

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO TẬP ĐOÀN HÓA CHẤT VIỆT NAM

VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM

PHẠM THỊ HOA

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP XÚC TÁC Me-O-W (Me: Si, Ti,
Zr) VÀ ỨNG DỤNG CHO CHUYỂN HÓA FRUCTOSE
THÀNH 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL**

Chuyên ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 9.44.01.14

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Nguyễn Thanh Bình

TS. Đặng Thị Thúy Hạnh

Hà Nội-2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn của các giáo viên hướng dẫn và sự hỗ trợ của các đồng nghiệp. Các kết quả được trình bày trong luận án là trung thực, khách quan.

Tôi xin cam đoan rằng mọi sự giúp đỡ cho việc thực hiện luận án đã được cảm ơn, các thông tin trích dẫn trong luận án này đều được ghi rõ nguồn gốc.

Hà Nội, ngày tháng năm 2023
Tác giả

Phạm Thị Hoa

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc đến **PGS. TS. Nguyễn Thanh Bình** và **TS. Đặng Thị Thúy Hạnh** đã tận tình chỉ bảo, gợi mở những ý tưởng khoa học, hướng dẫn em trong suốt thời gian nghiên cứu luận án bằng tất cả tâm huyết và sự quan tâm hết mực của Thầy, Cô.

Em xin trân trọng cảm ơn cô **GS.TS. Vũ Thị Thu Hà** cùng các thầy cô và các anh chị em đồng nghiệp phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc hóa dầu, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam đã tạo điều kiện tốt nhất để em có thể hoàn thành luận án.

Em xin trân trọng cảm ơn thầy GS. Phạm Minh Doãn, Viện Albi, Đại học Toulouse, Cộng hòa Pháp đã tận tình giúp đỡ em trong quá trình nghiên cứu.

Em cũng xin trân trọng cảm ơn các thầy cô khoa Hóa học và Bộ môn Hóa dầu, trường Đại học khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội đã tạo điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình nghiên cứu.

Tôi xin chân thành cảm ơn các anh chị em Bộ môn Hóa học, Viện Môi trường, trường Đại học Hàng hải Việt Nam đã luôn giúp đỡ, tạo điều kiện tốt nhất cho tôi về mặt thời gian để tôi có thể thuận lợi hoàn thành luận án.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn đến những người bạn hiện đang công tác tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã nhiệt tình tìm kiếm những tài liệu mới nhất và giúp đỡ tôi trong quá trình phân tích, thảo luận tìm ra mối quan hệ giữa cấu trúc vật liệu và hoạt tính xúc tác, để tôi có thể hoàn thành tốt luận án của mình.

Cuối cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến gia đình, bạn bè, những người luôn bên cạnh hỗ trợ, khuyến khích, động viên, giúp đỡ tôi hoàn thành luận án.

Hà Nội, ngày tháng năm 2023

Tác giả

Phạm Thị Hoa

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC KÝ HIỆU VÀ CHỮ CÁI VIẾT TẮT	viii
DANH MỤC HÌNH VẼ	x
DANH MỤC CÁC BẢNG	xiii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	3
1.1. Fructose và những carbohydrat khác có nguồn gốc từ sinh khối	3
1.1.1. Sinh khối.....	3
1.1.2. Fructose	4
1.1.2.1. Cấu trúc phân tử fructose.....	4
1.1.2.2. Tính chất hóa học của fructose	4
1.1.3. Những hexose khác có nguồn gốc từ sinh khối.....	5
1.1.3.1. Glucose.....	5
1.1.3.2. Galactose.....	5
1.1.3.3. Mannose	6
1.2. Tổng quan về 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF)	6
1.2.1. Giới thiệu về 5-Hydroxymethylfurfural.....	6
1.2.2. Ứng dụng của 5-HMF	7
1.3. Các quá trình hóa học tạo thành 5-HMF trên xúc tác acid	11
1.3.1. Tổng hợp 5-HMF từ những nguồn nguyên liệu khác nhau.....	11
1.3.1.1. Tổng hợp 5-HMF từ fructose.....	11
1.3.1.2. Tổng hợp 5-HMF từ glucose	12
1.3.1.3. Chuyển hóa cellulose thành 5-HMF	13
1.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp 5-HMF	14
1.3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ các chất tham gia phản ứng.....	14
1.3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian.....	14
1.3.2.3. Ảnh hưởng của dung môi.....	18

1.4. Xúc tác acid dị thể cho tổng hợp 5-HMF.....	19
1.4.1. Giới thiệu chung	19
1.4.2. Xúc tác trên cơ sở WO ₃	25
1.4.2.1. Giới thiệu về vật liệu WO ₃	25
1.4.2.2. Ứng dụng của các xúc tác trên cơ sở WO ₃ trong tổng hợp nhiên liệu	26
1.4.3. Xúc tác trên cơ sở một số chất mang oxide.....	28
1.4.3.1. Xúc tác trên cơ sở oxit SiO ₂	28
1.4.3.2. Xúc tác trên cơ sở TiO ₂	30
1.4.3.3. Xúc tác trên cơ sở ZrO ₂	32
1.4.3.4. Tổng quan về vật liệu oxide hỗn hợp MeO ₂ -WO ₃ (Me: Si, Ti, Zr) ...	34
1.5. Các phương pháp tổng hợp xúc tác	38
1.5.1. Phương pháp sol-gel.....	38
1.5.2. Phương pháp kết tủa-đồng kết tủa.....	40
1.5.3. Phương pháp kết tinh thủy nhiệt	41
1.5.4. Phương pháp ngâm tẩm dung dịch.....	41
1.6. Kết luận tổng quan nghiên cứu	42
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU...44	
2.1. Thực nghiệm.....	44
2.1.1. Hóa chất.....	44
2.1.2. Các quy trình tổng hợp vật liệu	44
2.1.2.1. Quy trình tổng hợp vật liệu Me-O-W (Me: Zr, Ti, Si)	44
2.1.2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu WO ₃ /MeO ₂ (Me: Zr, Ti, Si)	45
2.1.3. Quy trình tái sinh xúc tác Me-O-W (Me: Zr, Ti, Si).....	45
2.2. Các phương pháp nghiên cứu.....	46
2.2.1. Các phương pháp đặc trưng xúc tác	46
2.2.1.1. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD).....	46
2.2.1.2. Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR.....	46
2.2.1.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)	47
2.2.1.4. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua TEM (Transmission Electronic Microscopy)	47

2.2.1.5. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)	47
2.2.1.6. Phương pháp phân tích nhiệt (TGA).....	48
2.2.1.7. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ N ₂	48
2.2.1.8. Phương pháp phổ điện tử quang tia X (XPS)	49
2.2.1.9. Phương pháp khử hấp phụ amoniac theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH ₃)	49
2.2.2. Phương pháp đánh giá hiệu suất chuyển hóa của xúc tác	50
2.2.2.1. Quy trình phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF	50
2.2.2.2. Đánh giá hiệu suất phản ứng.....	50
2.2.2.3. Phương pháp sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC).....	51
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	53
3.1. Vật liệu xúc tác Si-O-W	53
3.1.1. Kết quả đặc trưng của vật liệu Si-O-W	53
3.1.1.1. Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của vật liệu Si-O-W.....	53
3.1.1.2. Giảm đồ XRD của vật liệu SiO ₂ , WO ₃ và Si-O-W	54
3.1.1.3. Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu SiO ₂ , WO ₃ và Si-O-W	54
3.1.1.4. Hình vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu vật liệu SiO ₂ , WO ₃ và Si-O-W	55
3.1.1.5. Phổ SEM-EDS của vật liệu Si-O-W	56
3.1.1.6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ của vật liệu WO ₃ , SiO ₂ và Si ₉ W ₁	58
3.1.1.7. Giảm đồ TPD-NH ₃ của vật liệu WO ₃ và Si ₉ W ₁	59
3.1.1.8. Phổ XPS của vật liệu Si-O-W	61
3.1.2. Đánh giá hoạt tính của chất xúc tác Si-O-W	61
3.1.2.1. Đánh giá hiệu suất chuyển hóa của hệ chất xúc tác Si-O-W	61
3.1.2.2. Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên chất xúc tác Si ₉ W ₁	62
3.1.2.3. Đánh giá độ bền của chất xúc tác Si ₉ W ₁ trong chuyển hóa fructose thành 5-HMF.....	65
3.2. Vật liệu xúc tác Ti-O-W	66
3.2.1. Các kết quả đặc trưng của vật liệu Ti-O-W.....	66

3.2.1.1. Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của mẫu tiền chất vật liệu W-O-Ti.....	66
3.2.1.2. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu Ti-O-W.....	66
3.2.1.3. Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu Ti-O-W	67
3.2.1.4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu Ti-O-W	68
3.2.1.5. Phổ SEM-EDX của vật liệu Ti-O-W	70
3.2.1.6. Đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ của vật liệu Ti-O-W	71
3.2.1.7. Giảm đồ TPD-NH ₃ của vật liệu WO ₃ và Ti-O-W.....	73
3.2.1.8. Phổ XPS của mẫu vật liệu Ti-O-W.....	74
3.2.2. Đánh giá hoạt tính của chất xúc tác Ti-O-W.....	75
3.2.2.1. Đánh giá hiệu suất chuyển hóa của chất xúc tác Ti-O-W.....	75
3.2.2.2. Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên xúc tác Ti ₉ W ₁	76
3.2.2.3. Đánh giá độ bền của chất xúc tác Ti ₉ W ₁	78
3.3. Vật liệu xúc tác Zr-O-W.....	78
3.3.1. Kết quả đặc trưng của vật liệu Zr-O-W.....	78
3.3.1.1. Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của vật liệu Zr-O-W	78
3.3.1.2. Kết quả đặc trưng nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu ZrO ₂ , WO ₃ và Zr-O-W.....	79
3.3.1.3. Phổ hồng ngoại FT-IR của vật liệu Zr-O-W	80
3.3.1.4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu Zr-O-W	81
3.3.1.5. Phổ SEM-EDS của vật liệu Zr-O-W.....	85
3.3.1.6. Đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ của vật liệu Zr-O-W	86
3.3.1.7. Giảm đồ TPD-NH ₃ của vật liệu WO ₃ và Zr-O-W.....	87
3.3.1.8. Kết quả phân tích phổ XPS của vật liệu Zr-O-W	89
3.3.2. Đánh giá hoạt tính của hệ chất xúc tác Zr-O-W.....	89
3.3.2.1. Đánh giá hiệu suất chuyển hóa của hệ chất xúc tác Zr-O-W.....	89
3.3.2.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên chất xúc tác Zr ₉ W ₁	91
3.3.2.3. Đánh giá độ bền của chất xúc tác Zr ₉ W ₁	93

3.4. So sánh hiệu năng các vật liệu Me-O-W	94
3.4.1. Giới thiệu chung	94
3.4.2. Kết quả đặc trưng của vật liệu Me ₉ W ₁ (Me = Si, Ti, Zr).....	94
3.4.5. So sánh về hiệu quả xúc tác.....	96
3.5. Đề xuất cơ chế phản ứng khử nước của fructose thành 5-HMF	98
KẾT LUẬN.....	101
NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	102
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ	103
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	105
PHỤ LỤC.....	119

DANH MỤC KÝ HIỆU VÀ CHỮ CÁI VIẾT TẮT

STT	Ký hiệu viết tắt	Nội dung viết tắt	Nghĩa tiếng Anh
1	Si ₁ W ₉	Tỉ lệ mol Si:W=1:9	
2	Si ₃ W ₇	Tỉ lệ mol Si:W=3:7	
3	Si ₅ W ₅	Tỉ lệ mol Si:W=5:5	
4	Si ₇ W ₃	Tỉ lệ mol Si:W=7:3	
5	Si ₉ W ₁	Tỉ lệ mol Si:W=9:1	
6	Ti ₁ W ₉	Tỉ lệ mol Ti:W=1:9	
7	Ti ₃ W ₇	Tỉ lệ mol Ti:W=3:7	
8	Ti ₅ W ₅	Tỉ lệ mol Ti:W=5:5	
9	Ti ₇ W ₃	Tỉ lệ mol Ti:W=7:3	
10	Ti ₉ W ₁	Tỉ lệ mol Ti:W=9:1	
11	Zr ₁ W ₉	Tỉ lệ mol Zr:W=1:9	
12	Zr ₃ W ₇	Tỉ lệ mol Zr:W=3:7	
13	Zr ₃ W ₅	Tỉ lệ mol Zr:W=5:5	
14	Zr ₇ W ₃	Tỉ lệ mol Zr:W=7:3	
15	Zr ₉ W ₁	Tỉ lệ mol Zr:W=9:1	
16	TZ9	9ZrO ₂ /WO ₃ (phương pháp ngâm tẩm)	
17	TT9	9TiO ₂ /WO ₃ (phương pháp ngâm tẩm)	
18	TS9	9SiO ₂ /WO ₃ (phương pháp ngâm tẩm)	
19	BMIM	1-butyl-3-methylimidazolium	1-butyl-3-methylimidazolium
20	BET	Diện tích bề mặt riêng	Brunauer Emmett Teller
21	BJH	Phân bố mao quản của vật liệu	Barrett-Joyner-Halenda
22	DMF	Dimethyl formamide	Dimethyl formamide
23	DMSO	Dimethyl sulfoxide	Dimethyl sulfoxide
24	EDX (EDS)	Phương pháp phổ năng lượng tia X	Energy dispersive X-ray spectroscopy
25	FTIR	Phổ hồng ngoại	Fourier transform infrared
26	HMF	Hydroxymethylfurfural	Hydroxymethylfurfural
27	IUPAC	Liên minh quốc tế về hóa học cơ bản và hóa học ứng dụng	International Union of Pure and Applied Chemistry
28	LA	Levulinic acid	Levulinic acid
29	MIBK	Methyl isobutyl ketone	Methyl isobutyl ketone
30	NMP	N-methyl-2-pirolidone	N-methyl-2-pirolidone
31	SEM	Hiển vi điện tử quét	Scanning Electron Microscopy

32	TGA	Phân tích nhiệt	Thermogravimetric analysis
33	TEM	Hiển vi điện tử truyền qua	Transmission Electron Microscopy
34	HRTEM	Hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao	High resolution Transmission Electron Microscopy
35	STEM - HAADF	Ảnh hiển vi điện tử truyền qua trường tối	High angle annular dark field
36	XPS	Quang phổ điện tử tia X	X-ray photoelectron
37	XRD	Nhiễu xạ tia X	X-ray Diffraction

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Thành phần cấu tạo của sinh khối vỏ cây[2].....	3
Hình 1.2. Các dạng tồn tại của fructose trong dung dịch.....	4
Hình 1.3. Các dạng tồn tại của glucose trong dung dịch[12].....	5
Hình 1.4. Công thức cấu tạo của 5- hydroxymethyl furfural (5-HMF)[15]	6
Hình 1.5. Các sản phẩm chuyển hóa từ 5-HMF[15].....	8
Hình 1.6. Ứng dụng của các sản phẩm chuyển hóa từ 5-HMF.....	8
Hình 1.7. Sơ đồ chuyển hóa HMF thành DMF [17]	9
Hình 1.8. Một số sản phẩm dùng làm nhiên liệu	10
Hình 1.9. Phản ứng khử nước của fructose thành 5-HMF [4]	11
Hình 1.10. Sơ đồ con đường chuyển hóa fructose thành 5-HMF [4]	11
Hình 1.11. Cơ chế tách ba phân tử nước của fructose thành 5-HMF [35].....	11
Hình 1.12. Cơ chế phản ứng tạo acid levulinic từ 5-HMF [35][36][37].....	12
Hình 1.13. Cơ chế phản ứng tạo humins từ 5-HMF [36].....	12
Hình 1.14. Cơ chế phản ứng chuyển hóa glucosơ thành 5-HMF [38].....	13
Hình 1.15. Quá trình chuyển hóa cellulose thành 5-HMF	14
Hình 1.16. Độ chuyển hóa fructose (a) và hiệu suất tạo 5-HMF (b) trong khoảng nhiệt độ 140–170°C [41].....	15
Hình 1.17. Độ chuyển hóa fructose (a) và độ chọn lọc 5-HMF (b) ở các thời gian phản ứng khác nhau [41].....	15
Hình 1.18. Hiệu suất tạo 5-HMF từ fructose trong dung môi nước ở các nhiệt độ khác nhau [42]	16
Hình 1.19. Hiệu suất tạo 5-HMF từ fructose trong dung môi DMSO ở các nhiệt độ khác nhau[42].....	16
Hình 1.20. Ảnh hưởng của (a) nhiệt độ phản ứng, (b) thời gian phản ứng đến độ chuyển hóa fructose thành 5-HMF sử dụng chất xúc tác Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SO ₃ H[40]...	17
Hình 1.21. Cấu trúc hexagonal (a) và monoclinic (b) của WO ₃ [58].....	26
Hình 1.22. Mô hình các dạng cấu trúc WO ₃ trên chất mang.....	35
Hình 1.23. Hình ảnh các tâm acid Bronsted và Lewis và sự kết hợp giữa chúng	36
Hình 1.24. Quá trình chế tạo vật liệu ceramic bằng phương pháp sol-gel[106].....	40
Hình 1.25. Mô hình phương pháp thủy nhiệt [107].	41
Hình 2.1. Sơ đồ mô tả quy trình tổng hợp vật liệu Me-O-W	44
Hình 2.2. Sơ đồ mô tả quy trình tổng hợp vật liệu ZrO ₂ /WO ₃	45
Hình 2.3. Đường chuẩn của HMF.....	52
Hình 3.1. Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của vật liệu Si ₅ W ₅	53
Hình 3.2. Giảm đồ XRD của vật liệu WO ₃ , SiO ₂ và Si-O-W	54
Hình 3.3. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu SiO ₂ , WO ₃ và Si-O-W	55

Hình 3.4. Ảnh TEM của các mẫu vật liệu Si_5W_5 và Si_9W_1	56
Hình 3.5. Kết quả đo SEM- EDX mẫu Si_9W_1	57
Hình 3.6. Hình ảnh SEM - mapping của Si_9W_1	58
Hình 3.7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của vật liệu WO_3 , SiO_2 và Si_9W_1	59
Hình 3.8. Giảm đồ TPD- NH_3 của vật liệu WO_3 và Si_9W_1	60
Hình 3.9. Phổ XPS của $\text{O}1s$ (A); $\text{Si} 2p$ (B) và $\text{W}4f$ (C) của mẫu Si_9W_1	61
Hình 3.10. Ảnh hưởng của hệ chất xúc tác Si-O-W đến hiệu suất hình thành sản phẩm 5-HMF	62
Hình 3.11. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên xúc tác Si_9W_1	63
Hình 3.12. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất tạo thành 5-HMF trên xúc tác Si_9W_1	64
Hình 3.13. Ảnh hưởng của nồng độ fructose đến hiệu suất phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên xúc tác Si_9W_1	65
Hình 3.14. Độ bền của chất xúc tác Si_9W_1 trong quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF	65
Hình 3.15. Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của tiền chất vật liệu Ti_9W_1	66
Hình 3.16. Giảm đồ XRD của các mẫu vật liệu WO_3 , TiO_2 và Ti-O-W	67
Hình 3.17. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu WO_3 , TiO_2 và Ti-O-W	68
Hình 3.18. Ảnh SEM của vật liệu Ti-O-W	69
Hình 3.19. Ảnh TEM của vật liệu Ti-O-W (A), (B) Ti_5W_5 và (C), (D) Ti_9W_1	70
Hình 3.20. Phổ SEM- EDX mẫu Ti_9W_1	70
Hình 3.21. Ảnh SEM-mapping của vật liệu Ti-O-W	71
Hình 3.22. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của vật liệu Ti_9W_1	72
Hình 3.23. Giảm đồ TPD- NH_3 của các vật liệu WO_3 và Ti_9W_1	73
Hình 3.24. Phổ XPS của $\text{O}1s$ (A); $\text{Ti}2p$ (B) và $\text{W}4f$ (C) của mẫu Ti_9W_1	74
Hình 3.25. Ảnh hưởng của tỷ lệ $\text{W}:\text{Ti}$ trong chất xúc tác Ti-O-W đến hiệu suất hình thành sản phẩm 5-HMF.....	75
Hình 3.26. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất tạo thành 5-HMF trên chất xúc tác Ti_9W_1	76
Hình 3.27. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất tạo 5-HMF trên xúc tác Ti_9W_1	77
Hình 3.28. Ảnh hưởng của nồng độ fructose đến hiệu suất tạo 5-HMF trên xúc tác Ti_9W_1	77
Hình 3.29. Độ bền của chất xúc tác Ti_9W_1 trong quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF	78
Hình 3.30. Đường TGA của tiền chất tổng hợp vật liệu Zr_3W_7	79

Hình 3.31. Giảm đồ XRD góc hẹp (A) và góc rộng (B) của các mẫu vật liệu WO ₃ , ZrO ₂ và Zr-O-W	80
Hình 3.32. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu ZrO ₂ , WO ₃ và Zr-O-W	81
Hình 3.33. Ảnh SEM của các vật liệu ZrO ₂ , WO ₃ và Zr-O-W	82
Hình 3.34. Ảnh TEM của các mẫu vật liệu Zr-O-W	83
Hình 3.35. Ảnh HRTEM (A, B), STEM-HAADF (C,D) và STEM-MAPPING (E, F, G, H) của mẫu vật liệu Zr ₉ W ₁	85
Hình 3.36. Phổ SEM-EDS của vật liệu Zr ₅ W ₅	85
Hình 3.37. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N ₂ và (B) đường phân bố mao quản của vật liệu ZrO ₂ , WO ₃ và Zr-O-W	86
Hình 3.38. Giảm đồ TPD-NH ₃ của vật liệu WO ₃ và Zr-O-W	88
Hình 3.39. Phổ XPS của O1s (A); Zr3d (B) và W4f (C) của mẫu Zr ₉ W ₁	89
Hình 3.40. Ảnh hưởng của tỷ lệ Zr/W trong chất xúc tác Zr-O-W đến hiệu suất sản phẩm 5-HMF	90
Hình 3.41. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên chất xúc tác Zr ₉ W ₁	91
Hình 3.42. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên xúc tác Zr ₉ W ₁	92
Hình 3.44. Độ bền của chất xúc tác Zr ₉ W ₁ trong quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF	93
Hình 3.45. Giảm đồ XRD góc rộng của các mẫu vật liệu Me ₉ W ₁ (Me: Si, Ti, Zr) (A) và các mẫu vật liệu WO ₃ /MeO ₂ so sánh (B)	94
Hình 3.46. Ảnh TEM, STEM-HAADF và XPS của vật liệu Zr ₉ W ₁ (A, D, G), Ti ₉ W ₁ (B, E, H), Si ₉ W ₁ (C, F, I).	95
Hình 3.47. Hiệu suất HMF trên xúc tác Me ₉ W ₁ (Me: Si, Ti, Zr) và WO ₃ /MeO ₂ tổng hợp bằng phương pháp ngâm tẩm	97
Hình 3.48. Cơ chế tách phân tử nước thứ nhất từ fructose	98
Hình 3.49. Cơ chế tách phân tử nước thứ hai	99
Hình 3.50. Cơ chế tách phân tử nước thứ ba tạo thành 5-HMF	100

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Tính chất vật lý của 5-HMF [15].....	7
Bảng 1.2. Ảnh hưởng của dung môi đến hiệu quả chuyển hóa fructose thành sản phẩm 5-HMF[40].	18
Bảng 1.3. Hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF sử dụng chất xúc tác GO và các dung môi khác nhau[43].	19
Bảng 1.4. Một số xúc tác dị thể trong tổng hợp 5-HMF trong dung môi hữu cơ	24
Bảng 1.5. Các xúc tác dị thể chứa oxide WO_3 trong tổng hợp 5-HMF trong dung môi hữu cơ.....	28
Bảng 1.6. Các xúc tác dị thể chứa oxide SiO_2 trong tổng hợp 5-HMF trong dung môi hữu cơ.....	29
Bảng 1.7. Các xúc tác dị thể chứa oxide TiO_2 trong tổng hợp 5-HMF trong dung môi hữu cơ.....	32
Bảng 1.8. Các xúc tác dị thể chứa oxide ZrO_2 trong tổng hợp 5-HMF trong dung môi hữu cơ.....	34
Bảng 1.9. Các xúc tác dị thể chứa hỗn hợp oxide Me-O-W trong tổng hợp hữu cơ .	37
Bảng 3.1. Thành phần mẫu xúc tác Si_9W_1	57
Bảng 3.2. Kết quả đo Hấp phụ - giải hấp N_2 và TDP- NH_3 của các mẫu WO_3 và Si_9W_1	60
Bảng 3.3. Thành phần mẫu xúc tác Ti_9W_1	70
Bảng 3.4. Lượng NH_3 giải hấp ở các nhiệt độ khác nhau của các mẫu WO_3 và WO_3-TiO_2 (Ti_9W_1)	74
Bảng 3.5. Tỷ lệ mol Zr/W của các vật liệu Zr-O-W	86
Bảng 3.6. Các thông số hóa lý của vật liệu ZrO_2 , WO_3 và Zr-O-W.....	87
Bảng 3.7. Lượng NH_3 giải hấp ở các nhiệt độ khác nhau của WO_3 và Zr_9W_1	88

MỞ ĐẦU

Sử dụng nguồn nhiên liệu hóa thạch gây tác hại lớn đến môi trường sinh thái, làm cạn kiệt nguồn năng lượng không thể tái tạo khiến loài người phải đối mặt với thách thức lớn [1]. Bên cạnh đó, việc sử dụng nhiên liệu hóa thạch cũng gây ra vấn đề nóng lên toàn cầu với sự phát thải khí CO₂. Để giải quyết vấn đề trên, các nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo, thân thiện với môi trường đã được tìm kiếm thay thế, nhiên liệu sinh học chính là một trong các nguồn nguyên liệu đó. Ngày nay, cellulose có nguồn gốc từ rơm rạ, bã mía, các cây trồng không cho lương thực sẵn, rẻ tiền là nguồn nguyên liệu để sản xuất ra các sản phẩm nhiên liệu tái tạo hoặc các hóa chất khác [2], [3]. Một trong số các hướng chuyển hóa này là đi qua chuỗi phản ứng từ cellulose/lignocellulose thủy phân thành glucose, tiếp theo bởi quá trình đồng phân hóa glucose thành fructose, rồi từ đó thực hiện phản ứng tách ba phân tử nước nhờ xúc tác acid để tạo ra 5-hydroxymethylfurfural(5-HMF)[3]. Hợp chất 5-HMF được coi là một trong những hóa chất nền tảng tiềm năng có thể được sử dụng để sản xuất nhiều loại sản phẩm khác nhau. Ví dụ, quá trình oxy hóa 5-HMF trên chất xúc tác kim loại để sản xuất acid 2,5-furandicarboxylic (FDCA), một hóa chất đã được đề xuất thay thế cho acid terephthalic được sử dụng để sản xuất polyethyleneterephthalate (PET) và polybutyleneterephthalate (PBT) [4]. 5-HMF cũng có thể được hydro hóa để tạo ra 5-ethoxymethylfurfural, một phụ gia nhiên liệu có mật độ năng lượng cao và các đặc tính tương đương với ethanol. Quá trình khử 5-HMF có thể được chuyển thành 2,5-dihydroxymethylfural (DHMF) và 2,5-bis(hydroxymethyl) tetrahydrofural, có thể được sử dụng để sản xuất polyester [5].

Quá trình tổng hợp 5-HMF từ fructose có thể xảy ra thông qua phản ứng tách nước có hoặc không có chất xúc tác acid [6]. Tuy nhiên, phản ứng tách nước từ fructose thành 5-HMF đã được rất nhiều các tác giả nghiên cứu trên các xúc tác đồng thể như các acid vô cơ HCl, H₃PO₄ hay các acid Lewis là muối như AlCl₃, SnCl₄, CrCl₂[3], [4], [7]. Như vậy, tính acid của chất xúc tác đóng một vai trò quan trọng đối với hiệu suất phản ứng khử fructose. Một số phản ứng cũng được quan tâm nghiên cứu với các chất xúc tác dị thể như các nhóm xúc tác siêu acid (ZrO₂/SO₄²⁻, Al₂O₃-ZrO₂/SO₄²⁻), dị đa acid H₃PW₁₂O₄₀, nhựa trao đổi ion (Amberlyst 15), oxide (TiO₂-ZrO₂) [8]. Giữa xúc tác acid đồng thể và acid dị thể, hệ xúc tác acid đồng thể có thể chuyển hóa fructose thành 5-HMF hiệu suất cao nhưng có những hạn chế như không thu hồi được xúc tác, ăn mòn thiết bị và gây ô nhiễm môi trường. Xu hướng mới hiện nay là sử dụng các hệ xúc tác acid dị thể do những ưu việt như có khả năng thu hồi tái sử dụng, thân thiện môi trường hơn đồng thời có thể đạt hiệu suất cao. Gần đây, các chất xúc tác dị thể như WO₃ được biết đến như một xúc tác acid rắn mạnh, có

hiệu năng xúc tác tốt trong nhiều phản ứng hữu cơ[9]. Do diện tích bề mặt riêng thấp, xúc tác WO_3 thường được tổng hợp dạng xúc tác mang. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng các dạng cấu trúc WO_x và sự phân tán của chúng trên bề mặt chất mang đóng vai trò quan trọng trong hiệu năng của xúc tác. Với các ưu điểm và triển vọng của xúc tác trên cơ sở WO_3 , trong luận án này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp các hệ xúc tác acid rắn như Zr-O-W, Ti-O-W, Si-O-W và đánh giá hiệu suất tạo 5-HMF từ nguyên liệu ban đầu fructose, một trong những mắt xích quan trọng trong quá trình tạo nhiên liệu sinh học và các hợp chất hóa học cơ bản. Các đặc tính cấu trúc, hình thái, tính chất bề mặt của vật liệu xúc tác và các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng như nhiệt độ phản ứng, thời gian, nồng độ fructose và ảnh hưởng của các chất xúc tác sẽ được nghiên cứu.

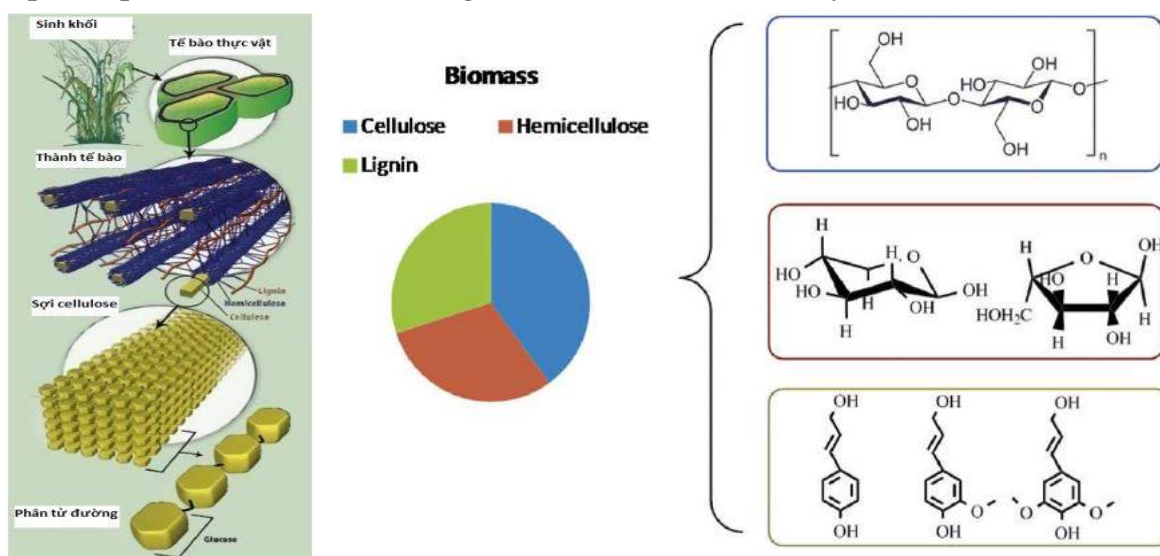
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Fructose và những carbohydrat khác có nguồn gốc từ sinh khối

1.1.1. Sinh khối

Sinh khối là một trong những nguồn nguyên liệu có khả năng tái tạo, thân thiện với môi trường đã và đang được khai thác để có thể thay thế các nguồn năng lượng hóa thạch đang dần suy giảm theo thời gian và gây ra những vấn đề như sự nóng lên toàn cầu do sự phát thải khí carbonic, ô nhiễm môi trường,...[10], [11].

Nguồn sinh khối quan trọng nhất là bã nông nghiệp (rơm rạ, thân cây ngô, bã mía, ...) và lâm nghiệp (mùn cưa, mặt gỗ, bột giấy...). Đây là nguồn sinh khối có sẵn, rẻ tiền, không cạnh tranh với đất trồng nông nghiệp [2]. Thành phần quan trọng nhất của sinh khối là lignocellulose. Sinh khối lignocellulose bao gồm ba thành phần là cellulose, hemicellulose và lignin. Cellulose là polymer được tạo ra bởi các gốc β -glucose liên kết với nhau bằng liên kết β -1,4-glycoside tạo thành mạch không phân nhánh dạng sợi. Thành phần thứ hai của lignocellulose là hemicellulose, bao gồm các loại đường 5 và 6 carbon như mannose, xylose, ... Lignin có thành phần chính là các hợp chất phenolic. Cấu trúc của lignocellulose được trình bày trên hình 1.1.



Hình 1.1. Thành phần cấu tạo của sinh khối vỏ cây[2]

Tùy thuộc vào loại cây, phần tương đối của cellulose, hemicellulose và lignin tìm thấy trong sinh khối là khác nhau. Ví dụ, trong gỗ khô, cellulose chiếm 40-45% trọng lượng, hemicellulose là 24-40%, và lignin là 18-25%. Trong ngô, tỷ lệ phần trăm cellulose, hemicellulose và lignin là khoảng 27-48%, 13-17%, 14-31% tương ứng. Như vậy có thể nói cellulose là thành phần quan trọng nhất của sinh khối lignocellulose.

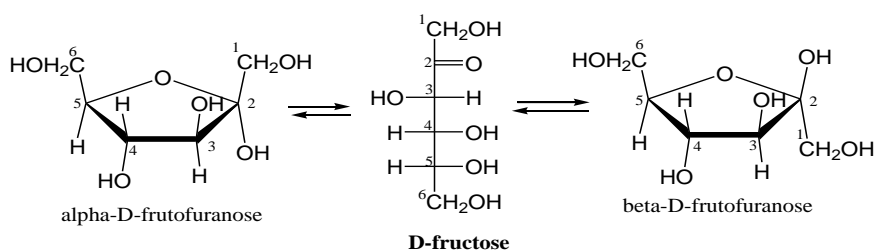
Trong số các nguồn nhiên liệu sinh học hiện nay, nhiên liệu đi từ lignocellulose là một trong nguồn nguyên liệu chủ yếu. Trong chuỗi các quá trình hóa học đi từ lignocellulose, 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) là một hợp chất trung gian quan trọng tạo ra các hợp chất hóa học quan trọng khác trong các ngành công nghiệp như 2,5-dimethylfuran (DMF) làm phụ gia nhiên liệu cho xăng, 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) làm monome cho polyme sinh học, acid Levulinic trong tổng hợp hóa dược. Mất xích cơ bản nhất trong chuỗi phản ứng đó là quá trình tạo 5-HMF từ fructose hay glucose. Đây là quá trình tách 3 phân tử nước với sự có mặt của xúc tác acid.

1.1.2. Fructose

1.1.2.1. Cấu trúc phân tử fructose

Fructose là một trong những hexose có nguồn gốc từ cellulose. Fructose được chuyển hóa từ glucose, sản phẩm thủy phân của cellulose trong môi trường acid. Fructose là một loại monosacharides có công thức phân tử là $C_6H_{12}O_6$, khối lượng phân tử 180,156 gam/mol, tỷ trọng 1,694 g/cm³, nhiệt độ nóng chảy 103°C, độ tan trong nước 4000 gam/lít. Fructose là chất rắn, không màu, dễ tan trong nước, có vị ngọt đậm [12]. Vị ngọt của fructose gấp 1,5 lần đường mía (saccharose), gấp 2,5 lần glucose. Trong mật ong có chứa khoảng 40% fructose, do đó mật ong có vị ngọt đậm.

Ở trạng thái rắn, fructose tồn tại dạng mạch vòng năm cạnh là chủ yếu. Trong dung dịch, fructose tồn tại ở cả dạng mạch hở và mạch vòng. Các dạng tồn tại của fructose trong dung dịch được trình bày trên hình 1.7.



Hình 1.2. Các dạng tồn tại của fructose trong dung dịch

1.1.2.2. Tính chất hóa học của fructose

- **Phản ứng lên men**

Fructose được lên men yếm khí bằng nấm men hoặc vi khuẩn. Enzyme nấm men chuyển đổi đường (glucose hoặc fructose) thành ethanol và carbon dioxide. Carbon dioxide được giải phóng trong quá trình lên men vẫn sẽ hòa tan trong nước, nơi nó sẽ đạt trạng thái cân bằng với acid carbonic, trừ khi buồng lên men được để ngoài không khí. Carbon dioxide hòa tan và acid carbonic tạo ra carbonat trong đồ uống lên men đóng chai.

- **Phản ứng Maillard**

Fructose thực hiện phản ứng Maillard, hóa nâu không enzyme, với các acid amin. Do fructose tồn tại ở dạng chuỗi mở nhiều hơn so với glucose, nên các giai đoạn ban đầu của phản ứng Maillard xảy ra nhanh hơn so với glucose. Do đó, fructose có khả năng góp phần làm thay đổi độ kích thích của thực phẩm, cũng như các tác dụng dinh dưỡng khác, chẳng hạn như hóa nâu quá mức, giảm thể tích và độ mềm trong quá trình làm bánh và hình thành các hợp chất gây đột biến [13].

- **Phản ứng khử**

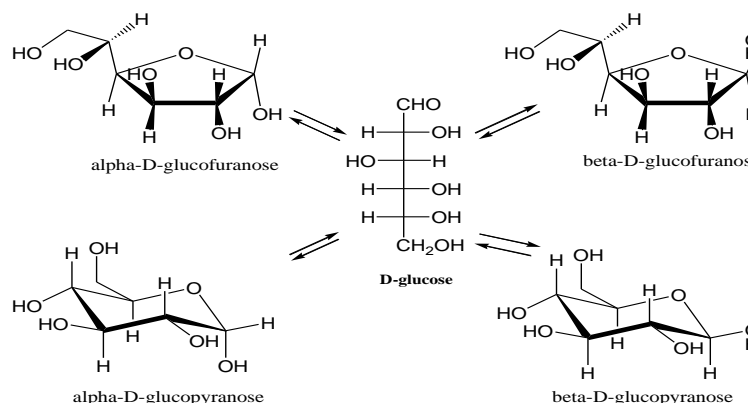
Fructose dễ dàng khử nước để hình thành hydroxymethylfurfural. Trong tương lai, quá trình này có thể trở thành một phần của hệ thống trung hòa carbon chi phí thấp để sản xuất thay thế xăng và dầu diesel từ các nhà máy.

1.1.3. Những hexose khác có nguồn gốc từ sinh khối

1.1.3.1. Glucose

Glucose là một monosaccharides có nguồn gốc từ sinh khối cellulose, công thức phân tử $C_6H_{12}O_6$, là chất rắn, không màu, dễ tan trong nước, có vị ngọt. Ở trạng thái rắn, glucose tồn tại dạng mạch vòng năm cạnh và sáu cạnh, trong đó chủ yếu ở dạng mạch vòng sáu cạnh. Vòng sáu cạnh chứa dị tố oxi có dạng của dị vòng piran nên được gọi là vòng pyranose [14]. Trong dung dịch, glucose tồn tại đồng thời ở cả 5 dạng: 4 dạng mạch vòng 5 và 6 cạnh, và dạng mạch hở. Ở dạng mạch hở, trong phân tử glucose có chứa 5 nhóm hydroxi và 1 nhóm chức aldehyde nên còn được gọi là andose. Tất cả 5 dạng tồn tại của glucose trong dung dịch có thể chuyển hóa lẫn nhau theo một cân bằng, ở đó dạng mạch vòng 6 cạnh là chủ yếu.

Glucose có thể đồng phân hóa thành fructose trong môi trường base hoặc khi có xúc tác acid Lewis.



Hình 1.3. Các dạng tồn tại của glucose trong dung dịch[12]

1.1.3.2. Galactose

Galactose là hexose có nguồn gốc từ hemicellulose, một trong ba thành phần chính của sinh khối lignocellulose. Galactose cũng là đồng phân của glucose, nó là loại

đường đơn 6 carbon, được sinh ra từ quá trình hóa học thủy phân hemicellulose. Trong dung dịch, nhóm –OH ở C số 5 tạo phản ứng aldol hóa với nhóm –CHO để chuyển hóa từ dạng mạch hở sang dạng vòng và ngược lại.

1.1.3.3. Mannose

Cũng tương tự như galactose, mannose là hexose có nguồn gốc từ hemicellulose. Đây là loại đường đơn 6C cũng có chứa nhiều nhóm hydroxyl và 1 nhóm –CHO nên còn được gọi là andohexose, trong dung dịch nó tồn tại chủ yếu ở dạng vòng 6 cạnh.

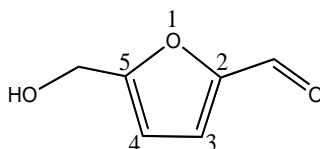
Ngoài những hexose có nguồn gốc từ lignocellulose như đã nói ở trên, còn có một số hợp chất khác như xylose, arabinose, hay các hợp chất phenolic. Hóa học và các quá trình chuyển hóa chúng thành các hóa chất khác hoặc thành nhiên liệu sinh học đang là mối quan tâm hàng đầu hiện nay.

1.2. Tổng quan về 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF)

1.2.1. Giới thiệu về 5-Hydroxymethylfurfural

5-Hydroxymethyl furfural (5-HMF) là một hóa chất nền tảng linh hoạt được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu ban đầu là sinh khối lignocellulose. Theo đánh giá của Bộ Năng lượng Hoa kỳ (DOE), 5-HMF được xếp vào top “10+4” hóa chất sinh học hàng đầu, từ đó có thể sản xuất được rất nhiều các hóa chất quan trọng khác hoặc cung cấp các monomer cho ngành công nghiệp polimer hoặc cung cấp nhiên liệu cho ngành giao thông vận tải. Sở dĩ 5-HMF được coi là hóa chất nền quan trọng như vậy, là vì nó có cấu tạo đặc biệt, giữ lại được cả sáu nguyên tử carbon của carbohydrat tương ứng, và quá trình tổng hợp nó có tính chọn lọc cao[15].

5-Hydroxymethylfurfural là một hợp chất furanic chứa đồng thời cả hai nhóm thế alcohol và aldehyde ở vị trí số 2 và số 5 (Hình 1.4).



Hình 1.4. Công thức cấu tạo của 5-hydroxymethyl furfural (5-HMF)[15]

Hydroxymethylfurfural tồn tại trong điều kiện thường ở dạng chất rắn có màu vàng nhạt, có mùi đặc trưng của hoa cúc. HMF có nhiệt độ nóng chảy thấp ($T_{nc} = 30 - 34$ °C), nhiệt độ sôi $T_{sôi} = 114 - 116$ °C ở 1hPa.

Hydroxymethylfurfural tan hoàn toàn trong nước, methanol, ethanol, acetone, ethyl acetat, dimethylformamide; có thể tan trong ether, benzene, chloroform; ít tan trong carbon tetrachloride; không tan trong ether dầu khí [16]. Hợp chất 5-HMF có thể

được hình thành trong các thực phẩm chứa đường, đặc biệt khi được chế biến gia nhiệt. Các tính chất lý hóa của 5-HMF được trình bày trên Bảng 1.1.

Bảng 1.1. Tính chất vật lý của 5-HMF [15]

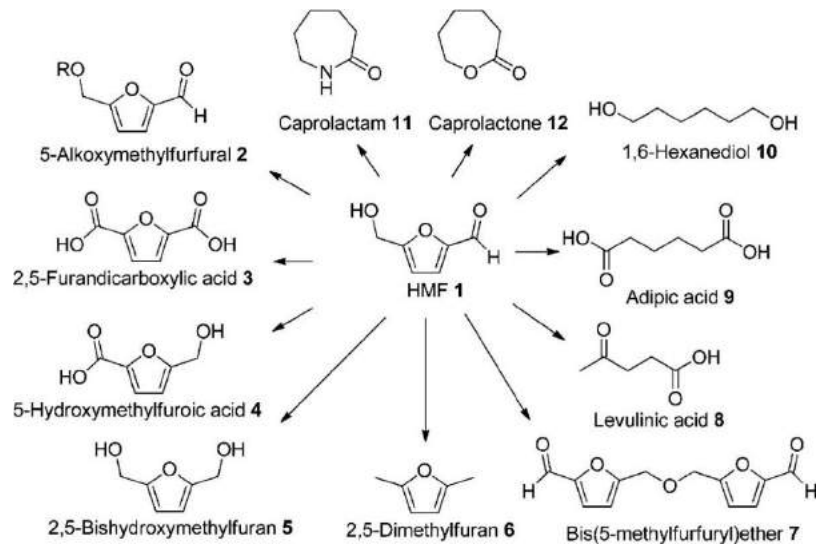
CAS Registry number	67-47-0
EC-No	200-654-9
Tên hóa học	5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde
Công thức phân tử	C ₆ H ₆ O ₃
Khối lượng phân tử	126,11
Mô tả	Bột vàng, mùi hoa cúc
Điểm sôi	110°C tại 0.02 mmHg, 114-116°C tại 1 hPa
Điểm nóng chảy	31,5°C, 28-34°C
Độ tan	Tan hoàn toàn trong nước, methanol, ethanol, acetone, ethyl acetat, dimethylformamide; có thể tan trong ether, benzene, chloroform; ít tan trong carbon tetrachloride; không tan trong ether dầu khí .
Khối lượng riêng	1,243 tại 25°C
Chỉ số khúc xạ	1,5627 tại 18°C
Điểm chớp cháy	79°C, cốc kín
Bước sóng hấp thụ cực đại của tia UV	283 nm

1.2.2. Ứng dụng của 5-HMF

Như trên đã nói, phân tử 5-hydroxymethylfurfural có cấu tạo đặc biệt với hai nhóm thế alcohol và aldehyt ở vị trí số 2,5. Do cấu trúc hóa học độc đáo trên, HMF có thể bị oxy hóa thành acid dicarboxylic hoặc bị khử thành diol. Cả hai đều có thể được sử dụng để tổng hợp các polimer. Mặt khác, HMF có thể được hidro hóa tạo ra các phân tử nhiên liệu. Ngoài ra HMF còn góp phần tổng hợp ra các hợp chất có hoạt tính sinh học cao được ứng dụng làm dược phẩm [17].

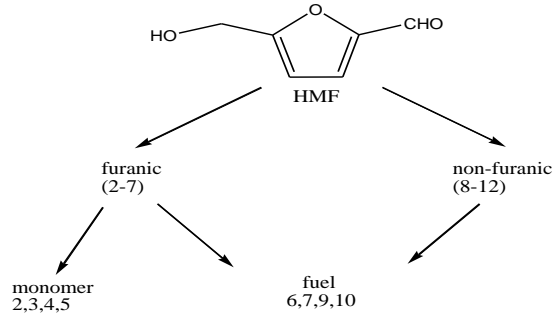
Do đó, 5-Hydroxymethylfurfural được xem là một trong những hóa chất nền tảng tiềm năng có thể được sử dụng để sản xuất các loại sản phẩm tùy thuộc vào mục đích sử dụng và điều kiện phản ứng (xúc tác, nhiệt độ). Ứng dụng chủ yếu hiện tại của 5-HMF để tổng hợp hóa chất, dung môi, nhiên liệu và làm phụ gia cho thực phẩm. Từ HMF có thể tổng hợp nhiều hợp chất C-6 quan trọng như : 5-Alkoxymethylfurfural (2), Acid 2,5-furandicarboxylic (3), acid 5-hydroxymethylfuroic (4), 2,5-bishydroxymethylfuran (5), 2,5-dimethylfuran (6), và Diether của HMF (7). Một số hợp chất ngoài furan quan trọng cũng có thể được sản xuất từ HMF, cụ thể là, acid

levulinic (8), acid adipic (9), 1,6-hexanediol (10), caprolactam (11), và caprolacton (12). Các sản phẩm chuyển hóa từ 5-HMF được trình bày trên hình 1.5.



Hình 1.5. Các sản phẩm chuyển hóa từ 5-HMF[15]

Trong số các sản phẩm trên, các hợp chất furanic (từ hợp chất số 1 đến số 7) được sử dụng làm nhiên liệu hoặc phụ gia cho xăng dầu, hoặc làm monomer cho tổng hợp polymer. Các hợp chất 5-alkoxymethylfurfural (2), 2,5-dimethylfuran (6), bis(5-methylfurfuryl)ete (7) được sử dụng làm nhiên liệu hoặc phụ gia nhiên liệu. Các hợp chất như acid 2,5-furandicarboxylic (3), 2,5-bishydroxymethylfuran (5) được dùng làm các monomer để tổng hợp các polime. Ngoài ra, các hợp chất khác dùng trong ngành công nghiệp dược phẩm. Ứng dụng của các sản phẩm chuyển hóa từ 5-HMF trong các ngành công nghiệp được trình bày trên hình 1.6.



Hình 1.6. Ứng dụng của các sản phẩm chuyển hóa từ 5-HMF

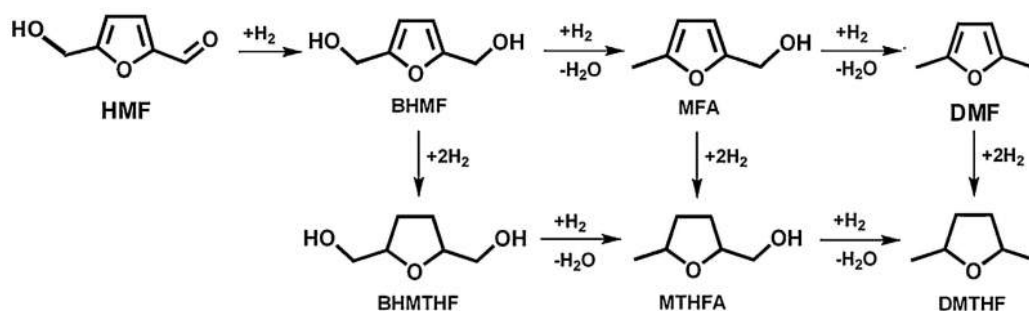
HMF có thể được dùng để sản xuất các monomer quan trọng trong công nghiệp polymer. Acid 2,5-furandicarboxylic (FDCA) là một trong những monomer quan trọng trong tổng hợp polymer [18][19][20][21]. Quá trình oxy hóa 5-HMF sử dụng chất xúc tác kim loại có thể được áp dụng để sản xuất acid 2,5-furandicarboxylic (FDCA), một hóa chất đã được đề xuất thay thế cho acid terephthalic trong sản xuất

polyethyleneterephthalate (PET) và polybutyleneterephthalate (PBT) [17][22][23]. FCDA được đem đồng trùng hợp với ethylene glycol để sản xuất polyethylene furanoate (PEF). Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng PEF có các tính chất cơ, lý và hóa học tương tự PET.

Cũng với mục đích tổng hợp monomer cho ngành công nghiệp polimer, HMF còn được hydro hóa tạo ra dihydroxymethyltetrahydrofuran (DHMTHF) [24][25].

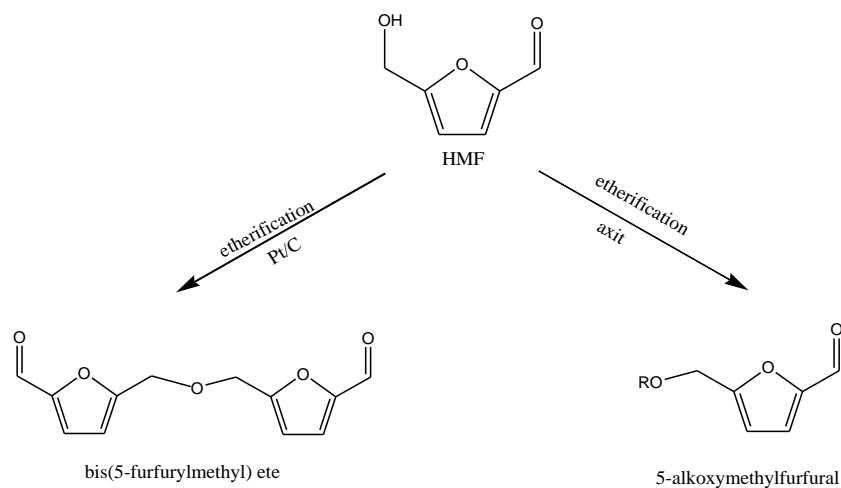
Đi từ HMF cũng có thể thực hiện phản ứng hydro hóa chọn lọc liên kết C=O trên xúc tác Cu-Ru, Cu-cromit để tổng hợp dimethylfuran (DMF) [26][27]. Hợp chất dimethylfural (DMF) là một hóa chất điển hình trong việc được sử dụng làm phụ gia nhiên liệu chất lượng cao, được cho vào trong xăng giống như etanol sinh học.

Quá trình chuyển hóa HMF thành DMF sử dụng chất xúc tác nickel – carbon, qua nhiều giai đoạn, đầu tiên là giai đoạn hydro hóa nhóm aldehyde của HMF để tạo thành 2,5-bishydroxymethylfuran (BHMF) và sau đó chuyển đổi BHMF thành 5-methylfurfuryl alcohol (MFA) sau đó chuyển hóa tiếp thành DMF. Phản ứng phụ bao gồm sự hình thành 2,5-dihydroxymethyltetrahydrofuran (DHMTHF) và 2,5-dimethyltetrahydrofuran (DMTHF). Sơ đồ chuyển hóa HMF thành DMF được trình bày trên hình 1.7.



Hình 1.7. Sơ đồ chuyển hóa HMF thành DMF [17]

Đi từ HMF, thực hiện phản ứng ete hóa nhóm hydroxymethyl theo tỉ lệ mol 1:1 thu được 5-alkoxymethylfurfural [17], còn nếu thực hiện phản ứng ete hóa HMF với xúc tác Pt/C thì thu được bis(5-furfurylmethyl)ete [5]. Cả hai sản phẩm trên đều được sử dụng làm nhiên liệu lỏng có nhiệt trị cao [28][29]. Sơ đồ các phản ứng được trình bày trong hình 1.8.



Hình 1.8. Một số sản phẩm dùng làm nhiên liệu

Trong phản ứng tổng hợp bis(5-furfurylmethyl) ete, Bell và cộng sự [15] đã dùng xúc tác dị thể Pt/C để chuyển hóa trực tiếp HMF. Tuy nhiên phản ứng có thể gián tiếp đi từ các hexose qua hai giai đoạn để tổng hợp bis(5-furfurylmethyl) ete. Nếu đi từ fructose thì phản ứng xảy ra trong dung môi ion lỏng, còn nếu đi từ glucose thì phải trải qua quá trình isomer hóa để tạo fructose rồi mới tách nước để tổng hợp HMF, từ đó tổng hợp bis(5-furfurylmethyl) ete [17]. Phản ứng đi từ glucose sử dụng hỗn hợp xúc tác Sn-beta zeolite trộn lẫn với Amberlyst, trong đó Sn-beta zeolite được sử dụng làm xúc tác cho giai đoạn isomer hóa và Amberlyst làm xúc tác cho giai đoạn tách nước hexose tạo HMF và ether hóa [17][29][30][31].

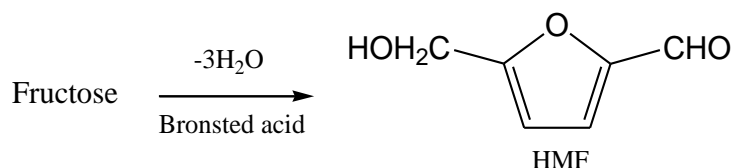
Đi từ HMF cũng có thể tổng hợp được các ankan cao dạng lỏng C₉, C₁₂ và C₁₅ dùng làm nhiên liệu diesel sinh học. Phản ứng tổng hợp các ankan đi từ nguyên liệu ban đầu là cellulose, qua chất trung gian HMF, sau đó từ HMF và acetone theo các tỉ lệ khác nhau tổng hợp ra các ankan lỏng. Phản ứng thông qua con đường aldol hóa và hydro hóa. Nếu sử dụng tỉ lệ 1:1 cho hỗn hợp HMF: acetone, quá trình ngưng tụ aldol hóa và hydro hóa tạo ra ankan C₉, còn nếu sử dụng tỉ lệ 2:1 cho HMF:acetone thì tạo ra ankan C₁₂ và C₁₅ [32][33].

Nói chung, HMF là một loại hóa chất nền linh hoạt, có thể được chuyển đổi thành nhiều loại sản phẩm nhiên liệu và phụ gia nhiên liệu cho ngành giao thông vận tải, chuyển hóa thành các monomer quan trọng cho ngành công nghiệp polimer và chuyển đổi thành các hóa chất quan trọng khác.

1.3. Các quá trình hóa học tạo thành 5-HMF trên xúc tác acid

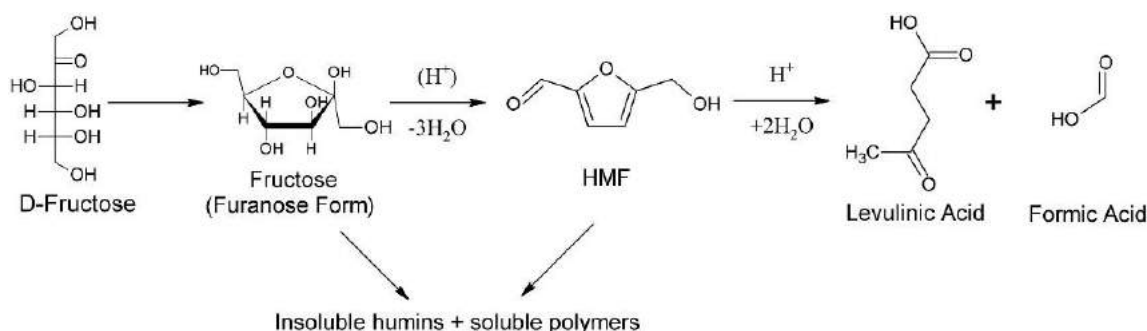
1.3.1. Tổng hợp 5-HMF từ những nguồn nguyên liệu khác nhau

1.3.1.1. Tổng hợp 5-HMF từ fructose



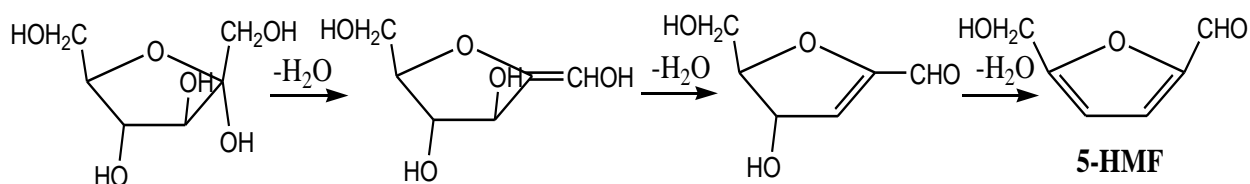
Hình 1.9. Phản ứng khử nước của fructose thành 5-HMF [4]

Quá trình tổng hợp 5-HMF từ fructose có thể xảy ra thông qua phản ứng khử nước sử dụng chất xúc tác acid hoặc không có chất xúc tác acid. Trường hợp không có chất xúc tác nước bị loại bỏ trong các phân tử fructose khi được đun nóng dẫn đến sự hình thành 5-HMF hay còn gọi là quá trình caramen hóa. Sơ đồ phản ứng sử dụng chất xúc tác acid Bronsted được trình bày trong Hình 1.9. Trong Hình 1.9, fructose chuyển hóa thành 5-HMF thông qua quá trình khử ba phân tử nước. Sau quá trình này có thể có quá trình phụ là 5-HMF kết hợp với hai phân tử nước tạo thành acid levulinic và acid formic [34]. Ngoài ra, còn có quá trình tự trùng hợp và trùng hợp chéo của fructose và 5-HMF để tạo thành humins (Hình 1.10).



