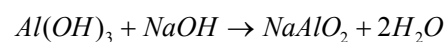
در این مرحله، به منظور شکل‌دهی و پیتایزکردن، نیتریک اسید به پودر اضافه گردید. غلظت محلول اسید مورد استفاده، در محدوده ۱/۵-۳ درصد وزنی تغییر داده شد تا اثر آن روی حجم تخلخل آلومینای حاصله، بررسی گردد.

به منظور اختلاط کامل پودر با نیتریک اسید و نفوذ اسید در منافذ خمیر، مخلوط به طور مرتب همزده شد. پس از گذشت یک ساعت از اختلاط، خمیر حاصله اکستروژن و در اون، در دمای ۱۶۰-۱۰۰ °C خشک گردید. با تغییر غلظت اسید، pH اکسترودهای حاصله در محدوده ۲-۴ تغییر داده شد.

۴- کلسیناسیون

به منظور دی‌هیدراسیون بوهمیت به دست آمده و تبدیل کامل آن به گاما آلومینا، از کوره کلسیناتور استفاده شد. اکسترودهای استوانه‌ای، در دمای ۲۰۰-۴۰۰ °C، به مدت ۳-۵ ساعت در کوره قرار داده شدند تا گاما آلومینا حاصل گردد.

محلول A: به منظور تهیه محلول سدیم آلومینات، از انحلال آلومینیوم هیدروکسید در سدیم هیدروکسید مطابق واکنش زیر استفاده شد:



غلظت محلول سدیم آلومینات حاصله، $0.15 - 0.65 \text{ mol/lit}$ می‌باشد.

محلول B: به منظور تهیه محلول آلومینیوم سولفات، از حلال آلومینیوم سولفات در آب استفاده گردید. غلظت محلول آلومینیوم سولفات، $0.15 - 0.1 \text{ mol/lit}$ می‌باشد.

دو محلول A و B با روش‌های زیر به یکدیگر افزوده شدند:

۱- افزودن آلومینیوم سولفات و سدیم آلومینات به طور همزمان و آهسته (روش A): محلول‌های A و B با حجم مساوی و سرعت $40 \frac{ml}{min}$ و در دمای ۶۰ °C به ظرف استوانه‌ای مجهز به همزن، تزریق شدند. همزدن مخلوط حاصله به صورت مکانیکی انجام گردید و در تمامی روش‌ها، سرعت همزدن ثابت نگه‌داشته شد.

۲- افزودن آلومینیوم سولفات و سدیم آلومینات به طور همزمان (روش B): حجم‌های مساوی از هر دو محلول و در دمای ۶۰ °C به طور ناگهانی به ظرف واکنش وارد شدند.

۳- افزودن آلومینیوم سولفات به سدیم آلومینات (روش C): محلول آلومینیوم سولفات با سرعت $40 \frac{ml}{min}$ و در دمای ۶۰ °C، به محلول سدیم آلومینات، در همان دما و با همان حجم، تزریق گردید.

۴- افزودن سدیم آلومینات به آلومینیوم سولفات (روش D): محلول سدیم آلومینات با سرعت $40 \frac{ml}{min}$ و در دمای ۶۰ °C، به محلول آلومینیوم سولفات، در همان دما و با حجم یکسان، تزریق گردید.

پس از اختلاط دو محلول، محتوای ظرف واکنش به مدت ۴۰-۱۰ دقیقه همزده شد تا واکنش کامل گردد. از واکنش این دو محلول، ژل سفیدرنگی به دست آمد. ژل حاصله، به مدت ۱۰ hr - ۰.۵ در محلول اولیه‌ای که از آن حاصل شده، نگهداشته شد^۱ تا برهم کنش بین

