

Nghiên cứu sử dụng ống than nano biến tính bằng nitơ làm chất mang cho xúc tác trong phản ứng hydro hóa chọn lọc cinnamaldehyde

Trương Hữu Trì, Nguyễn Đình Lâm

Tóm tắt— Vật liệu carbon nano ống biến tính bằng nitơ (N-CNTs) đã được nghiên cứu sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau từ hơn hai thập kỷ qua nhờ vào những tính chất ưu việt của chúng. Trong nghiên cứu này, N-CNTs đã được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hóa học trong pha hơi và ứng dụng làm chất mang cho xúc tác nano paladi (Pd). Chất mang và xúc tác được đánh giá các đặc trưng bằng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như phân tích bằng quang phổ Raman, quang điện tử tia X, hấp phụ - giải hấp phụ đẳng nhiệt nitơ và xử lý số liệu theo lý thuyết BET, kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Kết quả ứng dụng xúc tác cho phản ứng hydro hóa cinnamaldehyde đã thu được hydrocinnamaldehyde với độ chọn lọc cao trên 91% khi độ chuyển hóa gần 70%. Kết quả thu được cũng cho thấy sự có mặt của nguyên tử nitơ trong mạng lưới cấu trúc và các nhóm chức của oxy trong vật liệu N-CNTs đã làm thay đổi tính chất bề mặt của vật liệu, làm tăng khả năng phân tán pha hoạt tính trên bề mặt chất mang.

Từ khóa— Hydro hóa CAL; N-CNTs; Pd/N-CNTs.

1 GIỚI THIỆU CHUNG

Các phản ứng hóa học được sử dụng sản xuất trong công nghiệp thường được tiến hành với sự có mặt của chất xúc tác. Chất xúc tác có thể được chia làm 3 loại: xúc tác đồng thể, xúc tác dị thể và xúc tác sinh học enzymes, trong đó xúc tác dị thể ở trạng thái rắn là loại được sử dụng chủ yếu, có thể chiếm đến 80-85% số lượng các phản ứng theo tác giả Schüth và cộng sự [1]. Một trong

những ưu điểm quan trọng của xúc tác rắn so với các loại khác là khả năng tách riêng xúc tác ra khỏi hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng. Về cơ bản, chất xúc tác rắn bao gồm hai phần chính, (i) pha hoạt tính là kim loại hay oxide kim loại và (ii) chất mang là vật liệu có bề mặt riêng lớn với nhiệm vụ phân tán đồng đều và giữ pha hoạt tính trên bề mặt. Đối với một phản ứng, khi sử dụng cùng pha hoạt tính nhưng chất mang khác nhau thì hoạt tính của xúc tác và độ chọn lọc đối với sản phẩm thu được có thể rất khác nhau [2,3], như vậy có thể thấy rằng chất mang xúc tác giữ một vai trò hết sức quan trọng trong hiệu quả của xúc tác đối với các phản ứng hóa học nghiên cứu. Trong thực tế có nhiều loại vật liệu khác nhau được sử dụng làm chất mang cho xúc tác, ngoài những vật liệu truyền thống như Al_2O_3 , SiO_2 , than hoạt tính thì trong những thập niên qua vật liệu mới trên cơ sở vật liệu carbon có cấu trúc nano như sợi than nano (CNFs), ống than nano (CNTs) và graphene đã được phát hiện, nghiên cứu ứng dụng ở nhiều lĩnh vực khác nhau trong đó có chất mang cho xúc tác [4-7]. Các kết quả nghiên cứu được công bố cho thấy vật liệu carbon có cấu trúc nano có những đặc tính như khá trơ về mặt hóa học do đó có thể sử dụng trong các môi trường acid hoặc kiềm, chịu được nhiệt độ cao trong điều kiện không có oxy và là vật liệu có bề mặt riêng lớn, đây là những đặc tính cần thiết khi sử dụng chúng làm chất mang cho xúc tác [8]. Ngoài ra, chúng là vật liệu không có các vi mao quản nên quá trình khuếch tán các chất phản ứng và sản phẩm xảy ra dễ dàng hơn tránh được các phản ứng chuyển hóa sâu tạo ra những sản phẩm không mong muốn. Đối với vật liệu carbon có cấu trúc nano, khi không có những khuyết tật (structural defects) trong cấu trúc mạng lưới tinh thể thì bề mặt của chúng rất nhẵn và là hợp chất không phân cực, những đặc điểm này sẽ

Bài nhận ngày 28 tháng 3 năm 2017, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 15 tháng 06 năm 2017

