

Nghiên cứu sự hình thành mầm tinh thể SAPO-5 tại các nhiệt độ kết tinh khác nhau bằng các phổ trong dòng, ứng dụng làm chất nền cho xúc tác cracking

ThS. Nguyễn Đình Hưng

Công ty Cổ phần Xây lắp Dầu khí Hà Nội

TS. Nguyễn Khánh Diệu Hồng, KS. Đỗ Văn Hùng

KS. Nguyễn Hữu Danh

Đại học Bách khoa Hà Nội

ThS. Võ Đức Anh

Đại học Công nghiệp Tp. Hồ Chí Minh

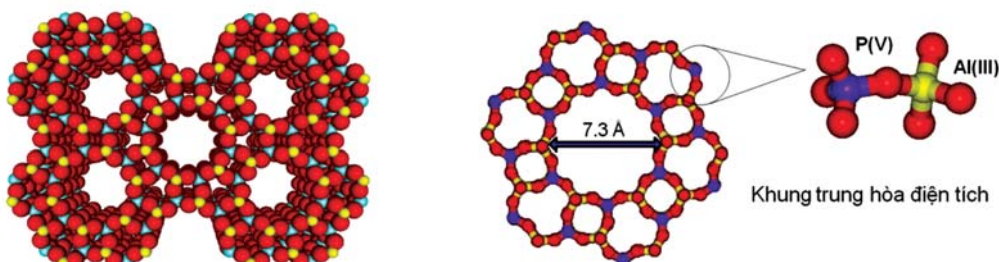
Trong những năm gần đây, các vật liệu rây phân tử dựa trên cơ sở aluminophotphat ($AlPO_4-n$) đã được tập trung nghiên cứu, chế tạo và bước đầu đi vào sử dụng, mở ra một giai đoạn mới trong lĩnh vực kỹ thuật rây phân tử không dựa trên cơ sở aluminosilicate (zeolit) [1 - 4]. ($AlPO_4-n$) là một loại vật liệu vi xốp, có một số cấu trúc giống zeolit đã biết, còn phần lớn là cấu trúc mới lạ. Chúng được cấu tạo từ những đơn vị tứ diện AlO_4 và PO_4 liên kết với nhau bằng cầu oxy. Với các tính chất đặc trưng của rây phân tử, ($AlPO_4-n$) có thể được sử dụng làm chất hấp phụ, chất trao đổi ion, chất nền, đặc biệt để làm chất xúc tác dị thể axit pha rắn, phục vụ trong ngành công nghệ lọc dầu, hóa dầu. Khả năng dễ dàng thay đổi cấu trúc bằng cách thay thế các kim loại hay dị nguyên tố vào khung mạng làm đa dạng thêm về các thành phần cấu tạo và cấu trúc, nâng cao tầm quan trọng của những vật liệu mới này trong quá trình xúc tác công nghiệp do khả năng hình thành nhiều dạng tâm hoạt tính sau quá trình biến tính.

Gần đây, Silico-aluminophotphat (SAPO) là vật liệu ($AlPO_4-n$) được biến tính bằng cách thế Si vào khung mạng, đã được chú ý nhiều [34]. Khi Si được thế vào khung mạng sẽ làm xuất hiện các tâm hoạt tính và tăng độ bền nhiệt của vật liệu lên rất nhiều [9]. Các loại SAPO khi biến tính tiếp, có thể sử dụng để thúc đẩy phản ứng oxy hóa NO thành NO_2 , cũng là một xúc tác hiệu quả cho phản ứng phân hủy N_2O ngay cả khi có mặt hơi nước và oxy (chính là quá trình xử lý khí thải động cơ [31, 34]). Ngoài ra, SAPO-5 có thể được sử dụng làm pha nền cho xúc tác cracking. Xúc tác cracking chỉ có khoảng 30 - 35% pha hoạt tính, còn lại là pha nền và chất mang. Trước đây, theo truyền thống, pha nền thường hay được sử dụng là nhôm oxit, aluminosilicat, cao lanh, đất sét... Tuy nhiên, một số phản ứng cracking với nguồn nguyên liệu công kênh như: dầu thực vật, cặn béo, sinh khối có những đặc thù riêng mà các chất pha nền truyền thống đó không phù hợp. Sử dụng vật liệu AIPO, SAPO biến tính làm pha nền thích hợp cho những phản ứng cracking nêu trên là mục tiêu của công trình nghiên cứu này.

I. Mở đầu

AIPO-5 thuộc loại cấu trúc AFI, có kích thước lỗ xốp lớn (7,3 Å), với ô mạng cơ sở đối xứng hình lục giác chứa 24

oxit tứ diện với sự sắp xếp 12 nguyên tử Al và 12 nguyên tử P xen kẽ nhau tạo ra hệ thống khung mạng tinh thể một chiều, gồm những hình trụ vòng 12 cạnh song song được giới thiệu trong Hình 1 [2, 25].



Hình 1. Cấu trúc không gian 3 chiều của vật liệu SAPO-5 thuộc họ AFI

Những ưu điểm khi sử dụng SAPO-5 làm chất mang hay chất nền cho phản ứng cracking có thể kể đến là [12, 15]:

- + Hình thái và kích thước tinh thể của vật liệu tạo điều kiện cho sự khuếch tán, điều tiết các phản ứng trong xúc tác.

