

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

NGUYỄN THỊ HÀ

**TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT CỦA HỆ VẬT LIỆU
Ti-MCM-22, Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA
 α -PINEN VÀ ETYL OLEAT**

Chuyên ngành: Hoá dầu và Xúc tác Hữu cơ

Mã số: 62.44.35.01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC

HÀ NỘI - 2010

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Người hướng dẫn khoa học:

PGS.TS Trần Thị Như Mai

Phản biện 1: GS.TS Trần Văn Nhân

Phản biện 2: GS.TS Đinh Thị Ngọc

Phản biện 3: PGS.TS Vũ Anh Tuấn

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng cấp Nhà nước chấm luận án tiến sĩ họp tại Khoa Hóa học, Trường đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Vào hồi 09 giờ 00 , ngày 17 tháng 07 năm 2010

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt nam
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội.

CÁC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Nguyễn Thị Hà, Trần Thị Như Mai, Lâm Ngọc Thiềm, Giang Thị Phương Ly (2009), *Tổng hợp, đặc trưng và tính chất xúc tác của vật liệu Ti-MCM-41 đối với phản ứng oxi hóa cyclohexen*. Tạp chí Hóa học, (47), số 6A, tr. 87-91.
2. Nguyễn Thị Hà, Trần Thị Như Mai, Nguyễn Văn Quyền, Giang Thị Phương Ly (2009), *Tính chất xúc tác của Ti-MCM-22 và Cu-MCM-22 trong phản ứng oxi hóa α -pinen, đánh giá sản phẩm bằng GC-MS*. Tạp chí Hóa học, (47), số 6A, tr. 92-96.
3. Nguyễn Thị Hà, Trần Thị Như Mai, Nguyễn Văn Quyền, Giang Thị Phương Ly (2008), *Epoxy hóa α -pinen và axit oleic trong dầu thực vật trên hệ xúc tác Ti-MCM-22 và Ti-MCM-41*. Tạp chí Hóa học, (46), số 5A, tr. 306-311.
4. Trần Thị Như Mai, Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Thị Minh Thu, Bùi Thị Minh Thủy (2007). *Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng vật liệu Ti-MCM-41 và tính chất epoxy hoá chọn lọc α -pinen*. Tuyển tập báo cáo khoa học tại Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ IV, Tp.Hồ Chí Minh, tr.468-474.
5. Trần Thị Như Mai, Nguyễn Thị Minh Thu, Nguyễn Thị Hà, Trần Thu Hương (2006). *Hoạt tính của hệ xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp V_2O_5 - TiO_2 /MCM-41 đối với phản ứng oxi hóa α -pinen*. Tuyển tập các bài báo khoa học tại Hội nghị khoa học lần thứ 20-Kỷ niệm 50 năm thành lập Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, tr.336 - 340.

GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của luận án

Hiện nay, các olefin nhẹ và các hidrocarbon thơm từ quá trình lọc dầu cracking và reforming được coi là thành tố đầu để xây dựng nên ngành công nghiệp hóa chất-hóa chất hữu cơ. Theo số liệu 2008 của hóa học hữu cơ, sản lượng etilen, propilen từ quá trình cracking và hidrocarbon thơm (BTX) từ reforming trên toàn thế giới tương ứng là 110, 85, 70 triệu tấn. Epoxi các hợp chất olefin là một quá trình quan trọng để tạo ra các vật liệu mới, các tiền chất mới cho hóa học và hóa dược. Đặc biệt là chế tạo ra các hợp chất vòng ete như vòng Crown là môi trường cho các tổng hợp tinh vi; các tác nhân mới cho hóa dược như epiclohidrin, hay các hợp chất hydrogel (polime ưa nước chứa các nhóm chức hidroxi, etc...) như polietilenglycol(PEG) được ứng dụng trong các hệ dẫn thuốc. Việc thêm phân tử oxy vào liên kết đôi C=C tạo vòng epoxit hoặc oxiran là sự chuyển hóa hóa học có tầm quan trọng lớn, nó là sản phẩm trung gian cho tổng hợp hữu cơ và cả hóa chất công nghiệp.

Nguồn nguyên liệu hóa học từ dầu mỏ không thể là vô tận, điều chế các sản phẩm hóa học có giá trị từ các nguyên liệu tái tạo trong thực vật là xu thế tất yếu hiện nay để đảm bảo phát triển bền vững. Oxi hóa các hợp chất chứa nối đôi từ dầu và tinh dầu thực vật, trong đó có các axit béo, các monotecpen có thể tạo ra các sản phẩm ứng dụng trực tiếp và các sản phẩm trung gian cho công nghệ tổng hợp chất mới và tiền chất cho dược phẩm [41-46]. Các quá trình oxi hóa tecpen như α -pinen, limonen, axit oleic, linoleic,... tạo ra các sản phẩm có giá trị ứng dụng cao. Các dẫn xuất oxiran, hidroxi, polihidroxi, andehit và xeton đang được ứng dụng trong công nghệ chất tạo hương, chất hoạt động bề mặt, chất tẩy rửa, hóa dược. Mặt

khác, tính chất chọn lọc sản phẩm của phản ứng oxi hóa liên kết đôi phụ thuộc nhiều vào tính chọn lọc của xúc tác.

Các vật liệu zeolit và tương tự zeolit với tính chất xúc tác axit-bazơ, oxi hóa khử, hoặc xúc tác lưỡng chức hơn 40 năm qua đã đóng một vai trò cực kì quan trọng với nhiều ứng dụng trong công nghệ hấp phụ và xúc tác [2-4, 13-15]. Vật liệu titanosilicat với phát minh đầu tiên là TS-1, trong đó titan có số phối trí 4 hiện đang được thương mại hóa cho quá trình epoxi hóa etilen và propen (của BASF), và và hidroxi hóa phenol để tạo hidroquinol [51,56,92]. Các phát minh mới về zeolit và vật liệu mao quản trung bình cho thấy vật liệu vi mao quản zeolit MCM-22 và vật liệu mao quản trung bình MCM-41, SBA-15 mở ra khả năng chuyển hóa các hợp chất hợp chất có kích thước lớn hơn.

Trong luận án này, nghiên cứu điều chế Ti-MCM-22, Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15 với việc đưa titan thế đồng hình silic trong mạng tứ diện tạo ra vật liệu titanosilicat. Trong đó, đặc biệt là đưa titan vào trong cấu trúc tinh thể “frame work” của MCM-22 bằng một phương pháp mới hiệu quả là thế vị trí của Bo trong mạng borosilicat. Nghiên cứu đặc trưng sự thế đồng hình titan trong vật liệu bằng các phương pháp vật lý hiện đại và đánh giá tính chất xúc tác của vật liệu qua phản ứng oxi hóa liên kết đôi trong các phân tử α -pinen và etyl oleat

2. Mục đích của luận án

- Tổng hợp các vật liệu vi mao quản MCM-22 và vật liệu mao quản trung bình MCM-41 và SBA-15 thế đồng hình Ti trong mạng.
- Xác định các đặc trưng vật lí của các vật liệu điều chế được bằng các phương pháp vật lý hiện đại.

- Trên xúc tác nghiên cứu, khảo sát hoạt tính xúc tác và các điều kiện ảnh hưởng về nhiệt độ, thời gian, dung môi đến tính chất của sản phẩm phản ứng oxi hoá các hợp chất chứa nối đôi, như các loại dầu thực vật có thành phần chứa tecpen, lipid,... Định hướng tạo sản phẩm epoxi, hoặc sản phẩm chứa nhóm hidroxi... để ứng dụng cho lĩnh vực chất hoạt động bề mặt, chất ức chế oxi hoá.

