

Sử dụng graphene đa lớp làm chất mang xúc tác trong phản ứng hydro hóa cinnamaldehyde nhằm thu được hydrocinnamaldehyde với độ chọn lọc cao

Highly Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Hydrocinnamaldehyde by Using Few Layer Graphene as a Catalyst Support

Trương Hữu Trì

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng - 54 Nguyễn Lương Bằng - Liên Chiểu - Đà Nẵng

Đến Tòa soạn: 25-4-2016; chấp nhận đăng: 20-12-2016

Tóm tắt

Vật liệu graphene đa lớp (FLG) đã được nghiên cứu sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau trong hơn thập niên vừa qua nhờ vào những tính chất ưu việt của chúng. Ở nghiên cứu này FLG đã được chế tạo từ ruột bút chì bằng phương pháp bóc tách cơ học và được ứng dụng làm chất mang cho hạt nano palladium (Pd). Xúc tác Pd/FLG được đánh giá các đặc trưng bằng một số phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như hấp phụ - giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ và xử lý số liệu theo lý thuyết BET, kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và quang phổ Raman. Kết quả ứng dụng xúc tác cho phản ứng hydro hóa cinnamaldehyde (CAL) đã thu được hydrocinnamaldehyde (HCAL) với độ chọn lọc cao trên 94% khi độ chuyển hóa bằng 80%. Độ chọn lọc cao ở nghiên cứu này có thể đến từ hai lý do khác nhau, trước hết là do độ graphit hóa cao của chất mang FLG ($I_G/I_D = 5,7$), thứ hai có thể do kích thước của hạt nano Pd mang lại.

Từ khóa: FLG; Pd/FLG; Raman; SEM; TEM; hydro hóa CAL.

Abstract

Few layer graphene (FLG) materials have been applied in different areas for over last decade thanks to their novel properties. In this work, FLG was produced from pencil lead by mechchemical exfoliation method, this material was used as catalyst support for palladium (Pd) nanoparticles. Pd/FLG catalyst was characterised by several techniques including nitrogen adsorption - desorption isotherms (BET), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectrum. The catalyst was tested for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde (CAL) and the result showed a high selectivity towards the C=C bond, over 94% of hydrocinnamaldehyde (HCAL) obtained at 80% of CAL conversion. The high selectivity to HCAL in this work would be related to two different aspects, the first is the high graphitization degrees of FLG ($I_G/I_D = 5,7$), the second is the particle size of Pd.

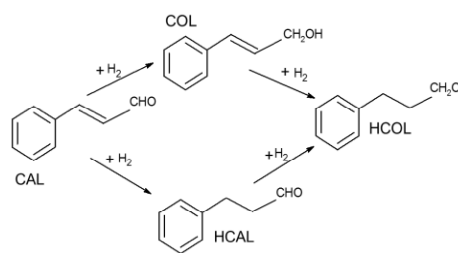
Keywords: FLG; Pd/FLG; Raman; SEM; TEM; Cinnamaldehyde hydrogenation.

1. Giới thiệu chung

Phản ứng hydro hóa cinnamaldehyde thường tạo ra hỗn hợp các hợp chất bao gồm hydrocinnamadehyde (HCAL), rượu cinnamyl (cinnamyl alcohol: COL) và rượu hydrocinnamyl (hydrocinnamyl alcohol: HCOL). Sơ đồ đơn giản các giai đoạn tạo thành các hợp chất được biểu diễn trên hình 1.

Hydrocinnamadehyde và rượu cinnamyl là những hợp chất trung gian được sử dụng trong lĩnh vực hương liệu và dược phẩm [1], đặc biệt HCAL là hợp chất trung gian sử dụng trong sản xuất thuốc chữa bệnh HIV [2]. Từ quan điểm của nhiệt động học, trong quá trình hydro hóa hợp chất cinnamaldehyde thì khả năng tấn công của hydro lên nối đôi C=C (tạo sản phẩm HCAL) sẽ được ưu tiên

hơn khả năng tấn công lên nối đôi C=O của nhóm aldehyde (tạo sản phẩm COL) [3].



Hình 1. Sơ đồ đơn giản các giai đoạn trong phản ứng hydro hóa CAL.

