

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

-----

**LÊ THỊ KIM HUYỀN**

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH XÚC TÁC  
HYDROTALCITE CHỨA Cu, Ni, Cr ĐỐI VỚI PHẢN  
ỨNG OXY HÓA STYREN**

**Chuyên ngành: Hóa dầu**

**Mã số : 9520301.02**

**DỰ THẢO TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC**

**HÀ NỘI – 2020**

Công trình được hoàn thành tại Bộ môn Hóa học Dầu mỏ - Khoa  
Hóa học – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học: **GS. TS NGUYỄN TIẾN THẢO**

Phản biện 1:.....

Phản biện 2:.....

Luận văn sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia  
chấm luận án tiến sĩ họp tại:.....

Vào hồi ..... giờ ..... ngày ..... tháng ..... năm 2020

Có thể tìm hiểu luận văn tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm thông tin thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết của đề tài

Xúc tác cho quá trình oxy hóa đóng một vai trò quan trọng trong tổng hợp hữu cơ, hóa dầu để sản xuất các hóa chất quý ở qui mô công nghiệp. Do đó, việc thiết kế các hệ xúc tác oxy hóa chọn lọc có độ bền hoạt tính cao là mục tiêu đầy thách thức trong lĩnh vực nghiên cứu xúc tác. Trong lĩnh vực oxy hóa các hợp chất hữu cơ và sản phẩm dầu mỏ, phản ứng oxy hóa styren luôn thu hút sự quan tâm của cộng đồng khoa học và các nhà đầu tư công nghiệp hóa chất, vì hai sản phẩm chính của phản ứng, benzaldehyde và styren oxide là các hợp chất trung gian được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như: hóa chất, dược phẩm, mỹ phẩm và hóa chất nông nghiệp... Tuy nhiên, quá trình oxy hóa này gặp khó khăn vì styren là phân tử vòng thơm có nối đôi ở mạch nhánh tương đối bền. Các phản ứng tấn công electrophile có thể xảy ra ở cả vòng thơm và mạch nhánh. Do đó, nhiều nỗ lực nghiên cứu nhằm chuyển hóa chọn lọc styren thành các sản phẩm mong muốn.

Với mục tiêu tìm kiếm chế tạo các hệ xúc tác mới có khả năng thực hiện phản ứng oxy hóa styren ở điều kiện êm dịu, chúng tôi tiến hành biến tính hydrotalcite ban đầu Mg-Al-CO<sub>3</sub> bằng các kim loại chuyển tiếp Cu, Ni, Cr theo phương pháp đồng kết tủa và nghiên cứu ảnh hưởng các điều kiện phản ứng oxy hóa styren trên các hệ xúc tác hydrotalcite thu được.

### 2. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

#### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

Nghiên cứu, tổng hợp và đặc trưng 2 dãy hydrotalcite Mg-Al-CO<sub>3</sub> biến tính bởi các ion kim loại chuyển tiếp Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình tổng hợp

các mẫu xúc tác hydrotalcite Mg-Cu-Al-CO<sub>3</sub>.

## **2.2. Phạm vi nghiên cứu**

Nghiên cứu làm rõ vai trò hoạt tính xúc tác của các kim loại chuyển tiếp Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> được chèn trong cấu trúc hydrotalcite, thành phần và đặc trưng. Nghiên cứu ảnh hưởng các điều kiện phản ứng đến độ chuyển hóa và độ chọn lọc của benzaldehyde và styren oxide trong phản ứng oxy hóa styren.

## **3. Những đóng góp 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)<sub>x</sub> là khác nhau trong phản ứng oxy hóa styren.

Nghiên cứu chỉ ra ion Cu<sup>2+</sup> 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 Ni<sup>2+</sup> 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-CO<sub>3</sub> bằng cách thay thế nhôm trong các tấm brucite bằng Cr<sup>3+</sup> dẫn đến sự hình thành các ion Cr (III) và Cr (VI) trong và ngoài lớp hydroxide kép Mg-Al-(OH)<sub>x</sub> của xúc tác hydrotalcite. Các ion chromium (III) là các tâm hoạt động tạo thành benzaldehyde và các sản phẩm phụ khác như acid benzoic, phenyl glycol... trong khi các ion Cr (III) trong tấm bát diện hydroxide là các tâm xúc tác cho quá trình epoxy hóa styren. Ion Cr (VI) nằm ngoài cấu trúc mạng của các mẫu xúc tác hydrotalcite tạo điều kiện cho quá trình oxy hóa kém chọn lọc 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-CO<sub>3</sub>.

#### **4. Bố cục của luận án**

Luận án có 132 trang bao gồm:

Mở đầu: 2 trang.

Chương 1. Tổng quan: 29 trang.

Chương 2. Các phương pháp thực nghiệm: 20 trang.

Chương 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận: 60 trang.

Kết luận: 2 trang

Tài liệu tham khảo: 133 tài liệu

### **NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN**

#### **Chương 1. TỔNG QUAN**

##### **1.1. TỔNG QUAN VỀ OXY HÓA STYREN**

Phần tổng quan giới thiệu một số kết quả nghiên cứu về phản ứng oxy hóa styren, các tài liệu nghiên cứu liên quan đến khái quát lịch sử, cấu trúc, tính chất, phương pháp điều chế và ứng dụng của hydrotalcite trong và ngoài nước.

#### **Chương 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM**

##### **2.1. TỔNG HỢP XÚC TÁC HYDROTALCITE**

Các mẫu xúc tác hydrotalcite Mg-Al-(Ni, Cu, Cr)-CO<sub>3</sub> với tỉ lệ nguyên tử Mg : Ni : Cu : Al và Mg : Cr : Al khác nhau được tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa sử dụng muối nitrat của các kim loại sau đây: Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> và Al<sup>3+</sup>. Dung dịch NaOH 1,5 M được sử dụng làm tác nhân đồng kết tủa. Hòa tan các muối nitrat trong 150 mL nước cất và NaOH trong 150 mL nước cất. Sau đó, hai dung dịch được thêm đồng thời vào 25 mL dung dịch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,6 M, khuấy 360 vòng/phút. Giá trị pH được điều chỉnh tại trong khoảng 9

- 10 bằng cách thêm dung dịch NaOH trong khoảng 3 giờ. Hỗn hợp huyền phù màu xanh sáng thu được tiếp tục được khuấy, già hóa ở nhiệt độ 60 – 65°C và trong 24 giờ. Sau đó, hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ phòng, lọc rửa nhiều lần bằng nước cất nóng và sấy khô ở 80°C trong 24 giờ trong không khí. Chất rắn tạo thành được nghiền thành bột, ta thu được các mẫu hydrotalcite khác nhau.

❖ Ký hiệu và thành phần của dãy mẫu xúc tác Mg-(Ni, Cu)-Al-CO<sub>3</sub>.

