

THÔNG TIN VỀ LUẬN ÁN TIẾN SĨ

1. Họ và tên nghiên cứu sinh: LÊ THỊ KIM HUYỀN
2. Giới tính: Nữ
3. Ngày sinh: 04/02/1980
4. Nơi sinh: Phú Yên
5. Quyết định công nhận nghiên cứu sinh: Số 2875/QĐ-ĐHKHTN ngày 07/08/2015 của Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội.
6. Các thay đổi trong quá trình đào tạo: Không
7. Tên đề tài luận án: ***“Tổng hợp và nghiên cứu hoạt tính xúc tác hydrotalcite chứa Cu, Ni, Cr đối với phản ứng oxy hóa styren.”***
8. Chuyên ngành: Hóa dầu
9. Mã số: 9520301.02
10. Cán bộ hướng dẫn khoa học: GS.TS Nguyễn Tiến Thảo
11. Tóm tắt các kết quả mới của luận án:

- Đã chỉ ra vai trò hoạt động của đồng, nickel và chromi trong và ngoài mạng lớp bát diện hydroxide Mg-Al-(OH)_x là khác nhau trong phản ứng oxy hóa styren.

- Nghiên cứu chỉ ra ion Cu²⁺ được cố định trong cấu trúc mạng của các mẫu xúc tác hydrotalcite là tâm hoạt động xúc tác chọn lọc đối với sản phẩm styren oxide với tác nhân oxy hóa *tert*-butyl hydrogen peroxide, trong khi, ion Ni²⁺ thực hiện quá trình oxy hóa styren tạo thành benzaldehyde với tác nhân oxy hóa hydrogen peroxide ở cùng điều kiện phản ứng.

- Biến tính Mg-Al-CO₃ bằng cách thay thế nhôm trong các tấm brucite bằng Cr³⁺ dẫn đến sự hình thành các ion Cr (III) và Cr (VI) trong và ngoài lớp hydroxide kép Mg-Al-(OH)_x của xúc tác hydrotalcite. Các ion chromium (III) ngoài mạng là các tâm hoạt động xúc tiến cho quá trình oxy hóa styren tạo thành benzaldehyde và các sản phẩm phụ khác như acid benzoic, phenyl glycol... trong khi các ion Cr (III) nằm trong mạng xúc tiến cho quá trình epoxy hóa styren tạo thành styren oxide. Cũng chứng minh được rằng, ion Cr (VI) nằm ngoài cấu trúc mạng hydrotalcite có hoạt tính kém đối với phản ứng oxy hóa styren thành benzaldehyde. Sự cố định ion chromi trong mạng tinh thể hydrotalcite làm cho chúng không bị rửa trôi trong quá trình oxy hóa styren với tác nhân oxy hóa hydrogen peroxide ở nhiệt độ thấp. Nghiên cứu đã tìm ra điều kiện thực nghiệm thích hợp cho phản ứng oxy hóa styren trên dãy xúc tác Mg-Cr-Al-CO₃.

12. Khả năng ứng dụng thực tiễn:

Nghiên cứu chế tạo hai dãy xúc tác hydrotalcite Mg-Al-CO₃ biến tính bởi các ion kim loại chuyển tiếp Cu²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ theo phương pháp đồng kết tủa có khả năng thực hiện phản ứng oxy hóa styren ở điều kiện êm dịu nhằm tạo ra hai sản phẩm chính styren oxide và benzaldehyde là các hợp chất trung gian được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như: hóa chất, dược phẩm, hương liệu, mỹ phẩm, hóa chất nông nghiệp và các phụ gia khác.

13. Các hướng nghiên cứu tiếp theo:

Đi sâu, mở rộng nghiên cứu chế tạo các hệ xúc tác hydrotalcite mới với các hợp phần kim loại khác nhau được biến tính bằng các ion kim loại chuyển tiếp và ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng oxy hóa các hydrocacbon thơm khác.

