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

http://chemeng.hust.edu.vn/jca/

Ảnh hưởng của loại tác nhân khử đến sự hình thành tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$ trong tổng hợp dung môi nhiệt một giai đoạn

Effects of reducing agents on the formation of $VOHPO_4.0.5H_2O$ precursors prepared from one-step solvothermal synthesis

Nguyễn Thị Lên, Nguyễn Đình Minh Tuấn*, Nguyễn Đình Lâm

Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng,

**Email: ndmtuan@dut.udn.vn*

ARTICLE INFO

Received: 05/10/2018

Accepted: 22/11/2018

Keywords:

$VOHPO_4.0.5H_2O$, $(VO)_2P_2O_7$, Selective oxidation

ABSTRACT

Vanadium hydrophosphate hemihydrate precursor ($VOHPO_4.0.5H_2O$) was successfully prepared by a stirring-assisted one-step solvothermal method from the reaction between V_2O_5, H_3PO_4 and a light alcohol including isobutanol, isopropanol, and benzyl alcohol. When using ethanol as a reducing agent, the $VOHPO_4.0.5H_2O$ layered structure was intercalated by ethanol molecules, which may generate a different phase. The solid precursors were characterized by XRD, FT-IR, and TGA techniques. Through an activation process of the $VOHPO_4.0.5H_2O$ precursors under nitrogen gas at 470 ^{0}C, the $(VO)_2P_2O_7$ was obtained. When using isopropanol, the crystallographic (001) plane of the $VOHPO_4.0.5H_2O$ and (200) plane of the $(VO)_2P_2O_7$ are the most dominant.

Giới thiệu chung

Xúc tác VPO (*Vanadium phosphate oxide*) được nghiên cứu nhiều trên thế giới nhờ ứng dụng làm xúc tác trong quá trình sản xuất maleic anhydride (MA) từ khí n-butane. MA là một hợp chất trung gian khá quan trọng, hoặc là nguyên liệu trong sản xuất các loại nhựa, polymer như polyurethanes, các sợi công nghiệp, polyester, hóa chất nông nghiệp như thuốc diệt cỏ, thuốc trừ sâu; hoặc là phụ gia trong sản xuất thực phẩm, dược phẩm...[1]. Hiện nay, MA được sản xuất chủ yếu bằng hai phương pháp là oxy hóa chọn lọc trên xúc tác dị thể trong pha khí sử dụng benzene hoặc n-butane làm nguyên liệu [2].Trong đó, phương pháp oxy hóa benzene có hiệu suất thu MA cao nhưng việc phát thải benzene vào không khí gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng và tác động xấu đến sức khỏe con người. Hiện nay, quá trình này đã dần được thay thế bằng oxy hóa chọn lọc n-butane nhờ nguồn nguyên liệu rẻ tiền và ít độc hại [3]. Xúc tác VPO còn được chứng minh là có hoạt tính oxy hóa chọn lọc đối với một số loại hydrocacbon nhẹ khác như propane và pentane [4–6]. Tuy nhiên, các phản ứng oxy hóa chọn lọc có nhược điểm là độ chọn lọc không cao và có thể chuyển hóa hoàn toàn thành CO_2 khi tăng độ chuyển hóa. Xúc tác VPO có pha hoạt tính là *vanadyl pyrophosphate*, $(VO)_2P_2O_7$, pha này được tạo thành khi hoạt hóa tiền chất *vanadyl hydrophosphate hemihydrate*, $VOHPO_4.0.5H_2O$, trong dòng khí trơ hoặc hỗn hợp n-butane trong không khí [7-9]. Cấu trúc của tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$ gồm các bát diện VO_6 liên kết với các khối tứ diện PO_4 tạo thành mặt tinh thể (001). Các phân tử nước nằm giữa và liên kết với các mặt tinh thể (001) thông qua liên kết hydro để tạo nên cấu trúc dạng lớp [10]. Quá trình này chuyển pha $VOHPO_4.0.5H_2O$ thành $(VO)_2P_2O_7$ được chứng

minh là chuyển hóa đồng hình, tức là cấu trúc mạng tinh thể trực thoi không thay đổi sau khi hoạt hóa. Khi đó, mặt tinh thể (001) của pha tiền chất sẽ chuyển thành mặt tinh thể (200) của pha hoạt tính. Mặt (200) của pha hoạt tính chứa cặp vanadium hoạt động V^{4+}(=O)-O-V^{4+} làm nhiệm vụ định hướng phản ứng oxy hóa chọn lọc n-butane cho sản phẩm mong muốn MA thay vì hình thành các sản phẩm phụ như một số hợp chất hữu cơ (axit acetic, axit acrylic, butanol...) hoặc là sản phẩm oxy hóa hoàn toàn CO_2 và H_2O [11–13].