*Bảng 2.1 Các mẫu xúc tác Mg-(Ni, Cu)-Al-CO<sub>3</sub>*

Ký hiệu	Công thức dự kiến
TH0	Mg <sub>0,7</sub> Al <sub>0,3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,15</sub> .mH <sub>2</sub> O
TH01	Mg <sub>0,63</sub> <b>Cu<sub>0,07</sub></b> Al <sub>0,3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,15</sub> .mH <sub>2</sub> O
TH02	Mg <sub>0,56</sub> <b>Cu<sub>0,14</sub></b> Al <sub>0,3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,15</sub> .mH <sub>2</sub> O
TH03	Mg <sub>0,49</sub> <b>Cu<sub>0,21</sub></b> Al <sub>0,3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,15</sub> .mH <sub>2</sub> O
TH04	Mg <sub>0,42</sub> <b>Cu<sub>0,28</sub></b> Al <sub>0,3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,15</sub> .mH <sub>2</sub> O
TH05	Mg <sub>0,35</sub> <b>Cu<sub>0,35</sub></b> Al <sub>0,3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,15</sub> .mH <sub>2</sub> O
THNC	Mg <sub>0,4</sub> <b>Ni<sub>0,2</sub></b> <b>Cu<sub>0,1</sub></b> Al <sub>0,3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,15</sub> .mH <sub>2</sub> O
THN2	Mg <sub>0,5</sub> <b>Ni<sub>0,2</sub></b> Al <sub>0,3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,15</sub> .mH <sub>2</sub> O
TH0-CuO	Mg <sub>0,7</sub> Al <sub>0,3</sub> -[ <b>CuO</b> ] <sub>0,28</sub>
MgO/ <b>CuO</b> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [MgO] <sub>0,42</sub> [ <b>CuO</b> ] <sub>0,28</sub> [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>0,3</sub>	

❖ Ký hiệu và thành phần của dãy mẫu xúc tác Mg-Cr-Al

*Bảng 2.1. Thành phần xúc tác Mg-Cr-Al-CO<sub>3</sub>.*

Ký hiệu	Công thức dự kiến
TH00	Mg <sub>0,6</sub> Al <sub>0,4</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,2</sub> .mH <sub>2</sub> O
THCr01	Mg <sub>0,6</sub> <b>Cr<sub>0,1</sub></b> Al <sub>0,3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,2</sub> .mH <sub>2</sub> O
THCr02	Mg <sub>0,6</sub> <b>Cr<sub>0,2</sub></b> Al <sub>0,2</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,2</sub> .mH <sub>2</sub> O
THCr03	Mg <sub>0,6</sub> <b>Cr<sub>0,3</sub></b> Al <sub>0,1</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,2</sub> .mH <sub>2</sub> O

THCr04	$Mg_{0,6}Cr_{0,4}(OH)_2(CO_3)_{0,2}.mH_2O$
TH00/ $Cr_2O_3$	$Mg_{0,6}Al_{0,4}[-Cr_2O_3]_{0,2}(OH)_2(CO_3)_{0,2}.mH_2O$
$Cr_2O_3/Al_2O_3/ MgO$	$[MgO]_{0,6}[Al_2O_3]_{0,2}[Cr_2O_3]_{0,2}$
$Cr_2O_3/MgO$	$[MgO]_{0,6}[Cr_2O_3]_{0,4}$
TH $Cr_2O_7$	$Mg_{0,6}Al_{0,4}-Cr_2O_7$

## 2.2. NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG XÚC TÁC BẰNG CÁC PHƯƠNG PHÁP VẬT LÝ

Các mẫu hydrotalcite tổng hợp được nghiên cứu đặc trưng vật lý bằng các phương pháp như: XRD, FT-IR, EDS, SEM, TEM, BET, UV-Vis và XPS.

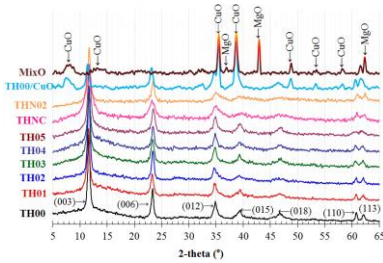
## 2.3. PHẢN ỨNG OXY HÓA PHA LỎNG STYREN

Phản ứng oxy hóa có xúc tác của styren sử dụng dung môi DMF được thực hiện trong bình cầu thủy tinh 3 cổ 100 mL được gắn với hệ thống sinh hàn ngưng tụ hoàn lưu, với các tác nhân oxy hóa là oxy không khí, TBHP và  $H_2O_2$ . 2 mL styren, 8 mL dung môi DMF và 0,2 g xúc tác được đưa vào bình cầu. Hỗn hợp phản ứng được khuấy và gia nhiệt đến nhiệt độ mong muốn, dòng chất lỏng của tác nhân oxy hóa được nhỏ vào chậm từng giọt theo tỷ lệ mol của styren so với tác nhân TBHP hay  $H_2O_2$ , duy trì khuấy và thời gian phản ứng được bắt đầu tính. Sau phản ứng, hỗn hợp được đưa về nhiệt độ phòng, làm lạnh khoảng  $15^\circ C$  và lọc xúc tác. Phần dung dịch lọc được phân tích bằng GC-MS (HP-6890 Plus).

## Chương 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. DÂY XÚC TÁC HYDROTALCITE Mg-(Ni, Cu)-Al- $CO_3$

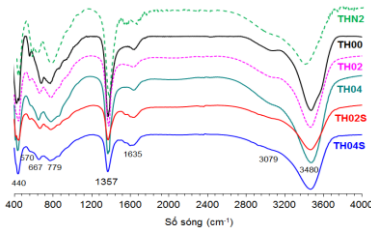
#### 3.1.1. Đặc trưng của dãy hydrotalcite Mg-(Ni, Cu)-Al- $CO_3$



Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu Mg-(Ni, Cu)-Al-CO<sub>3</sub>.

Thêm vào đó, giản đồ XRD không xuất hiện các đỉnh pic nhiễu xạ tương ứng với các tín hiệu nhiễu xạ của CuO như trên các mẫu MixO chứng tỏ sản phẩm điều chế chủ yếu là pha hydrotalcite. Thật vậy, các tín hiệu nhiễu xạ sắc nét, đối xứng và cường độ mạnh tại các góc 2θ: 11,57; 23,45; 34,86; 39,5; 47,1; 60,9 và 62,3° lần lượt tương ứng với các mặt phẳng cơ sở (003), (006), (012), (015), (018), (110) và (113) tương ứng càng khẳng định rõ hơn cấu trúc hydrotalcite với mạng tinh thể lục giác đối xứng của dãy vật liệu điều chế.

Phổ hồng ngoại của các mẫu xúc tác Mg-(Ni, Cu)-Al-CO<sub>3</sub> ở hình 3.2 xuất hiện dải hấp thụ mạnh và rộng ở 3480 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết O-H của phân tử nước hấp phụ và nhóm hydroxide trên tấm brucite.

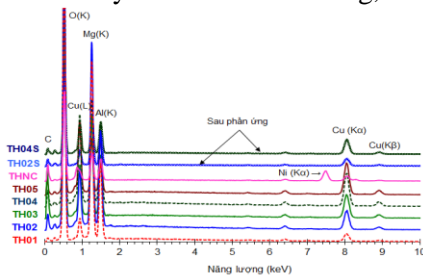


Hình 3.2. Phổ hồng ngoại của các mẫu xúc tác TH00, TH02, TH04, THN2 trước và sau phản ứng (TH02S, TH04S).

Bờ vai xuất hiện ở 3079 cm<sup>-1</sup> được gán cho dao động của liên kết hydro giữa H<sub>2</sub>O và anion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> trong các lớp xen



giữa. Đỉnh phổ yếu ở  $1635\text{ cm}^{-1}$  là dao động biến dạng của nhóm OH<sup>-</sup> trong phân tử nước. Dải hấp thụ cường độ mạnh có đỉnh tại  $1357\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động bất đối xứng của CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> trong lớp xen giữa. Các dải hấp thụ ở vùng  $< 1000\text{ cm}^{-1}$  khá phức tạp được gán cho dao động biến dạng của Al-OH và dao động tịnh tiến của nhóm liên kết M-O-M và O-M-O trong các tấm hydroxide với M là Mg, Cu, Ni hoặc Al.