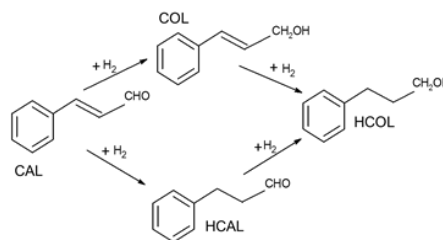
Trương Hữu Trì, Nguyễn Đình Lâm - Trường Đại học Bách Khoa - Đại Học Đà Nẵng

không thuận lợi cho việc phân tán và liên kết tốt pha hoạt tính lên trên bề mặt. Trong trường hợp đó, khi pha hoạt tính là các kim loại quý thì lực liên kết giữa chúng với chất mang không lớn, trong quá trình làm việc các tâm hoạt tính có thể bị rửa trôi hoặc kết tụ làm giảm hoạt tính và độ ổn định của xúc tác [9]. Để khắc phục nhược điểm này, các nhà khoa học đã tiến hành biến tính vật liệu carbon. Quá trình biến tính có thể thực hiện bằng cách gắn nhóm chức lên bề mặt vật liệu [10] hoặc đưa thêm các nguyên tố khác (nitơ, boron) vào trong cấu trúc mạng lưới tinh thể của vật liệu carbon [11,12]. Trong thực tế, quá trình biến tính CNTs bằng nitơ đã được quan tâm đặc biệt vì khi đưa nguyên tử nitơ vào trong mạng lưới cấu trúc của CNTs thì vi cấu trúc của sản phẩm thu được thay đổi so với vật liệu CNTs không biến tính, từ ống thẳng có bề mặt nhẵn thành ống dạng khúc như đốt tre như được trình bày trên hình 3, nhờ vào dạng vi cấu trúc mới mà mức độ khuyết tật trong cấu trúc và độ gồ ghề của bề mặt đã tăng lên, những đặc điểm này đã làm tăng khả năng phân tán và bám dính pha hoạt tính lên bề mặt của chất mang. Ngoài ra, nghiên cứu của M. Holzinger và các cộng sự [13] đã chỉ ra rằng nitơ xuất hiện trên bề mặt của ống nano sẽ có vai trò như các nhóm chức, chúng tạo cho N-CNTs có hoạt tính hóa học lớn hơn so với hoạt tính hóa học của CNTs. Như vậy, quá trình đưa nitơ vào trong mạng lưới cấu trúc của CNTs đã tạo ra được hợp chất mới cải thiện được tính chất bề mặt và hóa học, nhờ đó mà N-CNTs có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, đặc biệt là chất mang xúc tác [14]. Các kết quả công bố cho thấy N-CNTs đã được sử dụng làm chất mang cho xúc tác trong nhiều phản ứng khác nhau [9,15-18]. Nhóm nghiên cứu của Amadou và các cộng sự [15] đã nghiên cứu quá trình hydro hóa chọn lọc cinnamaldehyde với pha hoạt tính là paladi (Pd) trên chất mang là CNTs và N-CNTs, kết quả cho thấy chất mang có chứa nitơ cho hoạt tính và độ chọn lọc sản phẩm cao hơn đối với chất mang carbon không chứa nitơ. Garcia và các cộng sự [16] đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của chất mang xúc tác trong quá trình phân hủy ammonia với pha hoạt tính là rutheni (Ru), kết quả nghiên cứu cho thấy, trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu từ 620-720 K, với chất mang có chứa nguyên tử chất nitơ trong mạng lưới cấu trúc cho độ chuyển hóa cao hơn nhiều lần so với chất mang còn lại là carbon vô định hình, carbon nano sợi và carbon nano ống.

Phản ứng hydro hóa không hoàn toàn cinnamaldehyde (CAL) được quan tâm nghiên cứu

của nhiều nhóm khoa học khác nhau bởi sản phẩm quá trình thu được là rượu cinnamyl (cinnamyl alcohol: COL), hydrocinnamaldehyde (HCAL) là những hợp chất trung gian được sử dụng trong lĩnh vực hương liệu và dược phẩm [2], đặc biệt HCAL là hợp chất trung gian sử dụng trong sản xuất thuốc chữa bệnh HIV [17]. Sơ đồ đơn giản mô tả các giai đoạn tạo các sản phẩm trong quá trình hydro hóa CAL có thể biểu diễn trên hình 1.

Qua sơ đồ trên cho thấy quá trình hydro hóa CAL thường tạo ra đồng thời nhiều hợp chất khác nhau, vì vậy việc lựa chọn xúc tác và điều kiện tiến hành phản ứng nhằm thu được sản phẩm mong muốn là COL hoặc HCAL với độ chọn lọc cao là vấn đề được quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu.



