

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỘT SỐ NANOSPINEL AB_2O_4 (A = Cu^{2+} , Zn^{2+} ; B = Al^{3+} , Cr^{3+}) VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA CHÚNG TRONG PHẢN ỨNG OXI DEHIDRÔ HÓA ETYLBENZEN THÀNH STYREN

Phần 1. Nghiên cứu tổng hợp nanospinel $ZnAl_2(Cr_2)O_4$ và độ hoạt động xúc tác của chúng trong phản ứng oxi dehidro hóa etylbenzen thành styren.

Đến Tòa soạn

NGÔ THỊ THUẬN¹, NGUYỄN HỒNG VINH², NGUYỄN THANH BÌNH¹, LÊ THANH SƠN¹, HOA HỮU THU¹

¹Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường ĐH CN Việt Trì, Phú Thọ

ABSTRACT

Two nanospinels $ZnAl_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ have been synthesized following modified the modhydrothermal method. The different factors influencing on the average size of the nanospinels particles were studied. The obtained nanospinels were characterised by physico-mechanical methods: XRD, DTA-DTG, IR, SEM, TEM, EDXS, BET, TPD-NH₃. The sizes of the nanospinels were determined by X-ray patterns and TEM being approximate < 15 nm. Their catalytic activity was tested by bed-fixed flow reactor system at different reaction temperatures in the oxidative dehydrogenation reaction of ethylbenzene to styrene. The liquid products were analysed by GC-MS. The experimental results obtained have showed that the $ZnCr_2O_4$ nanospinel having a higher activity than the one $ZnAl_2O_4$. This result may be due to possibility of changing the oxido-reduction degree of chromium ions.

I - MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, sản lượng styren trên thế giới đạt trên 25 triệu tấn/năm [1] do nó được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau: sản xuất polystyren, nhựa ABS, cao su SBR, sản xuất các loại xúc tác polyme khác nhau sau khi chức hóa polystyren [2]... Trong công nghiệp để thu được styren, người ta hay dùng phản ứng dehydro hoá xúc tác etylbenzen trong sự có mặt $\gamma-Fe_2O_3$ được tăng tốc bởi K_2O và hơi nước. Gần đây người ta dùng CO_2 để thay hơi nước quá nhiệt nhằm tiết kiệm năng lượng hoặc dùng phản ứng oxidehydro hoá etylbenzen để điều chế styren trong sự có mặt của các oxit kim loại. Đặc biệt, trong các quá trình này, các xúc tác và công nghệ xúc tác vẫn mang tính tác quyền (patent).

Hơn nữa, do sự phát triển rất mạnh của lĩnh vực xúc tác nano (nanocatalysts) trong vài thập kỉ gần đây, nên có nhiều công trình [2 - 5] nghiên cứu chế tạo xúc tác nano cho quá trình dehidro hóa etylbenzen và oxi dehidro hoá etylbenzen thành styren. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp một số nanospinel AB_2O_4 (A = Cu^{2+} , Zn^{2+} , B = Al^{3+} , Cr^{3+}) và hoạt tính xúc tác của chúng trong phản ứng oxi dehydro hoá etylbenzen thành styren. Bài báo được chia thành hai phần. Phần 1, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp hai nanospinels $ZnAl_2O_4$ và $ZnCr_2O_4$ để tìm các điều kiện tốt nhất cho sự hình thành 2 nanospinel này nghĩa là các yếu tố ảnh hưởng đến kích thước hạt nanospinel và bản chất của các cation ở dạng bát diện B^{3+} (Al^{3+} và Cr^{3+}) ảnh hưởng đến độ hoạt động của các xúc tác thu được. Hiện nay

có rất nhiều phương pháp tổng hợp nanospinel trong đó có phương pháp thủy nhiệt được sử dụng khá phổ biến. Trong bài báo này chúng tôi tổng hợp các spinel theo phương pháp thủy nhiệt [6] có cải tiến để đạt được các hạt nanospinel mong muốn.