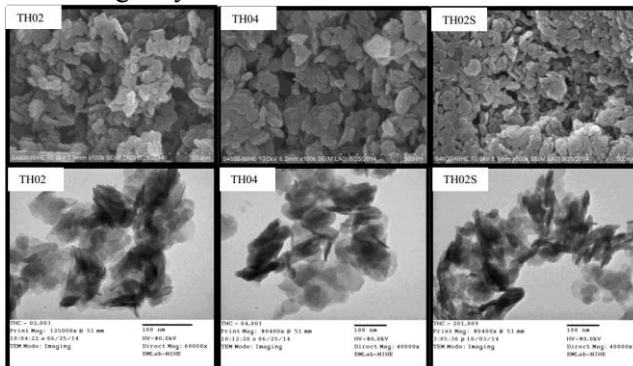
Hình 3.3. Phổ EDS của các mẫu hydrotalcite (TH01 - THNC) và sau phản ứng (TH02S và TH04S).

Phổ EDS của các mẫu xúc tác ở hình 3.3 cho thấy sự hiện diện của tất cả các thành phần nguyên tố cần thiết. Như vậy, đã thay thế thành công đồng thời ion Cu<sup>2+</sup> và ion Ni<sup>2+</sup> cho ion Mg<sup>2+</sup> vào mạng tinh thể hydrotalcite.

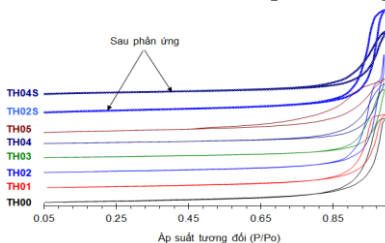
Hình thể học của ba mẫu xúc tác đại diện được đưa ra ở hình 3.4. Ảnh SEM của các mẫu xúc tác cho thấy các tấm hình lục giác có kích thước khá đồng đều với đường kính trung bình 80 - 100 nm. Khi tăng lượng ion Cu<sup>2+</sup> trong xúc tác, kích thước hạt có xu hướng tăng lên. Quan sát trên ảnh SEM ta thấy xúc tác có khoảng không gian giữa các hạt, tạo nên cấu trúc xốp. Đồng thời ảnh SEM cũng chỉ ra sự tạo thành các hốc hờ, với các kênh mao quản ngoài được hình thành từ sự nhóm họp các hạt sơ cấp (nanomet) và thứ cấp (micromet).

Ảnh TEM của các mẫu xúc tác cho thấy rõ hơn các hạt phẳng có dạng lục giác mỏng và biên giới hạt rõ rệt, phân bố khá đồng đều. Hình ảnh SEM và TEM mẫu xúc tác sau phản

ứng TH02S cho kích thước hạt và cấu trúc của hydrotalcite hầu như không thay đổi.



Hình 3.4. Ảnh SEM và TEM của các mẫu TH02, TH04 và sau phản ứng TH02S.

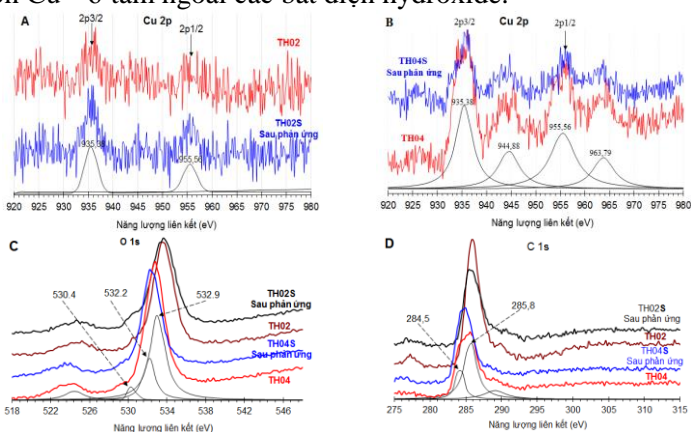


Diện tích bề mặt riêng của các mẫu hydrotalcite trong khoảng 60 - 90 m<sup>2</sup>/g, nhưng giảm nhẹ khi tăng hàm lượng Cu<sup>2+</sup> trong mẫu.

Hình 3.5. Đường hấp phụ/giải hấp nitơ của các mẫu Mg-Cu-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite trước và sau phản ứng.

Hình 3.5 mô tả sự hấp phụ/giải hấp nitơ tăng dần theo áp suất tương đối P/P<sub>0</sub> tăng lên do sự hấp phụ xảy ra trong mao quản/lớp hydrotalcite, đường cong hấp phụ/giải hấp của các hydrotalcite Mg-Cu-Al-CO<sub>3</sub> không đổi trong vùng áp suất tương đối từ 0 - 0,6 và xuất hiện sự trễ ở áp suất tương đối từ 0,7 - 1,0; đặc trưng cho hệ vật liệu loại II và các đường cong trễ thuộc loại H3 của vật liệu có chứa các mao quản trung bình hay vật liệu xốp.

Phổ XPS ở hình 3.6A xuất hiện các mức năng lượng liên kết của ion đồng trong các mẫu TH02 và TH02S ở các giá trị 935,4 và 955,5 eV. Đỉnh phổ XPS của Cu 2p<sub>3/2</sub> có mức năng lượng liên kết 935,4 eV cao hơn so với năng lượng liên kết của Cu<sup>2+</sup> trong CuO (932,5 eV) và gần với năng lượng liên kết của ion Cu nằm trong mạng tinh thể khoáng chất. Phổ XPS của mẫu TH04 có hàm lượng đồng cao hơn xuất hiện thêm hai tín hiệu phổ dao động ở các mức năng lượng liên kết 944,8 và 963,8 eV (hình 3.6B). Do đó, các tín hiệu này được gán cho ion Cu<sup>2+</sup> ở tâm ngoài các bất diện hydroxide.

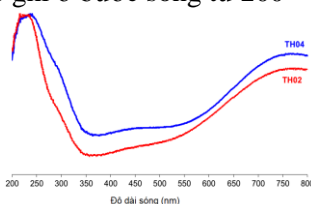


Hình 3.6. Phổ XPS của Cu 2p (A và B), O 1s (C) và C 1s (D) mẫu TH02 và TH04 trước và sau phản ứng TH02S, TH04S.

Hình 3.6C hiển thị phổ XPS của O 1s các mẫu TH02 và TH04 (trước và sau phản ứng) xuất hiện tín hiệu cường độ yếu ở 530,4 eV đặc trưng cho liên kết của cation-hydroxyl-carbonat. Các đỉnh phổ kế tiếp ở 532,2 eV được gán cho liên kết của hydroxide-kim loại và đỉnh phổ ở 532,9 eV đặc trưng năng lượng liên kết của oxy trong các nhóm carbonat, phù hợp

với kết quả phân tích IR và phổ XPS của C 1s. Như thế, phổ XPS của C 1s có hai đỉnh phổ chồng lên nhau ở 284,5 và 285,8 eV (hình 3.6D). Tín hiệu có mức năng lượng liên kết 285,8 eV là carbon của nhóm carbonat (liên kết C=O, C–O) nằm trong lớp xen giữa.

Phổ tử ngoại của hai mẫu có hàm lượng đồng khác nhau được ghi ở bước sóng từ 200 – 800 nm (Hình 3.7).



Hình 3.7. Phổ UV-vis của các mẫu TH02 và TH04.

Phổ UV-vis của mẫu TH02 và TH04 xuất hiện dải phổ 210 – 240 nm được qui kết cho sự chuyển dịch điện tích từ  $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$ .

