

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM**

BẠCH THỊ TÂM

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG
XÚC TÁC SIÊU ACID DỊ THỂ DÙNG CHO PHẢN ỨNG
ESTER HÓA ACID 2-KETO-L-GULONIC TRONG
QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP VITAMIN C**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI -2015

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM**

BẠCH THỊ TÂM

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐẶC TRƯNG
XÚC TÁC SIÊU ACID DỊ THỂ DÙNG CHO PHẢN ỨNG
ESTER HÓA ACID 2-KETO-L-GULONIC TRONG
QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP VITAMIN C**

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý

Mã số: 62.44.01.19

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS Vũ Thị Thu Hà

2. GS.TSKH Mai Tuyên

HÀ NỘI -2015

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi. Các số liệu trong luận án này là trung thực, một số số liệu liên quan nhiều tác giả đã được các đồng tác giả cho phép sử dụng và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Hà Nội, ngày tháng năm 2015

Tác giả

Bạch Thị Tâm

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS Vũ Thị Thu Hà, người thầy đã tận tình dạy bảo, gợi mở những ý tưởng khoa học, hướng dẫn em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu để hoàn thành bản luận án này.

Em xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành tới cố GS. TSKH Mai Tuyên vì sự tận tâm hướng dẫn và động viên của thầy đối với em trong quá trình làm luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành tới TS Nadine Esayyem, TS Bùi Ngọc Quỳnh, Viện nghiên cứu quá trình xúc tác và môi trường Lyon, Cộng hòa Pháp, đã giúp đỡ tôi thực hiện một số phép đo đặc tại Cộng hòa Pháp.

Xin cảm ơn các đồng nghiệp tại phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc Hóa dầu, đã tạo điều kiện tốt nhất cho tôi làm việc và luôn vui vẻ chào đón tôi.

Xin cảm ơn Thạc sĩ Phạm Minh Tứ, Bùi Minh Đức vì sự hỗ trợ quý báu trong quá trình tiến hành một số thực nghiệm.

Tôi xin chân thành cảm ơn Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình nghiên cứu tại Viện.

Xin trân trọng cảm ơn Học viện quân y, đặc biệt là Bộ môn Hóa học, nơi tôi công tác, đã tạo điều kiện thuận lợi, hỗ trợ tôi rất nhiều trong công việc để tôi hoàn thành bản luận án này.

Cuối cùng, xin cảm ơn những người thân trong gia đình, bạn bè luôn bên cạnh, quan tâm, động viên tôi trên suốt con đường sự nghiệp tôi đi.

Xin chân thành cảm ơn.

Bạch Thị Tâm

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT (*)

AAS	Atomic Absorption Spectrophotometric - Phổ hấp thụ nguyên tử
BET	Brunauer Emmett Teller - Phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ
DTA	Differential Thermal Analysis - Phân tích nhiệt vi sai
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy- Phổ tán sắc năng lượng tia X
HPA	Acid 12- phosphotungstic ($H_3PW_{12}O_{40}$)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography - Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao
IR	Infrared Spectroscopy- Phổ hồng ngoại
KPW	Muối kali của acid 12 – phosphotungstic ($K_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$)
Me-2KLG	Methyl 2-keto-L-gulonat
MeOH	Methanol
Me	Methyl
S_{BET}	Diện tích bề mặt riêng
SEM	Scanning Electron Microscopy - Kính hiển vi điện tử quét
SNDH	Enzym Sorbosone Dehydrogenase
TEM	Transmission Electron Microscopy - Kính hiển vi điện tử truyền qua
TGA	Thermal Gravimetric Analysis - Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng
TPD-NH ₃	Temperature Programmed Desorption NH ₃ - Giải hấp phụ NH ₃ theo chương trình nhiệt độ
XRD	X-Ray Diffraction - Phổ nhiễu xạ tia X
XT/NL	Xúc tác/ Nguyên liệu
ZS	Zirconi sulfat hóa (SO_4^{2-}/ZnO_2)
¹³ C-NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance - Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹³ C
2-KLGA	Acid 2-keto-L-gulonic

(*) *Danh pháp hóa học trong luận án theo “Danh pháp và thuật ngữ Hóa học Việt Nam”, NXB KH & KT, Hà Nội 2010 của Hội Hóa học Việt Nam.*

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1.	Tính chất vật lý của 2-KLGA	7
Bảng 1.2.	Giá trị H_0 của một số chất xúc acid rắn	23
Bảng 1.3.	Hằng số phân ly của các dị đa acid trong acetone	26
Bảng 3.1.	Thành phần các nguyên tố trong mẫu BT-C và BT-C- sulf	47
Bảng 3.2.	Thành phần các nguyên tố trên bề mặt và trong mẫu BT-C- sulf	48
Bảng 3.3.	Cấu trúc xốp và tính acid của xúc tác carbon sulfonat hóa	50
Bảng 3.4.	Kết quả phân tích nguyên tố của xúc tác $K_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	63
Bảng 3.5.	Dữ liệu TPD-NH ₃ của xúc tác HPA và $K_{2,25}H_{0,75}$	66
Bảng 3.6.	Ảnh hưởng của tỷ lệ ion được trao đổi đến cấu trúc xốp và mật độ tâm H^+	68
Bảng 3.7.	Kết quả phân tích nguyên tố của xúc tác $M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$	71
Bảng 3.8.	Diện tích bề mặt riêng của xúc tác có ion trao đổi khác nhau	74
Bảng 3.9.	Vị trí các nguyên tử C tương ứng với các độ chuyển dịch hóa học khác nhau	92
Bảng 3.10.	Kết quả phân tích hàm lượng Na^+ bằng phương pháp quang phổ kế	92
Bảng 3.11.	Độ chuyển dịch hóa học của các nguyên tử C	96
Bảng 3.12.	Kết quả kiểm nghiệm mẫu ascorbic theo Dược điển Anh	97

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1.	Công thức hóa học của acid ascorbic	4
Hình 1.2.	Sơ đồ khối về hai phương pháp tổng hợp vitamin C	5
Hình 1.3.	Sơ đồ tổng hợp 2-KLGA từ L-sorbose	7
Hình 1.4.	Dạng α và β của zirconi hydroxide	17
Hình 1.5.	Cấu trúc Keggin (a) và cấu trúc Dawson (b)	20
Hình 1.6.	Dị đa anion cấu trúc Keggin	21
Hình 1.7.	Cấu trúc thứ cấp của $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$.	21
Hình 2.1.	Sơ đồ tia tới và tia phản xạ trên mạng tinh thể	33
Hình 2.2.	Độ tù của pic nhiễu xạ gây ra do kích	34
Hình 2.3.	Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\frac{P}{W(P_0 - P)}$ theo P/P_0	38
Hình 2.4.	Các dạng đường hấp phụ đẳng nhiệt	39
Hình 2.5.	Sơ đồ thiết bị phân tích nguyên tố C, H, N, S, O	41
Hình 3.1.	Phổ EDX của xúc tác BT-C-sulf ở 2 điểm đo	48
Hình 3.2.	Ảnh SEM của xúc tác BT-C-sulf	49
Hình 3.3.	Phổ IR của mẫu BT-C và BT-C-sulf	49
Hình 3.4.	Độ chuyển hóa 2-KLGA trên xúc tác Amberlyst-15 và BT-C-sulf	51
Hình 3.5.	Giản đồ TGA/DTA của mẫu $ZrO(OH)_2$	52
Hình 3.6.	Ảnh TEM của mẫu $ZrO(OH)_2$	53
Hình 3.7.	Giản đồ XRD của xúc tác ZS-quặng	53
Hình 3.8.	Phổ hồng ngoại của xúc tác ZS-quặng	54
Hình 3.9.	Ảnh SEM của xúc tác ZS-quặng	55
Hình 3.10.	Giản đồ TPD- NH_3 của xúc tác ZS-quặng	55
Hình 3.11.	Ảnh hưởng của tỷ lệ tâm XT/NL của xúc tác ZS-quặng đến độ chuyển hóa 2-KLGA	57
Hình 3.12.	Độ chuyển hóa 2-KLGA trên các xúc tác ZS-tinh khiết, ZS-quặng và Amberlyst-15	58
Hình 3.13.	Độ chuyển hóa 2-KLGA trong 5 lần sử dụng và tái sử dụng xúc tác ZS-quặng.	59
Hình 3.14.	Phổ hồng ngoại IR của ZS-quặng trước và sau 5 lần tái sử dụng.	60
Hình 3.15.	Ảnh hưởng của nhiệt độ trao đổi ion đến hoạt tính xúc tác	61
Hình 3.16.	Ảnh hưởng của tốc độ nhỏ giọt dung dịch $H_3PW_{12}O_{40}$ đến hoạt tính xúc tác	62
Hình 3.17.	Đường hấp phụ đẳng nhiệt N_2 -BET của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$	64
Hình 3.18.	Ảnh SEM các xúc tác $K_{2,21}H_{0,79}$, $K_{2,25}H_{0,75}$ và $K_{2,45}H_{0,55}$	65

Hình 3.19.	Giản đồ phân tích nhiệt của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$	65
Hình 3.20.	Giản đồ TPD-NH ₃ của xúc tác HPA	67
Hình 3.21.	Giản đồ TPD-NH ₃ của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$	67
Hình 3.22.	Độ chuyển hóa 2-KLGA trên xúc tác KPW và HPA	70
Hình 3.23.	Phổ XRD của các mẫu xúc tác HPA, $K_{2,25}H_{0,75}$, $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và $Cs_{2,26}H_{0,74}$	72
Hình 3.24.	Phổ IR của các mẫu xúc tác HPA, $K_{2,25}H_{0,75}$, $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và $Cs_{2,26}H_{0,74}$	73
Hình 3.25.	Mô hình cấu trúc Keggin	73
Hình 3.26.	Ảnh SEM của các mẫu xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$, $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và $Cs_{2,26}H_{0,74}$	75
Hình 3.27.	Độ chuyển hóa 2-KLGA trên xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$; $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và $Cs_{2,26}H_{0,74}$	76
Hình 3.28.	Ảnh hưởng của tỷ lệ tâm xúc tác/nguyên liệu đến độ chuyển hóa 2-KLGA	77
Hình 3.29.	Ảnh hưởng tỷ lệ mol 2-KLGA /methanol đến độ chuyển hóa 2-KLGA	78
Hình 3.30.	Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa 2-KLGA	79
Hình 3.31.	Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến độ chuyển hóa 2-KLGA	80
Hình 3.32.	Độ chuyển hóa 2-KLGA trong trường hợp không sử dụng xúc tác, có xúc tác, lọc bỏ xúc tác	81
Hình 3.33.	Hoạt tính của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ trong ba chu kỳ tái sử dụng xúc tác	83
Hình 3.34.	Phổ hồng ngoại xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ trước và sau ba chu kỳ tái sử dụng trong phản ứng ester hóa 2-KLGA	83
Hình 3.35.	Sắc ký đồ HPLC của sản phẩm lacton hóa với pH = 7	84
Hình 3.36.	Sắc ký đồ HPLC của natri ascorbat đối chứng ở 3,3 phút	85
Hình 3.37.	Sắc ký đồ HPLC của nguyên liệu Me-2KLG ở 3,1 phút	86
Hình 3.38.	Sắc ký đồ HPLC của sản phẩm lacton hóa với pH = 9	86
Hình 3.39.	Sắc ký đồ HPLC của sản phẩm lacton hóa ở pH = 11	87
Hình 3.40.	Sắc ký đồ HPLC của sản phẩm lacton hóa ở nhiệt độ 40°C	88
Hình 3.41.	Sắc ký đồ HPLC của sản phẩm lacton hóa ở nhiệt độ 50°C	88
Hình 3.42.	Sắc ký đồ HPLC của sản phẩm lacton hóa ở nhiệt độ 65°C	89
Hình 3.43.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của sản phẩm natri ascorbat	90
Hình 3.44.	Phổ hồng ngoại của sản phẩm natri ascorbat	91
Hình 3.45.	Phổ ¹³ C-NMR của sản phẩm natri ascorbat	91
Hình 3.46.	Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ascorbic	94
Hình 3.47.	Phổ hồng ngoại của mẫu ascorbic	94
Hình 3.48.	Phổ ¹³ C-NMR của ascorbic	95

MỤC LỤC

ĐẶT VẤN ĐỀ	1
Chương 1. TỔNG QUAN.....	4
1.1. Sơ lược về vitamin C.....	4
1.2. Giới thiệu về acid 2-keto -L- gulonic.....	6
1.2.1. Một số tính chất của acid 2-keto-L-gulonic.....	6
1.2.2. Quá trình tổng hợp acid 2-keto-L-gulonic.....	7
1.3. Phản ứng ester hóa	9
1.3.1. Đặc điểm của phản ứng ester.....	9
1.3.2. Cơ chế của phản ứng ester hóa.....	9
1.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng ester hóa.....	10
1.3.4. Phản ứng ester hóa sử dụng xúc tác dị thể.....	11
1.4. Xúc tác siêu acid dị thể.....	12
1.4.1. Xúc tác carbon sulfonat hóa.....	12
1.4.2. Xúc tác zirconi sulfat hóa ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$).....	17
1.4.3. Xúc tác dị đa acid trên cơ sở HPA	19
Chương 2. THỰC NGHIỆM.....	29
2.1. Tổng hợp xúc tác.....	29
2.2.1. Tổng hợp xúc tác carbon sulfonat hóa.....	29
2.2.2. Tổng hợp xúc tác zirconia sulfat hóa.....	29
2.2.3. Tổng hợp xúc tác dị đa acid trên cơ sở acid 12-phosphotungstic.....	31
2.2. Các phương pháp đặc trưng tính chất xúc tác	32
2.2.1. Phương pháp phân tích nhiệt (TGA – DTA).....	32
2.2.2. Phương pháp đo nhiễu xạ tia X (XRD).....	33
2.2.3. Phương pháp đo phổ hồng ngoại (IR).....	35
2.2.4. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM).....	36
2.2.5. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	37
2.2.6. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX).....	37
2.2.7. Phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitơ (BET) ...	37
2.2.8. Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).....	40
2.2.9. Phương pháp phân tích nguyên tố C,H,N,S,O.....	41
2.2.9. Phương pháp giải hấp phụ NH_3 theo chương trình nhiệt độ (TPD- NH_3).....	41

2.2.10. Phương pháp hấp phụ NH ₃	43
2.3. Các quá trình phản ứng và tinh chế sản phẩm.....	44
2.3.1. Quá trình ester hóa.....	44
2.3.2. Quá trình lacton hóa.....	44
2.3.3. Tinh chế vitamin C.....	45
2.4. Các phương pháp phân tích sản phẩm	45
2.4.1. Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC).....	45
2.4.2. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹³ C (¹³ C-NMR)..	46
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	47
3.1. Xúc tác carbon sulfonat hóa.....	47
3.1.1. Đặc trưng tính chất hóa lý của xúc tác carbon sulfonat hóa.....	47
3.1.2. Hoạt tính của xúc tác BT-C-sulf trong phản ứng ester hóa 2-KLGA.....	50
3.2. Xúc tác zirconi sulfat hóa.....	51
3.2.1. Đặc trưng tính chất hóa lý của ZrO(OH) ₂	51
3.2.2. Đặc trưng tính chất hóa lý của xúc tác zirconi sulfat hóa	53
3.2.3. Hoạt tính và độ bền của xúc tác SO ₄ ²⁻ /ZnO ₂	56
3.3. Xúc tác dị đa acid trên cơ sở HPA.....	60
3.3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất của xúc tác.....	60
3.3.2. Nghiên cứu phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol trên xúc tác K _{2,25} H _{0,75}	77
3.4. Nghiên cứu quá trình lacton hóa metyl 2-keto-L-gulonat.....	84
3.4.1. Ảnh hưởng của pH.....	84
3.4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ.....	88
3.4.3. Phân tích cấu trúc sản phẩm natri ascorbat.....	90
3.5. Tinh chế vitamin C và đánh giá độ tinh khiết của sản phẩm.....	92
3.5.1. Acid hoá muối natri ascorbat thành acid ascorbic.....	92
3.5.2. Tinh chế và kết tinh acid ascorbic.....	93
3.5.3. Đánh giá chất lượng sản phẩm acid ascorbic.....	93
KẾT LUẬN.....	98
NHỮNG ĐỊNH HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO.....	100
CÁC ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN.....	101
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ.....	102
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	104
PHỤ LỤC	

ĐẶT VẤN ĐỀ

Acid L-ascorbic, còn gọi là vitamin C, là một chất rất cần thiết cho sự sống của sinh vật, đặc biệt là con người. Hiện nay, sản lượng vitamin C trên thế giới vào khoảng 80000 tấn/năm. Ở Việt Nam, nhu cầu sử dụng vitamin C là rất cao, ít nhất là khoảng 1000 tấn/năm, trong tương lai con số này có thể còn tăng lên.

Acid 2-keto-L-gulonic (2-KLGA) là một chất trung gian quan trọng trong tổng hợp vitamin C. Một trong những phương pháp hóa học được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp để chuyển hóa 2-KLGA thành vitamin C là con đường chuyển hóa ester hóa trong đó có giai đoạn 2-KLGA phản ứng với methanol để tạo methyl ester, sau đó lacton hóa để chuyển thành vitamin C trong sự có mặt của xúc tác kiềm.

Quá trình ester hóa truyền thống để sản xuất methyl 2-keto-L-gulonate là quá trình đồng thể sử dụng xúc tác acid H_2SO_4 . Tuy nhiên, quá trình này có nhiều nhược điểm như gây ăn mòn thiết bị, khó tách khỏi hỗn hợp sản phẩm nên chi phí cho việc tinh chế sản phẩm cao và bã thải của quá trình tinh chế còn gây ô nhiễm môi trường. Ngày nay, nhờ các tiến bộ khoa học kỹ thuật, các quá trình xúc tác dị thể đang dần thay thế các quá trình xúc tác đồng thể nhờ những ưu điểm đặc biệt, thỏa mãn nguyên tắc 3R (Reduction, Recycling and Reuse - Loại bỏ chất thải, Tái chế sản phẩm và Tái sử dụng). Trong các quá trình này, chất phản ứng và xúc tác tồn tại ở các pha khác nhau và không tan lẫn vào nhau. Xúc tác tồn tại ở pha rắn còn các chất phản ứng thì tồn tại ở pha khí (quá trình khí - rắn) hoặc pha lỏng (quá trình lỏng - rắn), hoặc có hai chất phản ứng, một ở pha khí, một ở pha lỏng (quá trình 3 pha rắn - lỏng - khí). Nhờ thế, sau phản ứng, chất xúc tác có thể được tách ra một cách dễ dàng khỏi hỗn hợp sản phẩm và có thể tái sử dụng. Ưu điểm nổi trội nữa của xúc tác rắn là người ta có thể thiết kế xúc tác (ở cả phương diện cấu trúc vi mô) để đạt được độ chọn lọc sản phẩm

cao nhất, thậm chí đạt đến 100%. Độ chọn lọc cao đồng nghĩa với việc phản ứng ít hoặc không tạo ra sản phẩm phụ. Quá trình tinh chế nhờ thế sẽ đơn giản hơn, chất thải cũng ít hơn so với quá trình có độ chọn lọc thấp.

Trong thời gian gần đây, xúc tác siêu acid dị thể được quan tâm nghiên cứu, trong đó dị đa acid được sử dụng làm xúc tác cho nhiều phản ứng hóa học như ester hóa, đề hydro hóa ancol, ankyl hóa,... Một trong các đa acid phổ biến nhất là acid 12-phosphotungstic, $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPA) được biết đến từ lâu, đây là acid mạnh và mạnh hơn nhiều so với các acid rắn truyền thống như $SiO_2-Al_2O_3$, H_3PO_4/SiO_2 , zeolit HX và HY và các acid vô cơ như H_2SO_4 , HCl, acid p-sulfonic toluen... Tuy nhiên HPA có diện tích bề mặt riêng thấp ($< 15 m^2/g$) và dễ bị hòa tan trong dung môi phân cực, gây khó khăn cho việc thu hồi và tái sử dụng. Dị thể hóa hợp chất dị đa acid là hướng đi cần thiết để có thể tận dụng những ưu điểm của loại hợp chất này.

Vì những lý do đó, đề tài luận án đã đặt ra mục tiêu nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng xúc tác siêu acid dị thể dùng cho phản ứng ester hóa acid 2-keto-L-gulonic trong quá trình tổng hợp vitamin C.

Để thực hiện mục tiêu, luận án sẽ nghiên cứu tổng hợp các chất xúc tác siêu acid dị thể trên cơ sở carbon sulfonat hóa, zirconi sulfat hóa, acid 12-phosphotungstic, đồng thời đặc trưng tính chất và đánh giá hoạt tính của xúc tác trong phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol. Dựa trên các kết quả thu được, luận án xác định được xúc tác thích hợp nhất, đồng thời xác định được mối tương quan giữa các thông số đặc trưng xúc tác và hoạt tính xúc tác. Các nghiên cứu sâu hơn về phản ứng ester hóa 2-KLGA sẽ được thực hiện trên xúc tác phù hợp nhất trong nhóm xúc tác tổng hợp được.

Các nội dung chính của luận án bao gồm:

- Tổng hợp và đặc trưng tính chất xúc tác carbon sulfonat hóa từ mùn cưa và thử hoạt tính của xúc tác trên phản ứng ester hóa 2-KLGA.

- Tổng hợp và đặc trưng tính chất xúc tác zirconi sulfat hóa từ tinh quặng zircon Việt Nam và thử hoạt tính của xúc tác trên phản ứng ester hóa 2-KLGA.

- Nghiên cứu một cách hệ thống và xác định điều kiện thích hợp để tổng hợp xúc tác dị đa acid trên cơ sở acid 12-phosphotungstic và đặc trưng tính chất của xúc tác.

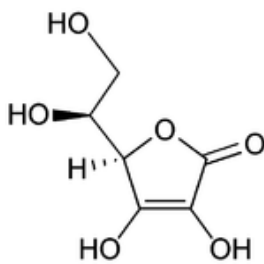
- Khảo sát và lựa chọn các điều kiện thích hợp cho phản ứng ester hóa giữa acid 2-KLGA với methanol trên xúc tác phù hợp nhất trong nhóm xúc tác tổng hợp được.

- Xác định các điều kiện thích hợp của quá trình chuyển hóa methyl 2-keto-L-gulonate thành vitamin C.

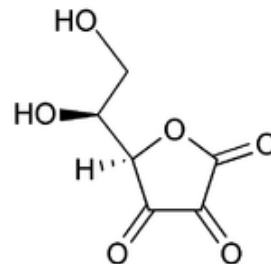
Chương 1. TỔNG QUAN

1.1 SƠ LƯỢC VỀ VITAMIN C

Vitamin C được tìm thấy nhiều nhất trong trái cây, là chất dinh dưỡng rất cần thiết cho sự sống của sinh vật. Ở lĩnh vực hóa sinh, là chất chống oxy hóa, tham gia vào các quá trình tổng hợp enzym, tăng sức đề kháng, phục hồi sức khỏe, đặc biệt ngăn ngừa bệnh scobut ở người [1-7]. Vitamin C được phân lập lần đầu tiên vào năm 1928 bởi Szent Gyorgyi.



Acid ascorbic (dạng khử)

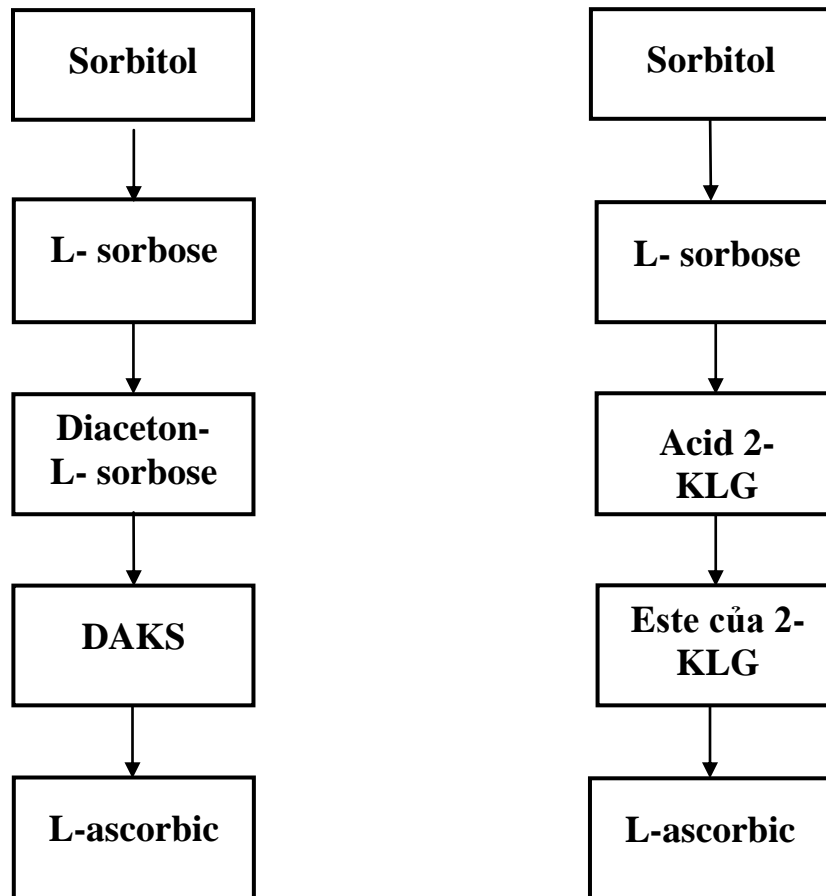


Acid dehidro ascorbic (dạng oxi hóa)

Hình 1.1. Công thức hóa học của acid ascorbic

Vitamin C là một chất dinh dưỡng rất quan trọng và không thể thiếu đối với con người, nếu thiếu vitamin C cơ thể người mất sức đề kháng, có nguy cơ mắc bệnh Scurvy cao. Tuy nhiên, nếu cơ thể được cung cấp dư thừa vitamin C thì có xu hướng giảm lượng hấp thu và đào thải vitamin C một cách hoang phí trong nước tiểu, lâu ngày có thể dẫn đến rối loạn tiêu hóa, thừa sắt trong máu, giảm độ bền hồng cầu, đặc biệt là sỏi thận (canxi oxalat) do tạo acid oxalic,...Tuy nhiên, cơ thể người lại không thể tự tổng hợp được vitamin C, do đó cần bổ sung vitamin C dưới dạng thức ăn hoặc dưới dạng dược phẩm. Vì vậy, việc sản xuất vitamin C là hết sức cần thiết.

Vitamin C lần đầu tiên được tổng hợp tại phòng thí nghiệm bởi Reichstein vào năm 1932. Từ năm 1938, vitamin C bắt đầu được sản xuất thương mại dựa trên các quá trình của Reichstein.



Phương pháp Reichstein

Phương pháp lên men hai giai đoạn

Hình 1.2. Sơ đồ khối về 2 phương pháp tổng hợp vitamin C

Năm 1969, nhóm nghiên cứu khoa học của viện nghiên cứu vi sinh vật thuộc Viện hàn lâm khoa học Trung Quốc đã nghiên cứu tổng hợp vitamin C theo quá trình lên men hai bước sử dụng phản ứng oxy hóa sinh học để thay thế phản ứng oxy hóa hóa học: sử dụng L-sorbose sinh ra trong giai đoạn đầu lên men làm nguyên liệu thô, tiến hành giai đoạn thứ hai lên men sử dụng chủng hỗn hợp, gồm khuẩn *Bacillus acid gulonic* oxy hóa và *Pseudomonas* để tạo ra 2-KLGA, thông qua chuyển hóa và tinh chế, vitamin C sẽ được tạo ra.

Năm 1972, nhà máy Dược phẩm Bắc Kinh hoàn thành việc thử nghiệm qui mô nhỏ và vừa. Năm 1974, quá trình sản xuất sản phẩm trung gian vitamin C là 2-KLGA bằng quá trình lên men hai bước trải qua sự đánh giá của các sở và viện liên quan. Năm 1976, Nhà máy Dược phẩm

Thượng Hải bắt đầu sử dụng quá trình mới này để sản xuất vitamin C lần đầu tiên. Tháng 4 năm 1980, quá trình sản xuất sản phẩm trung gian của vitamin C là 2-KLGA bằng quá trình lên men hai giai đoạn đã được trao giải nhì bởi ủy ban phát minh của Bộ khoa học nhà nước Trung Quốc. Phát minh này đạt đến cấp Quốc tế tiên tiến.

Trong bước đầu tiên của cả quá trình Reichstein truyền thống và quá trình lên men hai giai đoạn mới, sorbitol được oxy hóa thành sorbose bằng phương pháp lên men. Tất cả các nhà sản xuất đều sử dụng cùng một loại vi sinh vật cho quá trình lên men này. Cả quá trình Reichstein và lên men hai giai đoạn đều không liên quan đến việc sử dụng sinh vật biến đổi gen (genetically modified organisms - GMOs). Hai quá trình này đều cho hiệu suất sản xuất vitamin C khoảng 60%.

So sánh hai phương pháp tổng hợp vitamin C cho thấy, phương pháp Reichstein sử dụng nhiều dung môi hữu cơ, hóa chất độc hại gây ô nhiễm môi trường và tiêu tốn nhiều năng lượng, trong khi đó phương pháp lên men hai giai đoạn có tính chất ưu việt hơn vì không sử dụng nhiều dung môi độc hại do vậy ít gây ô nhiễm môi trường và tiết kiệm chi phí nguyên liệu. Hiện nay, phương pháp lên men hai giai đoạn được áp dụng trên nhiều quốc gia, đặc biệt là ở Trung Quốc, Nhật Bản, Hàn Quốc, Đức,... Phương pháp lên men hai giai đoạn bao gồm 5 bước chính (hình 1.2): Lên men D-sorbitol thành L-sorbose, oxy hóa L-sorbose thành 2-KLGA, ester hoá 2-KLGA bằng ancol trong sự có mặt của xúc tác, cuối cùng thực hiện đóng vòng (lacton hoá) và trao đổi ion để thu được acid L-ascorbic.

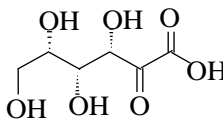
1.2. GIỚI THIỆU VỀ ACID 2-KETO-L-GULONIC

1.2.1. Một số tính chất của acid 2-keto-L-gulonic

Phân tử 2-KLGA chứa một nhóm -COOH , một nhóm C=O và bốn nhóm -OH (bảng 1.1). Do đó, 2-KLGA mang đầy đủ tính chất của một acid no đơn chức: làm đổi màu chất chỉ thị là quỳ tím thành đỏ hồng, tác dụng với các kim loại hoạt động, các dung dịch base và muối, tác dụng với

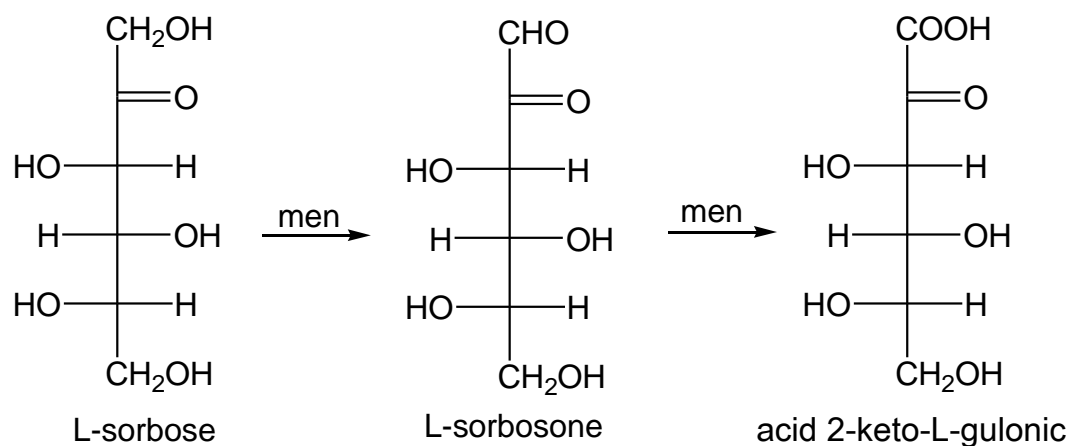
rượu tạo hợp chất ester và nước (xúc tác H^+),... đồng thời có cả tính chất của rượu no đa chức và tính chất của ether no đơn chức.

Bảng 1.1. Tính chất vật lý của 2-KLGA

Công thức cấu tạo	
Khối lượng phân tử	194,14
Đặc tính vật lý	Chất rắn
Màu sắc	Màu trắng
Mùi	Không mùi
Điểm nóng chảy	159°C -162°C

1.2.2. Quá trình tổng hợp acid 2-keto-L-gulonic

Trong công nghiệp để tổng hợp 2-KLGA người ta sử dụng phương pháp lên men từ L-sorbose. Đây là quá trình lên men gồm 2 giai đoạn sau:



Hình 1.3. Sơ đồ tổng hợp 2-KLGA từ L-sorbose

1.2.2.1. Cơ chế sinh tổng hợp 2-KLGA từ L-sorbose

Quá trình tổng hợp 2-KLGA từ L-sorbose đã được tập trung nghiên cứu từ lâu trên quy mô phòng thí nghiệm và đã ứng dụng sản xuất công nghiệp. Quá trình sinh tổng hợp 2-KLGA xảy ra trong tế bào chất dưới tác dụng của enzym sorbosone dehydrogenase (SNDH).

Trong quá trình chuyển hóa bởi vi sinh vật, L-sorbose trước hết được chuyển hóa thành L-sorbose bởi enzym L-sorbose dehydrogenase, sau đó L-sorbose tiếp tục được oxy hóa thành 2-KLGA bởi enzym L-sorbose dehydrogenase. Rất nhiều vi sinh vật có khả năng sinh ra enzym L-sorbose dehydrogenase, nhưng lại chỉ có một số ít vi khuẩn có khả năng sinh ra enzym L-sorbose dehydrogenase. Do vậy trong quá trình nghiên cứu, phải tiến hành lựa chọn các chủng vi khuẩn thích hợp. Ngoài ra còn có một nguyên nhân khác làm hiệu suất chuyển hóa không cao là do trong một số vi khuẩn có hoạt tính enzym 2-KLGA reductase có tác dụng khử 2-KLGA thành acid L-idonic [8].

1.2.2.2. Tình hình nghiên cứu quá trình lên men sinh tổng hợp 2-KLGA từ L-sorbose

Các nhà nghiên cứu đã thiết lập phương pháp tổng hợp vitamin C bằng vi sinh vật rất hiệu quả thay thế phương pháp hóa học (Reichstein) vẫn đang sử dụng trên thế giới. Hiện nay, việc nghiên cứu các chủng vi sinh vật có khả năng sinh tổng hợp 2-KLGA vẫn đang được chú ý do hiệu suất chuyển hóa 2-KLGA thành vitamin C bằng con đường sinh học có hiệu quả cao .

Điều kiện quá trình lên men cũng là yếu tố quan trọng, thông thường nồng độ L-sorbose ban đầu là 5% ÷ 25%, nhiệt độ lên men 20°C ÷ 40°C trong thời gian 10 giờ ÷ 120 giờ, pH môi trường 5,5 ÷ 7,5. Trong môi trường phải đảm bảo có nguồn cung cấp carbon, nitơ, muối vô cơ, muối acid hữu cơ và các nguyên tố vi lượng, ngoài ra nếu cần thì phải cung cấp thêm chất kích thích sinh trưởng như: acid pantothenic, biotin, thiamine, riboflavine,...[9]

Quá trình sinh tổng hợp 2-KLGA từ L-sorbose có thể sử dụng từng chủng men riêng biệt hay kết hợp các chủng vi sinh vật với nhau để tăng hiệu suất chuyển hóa. Lana Amine Nassif [10] đã nghiên cứu lên men sinh

tổng hợp 2-KLGA trên rất nhiều chủng *Gluconobacter* riêng biệt, cho thấy hàm lượng 2-KLGA trung bình đạt 1,5 g/l và cao nhất đạt 13 g/l trên môi trường chứa 80 g/l sorbose. Theo Ikuo Nogami và cộng sự [11] đã nghiên cứu lên men từ một số chủng *Pseudogluconobacter saccharoetogens* riêng biệt. Kết quả cho thấy hàm lượng 2-KLGA đạt từ 50g/l ÷ 70 g/l, nếu được đột biến thì khả năng sinh tổng hợp 2-KLGA lên tới 80g/l ÷ 90 g/l.

Các nhà nghiên cứu Nhật Bản đã xác định được vai trò của các chủng vi sinh vật *Acetobacter*, *Bacterium* hoặc *Pseudomonas* trong quá trình sinh tổng hợp 2-KLGA từ L-sorbose dưới điều kiện hiếu khí, nhưng với hiệu suất lên men chưa cao. Trong khi đó, năm 1990, Yin và cộng sự [12] đã tiến hành lên men sản xuất 2-KLGA bằng hỗn hợp chủng *Bacillus megaterium* và *Gluconobacter* DSM 4027 thuộc bộ sưu tập chủng giống vi sinh vật của Đức. Kết quả cho thấy hiệu suất chuyển hóa sorbose thành 2-KLGA đạt 80% ÷ 85%, tuy nhiên tác giả đã không xác định vai trò của từng chủng trong sự chuyển hóa hỗn hợp.

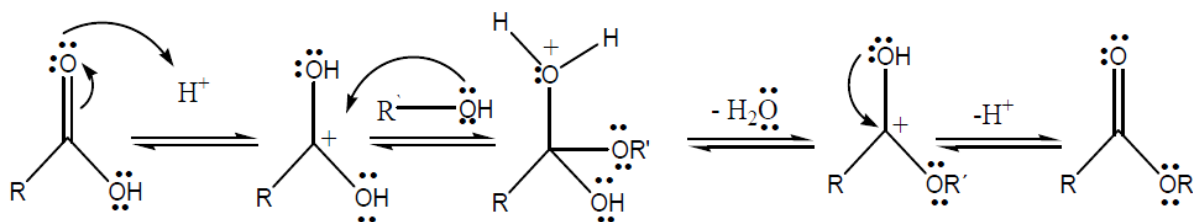
1.3. PHẢN ỨNG ESTER HÓA

1.3.1. Đặc điểm của phản ứng ester

Phản ứng ester hóa là phản ứng thuận nghịch, diễn ra không hoàn toàn, hay bị giới hạn bởi việc tiêu thụ không hoàn toàn chất phản ứng. Vì thế mà ở trạng thái cân bằng bốn cấu tử trong phản ứng đều có mặt ở một tỷ lệ không thay đổi được nữa, tốc độ phản ứng thuận và nghịch bằng nhau và trượt tiêu ảnh hưởng của nhau. Ngoài ra, phản ứng ester hóa là phản ứng chậm, trong một số trường hợp, ở nhiệt độ thường trạng thái cân bằng chỉ đạt được sau vài ngày.

1.3.2. Cơ chế của phản ứng ester hóa

Cơ chế của phản ứng ester hóa dùng xúc tác acid xảy ra theo các bước như sau:



Bước 1: Acid carboxylic sẽ nhận một proton từ xúc tác acid, proton sẽ tấn công vào cặp electron không liên kết trên nguyên tử oxi. Sự truyền proton vào oxi sẽ tích điện dương cho acid carboxylic.

Bước 2: Điện tích dương trên nguyên tử carbon bị tấn công bởi cặp electron không liên kết trên nguyên tử oxi của ancol.

Bước 3: Tiếp theo một phân tử nước sẽ tách ra.

Bước 4: Proton bị tách ra (trả lại xúc tác như ban đầu).

1.3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng ester hóa

Lượng ester tạo thành ở cân bằng phụ thuộc nhiều vào bậc của ancol. Từ một mol acid và một mol ancol tham gia phản ứng, người ta thu được khoảng:

- 0,67 mol ester nếu là ancol bậc 1
- 0,60 mol ester nếu là ancol bậc 2
- 0,05 mol ester nếu là ancol bậc 3

Như vậy, yếu tố bản chất chất tham gia phản ứng ảnh hưởng lớn đến hiệu suất tạo ra sản phẩm. Ngoài ra, để làm cho phản ứng thuận nghịch diễn ra hoàn toàn hơn và cải thiện hiệu suất sản phẩm, có thể tác động vào ba thông số: nồng độ, nhiệt độ và áp suất.

Trong trường hợp phản ứng ester hóa khi thay đổi nhiệt độ hay áp suất thì thời gian đạt trạng thái cân bằng cũng thay đổi, nhưng thành phần hỗn hợp phản ứng ở cân bằng thì không thay đổi. Tuy nhiên, có thể làm thay đổi trạng thái cân bằng để thu được nhiều sản phẩm ester hơn bằng cách sử dụng một lượng dư một chất phản ứng (thường là chất rẻ tiền hơn) so với một chất phản ứng khác. Với cách này một chất phản ứng có thể được ester hóa gần như hoàn toàn, còn chất cho dư có thể được thu hồi. Kết

quả tương tự có thể thu được bằng cách loại một trong những sản phẩm của phản ứng trong quá trình chúng tạo thành. Một quá trình thường được sử dụng để làm cho phản ứng ester hóa diễn ra hoàn toàn (ngay cả khi không dư một trong các chất phản ứng) là loại nước bởi các kỹ thuật phù hợp.

