

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT BAZƠ CỦA ZEOLIT BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA LƯỢNG TỬ

Đến Tòa soạn 8-4-2004

MAI TUYÊN¹, ĐẶNG ĐÌNH BẠCH², NGUYỄN QUANG TÙNG², NGUYỄN THỊ THUÝ HÀ²

¹Viện Hóa học công nghiệp, Bộ Công nghiệp

²Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

The basic properties of zeolites were studied by using quantum-chemical calculations. The obtained results have demonstrated that the basicity of zeolites in the forms of alkali cations (Li, Na or K) is increased with increasing cation radius. While the Si/Al ratio in the framework increases, the basicity of zeolites decreases. The application of adsorption method using acidic gases (CO₂) for determining basicity may be suitable for solid bases without exchanged ion, but not for zeolites. The basic centers on the surface play important role in activating the formation of carbanion active in bases-catalysed reactions.

Nhờ những đặc điểm về cấu trúc tinh thể và thành phần hóa học, không những tính chất axit của zeolit làm nổi bật những ứng dụng xúc tác quan trọng [1], mà tính chất bazơ của chúng cũng được quan tâm nhiều và tỏ ra có ưu thế trong những phản ứng đi qua giai đoạn trung gian tạo thành cacbanion, như alkyl hóa vào mạch nhánh của các alkyl aromat [2], dehydro hóa isopropanol [3], ngưng tụ aldol butyraldehyt [4]. Những quá trình phản ứng xúc tác bazơ loại này cũng có nhiều ý nghĩa công nghiệp.

Nghiên cứu thực nghiệm cho thấy rằng tính chất bazơ thể hiện rõ ràng khi zeolit ở dạng trao đổi ion kim loại kiềm [5] và tăng lên ở những giá trị thấp của tỉ số Si/Al trong mạng lưới tinh thể [6]. Về mặt nghiên cứu bằng các phương pháp hóa lượng tử, trong khi tính chất axit của zeolit đã được quan tâm khá nhiều, thì tính chất bazơ còn rất ít được chú ý.

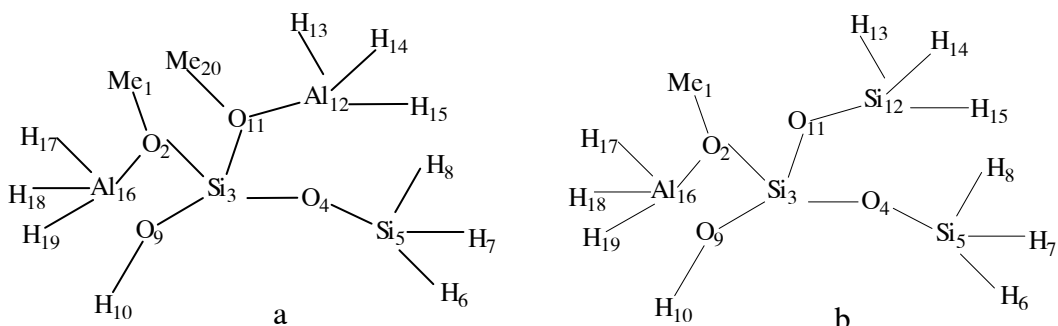
Trong công trình này, chúng tôi báo cáo những kết quả nghiên cứu tính chất bazơ của zeolit khi sử dụng phương pháp tính hóa lượng tử, làm cơ sở cho việc nghiên cứu sau này đối với một số phản ứng liên quan.

MÔ HÌNH VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vì zeolit có cấu trúc tinh thể, nên trong các công trình nghiên cứu lý thuyết, việc chọn những cụm cấu trúc đặc trưng (cluster) đã được thừa nhận là đủ để thu nhận những thông tin quan trọng phản ánh được bản chất của hiện tượng [7]. Trong công trình này chúng tôi chọn cụm cấu trúc (cluster) gồm $T_4O_4H_{10}Me_n$, trong đó T là Si hay Al, Me là các cation Li, Na hay K, còn $n = 2$ khi tỉ số Si/Al = 1 và $n = 1$ khi tỉ số Si/Al = 3 (hình 1 a,b).