Hình 1. Sơ đồ các giai đoạn hình thành sản phẩm trong phản ứng hydro hóa CAL

Qua phân tích ở trên cho thấy ống than nano biến tính bằng nitơ có những ưu điểm khi sử dụng làm chất mang cho xúc tác như làm tăng hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc đối với sản phẩm. Vì vậy, nghiên cứu này trình bày kết quả sử dụng N-CNTs làm chất mang cho xúc tác trong phản ứng hydro hóa chọn lọc CAL nhằm tạo HCAL có hiệu suất cao khi sử dụng hạt nano paladi làm pha hoạt tính.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Ống than nano biến tính bằng nitơ

Ở nghiên cứu này, N-CNTs đã được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học (Chemical Vapor Deposition: CVD) từ nguồn nguyên liệu là ethane (C_2H_6) (Air Liquide) và amoniac (NH_3) (Air Liquide) trong dòng khí hydro (Air Liquide), xúc tác được sử dụng cho quá trình tổng hợp là $Fe/\gamma-Al_2O_3$ (20% khối lượng) được phân tán đều trên bề mặt của chiếc thuyền từ vật liệu sứ rồi đặt vào trong ống phản ứng bằng thạch anh (quartz) có đường kính 42 mm và chiều dài 1600 mm đã được đặt trong lò gia nhiệt. Quá trình được tiến hành ở 750 °C với tỷ lệ các khí như sau $H_2:C_2H_6:NH_3$ là 100:50:50 (ml/phút). Việc loại bỏ chất mang và xúc tác của quá trình tổng hợp vật

liệu N-CNTs được tiến hành theo hai giai đoạn, đầu tiên là loại bỏ chất mang $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bằng dung dịch NaOH sau đó là quá trình loại bỏ Fe bằng dung dịch nước cường thủy. Chi tiết của quá trình tổng hợp và làm sạch sản phẩm được trình bày ở công bố trước đây của cùng nhóm tác giả [18].

2.2 Tổng hợp xúc tác Pd/N-CNTs

Tiền chất của pha hoạt tính được sử dụng là muối paladi nitrate ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Strem Chemicals, độ tinh khiết 99,9%), xúc tác Pd/N-CNTs được tổng hợp bằng phương pháp tẩm ướt và hàm lượng pha hoạt tính được cố định bằng 5% khối lượng. Cụ thể quá trình tổng hợp xúc tác được tiến hành theo bốn giai đoạn như sau:

- Đưa pha tiền chất chứa Pd lên bề mặt chất mang: trước hết muối paladi 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 sẽ được sấy khô. Quá trình này được lặp lại vài lần để bảo đảm toàn bộ bề mặt chất mang được phủ đều tiền chất của pha hoạt tính;

- Sấy khô: sau khi tẩm xong, chất mang đã được tẩm muối sẽ được ổn định trong không khí 2 giờ trước khi đưa vào sấy khô ở 110°C trong 2 giờ;

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

- Khử: quá trình này được thực hiện ở 300°C trong 2 giờ trong dòng khí H_2 để khử paladi oxide thành paladi kim loại.

2.3 Phương pháp đánh giá đặc tính sản phẩm

Chất mang N-CNTs cũng như xúc tác Pd/N-CNTs tổng hợp đã được đánh giá các đặc trưng bằng một số phương pháp phân tích hóa lý hiện đại nhằm hiểu rõ thành phần nguyên tố, bản chất liên kết của chất mang và sự phân tán cũng như kích thước của hạt nano Pd. Cụ thể 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), thành phần nguyên tố trên bề mặt của sản phẩm được xác định bằng phổ quang điện tử tia X (XPS) trên thiết bị Multilab 2000 (Thermo Electron), mức độ khuyết tật trong cấu trúc của N-CNTs được phân tích bằng quang phổ Raman trên máy RENISHAW trên cơ sở tỷ số ID/IG, với ID và IG là cường độ pic tại đỉnh D và đỉnh G của vật liệu. Hình thái bề mặt xúc tác được chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy JEOL 6700-FEG, còn vi cấu trúc của N-CNTs và kích

thước tâm xúc tác đã 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 ở nghiên cứu này 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 hệ thống điều khiển nhằm kiểm soát lưu lượng khí hydro đưa vào môi trường phản ứng. Ngoài ra ở hệ thống phản ứng này còn sử dụng thêm hệ thống khuấy từ nhằm mục đích khuấy trộn làm tăng khả năng khuếch tán khí hydro vào trong môi trường phản ứng.