Phản ứng ester hóa được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp, do đó để đạt được hiệu quả kinh tế như mong đợi, ngoài việc áp dụng các biện pháp kỹ thuật nhằm chuyển dịch cân bằng phản ứng để nâng cao hiệu suất, việc sử dụng chất xúc tác nhằm tăng tốc độ, rút ngắn ngắn thời gian của phản ứng cũng luôn được áp dụng.

1.3.4. Phản ứng ester hóa sử dụng xúc tác dị thể

Gần đây, xúc tác rắn trên cơ sở nhựa trao đổi cation acid mạnh đã được sử dụng thương mại, từng bước thay thế xúc tác đồng thể như acid H_2SO_4 [13-15]. Phản ứng ester hóa sử dụng chất xúc tác acid là nhựa trao đổi ion đã được nhiều tài liệu đề cập đến. Alime và cộng sự [16] đã nghiên cứu về quá trình ester hóa acid acetic với isobutanol trong pha lỏng, chất xúc tác là nhựa trao đổi ion. Joachim Veits [17] đã nghiên cứu quá trình liên tục sản xuất ester của 2-KLGA bằng nhựa trao đổi ion Amberlyst-15 cho độ chuyển hóa 2-KLGA và chất lượng sản phẩm methyl 2-keto-L-gulonate đạt được theo phương pháp này tương đối cao (khoảng 98%). Andreas và cộng sự [18] đã báo cáo 2-KLGA phản ứng với alcol C_1-C_{10} trong màng mỏng trên bề mặt nóng cùng với việc loại đồng thời nước khi có mặt chất xúc tác acid rắn. Wang [19] đã công bố rằng nhựa trao đổi cation D72 là chất xúc tác tốt cho quá trình ester hóa 2-KLGA. Bhaskar và cộng sự [20] đã phát triển quá trình mới để điều chế acid ascorbic bằng hệ thiết bị phản ứng lớp xúc tác rắn cố định để thực hiện chuyển hóa 2-KLGA thành acid ascorbic. Oklobdzija [21] đã đưa ra một phương pháp sản xuất ascorbat gồm quá trình ester hóa hai giai đoạn cũng bằng chất xúc tác acid

rắn. Tang [22] đã nghiên cứu phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol trên xúc tác nhựa trao đổi ion D001 trong thiết bị phản ứng lớp cố định .

Mặc dù vậy, xúc tác nhựa trao đổi cation có nhược điểm là không bền với nhiệt độ (chịu được nhiệt độ dưới 120°C) nên phạm vi ứng dụng của chúng có phần bị hạn chế. Xúc tác siêu acid dị thể có tính acid mạnh, bền nhiệt hơn nhiều so với xúc tác nhựa trao đổi cation nên được xem là xúc tác có tiềm năng ứng dụng trong các quá trình xúc tác acid nói chung và quá trình ester hóa nói riêng.

1.4. XÚC TÁC SIÊU ACID DỊ THỂ

1.4.1. Xúc tác carbon sulfonat hóa

Trong số các xúc tác acid dị thể, xúc tác trên cơ sở carbon sulfonat hóa đã được nghiên cứu và ứng dụng trong một số phản ứng ester hóa giữa acid và rượu như giữa acid acetic với ethanol, giữa acid acetic với các acid béo tự do (acid palmitic, acid caprylic hay acid oleic) và phản ứng transester hóa của các triglyceride (triacetin, tricaprylin và dầu đậu nành) với methanol. Xúc tác trên cơ sở carbon sulfonat hóa có diện tích bề mặt riêng cao và thể hiện hoạt tính cao hơn so với các xúc tác acid dị thể được khảo sát khác trong các phản ứng ester hóa nói trên.

Xiao-Yan Liu và cộng sự [23] đã tổng hợp xúc tác AC-SO₃H dựa trên quá trình khử muối diazo của các hydrocarbon thơm, cụ thể trong công bố này họ đã tổng hợp carbon sulfonat hóa bằng phản ứng giữa 4-benzene-diazonium sulfonate với carbon hoạt tính sử dụng acid H₃PO₂ làm tác nhân khử. Xúc tác thu được có hàm lượng -SO₃H chiếm 0,64 mmol/g và diện tích bề mặt riêng lớn 602 m²/g. Nhóm tác giả cũng tiến hành các thí nghiệm so sánh hoạt tính của xúc tác với các xúc tác acid rắn thương mại khác là Nafion NR50 và Amberlyst-15. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, Sau 10 giờ thực hiện phản ứng ester hóa giữa acid acetic với ancol ethylic, độ chuyển hóa acid với sự có mặt của AC-SO₃H (78%) thấp hơn so với sự có mặt của

Amberlyst-15 (86%), điều này có thể giải thích do hàm lượng $-SO_3H$ trong AC- SO_3H thấp hơn rất nhiều so với Amberlyst-15 (4,60 mmol/g). Tuy nhiên, AC- SO_3H có thể thể hiện hoạt tính xúc tác tương đương hoặc cao hơn nhiều so với các xúc tác thương mại khác trong các phản ứng ester hóa của các acid aliphatic với mạch carbon dài như acid hexanoic hay acid decanoic, điều này có thể giải thích do diện tích bề mặt riêng lớn và cấu trúc lỗ xốp của carbon hoạt tính. AC- SO_3H cũng có nhược điểm là sự thâm thấu của nhóm $-SO_3H$ trong quá trình phản ứng.

Theo nhóm tác giả Masaaki Kitano và cộng sự [24], xúc tác carbon sulfonat hóa (AC- SO_3H) có cấu trúc lỗ xốp với diện tích bề mặt riêng cao được tổng hợp bằng cách tẩm $ZnCl_2$ lên tiền chất cellulose (bột gỗ, mùn cưa), sau đó hỗn hợp tẩm được nung trong 1 giờ ở 523-873K trước khi hoạt hóa và sulfonat hóa. Các kết quả nghiên cứu cho thấy diện tích bề mặt riêng của xúc tác carbon lỗ xốp tăng lên khi tăng nhiệt độ quá trình carbon hóa, và diện tích bề mặt đạt 1560 m²/g ở 773K. Các phép phân tích cấu trúc cho thấy xúc tác carbon lỗ xốp được carbon hóa ở nhiệt độ cao hơn 723K cho mật độ vi lỗ và mesopores cao. Xúc tác carbon xốp thể hiện hoạt tính xúc tác cao đối với phản ứng ester hóa của acid acetic (ở 343K), hoạt tính chỉ phụ thuộc vào mật độ acid. Ngoài ra, xúc tác này cũng có hoạt tính cao đối với quá trình benzyl hóa của toluen với benzylchloride (ở 373K), tuy nhiên trong trường hợp này hoạt tính phụ thuộc vào cả mật độ tâm acid và diện tích riêng bề mặt riêng, trong khi đó với các xúc tác carbon sulfonat hóa không có cấu trúc vi lỗ hoạt tính xúc tác bị hạn chế rất nhiều. Kết quả thu được cũng chỉ ra rằng việc tẩm $ZnCl_2$ đóng vai trò quan trọng trong việc đảm bảo sự phát triển cấu trúc vi lỗ trong quá trình hoạt hóa carbon, cho phép carbon tham gia phản ứng kỵ nước được xúc tác bởi acid, trong khi các xúc tác carbon không ngâm tẩm thể hiện hoạt tính rất hạn chế.

Feng Peng cùng các cộng sự [25] đã nghiên cứu quá trình sulfonat hóa ống nano carbon với mật độ nhóm acid sulfonic cao bằng phản ứng

giữa acid sulfuric đặc với carbon nano ống ở nhiệt độ cao (250°C). Sản phẩm thu được là một xúc tác acid protonic mạnh, có hoạt tính xúc tác cao trong phản ứng ester hóa, hứa hẹn sẽ thay thế các xúc tác “acid lỏng” thể hệ cũ không thể tái chế và khó phân tách. Kết quả thu được cho thấy, so với carbon hoạt tính thông thường thì carbon nano ống dễ dàng gắn các nhóm acid -SO₃H với mật độ tâm acid cao trong cùng điều kiện. Bằng cách hấp phụ NH₃, nhóm tác giả đã xác định được hàm lượng nhóm -SO₃H có trong xúc tác CNTs được xử lí H₂SO₄ lên tới 15.4% (tương ứng với 1.90 mmol/g). Hoạt tính xúc tác của vật liệu cũng được đánh giá bằng phản ứng ester hóa ở 328K giữa methanol và acid acetic trong 1 giờ phản ứng. Tốc độ hình thành methyl acetat với sự có mặt của xúc tác CNTs/H₂SO₄ (65 mmol.min⁻¹.g⁻¹) lớn gấp 3 lần so với xúc tác AC-H₂SO₄ (20 mmol.min⁻¹.g⁻¹) hay HNO₃-CNTs (18 mmol.min⁻¹.g⁻¹). Mặt khác xúc tác acid rắn này còn có thể thu hồi bằng cách lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi pH không đổi, sau đó sấy khô. Trong thí nghiệm nêu trên, xúc tác vẫn duy trì hoạt tính cao sau 3 lần tái chế.

Xunhua Mo cùng các đồng nghiệp [26] đã nghiên cứu quá trình hoạt hóa và vô hiệu hóa xúc tác carbon sulfonat hóa. Xúc tác này được tổng hợp bằng cách sulfonat hóa sản phẩm nhiệt phân của D-glucose. Bài báo tập trung nghiên cứu, đánh giá hoạt tính xúc tác carbon sulfonat và so sánh với các loại xúc tác khác như Nafion SAC-13 hay H₂SO₄, một loại xúc tác acid Bronsted tương tự khác. Các thực nghiệm dựa trên phản ứng ester hóa các acid béo tự do (acid acetic hay acid caprylic) và phản ứng trans-ester hóa của các triglyceride (triacetin, tricaprylin và dầu đậu nành) với methanol. Đối với phản ứng ester hóa pha lỏng của acid acetic và phản ứng trans-ester hóa của triacetin với methanol, xúc tác carbon sulfonat cho thấy độ hoạt động của các tâm xúc tác là tương đương với acid sulfuric trong chu trình 1 giờ phản ứng, đồng thời thể hiện hoạt tính xúc tác riêng (theo khối lượng) cao hơn nhưng giá trị TOF ban đầu lại thấp hơn so với xúc tác Nafion

SAC-13. Sự trương lên của xúc tác là là yếu tố then chốt quyết định độ hoạt động của xúc tác acid carbon sulfonat, và sự xuất hiện của nó có ảnh hưởng lớn đến hoạt tính ban đầu trong các phản ứng pha lỏng. Trong phản ứng ester hóa pha lỏng của acid acetic, hoạt tính xúc tác giảm trong các chu kỳ ban đầu của phản ứng liên tục nhưng sau đó nó đạt đến một trạng thái ổn định sau vài chu kỳ xúc tác ở 60°C. Việc xúc tác ít bị trương lên trong pha khí gây ra một khoảng thời gian cảm ứng và làm giảm hoạt tính xúc tác trong phản ứng ester hóa acid acetic. Mặt khác, bằng phép đo ¹H-NMR và các phép phân tích của hỗn hợp chất lỏng sau phản ứng, nhóm tác giả cho rằng chất xúc tác bị vô hiệu hóa do sự thẩm thấu, rửa trôi của các hydrocarbon thơm có nhiều vòng, có chứa nhóm -SO₃H, đặc biệt trong môi trường phân cực. Các thí nghiệm đối với cả hai loại phản ứng là ester hóa và trans-ester hóa đều chỉ ra rõ ràng rằng hiệu quả tích lũy của loại xúc tác chậm bị phồng lên trong môi trường ít phân cực được kiểm nghiệm bởi sự vô hiệu hóa xúc tác do quá trình thẩm thấu hoặc rửa trôi dẫn đến sự tăng độ hoạt động trong các chu kỳ đầu và sự mất đi hoạt tính trong các chu kỳ sau.

Titantian Li và cộng sự [27] đã tổng hợp thành công xúc tác acid rắn bằng quá trình sulfonat hóa thân ngô đã được carbon hóa. Xúc tác này đã được kiểm chứng là có hiệu quả và thân thiện với môi trường dùng trong phản ứng ester hóa acid oleic với methanol, nó cũng phân tán tốt trong môi trường phân cực nhờ sự kết hợp của các vòng carbon liên hợp với các nhóm acid sulfuric. Nhóm tác giả tập trung nghiên cứu các thông số phản ứng như: nhiệt độ quá trình carbon hóa, thời gian phản ứng. Các kết quả thu được cho thấy xúc tác này thể hiện hàm lượng acid cao 2,64 mmol/g. Hàm lượng của ester thu được lên tới 98% nhờ sử dụng xúc tác carbon sulfonat ở 333K với tỉ lệ (theo khối lượng) giữa xúc tác/oleic là 7%, phản ứng trong 4 giờ và tỉ lệ mol methanol/acid oleic = 7/1. Trong khi, ở cùng điều kiện phản ứng, xúc tác thương mại Amberlyst-15 chỉ cho hàm lượng

ester đạt 85%. Với tính chất kỵ nước, xúc tác này có thể ngăn cản sự hydrat hóa của nhóm -OH, nhằm duy trì độ mạnh của acid khi có mặt của nước.

Win Mar cùng đồng nghiệp [28] đã nghiên cứu quá trình ester hóa acid oleic với methanol trên xúc tác carbon sulfonat hóa. Xúc tác được điều chế từ biomass, thông qua quá trình carbon hóa không hoàn toàn ở nhiệt độ từ 473-673K trong 1 giờ, dưới môi trường khí N₂, rồi được sulfonat hóa bằng acid sulfuric đặc ở 373K trong 10 giờ, dưới dòng khí N₂. Hỗn hợp thu được được làm nguội về nhiệt độ phòng, lọc rửa bằng nước nóng cho đến khi không còn ion sulfat. Cuối cùng, chất rắn được sấy khô ở 373K trong 6 giờ. Các kết quả thu được chỉ ra rằng các lớp carbon mềm được chức hóa bởi nhóm chức -SO₃H có thể tiếp cận dễ dàng với các phân tử acid béo công kênh, nhờ đó thu được hiệu suất methyl oleat cao (trên 80%) trong điều kiện phản ứng nhẹ nhàng (tỷ lệ methanol/oleic acid = 10/1, hàm lượng xúc tác là 2%, phản ứng ở 353K trong 6 giờ). Hơn nữa, các nhóm chức -COOH sinh ra trong quá trình carbon hóa không hoàn toàn và nhiệt độ sulfonat hóa có thể góp phần ảnh hưởng lên hoạt tính xúc tác của nó. Nhờ các ưu điểm như hoạt tính trong phản ứng ester hóa tốt, có thể tách dễ dàng và dễ tổng hợp, chất xúc tác này giúp làm giảm chi phí sản xuất biodiesel từ nguồn nguyên liệu acid béo tự do và quy trình sản xuất thân thiện với môi trường hơn.

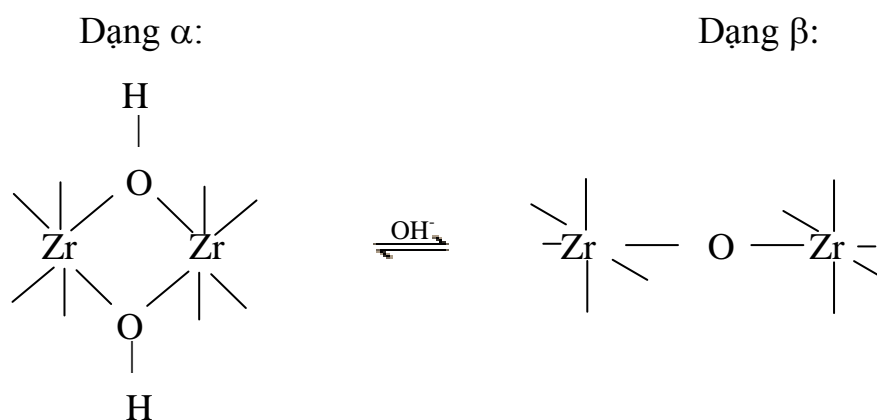
Atsushi Takagaki và cộng sự [29] đã tổng hợp thành công một loại acid rắn có hoạt tính xúc tác tốt hứa hẹn sẽ thay thế acid sulfuric trong phản ứng ester hóa của các acid béo tự do. Đầu tiên, D-glucose được carbon hóa không hoàn toàn ở nhiệt độ thấp nhằm tạo ra các vòng carbon thơm đa vòng. Sau đó nhóm chức -SO₃H được đưa vào vòng carbon thơm của các lớp carbon vô định hình bằng cách nung D-glucose ở 673K trong 15 giờ dưới dòng khí N₂, thu được chất rắn màu xám đen. Chất bột này được sulfonat hóa bằng acid H₂SO₄ đặc 98% hoặc oleum H₂SO₄.15% SO₃ ở 423K trong môi trường N₂. Sau 15 giờ, hỗn hợp được làm nguội về nhiệt

độ phòng, thêm nước cất để thu được kết tủa màu đen. Kết tủa này được lọc rửa bằng nước nóng để loại bỏ tạp chất và ion sulfat. Các kết quả đánh giá hoạt tính xúc tác cho thấy hiệu suất ethyl oleat cao (trên 90%).

1.4.2. Xúc tác zirconium sulfat hóa ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)

Zirconium dioxide (ZrO_2) là chất rắn màu trắng, tồn tại dưới một số dạng tinh thể khác nhau. Dạng tinh thể đơn nghiêng của ZrO_2 tồn tại trong tự nhiên dưới dạng khoáng baddeleyite có cấu trúc tinh thể không đồng đều với số phối trí bằng 8. Ở điều kiện bình thường cấu trúc đơn nghiêng của tinh thể ZrO_2 được thể hiện qua các thông số: $a = 5,15$; $b = 5,21$; $c = 5,3$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$. ZrO_2 cứng, khó nóng chảy và bền nhiệt. Sự chuyển đổi hoàn toàn cấu trúc giữa dạng tứ diện và dạng đơn nghiêng diễn ra ở nhiệt độ 1193°C đến 1200°C . Quá trình chuyển pha cấu trúc cũng có thể xảy ra ở điều kiện nhiệt độ thấp khoảng 20°C đến 100°C nhưng áp suất của quá trình phải là 37 kPa [30].

Zirconium dioxide được điều chế bằng cách nung zirconium hydroxide ở nhiệt độ cao. Zirconium hydroxide tồn tại ở kết tủa trắng keo, có thành phần biến đổi với công thức là $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Kết tủa khi mới tạo thành có chứa nhiều nhóm cầu -OH dạng α , qua thời gian mất nước, tiếp tục bị polime hóa trở thành dạng β chứa nhiều nhóm cầu oxy [31].



Hình 1.4. Dạng α và β của zirconium hydroxide

Các tính chất của zirconium hydroxide phụ thuộc rất nhiều vào muối nguyên liệu đầu, giá trị pH của dung dịch trong quá trình thực hiện kết tủa hydroxide và nung sau lọc rửa, sấy khô [30], [32], [33].

Theo nhiều tài liệu đã chứng minh thì tinh thể ZrO_2 ở trạng thái tứ diện được xem là một oxide rắn có tính acid khá mạnh nhưng khi sử dụng trực tiếp làm chất mang thì có nhiều mặt hạn chế bởi diện tích bề mặt riêng rất bé ($20\text{m}^2/\text{g}$, ở nhiệt độ nung 700°C) và cấu trúc pha tứ diện tinh thể không đồng đều dẫn đến hoạt tính xúc tác không cao. Để khắc phục những nhược điểm đó, người ta tiến hành sulfat hóa mẫu trước khi sử dụng xúc tác. Sự có mặt của ion SO_4^{2-} trên bề mặt đã làm ổn định pha tứ diện và chống lại sự chuyển pha cấu trúc, do vậy diện tích bề mặt riêng của chất mang cũng được tăng lên so với mẫu chưa được sulfat hóa [34], [35].

Quá trình sulfat hóa có thể thực hiện trên nền zirconium hydroxide và zirconium dioxide, nhưng theo Jing Qui Li và các cộng sự [36], quá trình sulfat hóa trên nền zirconium hydroxide sẽ cho diện tích bề mặt riêng cao và sự mất mát lưu huỳnh trong quá trình nung nhỏ hơn so với khi thực hiện trên nền zirconium dioxide (được nung từ zirconium hydroxide ở 500°C trong 4 giờ). Quá trình sulfat hóa mẫu bằng H_2SO_4 tốt hơn sulfat hóa bằng H_2S hoặc SO_2 hoặc $(NH_4)_2SO_4$ vì sulfat hóa bằng H_2SO_4 sẽ cho bề mặt riêng cao hơn 2÷7 lần so với mẫu sulfat hóa bằng H_2S hoặc SO_2 , đồng thời sau khi tái sinh bằng H_2S hoặc SO_2 , mẫu sẽ không còn là siêu acid nữa. Mặt khác, nếu sử dụng $(NH_4)_2SO_4$ sẽ cho mẫu xúc tác có bề mặt riêng lớn hơn so với sử dụng H_2S hoặc SO_2 , nhưng quá trình đưa kim loại lên bề mặt chất mang, ion kim loại dễ tạo phức với NH_4^+ làm giảm độ phân tán của kim loại lên bề mặt chất mang dẫn đến làm giảm hoạt tính xúc tác.

Phương pháp sulfat hóa thường được sử dụng là phương pháp ngâm tẩm. Phương pháp này có ưu điểm là có thể điều chỉnh được hàm lượng lưu huỳnh tương đối thông qua khối lượng thực của H_2SO_4 ngay trong giai

đoạn hấp phụ lên bề mặt chất mang, đồng thời có thể thêm vào một lượng acid phụ để bù trừ cho sự mất mát xảy ra khi nung. Ngoài ra, trong quá trình ngâm xảy ra phản ứng hóa học giữa bề mặt chất mang và ion SO_4^{2-} làm tăng diện tích bề mặt chất mang và ổn định hàm lượng lưu huỳnh trên chất mang. Theo Dalip Kumar và cộng sự [37], zirconium hydroxide điều chế từ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ và dung dịch amoniac. Trước tiên hòa tan $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ vào nước, nhỏ từ từ dung dịch amoniac và luôn đảm bảo $\text{pH} = 11$. Phản ứng thực hiện được khuấy trong 12 giờ và ở nhiệt độ phòng. Sau đó rửa sạch kết tủa bằng nước cất (thử lại bằng AgNO_3). Zirconium hydroxide được sấy ở 120°C trong 2 giờ, sau đó nung 400°C trong 2 giờ thu được zirconium oxide. Sulfat hóa mẫu bằng H_2SO_4 0,5M. Sau 24 giờ khuấy trộn, lọc kết tủa, rửa sạch bằng dung dịch H_2SO_4 0,05M, sấy khô ở 120°C , nung ở 500°C trong 1 giờ thu được zirconium sulfat hóa.

Zirconium sulfat hóa được coi như là một siêu acid rắn bởi cường độ acid mạnh hơn H_2SO_4 và có tâm acid Lewis. Tỷ lệ tâm acid Bronsted/Lewis phụ thuộc vào phương pháp điều chế, mức độ hydrat hóa và nhất là chế độ nung [30],[38].

1.4.3. Xúc tác dị đa acid trên cơ sở HPA

1.4.3.1. Khái niệm

Dị đa acid là một họ các acid được tạo thành nhờ sự kết hợp đặc biệt giữa hydro và oxy với một số kim loại và phi kim. Đa số dị đa acid là các phân tử có khối lượng lớn, ở dạng rắn.

Một hợp chất dị đa acid thường bao gồm các thành phần chính như sau:

- Một kim loại như W, Mo hoặc V;
- Một dị tố như Si, P hoặc As;
- Nguyên tử O;
- Nguyên tử H.

Trong đó, các nguyên tử oxy và các dị tố tạo nên một cụm liên kết, nối các nguyên tử kim loại với nhau. Một số ví dụ về dị đa acid:

- $H_4X^{n+}M_{12}O_{40}$ trong đó: X = Si, Ge; M = Mo, W.

- $H_3X^{n+}M_{12}O_{40}$ trong đó: X = P, As; M = Mo, W.

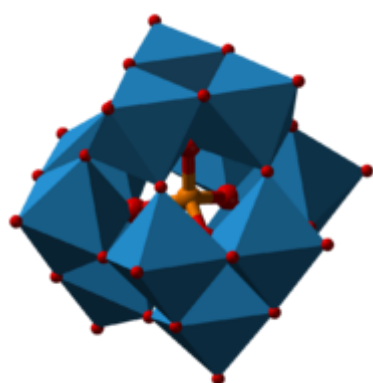
- $H_6X_2M_{18}O_{62}$ trong đó: X = P, As; M = Mo, W.

Với tính chất siêu acid dị thể đã được ứng dụng cho nhiều phản ứng hóa học [39-59].

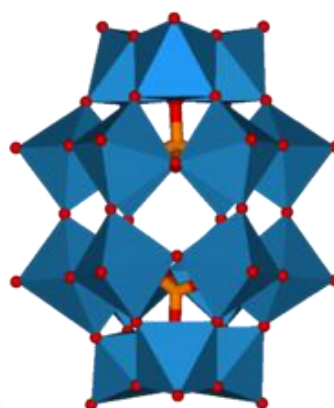
1.4.3.2. Cấu trúc của dị đa acid

a) Cấu trúc phân tử dị đa acid

Do khả năng kết hợp giữa các phối tử kim loại và các dị tố khác nhau nên có rất nhiều loại dị đa acid [60]. Các dị đa acid có thể tồn tại ở dạng cấu trúc khác nhau như Keggin, Dawson, Anderson... Hai trong số các nhóm được biết đến nhiều nhất là các dị đa acid trên cơ sở cấu trúc Keggin ($H_nXM_{12}O_{40}$) và các dị đa acid trên cơ sở cấu trúc Dawson ($H_nX_2M_{18}O_{62}$).



(a)

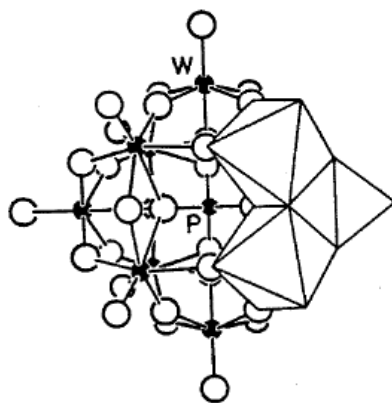


(b)

Hình 1.5. Cấu trúc Keggin (a) và cấu trúc Dawson (b)

Tuy nhiên cấu trúc Keggin được nghiên cứu nhiều hơn vì cấu trúc này được đánh giá có tính acid mạnh và độ ổn định cao hơn cả [61].

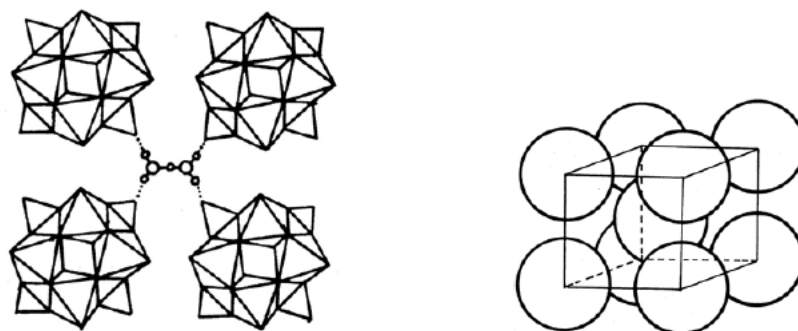
Các dị đa anion cấu trúc Keggin có công thức: $X^{n+}M_{12}O_{40}^{n-8}$ [62]. Trong đó: X là nguyên tử trung tâm (Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , As^{5+} , ...); n là số oxi hóa của nguyên tử X. M là Mo hoặc W, kim loại này có thể bị thay thế một phần bởi một số kim loại khác.



Hình 1.6. Dị đa anion cấu trúc Keggin

Cấu trúc này được phát minh đầu tiên bởi J.F Keggin vào năm 1933 [63]. Cấu trúc Keggin (hình 1.4) bao gồm một trung tâm tứ diện $(XO_4)^{n-}$ được bao quanh bởi 12 bát diện MO_6 . 12 bát diện MO_6 được chia thành 4 nhóm chính, mỗi nhóm bao gồm 3 bát diện như được trình bày trên hình 1.6. Sự sắp xếp cấu trúc này dẫn đến sự hình thành một polyanion dạng cầu.

Có nhiều loại cấu trúc thứ cấp của dị đa acid kiểu Keggin khác nhau. Các mạng tinh thể lập phương tâm khối thường gặp như: $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$, mạng lập phương tâm mặt như: $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$. Cấu trúc thứ cấp của $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ được biểu diễn trên hình 1.7. Các loại mạng khác được tạo ra từ các anion Keggin phụ thuộc cả vào số lượng các phân tử hydrat hóa và điện tích anion.



Hình 1.7. Cấu trúc thứ cấp của $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$.

Mỗi ion $H_5O_2^+$ làm cầu nối giữa bốn polyanions

b) Cấu trúc proton của dị đa acid

Nghiên cứu cấu trúc proton của các hợp chất dị đa acid là một bước quan trọng để hiểu về hoạt tính xúc tác. Các anion Keggin có ba dạng nguyên tử oxy bên ngoài như các trung tâm proton tiềm năng: Dạng nguyên tử oxy ngoài cùng M=O và hai dạng nguyên tử oxy có cầu nối M-O-M, phân bố cạnh và phân bố góc tương ứng.

Sự tương quan về độ dài liên kết chỉ ra rằng, các anion tự do có các nguyên tử oxy trong liên kết M-O-M có mật độ điện tử cao nên chúng dễ tham gia vào quá trình proton hóa hơn các oxy còn lại. Trong khi đó, đối với các polyanion là các dị đa acid, các proton thường tham gia vào sự hình thành cấu trúc tinh thể dị đa acid bằng cách liên kết với các polyanion bên cạnh. Do đó, trong trường hợp này các oxy ngoài cùng sẽ là những nguyên tử dễ bị proton hóa. Đây chính là nguyên nhân tạo ra sự khác biệt về cấu trúc proton của các dị đa acid so với các polyanion tự do. Như vậy, tính acid của các anion Keggin không những phụ thuộc vào những proton định vị trong cấu trúc của xúc tác mà còn phụ thuộc vào các nguyên tử oxy ngoài cùng trong thành phần của hợp chất dị đa acid [64].

1.4.3.3. Tính chất của các dị đa acid

a) Tính chất acid

Các tính chất acid-base của các hợp chất dị đa acid có thể được thay đổi bằng cách lựa chọn dị tố trong cấu trúc sơ cấp và cation [60].

Các dị đa acid đều là những acid mạnh và mạnh hơn nhiều so với các acid rắn truyền thống như $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, zeolit HX và HY và các acid vô cơ như H_2SO_4 , HCl, acid p-sulfonic toluen... Các dị đa acid này có tính acid mạnh là do có sự di chuyển mật độ điện tích trên toàn bề mặt của polyanion có kích thước lớn, dẫn đến hình thành lực tương tác yếu giữa các proton và anion.

Lực acid có thể được miêu tả theo hàm acid Hammett H_o :

$$H_o = pK_{BH^+} - \log ([BH^+]/[B])$$

Trong đó: [B] là nồng độ của chất chỉ thị B; $[BH^+]$ là nồng độ của acid liên hợp; K_{BH^+} là hằng số cân bằng của phản ứng: $BH^+ \leftrightarrow B + H^+$.

Tỷ lệ $[BH^+]/[B]$ có thể được xác định bằng phổ tử ngoại và phổ hồng ngoại, hay được xác định bằng phương pháp so sánh màu và xác định các điểm chuẩn trong phương pháp chuẩn độ.

Trong thực tế, H_2SO_4 100% được biết đến như một chất có tính acid mạnh với lực acid $H_o = -11,94$. Do đó, để đánh giá lực acid của một chất nào đó, giá trị H_o của H_2SO_4 100% được xem như một mốc giá trị đối chứng. Các acid có giá trị thấp hơn -12 được xếp vào loại siêu acid [65]. Các siêu acid có giá trị H_o khoảng -20 (mạnh gấp 10^8 lần so với acid H_2SO_4 100%) như $HSO_3F - SbF_5$. Giá trị của hàm Hammett của một số acid rắn được trình bày trong bảng 1.2.

Bảng 1.2. Giá trị H_o của một số chất xúc acid rắn

STT	Hợp chất có tính acid	Lực acid H_o
1	H_2SO_4	-11,94
2	Nafion	-12,0
3	$H_3PW_{12}O_{40}$	-13,2
4	$AlCl_3 - CuCl_2$	-13,7
5	$SbF_5/SiO_2 - Al_2O_3$	-13,7
6	SO_4^{2-}/TiO_2	-14,5
7	SO_4^{2-}/ZrO_2	-16,1

Dựa vào tính acid mạnh của các hợp chất dị đa acid, người ta hy vọng sẽ tạo ra được một chất xúc tác mới có tính acid mạnh, thân thiện với môi trường, đồng thời khắc phục được những nhược điểm của các chất xúc tác đồng thể được sử dụng phổ biến từ trước đến nay như HCl, H_2SO_4 ...

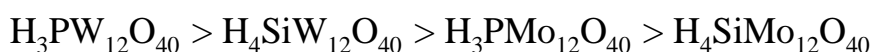
b) Tính oxy hóa khử

Khả năng khử của các hợp chất dị đa acid có chứa Mo và V trong dung dịch, thường cao hơn các hợp chất dị đa khác, bởi vì các ion này có tính oxy hóa mạnh. Trong đó, V là nguyên tố có tính oxy hóa mạnh nhất nên các hợp chất dị đa chứa V rất dễ bị khử [65]. Ngoài ra, bản chất của dị tố làm thay đổi điện tích tổng của polyanion nên cũng ảnh hưởng rất lớn đến tính oxy hóa khử của các hợp chất dị đa acid. Chẳng hạn, sự tăng điện tích dẫn đến giảm khả năng oxy hóa của cặp oxy hóa khử W^{6+}/W^{5+} trong các hợp chất sau: $P^V W_{12}O_{40}^{3-} > Si^{IV} W_{12}O_{40}^{4-} \approx Ge^{IV} W_{12}O_{40}^{4-} > B^{III} W_{12}O_{40}^{5-} \approx Fe^{III} W_{12}O_{40}^{5-} > H_2 W_{12}O_{40}^{6-} \approx Co W_{12}O_{40}^{6-} > Cu^I W_{12}O_{40}^{7-}$

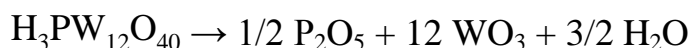
Ngoài ra, ion dương còn lại cũng gây ra tác động đáng kể đến khả năng oxy hóa khử của dị đa acid. Khi ion dương càng dễ bị khử thì dị đa acid cũng dễ bị khử và ngược lại [60].

c) Tính ổn định nhiệt

Tính ổn định nhiệt của các dị đa acid thường khá cao và sự thay đổi của tính ổn định phụ thuộc rất nhiều vào loại dị đa acid [66]. Tính ổn định nhiệt của các dị đa acid thay đổi theo cấu trúc của các hợp phần tạo nên chúng, chẳng hạn như:



Ở nhiệt độ trên 400°C, sự phân hủy cấu trúc Keggin là nguyên nhân làm giảm tính acid, phản ứng phân hủy như sau:



Ngoài ra, tính ổn định nhiệt của các dị đa acid còn phụ thuộc vào môi trường tiếp xúc. Chẳng hạn như trong môi trường tiếp xúc có mặt hơi nước và oxy sẽ làm tăng tính ổn định nhiệt của các hợp chất dị đa acid. Ngược lại, nếu các hợp chất dị đa acid tiếp xúc với môi trường có tính chất khử thì tính ổn định nhiệt giảm đi đáng kể.

d) Khả năng hòa tan trong nước

Thông thường, các hợp chất dị đa acid là những chất rắn dễ hòa tan trong nước và tan hạn chế trong các dung môi không chứa nước. Đặc biệt các dị đa acid hoàn toàn không tan trong các dung môi như benzen, ete dầu và chloroform [62].

Đối với các muối của các hợp chất dị đa acid, tính tan phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại. Có thể phân thành hai nhóm chính như sau:

- Nhóm thứ nhất bao gồm các muối của các ion kim loại có kích thước nhỏ như: Na^+ , Cu^{2+} , Li^+ ... Đây là các muối dễ tan trong nước và các dung môi phân cực. Cấu trúc của các muối này có nhiều nét tương đồng với các dị đa acid.

- Nhóm thứ hai là muối của các ion có kích thước lớn gồm: K^+ , Rb^+ , Cs^+ , ... Các muối này khó hòa tan trong nước và các dung môi phân cực nên có thể được áp dụng làm chất xúc tác acid rắn cho một số quá trình hóa học. Tuy nhiên, loại xúc tác này cần được đặc trưng các tính chất lý hóa để hiểu rõ hơn bản chất của xúc tác đối với các phản ứng khác nhau.

c) Diện tích bề mặt và cấu trúc lỗ xốp

Diện tích bề mặt và cấu trúc lỗ xốp của các hợp chất dị đa acid phụ thuộc rất nhiều vào các hợp phần tạo nên chúng. Đối với các muối của các kim loại có kích thước nhỏ (các kim loại nhóm A hoặc H) như Na, Mg, Cu... có diện tích bề mặt thấp (1-15 m^2/g).

Trong khi đó, diện tích bề mặt riêng của các muối nhóm B như Cs^+ , Ag^+ , K^+ , NH_4^+ ... thường cao hơn nhiều (khoảng 50-200 m^2/g). Khi thay thế một phần H^+ bởi các nguyên tử có kích thước lớn như Cs^+ hay NH_4^+ , cấu trúc vi mao quản của hợp chất dị đa acid có thể được nới rộng ($> 0,59 \text{ nm}$) và có thể được kiểm soát thông qua việc điều chỉnh tỷ lệ trao đổi ion. Do đó, bản chất của ion dương trong các hợp chất dị đa acid có ảnh hưởng rất lớn đến diện tích bề mặt riêng cũng như tính chất xốp của vật liệu.

Ngoài ra, diện tích bề mặt riêng của các hợp chất dị đa acid còn phụ thuộc rất lớn vào kích thước các hạt sơ cấp, tỷ lệ trao đổi ion, quá trình kết tủa và giai đoạn sấy xúc tác [66].

d) Tính chất xúc tác

Chức năng xúc tác của các hợp chất dị đa acid đã thu hút được nhiều sự quan tâm đặc biệt trong hơn hai thập kỷ qua [66]. Theo quan điểm về tính chất acid, người ta đã chỉ ra rằng các hợp chất dị đa acid có tính acid mạnh hơn nhiều so với phần lớn các loại xúc tác acid thông thường khác [60]. Trong dung dịch nước, các dị đa acid như $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ và $H_3PMo_{12}O_{40}$ bị phân ly hoàn toàn; hằng số phân ly của các dị đa acid trong aceton được trình bày trong bảng 1.3.

**Bảng 1.3. Hằng số phân ly của các dị đa acid trong aceton
(tại nhiệt độ 25°C)**

Acid	pK_1^*	pK_2	pK_3
$H_3PW_{12}O_{40}$	1,6	3,0	4,0
$H_4PW_{11}VO_{40}$	1,8	3,2	4,4
$H_4SiW_{12}O_{40}$	2,0	3,6	5,3
$H_3PMo_{12}O_{40}$	2,0	3,6	5,3
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	2,1	3,9	5,9
H_2SO_4	6,6		
HCl	4,3		
HNO_3	9,4		
$pK_1^* = -\log K_1^*$, $pK_2 = -\log K_2$, $pK_3 = -\log K_3$,			

Số liệu từ bảng 1.3. cho thấy, tại nhiệt độ 25°C, các dị đa acid trong aceton phân ly mạnh hơn các acid vô cơ thông thường như H_2SO_4 , HCl. Do đó, chúng đã được ứng dụng cho nhiều phản ứng khác nhau như: đề hydro hóa ancol, ester hóa, alkyl hóa, isome hóa,...[67]. Tuy nhiên, các hợp chất dị đa acid hòa tan rất tốt trong các dung môi phân cực như nước, ancol,

ceton, ether... nên chúng được coi như các xúc tác đồng thể. Xúc tác hòa tan trong môi trường chất phản ứng sẽ gây khó khăn trong việc thu hồi xúc tác, tách và tinh chế sản phẩm. Do đó, để tận dụng được những ưu điểm của các hợp chất dị đa acid cần thiết phải dị thể hóa xúc tác.

1.4.3.4. Tình hình ứng dụng xúc tác dị đa acid

Việc sử dụng những hợp chất này trong quá trình xúc tác dị thể đã được biết đến từ thế kỷ thứ 19 [68] và bắt đầu được quan tâm nhiều từ giữa những năm 1970. Những hợp chất này có thể được sử dụng tốt cho quá trình xúc tác oxy hóa, cũng như quá trình xúc tác acid [69-72]. Thực tế, các hợp chất này thể hiện tính chất đặc biệt, tùy theo công thức phân tử mà chúng có tính oxy hóa khử tốt hoặc tính chất acid tốt [69],[72].