- + Diện tích bề mặt lớn và độ bền nhiệt cao.

- + Lỗ xốp sắp xếp đồng đều nên có độ chọn lọc của bản thân pha nền rất cao.

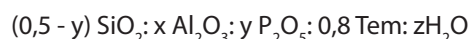
Các ion nằm trong khung mạng SAPO-5 có thể được trao đổi bởi ion dương khác để tạo ra các tính chất axit hay oxi hóa khử. Điều này cho phép biến tính chất nền thành một chất nền có khả năng định hướng cho nhiều phản ứng mong muốn khác nhau, thậm chí thay thế một phần cho pha xúc tác. Cụ thể SAPO-5 còn được sử dụng là xúc tác cho nhiều phản ứng như: cracking các hydrocarbon, isome hóa olefin và hydrocacbon thơm, oligome hóa, hydroisome hóa và alkyl hóa [11, 17, 18, 26, 40].

Có nhiều nghiên cứu về các điều kiện kết tinh SAPO-5. Tuy nhiên, việc sử dụng các phổ trong dòng (*in-situ* spectroscopy) là một hướng nghiên cứu mới. Các phổ trong dòng cho phép theo dõi quá trình kết tinh từ đầu đến khi các tinh thể hoàn thiện mà không bỏ sót một khoảng thời gian nào. Đây là điều mà các phổ thông thường không làm được [37]. Các thiết bị và bộ thí nghiệm thu tín hiệu do chúng tôi tự thiết lập, đặt tại Việt Nam và các phòng thí nghiệm uy tín trên thế giới. Trong bài báo này, chúng tôi tập trung giới thiệu một phần của nghiên cứu về sự hình thành các mầm tinh thể SAPO-5 tại các nhiệt độ kết tinh khác nhau bằng các phổ trong dòng như phổ XRD, tán sắc năng lượng tia X EDXRD, nhiễu xạ tia X góc hẹp SAXRD và góc rộng WAXRD.

II. Thực nghiệm

1. Tổng hợp xúc tác

SAPO-5 được tổng hợp bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt với thành phần gel gồm nguồn nhôm, phospho, chất tạo cấu trúc và dung môi theo tỷ lệ gel như sau [20]:



Trong đó: Tem là chất tạo cấu trúc và x, y, z là tỷ lệ phần mol trong gel kết tinh.

Cụ thể, SAPO-5 được tổng hợp qua các bước sau:

- + Tạo gel: Đây là bước quan trọng nhất trong quá trình tổng hợp rây phân tử AlPO_4 . Từ các nguồn nguyên liệu ban đầu với thành phần và tỷ lệ thích hợp, hỗn hợp được trộn, khuấy, gia nhiệt khoảng 30 - 40°C liên tục trong nhiều giờ cho đến khi tạo môi trường gel đồng nhất

- + Kết tinh thủy nhiệt: Gel được đưa vào bình Teflon, đặt trong bình kết tinh thủy nhiệt bằng thép, sau đó đưa vào trong tủ nung tại nhiệt độ kết tinh. Duy trì nhiệt độ này trong thời gian kết tinh đã được tính toán trước.

- + Lọc, rửa, sấy và nung: Sản phẩm được đem đi lọc chân không và rửa bằng nước cất nhiều lần. Phần tinh thể sau khi lọc được sấy khô trong tủ sấy khoảng vài giờ ở nhiệt độ 60 - 110°C. Cuối cùng, sản phẩm được đưa vào lò nung trong không khí khoảng vài giờ ở nhiệt độ thích hợp để loại nước và chất tạo cấu trúc trong mạng tinh thể. Sau đó các mẫu xúc tác này mới được đem đi đặc trưng bằng các phương pháp phổ trong dòng (*in-situ* spectroscopy).

2. Thiết lập thí nghiệm đo phổ hấp thụ X-ray và nhiễu xạ X-ray trong dòng (*in-situ* XRD/XAS)

Thí nghiệm để thu tín hiệu kết hợp của phổ hấp XRD/XAS trong dòng được thiết lập tại Phòng thí nghiệm Daresbury Lab, station 9.3, Warrington, Vương quốc Anh và Phòng thí nghiệm BM26 SRS Lab - Grenoble, Cộng hòa Pháp. Cell phản ứng được thiết kế và chế tạo tại Phòng thí nghiệm Đại học Bách khoa Hà Nội và UCL - London.



Hình 2. Thiết lập thí nghiệm đo phổ hấp thụ *in-situ* XRD/XAS (phải) và Cell phản ứng (trái) tại Phòng thí nghiệm Daresbury Lab, station 9.3, Warrington, Vương quốc Anh



Hình 3. Cấu tạo của cell phản ứng kết tinh thủy nhiệt sử dụng để đo XRD/XAS trong dòng tại Phòng thí nghiệm BM26 SRS Lab - Grenoble, Pháp



Hình 4. Thiết lập thí nghiệm đo phổ hấp thụ in-situ XRD/XAS tại phòng thí nghiệm BM26 SRS Lab - Grenoble, Pháp: vị trí Detector (trái) và bộ điều khiển nhiệt độ (phải)