Ở mỗi thí nghiệm, 100 ml dioxane (Sigma-Aldrich, độ tinh khiết trên 99%) được cho vào bình 3 cổ sau đó cho thêm 5 ml CAL (Sigma-Aldrich, độ tinh khiết trên 95%) (tương đương với nồng độ 0,378 mmol/lít), cuối cùng 50 mg xúc tác được đưa vào bình. Lắp bình thiết bị phản ứng vào hệ thống, tiến hành gia nhiệt và khuấy trộn với tốc độ khuấy trộn được duy trì bằng 400 vòng/phút, khi đạt đến nhiệt độ mong muốn 80°C thì tiến hành sục khí hydro vào với lưu lượng 60 ml/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 0,1 ml 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.

Độ chuyển hóa được xác định dựa vào kết quả phân tích nồng độ của CAL còn lại trong môi trường phản ứng và được tính theo công thức sau:

$$\text{Conv}_{\text{CAL}} (\%) = \frac{[\text{CAL}]_0 - [\text{CAL}]}{[\text{CAL}]_0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó:

ConvCAL: độ chuyển hóa CAL (%);

$[\text{CAL}]_0$: nồng độ của CAL ban đầu (mmol/lít);

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

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

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

Trong đó:

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

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

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

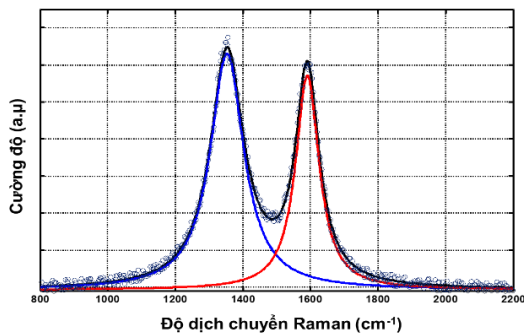
3.1 Đặc trưng của chất mang và xúc tác

Sau quá trình tổng hợp và làm sạch, N-CNTs được phân tích bằng quang phổ Raman. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng đỉnh D (ở số sóng 1353 cm⁻¹) đặc trưng cho mức độ khuyết tật trong cấu trúc mạng lưới tinh thể, đỉnh G (ở số sóng 1591 cm⁻¹) đặc trưng cho cấu trúc mạng lưới tinh thể [19].

Bảng 1. Đặc trưng của các pic trong phổ Raman

	Kiểu pic	Chiều rộng nửa pic	Đỉnh cực đại	Vị trí đỉnh pic	Diện tích pic (%)
Đỉnh D	Lorentz	121,1	643	1353	60,7
Đỉnh G	Lorentz	84,6	579,3	1591	39,3

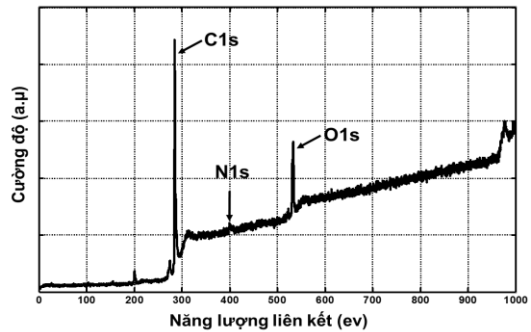
Phổ Raman thu được trên vật liệu N-CNTs được tiến hành tách pic bằng công cụ Origine 8. Kết quả tách pic được trình bày trên hình 2 cho thấy các pic của phổ Raman tuân theo phân bố Lorentz với các đặc trưng được trình bày trong bảng 1.



Hình 2. Quang phổ Raman của N-CNTs (cm⁻¹)

Từ kết quả thu được cho phép xác định được tỷ số $I_D/I_G = 643/579,3 = 1,11$, đây là giá trị lớn, điều đó chứng tỏ N-CNTs có nhiều khuyết tật trong cấu trúc mạng lưới tinh thể.

Tiến hành phân tích thành phần nguyên tố của sản phẩm thu được bằng phổ XPS, kết quả được trình bày trên hình 3. Từ giản đồ thu được cho thấy sự thành công trong việc đưa nguyên tử nitơ vào cấu trúc của sản phẩm.



