



Original Article
Catalytic Conversion of Cellulose
to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF)
Over Nano SO_4^{2-} - ZrO_2 /MCM-41 Catalysts

Pham Tung Son^{1,2,*}, Le Ha Giang¹, Nguyen Ba Manh¹, Pham Thi Thu Trang^{1,3}
Vu Quang Loi², Le Thanh Son², Vu Anh Tuan^{1,3}

¹*Institute of chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam*

²*VNU University of Science, Vietnam National University, Hanoi, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam*

³*University of Science and Technology of Hanoi, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam*

Received 29 November 2019

Revised 01 March 2020; Accepted 06 March 2020

Abstract: A zirconium catalyst system supported on MCM-41 (S-Z) with various weight components (4-20 wt.%) Was synthesized by the sol-gel method. Structure and Morphology Catalysts were characterized by X-RD, TEM, BET, FT-IR and TPD-NH₃ methods. In this catalyst, ZrO₂ is highly dispersed on the surface of MCM-41 capillaries. Catalytic activity and selectivity were evaluated by the effectiveness of mild hydrothermal decomposition of cellulose to 5-hydroxymethyl furfural (5-HMF). The results show that a catalyst with medium acidity exhibits a high selectivity of 5-HMF.

Keywords: S-Zr/MCM-41 materials, sol-gel methods, cellulose, 5-HMF.

* Corresponding author.

Email address: sonphamvhh@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4976>



Quá trình chuyển hóa xenlulo thành 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) trên hệ xúc tác $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{MCM-41}$

Phạm Tùng Sơn^{1,2,*}, Lê Hà Giang¹, Nguyễn Bá Mạnh¹, Phạm Thị Thu Trang^{1,3},
Vũ Quang Lợi², Lê Thanh Sơn² và Vũ Anh Tuấn^{1,3}

¹*Viện Hóa Học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam*

²*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam*

³*Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 29 tháng 11 năm 2019

Chỉnh sửa ngày 01 tháng 3 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 06 tháng 3 năm 2020

Tóm tắt: Một hệ xúc tác Zirconia sunphat hóa trên chất mang MCM-41 (S-Z) với thành phần khối lượng khác nhau (4 - 20% khối lượng) được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Cấu trúc và hình thái học của các chất xúc tác được đặc trưng bằng các phương pháp phân tích X-RD, TEM, BET, FT-IR và TPD-NH₃. Trong chất xúc tác này, ZrO₂ được phân tán cao trên bề mặt các mao quản của MCM-41. Hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc được đánh giá bằng hiệu suất quá trình thủy nhiệt nhẹ để phân hủy xenlulo thành 5-hydroxymethyl furfural (5-HMF). Kết quả nghiên cứu cho thấy, xúc tác có mật độ axit trung bình nhiều cho độ chọn lọc 5-HMF cao.

Từ khóa: Vật liệu S-Zr/MCM-41, phương pháp sol-gel, xenlulo, 5-HMF.

1. Mở đầu

5-Hydroxymethyl-2-fufuraldehyde (5-HMF) là một trong những sản phẩm trung gian của phản ứng caramel [1], thu hút sự quan tâm nghiên cứu về tính chất vật lý và hóa học, phương pháp sản xuất và ứng dụng của các nhà khoa học trên thế giới từ cuối thế kỉ 19 [2]. 5-HMF có rất nhiều ứng dụng đa dạng trong các lĩnh vực khác nhau của công nghiệp như: vật liệu (sản xuất polymer, nhựa tái sinh, polyester,...)

năng lượng (phụ gia cho nhiên liệu lỏng), hóa chất (tổng hợp dialdehydes, eter, chất béo có khối lượng phân tử thấp và các dẫn xuất hữu cơ khác,...) [3], y dược (điều trị các bệnh thần kinh, tim mạch, chấn thương do thiếu oxy,...) [4], thực phẩm (sản xuất phụ gia thực phẩm: alapyridaine, acid levulinic, acid formic, chất bảo quản,...) [5]. Do đòi hỏi mức độ tinh khiết và độ ổn định cao, quy trình thủy phân xenlulo để tạo 5-HMF thường được thực hiện trong môi trường axit sử dụng các axit như H₂SO₄, HCl và HF. Tuy nhiên,

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: sonphamvhh@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4976>

