

# Nghiên cứu tổng hợp và tính chất xúc tác của vật liệu Nanospinen bậc ba $AB_2O_4$ ( $A = Cu^{2+}, Zn^{2+}; B = Al^{3+}, Cr^{3+}$ ) trong phản ứng oxidehydro hoá etylbezen

Nguyễn Hồng Vinh

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên; Khoa Hóa học  
Chuyên ngành: Hóa Hữu cơ; Mã số: 62 44 27 01

Người hướng dẫn:

1. PGS. TS. Hoa Hữu Thu

2. GS. TSKH. Ngô Thị Thuận

Năm bảo vệ: 2011

**Abstract.** Nghiên cứu tổng hợp và các điều kiện tổng hợp ảnh hưởng đến sự hình thành hạt nano  $ZnCr_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$  bằng phương pháp thủy nhiệt. Tiến hành phân tích cấu trúc, các tính chất bề mặt của các vật liệu xúc tác bằng phương pháp vật lý và hóa lý hiện đại đáng tin cậy: XRD, phân tích nhiệt DTA-TGA, IR, SEM, TEM, BET, EDX, TPD-NH<sub>3</sub>. Từ các kết quả XRD tính kích thước hạt theo phương trình Scherrer, TEM, BET đã cho thấy các nanospinel đạt kích thước hạt ~10nm. Các nanospinel có tính axit cao. Tiến hành khảo sát hoạt tính xúc tác của các nanospinel trong phản ứng oxidehydro hóa etylbenzen thành styrene ở các điều kiện nhiệt độ và các điều kiện khác như thời gian tiếp xúc, tốc độ dòng oxi không khí. Trên các xúc tác  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  và  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  cho thấy chúng có độ chọn lọc rất cao 100% tính trên sản phẩm lỏng

**Keywords.** Vật liệu nanospinen; Chất xúc tác; Hóa hữu cơ

**Content.**

## A. GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

### 1. Tính cấp thiết của luận án

Nhu cầu styren (ST) trên thế giới rất lớn, vì ST là monome đặc biệt chứa nhóm phenyl trong phân tử, sản lượng ST trên thế giới hiện nay đạt 25 triệu tấn/năm, trong đó Châu Á chiếm khoảng 9% (tức là gần 2,5 triệu tấn/năm). Việc sản xuất ST đòi hỏi phải có xúc tác và tách ST ra khỏi sản phẩm phụ là khó khăn. Nhà máy lọc dầu Dung Quất ở Quảng Ngãi chưa có phân xưởng sản xuất ST. Vì thế việc nghiên cứu chế tạo được xúc tác có độ hoạt động cao và đặc biệt có độ chọn lọc cao là rất cần thiết để nâng cao hiệu quả kinh tế sản xuất ST. Mặt khác, các loại xúc tác công nghiệp mà cơ bản là  $\alpha-Fe_2O_3$ , chất tăng tốc  $K_2O$  và một số oxit kim loại chuyển tiếp làm bền cấu trúc pha hoạt động xúc tác làm việc ở nhiệt độ cao 600 - 700<sup>o</sup>C trong sự có mặt của hơi nước hay  $CO_2$  không thật kinh tế.

Hiện nay, sự phát triển rất mạnh mẽ của xúc tác nano do chúng có độ hoạt động và độ chọn lọc cao nên luận án có mục đích chế tạo hệ xúc tác nano spinen  $AB_2O_4$  ( $A=Zn, Cu; B=Cr, Al$ ) nhằm tìm ra hệ xúc tác mới có độ hoạt động và độ chọn lọc cao cho quá trình chuyển hoá etylbenzen (EB) thành ST.

## 2. Mục tiêu của luận án

Tổng hợp được các nanospinen có thành phần khác nhau theo các quy luật nhất định có công thức tổng quát là  $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$ ,  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) dựa trên phương pháp thủy nhiệt được cải tiến, có độ hoạt động xúc tác và độ chọn lọc cao cho phản ứng oxidehydro hóa EB thành ST.

Nghiên cứu sự hình thành nanospinen của các dãy xúc tác  $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$ ,  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  tìm ra các quy luật tính chất đặc trưng cũng như hoạt tính của chúng trong phản ứng oxidehydro hoá EB thành ST.

Trên cơ sở kết quả nghiên cứu lựa chọn tìm ra một loại xúc tác có hoạt tính và độ chọn lọc thích hợp cho phản ứng oxidehydro hóa EB thành ST.

## 3. Những đóng góp mới của luận án

❖ Đã nghiên cứu tổng hợp một cách hệ thống một số nanospinen  $AB_2O_4$  ( $A = Cu^{2+}, Zn^{2+}, B = Cr^{3+}, Al^{3+}$ ) và các điều kiện ảnh hưởng đến kích thước hạt nanospinen trong quá trình tổng hợp. Đây có thể là công trình nghiên cứu đầu tiên về nanospinen ở nước ta.

❖ Các dữ kiện đánh giá độ hoạt động của các xúc tác nanospinen và đặc biệt của xúc tác  $ZnCr_2O_4$  cho thấy nó hoạt động ở nhiệt độ thấp hơn ( $300-350^{\circ}C$ ) so với các xúc tác truyền thống hoạt động ở nhiệt độ cao ( $600-700^{\circ}C$ ) trong phản ứng oxidehydro hóa EB thành ST.

❖ Các xúc tác nanospinen dãy  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  có độ chọn lọc ST rất cao  $\sim 100\%$  trên sản phẩm lỏng trong phản ứng oxidehydro hoá EB. Điều này rất có ý nghĩa vì công nghệ tách ST khỏi sản phẩm lỏng rất phức tạp, nó có thể sẽ đơn giản hóa về công nghệ tách sản phẩm sau phản ứng oxidehydro hóa EB.

## 4. Cấu trúc của luận án

Luận án bao gồm các phần sau: Mở đầu, Tổng quan, Thực nghiệm, Các kết quả và thảo luận, Kết luận, Tài liệu tham khảo, Phụ lục.

## B. NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

### Chương 1: TỔNG QUAN

#### 1.1 Giới thiệu về ST

#### 1.2 Tổng quan xúc tác cho quá trình sản xuất ST từ EB

#### 1.3 Cơ chế phản ứng dehydro hoá EB

### Chương 2: THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Tổng hợp nanospinen $ZnCr_2O_4$

Ở đây chúng tôi sử dụng phương pháp thủy nhiệt cải tiến để tổng hợp nanospinen  $ZnCr_2O_4$ . Hóa chất sử dụng:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $NH_4OH \cdot 25\%$  tinh khiết PA, Trung Quốc.

Chúng tôi tổng hợp spinen  $ZnCr_2O_4$  theo sơ đồ tổng hợp chung dưới đây (hình 2.1)

##### 2.1.1 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian xử lý sau khi thủy nhiệt gel

##### 2.1.2 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt nanospinen $ZnCr_2O_4$

Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt (nhiệt độ thủy nhiệt trong autoclave) từ  $130-210^{\circ}C$ .

Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt (thời gian thủy nhiệt trong autoclave): 10h-40 h

Ảnh hưởng của pH thủy nhiệt từ 5 đến 9.

Ảnh hưởng của nồng độ  $Zn^{2+}$  từ 0.05M-0.25M.

#### 2.2. Tổng hợp nanospinen $ZnAl_2O_4$

##### 2.2.1 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian xử lý sau khi thủy nhiệt gel

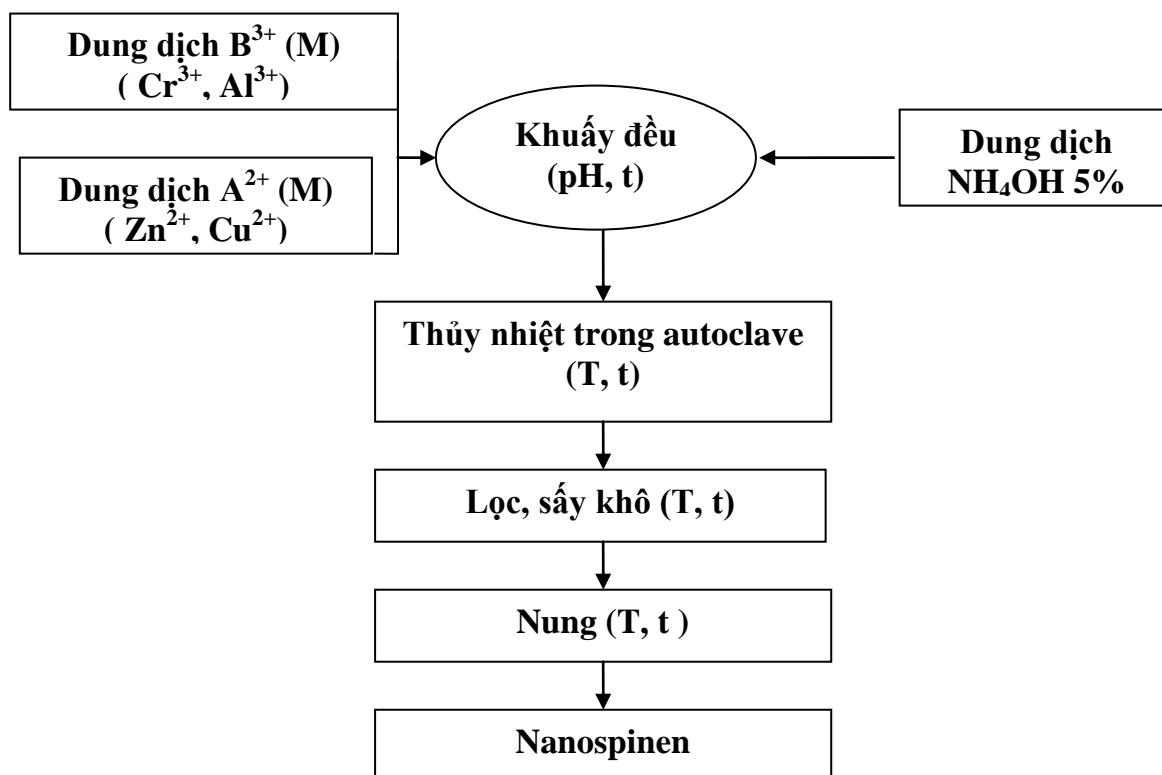
##### 2.2.2 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt nanospinen $ZnAl_2O_4$

Tiến hành tương tự như với nanospinen  $ZnCr_2O_4$ .

#### 2.3 Biến đổi ion hóa trị 3 ở hốc bát diện $(Zn)^{td}(Cr_xAl_{2-x})^{bd}O_4$

#### 2.4 Biến đổi ion hóa trị ở hốc tứ diện $(Zn_{1-x}Cu_x)^{Td}(Al_2)^{Bd}O_4$

#### 2.5 Khảo sát hoạt tính xúc tác của các nanospinen trong phản ứng oxidehydro hóa EB.



Hình 2.1 Sơ đồ chung tổng hợp thủy nhiệt cải tiến nanospinen  $AB_2O_4$  ( $A=Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ;  $B=Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ )

## 2.5.2 Thiết bị phản ứng

Chúng tôi sử dụng thiết bị ống dòng để khảo sát hoạt tính xúc tác của các nanospinen trong phản ứng oxidehydro hóa EB. Sản phẩm khí được để thoát ra khỏi phòng thí nghiệm. Sản phẩm lỏng được phân tích trên máy GC - MS.

Trong luận án này chúng tôi đã nghiên cứu:

- Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng lên độ chuyển hoá EB thành ST.
- Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc giữa chất tham gia phản ứng và xúc tác lên độ chuyển hoá EB:
- Ảnh hưởng của tốc độ dòng không khí hay tỷ lệ oxi/EB.
- Xác định độ bền xúc tác theo thời gian phản ứng
- Khảo sát khả năng tái sinh của xúc tác

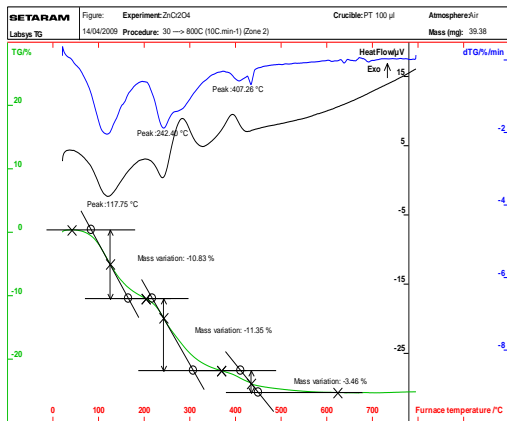
## Chương 3. CÁC KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1 Tổng hợp và đặc trưng các xúc tác nanospinen $AB_2O_4$ theo phương pháp thủy nhiệt.

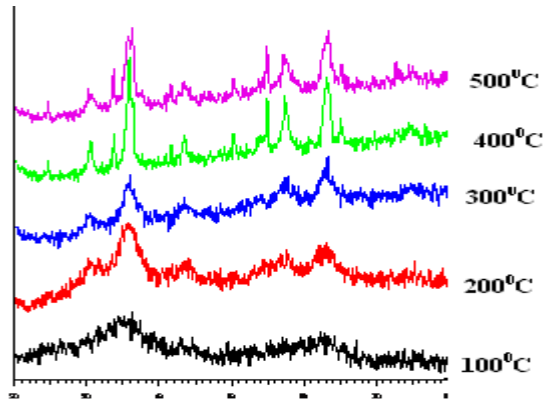
#### 3.1.1. Tổng hợp nanospinen $ZnCr_2O_4$ .

##### 3.1.1.1. Tìm khoảng nhiệt độ nung sau khi thủy nhiệt.

Sau khi thủy nhiệt và thủy nhiệt trong autoclave chúng tôi đã thực hiện phân tích nhiệt gel để tìm khoảng nhiệt độ nung. Kết quả trình bày ở Hình 3.1.



Hình 3.1. Phổ phân tích nhiệt DSC và TGA của mẫu gel  $Zn(OH)_2 \cdot Cr(OH)_3$



Hình 3.2. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu rắn  $ZnCr_2O_4$  được xử lý trong 5h ở các nhiệt độ khác nhau.

Kết quả phân tích nhiệt cho thấy mẫu gel cần phải nung ở nhiệt độ lớn hơn  $407.2^{\circ}C$ .