Dải phổ rộng từ 700 – 800 nm là do sự chuyển dịch điện tử d-d của ion  $Cu^{2+}$  trong cấu trúc bát diện lớp hydroxide, điều này phù hợp với kết quả phân tích XPS.

### 3.1.2. Hoạt tính xúc tác dãy Mg-(Ni, Cu)-Al- $CO_3$ trong phản ứng oxy hóa styren

#### 3.1.2.1. Vai trò của tác nhân oxy hóa và tâm $Cu^{2+}$ và $Ni^{2+}$ trong xúc tác Mg-(Cu, Ni)-Al- $CO_3$

Quan sát số liệu ở bảng 3.5 mẫu xúc tác TH00 chuyển hóa một lượng styren tương đối thấp khoảng 9% so với các mẫu xúc tác hydrotalcite biến tính Mg-(Ni, Cu)-Al- $CO_3$  và chỉ tạo thành sản phẩm chính benzaldehyde. Với mẫu hydrotalcite biến tính chứa ion nickel THN02 thì độ chuyển hóa tăng nhẹ (13%) và độ chọn lọc (99%). Tuy nhiên, độ chuyển hóa tăng cao đến (47%) nhưng độ chọn lọc benzaldehyde (49%) giảm sâu do các phản ứng thứ cấp trên mẫu hydrotalcite biến tính

chứa đồng TH03. Khi thay tác nhân oxy hóa  $H_2O_2$  bằng TBHP, mẫu xúc tác TH03 chuyển hóa lượng styren 17% tạo thành trên 80% sản phẩm chính là styren oxide. Trong khi đó, mẫu hydrotalcite TH00 và mẫu THN02 không có khả năng xúc tác phản ứng oxy hóa styren. Rõ ràng là tác nhân oxy hóa đóng vai trò quan trọng đối với sự định hướng sản phẩm oxy hóa trên các hợp phần kim loại khác nhau của các mẫu xúc tác dãy Mg-(Ni, Cu)-Al- $CO_3$ .

*Bảng 3.1. Độ chuyển hóa và chọn lọc của sản phẩm phản ứng oxy hóa styren bằng nhân oxy hóa  $H_2O_2$ , TBHP trên xúc tác Mg-(Ni, Cu)-Al- $CO_3$  ở 70°C, 4 giờ, dung môi DMF.*

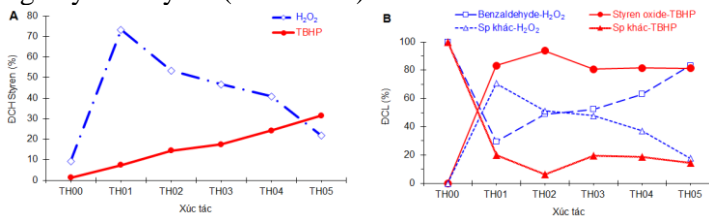
Tác nhân oxy hóa	Mẫu xúc tác	ĐCH (%)	Độ chọn lọc (%)		
			BzH	SO	Sp khác
$H_2O_2$	TH00 [Mg <sub>0,7</sub> Al <sub>0,3</sub> ]	9	> 99	-	-
	TH03 [Mg <sub>0,49</sub> Cu <sub>0,21</sub> Al <sub>0,3</sub> ]	47	49	-	51
	THN02 [Mg <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,2</sub> Al <sub>0,3</sub> ]	13	> 99	-	-
	THNC [Mg <sub>0,4</sub> Ni <sub>0,2</sub> Cu <sub>0,1</sub> Al <sub>0,3</sub> ]	27	85	-	15
TBHP	TH00 [Mg <sub>0,7</sub> Al <sub>0,3</sub> ]	-	-	-	-
	TH03 [Mg <sub>0,49</sub> Cu <sub>0,21</sub> Al <sub>0,3</sub> ]	17	-	81	19
	THN02 [Mg <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,2</sub> Al <sub>0,3</sub> ]	-	-	-	-

(-) Không phản ứng hoặc dưới giới hạn phân tích.

### 3.1.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng ion $Cu^{2+}$ trong hydrotalcite

Hình 3.8 mô tả độ chuyển hóa styren tăng mạnh và độ chọn lọc của các sản phẩm thay đổi đáng kể theo lượng đồng trong xúc tác và bản chất tác nhân oxy hóa. Quan sát hình 3.8A cho thấy, mẫu xúc tác TH00 thể hiện hoạt tính khá thấp trong quá trình chuyển hóa styren thành benzaldehyde. Tuy

nhiên, độ chuyển hóa styren tăng trên các mẫu hydrotalcite chứa Cu chứng tỏ các ion đồng thay thế  $Mg^{2+}$  trong hydrotalcite  $Mg-Al-CO_3$  đóng vai trò quan trọng trong phản ứng oxy hóa styren (Hình 3.8A).

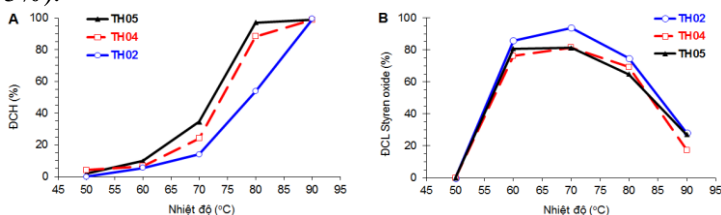


Hình 3.8. Độ chuyển hóa (A) và độ chọn lọc sản phẩm (B) trên xúc tác hydrotalcite  $Mg-Cu-Al-CO_3$  ở  $70^\circ C$ , 4 giờ, dung môi DMF với  $H_2O_2$  và TBHP.

Khi ion  $Cu^{2+}$  có mặt trong xúc tác, độ chuyển hóa styren biến đổi theo nồng độ ion  $Cu^{2+}$  trong mạng tinh thể hydrotalcite. Đáng chú ý là độ chọn lọc styren oxide đạt xấp xỉ trong khoảng 80 - 90% mà không phụ thuộc nhiều vào lượng ion đồng trong xúc tác (Hình 3.8B). Do đó, chúng ta có thể nhận định rằng các ion đồng trong hydrotalcite là các tâm hoạt động cho phản ứng oxy hóa chọn lọc styren thành epoxide. Ngược lại, khi sử dụng tác nhân oxy hóa  $H_2O_2$  phản ứng không tạo thành styren oxide trong sản phẩm mà chỉ cho ra sản phẩm benzaldehyde và các một số sản phẩm phụ. Trong khi, độ chuyển hóa styren giảm khi lượng đồng trong xúc tác tăng và độ chọn lọc của benzaldehyde tăng theo lượng đồng trong xúc tác. Điều này chứng tỏ benzaldehyde được tạo thành trên các tâm đồng trong phản ứng oxy hóa styren bằng  $H_2O_2$ .

### 3.1.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Hình 3.18 biểu diễn độ chuyển hóa styren thay đổi theo nhiệt độ phản ứng. Ở khoảng nhiệt độ thấp 50 – 60°C, độ chuyển hóa styren thấp trên tất cả các mẫu xúc tác (Hình 3.9 A), nhưng tăng theo cấp số nhân ở nhiệt độ cao hơn (> 65°C). Trong ba mẫu xúc tác được khảo sát, độ chuyển hóa của styren sắp xếp theo thứ tự giảm dần như sau: TH05 > TH04 > TH02 trong khoảng nhiệt độ khảo sát cho thấy độ chuyển hóa styren phụ thuộc vào lượng đồng trong hydrotalcite. Trong khi đó, đường cong biểu thị độ chọn lọc styren oxide trên cả ba mẫu xúc tác hydrotalcite chứa Cu (Hình 3.9 B) đạt cực đại ở nhiệt độ 65°C. Ở nhiệt độ cao hơn, styren oxide dường như bị chuyển hóa thành benzaldehyde đặc biệt trên các mẫu chứa nhiều đồng. Phản ứng oxy hóa ở nhiệt độ khoảng 70°C đạt được độ chọn lọc sản phẩm mong muốn tương đối cao (82 - 92%) nhưng độ chuyển hóa chỉ đạt giá trị trung bình (15 - 35%).