Hình 5. Thiết bị đo phổ tán sắc năng lượng tia X EDXRD trong dòng

3. Thiết lập thí nghiệm đo phổ tán sắc năng lượng tia X EDXRD trong dòng (in-situ Energy Dispersive X-ray Diffraction)

Phổ tán sắc năng lượng EDXRD trong dòng được thiết lập tại Phòng thí nghiệm Nghiên cứu Vật liệu mới của Đại học Chiang Mai, Thái Lan (Hình 5). EDXRD trong dòng được thu bằng hai detector đơn nguyên tố (single element solid-state detector) và detector 3 nguyên tố (3-element detector). Trong cả 2 trường hợp thì góc được cố định ở 2θ bằng từ $1,2 - 1,8^\circ$. Cứ từ 60 - 120 giây thì detector quét một lần. Tổng thời gian quét là từ 40 đến 180 phút. Số liệu phổ

EDXRD được xử lý bằng 2 phần mềm DLconvert và Xfit trực tuyến từ trang CCP14 của Phòng thí nghiệm Daresbury, UK. Thang đo năng lượng được chuyển đổi sang d-spacing sử dụng phần mềm DLconvert.

Ưu điểm của EDXRD là [6, 7]:

- + Thời gian thu tín hiệu nhanh, chỉ từ 1 - 2 phút.
- + Cho biết động học của quá trình kết tinh.
- + Cho biết ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng như thành phần gel, nhiệt độ, pH, hàm lượng dị kim loại, dị nguyên tố (nếu có) đến quá trình kết tinh.

4. Phổ nhiễu xạ X-ray góc hẹp SAXRD (hoặc SAXS) (Small Angle X-ray Scattering/Diffraction) và góc rộng WAXRD (wide Angle X-ray Diffraction)

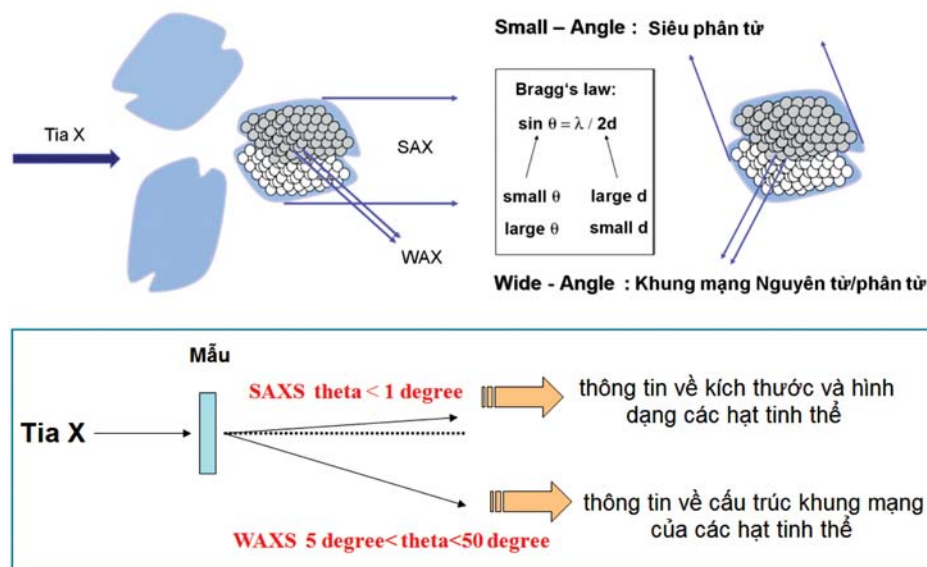
- SAXRD [33]:

+ Ưu điểm: cho biết kích thước hạt và hình dạng hạt...

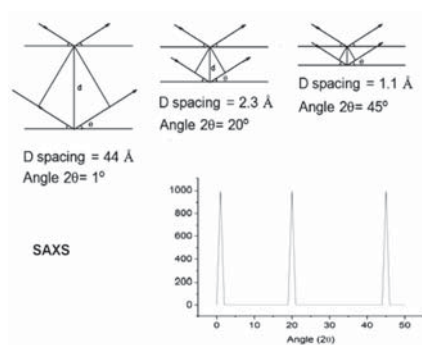
+ Nhược điểm: không cho biết thông tin về cấu trúc của tinh thể cũng như pha vô định hình tồn tại cùng pha tinh thể (Hình 6).

SAXS thường được sử dụng khi thông số d-spacing lớn (lớn hơn 30Å). D-spacing càng lớn thì góc phản xạ càng nhỏ (Hình 7).

- WAXRD [33]: thường được sử dụng rất tốt khi cần giải quyết bài toán về cấu trúc của khung mạng nguyên tử/phân tử.



Hình 6. Các thông tin thu được từ phổ SAXS góc hẹp và WAXS góc rộng. SAXS cho biết các thông tin về kích thước, hình dạng chung của các hạt tinh thể trong khi WAXS cho biết về cấu trúc khung mạng của các hạt tinh thể