### 3.1.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý sau khi thủy nhiệt gel (nhiệt độ nung).

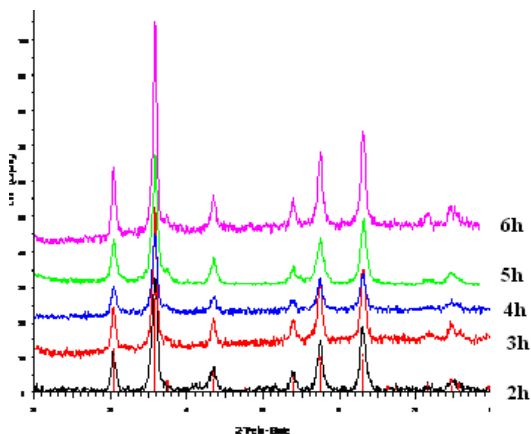
Chúng tôi đã nung gel kẽm crom hidroxit ở các nhiệt độ từ  $100^{\circ}C$  đến  $500^{\circ}C$  rồi ghi phổ XRD. Kết quả được trình bày trên hình 3.2. Kết quả cho thấy ở nhiệt độ  $500^{\circ}C$  mẫu rắn thu được có đặc trưng rõ ràng là tinh thể nanospinen 2-3 nghĩa là mẫu nung ở  $500^{\circ}C$  và 5h kiểm tra kết luận này, chúng tôi lặp lại bằng cách lấy lại mẫu gel hidroxit kẽm và crom ở  $500^{\circ}C$ , 5h rồi ghi phổ XRD (hình 3.3). Mẫu cho các góc phản xạ  $2\theta=31^{\circ}(d_{220})$ ;  $35.5^{\circ}(d_{330})$  và  $63^{\circ}(d_{440})$  đặc trưng cho nanospinen. Kết quả này rất phù hợp với phương pháp phân tích nhiệt đã trình bày ở hình 3.1.

Chúng tôi đã tính được kích thước hạt của nanospinen là  $D = 11.34$  nm. Ảnh TEM (hình 3.5) cho thấy hạt spinen  $\sim 10$ nm. Như vậy qua các kết quả XRD, TEM đã khẳng định vật liệu tổng hợp được là nanospinen  $ZnCr_2O_4$  có kích thước hạt khoảng từ 10-11.3nm.

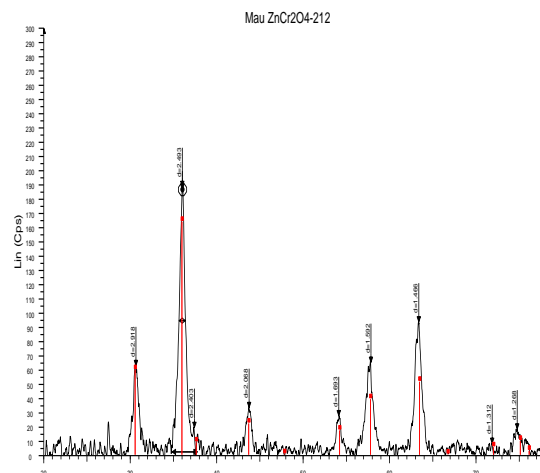
### 3.1.1.3. Ảnh hưởng của thời gian nung đến kích thước hạt nanospinen $ZnCr_2O_4$

Thời gian thủy nhiệt rất quan trọng trong quá trình thủy nhiệt các phản ứng ngưng tụ giữa nhân và các phân tử tiền chất xảy ra. Chúng tôi thực hiện thủy nhiệt với thời gian 20h. Sau đó nung xúc tác ở  $500^{\circ}C$  trong 5h chúng tôi đã ghi phổ XRD của các mẫu và kết quả trình bày ở hình 3.4 từ các phổ XRD của các spinen thu được cho thấy đó là các nanospinen: Chúng đều cho các pic đặc trưng cho nanospinen trong khoảng từ  $20 - 70^{\circ}C$  ở các góc  $2\theta=31^{\circ}$ ,  $35,5^{\circ}$  và  $63,2^{\circ}C$ , trong đó mẫu ứng với thời gian 5h cho kết quả tốt nhất. Các thí nghiệm sau này chúng tôi làm theo các kết quả này:

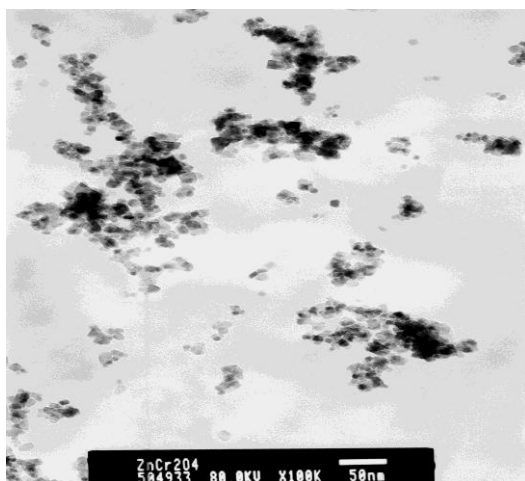
- Nhiệt độ nung  $500^{\circ}C$
- Thời gian nung 5h.



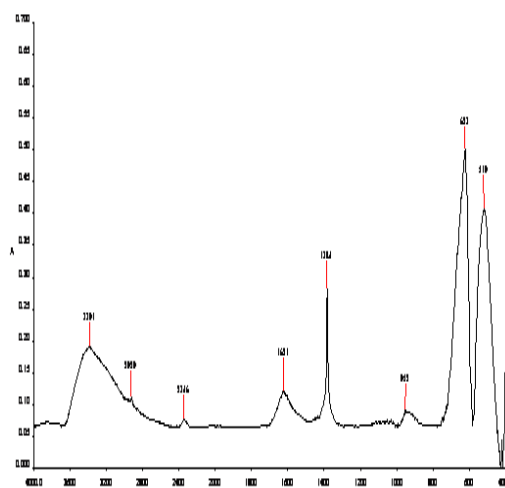
Hình 3.3. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu rắn  $ZnCr_2O_4$ , được xử lý ở nhiệt độ  $500^{\circ}C$ , với các thời gian khác nhau.



Hình 3.4. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu được xử lý ở  $500^{\circ}C$ , 5 giờ



Hình 3.5. Ảnh TEM của mẫu  $ZnCr_2O_4$  được xử lý nhiệt ở  $500^{\circ}C$ , trong 5 giờ.



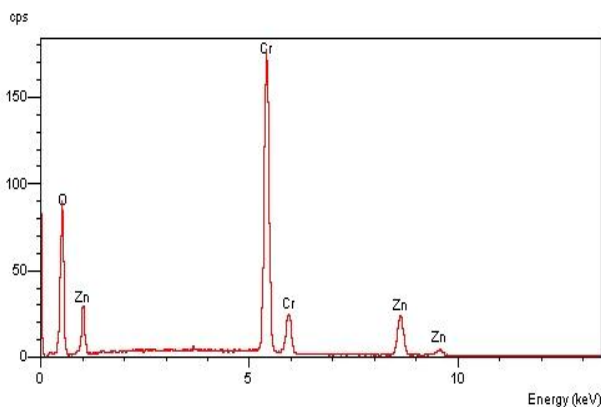
Hình 3.6. Phổ IR của mẫu nanospinen  $ZnCr_2O_4$ .

#### 3.1.1.4. Kết quả phân tích IR

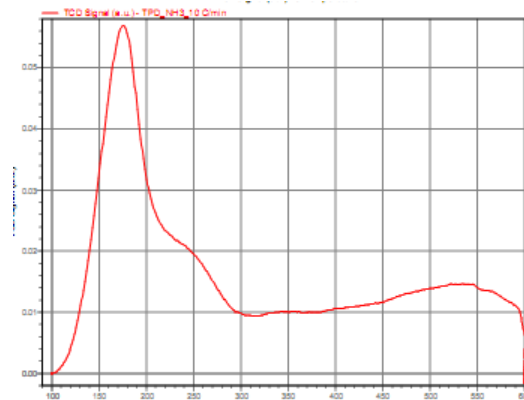
Trên hình 3.6 là phổ IR của mẫu nanospinen  $ZnCr_2O_4$  chúng tôi thấy xuất hiện các dải hấp thụ ở  $519$  và  $623\text{ cm}^{-1}$ . Píc ở  $623\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết kim loại Cr-O trong hốc bát diện của mạng tinh thể spinen còn píc ở  $519\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết Zn-O ở trong hốc tứ diện.

Trên hình 3.7 là kết quả phân tích phổ EDX của mẫu  $ZnCr_2O_4$  ta thấy các nguyên tố Zn, Cr, Al, O đã được phát hiện với tỷ lệ Zn/Cr=  $34.87/65.13$  ( $Zn_{1.1}Cr_{1.9}O_4$ ) tỷ lệ này gần với tỷ lệ dự kiến trong  $ZnCr_2O_4$ .

Một đặc trưng quan trọng của các hạt nano là diện tích bề mặt riêng lớn. Chúng tôi đã xác định diện tích bề mặt riêng của  $ZnCr_2O_4$  theo phương pháp BET.



Hình 3.7. Phổ EDX của nanospinen  $ZnCr_2O_4$ .



Hình 3.8 Giản đồ TPD-NH<sub>3</sub> của  $ZnCr_2O_4$

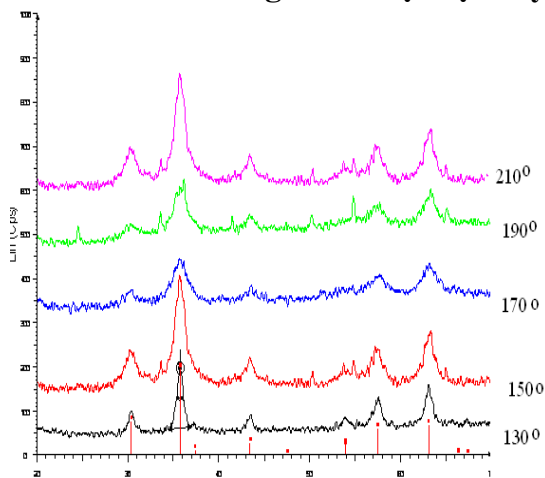
Kết quả diện tích bề mặt riêng của  $ZnCr_2O_4$  là: 111.150 m<sup>2</sup>/g.

Kết quả xác định độ axit của các nanospinen bằng phương pháp TPD-NH<sub>3</sub>.

Giản đồ TPD-NH<sub>3</sub> của  $ZnCr_2O_4$  trên Hình 3.8 được đặc trưng bởi 3 pic hấp phụ. Như vậy trên xúc tác nanospinen  $ZnCr_2O_4$  tồn tại cả ba loại tâm axit yếu, trung bình và axit mạnh. Như vậy, tất cả các kết quả đã được trình bày ở trên đã khẳng định hạt  $ZnCr_2O_4$  được chúng tôi tổng hợp là hạt nano spinen với thành phần hoá học như ý muốn và mang tính axit, một yếu tố thuận lợi cho tính chất xúc tác của vật liệu.

### 3.1.2 Các yếu tố ảnh hưởng tới kích thước hạt nanospinen

#### 3.1.2.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt



Hình 3.9. Nhiễu xạ đồ của các nanospinen Z.C(7)(5) được xử lý ở các nhiệt độ khác nhau.

Nhiệt độ thủy nhiệt làm tăng tốc độ hình thành nhân và tốc độ ngưng tụ lớn lên của hạt. Chúng tôi đã thay đổi nhiệt độ thủy nhiệt trong autoclave từ 130-210°C. Gel thu được sau đó nung ở 500°C, 5h. Chụp XRD kết quả trình bày ở Hình 3.9. Trên Hình 3.9 là phổ nhiễu xạ XRD của mẫu nanospinen  $ZnCr_2O_4$ . Ta thấy khi tăng dần nhiệt độ thủy nhiệt lên 130°C đến 210°C thì kích thước hạt giảm dần từ 130°C đến 190°C đạt đến kích thước nhỏ nhất 5.26nm.

Các hạt thu được được phân tích thành phần hóa học bằng phương pháp EDX. Kết quả phân tích được trình bày ở bảng 3.2. Mẫu được thủy nhiệt ở 150°C cho thành phần rất phù hợp với kết quả đã được tính từ công thức của spinen. Chúng tôi coi đây là điều kiện phù hợp cho sự hình thành hạt và từ đó lấy điều kiện này để nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 3.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt tới kích thước hạt nanospinen  $ZnCr_2O_4$ .

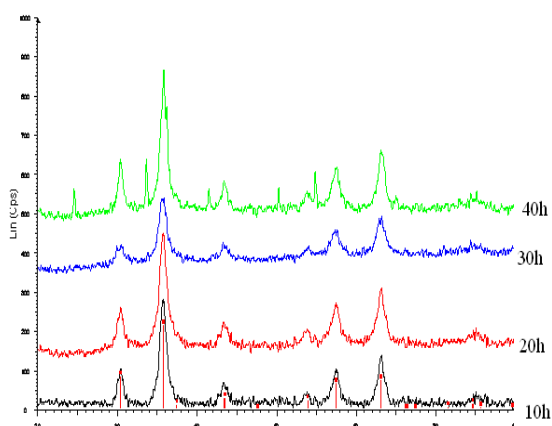
Thông số Tên mẫu	Nhiệt độ thủy nhiệt, $^{\circ}C$	Kích thước tinh thể tính theo nhiễu xạ đồ XRD, nm	Thông số tế bào tinh thể, $A^{\circ}$	Tỷ lệ Zn/Cr, tính toán	Tỷ lệ được xác định theo EDX
ZC(7)(20)(130)	130	10.98	$a_0=8.3267$	0.5	0.52
ZC(7)(20)(150)	150	9.02	$a_0= 8.3267$	0.5	0.53
ZC(7)(20)(170)	170	6.76	$a_0=8.3267$	0.5	0.32
ZC(7)(20)(190)	190	5.26	$a_0=8.3267$	0.5	0.31
ZC(7)(20)(210)	210	5.95	$a_0=8.3267$	0.5	0.27

### 3.1.2.2 Ảnh hưởng của thời gian xử lý thủy nhiệt

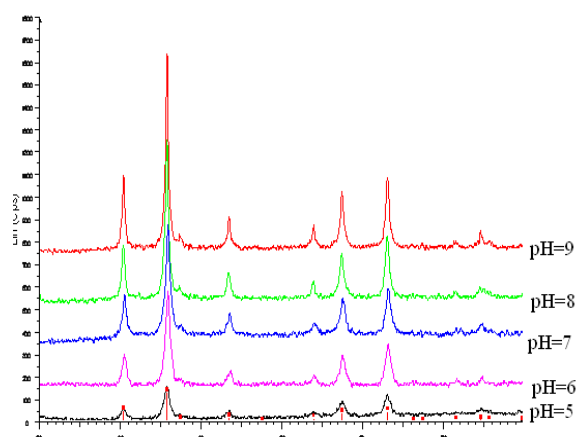
Để nghiên cứu ảnh hưởng của của thời gian xử lý thủy nhiệt chúng tôi đã lựa chọn: tỷ lệ ion kim loại  $Zn^{2+}/Cr^{3+} = 0,5$ ; pH = 7, nhiệt độ thủy nhiệt  $150^{\circ}C$ , thời gian thủy nhiệt thay đổi từ 10 h đến 40 h. Các kết quả thu được được ghi phổ XRD (hình 3.10). Tính kích thước hạt, hằng số mạng và phân tích EDX. Các kết quả được trình bày ở bảng 3.3.