Hình 3. Quang phổ XPS của N-CNTs

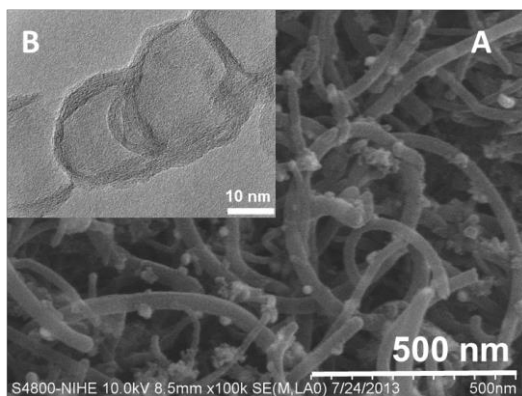
Tính toán thành phần nguyên tố của sản phẩm, kết quả được trình bày trên bảng 2. Các giá trị trong bảng cho thấy ngoài thành phần chính là carbon thì hàm lượng oxy cũng chiếm một phần đáng kể còn nitơ chỉ chiếm một phần nhỏ.

Bảng 2. Thành phần nguyên tố và giá trị bề mặt riêng BET của N-CNTs

Thành phần nguyên tố (% khối lượng)			Bề mặt riêng
Carbon	Oxy	Nitơ	BET (m ² /g)
75,24	22,66	2,1	264

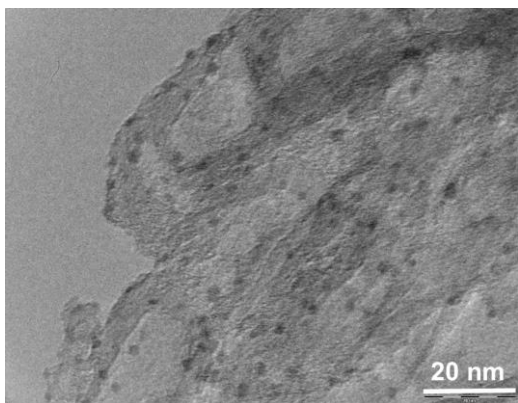
Tiến hành tách pic các đỉnh của carbon, oxy và nitơ để biết các dạng liên kết và nhóm chức trong N-CNTs, chi tiết các dạng liên kết và nhóm chức đã được công bố ở nghiên cứu trước đây của cùng nhóm tác giả [18]. Giá trị bề mặt riêng BET của N-CNTs được trình bày ở bảng 2 cho thấy sản phẩm thu được có bề mặt riêng lớn.

Ảnh SEM và TEM được trình bày trên hình 4. Quan sát hình thái bên ngoài của chất mang N-CNTs (hình 4A) cho thấy N-CNTs thu được có kích thước khá đồng đều, Ảnh TEM (hình 4B) cho thấy vi cấu trúc và mức độ gồ ghề trên bề mặt của sản phẩm, từ hình ảnh này cũng cho thấy N-CNTs được tạo thành từ những đoạn có hình dáng như những đốt tre.



Hình 4. Ảnh SEM và TEM của N-CNTs

Ảnh TEM của xúc tác được trình bày trên hình 5. Quan sát hình ảnh chụp được cho thấy hạt nano Pd đã được phân bố đồng đều trên bề mặt của chất mang với kích thước rất nhỏ, từ 2-4 nm.



Hình 5. Ảnh TEM của xúc tác Pd/N-CNTs

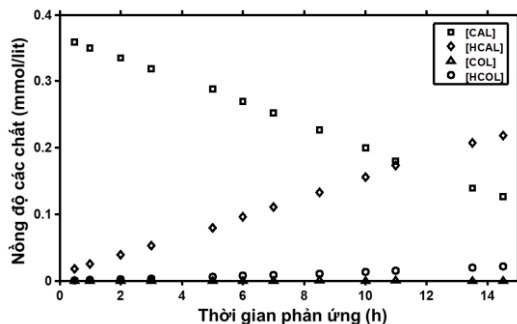
Theo các kết quả đã công bố thì sự có mặt của các nguyên tử nitơ trong cấu trúc mạng lưới tinh thể và các nhóm chức của oxy trên bề mặt N-CNTs là nguyên nhân giúp đạt được mức độ phân tán cao của các hạt nano Pd [9,20,21].

3.2 Hydro hóa chọn lọc cinnamaldehyde

Quá trình hydro hóa CAL được thực hiện ở 80 oC và các điều kiện khác như đã nêu ở tiêu mục 2.4. Nồng độ các cấu tử trong môi trường phản ứng được phân tích, tính toán và kết quả được trình bày trên hình 6.

