

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

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội, 2023

Công trình được hoàn thành tại:
Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. Nguyễn Thanh Bình

Trường Đại học Khoa học tự nhiên

Đại học Quốc Gia Hà Nội

2. TS. Đặng Thị Thúy Hạnh

Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

Phản biện:

1. PGS.TS. Đoàn Thị Mai Hương

Viện Hóa sinh biển

Viện Hàn lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam

2. TSKH. Đặng Thanh Tuấn

Trường Đại học Khoa học tự nhiên

Đại học Quốc Gia Hà Nội

3. PGS. TS. Trần Thị Phương Thảo

Viện Hóa học

Viện Hàn lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam

A- GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của đề tài

Ngày nay, cellulose có nguồn gốc từ rơm rạ, bã mía, các cây trồng không cho lương thực có sẵn, rẻ tiền là nguồn nguyên liệu để sản xuất ra các sản phẩm nhiên liệu tái tạo hoặc các hóa chất khác. 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). 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 tùy thuộc vào chất xúc tác và điều kiện phản ứng.

Quá trình tổng hợp 5-HMF từ fructose xảy ra thông qua phản ứng khử nước có hoặc không có chất xúc tác acid. Tính acid của chất xúc tác đóng một vai trò quan trọng đối với phản ứng khử fructose. 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 đặc biệt là độ chọn lọc sản phẩm. Gần đây, 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. 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 Si-O-W, Ti-O-W, Zr-O-W bằng phương pháp sol gel và ứng dụng cho phản ứng tạo 5-hydroxymethylfurfural (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.

Với định hướng nghiên cứu tổng hợp xúc tác oxide dị thể bằng phương pháp sol gel, và ứng dụng cho phản ứng trên, chúng tôi hi vọng sẽ dễ dàng thay đổi tỉ lệ mol Me:W (Me: Si, Ti, Zr) và sẽ tổng hợp được oxide WO_3 phân tán tốt hơn trong hỗn hợp, nhằm nâng cao hiệu quả của xúc tác đối với phản ứng tạo 5-HMF từ fructose. Mặt khác, theo các tài liệu đã công bố gần đây, hiện nay hướng tổng hợp hệ các xúc tác trên

theo phương pháp sol gel vẫn chưa được nghiên cứu nhiều, chưa nghiên cứu đầy đủ về tỉ lệ mol Me:W (Me: Si, Ti, Zr) và ứng dụng của chúng cho phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF còn rất hạn chế. Vì vậy, trong luận án này chúng tôi hi vọng sẽ góp phần làm phong phú thêm các kết quả nghiên cứu về các hệ xúc tác acid rắn Me-O-W (Me: Si, Ti, Zr) bằng phương pháp sol gel với các tỉ lệ mol Me:W (Me: Si, Ti, Zr) khác nhau.

2. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của luận án

Luận án hướng tới mục tiêu nghiên cứu tổng hợp xúc tác acid rắn Me-O-W (Me: Si, Ti, Zr) bằng phương pháp sol gel với các tỉ lệ mol Me:W (Me: Si, Ti, Zr) khác nhau và ứng dụng cho phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Để đạt được mục tiêu, luận án tập trung thực hiện các nội dung nghiên cứu chính sau:

- Nghiên cứu tổng hợp xúc tác Me-O-W (Me: Si, Ti, Zr) bằng phương pháp sol gel với các tỉ lệ mol Me:W (Me: Si, Ti, Zr) khác nhau và xác định các đặc trưng hình thái học, cấu trúc của chúng.
- Nghiên cứu tổng hợp xúc tác MeO_2/WO_x (Me: Si, Ti, Zr) bằng phương pháp ngâm tẩm và xác định các đặc trưng hình thái học, cấu trúc của chúng để so sánh với các oxide trên.
- Đánh giá hiệu quả của các chất xúc tác đối với phản ứng tách nước fructose thành 5-HMF nhằm so sánh tìm ra các chất xúc tác cho hiệu suất tạo 5-HMF cao nhất đối với mỗi hệ xúc tác trên.
- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng như nhiệt độ phản ứng, thời gian, nồng độ fructose ban đầu.
- So sánh hiệu quả của các chất xúc tác trên với các chất xúc tác MeO_2/WO_x (Me: Si, Ti, Zr) được tổng hợp bằng phương pháp ngâm tẩm nhằm làm nổi bật hiệu quả của phương pháp tổng hợp xúc tác bằng phương pháp sol gel.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Phương pháp sol gel để tổng hợp xúc tác Me-O-W (Me: Si, Ti, Zr) với các tỉ lệ mol khác nhau góp phần làm phong phú thêm các phương pháp tổng hợp xúc tác acid rắn cho phản ứng tạo 5-HMF từ fructose. Phương pháp tổng hợp này dễ thực hiện và mang lại hiệu suất tạo 5-HMF cao, có thể lên tới 95,8%, điều đó cho thấy tính ưu việt của xúc tác so với các loại xúc tác acid dị thể khác.

Phản ứng tạo 5-HMF từ nguyên liệu ban đầu fructose cũng góp phần định hướng cho mục tiêu xa hơn là đi từ các nguyên liệu khác có nguồn gốc từ sinh khối như glucose, cellulose, nhằm tạo ra những sản phẩm sinh học có giá trị.

4. Đóng góp mới của luận án

- Các chất xúc tác kiểu oxit hỗn hợp Me-O-W (Me: Zr, Ti, Si) 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 $ZrOCl_2$.
- Đã nghiên cứu một cách có hệ thống chuyển hóa fructose thành HMF trên xúc tác Me-O-W. 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, chỉ đạt 81,6%. Đây cũng là kết quả nổi trội so với các kết quả nghiên cứu khác. Nghiên cứu đã chỉ ra điều kiện tối ưu là cho phản ứng là: nhiệt độ phản ứng 120°C, thời gian phản ứng 2, 5% (kl) fructose trong dung môi DMSO với sự có mặt của 100 mg xúc tác.
- 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 . Đây được xem là dạng cấu trúc chứa các tâm hoạt tính chủ yếu cho xúc tác trên cơ sở WO_x . Kết quả này được thể hiện rõ nét khi có sự tăng nhanh hoạt tính của vật liệu xúc tác Me-O-W khi tỉ lệ mol W:Me ở giá trị nhỏ. Đồng thời, nội dung nghiên cứu cũng đã chỉ ra ưu điểm về sự thuận lợi hình thành các pha nanocluster trên nền oxit so với phương pháp tẩm thông thường.