Bảng 3.3 Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt tới kích thước trung bình của nanospinen  $ZnCr_2O_4$  ở điều kiện:  $Zn^{2+}/Cr^{3+} = 0,5$ , pH = 7, nhiệt độ thủy nhiệt  $150^{\circ}C$  trong autoclave.

Thông số phản ứng Tên mẫu	Thời gian thủy nhiệt trong autoclave, h	Kích thước hạt, nm	Hằng số mạng $a_0$ , $A^{\circ}$	Tỷ lệ Zn/Cr thí nghiệm	Tỷ lệ thực đo theo EDX
ZC(7)(10)(150)	10	13.00	$a_0=8.3267$	0.50	0.42
ZC(7)(20)(150)	20	11.34	$a_0=8.3267$	0.5	0.50
ZC(7)(30)(150)	30	6.94	$a_0=8.3267$	0.5	0.37
ZC(7)(40)(150)	40	8.02	$a_0=8.3267$	0.5	0.26



Hình 3.10 Phổ phối hợp XRD của các nanospinen  $ZnCr_2O_4$  thu được theo thời gian thủy nhiệt khác nhau.



Hình 3.11 Phổ phối hợp XRD của các nanospinen  $ZnCr_2O_4$  theo pH thủy nhiệt khác nhau từ 5 đến 9.

### 3.1.2.3 Ảnh hưởng của pH thủy nhiệt (pH thay đổi từ 5 đến 9)

Trong quá trình thủy nhiệt, xảy ra các phản ứng ngưng tụ giữa các nhân và tiền chất, pH có thể đóng vai trò làm xúc tác cho quá trình này. Chúng tôi tiến hành tổng hợp  $ZnCr_2O_4$  ở các pH khác nhau. Sau đó các chất rắn thu được được ghi XRD. Tính kích thước tinh thể theo phương trình Sherrer, phân tích nguyên tố theo phương pháp EDX. Các kết quả được trình bày ở Bảng 3.4.

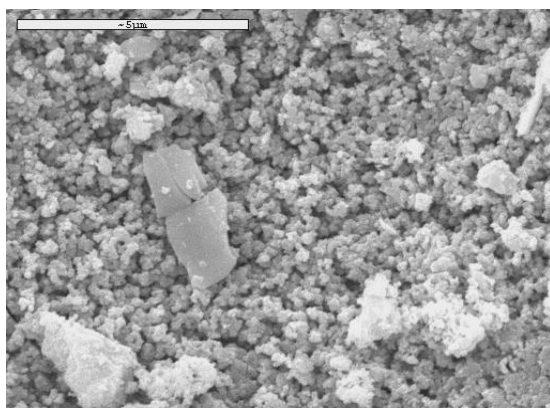
Bảng 3.4 Ảnh hưởng của pH đến kích thước trung bình của hạt nanospinen  $ZnCr_2O_4$  (tỷ lệ mol  $Zn^{2+}/Cr^{3+} = 0,5$ ; nhiệt độ thủy nhiệt  $150^{\circ}C$ ; thời gian thủy nhiệt 20 h; pH:5- 9).

Tên mẫu	Thông số phản ứng	pH	Kích thước hạt, nm	Tỷ lệ Zn/Cr tính toán	Tỷ lệ Zn/Cr xác định theo EDX
ZC(5)(20)(150)		5.0	24.9	0.50	0.55
ZC(6)(20)(150)		6.0	22.91	0.50	0.53
ZC(7)(20)(150)		7.0	11.34	0.50	0.53
ZC(8)(20)(150)		8.0	16.12	0.50	0.53
ZC(9)(20)(150)		9.0	19.46	0.50	0.56

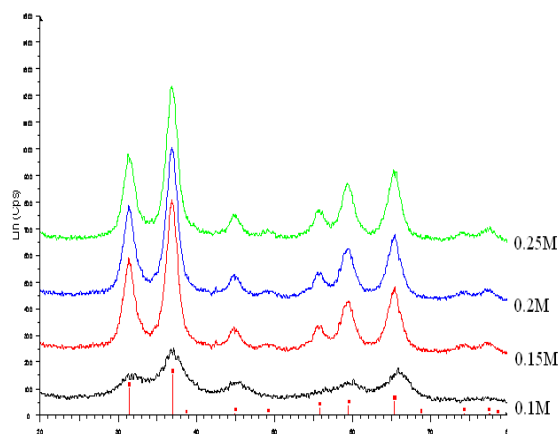
Như vậy, khi  $pH > 7$  hoặc  $pH < 7$  đều có tác dụng làm tăng kích thước hạt nghĩa là làm tăng tốc độ phản ứng phát triển hạt. Ở  $pH = 7$ , cho kích thước hạt nanospinen  $ZnCr_2O_4$  là nhỏ nhất  $d = 11,34A^{\circ}$ . Với tỷ lệ mol  $Zn^{2+}/Cr^{3+} \sim 0,5$  phù hợp với tỷ lệ mol  $Zn^{2+}/Cr^{3+}$  mà chúng tôi đã thu được theo phương pháp phân tích EDX.

### 3.1.2.4 Ảnh hưởng của nồng độ ion $Zn^{2+}$

Trong quá trình tổng hợp  $ZnCr_2O_4$ , nồng độ cation kim loại có ảnh hưởng đến kích thước hạt đó là do yếu tố bão hòa các tiền chất gây ra. Chúng tôi đã thay đổi nồng độ  $Zn^{2+}$  từ 0.05-0.25M để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ. Các mẫu được chụp XRD để tính kích thước hạt và SEM để thấy sự phân bố kích thước hạt. Các kết quả được trình bày trên hình 3.12 và bảng 3.5. Cho thấy nồng độ mol  $Zn^{2+}$  0,1 M là thích hợp. Trên bảng 3.5 cho thấy các hạt khá đồng đều và có kích thước  $\sim 10$  nm.



Hình 3.12 Ảnh SEM của mẫu nanospinen  $ZnCr_2O_4$  điều chế ở pH =7, nồng độ  $Zn^{2+}=0.1M$



Hình 3.13 Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến sự hình thành nanospinen  $ZnCr_2O_4$ .



Bảng 3.5 Ảnh hưởng của nồng độ ion  $Zn^{2+}$  (M) đến cỡ hạt nanospinen  $ZnCr_2O_4$ .

Tên mẫu	Thông số phản ứng	Nồng độ $Zn^{2+}$ (M)	Kích thước hạt, nm	Hằng số mạng $a_0, \text{Å}$	Tỷ lệ Zn/Cr thí nghiệm	Tỷ lệ thực đo theo EDX
ZC(7)(20)(150)(0,05)		0.05	8.18	$a_0=8.3267$	0.50	0.40
ZC(7)(20)(150)(0,10)		0.10	11.34	$a_0=8.3267$	0.5	0.53
ZC(7)(20)(150)(0,15)		0.15	9.02	$a_0=8.3267$	0.5	0.32
ZC(7)(20)(150)(0,20)		0.20	5.40	$a_0=8.3267$	0.5	0.34
ZC(7)(20)(150)(0,25)		0.25	7.65	$a_0=8.3267$	0.5	0.38

Từ các kết quả nghiên cứu đã trình bày ở trên, chúng tôi rút ra điều kiện tối ưu cho sự hình thành hạt nanospinen  $ZnCr_2O_4$  như sau: Nồng độ  $Zn(NO)_2$ : 0.1M,  $Cr(NO_3)_3$  0.2M, pH =7, thời gian thủy nhiệt (thủy nhiệt) mẫu gel trong autoclave 20-30h, nhiệt độ thủy nhiệt:  $150^{\circ}C$ , sấy ở  $60^{\circ}C$  trong 5h, nhiệt độ nung  $500^{\circ}C$ , thời gian nung 5h.

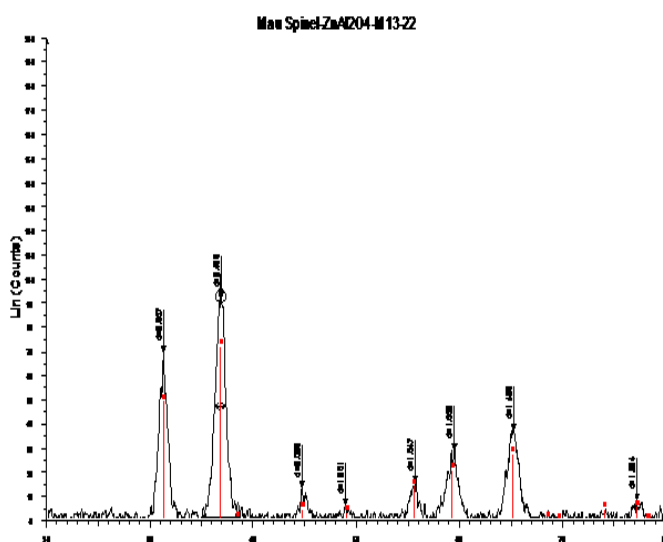
### 3.1.3 Tổng hợp nanospinen $ZnAl_2O_4$

Chúng tôi đã nghiên cứu điều chế xúc tác nanospinen  $ZnAl_2O_4$  theo cách hoàn toàn tương tự như điều chế nanospinen  $ZnCr_2O_4$  (xem hình 2.1).

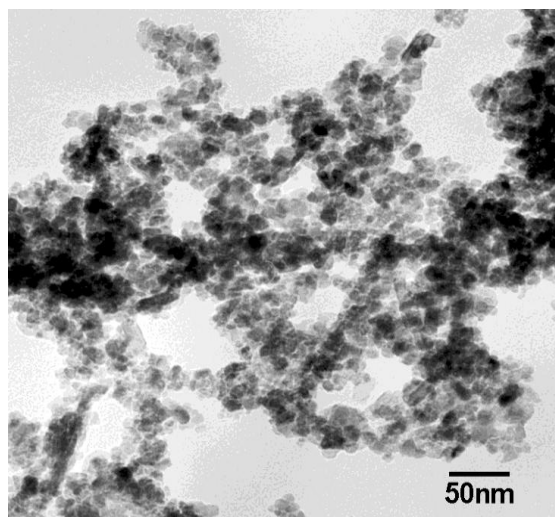
#### 3.1.3.1 Kết quả TEM

Kết quả TEM (hình 3.16) cho thấy kích thước hạt trung bình  $ZnAl_2O_4$  4-5nm. Kết quả so sánh này rất phù hợp với các kết quả tính được từ phương trình Scherrer nhờ giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 3.15b) và chụp phổ hồng ngoại IR (hình 3.17).

Các kết quả phân tích XRD, IR, TEM đều khẳng định vật liệu xúc tác của chúng tôi thu được là nanospinen  $ZnAl_2O_4$ .



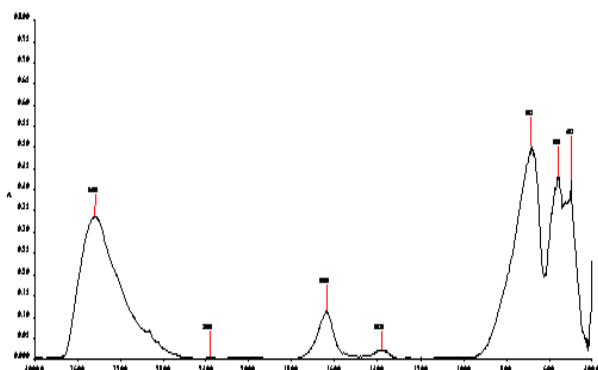
Hình 3.15b. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu rắn  $ZnAl_2O_4$



Hình 3.16. Ảnh TEM của mẫu  $ZnAl_2O_4$  được xử lý nhiệt ở  $500^{\circ}C$ , trong 5 giờ.

### 3.1.4 Các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt nanospinen $ZnAl_2O_4$

Các nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới kích thước hạt nanospinen  $ZnAl_2O_4$  cũng tương tự như cách nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới kích thước hạt  $ZnCr_2O_4$ .



Hình 3.17. Phổ IR của mẫu nanospinen  $ZnAl_2O_4$  được xử lý ở  $500^{\circ}C$ , trong 5 giờ.

Chúng tôi rút ra một số điều kiện cho tổng hợp nanospinen  $ZnAl_2O_4$ : Nồng độ:  $Zn(NO_3)_2$ : 0.1M,  $Al(OH)_3$ : 0.2M, dung dịch  $NH_4OH$  5% nhỏ giọt và khuấy đều từ 1.5-2h, pH=6.5, thời gian thủy nhiệt gel 30h, nhiệt độ thủy nhiệt  $150^{\circ}C$ , nhiệt độ nung  $600^{\circ}C$ , thời gian nung 5h.