3. Những đóng góp mới của luận án

- Ti-MCM-22 được tổng hợp thành công và nghiên cứu một cách hệ thống.

- Sử dụng axit boric với vai trò là chất hỗ trợ cấu trúc, tăng tỉ lệ thể đồng hình Ti vào mạng.

- Sử dụng phương pháp nghiên cứu hiện đại EDAX xác định sự phân tán của Ti tại các vị trí khác nhau của vật liệu Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15. Với mẫu có tỷ lệ gel Ti/Si thấp cho thấy sự phân tán đồng đều của Ti. Ở tỷ lệ Ti/Si=0,03 cao, Ti phân tán không đồng đều, nồng độ Ti tại các vị trí khác nhau.

- Phương pháp DR-UV-Vis xuất hiện dải hấp thụ rất sắc nhọn ở sóng 220 nm đặc trưng cho Ti tứ diện trong, tuy nhiên tùy tỷ lệ Ti/Si, trong các mẫu có hàm lượng Ti cao (Ti/Si=0,03) có xuất hiện vai nhỏ trong vùng 330 nm, do lượng Ti nằm ngoài mạng Ti nằm ở trạng thái liên kết cao hơn (ngũ diện hoặc bát diện).

- Trạng thái của Ti tứ diện và tính chất mao quản của vật liệu ảnh hưởng quyết định đến tính chất của sản phẩm oxi hóa α -pinen và etyloleat. Thêm vào đó, nhiệt độ và thời gian cũng ảnh hưởng đến phản ứng thứ cấp.

- Vật liệu mao quản trung bình có hàm lượng Ti lớn (Ti/Si=0,03) cho sự tạo thành trực tiếp campholen andehit và dihiroxi, là các sản phẩm có ứng dụng cao trong tổng hợp hương liệu và chất hoạt động bề mặt.

4. Cấu trúc của luận án

Luận án bao gồm 141 trang được chia thành các phần:

- Mở đầu (2 trang)
- Tổng quan (46 trang)
- Thực nghiệm (18 trang)
- Kết quả nghiên cứu và thảo luận (60 trang)
- Kết luận (2 trang)

130 tài liệu tham khảo, 14 bảng, 61 hình

NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

Chương I : TỔNG QUAN

Mở đầu

1.1. Xúc tác titano silicat

1.2. Oxi hóa một số hợp chất chứa liên kết đôi

Chương II: THỰC NGHIỆM

a. Qui trình tổng hợp Ti-MCM-22

Ti-MCM-22 được tổng hợp từ nguồn Si là TEOS và nguồn Ti là TBOT theo phương pháp thể đồng hình Bo trong borosilicat. Gel có thành phần mol tương ứng theo công thức: $1,0 \text{ SiO}_2 : x \text{ TiO}_2 : 0,1 \text{ HMi} : 19 \text{ H}_2\text{O}$. ($x = 0,01 \div 0,03$). Mẫu sau khi kết tinh, rửa nhiều lần bằng dung dịch H_2NO_3 2M để loại Bo ra khỏi cấu trúc. Tiếp tục rửa bằng nước cất đưa về pH = 7. Sấy khô ở 120°C trong vòng 2 (giờ) , nung ở 550°C thu được bột xốp. TBOT được thêm vào bột xốp trên và già hoá, rồi cho vào autoclave kết tinh thủy nhiệt trong 7 ngày ở 170°C , cuối cùng lọc, rửa, sấy qua đêm và nung 550°C trong 5 giờ.

b. Qui trình tổng hợp Ti-MCM-41

Ti-MCM-41 được tổng hợp theo qui trình của Tatsumi và cộng sự. Nguồn Silic dùng cho quá trình tổng hợp là tetraorthosilicat

(C₂H₅O)₄Si (TEOS). Titanium tetra butoxit được dùng làm nguồn Ti. Quá trình tổng hợp với thành phần gel như sau Si:Ti:CTMABr:TMAOH:H₂O=1:x:0,15:1,3:150, trong đó (x=0,005÷0,03). Gel tạo ra được già hóa trong 3 ngày. Mẫu sau khi được lọc rửa được sấy qua đêm ở 80°C, tiếp theo nung ở nhiệt độ 550°C trong 6 giờ.

c. Qui trình tổng hợp Ti-SBA-15

Hoà tan P123 vào hỗn hợp EtOH và dung dịch HCl 10M được dung dịch 1 sao cho pH=8. Nhỏ từ từ TEOS đã được trộn đều trong isopropanol vào dung dịch 1 được dung dịch 2. Để khô qua đêm ở nhiệt độ phòng rồi sấy ở 100°C trong 12 giờ thu được dạng bột trắng xốp. Đồng thời khuấy mạnh (BtO)₄Ti với isopropanol, glyxerin vào bột xốp trên đồng thời khuấy mạnh, giữ pH dung dịch vẫn không đổi và thêm vào chất. Hỗn hợp được sấy ở 100°C qua đêm. Sau đó, chất rắn được nung ở 550°C trong 5 giờ thu được sản phẩm cuối là bột xốp trắng mịn. Chuyển gel vào bình cầu cất hồi lưu trong 1 ngày ở nhiệt độ 35°C. Sấy ở 110°C trong 5 giờ và nung trong không khí ở 550°C sẽ thu được bột màu trắng mịn.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng

Xúc tác được đặc trưng bằng các phương pháp vật lý khác nhau: Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD), phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ – giải hấp N₂ theo BET, phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) và phương pháp hiển vi điện tử truyền qua với độ phân giải cao (TEM), phổ UV-Vis rắn, phổ tán xạ Raman và phương pháp phổ tán xạ điện tử (EDAX).

2.3. Nghiên cứu phản ứng oxi hoá α-pinen và etyl oleat.

Phản ứng oxi hóa α-pinen được thực hiện với mẫu xúc tác vi mao quản zeolit Ti-MCM-22 và mao quản trung bình Ti-MCM-41. Dung môi được sử dụng là MeCN và DMF. Nhiệt độ phản ứng là

50°C, 60°C và 80°C, thời gian 30 phút và 60 phút, sử dụng tác nhân oxi hoá là H₂O₂ và oxi không khí, tỉ lệ α-pinen: H₂O₂ là 10:1, tốc độ dòng không khí là 5 ml/phút.

Phản ứng oxi hóa etyl oleat được thực hiện với mẫu xúc tác Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15 có tỉ lệ các chất đầu như sau: H₂O₂/etyl oleat = 1,3 (mol/mol); etyl oleat /xúc tác = 0,6(mol/mol); Dung môi n-hexanol / etyl oleat =1g/g. Sản phẩm phản ứng được phân tích trên thiết bị sắc kí khí ghép nối khối phổ. Thiết bị phân tích GC-MS HP 6890 với Detector khối phổ MS-HP 5689. Cột sắc kí mao quản HP-5 (5% metyletylsiloxan 30x0,5 nm x0,25 micromet). Trong khi thực hiện phản ứng, từng lượng mẫu nhỏ của hỗn hợp phản ứng được lấy ra ở những thời điểm khác nhau và được đưa phân tích ngay trên thiết bị GC6890-MS 5689.