5. Cấu trúc của luận án

Luận án gồm 130 trang, 17 bảng, 80 hình vẽ và đồ thị, được phân bố thành các phần gồm: Mở đầu - 2 trang; Tổng quan lý thuyết - 40 trang; Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu - 8 trang; Kết quả và thảo luận - 51 trang; Kết luận - 2 trang; Những đóng góp mới của luận án - 1 trang; Danh mục các công trình đã công bố - 2 trang; Tài liệu tham khảo - 11 trang (138 tài liệu tham khảo); Phụ lục - 13 trang.

B- NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

Chương này trình bày tổng quan về fructose và 5-HMF, các quá trình tổng hợp 5-HMF từ các nguồn nguyên liệu khác nhau và những yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp. Tổng quan cũng giới thiệu chung về xúc tác acid dị thể cho tổng hợp 5-HMF, xúc tác trên cơ sở WO_3 , trên cơ sở các oxide riêng lẻ và tổng quan về vật liệu oxide hỗn hợp Me-O-W (Me: Si, Ti, Zr). Một số phương pháp tổng hợp xúc tác như phương pháp sol gel, phương pháp ngâm tẩm,...

CHƯƠNG 3. THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng đều đạt độ tinh khiết phân tích: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 99% (Trung Quốc), $Ti(OC_4H_9)_4$ 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).

2.2. Các quy trình tổng hợp vật liệu

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

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 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Ti(C_4H_9O)_4$, $Si(C_2H_5O)_4$ 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.

Các vật liệu xúc tác Me-O-W hay $Me_xW_{10-x}O_y$ có tỉ lệ mol $Me/W=x/(10-x)$, 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 .

2.2.2. 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: 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. Hỗn hợp được sấy ở $40-60^\circ C$ trong 24h để làm bay hơi dung môi. Nung chất rắn ở $400^\circ C$ 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.

2.3. 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 $70^\circ C$ 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.

2.4. Các phương pháp đặc trưng đánh giá tính chất vật liệu

Các đặc trưng cấu trúc và hình thái của vật liệu xúc tác được xác định thông qua các phương pháp vật lý hiện đại như: XRD, FTIR, SEM, TEM, STEM-HAADF, BET, TPD-NH₃, XPS.

2.5. Đánh giá hiệu suất chuyển hóa của xúc tác

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: cho 100 mg xúc tác vào bình phản ứng và hoạt hóa ở 120°C trong dòng khí N₂ trong 1h (200 ml/phút). Tiếp theo 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. Làm lạnh nhanh dung dịch sau phản ứng bằng nước lạnh. 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.

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

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

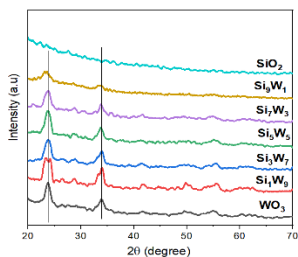
Trong đó, nồng độ 5-HMF thu được (*ppm*) được xác định theo phương pháp ngoại suy đường chuẩn, bằng cách đo phổ sắc kí lỏng hiệu năng cao HPLC các dung dịch sau phản ứng khử nước của fructose thành 5-HMF.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Vật liệu xúc tác Si-O-W

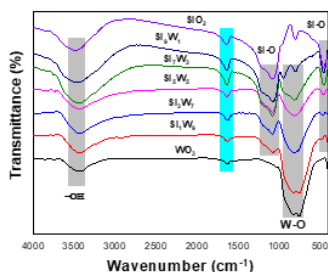
3.1.1. Kết quả đặc trưng của vật liệu Si-O-W

Để xác định nhiệt độ hình thành oxide, phương pháp phân tích nhiệt TGA được sử dụng cho mẫu Si₅W₅. Nhiệt độ nung tối thiểu được chọn là 400°C.



Hình 0.1. Giải đồ XRD của WO_3 , SiO_2 và Si-O-W

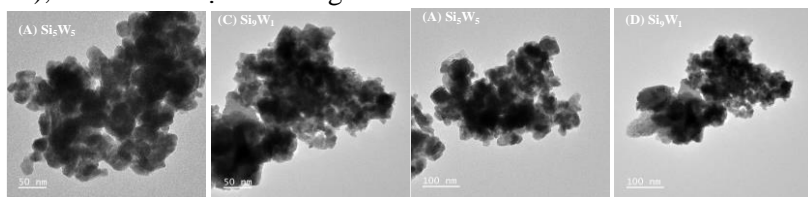
Phổ FTIR của tất cả các mẫu đều xuất hiện các tín hiệu ở 3500 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm $-OH$ trong các phân tử nước hấp phụ trên bề mặt xúc tác và tín hiệu ở 1646 cm^{-1} được gán cho dao động biến dạng của các nhóm $Si-OH$. Mẫu WO_3 cho các cực đại hấp thụ ở các số sóng $931, 822, 764\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các dao động của liên kết $W-O$.



Hình 0.2. Phổ FTIR của SiO_2 , WO_3 và Si-O-W

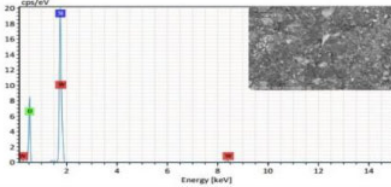
Trên phổ IR của SiO_2 có các dao động của các nhóm $Si-O$ ở số sóng $1224, 1084\text{ cm}^{-1}$. Dao động ở số sóng 804 cm^{-1} được gán cho dao động uốn cong của các nhóm $Si-O-Si$. Dao động ở số sóng 462 cm^{-1} được gán cho dao động biến dạng của các nhóm $Si-O$. Phổ FTIR của hỗn hợp oxide Si-O-W cho thấy sự chồng chập của các cực đại hấp thụ của các dao động của nhóm $Si-O$ và $W-O$.

Ảnh TEM của vật liệu Si_5W_5 và Si_9W_1 (hình 3.3) cho thấy các vật liệu Si-O-W có dạng hình cầu, các hạt có kích thước nhỏ ($20-30\text{ nm}$), kích thước hạt khá đồng nhất.



Hình 0.3. 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

Kết quả phân tích nguyên tố được trình bày trên hình 3.4 và Bảng 3.1. 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 bằng 32.95/3.33, tức là xấp xỉ bằng tỷ lệ 9 /1 cho thấy chất xúc tác Si_9W_1 đã được tổng hợp đúng tỷ lệ.