Các hợp chất dị đa acid đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong nhiều phản ứng hóa học như: Phản ứng tổng hợp các hợp chất dị vòng, phản ứng oxy hóa – khử, phản ứng điện hóa, phản ứng quang hóa ... [73], [74]. Điển hình trong tổng hợp các hợp chất dị vòng là trường hợp của Benzimidazole, đây là thành phần chủ yếu trong một số loại thuốc, cho đến nay đã có nhiều phương pháp tổng hợp các dẫn xuất của Benzimidazole khác nhau nhưng hiệu suất không cao và phải tiến hành qua nhiều giai đoạn. Tuy nhiên, các nghiên cứu sử dụng các xúc tác dị đa acid như $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$, $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$, $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ và $H_6[P_2W_{18}O_{62}]$ cho thấy, phản ứng đạt hiệu suất chuyển hóa cao trong thời gian tương đối ngắn và thu được các sản phẩm dễ dàng. Chẳng hạn, phản ứng tổng hợp 2-amino chromenes sử dụng xúc tác $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$, hiệu suất phản ứng đạt 99% trong thời gian 45 phút. Ngoài ra, hoạt tính cao của các xúc tác dị đa acid còn được thể hiện trong nhiều phản ứng khác như: phản ứng oxy hóa các ancol, oxy hóa các andehyd, phản ứng ngưng tụ Knoevenagel hay các phản ứng acyl hóa các hợp chất carbonyl... [73]. Đặc biệt, các hợp chất dị đa acid thể hiện tính hiệu quả đối với các phản ứng ester hóa. Các phản ứng ester hóa thường có độ chuyển hóa thấp và thời gian phản ứng có thể kéo

dài đến vài ngày. Tuy nhiên, các nghiên cứu [75], [76], [77] cho thấy, phản ứng có độ chuyển hóa và độ chọn lọc cao khi sử dụng các hợp chất dị đa acid làm chất xúc tác. Chẳng hạn như: Phản ứng ester hóa của acid salicylic với các ancol (methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol) và các ancol benzylic (benzylic, 2-methylbenzylic, 2-clobenzylic, 4-brombenzylic, 3-nitrobenzylic và 4-metoxybenzylic) được tiến hành lần lượt trên các xúc tác như: $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$, $H_{14}[NaP_5W_{29}MoO_{110}]$, $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$, $H_{14}P_5/SiO_2$, $H_{14}P_5Mo$, $H_{14}P_5$. Hoạt tính xúc tác được so sánh với xúc tác đồng thể H_2SO_4 . Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng: Trong tất cả các trường hợp, các xúc tác đều có hoạt tính và độ chọn lọc cao. Trong đó, $H_{14}P_5$ thể hiện những tính chất vượt trội hơn cả với độ chuyển hóa và độ chọn lọc xấp xỉ 100%.

Weihong Zhang và các cộng sự [78] đã sử dụng muối của dị đa acid cho phản ứng của styren với formalin, kết quả độ chuyển hóa của phản ứng đạt 98,7% và độ chọn lọc đạt 99,8%.

Deqing Chu và các cộng sự [79] đã sử dụng muối kẽm của dị đa acid cho phản ứng loại bỏ chất màu trong nước thải. Trong nghiên cứu của Pierre - Yves Gayraud [67], đã sử dụng xúc tác dị đa acid điều chế bằng phương pháp trao đổi ion cho phản ứng ankylation isobutan với buten. Misono và cộng sự [80] cho rằng, các muối dị đa acid của Cs, như $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ thu được từ phương pháp trao đổi ion có tính acid mạnh, có diện tích bề mặt riêng lớn (100-200 m^2/g), đây là một chất xúc tác acid rắn tốt cho nhiều phản ứng hữu cơ.

Jean M. R. Gallo và cộng sự [81] đã sử dụng xúc tác $Ag_3PW_{12}O_{40}$ cho phản ứng dehydrat hóa ethanol thành etylen cho hiệu suất phản ứng đạt 95%.

Vũ Thị Thu Hà và cộng sự [82] đã sử dụng xúc tác $K_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ cho phản ứng ester hóa acid lactic và ethanol, hiệu suất sản phẩm ethyl lactat trên 80% sau 2 giờ phản ứng, cao hơn khi sử dụng xúc tác thương mại Amberlyst-15.

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. TỔNG HỢP XÚC TÁC

2.2.1. Tổng hợp xúc tác carbon sulfonat hóa

2.2.1.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất: mùn cưa gỗ, H₂SO₄ (95-98%, Sigma-Aldrich), BaCl₂ (Trung Quốc), nước cất.

Dụng cụ và thiết bị: Cốc, bát sứ, ống đong, phễu lọc, cân phân tích, máy khuấy từ, tủ sấy, thiết bị nhiệt phân, ...

2.2.1.2. Tổng hợp xúc tác

Xúc tác carbon sulfonat hóa được tổng hợp từ mùn cưa, sau khi nghiền mịn, mùn cưa tiếp tục được nhiệt phân dưới dòng khí N₂ với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, trong thiết bị nhiệt ở 400°C trong 5 giờ. Sau đó, cứ 1g sản phẩm được ngâm trong 4 ml H₂SO₄ đậm đặc ở 150°C trong 17 giờ dưới áp suất khí quyển trong điều kiện thủy nhiệt. Hỗn hợp sau sulfonat hóa được làm lạnh đến nhiệt độ phòng và pha loãng trong nước cất nóng để phần kết tủa đen lắng xuống, sau đó lọc lấy kết tủa đen rửa bằng nước cất nóng (khoảng 70-80°C) cho tới khi nước rửa không còn ion sulfat. Cuối cùng, sản phẩm được sấy ở 200°C trong 2 giờ dưới dòng khí N₂ ở áp suất khí quyển thu được xúc tác carbon sulfonat hóa.

2.2.2. Tổng hợp xúc tác zirconia sulfat hóa

2.2.2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất: Tinh quặng zircon 72,3% (Hà Tĩnh-Việt Nam), ZrOCl₂.8H₂O 99% (Trung Quốc), NaOH 96% (Trung Quốc), dung dịch NH₄OH 28% (Trung Quốc), HCl 32% (Việt Nam), H₂SO₄ 98% (Sigma-Aldrich), nước cất.

Dụng cụ và thiết bị: Cốc thủy tinh, chén sứ nung, bộ lọc hút chân không, con từ, cân phân tích, máy khuấy từ gia nhiệt, tủ sấy, lò nung, ...

2.2.2.2. Tổng hợp xúc tác

* Tổng hợp muối $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ từ tinh quặng zircon Việt Nam

Các mẫu tinh quặng zircon có hàm lượng ZrO_2 72,3 % được trộn đều với NaOH theo tỷ lệ NaOH/zircon là 1,5; nung ở nhiệt độ $650^\circ C$ với tốc độ gia nhiệt là $3^\circ C/phút$, trong thời gian 1 giờ. Mẫu sau khi nung được rửa sạch nhiều lần bằng nước đến khi pH của nước rửa khoảng $7 \div 8$. Sản phẩm thu được, hòa tan bằng dung dịch HCl và đun nóng. Lọc bỏ cặn lơ lửng. Sau đó, để nguội đến nhiệt độ phòng thu được tinh thể $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dạng hình kim. Tinh thể được lọc và rửa lại nhiều lần bằng dung dịch HCl có nồng độ cao để thu được muối $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ tinh khiết.

* Tổng hợp $ZrO(OH)_2$ từ muối $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

Nguyên liệu tổng hợp $ZrO(OH)_2$ gồm hai nguồn khác nhau $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ tinh khiết và $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ điều chế từ tinh quặng zircon Việt Nam như mô tả ở trên. Quá trình tổng hợp $ZrO(OH)_2$ được tiến hành như sau: nhỏ từ từ dung dịch NH_3 có nồng độ 1,7M vào dung dịch muối $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ nồng độ 0,4M ở nhiệt độ $80^\circ C$, cho tới khi hỗn hợp đạt pH = 6. Kết tủa được già hóa trong thời gian 2 giờ trước khi được lọc và rửa sạch đến khi hết ion Cl^- . Sau đó, sản phẩm được sấy ở nhiệt độ $80^\circ C$ trong 12 giờ. Sản phẩm tạo thành từ hai nguồn nguyên liệu khác nhau nói đến ở trên, được ký hiệu lần lượt là $ZrO(OH)_2$ -quặng và $ZrO(OH)_2$ -tinh khiết.

* Tổng hợp ZrO_2/SO_4^{2-} từ $ZrO(OH)_2$

ZrO_2/SO_4^{2-} được tổng hợp từ hai nguồn nguyên liệu khác nhau là $ZrO(OH)_2$ -quặng và $ZrO(OH)_2$ -tinh khiết. Cụ thể, ngâm $ZrO(OH)_2$ trong dung dịch H_2SO_4 nồng độ 0,4M trong 17 giờ ở nhiệt độ $80^\circ C$ (với tỷ lệ 1 gam $ZrO(OH)_2/15ml$ dung dịch H_2SO_4 0,4M). Sau đó, mẫu được nung ở nhiệt độ $550^\circ C$ trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$. Sản phẩm thu được ký hiệu ZS-quặng và ZS-tinh khiết.

2.2.3. Tổng hợp xúc tác dị đa acid trên cơ sở acid 12-phosphotungstic

2.2.3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất: Acid 12-phosphotungstic (Sigma-Aldrich), Kali chloride (Trung Quốc), Ceri chloride (Merk – Đức), Rubidi chloride (Sigma-Aldrich), methanol (Trung Quốc), acid 2-keto-L-gulonic (Merk – Đức)

Dụng cụ và thiết bị: Buret, pipet, ống đong, cốc có mỏ, con từ, nhiệt kế, cân phân tích, máy khuấy từ gia nhiệt, máy ly tâm, tủ sấy.

2.2.3.2. Tổng hợp xúc tác

* Chuẩn bị hóa chất:

- Pha dung dịch KCl, RbCl, CsCl bão hòa (tại 30°C); dung dịch $H_3PW_{12}O_{40}$ 0,1M.

- Xúc tác $M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (MPW) được tổng hợp bằng cách thay thế một phần H^+ trong phân tử $H_3PW_{12}O_{40}$ bởi K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Do đó, tùy thuộc vào lượng ion K^+ , Cs^+ thay thế để xác định thể tích dung dịch $H_3PW_{12}O_{40}$ và dung dịch KCl bão hòa cần sử dụng.

* Quy trình:

- Bước 1: Nhỏ từ từ cho đến hết dung dịch $H_3PW_{12}O_{40}$ 0,1M vào cốc đã chứa sẵn dung dịch MCl bão hòa (M là K hoặc Cs hoặc Rb), kết hợp với khuấy và duy trì ổn định nhiệt độ dung dịch phản ứng ở các nhiệt độ khảo sát. Sau khi nhỏ hết dung dịch $H_3PW_{12}O_{40}$, tiếp tục khuấy thêm 2 giờ, thu được kết tủa rắn màu trắng, mịn.

- Bước 2: Sử dụng nước cất 2 lần rửa sạch kết tủa cho đến khi dịch lọc không tạo kết tủa trắng với $AgNO_3$, để có thể đảm bảo ion Cl^- đã được loại bỏ khỏi xúc tác.

- Bước 3: Sấy xúc tác ở 70°C trong vòng 24 giờ để lượng nước thoát dần ra khỏi xúc tác. Cuối cùng, xúc tác được sấy ở 120°C trong vòng 5 giờ để loại bỏ hoàn toàn nước ở trên bề mặt cũng như trong các mao quản.

2.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐẶC TRƯNG TÍNH CHẤT XÚC TÁC

2.2.1. Phương pháp phân tích nhiệt (TGA – DTA)

Phương pháp phân tích nhiệt được sử dụng để xác định sự thay đổi tính chất vật lý và hóa học của vật liệu dưới tác dụng của nhiệt độ. Phương pháp này thường dùng để xác định nhiệt độ chuyển pha, thay đổi về kích thước, ứng suất, độ đàn hồi... của vật liệu. Thông thường có hai phương pháp phân tích nhiệt đó là phương pháp phân tích nhiệt vi sai DTA (Differential Thermal Analysis) và phân tích nhiệt trọng lượng TGA (Thermal Gravimetric Analysis).

DTA là phương pháp phân tích nhiệt vi sai, trong đó quá trình gia nhiệt, mẫu bị biến đổi trạng thái (khử hấp phụ, hoá hơi, thăng hoa, biến đổi pha...) kèm theo các hiệu ứng nhiệt (thu nhiệt hay tỏa nhiệt). Các hiệu ứng nhiệt đó ghi lại và được thể hiện dưới dạng đường cong vi phân của hiệu ứng nhiệt theo nhiệt độ (hay thời gian gia nhiệt). DSC là kỹ thuật nhiệt lượng kế quét vi phân (Differential Scanning Calorimetry). Về nguyên tắc cơ sở, phương pháp DSC tương tự như phương pháp DTA. Tuy nhiên, phương pháp DTA khảo sát quá trình thông qua nhiệt độ, còn phương pháp DSC lại khảo sát quá trình theo nhiệt lượng, nhiệt lượng chính là tham số cần đo. Kỹ thuật DSC nhạy hơn DTA, nhưng DSC chỉ nghiên cứu được các quá trình xảy ra ở những nhiệt độ thấp, với các chất hữu cơ, polyme, than hoạt tính..., còn DTA có thể được sử dụng ở những nhiệt độ cao, đối với các chất vô cơ, khoáng sét, gốm sứ...

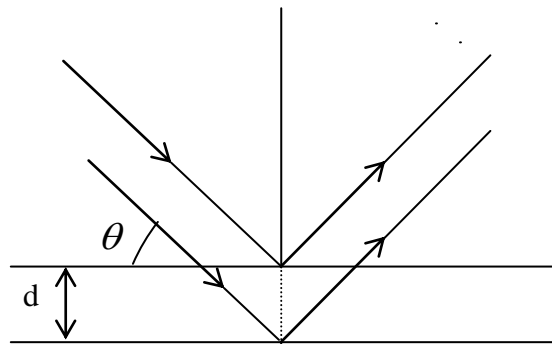
TGA là phương pháp phân tích khối lượng theo nhiệt độ. Đây là phương pháp đo sự thay đổi khối lượng mẫu khi gia nhiệt mẫu theo một chương trình nhiệt độ (nâng nhiệt độ theo một chế độ quy định trước). Thiết bị TGA thực chất gồm một cân, phần cân mẫu được đặt trong lò gia nhiệt, đo nhiệt độ bằng nhiệt kế. Sự thay đổi khối lượng là kết quả của quá trình đứt gãy hoặc sự hình thành các mối liên kết vật lý hoặc hóa học khi

gia nhiệt, dẫn đến sự bay hơi của các chất trong mẫu (dung môi, nước) hoặc là sự đốt cháy các gốc hữu cơ. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng cho phép tìm được điều kiện để sấy, nung mẫu mà không ảnh hưởng đến thành phần cũng như cấu trúc của mẫu nghiên cứu [83].

Thực nghiệm: Đo phổ phân tích nhiệt của các mẫu xúc tác được thực hiện trên máy PYRIS Diamon với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút, tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc hóa dầu, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam.

2.2.2. Phương pháp đo nhiễu xạ tia X (XRD)

Theo lý thuyết cấu tạo tinh thể, mạng tinh thể được xây dựng từ các nguyên tử hay ion phân bố đều đặn trong không gian theo một trật tự nhất định. Khi chùm tia X tới bề mặt tinh thể và đi sâu vào bên trong mạng lưới tinh thể thì mạng lưới này đóng vai trò như một cách tử nhiễu xạ đặc biệt. Các nguyên tử, ion bị kích thích bởi chùm tia X sẽ thành các tâm phát ra các tia phản xạ [84].



Hình 2.1. Sơ đồ tia tới và tia phản xạ trên mạng tinh thể

Trên hình 2.1 minh họa tia tới và tia phản xạ trên mạng tinh thể. Mối liên hệ khoảng cách hai mặt song song ($d_{\text{không gian}}$), góc giữa chùm tia X với mặt phản xạ và bước sóng λ bằng phương trình Vulf-Bragg.

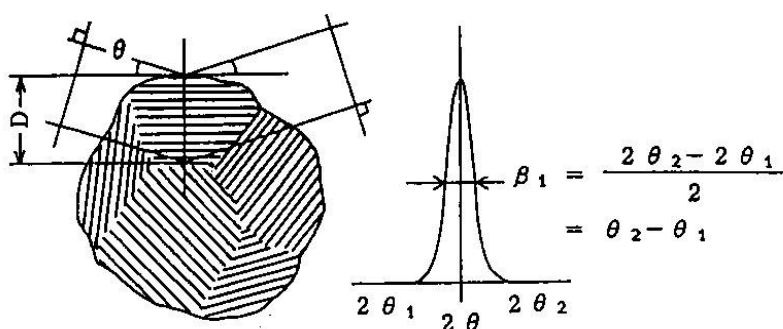
$$2d \cdot \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

Phương trình Vulf - Bragg là phương trình cơ sở để nghiên cứu cấu trúc tinh thể. Căn cứ vào cực đại nhiễu xạ trên giản đồ (giá trị 2θ), có thể

suy ra d theo công thức (1). Ứng với mỗi hệ kết tinh cụ thể sẽ cho một bộ các giá trị d phản xạ ở các góc quét xác định.

Phương pháp này được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu. Từ hệ thức Vulf-Bragg có thể nhận thấy rằng, góc phản xạ tỉ lệ nghịch với $d_{\text{không gian}}$, hay khoảng cách giữa hai lớp nút mạng, nên đối với vật liệu vi tinh thể khoảng cách hai lớp nhỏ hơn 20Å , góc quét 2θ thường lớn hơn 5 độ. Tuy nhiên, đối với vật liệu mao quản trung bình kích thước mao quản lớn hơn 20Å , thì nhiễu xạ xuất hiện ở góc quét 2θ nhỏ hơn 5 độ.

Kích thước hạt của vật liệu tính theo phương trình Scherrer như sau:



Hình 2.2. Độ tù của peak nhiễu xạ gây ra do kích

$$\beta_1 = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} \quad (2)$$

Trong đó: $K = 0,9$; λ là bước sóng của tia X (trong trường hợp này $\lambda = 0,154 \text{ nm}$); β_1 là độ rộng nửa chiều cao peak nhiễu xạ minh họa ở hình 3; θ là góc nhiễu xạ; D là kích thước hạt.

Thực nghiệm: Kết quả đặc trưng tính chất cấu trúc của xúc tác tổng hợp bằng phương pháp XRD được đo trên máy D8 Advance diffractometer tại Khoa Hóa, trường Đại học KHTN - Đại học quốc gia Hà Nội và Viện Nghiên cứu quá trình xúc tác và môi trường, Lyon, Cộng hòa Pháp.

2.2.3. Phương pháp đo phổ hồng ngoại (IR)

Phương pháp phân tích theo phổ hồng ngoại là một trong những kỹ thuật phân tích rất hiệu quả. Một trong những ưu điểm quan trọng nhất của phương pháp phổ hồng ngoại so với các phương pháp phân tích cấu trúc khác (nhiều xạ tia X, cộng hưởng từ điện tử) là phương pháp này cung cấp thông tin về cấu trúc phân tử nhanh, không đòi hỏi các phương pháp tính toán phức tạp.

Kỹ thuật này dựa trên hiệu ứng đơn giản là: Các hợp chất hóa học có khả năng hấp thụ chọn lọc bức xạ hồng ngoại (400- 4000 cm^{-1}). **Sự hấp thụ bức xạ hồng ngoại tuân theo phương trình Lambert-Beer:**

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon LC \quad (3)$$

Trong đó: A - mật độ quang; I_0 và I - cường độ bức xạ hồng ngoại trước và sau khi ra khỏi mẫu phân tích; C - nồng độ chất phân tích (mol/L); L - Độ dày của cuvet (cm); ε - hệ số hấp thụ phân tử.

Sau khi hấp thụ các bức xạ hồng ngoại, các nguyên tử từ trạng thái năng lượng cơ bản chuyển sang trạng thái kích thích và tạo ra các dao động cộng hưởng đặc trưng cho liên kết [85],[86].

$$\Delta E = E - E_0 = h\nu \quad (4)$$

Trong đó: E - mức năng lượng ở trạng thái kích thích; E_0 - mức năng lượng ở trạng thái cơ bản; ν - tần số dao động đặc trưng cho liên kết; h - hằng số Planck.

Các dao động của liên kết được xem là độc lập không ảnh hưởng lẫn nhau, do đó, các tần số cộng hưởng hoàn toàn đặc trưng cho từng loại liên kết riêng biệt và xuất hiện dải phổ hấp thụ gọi là phổ hấp thụ bức xạ hồng ngoại.

Đường biểu diễn sự hấp thụ của mật độ quang vào chiều dài bước sóng là phổ hấp thụ hồng ngoại. Mỗi cực đại (đỉnh) trong phổ IR

đặc tr- ng cho dao động của một liên kết trong phân tử. Bởi vậy, phổ hồng ngoại của một hợp chất hóa học coi như “dấu vân tay”, có thể căn cứ vào đó để nhận dạng chúng [87].

Không phải bất kỳ phân tử nào cũng có khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại. Mặt khác, bản thân của sự hấp thụ đó cũng có tính chất chọn lọc. Để một phân tử có thể hấp thụ bức xạ hồng ngoại, phân tử đó cần phải đáp ứng các yêu cầu sau:

- Độ dài sóng chính xác của bức xạ: Một phân tử hấp thụ bức xạ hồng ngoại chỉ khi nào tần số dao động tự nhiên của một phân tử (tức là nguyên tử hay các nhóm nguyên tử tạo thành phân tử đó) cũng là tần số của bức xạ tới.

- Lượng điện cực: Một phân tử chỉ hấp thụ bức xạ hồng ngoại khi nào sự hấp thụ đó gây nên sự biến thiên momen lưỡng cực của chúng.

Thực nghiệm: Phổ hồng ngoại của xúc tác được đo tại Viện Nghiên cứu quá trình xúc tác và môi trường, Lyon, Cộng hòa Pháp và tại Bộ môn Hóa lý, Khoa Hóa học, trường Đại học sư phạm Hà Nội.

2.2.4. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Nguyên lý: Sử dụng một chùm điện tử (chùm electron) hẹp quét trên bề mặt mẫu. Việc tạo ảnh của mẫu được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu nghiên cứu.

Chùm điện tử được tạo ra từ catot qua hai tụ quang sẽ được hội tụ lên mẫu nghiên cứu. Chùm điện tử này được quét đều trên mẫu. Khi chùm điện tử đập vào mẫu, trên bề mặt mẫu phát ra các điện tử phát xạ thứ cấp. Mỗi một điện tử phát xạ này qua điện thế gia tốc vào phân thu và biến đổi sẽ biến thành tín hiệu ánh sáng, chúng được khuếch đại, đưa vào mạng lưới điều khiển tạo độ sáng trên màn ảnh. Mỗi điểm trên mẫu nghiên cứu cho một điểm trên màn ảnh. Độ sáng tối trên màn ảnh tùy thuộc lượng điện tử thứ cấp phát ra và tới bộ thu và phụ thuộc tình trạng bề mặt mẫu nghiên cứu. Nhờ khả năng phóng

đại và tạo hình ảnh rõ nét, qua đó cho phép xác định kích thước và hình dạng của mẫu nghiên cứu [88].

Thực nghiệm: Các mẫu xúc tác được chụp ảnh SEM trên thiết bị Hitachi model S4800 của Nhật tại Phòng hiển vi điện tử, Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

2.2.5. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Nguyên lý: Sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu vật rắn mỏng và sử dụng các thấu kính từ để tạo ảnh có độ phóng đại lớn (có thể tới hàng triệu lần), ảnh có thể tạo ra trên màn huỳnh quang, hay trên phim quang học, hay ghi nhận bằng các máy chụp kỹ thuật số [88].

Thực nghiệm: Các mẫu được chụp ảnh TEM được đo trên máy Philips Tecnai 10 microscope, độ phân giải kích thước nguyên tử, điện áp 100 KV tại Phòng hiển vi điện tử, Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

2.2.6. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

Nguyên tắc của phương pháp là khi chiếu chùm điện tử vào bề mặt mẫu nghiên cứu, khi đó trên bề mặt mẫu xuất hiện hiện tượng phát ra tia Ronghen của mẫu và máy ghi nhận được dòng tín hiệu thông qua detector giải mã dạng phổ tia X. Phổ này có các dạng peak đặc trưng cho các nguyên tố có trong mẫu và cho các kết quả định lượng về các nguyên tố cần phân tích trong một vùng phổ phân tích [89]. Đây là phương pháp kết hợp với quá trình phân tích SEM, TEM hoặc HR-TEM.

Thực nghiệm: Các mẫu xúc tác được đo trên thiết bị JEOL JEM 1010 của Nhật tại Viện nghiên cứu khoa học và công nghệ tiên tiến, trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

2.2.7. Phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET)

Phương pháp xác định diện tích bề mặt của các vật liệu rắn dựa trên giả thuyết của Brunauer-Emmett-Teller và phương trình mang tên tác giả này

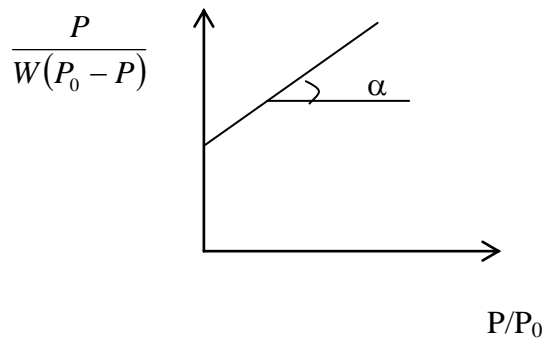
(phương trình BET (6)). Phương trình này được sử dụng rộng rãi để xác định diện tích bề mặt vật liệu rắn:

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \text{ hoặc } \frac{1}{V[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (6)$$

Trong đó: W là lượng khí bị hấp phụ tại áp suất tương đối P/P_0 , hoặc V là thể tích chất bị hấp phụ ở áp suất tương đối P/P_0 tính bằng cm^3

W_m là lượng khí bị hấp phụ tạo nên một đơn lớp trên bề mặt vật liệu rắn hoặc V_m là thể tích lớp hấp phụ đơn phân tử trên toàn bộ bề mặt S tính bằng cm^3 ; C là hằng số BET, liên quan đến năng lượng hấp phụ trong đơn lớp hấp phụ đầu tiên và kết quả là giá trị đó được đưa ra khả năng tương tác qua lại giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

Đối với phần lớn chất rắn, khi dùng nitơ làm khí bị hấp phụ thì phương trình BET cho ta đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $1/[W(P_0/P) - 1]$ theo P/P_0 có dạng tuyến tính trong vùng giới hạn đẳng nhiệt hấp phụ, thông thường trong vùng này $P/P_0 = 0,05 - 0,35$.



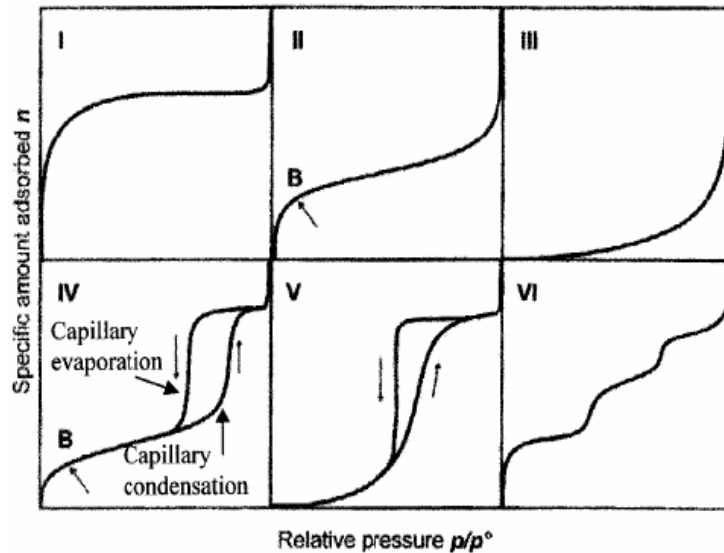
Hình 2.3. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\frac{P}{W(P_0 - P)}$ theo P/P_0

Đường phụ thuộc thực nghiệm này cho phép xác định hệ số góc $(C-1)/W_m C$ và tung độ góc $1/W_m C$. Từ đó xác định W_m và suy ra S_{BET} .

Khí nitơ được sử dụng rộng rãi để xác định diện tích bề mặt vì từ khí cho giá trị trung bình của hằng số C ($50 \div 250$) ($A_{CS}=16,2(A^0)^2$) đối với

phần lớn bề mặt chất rắn. Đối với sự hấp phụ đơn lớp của N_2 ở 77K, tiết diện ngang của N_2 là $16,2 \text{ \AA}^2$.

Vào năm 1985, IUPAC đã đưa ra một cách phân loại chuẩn cho các hấp phụ này thành 6 loại chính như chỉ ra trong hình 2.5.



Hình 2.4. Các dạng đường hấp phụ đẳng nhiệt

Trong hình 2.5, các đẳng nhiệt loại IV và V đặc trưng cho hấp phụ trong vật liệu lưỡng mao quản và vật liệu mao quản trung bình ở đó quá trình hấp phụ hình thành đa lớp tiếp theo là ngưng tụ mao quản ở áp suất cao hơn.

Khi nitơ bị hấp phụ lên vật liệu mao quản trung bình, đường trở của nó (nhánh hấp phụ và giải hấp không trùng nhau) thường giống như loại đẳng nhiệt hấp phụ loại IV [90] .

Thực nghiệm: Đường đẳng nhiệt hấp phụ, giải hấp N_2 của các xúc tác được đo trên máy Automated BET sorptometer 201-A, tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc hóa dầu, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam và Viện Nghiên cứu quá trình xúc tác và môi trường, Lyon, Cộng hòa Pháp.

2.2.8. Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)

Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử dựa trên sự hấp thụ chọn lọc các bức xạ cộng hưởng của nguyên tử ở trạng thái tự do của nguyên tố cần xác định. Đối với mỗi nguyên tố vạch cộng hưởng thường là vạch phổ nhạy nhất của phổ phát xạ nguyên tử của chính nguyên tử đó. Để thu được phổ hấp thụ nguyên tử của một nguyên tố nào đó phải thực hiện các bước sau:

- Quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu tạo ra các đơn nguyên tử, được thực hiện ở nhiệt độ cao nhờ nguồn nhiệt là ngọn lửa đèn khí: phun dung dịch chứa chất phân tích ở dạng aerosol vào ngọn lửa đèn khí. Hoặc bằng phương pháp không ngọn lửa nhờ tác dụng nhiệt của lò graphite. (Trong điều kiện nhiệt độ từ 1500°C đến 3000°C đa số các nguyên tử tạo thành ở trạng thái cơ bản. Đám hơi đơn nguyên tử này chính là môi trường hấp thụ bức xạ và sinh ra phổ hấp thụ nguyên tử).

- Chiều chùm tia bức xạ đặc trưng của nguyên tố cần phân tích qua đám hơi nguyên tử vừa được điều chế. Chùm tia bức xạ này được phát ra từ đèn cathode rỗng (đèn HLC) hay đèn phóng điện không điện cực (EDL) làm bằng nguyên tố cần xác định. Do các nguyên tử tự do có thể hấp thụ các bức xạ cộng hưởng nên cường độ của chùm bức xạ đi qua mẫu giảm. Sự hấp thụ này tuân theo định luật Lambert-Beer-Bouguer:

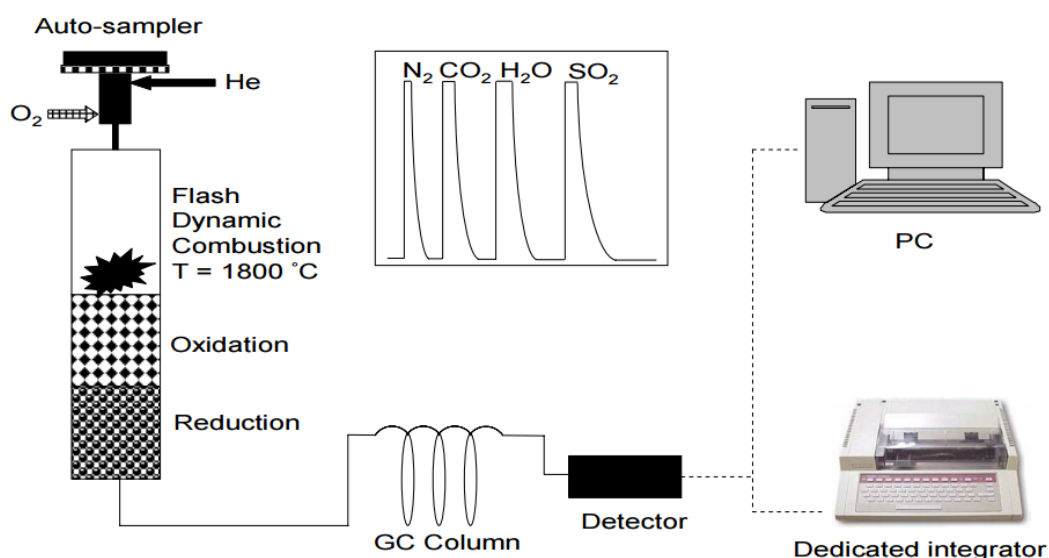
$$A = \lg \frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}} = \varepsilon.l.N$$

Trong đó: A: Độ hấp thụ; $I_{0\lambda}, I_{\lambda}$: Cường độ bức xạ trước, sau khi bị hấp thụ tại bước sóng λ ; ε : Hệ số hấp thụ nguyên tử tùy thuộc từng nguyên tố tại bước sóng λ ; l: Độ dày lớp hơi nguyên tử; N: Nồng độ nguyên tử chất phân tích trong lớp hơi [91].

Thực nghiệm: Phương pháp xác định thành phần nguyên tố trong các mẫu xúc tác dị thể acid được xác định trên máy đo tại Viện Nghiên cứu quá trình xúc tác và môi trường, Lyon, Cộng hòa Pháp.

2.2.9. Phương pháp phân tích nguyên tố C, H, N, S, O

Phương pháp phân tích nguyên tố C, H, N, S, O cho phép xác định hàm lượng nguyên tố ở mức độ vi lượng, cho độ chính xác cao. Sơ đồ thiết bị được mô tả dưới đây.



Hình 2.5. Sơ đồ thiết bị phân tích nguyên tố C, H, N, S, O

Thực nghiệm: Mẫu carbon và carbon sulfonat hóa được đo trên máy Flash 2000 of Thermo Scientific tại Viện Nghiên cứu quá trình xúc tác và môi trường, Lyon, Cộng hòa Pháp.

2.2.10. Phương pháp giải hấp phụ NH₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD-NH₃)

Phương pháp giải hấp NH₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD-Temperature Programmed Desorption) được tìm ra vào năm 1960 để xác định lực acid và lượng các tâm acid tương ứng trên xúc tác. Người ta sử dụng NH₃ như một chất dò, được hấp thụ bão hòa trên các tâm acid của bề mặt xúc tác. Các mẫu xúc tác sau khi được hấp thụ cân bằng NH₃ dưới điều kiện xác định sẽ được gia nhiệt theo chương trình nhiệt độ. Khi năng lượng nhiệt cung cấp lớn hơn năng lượng hấp thụ. Các phân tử NH₃ giải hấp khỏi bề mặt chất hấp thụ và được khí mang đưa qua Detector để xác định lượng.

Lập đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa lượng NH₃ giải hấp theo nhiệt độ. Trong quá trình giải hấp NH₃ theo nhiệt độ, trên những tâm acid yếu sẽ giải hấp NH₃ trước, những tâm acid mạnh giải hấp NH₃ sau. Như vậy, các tâm có lực acid mạnh sẽ có T_{max} lớn. Tổng diện tích peak NH₃ cho biết lượng khí hấp thụ và từ đó có thể tính được [H⁺] (số tâm acid) trên một đơn vị khối lượng chất xúc tác (mmol/g).

Mối quan hệ giữa nhiệt độ giải hấp và năng lượng (nhiệt) giải hấp được biểu diễn theo phương trình sau:

$$\text{Log}(T_p^2/\beta) = - E_d/2,302.RT_p + \text{log}(E_dA/RC) \quad (7)$$

Trong đó: β - tốc độ gia nhiệt tuyến tính; T_p- nhiệt độ của peak; E_d - năng lượng giải hấp; A- lượng chất bị hấp phụ bão hòa; C-hằng số tốc độ giải hấp.

Như vậy, đồ thị $\text{log}(T_p^2/\beta)$ Theo $1/T_p$ sẽ là đường thẳng chỉ quan hệ tuyến tính giữa hai đại lượng này trong quá trình giải hấp theo chương trình nhiệt độ và từ đó có thể xác định được giá trị E_d từ độ dốc của đồ thị.

Dựa vào diện tích peak giải hấp tại các nhiệt độ khác nhau ta có thể xác định được dung lượng NH₃ tiêu thụ và từ đó đánh giá được lực acid và số lượng các tâm acid tương ứng. Các tâm acid yếu sẽ giải hấp NH₃ ở nhiệt độ thấp và ngược lại các tâm acid mạnh sẽ giải hấp NH₃ ở nhiệt độ cao hơn.

Tâm acid yếu giải hấp ở nhiệt độ $\leq 200^\circ\text{C}$

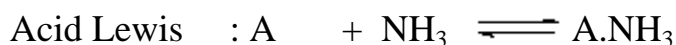
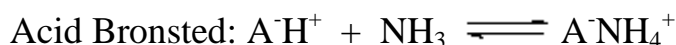
Tâm acid trung bình giải hấp ở nhiệt độ từ 200°C đến 400°C

Tâm acid mạnh giải hấp ở nhiệt độ $\geq 400^\circ\text{C}$

Độ mạnh của acid được định nghĩa bởi khả năng chuyển hóa một base hấp thụ nó trên bề mặt nó thành acid liên hợp tương ứng.

Nếu sự chuyển hóa bao gồm sự chuyển proton sang chất bị hấp thụ thì khi đó chất hấp thụ đặc trưng cho loại acid được gọi là acid Bronsted. Ngược lại, nếu bề mặt chia sẻ các cặp electron của nó cho chất bị hấp thụ thì nó đặc trưng cho loại acid Lewis.

Khi base sử dụng là NH₃, ta có thể mô tả hai phản ứng minh họa cho hai loại acid đã nêu như sau :



A là tâm acid Bronsted hoặc acid Lewis.

Thực nghiệm: Đưa mẫu vào máy rồi nâng nhiệt độ lên tới 600°C với tốc độ 10°C/phút. Tiến hành hoạt hóa mẫu trong 3 giờ dưới dòng oxi, sau đó đuổi oxi bằng dòng khí He, ở 110°C trong 1 giờ rồi hạ nhiệt độ xuống 25°C với tốc độ hạ nhiệt 10°C/phút, trong dòng He. Tiến hành hấp phụ NH₃ trong 30 phút, sau đó thổi sạch khí NH₃ dư bằng khí He trong vòng 30 phút, ở 100°C. Tiến hành giải hấp NH₃ bằng cách nâng dần nhiệt độ với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút cho đến khi hết khí hấp phụ qua quan sát đồ thị ở máy sắc kí. NH₃ giải hấp được định lượng trên máy sắc kí khí, detector TCD, khí mang là He.

Thực nghiệm TPD-NH₃ được tiến hành trên máy Autochem 2020 (Micrometric), tại phòng thí nghiệm bộ môn Công nghệ Hữu cơ - Hóa Dầu, Viện Kỹ thuật Hóa học - Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

2.2.11. Phương pháp hấp phụ NH₃

Nguyên lý: Phương pháp này sử dụng để định lượng tổng số tâm acid mà không tính đến lực acid và bản chất của chất hấp phụ bằng phương pháp hấp phụ NH₃, kết hợp phân tích trọng lượng. Phương pháp này thay thế phương pháp TPD-NH₃ trong trường hợp các loại mẫu đo dễ bị phân hủy ở nhiệt độ cao (> 400°C).

Phân tử NH₃ có kích thước phân tử nhỏ (0,26 nm) cho phép nó tiếp cận đến phần lớn tâm acid có mặt trong hệ thống lỗ xốp. Các mẫu rắn được tiền xử lý dưới dòng He ở các nhiệt độ khác nhau, sau đó đưa về nhiệt độ 100°C để hấp phụ NH₃ đến bão hòa. Những phân tử NH₃ hấp phụ yếu và tự

do sẽ bị loại bởi dòng He. Kết hợp phân tích lượng NH_3 đã hấp phụ và lượng NH_3 bị loại dưới dòng He để xác định tổng số tâm acid trong mẫu [67].

Thực nghiệm: Mẫu xúc tác được xác định tổng số tâm acid (không phân biệt tâm acid mạnh, yếu) trên máy SETARAM TG-DTA 92 của Viện Nghiên cứu quá trình xúc tác và môi trường, Lyon, Cộng hòa Pháp.

2.3. CÁC QUÁ TRÌNH PHẢN ỨNG VÀ TINH CHẾ SẢN PHẨM

2.3.1. Quá trình ester hóa

2.3.1.1. Dụng cụ thí nghiệm

- Bình cầu 3 cổ 100ml
- Đầu lọc với đường kính lỗ $0,45\mu\text{m}$
- Nhiệt kế 100°C
- Sinh hàn hồi lưu
- Con từ
- Ống septum
- Máy khuấy từ gia nhiệt
- Xi lanh 1ml

2.3.1.2. Thực nghiệm

Cho 0,1g 2-KLGA và 30ml CH_3OH vào bình cầu 3 cổ, dung tích 100ml. Tiến hành gia nhiệt đến 65°C , khi nhiệt độ ổn định cho thêm xúc tác. Thời gian phản ứng được tính từ khi cho xúc tác vào hỗn hợp phản ứng.