điều kiện phản ứng rất nghiêm ngặt, ví dụ, thiết bị phản ứng phải chống ăn mòn và việc sử dụng axit vô cơ nồng độ cao sẽ dẫn đến ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Sử dụng các chất xúc tác axit rắn trong điều kiện thủy nhiệt là một quá trình hóa học thân thiện với môi trường và các sản phẩm dễ dàng phân lập bằng quá trình lọc. Xúc tác $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, Al_2O_3 đã được nghiên cứu và sử dụng trong quá trình thủy phân glucose trong nước và cho hiệu suất tạo thành 5-HMF cao [6]. JunZhang và cộng sự [7] đã sử dụng xúc tác $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ trên TiO_2 và đạt được chuyển hóa glucose thành 5-HMF cao. Độ chọn lọc của 5-HMF và axit levulinic đều đạt 28,8% với sự hiện diện của $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ khi tỷ lệ mol Zr-Ti là 5:5 ở 170°C trong 2 giờ với môi trường axit cực thấp. Trong bài báo này, chúng tôi báo cáo quá trình tổng hợp sunfat hóa zirconia/MCM-41 (S-Zr/MCM-41) bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp với hàm lượng Zr thay đổi và sử dụng nó làm chất xúc tác để chuyển hóa xenlulo thành 5-HMF.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp S-Zr/MCM-41

MCM-41 được tổng hợp thủy nhiệt theo quy trình được mô tả bởi Coleues và cộng sự [8]. Tổng hợp Zr/MCM-41 có tỷ lệ zirconia khác nhau thay đổi từ 4 -20% về khối lượng được điều chế bằng cách sử dụng ZrSO_4 làm nguồn Zr được đưa vào gel hỗn hợp ban đầu. Mẫu thu được được ký hiệu là Zr/MCM-41. Xúc tác S-Zr/MCM-41 được điều chế từ quá trình xử lý Zr/MCM-41 đã nung bằng axit sulfuric 1 M, sấy khô qua đêm và nung trong không khí ở 500°C trong 4 giờ. Các mẫu được ký hiệu lần lượt là S-4Zr/MCM-41; S-8Zr/MCM-41; S-10Zr/MCM-41; S-12Zr/MCM-41; S-15Zr/MCM-41 và S-20Zr/MCM-41.

Xúc tác MCM-41 và S-Zr/MCM-41 được đặc trưng bằng phương pháp XRD trên máy D8 Advance (Đức). TEM (đo trên máy HITACHI-H-7500 (Nhật), EDX trên máy JEOL JSM 6500F và FTIR trên máy JASCO(USA) - FT/IR-4100. TPD-NH₃ trên máy Autochem II với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

2.2. Phản ứng chuyển hóa xenlulo thành 5-HMF

Quá trình chuyển hóa xenlulo thành 5-HMF sử dụng xúc tác được thực hiện trong hệ thiết bị làm bằng inox với đồ ống teflon chịu được nhiệt độ và áp suất cao kết nối với thiết bị điều khiển nhiệt độ để duy trì nhiệt độ phản ứng. Tiếp theo 2g xenlulo cùng với 0,2 g xúc tác và 10 ml nước cất được thêm vào bình phản ứng. Nhiệt độ bình phản ứng được nâng lên 170°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, tốc độ khuấy 250 v/phút, thời gian phản ứng 2 giờ. Kết thúc phản ứng lọc tách phần rắn và thu được 45 ml dung dịch màu cánh gián. Dung dịch thu được đem phân tích GCMS trên máy GC/MS Instruments - Agilent. Hiệu suất phản ứng được tính toán thông qua công thức:

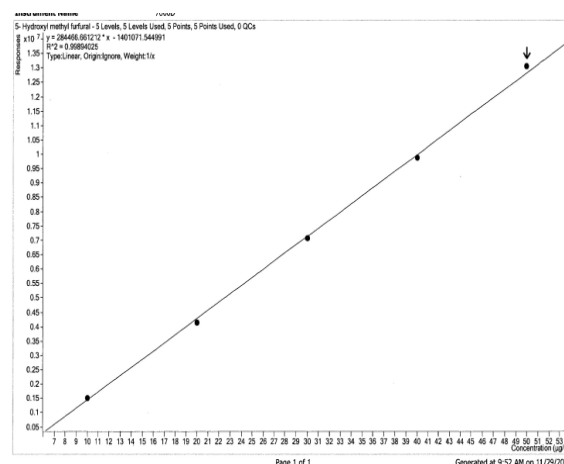
$$H(\%) = C(\%) \times S(\%)$$

Trong đó C (%) là độ chuyển hóa, S(%) là độ chọn lọc được tính theo công thức:

$$C(\%) = \frac{m_{\text{cell,bandau}} - m_{\text{cell,conlai}}}{m_{\text{cell,bandau}}}$$

$$S(\%) = \frac{m_{5\text{HMFthucte}}}{m_{\text{bandau}} - m_{\text{conlai}}}$$

Với m là khối lượng xenlulo ban đầu và sau phản ứng. Nồng độ 5-HMF thực tế ($C_{5\text{HMFthucte}}$) được xác định theo phương pháp đường chuẩn và thể hiện trên Hình 1.

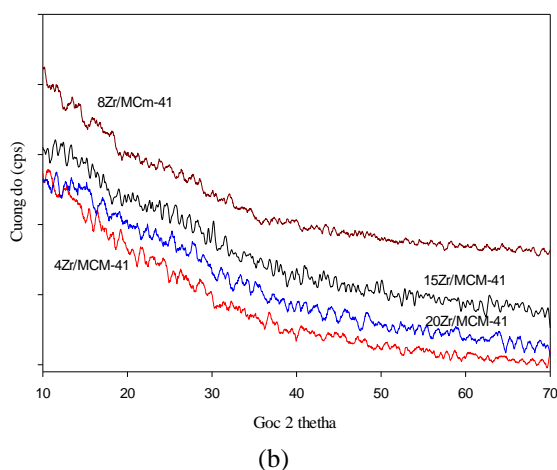
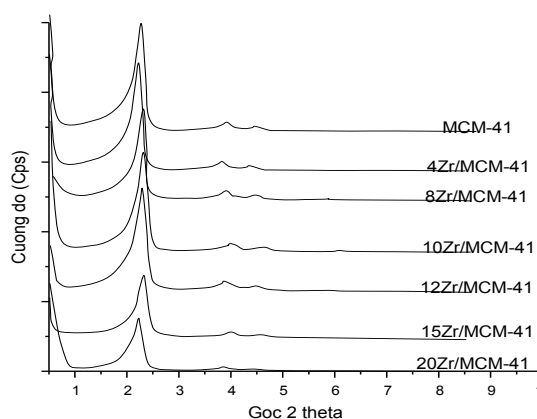


Hình 1. Đường chuẩn của dung dịch 5-HMF.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Giảm đồ XRD của các chất xúc tác tổng hợp được

Kết quả đo phổ tia X (XRD) của các mẫu xúc tác được đưa ra trên Hình 2.



Hình 2. Giảm đồ XRD góc nhỏ (a) và góc lớn (b) của S-Zr/MCM-41.

Từ giảm đồ nhiễu xạ vật liệu MCM-41 và S-Zr/MCM-41 Hình 2a cho thấy 1 pic nhọn ở vùng $2\theta \approx 2^\circ$ đặc trưng cho mặt 100 ($d_{100} \approx 41,946 \text{ \AA}$). Pic đặc trưng của vật liệu này có cường độ lớn, nhọn chứng tỏ vật liệu tổng hợp được có độ tinh thể cao và rất trật tự. Có 2 pic cường độ nhỏ xuất hiện ở vùng $2\theta \approx 3,7^\circ$ đặc trưng cho mặt 110 ($d_{110} \approx 23, 121 \text{ \AA}$) và $2\theta \approx 4,4^\circ$ đặc trưng cho mặt 200 ($d_{200} \approx 20,85 \text{ \AA}$). Các mặt phản xạ này đặc trưng cho cấu trúc hexagonal của MCM-41. Theo kết

quả EDX (Bảng 2) hàm lượng Zr trong xúc tác đều lớn hơn giới hạn phát hiện của phép đo XRD tuy nhiên trên giảm đồ XRD góc lớn Hình 2b không thấy xuất hiện các pic của ZrSiO_4 hoặc ZrO_2 . Giải thích điều này theo chúng tôi Zr đã thể đồng hình một phần trong cấu trúc MCM-41 dẫn đến thông số mạng cơ sở a_0 tăng lên (Bảng 1). Tuy nhiên, ở hàm lượng Zr cao (20% wt.) hằng số mạng không tăng mà có xu hướng giảm do sự tạo thành ZrO_2 [9].