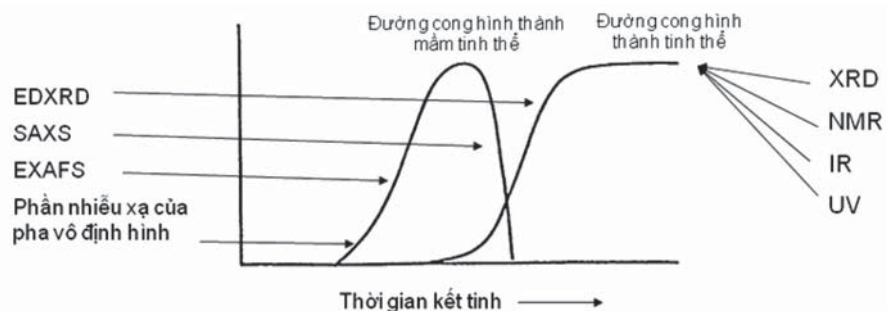
Hình 7. Phổ SAXS được sử dụng khi thông số d-spacing lớn

III. Kết quả và thảo luận

1. Các thông tin cơ bản thu được khi kết hợp các phổ trong dòng để nghiên cứu sự hình thành tinh thể

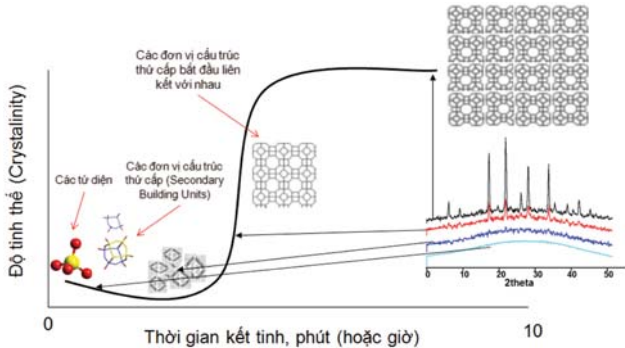
Để nghiên cứu về quá trình hình thành các mầm tinh thể vật liệu (nucleation profile) nói chung có khá nhiều phương pháp. Trong đó một phương pháp hữu hiệu là sử dụng kết hợp các phổ trong dòng như: XAS/EXAFS, XRD, EDXRD để có thông tin đầy đủ nhất (Hình 8). Để xây dựng đường cong hình thành tinh thể hay còn gọi là đường cong kết tinh (Growth curve/crystallization curve) có thể sử dụng một trong các phổ sau: XRD, NMR, UV hoặc IR. Để có thể đo được EDXRD trong dòng, chúng tôi sử dụng chùm tia ánh sáng trắng (white beam) thay vì sử dụng tia X đơn sắc như khi đo XRD truyền thống.

Thông thường, khi đo phổ tán xạ tia X trong phòng thí nghiệm, người ta sử dụng phương pháp (theta, 2 theta) là giữ ống phát đứng yên, bệ mẫu quay góc theta, detector quay góc 2 theta. Do giữ ống phát đứng yên nên hạn chế được sai lệch về góc khi sử dụng trong thời gian dài, nhưng lại có nhược điểm do bệ mẫu quay nên không đo được những mẫu khối có khối lượng lớn hoặc mẫu đo ở trạng thái lỏng (tinh thể lỏng). Phương pháp này chỉ phù hợp để phân tích mẫu bột hoặc khối với lượng nhỏ. Tuy nhiên, để nghiên cứu về quá trình và cơ chế hình thành mầm tinh thể ở trạng thái gel lỏng, chúng tôi phải sử dụng phương pháp



Hình 8. Sự kết hợp của các phổ trong dòng cho biết thông tin về sự hình thành mầm và lớn lên của các tinh thể

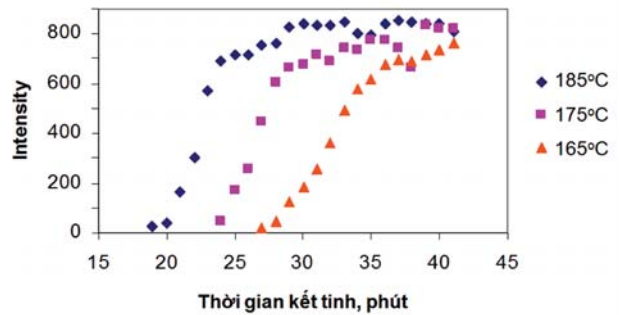
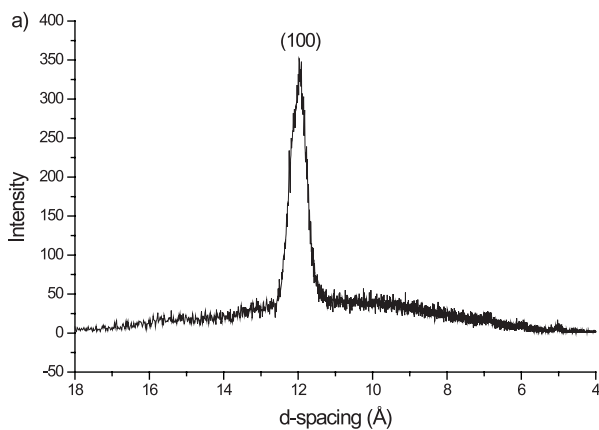
(theta, theta): có nghĩa là giữ bệ mẫu đứng yên do đó ống phát phải quay góc theta và detector cũng phải quay một góc bằng theta để đảm bảo góc phản xạ bằng góc tới.