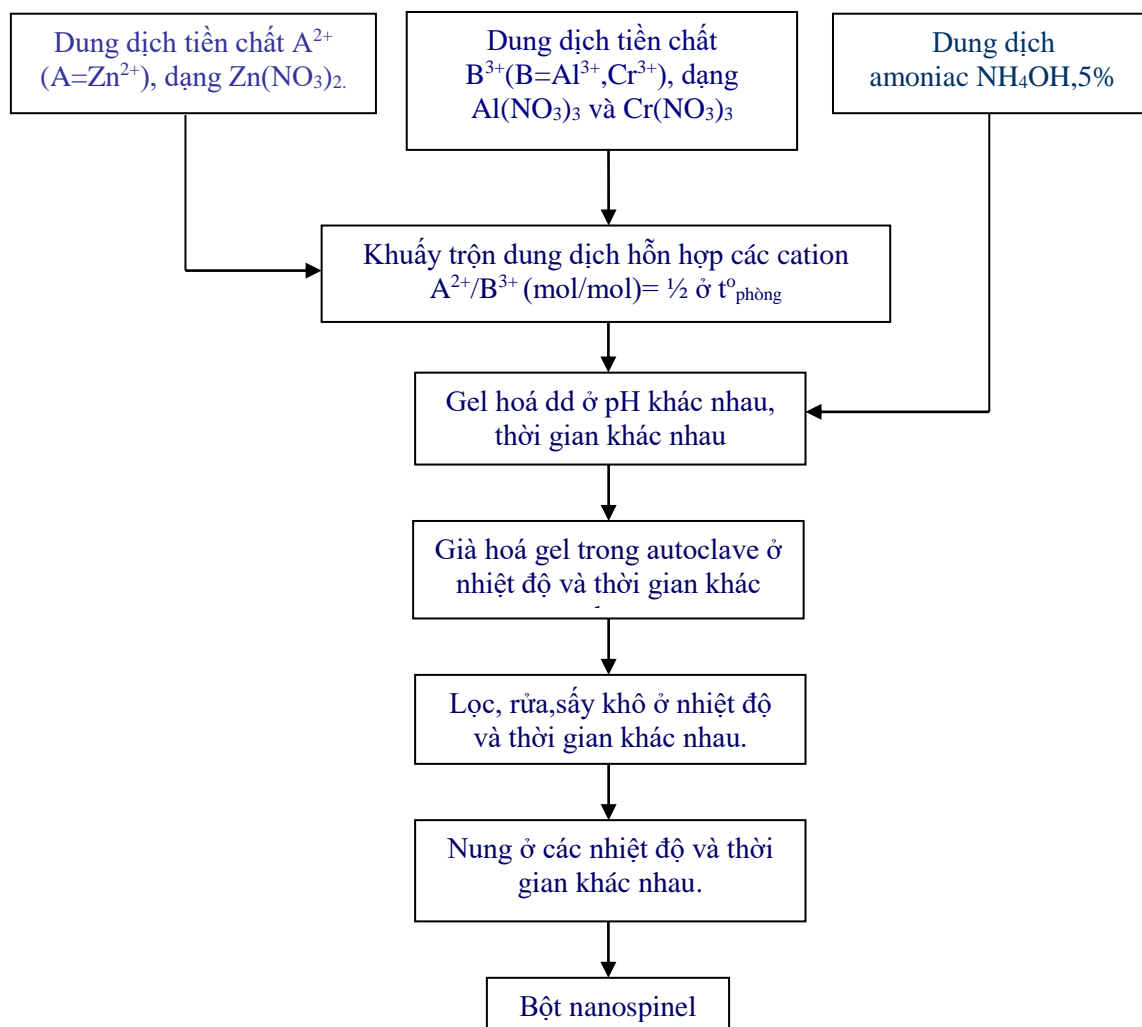
II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp nanospinel $ZnAl_2(Cr_2)O_4$

Các bột nanospinel $ZnAl_2(Cr_2)O_4$ được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt cải tiến theo sơ

đồ dưới đây xuất phát từ [6].

Theo phương pháp này một dung dịch nước $Zn(NO_3)_2$ có nồng độ xác định được trộn với dung dịch $Al(NO_3)_3$ hoặc $Cr(NO_3)_3$ theo tỉ lệ mol $Zn^{2+}/Al^{3+}(Cr^{3+}) = 1/2$. Dung dịch hỗn hợp hai ion kim loại trên được thêm một thể tích xác định dung dịch NH_4OH 5% đến pH xác định tạo nên gel. Gel được đưa vào autoclave để già hoá ở các nhiệt độ và thời gian khác nhau. Sau đó lấy chất rắn ra khỏi autolave, lọc, rửa và sấy khô ở nhiệt độ xác định. Nung sản phẩm rắn ở các nhiệt độ khác nhau, thu được bột nanospinel.



