TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
50 NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN

KHOA CÔNG NGHỆ HÓA HỌC
BỘ MÔN CÔNG NGHỆ HỮU CƠ - HÓA DẦU

GS. TS. ĐÀO VĂN TƯỜNG

ĐỘNG HỌC XÚC TÁC

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội
50 năm xây dựng và phát triển
Khoa Công nghệ Hóa học

GS.TS. Đào Văn Tường
Bộ môn Công nghệ hữu cơ – Hóa dầu

ĐỘNG HỌC XÚC TÁC

(Bài giảng cho sinh viên)

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
Hà Nội 2006

BÀI MỞ ĐẦU

Từ lâu con người đã biết sử dụng xúc tác (dưới dạng men) để tạo ra sản phẩm phục vụ đời sống con người, như điều chế rượu từ nho và sau đó là từ ngũ cốc.

Đến thế kỷ thứ 5, con người đã điều chế được este từ rượu dưới tác dụng của axit sunfuric. Cũng dưới tác dụng của axit sunfuric có thể biến tinh bột thành đường theo phản ứng:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} nC_6H_{12}O_6$$

Vào thế kỷ thứ 18 đã xuất hiện các loại xúc tác oxit nhôm, silic... Khi cho hỗn hợp rượu đi qua các loại xúc tác đó ta sẽ thu được etylen:

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Năm 1781 Parmantier đã tiến hành khử hydro của rượu etylic trên xúc tác kim loại (Au, Fe, Ni, Pt, Sn, Mn, đặc biệt là Ag).

Bước sang thế kỷ 19, Faraday đã công bố một loạt công trình (1834) về phản ứng hydro hoá, dehydro hoá, oxi hoá-khử ... Thành công của Faraday là dùng xúc tác Pt trong phản ứng hydro hoá etylen thành etan. Còn Klusman dùng xúc tác Pt trong phản ứng oxi hoá amoniac thành axit nitric. Hofmann cũng dùng xúc tác Pt trong phản ứng điều chế formaldehit đi từ metanol.

Ngoài Pt, Sabatier dùng xúc tác Ni và các kim loại khác có độ hoạt tính cao cho phản ứng hydro hoá, oxi hoá ...

Sự phát triển của xúc tác trong các thập kỷ gần đây được Heinemann thống kê (năm 1981) và được bổ sung bởi Davis và Hettinger (1987) như ở bảng I.1.

Bảng I.1. Tổng kết một vài công trình quan trọng về các quá trình có xúc tác đã đưa vào sản xuất

Năm sản xuất	Quá trình hoặc phản ứng	Xúc tác sử dụng
1875	Sản xuất axit sunfuric $SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow SO_3$	Pt, V_2O_5
1903	Sản xuất axit nitric: $2NH_3 + 5/2\ O_2 \rightarrow 2NO + 3\ H_2O$	Lưới Pt
1913	Tổng hợp amoniac: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	$Fe/Al_2O_3/K_2O$

Bảng 1.1 (tiếp)

1923	Tổng hợp metanol $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	Cu.ZnO
1930	Tổng hợp Fischer-Tropsch $CO + H_2 \rightarrow$ Hydrocacbon C_1 - C_{30}	Fe/K/CuO, Co/Kieselgur
1920-1940	Các phản ứng hydro hoá, hydro hoá dầu thực vật	Ni/Kieselgur, Ni Raney
1936-1942	Cracking xúc tác: $C_{20} \div C_{30} \rightarrow C_8 \div C_{16}$	SiO_2- Al_2O_3
1937	Oxi hoá etylen thành etylen oxit: $C_2H_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4O$	Ag/Al_2O_3
1942	Alkyl hoá parafin $C_3H_6 + C_4H_{10} \rightarrow C_7H_{16}$	H_2SO_4, HF
1938-1946	Tổng hợp oxo: Alken + $CO/H_2 \rightarrow$ aldehit	Cacbonyl coban (xúc tác đồng thể)
1950	Reforming xúc tác, dehydro hoá, isome hoá	Pt/Al_2O_3
1955	Trùng hợp khối: $nC_2H_4 \rightarrow$ polyetylen	$TiCl_3$, AlR_3
1960	Tổng hợp Wacker: $C_2H_4 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$	$PdCl_2$ (đồng thể)
1963	Oxi hoá amoniac: $C_3H_5 + NH_3 + 3/2O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CN + 3H_2O$	Bi-phospho molipdat
1964-1969	Oxy clo hoá : $C_2H_4 + HCl + O_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O$	$CuCl_2$ (đồng thể)
1964-1968	Cracking xúc tác, hydrocracking	Zeolit X, Y
1960	Hydrodesunfua hoá $RS + 2H_2 \rightarrow H_2S + RH_2$	$CoMo/Al_2O_3$
1967	Reforming với xúc tác đa kim loại	Pt-Re, Pt-Ir-Cu
1976, 1981	Điều khiển khí thải động cơ: oxi hoá CO và hydrocacbon, khử NO	Pt, Pd/Al_2O_3, Rh/Al_2O_3
1980-1995	Xúc tác chọn lọc cho phản ứng giảm thiểu NO $6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$	VO_x, TiO_2, zeolit
1980-95	Phản ứng chọn lọc hình dáng (ví dụ: Sản xuất etyl benzen $C_6H_5C_2H_5$)	Zeolit (ví dụ ZSM-5)

Từ những năm 50 của thế kỷ 20, hai sự kiện quan trọng trong sự phát triển của xúc tác là:

- Thứ nhất, sử dụng xúc tác với số lượng lớn làm tăng vận tốc phản ứng, cho phép tiến hành phản ứng ở điều kiện mềm như nhiệt độ thấp và áp suất không lớn.
- Thứ hai, chuyển từ pha đồng thể sang dị thể, tăng khả năng tiếp xúc pha giữa chất xúc tác và chất phản ứng. Phản ứng tiến hành liên tục, năng suất cao.

Những hướng phát triển xúc tác trong thời gian tới là khuynh hướng cải tiến sơ đồ công nghệ, kèm theo phát minh xúc tác mới. Tiến hành phản ứng ở điều kiện mềm.

- Tìm loại xúc tác mới: xúc tác đồng thể, xúc tác đa kim loại, đa chức năng, xúc tác enzym, zeolit mới.
- Dùng các thiết bị hoá lý hiện đại để nghiên cứu các đặc trưng xúc tác
- Cải tiến các thiết bị về xúc tác để tăng cường sự tiếp xúc giữa xúc tác và chất phản ứng.

Từ những tổng kết các công trình về xúc tác, ta có một định nghĩa hoàn chỉnh về xúc tác như sau: Chất xúc tác khi thêm vào hỗn hợp phản ứng một lượng nhỏ cũng có thể thúc đẩy tốc độ phản ứng lên nhiều lần (hàng trăm, hàng ngàn, có khi hàng triệu lần...). Chất xúc tác tham gia tạo thành hợp chất trung gian với chất phản ứng, sau khi kết thúc phản ứng sẽ hoàn nguyên lại xúc tác. Chất xúc tác làm tăng phản ứng thuận và tốc độ phản ứng nghịch để phản ứng mau đạt cân bằng chứ không làm chuyển dịch cân bằng. Ngoài tính năng làm tăng tốc độ phản ứng, xúc tác còn có tính chọn lọc cao (tức là tạo ra sản phẩm chính). Điều này rất có ý nghĩa trong các phản ứng lọc – hoá dầu.

Vì có các đặc tính ưu việt trên nên xúc tác được ứng dụng nhiều trong ngành công nghệ hoá học, đặc biệt là trong ngành lọc - hoá dầu, gần như hầu hết các phản ứng đều có xúc tác tham gia. Các phản ứng xúc tác thường được chia thành hai loại: phản ứng xúc tác đồng thể và phản ứng xúc tác dị thể.

Giáo trình môn Động học – Xúc tác – Hấp phụ có thể dùng làm tài liệu học tập cho sinh viên và học viên cao học ngành công nghệ hóa dầu và là tài liệu tham khảo cho sinh viên ngành công nghệ hoá học, công nghệ môi trường, công nghệ hoá dược và hợp chất bảo vệ thực vật. Giáo trình cũng là sách tham khảo cho cán bộ ở các viện nghiên cứu về hoá chất, lọc – hoá dầu…

Tác giả xin cảm ơn và mong nhận được những ý kiến đóng góp của bạn đọc về nội dung cũng như hình thức để cuốn giáo trình được bổ sung và hoàn thiện hơn trong những lần in sau.

Tác giả

Chương 1

XÚC TÁC ĐỒNG THỂ

Từ năm 1960 quá trình xúc tác đồng thể đã trở thành quá trình xúc tác có nhiều triển vọng. Ngoài xúc tác axit-bazơ, còn có xúc tác enzym và xúc tác phức. Kết quả cho ra đời những vật liệu đặc thù, các polyme, các sản phẩm thực phẩm và tân dược.

Quá trình xúc tác đồng thể là loại phản ứng mà chất xúc tác và chất phản ứng ở cùng một pha.

Các chất xúc tác đồng thể bao gồm các phân tử đơn giản hoặc các ion như HF, H_2SO_4, Mn^{2+}... hoặc là tổ hợp của các phân tử như là hợp chất cơ kim, phức, các enzym... Tất cả các loại xúc tác này có thể hoà tan trong dung dịch phản ứng.

Quá trình xúc tác đồng thể cũng có một vài ưu điểm:

- Tạo ra một hướng đi độc đáo cho các phản ứng, mà các phản ứng này khó hoặc không thể xảy ra.
- Các chất xúc tác đồng thể có độ hoạt tính và độ chọn lọc tương đối cao so với xúc tác dị thể trong một vài phản ứng nào đấy.
- Do chúng có hoạt tính cao và độ chọn lọc cao nên có thể tiến hành phản ứng ở điều kiện mềm hơn (nhiệt độ thấp và áp suất khí quyển).
- Phần lớn các quá trình xúc tác đồng thể xảy ra không có quá trình khuếch tán trong mao quản (chất xúc tác hoà tan hoàn toàn trong chất phản ứng), vì vậy ở đây chỉ có vấn đề là sự chuyển khối giữa pha khí và pha lỏng (được triệt tiêu bởi khuấy trộn lý tưởng).
- Đối với phản ứng toả nhiệt hoặc thu nhiệt, quá trình truyền nhiệt dễ dàng, ít xảy ra nung nóng cục bộ.
- Cơ chế phản ứng hoá học dễ dàng biểu diễn hơn, đơn giản và dễ hiểu.
- Quá trình tiến hành phản ứng dễ thao tác hơn.

Tuy nhiên cũng còn những nhược điểm của quá trình xúc tác đồng thể:

- Quá trình phản ứng tiến hành thường gián đoạn nên không tự động hoá được.

- Năng suất thiết bị không cao và dễ ăn mòn thiết bị.
- Quá trình tách để lấy xúc tác khỏi khối phản ứng khó khăn hơn so với quá trình xúc tác dị thể (đây là nhược điểm chủ yếu).
- Có nhiều phản ứng ở điều kiện mềm không thực hiện được. Nếu tiến hành ở nhiệt độ cao khó thực hiện trong phản ứng xúc tác đồng thể, vì khi đó cần áp suất rất cao.

I.1. PHÂN CHIA CÁC LOẠI PHẢN ỨNG XÚC TÁC ĐỒNG THỂ

Phản ứng xúc tác đồng thể chỉ có thể tiến hành trong hai pha:

- Pha khí: chất xúc tác và chất phản ứng cùng ở dạng khí.
- Pha lỏng: chất xúc tác và chất phản ứng cùng ở dạng lỏng.

I.1.1. Phản ứng xúc tác đồng thể pha khí

Phản ứng thực hiện ở điều kiện các chất phản ứng và xúc tác đều ở thể khí.

Ví dụ 1. Phản ứng cổ điển điều chế H_2SO_4 bằng phương pháp phòng chì. Giai đoạn khó khăn là oxi hoá SO_2 thành SO_3 dưới tác dụng của xúc tác NO_2. Cơ chế phản ứng không xúc tác có thể viết đơn giản như sau:

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,SO_3$$

Tốc độ phản ứng rất chậm, song nếu có mặt của xúc tác NO_2 thì phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế sau:

$$SO_2 + NO_2 \rightarrow NO + SO_3$$

Để hoàn nguyên lại NO_2 ta cho:

$$NO + 1/2\, O_2 \rightarrow NO_2$$

Cơ chế tổng quát:

$$\begin{tikzcd} SO_2 + NO_2 \arrow[r] & SO_3 + NO \arrow[l, bend left, "+ 1/2\, O_2"] \end{tikzcd}$$

Các phản ứng đều tiến hành với tốc độ rất cao và năng lượng hoạt hoá thấp.

Ví dụ 2. Phản ứng clo hoá NO tạo NOCl, xúc tác brom. Cơ chế phản ứng có thể viết như sau:

$$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$$

$$2NOBr + Cl_2 \rightarrow 2NOCl + Br_2$$

Ví dụ 3. Các phản ứng phân huỷ các hợp chất axetaldehit, etyl ete, rượu etylic, formaldehit, dùng xúc tác là iot. Chỉ cần một lượng rất nhỏ I_2 cũng có thể làm tăng tốc độ phản ứng lên hàng ngàn lần và giảm năng lượng hoạt hoá từ 50 kcal/mol (không có xúc tác) xuống 32,3 kcal/mol (có xúc tác).

Tính tốc độ phản ứng: dưới tác dụng của xúc tác (K) cho phản ứng:

$$AB \xrightarrow{K} A + B$$

Ta sẽ giả thiết cơ chế phản ứng như sau:

$$AB + K \xrightarrow{k_1} AK + B \qquad (I.1)$$

$$AK \xrightarrow{k_2} K + A \qquad (I.2)$$

Tốc độ phản ứng (I.1):

$$V_1 = k_1.C_{AB}.C_K$$

C_K - nồng độ xúc tác ban đầu.

Tốc độ phản ứng (I.2):

$$V_2 = k_2.C_{AK}$$

Khi ở trạng thái cân bằng ta có: $V_1 = V_2$ tức là:

$$k_1.C_{AB}.C_K = k_2.C_{AK}$$

Từ đó ta rút ra được:

$$C_{AK} = \frac{k_1.C_{AB}.C_K}{k_2} \qquad (1.3)$$

Tuy nhiên phản ứng xúc tác pha khí thường tiến hành ở nhiệt độ cao (700-1000°C), phản ứng kèm theo hiệu ứng nhiệt cao, sự tạo thành hợp chất trung gian khó tiến hành và không ổn định. Vì vậy ta ít gặp hệ xúc tác đồng thể pha khí.

I.1.2. Hệ xúc tác đồng thể trong pha lỏng

Trong công nghiệp, quá trình xúc tác đồng thể pha lỏng thường được phân chia ra thành các loại phản ứng như ở bảng I.2.

Bảng I.2. Các loại phản ứng trong xúc tác đồng thể pha lỏng

Loại phản ứng và ví dụ	Loại xúc tác
1. Phản ứng xúc tác axit-bazơ - Các phản ứng ngưng tụ - Dehydrat hoá, hydrat hoá - Hydro hoá, halogen hoá Ví dụ: Phenol + axeton → bis-phenol A (Phản ứng ngưng tụ)	Axit, bazơ lỏng
2. Alkyl hoá, cracking, thủy phân, đồng phân hoá, oligome hoá $H_3C-C(CH_3)=CH_2 + HC(CH_3)_2-CH_3 \rightarrow H_3C-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$	Axit Bronsted, Lewis Ví dụ: HF, H_2SO_4 $AlCl_3$, SbF_3 HF đậm đặc
3. Phản ứng cacbonyl hoá, decacbonyl hoá $CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$ $CH_3CH=CH_2 + H_2 + CO \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH$	Cacbonyl Co, Rh, Pd, phosphin Ví dụ: $(Rh(CO)_2I_2)^-$
4. Izome hoá, sắp xếp lại $CH_2=CH-CHCl-CH_2Cl \rightarrow ClCH_2-CH=CH-CH_2Cl$	Xúc tác cơ kim, kim loại cluster, các loại xúc tác phân tử lớn: $W(OCH_3)_6 + C_2H_5AlCl_2$
5. Hydro hoá (tổng hợp *L*-dopa)	Xúc tác cơ kim: hợp chất Rh-phosphin
6. Oxi hoá một phần $CH_3-CH=CH_2 + ROOH \rightarrow CH_3-CH-O-CH_2 + ROH$	$Mo(CO)_6$
7. Polyme hoá: $n(CH_2=CH_2) \rightarrow PE$	Xúc tác Ziegle: $TiCl_4+(C_2H_5)_3Al$
8. Các phản ứng vi sinh	Xúc tác enzym

I.2. THUYẾT XÚC TÁC ĐỒNG THỂ SPITANSKI - KOBOZEV

Thuyết định lượng của phản ứng xúc tác đồng thể do E. I. Spitanski và N. I. Kobozev đề xướng năm 1926. Thuyết được xây dựng dựa vào các tiền đề dưới đây:

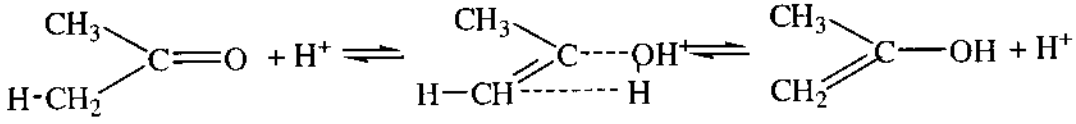
I.2.1. Phản ứng tiến hành bằng con đường tạo thành hợp chất trung gian giữa chất phản ứng và chất xúc tác

Cơ chế tạo thành hợp chất trung gian có thể theo cơ chế phức ion hoặc cơ chế phân tử.

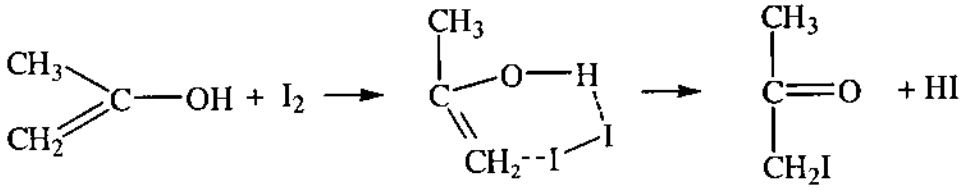
I.2.1.1. Cơ chế phức ion

Khi phản ứng xúc tác là H^+ có thể có hai khả năng: cộng hợp vào ion và sau đó chuyển dịch liên kết trong phân tử, nhờ sự cộng hợp đó mà tách ra một ion ở chỗ khác của phân tử. Ví dụ phản ứng iot hoá axeton, xúc tác là H^+ có thể trình bày cơ chế như sau:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + I_2 \rightarrow CH_3COCH_2I + HI$$

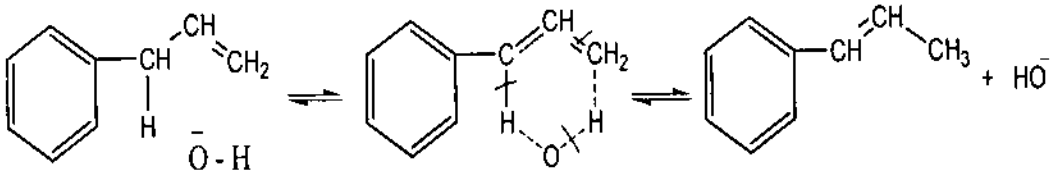


Tiếp theo:

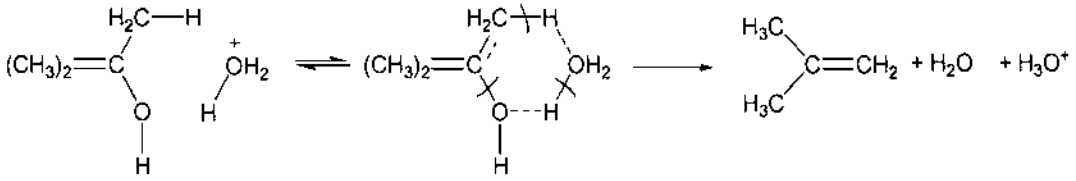


Khi phản ứng tiến hành, các hợp chất chứa nhóm cacbonyl có thể thể hiện tính bazơ yếu. Kết quả có sự cộng hợp proton là sự chuyển liên kết C = O thành liên kết C = C, nghĩa là có sự chuyển dịch nối đôi trong phân tử, sau đó cộng hợp iot vào nối đôi C = C.

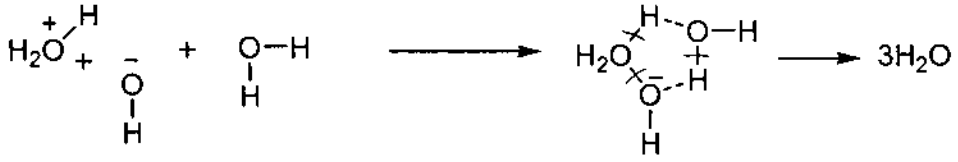
Các phức trung gian là ion có thể tạo thành hợp chất trung gian vòng, ví dụ trong phản ứng đồng phân hoá và sự chuyển vị nối đôi dưới tác dụng của ion hydroxyl OH^-.



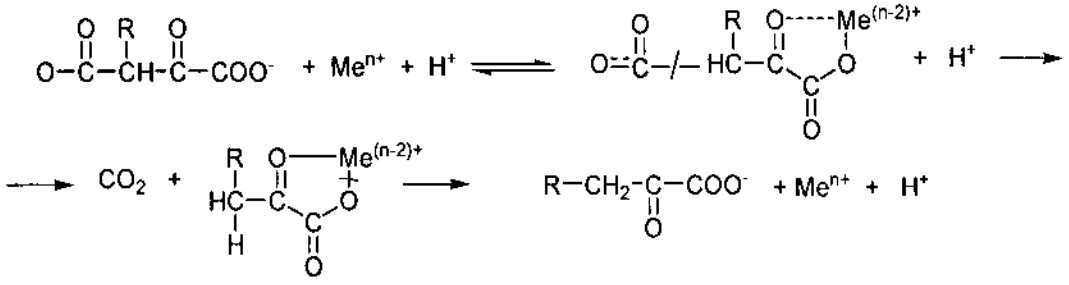
hoặc trong phản ứng loại nước của alcol xúc tác H_3O^+:



Còn trong phản ứng trung hoà không phải quá trình chuyển hoá proton đơn thuần mà là quá trình được tiến hành qua sự tạo thành phức 5 cạnh:



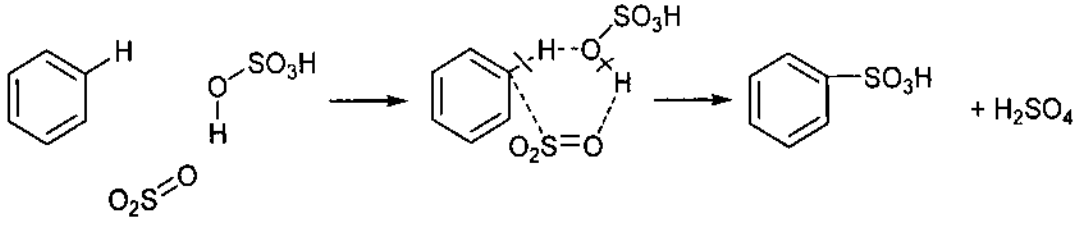
Khi dùng ion kim loại làm chất xúc tác thường hình thành phức nội phân tử với kim loại. Ví dụ phản ứng loại CO_2 để tạo thành α-xetoaxit trên các ion kim loại khác nhau, đặc biệt là những kim loại có hoá trị không đổi như Zn^{2+}, Al^{3+}...



Dễ dàng thấy rằng trong các ví dụ đưa ra của phản ứng xúc tác bằng ion, phản ứng thực hiện được nhờ vào sự chuyển dịch nội phân tử.

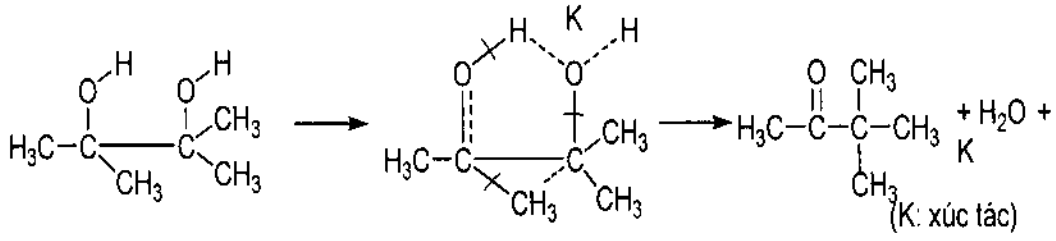
I.2.1.2. Cơ chế theo phức phân tử

Như đã biết, sự tạo thành các phức vòng với chất xúc tác làm dễ dàng cho việc đứt liên kết. Ví dụ phản ứng sunfon hoá benzen trong dung dịch theo cơ chế sau:

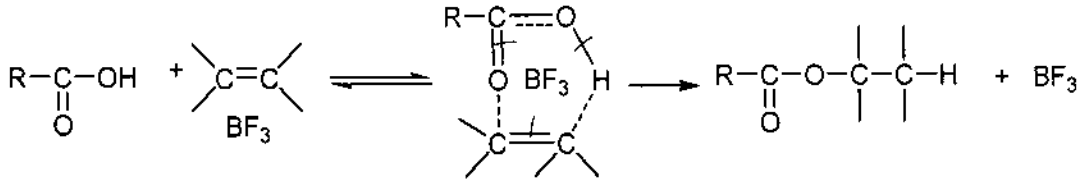


Tuy nhiên cũng có thể tạo thành phức phân tử với chất xúc tác thì sự giảm năng lượng hoạt hoá phải đạt đến mức làm cho chất xúc tác có orbital tự do và dễ

dàng cho chuyển vị điện tử. Các hợp chất của B, Al và một số chất khác có thể thực hiện chức năng này.Ví dụ sự chuyển vị pinacolic có thể tiến hành theo cơ chế sau:



Có thể cộng hợp axit vào olefin với sự tham gia của BF_3 (chất xúc tác), cơ chế cũng gần giống như vậy:



Việc tạo thành các phức phân tử trong phản ứng xúc tác đồng thể cần có đặc điểm sau:

1. Năng lượng hoạt hoá của việc tạo thành phức phân tử phải rất bé. Ví dụ tạo phức giữa BF_3 và NH_3 cần một năng lượng hoạt hoá bé hơn 2 kcal.
2. Quá trình tạo thành phức phân tử là quá trình toả nhiệt từ hai, ba đến vài chục kcal. Trong quá trình phân huỷ phức phân tử để tạo ra sản phẩm, năng lượng hoạt hoá giảm xuống bằng nhiệt lượng tạo thành hợp chất phân tử ban đầu.
3. Sự tạo thành phức phân tử kèm theo sự phân cực liên kết. Phản ứng giữa các liên kết phân cực tiến hành với sự giảm năng lượng hoạt hoá.

I.2.2. Phương trình động học của phản ứng xúc tác đồng thể

Ta có phản ứng:

$$nA \rightarrow mB\text{, xúc tác K.} \qquad (I.4)$$

Cơ chế phản ứng có thể viết như sau:

$$nA + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z \xrightarrow{k_3} mB + K \qquad (I.5)$$

Z- hợp chất trung gian.

Có hai trường hợp xảy ra.

I.2.2.1. Tốc độ phân huỷ hợp chất trung gian lớn hơn tốc độ tạo thành hợp chất trung gian

Nghĩa là $k_3 >> k_1$. Như vậy giai đoạn quyết định vận tốc phản ứng là giai đoạn tạo thành hợp chất trung gian. Nồng độ hợp chất trung gian rất bé, ta gọi hợp chất trung gian đó là hợp chất trung gian Van't Hoff.

Tốc độ phản ứng có thể viết theo công thức:

$$V_c = V_1 = k_1.C_A^n.C_K$$

Đối với phương trình này tất cả mọi dữ kiện đều có thể đo được, nên dễ dàng xác định được tốc độ phản ứng.

Ví dụ, trong phản ứng iot hoá axeton (cơ chế đã trình bày trong mục I.2.1.1.), giai đoạn enol hoá axeton để tạo thành hợp chất trung gian là chậm, Vì vậy tốc độ phản ứng sẽ là:

$$V_c = V_1 = k_1.[CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3].[H^+] \qquad (I.6)$$

I.2.2.2. Tốc độ phân huỷ hợp chất trung gian chậm so với tốc độ tạo thành hợp chất trung gian

Trường hợp này $k_1 >> k_3$. Khi đó ta có nồng độ hợp chất trung gian rất lớn, vì vậy lượng xúc tác kết hợp cũng rất lớn. Tốc độ chung của phản ứng được quyết định bởi tốc độ phân huỷ hợp chất trung gian. Loại hợp chất trung gian này ta gọi là hợp chất trung gian Arhenius.

Phương trình tốc độ phản ứng có thể viết:

$$V_c = V_3 = k_3.C_Z \qquad (I.7)$$

Để tính được V_c ta phải xác định được nồng độ của C_Z. Hợp chất trung gian tồn tại với thời gian rất bé (khoảng 10^{-13} giây), vì vậy việc xác định nồng độ C_Z bằng các phương tiện hoá lý thông thường không thể thực hiện được.

Đối với trường hợp hợp chất trung gian kém bền, để tính được C_Z ta xét phản ứng giai đoạn I là nhanh, ta có hằng số cân bằng K_1:

$$K_1 = \frac{C_Z}{C_A^n.C_{K(CB)}} \qquad (I.8)$$

$C_{K(CB)}$ - nồng độ xúc tác khi cân bằng.

Ta giả thiết tạo thành một hợp chất trung gian Z sẽ mất đi một phân tử xúc tác K, vì vậy $C_{K(CB)} = C_{Ko} - C_Z$ (với C_{Ko}- nồng độ ban đầu của xúc tác). Ta có:

$$K_{II} = \frac{C_Z}{C_A^n.(C_{K_o} - C_Z)} \qquad (I.9)$$

Triển khai phương trình (I.9) ta có:

$$K_1.C_A^n.C_{Ko} - K_1.C_A^n.C_Z = C_Z$$

$$C_Z(K_1.C_A^n + 1) = K_1.C_A^n.C_{Ko}$$

Từ đó ta có:

$$C_Z = \frac{K_1.C_A^n.C_{K_o}}{K_1.C_A^n + 1} \qquad (1.10)$$

Thay (I.10) vào (I.7) ta có:

$$V_C = V_3 = k_3 \frac{K_1.C_A^n.C_{K_o}}{K.C_A^n + 1} \qquad (1.11)$$

Xét hai trường hợp:

K_1 *rất lớn*: Phản ứng mau đạt tới cân bằng: $K_1.C_A^n >> 1$. Phương trình (I.11) có thể viết:

$$V_C = V_3 = k_3.C_{K_o} \qquad (I.12)$$

Như vậy: $V_C = f(C_{K_o})$

Ta thấy rằng trong trường hợp phản ứng xảy ra theo chiều hình thành một lượng lớn hợp chất trung gian thì tốc độ phản ứng chung không phụ thuộc nồng độ chất phản ứng mà chỉ phụ thuộc nồng độ ban đầu của xúc tác.

- K_1 *nhỏ*: phản ứng lâu đạt tới cân bằng: $K_1.C_A^n << 1$. Khi đó phương trình (I.11) có thể viết:

$$V_C = V_3 = k_3.K_1.C_A^n.C_{K_o} \qquad (I.13)$$

$$V_C = f(C_A.C_{K_o})$$

Trong trường hợp phản ứng xảy ra theo chiều hình thành ít hợp chất trung gian, tốc độ phản ứng chung phụ thuộc vào cả nồng độ chất phản ứng và nồng độ ban đầu của xúc tác.

I.2.2.3. Phản ứng có anion hoặc cation tham gia

Ta có thể biểu diễn phương trình phản ứng dưới dạng:

$$nA + K + H^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z \xrightarrow{k_3} mB + K + H^+ \qquad (I.14)$$

H^+ và OH^- tham gia phản ứng sẽ đẩy mạnh tốc độ phản ứng.

Ví dụ, phản ứng xà phòng hoá, hay phản ứng chuyển hoá đường. Trong các phản ứng này, tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với nồng độ H^+. Ngoài H^+ ra, phân tử axit chưa điện ly cũng có tác dụng như một xúc tác. Khi đó, hằng số tốc độ phản ứng được tính như sau:

$$k = [k_{H^+} + k_\mu(1 - \alpha)]\, C \qquad (I.15)$$

trong đó: α - hằng số điện ly ; C- nồng độ của axit ; k_{H^+} *và* k_μ - hằng số tốc độ phản ứng xúc tác của xúc tác H^+ và axit chưa điện ly.

Phản ứng iot hoá axeton:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + I_2 \rightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2I + HI$$

Trong môi trường axit clohydric, axit axetic, monoclo axit axetic, diclo axit axetic, giá trị k_{H^+} và k_μ theo bảng I.3.

Bảng I.3. Giá trị k_{H^+} và k_μ của các axit

Axit	k_{H^+}	k_μ
HCl	437	811
CH_3COOH	425	1,55
$CH_2ClCOOH$	448	23,7
$CHCl_2COOH$	445	203

Từ bảng (I.3) ta thấy giá trị k_{H^+} gần như nhau. Nếu hằng số điện ly axit nhỏ, hoặc nếu bổ sung thêm muối của axit yếu sẽ làm giảm nồng độ ion H^+, nồng độ axit chưa điện ly tăng, khi đó :

$$k_{\mu}.(1-\alpha) \rightarrow k_{\mu}.C \quad \text{(do } \alpha \text{ giảm)} \tag{I.16}$$

Khi cho muối vào dung dịch, giá trị k giảm dần qua cực tiểu sau đó lại tăng lên. Người ta cho rằng anion của axit cũng có tác dụng xúc tác, do đó:

$$k = k_{\mu}.C + k_{\mu}.C_{\mu} + k_{A}.C_{A} \tag{I.17}$$

Để tính tốc độ phản ứng cho phản ứng (I.14) cũng với giả thiết tốc độ phản ứng phân huỷ hợp chất trung gian nhỏ hơn so với tốc độ phản ứng tạo thành hợp chất trung gian:

$$V_c = V_3 = k_3.C_Z \tag{I.18}$$

Hằng số cân bằng phản ứng giai đoạn *1*:

$$K_1 = \frac{C_Z}{C_A^n.C_K.C_{H^+}} = \frac{C_Z}{C_A^n.C_{H^+}.(C_{K_0} - C_Z)} \tag{1.19}$$

$$K_1.C_A^n.C_{H^+}.C_{K_0} - K_1.C_A^n.C_{H^+}.C_K = C_Z$$

Từ đó ta suy ra:

$$C_Z = \frac{K_1.C_A^n.C_{H^+}.C_{K_0}}{K_1.C_A^n.C_{H^+} + 1} \tag{I.20}$$

Thay (I.20) vào (I.18) ta có:

$$V_c = V_3 = k_3.\frac{K_1.C_A^n.C_{H^+}.C_{K_0}}{K_1.C_A^n.C_{H^+} + 1} \tag{I.21}$$

Xét hai trường hợp:

a) Khi K_1 rất lớn: $K_1.C_A^n.C_{H^+} >> 1$ thì phương trình (I.21) sau khi ước lược có dạng:

$$V_c = V_3 = k_3.C_{K_0} \tag{I.22}$$

$$V_c = f(C_{K_0})$$

Khi đó tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của xúc tác (giống trường hợp phản ứng không có tác dụng của anion hoặc cation).

b) Khi K_1 nhỏ: $K.C_A^n.C_{H^+} << 1$ thì phương trình (I.21) có dạng:

$$V_c = V_3 = k_3.K_1.C_A^n.C_{H^+}.C_{K_0} \tag{I.23}$$

$$V_c = f(C_A, C_{K_0}, C_{H^+})$$

Nghĩa là tốc độ phản ứng chung không những phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của chất phản ứng và nồng độ xúc tác, mà còn phụ thuộc vào nồng độ H^+.

I.2.3. Sự tạo thành hợp chất trung gian do kết hợp giữa nhóm chức của phân tử chất phản ứng và nhóm hoạt động của xúc tác

Vì vậy trong một phản ứng có thể tạo thành nhiều hợp chất trung gian có độ hoạt động khác nhau.

Ví dụ phản ứng phân huỷ H_2O_2 với các xúc tác khác nhau cho ta nhiều dạng hợp chất trung gian khác nhau (bảng I.4).

Bảng I.4. Các hợp chất trung gian tạo thành trong phản ứng phân huỷ H_2O_2 với các loại xúc tác khác nhau

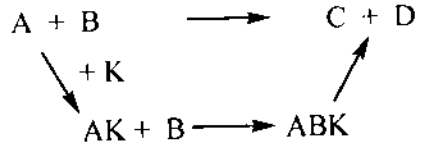
Xúc tác	Hợp chất trung gian		
	Hoạt động	Hoạt động trung bình	Ít hoạt động
MoO_4^{2-}	MoO_8^{2-}	MoO_6^{2-}	MoO_5^{2-}
WO_4^{2-}	WO_8^{2-}		WO_5^{2-}

I.2.4. Phản ứng đồng thể khi có mặt của xúc tác sẽ làm giảm năng lượng hoạt hoá của phản ứng

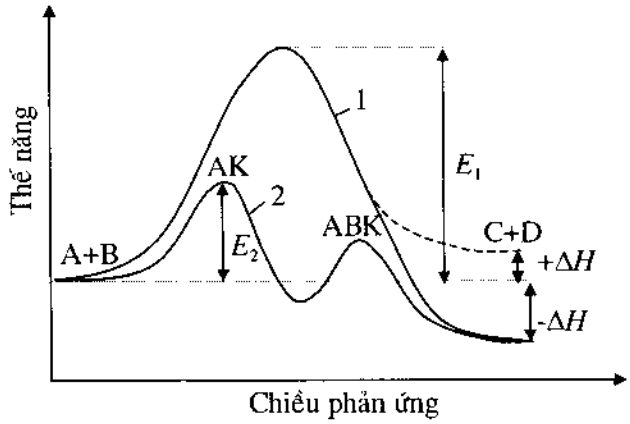
Khi có mặt của xúc tác, phản ứng qua bước tạo thành hợp chất trung gian với thềm năng lượng thấp. Ví dụ phản ứng:

$$A + B \rightarrow C + D$$

Khi có mặt xúc tác sẽ qua con đường tạo thành hợp chất trung gian:



Đường biểu diễn thế năng phản ứng trên có dạng như ở hình I.1.



Hình I.1. Thế năng phản ứng không xúc tác (1) và phản ứng có xúc tác (2)

Với phản ứng không xúc tác ta có thềm năng lượng là E_1 cần phải vượt qua. Với phản ứng có xúc tác, thềm năng lượng cao nhất là E_2. Năng lượng của phản ứng không xúc tác E_1 bao giờ cũng lớn hơn năng lượng của phản ứng có xúc tác E_2.

Để so sánh ta dùng hằng số tốc độ phản ứng:

- Không xúc tác: $k_1 = z_1.e^{-E_1/RT}$ (I.25)

- Có xúc tác: $k_2 = z_2.e^{-E_2/RT}$ (I.26)

Nếu $z_1 \approx z_2$ ta có:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\Delta E/RT}$$

Nói chung năng lượng hoạt hoá của phản ứng không xúc tác lớn hơn năng lượng của phản ứng có xúc tác khoảng 10.000 cal/mol hoặc hơn nữa.

Ví dụ phản ứng xảy ra ở 300K, thay vào phương trình ta có:

$$e^{\Delta E/RT} = e^{10000/1,987.300} = 2,5.18^8$$

tức là tốc độ phản ứng có xúc tác lớn hơn tốc độ phản ứng không xúc tác hàng trăm triệu lần.

I.3. PHẢN ỨNG XÚC TÁC ĐỒNG THỂ - XÚC TÁC LÀ AXIT - BAZƠ

Phần lớn các phản ứng đồng thể được xúc tác bởi axit-bazơ. Trong đó nhiều phản ứng được xúc tác bởi axit protonic (như HF, H_2SO_4, H_3PO_4...) và một số được xúc tác bằng axit Lewis (như BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_2$...).

Để hiểu rõ hơn bản chất của phản ứng xúc tác là axit-bazơ ta đưa ra một số định nghĩa axit - bazơ.

I.3.1. Định nghĩa axit - bazơ

1.3.1.1. Định nghĩa cổ điển về axit - bazơ

Axit là những chất cho proton (H^+), khi tác dụng với một bazơ cho ta muối và nước. Còn bazơ là những chất cho hydroxyl (OH^-), khi tác dụng với một axit cho ta muối và nước.

Đây là các axit- bazơ vô cơ mạnh.

1.3.1.2. Định nghĩa của Brönsted-Lowry (1923)

Axit là những chất có khả năng cho proton, còn bazơ là những chất có khả năng nhận proton đó. Vì vậy đây là một cặp axit - bazơ, hay gọi là cặp axit - bazơ liên hợp, có axit phải có bazơ thì proton mới được chuyển. Bảng I.5 đưa ra một số ví dụ về axit - bazơ liên hợp.

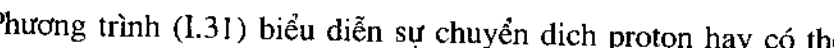
Bảng I.5. Một số ví dụ về axit - bazơ liên hợp

Axit	Liên hợp	Bazơ
$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$	+ H^+	$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^-$
CH_3OH	+ H^+	CH_3-O^-
NH_4^+	+ H^+	NH_3
$CH_3-\underset{\underset{H}{\|}}{C^+}-CH_3$	+ H^+	CH_3-O-CH_3

Công thức chung ta viết:

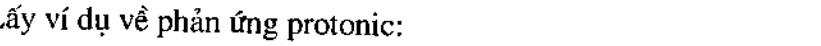
$$AH \rightarrow H^+ + A^- \qquad (I.29)$$

Phương trình (I.29) không đặt ra một sự hạn chế nào về điện tích của axit và bazơ. Dấu trừ (-) chỉ ra rằng A^- kém AH một điện tích dương. Một cặp axit-bazơ liên hợp thứ hai:



$$BH^+ \rightarrow B + H^+ \qquad (I.30)$$

Kết hợp cả hai phương trình (I.29) và (I.30) ta có:



$$AH + B \rightarrow BH^+ + A^- \qquad (I.31)$$

Phương trình (I.31) biểu diễn sự chuyển dịch proton hay có thể xem đó là phản ứng protonic.

Lấy ví dụ về phản ứng protonic:

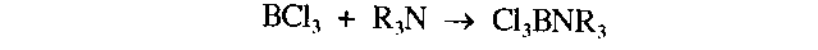
Axit 1		*Bazơ 2*		*Axit 2*		*Bazơ 1*
H_2SO_4	+	H_2O	→	H_3O^+	+	HSO_4^-
HSO_4^-	+	NH_3	→	NH_4^+	+	SO_4^{2-}
NH_4^+	+	OH^-	→	H_2O	+	NH_3^+

Như vậy một chất nào đó trong thiên nhiên đều có hai tính chất: vừa có tính axit, vừa có tính bazơ. Ví dụ như nước (H_2O), nếu đứng trước nhóm OH^- thì nó trở thành axit, nhưng nếu đứng sau nhóm H_3O^+ thì nó lại là bazơ. Có những axit không điện tích (H_2SO_4, CH_3COOH), có axit cation (NH_4^+, H_3O^+), có axit anion (HSO_4^-). Đối với bazơ cũng vậy: có bazơ không tích điện (NH_3), có bazơ anion (OH^-, CH_3COO^-) và có bazơ cation (NH_3^+).

1.3.1.3. Định nghĩa của Lewis (1923)

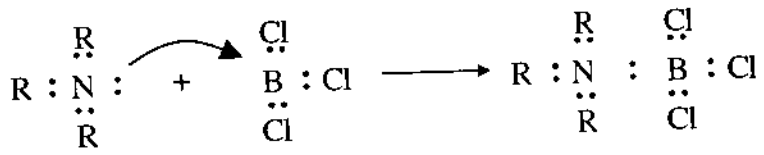
Để giải thích các quá trình xúc tác axit - bazơ không tồn tại proton (H^+) và hydroxyl (OH^-), Lewis đưa ra định nghĩa về axit - bazơ như sau:

Bazơ là một phân tử có cặp điện tử tự do, có khả năng cho điện tử, còn axit là phân tử có khả năng nhận cặp điện tử đó để tạo thành liên kết cho - nhận điện tử (acepto-donor). Phản ứng giữa axit và bazơ là sự trung hoà tạo thành liên kết đó. Ví dụ:



$$BCl_3 + R_3N \rightarrow Cl_3BNR_3$$

Ở đây N có 4 cặp điện tử và 3 cặp đã nối với R, còn 1 cặp điện tử tự do. Còn B, mặc dù đã có liên kết với 3 nguyên tử Cl, nhưng vẫn háo điện tử nên có thể nhận cặp điện tử tự do của N. Cơ chế phản có thể được biểu diễn như sau:



Cặp điện tử tự do này có thể chạy xung quanh cả N và B tạo thành liên kết cho - nhận điện tử. Như vậy R_3N là axit, còn BCl_3 là bazơ.

I.3.2. Sự phụ thuộc hằng số tốc độ *k* vào độ *pH* môi trường

Tốc độ phản ứng xúc tác axit - bazơ phụ thuộc rất lớn vào *pH* môi trường.

Một chất thường có hai tính chất: vừa có tính axit, vừa có tính bazơ. Vì vậy, một phản ứng xúc tác axit hay bazơ đều có ba phản ứng tiến hành song song: phản ứng do xúc tác axit, phản ứng do xúc tác bazơ và phản ứng tiến hành là do va chạm các phân tử phản ứng. Do đó tốc độ chung của phản ứng V_c sẽ là tổng số tốc độ của ba phản ứng nói trên.

$$V_c = V_a + V_b + V_o$$

Ví dụ ta có phản ứng đơn phân tử: $S_1 \rightarrow S_2$

- Với xúc tác là axit ta có:

$$V_a = k_{H^+}.[S_1][H_3O^+] \qquad (I.28a)$$

$[H_3O^+]$ thể hiện lực axit.

- Với xúc tác là bazơ :

$$V_b = k_{OH^-}[S_1][OH^-] \qquad (1.29a)$$

$[OH^-]$ thể hiện lực bazơ.

Như vậy ta có tốc độ chung của phản ứng:

$$V_c = k_{H^+}.[S_1][H_3O^+] + k_{OH^-}[S_1][OH^-] + k_0.[S_1]$$

$$= k_c.[S_1] \qquad (I.30a)$$

k_c - hằng số tốc độ chung của phản ứng.

Từ phương trình (I.30) ta có thể viết:

$$k_c = \underset{(1)}{k_0} + \underset{(2)}{k_{H^+}.[H_3O^+]} + \underset{(3)}{k_{OH^-}.[OH^-]} \quad (I.31)$$

- Trường hợp xúc tác axit khá mạnh, ta có thể bỏ qua đại lượng (1) và (3):

$$k_c = k_{H^+}.[H_3O^+] \quad (I.32)$$

$$\lg k_c = \lg k_{H^+} + \lg[H_3O^+] \quad (I.33)$$

$$\lg k_c = A - pH \quad (I.34)$$

- Trường hợp xúc tác bazơ khá mạnh, ta có thể bỏ qua đại lượng (1) và (2):

$$k_c = k_{OH^-}.[OH^-] \quad (I.35)$$

Để biểu diễn phương trình động học theo lực axit, ta xét phản ứng phân ly nước để thay $[OH^-]$ bằng $[H_3O^+]$. Quá trình phân ly nước theo phương trình:

$$H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$$

$$K_D = [H_3O^+][OH^-] \quad (I.36)$$

$$[OH^-] = \frac{K_D}{[H_3O^+]} \quad (I.37)$$

$$k_c = k_{OH^-}.\frac{K_D}{[H_3O^+]} \quad (I.38)$$

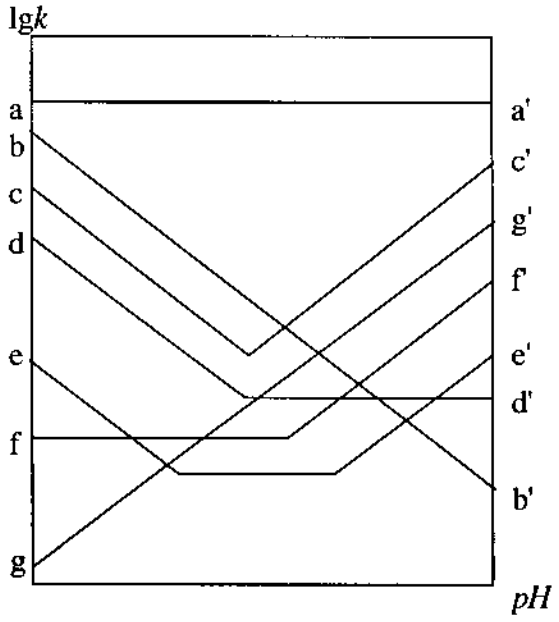
$$\lg k_c = \lg + \lg K_D - \lg[H_3O^+] \quad (I.39)$$

Ta có:

$$\lg k_c = B + pH \quad (I.40)$$

$$B = \lg k_{OH^-} + \lg K_D$$

Trong phản ứng xúc tác axit - bazơ ta thường gặp các trường hợp như trên hình I.2.



Hình I.2. Sự phụ thuộc lgk vào độ pH môi trường

a-a': không xúc tác ;

b-b': xúc tác là axit;

c-c': giai đoạn 1- xúc tác axit;
giai đoạn 2 - xúc tác bazơ;

d-d': giai đoạn 1- xúc tác axit;
giai đoạn 2 - không xúc tác;

e-e': giai đoạn 1- xúc tác axit;
giai đoạn 2 - không xúc tác
giai đoạn 3 - xúc tác bazơ ;

f-f': giai đoạn 1- không xúc tác;
giai đoạn 2 - xúc tác bazơ;

g-g': xúc tác bazơ.

I.3.3. Động học của phản ứng xúc tác axit - bazơ

I.3.3.1. Trường hợp xúc tác là axit

Nhiệm vụ của động học:

- Giả thiết cơ chế phản ứng ;
- Tìm phương trình động học.

Nếu phương trình động học phù hợp với cơ chế đã đề ra thì cơ chế đúng và từ cơ chế này tìm ra xúc tác mới.

Nếu phương trình động học không phù hợp với cơ chế đã đề ra thì phải giả thiết lại cơ chế và tìm phương trình động học khác theo cơ chế mới giả thiết. Ta phải lặp đi lặp lại nhiều lần mới tìm được phương trình động học phù hợp với cơ chế phản ứng. Ví dụ:

Phản ứng $S_1 + S_2 \rightarrow P_1 + P_2$ (xúc tác cho quá trình là một axit AH). Giả thiết cơ chế phản ứng chia thành các giai đoạn sau:

$$S_1 + AH \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} S_1H^+ + A^- \qquad (1)$$

$$S_1H^+ + S_2 \underset{k_2}{\overset{k_2 \; k_1}{\rightleftharpoons}} P_1 + P_2H^+ \qquad (2)$$

$$P_2H^+ \; A^- \xrightarrow{k_3} P_2 + AH \qquad (3)$$

Nếu hợp chất trung gian (P_2H^+) có tác dụng mạnh với môi trường phản ứng (H_2O) thì cơ chế đi theo một hướng khác:

$$P_2H^+ + H_2O \xrightarrow{k_4} P_2 + H_3O^+ \qquad (4)$$

$$H_3O^+ + A^- \xrightarrow{k_5} H_2O + HA \qquad (5)$$

Cơ chế phản ứng có thể là (1), (2), (3) hoặc (1), (2), (4) và (5).

Giai đoạn (3), (5) là giai đoạn hoàn nguyên xúc tác theo hai cơ chế khác nhau.

Theo nguyên tắc tính tốc độ chung của phản ứng thì tốc độ chung của phản ứng là tốc độ của giai đoạn chậm nhất.

Để thiết lập phương trình phản ứng ta giả thiết các giai đoạn chậm nhất.

Giả thiết giai đoạn 1 chậm, giai đoạn 2, 3 nhanh. Khi đó :

$$V_c = V_1 = k_1[S_1]\,[AH] \qquad (I.41)$$

$$V_c = f([AH]) \qquad (I.42)$$

Để kiểm tra có phù hợp giữa phương trình động học và cơ chế phản ứng không ta phải dùng thực nghiệm. Ví dụ, khi tăng nồng độ xúc tác AH mà tốc độ phản ứng tăng thì giả thiết giai đoạn *1* chậm là đúng.

Giả thiết giai đoạn 2 chậm, giai đoạn 1 và 3 nhanh. Khi đó:

$$V_c = V_2 = k_2[S_2][S_1H^+] \qquad (I.43)$$

Trong phương trình (I.43), $[S_1H^+]$ là giá trị chưa biết, vì vậy phải xác định.

Giai đoạn *2* chậm, giai đoạn *1* nhanh, mau đạt tới cân bằng. Nếu gọi hằng số cân bằng của giai đoạn *1* là K_1, ta có phương trình:

$$K_1 = \frac{[S_1H^+][A^-]}{[S_1][AH]} \qquad (I.44)$$

Từ đó suy ra:

$$[S_1H^+] = K_1.\frac{[S_1].[AH]}{[A^-]} \quad (I.45)$$

Để tìm $[A^-]$, ta có phản ứng axit hoá nước:

$$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$$

Hằng số cân bằng của phản ứng K_a được xác định theo phương trình:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$$\frac{[AH]}{[A^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a} \quad (I.46)$$

Thay (I.46) vào (I.45) ta có:

$$[S_1H^+] = K_1.\frac{[S_1].[AH]}{[AH].K_a}.[H_3O^+] = \frac{K_1}{K_a}.[S_1].[H_3O^+] \quad (1.47)$$

Thay (I.47) vào phương trình (I.43) ta có:

$$V_c = k_2.\frac{K_1}{K_a}.[S_1].[S_2].[H_3O^+] \quad (1.48)$$

Như vậy vận tốc chung của phản ứng phụ thuộc vào nồng độ $[H_3O^+]$, tức là phụ thuộc vào lực axit:

$$V_c = f([H_3O^+]) \quad (I.49)$$

Muốn tăng V_c thì phải dùng axit có lực axit mạnh.

Giả thiết giai đoạn 3 chậm, giai đoạn 1 và 2 nhanh. Khi đó:

$$V_c = V_3 = k_3 [P_2H^+][A^-] \quad (I.50)$$

Trong phương trình có ẩn số là $[P_2H^+]$ cần xác định.

Phản ứng 2 đạt tới cân bằng, ta có hằng số cân bằng K_{II} được xác định theo phương trình:

$$K_{II} = \frac{[P_1][P_2H^+]}{[S_1H^+][S_2]} \quad (1.51)$$

Từ đó rút ra:

$$[P_2H^+] = K_{II} \cdot \frac{[S_1H^+][S_2]}{[P_1]} \quad (I.52)$$

Lấy $[S_1H^+]$ từ phương trình (I.45) thay vào ta có:

$$[P_2H^+] = K_{III} \cdot \frac{[S_2]}{[P_1]} \cdot K_I \cdot \frac{[S_1][AH]}{[A^-]} = K_I \cdot K_{II} \cdot \frac{[S_1][S_2][AH]}{[P_1][A^-]} \quad (I.53)$$

Thay vào phương trình (I.50) và ước lược nồng độ $[A^-]$ ta có:

$$V_c = k_3 . K_I . K_{II} . \frac{[S_1][S_2][AH]}{[P_1]} \quad (I.54)$$

$$V_c = f\left(\frac{[AH]}{[P_1]}\right)$$

Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ [AH] tức là nồng độ axit và tỷ lệ nghịch với nồng độ sản phẩm $[P_1]$. Như vậy, để tăng tốc độ phản ứng cần tăng nồng độ [AH], đồng thời phải tách sản phẩm ra khỏi khối phản ứng.

Giả thiết giai đoạn 4 chậm, giai đoạn 1, 2 và 5 nhanh. Khi đó :

$$V_c = V_4 = k_4 [P_2H^+] \quad (I.55)$$

Phương trình có một ẩn số là nồng độ $[P_2H^+]$. Phản ứng 2 đạt tới cân bằng và hằng số cân bằng K_{II} xác định theo phương trình:

$$K_{II} = \frac{[P_1][P_2H^+]}{[S_1H^+][S_2]}$$

$$[P_2H^+] = K_{II} \cdot \frac{[S_1H^+].[S_2]}{[P_1]} \quad (I.56)$$

Thay $[S_1H^+]$ từ phương trình (I.45) vào ta có:

$$[P_2H^+] = K_I \cdot K_{II} \cdot \frac{[S_1][S_2][AH]}{[P_1][AH]} \quad (I.57)$$

Từ phản ứng: $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

ta có hằng số cân bằng phản ứng proton hoá nước là K_a:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \rightarrow \frac{[AH]}{[A^-]} = \frac{[H_2O^+]}{K_a} \quad (I.58)$$

Thay vào phương trình (I.57) và (I.55) ta có:

$$V_c = k_4.K_I.K_{II}.\frac{1}{K_a}.\frac{[S_1][S_2][H_3O^+]}{[P_1]} \qquad (I.59)$$

Như vậy vận tốc phản ứng tỷ lệ thuận với lực axit $[H_3O^+]$ và tỷ lệ nghịch với nồng độ sản phẩm $[P_1]$:

$$V_c = f\left(\frac{[H_3O^+]}{[P_1]}\right)$$

Để vận tốc phản ứng tăng, phải có biện pháp giảm tối thiểu lượng sản phẩm $[P_1]$ và tăng lực axit.

I.3.3.2. Xúc tác là một bazơ

Ví dụ: phản ứng $S_1H + S_2 \rightarrow P_1 + P_2H$ (xúc tác bazơ B).

Giả thiết cơ chế phản ứng chia thành các giai đoạn sau:

$$S_1H + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} S_1^- + BH^+ \qquad (1)$$

$$S_1^- + S_2 \underset{k_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} P_2 + P_2^- \qquad (2)$$

$$P_2^- + BH^+ \overset{k_3}{\rightleftharpoons} P_2H + B \qquad (3)$$

Nếu dung môi bị proton hoá ta có:

$$P_2^- + H_2O \xrightarrow{k_4} P_2H + OH^- \qquad (4)$$

$$OH^- + BH^+ \xrightarrow{k_5} H_2O + B \qquad (5)$$

Ta cũng giả thiết như trường hợp xúc tác là axit.

Giả thiết giai đoạn 1 chậm. Khi đó:

$$V_c = V_1 = k_1[S_1H][B]$$

$$V_c = f([B]) \qquad (I.60)$$

Như vậy tốc độ phản ứng tỷ lệ với nồng độ của xúc tác [B]. Nếu tăng nồng độ xúc tác thì tốc độ phản ứng tăng.

Giả thiết giai đoạn 2 chậm. Khi đó:

$$V_c = V_2 = k_2[S_1^-][S_2] \quad (I.61)$$

Phản ứng *1* đạt tới cân bằng, cũng lập phương trình tính toán như trường hợp axit ta có kết luận tốc độ phản ứng phụ thuộc vào lực bazơ $[OH^-]$:

$$V_c = f([OH^-])$$

Giả thiết giai đoạn 3 chậm. Khi đó:

$$V_c = V_3 = k_3[P_2^-][BH^+] \quad (I.62)$$

Phản ứng *2* đạt tới cân bằng, tương tự ta tìm được $[P_2^-]$, thay vào phương trình [I.62] ta có:

$$V_c = k_3.K_I.K_{II}.\frac{[S_1H][S_2][B]}{[P_1]} \quad (I.63)$$

Như vậy tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ xúc tác [B] và tỷ lệ nghịch với nồng độ sản phẩm $[P_1]$. Vậy muốn tăng tốc độ phản ứng cần giảm thiểu lượng sản phẩm:

$$V_c = f\left(\frac{[B]}{[P_1]}\right)$$

Giả thiết giai đoạn 4 chậm. Khi đó:

$$V_c = V_4 = k_4[P_2^-] \quad (I.64)$$

Từ phương trình cân bằng giai đoạn *2*, ta có hằng số cân bằng K_{II} :

$$K_{II} = \frac{[P_1][P_2^-]}{[S_1^-][S_2]}$$

Từ đó tìm ra $[P_2^-]$, thay $[P_2^-]$ vào phương trình (I.64) ta có:

$$V_c = k_4.K_I.K_{II}.\frac{1}{K_a}.[S_1H][S_2].\frac{[OH^-]}{[P_1]} \quad (I.65)$$

Như vậy tốc độ phản ứng phụ thuộc vào lực bazơ $[OH^-]$ và tỷ lệ nghịch với nồng độ sản phẩm $[P_1]$:

$$V_c = f\left(\frac{[OH^-]}{[P_1]}\right)$$

Để tăng tốc độ chung của phản ứng, cần phải tăng nồng độ $[OH^-]$ hay là lực bazơ, nhưng phải giảm thiểu lượng sản phẩm $[P_1]$.

I.3.4. Lực axit - bazơ và hoạt tính xúc tác

I.3.4.1. Tính lực axit

Nói chung lực axit - bazơ càng mạnh thì độ hoạt tính xúc tác càng cao. Để tính lực axit, ta cho axit tác dụng với H_2O. Ta có phương trình phản ứng:

$$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$$

Tính hằng số cân bằng của phản ứng K_a :

$$K_a = \frac{[A^-][H_2O^+]}{[AH][H_2O]} \qquad (I.66)$$

Nếu dung dịch loãng thì $[H_2O] = 1$, ta có:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \qquad (I.67)$$

Đại lượng K_a được gọi là hằng số độ axit, là thước đo lực axit AH so với lực axit ion H_3O^+ (loại này được lấy làm tiêu chuẩn).

Theo Bronsted, lực axit là hằng số tốc độ của phương trình (I.67) (k_a) :

$$k_a = a.K_a^{\alpha} \qquad (I.68)$$

a và α là hằng số thực nghiệm; giá trị α nằm trong khoảng $0 < \alpha < 1$.

I.3.4.2. Tính lực bazơ

Ta cho bazơ tác dụng với H_2O theo phản ứng:

$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$$

Tính hằng số cân bằng của phản ứng K_b :

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \qquad (I.69)$$

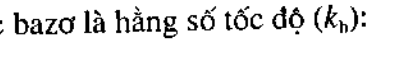
Để thuận lợi ta biểu diễn hằng số cân bằng K_b sang hằng số cân bằng K_a. BH^+ là một axit, ta cho tác dụng với nước:

$$BH^+ + H_2O \rightarrow B + H_3O^+$$

và ta có:

$$K_a = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \qquad (I.70)$$

Phản ứng nước tự phân ly:



$$H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$$

Ta có hằng số cân bằng K_D:

$$K_D = [H_3O^+][OH^-]$$

Như vậy:

$$K_b = \frac{[BH^+]}{[B]}.[OH^-] = \frac{[H_3O^+]}{K_a} \cdot \frac{K_D}{[H_3O^+]}$$

Hay:

$$K_b = \frac{K_D}{K_a} \qquad (I.71)$$

Theo Bronsted, lực bazơ là hằng số tốc độ (k_b):

$$k_b = b.K_b^{\beta} \qquad (I.72)$$

b và β là hằng số thực nghiệm; giá trị β nằm trong khoảng $0 < \beta < 1$.

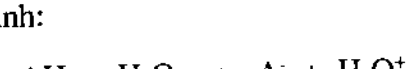
Hay có thể viết:

$$k_b = b.\left(\frac{K_D}{K_a}\right)^{\beta} = b'.K_a^{-\beta} \qquad (I.73)$$

$$b' = b.K_D^{\beta}$$

I.3.4.3. Tính giá trị α và β

Ta lấy phương trình:



$$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$$

Khi chưa cân bằng, ta có vận tốc phản ứng thuận (V_{th}):

$$V_{th} = k_a.[AH] = a.K_a^{\alpha}.[AH]$$

Và vận tốc phản ứng nghịch (V_{ngh}) :

$$V_{ngh} = k_b.[A^-][H_3O^+] = b'.K_a^{-\beta}.[A^-][H_3O^+]$$

Khi cân bằng $V_{th} = V_{ngh}$:

$$a.K_a^{\alpha}.[AH] = b'.K_a^{-\beta}.[A^-][H_3O^+]$$

$$a.K_a^{\alpha} = b'.K_a^{-\beta}.\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = b'.K_a^{-\beta}.K_a$$

$$a.K_a^{\alpha} = b'.K_a^{(1-\beta)} \qquad (I.74)$$

Khi $a \approx b$ ta có: $\alpha = 1 - \beta$, hay:

$$\alpha + \beta = 1 \qquad (I.75)$$

Như vậy: $0 < \alpha < 1$; $0 < \beta < 1$.

I.3.4.4. Trường hợp axit - bazơ nhiều chức

Ví dụ axit có *m* chức:

$$k_m = m.k_a$$

Bazơ có *n* chức: $k_n = n.k_b$

m/n - khả năng tách proton của axit và khả năng kết hợp proton của bazơ.

I.3.5. Hoạt độ và hệ số hoạt độ

Hằng số độ axit được xác định dựa vào nồng độ, nhưng đó chỉ mới là định tính. Để xác định định lượng cần phải dùng hoạt độ. Hoạt độ a_i của phân tử hoặc ion *i* được xác định như là tích số nồng độ C_i của phân tử hoặc ion *i* với hệ số hoạt độ f_i:

$$a_i = C_i.f_i$$

Khi thay nồng độ bằng hoạt độ ta sẽ được hằng số cân bằng mà không phụ thuộc vào dung môi. Hằng số này được gọi là hằng số nhiệt động học của axit và được ký hiệu là K_a. Đối với cân bằng protoni:

$$AH \rightarrow H^+ + A^-$$

Hằng số nhiệt động học của axit bằng:

$$K_a = \frac{a_{H^+} . a_{A^-}}{a_{AH}} = \frac{[H^+].f_{H^+}.[A^-].f_{A^-}}{[AH].f_{AH}} \quad (I.76)$$

$$K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[AH]} . \frac{f_{H^+} . f_{A^-}}{f_{AH}} \quad (I.77)$$

Đối với phân tử không tích điện trong dung môi pha loãng lớn, các hệ số hoạt độ tiến tới đơn vị. Còn đối với ion, theo thuyết các chất điện ly mạnh, bất kỳ ion nào trong dung dịch đều bị bao vây quanh mình các ion ngược dấu. Điều đó làm thay đổi độ linh động của ion, nên ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của nó. Các chất điện ly lạ cho thêm vào cũng có hiện tượng tương tự.