Việc tổng hợp tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$ có thể đi từ ba con đường chính là VPA, VPO và VPD bằng các phương pháp như hồi lưu, dung môi nhiệt... Trong đó, hướng một giai đoạn trong pha nước có tên gọi là VPA sử dụng HCl làm chất khử hoặc trong pha hữu cơ là rượu có tên gọi là VPO sử dụng các tiền chất H_3PO_4 và V_2O_5 [14-15]. Hướng VPD gồm hai giai đoạn sử dụng rượu làm tác nhân để khử pha trung gian *vanadyl phosphate dehydrate*, $VOPO_4.2H_2O$ thành tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$. Pha $VOPO_4.2H_2O$ này được tổng hợp bằng cách hồi lưu hỗn hợp gồm V_2O_5, H_3PO_4 trong pha nước [16].

Theo các nghiên cứu trên thế giới, xúc tác tổng hợp theo hướng VPO và VPD cho độ chọn lọc và độ chuyển hóa cao hơn hẳn so với hướng VPA [17–19]. Khi tổng hợp tiền chất theo 2 hướng này, các phân tử rượu có thể xen lẫn vào cấu trúc dạng lớp của pha này [20-23]. Sau đó, chúng được loại bỏ trong quá trình hoạt hóa để chuyển hóa pha $VOHPO_4.0.5H_2O$ thành pha hoạt tính $(VO)_2P_2O_7$, đồng thời tạo ra các khuyết tật trong cấu trúc làm tăng độ chuyển hóa n-butane. Việc sử dụng rượu để phân tách pha $VOPO_4.2H_2O$ đồng thời khử pha V^{5+} của tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$ về V^{4+} thu được pha tiền chất có kích thước tinh thể nhỏ hơn và hiệu quả xúc tác cũng khá tốt [24].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi hướng đến tổng hợp tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$ sử dụng tác nhân khử là rượu nhẹ bằng phương pháp dung môi nhiệt có khuấy theo hướng một giai đoạn VPO. Phương pháp này là khá đơn giản cho phép tổng hợp tiền chất ở nhiệt độ cao đồng thời sử dụng tác nhân rượu nhẹ, rẻ tiền, dễ kiếm.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

1. Tổng hợp tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$

Hỗn hợp các hóa chất gồm 1.0 gam V_2O_5, 1.4 gam H_3PO_4 85%, 50 mL một rượu đơn chức (ethanol, isopropanol, isobutanol và benzyl alcohol) được cho vào cốc Teflon 100 mL, đặt trong thiết bị chịu áp suất. Sau đó, hỗn hợp được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng 130 °C và khuấy liên tục 24 giờ. Sau phản ứng, chất rắn được lọc, rửa lần lượt với nước nóng và rượu, rồi sấy ở 110 °C trong 16 giờ. Chất rắn thu được có màu xanh lá chuối và được ký hiệu là VHP-x (x có thể là EtOH (Ethanol), iC_3OH (isopropanol), iC_4OH (isobutanol), BEA (benzyl alcohol)). Các mẫu rắn ở trên được hoạt hóa trong dòng khí N_2 ở 470 °C và giữ trong 2 giờ (ký hiệu mẫu là VPO-x).