Năng lượng được tính trên cơ sở cấu trúc tối ưu hóa. Kiểm tra cấu trúc tối ưu bằng cách tính tần số khi đạt giá trị $Nimag = 0$. Phân tử bị hấp phụ được sử dụng để tính là axeton. Quá trình tạo thành cacbanion trên bề mặt từ phân tử axeton hấp phụ được mô hình hóa qua giai đoạn chuyển tiếp. Để tìm trạng thái chuyển tiếp đã tính QST2, từ đó tính tối ưu hóa cấu trúc trạng thái chuyển tiếp. Để xác nhận trạng thái chuyển tiếp đã tính tần số đối với cấu trúc tối ưu của trạng thái chuyển tiếp và được khẳng định khi thu được giá trị $Nimag = 1$ cùng với tính IRC. Các bài toán được thực hiện bằng chương trình

Gaussian 98 với bộ cơ sở 3-21G [8].



Hình 1: (a) Mô Hình cụm cấu trúc đặc trưng của zeolit với Si/Al = 1
(b) Mô Hình cụm cấu trúc đặc trưng của zeolit với Si/Al = 3

Tính chất bazơ của zeolit được đánh giá bằng khả năng nhận proton, cũng tức là bằng giá trị ái lực proton PA: Năng lượng của phản ứng nhận proton càng lớn thì lực của trung tâm bazơ càng cao (ngược lại với tính chất axit proton: ái lực proton càng mạnh, thì tính chất axit càng yếu).

Ái lực proton (PA) được tính theo hệ thức sau đây:

$$PA = (E - ZPE) - (E_H - ZPE_H)$$

Trong đó, E và E_H tương ứng là năng lượng khi cụm cấu trúc (cluster) không và có nhận proton, còn ZPE và ZPE_H là giá trị hiệu chỉnh năng lượng điểm không tương ứng khi không và khi có nhận proton.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

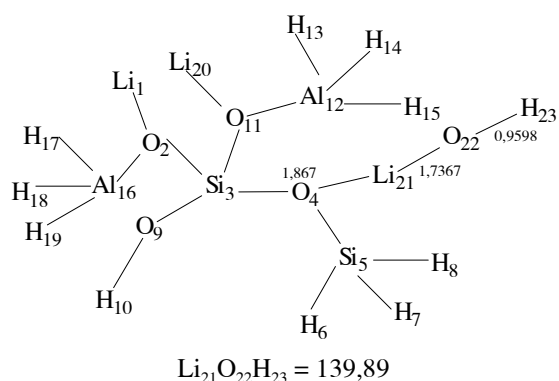
Trong bảng 1 trình bày kết quả ái lực proton (PA) đối với zeolit có tỉ số Si/Al = 1 ở các dạng cation trao đổi kim loại kiềm (Li^+ , Na^+ hay K^+).

Chỉ số trong ngoặc () chỉ ra vị trí nguyên tử oxi trong mạng lưới nhận proton. Vị trí oxi (2) đồng thời là vị trí định chỗ của ion bù điện tích, còn vị trí oxi (4) là vị trí ở xa cation đó.

Những kết quả trong bảng 1 cho thấy khi proton gắn vào vị trí của nguyên tử oxi (2) tính bazơ cao hơn so với khi gắn vào nguyên tử oxi (4) ở tất cả các dạng cation kim loại kiềm. Như vậy, trung tâm bazơ trên bề mặt zeolit có thể có độ mạnh lớn hơn tại nguyên tử oxi lân cận cation bù trừ điện tích. Khi chuyển dạng cation

trao đổi từ Li qua Na đến K, thấy rõ khuynh hướng tăng dần độ bazơ, tức là tăng theo chiều tăng bán kính ion. Trong bảng 1 cũng đưa ra kết quả tính ái lực proton đối với các hydroxit kim loại kiềm. Chiều hướng tăng lực bazơ cũng diễn ra tương tự. Những kết quả này phù hợp với những tính chất đã biết của các kim loại kiềm, cũng như các dữ kiện thực nghiệm [6].

Kết quả trong bảng 1 còn cho thấy lực bazơ trên bề mặt zeolit thấp hơn so với các hydroxit kim loại kiềm. Một trong những biện pháp để điều chỉnh tính chất bazơ của bề mặt chất xúc tác là xử lý bổ sung với hydroxit kim loại kiềm. Biện pháp này đã được sử dụng để tăng độ bazơ của các anionit [9]. Trong bảng 1, các kết quả tính đối với mẫu zeolit chứa cation Li có bổ sung LiOH (mẫu 1.16) (xem mô hình trên hình 2) và mẫu đó có nhận proton (mẫu 1.17). Quả nhiên trong trường hợp này lực bazơ của bề mặt



Hình 2: Mô hình zeolit được xử lý bổ sung bằng LiOH

đã tăng lên. kết quả này cho phép dự đoán rằng biện pháp xử lý kiềm bổ sung cũng có thể có hiệu quả đối với zeolit, giúp cho việc điều chỉnh tính chất bazơ đến mức cần thiết đáp ứng yêu cầu của

phản ứng cụ thể.