I.3.6. Các hàm số axit h_o và H_o

Thuyết điện ly mạnh cho khả năng tiên đoán các hệ số hoạt độ chỉ trong trường hợp dung dịch loãng. Đối với dung dịch chứa ion hydroxoni (hoặc các ion khác) có nồng độ lớn (trong nước và trong một vài dung môi khác), ta phải dùng phương pháp khác. Nếu trong dung dịch có chứa bazơ không tích điện B thì cân bằng được biểu diễn bằng phương trình động học chính xác sau:

$$K_a = \frac{[B].[H^+]}{[BH^+]} . \frac{f_B . f_{H^+}}{f_{BH^+}} \quad (I.78)$$

Từ phương trình:

$$BH^+ \rightarrow B + H^+$$

Bởi vì B và BH chỉ khác nhau một proton, nên có thể giải thích rằng tỷ số f_B / f_{BH^+} sẽ không phụ thuộc vào đặc tính của B. Dựa và đặc tính này, người ta có thể xác định đại lượng hàm số axit h_o:

$$h_0 = K'_a \frac{[BH^+]}{[B]} = [H^+] . \frac{f_{H^+} . f_B}{f_{BH^+}} = a_{H^+} . \frac{f_B}{f_{BH^+}} \quad (I.79)$$

Đại lượng này không phụ thuộc vào B và nồng độ của nó (nếu nồng độ này rất bé). Lấy log hai vế ta sẽ được hàm số độ axit H_o:

$$H_o = -\lg h_o = pK'_a - \lg \frac{[BH^+]}{[B]} = pK'_a + \lg \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (I.80)$$

Đại lượng [B]/[BH$^+$] dễ dàng đo bằng phương pháp so màu nếu B là chất chỉ thị, còn đại lượng pK_a' có thể đo trong các nồng độ khác nhau.

Thực nghiệm cho thấy h_o và H_o thực tế không phụ thuộc vào đặc tính của B và dùng làm thước đo độ axit của dung dịch.

Trong dung dịch loãng H_o bằng giá trị của pH. Khi nồng độ đậm đặc, H_o tăng nhanh hơn pH và phụ thuộc vào đặc tính của axit. Trong nhiều trường hợp, người ta chứng minh được rằng tính chất xúc tác của axit đặc phụ thuộc vào hàm số H_o.

Tỷ số [BH$^+$]/[B] đặc trưng cho khả năng của bazơ cộng hợp proton.

Bây giờ ta hãy xét sự liên hệ giữa tỷ số này với độ axit h_o. Giữa axit AH và bazơ B trong dung dịch sẽ thiết lập cân bằng. Ta có phương trình tổng quát ở trên:

$$AH + B \rightarrow BH^+ + A^-$$

$$K = \frac{a_{BH^+}.a_{A^-}}{a_{AH}.a_B} = \frac{[BH^+]}{[B]}.\frac{a_{A^-}.f_{BH^+}}{a_{AH}.f_B} \qquad (I.81)$$

Giả thiết $K_a = 1$, ta có:

$$AH \rightarrow H^+ + A^-$$

$$K_A = \frac{a_{H^+}.a_{A^-}}{a_{AH}} = 1$$

thì:

$$\frac{a_{A^-}}{a_{AH}} = \frac{1}{a_{H^+}}$$

Thay vào phương trình (I.81) ta có:

$$K = \frac{[BH^+]}{[B]}.\frac{f_{BH^+}}{f_B.a_{H^+}} = \frac{[BH^+]}{[B]}.\frac{1}{h_o} \qquad (I.82)$$

$$K.h_o = \frac{[BH^+]}{[B]} \qquad (I.83)$$

Bởi vì nồng độ đầy đủ của [B$_o$] bằng:

$$[B_o] = [B] + [BH^+] = [B] + [B].K.h_o$$

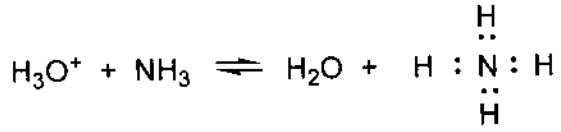
$$[B_o] = [B](1 + K.h_o)$$

$$\frac{[BH^+]}{[B_o]} = \frac{K.h_o}{1 + K.h_o} \qquad (I.84)$$

I.3.7. Phản ứng xúc tác axit - bazơ cho - nhận điện tử (axit Lewis)

I.3.7.1. Quan điểm của Lewis

- Axit Lewis cũng bị trung hoà như axit Brönsted:



Quá trình trung hoà nhanh và không đòi hỏi năng lượng.

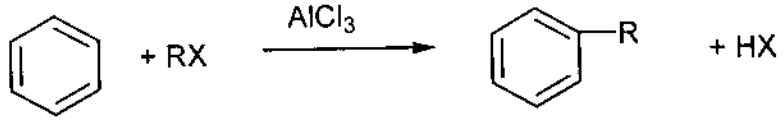
- Có thể tách axit Lewis ra thành những axit và bazơ yếu.
- Axit Lewis có thể làm xúc tác cho những phản ứng mà trước đây dùng xúc tác Brönsted, hoạt tính cao, đặc biệt độ chọn lọc cao.

Các loại xúc tác đó là: HF, $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3, BCl_3, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, Al_2O_3.

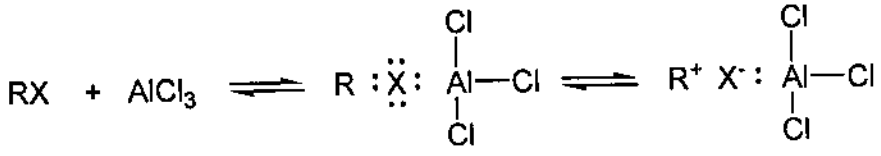
- Lực axit Lewis có thể nhận biết bằng chất chỉ thị màu.
- Đối với axit Brönsted, năng lượng tách proton không đổi, không phụ thuộc vào môi trường. Còn đối với axit Lewis, năng lượng tách cặp điện tử phụ thuộc vào đối tượng nhận điện tử.

I.3.7.2. Cơ chế phản ứng khi dùng xúc tác axit Lewis

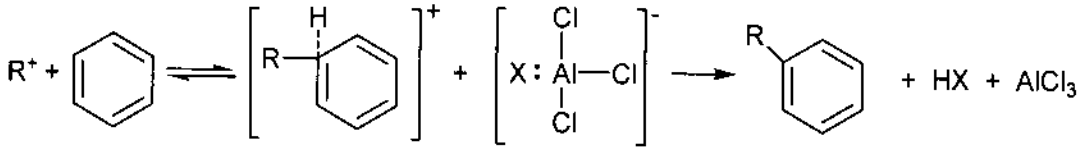
Phản ứng Fridel-Kraft: Alkyl hoá có mặt xúc tác $AlCl_3$, alkyl hoá vòng thơm bằng hợp chất có chứa halogen HX:



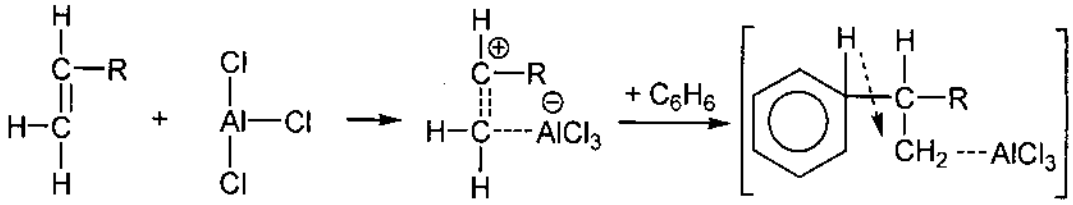
Cơ chế phản ứng có thể viết như sau:



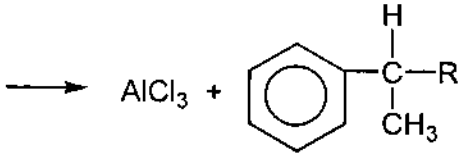
Ion cacboni R^+ kết hợp với benzen:



Phản ứng alkyl hoá vòng thơm bằng olefin, xúc tác $AlCl_3$:



Dịch chuyển proton ta thu được:



Ngoài $AlCl_3$ ta có thể dùng các xúc tác khác thuộc loại axit Lewis.

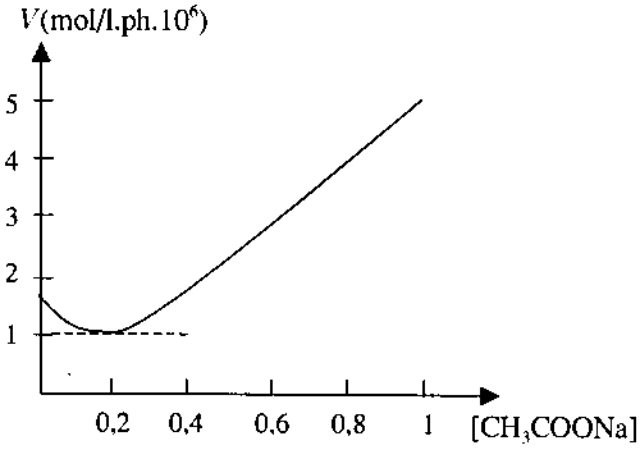
Trong môi trường nước, axit Lewis kết hợp với nước cho proton. Kết quả tạo ra axit proton có tính axit mạnh hơn so với các hợp chất axit khác:

$$AlCl_3 + H_2O \rightarrow [AlCl_3\text{-}OH]^- + H^+$$

I.4. HIỆU ỨNG MUỐI

I.4.1. Khái niệm

Khi thêm muối của axit (axit là xúc tác) vào phản ứng xúc tác đồng thể, thì có thể thúc đẩy tốc độ phản ứng lên rõ rệt. Hiệu ứng này ta gọi là hiệu ứng muối bậc 2 thể hiện trên hình I.3.



Hình I.3. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào lượng muối CH_3COONa thêm vào trong phản ứng xúc tác là CH_3COOH

Còn Arhenius nhận thấy, khi thêm muối trung tính có ion khác với ion của axit làm xúc tác thì tốc độ phản ứng cũng tăng. Hiệu ứng này ta gọi là hiệu ứng muối bậc 1, thể hiện trong bảng (I.6).

Bảng I.6. Sự phụ thuộc hằng số tốc độ phản ứng vào lượng muối khi thêm muối NaCl hay $NaNO_3$ vào phản ứng iot hoá axeton, xúc tác axit axetic

Lượng % muối thêm vào	Hằng số tốc độ phản ứng	
	NaCl	$NaNO_3$
0,0	4,65	4,65
0,1	4,78	4,74
0,5	5,30	5,19
1,0	5,95	5,57
2,0	7,26	6,48
4,0	11,10	8,30

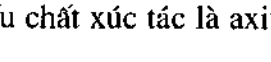
I.4.2. Giải thích hiệu ứng muối bậc 2

Theo thuyết cổ điển của quá trình điện ly, nếu chất xúc tác là axit yếu được phân ly theo phương trình:

$$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$$

Sự thêm muối có chứa ion đồng dạng với axit sẽ làm dịch chuyển cân bằng về phía tạo thành axit không phân ly. Như vậy nếu thêm muối đáng lẽ phải làm giảm tác dụng của xúc tác, tức là làm giảm tốc độ phản ứng, nhưng trái lại, nó làm tăng tốc độ phản ứng (hình I.3). Khi nồng độ muối chứa ion đồng dạng với axit tăng lên, lúc đầu ta thấy tốc độ phản ứng giảm đi chút ít, sau đó lại tăng tuyến tính với nồng độ ion đồng dạng.

Theo Danson, khi tính tốc độ phản ứng xúc tác đồng thể xúc tác là axit có thêm muối chứa ion đồng dạng thì phải dựa vào định luật khối lượng, có nghĩa là tốc độ phản ứng có thành phần của tất cả các tiểu phân tử có trong dung dịch. Các ion H^+, OH^-, các anion, các phân tử của axit và bazơ không phân ly. Ví dụ phản ứng :



$$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$$

$$V = k_{H+}[H_3O^+] + k_b[A^-] + k_a[AH] + k_{OH^-}[OH^-] + k_n[H_2O]$$

Vì vậy khi nồng độ của $[A^-]$ tăng lên thì tốc độ phản ứng cũng tăng.

I.4.3. Giải thích hiệu ứng muối bậc 1

Để giải thích hiệu ứng muối bậc 1, Arhenius đã đưa ra lập luận sau:

Khi thêm muối có ion khác với ion của axit làm xúc tác cho phản ứng, tức là có sự thay đổi lực ion của dung dịch. Trong trường hợp này, nồng độ ion tham gia phản ứng không quyết định tốc độ phản ứng mà sự thay đổi tốc độ phản ứng là do hệ số hoạt độ của các ion.

Ví dụ phản ứng giữa hai chất A và B tạo thành hợp chất trung gian AB và phân huỷ hợp chất trung gian cho ta sản phẩm:

$$A + B \rightarrow [AB] \rightarrow \text{sản phẩm}$$

Giai đoạn chậm nhất có thể là phản ứng tạo thành hợp chất trung gian AB, hay giai đoạn cuối tạo thành sản phẩm.

Giả thiết tốc độ tạo thành hợp chất trung gian chậm thì hằng số tốc độ phản ứng không tỷ lệ với ion của dung dịch:

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_1[A][B]$$

Nếu phản ứng phân huỷ hợp chất trung gian thành sản phẩm là chậm ta có phương trình:

$$V = k_2[AB]$$

Khi đó giai đoạn *1* tiến hành nhanh, giữa phân tử của phức và hợp chất ban đầu trong bất kỳ thời điểm nào cũng cân bằng.

Hằng số động học của quá trình cân bằng (K_1) được biểu diễn qua hoạt độ của phản ứng:

$$K_1 = \frac{a_{AB}}{a_A.a_B} = \frac{C_{AH}}{C_A.C_B}.\frac{f_{(AH)}}{f_{(A)}.f_{(B)}} \qquad (I.85)$$

a_i- hoạt độ của chất phản ứng hay hợp chất trung gian ;

f_i- hệ số hoạt độ của chất phản ứng hay hợp chất trung gian.

Từ phương trình (I.85) ta có thể rút ra được nồng độ của phức:

$$C_{AB} = K_1.C_A.C_B.F \qquad (I.86)$$

F biểu thị hoạt độ động học của hệ:

$$F = \frac{f_{(AB)}}{f_{(A)} \cdot f_{(B)}} \quad (I.87)$$

Còn hằng số tốc độ thực nghiệm k_{TN} có thể biểu diễn:

$$k_{TN} = k_1.K_1.F \quad (I.88)$$

Trong phương trình (I.88), hằng số cân bằng (K_1), hằng số tốc độ phân huỷ hợp chất trung gian (k_1) không phụ thuộc vào lực ion. Còn hằng số tốc độ thực nghiệm k_{TN} phụ thuộc vào lực ion, tức là phụ thuộc vào nồng độ muối trung tính (nhưng muối trung tính không tham gia vào phản ứng).

Phương trình (I.88) có thể viết dưới dạng:

$$k_{TN} = k_o.F \quad (I.89)$$

trong đó: $k_o = k_1.K_1$

Chúng ta tìm được hệ số phụ thuộc giữa hoạt độ động học và lực ion dung dịch (μ). Theo Debai-Hückel, hệ số hoạt độ của ion trong dung dịch có liên quan đến hoá trị ion và lực ion của dung dịch bằng tỷ số:

$$-\lg f_i = \frac{z_i^2 A\sqrt{\mu}}{1 + B.a\sqrt{\mu}} = C.\mu \quad (I.90)$$

trong đó: f_i - hệ số hoạt độ của ion ; z_i - hoá trị của ion ; a - đường kính gần đúng của ion.

A, B - hằng số phụ thuộc bởi đại lượng hàm số lưỡng cực của dung dịch và nhiệt độ ; C - hằng số thực nghiệm ; μ - lực ion.

Đối với những ion riêng biệt, hằng số hoạt độ không thay đổi.

Thực nghiệm cho thấy sự phụ thuộc của hệ số hoạt độ và lực ion, trong phạm vi lực ion lớn (từ 0,1 - 0,5) thì phương trình (I.90) có $C.\mu$ rất nhỏ. Như vậy phương trình có thể viết:

$$-\lg f_i = \frac{z_i^2 A\sqrt{\mu}}{1 + B.a\sqrt{\mu}} = C.\mu \quad (I.91)$$

Khi lực ion nhỏ (≤ 0,1) thì phương trình (I.90) viết dưới dạng:

$$-\lg f_i = z_i^2 A\sqrt{\mu} \quad (I.92)$$

Ta tìm lg$F$ từ phương trình (I.87):

$$\lg F = \lg f_A + \lg f_B - \lg f_{AB}$$

$$\lg F = A\sqrt{\mu}\left(z_{AB}^3 - z_A^2 - z_B^2\right).A\sqrt{\mu}\left(z_A - z_B\right)^2 - z_A^2 - z_B^2$$

$$\lg F = 2A.z_A.z_B\sqrt{\mu} \qquad (I.93)$$

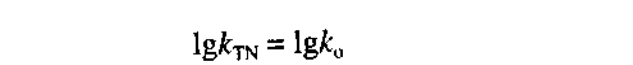
$$\lg k_{TN} = \lg k_o + \lg F = \lg k_o + 2A.z_A.z_B\sqrt{\mu} \qquad (I.94)$$

Nếu một chất phản ứng là phân tử, còn chất kia là ion, hoặc cả hai chất phản ứng là phân tử, thì khi lực ion yếu, hằng số tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào sự có mặt của muối trung tính, vì $Z_A = 0$, $Z_B = 0$ và lg$F$ = 0.

Lực ion chỉ tác dụng đối với trường hợp nếu hai chất phản ứng là ion.

Ta xem xét một vài trường hợp có ảnh hưởng của lực ion lên hằng số tốc độ của phản ứng.

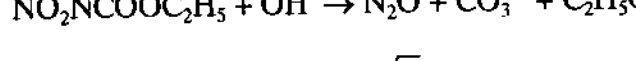
1) A là phân tử: $z_A = 0$, B là ion thì z_B có hoá trị:



$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

$$\lg k_{TN} = \lg k_o \qquad (I.95)$$

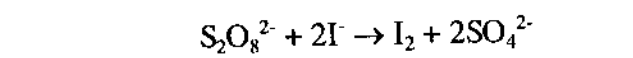
2) $z_A = z_B = 1$:



$$NO_2NCOOC_2H_5 + OH^- \rightarrow N_2O + CO_3^{2-} + C_2H_5OH$$

$$\lg k_{TN} = \lg k_o + \sqrt{\mu} \qquad (I.96)$$

3) $z_A = 1$, $z_B = 2$:



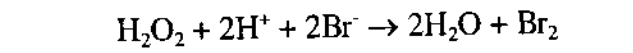
$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$$

$$\lg k_{TN} = \lg k_o + 2\sqrt{\mu} \qquad (I.97)$$

4) $z_A = z_B = 2$:

$$2[Co(NH_3)_5]Br^{2+} + Hg^{2+} + H_2O \rightarrow 2[Co(NH_3)_5.H_2O]^{3+} + HgBr_2$$

5) $z_A = -z_B = 1$:



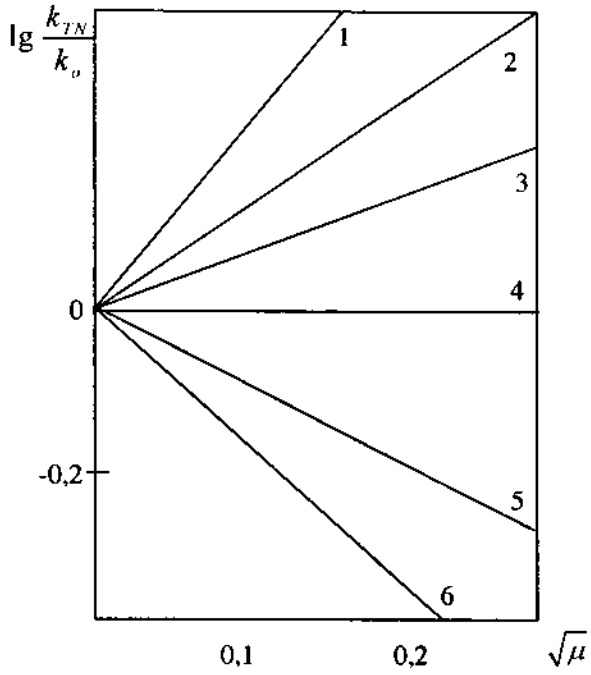
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2Br^- \rightarrow 2H_2O + Br_2$$

6) $z_A = -2z_B = 2$:

$$[Co(NH_3)_5]Br^{2+} + OH^- \rightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Br^-$$

$$\lg k_{TN} = \lg k_o - 2\sqrt{\mu} \qquad (I.98)$$

Hình (I.4) thể hiện sự phụ thuộc giữa $\lg\frac{k_{TN}}{k_o}$ và $\sqrt{\mu}$.



Hình I.4. Sự phụ thuộc giữa $\lg\frac{k_{TN}}{k_o}$ *và* $\sqrt{\mu}$

Khi dung dịch muối loãng, đối với tất cả các phản ứng giữa các ion hoá trị 1, hằng số tốc độ tăng khi tăng lực ion của dung dịch. Hằng số tốc độ càng lớn khi hoá trị ion tham gia càng lớn. Hằng số tốc độ của phản ứng tăng khi thêm muối trung tính gọi là *hiệu ứng điện tử dương.*

Trong phản ứng giữa các ion có hoá trị khác nhau, hằng số tốc độ giảm khi tăng lực ion của dung dịch. Hằng số tốc độ giảm khi tăng nồng độ muối trung tính gọi là *hiệu ứng điện tử âm.*

Trong cả hai trường hợp, khi lực ion yếu, lg*k* thay đổi theo tỷ lệ của $\sqrt{\mu}$ ta gọi là *hiệu ứng điện tử bình phương.*

Khi lực ion lớn, phương trình của Bronsted có dạng:

$$\lg k_{TN} = \lg k_o + C.\mu$$

Trong trường hợp này ta có hiệu ứng điện tử không phụ thuộc vào $\sqrt{\mu}$.

I.5. XÚC TÁC ĐỒNG THỂ: XÚC TÁC PHỨC, XÚC TÁC ENZYM

Xúc tác enzym và xúc tác phức gần như đồng dạng với nhau. Dạng enzym tồn tại trong cơ thể sống, còn dạng phức được con người tổng hợp nên. Nhưng hai dạng xúc tác enzym và xúc tác phức có thành phần cấu tạo, cơ chế hoạt động như nhau.

Suốt các thập kỷ qua, xúc tác phức đã đạt được những thành tựu to lớn cho sự chuyển hoá khác nhau và đã có một vài quá trình đã được đưa ra sản xuất. Đó là những phản ứng hoạt hoá alkyl, alken, hoạt hoá phân tử H_2, H_2O_2, CO, oxi hoá phân tử nước, các hợp chất sunfua, phân huỷ những hợp chất hữu cơ độc hại. Nhưng so với xúc tác enzym thì xúc tác phức chưa đạt tính ưu việt như những phản ứng có sự tham gia của enzym.

Dựa trên những tính chất của enzym, con người đã đặt vấn đề mô hình hoá tâm hoạt động của loại xúc tác phức, tìm phương pháp tổng hợp phức cho phản ứng xúc tác đồng thể. Con đường tiệm cận tới xúc tác enzym là phải chế tạo ra phức đa nhân. Phức đa nhân khác với phức đơn nhân là chúng có cấu tạo, nguyên lý hoạt động và chức năng tương tự như những tâm hoạt động của enzym, tức là có khả năng định hướng thích hợp và tính chọn lọc cao. Nhưng các phức đa nhân vẫn có cấu tạo đơn giản hơn nhiều so với enzym. Phức đa nhân bền hơn xúc tác enzym, nên có khả năng thực hiện phản ứng ở ngoài cơ thể sống, ở điều kiện áp suất và nhiệt độ bình thường.

Ví dụ phản ứng hydro hoá C_2H_4. Để cho phản ứng xảy ra, trước hết phải hoạt hoá phân tử H_2. Đây là quá trình thu nhiệt lớn, nếu không có xúc tác thì không thể thực hiện ở điều kiện thường. Trước đây ta dùng xúc tác bằng kim loại, nhưng hiện tại ta dùng xúc tác phức tạo điều kiện cho phản ứng tiến hành ở điều kiện mềm.

Hoặc ví dụ như phản ứng khử nitơ, khi phân tử N_2 bị khử về NH_3 mà không có sản phẩm phụ nhờ xúc tác vận chuyển 4 điện tử của các tâm Mo^{3+} trong enzym chứa sắt...

Quá trình oxi hoá nước giải phóng O_2, xúc tác bằng phức có nhân chứa Mn, người ta mới khẳng định cơ chế vận chuyển 4 điện tử trong phức đa nhân của Mn

(trong quá trình quang hợp của thực vật) thuận lợi không những về mặt năng lượng mà cả về mặt động học.Trong khi đó, cơ chế kèm theo sự thay đổi nhiều về hoá trị của ion mangan ở phức đơn nhân không xảy ra, bởi vì nó dẫn đến sự thay đổi lớn trong cấu trúc phức.

Như vậy, xét về xúc tác enzym với xúc tác phức, nhất là phức đa nhân có những điểm giống nhau. Tuy nhiên quá trình xúc tác enzym xảy ra phức tạp hơn nhiều cả về quy luật động học và về quy luật nhiệt động học. Nhưng chúng ta nghiên cứu các quy luật của phản ứng xúc tác phức để hiểu rõ hơn về xúc tác enzym. Trái lại, nghiên cứu thành phần và cơ chế hoạt động của enzym để có thể chế tạo xúc tác phức hoàn thiện hơn.

I.5.1. Xúc tác enzym

I.5.1.1. Tính chất của enzym

Enzym là loại xúc tác vi sinh vật.

Tính chất của xúc tác enzym là có độ hoạt tính cao, có độ chọn lọc đặc biệt ngay ở nhiệt độ không cao (dưới 100°C), nhưng có nhược điểm là chịu nhiệt kém.

Enzym có trọng lượng phân tử lớn. Ví dụ như loại pepsin có M = 35.000 đ.vC, axit ghetamin có M = 13.500 đ.vC, hay loại enzym thu được khi khử nước của axit glutamin có trọng lượng phân tử gần 1.000.000.

Đường kính trung bình của một phân tử enzym nằm trong khoảng từ 1-100 μm, tức là nằm trong vùng keo.

Mỗi một loại enzym đều có nhiệt độ tác dụng thích hợp, nhưng nhìn chung khi nhiệt độ tăng thì hoạt tính tăng. Nhưng nếu nhiệt độ tăng quá nhiệt độ cho phép của mỗi loại enzym thì enzym mất hoạt tính, bị phá vỡ liên kết hoặc bị keo tụ.

Ngoài ra, sự tác dụng của xúc tác enzym còn phụ thuộc vào độ *pH* của môi trường. Ví dụ: pepsin có tác dụng xúc tác tốt nhất ở *pH* = 1,5-2,5, tripsin ở *pH* = 8-11.

Enzym làm xúc tác cho một số phản ứng sẽ làm giảm năng lượng hoạt hoá đáng kể, vì giữa enzym và chất phản ứng tạo ra rất nhiều hợp chất trung gian.

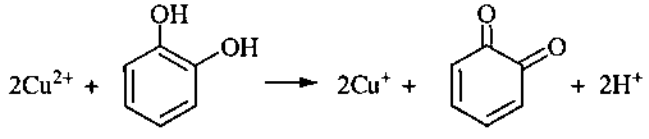
Ví vụ nêu ở bảng I.7 cho thấy năng lượng hoạt hoá của phản ứng khi dùng xúc tác men thấp hơn nhiều so với khi dùng xúc tác axit-bazơ vô cơ, và đặc biệt so với phản ứng không dùng xúc tác.

Bảng I.7. Năng lượng hoạt hoá của một số phản ứng dùng xúc tác khác nhau

Phản ứng	Xúc tác	Năng lượng hoạt hoá (cal/mol)
Phân huỷ H_2O_2	Không xúc tác	18.000
	Ion I^-	13.500
	Hệ keo Pt	11.700
	Men pepsin	5.500
Hydrolyse đường trong nước	Ion H^+	22.500
	Men đường	8.700
Hydrolyse axetylgolin trong nước	Không xúc tác	21.000
	Ion H^+	16.000
	Ion OH^-	12.000
	Men	4.800 - 6.500

I.5.1.2. Cơ chế phản ứng có mặt xúc tác enzym

Rất nhiều loại enzym có trung tâm hoạt động là ion kim loại hay phức chất với kim loại, gọi là xúc tác cơ kim. Ví dụ như enzym chứa molipden trong phức molipdenflavoprotein, enzym chứa sắt hoặc phức sắt: sitocroma, hydroperoxytdaza, enzym chứa photpho: photphataza, enzym chứa kẽm: peptidaza. Cũng có loại enzym chứa magie, coban, một vài loại enzym chứa ion đồng... Những ion kim loại hay phức kim loại trong phân tử enzym là những trung tâm hoạt động, chúng có hoá trị thay đổi, vì vậy chúng có độ hoạt tính cao dùng làm xúc tác cho nhiều phản ứng.



Ví dụ: phản ứng oxi hoá polyphenol trong dung dịch dùng enzym catesin, trong đó chứa ion đồng có hoá trị thay đổi:

$$2Cu^+ + 2H^+ + 1/2\ O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O$$

Những ion kim loại chứa trong enzym với tỷ lệ nhỏ so với trọng lượng phân tử enzym. Ví dụ: 1 mol ksantinokcidaza có trọng lượng phân tử là 230.000 trên 1 nguyên tử molipden. Ion kim loại không trực tiếp có liên kết với khung của phân

tử enzym mà nó đi sâu vào trong các hốc, lỗ hổng, các mao quản của enzym, cũng có thể có liên kết trên cơ sở ion.

I.5.1.3. Động học của phản ứng xúc tác enzym

Nhiệm vụ là tính tốc độ phản ứng ở các thời điểm có nồng độ và nhiệt độ khác nhau để tìm điều kiện tối ưu của phản ứng. Động học phản ứng enzym dựa trên cơ sở lý thuyết Mesaelic-Menten (1913).

Theo thuyết này phản ứng enzym tiến hành qua giai đoạn tạo thành hợp chất trung gian. Ví dụ ta có phản ứng:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C \xrightarrow{k_2} E + P$$

E - chất xúc tác men ; S - chất phản ứng ; C - hợp chất trung gian ; P - sản phẩm phản ứng.

Các hợp chất trung gian (C) có thể nghiên cứu bằng quang phổ (vì nó tồn tại khá lâu trong dung dịch). Đặc biệt enzym có chứa nguyên tố sắt tồn tại dưới dạng phức như katalaza, peroxydiaza, xytocrom... được thể hiện mạnh trên quang phổ.

Trọng lượng phân tử của enzym lớn hơn trọng lượng phân tử chất phản ứng rất nhiều, kích thước phân tử của enzym nằm trong vùng keo, vì vậy khi tạo thành hợp chất trung gian, trên phân tử enzym có vùng kết hợp với chất phản ứng, có vùng kết hợp với sản phẩm. Các phần hoạt tính của enzym là phần rất nhỏ so với cả phân tử enzym. Để xác định được nhóm hoạt động ta dùng thuốc thử, mỗi loại thuốc thử chỉ tác dụng với một nhóm hoạt động của enzym.

Tốc độ tạo thành hợp chất trung gian:

$$\frac{dC}{dt} = k_1.S.(E - e) - (k_{-1} + k_2)C \qquad (I.99)$$

E- nồng độ ban đầu của men ; *e*- nồng độ hợp chất trung gian ; (*E* - *e*)- nồng độ tự do của enzym.

Tốc độ biến đổi hợp chất ban đầu bằng:

$$-\frac{dS}{dt} = k_1.S.(E - e) - k_{-1}.C \qquad (I.100)$$

S- nồng độ ban đầu của chất phản ứng.

Tốc độ tạo thành sản phẩm:

$$\frac{dP}{dt} = k_2.C \qquad (I.101)$$

Hằng số phản ứng phân huỷ hợp chất trung gian (k_s) thể hiện ái lực của men với chất phản ứng:

$$k_s = \frac{k_{-1}}{k_1} \qquad (I.102)$$

Để xác định k_1 và k_{-1} ta tiến hành phản ứng khi nồng độ chất phản ứng lớn hơn nhiều nồng độ của enzym. Thường lấy nồng độ của enzym trong khoảng 10^{-6} - 10^{-10} mol. Ở điều kiện đó, trong thời gian tiến hành phản ứng, nồng độ hợp chất trung gian coi như không biến đổi, nghĩa là trong trạng thái ổn định:

$$\frac{dC}{dt} = 0 \rightarrow k_1.S.(E-e) - (k_{-1} + k_2)C = 0 \qquad (I.103)$$

Từ đó ta có:

$$\frac{(E-e).S}{C} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M \qquad (I.104)$$

Đại lượng K_M gọi là hằng số Michaelis, tức là hằng số ở trạng thái ổn định, đặc trưng cho mỗi loại enzym và có thể xác định bằng thực nghiệm. Từ phương trình (I.104) có thể rút ra:

$$C = \frac{(E-e).S}{K_M} \qquad (I.105)$$

Từ thực nghiệm ta tính tốc độ phản ứng:

$$V = k_2.C = \frac{dP}{dt} = \frac{k_2.(E-e).S}{K_M} \qquad (I.106)$$

Như vậy tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng, nồng độ của enzym và hằng số K_M.

Ta xét hai trường hợp:

Nồng độ chất phản ứng nhỏ: tức là $S << K_M$, do đó: $e.S \approx 0$. Khi đó phương trình (I.106) có dạng.

$$V = k_2 \frac{E.S}{K_M} \qquad (I.107)$$

Phản ứng tiến hành bậc 1 theo chất phản ứng.

Nồng độ chất phản ứng lớn:

$$V = k.E.S = V_{max}$$

Tốc độ đạt giá trị cực đại, từ đó ta rút ra:

$$V = k_2.E.\frac{S}{K_M.S} = V_{max}.\frac{S}{K_M.S} \qquad (I.108)$$

Bậc phản ứng enzym nằm trong khoảng từ 0 đến 1, phương trình (I.108) có thể viết dưới dạng:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{max}}\left(1 + \frac{K_M}{S}\right) \qquad (I.109)$$

Từ phương trình (I.109) ta thấy tốc độ phản ứng tỷ lệ nghịch (tuyến tính) với nồng độ chất phản ứng. Do đó suy ra rằng V_{max} và K_M là hằng số đối với phản ứng đã cho.

Từ thực nghiệm có thể tính K_M bằng cách đo tốc độ phản ứng ở nồng độ khác nhau của chất phản ứng. Biết được K_M, có thể tính được k_1, k_2, k_{-1}, k_s.

Ví dụ phản ứng:

$$\text{Catalaza} + H_2O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Hợp chất trung gian}$$

$$\text{Hợp chất trung gian} \xrightarrow{k_2} \text{Catalaza} + H_2 + 1/2\ O_2$$

$k_1 = 6.10^6$ giây^{-1} ; $k_{-1} << 0{,}02$ giây^{-1} ; $k_2 = 1{,}8.10^7$ giây^{-1}.

Bằng phương pháp vẽ đồ thị $\frac{1}{V}$ - $\frac{1}{S}$ ta có thể tìm được K_M và V_{max}.

Chú ý rằng, để phản ứng tiến hành theo chiều thuận, ta cho một trong số chất phản ứng dư khá lớn, hay lấy số liệu thí nghiệm phản ứng khi phản ứng bắt đầu, nghĩa là lúc đó nồng độ sản phẩm bằng 0.

Ví dụ ta có phản ứng thuỷ phân đường khi có mặt enzym sacharaza với điều kiện dư nước, ta có thể tính được K_M và V_{max}. Đối với phản ứng này, tính được:

$$K_M = 0{,}028 \text{ mol/lit } (K_M > 10^{-4})$$

Sự liên hệ giữa k_s và K_M có thể được rút ra từ phương trình trên:

$$K_M = k_s + \frac{k_2}{k_1} \quad (I.110)$$

Giá trị hằng số Michaelis (K_M) có thể dùng để xác định nồng độ chất phản ứng, tính tốc độ cực đại (V_{max}) và một số tính chất khác của enzym.

Với từng loại enzym ta có giá trị K_M khác nhau (bảng I.8).

Bảng I.8. Giá trị K_M của từng loại enzym cho từng loại phản ứng

Enzym	Chất phản ứng	K_M (mol/lit)
Maltaza	Maltaza	$2,1.10^{-1}$
Sacharaza	Sacharaza	$2,8.10^{-2}$
Photphataza	Glyxerophotphat	$3,0.10^{-3}$
Lantodehydraza	Axit pyrobinograza	$3,5.10^{-5}$

I.5.2. Xúc tác đồng thể: hợp chất cơ kim

Trong các phản ứng xúc tác đồng thể pha lỏng thì xúc tác cơ kim có một vị trí quan trọng về mặt khoa học cũng như trong sản xuất. Các xúc tác cơ kim của kim loại chuyển tiếp là sự liên kết giữa C với kim loại làm cho phức có tính đặc biệt, mà đứng một mình kim loại hoặc ligan không thể nào có được tính chất xúc tác cho phản ứng đó.

Các phản ứng được xúc tác bởi xúc tác cơ kim là các phản ứng cacbonyl hoá, decacbonyl, sắp xếp lại hydro, hydro hoá và oxy hoá không hoàn toàn...

I.5.2.1. Hoá học và phản ứng

Phức chất cơ kim bao gồm một ion kim loại (thường là kim loại chuyển tiếp kết hợp với chất hữu cơ là các ligan hữu cơ. Các kim loại chuyển tiếp là kim loại có vòng điện tử *d*, có khả năng tạo phức với các ligan hữu cơ. Quá trình xảy ra là do sự phân ly theo sự phối trí của các phân tử hữu cơ với ion kim loại. Các ion kim loại có thể nhận điện tử và orbital còn trống từ ligan, hoặc ngược lại, ion kim loại có thể cho điện tử của mình.

Các ligan phổ biến và các điện tích đặc trưng của chúng và một số phối trí được trình bày trong bảng I.9.

Bảng I.9. Các ligan và các loại điện tích của chúng và một số phối trí (Collman 1987)

Ligan	Điện tích	Số phối trí
X (Cl, Br, I)	-1	1 (2)
H	-1	1 (2,3)
CH_3	-1	1 (2)
CO	0	1 (2,3)
$R_2C = CR_2$	0 (-2)	1 (2)
$RC \equiv CR$	0 (-2)	1 (2)
RCO	-1	1 (2)
R_3N	0	1
R_3P	0	1
O	-2	2
O_2	-2 (-1)	2 (1)

Sự trao đổi electron giữa kim loại chuyển tiếp với ligan phù hợp với quy tắc electron thứ 18:

$$n + 2(CN)_{max} = 18 \qquad (I.111)$$

n- số electron ; *CN*- số phối trí (số ligan được phối trí với kim loại).

Quy tắc 18 electron dự đoán số tối đa các ligan cho phép chiếm giữ của mỗi một ligan d^n. Để tính toán số electron trong tổ hợp kim loại chuyển tiếp cần để chiếm giữ orbital d^n cần biết điện tích hình thức và phối trí của mỗi ligan. Kim loại chuyển tiếp và số electron *d* của chúng với các trạng thái oxi hoá thay đổi được cho trong bảng I.10.

Bảng I.10. Kim loại chuyển tiếp và số electron của chúng với các trạng thái oxi hoá thay đổi

Hàng	Nhóm							
	4	5	6	7	8	9	10	11
3*d* thứ 1	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
3*d* thứ 2	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag
3*d* thứ 3	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Trạng thái oxi hoá	Số electron *d*							
0	4	5	6	7	8	9	10	-
+1	3	4	5	6	7	8	9	10
+2	2	3	4	5	6	7	8	9
+3	1	2	3	4	5	6	7	8
+4	0	1	2	3	4	5	6	7

Ví dụ điện tích của crom trong phức chất $Cr(CO)_6$ là bao nhiêu?

Khi nhận về mình 6 ligan CO là cao nhất. Trong trường hợp $(CN)_{max} = 6$, theo phương trình (I.111) số electron cho qua 6 ligan là: 2 x 6 = 12. Dựa vào bảng (I.9) thấy rằng theo sự tính toán này mỗi ligan có số phối trí là 1. Do mỗi ligan cung cấp 2 electron liên kết (mỗi nguyên tử cacbon có một cặp electron), số electron được cho 6 ligan CO là 12. Như vậy từ phương trình (I.111) ta tính được:

$$n = 18 - 12 = 6$$

Từ bảng (I.10) ta thấy, đối với $n = 6$ thì Cr có hoá trị 0.

Tương tự ta có thể tính số phối trí tối đa của ligan CO đối với Ni có giá trị là bao nhiêu?. Từ bảng (I.10) sự chiếm giữ orbital *d* cho Ni là 10. Như vậy:

$$(CN)_{max} = (18-10)/2 = 4$$

Quả vậy, ta có phức $Ni(CO)_4$ là niken cacbonyl thường được nhận dạng.

Nhưng các dạng $Cr(CO)_6$ và $Ni(CO)_4$ chưa chắc đã là dạng xúc tác hoạt tính trong các phản ứng như phản ứng cacbonyl hoá. Vì đối với phản ứng xúc tác cơ kim, xúc tác phải có khả năng phối trí với chất phản ứng, có nghĩa là số ligan đó phải không bão hoà.

Độ hoạt động của phức cơ kim phụ thuộc vào cả hai tính chất của ion kim loại và của ligan.

- Các kim loại ở hàng 2, 3 dạng liên kết M-H, M-C có độ hoạt động mạnh hơn dạng liên kết M-M.
- Các phức của các kim loại chuyển tiếp hàng 3 có độ hoạt động thấp.
- Các kim loại chuyển tiếp nằm ở bên trái của bảng tuần hoàn có electron tạo liên kết M-O mạnh, tạo thành phức phối trí lớn.

- Nhóm kim loại 8, 9, 10 (dạng d^8, d^9 và d^{10}) có các electron tự do ít nhất có thể dễ giảm tới trạng thái 0 và hoạt tính của các kim loại này không cao.

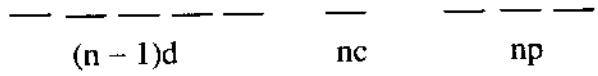
Có một số ion kim loại ở dạng tự do thì không hoạt động, nhưng khi chuyển sang dạng phức lại thể hiện hoạt tính xúc tác. Nhưng trong số phức của nhiều ion kim loại, thì phức các ion kim loại chuyển tiếp là những phức xúc tác mạnh.

I.5.2.2. Kim loại chuyển tiếp

Chúng ta hãy khảo sát cấu trúc của kim loại chuyển tiếp để thấy được sự tạo thành các phức hoạt động cùng với ligan.

Các kim loại chuyển tiếp có số electron không lấp đầy vào các orbital ngoài cùng như các orbital *s* và *p*, mà điền vào các orbital phía trong. Các nguyên tố này có:

1) 5 orbital $(n\text{-}1)d$, 1 orbital *ns* và 3 orbital *np* có năng lượng xấp xỉ như nhau.



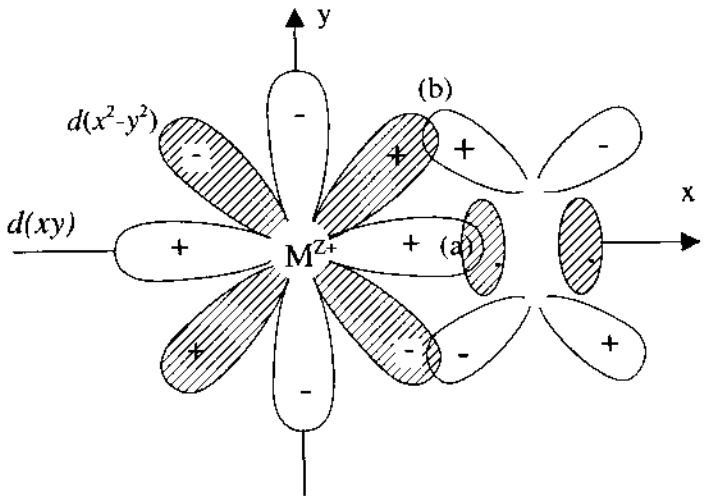
2) Các orbital chưa được lấp đầy ở trạng thái oxi hoá nào của ion kim loại và các electron trên orbital $(n\text{-}1)d$ cũng có thể được cho đi.

3) Khả năng lai hoá giữa các orbital cao.

Nhờ các đặc điểm trên mà khi phối trí với các ligan hoặc các chất phản ứng (S), hoặc những chất phản ứng có tính ligan mạnh (S_L), ion trung tâm M^{Z+} có thể nhận electron vào orbital còn trống từ ligan L hoặc S_L. Đồng thời M^{Z+} lại còn có khả năng cho electron của mình.

Ví dụ, sự phân bố lại điện tử trên phân tử của phức $[PtCl_3C_2H_4]^-$ (muối Zeise): điện tử có thể dịch chuyển từ liên kết π của C_2H_4 sang M^{Z+} tạo liên kết σ giữa C_2H_4 và M^{Z+}. Ngược lại, điện tử có thể chuyển ngược từ M^{Z+} sang C_2H_4 tạo thành liên kết π ngược giữa M^{Z+} và C_2H_4. Kết quả làm yếu liên kết hoá học trong phân tử C_2H_4 (S_L).

Nếu dùng phổ hồng ngoại để quan sát, ta thấy dao động $\Delta\nu_{C=C}$ giảm 200 cm^{-1}, độ dài liên kết tăng từ 1,38 Å lên đến 1,54 Å, đội bội liên kết giảm từ 2 xuống 1 tương ứng với sự biến đổi lai hoá sp^2 sang sp^3 trong các nguyên tử C. Do đó các tác nhân nucleophil như OH^-, H^-... dễ xâm nhập vào liên kết đã được hoạt hoá của C_2H_4 (hình I.5).



Hình I.5. Liên kết phối trí giữa M^{Z+} và C_2H_4
a) liên kết σ ; b) liên kết π

I.5.2.3. Tính chất oxi hoá khử của kim loại chuyển tiếp

Do đặc điểm cấu tạo điện tử của kim loại chuyển tiếp, chúng có thể tồn tại nhiều dạng oxi hoá khác nhau. Hầu hết các kim loại chuyển tiếp có khả năng tạo phức bền ở các trạng thái oxi hoá. Khi trong hệ phản ứng có mặt chất oxi hoá khử thì chúng có thể bị oxi hoá hoặc bị khử tuỳ thuộc từng trạng thái của ion kim loại. Điều này cho ta thực hiện chu trình oxi hoá khử thuận nghịch, phục hồi trạng thái oxi hoá, nên duy trì được chức năng xúc tác của hệ.

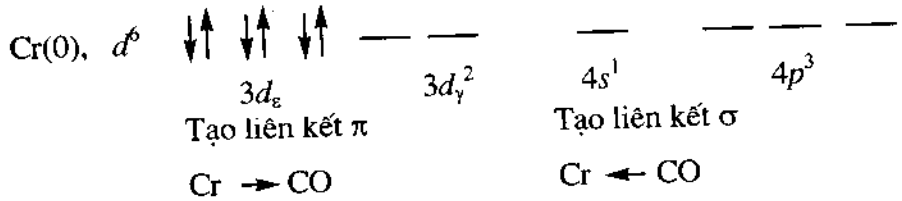
Ví dụ khử olefin bằng H_2, xúc tác phức là $RhClL_2$. Trong quá trình phản ứng, hoá trị của Rh biến đổi từ Rh(I) → Rh(III) → Rh(I) theo một chu trình kín:

$$Rh(I)Cl.L_2 \xrightarrow{+H_2} Rh(III)H_2Cl.L_2 \xrightarrow{+RCH=CH_2}$$

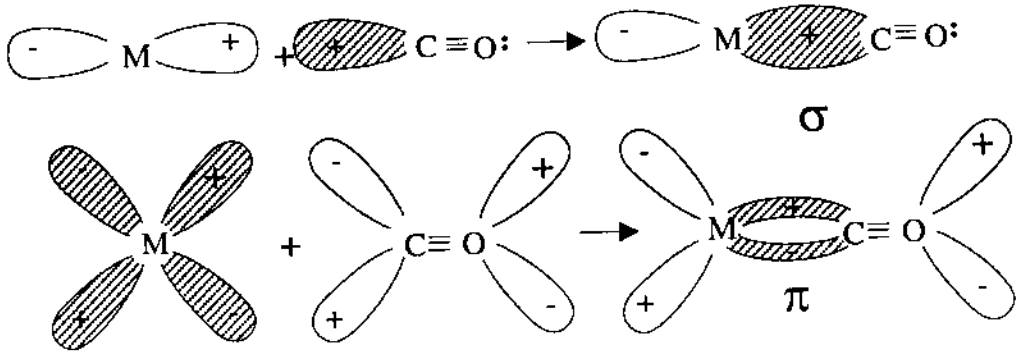
$$Rh(III)H(RCH_2CH_2)\,Cl.L_2 \xrightarrow{RCH_2CH_3} Rh(I)\,Cl.L_2$$

Trong các hệ xúc tác này, dưới tác dụng của những tác nhân oxi hoá, khử khác nhau đã xảy ra quá trình chuyển hoá thuận nghịch giữa các trạng thái hoá trị khác nhau của ion kim loại. Tuy nhiên mức độ thuận nghịch của mỗi chu trình phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như: bản chất ion kim loại, ligan, chất oxi hoá, chất khử, thành phần cấu tạo của phức, độ bền, thế oxi hoá khử... của các phức tạo thành và cả điều kiện phản ứng.

Trong các phức cacbonyl như $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Co_4(CO)_{12}$... cho dù các kim loại chuyển tiếp ở trạng thái oxi hoá bậc 0 vẫn tạo thành phức với các ligan σ-donor và π-acceptor với cấu hình điện tử như Cr(0):



Nguyên tử Cr(0) có thể liên kết với 6 phân tử CO nhờ 6 orbital tự do $3d_\gamma^2\ 4s^1\ 4p^3$. Phân tử $Cr(CO)_6$ bền vững được là do tương tác π^* Cr→CO của cặp điện tử $3d_\varepsilon$ thuộc Cr với π^*-orbital thuộc CO. Đồng thời do sự chuyển dịch điện tử từ CO sang Cr trong tương tác σ cho - nhận (σ-donor-acceptor) mà dường như điện tích tại nguyên tử Cr có giá trị $\delta_{Cr} = 0,4$. Chúng ta có thể minh hoạ cơ chế liên kết trên bằng sơ đồ ở hình I.6.



Hình I.6. Sơ đồ tạo thành liên kết σ và π giữa M-CO của các nguyên tố nhóm d

Quá trình dịch chuyển điện tích này làm giảm bậc liên kết trong phân tử CO. Trên phổ hồng ngoại $\nu_{CO} = 2155\ cm^{-1}$ giảm xuống $2000\ cm^{-1}$. Hiệu ứng đó có thể sử dụng thuận lợi cho quá trình khử CO vốn rất độc hại. Khi phân huỷ dưới tác dụng nhiệt, các cacbonyl này còn cho phép nhận được những kim loại siêu sạch.

Trong thực tế, các phức chất cacbonyl được ứng dụng rộng rãi để hoạt hoá các liên kết π cho những phản ứng tổng hợp hữu cơ.

I.5.2.4. Đặc điểm phối trí của ligan

Ion kim loại chuyển tiếp có thể liên kết với một hay nhiều ligan. Ta thường gặp số ligan phối trí là 4 và 6. Một vài trường hợp có số phối trí nhiều hơn, ví dụ như ReH_9^{2-}, $WH_6(PR_3)_3$. Do những chuyển động quay hay tịnh tiến của một hay nhiều nguyên tử (hoặc nhóm nguyên tử) sao cho có lợi về mặt năng lượng trong quá trình phản ứng mà số phức trung gian được hình thành với số phối trí khác nhau tương ứng với cùng ion trung tâm. Như phản ứng khử olefin xúc tác bằng $RhCl(PPh_3)_3$, ion Rh đã thay đổi phối trí 5 lần từ KN4→KN6→KN5→KN6→KN5→KN4.

Cơ chế biến đổi còn phụ thuộc vào bản chất của từng ligan như: đặc điểm tương tác tĩnh điện, kích thước (yếu tố không gian) của ligan. Các ligan là những phân tử trung hoà hay các anion. Nhiều ligan chứa các nhóm chức như $-NH_2$, =NH, -COOH, -OH... những hợp chất liên kết đôi, liên kết ba, có thể mạch thẳng, mạch vòng, mạch nhánh, có thể chứa một hay nhiều nhóm chức.

Dưới tác dụng của điều kiện phản ứng, chúng thể hiện khả năng proton hoá hay deproton hoá khác nhau. Ví dụ phân tử NH_2RCOOH trong môi trường axit tồn tại ở dạng $^+NH_3$-RCOOH, nhưng trong môi trường kiềm lại bị deproton hoá thành NH_2RCOO^-. Mỗi dạng đều cho các phức có đặc tính khác nhau.

Tuy nhiên trong xúc tác phức người ta thường quan tâm tới số phối trí tự do mà kim loại chưa dành cho một ligan nào. Đó là những vị trí để các chất phản ứng có thể xâm nhập tạo nên những liên kết cho - nhận. Giai đoạn này tạo ra loại phức dạng $[M^{Z+}LS_2]$ gọi là phức trung gian. Tốc độ và cơ chế phản ứng phụ thuộc vào sự tạo thành và độ hoạt động của phức trung gian đó. Ví dụ khi hoạt hoá C_2H_4 bằng phức $[PtCl_3]^-$ cho ta phức trung gian hoạt động $[PtCl_3C_2H_4]^-$.

Sau đây là một số ứng dụng của xúc tác phức trong phản ứng xúc tác đồng thể.

I.5.2.5. Động học và cơ chế phản ứng hydro hoá alken với xúc tác Wilkenson's

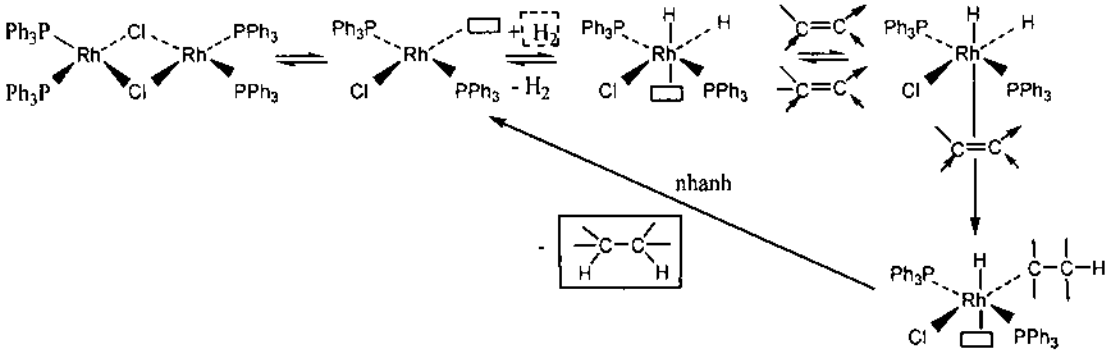
Một trong những thành tựu nổi bật của phản ứng xúc tác đồng thể là dạng xúc tác phức Rh-phosphin, đó là xúc tác Wilkenson's (1961).

Xúc tác Wilkenson's có độ chọn lọc cao trong phòng thí nghiệm khi dùng cho phản ứng hydro hoá alken, mở đường cho sự phát triển của xúc tác cơ kim đồng thể, sau đó được ứng dụng cho phản ứng tổng hợp isobutylaldehit và *n*-butylaldehit (quá trình tổng hợp oxo) và *L*-dopa (quá trình Monsanto).

Cơ chế quá trình hydro hoá alken đồng thể và bản chất của xúc tác Rh-phosphin hay xúc tác Wilkenson's được Halpern và cộng sự xác minh (1976).

Hoạt tính xúc tác Wilkenson's bao gồm các dime $Rh_2Cl_2(PPh_3)_4$ và monome $RhCl(PPh_3)_3$. Ở đây PPh_3 là ligan của phosphin tridentat.

Phương trình động học phụ thuộc vào sự phân huỷ PPh_3 từ monome, sự hydro hoá phức chất liên kết của alken tạo thành alkan. Cơ chế phản ứng được thể hiện trên hình I.7.



Hình I.7. Vòng hoạt động của quá trình xúc tác Wilkenson's trong phản ứng hydro hoá (Halpern, 1976)

Những đặc điểm quan trọng trong phản ứng này là :

1. Rh tồn tại ở hai giai đoạn oxi hoá: oxi hoá tiếp trừ khi hoạt tính giảm hoàn toàn.
2. Nồng độ hợp chất trung gian thấp và tương tác xảy ra nhanh chóng trong vòng hoạt động của quá trình xúc tác.

- Hợp chất trung gian bị ảnh hưởng mạnh bởi các nhóm chức tấn công vào ligan phosphin.

Hoạt tính xúc tác có thể được tăng lên hàng trăm lần bởi sự tấn công của nhóm methoxy vào ligan phosphin (O' Connor và Wilkenson, 1969).

I.5.2.6. Các quá trình xúc tác đồng thể được ứng dụng trong công nghiệp

Mặc dù mức độ sản xuất các hoá chất bằng phản ứng xúc tác đồng thể còn ít hơn so với phản ứng xúc tác dị thể, nhưng thời gian gần đây các quá trình xúc tác đồng thể được phát triển mạnh trong nhiều lĩnh vực đặc thù như: thực phẩm, dược phẩm, phân bón vi lượng, sợi, polyme...

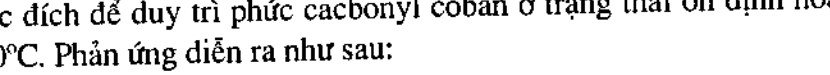
Có thể lấy ví dụ các quá trình xúc tác đồng thể như sau:

- Quá trình polyme hoá và oligome hoá alken (propylen, polybutadien, xyclododecatrien, polyetylen, polypropylen, đồng trùng hợp etylen-propylen...)
- Cacbonyl hoá (phản ứng tổng hợp oxo sản xuất rượu, sản xuất axit axetic từ metanol, anhydric axetic từ metanol...)
- Oxi hoá alken (sản xuất axetaldehit, oxit propylen...)
- Oxi hoá alkan và aren (sản xuất terephtalic axit và este, axit adipic, axit axetic, axit benzoic, axit isophtalic...).

Sau đây cho một vài ứng dụng các phức cơ kim, các enzym để sản xuất hoá chất tinh khiết như hương liệu, dược phẩm và cũng như trong ngành sản xuất thuốc trừ sâu hữu cơ.

a) Tổng hợp aldehit

Quá trình tổng hợp oxo là phản ứng giữa một olefin với CO và H_2 cho ta sản phẩm aldehit. Xúc tác sử dụng là cacbonyl coban đồng thể $HCo(CO)_3$ thường được điều chế phối hợp với *t*-arylphosphin. Quá trình được tiến hành ở áp suất cao (200 at) mục đích để duy trì phức cacbonyl coban ở trạng thái ổn định hoạt tính, nhiệt độ 180°C. Phản ứng diễn ra như sau:



$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHO + (CH_3)_2CHCHO$$

Năm 1976 hãng Union Carbide đã đưa quá trình oxo vào sản xuất. Quá trình tiến hành ở áp suất thấp, chuyển hoá propylen thành butylaldehit với xúc tác là phức Rh: $HRh(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$. Với loại xúc tác này ta có thể tiến hành ở áp suất 15-30 at và nhiệt độ trong khoảng 80-100°C. Sản phẩm cho ta *n*-aldehit và isoaldehit với tỷ lệ 30:1.

Các sản phẩm aldehit mạch thẳng là nguồn nguyên liệu để sản xuất chất dẻo và rượu mạch thẳng. Rượu mạch thẳng được sử dụng để sản xuất chất tẩy rửa tổng hợp mạch thẳng (đó là loại chất tẩy rửa hay dùng hiện nay vì có khả năng phân huỷ sinh học cao).

Mặc dù xúc tác phức Rh đắt hơn ngàn lần xúc tác phức Co, nhưng đứng về hoạt tính thì phức Rh có độ hoạt tính lớn hơn triệu lần phức Co và điều quan trọng là phản ứng tiến hành ở điều kiện mềm hơn.

Hoạt tính xúc tác $HRh(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$ phụ thuộc vào áp suất CO trong hệ. Áp suất CO càng cao thì hoạt tính xúc tác càng ổn định. Nhưng theo Martin (1954), khi áp suất CO cao thì tốc độ phản ứng sẽ giảm. Điều thứ hai ảnh hưởng

đến tốc độ phản ứng là tỷ lệ TPP/Rh (nhóm $P(C_6H_5)_3$ được viết tắt là TPP). Nếu TPP/Rh < 5 thì tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với nồng độ TPP. Nhưng nếu tỷ lệ TPP/Rh > 10 thì tốc độ phản ứng tỷ lệ nghịch với nồng độ TPP.

Xúc tác phức Rh là xúc tác có tính ổn định cao, sản phẩm phụ của quá trình là axit cacboxylic.

Các tạp chất Cl^- và O_2 chứa trong nguyên liệu đầu vào sẽ phản ứng với Rh làm cho phức Rh mất hoạt tính (mặc dù hàm lượng Cl^- và O_2 ở dạng vết).

Khi xúc tác mất hoạt tính hoàn toàn thì Rh và triphenylphosphin (TPP) được chiết xuất với axit phosphoric, sau đó Rh được thu hồi và tinh chế.

Trong phản ứng điều chế aldehit có ba vấn đề cần được quan tâm:

1. Vấn đề chuyển khối giữa các khí (CO, H_2) vào pha dung dịch hữu cơ.

   Vấn đề ăn mòn thiết bị cũng là khâu quan trọng, cần có biện pháp giảm thiểu ăn mòn.

2. Vấn đề tách xúc tác khỏi khối phản ứng.

Để hạn chế các vấn đề trên ta cần:

1. Tăng vận tốc sục khí, kết hợp với khuấy trộn mạnh cho ta tốc độ chuyển khối tối đa.
2. Cấu tạo thiết bị bằng thép không rỉ.
3. Để tách xúc tác ra khỏi khối sản phẩm dùng phương pháp chưng cất. Nhưng cần chú ý là xúc tác dễ mất hoạt tính ở nhiệt độ cao.

Phức Rh là xúc tác thích hợp cho quá trình chuyển hoá alken có trọng lượng phân tử thấp. Để chuyển hoá alken có trọng lượng phân tử cao, người ta tiến hành ở nhiệt độ cao trên 120°C. Nhưng ở nhiệt độ này phức Rh dễ mất hoạt tính, vì vậy xúc tác phù hợp là phức Co.

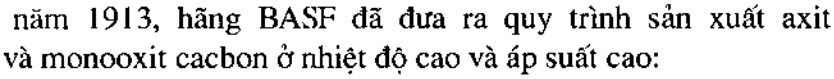
b) Tổng hợp axit axetic

Axit axetic được dùng trong công nghệ tổng hợp vinyl axetat, axetat xenluloza, anhydric axetic, dung môi axetat... Axit axetic có thể được sản xuất từ rượu bằng phương pháp lên men, chưng gỗ, nhưng hiện nay phổ biến dùng các phương pháp tổng hợp sau:

1. Cacbonyl hoá metanol.
2. Oxi hoá pha lỏng axetaldehit.
3. Oxi hoá trực tiếp hydrocacbon.

Trong đó phương pháp cacbonyl hoá metanol được ứng dụng phổ biến trong 10 năm trở lại đây.

Từ năm 1913, hãng BASF đã đưa ra quy trình sản xuất axit axetic từ metanol và monooxit cacbon ở nhiệt độ cao và áp suất cao:



$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH \qquad \Delta H = -138{,}6 \text{ kJ/mol}$$

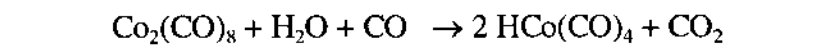
Ngoài điều kiện phản ứng khắc nghiệt (nhiệt độ cao, áp suất cao), còn có vấn đề ăn mòn thiết bị (vì có hợp chất iotua) đã ngăn cản thương mại hoá quá trình này.

Reppe (1941) đã đưa ra một loại xúc tác mới là cacbonyl kim loại nhóm VIII cho phản ứng cacbonyl hoá metanol bao gồm cả quá trình hydroformyl hoá. Nhưng quá trình cũng tiến hành ở nhiệt độ và áp suất cao (250°C, 475 at) với sự có mặt của coban iotua.

Năm 1968 Monsanto đã đưa ra hệ xúc tác của Rh cho phép phản ứng tiến hành ở điều kiện mềm hơn (nhiệt độ 150-200°C, áp suất 15-25 at) và quá trình được đưa vào sản xuất năm 1970.

Về bản chất hai quá trình BASF và Monsanto đều tương tự nhau, nhưng khác nhau ở chỗ là dùng hai dạng xúc tác khác nhau, về mặt động học các bước phản ứng cũng khác nhau.