Hình 9. Cấu trúc của một đường cong kết tinh (growth curve) và các thông tin thu được

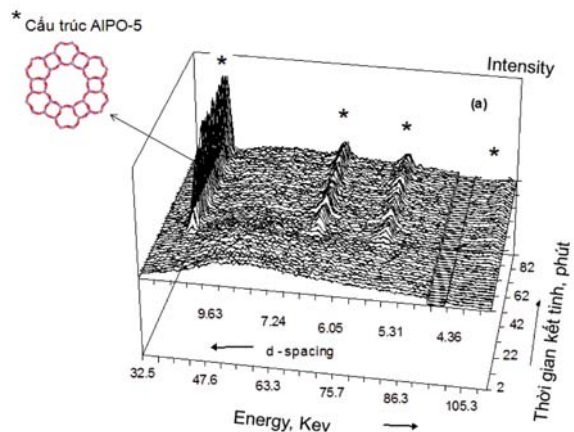
2. Nghiên cứu sự hình thành mầm tinh thể SAPO-5 với các nhiệt độ kết tinh khác nhau

Chất tạo cấu trúc được lựa chọn để nghiên cứu sự hình thành tinh thể SAPO-5 với các nhiệt độ kết tinh khác nhau ở đây là TEA. Lý do là so với các chất tạo cấu trúc khác, TEA có độ chọn lọc pha tinh thể khá cao. Theo như các nghiên cứu trên thế giới thì nhiệt độ kết tinh SAPO-5 không được nhỏ hơn 150°C [19], vì khi đó pha tinh thể AFI sẽ không hình thành được. Hình 10 thể hiện đường cong kết tinh SAPO-5 tại 3 nhiệt độ được lựa chọn là 165, 175 và 185°C. Cường độ pic trong đường cong kết tinh SAPO-5 được cho trong Hình 10 là cường độ pic đặc trưng cho mật phản xạ AFI (100). Kết quả được xử lý từ phổ EDXRD trong dòng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chỉ khảo sát sự hình thành mầm tinh thể trong một khoảng thời gian nhất định cho đến khi quá trình hình thành mầm đã đạt đến cân bằng và không lựa chọn thời gian kết tinh dài.

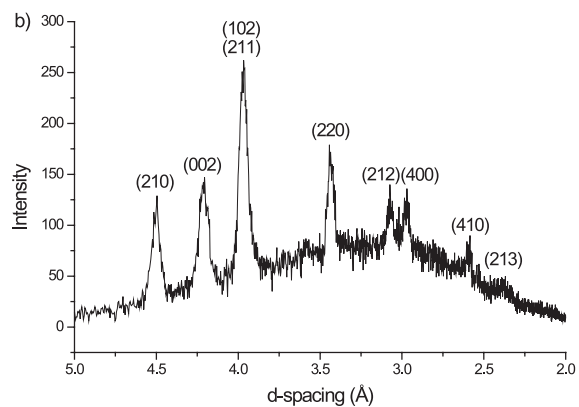


Hình 10. Đường cong kết tinh SAPO-5 (growth curve) với các nhiệt độ kết tinh khác nhau thể hiện qua cường độ pic đặc trưng cho mật phản xạ AFI (100) được tính toán từ phổ EDXRD trong dòng

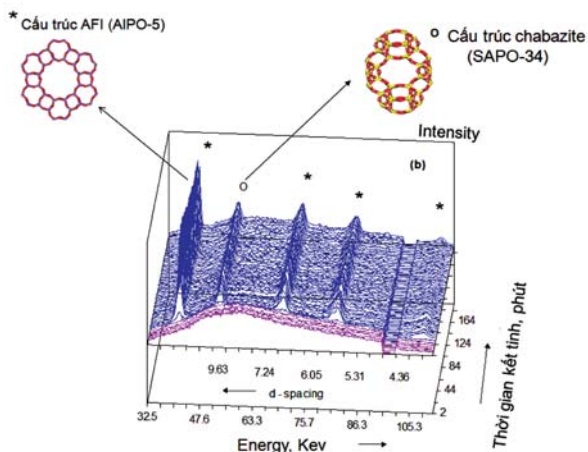
Đường cong kết tinh của SAPO-5 với các nhiệt độ kết tinh khác nhau cho thấy nhiệt độ kết tinh càng tăng thì thời gian cảm ứng (thời gian bắt đầu xuất hiện tinh thể đầu tiên) càng ngắn. Nếu nhiệt độ cao quá 185°C, theo các nghiên cứu trước đây [19] thì pha tinh thể AFI sẽ không bền và có khả năng bị sập cấu trúc, tạo nên các pha đặc như berlinite, cristobalite hay tridymite. Do vậy, chúng tôi không nghiên cứu nhiệt độ kết tinh cao hơn nhiệt độ này.



Hình 11. Sự xuất hiện một pha duy nhất SAPO-5 (họ AFI) tại nhiệt độ kết tinh 165°C với chất tạo cấu trúc TEA



Hình 12. Phổ EDXRD của SAPO-5 tổng hợp bằng chất tạo cấu trúc Indexed triethylamine (TEA) tại nhiệt độ 165°C sau 40 phút kết tinh. Tín hiệu được thu (a) từ detector phía dưới tại góc 1.286°2θ cố định và (b) từ detector giữa tại góc 4.076°2θ cố định. Thời gian thu tín hiệu trong vòng 1 phút. Năng lượng E đã được chuyển sang thông số d-spacing