Những kết quả tính PA đối với zeolit với tỉ số Si/Al = 3 (xem hình 1b) được nêu trong bảng 2.

Bảng 1: Tính chất bazơ của zeolit với tỉ số Si/Al = 1 và một số bazơ rắn

| No. | Mẫu | E, au | ZPE | PA, kcal/mol |
|------|----------------|---------------|----------|--------------|
| 1.1 | 2Si2Al2Li | -1374,9172178 | 0,108461 | - |
| 1.2 | 2Si2Al2LiH(4) | -1375,235784 | 0,121589 | 191,66 |
| 1.3 | 2Si2Al2LiH(2) | -1375,2731892 | 0,121908 | 214,27 |
| 1.4 | 2Si2Al2Na | -1681,8034982 | 0,104995 | - |
| 1.5 | 2Si2Al2NaH(4) | -1682,139772 | 0,118487 | 202,55 |
| 1.6 | 2Si2Al2NaH(2) | -1682,1817231 | 0,118650 | 228,77 |
| 1.7 | 2Si2Al2K | -2552,3796505 | 0,103585 | - |
| 1.8 | 2Si2Al2KH(4) | -2552,7397987 | 0,117109 | 217,51 |
| 1.9 | 2Si2Al2KH(2) | -2552,7839988 | 0,117372 | 245,08 |
| 1.10 | LiOH | -82,4532516 | 0,012849 | - |
| 1.11 | LiOHH | -82,8639298 | 0,026298 | 24926 |
| 1.12 | NaOH | -235,8688788 | 0,011301 | - |
| 1.13 | NaOHH | -236,32546 | 0,025314 | 277,71 |
| 1.14 | KOH | -671,1380312 | 0,010524 | - |
| 1.15 | KOHH | -671,6360531 | 0,024680 | 303,63 |
| 1.16 | 2Si2Al2LiLiOH | -1457,470875 | 0,127269 | - |
| 1.17 | 2Si2Al2LiLiOHH | -1457,8524539 | 0,138501 | 232,4 |

Bảng 2: Lực bazơ trên bề mặt zeolit với tỉ số Si/Al =3

| No. | Mẫu | E, au | ZPE | PA, kcal/mol |
|-----|--------------|---------------|----------|--------------|
| 2.1 | 3Si1AlLi | -1414,2358859 | 0,110212 | - |
| 2.2 | 3Si1AlLiH(2) | -1414,5853823 | 0,123522 | 210,96 |
| 2.3 | 3Si1AlNa | -1567,6745921 | 0,108597 | - |
| 2.4 | 3Si1AlNaH(2) | -1567,0404667 | 0,121977 | 221,19 |
| 2.5 | 3Si1AlK | -2002,9613820 | 0,107668 | - |
| 2.6 | 3Si1AlKH(2) | -2003,3481398 | 0,121168 | 234,22. |

Những kết quả trong bảng 2 cũng cho thấy chiều hướng tăng lực bazơ của bề mặt zeolit theo chiều tăng của bán kính cation bù trừ điện tích (từ Li qua Na đến K). Tuy nhiên, khi so sánh với các mẫu zeolit có tỉ số Si/Al thấp hơn như trong bảng 1, thì thấy rằng khi giảm hàm lượng Al trong mạng lưới dẫn tới làm giảm lực bazơ. Kết quả này cũng phù hợp với thực nghiệm.

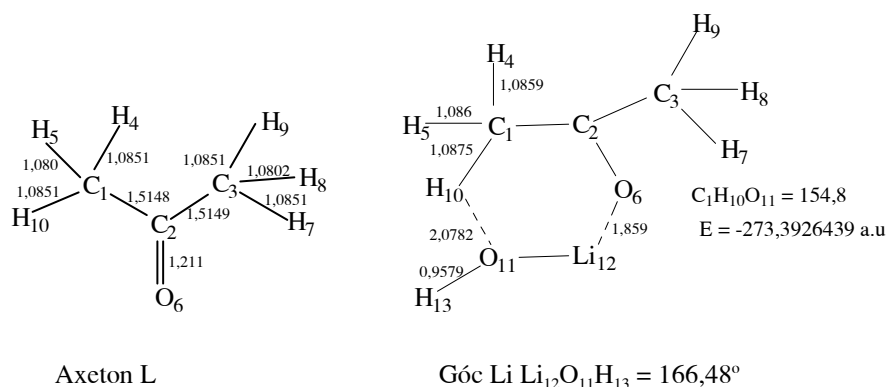
Theo Tanabe [10] có thể sử dụng phương pháp hấp thụ khí axit như CO₂ để xác định tính chất bazơ của các xúc tác bazơ rắn. Để xét khả năng đó, chúng tôi đã tiến hành tính đối với các mô hình hấp phụ CO₂. Trong trường hợp này, lực bazơ được xét theo năng lượng của phản ứng hấp phụ: Zeol + CO₂ = ZeolCO₂. Kết quả tính được nêu trong bảng 3.