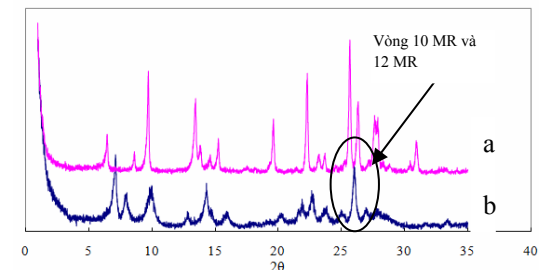
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu zeolit Ti-MCM-22 bằng phương pháp đảo vị trí của Bo

3.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của sự có mặt của chất định hướng cấu trúc HMI

Để nghiên cứu ảnh hưởng của sự có mặt của chất định hướng cấu trúc trong quá trình tổng hợp Ti-MCM-22, chúng tôi thực hiện tổng hợp mẫu trong 2 điều kiện: không sử dụng HMI và có sử dụng HMI. Tỉ lệ SiO₂/TiO₂, HMI/TiO₂ và B₂O₃/TiO₂ lần lượt được chọn là 100, 70 và 33,5.

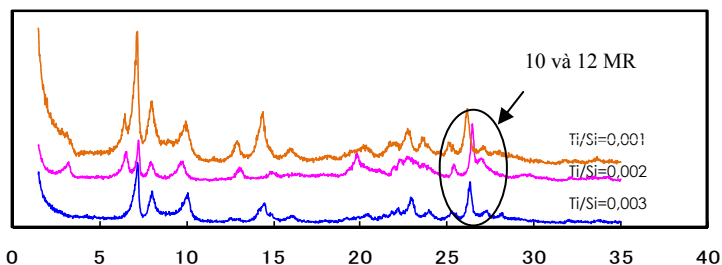
Hình 3.1. Giải đồ XRD của các mẫu tổng hợp không sử dụng chất SDA ([free]) (a) và có sử dụng SDA-HMI (b)



Từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy, với mẫu không sử dụng chất tạo cấu trúc (HMi), cho thấy sự hình thành chủ yếu là mordenit và α -quartz. Với mẫu có sự có mặt của HMi xuất hiện các cụm pic trong vùng rất đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc MWW. Trong đó, có hai bộ giá trị $(d, 2\theta)$ đặc trưng cho pha tinh thể của MCM-22. Thứ nhất, bộ ba pic cực đại nhiễu xạ ứng với vùng góc $2\theta = 25; 26; 27^\circ$ ứng với giá trị $d = 3,42$. Thứ hai, cực đại nhiễu xạ đặc trưng đó là trong vùng góc hẹp $2\theta = 7,5$, các cực đại này đặc trưng cho hệ thống vòng 12MR và cấu trúc lớp của vật liệu MCM-22.

3.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ Ti/Si trong gel trong quá trình tổng hợp Ti-MCM-22 bằng phương pháp đảo vị trí của Bo

Phổ nhiễu xạ cho thấy các cụm pic khá là đặc trưng cho sự hình thành tinh thể MCM-22 ở tất cả các mẫu trong vùng góc hẹp $2\theta = 7,5-10^\circ$ và $2\theta = 25; 26; 27^\circ$. Từ những kết quả trên, ta có thể kết luận rằng, phương pháp đảo vị trí Bo và xử lý bằng axit là phương pháp khá hiệu quả khi tổng hợp MCM-22 với tỷ lệ Ti/Si = 0,01÷0,03. Kết quả XRD không thấy xuất hiện các đỉnh cực đại đặc trưng cho các pha lạ của oxit SiO₂, anatas, hoặc Mordenit.



Hình 3.2. Giản đồ XRD của các mẫu HN5 với các tỉ lệ Ti/Si khác nhau

a

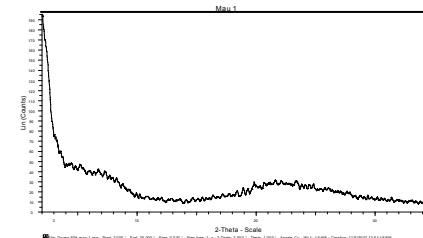
3.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian kết tinh và thời gian già hóa gel trong quá trình tổng hợp Ti-MCM-22

Bảng 3.1. Điều kiện tổng hợp zeolit MCM-22 (SiO₂/TiO₂=100, HMi/TiO₂=70 và B₂O₃/TiO₂=33,5)

Mẫu	Thành phần gel (mol)			Thời gian kết tinh (giờ)	Nhiệt độ kết tinh (°C)	Sản phẩm
	SiO ₂ /TiO ₂	HMi/TiO ₂	B ₂ O ₃ /TiO ₂			
HN1	100	70	33,5	24	170	VĐH
HN2				72	170	VĐH
HN3				168	170	VĐH

Ghi chú: VĐH : Vô định hình

Từ việc định hướng các điều kiện tổng hợp sơ bộ như trên. Tổng hợp ba mẫu (HN1,HN2,HN3) với thành phần gel như nhau, không già hóa, nhiệt độ kết tinh 170°C, còn thời gian kết tinh thay đổi từ 24 tới 168 giờ. Các kết quả được chỉ ra trên bảng 3.1. XRD thì chỉ thu được tín hiệu duy nhất của một pha vô định hình. Từ các kết quả nhận được có thể cho thấy: thời gian kết tinh không phải là yếu tố quyết định đến việc hình thành pha tinh thể nếu không có thời gian già hóa Ti-MCM-22.



Hình 3.3. Giản đồ XRD của các mẫu HN1 vô định hình

Tiến hành tổng hợp ba mẫu tiếp theo, HN4, HN5, HN6, HN7 với thời gian già hóa khác nhau, nhiệt độ kết tinh là 170°C, thời

gian kết tinh là 168 (giờ). Từ những kết quả đó ta ta có thể phán đoán rằng thời gian già hoá gel là rất quan trọng đến sự hình thành tinh thể. Tổng hợp các mẫu tiếp theo HN5, HN6, HN7 với thông số được thay đổi là *Thời gian già hóa*.

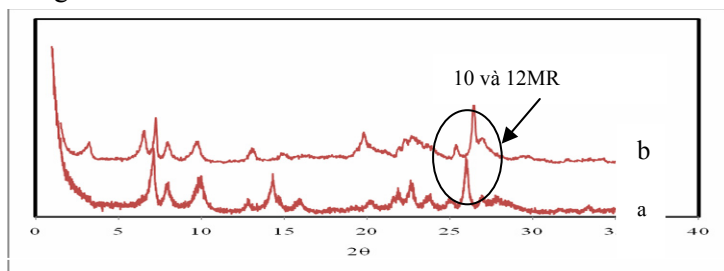
Bảng 3.2. Ảnh hưởng của thời gian già hoá gel
($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2=100$, $\text{HMi}/\text{TiO}_2=70$ và $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=33,5$)

Mẫu	Thành phần gel (mol)			Thời gian già hóa (giờ)	Nhiệt độ kết tinh	Sản phẩm
	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	HMi/TiO_2	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$			
HN4	100	70	33,5	3	170	mầm MCM-22
HN5				6	170	MCM-22
HN6				9	170	MCM-22, anatat
HN7				12		Anatat

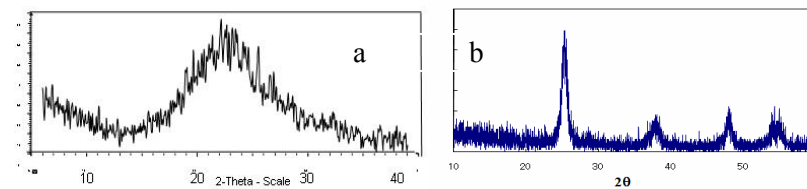
Sau đó, để có thêm thông tin về cấu trúc của loại vật liệu này chúng tôi tiến hành chụp phổ hồng ngoại của HN4, HN5, HN6 và HN7.