Định kỳ lấy mẫu 0,5 ml mẫu tại các thời gian phản ứng 0 phút, 5 phút, 15 phút, 30 phút, 60 phút, 120 phút, 180 phút, 240 phút, 300 phút, 360 phút, 420 phút và phân tích hàm lượng sản phẩm mong muốn trong mẫu nhằm xác định hiệu suất chuyển hóa của phản ứng theo thời gian.

2.3.2. Quá trình lacton hóa

Cho 30 ml dung dịch sản phẩm của giai đoạn ester hóa 2-KLGA vào bình cầu 3 cổ duy trì ở nhiệt độ 65°C . Thêm từ từ dung dịch NaOH bão hòa trong methanol vào hỗn hợp phản ứng đến khi pH đạt khoảng 8,7. Khuấy hỗn hợp phản ứng trong 2 giờ. Sau đó dừng khuấy, làm nguội hệ phản ứng về nhiệt độ phòng. Kết tinh sản phẩm bằng cách làm lạnh từ từ hỗn hợp sau

phản ứng. Tiến hành cô chân không để loại hết methanol và thu sản phẩm rắn natri ascorbat thô.

2.3.3. Tinh chế vitamin C

Chuẩn bị dung dịch natri ascorbat trong nước có nồng độ khoảng 10%. Cân nhựa trao đổi ion theo tỷ lệ khối lượng nhựa/khối lượng natri ascorbat là 1,7 và nạp vào ống thủy tinh. Nhỏ từ từ dung dịch natri ascorbat vào ống thủy tinh chứa nhựa trao đổi ion, dung dịch ra khỏi ống thủy tinh sau khi đã acid hóa xong được khử màu bằng than hoạt tính. Sau đó, dung dịch thu được cô đặc bằng thiết bị cô quay chân không ở nhiệt độ khoảng 55°C, tốc độ quay 100 vòng/phút. Dung dịch thu được làm lạnh bằng nước đá khoảng 45 phút có sử dụng 0,003g chất tạo mầm là các tinh thể acid ascorbic. Sấy chân không trong 10 giờ thu được sản phẩm là các tinh thể vitamin C.

2.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH SẢN PHẨM

2.4.1. Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

Đây là một kỹ thuật tách trong đó các chất phân tích di chuyển qua cột chứa các hạt pha tĩnh. Tốc độ di chuyển khác nhau liên quan đến hệ số phân bố của chúng giữa hai pha tức là liên quan đến ái lực tương đối của các chất này với pha tĩnh và pha động. Thứ tự rửa giải các chất ra khỏi cột vì vậy phụ thuộc vào các yếu tố đó. Thành phần pha động đưa chất phân tích di chuyển qua cột cần được điều chỉnh để rửa giải các chất phân tích với thời gian hợp lý [92].

Thực nghiệm: Mẫu sản phẩm của phản ứng ester hóa 2-KLGA được phân tích trên máy HPLC Model 1200 Agilent tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc hóa dầu, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam với các điều kiện sau [93]:

- Cột: Carbohydrate
- Detector: UV, 210nm
- Dung môi: H₂SO₄ 0.004M
- Tốc độ dòng: 1 ml/phút
- Thể tích bơm mẫu: 5 µl
- Nhiệt độ cột: 20°C.

2.4.2. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹³C (¹³C-NMR)

Phương pháp đo phổ cộng hưởng từ cho phép xác định cấu trúc hóa học của các hợp chất.

Nguyên lý: Khi đặt một chất có hạt nhân có spin lẻ (¹H, ¹³C...) vào trong một từ trường ngoài (B₀), các spin hạt nhân sẽ được sắp xếp lại theo hai hướng: thuận và ngược chiều với từ trường và đạt tới trạng thái cân bằng giữa hai trạng thái này với một tỷ lệ xác định của hai trạng thái. Nếu dùng một bức xạ điện từ có tần số thích hợp chiếu lên chất đó, các spin sẽ hấp thụ năng lượng (cộng hưởng) và chuyển lên mức năng lượng cao (sắp xếp ngược chiều với từ trường). Khi ngưng chiếu xạ, các spin hạt nhân sẽ giải phóng năng lượng để trở về trạng thái cân bằng. Xác định năng lượng mà các hạt nhân cùng một loại nguyên tố trong phân tử hấp thụ (hay giải phóng) sẽ thu được phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các chất đó.

Thực nghiệm: Cấu trúc của mẫu sản phẩm vitamin C được phân tích trên máy cộng hưởng từ hạt nhân độ phân giải cao 500MHz, BRUKER AVANCE 500, của Viện hóa học - Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. XÚC TÁC CARBON SULFONAT HÓA

3.1.1. Đặc trưng tính chất hóa lý của xúc tác carbon sulfonat hóa

Kết quả xác định thành phần mùn cưa sau khi nhiệt phân và sau xử lý trong H_2SO_4 bằng phương pháp phân tích nguyên tố được trình bày trong bảng 3.1.

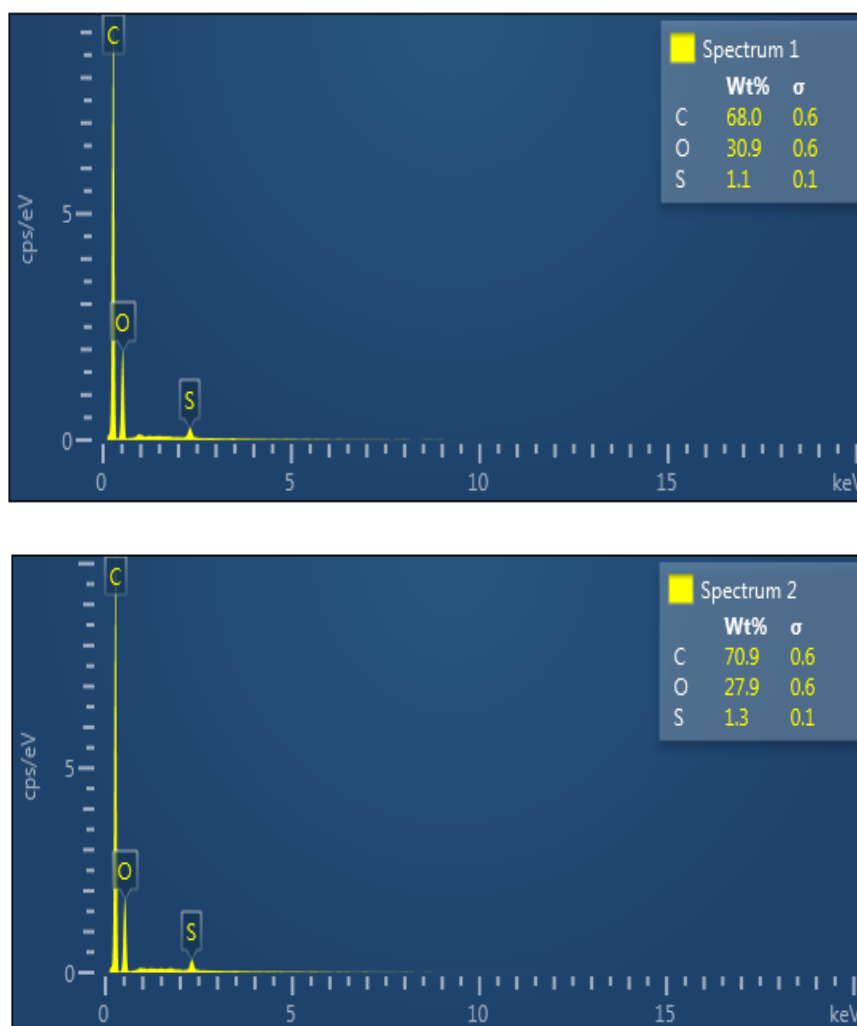
Bảng 3.1. Thành phần các nguyên tố trong mẫu BT-C và BT-C-sulf

% theo khối lượng Tên mẫu	% C	%H	%S	%O
BT-C	87,46	3,01	< 0,2	8,27
BT-C-sulf	63,4	2,7	1,7	30,10

Kết quả cho thấy, mẫu mùn cưa nhiệt phân hầu như không chứa lưu huỳnh (với giới hạn phát hiện của máy đo được lựa chọn trong trường hợp này là 0,2%, không phát hiện thấy sự có mặt của lưu huỳnh). Bên cạnh đó, hàm lượng oxy trong mẫu tương đối thấp, chỉ đạt 8,27%. Trong khi đó mẫu sau khi sulfonat hóa có hàm lượng lưu huỳnh đạt 1,7% và hàm lượng oxy tăng lên đáng kể, đạt 30,1%. Rõ ràng, đã có sự thay đổi thành phần của mẫu sau khi sulfonat hóa, đặc trưng cho sự có mặt của S và O trong mẫu sulfonat hóa.

Các kết quả đặc trưng thành phần bề mặt, bằng phương pháp SEM-EDX, của mẫu sau khi sulfonat hóa (hình 3.1), cho thấy sự có mặt của các nguyên tố trên bề mặt của mẫu tại một số điểm đo. Phương pháp phân tích nguyên tố là kỹ thuật đặc trưng hàm lượng trong toàn khối còn phương pháp SEM-EDX là kỹ thuật đặc trưng bề mặt theo điểm. Kết quả đo cho thấy hàm lượng các nguyên tố trong khối và tại một số điểm trên bề mặt

(bảng 3.2) khá tương đồng, chứng tỏ quá trình sulfonat hóa diễn ra khá đồng nhất.

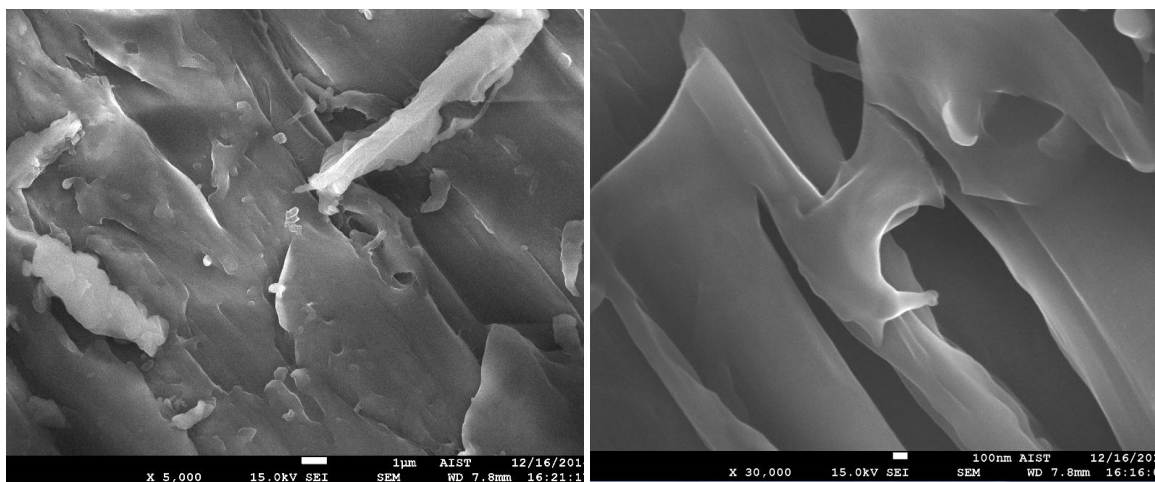


Hình 3.1. Phổ EDX của xúc tác BT-C-sulf ở 2 điểm đo

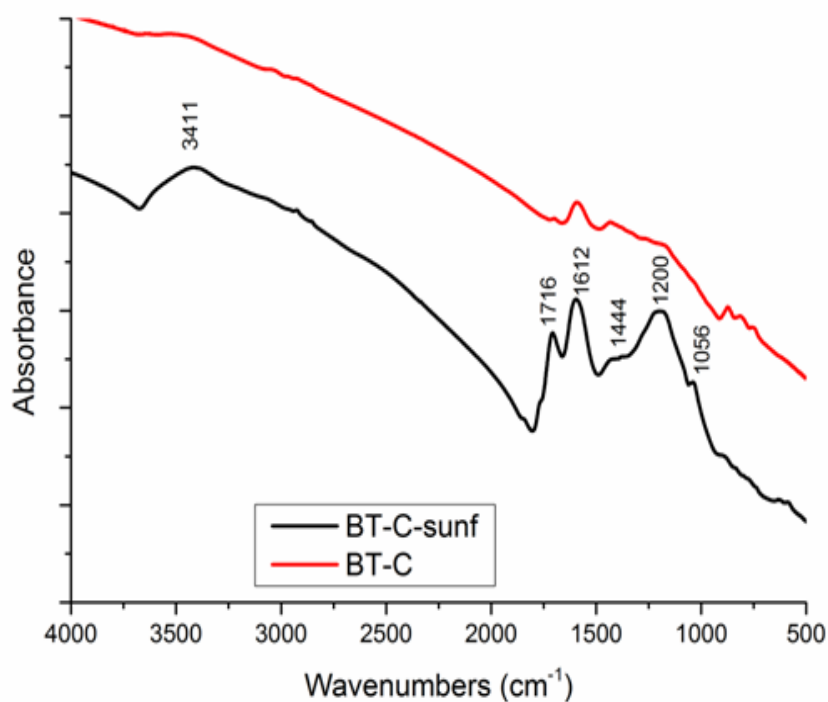
Bảng 3.2. Thành phần nguyên tố trên bề mặt và trong mẫu BT-C-sulf

% khối lượng	% khối lượng			
	% C	%H	%S	%O
Phương pháp đo				
Phương pháp phân tích nguyên tố	63,4	2,7	1,7	30,10
Phương pháp SEM-EDX (điểm 1)	68,0	-	1,1	30,9
Phương pháp SEM-EDX (điểm 2)	70,9	-	1,3	27,9

Kết quả chụp SEM (hình 3.2) cho thấy, bề mặt xúc tác BT-C-sulf đồng nhất, mịn.



Hình 3.2. Ảnh SEM của xúc tác BT-C-sulf



Hình 3.3. Phổ IR của mẫu BT-C và BT-C-sulf

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại (hình 3.3) của mùn cưa nhiệt phân, BT-C, và xúc tác acid trên cơ sở carbon sulfonat hóa, BT-C-sulf, thể hiện một dải phổ rộng ở khoảng 3411cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của nhóm O-

H trong nhóm chức -COOH và -OH phenolic. Peak có cường độ thấp ở vị trí 1716 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động nhóm C=O của nhóm chức -COOH và peak hấp thụ ở 1612 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động C=C của vòng thơm đa nhân. Peak có cường độ yếu ở 1444 cm^{-1} đặc trưng cho dao động δOH của nhóm phenolic. Peak ở 1056 cm^{-1} , đối với dao động đối xứng của nhóm O=S=O cũng như ở 1200 cm^{-1} , đối với dao động bất đối xứng của nhóm này, tương ứng với kiểu dịch chuyển nhóm -SO₃H, xuất hiện sau quá trình sulfonat hóa.

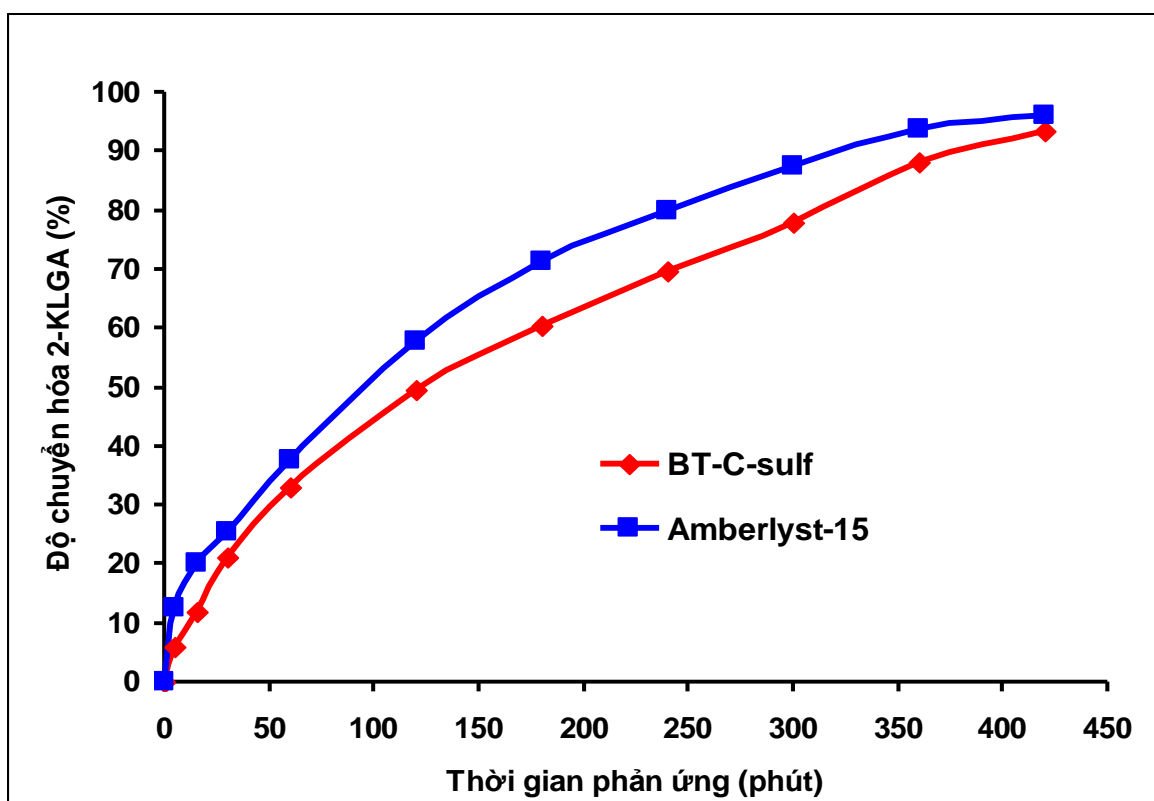
Bảng 3.3. Cấu trúc xốp và tính acid của xúc tác carbon sulfonat hóa

Mẫu	S _{BET} (m ² /g)	Tâm acid (mmol H ⁺ /g)
BT-C	1,83	0
BT-C-sulf	197	1,44

Kết quả phân tích cấu trúc xốp bằng phương pháp BET (bảng 3.3) cho thấy, mẫu BT-C-sulf có diện tích bề mặt riêng đạt $197\text{ m}^2/\text{g}$, cao hơn hẳn so với diện tích bề mặt riêng của mẫu BT-C là $1,83\text{ m}^2/\text{g}$. Mặt khác, kết quả đặc trưng tính acid của các mẫu (bảng 3.4) cho thấy mẫu sau khi sulfonat hóa thể hiện tính acid, với hàm lượng tâm acid $1,44\text{ mmol H}^+/\text{g}$, hoàn toàn khác so với mẫu chưa sulfonat hóa, không thể hiện tính acid. Các kết quả này chứng tỏ quá trình sulfonat hóa đã làm thay đổi tính chất acid của mẫu chất rắn BT-C và quá trình sulfonat hóa đã diễn ra hiệu quả.

3.1.2. Hoạt tính của xúc tác BT-C-sulf trong phản ứng ester hóa 2-KLGA

Kết quả sơ bộ đánh giá hoạt tính của xúc tác BT-C-sulf trong phản ứng ester hóa 2-KLGA so với xúc tác Amberlyst-15 được thể hiện trên hình 3.4. Kết quả cho thấy hoạt tính xúc tác BT-C-sulf (đạt 93,3%) gần tương đương hoạt tính xúc tác Amberlyst-15 (đạt 96,0%) trong phản ứng ester hóa 2-KLGA sau 420 phút.



Hình 3.4. Độ chuyển hóa 2-KLGA trên xúc tác Amberlyst-15 và BT-C-sulf

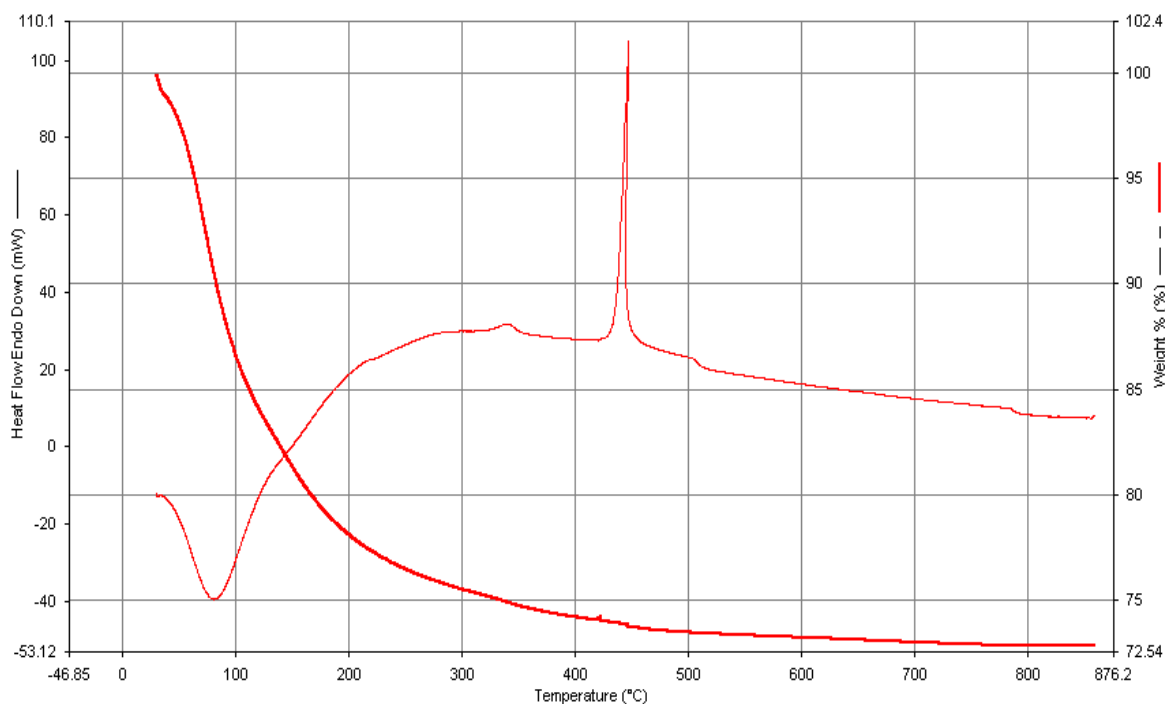
(Điều kiện phản ứng ester hóa: Nhiệt độ=65°C; tốc độ khuấy=500 vòng/phút; tỷ lệ mol KLGA/methanol=1/24)

Kết quả này mở ra hướng rất khả quan trong nghiên cứu ứng dụng xúc tác BT-C-sulf đối với các phản ứng sử dụng tâm acid nói chung và phản ứng ester hóa 2-KGA nói riêng. Việc nghiên cứu sâu hơn để phát triển xúc tác này sẽ được thực hiện trong những công trình tiếp theo.

3.2. XÚC TÁC ZIRCONI SULFAT HÓA

3.2.1. Đặc trưng tính chất hóa lý của $ZrO(OH)_2$

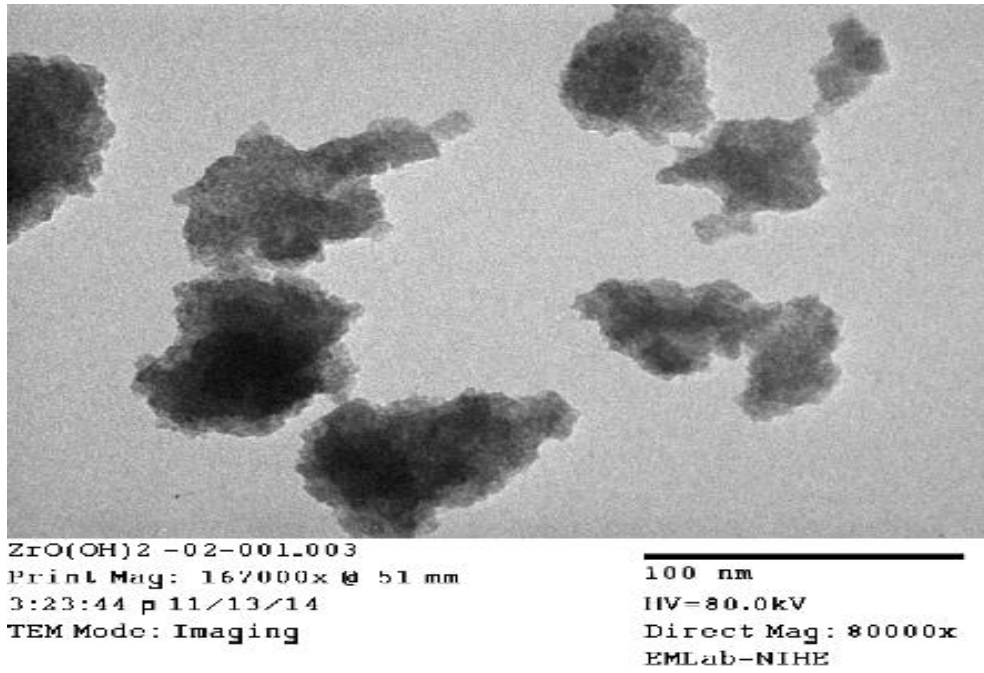
Kết quả phân tích nhiệt vi sai TGA-DTA của $ZrO(OH)_2$ -quặng được thể hiện trên hình 3.5.



Hình 3.5. Giảm đồ TGA/DTA của mẫu $ZrO(OH)_2$ -quặng

Từ giản đồ nhận thấy có ba sự thay đổi khối lượng trong quá trình chuyển hóa $ZrO(OH)_2$ -quặng thành ZrO_2 , với sự mất khối lượng tổng cộng là 27,45%. Sự mất khối lượng đầu tiên diễn ra trong khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ thường đến khoảng $120^\circ C$ tương ứng với quá trình mất nước vật lý. Sự mất khối lượng thứ hai diễn ra trong khoảng từ $200^\circ C$ đến $340^\circ C$ có thể liên quan đến sự phân hủy các tạp chất hữu cơ có mặt trong $ZrO(OH)_2$ -quặng. Sự mất khối lượng thứ ba diễn ra từ nhiệt độ trên $340^\circ C$, kèm theo peak tỏa nhiệt ở $430^\circ C$ ứng với quá trình mất nước cấu trúc (đề hydroxyl hóa) và có thể kèm theo sự chuyển pha của ZrO_2 từ dạng vô định hình sang dạng tinh thể.

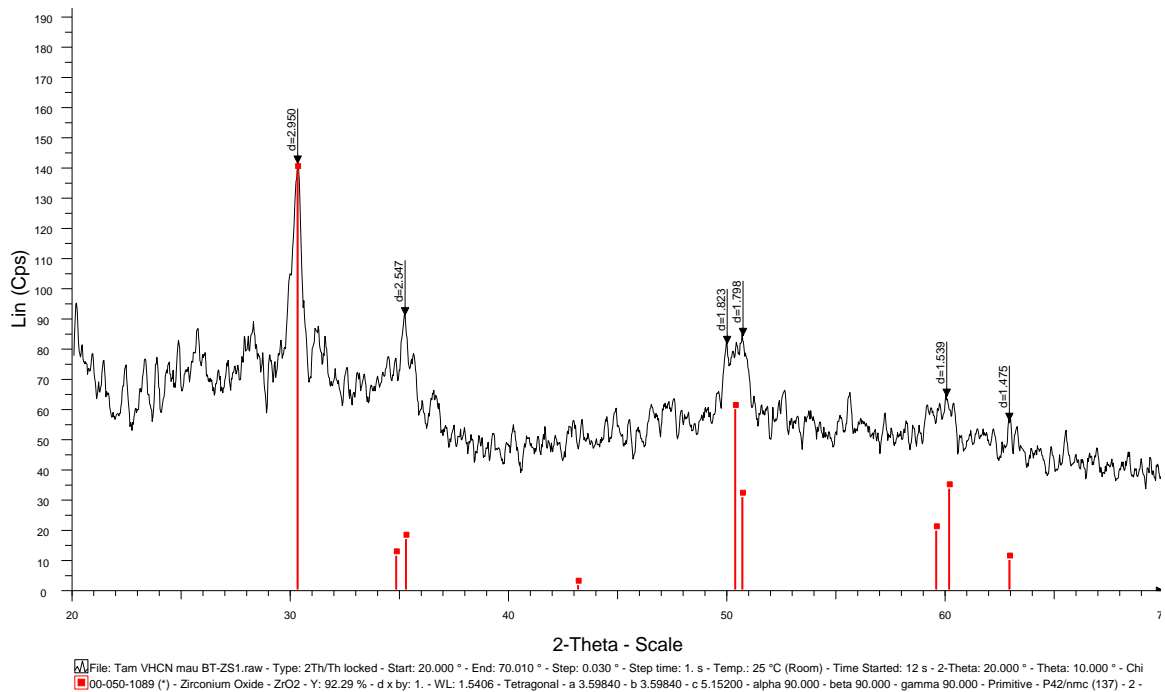
Kết quả chụp TEM (hình 3.6) cho thấy $ZrO(OH)_2$ -quặng có kích thước hạt trong khoảng từ $40 \div 70$ nm.



Hình 3.6. Ảnh TEM của mẫu $ZrO(OH)_2$ -quặng

3.2.2. Đặc trưng tính chất hóa lý của xúc tác zirconium sulfat hóa

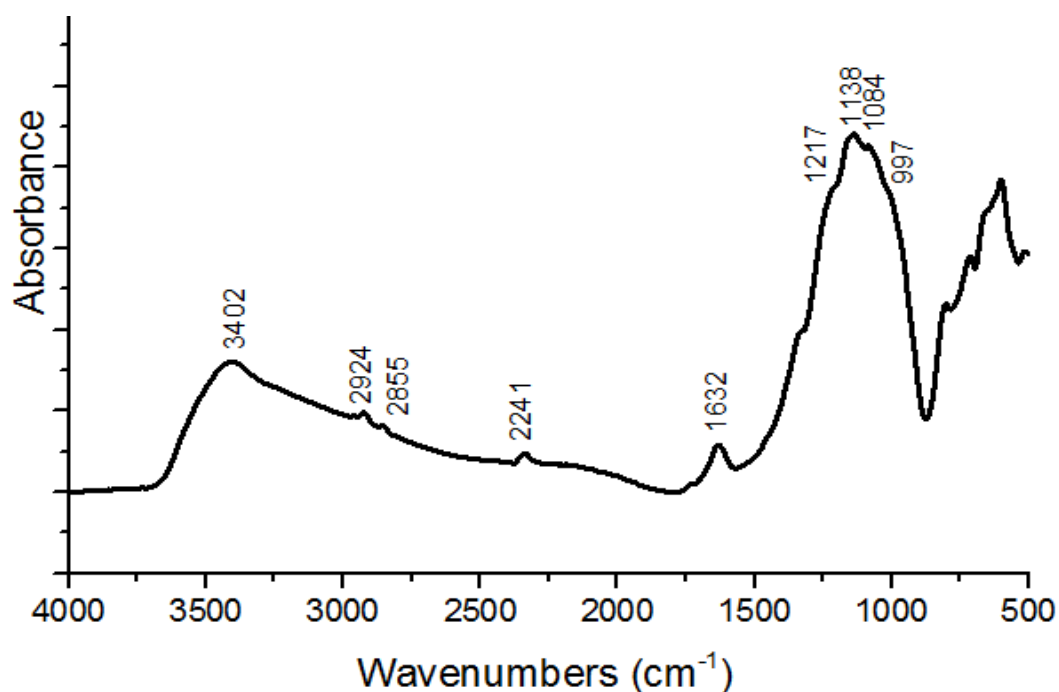
Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ZS-quặng được trình bày trên hình 3.7.



Hình 3.7. Giải đồ XRD của xúc tác ZS-quặng

Trên giản đồ XRD của ZS-quặng chỉ thấy xuất hiện các peak đặc trưng cho cấu trúc tứ diện của ZrO_2 , tại các góc 2 theta xấp xỉ 30° , 35° , 50° và 60° . Điều này chứng tỏ sau khi sulfat hóa và nung ở nhiệt độ $550^\circ C$ đã hình thành cấu trúc pha tứ diện của ZrO_2 . Kết quả này phù hợp với kết quả đã công bố là cấu trúc ZrO_2 còn được ổn định nhờ sự có mặt của các ion SO_4^{2-} khi nung ở nhiệt độ $550^\circ C$ [67].

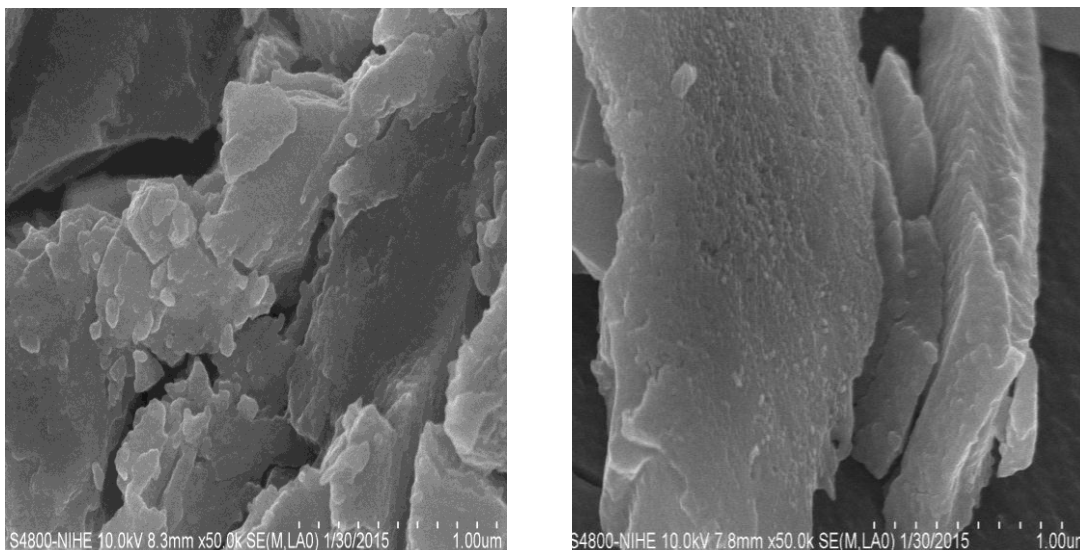
Phổ hồng ngoại của ZS-quặng (hình 3.8) thể hiện sự có mặt của các peak đặc trưng cho nhóm sulfat ở 1217, 1138, 1084 và 997 cm^{-1} .



Hình 3.8. Phổ hồng ngoại của xúc tác ZS-quặng

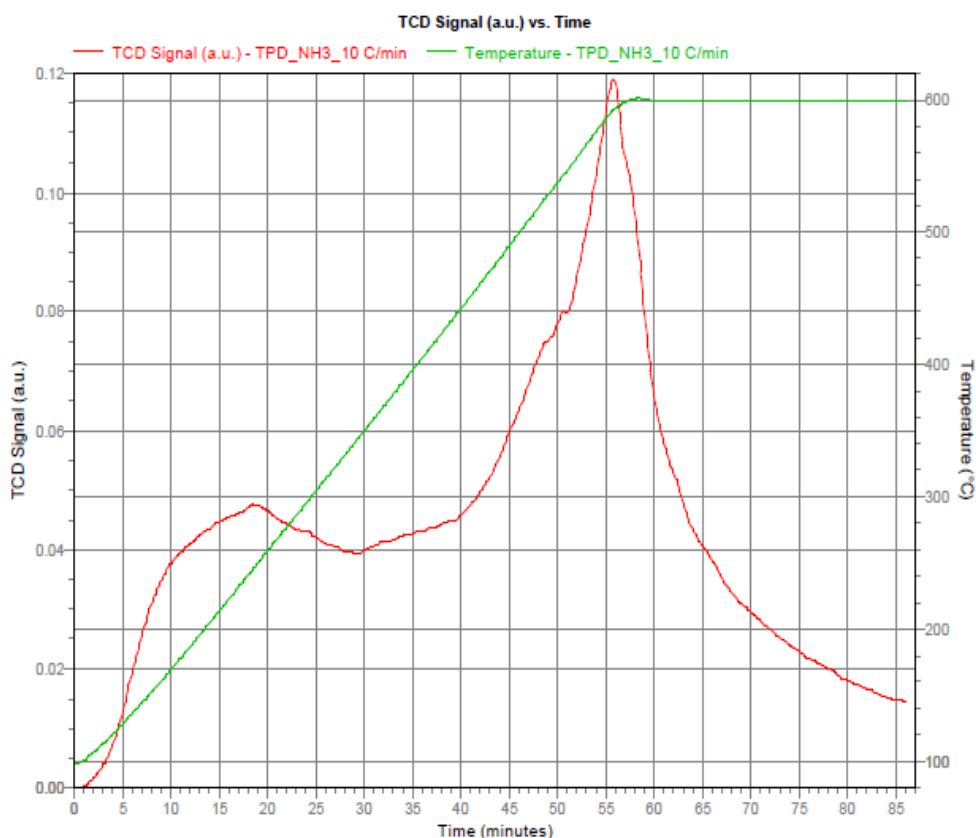
Kết quả phân tích cấu trúc xốp bằng phương pháp BET cho thấy, ZS-quặng là vật liệu mao quản trung bình, có diện tích bề mặt riêng đạt $50,4\text{ m}^2/\text{g}$, cao hơn so với diện tích bề mặt riêng của ZrO_2 ($20\text{ m}^2/\text{g}$). Như vậy, sau quá trình sulfat hóa, xúc tác thu được có diện tích bề mặt riêng tăng lên đáng kể.

Quan sát ảnh SEM của mẫu xúc tác ZS-quặng trên hình 3.9 nhận thấy bề mặt mẫu khá đồng nhất, mịn.



Hình 3.9. Ảnh SEM của xúc tác ZS-quặng

Kết quả đặc trưng tính acid bằng phương pháp TPD-NH₃ của xúc tác ZS-quặng được trình bày trong ở hình 3.10.



Hình 3.10. Giảm đồ TPD-NH₃ của xúc tác ZS-quặng

Trên giảm đồ TPD-NH₃ của xúc tác ZS-quặng xuất hiện một peak ứng

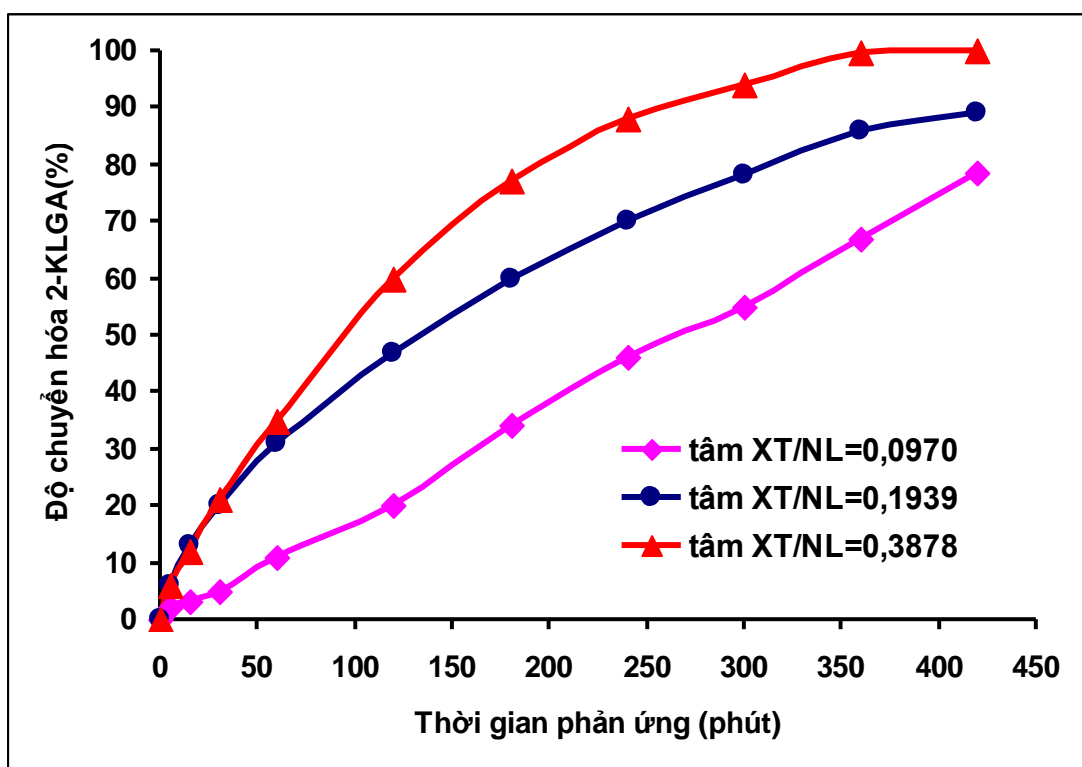
với nhiệt độ giải hấp 235,6°C đặc trưng cho các tâm acid trung bình, một peak có cường độ cao ứng với nhiệt độ giải hấp ở 589°C đặc trưng cho các tâm acid mạnh. Kết quả này chứng tỏ xúc tác ZS-quặng có chứa nhiều tâm acid mạnh. Tổng số tâm acid của xúc tác ZS-quặng là 0,1939 mmol H⁺/g.