Tuy nhiên, khi tiến hành phản ứng hydro hóa thường tạo ra đồng thời các hợp chất nêu trên, vì vậy việc lựa chọn xúc tác và điều kiện tiến hành phản ứng nhằm tạo ra sản phẩm là COL hoặc HCAL với độ chọn lọc cao là vấn đề được quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu. Các kết quả công bố cho thấy phản

* Địa chỉ liên hệ : Tel: (+84) 932 445 199
Email: thtri@dut.udn.vn

ứng này thường được thực hiện trên xúc tác dị thể với pha hoạt tính là các kim loại quý như palladium (Pd), platinum (Pt), ruthenium (Ru) được phân tán trên các chất mang khác nhau [4-7], độ chọn lọc đối với HCAL khi pha hoạt tính là các kim loại quý giảm dần theo thứ tự Pd > Ru > Pt [8]. Như vậy Pd là pha hoạt tính hiệu quả nhất được sử dụng khi muốn thu nhận HCAL với độ chọn lọc cao. Trong thực tế, việc sử dụng Pd làm pha hoạt tính cho phản ứng hydro hóa chọn lọc CAL nhằm thu nhận HCAL đã được nghiên cứu bởi nhiều nhóm khác nhau, kết quả thu được cho thấy độ chọn lọc đối với HCAL thay đổi trong một phạm vi rất rộng, từ 20 đến trên 90 % [1-2,7,9-12] tùy thuộc vào xúc tác sử dụng và điều kiện tiến hành phản ứng. Bảng 1 trình bày kết quả của các nhóm nghiên cứu khác nhau đã công bố.

So sánh kết quả của Liu và các cộng sự [9] với kết quả của Liu và các cộng sự [11] ở bảng 1 cho thấy, khi sử dụng cùng loại xúc tác (Pd/CNTs) nhưng dung môi và điều kiện tiến hành không giống nhau đã dẫn đến độ chọn lọc đối với HCAL rất khác nhau, giá trị này là 20% ở nghiên cứu của Liu so với 90% ở nghiên cứu của Liu. Trên cùng loại xúc tác là Pd/SiO₂, kết quả của nhóm Liu [1] thu được 81,6% HCAL trong khi nhóm của Mahmoud [7] chỉ thu được 75% loại sản phẩm này. Nghiên cứu về vai trò của chất mang xúc tác trong phản ứng hydro hóa CAL, nhóm nghiên cứu của Liu [1] đã cho thấy, trong cùng điều kiện tiến hành phản ứng, dung môi và pha hoạt tính, thì chất mang sẽ có ảnh hưởng không những đến hoạt tính của xúc tác mà còn ảnh hưởng cả đến độ chọn lọc đối với HCAL. Ngoài ra kết quả của nhóm Liu [1] cũng như kết quả nhóm nghiên cứu của

nhóm Arai và các cộng sự [13] cho thấy độ chọn lọc của phản ứng hydro hóa CAL còn phụ thuộc vào dung môi sử dụng.

Qua phân tích kết quả của những công trình được công bố cho thấy độ chọn lọc đối với HCAL trong quá trình hydro hóa CAL phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố, trong đó chất mang cho xúc tác có một vai trò rất quan trọng. Vì vậy, bài báo này đã phân tích và lựa chọn vật liệu graphene đa lớp (few layer graphene: FLG) làm chất mang cho pha hoạt tính là hạt nano Pd trong phản ứng hydro hóa CAL nhằm thu được HCAL có độ chọn lọc cao. Graphene đa lớp là vật liệu mới được nghiên cứu sản xuất và ứng dụng trong hơn một thập niên qua nhờ vào những tính chất ưu việt của nó như độ dẫn điện, dẫn nhiệt, độ bền cơ cao [14]. FLG là vật liệu carbon nên chúng khá trơ về mặt hóa học do đó có thể sử dụng làm chất mang cho xúc tác trong môi trường acid hoặc kiềm. Ngoài ra, đây là vật liệu không có các vi mao quản nên tránh được các phản ứng chuyển hóa sâu tạo ra những sản phẩm không mong muốn.