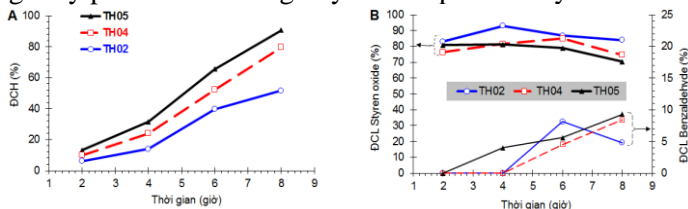


Hình 3.9. Mối tương quan giữa hoạt tính xúc tác và nhiệt độ phản ứng trên các mẫu xúc tác TH02 - TH05 (4 giờ, DMF).

### 3.1.2.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Hình 3.10 cho thấy độ chuyển hóa styren tăng tuyến tính theo thời gian phản ứng và lượng  $\text{Cu}^{2+}$  (Hình 3.10 A). Độ chọn lọc sản phẩm chính vẫn trên 80% sau 6 giờ và giảm khoảng 10% sau 8 giờ phản ứng. Hình 3.10 cũng cho chúng ta thấy độ

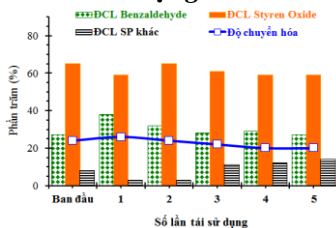
chọn lọc của các sản phẩm phụ tăng nhẹ khi kéo dài thời gian phản ứng. Trong số đó thì benzaldehyde là thành phần chính chiếm khoảng (4 – 10%) sau 8 giờ (Hình 3.10 B). Đây có thể là sản phẩm chính chuyển hóa thành sản phẩm phụ do phản ứng thủy phân và mở vòng oxyran của phân tử styren oxide.



Hình 3.10. Mối tương quan giữa hoạt tính xúc tác và thời gian phản ứng trên các mẫu xúc tác TH02 – TH05 (70°C, DMF).

Các phản ứng thứ cấp này xảy ra trên các tâm acid của các mẫu xúc tác. Nước có mặt trong hỗn hợp phản ứng có thể cạnh tranh với chất phản ứng và được hấp thụ trên các tâm Lewis của chất xúc tác tạo ra các tâm acid Bronsted xúc tác các phản ứng thứ cấp xảy ra.

### 3.1.2.5. Tái sử dụng xúc tác



Hình 3.11. Tái sinh xúc tác TH04 trong phản ứng oxy hóa styren (4 giờ, 70°C, DMF, styren/TBHP = 1/2).

Hình 3.11 minh họa kết quả hoạt tính xúc tác của mẫu TH04 sau 6 lần tái sử dụng. Kết quả cho thấy hoạt tính xúc tác khá bền ở điều kiện phản ứng oxy hóa pha lỏng. Hoạt tính xúc tác hầu như ổn định sau 6 lần tái sử dụng. Độ chọn lọc hai sản



phẩm chính vẫn duy trì khá cao mặc dù thêm một lượng nhỏ sản phẩm phụ tạo thành sau lần thứ tư tái sinh xúc tác.

### **3.1.3. Thảo luận kết quả phản ứng oxy hóa styren trên xúc tác Mg-Cu-Al-CO<sub>3</sub>**

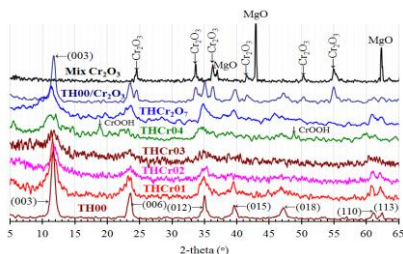
Xúc tác hydrotalcite Mg-Cu-Al-CO<sub>3</sub> thể hiện hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng oxy hóa styren. Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác dãy thứ nhất cho thấy sự tồn tại của các ion Cu<sup>2+</sup> trong mạng của hydrotalcite là điều kiện tiên quyết cho quá trình epoxy hóa styren với tác nhân oxy hóa TBHP. Tuy nhiên, các mẫu xúc tác chứa hàm lượng đồng lớn sẽ làm giảm độ chuyển hóa styren với tác nhân oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mặt khác, khi tác nhân oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> được thay thế cho TBHP, phản ứng oxy hóa xảy ra theo hướng của phản ứng oxy hóa. Độ chọn lọc sản phẩm có sự thay đổi rất đáng kể khi thay đổi chất oxy hóa do sự khác nhau về con đường phản ứng oxy hóa. Khi sử dụng chất oxy hóa TBHP, các ion Cu<sup>2+</sup> đóng vai trò là các tâm hoạt động cho sự hình thành các gốc tert-butylhydroxy (tBuO•) hoặc tert-butylhydroperoxy (tBuOO•) từ TBHP. Sự tấn công của t-BuO•/t-BuOO• các gốc tự do của nhóm ethylenic dẫn đến sự tạo thành chọn lọc cho epoxide. Mặt khác, các ion Cu<sup>2+</sup> tương tác với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tạo thành Cu<sup>+</sup>•O<sub>2</sub>H trung gian rồi tiếp tục kết hợp với một phân tử H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> khác để cung cấp cho các ion Cu<sup>2+</sup>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và OH. Các gốc •OH tấn công vào liên kết đôi C=C ở mạch nhánh của vòng benzen để tạo thành gốc aldehyde hoặc các sản phẩm oxy hóa khác.

## **3.2. DÃY XÚC TÁC HYDROTALCITE Mg-Cr-Al-CO<sub>3</sub>**

### **3.2.1. Đặc trưng xúc tác dãy Mg-Cr-Al-CO<sub>3</sub>**

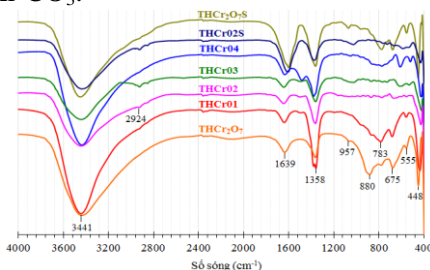
Giản đồ XRD (Hình 3.12) cho thấy các mẫu xúc tác của dãy THCr [Mg-Al-Cr-CO<sub>3</sub>] có các pic đặc trưng tinh thể hình

thoi của vật liệu hydrotalcite. Giảm đồ XRD không xuất hiện các đỉnh pic nhiễu xạ tương ứng với các pic nhiễu xạ của  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  như trên các mẫu MixO.



Hình 3.12. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu hydrotalcite  $\text{THCr}$ ;  $\text{THCr}_2\text{O}_7$  và  $\text{MixO-Cr}_2\text{O}_3$ .

Đối với mẫu so sánh,  $\text{Mg-Al-Cr}_2\text{O}_7$ , lớp xen giữa được chèn bằng anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (mẫu  $\text{THCr}_2\text{O}_7$ ), tín hiệu nhiễu xạ tia X có chân pic rộng hơn và nhiều hơn so với mẫu của  $\text{Mg-Al-CO}_3$ .

