

## DÙNG PHƯƠNG PHÁP CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN (NMR) ĐỂ XÁC ĐỊNH ĐỘ AXIT, PHÂN BỐ NHÔM TRONG VẬT LIỆU ZSM-5 VÀ ZSM-5/MCM-41

Đến Tòa soạn 7-3-2007

LÊ THỊ HOÀI NAM<sup>1</sup>, NGUYỄN ĐÌNH TUYẾN<sup>1</sup>, NGUYỄN TRỌNG HÙNG<sup>2</sup>,  
NGUYỄN NGỌC TRÌU<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Viện Hoá học, - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

### SUMMARY

*ZSM-5/MCM-41 composite was prepared by using a dual-template synthetic gel system - Tetrapropylammoniumhydroxide TPAOH and cetyltrimethylammoniumbromide CTMAB. The structure of that material was investigated by IR, XRD, TEM, and TPD-NH<sub>3</sub> and nitrogen adsorption/desorption [1]. The results of IR, XRD, NMR showed that the most of aluminum atoms distributed in the framework. In this paper, <sup>27</sup>Al, <sup>1</sup>H MAS NMR are used to determine the geometry of the Bronsted acid and the distribution of aluminum atoms in ZSM-5/MCM-41. Acidic (-bridging-) OH groups in ZSM-5/MCM-41 are responsible for the catalytic activity. They can exist in materials in four forms: SiOHA1 ( $\delta = 4.1$  ppm), AlOH ( $\delta = 2.7$  ppm), SiOH1 ( $\delta = 1.8$  ppm), and SiOH2 ( $\delta = 2.2$  ppm). Here, we can see the differences of acidities between ZSM-5 and ZSM-5/MCM-41 base on the signals of the formation of bridging OH groups (SiOHA1).*

### I - MỞ ĐẦU

Vật liệu mao quản trung bình lần đầu tiên được tổng hợp vào đầu thập kỷ 90 của thế kỷ trước bởi các nhà nghiên cứu của hãng Mobil oil [2]. Họ vật liệu mới này có đặc điểm là diện tích bề mặt riêng có thể lớn đến 1500 m<sup>2</sup>/g và đường kính mao quản thay đổi trong khoảng từ 20 đến 500 Å, mở rộng giới hạn của kích thước mao quản của zeolit và cho phép các phân tử lớn khuếch tán qua dễ dàng (zeolit là vật liệu tinh thể có đường kính mao quản < 10 Å) [2]. Điều này làm tăng khả năng sử dụng chúng cho các quá trình chuyển hoá cacbohydrat có phân tử lớn. Tuy nhiên, độ axit và độ bền nhiệt của các aluminosilicat có cấu trúc mao quản trung bình còn thấp do thành mao quản là vô định hình không đáp ứng nổi các yêu cầu xúc tác. Chính vì

vậy rất nhiều các nhà khoa học đã không ngừng đi sâu nghiên cứu để cải thiện các tính chất này. Gần đây, một loại vật liệu mới ra đời, đó là vật liệu tổng hợp zeolit/mesopor (zeolit/mao quản trung bình) đã kết hợp được ưu điểm của cả hai loại vật liệu trên đồng thời khắc phục được những nhược điểm của chúng [3]. Việc ra đời loại vật liệu mới này có ý nghĩa rất lớn đối với lĩnh vực xúc tác cũng như lĩnh vực hấp phụ. Vì vậy việc nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng loại vật liệu này là rất quan trọng. Kỹ thuật cộng hưởng từ hạt nhân là một kỹ thuật rất ưu việt được sử dụng để nghiên cứu các loại vật liệu rây phân tử như zeolit, mesopore...[4, 5]. Nó cho phép nghiên cứu trực tiếp mạng lưới của vật liệu, các cation tồn tại trong, ngoài mạng và sự khác nhau giữa các loại nhóm OH tồn tại trong vật liệu. Vì vậy trong bài báo này chúng tôi sử

dùng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân để nghiên cứu về sự phân bố nguyên tử nhôm trong vật liệu ZSM-5/MCM-41 và đánh giá độ axit của vật liệu ZSM-5/MCM-41 qua việc so sánh độ axit của ZSM-5/MCM-41 với vật liệu ZSM-5.