2. Kỹ thuật phân tích đặc trưng

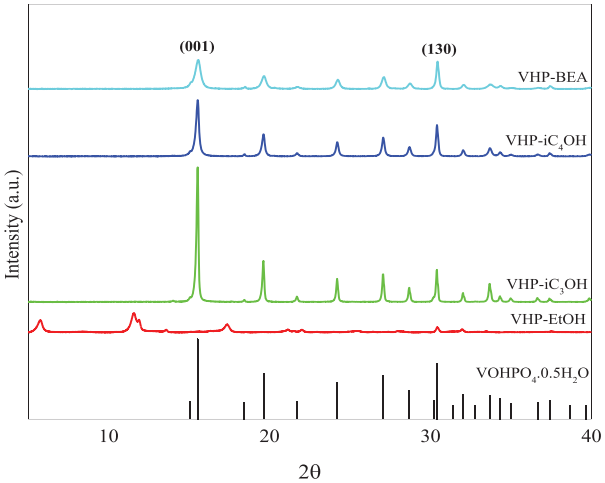
Cấu trúc tinh thể của tiền chất trước và sau hoạt hóa được phân tích bằng nhiễu xạ tia X *(XRD - X-ray Diffraction)* trên thiết bị SmartLab X-ray Diffractometer (Rigaku – Nhật) với bức xạ Cu Kα tại 40 kV và 30 mA, góc quét 2θ = 5° ÷ 70° và tốc độ quét 5°/phút. Các tinh thể được định danh bằng cách so sánh với mã số jcpds của từng pha trong cơ sở dữ liệu ICDD-2015 (*The International Centre for Diffraction Data*). Hình thái bề mặt của mẫu được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét *(SEM - Scanning Electron Microscope)* Jeol JSM-6010 Plus/LV. Các liên kết trong mẫu được xác định bằng phổ hồng ngoại *(FT-IR – Fourier Transform Infrared)* trên thiết bị quang phổ hồng ngoại Nicolet iS10 (Thermo – Mỹ). Vùng phổ quét từ 400-4000 cm^{-1} với 64 lần lặp. Phân tích nhiệt trọng trường *(TGA - Thermogravimetric analysis)* được thực hiện trong dòng khí trơ (20 mL/phút) trên thiết bị Perkin Elmer STA 6000. Mẫu được đo từ 30 °C đến 900 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút.

Kết quả và thảo luận

1. Thành phần pha và cấu trúc tinh thể của pha tiền chất

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu tiền chất VHP-BEA, VHP-iC_4OH, VHP-iC_3OH và VHP-EtOH. Giản đồ của các mẫu (ngoại trừ VHP-EtOH) đều xuất hiện các pic tại vị trí 2θ 15.5°, 18.5°, 19.6°, 24.3°, 27.1°, 30.4°, 33.7°,34.4°, 36.6°, 37.4°, tương ứng với các mặt tinh thể có các chỉ số Miller *hkl* lần lượt là (001), (020), (101), (021), (121), (130), (102), (310), (231) của pha tiền chất *vanadyl hydrophosphate hemihydrate* ($VOHPO_4{\cdot}0.5H_2O$, JCPDS 01-084-0761) với cấu trúc mạng tinh thể trực thoi và không có sự xuất hiện các pic lạ khác. Điều này cho thấy, việc thay đổi tác nhân khử từ rượu nặng đến rượu nhẹ đều thu được pha tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$. Đối với mẫu VHP-EtOH, giản đồ nhiễu xạ tia X xuất hiện các pic tại các vị trí 2θ 5.8°, 11.8°, 11.9°, 13.6°, 17.5°, 21.3°, 22.3°, 25.7°, 28.2°, 30.5°, 32.2° khác biệt so với các mẫu còn lại. Khi so sánh với cơ sở dữ liệu ICDD-2015, các pic XRD thu được không

tương ứng với bất kỳ pha nào. Tuy nhiên, dựa trên nguyên lý Bragg trong nhiễu xạ tia X và theo nghiên cứu của ông Yuichi Kamiya và Naoki Yamamoto đã công bố thì sự xuất hiện các pic ở vị trí 2θ thấp hơn 10° có thể đến từ việc tăng khoảng cách giữa các lớp $VOHPO_4$, hoặc là sự hình thành một pha khác là *vanadyl alkyl phosphate*, hoặc là sự kết hợp của cả hai nguyên nhân trên [22,23].