Hình 1: Sơ đồ chung tổng hợp thủy nhiệt cải tiến nanospinel $ZnAl_2(Cr_2)O_4$

2. Các phương pháp đặc trưng xúc tác

- Phương pháp nhiễu xạ tia X của bột sản phẩm XRD được ghi trên máy SIEMENS-DS Avanced, góc quét 2θ từ 20° đến 70° , dùng tia $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), tại Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội.

- Phương pháp phân tích nhiệt vi sai chỉ ra các chuyển hoá dưới tác dụng của nhiệt lên mẫu nghiên cứu được ghi trên máy Shimadzu DTA-50H, tại Trung tâm Vật Liệu, Khoa Hoá học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội.

- Phương pháp quang phổ hồng ngoại, IR được xác định trên máy FT-IR-8101 Shimadzu, tại Khoa Hoá học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội.

- Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng được thực hiện trên máy Autochem II, tại Trung tâm Vật liệu Xúc tác và Lọc hoá dầu, Viện Công nghệ Hoá học, ĐHBKHN

- Phương pháp chụp ảnh SEM và EDXS được thực hiện trên máy JEOS JSM-5410NV, tại Trung tâm vật liệu Khoa Vật lí, Trường ĐHKHTN – ĐHQG Hà Nội.

- Phương pháp chụp ảnh TEM được thực

hiện trên máy JEM-1010, Tại viện vệ sinh dịch tễ trung ương, Hà Nội.

- Phương pháp TPD-NH₃ được thực hiện trên máy autochem II, tại Trung tâm vật liệu xúc tác và lọc hoá dầu, Viện Công nghệ Hoá học, ĐHBK Hà Nội.

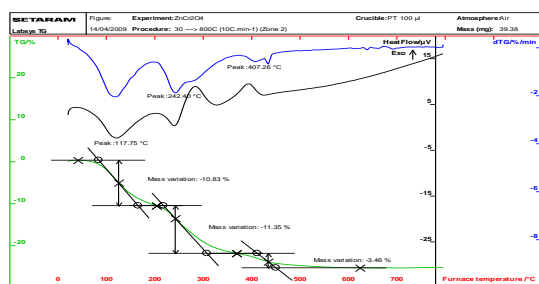
3. Phương pháp tiến hành phản ứng oxidehydro hoá etylbenzen thành styren

Phản ứng oxi dehydro hoá etylbenzen thành styren được tiến hành trong hệ thống ống dòng lớp cố định chất xúc tác. Etylbenzen được đưa vào vùng xúc tác theo một tốc độ nhất định cùng với oxi không khí ở nhiệt độ phản ứng mong muốn. Sản phẩm lỏng thu được được phân tích trên GCMS tại Trung tâm Hóa dầu, Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội.

III – KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

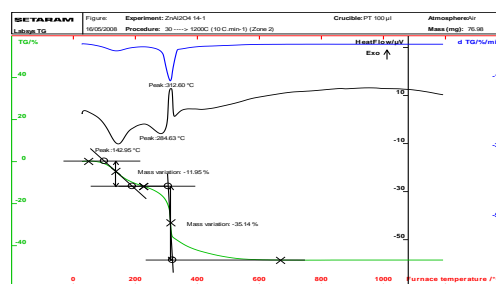
1. Kết quả phân tích nhiệt

Đầu tiên, để xác định được khoảng nhiệt độ hình thành các bột nanospinel, chúng tôi đã thực hiện phân tích nhiệt vi sai của các mẫu rắn thu được ở giai đoạn sau khi già hoá trong autoclave kết quả được trình bày ở hình 2a và 2b.



Hình 2a: Các đường cong TG-DTG và DSC của mẫu gel $\text{Zn}(\text{OH})_2.\text{Cr}(\text{OH})_3$ được già hoá trong autoclave ở 150°C trong 20 giờ

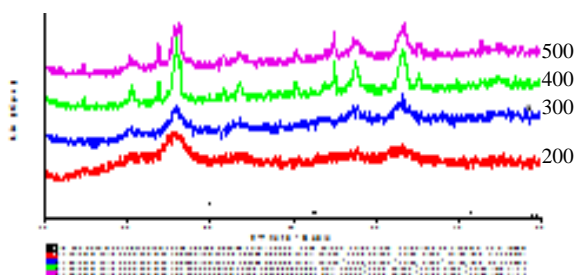
Trên hai đường cong DSC và TGA của hình 2a, có thể thấy một pic thu nhiệt ở 117°C và tương ứng với lượng nước bị giải hấp phụ là 10,83%. Khi nhiệt độ tăng, các nhóm OH của $\text{Zn}(\text{OH})_2$ và $\text{Cr}(\text{OH})_3$ tương tác với nhau tạo nên