## II - THỰC NGHIỆM

### 1. Tổng hợp ZSM-5/MCM-41

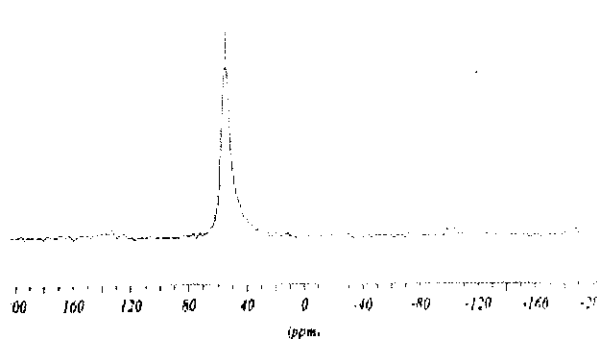
Vật liệu ZSM-5/MCM-41 được tổng hợp theo phương pháp sử dụng đồng thời hai chất tạo cấu trúc TPAOH và CTMAB (cetyltrimethylamonium bromide) [1]. Dung dịch  $\text{NaAlO}_2$  được tạo thành bằng cách hoà tan  $\text{Al(OH)}_3$  trong dung dịch NaOH. Tiếp đó, đổ  $\text{NaAlO}_2$  vào dung dịch TPAOH 20% ta được dung dịch A. Thêm từ từ dung dịch  $\text{SiO}_2$  40% vào dung dịch A vừa tạo thành, vừa thêm vừa khuấy mạnh ta thu được dung dịch B. Tiếp đến ta thêm từ từ dung dịch CTMAB vào dung dịch B, khuấy đến dung dịch đồng nhất thu được dung dịch C. Dung dịch C đem kết tinh có thành phần như sau:  $0,3\text{C}_{16} : 0,02\text{Al} : 1\text{SiO}_2 : 0,3\text{TPAOH} : 4,1\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} : 51,5\text{H}_2\text{O}$

Dung dịch C sau khi được kết tinh thu được sản phẩm rắn, đem lọc rửa tới pH = 7, sấy khô rồi đem nung ở nhiệt độ  $550^\circ\text{C}$  trong 5 tiếng để loại bỏ hết các hợp chất hữu cơ.

### 2. Tổng hợp ZSM-5

Zeolit ZSM-5 được tổng hợp theo qui trình tham khảo trong tài liệu [6].

### 3. Phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân đặc trưng cho vật liệu [5]



Hình 1: Phổ  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR của ZSM-

Với kỹ thuật MAS-NMR (Magic Angle Spinning), mẫu được quay nhanh với một góc  $\theta = 54,74^\circ$  ( $3\cos^2\theta - 1 = 0$ ) so với trục của từ trường ngoài, gọi là góc "điệu kỳ". Với góc này, những tương tác spin hạt nhân như tính bất đẳng hướng của chuyển vị hoá học, tương tác lưỡng cực, tứ cực sẽ bị triệt tiêu.  $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$  NMR được nghiên cứu trên thiết bị ghi phổ Bruker MSL 400 ở các tần số cộng hưởng là 400,13 MHz và 104,262 MHz.

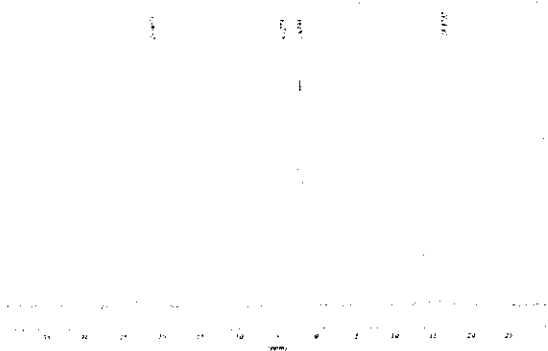
- Phổ được đo trên máy Resonance với tần suất 400,13 MHz.