14. Các công trình công bố liên quan đến luận án:

[1] Nguyen Tien Thao, **Le Thi Kim Huyen** (2015), “Catalytic activity of Mg-Cu-Al hydrotalcite catalysts in the styren oxydation”, *Viet Nam Journal of chemistry*, Vol. 53(4e1), pp. 64-69.

[2] Nguyen Tien Thao, **Le Thi Kim Huyen** (2015), “Catalytic oxidation of styrene over Cu-doped hydrotalcites”, *Chemical Engineering Journal*, Vol 279, Pages. 840 – 850.

[3] **Le Thi Kim Huyen**, Nguyen Tien Thao (2017), “Comparative activity of Cu and Ni-doped Mg/Al hydrotalcite – like catalysts in the oxydation of styren”, *Viet Nam Journal of chemistry*, Vol. 55(5E3,4), pp. 489-493.

[4] **Le Thi Kim Huyen**, Nguyen Tien Dat, Nguyen Tien Thao (2018), “Synthesis and characteristics of Mg-Ni-Al-CO₃ hydrotalcites for the oxidation of styren”, *Viet Nam Journal of chemistry*, Vol. 56(2), pp. 203-207.

[5] **Lê Thị Kim Huyền**, Nguyễn Tiến Thảo (2018), “Ảnh hưởng của pH đến quá trình tổng hợp hydrotalcite Mg-Cu-Al ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng oxy hóa styren”, *Tạp chí Hóa học*, Vol. 56(3), pp. 312-317.

[6] **Le Thi Kim Huyen**, Tran Le Huy, Nguyen Tien Thao (2018), “Liquid oxydation of styren Mg-Cu-Al layered double hydroxide catalysts”, *Viet Nam Journal of Catalysis and Adsorption*, Vol. 7(3), pp. 25-30.

[7] **Lê Thị Kim Huyền**, Hoàng Phương Anh, Nguyễn Tiến Thảo (2018), “Oxy hóa pha lỏng styren với H₂O₂ được xúc tác bởi hydroxyt lớp kép chứa các anion [CO₃²⁻] hay [Cr₂O₇²⁻]”, *Tạp chí Hóa học*, Vol. 56(6E1), pp. 235-238.

[8] Nguyen Tien Thao, **Le Thi Kim Huyen** (2019), “Enhanced catalytic performance of Cr-inserted hydrotalcites in the liquid oxidation of styrene”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 73, Pages. 221-232.

Hà Nội, ngày 15 tháng 06 năm 2021

Người hướng dẫn luận án

Nghiên cứu sinh

Nguyễn Tiến Thảo

Lê Thị Kim Huyền

INFORMATION ON DOCTORAL THESIS

1. Full name: Le Thi Kim Huyen
2. Sex: Female
3. Date of birth: 04/02/1980
4. Place of birth: Phu Yen
5. Admission decision number: Decision No 2875/QĐ-ĐHKHTN dated on 07/08/2015 by the Rector of University of Science - Vietnam National University, Hanoi.
6. Changes in academic process: None
7. Official thesis title: "Synthesis and characterization of catalytic activity of Cu, Ni and Cr doped hydrotalcites for the oxidation of styrene"
8. Major: Petrochemistry
9. Code: 9520301.02
10. Supervisor: Prof. Dr. Nguyen Tien Thao
11. Summary of the new findings of the thesis:

- It was proven that the location of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} cations, i.e., intra and extra framework in the octahedral hydroxide sheets $\text{Mg-Al}(\text{OH})_x$, has different roles effects in the heterogeneously catalyzed oxidation of styrene.

- It was concluded that Cu^{2+} cations, located in the framework of hydrotalcite structure, are the catalytic active sites for the selective oxidation of styrene to styrene oxide using *tert*-butyl hydrogen peroxide as oxidation agent, whereas, Ni^{2+} cations facilitate the formation of benzaldehyde under identical reaction conditions.