Quá trình BASF sử dụng xúc tác cacbonyl coban với chất hoạt hoá là coban (II) iotua để tái sinh tại chỗ $Co_2(CO)_8$. Cơ chế phản ứng như sau:

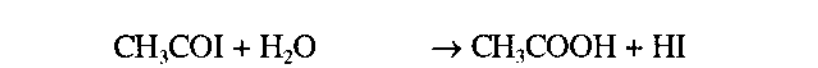


$$Co_2(CO)_8 + H_2O + CO \rightarrow 2\,HCo(CO)_4 + CO_2 \qquad (1)$$

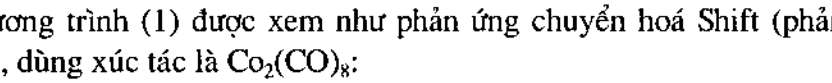
$$CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O \qquad (2)$$

$$HCo(CO)_4 \rightarrow H^+ + [Co(CO)_4]^- \qquad (3)$$

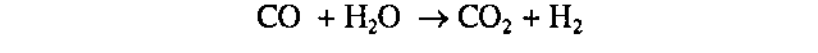
$$[Co(CO)_4]^- + CH_3I \rightarrow CH_3Co(CO)_4 + I^- \qquad (4)$$



$$CH_3Co(CO)_4 + CO \rightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}Co(CO)_4 \qquad (5)$$



$$CH_3\text{-}CO\text{-}Co(CO)_4 + HI \rightarrow CH_3COI + H^+ + [Co(CO)_4]^- \qquad (6)$$



$$CH_3COI + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HI \qquad (7)$$

Phương trình (1) được xem như phản ứng chuyển hoá Shift (phản ứng khí than ướt), dùng xúc tác là $Co_2(CO)_8$:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

H_2 được tách ra bằng cách phân ly phức hydrocacbonyl coban $[HCo(CO)_4]$. Sau đó metyl iotua (CH_3I) tấn công nucleophil vào anion $[Co(CO)_4]^-$ theo phương trình (4). Hợp chất iotua thúc đẩy quá trình phản ứng xảy ra dễ dàng hơn, vì nó có khả năng tách nhóm tốt hơn OH^- (phản ứng CH_3I với phức chất bão hoà phối trí d^{10}. Sản phẩm cộng đầu tiên của Co, $CH_3Co(CO)_4$, là một phức d^8. Đây là phức chưa bão hoà phối trí. Nhóm axyl đính với Co trong sản phẩm trung gian của phương trình (6) không thể tách để tạo axetyl iotua, vì iotua không tạo phối trí với coban.

Khi sử dụng xúc tác coban iotua cần tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao và áp suất cao. Dùng áp suất cao để cho quá trình hoà tan CO vào dung dịch và giữ xúc tác ổn định.

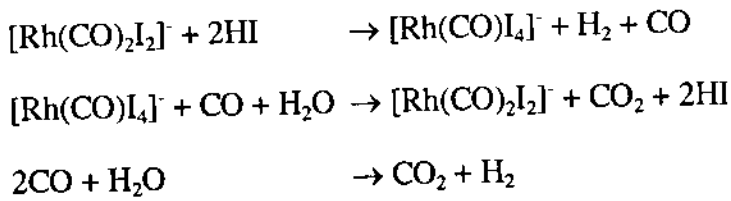
Quá trình phản ứng Monsanto với xúc tác cacbonyl rhodi với chất trợ xúc tác là iotua xảy ra trong điều kiện mềm hơn so với quá trình BASF, với chất hoạt hoá xúc tác là metyl iotua.

Dạng xúc tác ban đầu là RhI_3 được biến thành dạng hoạt động là $[Rh(CO)_2]^-$ Nhưng trong môi trường phản ứng cũng tồn tại các dạng phức khác của Rh(I), trong đó phức $[Rh(CO)_2I_2]^-$ chiếm ưu thế, chứng tỏ anion này là loại phức có hoạt tính nổi trội.

Chu kỳ hình thành có thể thấy rõ khi nghiên cứu động học và các phương pháp hoá lý quang phổ. $[Rh(CO)_2I_2]^-$ phản ứng với metyl iotua tạo thành metyl rhodi. Sự thế chỗ CO hay chính xác hơn là sự chuyển vị nhóm metyl tạo ra hợp chất axyl tác dụng với axyl iotua và tái sinh lại $[Rh(CO)_2I_2]^-$, axyl iotua tác dụng với nước để cho ta HI và sản phẩm axit axetic. Hydro iotua tác dụng với metanol để tạo ra metyl iotua. Như vậy, cuối cùng phức rhodi và chất phụ trợ metyl iotua lại được tái sinh.

Sơ đồ vòng của quá trình điều chế axit axetic với xúc tác phức rhodi, chất phụ trợ metyl iotua được trình bày trong hình (I.8).

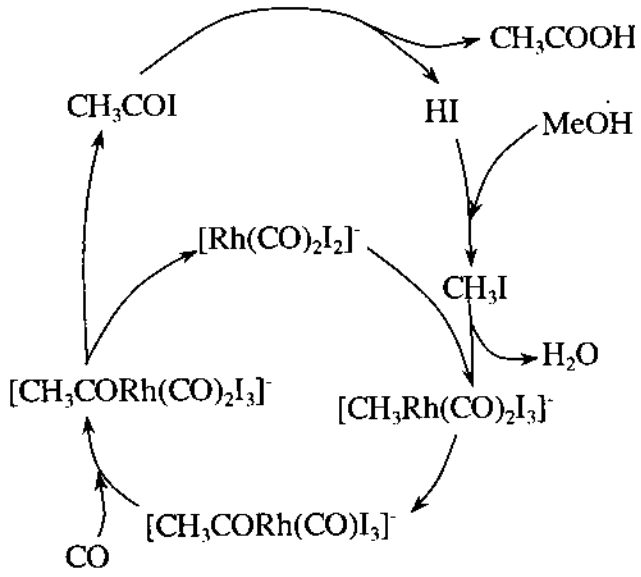
Sản phẩm phụ của quá trình là dioxit cacbon và hydro thu được từ phản ứng sau:



$$[Rh(CO)_2I_2]^- + 2HI \rightarrow [Rh(CO)I_4]^- + H_2 + CO$$

$$[Rh(CO)I_4]^- + CO + H_2O \rightarrow [Rh(CO)_2I_2]^- + CO_2 + 2HI$$

$$2CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

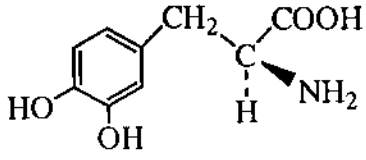


Hình I.8. Đề xuất vòng phản ứng bởi xúc tác rhodi trong phản ứng cacbonyl hoá metanol (quá trình Monsanto)

Phức của kim loại chuyển tiếp khác nhau cũng được nghiên cứu nhưng chưa đưa được vào sản xuất. Trong số đó có loại phức iridi của hãng Monsanto và phức niken của hãng Halcon có nhiều triển vọng.

3. Tổng hợp L-dopa

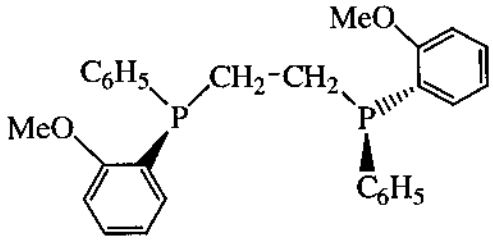
Một trong những dược phẩm quan trọng để trị bệnh parkinson là *L*-dopa. Cấu tạo phân tử của *L*-dopa được trình bày trong hình I.9.



Hình I.9. Cấu trúc của L-dopa

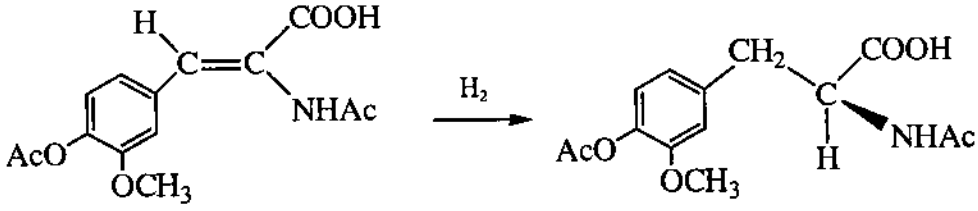
Nguyên tử C liên kết với nhóm NH_2 là tâm bất đối xứng. Vì vậy *L*-dopa có hiệu quả trong trị bệnh, nếu tạo thành *D*-dopa không có khả năng trị bệnh. Xúc tác có tính chọn lọc để tạo thành *L*-dopa do Knowles và Vyneyard (1977) đưa ra

là Rh(I) mono dentate phosphin. Tuy nhiên xúc tác có độ chọn lọc cao cho đồng phân quang học *L*-dopa tốt hơn là DIAMP (phức diphosphin rhodi) (hình I.10).



Hình I.10. Phức diphosphin rhodi (DIAMP)

Giai đoạn quan trọng của phản ứng với xúc tác phức Rh để cho *L*-dopa là quá trình hydro hoá alken đối xứng với phức Rh, bao gồm ligan bisphosphin để tạo ra tâm bất đối xứng xung quanh phức Rh (hình I.11).



Hình I.11. Giai đoạn quyết định trong quá trình tổng hợp L-dopa là hydro hoá alken cho ta đồng phân quang học.

Xúc tác phức Rh được điều chế từ muối của Rh với clorua alken như hexadien clorua hay xyclooctadien clorua.

Trong quá trình sản xuất xúc tác được hoà tan trong rượu, cho từ từ vào autoclave chứa dung dịch rượu và hợp chất alken, phản ứng tiến hành ở 50°C và áp suất H_2 là 30 at. Sản phẩm phản ứng không hoà tan nên dễ dàng được tách ra.

Xúc tác phức Rh có hoạt tính bền nên cũng không cần tách và tiếp tục phản ứng với mẻ tiếp theo. Do khả năng đặc biệt của xúc tác đồng thể có độ chọn lọc cao, có hoạt tính cao ở điều kiện không khắt khe, nên có thể nói xúc tác đồng thể có một vị trí quan trọng trong tương lai, cần được nghiên cứu, nhất là trong ngành công nghiệp hoá dược.

Một hướng mới trong nghiên cứu về xúc tác là dị thể hoá xúc tác đồng thể, ví dụ đưa enzym lên một chất nền ceramic (như trong quá trình este hoá dầu thực vật: trước đây dùng xúc tác là bazơ, những năm gần đây sử dụng enzym có độ chọn lọc và hoạt tính cao, nhưng có điểm khó khăn là tách enzym ra khỏi dung

dịch phản ứng. Để khắc phục nhược điểm đó, có thể chế tạo xúc tác enzym được mang trên zeolit.

Có một khuynh hướng khác là dùng xúc tác polyme. Các polyme có tính axit mạnh sẽ là xúc tác trong một số quá trình công nghiệp như phản ứng este hoá, alkyl hoá phenol, tổng hợp bisphenol A và tổng hợp metyl butyl (Gates 1992).

4. Triển vọng của xúc tác đồng thể

Xúc tác đồng thể có các đặc điểm sau:

1. Có độ hoạt tính cao.
2. Có độ chọn lọc cao.
3. Điều kiện tiến hành phản ứng mềm (nhiệt độ thấp và áp suất không cao).

Do vậy đó sẽ là xúc tác cho những hướng tương lai. Đặc biệt trong công nghệ điều chế các sản phẩm chất lượng cao như trong công nghiệp hoá dược, điều chế các hoá chất tinh khiết và trong công nghệ thực phẩm.

Một khuynh hướng là sự hợp nhất giữa xúc tác đồng thể và dị thể. Cụ thể là người ta cho mang xúc tác đồng thể lên các chất mang rắn để khắc phục nhược điểm của xúc tác đồng thể là quá trình tách xúc tác đồng thể khỏi sản phẩm rất khó.

Chương 2

PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ

II.1. KHÁI NIỆM

Phản ứng xúc tác dị thể là phản ứng trong đó xúc tác và chất phản ứng ở các pha khác nhau.

Thông thường trong phản ứng xúc tác dị thể, xúc tác là pha rắn, còn chất phản ứng có thể là hệ lỏng hoặc khí. Ta có thể chia các loại phản ứng xúc tác dị thể như sau:

- Hệ xúc tác là rắn, chất phản ứng là lỏng–lỏng. Ví dụ: các phản ứng alkyl hoá, sunfo hoá.
- Hệ xúc tác là rắn, chất phản ứng là khí - lỏng. Ví dụ: phản ứng hydro hoá benzen xúc tác niken, phản ứng điều chế butyldiol-1,4 từ khí C_2H_2 và dung dịch formalin, xúc tác là CuO/SiO_2.
- Hệ phản ứng xúc tác là rắn, chất phản ứng là khí - khí. Ví dụ: phản ứng điều chế vinyl clorua (VC) từ khí axetylen (hoặc etylen) và HCl, xúc tác là $HgCl_2$ mang trên than hoạt tính.

Phản ứng xúc tác dị thể có những ưu điểm nổi bật hơn so với xúc tác đồng thể, nên dần dần trong công nghiệp người ta thay xúc tác axit - bazơ bằng xúc tác rắn.

1. Công nghệ xúc tác dị thể có thể tiến hành liên tục, nên năng suất thiết bị cao hơn so với phản ứng xúc tác đồng thể.
2. Có thể tự động hoá được công nghệ.
3. Vấn đề tách xúc tác và sản phẩm dễ dàng.
4. Năng lượng hoạt hoá của phản ứng xúc tác dị thể thường nhỏ hơn năng lượng hoạt hoá của phản ứng xúc tác đồng thể (bảng II.1).

Bảng II.1. So sánh giữa năng lượng hoạt hoá E của một vài phản ứng khi tiến hành với xúc tác đồng thể và dị thể

Phản ứng	$E_{đồng\ thể}$, kcal/mol (Xúc tác axit–bazơ)	Xúc tác dị thể	$E_{dị\ thể}$, kcal/mol
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	44,0	Pt	14,0
		Au	25,0
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	58,5	Au	29,0
		Pt	32,5
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	78,0	W	39,0
		Mo	42,0
		Fe	42,0
		Os	47,0

II.2. PHÂN CHIA CÁC GIAI ĐOẠN TRONG PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ

Phản ứng xúc tác dị thể tiến hành trên bề mặt tiếp xúc giữa các pha nên rất phức tạp, để nghiên cứu chúng ta phải chia thành các giai đoạn.

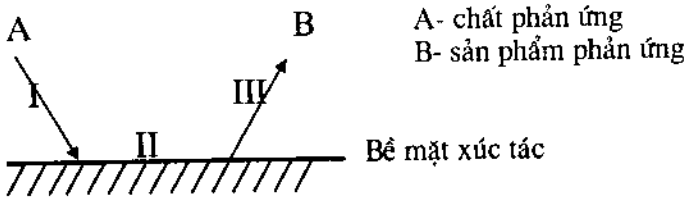
II.2.1. Phân chia theo giai đoạn

II.2.1.1. Phân chia thành ba giai đoạn (hình II.1a)

Giai đoạn I: Khuếch tán chất phản ứng A đến bề mặt xúc tác ;

Giai đoạn II: Phản ứng trên bề mặt xúc tác (A → B) ;

Giai đoạn III: Khuếch tán sản phẩm B ra môi trường phản ứng.



Hình II.1a. Phân chia thành ba giai đoạn

Cách phân chia này đơn giản nhưng chưa phân biệt được giữa hiện tượng vật lý và hoá học.

II.2.1.2. Phân chia thành 5 giai đoạn (hình II.1b)

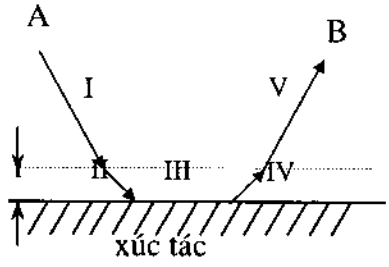
Giai đoạn I: Khuếch tán chất phản ứng A đến bề mặt xúc tác, cách bề mặt một khoảng l ($l = d_{tb}$ của phân tử bị hấp phụ);

Giai đoạn II: Hấp phụ chất phản ứng A lên bề mặt xúc tác ;

Giai đoạn III: Phản ứng trên bề mặt xúc tác (A → B) ;

Giai đoạn IV: Nhả hấp phụ sản phẩm B;

Giai đoạn V: Khuếch tán sản phẩm B ra môi trường phản ứng.



Hình II.1b. Phân chia thành 5 giai đoạn trong phản ứng xúc tác dị thể

II.2.1.3. Phân chia thành 7 giai đoạn (hình II.1c)

Ta biết rằng xúc tác rắn, xốp không bao giờ là bề mặt bằng phẳng, nó bao gồm các mao quản lớn, trung bình và bé, tạo nên bề mặt riêng của xúc tác. Ví dụ như than hoạt tính có thể đạt bề mặt riêng (S_r) từ 800 đến 1200 m^2/g, trong đó bề mặt ngoài chiếm tỷ lệ rất bé (1 - 2%), còn lại là bề mặt trong (do các mao quản tạo thành), phản ứng thường tiến hành ở bề mặt trong. Vì vậy, ta có hai giai đoạn khuếch tán trong chất phản ứng và sản phẩm.

Giai đoạn I: Khuếch tán chất phản ứng A đến bề mặt ngoài xúc tác;

Giai đoạn II: Khuếch tán chất phản ứng A vào trong mao quản;

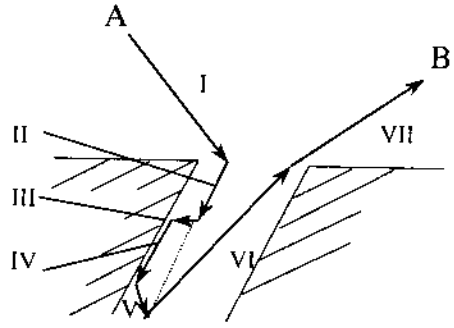
Giai đoạn III: Hấp phụ chất phản ứng A lên bề mặt xúc tác ;

Giai đoạn IV: Phản ứng (A → B) ;

Giai đoạn V: Nhả hấp phụ sản phẩm B khỏi bề mặt xúc tác ;

Giai đoạn VI: Khuếch tán sản phẩm B ra khỏi mao quản;

Giai đoạn VII: Khuếch tán sản phẩm B ra môi trường phản ứng.

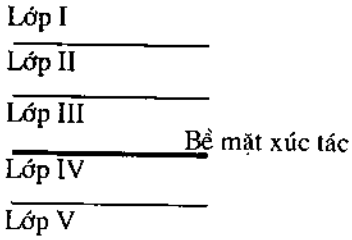


Hình II.1c. Phân chia thành 7 giai đoạn trong phản ứng xúc tác dị thể

Giữa giai đoạn khuếch tán trong chất phản ứng (giai đoạn II) và giai đoạn khuếch tán trong sản phẩm (giai đoạn VI) có sự khác biệt rõ rệt do cấu tạo của A khác B. Ví dụ trong phản ứng phân bố lại toluen có tạo thành các sản phẩm xylen (*p*-xylen, *o*-xylen và *m*-xylen). Tốc độ khuếch tán của toluen, *p*-xylen so với *o*-xylen hoặc *m*-xylen lớn hơn hàng ngàn lần.

II.2.2. Phân chia theo lớp

Baladin đã phân chia phản ứng trên bề mặt xúc tác thành 5 lớp (hình II.2).



lớp I- lớp khuếch tán

lớp II- lớp quá độ

lớp III- lớp phân tử phản ứng hoạt động

lớp IV- lớp trung tâm hoạt động của xúc tác

lớp V- lớp chất mang xúc tác

Hình II.2. Phân chia phản ứng theo lớp của Balandin

Từ đây ta thấy xúc tác chỉ có một phần rất mỏng trên bề mặt ngoài là những trung tâm hoạt động, còn phía trong là chất mang. Vì vậy, đối với kim loại quý thường ta cho mang lên chất mang (ví dụ Pt/γ-Al_2O_3) để tiết kiệm kim loại, mà bề mặt xúc tác lại được tăng hơn nhiều.

II.2.3. Phân chia theo vùng

Xét về phương diện động học, để xét quá trình phản ứng ta có thể chia phản ứng xúc tác dị thể ra làm ba vùng:

- Vùng động học.
- Vùng khuếch tán.
- Vùng quá độ.

II.3. ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ

Để nghiên cứu động học quá trình xúc tác dị thể ta chia phản ứng thành ba vùng.

II.3.1. Phản ứng ở vùng khuếch tán

Phản ứng ở vùng khuếch tán là những phản ứng có tốc độ khuếch tán ($V_{kh.t}$) nhỏ hơn rất nhiều so với tốc độ động học ($V_{d.h}$):

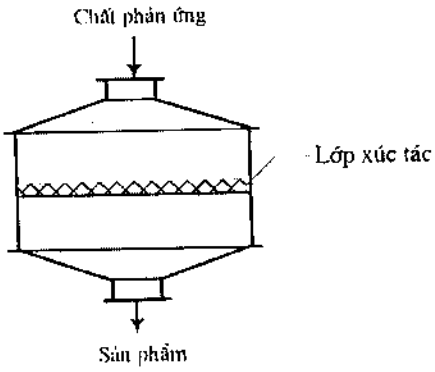
$$V_{kh.t} << V_{d.h}$$

Như vậy tốc độ chung (V_c) của phản ứng phụ thuộc vào tốc độ khuếch tán :

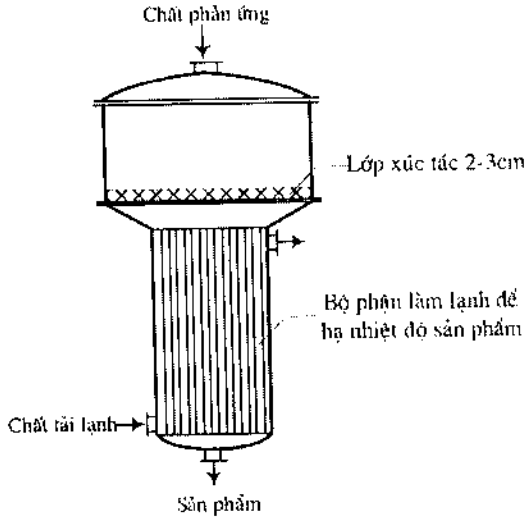
$$V_c = V_{kh.t}$$

Để làm tăng tốc độ chung ta phải làm tăng tốc độ khuếch tán. Các biện pháp để tăng tốc độ khuếch tán:

1. Giảm thời gian tiếp xúc giữa chất xúc tác và chất phản ứng. Để giảm thời gian tiếp xúc ta có thể giảm chiều cao lớp xúc tác. Ví dụ phản ứng oxi hoá amoniac trên xúc tác lưới Pt (hình II.3a), hoặc phản ứng điều chế formaldehit bằng con đường oxi hoá metanol trên xúc tác lưới Ag (những tấm lưới Ag chồng lên nhau dày khoảng 2 đến 3 cm) (hình II.3b).
2. Tăng độ khuấy trộn (nếu trong pha lỏng ta tăng chuẩn số Re). Cũng có thể ta thực hiện phản ứng ở chế độ tầng sôi (hoặc giả sôi). Ví dụ như phản ứng cracking xúc tác ở chế độ tầng sôi có thời gian tiếp xúc ngắn (khoảng 1 đến 2 giây), hoặc thực hiện phản ứng chuyển động ngược chiều giữa chất phản ứng và chất xúc tác như trong phản ứng reforming xúc tác.



Hình II.3a. Thiết bị oxi hoá NH_3 trên xúc tác lưới Pt



Hình II.3b. Thiết bị tổng hợp formaldehit trên xúc tác Ag

II.3.2. Phản ứng ở vùng động học

Phản ứng ở vùng động học là những phản ứng có tốc độ khuếch tán ($V_{kh.t}$) lớn hơn rất nhiều so với tốc độ động học ($V_{d.h}$):

$$V_{kh.t} >> V_{d.h}$$

Như vậy vận tốc chung (V_c) của phản ứng phụ thuộc vào tốc độ động học:

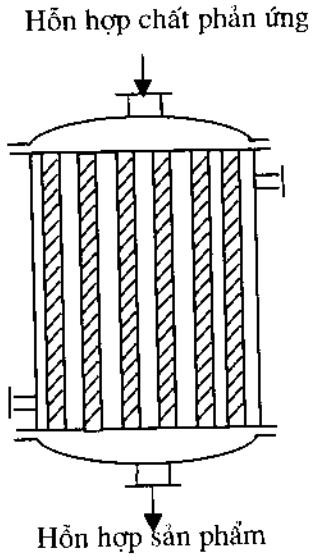
$$V_c = V_{kh.t}$$

Để làm tăng tốc độ chung ta phải có biện pháp làm tăng tốc độ động học. Các biện pháp để làm tăng tốc độ động học gồm:

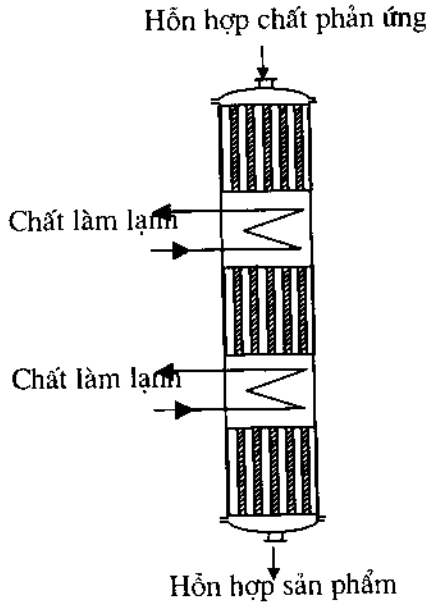
1. Tăng thời gian tiếp xúc giữa chất phản ứng với xúc tác. Để tăng thời gian tiếp xúc ta có thể:

- Tăng chiều cao lớp xúc tác ;
- Hoặc giảm vận tốc dòng khí phản ứng.

Ví dụ phản ứng điều chế vinyl axetat từ C_2H_2 hoặc C_2H_4 với axit axetic trên xúc tác axetat kẽm (hoặc axetat cađimi) ta có chiều cao ống xúc tác từ 2 đến 3 m. Hoặc phản ứng oxi hoá metanol bằng xúc tác oxit Fe-Mo cho ta sản phẩm formaldehit có chiều cao ống xúc tác trên 2 m (trái với phản ứng dùng xúc tác Ag) (hình II.4a).



Hình II.4a



Hình II.4b

Đối với phản ứng tỏa nhiều nhiệt, ta chia xúc tác thành nhiều lớp và cách nhau bằng một lớp làm lạnh (hình II.4b). Ví dụ phản ứng $SO_2 \rightarrow SO_3$, xúc tác V_2O_5.

2. Tìm nhiệt độ tối ưu của phản ứng.

3. Tìm loại xúc tác có độ hoạt tính cao.

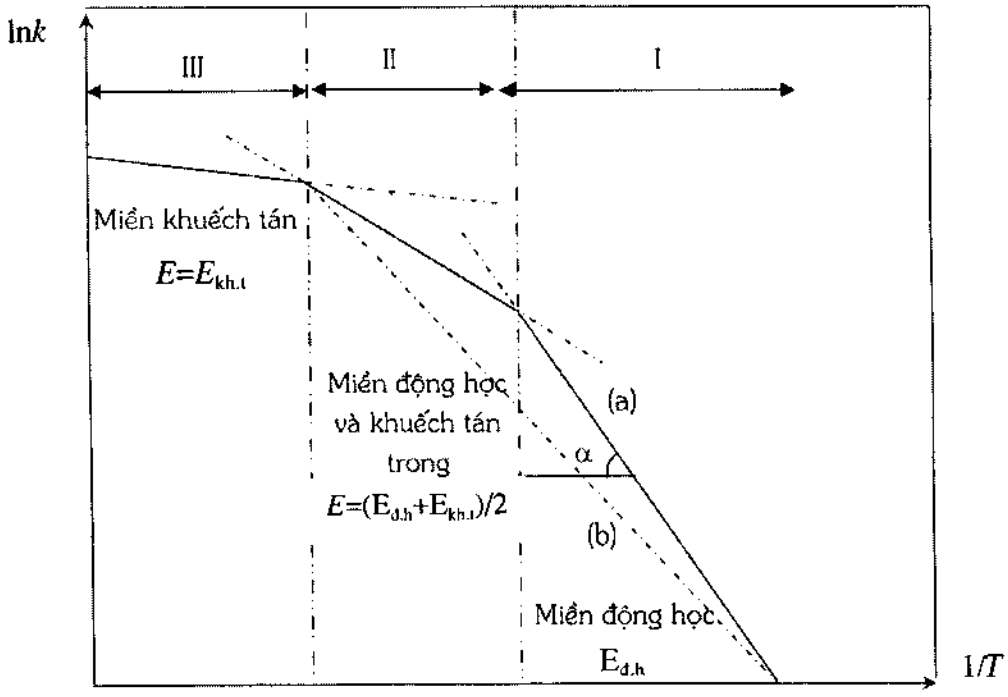
II.3.3. Phản ứng ở vùng quá độ

Phản ứng ở vùng quá độ là những phản ứng có vận tốc khuếch tán ($V_{kh.t}$) tương đương với vận tốc động học ($V_{d.h}$).

II.3.4. Đồ thị Arhenius

Đồ thị Arhenius biểu diễn sự phụ thuộc ln$k$ vào $1/T$ (xuất phát từ phương trình Arhenius: $k = A.e^{-E/RT}$).

Do ảnh hưởng khác nhau của nhiệt độ đến vận tốc khuếch tán và vận tốc động học của phản ứng hoá học, nên sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng (V) vào nhiệt độ (tức là sự phụ thuộc ln$k$ vào $1/T$) biểu hiện khác nhau trong các vùng phản ứng. Độ nghiêng của đường biểu diễn của vùng động học lớn hơn độ nghiêng trong miền khuếch tán (hình II.5).



Hình II.5. Sự phụ thuộc giữa lnk và 1/T trong các vùng phản ứng

I- miền động học; II- miền quá độ; III- miền khuếch tán
a- đối với xúc tác có nhiều mao quản;
b- đối với xúc tác không có mao quản

Độ nghiêng của đường biểu diễn (góc α) cho ta giá trị E/R, tức là $E = R.\text{tg}\alpha$. Từ hình II.5 ta thấy:

1. Năng lượng hoạt hóa E của vùng khuếch tán rất nhỏ ($E = 0 \div 5$ kcal/mol), trái lại năng lượng của vùng động học khá lớn ($E_{d.h} > 10$ kcal/mol).
2. Trong vùng khuếch tán, ln$k$ ít phụ thuộc vào nhiệt độ (tức là vận tốc vùng khuếch tán ít phụ thuộc nhiệt độ), còn ở vùng động học ln$k$ phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ.

II.3.5. Phương trình động học tổng quát của phản ứng xúc tác dị thể

Khi phản ứng xúc tác dị thể tiến hành, ví dụ từ phản ứng đơn phân tử (từ S → P) ta thấy đều có hai vận tốc phản ứng tiến hành song song, tức là vừa có vận tốc khuếch tán, vừa có vận tốc động học. Ta tìm phương trình của hai vận tốc đó.

- ***Vận tốc động học:*** Ta lấy phương trình chung nhất:

$$V_{d.h} = k_1.C_S^n \qquad \text{(II.1)}$$

trong đó: k_1 - hằng số vận tốc động học;

C_S - nồng độ chất phản ứng S trên bề mặt xúc tác ;

n - bậc phản ứng.

Để đơn giản ta coi $n = 1$, vì vậy ta có:

$$V_{d.h} = k_1.C_S \qquad \text{(II.2)}$$

- ***Vận tốc khuếch tán:*** Xuất phát từ định luật Fick:

$$dq = -D.\ \sigma.\text{grad}\ C.dt \qquad \text{(II.3)}$$

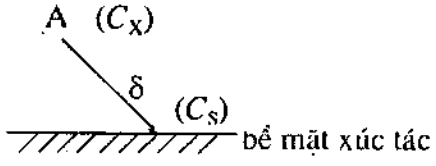
trong đó: dq- lượng chất khuếch tán qua bề mặt (với sự chênh lệch nồng độ là grad$C$ trong thời gian dt) ; D- hệ số khuếch tán.

Sự chênh lệch nồng độ grad$C$ có thể biểu diễn:

$$\text{grad}C = -\frac{dx}{dl}$$

dx- chênh lệch nồng độ trong 1 khoảng chiều dài dl.

Ví dụ ta có chất A ở môi trường khuếch tán có nồng độ là C_X được khuếch tán đến bề mặt xúc tác với khoảng cách là δ (trên bề mặt xúc tác có nồng độ là C_S thì khi tích phân $-\frac{dx}{dl}$ ta có:



$$-\frac{dx}{dl} = -\frac{C_S - C_X}{\delta}$$

Như vậy định luật Fick có thể viết:

$$dq = D.\sigma.\frac{C_S - C_X}{\delta}.dt$$

Nếu tính cho một đơn vị thể tích (V):

$$\frac{dq}{V} = \frac{D.\sigma}{V.\delta}.(C_S - C_X).dt \qquad \text{(II.4)}$$

Mà $dC = \frac{dq}{V}$ - sự thay đổi nồng độ trong một đơn vị thể tích. Do vậy vận tốc khuếch tán:

$$V_{kh.t} = -\frac{dC}{dt} \quad \text{hay} \quad V_{kh.t} = -\frac{dC}{dt} = -\frac{D.\sigma}{V.\delta}.(C_S - C_X) \qquad \text{(II.5)}$$

Đặt $\frac{D.\sigma}{V.\delta} = \beta$ (β- hằng số vận tốc khuếch tán). Cuối cùng ta có:

$$V_{kh.t} = -\beta\,(C_S - C_X) \qquad \text{(II.6)}$$

Ở trong vùng quá độ ta có (kết hợp phương trình II.2 và II.6):

$$V_{kh.t} \approx V_{d.h} = k_1.C_S = -\beta(C_S - C_X) \qquad \text{(II.7)}$$

$$k_1.C_S = -\beta.C_S + \beta.C_X$$

$$C_S.(k_1 + \beta) = \beta.C_X$$

Vậy:

$$C_S = \frac{\beta}{k_1 + \beta} C_X \qquad \text{(II.8)}$$

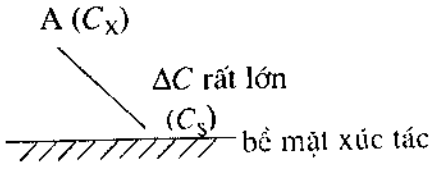
Nồng độ C_S là ẩn số phải tìm. Và ta tìm được k_C (hằng số vận tốc chung):

$$k_C = \frac{k_1.\beta}{k_1 + \beta} \qquad \text{(II.9)}$$

Để kiểm nghiệm hai phương trình *(II.8)* và *(II.9)* ta có hai giả thiết:

1. Khi $k_1 >> \beta$ (hằng số tốc độ động học lớn hơn rất nhiều so với hằng số tốc độ khuếch tán). Tức là $V_{kh.t} << V_{d.h}$. Ta có thể nói phản ứng ở vùng khuếch tán. Áp dụng vào phương trình *(II.8)* và *(II.9)* ta có:

$$C_S = \frac{\beta}{k_1 + \beta} C_X$$



β rất nhỏ, vì vậy ta có:

$$C_S = \frac{\beta}{k_1} C_X$$

hay: $k_1.C_S = \beta.C_X$, mà $k_1 >> \beta$ nên $C_S << C_X$.

Vì vậy ΔC rất lớn, có nghĩa rằng tốc độ khuếch tán rất nhỏ, vận tốc phản ứng phụ thuộc vào vận tốc khuếch tán.

Còn hằng số vận tốc chung k_c:

$$k_c = \frac{k_1.\beta}{k_1 + \beta}$$

Vì $k_1 >> \beta$ nên: $$k_c = \frac{k_1.\beta}{k_1} = \beta$$

Như vậy hằng số vận tốc chung phụ thuộc vào hằng số vận tốc khuếch tán.

2. Khi $k_1 << \beta$, tức là $V_{d.h} << V_{kh.t}$: phản ứng ở trong vùng động học. Khi đó từ phương trình *(II.8)* ta có:

$$C_S = \frac{\beta}{k_1 + \beta} C_X = \frac{\beta}{\beta} C_X = C_X$$

khi đó $\Delta C \approx 0$.

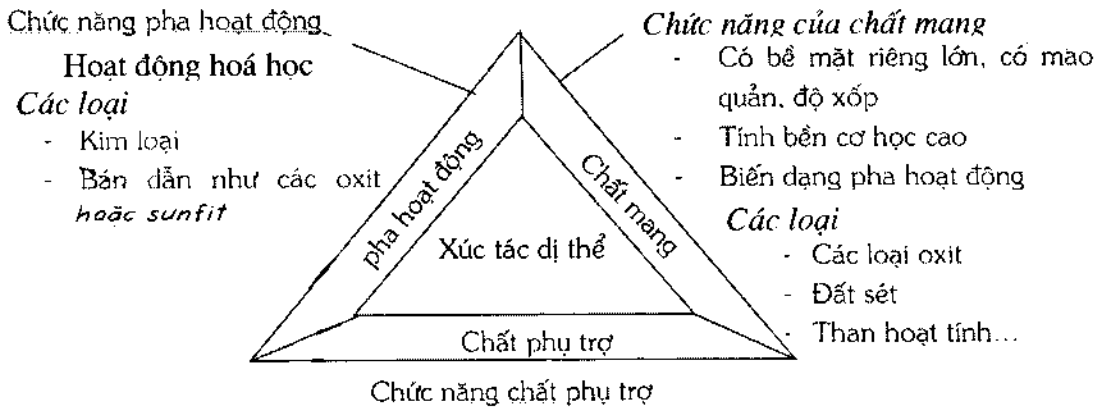
Như vậy phương trình vận tốc động học quyết định vận tốc chung của phản ứng (phương trình *(II.9)*).

Còn : $$k_C = \frac{k_1.\beta}{k_1 + \beta} = \frac{k_1.\beta}{\beta} = k_1$$

Hằng số vận tốc chung bằng hằng số vận tốc động học.

II.4. CHẤT XÚC TÁC DỊ THỂ

Xúc tác dị thể có thể chỉ có một thành phần hoạt động. Ví dụ: xúc tác tấm lưới sắt, lưới Pt trong phản ứng tổng hợp NH_3, xúc tác dạng hạt Ag trong phản ứng điều chế formaldehit từ metanol, hoặc một loại oxit như oxit nhôm, oxit titan... Nhưng loại xúc tác này hiện nay trong công nghiệp rất hiếm. Để tiết kiệm các kim loại quý như Pt, Ni, Ag, Au... người ta thường cho mang lên chất mang. Vì thế hiện nay chất xúc tác là một hỗn hợp nhiều thành phần. Thường xúc tác chứa 2 đến 3 thành phần, nhưng có loại xúc tác phức tạp chứa rất nhiều thành phần. Các thành phần đó được chia thành từng nhóm có nhiệm vụ khác nhau: nhóm hoạt động, nhóm phụ trợ, nhóm chất mang (được thể hiện trên hình II.6, hoặc như ở bảng II.2).



- Làm nhiệm vụ như chất mang: sắp xếp lại cấu trúc, hạn chế hoạt tính (như làm giảm tính axit), hoặc kích động hoạt tính.
- Làm nhiệm vụ như một thành phần hoạt động: về điện tử, về phân tán, chống chất độc.

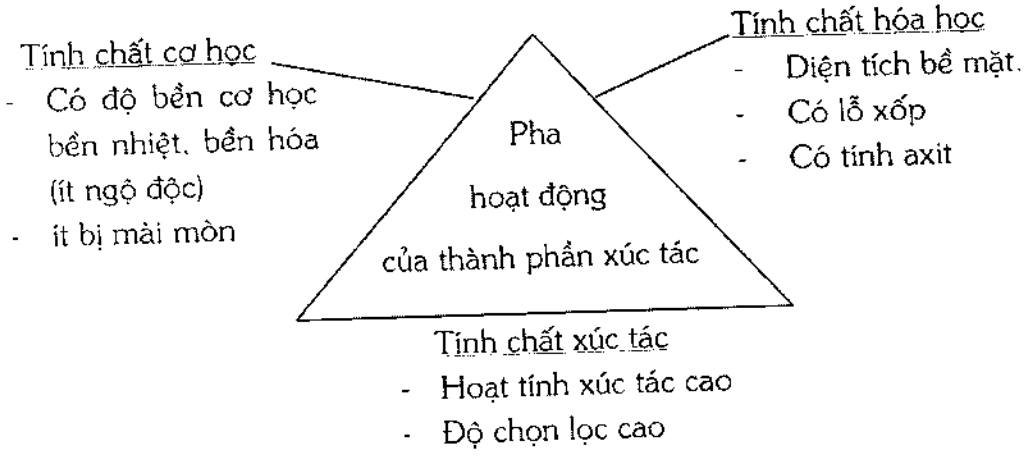
Hình II.6. Các thành phần và nhiệm vụ của chất xúc tác

Bảng II.2. Các nhiệm vụ của ba thành phần tạo nên chất xúc tác

Thành phần	Loại	Ví dụ
Pha hoạt động	Kim loại	Kim loại quý: Pt, Pd...
		Kim loại chuyển tiếp: Fe, Co, Ni...
	Oxit kim loại	Oxit kim loại: MoO_2, CuO...
	Sunfit kim loại	Sunfit kim loại: MoS_2, Ni_3S_2...
Pha phụ trợ	Oxit kim loại	Oxit kim loại chuyển tiếp và nhóm IIIA: Al_2O_3, SiO_2, MgO, BaO, TiO_2, ZrO_2...
Phụ trợ hình học		
Phụ trợ hoá học		Kim loại kiềm: K_2O...
Pha chất nền hay chất mang	Ổn định, bền, có bề mặt riêng lớn như các oxit kim loại, than hoạt tính...	Nhóm IIIA, zeolit, than hoạt tính, SiO_2, Al_2O_3...

II.4.1. Pha hoạt động

Pha hoạt động có chức năng làm tăng vận tốc phản ứng, tăng độ chọn lọc của phản ứng. Richardson (1989) đã đưa ra ba tính chất của pha hoạt động như trên hình II.7.



Hình II.7. Các chức năng và tính chất của pha hoạt động

Để hiểu rõ bản chất của từng loại xúc tác, chúng ta sẽ phân loại thành từng nhóm theo tính chất hoạt động hoặc theo trạng thái.

Bảng II.3 cho danh sách các vật liệu xúc tác với các ví dụ trạng thái của mỗi loại mà các quá trình yêu cầu (ví dụ nhu cầu có độ hoạt tính cao, độ tương tác với các cấu tử chất phản ứng), có thể phân loại theo độ dẫn điện như các xúc tác kim loại, hay các loại bán dẫn (oxit, sulfit kim loại...)

Bảng II.3. Các dạng xúc tác

Loại xúc tác	Trạng thái xúc tác	Ví dụ
1. Kim loại	- Phân tán - Nhiều lỗ xốp - Khối	Thấp: Pt/Al_2O_3, Ru/SiO_2 Cao: Ni/Al_2O_3, Co/Kieselgur Ni, Co Raney... $Fe\text{-}Al_2O_3\text{-}K_2O$ Lưới Pt, Ag
2. Đa kim loại, cluster, hợp kim	Phân tán	(Pt-Re, Ni-Cu, Pt-Au)/chất mang

Bảng II.3 (tiếp theo)

3. Các oxit	- Đơn oxit - Lưỡng oxit - Phức hợp - Phân tán - Khoáng hoá	Al_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_5... SiO_2-Al_2O_3, TiO_2-Al_2O_3... $BaTiO_2$, $CuCr_2O_4$, Bi_2MoO_6... NiO/Al_2O_3, MoO_3/Al_2O_3... NiO-$CaAl_2O_4$
4. Sunfit	Phân tán trên chất mang	MoS_2/Al_2O_3, WS_2/Al_2O_3
5. Axit	- Lưỡng chức - Tinh thể - Đất sét tự nhiên - Axit mạnh	SiO_2-Al_2O_3 Zeolit Montmorillorit SbF_3, HF
6. Bazơ	Phân tán	CaO, MgO, K_2O, Na_2O
7. Các hợp chất khác	- Clorit - Nitrit - Cacbit - Borit - Silicit - Phosphit	$TiCl_3$, $AlCl_3$ Fe_2N Ni_3C Ni_3B TiSi NiP
8. Các dạng khác	- Muối nóng chảy - Xúc tác men - Xúc tác cơ kim	$ZnCl_2$, Na_2CO_3 ...

II.4.1.1. Xúc tác kim loại

Trên 70% phản ứng được biết dùng xúc tác kim loại ở các dạng khác nhau. Trong công nghiệp các kim loại dùng làm xúc tác cho phản ứng reforming, hydrocracking, tổng hợp NH_3, tổng hợp metanol, trong công nghệ hoá lỏng than đá, oxi hoá, một số quá trình hydro hoá, dehydro hoá... Kim loại có thể dùng dưới dạng tinh khiết, hay các hợp kim, hoặc có thể dùng kim loại mang trên chất mang. Phần lớn các lý thuyết về xúc tác bắt nguồn từ nghiên cứu xúc tác kim loại.

Các nguyên tố trong bảng tuần hoàn đều có khả năng khác nhau: khả năng làm xúc tác, làm chất phụ trợ, chất mang hoặc chất độc (hình II.8).

Hình II.8 cho ta những thông tin khái quát về hoạt tính xúc tác cũng như các tính chất hoá học khác dựa vào sự hình thành các orbital electron.

IA	IIA
Li	Be
Na	Mg
K	Ca
Rb	Sr
Cs	Ba
Fr	Ra

Các kim loại "s"

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB
Kim loại	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
chuyển tiếp	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
"d"	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Các kim loại đất hiếm "f"

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Hình II.8. Những thông tin về các tính chất của các kim loại trong bảng tuần hoàn

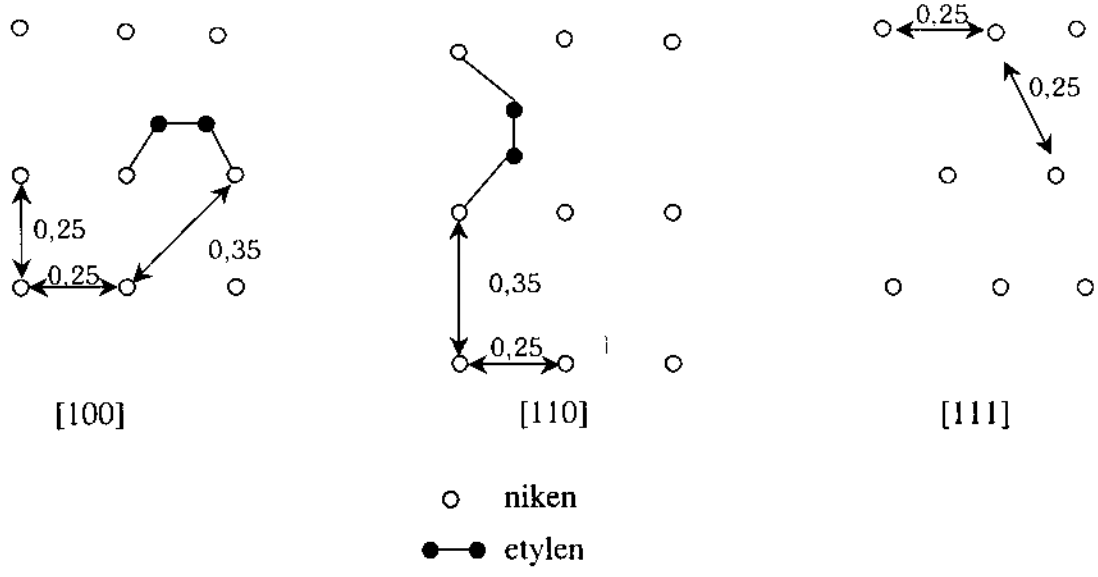
Các kim loại chuyển tiếp có vòng điện tử *d* thường được dùng làm xúc tác. Các kim loại kiềm, kiềm thổ rất nhạy cảm ở điều kiện phản ứng có thể tạo thành ion cho nên có thể dùng làm chất phụ trợ. Cũng có một vài loại xúc tác kim loại kiềm dưới dạng nóng chảy, nhưng không thích hợp để ứng dụng vào công nghiệp.

Còn kim loại đất hiếm chứa vòng điện tử "*f*" cũng ít được dùng làm xúc tác vì khó điều chế và trong điều kiện phản ứng khó giữ nguyên trạng thái kim loại. Cho đến nay chưa có những ứng dụng rõ nét về sự thành công sử dụng làm xúc tác của các kim loại nhóm "*f*". Các kim loại nhóm "*f*" này thường được sử dụng làm chất mang hoặc chất phụ trợ.

Có hai thuyết giải thích hiện tượng hấp phụ trên xúc tác kim loại đó là thuyết tương đương hình học và thuyết điện tử.

Thuyết tương đương hình học của Balandin

Theo thuyết này giữa các chất hấp phụ và chất bị hấp phụ cần có một sự tương ứng hình học thì quá trình hấp phụ sẽ dễ dàng. Ví dụ như hấp phụ etylen trong phản ứng hydro hoá etylen trên xúc tác niken. Trên bề mặt Ni có hai khoảng cách liên kết giữa Ni-Ni là 0,25 và 0,35 nm. Nếu phân tử etylen hấp phụ trên hai tâm Ni-Ni (0,25 nm) thì ta có góc Ni-C-C là 105°, gần với góc tứ diện 109°, do vậy liên kết này khá bền và ổn định. Còn nếu hấp phụ trên hai tâm Ni-Ni có khoảng cách là 0,35 nm thì ta có góc Ni-C-C là 123° tạo ra liên kết giữa Ni-C yếu hơn. Nhưng đứng về tác dụng phản ứng xúc tác thì góc Ni-C-C là 123° có thể tốt hơn, vì nó không quá bền vững như góc Ni-C-C là 105°. Điều này được thể hiện trên hình II.9.

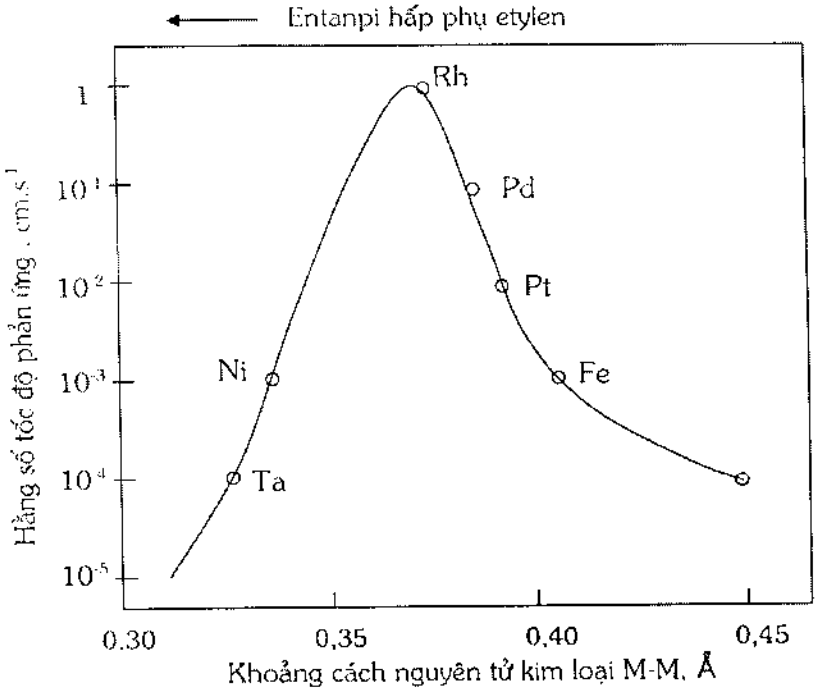


Hình II.9. Cấu trúc bề mặt niken

Như vậy bề mặt niken [100] và [110] có khoảng cách 0,35 nm có thể hoạt tính hơn bề mặt [111] chỉ có khoảng cách 0,25 nm. Với yếu tố tương đương hình học, Balandin đã giải thích được rất nhiều cơ chế phản ứng trên bề mặt.

Như vậy giữa tính xúc tác và khoảng cách giữa các tâm hoạt động có sự liên hệ mật thiết với nhau và đã xây dựng được đường cong "volcano" như hình II.10.

Nhưng dần dần xuất hiện nhiều phản ứng không thể giải thích được theo sự tương đương khoảng cách mà được thay thế bằng thuyết điện tử.



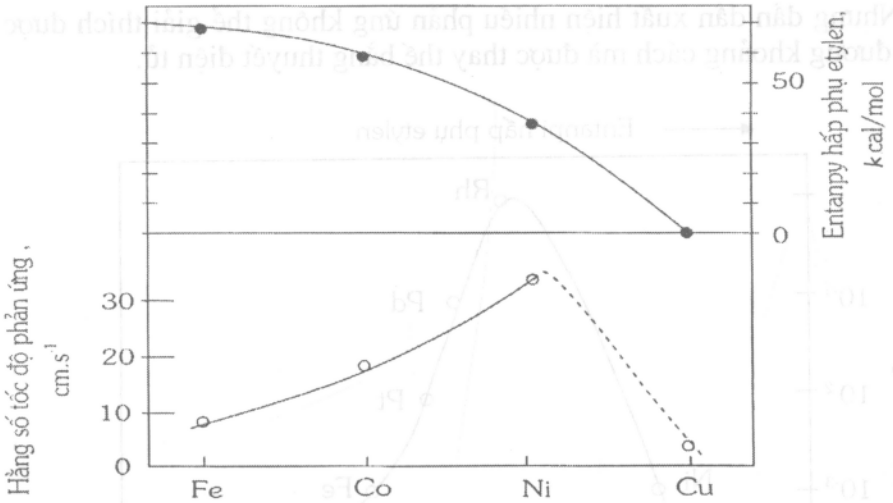
Hình II.10. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng hydro hoá etylen vào khoảng cách của nguyên tử kim loại M-M

Thuyết điện tử

Thuyết điện tử coi kim loại như nguồn sinh ra các điện tử và các lỗ hổng điện tử được đặc trưng bởi cấu trúc vùng chỉ ra ở hình II.11.

Kim loại chuyển tiếp có vòng điện tử "*d*" dễ bị lai hoá, đây là yếu tố quan trọng trong việc liên kết giữa kim loại và chất phản ứng. Các kim loại chuyển tiếp có hoặc không có electron chưa cặp đôi, nhưng dưới điều kiện phản ứng nó có thể lai hoá và cho ta những electron "*d*" chưa cặp đôi ở vòng ngoài, nên chúng thể hiện khả năng liên kết hoá học yếu, cho ta liên kết yếu rồi có thể chuyển sang liên kết mạnh, tạo thành những hợp chất trung gian. Các mức Fecmi càng thấp thì số phân tử bị hấp phụ càng dễ. Ví dụ như tốc độ hydro hoá etylen có thể thể hiện độ mạnh qua số lượng lỗ trống "*d*".

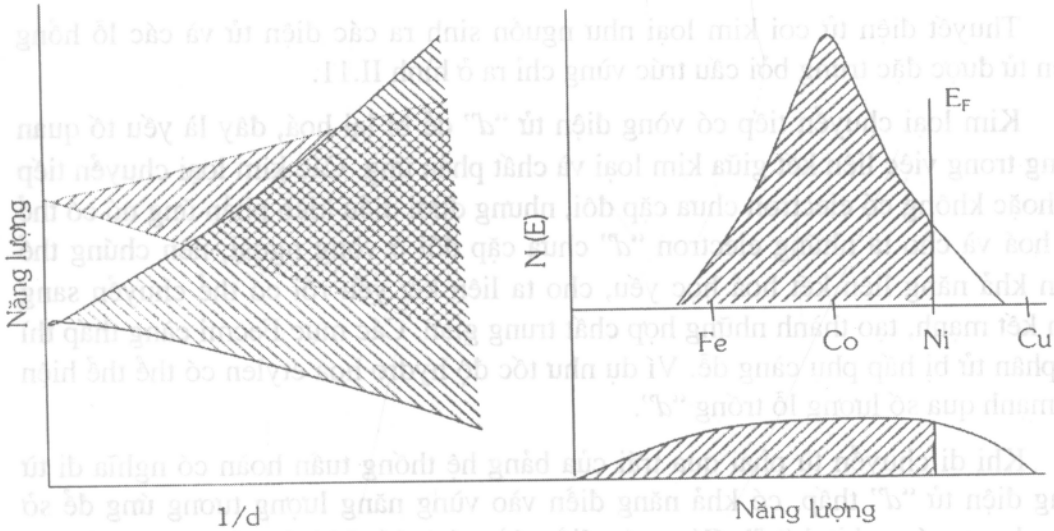
Khi di chuyển từ phải qua trái của bảng hệ thống tuần hoàn có nghĩa đi từ vùng điện tử "*d*" thấp, có khả năng điền vào vùng năng lượng tương ứng để sở hữu chung các orbital "*d*". Các mức điền đầy cho đến khi đạt được năng lượng Fecmi.



Hình II.11. Cấu trúc vùng của cấu trúc kim loại "d"

Khi di chuyển từ phải qua trái của bảng hệ thống tuần hoàn có nghĩa đi từ vùng điện tử "*d*" thấp, có khả năng điền vào vùng năng lượng tương ứng để sở hữu chung các orbital "*d*". Các mức điền đầy cho đến khi đạt được năng lượng Fecmi.

Một số lỗ hổng của vòng điện tử *d* có khả năng kết hợp với chất phản ứng. Các mức Fecmi này càng thấp thì số chất hấp phụ càng nhiều và mạnh. Như vậy ta có một đường biểu diễn volcano khác của phản ứng hydro hoá etylen thể hiện trên hình II.12.

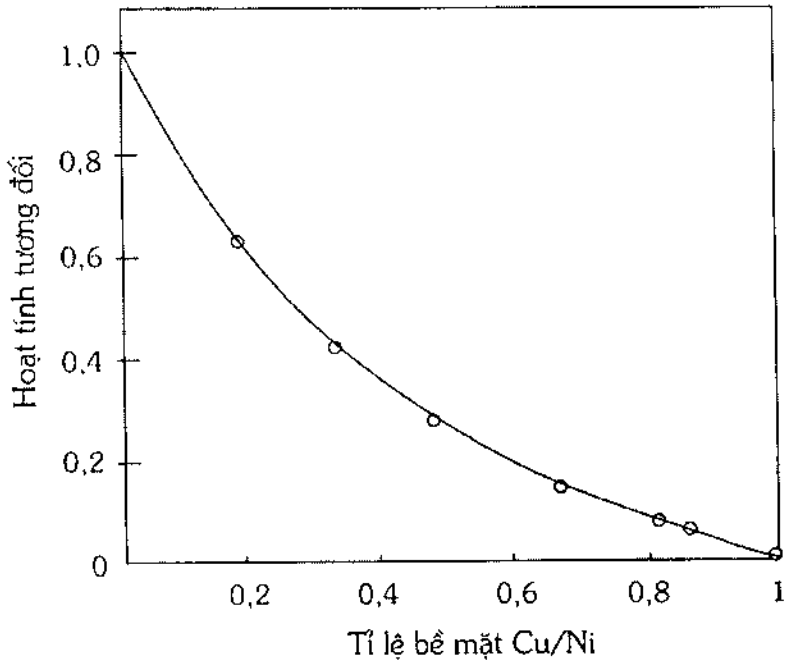


Hình II.12. Đường cong volcano của phản ứng hydro hoá etylen

Qua hình II.12 ta thấy tốc độ hydro hoá của etylen phụ thuộc vào số lượng lỗ trống *d*.

Nhưng thuyết này mất độ tin cậy khi ta thí nghiệm trên hợp kim, ví dụ Ni-Cu. Thấy rằng khi thêm vào 55% Cu thì mức Fecmi tăng và khi đó tốc độ hydro hoá cyclopropan giảm xuống (hình II.13).

Tuy vậy hai thuyết hình học và điện tử hiện nay cũng không giải thích được một cách rõ ràng các hiện tượng hấp phụ và phản ứng, mà thay vào đó ta phải sử dụng thuyết trường ligan được xét thêm ở phần xúc tác cơ kim.

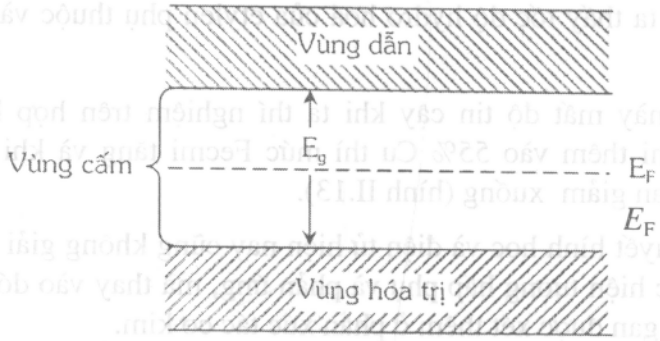


Hình II.13. Phản ứng hydro hoá cyclopropan trên xúc tác Ni-Cu

II.4.1.2. Vật liệu bán dẫn

Các chất bán dẫn thường sử dụng làm xúc tác là các loại oxit hay sunfit của các kim loại chuyển tiếp. Bán dẫn khác với kim loại là giữa hai vùng dẫn điện và vùng hoá trị không chen phủ lẫn nhau, mà cách nhau một vùng cấm (hình II.14).

Vùng thấp hơn là vùng hoá trị được lấp đầy các điện tử tham gia cấu tạo liên kết hoá trị của tinh thể được phân lập với vùng dẫn bởi năng lượng E_g. Tiếp đến là vùng trống có thể gọi là vùng cấm, rồi đến vùng dẫn.

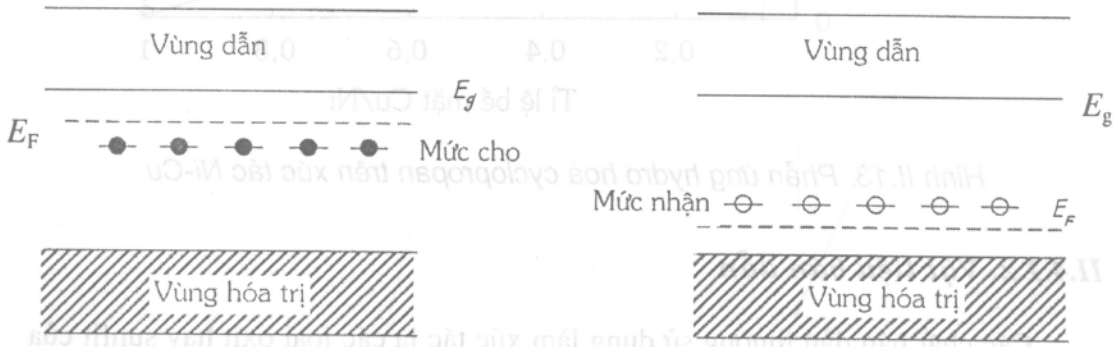


Hình II.14. Cấu trúc điện tử của bán dẫn tự có "intrinsic"

Khi một electron từ vùng hoá trị được kích thích bởi một năng lượng như nhiệt hoặc bức xạ, nếu đủ năng lượng thì nó có thể nhảy từ vùng hoá trị sang vùng dẫn và electron đó có thể di chuyển tự do trong vùng dẫn khi có điện trường, đồng thời để lại lỗ khuyết điện tử.

Chất bán dẫn loại này ta gọi là chất bãn dẫn tự có "intrinsic", nó ít có vai trò trong vật liệu xúc tác, vì dải nhiệt độ tiến hành phản ứng khoảng 300-700°C, ở nhiệt độ đó không đủ năng lượng để kích thích electron nhảy từ vùng hoá trị sang vùng dẫn.

Vật liệu bán dẫn do tạp chất ngoài đưa vào có hai loại: bán dẫn *n* và *p*, được thể hiện trên hình II.15a và b. Độ dẫn điện của vật liệu này là do khuyết tật tinh thể, ta gọi là "default".



a) Bán dẫn loại *n*. Lỗ trống anion b) Bán dẫn loại *p*. Lỗ tróng cation

Hình II.15. Cấu trúc electron của bán dẫn không tỷ lượng

Chất bán dẫn loại *n*, ví dụ như ZnO có khuyết một Zn^+ tạo ra lỗ khuyết và hình thành bán dẫn không tỷ lượng. Các cation nhỏ hơn được điền vào các lỗ khuyết tật và cho mức năng lượng gần bằng năng lượng vùng dẫn. Khi đó chỉ cần

năng lượng nhỏ (như năng lượng nhiệt hoặc bức xạ) có thể đưa electron vào vùng dẫn.

Còn đối với bán dẫn loại *p*, khung tinh thể có dư các anion, ví dụ như CoO, có thể lấy thêm một oxi ở ngoài vào làm cho mạng lưới tinh thể của oxit không tỷ lượng, chính điều này cho ta mức trống gần với vùng hoá trị tự do. Khi electron được kích thích nhẹ cũng có thể nhảy ra vùng dẫn. Tính dẫn điện xảy ra qua các lỗ khuyết trong vùng hoá trị.

Các mức cho và mức nhận cũng được tạo ra bằng cách đưa các cation khác hoá trị vào các vị trí khuyết tật hoặc thay các cation trong mạng. Cả hai cation cùng tồn tại trong một tinh thể.

Mức Fecmi là thế điện hoá nằm giữa mức cho cao nhất và mức nhận thấp nhất. Mức Fecmi có thể thay đổi (tăng với mức cho hơn và giảm với mức nhận hơn). Mức Fecmi có thể đo được, nó là chỉ số phụ thuộc vào sự thay đổi cấu trúc điện tử.

Bảng II.4. chỉ ra các loại bán dẫn như các oxit hay các sunfit. Một vài loại trong đó có độ hoạt tính cao.