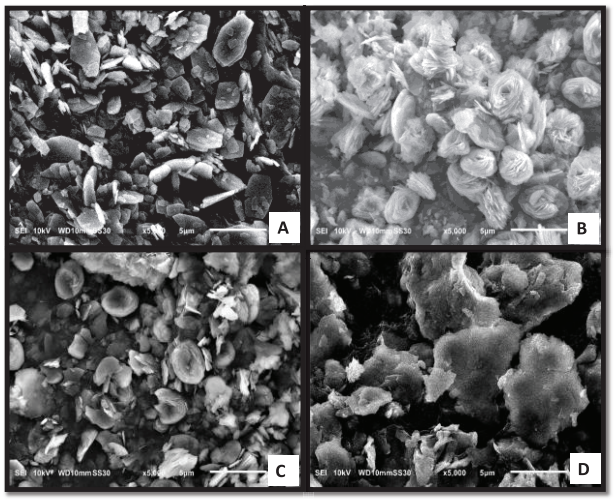
Hình 1. XRD của tiền chất tổng hợp VOHPO4.0.5H_2O với các tác nhân khử khác nhau.

Bảng 1. Tỷ lệ cường độ $I_{(001)}/I_{(130)}$ của các mẫu VHP-BEA, VHP-iC_4OH, VHP-iC_3OH và VHP-EtOH

Mẫu	VHP-BEA	VHP-iC_4OH	VHP-iC_3OH	VHP-EtOH
Tỉ lệ $I_{(001)}/I_{(130)}$	1.1	1.5	4.1	-

Như đã đề cập ở trên, quá trình hoạt hóa tiền chất $VOHPO_4{\cdot}0.5H_2O$ thành pha hoạt tính $(VO)_2P_2O_7$ là quá trình chuyển pha đồng hình. Như vậy, mặt tinh thể *hkl* (001) của $VOHPO_4{\cdot}0.5H_2O$ sẽ chuyển thành mặt tinh thể *hkl* (200) của $(VO)_2P_2O_7$. Đây là mặt có thể cho độ chọn lọc MA cao trong phản ứng oxi hóa chọn lọc n-butane. Đồng thời, các nghiên cứu cũng đã chỉ ra rằng khi tiền chất có số lượng các mặt (001) chiếm ưu thế sẽ cho hoạt tính xúc tác tốt hơn [25,10]. Mức độ chiếm ưu thế của các mặt (001) được đánh giá thông qua tỷ lệ $I_{(001)}/I_{(130)}$ là tỷ lệ cường độ hai peak nhiễu xạ tại hai vị trí 2θ 15.5° và 30°. Theo kết quả tính toán thu được trong bảng 1, mẫu VHP-iC_3OH cho tỉ lệ $I_{(001)}/I_{(130)}$ là lớn nhất (4.1). Điều này được cho là mặt tinh thể hkl (001) ở mẫu này chiếm ưu thế nhất. Kết quả này cũng khá giống với kết quả đã công bố trước đây với các mẫu tổng hợp sử dụng phương pháp nhiệt dung môi không khuấy [26].

2. Hình thái bề mặt - SEM



Hình2. Ảnh SEM của các mẫu tiền chất sử dụng tác nhân khử khác nhau tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt khuấy. (A- VHP-iC_3OH, B- VHP-iC_4OH, C- VHP-BEA và D- VHP-EtOH)