2. Thực nghiệm

2.1. Graphene đa lớp - chất mang cho xúc tác

Chất mang cho pha hoạt tính là FLG, ở nghiên cứu này FLG được sản xuất từ ruột bút chì (loại 9B) bằng phương pháp bóc tách cơ học, phương pháp này được đề xuất bởi C. Phạm Hữu [15]. Trước hết ruột bút chì được mài lên bề mặt tấm thủy tinh (được làm từ vật liệu borosilicate) có bề mặt nhám nhằm thu được graphite với số tấm graphene ít hơn.

Bảng 1. Kết quả nghiên cứu về độ chọn lọc đối với sản phẩm HCAL trong phản ứng hydro hóa CAL sử dụng Pd làm pha hoạt tính trên các chất mang và dung môi khác nhau.

Xúc tác	Điều kiện tiến hành phản ứng			Độ chọn lọc đối với HCAL (%)	Tài liệu tham khảo
	Dung môi	Nhiệt độ (°C)	Áp suất H ₂ (MPa)		
Pd/FLG	dioxane	80	0,1	94	kết quả ở nghiên cứu này
Pd/SiC	paraxylene	80	2	84	[1]
Pd/AC	paraxylene	80	2	87	[1]
Pd/GO	paraxylene	80	2	79,8	[1]
Pd/SiO ₂	paraxylene	80	2	81,6	[1]
Pd/ γ -Al ₂ O ₃	paraxylene	80	2	92,2	[1]
Pd/C(XC72)	toluene	22	0,1	65	[2]
Pd/SiO ₂	-	25	0,3	75	[7]
Pd/CNTs	ethanol	120	5	20	[9]
Pd/CNS	isopropanol	60	1	36,4-65,3	[10]
Pd/CNTs	trifluoroethanol+CO ₂	60	4	90	[11]
Pd/PPh ₃	ethanol	65	0,1	36-90	[12]

Quá trình loại bỏ chất kết dính trong graphite thu được sau giai đoạn mài đã được thực hiện theo hai giai đoạn, thứ nhất là quá trình xử lý bằng acid HCl (5M), nhằm mục đích tách loại Al₂O₃, còn giai đoạn thứ hai là quá trình xử lý bằng NaOH (nồng độ 20%) để tách loại SiO₂. Phần thu được sau quá trình tách loại chất kết dính được phân tán trong ethanol và thực hiện quá trình bóc tách bằng sóng siêu âm nhằm giảm số tấm graphene trong graphite, sản phẩm thu được chính là graphene đa lớp.

2.2. Tổng hợp xúc tác Pd/FLG

Tiền chất của pha hoạt tính là muối palladium nitrate (Pd(NO₃)₂.6H₂O) (Strem Chemicals), xúc tác Pd/FLG được tổng hợp bằng phương pháp tẩm ướt và hàm lượng pha hoạt tính được cố định bằng 5% khối lượng của xúc tác thu được. Cụ thể quá trình tổng hợp xúc tác được tiến hành theo bốn giai đoạn như sau:

- Đưa pha hoạt tính lên bề mặt chất mang: trước hết muối palladium nitrate được hòa tan trong dung môi (nước), sau đó dùng pipet để đưa dung dịch muối tẩm lên bề mặt chất mang, tiếp theo chất mang đã được tẩm dung dịch muối được sấy khô. Quá trình này được lặp lại hai lần để bảo đảm toàn bộ bề mặt chất mang được phủ đồng đều tiền chất của pha hoạt tính;

- Sấy khô: sau giai đoạn thứ nhất, chất mang đã được tẩm muối được ổn định trong không khí 2 giờ trước khi đưa vào sấy khô ở 110°C trong thời gian 2 giờ;

- Nung: giai đoạn này được thực hiện ở 250°C trong 2 giờ trong không khí nhằm chuyển muối sang dạng oxide tương ứng;

- Khử: giai đoạn này được thực hiện ở 300°C trong thời gian 2 giờ trong dòng khí H₂ nhằm chuyển oxide sang Pd kim loại.

