Abstrak tesis yang dikemukakan kepada Senat Universiti Putra Malaysia sebagai memenuhi keperluan untuk ijazah Doktor Falsafah

Bi-Fe DOP DAN RAWATAN MEKANOKIMIA MANGKIN VANADIUM FOSFAT UNTUK PENGOKSIDAAN TERPILIH N-BUTANA KEPADA MALEIK ANHIDRIDA

Oleh

GOH CHEE KEONG

Jun 2006

Pengerusi: **Profesor Madya Taufiq Yap Yun Hin, PhD**

Fakulti: **Sains**

Pengenalan Bi-Fe sebagai dopan dan rawatan secara mekanokimia telah digunakan dalam penyediaan prekursor mangkin, $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ yang telah disintesiskan melalui penurunan $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ menggunakan isobutanol dan diikuti dengan pengkalsinan dalam aliran campuran *n*-butana/udara (0.75% *n*-butana dalam udara) untuk 75 j pada 673 K. Beberapa kaedah seperti XRD, SEM, ICP-AES, pengukuran luas permukaan, titratan redox, H_2-TPR dan O_2-TPD telah digunakan untuk mencirikan mangkin. Ciri-ciri kemangkinan untuk pengoksidaan terpilih *n*-butana juga telah dibuat. Keputusan eksperimen telah menunjukkan tambahan dopan Bi-Fe ke dalam kekisi mangkin vanadium fosfat telah mengurangkan luas permukaan mangkin, kecuali mangkin yang didop dengan kepekatan Bi yang lebih tinggi. Selain itu, mangkin dop Bi-Fe telah mengalakkan pembentukan fasa α_{II}-$VOPO_4$ dan sebagai akibatnya mengurangkan struktur $(VO)_2P_2O_7$. Ia didapati

bahawa morfologi mangkin dop Bi-Fe adalah dipengaruhi oleh nisbah dopan/V. Mangkin dop Bi-Fe adalah didapati memberi kesan buruk kepada penukaran *n*-butana. Walau demikian, selektiviti maleik anhidrida telah meningkat disebabkan oleh kewujudan lebih fasa V^{5+}. Saling-kait yang baik telah ddapati antara penukaran *n*-butana dengan jumlah spesies oksigen yang berkaitan dengan fasa V^{4+}. Rawatan secara mekanokimia menggunakan tenaga tinggi kisaran bebola pada prekursor mangkin, $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ telah meningkatkan FWHM dan mengurangkan saiz hablur dan sebagai akibatnya meningkatkan luas permukaan mereka. Walau demikian, kisaran lebih lama kepada 120 min telah menyebabkan penurunan dalam luas permukaan mangkin yang disebabkan oleh penggumpulan semula bahan. Morfologi mangkin yang berbentuk ros telah hilang selepas proses pengisaran. Kisaran bebola untuk 60 min menunjukkan peningkatan reaktiviti dan mobiliti kekisi oksigen dengan merendahkan suhu penurunan dan menggalakkan lebih banyak amaun spesies oksigen telah dilepaskan. Penambahan spesies oksigen berkait dengan fasa V^{4+} yang saling-kait kepada aktiviti mangkin dan spesies oksigen berkait dengan V^{5+} yang lebih sedikit juga menyumbang kepada aktiviti. Dalam kes yang menggunakan media kisaran berlainan, mangkin kisaran dalam medium kering mengurangkan luas permukaan yang disebabkan oleh timbunan pepejal yang pecah, di mana ia mungkin merupakan sumbangan utama sifat kemangkinan yang lemah. Penggunaan larutan seperti sikloheksana dan etanol memperbaiki luas permukaan dan morfologi mangkin. Mangkin yang 30 min kisaran dalam etanol menunjukkan selektiviti maleik anhidrida paling tinggi dibandingkan mangkin yang tidak dikisar atau dikisar dalam medium kering dan

sikloheksana di bawah keadaan yang sama. Walau demikian, sikloheksana adalah didapati larutan yang paling baik untuk penukaran *n*-butana untuk bahan yang 30 min kisaran.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to acknowledge my sincere appreciation to my supervisor, Assoc. Prof. Dr. Taufiq Yap Yun Hin for his supervision, invaluable advice, guidance and assistance throughout the course of this work. My special thanks also dedicated to my co-supervisors, Prof. Dr. Mohd. Zobir Hussein and Assoc. Prof. Dr. Irmawati Ramli. Their support has made this work possible.

Especially I wish to thank my wife, Lau Hooi Hong for her love, support and contributions in my life. I would like to express my gratitude to my loving and understanding family, especially my father, mother and grandmother for their support, encouragement and patience throughout the years.

My sincere thanks also extended to Assoc. Prof. Dr. Fauziah Othman, Mr. Ho and Pn. Faridah from Electron Microscopy Unit, Institute of Bioscience for their technical help and advice in running SEM analyses as well as Prof. Graham Hutchings from Cardiff University, UK for catalytic test data. Special thanks are also extended to all the laboratory assistants in Chemistry Department, Faculty of

Science, who contribute directly or indirectly in my research. Not forgetting to my lab-mates and friends who have given their help unselfishly in one way or another.

The financial support from the Ministry of Science, Technology and Innovation (MOSTI) through PASCA Scholarship is acknowledged.

I certify that an Examination Committee has met on 12th June 2006 to conduct the final examination of Goh Chee Keong on his Doctor of Philosophy thesis entitled "Bi-Fe Doping and Mechanochemical Treatment of Vanadium Phosphate Catalysts for Selective Oxidation of N-butane to Maleic Anhydride" in accordance with Universiti Pertanian Malaysia (Higher Degree) Act 1980 and Universiti Pertanian Malaysia (Higher Degree) Regulations 1981. The Committee recommends that the candidate be awarded the relevant degree. Members of the Examination are as follows:

Annuar Kassim, PhD
Professor
Faculty of Science
Universiti Putra Malaysia
(Chairman)

Zulkarnain Zainal, PhD
Professor
Faculty of Science
Universiti Putra Malaysia
(Internal Examiner)

Mohd Zaizi Desa, PhD
Associate Professor
Faculty of Science
Universiti Putra Malaysia
(Internal Examiner)

Halimanton Hamdan, PhD
Professor
Ibnu Sina Institute for Fundamental Science Studies
Universiti Teknologi Malaysia
(External Examiner)

HASANAH MOHD GHAZALI, PhD
Professor/Deputy Dean
School of Graduate Studies
Universiti Putra Malaysia

Date:

This thesis submitted to the Senate of Universiti Putra Malaysia and has been accepted as fulfilment of the requirement for the degree of Doctor of Philosophy. Members of the Supervisory Committee are as follows:

Taufiq Yap Yun Hin, PhD
Associate Professor
Faculty of Science
Universiti Putra Malaysia
(Chairman)

Irmawati Binti Ramli, PhD
Associate Professor
Faculty of Science
Universiti Putra Malaysia
(Member)

Mohd. Zobir Bin Hussein, PhD
Professor
Faculty of Science
Universiti Putra Malaysia
(Member)

AINI IDERIS, PhD

Professor/Dean
School of Graduate Studies
Universiti Putra Malaysia

Date:

DECLARATION

I hereby declare that the thesis is based on my original work except for quotations and citations which have been duly acknowledged. I also declare that it has not been previously or concurrently submitted for any other degree at UPM or other institutions.

_____

GOH CHEE KEONG

Date: 22 October 2006

TABLE OF CONTENTS