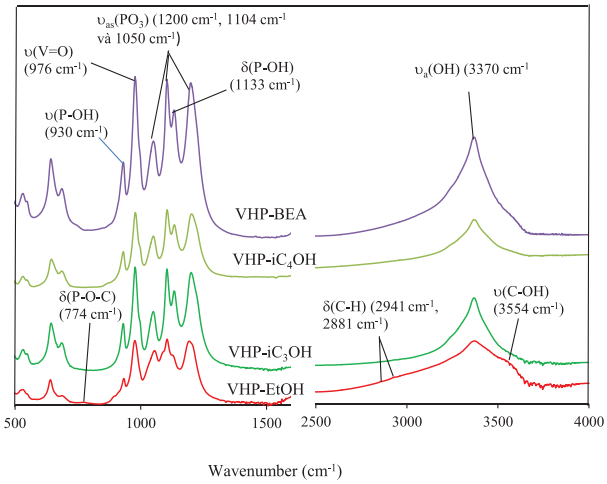
Hình 2 là ảnh SEM của các mẫu VPO-iC_3OH (hình A), VHP-iC_4OH (hình B), VHP-BEA (hình C) và VHP-EtOH (hình D). Các mẫu đều có dạng chung là các tấm mỏng điển hình của tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$ [27]. Cụ thể, mẫu VPO-iC_3OH (A) có dạng tấm với kích thước trong khoảng từ 2-3 µm. Mẫu VPO- iC_4OH (B) có dạng giống hoa hồng, kích thước khoảng 2-4 µm. Hình thái này được cho là do sự sắp xếp chồng chéo của các tấm mỏng $VOHPO_4.0.5H_2O$. Đặc biệt với mẫu VHP-BEA, hình thái bề mặt xuất hiện dạng hoa hồng cùng với các mảnh vụn nhỏ bên cạnh. Trong khi đó, hình thái bề mặt của mẫu VHP- EtOH lại là các khối liền kề nhau kích thước khá lớn (>5 µm).

Khi quan sát ảnh SEM kết hợp với việc phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu, ta thấy một xu hướng tương quan giữa hai kết quả này. Đó là hình thái bề mặt pha tiền chất dạng giống hoa hồng có tỷ lệ cường độ $I_{(001)}/I_{(130)}$ thấp hơn so với hình thái dạng tấm. Tỷ lệ $I_{(001)}/I_{(130)}$ của mẫu VPO-iC_3OH là 4.12 gấp 3-4 lần so với các mẫu VPO- iC_4OH và VPO-BEA lần lượt là 1.50 và 1.05.

3. Phổ hồng ngoại - FTIR

Hình 3 là phổ hồng ngoại của các mẫu VHP-BEA, VHP-iC_4OH, VHP-iC_3OH và VHP-EtOH. Các mẫu đều có các dao động đặc trưng cho các liên kết của pha $VOHPO_4.0.5H_2O$, bao gồm dao động giãn υ(O-H) tại

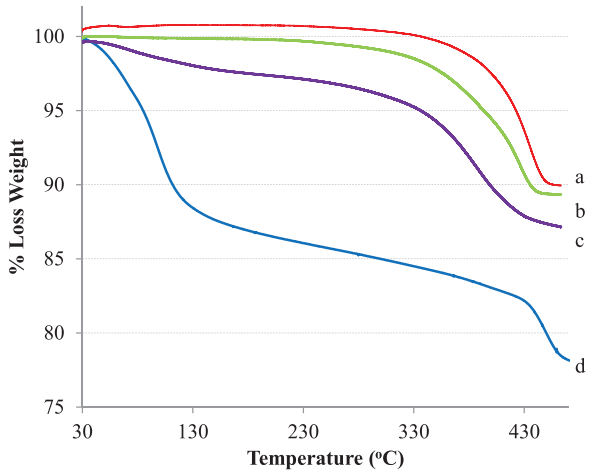
3370 cm^{-1}, dao động giãn $\upsilon(PO_3)$ tại 1200 cm^{-1}, 1104 cm^{-1} và 1050 cm^{-1}, dao động giãn υ(P-OH) tại 930 cm^{-1}, dao động uốn δ(P-OH) tại 1133 cm^{-1}, dao động giãn υ(V=O) tại 976 cm^{-1} và dao động uốn δ(O-P-O) tại 532 cm^{-1} và 548 cm^{-1} [22, 23]. Kết quả này có thể cho thấy rằng pha $VOHPO_4.0.5H_2O$ đã hình thành trong quá trình tổng hợp và phù hợp với kết quả XRD đã phân tích đối với các mẫu VHP-BEA, VHP-iC_4OH, VHP-iC_3OH. Mặt khác, bên cạnh các pic đặc trưng của pha tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$, phổ hồng ngoại của mẫu mẫu VHP-EtOH còn xuất hiện các pic đặc trưng cho dao động dãn υ(C-OH) tại 3554 cm^{-1}, dao động uốn δ(C-H) tại 2941 cm^{-1}, 2881 cm^{-1} và dao động uốn δ(P-O-C) tại 784 cm^{-1} [22,23,28]. Sự xuất hiện của các pic này có thể là do sự có mặt của rượu trong cấu trúc của pha tiền chất và rượu tạo liên kết hóa học với cấu trúc $VOHPO_4$.