Đối với xúc tác ZS-tinh khiết, các kết quả đặc trưng tính chất nhìn chung là tương tự các kết quả đặc trưng tính chất của xúc tác ZS-quặng (không chỉ ra ở đây). Điều này cho thấy, các chất xúc tác trên cơ sở zirconium sulfat hóa, được tổng hợp từ hai nguồn nguyên liệu khác nhau, có các kết quả đặc trưng tính chất tương tự nhau.

3.2.3. Hoạt tính và độ bền của xúc tác SO₄²⁻/ZrO₂

Nhìn chung, trong mọi quá trình xúc tác, có một giá trị tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu mà ở trên giá trị đó, khối lượng xúc tác gần như không có ảnh hưởng đáng kể đến độ chuyển hóa của nguyên liệu, còn dưới giá trị đó, độ chuyển hóa sẽ tăng theo chiều tăng của giá trị tỷ lệ xúc tác/nguyên liệu. Vì vậy, các thực nghiệm xác định giá trị thích hợp của tỷ lệ tâm xúc tác so với khối lượng nguyên liệu sẽ được tiến hành trước tiên, trên đối tượng xúc tác SO₄²⁻/ZrO₂ được tổng hợp từ quặng (ZS-quặng).

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ tâm XT/NL, đến độ chuyển hóa 2-KLGA được trình bày trong hình 3.11.

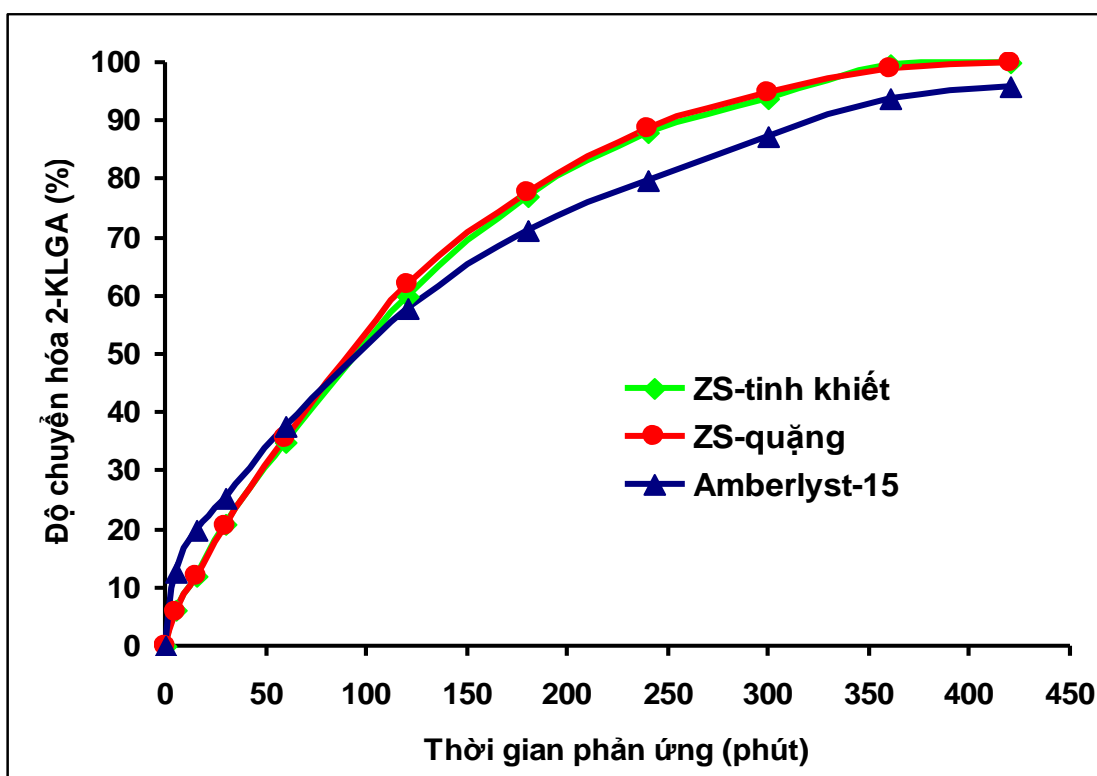


Hình 3.11. Ảnh hưởng của tỷ lệ tâm XT/NL của xúc tác ZS-quặng đến độ chuyển hóa 2-KLGA

(Điều kiện phản ứng ester hóa: Nhiệt độ=65°C; tốc độ khuấy=500 vòng/phút; tỷ lệ mol KLGA/methanol=1/24)

Kết quả cho thấy khi tỷ lệ tâm XT/NL bằng 0,0970 độ chuyển hóa tại 180 phút là 32,5%, sau 420 phút phản ứng độ chuyển hóa chỉ đạt 78,65%. Khi tăng tỷ lệ tâm XT/NL lên 0,1939 và 0,3878 thì độ chuyển hóa tăng lên đáng kể sau 180 phút đạt tương ứng 58% và 77%, sau 420 phút đạt tương ứng là 89% và 99,9%. Tiếp tục tăng tỷ lệ tâm XT/NL lên 0,5817 hiệu suất phản ứng tại 180 phút đạt 77% và phản ứng cũng đạt đến trạng thái cân bằng tại 420 phút (99,9%), như trường hợp tỷ lệ tâm XT/NL là 0,3878 (không trình bày trong hình 3.9 vì gần như trùng với đường biểu diễn độ chuyển hóa ở tỷ lệ tâm XT/NL=0,3878). Như vậy, có thể xác định tỷ lệ tâm XT/NL thích hợp cho phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol là khoảng 0,39.

Đối với xúc tác đối chứng Amberlyst-15, giá trị tâm XT/NL thích hợp xác định được là 0,59.

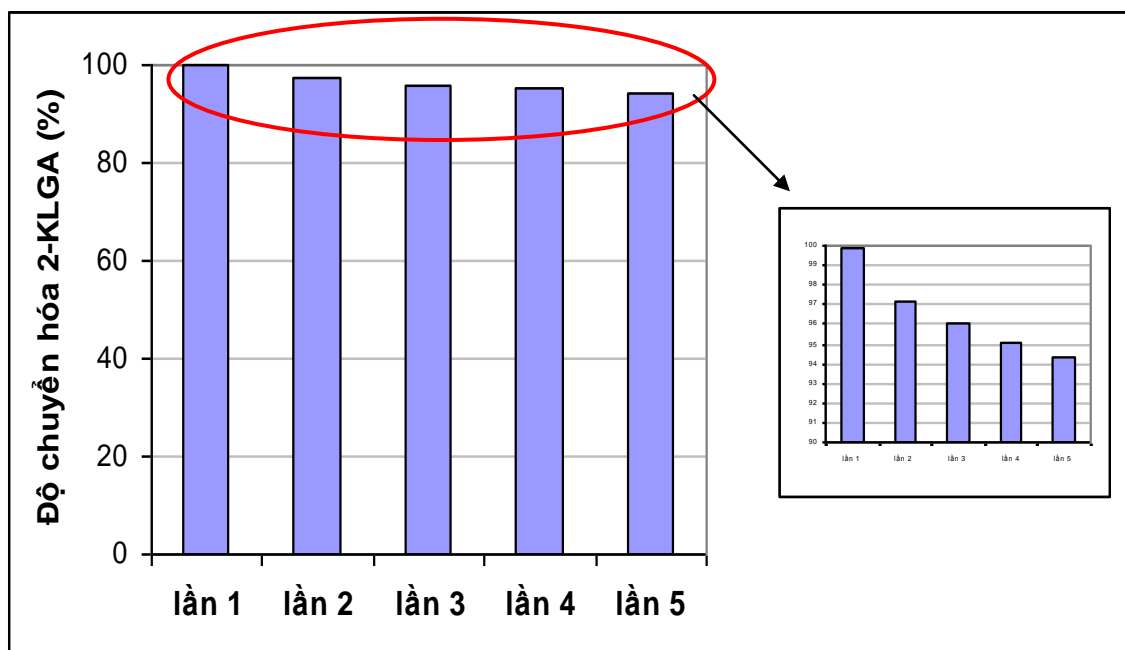


Hình 3.12. Độ chuyển hóa 2-KLGA trên các xúc tác ZS-quặng; ZS-tinh khiết và Amberlyst-15

(Điều kiện phản ứng ester hóa: Nhiệt độ=65°C; tốc độ khuấy=500 vòng/phút; tỷ lệ mol KLGA/methanol=1/24)

Kết quả nghiên cứu phản ứng ester hóa 2-KLGA trên xúc tác ZS-quặng, ZS-tinh khiết và xúc tác đối chứng Amberlyst-15, ở tỷ lệ tâm XT/NL thích hợp, được trình bày trên hình 3.12. Có thể nhận thấy, cả hai xúc tác ZS-quặng, ZS-tinh khiết đều thể hiện hoạt tính xúc tác cao và tương đương hoạt tính xúc tác đối chứng Amberlyst-15 trong phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol.

Các kết quả nghiên cứu trên đây cho thấy, xúc tác ZS-quặng, điều chế từ tinh quặng zircon Việt Nam, có tính chất tương tự xúc tác ZS-tinh khiết, điều chế từ hóa chất $ZrOCl_2$ tinh khiết. Điều này mở ra khả năng ứng dụng của xúc tác zircon sulfat hóa, điều chế từ tinh quặng zircon Việt Nam, một nguồn khoáng sản sẵn có ở nước ta.

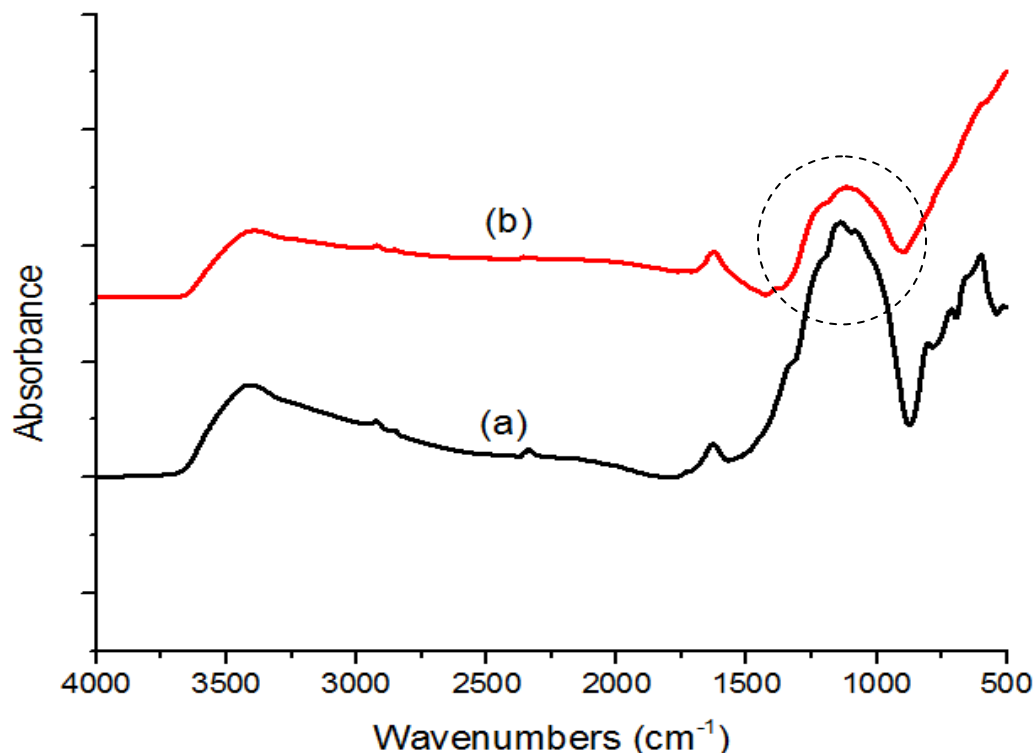


Hình 3.13. Độ chuyển hóa 2-KLGA trong 5 chu kỳ tái sử dụng xúc tác ZS-quặng

(Điều kiện phản ứng ester hóa: Nhiệt độ=65°C; tốc độ khuấy=500 vòng/phút; tỷ lệ mol KLG/methanol=1/24; tỷ lệ tâm XT/NL=0,39)

Kết quả nghiên cứu độ bền hoạt tính của xúc tác ZS-quặng cho thấy hoạt tính xúc tác ZS-quặng sau 420 phút lần 1 đạt 99,9%, lần 2 đạt 97,2%, lần 3 đạt 96%, lần 4 đạt 95,1% và lần 5 giảm xuống 94,3%. Như vậy sau 5 chu kỳ phản ứng hoạt tính xúc tác ZS-quặng cho phản ứng ester hóa 2-KLGA giảm khoảng 5,6%.

Quan sát trên phổ hồng ngoại (hình 3.14) của xúc tác ZS-quặng trước và sau 5 lần tái sử dụng cho thấy cường độ của các peak tại 1218, 1138, 1084 và 997 cm^{-1} , đặc trưng cho nhóm $-\text{SO}_4^{2-}$, có thay đổi, chứng tỏ có sự mất nhóm $-\text{SO}_4^{2-}$ trên xúc tác ZS-quặng sau phản ứng so với ZS-quặng trước phản ứng. Điều này dẫn đến sự giảm tính acid của xúc tác ZS-quặng trong phản ứng ester hóa 2-KLGA sau các lần tái sử dụng, kéo theo sự giảm hoạt tính xúc tác.



Hình 3.14. Phổ hồng ngoại IR của xúc tác ZS-quặng trước và sau 5 lần tái sử dụng: (a) trước phản ứng; (b) sau 5 lần tái sử dụng

Như vậy, xúc tác zirconium sulfat hóa, được tổng hợp từ tinh quặng zircon Việt Nam hay từ hóa chất tinh khiết đều có hoạt tính cao cho phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol, tương đương với xúc tác Amberlyst-15 thương mại. Tuy nhiên hạn chế của xúc này là nhanh mất hoạt tính, chính vì vậy, để hướng tới ứng dụng trong thực tiễn, về lâu dài, cần nghiên cứu cải thiện tính bền hoạt tính của xúc tác.

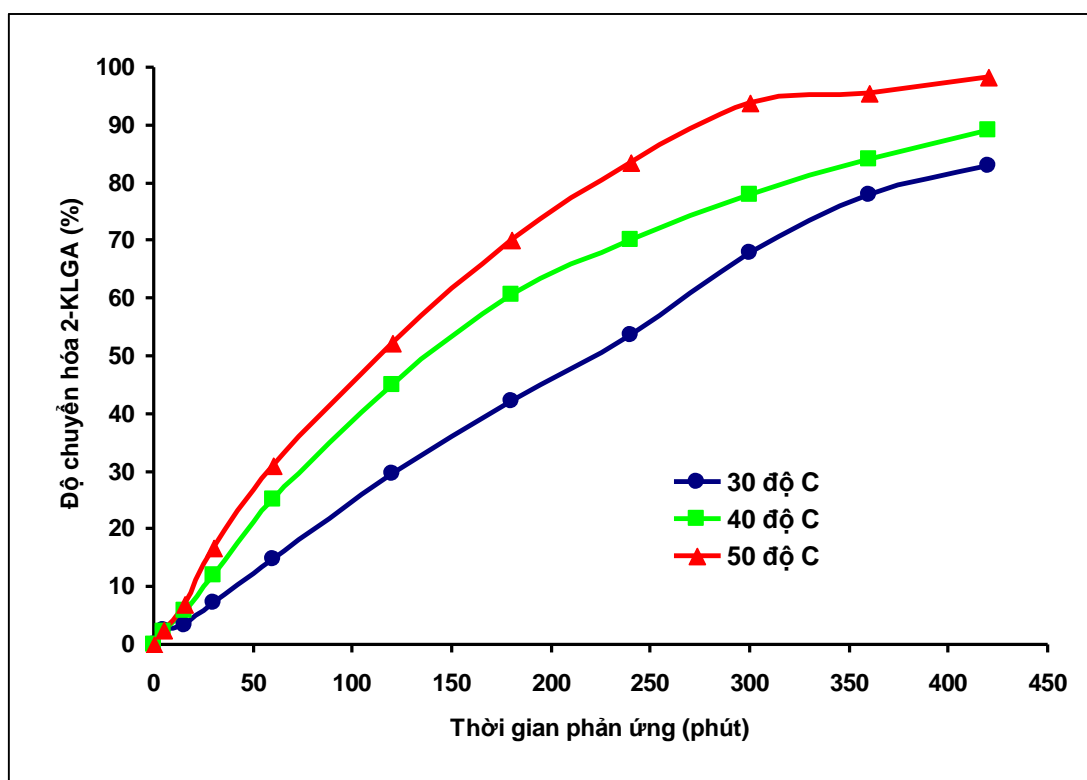
3.3. XÚC TÁC DỊ ĐA ACID TRÊN CƠ SỞ HPA

3.3.1. Tổng hợp và đặc trưng tính chất của xúc tác

Trong nội dung này, trước tiên các muối kali của acid 12-phosphotungstic (KPW) đã được lựa chọn làm đối tượng nghiên cứu bởi vì các nghiên cứu thăm dò của chúng tôi cho thấy xúc tác KPW có hoạt tính cao trong phản ứng ester hóa 2-KLGA so với các muối khác của acid 12-phosphotungstic.

3.3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng trao đổi ion

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng trao đổi ion đến hoạt tính xúc tác, ở tỷ lệ ion H^+ trong HPA trao đổi với ion K^+ theo lý thuyết được lựa chọn là 2:3, được trình bày trong hình 3.15.



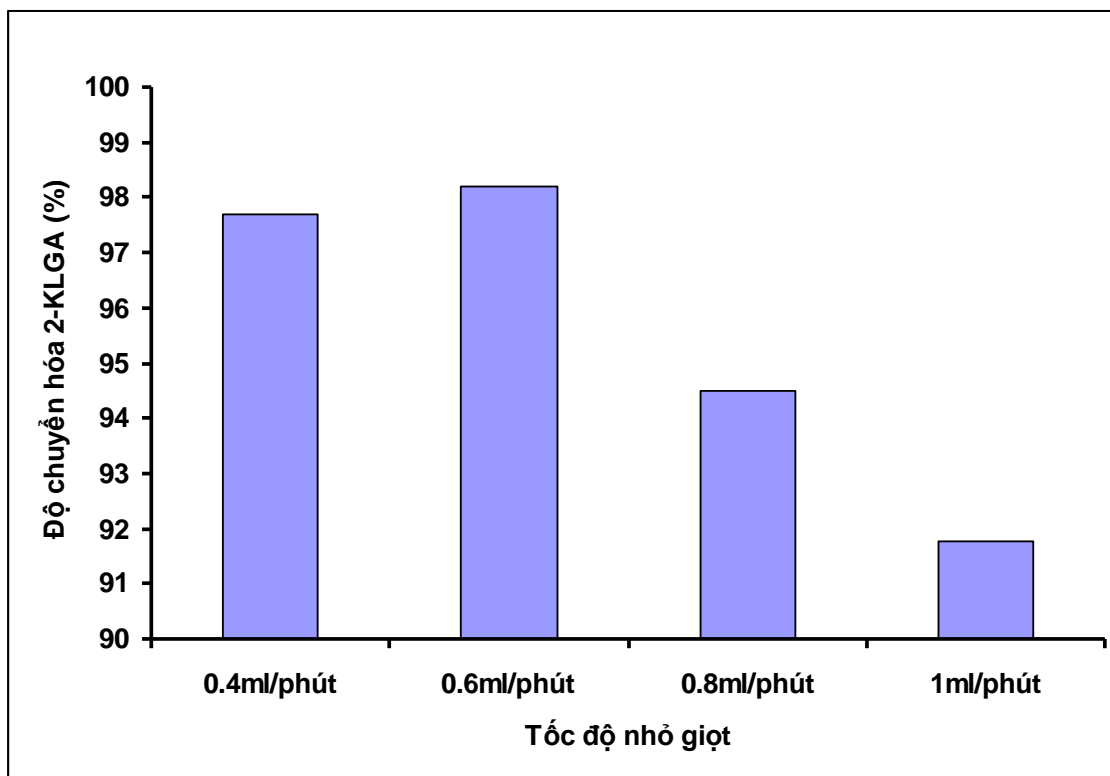
Hình 3.15. Ảnh hưởng của nhiệt độ trao đổi ion đến hoạt tính xúc tác
(Điều kiện tổng hợp xúc tác: Tỷ lệ trao đổi ion lý thuyết 2:3, tốc độ khuấy 600 vòng/phút, tốc độ nhỏ giọt 0,6 ml/phút).

Kết quả cho thấy, khi tăng nhiệt độ của phản ứng trao đổi ion, hoạt tính xúc tác trong phản ứng ester hóa 2-KLGA tăng lên. Ở nhiệt độ trao đổi ion 50°C, xúc tác có hoạt tính cao nhất. Điều này cho thấy, ở nhiệt độ trao đổi ion thấp, năng lượng cung cấp cho phản ứng trao đổi ion chưa đủ nên quá trình trao đổi ion diễn ra chưa triệt để. Tuy vậy, rất khó khảo sát ở nhiệt độ cao hơn 50°C vì từ nhiệt độ đó, nước bắt đầu bốc hơi, KCl bị kết tinh một phần và rất khó thực hiện phản ứng trao đổi ion.

Như vậy, nhiệt độ thích hợp nhất cho phản ứng trao đổi ion trong quá trình tổng hợp xúc tác KPW là 50°C.

3.3.1.2. Ảnh hưởng của tốc độ nhỏ giọt

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ nhỏ giọt dung dịch $H_3PW_{12}O_{40}$ trong quá trình trao đổi ion đến hoạt tính xúc tác, được thể hiện trên hình 3.16.



Hình 3.16. Ảnh hưởng của tốc độ nhỏ giọt dung dịch $H_3PW_{12}O_{40}$ đến hoạt tính xúc tác

(Điều kiện tổng hợp xúc tác: Nhiệt độ phản ứng= $50^{\circ}C$, tỷ lệ trao đổi ion $2H^+$ bằng $2K^+$, tốc độ khuấy= 600 vòng/phút).

Kết quả trên hình 3.16 cho thấy, với tốc độ nhỏ giọt dung dịch $H_3PW_{12}O_{40}$ từ 0,4 ml/phút đến 0,6 ml/phút, các xúc tác thu được cho độ chuyển hóa 2-KLGA tương đương nhau, lần lượt là 97,7% và 98,2%. Tuy nhiên, khi tốc độ nhỏ giọt tăng đến 0,8 ml/phút và 1,0 ml/ phút, độ chuyển hóa 2-KLGA giảm đi đáng kể từ 94,5% xuống 91,8%. Điều này có thể được giải thích là do tốc độ nhỏ giọt nhanh đã làm tăng cục bộ nồng độ của $H_3PW_{12}O_{40}$ trong dung dịch KCl bão hòa, dẫn đến làm hạn chế khả năng trao đổi ion. Hệ quả là, quá trình trao đổi ion diễn ra chưa hoàn toàn và xúc tác chưa đạt được thành phần như mong muốn. Như vậy, có thể thấy tốc độ

nhỏ giọt dung dịch $H_3PW_{12}O_{40}$ của quá trình trao đổi ion trong phản ứng tổng hợp xúc tác KPW, đạt giá trị 0,6 ml/phút là thích hợp nhất.

3.3.1.3. Thay đổi tỷ lệ ion được trao đổi

Bảng 3.4 trình bày tỷ lệ ion K/P, tính theo khối lượng ion K^+ trao đổi theo lý thuyết và khối lượng P tương ứng trong xúc tác, và công thức thực nghiệm của mẫu xúc tác được tính toán từ các giá trị hàm lượng K và W đo được bằng phương pháp AAS.

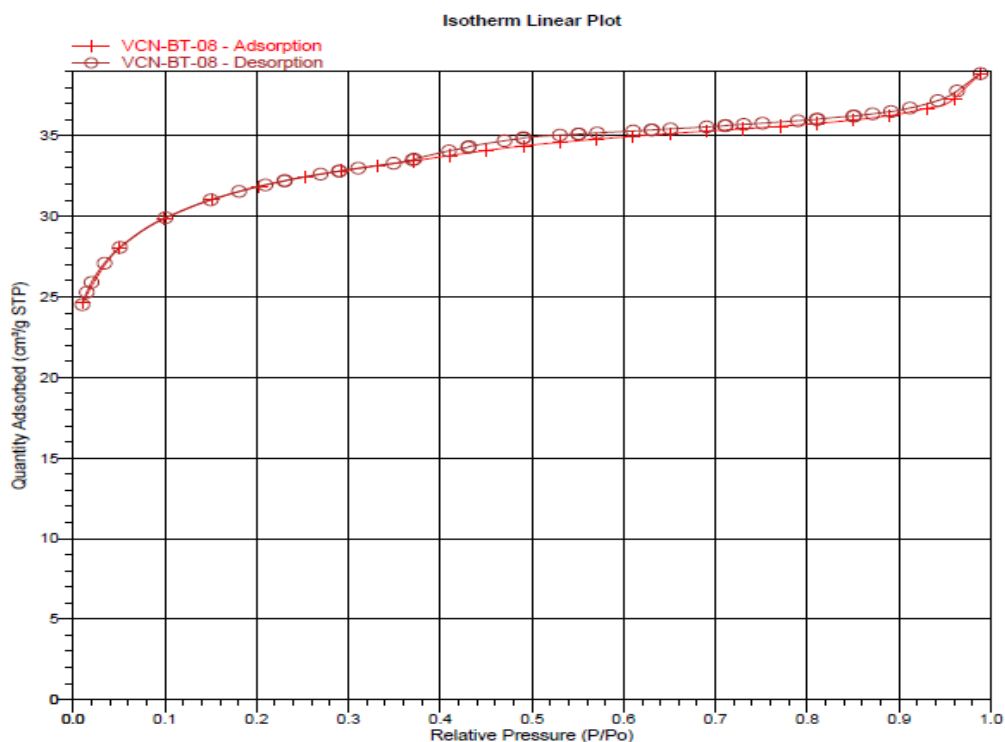
Bảng 3.4. Kết quả phân tích nguyên tố của xúc tác $K_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$

Tỷ lệ K/P lý thuyết	Hàm lượng K (theo AAS), % kl	Hàm lượng W (theo AAS), % kl	Công thức thực nghiệm suy ra từ kết quả đo	Tỷ lệ K/P thực nghiệm	Ký hiệu xúc tác
1,0	2,71	69,36	$K_{2,21}H_{0,79}PW_{12}O_{40}$	2,21	$K_{2,21}H_{0,79}$
1,5	2,72	69,05	$K_{2,23}H_{0,77}PW_{12}O_{40}$	2,23	$K_{2,23}H_{0,77}$
2,0	2,74	68,89	$K_{2,25}H_{0,75}PW_{12}O_{40}$	2,25	$K_{2,25}H_{0,75}$
2,3	2,76	68,05	$K_{2,29}H_{0,71}PW_{12}O_{40}$	2,29	$K_{2,29}H_{0,71}$
2,5	2,86	65,95	$K_{2,45}H_{0,55}PW_{12}O_{40}$	2,45	$K_{2,45}H_{0,55}$

Các kết quả trong bảng cho thấy, cho dù tỷ lệ ion K/P theo lý thuyết thay đổi thế nào (từ 1,0 đến 2,5) thì tỷ lệ K/P suy ra từ công thức thực nghiệm cũng chỉ nằm trong khoảng từ 2,2 đến 2,5. Xu hướng này rất phù hợp với kết quả đã được công bố bởi Pierre-Yves Gayraud [67], tác giả cho rằng bằng phương pháp điều chế như trình bày trong phần thực nghiệm, chất rắn thu được có tỷ lệ ion được trao đổi không giống như tỷ lệ trao đổi theo tính toán lý thuyết (tỷ lệ H^+ trao đổi với K^+ theo lý thuyết). Cho dù tỷ lệ ion trao đổi theo lý thuyết là bao nhiêu thì hàm lượng proton trong mỗi đơn vị Keggin vẫn không vượt quá một đơn vị. Cụ thể, tỷ lệ K/P lý thuyết tăng từ 1,0 đến 2,5, tỷ lệ K/P thực tế chỉ thay đổi từ 2,21 đến 2,45. Thực

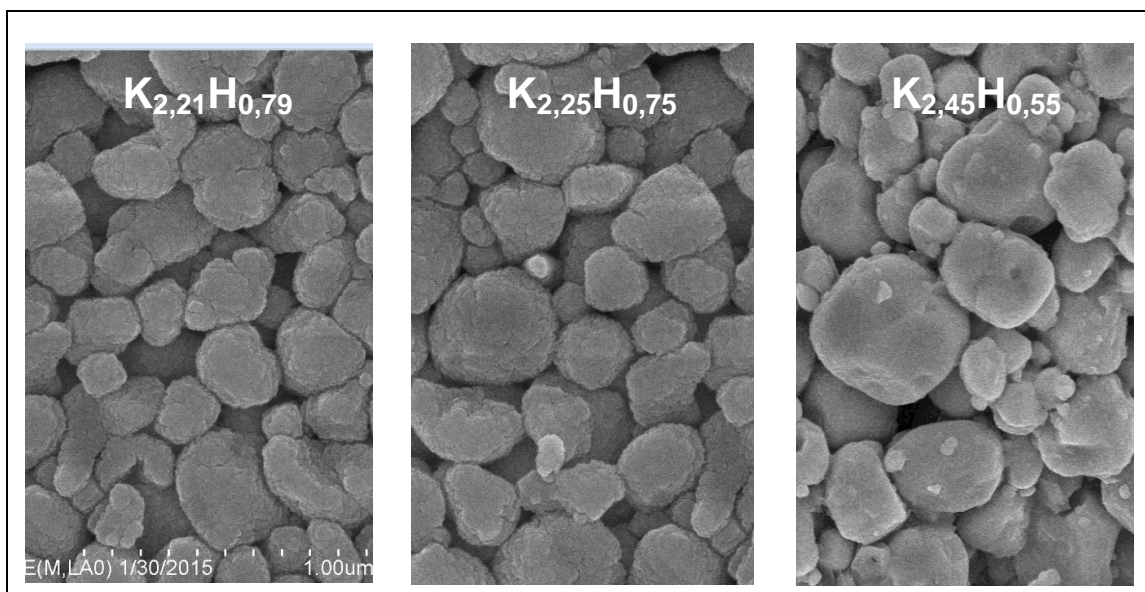
nghiệm cho thấy, nếu sử dụng phương pháp điều chế bằng cách sấy trực tiếp mẫu sau kết tủa mà không qua công đoạn tách dịch chứa ion trao đổi và rửa thì tỷ lệ K/P lý thuyết và K/P thực nghiệm sẽ hoàn toàn trùng nhau. Tuy nhiên, trường hợp đó không phản ánh đúng bản chất của mẫu xúc tác vì trong mẫu còn chứa nhiều kali tự do còn dư sau phản ứng kết tủa.

Đường hấp phụ đẳng nhiệt của mẫu xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ trên hình 3.17 có hình dạng được xếp vào loại đường đẳng nhiệt dạng IV, đồng thời xuất hiện đường trễ. Điều này cho thấy xúc tác thuộc loại vật liệu mao quản trung bình.



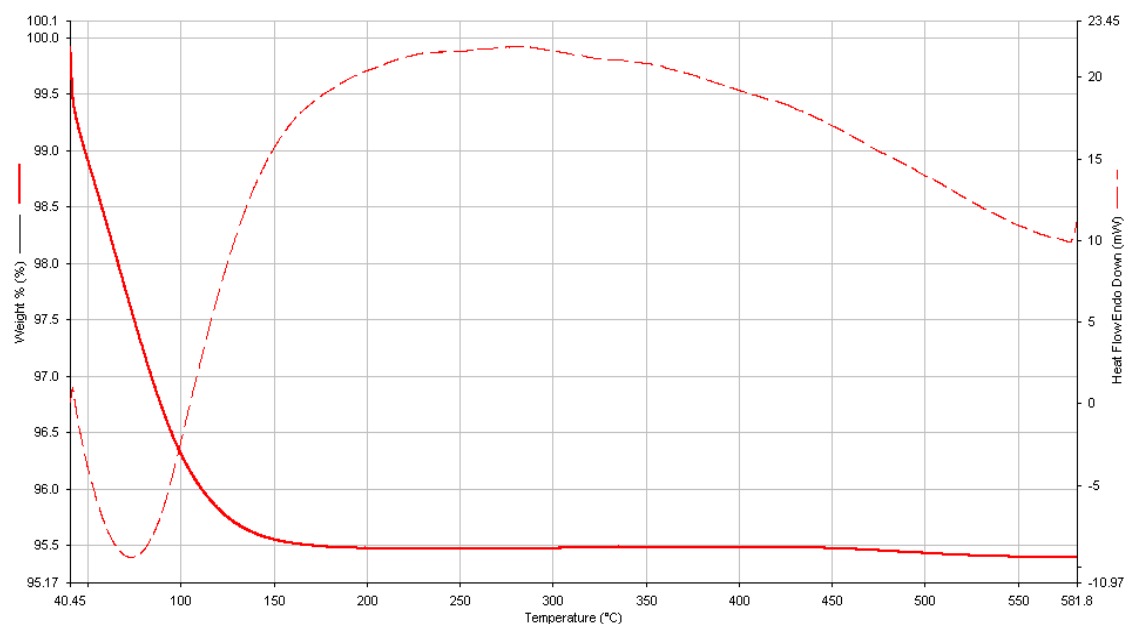
Hình 3.17. Đường hấp phụ đẳng nhiệt N_2 -BET của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$

Ảnh SEM của các xúc tác (hình 3.18) cho thấy, các tiểu phân xúc tác có dạng hình cầu, không đồng đều trong cùng một mẫu. Tuy nhiên cấu trúc hạt của các mẫu là tương đối giống nhau.



Hình 3.18. Ảnh SEM các mẫu xúc tác $K_{2,21}H_{0,79}$, $K_{2,25}H_{0,75}$ và $K_{2,45}H_{0,55}$

Để xác định tính bền nhiệt của xúc tác, một trong số các mẫu xúc tác đã được lựa chọn (mẫu xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$) để đặc trưng tính chất nhiệt bằng phương pháp TGA/DTA.



Hình 3.19. Giảm đồ phân tích nhiệt của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$

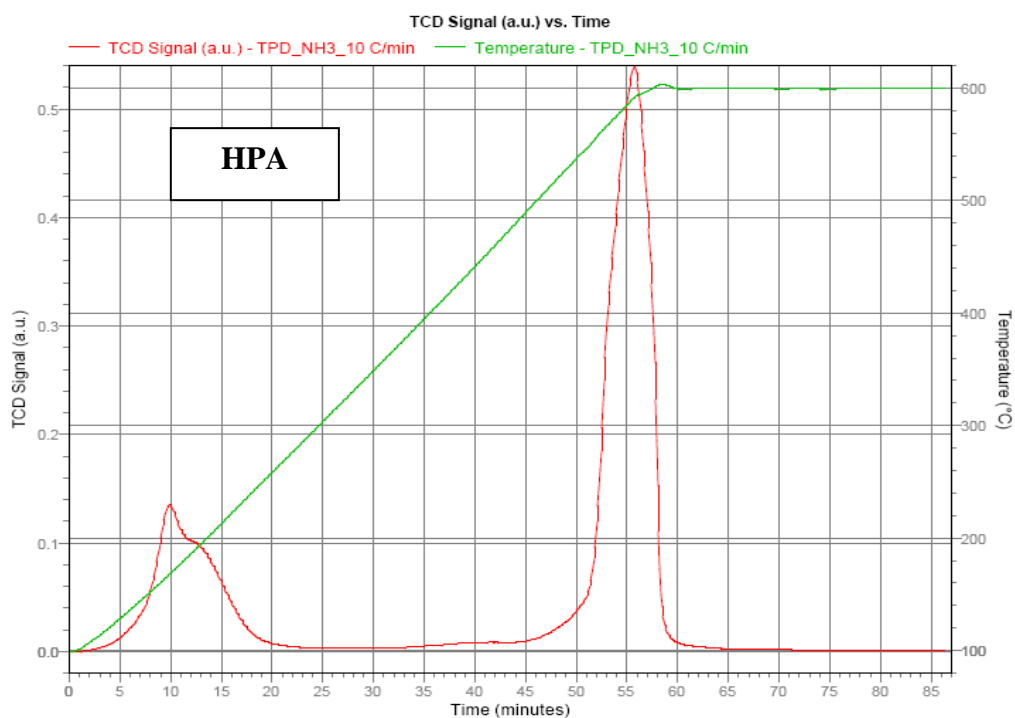
Kết quả (hình 3.19) cho thấy có sự mất khối lượng xúc tác trong khoảng từ 40°C đến 150°C. Peak thu nhiệt kèm theo sự mất khối lượng ở nhiệt độ dưới 70°C là do sự mất nước trên bề mặt xúc tác. Theo đó, quá trình xử lý nhiệt để loại nước hấp phụ vật lý khỏi các xúc tác được tiến

hành trong khoảng 70°C - 150°C sẽ không làm thay đổi thành phần và cấu trúc của xúc tác. Tuy nhiên, điều đáng chú ý ở đây là có sự mất khối lượng của xúc tác bắt đầu từ nhiệt độ khoảng 440°C. Điều này cho thấy, đã có sự phân hủy muối KPW ở nhiệt độ này. Kết quả này rất đáng lưu ý và gợi ý rằng phương pháp TPD-NH₃ để xác định nồng độ tâm acid có thể sẽ không phù hợp với họ xúc tác HPA. Thật vậy, xem xét chi tiết kết quả TPD-NH₃ (hình 3.21 và bảng 3.5) nhận thấy, nhiệt độ quá trình nhả hấp phụ NH₃ (từ khoảng 579°C - 591°C) cao hơn nhiều so với nhiệt độ bắt đầu phân hủy của muối HPA, KPW (440°C). Điều đó chứng tỏ, ở nhiệt độ này, một phần HPA và muối KPW đã bị phân hủy. Vì vậy, số liệu đo được có thể đã không phản ánh đúng bản chất acid của mẫu.

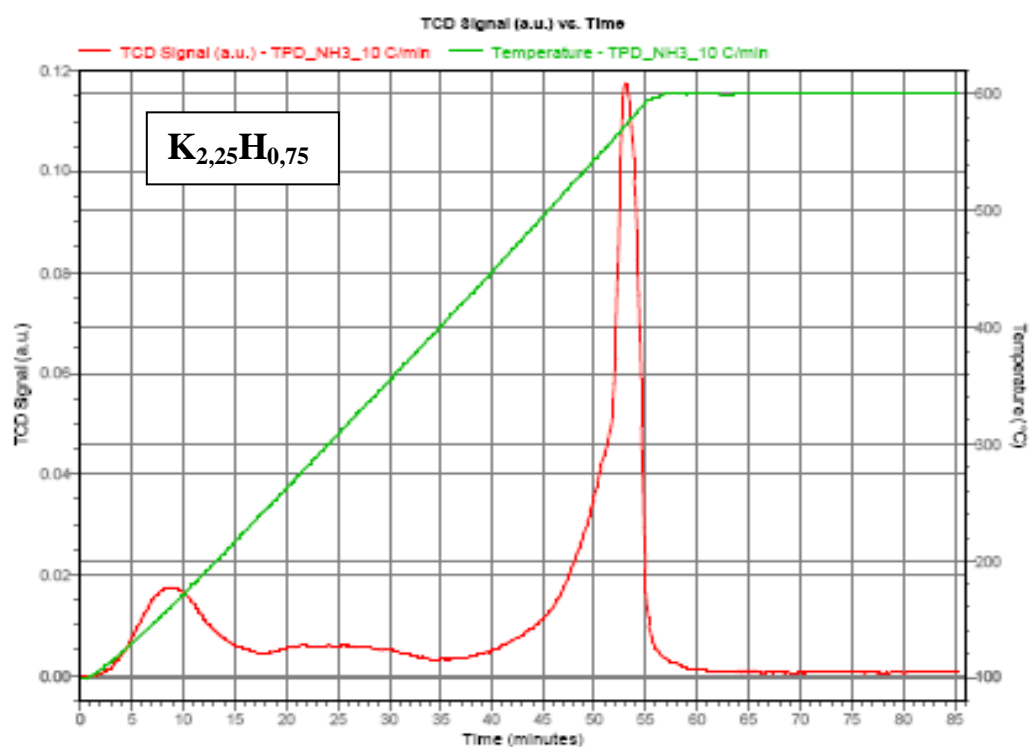
Bảng 3.5. Dữ liệu TPD-NH₃ của xúc tác HPA và K_{2,25}H_{0,75}

Xúc tác		Nhiệt độ (°C)	Lượng NH₃ hấp phụ (ml NH₃/g)	Nồng độ (mmol H⁺/g)
HPA	Peak 1	175,9	1,0367	0,0525
	Peak 2	591,4	3,1022	0,1570
		Tổng	4,1389	0,2095
K _{2,25} H _{0,75}	Peak 1	159	0,1808	0,0092
	Peak 2	297,9	0,0826	0,0042
	Peak 3	578,7	0,6447	0,0326
		Tổng	0,9081	0,0460

Từ nhận định này, việc xác định nồng độ tâm acid (không phân biệt tâm acid mạnh, yếu) bằng phương pháp hấp phụ NH₃ đã được thực hiện.