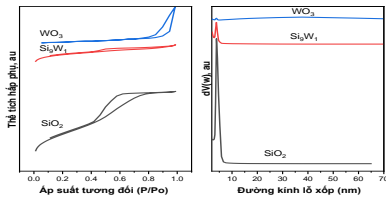


Hình 0.4. Kết quả đo SEM- EDX mẫu Si_9W_1

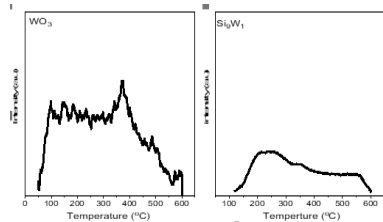
Bảng 0.1. Thành phần mẫu xúc tác Si_9W_1

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

Hình 3.5 cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của mẫu Si_9W_1 thuộc loại IV, phân loại theo IUPAC. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 ở tỷ 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.



Hình 0.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 và đường phân bố mao quản của Si_9W_1



Hình 0.6. Giải đồ TPD- NH_3 của vật liệu WO_3 và Si-O-W

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 WO_3 .

Đường giải hấp phụ TPD- NH_3 của các mẫu W-O-Si được trình bày trong Hình 3.6. Giải đồ TPD- NH_3 được ghi lại ở nhiệt độ 50-600 $^\circ\text{C}$.

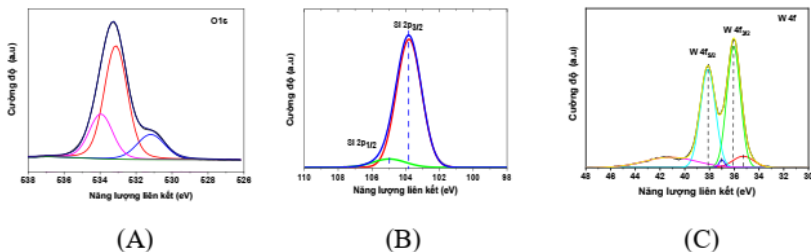
Vật liệu Si_9W_1 cho thấy dung lượng giải hấp phụ NH_3 cao hơn đáng kể so với mẫu WO_3 . Sự hiện diện của các cụm WO_3 phân tán tốt trên SiO_2 tạo ra số lượng cao hơn các vị trí có tính acid từ yếu đến trung bình và mạnh. Thực tế này cho thấy rằng việc đưa WO_3 vào cấu trúc SiO_2 dẫn đến sự gia tăng đáng kể nồng độ của các tâm acid trung bình

và acid yếu, góp phần cải thiện hoạt tính của chất xúc tác. 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.

Bảng 0.2. Kết quả đo Hấp phụ - giải hấp N_2 và TDP- NH_3 của các mẫu WO_3 và Si_9W_1

Vật liệu	SBET (m^2/g)	V lỗ xốp (cm^3/g)	DBJH (nm)	NH_3 (mmol/gxúc 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_9W_1	173,4	0,046	4,33	0,287	0,424	0,074	0,785

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.

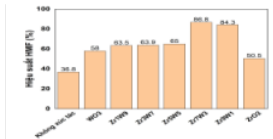


Hình 0.7. Phổ XPS của O1s(A); Si 2p (B) và W4f (C) của Si_9W_1

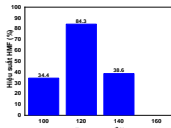
Trong hình 3.7A, phổ O1s của vật liệu Si_9W_1 xuất hiện hai cường độ đỉnh cực đại ở các năng lượng liên kết 531,17; 533,09 và 533,97 eV có thể được gán cho oxi trong các liên kết Me-O (Si-O và W-O) và liên kết O_2^- bị hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác. Phổ XPS phân giải cao của Si 2p của vật liệu Si-O-W (Hình 3.7B) 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 3.7C) cho thấy các tín hiệu ở 35,28; 37 eV tương ứng với $W4f_{7/2}$ 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 ($W^{5+}-OH$) thay vì các tâm acid Lewis ($W^{6+}=O$). Các tâm acid

Bronsted được xem đóng vai trò chủ yếu trong quá trình tách nước của phân tử fructose thành 5-HMF.

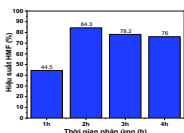
3.1.2. Đánh giá hoạt tính của chất xúc tác Si-O-W



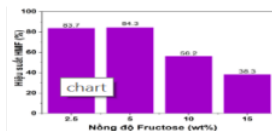
Hình 0.8. Ảnh hưởng của hệ chất xúc tác Si-O-W đến hiệu suất hình thành 5-HMF



Hình 0.9. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hình thành 5-HMF trên Si₉W₁



Hình 0.10. Ảnh hưởng của thời gian



Hình 0.11. Ảnh hưởng của nồng độ fructose

Hiệu quả của các chất xúc tác Si-O-W và ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF được trình bày trên hình 3.8 và 3.9. Trong hình 3.8 dễ nhận thấy 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%, cao hơn nhiều so với phản ứng không dùng xúc tác. Với góc nhìn về hiệu suất 5-HMF và về hiệu quả kinh tế thì mẫu Si₉W₁ đã được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Vật liệu Si₉W₁ được sử dụng làm chất xúc tác để chuyển hóa fructose thành 5-HMF khi khảo sát các điều kiện phản ứng khác nhau như: nhiệt độ, thời gian phản ứng, nồng độ fructose, dung môi phản ứng là dimethylsulfoxide (DMSO).

Điều kiện phản ứng tối ưu cho phản ứng tạo 5-HMF từ fructose trên hệ xúc tác Si-O-W là: nhiệt độ phản ứng 120°C, thời gian phản ứng 2h, nồng độ fructose ban đầu 5% về khối lượng.

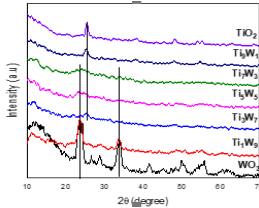
Khi tăng thời gian hoặc nồng độ fructose thì hiệu suất đều giảm, có thể là do 5-HMF được hình thành trong quá trình phản ứng tiếp tục

được thủy phân thành acid levulinic (LA) và acid formic (FA), hoặc do tốc độ chuyển hóa 5-HMF thành humin cao hơn tốc độ phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Chất xúc tác có thể tái sử dụng 3 lần với hiệu suất tạo sản phẩm HMF hầu như không thay đổi nhiều. Điều này chứng tỏ xúc tác Si_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.