Hình 2b: Các đường cong TG-DTG và DSC của mẫu gel $\text{Zn}(\text{OH})_2.\text{Al}(\text{OH})_3$ được già hoá trong autoclave ở 150°C và trong 30 giờ

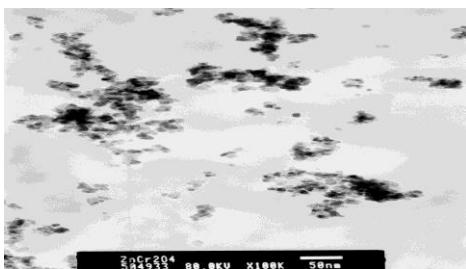
các liên kết Zn-O-Cr và giải phóng các phân tử nước tương ứng với giảm trọng lượng mẫu là 11,35%. Đến 497°C có pic phát nhiệt tương đối mạnh là do sự hình thành tinh thể spinel ZnCr_2O_4 và kèm theo sự mất nước cấu trúc khoảng 3,46%.

Các đường TG, DTG, DSC rất phù hợp nhau cho thấy cần xử lý gel rắn, sau khi già hoá trong autoclave ở nhiệt độ ít nhất là trên 420°C để thu được bột tinh thể spinel. Tương tự với mẫu gel $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ của hình 2b, pic thu nhiệt tương ứng với sự mất nước hấp phụ ~12%, ở ~143°C, pic thu nhiệt thứ hai do mất nước cấu trúc và hình thành các liên kết Zn-O-Cr ở khoảng 284°C. Pic tỏa nhiệt cuối cùng ở gần 312°C tương ứng với sự hình thành spinel ZnAl_2O_4 .



Hình 3a: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu rắn thu được sau khi xử lý ở nhiệt độ khác nhau trong 5h đối với mẫu $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_4$

Kết quả cho thấy sự hình thành một tinh thể spinel ZnCr_2O_4 và ZnAl_2O_4 , với góc phản xạ đặc trưng 2θ ở 31°, 35,5° và 63° trên pic rộng phụ thuộc vào nhiệt độ nung. Nhiệt độ nung thích hợp cho quá trình điều chế bột hai nanospinel là 5h ở 500°C vì nhiệt độ nung cao hơn dễ dẫn đến các hạt nano co cụm tạo hạt lớn. Các góc phản xạ đặc trưng 2θ ở trên phù hợp với các tài liệu đã được công bố. Kích thước tinh thể được tính theo

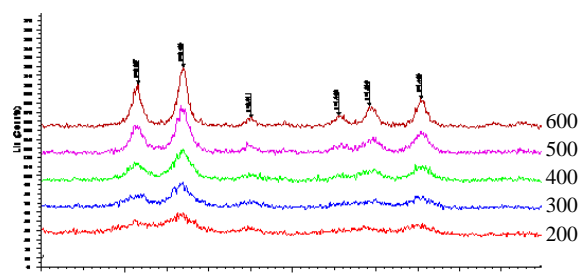


Hình 4a. Ảnh TEM của mẫu ZnCr_2O_4 được xử lý nhiệt ở 500°C, trong 5 giờ

Như vậy để thu được spinel ZnAl_2O_4 cần phải xử lý nhiệt sau khi già hóa trong autoclave ở nhiệt độ > 312°C.

2. Các kết quả nhiễu xạ tia X, XRD

Để khẳng định điều nhận xét ở trên, chúng tôi đã xử lý nhiệt các gel sau khi già hóa trong autoclave ở các nhiệt độ khác nhau từ 200-600°C, các mẫu rắn thu được được ghi phổ XRD. Kết quả được trình bày ở hình 3a và 3b.

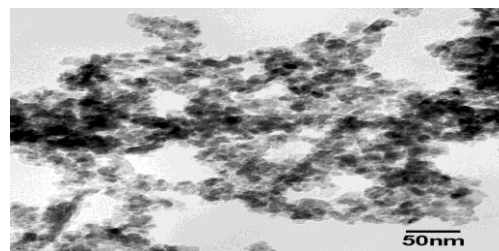


Hình 3b: Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu rắn thu được sau khi xử lý ở nhiệt độ khác nhau trong 5h đối với mẫu $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_4$

công thức Debye-Scherrer cho pic có cường độ phản xạ cao nhất (ở $2\theta \sim 35,5^\circ$) là 11,34 nm và ~12 nm.