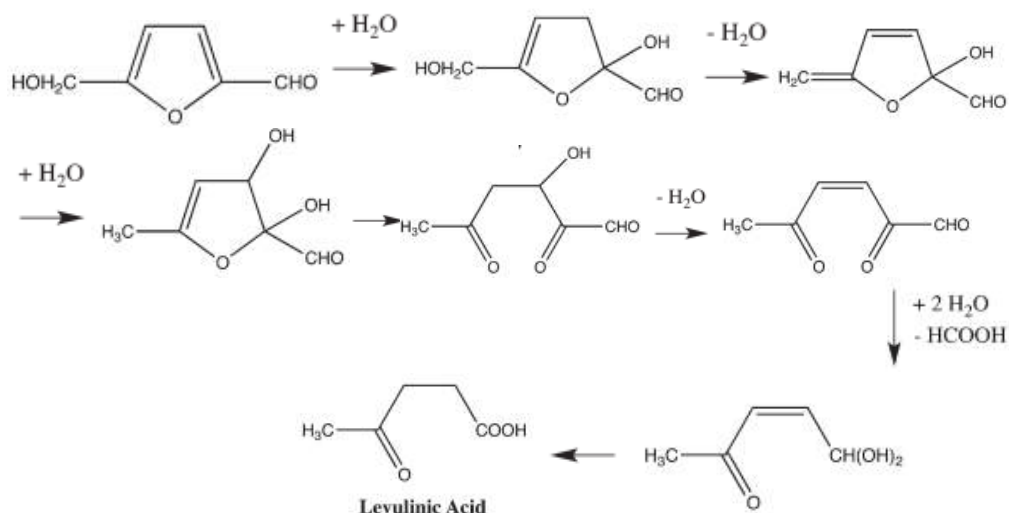
Hình 1.10. Sơ đồ con đường chuyển hóa fructose thành 5-HMF [4]

Cơ chế tách ba phân tử nước của fructose được trình bày trên hình 1.11. Trong cơ chế này, nhóm $-\text{OH}$ hemiacetal trong phân tử fructose ở dạng vòng fructofuranose nhận H^+ từ chất xúc tác Bronsted sinh ra nhóm OH_2^+ rồi tách phân tử H_2O thứ nhất, sau đó tách tiếp phân tử H_2O thứ 2, thứ 3 ở các vị trí carbon số 3, 4 tạo thành 5-HMF [35].



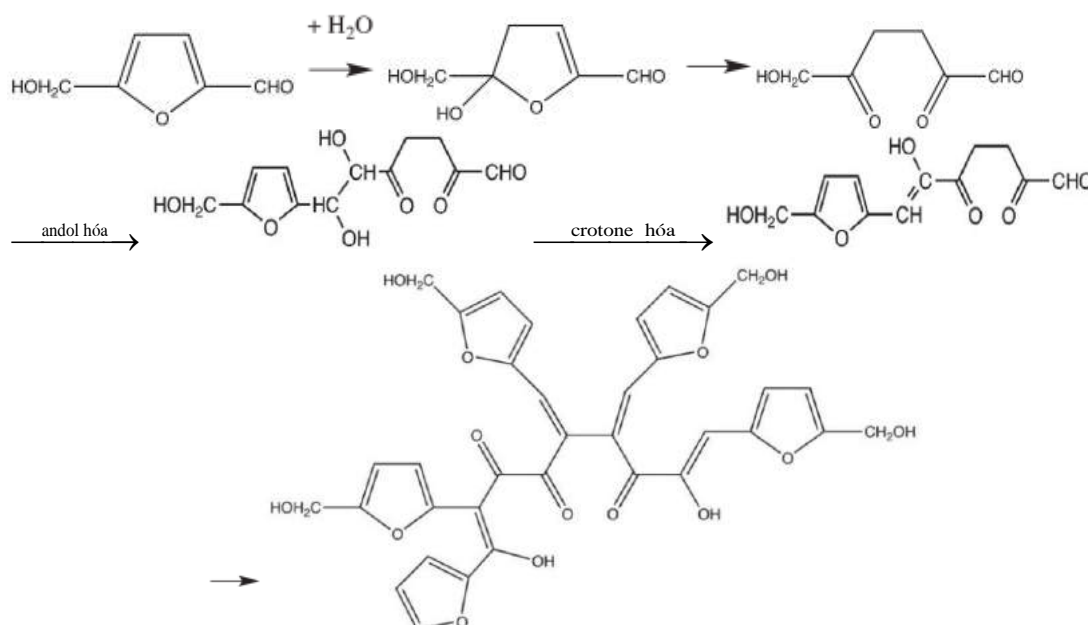
Hình 1.11. Cơ chế tách ba phân tử nước của fructose thành 5-HMF [35]

Phản ứng tách ba phân tử nước của fructose thành 5-HMF trên xúc tác acid Bronsted có độ chọn lọc khá cao, các sản phẩm phụ kèm theo là acid levulinic và humin. HMF có thể cộng hai phân tử nước trong cùng điều kiện để tạo ra acid formic và acid levulinic. Cơ chế phản ứng tạo acid levulinic được trình bày trên hình 1.12.



Hình 1.12. Cơ chế phản ứng tạo acid levulinic từ 5-HMF [35][36][37]

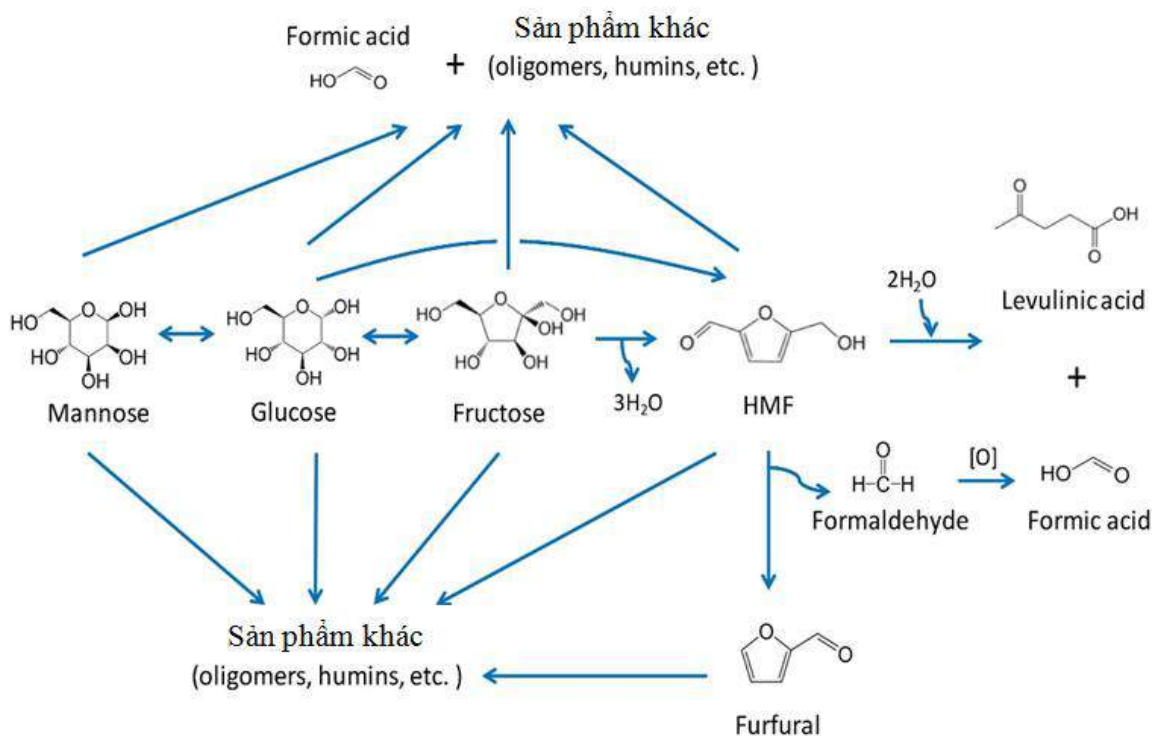
Từ HMF cũng có thể hình thành sản phẩm phụ là humins, cơ chế hình thành humins được trình bày trên hình 1.13.



Hình 1.13. Cơ chế phản ứng tạo humins từ 5-HMF [36]

1.3.1.2. Tổng hợp 5-HMF từ glucose

Sản phẩm 5-HMF có thể được chuyển hóa từ glucose thông qua phản ứng isomer hóa glucose thành fructose và dehydrat hóa fructose thành 5-HMF.



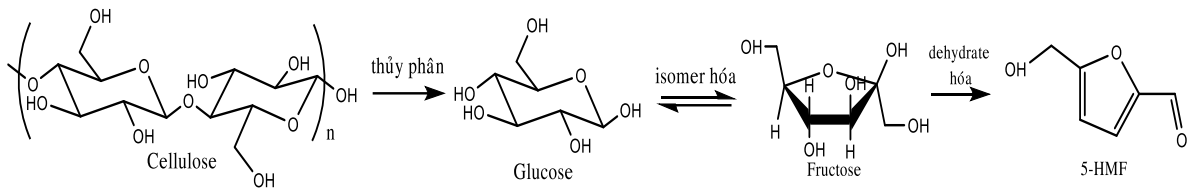
Hình 1.14. Cơ chế phản ứng chuyển hóa glucozơ thành 5-HMF [38]

Cơ chế phản ứng chuyển hóa glucozơ thành 5-HMF được trình bày trong Hình 1.14. Đầu tiên, quá trình đồng phân hóa glucose thành fructose, mannose (một phần glucose dư). Sau đó, 5-HMF là sản phẩm chính được hình thành thông qua quá trình khử nước từ fructose. Tuy nhiên, 5-HMF có thể được chuyển hóa trực tiếp từ glucose nhưng tốc độ phản ứng chậm hơn rất nhiều so với phản ứng tách nước fructose[38]. 5-HMF có thể được tách nước thêm để tạo ra FA và LA [38]. Hợp chất 5-hydroxymethylfurfural có thể phân hủy thành furfural và formaldehyde[38].

Wenze Guo và cộng sự[38] đã tổng hợp 5-hydroxymethylfurfural từ glucose sử dụng chất xúc tác kết hợp của AlCl₃ và HCl trong dung môi nước và methyl isobutyl xeton. Sau khi tối ưu hóa, hiệu suất sản phẩm HMF là 53% thu được ở pH 1,5, nhiệt độ phản ứng 160°C và thời gian lưu là 16 phút. Nhóm tác giả báo cáo rằng, [Al(OH)₂]⁺ là gốc có hoạt tính xúc tác thực hiện quá trình đồng phân hóa glucose thành fructose ở các giá trị pH khác nhau. Tỷ lệ giữa AlCl₃ và HCl được tối ưu hóa để tạo ra 5-HMF cao nhất là 40 mM AlCl₃ và 40 mM HCl. Sản xuất 5-HMF từ glucose bằng cách sử dụng nhựa trao đổi ion và alumin làm chất xúc tác kép trong hệ thống hai pha được Supakrit Pumrod và cộng sự báo cáo [39]. Độ chuyển hóa của glucozơ, hiệu suất của 5-HMF và độ chọn lọc của 5-HMF lần lượt là 94,036%, 84,92% và 90,48%.

1.3.1.3. Chuyển hóa cellulose thành 5-HMF

Sản phẩm 5-HMF có thể được chuyển hóa từ cellulose thông qua một phản ứng ba giai đoạn gồm quá trình thủy phân cellulose thành glucose, isomer hóa glucose thành fructose và dehydrat hóa fructose thành 5-HMF (Hình 1.15).



Hình 1.15. Quá trình chuyển hóa cellulose thành 5-HMF

Cellulose có cấu trúc phức tạp nên nó khó tan trong hầu hết các dung môi, gây cản trở sự tương tác tới các vùng hoạt động của xúc tác. Do đó, sự chuyển hóa cellulose thường có tốc độ và hiệu suất 5-HMF thấp hơn so với sự dehydrat hóa glucose trong cùng hệ xúc tác.

1.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp 5-HMF

1.3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ các chất tham gia phản ứng

Wei và cộng sự [40] nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng chất xúc tác đến sự chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Hiệu suất 5-HMF và độ chuyển hóa fructose đều tăng đáng kể khi tăng lượng chất xúc tác từ 0 đến 25 mg, và trong đó hiệu suất 5-HMF tối đa 96,1 mol% thu được khi sử dụng 25 mg chất xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$. Tiếp tục tăng liều lượng chất xúc tác lên 50 mg, hiệu suất 5-HMF đã giảm đáng kể, nhưng độ chuyển hóa fructose gần như giữ ở khoảng 100 %. Sự giảm hiệu suất 5-HMF khi tăng khối lượng chất xúc tác chủ yếu là do các tâm acid tăng quá mức, thúc đẩy phản ứng thứ cấp hoặc cacbon hóa 5-HMF thành humin, và cuối cùng dẫn đến giảm hiệu suất HMF. Nồng độ các chất ban đầu có ảnh hưởng nhất định đến việc chuyển hóa fructose và hình thành 5-HMF. Trong khoảng nồng độ fructose ban đầu từ 10–50 mg/ml, gần như 100% mol fructose có thể được chuyển hóa, và hiệu suất 5-HMF là khoảng 95,0 mol%. Tiếp tục tăng nồng độ fructose ban đầu lên 100 mg/mL, hiệu suất HMF vẫn đạt tới 82,4 mol%. Tuy nhiên, khi nồng độ của fructose ban đầu tăng lên 200 mg/mL, hiệu suất 5-HMF và độ chuyển hóa fructose giảm mạnh, nguyên nhân chủ yếu là do một lượng lớn quá trình tự trùng hợp hoặc sự trùng hợp chéo giữa fructose hoặc 5-HMF ở nồng độ cao.

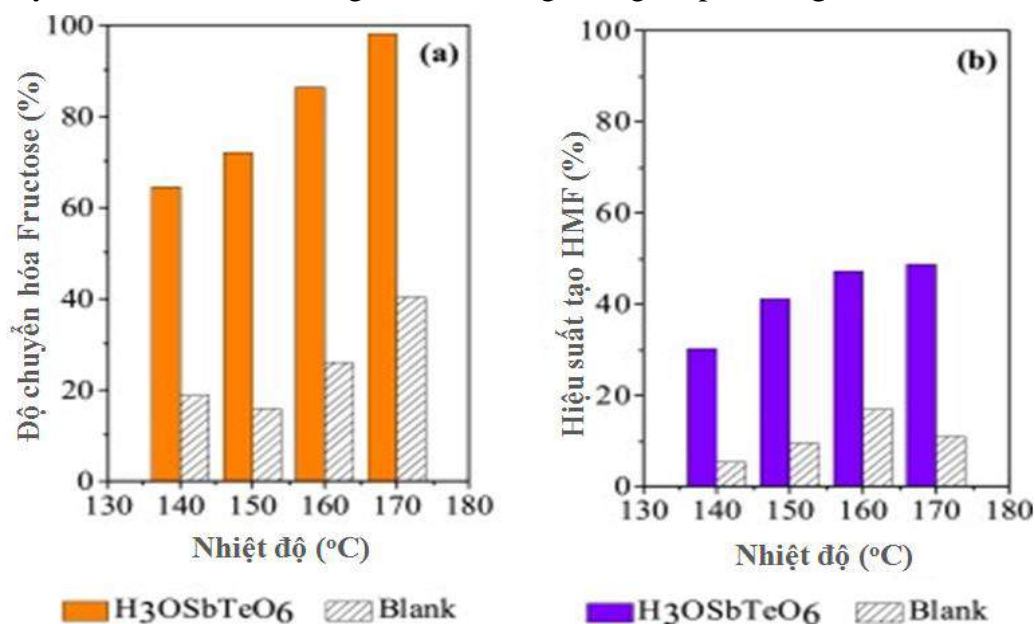
Như vậy, khoảng nồng độ tối ưu để chuyển hóa fructose thành là 5-hydroxymethylfurfural 10-50 mg/ml.

1.3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian

Mayer và cộng sự [41] đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình khử nước của fructose thành 5-HMF sử dụng chất xúc tác $\text{H}_3\text{O}_x\text{Sb}_x\text{Te}_{2-x}\text{O}_6$. Như trong hình 1.16 độ chuyển hóa cao nhất của fructose khi có mặt chất xúc tác đạt 97,9% và hiệu suất chuyển hóa thành 5-HMF đạt 47,5% ở 170°C trong 120 phút.

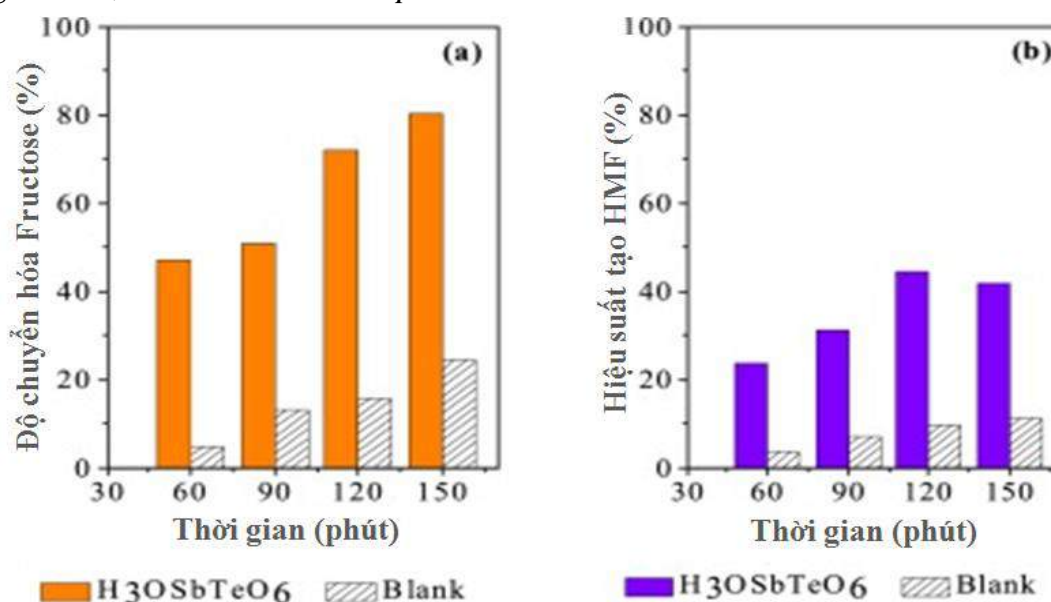
Trong hình 1.17 cho thấy kết quả của quá trình khử nước của fructose sử dụng các chất xúc tác trong các khoảng thời gian khác nhau, ở nhiệt độ $T = 150^\circ\text{C}$. Sự chuyển

hóa của fructose được tăng lên khi thời gian được kéo dài từ 60 đến 120 phút (gần 71%) và tăng nhẹ trong 150 phút. Hiệu suất 5-HMF (Hình 1.17) cũng tăng dần theo thời gian trong khoảng thời gian từ 60 phút đến 120 phút, từ 23,8% đến 44,8%, hiệu suất chuyển hóa thành 5-HMF giảm dần trong thời gian phản ứng lâu hơn.



Hình 1.16. Độ chuyển hóa fructose (a) và hiệu suất tạo 5-HMF (b) trong khoảng nhiệt độ 140–170 °C [41].

Điều kiện phản ứng: 0,050 g xúc tác, 1,5 mL 5% trọng lượng hòa tan fructose trong nước/3,5 mL MIBK và 120 phút.

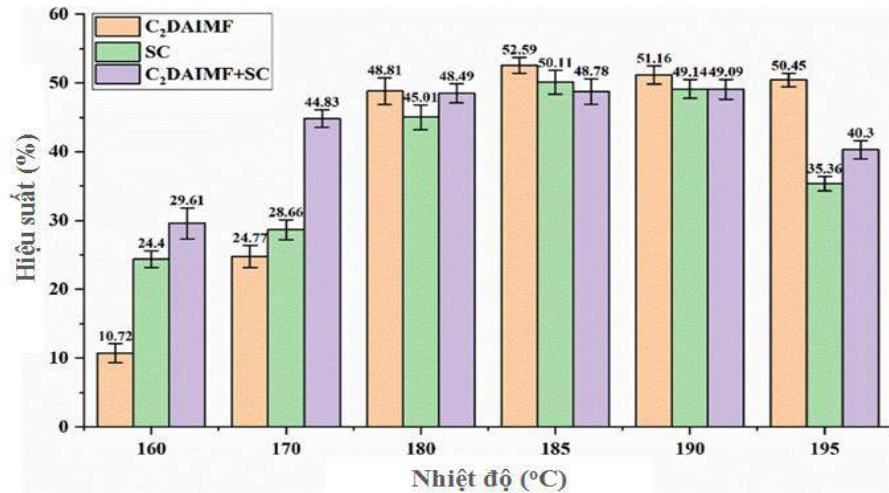


Hình 1.17. Độ chuyển hóa fructose (a) và độ chọn lọc 5-HMF (b) ở các thời gian phản ứng khác nhau [41].

Điều kiện phản ứng: 0,050 g xúc tác; 1,5 mL 5% khối lượng fructose trong nước/3,5 mL MIBK và T = 150 °C.

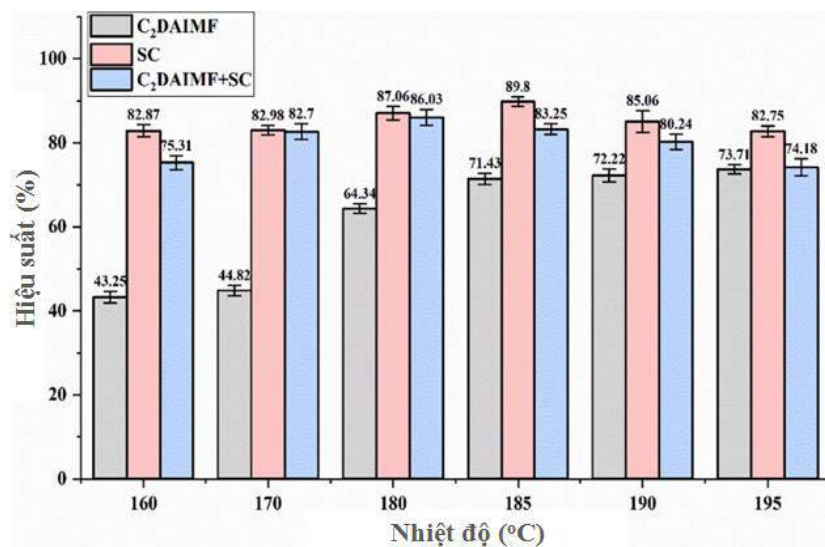
Ting Huang và cộng sự [42] cũng đã khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Sản lượng 5-HMF chuyển hóa từ fructose sử

dụng các hệ dung môi khác nhau được thể hiện trong Hình 1.18 và Hình 1.19. Chất xúc tác trong khảo sát này là chất lỏng ion diallylimidazole (C_n DAIMF, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$), acid rắn gốc carbon (SC) và hỗn hợp của chúng.



Hình 1.18. Hiệu suất tạo 5-HMF từ fructose trong dung môi nước ở các nhiệt độ khác nhau [42]

Điều kiện phản ứng: *D-fructose* (0,001 mol tương đương 0,18 g), acid rắn gốc carbon (0,09 g), C_n DAIMF (0,18 g), nước (5 mL), $t = 10$ phút.



Hình 1.19. Hiệu suất tạo 5-HMF từ fructose trong dung môi DMSO ở các nhiệt độ khác nhau[42]

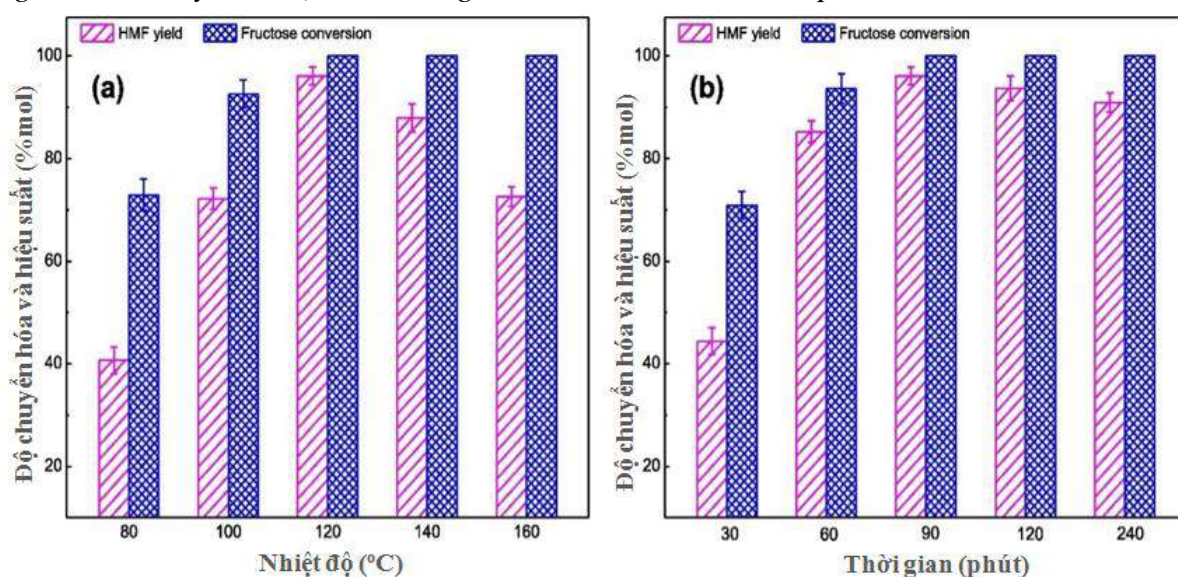
Điều kiện phản ứng: *D-fructose* (0,001 mol, 0,18 g), acid rắn gốc carbon (0,09 g), C_n DAIMF (0,18 g), DMSO (5 mL), $t = 10$ phút.

Như Hình 1.18 cho thấy, đối với phản ứng chỉ thêm C_2 DAIMF, sản lượng của 5-HMF tăng từ 10,72% lên 52,59% khi nhiệt độ phản ứng tăng lên từ 160°C đến 185°C. Nếu nhiệt độ tiếp tục tăng, sản lượng của 5-HMF sẽ giảm nhẹ nhưng vẫn duy trì ở mức 50%. Kết quả tương tự có thể được tìm thấy trong phản ứng của chỉ SC được thêm vào, và sản lượng của 5-HMF thấp hơn một chút so với phản ứng trước đó sử dụng C_2 DAIMF. Nếu hỗn hợp C_2 DAIMF-SC được thêm vào, có thể thu sản phẩm 5-HMF

năng suất cao hơn ở nhiệt độ dưới 160°C, nhưng hiệu quả cộng hưởng giảm đáng kể ở nhiệt độ cao và năng suất 5-HMF không tốt bằng C₂DAIMF khi nhiệt độ trên 185°C. Để so sánh, các phản ứng cũng được nghiên cứu trong DMSO, và kết quả được đưa ra trong Hình 1.19. Từ Hình 1.19 có thể thấy rằng nhiệt độ phản ứng tối ưu là 195 °C, và năng suất của 5-HMF có thể đạt 73,71% khi chỉ thêm C₂DAIMF. Tuy nhiên, khi chỉ thêm SC, sản lượng của 5-HMF trên 80% khi nhiệt độ phản ứng từ 160°C đến 195°C. Nếu hỗn hợp C₂DAIMF-SC được thêm vào, sản lượng của 5-HMF chỉ đạt trên 75%. Ngoài ra, nhiệt độ ít ảnh hưởng đến các trường hợp SC, nhưng lại có ảnh hưởng lớn hơn đối với các trường hợp C₂DAIMF, và hiệu quả cộng hưởng không rõ ràng, và thậm chí có tác dụng ức chế lẫn nhau.

Wei và cộng sự [40] cũng nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian phản ứng đến sự chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Như trong Hình 1.20, độ chuyển hóa fructose thay đổi trong khoảng 73 ~ 100 mol%. Với sự gia tăng của nhiệt độ phản ứng, sản lượng 5-HMF tăng lên và sau đó giảm xuống, điều này phù hợp với các nghiên cứu trước đây rằng sản phẩm 5-HMF không ổn định và sẽ dễ bị phân hủy thành humin hoặc acid formic ở nhiệt độ quá cao. Độ chuyển hóa của fructose đạt tới 93,6 mol% sau 60 phút phản ứng, điều này cho thấy chất xúc tác có hoạt tính cao đối với quá trình khử fructose. Khi kéo dài thời gian phản ứng, hiệu suất 5-HMF giảm nhẹ, nhưng ngay cả khi kéo dài thời gian phản ứng đến 240 phút, hiệu suất 5-HMF trong hỗn hợp phản ứng vẫn cao tới 90,9%, chứng tỏ 5-HMF ổn định đáng kể trong hệ thống phản ứng đã thiết kế.

Như vậy, cả nhiệt độ và thời gian phản ứng đều có ảnh hưởng quan trọng đến sự mất nước của fructose thành 5-HMF. Nhiệt độ và thời gian tối ưu trong những nghiên cứu này lần lượt là khoảng 100 -185°C và 60 - 150 phút.



Hình 1.20. Ảnh hưởng của (a) nhiệt độ phản ứng, (b) thời gian phản ứng đến độ chuyển hóa fructose thành 5-HMF sử dụng chất xúc tác Fe₃O₄@SiO₂-SO₃H[40].

Các điều kiện phản ứng khác: (a) 100 mg fructose trong 10 mL DMSO, chất xúc tác 25 mg, 90 phút; (b) 100 mg fructose trong 10 mL DMSO, 25 mg xúc tác, 120 °C.

1.3.2.3. Ảnh hưởng của dung môi

Wei và cộng sự [40] đã tổng hợp hiệu quả cao 5-hydroxymethylfurfural và 2,5-diformylfuran từ fructose khi sử dụng các chất xúc tác $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$. Nhóm nghiên cứu đã nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi phản ứng đến sự mất nước của fructose thành 5HMF, và kết quả được trình bày trong Bảng 1.2. Trong Bảng 1.2, cả quá trình chuyển hóa fructose và sự hình thành 5-HMF đều bị ảnh hưởng đáng kể bởi dung môi phản ứng. Ví dụ, khi nước được sử dụng làm môi trường phản ứng, hiệu suất 5-HMF cao nhất chỉ là 14,2 mol%, do nước không có lợi cho phản ứng tách nước và sẽ tạo điều kiện cho 5-HMF tác dụng với nước thành acid levulinic. Một số dung môi hữu cơ như NMP, DMA, DMF và DMSO được phát hiện là có lợi cho việc chuyển hóa fructose thành 5-HMF, và hiệu suất 5-HMF cao nhất 96,1 mol% thu được trong DMSO. THF là môi trường phản ứng bất lợi nhất để khử fructose thành 5-HMF. Tỷ lệ chuyển hóa của fructose chỉ là 5,9 mol% và hầu như không có 5-HMF được tạo thành. Hiệu quả kém của quá trình khử fructose thành 5-HMF trong môi trường THF có thể là do sự không hòa tan của fructose trong dung môi THF. Bằng cách thêm nước vào DMSO, hiệu suất HMF giảm đáng kể xuống còn 56,4%, một lần nữa cho thấy rằng nước không có lợi cho việc hình thành 5-HMF từ fructose.

Bảng 1.2. Ảnh hưởng của dung môi đến hiệu quả chuyển hóa fructose thành sản phẩm 5-HMF[40].

Dung môi	Độ chuyển hóa fructose (mol%)	Hiệu suất 5-HMF (mol%)	Độ chọn lọc HMF (%)
H ₂ O	73,4 ± 1,9	14,2 ± 0,4	19,3 ± 0,5
DMF	98,9 ± 1,1	61,8 ± 1,3	62,5 ± 1,3
DMA	97,1 ± 2,0	64,7 ± 2,7	66,7 ± 2,8
N-MP	97,6 ± 1,9	82,6 ± 1,9	84,6 ± 2,0
DMSO	~ 100	96,1 ± 1,8	96,1 ± 1,8
THF	5,9 ± 1,4	ND	0,7 ± 0,2
DMSO/H ₂ O ^b	~ 100	56,4 ± 3,2	56,4 ± 3,2

ND: không phát hiện.

Điều kiện phản ứng: 100 mg fructose trong 10 mL dung môi, 25 mg chất xúc tác, 120 °C, 90 phút; ^b8 mL DMSO, 2 mL H₂O.

Melad Shaikh và cộng sự [43] sử dụng graphene oxide để khử fructose thành 5-HMF. Một điều khá đáng chú ý là không có sự hình thành 5-HMF khi sử dụng etanol,

metanol, diclometan, THF và axetonitril khi có mặt GO. Tuy nhiên, phản ứng tiến hành với năng suất trung bình đến tốt khi có DMF và DMSO sử dụng GO làm chất xúc tác (Bảng 1.3). Đáng chú ý, khi phản ứng được thực hiện trong điều kiện có nước, 70% fructose được chuyển hóa với độ chọn lọc 20% thành 5-HMF. Đáng ngạc nhiên là khi phản ứng được tiến hành với sự có mặt của GO trong điều kiện không có dung môi ở 100°C, 90% fructose đã được chuyển hóa và độ chọn lọc 5-HMF đạt tới 87%. Giảm nhiệt độ dẫn đến giảm độ chuyển hóa fructose và độ chọn lọc 5-HMF. Khi tăng nhiệt độ làm tăng độ chuyển hóa và độ chọn lọc đối với 5-HMF đạt 85%.

Bảng 1.3. Hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF sử dụng chất xúc tác GO và các dung môi khác nhau[43].

Chất xúc tác	Dung môi	Nhiệt độ (°C)	Độ chuyển hóa (%)	Độ chọn lọc (%)
GO	DMF	100	30	18
GO	DMSO	100	50	40
GO	Water	100	70	20
GO	Toluene	100	N.R	N.R
GO	EtOH	100	N.R	N.R
GO	MeOH	100	N.R	N.R
GO	THF	100	N.R	N.R
GO	CH ₂ Cl ₂	100	N.R	N.R
GO	CH ₃ Cl	100	N.R	N.R
GO	CH ₃ CN	100	N.R	N.R
GO	Neat	100	90	87
Graphite	Neat	100	N.R	N.R
GO	Neat	80	81	69
GO	Neat	120	91	85
GO	Neat	25	N.R	N.R

Như vậy các nghiên cứu đã chỉ ra rằng dung môi hữu cơ có lợi cho phản ứng tách nước của fructose thành 5-HMF, đặc biệt là dung môi dimethylsulfoxide.

1.4. Xúc tác acid dị thể cho tổng hợp 5-HMF

1.4.1. Giới thiệu chung

Như trên đã nói, phản ứng khử nước của fructose và glucose thành 5-hydroxymethylfurfural là một trong những phản ứng then chốt trong việc chuyển đổi sinh khối thành các hợp chất nền có giá trị. Phản ứng tổng hợp 5-HMF có thể đi từ các nguồn nguyên liệu khác nhau như fructose, glucose, cellulose, inulin,... Các phản ứng

này đã được thực hiện với nhiều loại xúc tác khác nhau, từ xúc tác đồng thể cho tới xúc tác dị thể. Những năm gần đây, do nhiều ưu điểm của xúc tác dị thể so với xúc tác đồng thể, các công bố khoa học liên quan đến phản ứng tổng hợp 5-HMF đều sử dụng nhiều loại xúc tác dị thể đa dạng.

Năm 2009, Shimizu và cộng sự [44] đã báo cáo nhiều chất xúc tác dị thể sử dụng chuyển hóa fructose thành 5-HMF như Amberlyst 15, $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{FePW}_{12}\text{O}_{40}$, H-BEA zeolit. Phương pháp điều chế và điều kiện phản ứng được trình bày trên Bảng 1.4.

Năm 2011, Chunyan Fan và cộng sự [8] đã sử dụng muối của dị đa acid $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ làm chất xúc tác dị thể để sản xuất 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) từ fructose và glucose. Đường fructose được khử nước có chọn lọc thành 5-HMF với hiệu suất 5-HMF cao tới 77,7% và độ chọn lọc 93,8% trong vòng 60 phút ở 120°C . Ngoài ra, $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ cũng thể hiện hoạt tính xúc tác để chuyển hóa glucose thành 5-HMF. Các kết quả chứng minh rằng $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ là một acid tối ưu và chất xúc tác rắn thân thiện với môi trường để sản xuất 5-HMF từ fructose và glucose.

Melad Shaikh và cộng sự [43] sử dụng graphene oxide như một kim loại bền vững và chất xúc tác không dung môi để khử fructose thành 5-HMF. Phản ứng được tiến hành với sự hiện diện của GO trong điều kiện không có dung môi ở 100°C , 90% fructose đã được chuyển hóa và độ chọn lọc 5-HMF đạt tới 87%.

Các chất xúc tác dị đa acid là các xúc tác có cấu trúc rõ ràng và là các siêu acid. Trong báo cáo của Gomes [45] năm 2016, nhóm tác giả đã sử dụng acid phosphotungstic (HPW) và acid phosphotungstic (HPW) trao đổi Cs cũng như acid phosphotungstic (HPW) được hỗ trợ trên MCM-41 làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp 5-HMF từ fructose. Các kết quả chỉ ra rằng khi cho thêm chất xúc tác vào hỗn hợp phản ứng trong dung môi DMSO, HPW đạt 100% chuyển hóa và độ chọn lọc HMF đạt 92% ở 120°C trong 30 phút, xúc tác HPW trao đổi Cs giảm hiệu suất do giảm độ acid rắn, còn xúc tác HPW/MCM cho độ chuyển hóa 100% và độ chọn lọc HMF 80% trong 1h ở 120°C .

Các chất xúc tác carbon mesoporous có chức năng acid cũng được Zhao và cộng sự [46] sử dụng để khử nước của fructose thành 5-HMF. Chất xúc tác rắn dựa trên carbon được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng tiền chất carbon là glucose và dung dịch nước H_2SO_4 làm tác nhân sulfo hóa. Phản ứng khử nước của fructose thành 5-HMF sử dụng chất xúc tác carbon xấp sulfo hóa trên được thực hiện trong dung môi DMSO ở 160°C trong 5h, hiệu suất HMF đạt 90%. Ảnh hưởng của mật độ vị trí acid, lượng chất xúc tác, tỉ lệ mol của chất xúc tác trên chất mang đã được nghiên cứu. Chất xúc tác rắn có thể được tái sử dụng mà không làm giảm đáng kể hoạt tính xúc tác.

Cũng nghiên cứu về xúc tác carbon xốp có chức năng acid sử dụng cho phản ứng tổng hợp 5-HMF từ fructose, Gallo [47] đã chức năng hóa carbon mao quản trung bình trên chất mang với các nhóm acid sulfonic như acid sulfuric, acid phenylsulfonic hoặc acid naphthalenesulfonic. Các vật liệu xúc tác carbon xốp được chức hóa acid có tính hoạt động và ổn định hơn nhiều so với acid propylsulfonic-SBA-15. Nghiên cứu của Gallo đã chỉ ra rằng các nguyên tử carbon mao quản trung bình có tính acid được coi là vật liệu mới có thể thay thế các chất xúc tác dựa trên silica và organosilica nổi tiếng từ trước tới nay.

Sự khử nước của fructose thành 5-HMF cũng đc Li-Wei [48] nghiên cứu trên chất xúc tác Nb/SBA-15. Theo báo cáo, xúc tác được điều chế thông qua sự ngâm tẩm ướt Nb với SBA-15, sau đó được xử lý thêm bằng acid phosphoric và nung ở 450°C để thu được chất xúc tác Nb-P/SBA-15. Sau khi xử lý bằng acid phosphoric, các vị trí acid yếu được tăng lên, đồng thời thêm các vị trí acid trung bình và mạnh. Kết quả là, đối với quá trình khử nước fructose thành 5-HMF trong dung môi H₂O/MIBK, chất xúc tác Nb-P/SBA-15 thể hiện độ chuyển hóa và hiệu suất lần lượt là 96,1% và 92,6%. Phản ứng được thực hiện ở 160°C trong 1,5h. Các chất xúc tác thể hiện tính bền ổn định cao trong 4 lần tái sử dụng liên tiếp.

Chaloemkrit và cộng sự [4] đã tổng hợp 5-HMF từ fructose qua nhựa trao đổi cation trong lò phản ứng dòng chảy liên tục. Metyl isobutyl xeton (MIBK) được sử dụng để tăng hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF và nhựa trao đổi cation được chức năng với các nhóm acid sulfonic được sử dụng làm chất xúc tác. Nhiệt độ, thời gian lưu và lượng dung môi ảnh hưởng đến độ chuyển hóa fructose, độ chọn lọc 5-HMF. Hiệu suất cao của 5-HMF thu được khi tăng nhiệt độ phản ứng hoặc thời gian phản ứng. Việc bổ sung dung môi N-methyl-2-pyrrolydone (NMP) đã làm tăng độ chuyển hóa và chọn lọc fructose theo hướng 5-HMF lên 91,67% và 99,76% ở 120°C, thời gian lưu là 30 phút, tỷ lệ NMP trên nước là 7:3 và tỷ lệ MIBK/nước là 4: 1.

Sử dụng các chất xúc tác HY-1,2,3 zeolits trong dung môi γ -butyrolactone (GBL)/H₂O để chuyển hóa fructose thành 5-HMF và furfural, Wang và cộng sự [49] đã thực hiện phản ứng trong 4h ở 25°C. Các chất xúc tác zeolits có kích thước mao quản nhỏ hơn kích thước động học của fructose, thuận lợi cho sự hấp phụ của fructose dạng mạch hở vào trong mao quản, do đó thuận lợi cho phản ứng tạo furfural. Trong khi đó, các tâm acid Bronsted ở trên bề mặt của mao quản xúc tác cho sự chuyển hóa của fructose dạng mạch vòng thành 5-HMF. Số lượng tâm acid Bronsted giảm đi khi tỉ lệ Si/Al trong các zeolits HY-1,2,3 tăng lên phù hợp với sự giảm của Al³⁺ dẫn đến giảm hiệu suất tạo HMF và tăng hiệu suất furfural. Phản ứng đạt hiệu suất HMF cao nhất là 69,1% đối với HY-3 và hiệu suất furfural 37,8% đối với HY-1.

Năm 2020, nhóm tác giả Mayer và cộng sự [41] đã khử nước của fructose thành 5-HMF với sự có mặt của $(\text{H}_3\text{O})_x\text{Sb}_x\text{Te}_{2-x}\text{O}_6$ ($x = 1, 1.1, 1.25$) trong H_2O -MIBK với độ chuyển hóa fructose tối ưu là 99% và hiệu suất 5-HMF là 59% đã đạt được với $x = 1,25$.

Năm 2021, Wei và cộng sự [40] tổng hợp hiệu quả cao 5-HMF và 2,5-diformylfuran từ fructose sử dụng chất xúc tác từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$. Hiệu suất 5-HMF đạt 96,1 mol% ở 120°C trong 1,5 giờ với sự chuyển hóa 100% mol fructose.

Cũng trong năm 2021, nhóm tác giả Le và cộng sự [50] đã công bố kết quả nghiên cứu tổng hợp các hạt nano cacbon từ tính sulfo hóa từ dầu bạch đàn làm chất xúc tác xanh và bền vững để chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Các hạt nano cacbon từ tính sulfo hóa (SMCN) được tổng hợp từ dầu bạch đàn thông qua đồng nhiệt phân với ferrocen và sulfo hóa bằng H_2SO_4 . Hiệu suất xúc tác của SMCN để chuyển hóa fructose thành 5-hydroxymethylfurfural trong phạm vi nhiệt độ phản ứng được chỉ định ($120\text{--}180^\circ\text{C}$) và thời gian ($30\text{--}240$ phút). Có thể đạt được 84% chuyển hóa fructose và 51,6% hiệu suất 5-hydroxymethylfurfural với tỷ lệ khối lượng chất xúc tác trên fructose là 0,167 ở 180°C và thời gian phản ứng là 30 phút. Tính chất từ tính của SMCN cũng tạo điều kiện thuận lợi cho việc thu hồi và tái chế chất xúc tác đã qua sử dụng.

Năm 2022, Ting Huang và cộng sự [42] đã tổng hợp chất lỏng ion diallylimidazole và ứng dụng để chuyển hóa D-fructose thành 5-HMF. Sản phẩm 5-HMF từ fructose thu được với hiệu suất 52,59% trong nước và 73,71% trong DMSO.

Cũng thực hiện quá trình khử nước hiệu quả fructose thành 5-HMF trong năm 2022, Wang và cộng sự [51] đã sử dụng chất xúc tác có tính acid yếu được điều chế từ cacbon có nguồn gốc lignin. Chất xúc tác có tính acid yếu này thể hiện hiệu quả cao trong dung môi DMSO để khử nước của fructose thành 5-HMF. Hiệu suất hình thành sản phẩm 5-HMF là 96,0% khi sử dụng dimethyl sulfoxide làm dung môi, điều kiện phản ứng là 180°C trong 2h, và lượng chất xúc tác là 0,1 mg/mg. Ngoài ra, LDMCC còn có khả năng tái sử dụng trong năm chu kỳ sử dụng mà không làm giảm đáng kể hoạt tính xúc tác.

Năm 2020, 5-HMF được tổng hợp từ glucose, fructose sử dụng chất xúc tác $\text{UiO-66/g-C}_3\text{N}_4$ được báo cáo bởi Yunlei và cộng sự [52]. Hiệu suất sản phẩm 5-HMF cao đạt 54,9% được giải thích bởi hiệu ứng hiệp đồng của các tâm hoạt động acid-bazơ, năng suất 5-HMF cao nhất là 54,9%.

Năm 2021, Sourav Barman và Rajat [53] đã tổng hợp thành công chất xúc tác quang $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Al}_2\text{SiO}_5/\text{Ti}^{4+}$ (FA-NPC) bằng cách sử dụng nano- Al_2SiO_5 và nano- Fe^{3+}/Fe dựa trên tro bay $(\text{FA})^{2+}$. Chất xúc tác có diện tích bề mặt riêng cao ($142 \text{ m}^2/\text{g}$), các hạt nano (50 nm) và năng lượng vùng cấm thấp (2,78 eV). Chất xúc tác đã chuyển

hóa nước gạo thành 5-HMF với hiệu suất 38,37 % ở điều kiện chiếu xạ ánh sáng mặt trời và nhiệt độ phản ứng 70°C, thời gian phản ứng 60 phút.

Năm 2022, Jorge và cộng sự [54] đã tổng hợp hỗn hợp oxide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ để chuyển hóa monosaccharid (fructose và glucose) thành 5-hydroxymethylfural (HMF). Các phản ứng được thực hiện ở 175 °C và áp suất Ar 30 bar trong một hệ dung môi hai pha (THF/ H_2O) trong 3h, hiệu suất chuyển hóa glucose thành 5-HMF tối đa là 78% và hiệu suất fructose là 63%. Các vật liệu được nghiên cứu đã thực hiện khử nước trực tiếp các monosaccharide thành 5-HMF trong 30 phút và thu được các chất trung gian như acid levulinic (LA) và acid formic (FA).

Cũng trong năm 2022, Ken-Lin và cộng sự [55] đã công bố kết quả nghiên cứu quá trình tổng hợp 5-hydroxymethylfurfural từ fructose, glucose và cellulose. Nhóm tác giả đã sử dụng vỏ đậu phộng phế thải tẩm lưu huỳnh để sử dụng làm chất xúc tác acid với sự có mặt của chất lỏng ion để tổng hợp 5-HMF. Chất lỏng ion một pha và hai pha như [amim]Cl, [bmim]HSO₄, và [emim]Cl được sử dụng kết hợp với choline clorua và dimethyl sulfoxide để cải thiện sản lượng 5-HMF. Kết quả cho thấy rằng vỏ đậu phộng được ngâm tẩm lưu huỳnh trong thời gian dài cho năng suất tạo ra sản phẩm 5-HMF cao hơn. Ở 130°C và 2 giờ, hiệu suất 5-HMF từ fructose và glucose lần lượt đạt 94,6% và 55,1%. Morales đã điều chế Ta₂O₅ dạng mao quản trung bình từ tiền chất tantali penta-ethoxide Ta(OC₂H₅)₅ với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt không ion triblock Pruronic L-121. Gel xúc tác được ủ ở 40°C trong 24h rồi đem khử nước trong chân không ở 60°C sau đó đem nung ở 550°C trong 6h. Chất rắn thu được có cả hai vị trí tâm acid Lewis và Bronsted thuận lợi cho quá trình đồng phân hóa glucose thành fructose và khử nước fructose thành 5-HMF trong dung môi H₂O-MIBK. Hiệu suất 5-HMF đạt được là 23% ở 175°C trong 1,5h. Chất xúc tác được thu hồi và nung ở 550°C trong 2h cho khả năng phục hồi tốt.

Hóa chất cơ bản 5-hydroxymethylfurfural không chỉ được tổng hợp từ carbohydrat mà còn được tổng hợp từ vi tảo. Phản ứng tổng hợp 5-HMF từ vi tảo được nhóm tác giả Wang và cộng sự [56] sử dụng chất xúc tác rẻ tiền là H-ZSM-5-zeolit. Trong báo cáo này, vi tảo phân hủy thành carbohydrat, sau đó thủy phân thành glucose và mannose, đồng phân hóa của chúng thành fructose trên các vị trí acid Lewis và quá trình khử nước liên tiếp thành 5-HMF trên các vị trí acid Brønsted. Phản ứng được thực hiện ở 160°C trong 8h, tuy nhiên hiệu suất tạo 5-HMF thấp, chỉ đạt 7,7% do quá trình phải trải qua nhiều bước, tạo ra nhiều sản phẩm trung gian. Các kết quả được trình bày ở Bảng 1.4.

Bảng 1.4. Một số xúc tác dị thể trong tổng hợp 5-HMF trong dung môi hữu cơ

STT	Năm	Tác giả	Xúc tác	Nguyên liệu	Nhiệt độ, oC	Thời gian	Dung môi	Hiệu suất
1	2009	Shimizu	Amberlyst 15	fructose	100	1 h	DMF	90
2	2009	Shimizu	Amberlyst 15	fructose	120	2 h	DMSO	92b
3	2009	Shimizu	Amberlyst 15	fructose	120	2 h	DMSO	76
4	2009	Shimizu	Amberlyst 15 powder	fructose	120	2 h	DMSO	100b
5	2009	Shimizu	Amberlyst 15 powder	fructose	120	2 h	DMSO	100
6	2009	Shimizu	Amberlyst 15 powder	fructose	120	2 h	DMSO	100b
7	2009	Shimizu	C _{S2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	fructose	120	2 h	DMSO	91b
8	2009	Shimizu	FePW ₁₂ O ₄₀	fructose	120	2 h	DMSO	97b
9	2009	Shimizu	FePW ₁₂ O ₄₀	fructose	120	2 h	DMSO	49
10	2009	Shimizu	FePW ₁₂ O ₄₀	fructose	120	2 h	DMSO	48b
11	2009	Shimizu	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	fructose	120	2 h	DMSO	95b
12	2009	Shimizu	H-BEA zeolit	fructose	120	2 h	DMSO	97b
13	2009	Shimizu	H-BEA zeolit	fructose	120	2 h	DMSO	51
14	2009	Shimizu	H-BEA zeolit	fructose	120	2 h	DMSO	40b
15	2009	Shimizu	Nafion	fructose	120	2 h	DMSO	94b
16	2009	Shimizu	Nafion	fructose	120	2 h	DMSO	75
17	2011	Chunyan Fan	Ag ₃ PW ₁₂ O ₄₀	fructose	120			77,7
18	2011	Fan	Ag ₃ PW ₁₂ O ₄₀	fructose	120	1h		77,7
19	2014	Morales	Ta ₂ O ₅	glucose	175	1,5h	H ₂ O/MIBK	23
20	2015	Wang	H-ZSM-5-zeolit	vi táo	160	8h		7,7
21	2016	Gomes	HPW HPW/Cs HPW/MCM	fructose	120	0,5h 1h	DMSO	92 80
22	2016	Zhao	carbon / H ₂ SO ₄	fructose	160	5h	DMSO	90
23	2017	Gallo	CMK-5-PSA (C/acid phenylsulfonic)	fructose inulin				
24	2017	Li-Wei	Nb-SBA-15 Nb-P/SBA-15	fructose	160	1,5h	H ₂ O/MIBK	92,6 96,1
25	2018	Yan v	ZrO ₂ -S-Mg- SBA15	fructose				98,6
26	2019	Cao	Al-mont-10	glucose	180	2,5	THF:NaCl	80,4
27	2019	Wang	HY-1,2,3 zeolits	fructose	25	4h	GLB-H ₂ O	69,1

28	2020	Yunlei	UiO-66/g-C ₃ N ₄	fructose				54,9
29	2020	Mayer	(H ₃ O) _x Sb _x Te _{2-x} O ₆ (x = 1, 1.1, 1.25)	fructose			H ₂ O-MIBK	5900 %
30	2021	Barman	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ /Al ₂ SiO ₅ / Ti ⁴⁺	nước gạo	70	60		38,3 7
31	2021	Le	nano cacbon từ tính sulfo hóa	fructose	180	30		51,6
32	2021	We	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ - SO ₃ H	fructose	120	120		96,1
33	2022	Jorge	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -ZrO ₂	fructose glucose	175	180	THF-H ₂ O	63 78
34	2022	Ting Huang	chất lỏng ion diallylimidazole	fructose			DMSO- H ₂ O	73,7 152, 59
35	2022	Wang	C/ lignin	fructose	,180	150	DMSO	9600 %
36	2022	Ken-Lin	vỏ đậu phộng tấm S	fructose	130	120	[AMIM]Cl [BMIM]HS O ₄ [EMIM]Cl	94,6
37	2022	Ken-Lin	vỏ đậu phộng tấm S	glucose	130	120	[AMIM]Cl [BMIM]HS O ₄ [EMIM]Cl	55,1

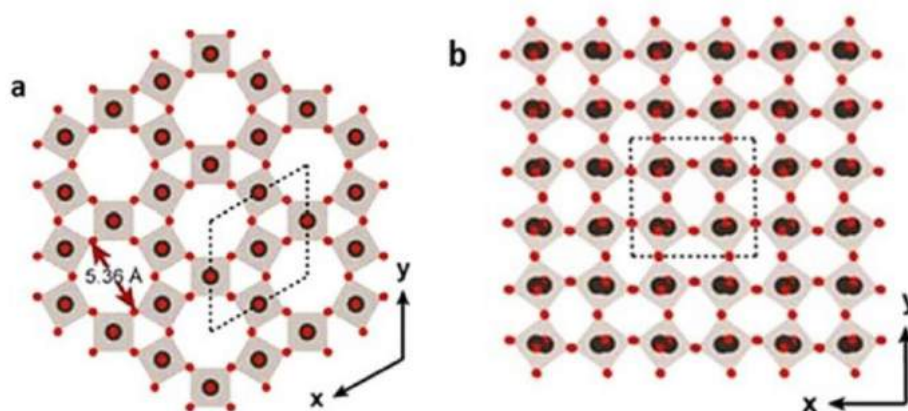
Như vậy là trong những năm gần đây, các nghiên cứu tổng hợp 5-HMF tập trung vào nguồn nguyên liệu chủ yếu là fructose, một số nghiên cứu sử dụng glucose hay cellulose, hay thậm chí là từ nước gạo hoặc vi tảo. Quá trình tổng hợp 5-HMF sử dụng các loại xúc tác dị thể rất đa dạng, từ dị thể acid đến oxide sulfonic hóa, chất xúc tác từ tính Fe₃O₄@SiO₂-SO₃H hay cacbon có nguồn gốc lignin, từ vỏ đậu phộng phế thải sulfonic hóa đến chất lỏng ion diallylimidazole, (H₃O)_xSb_xTe_{2-x}O₆ (x = 1, 1.1, 1.25), zirconia được sulfonic hóa trên Mg-SBA-15,.... Sự đa dạng của các loại xúc tác acid dị thể và các nguồn nguyên liệu khác nhau trong tổng hợp 5-HMF cho thấy đây là hướng nghiên cứu đang nhận được rất nhiều sự quan tâm trong những năm gần đây.

1.4.2. Xúc tác trên cơ sở WO₃

1.4.2.1. Giới thiệu về vật liệu WO₃

Vật liệu bán dẫn WO₃ đã được ứng dụng phổ biến do chúng có nhiều tính chất lý, hóa thú vị như tính điện, tính quang, xúc tác, quang xúc tác, vật liệu pin và cảm

biến khí [57]. Tungsten oxide thường tồn tại dưới một số dạng cấu trúc như cấu trúc monoclinic (α - WO_3 và γ - WO_3), cấu trúc triclinic (β - WO_3) và cấu trúc hexagonal (h- WO_3). Tất cả các dạng này đều bao gồm khối bát diện chia sẻ góc gồm các đơn vị WO_6 , trong đó các ion W^{6+} ở tâm sẽ kết hợp với 6 ion O^{2-} tại 6 đỉnh tạo thành hình khối bát diện với độ dài liên kết $\text{W} = \text{O}$ là không đổi và góc liên kết $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ là 180° [58]. Triclinic chỉ bền ở nhiệt độ thấp dưới 17°C [59]. Cấu trúc monoclinic và hexagonal được trình bày trên hình 1.21.



Hình 1.21. Cấu trúc hexagonal (a) và monoclinic (b) của WO_3 [58]

Trong hai dạng cấu trúc trên, dạng m- WO_3 có sự sắp xếp thành các hình thoi có đường chéo lớn nằm xen kẽ theo trục x, y, còn h- WO_3 tạo ra một mạng lưới các kênh lục giác lớn xen kẽ với các kênh nhỏ tam giác. Do đó, chất phản ứng dễ dàng chui vào các kênh lớn để tiếp xúc với bề mặt bên trong của lục giác [58][60].