Từ các thực nghiệm khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế nanospinen  $ZnCr_2O_4$  và nanospinen  $ZnAl_2O_4$  chúng tôi có nhận xét như sau:

1. pH, nồng độ ban đầu của  $Zn^{2+}$  có ảnh hưởng nhiều đến kích thước hạt và hình dạng hạt nanospinen. pH tốt nhất để tổng hợp hai xúc tác nói trên là pH 7 nồng độ  $Zn^{2+}$  thích hợp nhất là 0.1M.
2. Thời gian thủy nhiệt 20-30h, nhiệt độ nung từ  $500-600^{\circ}$ , thời gian nung 5h cho cả hai xúc tác.
3. Thời gian, nhiệt độ thủy nhiệt gel trong autoclave cũng ảnh hưởng nhiều đến cỡ hạt của nanospinen  $ZnCr_2O_4$ . Tuy nhiên ở trường hợp nanospinen  $ZnAl_2O_4$  ít ảnh hưởng hơn mà chỉ ảnh hưởng đến độ đồng đều của hạt.

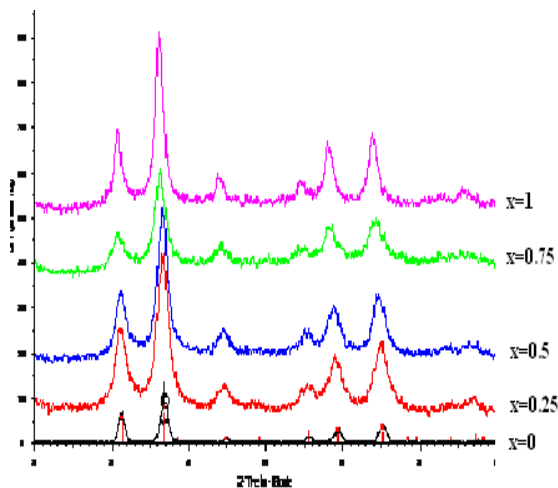
### 3.1.5 Biến đổi ion hoá trị 3 ở hốc bát diện $(Zn)^{td}(Cr_xAl_{2-x})^{bd}O_4$ (x=0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0)

Các kết quả nghiên cứu xúc tác  $(Zn)^{td}(Cr_xAl_{2-x})^{bd}O_4$ .

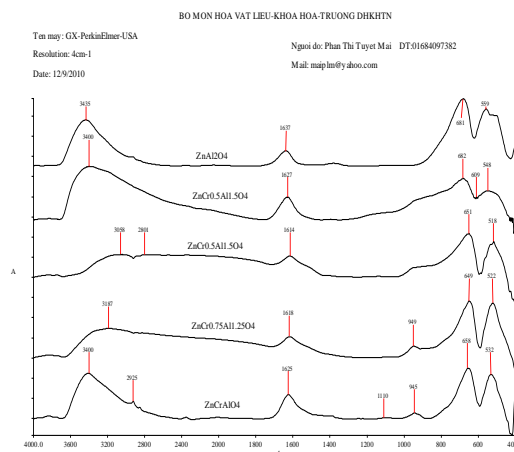
#### 3.1.5.1 Các kết quả phân tích nhiệt và XRD

Hàm lượng mol ion  $Cr^{3+}$  được thay thế tăng dần từ 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0. Điều kiện tổng hợp: pH=7,  $[Zn^{2+}] = 0.1M$ , nhiệt độ thủy nhiệt  $150^{\circ}C$ , thời gian thủy nhiệt 30h. Nhiệt độ nung sau khi thủy nhiệt trong autoclave:  $500-600^{\circ}C$  trong 5h.

Kết quả XRD. Hình 3.25 trình bày các kết quả XRD của các mẫu xúc tác  $(Zn)^{td}(Cr_xAl_{2-x})^{bd}O_4$  với x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu đều cho góc phản xạ  $2\theta=31^{\circ}$ ,  $35.5^{\circ}$ ,  $63^{\circ}$  điều đó chứng tỏ các mẫu rắn thu được đều là các nanospinen. Các công thức của các nanospinen theo tính toán và công thức nanospinen tìm được theo phương pháp phân tích nguyên tố EDX. Từ kết quả XRD rút ra các đặc trưng của các hạt nano spinen  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  (bảng 3.12).



Hình 3.25 Phổ XRD phối hợp của các nanospinel  $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$  với  $x=0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0$ .



Hình 3.26 Phổ IR phối hợp của các mẫu nanospinen  $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$ .

Bảng 3.12 Các đại lượng đặc trưng của các nanospinen  $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$ .

TT	Nanospinen (công thức tính toán)	Hằng số mạng tinh thể $a^0, \text{Å}$	Công thức nanospinen xác định theo phương pháp EDX	Kích thước hạt, nm
1	$ZnAl_2O_4$	$a_0=8.0879$	$Zn_{1.25}Al_{1.75}O_4$	5.99
2	$ZnCr_{0.25}Al_{1.75}O_4$	$a_0=8.088$	$Zn_{0.9}Cr_{0.44}Al_{1.34}O_4$	5.17
3	$ZnCr_{0.5}Al_{1.5}O_4$	$a_0=8.088$	$Zn_{0.99}Cr_{0.69}Al_{1.34}O_4$	6.41
4	$ZnCr_{0.75}Al_{1.25}O_4$	$a_0=8.2800$	$Zn_{0.78}Cr_{1.1}Al_{1.1}O_4$	5.65
5	$ZnCrAlO_4$	$a_0=8.2800$	$Zn_{0.9}Cr_{1.28}Al_{0.83}$	7.90

### 3.1.5.2 Các kết quả phân tích IR

Hình 3.26 trình bày phổ IR của các spinen  $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$  với  $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0$ . Chúng tôi thấy xuất hiện các vùng hấp thụ đặc trưng cho các spinen. Từ  $533-559\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hoá trị Me-O (Me-Kim loại) trong các hốc tứ diện. Từ  $649-681\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hoá trị của Me-O trong các hốc bát diện. Từ  $1614-1637\text{cm}^{-1}$  là dao động hoá trị của các phân tử nước bị hấp phụ. Như vậy qua các kết quả IR, một lần nữa khẳng định đã tổng hợp thành công công thức nanospinen

### 3.1.5.3 Các kết quả đo BET, TPD-NH<sub>3</sub>

#### a) Kết quả đo BET

Trên bảng 3.13 trình bày kết quả đo bề mặt riêng BET của các xúc tác nanospinel  $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$ .

Bảng 3.13 Diện tích bề mặt riêng BET của các nanospinen  $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$ .

STT	Xúc tác nanospinen	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$
1	$ZnAl_2O_4$	75.035
2	$ZnCr_{0.25}Al_{1.75}O_4$	115.469
3	$ZnCr_{0.5}Al_{1.5}O_4$	80.469
4	$ZnCr_{0.75}Al_{1.25}O_4$	104.297
5	$ZnCrAlO_4$	80.921

Các kết quả đo diện tích bề mặt riêng cho thấy các hạt xúc tác thu được là các hạt nanospinen.

Mặt khác, các đường hấp phụ-khử hấp phụ đẳng nhiệt đều không có vòng trễ, chứng tỏ các nanospinen chỉ là cấu trúc hạt đơn thuần. Chúng tôi đã xác định tính axit bề mặt của các nano spinen theo phương pháp TPD-NH<sub>3</sub>. Kết quả trình bày ở Bảng 3.14.

Bảng 3.14 Kết quả xác định bề mặt riêng theo phương pháp BET và TPD-NH<sub>3</sub> của các xúc tác nanospinen ZnCr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>

STT	Xúc tác nanospinen	Diện tích bề mặt riêng, m <sup>2</sup> /g	TPD-NH <sub>3</sub>	
			Nhiệt độ giải hấp, max °C	Thể tích NH <sub>3</sub> được giải hấp phụ, ml/g xúc tác.
1	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	70.04	205.6	4.67
			369.3	0.60
			515.5	2.23
2	ZnCr <sub>0.25</sub> Al <sub>1.75</sub> O <sub>4</sub>	115.47	193.9	1.89
			279.5	0.07
			503.9	1.15
3	ZnCr <sub>0.5</sub> Al <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	80.47	206.6	1.76
			-	0
			519.6	0.69
4	ZnCr <sub>0.75</sub> Al <sub>1.25</sub> O <sub>4</sub>	104.30	187.5	1.93
			250.1	0.01
			530.0	0.87
5	ZnCrAlO <sub>4</sub>	80.92	191.6	1.29
			-	0
			521.2	0.91

Xúc tác nanospinen ZnCr<sub>0.25</sub>Al<sub>1.75</sub>O<sub>4</sub> và ZnCr<sub>0.75</sub>Al<sub>1.25</sub>O<sub>4</sub> có cả ba loại tâm axit mạnh, axit trung bình và axit yếu. Trong khi xúc tác nanospinen ZnCr<sub>0.5</sub>Al<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> và ZnCrAlO<sub>4</sub> chỉ có hai loại tâm axit mạnh và yếu.

Bảng 3.15 Số lượng tâm axit của các xúc tác nanospinen ZnCr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> tính theo TPD-NH<sub>3</sub>.

STT	Xúc tác nanospinen	(Số tâm axit yếu/g).10 <sup>19</sup>	(Số tâm axit trung bình/g).10 <sup>19</sup>	(Số tâm axit mạnh/g).10 <sup>19</sup>	(Tổng số tâm axit/g).10 <sup>19</sup>
1	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12.53	1.63	5.99	20.15
2	ZnCr <sub>0.25</sub> Al <sub>1.75</sub> O <sub>4</sub>	5.18	0.18	3.17	8.38
3	ZnCr <sub>0.5</sub> Al <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	4.76	-	1.87	6.63
4	ZnCr <sub>0.75</sub> Al <sub>1.25</sub> O <sub>4</sub>	5.18	0.02	2.35	7.55
5	ZnCrAlO <sub>4</sub>	3.49	0	2.47	5.96

Số lượng các tâm axit mạnh thì nhỏ hơn, đặc biệt các tâm axit trung bình rất nhỏ  
Bảng 3.18

Đồ thị biểu diễn lượng tâm axit yếu, trung bình và mạnh phụ thuộc vào tỷ lệ  $Cr^{3+}$  trong các xúc tác được trên Hình 3.27.

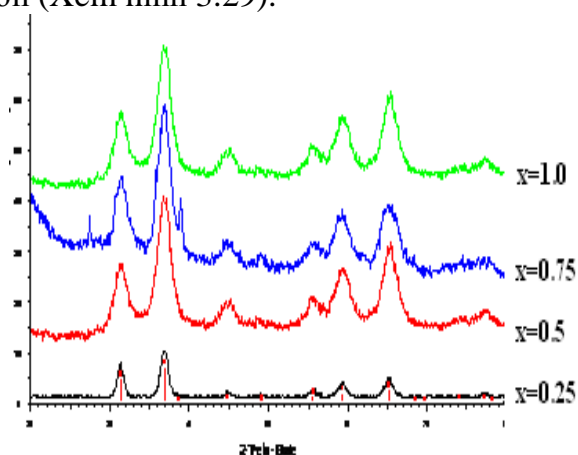
### 3.1.6 Biến đổi ion kim loại ở hốc tứ diện $(Zn_{1-x}Cu_x)^{Td}(Al_2)^{Bd}O_4$

Hàm lượng mol  $Cu^{2+}$  tăng dần từ 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0.

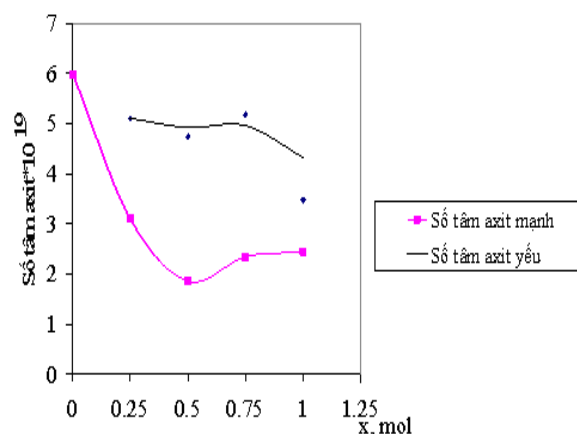
#### 3.1.6.1 Các kết quả nhiễu xạ tia X của các xúc tác $(Zn_{1-x}Cu_x)^{Td}(Al_2)^{Bd}O_4$

Kết quả XRD của các mẫu  $(Zn_{1-x}Cu_x)^{Td}(Al_2)^{Bd}O_4$  với  $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0$  được trình bày ở hình 3.28, các kết quả rút ra từ XRD được trình bày ở bảng 3.16.

Khi thay thế một phần hay hoàn toàn ion  $Zn^{2+}$  có bán kính ion  $0.74\text{Å}$  ở vị trí tứ diện bằng ion  $Cu^{2+}$  (có bán kính ion  $0.72\text{Å}$ ). Chúng tôi đã thu được các nanospinen vì chúng có các phản xạ đặc trưng  $2\theta$  tương ứng ở  $2\theta=31^\circ, 35.5^\circ, \text{ và } 63^\circ$  trong phổ XRD. Các kết quả phân tích nguyên tố EDX khá phù hợp với các kết quả tính toán. Kết quả được trình bày ở bảng 3.10. Đối với  $CuAl_2O_4$  kích thước hạt là  $18.15\text{nm}$  nhưng bề mặt riêng lại lớn ( $112.37\text{m}^2/\text{g}$ ) điều này có thể do khi mẫu được đo BET các hạt nano đã kết tụ thành các hạt lớn (Xem hình 3.29).



Hình 3.28 Phổ phối hợp XRD của các mẫu nanospinen  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  với các  $x$  khác nhau.



Hình 3.27 Đồ thị biểu diễn lượng tâm axit theo tỷ lệ  $Cr^{3+}$  ( $x$ ).