3. Kết quả chụp TEM

Để khẳng định kích thước tinh thể của bột nanospinel ở trên, chúng tôi đã chụp ảnh TEM của các mẫu này. Kết quả được trình bày ở hình 4.



Hình 4b: Ảnh TEM của mẫu ZnAl_2O_4 được xử lý nhiệt ở 500°C, trong 5 giờ

So sánh với kích thước đã cho trên ảnh TEM của các mẫu, kích thước hạt trung bình của bột tinh thể spinel là khoảng $10 \text{ nm} \div 11 \text{ nm}$.

Các kết quả này phù hợp với cách tính kích thước hạt dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X và các sản phẩm chúng tôi thu được là các nanospinel.

4. Kết quả xác định bề mặt riêng theo phương pháp BET

Các kết quả xác định bề mặt riêng theo phương pháp BET của hai mẫu nanospinel được trình bày ở bảng 1. Các giá trị thu được về diện tích bề mặt riêng của hai xúc tác một lần nữa đã khẳng định các vật liệu thu được là các hạt nanospinel vì diện tích bề mặt của chúng như vậy rất cao so với các nanospinel khối, thông thường

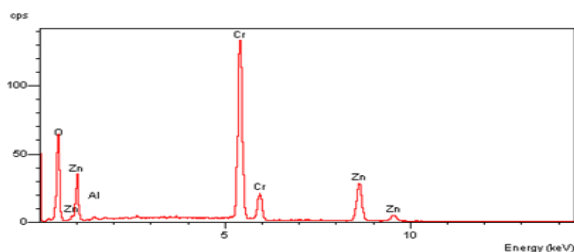
các vật liệu khối spinel có diện tích bề mặt riêng nhỏ $< 15 \text{ (m}^2/\text{g)}$.

Bảng 1: Bề mặt riêng của hai nanospinel ZnCr_2O_4 và ZnAl_2O_4 .

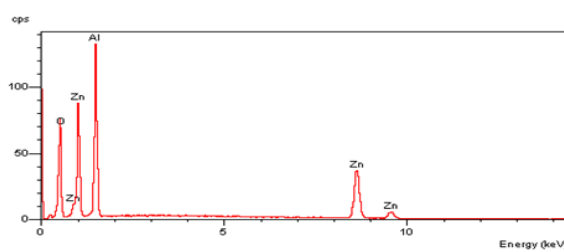
STT	Tên xúc tác	Diện tích bề mặt riêng, m^2/g
1	ZnCr_2O_4	111,15
2	ZnAl_2O_4	75,04

5. Kết quả phân tích nguyên tố nhờ phương pháp EDXS

Chúng tôi đã thực hiện phân tích thành phần nguyên tố hoá học của hai mẫu nanospinel ở trên, kết quả được trình bày ở hình 5a và 5b.



Hình 5a: Phổ EDX của nanospinel ZnCr_2O_4



Hình 5b: Phổ EDX của nanospinel ZnAl_2O_4

Kết quả cho thấy với mẫu ZnCr_2O_4 tỷ lệ $\text{Zn/Cr} = 34,87/65,13$ nghĩa là công thức thực nghiệm của spinel này là $\text{Zn}_{1,1}\text{Cr}_{1,9}\text{O}_4$. Tỷ lệ này phù hợp với công thức lý tưởng của spinel kẽm-crom là ZnCr_2O_4 . Còn với mẫu nano ZnAl_2O_4 tỷ lệ $\text{Zn/Al} = 34,07/65,43$ tỷ lệ mol Zn/Al này cũng rất gần với tỷ lệ $1/2$ là tỷ lệ lý tưởng với spinel ZnAl_2O_4 .

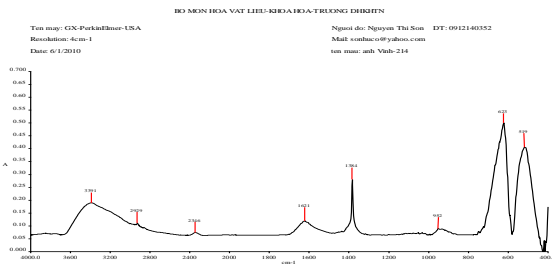
6. Kết quả phổ hồng ngoại IR

Hai mẫu nanospinel ZnCr_2O_4 và ZnAl_2O_4 đã được ghi phổ hồng ngoại. Kết quả được trình bày ở hình 6. Từ phổ hồng ngoại cho thấy nanospinel ZnCr_2O_4 cho pic dao động hoá trị đặc trưng cho