Hình 3. Giản đồ FT-IR của các mẫu VHP-EtOH, VHP-iC_3OH, VHP-iC_4OH và VHP-BEA

Theo kết quả nghiên cứu của Yuichi Kamiya khi tổng hợp $VOHPO_4.0.5H_2O$ từ $VOPO_4.2H_2O$ sử dụng n-butanol làm chất khử, giản đồ XRD của tiền chất thu được cũng khá giống với trường hợp VHP-EtOH trong nghiên cứu này [23]. Tác giả cho rằng, pha *vanadyl alkyl phosphate* được hình thành từ quá trình khử pha $VOPO_4.2H_2O$ và tạo thành liên kết ester (P=O)-OR (với R là nhóm alkyl). Liên kết này được tạo ra khi nhóm alkyl của rượu thay thế các nguyên tử H trong liên kết P-OH của nhóm HPO_4^- thuộc pha tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$. Như vậy, khi kết hợp kết quả phân tích XRD và FT-IR, ta thấy rằng mẫu VHP-EtOH có thể tồn tại pha *vanadyl alkyl phosphate*.

4. Phân Tích Nhiệt Trọng Trường



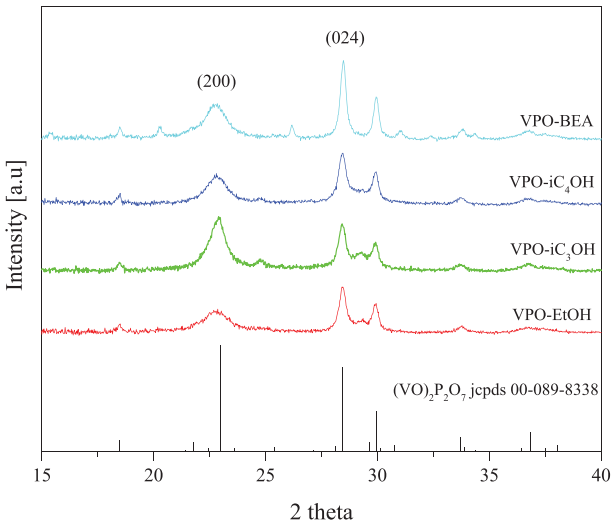
Hình 4. Giản đồ TGA của các mẫu tiền chất sử dụng tác nhân khử khác nhau tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt khuấy (a-VHP-BEA, b-VHP-iC_4OH, c-VHP-iC_3OH và d-VHP-EtOH)

Hình 4 là đồ thị biểu diễn độ giảm khối lượng theo nhiệt độ của các mẫu VHP-iC_3OH, VHP-iC_4OH, VHP-BEA và VHP-EtOH lần lượt được ký hiệu là a, b, c và d. Độ giảm khối lượng của mẫu VHP-EtOH có thể được chia làm ba khoảng ở nhiệt độ dưới 130 °C, 130-430 °C và trên 430 °C. Khoảng đầu tiên là do sự giải hấp của các phân tử rượu và nước hấp phụ vật lý trong cấu trúc của tiền chất. Khoảng thứ hai là do sự giải hấp các phân tử rượu hấp phụ hóa học. Và khoảng cuối cùng là do sự khử nước của quá trình chuyển pha $VOHPO_4.0.5H_2O$ sang $(VO)_2P_2O_7$. Đối với các mẫu còn lại, khoảng giảm khối lượng đầu tiên rất nhỏ. Kết quả TGA khẳng định thêm lần nữa sự tham gia của rượu vào cấu trúc pha tiền chất khi sử dụng ethanol làm tác nhân khử.