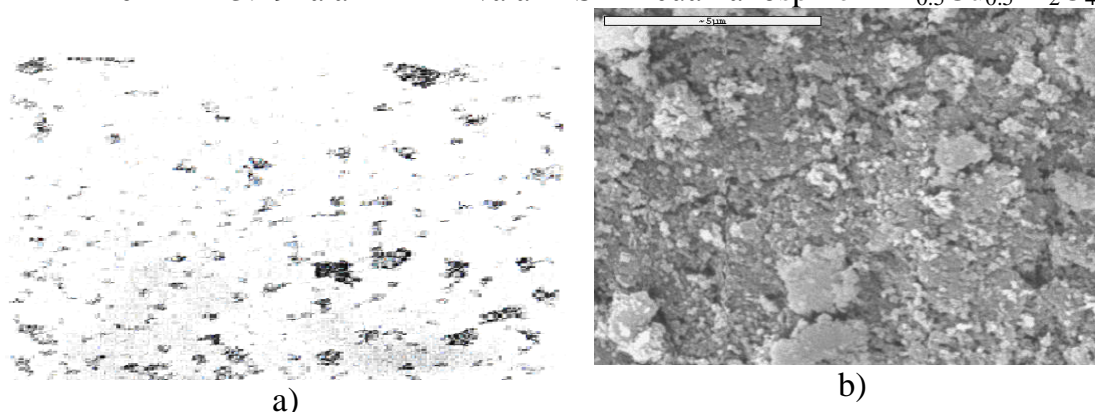
Hình 3.29a là kết quả chụp TEM, cho thấy kích thước hạt  $\sim 10\text{nm}$ , nhưng ảnh SEM cho thấy kết tụ thành hạt lớn hơn (hình 3.29b).

Bảng 3.16 Kết quả phân tích đặc trưng cấu trúc và kích thước nanospinen  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$

ST T	Xúc tác nanospinen	Diện tích bề mặt riêng $\text{m}^2/\text{g}$	Công thức được xác định theo EDX	Hằng số mạng $a_0, \text{Å}$	Kích thước hạt, nm
1	$ZnAl_2O_4$	75.03	$Zn_{1.25}Al_{1.75}O_4$	$a_0=8.0879$	5.99
2	$Zn_{0.75}Cu_{0.25}Al_2O_4$	122.06	$Zn_{0.78}Cu_{0.3}Al_{1.73}O_4$	$a_0=8.0620$	4.67
3	$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$	99.10	$Zn_{0.6}Cu_{0.3}Al_{1.73}O_4$	$a_0=8.0790$	5.32
4	$Zn_{0.25}Cu_{0.75}Al_2O_4$	96.95	$Zn_{0.29}Cu_{0.71}Al_2O_4$	$a_0=8.079$	7.05
5	$CuAl_2O_4$	112.37	$Cu_{0.79}Al_{2.21}O_4$	$a_0=8.079$	18.15

### 3.1.6.2 Các kết quả SEM, TEM

Trên hình 3.29 là ảnh TEM và ảnh SEM của nanospinen  $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ .



Hình 3.29 Ảnh TEM (a), SEM (b) của nanospinen  $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$

### 1.6.3 Các kết quả BET và TPD-NH<sub>3</sub>

a) Kết quả BET:

Bảng 3.17 trình bày các kết quả BET của các spinen  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$

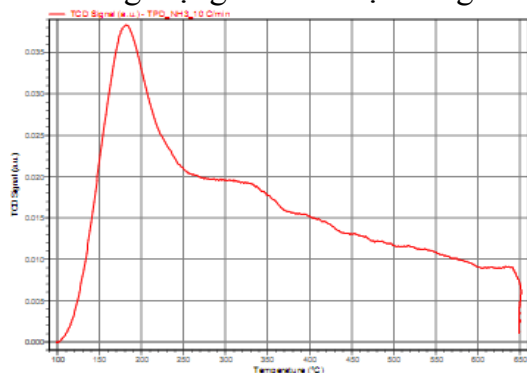
Bảng 3.17 Kết quả BET của các nanospinen  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$

STT	Nanospinen	BET, m <sup>2</sup> /g
1	$ZnAl_2O_4$	75.0350
2	$Zn_{0.75}Cu_{0.25}Al_2O_4$	122.0640
3	$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$	99.1031
4	$Zn_{0.25}Cu_{0.75}Al_2O_4$	96.9540
5	$CuAl_2O_4$	112.3701

Kết quả BET cho thấy diện tích bề mặt riêng của các hạt spinen khá lớn, chứng tỏ chúng là các hạt nanospinen.

b) Kết quả TPD-NH<sub>3</sub>

Hình 3.30a là giản đồ TPD-NH<sub>3</sub> của mẫu nanospinen  $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ . Bảng 3.18 và bảng 3.19 trình bày các kết quả rút ra từ giản đồ TPD-NH<sub>3</sub> của hai mẫu xúc tác  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  (x = 0.5 và 1). Kết quả cho thấy số tâm axit giảm dần từ x = 0 cho tới x = 1. Đặc biệt số tâm axit mạnh trên  $ZnAl_2O_4$  lớn hơn rất nhiều so với  $CuAl_2O_4$ . Từ kết quả đã trình bày khi nghiên cứu thay thế ion  $Al^{3+}$  trong mạng lưới spinen bằng ion  $Cr^{3+}$  và thay thế ion  $Zn^{2+}$  trong mạng lưới tứ diện bằng  $Cu^{2+}$ , chúng tôi thấy khi biến đổi ion hoá trị 3



Hình 3.30a Giản đồ TPD-NH<sub>3</sub> của nanospinen  $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$

( $Cr^{3+}$  thay thế  $Al^{3+}$ ) trong mạng bát diện thì thông số tế bào mạng tinh thể thay đổi nhiều, còn khi biến đổi ion hoá trị 2 ( $Cu^{2+}$  thay thế) trong không gian tứ diện thì thông số tế bào mạng tinh thể hầu như được giữ nguyên. Lượng tâm axit ở cả hai trường hợp có sự thay đổi nhiều tùy thuộc vào tỷ lệ  $Cr^{3+}$  hoặc  $Cu^{2+}$ .

Bảng 3.18 Kết quả TPD-NH<sub>3</sub> của các mẫu xúc tác nanospinen Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

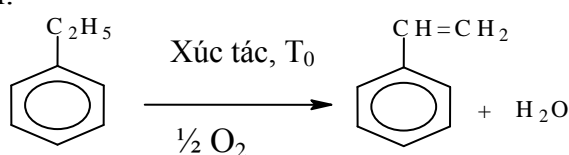
STT	Nanospinen	Nhiệt độ giải hấp max, °C	Thể tích NH <sub>3</sub> được giải hấp ml NH <sub>3</sub> /g xúc tác
1	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	434.7	4.67
		459.9	0.60
		699.8	2.23
2	Zn <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	181.0	0.93
		302.3	1.58
		570.9	0.56
3	CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	189.4	1.56
		323.6	0.29
		591.6	0.56

Bảng 3.19 Số lượng tâm axit của các xúc tác nanospinen Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

STT	Xúc tác nanospinen	(Số tâm axit yếu/g).10 <sup>19</sup>	(Số tâm axit trung bình/g).10 <sup>19</sup>	(Số tâm axit mạnh/g).10 <sup>19</sup>	(Số tâm axit/g).10 <sup>19</sup>
1	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	20.14527	20.14527
2	Zn <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.498702	4.23486	1.494408	8.22797
3	CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.203401	0.792174	1.494973	6.490548

### 3.2 Kết quả nghiên cứu độ hoạt động xúc tác nanospinen trong phản ứng oxidehydro hoá EB thành ST

Chúng tôi đã đánh giá độ hoạt động xúc tác của các nanospinen thu được trong phản ứng oxidehydro hoá EB thành ST ở pha khí, trong thiết bị ống dòng, với sự có mặt của oxi không khí.



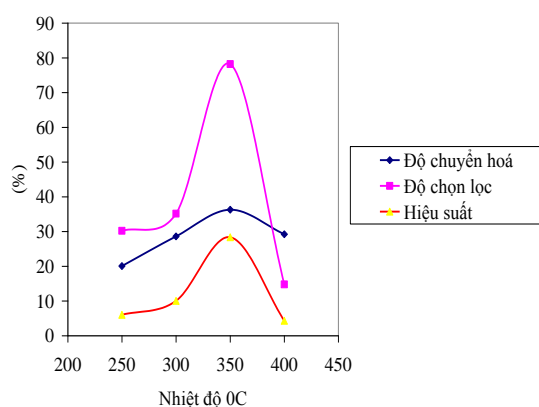
#### 3.2.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

##### 3.2.1.1 Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến độ hoạt động xúc tác của nanospinen ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

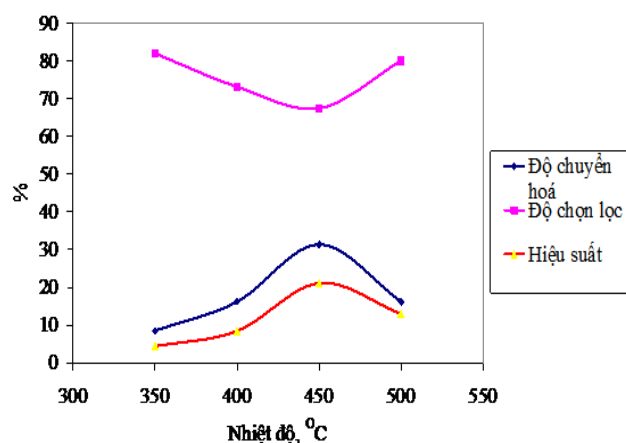
Chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến độ chuyển hóa EB của các xúc tác. Kết quả được trình bày ở bảng 3.20 và hình 3.31.

Bảng 3.20 Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hoạt động của xúc tác nanospinen  $ZnCr_2O_4$  (tốc độ nạp EB là  $1\text{mlh}^{-1}$ , oxi không khí là  $1.2\text{ l/h}$ , khối lượng xúc tác  $1.0\text{g}$ ).

TT	Nhiệt độ phản ứng, °C	Độ chuyển hoá EB, % mol	Độ chọn lọc ST, % mol	Hiệu suất phản ứng tạo ST, %	Các sản phẩm lỏng phụ khác
1	250	20.05	30.22	6.05	Axetophenon, axit benzoic
2	300	28.59	35.17	10.05	$\alpha$ -mEB methanol, axetophenon, axit benzoic
3	350	36.3	78.19	28.38	Benzen, toluen, 3 metyl - heptan, 4 etyl - 2 hexen, 1,3 dimEB,
4	400	29.22	14.78	4.31	Benzen, toluen, oct-4-en, bixiclo (4.2.0) octa - 1,3,5 trien, 1,3 hexadien 5-in



Hình 3.31. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến độ chuyển hoá, độ chọn lọc, hiệu suất phản ứng của xúc tác nanospinen  $ZnCr_2O_4$  (tốc độ nạp EB  $1\text{mlh}^{-1}$ , oxi không khí  $1,2\text{ l/h}$ , khối lượng xúc tác  $1.0\text{g}$ ).



Hình 3.32 Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hoá, độ chọn lọc và hiệu suất của phản ứng oxidehydro hóa EB thành ST trên xúc tác nanospinen  $ZnAl_2O_4$ .

### 3.2.1.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hoạt tính xúc tác nanospinen $ZnAl_2O_4$

Trên Hình 3.32 là đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng oxidehydro hóa EB trên xúc tác nanospinen  $ZnAl_2O_4$ .



*Bảng 3.21 Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến độ chuyển hoá, độ chọn lọc ST và hiệu suất phản ứng oxidehydro hoá EB thành ST trên xúc tác nanospinen ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (với tốc độ nạp EB 1ml.h<sup>-1</sup>, lưu lượng oxi không khí 1.2l/h, khối lượng xúc tác =1.0g)*

TT	Nhiệt độ phản ứng, °C	Độ chuyển hoá EB, % mol	Độ chọn lọc ST, % mol	Hiệu suất phản ứng tạo ST, %	Các sản phẩm lỏng phụ khác
1	350	8.50	82.00	6.97	Axetophenon, benzandehit, etenyloxi benzen
2	400	16.20	73.14	11.84	Axetophenon, benzandehit, etenyloxi benzen, benzen, toluen
3	450	31.34	67.45	21.14	Benzen, toluen
4	500	16.24	80.03	12.99	Benzen; etenyloxibenzen

Từ các kết quả nghiên cứu ở trên, chúng tôi rút ra một số yếu tố mang tính chất so sánh giữa hai xúc tác nanospinen ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Kết quả được trình bày ở bảng 3.22.

*Bảng 3.22. Các kết quả so sánh của hai xúc tác nanospinen ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ở điều kiện nhiệt độ phản ứng tốt nhất trên mỗi xúc tác.*

Các thông số	Xúc tác	
	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Nhiệt độ phản ứng, °C	450	350
Độ chuyển hoá EB, % mol	31.34	36,30
Độ chọn lọc ST, % mol	67.45	78,19
Hiệu suất phản ứng, %	21.14	28,38

Từ kết quả trên ta thấy nhiệt độ thích hợp cho phản ứng oxidehydro hóa EB trên xúc tác nanospinen ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> là thấp hơn so với nhiệt độ phản ứng trên xúc tác nanospinen ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Với mục đích của luận án là nghiên cứu để tìm ra một loại xúc tác nanospinen AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có hoạt tính và độ chọn lọc tốt trong phản ứng oxidehydro hóa EB thành ST, thân thiện với môi trường, có thể chọn xúc tác nanospinen ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 3.2.1.3 Khảo sát hoạt tính các xúc tác nanospinen ZnAl<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> và Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Chúng tôi đã đánh giá độ hoạt động của các xúc tác nanospinen ZnCr<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> và Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trong phản ứng oxidehydro hóa EB thành ST ở 350°C (với tốc độ dòng EB 1ml.h<sup>-1</sup>, lưu lượng oxi không khí 1.2l/h, khối lượng xúc tác =1.0g). Các sản phẩm lỏng được phân tích trên máy sắc ký khí GC-MS. Kết quả được trình bày ở bảng 3.24. Từ các kết quả được trình bày ở trên, nanospinen ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cho độ hoạt động xúc tác tốt nhất trong phản

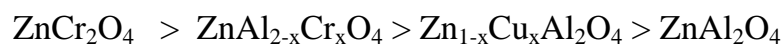
ứng oxidehidro hoá EB thành ST ở 350°C, nên các xúc tác thu được trong dãy  $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) và  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) được nghiên cứu ở 350°C, kết quả được trình bày ở Bảng 3.24.

