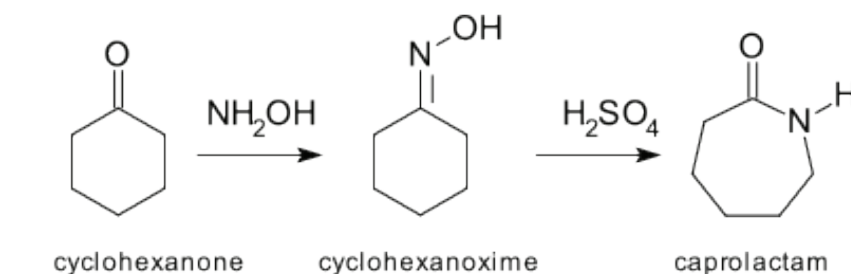


# PHÁT TRIỂN CHẤT MANG $\text{CeO}_2$ TRONG TỔNG HỢP CYCLOHEXANONE

Cyclohexanone là một tiền chất quan trọng trong quá trình sản xuất nylon và các sản phẩm nhựa polyamid. Tuy nhiên, do điều kiện tổng hợp cyclohexanone phức tạp đã đẩy giá thành của các sản phẩm nylon cuối cùng lên cao, gây ra không ít khó khăn cho ngành công nghiệp nhựa và bao bì. Để giải quyết vấn đề này, nhiều nỗ lực đã được thực hiện nhằm tìm ra một quy trình điều chế cyclohexanone đơn giản và hiệu quả hơn. Gần đây, nhóm nghiên cứu của tiến sĩ Igor I. Slowing (Khoa Hóa học, Đại học bang Iowa, Hoa Kỳ) đã thành công trong việc điều chế hệ xúc tác Pd gắn trên  $\text{CeO}_2$  với diện tích bề mặt lớn nhằm mục tiêu tạo ra một hệ xúc tác có hoạt tính cao cho phản ứng hydro hóa chọn lọc phenol thành cyclohexanone ở nhiệt độ thường và áp suất thấp. Nghiên cứu này đem lại triển vọng rất lớn cho việc giảm giá thành các sản phẩm nhựa và nylon trong tương lai.

## Xúc tác cho quá trình điều chế cyclohexanone

Cyclohexanone là tiền chất để điều chế caprolactam (hình 1) và acid adipic, vốn là những chất trung gian quan trọng trong quá trình tổng hợp nylon và nhựa polyamide. Trên thị trường, cyclohexanone thường được sản xuất từ phản ứng oxy hóa cyclohexane hoặc hydro hóa phenol [1]. Đối với phương pháp đầu, phản ứng oxy hóa thường cần nhiệt độ cao (140-180°C), áp suất cao (8-20 bar) nhưng lại có độ chuyển hóa thấp (< 10%) [1, 2]. Phương pháp thứ hai, hydro hóa phenol thường hiệu quả hơn nhờ được xúc tác bởi palladium trên carbon (Pd/C) phân bố trong pha lỏng hoặc xúc tác bởi palladium trên nhôm oxide (Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) trong pha khí [3]. Thực tế, sử dụng hệ xúc tác Pd/C trong pha lỏng cho phản ứng khử có độ chọn lọc tạo ketone cao hơn, tuy nhiên lại phải hoạt động ở nhiệt độ cao (175°C) và dưới áp suất  $\text{H}_2$  dư (13 bar), gây ra không ít khó khăn cho quá trình điều chế. Do tầm quan trọng của cyclohexanone, nhiều



Hình 1: quy trình điều chế caprolactam từ cyclohexanone

nỗ lực nghiên cứu đã được triển khai nhằm phát triển một hệ xúc tác mới có hiệu suất chuyển hóa tốt hơn, đồng thời có điều kiện hoạt động nhẹ nhàng hơn, ít khắc nghiệt hơn.