Từ những kết quả trong bảng 3 có thể thấy rằng khi sử dụng hấp phụ CO₂ trên các hidroxit kim loại kiềm, thì sự tăng tính chất bazơ bề mặt phù hợp với quy luật tăng bán kính cation kim loại. Tuy nhiên, trong trường hợp hấp phụ CO₂ trên zeolit thì quy luật biến đổi tính chất bazơ bề mặt không hoàn toàn theo chiều tăng bán kính cation bù trừ điện tích. Điều này có thể giải

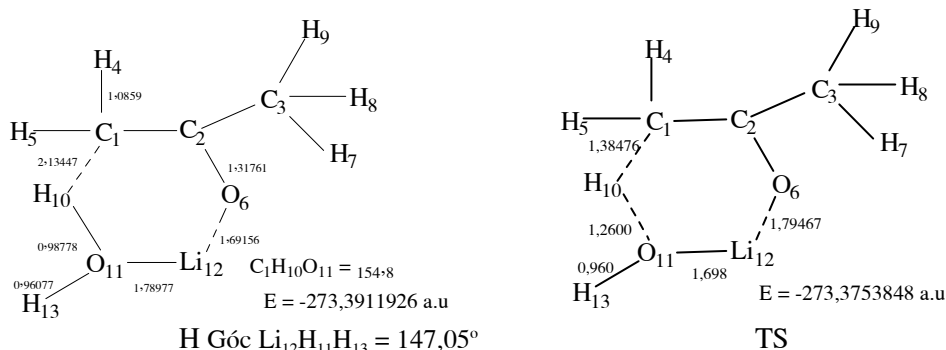
thích là ngoài tương tác axit-bazơ giữa CO₂ với bề mặt còn có thể xảy ra tương tác của CO₂ với cation bù trừ điện tích trên bề mặt zeolit, khác với trường hợp các hidroxit, trên bề mặt của chúng bị bao phủ bằng lớp các nhóm hydroxyl, còn cation thì bị chìm dưới lớp đó. Như vậy, kết quả thu được của chúng tôi không xác nhận đề xuất trong [10] đối với các loại zeolit.

Bảng 3: Hấp phụ CO₂ trên một số zeolit và hidroxit kim loại kiềm

| No. | Mẫu | E, au | ZPE | PA, kcal/mol |
|------|-----------------|---------------|----------|--------------|
| 3.1 | 2Si2Al2Li | -1374,9172178 | 0,108461 | - |
| 3.2 | 2Si2Al2LiCO2 | -1561,5035259 | 0,122131 | - |
| 3.3 | CO ₂ | -186,5612569 | 0,011867 | 14,59 |
| 3.4 | 2Si2Al2Na | -1681,8034982 | 0,104995 | - |
| 3.5 | 2Si2Al2NaCO2 | -1868,3914525 | 0,118920 | - |
| 3.6 | CO ₂ | -186,5612569 | 0,011867 | 15,46 |
| 3.7 | 2Si2Al2K | -2552,3796505 | 0,103585 | - |
| 3.8 | 2Si2Al2KCO2 | -2738,9644375 | 0,117689 | - |
| 3.9 | CO ₂ | -186,5612569 | 0,011867 | 13,62 |
| 3.10 | LiOH | -82,4532516 | 0,012849 | - |
| 3.11 | LiOHCO2 | -269,0813636 | 0,030564 | - |
| 3.12 | CO ₂ | -186,5612569 | 0,011867 | 38,28 |
| 3.13 | NaOH | -235,8688788 | 0,011301 | - |
| 3.14 | NaOHCO2 | -422,518766 | 0,029524 | - |
| 3.15 | CO ₂ | -186,5612569 | 0,011867 | 51,63 |
| 3.16 | KOH | - 671,1380312 | 0,010524 | - |
| 3.17 | KOHCO2 | - 857,802977 | 0,029092 | - |
| 3.18 | CO ₂ | - 186,5612569 | 0,011867 | 60,86 |