2.3. Phương pháp đánh giá đặc tính của sản phẩm

Chất mang FLG cũng như xúc tác Pd/FLG tổng hợp đã được đánh giá các đặc trưng bằng một số phương pháp phân tích hóa lý hiện đại nhằm hiểu rõ hơn về bản chất của chất mang và sự phân tán cũng như kích thước của hạt nano Pd. Chất mang FLG được phân tích quang phổ Raman trên máy RENISHAW nhằm xác định đặc trưng về mức độ graphite hóa (mức độ này được tính bằng tỷ số I_G/I_D, với I_G và I_D là cường độ pic tại đỉnh G và đỉnh D) và đặc trưng về số lớp graphene. Bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ trên máy Tristar 3000 và xử lý số liệu bằng lý thuyết Brunauer-Emmett-Teller (BET). Hình thái bề mặt xúc tác được chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy JEOL 6700-FEG, cuối cùng kích thước pha hoạt tính xúc tác được nghiên cứu

bằng ảnh chụp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy TOPCON 022-B UHR với độ phân giải cao.

2.4. Hydro hóa chọn lọc cinnamaldehyde

Thiết bị phản ứng được sử dụng cho quá trình hydro hóa CAL là bình cầu 3 cổ có thể tích 250 ml, một cổ được sử dụng để sục khí hydro vào trong môi trường phản ứng, cổ thứ hai cho phép thoát khí hydro không tham gia phản ứng ra ngoài, cổ thứ ba được sử dụng lấy mẫu ra ngoài để phân tích thành phần các chất trong hỗn hợp. Thiết bị phản ứng được gắn với thiết bị điều khiển lưu lượng nhằm điều khiển lượng khí hydro đưa vào môi trường phản ứng. Ngoài ra hệ thống phản ứng này còn sử dụng thêm hệ thống khuấy từ nhằm mục đích làm tăng khả năng khuếch tán khí hydro vào trong môi trường phản ứng.

Mỗi thí nghiệm được tiến hành với 5 ml CAL (Sigma-Aldrich) được pha loãng vào trong 100 ml dioxane (Sigma-Aldrich), lượng xúc tác được cố định 50 mg, khí hydro (Air Liquide) được sục vào môi trường phản ứng với lưu lượng 60 ml/phút và quá trình được tiến hành ở nhiệt độ 80°C, với tốc độ khuấy trộn được duy trì bằng 400 vòng/phút. Để xác định sự thay đổi nồng độ các chất trong hỗn hợp phản ứng theo thời gian, mẫu được lấy ra định kỳ. Lượng mẫu được lấy ra cho mỗi lần phân tích là 0,1ml và được pha loãng trong 2 ml dioxane sau đó sử dụng micro pipet để lấy 1 µl và nạp vào máy phân tích sắc ký khí (loại Varian 3800) có trang bị hệ thống detector ion hóa ngọn lửa.

Thành phần chất phản ứng, sản phẩm tạo thành được xác định dựa vào kết quả phân tích nồng độ của chúng trong môi trường phản ứng và tính theo công thức sau:

$$A(\%) = \frac{[A]}{[CAL] + [HCAL] + [COL] + [HCOL]} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó:

A: nồng độ của chất phản ứng [CAL], sản phẩm [HCAL], [COL], [HCOL] (mmol/lít).

Độ chọn lọc đối với mỗi loại sản phẩm sẽ được định nghĩa theo công thức sau:

$$Sel_x(\%) = \frac{[X]}{[HCAL] + [COL] + [HCOL]} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó:

Sel_x: độ chọn lọc đối với một loại sản phẩm tạo thành (%);

[X]: nồng độ của sản phẩm [HCAL], [COL], [HCOL] tạo thành (mmol/lít).

Độ chuyển hóa được xác định theo công thức sau:

$$\text{Conv}_{\text{CAL}} (\%) = \frac{[\text{CAL}]_o - [\text{CAL}]}{[\text{CAL}]_o} \times 100 \quad (3)$$

Trong đó:

Conv_{CAL} : độ chuyển hóa CAL (%);

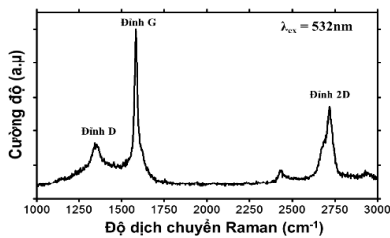
$[\text{CAL}]_o$: nồng độ của CAL ban đầu (mmol/lít);

$[\text{CAL}]$: nồng độ của CAL trong môi trường phản ứng (mmol/lít).