Tungsten oxide là một trong những oxide kim loại chuyển tiếp có tính acid mạnh nhất [60]. Trong các công bố gần đây thường nghiên cứu về các xúc tác rắn oxide trên cơ sở WO_3 , trong đó đều đề cập tới các tâm acid Bronsted/Lewis liên quan tới W^{+6} và W^{+5} . Cấu trúc của các vật liệu xúc tác oxide rắn chứa hỗn hợp WO_3 và các oxide khác sẽ được đề cập ở phần sau.

1.4.2.2. Ứng dụng của các xúc tác trên cơ sở WO_3 trong tổng hợp nhiên liệu

Như trên đã nói, phản ứng tổng hợp 5-HMF đã được rất nhiều nhóm nghiên cứu với các loại xúc tác dị thể khác nhau. Xúc tác oxide trên cơ sở WO_3 cũng đã được đưa vào sử dụng cho chuyển hóa fructose hay glucose thành 5-HMF.

Năm 2016, Yue và các cộng sự [61] đã tổng hợp một dãy hỗn hợp oxides của Nb – W, kí hiệu là $\text{Nb}_x\text{-WO}_3$ trong đó x là tỉ lệ mol Nb/W (x=0.033, 0.1, 0.2, 1). Hỗn hợp oxides được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa, trong đó các dung dịch tiền chất trong nước với tỉ lệ mol thích hợp được khuấy mạnh ở nhiệt độ phòng trong 8h. Hydroxide thu được đem sấy ở 60°C trong 10h. Các oxide tổng hợp được dùng để tổng hợp 5-HMF từ glucose, fructose trong dung môi nước, ở 120°C trong 3h, hiệu suất phản ứng tổng hợp 5-HMF lần lượt là 34% và 28%.

Năm 2017, Huatao Han và cộng sự đã sử dụng chất xúc tác WO_3/rGO để chuyển hóa hiệu quả fructose thành 5-hydroxymethylfurfural. Chất xúc tác WO_3/rGO được điều chế thông qua phương pháp thủy nhiệt một bước. Hiệu suất 5-HMF cao lên đến 84,2% và độ chuyển hóa hoàn toàn fructose trong điều kiện phản ứng tối ưu: 1 mmol fructose, 10 mg WO_3/rGO , 2,0 g [BMIM]Cl, 120°C trong 2h. Chất xúc tác có thể được tái sử dụng năm lần với hoạt tính giảm nhẹ [1].

Cùng năm 2017, G. Raveendra và cộng sự [62] đã tổng hợp WO_3/SnO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng chất xúc tác cho phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF với độ chọn lọc cao. Chất xúc tác chứa 20% WO_3/SnO_2 thể hiện hoạt tính xúc tác cao ở 120°C trong 2 giờ và thu được hiệu suất 5-HMF là 93%. Chất xúc tác có thể được tái sử dụng và hoạt động của nó vẫn không bị ảnh hưởng trong năm chu kỳ.

Không chỉ có mặt trong các phản ứng tổng hợp 5-HMF từ fructose, các chất xúc tác oxide trên cơ sở WO_3 còn góp mặt trong các phản ứng tổng hợp 5-HMF từ glucose hay saccharide. Năm 2016, Qishun Liu và cộng sự [63] sử dụng chất xúc tác $WO_3-Ta_2O_5$ để chuyển hóa saccharide thành acid levulinic và 5-HMF. Nhiệt độ ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất LA và 5-HMF. Ở 180°C và 160°C hiệu suất LA lần lượt là 89% và 69%, còn hiệu suất 5-HMF là 10% và 23% ở nhiệt độ 160°C và 180°C khi sử dụng 5% $WO_3-Ta_2O_5$ làm chất xúc tác. Điều này cho thấy 5-HMF được chuyển hóa thành LA nhanh hơn ở nhiệt độ thấp. Ngoài ra, sản lượng 5-HMF giảm khi tăng thời gian phản ứng do sự bù nước của 5-HMF thành LA hoặc các sản phẩm phụ khác. Những kết quả này cho thấy nhiệt độ cao hơn thúc đẩy sự hình thành 5-LA. Nhiệt độ phản ứng là vừa phải so với nhiệt độ phản ứng cần thiết khi sử dụng các acid đồng thể làm chất xúc tác.

Trong phản ứng chuyển hóa glucose thành 5-HMF sử dụng hỗn hợp oxides Nb_xW_{8-x} ($x = 1, 3, 4, 5$ and 7) làm xúc tác, 6 mmol hỗn hợp tiền chất $NbCl_5$ và WCl_6 được thêm vào dung dịch chứa 1 gam chất điều khiển cấu trúc P123 trong propanol. Hỗn hợp được khuấy trong 2h rồi đem giã hóa ở 40°C trong 10 – 20 ngày, sau đó đem nung ở 450°C trong 10h [64]. Phản ứng tổng hợp thực hiện ở 120°C, độ chuyển hóa glucose đạt 36%, 32%, 30%, 29% và 11% giảm dần theo thứ tự của các oxides Nb_4W_4 , Nb_3W_5 , Nb_7W_1 , Nb_5W_3 , Nb_1W_7 .

Ngoài khả năng xúc tác cho phản ứng tổng hợp 5-HMF, hỗn hợp oxide trên cơ sở WO_3 còn được tìm thấy trong các báo cáo tổng hợp khác. Tagusagawa và cộng sự [65][66] đã tổng hợp oxide hỗn hợp $Ta_xW_{(10-x)}$ và $Nb_xW_{(10-x)}$ bằng phương pháp solgel có sử dụng chất hoạt động bề mặt Pluronic P-123 làm chất điều khiển cấu trúc. Hòa tan 1 gam P123 trong dung môi propanol rồi cho thêm tiền chất $TaCl_5$ hoặc $NbCl_5$, khuấy mạnh ở nhiệt độ thường một thời gian rồi đem giã hóa 10-14 ngày. Hỗn hợp gel thu được đem sấy khô và nung ở 500°C trong 5h. Các sản phẩm oxides hỗn hợp

$Ta_xW_{(10-x)}$ và $Nb_xW_{(10-x)}$ được sử dụng làm chất xúc tác cho phản ứng thủy phân sucrose và cellobiose. Các chất xúc tác và điều kiện phản ứng tổng hợp 5-HMF được trình bày trên Bảng 1.5.

Bảng 1.5. Các xúc tác dị thể chứa oxide WO_3 trong tổng hợp 5-HMF trong dung môi hữu cơ

STT	Năm	Tác giả	Xúc tác	Nguyên liệu	Nhiệt độ, °C	Thời gian	Dung môi	Hiệu suất
1	2016	Yue	Nb_x-WO_3	fructose	120	3h	H_2O	34
2		Yue	Nb_x-WO_3	glucose	120	3h	H_2O	28
3	2016	Qishun Liu	$WO_3-Ta_2O_5$	saccharide	180			23
4	2017	Huatao Han	WO_3/rGO	fructose	120	120	[BMIM]Cl	84,2
5	2017	Raveendra	WO_3/SnO_2	fructose	120	120		
6	2017	Guo	Nb_xW_{8-x}	glucose	120		propanol	36

Như vậy có thể nói, trong vài năm gần đây, phản ứng tổng hợp 5-HMF vẫn đang là vấn đề được quan tâm đặc biệt. Các báo cáo cho thấy ngày càng nhiều chất xúc tác oxide dị thể cho phản ứng tổng hợp 5-HMF. Tuy nhiên, xúc tác oxide hỗn hợp chứa WO_3 cho phản ứng trên chưa được công bố nhiều, và đa phần chúng được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt [1][61][62][67], ngâm tẩm [68] hoặc kết tủa ở nhiệt độ thường [61]. Một vài oxide trên cơ sở WO_3 được tổng hợp bằng phương pháp solgel với mục đích làm tăng diện tích bề mặt xúc tác, được sử dụng cho tổng hợp 5-HMF từ glucose nhưng độ chuyển hóa glucose thấp dưới 36% dẫn đến hiệu suất phản ứng rất thấp [64], số còn lại không được nghiên cứu ứng dụng cho phản ứng tổng hợp 5-HMF mà ứng dụng cho các phản ứng khác [65][66].

1.4.3. Xúc tác trên cơ sở một số chất mang oxide

1.4.3.1. Xúc tác trên cơ sở oxit SiO_2

Phản ứng tổng hợp 5-HMF cũng đã được nghiên cứu với các xúc tác oxide trên cơ sở SiO_2 . Các kết quả được trình bày trong Bảng 1.6.

Bảng 1.6. Các xúc tác dị thể chứa oxide SiO₂ trong tổng hợp 5-HMF trong dung môi hữu cơ

STT	Năm	Tác giả	Xúc tác	Phản ứng	Nhiệt độ, °C	Thời gian	Dung môi	Hiệu suất
1	2015	Emre Kılıc	SO ₄ / TiO ₂ –SiO ₂ ,	fructose	110		DMSO	70
2	2015	Emre Kılıc	SO ₄ / SiO ₂	fructose	110		DMSO	
3	2017	Lv	SiO ₂ -HSiW	fructose	170		H ₂ O – MIBK	50,4
4	2018	Lv	SiO ₂ -HPW	fructose	170		H ₂ O – MIBK	27
5	2018	Ali A. Rownaghi	Aminosilane-Grafted SiO ₂ -ZrO ₂	fructose glucose	100-150	1-8h		
6	2019	Zhang	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ – HPW	fructose			DMSO	83
7	2019	Zhang	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @TiO ₂ – HPW	inulin			DMSO	54,5

Chất xúc tác SiO₂-SO₂Cl, SiO₂-SO₃H [69] với hiệu suất tương ứng là 60, 63% ở 100°C trong dung môi DMSO.

Các chất xúc tác sulfat hóa khác nhau bao gồm SO₄/TiO₂ –SiO₂ , SO₄/Ti-SBA-15, SO₄/ZrO₂ , SO₄/AC, và SO₄/SiO₂ đã được Emre Kılıc và cộng sự [70] thử nghiệm trong quá trình khử fructose thành 5-hydroxymethylfurfural (HMF) vào năm 2015. Các phản ứng được thực hiện trong dimethyl sulfoxide (DMSO) ở 110°C. Các kết quả đặc trưng cho thấy không quan sát thấy lưu huỳnh rửa trôi từ các chất xúc tác SO₄/ZrO₂ , SO₄/TiO₂ –SiO₂ , và SO₄/Ti-SBA-15 trong các phép thử phản ứng. Chất xúc tác SO₄/TiO₂–SiO₂ có lượng acid mạnh cao và lượng Bronsted cao nhất. Độ chọn lọc đối với HMF cao nhất đạt 89% ở độ chuyển hóa fructose 77% thu được trên chất xúc tác này. Nó vẫn giữ nguyên hoạt động sau bốn lần tái sử dụng.

Cũng đi theo hướng chuyển hóa fructose thành 5-HMF, Lv và cộng sự đã sử dụng chất xúc tác acid dị thể có chứa silica [71]. Các dị thể acid chứa silica được điều chế thông qua quá trình thủy phân tetraethylorthosilicate (TEOS). Hòa tan acid phosphotungstic (HPW), acid silictungstic hay còn gọi là acid tungstosilicic (HSiW)

trong 20 ml nước, 0,23 mol TEOS và 0,62 mol ethanol, khuấy từ ở 40°C trong 1h. Hỗn hợp sau đó được gia nhiệt đến 85°C và duy trì ở nhiệt độ này trong 4h. Nếu là acid tungstosilicic thì cần thời gian lâu hơn (10h) cho quá trình thủy phân hoàn toàn HSiW do tính acid của HSiW yếu hơn HPW. Sản phẩm thu được dạng gel được khử nước ở 45°C trong 1h, rồi nghiền nhỏ rồi nung ở 150°C trong 3h. Sản phẩm acid dị thể chứa silica được ứng dụng cho chuyển hóa fructose thành 5-HMF trong dung môi hỗn hợp H₂O - MIBK ở nhiệt độ 140-180°C. Hiệu suất cao nhất đạt được cho các xúc tác HSiW và HPW lần lượt là 50,4% và 27% ở 170°C.

Năm 2018, Ali A. Rownaghi và các cộng sự [72] đã nghiên cứu sử dụng các chất xúc tác lưỡng chức Aminosilane-Grafted SiO₂-ZrO₂ để chuyển hóa glucose, fructose thành 5-HMF. Các chất xúc tác lưỡng chức được tạo ra bằng cách nhúng các hạt nano SiO₂ và ZrO₂ vào polyme polyamide-imide rồi thông qua quá trình “kéo sợi khô, ướt-nguội” để tạo thành các sợi rỗng, sau đó tích hợp với aminosilan để kết hợp các gốc amin vào các sợi rỗng. Hai quá trình đồng phân hóa glucose thành fructose trên chất xúc tác acid Lewis và quá trình khử nước của fructose thành 5-HMF trên chất xúc tác acid Bronsted được tích hợp với nhau trên chất xúc tác hai chức năng nói trên ở các nhiệt độ khác nhau (100 -150°C) và thời gian phản ứng (1 - 8 giờ). Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, thông qua việc tối ưu hóa tỷ lệ vị trí acid Lewis và acid Bronsted trong chất xúc tác sợi rỗng, độ chọn lọc HMF đã được tăng cường từ 21% lên 82% và 21% lên 34% bằng cách sử dụng tương ứng là fructose và glucose làm nguyên liệu.

Năm 2019, Zhang và các cộng sự [73] đã công bố kết quả nghiên cứu sử dụng chất xúc tác là các hạt nano từ tính Fe₃O₄ @SiO₂ @TiO₂ -HPW để tổng hợp 5-hydroxymethylfurfural từ fructose và inulin. Chất xúc tác sau đó được sử dụng để tổng hợp HMF từ fructose và inulin bằng cách sử dụng dimethyl sulfoxide (DMSO) làm dung môi, và ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng và thời gian phản ứng đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy sản lượng HMF thu được từ fructose và inulin lần lượt đạt 83% và 54%. Sau phản ứng, chất xúc tác có thể dễ dàng tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng bằng cách sử dụng nam châm bên ngoài, và hoạt tính xúc tác của chất xúc tác được bảo toàn tốt sau hơn năm lần tái sử dụng.

Như vậy trong các báo cáo trên, oxide silica và hỗn hợp của nó đã được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau và ứng dụng cho phản ứng tổng hợp 5-HMF. Hiệu suất phản ứng sẽ tăng lên nếu tăng diện tích tiếp xúc giữa các phân tử đường với bề mặt chất xúc tác. Nếu tổng hợp được vật liệu SiO₂ với cấu trúc xốp sẽ làm tăng diện tích tiếp xúc, làm tăng hiệu suất phản ứng tổng hợp 5-HMF.

1.4.3.2. Xúc tác trên cơ sở TiO₂

Titania và các hỗn hợp oxide của nó đã được nghiên cứu sử dụng làm chất xúc tác cho phản ứng tổng hợp 5-HMF và các phản ứng khác. Năm 2011, De và cộng sự

đã điều chế được vật liệu TiO_2 từ dung dịch titanium isopropoxide và acid aspartic [74]. Dung dịch sau đó được điều chỉnh độ pH bằng dung dịch amoniac thu được chất rắn, đem nung chất rắn thu được TiO_2 dạng xốp. Chất xúc tác được sử dụng cho phản ứng tổng hợp 5-HMF từ fructose đạt hiệu suất 74,8% ở 140°C trong lò vi sóng, nếu dùng thêm chất lỏng ion [BMIm]Cl thì hiệu suất tăng lên 82%.

Oxide Titania cũng được tổng hợp dưới dạng sulfonic rắn $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ để làm xúc tác cho phản ứng khử nước của fructose thành 5-HMF. Các kết quả được công bố năm 2020 bởi nhóm tác giả Maria Luisa Testa và cộng sự [75]. Trong điều kiện tối ưu, chất xúc tác $\text{TiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ chuyển hóa hoàn toàn fructose và độ chọn lọc 5-HMF (71%) ở 140°C .

Titania cũng có thể được tổng hợp dưới dạng sulfat hóa $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ bằng phương pháp solgel rồi tẩm gốc sulfat [76], hoặc bằng phương pháp kết tủa hay ngâm tẩm [77] và được ứng dụng cho quá trình khử nước của glucose/fructose thành 5-HMF, trong dung môi hữu cơ hoặc nước ở các nhiệt độ khác nhau ($100\text{--}180^\circ\text{C}$) và thời gian phản ứng (1–8 giờ). Nồng độ $0,5\text{M SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ rất hiệu quả với chuyển hóa 100% glucose/ fructose với hiệu suất 5-HMF tối đa lần lượt là $\sim 37\%$ và $\sim 75\%$, ở 150°C sau 6 giờ phản ứng. Sự có mặt của nước trong môi trường phản ứng thể hiện ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu suất 5-HMF và chuyển hóa glucose/fructose. Chất xúc tác $0,5\text{M SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ có thể được tái sinh hoàn toàn và có thể được tái sử dụng nhiều lần với hoạt tính không đổi và hiệu suất 5-HMF [76].

Trong các báo cáo ở trên, oxide TiO_2 đã được tổng hợp chủ yếu bằng phương pháp ngâm tẩm hoặc kết tủa, dưới dạng sulfat hóa hoặc là được tổng hợp trên chất mang SBA15. Phương pháp tổng hợp Titania và hỗn hợp bằng phương pháp solgel cũng đã được đề cập vào năm 2015, do nhóm tác giả Atanda và các cộng sự [78] báo cáo. Nhóm tác giả đã tổng hợp hỗn hợp $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ bằng phương pháp sol – gel và ứng dụng cho phản ứng chuyển hóa glucose thành 5-HMF. Phản ứng được thực hiện ở nồng độ glucose 5% với tỉ lệ xúc tác 1:1 trong hệ thống dung môi hai pha nước-THF cho hiệu suất 74%. Nếu thay THF bằng dioxan thì hiệu suất tăng lên 86% vì dioxan được coi như một chất điều chỉnh pha nước giúp ổn định HMF trong pha phản ứng. Các kết quả được trình bày trên Bảng 1.7.

Bảng 1.7. Các xúc tác dị thể chứa oxide TiO₂ trong tổng hợp 5-HMF trong dung môi hữu cơ

STT	Năm	Tác giả	Xúc tác	Nguyên liệu	Nhiệt độ, °C	Thời gian	Dung môi	Hiệu suất
1	2015	Emre Kılıc	SO ₄ /TiO ₂ -SiO ₂	fructose	112		DMSO	72
2	2015	Atanda	TiO ₂ -ZrO ₂ -Amberlyst 70	glucose			H ₂ O-THF	74
3	2015	Atanda	TiO ₂ -ZrO ₂	glucose			H ₂ O-Dioxan	86
4	2020	Maria Luisa	TiO ₂ -SO ₃ H	fructose	140			71
5	2020	Tomer, Richa	SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	fructose	150	6h		75
6	2020	Tomer, Richa	SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	glucose	150	6h		37
7	2013	Zhang	SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	fructose	140	3h		75
8	2013	Zhang	SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	glucose	140	3h		37

Như vậy rõ ràng là xúc tác oxide TiO₂ là một trong những xúc tác tiềm năng cho phản ứng tổng hợp 5-HMF. Tùy theo phương pháp tổng hợp sẽ có thể tạo ra được cấu trúc oxide rắn thuận lợi cho phản ứng tổng hợp 5-HMF. Tổng hợp TiO₂ bằng phương pháp sol-gel có thể giúp làm tăng hiệu suất phản ứng.

1.4.3.3. Xúc tác trên cơ sở ZrO₂

ZrO₂ có vai trò quan trọng trong tổng hợp nhiên liệu, đặc biệt là trong tổng hợp 5-HMF. Tổng hợp 5-HMF từ fructose có sử dụng ZrO₂ hoặc ZrO₂/SO₄²⁻ [79] được nhóm tác giả Qi và cộng sự công bố năm 2009. Phản ứng được thực hiện trong dung môi DMSO – acetone ở 180°C trong 20 phút đạt hiệu suất tạo HMF là 72,8%.

Quá trình tổng hợp 5-HMF đi từ glucose với vật liệu xúc tác SO₄²⁻/ZrO₂ và SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ đã được nhóm nghiên cứu Hongpeng Yan và cộng sự [80] công bố năm 2009 với hiệu suất 39%. Cũng phản ứng đó, năm 2014, Zhang và cộng sự [81] đã điều chế chất xúc tác dị thể SO₄²⁻/ZrO₂ trên TiO₂ và chuyển hóa glucozơ thành 5-5-HMF với hiệu suất cao. Hiệu suất kết hợp của 5-HMF và acid levulinic đạt 28,8% khi có mặt SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ khi tỷ lệ mol Zr: Ti là 5: 5 sau 2h phản ứng ở 170°C.

Tổng hợp HMF đi từ glucose và fructose có thể sử dụng hỗn hợp oxide SnO₂-ZrO₂ với tỉ lệ khối lượng Sn/Zr = 0,1, 0,2, 0,03, 0,05 (g/g) từ Zr(OC₃H₇)₄ và

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ hoặc dạng sulfat hóa của nó $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ [82]. Chất xúc tác được điều chế bằng phương pháp kết tủa từ dung dịch muối tiền chất với dung dịch NH_4OH ở pH = 11, hỗn hợp sau đó đem khuấy mạnh và để ở nhiệt độ 83°C trong 1,5h thu được chất rắn. Làm khô chất rắn ở 100°C qua đêm rồi đem nung ở 500°C trong 4h thu được hỗn hợp oxide $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$. Hiệu suất tổng hợp 5-HMF đạt 45%, 54%, 51% và 34% tương ứng với tỉ lệ khối lượng Sn/Zr = 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, (g/g) từ $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ và $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$. Tỉ lệ 0.05 khối lượng Sn/Zr từ $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ và $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ đạt hiệu suất cao nhất.

Ziconia cũng được chọn để xúc tác cho sự khử nước glucose thành 5-HMF [83]. Chất xúc tác được điều chế bằng phản ứng nhiệt phân $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ở các nhiệt độ nung 300, 400, 700, 900°C . Các kết quả chỉ ra rằng ZrO_2 ở trạng thái vô định hình ở 300°C và nó bắt đầu có cấu trúc tinh thể khi tăng dần nhiệt độ nung, làm giảm diện tích bề mặt BET và tăng kích thước tinh thể. Ở 400°C , ZrO_2 tồn tại dạng tinh thể tetragonal và ở 700°C và 900°C nó biến đổi thành dạng monoclinic bền. Dạng vô định hình của ZrO_2 và dạng tetragonal ở 400°C được đặc trưng bởi phổ TPD- NH_3 và NMR cho thấy nó có cả hai dạng tâm acid Lewis và Bronsted. Kết quả hoạt tính xúc tác cho phản ứng tổng hợp 5-HMF từ glucose đạt độ chuyển hóa gần 100% và độ chọn lọc 5-HMF 40%.

Năm 2019, Yumeng Zhou và cộng sự [84] báo cáo việc tổng hợp ZrO_2 sulfo hóa làm chất xúc tác acid rắn. Oxide ZrO_2 được tổng hợp bằng phương pháp solgel, sau đó được ngâm tẩm trong acid sulfuric rồi nung để tạo ra dạng $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$. Chất xúc tác $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng đạt $277 \text{ m}^2/\text{g}$ và có độ kết tinh tốt. Đồng thời, chúng có số lượng tâm acid cao ($2,57 \text{ mmol/g}$) khi sulfat hóa. Chất xúc tác được ứng dụng để chuyển hóa fructose thành 5-HMF với hiệu suất sản phẩm 5-HMF là 87% trong 60 phút ở 120°C .

Đi từ cellulose để tổng hợp 5-HMF, Son và cộng sự [85] đã thực hiện phản ứng trên chất xúc tác Zr-MCM-41 sulfo hóa ($\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$) ở 170°C trong 2 giờ. Các kết quả được trình bày trên Bảng 1.8.

Bảng 1.8. Các xúc tác dị thể chứa oxide ZrO₂ trong tổng hợp 5-HMF trong dung môi hữu cơ

STT	Năm	Tác giả	Xúc tác	Nguyên liệu	Nhiệt độ, °C	Thời gian	Dung môi	Hiệu suất
1	2009	Qi	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	fructose	180	20p	DMSO-acetone	72,8
2	2009	Hongpeng Yan	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	glucose	130	4h	DMSO-acetone	47,6
3	2014	Zhang	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -TiO ₂	glucose	170	2h	DMSO	39
4	2018	Zhang	ZrO ₂	glucose	170		DMSO/H ₂ O	40
5	2019	Yumeng Zhou	ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	fructose	120	1h	DMSO	87
6	2020	Son	ZrO ₂ /MCM-41	cellulose	170	2h		

Như vậy là vật liệu oxide ZrO₂ và hỗn hợp của nó có nhiều ứng dụng trong tổng hợp xúc tác. Ngoài khả năng xúc tác cho phản ứng tổng hợp 5-HMF, vật liệu oxide trên cơ sở ZrO₂ còn có khả năng xúc tác cho các phản ứng khác. Năm 2021, Caterina Zerva và cộng sự [86] đã tổng hợp và ứng dụng chất xúc tác 10% Ni/WO₃-ZrO₂ để hydrodeoxy hóa phenol và dầu nhiệt phân nhanh sinh khối (dầu sinh học) ở điều kiện tương đối nhẹ (khoảng 50 – 250 °C, 30 bar H₂) trong lò phản ứng cố định áp suất cao dòng chảy liên tục. Tính acid được tăng cường do bổ sung WO₃ trong ZrO₂ là cần thiết cho quá trình hydro hóa hoàn toàn phenol thành xiclohexan ở nhiệt độ thấp 150°C. Chất xúc tác Cr/WO₃-ZrO₂ được điều chế bằng cách tẩm WO₃-ZrO₂ (WZr) với Cr đã được phát triển cho xúc tác khử chọn lọc NO_x bằng NH₃. Sự kết hợp của Cr với hàm lượng tối ưu là 2% đã làm tăng đáng kể hoạt tính của chất xúc tác WZr đối với NO_x. Chu trình oxy hóa khử (Cr³⁺ + 3W⁶⁺ ↔ Cr⁶⁺ + 3W⁵⁺) và tính acid bề mặt được tăng cường đáng kể có thể giải thích cho hoạt tính cao của xúc tác Cr / WZr để khử NO_x [87].

1.4.3.4. Tổng quan về vật liệu oxide hỗn hợp MeO₂-WO₃ (Me: Si, Ti, Zr)

a) Cấu trúc vật liệu oxide hỗn hợp MeO₂-WO₃ (Me: Si, Ti, Zr)

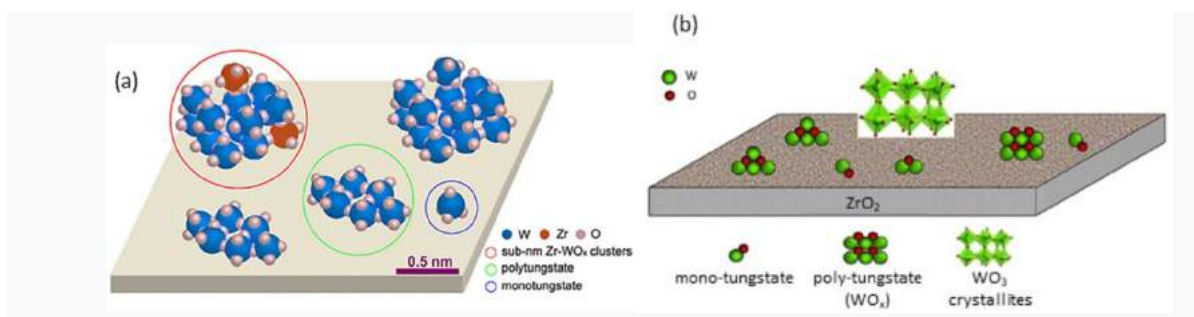
Các vật liệu oxide hỗn hợp chứa MeO₂-WO₃ (Me: Si, Ti, Zr) đã được một số nhóm tác giả nghiên cứu tổng hợp chủ yếu bằng các phương pháp thủy nhiệt, ngâm tẩm và ứng dụng trên các loại phản ứng khác nhau.

Như trên đã nói, các oxide hỗn hợp MeO₂-WO₃ (Me: Si, Ti, Zr) có thể tồn tại cả hai loại tâm acid Bronsted và Lewis, trong đó tâm Bronsted được thay thế bằng các

cation có hóa trị thấp hơn [88]. Trên phổ IR hấp thụ lutidin của vật liệu $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ chỉ cho thấy sự có mặt của các vị trí acid Bronsted tại cùng tần số 1643, 1630 cm^{-1} [89], trong khi đó trên phổ IR hấp thụ pyridin của vật liệu $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ được điều chế bằng phương pháp solgel của nhóm tác giả Kuala và cộng sự lại cho dấu hiệu của cả hai vị trí acid Bronsted và Lewis [90]. Kuala cho rằng sự hình thành các vị trí Bronsted là do các cụm WO_3 liên kết với nhau tạo thành các cụm polytungstate, còn các vị trí Lewis thường ưu tiên với các W cô lập hơn.

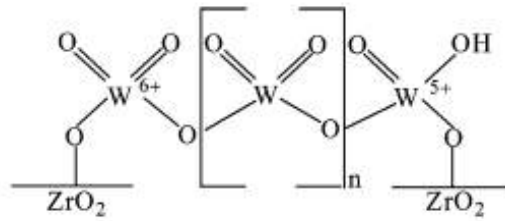
Vật liệu $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ cũng là một trong số các hệ xúc tác acid hiệu quả trong việc chuyển hóa sorbitol thành nhiên liệu sinh học [91], hoặc phản ứng đồng phân hóa *n*-ankan [91]. Các oxide hỗn hợp này có cả vị trí tâm acid Lewis được gán cho Ti^{4+} và các vị trí tâm Bronsted do các cụm nano WO_3 gây ra.

Vật liệu $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ là một trong những siêu acid có lực acid $\text{H}_0 \leq 14,7$ [92]. Tính chất siêu acid của chất xúc tác rắn này làm cho nó có thể thay thế acid sulfuric là loại xúc tác đồng thể phải dùng lượng lớn, có thể gây ô nhiễm môi trường. Trong những năm gần đây hệ xúc tác $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ đã được rất nhiều công trình nghiên cứu đề cập tới vì hiệu suất cao của nó đối với các phản ứng đòi hỏi xúc tác acid [93]. Trong các báo cáo, quá trình tổng hợp xúc tác thường là quá trình ngâm tẩm $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ với metatungstate amoni. Các tinh thể nano WO_3 được quan sát thấy trong phạm vi 4,5-7 W/nm^2 . Hình ảnh chi tiết của các cụm nano WO_3 được trình bày trên hình 1.22 [94][95].



Hình 1.22. Mô hình các dạng cấu trúc WO_3 trên chất mang

Tính chất siêu acid của hệ xúc tác $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$ đóng một vai trò quan trọng trong các phản ứng, trong đó vị trí Bronsted phong phú hơn các vị trí Lewis. Số lượng các vị trí Bronsted tăng lên đồng thời với các vị trí Lewis giảm đi khi các tâm W chuyển từ phối trí tứ diện sang bát diện, tức là khi mức độ ngưng tụ WO_x tăng lên. Độ acid tối đa của Bronsted được quan sát thấy khi đạt được 4-8 W/nm^2 [96][97]. Hình ảnh các tâm acid Bronsted và Lewis và sự kết hợp giữa chúng được trình bày trên hình 1.23 [96].



Hình 1.23. Hình ảnh các tâm acid Bronsted và Lewis và sự kết hợp giữa chúng

b) Ứng dụng của các vật liệu oxide hỗn hợp MeO_2-WO_3 (Me: Si, Ti, Zr)

Với cấu trúc tồn tại cả hai tâm acid Bronsted và Lewis, các vật liệu oxide hỗn hợp MeO_2-WO_3 (Me: Si, Ti, Zr) đã được ứng dụng cho nhiều phản ứng cần xúc tác acid. Hỗn hợp xúc tác WO_3-ZrO_2 được điều chế bằng phương pháp tẩm ướt ZrO_2 ngâm nước vào dung dịch amoni metatungstate trong nước, sau đó nung trong không khí. Vật liệu xúc tác được ứng dụng cho phản ứng oxy hóa khử H_2 và O_2 [98] hoặc để đồng phân hóa butan và n-pentan ở nhiệt độ thấp (303-323K) và cũng cho thấy độ ổn định cao lên đến 1173K [99][88]. Cũng phương pháp trên đưa thêm Cr vào hỗn hợp WO_3-ZrO_2 thì tạo ra được vật liệu xúc tác cho phản ứng khử chọn lọc NO_x bằng NH_3 [87], còn nếu đưa thêm Ni vào hỗn hợp thì sử dụng cho phản ứng hydro hóa phenol nguyên chất trong dung dịch hexan và dầu nhiệt phân nhanh sinh khối [86].

Hỗn hợp các oxide $WO_3-Al_2O_3$, WO_3-TiO_2 , WO_3-ZrO_2 cũng được tổng hợp bằng phương pháp ngâm tẩm các chất mang trong dung dịch tiền chất $(NH_4)_{10}W_{12}O_{42}$, sấy khô ở 353 K trong 6 giờ, sau đó nung ở 1123 K trong 3 giờ trong không khí [68]. Các oxide hỗn hợp được ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng khử nước của glycerol thành acrolein cho hiệu suất cao. Chai và cộng sự [100] đi từ tiền chất $Zr(OH)_4$ ngâm tẩm với dung dịch amoni metatungstate hydrat sau đó đem sấy và nung trong không khí để điều chế WO_3-ZrO_2 , chất xúc tác được ứng dụng cho phản ứng thủy phân cellulose thành ethylen glycol.

Cũng đi từ phương pháp tẩm ướt điều chế hỗn hợp oxide WO_3-ZrO_2 , Kourieh [101] sử dụng tiền chất $Zr(OH)_4$ ngâm tẩm với dung dịch amoni metatungstate hydrat. Các vật liệu thu được được sấy khô qua đêm ở 85°C, rồi nung trong không khí ở 700°C trong 4h thu được vật liệu WO_3-ZrO_2 . Chất xúc tác được sử dụng cho phản ứng tổng hợp 5-HMF từ fructose. Cho vào bình phản ứng một lượng xúc tác cùng với fructose trong dung môi nước ở 130°C trong 1h, hiệu suất phản ứng đạt 40%.

Với mục đích tổng hợp xúc tác cho phản ứng tổng hợp 5-HMF từ glucose, năm 2019, nhóm tác giả Jan J. Wiesfeld và cộng sự [102] đã điều chế các hỗn hợp oxide WO_3-TiO_2 , WO_3-ZrO_2 với tỉ lệ mol 5:5 bằng phương pháp solgel khi trộn lượng alkoxide kim loại thích hợp vào hỗn hợp rượu trước khi thêm WCl_6 . Hỗn hợp được

khuyến mạnh trong 10 phút cho đến khi thu được dung dịch màu xanh lam đậm, sau đó được đổ vào nồi hấp có lót Teflon và ủ ở 100 ° C trong 24 giờ. Chất rắn màu xanh đậm được thu thập bằng cách lọc, rửa nhiều lần bằng etanol, và làm khô qua đêm ở 110 ° C trong chân không để loại bỏ các chất hữu cơ còn sót lại. Các phần của mỗi vật liệu khô được nung ở 300 và 600°C trong một lò ống trong không khí nhân tạo chảy (thể tích He / O₂ = 4,3h, tốc độ gia nhiệt 3°C. min⁻¹). Các vật liệu tổng hợp được ứng dụng trong phản ứng tách nước của glucose thành HMF với hiệu suất khoảng 50% trong 2h ở 120°C với hỗn hợp dung môi H₂O-MIBK.

Phản ứng khử nước của glucose thành 5-Hydroxymethylfurfural cũng đã được Parameswaram Ganji và cộng sự [67] nghiên cứu tổng hợp với chất xúc tác WO₃-TiO₂ vào năm 2019. Tại đây xúc tác hỗn hợp WO₃-TiO₂ được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau như phương pháp tổng hợp đốt cháy dung dịch và phương pháp thủy nhiệt có hỗ trợ vi sóng cho phản ứng dehydrat hóa glucose. Trong phương pháp đốt cháy, dung dịch tiền chất được thủy phân rồi nitrat hóa, sau đó đem đốt cháy cùng với các chất oxy hóa thu được sản phẩm oxide rắn. Còn trong phương pháp thủy nhiệt, dung dịch tiền chất C₁₂H₂₈O₄Ti được thêm từng giọt vào dung dịch nước của (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀. xH₂O trong lò vi sóng ở 120°C trong 2h. Sản phẩm rắn hydroxide được đem đi nung để thu lấy hỗn hợp oxide WO₃-TiO₂. Theo báo cáo, độ chuyển hóa glucose và hiệu suất 5-HMF tăng gần như tuyến tính với sự gia tăng nhiệt độ từ 130 đến 170 °C. Tuy nhiên, không có sự gia tăng đáng kể về độ chuyển hóa hoặc năng suất khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên 190 °C. Hiệu suất phản ứng đạt 58% với chất xúc tác WO₃-TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có sự hỗ trợ vi sóng, và với chất xúc tác WO₃-TiO₂ tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy thì hiệu suất chỉ đạt 30%. Sự tăng hiệu suất đáng kể của xúc tác WO₃-TiO₂ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt vi sóng được giải thích bằng sự giảm kích thước hạt xuống cỡ 100 nm, dẫn tới sự gia tăng diện tích bề mặt lên tới 101 cm³/g. Các kết quả được trình bày trên Bảng 1.9.

Bảng 1.9. Các xúc tác dị thể chứa oxide hỗn hợp Me-O-W trong tổng hợp hữu cơ

STT	Năm	Tác giả	Xúc tác	Phản ứng	Nhiệt độ, °C	Thời gian	Dung môi	Hiệu suất	Phương pháp
1	2002	Barton	WO ₃ -ZrO ₂	isomer butan, pentan					tắm ướt
2	2004	Occhiuzzi	WO _x -ZrO ₂	oxy hóa khử H ₂ , O ₂					tắm ướt
3	2013	Kourieh	WO ₃ -ZrO ₂	fructose → HMF	130	1h		40	tắm ướt

4	2017	Chai	WO ₃ - ZrO ₂	cellulose → C ₂ H ₄ (OH) ₂					tắm ướt
5	2017	Zhou	WO ₃ - ZrO ₂	isomer butan, pentan	30				tắm ướt
6	2019	Ma	Cr/WO ₃ - ZrO ₂	NO _x → NH ₃					tắm ướt
7	2019	Wiesfeld	WO ₃ - ZrO ₂ (5:5) WO ₃ - TiO ₂ (5:5)	glucose →HMF	120	2h	H ₂ O- MIBK	50 50	solgel
8	2019	Paramesw aram Ganji	WO ₃ - TiO ₂	glucose → HMF	170	2h	H ₂ O- DMS O	58	đốt cháy dung dịch thủy nhiệt/vi sóng

Nhìn chung, các vật liệu oxide hỗn hợp Me-O-W (Me: Si, Ti, Zr) cho đến nay mới được rất ít nhóm tác giả nghiên cứu tổng hợp, đặc biệt là nghiên cứu tổng hợp bằng phương pháp solgel với những tỉ lệ Me/W khác nhau và ứng dụng cho phản ứng tổng hợp 5-HMF từ fructose. Dựa trên những báo cáo về các oxide đơn lẻ trên với tiềm năng xúc tác cho phản ứng tổng hợp 5-HMF, chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp các oxide hỗn hợp dạng Me-O-W (Me: Si, Ti, Zr) với những tỉ lệ Me/W khác nhau bằng phương pháp solgel và ứng dụng cho phản ứng khử nước của fructose thành 5-HMF. Hoạt tính xúc tác của chúng được so sánh với các oxides tổng hợp bằng phương pháp ngâm tẩm thông qua hiệu suất phản ứng tổng hợp 5-HMF. Phản ứng được thực hiện trong dung môi Dimethylsulfoxide (DMSO) là dung môi hòa tan tốt fructose và giúp hạn chế sự bù nước của HMF thành acide levulinic (LA).

1.5. Các phương pháp tổng hợp xúc tác

1.5.1. Phương pháp sol-gel

Sol-gel là một trong những phương pháp có thể tổng hợp vật liệu có cấu trúc nano với độ tinh khiết cao ở nhiệt độ phòng. Quá trình Sol-gel thường liên quan đến những phân tử alkoxide kim loại bị thủy phân dưới những điều kiện được kiểm soát và ngay sau đó những chất này phản ứng với nhau tạo ngưng tụ để hình thành liên kết cầu kim loại – oxi – kim loại, tạo thành dạng gel mong muốn. Nó được sử dụng rộng rãi trong việc chế tạo gốm sứ và các vật liệu composite có diện tích bề mặt lớn. Phương pháp sol-gel là một kỹ thuật tổng hợp hóa keo để tạo ra các vật liệu có hình dạng mong

muốn ở nhiệt độ thấp. Nó được hình thành trên cơ sở phản ứng thủy phân và phản ứng ngưng tụ từ các tiền chất (alkoxide precursors).

Một hệ Sol là một sự phân tán của các hạt rắn có kích thước khoảng 0.1 đến 1µm trong một chất lỏng, trong đó chỉ có chuyển động Brown làm lơ lửng các hạt.

+ Kích thước hạt quá nhỏ nên lực hút là không đáng kể.

+ Lực tương tác giữa các hạt là lực Valder Waals.

+ Các hạt có chuyển động ngẫu nhiên Brown do trong dung dịch các hạt va chạm lẫn nhau.

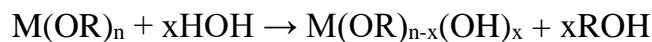
Sol có thời gian bảo quản giới hạn vì các hạt Sol hút nhau dẫn đến đông tụ các hạt keo.

Một hệ Gel là một trạng thái mà chất lỏng và rắn phân tán vào nhau, trong đó một mạng lưới chất rắn chứa các thành phần chất lỏng.

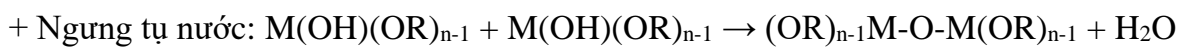
Tiền chất là những phần tử ban đầu để tạo những hạt keo (sol). Nó được tạo thành từ các thành tố kim loại hay á kim, được bao quanh bởi những phối tử khác nhau. Các tiền chất có thể là chất vô cơ kim loại hay hữu cơ kim loại.

Các quá trình xảy ra trong sol-gel [103][104][105]

Phản ứng thủy phân: Phản ứng thủy phân thay thế nhóm alkoxide (-OR) trong liên kết kim loại-alkoxide bằng nhóm hydroxyl (-OH) để tạo thành liên kết kim loại-hydroxyl.



Phản ứng ngưng tụ: Phản ứng ngưng tụ tạo nên liên kết kim loại-oxide-kim loại, là cơ sở cấu trúc cho các màng oxide kim loại. Hiện tượng ngưng tụ diễn ra liên tục làm cho liên kết kim loại-oxide-kim loại không ngừng tăng lên cho đến khi tạo ra một mạng lưới kim loại-oxide-kim loại trong toàn dung dịch. Phản ứng ngưng tụ diễn ra theo 2 kiểu:

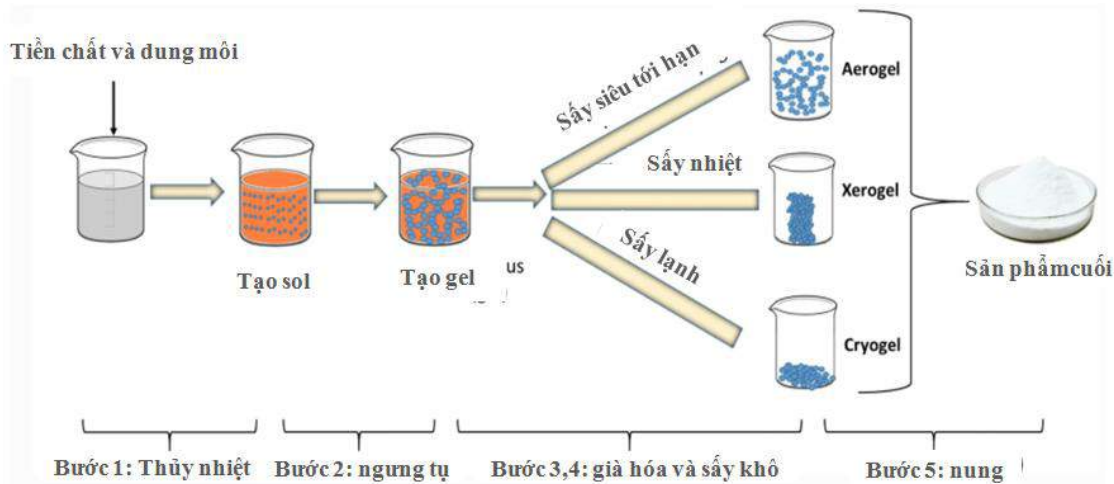


Phương pháp tổng hợp xúc tác qua con đường sol - gel là phương pháp rất thú vị để điều chế được nhiều loại xúc tác hiện đại. Ưu điểm của phương pháp này là các giai đoạn thường xảy ra ở nhiệt độ thường, do đó dễ thực hiện. Mặt khác, các tiền chất alkoxides kim loại thường dễ bay hơi nên ở giai đoạn nung chúng thường bay hơi hết, do đó vật liệu thu được có độ tinh khiết cao. Thứ ba, vì các tiền chất cơ - kim loại thường dễ trộn lẫn, nên việc tạo ra một hỗn hợp kim loại theo các tỉ lệ xác định thường dễ đạt được. Thứ tư, sự thủy phân và ngưng tụ được xúc tác bởi acid và bazơ, nên sau phản ứng có thể trung hòa nhẹ nhàng bằng các dung dịch đệm, do đó phương pháp tổng hợp vật liệu bằng phương pháp sol - gel thường thích hợp để tổng hợp các vật liệu sinh học như các enzym. Thứ năm, vật liệu tổng hợp được thường có độ xốp cao.

Thứ sáu, bằng việc thay đổi tỉ lệ giữa các tiền chất, có thể kiểm soát được tốc độ thủy phân và ngưng tụ, dẫn đến kiểm soát được kích thước hạt keo, kích thước lỗ xốp. Thứ bảy, bằng cách kiểm soát các điều kiện làm khô và già hóa, có thể kiểm soát được kích thước lỗ xốp và độ bền cơ học.

Phương pháp này điều chế được nhiều loại xúc tác cho nhiều loại phản ứng khác nhau, ở các dạng khác nhau như: kim loại mang lên nền, các hỗn hợp oxide, các oxide kim loại được thêm chất trợ xúc tác, và hệ thống xúc tác ba cấu tử.

Hạn chế của phương pháp này là việc sử dụng các tiền chất đắt tiền và quá trình làm khô thường xảy ra các vết nứt không mong muốn. Quá trình sol-gel phụ thuộc vào các yếu tố ảnh hưởng: pH và nhiệt độ, dung môi. Với quá trình hình thành PbO – TiO₂, tại nhiệt độ thấp và pH môi trường acid dẫn đến hình thành TiO₂ có cấu trúc anatase. Ngược lại, trong khi tăng dần nhiệt độ và pH (~ 70 °C, môi trường kiềm), lại hình thành nên PbTiO₃ với cấu trúc tứ diện (Hình 1.24)[106].



Hình 1.24. Quá trình chế tạo vật liệu ceramic bằng phương pháp sol-gel[106].

1.5.2. Phương pháp kết tủa-đồng kết tủa

Trong phương pháp thông thường, một dung dịch muối kim loại được tác dụng với một dung dịch kiềm, ammonium hydroxide (AH) hoặc một ammonium carbonate (AC) sẽ tạo thành kết tủa hydroxide kim loại hoặc carbonate. Chúng có thể chuyển thành các oxide bằng cách đun nóng ở nhiệt độ cao. Phản ứng tạo kết tủa như sau:

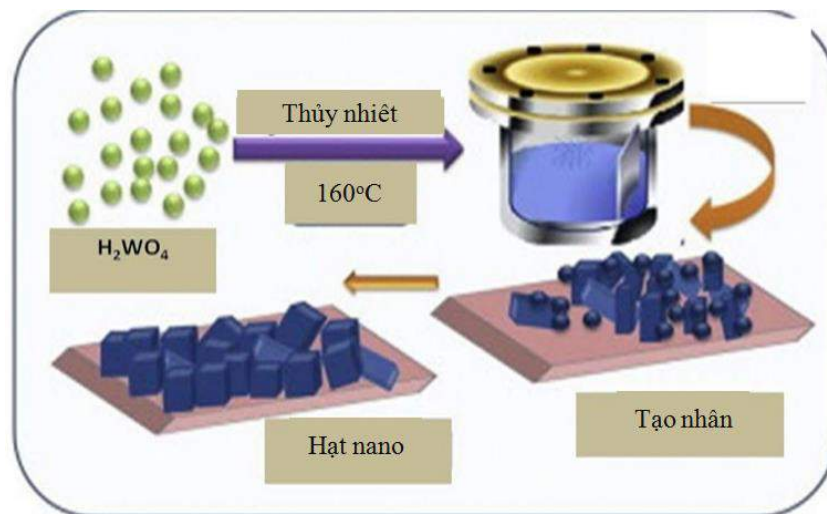


Phương pháp điều chế chất xúc tác bằng cách kết tủa được sử dụng khi cấu tử xúc tác chỉ gồm một pha. Phương pháp này có khả năng tạo nên các vật liệu rất tinh khiết như: Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂, ZrO₂.

Phương pháp điều chế chất xúc tác dùng cách đồng kết tủa khi hệ xúc tác gồm nhiều cấu tử khác nhau, ít nhất từ hai cấu tử trở lên trong cùng một dung dịch bằng cách hình thành các tinh thể hỗn hợp, bằng cách hấp thụ hay trộn cơ học. Trong công nghiệp điều chế chất xúc tác, có nhiều trường hợp cả hai cấu tử cần kết tủa là không tan trong các điều kiện kết tủa mặc dù tích số tan của chúng khác nhau khá xa. Trong các hạt trường hợp này ta gọi là đồng kết tủa. Những hệ xúc tác được điều chế theo phương pháp đồng kết tủa như: Ni/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Cu/ZnO và các oxit Sn-Sb,...

1.5.3. Phương pháp kết tinh thủy nhiệt

Phương pháp kết tinh thủy nhiệt là phương pháp kết tinh từ dung dịch nước trong một bình phản ứng kín ở nhiệt độ và áp suất cao hơn bình thường. Phương pháp này thực chất cũng là phương pháp kết tủa đã nói ở trên, chỉ khác ở nhiệt độ và áp suất cao. Phương pháp thủy nhiệt thường được áp dụng để tổng hợp các oxide phức tạp. Diễn biến quá trình tổng hợp các oxide của các kim loại trong điều kiện thủy nhiệt được cho rằng xảy ra theo một quy trình hai bước. Bước thứ nhất là sự thủy phân nhanh của dung dịch muối kim loại tạo ra hydroxide kim loại. Ở bước thứ hai, hydroxide bị dehydrat hóa, tạo ra các hydroxide kim loại hoặc oxide kim loại mong muốn. [107].



Hình 1.25. Mô hình phương pháp thủy nhiệt [107].

1.5.4. Phương pháp ngâm tẩm dung dịch

Trong trường hợp này tiền chất không tác dụng với bề mặt của nền. Đây là trường hợp đưa vào không gian xốp của nền một dung dịch tiền chất trơ. Tiền chất nằm ở trạng thái hòa tan trong dung dịch và không bị giữ trên bề mặt nền của bước điều chế.

Có hai phương pháp tẩm là tẩm mao quản và tẩm ướt khuếch tán.

Tẩm mao quản là quá trình đưa tiền chất vào trong không gian xốp chứa đầy không khí của nền với thể tích của nền bằng thể tích dung dịch tiền chất sao cho khi

kết thúc sự tổng không còn dư dung dịch ở phía ngoài không gian lỗ xốp. Đây được gọi là tẩm khô.

Tẩm ướt khuếch tán là quá trình làm đầy không gian lỗ xốp của nền khi đã có sẵn chất lỏng ở trong không gian lỗ xốp. Trong nhiều trường hợp chất lỏng của dung dịch tẩm và chất lỏng trong lỗ xốp của nền là cùng bản chất, khi đó muối tiền chất sẽ dịch chuyển liên tục từ dung dịch vào tâm của hạt nền do sự chênh lệch nồng độ giữa dung dịch bên ngoài hạt và dung dịch bên trong hạt.

1.6. Kết luận tổng quan nghiên cứu

Như vậy trên đây chúng tôi đã trình bày tổng quan về fructose và những carbohydrat khác có nguồn gốc từ sinh khối (bio-mass), tổng quan về 5-HMF, tổng quan về các quá trình tổng hợp 5-HMF từ fructose và những carbohydrat khác trên xúc tác acid, và tổng quan về các chất xúc tác acid dị thể cho phản ứng tổng hợp 5-HMF.

Từ tình hình tổng quan trên có thể nhận thấy, phản ứng khử nước của fructose và glucose thành 5-hydroxymethylfurfural là một trong những phản ứng then chốt trong việc chuyển đổi sinh khối thành các hợp chất nền có giá trị. Phản ứng tổng hợp 5-HMF có thể đi từ các nguồn nguyên liệu khác nhau như fructose, glucose, cellulose, inulin,... Các phản ứng này đã được thực hiện với nhiều loại xúc tác khác nhau, từ xúc tác đồng thể cho tới xúc tác dị thể. Những năm gần đây, do nhiều ưu điểm của xúc tác dị thể so với xúc tác đồng thể, các công bố khoa học liên quan đến phản ứng tổng hợp 5-HMF đều sử dụng nhiều loại xúc tác dị thể đa dạng. Các chất xúc tác dị thể như WO_3 được biết đến như một xúc tác acid rắn mạnh, có hiệu năng xúc tác tốt trong nhiều phản ứng hữu cơ [9]. Do diện tích bề mặt riêng thấp, xúc tác trên cơ sở WO_3 thường được tổng hợp dưới dạng xúc tác mang trên chất mang. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng dạng cấu trúc (WO_x) và sự phân tán của chúng trên bề mặt chất mang đóng vai trò quan trọng trong hiệu năng của xúc tác. Điều này phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp cũng như các điều kiện tổng hợp xúc tác.

Với các ưu điểm và triển vọng của xúc tác trên cơ sở WO_3 , trong luận án này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp lần đầu tiên các hệ xúc tác acid là oxit rắn hỗn hợp Me-O-W (Me: Zr, Ti Si) bằng phương pháp Sol-gel và đánh giá hiệu suất tạo 5-HMF từ nguyên liệu ban đầu fructose, một trong những mắt xích quan trọng trong quá trình tạo nhiên liệu sinh học và các hợp chất hóa học cơ bản từ sinh khối. Phương pháp sol-gel được lựa chọn do khả năng điều chỉnh nhiều tham số của nó (dung môi, nhiệt độ, nồng độ, thời gian) có thể tạo nên các vật liệu hoàn toàn mới về cấu trúc tinh thể cũng như hình thái học. Điều này có thể ảnh hưởng đến cao đến hoạt tính xúc tác của vật liệu thu được. Với hệ xúc tác Me-O-W hướng tới, những nhóm cấu trúc nano WO_x phân tán

đồng đều và được “giữ chặt bền vững” với chất nền được hy vọng sẽ tạo ra nhiều. Bởi qua đó, hoạt tính của xúc tác có triển vọng sẽ được cải thiện mạnh mẽ như đã nói ở trên.

Các hệ xúc tác Me-O-W sẽ được đánh giá các đặc tính cấu trúc, hình thái của vật liệu bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: nhiệt vi sai (TGA), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ Hồng ngoại chuyển hóa Fourier (FTIR), kính hiển vi điện tử truyền qua (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM), kính hiển vi điện tử truyền qua quét trường tối (STEM-HAADF), hấp phụ-giải hấp khí nitơ (BET), và giải hấp amonic theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH₃).

Hoạt tính xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua hiệu suất phản ứng tách nước của fructose thành 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF). Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng như nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng, nồng độ fructose ban đầu và bản chất xúc tác cũng sẽ được nghiên cứu.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

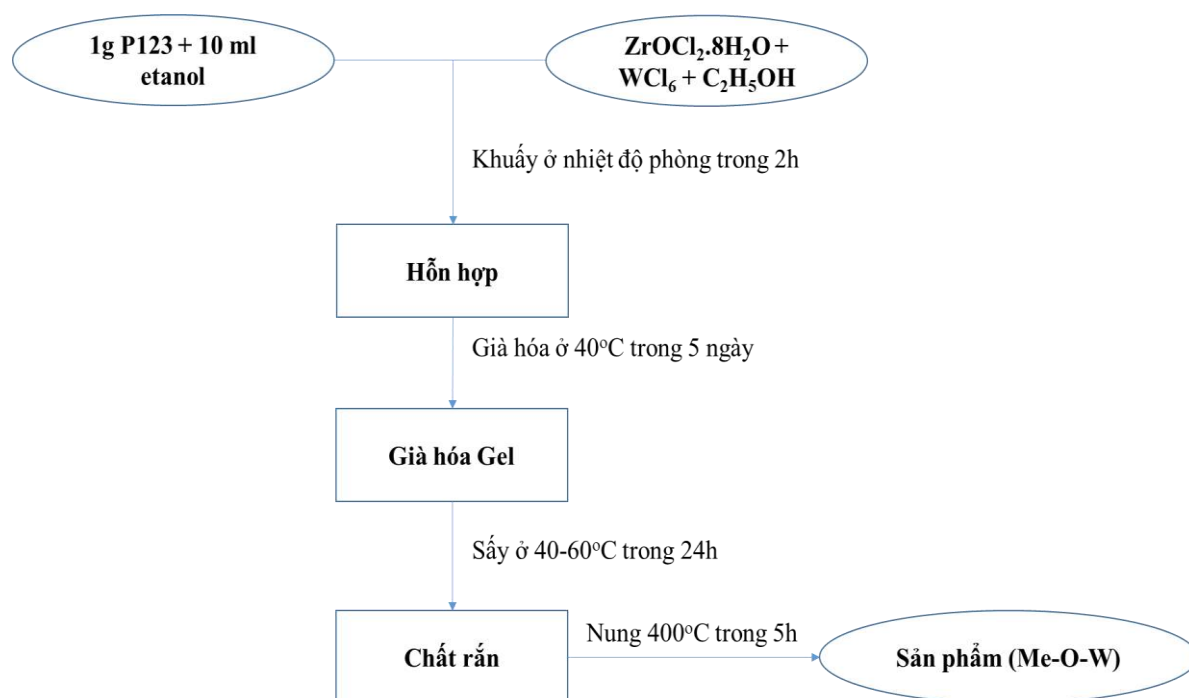
2.1.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng đều đạt độ tinh khiết phân tích: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 99% (Trung Quốc), $Ti(C_2H_5OH)_4$ 99 % (Sigma Aldrich), $Si(OC_2H_5)_4$ 99% (Sigma Aldrich), WCl_6 99 % (Merck), C_2H_5OH 99% (Trung Quốc), P123 (Sigma Aldrich), DMSO (Merck), khí N_2 99 %, Fructose (Sigma Aldrich) được sử dụng trực tiếp không qua bất kỳ giai đoạn xử lý nào.