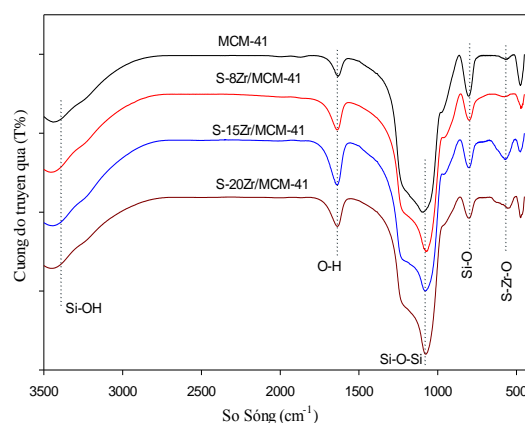
Bảng 1. Thông số đặc trưng xúc tác MCM-41 và S-Zr/MCM-41.

Vật liệu	$d_{100}(\text{Å}^\circ)$	$a_0(\text{nm})$
MCM-41	39,20	45,26
S-4Zr /MCM-41	39,30	45,34
S-8Zr /MCM-41	39,40	45,49
S-10Zr /MCM-41	40,10	46,03
S-12Zr /MCM-41	42,74	49,35
S-15Zr /MCM-41	43,36	50,06
S-20Zr /MCM-41	42,32	48,86

Trong đó, a_0 là đơn vị cấu trúc tính từ số liệu XRD ($a_0 = 2 \cdot d_{100} / \sqrt{3}$)

3.2. Giảm Đồ FTIR

Kết quả đo phổ hồng ngoại FTIR của các mẫu xúc tác được đưa ra trên Hình 3.



Hình 3. Giảm đồ FTIR của S-Zr/MCM-41.

Quan sát phổ FTIR Hình 3 cho thấy sự tồn tại của các nhóm Si-OH (3450 cm^{-1}). Tần số dao động 1640 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng H-O-H của nước trong vật liệu. Tần số dao động 1084 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng O=S=O. Tần số 455 cm^{-1} và 550 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của pha tinh thể ZrO_2 [10]. Trên phổ FTIR không thấy sự xuất hiện của tần số 425 cm^{-1} đặc trưng cho dao động Zr^{4+} điều này là do sự cạnh tranh tín hiệu với Si hoặc Zr^{4+} đã bị thế đồng hình một phần với Si^{4+} [11,12]. Kết quả phổ hồng ngoại phù hợp với kết quả XRD thu được.

3.3. Ảnh TEM

Ảnh TEM của MCM-41 và S-Zr/MCM-41 được đưa ra trên Hình 4.

Ảnh TEM với mặt (100) (nhìn từ trên xuống) của vật liệu MCM-41 và S-Zr/MCM-41 cho thấy

các hình lục lăng với độ trật tự cao có đường kính khoảng 3,5-6 nm đều đặn. Trong ảnh TEM quan sát thấy các vùng đen đậm phản ánh nhiều kim loại, vùng sáng hơn phản ánh mao quản của MCM-41.

3.4. Phổ EDX

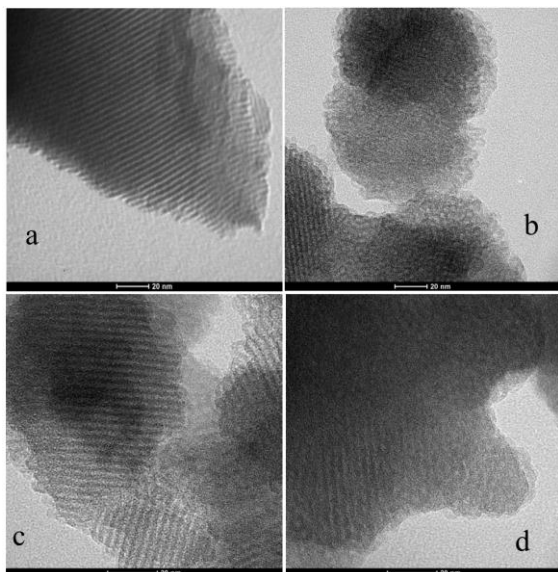
Kết quả phân tích thành phần nguyên tố theo EDX của xúc tác S-Zr/MCM-41 với thành phần Zirconium thay đổi được đưa ra trên Bảng 2 cho thấy hàm lượng Zr đưa vào bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp khá sát với tính toán. Điều này được giải thích là do MCM-41 được tổng hợp trong môi trường kiềm nên $\text{Zr}(\text{OH})_4$ hình thành hoàn toàn đi vào cấu trúc vật liệu. Trái ngược với quá trình tổng hợp SBA-15 môi trường chủ yếu là axit nên muối Zr chủ yếu hòa tan vào dung dịch chỉ một phần ít đi vào cấu trúc mạng tinh thể [13].