5. Thành phần pha và cấu trúc tinh thể của pha hoạt tính

Hình 5 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu VPO-BEA, VPO-iC_4OH, VPO-iC_3OH và VPO-EtOH sau khi được hoạt hóa ở 470 °C, giữ 2 giờ, trong dòng khí N_2 của các mẫu VHP-BEA, VHP-iC_4OH, VHP-iC_3OH và VHP-EtOH. Giản đồ XRD của các mẫu đều xuất hiện các pic tại các vị trí 2θ 18.4°, 22.9°, 28.4°, 29.9°, 33.6°, 36.8° tương ứng với các mặt tinh thể *hkl* (020), (200), (024), (032), (016), (224) của pha hoạt tính $(VO)_2P_2O_7$ (JCPDS 00-089-8338). Điều này cho thấy rằng pha hoạt tính đã được chuyển hóa thành công từ tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$ trong dòng khí trơ. Đối với mẫu VPO-iC_3OH thu được pha hoạt tính có các mặt (200) chiếm

ưu thế hay tỉ lệ $I_{(200)}/I_{(204)}$ là lớn nhất. Điều này phù hợp với nhận định ban đầu rằng, khi mặt (001) của pha tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$ chiếm ưu thế sẽ cho các mặt (200) của pha hoạt tính $(VO)_2P_2O_7$ chiếm ưu thế.



Hình 5. Giản đồ *XRD của pha hoạt tính $(VO)_2P_2O_7$ tổng hợp với các tác nhân khử khác nhau*

Kết luận

Tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp dung môi nhiệt có khuấy khi sử dụng tác nhân khử là benzyl alcohol, isobutanol và isopropanol. Với tác nhân khử ethanol, một pha khác thuộc nhóm *vanadyl alkylphosphates* có thể đã hình thành do sự xen lẫn của rượu vào cấu trúc tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$ trong quá trình khử V^{5+} về V^{4+}. Mặc dù vậy, pha hoạt tính $(VO)_2P_2O_7$ đều thu được khi hoạt hóa các tiền chất này trong dòng khí trơ N_2 ở 470 °C, trong 2 giờ. Tiền chất $VOHPO_4.0.5H_2O$ có các mặt tinh thể (001), pha hoạt tính $(VO)_2P_2O_7$ có các mặt tinh thể (200) chiếm ưu thế nhất khi sử dụng tác nhân khử là isopropanol.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số KYTH-55.

Tài liệu tham khảo

1. Felthouse TR, Burnett JC, Mitchell SF, Mummey MJ. Maleic anhydride, maleic acid, and fumaric acid. Kirk-Othmer Encycl Chem Technol. 2001.
2. Lohbeck K, Haferkorn H, Fuhrmann W, Fedtke N. Maleic and fumaric acids. Ullmann's Encycl Ind Chem. 2000.
3. Buyevskaya O V, Baerns M. Catalytic selective oxidation of propane. Catal today. 1998;42(3):315–323.
4. Centi G, Tosarelli Ti, Trifiro F. Acrylonitrile from Propane on $(VO)_2P_2O_7$ with Preadsorbed Ammonia: 1. Role of Competitive Adsorption Phenomena in Determining Selectivity. J Catal. 1993;142(1):70–83.
5. Zazhigalov VA, Haber J, Stoch J, Cheburakova E V. The mechanism of n-pentane partial oxidation on VPO and VPBiO catalysts. Catal Commun. 2001;2(11–12):375–378.
6. Taufiq-Yap YH, Saw CS, Irmawati R. Activation of $VOHPO_4.0.5H_2O$ in Propane/Air Mixture: Effect on Structural, Morphological, Oxidant's Behaviour and Catalytic Property of $(VO)_2P_2O_7$ Catalysts for Propane Oxidation. Catal Letters. 2005;105(1–2):103–110.
7. Centi G. Vanadyl pyrophosphate-A critical overview. Catal Today. 1993;16(1):5–26.
8. Hutchings GJ, Desmartin-Chomel A, Olier R, Volta J-C. Role of the product in the transformation of a catalyst to its active state. Nature. 1994;368(6466):41.
9. Kiely CJ, Burrows A, Hutchings GJ, và c.s. Structural transformation sequences occurring during the activation of vanadium phosphorus oxide catalysts. Faraday Discuss. 1996;105:103–118.
10. Bordes E. Crystallochemistry of V-P-O phases and application to catalysis. Catal Today. 1987;1(5):499–526.
11. Okuhara T, Inumaru K, Misono M. Active Crystal Face of Vanadyl Pyrophosphate for Selective Oxidation of Butane, Catalytic Selective Oxidation, 1993 Vol 523. ACS Symposium Series. American Chemical Society:12–156.
12. Guliants V V, Benziger JB, Sundaresan S, Wachs IE, Jehng J-M, Roberts JE. The effect of the phase composition of model VPO catalysts for partial oxidation of n-butane. Catal Today. 1996;28(4):275–295.
13. Misono M. Selective oxidation of butanes. Toward green/sustainable chemistry. Top Catal. 2002;21(1–3):89–96.
14. Hutchings GJ, Higgins R. Effect of Promoters on the Selective Oxidation ofn-Butane with Vanadium-Phosphorus Oxide Catalysts. J Catal. 1996;162(2):153–168.
15. Hutchings GJ, Sananes MT, Sajip S, and c.s. Improved method of preparation of vanadium phosphate catalysts. Catal today. 1997;33(1–3):161–171.
16. Ellison IJ, Hutchings GJ, Sananes MT, Volta J-C.