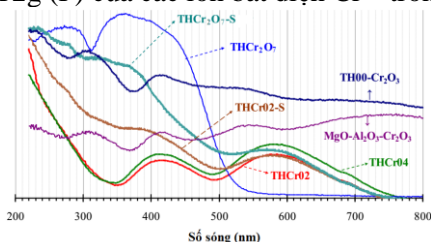


Hình 3.13. Phổ IR của các mẫu  $\text{Mg-Cr-Al}$  hydrotalcite trước và sau phản ứng.

Hình 3.13 phổ FT-IR của các mẫu xúc tác trước phản ứng và sau phản ứng xuất hiện các đỉnh của dải phổ đặc trưng cho các dao động các nhóm và liên kết của vật liệu hydrotalcite.

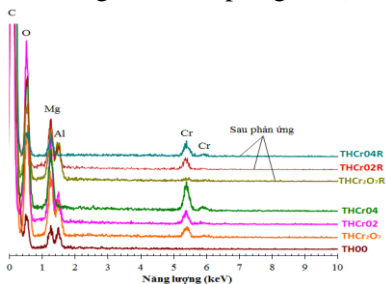
Hình 3.13 cũng cho thấy sự khác biệt về phổ IR giữa các hydrotalcite chứa chromi trong các lớp hydroxide ( $\text{THCr01} - \text{04}$ ) và các lớp xen giữa ( $\text{THCr}_2\text{O}_7$ ) xuất hiện đỉnh hấp thụ ở  $915$  và  $865 \text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động bất đối xứng của các anion dichromat trong khoảng không gian lớp xen giữa.

Phổ UV-vis của các mẫu chứa Cr được mô tả ở hình 3.14. Không giống như phổ các hỗn hợp oxide của  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  trong vùng UV-vis, phổ của các mẫu Mg-Cr-Al- $\text{CO}_3$  (THCr02 và THCr04) xuất hiện hai dải rộng tại 420 và 580 nm được gán cho dịch chuyển điện tử  $4\text{A}2\text{g}(\text{F}) \rightarrow 4\text{T}1\text{g}(\text{F})$  và  $4\text{A}2\text{g}(\text{F}) \rightarrow 4\text{T}2\text{g}(\text{F})$  của các ion bát diện  $\text{Cr}^{3+}$  trong các tấm brucite.



Hình 3.14. Phổ UV-vis của mẫu Mg-Cr-Al trước và sau phản ứng oxy hóa styren.

Đối với mẫu  $\text{THCr}_2\text{O}_7$ , phổ UV-vis xuất hiện pic nhỏ ở 270 nm và một đỉnh hấp thụ rộng ở 350 nm có đuôi về phía sóng dài đặc trưng cho quá trình dịch chuyển điện tử  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$  của chromat. Cả hai đỉnh này được mở rộng và cực đại dịch chuyển về phía sóng dài, do các anion dichromat được chèn vào giữa các lớp  $\text{Mg-Al}(\text{OH})_x$ .

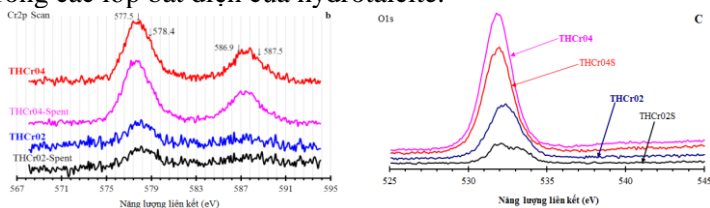


Hình 3.15. Phổ EDS của dãy mẫu Mg-Cr-Al trước và sau phản ứng.

Hình 3.15 biểu diễn cường độ tín hiệu năng lượng ứng với nồng độ chromi tăng từ THCr01 đến THCr04. Tỷ lệ này tăng khi tái sinh xúc tác cho thấy một số ion chromi nằm ngoài mạng bị rửa trôi.

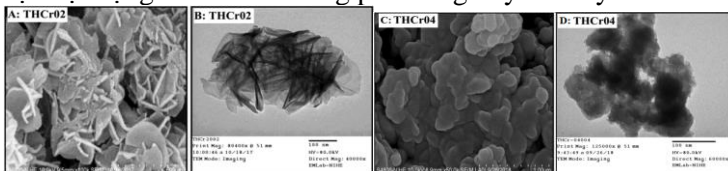
Hình 3.16 B biểu diễn phổ XPS tương ứng với mức năng lượng liên kết Cr2p của mẫu THCr02 và THCr04. Phổ XPS

xuất hiện hai đỉnh pic rộng tại 577,5 và 587,9 eV lần lượt tương ứng với mức năng lượng liên kết của Cr 2p<sub>1/2</sub> và Cr 2p<sub>3/2</sub> (Hình 3.16 B) là năng lượng liên kết của các ion Cr<sup>3+</sup> trong các lớp bát diện của hydrotalcite.



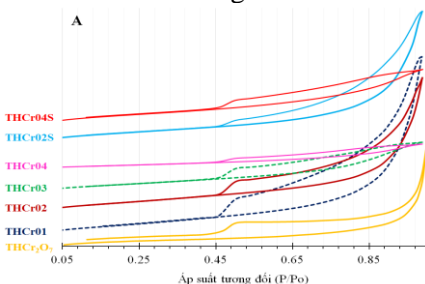
Hình 3.16. Phổ XPS của Cr2p (B) và O1s quét (C) đối với các mẫu THCr02, THCr04 trước và THCr02S, THCr04S.

Ngoài ra, phổ XPS ở hình 3.16 B còn thấy xuất hiện bờ vai ở 578,4 eV/587,5 eV ứng với mức năng lượng liên kết Cr 2p của Cr<sup>6+</sup>. Xem xét thêm về vùng mức năng lượng liên kết của O1s để xác nhận thêm thông tin về trường điện tích xung quanh ion Cr<sup>3+</sup>. Nhìn chung, phổ O1s XPS của tất cả các mẫu có một đỉnh rộng, có sự chồng lấp giữa hai đỉnh tại năng lượng liên kết thấp (khoảng 530,9 eV) và cao ở 532,7 eV. Giá trị năng lượng liên kết thấp hơn thường được quy cho oxy trong mạng cấu trúc tấm brucite trong khi năng lượng liên kết cao đặc trưng của các nguyên tử oxy trong các nhóm hydroxyl trên bề mặt ngoài của các tấm brucite. Do đó, phổ XPS đã chỉ ra sự tồn tại cùng lúc ion Cr<sup>3+</sup> và Cr<sup>6+</sup> trong các mẫu xúc tác hydrotalcite có hàm lượng Cr cao và các ion này sẽ thể hiện độ hoạt động khác nhau trong phản ứng oxy hóa styren.



Hình 3.17. Ảnh SEM (A, C) và TEM (B, D) của các mẫu xúc tác hydrotalcite THCr02 và THCr04.

Ảnh SEM và TEM của mẫu THCr02 và THCr04 gồm các tinh thể dạng tấm được sắp xếp theo dạng hoa hồng “rosette” (Hình 3.17 A và B). Độ dày của các hạt xúc tác là 10 - 20 nm và kích thước khoảng 250 - 300 nm.



Hình 3.18. Đường cong hấp phụ/giải hấp nito (A) của dãy mẫu xúc tác

hydrotalcite Mg-Cr-Al.