*Bảng 3.24 .Kết quả khảo sát hoạt tính các xúc tác nanospinen  $ZnCr_xAl_{2-x}O_4$  ở nhiệt độ 350°C (với tốc độ nạp EB 1ml.h<sup>-1</sup>, lưu lượng oxi không khí 1.2l/h, khối lượng xúc tác =1.0g).*

TT	Xúc tác nanospinen	Độ chuyển hoá EB, % mol	Độ chọn lọc ST, % mol	Hiệu suất phản ứng tạo ST, %	Các sản phẩm lỏng phụ khác
1	$ZnCr_{0.25}Al_{1.75}O_4$	12.085	100.00	2.085	–
2	$ZnCr_{0.5}Al_{1.5}O_4$	13.702	100.00	13.702	–
3	$ZnCr_{0.75}Al_{1.25}O_4$	15.448	88.032	4.796	oct-4-en, byciclo (4.2.0) octa – 1,3,5 trien, 1- metylEB
4	$ZnCrAlO_4$	12.888	100.00	12.888	–

Kết quả này cho thấy vai trò định hướng tạo ST của cation  $Cr^{3+}$ , một cation có khả năng trao đổi electron trong phản ứng oxidehidro hoá EB thành ST.

Tại khoảng nhiệt độ phản ứng từ 350°C đến 400°C chúng tôi thu được dãy độ hoạt động sau:



### 3.2.2 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc trên xúc tác nanospinen $ZnCr_2O_4$

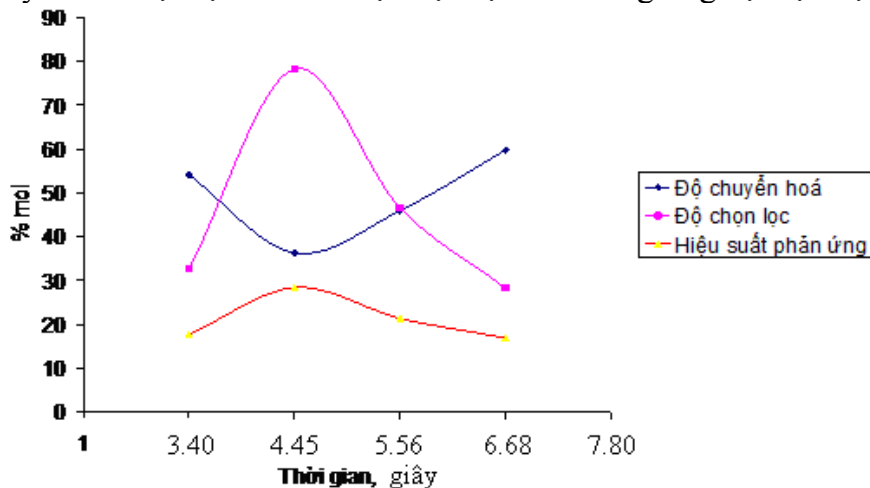
Chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc được tính theo công thức ảnh hưởng lên độ chuyển hóa EB, độ chọn lọc ST. Các kết quả được trình bày ở bảng 3.26 và được minh họa trên hình 3.33.

$$t_{tx} = \frac{1}{V_0}$$

Bảng 3.26 Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến độ chuyển hoá, độ chọn lọc và hiệu suất ST trên xúc tác nanospinen  $ZnCr_2O_4$  (lưu lượng không khí 0.33ml/s (1.2l/h), khối lượng xúc tác =1.0g,  $t^o = 350^oC$ ).

T	Thời gian tx, s	Độ chuyển hóa, %	Độ chọn lọc ST/sản phẩm lỏng, %	Hiệu suất phản ứng tạo ST, %	Các sản phẩm phụ lỏng khác
1	3.40	54.1	32.62	17.64	2-etyl-1,1'- biphenyl, 1,2-Diphenyletylen, Phenantren
2	4.45	36.3	78.19	28.38	Benzen, toluen, 3 metyl - heptan, 4 etyl - 2 hexen, 1,3- dimetylbenzen
3	5.56	45.93	46.56	21.38	Benzen, toluen, 2-etenyl – naphtalen, 1,1'-etylidenbis-benzen, 1,2-Diphenyletylen.
4	6.68	59.73	28.26	16.88	Benzen, toluen, 2,3'-Dimetyl-1,1'-Diphenyl, (E)-stiben

Kết quả cho thấy khi thời gian tiếp xúc giữa các chất phản ứng EB và bề mặt xúc tác tăng lên, độ chuyển hoá đạt cực tiểu thì độ chọn lọc ST tương ứng đạt cực đại.



Hình 3.33. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hoạt tính xúc tác nanospinen  $ZnCr_2O_4$ .

### 3.2.3 Khảo sát sự ảnh hưởng của tốc độ dòng oxi không khí tới phản ứng oxidehidro hoá EB trên xúc tác nanospinen $ZnCr_2O_4$

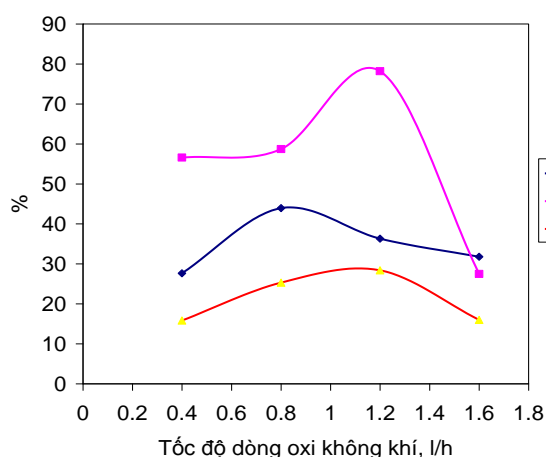
Với tỷ lệ oxi/EB (mol/mol)=0.5 đến 1.72, các phản ứng được tiến hành tương tự như trên, chỉ thay đổi tỷ lệ oxi/EB qua lưu lượng dòng không khí tạo thành các sản phẩm phản ứng có chứa oxi như benzaldehyt, benzofuran, axetophenol,... Các kết quả độ chuyển hóa EB, độ chọn lọc ST và hiệu suất tạo ST được trình bày ở bảng 3.27 và hình 3.34.

Bảng 3.27 Ảnh hưởng của tốc độ dòng oxi không khí đến chuyển hoá EB, độ chọn lọc ST và hiệu suất phản ứng trên xúc tác  $ZnCr_2O_4$  ở  $350^{\circ}C$  (với tốc độ dòng EB  $1ml.h^{-1}$ , lưu lượng oxi không khí  $1.2l/h$ , khối lượng xúc tác  $=1.0g$ ).

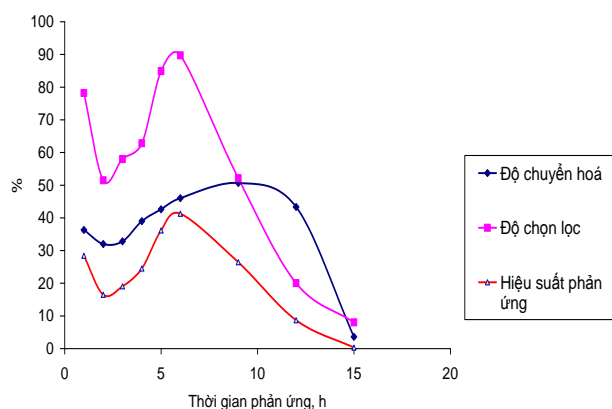
TT	Thể tích oxi không khí, l/h	Độ chuyển hóa EB, %	Độ chọn lọc ST/sản phẩm lỏng, %	Hiệu suất phản ứng tạo ST, %	Các sản phẩm phụ lỏng khác
1	0.4 (Oxi/EB = 0.4)	27.65	56.6	15.82	Benzen, toluen
2	0.8 (Oxi/EB = 0.86)	43.94	58.7	25.3	Benzen, toluen, 2,3' dimetyl-1,1' diphenyl: (E)-Stiben, Phenantren
3	1.2 (Oxi/EB = 1.29)	36.3	78.19	28.38	Benzen, toluen, 2-etenyl-naphtalen, 1,1'-etylidenbis-benzen, 1,2-Diphenyletylen..
4	1.6 (Oxi/EB = 1.72)	31.8	27.48	16	Benzen, toluen, 1-metyletyl-benzen, Benzandehit, Benzofuran, Axetonfenon, đibenzyl, 1,2-difenyletylen, phenantren.

Từ những nghiên cứu này chúng tôi rút ra nhận xét về điều kiện thích hợp cho phản ứng oxidehydro hoá EB trên xúc tác nanopinen  $ZnCr_2O_4$  như sau:

Nhiệt độ phản ứng  $350^{\circ}C$ , thời gian tiếp xúc 4.45s, tốc độ dòng oxi không khí  $1.2l/h$  ( $0.33ml/s$ ) (tương đương với tỷ lệ oxi/EB (mol/mol) là 1.29.



Hình 3.34. Ảnh hưởng của tốc độ dòng oxi không khí tới hoạt tính xúc tác nanopinen  $ZnCr_2O_4$ .



Hình 3.35 Đồ thị biểu diễn độ bền xúc tác nanopinen  $ZnCr_2O_4$  theo thời gian (với tốc độ nạp EB  $1 ml.h^{-1}$ , lưu lượng không khí  $1.2l/h$ , khối lượng xúc tác  $=1.0g$ ).

### 3.2.4. Độ bền xúc tác nanospinen $ZnCr_2O_4$ theo thời gian .

Độ bền làm việc của xúc tác có ý nghĩa thực tế, đặc biệt là về mặt kinh tế. Vì thế chúng tôi đã nghiên cứu độ bền xúc tác của  $ZnCr_2O_4$  theo thời gian làm việc. Các kết quả được trình bày ở bảng 3.28.

Bảng 3.28 Kết quả khảo sát độ bền xúc tác nanospinen  $ZnCr_2O_4$  theo thời gian (với tốc độ dòng 1 mlEB.h<sup>-1</sup>, lưu lượngoxi không khí 1.2l/h, khối lượng xúc tác =1.0g).

TT	Thời gian, h	Độ chuyển hóa, %	Độ chọn lọc ST/sản phẩm lỏng, %	Hiệu suất phản ứng, %	Các sản phẩm phụ lỏng
1	1.0	36.3	78.19	28.38	Benzen, toluen, 3 metyl - heptan, 4 etyl - 2 hexen, 1,3 dimEB
2	2.0	32.0	51.47	16.47	Benzen, toluen, 1 metyl – 2 EB, 9,10-dihidroxy antraxen, biciclo [4.2.0] octa -1,3,5-triene
3	3.0	32.8	58.00	19.02	Benzen, toluen, biciclo [4.2.0] octa -1,3,5- triene, 2- etenyl – naphtalen, antraxen, phenantren
4	4.0	39.0	62.8	24.49	Benzen, toluen, biciclo [4.2.0] octa -1,3,5- triene, 2-hydroxy hexandial, antraxen
5	5.0	42.6	84.87	36.15	Benzen, toluen, 1,3 dimetyl benzel, 2–hydroxy hexandial, phenantren
6	6.0	46.0	89.73	41.27	Benzen, toluen, axetophenol, 1,5 – hextadien-3-in, 1,3,7 – octatrien – 5-in, phenantren
7	9.0	50.66	52.10	26.39	Benzen, naptanen, phenantren
8	12.0	43.3	20.00	8.66	Benzen, naptanen, phenantren
9	15.0	3.6	8.00	0.28	Benzen, naptanen, phenantren, antraxen.

Sau 15h làm việc, xúc tác gần như mất độ hoạt động.

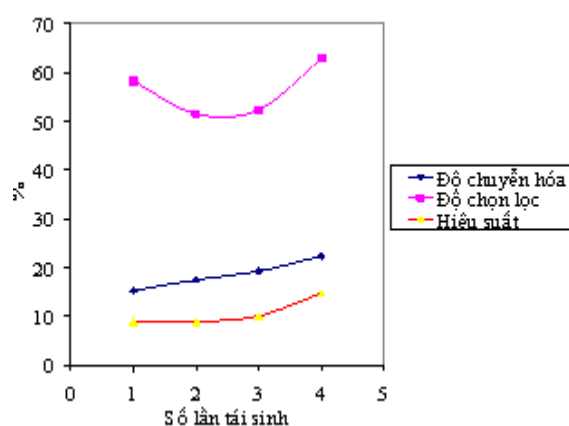
### 3.25 Khả năng tái sinh của xúc tác

Từ kết quả ở trên chúng tôi đã hoạt hóa xúc tác trong dòng oxi không khí ở 600<sup>0</sup>C trong 2h. Sau đó lại chạy phản ứng. Kết quả được trình bày ở Bảng 3.29.

Bảng 3.29 Kết quả khảo sát khả năng tái sinh của xúc tác nanospinen  $ZnCr_2O_4$  gian (với tốc độ dòng EB  $1ml.h^{-1}$ , lưu lượng oxi không khí  $1.2l/h$ , khối lượng xúc tác =  $1.0g$ )

TT	Số lần tái sinh	Độ chuyển hóa, %	Độ chọn lọc ST/sản phẩm lỏng, %	Hiệu suất phản ứng, %	Các sản phẩm phụ lỏng
1	1	15.22	58.19	8.85	Benzen, toluen, 1 metyl – 2 EB, 9,10-dihidroxy antraxen, biciclo [4.2.0] octa -1,3,5-triene
2	2	17.46	51.47	8.89	Benzen, toluen, 1 metyl – 2 EB, 9,10-dihidroxy antraxen, biciclo [4.2.0] octa -1,3,5- trien
3	3	19.25	52.32	10.07	Benzen, toluen, biciclo [4.2.0] octa -1,3,5- triene, 2- etenyl – naphtalen, antraxen, phenantren
4	4	22.3	62.8	14.7	Benzen, toluen, Benzandehit, Benzofuran, Axetonfenol

Kết quả cho thấy sau lần tái sinh, độ chuyển hóa gần như không giảm mà tăng nhẹ. Điều này có thể do sự đốt cháy cốc vẫn không hoàn toàn. Cốc còn lại có thể đóng vai trò làm chất xúc tác cho phản ứng oxidehydro hóa EB thành ST.