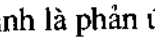
Bảng II.4. Các loại nguyên tố bán dẫn chuyển dịch điện tử

Nhóm	Nguyên tố	Hợp chất	Loại	Năng lượng E_g (eV)
I_B	Cu	CuO	*n, p*	1,4
		Cu_2O	*p*	1,9
		Cu_2S	*p*	1,7
	Ag	AgO	*p*	0,7
		Ag_2O	*p*	1,5
		Ag_2S	*n*	1,2
	Au	Au_2O_3	*n*	-
VIII_3	Ni	NiO	*p*	2,0
		Ni_2O_3	*n*	-
		NiS	*p*	-
	Pd	-	-	-
	Pt	PtO_2	*n*	-
VIII_2	Co	CoO	*p*	0,8
		Co_2O_3	*n*	-
		Co_3O_4	*p*	0,9

Bảng II.4 (tiếp)

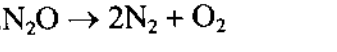
VIII_1	Fe	FeO	*p*	0,4
		γ- Fe_2O_3	*n*	1,0
		α-Fe_2O_3	*n*	2,2
		Fe_3O_4	*n*	0,4
		FeS	*p*	0,1
		FeS_2	*p, n*	1,2
	Ru	RuO_2	-	0,1
VII_B	Mn	MnO	*p*	1,25
		γ-MnO_2	*n*	0,3
		β-MnO_2	*n*	0,6
	Re	ReO_2	-	1,2
VI_B	Cr	CrO	*p*	-
		CrO_2	*n*	0,3
		CrO_3	*n*	3,2
		Cr_2O_3	*p, n*	1,9
		CrS	*n*	0,9
	Mo	MoO_3	*n*	2,9
		MoS_2	*p*	1,2
	W	WO_2	*n*	5,0
		WO_3	*n*	2,8
		WS_2	*p*	-
V_B	V	V_2O_3	-	0,3
		V_2O_5	*n*	2,1
	Nb	NbO	*p*	-
		Nb_2O_5	*n*	3,3
	Ta	Ta_2O_3	*n*	3,6
IV_B	Ti	TiO	*p*	-
		TiO_2	*n*	3,1
		Ti_2O_3	*p*	2,2
III_B	Sc	Sc_2O_3	*p, n*	2,2
	Y	Y_2O_3	n	3,9

Vai trò của cấu trúc điện tử này trong các phản ứng xúc tác được thể hiện rõ nhất đối với phản ứng điển hình là phản ứng phân hủy oxit nitơ:



$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$$

Cơ chế phản ứng có thể được mô tả như sau:

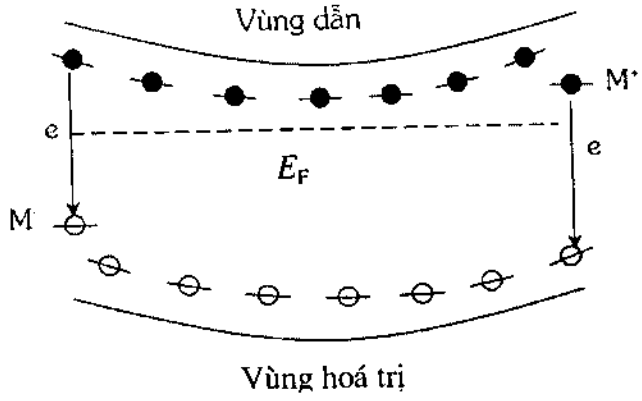


$$N_2O + e \rightarrow N_2 + O_a^-$$

$$O_a^- + N_2O \rightarrow N_2 + O_2 + e$$

Ở đây giai đoạn cho electron là giai đoạn chậm nhất, quyết định tốc độ của phản ứng. Quá trình chuyển một electron từ chất bị hấp phụ O^- chỉ xảy ra với mức Fecmi của bề mặt nhỏ hơn thế ion hoá của O^-.

Quá trình này xảy ra dễ nhất ở chất bán dẫn loại *p*, vì nó có mức Fecmi thấp được thể hiện trên hình II.16.



Hình II.16. Sự chuyển dịch electron trên bề mặt chất bán dẫn

Đối với phản ứng phân hủy oxit nitơ có thể có nhiều loại bán dẫn (bảng II.5).

Bảng II.5. Hoạt tính xúc tác đối với phản ứng phân hủy hợp chất oxit nitơ.

Xúc tác	Loại	E_g(eV)	Hoạt tính
Cu_2O	*p*	1,9	10,80
CoO	*p*	0,8	7,91
NiO	*p*	2,0	1,00
NiO + 2%LiO			3,87
NiO + 2% Cr_2O_3			$3,02.10^{-2}$

Bảng II.5 (tiếp)

CuO	*n*	2,4	$7,28.10^{-1}$
MgO	*n*	8,7	$2,10.10^{-1}$
Al_2O_3	*n*	7,3	$2,75.10^{-2}$

Từ bảng II.5 có thể rút ra được kết luận sau:

1. Các loại bán dẫn loại *p* (Cu_2O, CoO, NiO) có độ hoạt tính cao hơn bán dẫn loại *n* (hoạt tính tương ứng là 10,8; 7,91 và 1,0), điều này liên quan đến công chuyển dịch điện tử của xúc tác.
2. Đối với cấu trúc tinh thể, vị trí của mức Fecmi đóng vai trò quan trọng. Chẳng hạn mẫu chứa NiO của ba mẫu xúc tác trong bảng II.5 cho ta thấy khi bổ sung Li^+ vào mạng tinh thể Ni^{2+} tạo ra mạng lưới nhận điện tử dễ dàng hơn. Khi đó nếu mức Fecmi tăng thì hoạt tính giảm (NiO + 2%Cr_2O_3), ngược lại nếu nếu mức Fecmi giảm thì hoạt tính tăng (NiO + 2%LiO).

Thành công nhất về xúc tác bán dẫn được đưa ra bởi *von Kenstein* và một vài tác giả khác. von Kenstein đã giải thích kết hợp hiện tượng lai hoá và bản chất tự nhiên và đã đưa ra các dự đoán khá chính xác một vài hướng phản ứng. Ví dụ trong phản ứng của rượu C_2H_5OH trên các xúc tác bán dẫn khác nhau sẽ cho ta hai hướng là dehydro hoá tạo ra $C_2H_4O+H_2$ hoặc dehydrat hoá tạo $C_2H_4+H_2O$, điều này là do sự tăng hoặc giảm mức Fecmi (bảng II.6).

Bảng II.6. Độ chọn lọc của phản ứng phân hủy C_2H_5OH

Xúc tác	% C_2H_5OH phân hủy thành	
	$H_2 + C_2H_4O$	$H_2O + C_2H_4$
γ-Al_2O_3	1,5	98,5
Cr_2O_3	9	91
TiO_2	37	63
ZrO_2	55	45
Fe_2O_3	86	14
ZnO	95	5

II.4.1.3. Các tính chất quan trọng của pha hoạt động

Hoạt tính xúc tác là thông số quan trọng nhất của pha hoạt động, là thông số đầu tiên cần tìm trong việc nghiên cứu về xúc tác, thông qua thông số hoạt tính xúc tác ta có thể quyết định việc thiết kế một dây chuyền sản xuất của một nhà máy. Trong thành phần pha hoạt động chứa đựng các tâm hoạt động, chính các tâm hoạt động này quyết định hoạt tính của pha hoạt động.

1. Hoạt tính xúc tác

Có nhiều phương pháp khác nhau xác định độ hoạt tính của xúc tác. Có hai cách biểu diễn hoạt tính xúc tác: hoạt tính động học và hoạt tính thực nghiệm. Ở đây ta chỉ xét hoạt tính động học, còn hoạt tính thực nghiệm phụ thuộc vào chế độ thiết bị phản ứng.

Hoạt tính động học là các diễn tả động học về các tính chất biến đổi cần thiết để thiết lập cho một thiết bị phản ứng. Các phương trình biểu diễn tốc độ phản ứng và các thông số khác để làm sáng tỏ cơ chế phản ứng, tìm ra các điều kiện tối ưu... đều xuất phát từ việc xác định chính xác độ hoạt tính xúc tác.

Hoạt tính xúc tác được xác định dựa vào phương trình tốc độ phản ứng:

$$-\frac{1}{V}.\frac{dC_A}{dt} = k_V.f(C_A)$$

trong đó:

$$k_v = A.e^{-E/RT}$$

$-\frac{1}{V}.\frac{dC_A}{dt}$ - tốc độ trên một đơn vị thể tích của thiết bị phản ứng ;

V- V_f (lỏng) hoặc V_c (xúc tác);

k_V - hằng số tốc độ trên một đơn vị thể tích;

$f(C_A)$ - hàm nồng độ của phương trình tốc độ;

A - hàm số mũ trước logarit;

E - năng lượng hoạt hoá.

Phương trình biểu diễn độ hoạt tính của xúc tác cho ta giải thích về tốc độ phản ứng. Tốc độ phản ứng có thể biểu diễn theo hình thức khác:

$$-\frac{1}{V}.\frac{dC_A}{dt} \quad \text{hay} \quad -\frac{1}{W}.\frac{dC_A}{dt} \quad \text{hay} \quad -\frac{1}{S}.\frac{dC_A}{dt}$$

Haber và Greenwood đã đề ra yếu tố thể tích ứng với đại lượng độ hoạt tính của chất xúc tác, đó là tỷ số của thể tích sản phẩm thu được trong 1 giờ trên đơn vị thể tích của xúc tác.

Còn Ostwall đã xác định hoạt tính xúc tác đối với phản ứng đồng thể và đưa ra hằng số tốc độ phản ứng k tỷ lệ thuận với nồng độ chất xúc tác C. Ví dụ khi thủy phân metyl axetat tính được $k = 0,0055$ còn nồng độ xúc tác HCl là 12 g/lít thì độ hoạt tính sẽ là:

$$A = \frac{k}{C} = \frac{0,0055}{12} = 0,00045$$

Còn đối với xúc tác dị thể hoạt tính xúc tác là lượng sản phẩm thu được trên đơn vị trọng lượng xúc tác trong một đơn vị thời gian. Ví dụ phản ứng điều chế axit nitric bằng phương pháp oxi hoá amoniac: trong 24 h thu được 700 kg HNO_3 trên 40 g lưới Pt thì hoạt tính của xúc tác sẽ là:

$$A = \frac{700 \times 1000}{40 \times 24 \times 60} = 12$$

Cũng có thể dùng hằng số tốc độ chia cho đơn vị bề mặt. Nếu lá mỏng Pt có tiết diện 20 cm^2 phân hủy được 900 ml hydroperoxit theo phản ứng đơn phân tử với $k = 0,0094$ thì hoạt tính được tính:

$$A = \frac{0,0094}{20} = 0,00047$$

Đối với phản ứng xúc tác dị thể việc tính hoạt tính xúc tác rất phức tạp bởi vì hoạt tính có thể thay đổi trong quá trình tiến hành phản ứng, vì ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất, tỷ lệ giữa các cấu tử phản ứng...

Borescop đã đề nghị xác định hoạt tính xúc tác bằng đại lượng bề mặt làm việc S với:

$$A = K_S.S$$

K_S - độ hoạt động đối với đơn vị bề mặt;

S - bề mặt riêng của xúc tác.

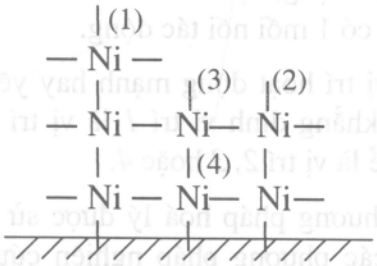
Đối với phản ứng xúc tác dị thể, độ hoạt tính xúc tác thường phụ thuộc nhiều vào các trung tâm hoạt động trên bề mặt xúc tác.

2. Trung tâm hoạt động

Trước đây các nhà khoa học cho rằng mỗi một mắt xích trong mạng lưới tinh thể trên bề mặt là một trung tâm hoạt động. Nhưng thực tế bề mặt xúc tác

không bao giờ bằng phẳng mà có những chỗ lồi lõm, tạo nên những điểm có năng lượng tự do khác nhau. Vì vậy tâm hoạt động chỉ chiếm một phần nhỏ của bề mặt xúc tác.

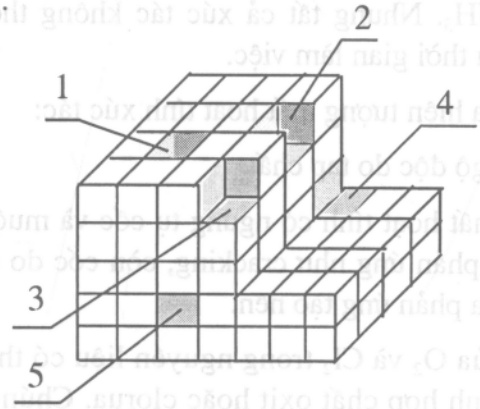
Taylor, khi làm thí nghiệm với hạt Ni trong cốc đựng nước, cho vào một ít hạt iot, nhận thấy rằng bề mặt bị nhuộm tím không đều và ông đã xây dựng một mô hình hạt niken (hình II.17).



Hình II.17. Mô hình tinh thể niken

Theo Taylor trên bề mặt có ba vị trí niken (vị trí *1, 2, 3*) có khả năng hấp phụ CO khác nhau. Vị trí *1* có thể hấp phụ 3 phân tử cho ta $Ni(CO)_3$, vị trí *2* hấp phụ 2 phân tử cho ta $Ni(CO)_2$ và vị trí *3* có thể hấp phụ 1 phân tử cho ta Ni(CO), còn vị trí *4* nằm phía trong không hấp phụ CO. Như vậy vị trí *1* là tâm hoạt động mạnh nhất.

Nhưng theo Dankov thì vị trí *1* của Taylor là tâm hấp phụ mạnh nhất, nhưng không phải là tâm có độ hoạt tính cao nhất cho một phản ứng xúc tác. Theo Dankov, khi một phân tử bị hấp phụ lên bề mặt cần phải có nhiều tâm hoạt động cùng một lúc tác động vào thì khi đó mới kéo dãn được liên kết các phân tử bị hấp phụ và tạo thành hợp chất trung gian, và từ đó phân tử mới có khả năng phản ứng với các phân tử bị hấp phụ khác. Dankov đã đưa ra mô hình bề mặt của xúc tác như trên hình II.18.



Hình II.18. Mô hình bề mặt của Dankov

Theo Dankov, trên bề mặt kim loại có 5 vị trí khác nhau có thể hấp phụ phân tử chất phản ứng, vị trí nào càng có nhiều mặt lõm thì càng có nhiều liên kết với chất phản ứng và khả năng hấp phụ dẫn đến phản ứng càng cao. Như vậy, vị trí *1* có 5 mối nối tự do, nên khi một phân tử (ví dụ phân tử CO) bị hấp phụ, thì có 5 mối nối tác động vào làm cho phân tử bị hấp phụ đó bị kéo giãn mối nối mạnh. Vị trí *2* có 4 mối nối tự do, thì sẽ có 4 mối nối tác động vào phân tử bị hấp phụ. Vị trí *3* sẽ có 3 mối nối tác động, vị trí *4* sẽ có 2 mối nối tác động, còn vị trí *5* nằm trên mặt phẳng thì chỉ có 1 mối nối tác động.

Cũng theo Dankov, vị trí hoạt động mạnh hay yếu tùy thuộc vào từng loại phản ứng, Dankov không khẳng định vị trí *1* là vị trí hoạt động nhất, mà vị trí hoạt động mạnh nhất có thể là vị trí *2, 3* hoặc *4*.

Hiện nay có nhiều phương pháp hoá lý được sử dụng để xác định số tâm hoạt động (xem phần V các phương pháp nghiên cứu xúc tác), nhưng có một phương pháp đơn giản để xác định tương đối số tâm hoạt động là phương pháp ngộ độc (xem phần ngộ độc xúc tác).

Trong quá trình làm việc hoạt tính xúc tác bị giảm, vì vậy việc nghiên cứu động học, cũng như thiết kế một nhà máy cần chú ý đến các giai đoạn hoạt động của xúc tác để có thể xử lý.

Trong các quá trình phản ứng xúc tác đều trải qua ba giai đoạn:

1. Giai đoạn hoạt hoá xúc tác hay gọi là thời kỳ cảm ứng.
2. Giai đoạn làm việc của xúc tác.
3. Giai đoạn hoạt tính xúc tác giảm.

Đối với xúc tác khác nhau, các giai đoạn này có thể khác nhau. Nhất là giai đoạn 2, giai đoạn làm việc của xúc tác chỉ có vài giây, ví dụ như xúc tác cracking, nhưng cũng có loại xúc tác có thể làm việc một vài năm như xúc tác Fe trong phản ứng tổng hợp NH_3. Nhưng tất cả xúc tác không thể tránh khỏi được giai đoạn mất hoạt tính sau thời gian làm việc.

Nguyên nhân của hiện tượng mất hoạt tính xúc tác:

1. Xúc tác bị ngộ độc do tạp chất.
2. Xúc tác bị mất hoạt tính có ngưng tụ cốc và muội cacbon. Cacbon sinh ra là do các phản ứng như cracking, còn cốc do quá trình ngưng tụ các chất tham gia phản ứng tạo nên.
3. Sự có mặt của O_2 và Cl_2 trong nguyên liệu có thể tác dụng với xúc tác kim loại thành hợp chất oxit hoặc clorua. Chúng tách rời khỏi bề mặt chất mang làm xúc tác bị hao mòn dần. Ví dụ như trong công nghệ

sản xuất metanol có sự tạo thành hợp chất cacbonyl Fe do kết hợp CO và Fe.

4. Sự mất hoạt tính xúc tác do sự phân hủy nhiệt làm cho các kim loại co cụm lại với nhau, làm giảm diện tích bề mặt.

5. Cuối cùng, sự giảm hoạt tính xúc tác là do quá trình mài mòn, nhất là xúc tác làm việc ở chế độ chuyển động hoặc tầng sôi.

Nguyên nhân 1 và 3 ta xếp vào loại do tác dụng hoá học, 2 và 5 do tác dụng cơ học, còn 4 là do tác dụng nhiệt.

3. Sự giảm hoạt tính xúc tác

1. Sự giảm hoạt tính xúc tác do ngộ độc

Hiện tượng ngộ độc là do hấp phụ mạnh các chất độc xúc tác lên các tâm hoạt động xúc tác, ví dụ oxy là chất tham gia phản ứng trong quá trình tổng hợp metanol từ metan bằng con đường oxi hoá, nhưng nó lại là chất độc trong quá trình tổng hợp NH_3 xúc tác Fe.

Hiện tượng ngộ độc có thể phân thành hai loại:

a. Ngộ độc thuận nghịch

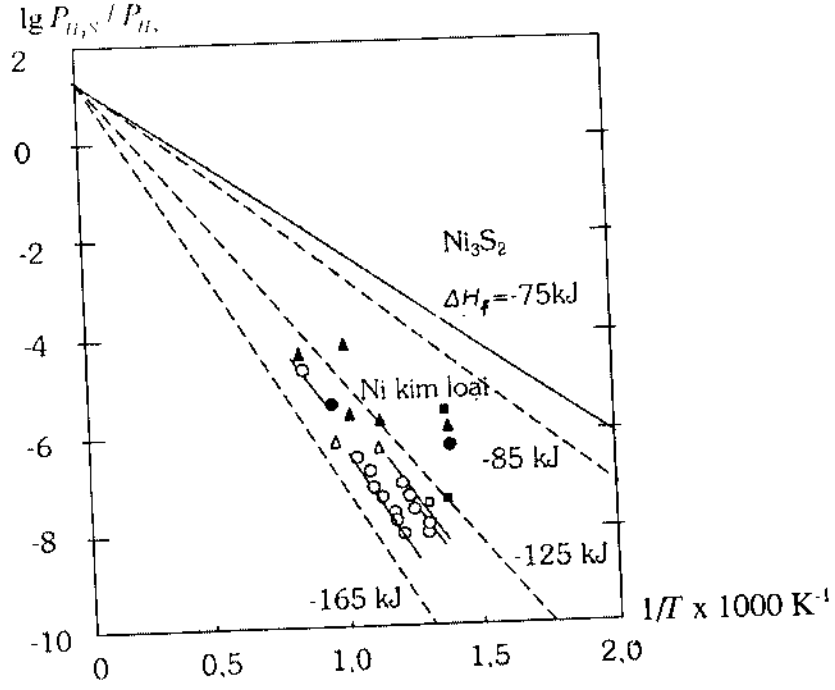
Ngộ độc thuận nghịch có thể hoàn nguyên lại được hoạt tính của xúc tác (nhờ nhiệt độ hoặc các phản ứng). Ví dụ trong phản ứng hydro hoá xúc tác Pt, các chất độc là oxit cacbon có thể dễ dàng khử khỏi bề mặt Pt nhờ nhiệt độ.

b. Ngộ độc không thuận nghịch

Là sự ngộ độc không hoàn nguyên được hay khó hoàn nguyên lại hoạt tính ban đầu. Các công trình nghiên cứu cho thấy hợp chất H_2S bị hấp phụ mạnh đặc biệt trên kim loại niken. Hợp chất tạo thành giữa H_2S và Ni có tính ổn định cao và tính ngộ độc thuận nghịch thấp. Hình II.19 cho ta mối quan hệ giữa $1/T$ với $\lg P_{H_2S} / P_{H_2}$ của các hợp chất tạo thành giữa H_2S và Ni có $\Delta H_{\text{hấp phụ}}$ rất thấp là Ni_3S.

Dựa vào phương trình nhiệt động $\Delta G_o = RT\,lg(P_{H_2S} / P_{H_2}) = \Delta H - T\Delta S$ thì độ dốc của đường biểu diễn là $\Delta H/R$, trong đó ΔH = -75 kJ và điểm cắt là $\Delta S/R$. Hầu hết các số liệu hấp phụ nằm giữa các đường đứt tương ứng ΔH = -125 kJ và -165 kJ đối với độ che phủ $\theta = 0,5 \div 0,9$. Áp suất riêng phần (P_{H_2S} / P_{H_2}) tăng và nhiệt độ tăng thì độ che phủ giảm.

Ví dụ tại 725K (452°C) và $\theta = 0,5$ các giá trị P_{H_2S} / P_{H_2} khoảng 10^{-8} - 10^{-9}, tức là độ che phủ một nửa xảy ra khi nồng độ H_2S là 1 ÷ 10 ppm. Nồng độ đó thấp hơn khả năng phân tích. Cũng tại nhiệt độ 452°C, nếu mức độ che phủ hoàn toàn ($\theta > 0,9$) xảy ra tại các giá trị $P_{H_2S} / P_{H_2} = 10^{-7} - 10^{-6}$ thì nồng độ H_2S là 0,1 – 1 ppm. Nồng độ này thường gặp trong các nguyên liệu sau khi đã xử lý tách hợp chất S. Từ đó ta thấy hợp chất S hấp phụ hầu hết các kim loại và ở mọi nồng độ của S. Hấp phụ H_2S và các hợp chất S là quá trình hấp phụ không thuận nghịch, có độ che phủ cao.



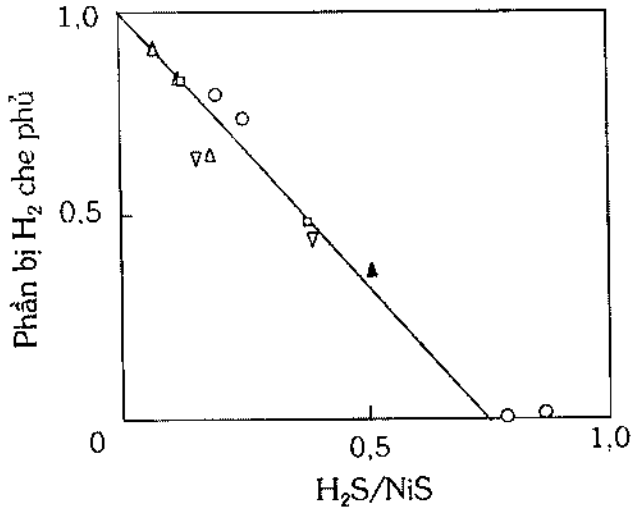
Hình II.19. Sự phụ thuộc giữa áp suất riêng phần H_2S/H_2 với nghịch đảo nhiệt độ (t/T) khi bề mặt che phủ lớn (θ = 0,5–0,6) và nhỏ (θ = 0,8–0,9).

Ví dụ như phản ứng hydro hoá CO có hợp chất S sẽ hấp phụ cạnh tranh với các phân tử chất phản ứng. Quá trình hấp phụ H_2 giảm tuyến tính với sự độ tăng che phủ của S (hình II.20).

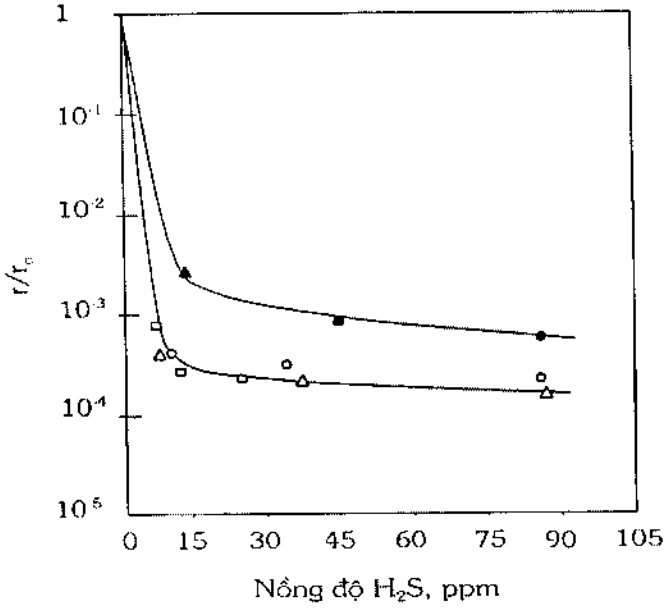
Các ảnh hưởng của S đến quá trình hấp phụ CO khá phức tạp. Ví dụ ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất riêng phần của CO và tính chất vật lý của xúc tác.

Trên bề mặt kim loại niken tồn tại cacbonyl $Ni(CO)_x$ (x = 2 ÷ 3) và mỗi kim loại đều có ảnh hưởng khác nhau đối với quá trình hấp phụ. Bởi vì hợp chất S hấp phụ quá mạnh trên kim loại và ngăn cản hoặc biến đổi sự hấp phụ của các phân tử

phản ứng, sự có mặt của chất độc làm cho hoạt tính xúc tác bị giảm. Hình II.21 chỉ ra tỷ lệ giữa tốc độ bị ngộ độc (r) và tốc độ phản ứng không bị ngộ độc (r_o) của quá trình metan hoá trên xúc tác Ni, Co, Fe và Ru. Ta thấy tỷ lệ này giảm khi tăng nồng độ chất độc. Tăng nồng độ H_2S từ 15 đến 100 ppb thì hoạt tính giảm từ 3 đến 4 lần.

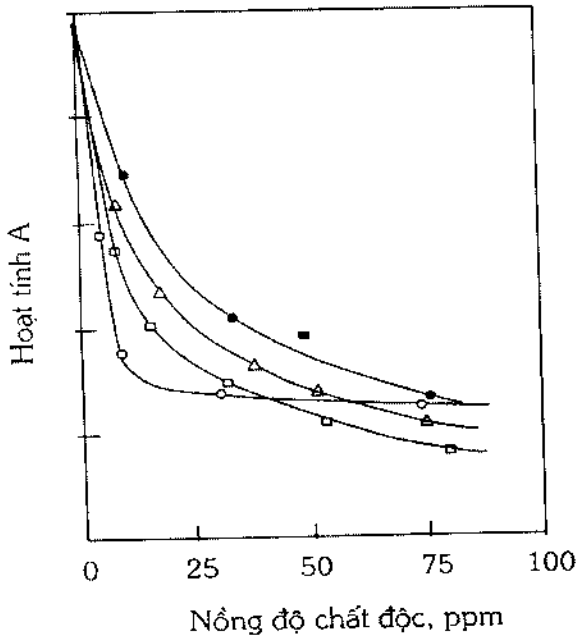


Hình II.20. Ảnh hưởng của độ che phủ S lên mức độ hấp phụ H_2



Hình II.21. Mối quan hệ hoạt tính xúc tác (r/r_o) trong phản ứng metan hoá trên xúc tác Ni (•), Co (Δ), Fe (□) và Ru (o) với nồng độ H_2O trong pha khí. (Điều kiện phản ứng: 100 kPa, 1% CO, 99% H_2 trên xúc tác Co, Fe; 4% C, 96% H_2 trên đối với xúc tác Ni)

Tùy theo phản ứng và tùy loại xúc tác mà hoạt tính xúc tác giảm không đồng đều, thể hiện trên hình II.22.



1. (•) Hydro hoá benzen thành xyclohexan, chất độc pyridin.
2. (Δ) Hydro hoá axit crotonic, chất độc AsH_3
3. (□) Hydro hoá axit crotonic, chất độc thiophen
4. (o) Hydro thiophen axit crotonic, chất độc HCN

Hình II.22. Sự giảm hoạt tính A khi có chất độc trong phản ứng hydro hoá xúc tác Ni

c. Ngộ độc có tính chọn lọc

As_2O_3 là chất độc cho xúc tác Pt trong phản ứng hydro hoá, nhưng nó không làm độc cho xúc tác Pt trong phản ứng phân hủy H_2O_2. Một lượng nhỏ Bi sẽ làm ngộ độc xúc tác Fe trong phản ứng oxi hoá NH_3 thành HNO_3, nhưng nó không làm ngộ độc xúc tác Fe trong phản ứng hydro hóa.

Chất độc H_2S với kim loại cũng có sự chọn lọc cao, nhưng nếu cho thêm B, Mo thì sự giảm hoạt tính xúc tác kim loại chậm hơn nhiều.

Có nhiều trường hợp S tạo sunfua với kim loại như trong quá trình reforming naphta, sunfua Pt tạo thành thúc đẩy quá trình dehydro hoá các alkan tạo ra các alken. V_2O_5 được bổ sung vào xúc tác Pt để khử SO_2 thành SO_3 trong xúc tác của động cơ điezen.

d. Ngộ độc có lợi

Chất độc khi thêm vào một hỗn hợp phản ứng có thể có lợi, vì nó dừng phản ứng nối tiếp . Ví dụ phản ứng hydro hoá benzoyl clorua trong dung dịch benzen, nếu cho phản ứng tiếp tục đến cùng thì ta được toluen theo cơ chế sau:

$$C_6H_5COCl \xrightarrow[Pt]{+H_2} C_6H_5CHO \xrightarrow[Pt]{+H_2} C_6H_5CH_2OH \xrightarrow[Pt]{+H_2} C_6H_5CH_3$$

Nếu ta cho thêm vào một lượng quinolin trong benzen kỹ thuật đã được chế hoá bằng lưu huỳnh, hoặc thêm bromothiophen làm chất độc xúc tác thì phản ứng dừng lại ở giai đoạn đầu là tạo thành benzaldehit với hiệu suất 75 - 80%. Các lập luận cho rằng chất độc bromothiophen sẽ che phủ tâm hoạt động còn lại, vì vậy chỉ có tâm hoạt động tạo thành giai đoạn 1. Hoặc muốn hydro hoá từng bước benzen thì ta cho P_2O_5 vào xúc tác niken.

e. Các chất độc thường gặp

Trên bảng tuần hoàn ta thấy một bức tranh về các kim loại, á kim phân biệt một cách tương đối về tác dụng của chúng trong phản ứng hoá học. Ta có thể chia thành 4 nhóm: 1) các nguyên tố có thể dùng làm xúc tác, 2) các nguyên tố dùng làm chất mang, 3) các nguyên tố dùng làm chất phụ trợ (kích động), và 4) các nguyên tố là chất độc xúc tác (hình II.23).

Theo đó ta có thể xếp các loại chất độc theo bảng II.7.

Bảng II.7. Chất độc phổ biến theo nguyên tố hoá học ban đầu

Nhóm hoá học	Ví dụ
Nhóm Va, VIa	N, P, As, Sb, O,S, Se, Te
Kim loại nặng hay ion	Pb, Hg, Bi, Sn, Zn, Cd, Cu, Fe
Hợp chất có nối đôi hoặc nối ba	CO, NO, HCN, benzen

Nhưng không phải tất cả các hợp chất của các nguyên tố đó đều là chất độc, mà chỉ có những hợp chất nằm ở vị trí hoá trị thấp nhất là những chất độc mạnh, ví dụ theo bảng II.8.

	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII			Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
1 1*s*																	1 H	2 He
2 2*s*2*p*	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 3*s*3*p*	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4 4*s*3*d*4*p*	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 5*s*4*d*5*p*	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 6*s*(4*f*)5*d* 6*p*	55 Ca	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 7*s*(5*f*)6*d*	87 Fr	88 Ra	89** Ac															

Nguyên tố xúc tác

Nguyên tố trợ xúc tác

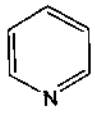
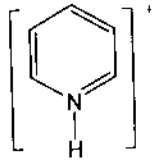
Nguyên tố làm chất mang

Nguyên tố chất độc xúc tác

*Họ La 4f	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**Họ Ac 5f	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Hình II.23. Các nguyên tố trong bảng tuần hoàn có thể làm pha xúc tác, chất mang, chất phụ trợ hay chất độc

Bảng II.8. Các hợp chất độc và không độc.

Hợp chất độc	Hợp chất không độc
H_2S (S^{2-}) - hydro sunfua H_3P (P^{3-}) – phosphin SO_32- (S^{4+}) – ion sunfit NH_3	H_2SO_4 (S^{6+}) H_3PO_4 (P^{5+}) SO_4^{2-} (S^{6+}) – ion sunfat NH_4^+
	

Các hợp chất có chứa liên kết kép, như oxit cacbon, hoặc các hợp chất xyanua cũng là các chất độc thường gặp.

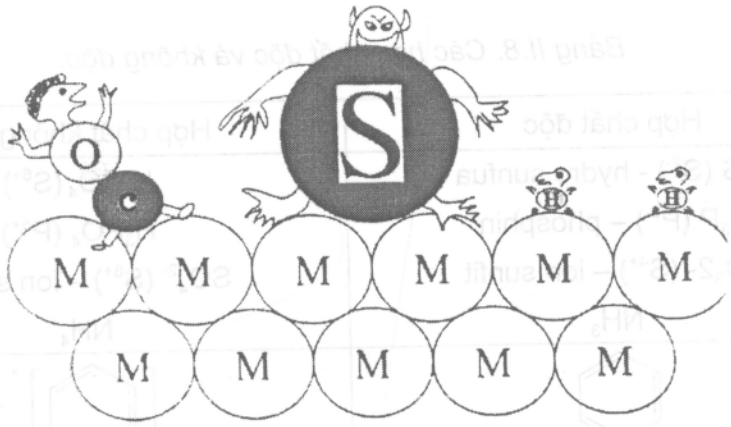
f. Cơ chế của phản ứng ngộ độc

Trước đây người ta cho rằng nguyên nhân làm nhiễm độc là do chất độc tạo nên màng mỏng che lấp bề mặt xúc tác, làm cho chất phản ứng không tiếp xúc được với bề mặt xúc tác. Giả thiết này không đứng vững, vì có nhiều loại chất độc với số lượng rất nhỏ cũng có thể làm độc xúc tác, ví dụ trong bảng II.9.

Bảng II.9. Lượng chất độc so với lượng xúc tác.

Chất độc	Nồng độ phân tử gây nhiễm độc / Nồng độ xúc tác
H_2S	1 / 300.000
$HgCl_2$	1 / 2.000.000
$Hg(CN)_2$	1 / 200.000
As_2O_3	1 / 50
NH_4Cl	1 / 200
COS	1 / 2.000.000
$HClO_3$	1 / 5

Một điểm cần chú ý là nhiệt hấp phụ trong phản ứng ngộ độc rất cao, chứng tỏ liên kết hoá học phân tử chất độc với xúc tác rất bền. Như vậy chất độc chỉ hấp phụ lên các trung tâm hoạt động, bao vây các tâm hoạt động, cạnh tranh với các chất hấp phụ khác và đẩy các chất phản ứng ra khỏi tâm hoạt động. Một hình ảnh sinh động được thể hiện trên hình II.24.



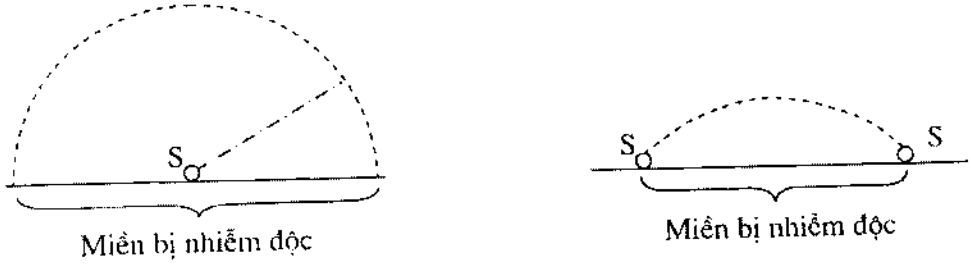
Hình II.24. Hình ảnh tượng trưng cho sự nhiễm độc của kim loại bởi lưu huỳnh trong phản ứng hydro hoá CO.

Khi nghiên cứu sự nhiễm độc xúc tác, Maxtra đã đưa ra một cơ chế giải thích sự phụ thuộc giữa độ độc và cấu tạo phân tử của chất độc xúc tác. Ví dụ như chất độc là các sunfua và mercaptan trên xúc tác Pt là khác nhau. Sự liên quan giữa sự ngộ độc với sự phức tạp của chất độc đó là khác nhau. Bảng II.10 đưa ra độ độc tương đối trên đơn vị lưu huỳnh trong các hợp chất kiểu R_2S và RSH.

Bảng II.10. Độ độc của các hợp chất chứa lưu huỳnh

Chất độc	Trọng lượng phân tử	Chiều dài của mạch (Å)	Độ độc tương đối
H_2S	34	-	1,0
$(CH_3)_2S$	62	2,58	7,1
$(C_2H_5)_2S$	90	3,50	10,1
$(C_4H_9)_2S$	146	6,08	15,1
$(C_8H_{17})_2S$	258	11,12	25,8
$(C_{16}H_{33})_2S$	482	21,20	34,1
C_2H_5SH	62	3,50	3,9
C_4H_9SH	90	6,08	6,0
$C_8H_{17}SH$	146	11,12	10,1
$C_{16}H_{33}SH$	258	21,20	13,1

Qua bảng II.10 ta thấy phân tử chất độc càng dài thì độ độc càng lớn. Đặc biệt là phân tử hydrocacbon có hai nguyên tử S ở hai đầu thì phân tử bớt linh động làm giảm miền ảnh hưởng của nó. Nhưng nếu phân tử chỉ có một nguyên tử S thì toàn bộ mạch sẽ được tự do, chỉ có nguyên tử S dính với bề mặt. Khi ấy phần bề mặt xúc tác bị ảnh hưởng che phủ là bằng một vòng tròn có đường kính bằng chiều dài của phân tử đó (hình II.25).



Hình II.25. Ảnh hưởng miền bị nhiễm độc của mạch hydrocacbon có chứa 1 hoặc 2 nguyên tử lưu huỳnh.

Ví dụ độ độc của propandithiol ($HS-CH_2-CH_2-CH_2-SH$) thấp hơn rất nhiều so với độ độc của *n*-propanthiol ($CH_3-CH_2-CH_2-SH$) và *n*-butanthiol ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-SH$) mặc dù hàm lượng lưu huỳnh của các hợp chất thiol nhỏ hơn hàm lượng lưu huỳnh của dithiol.

Nếu một phân tử chất độc có hai nguyên tử lưu huỳnh nằm sát nhau thì độ độc của phân tử này gần với độ độc của phân tử chứa một nguyên tử lưu huỳnh. Ví dụ: dietyldisunfua $(C_2H_5)S_2$ có độ độc tương đương với dietylsunfua $(C_2H_5)S$ mặc dù hàm lượng lưu huỳnh gấp đôi.

Cơ chế của sự nhiễm độc xúc tác là do chất độc bao vây các tâm hoạt động. Tuy nhiên có nhiều trường hợp với lượng chất độc vô cùng nhỏ thì nó lại làm cho hoạt tính xúc tác tăng lên. Ví dụ một lượng rất nhỏ $CHCl_3$ hoặc CS_2 sẽ làm tăng tốc độ dehydro hoá metanol trên xúc tác đồng. Lượng vết CO sẽ làm tăng hoạt tính Pt dạng keo trong phản ứng phân hủy H_2O_2. Hiệu suất của phản ứng tổng hợp hydrocacbon từ CO và H_2, với xúc tác niken sẽ tăng dưới tác dụng của một lượng rất nhỏ CS_2 hoặc H_2S.

Nhiều công trình nghiên cứu thấy rằng có một giới hạn nồng độ chất độc để làm độc xúc tác, còn thấp hơn nồng độ đó (có nghĩa là nồng độ chất độc rất bé) thì nó có tác dụng như một chất xúc tiến.

Hai cơ chế nhiễm độc và xúc tiến của chất độc được Roginski đề xướng. Theo ông, hiện tượng ngộ độc của chất độc là do chất độc bao phủ trung tâm hoạt động, còn chất độc làm nhiệm vụ xúc tiến sẽ làm thay đổi cấu trúc bề mặt.

g. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ nhiễm độc xúc tác

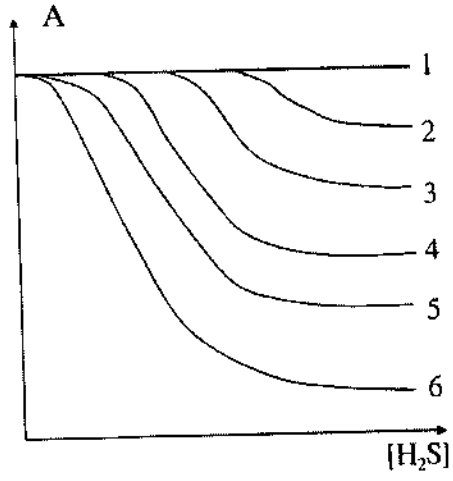
Sự nhiễm độc xúc tác phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: nhiệt độ, áp suất và phương pháp chuẩn bị xúc tác.

+ Nhiệt độ

Khi tăng nhiệt độ làm giảm tác dụng của chất độc lên xúc tác. Ví dụ xúc tác V_2O_5 rất nhạy đối với As, nhưng tại nhiệt độ 500°C thì As không làm độc V_2O_5. Các khí chứa oxi ở 400°C làm tê liệt xúc tác tổng hợp NH_3, ở 515°C xúc tác ít bị nhiễm độc, còn ở trên 700°C thì hoàn toàn không thấy hiện tượng ngộ độc xúc tác.

Trong phản ứng oxi hoá SO_2 thành SO_3 trên xúc tác V_2O_5, chất độc là H_2S, sự ngộ độc được biểu diễn như trên hình II.26.

Hiện tượng này có thể giải thích: Ở nhiệt độ cao liên kết giữa chất độc và tâm hoạt động xúc tác không bền và khi nhiệt độ cao thì liên kết đó bị phá vỡ, tâm hoạt động được giải phóng và hoạt tính không bị giảm.



A_o – hoạt tính ban đầu của xúc tác

1. Tại nhiệt độ 550°C
2. Tại nhiệt độ 435°C
3. Tại nhiệt độ 310°C
4. Tại nhiệt độ 190°C
5. Tại nhiệt độ 170°C
6. Tại nhiệt độ 130°C

Hình II.26. Ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ chất độc H_2S lên hoạt tính xúc tác V_2O_5 trong phản ứng oxi hoá SO_2 thành SO_3

+ Phương pháp điều chế

Khả năng ngộ độc của xúc tác còn phụ thuộc vào phương pháp điều chế. Ví dụ xúc tác niken được điều chế bằng phương pháp khử cacbonat bazơ ở 450°C thì rất nhạy ngộ độc với axit xyanhydric, nhưng nếu khử ở 310°C thì niken bền với chất độc hơn.

Còn đối xúc tác điều chế dưới dạng kết tủa, sản phẩm phụ thuộc vào tốc độ kết tủa. Nếu kết tủa quá nhanh nó sẽ mang theo một số tạp chất, gây ra ngộ độc xúc tác. Nếu kết tủa quá chậm xúc tác sẽ chứa nhiều nước trong mao quản, hoặc sẽ thu được dạng xúc tác không mong muốn.

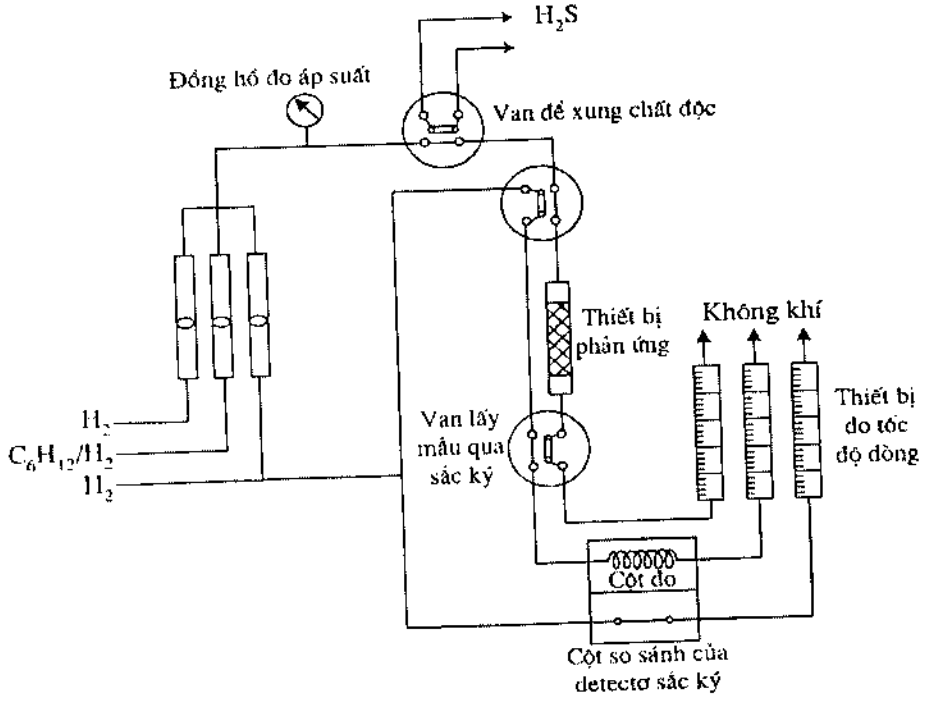
+ *Ảnh hưởng của chất mang*

Thường ta chọn chất mang có tính chất hấp phụ các chất độc mạnh hơn xúc tác thì sẽ làm cho hoạt tính xúc tác ít thay đổi. Ví dụ xúc tác Pt/Al_2O_3 trong phản ứng reforming xúc tác, chất độc H_2S thường hấp phụ trên chất mang Al_2O_3 mạnh hơn trên Pt.

h. Phương pháp xác định tâm hoạt động bằng phương pháp ngộ độc

Có nhiều phương pháp hoá lý được sử dụng để xác định số tâm hoạt động, nhưng có một phương pháp đơn giản để xác định tương đối số tâm hoạt động là phương pháp ngộ độc xúc tác.

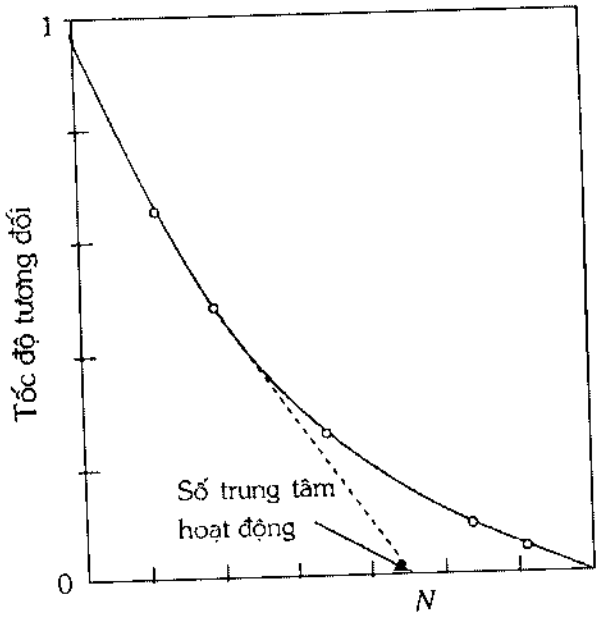
Đầu tiên ta vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác với nồng độ chất độc. Phương pháp tiến hành theo sơ đồ ở hình II.27a và kết quả được thể hiện trên hình II.27b.



Hình II.27a. Sơ đồ phản ứng theo phương pháp xung biểu thị độ hoạt tính xúc tác phụ thuộc nồng độ chất độc (chất độc là H_2S, xúc tác Ni trong phản ứng dehydro hoá C_6H_{12})

Quá trình xác định số tâm hoạt động bằng phương pháp ngộ độc xúc tác được xác định bằng cách đưa các lần xung chất độc xen kẽ với các lần xung của chất phản ứng. Ví dụ để xác định số tâm hoạt động của xúc tác niken đối với phản ứng dehydro hoá C_6H_{12}, đầu tiên ta cho C_6H_{12} qua xúc tác niken, xác định được hoạt tính ban đầu là A_o. Sau đó ta ngắt dòng khí phản ứng và cho dòng H_2S vào thì hoạt tính bắt đầu giảm. Tuy nhiên với lượng H_2S vô cùng nhỏ thì ban đầu hoạt tính A_o tăng lên nhưng không đáng kể và sau đó giảm xuống từ từ. Nếu sự ngộ độc không thuận nghịch hoặc thuận nghịch kém thì hoạt tính giảm với mỗi lần xung chất độc. Kết quả ta vẽ được đường biểu diễn theo hình II.27b.

Kết quả đo số tâm hoạt động bằng phương pháp ngộ độc là kết quả định tính. Ví dụ ta điều chế được một loạt chất xúc tác là K_1, K_2, K_3...K_n. Dùng phương pháp ngộ độc ta sẽ thu được kết quả số tâm hoạt động tương ứng là N_1, N_2, N_3...N_n và sắp xếp theo dãy: $N_1 < N_2 > N_3 > N_4 ....> N_n$. Sau đó dùng phương pháp hóa lý để xác định số tâm hoạt động ta lại thu được kết quả N_1', N_2', N_3'....N_n' và sự sắp xếp kết quả giống như ở phương pháp ngộ độc, tức là $N_1' < N_2' > N_3' > N_4' ....> N_n'$. Số tâm hoạt động N_1', N_2', N_3'....N_n' là số tâm hoạt động chính xác.



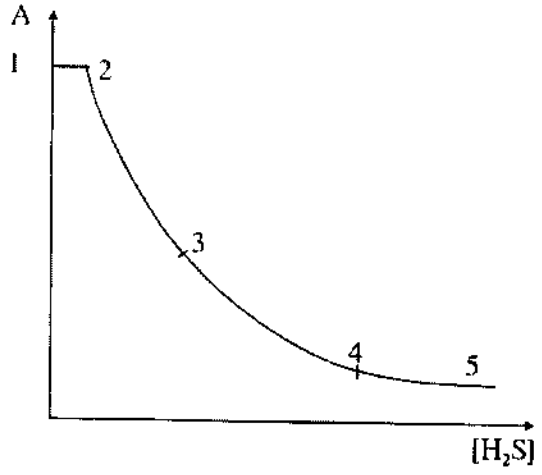
Nồng độ chất độc bị hấp phụ tính theo phân tử

Hình II.27b. Kết quả tốc độ phản ứng khi nồng độ H_2S tăng (điểm N ứng với điểm hoạt tính xúc tác bằng 0. Từ đó tính được nồng độ H_2S và suy ra số tâm hoạt động).

i. Phương pháp tính hoạt tính xúc tác (A) lúc bị ngộ độc

Mục đích là biết được hoạt tính xúc tác tại mọi thời điểm để có thể thay thế xúc tác khi hoạt tính *A* không còn tác dụng khi đưa vào sản xuất.

Việc đầu tiên ta phải vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hoạt tính *A* vào nồng độ chất độc (hình II.28).



Hình II.28. Đường biểu diễn sự phụ thuộc hoạt tính A vào nồng độ chất độc H_2S trên xúc tác niken.

Để xác định hoạt tính xúc tác tại thời điểm nào đấy ta chia đường biểu diễn hoạt tính làm 4 đoạn (hình II.28) và tính theo các phương trình sau:

Đặt γ là hệ số ngộ độc, ta có:

$$\gamma = \frac{A}{A_o} \qquad \text{hay} \qquad \gamma = \frac{k}{k_o}$$

trong đó: k_0, k- hằng số tốc độ khi chưa bị ngộ độc và sau khi bị ngộ độc;

A_0, A - hoạt tính xúc tác khi chưa bị ngộ độc và sau khi bị ngộ độc.

Đoạn *1-2* : Nồng độ chất độc rất bé, nó có thể làm tăng độ hoạt tính xúc tác nhưng không đáng kể, vì vậy đoạn *1-2* coi như nằm ngang song song với trục hoành, ta có công thức:

$$\gamma = \frac{A}{A_o} = 1$$

Đoạn *2-3*: Hoạt tính xúc tác giảm tuyến tính với sự tăng nồng độ chất độc, ta có thể coi là đường thẳng. Hệ số ngộ độc có thể tính toán theo công thức:

$$\gamma = \frac{A}{A_o} = 1 - \alpha.g$$

trong đó: g- trọng lượng chất độc xúc tác; α- hằng số của phản ứng ngộ độc.

Công thức biểu diễn vận tốc ngộ độc cũng giống như vận tốc phản ứng:

$$V = \alpha.C_{cd}^{n}$$

trong đó: C_{cd} - nồng độ chất độc ; n- bậc của phản ứng ngộ độc.

Đoạn *3-4*: Hoạt tính xúc tác giảm theo dạng đường cong hypecbol theo sự tăng nồng độ chất độc:

$$\gamma = \frac{A}{A_o} = \frac{\beta}{g^m}$$

trong đó: β, m - hằng số thực nghiệm.

Đối với một chất độc và phản ứng nhất định ta có thể tính được β và m bằng thực nghiệm.

Ví dụ tại điểm *3*: $$\gamma = \frac{A}{A_o} = \frac{\beta}{g_3^m}$$

tại điểm *4*: $$\gamma = \frac{A}{A_o} = \frac{\beta}{g_4^m}$$

Như vậy suy ra ta có:

$$A_3.g_3^m = \beta.A_0$$

$$A_4.g_4^m = \beta.A_0$$

hay $$\frac{A_3.g_3^m}{A_4.g_4^m} = 1$$

Từ đó ta có: $$m = \frac{\lg A_3 - \lg A_4}{\lg g_3 - \lg g_4}$$

Biết được m ta có thể tính được β.

Đoạn *4-5*: Gần như song song với trục hoành nên ta có:

$$\gamma = \frac{A}{A_o} = \frac{\beta}{g_3^m}$$

Khi đó *m* tiến tới vô cực. Vì vậy:

$$\gamma = \beta$$

Hằng số vận tốc ngộ độc có thể được tính theo công thức của Boreckov:

$$\alpha = \frac{2,3}{g}.\lg\frac{k}{k_o}$$

j. Các phương pháp ngăn ngừa sự ngộ độc xúc tác

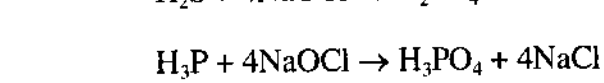
Các chất xúc tác rất nhạy với chất độc, vì vậy phải làm sạch các chất độc chứa trong hỗn hợp phản ứng. Có nhiều phương pháp khác nhau để loại trừ chất độc, ví dụ phương pháp hấp phụ, phương pháp chuyển chất độc thành chất không độc.

- *Phương pháp hấp phụ*

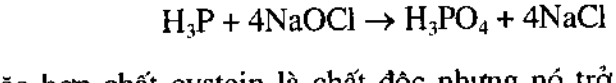
Ta cho hỗn hợp phản ứng đi qua các cột chứa các chất hấp phụ mạnh như: than hoạt tính, zeolit, silicagen... Ví dụ trong phản ứng cracking và hydrocracking trên xúc tác oxit, ta phải tách trước các hợp chất cơ bazơ mạnh như NH_3, các amin và pyridin.

- *Phương pháp hoá học*

Để làm sạch triệt để các chất độc, ta phải dùng phương pháp hoá học, vì chất độc có hàm lượng nhỏ và phương pháp hấp phụ không tách được triệt để. Ví dụ như hàm lượng H_2S phải nhỏ hơn 0,1 ppm trong quá trình metan hoá và các phản ứng Fischer-Trosch, để cho xúc tác có thời gian sống khoảng 1 đến 2 năm. Phương pháp hoá học là biến chất độc thành chất không độc, ta dùng phản ứng oxi hoá. Ví dụ:



$$H_2S + 4NaOCl \rightarrow H_2SO_4 + 4NaCl$$



$$H_3P + 4NaOCl \rightarrow H_3PO_4 + 4NaCl$$

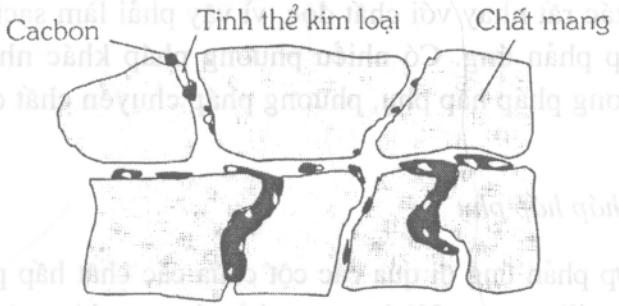
Hoặc hợp chất cystein là chất độc nhưng nó trở thành không độc nếu oxi hoá thành axit cysteic:

$$SH\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH + O_2 \rightarrow SO_3H\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$$

Sự oxi hoá tiến hành tốt nhất với sự tham gia của một lượng nhỏ axit peroxit như axit pemolipdic $H_2MoO_3(O_2)$, axit pevanadic $HVO_2(O_2)$, axit pevolframic $H_2WO_3(O_2)$.

2. *Sự giảm hoạt tính xúc tác do ngưng tụ cốc và sa lắng cacbon*

Sự ngưng tụ là sự sa lắng cơ học của các loại chất độc từ pha phản ứng lên bề mặt xúc tác dẫn đến làm mất hoạt tính xúc tác. Các hợp chất cốc và cacbon sẽ lấp kín các tâm hoạt động hoặc bịt kín các lỗ mao quản, làm cho bề mặt bị giảm xuống, các tâm hoạt động cách ly với chất phản ứng, dần dần dẫn đến có thể phá vỡ cấu trúc xúc tác. Một ví dụ hình ảnh tượng trưng cho sự sa lắng cốc và cacbon trên tâm hoạt tính là kim loại mang trên chất mang được trình bày trong hình II.29.



Hình II.29. Mô hình quá trình ngưng tụ của hợp chất cacbon trên tâm hoạt động kim loại và trong các mao quản.

Trên hình II.29 thể hiện các hợp chất cacbon có thể: 1) hấp phụ vật lý đơn hoặc đa lớp trên tinh thể kim loại, 2) bọc toàn bộ tinh thể kim loại và làm mất hoạt tính hoàn toàn, hoặc 3) bịt kín các micropore và mesopore.

a. *Quá trình hình thành cốc*

Cặn cacbon hình thành là do phản ứng cracking hoặc phân ly CO, còn cốc hình thành do sự ngưng tụ của các hydrocacbon, tiêu biểu là hydrocacbon nặng bị polyme hoá.

Sự ngưng tụ C và hợp chất cacbon trên xúc tác khác với hiện tượng tạo thành oxit kim loại hay sunfua kim loại được thể hiện trên hình II.30.

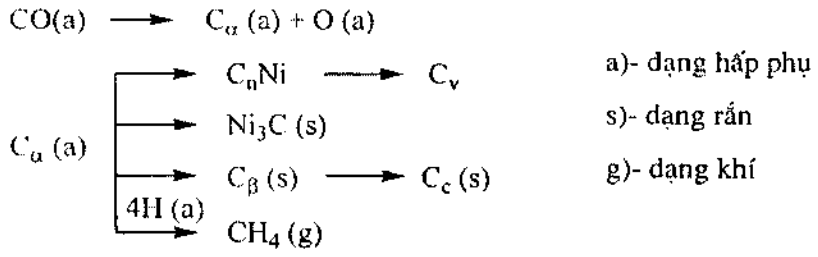
Trên hình II.30 cho ta cơ chế tạo thành cacbon và cốc, chẳng hạn CO phân ly trên kim loại để tạo thành C_α, C_α có thể cho ta các dạng cốc khác nhau như C_β,

màng polyme hoá tạo thành sợi cacbon và có thể đẩy kim loại ra khỏi bề mặt xúc tác. Tuy nhiên nếu tỷ lệ H_2/CO hoặc H_2/hydrocacbon đủ lớn thì sự tạo thành cacbon sẽ giảm.

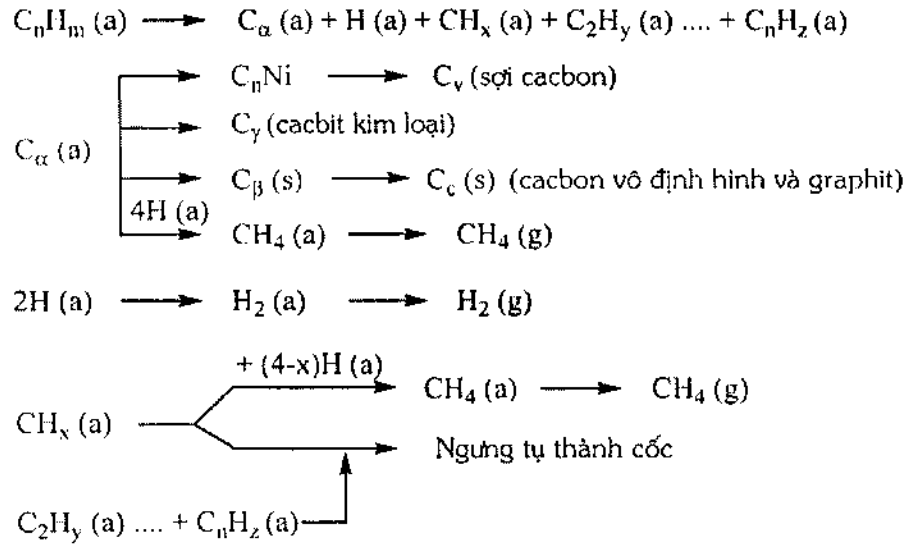
Trong phản ứng reforming hơi nước, có thể cho lượng hydro tuần hoàn bổ sung vào nguyên liệu để duy trì xúc tác ở dạng khử và ngăn ngừa sự hình thành cacbon.

Nghiên cứu xúc tác bằng phương pháp TPO và XPS cho ta thấy các dạng cacbon có thể thấm sâu vào trong lớp bề mặt chất mang khoảng 50 nm.

- Từ CO:



- Từ hydrocacbon:



Hình II.30. Quá trình tạo thành, chuyển dạng và sự hoá hơi của cacbon trên niken

Sự hình thành cốc trên các xúc tác oxit và các sunfua là tâm axit khi tiến hành phản ứng cracking như sau: các phản ứng dehydro hoá, vòng hoá các hợp chất trung gian do các gốc hydrocacbon hình thành trên các tâm axit tạo ra các hợp chất aromatic, các hợp chất này nhanh chóng ngưng tụ thành các hydrocacbon thơm đa

nhân. Các hydrocacbon thơm đa nhân có trọng lượng phân tử cao và ngưng tụ như cốc. Cơ chế của phản ứng tạo cốc được thể hiện như sau.

- *Cơ chế 1*: Phản ứng tạo cốc từ alken và hợp chất vòng thơm trên xúc tác oxit và sunfit: 1) trùng hợp từ các alken, 2) vòng hóa từ các alken, 3) tạo thành hợp chất đa nhân thơm từ benzen.