- Đo NMR H: Số lần quét: 80, Tốc độ quay: 8.5 KHz,  $\Pi/2$  pulso: 2.2  $\mu\text{s}$ , Thời gian lặp 10s, tần số cộng hưởng: 400.13 MHz

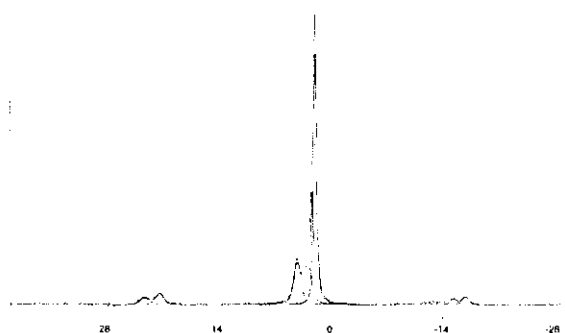
- Đo NMR Al: Tần số cộng hưởng: 104.26 MHz,  $P_0 = 0,61\mu\text{s}$ , Repetation time: 0.5 s

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

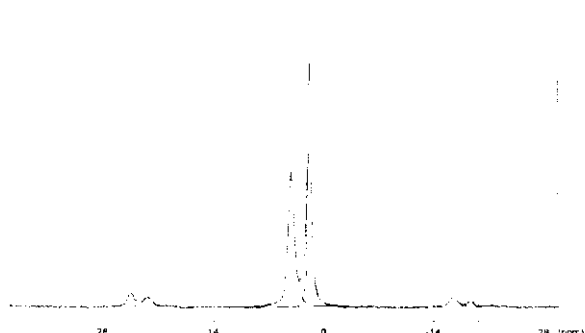
Sự phân bố nhôm và độ axit của vật liệu ZSM-5/MCM-41 đã được xác định bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân rắn. Đây là phương pháp rất ưu việt, nó cho phép nghiên cứu trực tiếp mạng lưới của vật liệu, các cation tồn tại trong, ngoài mạng và sự khác nhau giữa các loại nhóm OH tồn tại trong vật liệu. Hình 1 là phổ  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR của ZSM-5/MCM-41. Nhìn vào hình này ta thấy rằng chỉ tồn tại một pic ở khoảng 5 - 55 ppm đặc trưng cho cation nhôm nằm ở trong mạng lưới vật liệu, không tồn tại pic ở 0 ppm đặc trưng cho nhôm nằm ở ngoài mạng dạng  $\text{AlO}_6$  khi xử lý axit mẫu, xử lý nhiệt mẫu hoặc là loại nhôm khỏi mẫu. Điều này chứng tỏ là hầu như toàn bộ nhôm ta đưa vào đều nằm trong mạng lưới của vật liệu.



Hình 2: Phổ  $^1\text{H}$  MAS NMR của ZSM-5/MCM-41



Hình 3: Phổ  $^1\text{H}$  MAS NMR của ZSM-5/MCM-41



Hình 4: Phổ  $^1\text{H}$  MAS NMR của ZSM-5

Phương pháp cộng hưởng từ proton có thể giúp ta xác định được độ axit của vật liệu một cách chính xác. Phương pháp này không những giúp ta xác định được số lượng tâm axit mà còn xác định được số lượng của từng nhóm OH tồn tại trong vật liệu.

Phân tích phổ proton của vật liệu ZSM-5/MCM-41 (hình 2, hình 3 và bảng 1) chúng ta có thể thấy được có bốn loại nhóm OH khác nhau tồn tại trong vật liệu. Trong bốn loại nhóm OH này thì chỉ có một loại nhóm OH tồn tại ở dạng SiOHAl là các tâm axit Bronsted, tức là các tâm axit mạnh có hoạt tính xúc tác trong các phản ứng như cracking xúc tác hay alkyl hoá, các tâm axit tồn tại ở dạng SiOH 1 là các tâm gần như không thể hiện tính axit, có tính axit rất yếu

Để thấy rõ hơn độ axit của ZSM-5/MCM-41 ta tiếp tục so sánh phổ cộng hưởng proton của

hai mẫu ZSM-5/MCM-41 và mẫu ZSM-5 (Bảng 1, hình 3, hình 4). Ta có thể thấy rằng số lượng nhóm OH tồn tại trong hai vật liệu là khá tương đương nhau. Tuy nhiên số nhóm OH tồn tại ở dạng SiOHAl của ZSM-5 là cao hơn so với ZSM-5/MCM-41 chứng tỏ độ axit của ZSM-5 cao hơn so với ZSM-5/MCM-41. Điều này là hợp lý do vật liệu ZSM-5 có độ tinh thể là 100% trong khi đó ZSM-5/MCM-41 được hình thành nên từ vật liệu MCM-41 được tinh thể hoá và xác định bằng phương pháp ronghen và hồng ngoại đạt khoảng 80% độ tinh thể zeolit ZSM-5 [7]. Ngoài ra nhìn vào bảng 1 ta còn thấy các nhóm SiOH 2 và AlOH của vật liệu ZSM5/MCM41 lớn hơn của vật liệu ZSM-5. Điều đó có lẽ là do phần Al và Si này tồn tại trong mạng lưới ZSM5/MCM41 nhưng không ở dạng tinh thể.