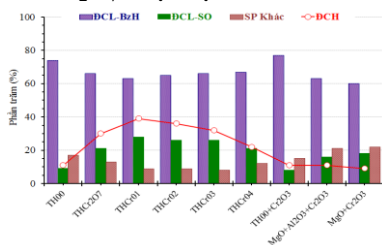
Diện tích bề mặt riêng của các mẫu hydrotalcite trong khoảng 63 - 90 m<sup>2</sup>/g, nhưng giảm nhẹ khi tăng hàm lượng Cr<sup>3+</sup> trong mẫu.

Hình 3.18 thể hiện đường cong hấp phụ/giải hấp đẳng nhiệt của các mẫu xúc tác THCr01-THCr03 [Mg-Cr-Al-CO<sub>3</sub>] hydrotalcite (Hình 3.18) đặc trưng cho đường hấp phụ đẳng nhiệt loại IV với vòng lặp trễ kiểu H3. Ngược lại, đường cong hấp phụ/giải hấp đẳng nhiệt của mẫu hydrotalcite THCr04 đặc trưng loại I có vòng lặp trễ loại H4. Với sự xuất hiện vòng trễ tại giá trị áp suất tương đối từ 0,45 đến 1,0. Trong khi đó, đường cong hấp phụ/giải hấp đẳng nhiệt của mẫu THCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> có vòng lặp trễ loại H4.

### 3.2.2. Hoạt tính xúc tác Mg-Cr-Al-CO<sub>3</sub> với phản ứng oxy hóa styren

#### 3.2.2.1. Ảnh hưởng của ion chromi đến hoạt tính xúc tác Mg-Cr-Al-CO<sub>3</sub> và Mg-Al-Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> trong phản ứng oxy hóa styren

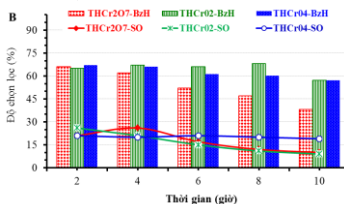
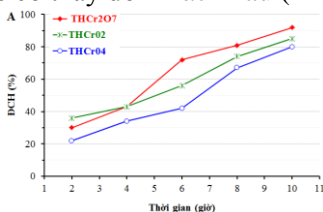
Hình 3.19 biểu diễn độ chuyển hóa styren tăng dần từ mẫu xúc tác TH00 đến THCr03; nhưng giảm nhẹ với mẫu xúc tác THCr04. Điều này được giải thích bởi thực tế là các ion chromi nằm ở tâm bát diện lớp brucite đóng vai trò là các tâm hoạt động cho quá trình oxy hóa styren. Độ chuyển hóa styren giảm nhẹ với mẫu xúc tác THCr04 vì một lượng đáng kể ion chromi nằm ngoài mạng tinh thể hydrotalcite. Hình 3.19 cho thấy độ chuyển hóa trên mẫu xúc tác chứa  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (TH00 -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) dao động trong khoảng 10% và trên mẫu  $\text{THCr}_2\text{O}_7$  là 30%. Sản phẩm tạo thành trên mẫu xúc tác  $\text{THCr}_2\text{O}_7$  chọn lọc hơn trên các hỗn hợp oxide.



Hình 3.19. Hoạt tính xúc tác của dãy Mg-Cr-Al ở  $40^\circ\text{C}$ , 2 giờ, dung môi DMF, styren/ $\text{H}_2\text{O}_2 = 1/2$ .

### 3.2.2.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Hình 3.20 mô tả biến thiên độ chuyển hóa styren là tương tự nhau trên cả 3 mẫu theo thời gian phản ứng từ 2 - 10 giờ ở nhiệt độ thấp  $40^\circ\text{C}$ . Độ chuyển hóa styren tăng từ 20 - 35% đến 80 - 92% khi kéo dài thời gian phản ứng từ 2 đến 10 giờ (Hình 3.20 A), nhưng độ chọn lọc sản phẩm của mỗi mẫu xúc tác có thay đổi khác nhau (Hình 3.20 B).

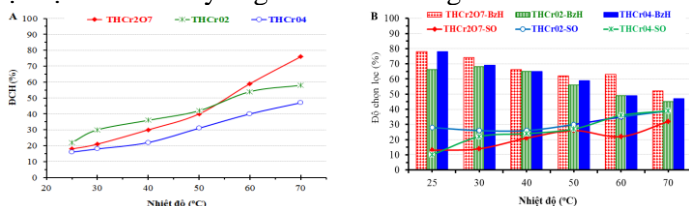


Hình 3.20. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng lên hoạt tính xúc tác (A) và chọn lọc sản phẩm (B) của các mẫu hydrotalcite  $\text{THCr02}$ ,  $\text{THCr04}$ ,  $\text{THCr}_2\text{O}_7$ .

Độ chọn lọc benzaldehyde và styren oxide ít thay đổi sau thời gian 4 giờ phản ứng đối với mẫu  $\text{THCr02}$  và  $\text{THCr04}$ , nhưng giảm dần đối với mẫu  $\text{THCr}_2\text{O}_7$  khi thời gian phản ứng tăng. Hơn nữa, khi thời gian phản ứng kéo dài, phản ứng trên mẫu  $\text{THCr}_2\text{O}_7$  tạo thành nhiều sản phẩm phụ (Hình 3.20 B).

### 3.2.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Phản ứng oxy hóa styren được khảo sát ở dải nhiệt độ từ 25 đến 70°C trong 2 giờ (hình 3.21). Ở khoảng nhiệt độ khảo sát, độ chọn lọc benzaldehyde có xu hướng giảm khi tăng nhiệt độ. Cụ thể hơn, khi nhiệt độ tăng từ 25 đến 70°C, độ chuyển hóa styren tăng từ 16–25% lên 47–76% trong khi độ chọn lọc benzaldehyde giảm từ 78 xuống 45%.



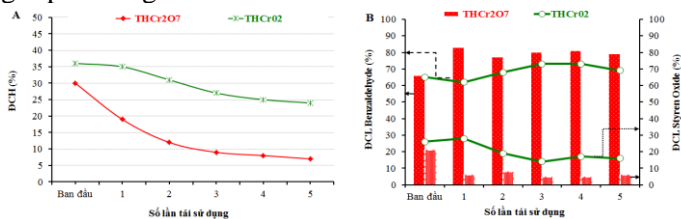
Hình 3.21. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng lên hoạt tính xúc tác (A) và chọn lọc sản phẩm (B) của các mẫu hydrotalcite  $\text{THCr02}$ ,  $\text{THCr04}$ ,  $\text{THCr}_2\text{O}_7$ .

Bên cạnh đó, nhiệt độ phản ứng cao thuận lợi cho sự tạo thành styren oxide. Các mẫu  $\text{THCr02}$  và  $\text{THCr04}$  cho độ chọn lọc styren oxide tốt ở nhiệt độ cao (Hình 3.21 B).

### 3.2.2.4. Tái sử dụng xúc tác

Hình 3.22 chỉ ra các anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  trong mẫu  $\text{THCr}_2\text{O}_7$  có thể dễ dàng trao đổi với các anion khác hoặc bị rửa trôi nhanh

trong quá trình phản ứng do lực liên kết giữa  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  và tấm hydroxide bát diện rất yếu. Ngược lại, các ion  $\text{Cr}^{3+}$  trong các tâm bát diện tấm brucite không bị trôi ra trong quá trình phản ứng. Hình 3.22 cho thấy độ chuyển hóa styren trên mẫu THCr02 có tính ổn định cao ở hoạt tính cao và độ bền xúc tác tốt với độ chuyển hóa styren duy trì khoảng 20 – 26% với độ chọn lọc benzaldehyde là 65 – 75% và độ chọn lọc của styren oxide giảm từ 28 xuống 16% sau 5 lần tái sử dụng ở  $40^\circ\text{C}$ , sau 2 giờ phản ứng.