2.1.2. Các quy trình tổng hợp vật liệu

2.1.2.1. Quy trình tổng hợp vật liệu Me-O-W (Me: Zr, Ti, Si)

Quy trình tổng hợp vật liệu Me-O-W (Me: Zr, Ti, Si) như sau: hòa tan 1g P123 trong 10 ml etanol, khuấy mạnh cho đến khi tan hết chất rắn. Sau đó cho thêm vào hỗn hợp trên các dung dịch tiền chất như WCl_6 hòa tan trong C_2H_5OH 99% và một trong các dung dịch $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Ti(C_2H_5OH)_4$, $Si(C_2H_5OH)_4$ trong dung môi C_2H_5OH 99% với các tỉ lệ mol khác nhau. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ thường trong khoảng 2 giờ. Sau khi đã hoàn thành việc khuấy, hỗn hợp được đem già hóa ở $40^\circ C$ trong 5 ngày, sau đó được sấy ở $60^\circ C$ trong 24 giờ để làm bay hơi dung môi. Cuối cùng, chất rắn được nung trong không khí ở $400^\circ C$ trong 5h, với tốc độ gia nhiệt 1 phút/độ[64].



Hình 2.1. Sơ đồ mô tả quy trình tổng hợp vật liệu Me-O-W

Các vật liệu xúc tác Me-O-W hay $\text{Me}_x\text{W}_{10-x}\text{O}_y$ có tỉ lệ mol $\frac{\text{Me}}{\text{W}} = \frac{x}{10-x}$, trong đó $x = 0, 1, 3, 5, 7, 9, 10$. Với $x = 0$ xúc tác là WO_3 còn với $x = 10$ xúc tác là MeO_2

2.1.2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu WO_3/MeO_2 (Me: Zr, Ti, Si)

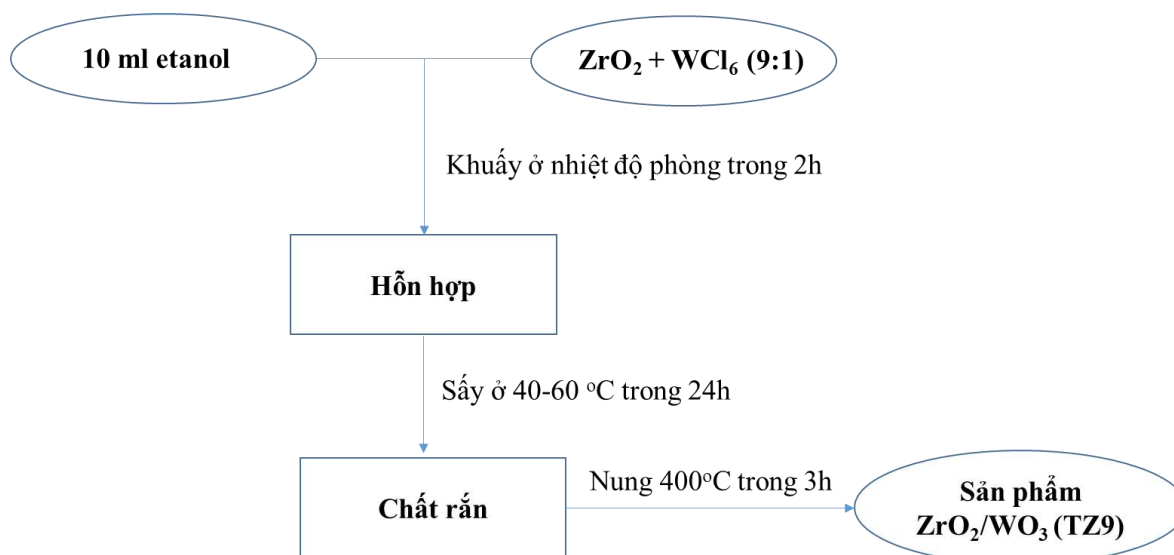
Vật liệu xúc tác WO_3/MeO_2 (Me: Zr, Ti, Si) được tổng hợp bằng phương pháp ngâm tẩm theo các bước sau:

Bước 1: Cân 1 lượng xúc tác MeO_2 (Me: Zr, Ti, Si) đã được tổng hợp theo quy trình trên và WCl_6 99% theo tỷ lệ mol 9:1 rồi thêm 10ml dung môi etanol, khuấy hỗn hợp trong 2h.

Bước 2: Hỗn hợp được sấy ở $40-60^\circ\text{C}$ trong 24h để làm bay hơi dung môi.

Bước 3: Cuối cùng nung chất rắn ở 400°C trong 3h với tốc độ gia nhiệt 1 phút/độ.

Các xúc tác WO_3/ZrO_2 , WO_3/TiO_2 , WO_3/SiO_2 được kí hiệu tương ứng là TZ9, TT9, TS9.



Hình 2.2. Sơ đồ mô tả quy trình tổng hợp vật liệu ZrO_2/WO_3

2.1.3. Quy trình tái sinh xúc tác Me-O-W (Me: Zr, Ti, Si)

Chất xúc tác thu được sau phản ứng được lọc ly tâm với tốc độ 7000 vòng / phút trong khoảng 5 phút. Chất rắn được tách và lọc rửa với nước và ethanol rồi sấy ở 70°C trong 24h. Xúc tác thu được đem nung ở 400°C để làm sạch bề mặt, sau đó được đưa vào các phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF theo các điều kiện phản ứng.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Các phương pháp đặc trưng xúc tác

2.2.1.1. Phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD)

Nguyên tắc

Phương pháp xác định cấu trúc tinh thể dựa trên việc xác định cường độ của tia bức xạ bị lệch hướng so với phương truyền của tia X do sự phản xạ gây ra khi tia X lan truyền trong tinh thể được gọi là phương pháp nhiễu xạ tia X. Chùm tia Ronghen đi qua tinh thể bị tán xạ bởi các nguyên tử trong tinh thể. Hiện tượng này xảy ra trên lớp vỏ điện tử của các nguyên tử trong tinh thể. Các nguyên tử trở thành tâm phát sóng cầu, các sóng này sẽ giao thoa với nhau nếu thỏa mãn một số điều kiện nhất định. Cấu trúc tinh thể sẽ quyết định vị trí hình học cũng như cường độ của các cực đại giao thoa. Vì vậy, mỗi cấu trúc tinh thể sẽ có một ảnh nhiễu xạ tia X đặc trưng.

Thực nghiệm: Các mẫu xúc tác được ghi trên máy D8 ADVANCE Buckler trong điều kiện góc rộng từ 10 – 70 theta tại khoa Hóa trường ĐH Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia HN.

2.2.1.2. Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR

Phương pháp phân tích theo phổ hồng ngoại là một trong những kỹ thuật phân tích rất hiệu quả. Một trong những ưu điểm quan trọng nhất của phương pháp phổ hồng ngoại so với những phương pháp phân tích cấu trúc khác (nhiễu xạ tia X, cộng hưởng từ điện tử...) là phương pháp này cung cấp thông tin về cấu trúc phân tử nhanh, không đòi hỏi các phương pháp tính toán phức tạp.

Kỹ thuật này dựa trên hiệu ứng đơn giản là: các hợp chất hoá học có khả năng hấp thụ chọn lọc bức xạ hồng ngoại. Sau khi hấp thụ các bức xạ hồng ngoại, các phân tử của các hợp chất hoá học dao động với nhiều vận tốc dao động và xuất hiện dải phổ hấp thụ gọi là phổ hấp thụ bức xạ hồng ngoại.

Các đám phổ khác nhau có mặt trong phổ hồng ngoại tương ứng với các nhóm chức đặc trưng và các liên kết có trong phân tử hợp chất hoá học. Bởi vậy phổ hồng ngoại của một hợp chất hoá học coi như "dấu vân tay", có thể căn cứ vào đó để nhận dạng chúng.

❖ **Thực nghiệm:** Mẫu xúc tác được ghi trên máy FT/IR-6300 type A trong vùng dao động $4000 \div 400 \text{ cm}^{-1}$, Khoa Hóa học, Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.2.1.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) được ứng dụng để xác định hình thái, hình dáng, kích thước hạt và sự phân bố kích thước hạt. Trong lĩnh vực sản xuất, SEM có thể dùng để xác định chất lượng của các linh kiện điện tử.

Nguyên tắc: Ảnh mẫu nghiên cứu được tạo ra nhờ chùm electron từ ống phóng xuyên qua vật kính và lọc thành một dòng hẹp ánh tia điện. Các tín hiệu điện được gửi tới ống tia catôt và được quét lên màn hình tạo nên ảnh. Độ nét của ảnh được xác định bởi số hạt thứ cấp đập vào ống tia catôt, số hạt này lại phụ thuộc vào góc bắn ra của electron khỏi bề mặt mẫu, tức là phụ thuộc vào mức độ lồi lõm của bề mặt. Vì thế ảnh thu được sẽ phản ánh diện mạo bề mặt của vật liệu [108].

Thực nghiệm: Mẫu được đo trên máy HITACHI S-4800 hoạt động ở 10kV với độ phóng đại 80000-100000 lần tại Viện Khoa học vật liệu-Viện Hàn Lâm KH&CN Việt Nam.

2.2.1.4. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua TEM (Transmission Electronic Microscopy)

Nguyên tắc: Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua là một phương pháp nghiên cứu vi cấu trúc vật rắn, sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu vật rắn mỏng và sử dụng các thấu kính từ để tạo ảnh với độ phóng đại lớn (tới hàng triệu lần). Ảnh có thể tạo ra trên màn huỳnh quang, trên phim quang học hay ghi nhận bằng các máy chụp kỹ thuật số. Từ ảnh TEM có thể xác định được sự có mặt, vị trí và hình dạng các mao quản của vật liệu MQTB. Độ phân giải của kính hiển vi điện tử chỉ bị hạn chế bởi bước sóng electron, điều có thể dễ dàng thay đổi bằng cách điều chỉnh trường tăng tốc.

Thực nghiệm: Trong luận án này, ảnh HAADF được ghi tại đại học Toulon, Cộng hòa Pháp và ảnh TEM được ghi trên máy - JEM1010 hoạt động ở 30Kv tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

2.2.1.5. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

Phổ phân tán năng lượng tia X hay phổ tán năng lượng là kỹ thuật phân tích thành phần hóa học của vật rắn dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn đó tương tác với các bức xạ (mà chủ yếu là chùm điện tử có năng lượng cao trong các kính hiển vi điện tử). Trong các tài liệu khoa học, kỹ thuật này thường được viết tắt là EDX hay EDS xuất phát từ tên gọi tiếng Anh *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*.

Nguyên lý của phép đo EDX

Khi chùm điện tử có mức năng lượng cao được chiếu vào vật rắn, nó sẽ đâm xuyên vào nguyên tử vật rắn và tương tác với các lớp tinh điện bên trong nguyên tử

Tương tác này tạo ra tia X có bước sóng đặc trưng tỉ lệ nghịch với số nguyên tử (Z) của nguyên tử theo định luật Mosley. :

Việc ghi nhận phổ tia X phát ra từ vật rắn sẽ cho biết các thông tin về nguyên tố hóa học có mặt trong vật rắn. Đồng thời cho các thông tin về tỉ lệ thành phần của các nguyên tố này.

Thực nghiệm: Các mẫu được ghi trên máy MT4000 SEMversion 01-05 tại khoa Vật lý, trường ĐH Bách Khoa Hà Nội.

2.2.1.6. Phương pháp phân tích nhiệt (TGA)

TGA (Thermal gravimetric analysis) là phương pháp dựa trên cơ sở xác định khối lượng của mẫu vật chất bị mất đi (hoặc nhận vào) trong quá trình chuyển pha như là một hàm của nhiệt độ. Khi vật chất bị nung nóng khối lượng của chúng sẽ bị mất đi từ các quá trình đơn giản như bay hơi hoặc từ các phản ứng hóa học giải phóng khí. Một số vật liệu có thể nhận được khối lượng do chúng phản ứng với không khí trong môi trường kiểm tra. Phép đo TGA nhằm xác định: Khối lượng bị mất trong quá trình chuyển pha. Khối lượng bị mất theo thời gian và theo nhiệt độ do quá trình khử nước hoặc phân ly. Đường phổ TGA đặc trưng cho một hợp chất hoặc một hệ do thứ tự của các phản ứng hóa học xuất hiện tại một khoảng nhiệt độ xác định là một hàm của cấu trúc phân tử. Sự thay đổi của khối lượng là kết quả của quá trình đứt gãy hoặc sự hình thành vô số các liên kết vật lý và hóa học tại một nhiệt độ gia tăng dẫn đến sự bay hơi của các sản phẩm hoặc tạo thành các sản phẩm nặng hơn. Nhiệt độ sử dụng bình thường khoảng 1200°C. Môi trường sử dụng là môi trường khí trơ hoặc khí khác.

2.2.1.7. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ N₂

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ N₂ được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng (m²/g), tổng thể tích mao quản (cm³/g), đường kính mao quản trung bình (nm) và sự phân bố đường kính mao quản của vật liệu. Ngoài ra, dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ -giải hấp phụ N₂ có thể xác định được dạng cấu trúc mao quản, loại vật liệu (mao quản trung bình, vi mao quản và mao quản lớn).

Nguyên tắc: Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ- khử hấp phụ có thể sử dụng một số loại khí như Ar, CO₂ và N₂. Ở trong điều kiện đẳng nhiệt, ở các áp suất khác nhau (sử dụng bơm chân không để thay đổi áp suất, hay áp suất tương đối P/P₀), vật liệu hấp phụ lượng N₂ khác nhau. Ở áp suất tương đối P/P₀ < 0,3, vật liệu hấp phụ đơn lớp và thường được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng. Ngược lại, ở áp suất tương đối P/P₀ > 0,3 vật liệu hấp phụ đa lớp và có hiện tượng ngưng tụ mao quản. Như vậy, ở các giá trị áp suất tương đối khác nhau (P/P₀ từ 0-1), vật liệu hấp phụ lượng khí hấp phụ khác nhau (N₂) để vẽ được đường đẳng nhiệt hấp phụ. Ngược lại, ở các giá trị áp suất tương đối P/P₀ ~1 đến 0,1, vật liệu thực hiện quá trình giải

hấp phụ, và có thể vẽ được đường đẳng nhiệt giải hấp phụ. Phương pháp BET (Brunauer-Emmett-Teller) và BJH là các phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất để xác định các thông số hóa lý của vật liệu.

Thực nghiệm: Trong luận án này, phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 được phân tích ở nhiệt độ $-196\text{ }^\circ\text{C}$, trên máy TristaPlus-II của Mỹ tại Đại học sư phạm Hà Nội. Các mẫu được xử lý ở nhiệt độ $250\text{ }^\circ\text{C}$, trong dòng khí N_2 liên tục trong 6h để làm sạch các mao quản của vật liệu. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định theo phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET), đường kính mao quản được xác định theo phương pháp Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

2.2.1.8. Phương pháp phổ điện tử quang tia X (XPS)

Phương pháp phổ điện tử quang tia X (XPS) được sử dụng để xác định hóa trị bề mặt, thành phần các nguyên tố, độ tinh sạch (chứa tạp chất hay không) của vật liệu.

Nguyên tắc: Trong kỹ thuật này bề mặt mẫu được bắn phá bởi tia X năng lượng thấp từ nguồn nhôm hoặc magiê trong đó sử dụng pic $K\alpha$. Đôi khi các photon năng lượng thấp hơn hoặc cao hơn được sử dụng như photon phát ra từ bia silic và các nguồn cực tím trong phổ điện tử quang cực tím (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy-UPS). Bằng cách đo động năng điện tử quang và biết năng lượng photon tới thì năng lượng liên kết điện tử có thể xác định được. Năng lượng liên kết chính là đại lượng đặc trưng cho nguyên tử mà từ đó có thể nhận được một số thông tin quan trọng về mẫu nghiên cứu như các nguyên tố có mặt trong mẫu, hàm lượng phần trăm của mỗi nguyên tố và trạng thái hóa học của các nguyên tố có mặt [109].

Thực nghiệm: Trong luận án này, các mẫu được đo phổ XPS tại trường Đại học Toulouse, Cộng hòa Pháp.

2.2.1.9. Phương pháp khử hấp phụ amoniac theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH₃)

Phương pháp hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ được sử dụng để xác định các tâm acid mạnh, acid trung bình, acid yếu và tổng lượng tâm acid trong vật liệu xúc tác.

Nguyên tắc: Phương pháp hấp phụ NH_3 dựa trên nguyên tắc dòng khí NH_3 được hấp phụ bão hòa trên vật liệu ở nhiệt độ trên $100\text{ }^\circ\text{C}$ (hấp phụ hóa học, nhiệt độ nhỏ hơn $100\text{ }^\circ\text{C}$ vật liệu có khả năng hấp phụ vật lý). Khi tăng nhiệt độ tuyến tính, xảy ra hiện tượng giải hấp phụ NH_3 và lượng NH_3 bị giải hấp phụ được dòng khí tro đưa đến detector để định lượng. Vận tốc khử hấp phụ phụ thuộc vào phương trình nhiệt độ [110].

Thực nghiệm: Trong luận án này, TPD- NH_3 được đo trên máy AutoChem-II

của Mỹ tại Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các mẫu vật liệu có khối lượng khoảng 100-300 mg được tiền xử lý trong dòng Heli với tốc độ 50cm³/phút ở nhiệt độ 300 °C, để làm sạch các mao quản của vật liệu. Sau đó, hệ phản ứng được làm nguội xuống nhiệt độ phòng và dòng khí NH₃ (10% NH₃ trong khí He) được bơm vào với tốc độ 10 cm³/phút để vật liệu hấp phụ bão hòa NH₃. Tiếp theo, hệ phản ứng được gia nhiệt lên 120 °C, để loại bỏ lượng NH₃ tương tác vật lý (hấp phụ vật lý). Sau đó, tăng nhiệt độ của hệ phản ứng từ 120°C lên 600°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút. Ở các nhiệt độ khác nhau, lượng NH₃ hấp phụ hóa học trên vật liệu được giải hấp và được ghi lại bởi đầu dò TC detector. Từ các nhiệt độ khác nhau, lượng NH₃ bị giải hấp phụ khác nhau, có thể thiết lập được đường khử hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ. Dựa vào đường khử hấp phụ NH₃ có thể xác định được các tâm acid yếu, acid trung bình và acid mạnh dựa theo nhiệt độ NH₃ giải hấp phụ.

2.2.2. Phương pháp đánh giá hiệu suất chuyển hóa của xúc tác

2.2.2.1. Quy trình phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF

Phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF là phản ứng tách ba phân tử nước của fructose theo sơ đồ sau:

Hiệu suất chuyển hóa của xúc tác được đánh giá qua phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-hydroxymethylfurfural. Hệ phản ứng được thực hiện trong bình cầu ba cổ nối với sinh hàn xoắn. Quy trình của một quá trình đánh giá hoạt tính xúc tác điển hình như sau:

Bước 1: cho 100 mg xúc tác vào bình phản ứng và hoạt hóa ở 120°C trong dòng khí N₂ trong 1h (200 ml/phút).

Bước 2: cho 10 ml dung môi DMSO chứa 5% khối lượng fructose vào bình; khuấy liên tục hỗn hợp phản ứng tại nhiệt độ khảo sát 120°C trong 2 h, dưới môi trường khí N₂.

Bước 3: Làm lạnh nhanh dung dịch sau phản ứng được bằng nước lạnh.

Bước 4: Tách sản phẩm khỏi mẫu xúc tác bằng đầu lọc 45 μm.

Trong các thí nghiệm khảo sát, vai trò, điều kiện phản ứng, các tham số nhiệt độ, thời gian, nồng độ fructose và dung môi có thể được thay đổi.

2.2.2.2. Đánh giá hiệu suất phản ứng

Hiệu suất phản ứng được tính toán thông qua công thức.

$$H\% = \frac{\text{Nồng độ HMF thu được (ppm)}}{\text{Nồng độ HMF theo lý thuyết (ppm)}} \times 100\%$$

Trong đó, nồng độ 5-HMF thu được (ppm) được xác định theo phương pháp ngoại suy đường chuẩn, bằng cách đo phổ sắc kí lỏng hiệu năng cao HPLC các dung

dịch sau phản ứng khử nước của fructose thành 5-HMF.

2.2.2.3. Phương pháp sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC)

Nguyên tắc

HPLC là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong phân tích bao gồm cả HPLC pha thường và HPLC pha đảo. Khi chúng ta phải tách riêng các chất thì sắc ký pha thường sẽ được sử dụng, dùng để tách và phân tích các hợp chất có độ phân cực cao với phân tử lượng không lớn lắm. Nhưng nếu chỉ quan tâm đến một số loại thì ta sử dụng sắc ký pha đảo. Dung môi sử dụng trong sắc ký pha đảo là các dung môi phân cực như: nước, methanol, ... Phương pháp này dùng phân tích các hợp chất từ phân cực đến không phân cực. Do đó, trong phép phân tích các hợp chất furfural, chúng tôi sử dụng sắc ký pha đảo.

Điều kiện của phép phân tích HPLC cần đảm bảo rằng các hợp chất furfural được bảo vệ không bị phân hủy. Có một số loại detector chuyên dùng cho phép phân tích furfural. Sự phát hiện bằng detector huỳnh quang (Fluorescence Detection- FD) và sự phát hiện bằng tia tử ngoại (Ultraviolet Detection - UV) được sử dụng rộng rãi trong các phép phân tích.

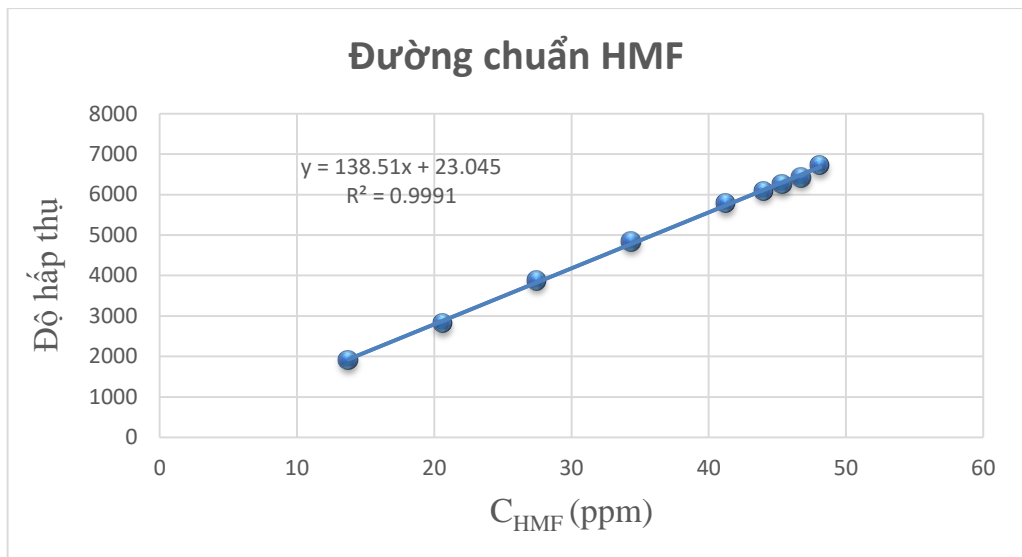
Thực nghiệm: Trong luận án này, phương pháp đo sắc kí lỏng hiệu năng cao được thực hiện trên máy HPLC LC-800, sử dụng cột C18 dài 250 cm, dung môi CH₃OH/H₂O = 50/50, $\lambda = 283$ nm, flow= 1ml/phút tại Đại học Hàng hải Việt Nam.

Xây dựng đường chuẩn

Hòa tan 0.275 gam HMF chuẩn bằng nước deion sử dụng bình định mức 10ml thu được dung dịch chuẩn có nồng độ 2750 ppm. Sau đó, pha loãng dung dịch chuẩn thành dung dịch có nồng độ khác nhau. Sử dụng phương pháp HPLC để xác định hàm lượng HMF trong mỗi dung dịch pha loãng.

Bảng 2.1. Độ hấp thụ của các dung dịch chuẩn

C_{HMF} (ppm)	13.75	20.625	27.5	34.375	41.25	44	45.375	46.75	48.125
Độ hấp thụ (mAu)	1923	2821	3874	4841	5800	6100	6256	6426	6731



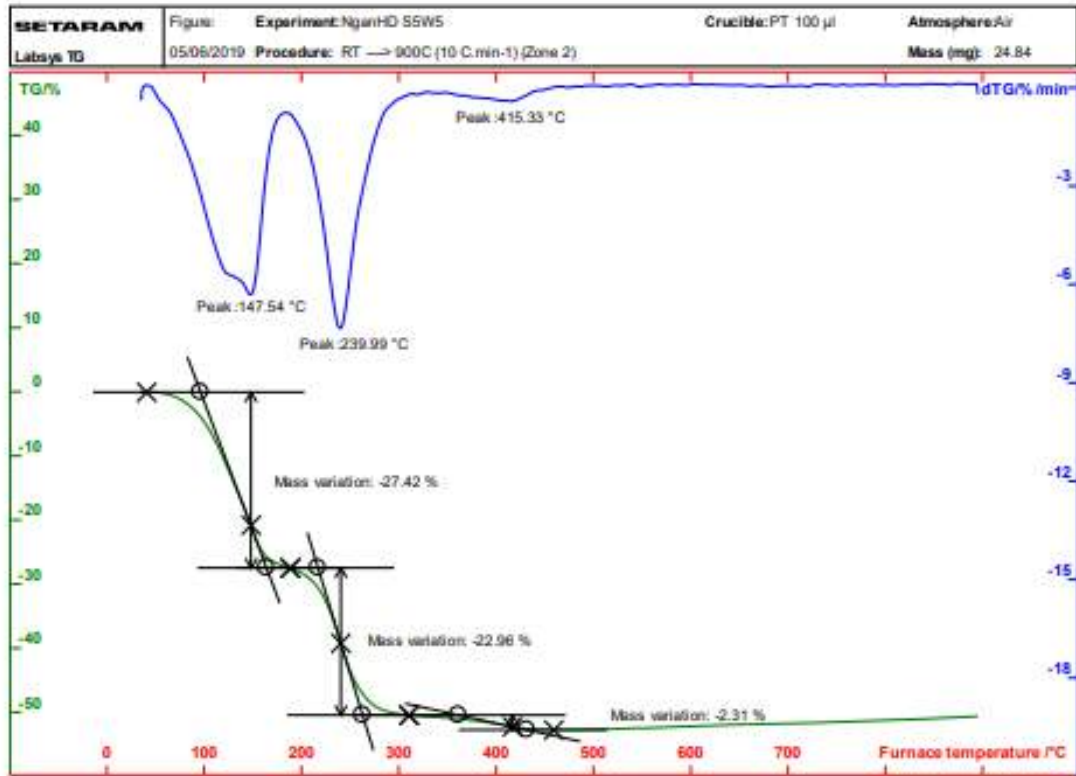
Hình 2.3. Đường chuẩn của HMF

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Vật liệu xúc tác Si-O-W

3.1.1. Kết quả đặc trưng của vật liệu Si-O-W

3.1.1.1. Giải đồ phân tích nhiệt TGA của vật liệu Si-O-W

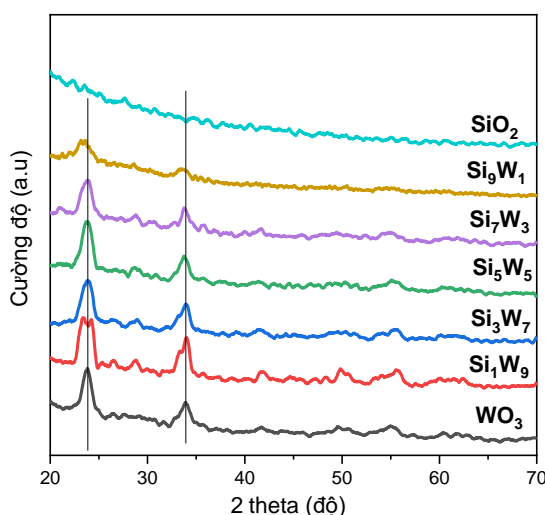


Hình 3.1. Giải đồ phân tích nhiệt TGA của vật liệu Si_5W_5

Để xác định nhiệt độ hình thành oxide, phương pháp phân tích nhiệt TGA được sử dụng cho mẫu Si_5W_5 . Hình 3.1 cho thấy trên giản đồ phân tích nhiệt TGA có 3 giai đoạn mất trọng lượng. Cụ thể, có ba khoảng giảm khối lượng là 27,4%, 23,0%, 5,6% tương ứng với các khoảng nhiệt độ 50-180°C, 200-300°C và 300-450°C. Sự suy giảm khối lượng ở nhiệt độ 50-180°C do quá trình mất nước, bay hơi của nước hấp phụ vật lý trên bề mặt tiền chất và có thể cả rượu bị giữ lại trong lỗ rỗng của tiền chất. Giai đoạn mất khối lượng ở nhiệt độ 200-300°C được gán cho quá trình đốt cháy các thành phần hữu cơ kém bền trong mẫu. Sự mất khối lượng khoảng 2,3% trọng lượng có thể là do quá trình phân hủy một lượng nhỏ cacbonat trên bề mặt của hợp chất. Do đó, để điều chế chất xúc tác oxide Si-O-W, nhiệt độ nung tối thiểu được chọn là 400°C.

3.1.1.2. *Giải đồ XRD của vật liệu SiO₂, WO₃ và Si-O-W*

Giải đồ XRD của vật liệu WO₃, SiO₂ và Si-O-W được trình bày trong Hình 3.2. Trong giải đồ XRD. Hình 3.2 của vật liệu SiO₂, không thấy xuất hiện các đỉnh pic đặc trưng cho cấu trúc pha SiO₂, cho thấy vật liệu SiO₂ tồn tại ở dạng vô định hình [111]. Giải đồ XRD của mẫu WO₃ xuất hiện các pic ở góc 2θ ~ 23,1; 26,4; 28,6; 33,4; 33,5; 41,3; 49,7 và 55,6° đặc trưng cho cấu trúc pha đơn tà của WO₃[112].



Hình 3.2. Giải đồ XRD của vật liệu WO₃, SiO₂ và Si-O-W

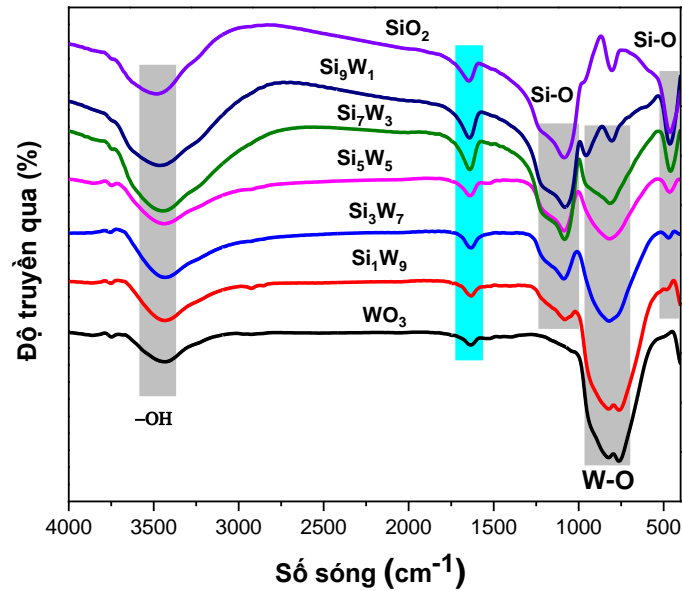
Tương tự, cũng có thể quan sát thấy các đỉnh pic ở góc 2θ ~ 23,1; 26,4; 28,6; 33,4; 33,5; 41,3; 49,7 và 55,6° đặc trưng cho cấu trúc pha đơn tà của WO₃ trong các mẫu Si₁W₉, Si₃W₇, Si₅W₅, Si₇W₃ và Si₉W₁ [112]. Trên giải đồ XRD của mẫu Si₉W₁ các pic ở góc 2θ ~ 23,1° và 33,5° có cường độ yếu hơn nhiều so với các mẫu Si-O-W khác. Kết quả này cho thấy Si₉W₁ có độ tinh thể pha WO₃ kém hơn các mẫu Si-O-W khác, có thể do hàm lượng WO₃ thấp nên tạo ra các pic có cường độ yếu. Ngoài ra, kết quả này cũng cho thấy phương pháp sol-gel đã tạo ra mẫu Si₉W₁ có pha WO_x phân tán tốt trên nền SiO₂ và tồn tại chủ yếu ở dạng vi tinh thể. Kết quả đo phổ hấp phụ - giải hấp N₂ (BET) và STEM-HAADF của mẫu Si₉W₁ có thể minh chứng rõ hơn vấn đề này.

3.1.1.3. *Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu SiO₂, WO₃ và Si-O-W*

Để xác định các liên kết trong mẫu vật liệu SiO₂, WO₃ và Si-O-W chúng tôi đã tiến hành phân tích phổ hồng ngoại FTIR. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu vật liệu SiO₂, WO₃ và W-O-Si được thể hiện ở Hình 3.3.

Trên phổ FTIR của tất cả các mẫu đều xuất hiện các tín hiệu ở 3500 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm -OH trong các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt xúc tác và tín hiệu ở 1646 cm⁻¹ được gán cho dao động biến dạng của các nhóm Si-

OH. Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu WO_3 cho các cực đại hấp thụ ở các số sóng 931, 822, 764 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động của liên kết W-O [71]. Trên phổ IR của SiO_2 có các dao động đối xứng và không đối xứng của các nhóm Si-O ở số sóng 1224, 1084 cm^{-1} .

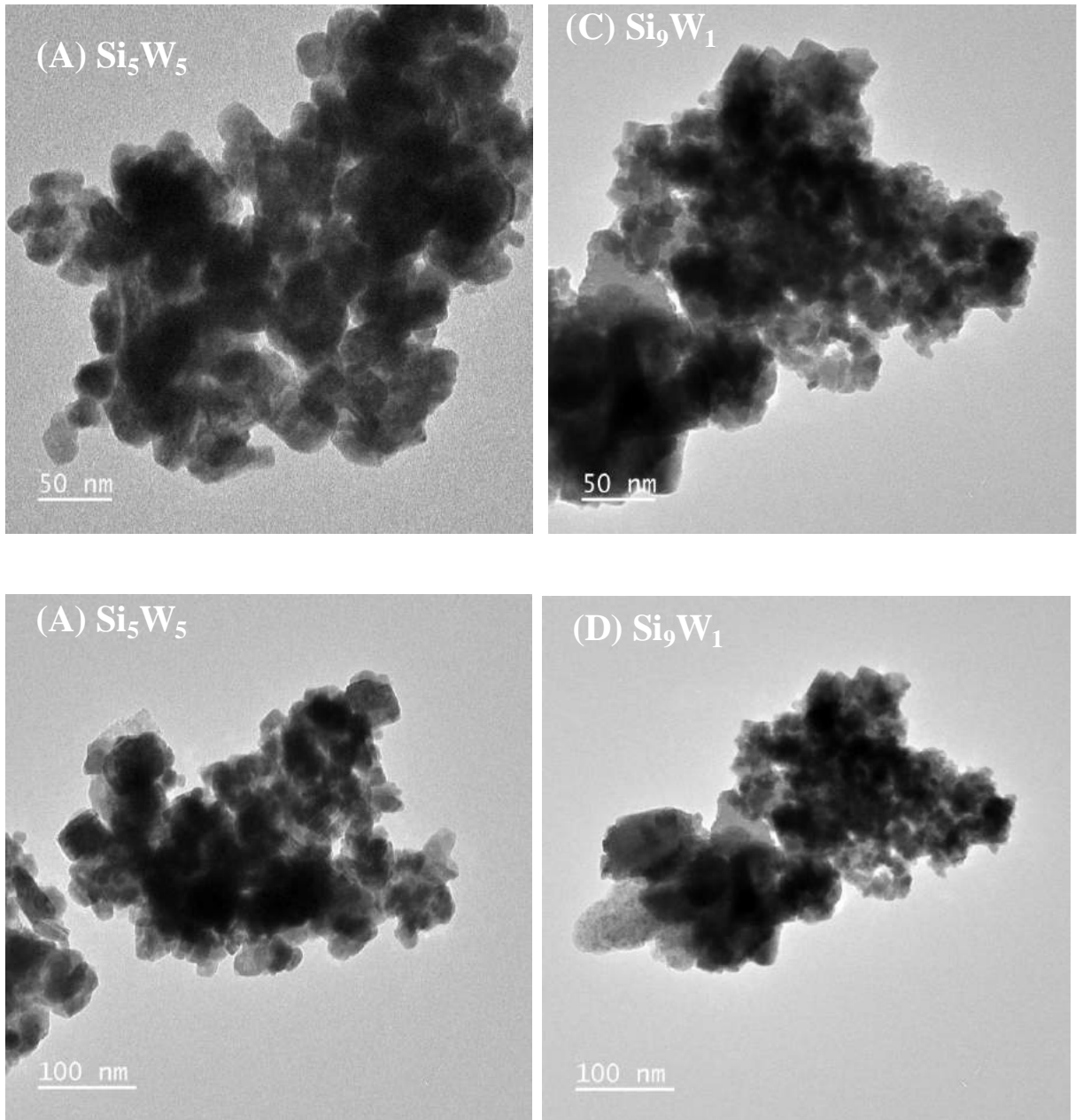


Hình 3.3. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu SiO_2 , WO_3 và Si-O-W

Dao động ở số sóng 804 cm^{-1} được gán cho dao động uốn cong của các nhóm Si-O-Si. Dao động ở số sóng 462 cm^{-1} được gán cho dao động biến dạng của các nhóm Si-O [113][114]. Phổ FTIR của hỗn hợp oxide Si-O-W cho thấy sự chồng chập của các cực đại hấp thụ của các dao động của nhóm Si-O và W-O.

3.1.1.4. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu vật liệu SiO_2 , WO_3 và Si-O-W

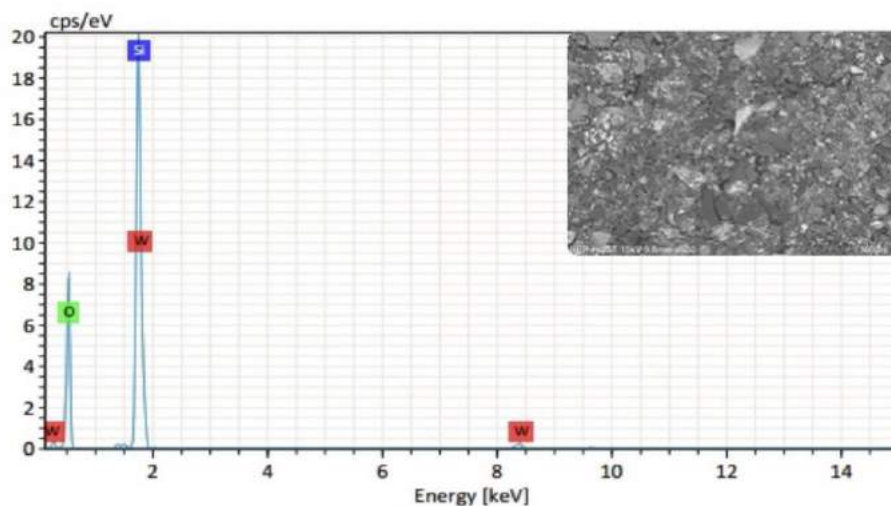
Ảnh TEM của vật liệu Si_5W_5 và Si_9W_1 được bình bày trong hình 3.4. Trong Hình 3.4, ảnh TEM của vật liệu Si-O-W có dạng hình cầu, các hạt có kích thước nhỏ (20-30 nm), kích thước hạt khá đồng nhất.



**Hình 3.4. Ảnh TEM của các mẫu vật liệu Si_5W_5 và Si_9W_1
(A), (B) Si_5W_5 và (C), (D) Si_9W_1**

3.1.1.5. Phổ SEM-EDS của vật liệu Si-O-W

Nhằm mục đích góp phần xác định thêm hình thái bề mặt và phân tích nguyên tố của các mẫu vật liệu Si-O-W, chúng tôi đã tiến hành ghi phổ SEM-EDX của mẫu Si_9W_1 . Kết quả phân tích nguyên tố được trình bày trên hình 3.5 và Bảng 3.1.



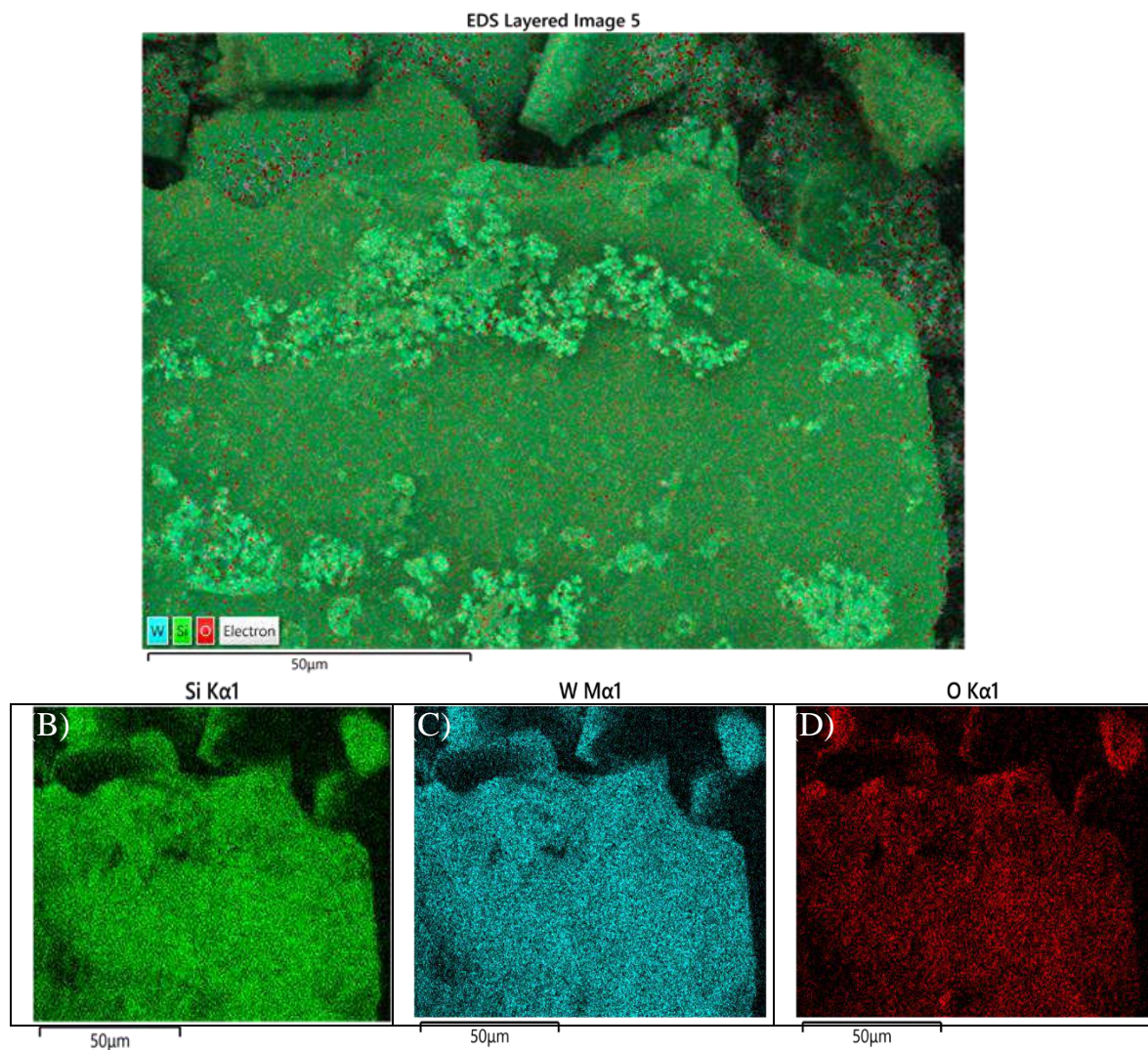
Hình 3.5. Kết quả đo SEM- EDX mẫu Si_9W_1

Bảng 3.1. Thành phần mẫu xúc tác Si_9W_1

Thành phần	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
O	34.05	63.72
Si	30.91	32.95
W	20.46	3.33

Bảng 3.1 chỉ ra thành phần nguyên tố, thành phần phần trăm về khối lượng và thành phần phần trăm về số nguyên tử trong hợp chất. Tỷ lệ số nguyên tử Si/W là 32.95/3.33, xấp xỉ bằng tỷ lệ lý thuyết 9 /1. Kết quả này cho thấy chất xúc tác Si_9W_1 đã được tổng hợp đúng tỷ lệ.

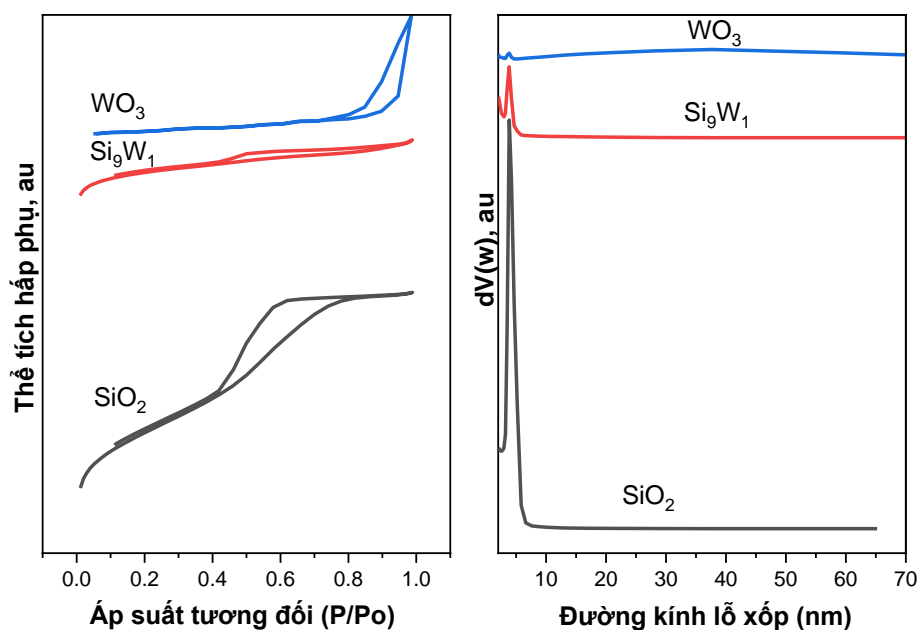
Hình ảnh SEM - mapping của Si_9W_1 dưới đây (hình 3.6) một lần nữa cho thấy sự phân tán đều các nguyên tử Si, W và O trên bề mặt vật liệu.



Hình 3.6. Hình ảnh SEM - mapping của Si_9W_1

3.1.1.6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của vật liệu WO_3 , SiO_2 và Si_9W_1

Cấu trúc hình thái của vật liệu Si_9W_1 được làm rõ thêm bởi phép đo Hấp phụ - giải hấp Nitơ. Kết quả được giới thiệu trên Hình 3. 7.

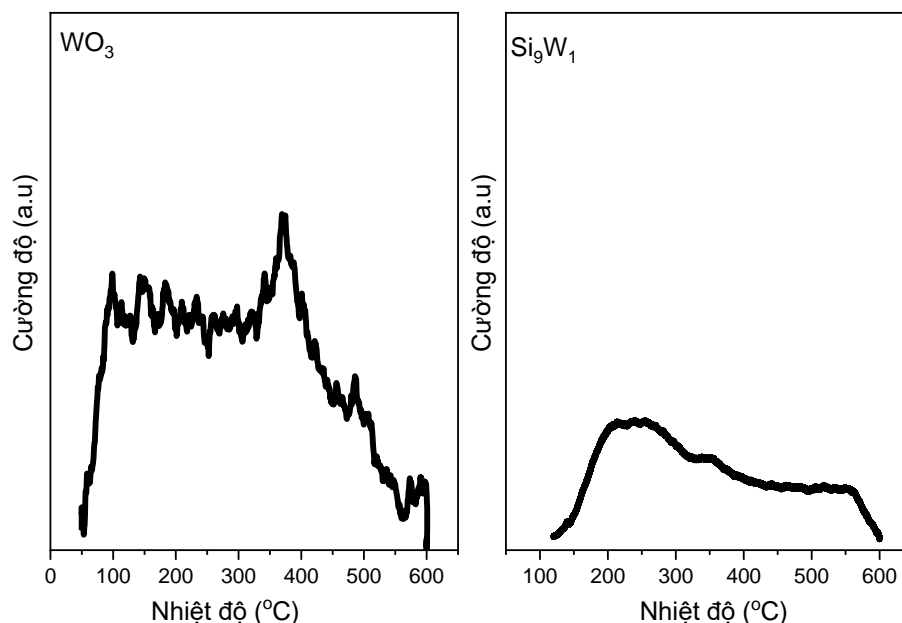


Hình 3.7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ của vật liệu WO₃, SiO₂ và Si₉W₁

Như được trình bày trong Hình 3.7, đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ của mẫu, SiO₂, Si₉W₁ thuộc loại IV, phân loại theo IUPAC [115]. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ ở tỉ lệ áp suất tương đối $P/P_0 = 0.45-1$ hiển thị một vòng trễ lớn thường được quan sát đối với vật liệu mao quản trung bình [115]. Các mẫu WO₃, SiO₂ và Si₉W₁ có các thông số đo diện tích bề mặt riêng là 25,5; 281, 173 m²/g và thông số đường kính lỗ xốp cho SiO₂ và Si₉W₁ tương ứng là 3,8 và 4,3nm. Như vậy, quá trình tổng hợp vật liệu Si-O-W đã làm tăng các thông số diện tích bề mặt của hệ vật liệu so với đơn oxide WO₃. Diện tích BET của SiO₂ là 281 m²/g với đường kính trung bình là 3,8 nm và thể tích lỗ xốp đạt 0,210 cm³/g. Diện tích khá lớn của SiO₂ là phù hợp với dạng vô định hình như đã được chỉ ra bởi kết quả đo XRD. Ngoài ra kết quả này cũng dường như cho thấy chất hoạt động bề mặt P123 đã đóng vai trò tạo ra độ xốp cho vật liệu trong quá trình tổng hợp.

3.1.1.7. Giảm đồ TPD-NH₃ của vật liệu WO₃ và Si₉W₁

Tính chất acid trên bề mặt là một trong những yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu quả chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Đường giải hấp phụ TPD-NH₃ của các mẫu WO₃ và Si₉W₁ được trình bày trong Hình 3.8. Giảm đồ TPD-NH₃ được ghi lại ở nhiệt độ 50-600 °C. Bảng 3.2 tổng hợp các thông số hình thái và tính chất acid của hai vật liệu khảo sát trên.



Hình 3.8. Giải đồ TPD-NH₃ của vật liệu WO₃ và Si₉W₁

Bảng 3.2. Kết quả đo Hấp phụ - giải hấp N₂ và TDP-NH₃ của các mẫu WO₃ và Si₉W₁

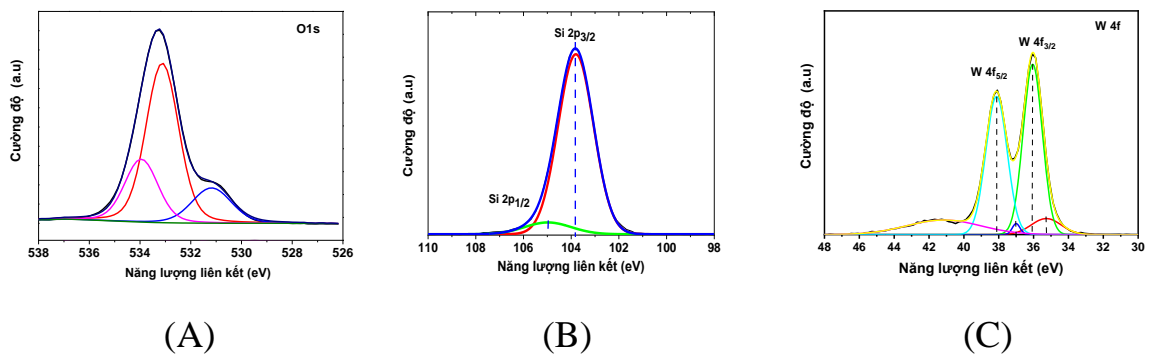
Vật liệu	S _{BET} (m ² /g)	V lỗ xốp (cm ³ /g)	D _{BJH} (nm)	NH ₃ (mmol/g _{xúc tác})			
				Acid yếu (150-300°C)	Acid trung bình (300-500°C)	Acid mạnh (> 500°C)	Tổng lượng acid
WO ₃	25,5	0,170	30,50	0,131	0,169	0,008	0,308
Si ₉ W ₁	173,4	0,046	4,33	0,287	0,424	0,074	0,785

Trong Hình 3.8, các đỉnh giải hấp NH₃ có nhiệt độ ở 50-150°C do NH₃ hoặc NH₄⁺ hấp phụ vật lý trên bề mặt chất xúc tác. Ở nhiệt độ 150-300°C được cho là NH₃ hoặc NH₄⁺ hấp phụ yếu trên bề mặt chất xúc tác, NH₃ được khử hấp phụ ở nhiệt độ trên 300-500°C là do NH₃ được liên kết trung bình với chất xúc tác. Ở khoảng nhiệt độ trên 500°C là do NH₃ được liên kết mạnh với chất xúc tác [116]. Giải đồ TPD-NH₃ của mẫu Si₉W₁ có sự hiện diện của các tâm acid yếu, trung bình, mạnh với dung lượng giải hấp phụ NH₃ tương ứng trong mẫu Si₉W₁ là 0,287; 0,424; 0,074 mmol/g. Dung lượng giải hấp phụ NH₃ của mẫu WO₃ tương ứng với acid yếu, trung bình và mạnh lần lượt 0,131; 0,169 và 0,008 mmol NH₃/g. Như vậy, vật liệu Si₉W₁ cho thấy dung lượng giải hấp phụ NH₃ cao hơn đáng kể so với mẫu WO₃. Sự hiện diện của các cụm WO₃ phân tán tốt trên SiO₂ tạo ra số lượng cao hơn các vị trí có tính acid từ yếu đến trung bình

và mạnh [67]. Thực tế này cho thấy rằng việc đưa WO_3 vào cấu trúc SiO_2 dẫn đến sự gia tăng đáng kể nồng độ của các tâm acid, góp phần cải thiện hoạt tính của chất xúc tác [117]. Đặc biệt là các tâm acid thuộc vùng tâm acid yếu và trung bình ở dạng tâm acid Bronsted như đã được báo cáo trước đây [118].

3.1.1.8. Phổ XPS của vật liệu Si-O-W

Quá trình xúc tác dị thể là quá trình diễn ra trên bề mặt vật liệu xúc tác. Do đó, thông tin về hóa trị, hàm lượng của các nguyên tố trên bề mặt của vật liệu đóng vai trò rất quan trọng. Mẫu xúc tác Si_9W_1 được phân tích bởi phổ XPS với các phổ phân giải cao của O1s, Si 2p và W4f được giới thiệu trên Hình 3.9.



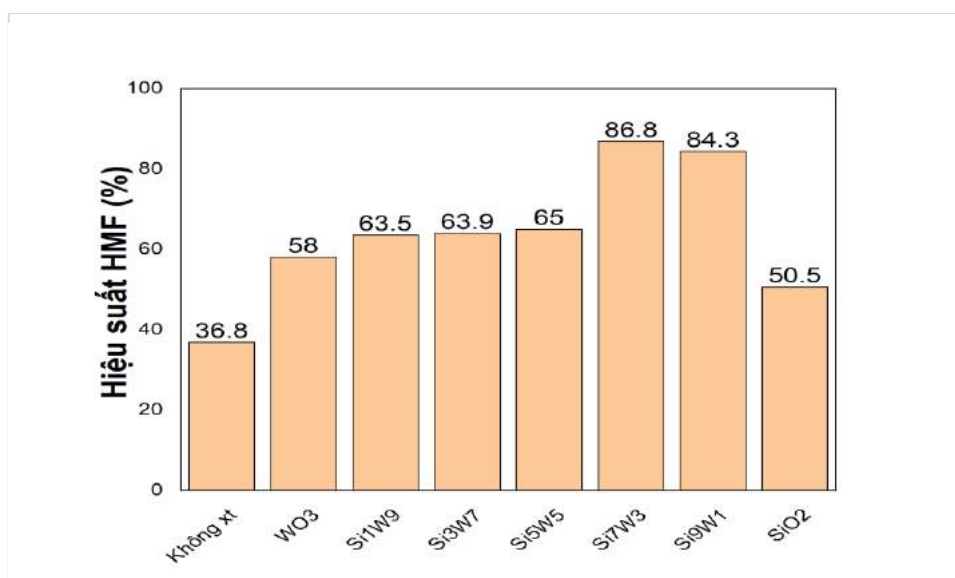
Hình 3.9. Phổ XPS của O1s(A); Si 2p (B) và W4f (C) của mẫu Si_9W_1

Trong hình 3.9A, phổ O1s của vật liệu Si_9W_1 xuất hiện hai cường độ đỉnh cực đại ở các năng lượng liên kết 531,17; 533,09 và 533,97 eV có thể được gán cho oxi trong các liên kết Me-O (Si-O và W-O) và liên kết O_2^- bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác. Phổ XPS phân giải cao của Si 2p của vật liệu Si-O-W (Hình 3.9B) cho thấy các tín hiệu ở 103,86 eV liên quan đến Si 2p. Tương tự, phổ độ phân giải cao của W4f của vật liệu Si_9W_1 (Hình 3.9C) cho thấy các tín hiệu ở 35,28; 37 eV tương ứng với $\text{W}4f_{7/2}$ và $4f_{5/2}$ đặc trưng cho trạng thái W^{5+} , còn các tín hiệu ở 36,05; 38,13 đặc trưng cho trạng thái W^{6+} . Sự xuất hiện của trạng thái oxi hóa W^{5+} được trông đợi là dạng cấu trúc chứa các tâm acid Bronsted ($\text{W}^{5+}\text{-OH}$) thay vì các tâm acid Lewis ($\text{W}^{6+}=\text{O}$). Các tâm acid Bronsted được xem đóng vai trò chủ yếu trong quá trình tách nước của phân tử fructose thành 5-hydroxymethylfurfural.

3.1.2. Đánh giá hoạt tính của chất xúc tác Si-O-W

3.1.2.1. Đánh giá hiệu suất chuyển hóa của hệ chất xúc tác Si-O-W

Để đánh giá hiệu quả của các chất xúc tác Si-O-W, phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF với các chất xúc tác được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phản ứng 120°C, thời gian phản ứng 2h, trong dung môi DMSO (Hình 3.10).