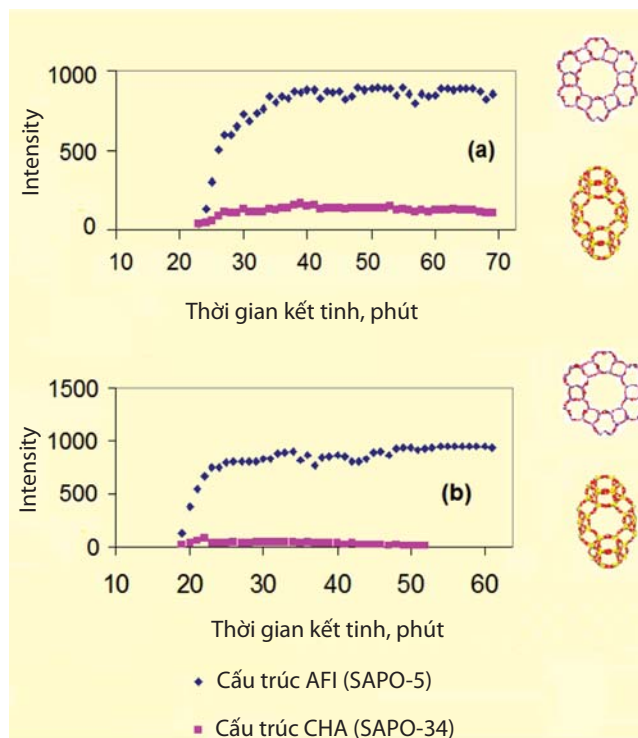


Hình 13. Sự cạnh tranh giữa 2 pha tinh thể SAPO-5 (họ AFI) và SAPO-34 (họ CHA) với cùng một chất tạo cấu trúc TEA giống nhau xuất hiện tại nhiệt độ kết tinh 185°C thể hiện qua phổ EDXRD trong dòng. Phần màu hồng là khoảng thời gian chưa xuất hiện các tinh thể

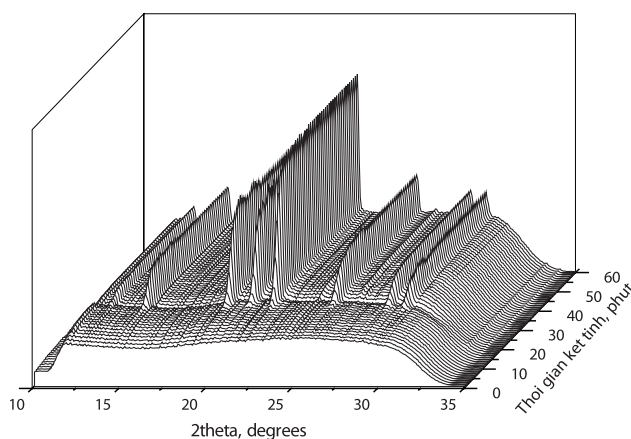
Phổ EDXRD trong Hình 11 và 12 cho thấy sự xuất hiện một pha duy nhất SAPO-5 (họ AFI) tại nhiệt độ kết tinh 165°C với chất tạo cấu trúc TEA. Nếu kết tinh ở nhiệt độ 175 hay 185°C thì các tinh thể SAPO-5 xuất hiện sớm hơn nhiều (20 - 23 phút) so với 165°C (27 phút) (Hình 10), nhưng lại xuất hiện gần như đồng thời pha tinh thể cạnh tranh CHA của SAPO-34 (Hình 13, 14). Điều này chứng tỏ nhiệt độ kết tinh cũng đóng vai trò chọn lọc pha tinh thể. Tuy nhiên, có thể thấy hàm lượng pha tinh thể cạnh tranh này nhỏ hơn rất nhiều so với pha tinh thể chính là SAPO-5.

Như vậy có thể thấy khi nhiệt độ kết tinh càng cao thì thời gian bắt đầu xuất hiện tinh thể SAPO-5 đầu tiên (hay còn gọi là thời gian cảm ứng) càng ngắn. Tuy nhiên, trong 3 nhiệt độ kết tinh được lựa chọn thì chỉ có nhiệt độ cao như 175 - 185°C có sự xuất hiện của pha SAPO-34 cạnh tranh với SAPO-5. Nhiệt độ càng cao thì hàm lượng pha SAPO-34 càng nhiều (Hình 14). Tại nhiệt độ 165°C không xuất hiện pha cạnh tranh SAPO-34 mà chỉ tồn tại một pha SAPO-5 duy nhất.

Đồng thời với việc thu tín hiệu SAXRD và EDXRD thì chúng tôi tiến hành đo phổ WAXRD. Phổ WAXRD trong Hình 15 cho thấy sự xuất hiện của bộ pic đặc trưng cho cấu trúc AFI của SAPO-5 trong thời gian kết tinh từ 0 - 60 phút tại nhiệt độ kết tinh 165°C. Có thể thấy, các mầm tinh thể SAPO-5 đã hoàn thiện sau gần 40 phút kết tinh. Độ tinh thể tăng dần và hoàn thiện lên thể hiện ở cường độ các pic đặc trưng tăng dần cho đến một thời gian nhất định thì không tăng nữa. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích từ phổ EDXRD phía trên.