Control of the composition and morphology of vanadium phosphate catalyst precursors from alcohol treatment of $VOPO_4.2H_2O$. J Chem Soc Chem Commun. 1994;(9):1093–1094.
17. Centi G, Cavani F, Trifirò F. Selective oxidation by heterogeneous catalysis. Springer Science & Business Media; 2012.
18. Centi G, Trifiro F, Ebner JR, Franchetti VM. Mechanistic aspects of maleic anhydride synthesis from C4 hydrocarbons over phosphorus vanadium oxide. Chem Rev. 1988;88(1):55–80.
19. Hutchings GJ. Vanadium phosphate: a new look at the active components of catalysts for the oxidation of butane to maleic anhydride. J Mater Chem. 2004;14(23):3385–3395.
20. Rownaghi AA, Taufiq-Yap YH. Novel synthesis techniques for preparation of ultrahigh-crystalline vanadyl pyrophosphate as a highly selective catalyst for n-butane oxidation. Ind Eng Chem Res. 2010;49(5):2135–2143.
21. ClaudeáVolta J. n-Butane oxidation using catalysts prepared by treatment of $VOPO_4.2H_2O$ with octanol. J Chem Soc Faraday Trans. 1996;92(1):137–142.
22. Yamamoto N, Hiyoshi N, Okuhara T. Thin-Layered Sheets of $VOHPO_4.0.5H_2O$ Prepared from $VOPO_4.2H_2O$ by Intercalation– Exfoliation– Reduction in Alcohol. Chem Mater. 2002;14(9):3882–3888.
23. Kamiya Y, Ueki S, Hiyoshi N, Yamamoto N, Okuhara T. Preparation of catalyst precursors for selective oxidation of n-butane by exfoliation–reduction of $VOPO_4.2H_2O$ in primary alcohol. Catal today. 2003;78(1–4):281–290.
24. Hiyoshi N, Yamamoto N, Okuhara T. Novel preparation of vanadyl pyrophosphate for selective oxidation of n-butane utilizing intercalation and exfoliation. Chem Lett. 2001;30(6):484–485.
25. Horowotz HS, Blackstone CM, Sleight AW, Teufer G. VPO catalysts for oxidation of butane to maleic anhydride: Influence of $(VO)_2H_4P_2O_9$ precursor morphology on catalytic properties. Appl Catal. 1988;38(2):193–210.
26. Nguyễn Đình Minh Tuấn, Nguyễn Thị Như Anh, Lê Đình Phụng, Nguyễn Đình Lâm, Tổng hợp đặc trưng tiền chất xúc tác vanadi phosphat ứng dụng trong phản ứng oxy hóa chọn lọc, Tạp chí hóa học, 2017, 191-196.
27. Landi G, Lisi L, Volta J-C. Oxidation of propane to acrylic acid over vanadyl pyrophosphate: modifications of the structural and acid properties during the precursor activation and their relationship with catalytic performances. J Mol Catal A Chem. 2004;222(1–2):175–181.
28. Bellamy LJ. The infra-red spectra of complex molecules, 1975, p.353.