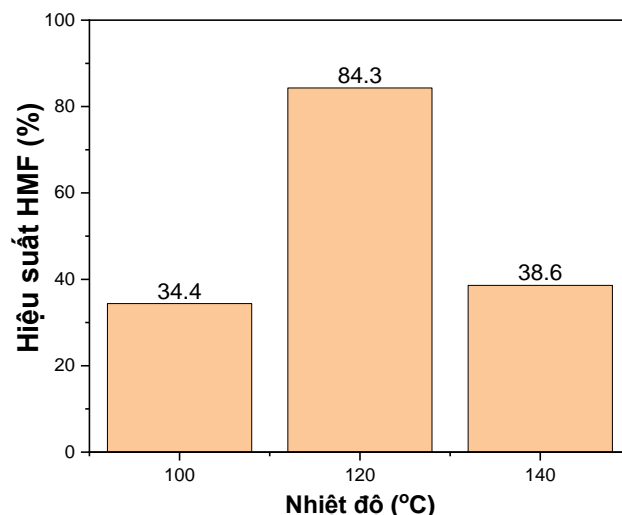
Hình 3.10. Ảnh hưởng của hệ chất xúc tác Si-O-W đến hiệu suất hình thành sản phẩm 5-HMF

Ảnh hưởng của hệ các chất xúc tác W-O-Si đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành sản phẩm 5-HMF được trình bày ở Hình 3.10. Trong Hình 3.10, nhận thấy khi không sử dụng chất xúc tác, fructose chuyển hóa thành 5-HMF với hiệu suất 37% khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 120°C, trong dung môi DMSO. Mẫu WO₃, SiO₂ đã chuyển hóa fructose thành 5-HMF với hiệu suất chuyển hóa đạt lần lượt 58,1% và 50%. Hỗn hợp oxide Si-O-W có hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF cao hơn đáng kể so với các mẫu SiO₂ và WO₃ riêng lẻ. Như vậy, pha hoạt tính WO₃ phân tán trên chất nền SiO₂ đã làm tăng hiệu quả chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Kết quả này được giải thích bởi chất nền oxide SiO₂ có diện tích bề mặt cao, thể tích mao quản lớn, cho phép tăng sự phân tán các trung tâm hoạt tính của pha WO_x của vật liệu Si-O-W, dẫn đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF tăng đáng kể [1]. Hoạt tính của các chất xúc tác được xếp theo thứ tự tăng dần như sau: SiO₂(50,5%) < WO₃(58,1%) < Si₁W₉(63,5%) < Si₃W₇(63,9%) < Si₅W₅(65,0%) < Si₉W₁(84,3%) < Si₇W₃(86,8%). Như vậy, các chất xúc tác oxide Si₇W₃ và Si₉W₁ là các chất xúc tác có hoạt tính cao nhất trong các mẫu vật liệu Si-O-W với hiệu suất chuyển hóa thành 5-HMF lần lượt là khoảng 86,8% và 84,3%. Với góc nhìn về hiệu suất tạo 5-HMF và về hiệu quả kinh tế thì mẫu Si₉W₁ đã được lựa chọn cho các nghiên cứu tìm điều kiện chuyển hóa tối ưu tiếp theo.

3.1.2.2. Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên chất xúc tác Si₉W₁

a) Ảnh hưởng của nhiệt độ

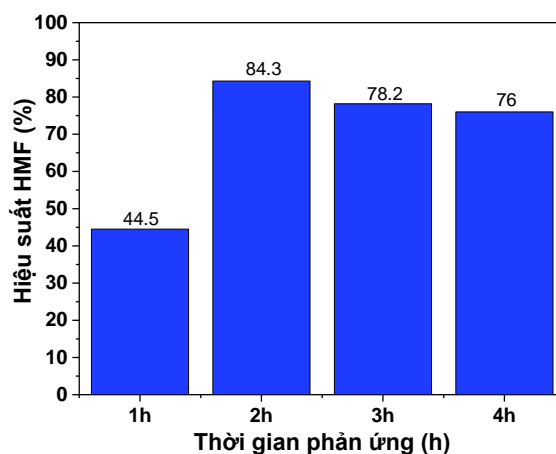
Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF được trình bày trong Hình 3.11



Hình 3.11. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên xúc tác Si_9W_1

Vật liệu Si_9W_1 được sử dụng làm chất xúc tác để chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Trong Hình 3.11, nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng đến quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF, cụ thể khi phản ứng được thực hiện ở 100°C, tốc độ hình thành 5-HMF khá chậm, với hiệu suất sản phẩm 5-HMF đạt 34,4%. Điều này có thể do quá trình khử nước của fructose thành 5-HMF là phản ứng thu nhiệt, do đó nhiệt độ cao có lợi về nhiệt động học cho phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF [119]. Vì vậy, khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 100°C lên 120°C, hiệu suất sản phẩm 5-HMF tăng từ 34,4% lên 84,3%. Như vậy, ở nhiệt độ 120°C, có lợi cho quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Ngược lại, khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 120°C lên 140°C, hiệu suất hình thành sản phẩm 5-HMF giảm đáng kể (84,3% xuống 38,6%). Sự suy giảm này có thể được giải thích bởi sự gia tăng nhiệt độ làm tăng tốc độ phản ứng, tuy nhiên các quá trình chuyển hóa 5-HMF thành các sản phẩm phụ khác như acid levulinic cũng tăng nhanh, làm cho hiệu suất hình thành sản phẩm 5-HMF giảm [120].

b) Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

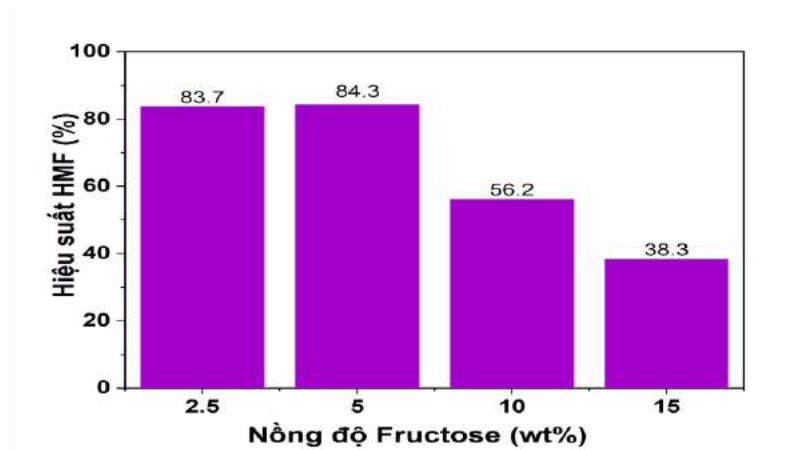


Hình 3.12. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất tạo thành 5-HMF trên xúc tác Si_9W_1

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến độ chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên hệ chất xúc tác Si_9W_1 được thực hiện trong khoảng thời gian 1-4h, trong dung môi DMSO, nhiệt độ phản ứng 120°C . Ảnh hưởng của thời gian đến độ chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên hệ chất xúc tác Si_9W_1 được trình bày trong Hình 3.12. Hình 3.12 cho thấy thời gian phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Cụ thể, khi tăng thời gian phản ứng từ 1h lên 2h, hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF tăng từ 44,84% lên 84,26%. Tuy nhiên, khi tăng thời gian phản ứng từ 2h lên 3h, 4h hiệu suất chuyển hóa 5-HMF giảm từ 84,26 xuống 78,18% và 76%. Sự suy giảm hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF khi tăng thời gian phản ứng có thể do 5-HMF được hình thành trong quá trình phản ứng tiếp tục được thủy phân với lượng nước mới tạo thành thành acid levulinic (LA) và acid formic (FA), do đó hiệu suất 5-HMF giảm đáng kể [121].

c) Ảnh hưởng của nồng độ fructose

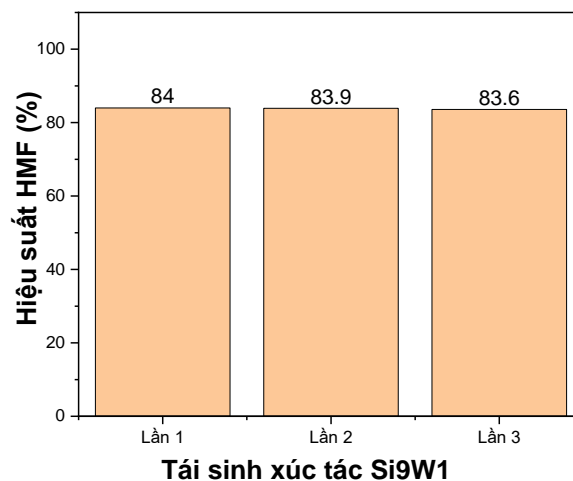
Nồng độ ban đầu của các chất tham gia phản ứng như nồng độ fructose cũng ảnh hưởng đến hiệu suất hình thành 5-HMF. Thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của nồng độ fructose được thực hiện trong điều kiện nồng độ fructose 2,5-15,0 %, nhiệt độ phản ứng 120°C , trong dung môi DMSO (Hình 3.13). Nồng độ fructose ban đầu ảnh hưởng trực tiếp đến độ chuyển hóa fructose thành sản phẩm 5-HMF. Phản ứng chuyển hóa fructose được thực hiện ở các nồng độ fructose ban đầu khác nhau (2,5–15,0 %) trên hệ chất xúc tác Si_9W_1 . Nồng độ fructose ban đầu tăng từ 2,5% đến 5%, hiệu suất tạo sản phẩm 5-HMF tăng nhẹ từ 83,66% đến 84,26%. Sau đó, khi nồng độ fructose tiếp tục tăng, hiệu suất phản ứng giảm dần. Đáng chú ý là nồng độ fructose cao dẫn đến hiệu suất 5-HMF thấp do tốc độ chuyển hóa 5-HMF thành humin cao hơn tốc độ phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF [122].



Hình 3.13. Ảnh hưởng của nồng độ fructose đến hiệu suất phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên xúc tác Si₉W₁

3.1.2.3. Đánh giá độ bền của chất xúc tác Si₉W₁ trong chuyển hóa fructose thành 5-HMF

Chất xúc tác chỉ được coi là hiệu quả nếu nó có thể được tái chế và tái sử dụng. Đối với thực tế sản xuất quy mô lớn 5-HMF từ đường, khả năng tái sử dụng của chất xúc tác được xem là một vấn đề rất quan trọng. Chất xúc tác có thể tái sử dụng giúp giảm đáng kể chi phí sản xuất. Kết quả cho thấy sau 3 lần tái sử dụng hiệu suất tạo sản phẩm HMF hầu như không thay đổi nhiều, trên 80% fructose chuyển hóa thành 5-HMF (Hình 3.14). Điều này chứng tỏ xúc tác Si₉W₁ tổng hợp được là loại xúc tác có hiệu quả cao, bền vững và không bị thay đổi hoạt tính trong phản ứng chuyển hóa.



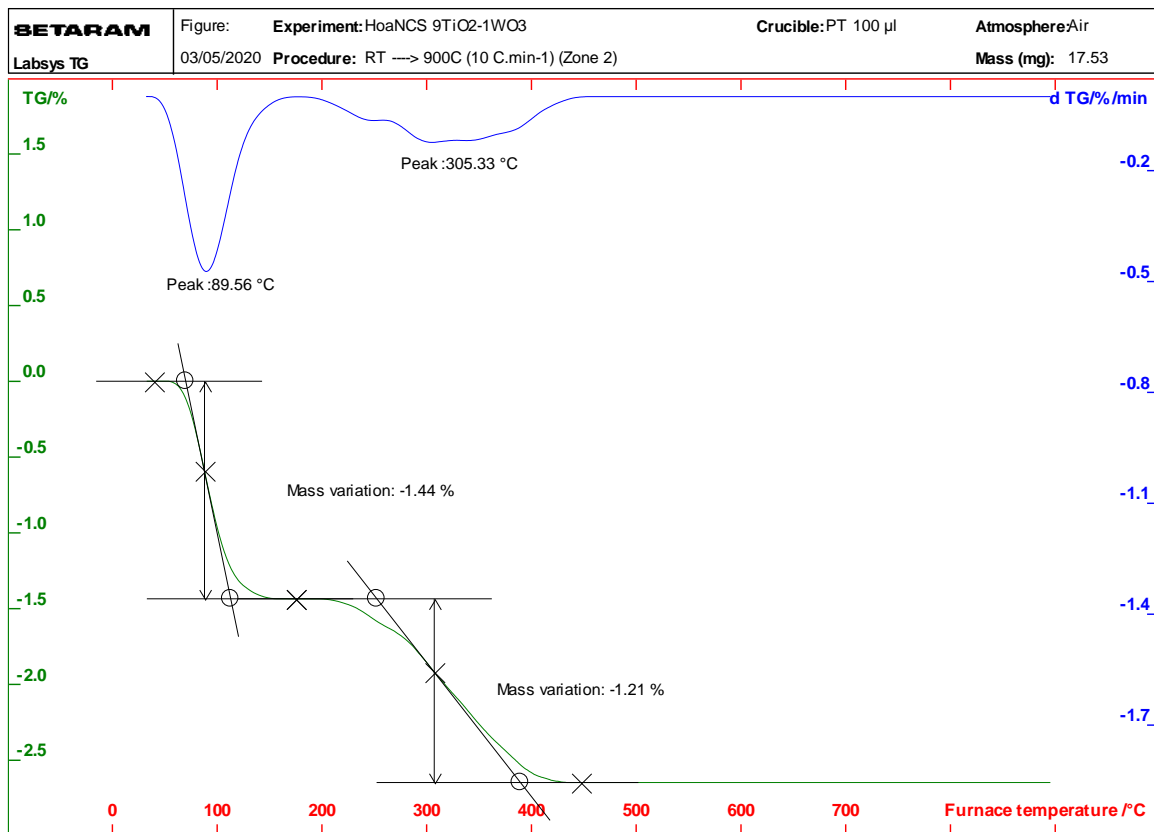
Hình 3.14. Độ bền của chất xúc tác Si₉W₁ trong quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF

3.2. Vật liệu xúc tác Ti-O-W

3.2.1. Các kết quả đặc trưng của vật liệu Ti-O-W

3.2.1.1. Giảm độ phân tích nhiệt TGA của mẫu tiền chất vật liệu W-O-Ti

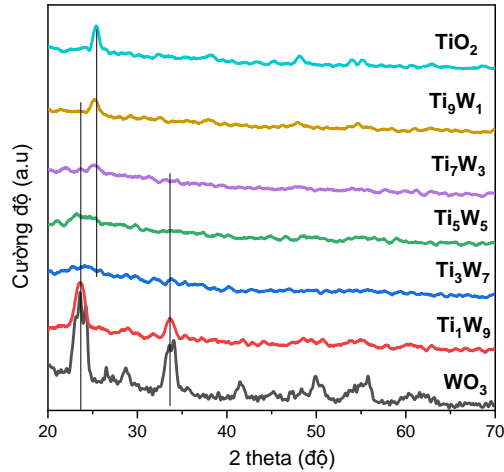
Nghiên cứu nhiệt trọng lượng (TGA) cho phép đánh giá sơ bộ diễn biến các quá trình hóa lý xảy ra trong khi nung một mẫu vật liệu nào đó. Hình 3.15 giới thiệu đường TGA của tiền chất tổng hợp mẫu Ti_5W_5 . Trên đường TGA có thể quan sát thấy 3 vùng giảm khối lượng 60%, 10%, 5% tương ứng với các khoảng nhiệt độ 60-180, 200-300 và 300-450°C. Sự mất khối lượng ở 60-180°C được gán cho quá trình mất nước hấp phụ vật lý trên bề mặt tiền chất. Như vậy có thể thấy lượng nước vẫn còn được giữ lượng khá lớn trong tiền chất. Sự mất 10% khối lượng tiếp theo trong khoảng nhiệt độ 200-300 °C được gán cho quá trình cháy các hợp phần hữu cơ. Sự mất khoảng 5% khối lượng trong khoảng nhiệt độ 300-470°C được gán cho quá trình phân hủy các hợp phần hữu cơ chưa bị loại bỏ hoàn toàn trong quá trình rửa và quá trình hình thành pha oxide trong mẫu. Như vậy, để tạo pha oxide Ti_xW_{10-x} , nhiệt độ nung dự kiến sẽ là 400 °C.



Hình 3.15. Giảm độ phân tích nhiệt TGA của tiền chất vật liệu Ti_9W_1

3.2.1.2. Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu Ti-O-W

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để xác định cấu trúc pha của vật liệu TiO_2 , WO_3 và Ti-O-W.

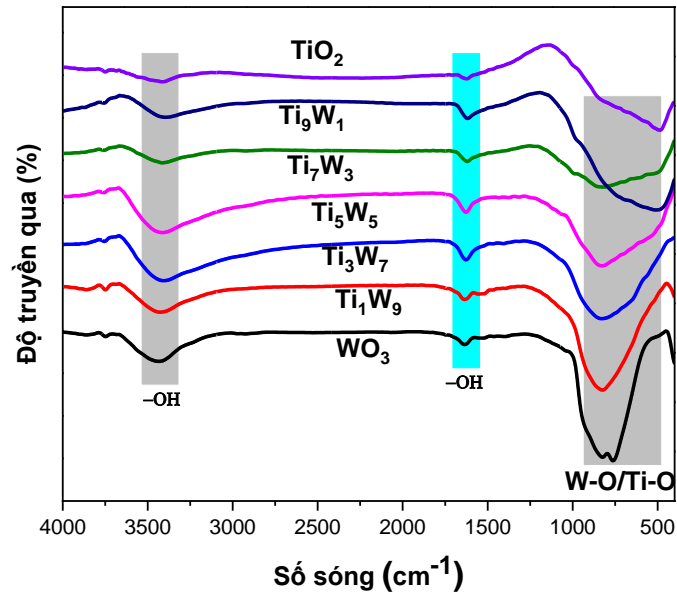


Hình 3.16. Giải đồ XRD của các mẫu vật liệu WO_3 , TiO_2 và Ti-O-W

Kết quả XRD của các mẫu TiO_2 , WO_3 và Ti-O-W được trình bày ở Hình 3.16. Trong Hình 3.16, giải đồ XRD của mẫu WO_3 và Ti_1W_9 xuất hiện các pic đặc trưng cho cấu trúc pha monoclinic của WO_3 ở góc $2\theta \sim 23,1; 26,4; 28,6; 33,4; 33,5; 41,3; 49,7$ và $55,6^\circ$ [112]. Giải đồ XRD của các mẫu WO_3 và Ti_1W_9 có các pic rộng đặc trưng của pha monoclinic WO_3 cho thấy sự hiện diện của các tinh thể nano WO_3 trong mẫu [67]. Giải đồ XRD của mẫu TiO_2 và Ti_9W_1 quan sát thấy pha tinh thể anatase của TiO_2 với đỉnh pic ở $2\theta \sim 25,3^\circ, 37,5^\circ, 48^\circ$ và 55° [123]. Sự xuất hiện pha anatase của TiO_2 do quá trình nung ở nhiệt độ $400^\circ C$, TiO_2 chưa chuyển pha về pha rutile với pic đặc trưng ở $2\theta \sim 27,2^\circ$ [124]. Trên các giản đồ nhiễu xạ XRD của các oxit hỗn hợp Ti_xW_{10-x} , cho thấy sự chồng chập của các cực đại nhiễu xạ giữa hai pha WO_3 và TiO_2 , cường độ pic nhiễu xạ của mỗi pha tỉ lệ với hàm lượng của nó trong oxit. Điều này cho thấy các mẫu Ti_3W_5 , Ti_5W_5 và Ti_7W_3 có độ tinh thể rất kém hoặc ở dạng gần như vô định hình [125].

3.2.1.3. Phổ hồng ngoại FTIR của vật liệu Ti-O-W

Để xác định các liên kết trong mẫu vật liệu WO_3 , TiO_2 và Ti-O-W chúng tôi đã tiến hành phân tích phổ hồng ngoại FTIR. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu vật liệu WO_3 , TiO_2 và Ti-O-W được thể hiện ở Hình 3.17.

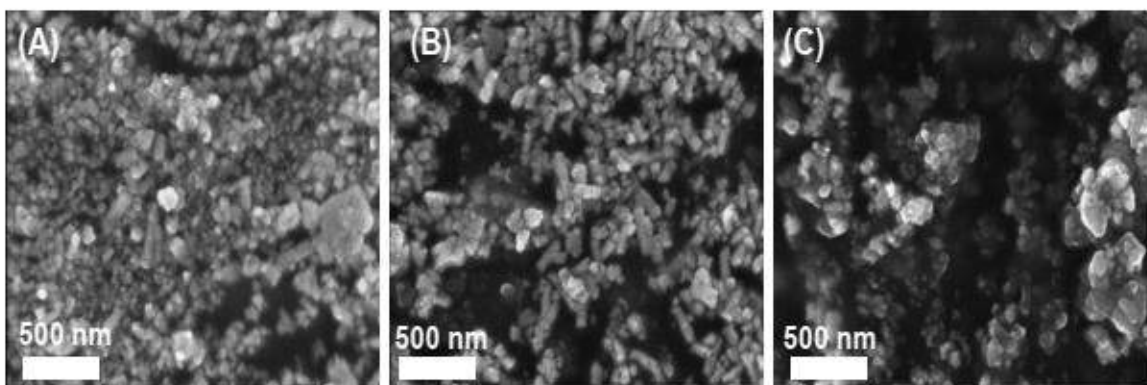


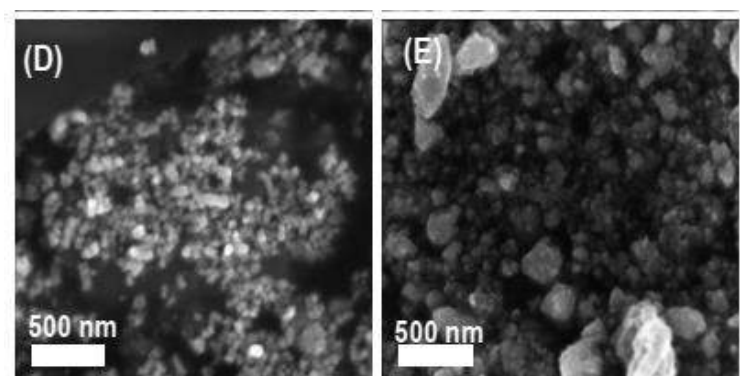
Hình 3.17. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu WO_3 , TiO_2 và Ti-O-W

Giải đồ FTIR Hình 3.17, các dao động ở $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động các nhóm -OH do các phân tử nước bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu [126]. Tần số ở số sóng 1626 cm^{-1} là dao động uốn của nhóm -OH trong phân tử nước [14] [126]. Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu WO_3 cho các cực đại hấp thụ ở các số sóng $931, 822, 764\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các dao động của liên kết W-O [127]. Dao động ở số sóng $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết Ti-O của pha TiO_2 [125]. Phổ FTIR của hỗn hợp oxide cho thấy sự chồng chập của các cực đại hấp thụ của các dao động của nhóm W-O và Ti-O .

3.2.1.4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu Ti-O-W

Hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để xác định hình thái học của vật liệu TiO_2 và Ti-O-W . Ảnh SEM của vật liệu TiO_2 và Ti-O-W được bình bày ở Hình 3.18.

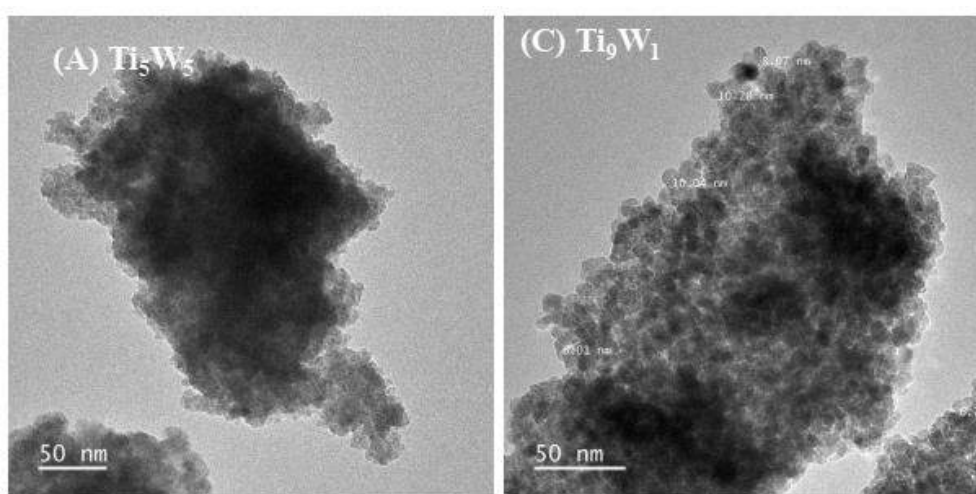


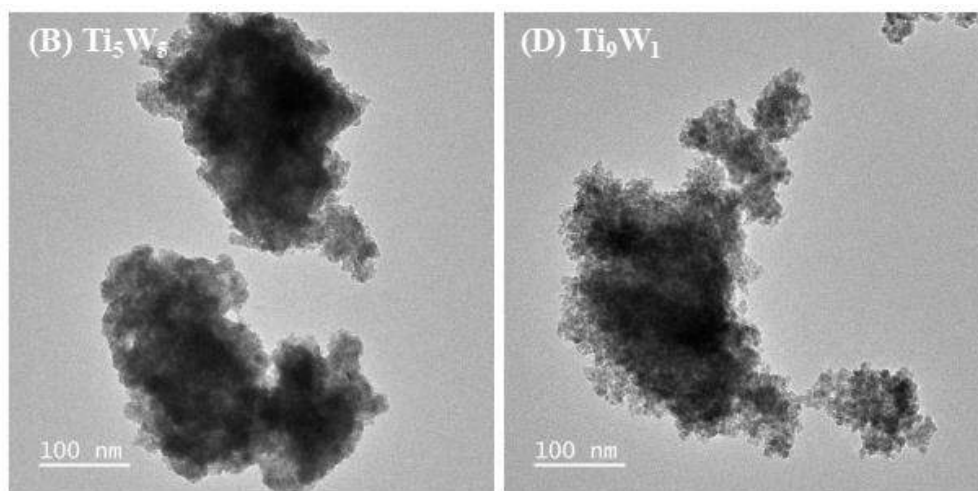


Hình 3.18. Ảnh SEM của vật liệu Ti-O-W
 (A) Ti_1W_9 , (B) Ti_3W_7 , (C) Ti_5W_5 , (D) Ti_7W_3 , và (E) Ti_9W_1

Kết quả ảnh SEM cho thấy các vật liệu Ti-O-W có sự kết khối với hình dạng cơ bản là hình cầu, kích thước không đồng nhất. Có thể thấy khi tăng hàm lượng TiO_2 trong mẫu, kích thước hạt của vật liệu Ti-O-W dường như tăng lên, các hạt co cụm tạo khối có kích thước lớn hơn.

Để xác định cấu trúc hình thái học vi tế hơn của vật liệu Ti-O-W, chúng tôi đã nghiên cứu sử dụng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Trong Hình 3.19, ảnh TEM của các mẫu vật liệu Ti_5W_5 và Ti_9W_1 có các hạt nano TiO_2 và WO_3 hình cầu, có kích thước hạt khoảng 10 nm, các hạt khá đồng đều.

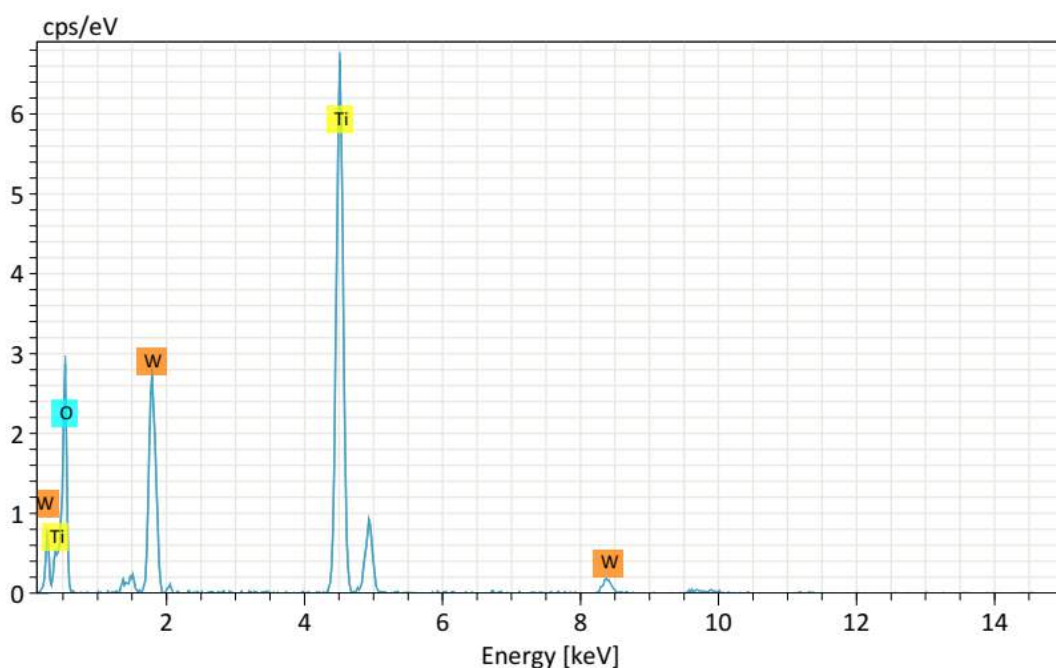




Hình 3.19. Ảnh TEM của vật liệu Ti-O-W (A), (B) Ti_5W_5 và (C), (D) Ti_9W_1

3.2.1.5. Phổ SEM-EDX của vật liệu Ti-O-W

Nhằm mục đích góp phần xác định thêm hình thái bề mặt và phân tích nguyên tố của các mẫu vật liệu Ti-O-W, chúng tôi đã tiến hành ghi phổ SEM-EDX của Ti_9W_1 . Kết quả phân tích nguyên tố được trình bày trên hình 3.20 và Bảng 3.3.



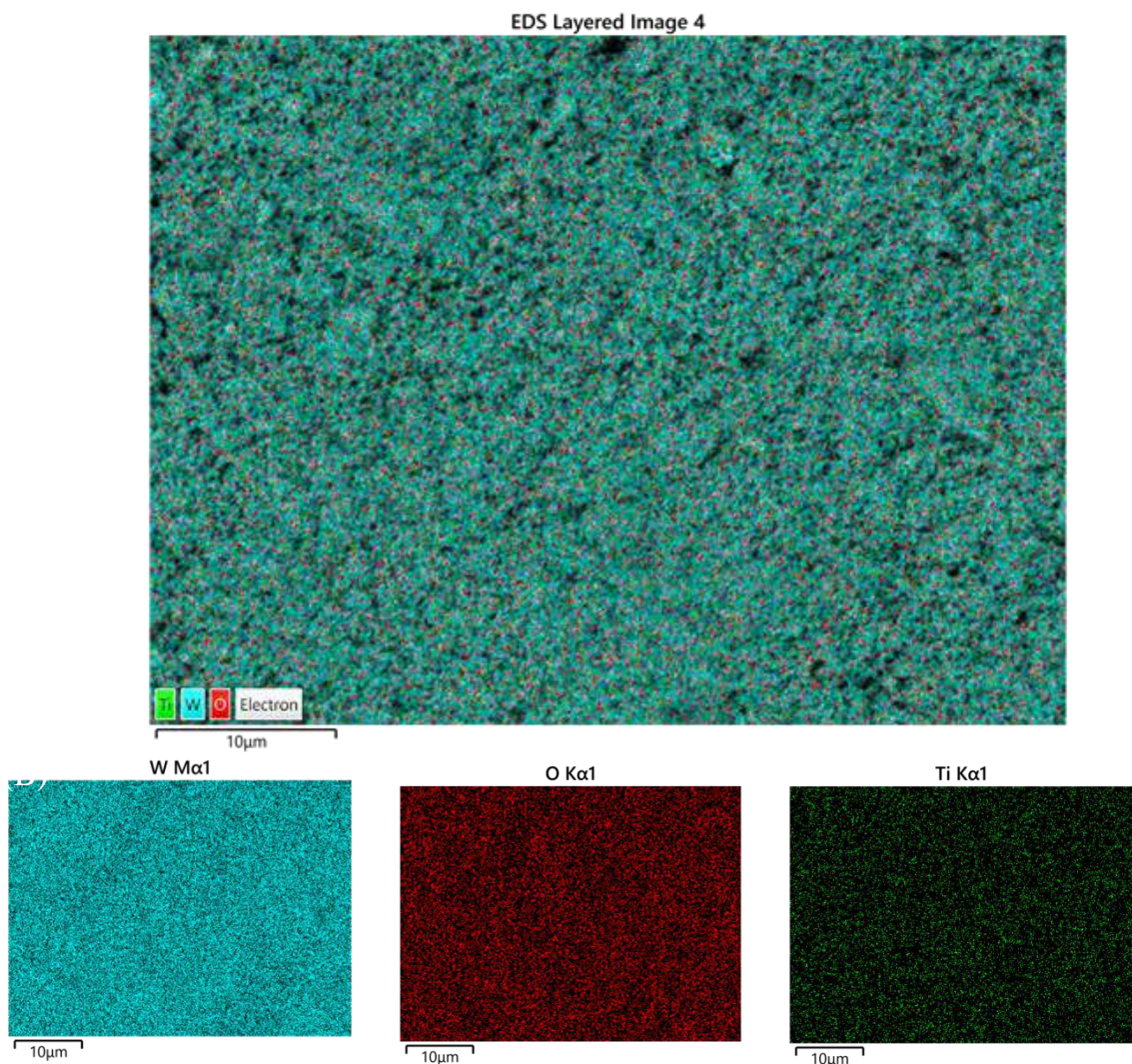
Hình 3.20. Phổ SEM- EDX mẫu Ti_9W_1

Bảng 3.3. Thành phần mẫu xúc tác Ti_9W_1

Thành phần	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
O	26.44	60.83
Ti	46.46	35.73
W	17.18	3.44

Bảng 3.3. chỉ ra thành phần nguyên tố, thành phần phần trăm về khối lượng và thành phần phần trăm về số nguyên tử trong hợp chất. Tỷ lệ số nguyên tử Ti/W bằng 35.73/3.44, tức là xấp xỉ bằng tỷ lệ 9 /1 cho thấy chất xác tác Si_9W_1 đã được tổng hợp đúng tỷ lệ.

Hình ảnh SEM - mapping của Ti_9W_1 dưới đây (Hình 3.21) một lần nữa cho thấy sự phân tán đều các nguyên tử Ti, W và O trên bề mặt vật liệu. Trên hình 3.21 cho thấy rõ các nguyên tử Ti, W, O lần lượt có màu xanh nhạt, đỏ, xanh thẫm phân bố đều trên bề mặt vật liệu.

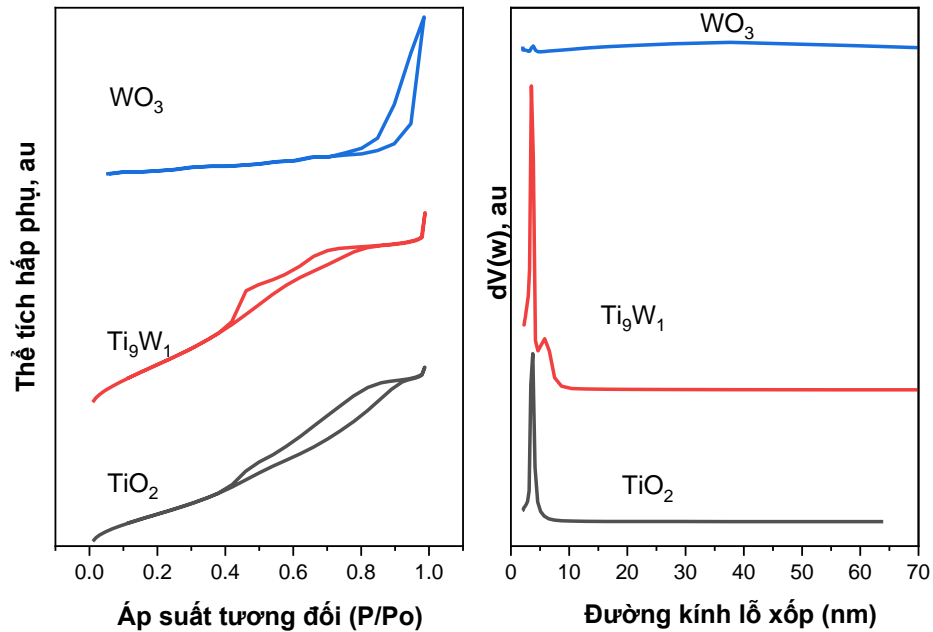


Hình 3.21. Ảnh SEM-mapping của vật liệu Ti-O-W

3.2.1.6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của vật liệu Ti-O-W

Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 và đường phân bố kích thước lỗ của vật liệu Ti-O-W được trình bày ở Hình 3.22. Như được trình bày trong Hình 3.22,

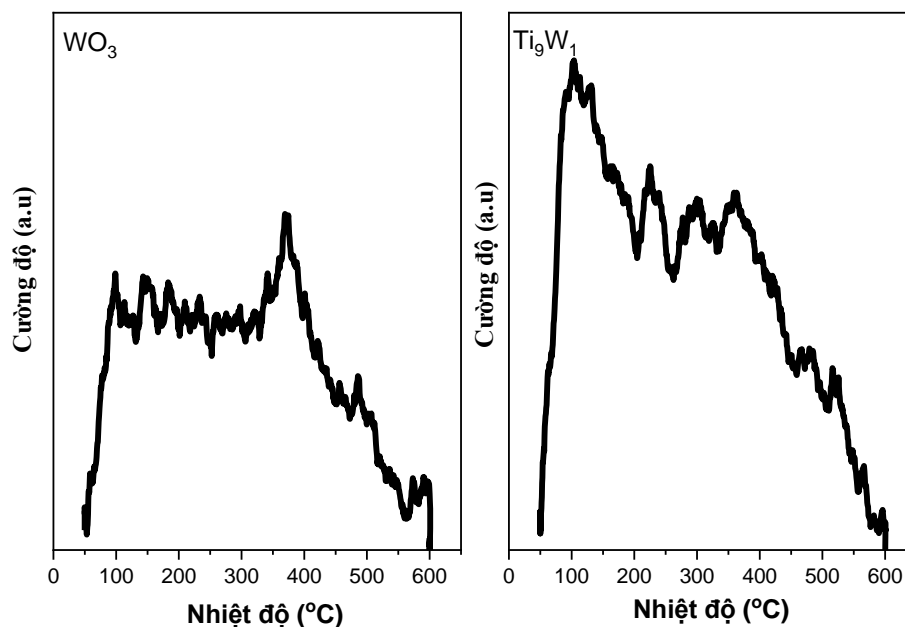
đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của mẫu W-O-Ti thuộc loại IV, phân loại theo IUPAC [115]. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 ở tỉ lệ áp suất tương đối P/Po 0.45- 1 hiển thị một vòng trễ lớn thường được quan sát đối với vật liệu mao quản trung bình [115]. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích mao quản ($V_{\text{mao quản}}$) và đường phân bố lỗ xốp của các mẫu Ti-O-W lần lượt 148 m^2/g , 0,144 cm^3/g và 3,90 nm. Như vậy, Ti-O-W có diện tích bề mặt cao, điều này có thể được giải thích bởi chất rắn thu được trong quá trình tổng hợp được nung trong không khí ở 400°C trong 5h, với tốc độ gia nhiệt thấp, do đó cấu trúc xốp của vật liệu không bị phá hủy.



Hình 3.22. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của vật liệu Ti_9W_1

Kết quả này cũng được nhóm tác giả Wetchakun và Phanichphant [124] báo cáo rằng khi tăng nhiệt độ nung, diện tích bề mặt vật liệu giảm đáng kể, cụ thể khi tăng nhiệt độ nung từ 400°C lên 600°C, diện tích bề mặt giảm từ 121 m^2/g xuống 17 m^2/g . Vật liệu TiO_2 tổng hợp trong nghiên cứu có diện tích bề mặt khá thấp, 45 m^2/g và đường kính mao quản trung bình 3,64 nm, thể tích lỗ xốp 0,057 cm^3/g . Như vậy, việc đưa pha WO_x và cấu trúc TiO_2 trong mẫu đã làm tăng lên đáng kể các thông số diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp của vật liệu. Điều này là rất thuận lợi cho việc tăng số lượng tâm hoạt tính trên bề mặt xúc tác.

3.2.1.7. Giảm đồ TPD-NH₃ của vật liệu WO₃ và Ti-O-W



Hình 3.23. Giảm đồ TPD-NH₃ của các vật liệu WO₃ và Ti₉W₁

Tính chất acid trên bề mặt là một trong những yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu quả chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Đường giải hấp phụ TPD-NH₃ của mẫu WO₃ và Ti₉W₁ được trình bày trong Hình 3.23. Giảm đồ TPD-NH₃ được ghi lại ở nhiệt độ 50-600°C. Trong Hình 3.23, giảm đồ TPD-NH₃ của các mẫu WO₃ và Ti₉W₁ có các đỉnh giải hấp NH₃ có tâm ở 150 -300°C được cho là do NH₃ hoặc NH₄⁺ hấp phụ yếu trên bề mặt chất xúc tác, NH₃ được khử hấp phụ ở nhiệt độ 300-500°C là do NH₃ được liên kết trung bình với chất xúc tác và các tâm có tính acid mạnh với nhiệt độ giải hấp trên 500°C. Như vậy, chất xúc tác Ti₉W₁ có lượng chủ yếu là các tâm acid yếu và trung bình chủ yếu.

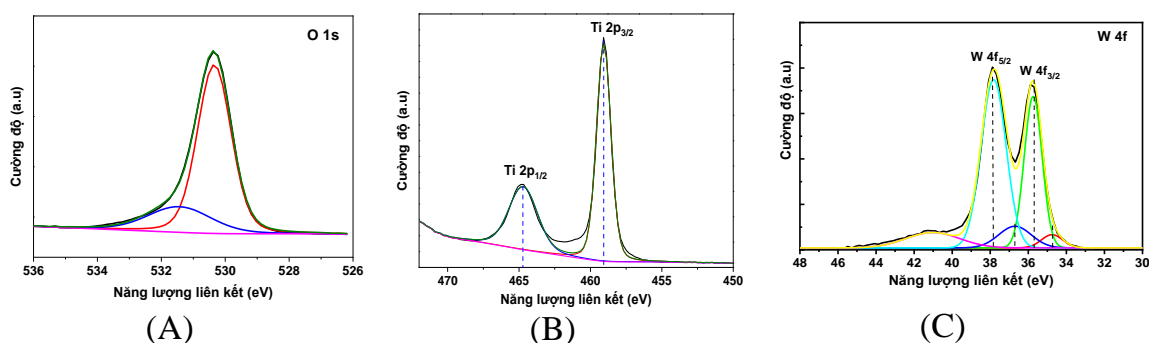
Dung lượng giải hấp phụ NH₃ của mẫu WO₃ tương ứng với acid yếu, trung bình và mạnh lần lượt 0,131; 0,169 và 0,008 mmol NH₃/g. Tương tự, dung lượng giải hấp phụ NH₃ của mẫu Ti₉W₁ tương ứng với acid yếu, trung bình và mạnh lần lượt 0,303; 0,217 và 0,059 mmol NH₃/g. Như vậy, vật liệu Ti₉W₁ cho thấy dung lượng giải hấp phụ NH₃ cao hơn đáng kể so với mẫu WO₃. Sự hiện diện của các cụm WO₃ phân tán tốt trên TiO₂ tạo ra số lượng cao hơn các tâm acid từ yếu-trung bình đến mạnh [67]. Kết quả này cho thấy rằng việc đưa WO₃ vào cấu trúc TiO₂ dẫn đến sự gia tăng đáng kể nồng độ của các tâm acid, đại lượng chìa khóa góp phần cải thiện hoạt tính của chất xúc tác.

Bảng 3.4. Lượng NH₃ giải hấp ở các nhiệt độ khác nhau của các mẫu WO₃ và WO₃-TiO₂ (Ti₉W₁)

Vật liệu	SBET (m ² /g)	V lỗ xốp (cm ³ /g)	D _{BJH} (nm)	Lượng NH ₃ (mmol/g _{xúc tác})			
				Acid yếu (150-300°C)	Acid trung bình (300-500 °C)	Acid mạnh (>500 °C)	Tổng lượng tâm acid
WO ₃	25,5	0,170	30,50	0,131	0,169	0,008	0,308
Ti ₉ W ₁	148,4	0,144	3,89	0,303	0,217	0,059	0,579

3.2.1.8. Phổ XPS của mẫu vật liệu Ti-O-W

Thông tin về hóa trị các nguyên tố ở bề mặt của vật liệu Ti₉W₁ được phân tích bởi phổ XPS.



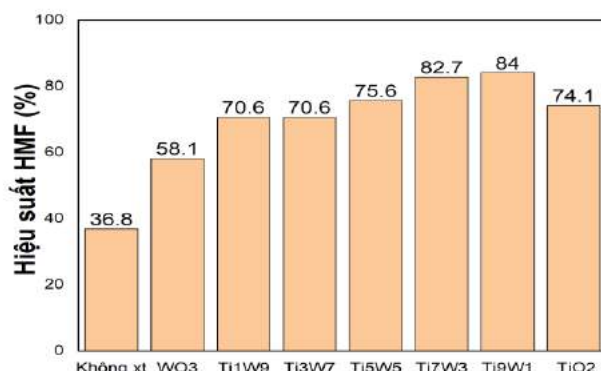
Hình 3.24. Phổ XPS của O1s (A); Ti2p (B) và W4f (C) của mẫu Ti₉W₁

Trong Hình 3.24 giới thiệu phổ quét toàn bộ mẫu và phổ phân giải cao W4f (38 eV), Ti2p (460 eV), và O1s (533 eV). Trong hình 3.24A, phổ O1s của vật liệu Ti-O-W xuất hiện hai cường độ đỉnh cực đại ở các năng lượng liên kết 530,35 eV và 531,42 eV có thể được gán cho Oxi ở các liên kết M-O (Ti-O và W-O) và liên kết O₂⁻ bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác. Phổ độ phân giải cao của Ti2p (Hình 3.24B) cho thấy các tín hiệu ở 459,08 eV và 464,74 eV liên quan đến Ti2p [128]. Tương tự, phổ độ phân giải cao của W4f của vật liệu W-O-Ti (Hình 3.24C) cho thấy các tín hiệu ở 35,74; 37,82 eV liên quan đến W4f_{7/2} và 4f_{5/2} đặc trưng cho W⁶⁺ và các tín hiệu ở 34,75; 36,70 eV đặc trưng cho W⁵⁺. Sự xuất hiện đồng thời của cả W⁶⁺ và W⁵⁺ cho thấy sự cùng tồn tại của các vị trí tâm acid Lewis và Bronsted, phù hợp với đề xuất cấu trúc của Gregorio [96].

3.2.2. Đánh giá hoạt tính của chất xúc tác Ti-O-W

3.2.2.1. Đánh giá hiệu suất chuyển hóa của chất xúc tác Ti-O-W

Để đánh giá hiệu quả của các chất xúc tác Ti-O-W, phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ phản ứng 120°C, thời gian phản ứng 2 h, trong dung môi DMSO.



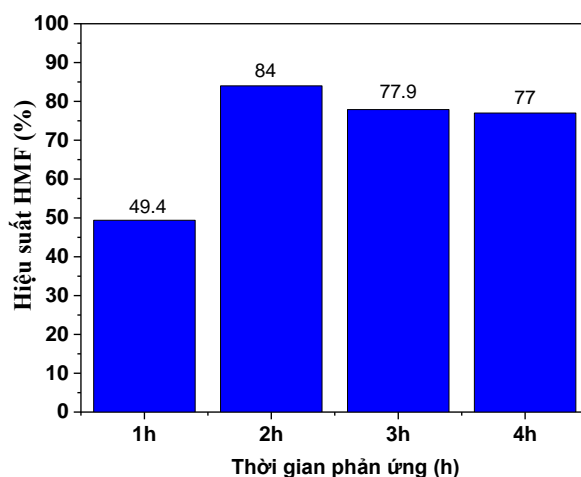
Hình 3.25. Ảnh hưởng của tỷ lệ W:Ti trong chất xúc tác Ti-O-W đến hiệu suất hình thành sản phẩm 5-HMF

Ảnh hưởng của hàm lượng W (hay tỉ lệ mol W:Ti) trong xúc tác Ti-O-W đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành sản phẩm 5-HMF được trình bày ở Hình 3.25. Trong Hình 3.25, nhận thấy khi không sử dụng chất xúc tác, fructose chuyển hóa thành 5-HMF với hiệu suất 37% khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 120°C. Mẫu vật liệu WO₃, TiO₂ đã chuyển hóa Fructose thành 5-HMF với hiệu suất chuyển hóa khá cao đạt lần lượt 58,1% và 74,1%. Trong Hình 3.25 có thể nhận ra rằng khi giảm hàm lượng WO₃ trên chất mang TiO₂ hiệu suất sản phẩm 5-HMF tăng rõ rệt. Cụ thể, hiệu suất sản phẩm 5-HMF đạt 70,6; 70,6; 75,6; 82,7 và 84,0% tương ứng với các mẫu xúc tác Ti₁W₉, Ti₃W₇, Ti₅W₅, Ti₇W₃ và Ti₉W₁. Điều đặc biệt, các chất xúc tác Ti₇W₃ và Ti₉W₁ hiệu suất chuyển hóa Fructose thành 5-HMF cao hơn đáng kể so với các chất xúc tác Ti-O-W còn lại và chất xúc tác TiO₂ và WO₃ riêng lẻ. Điều này có thể được giải thích bởi khi đưa pha WO₃ lên trên chất mang TiO₂ đã làm tăng diện tích bề mặt, thể tích mao quản của vật liệu, do đó làm tăng diện tích tiếp xúc giữa chất xúc tác và fructose [1]. Ngoài ra, một lượng nhỏ WO₃ phân tán – tương tác tốt trên nền oxit TiO₂ đã tăng lượng tâm acid như đã thấy ở kết quả TPD-NH₃, 0,579 mmol NH₃/g với Ti₉W₁ và 0,308 mmolNH₃/g với WO₃. Cộng hưởng các tham số hình thái và tính chất acid bề mặt này đã làm tăng hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Từ kết quả thu được, xúc tác Ti₉W₁ được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.2.2. Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên xúc tác Ti_9W_1

a) Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến độ chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên hệ chất xúc tác Ti_9W_1 được thực hiện trong khoảng thời gian 1-4h, trong dung môi DMSO, nhiệt độ phản ứng 120°C.

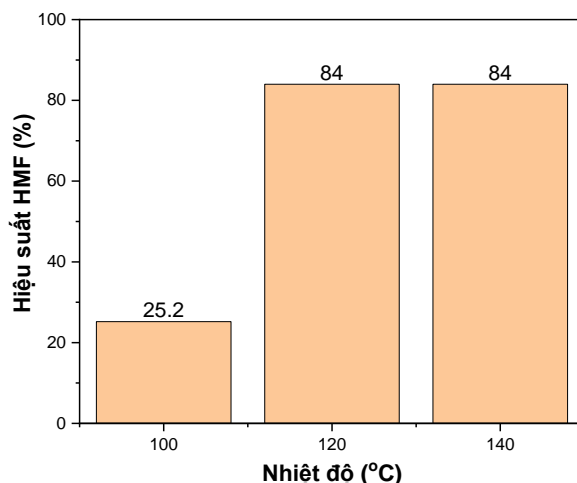


Hình 3.26. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất tạo thành 5-HMF trên chất xúc tác Ti_9W_1

Ảnh hưởng của thời gian đến độ chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên chất xúc tác Ti_9W_1 được trình bày trong Hình 3.26. Hình 3.26 cho thấy thời gian phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Cụ thể, đối với mẫu Ti_9W_1 khi tăng thời gian phản ứng từ 1h lên 2h, hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF tăng từ 49,4% lên 84%. Tuy nhiên, khi tăng thời gian phản ứng từ 2h lên 3h và 4h, hiệu suất chuyển hóa 5-HMF giảm từ 84 xuống 77,9% và khi tăng tiếp thời gian lên 4h thì hiệu suất đạt 77,0%. Sự suy giảm hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF khi tăng thời gian phản ứng có thể do 5-HMF được hình thành trong quá trình phản ứng tiếp tục được thủy phân thành acid levulinic (LA) và acid formic (FA), như đã được nêu ở các nghiên cứu trước, do đó hiệu suất tạo 5-HMF giảm đáng kể [121].

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

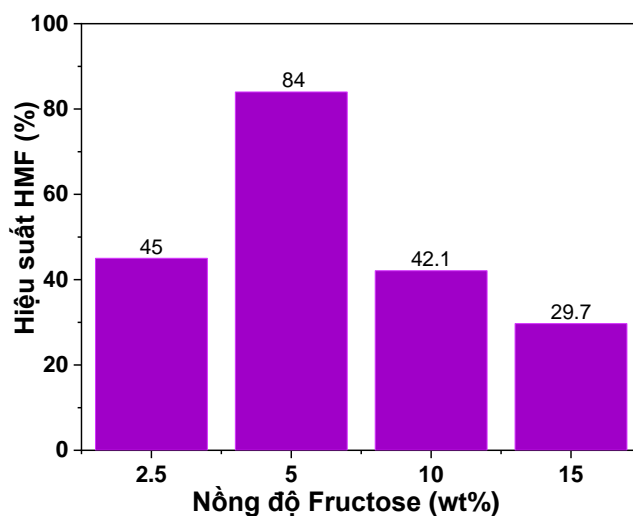
Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF được trình bày trong Hình 3.27. Chất xúc tác Ti_9W_1 được sử dụng làm chất xúc tác để chuyển hóa fructose thành 5-HMF.



Hình 3.27. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất tạo 5-HMF trên xúc tác Ti_9W_1

Trong Hình 3.27, nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng đến quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF, cụ thể khi phản ứng được thực hiện ở 100°C, tốc độ hình thành 5-HMF khá chậm với hiệu suất sản phẩm 5-HMF đạt 25,2% sau 2h phản ứng. Điều này có thể do quá trình khử nước của fructose thành 5-HMF là phản ứng thu nhiệt, do đó nhiệt độ cao có lợi về nhiệt động học cho phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF [119]. Do đó, khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 100°C lên 120°C, hiệu suất sản phẩm 5-HMF tăng từ 25,2 lên 84,0%. Như vậy, ở nhiệt độ 120°C, có lợi cho quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Khi tăng tốc độ phản ứng từ 120°C lên 140°C, hiệu suất hình thành sản phẩm 5-HMF tăng không đáng kể.

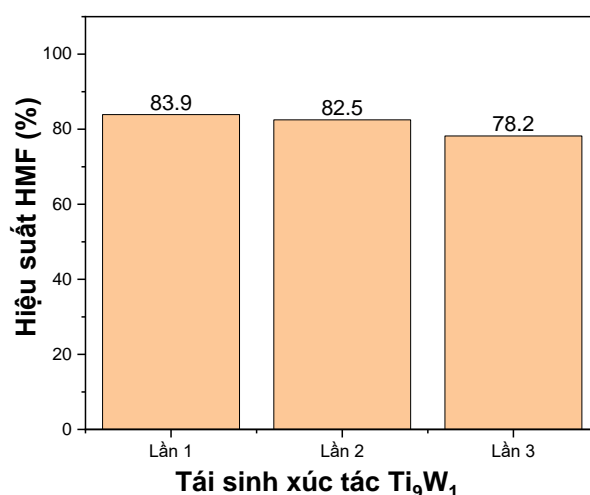
c) Ảnh hưởng của nồng độ fructose



Hình 3.28. Ảnh hưởng của nồng độ fructose đến hiệu suất tạo 5-HMF trên xúc tác Ti_9W_1 .

Nồng độ ban đầu của các chất tham gia phản ứng như nồng độ fructose cũng ảnh hưởng đến hiệu suất hình thành 5-HMF. Thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của nồng độ fructose được thực hiện trong điều kiện nồng độ fructose 2,5-15%, nhiệt độ phản ứng 120°C, trong dung môi DMSO. Trong Hình 3.28, nồng độ fructose ban đầu tăng từ 2,5% đến 5%, hiệu suất tạo sản phẩm 5-HMF tăng từ 45% đến 84%. Sau đó, khi nồng độ fructose tiếp tục tăng, hiệu suất 5-HMF giảm dần. Đáng chú ý là nồng độ fructose cao dẫn đến độ chọn lọc 5-HMF thấp do tốc độ chuyển hóa 5-HMF thành humin cao hơn phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF [122].

3.2.2.3. Đánh giá độ bền của chất xúc tác Ti_9W_1



Hình 3.29. Độ bền của chất xúc tác Ti_9W_1 trong quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF

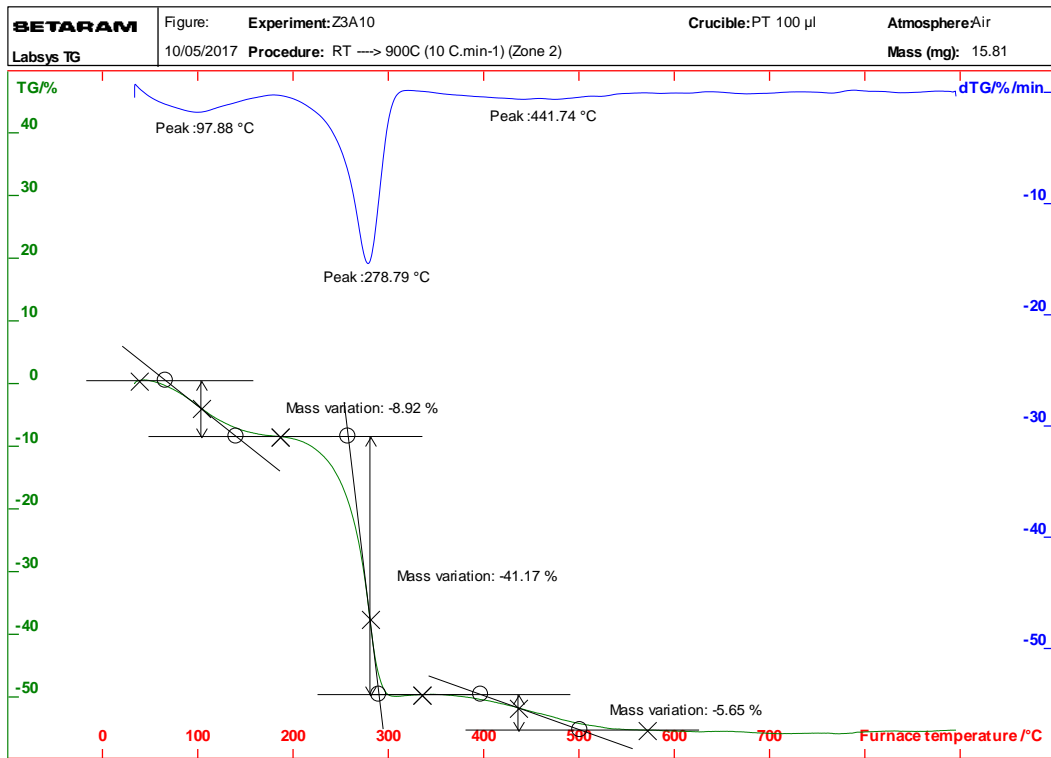
Chất xúc tác Ti_9W_1 cũng được đánh giá về khả năng tái sử dụng. Kết quả cho thấy sau 3 lần tái sử dụng, độ chuyển hóa hầu như không thay đổi nhiều, trên 78% fructose chuyển hóa thành 5-HMF (Hình 3.29). Điều này chứng tỏ xúc tác Ti_9W_1 tổng hợp được là loại xúc tác có hiệu quả cao, bền vững và không bị thay đổi hoạt tính trong phản ứng chuyển hóa

3.3. Vật liệu xúc tác Zr-O-W

3.3.1. Kết quả đặc trưng của vật liệu Zr-O-W

3.3.1.1. Giảm đồ phân tích nhiệt TGA của vật liệu Zr-O-W

Để đánh giá sơ bộ khả năng tạo thành các pha trong oxide Zr-O-W, đường TGA đã được đo trên tiền chất của mẫu xúc tác Zr_3W_7 .