3.1.4. Kết quả đặc trưng bằng phương pháp XRD

Hình 3.5.a là giản đồ nhiễu xạ của mẫu HN4 với thời gian già hóa 3 giờ, tín hiệu nhiễu xạ trên đó đã cho thấy mầm tinh thể của MCM-22 đã bắt đầu xuất hiện. Và như vậy ảnh hưởng của thời gian già hóa là đã rõ ràng.

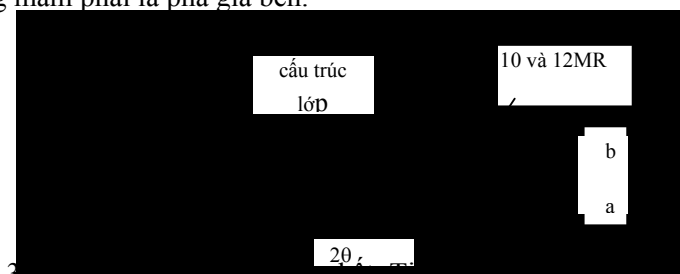


Hình 3.4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu HN5(a) và giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu HN6 (b)



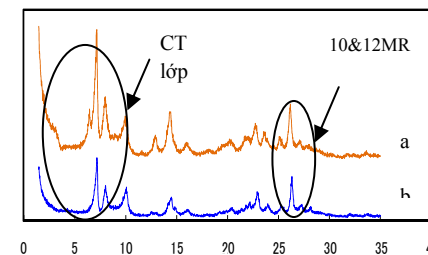
Hình 3.5. Giản đồ nhiễu xạ tia X của HN4 (a) và HN7 (b)

Với việc tăng thời gian già hóa, mẫu HN7 cho thấy sự xuất hiện của các pic đặc trưng cho sự hình thành pha anatase. Kết quả này một lần nữa là minh chứng cho lý thuyết tổng hợp: cần giai đoạn tạo mầm nhưng mầm phải là pha già bền.



Hình 3.6. XRD của mẫu Ti-MCM-22 chứa các ly axit trước(a) và sau khi nung(b)

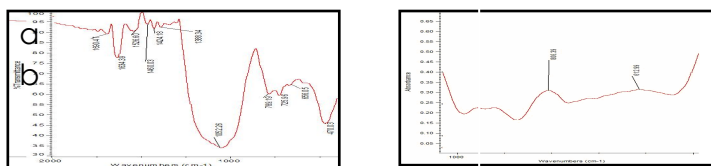
Sự thay thế Si bởi ion Ti có bán kính lớn hơn nói chung là việc khó thực hiện. Khi nung mẫu ở 803K, mẫu tiền xử lý loại các chất hữu cơ ra khỏi tinh thể và cho hình dạng XRD khác so với dạng tiền chất. Mẫu XRD của mẫu chứa $\text{Si}/\text{Ti}=100$ cho thấy hình 3.7.



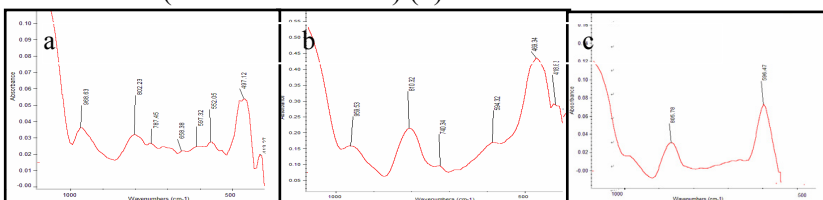
Hình 3.7. XRD của mẫu Ti-MCM-22 trước (a) và sau (b) khi xử lý bằng dung dịch axit HNO_3 2M

3.1.5. Nghiên cứu đặc trưng cấu trúc bằng phổ dao động (IR)

Đối với MCM-22, đặc trưng nhận biết nằm trong vùng từ 500 - 650 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng vòng kép sáu cạnh (D6R). Ngoài ra, đỉnh phổ ở vị trí 960 cm^{-1} là đặc trưng cho dao động của liên kết Ti-O-Si. Cường độ của đỉnh này sẽ thay đổi tùy thuộc vào lượng Ti nằm trong mạng zeolit.



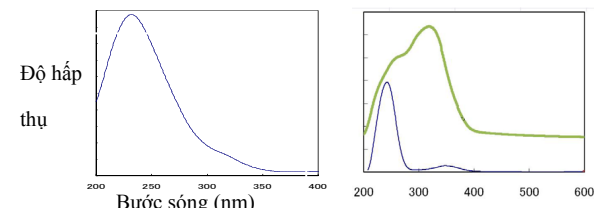
Hình 3.8. Phổ dao động của mẫu Al-MCM-22(a) và hình 3.12. Phổ IR của HN4 (mầm Ti-MCM-22) (b)



Hình 3.9. Phổ IR của HN5 (Ti-MCM-22) (a) và Phổ IR của HN6(b) và Phổ IR của HN7(c)

Với các mẫu HN4, HN7, trong vùng dao động tinh thể thấy các băng hấp thụ đặc trưng cho cấu trúc zeolit biến mất hẳn đặc biệt là các đỉnh hấp thụ đặc trưng cho dao động của vòng đôi trong vùng 596-612 cm^{-1} . Phổ IR của các mẫu Ti-MCM-22 thấy đám có một đám phổ nhỏ ở 960 cm^{-1} là xuất hiện kèm theo với việc xuất hiện pha tinh thể của Ti-MWW. Việc xuất hiện các tín hiệu dao động này trên phổ dao động IR có thể do sự thay thế đồng hình Ti^{4+} cho Si^{4+} trong bộ khung tinh thể của MCM-22.

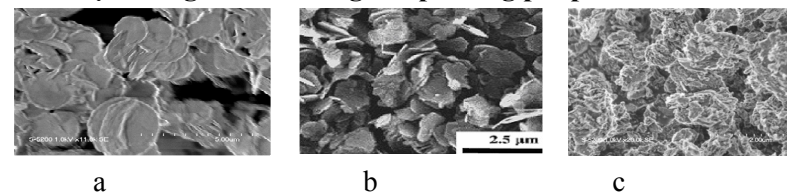
3.1.6. Đặc trưng Ti-MCM-22 bằng DR-UV-VIS



Hình 3.10. Phổ DR-UV-VIS của mẫu HN5 (a), HN6 (b) và HN7 (c)

Quan sát trên phổ UV-VIS, mẫu HN5 chỉ có một đỉnh hấp thụ duy nhất tại bước sóng 220 nm, các mẫu HN6, HN7 đều thấy xuất hiện hai pic hấp thụ trong vùng bước sóng $\lambda_1 = 220$ nm và còn có pic trong vùng $\lambda_2 = 310 - 320$ nm ứng với Ti bát diện. Đây là những bằng chứng quan trọng xác nhận điều kiện già hóa ảnh hưởng đến sự hình thành tinh thể và góp phần tạo thành tinh thể Ti-MCM-22.

3.1.7. Đặc trưng xúc tác bằng các phương pháp SEM



Hình 3.11. Ảnh SEM của mẫu Ti-MCM-22 (HN5) (a) và ảnh SEM của mẫu Al-MCM-22 (b) và HN7 (c)

Trên ảnh SEM của mẫu HN5, ta thấy các tinh thể hình lá với kích thước 3 μm rất đặc trưng và đồng đều. Trên hình ảnh SEM của mẫu HN7 trên hình 3.11 có xuất hiện mảnh nhỏ, có thể do một lượng nhỏ SiO_2 vô định hình hoặc TiO_2 đã không đi vào mạng do quá trình thủy phân của tiền chất TBOT.