Gần đây, một vài nhóm nghiên cứu đã đạt được những kết quả rất khả quan, với độ chuyển hóa và chọn lọc hơn 90% ở nhiệt độ phòng và áp suất  $\text{H}_2$  1 bar khi kết hợp xúc tác Pd với các acid Lewis [4, 5]. Cụ thể, Liu và các đồng nghiệp đã thành công trong việc khử phenol ở điều kiện ôn hòa bằng  $\text{H}_2$  hoạt hóa trên xúc tác Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  trong dung dịch  $\text{AlCl}_3$  [6]. Ở một nghiên cứu khác, Lee và các cộng sự [7] đã cải thiện đáng kể quy trình điều

chế cyclohexanone (độ chuyển hóa 100% ở 20°C và 1 bar  $\text{H}_2$ ) khi sử dụng đồng thời  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  với xúc tác Pd/C. Cả hai nhóm nghiên cứu đều nhận thấy việc sử dụng các acid Lewis tan như  $\text{AlCl}_3$  và  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  có thể thúc đẩy hình thành một sản phẩm trung gian của phản ứng cộng, khó bị chuyển hóa thành alcohol nhưng lại ưu đãi chuyển hóa thành cyclohexanone. Tuy nhiên, hạn chế lớn nhất của hệ xúc tác này nằm ở đặc điểm đồng thể của các acid Lewis, khiến cho chúng gần như không thể được thu hồi sau quá trình sử dụng. Chính vì vậy, phát triển một hệ xúc tác dị thể dựa vào việc phủ Pd trên một chất mang dị thể đang dần trở thành hướng nghiên

cứu chính cho mục tiêu tổng hợp cyclohexanone.

### Xúc tác thế hệ mới

Trên quan điểm xúc tác dị thể hiện đại, sử dụng hệ xúc tác với chất mang hoạt tính thay vì một chất mang trơ, chỉ đơn thuần phân tán pha hoạt tính, đang ngày càng thu hút sự chú ý của các nhà khoa học. Đặc biệt những chất mang có hoạt tính oxy hóa khử như cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) tỏ ra rất thích hợp bởi khả năng tham gia vào việc vận chuyển electron trong suốt quá trình xúc tác cũng như khả năng tương tác với kim loại quý. Nhờ những tính chất đặc biệt này,  $\text{CeO}_2$  đã được nghiên cứu và sử dụng cho các hệ thống xúc tác khác nhau trong tổng hợp hữu cơ [8]. Chẳng hạn,  $\text{CeO}_2$  được sử dụng như một thành phần chính trong xúc tác chuyển hóa 3 giai đoạn [9], hoặc xúc tác cho phản ứng cracking [10]. Gần đây,  $\text{CeO}_2$  còn được ứng dụng cho việc loại bỏ bụi than từ khí thải động cơ diesel [11], phân hủy các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi [12], ứng dụng trong công nghệ pin nhiên liệu [13], hay oxy hóa chọn lọc các hydrocacbon [14, 15]. Tính chất xúc tác mạnh mẽ của  $\text{CeO}_2$  có thể đến từ khả năng chuyển hóa qua lại của  $\text{Ce}^{4+}$  và  $\text{Ce}^{3+}$  mà không làm thay đổi cấu trúc fluorite của  $\text{CeO}_2$  [8].

Tuy nhiên, đến thời điểm hiện tại, chỉ có một vài nghiên cứu sử dụng  $\text{CeO}_2$  làm chất xúc tác cho phản ứng hydro hóa phenol. Nhóm nghiên cứu của Inagaki và Scire đã đạt độ chuyển hóa 80% và độ chọn lọc 50% khi hydro hóa phenol trên xúc tác Pd phủ trên  $\text{CeO}_2$  ở 180°C [16, 17]. Song song đó, Li và cộng sự [18] đạt tới độ chuyển hóa 82% cyclohexanone khi dùng các hạt cầu nano Pd pha tạp Ce (0,43% mol Ce) ở 80°C và 10 bar  $\text{H}_2$ . Một báo cáo khác [19] cho thấy, hệ xúc tác Pd-Ce-B gắn trên chất mang hydrotalcite có thể giúp phản ứng

chuyển hóa cyclohexanone đạt hiệu suất 82% và độ chọn lọc 80% trong 4 giờ ở 100°C và 10 bar  $\text{H}_2$ . Những nghiên cứu này cho thấy, việc sử dụng  $\text{CeO}_2$  làm chất mang cho xúc tác kim loại có thể là một phương pháp hữu hiệu để tận dụng tính chất oxy hóa khử của oxide này và các hiệu ứng điện tử trên pha kim loại hoạt tính trong phản ứng pha lỏng. Hơn nữa, nếu chất mang  $\text{CeO}_2$  được điều chế có diện tích bề mặt riêng lớn, kim loại được phân tán tốt trên chất mang sẽ đem lại một số lượng lớn tâm hoạt tính, giúp nâng cao hoạt tính xúc tác.