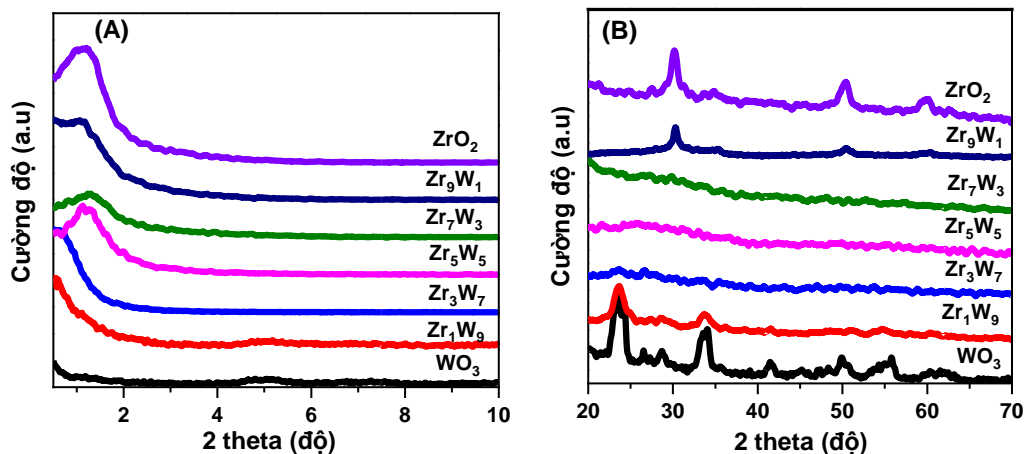


Hình 3.30. Đường TGA của tiền chất tổng hợp vật liệu Zr_3W_7

Hình 3.30 có thể thấy có ba giai đoạn mất khối lượng của tiền chất là 8,9 %, 41,2 %, 5,6 % tương ứng với các khoảng nhiệt độ 60-180°C, 200- 300°C và 380-550°C. Khoảng mất khối lượng ở 60-180°C tương ứng với quá trình mất nước bị hấp phụ vật lý trên bề mặt tiền chất. Sự mất khối lượng tới 41,2 % trong khoảng nhiệt độ 200-300°C được gán cho quá trình cháy các hợp phần hữu cơ trong mẫu. Độ mất khối lượng khoảng 5,2 % có thể ứng với quá trình phân hủy lượng nhỏ carbonat mới tạo thành trên bề mặt xúc tác. Như vậy, để tạo pha oxide Zr-O-W, nhiệt độ nung tối thiểu dự kiến là 400°C.

3.3.1.2. Kết quả đặc trưng nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu ZrO_2 , WO_3 và Zr-O-W

Để xác định cấu trúc pha của vật liệu ZrO_2 , WO_3 và Zr-O-W nghiên cứu sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả XRD của các mẫu ZrO_2 , WO_3 và Zr-O-W được trình bày ở Hình 3.31.



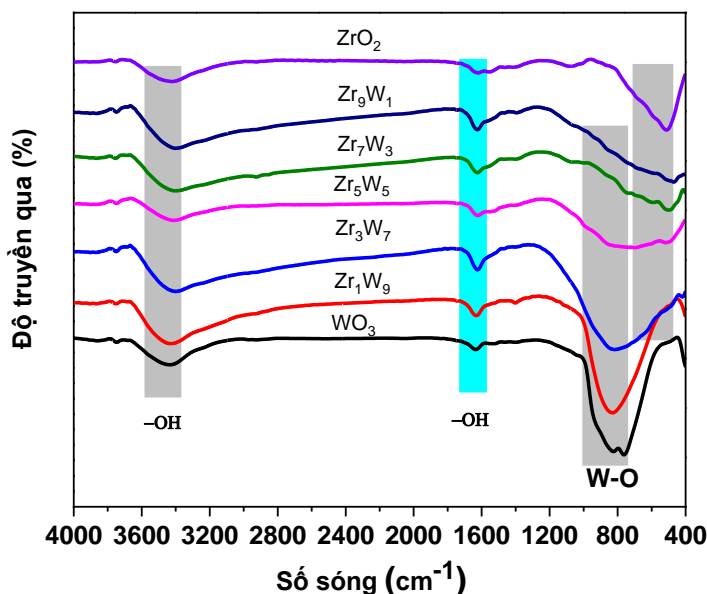
Hình 3.31. Giảm đồ XRD góc hẹp (A) và góc rộng (B) của các mẫu vật liệu WO_3 , ZrO_2 và Zr-O-W

Trong Hình 3.31A, giản đồ XRD góc hẹp của các mẫu vật liệu Zr_5W_5 , Zr_7W_3 , Zr_9W_1 , ZrO_2 xuất hiện một pic ở góc $2\theta \sim 1,2^\circ$ đặc trưng của vật liệu xốp, có cấu trúc mao quản trung bình. Như vậy, việc sử dụng chất hoạt động bề mặt P123 trong quá trình tổng hợp đã tạo ra vật liệu cấu trúc xốp, mao quản trung bình. Giảm đồ XRD góc rộng (Hình 3.31B) của vật liệu ZrO_2 xuất hiện các pic ở góc $2\theta \sim 30,2; 49,8$ và $60,0^\circ$ đặc trưng cho pha tetragonal của oxide ZrO_2 [116]. Điều này cho thấy việc nung zirconia-vonfram dẫn đến sự hình thành pha tetragonal của ZrO_2 chiếm ưu thế cao hơn so với pha monoclinic [129]. Vật liệu WO_3 cho thấy xuất hiện các pic đặc trưng cho cấu trúc pha monoclinic của WO_3 ở góc $2\theta \sim 23,1; 26,4; 28,6; 33,4; 33,5; 41,3; 49,7$ và $55,6^\circ$ [112]. Ngoài ra, giản đồ XRD của oxide hỗn hợp ZrO_2 và WO_3 (Zr_3W_7 , Zr_5W_5 , Zr_7W_3) không thấy sự xuất hiện của các pic đặc trưng cho pha tetragonal của oxide ZrO_2 và pha monoclinic của WO_3 . Điều này có thể do các oxide hỗn hợp $\text{Zr}_x\text{W}_{10-x}$ ($x: 3,5,7,9$) tồn tại dưới dạng vi tinh thể và cấu trúc vô định hình [58][116]. Điều này góp phần chứng minh rằng phương pháp sol-gel đã tạo ra sự phân tán tốt WO_3 trong oxit hỗn hợp Zr-O-W.

3.3.1.3. Phổ hồng ngoại FT-IR của vật liệu Zr-O-W

Để xác định các liên kết hóa học trong các mẫu vật liệu ZrO_2 , WO_3 và Zr-O-W nghiên cứu sử dụng phương pháp phổ hồng ngoại FT-IR. Kết quả phân tích phổ

hồng ngoại FT-IR của các mẫu vật liệu ZrO_2 , WO_3 và Zr-O-W được trình bày trong Hình 3.32.

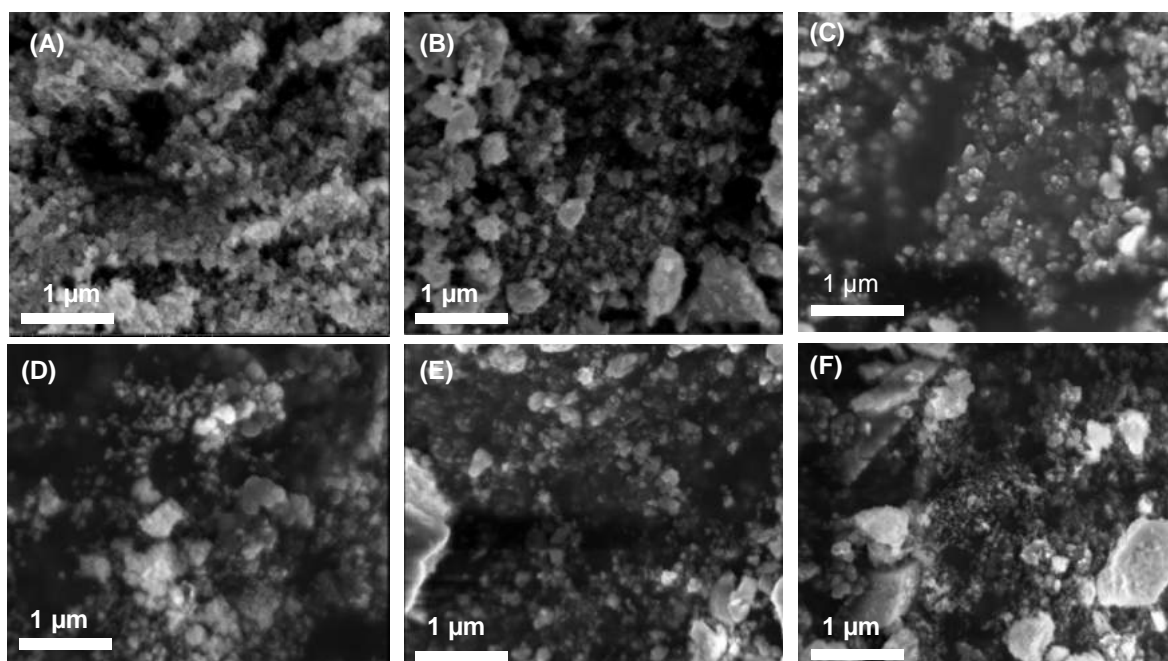


Hình 3.32. Phổ FTIR của các mẫu vật liệu ZrO_2 , WO_3 và Zr-O-W

Trong giản đồ FTIR Hình 3.32, các dao động ở số sóng 3200-3600 cm⁻¹ được gán cho dao động của các nhóm -OH, do các phân tử nước bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu [126]. Phổ FTIR của mẫu ZrO_2 có cực đại hấp thụ ở vùng số sóng 400 – 800 cm⁻¹ ứng với dao động của liên kết Zr-O [130]. Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu WO_3 có cực đại hấp thụ ở các số sóng 931, 822 và 764 cm⁻¹ đặc trưng cho các dao động W-O [127]. Phổ FT-IR của oxit hỗn hợp cho thấy sự chùng chập của các cực đại hấp thụ của các liên kết Zr-O và W-O trong mẫu.

3.3.1.4. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của vật liệu Zr-O-W

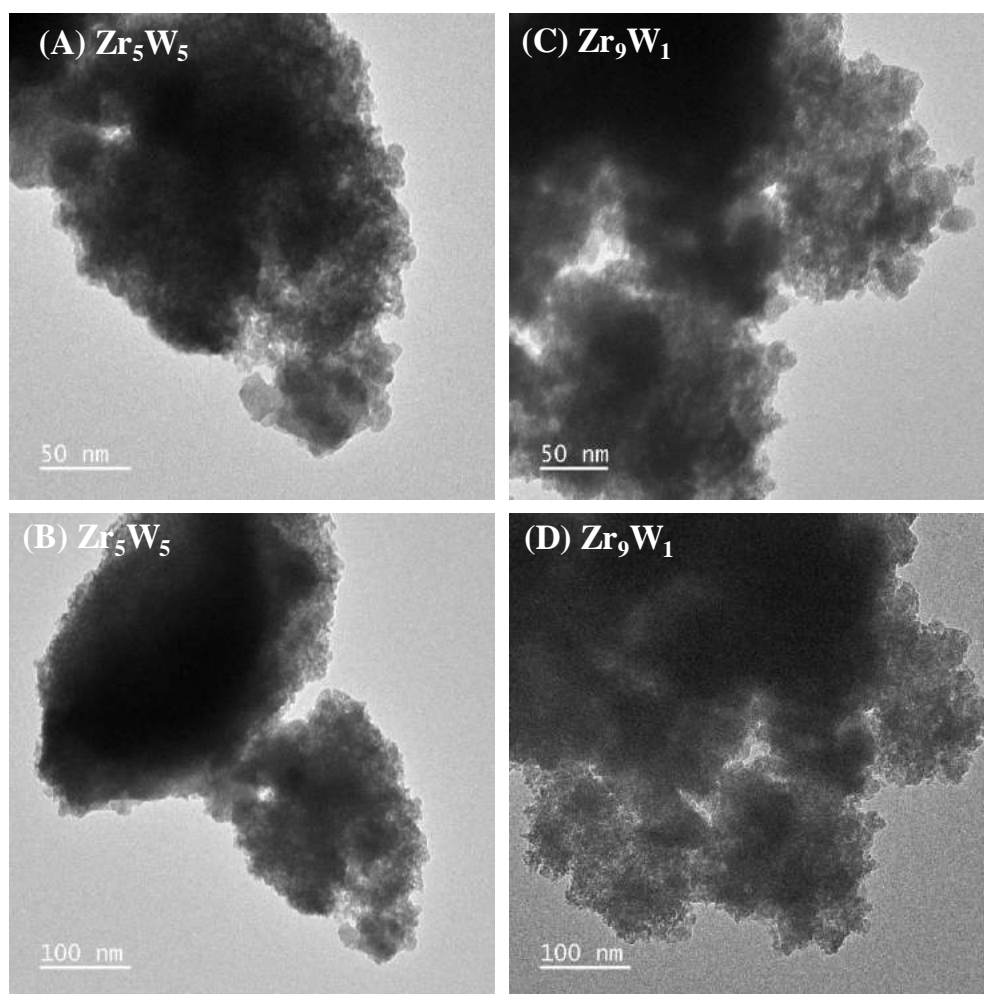
Hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để xác định hình thái học của các mẫu vật liệu ZrO_2 , WO_3 và Zr-O-W. Ảnh SEM của vật liệu được trình bày trong Hình 3.33.



Hình 3.33. Ảnh SEM của các vật liệu ZrO_2 , WO_3 và Zr-O-W
 (A) Zr_1W_9 , (B) Zr_3W_7 , (C) Zr_5W_5 , (D) Zr_7W_3 , (E) Zr_9W_1 , và (F) ZrO_2

Trong Hình 3.33, ảnh SEM của vật liệu ZrO_2 có dạng hình cầu, các hạt có kích thước không đồng nhất, các hạt có xu hướng co cụm lại với nhau thành các hạt có kích thước lớn hơn. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu Zr-O-W có các hạt với hình dạng và kích thước không đồng nhất. Đồng thời có thể nhận thấy với các mẫu vật liệu Zr-W-O, khi tăng hàm lượng ZrO_2 , độ kết khối không đồng đều của vật liệu tăng lên.

Ảnh TEM của vật liệu Zr_5W_5 và Zr_9W_1 được bình bày trong Hình 3.34. Trong Hình 3.34, ảnh TEM của vật liệu Zr-O-W cho thấy các hạt có dạng hình cầu, đường kính nhỏ (5-10 nm) và khá đồng nhất.

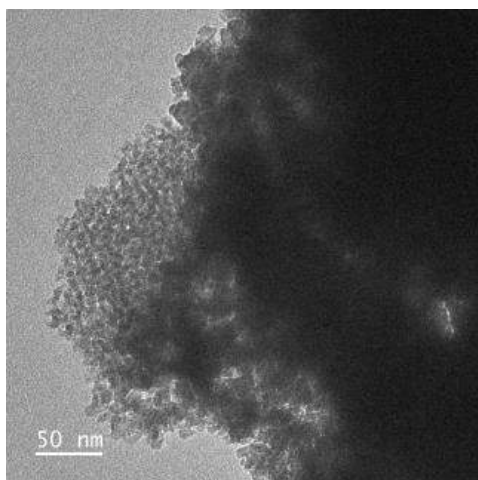


Hình 3.34. Ảnh TEM của các mẫu vật liệu Zr-O-W
(A), (B) Zr_5W_5 và (C), (D) Zr_9W_1

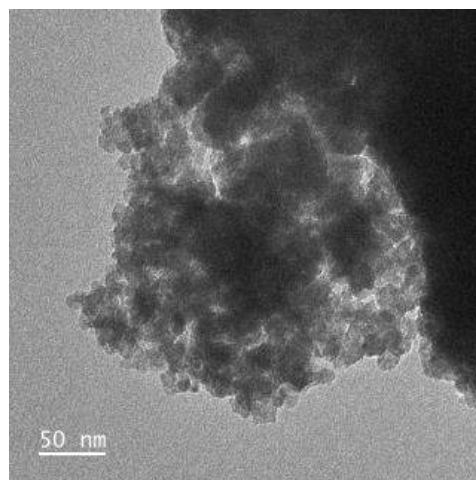
Để khảo sát hình dạng và hình thái tồn tại của pha tinh thể trong oxit Zr-O-W, ảnh HRTEM và STEM-HAADF đã được chụp cho chất xúc tác Zr_9W_1 (Hình 3.35). Hình ảnh HRTEM cho thấy chất xúc tác Zr_9W_1 được hình thành từ sự kết tụ của các hạt nano hình cầu có kích thước đường kính từ khoảng 5 đến 10 nm. Kết quả này dường như phù hợp với giản đồ XRD góc rộng của mẫu khi kết quả cho thấy mẫu có độ tinh thể kém của pha tứ diện ZrO_2 . Để làm rõ hơn cấu trúc vi tế bề mặt của chất xúc tác, ảnh STEM-HAADF cũng được thực hiện (Hình 3.35 C, D). Người ta nhận thấy rằng có các chấm sáng hoặc vùng sáng ở kích thước nano trên bề mặt mẫu, tương ứng với monotungstate và nanocluster WO_x liên kết với chất mang ZrO_2 thông qua liên kết cầu oxy. Trong ảnh STEM-HAADF, các điểm sáng có đường kính đa dạng từ khoảng 1 nm, tương ứng với các kích thước khác nhau của cụm nanocluster WO_x .

Ngoài ra, nhiều khu vực sáng có kích thước nano quan sát được được xem là các cụm hạt hay polytungstate WO_x . Hình ảnh STEM – mapping (Hình 3.35 E, F, G, H) cho thấy nguyên tố W được phân bố đồng nhất trên bề mặt chất xúc tác. Kết quả

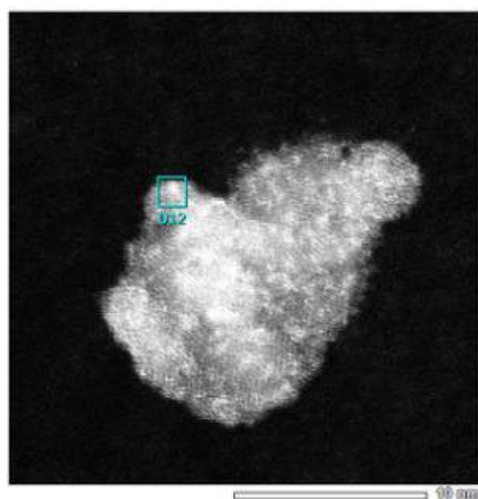
này cho thấy ưu điểm của phương pháp sol-gel trong nghiên cứu: cho phép phân tán và bền hóa tối đa các nanocluster WO_x , tránh được xu thế tạo các dạng hạt hoặc polytungstate WO_x , là các cấu trúc làm giảm số lượng tâm xúc tác trong các chất xúc tác trên cơ sở WO_x .



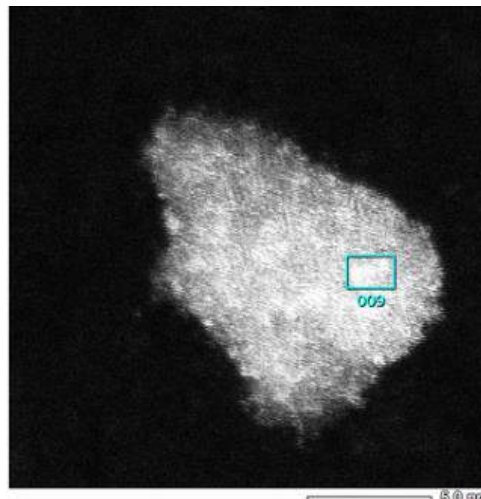
(A)



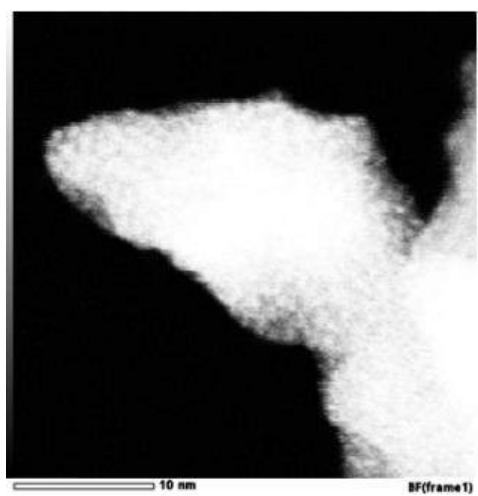
(B)



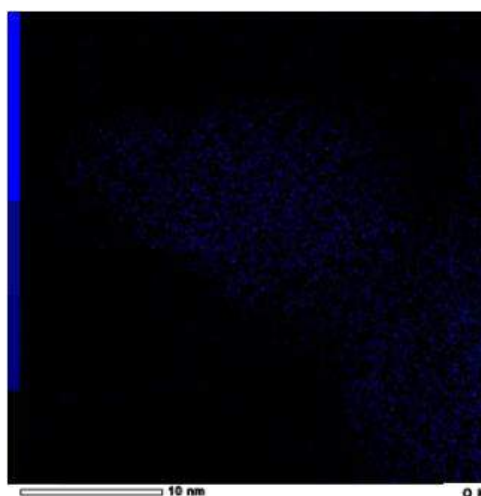
(C)



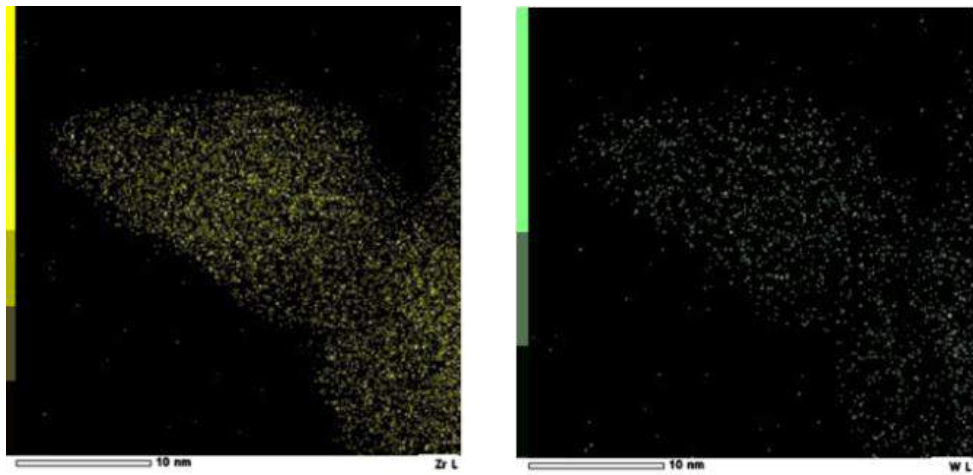
(D)



(E)



(F)



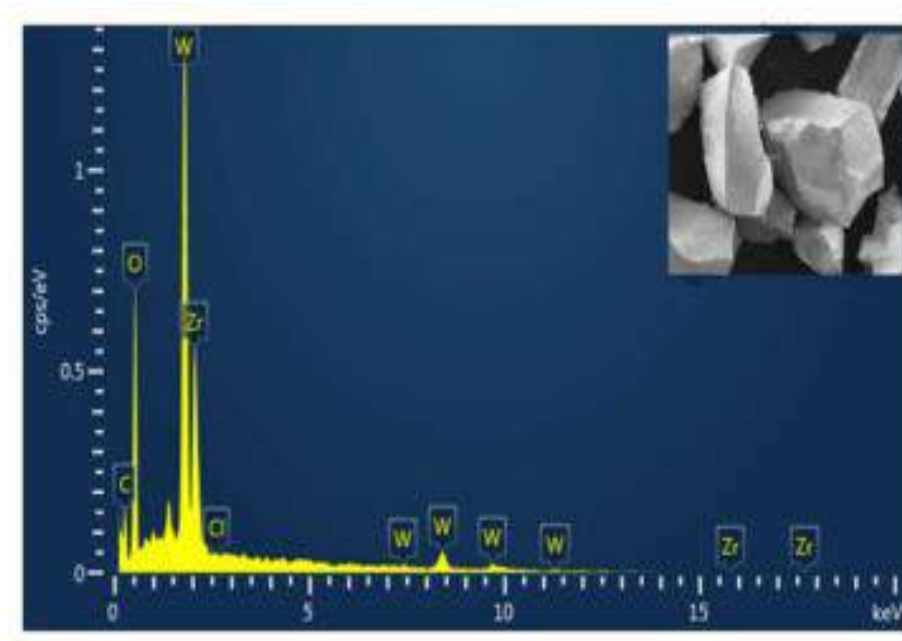
(G)

(H)

Hình 3.35. Ảnh HRTEM (A, B), STEM-HAADF (C,D) và STEM-MAPPING (E, F, G, H) của mẫu vật liệu Zr_9W_1

3.3.1.5. Phổ SEM-EDS của vật liệu Zr-O-W

Các mẫu vật liệu Zr-O-W cũng được phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp SEM-EDS. Hình 3.36 trình bày kết quả EDS của mẫu vật liệu Zr_5W_5 .



Hình 3.36. Phổ SEM-EDS của vật liệu Zr_5W_5

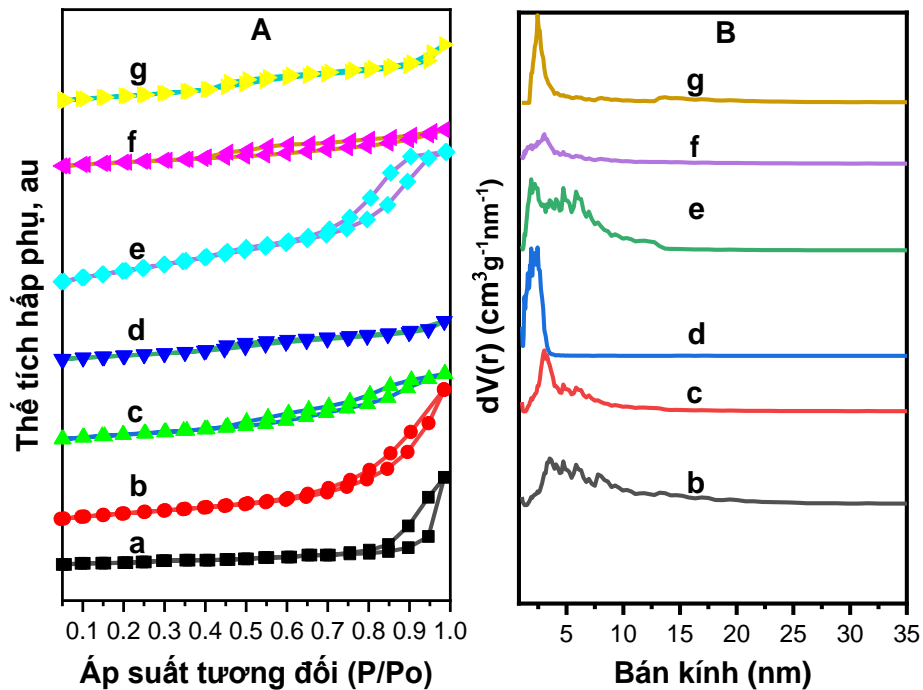
Phổ SEM-EDS cho thấy các pic ở các mức năng lượng 1,8 keV đặc trưng cho nguyên tố W và pic ở năng lượng 2,2 keV đặc trưng của nguyên tố Zr. Kết quả phân tích thành phần nguyên tố cho phép đánh giá tỉ lệ mol của Zr/W trong các mẫu vật liệu và kết quả được trình bày trong Bảng 3.5. Bảng 3.5 cho thấy có sự khác biệt không nhiều về tỉ lệ mol Zr/W giữa tính toán lý thuyết và kết quả đo thực nghiệm bằng phương pháp SEM-EDS.

Bảng 3.5. Tỷ lệ mol Zr/W của các vật liệu Zr-O-W

Mẫu	Tỷ lệ Zr/W (lý thuyết)	Tỷ lệ Zr/W (thực nghiệm)
Zr ₅ W ₅	1,00	1,00
Zr ₃ W ₇	0,49	0,43
Zr ₁ W ₉	0,08	0,11

3.3.1.6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ của vật liệu Zr-O-W

Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N₂ và đường phân bố kích thước lỗ của vật liệu ZrO₂ và Zr-O-W được trình bày ở Hình 3.37.



Hình 3.37. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ và (B) đường phân bố mao quản của vật liệu ZrO₂, WO₃ và Zr-O-W

(a) WO₃, (b) Zr₁W₉, (c) Zr₃W₇, (d) Zr₅W₅, (e) Zr₇W₃, (f) Zr₉W₁, và (g) ZrO₂

Như được trình bày trong Hình 3.37, đường đẳng nhiệt hấp phụ N₂ của mẫu ZrO₂ và Zr₉W₁ thuộc loại IV, phân loại theo IUPAC [115]. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N₂ ở tỷ lệ áp suất tương đối P/P₀ 0.45-1 hiển thị một vòng trễ lớn thường được quan sát đối với vật liệu mao quản trung bình [115]. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích mao quản (V_{pore}) và đường phân bố lỗ xốp của các mẫu ZrO₂, WO₃ và Zr-O-W được thể hiện ở Bảng 3.6. Trong Bảng 3.6, vật liệu ZrO₂ có diện tích bề mặt 40,3 m²/g, thể tích lỗ xốp 0,08 cm³/g và

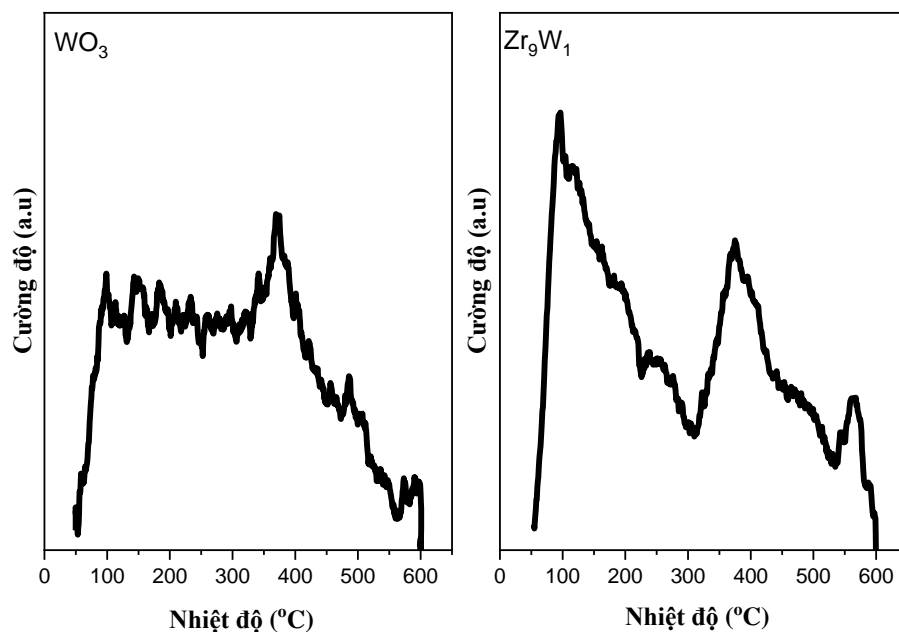
đường kính trung bình lỗ xốp 4,88 nm. Vật liệu WO_3 có diện tích bề mặt 25,5 m^2/g ; mẫu Zr_9W_1 có diện tích bề mặt cao nhất, 106,4 cm^2/g , thể tích lỗ xốp 0,137 cm^3/g và đường kính lỗ xốp 5,20 nm. Như vậy, diện tích bề mặt của mẫu Zr_9W_1 cao hơn các mẫu vật liệu ZrO_2 và WO_3 riêng lẻ, kết quả này cũng được Dalibor Kaucký và cộng sự báo cáo [129]. Quan sát kết quả thu được trên bảng tổng hợp có thể thấy khi hàm lượng W trong oxit hỗn hợp Zr-O-W giảm thì diện tích bề mặt riêng tăng và đạt giá trị cực đại tại $S_{BET} = 106 m^2$ đối với Zr_9W_1 . Nó dường như phù hợp với trạng thái độ tinh thể kém của oxit hỗn hợp. Sự thay đổi này có thể được giải thích là do sự có mặt của pha ZrO_2 ngăn chặn sự phát triển lớn hơn của các mầm tinh thể WO_3 [99].

Bảng 3.6. Các thông số hóa lý của vật liệu ZrO_2 , WO_3 và Zr-O-W.

STT	Vật liệu	S_{BET} (m^2/g)	Đlỗ xốp (nm)	$V_{Lỗ\ xốp}$ (cm^3/g)
1	WO_3	25,5	30,5	0,17
2	Zr_1W_9	61,7	7,04	0,18
3	Zr_3W_7	51,4	6,08	0,1
4	Zr_5W_5	98,2	4,88	0,08
5	Zr_7W_3	94,4	3,78	0,19
6	Zr_9W_1	106,4	5,20	0,14
7	ZrO_2	40,3	4,88	0,08

3.3.1.7. Giảm đồ TPD-NH₃ của vật liệu WO_3 và Zr-O-W

Tính chất acid trên bề mặt là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Đường giải hấp phụ TPD-NH₃ của các mẫu vật liệu WO_3 và Zr-O-W được trình bày trong Hình 3.38. Giảm đồ TPD-NH₃ được ghi lại ở nhiệt độ 50-600°C.



Hình 3.38. Giải đồ TPD-NH₃ của vật liệu WO₃ và Zr-O-W

Trong Hình 3.38, các đỉnh giải hấp NH₃ có tâm ở dưới 300°C được cho là ứng với vị trí tâm acid yếu, từ 300-500°C ứng với tâm acid trung bình và trên 500°C ứng với tâm acid mạnh [131][132]. Ngoài ra, các tâm acid yếu và trung bình có thể tương quan với dạng tâm acid Bronsted, trong khi các tâm acid Lewis tương ứng với tâm acid mạnh [133]. Trong nghiên cứu này, cả ba loại tâm acid được quan sát thấy trên WO₃, Zr₉W₁ và ZrO₂. Đặc biệt ở mẫu Zr₉W₁ xuất hiện rõ nét đỉnh giải hấp mới ở khoảng 380°C được gán cho kiểu tâm acid trung bình mới. Loại tâm acid mới này dường như nằm trên các cụm nano-cluster WO_x xuất hiện nhiều trên bề mặt chất xúc tác như được quan sát bởi hình ảnh STEM-HAADF đã thảo luận phía trên.

Bảng 3.7. Lượng NH₃ giải hấp ở các nhiệt độ khác nhau của WO₃ và Zr₉W₁

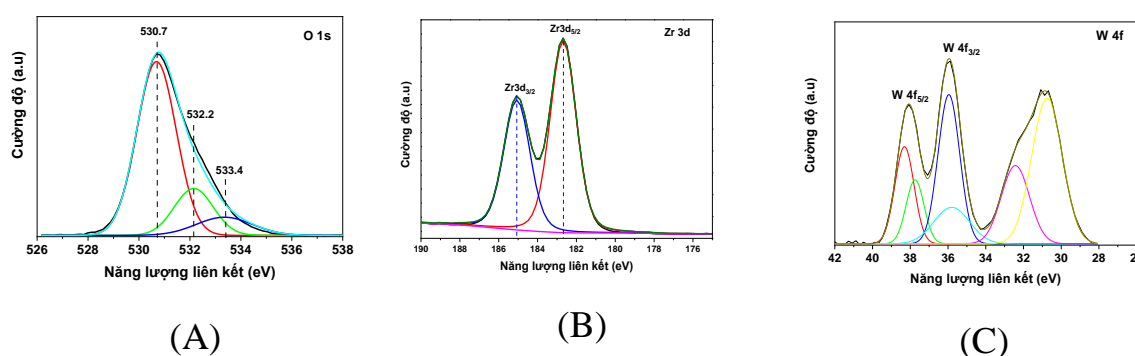
Vật liệu	Lượng NH ₃ (mmol/g _{xúc tác})			
	Acid yếu (150-300°C)	Acid trung bình (300-500 °C)	Acid mạnh (>500 °C)	Tổng lượng Tâm acid
WO ₃	0,131	0,169	0,008	0.308
Zr ₉ W ₁	0,333	0,401	0,035	0.769

Trong Bảng 3.7 trình bày lượng NH₃ giải hấp phụ ở các nhiệt độ khác nhau của các mẫu WO₃, Zr₉W₁ và ZrO₂. Trong Bảng 3.7, dung lượng giải hấp phụ NH₃ của mẫu WO₃ tương ứng với acid yếu, trung bình và mạnh lần lượt 0,131; 0,169 và 0,008 mmol NH₃/g. Tương tự, dung lượng giải hấp phụ NH₃ của mẫu Zr₉W₁ tương ứng với acid yếu, trung bình, mạnh lần lượt là 0,333; 0,401 và 0,035 mmol NH₃/g.

Như vậy, vật liệu Zr_9W_1 cho thấy dung lượng giải hấp phụ NH_3 cao hơn đáng kể so với mẫu WO_3 . Sự hiện diện của các cụm nanocluster WO_3 phân tán tốt trên nền ZrO_2 tạo ra số lượng cao hơn tâm acid [67]. Kết quả này cho thấy khả năng hoạt tính được cải thiện trên xúc tác oxit hỗn hợp Zr-O-W [117].

3.3.1.8. Kết quả phân tích phổ XPS của vật liệu Zr-O-W

Để đánh giá trạng thái oxy hóa của các nguyên tố trên bề mặt chất xúc tác, một trong những yếu tố chính ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác, phép đo phổ XPS được thực hiện trên mẫu chất xúc tác Zr_9W_1 . Phổ O1s (A) cho thấy các cực đại ở năng lượng liên kết 530,4, 531,6 eV, tương ứng với obitan O1s trong liên kết Zr-O, W-O và của nhóm OH. Đối với phổ Zr3d (B), các đỉnh ở 182,6, 185,1 eV được quy cho các obitan $Zr^{4+} 3d_{3/2}$, $Zr^{4+} 3d_{5/2}$ [100][134].



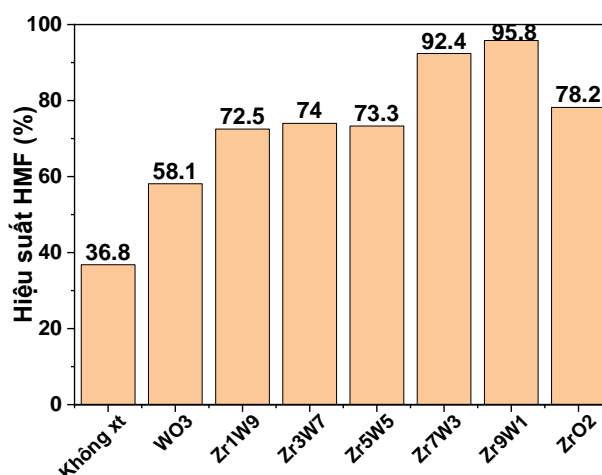
Hình 3.39. Phổ XPS của O1s (A); Zr3d (B) và W4f (C) của mẫu Zr_9W_1 .

Phổ W4f (C) cho thấy bốn cực đại ở 35,8; 35,94; 37,75 và 38,31 eV. Trong đó, các cực đại ở năng lượng liên kết 35,94, 38,31 eV ứng với các obitan $W^{6+}4f_{7/2}$, $W^{6+}4f_{5/2}$ và 35,8; 37,75 eV ứng với các obitan $W^{5+}4f_{7/2}$, $W^{5+}4f_{5/2}$ [135][100]. Điều đó cho thấy sự cùng tồn tại của các vị trí acid Lewis và Bronsted, tương ứng với các trạng thái oxy hóa W^{6+} và W^{5+} , phù hợp với đề xuất cấu trúc của Gregorio [96].

3.3.2. Đánh giá hoạt tính của hệ chất xúc tác Zr-O-W

3.3.2.1. Đánh giá hiệu suất chuyển hóa của hệ chất xúc tác Zr-O-W

Để đánh giá hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF của hệ chất xúc tác Zr-O-W, phản ứng đã được tiến hành điều kiện nhiệt độ phản ứng 120°C, thời gian phản ứng 2 h, trong dung môi DMSO.



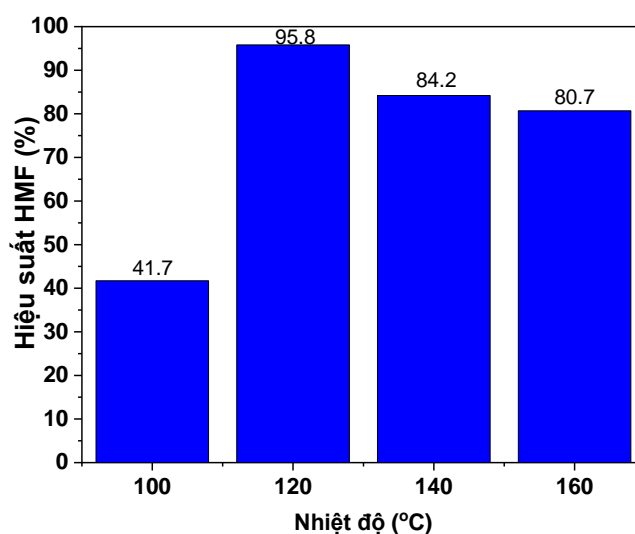
Hình 3.40. Ảnh hưởng của tỷ lệ Zr/W trong chất xúc tác Zr-O-W đến hiệu suất sản phẩm 5-HMF

Ảnh hưởng của tỷ lệ chất xúc tác Zr-O-W đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành sản phẩm 5-HMF được trình bày ở Hình 3.40. Trong Hình 3.40, nhận thấy khi không sử dụng chất xúc tác, fructose chuyển hóa thành 5-HMF với hiệu suất 37% khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 120°C. Mẫu vật liệu WO₃, ZrO₂ đã chuyển hóa Fructose thành 5-HMF với hiệu suất chuyển hóa khá cao đạt lần lượt 58,1% và 78%. Trong Hình 3.40 có thể nhận ra rằng khi giảm hàm lượng WO₃ trên chất mang ZrO₂ hiệu suất sản phẩm 5-HMF tăng rõ rệt. Cụ thể, hiệu suất sản phẩm 5-HMF đạt 72,5; 74; 73,3; 92,4 và 95,8% tương ứng với các mẫu xúc tác Zr₁W₉, Zr₃W₇, Zr₅W₅, Zr₇W₃ và Zr₉W₁. Điều đặc biệt, các chất xúc tác Zr₇W₃ và Zr₉W₁ cho hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF cao hơn rõ rệt so với chất xúc tác Zr-O-W khác và với ZrO₂ và WO₃ riêng lẻ. Điều này có thể được giải thích bởi khi đưa pha WO₃ lên trên chất mang ZrO₂ đã làm tăng diện tích bề mặt, thể tích mao quản của vật liệu (Bảng 3.6), do đó làm tăng diện tích tiếp xúc giữa chất xúc tác và fructose [1]. Ngoài ra, kết quả TPD-NH₃ ở trên cũng chỉ rõ sự tăng rõ rệt lượng tâm xúc tác ở oxit hỗn hợp như oxit Zr₉W₁ (0,769 mmol NH₃/g) so với WO₃ (0,308 mmolNH₃/g) và ZrO₂. Hơn nữa, dạng tứ diện ZrO₂ liên kết với cấu trúc bát diện [WO₆] có thể tạo ra các khuyết tật dẫn đến tăng số lượng tâm acid Bronsted [136]. Trong nghiên cứu của Yjiang Jiang và cộng sự [83] đã nghiên cứu chuyển hóa glucose thành 5-HMF trên cơ sở chất xúc tác WO₃/ZrO₂ được điều chế từ Zr(OH)₄. Chất xúc tác ZrO₂ nung ở 300°C đã chuyển hóa glucose thành 37% sản phẩm 5-HMF. Từ các kết quả trên, có thể thấy sự kết hợp đồng thời các oxit kim loại ZrO₂ và WO₃ đã cải thiện hiệu suất phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Như vậy, chất xúc tác Zr₉W₁ cho hiệu suất chuyển hóa fructose thành sản phẩm 5-HMF tốt nhất, đạt 95,8%. Xúc tác này cũng được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.2.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên chất xúc tác Zr_9W_1

a) Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

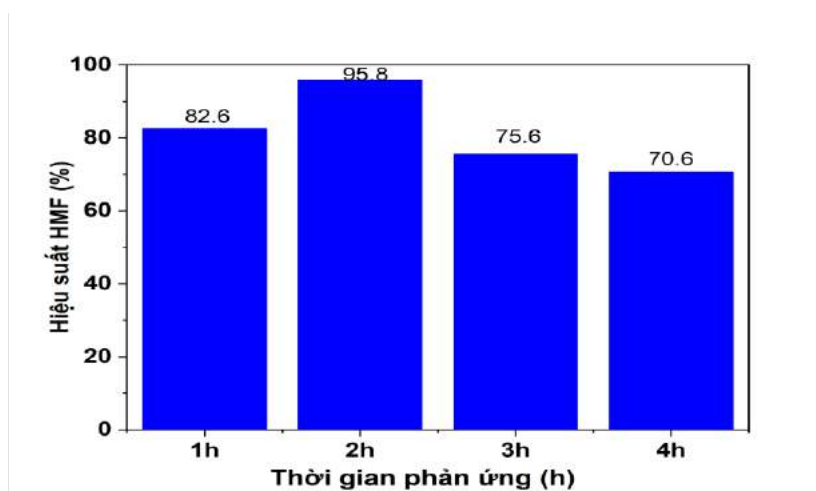
Chất xúc tác Zr_9W_1 được sử dụng để chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Trong Hình 3.41, nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng đến quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF, cụ thể khi phản ứng được thực hiện ở 100°C, tốc độ hình thành 5-HMF khá chậm. Điều này có thể do quá trình khử nước của fructose thành 5-HMF là phản ứng thu nhiệt, do đó nhiệt độ cao có lợi về nhiệt động học cho phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF [119]. Do đó, khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 100 lên 120°C, năng suất sản phẩm 5-HMF tăng từ 41,7% lên 95,8%. Như vậy, ở nhiệt độ 120°C, có lợi cho quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Ngược lại, khi tăng tốc độ phản ứng từ 120 lên 140°C và 160°C, hiệu suất hình thành sản phẩm 5-HMF giảm đáng kể, từ 95,8% xuống 84,2% và 80,7%. Sự suy giảm này có thể được giải thích bởi sự gia tăng nhiệt độ làm tăng tốc độ phản ứng, tuy nhiên các quá trình chuyển hóa 5-HMF thành các sản phẩm phụ khác như acid levulinic cũng gia tăng nhanh, làm cho hiệu suất hình thành sản phẩm 5-HMF của cả các quá trình giảm [120].



Hình 3.41. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên chất xúc tác Zr_9W_1

b) Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên hệ chất xúc tác Zr_9W_1 được thực hiện trong khoảng thời gian 1-4h, trong dung môi DMSO, nhiệt độ phản ứng 120°C. Ảnh hưởng của thời gian đến độ chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên hệ chất xúc tác Zr_9W_1 được trình bày trong Hình 3.42.

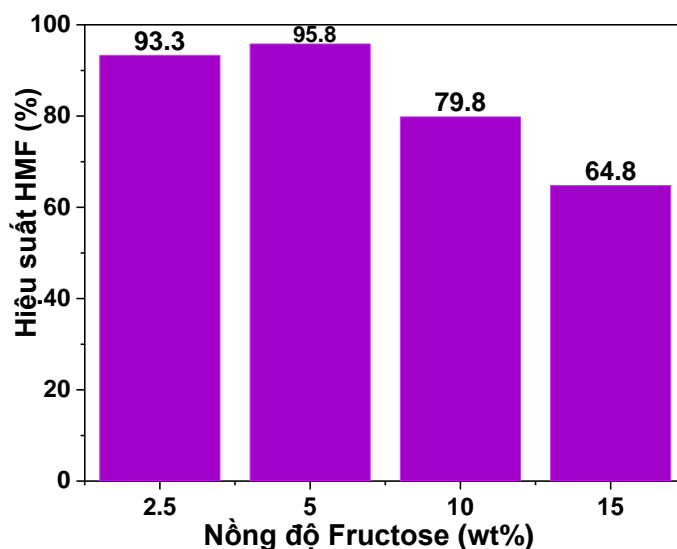


Hình 3.42. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF trên xúc tác Zr_9W_1

Hình 3.42 cho thấy thời gian phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Cụ thể, đối với mẫu Zr_9W_1 khi tăng thời gian phản ứng từ 1h lên 2h, hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF tăng từ 82,6% lên 95,8%. Tuy nhiên, khi tăng thời gian phản ứng từ 2h lên 3h, 4h, hiệu suất chuyển hóa 5-HMF giảm từ 95,8 xuống 75,6% và 70,6%. Sự suy giảm hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF khi tăng thời gian phản ứng có thể do 5-HMF được hình thành trong quá trình phản ứng tiếp tục được thủy phân thành acid levulinic (LA) và acid formic (FA), do đó độ chọn lọc 5-HMF giảm đáng kể [121].

c) Ảnh hưởng của nồng độ fructose ban đầu

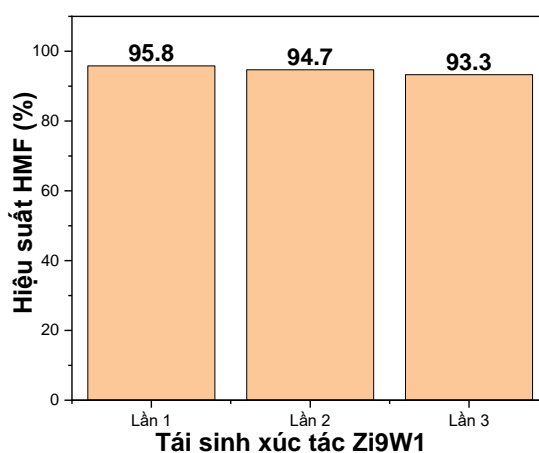
Nồng độ ban đầu của các chất tham gia phản ứng như nồng độ fructose cũng ảnh hưởng đến hiệu suất hình thành 5-HMF. Thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của nồng độ fructose được thực hiện trong điều kiện nồng độ fructose 2,5-15,0%, nhiệt độ phản ứng 120°C, trong dung môi DMSO. Nồng độ fructose ban đầu ảnh hưởng trực tiếp đến độ chuyển hóa fructose thành sản phẩm 5-HMF. Phản ứng chuyển hóa fructose được thực hiện ở các nồng độ fructose ban đầu khác nhau (2,5–15,0%) trên hệ chất xúc tác Zr_9W_1 .



Hình 3.43. Ảnh hưởng của nồng độ fructose đến hiệu suất hình thành sản phẩm 5-HMF trên xúc tác Zr_9W_1 .

Nồng độ fructose ban đầu tăng từ 2,5% đến 5,0%, hiệu suất tạo sản phẩm 5-HMF tăng từ 93,3% lên 95,8%. Sau đó, khi nồng độ fructose tiếp tục tăng, hiệu suất 5-HMF giảm dần. Đáng chú ý là nồng độ fructose cao dẫn đến độ chọn lọc 5-HMF thấp do tốc độ chuyển hóa 5-HMF thành humin cao hơn phản ứng.

3.3.2.3. Đánh giá độ bền của chất xúc tác Zr_9W_1



Hình 3.44. Độ bền của chất xúc tác Zr_9W_1 trong quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF

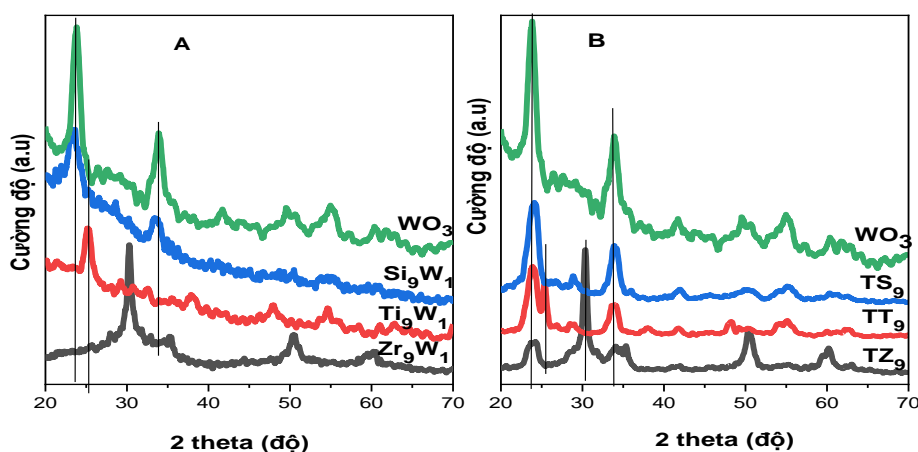
Hình 3.44 cho thấy sau 3 lần tái sử dụng hiệu suất tạo sản phẩm hầu như không thay đổi nhiều, vẫn khoảng 95%. Điều này chứng tỏ xúc tác Zr_9W_1 tổng hợp được là loại xúc tác có hiệu quả cao, bền vững và không bị thay đổi hoạt tính trong phản ứng chuyển hóa.

3.4. So sánh hiệu năng các vật liệu Me-O-W

3.4.1. Giới thiệu chung

Các vật liệu xúc tác Me_xW_{10-x} (Me: Si, Ti, Zr; $x=0, 1, 3, 5, 7, 9, 10$) đều đã được tổng hợp bằng phương pháp solgel và xác định cấu trúc bằng các phương pháp phân tích hiện đại như XRD, IR, SEM, TEM, HRTEM-HAADF, BET, TPD-NH₃. Tất cả các vật liệu xúc tác đều thể hiện tính acid trong phản ứng khử nước fructose thành 5-HMF và đều cho hiệu suất tổng hợp 5-HMF cao hơn so với trường hợp không dùng xúc tác. Trong mỗi dãy oxit trên, hoạt tính xúc tác của các mẫu đều tăng dần theo x và đạt giá trị hiệu suất rất cao, nổi trội với các mẫu Me_9W_1 . Cụ thể, ở điều kiện tối ưu, hiệu suất tạo 5-HMF của Zr_9W_1 , Ti_9W_1 và Si_9W_1 lần lượt là 95,8%, 84,0%, 84,4%. Trong phần này, sự khác biệt về hoạt tính của chúng với các liên hệ về tính chất cấu trúc, hình thái và bề mặt sẽ được đưa ra so sánh, kiến giải.

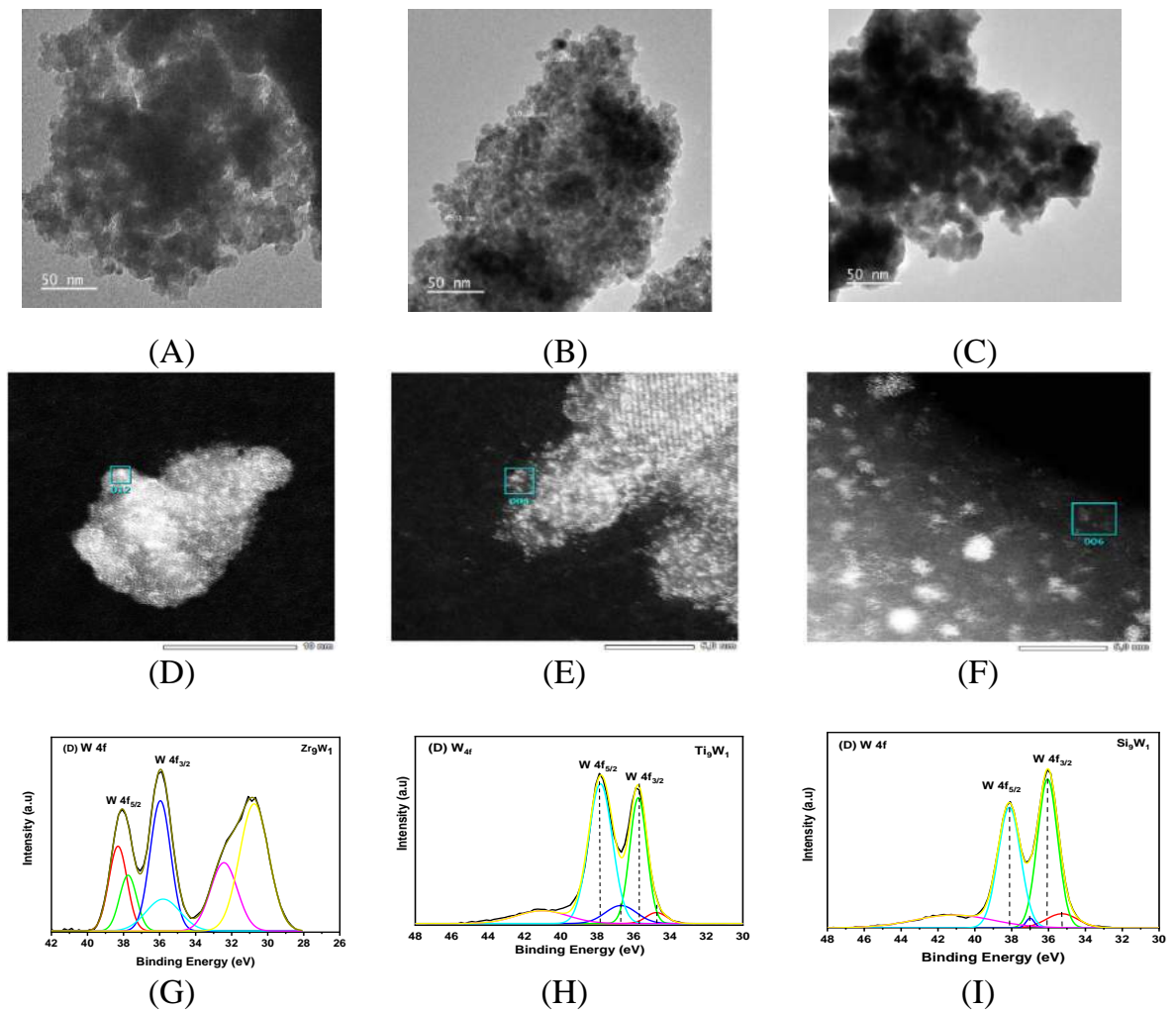
3.4.2. Kết quả đặc trưng của vật liệu Me_9W_1 (Me = Si, Ti, Zr).