3.2. Tổng hợp và đặc trưng vật liệu mao quản trung bình trật tự Ti-MCM-41 với nhiều tỷ lệ Ti/Si khác nhau

3.2.1. Tổng hợp Ti-MCM-41 với các tỷ lệ Ti/Si= 0,005; 0,01; 0,03

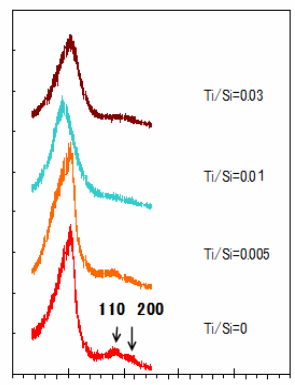
Các mẫu trên được đặc trưng bằng kỹ thuật vật lý hiện đại XRD, RAMAN và đánh giá hoạt tính trong phản ứng oxi hóa chọn lọc etyl oleat theo phương pháp đã nêu trong chương 2.

3.2.2. Đặc trưng cấu trúc Ti-MCM-41 bằng phương pháp XRD

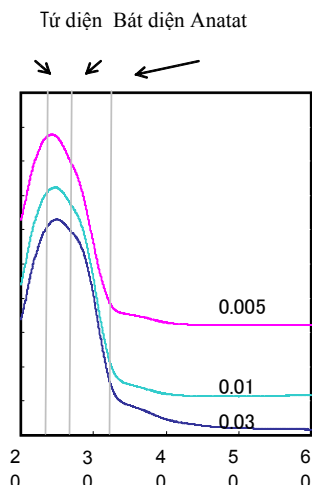
Kết quả XRD của mẫu Ti-MCM-41 điều chế được chỉ ra trong hình 3.20 cho thấy có một đỉnh sắc nhọn ở vùng góc hẹp $2\theta^\circ$ đặc trưng cho vật liệu MCM-41 và cũng giống như các kết quả đã được công bố trước đây. Như vậy 4 mẫu mới được tổng hợp đều có pic trong vùng góc hẹp $2\theta^\circ = 2,1-2,3^\circ$ có cấu trúc giống của MCM-41. Khi tăng hàm lượng Ti, có sự mở rộng pic trong vùng góc hẹp d_{100} . Khi hàm lượng Ti càng tăng thì góc 2θ đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình trong vùng góc hẹp chuyển nhẹ về vùng mở rộng, giá trị d_{100} giảm đi, tức là kích thước mao quản giảm, hay nói cách khác là khả năng kích thước thành mao quản sẽ tăng lên.

3.2.3. Phổ DR-UV-Vis của mẫu Ti-MCM-41 với các hàm lượng khác nhau

Phổ DR-UV-Vis của mẫu Ti-MCM-41 với các hàm lượng khác nhau cho trên hình 3.23. Tất cả các mẫu phổ của Ti-MCM-41 đều cho thấy



Hình 3.12. Mẫu XRD của MCM-41; Ti-MCM-41

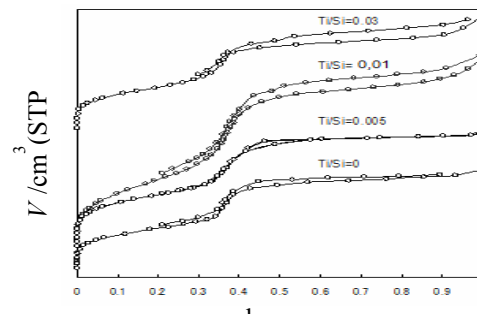


Hình 3.13. Phổ DR-UV-Vis của các mẫu Ti-MCM-41

xuất hiện dải hấp thụ trung tâm tại 220 nm, tương ứng với sự chuyển điện tích của kim loại chuyển tiếp liên kết với Ti(IV) trong mạng ở trạng thái liên kết tứ diện. Vùng ngưng tụ và mở rộng của của dải sang vùng 260 nm của Ti-MCM-41 có hàm lượng lớn có thể chỉ ra rằng lẫn với các dạng Ti ở trạng thái tứ diện còn có sự có mặt của dạng cấu trúc bát diện.

3.2.4. Đặc trưng hấp phụ đẳng nhiệt N_2 của Ti-MCM-41

Giản đồ hấp phụ đẳng nhiệt N_2 đánh giá được sự phân bố kích thước mao quản của Ti-MCM-41. Các kết quả hấp phụ N_2 của Ti-MCM-41 trong N_2 lỏng cho trên hình 4. Dạng đường hấp phụ này thuộc loại IV của hấp phụ đẳng nhiệt của vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình. Rõ ràng việc thêm Ti vào cấu trúc cho thấy sự mở rộng đơn vị tế bào a_0 và tăng độ dày của tường thành, và như là một bằng chứng cho sự liên kết của Ti với mạng. Hơn nữa, diện tích bề mặt tính theo phương pháp BET đã tăng lên với việc thêm titan vào trong mạng.



Hình 3.14. Hấp phụ đẳng nhiệt N_2 của Ti-MCM-41 với các tỉ lệ Ti/Si khác nhau

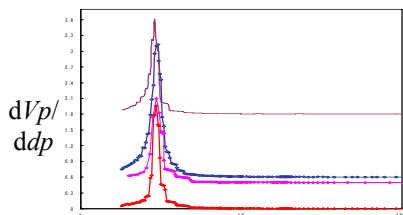
Bảng 3.3. Các thông số bề mặt của MCM-41 và Ti-MCM-41

Ti lệ Ti/Si % mol	S_{BET} [m^2/g]	Đường kính mao quản [nm]	V_p [cm^3/g]	$d_{(100)}$ [nm]	a_0 [nm]	Độ dày mao quản [nm]
HN8	1103	2.89	0.923	3.9	4.25	1.36
HN9	1145	2.65	0.9798	3.5	4.01	1.36
HN10	1049	2.65	1.063	3.6	4.17	1.52
HN11	1063	2.60	1.254	4.4	5.10	2.24

Chú thích: HN8: MCM-41, HN9: Ti-MCM-41(0,005), HN10: Ti-MCM-41(0,01), HN11: Ti-MCM-41(0,03)

Hình ảnh phân bố mao quản của các mẫu Ti-MCM-41 với các tỷ lệ Ti/Si khác nhau theo phương pháp BJH cho trên hình 3.13.

Hình 3.15. Phân bố mao quản của các mẫu Ti-MCM-41 với các tỷ lệ Ti/Si khác nhau theo phương pháp BJH

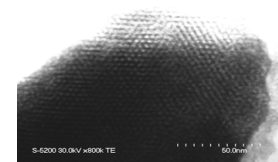


3.2.5. Đặc trưng TEM và phổ EDAX của MCM-41 và Ti-MCM-41

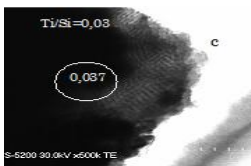
Kết quả TEM cho thấy Ti-MCM-41 có cấu trúc hexagonal khá đồng đều. Với vật liệu Ti-MCM-41 có tỷ lệ Ti/Si tiến tới 0,03 thì có xuất hiện thêm các đám nhỏ, có thể do sự hình thành các hạt Titan oxit.

Phổ EDAX cho thấy bề mặt mẫu Ti-MCM-41 có hàm lượng khác nhau thì sự phân tán Ti tại các vị trí có sự khác nhau nhỏ. Mẫu có hàm lượng Ti nhỏ (Ti/Si=0,005) cho thấy sự phân bố đồng nhất Ti trên vật liệu. Với các mẫu có hàm lượng Ti lớn hơn (Ti/Si=0,03) thì xuất hiện các đám nhỏ có hàm lượng Ti không đồng đều ở mọi vị trí.