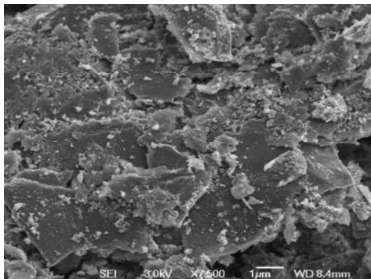
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng của chất mang và xúc tác Pd/FLG

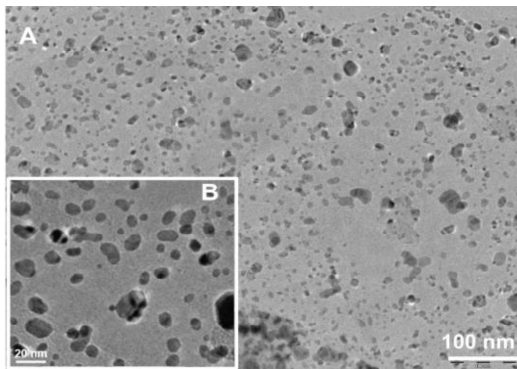
Trước hết chất mang được phân tích bằng quang phổ Raman, kết quả được trình bày trên hình 2.



Hình 2. Quang phổ Raman của FLG (cm⁻¹).



Hình 3. Ảnh SEM của xúc tác Pd/FLG.



Hình 4. Ảnh TEM của xúc tác Pd/FLG.

Quan sát pic tại đỉnh 2D (ở số sóng 2723 cm⁻¹) cho thấy hình dạng của pic này giống với kết quả được công bố bởi Mustafa và các cộng sự [16], như vậy bước đầu có thể xem vật liệu sử dụng ở nghiên cứu này là graphene đa lớp. Tính toán tỷ số cường độ pic tại đỉnh G và đỉnh D thu được giá trị $I_G/I_D = 5,7$.

So sánh giá trị này với giá trị được công bố bởi Zhu và các cộng sự ($I_G/I_D = 1,9 - 6,7$) [10] có thể khẳng định FLG có mức độ graphite hóa cao. Kết quả đo bề mặt riêng của chất mang và xúc tác bằng phương pháp hấp phụ nitơ được trình bày trên bảng 2. Từ số liệu thu được cho thấy giá trị BET của FLG rất nhỏ so với giá trị lý thuyết đối với graphene đơn lớp là 2630 m²/gam [17]. Có nhiều nguyên nhân dẫn đến giá trị BET thu được rất thấp, trước hết là do quy trình sản xuất mới chỉ tạo ra được FLG với số lớp khá lớn, một nguyên nhân quan trọng khác là trước khi tiến hành đo bề mặt riêng theo phương pháp hấp phụ - giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ, buồng chứa mẫu được hút để tạo chân không nhằm mục đích tách loại khí, hơi ẩm hoặc dung môi trên bề mặt vật liệu, khi đó các tấm FLG có thể đã kết dính với nhau, sau khi ngừng hút chân không, nhiều tấm FLG vẫn tồn tại ở dạng kết dính với nhau nhờ vào lực hút Van der Waals. Nguyên nhân vừa nêu đã được chứng minh bằng thực nghiệm bởi Samulski và cộng sự [18]. Trong bảng 2 cũng cho thấy khi đưa pha hoạt tính lên bề mặt của FLG thì các giá trị BET của xúc tác thu được đã tăng lên gần 3,5 lần, điều này có thể do các hạt nano Pd được hình thành trên bề mặt của chất mang (như kết quả được trình bày trên hình 4) từ đó hạn chế được sự kết dính của các tấm FLG.

Bảng 2. Bề mặt riêng BET xác định bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ.