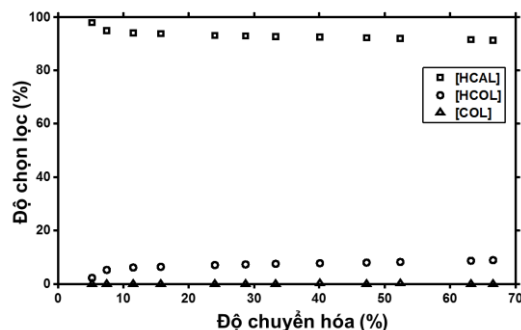
Từ đồ thị cho thấy thành phần của chất phản ứng CAL giảm tuyến tính theo thời gian và khi thời gian phản ứng 14,5 giờ thì độ chuyển hóa đạt được gần 70%. Đối với các sản phẩm tạo thành thì hàm lượng của chúng tăng dần theo thời gian, trong đó

sản phẩm hydro hóa vào nối đôi C=C tạo HCAL chiếm phần chủ yếu, sản phẩm hydro hóa vào nối đôi C=O tạo sản phẩm COL gần như không có; sản phẩm hydro hóa hoàn toàn cả hai nối đôi để tạo sản phẩm HCOL chỉ có nồng độ khá nhỏ.



Hình 6. 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 7 trình bày sự thay đổi độ chọn lọc đối với các sản phẩm theo độ chuyển hóa. Từ đồ thị cho thấy độ chọn lọc đối với HCAL giảm rất chậm theo độ chuyển hóa và khi độ chuyển hóa đến 70% thì độ chọn lọc HCAL thu được vẫn còn trên 91%.



Hình 7. Độ chọn lọc các chất trong môi trường phản ứng theo độ chuyển hóa CAL

Nhóm nghiên cứu của Atul và các cộng sự [9] đã tiến hành tổng hợp cùng loại xúc tác và hàm lượng pha hoạt tính (5%Pd/N-CNTs), kết quả ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua cho thấy kích thước hạt nano Pd nằm trong khoảng 2-5 nm, khi sử dụng xúc tác tổng hợp được cho phản ứng hydro hóa CAL trong nhiều loại dung môi khác nhau, nhóm tác giả thu được độ chọn lọc đối với HCAL từ 81,2 đến 93%. Ở kết quả nghiên cứu của nhóm Liu và các cộng sự [21] được tiến hành với Pd phân tán trên chất mang CNTs đã được biến tính bề mặt (gắn thêm nhóm chức lên bề mặt) cũng

thu được độ chọn lọc cao đối với HCAL vào khoảng 90% trong phản ứng hydro hóa CAL khi kích thước trung bình của pha hoạt tính là 3,49 nm. Ngoài ra, ảnh hưởng của khả năng phân tán hay kích thước pha hoạt tính lên độ chọn lọc đối với HCAL cũng được khẳng định ở nghiên cứu thực nghiệm của Liu và các cộng sự [2]. Ở nghiên cứu này, khả năng phân tán cao của Pd trên chất mang N-CNTs có thể được giải thích trước hết do mức độ khuyết tật tinh thể trên bề mặt lớn (như được chỉ ra ở kết quả phân tích phổ Raman) cùng với việc hình thành các nhóm chức trên bề mặt của chất mang do sự xuất hiện của nitơ và oxy trong cấu trúc của N-CNTs như được trình bày ở kết quả phân tích chất mang bằng XPS. Các khuyết tật và nhóm chức trên bề mặt có thể tương tác với tiền chất của pha hoạt tính và các tinh thể Pd trong quá trình tổng hợp xúc tác và hạn chế sự hình thành các tâm xúc tác với kích thước lớn.