2. Mesh
3. Scherer Equation
4. The pure diffraction breadth
5. The diffraction angle

1. Aging time= ۰.۵-۱۲ hr

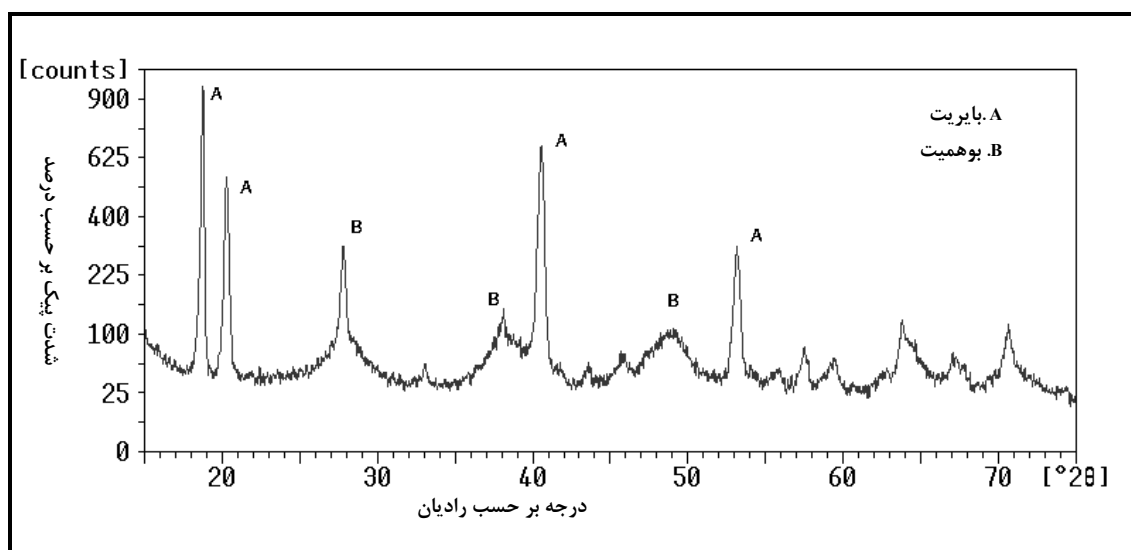
۵- تخمین حجم منافذ (حجم تخلخل) آلومینا

حجم منافذ آلومیناهای به دست آمده، با استفاده از اطلاعات فنی و دستگاه تخلخل سنج شرکت پارس پژوهان مدل ۱۰۲۴- Papo ارزیابی گردید.