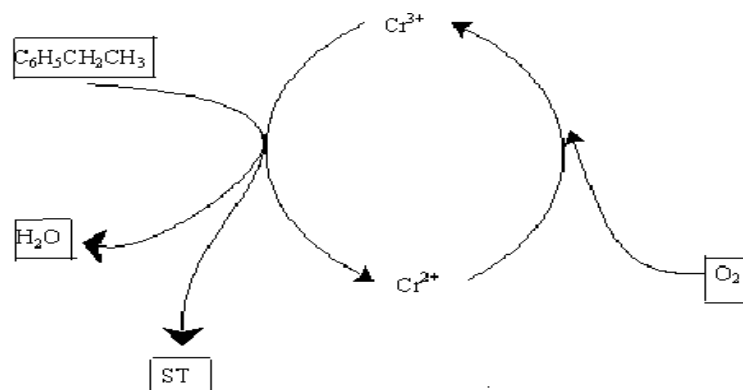


Hình 3.36 Đồ thị biểu diễn khả năng tái sinh xúc tác nanospinen  $ZnCr_2O_4$

### 3.26 Thảo luận cơ chế phản ứng oxidehydro hoá EB trên xúc tác nanospinen $AB_2O_4$

Phản ứng oxi hóa tách loại hidro tạo liên kết C-C (ở đây tạo nối đôi C=C trong phân tử ST) là sự oxi hóa chọn lọc với oxi đến từ mạng lưới và các spinen không hấp phụ hóa học đối với oxi và ta có thể coi hệ spinen có tác dụng chuyển oxi để tách loại hidro từ phân tử EB. Từ đó có thể biểu diễn quá trình oxi dehidro hóa EB thành ST như Hình 3.37 đối với xúc tác nano  $ZnCr_2O_4$  theo quan điểm hóa học xúc tác.

Các sản phẩm như benzen, toluen được tạo thành là do quá trình oxi hóa đứt gãy các liên kết C-C và các sản phẩm oxi hóa sâu khác.



Sơ đồ cơ chế quay vòng xúc tác trong phản ứng oxidehydro hóa EB thành ST  
 $O_2$ ,  $C_6H_5CH_2CH_3$ : là các chất đầu  $H_2O$ , ST: là sản phẩm của quá trình xúc tác.

## KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu tổng hợp các nanospinen  $ZnCr_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  và  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ , xác định các tính chất cấu trúc, kích thước các hạt vật liệu xúc tác thu được, các điều kiện tổng hợp ảnh hưởng tới kích thước hạt và đánh giá độ hoạt động xúc tác của các vật liệu nanospinen trong phản ứng oxidehydro hoá EB thành ST, chúng tôi rút ra một số kết luận sau đây:

1. Đã nghiên cứu các điều kiện tổng hợp ảnh hưởng đến sự hình thành hạt nano  $ZnCr_2O_4$ ,  $ZnAl_2O_4$  bằng phương pháp thủy nhiệt có cải tiến. Các yếu tố tốt nhất cho sự hình thành các xúc tác trên như sau:

- Nồng độ chất đầu: 0.1M
- Tác nhân kết tủa  $NH_4OH$ : 5%
- Nhiệt độ thủy nhiệt:  $150^{\circ}C$
- Thời gian thủy nhiệt: 20-30h
- pH = 7
- Thời gian nung 5-6h.
- Nhiệt độ nung:  $500-600^{\circ}C$

2. Đã tiến hành phân tích cấu trúc của vật liệu xúc tác và các tính chất bề mặt của các vật liệu xúc tác bằng các phương pháp vật lý, hoá lý hiện đại đáng tin cậy: XRD, phân tích nhiệt DSC-TGA, IR, SEM, TEM, BET, EDX, TPD- $NH_3$  cho thấy các pha tinh thể nanospinen có độ tinh thể tốt, độ sạch pha cao, kích cỡ hạt khá nhỏ (<10nm) và hạt phân bố đồng đều.

3. Đã tổng hợp và nghiên cứu các đặc trưng xúc tác của các vật liệu  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  và  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$ . Kết quả cho thấy chúng có những tính chất cấu trúc tinh thể đặc trưng cho nanospinen và tính chất xúc tác tốt.

4. Đã tiến hành khảo sát hoạt tính xúc tác của các nanospinen trong phản ứng oxidehydro hoá etylbenzen thành styren ở các nhiệt độ và các điều kiện khác nhau như thời gian tiếp xúc, tốc độ dòng oxi không khí và đã nhận thấy rằng ở điều kiện nghiên cứu các xúc tác nanospinen có hoạt tính và độ chọn lọc cao (80%) (ở điều kiện tốc độ dòng oxi không khí 1.2 l/h, thời gian tiếp xúc 4,45s) và hoạt động ở nhiệt độ thấp từ 350-450°C. Đặc biệt là xúc tác nanospinen  $ZnCr_2O_4$  hoạt động ở nhiệt độ thấp hơn cả (350°C). Đây có thể là một yếu tố thuận lợi cho phản ứng oxidehydro hoá etylbenzen thành styren.

5. Khi thay thế các ion không có khả năng thay đổi chỉ số oxi hóa khử như  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  bằng các cation có khả năng thay đổi chỉ số oxi hóa như  $Cr^{3+}$  và  $Cu^{2+}$  chúng tôi rút ra các trật tự sau đây:

Nanospinen  $ZnCr_2O_4$  hoạt động mạnh hơn nanospinen  $ZnAl_2O_4$

Nanospinen  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  hoạt động mạnh hơn nanospinen  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  và  $ZnCr_2O_4 > ZnAl_{2-x}Cr_xO_4 > Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4 > ZnAl_2O_4$  trong phản ứng oxidehydro hóa EB thành ST.

6. Trong phản ứng oxidehydro hoá EB thành ST, các xúc tác  $ZnAl_{2-x}Cr_xO_4$  và  $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$  có độ chọn lọc rất cao ~100% trong sản phẩm lỏng. Đây có thể là một nhận xét có ý nghĩa cho vấn đề nghiên cứu công nghệ sản xuất và tinh chế sản phẩm của phản ứng dehydro hóa EB.

## References.

### Tiếng Việt

1. Vũ Đăng Độ (2001), *Các phương pháp vật lý trong hóa học*, Giáo trình Chuyên đề cao học ngành Hóa học, Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN.
2. Nguyễn Đức Huệ (2005), *Các phương pháp phân tích hữu cơ*, Nhà xuất bản ĐHQGHN.
3. Nguyễn Đức Nghĩa (2008), *Hóa học nano công nghệ và vật liệu nguồn*, Nhà xuất bản Khoa học và Công nghệ - Hà Nội.
4. Hoàng Nhâm (2005), *Hóa học vô cơ*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.
5. Nguyễn Tiến Tài (2008), *Phân tích nhiệt ứng dụng trong vật liệu*, Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và công nghệ - Hà Nội.
6. Nguyễn Đình Triệu (2007), *Các phương pháp phổ trong hóa học hữu cơ và hóa sinh*, Nhà xuất bản ĐHQGHN.
7. Phan Văn Tường(2007). *Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm*. Nhà xuất bản ĐHQG- HN.
8. Phan Văn Tường (2007), *Vật liệu vô cơ*, Nhà xuất bản ĐHQGHN.
9. Phạm Hùng Việt (2003), *Cơ sở lý thuyết của phương pháp sắc ký*, Nhà xuất bản KHKT- Hà Nội.

### Tiếng Anh

10. Andressa H. de Morais BaTista and others (2010), "Mesoporous  $MAIO_4$  ( M= Cu, Ni, Fe or Mg) spinens: charactersisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of  $CO_2$ ". *Applied catalysis A: General*, Vol 382, Issue 2,15 July, pp. 148-157.
11. A.Asakirejad, A.Morsali (2009), "Direct ultrasonic-assisted synthesis of sphere like nanocrystals of spinen  $Co_3O_4$  and  $Mn_3O_4$  ", *Ultrasonics Chemistry*, 16, pp. 124-131.
12. T.Battanlt, R.Legnos& A.Rousset (1995), "Structural and electrical properties of Iron Manganite Spinen in relation with cationic distribution", *J.Eur.Cera.Society*, 15, pp. 1141-1147.



13. S.Bid, P.Saku, Sik.Pradhan (2007), "Microstructure characterization of mechanosynthesized nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Rietveld's analysis", *ScienceDirect: Physica E*, 39, pp.175-184.
14. S.A.Bocanegra, A.D.Ballarini, O.A.Scelza, S.R de Miguel (2008), "The influence of the synthetic routes of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on its properties and behavior as support of hydrogenation catalysts", *Materials Chemistry and Physics*, 111, pp. 534-541.
15. X.Bin, X.Hengyong, L.Wengxhao (2007), "Highly Efficient Nano-Sized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene", *Chin.J.Catal.*, 28 (10), pp. 841-843.
16. Brendan J. Kennedy, Qingdi Zhou(2006), "The role of orbital ordering in the tetragonal-to-cubic phase transition in CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", *Journal of solid state chemistry*, 181, pp. 2227-2230.
17. G.Carja, R.Nakamura, T.Aida, H.Niiyama (2003), "Mg-V-Al mixed oxides with mesoporous properties using layered double hydroxides as precursors: catalytic behavior for the process of ethylbenzene dehydrogenation to styrene under a carbon oxide flow", *J.Catal.*, 218, pp.104-110.
18. G.Carja, Y.Kameshima, K.Okada (2008), "Nanoparticles of Iron and Vanadium Oxides supported on Iron substituted LDHs: Synthesis Textural characterization and their catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation", *Micro meso materials*, 115, pp. 541-547.
19. F.Cavani, F.Trifiro (1995), "Alternative process for production of styrene", *Appl Catal. A: General*, 133, pp. 219-239.
20. D. Chakravorty(2002), *Nanomaterials*, Indian National Science Academy, New Dehli.
21. N.S.Chen, X.J.Yang, E.S.Lin, J.L.Huang (2000), "Reducing gas-sensing properties of ferrite compounds MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( M=Cu, Zn, Cd, and Mg)", *Sensors and Actuators*, B66, pp.178-180.
22. G.N.Chandhari, N.N.Gedan, S.V.jagtap, S.V.Manorama (2009), "H<sub>2</sub>S sensing preparation of nanocrystalline Sn<sub>2</sub>Fe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub> MoO<sub>6</sub> thick film prepared dry sol-gel citrate method", *Sensors and Actuators B*, 77, pp. 1675-1679.
23. G.N. Chaudhari, N.N. Gedam, SV. Jagtap. SV. Manorama (2008), "H<sub>2</sub>S sensing properties of nano crystalline Sr<sub>2</sub>Fe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub>MoO<sub>6</sub> thick film prepared by sol-gel citrate method", *Tahama*, 77, pp. 1675- 1679.
24. Chih-cheng Yang, San-Yuan chen, Syh-Yuh Cheng (2004), "Synthesis and physical characteristics of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano Crystalline and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/EuCO<sub>2</sub>- shell structure via hydro thermal route", *Powder technology*, 148(2004), pp. 3-6.
25. A.C.F.M. Costa. V.J. Silva. D.R. Corneso, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminami, L.Gama (2008), "Magnetic and structure properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanopowder doped with Zn<sup>2+</sup>", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 e370- e372.
26. B.L.Cushing, V.L.Kolesmicheko and J.O'connor (2004), "Recent advances in the Liquid-Phase synthesis of inorganic nanoparticles", *Chem.Rew.*,104, pp. 2893-2946.
27. Debanjan Guin, Babita Baruwati, Sunkara V. Marorama (2005), "Catalytic activity of nanoparticles for azo-dye degradation", *Journal molecular Catalysis A: Chemical*, 242, pp. 26-31.
28. I.Diaz, D.Langston, G.Ovejero, M.D.Romero, E.Dieg (2010), "Purification process design in the production of styrene monomer", *Che.Eng.Pro.*, 49, pp. 357-375.
29. K.R.Devoldere and G.F.Frorment (1999), "Coke formation and gasification in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzen", *Ind.Eng.Chem.Res*, 38, pp.3626-3633.
30. N.Dizge, B.Keskinler, A.Tanriseven (2009), "Biodiesel production from canola oil by using lipase in mobilize'd onto hydrophobic microporous styrene Divinylbenzene copolymer", *Biochemical Engineering Journal*, 44, pp. 220-225.