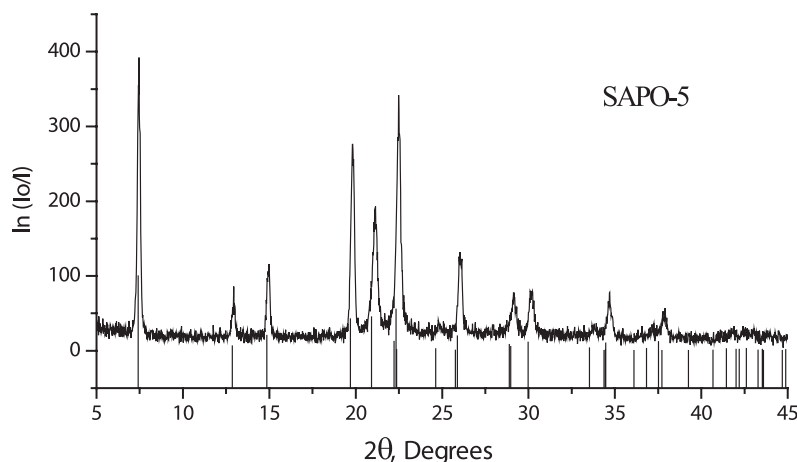


Hình 14. Sự cạnh tranh giữa 2 pha tinh thể SAPO-5 (họ AFI) và SAPO-34 (họ CHA) với cùng một chất tạo cấu trúc TEA giống nhau xuất hiện tại nhiệt độ kết tinh 175°C (a) và 185°C (b) thể hiện qua đường cong kết tinh. Tuy nhiên hàm lượng pha SAPO-34 là rất ít.



Hình 15. Sự hình thành mầm tinh thể SAPO-5 thể hiện qua phổ XRD trong dòng góc rộng (in-situ WAXRD) trong thời gian kết tinh từ 0 phút đến 60 phút tại nhiệt độ kết tinh 185°C

Hình 16 trình bày giản đồ nhiễu xạ XRD đơn tinh thể (crystal X-ray diffraction) của SAPO-5 sau thời gian kết tinh 60 phút tại nhiệt độ kết tinh 165°C với chất tạo cấu trúc TEA cho thấy sự hoàn thiện của hạt tinh thể, thể hiện ở độ sắc nét của các pic và đường nền rất phẳng.



Hình 16. Giản đồ nhiễu xạ XRD đơn tinh thể (crystal X-ray diffraction) của SAPO-5 sau thời gian kết tinh 60 phút tại nhiệt độ kết tinh 165°C với chất tạo cấu trúc TEA

IV. Kết luận

Như vậy, với một chất tạo cấu trúc nhất định (ví dụ là TEA) thì việc tăng giảm nhiệt độ kết tinh khi các điều kiện khác được giữ nguyên chính là công cụ để điều chỉnh độ chọn lọc pha tinh thể khi tổng hợp vật liệu SAPO-5. Nếu nhiệt độ kết tinh càng cao, thì thời gian bắt đầu xuất hiện tinh thể SAPO-5 đầu tiên (hay còn gọi là thời gian cảm ứng) càng ngắn. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ cao trên 175°C thì bắt đầu xuất hiện pha SAPO-34 (cấu trúc CHA) cạnh tranh với SAPO-5 (Cấu trúc AFI). Số liệu từ phổ EDXRD cho thấy, pha tinh thể này xuất hiện gần như đồng thời với SAPO-5. Nhiệt độ càng cao thì hàm lượng pha SAPO-34 càng nhiều, nhưng vẫn rất nhỏ so với pha tinh thể chính SAPO-5.

Việc tìm ra ảnh hưởng của nhiệt độ kết tinh tới sự chọn lọc pha tinh thể SAPO-5 bằng các phổ trong dòng sẽ giúp định hướng tốt và có lợi cho quá trình kết tinh. Trong các nghiên cứu tiếp theo, nhóm tác giả sẽ tiếp tục sử dụng các phổ trong dòng để nghiên cứu sự ảnh hưởng của chất tạo cấu trúc, hàm lượng Si đến sự hình thành mầm tinh thể SAPO-5.

Tài liệu tham khảo

1. Auroux, A.; Monaci, R.; Rombi, E.; Solinas, V.; Sorrentino, A.; Santacesaria, 2001. *Acid sites investigation of simple and mixed oxides by TPD and microcalorimetric techniques*. E. *Thermochimica Acta*, 379, p. 227.
2. Rey F., Sankar G., Thomas J.M., Barrett P.A., Lewis D.W., Catlow C.R.A. 1995. Synchrotron-based method

for the study of crystallization-templated formation of CoAlPO-5 catalyst. *Chem. Mater.* 7, p. 1435 - 1436.

3. Triantafyllidis, K. S.; Nalbandian, L.; Trikalitis, P. N.; Ladavos, A. K.; Mavromoustakos, T.; Nicolaidis, C. P., 2004. *Structural, compositional and acidic characteristics of nanosized amorphous or partially crystalline ZSM-5 zeolite-based materials*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 75, p. 89.

4. Argauer, R. J.; Landolt, G. R., 1969. 3,702, 886: US Patent.

5. Ovejero, G.; Grieken, R. V.; Uguina, M. A.; Serrano, D. P.; Melero, 1996. *J. A. Catalysis Letters*, 41, p. 69.

6. Armaroli, T.; Bevilacqua, M.; Trombetta, M.; Milella, F.; Gutierrez, A.; Ramirez, J.; Notari, B.; Willey, R. J.; Busca, G. 2001. *Applied Catalysis A: General*, 216, p. 59.