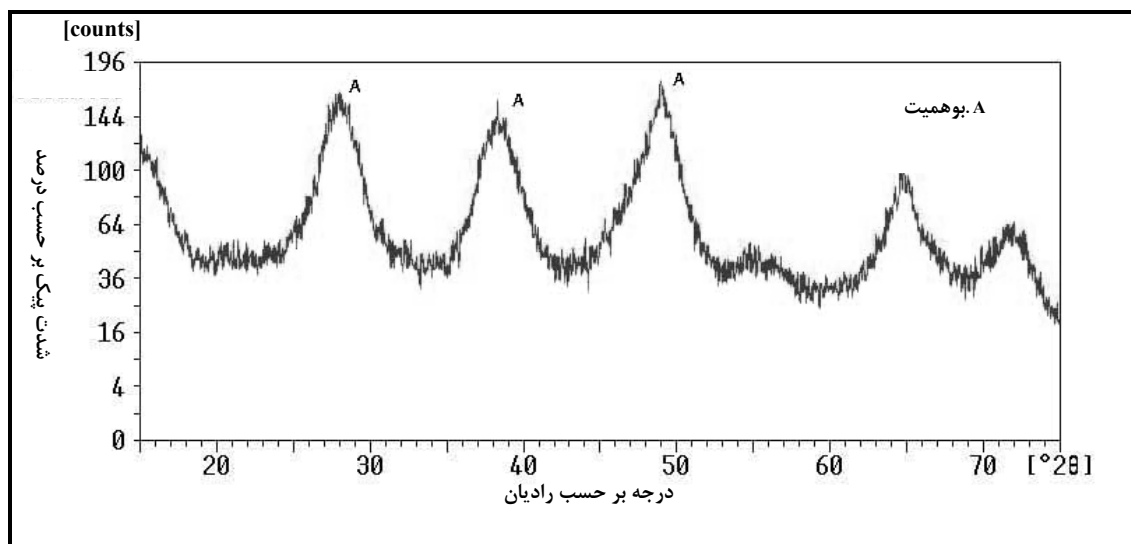
نتایج و بحث

۱- نتایج حاصل از الگوی پراش سنجی اشعه ایکس رسوب‌های حاصل از روش‌های اختلاط

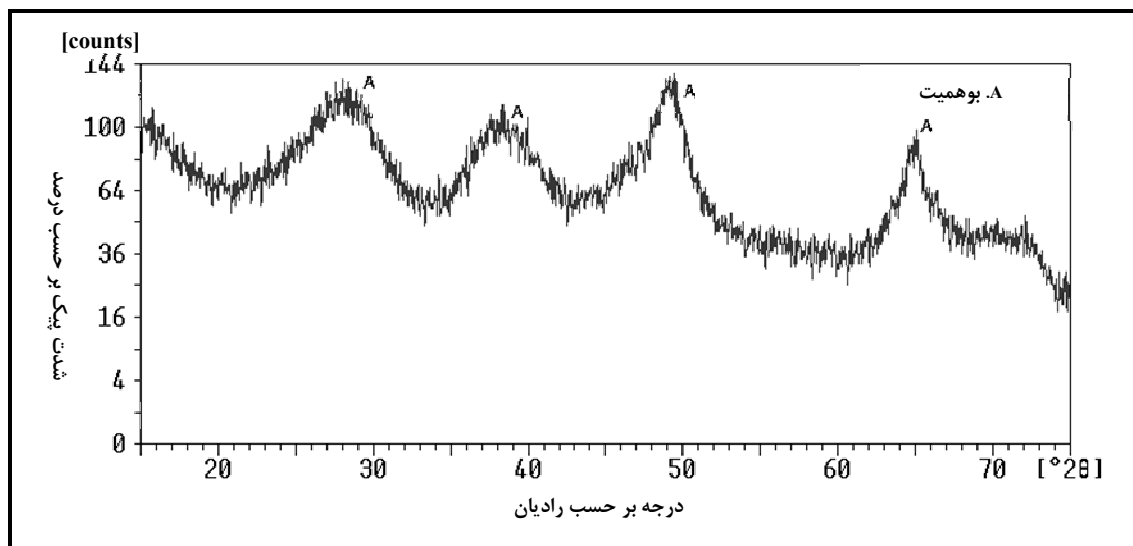
نتایج XRD رسوب‌های حاصل از چهار روش اختلاط در یک پراش‌سنج در محدوده $15^\circ < 2\theta < 75^\circ$ ، در نمودارهای (۱) تا (۴) نشان داده شده است.