Bảng 2. Kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố (% wt) theo EDX

Mẫu	S-4Zr	S-8Zr	S-10Zr	S-12Zr	S-15Zr	S-20Zr
% khối lượng	/MCM-41	/MCM-41	/MCM-41	/MCM-41	/MCM-41	/MCM-41
Silicon	85,95	81,27	79,16	77,73	73,44	69,54
Zirconium	3,84	7,23	9,21	10,02	14,78	16,78
Sulfur	10,21	11,50	11,63	12,25	11,78	10,68
Tổng	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bảng 3. Các thông số đặc trưng của MCM-41 và S-Zr/MCM-41 theo phương pháp BET

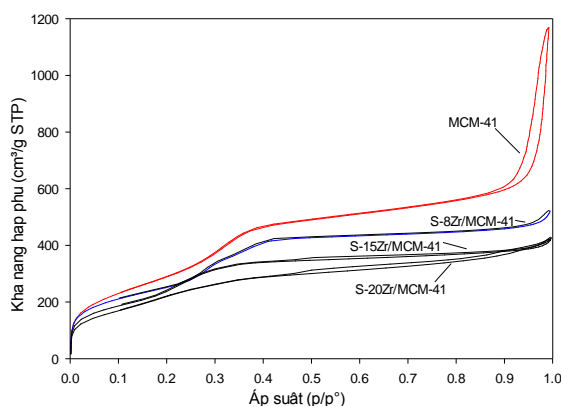
Thông số	MCM-41	S-4Zr	S-8Zr	S-10Zr	S-12Zr	S-15Zr	S-20Zr
		/MCM-41	/MCM-41	/MCM-41	/MCM-41	/MCM-41	/MCM-41
S_{BET} (m^2/g)	1190,7	1242,6	1040,1	998,5	912,8	1021,6	873,9
S_{mesopore} (m^2/g)	826,2	824,5	663,6	678,5	600,8	590,9	574,5
V_{pore} (cm^3/g)	1,99	1,27	0,91	0,89	0,85	0,75	0,74
D_{nm} (nm)	6,0-6,1	3,6-3,7	3,4-3,5	3,4-3,6	3,5-3,6	3,0-3,1	3,3-3,6



Hình 4. Ảnh TEM của MCM-41 (a), S-8Zr/MCM-41 (b), S-15Zr/MCM-41 (c) và S-20Zr/MCM-41(d).

3.5. Đẳng nhiệt hấp phụ khử hấp phụ N_2

Kết quả đo đẳng nhiệt hấp phụ khử hấp phụ N_2 của các mẫu xúc tác S-Zr/MCM-41 được đưa ra trên Hình 5.



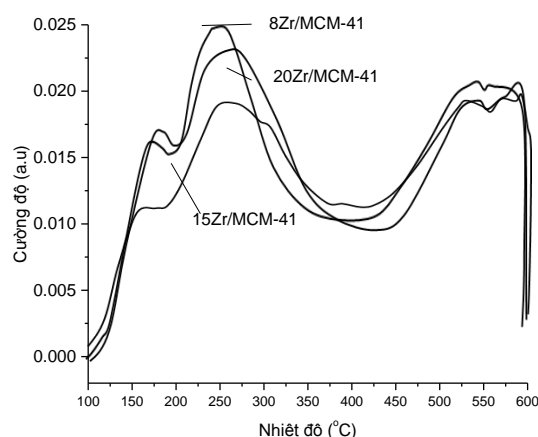
Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ N_2 của MCM-41 và S-Zr/MCM-41 với hàm lượng Zr khác nhau.