Hình 3.20. Giải đồ TPD-NH₃ của xúc tác HPA



Hình 3.21. Giải đồ TPD-NH₃ của xúc tác K_{2,25}H_{0,75}

Các kết quả trình bày trong bảng 3.6 cho thấy nồng độ tâm acid trong các mẫu K_{2,21}H_{0,79}; K_{2,23}H_{0,77}; K_{2,25}H_{0,75}; K_{2,29}H_{0,71} và K_{2,45}H_{0,75} lần lượt là

2,6; 2,6; 2,6; 1,8 và 1,4. Các giá trị này phù hợp với các kết quả đã được công bố bởi Pierre-Yves Gayraud [67]. Qua nghiên cứu này, có thể nhận thấy, việc lựa chọn phương pháp phù hợp với từng loại xúc tác để đánh giá tính acid của chúng là rất quan trọng.

Bảng 3.6. Ảnh hưởng của tỷ lệ ion được trao đổi đến cấu trúc xốp và mật độ tâm H⁺

(Điều kiện tổng hợp xúc tác: Nhiệt độ phản ứng: 50°C; tốc độ khuấy: 600 vòng/phút; tốc độ nhỏ giọt: 0,2 ml/phút)

Xúc tác	Tỷ lệ H/P	S _{BET} (m ² /g)	NH ₃ hấp phụ thuận nghịch ở 100°C (10 ⁻³ mmol/g)	Mật độ tâm H ⁺ (10 ⁻³ mmol/m ²)
K _{2,21} H _{0,79}	0,79	61,12	158,85	2,6
K _{2,23} H _{0,77}	0,77	75,57	196,48	2,6
K _{2,25} H _{0,75}	0,75	104,57	271,88	2,6
K _{2,29} H _{0,71}	0,71	116,07	208,93	1,8
K _{2,45} H _{0,55}	0,55	123,88	173,43	1,4

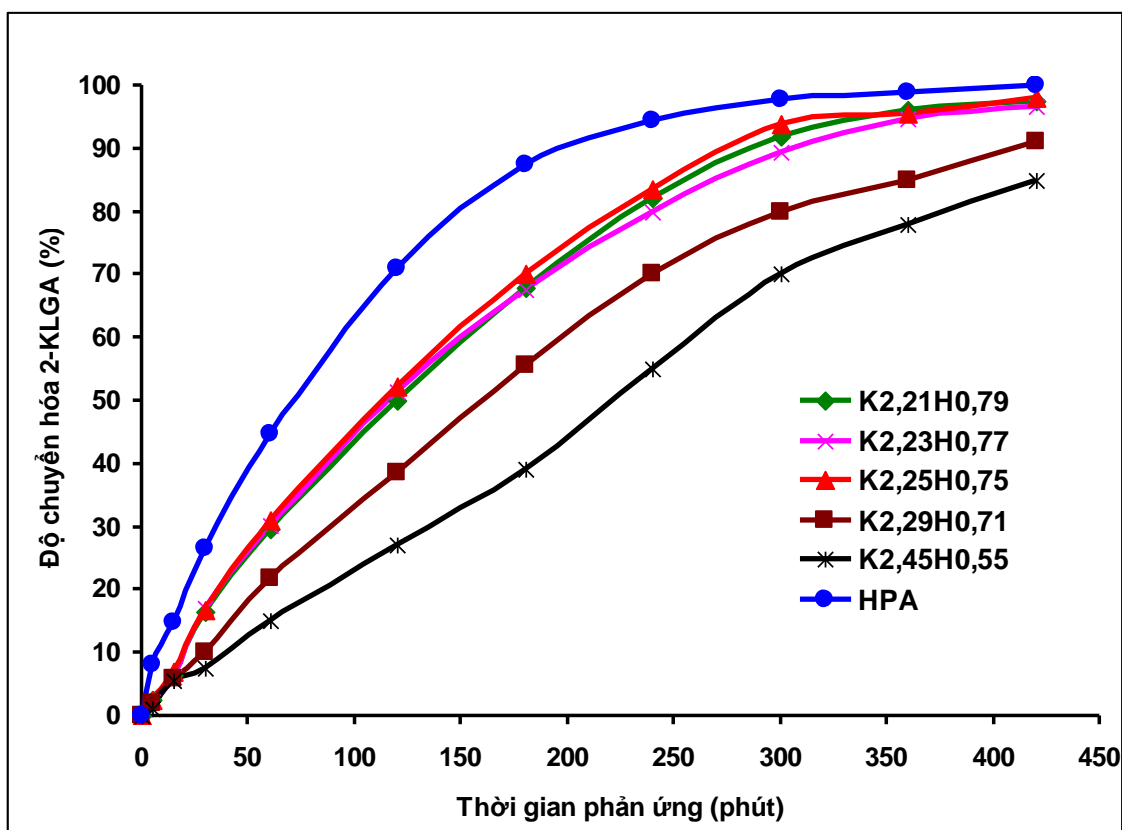
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ ion được trao đổi trong xúc tác K_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, đến cấu trúc xốp và mật độ của tâm H⁺ của xúc tác được trình bày trong bảng 3.6. Mặc dù tỷ lệ K/P, hay nói trực tiếp hơn là hàm lượng proton (tỷ lệ H/P trong một đơn vị Keggin) trong các mẫu điều chế được thay đổi không nhiều nhưng diện tích bề mặt riêng của các mẫu lại thay đổi đáng kể. Điều này dẫn đến sự thay đổi mật độ proton bề mặt, được tính toán từ tỷ lệ giữa lượng tâm H⁺ trong một gam xúc tác và diện tích bề mặt riêng của xúc tác.

Kết quả cho thấy, các mẫu xúc tác tổng hợp được đều có diện tích bề mặt riêng được cải thiện đáng kể so với HPA (S_{BET}=11,55 m²/g). Rõ ràng, sự thay thế ion H⁺ bằng ion K⁺, có bán kính nguyên tử lớn hơn không những đã làm dị thể hóa được xúc tác mà còn làm cho cấu trúc Keggin của HPA được nở rộng ra, xúc tác trở nên xốp hơn, dẫn đến làm tăng diện tích bề mặt riêng.

Các kết quả trong bảng cũng cho thấy diện tích bề mặt riêng của xúc tác có xu hướng tăng lên khi tăng tỷ lệ ion H^+ (trong HPA) được trao đổi bằng ion K^+ . Cụ thể, xúc tác $K_{2,21}H_{0,79}$ có diện tích bề mặt riêng là $61,12 \text{ m}^2/\text{g}$, trong khi xúc tác $K_{2,45}H_{0,55}$ có diện tích bề mặt riêng tăng lên tới $123,88 \text{ m}^2/\text{g}$.

Một điều đáng chú ý là khi tỷ lệ ion trao đổi thay đổi trong khoảng từ 2,21 đến 2,25 (tương ứng với tỷ lệ H/P là 0,79 đến 0,75), mật độ tâm acid không bị ảnh hưởng bởi tỷ lệ ion trao đổi và đạt giá trị $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/m}^2$. Trong khi đó, ở tỷ lệ ion trao đổi tăng lên, trong khoảng 2,25 đến 2,45 (tương ứng với tỷ lệ H/P là 0,75 đến 0,55) mật độ tâm acid bị ảnh hưởng khá mạnh bởi tỷ lệ ion trao đổi và giảm từ $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/m}^2$ xuống $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/m}^2$ và $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/m}^2$, tương ứng với các tỷ lệ ion trao đổi là 2,25; 2,29 và 2,45 (tương ứng với tỷ lệ H/P là 0,75; 0,71 và 0,55). Nếu giả thiết rằng các xúc tác $K_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ được tạo thành từ việc phân tán của acid HPA trên muối trung tính $K_3PW_{12}O_{40}$ [95], [96], có thể hiểu rằng các chất xúc tác có tỷ lệ trao đổi là 2,21; 2,23 và 2,25 có nhiều lớp acid HPA phủ trên muối trung tính $K_3PW_{12}O_{40}$ nên mật độ tâm acid là như nhau. Khi tiếp tục tăng tỷ lệ trao đổi lên 2,29 và 2,45, mật độ tâm acid giảm do chỉ có đơn lớp HPA trên muối trung tính $K_3PW_{12}O_{40}$ trong khi diện tích bề mặt riêng lại tăng từ 116,07 đến 123,88 m^2/g .

Kết quả đánh giá hoạt tính của các xúc tác dị thể $K_{2,21}H_{0,79}$, $K_{2,23}H_{0,77}$, $K_{2,25}H_{0,75}$, $K_{2,29}H_{0,71}$, $K_{2,45}H_{0,55}$ so với xúc tác đồng thể HPA, trong phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol, ở cùng điều kiện, được trình bày trong hình 3.22.



Hình 3.22. Độ chuyển hóa 2-KLGA trên xúc tác KPW và HPA

(Điều kiện phản ứng ester hóa: Nhiệt độ=65°C; tốc độ khuấy=500 vòng/phút; tỷ lệ mol KLGA/methanol=1/24; tỷ lệ tâm XT/NL=0,0408)

Kết quả cho thấy, các xúc tác dị thể được khảo sát đều có hoạt tính ít nhiều thấp hơn so với hoạt tính của xúc tác đồng thể HPA và được sắp xếp theo thứ tự tăng dần của hoạt tính như sau $K_{2,45}H_{0,55} < K_{2,29}H_{0,71} < K_{2,23}H_{0,77} < K_{2,21}H_{0,79} < K_{2,25}H_{0,75}$. Nhóm 3 xúc tác $K_{2,23}H_{0,77}$, $K_{2,21}H_{0,79}$ và $K_{2,25}H_{0,75}$ cho hiệu suất tạo ester xấp xỉ nhau, đạt giá trị 96,7%, 97,5% và 98,0% sau 420 phút, không thấp hơn nhiều so với hiệu suất tạo ester trên xúc tác đồng thể HPA tại cùng thời điểm.

Như vậy, việc trao đổi ion H^+ với ion K^+ không những đã dị thể hóa được xúc tác HPA đồng thể mà còn đảm bảo cho xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ có hoạt tính không thua kém nhiều so với hoạt tính của xúc tác đồng thể. Hoạt tính khác nhau giữa các xúc tác được giải thích là do mật độ tâm acid khác nhau

giữa các xúc tác (bảng 3.6). Xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ có hoạt tính cao nhất, tương ứng với mật độ tâm acid cao nhất trong nhóm xúc tác tổng hợp được.

3.3.1.4. Ảnh hưởng của bản chất ion trao đổi

Các kết quả công bố trong tài liệu tham khảo cho thấy, cation trao đổi có thể ảnh hưởng đến cấu trúc xốp của xúc tác cũng như tính acid của xúc tác. Chẳng hạn, các xúc tác được tạo thành từ quá trình trao đổi HPA với cation Cs^+ có cấu trúc xốp hơn, với tỷ lệ mao quản trung bình so với mao quản nhỏ cao hơn các xúc tác trên cơ sở các cation trao đổi khác [94]. Vì vậy, trong nội dung này, sự ảnh hưởng của bản chất cation trao đổi sẽ được nghiên cứu. Các cation trao đổi được lựa chọn là Rb^+ , Cs^+ . Phương pháp tổng hợp các xúc tác này tương tự phương pháp tổng hợp xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$.

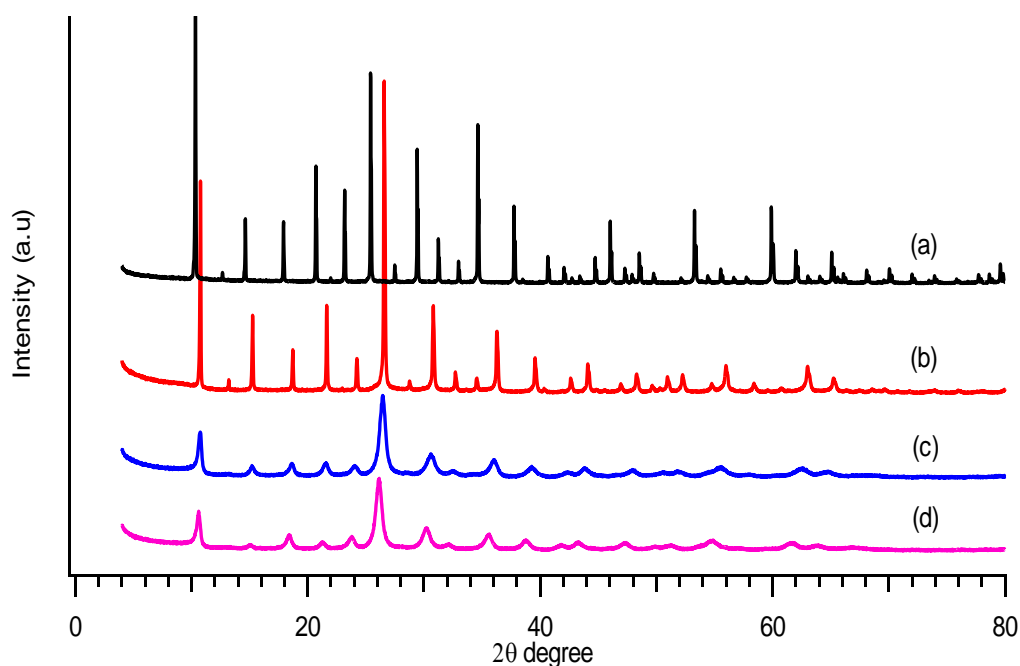
Kết quả phân tích thành phần nguyên tố của các mẫu xúc tác trên cơ sở cation trao đổi là Rb^+ , Cs^+ so với cation trao đổi K^+ , bằng phương pháp AAS được trình bày trong bảng 3.7.

Bảng 3.7. Kết quả phân tích nguyên tố của xúc tác $M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ (trong đó M là K, Rb, Cs)

Công thức mẫu xúc tác theo lý thuyết	Hàm lượng các nguyên tố theo AAS (% kl)		Công thức mẫu xúc tác theo thực nghiệm	Ký hiệu xúc tác
	M	W		
$K_2HPW_{12}O_{40}$	2,74	68,89	$K_{2,25}H_{0,75}PW_{12}O_{40}$	$K_{2,25}H_{0,75}$
$Rb_2HPW_{12}O_{40}$	5,56	64,05	$Rb_{2,24}H_{0,76}PW_{12}O_{40}$	$Rb_{2,24}H_{0,76}$
$Cs_2HPW_{12}O_{40}$	8,61	63,25	$Cs_{2,26}H_{0,77}PW_{12}O_{40}$	$Cs_{2,26}H_{0,77}$

Kết quả cho thấy lượng ion kim loại hóa trị I trao đổi với ion H^+ trong HPA đối với các mẫu xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$, $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và $Cs_{2,26}H_{0,74}$ là gần tương tự nhau, lần lượt là 2,24; 2,25 và 2,26, tương ứng với Rb, K, Cs.

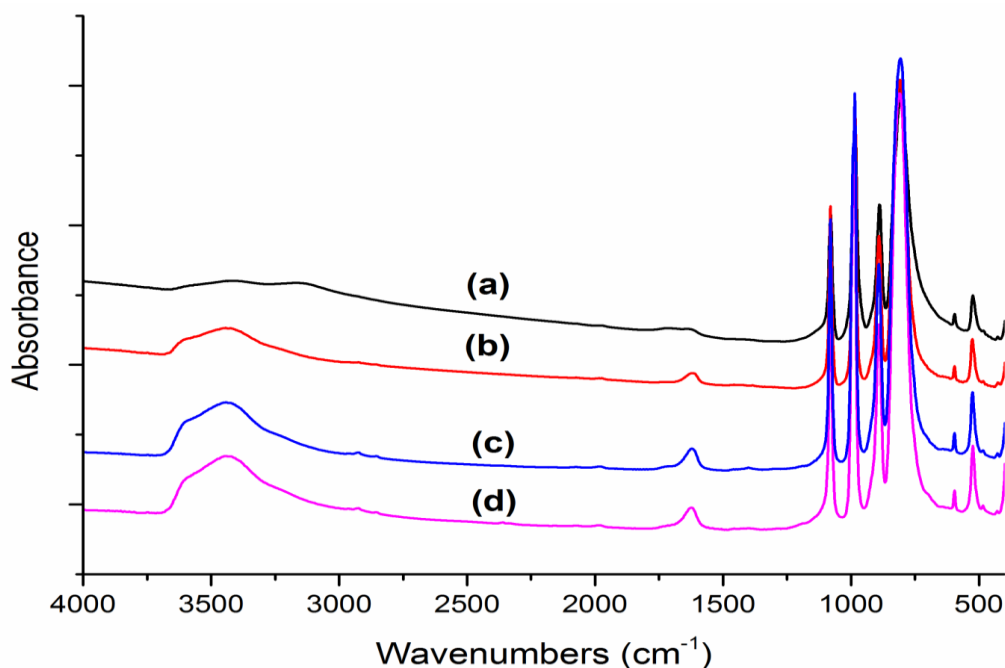
Giản đồ nhiễu xạ tia X của các xúc tác được trình bày trên hình 3.23 cho những peak sắc nhọn, tương đồng với giản đồ nhiễu xạ của HPA. Các peak chính tương ứng với các mặt phản xạ mạnh nhất, đặc trưng cho cấu trúc Keggin. Điều này chứng tỏ các muối K, Rb, Cs của HPA vẫn giữ được cấu trúc Keggin của HPA hay nói khác đi, quá trình trao đổi ion H^+ của HPA với các ion K^+ , Rb^+ , Cs^+ đã không làm phá vỡ cấu trúc tinh thể của HPA. Tuy nhiên, có sự dịch chuyển nhẹ của các peak tại góc nhiễu xạ $2\theta = 10,8^\circ$; 22° ; 27° ; 31° và $36,5^\circ$ so với các peak của HPA. Kết quả này được giải thích là do sự trao đổi ion H^+ trong phân tử HPA bằng các ion K^+ , Rb^+ , Cs^+ có bán kính nguyên tử lớn hơn đã ít nhiều làm thay đổi khoảng cách giữa các mặt mạng. Điều đó chứng tỏ các ion K^+ , Rb^+ , Cs^+ đã được đưa vào mạng tinh thể thay thế một phần ion H^+ .



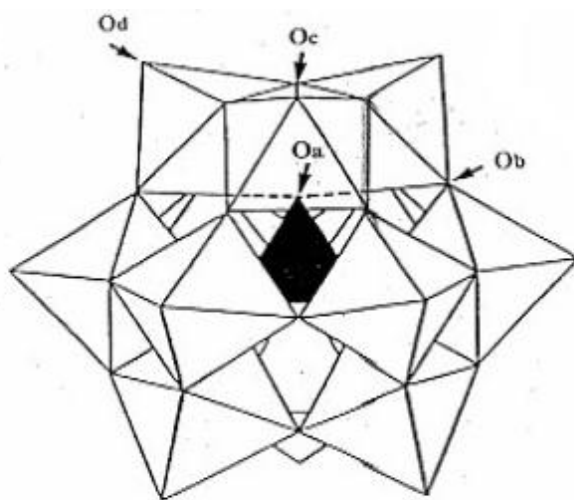
Hình 3.23. Phổ XRD của các mẫu xúc tác: (a) HPA; (b) $K_{2,25}H_{0,75}$; (c) $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và (d) $Cs_{2,26}H_{0,74}$

Kết quả này còn được củng cố bằng kết quả đo phổ hồng ngoại (hình 3.24) của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$, $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và xúc tác $Cs_{2,26}H_{0,74}$. Trên phổ hồng ngoại của cả 3 xúc tác đều xuất hiện các peak đặc trưng của cấu trúc

Keggin phù hợp với cấu trúc được mô tả trong [97], [98] và trùng với peak của HPA. Cụ thể, dao động đặc trưng của các nhóm nguyên tử trong cấu trúc Keggin (hình 3.25) nằm trong khoảng từ $1100-600\text{ cm}^{-1}$, ứng với các liên kết P-O_a ($1080,7\text{ cm}^{-1}$), W-O_d (986 cm^{-1}), $\text{W-O}_b\text{-W}$ ($891,3\text{ cm}^{-1}$) và $\text{W-O}_c\text{-W}$ (808 cm^{-1}). Điều này một lần nữa cho thấy quá trình dị thể hóa xúc tác trên cơ sở HPA vẫn giữ được cấu trúc Keggin của HPA.



Hình 3.24. Phổ IR của các mẫu xúc tác: (a) HPA; (b) $\text{K}_{2,25}\text{H}_{0,75}$; (c) $\text{Rb}_{2,24}\text{H}_{0,76}$ và (d) $\text{Cs}_{2,26}\text{H}_{0,74}$



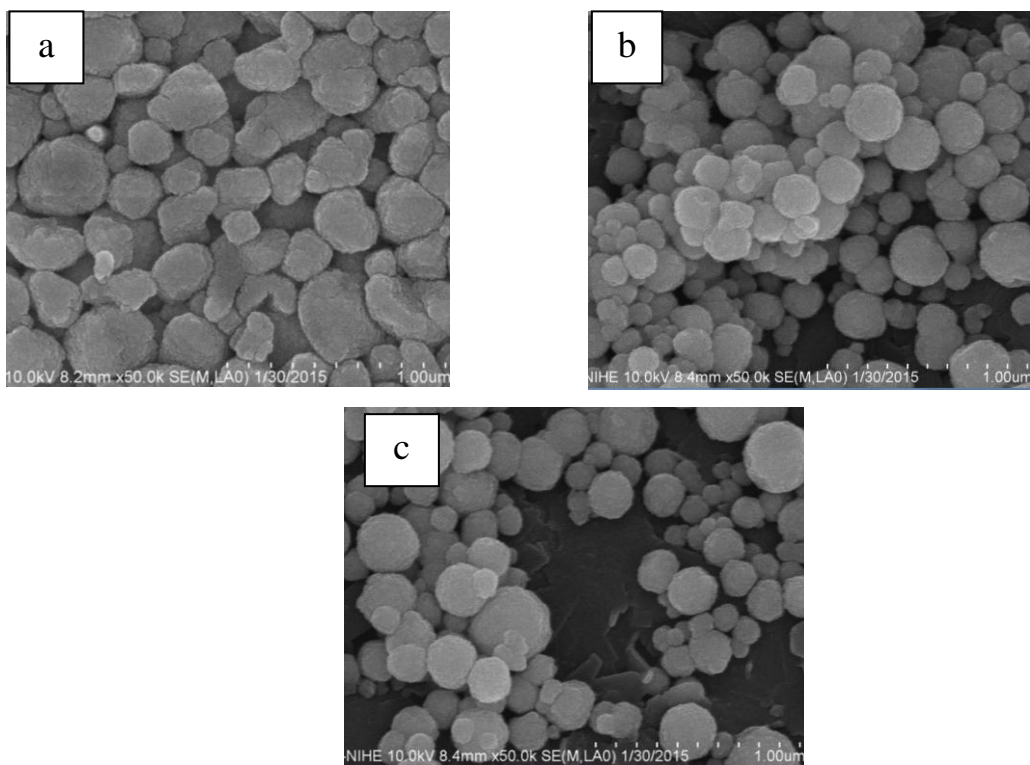
Hình 3.25. Mô hình cấu trúc Keggin

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của bản chất ion trao đổi đến tính chất xốp của xúc tác được trình bày trong bảng 3.8. Kết quả cho thấy diện tích bề mặt riêng của $K_{2,25}H_{0,75}$, $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và $Cs_{2,26}H_{0,74}$, được điều chế từ các cation trao đổi khác nhau, là khác nhau. Tuy nhiên, thể tích lỗ xốp của xúc tác $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và $Cs_{2,26}H_{0,74}$ là tương đương nhau, tương ứng là 0,10 và 0,11 cm^3/g , trong khi thể tích lỗ xốp của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ nhỏ hơn (0,06 cm^3/g) và diện tích bề mặt riêng của các lỗ xốp dạng mesopore của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ ít hơn rất nhiều so với 2 xúc tác $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và $Cs_{2,26}H_{0,74}$ hay nói khác đi, diện tích bề mặt riêng của các lỗ xốp dạng micropore của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ lại cao hơn so với hai xúc tác còn lại. Điều này cũng phần nào cho thấy sự khác nhau giữa tính chất xốp của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ so với 2 xúc tác $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và $Cs_{2,26}H_{0,74}$.

Bảng 3.8. Diện tích bề mặt riêng của xúc tác có ion trao đổi khác nhau

Mẫu XT	S_{BET} (m^2/g)	V_{μ} (cm^3/g)	S_{meso} (m^2/g)	S_{μ} (m^2/g)	\varnothing_{pores} (nm)
$K_{2,25}H_{0,75}$	104,56	0,06	17,08	77,76	2,30
$Rb_{2,24}H_{0,76}$	118,86	0,10	39,18	60,81	3,37
$Cs_{2,26}H_{0,74}$	112,08	0,11	28,95	67,14	3,93

Quan sát trên ảnh SEM (hình 3.26) của ba xúc tác cho thấy cả ba xúc tác đều có các tiểu phân dạng hình cầu, trong đó, kích thước các tiểu phân của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ ít nhiều lớn hơn kích thước các tiểu phân của hai xúc tác còn lại. Ngoài ra, xuất hiện hiện tượng kết tụ của các tiểu phân của hai xúc tác $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và $Cs_{2,26}H_{0,74}$.

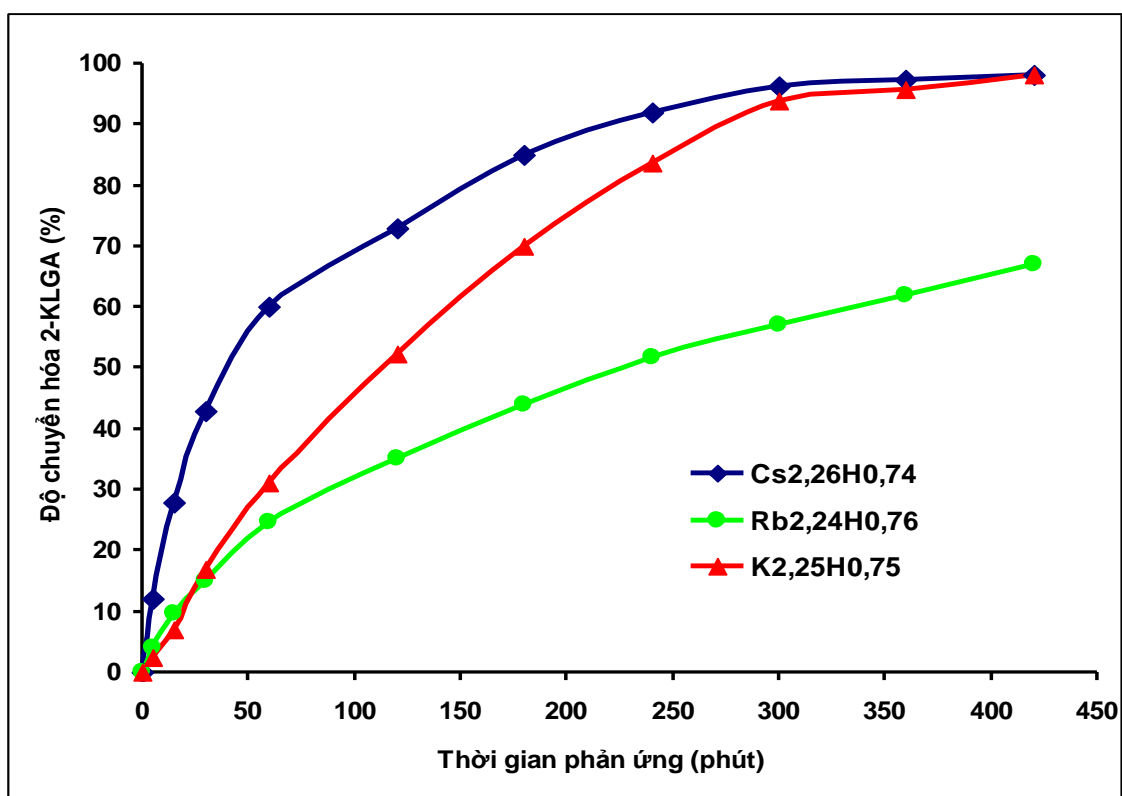


Hình 3.26. Ảnh SEM của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ (a); $Rb_{2,24}H_{0,76}$ (b) và $Cs_{2,26}H_{0,74}$ (c)

Quá trình ester hóa 2-KLGA với methanol trên các xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$; $Rb_{2,24}H_{0,76}$ và $Cs_{2,26}H_{0,74}$ (hình 3.27) cho thấy, trong khoảng 30 phút phản ứng đầu tiên, xúc tác $Cs_{2,26}H_{0,74}$ có hoạt tính cao hơn hoạt tính xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ và xúc tác $Rb_{2,24}H_{0,76}$. Trong khoảng thời gian từ 30 phút trở đi, hoạt tính xúc tác $Cs_{2,26}H_{0,74}$ luôn luôn cao hơn hẳn so với xúc tác $Rb_{2,24}H_{0,76}$. Ngoài ra, điều đáng chú ý là xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ cũng có hoạt tính cao hơn hoạt tính xúc tác $Rb_{2,24}H_{0,76}$. Sự thay đổi hoạt tính không theo trật tự thay đổi bán kính nguyên tử của ion trao đổi là rất khó giải thích nhưng phù hợp với các kết quả công bố. Cụ thể, trong các tài liệu tham khảo hầu như không thấy các tác giả đề cập đến xúc tác RbPW mà chỉ có xúc tác KPW và CsPW được đề cập đến [40], [99-101].

Xem xét kỹ kết quả trên hình 3.27, nhận thấy ở các thời điểm ban đầu của phản ứng, độ chuyển hóa trên xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ thấp hơn nhiều độ chuyển

hóa trên xúc tác $\text{Cs}_{2,26}\text{H}_{0,74}$ ở cùng thời điểm. Chẳng hạn, tại các thời điểm 60 phút, 120 phút và 180 phút, độ chuyển hóa trên xúc tác $\text{Cs}_{2,26}\text{H}_{0,74}$ lần lượt là 60,0%, 73,1%, 85,0% trong khi các giá trị này đối với xúc tác $\text{K}_{2,25}\text{H}_{0,75}$ chỉ là 31,0%, 52,2%, 70,0%. Điều này có thể được giải thích là do xúc tác $\text{Cs}_{2,26}\text{H}_{0,74}$ có kích thước mao quản rộng hơn so với xúc tác $\text{K}_{2,25}\text{H}_{0,75}$ sẽ ưu tiên sự khuếch tán của các chất phản ứng trong mao quản, dẫn đến làm tăng khả năng tiếp xúc giữa chất phản ứng và các tâm hoạt tính.



Hình 3.27. Độ chuyển hóa 2-KLGA trên xúc tác $\text{K}_{2,25}\text{H}_{0,75}$; $\text{Rb}_{2,24}\text{H}_{0,76}$ và $\text{Cs}_{2,26}\text{H}_{0,74}$

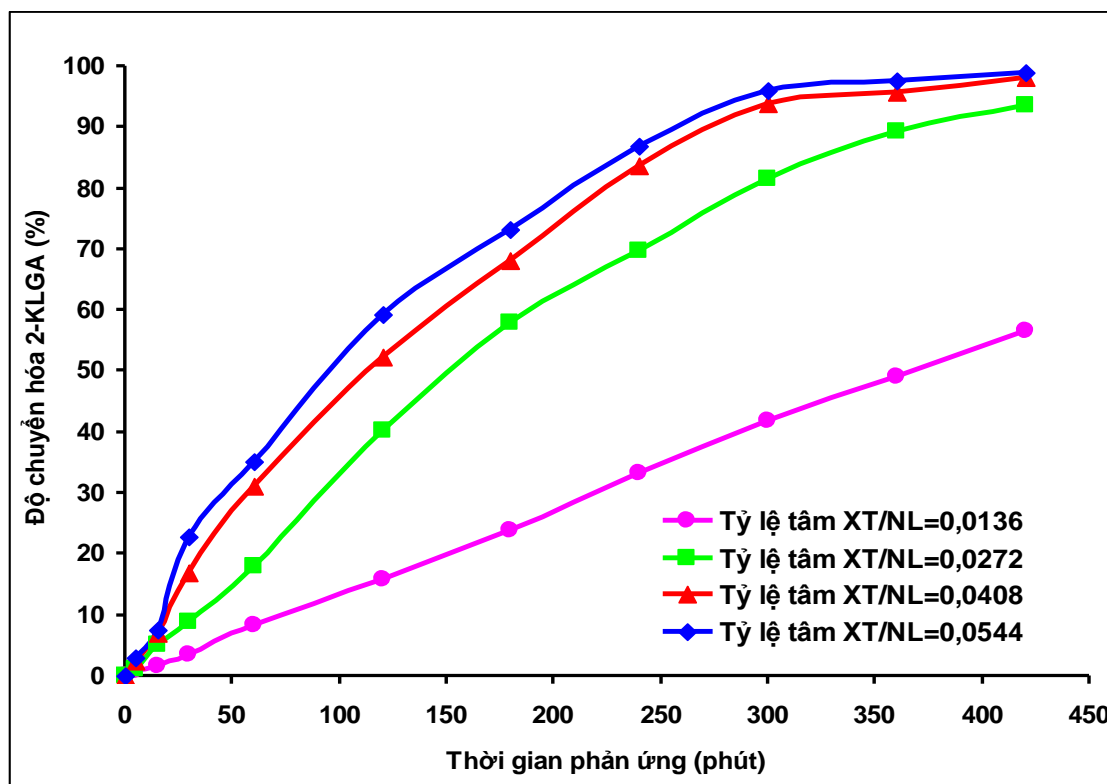
(Điều kiện phản ứng ester hóa: Nhiệt độ=65°C; tốc độ khuấy=500 vòng/phút; tỷ lệ mol KLGA/methanol=1/24)

Với xúc tác $\text{K}_{2,25}\text{H}_{0,75}$ được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu KCl sẵn có, giá thành thấp hơn so với nguồn nguyên liệu muối Cs để tổng hợp xúc tác $\text{Cs}_{2,26}\text{H}_{0,74}$ nên xúc tác $\text{K}_{2,25}\text{H}_{0,75}$ được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.2. Nghiên cứu phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol trên xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$

3.3.2.1. Ảnh hưởng tỷ lệ tâm XT/NL

Trong các thực nghiệm này, ảnh hưởng của tỷ lệ đương lượng gam H^+ (tâm acid) so với khối lượng nguyên liệu 2-KLGA, đến độ chuyển hóa của 2-KLGA sẽ được khảo sát. Các kết quả nghiên cứu được trình bày trong hình 3.28.



Hình 3.28. Ảnh hưởng của tỷ lệ tâm xúc tác/nguyên liệu đến độ chuyển hóa 2-KLGA

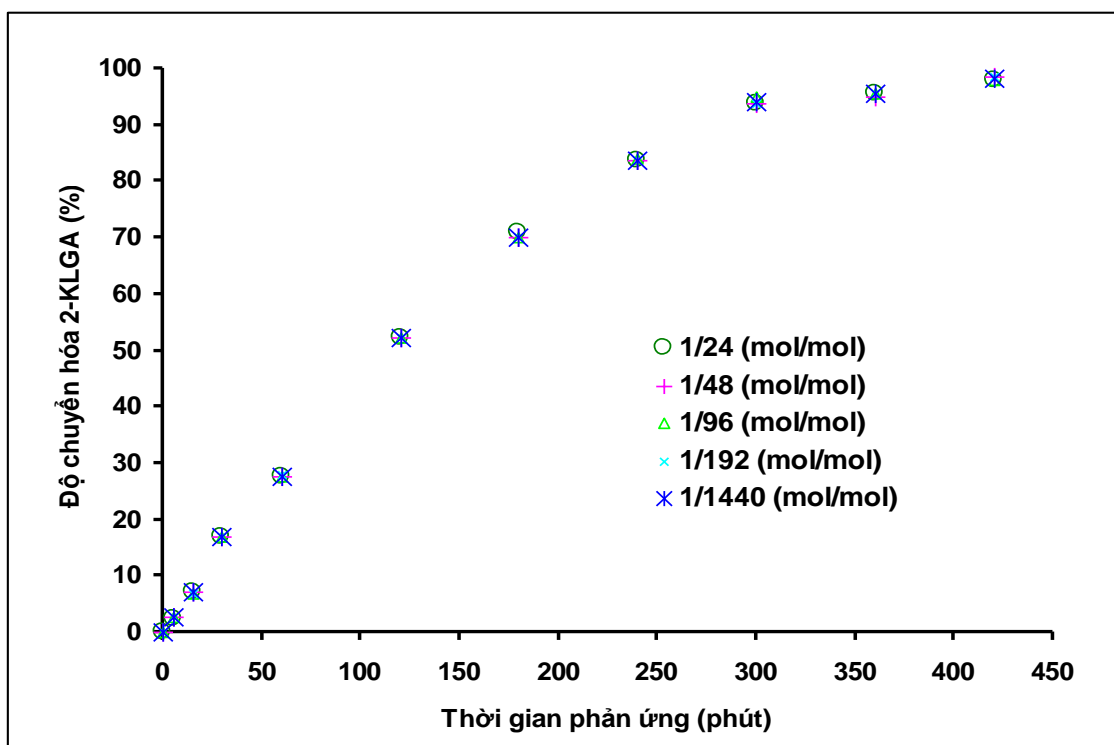
(Điều kiện phản ứng ester hóa: Nhiệt độ=65°C; tốc độ khuấy=500 vòng/phút; tỷ lệ mol KLGA/methanol=1/24)

Từ hình 3.28 ta thấy khi tỷ lệ tâm XT/NL bằng 0,0136, sau 420 phút phản ứng, độ chuyển hóa chỉ đạt 56,7%. Khi tăng tỷ lệ tâm XT/NL lên 0,0272 và 0,0408, độ chuyển hóa tăng lên đáng kể, tương ứng là 93,5% và 98%. Tiếp tục tăng tỷ lệ tâm XT/NL lên 0,0544, độ chuyển hóa hầu như không tăng và đạt giá trị tương đương với độ chuyển hóa ở tỷ lệ tâm

XT/NL là 0,0408, tại 420 phút. Như vậy, giá trị tỷ lệ tâm XT/NL thích hợp cho phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol là 0,0408.

3.3.2.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ 2-KLGA/methanol

Trong loạt thực nghiệm này, các phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol được tiến hành ở 65°C trên xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$, với các tỷ lệ mol 2-KLGA/mol methanol lần lượt là 1/24, 1/48, 1/96, 1/192, 1/384, 1/720, 1/1440. Kết quả thu được (hình 3.29) cho thấy lượng sản phẩm của phản ứng sinh ra ở mọi thời điểm, ở các tỷ lệ chất phản ứng khác nhau là tương đương nhau. Điều đó chỉ ra rằng tỷ lệ mol của 2-KLGA/methanol không ảnh hưởng đến độ chuyển hóa của phản ứng ester hóa 2-KLGA .



Hình 3.29. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol 2-KLGA /methanol đến độ chuyển hóa 2-KLGA

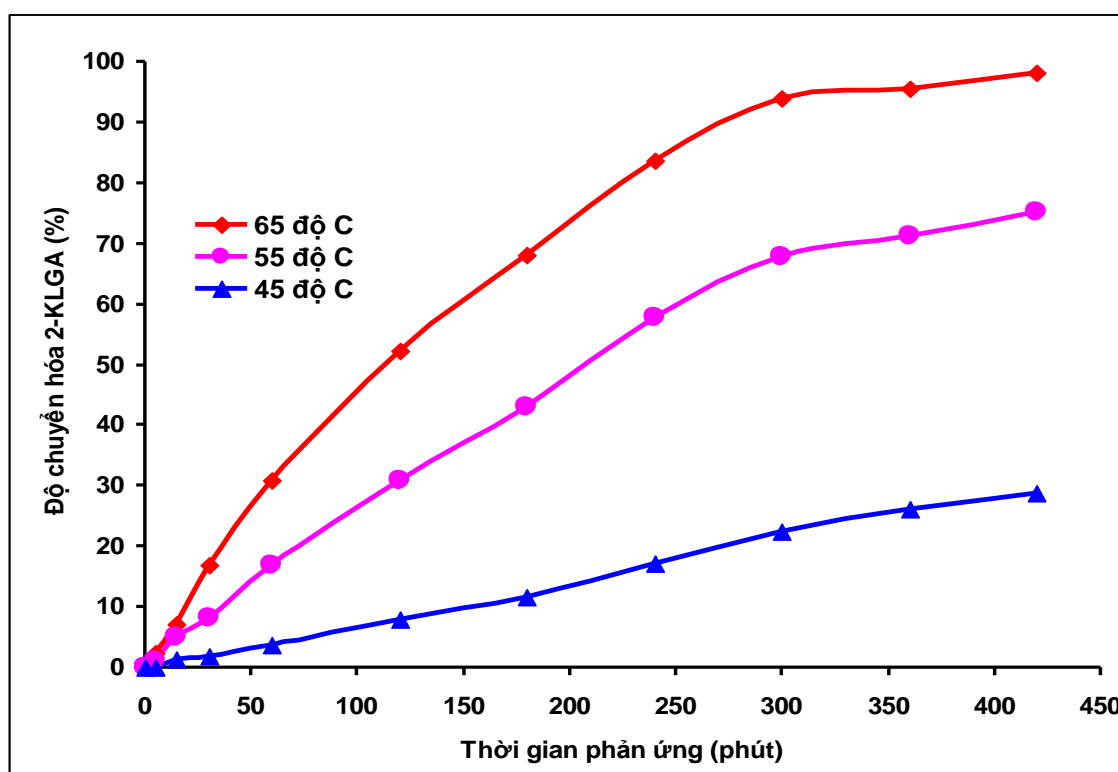
(Điều kiện phản ứng ester hóa: Nhiệt độ=65°C; tốc độ khuấy=500 vòng/phút;
tỷ lệ tâm XT/NL=0,0408)

Vì vậy, tỷ lệ mol 2-KLGA/methanol là 1/24 (mol/mol) là sự lựa chọn thích hợp. Cần giải thích rằng, việc giảm lượng dư methanol xuống (tức là

giá trị tỷ lệ mol 2-KLGA/mol methanol tăng lên) gây khó khăn cho việc hòa tan của 2-KLGA trong methanol. Ngược lại, việc cho dư quá nhiều methanol gây lãng phí năng lượng để gia nhiệt hỗn hợp phản ứng và thu hồi methanol dư (ở qui mô nhân rộng sau này).