Mẫu thí nghiệm	Giá trị BET (m ² /gam)
FLG	8,4
Pd/FLG	28,8

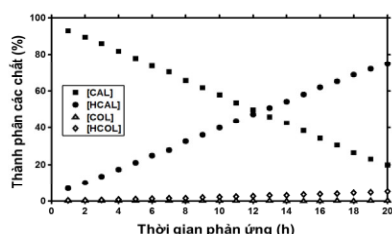
Ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét xúc tác Pd/FLG được trình bày trên hình 3. Quan sát hình thái bên ngoài của xúc tác bằng ảnh chụp SEM trên hình 3 cho thấy FLG có nhiều tấm với kích thước khác nhau và phần lớn các tấm có kích thước lớn hơn micromet, mật độ các tấm khá dày đặc.

Kích thước nano của pha hoạt tính xúc tác được nghiên cứu từ ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (hình 4). Quan sát ảnh chụp cho thấy pha hoạt tính đã được phân bố khá đồng đều trên bề mặt của chất mang. Ngoài một vài vị trí có pha hoạt tính với kích thước lớn (hơn 20 nm), phần chủ yếu là các hạt có kích thước khoảng 10-16 nm khi quan sát ảnh chụp TEM với độ phân giải cao (hình 4 B). Ngoài ra cũng tìm thấy các hạt với kích thước nhỏ hơn, từ 2-5 nm.

3.2. Hydro hóa chọn lọc cinnamaldehyde

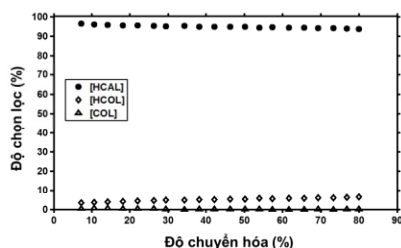
Quá trình hydro hóa được thực hiện với các điều kiện như đã nêu ở trên. Thành phần các cấu tử trong môi trường phản ứng được tính toán theo công thức 1, kết quả được trình bày trên hình 5.

Từ đồ thị trên hình 5 cho thấy thành phần của chất phản ứng CAL giảm tuyến tính theo thời gian. Đối với các sản phẩm tạo thành thì hàm lượng của chúng tăng dần theo thời gian, trong đó sản phẩm hydro hóa vào nối đôi C=C tạo HCAL chiếm phần chủ yếu, (trên 94%); sản phẩm hydro hóa vào nối đôi C=O tạo sản phẩm COL có thành phần rất thấp (dưới 0,5%); sản phẩm hydro hóa hoàn toàn cả hai nối đôi để tạo sản phẩm HCOL có thành phần vào khoảng 6%.



Hình 5. Thay đổi nồng độ các chất trong môi trường phản ứng theo thời gian.

Dựa vào kết quả phân tích, độ chọn lọc đối với mỗi loại sản phẩm theo độ chuyển hóa được tính theo công thức 2. Hình 6 trình bày sự thay đổi độ chọn lọc đối với các sản phẩm theo độ chuyển hóa. Từ đồ thị có thể thấy độ chọn lọc của các loại sản phẩm thay đổi rất ít theo độ chuyển hóa.



Hình 6. Thay đổi độ chọn lọc các chất trong môi trường phản ứng theo độ chuyển hóa của CAL.

Như vậy, so với các kết quả công bố được đề cập đến trong bảng 1 thì kết quả thu được ở nghiên cứu này có độ chọn lọc đối với HCAL rất cao, đặc biệt khi so sánh với các kết quả của các nhóm sử dụng chất mang trên cơ sở của vật liệu carbon [1,9-12].

Như đã phân tích ở phần mở đầu, trong phản ứng hydro hóa CAL thì độ chọn lọc lên nối đôi C=C hay C=O phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau. Trước hết kết quả công bố của Liu [1] cho thấy loại dung môi có chứa nguyên tử oxy (tetrahydrofuran) không làm tăng độ chọn lọc đối với HCAL mà ngược lại còn làm giảm nhẹ độ chọn lọc này. Các nghiên cứu về ảnh hưởng của chất mang, đặc biệt là các chất mang đến từ vật liệu carbon như triphenylphosphorine (PPh₃) [12], carbon nano ống (CNTs) [9,11], than hoạt tính (AC) [1] hay graphene