Hình 3: Cấu trúc của phân tử axeton và trạng thái hấp phụ vật lý L của axeton trên xúc tác



H Góc $\text{Li}_{12}\text{H}_{11}\text{H}_{13} = 147,05^\circ$
 Hình 4: Cấu trúc của trạng thái hấp phụ hóa học H và trạng thái chuyển tiếp TS

Như đã trình bày trên đây, tính chất bazơ bề mặt có thể hoạt hóa cho việc tạo thành cabanion, sản phẩm của một giai đoạn quan trọng trong các phản ứng xúc tác bazơ. Để xét khả năng đó chúng tôi khảo sát quá trình hấp phụ axeton trên trung tâm bazơ. Để đơn giản hóa phép tính, dựa trên mô hình trên hình 2, chúng tôi sử dụng Li-O-H làm mô hình cho trung tâm bazơ trên bề mặt. Dưới tác dụng của trung tâm bazơ, quá trình có thể chuyển từ hấp phụ vật lý (dạng L) đến hấp phụ hóa học (dạng H) và đi qua trạng thái chuyển tiếp (TS) (hình 3 và 4).

Xét sự thay đổi cấu trúc của phân tử axeton trong trạng thái hấp phụ so với axeton tự do thấy rõ tác dụng hoạt hóa của tâm bazơ trên bề mặt. Tại trạng thái hấp phụ vật lý (L) cấu trúc axeton hầu như không bị biến đổi. Đến trạng thái hấp phụ hóa học (H), khoảng cách giữa nguyên tử hydro liên kết với nguyên tử cacbon đã bị kéo dài ra từ 1,0851 Å trong phân tử axeton đến 2,13447 Å, đồng thời đi gần lại nguyên tử oxi trên bề mặt (từ 2,07817 Å trong trạng thái hấp phụ vật lý đến 0,98778 Å) khi chuyển vào trạng thái hấp phụ hóa học, tức là đã được hoạt hóa, cũng có nghĩa là nguyên tử hydro gần như bị cắt ra khỏi axeton để tạo thành cacbonion, một dạng hoạt động của phản ứng ngưng tụ tiếp theo.

So với cấu trúc nhóm Li-O-H trong mô hình xử lý bổ sung zeolit (hình 2) với cấu trúc tâm bazơ trong các mô hình phức hấp phụ cho thấy việc sử dụng trung tâm bazơ đơn giản hóa như vậy là có thể chấp nhận được.

Về mặt năng lượng, có thể tính được năng lượng hoạt động hóa của quá trình thuận đi từ axeton hấp phụ vật lý (L) đến trạng thái chuyển

tiếp (TS) là 10,83 kcal/mol, còn năng lượng hoạt động hóa của quá trình ngược đi từ trạng thái hấp phụ hóa học, gần như cacbonion (H) trở lại trạng thái chuyển tiếp là 9,92 kcal/mol.

Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ về tài chính của Chương trình nghiên cứu cơ bản trong lĩnh vực khoa học tự nhiên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P. A. Jacobs. Carboniogenic Act. of Zeol. Elsevier scientific Publishing Company. Amsterdam-Oxford-NewYork (1977).
2. T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaki, N. Hara. J. Catal, 28, 303 (1972).
3. T. Yashima, H. Suzuki, N. Hara. J. Catal., 33, 486 (1974).
4. B. J. Arena, J. S. Holmgren. US. Pat. 5, 144, 089 (1992).
5. H. Ito, T. Hattori, K. Suzuki, Y. Murakami. J. Catal, 79, 21 (1983).
6. Y. Ono, Catalysis by Zeolites, B. Imelik et al. Eds, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, P. 19 (1980).
7. X. Rozanska, R. A. van Santen, F. Hutschka. J. Catal., 200, 79 (2001).
8. M. J. Frisch et at. Gaussian 98, Revision A.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
9. SunHongWei, He Fei, Xu Gebni, Ma Xinbin. Chinese J. Catal., 17, No. 5, P. 466 (1996).
10. K. Tanabe, M. Mosono, Y. Ono, H. Hattori. New Solid Acids and Bases. Their catalytic properties, Kodansha (Tokyo) - Elsevier (Amsterdam-Oxford-NewYork-Tokyo), P. 16, (1989).