Hình 3.45. Giải đồ XRD góc rộng của các mẫu vật liệu Me_9W_1 (Me: Si, Ti, Zr) (A) và các mẫu vật liệu WO_3/MeO_2 so sánh (B)

Như đã được thảo luận ở các phần trên, cấu trúc vi tinh thể của các vật liệu Si_9W_1 , Ti_9W_1 , Zr_9W_1 được thể hiện trên phổ nhiễu xạ tia X góc rộng (hình 3.45A). Trong hình 3.45A thể hiện rõ phổ XRD của Si_9W_1 có các pic đặc trưng cho pha monoclinic của WO_3 , còn Ti_9W_1 và Zr_9W_1 đều chỉ thấy các pic đặc trưng cho pha anatase của oxide TiO_2 và pha tetragonal của oxit ZrO_2 trong hỗn hợp. So sánh với phổ XRD góc rộng của các mẫu xúc tác tương ứng được điều chế theo phương pháp ngâm tẩm (Hình 3.45B), rõ ràng là trên hình 3.45B cả ba mẫu Si_9/W_1 , Ti_9/W_1 , Zr_9/W_1 đều có các pic đặc trưng cho pha monoclinic của WO_3 với cường độ lớn hơn nhiều so với trong các mẫu Me_9W_1 . Như vậy là với cùng tỉ lệ $W/Me = 1/9$, trong phương

pháp ngâm tẩm, pha WO_3 được phân tán được trên bề mặt của các chất mang MeO_2 với kích thước tinh thể lớn hơn nhiều. Điều này sẽ làm giảm số tâm hoạt tính được tạo ra. Kết quả này là dễ hình dung vì trong phương pháp tẩm ướt, các tiền chất của pha WO_3 về cơ bản sẽ “lắng đọng” trong các vi mao quản, mao quản của chất mang, trước khi hình thành pha oxit WO_3 qua quá trình nung. Khác với phương pháp ngâm tẩm, trong phương pháp sol-gel, hỗn hợp tiền chất WCl_6 và ZrOCl_2 được đưa vào dung dịch với sự pha trộn đồng đều ở cấp độ phân tử, do đó sẽ tạo sự thuận lợi cho sự hình thành các cấu trúc nanocluster WO_3 phân tán đều trên pha nền MeO_2 . Đồng thời do các tiền chất pha hoạt tính và pha nền phân tán đồng đều với nhau trong quá trình hình thành oxit hỗn hợp, các cấu trúc WO_x sẽ tương tác tốt hơn với pha nền qua đó ngăn chặn sự kết khối của chúng thành các cấu trúc tinh thể lớn hơn WO_x lớn hơn. Đây chính là ưu điểm của phương pháp sol-gel mà nghiên cứu hướng tới. Kết quả này được minh chứng rõ ràng hơn với hình ảnh TEM, STEM-HAADF hay diện tích bề mặt riêng được một lần nữa giới thiệu trên Hình 3.46 và Bảng 3.6 dưới đây.



Hình 3.46. Ảnh TEM, STEM-HAADF và XPS của vật liệu Zr_9W_1 (A, D, G), Ti_9W_1 (B, E, H), Si_9W_1 (C, F, I).

Cấu trúc hình thái của các chất xúc tác được đặc trưng bởi ảnh TEM và STEM-HAADF (Hình 3.46). Điều đáng chú ý là các chất xúc tác đều được tổ hợp từ các hạt nano có kích thước với đường kính khoảng 5-10nm. Kích thước hạt của chất xúc tác Ti_9W_1 và Zr_9W_1 lớn hơn một chút so với chất xúc tác Si_9W_1 . Ngoài ra, ảnh STEM-HAADF cũng được sử dụng để mô tả cấu trúc vi tế bề mặt của vật liệu. Trong ảnh STEM-HAADF, các vùng sáng tương ứng với pha WO_x vì W là nguyên tố nặng nhất trong các oxide hỗn hợp. Đối với chất xúc tác Zr_9W_1 , có thể thấy rằng bên cạnh các WO_x monotungstate đơn lẻ, các cụm nanocluster WO_x chiếm một tỉ lệ khá lớn. Các kết quả thu được tương tự cũng được quan sát thấy với chất xúc tác Ti_9W_1 , với nhiều vị trí cụm nanocluster WO_x bao gồm một số nguyên tử W. Trên mẫu Si_9W_1 cho thấy các đốm sáng có đường kính dao động từ khoảng 1-3 nm, tương ứng với các cụm nanocluster WO_x . So với các trường hợp của Zr_9W_1 và Ti_9W_1 , các cụm nano WO_x trên Si_9W_1 lớn hơn và phân tách nhau rõ ràng hơn.

Bảng 3.1. Một số tính chất hình thái, bề mặt của xúc tác Me_9W_1

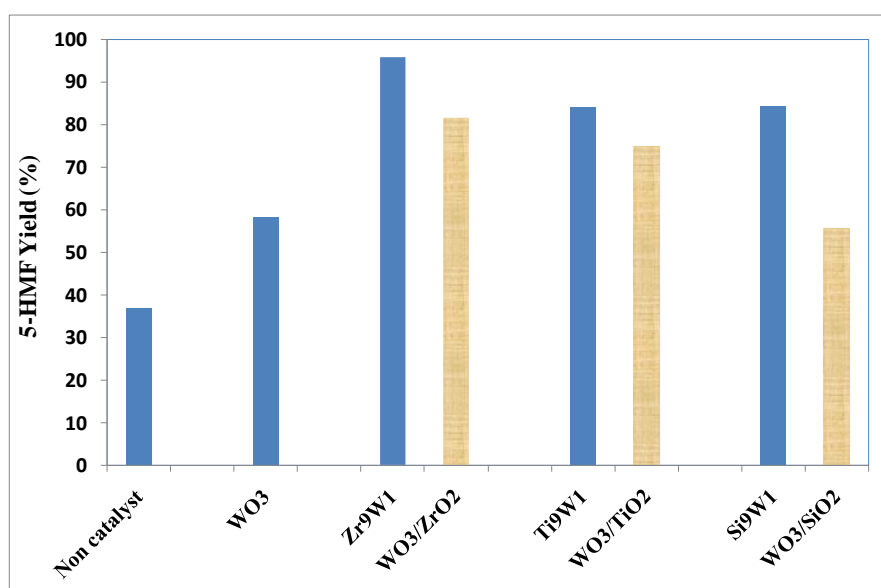
Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	D_{BJH} (nm)	Lượng NH_3 (mmol/ $g_{xúc\ tác}$)				W^{5+}/W^{6+}	Hiệu suất tạo 5-HMF (%)
				Acid yếu (150-300°C)	Acid trung bình (300-500°C)	Acid mạnh (> 500°C)	Tổng lượng tâm acid		
WO_3	25,5	0,17	30,5	0,131	0,169	0,008	0,308	--	58,1
Zr_9W_1	106,4	0,137	5,20	0,333	0,401	0,035	0,769	0,48	95,8
Ti_9W_1	148,4	0,144	3,89	0,303	0,217	0,059	0,578	0,30	84,0
Si_9W_1	173,4	0,046	4,33	0,287	0,424	0,074	0,785	0,09	84,3

3.4.5. So sánh về hiệu quả xúc tác

Hiệu quả của các chất xúc tác được đánh giá thông qua quá trình chuyển hóa fructose thành 5-HMF với các điều kiện phản ứng khác nhau: nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng và hàm lượng fructose. Các nghiên cứu trên đã chỉ ra điều kiện tối ưu là: nhiệt độ phản ứng 120°C, thời gian phản ứng 2h, nồng độ 2,5% (khối lượng) fructose trong dung môi DMSO với sự có mặt của 100 mg xúc tác. Kết quả này được giới thiệu trên Hình 3.47. Trong đó kết quả đánh giá

hoạt tính ở cùng điều kiện trên xúc tác tâm Zr_9/W_1 , Ti_9/W_1 và Si_9/W_1 cũng đã được giới thiệu. Hiệu suất tạo 5-HMF trên xúc tác theo phương pháp tâm lẫn lượt là 81,6, 74,7 và 55,6% tương ứng với xúc tác Zr_9/W_1 , Ti_9/W_1 và Si_9/W_1 .

Kết quả cho thấy giữa các oxit Me-O-W, xúc tác Zr_9W_1 cho hiệu suất tạo thành 5-HMF cao nhất, đạt 95,8%. Theo sau xúc tác Zr_9W_1 là Ti_9W_1 và Si_9W_1 có hiệu suất 5-HMF xấp xỉ bằng nhau, đạt 84%. Ngoài ra, có thể thấy, so với xúc tác WO_3 và xúc tác hỗn hợp được tổng hợp bằng phương pháp tâm WO_3/MeO_2 , xúc tác hỗn hợp Me-O-W thể hiện hoạt tính vượt trội hơn hẳn.



Hình 3.47. Hiệu suất HMF trên xúc tác Me_9W_1 (Me: Si, Ti, Zr) và WO_3/MeO_2 tổng hợp bằng phương pháp ngâm tâm .

Để đánh giá sự khác biệt này của xúc tác Me-O-W, các tính chất bề mặt vật liệu cần được so sánh. Có thể thấy rằng hoạt tính xúc tác không tỉ lệ với diện tích bề mặt riêng trên đó pha hoạt tính được phân tán của vật liệu, mà dường như tỉ lệ thuận với lượng tâm acid yếu; $0,333 \text{ mmol/g}_{xt}$ (Zr_9W_1) > $0,303$ (Ti_9W_1) > $0,287 \text{ mmol/g}_{xt}$ (Si_9W_1). Đây là các tâm ứng với sự giải hấp NH_3 ở vùng nhiệt độ $150-300^\circ C$, sát với vùng nhiệt độ khảo sát của phản ứng. Bên cạnh đó, cũng nhận thấy rằng, kích thước trung bình đường kính lỗ xốp của xúc tác mao quản có thể đóng vai trò quan trọng cho quá trình khuếch tán chất phản ứng. Với góc độ này, rõ ràng xúc tác Zr_9W_1 ($d_{lỗ \text{ xốp}} = 5,20 \text{ nm}$) thể hiện tính ưu việt hơn so với xúc tác Ti_9W_1 ($d_{lỗ \text{ xốp}} = 3,89 \text{ nm}$) và Si_9W_1 ($d_{lỗ \text{ xốp}} = 4,33 \text{ nm}$) (Bảng 3.6). Ngoài ra, cần lưu ý rằng, kết quả XPS cho thấy, tỉ lệ tâm acid được gán cho tâm bronsted $W^{5+}-OH$ trên tâm Lewis $W^{6+}=O$ là rất cao trên xúc tác Zr_9W_1 , đạt 0,48. Trong khi trên xúc tác Ti_9W_1 và Si_9W_1 chỉ là 0,30 và

0,09. Tất các đặc tính này tạo nên hiệu ứng cộng kết làm tăng mạnh hiệu suất tạo 5-HMF trên xúc tác Zr_9W_1 .

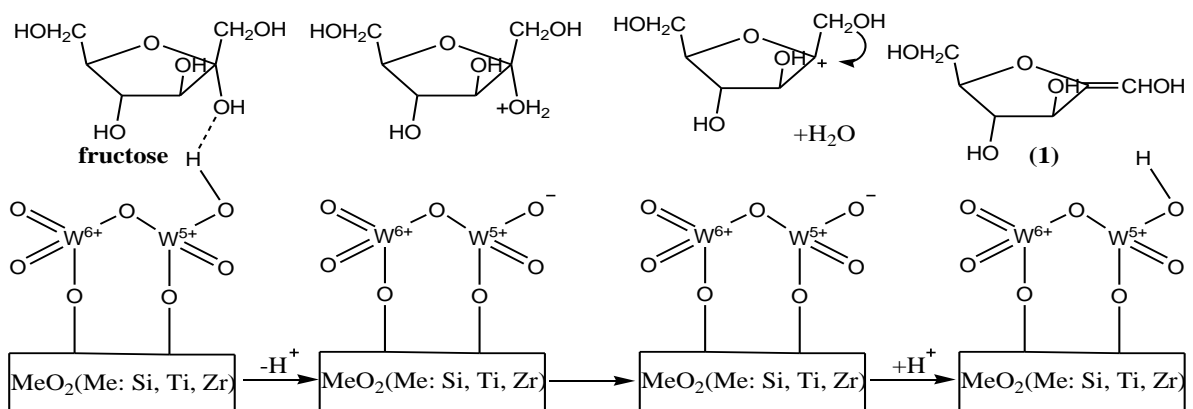
Sự tăng mạnh hoạt tính của oxit hỗn hợp Me-O-W khi có hàm lượng W thấp ($W/Me = 1:9$) cũng đã được chỉ ra trong một số nghiên cứu trước đây do sự tạo thành các nanocluster chứa các tâm có hoạt tính cao. Các nghiên cứu đã cho thấy khi hàm lượng W thấp, có mật độ bề mặt W trong khoảng $4-8W/nm^2$, thì cấu trúc nanocluster cô lập chiếm một phần lớn và được coi là cấu trúc chứa tâm hoạt động cao nhất của pha tinh thể WO_3 [137][99]. Trong trường hợp của chúng tôi, dựa trên phân tích XPS, mật độ bề mặt W lần lượt là 4,3; 9,7; 7,3 W/nm^2 đối với Zr_9W_1 , Ti_9W_1 , Si_9W_1 . Các giá trị này khá gần với mật độ bề mặt W có hoạt tính xúc tác cao nhất đã nêu ở trên. Hoạt tính xúc tác cao ở hàm lượng W thấp cũng được quan sát thấy trên các chất xúc tác Nb-O-W cho phản ứng thủy phân sucrose và hydrat hóa glucose, mannose [64][66].

Như vậy có thể kết luận rằng, với phương pháp Sol-gel, các vật liệu xúc tác Me-O-W đã tạo thuận lợi cho sự hình thành các cấu trúc nanocluster phân tán đồng đều trên pha nền oxit MeO_2 . Qua đó làm tăng lên đáng kể hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF.

3.5. Đề xuất cơ chế phản ứng khử nước của fructose thành 5-HMF

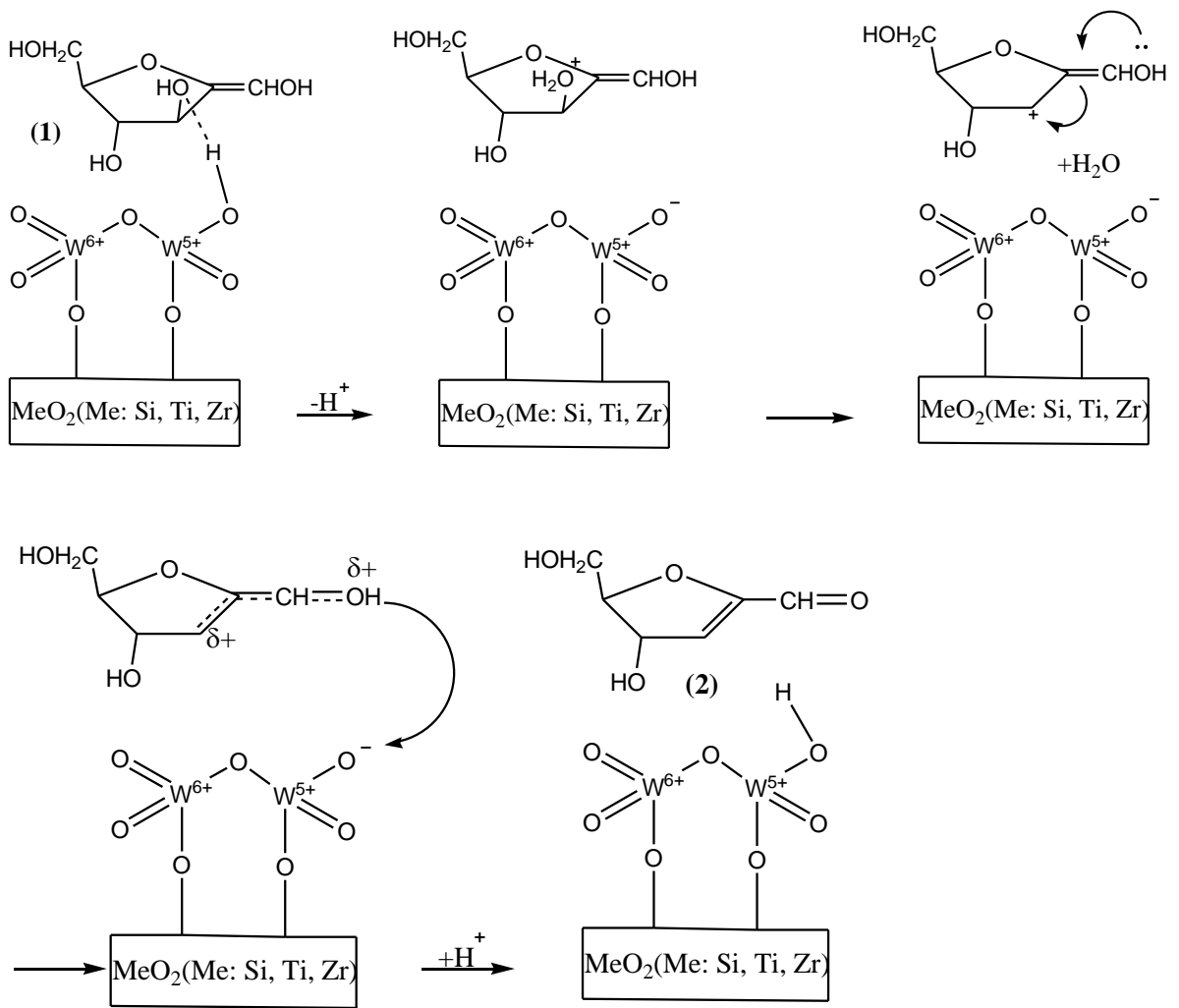
Trên cơ sở nghiên cứu cấu trúc của các vật liệu xúc tác W-O-Me (Me: Si, Ti, Zr) và đánh giá hiệu quả xúc tác của chúng đối với phản ứng khử nước của fructose thành 5-HMF, chúng tôi đề xuất cơ chế phản ứng tách ba phân tử nước của fructose như sau[96][97][138]:

Giai đoạn 1, tách phân tử nước thứ nhất tạo ra sản phẩm trung gian (1). Các phản ứng được trình bày trên hình 3.48.



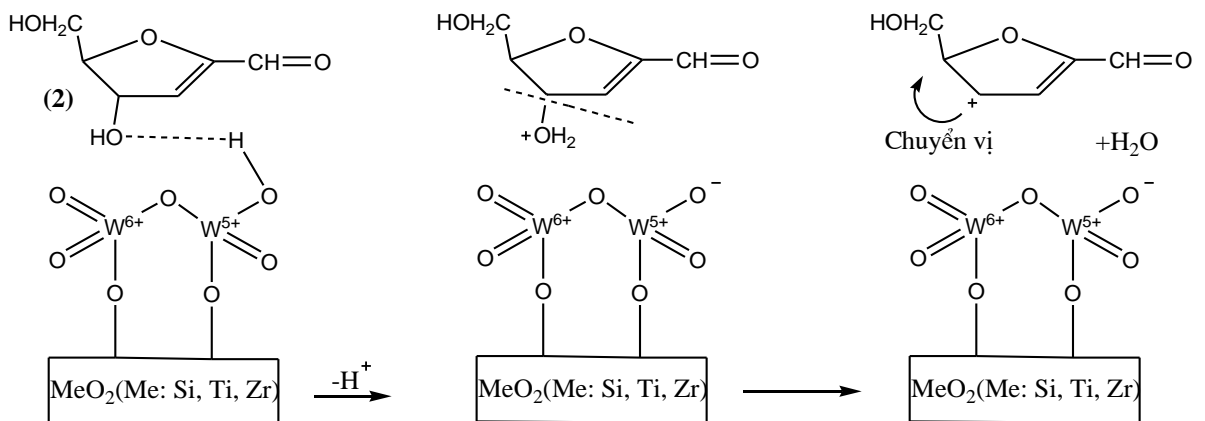
Hình 3.48. Cơ chế tách phân tử nước thứ nhất từ fructose

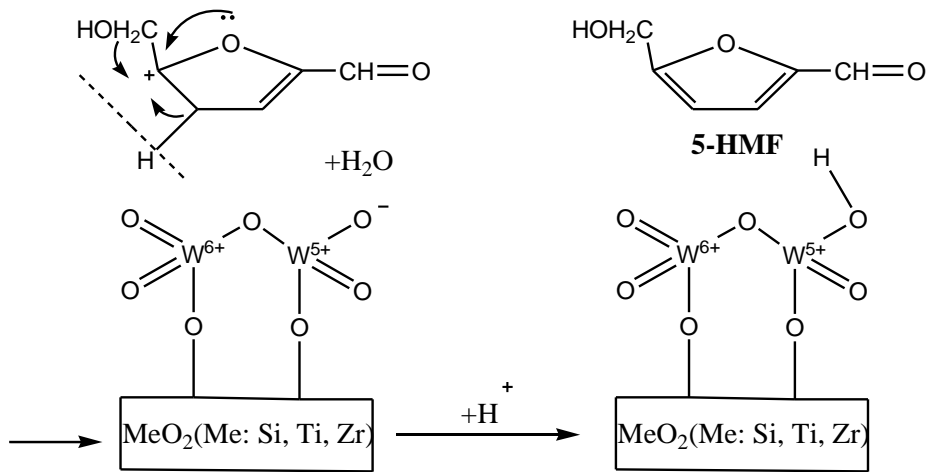
Giai đoạn 2, tách phân tử nước thứ hai tạo ra sản phẩm trung gian (2). Các phản ứng được trình bày trên hình 3.51.



Hình 3.49. Cơ chế tách phân tử nước thứ hai

Giai đoạn 3, tách phân tử nước thứ ba tạo ra sản phẩm cuối cùng là 5-HMF. Các phản ứng được trình bày trên hình 3.50.





Hình 3.50. Cơ chế tách phân tử nước thứ ba thành 5-HMF

Như vậy, trong các vật liệu xúc tác Me-O-W, tâm acid Bronsted đóng vai trò nhường proton H^+ cho fructose để thực hiện quá trình khử nước thành 5-HMF.

KẾT LUẬN

Nội dung của luận án đã thu được những kết quả sau đây:

1) Các chất xúc tác Si-O-W, Ti-O-W và Zr-O-W được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel. Giảm đồ XRD cho thấy tồn tại WO_3 trong xúc tác Si-O-W, TiO_2 anatase trong Ti-O-W và tetragonal ZrO_2 trong Zr-O-W trong cấu trúc khi nung ở $400^\circ C$. Từ kết quả SEM, TEM, HRTEM-HAADF cho thấy pha WO_x phân tán đồng đều trên bề mặt vật liệu và WO_x có đường kính nhỏ hơn 2,5 nm. Phổ XPS chỉ ra sự tồn tại của W^{6+} , W^{5+} đối với các chất xúc tác. Phổ TPD- NH_3 cho thấy sự gia tăng mạnh mẽ số lượng các tâm acid trong các oxide hỗn hợp Me-W-O.

2) Trong các hệ chất xúc tác Si-O-W, Ti-O-W và Zr-O-W, các chất xúc tác Si_9W_1 , Ti_9W_1 và Zr_9W_1 thể hiện hoạt tính cao trong phản ứng tổng hợp 5-HMF từ fructose, với hiệu suất lần lượt là 84,4%, 84% và 95,8%. Hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF của các mẫu oxide hỗn hợp cao hơn đáng kể so với mẫu oxit riêng lẻ, do hiệu ứng cộng hưởng giữa hai pha oxit MeO_2 và WO_x , đặc biệt là sự phân tán của các cụm nanocluster WO_x trên pha nền MeO_2 . Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF như tỉ lệ Me/W, nhiệt độ, thời gian, nồng độ fructose, dung môi phản ứng đã được khảo sát. Điều kiện phản ứng tối ưu trong phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF: thời gian phản ứng 2h, nhiệt độ phản ứng $120^\circ C$, nồng độ fructose 5% khối lượng và dung môi DMSO. Các mẫu vật liệu Si_9W_1 , Ti_9W_1 và Zr_9W_1 có hoạt tính gần như không đổi sau 3 chu kỳ phản ứng.

3) So với xúc tác WO_3 oxide, các chất xúc tác Si_9W_1 , Ti_9W_1 và Zr_9W_1 cho thấy hoạt tính vượt trội hơn, đặc biệt đối với trường hợp xúc tác Zr_9W_1 . Chất xúc tác Zr_9W_1 có hiệu suất chuyển hóa fructose thành 5-HMF cao nhất (95,8%). Kết quả này được chỉ ra là do sự cộng kết các đặc tính thuận lợi có được trên xúc tác Zr_9W_1 như; sự gia tăng tâm acid, đường kính mao quản rộng hơn thuận lợi cho khuếch tán và sự phân tán rõ nét một cách đều đặn các cấu trúc nanocluster trên nền ZrO_2 . Các đặc tính ưu việt này trên xúc tác Zr_9W_1 đã cho thấy sự ưu việt của phương pháp solgel trong tổng hợp xúc tác trên cơ sở WO_x cho phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Các chất xúc tác kiểu oxit hỗn hợp Me-O-W (Me: Si, Ti, Zr) với các tỉ lệ khác nhau Me/W lần đầu tiên được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel với tiền chất WCl_6 và $Si(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $ZrOCl_2$

2. Các nghiên cứu đặc trưng cấu trúc đã chỉ ra các hạt nanocluster WO_x đường kính 1-2 nm đã được hình thành và phân tán khá đồng đều, không bị co cụm thành các hạt lớn khi sử dụng phương pháp sol-gel, đặc biệt là trên xúc tác Zr_9W_1 . Đồng thời, nội dung nghiên cứu cũng đã chỉ ra ưu điểm về sự hình thành thuận lợi và bền hóa các pha nanocluster WO_x trên nền oxit so với phương pháp tẩm thông thường.

3. Đã nghiên cứu một cách có hệ thống chuyển hóa fructose thành HMF trên xúc tác Me-W-O. Kết quả cho thấy hiệu suất tạo thành HMF rất cao, đặc biệt trên Zr_9W_1 , đạt 95,8%. Kết quả này vượt trội hơn xúc tác tổng hợp theo phương pháp tẩm Zr_9/W_1 với cùng điều kiện tỉ lệ mol W: Zr = 1:9, hiệu suất tạo 5-HMF chỉ đạt 81,6%. Đây cũng là kết quả nổi trội so với các kết quả nghiên cứu khác.

4. Nghiên cứu đã chỉ ra điều kiện tối ưu là cho phản ứng là: nhiệt độ phản ứng $120^\circ C$, thời gian phản ứng 2h, nồng độ fructose 5% (khối lượng) trong dung môi DMSO với sự có mặt của 100 mg xúc tác.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

I. Các bài báo

1. Phạm Thị Hoa, Nguyễn Ngọc Anh, Nghiêm Thị Thúy Ngân, Chu Ngọc Châu, Đặng Thị Thúy Hạnh, Nguyễn Thị Ngọc Quỳnh, Nguyễn Thanh Bình, “*Tổng hợp xúc tác oxit Ti-W và đánh giá hoạt tính trong phản ứng chuyển hóa fructozơ thành 5-hydroxymethylfurfural*”, Tạp chí hóa học, tập 57, số 4e1,2, trang 40–44, 2019.
2. Phạm Thị Hoa, Chu Ngọc Châu, Nguyễn Ngọc Anh, Đặng Thị Thúy Hạnh, Nguyễn Thị Ngọc Quỳnh, Nguyễn Thanh Bình “*Tổng hợp và đánh giá hoạt tính xúc tác oxit Zr – W trong phản ứng chuyển hóa fructose thành 5 - hydroxymethylfurfural,*” Tạp chí hóa học, tập 57, số 4e3,4, trang 131–135, 2019.
3. Phạm Thị Hoa, Nghiêm Thị Thúy Ngân, Nguyễn Ngọc Anh, Đặng Thị Thúy Hạnh, Đỗ Văn Đăng, Nguyễn Thị Ngọc Quỳnh, Nguyễn Thanh Bình, “*Synthesis, characterization and catalytic activity estimation of Si-W-O oxides for fructose conversion reaction into 5- hydroxymethylfurfural*”, Vietnam J. Chem., 2020, 58(5E12), 415-419.
4. Phạm Thị Hoa, Phạm Thị Thanh Ngân, Nguyễn Thanh Bình, “*Nghiên cứu tổng hợp một số xúc tác oxit WO_3/MeO_2 (Me: Zr, Ti, Si) và đánh giá hoạt tính xúc tác trong phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-hydroxymethylfurfural*”, Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam, tập 10, số 3, trang 78-81, 2021.
5. Phạm Thị Hoa, Đoàn Phạm Minh, Ngọc Quỳnh Nguyễn Thị, Thanh-Bình Nguyễn, *Efficient conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural on W-Zr-O catalyst: role of single and sub nanocluster for the catalytic performance (in Submission).*
6. Phạm Thị Hoa, Đoàn Phạm Minh, Ngọc Quỳnh Nguyễn Thị, Thanh-Bình Nguyễn, *High active site nano WO_3 cluster in mixed oxides Me-W-O (Me: Si, Zr, Ti) for efficient conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (in Submission).*

II. Báo cáo trong Hội thảo

- 1- Pham Thi Hoa, Nghiem Thi Thuy Ngan, Nguyen Thi Ngoc Quynh, Nguyen Thanh Binh, “*Synthesis, characterization and catalytic activity estimation of Si_xW_{10-x} oxides for fructose conversion reaction into 5- hydroxymethylfurfural*”, the 3rd RoHan Summerschool, 09th-21th September 2019, Rohan catalysis, SDG graduate school.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Han, H. Zhao, Y. Liu, Z. Li, J. Song, W. Chu, Z. Sun, Efficient conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural over WO₃/reduced graphene oxide catalysts, *RSC Adv.* 7 (2017) 3790–3795. <https://doi.org/10.1039/c6ra26309g>.
- [2] A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, C.A.M. Afonso, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications, *Green Chem.* 13 (2011) 754–793. <https://doi.org/10.1039/c0gc00401d>.
- [3] S. De, S. Dutta, B. Saha, Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water, *Green Chem.* 13 (2011) 2859–2868. <https://doi.org/10.1039/c1gc15550d>.
- [4] C. Sonsiam, A. Kaewchada, S. pumrod, A. Jaree, Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) from fructose over cation exchange resin in a continuous flow reactor, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 138 (2019) 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.03.001>.
- [5] Z.H. Xu, A. Di Cheng, X.P. Xing, M.H. Zong, Y.P. Bai, N. Li, Improved synthesis of 2,5-bis(hydroxymethyl)furan from 5-hydroxymethylfurfural using acclimatized whole cells entrapped in calcium alginate, *Bioresour. Technol.* 262 (2018) 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.077>.
- [6] K.S. Woo, H.Y. Kim, I.G. Hwang, S.H. Lee, H.S. Jeong, Characteristics of the thermal degradation of glucose and maltose solutions, *Prev. Nutr. Food Sci.* 20 (2015) 102–109. <https://doi.org/10.3746/pnf.2015.20.2.102>.
- [7] J.N. Chheda, Y. Roman-Leshkov, J. a. Dumesic, Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose, *Science* (80-.). 312 (2016) 1933–1937.
- [8] C. Fan, H. Guan, H. Zhang, J. Wang, S. Wang, X. Wang, Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a solid heteropolyacid salt, *Biomass and Bioenergy.* 35 (2011) 2659–2665. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.03.004>.
- [9] M.T. Aytekin Aydın, H.L. Hoşgün, A. Dede, K. Güven, Synthesis, characterization and antibacterial activity of silver-doped TiO₂ nanotubes, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 205 (2018) 503–507. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.07.063>.
- [10] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chem.* 12 (2010) 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/c004654j>.

- [11] S.T. Pham, M.B. Nguyen, G.H. Le, T.D. Nguyen, C.D. Pham, T.S. Le, T.A. Vu, Influence of Brønsted and Lewis acidity of the modified Al-MCM-41 solid acid on cellulose conversion and 5-hydroxymethylfurfuran selectivity, *Chemosphere*. 265 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129062>.
- [12] V.L. Choo, E. Vigouliouk, S. Blanco Mejia, A.I. Cozma, T.A. Khan, V. Ha, T.M.S. Wolever, L.A. Leiter, V. Vuksan, C.W.C. Kendall, R.J. De Souza, D.J.A. Jenkins, J.L. Sievenpiper, Food sources of fructose-containing sugars and glycaemic control: Systematic review and meta-analysis of controlled intervention studies, *BMJ*. 363 (2018). <https://doi.org/10.1136/bmj.k4644>.
- [13] W.L. Dills, Protein fructosylation: Fructose and the Maillard reaction, *Am. J. Clin. Nutr.* 58 (1993). <https://doi.org/10.1093/ajcn/58.5.779S>.
- [14] T. Hoeg-Jensen, Review: Glucose-sensitive insulin, *Mol. Metab.* 46 (2021) 101107. <https://doi.org/10.1016/j.molmet.2020.101107>.
- [15] R. Van Putten, J.C. Van Der Waal, E. De Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. De Vries, Hydroxymethylfurfural , A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources, (2013).
- [16] T. Tongtummachat, N. Akkarawatkhoosith, A. Kaewchada, A. Jaree, Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural in a Microreactor, *Front. Chem.* 7 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00951>.
- [17] T. Wang, M.W. Nolte, B.H. Shanks, Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical, *Green Chem.* 16 (2014) 548–572. <https://doi.org/10.1039/c3gc41365a>.
- [18] Y.Y. Gorbanev, S.K. Klitgaard, J.M. Woodley, C.H. Christensen, A. Riisager, Gold-catalyzed aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water at ambient temperature, *ChemSusChem*. 2 (2009) 672–675. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900059>.
- [19] J. Artz, S. Mallmann, R. Palkovits, Selective aerobic oxidation of hmf to 2,5-diformylfuran on covalent triazine frameworks-supported ru catalysts, *ChemSusChem*. 8 (2015) 772–789. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403078>.
- [20] L. Ardemani, G. Cibirin, A.J. Dent, M.A. Isaacs, G. Kyriakou, A.F. Lee, C.M.A. Parlett, S.A. Parry, K. Wilson, Solid base catalysed 5-HMF oxidation to 2,5-FDCA over Au/hydrotalcites: fact or fiction?, *Chem. Sci.* 6 (2015) 4940–4945. <https://doi.org/10.1039/c5sc00854a>.
- [21] Z. Zhang, Q. Wang, H. Xie, W. Liu, Z. Zhao, Catalytic conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural by germanium(IV) chloride in

- ionic liquids, *ChemSusChem*. 4 (2011) 131–138. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000279>.
- [22] S.E. Davis, B.N. Zope, R.J. Davis, On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts, *Green Chem.* 14 (2012) 143–147. <https://doi.org/10.1039/c1gc16074e>.
- [23] C.A. Antonyraj, N.T.T. Huynh, S.K. Park, S. Shin, Y.J. Kim, S. Kim, K.Y. Lee, J.K. Cho, Basic anion-exchange resin (AER)-supported Au-Pd alloy nanoparticles for the oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) into 2,5-furan dicarboxylic acid (FDCA), *Appl. Catal. A Gen.* 547 (2017) 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.012>.
- [24] R. Alamillo, M. Tucker, M. Chia, Y. Pagán-Torres, J. Dumesic, The selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts, *Green Chem.* 14 (2012) 1413–1419. <https://doi.org/10.1039/c2gc35039d>.
- [25] J. Mitra, X. Zhou, T. Rauchfuss, Pd/C-catalyzed reactions of HMF: Decarbonylation, hydrogenation, and hydrogenolysis, *Green Chem.* 17 (2015) 307–313. <https://doi.org/10.1039/c4gc01520g>.
- [26] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes, *Appl. Catal. A Gen.* 385 (2010) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.049>.
- [27] Y. Román-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, *Nature*. 447 (2007) 982–985. <https://doi.org/10.1038/nature05923>.
- [28] M. Balakrishnan, E.R. Sacia, A.T. Bell, Etherification and reductive etherification of 5-(Hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates, *Green Chem.* 14 (2012) 1626–1634. <https://doi.org/10.1039/c2gc35102a>.
- [29] C.M. Lew, N. Rajabbeigi, M. Tsapatsis, One-pot synthesis of 5-(Ethoxymethyl)furfural from glucose using Sn-BEA and Amberlyst catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 5364–5366. <https://doi.org/10.1021/ie2025536>.
- [30] T. Wang, W. Nolte, B.H. Shanks, Catalytic dehydration of C 6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a, (2014). <https://doi.org/10.1039/c3gc41365a>.
- [31] L. Hu, Z. Wu, J. Xu, Y. Sun, L. Lin, S. Liu, Zeolite-promoted transformation of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid, *Chem. Eng. J.* 244

- (2014) 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.057>.
- [32] W. Shen, G.A. Tompsett, K.D. Hammond, R. Xing, F. Dogan, C.P. Grey, W.C. Conner, S.M. Auerbach, G.W. Huber, Liquid phase aldol condensation reactions with MgO-ZrO₂ and shape-selective nitrogen-substituted NaY, *Appl. Catal. A Gen.* 392 (2011) 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.023>.
- [33] A. Corma, O. Delatorre, M. Renz, High-quality diesel from hexose- and pentose-derived biomass platform molecules, *ChemSusChem.* 4 (2011) 1574–1577. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100296>.
- [34] A. Boisen, T.B. Christensen, W. Fu, Y.Y. Gorbanev, T.S. Hansen, J.S. Jensen, S.K. Klitgaard, S. Pedersen, A. Riisager, T. Ståhlberg, J.M. Woodley, Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid, *Chem. Eng. Res. Des.* 87 (2009) 1318–1327. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.06.010>.
- [35] A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, C.A.M. Afonso, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications, *Green Chem.* 13 (2011) 754–793. <https://doi.org/10.1039/c0gc00401d>.
- [36] S.K.R. Patil, C.R.F. Lund, Formation and growth of humins via aldol addition and condensation during acid-catalyzed conversion of 5-hydroxymethylfurfural, *Energy and Fuels.* 25 (2011) 4745–4755. <https://doi.org/10.1021/ef2010157>.
- [37] X. Li, R. Xu, J. Yang, S. Nie, D. Liu, Y. Liu, C. Si, Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation, *Ind. Crops Prod.* 130 (2019) 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.12.082>.
- [38] W. Guo, H.J. Heeres, J. Yue, Continuous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using a combination of AlCl₃ and HCl as catalyst in a biphasic slug flow capillary microreactor, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122754. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122754>.
- [39] S. Pumrod, A. Kaewchada, S. Roddecha, A. Jaree, 5-HMF production from glucose using ion exchange resin and alumina as a dual catalyst in a biphasic system, *RSC Adv.* 10 (2020) 9492–9498. <https://doi.org/10.1039/c9ra09997b>.
- [40] W. Wei, G. Lyu, W. Jiang, Z. Chen, S. Wu, High-efficiency synthesis of 5-hydroxymethylfurfural and 2,5-diformylfuran from fructose over magnetic separable catalysts, *J. Colloid Interface Sci.* 602 (2021) 146–158. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.05.161>.
- [41] S.F. Mayer, H. Falcón, R. Dipaola, P. Ribota, L. Moyano, S. Morales-delaRosa,

- R. Mariscal, J.M. Campos-Martín, J.A. Alonso, J.L.G. Fierro, Dehydration of fructose to HMF in presence of $(\text{H}_3\text{O})_x\text{Sb}_x\text{Te}_{(2-x)}\text{O}_6$ ($x = 1, 1.1, 1.25$) in H_2O -MIBK, *Mol. Catal.* 481 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.025>.
- [42] T. Huang, H. xian Zhang, X. hua Zhang, D. yong Peng, X. liang Nie, J. Chen, W. ming Xiong, Preparation of functionalized diallylimidazole ionic liquid and its application in conversion of D-fructose into HMF, *J. Mol. Liq.* 345 (2022) 118233. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118233>.
- [43] M. Shaikh, S.K. Singh, S. Khilari, M. Sahu, K.V.S. Ranganath, Graphene oxide as a sustainable metal and solvent free catalyst for dehydration of fructose to 5-HMF: A new and green protocol, *Catal. Commun.* 106 (2018) 64–67. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.12.018>.
- [44] K. ichi Shimizu, R. Uozumi, A. Satsuma, Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1849–1853. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.06.012>.
- [45] F.N.D.C. Gomes, F.M.T. Mendes, M.M.V.M. Souza, Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose catalyzed by phosphotungstic acid, *Catal. Today.* 279 (2017) 296–304. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.018>.
- [46] J. Zhao, C. Zhou, C. He, Y. Dai, X. Jia, Y. Yang, Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over sulfonated carbon sphere solid acid catalysts, *Catal. Today.* 264 (2016) 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.005>.
- [47] J.M.R. Gallo, R. Alamillo, J.A. Dumesic, Acid-functionalized mesoporous carbons for the continuous production of 5-hydroxymethylfurfural, *J. Mol. Catal. A Chem.* 422 (2016) 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.005>.
- [48] L. ZHU, J. WANG, P. ZHAO, F. SONG, X. SUN, L. WANG, H. CUI, W. YI, Preparation of the Nb-P/SBA-15 catalyst and its performance in the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural, *J. Fuel Chem. Technol.* 45 (2017) 651–659. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(17\)30034-8](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(17)30034-8).
- [49] L. Wang, H. Guo, Q. Xie, J. Wang, B. Hou, L. Jia, J. Cui, D. Li, Conversion of fructose into furfural or 5-hydroxymethylfurfural over HY zeolites selectively in Γ -butyrolactone, *Appl. Catal. A Gen.* (2019) 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.023>.
- [50] G.T.T. Le, K. Arunaditya, J. Panichpol, T. Rodruangnon, S. Thongratkaew, K. Chaipojjana, K. Faungnawakij, T. Charinpanitkul, Sulfonated magnetic carbon

- nanoparticles from eucalyptus oil as a green and sustainable catalyst for converting fructose to 5-HMF, *Catal. Commun.* 149 (2021) 106229. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106229>.
- [51] S. Wang, T.L. Eberhardt, H. Pan, Efficient dehydration of fructose into 5-HMF using a weakly-acidic catalyst prepared from a lignin-derived mesoporous carbon, *Fuel*. 316 (2022) 123255. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123255>.
- [52] Y. Zhang, W. Guan, H. Song, Y. Wei, P. Jin, B. Li, C. Yan, J. Pan, Y. Yan, Coupled acid and base UiO-66-type MOFs supported on g-C₃N₄ as a bi-functional catalyst for one-pot production of 5-HMF from glucose, *Microporous Mesoporous Mater.* 305 (2020) 110328. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110328>.
- [53] S. Barman, R. Chakraborty, Sustainable HMF synthesis from waste cooked rice water using fly-ash based Al₂SiO₅ supported nano-photocatalyst under halogen-ultrasound synergistic-energy: LCA and DFT based simulation, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106736. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106736>.
- [54] J. Cortez-Elizalde, A.A. Silahua-Pavón, G.E. Córdova-Pérez, J.C. Arévalo-Pérez, Z. Guerra-Que, C.G. Espinosa-González, F. Ortíz-Chi, S. Godavarthi, J.G. Torres-Torres, Production of 5-Hydroxymethylfurfural from glucose using Al₂O₃-TiO₂-ZrO₂ ternary catalysts, *Catal. Today*. 392–393 (2022) 116–130. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.11.006>.
- [55] K.L. Chang, S.C. Muega, B.I.G. Ofrasio, W.H. Chen, E.G. Barte, R.R.M. Abarca, M.D.G. de Luna, Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose, fructose, cellulose and agricultural wastes over sulfur-doped peanut shell catalysts in ionic liquid, *Chemosphere*. 291 (2022) 132829. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132829>.
- [56] J.J. Wang, Z.C. Tan, C.C. Zhu, G. Miao, L.Z. Kong, Y.H. Sun, One-pot catalytic conversion of microalgae (*Chlorococcum* sp.) into 5-hydroxymethylfurfural over the commercial H-ZSM-5 zeolite, *Green Chem.* 18 (2016) 452–460. <https://doi.org/10.1039/c5gc01850a>.
- [57] T.G. Novak, J. Kim, P.A. DeSario, S. Jeon, Synthesis and applications of WO₃nanosheets: The importance of phase, stoichiometry, and aspect ratio, *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 5166–5182. <https://doi.org/10.1039/d1na00384d>.
- [58] F. Can, X. Courtois, D. Duprez, Tungsten-based catalysts for environmental applications, *Catalysts*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11060703>.
- [59] R. Diehl, G. Brandt, E. Salje, The crystal structure of triclinic WO₃, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 34 (1978) 1105–1111.

- <https://doi.org/10.1107/s0567740878005014>.
- [60] W. Sun, M.T. Yeung, A.T. Lech, C.W. Lin, C. Lee, T. Li, X. Duan, J. Zhou, R.B. Kaner, High Surface Area Tunnels in Hexagonal WO₃, *Nano Lett.* 15 (2015) 4834–4838. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02013>.
- [61] C. Yue, G. Li, E.A. Pidko, J.J. Wiesfeld, M. Rigutto, E.J.M. Hensen, Dehydration of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Using Nb-doped Tungstite, *ChemSusChem.* 9 (2016) 2421–2429. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600649>.
- [62] G. Raveendra, M. Surendar, P.S. Sai Prasad, Selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over WO₃/SnO₂ catalysts, *New J. Chem.* 41 (2017) 8520–8529. <https://doi.org/10.1039/c7nj00725f>.
- [63] Q. Liu, F. Yang, H. Yin, Y. Du, Conversion of saccharides into levulinic acid and 5-hydroxymethylfurfural over WO₃-Ta₂O₅ catalysts, *RSC Adv.* 6 (2016) 49760–49763. <https://doi.org/10.1039/c5ra26147c>.
- [64] J. Guo, S. Zhu, Y. Cen, Z. Qin, J. Wang, W. Fan, Ordered mesoporous Nb–W oxides for the conversion of glucose to fructose, mannose and 5-hydroxymethylfurfural, *Appl. Catal. B Environ.* 200 (2017) 611–619. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.051>.
- [65] C. Tagusagawa, A. Takagaki, A. Iguchi, K. Takanabe, J.N. Kondo, K. Ebitani, T. Tatsumi, K. Domen, Synthesis and characterization of mesoporous Ta–W oxides as strong solid acid catalysts, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3072–3078. <https://doi.org/10.1021/cm903767n>.
- [66] C. Tagusagawa, A. Takagaki, A. Iguchi, K. Takanabe, J.N. Kondo, K. Ebitani, S. Hayashi, T. Tatsumi, K. Domen, Highly active mesoporous Nb–W oxide solid-acid catalyst, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 1128–1132. <https://doi.org/10.1002/anie.200904791>.
- [67] P. Ganji, S. Roy, Trade-off between acidic sites and crystallinity of the WO₃-TiO₂ catalyst toward dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural, *Energy and Fuels.* 33 (2019) 5293–5303. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00461>.
- [68] T. Aihara, K. Asazuma, H. Miura, T. Shishido, Highly active and durable WO₃/Al₂O₃ catalysts for gas-phase dehydration of polyols, *RSC Adv.* 10 (2020) 37538–37544. <https://doi.org/10.1039/d0ra08340b>.
- [69] Q. Bao, K. Qiao, D. Tomida, C. Yokoyama, Preparation of 5-hydroxymethylfurfural by dehydration of fructose in the presence of acidic ionic liquid, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1383–1388. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.12.002>.

- [70] E. Kılıç, S. Yılmaz, Fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over sulfated TiO₂-SiO₂, Ti-SBA-15, ZrO₂, SiO₂, and activated carbon catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 5220–5225. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00628>.
- [71] G. Lv, L. Deng, B. Lu, J. Li, X. Hou, Y. Yang, Efficient dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in aqueous medium over silica-included heteropolyacids, *J. Clean. Prod.* 142 (2017) 2244–2251. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.053>.
- [72] Y. He, A.K. Itta, A.A. Alwakwak, M. Huang, F. Rezaei, A.A. Rownaghi, Aminosilane-Grafted SiO₂-ZrO₂ Polymer Hollow Fibers as Bifunctional Microfluidic Reactor for Tandem Reaction of Glucose and Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 17211–17219. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04555>.
- [73] L. Zhang, A. Shah, F.C. Michel, Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose and inulin catalyzed by magnetically-recoverable Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-HPW nanoparticles, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 94 (2019) 3393–3402. <https://doi.org/10.1002/jctb.6153>.
- [74] S. De, S. Dutta, A.K. Patra, A. Bhaumik, B. Saha, Self-assembly of mesoporous TiO₂ nanospheres via aspartic acid templating pathway and its catalytic application for 5-hydroxymethyl-furfural synthesis, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17505–17510. <https://doi.org/10.1039/c1jm13229f>.
- [75] T. Catalysts, M.L. Testa, G. Miroddi, M. Russo, V. La Parola, G. Marc, Dehydration of Fructose to 5-HMF over Acidic TiO₂ Catalysts, (2020).
- [76] R. Tomer, P. Biswas, Dehydration of glucose/fructose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) over an easily recyclable sulfated titania (SO₄²⁻/TiO₂) catalyst, *New J. Chem.* 44 (2020) 20734–20750. <https://doi.org/10.1039/d0nj04151c>.
- [77] J. Zhang, S. Wu, B. Li, Catalytic performance of SO₄²⁻/TiO₂ for the conversion of high fructose corn syrup, *Adv. Mater. Res.* 666 (2013) 131–142. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.666.131>.
- [78] L. Atanda, A. Silahua, S. Mukundan, A. Shrotri, G. Torres-Torres, J. Beltramini, Catalytic behaviour of TiO₂-ZrO₂ binary oxide synthesized by sol-gel process for glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural, *RSC Adv.* 5 (2015) 80346–80352. <https://doi.org/10.1039/c5ra15739k>.
- [79] X. Qi, M. Watanabe, T.M. Aida, R.L. Smith, Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1771–1775.

- <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.05.029>.
- [80] H. Yan, Y. Yang, D. Tong, X. Xiang, C. Hu, Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO₄²⁻/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid acid catalysts, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1558–1563. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.04.020>.
- [81] J. Zhang, J. Li, L. Lin, Dehydration of sugar mixture to HMF and furfural over SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂ catalyst, *BioResources.* 9 (2014) 4194–4204. <https://doi.org/10.15376/biores.9.3.4194-4204>.
- [82] Y. Wang, X. Tong, Y. Yan, S. Xue, Y. Zhang, Efficient and selective conversion of hexose to 5-hydroxymethylfurfural with tin-zirconium-containing heterogeneous catalysts, *Catal. Commun.* 50 (2014) 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.02.023>.
- [83] W. Zhang, Y. Zhu, H. Xu, M. Gaborieau, J. Huang, Y. Jiang, Glucose conversion to 5-hydroxymethylfurfural on zirconia: Tuning surface sites by calcination temperatures, *Catal. Today.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.002>.
- [84] Y. Zhou, L. Zhang, S. Tao, Mesoporous ZrO₂ Nanopowder Catalysts for the Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 5125–5131. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01008>.
- [85] S.T. Pham, B.M. Nguyen, G.H. Le, A. Sapi, S. Mutyala, I. Szenti, Z. Konya, T.A. Vu, Role of Brønsted and Lewis acidic sites in sulfonated Zr-MCM-41 for the catalytic reaction of cellulose into 5-hydroxymethyl furfural, *React. Kinet. Mech. Catal.* 130 (2020) 825–836. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01799-4>.
- [86] C. Zerva, S.A. Karakoulia, K.G. Kalogiannis, A. Margellou, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas, N. Papayannakos, K.S. Triantafyllidis, Hydrodeoxygenation of phenol and biomass fast pyrolysis oil (bio-oil) over Ni/WO₃-ZrO₂ catalyst, *Catal. Today.* 366 (2021) 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.029>.
- [87] L. Ma, H. Su, Z. Wang, C. Zhang, Z. Liu, A novel Cr/WO₃-ZrO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, *Catal. Commun.* 125 (2019) 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.03.028>.
- [88] J. Grandgirard, D. Poinsot, L. Krespi, J.P. Nénon, A.M. Cortesero, Costs of secondary parasitism in the facultative hyperparasitoid *Pachycrepoideus dubius*: Does host size matter?, *Entomol. Exp. Appl.* 103 (2002) 239–248. <https://doi.org/10.1023/A>.
- [89] J. Chauvin, K. Thomas, G. Clet, M. Houalla, Comparative Influence of Surface Tungstate Species and Bulk Amorphous WO₃ Particles on the Acidity and

- Catalytic Activity of Tungsten Oxide Supported on Silica, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 12345–12355. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01479>.
- [90] A.B. Kulal, M.K. Dongare, S.B. Umbarkar, Sol-gel synthesised WO₃ nanoparticles supported on mesoporous silica for liquid phase nitration of aromatics, *Appl. Catal. B Environ.* 182 (2016) 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.020>.
- [91] L. Vilcocq, R. Koerin, A. Cabiac, C. Especel, S. Lacombe, D. Duprez, New bifunctional catalytic systems for sorbitol transformation into biofuels, *Appl. Catal. B Environ.* 148–149 (2014) 499–508. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.016>.
- [92] M. Hino, K. Arata, Synthesis of solid superacid of tungsten oxide supported on zirconia and its catalytic action for reactions of butane and pentane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 1259–1260. <https://doi.org/10.1039/C39880001259>.
- [93] N. Soultanidis, W. Zhou, A.C. Psarras, A.J. Gonzalez, E.F. Iliopoulou, C.J. Kiely, I.E. Wachs, M.S. Wong, Relating n-pentane isomerization activity to the tungsten surface density of WO_x/ZrO₂, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 13462–13471. <https://doi.org/10.1021/ja105519y>.
- [94] W. Zhou, I.E. Wachs, C.J. Kiely, Nanostructural and chemical characterization of supported metal oxide catalysts by aberration corrected analytical electron microscopy, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 16 (2012) 10–22. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2011.06.001>.
- [95] P. Del Angel, M.L. Hernandez-Pichardo, J.A. Montoya De La Fuente, Aberration-corrected HRTEM study of Mn-doped tungstated zirconia catalysts, *Catal. Today.* 212 (2013) 201–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.025>.
- [96] F. Di Gregorio, V. Keller, Activation and isomerization of hydrocarbons over WO₃/ZrO₂ catalysts: I. Preparation, characterization, and X-ray photoelectron spectroscopy studies, *J. Catal.* 225 (2004) 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.023>.
- [97] A. Galano, G. Rodriguez-Gattorno, E. Torres-García, A combined theoretical-experimental study on the acidity of WO_x-ZrO₂ systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 4181–4188. <https://doi.org/10.1039/b802934b>.
- [98] M. Occhiuzzi, D. Cordischi, D. Gazzoli, M. Valigi, P.C. Heydorn, WO_x/ZrO₂ catalysts Part 4. Redox properties as investigated by redox cycles, XPS and EPR, *Appl. Catal. A Gen.* 269 (2004) 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.013>.

- [99] W. Zhou, N. Soultanidis, H. Xu, M.S. Wong, M. Neurock, C.J. Kiely, I.E. Wachs, Nature of Catalytically Active Sites in the Supported WO₃/ZrO₂ Solid Acid System: A Current Perspective, *ACS Catal.* 7 (2017) 2181–2198. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03697>.
- [100] J. Chai, S. Zhu, Y. Cen, J. Guo, J. Wang, W. Fan, Effect of tungsten surface density of WO₃-ZrO₂ on its catalytic performance in hydrogenolysis of cellulose to ethylene glycol, *RSC Adv.* 7 (2017) 8567–8574. <https://doi.org/10.1039/c6ra27524a>.
- [101] R. Kourieh, V. Rakic, S. Bennici, A. Auroux, Relation between surface acidity and reactivity in fructose conversion into 5-HMF using tungstated zirconia catalysts, *Catal. Commun.* 30 (2013) 5–13. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.10.005>.
- [102] J.J. Wiesfeld, R. Gaquere, E.J.M. Hensen, Mesoporous Doped Tungsten Oxide for Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 7552–7562. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05684>.
- [103] Sol-gel materials: chemistry and applications, *Choice Rev. Online.* 38 (2001) 38-6197-38–6197. <https://doi.org/10.5860/choice.38-6197>.
- [104] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 259–341. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2).
- [105] B.J.J. Zelinski, D.R. Uhlmann, Gel technology in ceramics, *J. Phys. Chem. Solids.* 45 (1984) 1069–1090. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(84\)90049-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(84)90049-0).
- [106] M. Parashar, V.K. Shukla, R. Singh, Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 3729–3749. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.
- [107] N.A. Mazurkova, Y.E. Spitsyna, N. V. Shikina, Z.R. Ismagilov, S.N. Zagrebel'nyi, E.I. Ryabchikova, Interaction of titanium dioxide nanoparticles with influenza virus, *Nanotechnologies Russ.* 5 (2010) 417–420. <https://doi.org/10.1134/S1995078010050174>.
- [108] M. Ali Memon, H. Ting, T. Ramayah, F. Chuah, J.-H. Cheah, (1), I-Xiii, *J. Appl. Struct. Equ. Model.* 1. 1(1) (2017) i–xiii.
- [109] M.P. Seah, The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review, *Surf. Interface Anal.* 2 (1980) 222–239. <https://doi.org/10.1002/sia.740020607>.
- [110] M. Niwa, N. Katada, New method for the temperature- programmed desorption (TPD) of ammonia experiment for characterization of zeolite acidity: A review, *Chem. Rec.* 13 (2013) 432–455. <https://doi.org/10.1002/tcr.201300009>.