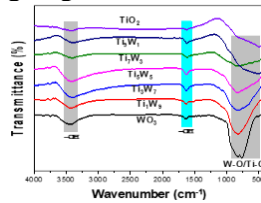
3.2. Vật liệu xúc tác Ti-O-W

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

Kết quả XRD của các mẫu TiO_2 , WO_3 và Ti-O-W được trình bày ở Hình 3.12. Trong Hình 3.12, các pic ở góc $2\theta \sim 23,1; 26,4; 28,6; 33,4; 33,5; 41,3; 49,7$ và $55,6^\circ$ với cường độ lớn đặc trưng cho cấu trúc pha monoclinic của WO_3 trong mẫu tương ứng và Ti_1W_9 .



Hình 0.12. Giải đồ XRD của WO_3 , TiO_2 và Ti-O-W

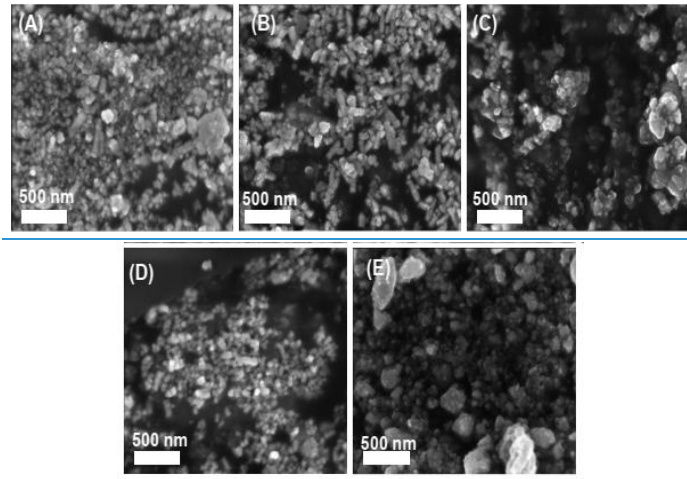


Hình 0.13. Phổ FTIR của WO_3 , TiO_2 và Ti-O-W

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° . Trên các giải đồ nhiễu xạ XRD của các oxit hỗn hợp $\text{Ti}_x\text{W}_{10-x}$, cho thấy sự chồng chập của các cực đại nhiễu xạ giữa hai pha WO_3 và TiO_2 .

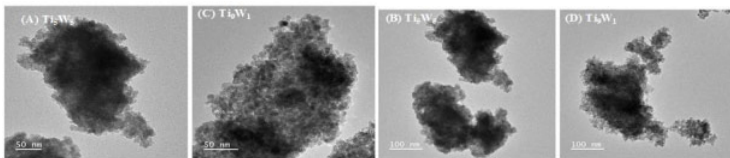
Giải đồ FTIR Hình 3.13, các dao động ở $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động các nhóm --OH do các phân tử nước bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Tần số ở số sóng 1626 cm^{-1} là dao động uốn của nhóm --OH trong phân tử nước. Phổ hồng ngoại FTIR của mẫu WO_3 cho các cực đại hấp thụ ở các số sóng $931, 822, 764\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các dao động của liên kết W--O . Dao động ở số sóng $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết Ti--O của pha TiO_2 . 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 .

Ảnh SEM của vật liệu TiO_2 và Ti-O-W được trình bày ở Hình 3.14 cho thấy các vật liệu Ti-O-W có sự kết khối với hình dạng cơ bản là hình cầu, kích thước khá đồng nhất.



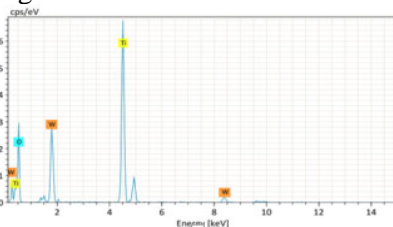
Hình 0.14. Ảnh SEM của vật liệu Ti-O-W Ti_1W_9 , (B) Ti_3W_7 , (C) Ti_5W_5 , (D) Ti_7W_3 , và (E) Ti_9W_1

Trong Hình 3.15, 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 0.15. Ảnh TEM của vật liệu Ti-O-W, (A), (B) Ti_5W_5 và (C), (D) Ti_9W_1

Kết quả phân tích nguyên tố được trình bày trên hình 3.16 và Bảng 3.3.



Bảng 0.3. Thành phần mẫu xúc tác Ti_9W_1

Hình 0.16. Phổ SEM- EDX mẫu Ti_9W_1

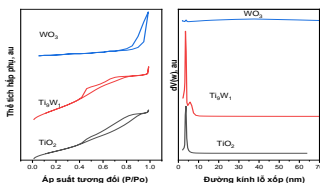
Thành phần	%Khối lượng	%Nguyên tử
O	26,44	60,83
Ti	46,46	35,73
W	17,18	3,44

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 tỉ lệ 9/1 cho thấy chất xúc tác Si_9W_1 đã được tổng hợp đúng tỉ lệ.

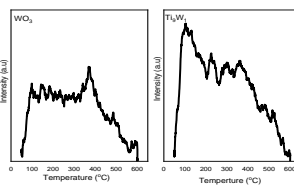
Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 và đường phân bố kích thước lỗ của vật liệu Ti-O-W được trình bày ở Hình 3.17, Giảm đồ TPD- NH_3 của WO_3 và Ti_9W_1 được trình bày ở Hình 3.18.

Hình 3.17 và bảng 3.4 cho thấy 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.

Vật liệu Ti_9W_1 trên Hình 3.18 và Bảng 3.4 cho thấy dung lượng giải hấp phụ NH_3 cao hơn đáng kể so với mẫu WO_3 . Sự hiện diện của các cụm WO_3 phân tán tốt trên TiO_2 tạo ra số lượng cao hơn các vị trí có tính acid từ yếu-trung bình đến mạnh. Kết quả này cho thấy rằng việc đưa WO_3 vào cấu trúc TiO_2 dẫn đến sự gia tăng đáng kể nồng độ của các tâm acid, góp phần cải thiện hoạt tính của chất xúc tác.