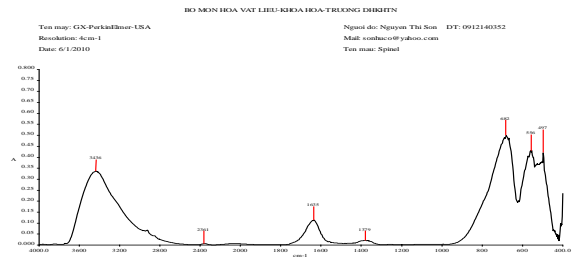
liên kết Cr-O trong mạng bát diện là 623 cm^{-1} . Nanospinel ZnAl_2O_4 có $\nu_{\text{Zn-O}}$ ở mạng tứ diện là 556 cm^{-1} và $\nu_{\text{Al-O}}$ ở mạng bát diện là 682 cm^{-1} .

Như vậy khi thay thế một nguyên tử nhẹ hơn vào mạng bát diện năng lượng dao động tăng lên do tần số sóng $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ (ở đây k và c là hằng số, μ là khối lượng rút gọn của các nguyên tử trong liên kết KL-O).

Trong cả hai phổ cho thấy chúng giữ nước khá mạnh. Thật vậy dao động hoá trị của nhóm OH của nước xuất hiện ở 3550 cm^{-1} và ở 1460 cm^{-1} đối với cả hai mẫu.



Hình 6a: Phổ IR của nanospinel $ZnCr_2O_4$

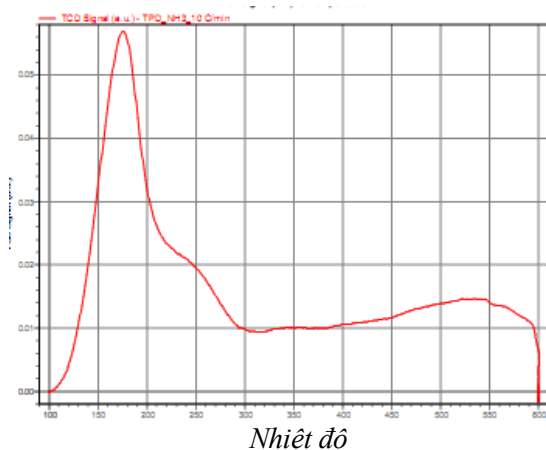


Hình 6b: Phổ IR của nanospinel $ZnAl_2O_4$

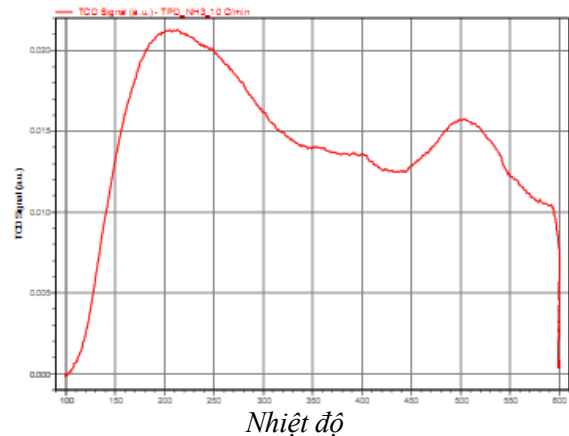
7. Kết quả TPD-NH₃

Sự hình thành spinel có thể được coi là do phản ứng kết hợp giữa hai oxit bazơ và axit. Nghĩa là với $ZnCr_2O_4$ ta có phản ứng $ZnO + Cr_2O_3 = ZnCr_2O_4$, và $ZnAl_2O_4$ ta có phản ứng

$ZnO + Al_2O_3 = ZnAl_2O_4$. Vì thế tính chất axit, bazơ của các spinel cũng liên quan khá chặt chẽ đến độ hoạt động xúc tác của chúng. Vì thế, chúng tôi đã xác định đặc trưng axit của hai mẫu xúc tác này với theo phương pháp TPD-NH₃. Kết quả được trình bày ở hình 7 và bảng 2.