Xuất phát từ những nhận định trên, nhóm nghiên cứu của tiến sĩ Igor I. Slowing (Khoa Hóa học, Đại học bang Iowa, Hoa Kỳ) đã tiến hành điều chế hệ xúc tác Pd gắn trên  $\text{CeO}_2$  với diện tích bề mặt lớn nhằm mục tiêu tạo ra một hệ xúc tác có hoạt tính cao cho phản ứng hydro hóa chọn lọc phenol thành cyclohexanone trong pha lỏng ở nhiệt độ thấp và áp suất  $\text{H}_2$  thấp [20].

### Tổng hợp xúc tác Pd/ $\text{CeO}_2$ bề mặt lớn

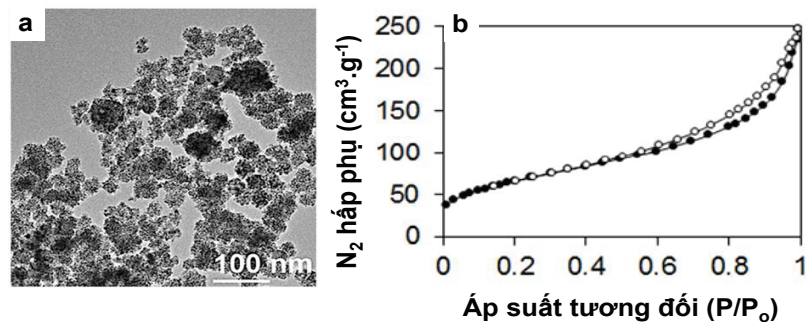
Đầu tiên, nhóm nghiên cứu của Slowing tổng hợp chất mang  $\text{CeO}_2$  với diện tích bề mặt lớn bằng phương pháp sol-gel.  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và chất hoạt động bề mặt Pluronic P104 được hòa tan trong ethanol dưới điều kiện khuấy từ trong 3 giờ. Dung dịch thu được sẽ được đặt trong 1 đĩa kết tinh lớn và sấy ở 65°C để đuổi

dung môi. Sau 12-24 giờ, hệ gel được sấy tiếp ở 150°C trong 12 giờ và nung ở 450°C trong không khí trong 4 giờ để loại bỏ chất hoạt động bề mặt P104. Sản phẩm thu được là  $\text{CeO}_2$ , với diện tích bề mặt riêng đạt tối ưu khi độ ẩm luôn được giữ ở mức 60%.

Tiếp theo, nhóm nghiên cứu tiến hành cố định Pd lên chất mang  $\text{CeO}_2$  bằng phương pháp phủ nhúng với 1% khối lượng Pd. Tiền chất  $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  (0,0419 g, 0,187 mmol) được hòa tan trong 1 ml acetone. Tiếp theo, 2,00 g chất mang  $\text{CeO}_2$  được nhúng vào dung dịch Pd. Sau mỗi lần nhúng, xúc tác được trộn đều và phơi khô. Sau đó vật liệu sẽ được nung ở 350°C trong 2 giờ và được khử dưới dòng khí  $\text{H}_2$  cũng ở 350°C trong 2 giờ để thu được hệ xúc tác Pd/ $\text{CeO}_2$ .

### Hoạt tính của xúc tác Pd/ $\text{CeO}_2$ bề mặt lớn

Trước khi khảo sát hoạt tính của hệ xúc tác Pd/ $\text{CeO}_2$  vừa tổng hợp, Slowing và các cộng sự đã khảo sát hình thái và diện tích bề mặt riêng của  $\text{CeO}_2$  trước và sau khi gắn pha kim loại hoạt tính Pd. Hình 2 trình bày ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua và đồ thị hấp phụ đẳng nhiệt khí  $\text{N}_2$  của  $\text{CeO}_2$  điều chế bằng phương pháp sol-gel. Kết quả cho thấy,  $\text{CeO}_2$  tồn tại dưới dạng các hạt đa phân tán với kích thước trung bình khoảng 5,9 nm, tương ứng với diện tích bề mặt riêng lớn ( $241 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) và thể tích lỗ xốp khoảng  $0,31 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  (bảng 1).