Hình 0.17. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 của WO_3 , Ti_9W_1 và TiO_2

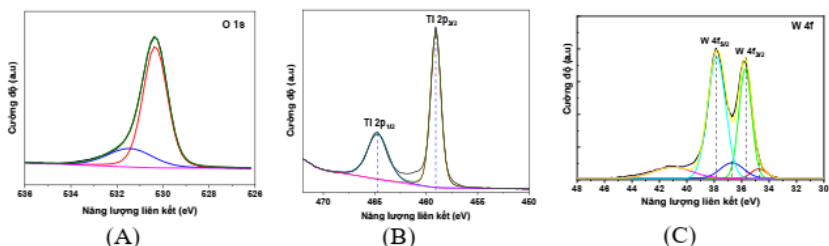


Hình 0.18. Giảm đồ TPD- NH_3 của WO_3 và Ti_9W_1

Bảng 0.4. Lượng NH_3 giải hấp ở các nhiệt độ khác nhau của các mẫu WO_3 và Ti_9W_1

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 binh (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

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

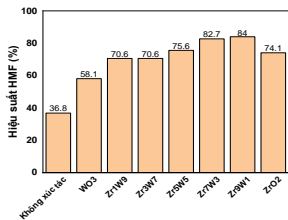


Hình 0.19. Phổ XPS của O1s (A); Ti2p (B) và W4f (C) của Ti₉W₁

Trong Hình 3.19 giới thiệu phổ phân giải cao W4f (38 eV), Ti2p (460 eV), và O1s (533 eV). Trong hình 3.19A, 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 3.19B) cho thấy các tín hiệu ở 459,08 eV và 464,74 eV liên quan đến Ti2p. Tương tự, phổ độ phân giải cao của W4f của vật liệu W-O-Ti (Hình 3.19C) 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⁺.

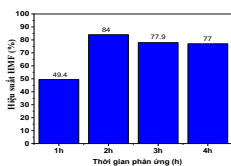
3.2.2. Đánh giá hoạt tính của chất xúc tác Ti-O-W

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 3.20.

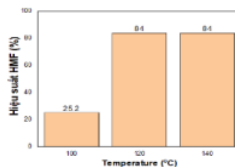


Hình 0.20. Ảnh hưởng của tỷ lệ W:Ti trong chất xúc tác Ti-O-W đến hiệu suất hình thành sản phẩm 5-HMF

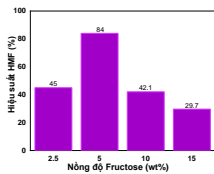
Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng tạo 5-HMF từ fructose trên xúc tác Ti₉W₁ trong dung môi DMSO gồm: nhiệt độ, thời gian, nồng độ.



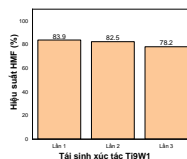
Hình 0.21. Ảnh hưởng của thời gian



Hình 0.22. Ảnh hưởng của nhiệt độ



Hình 0.23. Ảnh hưởng của nồng độ



Hình 0.24. Độ bền của chất xúc tác Ti₉W₁

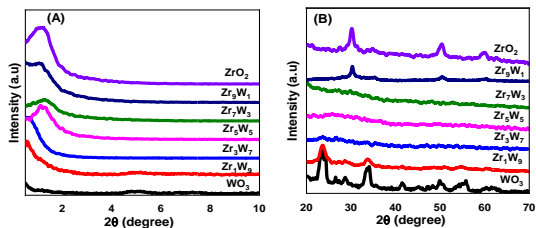
Điều kiện phản ứng tối ưu cho phản ứng tạo 5-HMF từ fructose trên hệ xúc tác Si-O-W là: nhiệt độ phản ứng 120°C, thời gian phản ứng 2h, nồng độ fructose ban đầu 5% về khối lượng.

Chất xúc tác đạt hiệu quả cao, bền vững sau 3 lần tái sử dụng.

3.3. Vật liệu xúc tác Zr-O-W

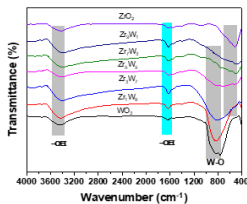
3.3.1. Kết quả đặc trưng của vật liệu Zr-O-W

Cũng tương tự như các hệ xúc tác Si-O-W và Ti-O-W, để tạo pha oxide Zr-O-W, nhiệt độ nung tối thiểu dự kiến là 400°C. Kết quả XRD của ZrO₂, WO₃ và Zr-O-W được trình bày ở Hình 3.25.



Hình 0.25. Giải đồ XRD góc hẹp (A) và góc rộng (B) của các mẫu vật liệu WO_3 , ZrO_2 và $Zr-O-W$

Trong Hình 3.25A, giải đồ XRD góc hẹp của các mẫu vật liệu Zr_3W_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. Giải đồ XRD góc rộng (Hình 3.25B) 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 . 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. 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 $55,6^\circ$. Ngoài ra, giải đồ XRD của oxide hỗn hợp ZrO_2 và WO_3 (Zr_3W_7 , Zr_3W_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 Zr_xW_{10-x} ($x: 3,5,7,9$) tồn tại dưới dạng vi tinh thể và cấu trúc vô định hình.



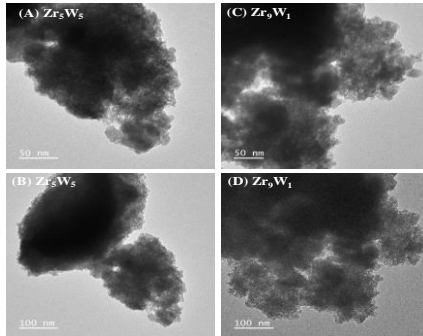
Hình 0.26. Phổ FTIR của ZrO_2 , WO_3 và $Zr-O-W$

Các dao động ở số sóng $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động của các nhóm $-OH$, do các phân tử nước bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Phổ FTIR của mẫu ZrO_2 có cực đại hấp thụ ở vùng số sóng $400 - 800\text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động của liên kết $Zr-O$. 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 $W-O$. Phổ FTIR của hỗn hợp oxide cho thấy sự chồng chập của các cực đại hấp thụ của các liên kết $Zr-O$ và $W-O$ trong mẫu.

Trong Hình 3.27, ảnh TEM của vật liệu $Zr-O-W$ có dạng hình cầu, các hạt có kích thước nhỏ ($5-10\text{ nm}$), khá đồng nhất. Hình ảnh TEM

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.

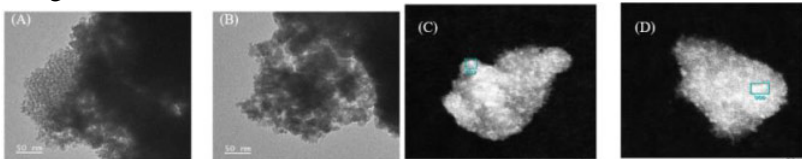
Kết quả này dường như phù hợp với mẫu XRD góc rộng của nó được quan sát thấy khi mẫu có độ tinh thể kém của pha tứ diện ZrO_2 . Để làm rõ hơn cấu trúc vi tế bề mặt của chất xúc tác, ảnh HAADF cũng được thực hiện trên chất xúc tác Zr_9W_1 . Người ta nhận thấy rằng có các chấm sáng hoặc vùng sáng ở kích thước nano trên bề mặt mẫu, tương ứng với nanocluster WO_x được bao bọc bởi chất mang ZrO_2 thông qua liên kết cầu oxy.