- Polyme hoá các alken

Bước 1: Phản ứng xảy ra giữa alken và tâm axit Bronsted tạo thành ion cacbenium:

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + HX \rightleftharpoons H_3C{-}^{+}CH{-}CH_3 + X^- \qquad (1)$$

Bước 2: Phản ứng ngưng tụ giữa C_3 cacbocation với C_3 của alken tạo sản phẩm ngưng tụ là C_6 có nhánh là ion cacbenium:

$$H_3C{-}^{+}CH{-}CH_3 + H_2C{=}CH{-}CH_3 \rightleftharpoons H_3C{-}\underset{\underset{H_2C{-}^{+}CH{-}CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3 \qquad (2)$$

Bước 3: Phản ứng giữa ion cacbenium với bazơ Brönsted tạo thành alken:

$$H_3C{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}^{+}CH{-}CH_3 + X^- \rightleftharpoons H_3C{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + HX \qquad (3)$$

- Tạo vòng từ các alken

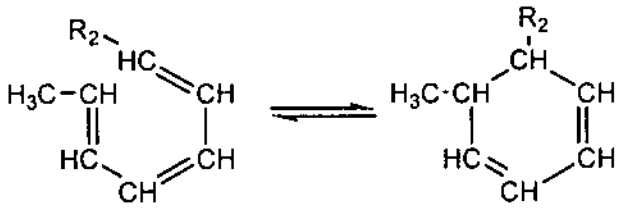
Bước 1: Tạo thành các ion cacbocation allylic do phản ứng giữa nối đối diện với ion cacbocation thứ nhất:

$$R_1^{+} + R_2{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftharpoons$$
$$R_1H + (R_2{-}CH{=}CH{=}CH{=}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3)^{+} \qquad (4)$$

Bước 2: Phản ứng giữa ion cacbocation của allylic với bazơ Brönsted tạo thành *trien*:

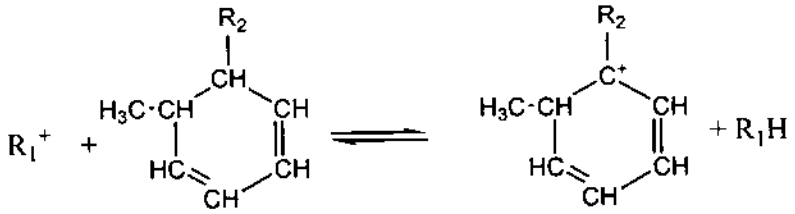
$$X^- + (R_2{-}CH{=}CH{=}CH{=}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3)^{+} \rightleftharpoons$$
$$R_2{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3 + HX \qquad (5)$$

Bước 3: Đóng vòng trien tạo thành xyclohexadien:



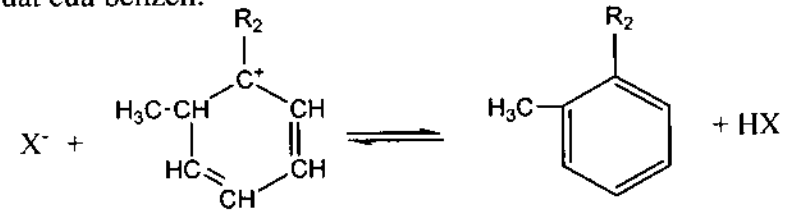
(6)

Bước 4: Tạo thành ion cacbocation bậc 3:



(7)

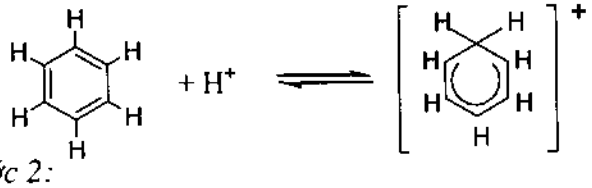
Bước 5: Tác dụng giữa ion cacbocation bậc 3 với bazơ Brönsted tạo thành các dẫn xuất của benzen:



(8)

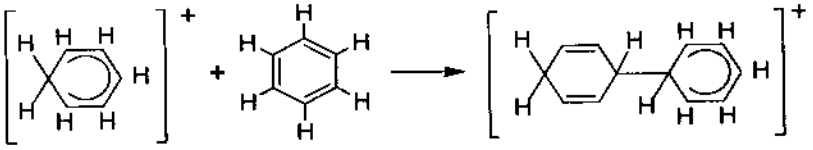
- Tạo thành hợp chất nhiều vòng từ benzen:

Bước 1: Proton hoá benzen:



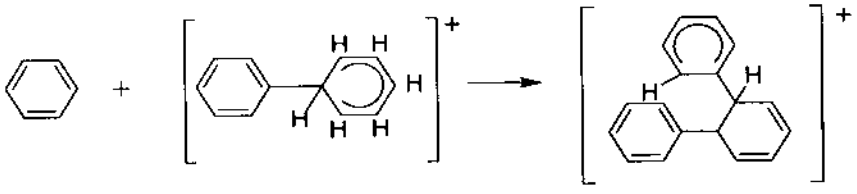
(9)

Bước 2:

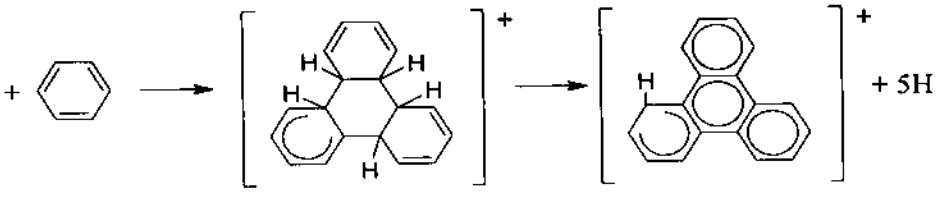


(10)

(11)

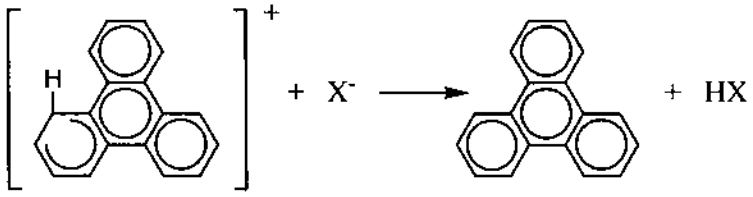


(12)



(13)

Bước 3: Kết thúc (phản ứng giữa cacbocation với bazơ Brönsted):



(14)

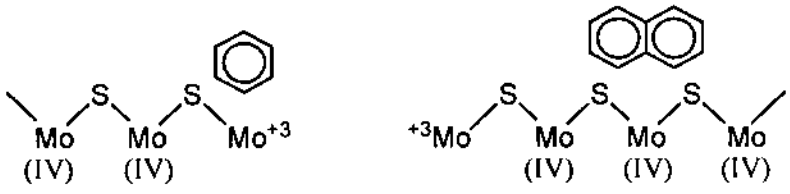
Các phản ứng *1-3* là sự polyme hoá các alken. Phản ứng *4-8* là quá trình vòng hoá từ alken. Phản ứng *9-14* là quá trình hình thành các hợp chất đa vòng, các hợp chất này sẽ ngưng tụ trên bề mặt xúc tác. Các hợp chất đa nhân này có sự ổn định cao vì có các cacbocation đa nhân (tạo thành trong các phản ứng từ *10-13*), chúng sẽ tiếp tục phát triển trên bề mặt đến khi bị cắt mạch.

- *Cơ chế 2*: Cơ chế tạo cốc và các loại cốc tạo thành do quá trình hydrodesunfua hoá của chất cặn lắng.

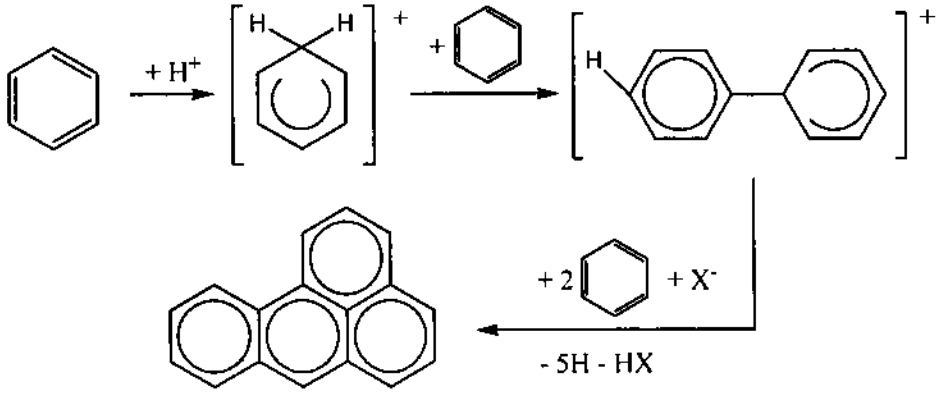
Có thể chia thành ba dạng ngưng tụ cốc:

Loại 1: Hấp phụ thuận nghịch các hydrocacbon thơm và quá trình polyme hoá các vòng thơm.

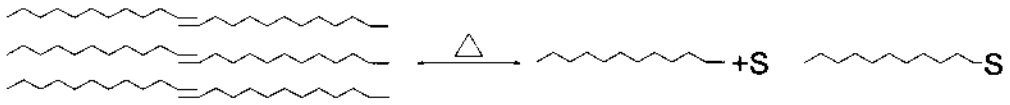
- Hấp phụ trên bề mặt trống hoặc sunfit:



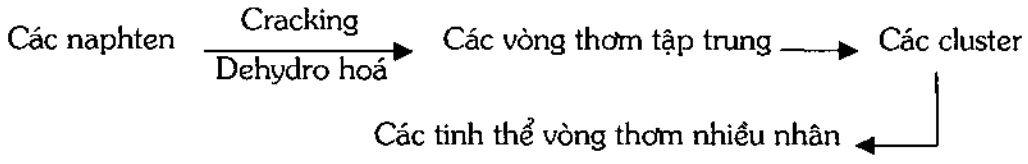
- Polyme hoá :



Loại 2: Cắt mạch bằng nhiệt của các dãy asphalten và hấp phụ trên trung tâm S bề mặt. Các asphanten sa lắng hấp phụ thuận nghịch:



Loại 3: Tạo thành các pha trung bình. Các hydrocacbon thơm tập hợp lại thành các bó và hình thành tinh thể. Pha tinh thể này được tạo thành khi phản ứng tiến hành ở nhiệt độ cao và thời gian dài. Sau đó cốc bị đóng rắn và hoạt tính xúc tác giảm đột ngột.



b. Biện pháp ngăn ngừa sự tạo thành, ngưng tụ cốc và cacbon

Các nguyên tắc cơ bản được tóm tắt trong bảng II.11.

Để giảm bớt quá trình tạo cốc và cacbon, chúng ta phải phân tích nguyên nhân, nguồn gốc tạo ra cốc và cacbon nhằm loại trừ hoặc làm giảm tốc độ tạo thành chúng. Phải đề ra được phương pháp giảm tốc độ tạo ra các tiền tố tạo cốc và cacbon, bằng cách sử dụng các nguyên tố có thể phá vỡ gốc tự do, hoặc bằng cách đưa vào các khí như H_2, H_2O, hoặc pha loãng khí phản ứng...

Sự lựa chọn chất mang có mao quản lớn để giảm thiểu hiện tượng lấp kín các mao quản do cốc và cacbon. Các chất mang phải có độ bền cơ học để khi kết tủa cốc không phá vỡ cấu trúc của nó.

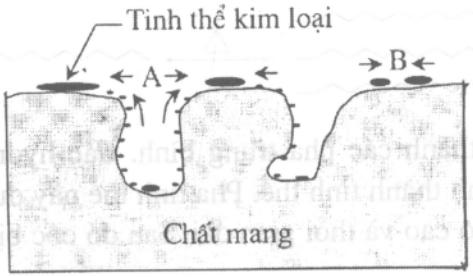
Sự ngưng tụ cacbon và cốc trên các xúc tác oxit hay các sunfua xảy ra chủ yếu trên các tâm axit, vì vậy phải có biện pháp giảm lượng tâm axit mạnh bằng cách cho thêm các phụ gia như MgO, K_2O hoặc V_3O_8...

3. Sự giảm hoạt tính xúc tác do hiện tượng thiêu kết

Khi nhiệt độ phản ứng cao có thể làm giảm hoạt tính xúc tác là do : bề mặt xúc tác kim loại giảm do các tinh thể xúc tác tập hợp lại thành tinh thể lớn, hoặc do bề mặt chất mang bị phá vỡ cấu trúc từ các mao quản.

Nhìn chung các quá trình thiêu kết xảy ra khi nhiệt độ trên 500°C và khi có mặt của hơi nước quá trình được đẩy mạnh hơn. Nhưng có một hiện tượng ngược

lại là khi nhiệt độ cao, các tinh thể lớn có thể phân tán lại thành tinh thể nhỏ. Hiện tượng này được thể hiện trên hình II.31.



Hình II.31. Hai hiện tượng điển hình về sự lớn lên của tinh thể kim loại do quá trình thiêu kết nhiệt bởi:
A) sự di chuyển của các nguyên tử kim loại;
B) sự di chuyển của các tinh thể lớn.

Ở nhiệt độ phản ứng không cao thì quá trình thiêu kết rất chậm, hoặc không xảy ra nếu chúng ta điều khiển nhiệt độ phản ứng thật nghiêm ngặt.

Bảng II.11. Các phương pháp ngăn ngừa sự giảm hoạt tính xúc tác

Các nguyên nhân làm giảm hoạt tính	Các hiện tượng giảm hoạt tính	Nguồn gốc	Các phương pháp phòng ngừa
Sự ngộ độc	Làm giảm bề mặt của xúc tác	Các tâm hoạt động bị bao phủ bởi hấp phụ chất độc mạnh	1. Làm sạch ống dẫn, làm sạch thiết bị phản ứng 2. Cho hấp phụ hết chất độc 3. Thực hiện phản ứng với điều kiện chất độc ít hấp phụ 4. Chọn chế độ lưu chuyển để giảm thiểu tác động đến hoạt tính
Làm bẩn bề mặt xúc tác do cacbon hay cốc	Làm giảm các tâm hoạt động bề mặt do tạo ra một màng cốc hoặc cacbon	Các phản ứng tạo gốc tự do trong pha khí	1. Ngăn ngừa các phản ứng tạo ra gốc tự do, tiến hành ở nhiệt độ thấp 2. Hạn chế bớt không gian tự do 3. Bổ sung thêm các khí (ví dụ như H_2, H_2O)

Bảng II.11 (tiếp)

		Phản ứng tạo gốc tự do bên thành thiết bị phản ứng	Sơn phủ thiết bị phản ứng với lớp vật liệu trơ
		- Tạo thành các gốc tự do và lớn lên trên bề mặt kim loại - Tạo thành các gốc tự do và lớn lên trên bề mặt oxit hay sunfua kim loại	1. Ngăn ngừa các chất hay tạo cốc (ví dụ như nguyên tử cacbon, các alken...) 2. Bổ sung thêm các khí (H_2, H_2O) 3. Dùng chất mang có bề mặt lớn, mao quản rộng
	Làm giảm độ linh động, mao quản bị bịt kín, phá vỡ cấu trúc	- Tạo ra một pha hơi cốc, cacbon bám vào thành mao quản - Tạo thành cốc lỏng hay rắn	
Do phân hủy nhiệt	Giảm diện tích kim loại hoạt động		1. Tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp 2. Sử dụng thiết bị đo nhiệt tốt 3. Ngăn ngừa tạo thành nước
	Giảm bề mặt chất mang		1. Tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp 2. Dùng chất mang ổn định 3. Ngăn ngừa tạo thành nước

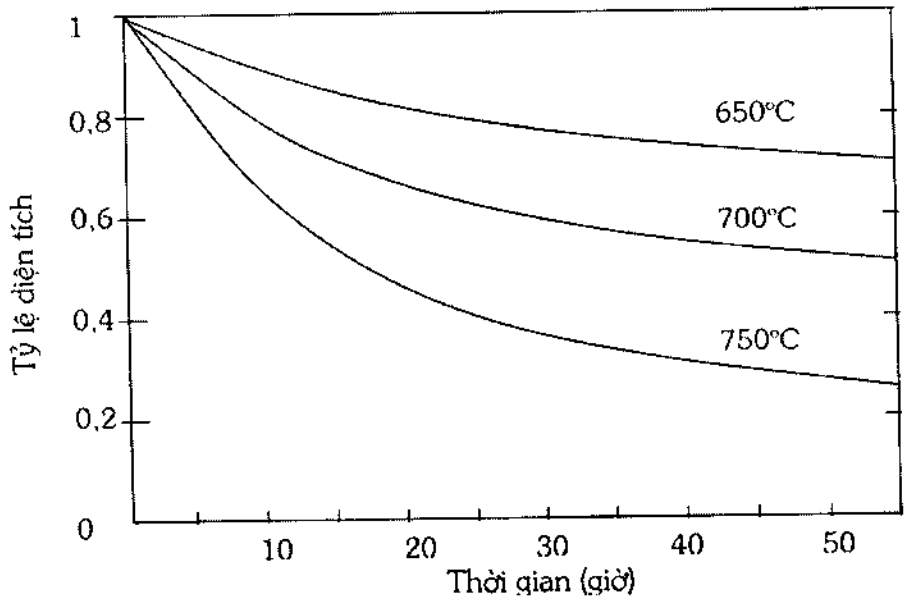
a. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự lớn lên và sự phân tán lại các hạt xúc tác

Các yếu tố ảnh hưởng đến sự lớn lên và phân tán lại các hạt xúc tác là: nhiệt độ, môi trường phản ứng, loại kim loại, các chất trợ xúc tác, các tạp chất, diện tích bề mặt chất mang, cấu tạo và độ xốp của chất mang...

- Ảnh hưởng của nhiệt độ:

Tốc độ thiêu kết tăng theo hàm số mũ. Nếu môi trường có oxi, tốc độ thiêu kết tăng, nhưng nếu trong môi trường hydro thì tốc độ thiêu kết sẽ chậm lại.

Trên hình II.32 chỉ ra ảnh hưởng của thời gian đến quá trình thiêu kết.



Hình II.32. Tỷ lệ giảm diện tích bề mặt (dựa trên cơ sở hấp phụ H_2) theo thời gian của quá trình thiêu kết do nhiệt độ của xúc tác 13,5% Ni/SiO_2 trong môi trường H_2 ở nhiệt độ 650, 700 và 750°C

Ở nhiệt độ 650°C, tốc độ giảm diện tích bề mặt (đo bằng hấp phụ hoá học H_2) của xúc tác Ni/SiO_2 trong môi trường H_2 là 30% trong vòng 50 giờ, còn ở nhiệt độ 750°C là 75%.

Sự ổn định nhiệt tùy thuộc vào kim loại. Ví dụ trong môi trường khử, độ ổn định tinh thể giảm theo nhiệt độ nóng chảy theo thứ tự:

$$Ru > Ir > Rh > Pt > Pd > Ni > Cu > Ag$$

Nhưng nếu kim loại được mang trên chất mang thì ảnh hưởng của chất mang lên sự thiêu kết cũng đáng kể. Ví dụ độ ổn định của xúc tác Pt/chất mang được sắp xếp như sau:

$$Pt/Al_2O_3 > Pt/SiO_2 > Pt/C^*$$

Trong môi trường oxi hoá, độ ổn định của vi tinh thể kim loại phụ thuộc vào độ hoá hơi của oxit kim loại và độ bền của sự tương tác oxit kim loại với chất mang. Độ ổn định của kim loại quý trong môi trường không khí giảm theo trình tự: Rh > Pt > Ir > Ru. Vì Ru trong không khí sẽ tạo thành hợp chất RuO_4 dễ bay hơi, điều này cho thấy Ru không ổn định trong môi trường oxi hoá.

Các chất trợ xúc tác và các tạp chất cũng ảnh hưởng đến tốc độ thiêu kết và phân bố lại.

Tốc độ thiêu kết được tính theo công thức SPLE (Simple Power Law Expression):

$$-\frac{d\left(\frac{D}{D_o}\right)}{dt} = k_s \cdot \left(\frac{D}{D_o}\right)^n$$

trong đó: k_s – hằng số tốc độ thiêu kết;

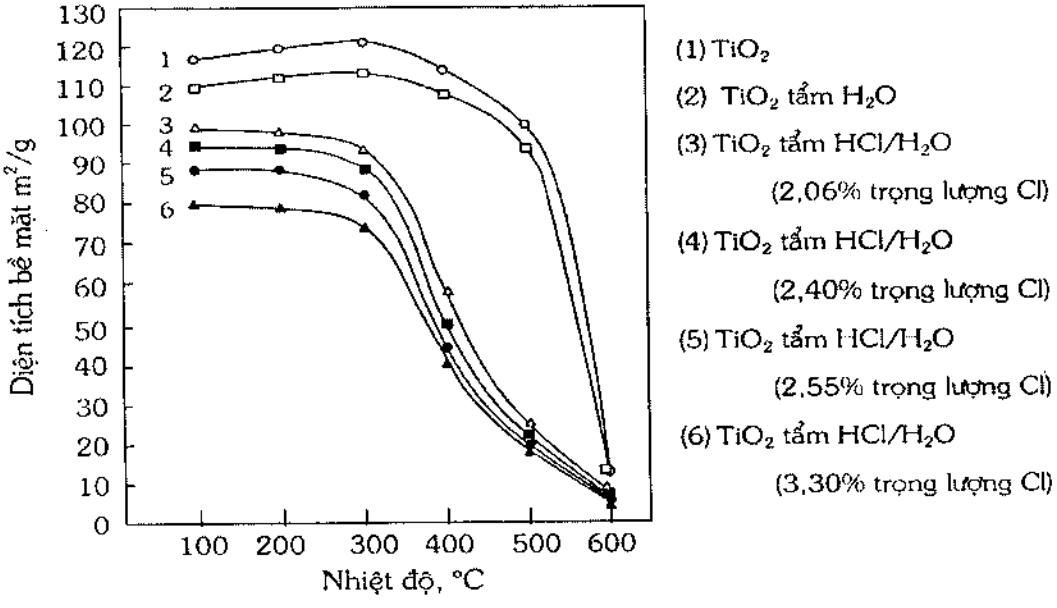
n – bậc thiêu kết đại diện cho hệ thống xúc tác, nó có thể có các giá trị từ 3 đến 15.

- Ảnh hưởng của chất mang:

Trong môi trường oxi hoá thì γ-Al_2O_3 và SiO_2 là chất mang ổn định nhất. Trái lại trong môi trường khử thì than hoạt tính (C*) là ổn định nhất.

Các phụ gia và độ tinh khiết của kim loại ảnh hưởng tới tính chất bền nhiệt của chất mang. Các kim loại kiềm thúc đẩy sự thiêu kết chất mang, trong khi đó Ca, Ba, Ni và các oxit lantan tạo ra các pha spinel làm cho γ-Al_2O_3 ổn định nhiệt hơn.

Hơi nước thúc đẩy sự thiêu kết chất mang vì nó tạo ra các nhóm OH bề mặt, làm bề mặt linh động và bị bốc hơi tại nhiệt độ cao. Phân tử Cl_2 cũng thúc đẩy quá trình thiêu kết. Sự thiêu kết chất mang TiO_2 được diễn tả trên hình II.33.



Hình II.33. Bề mặt riêng BET của TiO_2 giảm do nhiệt độ và sự có mặt của Cl

Khi đưa xúc tác kim loại lên chất mang, sự phân tán của kim loại trên chất mang cũng thúc đẩy tốc độ thiêu kết của chất mang, ví dụ như niken phân tán đều trên Al_2O_3 thúc đẩy quá trình giảm bề mặt của Al_2O_3.

b. Biện pháp ngăn ngừa quá trình thiêu kết do nhiệt độ

Các quá trình thiêu kết làm cho hoạt tính xúc tác giảm là quá trình không thuận nghịch, hoặc rất khó phục hồi được hoạt tính xúc tác.

Để giảm quá trình thiêu kết, điểm quan trọng đầu tiên là phải lựa chọn các điều kiện tối ưu như nhiệt độ, môi trường phản ứng... Điều kiện nhiệt độ cần khống chế nghiêm ngặt để tránh xảy ra hiện tượng quá nhiệt sinh ra sự thiêu kết cục bộ.

Hơi nước có thể thúc đẩy quá trình kết tinh và biến đổi cấu trúc của chất mang xúc tác oxit, nhất là phản ứng ở nhiệt độ cao. Vì vậy cần phải giảm thiểu lượng hơi nước trong quá trình phản ứng.

Một biện pháp khác để ngăn ngừa quá trình thiêu kết là bổ sung vào xúc tác các chất phụ trợ có tính ổn định cao. Ví dụ như xúc tác oxit kẽm (ZnO) hoạt động khi ở dạng vô định hình, nhưng ở nhiệt độ cao sẽ bị kết tinh. Vì vậy ta cho thêm oxit crom (Cr_2O_3) vào với tỷ lệ $ZnO/Cr_2O_3 = 2/1$, thì tại nhiệt độ $\leq 600^oC$ xúc tác vẫn giữ được dạng vô định hình.

Bổ sung niken vào xúc tác kim loại quý như Rh hoặc Ru để ổn định xúc tác khi nhiệt độ tăng cao. Bổ sung các kim loại Ba, Zn, Si và Mn sẽ cải thiện được sự ổn định nhiệt của γ-Al_2O_3.

4. Sự giảm hoạt tính xúc tác do tạo thành các hợp chất bay hơi

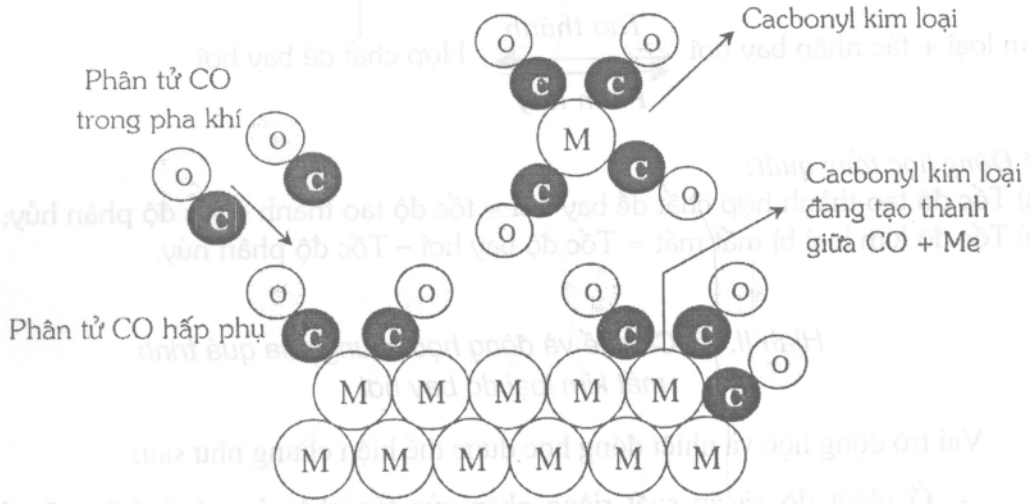
Sự bay hơi trực tiếp từ kim loại nhìn chung không phải nhân tố chính làm mất mát kim loại, vì thường phải trên 1000^oC các kim loại mới bay hơi đáng kể (trừ Hg). Nhưng trong môi trường phản ứng (ví dụ trong môi trường CO, O_2, H_2S, halogen), tại nhiệt độ phản ứng, kim loại có thể tạo thành các hợp chất dễ bay hơi như hợp chất cacbonyl kim loại, các oxit kim loại, các sunfit kim loại và các halogenua kim loại... (bảng II.12).

Bảng II.12. Các hợp chất dễ bay hơi hình thành trên bề mặt xúc tác

Khí	Loại hợp chất hình thành	Ví dụ
CO, NO	Cacbonyl hay nitronyl	$Ni(CO)_3$, $Fe(CO)_3$ (0-300°C)
O_2	Oxit	RuO_3 (25°C), PbO (> 850°C)
H_2S	Sunfit	MoS (> 350°C)
Halogen	Halogenua	$PdBr_2$, $PtCl_4$, PtF_6

Ví dụ: khi nghiên cứu xúc tác Pt-Ru trong hộp xúc tác cho quá trình khử khí thải ôtô trong 100 giờ, ta thấy Ru mất mát khá nhiều là do Ru tạo ra hợp chất RuO_3 dễ bay hơi trong phản ứng oxi hoá NO thành NO_x.

Trong phản ứng metan hoá, nếu ta dùng áp suất riêng phần của CO quá cao (P > 20 kPa) ở nhiệt độ 425°C xúc tác niken sẽ bị mất mát do tạo thành $Ni(CO)_4$ (hình II.34).



Hình II.34. Quá trình tạo thành hợp chất bay hơi từ niken tinh thể trong môi trường có CO.

Để giảm sự bay hơi kim loại do tạo thành cacbonyl cần có biện pháp sau:

1) Tăng nhiệt độ phản ứng và giảm áp suất riêng phần CO;

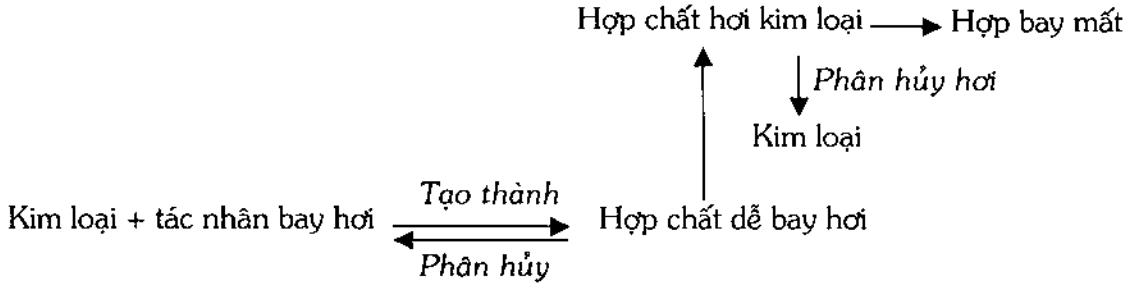
2) Thay đổi thành phần xúc tác như tạo với kim loại khác thành hợp kim (ví dụ Ni-Cu) hoặc cho kim loại kiềm vào để ngăn cản sự di chuyển các hợp chất cacbonyl.

Qamar và Goodwin (1983) nghiên cứu ảnh hưởng môi trường phản ứng, chất mang và kích thước hạt kim loại đến sự mất mát kim loại Ru do sự hình thành cacbonyl. Các tác giả đã nhận thấy rằng sự mất mát Ru trong quá trình hydro hoá CO (với điều kiện phản ứng: tỷ lệ $H_2/CO = 1,2$, nhiệt độ 200 - 250°C, áp suất khí quyển) phụ thuộc vào chất mang. Xúc tác Ru/NaX và Ru/Al_2O_3 có thời gian làm việc dài hơn xúc tác Ru/TiO_2. Nếu vi tinh thể kim loại lớn hơn 3 nm, xúc tác sẽ mất mát ít hơn vi tinh thể 1,3 nm. Còn trong phản ứng Fischer-Tropsch, xúc tác niken vi tinh thể lớn sẽ mất mát nhiều hơn.

Trong phản ứng oxi hoá NH_3 trên lưới xúc tác Pt-Rh trong công nghiệp sản xuất NO ở 900°C, sự hình thành các oxit dễ bay hơi là khá lớn.

Cơ chế hình thành hợp chất dễ bay hơi được trình bày trên hình II.35.

** Cơ chế tổng quát:*



** Động học tổng quát:*

a) Tốc độ tạo thành hợp chất dễ bay hơi = tốc độ tạo thành – tốc độ phân hủy;

b) Tốc độ kim loại bị mất mát = Tốc độ bay hơi – Tốc độ phân hủy.

Hình II.35. Cơ chế và động học chung của quá trình mất kim loại do bay hơi

Vai trò động học và nhiệt động học được thể hiện chung như sau:

- Ở nhiệt độ và áp suất riêng phần của tác nhân bay hơi thấp, tốc độ chung của quá trình bị hạn chế bởi tốc độ hình thành hợp chất dễ bay hơi.
- Ở nhiệt độ và áp suất riêng phần của tác nhân bay hơi trung bình, tốc độ hình thành hợp chất dễ bay hơi vượt qua tốc độ phân hủy dẫn đến sự mất mát kim loại khá cao.
- Ở nhiệt độ và áp suất riêng phần của tác nhân bay hơi cao, tốc độ hình thành hợp chất dễ bay hơi bằng tốc độ phân hủy, cân bằng được thiết lập. Tuy nhiên hợp chất dễ bay hơi không ổn định nên cũng rất dễ bị phân hủy.

Tốc độ mất mát kim loại do tạo thành các hợp chất dễ bay hơi ngoài phụ thuộc vào nhiệt độ và thành phần pha khí, còn phụ thuộc vào tính chất xúc tác (kích cỡ vi tinh thể kim loại) và chất mang cũng đóng vai trò quan trọng.

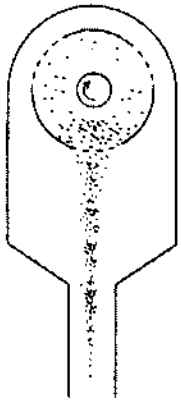
5. *Sự giảm hoạt tính do xúc tác bị mài mòn (hiện tượng mất mát cơ học)*

Sự mất mát vật liệu xúc tác do bị mài mòn trong các thiết bị xúc tác chuyển động hoặc xúc tác làm việc ở chế độ tầng sôi là khá lớn. Trong thiết bị xúc tác tầng cố định, xúc tác cũng bị hao mòn khi thực hiện quá trình tái sinh xúc tác.

Đặc biệt trong hộp xúc tác bảo vệ môi trường của động cơ ôtô, xe máy, việc mất xúc tác mang trên Al_2O_3 được phủ trên chất nền MgO là rất nhiều. Sau thời gian làm việc có thể bị bong hoàn toàn lớp Al_2O_3 chứa xúc tác.

Các hạt xúc tác bị mài mòn có thể bị vo tròn hoặc làm nhẵn, ta có thể dùng kính hiển vi để quan sát.

Thiết bị đo độ mài mòn được trình bày trên hình II.36. Cho 100 g xúc tác vào một bình hình ống quay với tốc độ 20 vòng/phút. Phần hạt mài mòn qua máng rây (20 mesh) trong 1 giờ và được tập trung lại. Ta tính khối lượng nhỏ hơn 1% trọng lượng mẫu xúc tác là có thể đạt yêu cầu.



Hình II.36. Thiết bị đo sự giảm trọng lượng của hạt do mài mòn.

4. Thời gian làm việc hay thời gian sống của xúc tác

Mỗi xúc tác dùng cho quá trình phản ứng nào đấy đều phải trải qua ba giai đoạn làm việc: 1) thời gian hoạt hóa hay là thời gian cảm ứng, 2) thời gian làm việc hay thời gian sống của xúc tác và 3) sự già hoá xúc tác. Tùy loại xúc tác, thời gian sống có thể khác hau nhiều như được chỉ ra trong bảng II.13.

Hầu hết các chất xúc tác phải qua thời gian hoạt hoá hay gọi là thời kỳ cảm ứng. Trong thời gian này, hoạt tính tăng dần và đạt cực đại, sau đó hoạt tính giảm đến mức không đổi là lúc xúc tác bắt đầu làm việc ổn định. Thời gian xúc tác làm việc ổn định là thời gian sống của xúc tác.

Cũng có nhiều chất xúc tác lý tưởng làm việc không hạn chế thời gian. Nhưng do nhiều nguyên nhân (bị ngộ độc, bị già, bị thiêu kết...) nên thời gian làm việc có giới hạn. Ví dụ như MnO_2 được dùng làm xúc tác cho quá trình phân hủy $KClO_3$, sau phản ứng xúc tác này sẽ chuyển thành dạng bụi.

Bảng II.13. Thời gian sống của một số loại xúc tác ở các phản ứng khác nhau

Phản ứng	Điều kiện phản ứng	Xúc tác	Thời gian sống (năm)	Những tác động đến thời gian sống của xúc tác	Các yếu tố bị tác động
Tổng hợp NH_3: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	450-470°C 200-300 at	Fe với chất phụ trợ K_2O và chất ổn định Al_2O_3	10-15		Hoạt tính
Metan hoá (sản xuất NH_3 hay H_2) $CO/CO_2 + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	250-350°C 30 at	Ni/chất mang	5-10	Chất độc như S, As, K_2CO_3	Hoạt tính, các mao quản bị bịt kín
Tổng hợp metanol $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	200-300°C 50-100 at		5-10		
Phản ứng Shift ở nhiệt độ cao $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	350-500°C 20-30 at	Fe_3O_4/Cr_2O_3	1-4		Hoạt tính
Reforming hơi nước khí thiên nhiên $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	500-800°C 30 at	Ni/α-Al_2O_3	1-3	Chất độc chứa S, cốc...	Hoạt tính
Oxi hoá không hoàn toàn etylen: $2C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2C_2H_4O$	200-270°C 10-20 at	Zn/α-Al_2O_3 với kim loại kiềm làm chất phụ trợ	1-3	Chất độc Cl và S	Hoạt tính, độ chọn lọc
Oxi hoá butan thành anhydric maleic $C_4H_{10}+7/2O_2 \rightarrow C_4H_2O_3 + H_2O$	400-520°C 1-3 at	VPO	1-2		Hoạt tính, độ chọn lọc
Reforming xúc tác	460-525°C 8-50 at	Pt/Al_2O_3	0,01-0,5		Hoạt tính, trạng thái
Cracking xúc tác	500-560°C 2-3 at (tầng sôi)	Zeolit tổng hợp	2.10^{-6}	Cốc hay cacbon	Hoạt tính, chế độ chuyển khối

Thời gian sống của xúc tác có ảnh hưởng khá lớn đến giá thành sản phẩm và quá trình thao tác kỹ thuật đối với một phân xưởng, đặc biệt là những xúc tác độc hại. Ví dụ như xúc tác $HgCl_2$/than hoạt tính, trong quá trình làm việc xúc tác sẽ bị

già hoá sau 12 tháng và tạo thành Hg^0 ($HgCl_2 \rightarrow HgCl \rightarrow Hg^0$). Đó là loại dễ bay hơi khá độc khi thay xúc tác.

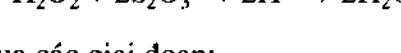
5. Tính chất chọn lọc xúc tác

Fischer cho rằng *"chất xúc tác đối với phản ứng xúc tác như chìa khoá đối với ổ khoá"*.

Chất xúc tác sẽ thúc đẩy một hướng phản ứng nhất định, đó là xúc tác lý tưởng. Còn xúc tác thực khi cho vào phản ứng nó thúc đẩy nhiều hướng phản ứng (xúc tác có tính chọn lọc kém).

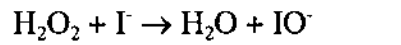
Đối với xúc tác thúc đẩy quá trình chính có ý nghĩa thiết thực trong công nghiệp sẽ cho những sản phẩm mong muốn.

Ví dụ: khi oxi hoá thiosunfat bằng hydro peroxit với xúc tác là ion iot thì sản phẩm thu được là tetrathionat:

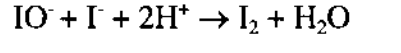


$$H_2O_2 + 2S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + S_4O_6^{2-}$$

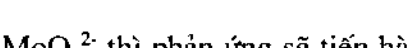
Phản ứng tiến hành qua các giai đoạn:



$$H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^-$$



$$IO^- + I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + H_2O$$

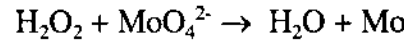


$$I_2 + 2S_2O_3 \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

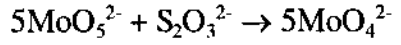
Nếu chất oxi hoá là MoO_4^{2-} thì phản ứng sẽ tiến hành theo hướng tạo thành sunfat:

$$4H_2O_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+ + 3H_2O$$

Cơ chế phản ứng:



$$H_2O_2 + MoO_4^{2-} \rightarrow H_2O + MoO_5^-$$



$$5MoO_5^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightarrow 5MoO_4^{2-} + 2SO_4^{2-}$$

Cũng có nhiều trường hợp từ một chất, trên các chất xúc tác khác nhau có thể cho ta nhiều sản phẩm khác nhau, nhưng mỗi xúc tác chỉ cho ta một sản phẩm chính. Ví dụ: từ rượu etylic ta có thể nhận được nhiều sản phẩm khác nhau phụ thuộc vào các chất xúc tác (bảng II.14).

Bảng II.14. Các sản phẩm khác nhau thu được từ rượu etylic trên các xúc tác khác nhau.

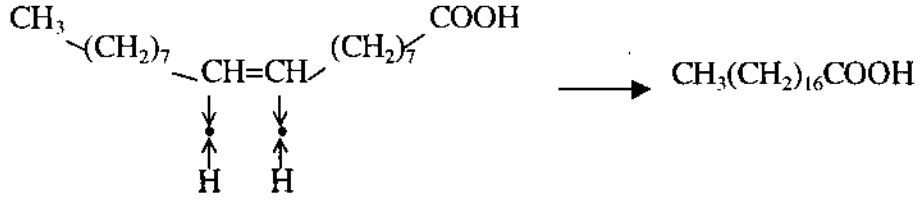
Sản phẩm	Xúc tác và điều kiện phản ứng
$CH_3CHO + H_2$	Cu ở 200-250°C
$C_2H_4 + H_2O$	γ-Al_2O_3 hoặc Th_2O_3 ở 350-360°C, hoặc H_2SO_4 ở 170-200°C
$C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$	γ-Al_2O_3 hoặc Th_2O_3 ở 250°C , hoặc H_2SO_4 ở 140°C
$CH_3COOC_2H_5 + 2H_2$	Cu ở 180-200°C
$CH_2=CH-CH=CH_2+H_2+H_2O$	$ZnO-Cr_2O_3$ ở 400-450°C
$C_4H_9OH + H_2O$	Na kim loại hoặc các kim loại kiềm khác

Vì vậy dựa vào mục đích thu sản phẩm mà ta chọn loại xúc tác cho thích hợp.

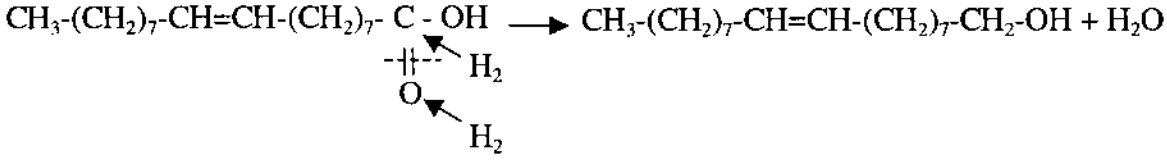
Để tìm loại xúc tác có tính chọn lọc cao theo Roginski cần phải xác định được cơ chế phản ứng. Còn Balandin cho rằng tính chọn lọc xúc tác phụ thuộc vào sự tương ứng hình học giữa các nguyên tử chất phản ứng với tâm hoạt động mà chúng bị hấp phụ.

Ví dụ như phản ứng hydro hoá axit oleic (CH_3-$(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH). Trong phân tử axit không no có hai loại liên kết đôi là -C=C- và -C=O. Vì vậy khi hydro hoá nếu ta dùng các loại xúc tác khác nhau, nó có thể hydro hoá liên kết –C=C- hoặc liên kết –C=O.

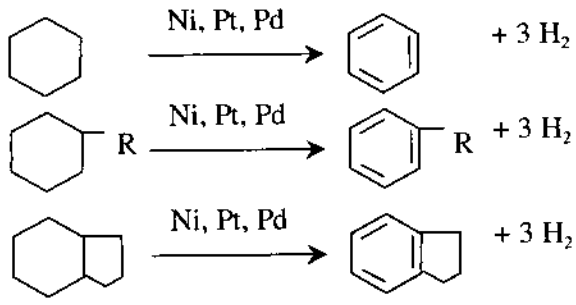
Nếu dùng xúc tác niken thì phản ứng hydro hoá sẽ xảy ra ở liên kết –C=C-, ta có cơ chế phản ứng:



Nếu dùng xúc tác $CuCrO_4$ thì phản ứng hydro hoá sẽ xảy ra ở nhóm –C=O, ta thu được rượu bậc cao và nước:



Phản ứng dehydro hoá vòng 6 cạnh chỉ thực hiện được trên xúc tác Pt, Pd, Ni:



Từ các phản ứng dehydro hoá vòng 6 cạnh ta thấy: 1) chỉ có vòng 6 cạnh bị dehydro hoá, còn nhánh R và vòng 5 cạnh không bị tác động, 2) nếu xét về độ hoạt động thì ta có thể sắp xếp: $A_{Ni} > A_{Pd} > A_{Pt}$, vì khoảng cách niken thích hợp hơn cả (bảng II.15).

Bảng II.15. Khoảng cách giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể và năng lượng hoạt hoá

Chất xúc tác	Khoảng cách giữa các nguyên tử xúc tác (Å)	Năng lượng hoạt hoá của phản ứng dehydro hoá vòng 6 cạnh (cal/mol)
Pt	2,77	18.000
Pd	2,74	15.300
Ni	2,48	9.700

Độ chọn lọc của phản ứng được tính theo công thức:

$$C\% = \frac{\textit{Lượng sản phẩm chính}}{\textit{Tổng lượng sản phẩm}}.100\%$$

Độ chọn lọc riêng là độ chọn lọc cho 1 gam xúc tác:

$$C_r\% = C\%.\frac{1}{g}$$

Độ chọn lọc cũng quan trọng như hoạt tính trong hầu hết các phản ứng xúc tác. Ví dụ quá trình oxi hoá metanol ta có các phản ứng xảy ra:

$$CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow HCHO + H_2O \quad (1)$$

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2 \quad (2)$$

$$CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (3)$$

Phản ứng (3) thể hiện quá trình oxi hoá hoàn toàn CH_3OH tạo thành CO_2 và H_2O.

Ở 500°C, không xúc tác, sản phẩm phản ứng thu được chủ yếu là CO_2 và H_2O, ngoài ra còn có một lượng nhỏ CO và vết formaldehit.

Nếu có mặt xúc tác Ag thì sự tạo thành formaldehit tăng từ 0,1% lên 95%. Để đạt được yêu cầu thì tốc độ phản ứng (1) và (2) phải tăng lên 2.10^4 lần so với tốc độ phản ứng (3). Để tăng tốc độ phản ứng *1* và *2* thì thềm năng lượng của hai phản ứng đó phải giảm khoảng 60 kJ/mol.

Một xúc tác được lựa chọn khi xúc tác đó thúc đẩy phản ứng mong muốn và hạn chế tốc độ phản ứng không mong muốn.

Nếu ta dùng đại lượng thềm năng lượng, thì thềm năng lượng tạo ra sản phẩm chính phải thấp nhất để giảm nhiệt độ quá trình, vì nhiệt độ càng cao, phản ứng phụ càng dễ xảy ra và lượng sản phẩm phụ tạo ra càng lớn.

Trong quá trình tổng hợp metanol ta có hai phản ứng:

$$CO/CO_2 + H_2 \rightarrow CH_3OH \quad (4)$$

$$CO/CO_2 + H_2 \rightarrow \text{các sản phẩm phụ} \quad (5)$$

(như CH_4, $HCOOCH_3$, C_2H_5OH...)

Trước đây ta dùng xúc tác ZnO/Cr_2O_3 nhưng cho ta nhiều sản phẩm phụ. Hiện nay xúc tác được thay thế bằng $Cu/ZnO/Al_2O_3$ có độ hoạt tính cao hơn và độ chọn lọc cho phản ứng (4) cao hơn. Mặt khác, khi xúc tác có độ hoạt tính cao cho phép tiến hành ở điều kiện mềm, nên độ chọn lọc cũng được tăng lên.

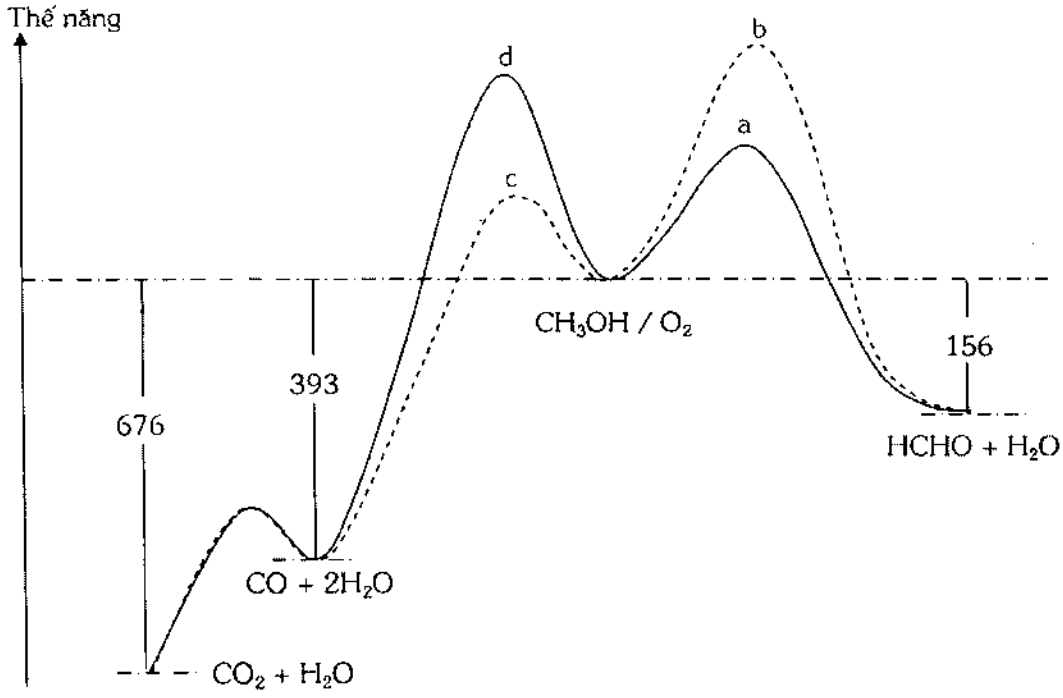
Quan hệ giữa độ hoạt tính và độ chọn lọc rất phức tạp. Ta chỉ xét một phản ứng nhất định. Ví dụ như phản ứng oxi hóa NH_3, giữa độ chọn lọc và độ hoạt tính có tính chất tuyến tính, có nghĩa rằng khi độ hoạt tính cao thì độ chọn lọc cũng cao. Trái lại trong phản ứng tổng hợp metanol, cũng như các phản ứng oxi hoá các hợp chất hữu cơ, độ hoạt tính và độ chọn lọc thường ngược chiều nhau. Khi xúc tác có độ hoạt tính cao thì độ chọn lọc thấp hoặc ngược lại.

Ví dụ trong quá trình oxi hoá metanol tạo thành formaldehit thường có những phản ứng oxi hoá tiếp formaldehit thành CO, CO_2, H_2O:

$$CH_3OH + O_2 \rightarrow HCHO + H_2O \quad (6)$$

$$HCHO + O_2 \rightarrow CO/CO_2 + H_2O \quad (7)$$

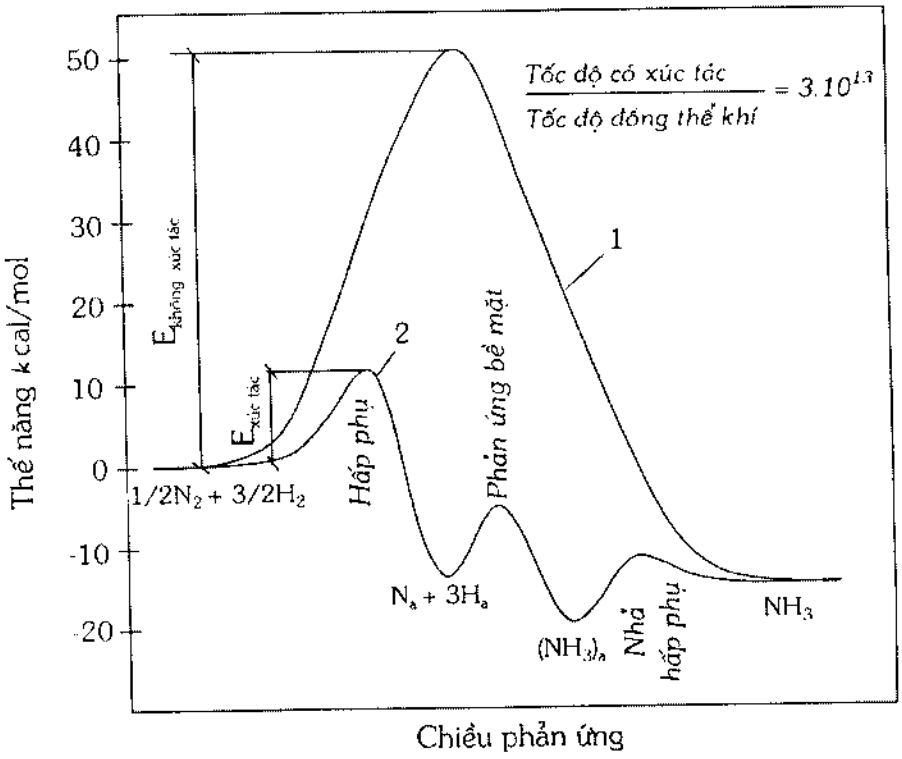
Do vậy để tăng độ chọn lọc xúc tác, cần làm cho phản ứng (6) xảy ra nhanh hơn phản ứng (7) (hình II.37).



Hình II.37. Sơ đồ thể hiện sự khác nhau về thềm năng lượng có sự chọn lọc và không chọn lọc trong phản ứng oxi hoá metanol.

Ví dụ nếu chọn xúc tác Ag với thềm năng lượng (a) sẽ cho phản ứng tạo thành formaldehit, còn xúc tác Pt có thềm năng lượng thấp cho cả phản ứng (6) và (7), do vậy độ chọn lọc thấp. Xúc tác hỗn hợp oxit Fe-Mo cho ta độ chọn lọc tạo thành formaldehit tốt nhất.

Đối với phản ứng tổng hợp NH_3 từ N_2 và H_2, độ chọn lọc và tốc độ phản ứng trên xúc tác Fe lớn hơn nhiều khi tiến hành phản ứng không có xúc tác. Điều này là do thềm năng lượng của phản ứng khi có xúc tác giảm. Đối với phản ứng không xúc tác chỉ có một phân tử N_2 trong pha khí đủ năng lượng để phân ly, trong khi đó khi có xúc tác 10^6 phân tử N_2 được phân ly trên bề mặt xúc tác sắt. Đường biểu diễn năng lượng của các bước phản ứng trong phản ứng tổng hợp NH_3 từ N_2 và H_2 trong pha khí trên xúc tác sắt được trình bày ở hình II.38.



Hình II.38. Đường biểu diễn năng lượng của phản ứng tổng hợp NH_3 từ N_2+H_2
1 – không có xúc tác ; 2 – có xúc tác.

II.4.2. Chất mang

Như chúng ta đã biết, pha hoạt động chỉ nằm ở bề mặt ngoài xúc tác, còn phía trong làm nhiệm vụ chất mang. Vì vậy xúc tác dùng trong công nghiệp hiện nay thường được mang trên chất mang.

II.4.2.1. Các tính chất của chất mang xúc tác

- Chất mang phải có bề mặt riêng lớn để phân tán pha hoạt động;
- Chất mang không bị co ngót khi thực hiện quá trình phản ứng, tức là có độ bền nhiệt cao;
- Chất mang phải có độ bền cơ học cao, nhất là đối với những quá trình cần thực hiện xúc tác ở chế độ chuyển động như quá trình reforming xúc tác, hoặc xúc tác làm việc ở chế độ tầng sôi như trong quá trình cracking xúc tác;
- Chất mang dễ dàng khuếch tán nhiệt, tránh được hiện tượng nung nóng cục bộ khi tiến hành phản ứng;

- Chất mang ảnh hưởng đến độ phân cực của xúc tác. Chất mang có đường kính nguyên tử càng bé, điện tích ion càng lớn càng dễ làm biến dạng nguyên tử xúc tác. Trái lại nguyên tử xúc tác có đường kính ion càng lớn và điện tích ion bé thì dễ bị biến dạng;
- Chất mang cũng có thể làm thay đổi hướng phản ứng. Ví dụ phản ứng của etanol trên xúc tác Cu có hai hướng phản ứng. Nếu Cu được mang trên than hoạt tính thì sản phẩm là etylen và nước, nhưng nếu không mang trên chất mang thì ta có sản phẩm là axetaldehit và hydro:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Cu} CH_3CHO + H_2$$

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Cu/C^*} C_2H_4 + H_2O$$

- Chất mang có thể đóng vai trò như một xúc tác. Ví dụ xúc tác Pt được mang trên chất mang γ-Al_2O_3 (Pt/γ-Al_2O_3) trong phản ứng reforming xúc tác. Trong hệ xúc tác này, Pt đảm nhiệm chức kim loại xúc tác cho phản ứng hydro hoá, dehydro hoá, còn γ-Al_2O_3 đảm nhiệm chức năng axit xúc tác cho phản ứng đóng vòng, tạo ra cacbocation.

II.4.2.2. Sự hấp phụ dung dịch xúc tác lên chất mang xốp

Khi thấm ướt một dung dịch xúc tác lên chất mang sẽ có hai vấn đề cần quan tâm: 1) hàm lượng kim loại hoạt động hấp phụ lên chất mang và 2) sự phân bố nồng độ chất xúc tác bên trong mao quản.

Nồng độ xúc tác bên trong mao quản phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

- Định hướng hình học của các phân tử xúc tác ;
- Dung lượng hấp phụ của chất mang, dung lượng này chịu ảnh hưởng bởi tính axit-bazơ bề mặt của chất mang;
- Mật độ các tâm trên bề mặt chất mang có khả năng liên kết với cation kim loại hoạt động một cách không thuận nghịch;
- Nhiệt độ của dung dịch muối xúc tác ;
- Nồng độ của muối kim loại hoạt động.

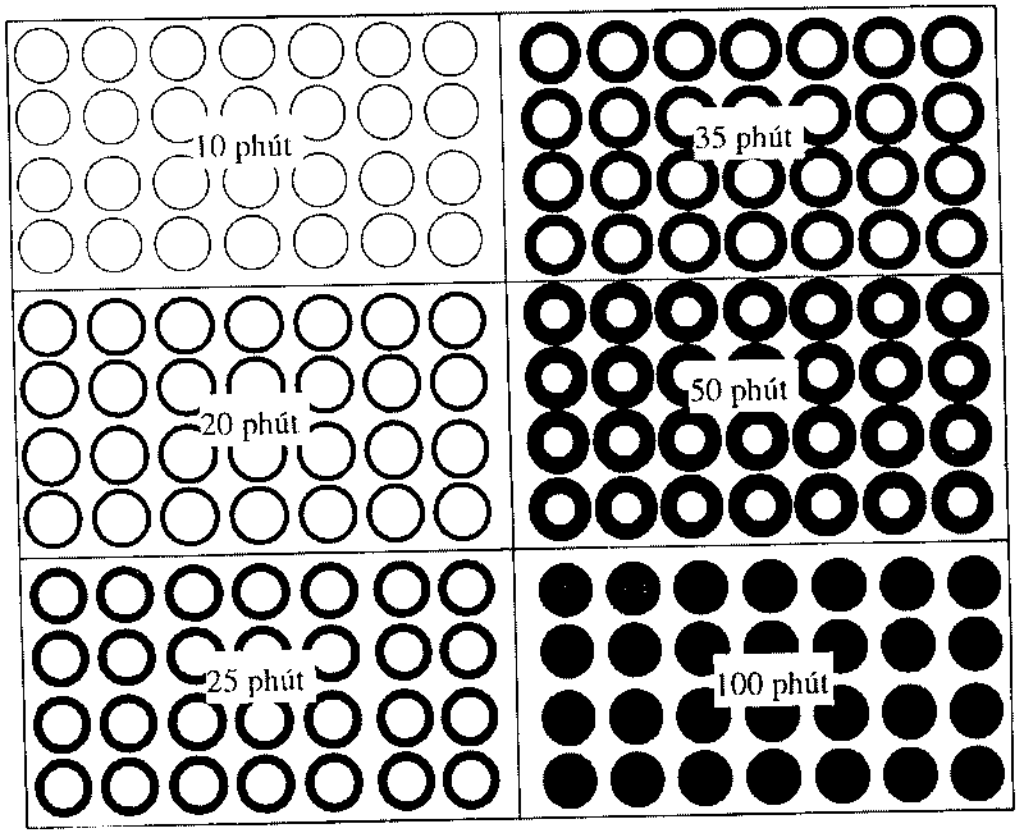
Quá trình hấp phụ xảy ra theo hai bước: 1) Khuếch tán các ion kim loại (chứa trong xúc tác) từ dung dịch đến bề mặt rắn; 2) Định vị các ion kim loại trên bề mặt xúc tác.

Khi giai đoạn hấp phụ kết thúc, các chất mang chứa hai dạng ion kim loại: các ion định vị bất thuận nghịch do hấp phụ trên bề mặt chất mang và các ion trong phần dung dịch làm đầy các mao quản chất mang.

Khi nồng độ của dung dịch cao, các ion kim loại trong phần dung dịch làm đầy mao quản sẽ dễ bị kết tủa. Trong quá trình sấy khô cũng có thể xảy ra quá trình phân bố lại các ion kim loại đã định vị trước.

Sự phân bố của dung dịch chứa ion kim loại trong các mao quản: nếu gọi R_o là đường kính mao quản ban đầu, R là khoảng cách từ tâm mao quản đến bất kỳ vị trí nào trong mao quản. Biểu diễn hàm lượng kim loại trong dung dịch của mao quản tại thời điểm bất kỳ theo R/R_o ta nhận thấy: 1) Khi $R/R_o << 1$ thì càng gần tâm mao quản nồng độ kim loại trong dung dịch càng loãng và càng gần như nhau; 2) Khi $R/R_o < 1$ thì càng xa tâm, nồng độ của kim loại trong dung dịch càng đậm đặc.

Như vậy có một lớp nồng độ đậm đặc bao quanh chu vi mao quản, càng vào trong nồng độ kim loại càng loãng và chênh lệch nồng độ giảm xuống. Khi thời gian hấp phụ càng tăng, sự chênh lệch nồng độ giảm, nồng độ tại mọi điểm bên trong mao quản dần dần tiến tới trạng thái cân bằng và xem như đồng nhất. Các nồng độ của chất xúc tác trên bề mặt mao quản được minh họa trên hình II.39.

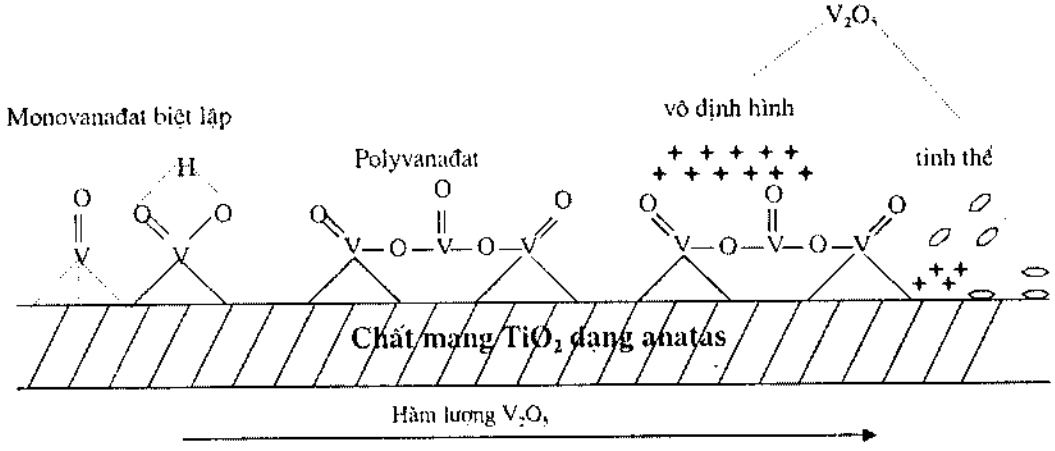


Hình II.39. Hình ảnh minh họa mặt cắt mao quản được phân bố xúc tác sau thời gian 10 – 100 phút, dung dịch hấp phụ là $CuCl_2$ 0,5M trong nước, chất mang γ-Al_2O_3

II.4.2.3. Sự tương tác giữa ion kim loại hoạt động và chất mang

Boehm (1983) nhận thấy rằng, những hạt kim loại Pt, Rh khi mang trên TiO_2, CeO_2, Al_2O_3... sau khi khử ở 500°C thì mất khả năng hấp phụ khí CO, H_2... Sở dĩ như vậy là do có sự tương tác giữa kim loại hoạt động Pt và chất mang TiO_2 (Pt/TiO_2) do hiệu ứng điện tử: sự dịch chuyển điện tích từ chất mang TiO_2 sang các tinh thể Pt làm cho cấu hình của Pt trở thành tương tự Au.

Nhưng Stiler qua nghiên cứu hệ xúc tác $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ thấy giữa xúc tác và chất mang không có sự dịch chuyển điện tử nào, mà khi mang xúc tác lên chất mang nếu tạo thành đơn lớp thì có sự tương tác giữa chất mang với kim loại, lúc đó tính chất của xúc tác khác hẳn với tính chất của MoO_3 và $\gamma\text{-}Al_2O_3$. Đối với dạng xúc tác V_2O_5/TiO_2 (dạng anatas), kết quả nghiên cứu bằng phổ FTIR, XRD... cho thấy các dạng khác nhau của nhóm $(VO_x)_n$ trên bề mặt chất mang TiO_2 gồm: monovanađat biệt lập VO_x dạng oxo hay dạng hydroxo, các polyvanađat $(VO_x)_n$ và V_2O_5 ở dạng vô định hình và tinh thể. Sự xuất hiện của các dạng phụ thuộc vào hàm lượng V_2O_5 trên bề mặt được trình bày ở hình II.40.



Hình II.40. Sự hình thành các dạng $[VO_x]_n$ trên chất mang TiO_2 (dạng anatas)

Khi hàm lượng V_2O_5 thấp (tương ứng với 10% giá trị đơn lớp bề mặt tính theo lý thuyết) thì trên bề mặt chất mang chỉ tồn tại dạng monovanađat biệt lập. Khi tăng hàm lượng V_2O_5 (tương ứng 20% giá trị đơn lớp bề mặt), lượng monovanađat tăng dần và bắt đầu xuất hiện dạng polyvanađat. Dạng V_2O_5 vô định hình và tinh thể xuất hiện khi hàm lượng V_2O_5 vượt qua giá trị đơn lớp bề mặt. Dạng đơn lớp có độ hoạt tính cao.

Khi dùng chất mang là một oxit, xúc tác là hợp chất muối kim loại hoạt động, các nhóm OH trên bề mặt chất mang có thể xem như là các tâm để neo giữ. Sự tương tác có thể được thể hiện như sau:

$$n(\text{S-OH}) + MX_m \rightarrow [\text{S-O}]_nMX + nHX$$

S-OH là những tâm hydroxyl trên bề mặt chất mang

MX_n - hợp chất chứa kim loại.

Dạng đơn lớp là lượng tối đa của kim loại hoạt động với dạng vô định hình tiếp xúc với chất mang theo hai chiều.

Từ tính toán kích thước cấu trúc và xác định thực nghiệm, người ta đưa ra một giá trị đơn lớp. Ví dụ tính toán lý thuyết từ độ dài liên kết V–O là 1,91Å của tinh thể V_2O_5 cho thấy để có một cấu trúc đơn lớp VO_x trên chất mang cần 0,145% V_2O_5/m^2. Hàm lượng này tương ứng với mật độ VO_x (σ_{VOx}) là ≈ 9 VO_x/nm^2 đối với một lớp polyvanađat hai chiều và 0,5 VO_x/nm^2 đối với đơn vị monome biệt lập. Như vậy nhóm VO_x chiếm một diện tích bề mặt xúc tác (θ_{VOx}) khoảng 14,1 $Å^2$.