Hình 7a: Phổ TPD-NH₃ của nanospinel $ZnCr_2O_4$



Hình 7b: Phổ TPD-NH₃ của nanospinel $ZnAl_2O_4$

Bảng 2: Các đặc trưng axit của các nanospinel

STT	Xúc tác	Đặc trưng axit nhiệt độ giải hấp (số ml NH ₃ giải hấp)		
		Axit yếu < 200°C	Axit trung bình giữa 200-400°C	Axit mạnh > 500°C
1	$ZnCr_2O_4$	175°C (3,71 ml)	231°C (1,96 ml)	525°C (4,46 ml)
2	$ZnAl_2O_4$	205°C (4,67 ml)	369°C (0,60 ml)	515°C (2,23 ml)

Cả hai xúc tác này đều có tâm axit rất mạnh, nhưng nanospinel $ZnCr_2O_4$ có tâm axit mạnh nhiều gấp đôi so với $ZnAl_2O_4$.

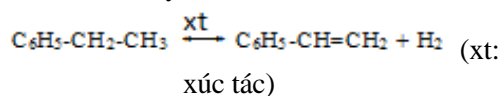
8. Kết quả đánh giá độ hoạt động xúc tác oxidehidro hoá etylbenzen thành styren

Mỗi lần thí nghiệm chúng tôi dùng 0,5g bột xúc tác, trộn với các hạt thạch anh trợ tạo nên lớp xúc tác cố định trong ống phản ứng thạch anh đường kính 1cm. Trước khi tiến hành phản ứng, xúc tác được hoạt hoá ở 450°C trong 2h trong

dòng khí nitơ khô. Sau đó, đưa nhiệt độ vùng xúc tác về nhiệt độ phản ứng mong muốn và etylbenzen cùng với oxi không khí đồng thời được đưa vào vùng xúc tác theo một tỷ lệ xác định. Sản phẩm lỏng được phân tích trên máy GC-MS. Kết quả thu được được trình bày ở bảng 3.

Kết quả về độ hoạt động xúc tác trong phản ứng oxidehidro hoá etylbenzen của các nanospinel trong bảng 3 cho thấy vai trò của cation B³⁺ trong các hốc bát diện đóng một vai trò rất quan trọng.

Thật vậy, phản ứng được hidro hoá etylbenzen thành styren:



Là một phản ứng oxi hoá khử mà trong đó hidro và cacbon có sự thay đổi chỉ số oxi hoá. Vì thế, khi trong thành phần xúc tác như ZnCr₂O₄ trong các hốc bát diện có ion Cr³⁺ có khả năng thay đổi trạng thái hoá trị hay có thể tham gia vào quá trình truyền electron từ chất khử là nhóm etyl (C₂H₅-) trong phân tử etylbenzen tới chất nhận electron là oxi thì độ hoạt động xúc tác của chúng sẽ thuận lợi hơn so với nanospinel ZnAl₂O₄ không có tính chất trên. Trong thực tế nanospinel ZnAl₂O₄ vẫn cho độ hoạt động xúc tác ở nhiệt độ cao hơn (xem bảng 3). Chúng tôi

thấy ZnCr₂O₄ cho độ hoạt động xúc tác tốt nhất: độ chuyển hoá etylbenzen đạt 36,3% với độ chọn lọc styren 78,19% ở 350°C. Chúng tôi lấy nhiệt độ này để đánh giá độ hoạt động xúc tác của ZnAl₂O₄, kết quả cho thấy độ hoạt động xúc tác của ZnAl₂O₄ cho kết quả tốt nhất của 450°C với độ chuyển hoá etylbenzen là 31,34% và độ chọn lọc styren 67,45%. Kết quả này chỉ ra rằng nanospinel ZnCr₂O₄ hoạt động hơn nanospinel ZnAl₂O₄. Nanospinel ZnAl₂O₄ không chứa các nguyên tố kim loại có khả năng thay đổi hoá trị nhưng vẫn có tác dụng tốt trong phản ứng oxi hoá khử, phản ứng liên quan đến sự truyền electron là vì theo quan điểm axit bazơ, nanospinel ZnAl₂O₄ được tạo thành là sự kết hợp của oxit bazơ ZnO và oxit axit Al₂O₃ và chúng tồn tại dưới dạng dung dịch rắn trong đó ZnO là oxit bán dẫn loại n có khả năng dẫn điện ở nhiệt độ cao. Trong phản ứng oxi dehidro hoá etylbenzen trên xúc tác ZnAl₂O₄ có thể thấy rằng các nguyên tử hidro trong liên kết C-H của nhóm C₂H₅- bị tách proton bởi các oxit axit trên Al₂O₃ (xem bảng 2) tạo nên các nhóm OH bề mặt và truyền electron cho ZnO để oxi đến từ pha khí nhận electron đi vào mạng spinel bị tiêu tốn do các nhóm OH bề mặt vừa được hình thành tách nước (loại bỏ hidro kèm theo oxi của mạng). Đây cũng là điều xuất phát khi chúng tôi đặt ra trong phần nghiên cứu này.