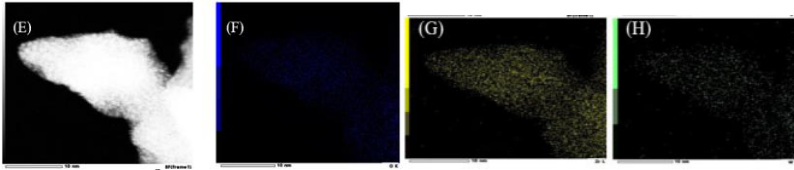


Hình 0.27. Ảnh TEM của các mẫu vật liệu Zr-O-W (A), (B) Zr_5W_5 và (C), (D) Zr_9W_1

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 có kích thước nano sáng quan sát được là do các cụm nano WO_x .

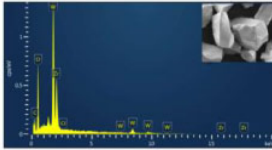
Hình ảnh STEM – mapping cho thấy W được phân bố đồng nhất trên bề mặt chất xúc tác. Điều này có thể khẳng định ưu điểm của phương pháp sol-gel trong nghiên cứu này cho phép tránh pha WO_x co cụm dạng hạt hoặc dạng polytungstate, làm giảm số lượng tâm xúc tác trong chất xúc tác trên cơ sở WO_x .





Hình 0.28. Ảnh TEM (A, B), HAADF(C,D) và STEM-MAPPING (E, F, G, H) của mẫu vật liệu Zr_9W_1

Các mẫu vật liệu Zr-O-W cũng được phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp SEM-EDS. Hình 3.29 trình bày kết quả EDS của mẫu vật liệu Zr_5W_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 đo bằng phương pháp EDS.

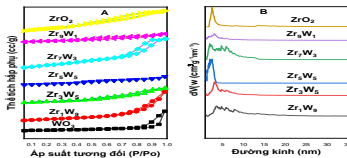


Hình 0.29. Kết quả đo SEM- EDX mẫu Zr_5W_5

Bảng 0.5. Tỉ lệ mol Zr/W của các vật liệu Zr-O-W

Mẫu	Tỉ lệ Zr/W (lý thuyết)	Tỷ lệ Zr/W (thực nghiệm)
Zr_5W_5	1,00	1,00
Zr_3W_7	0,49	0,43
Zr_1W_9	0,08	0,11

Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 và đường phân bố kích thước lỗ của vật liệu ZrO_2 và Zr-O-W được trình bày ở Hình 3.30. Diện tích bề mặt riêng (S_{BET}), thể tích mao quản (V_{pore}) và đường phân bố lỗ xốp của các mẫu ZrO_2 , WO_3 và Zr-O-W được thể hiện ở Bảng 3.6. 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 của các mầm tinh thể WO_3 .



Hình 0.30. (A) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2

Bảng 0.6. Các thông số hóa lý của ZrO_2 , WO_3 và Zr-O-W.

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

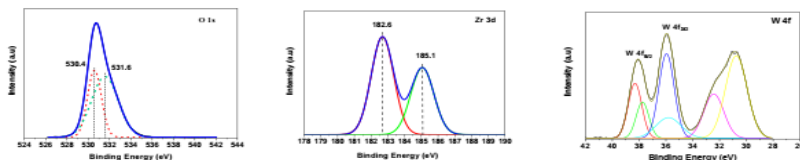
và (B) đường phân bố mao
quả của Zr-O-W

Bảng 0.7. Lượng NH₃ giải hấp ở các nhiệt độ khác nhau của WO₃, Zr₉W₁

Vật liệu	Lượng NH ₃ (mmol/gxúc 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

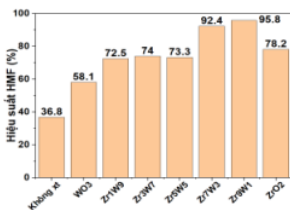
Trong Bảng 3.7 trình bày lượng NH₃ giải hấp phụ ở các nhiệt độ khác nhau của các mẫu WO₃ và Zr₉W₁. Bảng 3.7 cho thấy dung lượng giải hấp phụ NH₃ của Zr₉W₁ cao hơn đáng kể so với mẫu WO₃. Thực tế này cho thấy rằng việc đưa WO₃ vào cấu trúc ZrO₂ dẫn đến sự gia tăng đáng kể nồng độ của các tâm acid trung bình và acid yếu, góp phần cải thiện hoạt tính của chất xúc tác.

Phổ W4f XPS 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 W⁶⁺4f_{7/2}, W⁶⁺4f_{5/2} và 35,8;37,75 eV ứng với các obitan W⁵⁺4f_{7/2}, W⁵⁺4f_{5/2}. Điều đó cho thấy sự cùng tồn tại của các vị trí acid Lewis và Bronsted, tương ứng với các trạng thái oxy hóa W⁶⁺ và W⁵⁺.



Hình 0.31. Phổ XPS của O1s; Zr3d và W4f của mẫu Zr₉W₁.

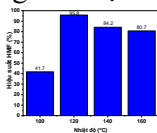
3.3.2. Đánh giá hoạt tính của hệ chất xúc tác Zr-O-W



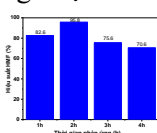
Hình 0.32. Ảnh hưởng của tỷ lệ Zr-O-W đến hiệu suất tạo 5-HMF

Hình 3.32 cho thấy khi giảm hàm lượng WO₃ trên chất mang ZrO₂ hiệu suất tạo 5-HMF tăng rõ rệt. 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. Một lượng nhỏ WO₃ phân tán tốt trên bề mặt của ZrO₂ tạo nên hiện tượng cộng hưởng giữa hai yếu tố, làm cho hiệu suất tăng.

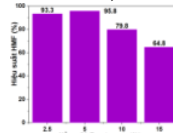
Hơn nữa, dạng tứ diện ZrO₂ liên kết với cấu trúc bát diện [WO₆] có thể tạo ra các khuyết tật dẫn đến tăng số lượng tâm acid bronsted. Từ các kết quả trên, có thể thấy sự kết hợp đồng thời các oxide kim loại ZrO₂ và WO₃ đã cải thiện hiệu suất phản ứng chuyển hóa fructose thành 5-HMF. Như vậy, chất xúc 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 về ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian, nồng độ đến hiệu suất phản ứng tạo 5-HMF từ fructose. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng được trình bày trên hình 3.33, 3.34, 3.35.