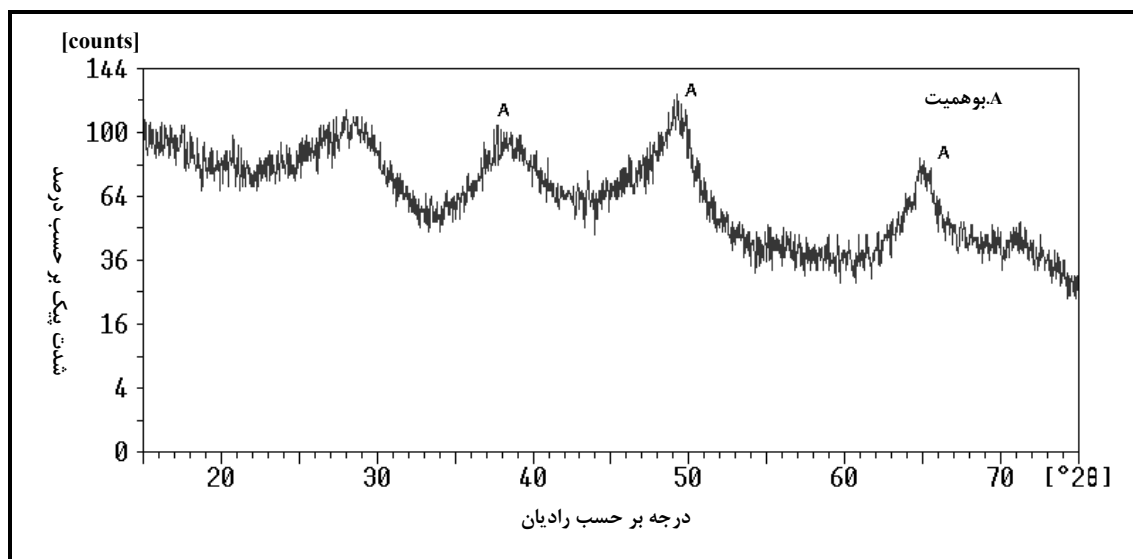
نمودار ۱- الگوی پراش سنجی اشعه ایکس آلومینیوم هیدروکسید به دست آمده از افزودن آلومینیوم سولفات به سدیم آلومینات



نمودار ۲- الگوی پراش سنجی اشعه ایکس آلومینیوم هیدروکسید به دست آمده از افزودن سدیم آلومینات به آلومینیوم سولفات



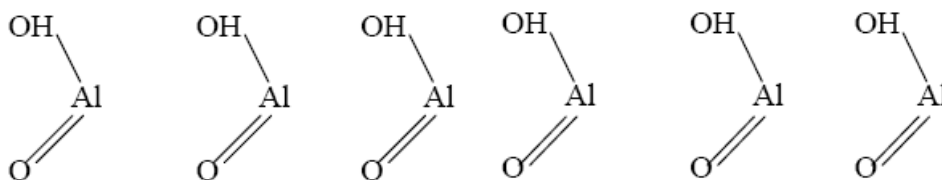
نمودار ۳- الگوی پراش سنجی اشعه ایکس آلومینیوم هیدروکسید به دست آمده از افزودن آلومینیوم سولفات و سدیم آلومینات به طور همزمان



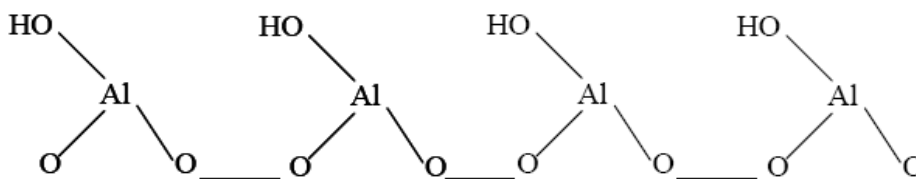
نمودار ۴- الگوی پراش سنجی اشعه ایکس آلومینیوم هیدروکسید به دست آمده از افزودن آلومینیوم سولفات و سدیم آلومینات به طور همزمان و آهسته

شده که شرایط را به سمت تولید بایریت پیش برده است. در حالی که در مورد سایر روش‌های اختلاط، ممکن است pH اولیه واکنش خنثی‌سازی در محدوده‌ای قرار گرفته شده باشد که به تولید بیشتر بوهمیت، نسبت به سایر فازهای آلومینیوم هیدروکسید، کمک کند. در بین روش‌های اختلاط مورد بررسی، روشی که منجر به تولید بوهمیت گردد، حائز اهمیت است. در نتیجه تأثیر اسید بر پیوند دوگانه $Al = O$ ، ذرات بوهمیت را پلیمره کرده و مولکول‌ها را زنجیروار به هم متصل می‌کند و بدین ترتیب، مقاومت محصول در برابر خردایش افزایش می‌یابد. این اثر در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است. اما در صورتی که پیتایزکننده به بایریت افزوده گردد، با توجه به ساختار بایریت، پیتایزکننده روی آن اثری نخواهد داشت (شکل ۳). لذا استفاده از بوهمیت به جای بایریت ترجیح داده می‌شود.