Hình 2: hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của  $\text{CeO}_2$  điều chế (a) và đường cong hấp phụ đẳng nhiệt  $\text{N}_2$  trên  $\text{CeO}_2$  (b)

Bảng 1: đặc tính bề mặt của mẫu CeO<sub>2</sub> điều chế bằng phương pháp sol-gel và mẫu Pd/CeO<sub>2</sub> điều chế bằng phương pháp phủ nhúng

Mẫu	Diện tích bề mặt BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Kích thước lỗ xốp BJH (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Kích thước tinh thể CeO <sub>2</sub> (nm)
CeO <sub>2</sub>	241	0,31	5,9
Pd/CeO <sub>2</sub>	159	0,27	7,1

Khi Pd được phủ lên CeO<sub>2</sub>, các giá trị này bắt đầu thay đổi. Diện tích bề mặt riêng giảm xuống còn 159 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, còn thể tích lỗ xốp giảm còn 0,27 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, chứng tỏ các hạt kim loại Pd đã được cố định lên bề mặt chất mang CeO<sub>2</sub>.

Hơn nữa, nhóm nghiên cứu cũng tiến hành so sánh hoạt tính của Pd/CeO<sub>2</sub> điều chế với Pd/CeO<sub>2</sub> thương mại. Với diện tích bề mặt riêng thấp của CeO<sub>2</sub> thương mại (55 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), mẫu Pd/CeO<sub>2</sub> thương mại cho giá trị độ chuyển hóa thấp hơn nhiều.

Bảng 2: kết quả chuyển hóa và độ chọn lọc tạo cyclohexanone từ phản ứng khử phenol trên các mẫu xúc tác khác nhau

Mẫu	Độ chuyển hóa (%)	Độ chọn lọc (%)	
		C=O	OH
CeO <sub>2</sub>	0,0		
Pd/CeO <sub>2</sub>	86,2 ± 1,8	96,3 ± 1,4	3,7 ± 1,4
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4 ± 3,4	100,0 ± 0,0	0,0
Pd/SiO <sub>2</sub>	36,6 ± 3,3	100,0 ± 0,0	0,0
Pd/C	42,7 ± 2,5	95,4 ± 2,6	4,6 ± 2,6
Pd/CeO <sub>2</sub> thương mại	62,5 ± 3,6	96,2 ± 2,0	3,8 ± 2,0

Bảng 2 trình bày kết quả của phản ứng hydro hóa phenol trên chất mang và các mẫu xúc tác điều chế ở điều kiện khác nhau. Khi CeO<sub>2</sub> được sử dụng riêng, phenol hoàn toàn không bị khử, chứng tỏ vai trò của Pd vô cùng quan trọng trong quá trình xúc tác. Thật vậy, khi Pd được mang trên CeO<sub>2</sub>, phản ứng đạt độ chuyển hóa rất cao (85,5%) và độ chọn lọc tạo ketone gần như tuyệt đối (96,1%) ở nhiệt độ phòng và 1 bar H<sub>2</sub> trong 4 giờ. Đặc biệt khi so sánh với các hệ xúc tác Pd được gắn trên các chất mang thông dụng như Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, C (điều chế với phương pháp tương tự), hoạt tính của Pd/CeO<sub>2</sub> vẫn cao vượt trội, từ 2 đến hơn 10 lần trong phản ứng tổng hợp cyclohexanone. Điều này có thể được giải thích do tương tác giữa Pd và CeO<sub>2</sub> mạnh hơn so với giữa Pd và các chất mang thông dụng, dẫn đến khả năng phân tán của Pd trên CeO<sub>2</sub> tốt hơn và khả năng vận chuyển H<sub>2</sub> từ Pd qua CeO<sub>2</sub> tốt hơn.