Bảng 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ hoạt động xúc tác của các nanospinel ZnCr₂O₄, ZnAl₂O₄ ở điều kiện tốc độ dòng etylbenzen: 1ml.h⁻¹, lưu lượng không khí 1,2l.h⁻¹

ST T	Xúc tác	Nhiệt độ phản ứng, °C	Độ chuyển hoá etylbenzen, %	Độ chọn lọc Styren, %	Hiệu suất phản ứng, %	Các sản phẩm phụ khác
1	ZnCr ₂ O ₄	250	20,05	30,22	6,05	Axetonphenon, axit benzoic
		300	28,59	35,17	10,05	Methylbenzen, metanol, axit benzoic
		350	36,30	78,19	28,38	Benzen, toluen, 3-metyl heptan, 4-etyl hexen-2; 1,3-dimetylbenzen.
		400	29,22	14,78	4,31	Benzen, toluen, oct-4-en, bixiclo (4.2.0), octa 1,3,5 trien; 1,3-hexandien-5-in.
2	ZnAl ₂ O ₄	350	8,5	59,50	4,40	Axetophenon, benzandehit,

						etenyl oxi benzen.
		400	11,5	73,14	8,44	Axetophenon, benzandehit, etenyl oxi benzen, toluen.
		450	31,34	67,45	21,14	Benzen, toluen.
		500	16,24	80,03	13,00	Benzen, etenyloxibenzen.

Một nhận xét thú vị về các sản phẩm phụ được tạo thành trong phản ứng oxi dehidro hoá etylbenzen thành styren là khá phức tạp, gây khó

khăn cho quá trình tách lấy styren. Trong phần sau chúng tôi đề cập đến khả năng loại bỏ các sản phẩm phụ này.

KẾT LUẬN

1. Các vật liệu xúc tác nanospinel $ZnCr_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ đã được tổng hợp thành công theo phương pháp thủy nhiệt có cải tiến. Các vật liệu nano này đã được khẳng định về kích thước hạt trên cơ sở của biểu thức Debye-Scherrer dựa vào pic đặc trưng nhất ($35,5^\circ$) trên giản đồ nhiễu xạ tia X và chụp ảnh TEM. Bên cạnh đó kết quả đo diện tích bề mặt riêng theo BET cũng khẳng định vật liệu nano này.

2. Các tính chất cấu trúc của các nanospinel $ZnCr_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ cũng được xác định theo các phương pháp vật lý tin cậy như: IR, TPD-NH₃, EDXS.

3. Sự có mặt của cation có khả năng thay đổi chỉ số oxy hóa khử, Cr³⁺ trong các hốc bát diện của cấu trúc spinel cho độ hoạt động xúc tác cao hơn trong phản ứng oxy dehidro hoá etylbenzen thành styren.

4. Nanospinel $ZnCr_2O_4$ có độ hoạt động xúc tác trong phản ứng oxy dehidro hoá etylbenzen thành styren ở nhiệt độ thấp 350°C. Điều này rất thuận lợi cho việc ứng dụng thực tế của vật liệu này.

Liên lạc: **Hoa Hữu Thu**

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội
19 Lê Thánh Tông, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội
Điện thoại: 0944240751
Email: salem0411@gmail.com

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. W. J. Lee, and G. F. Fronment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1183 - 1194 (2008).
2. B. C. Gates. *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., Printed in Singapore (1992).
3. B. L. Cusing, V. L. Kolesnichenko, and C.J.O'connor, *Recent Advances in the liquid-phase synthesis of inorganic nanoparticles*, *Chem.Rev.*, 104 (2004) 3893-3946.
4. P. P. Hankare, U. B. Sanlcpel, R. P. Patil, I. S. Mulla, P. D. Lokharde, N. S. Gajbhiye. *J. Allo. Comp.*, 485, 798 - 801 (2009).
5. D. Guin, B. Baruwati, S. V. Manorama. *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 242, 26 - 31 (2005).
6. C. Xiang feng et al. *Sensors and Actuators B*, 120, 177 - 181 (2006).
7. H. Fang, L. Li, Y. Yang, G. Li. *J. Power Sources*, 184, 294 - 297 (2008).
8. T. M. Fernandez-Garcia, A.Martinez-Arias, J. C. Hanson, and J. A. Rodiguez. *Chem. Rev.*, 104, 4063 - 4104 (2004).