- [111] I.M. Joni, L. Nulhakim, M. Vanitha, C. Panatarani, Characteristics of crystalline silica (SiO₂) particles prepared by simple solution method using sodium silicate (Na₂SiO₃) precursor, *J. Phys. Conf. Ser.* 1080 (2018). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1080/1/012006>.
- [112] S. Adhikari, K. Sarath Chandra, D.H. Kim, G. Madras, D. Sarkar, Understanding the morphological effects of WO₃ photocatalysts for the degradation of organic pollutants, *Adv. Powder Technol.* 29 (2018) 1591–1600. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.03.024>.
- [113] S. Saravanan, R.S. Dubey, Synthesis of SiO₂ nanoparticles by sol-gel method and their optical and structural properties, *Rom. J. Inf. Sci. Technol.* 23 (2020) 105–112.
- [114] B. Shokri, M.A. Firouzjeh, S.I. Hosseini, FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by metal organic-based PECVD, *Proc. 19th Int. Plasma Chem. Soc.* (2009) 1–4. <https://doi.org/www.ispc-conference.org>.
- [115] M.D. Donohue, G.L. Aranovich, Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77 (1998) 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X).
- [116] Z. Ge, Y. Shen, S. Gu, High-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃: Optimization of ZrO₂ and WO₃ complex oxides, *Fuel.* 310 (2022) 122261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122261>.
- [117] L. Ma, H. Su, Z. Wang, C. Zhang, Z. Liu, A novel Cr/WO₃-ZrO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, *Catal. Commun.* 125 (2019) 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.03.028>.
- [118] G. Parameswaram, S. Roy, A novel microwave-assisted hydrothermal route for the synthesis of Zn_xTPA/γ-Al₂O₃ for conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural, *RSC Adv.* 8 (2018) 28461–28471. <https://doi.org/10.1039/c8ra05077e>.
- [119] V. Choudhary, S.H. Mushrif, C. Ho, A. Anderko, V. Nikolakis, N.S. Marinkovic, A.I. Frenkel, S.I. Sandler, D.G. Vlachos, Insights into the interplay of lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl)furfural and levulinic acid in aqueous media, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 3997–4006. <https://doi.org/10.1021/ja3122763>.
- [120] X. Li, Q. Xia, V.C. Nguyen, K. Peng, X. Liu, N. Essayem, Y. Wang, High yield production of HMF from carbohydrates over silica-alumina composite catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 7586–7596. <https://doi.org/10.1039/c6cy01628f>.
- [121] Y. Jiang, L. Yang, C.M. Bohn, G. Li, D. Han, N.S. Mosier, J.T. Miller, H.I.

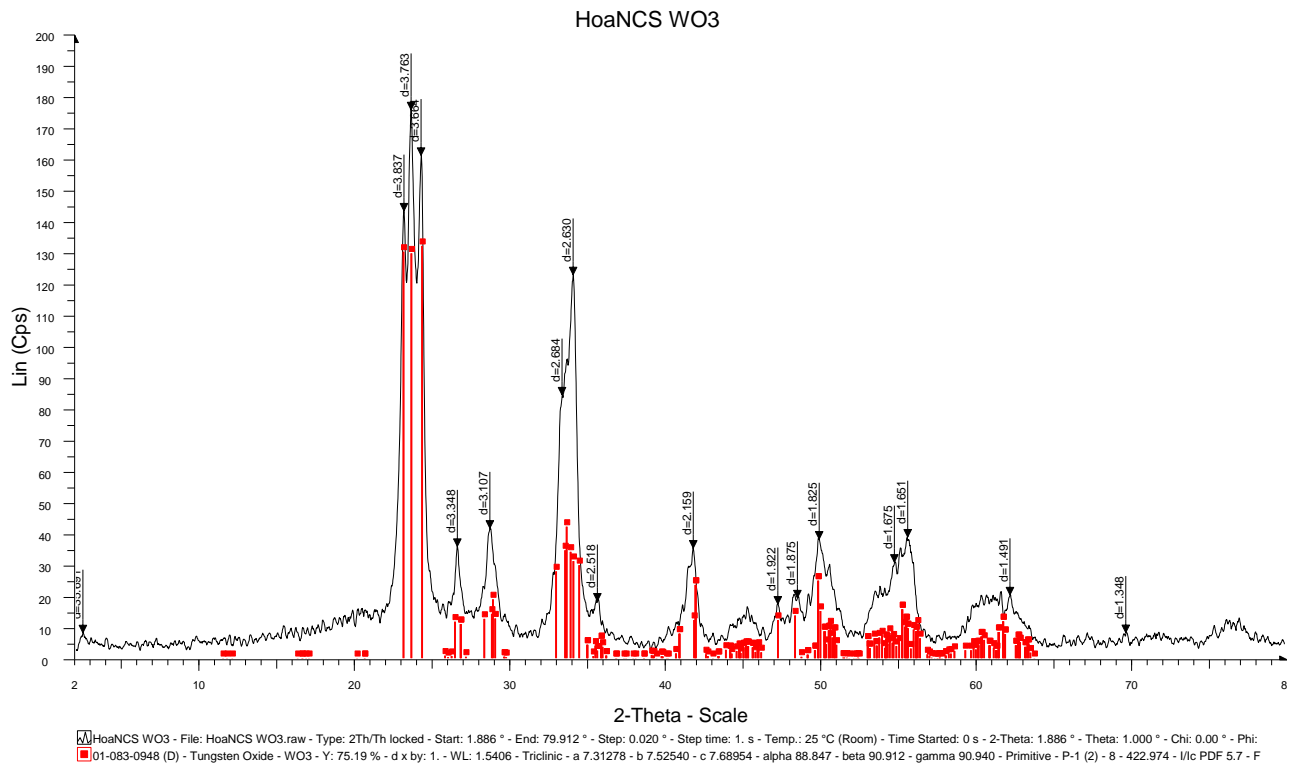
- Kenttämäa, M.M. Abu-Omar, Speciation and kinetic study of iron promoted sugar conversion to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and levulinic acid (LA), *Org. Chem. Front.* 2 (2015) 1388–1396. <https://doi.org/10.1039/c5qo00194c>.
- [122] S. Jia, X. He, Z. Xu, Valorization of an underused sugar derived from hemicellulose: Efficient synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from mannose with aluminum salt catalyst in dimethyl sulfoxide/water mixed solvent, *RSC Adv.* 7 (2017) 39221–39227. <https://doi.org/10.1039/c7ra07803j>.
- [123] X. Guo, L. Rao, P. Wang, C. Wang, Y. Ao, T. Jiang, W. Wang, Photocatalytic properties of P25-doped TiO₂ composite film synthesized via sol–gel method on cement substrate, *J. Environ. Sci. (China)*. 66 (2018) 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.05.029>.
- [124] N. Wetchakun, S. Phanichphant, Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method, *Curr. Appl. Phys.* 8 (2008) 343–346. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2007.10.028>.
- [125] A.A. Silahua-Pavón, C.G. Espinosa-González, F. Ortiz-Chi, J.G. Pacheco-Sosa, H. Pérez-Vidal, J.C. Arévalo-Pérez, S. Godavarthi, J.G. Torres-Torres, Production of 5-HMF from glucose using TiO₂-ZrO₂ catalysts: Effect of the sol-gel synthesis additive, *Catal. Commun.* 129 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105723>.
- [126] N.C. Horti, M.D. Kamatagi, S.K. Nataraj, M.N. Wari, S.R. Inamdar, Structural and optical properties of zirconium oxide (ZrO₂) nanoparticles: effect of calcination temperature, *Nano Express.* 1 (2020) 010022. <https://doi.org/10.1088/2632-959x/ab8684>.
- [127] H. Najafi-Ashtiani, A. Bahari, S. Gholipour, S. Hoseinzadeh, Structural, optical and electrical properties of WO₃-Ag nanocomposites for the electro-optical devices, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 124 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1412-5>.
- [128] X.N. Pham, T.D. Pham, B.M. Nguyen, H.T. Tran, D.T. Pham, Synthesis of Al-MCM-41@Ag/TiO₂ Nanocomposite and Its Photocatalytic Activity for Degradation of Dibenzothiophene, *J. Chem.* 2018 (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/8418605>.
- [129] D. Kaucký, B. Wichterlová, J. Dedecek, Z. Sobalik, I. Jakubec, Effect of the particle size and surface area of tungstated zirconia on the WO_x nuclearity and n-heptane isomerization over Pt/WO₃-ZrO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 397 (2011) 82–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.020>.
- [130] V.T.T. Ha, M.B. Nguyen, T.N. Tam, V.T. Thu, P.T.H. Yen, P.H. Phong, D.N.

- Nhiem, L.Q. Hung, T.Q. Hai, Highly sensitive electrochemical sensor based on zirconium oxide-decorated gold nanoflakes nanocomposite 2,4-dichlorophenol detection, *J. Appl. Electrochem.* 52 (2022) 607–616. <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01655-w>.
- [131] M. Chaudhary, P. fan Shen, S. min Chang, The roles of phosphate and tungstate species in surface acidities of TiO₂-ZrO₂ binary oxides – A comparison study, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 369–377. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.269>.
- [132] Z.Y. Zakaria, J. Linnekoski, N.A.S. Amin, Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins, *Chem. Eng. J.* 207–208 (2012) 803–813. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.072>.
- [133] C. Autthanit, B. Jongsomjit, Production of ethylene through ethanol dehydration on sba-15 catalysts synthesized by sol-gel and one-step hydrothermal methods, *J. Oleo Sci.* 67 (2018) 235–243. <https://doi.org/10.5650/jos.ess17167>.
- [134] X. Wu, M. Tan, B. Xu, S. Zhao, Q. Ma, Y. He, C. Zeng, G. Yang, N. Tsubaki, Y. Tan, Tuning the crystallite size of monoclinic ZrO₂ to reveal critical roles of surface defects on m-ZrO₂ catalyst for direct synthesis of isobutene from syngas, *Chinese J. Chem. Eng.* 35 (2021) 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.04.008>.
- [135] A.P. Shpak, A.M. Korduban, M.M. Medvedskij, V.O. Kandyba, XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO₃-x nanoparticles, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 156–158 (2007) 172–175. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2006.12.059>.
- [136] G. Li, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, A Periodic DFT Study of Glucose to Fructose Isomerization on Tungstite (WO₃·H₂O): Influence of Group IV-VI Dopants and Cooperativity with Hydroxyl Groups, *ACS Catal.* 6 (2016) 4162–4169. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00869>.
- [137] W. Zhou, E.I. Ross-Medgaarden, W. V. Knowles, M.S. Wong, I.E. Wachs, C.J. Kiely, Identification of active Zr-WO_x clusters on a ZrO₂ support for solid acid catalysts, *Nat. Chem.* 1 (2009) 722–728. <https://doi.org/10.1038/nchem.433>.
- [138] J. Chai, S. Zhu, Y. Cen, J. Guo, J. Wang, W. Fan, Effect of tungsten surface density of WO₃-ZrO₂ on its catalytic performance in hydrogenolysis of cellulose to ethylene glycol, *RSC Adv.* 7 (2017) 8567–8574. <https://doi.org/10.1039/c6ra27524a>.

PHỤ LƯU

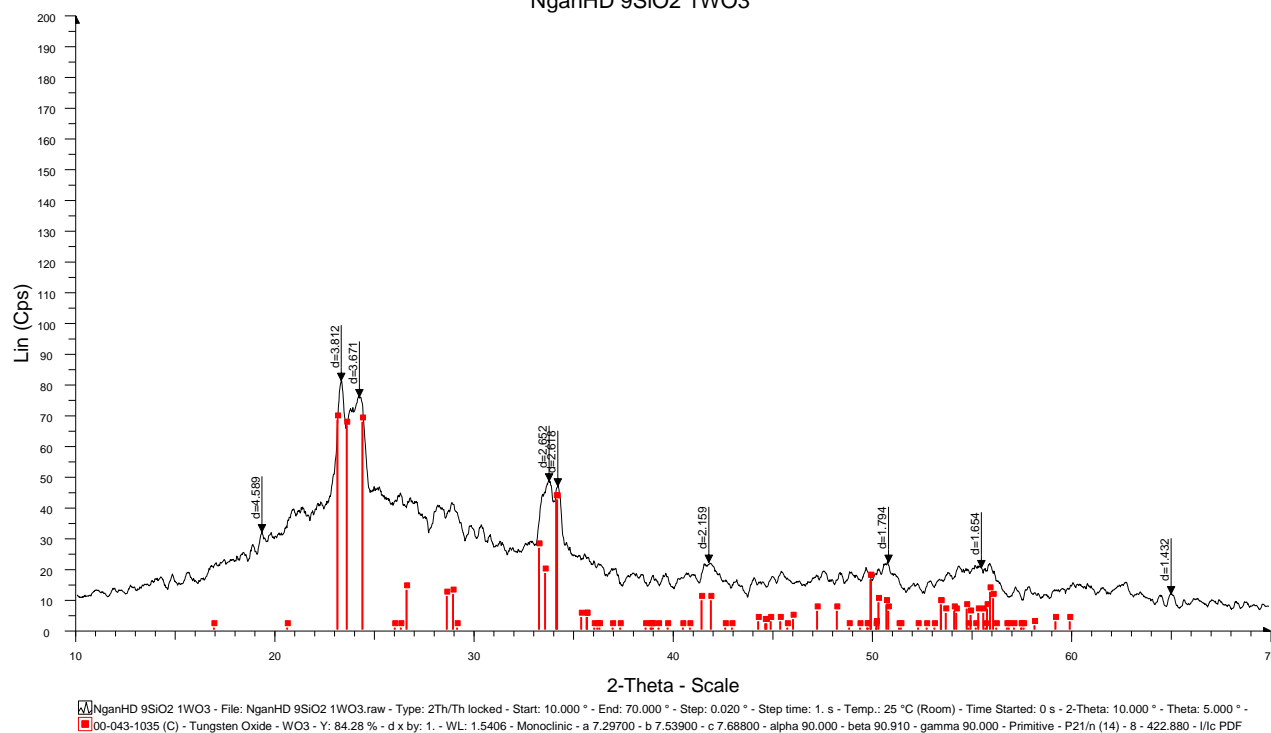
A. PHỔ XRD

1. PHỔ XRD CỦA WO₃



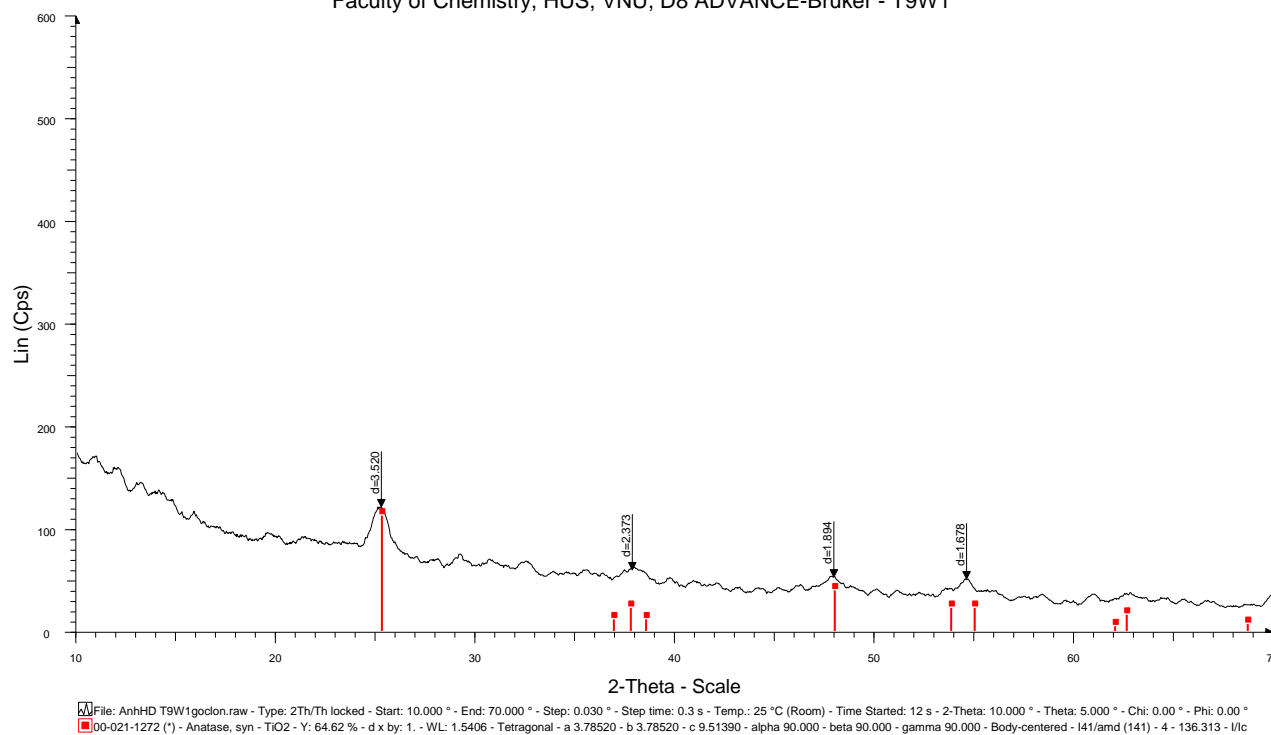
2. PHỔ XRD CỦA Si9W1

NganHD 9SiO2 1WO3

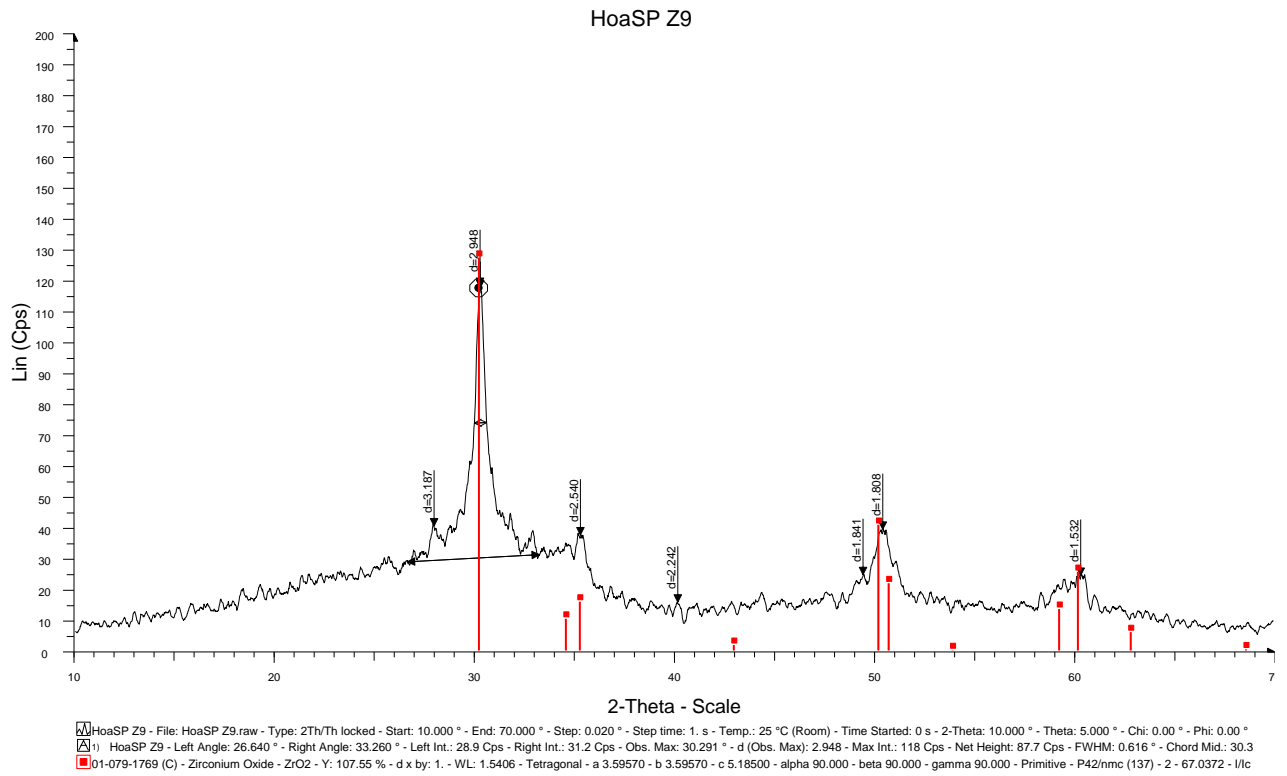


3. PHỔ XRD CỦA Ti_9W_1

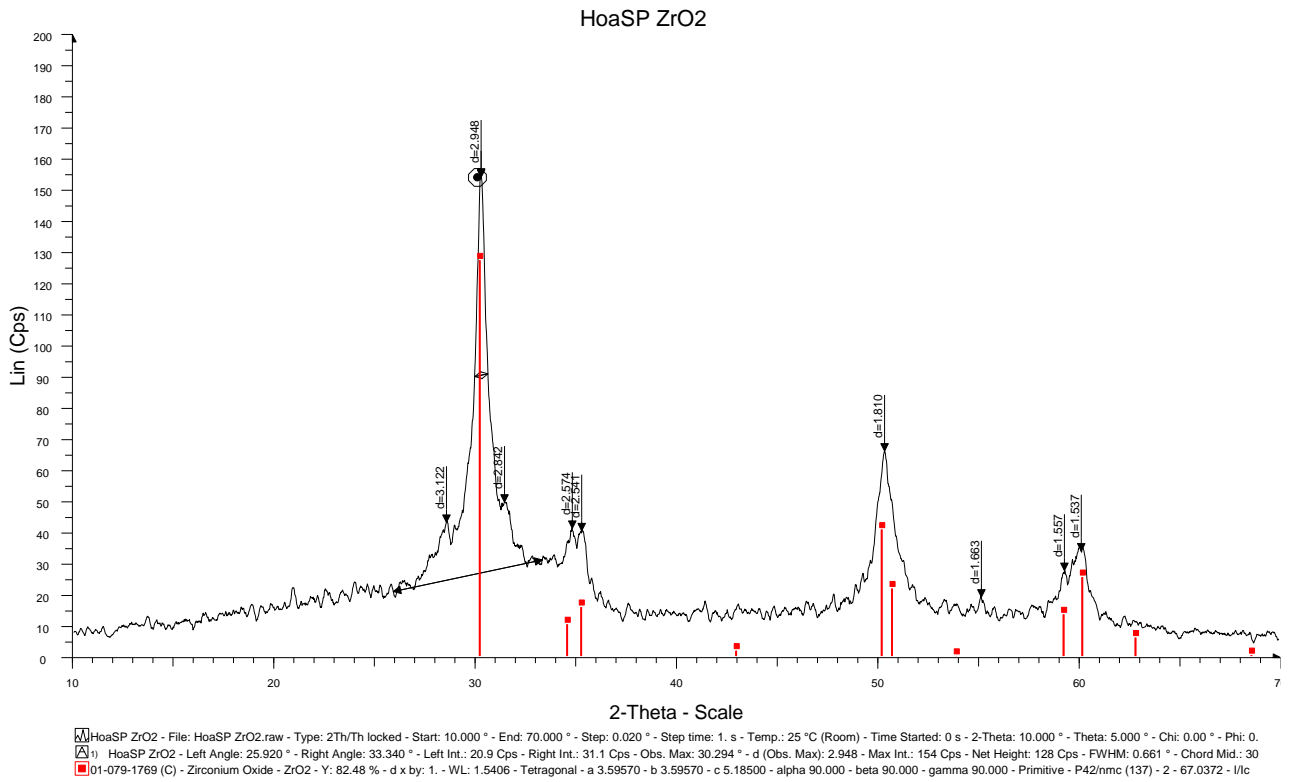
Faculty of Chemistry, HUS, VNU, D8 ADVANCE-Bruker - T9W1



4. PHỔ XRD CỦA Zr_9W_1

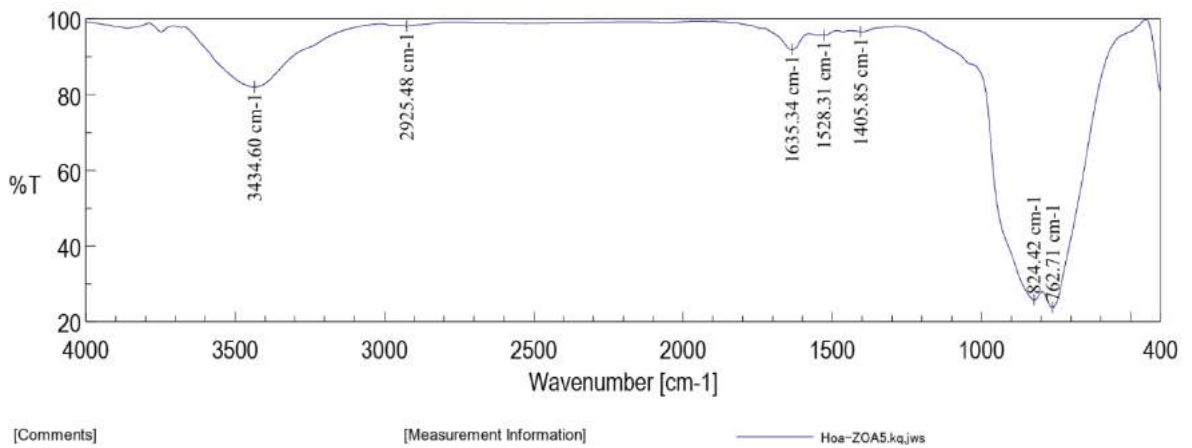


5. PHỔ XRD CỦA ZrO_2

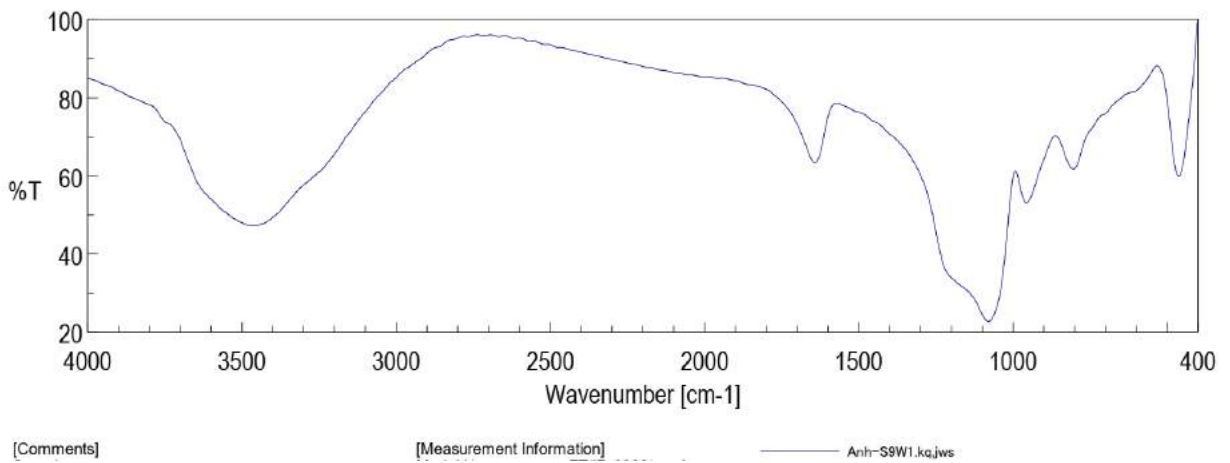


B. PHỔ FTIR

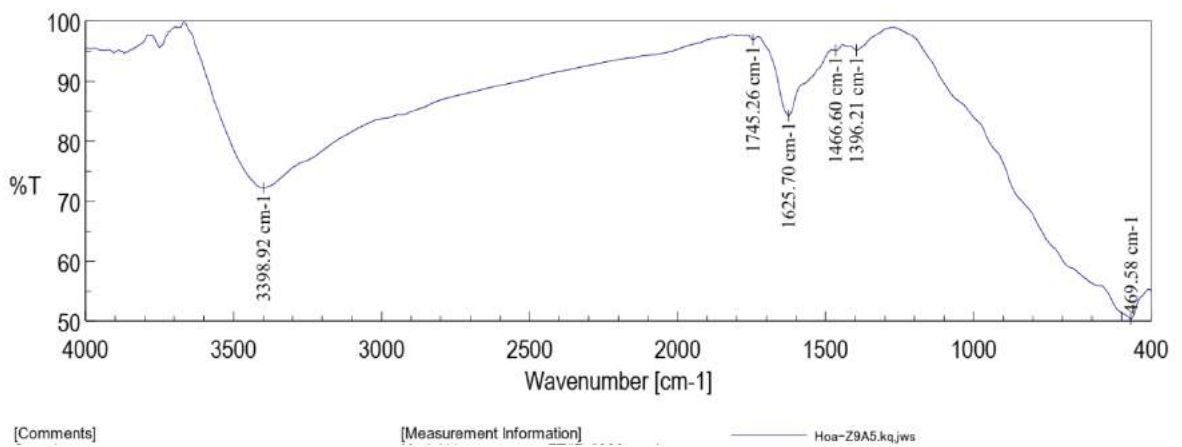
1. PHỔ FTIR CỦA WO₃



2. PHỔ FTIR CỦA Si₉W₁

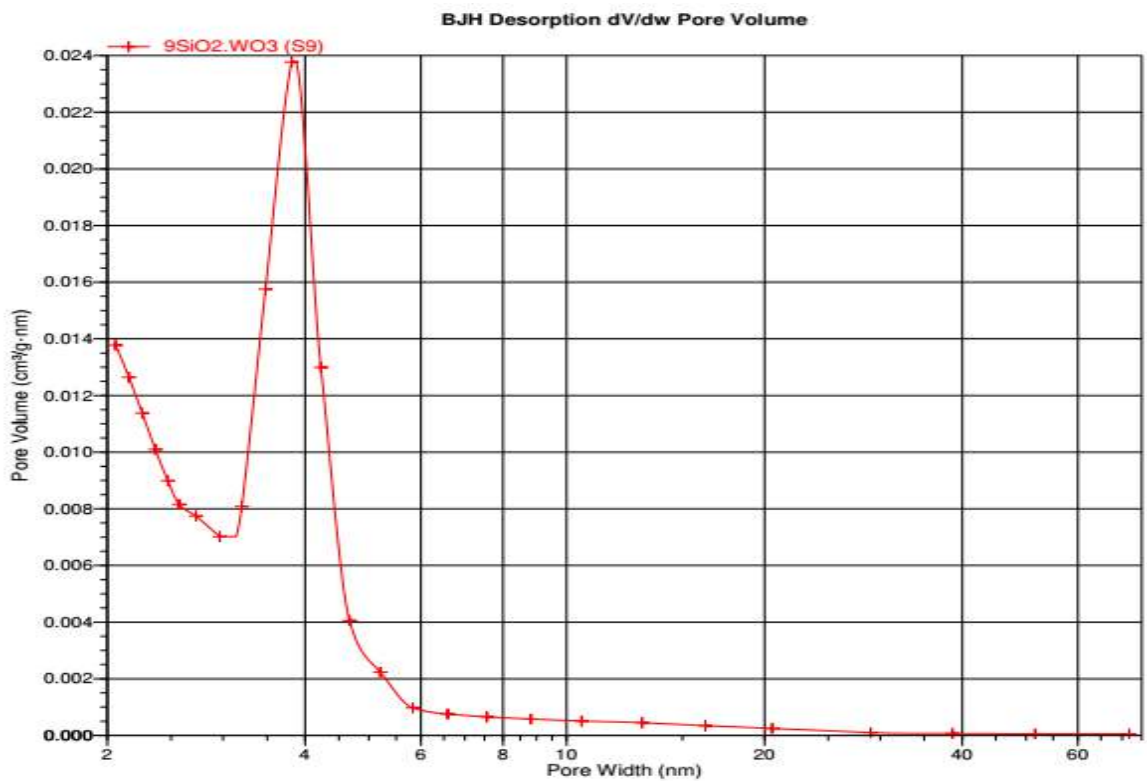
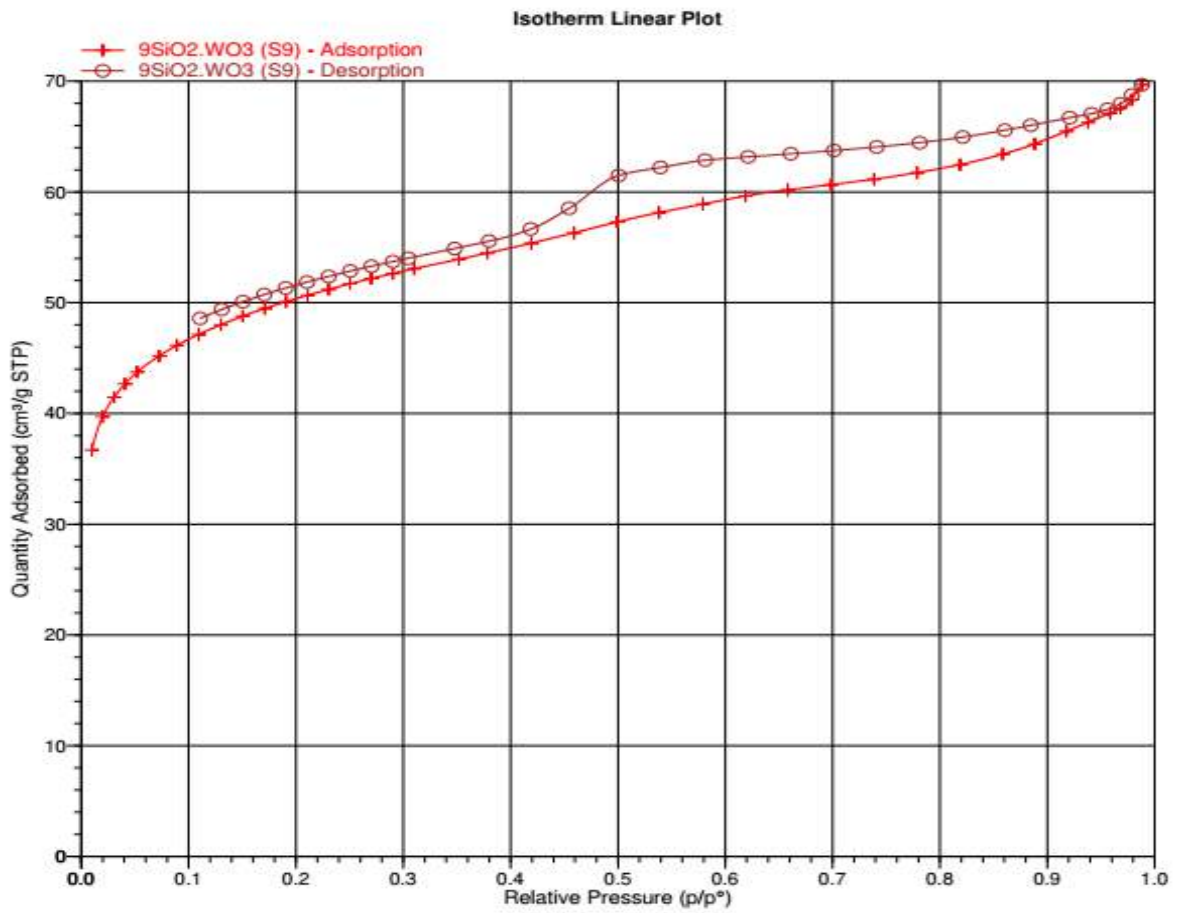


3. PHỔ FTIR CỦA Zr₉W₁

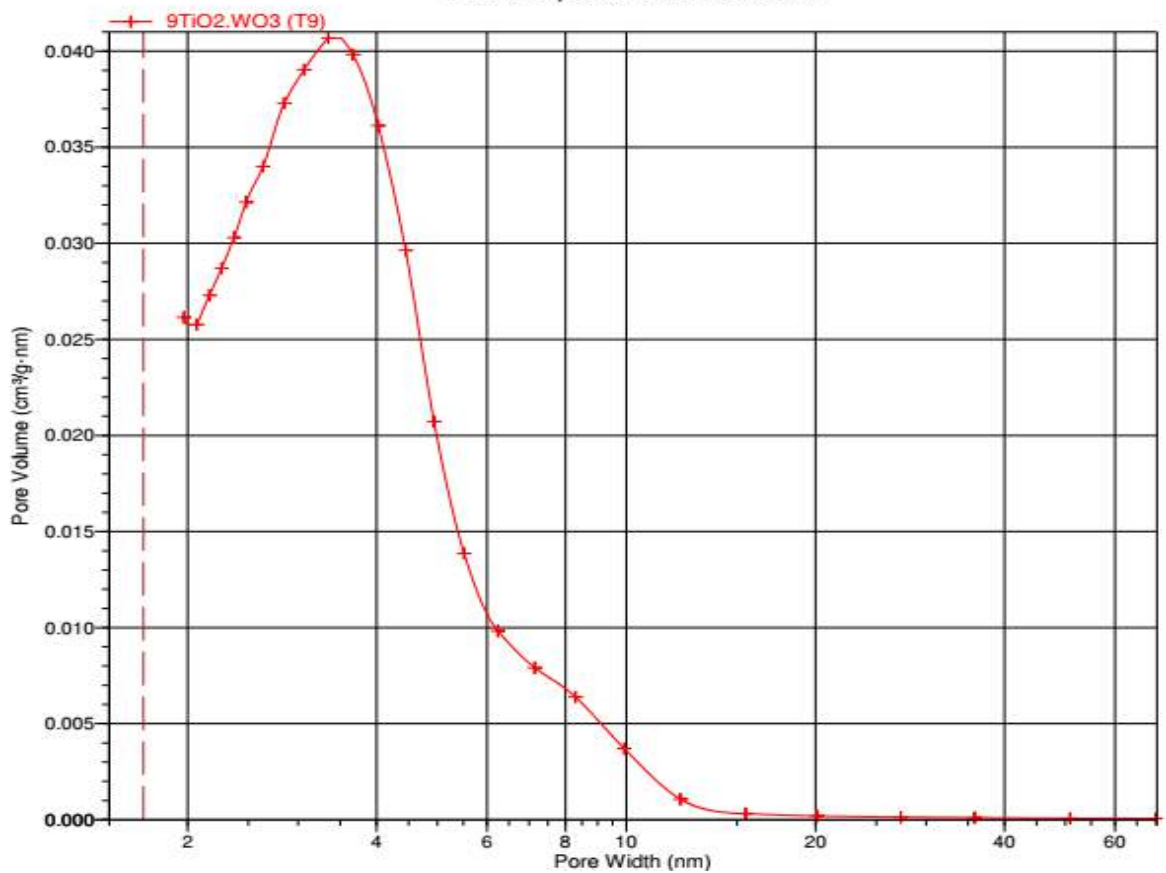
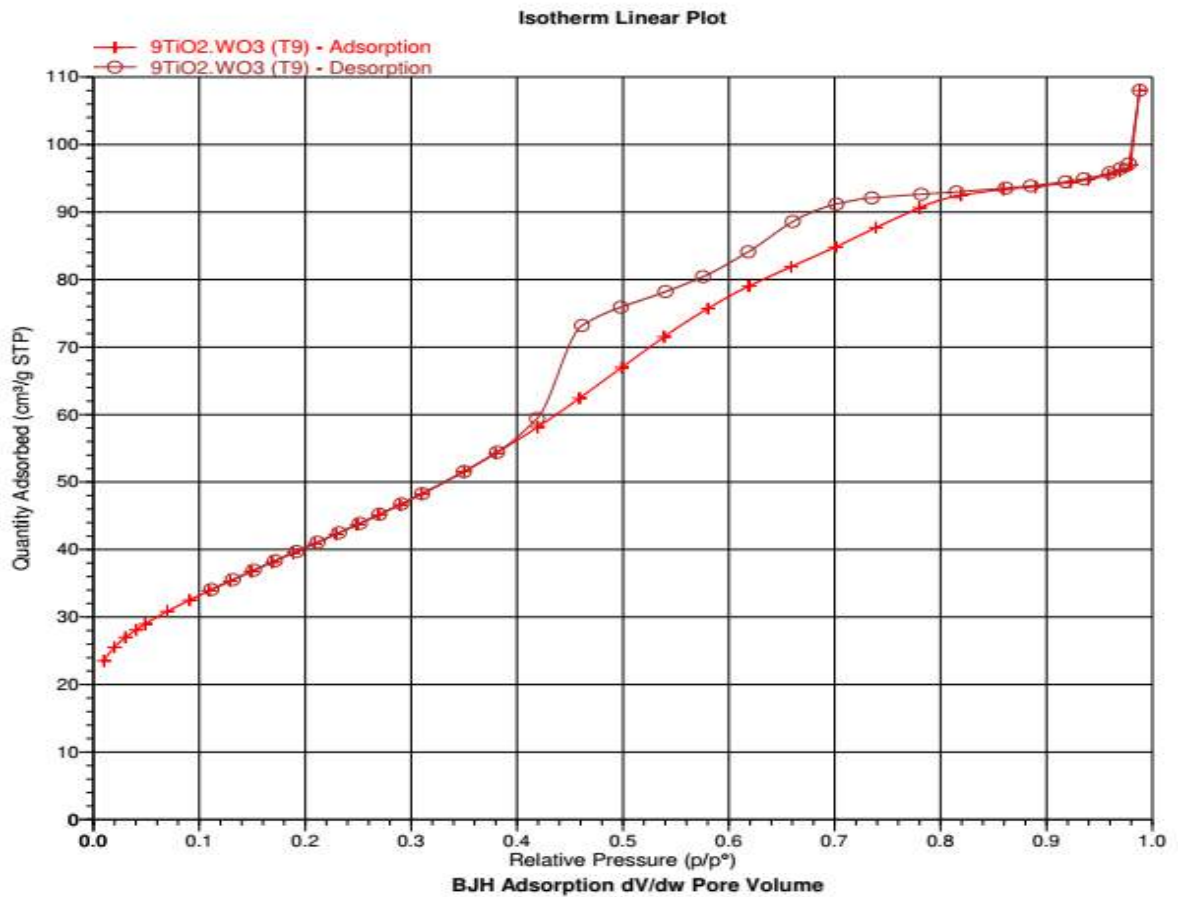


C. PHỔ HẤP PHỤ - GIẢI HẤP N₂(BET)

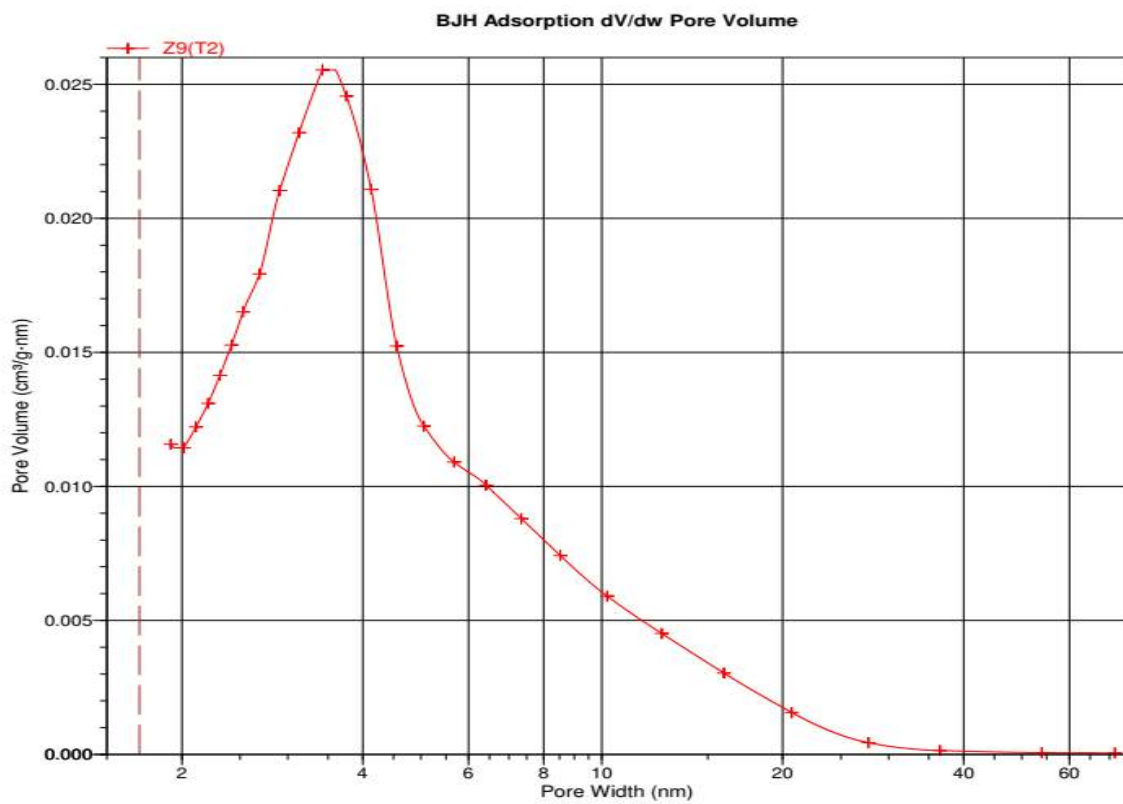
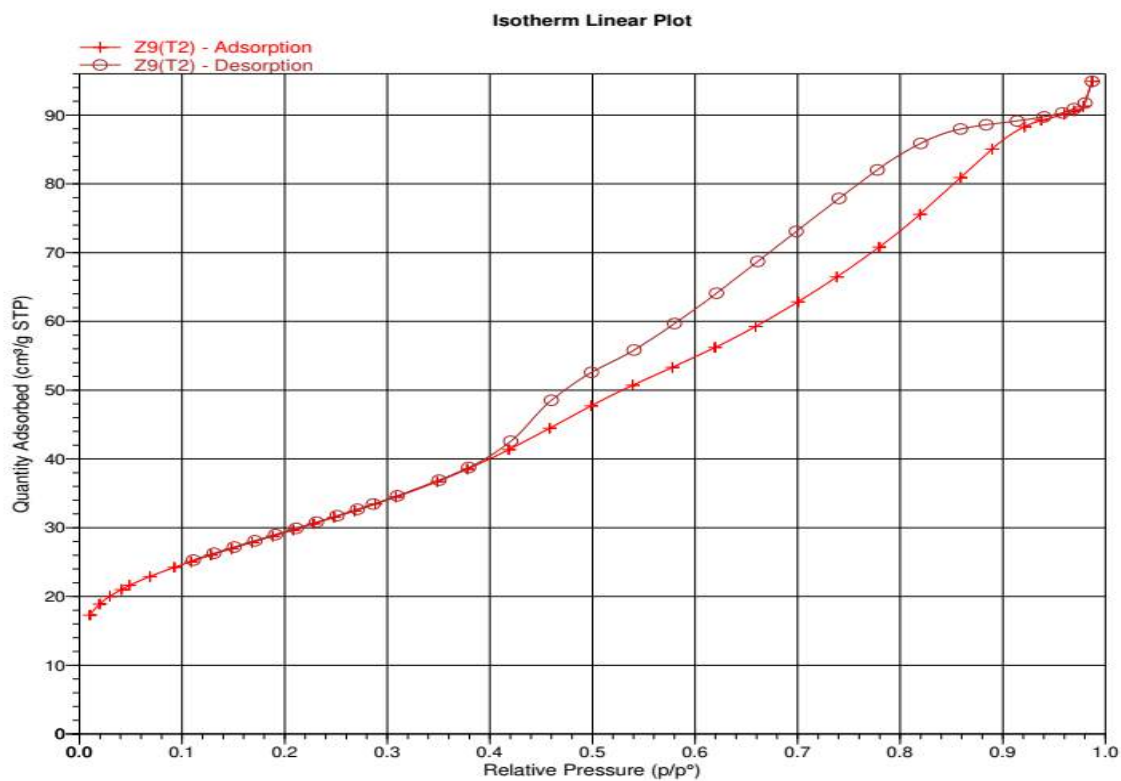
1. PHỔ HẤP PHỤ - GIẢI HẤP N₂ CỦA Si₉W₁



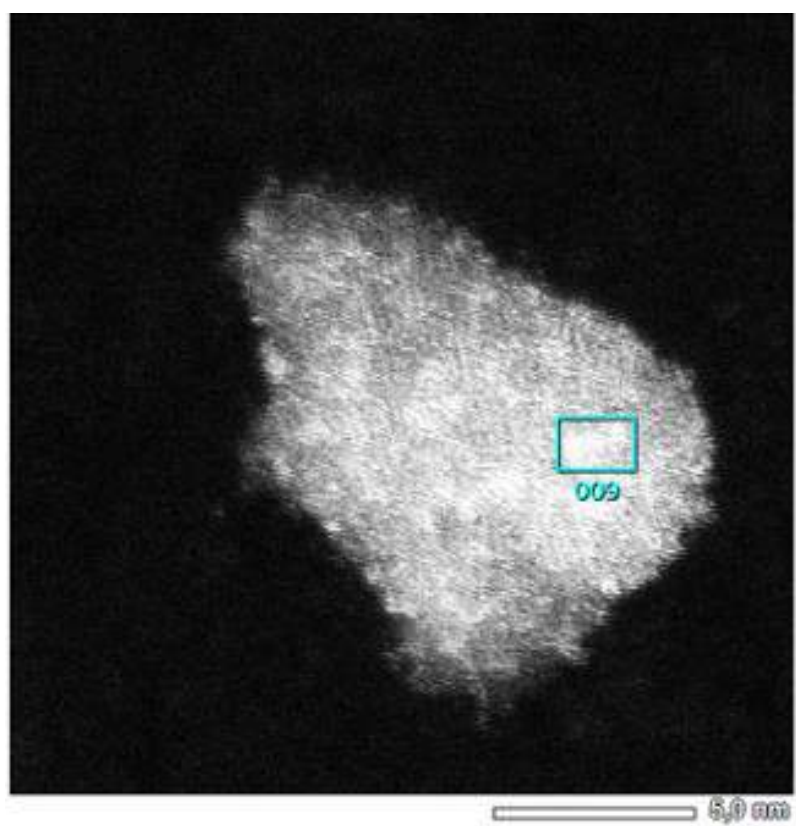
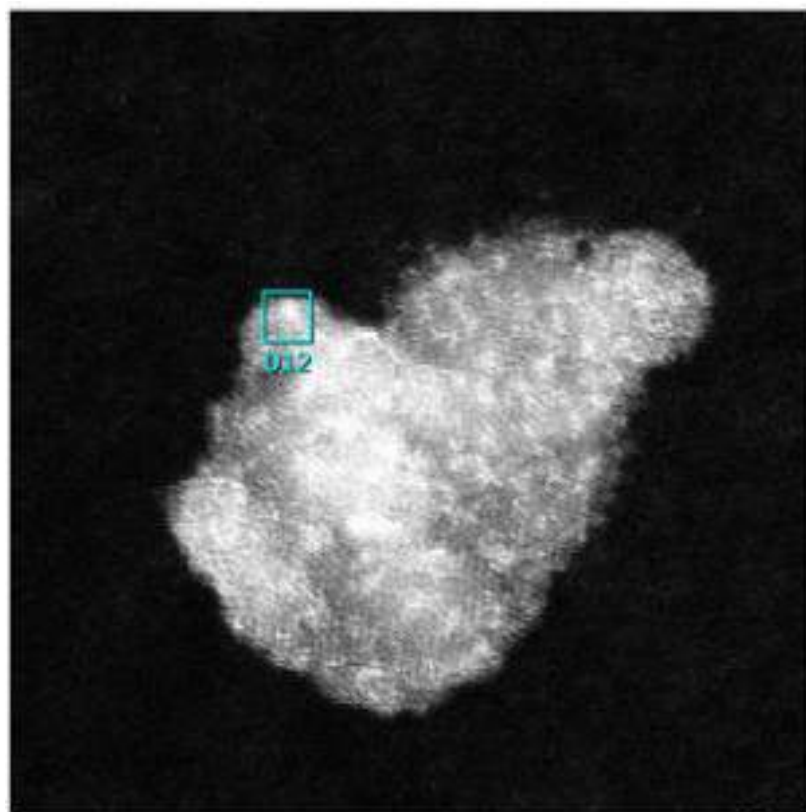
2. PHỔ HẤP PHỤ - GIẢI HẤP N₂ CỦA Ti₉W₁



3. PHỔ HẤP PHỤ - GIẢI HẤP N₂ CỦA Zr₉W₁

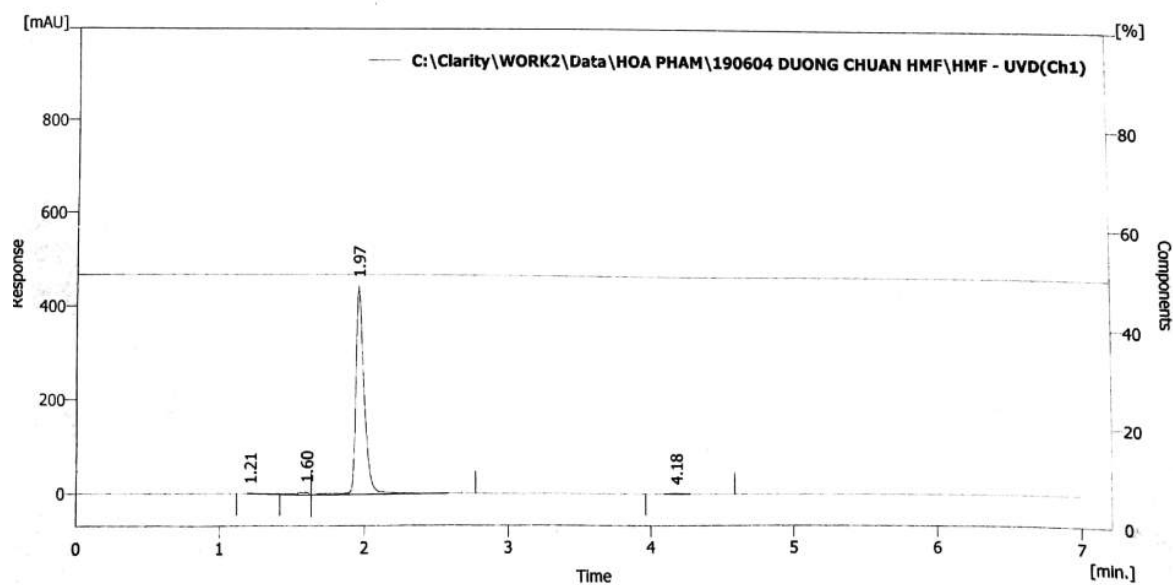


D. ẢNH STEM-HAADF CỦA Zr_9W_1



E. KẾT QUẢ HPLC CỦA MỘT SỐ CHẤT

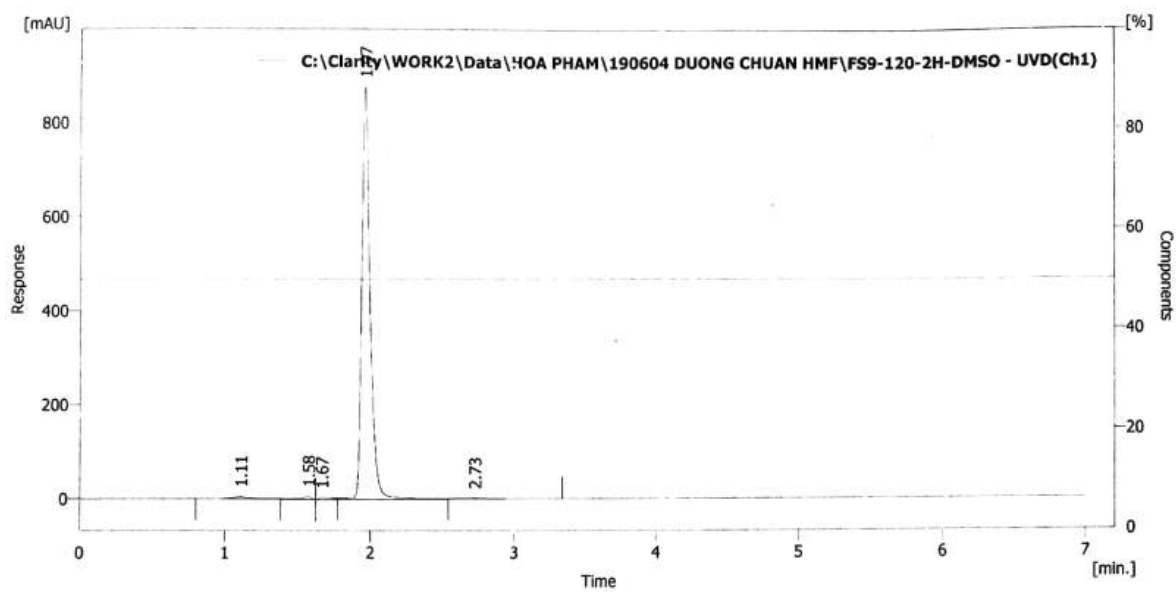
1. KẾT QUẢ HPLC CỦA 5-HMF TIÊU CHUẨN



2. KẾT QUẢ HPLC CỦA Si₉W₁

6/13/2019 11:16 AM Chromatogram C:\Clarity\WORK2\Data\HOA PHAM\190604 DUONG CHUAN HMF\FS9-120-2H-DMSO.PRM

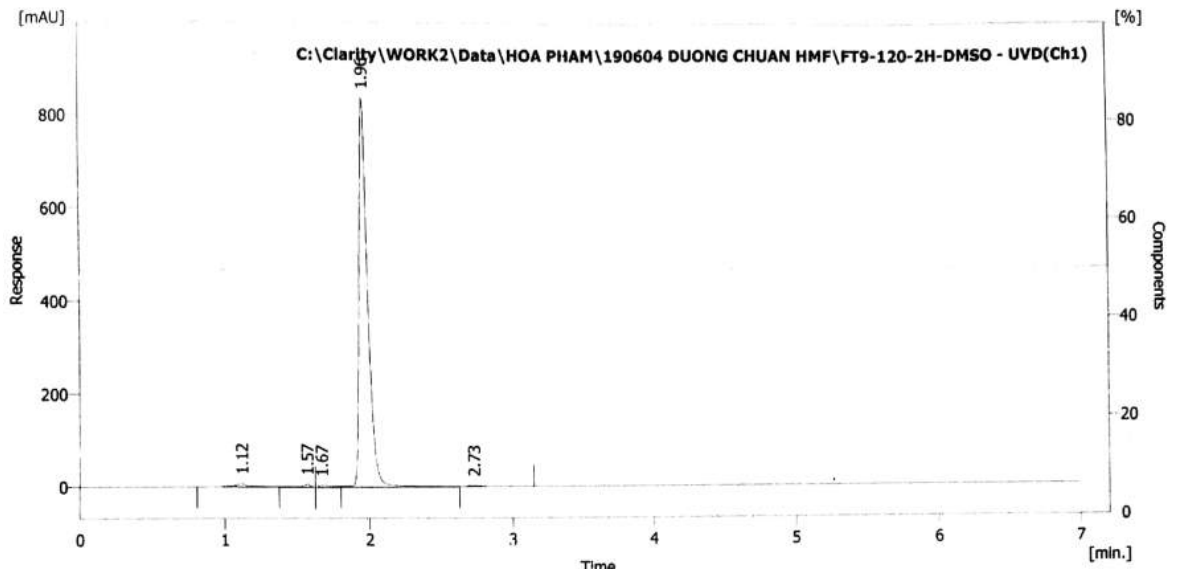
Page 2 of 4



3. KẾT QUẢ HPLC CỦA Ti_9W_1

6/13/2019 11:17 AM Chromatogram C:\Clarity\WORK2\Data\HOA PHAM\190604 DUONG CHUAN HMF\FT9-120-2H-DMSO.PRM

Page 2 of 4



4. KẾT QUẢ HPLC CỦA Zr_9W_1

6/13/2019 11:12 AM Chromatogram C:\Clarity\WORK2\Data\HOA PHAM\190604 DUONG CHUAN HMF\FZ9-120-2H-DMSO.PRM

Page 2 of 4