Hình 3.22. Khả năng tái sử dụng của mẫu THCr02 và  $\text{THCr}_2\text{O}_7$  hydroxalcite cho phản ứng oxy hóa styren với  $\text{H}_2\text{O}_2$  ở  $40^\circ\text{C}$ , 2 giờ, dung môi DMF, styren/ $\text{H}_2\text{O}_2 = 1/2$ .

### 3.2.3. Thảo luận kết quả phản ứng oxy hóa styren trên xúc tác Mg-Cr-Al- $\text{CO}_3$

Các mẫu Mg-Cr-Al-(OH)<sub>x</sub>, các ion chromi tồn tại chủ yếu dạng ion Cr (III) ở tâm bát diện trong môi trường oxy hóa. Trong khi, các mẫu xúc tác giàu Cr và các mẫu xúc tác sau phản ứng cho thấy sự tồn tại các ion Cr (VI) nằm ngoài mạng hydroxide. Nhìn chung, hoạt tính của các mẫu xúc tác chứa Cr do sự chuyển đổi trạng thái oxy hóa – khử theo chu kỳ  $\text{Cr}^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}^{6+}$  nhưng sự chuyển đổi trạng thái oxy hóa – khử Cr (III) - Cr (VI) thì khó khăn dù ở điều kiện nhiệt độ cao. Sự hiện diện của ion kim loại  $\text{Cr}^{6+}$  nằm ngoài các bát diện của lớp



hydroxide phản ứng với  $H_2O_2$  tạo thành benzaldehyde và các sản phẩm phụ acid benzoic, phenyl glycol... Tuy nhiên, các ion Cr nằm ngoài tầm bắt điện của hydrotalcite dễ dàng bị rửa trôi sau phản ứng. Trong khi đó, chromi tạo liên kết ion  $Cr^{6+}-O$  trong các lớp hydroxide  $Mg-Al-(OH)_x$  thực hiện quá trình oxy hóa chọn lọc styren tạo thành benzaldehyde và styren oxide. Trong khi độ chọn lọc của benzaldehyde và styren oxide hầu như không thay đổi theo thời gian phản ứng. Điều này chứng tỏ, hai sản phẩm chính được tạo thành bởi hai con đường song song.

### KẾT LUẬN

1. Dãy hydrotalcite  $Mg-(Ni, Cu)-Al-CO_3$  với tỷ lệ  $Mg/Ni/Cu/Al$  khác nhau được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa ở pH  $(9,5 \pm 0,3)$ . Ở hàm lượng đồng, nickel thấp các ion  $Cu^{2+}$  và  $Ni^{2+}$  chủ yếu nằm trong các tấm brucite. Các anion carbonat tồn tại trong không gian các lớp xen giữa. Các mẫu hydrotalcite  $Mg-(Ni, Cu)-Al-CO_3$  có diện tích bề mặt riêng trung bình  $S_{BET}$  từ 63 đến 90 ( $m^2/g$ ), tinh thể đồng đều, kích thước hạt tinh thể trung bình 80 – 100 nm điều kiện tổng hợp vật liệu tối ưu ở  $60^\circ C$ .

2. Hệ xúc tác  $Mg-(Ni, Cu)-Al-CO_3$  đã thể hiện hoạt tính tốt đối với phản ứng oxy hóa pha lỏng styren. Độ chọn lọc sản phẩm phụ thuộc vào lượng ion kim loại đồng, nickel trong xúc tác và bản chất của tác nhân oxy hóa. Ion  $Cu^{2+}$  tại tâm các bắt điện của hydrotalcite là tâm hoạt động cho phản ứng epoxy hóa styren thành styren oxide với tác nhân oxy hóa là *tert*-butyl hydrogen peroxide. Độ chọn lọc styren oxide đạt tới 80 - 85% ở độ chuyển hóa styren 90 - 95% ở nhiệt độ  $80^\circ C$ , thời

gian 4 giờ, dung môi DMF, tỷ lệ mol TBHP/styren = 2/1 với xúc tác TH04 [  $Mg_{0,42}Cu_{0,28}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15} \cdot mH_2O$  ]. Ion  $Ni^{2+}$  tại tâm các bát diện của hydrotalcite lại thúc đẩy quá trình oxy hóa styren tạo thành benzaldehyde với tác nhân oxy hóa hydrogen peroxide.

3. Dây hydrotalcite Cr-chèn vào các lớp  $Mg-Al(OH)_x$  tổng hợp được có cấu trúc lớp dạng tấm hay miếng, có diện tích bề mặt riêng lớn 147 – 207  $m^2/g$  và các hạt tinh thể có kích thước khoảng 250 – 300 nm. Sự thay thế ion  $Mg^{2+}$  và  $Al^{3+}$  bởi ion  $Cr^{3+}$  trong các tấm  $Mg-Al(OH)_x$  dẫn đến sự hình thành các ion Cr (III) và lượng nhỏ Cr (VI) trong các mẫu xúc tác hydrotalcite Mg-Al biến tính.

4. Dây xúc tác  $Mg-Cr-Al(OH)_x$  đã thực hiện tốt phản ứng oxy hóa chọn lọc styren thành benzaldehyde và styren oxide ở nhiệt độ thấp. Các ion chromium (III) là các tâm hoạt động tạo thành benzaldehyde và các sản phẩm phụ khác như acid benzoic... trong khi các ion Cr (III) trong tấm brucite của xúc tác hydrotalcite cho phản ứng epoxy hóa styren. Bên cạnh đó, sự tồn tại ion Cr (VI) nằm ngoài mạng hydrotalcite tạo điều kiện cho phản ứng oxy hóa styren kém chọn lọc thành benzaldehyde. Các ion chromi (III) được cố định trong các lớp hydroxide bát diện đã cải thiện độ bền hoạt tính của xúc tác chromi trong phản ứng oxy hóa pha lỏng styren với hydrogen peroxide. Hoạt tính và độ ổn định của xúc tác phụ thuộc vào hàm lượng và trạng thái oxy hóa của ion chromi trong mạng tinh thể hydrotalcite. Độ chuyển hóa của styren đạt khoảng 60%, độ chọn lọc benzaldehyde là 72% và styren oxide là 11% ở 25°C trong 10 giờ, dung môi DMF, tỷ lệ mol  $H_2O_2/styren = 2/1$ .

## DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Nguyen Tien Thao, **Le Thi Kim Huyen** (2015), “Catalytic oxidation of styrene over Cu-doped hydrotalcites”, *Chemical Engineering Journal*, Vol 279, Pages. 840 – 850. (ISI, Q1)
2. 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. (ISI, Q1)
3. 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.
4. **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.
5. **Le Thi Kim Huyen**, Nguyen Tien Dat, Nguyen Tien Thao (2018), “Synthesis and characteristics of Mg-Ni-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcites for the oxydation of styren”, *Viet Nam Journal of chemistry*, Vol. 56(2), pp. 203-207.
6. **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.
7. **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.
8. **Lê Thị Kim Huyền**, Hoàng Phương Anh, Nguyễn Tiến Thảo (2018), “Oxy hóa pha lỏng styren với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> được xúc tác bởi hydroxyt lớp kép chứa các anion [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] hay [Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>]”, *Tạp chí Hóa học*, Vol. 56(6E1), pp. 235-238.