4 KẾT LUẬN.

Ở nghiên cứu này carbon nano ống biến tính bằng nitơ đã được nghiên cứu sử dụng làm chất mang trong phản ứng hydro hóa CAL với pha hoạt tính là hạt nano Pd. Kết quả thu được cho thấy xúc tác Pd/N-CNTs cho độ chọn lọc cao, trên 91% đối với HCAL trong phản ứng hydro hóa chọn lọc CAL ngay cả khi độ chuyển hóa rất cao đạt đến 70%. Từ kết quả thu được ở nghiên cứu này cũng như kết quả công bố của một số nhóm nghiên cứu khác cho thấy khi đưa thêm nguyên tử nitơ vào trong mạng lưới cấu trúc hay gắn các nhóm chức trên bề mặt của CNTs đã làm thay đổi tính chất bề mặt của vật liệu, làm tăng khả năng phân tán pha hoạt tính trên bề mặt chất mang.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Roberto Rinaldi and Ferdi Schüth, *Design of solid catalysts for the conversion of biomass*, Energy & Environmental Science, Vol.2, pp.610-626, 2009.
- [2] Feng Jiang, Jian Cai, Bing Liu, Yuebing Xu and Xiaohao Liu, *Particle Size Effects in the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Supported Palladium Catalysts*, Royal Society of Chemistry Advances, impress, DOI: 10.1039/C6RA17000E.
- [3] K. Joseph Antony Raj, T. Elangovan, M. G. Prakash and B. Viswanathan, *Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Cobalt Supported on Alumina, Silica and Titania*, Catalysis Letters, Vol.142, pp.87-94, 2012.
- [4] Marjolein L. Toebes, Yihua Zhang, Jan Hájek, T. Alexander Nijhuis, Johannes H. Bitter, A. Jos van Dillen, Dmitry Yu. Murzin, Diek C. Koningsberger, Krijn P. de Jong, *Support effects in the hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts: characterization and catalysis*, Journal of Catalysis, Vol.226, pp.215-225, 2004.
- [5] Jieshan Qiu, Hongzhe Zhang, Xiuna Wang, Hongmei Han, Changhai Liang and Can Li, *selective hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanotube supported pd-ru catalyst*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, Vol. 88, No. 2, pp.269-275, 2006.
- [6] Yan Li, Guo-Hua Lai, Ren-Xian Zhou, *Carbon nanotubes supported Pt-Ni catalysts and their properties for the liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde*, Applied Surface Science, Vol.253, pp.4978-4984, 2007.
- [7] Tri Truong Huu, Kambiz Chizai, Izabela Janowska, Simona Moldovan, Olidiu Ersen, Lam D. Nguyen, Marc Jacques Ledoux, Cuong Pham-Huu, Dominique Begin, *Few-Layer-Graphene supporting Paladi nanoparticles with a full accessible effective surface for liquid-phase hydrogenation reaction*. Catalysis Today, Vol.189, pp.294-299, 2012.
- [8] Ying Wan, Haiyan Wang, Qingfei Zhao, Miia Klingstedt, Osamu Terasaki and Dongyuan Zhao, *Ordered Mesoporous Pd/Silica-Carbon as a Highly Active Heterogeneous Catalyst for Coupling Reaction of Chlorobenzene in Aqueous Media*, Journal of the American Chemical Society, Vol.131, pp.4541-4550, 2009.
- [9] Atul S. Nagpure, Lakshmi Prasad Gurralla, Pranjal Gogoi and Satyanarayana V. Chilukuri, *Hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde over Pd nanoparticles deposited on nitrogen-doped mesoporous carbon*, Royal Society of Chemistry Advances, Vol.6, pp.44333-44340, 2016.
- [10] V.Z. Radkevich, T.L. Senko, K. Wilson, L.M. Grishenko, A.N. Zaderko, V.Y. Diyuk, *The influence of surface functionalization of activated carbon on paladi dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation*, Applied Catalysis A: General, Vol.335, pp.241-251, 2008.
- [11] O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Colliex, R. Ph., J.M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin, *Doping graphitic and carbon nanotube structure with boron and nitrogen*, Science, Vol.266, pp.1683-1685, 1994.
- [12] Qiliang Wei, Xin Tong, Gaixia Zhang, Jinli Qiao, Qiaojuan Gong and Shuhui Sun, *Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions*, Catalysts, Vol.5, pp.1574-1602, 2015.

- [13] M. Holzinger, J. Steinmetz, S. Roth, M. Glerup, R. Graupner, *Purification and Functionalisation of Nitrogen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes In Electronic Properties of Novel Materials*, American Institute of Physics Conference Proceedings, Vol. 786, pp. 211-214, 2005.
- [14] Wang Y, Yao J, Li H, Su D, Antonietti M., *Highly selective hydrogenation of phenol and derivatives over a Pd@carbon nitride catalyst in aqueous media*, Journal of the American Chemical Society, Vol.133(8), pp.2362-5, 2011.
- [15] Julien Amadou, Kambiz Chizari, Matthieu Houle, Izabela Janowska, Ovidiu Ersen, Dominique Begin, Cuong Pham-Huu, *N-doped carbon nanotubes for liquid-phase C=C bond hydrogenation*, Catalysis Today, Vol.138, pp.62-68, 2008.
- [16] F.R. Garcia-García, J. Álvarez-Rodríguez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *The use of carbon nanotubes with and without nitrogen doping as support for ruthenium catalysts in the ammonia decomposition reaction*, Carbon, Vol.48, pp.267-276, 2010.
- [17] 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, pp.1-15, 2014.
- [18] Trương Hữu Trì, Nguyễn Đình Lâm, *Ảnh hưởng các điều kiện tổng hợp lên tính chất của carbon nano ống biến tính bằng nitơ*, Tạp chí Hóa học, Vol.51, pp.410-416, 2013.
- [19] Xiao chen Dong, Peng Wang, Wenjing Fang, Ching-Yuan Su, Yu-Hsin Chen, Lain-Jong Li, Wei Huang, Peng Chen, *Growth of large-sized graphene thin-films by liquid precursor-based chemical vapor deposition under atmospheric pressure*, Carbon, Vol.49, pp.3672-3678, 2011.
- [20] A. J. Plomp, D. S. Su, K. P. de Jong, and J. H. Bitter, *On the Nature of Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Nanofibers and Their Role for Platinum Depositions. An XPS and Titration Study*, The Journal of Physical Chemistry C, Vol.113, pp.9865-9869, 2009.
- [21] 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*,

Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol.51(34), pp.11112-11121, 2012.