Còn đơn lớp FeO_x được xác nhận hình thành trên chất mang dưới dạng oxit sắt phân tán cao. Độ dài liên kết Fe-O là 2,08 Å, dài hơn V-O trong VO_x. Vì vậy bề mặt đơn lớp có thể tính toán ở mật độ FeO_x khoảng 8,5 FeO_x/nm^2 và ở θ_{FeOx} khoảng 15 $Å^2$.

Theo Jacono M. L., một hệ xúc tác oxit kim loại chuyển tiếp trên chất mang được xem tạo thành đơn lớp khi hệ xúc tác này tuân theo một số tiêu chuẩn sau:

1. Diện tích bề mặt trung bình tính cho mỗi đơn vị MeO_x (Me- kim loại hoạt động) trên bề mặt xúc tác phải giống diện tích bề mặt trung bình của chất mang, nghĩa là diện tích bề mặt thay đổi không đáng kể sau quá trình điều chế xúc tác.
2. Phổ IR chứng minh được rằng trên bề mặt vắng mặt nhóm OH của chất mang.
3. Đơn lớp chịu ảnh hưởng của chất mang về mặt hoá học. Tương tác chất mang và kim loại hoạt động lớn nhất, vì vậy phải có hoạt tính khác hẳn với chất mang và kim loại hoạt động riêng lẻ.
4. Trên phổ XRD phải có *pic* của các hợp chất chứa kim loại hoạt động.

Nhưng giữa chất mang và kim loại hoạt động phải có sự tương đồng nhất định mới tạo được cấu trúc đơn lớp.

1. Khi các cation của oxit kim loại hoạt động và các cation của oxit chất mang có tính chất tĩnh điện (đặc trưng bằng đại lượng z/r, với z là điện tích và r là bán kính ion) giống nhau thì chúng dễ đẩy nhau và do đó dễ tạo thành cấu trúc hạt trên chất mang, nghĩa là xu hướng tạo thành pha tinh thể oxit kim loại hoạt động trên chất mang chiếm ưu thế.

2. Khi các cation của oxit kim loại hoạt động và cation của oxit chất mang có tính tĩnh điện khác nhau nhiều thì các phân tử của chúng tương tác mạnh với nhau, do đó xu hướng tạo thành muối rắn.
3. Khi các cation của oxit kim loại hoạt động và cation của oxit chất mang có tính tĩnh điện gần giống nhau thì có xu hướng trung gian tạo thành một đơn lớp trên bề mặt. Đơn lớp này được duy trì bởi sự cân bằng giữa lực hút (để tạo muối) và lực đẩy (để tạo hạt tinh thể trên chất mang).

II.4.3. Chất phụ trợ xúc tác (promoter)

Chất phụ trợ xúc tác là chất khi thêm vào xúc tác một lượng nào đấy sẽ làm cho hoạt tính xúc tác và các tính chất của xúc tác được cải thiện. Ví dụ vết của Os làm tăng hoạt tính của Ir. Sự có mặt của Na_2SO_4, K_2SO_4 làm tăng hoạt tính của $CuSO_4$.

Chất phụ trợ xúc tác bản thân nó có thể là chất trơ đối với quá trình đã cho, hoặc có thể xúc tác cho quá trình đó giống như xúc tác chính. Cơ chế hoạt động cho đến nay vẫn chưa được chứng minh rõ ràng, nhưng ta có thể chia thành ba tác dụng:

- Chất trợ xúc tác hình học, hay chất trợ cấu trúc, có vai trò làm chậm tốc độ tăng kích thước của các vi tinh thể. Ví dụ như oxit nhôm trong phản ứng tổng hợp amoniac sẽ làm chậm quá trình thiêu kết xúc tác sắt. Vai trò của Fe trong phản ứng reforming cũng làm cho $Pt/\gamma-Al_2O_3$ chậm thiêu kết.
- Chất trợ xúc tác điện tử: là chất có thể đi vào mạng lưới cấu trúc của xúc tác và làm thay đổi độ linh động của bề mặt xúc tác. Ví dụ K_2O trong xúc tác tổng hợp NH_3.
- Chất trợ xúc tác chống ngộ độc là chất bảo vệ pha hoạt động khỏi bị ngộ độc.

Một vài ví dụ các chất phụ trợ cho các quá trình quan trọng được thể hiện cho ở bảng II.16.

Bảng II.16. Các chất phụ trợ cho một số quá trình

Xúc tác	Chất phụ trợ	Vai trò của chất phụ trợ
Al_2O_3	SiO_2, ZrO_2, P	Làm tăng độ ổn định nhiệt
(chất mang và xúc tác)	K_2O	Khử chất cốc hoá
	HCl	Tăng độ axit của xúc tác
	MgO	Làm chậm quá trình thiêu kết của trung tâm hoạt động

Bảng II.16 (tiếp theo)

$SiO_2 - Al_2O_3$ (xúc tác cracking và chất nền)	Pt	Tăng quá trình oxi hoá CO
Zeolit (xúc tác cracking)	Ion đất hiếm Pd	Tăng độ hoạt tính và độ bền nhiệt Thúc đẩy quá trình hydro hoá
Pt/Al_2O_3 (xúc tác reforming)	Re	Giảm quá trình hydro phân và thiêu kết
MoO_3/Al_2O_3 (xử lý hydro)	Ni, Co P, B	Tăng cường quá trình hydro hoá của hợp chất chứa S và N Tăng sự phân tán của MoO_3
Ni/Ceramic (reforming hơi nước)	K	Tăng quá trình di chuyển cacbon
$Cu-ZnO-Al_2O_3$ (phản ứng Shift ở nhiệt độ thấp)	ZnO	Giảm lượng Cu bị thiêu kết

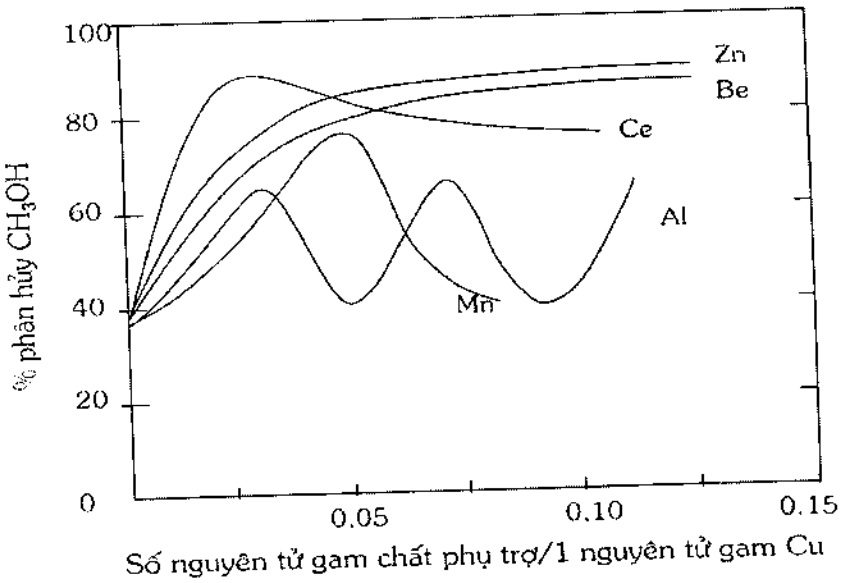
Lượng chất phụ trợ có thể rất nhỏ, hoặc cũng có thể khá lớn, nhưng tất cả lượng chất phụ trợ đều có lượng tối ưu. Quá lượng tối ưu sẽ có tác dụng ngược lại là làm giảm hoạt tính của xúc tác. Ví dụ sự phân hủy hydroperoxit trên xúc tác Fe_2O_3 tăng đến cực đại khi thêm 2% Al_2O_3. Tốc độ hydro hoá phenol thành xyclohexanol trên xúc tác niken với lượng chất trợ xúc tác Na_2CO_3 là 20% sẽ đạt cực đại. Một ví dụ rõ ràng là trong phản ứng hydro hoá aldehit thơm thành rượu thơm, xúc tác Pt, khi thêm 0,00001 g/mol $FeCl_3$ thì hoạt tính xúc tác tăng lên cực đại và sau đó nếu tăng tiếp lượng $FeCl_3$ thì hoạt tính lại giảm.

Jabrova đã đưa ra tỷ số α là tỷ số giữa tốc độ của phản ứng khi xúc tác có thêm chất phụ trợ ($V_{cực\ đại}$) so với tốc độ phản ứng khi chưa cho chất phụ trợ vào xúc tác (V_o):

$$\alpha = \frac{V_{cực\ đại}}{V_o}$$. Tỷ số α có thể thay đổi từ 2 đến 2000.

Lượng chất phụ trợ cho vào tùy thuộc vào tính chất của chất phụ trợ đó. Ví dụ như trong phản ứng phân hủy metanol trên xúc tác đồng, khi thêm các chất trợ xúc tác là các oxit Zn, Be, Ce, Al, Mn thì lượng tối ưu chất trợ xúc tác để làm tăng tốc độ phản ứng được thể hiện trên hình II.41.

Để phân hủy metanol người ta cho thêm vào xúc tác Cu với lượng 0,05 – 0,15 nguyên tử gam Be, Zn... được tính từ oxit. Ta thấy hai loại oxit Be và Zn làm tăng tuyến tính tốc độ phân hủy metanol. Còn Ce ở nồng độ rất thấp (< 0,03 nguyên tử gam) tốc độ đã đạt được cực đại. Đối với Mn hàm lượng phải lớn hơn (0,05 nguyên tử gam) tốc độ mới đạt cực đại. Đối với oxit nhôm ta có hai cực đại (≈ 0,03 và 0,07 nguyên tử gam).



Hình II.41. Ảnh hưởng của hàm lượng các chất trợ xúc tác khác nhau đến phản ứng phân hủy metanol trên xúc tác Cu

Các lý thuyết giải thích tác dụng của chất phụ trợ rất phức tạp. Một số nhà nghiên cứu như Dancop, Andrusenco... cho rằng chất phụ trợ chỉ có tác dụng trên bề mặt, không đi sâu vào bên trong khối xúc tác, vì vậy chỉ một lượng nhỏ chất phụ trợ cũng có thể cải thiện được hoạt tính xúc tác. Dancop cho rằng chất trợ xúc tác tạo ra một pha rắn mới có độ hoạt động cao hơn.

Một vài người cho rằng tác dụng của chất trợ xúc tác làm cho tốc độ phân hủy hợp chất trung gian dễ dàng hơn. Một số khác cho rằng chất trợ xúc tác sẽ làm giảm tốc độ lớn lên của các tinh thể xúc tác. Ví dụ như khi thêm một lượng nhỏ SiO_2 từ 0 đến 10,5% vào tinh thể Al_2O_3 sẽ có tác dụng làm ngăn cản sự kết dính của Al_2O_3 tại nhiệt độ cao, như trình bày trong bảng II.17.

Bảng II.17. Ảnh hưởng của chất trợ xúc tác SiO_2 và nhiệt độ đến kích thước tinh thể γ-Al_2O_3.

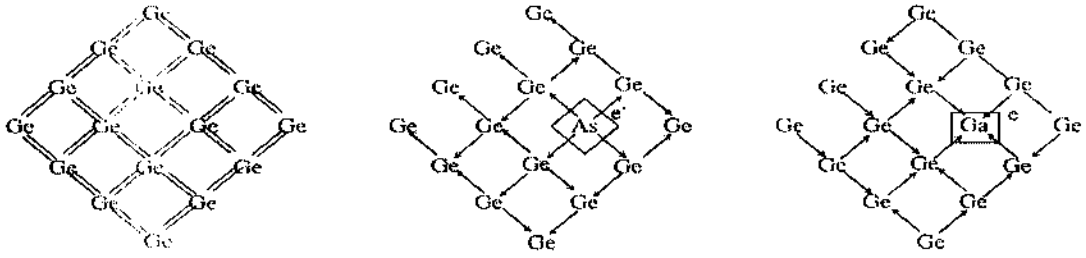
Nhiệt độ °C / % SiO_2	Kích thước tinh thể γ-Al_2O_3 (Å)				
	500	600	700	800	900
0	36	39	44	5	56
0,51	36	37	45	54	66
2,72	28	30	34	39	51
10,50	20	21	24	26	34

Chất phụ trợ sẽ giúp cho xúc tác đẩy mạnh quá trình hấp phụ, ví dụ như phản ứng:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

Đối với phản ứng này xúc tác Cu chỉ hấp phụ mạnh H_2, còn hấp phụ yếu CO, nhưng khi cho chất trợ xúc tác Pd vào thì quá trình hấp phụ CO sẽ được tăng lên.

Chất trợ xúc tác cho vào sẽ làm cân bằng điện tử bề mặt bị phá vỡ, làm cho bề mặt linh động hơn. Ví dụ: nguyên tử Ge có 4 electron hoá trị (hình II.42), nếu ta đưa As hoá trị 5 vào trong tinh thể hoá trị 4 này thì As chiếm một nút mạng của Ge. Tuy nhiên chỉ có 4 trong 5 electron hoá trị của As tham gia vào việc tạo thành liên kết cộng hoá trị giữa các nguyên tử. Theo nguyên tắc của Pauli, electron thứ 5 không thể ở trong liên kết, vì vậy nó trở thành điện tử dư thừa trong mạng lưới, làm cho mạng lưới có dòng điện nhỏ chuyển từ nguyên tử này qua nguyên tử khác. Do vậy bề mặt của Ge trở nên linh động.



a) b) c)

Hình II.42. Trạng thái bề mặt của Ferman
a) Trạng thái tinh khiết, bề mặt ổn định; b) Cho thêm 1 nguyên tử As vào mạng lưới; c) Cho thêm một nguyên tử Ga vào mạng lưới

Còn ngược lại, nếu ta có thêm chất trợ xúc tác thiếu điện tử (ví dụ Ga hoá trị 3) vào Ge thì mạng lưới của Ge trở nên thiếu điện tử, nó sẽ hút điện tử của mạng lưới vào vị trí thiếu điện tử tạo thành một dòng điện nhỏ chuyển động trên bề mặt Ge.

Cobozev cho rằng chất trợ xúc tác có thể làm tăng số tâm hoạt động. Ví dụ trong phản ứng tổng hợp NH_3 với xúc tác sắt, số tâm hoạt động sẽ là 1/2000 so với số nguyên tử Fe, nhưng nếu cho thêm chất trợ xúc tác là Al_2O_3, K_2O thì số tâm hoạt động sẽ là 1/200, nghĩa là tăng 10 lần...

Một xúc tác cũng có thể thêm vào nhiều chất trợ xúc tác có các nhiệm vụ khác nhau. Ví dụ trong hệ xúc tác Pt-Re/Al_2O_3, Re là chất trợ xúc tác chống ngộ độc, còn Al_2O_3 là trợ xúc tác hình học.

Chương 3

ĐỘNG HỌC

Động học là khoa học nghiên cứu tốc độ phản ứng phụ thuộc vào thời gian, nhiệt độ, tỷ lệ hỗn hợp phản ứng. Đối với phản ứng có xúc tác cần thêm một vài yếu tố như: Tính chất của chất xúc tác (bản chất hoá học, thành phần kích thước hạt, bề mặt riêng, sự phân bố lỗ xốp...), thời gian tiếp xúc, tốc độ không gian.

Các yếu tố đó sẽ tạo ra quy luật động học của phản ứng có xúc tác. Các quy luật về động học của phản ứng xúc tác dị thể thường phức tạp hơn so với quy luật động học của phản ứng xúc tác đồng thể, là do phản ứng dị thể thường tiến hành giữa hai pha tiếp xúc (pha xúc tác và pha phản ứng lỏng hoặc hơi nên phải trải qua hai giai đoạn (hấp phụ và phản ứng).

Năng lượng hoạt hoá phản ứng xúc tác dị thể thường nhỏ hơn đồng thể. Để xem xét quy luật của phản ứng, cần phân loại phản ứng thành từng nhóm phản ứng. Tuỳ từng tiêu chuẩn sắp xếp có thể có những loại phản ứng như ở bảng III.1.

Bảng III.1. Các loại phản ứng

STT	Tiêu chuẩn phân loại	Các loại phản ứng
1	Theo cơ chế phản ứng	Phản ứng một chiều Phản ứng hai chiều Phản ứng song song, nối tiếp Phản ứng đơn giản, phức tạp
2	Theo số phân tử tham gia phản ứng	Phản ứng đơn phân tử Phản ứng đa phân tử
3	Theo bậc phản ứng	Phản ứng bậc 1, 2,...n Phản ứng bậc nguyên, bậc phân số
4	Theo điều kiện phản ứng	Phản ứng đẳng tích, đẳng nhiệt, đẳng áp Phản ứng giai đoạn, liên tục
5	Theo trạng thái pha của hệ phản ứng và xúc tác	Phản ứng xúc tác đồng thể Phản ứng xúc tác dị thể

III.1. NHIỆM VỤ CỦA VIỆC NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC

Việc đầu tiên nghiên cứu động học là xây dựng phương trình vận tốc động học của phản ứng. Vì vậy, cần tìm ra các thông số tối ưu của phản ứng hoá học. Từ đó thiết lập mối quan hệ giữa tốc độ động học với các thông số tối ưu: như sự phụ thuộc hiệu suất chuyển hoá vào nhiệt độ, vào áp suất, vào tỷ lệ giữa các chất tham gia phản ứng, tốc độ thể tích, thời gian tiếp xúc, lượng xúc tác...

III.1.1. Phương pháp tìm thông số tối ưu

Có hai phương pháp để tìm thông số tối ưu.

III.1.1.1. Phương pháp cổ điển

Trước tiên xác định trong phản ứng cần tìm bao nhiêu thông số tối ưu (1... n), lần lượt ta cần thông số tối ưu.

Giữ nguyên các thông số khác, còn thông số cần tìm phải thay đổi, từ đấy xác định được một số liệu tối ưu ứng khi hiệu suất chuyển hoá đạt cực đại.

Lần lượt ta tìm thông số tối ưu tiếp theo. Cuối cùng tập hợp được một loạt thông số tối ưu cho phản ứng. Để xác minh tất cả thông số đó là tối ưu phải tiến hành thí nghiệm với các thông số tối ưu đã tìm. Nếu cho hiệu suất chuyển hoá cực đại thì công nhận đó là những thông số tối ưu thực. Trường hợp khi tiến hành phản ứng với các thông số tối ưu đã tìm được mà hiệu suất chuyển hoá của phản ứng không đạt cực đại thì phải tìm lại một vài thông số để cho hiệu suất chuyển hoá đạt cực đại.

Phương pháp thay đổi một thông số cũng cần theo một quy tắc.

Bước 1: Thay đổi theo diện rộng ví dụ như thay đổi thông số nhiệt độ, ta thay đổi hàng trăm độ (100^0, 200^0... 600^0C) từ đó xác định được một nhiệt độ tương đối ví dụ nhiệt độ 300^0C cho hiệu suất chuyển hoá cực đại.

Bước 2: Thay đổi theo diện hẹp xoay quanh thông số tối ưu vừa tìm được. Ví dụ thay đổi nhiệt độ: 280, 290, 300, 310, 320^0C từ đó tìm được thông số nhiệt độ tối ưu chính xác hơn. Ví dụ nhiệt độ tối ưu là 290^0C cho hiệu suất chuyển hoá cực tại.

III.1.1.2. Phương pháp tìm thông số tối ưu bằng phương pháp tối ưu hoá

Phương pháp này cần thông qua 4 bước:

1. Tiến hành một số thí nghiệm để rút ra mức gốc của các yếu tố.
2. Xây dựng phương trình của các thông số.
3. Giải phương trình xác định được các thông số tối ưu.
4. Thực hiện phản ứng ở các điều kiện tối ưu đã tìm. Nếu kết quả giữa thực nghiệm và tính toán có sai số trong phạm vi cho phép thì có thể sử dụng các tối ưu đó.

Ví dụ: thực hiện phản ứng oxy hoá benzylancol bằng H_2O_2 trên xúc tác Bentonit bằng hydroxit kim loại. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng. Nhưng chỉ chọn: yếu tố nhiệt độ, nồng độ tác nhân oxi hoá và thời gian phản ứng, còn hoạt độ xúc tác cho là không đổi. Hiệu suất chuyển hoá thành benzaldehit sẽ là mục tiêu.

Phương trình hàm mục tiêu có dạng:

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^{k} b_j X_j + \sum_{u,j=1,\ u \neq j}^{N} b_{uj} \cdot X_{uj}$$

b_0 - số hạng tự do ; b_j - hệ số tuyến tính; b_{uj} - hệ số tương tác;

y - hàm mục tiêu mô tả quy luật thực nghiệm ; X_{uj}, X_i – yếu tố ảnh lên hàm mục tiêu.

Mã hoá các yếu tố ảnh hưởng lên hàm mục tiêu.

x_1 – yếu tố nhiệt độ, ^{0}C ; x_2- yếu tố nồng độ H_2O_2 ; x_3 - yếu tố thời gian phản ứng.

Mức và khoảng biến thiên của các yếu tố X_1, X_2, X_3 như ở bảng sau:

	X_1	X_2	X_3
Mức gốc (0) (lấy từ kết quả thí nghiệm ban đầu)	70	25	7
Bước nhảy (λ)	10	5	1
Mức cao (+)	80	30	8
Mức thấp (-)	60	20	6

Theo yêu cầu của mô hình, phải tiến hành 11 thí nghiệm, mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần, trong đó có 3 thí nghiệm ở tâm.

Chọn xúc tác là Bent–Al-Fe. Kết quả được trình bày ở bảng III.2.

Bảng III.2. Các kết quả thu được theo yêu cầu của mô hình bậc 1 trực giao với các điều kiện đã trình bày ở trên

STT	Độ chuyển hoá benzylalcol (%)	Độ chọn lọc benzaldehit (%)	Hiệu suất benzalaldehit (%)
1	71,08	36,37	23,01
2	84,32	37,93	31,99
3	83,37	40,32	33,76
4	95,05	19,34	18,36
5	82,23	19,23	40,16
6	84,40	32,76	28,31
7	90,85	39,60	35,98
8	97,53	27,51	26,84
9	90,18	39,55	35,07
10	92,25	36,36	33,74
11	94,07	36,64	34,28

Sau khi kiểm tra đồng nhất phương sai, mức ý nghĩa của các hệ số của phương trình hồi quy theo chuẩn Student và sự tương hợp của phương trình toán học theo chuẩn Fisher, rút ra được phương trình hồi quy:

$$y = 31,06 - 3,46X_1 - 1,3X_2 + 3,12X_3 - 2,76X_1X_2 - 1,86X_3X_1 - 3,42X_1X_2X_3.$$

Trên cơ sở phương trình hồi quy này, tính toán điều kiện tối ưu theo phương pháp đạo hàm riêng cho từng yếu tố, thu được kết quả sau:

Điều kiện tối ưu (giải mã hoá)	Giá trị thực của điều kiện tối ưu
X_1 = - 0,2913	Nhiệt độ: 67^{0}C
X_2 = - 0,4913	Nồng độ H_2O_2: 25%
X_3 = + 0,0856	Thời gian phản ứng: 7 giờ 10 phút

Thực hiện phản ứng ở điều kiện tối ưu trên xúc tác Bent – Al – Fe thì hiệu suất chuyển hoạt đạt 36,82%. Trong khi đó tính toán lý thuyết, thu được giá trị hiệu suất 32,08%. Như vậy sự sai khác giữa lý thuyết và thực nghiệm khoảng 11%.

Để cải thiện kết quả tính toán có thể dùng phương pháp quy hoạch hoá bậc 2 tâm trực giao.

III.1.2. Tốc độ phản ứng

Tốc độ phản ứng hoá học chịu ảnh hưởng nhiều yếu tố: nồng độ chất tham gia phản ứng, nhiệt độ, áp suất, lượng xúc tác, tốc độ thể tích của các chất tham gia phản ứng.

Phương trình tốc độ phản ứng xác định mối liên hệ giữa tốc độ phản ứng với nồng độ chất phản ứng với điều kiện các thông số khác là không đổi và ở điều kiện tối ưu.

Tốc độ phản ứng là thông số quan trọng của phản ứng hoá học. Kết hợp giữa tốc độ phản ứng và cơ chế phản ứng để tìm ra loại xúc tác tốt nhất.

Dựa vào tốc độ phản ứng có thể suy đoán ra giai đoạn chậm nhất và tìm biện pháp khắc phục để cho vận tốc chung đạt được tối đa.

Phương trình diễn giải tốc độ phản ứng ở trong các tài liệu tham khảo có nhiều. Tuy nhiên có một cách diễn giải có tính chung là tốc độ phản ứng phụ thuộc vào thay đổi nồng độ hay áp suất riêng phần của chất phản ứng,

Ví dụ: một phản ứng A → B

- Nếu xúc tác dị thể ta có:

$$v = -\frac{1}{m}.\frac{dp_A}{dt} = \frac{1}{m}\frac{dp_B}{dt}\left[\frac{\text{mol}}{\text{kg.giờ}}\right]$$

- Nếu xúc tác đồng thể ta có:

$$v = -\frac{1}{m}.\frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{V}\frac{dn_B}{dt}\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{.giờ}}\right]$$

Như vậy ta có thể định nghĩa tốc độ phản ứng là sự biến thiên nồng độ (n_A) hay áp suất riêng phần (p_A) của một trong những chất tham gia phản ứng hay biến thiên áp suất riêng phần (p_B) hoặc nồng độ (n_B) của sản phẩm, trong một đơn vị thời gian (dt) và trên một đơn vị thể tích (V) hay trên một đơn vị trọng lượng xúc tác (m). Để cho tốc độ phản ứng luôn luôn dương thì trước sự biến thiên (p_A, n_A) của chất phản ứng ta có dấu (-).

Ta xét hai trường hợp cụ thể.

III.1.2.1. Phản ứng đơn phân tử A → B

Ví dụ tìm phương trình động học: ta xét một phản ứng đơn giản nhất là phản ứng A → B trên bề mặt đồng nhất.

Nếu tốc độ phản ứng được xác định bằng tốc độ chuyển hoá một chất trên bề mặt xúc tác. Điều đó có nghĩa là giai đoạn khuếch tán và hấp phụ của chất A tiến hành nhanh, không ảnh hưởng tới tốc độ chung của phản ứng. Ta có thể áp dụng phương trình Langmür:

$$v = k.\theta_A \qquad \text{(III.1)}$$

$$v = k.\frac{b_A p_A}{1 + b_A.p_A + b_B.p_B} \qquad \text{(III.2)}$$

Xét các trường hợp:

1. Khi sản phẩm B hấp phụ yếu ta có $b_B p_B << 1$ thì phương trình III.2 sẽ có dạng:

$$v = k.\frac{b_A p_A}{1 + b_A.p_A} \qquad \text{(III.3)}$$

- Khi cả A, B cùng hấp phụ yếu: Khi đó $b_A p_A \approx b_B p_B << 1$ thì phương trình sẽ có dạng :

$$v = k.b_A p_A. \qquad \text{(III.4)}$$

Khi đó bậc phản ứng đối với A là $n = 1$.

- Khi A hấp phụ mạnh: Có nghĩa là $b_A p_A >> 1$ thì phương trình III.3 có dạng:

$$v = k \qquad \text{(III.5)}$$

Khi đó bậc phản ứng đối với A là $n = 1$.

2. Khi sản phẩm B hấp phụ mạnh: Nếu A hấp phụ yếu thì $b_B p_B >> 1 > b_A p_A$ ta có:

$$v = k.\frac{b_A p_A}{b_B p_B} \qquad \text{(III.6)}$$

Ta có phản ứng $n = 1$ đối với A và $n = -1$ đối với B.

Có nghĩa là khi sản phẩm B hấp phụ mạnh được xem như một chất độc xúc tác.

III.1.2.2. Xét phản ứng lưỡng phân tử: A + B → sản phẩm

Áp dụng được phương trình Langmuir để tính tốc độ phản ứng. Ta cần giới hạn một số vấn đề:

1. Hấp phụ trên bề mặt đồng nhất;
2. Các phân tử A và B hấp phụ trên các tâm riêng lẻ và không có sự cạnh tranh lẫn nhau;
3. Giai đoạn khuếch tán của A và B không ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng, có nghĩa là giai đoạn chậm nhất là giai đoạn phản ứng trên bề mặt xúc tác giữa A và B;
4. Sản phẩm không bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác.

Như vậy ta có:

$$v = k.\theta_A.\theta_B = k\,.\,\frac{b_A p_A.b_B p_B}{(1 + b_A p_A.b_B p_B)^2} \qquad \text{(III.7)}$$

Ta xét các trường hợp hay xảy ra.

1. Nếu A và B đều bị hấp phụ yếu:

Khi đó ta có $b_A p_A$ và $b_B p_B$ đều nhỏ hơn 1 thì phương trình III.7 có dạng:

$$v = k.b_A p_A.b_B p_B = A.p_A.p_B \qquad \text{(III.8)}$$

trong đó $A = k.b_A.b_B$.

Từ phương trình (III.8) ta có bậc của phản ứng đối với A là $n = 1$ và với B là $n = 1$. Bậc chung của của phản ứng là $n = 2$.

2. Nếu A hấp phụ yếu, B hấp phụ mạnh:

Khi đó ta có $b_A p_A << 1 << b_B p_B$ và phương trình III.7 có dạng:

$$v = k\,.\,\frac{b_A p_A.b_B p_B}{(b_B.p_B)^2} = \frac{k.b_A p_A}{b_B p_B} = B.\frac{p_A}{p_B} \qquad \text{(III.9)}$$

trong đó : $B = k.\dfrac{b_A}{b_B}$

Bậc phản ứng đối với A: $n = 1$, còn với B: $n = -1$.

Như vậy B hấp phụ mạnh trở thành chất độc xúc tác (hấp phụ không thuận nghịch), tức là B kìm hãm tốc độ phản ứng, làm cho vận tốc phản ứng chậm lại.

3. Nếu A và B đều hấp phụ mạnh:

$$v = k.\theta_A.\theta_B \qquad \text{(III.10)}$$

Khi đó $\theta_A = 1$, $\theta_B = 1$, nên phương trình (III.10) có dạng:

$$v = k$$

Bậc của phản ứng đối với A và B đều bằng 0. Phương trình vận tốc phản ứng chỉ mang đặc trưng hình thức vì:

1. Khi xét phản ứng chỉ xét từng cấu tử. Nhưng cấu tử đó ở trong một hỗn hợp phản ứng nên các cấu tử khác có ảnh hưởng như thế nào đến cấu tử đang xét thì chưa đề cập tới.
2. Các giai đoạn khác như khuếch tán và hấp phụ có ảnh hưởng như thế nào đến phương trình động học, cần phải đề cập đến.

III.1.3. Bậc của phản ứng

Bậc của phản ứng được tính theo tổng bậc của các cấu tử tham gia phản ứng. Bậc của phản ứng là một con số rút ra từ thực nghiệm, vì vậy bậc của phản ứng có bất kỳ giá trị trên trục số (nghĩa là có bậc chẵn, lẻ, âm, dương) chỉ trong trường hợp đơn giản, nghĩa là phương trình phản ứng đúng cơ chế lý thuyết của phản ứng, bậc của phản ứng mới trùng với hệ số lý tưởng theo phản ứng hoá học (ví dụ phản ứng $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ thì bậc phản ứng đối với N_2 là $n = 2$. và đối với H_2 thì $n = 3$).

Để xác định bậc của phản ứng của từng cấu tử ta phải tiến hành thí nghiệm. Khi đó các cấu tử khác đều giữ nguyên nồng độ, chỉ thay đổi nồng độ cấu tử ta định tìm, và cứ lần lượt từng cấu tử tiếp theo cuối cùng ta có thể viết phương trình tốc độ phản ứng:

$$v = k.C_1^{n_1}.C_2^{n_2}...C_1^{'n_1'}.C_2^{'n_2'} \qquad \text{(III.11)}$$

trong đó $n_1, n_2 \ldots n_1', n'_2$ đặc trưng cho bậc phản ứng theo cấu tử đó.

Tổng bậc của phản ứng ta có:

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_1' + n_2' \ldots$$

Bậc phản ứng là đặc trưng chỉ ra sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nồng độ chất đã cho.

Đối với quá trình xúc tác dị thể người ta phân biệt bậc phản ứng thực và bậc phản ứng biểu kiến. Trong đó bậc phản ứng thực là bậc phản ứng tương xứng với nồng độ cấu tử phản ứng trên bề mặt xúc tác tham gia trong giai đoạn quyết định của phản ứng; còn bậc phản ứng biểu kiến là bậc phản ứng tương xứng với tỷ số giữa nồng độ của cấu tử đó tham gia phản ứng ở môi trường phản ứng (trong pha khí hoặc pha lỏng).

III.1.4. Hiệu suất chuyển hoá η%

Hiệu suất chuyển hóa tính theo một cấu tử nào đấy thường được tính bằng lượng cấu tử đó tham gia vào phản ứng hoá học tạo ra sản phẩm so với lượng ban đầu. Hiệu suất chuyển hoá thường tính theo tỷ lệ phần trăm (%).

Giả sử lượng cấu tử A ban đầu là N_{A_0}, sau thời gian phản ứng còn lại là N_A. Khi đó hiệu suất chuyển hoá theo cấu tử A bằng:

$$\eta\,\% = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} \qquad \text{(III.12)}$$

Nếu phản ứng thuận nghịch, phản ứng sẽ kết thúc ở trạng thái cân bằng, khi đó ta có hiệu suất chuyển hoá cực đại (hiệu suất chuyển hóa cân bằng) theo A:

$$\eta^*\% = \frac{N_{A_0} - N_A^*}{N_{A_0}} \qquad \text{(III.13)}$$

trong đó N_A^* là lượng cấu tử A còn lại sau phản ứng khi phản ứng đạt tới cân bằng.

Trong công nghiệp ta tính hiệu suất chuyển hoá theo công thức:

$$\eta\% = \frac{\text{Tổng lượng sản phẩm}}{\text{Tổng lượng chất phản ứng ban đầu cho vào}} \qquad \text{(III.14)}$$

III.1.5. Độ chọn lọc phản ứng (*C%*)

Thường phản ứng hoá học cho nhiều sản phẩm khác nhau, nhưng ta muốn tìm hiệu suất chuyển hoá thành sản phẩm chính ta gọi là độ chọn lọc (*C%*) tính theo công thức:

$$C\% = \frac{\text{Tổng lượng sản phẩm chính}}{\text{Tổng lượng sản phẩm}} \qquad \text{(III.15)}$$

III.1.6. Hiệu suất phản ứng (*S%*)

$$S\% = C\%.\eta\%$$

$$S\% = \frac{\text{Lượng sản phẩm}}{\text{Tổng lượng chất phản ứng ban đầu}} \qquad \text{(III.16)}$$

III.1.7. Hằng số tốc độ phản ứng (k)

Có những công thức sau đây để tính hằng số tốc độ phản ứng k:

$$k = k_0.e^{-E/RT} \qquad \text{(III.17)}$$

Dạng tuyến tính:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \qquad \text{(III.18)}$$

E - năng lượng hoạt hoá; R - hằng số khí lý tưởng ; T - nhiệt độ, K.

Theo nhiệt động học ta có phương trình:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \qquad \text{(III.19)}$$

Về mặt lý thuyết: giải thích tốc độ phản ứng (rút ra từ công thức tính tốc độ phản ứng) khi nồng độ các chất phản ứng bằng một đơn vị, đại lượng tốc độ phản ứng chính là k:

$$v = k.C_A^n.C_B^m \ldots C_n^p \qquad \text{(III.20)}$$

Khi $C_A = C_B = C_n = 1$ thì:

$$v = k \qquad \text{(III.21)}$$

III.1.8. Thời gian phản ứng, tốc độ dòng, tốc độ thể tích

Ta phân biệt hai loại phản ứng: phản ứng tĩnh và phản ứng động.

Phản ứng tĩnh là phản ứng làm việc gián đoạn thì thời gian phản ứng tính từ khi phản ứng bắt đầu xảy ra đến khi phản ứng kết thúc.

Phản ứng động là phản ứng làm việc trong dòng chảy liên tục, chất tham gia phản ứng đi vào với dòng lưu lượng V_0 trong đơn vị thời gian, hay gọi là tốc độ dòng (m^3/s). Dòng đi qua thiết bị phản ứng với thể tích là V_R (m^3) hay trong xúc tác dị thể dòng đi qua với khối lượng xúc tác V_{XT} (g).

Thời gian dừng hay thời gian phản ứng τ tính bằng:

$$\tau = \frac{V_R}{V_0}, \frac{m^3}{m^3/s} \qquad \text{(III.22)}$$

Thứ nguyên là [s], [ph], [h].

Tốc độ thể tích là tốc độ dòng trên đơn vị khối lượng xúc tác:

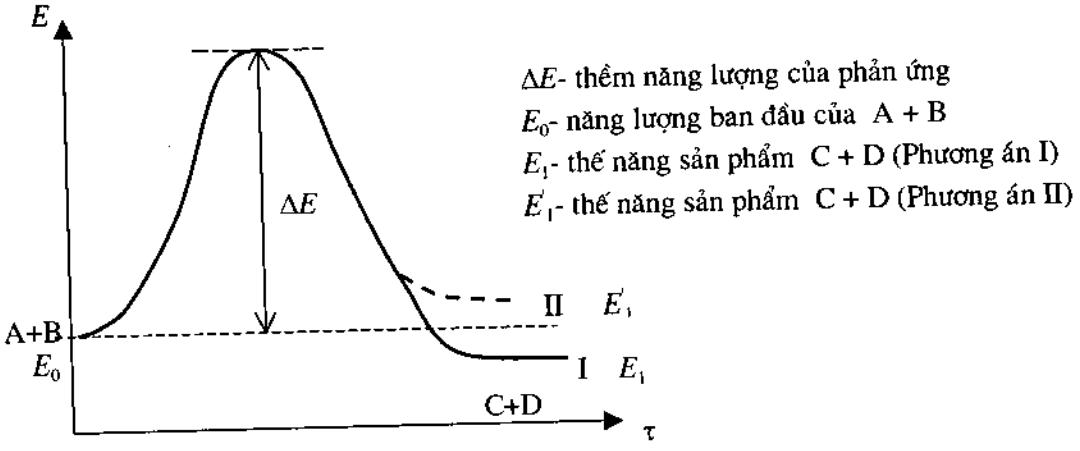
$$W = \frac{V_R}{V_0}, \frac{m^3}{m^3/s} \qquad \text{(III.23)}$$

Thứ nguyên là $[s]^{-1}$, $[ph]^{-1}$, $[s]^{-1}$.

III.1.9. Năng lượng hoạt hoá

Năng lượng hoạt hoá là đặc trưng quan trọng trong các đại lượng của động học. Năng lượng hoạt hoá là hiệu số năng lượng trung bình của phức chất hoạt động và phân tử ban đầu, nghĩa là nhiệt tạo thành của phức chất hoạt động tại nhiệt độ T. Cũng có định nghĩa nói rằng năng lượng hoạt hoá là một năng lượng cần cung cấp cho phản ứng, để phản ứng vượt qua thềm năng lượng, giúp cho phản ứng đi đến cùng tạo ra sản phẩm.

Ví dụ diễn biến năng lượng của phản ứng A + B → C + D được thể hiện qua đồ thị ở hình III.1.



Hình III.1. Đường biểu diễn sự thay đổi năng lượng khi phản ứng A + B → C +D tiến hành

Năng lượng hoạt hoá của phản ứng có xúc tác nhỏ hơn nhiều khi phản ứng không có xúc tác (bảng II-1 phần II), vì nó tạo thành hợp chất trung gian với xúc tác. Năng lượng hoạt hoá còn phụ thuộc vào bản chất hệ xúc tác.

Tìm năng lượng hoạt hoá bằng con đường thực nghiệm: xác định sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào nhiệt độ:

$$E = RT^2 . \frac{\partial \ln v}{\partial T} = RT^2 . \frac{\partial \ln k}{\partial T} \qquad \text{(III.24)}$$

v - vận tốc phản ứng ; T - nhiệt độ phản ứng (K) ; k - hằng số vận tốc phản ứng.

Có hai loại năng lượng hoạt hoá : năng lượng hoạt hoá biểu kiến và năng lượng hoạt hoá thực (sẽ xét phân biệt ở phần sau).

Hinshelwood nghiên cứu về năng lượng hoạt hoá và đã đưa ra khái niệm: NLHH thực là năng lượng thu được khi ta tính tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ mà độ che phủ bề mặt xúc tác là không đổi:

$$E_{th} = RT^2\left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_{P_1P_2} \qquad \text{(III.25)}$$

Còn năng lượng hoạt hoá biểu kiến là năng lượng nhận được trong quá trình thực nghiệm tính tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ trong điều kiện áp suất riêng phần (hoặc nồng độ) chất phản ứng là không đổi:

$$E_{bk} = RT^2\left(\frac{\partial \ln V}{dT}\right)_{P_1P_2} \qquad \text{(III.26)}$$

Thực ra khi xác định năng lượng hoạt hoá thực ta xét phải đảm bảo độ che phủ bề mặt không đổi còn áp suất riêng phần của pha khí có thể thay đổi ở nhiệt độ khác nhau. Ngược lại khi xác định năng lượng hoạt hoá biểu kiến thì áp suất riêng phần của pha khí là không đổi, nhưng mức độ che phủ bề mặt của cấu tử là thay đổi.

Thông thường trong thực nghiệm ta chỉ tính được năng lượng hoạt hoá biểu kiến.

Sự thay đổi tốc độ phản ứng khi biến đổi tốc độ, nhiệt độ và áp suất riêng phần được Temkin biểu diễn theo công thức sau:

$$\delta \ln V = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T}\right)_{P_1P_2} .dT + \sum_j \left(\frac{\partial \ln v}{\partial \ln p_j}\right)_{T_1T_2} d\ln p_j \qquad \text{(II.27)}$$

$$E_{th} = E_{bk} + \sum_j n_j p_j \qquad \text{(II.28)}$$

trong đó n_j có thể dương, âm hoặc bằng 0. Nếu phản ứng tiến hành bậc 0, điều ấy trong đa số trường hợp có nghĩa bề mặt xúc tác được bão hoà bằng các chất phản ứng hoặc sản phẩm. Nếu trong quá trình thực nghiệm bề mặt bị chiếm bão hoà và không thay đổi thì:

$$E_{th} = E_{bk} \quad vì \quad n_j = 0$$

Như vậy trong trường hợp phản ứng tiến hành có bậc bằng 0, thì số liệu tính được về năng lượng hoạt hoá là năng lượng hoạt hoá thực.

Nhưng đi sâu xét kỹ thì ta thấy sự khác nhau giữa E_{th} và E_{bk} còn nhiều phức tạp. Ví dụ: phản ứng hydro hoá tiến hành bậc 0, nhưng tốc độ của phản ứng theo phương trình:

$$v = k.p_{H_2} \qquad \text{(III.29)}$$

thì khi đó E_{th} và E_{bk} là khác nhau.

Như vậy ngoài sự phụ thuộc với bậc phản ứng thì sự liên hệ giữa E_{th} và E_{bk} còn có liện quan đến hằng số tốc độ và cơ chế phản ứng.

III.2. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG KHI LẬP PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC

Khi lập phương trình động học, tức tà xây dựng được phương trình tốc độ phản ứng, cần chú ý đến các yếu tố ảnh hưởng để xây dựng được phương trình chính xác ít sai sót.

III.2.1. Thời gian phản ứng

Không được lấy số liệu khi thời gian bắt đầu phản ứng, mà chỉ lấy số liệu khi phản ứng đã đi vào ổn định.

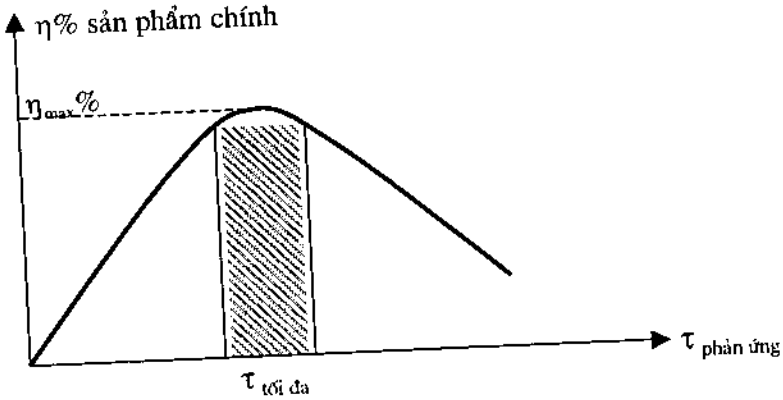
Đối với phản ứng tĩnh, ta lấy số liệu qua từng thời gian và cho đến khi kết thúc phản ứng.

Đối với phản ứng động (phản ứng dòng) ta có hai loại phản ứng :

1. Đối với phản ứng có phản ứng phụ hoặc phản ứng nối tiếp đòi hỏi phải có thời gian thích hợp để lấy số liệu. Tức là thời điểm khi sau phản ứng chính đạt hiệu suất tối đa, và bằng các phương pháp để lấy sản phẩm chính ra khỏi vùng phản ứng (hình III.2).

2. Đối với phản ứng không có (hoặc rất ít) phản ứng phụ hoặc phản ứng nối tiếp, ví dụ điển hình của loại phản ứng này là tổng hợp vinyl clorua từ axetylen và HCl, xúc tác $HgCl_2/C^*$ nhiệt độ phản ứng 180 – 200°C:

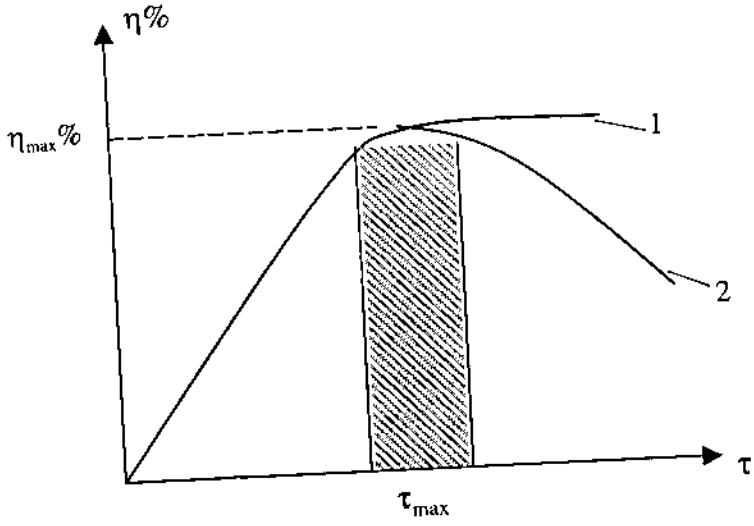
$$C_2H_2 + HCl \xrightarrow{HgCl_2/C^*} CH_2 = CHCl$$



Hình III.2. Tìm thời gian phản ứng tối ưu

Đối với phản ứng này khi đạt tới hiệu suất chuyển hoá tối đa và sau đấy kéo dài thời gian phản ứng thì hiệu suất chuyển hoá không đổi.

Để lấy số liệu xây dựng phương trình động học ta có thể lấy các điểm sau khi hiệu suất chuyển hoá đạt tối đa (η_{max}%). Nhưng đối với hiệu suất thiết bị thời gian càng dài thì càng giảm, vì vậy ta lấy số liệu ở vùng lân cận khi hiệu suất chuyển hoá đạt tối đa.



Hình III.3. Sự phụ thuộc hiệu suất phản ứng (1) và hiệu suất thiết bị (2) theo thời gian

III.2.2. Hoạt tính xúc tác

Công thức tính hoạt tính xúc tác:

$$A = \frac{V_0 - V}{m}, \text{ (mol/g.ph)} \qquad \text{(III.30)}$$

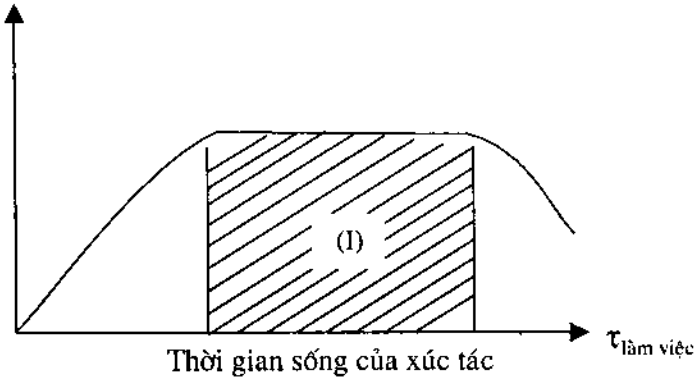
trong đó: V_0 - số mol chất phản ứng đưa vào trong một đơn vị thời gian ;

V_1 - số mol chất phản ứng còn lại trong một đơn vị thời gian;

m - số gam xúc tác đưa vào thiết bị phản ứng.

Ngoài ra hoạt tính xúc tác còn được thể hiện qua "thời gian sống" của xúc tác. Thời gian sống của xúc tác càng dài thì xúc tác làm việc càng ổn định.

Ví dụ: $HgCl_2/C^*$ = 12 tháng, zeolit chỉ vài giây (đối với trường hợp dùng zeolit trong quá trình cracking).



Vùng (I): Vùng lấy số liệu thí nghiệm

Điểm đặc biệt quan trọng trong thực nghiệm động học là ổn định và tái sinh hoạt tính xúc tác có thể thay đổi trong thời gian phản ứng. Vì vậy cần đặc biệt chú ý khi thí nghiệm nghiên cứu động học phải giữ cho được hoạt tính xúc tác không đổi. Nếu xem thường vấn đề này sẽ dẫn đến sai lầm về tính chất phương trình động học đã tìm ra.

Ví dụ: khi nghiên cứu phản ứng tổng hợp từ khí tổng hợp:

$$H_2 + CO_2 \xrightarrow{Pt} CO + H_2O$$

Theo tác giả 1:

Tốc độ phản ứng ở áp suất CO_2 bé: $v = k.p_{H_2}.p_{CO_2}$.

Tốc độ phản ứng ở áp suất CO_2 cao: $v = k \cdot \frac{p_{H_2}}{p_{CO_2}}$

Tức là khi tăng áp suất CO_2 thì tốc độ phản ứng qua cực đại.

Theo tác giả 2:

Tốc độ phản ứng ở áp suất CO_2 bé: $v = k.p_{H_2}.p_{CO_2}$

Tốc độ phản ứng ở áp suất CO_2 cao: $v = k \cdot \dfrac{p_{H_2}}{p_{CO_2}.p_{CO}}$

Kết quả của tác giả *2* là đúng. Kết quả của tác giả *1* sai lầm ở chỗ là không chú ý đến xúc tác bị ngộ độc do CO hấp phụ lên xúc tác. Vì vậy nên tiến hành ở áp suất CO_2 thấp.

Khi kết quả thí nghiệm cùng một điều kiện như nhau mà sai số đo đạc được không quá sai số cho phép thì ta có thể nói trong phản ứng hoạt tính xúc tác ổn định.

Vì vậy qua một loạt thí nghiệm ta phải kiểm tra lại hoạt tính xúc tác. Và cần phải hoàn nguyên, nhất là khi thay đổi nhiệt độ làm cho hoạt xúc tác dễ thay đổi. Từ những sai lầm của phương trình động học dẫn đến những sai lầm khác như tính toán năng lượng hoạt hoá, giải thích cơ chế của quá trình.

Để kiểm tra hoạt tính xúc tác có thay đổi hay không khi tiến hành trong điều kiện thay đổi nhiệt độ bằng cách: Sau khi tiến hành một loạt thí nghiệm ở các nhiệt độ khác nhau ta trở lại nhiệt độ ban đầu và tính toán kết quả. Nếu trùng với kết quả của thí nghiệm thứ nhất thì ta có thể nói rằng: hoạt tính xúc tác không đổi (với điều kiện các thông số khác không đổi).

III.2.3. Nhiệt độ

III.2.3.1. Xét trường hợp phản ứng xúc tác đồng thể

Phản ứng xúc tác đồng thể là phản ứng mà các chất tham gia phản ứng, sản phẩm phản ứng và chất xúc tác cùng tồn tại trong một trạng thái vật lý (pha) như nhau. Trong phản ứng xúc tác dị thể, chất xúc tác có trạng thái pha khác với các chất tham gia phản ứng với sản phẩm phản ứng.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng thể hiện với các cách khác nhau trong các trường hợp đồng thể và dị thể.

Trong trường hợp phản ứng đồng thể, ví dụ, đối với phản ứng đơn phân tử chuyển hoá chất A, ta có:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k.C_A^n \qquad \text{(III.31)}$$

trong đó: C_A - nồng độ chất A ; k - hằng số tốc độ.

Mối quan hệ giữa k và nhiệt độ T tuân theo phương trình Arhenius:

$$k = k_0.e^{-E/RT}$$

trong đó: k - hệ số tỷ lệ ; R - hằng số khí (R = 1,987 cal/ độ.mol) ; T - nhiệt độ tuyệt đối (K).

E - năng lượng hoạt hoá, là năng lượng tối thiểu cần thiết để chuyển hệ từ trạng thái ban đầu đến trạng thái hoạt động phản ứng.

Như vậy tốc độ phản ứng phụ thuộc k và k phụ thuộc nhiệt độ, do đó tốc độ phản ứng phụ thuộc nhiệt độ.

Từ III.31 có thể thấy rằng: E càng nhỏ khi k càng lớn. Xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng bằng cách làm giảm E của hệ. Chất xúc tác tác dụng với các chất phản ứng tạo ra các hợp chất trung gian với năng lượng hoạt hoá là E_{xt} nhỏ hơn so với trường hợp các chất phản ứng tác dụng trực tiếp với nhau không có mặt chất xúc tác là $E_{kh.xt}$.

$$E_{xt} < E_{kh.xt}$$

III.2.3.2. Xét trường hợp phản ứng xúc tác dị thể

Trong đó sản phẩm phản ứng không bị hấp phụ, ta có:

$$-\frac{dp_A}{dt} = k.\theta_A \text{ với } \theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \qquad \text{(III.32)}$$

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng là tích số của ảnh hưởng nhiệt độ đối với k và θ_A riêng rẽ. Nhưng hiện nay người ta chưa thể xác định k một cách chắc chắn bởi vì θ_A không thể dễ dàng đo đạc trực tiếp. Chúng ta phải xét ảnh hưởng của nhiệt độ đến cả tổ hợp ($k.\theta_A$).

Có hai điều kiện giới hạn cần phải xét:

1. Nếu hệ số hấp phụ K_A đủ lớn đến mức phần bề mặt hấp phụ θ_A luôn luôn bằng 1 ở mọi nhiệt độ. Khi đó ảnh hưởng của nhiệt độ chỉ tác động lên hệ số tốc độ k và bây giờ năng lượng hoạt hoá trong phương trình Arhénius là năng lượng hoạt hoá thực E_{th}:

$$k = A.e^{-Eth/RT}$$

với A là hệ số tỷ lệ.

2. Nếu K_A nhỏ và $\theta_A \approx 0$: nên: $K_A \cdot p_A << 1$, theo phương trình III.32 ta có thể có $\theta_A = K_A \cdot p_A \Rightarrow v = k\theta_A = k.K_A.p_A$

Ta có thể tính K_A theo phương trình đẳng áp của Van't Hoff:

$$\frac{d\ln K_A}{dT} = \frac{\Delta H_{h.ph}}{RT^2} \qquad \text{(III.33)}$$

Từ đó ta có thể tính: $K_A = C.exp\left(-\frac{\Delta H^0_{h.ph}}{RT}\right)$

trong đó: C - hằng số tích phân ;$\Delta H_{h.ph}$: entalpy hấp phụ ở điều kiện tiêu chuẩn của chất A.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng có thể viết:

$$v = -\frac{dp_A}{dt} = k\theta_A = k.K_A.p_A \qquad \text{(III.34)}$$

thay: $$k = A.e^{-E_{th}/RT}$$

$$K_A = C.exp\left(-\frac{\Delta H^0_{h.ph}}{RT}\right)$$

vào phương trình III.34 ta có:

$$\Rightarrow v = p_A.A\,e^{-E_{th}/RT}.C.\left(-\frac{\Delta H^0_{h.ph}}{RT}\right)$$

$$= B.exp\left(-\frac{\Delta H^0_{h.ph}}{RT}\right) \text{ với } B = A.C$$

hay: $$V = B.p_A.e^{-E_{th}/RT} \qquad \text{(III.35)}$$

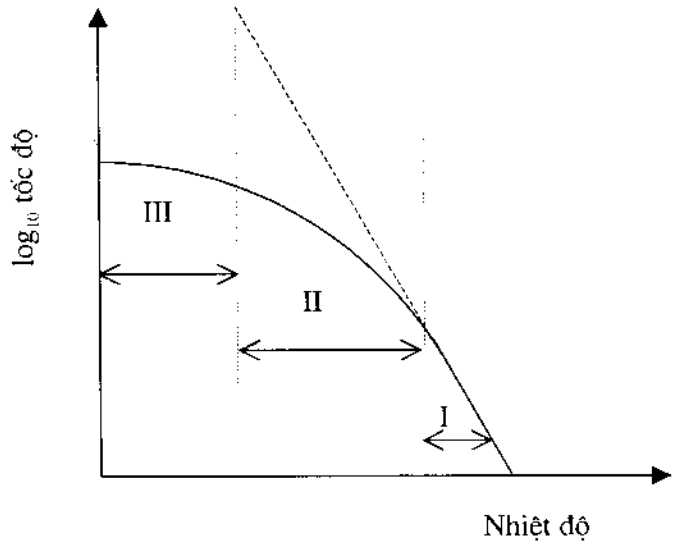
Ta có: $E_{bk} = E_{th} + \Delta H_{h.ph}$ (E_{bk} - năng lượng hoạt hoá biểu kiến)

Vậy: $$E_{th} = E_{bk} - \Delta H^{0h.ph} \qquad \text{(III.36)}$$

Vì rằng hấp phụ là quá trình luôn toả nhiệt nên $\Delta H_{h.ph} < 0$ hay $-\Delta H_{h.ph} > 0$. Như vậy năng lượng hoạt tính thực bằng năng lượng hoạt hoá biểu kiến cộng với một giá trị dương bằng entanpy hấp phụ.

Dưới đây trình bày sự phụ thuộc Arhénius giữa tốc độ và nhiệt độ của phản ứng kiểu trên (hình III.4).

	I	II	III
Phần bề mặt bị hấp phụ θ_A	1	$1 > \theta > 0$	0
Bậc phản ứng n	0	$1 > n > 0$	1
tgα x 2,3R = E (α - góc nghiêng)	E_{th}		E_{bk}



Hình III.4. Quan hệ giữa tốc độ phản ứng với nhiệt độ

Như vậy phương trình tốc độ phản ứng phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ. Sai lệch nhiệt độ sẽ dẫn đến sai lệch phương trình động học. Để hạn chế sự sai lệch do nhiệt độ này ta phải tìm cách khống chế nhiệt độ tối ưu tìm được của ΔT. Ví dụ một phản ứng A $\rightarrow$ B. Nhiệt độ tối ưu tìm được là 300°C, nhưng khi tiến hành phản ứng thì sự sai lệch nhiệt độ là 300 $\pm\Delta T$. Công thức tính ΔT.

Ta làm hai thí nghiệm:

1. Khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ $(T - \Delta T)^0$C tìm được:

$$k_1 = A.exp\,(-E/R(T - \Delta T)) \qquad \text{(III.37)}$$

2. Khi tiến hành ở nhiệt độ $T + \Delta T$, tìm được k_2:

$$k_2 = A\,.exp\,(-E/R(T + \Delta T)) \qquad \text{(III.38)}$$

sự chênh lệch giữa $\dfrac{k_1}{k_2} = a\%$.

Ta có công thức để xác định ΔT tương đối:

$$\Delta T = \frac{4,58}{E}.T^2.\lg(1 \pm a\%) \qquad \text{(III.39)}$$

Như vậy ΔT phụ thuộc và T_2 và $1/E$.

- Với phản ứng E lớn, nhiệt độ thấp ta có ΔT thay đổi khá nhỏ, theo kinh nghiệm $\Delta T = \pm 0,5^oC$.

Ví dụ phản ứng tiến hành ở 170°C thì nhiệt độ tối ưu có thể giao động (170 ± 0,5)°C. Đối với loại phản ứng này ta phải tìm biện pháp tốt nhất để khống chế nhiệt độ.

- Với phản ứng tiến hành ở nhiệt độ cao mà năng lượng hoạt hoá thấp thì ΔT khá lớn ($\Delta T = \pm 5^oC$).

Ví dụ phản ứng tiến hành ở 500°C thì khoảng nhiệt độ tối ưu sẽ là (500 ± 5)°C. Đối với loại phản ứng này sự khống chế nhiệt độ không cần nghiêm ngặt.

III.2.4. Hiệu ứng bù trừ

Trong phản ứng xúc tác dị thể khi nghiên cứu một phản ứng trên một dãy xúc tác khác nhau, hoặc nhiều phản ứng khác nhau trên một dãy xúc tác, ta nhận thấy giữa năng lượng hoạt hoá (E_{bk}) và thừa số trước ln$A$ có một mối liên hệ. Tốc độ phản ứng liên hệ luỹ thừa với năng lượng hoạt hoá. Một sự thay đổi nhỏ về giá trị số học của E cần có ảnh hưởng lên tốc độ phản ứng. Ví dụ ở 270°C sự thay đổi năng lượng hoạt hoá là 5 kcal/mol, phải thay đổi tốc độ phản ứng khoảng 100 lần (khi giá trị số nhân trước luỹ thừa của tốc độ phản ứng không thay đổi).

Người ta để ý thấy rằng trong đa số các trường hợp khi thay đổi E không thấy có sự thay đổi tốc độ phản ứng. Vì vậy có thể thấy rằng sự không tương xứng như thế là nguyên nhân của sự thay đổi đồng thời số nhân trước luỹ thừa của hệ số tốc độ phản ứng. Sự thay đổi này sẽ bù trừ với sự thay đổi nhảy vọt của luỹ thừa. Hiện tượng này thường được gọi là hiệu ứng bù trừ, và một số nhà khoa học cho nó có một giá trị lớn. Ví dụ Svap gọi hiện tượng này là định luật thứ ba nhiệt động học (hai định luật đầu là định luật tác dụng khối lượng và định luật Arhenius).

Hishelwood cho rằng hiệu ứng bù trừ là một trong những quy luật cơ bản của động học. Thật ra hiệu ứng bù trừ bị hạn chế, vì số nhân trước luỹ thừa của hằng số tốc độ phản ứng là một vài hàm của năng lượng hoạt hoá (E) nghĩa là:

$$k_0 = k'_0 f(E). \qquad \text{(III.40)}$$

trong đó $f(E)$ là hàm số của năng lượng hoạt hoá (E); k_0' là một phần của k_0 mà không phụ thuộc vào E. Ví dụ nếu $f(E) = E_\gamma E_o$ (γ là hằng số) hoặc $f(E) = E^{\gamma E^n}$ thì sự tăng E, khi giảm đại lượng luỹ thừa, sẽ tăng trị số của số nhân trước lũy thừa với sự bù trừ tương hỗ của sự thay đổi ấy.

Khi có sự phụ thuộc $f(E) = E_\gamma E_0$ hiệu ứng này sẽ được biểu diễn như sau:

$$\ln k_0 = \gamma E + \text{const} \qquad \text{(III.41)}$$

Không loại trừ những sự phụ thuộc định lượng khác, thường năng lượng hoạt hoá (E) và k_0 được xác định đồng thời có nghĩa là sau khi xác định được E_{bk} từ thực nghiệm (xác định E_{bk} từ sự phụ thuộc vào nhiệt độ của k) người ta tính được đại lượng k_0:

$$\lg k_0 = \lg k + \frac{E_{bk}}{2{,}3RT} \qquad \text{(III.42)}$$

Các giá trị của E_{bk} và k_0 lớn, vì vậy các đại lượng của k bé dẫn đến sự thay đổi tuyến tính biểu diễn $\lg k_0$ và E.

Thực nghiệm thấy rằng cùng đại lượng E người ta xác định được $E' = E \pm \Delta E$ (ΔE là sai số của thí nghiệm) thì khi bảo toàn đại lượng k, sự tính số nhân trước luỹ thừa dẫn đến trị số $\lg k_0$:

$$(\lg k_0)_{\text{tìm được}} = \lg k_0 + \frac{\Delta E}{2{,}3RT}$$

Đại lượng này có thể tiếp nhận như một hiệu ứng bù trừ. Vì vậy cần rất thận trọng trong việc chứng minh bằng thực nghiệm sự có mặt của hiệu ứng bù trừ. Tốt hơn hết là nên xác định đại lượng E bằng thực nghiệm bằng các phương pháp khác nhau, chứ không đo cùng với k_0.

Constable đã giải thích hiệu ứng bù trừ như sau: Gắn kết hiệu ứng bù trừ với chỗ hoạt động trên bề mặt không đồng nhất của bề mặt chất xúc tác rắn, sự phân bố luỹ thừa của các chỗ hoạt động này được đặc trưng bằng số nhân $e^{\gamma E}$ trong hằng số tốc độ (khi γ không đổi).

Svap và Cremer khi để ý đến sự phát sinh hiệu ứng bù trừ nhờ bề mặt không đồng nhất của xúc tác đã đề nghị rằng, hằng số γ (trong số nhân $e^{\gamma E}$) liên quan đến sự điều chế xúc tác có bề mặt bị chiếm θ nghĩa là $\gamma = 1/R$.