Trên đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ của mẫu MCM-41 cũng như S-Zr/MCM-41 ta nhận thấy có các vùng phân biệt. Ở vùng áp suất tương đối (P/P_0) thấp ($0 \div 0,3$) xảy ra sự hấp phụ đơn lớp trên bề mặt MCM-41. Ở áp suất tương đối cao hơn ($0,3 \div 0,4$), bắt đầu quá trình hấp phụ

đa lớp, quá trình ngưng tụ trong mao quản. Ở mẫu MCM-41, do kích thước mao quản lớn (6nm) nên quá trình ngưng tụ mao quản xảy ra mạnh, xuất hiện đường trễ giữa đường hấp phụ và giải hấp. Tuy nhiên đối với các mẫu S-Zr/MCM-41 có kích thước mao quản nhỏ hơn (3nm), ngưng tụ mao quản bị hạn chế. Thật vậy đối với các mẫu này không nhận thấy đường trễ. Từ Bảng 3 nhận thấy diện tích bề mặt của các xúc tác giảm dần khi hàm lượng Zr tăng lên. Điều này là do sự hình thành các hạt nano ZrO_2 đã che phủ một phần mao quản của MCM-41. Tuy nhiên với mẫu S-15Zr/MCM-41 diện tích bề mặt lại có xu hướng tăng so với các mẫu còn lại. Điều này có thể là do sự hình thành thêm các mao quản giữa các hạt nano oxit ZrO_2 . [10]. Đường kính mao quản của các xúc tác S-Zr/MCM-41 nằm trong khoảng 3-4 nm khá tương đồng với phân tích ảnh TEM. Đường kính mao quản mẫu S-15Zr/MCM-41 nhỏ nhất so với các mẫu còn lại cùng với kết quả phân tích EDX cho thấy hàm lượng Zr thích hợp trong quá trình tổng hợp mẫu S-Zr/MCM-41 là 15% về khối lượng. Khi tăng lên quá nhiều, Zr không đi vào cấu trúc mà còn hình thành nên các đám hạt với kích thước lớn che phủ các mao quản MCM-41.

3.6. Giản đồ TPD- NH_3

Kết quả hấp phụ giải hấp TPD- NH_3 theo chu trình nhiệt độ của các mẫu xúc tác S-Zr/MCM-41 được đưa ra trên Hình 6.



Hình 6. TPD- NH_3 của S-Zr/MCM41 với hàm lượng Zr khác nhau.

Trên giản đồ giải hấp TPD-NH₃ (Hình 6) của các mẫu xúc tác có các pic giải hấp phụ chính: 3 pic trong khoảng $T_{\max} = 170 \div 200^\circ\text{C}$ tương ứng với các tâm axit yếu, pic trong khoảng $T_{\max} = 250 \div 300^\circ\text{C}$ tương ứng với các tâm axit trung bình và 1 peak trong khoảng $T_{\max} = 500 \div 550^\circ\text{C}$ tương ứng với tâm axit mạnh. Tuy nhiên, sự phân bố các tâm axit trong các mẫu xúc tác có sự khác nhau. Mẫu S-15Zr/MCM-41 có tâm axit trung bình và tổng lượng tâm axit lớn nhất so với các mẫu còn lại.

Bảng 4. Độ axit mmol NH₃/g xúc tác của các mẫu vật liệu.

Vật liệu	mmol NH ₃ /g xúc tác		
	<200°C	250-300	500-550
S-8Zr/MCM-41	0,415	0,799	0,593
S-15Zr/MCM-41	0,404	0,986	0,419
S-20Zr/MCM-41	0,385	0,49	0,384

3.7. Đánh giá hoạt tính xúc tác

Kết quả đánh giá độ chuyển hóa xenlulo, độ chọn lọc sản phẩm 5-HMF và hiệu suất quá trình trong cùng điều kiện phản ứng trên các hệ xúc tác khác nhau được trình bày trong Bảng 5.

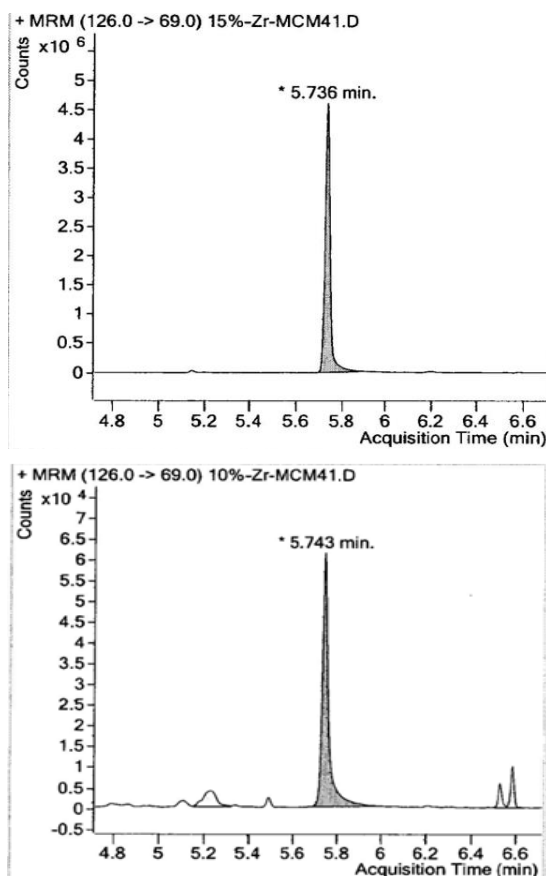
Bảng 5. Độ chuyển hóa xenlulo, độ chọn lọc 5-HMF và hiệu suất quá trình trên các hệ xúc tác khác nhau.