7. Tuel, A. 1995. *Zeolites*, 15, p. 228.

8. Louis, B.; Kiwi-Minsker, L., 2004. *Microporous and Mesoporous Materials*, 74, p. 171.

9. Treacy, M. M. J.; Higgins, J. B., 2001. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*; 4th ed.; Elsevier.

10. Wendelbo R., Akporiaye D., Andersen A., Dahl I.M., Mostad H.B., 1996. *Applied Catalysis A: General* 142, L197-L207.

11. Sang, S.; Chang, F.; Liu, Z.; He, C.; He, Y.; Xu, L., 2004. *Catalysis Today*, 93, p.729.

12. Freude, D.; Ernst, H.; Wolf, I. 1994. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 3, p. 271.

13. Peeters, M. P. J.; Kentgens, A. P. M., 1997. *A 27Al MAS, MQMAS and off-resonance nutation NMR study of aluminium containing silica-based sol-gel materials*. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 9, p. 203.

14. Okada, K.; Tomita, T.; Kameshima, Y.; Yasumori, A.; MacKenzie, K. J. D., 1999. *Journal of Colloid and Interface Science*, 219, p. 195.

15. Prakask, A. M.; Hartmann, M.; Zhu, Z.; Kevan, L., 2000. *Journal of Physical Chemistry B*, 104, p. 1610.

16. Tan, J.; Liu, Z.; Bao, X.; Liu, X.; Han, X.; He, C.; Zhai, R., 2002. *Crystallization and Si incorporation mechanisms of*

- SAPO-34. *Microporous and Mesoporous Materials*, 53, p. 97.
17. Freude, D.; Ernst, H.; Hunger, M.; Pfeifer, H., 1988. *Chemical Physics Letters*, 143, p. 477.
18. Lonyi, F.; Valyon, 2001, *J. Microporous and Mesoporous Materials*, 47, p. 293.
19. Weyda H., Lechert H., 1990. *Zeolites* 10, p. 251 - 258.
20. Davies A.T, Sankar G., Catlow C.R.A., Clark S.M., 1998. *J. Materials Research - Proceedings of 12th International Zeolite Conference* p. 1671 - 1678.
21. Salker, A. V.; Weisweiler, W., 2000. *Applied Catalysis A: General*, 203, p. 221.
22. Newalkar B.L., Kamath B.V., Jasra R.V., Bhat S.G.T., 1997. *Zeolites* p. 286 - 290.
23. Inui, T.; Matsuba, K.; Tanaka, Y., 1995. *Catalysis Today*, 23, p. 317.
24. Marchese L., Chen J., Thomas J.M., Salvatore C., Zecchina A., 1994. *J. Phys. Chem.* 98, p. 13350 - 13356.
25. Sankar G., Thomas J.M., Chen J., Wright P.A., Barrett P.A., Greaves G.N., Catlow C.R.A. 1995. *Nuclear Instruments and methods in physics research B*. 97, p. 37 - 40.
26. Kubelkova L, Cejka J., Novakova J., Bosacek V., Jirka I., Jiru P., 1989. *Studies in Surface Science and Catalysis* 49, p. 1203.
27. Karge H.G., Laniecki M., Ziolek M., Onyestyak G., Kiss A., Kleinschmidt P., Siray M. 1989. *Studies in Surface Science and Catalysis* 49, p. 1327.
28. Akolekar D.B. 1998. *Applied Catalysis A: General* 171, p. 261 - 272.
29. Urbina de Navarro C., Machado F., López M., Maspero D., Perez-Pariente J. 1995. *Zeolites* 15, p. 157-163.
30. Norby P., Hanson J.C. 1998. *Catalysis Today* 39, p. 301 - 309.
31. Cheng C. -F., He H., Klinowski J., 1995. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions* 91, 21, p. 3995 - 3999.
32. Canesson I., Arcon I., Caldarelli S., Tuel A. 1998. *On Microporous and Mesoporous Materials* 26, p. 117 - 131.
33. Lewis D.W., Catlow C.R.A., Thomas J.M. 1996. *Chemistry of Materials* 8, 5, p. 1112 - 1118.
34. Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher Ch. 1996. *Atlas of Zeolite Structure Types - 4th Edn.* Elsevier Publications.
35. Bennett J.M., Marcus B.K. 1990. *Innovation in Zeolite Materials Science* 269 - 279, Ed. P.J. Grobet et al., Elsevier Science Publishers.
36. Solomons T.W.G. 1988. *Organic Chemistry* 4th Edn. J. Wiley and Sons Ltd.
37. Garcia-Carmona J., Rodriguez-Clemente R., Gomez-Morales. 1998. *J. Advanced Materials* 10, 1, 46-50.
38. Liu Z., Xu W., Yang G., Xu R. 1998. *New insights into the crystallization mechanism of microporous AlPO₄-21*. *Microporous and Mesoporous Materials* 22, p. 33 - 41.
39. Montes C., Davis M.E., Murray B., Narayana M. 1990. *J. Phys. Chem.* 94, p. 6425 - 6430.
40. Uytterhoeven M.G., Schoonheydt R.A. 1992. *Proceedings 9th International Zeolite Conference* p. 329 - 336.



Ống phát tia X bên trong một máy gia tốc hạt nhân (Synchrotron)