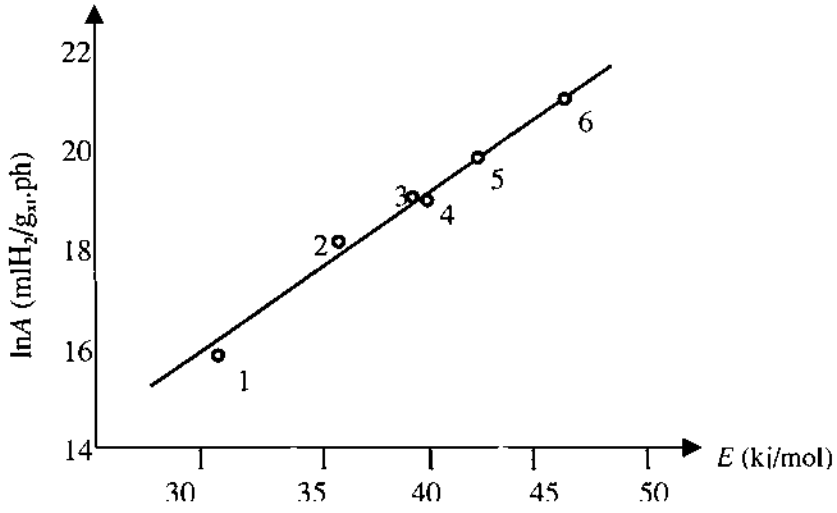
Vì vậy hiệu ứng bù trừ còn mang tên là "quy tắc θ".

Sự không tương xứng với nhiệt độ không đổi θ của sự chuẩn bị xúc tác đã được chứng minh bằng thực nghiệm.

Trong công trình của Molinavi đã đề nghị, đối với phản ứng trong các điều kiện làm việc trong hệ thống xúc tác nằm yên, hiệu ứng bù trừ có thể là nguyên nhân của sự truyền nhiệt được thoát ra khi hấp phụ.

Shurmam giải thích hiệu ứng bù trừ trong một vài trường hợp bằng sự thay đổi mức độ che phủ bề mặt chất xúc tác θ. Ông cho rằng với sự tăng độ che phủ θ có thể làm giảm E, bởi vì hàng rào năng lượng của sự chuyển dịch các phân tử cần thiết cho phản ứng bị giảm, đồng thời giảm số mức độ tự do của các tiểu phân tử phản ứng trên bề mặt. Ngược lại do sự tăng mức độ che phủ bề mặt về nguyên tắc thì $E_{thực}$ tăng. Như vậy hiện nay chưa đủ cơ sở thực nghiệm để chứng minh rằng hiệu ứng bù trừ là hiện tượng thông thường trong động học của phản ứng xúc tác dị thể. Nhưng các nhà khoa học đã chú ý đến hiện tượng này để tìm cách giải thích cho hợp lý.

Vì vậy trong một phản ứng xúc tác dị thể, khi nghiên cứu nhận thấy rằng giữa E_{bk} và thừa số tỷ lệ trước "exp" có mối quan hệ $\ln A = mE + C$.



Hình III.5. Biểu diễn quan hệ lnA và E của phản ứng nitro hoá alkan khác nhau (R - NO_2) trong etanol với xúc tác Ni - Raney.
1) R là CH_3; 2) R là C_2H_5; 3) R là n - C_3H_7; 4) R là iso - C_3H_7; 5) R là n – C_4H_9 ; 6) R là iso – C_4H_9

Nghĩa là tăng một giá trị $\ln A$ (dẫn đến tăng tốc độ phản ứng) luôn có sự bù trừ bởi sự tăng của một giá trị E_{bk} (dẫn đến sự làm giảm tốc độ phản ứng tương ứng).

Ta có công thức $E_{bk} = E_{th} - \Delta H_0^{h.ph}$.

Nếu một dãy chất xúc tác có giá trị $\Delta H_0^{h.ph}$ khác nhau đối với chất phản ứng với có một giá trị E_{th} như nhau thì ta dễ thấy có hiệu ứng bù trừ khi đó E_{bk} khác nhau.

III. 2.5. Ảnh hưởng của áp suất

Trong các loại phản ứng đồng thể hay dị thể, ở pha lỏng hay pha khí áp suất của phản ứng cũng ảnh hưởng khá lớn đến phương trình động học.

Ảnh hưởng của áp suất cũng tuân theo định luật Lachathelier. Tăng áp suất thúc đẩy quá trình tiến hành ở những phản ứng giảm thể tích và ngược lại tăng áp suất sẽ làm chậm quá trình tiến hành tăng thể tích.

Ví dụ phản ứng tổng hợp amoniac ($N_2 + 3H_2 \rightarrow NH_3$) hoặc tổng hợp metanol và các alcol cao, các quá trình hydro hoá ($H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$). Khi tăng áp suất phản ứng tiến hành về phía bên phải.

Ngược lại các phản ứng dehydro hoá, phân huỷ amoniac thành các cấu tử, khi tăng áp suất là điều bất lợi, có tác dụng âm.

Sự phụ thuộc nhiệt động học giữa K_p và áp suất được biểu diễn theo phương trình:

$$\frac{dlnK_P}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT} \qquad \text{(III.43)}$$

trong đó: ΔV- sự thay đổi thể tích của hệ thống phản ứng, bằng hiệu số giữa tổng thể tích phân tử của sản phẩm phản ứng và tổng số thể tích phân tử của các phân tử đầu.

Muốn diễn tả phụ thuộc này một cách chính xác hơn người ta thường dùng thuyết tốc độ tuyệt đối của phản ứng như sau:

$$K_v = C^*.\frac{KT}{h}.e^{-E/RT} \qquad \text{(III.44)}$$

hay dưới dạng:

$$K_v = C^*.\frac{KT}{h}.e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} \qquad \text{(III.45)}$$

trong đó ΔF^* là hiệu năng lượng tự do của phân tử ở trạng thái hoạt động F^* và năng lượng tự do của chất phản ứng ban đầu F_a, nghĩa là $\Delta F^* = F^* - F_a$.

Lấy logarit của phương trình (III.45) ta có:

$$\ln K_v = \text{const} - \frac{\Delta F^*}{RT} = \text{const} - \frac{1}{RT}(F^* - F_a) \qquad \text{(III.46)}$$

Lấy vi phân phương trình (III.46) ta có:

$$\left(\frac{d\ln K_v}{dp}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(\frac{dF_a}{dp} - \frac{dF^*}{dp}\right)_T$$

hay:

$$\left(\frac{d\ln K_p}{dp}\right)_T = \frac{1}{RT}.(V_A - V^*)\,T = \frac{\Delta V^*}{RT} \qquad \text{(III.47)}$$

trong đó ΔV^* là sự biến đổi thể tích phân tử ở trạng thái hoạt động.

Từ phương trình (III.47) khi $V_A > V^*$ nghĩa là thể tích phân tử của chất đầu lớn hơn thể tích ở trạng thái hoạt động thì giá trị của hằng số K_v sẽ tăng với sự giảm thể tích còn khi $V_A < V^*$ thì trị số K_v sẽ giảm với sự tăng thể tích.

III.2.6. Ảnh hưởng của quá trình khuếch tán

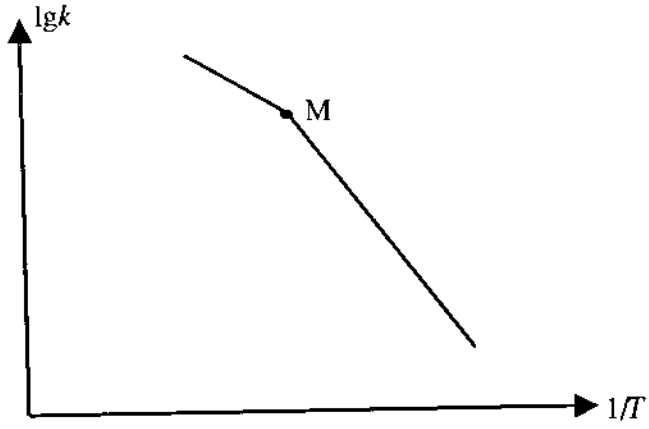
Chương II đã trình bày quá trình phản ứng trên xúc tác rắn thường xảy ra 7 giai đoạn. Nếu một trong 7 giai đoạn chậm thì tốc độ phụ thuộc vào giai đoạn đó, nhưng thực tế tốc độ phản ứng đều có phụ thuộc ít hay nhiều cả 7 giai đoạn.

Vì vậy khi nghiên cứu động học ta phải loại trừ ảnh hưởng của khuếch tán. Điều quan trọng cần phải nhận ra khi nào phản ứng xúc tác, bị hạn chế bởi khuếch tán. Một số dấu hiệu sau đây biểu thị sự hạn chế do khuếch tán:

1. Tốc độ phản ứng tỷ lệ nghịch với khối lượng xúc tác, nghĩa là tăng khối lượng xúc tác thì tốc độ phản ứng sẽ giảm.
2. Tốc độ phản ứng tăng tỷ lệ thuận với tốc độ khuếch tán, hay thay đổi theo chế độ làm việc của xúc tác (từ xúc tác nằm yên chuyển sang chế độ làm việc tầng sôi hoặc xúc tác và chất phản ứng chuyển động ngược chiều).
3. Xảy ra hiện tượng nung nóng cục bộ trong khối xúc tác, khi phản ứng tiến hành.
4. Trên đồ thị Arhénius có điểm gấp khúc tại điểm M, khi đó:

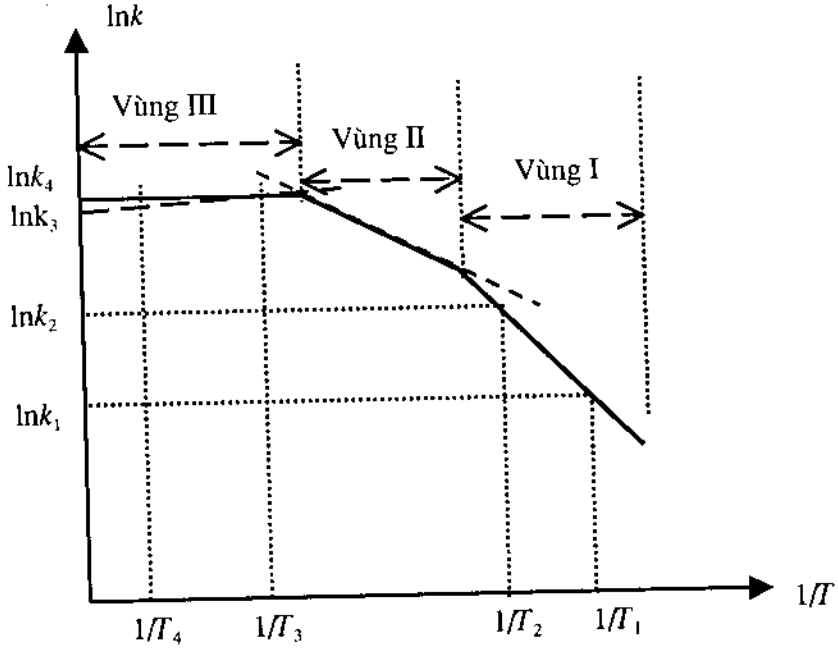
   a) Ta có thể cho rằng do ảnh hưởng của khuếch tán, nên năng lượng hoạt hoá thay đổi.

   b) Nhưng cũng có thể khi nhiệt độ tăng cơ chế phản ứng thay đổi. Ví dụ trên xúc tác zeolit có hai tâm axit Bronsted và axit Lewis. Nhiệt độ tăng axit Lewis nhiều lên. Cơ chế phản ứng trên hai tâm Bronsted và Lewis khác nhau nên nó có thể làm thay đổi năng lượng hoạt hoá và trên đồ thị Arhenius sẽ xuất hiện điểm gãy khúc.



Hình III.5. Biểu diễn đồ thị có điểm gấp khúc (M)

5. Yếu tố nhiệt độ ít ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng (hình III.6). Ví dụ ở vùng động học (vùng I) khi thay đổi nhiệt độ từ $1/T_1$ đến $1/T_2$ ta có $\ln k_1 >> \ln k_2$. Nhưng ở vùng khuếch tán (vùng III) ta thay đổi nhiệt độ từ $1/T_3$ đến $1/T_4$ thì $\ln k_3 \approx \ln k_4$.

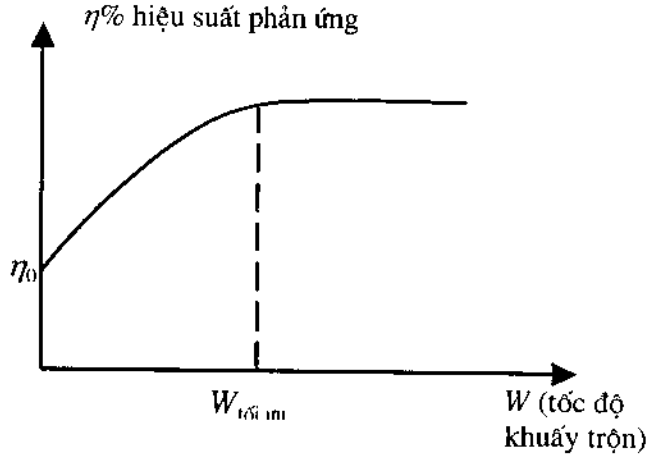


Hình III.6. Biểu diễn ảnh hưởng nhiệt độ vào lnk

Như vậy phản ứng ở vùng khuếch tán yếu tố nhiệt độ hầu như không làm thay đổi vận tốc phản ứng.

Để tránh ảnh hưởng của yếu tố khuếch tán. Thường ta phải làm thí nghiệm xây dựng đồ thị ảnh hưởng: hiệu suất phản ứng vào tốc độ khuấy trộn (W) (hình III.7).

Với tốc độ khuấy trộn bằng 0 thì hiệu suất phản ứng nhỏ (η_0), tăng tốc độ khuấy trộn thì hiệu suất phản ứng tăng theo đến thời điểm hiệu suất phản ứng đạt cực đại và cân bằng được thiết lập thì ta phải làm thí nghiệm, với tốc độ khuấy trộn ($W_{\text{tối ưu}}$) đó, sẽ loại trừ ảnh hưởng của khuếch tán.



Hình III.7. Ảnh hưởng tốc độ khuấy trộn vào hiệu suất phản ứng

III.3. CHỌN PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Một vấn đề khá quan trọng là chọn phương pháp nghiên cứu. Chọn phương pháp nghiên cứu có thể phụ thuộc bởi phản ứng đưa ra nghiên cứu, bởi điều kiện tiến hành thực nghiệm, bởi số lượng chất ban đầu, bởi hoạt tính xúc tác đem dùng và bởi nhiệm vụ riêng mà việc nghiên cứu cần đạt được.

Trong đa số các trường hợp, những điều kiện giống nhau thì các quy luật rút ra của động học đều giống nhau, không phụ thuộc phương pháp tiến hành. Nhưng khi phân tích quy luật động học cần lưu ý tới phương pháp đang dùng. Ví dụ trong một quá trình nếu ta cho dư thừa một cấu tử thì tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào sự thay đổi không lớn lắm của cấu tử đó, mặc dù trong phương trình động học có thành phần của cấu tử đó. Nếu như phản ứng tiến hành ở áp suất (hay nồng độ) không đổi của một cấu tử thì tốc độ phản ứng không phụ thuộc bởi áp suất riêng phần (hay nồng độ) của cấu tử đó.

Khi chọn phương pháp nghiên cứu cần đạt được những điểm sau:

1. Độ chính xác của phương pháp càng cao càng tốt.
2. Trong thời gian ổn định các thông số đều phải ổn định.
3. Có khả năng lặp đi lặp lại điều kiện ở những thí nghiệm sau.
4. Dễ dàng thay đổi điều kiện phản ứng khi muốn thay đổi từ điểm này qua điểm khác.
5. Hoạt tính xác tác được giữ nguyên từ đầu cho đến hết thí nghiệm, từ thí nghiệm này qua thí nghiệm khác.
6. Không có ảnh hưởng ngoại lai nào (ví dụ từ trường) ảnh hưởng đến kết quả nghiên cứu.

Dưới đây là một số phương pháp tiến hành nghiên cứu động học phản ứng xúc tác. Tuỳ theo nhiệm vụ đề ra và dạng của chất phản ứng mà chọn một phương pháp thích hợp.

III.3.1. Theo nhiệm vụ đề ra

- Muốn tìm một xúc tác mới, để tiết kiệm thời gian và tiết kiệm hoá chất thì nên dùng phương pháp vi lượng.
- Khi có xúc tác mới, muốn tìm phương trình động học thì nên dùng phương pháp dòng tuần hoàn.
- Một phản ứng đã có xúc tác mới, đã tìm phương trình động học, bây giờ muốn áp dụng vào sản xuất, ta phải qua khâu thực nghiệm bằng phương pháp dòng.
- Để nghiên cứu xúc tác có hoạt tính thấp thì nên dùng phương pháp tĩnh.

III.3.2. Theo trạng thái chất phản ứng

- Với phản ứng chất phản ứng ở trạng thái lỏng - lỏng ta có thể tiến hành bằng phương pháp tĩnh.
- Với chất phản ứng là lỏng và khí ta dùng phương pháp dòng, dòng tuần hoàn.
- Với chất phản ứng là khí và khí ta dùng phương pháp dòng, dòng tuần hoàn.
- Với phản ứng chỉ có chất phản ứng (ví dụ phản ứng cracking cumen) ta dùng phương pháp vi lượng.

III.3.3. Các phương pháp thường dùng trong phòng thí nghiệm để nghiên cứu động học của phản ứng

III.3.3.1 Phương pháp tĩnh

1. Nguyên tắc

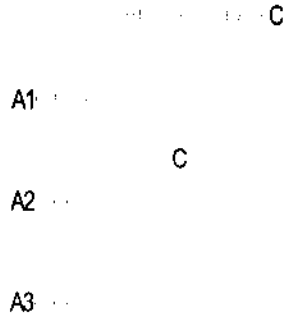
Nguyên tắc cơ bản của phương pháp tĩnh là tiến hành với lượng xúc tác nhất định, với chất phản ứng cho vào trong một thể tích nhất định. Tiến hành phản ứng cho đến khi kết thúc, ta lấy sản phẩm ra phân tích.

2. Phương pháp phân tích sản phẩm

Ta có mấy phương pháp:

1. Nếu phản ứng tăng thể tích (ví dụ $A \rightarrow B + C$) hoặc phản ứng giảm thể tích ($A + B \rightarrow C$) thì ta có thể đo sự thay đổi áp suất của hệ và suy ra hiệu suất phản ứng.
2. Với một phản ứng có sản phẩm dễ ngưng tụ, ta phải tạo điều kiện cho sản phẩm ngưng tụ và đo lượng ngưng tụ của sản phẩm ta có thể biết được hiệu suất phản ứng.
3. Nếu các hiện tượng đó không có thì thường lấy sản phẩm từng thời kỳ phân tích, để đo hiệu suất phản ứng.

3. Sơ đồ nguyên tắc của phương pháp tĩnh



A - Bình đựng các chất phản ứng;
B - Thiết bị phản ứng chứa xúc tác;
C - Thiết bị phân tích sản phẩm.

Hình III.8. Sơ đồ nguyên tắc hệ thống của phương pháp tĩnh

4. Những điểm cơ bản rút ra từ phương pháp tĩnh

1. Phương pháp tĩnh là phương pháp tích phân. Vì vậy để biện luận kết quả đòi hỏi cần so sánh chúng với phương trình động học ở dạng vi phân hay đồ thị vi phân của thí nghiệm đã cho.

2. Phương pháp tiến hành giai đoạn không liên tục.

3. Trong mỗi một thí nghiệm có thể thu nhận được sự phụ thuộc mức độ chuyển hoá ở những thời điểm khác nhau từ $\tau = 0$ đến $\tau = \infty$.

4. Kiểm tra hoạt tính xúc tác trong cả quá trình rất phức tạp, khó khăn.

5. Phương pháp cho phép tiến hành ở áp suất thấp, áp suất trung bình và áp suất cao, ở pha lỏng hoặc pha hơi, nhưng tốt nhất vẫn là tiến hành ở áp suất thấp (p = 1 atm).

6. Dễ dàng điều chỉnh các dữ kiện nghiên cứu.

7. Phương pháp cho phép dễ dàng kiểm tra tốc độ (theo độ thay đổi áp suất).

8. Xúc tác có thể sử dụng ở bất kỳ dạng nào và với lượng không hạn chế. Thuận lợi nhất trong quá trình xúc tác được dùng dưới dạng màng mỏng được tráng một lớp xung quanh bình phản ứng. Dùng xúc tác dưới dạng này có thể loại trừ ảnh hưởng của quá trình khuếch tán trong. Nhưng dùng dạng xúc tác này có nhược điểm là dễ dàng ngộ độc xúc tác, vì vậy cần thiết phải làm sạch chất phản ứng.

9. Việc hoàn nguyên xúc tác ngay trong phản ứng sẽ khó khăn nếu như không chú ý đến vấn đề thoát khí thải sau khi hoàn nguyên.

III.3.3.2. Phương pháp dòng

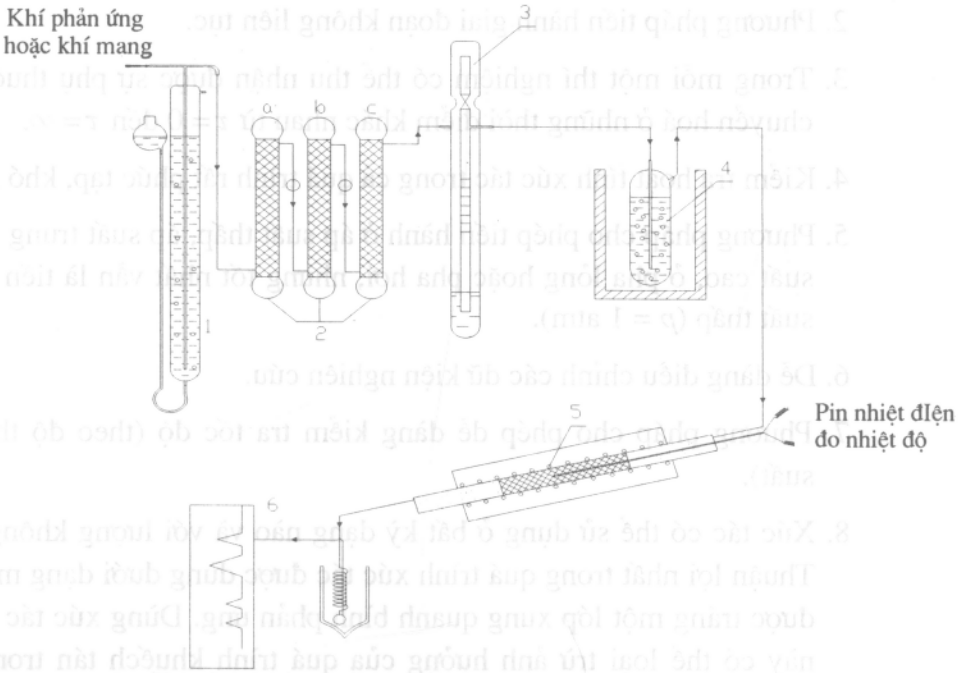
1. Nguyên tắc

Phương pháp dòng được dùng rộng rãi để nghiên cứu động học, thông thường phương pháp tiến hành dưới áp suất khí quyển. Nguyên tắc của phương pháp dòng: Xúc tác với lượng khá lớn (10 – 200 g) nằm yên trong lò phản ứng, các chất phản ứng là khí hoặc lỏng (được tạo thành hơi) đi qua lớp xúc tác. Có thể thay đổi thời gian tiếp xúc bằng cách thay đổi tốc độ dòng khí hay lượng xúc tác.

2. Sơ đồ phương pháp dòng

Một sơ đồ nghiên cứu trong phòng thí nghiệm để nghiên cứu động học của phản ứng thường có 6 bộ phận: 1) bộ phận ổn áp trong sơ đồ, 2) bộ phận làm sạch, 3) bộ phận đo tốc độ dòng, 4) nếu phản ứng khí lỏng, cần có bộ phận bốc hơi và trộn lẫn, 5) bộ phận lò phản ứng, 6) bộ phận phân tích sản phẩm.

Sơ đồ nguyên tắc như trên hình III.9.



Hình III. 9. Sơ đồ nguyên tắc phương pháp dòng

3. Phân tích sản phẩm

Sản phẩm phản ứng có thể có hai pha (lỏng, hơi hoặc khí). Ta có thể dùng nhiều phương pháp khác nhau: như phân tích hoá học, phân tích nhờ dụng cụ oxca, nhưng tốt nhất là dùng phương pháp sắc ký khí.

Đối với sản phẩm là khí (hơi) ta cho dòng chảy trực tiếp từ thiết bị phản ứng vào, nếu là chất lỏng ta cho ngưng tụ và bơm vào sắc ký.

4. Ưu, khuyết điểm của phương pháp dòng

Ưu điểm:

1. Phương pháp dòng là phương pháp liên tục nên năng suất thiết bị cao hơn hẳn phương pháp tĩnh.
2. Mỗi một thí nghiệm sẽ cho ta một điểm trên đồ thị.
3. Có thể kiểm tra độ hoạt tính xúc tác dễ dàng.
4. Phương pháp có thể tiến hành dưới áp suất thường.
5. Đây là phương pháp sát với thực tế, vì vậy là phương pháp dùng để kiểm tra số liệu trước khi đưa vào sản xuất.

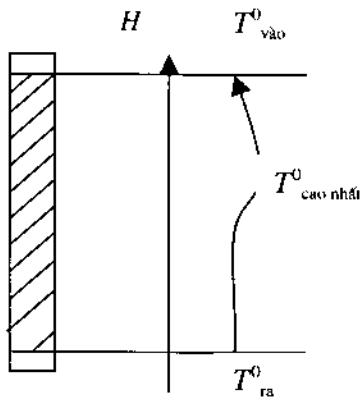
Khuyết điểm:

1. Độ nhạy của phương pháp thấp so với phương pháp khác, vì vậy cần xúc tác có độ hoạt tính cao.

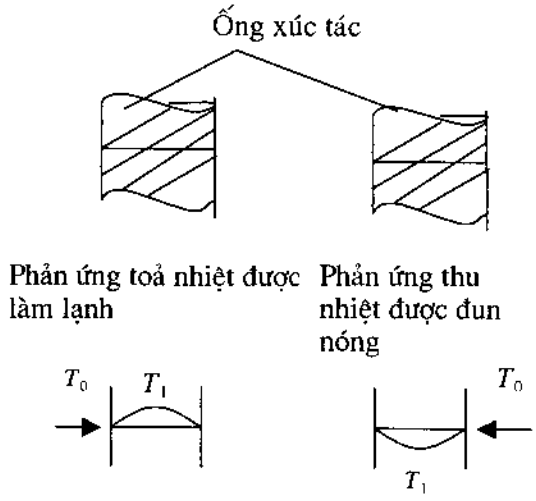
2. Xúc tác có thể ở dạng viên hạt, kích cỡ khác nhau.

3. Phương pháp dòng có rất nhiều građien:

- Građien nhiệt độ dọc theo lớp xúc tác và từ trong lòng ống và bề mặt ngoài ống (hình III.9a).



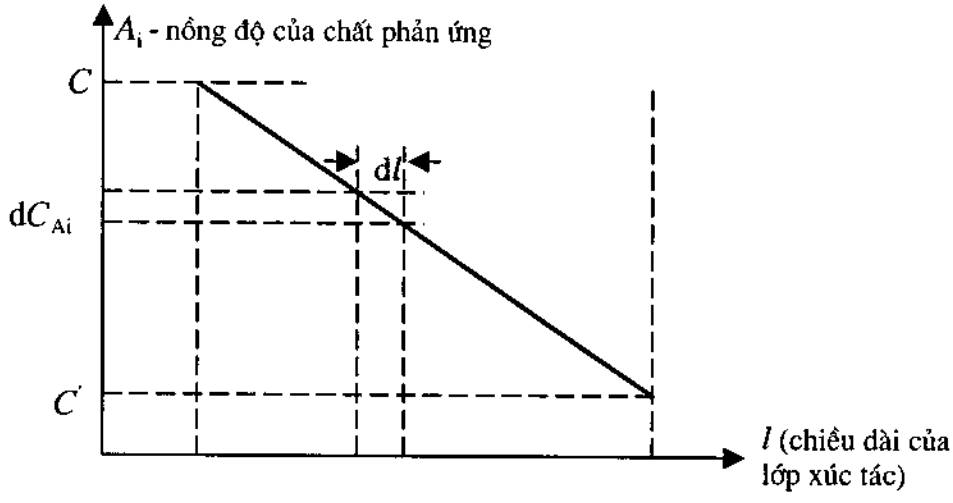
a) Građien theo chiều dài lớp xúc tác



b) Građien theo chiều cắt ngang ống xúc tác
T_0 – nhiệt độ ngoài ống xúc tác;
T_1 – nhiệt độ giữa lòng ống.

Hình III.9a. Građien nhiệt độ

- Građien nồng độ chất phản ứng dọc theo lớp xúc tác (hình III.9b), đó là yếu điểm lớn nhất của phương pháp dòng. Phương pháp dòng sẽ cho phương trình tích phân số liệu thu được sẽ không chính xác.



Hình III.9b. Sự thay đổi nồng độ của chất phản ứng A_i theo dọc chiều dài lớp xúc tác

5. Động học của phương pháp dòng

Để thiết lập được phương trình động học của phản ứng ta phải lấy một đoạn dl dọc theo lớp xúc tác và có sự thay đổi nồng độ của chất A là dC_{Ai} trong một thời gian dt (hình VI.96). Ta có phương trình biểu diễn lượng chất đi qua lớp xúc tác dl là:

$$\left[C_{Ai} - \frac{\partial(C_{Ai}.u)}{\partial l}dl\right]dt$$

$\partial\frac{(C_{Ai}.u)}{\partial l}$ dl dt lượng chất còn lại trong dl.

Nếu xảy ra phản ứng thì lượng A_i còn lại trong thể tích của đoạn dl là:

$$-\partial\frac{(C_{Ai}.u)}{\partial l}\,dl.dt - w.dl.\,dt = \frac{\partial C_{Ai}}{\partial t}\,dl.dt \qquad \text{(III.48)}$$

trong đó wdl.dt lượng chất A_i phản ứng, hoặc có thể viết:

$$\frac{\partial(C_{Ai}.u)}{\partial l} - w = \frac{\partial C_A}{\partial t} \qquad \text{(III.49)}$$

Khi quá trình đã ổn định tức là lượng chất ra và vào không thay đổi, không phụ thuộc vào thời điểm tức là:

$$\frac{\partial C_{Ai}}{\partial t} = 0 \text{ từ đó suy ra:}$$

$$-\frac{\partial(C_{Ai}.u)}{\partial l} = w \qquad \text{(III.50)}$$

trong đó : $$C_{Ai} = \frac{n_{Ai}}{v} \qquad \text{(III.51)}$$

với n_{Ai} - số mol chất A_i đi qua tiết diện trong đơn vị thời gian;

v - thể tích chất A_i để qua đơn vị thời gian dt ;

u - tốc độ dài được tính theo công thức:

$$u = \frac{v}{\rho} \qquad \text{(III.52)}$$

ρ - tiết diện của mặt cắt thiết bị phản ứng.

Thay (III.51) và (III.52) vào (III.50) ta có:

$$-\frac{d}{dl}\left(\frac{n_{Ai}}{v}\frac{v}{\rho}\right) = w \qquad \text{(III.53)}$$

$$\frac{1}{\rho}.\frac{\delta(n_{Ai})}{dl} = w \qquad \text{(III.54)}$$

trong đó: $n_{Ai} = n_{0Ai}\,(1 - x)$

với n_{0Ai} - số gam mol chất A_i đi vào phần đầu của vùng phản ứng ; x- số lượng chất A_i phản ứng trong khoảng dl.

Vi phân phương trình (III.54) ta có:

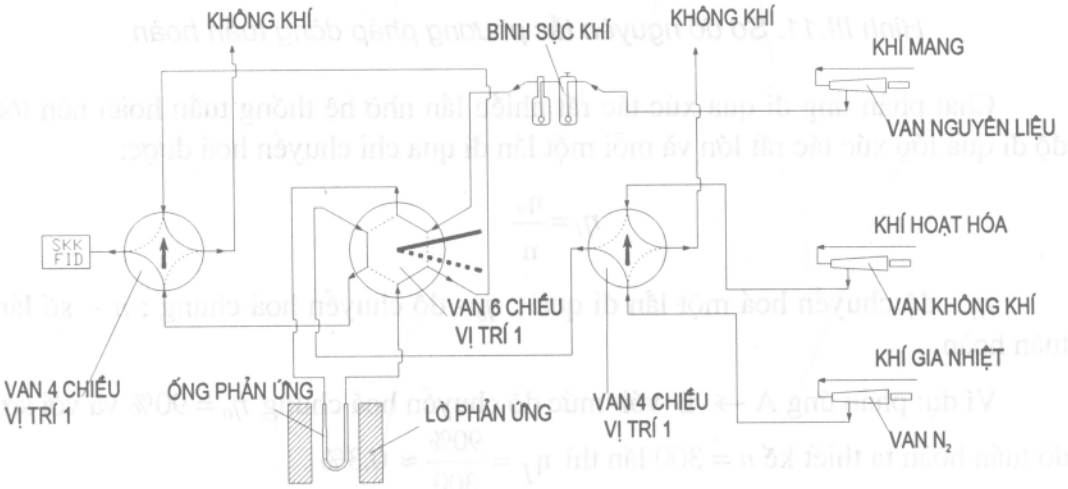
$$-\frac{dn_{Ai}}{dl} = n_{0Ai}.\frac{dx}{dl} \qquad \text{(III.55)}$$

trong đó:

$$n_{0Ai}.\frac{dx}{\rho.dl} = w \qquad \text{(III.56)}$$

Để có phương trình cụ thể ta phải tích phân phương trình (III.55).

Một dạng khác phương pháp dùng là phương pháp vi dòng, chỉ có khác là lượng xúc tác dùng rất nhỏ và dòng chất phản ứng đi qua với lưu lượng nhỏ thể hiện trên hình III.10.



Hình III.10. Sơ đồ hệ phản ứng vi dòng

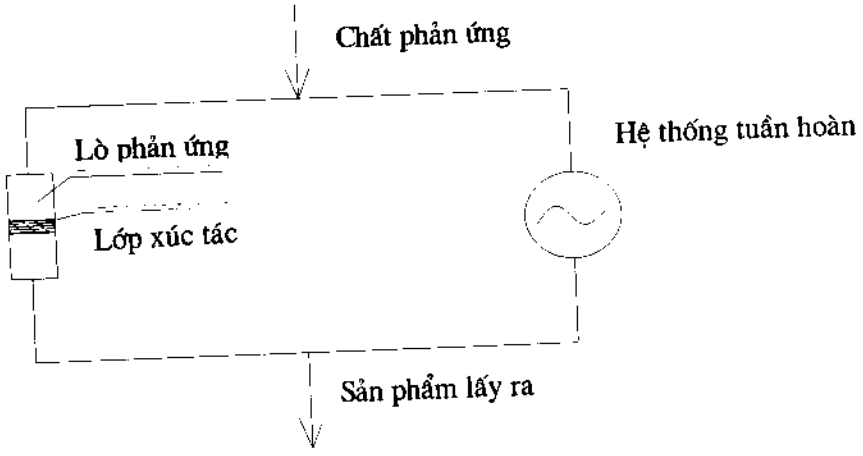
III.3.3.3. Phương pháp dòng tuần hoàn hay là phương pháp không có građien

Khắc phục được građien nồng độ dọc theo lớp xúc tác. Để có phương trình động học vi phân ta dùng phương pháp dòng tuần hoàn.

1. Nguyên tắc của phương pháp dòng tuần hoàn

Xúc tác nằm yên với lượng nhỏ (2 – 3 mg), chất phản ứng đi qua lớp xúc tác nằm yên với độ lặp đi lặp lại *n* lần nhờ hệ thống tuần hoàn (tức là một phân tử A đi qua lớp xúc tác trung bình là *n* lần).

2. Sơ đồ nguyên tắc (hình III.11)



Hình III.11. Sơ đồ nguyên tắc phương pháp dòng tuần hoàn

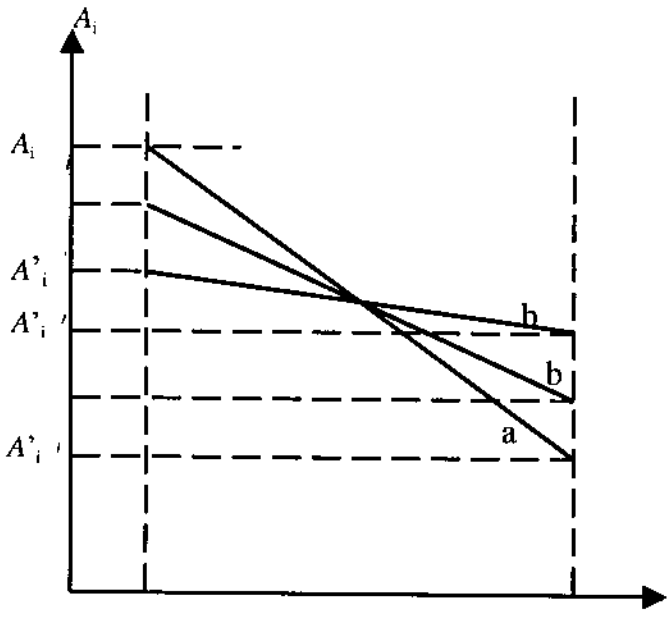
Chất phản ứng đi qua xúc tác rất nhiều lần nhờ hệ thống tuần hoàn nên tốc độ đi qua lớp xúc tác rất lớn và mỗi một lần đi qua chỉ chuyển hoá được:

$$\eta_1 = \frac{\eta_0}{n}$$

η_1 - độ chuyển hoá một lần đi qua ; η_0 - độ chuyển hoá chung ; *n* - số lần tuần hoàn.

Ví dụ: phản ứng A → B với mức độ chuyển hoá chung $\eta_0 = 90\%$ và với sơ đồ tuần hoàn ta thiết kế *n* = 300 lần thì $\eta_1 = \frac{90\%}{300} \approx 0{,}3\%$.

Như vậy sự chênh lệch nồng độ của chất A_i trên lớp xúc tác và dưới lớp xúc tác là 0,3% thể hiện trên hình III.12. Trong khi đó sự chênh lệch nồng độ của chất A_i ở phương pháp dòng là 90%.



Hình III.12. Sự chênh lệch nồng độ của chất phản ứng trước A_i^0 và sau lớp xúc tác A_i^n

(a)- phương pháp dòng (b),
(b')- phương pháp dòng tuần hoàn
tuỳ thuộc vào số lần tuần hoàn (n)

Phương pháp dòng: ta có $A_i^* = 100\%$ và $A_i^n = 10\%$. Còn phương pháp dòng tuần hoàn ta có $A_i'^0 = 49{,}7\%$ và $A_i'^n = 50{,}3\%$.

Vì không có građien nồng độ nên phương trình rút ra là phương trình vi phân.

3. Phương trình động học rút ra từ phương pháp dòng tuần hoàn

$$V = \frac{N_j}{S\tau} = \frac{C_j U}{S} = \frac{p_j . U}{RTS} \qquad \text{(III.57)}$$

V- vận tốc phản ứng ;

S - tổng diện tích bề mặt xúc tác (m^2):

$$S = w \,.\, S_r . \rho$$

w - thể tích xúc tác; ρ - tỷ trọng của xúc tác; S_r - bề mặt riêng của xúc tác (m^2/g);

U - vận tốc dòng khí phản ứng (m^3/s) ;

N_j, C_j, p - lượng, nồng độ, áp suất riêng phần tương ứng của chất j.

Thay vào ta có:

$$V = \frac{p_j U}{RT.w.S_r.\rho} = \frac{p_j v}{RT.S_r.\rho} \qquad \text{(III.58)}$$

w – vận tốc thể tích.

Ví dụ: một số phương trình rút ra từ hai phương pháp dòng và dòng tuần hoàn.

1. Phản ứng tổng hợp NH_3

Bằng phương pháp dòng :

$$k = \frac{\gamma^{1,5}}{2}.\ p^{0,5}.v \ln \frac{x^2}{1-x^2}$$

Bằng phương pháp dòng tuần hoàn :

$$k = \frac{\gamma^{1,5}}{2}.p^{0,5} v \frac{x^2}{1-x^2}$$

γ - tỷ lệ phản ứng hoá học ; x - hiệu suất phản ứng ($\eta\%$).

2. Phản ứng hydro hoá etylen, xúc tác là Ni.

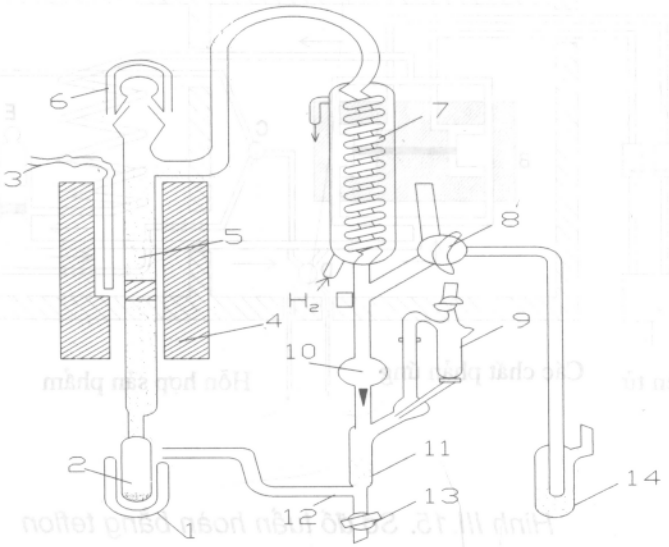
Phương trình rút ra từ phương pháp dòng :

$$k = \frac{v_0}{2}\left[\frac{x}{1-x} + \frac{1}{2}.\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right)\right]$$

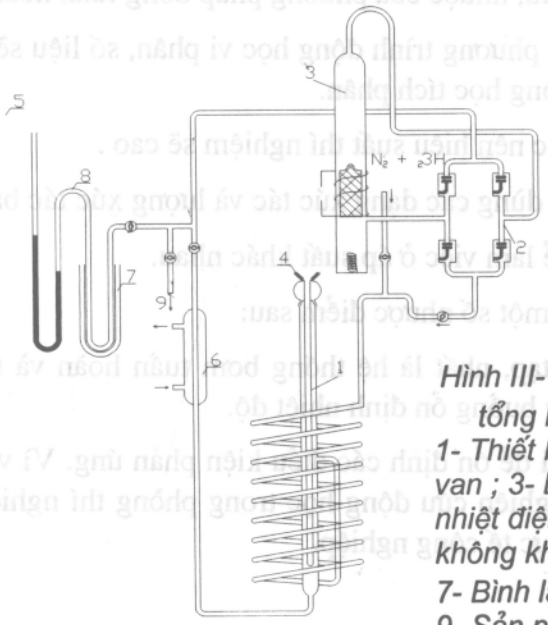
Phương trình rút ra từ phương pháp dòng tuần hoàn :

$$k = v_0 \frac{x}{1-x}$$

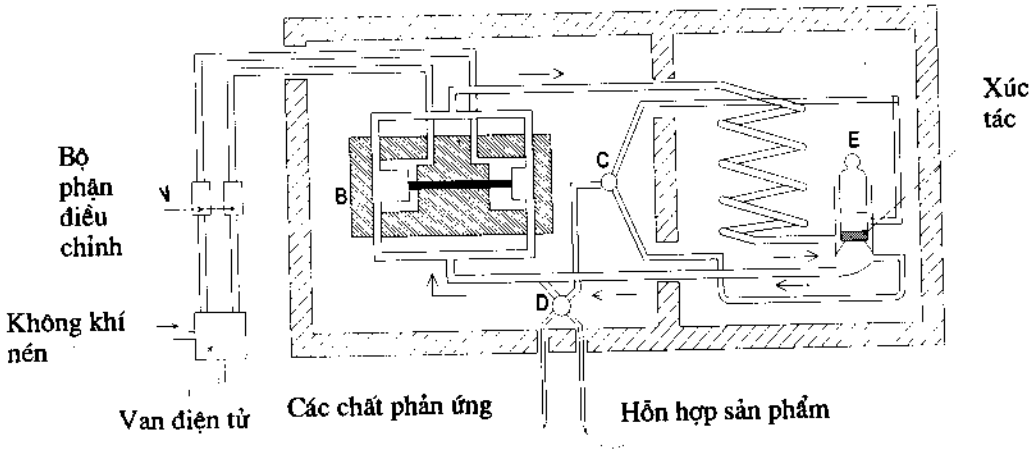
4. Một vài sơ đồ phương pháp dòng tuần hoàn được áp dụng trong phòng thí nghiệm



Hình III.13. Hệ thống tuần hoàn tĩnh
1- Bếp đốt nóng dung dịch bốc hơi; 2- Thiết bị đựng dung dịch phản ứng; 3- Pin nhiệt điện; 4- Lò; 5- Ống phản ứng đựng xúc tác; 6- Thiết bị bảo ôn; 7- Ống làm lạnh; 8- Van 3 chiều; 9- Bình dung dịch phản ứng bổ sung; 10- Ống nhỏ giọt; 11- Ống ngưng tụ; 12- Ống chảy chuyền; 13- Van tháo sản phẩm;14- Ống nanomet.



Hình III-14: Sơ đồ dòng tuần hoàn tổng hợp NH_3 bằng thuỷ tinh
1- Thiết bị phản ứng; 2- Hệ thống van ; 3- Bơm tuần hoàn ; 4- Pin nhiệt điện ; 5- Hệ thống ổn nhiệt không khí ; 6- Hệ thống làm lạnh ; 7- Bình làm lạnh; 8- Áp kế chữ U ; 9- Sản phẩm lấy ra



Hình III.15. Sơ đồ tuần hoàn bằng teflon

5. Những ưu nhược điểm rút ra từ phương pháp dòng tuần hoàn

Phương pháp dòng tuần hoàn xét cho cùng vẫn duy trì một số građien tuy rất nhỏ, nhưng cũng ảnh hưởng ít nhiều đến phương trình động học. Vì vậy hướng các nhà nghiên cứu là tạo ra được một hệ thống thiết bị số lần tuần hoàn tăng lên thì sự chênh lệch nồng độ và nhiệt độ sẽ giảm.

Ta có thể rút ra một số ưu, nhược của phương pháp dòng tuần hoàn :

1. Phương pháp cho ta phương trình động học vi phân, số liệu sẽ chính xác hơn phương trình động học tích phân.
2. Phương pháp liên tục nên hiệu suất thí nghiệm sẽ cao .
3. Phương pháp có thể dùng các dạng xúc tác và lượng xúc tác bất kỳ.
4. Phương pháp có thể làm việc ở áp suất khác nhau.

Nhưng phương pháp có một số nhược điểm sau:

1. Hệ thống rất phức tạp, nhất là hệ thống bơm tuần hoàn và toàn bộ hệ thống phải đặt trong buồng ổn định nhiệt độ.
2. Cần có thời gian dài để ổn định các điều kiện phản ứng. Vì vậy phương pháp chỉ dùng để nghiên cứu động học trong phòng thí nghiệm, không thể ứng dụng vào thực tế công nghiệp.

6. Phương pháp không có gradien áp dụng vào dạng phản ứng pha lỏng, khí để nghiên cứu động học

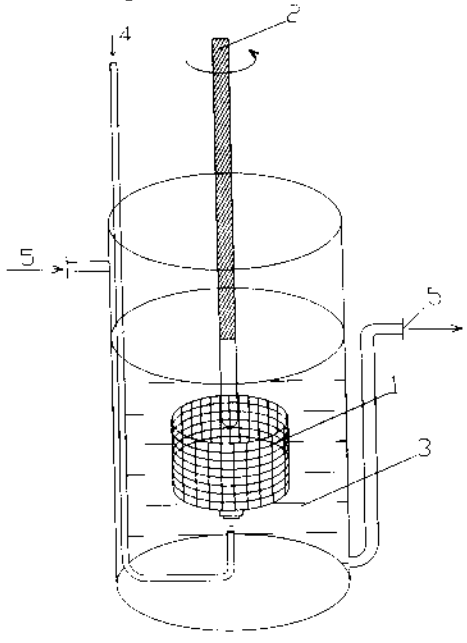
Ta có thể áp dụng phương pháp dòng tuần hoàn để nghiên phản ứng pha lỏng, nếu thực hiện được nguyên tắc là tuần hoàn chất phản ứng qua lớp xúc tác được tốt.

Phương pháp theo nguyên tắc sau đây: Trong thiết bị phản ứng chứa dung môi, chất xúc tác, chất phản ứng, bình phản ứng được lắc thật mạnh – phương pháp này được dùng để nghiên cứu động học của phản ứng như khử H_2 của rượu, phân hủy axit focmic.

Hoặc có thể dùng thiết bị khuấy trộn ý tưởng (hình III.16).

Lưới đựng xúc tác *1* được quay để khuấy trộn, dung dịch phản ứng vào bằng hai con đường, chất phản ứng là lỏng 2 và chất khí đi vào con đường 3 sản phẩm cũng được lấy ra liên tục.

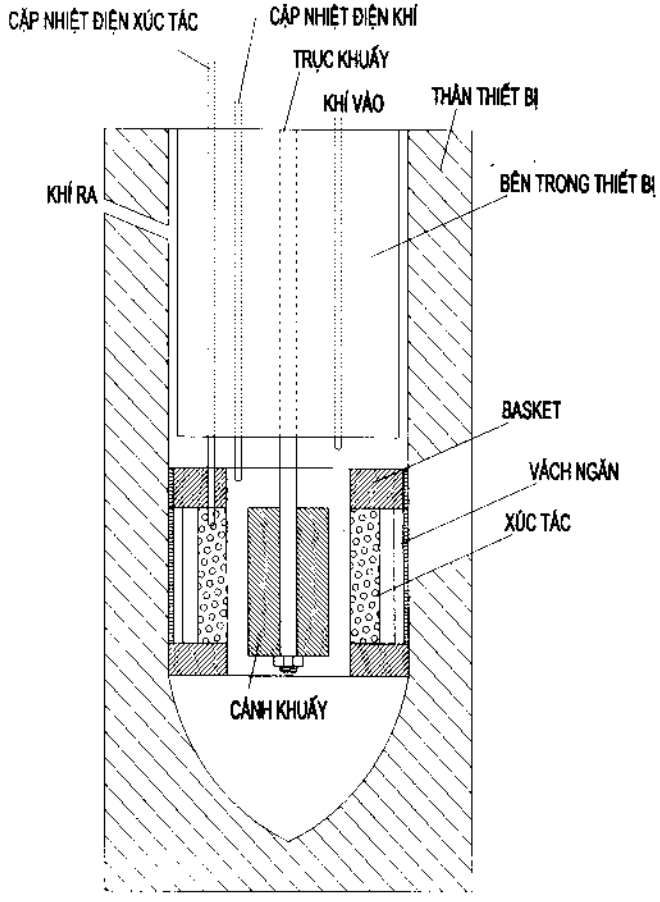
Ví dụ phản ứng hydro hoá benzen xúc tác niken cho vào trong lưới được quay liên tục, mạnh, tạo thành dòng khuấy lý tưởng.



Hình III.16. Sơ đồ phản ứng không có gradien bằng cách khuấy lý tưởng, cánh khuấy là lưới đựng xúc tác

1- Lưới đựng xúc tác (ví dụ: Xúc tác niken được dựng trong rọ lưới niken); 2- Động cơ khuấy; 3- Dung dịch pha lỏng (ví dụ benzen) ; 4- Khí vào (ví dụH_2 vào để hydo hoá benzen); 5- Ống tháo sản phẩm

Nếu hỗn hợp là khí ta có thể thực hiện trên sơ đồ ở hình (III.17). Xúc tác nằm yên tạo thành hình trụ, khí cho vào giữa và nhờ cánh khuấy tạo thành dòng khuấy lý tưởng qua lớp xúc tác.



Hình III.17. Sơ đồ phản ứng không gradien chất phản ứng là hỗn hợp khí được khuấy lý tưởng.

III.3.3.4. Phương pháp vi lượng

1. Nguyên tắc phương pháp vi lượng

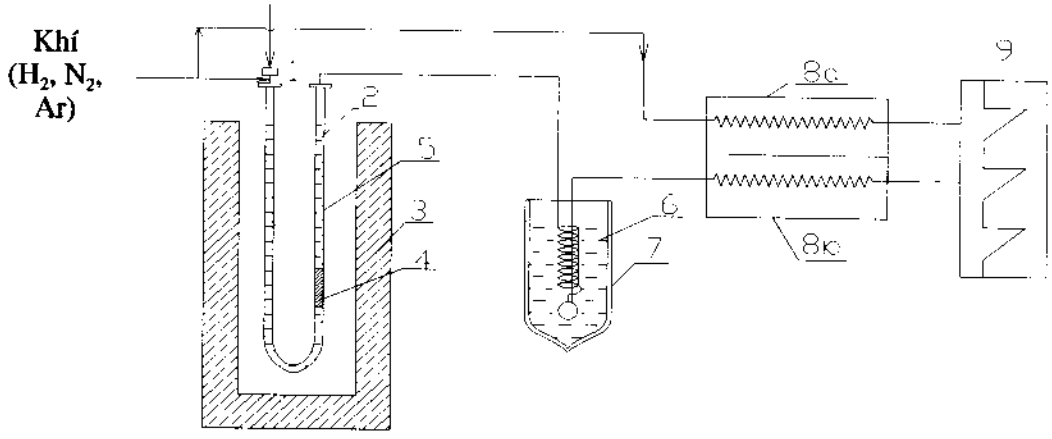
Phương pháp này có thể gọi là phương pháp vi lượng, phương pháp sắc ký hay phương pháp xung, rất thích hợp để tìm loại xúc tác mới cho một phản ứng đề ra.

Nguyên tắc: Dùng cột phản ứng với đường kính bé (2 – 4 mm) chứa một vi lượng xúc tác nằm yên (1 – 2 mg), từng thời điểm ta sẽ bơm (với động tác xung) một vi lượng chất phản ứng (khoảng 1 – 10 μl).

Giữa lượng xúc tác và lượng xung mỗi lần chất phản ứng tính toán để chất phản ứng vừa hấp phụ một lần lên khối xúc tác. Nếu lượng xúc tác quá nhiều so với một lượng xung chất phản ứng, chất phản ứng hấp phụ nhiều lên trên khối xúc tác thì ta trở lại phương pháp dòng.

2. Sơ đồ nguyên tắc của phương pháp

Thiết bị phản ứng là ống thạch anh (hoặc thép không rỉ) được đặt trong lò nung. Lò nung có nhiệm vụ nâng nhiệt độ ống phản ứng lên nhiệt độ cần thiết và giữ nhiệt độ không đổi (trong khoảng nhiệt độ cho phép $T \pm \Delta T$).



Hình III.18. Sơ đồ phản ứng theo phương pháp vi lượng

1- Điểm để bơm chất phản ứng vào (bằng cao su); 2- Ống phản ứng hình chữ U ; 3- Lò nung để cấp nhiệt cho ống phản ứng ; 4- Lớp xúc tác ; 5- Lớp đệm thạch anh ; 6- Bình ngưng tụ sản phẩm ; 7- Bình đựng N_2 lỏng ; 9- Máy tự ghi ; 8- Bộ phận detectơ ; 8a- Nhánh so sánh ; 8b- Nhánh đo

Chất khí mang có thể dùng N_2, Ar, H_2 (tuỳ điều kiện phản ứng). Ví dụ phản ứng hydro hoá: ta dùng khí mang là H_2, để vừa là khí mang vừa là khí phản ứng) đi qua bộ phận làm sạch và đo tốc độ dòng chia làm hai đường, một đường đi qua nhánh detectơ so sánh *8a*, một đường đi qua liên tục vào thiết bị phản ứng *2* trong chứa lớp xúc tác *4* và hai lớp đệm thạch anh *5*, thiết bị phản ứng được lò *3* cung cấp nhiệt. Khí mang sau khi đi qua thiết bị phản ứng và sau đó được vào bình ngưng tụ sản phẩm *6* được làm lạnh trong bình đựng azot lỏng *7*. Sau đó đi vào nhánh detectơ đo *8b* và được truyền tín hiệu vào máy tự ghi sắc ký *9*.

Khi đã ổn định dòng khí mang, ta bơm một lượng chất phản ứng (1 – 10 μl) vào thiết bị phản ứng qua bộ phận *1*. Dòng khí mang cùng lượng chất phản ứng đi qua lớp xúc tác và tạo thành sản phẩm (ví dụ phản ứng cracking cumen - tạo

thành benzen và propylen). Tất cả sản phẩm được ngưng tụ trong bình ngưng *6*. Sau một thời gian nhất định để cho ngưng tụ hết sản phẩm (khoảng 30 phút), ta tháo bình làm lạnh ra khi đó bình ngưng tụ được nâng nhiệt độ, nên sản phẩm được hoá hơi, cùng với khí mang qua nhánh detectơ đo *8b* và cho tín hiệu được ghi nhận vào máy tự ghi *9*.

3. Phương trình động học rút ra từ phương pháp vi lượng

Phương trình động học theo phương pháp này có dạng:

$$x.q\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x + q(1-x)\left(\frac{\partial c_1}{\partial t}\right)_x + W_\alpha\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) + q(1-x)\,W_p = 0 \qquad \text{(III.59)}$$

c- nồng độ chất phản ứng trong dòng khí mang ;

q- mặt cắt của cột phản ứng (cm^2) ;

x- khoảng cách từ điểm bơm chất phản ứng đến bề mặt xúc tác (cm) ;

c_1- lượng chất bị hấp thụ ;

w_α - tốc độ thể tích ;

w_p - tốc độ của phản ứng xúc tác.

Roginski và cộng sự đầu tiên đặt cơ sở cho lý luận về phương pháp vi lượng xúc tác, đã đưa ra được phương trình động học đơn giản để tính tốc độ phản ứng:

$$W_{tb} = \frac{x.m.V_\alpha}{V_m.V_{xt}} = k.r.C_{tb}^n \qquad \text{(III.60)}$$

trong đó: W_{tb} - tốc độ trung bình của phản ứng ;

x - độ chuyển hoá (η%);

m - lượng chất phản ứng cho vào ;

V_α - thể tích khí mang ;

k - hằng số vận tốc ;

V_m - thể tích của mẫu cho vào ;

r - hằng số Henry ;

n - bậc phản ứng;

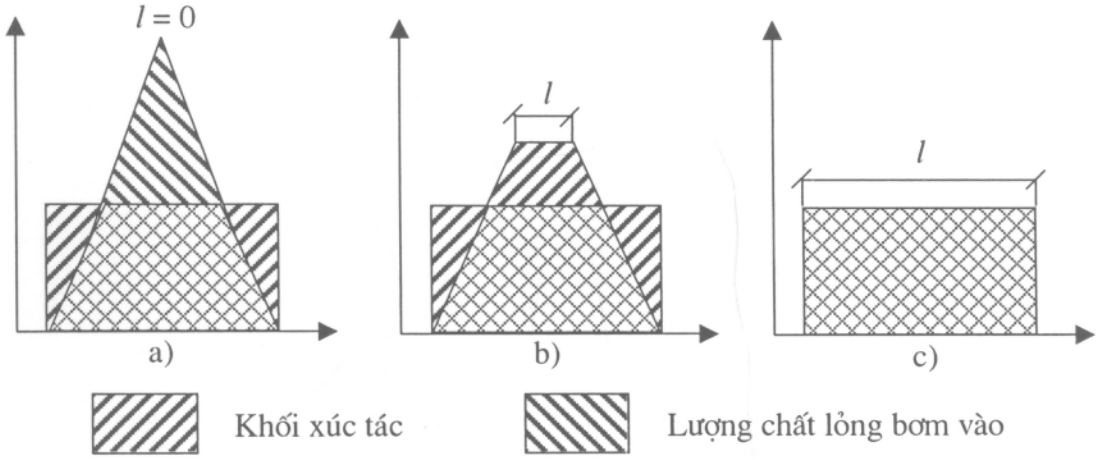
C_{tb} - nồng độ trung bình của chất phản ứng trong hỗn hợp :

$$C_{tb} = \frac{M}{\frac{l}{q}.V_\alpha} \qquad \text{(III.61)}$$

l - chiều dài sắc ký hấp phụ của vi lượng chất phản ứng, xảy ra ba trường hợp tuỳ thuộc động tác bơm (xung) ;

q - tốc độ bơm ; M – khối lượng chất phản ứng.

1. Nếu bơm không dứt khoát nhanh ta được hình III .18a khi đó $l_1 = 0$;
2. Nếu bơm nhanh vừa ta có hình III.18b ;
3. Tốt nhất bơm dứt điểm nhanh ta được hình III.18c. Khi đó lượng chất phản ứng sẽ hấp phụ một lần đồng đều lên khối xúc tác (vì vậy ta gọi phương pháp này là phương pháp sắc ký).



Hình III.18. Các dạng biểu diễn sự hấp phụ chất phản ứng lên khối xúc tác

4. Những ưu khuyết điểm rút ra từ phương pháp vi lượng

- Phương pháp vi lượng là phương pháp để tìm loại xúc tác mới nhanh nhất và ít tốn kém nhất, đặc biết đối với xúc tác kim loại quý (Pt, Pd, Rh…).
- Lượng xúc tác dùng mỗi lần thí nghiệm rất nhỏ và lượng các chất phản ứng cũng rất ít.
- Phương pháp chỉ để nghiên cứu trong phòng thí nghiệm không thể áp dụng vào công nghệ được.
- Phương trình động học rút ra từ phương pháp vi lượng là phương trình vi phân cho số liệu chính xác.
- Thiết bị đơn giản.

Chương 4

QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ VÀ KHUẾCH TÁN TRONG PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ

Xúc tác dị thể thường là chất rắn có mao quản, hoặc kim loại được mang trên chất mang có bề mặt riêng lớn. Hai quá trình hấp phụ và khuếch tán trong xúc tác dị thể đóng vai trò quan trọng ảnh hưởng lớn đến vận tốc phản ứng. Vì vậy chương IV đề cập đến hai vấn đề : hấp phụ và khuếch tán.

A- HẤP PHỤ

Khái niệm: Các vật rắn (xúc tác dị thể) đều có khả năng kéo về mình một lượng khí, hơi và lỏng, hay nói cách khác sự tăng nồng độ khí, hơi, lỏng trên bề mặt rắn ta gọi là quá trình hấp phụ. Khi xảy ra hiện tượng hấp phụ sẽ toả ra một lượng nhiệt gọi là nhiệt hấp phụ (λ hoặc q, kcal/mol). Bề mặt chất rắn càng lớn sự hấp phụ càng tăng và nhiệt hấp phụ toả ra càng lớn.

Quá trình hấp phụ được chia thành hai loại: hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học.

IV.1. PHÂN BIỆT GIỮA HẤP PHỤ VẬT LÝ VÀ HẤP PHỤ HOÁ HỌC

Để phân biệt giữa hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học ta đề ra các tiêu chí sau (nhưng các tiêu chí này cũng không thể phân biệt rạch ròi giữa hai hiện tượng đó).

IV.1.1. Nhiệt hấp phụ

Hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học đều toả nhiệt. Theo phương trình nhiệt động học:

$$\Delta G_{h.ph} = \Delta H - T\Delta S \qquad (IV.1)$$

Tức là quá trình hấp phụ sẽ làm giảm năng lượng tự do bề mặt ($\Delta G_{h.ph}$) một giá trị thay đổi là entropy (ΔS). Để cho quá trình hấp phụ được tiến hành thì $\Delta G_{h.ph} < 0$, nên vế bên phải $(\Delta H - T\Delta S) < 0$, mà trong đó ta có ΔS giảm, vì vậy $\Delta S < 0$ do đó $\Delta H < 0$, nghĩa là phản ứng toả nhiệt. Tuy nhiên sự toả nhiệt không giống nhau.

Nhiệt toả ra do hấp phụ vật lý nhỏ khoảng từ 0 – 5 kcal/mol.

Nhiệt toả ra do hấp phụ hoá học khá lớn khoảng từ 10 đến hàng trăm kcal/mol (tương đương nhiệt phản ứng).

Nhiệt hấp phụ vật lý tương đương với nhiệt hoá lỏng của chất bị hấp phụ.

Atkins [1] đã thống kê entanpy hấp phụ vật lý và hoá học của một số chất bị hấp phụ và chất hấp phụ, được cho ở bảng IV.1.

Bảng IV.1. Entanpy hấp phụ vật lý (a) và hấp phụ hoá học (b)

Chất bị hấp phụ	ΔH_0 (kJ/mol)
CH_4	-21
H_2	-84
H_2O	-59
C_2H_4	-21

a)

Chất bị hấp phụ	ΔH_0 (kJ/mol)		
	Cr	Fe	Ni
C_2H_4	-427	-285	-
CO	-	-192	-
H_2	-188	-134	-125
NH_3	-	-188	-155

b)

Entanpy hấp phụ là hiệu ứng nhiệt toả ra khi một mol chất bị hấp phụ được chuyển từ trạng thái khí sang trạng thái hấp phụ. Nhưng đối với phân tử bị hấp phụ bị phân ly ra nhiều nguyên tử thì nhiệt hấp phụ có thể tính toán theo công thức (ví dụ chất hấp phụ bị phân ly thành hai nguyên tử như $H_2 + 2Me = 2MeH$):

$$Q_{h.ph}\lambda_{h.ph} = m.\varphi - n.D \qquad (IV.2)$$

φ– nhiệt liên kết tạo thành;

D – nhiệt liên kết phân huỷ;

m, n – số liên kết tạo thành và phân huỷ.

Nhiệt hấp phụ $-\Delta H(q)_{h.ph}$ đặc trưng cho sự hình thành lớp hấp phụ bề mặt và được xác định bằng phương pháp dùng calorimet, hoặc dùng phương pháp khử hấp phụ nhiệt.

Từ phương trình (IV.2) ta có thể thấy nhiệt hấp phụ hoá học có thể rất nhỏ khi $m.\varphi \approx n.D$.