3.3.2.3. Ảnh hưởng nhiệt độ phản ứng

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa của phản ứng ester hóa 2-KLGA trên xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$, ở tỷ lệ tâm XT/NL là 0,0408, tốc độ khuấy 500 vòng/phút, tỷ lệ mol 2-KLGA/methanol là 1/24 (mol/mol) được thể hiện trên hình 3.30.



Hình 3.30. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ chuyển hóa 2-KLGA

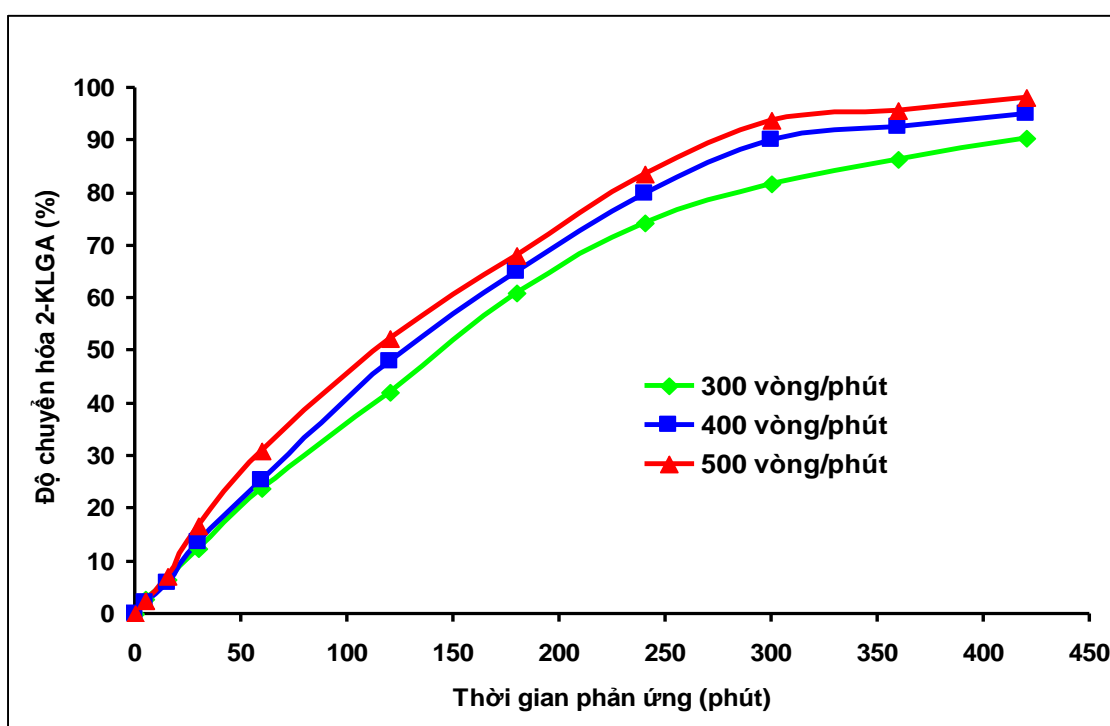
(Điều kiện phản ứng ester hóa: Tốc độ khuấy=500 vòng/phút; tỷ lệ mol KLGA/methanol=1/24; tỷ lệ tâm XT/NL=0,0408)

Kết quả khảo sát cho thấy ở nhiệt độ 45°C, độ chuyển hóa của 2-KLGA thấp, đạt giá trị 28,8% sau 420 phút. Tại nhiệt độ 55°C, độ chuyển hóa của 2-KLGA, sau 420 phút phản ứng, đạt giá trị 75,1%. Ở nhiệt độ 65°C, độ chuyển hóa 2-KLGA, ở cùng thời gian phản ứng 420 phút, đạt giá

trị 98%. Như chúng ta đã biết, trong phản ứng ester hóa, nhiệt độ không làm thay đổi cân bằng của phản ứng. Tuy nhiên, phản ứng sẽ nhanh đạt trạng thái cân bằng khi tiến hành ở một nhiệt độ thích hợp. Từ kết quả khảo sát trên, nhiệt độ thích hợp cho phản ứng ester hóa 2-KLGA được lựa chọn là 65°C (nhiệt độ hồi lưu của hỗn hợp phản ứng).

3.3.2.4. Ảnh hưởng tốc độ khuấy

Ảnh hưởng của tốc độ khuấy tới độ chuyển hóa của 2-KLGA được trình bày trên hình 3.31.



Hình 3.31. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến độ chuyển hóa 2-KLGA

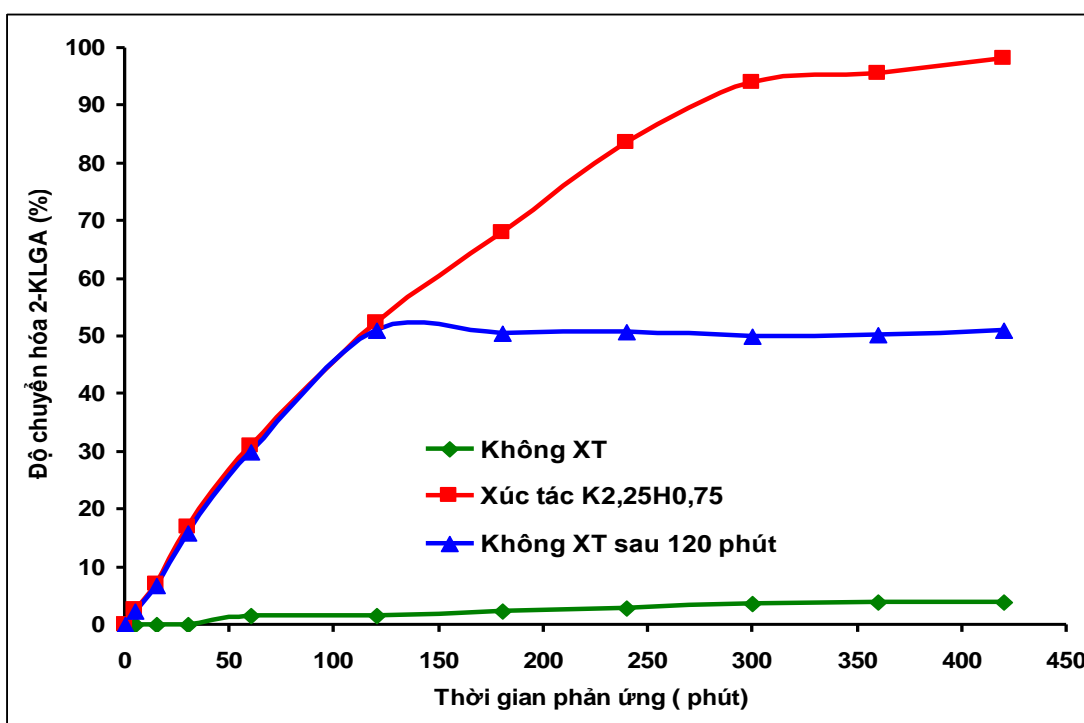
(Điều kiện phản ứng ester hóa: Nhiệt độ=65°C; tỷ lệ mol
KLGA/methanol=1/24; tỷ lệ tâm XT/NL=0,0408)

Các đồ thị được biểu diễn trên hình 3.31 cho thấy độ chuyển hóa của 2-KLGA tăng nhẹ khi tăng tốc độ khuấy. Ở tốc độ khuấy 300 vòng/phút, độ chuyển hóa của 2-KLGA đạt 90,5% sau 420 phút. Thay đổi tốc độ khuấy lên 500 vòng/phút, độ chuyển hóa sản phẩm đạt 98% sau cùng thời gian phản ứng. Điều này có thể được giải thích là do khi tăng tốc độ khuấy, xác suất va

chạm giữa các cấu tử chất phản ứng và chất xúc tác tăng lên, làm tăng khả năng phản ứng. Vì vậy, tốc độ khuấy 500 vòng/phút đã được lựa chọn.

3.3.2.5. Đánh giá độ bền của xúc tác dị thể $K_{2,25}H_{0,75}$ trong môi trường phản ứng

Để chứng minh tính chất dị thể của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ trong phản ứng ester hóa 2-KLGA, ba loạt thực nghiệm liên quan đến diễn biến của quá trình phản ứng trong trường hợp không có xúc tác, có xúc tác nhưng lọc tách và không lọc tách xúc tác khỏi hỗn hợp phản ứng, đã được tiến hành. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 3.32.



Hình 3.32. Độ chuyển hóa 2-KLGA trong trường hợp không sử dụng xúc tác, có xúc tác, lọc bỏ xúc tác

(Điều kiện phản ứng ester hóa: Nhiệt độ=65°C; tỷ lệ mol

KLGA/methanol=1/24; tỷ lệ tâm XT/NL=0,0408)

Khi không sử dụng xúc tác, phản ứng diễn ra vô cùng chậm, đạt độ chuyển hóa không quá 5% sau 420 phút phản ứng. Trong trường hợp sử dụng xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$, tốc độ phản ứng thay đổi rõ rệt, thể hiện qua độ chuyển hóa tăng nhanh trong giai đoạn đầu và đạt giá trị độ chuyển hóa

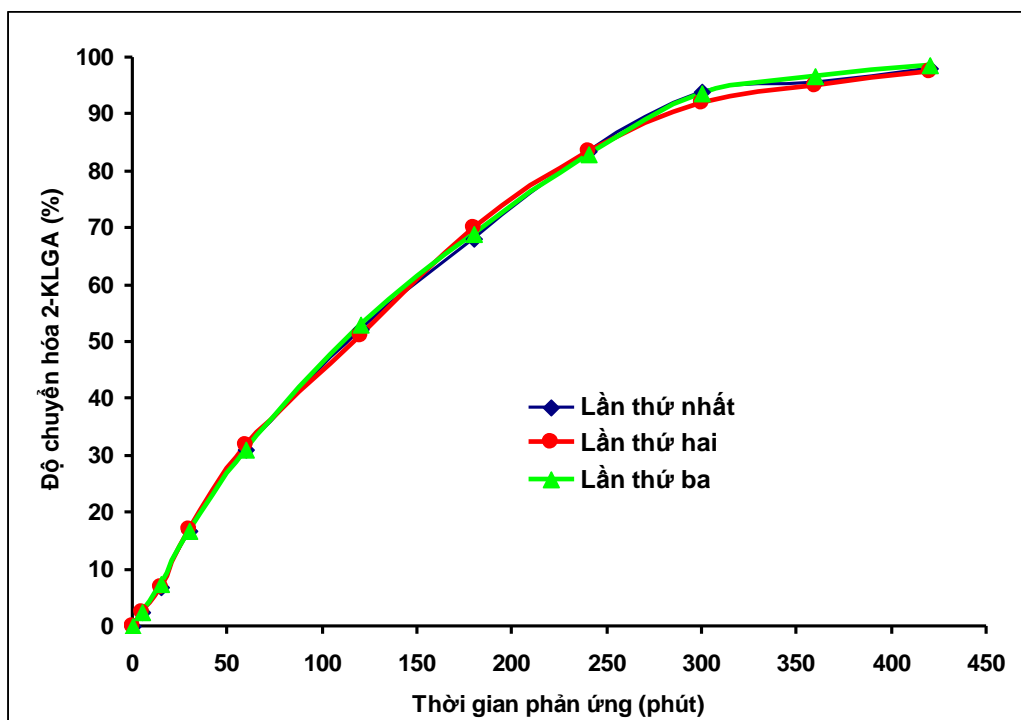
tương ứng sau 120 phút và 420 phút phản ứng là 50% và 98%. Trong trường hợp lọc tách xúc tác rắn khỏi hỗn hợp phản ứng ở thời điểm 120 phút phản ứng rồi tiếp tục phản ứng mà không có xúc tác, trong khi vẫn duy trì các điều kiện phản ứng khác, như trong trường hợp có sử dụng xúc tác, độ chuyển hóa thay đổi hầu như không đáng kể (tương đương với sự thay đổi độ chuyển hóa theo thời gian trong trường hợp không có xúc tác) trong suốt thời gian phản ứng từ lúc lọc tách xúc tác, cho đến 420 phút.

Các kết quả này chứng tỏ xúc tác rắn $K_{2,25}H_{0,75}$ không bị phai mất pha hoạt tính vào môi trường phản ứng và đây thực sự là xúc tác dị thể trong phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol.

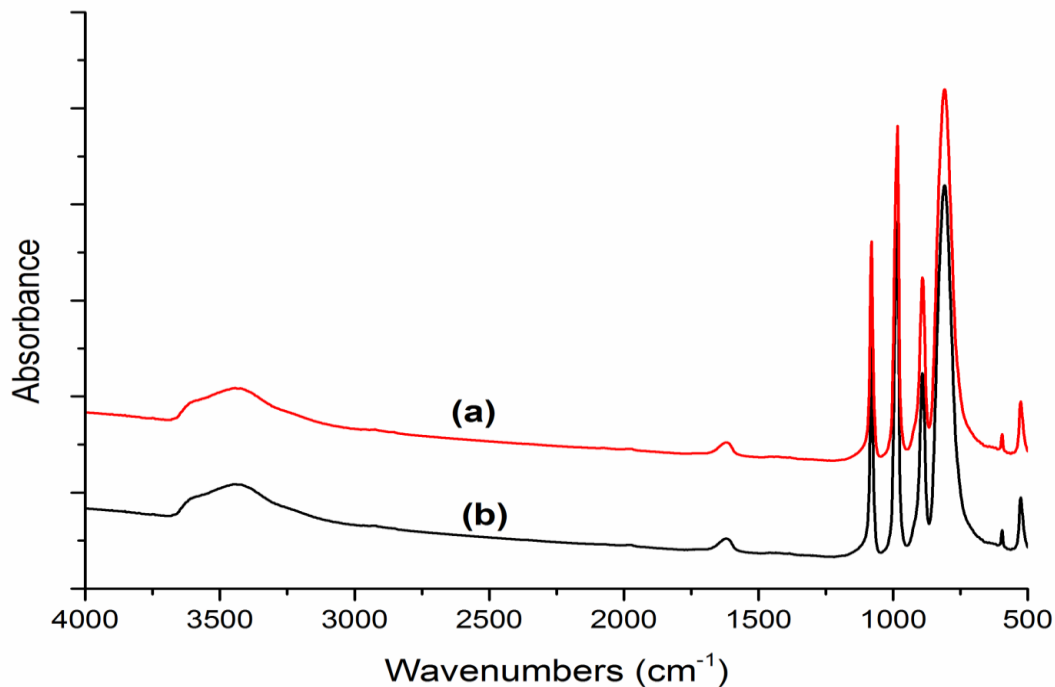
3.3.2.6. Khảo sát độ bền hoạt tính của xúc tác

Để khảo sát độ bền hoạt tính của xúc tác thông qua việc khảo sát khả năng tái sử dụng xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$, tiến hành phản ứng este hóa đến khi tiệm cận cân bằng (420 phút) rồi lọc tách xúc tác, rửa bằng methanol, sấy ở 100°C trong vòng 3 giờ. Xúc tác được tái sử dụng cho các thực nghiệm tiếp theo.

Kết quả đánh giá độ ổn định hoạt tính của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$, trong ba lần tái sử dụng được thể hiện trên hình 3.33. Kết quả cho thấy, hầu như không có sự thay đổi đáng kể về độ chuyển hóa 2-KLGA trong các lần tái sử dụng xúc tác.



Hình 3.33. Hoạt tính của xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ trong ba chu kỳ tái sử dụng
 (Điều kiện phản ứng ester hóa: Nhiệt độ=65°C; tỷ lệ mol KLG/methanol=1/24;
 tỷ lệ tâm XT/NL=0,0408)



Hình 3.34. Phổ hồng ngoại xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ trước (a) và sau ba chu kỳ tái sử dụng (b) trong phản ứng ester hóa 2-KLGA

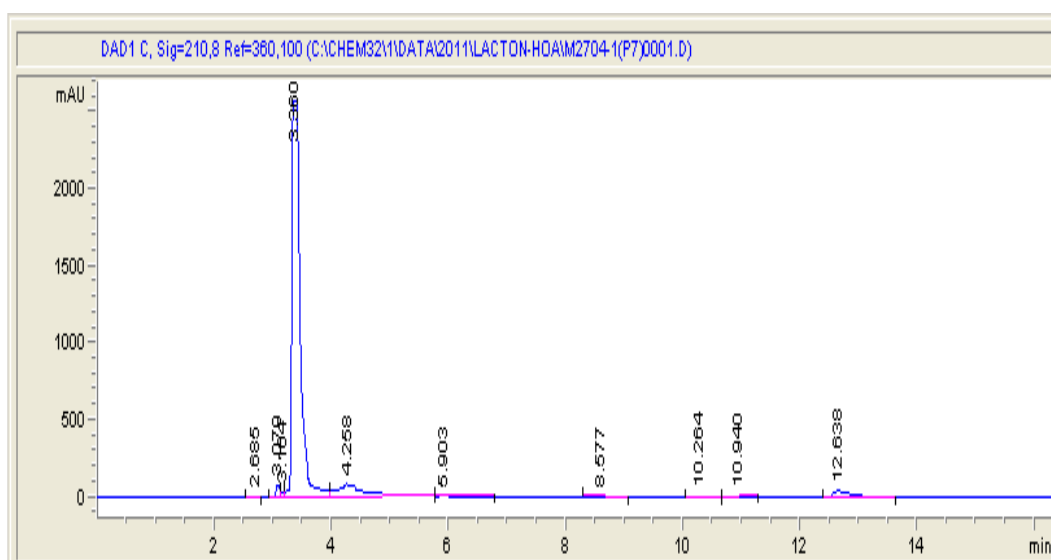
Kết quả đo phổ hồng ngoại mẫu xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ trước và sau ba chu kỳ tái sử dụng trong phản ứng ester hóa 2-KLGA (hình 3.34) cho thấy các peak đặc trưng cấu trúc Keggin là trùng nhau. Chứng tỏ xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ vẫn duy trì được cấu trúc ổn định sau khi tái sử dụng 3 lần trong phản ứng ester hóa 2-KLGA.

Như vậy, cả ba xúc tác siêu acid dị thể BT-C-sulf, ZS-quặng và $K_{2,25}H_{0,75}$ đều cho hiệu suất cao trong phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol, đạt 93% đến 99,9%. Xúc tác BT-C-sulf và ZS-quặng độ bền hoạt tính giảm liên tục sau các chu kỳ phản ứng, trong khi xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ hoạt tính hầu như không đổi sau 3 chu kỳ phản ứng. Điều này cho thấy xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}$ có nhiều ưu điểm hơn cả: Tổng hợp ở điều kiện mềm hơn, cho hiệu suất phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol cao và bền hoạt tính.

3.4. NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH LACTON HÓA METHYL 2-KETO-L-GULONAT

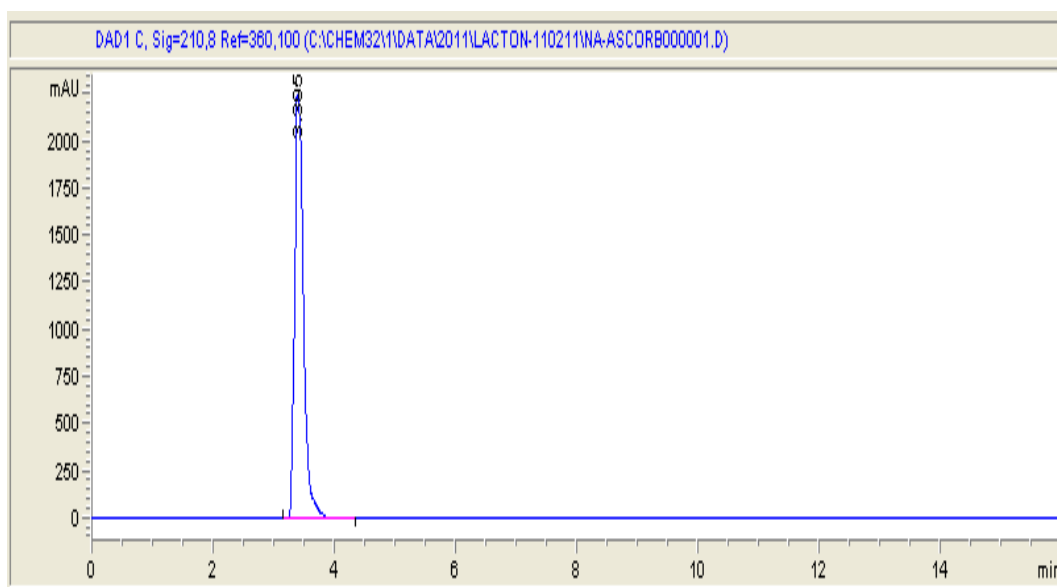
3.4.1. Ảnh hưởng của pH

Sự ảnh hưởng của pH đến quá trình lacton hoá methyl 2-keto-L-gulonat (Me-2KLG) được khảo sát tại nhiệt độ $65^{\circ}C$, thời gian phản ứng 2 giờ, các giá trị pH = 7, 9 và 11.

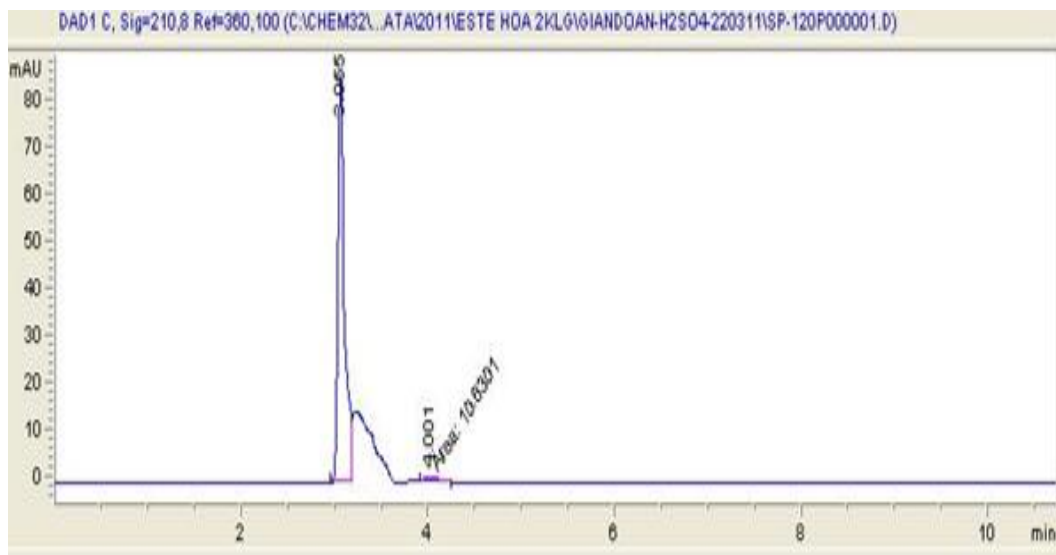


Hình 3.35. Sắc ký đồ HPLC của sản phẩm lacton hóa với pH = 7

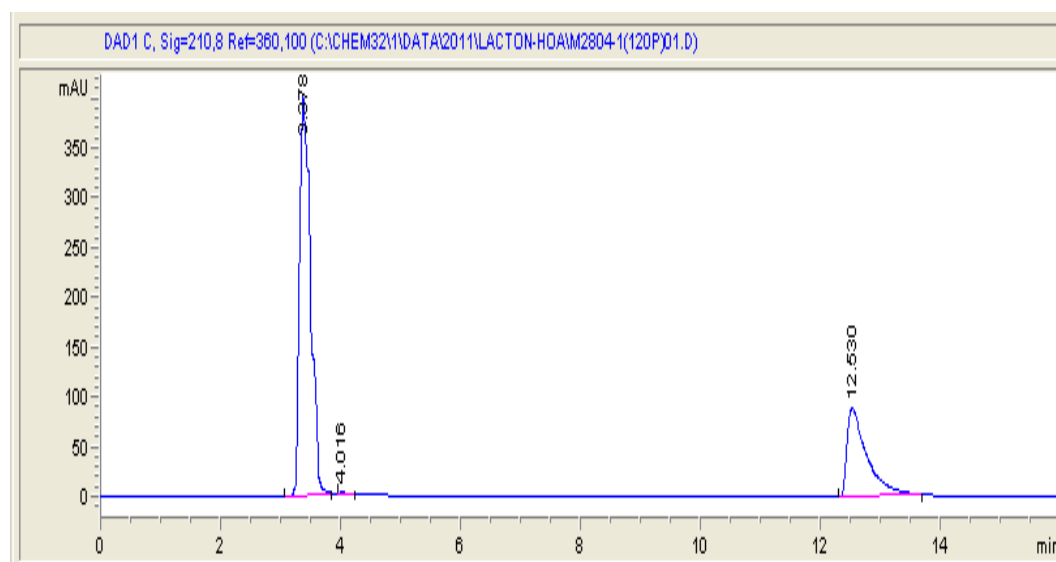
Với trường hợp pH = 7, trong thời gian tiến hành phản ứng, bằng cảm quan cho thấy dung dịch chỉ cho màu vàng nhạt, không xuất hiện kết tủa. Cô cạn sản phẩm phản ứng thu được dịch đặc có màu vàng nâu. Kết quả phân tích bằng phương pháp HPLC (hình 3.35) cho thấy, trên sắc ký đồ HPLC xuất hiện một peak sắc nét cùng nhiều peak có cường độ nhỏ. Trong đó, peak sắc nét ứng với thời gian lưu 3,360 phút là của natri ascorbat (hình 3.36) peak ứng với thời gian lưu 3,079 là của Me-2KLG dư (hình 3.37) và peak ứng với thời gian lưu 12,638 là của NaOH dư. Hiệu suất phản ứng theo natri ascorbat đạt 88,06%. Có một số peak đặc trưng cho sự có mặt của các sản phẩm phụ của phản ứng. Tuy nhiên, do thời gian có hạn nên chúng tôi không tiến hành định tính các chất này.



Hình 3.36. Sắc ký đồ HPLC của natri ascorbat đối chứng ở 3,3 phút



Hình 3.37. Sắc ký đồ HPLC của nguyên liệu Me-2KLG ở 3,1 phút

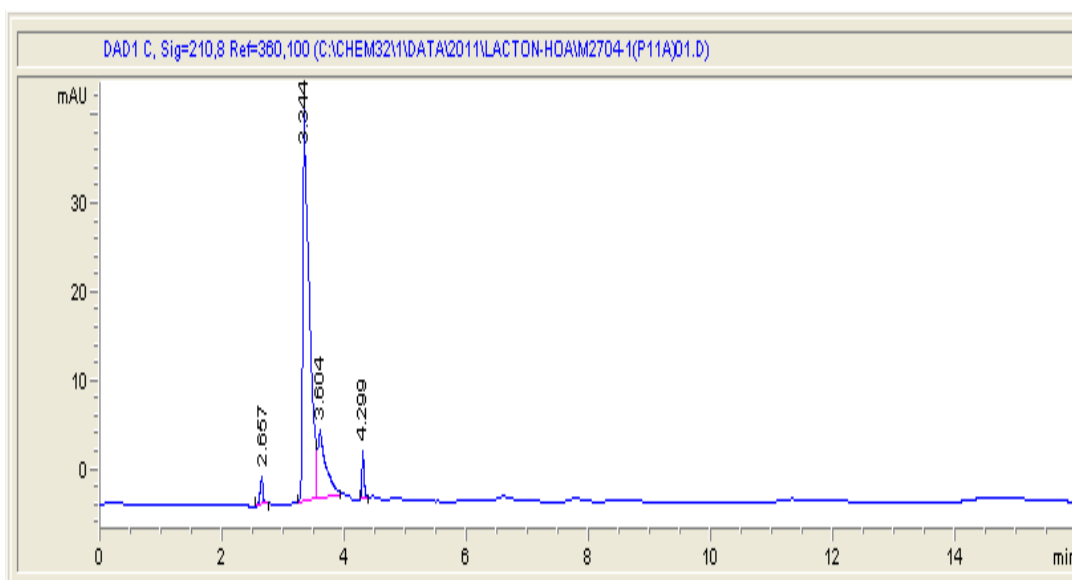


Hình 3.38. Sắc ký đồ HPLC của sản phẩm lacton hóa với pH = 9

Với pH = 9, bằng cảm quan cho thấy kết tủa bắt đầu xuất hiện với lượng nhỏ, dung dịch có màu vàng nhạt. Trong quá trình phản ứng màu của dung dịch đậm dần. Kết thúc phản ứng, dung dịch thu được có màu đậm hơn so với khi thực hiện phản ứng ở pH = 7. Sản phẩm thu được sau quá trình phản ứng đem cô quay thu được kết tủa màu vàng. Kết quả phân tích sản phẩm bằng phương pháp HPLC (hình 3.38) cho thấy peak của Me-2KLG hoàn toàn không xuất hiện chứng tỏ Me-2KLG đã được chuyển hóa hết. Ngoài peak của sản phẩm natri ascorbat và NaOH dư, chỉ xuất hiện

một peak sản phẩm phụ với lượng rất ít (peak ở thời gian lưu là 4,016). Hiệu suất phản ứng theo natri ascorbat đạt 99,48%.

Sau khi điều chỉnh pH của phản ứng đạt tới pH = 11, bằng cảm quan cho thấy kết tủa bắt đầu xuất hiện, dung dịch có màu vàng đậm. Trong quá trình phản ứng màu của dung dịch đậm dần. Hỗn hợp sản phẩm kết tủa, sau khi cô quay có màu vàng. Kết quả phân tích sản phẩm bằng phương pháp HPLC (hình 3.39) cho thấy Me-2KLG chuyển hoá hết, không còn NaOH dư nhưng số lượng sản phẩm phụ nhiều (3 peak ở các thời gian lưu là 2,657; 3,604; 4,299). Hiệu suất phản ứng theo natri ascorbat đạt 77,63%.

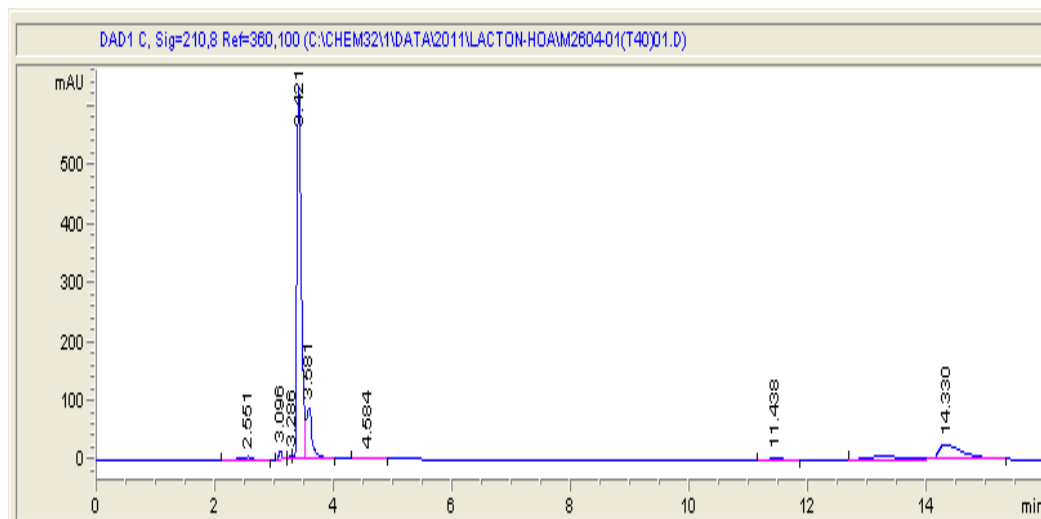


Hình 3.39. Sắc ký đồ HPLC của sản phẩm lacton hóa ở pH = 11

Như vậy, kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới quá trình lacton hoá Me-2KLG cho thấy, môi trường base trung bình (pH = 9) là thích hợp cho phản ứng này. Ở môi trường trung tính (pH = 7), hiệu suất phản ứng không cao (88,06%) và trong sản phẩm chứa nhiều sản phẩm phụ. Môi trường base mạnh (pH = 11) cũng không phù hợp cho phản ứng vì sinh ra nhiều sản phẩm phụ dẫn đến hiệu suất sản phẩm natri ascorbat thấp (77,63%). Có thể kết luận pH phù hợp cho phản ứng lacton hoá Me-2KLG là 9. Ở pH này hiệu suất phản ứng theo natri ascorbat cao, đạt 99,48%.

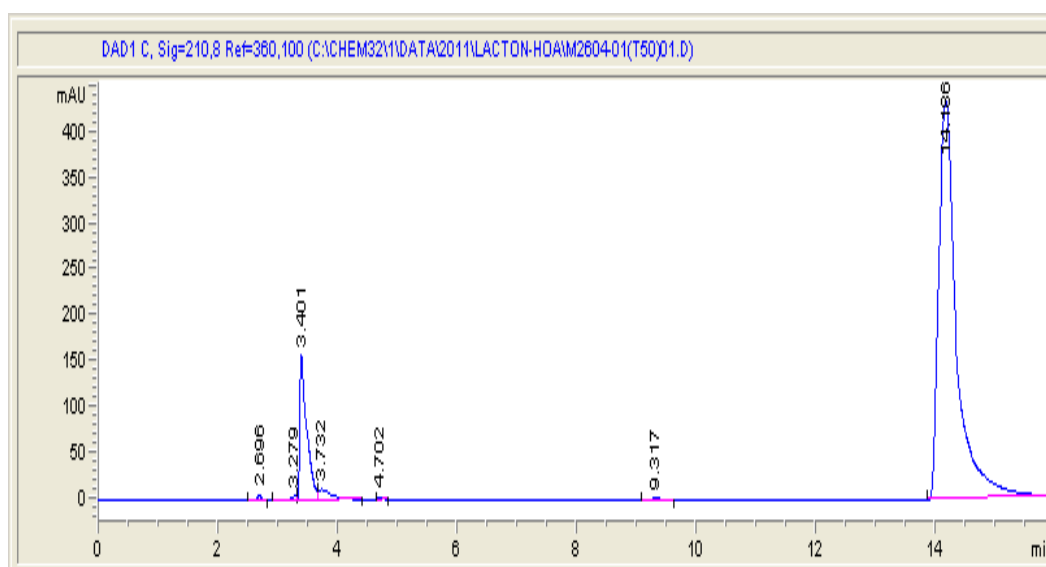
3.4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình lacton hoá Me-2KLG được khảo sát ở thời gian phản ứng 2 giờ, pH = 9, nhiệt độ thay đổi từ 40°C đến 65°C.



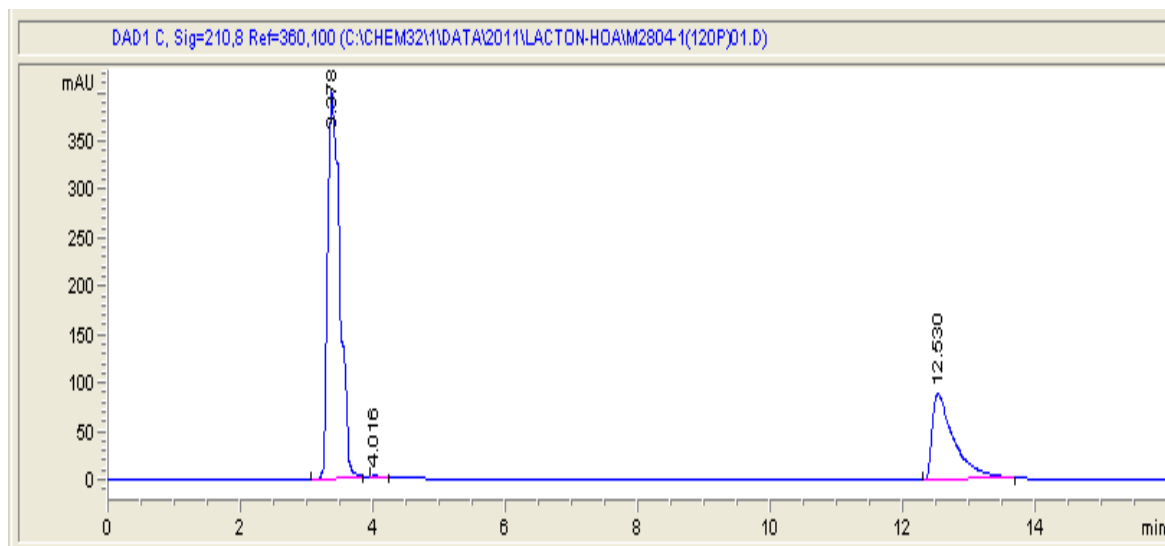
Hình 3.40. Sắc ký đồ HPLC của sản phẩm lacton hóa ở nhiệt độ 40°C

Với nhiệt độ 40°C, dung dịch sản phẩm có màu vàng nhạt, không thấy xuất hiện kết tủa. Cô quay dung dịch thu được sản phẩm là chất rắn. Kết quả phân tích HPLC (hình 3.40) của chất rắn cho thấy NaOH và Me-2KLG còn dư với lượng nhỏ đồng thời trong sản phẩm thu được có chứa nhiều sản phẩm phụ. Hiệu suất phản ứng theo natri ascorbat đạt 61,67%.



Hình 3.41. Sắc ký đồ HPLC của sản phẩm lacton hóa ở nhiệt độ 50°C

Với nhiệt độ 50°C, dung dịch sản phẩm có màu vàng, có xuất hiện kết tủa. Cô quay dung dịch thu sản phẩm là chất rắn có màu vàng. Kết quả phân tích HPLC (hình 3.41) của sản phẩm cho thấy NaOH dư nhiều, đồng thời có nhiều sản phẩm phụ. Hiệu suất phản ứng theo natri ascorbat đạt 80,34%.



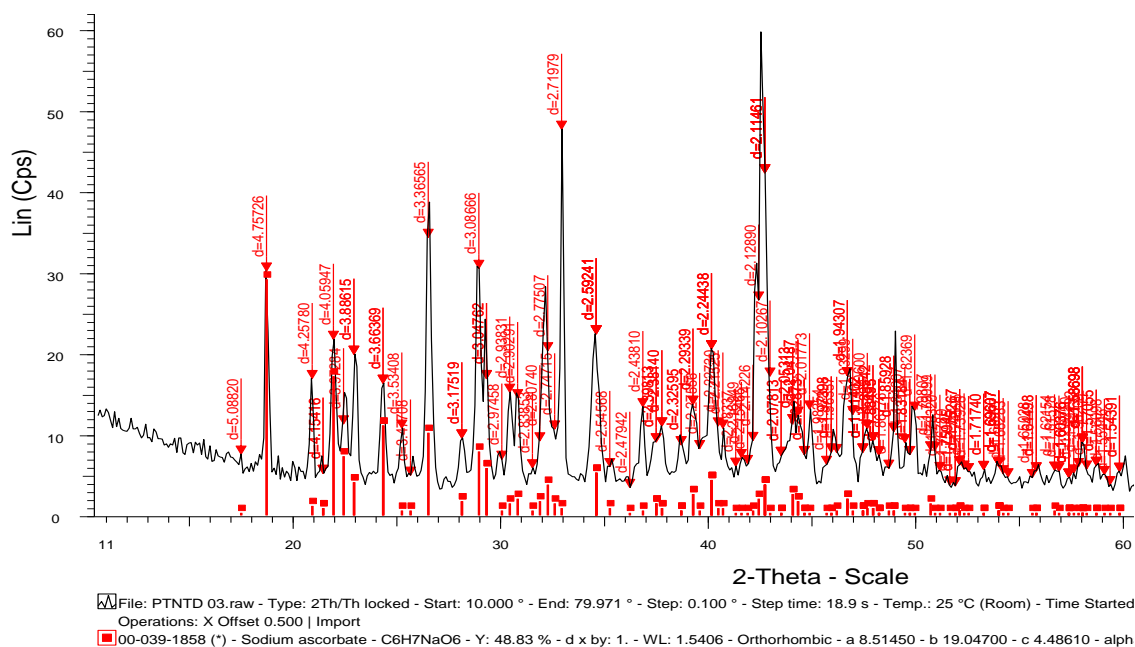
Hình 3.42. Sắc ký đồ HPLC của sản phẩm lacton hóa ở nhiệt độ 65°C

Với nhiệt độ 65°C, sản phẩm có màu vàng đục, xuất hiện nhiều kết tủa. Cô quay hỗn hợp thu được chất rắn màu vàng. Kết quả phân tích HPLC (hình 3.42) của chất rắn cho thấy sản phẩm thu được còn chứa NaOH dư nhưng có rất ít sản phẩm phụ. Hiệu suất phản ứng theo natri ascorbat đạt 99,48%.