oxide (GO) [1] cho thấy các chất mang này có chứa liên kết π - π trong mạng lưới tinh thể của chúng, khi đó các electron ở liên kết này sẽ chuyển dịch đến các tâm xúc tác kim loại (metal particles) nên mật độ electron ở đó sẽ tăng lên, kết quả làm tăng khả năng hấp phụ nhóm chức aldehyde lên bề mặt xúc tác, do đó làm tăng khả năng hydro hóa lên nối đôi C=O để tạo COL, nói cách khác là các chất mang vừa nêu đã làm giảm khả năng hydro hóa lên nối đôi C=C để tạo HCAL. Khác với kết quả các nhóm vừa nêu, nhóm của Zhu và các cộng sự [10] đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của xúc tác là Pd được phân tán trên các chất mang là carbon nano tấm (CNS) với mức độ graphite hóa khác nhau. Kết quả nghiên cứu của nhóm này cho thấy, khi mức độ graphite hóa tăng, giá trị I_G/I_D thay đổi từ 1,9 đến 6,7 thì độ chọn lọc đối với HCAL cũng tăng lên tương ứng từ 36,4% đến 65,3%. FLG sử dụng ở nghiên cứu này có mức độ graphite hóa cao ($I_G/I_D = 5,7$), đây có thể là lý do dẫn đến độ chọn lọc cao đối với sản phẩm HCAL trong phản ứng hydro hóa CAL ở nghiên cứu này.

Ngoài lý do vừa nêu trên thì kích thước hạt xúc tác cũng có thể là lý do quan trọng khác ảnh hưởng lên độ chọn lọc như kết quả được công bố của nhóm nghiên cứu Fu và các cộng sự [19]. Cụ thể nhóm tác giả này đã nghiên cứu độ chọn lọc đối với HCAL trên xúc tác của 1,5%Pd-WN/SBA-15. Kết quả cho thấy khi đưa thêm wolfram nitride (tungsten nitride) vào xúc tác thì kích thước trung bình của hạt nano Pd thu được nằm khoảng 16,8 nm (kích thước của hạt nano Pd thu được ở nghiên cứu này cũng gần tương tự với giá trị vừa nêu như được nhìn thấy trên hình 4 B), với kích thước này thì cả hai liên kết C=C và C=O trong phân tử CAL sẽ bị hấp phụ lên trên bề mặt pha hoạt tính, trong trường hợp đó quá trình hydro hóa vào nối đôi C=C sẽ xảy ra dễ dàng hơn nên sản phẩm thu được có độ chọn lọc đối với HCAL cao hơn, kết quả này đã được trong công bố của Bond [3] và Fu [19].

4. Kết luận

Ở nghiên cứu này hạt nano Pd đã được phân tán đồng đều lên bề mặt chất mang FLG bằng phương pháp tầm ướt. Bề mặt riêng BET của xúc tác Pd/FLG tăng lên gần 3,5 lần so với chất mang FLG ban đầu. Khi sử dụng xúc tác thu được cho phản ứng hydro hóa CAL đã thu được HCAL với độ chọn lọc cao, trên 94%. Kết quả ở nghiên cứu này cũng cho thấy mức độ graphite hóa của chất mang làm từ vật liệu carbon hay kích thước của hạt xúc tác là những yếu tố có thể làm tăng độ chọn lọc này.

Tài liệu tham khảo

[1]. Feng Jiang, Jian Cai, Bing Liu, Yuebing Xu and Xiaohao Liu, "Particle Size Effects in the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Supported Palladium Catalysts", RSC Advances, Vol.6, (2016) p.75541-75551.