Xúc tác	C _{5-HMF} thucte (ppm)	S (%)	C (%)	H (%)
S-4Zr/MCM41	516,95	2,99	63,27	1,89
S-8Zr/MCM41	1831,45	10,60	64,51	6,83
S-10Zr/MCM41	2000,65	11,58	68,49	7,93
S-12Zr/MCM41	1965,8	11,37	69,48	9,02
S-15Zr/MCM41	2832,8	16,39	70,15	11,49
S-20Zr/MCM41	1623,2	9,39	68,63	6,44

Ghi chú: C_{5-HMF} được tính theo đường chuẩn 1

Từ Bảng 5 cho thấy độ chuyển hóa của các mẫu S-Zr/MCM-41 tương đối cao (60 -70%) và tăng khi hàm lượng tâm axit tăng. Như ta biết, để tạo được sản phẩm 5-HMF, xenlulo được thủy phân bằng xúc tác axit (axit lỏng và axit rắn). Quá trình bao gồm 2 giai đoạn chính: thủy phân xenlulo thành glucose và đồng phân hóa glucose thành fructose tạo 5-HMF [14]. Cả hai quá trình trên đều được xúc tác bởi các tâm axit. Tuy nhiên, trong quá trình đồng phân hóa tạo 5-HMF

cần tâm axit có cường độ trung bình, tâm axit mạnh như siêu axit rắn ZrO₂ sulfat hóa gây ra quá trình bề mặt tạo sản phẩm phụ không mong muốn như axit formic, acetic, glycolic [15]. Nhận định này có thể được thấy rõ hơn khi quan sát Hình 7. Trên Hình 7a cho thấy với mẫu S-15Zr/MCM-41 hầu như không thấy xuất hiện các pic lại chỉ xuất hiện 1 pic với thời gian lưu 5.7 phút đặc trưng cho 5-HMF, trong khi mẫu S-10Zr/MCM-41 (Hình 7b) ngoài pic đặc trưng cho 5-HMF còn có các pic lạ với thời gian lưu thấp hoặc cao hơn 5,7 phút có thể là các sản phẩm phụ như pentanoic acid (C₅H₈O₃); 1,2,4-Cyclopentanetriol (C₅H₁₀O₃); Cyclotrisiloxane, octamethyl (C₈H₂₄O₄Si₄). Từ kết quả trên, trong những nghiên cứu tiếp, chúng tôi sẽ tiến hành điều chỉnh độ axit (cường độ axit) để đạt được độ chọn lọc cao hơn.



Hình 7. Kết quả phân tích phổ GC-MS của quá trình chuyển hóa xenlulo thành 5-HMF trên hệ xúc tác S-15Zr/MCM-41 và S-10Zr/MCM-41.

4. Kết luận

- Đã tổng hợp thành công xúc tác S-Zr/MCM-41 bằng phương pháp trực tiếp với hàm lượng Zr khác nhau. Kết quả đặc trưng hình thái học chứng minh Zr^{4+} thể đồng hình một phần Si^{4+} , một phần tạo ra hạt nano siêu nhỏ ZrO_2 nằm trong mao quản MCM-41. Xúc tác tạo thành có cường độ axit mạnh thuận lợi cho quá trình thủy phân xenlulo.

- Độ axit mạnh có ảnh hưởng rất lớn đến độ chọn lọc 5-HMF, thực tế là giảm độ chọn lọc 5-HMF và tạo ra nhiều sản phẩm phụ không mong muốn. Những nghiên cứu tiếp theo cần điều chỉnh độ axit, tạo xúc tác có nhiều tâm axit cường độ trung bình để tăng độ chọn lọc 5-HMF

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn đến Viện Hóa học - VAST đã tài trợ kinh phí cho đề tài (QTHU 01.01/18-19).