Hình 0.33. Ảnh hưởng của nhiệt độ

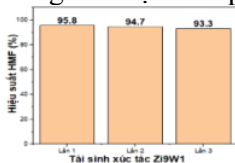


Hình 0.34. Ảnh hưởng của thời gian



Hình 0.35. Ảnh hưởng của nồng độ

Từ các hình trên cho thấy điều kiện khảo sát tối ưu là: 120°C, 2h, nồng độ fructose 5% về khối lượng. Thay đổi các điều kiện trên có thể dẫn tới gia tăng quá trình tạo humin, hoặc các sản phẩm phụ khác, do đó làm giảm hiệu suất phản ứng.



Hình 0.36. Độ bền của chất xúc tác Zr₉W₁ trong phản ứng tạo 5-HMF từ fructose

Hình 3.36 cho thấy sau 3 lần tái sử dụng hiệu suất tạo sản phẩm hầu như không thay đổi nhiều, vẫn xấp xỉ 95%. Điều này chứng tỏ xúc tác Zr₉W₁ 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.

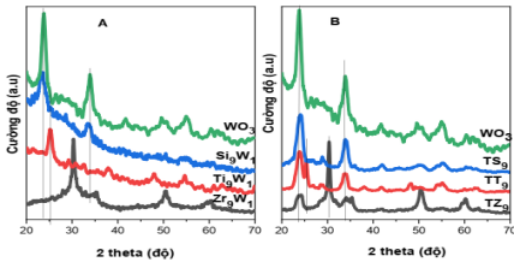
3.4. So sánh hiệu năng các vật liệu Me_9W_1 (Me: Si, Ti, Zr)

3.4.1. Giới thiệu chung

Các vật liệu xúc tác Me-O-W hay $\text{Me}_x\text{W}_{10-x}$ (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. 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 với các mẫu Me_9W_1 . Đó chính là ba mẫu vật liệu xúc tác điển hình của ba dãy oxide kim loại trên. Trong phần này chúng tôi trình bày sự khác biệt về các tính chất hình thái học, bề mặt của vật liệu Me_9W_1 dẫn đến sự khác nhau về hiệu suất phản ứng tổng hợp 5-HMF từ fructose.

3.4.2. Kết quả đặc trưng nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu Me_9W_1 (Me = Si, Ti, Zr).

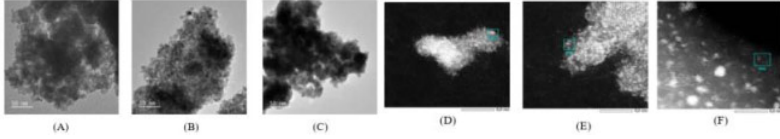
Các cấu trúc vi tinh thể của các vật liệu Si_9W_1 , Ti_9W_1 , Zr_9W_1 được thể hiện trên phổ nhiễu xạ tia X góc rộng. Trong hình 3.37A, phổ XRD của Si_9W_1 có các pic đặc trưng cho pha monoclinic của WO_3 , còn Ti_9W_1 và Zr_9W_1 đều chỉ thấy các pic đặc trưng cho pha anatase của TiO_2 và pha tetragonal của ZrO_2 trong hỗn hợp. Tuy nhiên cả ba mẫu TS9, TT9, TZ9 đều chế theo phương pháp ngâm tẩm (Hình 3.37B) đều có các pic đặc trưng cho pha monoclinic của WO_3 .



Hình 0.37. Giải đồ XRD góc rộng của Me_9W_1 (Me: Si, Ti, Zr) (A) và các mẫu vật liệu WO_3/MeO_2 so sánh (B)

Như vậy là với cùng tỉ lệ $\text{W}/\text{Me} = 1/9$, trong phương pháp ngâm tẩm, WO_3 chỉ phân tán được trên bề mặt của các chất mang MeO_2 (cũng được điều chế bằng phương pháp solgel ở trên).

3.4.3. Ảnh STEM-HAADF của vật liệu Me_9W_1 (M = Si, Ti, Zr).

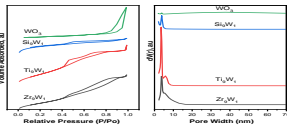


Hình 0.38. Ảnh STEM và STEM-HAADF của vật liệu Zr-W-O (A, D), Ti-W-O (B, E), Si-W-O (C, F).

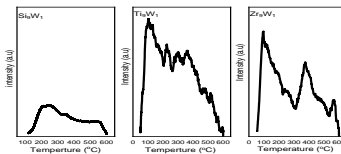
Hình 3.38 cho thấy các chất xúc tác đều được tổ hợp từ các hạt nano có kích thước với đường kính 4-8nm. Kích thước hạt của chất xúc tác Ti_9W_1 và Zr_9W_1 lớn hơn một chút so với chất xúc tác Si_9W_1 . Trong ảnh STEM-HAADF, các vùng sáng tương ứng với pha WO_x vì W là nguyên tố nặng nhất trong các oxide hỗn hợp. Đối với chất xúc tác Zr_9W_1 , có thể thấy rằng bên cạnh các WO_x monotungstate đơn lẻ, các cụm nano-cluster 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 nano-cluster 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 nano-cluster 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.

3.4.4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ N_2 và tính chất acid của vật liệu Me_9W_1 (Me = Si, Ti, Zr).

Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 và đường phân bố kích thước lỗ của vật liệu Me_9W_1 (Me: Si, Ti, Zr) được trình bày ở Hình 3.39. Biểu đồ TPD- NH_3 của chúng trên hình 3.40.



Hình 0.39. Đường đẳng nhiệt hấp phụ giải hấp phụ N_2 (A) và đường phân bố kích thước lỗ của vật liệu Me_9W_1 (Me: Si, Ti, Zr) (B)



Hình 0.40. Biểu đồ TPD- NH_3 của vật liệu Me_9W_1 (Me: Si, Ti, Zr)

Bảng 3.8 cho thấy vật liệu Me_9W_1 (Me: Si, Ti, Zr) có diện tích bề mặt lớn, và đường kính trung bình lỗ xốp lớn, thuận lợi cho quá trình khuếch tán các chất tham gia phản ứng tới bề mặt chất xúc tác.