Hình 3.17. Ảnh TEM của Ti-MCM-41 với các tỷ lệ khác nhau Ti/Si = 0,005 (a); 0,01 (b); 0,03(c)



Hình 3.16. Ảnh TEM của MCM-41 ở 900.000 lần.



ngoài mạng của vật liệu.

3.2.6. Phổ Raman của MCM-41 và Ti-MCM-41

Trên giản đồ tán xạ Raman của mẫu Ti/Si=0,005, ta thấy xuất hiện đám phổ 491; 812; 972 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Si-O-Si và đám phổ 490, 520 và 1110 cm^{-1} đặc trưng cho dao động đối xứng và bất đối xứng của Si-O-Ti do Ti thế đồng hình Si nằm trong tứ diện trong cấu trúc của vật liệu và không có Ti nằm ngoài mạng dạng anatase hay rutil. So sánh phổ của mẫu Ti/Si=0,03, trên giản đồ tán xạ Raman có các đám phổ trên, ngoài ra còn xuất hiện thêm đám phổ 398, 518, 643 cm^{-1} đặc trưng cho dạng anatase.

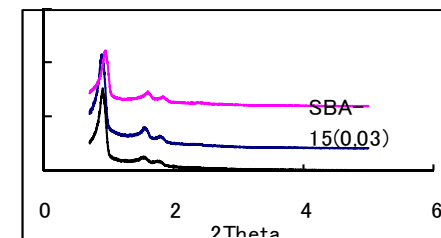
3.3. Tổng hợp gián tiếp (“postsynthesis”) và đặc trưng vật liệu Ti-SBA-15 với hàm lượng Ti khác nhau

3.3.1. Tổng hợp gián tiếp (“postsynthesis”) Ti-SBA-15 với tỷ lệ Ti/Si=0,01; 0,03

Vật liệu này được tổng hợp từ triblock copolime hữu cơ với vai trò là chất template trong điều kiện thủy nhiệt. Cũng có cấu trúc gần như Ti-MCM-41, SBA-15 thế Ti trong mạng cho thấy độ bền cao hơn trong môi trường dung dịch H_2O_2 .

3.3.2. Đặc trưng của vật liệu Ti-SBA-15

Hình 3.18. Phổ XRD của mẫu SBA-15 và Ti-SBA-15 với tỷ lệ Ti/Si khác nhau (Ti/Si=0,01;0,03)



Tất cả các mẫu XRD cho thấy tương đối giống nhau về hình dạng, trong đó có ba pic đặc trưng cho vật liệu hexagonal trong vùng góc hẹp rất sắc nhọn.



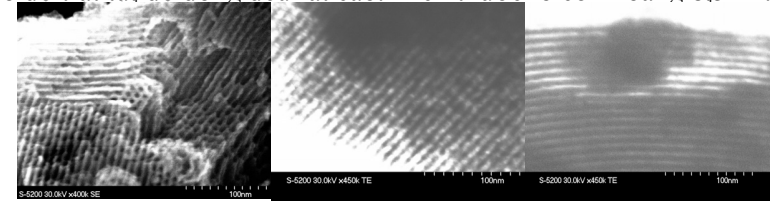
Hình 3.19.a. Giản đồ hấp phụ đẳng nhiệt N₂ của Ti-SBA-15 Hình 3.27.b. Đường phân bố kích thước mao quản tại mặt phẳng nhiễu xạ tương ứng 100, 110, and 200. Mặc dù mẫu Ti-SBA-15 cho thấy cường độ tại pic 100 có yếu hơn chút ít, nhưng các pic 110 và 200 vẫn tồn tại cho thấy Ti-SBA-15 vẫn giữ cấu trúc MQTB trật tự rất đặc trưng. Do phổ XRD không nhạy với việc thay đổi tính chất bề mặt, đường hấp phụ N₂ cho thêm các thông số về sự thay đổi đặc trưng mao quản khi thêm Ti vào vật liệu.

Bảng 3.4. Các thông số bề mặt của SBA-15 và Ti-SBA-15 với các tỷ lệ Ti/Si khác nhau

Tỷ lệ Ti/Si % mol	S _{BET} [m ² /g]	Đường kính mao quản [nm]	V _p [cm ³ /g]
SBA-15	535.12	8,56	1.0172
SBA-15(0.01)	330.06	56	0.7984
SBA-15(0.03)	429.90	9,5	0.887

Diện tích bề mặt riêng (BET) và phân bố kích thước mao quản BJH tính từ đường hấp phụ đẳng nhiệt cho theo bảng 3.6. Diện tích bề mặt của Ti-SBA-15 nằm trong khoảng 330-535 m² g⁻¹ phụ thuộc vào tỷ lệ Si/Ti. Khi tăng hàm lượng Ti lên, đường phân bố mao quản vẫn rất đồng nhất, tập trung 8,5-9,5 nm, tuy nhiên bán kính mao quản không thay đổi nhiều và diện tích bề mặt giảm nhẹ.

Trên ảnh TEM, thấy rõ vật liệu có cấu trúc lỗ xốp lục lăng và có độ trật tự, độ đồng đều rất cao. Kích thước lỗ cỡ khoảng 8,5nm.

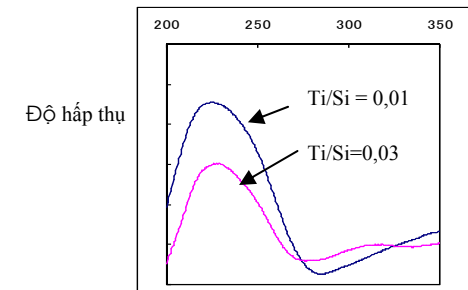


a b c

Hình 3.20. Ảnh chụp TEM của mẫu SBA-15(a) và Ti-SBA-15(0,01) và Ti-SBA-15(0,03) (b và c)

Vật liệu tổng hợp được có cấu trúc hexagonal rất đồng đều của vật liệu mao quản trung bình. Trên ảnh TEM, với mẫu có hàm tỷ lệ Ti/Si cao, kết quả chụp TEM của mẫu Ti-SBA-15 (0,03) xuất hiện các dải màu đen là do một phần titan oxit với kích thước nhỏ hình thành trong mao quản đã làm cho thành mao quản của vật liệu dường như dày hơn. Kết quả này tương thích với kết quả hấp phụ đẳng nhiệt như ở trên.

Hình 3.21. Phổ DR-UV-Vis của Ti-SBA-15(0,01) và Ti-SBA-15(0,03)



Quan sát trên phổ UV-VIS của hai mẫu Ti-SBA-15(0,01) và A-15(0,03) đều thấy xuất hiện pic hấp thụ trong vùng bước sóng $\lambda_1 = 220$ nm và có pic nhỏ xuất hiện trong vùng $\lambda_2 = 310-320$ nm. Pic thứ nhất đặc trưng cho Ti(IV) ở trong mạng, còn pic hấp thụ thứ hai đặc trưng cho Ti ở ngoài mạng. Như vậy, với lượng Ti trong gel

lớn (Ti/Si=0,03) xuất hiện thêm Ti ở ngoài mạng bên cạnh Ti ở trạng thái tứ diện trong mạng.

3.4. Phản ứng oxi hóa α -pinen trên xúc tác Ti-MCM-22 và Ti-MCM-41

3.4.1. Tính toán kích thước động học của phân tử α -pinen trong môi trường quan với kích thước mao quản của zeolit MCM-22 và MCM-41

3.4.2. Đánh giá tính chất xúc tác của vật liệu Ti-MCM-22 và Ti-MCM-41 trong phản ứng oxi hóa α -pinen

3.4.2.1. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng oxi hóa α -pinen

Xúc tác Ti-MCM-22

Phản ứng oxi hóa α -pinen thực hiện trên cơ sở xúc tác Ti-MCM-22(0,01). Điều kiện phản ứng: thời gian: 30, 60 và 80 phút, tác nhân oxi hoá là H_2O_2 và oxi không khí, dung môi MeCN/DMF, tỉ lệ α -pinen: $H_2O_2=10:1$, nhiệt độ: $60^\circ C$, tốc độ dòng không khí là 5 ml/phút.