Tài liệu tham khảo

- [1] B.K. Simpson, Leo M.L. Nollet, Fidel Toldrà, Soottawat Benjakul, Gopinadhan Paliyath, Y.H. Hui, Food Biochemistry and Food Processing, ed. 2nd, Iowa (USA): A John Wiley and Sons Ltd. Publications, 2006. doi.org/10.1002/9781118308035.
- [2] Jarosław Lewkowski, Synthesis, Chemistry and Applications of 5-hydroxymethylfurfural and Its Derivatives, Archive for Organic Chemistry 2001(1) (2005) 17-54.
- [3] F. Gomes, L.R. Pereira, N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, Production of 5 hydroxymethylfurfural (HMF) via Fructose Dehydration: Effect of Solvent and Salting out, Brazilian Journal of Chemical Engineering 32(1) (2015) 119-126.
- [4] Yong-Xin Li, Li Y, Z.J. Qian, M.M. Kim, S.K. Kim, In vitro Antioxidant Activity of 5-HMF Isolated from Marine Red Alga Laurencia Undulata in Free-radical-mediated Oxidative Systems, J Microbiol Biotechnol 19(11) (2009) 1319-1327.
- [5] J. Zaldivar, A. Martinez, L.O. Ingram, Effect of Selected Aldehydes on The Growth and Fermentation of Ethanologenic Escherichia coli, Biotechnology and Bioengineering 65(1) (1999) 24-33.
- [6] Hongpeng Yan, Yu Yang, Dongmei Tong, Xi Xiang, Changwei Hu, Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO_4^{2-}/ZrO_2 and $SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$ solid acid catalysts, Catalysis Communications 10(11) (2009) 1558-1563.
- [7] J. Zhang, J. Li, L. Lin, Dehydration of sugar mixture to HMF and furfural over SO_4^{2-}/ZrO_2-TiO_2 catalyst, BioRes. 9(3) (2014) 4194-4204.
- [8] J.A. Rodrigues Jr, F.P. Cardoso, E.R. Lachter, L.R.M. Esteveao, R.S.V. Nascimento, Correlating chemical structure and physical properties of vegetable oil esters, Journal of the American Oil Chemists' Society 83 (2006) 353.
- [9] S. Karthikeyan, M.P. Pachamuthu, M.A. Isaacs, S. Kumar, A.F. Lee, G. Sekaran, Cu and Fe oxides dispersed on SBA-15: a Fenton type bimetallic catalyst for N,N-diethyl-p-phenyl diamine degradation, Appl. Catal. B-Environ. 199 (2016) 323-330.
- [10] M.S.A. Salam, M.A. Betiha, S.A. Shaban, A.M. Elsabagh, R.M.A. El-Aal, F.Y. El Kady, Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts, Egypt. J. Pet. 24 (2015) 49-57.
- [11] A. Derylo-Marczewska, W. Gac, N. Popivnyak, G. Zukocinski, S. Pasieczna, The influence of preparation method on the structure and redox properties of mesoporous Mn-MCM-41 materials, Catal. Today 114 (2006) 293.
- [12] L. Wang, A. Kong, B. Chen, H. Ding, Y. Shan, M. He, Direct synthesis, characterization of Cu-SBA-15 and its high catalytic activity in hydroxylation of phenol by H_2O_2 , Catal. A Chem. 230 (2005) 143.
- [13] A. Tuan Vu, H. Giang Le, T. T. Giang Pham, T.K. Hoa Tran, T. Phuong Dang, B. Manh Nguyen, D. Loi Vu, D. Gun Lee, Highly catalytic performance of novel Ni-Cu containing SBA-15 materials in the hydrodeoxygenation of guaiacol, Biointerface Res. Appl. Chem. 8 (3) (2018) 1-8.
- [14] S. Wang, Y. Du, W. Zhang, W. et al., Catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural over chromium trichloride in ionic liquid, Korean J. Chem. Eng. 31 (2014) 1786. https://doi.org/10.1007/s11814-014-0138-8.
- [15] Xinhua Qi, Masaru Watanabe, Taku M. Aida, Richard L. Smith Jr, Catalytic conversion of fructose and glucose into 5 hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating, Catalysis Communications 9(13) (2008) 2244-2249.