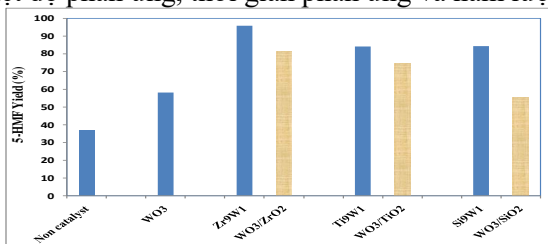
Bảng 3.8. Một số tính chất hình thái, bề mặt của xúc tác Me_9W_1 (Me: Si, Ti, Zr)

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	D_{BHH} (nm)	Lượng NH_3 (mmol/g _{xúc tác})				W^{2+}/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	30,5	0,17	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

Như vậy, các vật liệu Me_9W_1 cho thấy dung lượng giải hấp phụ NH_3 đều cao hơn đáng kể so với mẫu WO_3 . Sự hiện diện của các cụm WO_3 phân tán tốt trên MeO_2 tạo ra số lượng cao hơn các vị trí có tính acid từ yếu đến trung bình. Thực tế này cho thấy rằng việc đưa WO_3 vào cấu trúc MeO_2 dẫn đến sự gia tăng đáng kể nồng độ của các tâm acid trung bình, góp phần cải thiện hoạt tính của chất xúc tác.

3.4.4. 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



Hình 0.41. Hiệu suất HMF trên xúc tác Me_9W_1 (Me: Si, Ti, Zr) và WO_3/MeO_2 tổng hợp bằng phương pháp ngâm tẩm .

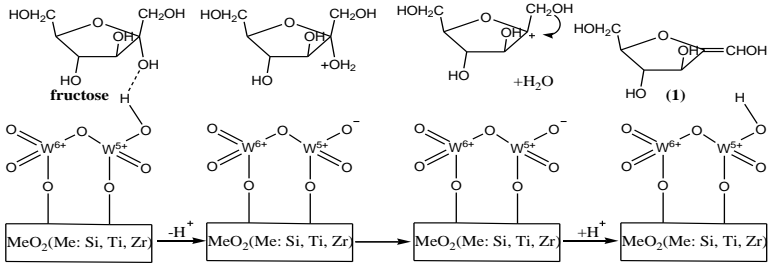
Kết quả so sánh cho thấy giữa các oxit Me-O-W, xúc tác Zr_9W_1 cho hiệu suất tạo thành 5-HMF cao nhất, đạt 95,8%. Theo sau xúc tác Zr_9W_1 là Ti_9W_1 và Si_9W_1 có hiệu suất 5-HMF xấp xỉ bằng nhau, đạt

84%. Ngoài ra, có thể thấy, so với xúc tác WO_3 và xúc tác hỗn hợp được tổng hợp bằng phương pháp tẩm WO_3/MeO_2 , xúc tác hỗn hợp Me-O-W thể hiện hoạt tính vượt trội hơn hẳn.

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; $0,333 \text{ mmol/g}_{xt} (\text{Zr}_9\text{W}_1) > 0,303 (\text{Ti}_9\text{W}_1) > 0,287 \text{ mmol/g}_{xt} (\text{Si}_9\text{W}_1)$. Đây là các tâm ứng với sự giải hấp NH_3 ở vùng nhiệt độ $150-300^\circ\text{C}$, 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 ($d_{l\ddot{o} \text{ x\ddot{o}p}} = 5,20 \text{ nm}$) thể hiện tính ưu việt hơn so với xúc tác Ti_9W_1 ($d_{l\ddot{o} \text{ x\ddot{o}p}} = 3,89 \text{ nm}$) và Si_9W_1 ($d_{l\ddot{o} \text{ x\ddot{o}p}} = 4,33 \text{ nm}$) (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 .

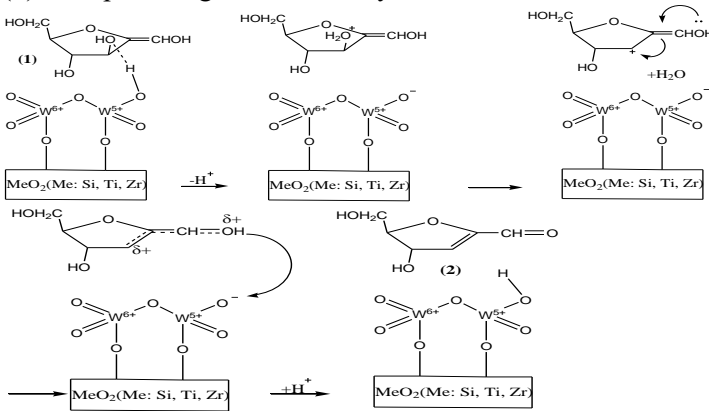
Sự tăng mạnh hoạt tính của oxit hỗn hợp Me-O-W khi có hàm lượng W thấp ($W/Me = 1:9$) cũng đã được chỉ ra trong một số nghiên cứu trước đây do sự tạo thành các nanocluster chứa các tâm có hoạt tính cao. Các nghiên cứu đã cho thấy khi hàm lượng W thấp, có mật độ bề mặt W trong khoảng $4-8 \text{ W/nm}^2$, 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

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



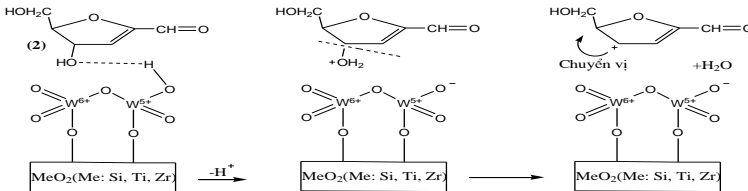
Hình 0.42. Cơ chế tách phân tử nước thứ nhất từ fructose

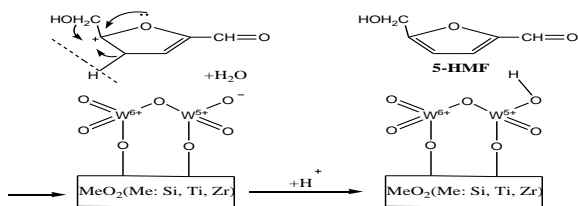
Giai đoạn 2, tách phân tử nước thứ hai tạo ra sản phẩm trung gian (2). Các phản ứng được trình bày trên hình 3.49.



Hình 0.43. 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 0.44. Cơ chế tách phân tử nước thứ ba tạo 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

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 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 sol-gel 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 fructose 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, Nghiem Thi Thuy Ngan, Nguyen Ngoc Anh, Dang Thi Thuy Hanh, Do Van Dang, Nguyen Thi Ngoc Quynh, Nguyen Thanh Binh, *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. Hoa Phạm Thị, Doan Phạm Minh, Ngoc Quynh Nguyen Thi, Thanh-Binh Nguyen, *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. Hoa Phạm Thị, Doan Phạm Minh, Ngoc Quynh Nguyen Thi, Thanh-Binh Nguyen, *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- Phạm Thị 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.