Trương Hữu Trì sinh năm 1973 tại Đồng Nai - Việt Nam, Kỹ sư công nghệ lọc - hóa dầu năm 1997 tại trường đại học Bách khoa Hà nội. Thạc sỹ chuyên ngành sản phẩm dầu mỏ và động cơ đốt trong tại viện dầu mỏ Pháp năm 2001, Tiến sỹ chuyên ngành công nghệ hóa học năm 2011 tại đại học Strasbourg - Cộng Hòa Pháp, năm 2012 hoàn thành nghiên cứu sau tiến sỹ tại phòng thí nghiệm vật liệu, bề mặt và các quá trình xúc tác (LMSPC) đại học Strasbourg - Cộng Hòa Pháp. Từ năm 1997 đến nay, Trương Hữu Trì là giảng viên tại khoa Hoa - trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng. Các hướng nghiên cứu chính của tiến sỹ tập trung vào tính toán, mô phỏng các quá trình trong công nghệ hóa học; tổng hợp, đánh giá đặc tính vật liệu carbon có cấu trúc nano và xúc tác công nghiệp, đến nay tiến sỹ đã công bố được 07 bài báo trên các tạp chí quốc tế thuộc hệ thống SCI và 10 bài báo trên các tạp chí trong nước.

Nguyễn Đình Lâm sinh năm 1966 tại Huế - Việt Nam, Cử nhân Khoa học chuyên ngành hóa lý năm 1988 tại trường Đại học Tổng hợp Huế, Thạc sỹ chuyên ngành Lọc dầu, Công nghệ và Khí tại viện dầu mỏ Pháp năm 1997, Tiến sỹ chuyên ngành Xúc tác và Hóa học bề mặt phân chia pha năm 2003 tại IRC Lyon, Đại học Claude Bernard Lyon 1 - Cộng Hòa Pháp, năm 2004 hoàn thành nghiên cứu sau tiến sỹ tại Phòng Thí nghiệm Vật liệu, Bề mặt và các Quá trình xúc tác (LMSPC), Đại học Strasbourg - Cộng Hòa Pháp, năm 2011 được công nhận chức danh phó giáo sư. Từ năm 1988 đến nay, Nguyễn Đình Lâm là giảng viên tại khoa Hoá - trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng. Các hướng nghiên cứu chính tập trung vào vật liệu nano từ các nguồn nguyên liệu trong nước; vật liệu mới và xúc tác, xúc tác quang hoá; mô phỏng và mô hình hóa trong công nghiệp dầu khí và nhiên liệu thay thế. Đồng sở hữu 02 bằng phát minh WIPO, tác giả và đồng tác giả của 40 bài báo, báo cáo khoa học trên các tạp chí, kỷ yếu quốc tế và trên 50 bài báo, báo cáo khoa học trong nước

Using nitrogen-doped carbon nanotubes as a catalyst support for selective hydrogenation of cinnamaldehyde

Truong Huu Tri *, Nguyen Dinh Lam

University of Science and Technology - The University of Danang (DUT)

Abstract— Nitrogen-doped carbon nanotubes (N-CNTs) has been applied in different areas for over two last decade thanks to their novel properties. In this work, N-CNTs were produced by using chemical vapor deposition method, this material was used as catalyst support for nanoparticles paladi (Pd) catalyst. The support and catalyst Pd/N-CNTs were characterized by several techniques including Raman spectrum, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), nitrogen adsorption - desorption isotherms (BET), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The catalyst was tested for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde (CAL), The result of this study shows that the catalyst Pd/N-CNTs exhibits a high selectivity towards the C=C bond, over 91% of hydrocinnamaldehyde (HCAL) obtained at about 70% of CAL conversion. The obtained results also show that the present nitrogen atoms in the carbon architecture and functional groups of oxygen in the N-CNTs material have altered the surface properties, as enhancing the dispersion and anchoring active phase on the surface of the support.

Index Terms— CAL hydrogenation; N-CNTs; Pd/N-CNTs.