- The modification of Mg-Al-CO_3 by replacing Al in the brucite sheets with Cr^{3+} results in the formation of Cr (III) and Cr (VI) cations inside and outside of the layered-double hydroxide $\text{Mg-Al}(\text{OH})_x$ of hydrotalcites. The extra-framework Cr (III) are the active sites catalyzing the oxidation of styrene to benzaldehyde and other products, e.g., benzoic acid, phenyl glycol ..., while Cr (III) cations sitting within hydrotalcite framework favor the epoxidation of styrene to styrene oxide. Additionally, it was proven that extra-framework Cr (VI) cations exhibit poor catalytic activity in the oxidation of styrene to benzaldehyde. The Cr leaching is marginal in the oxidation of styrene in hydrogen peroxide at low temperatures. The current study obtained the optimal reaction conditions for the oxidation of styrene over **Mg-Cr-Al-CO₃** catalysts.

12. Practical applicability, if any:

Styrene oxide and benzaldehyde are precursors of many chemicals that are widely applied in industries, e.g., chemistry, pharmaceuticals, fragrance, cosmetics, agricultural chemicals and additives. The use of the catalysts supported on hydrotalcite Mg-Al-CO_3 modified with the transition metals, i.e., Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} , via coprecipitation allows the selective oxidation of styrene into these desired products to occur under mild conditions and thus more economically.

13. Further research directions, if any:

Further investigations in modifying hydrotalcite materials with various transition metals forming catalysts for the oxidation of different aromatic hydrocarbons.

14. Thesis-related publications:

[1] Nguyen Tien Thao, **Le Thi Kim Huyen** (2015), “Catalytic activity of Mg-Cu-Al hydrotalcite catalysts in the styrene oxidation”, *Viet Nam Journal of chemistry*, Vol. 53(4e1), pp. 64-69.

[2] Nguyen Tien Thao, **Le Thi Kim Huyen** (2015), “Catalytic oxidation of styrene over Cu-doped hydrotalcites”, *Chemical Engineering Journal*, Vol 279, Pages. 840 – 850.

[3] **Le Thi Kim Huyen**, Nguyen Tien Thao (2017), “Comparative activity of Cu and Ni-doped Mg/Al hydrotalcite – like catalysts in the oxidation of styrene”, *Viet Nam Journal of chemistry*, Vol. 55(5E3,4), pp. 489-493.

[4] **Le Thi Kim Huyen**, Nguyen Tien Dat, Nguyen Tien Thao (2018), “Synthesis and characteristics of Mg-Ni-Al-CO₃ hydrotalcites for the oxidation of styrene”, *Viet Nam Journal of chemistry*, Vol. 56(2), pp. 203-207.

[5] **Le Thi Kim Huyen**, Nguyen Tien Thao (2018), “Influence of pH in the synthesis of hydrotalcite Mg-Ni-Al as catalysts in the oxidation of styrene”, *Viet Nam Journal of chemistry*, Vol. 56(3), pp. 312-317.

[6] **Le Thi Kim Huyen**, Tran Le Huy, Nguyen Tien Thao (2018), “Liquid oxidation of styrene Mg-Cu-Al layered double hydroxide catalysts”, *Viet Nam Journal of Catalysis and Adsorption*, Vol. 7(3), pp. 25-30.

[7] **Le Thi Kim Huyen**, Hoang Phuong Anh, Nguyen Tien Thao (2018), “Liquid-phase oxidation of styrene in H₂O₂ over layered double hydroxidedouble containing anion [CO₃²⁻] or [Cr₂O₇²⁻]”, *Viet Nam Journal of chemistry*, Vol. 56(6E1), pp. 235-238.

[8] Nguyen Tien Thao, **Le Thi Kim Huyen** (2019), “Enhanced catalytic performance of Cr-inserted hydrotalcites in the liquid oxidation of styrene”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 73, Pages. 221-232.

Ha Noi, June 15, 2021

Supervisor

PhD Student

Prof.Dr. Nguyen Tien Thao

Le Thi Kim Huyen