Bảng 1: Kết quả độ axit của hai vật liệu ZSM-5 và ZSM-5/MCM-41

| Mẫu                                |                         | ZSM-5  | ZSM-5/MCM-41 |
|------------------------------------|-------------------------|--------|--------------|
| $n_{\text{H}}$ (mmol/g)            |                         | 0,4962 | 0,4249       |
| SiOH 1<br>$\delta(\text{ppm})=1,8$ | %                       | 45,29  | 45,84        |
|                                    | $n_{\text{H}}$ (mmol/g) | 0,2247 | 0,1948       |
| SiOH 2<br>$\delta(\text{ppm})=2,2$ | %                       | 5,52   | 17,89        |
|                                    | $n_{\text{H}}$ (mmol/g) | 0,0274 | 0,076        |
| AlOH<br>$\delta(\text{ppm})=2,7$   | %                       | 1,82   | 12,88        |
|                                    | $n_{\text{H}}$ (mmol/g) | 0,009  | 0,0547       |
| SiOHAl<br>$\delta(\text{ppm})=4,1$ | %                       | 47,37  | 20,41        |
|                                    | $n_{\text{H}}$ (mmol/g) | 0,2350 | 0,0867       |

#### IV - KẾT LUẬN

Dùng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân chúng tôi đã xác định được độ axit và sự phân bố nhôm của các vật liệu ZSM-5 và ZSM5/MCM41 tổng hợp được. Các kết quả cho thấy:

- Nhôm đưa vào hầu như hoàn toàn nằm trong mạng lưới các vật liệu ZSM-5 và ZSM5/MCM41.

- Tất cả các vật liệu này đều có các nhóm OH tồn tại ở 4 dạng: SiOHA1, AlOH, SiOH 1, SiOH 2. Trong đó nhóm OH tồn tại ở dạng SiOHA1 (các tâm axit mạnh có vai trò quyết định hoạt tính xúc tác) của vật liệu ZSM-5 lớn hơn vật liệu ZSM5/MCM41. Các kết quả nghiên cứu quá trình cracking trên các vật liệu này sẽ được đăng trong bài báo tiếp theo.

**Lời cảm ơn :** Các tác giả xin bày tỏ sự cảm ơn chân thành tới Trung tâm Hỗ trợ Nghiên cứu Châu Á và Quỹ Giáo dục cao học Hàn Quốc, dự án Việt Bỉ đã tài trợ để thực hiện công trình nghiên cứu này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Thị Hoài Nam, Phạm Anh Tuan,

Nguyễn Hữu Phú, Trần Thị Nhu Mai, Nguyễn Thy Phương, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Anh Vũ. Hội nghị Á-Âu lần thứ 8 (2003).

2. Michael Grun, Klaus K. Unger, Akihiko Matsomoto, Kazuo Tsutsumi. Microporous and Mesoporous of Materials, 27, 207 - 216 (1999).
3. Limin Huang, Wanping Guo, Peng Deng, Zhiyuan Xue, and Quanzhi Li. J. Phys. Chem. B, 104, 2817 - 2823 (2000).
4. J. Jiao, S. S. Ray, W. Wang, J. Weitkamp, and M. Hunger. Z. Anorg. Allg. Chem., 631, 484 - 490 (2005).
5. Michael Hunger, Eike Brunner. NMR Spectroscopy. Mol. Sieves (2004) 4, p.201-293.
6. Lê Thị Hoài Nam, Đặng Tuyết Phương, Lê Đình Chiến, Vương Gia Thành, Nguyễn Hữu Phú. Tạp chí Hóa học, T. 41 (3) (2003).
7. Lê Thị Hoài Nam và các tác giả, 2006, báo cáo đề tài nghiên cứu tổng hợp đặc trưng vật liệu mao quản trung bình Zeolit/M41S có thành mao quản được tinh thể hoá và độ axit cao để ứng dụng cho công nghiệp lọc- hoá dầu.