Bảng 3.5. Thành phần sản phẩm lỏng phản ứng oxi hóa α -pinen trên xúc tác Ti-MCM-22 (0,01)

Thời gian (phút)	Chuyển hóa α -pinen (%)	Thành phần sản phẩm lỏng(%)					
		Verbenol	Verbenon	α -pinen oxit	Campholen andehit	Pinan-diol	Các sản phẩm khác
		I	II	III	IV	V	VI
30	9,56	8,54	5,73	62,82	7,53	3,29	5,74
60	36,12	10,26	6,51	58,82	8,97	4,84	10,6
80	38,53	11,15	7,29	53,30	10,25	6,40	11,6

Phản ứng diễn ra theo hai hướng epoxi hóa tại vị trí nối đôi tạo sản phẩm α -pinenoxit và oxi hóa liên kết C-H tại vị trí ally tạo sản

phẩm hidroxi hóa là verbenol. Xúc tác Ti-MCM-22 cho thấy độ chọn lọc sản phẩm epoxit khá cao (68,82%). Khi thời gian phản ứng tăng lên, cùng với thêm dần tác nhân oxi hóa, độ chuyển hóa α -pinen tăng.

Xúc tác Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15

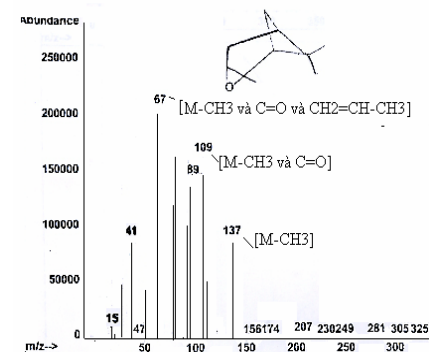
Phản ứng trên xúc tác Ti-MCM-41 được thực hiện cùng các điều kiện như trên xúc tác Ti-MCM-22.

Bảng 3.6. Thành phần sản phẩm phản ứng oxi hóa α -pinen trên hai hệ xúc tác Ti-MCM-22(0,01) và Ti-MCM-41 (0,01) và Ti-SBA-15 (0,01)

Xúc tác	Chuyển hóa α -pinen (%)	Thành phần sản phẩm lỏng(%)					
		I	II	III	IV	V	VI
Ti-MCM-22	36,12	10,26	6,51	58,82	8,97	4,84	10,60
Ti-MCM-41	37,56	9,54	6,23	50,82	15,53	6,29	11,59
Ti-SBA-15	43,88	7,23	5,15	53,36	10,07	1,55	22,64

Kết quả của GC-MS cũng cho thấy phản ứng oxi hóa α -pinen trên cả ba xúc tác xảy ra theo hai hướng, hỗn hợp sản phẩm thu được bao gồm các dạng oxi hóa cả ở vị trí liên kết đôi và vị trí allyl.

Trên xúc tác mao quản trung bình Ti-MCM-41, sản phẩm đồng phân hóa *trans*-sobrerol tạo ra có thể là sản phẩm thủy phân tiếp theo của *trans*-carveol-sản phẩm của quá trình cộng hợp nước và mở vòng của α -pinenoxit dưới sự xúc tác của tâm axit nằm ngoài mạng. Tuy nhiên Ti-SBA-15 với mao quản rộng, bên cạnh tạo sản phẩm oxi hóa trực



Hình 3.22. Phổ khối GC-MS của α -pinenoxit

tiếp tại vị trí liên kết đôi và liên kết C-H tại vị trí allyl còn phát hiện một sản phẩm bis(2-ethylhexyl) phtalat với số khối $m/z=279$ gấp đôi phân tử α -pinen ($m/z=136$).

3.4.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ trên phản ứng oxi hóa α -pinen

Phản ứng oxi hóa α -pinen trên xúc tác Ti-MCM-41 với việc thay đổi nhiệt độ phản ứng với các điều kiện khác như trên.

Bảng 3.7. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến thành phần sản phẩm phản ứng oxi hóa α -pinen

Nhiệt độ °C)	Chuyển hóa α -pinen (%)	Thành phần sản phẩm lỏng(%)					
		I	II	III	IV	V	VI
40	11,5	7,96	5,31	59,15	10,62	4,85	11,07
60	37,56	9,54	6,23	50,82	15,53	6,29	11,59
80	40,01	16,43	10,76	40,30	18,54	6,97	17,97

α -pinen hầu như không chuyển hóa khi ở nhiệt độ thấp 40°C, khi tăng nhiệt độ của phản ứng lên 60°C-80°C cho kết quả về khả năng chuyển hóa α -pinen, trong đó có sự giảm dần sản phẩm α -pinenoxit và tăng theo hướng tạo sản phẩm đồng phân hóa mở vòng epoxi campholen anđehit.

3.4.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng Ti của Ti-MCM-41 trên phản ứng oxi hóa α -pinen

Phản ứng oxi hóa α -pinen trên xúc tác Ti-MCM-41 với các hàm lượng Ti khác nhau.

Bảng 3.8. Ảnh hưởng của hàm lượng Ti trong xúc tác Ti-MCM-41

XT	Chuyển hóa(%)	Thành phần sản phẩm lỏng(%)					
		I	II	III	IV	V	VI
H1	5,3	9,36	5,92-	60,53	9,21	3,58	11,4
H2	37,56	9,54	6,23	50,82	15,53	6,29	11,59
H3	48,01	10,98	8,76	33,50	22,34	10,97	13,54

Chú thích: H1: Ti-MCM-41(0005); H2: Ti-MCM-41(001); H3: Ti-MCM-41(003)

Qua bảng kết quả phản ứng cho thấy với sự tăng hàm lượng Ti trong mẫu Ti-MCM-41 tổng hợp thì độ chuyển hóa của phản ứng oxi hóa α -pinen tăng lên, và tính chất thành phần sản phẩm cũng thay đổi. Hàm lượng Ti tăng thì độ chọn lọc sản phẩm epoxit giảm đi. Điều này có thể giải thích mối tương quan giữa khả năng của Ti đi vào trong mạng cấu trúc MCM-41, cũng như tính chất bề mặt và độ xốp của vật liệu Ti-MCM-41. Khi hàm lượng Ti trong gel quá cao thì bên cạnh Ti vào mạng đó còn có Ti nằm ở dạng bát diện ngoài mạng. Như vậy, Ti trong và ngoài mạng đều đóng góp vào sự quyết định tính chất của sản phẩm oxi hóa α -pinen.

3.5. Phản ứng oxi hóa etyl oleat trên xúc tác Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15

Bảng 3.9. Ảnh hưởng của xúc tác đến thành phần sản phẩm phản ứng oxi hóa etyl oleat trên xúc tác Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15

Xúc tác	Chuyển hóa(%)	Thành phần sản phẩm(%)			
		Epoxit	10-oxo	9-10-di hydroxyl	Sản phẩm khác
H4	32,12	76,23	12,54	3,05	8,18
H5	36,01	74,96	11,26	3,58	11,28

Chú thích: H4:Ti-MCM-41(0.01); H5:Ti-SBA-15(0.01)

Dưới tác dụng của tâm xúc tác titanperoxo trong mạng vật liệu Titanosilicat, sản phẩm chính thu được trong phản ứng oxi hóa etyl oleat là Oxiraneoctanoat, 3-octyl, etyl este. Trên phổ GC-MS thấy xuất hiện các phân mảnh m/z 199, 155, 88, 55 đặc trưng cho phổ GC-MS của oxiraneoctanoat, 3-octyl, etyl este (Hình 3.32).