31. D.Domenichini, D.Aymes, D.Perriat, B.Gillot (1994), "Evidence of a hopping mechanism between  $\text{Mo}^{3+}$  and  $\text{Mo}^{4+}$  octahedral Cation in molybdenum spinel Ferrites", *Materials chemistry and Physics*, 39, pp. 84-84.
32. R.S.Drago, K.Jurczuk (1994), "Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over carbonaceous catalysts", *Appl.Catal.A: General*, 112, pp.117-124.
33. J.G.S. Duque, EA. Souza, CT. Menese, L. Kubota (2007), "Magnetic properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles produced by a new chemical method", *Physical B*, 398, pp. 287-290.
34. Encyclopedia of chemical technology (1971), Vol. 13, pp. 119-137.
35. Enver Demirhan, Fatma Kademirli, Mithat Kandemirli, Vasyl kovalishym (2007), "Investigation of the physical and the ological properties of SBR- 1712 rule compounds by neural network approaches", *Materials and Design*, 28, pp, 1737-1741.
36. Fens Luo, Chum- Hua Yan (2008), "Anti- phase boundaries pinned abnormal positive magnet toresistance in Mg doped nanocrystalline zinc spinel ferrite", *Chemical physics letters*, 452, pp. 296-300.
37. B.C.Gates (1992), *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons.Inc, Printed in Singapore.
38. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (1999), *Preparation of solid Catalysts*, Wiley – VCH.
39. R.M.Freine, F.F de Sousa, A.L. Pinheiro and thoas (2009), "Studies of catalytic activity and coke deactivation of spinel oxides during ethylbenzen dehydrogenation", *Appl.Catal A: General*, 359, pp. 165-179.
40. H.Fang, L.Li, Y.Yang, G.Yan, G.Li (2008), "Low-temperature synthesis of highly crystallized  $\text{LiMnO}_4$  alpha mangaese dioxide nanorod", *Journal of Powder Sources*, 184, pp. 494-497.
41. B.Gillot, B.Domenichini (1997), "Effect of the oreoearation method and grinding time if some mixed vaemcu ferrite spinens on their cationic distribution and thermail stability toward oxygen", *Materials chemistry and physics*, 47, pp. 217-224.
42. B.Gillot, V.Nivoix, E.Kester, O,Nusillard, C.Villete, Ph,Taihades, A.Rousset (1997), "Reactivity toward oxygen and cation distribution in copper manganese ferrite spinens fine powder", *Physics*, 48, pp. 111-118.
43. D.Gmin, B.Barunati, S.V.Manorama (2005), "A simple chemical synthesis of nanocrystalline A  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A=Fe, Ni, Zn): An Efficient Catalysts for selective oxidation of styrene", *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 242, pp. 26-31.
44. D.Guin, B.Baruvati, S.V.Manorama (2006), "Synthesis and characterization of nano spinel by the co-precipitated method", *J.Mol.Catal. A chemical*, 248, pp. 28-33.
45. Guoying Zhang, Chumsheng Li, Fang yi Cheng, Jun Chen (2007), "Sythesis and characterization of spinel by PVA evaporation", *Sensors and actuators B*, 120, pp. 403-410.
46. P.P.Hankare, U.B.Sankpal, K.P.Patil, I.S.Mulla.P.D.Lokhande, N.S.Gajbhie (2009), "Synthesis and characterization of  $\text{CoCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  nanoparticales", *Journal of Alloys and Compounds*, 485, pp. 798-801.
47. T.Hirano (1986), "Active Phase in potasium promoted iron oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene", *Appl. Catal*, 26, pp. 81-90.
48. N.Ikeraga, T.Tosuruda, K.Senma, T.Yamaguchi, Y.Sakurai and T.Suzuki (2000), "Dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide using activated carbon supported catalysts", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 39(5), pp. 1228-1234.
49. N.J.Jebarathinam, M.Eswaramuorthy, V.Krishnasamy (1996), "Nonoxidative and Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over Zn-Fe-Cr ternary spinel system", *Appl.Catal.A: General*, 145, pp. 57-74.
50. Jing Jiang, Liang chao Li (2007), "Synthesis of sphere- like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals via simple polyol route", *Materials letters*, 61, pp. 4894-4896.
51. E.Kester, B.Gillot, Ph.Taihades (1997), "Analysis of the oxidation process and

- mechanical evolution in nanosized copper spinel ferrites. Role of stresses on the coercivity", *Materials chemistry and Physics*, 251, pp. 258-264.
52. S.Kits, T.Hattori, Y.Murakami (1994), "Estimation of Catalytic Performance by neural network product distribution in oxidative dehydrogenation of ethylbenzene", *Appl. Catal. A.: General*, pp. 173-178.
  53. H.H.Kung, M.C.Kung (1997), "Oxidative dehydrogenation of alkanes over vanadium-magnesium-oxides", *Appl.Catal.A: General*, 157, pp. 105-116.
  54. W.J.Lee and G.F.Fronment (2008), "Ethylbenzene Dehydrogenation into styrene; Kinetic Modeling and Reactor Simulation", *Ind Eng. Chem. Res.*, 47, pp. 1183-9194.
  55. E.H.Lee (1973), "Iron Oxide Catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of steam", *Catalysis Reviews*, 8(2), pp. 285-305.
  56. S.J.Liao, T.Chen.C.X.Miao, W.U.Yang, Z.K.Xie, Q.L.Chen (2008), "Nanoparticles in catalysis", *Catal. Commn*, Vol 9, pp.1817-1821.
  57. S.Li. Park, S.T.Mgung, S.W.Oh (2006), "Ultrasonic spray pyrolysis of nano crystalline spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Showing good Cycling performance in the 3V range", *Electrochimica Acta*, 51, pp. 4089-4095.
  58. S.K.Manik, Sik.Pradhan (2006), "Preparation of nanocrystalline microwave dielectric  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  and  $\text{Zn}_2\text{TiO}_3$  mixture and X-Ray microstructure characterization by Rietveld method", *Science direct: Physica E*, 33, pp. 69-76.
  59. A.Migakoshi et al (2001), "Mn - substituted Fe-K mixed oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene towards styrene", *App. Catalysis A: General*, 216, pp. 137-146.
  60. M.Mihajlova A.Andreev, D.Shopov, R.Dimitrova (1988), "Effect for the precursor for properties on the selectivity of Iron based- catalysts in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene", *App. Catal*, 40, pp. 247-253.
  61. M.Mihajlova, A.Andreev, D.Shopov, D.Andreeva, D.Dimitrova, G.Kadinov, A.Palagov (1987), "Proc with Int.Symp.Heterogeneous catalysis", *Sofia*, Part.2, pp. 436-441.
  62. N.Mimuna, I.Takahara, M.Saito, T.Hattori, K.Ohkuma, M.Ando, (1998), dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide based catalyst in presence of carbon oxide, *Studies in surface science and catalysis*, 114, pp 425-418
  63. N.Mimura, M.Saito (2000), "Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in the presence of carbon dioxide-based catalyst in the presence of carbon oxide", *Studies in surface science and catalysis*, Vol 114, pp. 415-421.
  64. N.Mimura, M.Saito (2000), "Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst in presence of carbon oxide", *Catalysis today*, 55, pp. 173-178.
  65. A.Miyakoshi, A.Ueno, M.Ichikawa (2001), "XPS and TPO characterization of manganese substituted Iron.Potassium oxide Catalysts which are selective for dehydrogenation of ethylbenzene into styrene", *App.Catal.A: General*, 219, pp. 249-258.
  66. A.Miyakoshi, A.Ueno, M.Ichikawa (2001), "Mn-substituted Fe-K mixed oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene towards styrene", *App.Catal A*, 216, pp.137-146.
  67. Monata, M.E.Troconis, E.Gonzalez, C.Moram, J.Sanchez, A.Gongales, J.Quinoeg (2006)"The nature of the iron oxide based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene", *Appl.Catal A: General*, 310, pp.194-204
  68. M.Muhler, J.Schuetze, M.Wesemann, T.Rayment, A.Dent, R.Schlogl, G.Ertl (1990), "The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene: I.Solid state Chemistry and bulk characterization", *J.Catal*, 126, pp.339-260.
  69. M.Muhler, S.Schlogl, Gert (1992), "The nature of the iron oxide based catalyst for

- dehydrogeration of ethylbenzen to styrene", *Surface chemistry of the active phase, J.Catal*, 138, pp. 413-444 .
70. Nai-sheng Chen, Xiao-Juan Yang, Er- Sheng Liu, Jin-Ling Huang (2000). "Reducing gas- sensing properties of ferrite compounds  $MFe_2O_4$ (M= Cu, Zn, Cd, and Mg)", *Sensor and Actuators B*, 66, pp. 178-180.
71. W.Oganowski, J.Hanuza, H.Drulis, W.Mista, L.Macalik (1996), "Promotional effect of modylbdenum, chromium and cobalt on a V-Mg-O Catalyst in oxidative dehydrogenation of ethylbenzen to styrene", *Appl.Catal.A.General*, 136, pp. 143-159.
72. X-L. Pan, S.S. Sheng, X. Xiong, K-Na. Fang S, S. Tudyka, N stroh, H. Bruner (2001), "Mesoporous spinen  $MgAl_2O_4$  prepared by in situ modification of boehmite sol particle surface: I synthesis and characterization of the unsupported membranes", *Physicochemical and Engineering Aspects*, 179, pp. 163-169.
73. F.Perin et.J.P.Scharff (1993), *Chimie industrille, Vol. 1*, Masson Publication, Paris, France.
74. K.Prabhakaran, D.S.Patil, R.Dayal, N.M.Gokhah, S.C.Sharma (2008), "Synthesis of nano crystalline magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) spinen powder by the urea-formaldehyde polymer gel combustion route", *Materials Research bulletin*, Vol. 33 , pp. 68-73.
75. A.Pradeep, P.Priyadharsini, G.Chandrasekaran (2008), "Solgel route of systhesis of nanoparticles of  $MgFeO_4$  and XRD, FTIR and VSM study", *Journal of Magnetism and magnetic Materials*, 320, pp. 2774-2779.
76. A.Prabhakanaw, D.S.Patil, R.Dayal, L.M.Gokhak, S.C.Shama (2008), "Synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate ( $MgAl_2O_3$ ) spinen powder by the ure-formaldehyde polymer gel combustion route", *Materials Resreach Bulletin*, Vol. 36, pp. 36-42.
77. Raun Kripal Sharma, omprakash Shuwal ka, N. Lak shmi, K. Venugopalan, A. Banerjll, P.A. Toy (2005), "Morphology and structure of  $ZnCr_2O_4$  spinen crystallites", *Materials letters*, 59, pp. 3402- 3405.
78. R.Rezni,R.Tackett, G.Lawer (2009), "Suppression of low temperature mafnetic states in  $Mn_3O_4$  nanoparticles", *J.Magne.Mater*, 321, pp. 2296-2299.
79. Sang-Ho Park, Seung- Task Myung, Sung-Wooh, Chong seung Yoon, Yang- kook Sum (2005), "Ultrasonic spray pysolysis of nano crystalline spinen  $LiMn_2O_4$  showing good cycling performance in the 3 V range. Eletrocbinuca Acta 51. pp 4089-4095.
80. Shi C., Cheng M., QuZ. And Bao X. (2004), "Investigation on the catalytic roles of siver species in the selective catalytic reduction of  $NO_x$  with Methane", *Appl. Catal. B*, 51, pp. 171-181.
81. Sonali Darshare, IS. Mulla (2009), "Influene of parlladium on gas- sensing performance of magnesium ferrite nanoparticle", *Materials chemistry and physics*, Vol. 134. pp. 79-81.
82. A.Subranania, N.Angayarkami, S.N.Karthick, T.Vasndevan (2006), "Combation Synthesis of the inverse spinen  $LiNiVO_4$  nano-particles using gelatine as the new fuel", *Material letters*, Vol. 60, pp. 3023-3026.
83. M.Sugino, H.Shimada, T.Turuda, H.Minora, N.Ikenaga, T.Suzuki (1995), "Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon oxide", *Appl.Catal.A: General*, 121, pp. 125-137.
84. Z.Sun, L.Liu, D.Z.Jia, W.Pan (2007), "Simple synthesis of  $CuFe_2O_4$  nanoparticales as gas-sensing material", *Sensors and Actuators B*, 125, pp. 144-148.
85. Z.Sun, L.Lin, D.Z.Jia, W.Pan (2007), "Simple sythesis of  $CaFe_2O_4$  nanoparticles as gas-sensing material, sensor and Actustions B", 125, pp. 144-148.
86. T.Thongten, A.Phuruangrat, S.Thongten (2006), "Analysis of nanocrystalline  $LiCoVO_4$  prepared by solvothermal reaction", *Materials letters*, Vol. 60, pp. 3776-3781.
87. M.Tournousc (1998), *Le Solite: Approche theorique et solide riel*, Masion Publication,

Paris, France.

88. R.Vacassy, C.Gnizand, A.Larbot, L.Cot (1996), "Synthesis of low a microporous  $MgAl_2O_4$  spinen from Alkoxide sols containing acetylacetone", *J.Mater.Sci.let*,15, pp. 2109-2111.
89. S.Vasudevan, G.P.Rangaiat, N.V.S.N. Murthy Konfa, W.H.Tay (2009), "Application and evaluation of these methodoogies for plantwide control of the styrene monomer Plant", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 48, pp.10941-10961.
90. R.K.Shama, O.Suwalka, N.Lakshmi, K.Venugopalar (2005), "Synthesis of Clorominium substitutted nano particles of colbat Zinc ferrite by coprecipitation", *Materials Letters*, 59, pp. 3402-3405.
91. G.E.Vricland (1998), *J.Catal*, Vol. 111, p. 14.
92. W.Weiss, D.Zscherpil and R.Schogl (1998), "On the nature of the active site for the ethylbenzene dehydrogenation over iron oxide catalysts", *Catalysis letters*, 52, pp. 215-220.
93. B.Xiang, H.Y.Xu, W.Li (2007), "Highly Efficient Nano-sized  $Fe_2O_3-K_2O$  catalysis for dehydrogenation of ethylbenzen to styrene", *Chin.J.Catal*, 28, pp. 841-843.
94. C.Xiangfeng et al (2006), "Ethanol responses of the sensor based on  $CuFe_2O_4$  nanocrystalline spinens by hydrothermal method", *Materials*, 120, pp. 177 – 181.
95. C.Xiangfeng et al (2006), "Prepration of  $CoFe_2O_4$  nanocrystallines by a hydrothemaal method", *Sensor and actuators B*, 120, pp. 177-181.
96. Xinhua.He, Go sheng Song, Jianghong Zhu (2005), "Non- soichiometric NiZn ferrite by sol-gel processing", *Materials letters*, 59, pp. 1941- 1944.
97. X.Ye, N.Ma, W.Hua, Y.Yue, Ch,Miao, Z.Xie, X.Gao (2004), "Dehydrogenation of ethylbenzene in presence of  $CO_2$  over catalysts prepared from hydrotalute like precursors", *J.Mol.Catal.A : chemical*, 217, pp.103-108.
98. X.Zhang, W.Jrang, D.Song, H.Sun, Z.Sun, F.Li (2009), "Salt-assisted combustion synthesis of highly dispersed superaramagnetic  $CoFe_2O_4$  nanopraticles", *Journal of Alloys and compounds*, Vol. 475, pp. 34-37.
99. M.F.Zawrah, H.Hamaad, S.Meky (2006), "Synthesis and characterization of nano  $MgAlO_4$  spinen by the cosprecipitated method", *Ceramics Inter*, Vol. 32, pp. 30-35.
100. MF.Za Wrash (2004), "Investigation of lattice constant, sintering and properties of nano Mg- Al spinen", *Material science and enginering A*, 382, pp. 362-370.
101. Wataru Ueda, Masahiro Sadakane Hitoshi Ogihara (2008), "Nano- structuring of complex metal oxides for catalytic oxidation", *Catalysis today*, 132, pp. 2-8.

## Tiếng Pháp

102. R. Oeein, J.P.Scharff (1992), *Chimie Industrielle*, Massin, Paris.