Những kết quả này chứng tỏ mức độ ảnh hưởng quan trọng của chất mang đối với hoạt tính của toàn bộ hệ xúc tác. Trong đó CeO<sub>2</sub> tổng hợp bằng phương pháp sol-gel trong nghiên cứu của Slowing cho thấy là một chất mang tiềm năng cho việc tổng hợp cyclohexanone, hứa hẹn có thể cải thiện mạnh mẽ ngành công nghiệp sản xuất nylon và nhựa polyamide

LTK (tổng hợp)

### Tài liệu tham khảo

[1] Fisher W.B, Van Peppen J.F (2000), In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology [Online], John Wiley & Sons, Inc, 1-7.  
 [2] Musser M.T (2011), In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [Online], Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-12.  
 [3] Rase H.F (2000), Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts, CRC Press: Boca Raton, FL, 128-130.  
 [4] Buil M.L, Esteruelas M.A, Niembro S, Oliván M, Orzechowski L, Pelayo C, Vallibera A (2010), Dehalogenation and Hydrogenation of Aromatic

Compounds Catalyzed by Nanoparticles Generated from Rhodium bis(imino)pyridine Complexes, Organomet., 29, 4375-4383.

[5] Zhong J, Chen J, Chen L (2014), Selective Hydrogenation of Phenol and Related Derivatives, Catal. Sci. Technol, 4, 3555-3569.

[6] Liu H, Jiang T, Han B, Liang S, Zhou Y (2009), Selective phenol hydrogenation to cyclohexanone over a dual supported Pd-Lewis acid catalyst, Science, 326, 1250-1252.

[7] Shin J.Y, Jung D.J, Lee S.G (2013), A Multifunction Pd/Sc(OTf)<sub>3</sub>/Ionic Liquid Catalyst System for the Tandem One-Pot Conversion of Phenol to ε-Caprolactam, ACS Catal., 3, 525-528.

[8] Trovarelli A (1996), Catalytic Properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials, Catal. Rev., 38, 439-520.

[9] Trovarelli A, Ed (2002), Catalysis by Ceria and Related Materials, Imperial College Press: London, Vol. 2.

[10] Trovarelli A, Leitenburg C, Boaro M, Dolcetti G (1999), The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in surface area ceria, Catal. Today, 50, 353-367.

[11] Aneghi E, Wiater D, Leitenburg C, Llorca J, Trovarelli A (2014), Shape-dependent activity of ceria in soot combustion, ACS Catal., 4, 172-181.

[12] Li W.B, Wang J.X, Gong H (2009), Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, Catal. Today, 148, 81-87.

[13] Fan L, Wang C, Chen M, Zhu B.J (2013), Recent development of ceria-based (nano)composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells, Power Sources, 234, 154-174.

[14] Beckers J, Rothenberg G (2010), Sustainable selective oxidations using ceria-based materials, Green Chem., 12, 939-948.

[15] Vivier L, Duprez D (2010), Review: Ceria-Based Solid Catalysts for Organic Chemistry, Chem. Sus. Chem., 3, 654-678.

[16] Velu S, Kapoor M.P, Inagaki S, Suzuki K (2003), Vapor phase hydrogenation of phenol over palladium, Appl. Catal. A, 245, 317-331.

[17] Scirè S, Minicò S, Crisafulli C (2002), Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over supported Pd and Pd-Ca catalysts: an investigation on the influence of different supports and Pd precursors, Appl. Catal. A, 235, 21-31.

[18] Li H, Liu J, Xie S, Qiao M, Dai W, Lu Y, Li H (2008), Vesicle-Assisted Assembly of Mesoporous Ce-Doped Pd Nanospheres with a Hollow Chamber and Enhanced Catalytic Efficiency, Adv. Func. Mater. 18, 3235-3241.

[19] Liu J, Li H, Li H (2007), Liquid-phase selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over Pd-Ce-B/hydroxalcalite catalyst, Chin. J. Catal. 28, 312-316.

[20] Nelson N.C, Manzano J.S, Sadow A.D, Overbury, S.H, Slowing I.I (2015), Selective Hydrogenation of Phenol Catalyzed by Palladium on High-Surface-Area Ceria at Room Temperature and Ambient Pressure, ACS Catal. 5, 2051-2061.