Như vậy, nhiệt độ phản ứng có ảnh hưởng khá lớn đến quá trình lacton hoá của Me-2KLG. Ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ hồi lưu của dung môi (65°C), sản phẩm thu được có chứa nhiều tạp chất, hiệu suất của phản ứng tính theo natri ascorbat thấp (61,67% ở 40°C). Như vậy, nhiệt độ hồi lưu là phù hợp đối với phản ứng này. Ở nhiệt độ đó, hiệu suất phản ứng tính theo natri ascorbat cao (99,48%).

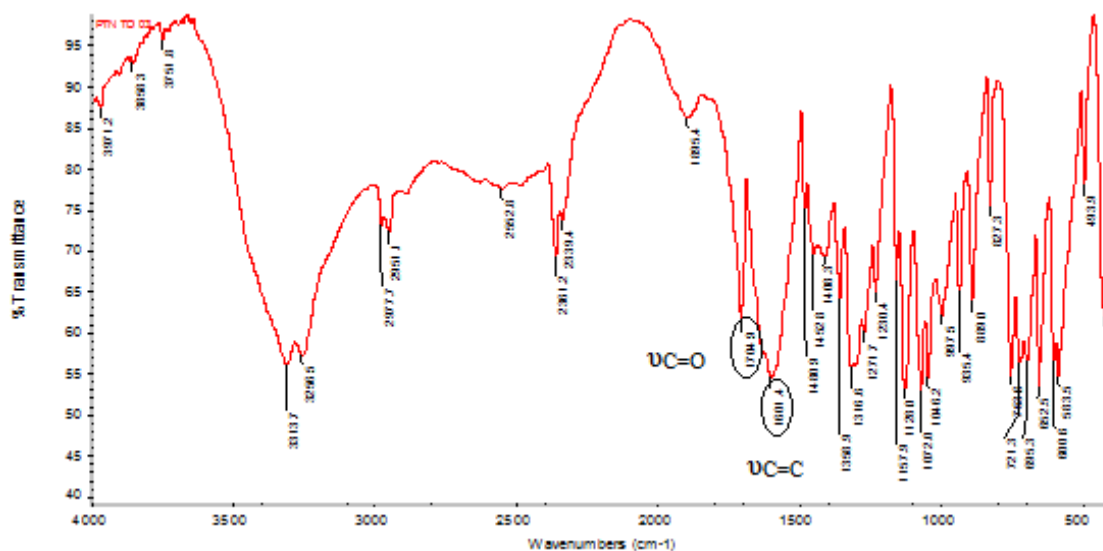
3.4.3. Phân tích cấu trúc sản phẩm natri ascorbat

Tinh thể chất rắn thu được sau khi kết tinh hỗn hợp sản phẩm của quá trình lacton được phân tích cấu trúc bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X, phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân.



Hình 3.43. Giải đồ nhiễu xạ tia X của sản phẩm natri ascorbat

Giải đồ nhiễu xạ tia X của sản phẩm thu được (hình 3.43) gần như trùng khớp với giải đồ chuẩn của natri ascorbat cấu trúc tinh thể orthorhombic. Như vậy, có thể nói sản phẩm thu được từ quá trình lacton hóa methyl 2-keto-L-gulonate là natri ascorbat.

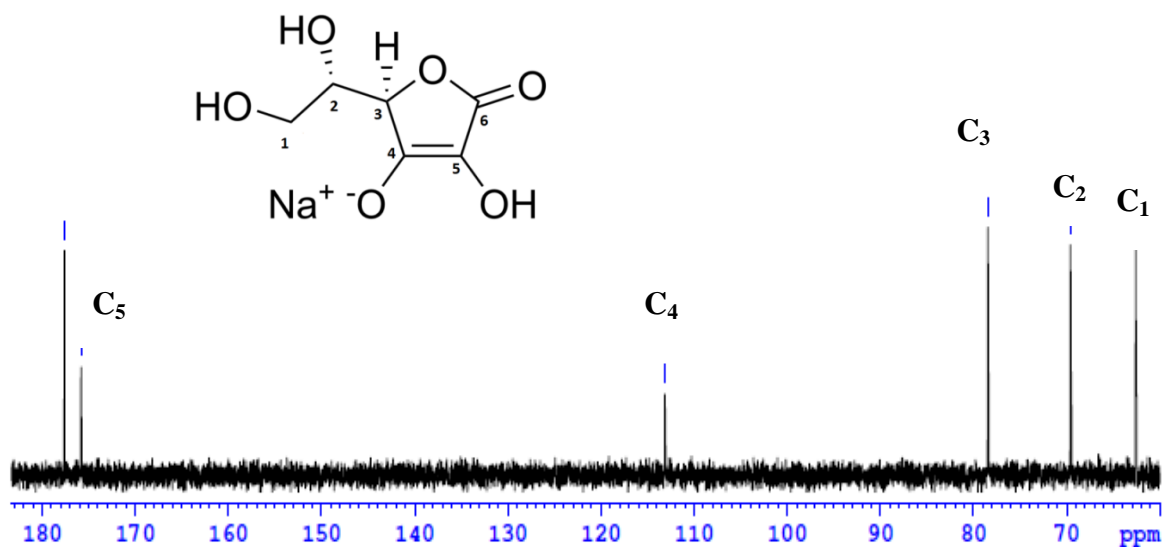


Hình 3.44. Phổ hồng ngoại của sản phẩm natri ascorbat

Phổ IR của chất rắn tổng hợp được (hình 3.44) xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho các nhóm chức trong phân tử natri ascorbat. Đặc biệt là:

Nhóm C=O lacton: $\nu_{C=O} = 1704.9 \text{ cm}^{-1}$

Nhóm C=C liên hợp với ester: $\nu_{C=C} = 1601.4 \text{ cm}^{-1}$



Hình 3.45. Phổ ^{13}C -NMR của sản phẩm natri ascorbat

Trên phổ ^{13}C -NMR của sản phẩm natri ascorbat (hình 3.45) xuất hiện 6 peak ứng với độ dịch chuyển hóa học khác nhau đặc trưng cho 6 nguyên tử carbon trong natri ascorbat (bảng 3.9).

Bảng 3.9. Vị trí các nguyên tử C tương ứng với các độ chuyển dịch hóa học khác nhau

δ (ppm)	62,595	69,603	78,431	113,108	175,777	177,568
Vị trí	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆

Như vậy, các kết quả thu được cho phép khẳng định sản phẩm thu được sau quá trình lacton hóa methyl 2-keto-L-gulonate là muối natri ascorbat.

3.5. TINH CHẾ VITAMIN C VÀ ĐÁNH GIÁ ĐỘ TINH KHIẾT CỦA SẢN PHẨM

3.5.1. Acid hoá muối natri ascorbat thành acid ascorbic

Sản phẩm natri ascorbat tổng hợp được từ quá trình lacton hoá được tiến hành acid hoá bằng nhựa trao đổi ion nhằm thu được acid ascorbic thô. Hiệu suất quá trình acid hoá được đánh giá nhờ phương pháp quang phổ kế. Hàm lượng Na^+ trong các mẫu phân tích thu được từ phương pháp quang phổ kế được thống kê ở bảng 3.10.

Bảng 3.10. Kết quả phân tích hàm lượng Na^+ bằng phương pháp quang phổ kế

Hàm lượng Na^+ (mg/l)			
Natri ascorbat (đối chứng)	Natri ascorbat (tổng hợp)	Sản phẩm sau trao đổi lần 1	Sản phẩm sau trao đổi lần 2
45,3	93,4	9,7	< 0,5

Kết quả phân tích trên cho thấy, lượng Na^+ trong mẫu natri ascorbat tổng hợp được nhiều hơn so với mẫu natri ascorbat thương mại. Điều này có thể được giải thích là do natri ascorbat tổng hợp được còn bị lẫn NaOH dư sau quá trình lacton. Sau quá trình trao đổi ion lần 1, hàm lượng Na trong sản phẩm thu được đã giảm đi đáng kể (từ 93,4 mg/l xuống còn 9,7 mg/l). Điều này chứng tỏ NaOH đã bị loại và ion Na^+ trong natri ascorbat đã trao đổi với ion H^+ có trong nhựa trao đổi, quá trình acid hoá đã diễn ra. Để quá trình trao đổi được triệt để, dung dịch sản phẩm sau trao đổi lần 1 được cho chảy qua nhựa trao đổi ion lần 2. Lần này, sản phẩm thu được có hàm lượng Na^+ dưới 0,5 mg/l. Điều này chứng tỏ hầu hết natri ascorbat đã được chuyển hóa thành acid ascorbic.

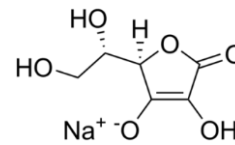
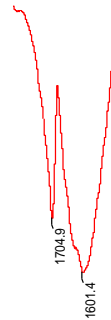
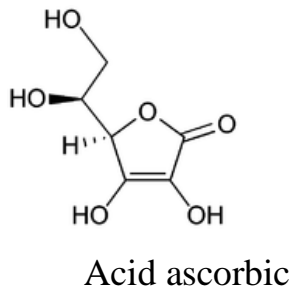
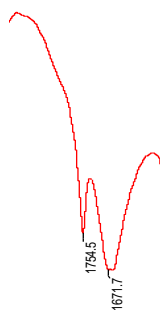
3.5.2. Tinh chế và kết tinh acid ascorbic

Như kết quả ở trên, sản phẩm thu được sau quá trình acid hóa gần như không còn chứa ion Na^+ . Sau đó tiến hành loại màu dung dịch sản phẩm bằng than hoạt tính. Tiếp theo, dung dịch thu được sau khi loại màu được kết tinh lại, sấy ở nhiệt độ khoảng 40°C , không có không khí ẩm, trong thời gian 24 giờ.

3.5.3. Đánh giá chất lượng sản phẩm acid ascorbic

3.5.3.1. Phân tích cấu trúc acid ascorbic

Trên giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu acid ascorbic (hình 3.46) xuất hiện các peak sắc nhọn và rõ nét. Giản đồ của acid ascorbic tổng hợp được gần như trùng khớp với giản đồ chuẩn của acid ascorbic.



Nhóm C=O lacton vòng 5 cạnh:

$$\nu_{\text{C=O}} = 1754 \text{ cm}^{-1}$$

Nhóm C=C liên hợp với ester:

$$\nu_{\text{C=C}} = 1671,7 \text{ cm}^{-1}$$

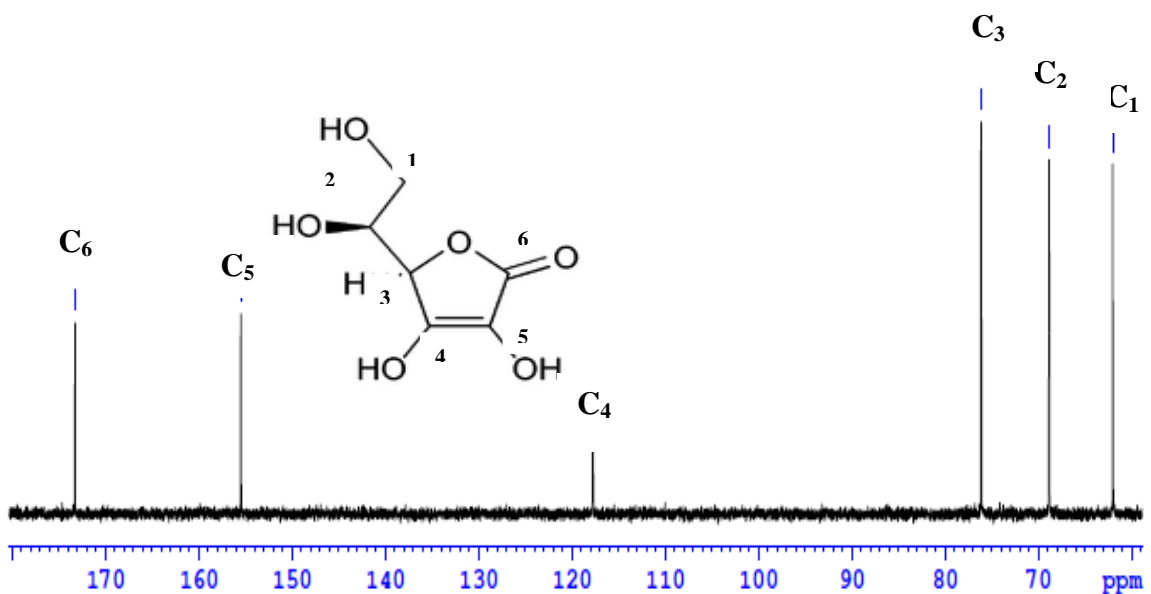
Nhóm C=O lacton vòng 5 cạnh:

$$\nu_{\text{C=O}} = 1704,9 \text{ cm}^{-1}$$

Nhóm C=C liên hợp với ester:

$$\nu_{\text{C=C}} = 1601,4 \text{ cm}^{-1}$$

Do tạo thành muối natri, nhóm –OH chuyển thành –O⁻ cho điện tử vào hệ liên hợp –C=C–C=O mạnh hơn. Do đó với natri ascorbat, C=O và C=C hấp thụ ở số sóng nhỏ hơn so với acid ascorbic (giảm khoảng 50-70 cm⁻¹). Điều này chứng tỏ ở giai đoạn cuối của quá trình tổng hợp, muối natri ascorbat đã được chuyển thành dạng acid ascorbic.



Hình 3.48. Phổ ¹³C-NMR của acid ascorbic

Phổ ^{13}C -NMR của mẫu acid ascorbic thành phẩm (hình 3.48) xuất hiện 6 peak ở các độ dịch chuyển hóa học khác nhau ứng với 6 nguyên tử C trong phân tử acid ascorbic. Kết quả cụ thể được thống kê ở bảng 3.11.

Bảng 3.11. Độ chuyển dịch hóa học của các nguyên tử C

δ (ppm)	173,244	155,510	117,785	76,173	68,889	62,052
Vị trí	C ₆	C ₄	C ₅	C ₃	C ₂	C ₁

3.5.3.2. Đánh giá chất lượng acid ascorbic

Mẫu acid ascorbic tổng hợp được đã được kiểm nghiệm tại Trung tâm kiểm nghiệm Hà Nội được đánh giá theo tiêu chuẩn kiểm nghiệm sản phẩm của Dược điển Anh (Ph Eur Monograph 0253).

Kết quả trong bảng 3.12 cho thấy acid ascorbic đạt yêu cầu chất lượng các chỉ tiêu thử theo BP 2008.

Bảng 3.12. Kết quả kiểm nghiệm mẫu acid ascorbic theo Dược điển Anh

ST T	Chỉ tiêu và tiêu chuẩn áp dụng	Kết quả	Yêu cầu
1	Tính chất	Đạt	Tinh thể không màu hay bột kết tinh trắng hoặc gần như trắng, bị biến màu khi tiếp xúc với không khí, ánh sáng và ẩm; dễ tan trong nước, tan trong ethanol 96%; chảy ở khoảng 190°C đồng thời phân hủy
2	Định tính (nhóm II: A, C, D): A. Đo độ hấp thụ tử ngoại C. Đo pH D. Phản ứng hóa học	Đúng (557,2) Đúng Đúng	A (1%, 1cm) ở 243 nm nằm trong khoảng 545 đến 585 pH từ 2,1 đến 2,6 Chế phẩm phải có phản ứng của acid ascorbic
3	Độ trong và màu sắc	Đạt	Phải đạt qui định
4	Acid oxalic	Đạt	Không được quá 0,3%
5	Tro sulfat	Đạt (0,03)	Không được quá 0,1%
6	Kim loại nặng	Đạt	Không được quá 10 ppm
7	Góc quay cực riêng	Đạt (+21,1°)	Từ +20,5° đến +21,5°
8	Định lượng	Đạt (100,2%)	Hàm lượng acid ascorbic trong chế phẩm phải đạt từ 99,0% đến 100,5% tính theo chế phẩm đã làm khô
9	Giới hạn Fe	Đạt	Không quá 2,0 ppm
10	Giới hạn Cu	Đạt	Không quá 5,0 ppm

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được xúc tác carbon sulfonat hóa từ mùn cưa, có diện tích bề mặt riêng lớn ($197 \text{ m}^2/\text{g}$), ứng dụng trong phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol, cho hiệu suất phản ứng cao tương đương (hiệu suất sản phẩm đạt 93,3%) xúc tác thương mại Amberlyst-15 (hiệu suất sản phẩm đạt 96,0%). Kết quả này góp phần tạo ra các hệ xúc tác mới có hoạt tính cao cho các phản ứng sử dụng xúc tác acid nói chung và phản ứng ester hóa 2-KLGA nói riêng.

2. Đã tổng hợp được xúc tác zirconi sulfat hóa, từ hóa chất tinh khiết và từ tinh quặng zircon Việt Nam, có đặc trưng tính chất tương đương nhau và có hoạt tính cao cho phản ứng ester hóa 2-KLGA với methanol (hiệu suất sản phẩm đạt 99,9%). Kết quả này mở ra hướng ứng dụng của xúc tác được điều chế từ nguồn nguyên liệu sẵn có trong nước, hứa hẹn có giá thành cạnh tranh.

3. Nghiên cứu một cách hệ thống và đã xác định được điều kiện thích hợp để tổng hợp xúc tác dị đa acid trên cơ sở acid 12-phosphotungstic dùng cho phản ứng ester hóa giữa 2-KLGA với methanol là xúc tác $\text{K}_{2,25}\text{H}_{0,75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, ở các điều kiện: nhiệt độ phản ứng trao đổi ion 50°C , tốc độ nhỏ giọt $0,6 \text{ ml/phút}$, tốc độ khuấy 600 vòng/phút .

4. Đã sử dụng các phương pháp vật lý hiện đại như: TGA-DTA, AAS, BET, XRD, IR, TEM, SEM-EDX, TPD- NH_3 , hấp phụ NH_3 để đặc trưng tính chất của các xúc tác tổng hợp được.

5. Khảo sát và lựa chọn được các điều kiện thích hợp cho phản ứng ester hóa giữa acid 2-KLGA với methanol trên xúc tác $\text{K}_{2,25}\text{H}_{0,75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ là tỷ lệ tâm XT/NL = 0,0408, tỷ lệ 2-KLGA/methanol = 1/24 (mol/mol), nhiệt độ phản ứng 65°C , tốc độ khuấy 500 vòng/phút .

6. Đã xác định được các điều kiện thích hợp của quá trình chuyển hóa methyl 2-keto-L-gulonate thành vitamin C: giai đoạn lacton hóa methyl 2-keto-L-gulonate tiến hành ở nhiệt độ 65°C, trong 2 giờ, pH = 9; giai đoạn acid hóa natri ascorbate sử dụng nhựa trao đổi ion H⁺; giai đoạn tinh chế sử dụng than hoạt tính để loại màu và sau đó kết tinh, sấy ở 40°C trong 24 giờ để thu được sản phẩm vitamin C.

NHỮNG ĐỊNH HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

Nghiên cứu nâng cao tính bền hoạt tính của các xúc tác trên cơ sở carbon sulfonat hóa và zirconium sulfat hóa trong các phản ứng ester hóa nói riêng và mở rộng các ứng dụng của chúng trong các phản ứng sử dụng xúc tác acid dị thể nói chung.

CÁC ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Luận án đã nghiên cứu một cách hệ thống các điều kiện thích hợp để tổng hợp xúc tác dị đa acid trên cơ sở acid 12-phosphotungstic và tổng hợp được xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}PW_{12}O_{40}$, có hoạt tính cao trong phản ứng ester hóa acid 2-keto-L-gulonic với methanol.

2. Đã nghiên cứu phản ứng ester hóa acid 2-keto-L-gulonic trên các xúc tác siêu acid dị thể, đặc biệt là nghiên cứu một cách hệ thống trên xúc tác $K_{2,25}H_{0,75}PW_{12}O_{40}$. Các kết quả nghiên cứu đã được đăng tải trên tạp chí chuyên ngành quốc tế, thuộc hệ thống SCIE và được cấp bằng Độc quyền giải pháp hữu ích của Cục sở Hữu trí tuệ Việt Nam.

3. Đã nghiên cứu tổng hợp vitamin C một cách bài bản và hệ thống từ khâu chuẩn bị nguyên liệu, phản ứng, tinh chế sản phẩm đến khâu đánh giá chất lượng sản phẩm.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

1. Vũ Thị Thu Hà, Phạm Minh Tứ, Nguyễn Thị Tuyết Mai, Trần Bình Trọng, Dương Quang Thắng, **Bạch Thị Tâm**, (2011). Nghiên cứu phản ứng ester hóa acid 2-keto-L-gulonic trên xúc tác dị thể $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. *Tạp chí Hóa học*, 49(5AB), 276-279.
2. **Bạch Thị Tâm**, Nguyễn Thị Tuyết Mai, Phạm Minh Tứ, Vũ Thị Thu Hà, (2012). Nghiên cứu công nghệ “xanh” sản xuất vitamin C từ acid 2-keto-L-gulonic. *Tạp chí Hóa học*, 50(5A), 297-300.
3. Phạm Minh Tứ, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Tuyết Mai, Trần Bình Trọng, **Bạch Thị Tâm**, Vũ Thị Thuận, (2012). Nghiên cứu tổng hợp vitamin C từ sorbitol – I. Quy trình hoàn thiện quy mô phòng thí nghiệm. *Tạp chí Hóa học ứng dụng*, 3(13), 1-3.
4. **Bạch Thị Tâm**, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Tuyết Mai, Phạm Minh Tứ, Trần Bình Trọng, (2012). Nghiên cứu sản xuất vitamin C từ sorbitol – II. Đánh giá chất lượng sản phẩm. *Tạp chí Hóa học ứng dụng*, 4(14), 15-18.
5. Vũ Thị Thu Hà, Nadine Essayem, Nguyễn Thị Thúy Hà, Nguyễn Thị Tuyết Mai, Phạm Minh Tứ, **Bạch Thị Tâm**, Đỗ Mạnh Hùng, (2012). Vai trò của xúc tác dị thể trong phát triển hóa học xanh – I. Các quá trình ester hóa sử dụng xúc tác acid rắn. *Tạp chí Công nghiệp Hóa chất*, 7, 41-45.
6. Thu Ha Vu Thi, Hang Thi Au, Tuyen Mai Thi Nguyen, Minh Tu Pham, **Tam Thi Bach** and Hong Nhan Nong, (2013). Esterification of 2-keto-L-gulonic acid catalyzed by a solid heteropoly acid. *Catalysis Science & Technology*, 3, 699-705.
7. Bằng độc quyền giải pháp hữu ích. Số 1062. Tên sáng chế: Phương pháp sản xuất liên tục methyl 2-keto-L-gulonate trên xúc tác dị thể đa acid. Tác giả: Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Thị Tuyết Mai, Trần Bình Trọng, Phạm Minh Tứ, **Bạch Thị Tâm**. Quyết định số 28335/QĐ-SHTT, ngày 27.05.2013.

8. Vũ Thị Thu Hà, Bùi Ngọc Quỳnh, Nadine Essayem, **Bạch Thị Tâm**, (2015). Nghiên cứu tổng hợp xúc tác dị đa acid cho phản ứng ester hóa acid 2-keto-L-gulonic. *Tạp chí xúc tác – hấp phụ*, 3, 20-25.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Food Standards Agency (UK), Retrieved 2007-02-19.
2. **Giovanno J.J. (2007)**. A new plant gene in the pathway to vitamin C. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104, 9109–9110.
3. **U.S. Patent**, 6573400 (2003).
4. **Milton K. (2003)**. Micronutrient intakes of wild primates: are humans different. *Comp. Biochem. Physiol. a Mol. Integr. Physiol*, 136(1), 47-59.
5. **Linus Pauling (1970)**. Evolution and the need for ascorbic acid. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 67(4), 1643–8. PMID5275366.
6. **Linus Pauling (2004)**. Researchers Claim RDA For Vitamin C is Flawed. PR Newswire. 6 July 2004. Retrieved on 2007-02-20.
7. **Sebastian J. P., Arie K., Yaohui W. et al (2003)**. Vitamin C as an Antioxidant: Evaluation of Its Role in Disease Prevention. *Journal of the American College of Nutrition*, 22(1), 18-35.
8. **Cavani F. (1998)**. Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties. *Catalysis Today*, 41, 73-86.
9. **U.S. Patent**, 5744634, (1998).
10. **U.S. Patent**, 4877735, (1989).
11. **Lana Amine Nassif (1997)**. *The production Of 2-keto-L-gulonic Acid by Different Gluconobacter Strains*, Master of science. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University.
12. **U.S. Patent**, 4935359, (1990).
13. **Zhang Yang, Ma Li, Yang Jichu (2004)**. Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation-exchange resins. *Reactive & Functional Polymers*, 61(1), 101-114.
14. **Ma Li, Zhang Yang, Yang Jichu (2005)**. Purification of lactic acid by heterogeneous catalytic distillation using ion-exchange resins. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 13(1), 24-31.
15. **Harmer M.A., Sun Q. (2000)**. Solid acid catalysis using ion-exchange resins. *Applied Catalysis A- General*, 221(1/2), 45-62.
16. **Alime (2007)**. Liquid-phase esterification of acetic acid with isobutanol

- catalyzed by ion-exchange resin. *Reactive & Functional Polymers*, 67 (12),1458-1464.
17. **Joachim Veiets (1998)**. *Process for Producing 2-keto-L-gulonic Acid Ester* [P]. US, 5744634, 04-28.
 18. **Andeas Böttcher, Wolfram Burst (2003)**. *Preparation of 2-keto-L-gulonic Esters* [P]. US, 6573400, 01-03.
 19. **Wang Q.G. (2002)**. Study on the methylgulonate by ion exchange resin catalyst. *Hebei Chemical Engineering and Industry*, (2), 16-19 (in Chinese).
 20. **Bhaskar K.A., Steven T.P. (2002)**. *Process for the Preparation of Ascorbic Acid* [P]. US, 6476239,01-05.
 21. **Oklobdzija M. (1999)**. *Method for Producing Ascorbate* [P]. WO, 9903853, 01-28.
 22. **Tang Qinghai (2003)**. Studies on Esterification and Conversion Technology of Gulonic Acid [D]. *School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin, (in Chinese)*.
 23. **Xiao Yan Liu, Miao Huang, Hai Long Ma et al (2010)**. Preparation of a Carbon Based Solid Acid Catalyst by Sulfonating Activated Carbon in a Chemical Reduction Process, *Molecules*, 15, 7188-7196.
 24. **Masaaki Kitano, Keisuke Arai, Atsushi Kodama et al (2009)**. Preparation of a Sulfonated Porous Carbon Catalyst with High Specific Surface Area, *Catal Lett*, 131, 242–249.
 25. **Feng Peng, Lei Zhang, Hongguan Wang et al (2005)**. Sulfonated carbon nanotubes as a strong protomic acid catalyst, *Letters to the Editor/ Carbon*, 43, 2397-2429.
 26. **Xunhua Mo, Edgar Lotero, Changqing Lu et al (2008)**. A Novel Sulfonated Carbon Composite Solid Acid Catalyst for Biodiesel Synthesis, *Catal Lett*, 123, 1–6.
 27. **Titantian Li, Zhilong Li, Wei Li et al (2013)**. Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol, *Bioresource Technology*, 133, 618-621.
 28. **Win Win Mar and Somsook E. (2012)**. Sulfonic functionalized Carbon catalyst for esterification of high free fatty acid, *Procedia Engineering*, 32, 212-218.

29. **Atsushi Takagaki, Masakazu Toda, Mai Okamura et al (2006).** Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid, *Catalysis Today*, 116, 157- 161
30. **Coma A., Fornes V., Juan-Rajadell M.I. et al (1994).** Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of ZrO₂/SO₄²⁻ superacid catalysts. *Appl.Catal., A: General*, 116, 151-156.
31. **Teterycz H., Klimkiewicz R., Laniecki M. (2003).** The role of Lewis acidic centers in stabilized zirconium dioxide. *Appl.Catal., A: General* 249, 313 - 326.
32. **Tichit D., Hami D.E., Figueas F. (1996).** Preparation and anion exchange properties of zirconia. *Appl. Catal., A: General*, 145, 195-210
33. **Ertl G., Knozinger H., Weikamp J. (1997).** *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley – VCH, Weinheim, 5, 2184.
34. **Yori J.C., Pareta J.M. (1996).** n - butane isomerization on metal promoted sulfated zirconia. *Appl. Catal., A: General*, 147, 145-157.
35. **Kazushi Arata (1996).** Preparation of superacids by metal oxides for reaction of butanes and pentanes. *Appl.Catal., A: General*, 146, 332.
36. **Jing Qui Li, Farcasu D. (1995).** Preparation of sulfated zirconia catalysts with improved control of sulfur content, *Appl. Catal., A: General*, 128, 97-105.
37. **Dalip Kumar, Braja Gopal Mishra (2006).** Sulfated zirconia and phosphotungstic acid catalyzed synthesis of some biologically potent heterocyclic compounds. *Bulletin of Catalysis Society of India*, 5, 121-127.
38. **Teterycz H., Klimkiewicz R., Laniecki M. (2003).** The role of Lewis acidic centers in stabilized zirconium dioxide. *Appl.Catal., A: General*, 249, 313-326.
39. **Bhorodwaj S.K., Dutta D.K. (2011).** Activated Clay Supported Heteropoly Acid Catalysts for Esterification of Acetic Acid with Butanol. *Applied Clay Science*, 53(2), 347-352.
40. **Pizzio L.R., Blanco M.N. (2003).** Isoamyl Acetate Production Catalyzed by H₃PW₁₂O₄₀ on Their Partially Substituted Cs or K Salts. *Applied Catalysis A: General*, 255(2), 265-277.
41. **Izumi Y., Hasebe R. and Urabe K. (1983).** Catalysis by Heterogeneous Supported Heteropoly Acid. *Journal of Catalysis*, 84(2), 402.

42. **Haber J. , Pamin K., Matachowski L. et al (2002).** Potassium and Silver Salts of Tungstophosphoric Acid as Catalysts in Dehydration of Ethanol and Hydration of Ethylene. *Journal of Catalysis*, 207(2), 296-306.
43. **Alhanash A., Kozhevnikova E.F. and Kozhevnikov I.V. (2010).** Gas-Phase Dehydration of Glycerol to Acrolein Catalysed by Caesium Heteropoly Salt. *Applied Catalysis A*, 378(1), 11-18.
44. **Misono M. (2009).** Recent Progress in the Practical Applications of Heteropoly Acid and Perovskite Catalysts: Catalytic Technology for the Sustainable Society. *Catalysis Today*, 144(3,4), 2009, 285-291.
45. **Yang W., Billy J., Taarit Y.B. et al (2002).** H₃PW₁₂O₄₀ Supported on Cs Modified Mesoporous Silica: Catalytic Activity in n-Butane Isomerisation and *in Situ* FTIR Study: Comparison with Microporous Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀. *Catalysis Today*, 73(1,2), 153-165.
46. **Sepúlveda J.H., Yori J.C., Vera C.R. (2005).** Repeated Use of Supported H₃PW₁₂O₄₀ Catalysts in the Liquid Phase Esterification of Acetic Acid with Butanol. *Applied Catalysis A: General*, 288(1), 18-24.
47. **Misono M. (2005).** A View on the Future of Mixed Oxide Catalysts: The Case of Heteropolyacids (Polyoxometalates) and Perovskites. *Catalysis Today*, 100(1,2), 95-100.
48. **Rao K.N., Reddy K.M., Lingaiah N. et al (2006).** Structure and Reactivity of Zirconium Oxide Supported Ammonium Salt of 12-Molybdophosphoric Acid Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 300(2), 139-146.
49. **Kuang W., Rives A., Fournier M. et al (2003).** Structure and Reactivity of Silica Supported 12-Tungstophosphoric Acid. *Applied Catalysis A: General*, 250(2), 221-229.
50. **Okuhara T., Mizuno N. and Misono M. (1996).** Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. *Advances in Catalysis*, 41, 113.
51. **Kozhevnikov V., Matveev K.I. (1983).** Homogeneous Catalysts Based on Heteropoly Acids. *Applied Catalysis A: General*, 5(2), 135.
52. **Kharat N., Pendleton Ph., Badalyan A. et al (2006).** Oxidation of Aldehydes Using Silica Supported Co(II) Substituted Heteropolyacid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 175(2), 139-146.
53. **Bachiller-Baeza, Anderson J.A. (2004).** FTIR and Reaction Studies of the Acylation of Anisole with Acetic Anhydride over Supported HPA Catalysts. *Journal of Catalysis*, 228(1), 225-233.

54. **López Salinas E., Hernández Cortéz J.G., Schifter I. et al (2000).** Thermal Stability of 12-Tungstophosphoric Acid Supported on Zirconia. *Applied Catalysis A: General*, 193(1), 215-225.
55. **Choi S., Wang Y., Nie Z. et al (2000).** Cs Substituted Tungstophosphoric Acid Salt Supported on Mesoporous Silica. *Catalysis Today*, 55(1), 117-124.
56. **Kim J.H., Shul Y.G., Han H. (2006).** Synthesis of Heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀)/SiO₂ Nanoparticles and Their Catalytic Properties. *Applied Catalysis A: General*, 299(1), 46-51.
57. **Haber J., Pamin K., Matachowski L., Mucha D. (2003).** Catalytic Performance of the Dodecatungstophosphoric Acid on Different Supports. *Applied Catalysis A: General*, 256(1), 141-152.
58. **Soled S., Miseo S., McVicker G. et al (1997).** Preparation of Bulk and Supported Heteropolyacid Salts. *Catalysis Today*, 36(4), 441-450.
59. **Alsalmé A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. (2010).** α -Pinene Isomerisation over Heteropoly Acid Catalysts in the Gas Phase. *Applied Catalysis A*, 390(1,2), 219-224.
60. **Cavani F. (1998).** Heteropolycompound based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties. *Catalysis Today*, 41, 73-86.
61. **Misono M. (1987).** Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten. *Cat. Rev. Sci. Eng*, 29(2,3), 269-321.
62. **Kozhevnikov I.V. (1987).** Advances in Catalysis by Heteropolyacids. *Russ. Chem. Rev*, 56(9), 811-825.
63. **Wu H. (1920).** Contribution to the chemistry of phosphomolybdic acids, phosphotungstic acids and allied substances. *The [Journal of Biological Chemistry](#)*, 43(1), 189.
64. **Kozhevnikov I.V. (1995).** Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine Chemical Synthesis. *Catal. Rev. Sci. Eng*, 37(2), 311-352.
65. **Kozhevnikov I.V., Matveev K.I. (1983).** Homogeneous Catalysts Based on Heteropoly Acids (Review). *Applied Catalysis*, 5, 135-150.
66. **Mizuno M., Misono M. (1998).** Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev*, 98, 199-217.
67. **Pierre Yves Gayraud. (2000).** *Alkylation isobutene butenes en presence de zircone sulfate et d'heteropolyacides en phase liquide et supercritique,*

- These, à l'Institut de recherches sur la catalyse, France.
68. **Marignac M.C. (1864).** Researches on silicotungstic acids. *Ann. Chim. Phys*, 4(3) , 5-76.
 69. **Okuhara T., Mizuno N., Misono M. (1996).** Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. *Advance in Catalysis*, 41, 113.
 70. **Hayashi H., Moffat J.B. (1982).** The properties of heteropoly acids and the conversion of methanol to hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, 77(2), 473.
 71. **Okuhara T., Kasai A., Hayakawa N. et al (1983).** Catalysis by Heteropoly Compounds. VI. The Role of the Bulk Acid Sites in Catalytic Reactions over $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. *Journal of Catalysis*, 83, 121-130.
 72. **Kozhevnikov I.V. (1995).** Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine chemical synthesis. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 37, 311.
 73. **Heravi M., Sadjadi S. (2009).** Recent Developments in Use of Heteropolyacids, Their Salts and Polyoxometalates in Organic Synthesis. *J. Iran. Chem. Soc*, 6(1), 1-54.
 74. **Majid M., Heravi M.M., Mahdiyeh V.F. et al (2013).** Heteropoly acid-catalyzed organic reactions in water: doubly green reactions. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 6(4), 282-300.
 75. **Bamoharram F.F., Heravi M.M. , Roshani M. et al (2006).** Efficient and reusable catalyst for esterification of salicylic acid with aliphatic and benzylic alcohols. *J. Appl. Catal. A: Gen.l*, 302, 42-47.
 76. **Xu L., Yang X., Yu X. et al (2008).** Preparation of mesoporous polyoxometalate–tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid. *Catal. Commun*, 9, 1607-1611.
 77. **Terrones M.G.H. (2011).** Heterogeneous Catalysts Based on $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ Heteropolyacid for Free Fatty Acids Esterification. *Alternative Fuel, Brazil*, 17, 359-378.
 78. **Weihong Zhang, Yan Leng, Pingping Zhao et al (2011).** Heteropolyacid salts of N-methyl-2-pyrrolidonium as highly efficient and reusable catalysts for Prins reactions of styrenes with formalin. *Green Chem.* 13, 832-834.
 79. **Deqing Chu, Li Liu (2011).** Photodegradation of crystal violet using zinc salts of Heteropoly ($\text{Zn}_{3.5}\text{PMO}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$ as the photocatalysis). *Electric Technology and Civil Engineering (ICETCE), China International*

- Conference*, 6750 - 6752.
80. **Tian J., Fang C., Cheng M., Wang X. (2011).** Hydrolysis of Cellulose over $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ($x=1-3$) Heteropoly Acid Catalysts. *Chemical Engineering & Technology*, 34(3), 482–486.
 81. **Jean M.R. Gallo, José M.C. et al (2014).** Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries. *J. Braz. Chemical Society*, 25(12) , 2229-2243.
 82. **Thu Ha Vu Thi, Hang Thi Au, Thuy Ha Thi Nguyen et al (2013).** Esterification of lactic acid by catalytic extractive reaction: An efficient way to produce a biosolvent composition. *Catalysis Letters*, 143(9), 950-956.
 83. **Nguyễn Ngọc Long (2007).** *Vật lý chất rắn*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
 84. **Anderson J.R., Pratt K.C. (1985).** *Introduction to characterization and testing of catalysts*. Academic Press, Australia.
 85. **Từ Văn Mặc (2003).** *Phân tích hóa lý. Phương pháp phổ nghiệm nghiên cứu cấu trúc phân tử*. NXB khoa học & kỹ thuật.
 86. **Nguyễn Đình Triệu (2001).** *Các phương pháp vật lý và hóa lý, tập 1,2*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
 87. **Nguyễn Đình Triệu (2006).** *Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hóa học*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
 88. **Heinrichs B. , John W., Lambert S. et al (2006).** A TEM study on the localization of metal particles in cogelled xerogel catalyst. *Journal of catalysis* , 241, 229-231.
 89. **David R. Williams (1996).** *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*, Kluwer academic plenum publishers.
 90. **Đào Văn Tường (2006).** *Động học xúc tác*. NXB Khoa học & kỹ thuật.
 91. **Trần Tứ Hiếu, Từ Vọng Nghi, Nguyễn Văn Ri, Nguyễn Xuân Trung (2007).** *Hóa học phân tích, Phần 2: Các phương pháp phân tích công cụ*, NXB Khoa học & kỹ thuật.
 92. **Trần Tử An (2007).** *Hóa phân tích, Tập 2*, NXB Y học
 93. **Nguyễn Thị Tuyết Mai, Vũ Thị Thu Hà và CS (2011).** Ứng dụng phương pháp HPLC trong phân tích sản phẩm của phản ứng este hóa acid 2-keto-L-gulonic. *Tạp chí Hóa học*, 49 (2ABC), 925-929.
 94. **Essayem N., Coudurier G., Fournier M. et al (1995).** Acidic and

- catalytic properties of $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ heteropolyacid compounds. *Catalysis Letters*, 34, 223.
95. **Haber J., Matchowski L. , Mucha D. et al (2005).** New Evidence on the Structure of Potassium Salts of 12-Tungstophosphoric Acid, $\text{K}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. *Inorg. Chem.*, 44 (19), 6695 -6703.
 96. **Antunovic I.H., Mioč U.B., Todorovic M. et al (2010).** Characterization of potassium salts of 12-tungstophosphoric acid. *Materials Research Bulletin*, 45(11), 1679-1684.
 97. **Deltcheff C.R., Thouvenot R. (1972).** Raman spectra of heteropolyanions with Keggin-type structure. *Spectrochim. Acta Part, A* 32, 143.
 98. **Deltcheff C.R., Fournier, Franck M. et al (1983).** Vibrational investigations of polyoxometalates. *Inorg. Chem.*, 22, 207.
 99. **Corma, Martinez A. and Martinez C. (1996).** Acidic Cs^+ , NH_4^+ and K^+ salts of 12-Tungstophosphoric acid as solid catalysts for Isobutane/2-butene alkylation. *Journal of Catalysis*, 164, 422-432.
 - 100 **Luis R. Pizzio, Mirta N. Blanco (2003).** Isoamyl acetate production catalyzed by $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ on their partially substituted Cs or K salts. *Applied Catalysis*, 255, 265-277.
 - 101 **Shaimaa M. I. (2013).** Catalytic activity and selectivity of Unsupported Dodecatungstophosphoric acid, and Its Cesium and potassium salts supported on silica. *Modern Research in Catalysis*, 2, 110-118.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Kết quả đo BET

Phụ lục 2: Kết quả phân tích AAS

Phụ lục 3: Kết quả đo TGA-DTA

Phụ lục 4: Kết quả đo IR

Phụ lục 5: Kết quả đo XRD