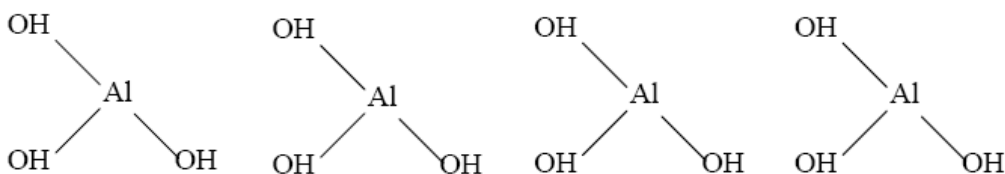
نمودارها بیانگر اثر روش اختلاط مواد اولیه بر نوع محصول رسوب داده و اندازه بلور آن می‌باشند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که آلومینیوم هیدروکسید حاصل از روش افزودن آلومینیوم سولفات به سدیم آلومینات، بایریت است در حالی که محصول حاصل از ۳ روش اختلاط دیگر، بوهمیت با اندازه بلور مختلف می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که روش اختلاط مواد اولیه، می‌تواند بر چگونگی انجام واکنش خنثی‌سازی دو نمک و در نتیجه بر pH محیط واکنش اثرگذار باشد. از آنجا که pH واکنش، نوع محصول رسوب داده را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۷] لذا بدین ترتیب با تغییر روش اختلاط و در نتیجه تغییر pH، ساختار محصول به دست آمده نیز تغییر می‌کند. در روش افزودن آلومینیوم سولفات به سدیم آلومینات، این امکان وجود دارد که اختلاط مواد اولیه با این روش، منجر به برقراری pH ای



شکل ۱- ساختار بوهمیت قبل از استفاده از پیتایزکننده



شکل ۲- ساختار بوهمیت بعد از استفاده از پیتایزکننده



شکل ۳- ساختار بایریت

پس از آن، کاهش می‌یابد.

تغییرات مشاهده شده در مورد حجم منافذ آلومینا، ممکن است به تغییرات اندازه ذرات بوهمیت مربوط باشد.

با توجه به اینکه ماده پیتایزکننده مورد استفاده در مرحله شکل‌دهی، بر اندازه ذرات بوهمیت اثرگذار است، لذا با تغییر غلظت آن، می‌توان اندازه ذرات بوهمیت و در نتیجه اندازه ذرات آلومینای حاصله را کنترل نمود و بدین ترتیب خواص ساختاری آلومینا را در جهت مطلوب تغییر داد [۱۲]. در صورت استفاده از پیتایزکننده با غلظت مناسب، بوهمیت با اندازه مناسب تولید خواهد شد و بنابراین به آلومینا با حجم منافذ مطلوب دست خواهیم یافت.

همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌کنید، در صورت استفاده از اسید ۱/۵ درصد، حجم منافذ آلومینا به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد. این نشان می‌دهد که در این نقطه، ممکن است بوهمیت با اندازه مناسب تولید شده باشد و در سایر نقاط نمودار، چون از اسید با غلظت مناسب استفاده نشده، لذا بوهمیت با اندازه مناسب تولید نشده است و بنابراین حجم منافذ آلومینای تولید شده نیز، در حد مطلوب نیست. البته به منظور بررسی درستی این حدس، لازم است که اندازه ذرات بوهمیت حاصله، با هر غلظتی از نیتریک اسید، با استفاده از آنالیزهای XRD تعیین گردد.