Cả hai xúc tác Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15 cho thấy đều hoạt động với phản ứng epoxi hóa các hợp chất có kích thước công kênh như etyl oleat. Tuy nhiên theo thời gian thì độ bền xúc tác Ti-SBA-15 cao hơn so với Ti-MCM-41. Tính chất sản phẩm thu được khi sử

dụng 2 xúc tác Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15 cho phản ứng epoxi hóa có khác nhau chút ít nhưng vẫn chọn lọc với epoxit. Và chủ yếu phụ thuộc vào hàm lượng Ti vào mạng và trạng thái của Ti trong và ngoài mạng.

KẾT LUẬN

1. Vật liệu vi mao quản zeolit Ti-MCM-22 được tổng hợp thành công bằng phương pháp thay thế vị trí của bo trong borosilicat (Si/B=3). Titan được thể đồng hình bo sử dụng nguồn tiền chất TBOT, thực hiện giã hóa trong 6 giờ, kết tinh trong autoclave 7 ngày ở 170°C. Tinh thể Ti-MCM-22 được xác minh bằng phương pháp XRD với cụm pic trong vùng 7-10° và các đỉnh ở 25, 26, 27°, đặc trưng cho cấu trúc của MWW. Hình ảnh SEM cho thấy Ti-MCM-22 tạo ra có hình dạng đĩa mỏng, kích thước 5 μm đồng đều.
2. Titan thể vào mạng của silic được xác nhận bằng các phương pháp IR, DR-UV-Vis. Phổ DR-UV-Vis cho cực đại hấp thụ trong vùng sóng 220 nm đặc trưng cho titan ở trạng thái tứ diện, và không xuất hiện đỉnh trong vùng sóng 320-330nm. Phổ IR cũng cho thấy đỉnh 960 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng Ti-O-Si, đỉnh 497, 552 và 597 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của vòng kếp trong tinh thể zeolit Ti-MCM-22.
3. Tổng hợp vật liệu MQTB trật tự Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15 thể Ti với các tỷ lệ Ti/Si khác nhau (Ti/Si=0,005-0,03). Phổ nhiễu xạ tia X cho thấy đỉnh sắc nhọn trong vùng góc hẹp đặc trưng cho cấu trúc mao quản hexagonal của Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15. Phương pháp BET và TEM cho các thông tin rõ ràng hơn về sự đồng đều mao quản, kích thước mao quản.
4. Sự thể đồng hình Ti vào mạng của MCM-41 và SBA-15 được xác nhận bằng phương pháp DR-UV-Vis và Raman. Trên các mẫu Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15, phổ UV-Vis đều xuất hiện dải hấp thụ sắc nhọn ở sóng 220 nm đặc trưng cho Ti tứ diện, với các mẫu có

hàm lượng Ti cao (Ti/Si=0,03) có xuất hiện vai nhỏ trong vùng 330 nm, do lượng Ti nằm ngoài mạng ở phối trí 6. Phổ đồ Raman có đỉnh phổ đặc trưng ở 490; 520; 1110 cm⁻¹ của dao động Ti-O-Si. Kết quả EDAX của mẫu có tỷ lệ Ti/Si=0,03 cho thấy có những vùng hàm lượng Ti cao hơn trong thành phần gel.

5. Trên xúc tác Ti-MCM-22, phản ứng oxi hóa α-pinen diễn ra theo hai hướng song song: epoxi hóa tại vị trí nối đôi tạo sản phẩm α-pinen oxit và hidroxi hóa C-H tại vị trí allyl tạo sản phẩm verbenol; và cho độ chọn lọc sản phẩm epoxit cao (62,8%). Kết quả này minh chứng đặc trưng cho trạng thái Ti tứ diện trong vật liệu Ti-MCM-22.
6. Trên các xúc tác Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15, quá trình oxi hóa α-pinen cũng tạo hai hướng sản phẩm chính là epoxit hóa và hidroxi hóa. Trên các mẫu có hàm lượng Ti trong gel cao, dưới tác dụng của cả Ti trong mạng còn có Ti ngoài mạng, cùng với mao quản rộng, xuất hiện các sản phẩm đồng phân hóa thứ cấp campholen andehit, *trans*-carveol... của α-pinen oxit. Xúc tác Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15 có khả năng chuyển hóa thích hợp với phân tử kích thước lớn etyl oleat ($d_1=9,478 \text{ \AA}$, $d_2=9,594 \text{ \AA}$ $d_3=4,187 \text{ \AA}$) cho độ chọn lọc epoxit lớn.
7. Các sản phẩm oxi hóa α-pinen và etyl oleat cho sản phẩm chính theo hai hướng epoxi hóa nối đôi và thể hidroxi ở vị trí allyl trên tất cả các mẫu Ti-MCM-22, Ti-MCM-41 và Ti-SBA-15. Kết quả này cùng với các phương pháp vật lý DR-UV-Vis, Raman góp phần khẳng định tính chất xúc tác của Ti trong mạng ở số phối trí 4. Ngoài ra, mẫu có hàm lượng Ti lớn, bên cạnh Ti tứ diện xúc tác tạo sản phẩm trung gian epoxit, còn có Ti ngoài mạng cùng với mao quản rộng tạo các sản phẩm đồng phân hóa thứ cấp.

CÁC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Trần Thị Như Mai, Nguyễn Thị Minh Thư, Nguyễn Thị Hà, Trần Thu Hương (2006). *Hoạt tính của hệ xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp $V_2O_5-TiO_2/MCM-41$ đối với phản ứng oxi hóa α -pinen*. Tuyển tập các bài báo khoa học tại Hội nghị khoa học lần thứ 20-Kỷ niệm 50 năm thành lập Trường Đại học Bách Khoa Hà nội, tr.336 - 340.
2. Trần Thị Như Mai, Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Thị Minh Thư, Bùi Thị Minh Thuỳ (2007). *Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng vật liệu $Ti-MCM-41$ và tính chất epoxi hoá chọn lọc α -pinen*. Tuyển tập báo cáo khoa học tại Hội nghị xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ IV, Tp.Hồ Chí Minh, tr.468-474
3. Nguyễn Thị Hà, Trần Thị Như Mai, Nguyễn Văn Quyền, Giang Thị Phương Ly (2008), *Epoxy hóa α -pinen và axit oleic trong dầu thực vật trên hệ xúc tác $Ti-MCM-22$ và $Ti-MCM-41$* . Tạp chí Hóa học, (46), số 5A, tr. 306-311..
4. Nguyễn Thị Hà, Trần Thị Như Mai, Lâm Ngọc Thiềm, Giang Thị Phương Ly (2009), *Tổng hợp, đặc trưng và tính chất xúc tác của vật liệu $Ti-MCM-41$ đối với phản ứng oxi hóa xyclohexen*. Tạp chí Hóa học, (47), số 6A, tr. 87-91.
5. Nguyễn Thị Hà, Trần Thị Như Mai, Nguyễn Văn Quyền, Giang Thị Phương Ly (2009), *Tính chất xúc tác của $Ti-MCM-22$ và $Cu-MCM-22$ trong phản ứng oxi hóa α -pinen, đánh giá sản phẩm bằng GC-MS*. Tạp chí Hóa học, (47), số 6A, tr. 92-96.