- [2]. T. Szumelda, A. Drelinkiewicz, R. Kosydar, J. Gurgul, "Hydrogenation of cinnamaldehyde in the presence of PdAu/C catalysts prepared by the reverse "water-in-oil" microemulsion method", *Applied Catalysis A: General* 487, (2014) p.1-15
- [3]. G.C. Bond, *Catalysis of Metals*, Academic Press, London, 1962.
- [4]. Marjolein L. Toebes, T. Alexander Nijhuis, Jan Hájek, Johannes H. Bitter, A. Jos van Dillen, Dmitry Yu. Murzin, Krijn P. de Jong, "Support effects in hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts: Kinetic modeling", *Chemical Engineering Science*, Vol.60, (2005) p.5682-5695
- [5]. Arie J. Plomp, Heli Vuori, A. Outi I. Krause, Krijn P. de Jong, Johannes H. Bitter, "Particle size effects for carbon nanofiber supported Pt and Ru catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde", *Applied Catalysis A: General* 351, (2008) p.9-15.
- [6]. Marjolein L. Toebes, Frans F. Prinsloo, A. Jos van Dillen, Johannes H. Bitter, and Krijn P. de Jong, "Influence of oxygen-containing surface groups on the activity and selectivity of carbon nanofiber-supported ruthenium catalysts in the hydrogenation of cinnamaldehyde", *Journal of Catalysis*, Vol.214, (2013) p.78-87.
- [7]. A. Hammoudeh, S. Mahmoud, "Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pd/SiO₂ catalysts: selectivity promotion by alloyed Sn", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 203, (2003) p.231-239.
- [8]. P. Gallezot, D. Richard, "Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, Vol.40, (1998) p.81-126.
- [9]. Jieshan Qiu, Hongzhe Zhang, Xiuna Wang, Hongmei Han, Changhai Liang and Can Li, "selective hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanotube supported Pd-Ru catalyst", *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 88, No. 2, (2006) p.269-275.
- [10]. Qing Han, Yunfei Liu, Dong Wang, Fulong Yuan, Xiaoyu Niu and Yujun Zhu, "Effect of carbon nanosheets with different graphitization degrees as a support of noble metals on selective hydrogenation of cinnamaldehyde", *RSC Advances*, Vol.6, (2016) p.98356-98364.
- [11]. Bao-Hui Zhao, Jian-Gang Chen, Xuan Liu, Zhong-Wen Liu, Zhengping Hao, Jianliang Xiao, and Zhao-Tie Liu, "Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Pt and Pd Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes in a CO₂-Expanded Alcoholic Medium", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.51(34), (2012) p.11112-11121.
- [12]. Yuankui Zhang, Shijian Liao, Yun Xu, Daorong Yu, "Catalytic selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde", *Applied Catalysis A: General* 192, (2000) p.247-251.
- [13]. Masayuki Shirai, Tomonari Tanaka, Masahiko Arai, "Selective hydrogenation of α -, β -unsaturated aldehyde to unsaturated alcohol with supported platinum catalysts at high pressures of hydrogen", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 168, (2001) p 99-103.
- [14]. Jian Ru Gong, "Graphene - Synthesis, characterization, properties and applications", *Janeza Trdine* 9, 51000 Rijeka, Croatia, 2011.
- [15]. I. Janowska, F. Vigneron, D. Begin, O. Ersen, P. Bernhardt, T. Romero, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, "Mechanical thinning to make few-layer graphene from pencil lead", *Carbon*, Vol.50, (2012) p.3092-3116.
- [16]. Mustafa Lotya, Yenny Hernandez, Paul J. King, Ronan J. Smith, Valeria Nicolosi, Lisa S. Karlsson, Fiona M. Blighe, Sukanta De, Zhiming Wang, I. T. McGovern, Georg S. Duesberg and Jonathan N. Coleman, "Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.131, (2009) p.3611-3620.
- [17]. H.S.S. Ramakrishna Matte, K. S. Subrahmanyam and C. N. R. Rao, "Synthetic Aspects and Selected Properties of Graphene", *Nanomater. Nanotechnol*, Vol. 1, (2011) p.3-13.
- [18]. Yongchao Si and Edward T. Samulski, "Exfoliated Graphene Separated by Platinum Nanoparticles", *Chem. Mater*, Vol.20, (2008) p.6792-6797.
- [19]. Dong Wang, Yujun Zhu, Chungui Tian, Lei Wang, Wei Zhou, Yongli Dong, Haijing Yan, and Honggang Fu, "Synergistic Effect of Tungsten Nitride and Palladium for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde at the C=C bond", *ChemCatChem*, Vol.8, (2016) p.1718-1726.