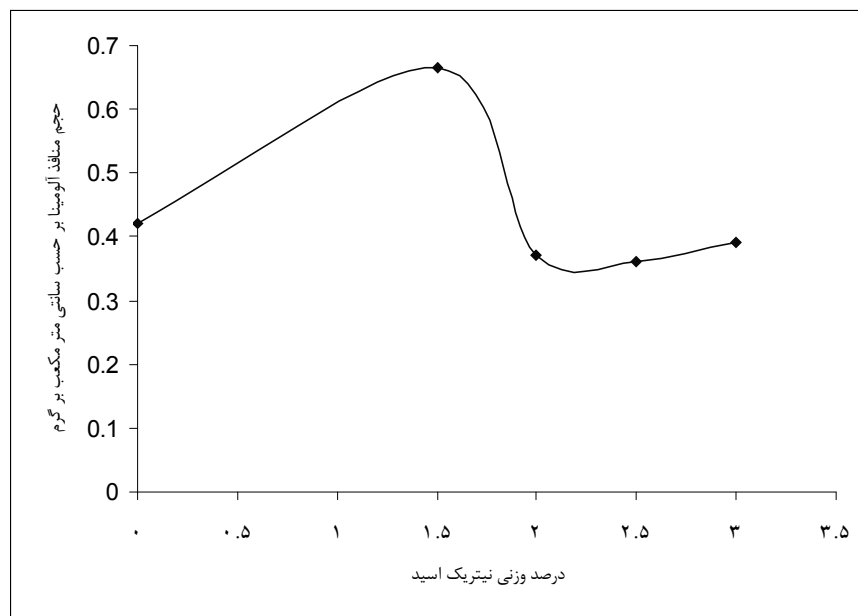
نتایج XRD رسوب حاصل از افزودن آلومینیوم سولفات به سدیم آلومینات، نشان می‌دهد که محصول به دست آمده از این روش اختلاط، بایریت با بلورینگی بالا است اما با توجه به عدم تأثیر پیتایزکننده روی ساختار بایریت، از این روش اختلاط برای ادامه عملیات استفاده نشد.

در مورد سه روش اختلاط A,B,D، بوهمیت با اندازه بلور مختلف به دست آمده است. اندازه بلور بوهمیت بر دمای تبدیل بوهمیت به آلومینا و پایداری حرارتی آن اثر می‌گذارد [۱۱]. بوهمیت با اندازه بلور بزرگتر، دارای پایداری حرارتی بیشتر است و آلومینای حاصل از آن نیز دارای ساختار بلوری بهتری می‌باشد. لذا در بین سه روش اختلاط A,B,D، روش افزودن سدیم آلومینات به آلومینیوم سولفات، که بوهمیت با اندازه بلور بزرگتر تولید کرده است، به عنوان روش مورد نظر برای اختلاط دو محلول و ادامه عملیات انتخاب گردید.

۲- نتایج حاصل از تخمین حجم منافذ آلومینا با درصد‌های مختلف از نیتریک اسید

نتایج حاصل از تخمین حجم منافذ آلومینا با درصد‌های مختلف اسید، در نمودار (۵) نشان داده شده است. از بررسی این نمودار، نتیجه زیر به دست می‌آید:

با افزایش غلظت اسید از ۱/۵-۰ درصد، حجم منافذ آلومینا افزایش و



نمودار ۵

- Letters, vol 20, pp:1873-1875, (2000).
- [6] Stansilaus. A, Absi-Halabi. M, Al-Zaid.H, "Effect of acidic and basic vapors on pore size distribution of alumina under hydrothermal conditions", Applied Catalysis A: General, vol 101, pp:117-128, (1993).
- [7] Kiyoshi Okada, Toru Nagashima, Yoshikazu Kameshima, Atsuo Yasumori, Takayuki Tsukada, "Relationship between formation conditions, properties and crystallite size of boehmite", Journal of Colloid and Interface Science, vol 253, pp:308-314, (2002).
- [8] Jansen.J.Ben.H, Hendrik.N.W, "Effect of hydrothermal conditions on the morphology of colloidal boehmite particles. Implications for fibril formation and monodispersity", Journal of the American Ceramic Society, vol 73, n 8, Aug (1990), pp: 2385-2390.
- [9] Loute.N, Gonon.M, Fantozzi.G, "Influence of the amount of SiO_2 and NaO_2 on the sintering behavior and on the microstructural evolution of a Bayer Alumina Powder", Ceramic International, vol 31, pp:981-987, (2005).
- [10] Hellgardt.K, Chadwick.D, "Effect of PH of Precipitation of High Surface Area Aluminas from Nitrate Solution", Ind.Eng.Chem.Res, vol 37, pp:405-411, (1998).
- [11] X.Bokhimi, J. A. Toledo-Antonio, M. L. Guzman-Castillo, B. Mar-Mar, J. Navarrete, "Dependence of Boehmite Thermal Evolution on Its Atom Bond Lengths and Crystallite Size", Journal of Solid State Chemistry, vol 161, pp:319-326, (2001).
- [12] A.B.Mohammd Saad, O. Saur, J. C. Lavalley, "Effects of Crystallinity and Morphology on the Surface Properties of Alumina", Applied Catalysis, vol 61, pp:141-160, (1990).
- [13] Ananthakumar. S, Manohar. P, Warriar. K. G. K, "Effect of boehmite and organic binders on extrusion of alumina", Ceramic International, vol 30, pp:837-842, (2004).

به هر حال بررسی این نتایج نشان می‌دهد که ماده پیتایزکننده در مرحله شکل‌دهی، دارای یک غلظت مؤثر است و در صورتی که از این غلظت استفاده نشود، استفاده از ماده پیتایزکننده اثر منفی خواهد داشت [۱۳].

نتیجه‌گیری

از بررسی آزمایش‌های انجام شده و تحلیل نتایج حاصله، نتایج زیر به دست می‌آید:

- روش اختلاط مواد اولیه، تأثیر چشمگیری بر ماهیت و مشخصات آلومینیوم هیدروکسید به دست آمده دارد. این پدیده ممکن است به تغییر pH اولیه واکنش مربوط باشد. از آنجا که با تغییر pH، حلالیت فازهای آلومینیوم هیدروکسید تغییر می‌کند، لذا نوع محصول رسوب داده شده و مشخصات آن، در هر کدام از روش‌های اختلاط، متفاوت است.
- تغییرات غلظت عامل پیتایزکننده در مرحله شکل‌دهی، منجر به تغییر خواص ساختاری آلومینای حاصله می‌گردد.
- پیتایزکننده در مرحله شکل‌دهی، دارای یک غلظت مؤثر است و در صورتی که از این غلظت استفاده نشود، استفاده از ماده پیتایزکننده اثر منفی خواهد داشت.

مراجع

- [1] Ozawa.M, Nishio.Y, "Thermal stabilization of gamma-alumina with modification of lanthanum through homogeneous precipitation", Journal of Alloys and compounds, vol 374, pp:397-400, (2004).
- [2] Church.S, Cant.W, Trimm.L, "Surface area stability and characterization of a novel sulfate-based alumina modified by rare earth and alkaline earth ions", Journal of Applied Catalysis A, vol 107, pp:267-276, (1994).
- [3] Chuah.G. K, Jaenicke. S, Xu. T. H, "The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina", Microporous and Mesoporous Material, vol 37, pp:345-353, (2000).
- [4] Zhuxion Yang, Xiaoyin Chen, Guoxin Niu, Yong Liu, "Comparison of effect of La-modification on the thermostabilities of alumina and alumina-supported Pd catalysts prepared from different alumina sources", Applied Catalysis B, vol 29, pp:185-194, (2001).
- [5] Jinshan Lu, Lian Gau, Jingkun Guo, "preparation and phase transition of superfine boehmite powders with different crystallinity", Journal of Material Science