IV.1.2. Lực hấp phụ

IV.1.2.1. Hấp phụ vật lý

Hấp phụ vật lý do lực van der Waals gây ra gồm các lực:

- Tương tác phân tử (lực cảm ứng, lực định hướng, lực phân tán...)
- Lực tương tác tĩnh điện.

Trong một hệ hấp phụ khi ở trạng thái cân bằng các phân tử tham gia tương tác có tổng mức năng lượng thấp nhất.

Năng lượng tương tác hút, đẩy được mô tả qua phương trình thế năng Lennard – Jones:

$$E_{cb} = -A\Sigma r_i^{-6} + A\Sigma r_i^{-12} + E_i \qquad \text{(IV.3)}$$

trong đó: E_{cb} – trạng thái năng lượng khi cân bằng;

A – hằng số đặc trưng cho lực hút;

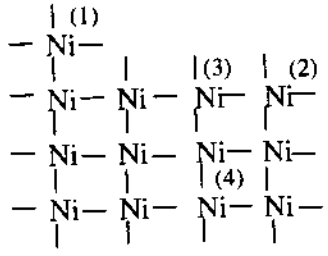
B – hằng số đặc trưng cho lực đẩy;

r_i – khoảng cách giữa các phân tử bị hấp phụ;

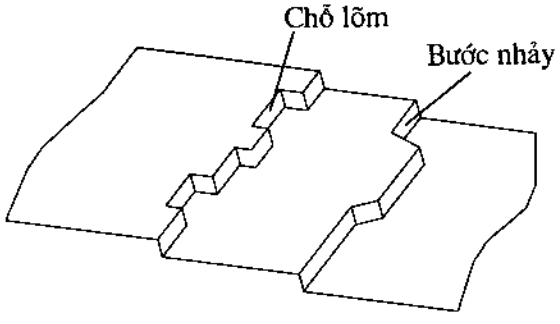
E_i – các dạng năng lượng khác.

IV.1.2.2. Hấp phụ hoá học

Bề mặt vật rắn không bao giờ bằng phẳng lý tưởng mà có các vết nứt gãy, hoặc tạo ra các bước nhảy hoặc chỗ lồi lõm (hình IV.2). Taylor (1925) đã đưa ra hình ảnh của bề mặt tinh thể niken (hình IV.1).

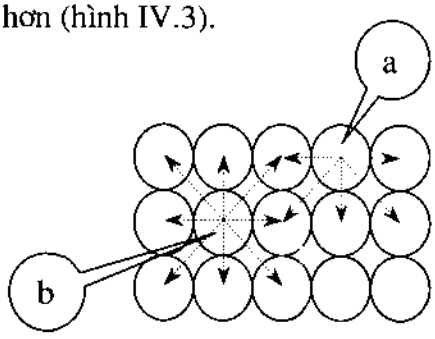


Hình IV.1. Bề mặt tinh thể niken



Hình IV.2. Bề mặt của vật rắn

Tạo ra các hoá trị tự do trên bề mặt của vật rắn do cấu tạo cơ học, hoặc do gia công hoá học. Tất cả các hiện tượng trên làm cho bề mặt vật rắn có hoá trị tự do. Các hoá trị tự do có thể liên kết với phân tử bị hấp phụ. Còn những nguyên tử không nằm ở chổ nứt gãy hoặc lồi lõm thì nó vẫn có hoá trị tự do, vì nó không có số nguyên tử đầy đủ nằm xung quanh, như bên trong tinh thể, do đó số phối trí của nguyên tử nhỏ hơn (hình IV.3).

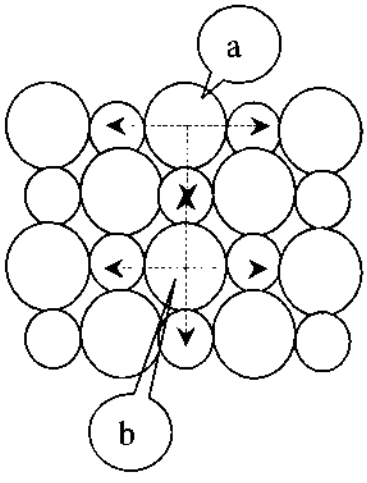


a- nguyên tử trên bề mặt có 5 mối nối với nguyên tử bên cạnh.
b- nguyên tử có 8 mối nối với 8 nguyên tử bên cạnh

Hình IV.3. Minh hoạ về sự không cân bằng lực ở các nguyên tử chất rắn kim koại

Như vậy nguyên tử a còn có những mối nối tự do và có thể kết hợp với các phân tử bị hấp phụ, còn nguyên tử b đã bão hoà.

Đối với những vật rắn là oxit kim loại (vật rắn ion) ta cũng có bức tranh tương tự (hình IV.4).



a- nguyên tử kim loại trên bề mặt gắn với 3 nguyên tử oxy cho ta 3 mối nối, như vậy còn 1 liên kết tự do tạo ra năng lượng tự do bề mặt;
b- nguyên tử kim loại nằm trong tinh thể có 4 liên kết, như vậy đã bão hoà

Hình IV.4. Minh hoạ về sự không cân bằng lực ở nguyên tử trên bề mặt chất rắn oxit

Trên bề mặt vật rắn ion, đặc biệt khi hấp phụ các phân tử bị phân cực sẽ bị hấp phụ mạnh.

Vì vậy trong hấp phụ hoá học lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ là lực tương tác hoá học. Lực tương tác hoá học trong hấp phụ hoá học bền vững hơn rất nhiều so với hấp phụ vật lý. Cấu trúc điện tử của phân tử bị hấp phụ biến đổi sâu do liên kết hoá học hình thành.

IV.1.3. Sự chọn lọc của quá trình hấp phụ

Hấp phụ vật lý không có sự chọn lọc, bất kỳ vật rắn nào cũng có khả năng kéo về mình một lượng khí hoặc hơi, đó là hiện tượng hấp phụ vật lý.

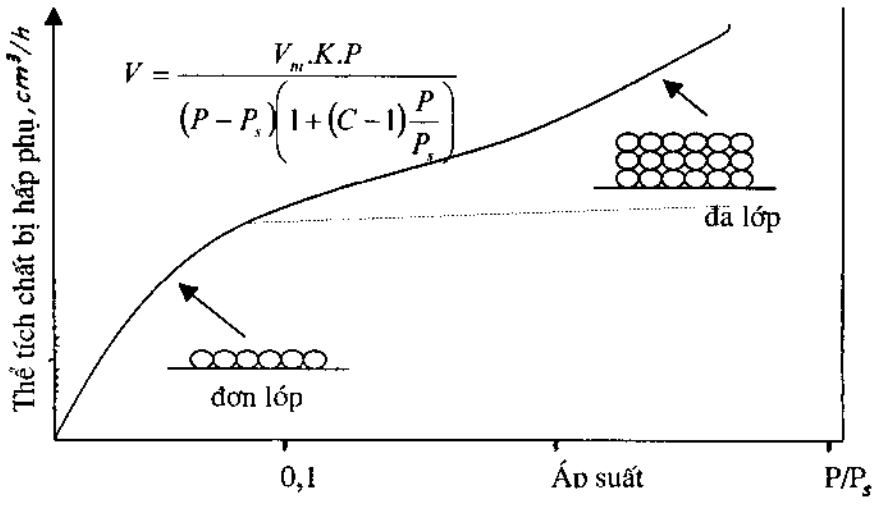
Hấp phụ hoá học có độ chọn lọc cao.

Không phải các hệ hấp phụ vật lý đều có khả năng chuyển sang hấp phụ hoá học, mà chỉ có hệ nào có đủ năng lượng mới có thể chuyển từ hấp phụ vật lý sang hấp phụ hoá học.

IV.1.4. Số lượng chất bị hấp phụ

Hấp phụ vật lý thường xảy ra đa lớp, nhất là khi áp suất cân bằng gần với áp suất bão hoà ($P/P_s \approx 1$). Khi xuất hiện lớp ngưng tụ thì quá trình hấp phụ vật lý kết thúc, còn hấp phụ hoá học chỉ có thể xảy ra đơn lớp. Nhưng có nhiều trường hợp đơn lớp cũng xảy ra với hấp phụ vật lý, điều đó phụ thuộc vào bản chất hệ hấp phụ (Chất hấp phụ và chất bị hấp phụ) được thể hiện trên hình (IV.5).

Khi áp suất P còn nhỏ ($P/P_s \approx 0,1$) xảy ra hiện tượng hấp phụ đơn lớp. Khi áp suất tăng lên sẽ xảy ra hấp phụ đa lớp.



Hình IV.5. Sự phụ thuộc lượng chất bị hấp phụ với P/P_s

IV.1.5. Tốc độ hấp phụ

Như trên đã biết, năng lượng hấp phụ vật lý rất nhỏ (0 ÷ 5 kcal/mol) vì vậy tốc độ hấp phụ vật lý thường rất nhanh. Còn năng lượng hấp phụ hoá học khá lớn, từ 10 kcal/mol trở lên vì vậy tốc độ hấp phụ hoá học thường xảy ra chậm.

Tốc độ của quá trình hấp phụ hoá học được xác định theo phương trình :

$$K_{h.ph} = k_0 Z.e^{-E_c/RT} \qquad \text{(IV.4)}$$

trong đó: $k_{h.ph}$ – hằng số tốc độ hấp phụ hoá học;

k_0 – hệ số đặc trưng cho xác suất hình học;

E_c – năng lượng hoạt hoá;

Z – số va chạm của phân tử bị hấp phụ trên một đơn vị bề mặt, trong một đơn vị thời gian (Z tỷ lệ với áp suất).

Phương trình (IV.4) giống phương trình diễn tả tốc độ phản ứng hoá học dựa trên thuyết va chạm.

Thông thường k_0 nhỏ hơn 10^{-6} với bề mặt sạch và áp suất thấp.

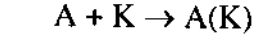
Z thường lớn hơn 10^{23} $cm^{-2}s^{-1}$ ở điều kiện bình thường do đó số va chạm hiệu quả trong một đơn vị thời gian rất cao.

Nếu quá trình tiến hành với năng lượng hoạt hoá E thấp thì thời gian lớp phủ đầy bề mặt đã hoàn thành trong 1 phần giây.

Tuy nhiên khi xét về tốc độ hấp phụ cần chú ý đến ảnh hưởng của tốc độ khuếch tán, nhất là đối với vật liệu có mao quản, vì trong mao quản tốc độ khuếch tán có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hấp phụ.

IV.1.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên quá trình hấp phụ

Ta cho chất A hấp phụ lên bề mặt xúc tác K, cơ chế phản ứng có thể biểu diễn:



$$A + K \rightarrow A(K)$$

Theo định luật tác dụng khối lượng, hằng số cân bằng của quá trình là b có thể biểu diễn như sau:

$$b = \frac{[A(K)]}{[A][K]} \qquad \text{(IV.5)}$$

[A(K)] – nồng độ hợp chất trung gian của chất A và xúc tác K, hay là phần bề mặt bị chiếm bởi chất A;

[K] – nồng độ vị trí tự do còn lại tại thời điểm τ của xúc tác.

Vì vậy ta có:

$$[A(K)] + [K] = 1$$

[A] – nồng độ chất A tại thời điểm τ.

Nếu xét khí A hấp phụ trên bề mặt rắn K thì nồng độ chất [A] = p_A (áp suất riêng phần của chất A), khi đó phương trình IV.5 có thể biểu diễn:

$$b = \frac{[A(K)]}{[A].p_A} \qquad \text{(IV.6)}$$

Khi bề mặt bị chiếm một nửa có nghĩa là [A(K)] = [A], khi đó ta có:

$$b = \frac{1}{p_A^{(1/2)}}$$

Từ đó ta có thể định nghĩa: Hằng số cân bằng hấp phụ bằng nghịch đảo của áp suất riêng phần của chất A tại thời điểm bề mặt bị chiếm một nửa.

Theo nhiệt động học đại lượng b hằng số cân bằng phụ thuộc vào sự thay đổi năng lượng tự do bề mặt theo công thức:

$$\Delta G_0 = -RT\ln b$$

Thay vào phương trình (IV.1) ta có :

$$-RT\ln b = \Delta H - T\Delta S_0 \qquad \text{(IV.8)}$$

Rút ra :

$$\ln b = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S_o}{R} \qquad \text{(IV.9)}$$

$$b = e^{\frac{\Delta S_0}{R}}.e^{-\frac{\Delta H_0}{RT}} = A\exp\left(\frac{-\Delta H_0}{RT}\right) \qquad \text{(IV.10)}$$

trong đó:

$$A = \exp\left(\frac{\Delta S_0}{R}\right)$$

Theo nhiệt động học thì $-\Delta H_0 = q$ (nhiệt hấp phụ), vì vậy:

$$b = A\exp\left(\frac{q}{RT}\right) \qquad \text{(IV.11)}$$

Có nghĩa rằng khi T tăng (nhiệt độ tăng) thì quá trình hấp phụ sẽ giảm.

Đại lượng nghịch đảo của hằng số cân bằng là $\frac{1}{b} = b'$. Vậy:

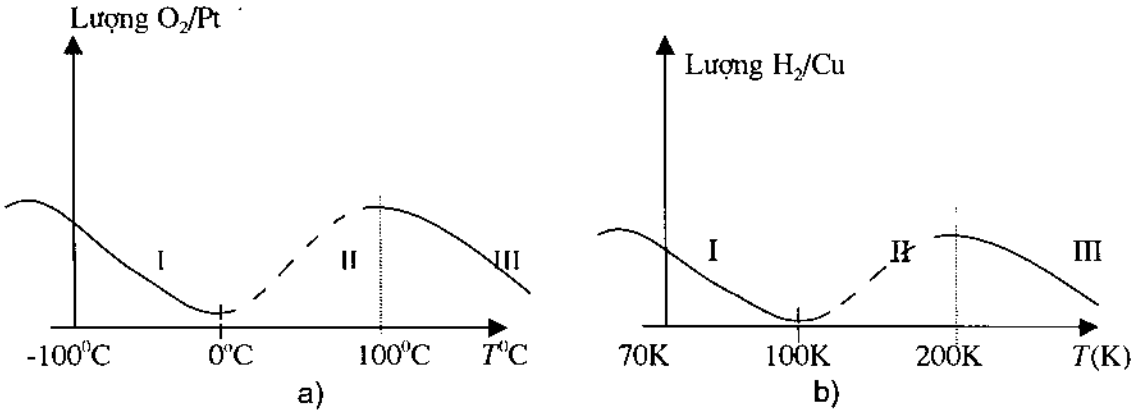
$$b' = B_0.e^{-q/RT} \qquad \text{(IV.12)}$$

$$B_0 = e^{-\frac{\Delta S_0}{R}}$$

b' là hằng số cân bằng nhả hấp phụ.

Có nghĩa khi nhiệt độ tăng thì quá trình nhả hấp phụ tăng.

Ví dụ O_2 hấp phụ trên Pt và H_2 hấp phụ trên Cu, ta có hai đường biểu diễn ở hình IV.6.



Hình IV.6. Hấp phụ O_2 trên Pt (a) và hấp phụ H_2/Cu (b)

I – Biểu diễn hấp phụ vật lý; II – Hấp phụ hoá học;
III – Sự chuyển từ hấp phụ lý học sang hoá học.

Như vậy ta thấy nếu nhiệt độ tăng cả hai quá trình hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học đều giảm.

Nhưng có một điểm khác đó là hấp phụ vật lý tiến hành ở nhiệt độ thấp (-193°C–25°C). Trái lại hấp phụ hoá học tiến hành ở nhiệt độ cao hơn (35–400°C). Nhiệt độ tối ưu của quá trình hấp phụ hoá học phụ thuộc vào cặp chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Ví dụ như đối với O_2/Pt nhiệt độ hấp phụ hoá học tối ưu là 100°C, còn với cặp H_2/Pt nhiệt độ hấp phụ hoá học tối ưu là 200K.

IV.1.7. Trạng thái chất bị hấp phụ

1. Hấp phụ vật lý

Quá trình hấp phụ vật lý không làm thay đổi trạng thái chất bị hấp phụ, có nghĩa là nó vẫn giữ nguyên trạng thái hoá học ban đầu của nó.

2. *Hấp phụ hoá học*

Quá trình hấp phụ hoá học xảy ra làm thay đổi trạng thái ban đầu của chất bị hấp phụ. Thay đổi trạng thái có thể chia làm hai hiện tượng:

a) Chất bị hấp phụ có thể bị phân ly trên bề mặt chất bị hấp phụ

Ví dụ:

- Hấp phụ H_2 trên kim loại, ta có:

$$H_2 + 2Me \rightarrow 2MeH \qquad (IV.13)$$

- Hấp phụ cacbua hydro, ví dụ: hấp phụ *n*-parafin trên kim loại ta có:

$$C_nH_{2n+2} + 2Me \rightarrow C_nH_{2n+1}Me + MeH \qquad (IV.14)$$

Khi số *n* càng nhỏ thì độ phân ly ở nhiệt độ càng cao. Ví dụ như khi hấp phụ CH_4:

$$CH_4 + 2Me \rightarrow CH_3Me + MeH \qquad (IV.15)$$

ở nhiệt độ 800 – 900^{0}C metan mới bị hấp phụ phân ly.

Khi đó nhiệt hấp phụ q (λ) có thể tính theo công thức IV.2.

Nếu chất hấp phụ là O_2 thì sẽ xảy ra hai trường hợp. Tuỳ thuộc vào số điện tử tự do của bề mặt trao đổi với O_2:

$$O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^{\bullet} \qquad (IV.16)$$

$$O_2 + 1e^- \rightarrow 2O_2^{\bullet} \qquad (IV.17)$$

b) Chất bị hấp phụ không bị phân ly

Đó là trường hợp chất bị hấp phụ có các electron π hoặc các cặp electron đơn độc, chúng không bị phân ly trong hấp phụ hoá học vì có sự lai hoá của quỹ đạo phân tử và hoá trị tự do.

Ví dụ: etylen (C_2H_4) hấp phụ trên kim loại:

$$C_2H_4 + 2Me \rightarrow \underset{\underset{Me}{|}}{H_2C} - \underset{\underset{Me}{|}}{CH_2} \qquad (IV.18)$$

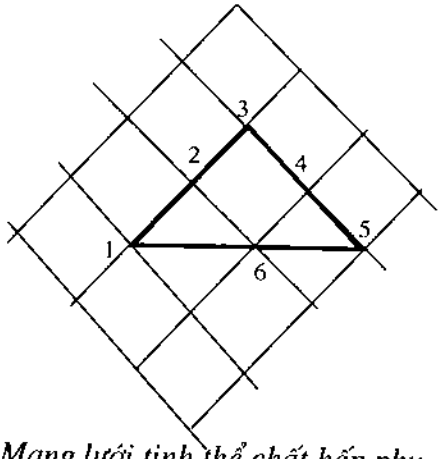
ở đây nguyên tử cacbon đã bị biến đổi từ sp^2 sang sp^3 đối với etyl.

Còn trường hợp axetylen (C_2H_2):

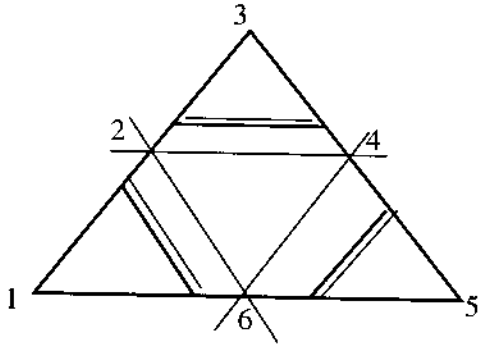
$$C_2H_2 + 2Me \rightarrow H\text{-}\underset{\underset{Me}{|}}{C} = \underset{\underset{Me}{|}}{C}\text{-}H \qquad (IV.19)$$

ở đây nguyên tử cacbon chuyển từ *sp* sang sp^2.

Còn phân tử benzen có hoá trị đồng đều ở cả 6 nguyên tử cacbon vì vậy benzen hấp phụ toàn bộ phân tử lên bề mặt.



Mạng lưới tinh thể chất hấp phụ

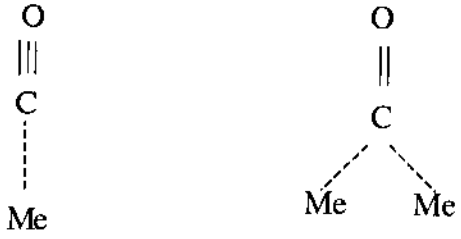


Hấp phụ phân tử benzen trên 6 tâm hoạt động

Benzen có các electron π tương tác với các hoá trị tự do tương ứng.

Phân tử CO hấp phụ trên kim loại thường được lấy làm thí nghiệm nghiên cứu về hấp phụ. Hấp phụ CO trên kim loại sẽ có nhiều dạng trong đó có hai dạng được nghiên cứu là dạng thẳng đứng và dạng cầu.

Dạng thẳng đứng nhờ sự tương tác của các electron π với các hoá trị tự do (dạng a). Dạng cầu nối do sự lai hoá và tương tác với hoá trị tự do của hai nguyên tử kim loại (dạng b).



(IV.20)

(dạng a) (dạng b)

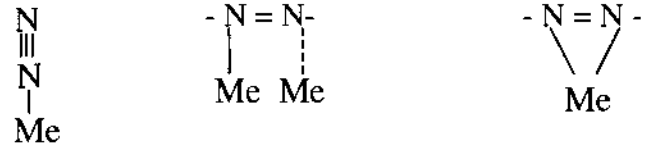
Nhưng nếu hấp phụ ở nhiệt độ cao trên hầu hết các kim loại CO có thể bị phân thành C và O.

Để phân biệt các dạng hấp phụ của CO trên kim loại ta dùng phương pháp hồng ngoại để nghiên cứu. Ở hai dạng a) và b) trên phổ hồng ngoại cho ta tần số dao động của C ≡ O khác nhau (bảng IV.2).

Bảng IV.2. Các tần số dao động khi hấp phụ CO trên các kim loại

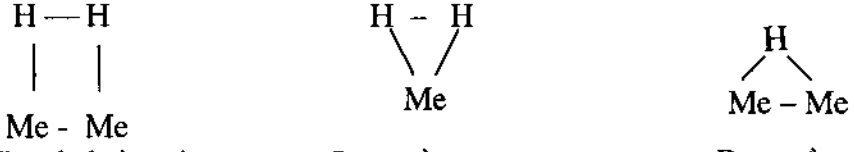
Kim loại	Chất mang	Tần số hấp thụ, cm^{-1}	Dạng liên kết
Pt	SiO_2	2075 2050	Pt- C≡O Pt\ C=O Pt/
Pd	SiO_2	1900 1830	Pd- C≡O Pd\ C=O Pd/
Ni	SiO_2	2030 1905	Ni- C≡O Ni\ C=O Ni/

Nitơ hấp phụ trên bề mặt kim loại nhưng không bền, thường xảy ra dạng hấp phụ vật lý, phân tử N_2 không bị phân ly. Tuy nhiên đối với kim loại mạnh (W, Mo, Zr, Fe...) N_2 cũng bị phân ly thành nitrit kim loại. Các dạng hấp phụ N_2/Me như sau:



(IV.21)

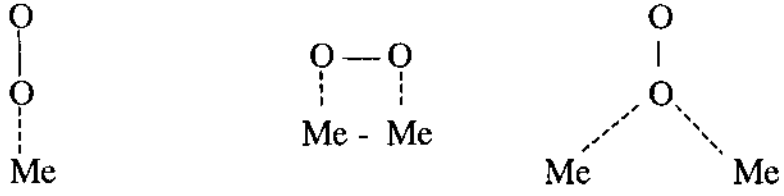
Hydro hấp phụ dễ bị phân ly trên hầu hết các kim loại, nhưng cũng có ba dạng được tìm thấy:



Phân ly hoàn toàn — Dạng nằm ngang — Dạng cầu

(IV.22)

Oxy hấp phụ trên bề mặt kim loại có thể bị phân ly (như đã nói ở trên) cũng có thể không bị phân ly và chia làm nhiều dạng:

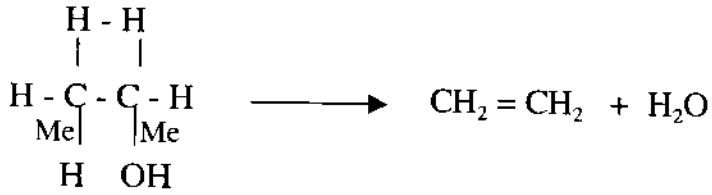


(IV.23)

Các chất hấp phụ có phân tử phức tạp thì các nhóm chức sẽ bị hấp phụ lên bề mặt xúc tác, còn các nhóm khác có thể ở ngoài bề mặt.

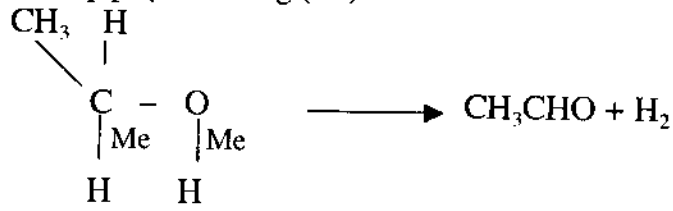
Ví dụ: nhóm chức của rượu tuỳ thuộc vào chất hấp phụ có các dạng hấp phụ khác nhau.

Nếu CH_3CH_2OH hấp phụ trên Al_2O_3 thì ta có:



(IV-24)

Nếu CH_3CH_2OH hấp phụ trên đồng (Cu):



(IV-25)

IV.1.8. Đường biểu diễn thế năng của sự hấp phụ

Xét một phân tử A_2 hấp phụ bị phân ly. Ví dụ: trường hợp hấp phụ H_2 trên niken. Đó là trường hợp rất điển hình của hấp phụ hoá học trên kim loại bị phân ly.

Khi phân tử H_2 còn xa bề mặt ta quy ước thế năng của H_2 bằng 0.

Trường hợp hấp phụ lý học: Phân tử H_2 tiến đến gần bề mặt niken; phân tử H_2 bị hấp phụ vật lý. Năng lượng H_2 biến đổi theo đường cong P trên hình IV.7. Vì quá trình hấp phụ toả nhiệt nên thế năng của hệ giảm. Vị trí cực tiểu của đường cong thế năng tương ứng với hấp phụ vật lý còn cách tâm nguyên tử Ni một khoảng l_1 (hình IV.7). Sau đó H_2 bị lực đẩy của niken làm cho thế năng tăng lên.

$$l_1 = r_{Ni} + r_{W(Ni)} + r_H$$

trong đó: r_W – khoảng cách van der Waals:

$$l_1 = 0{,}125 + 0{,}08 + 0{,}035 = 0{,}24 \text{ nm} \qquad \text{(IV.26)}$$

r – bán kính của nguyên tử.

Đường C (hình IV.17) biểu diễn sự biến đổi thế năng trong hấp phụ hoá học ứng với quá trình:

$$2Ni + H_2 \rightarrow 2NiH \qquad (IV.27)$$

Trước hết phân tử H_2 bị phân ly thành hai nguyên tử H, vì được cung cấp một năng lượng $D_{H\text{-}H}$ (434 kJ). Sau đó nguyên tử H tiến gần bề mặt niken. Quá trình hấp phụ hoá học xảy ra tương ứng với sự giảm thế năng của nguyên tử H. Tại vị trí cực tiểu của đường C, một liên kết hoá học Ni–H được hình thành. Vị trí cực tiểu còn cách tâm niken với khoảng cách l_2:

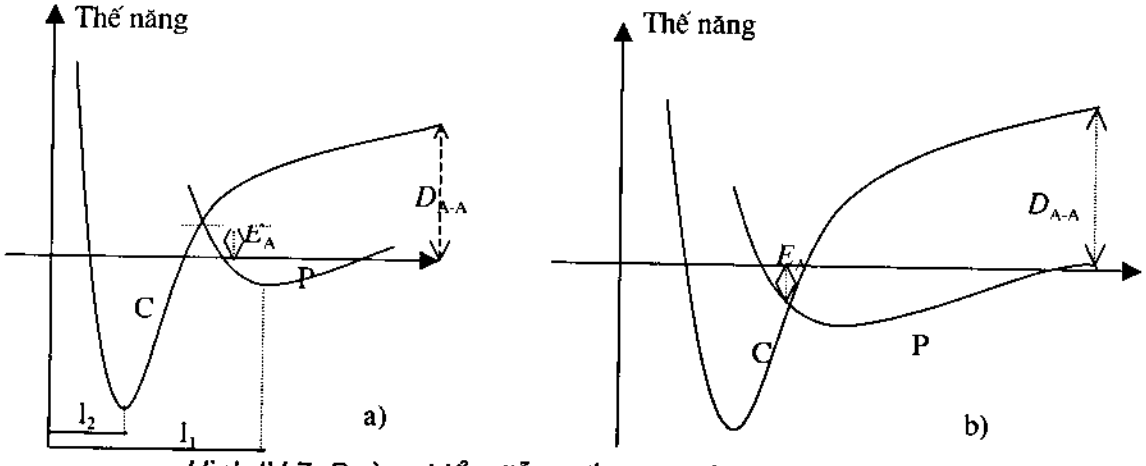
$$l_2 = r_{Ni} + r_H = 0{,}125 + 0{,}035 = 0{,}16 \text{ nm} \qquad (IV.28)$$

Entanpy hấp phụ hoá học ΔH_{hp} = -125 kJ/mol.

Từ hai đường biểu diễn C và P, thấy rằng một phân tử H_2 muốn biến đổi từ hấp phụ lý học sang hấp phụ hoá học với niken cần vượt qua một năng lượng E_C (điểm gặp nhau của hai đường), E_C luôn nhỏ hơn $D_{H\text{-}H}$ chứng tỏ rằng khi một phân tử bị hấp phụ bị phân ly ta thấy hấp phụ lý học đã tạo điều kiện cho hấp phụ hoá học với một năng lượng $E = D_{H\text{-}H} - E_a$. Có hai trường hợp xảy ra:

- Trường hợp điểm gặp của hai đường C và P ở trên đường nằm ngang: Ta có E_a là trường hợp hoạt động.
- Trường hợp điểm gặp của hai đường C và P ở dưới đường nằm ngang ($-E_a$), là trường hợp không hoạt động tức là không thể chuyển từ hấp phụ vật lý sang hấp phụ hoá học (hình IV.7a, b).

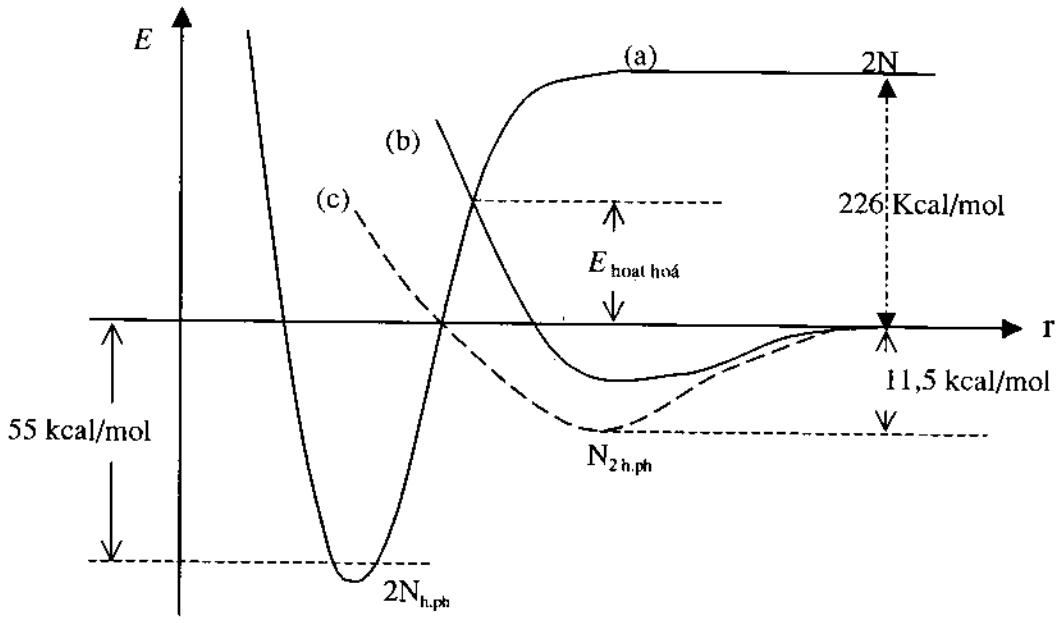
Quá trình hấp phụ, thế năng thay đổi còn phụ thuộc vào chất hấp phụ (thể hiện trên hình IV.7c).



Hình IV.7. Đường biểu diễn thế năng hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học của H_2 trên Ni

a) trường hợp hoạt động chuyển từ hấp phụ vật lý sang hấp phụ hoá học ;

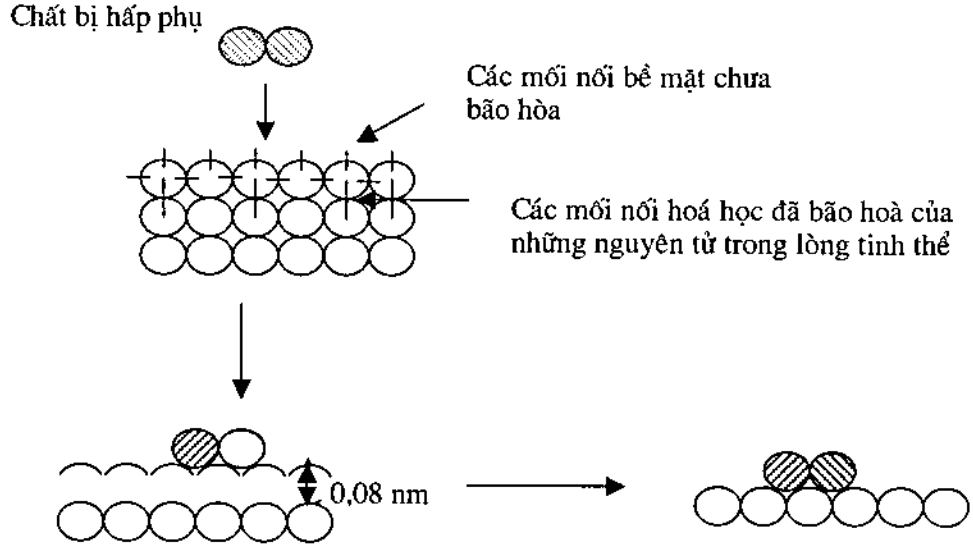
b) trường hợp không hoạt động



Hình IV-7c.Sự biến đổi thế năng hấp phụ của N_2

a- Hấp phụ hoá học; b- Hấp phụ vật lý N_2/Fe(100);
c- Hấp phụ vật lý N_2/K/Fe(100).

Như vậy hấp phụ vật lý đã đưa phân tử H_2 tiến gần đến bề mặt niken mà không đòi hỏi cung cấp năng lượng nhiều và sau đó có sự chuyển dịch từ hấp phụ vật lý sang hấp phụ hoá học thông qua một trạng thái trung gian chuyển tiếp, như minh hoạ ở hình IV.8.



Hình IV.8. Trạng thái hấp phụ vật lý chuyển sang hấp phụ hoá học

IV.1.9. Khảo sát quá trình hấp phụ trên kim loại

Như ta đã xét ở phần trên, trên bề mặt kim loại có năng lượng tự do vì vậy dễ dàng hấp phụ các chất khi tiếp xúc với bề mặt. Tuy nhiên sự hấp phụ của các kim loại không đồng đều. Kim loại thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp hay còn gọi là kim loại chứa vòng điện tử *d* có độ hấp phụ mạnh hơn các kim loại thuộc nhóm khác.

Để hiểu rõ vấn đề hấp phụ có liên quan đến cấu trúc kim loại, ta thấy rằng kim loại chuyển tiếp có vòng điện tử *d* ngoài cùng chưa cặp đôi nên chúng thể hiện khả năng hấp phụ hoá học mạnh. Còn kim loại không có vòng điện tử *d* mà có vòng điện tử *s* hoặc *p* thì ít có khả năng hấp phụ.

Vòng điện tử *d* có mức năng lượng sắp xếp lớn hơn năng lượng sắp xếp vòng *s* ở vòng ngoài, vì vậy điện tử có thể nhảy từ *d* sang *s* hoặc từ *s* sang *d*.

Năng lượng: $E_{3d} \geq E_{4s}$; $E_{4d} \geq E_{5s}$; $E_{5d} \geq E_{6s}$.

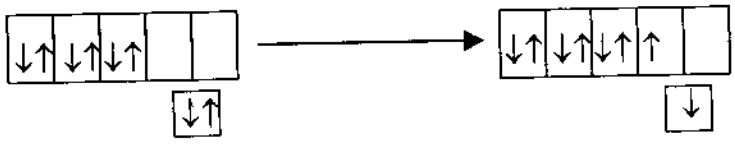
Ví dụ sắt Fe ở trạng thái bình thường:

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6, 4s^2$$

nếu có một năng lượng nhỏ cung cấp cho, nó có thể ở dạng khác:

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^7, 4s^1$$

Điều này được thể hiện trên hình IV.9.



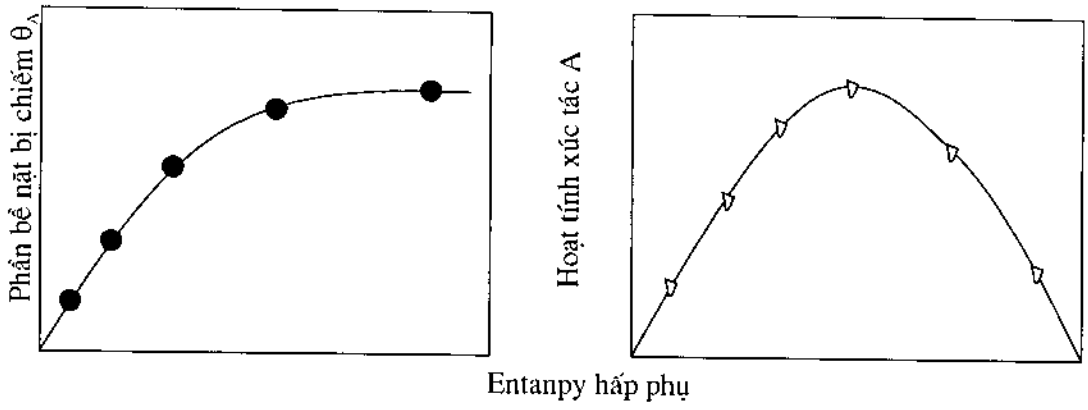
a- Trạng thái bình thường ($3d^6 4s^2$) b- Trạng thái hoạt động ($3d^7 4s^1$)

Hình IV.9. Cách sắp xếp vòng điện tử của kim loại chuyển tiếp Fe

Như vậy nguyên tử Fe ở trạng thái b) có hai khung điện tử lẻ dễ dàng liên kết với phân tử bị hấp phụ.

Khi nghiên cứu mối liên hệ giữa khả năng hấp phụ và hoạt tính xúc tác các nhà nghiên cứu đã xây dựng đường cong volcano cho một số phản ứng.

Khi khảo sát một phản ứng đơn phân tử, ta nhận thấy rằng khi kim loại đó hấp phụ yếu thì độ hoạt động cũng không cao. Và ta thấy các kim loại thuộc dãy hấp phụ yếu thì hoạt tính xúc tác tỷ lệ thuận với độ hấp phụ. Nhưng trái lại một kim loại hấp phụ mạnh thì độ hoạt tính xúc tác tỷ lệ nghịch với độ hấp phụ. Điều này ta có thể lý giải được rằng khi hấp phụ quá mạnh tạo thành liên kết bền vững giữa xúc tác và chất bị hấp phụ thì chất bị hấp phụ trở thành chất độc xúc tác (ví dụ hấp phụ H_2S hoặc Cl^-...). Vì ta thấy rằng một phân tử ở môi trường phản ứng không thể phản ứng với một phân tử bất động trên bề mặt. Ví dụ hấp phụ một chất A trên bề mặt một dãy kim loại, ta có thể thấy hai hình ảnh phụ thuộc được thể hiện trên hình IV.10.



a) độ hấp phụ của chất A. *b) hoạt tính của xúc tác*

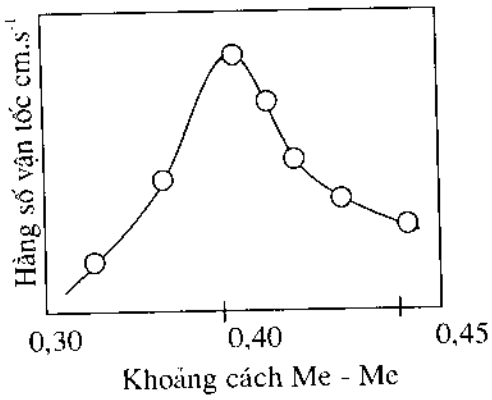
Hình IV.10.

Hình IV.10b có dạng đường cong ngọn núi lửa (volcano) cho nên ta có quy tắc volcano. Quy tắc volcano được các nhà nghiên cứu thiết lập cho nhiều hệ phản ứng.

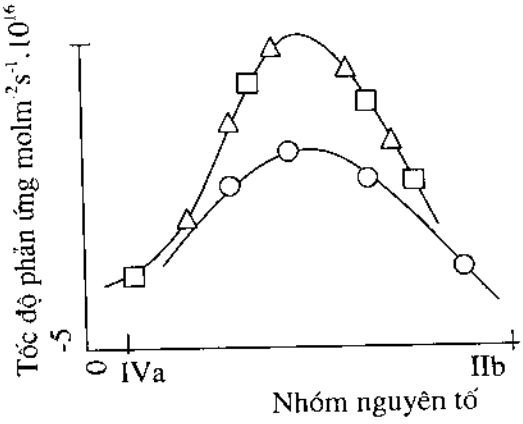
Ví dụ như phản ứng hydro hoá etylen ta thấy ngoài sự phụ thuộc giữa hằng số tốc độ phản ứng với entanpy hấp phụ còn phụ thuộc vào khoảng cách giữa nguyên tử kim loại như trên hình IV.11.

Phản ứng hydro hoá cũng có thể thể hiện quy tắc volcano theo nhóm kim loại trong bảng tuần hoàn, điều này được thể hiện trên hình IV.12.

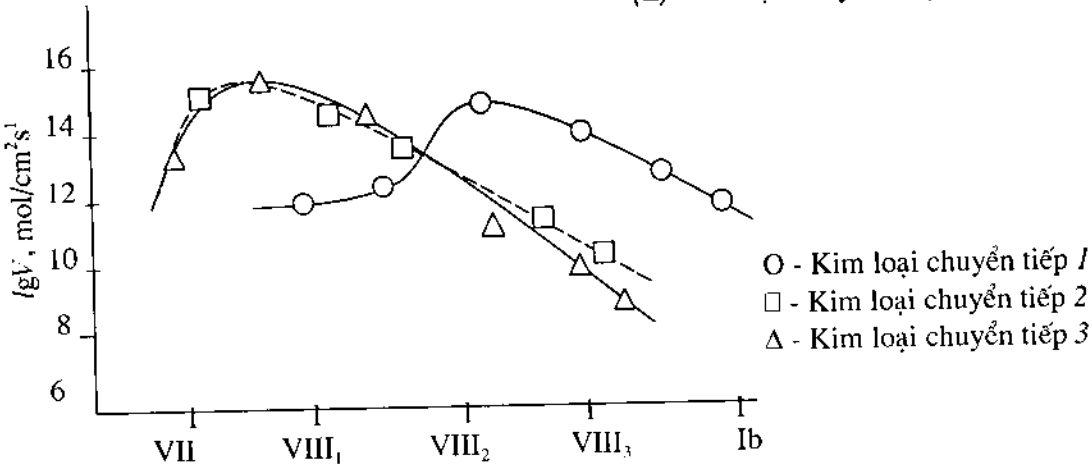
Đối với phản ứng hydro hoá etan xảy ra khó khăn hơn phản ứng hydro hoá etylen vì phải làm đứt liên kết C-C trong phân tử etan, cho nên số nhóm kim loại tham gia vào phản ứng ít hơn. Chỉ có nhóm VII, VIII và Ib (hình IV.13).



Hình IV.11. Hằng số tốc độ phụ thuộc vào entanpy hấp phụ và khoảng cách Me-Me



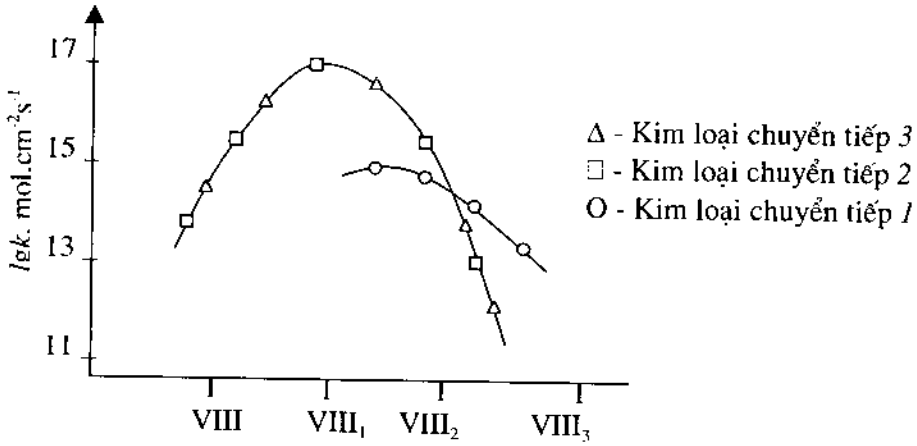
Hình IV.12. Quy tắc vocalno trong phản ứng hydro hoá etylen
(o) kim loại chuyển tiếp dãy 1.
(□) kim loại chuyển tiếp dãy 2.
(Δ) kim loại chuyển tiếp dãy 3



Hình VI.13. Quan hệ volcano trong phản ứng hydro phân etan

Etan hấp phụ bị phân ly, do đó không thể cạnh tranh nổi sự hấp phụ hydro trên bề mặt xúc tác, nồng độ của etan hấp phụ trên bề mặt xúc tác rất nhỏ. Do đó tốc độ hydro hoá phân được quyết định bởi khả năng hấp phụ etan. Vì vậy các kim loại cơ sở (dãy kim loại chuyển tiếp *1*) tốt hơn so với kim loại chuyển tiếp dãy *2* và *3*, do đó hoạt tính xúc tác của kim loại dãy *1* cao hơn dãy *2* và *3*.

Còn đối với phản ứng tổng hợp amoniắc quy tắc volcano khó thiết lập vì, các kim loại hấp phụ N_2 khá yếu, chỉ có nhóm VIII là có hoạt tính đối với phản ứng tổng hợp NH_3 (hình IV.14).



Hình IV.14. Quy tắc volcano trong phản ứng tổng hợp amoniac

Từ hình IV.13 ta thấy đường cong thu được rất giống quan hệ trong phản ứng hydro hoá phân của etan, các kim loại nhóm VIII$_1$ có độ hoạt động cao nhất, vì các nguyên tử N_2 hấp phụ quá yếu trên các kim loại.

Bây giờ ta xét một dãy chất bị hấp phụ trên các kim loại theo thứ tự sau :

$$O_2 > C_2H_2 > C_2H_4 > CO > H_2 > CO_2 > N_2.$$

Như vậy O_2 là chất bị hấp phụ mạnh nhất và cuối dãy là N_2. Ta có thể sắp xếp theo bảng IV.3.

Bảng IV.3. Khả năng hấp phụ hoá học của các khí trên các kim loại

Nhóm kim loại		O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
A	Cr, Mo, Fe, V, Ti	+	+	+	+	+	+	+
B_1	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
B_2	Pd, Pt	+	+	+	+	+	-	-
B_3	Mn, Cu	+	+	+	+	±	-	-
C	Al	+	+	+	+	-	-	-
D	Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
I	Mg, Ag, Zn, Pb	+	-	-	-	-	-	-

Ghi chú: + Hấp phụ hoá học mạnh; ± Hấp phụ hoá học vừa;

- Không hấp phụ hoá học

Từ bảng IV.3 ta có thể chọn một xúc tác cho một phản ứng nào đấy. Ví dụ như tìm xúc tác cho phản ứng Shift:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

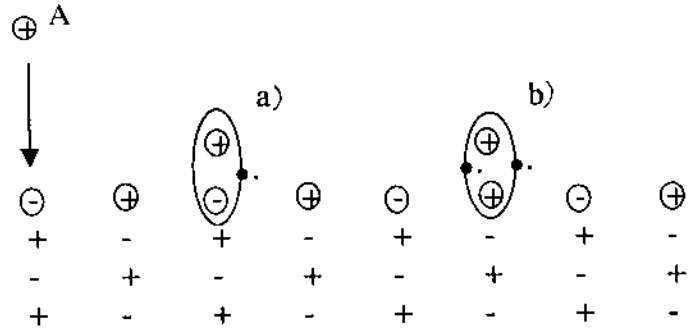
Hoặc cho phản ứng hydro hoá C_2H_4, C_2H_2, CO ta có thể chọn kim loại thuộc nhóm A, B_1, B_2. Vì các kim loại thuộc nhóm đó có thể hấp phụ được cả H_2, và cả C_2H_4, C_2H_2, CO.

IV.1.10. Khảo sát hấp phụ hoá học trên xúc tác oxit

Cơ chế hấp phụ trên xúc tác oxit được thể hiện trên hình IV.15. Có thể cho ta ba dạng liên kết.

Phân tử bị hấp phụ A ở xa bề mặt được khuếch tán đến bề mặt của oxit và bị hấp phụ hoá học. Ta sẽ có ba trường hợp xảy ra.

Trường hợp a: Giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ liên kết với nhau tạo thành liên kết có một electron chạy quanh do một bên góp vào, ta gọi là liên kết một electron. Loại liên kết này không bền vững nhưng đủ để tạo thành hợp chất trung gian và tiến hành phản ứng.



Hình IV.15. Cơ chế hình thành liên kết trong hấp phụ hóa học trên xúc tác oxit

Trường hợp b: Giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ liên kết với nhau tạo thành liên kết có hai electron chạy quanh. Trường hợp b) chia thành hai trường hợp sau:

- Hai electron chạy quanh do hai bên đóng góp vào, ta được liên kết đồng hoá trị, liên kết này khá bền vững. Đối với phản ứng hoá học liên kết này ít có khả năng phản ứng.
- Hai electron do một bên đóng góp vào, ta gọi là liên kết ion. Liên kết này rất bền vững, không thể xảy ra phản ứng hoá học. Chất bị hấp phụ coi như chất độc.

Các loại liên kết này hình thành phụ thuộc vào số electron tự do của bề mặt, hoặc do khuyết tật của bề mặt. Ba loại liên kết này có thể chuyển đổi lẫn nhau trong quá trình hấp phụ và phản ứng.

Chúng ta xét xác suất hình thành của các liên kết.

Gọi N_0 - số nguyên tử (phân tử) bị hấp phụ;

N_1 - số nguyên tử (phân tử) bị hấp phụ ở trạng thái liên kết một electron;

N_2 - số nguyên tử (phân tử) bị hấp phụ ở trạng thái liên kết đồng hoá trị;

N_3 - số nguyên tử (phân tử) bị hấp phụ ở trạng thái liên kết ion;

η_1, η_2, η_3 - lần lượt là xác suất (phần) các nguyên tử (phân tử) nằm ở trạng thái liên kết: một electron, đồng hoá trị, ion.

Tương ứng ta có:

$$N_0 = N_1 + N_2 + N_3$$

và $$\eta_1 = N_1/N_0\,; \quad \eta_2 = N_2/N_0\,; \quad \eta_3 = N_3/N_0\,; \qquad \text{(IV.30)}$$

Hoặc ta có thể gọi η_1, η_2, η_3 là thời gian sống trung bình của một nguyên tử trong trạng thái đã cho, và phụ thuộc nồng độ electron hoặc lỗ trống trên bề mặt.

Ta có công thức:

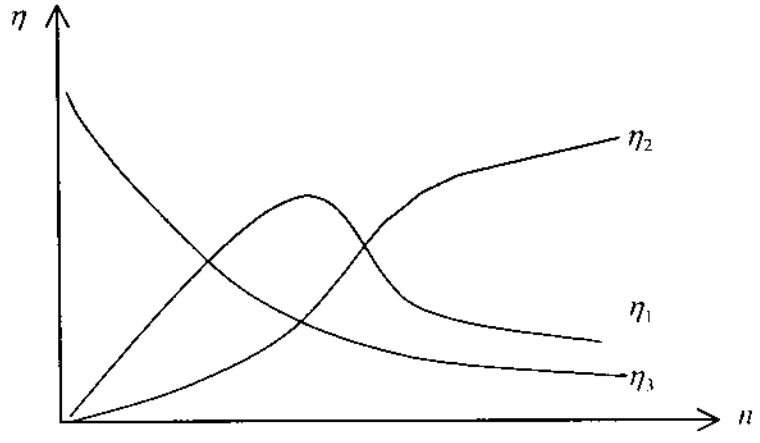
$$\eta_1 = \frac{1}{1 + n/A + B/n}$$

$$\eta_2 = \frac{1}{1 + A/n(1 + B/n)}$$

$$\eta_3 = \frac{1}{1 + n/B(1 + n/A)}$$

n – số electron tự do trên bề mặt; A, B - là hằng số.

Các biểu thức η_1, η_2, η_3 có thể biểu diễn trên một đồ thị (IV.16).



Hình IV.16. Xác suất hình thành liên kết phụ thuộc số electron tự do n trên bề mặt xúc tác

Từ hình IV.16 ta có thể thấy rằng, xác suất tạo thành liên kết η_1 (liên kết một electron) đi qua cực đại khi số n tăng thì xác suất tạo thành η_1 tăng và sau đấy lại giảm. Ta có thể tìm được số n tối ưu để tạo thành liên kết một electron cực đại.

Như vậy cần phải chọn điều kiện thích hợp trong điều chế xúc tác và đặc biệt là công đoạn gia công để cho số electron tự do n đạt tối ưu. Nghĩa là ứng với trạng thái mà các nguyên tử (phân tử) có khả năng tham gia phản ứng lớn nhất.

IV.2. ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ LÝ TƯỞNG LANGMUIR

IV.2.1. Thế nào là hấp phụ lý tưởng

Khi quá trình hấp phụ đạt các yêu cầu sau ta gọi là hấp phụ lý tưởng Langmuir :

- Nhiệt hấp phụ (λ, q kcal/mol) không đổi trong suốt quá trình hấp phụ.
- Các phần tử bị hấp phụ lên bề mặt xúc tác không cạnh tranh lẫn nhau, độc lập với nhau.
- Mỗi tâm hấp phụ chỉ hấp phụ một phân tử.
- Số tâm hấp phụ của chất hấp phụ không đổi.

IV.2.2. Phương trình hấp phụ lý tưởng Langmuir khi chưa cân bằng

Ví dụ: hấp phụ một chất A, khi chưa cân bằng ta có tốc độ hấp phụ (υ_a^A) và vận tốc nhả hấp phụ (υ^A_n).

$$\upsilon_a^A = k_a p_A(1 - \theta_A) \qquad \text{(IV.32)}$$

$$\upsilon_n = k_n \theta_A. \qquad \text{(IV.33)}$$

k_a, k_n – hằng số tốc độ hấp phụ, nhả hấp phụ;

p_A - áp suất riêng phần của chất A ;

θ_A – bề mặt bị chiếm bởi chất A tại thời điểm τ ;

$(1 - \theta_A)$ - bề mặt tự do còn lại của chất hấp phụ.

Tốc độ của quá trình hấp phụ được tính theo công thức:

$$d\theta_A/d\tau = \upsilon_a^A - \upsilon_n = k_a p_A(1 - \theta_A) - k_n\theta_A \qquad \text{(IV.34)}$$

$$= k_a p_A - k_a p_A \theta_A - k_n \theta_A = k_a p_A - \theta_A(k_a p_A + k_n).$$

Nhân với hệ số $(k_a p_A + k_n)/(k_a p_A + k_n)$ vào vế phải ta có:

$$d\theta A/d\tau = k_a p_A.\ (k_a p_A + k_n)/(k_a p_A + k_n) - \theta_A(k_a p_A + k_n) \qquad \text{(IV.35)}$$

Đặt thừa số chung:

$$d\theta_A/d\tau = (k_a p_A + k_n)\ [(k_a p_A/k_a p_A + k_n) - \theta_A)] \qquad \text{(IV.36)}$$

và đặt $\frac{k_a p_A}{k_a p_A + k_n} = \theta_\infty$ - bề mặt bị chiếm tại thời điểm cân bằng, từ (IV.36) ta có phương trình:

$$\frac{d\theta_A}{d\tau} = (k_a p_A + k_n)(\theta_\infty - \theta_A) \qquad \text{(IV.37)}$$

Đổi vế ta có:

$$\frac{d\theta_A}{(\theta_\infty - \theta_A)} = (k_a p_A + k_n)\, d\tau \qquad \text{(IV.38)}$$

Tích phân phương trình IV.38 ta có bề mặt bị chiếm θ_A:

$$\theta_A = \theta_\infty - e^{-(k_a p_A + k_n)\tau} \qquad \text{(IV.39)}$$

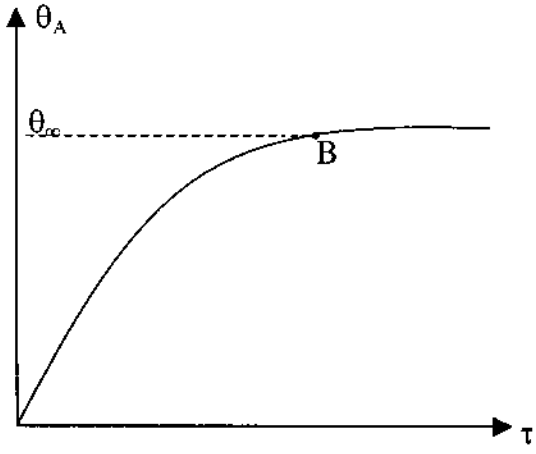
Đường biểu diễn sự phụ thuộc θ_A và τ ở đồ thị hình IV.17.

Trên đồ thị hình IV.17 ta thấy tại điểm B ứng với bề mặt bị chiếm một lớp đơn phân tử phủ kín bề mặt. Từ đó ta có thể tính được bề mặt riêng của xúc tác (S_r):

$$S_r = N.A_m$$

N- số phân tử bị hấp phụ trên bề mặt tạo thành đơn lớp ;

A_m- diện tích cắt ngang của phân tử bị hấp phụ [Å]^2.



Hình IV.17. Biểu diễn độ che phủ bề mặt θ_A với thời gian τ

IV.2.3. Phương trình hấp phụ lý tưởng khi đã cân bằng

IV.2.3.1. Hấp phụ một chất A

Khi quá trình hấp phụ cân bằng ta có:

$$V_a^A = V_n^A.$$

$$k_a P_A (1 - \theta_A) = k_n \theta_A. \qquad \text{(IV.40)}$$

$$k_a P_A - k_a P_A \theta_A = k_n \theta_A.$$

Đổi vế:

$$k_a P_A = \theta_A (k_a P_A + k_n).$$

Từ đây ta tính được θ_a- bề mặt bị chiếm lúc cân bằng (θ_∞):

$$\theta_a = \frac{k_a P_A}{k_a P_A + k_n} \qquad \text{(IV.41)}$$

Cũng có thể biểu diễn θ_a dưới hình thức khác, khi đó ta dùng đại lượng b- hằng số cân bằng hấp phụ:

$$b = \frac{k_a}{k_n}$$

Như vậy ta có:

$$\theta_A = \frac{b.P_A}{b.P_A + 1} \qquad \text{(IV.42)}$$

Cũng có một số giáo trình biểu diễn b'- hằng số cân bằng của quá trình nhả hấp phụ ($b' = 1/b$):

$$\theta_a = \frac{P_A}{P_A + b'} \qquad \text{(IV.43)}$$

Từ phương trình (IV.42) :

$$\theta = \frac{b.P}{b.P + 1}$$

Khai triển:

$$\theta + \theta.b.P = b.P$$

$$\theta = b.P - \theta.b.P = b\,(P - \theta.P)$$

Từ đây ta tìm:

$$b = \frac{\theta}{(P - \theta.P)} = \frac{\theta}{P(1 - \theta)}$$

Theo phương trình trong nhiệt động học:

$$b = e^{\Delta S_n / R} e^{\lambda / RT} = b_0 e^{\lambda / RT}$$

trong đó: $b_0 = e^{\Delta S_0/R}$; λ - nhiệt hấp phụ ($\lambda = -\Delta H_{hphu}$) ; ΔS_0 - sự thay đổi entropy ở điều kiện tiêu chuẩn.

IV.2.3.2. Hấp phụ n chất

1. Hấp phụ hai chất A và B

Cũng chứng minh như khi hấp phụ một chất *A*, ta có thể tính θ_A, θ_B theo phương trình:

$$\theta_A = \frac{b.P_A}{b.P_A + b.P_B + 1} \quad \text{(IV.45)}$$

$$\theta_B = \frac{b.P_B}{b.P_A + b.P_B + 1} \quad \text{(IV.46)}$$

2. Hấp phụ n chất

Ta có phương trình tính bề mặt bị chiếm của chất *i*:

$$\theta_i = \frac{b.P_i}{\sum_i^I (b.P_j) + 1} \quad \text{(IV.47)}$$

Và bề mặt bị chiếm trung bình:

$$\bar{\theta} = \sum_i^I \theta_i \quad \text{(IV.48)}$$

IV.2.3.3. Nếu quá trình hấp phụ chất bị hấp phụ bị phân ly

- Thành hai nguyên tử, ví dụ $H_2 \rightarrow 2H$

$$H_2 + 2Me \rightarrow 2MeH.$$

Khi đó vận tốc hấp phụ sẽ được tính :

$$V_a^H = k_a P_H [N(1 - \theta_H)]^2 \quad \text{(IV.49)}$$

$$V_a^A = k_n (N.\theta_H)^2 \quad \text{(IV.50)}$$

Khi cân bằng $V_a^H = V_n^H$:

$$k_a P_H [N(1 - \theta_H)]^2 = k_n (N.\theta_H)^2$$

$$k_a P_H (1 - \theta_H)^2 = k_n \theta_H^2$$

$$\frac{k_a}{k_n} P_H = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)^2$$

$$(b.P_H)^{1/2} = \frac{\theta_H}{1-\theta_H}$$

$$\frac{1}{(b.P_H)^{1/2}} = \frac{1-\theta_H}{\theta_H} = \frac{1}{\theta_H} - 1$$

$$\frac{1}{\theta_H} = 1 + \frac{1}{(b.P_H)^{1/2}} = \frac{(b.P_H)^{1/2}+1}{(b.P_H)^{1/2}}$$

$$\theta_H = \frac{(b.P_H)^{1/2}}{(b.P_H)^{1/2}+1} \qquad \text{(IV.51)}$$

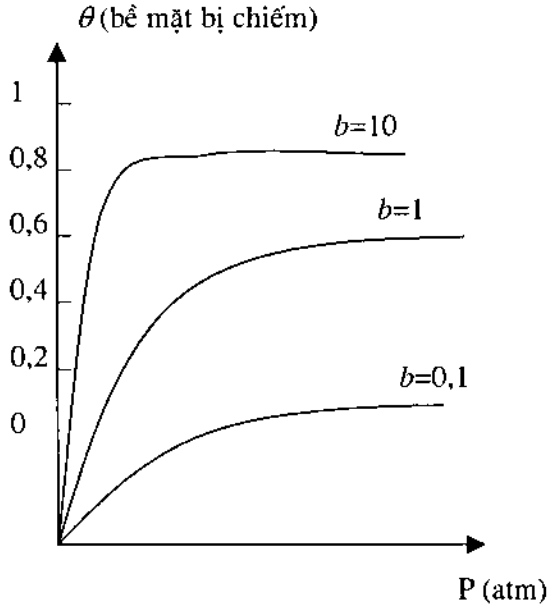
- Thành n chất:

$$\theta_i = \frac{(b.P_i)^{1/n}}{(b.P_i)^{1/n}+1} \qquad \text{(IV.52)}$$

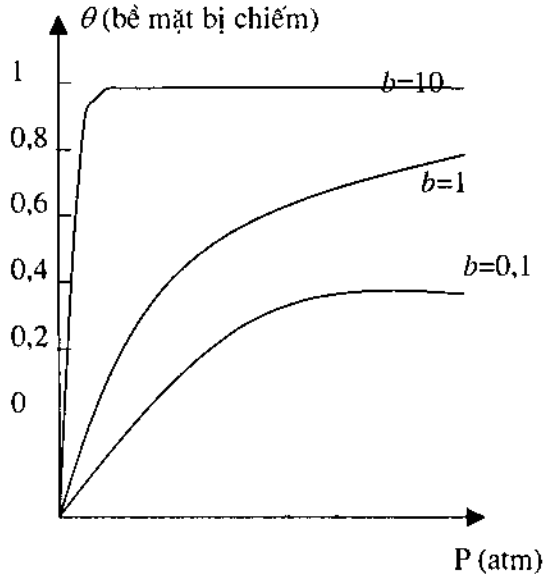
Đồ thị biểu diễn so sánh khi hấp phụ không bị phân ly và bị phân ly được thể hiện trên hình IV.18a, b.

Từ hai đồ thị IV.18a, b ta thấy bề mặt bị chiếm của một chất khi bị phân ly lớn hơn khi không bị phân ly ở cùng một áp suất và hệ số b.

Hệ số che phủ tăng khi áp suất tăng, và khi tăng hệ số b ta thấy độ che phủ tăng gần đến giá trị $\theta = 1$ khi hệ số $b = 10$ ở quá trình hấp phụ bị phân ly.



Hình IV.18a. Đường đẳng nhiệt hấp phụ khi không bị phân ly với giá trị b khác nhau



Hình IV.18b. Đường đẳng nhiệt hấp phụ khi bị phân ly với giá trị b khác nhau

IV.3. HẤP PHỤ THỰC

Thực chất bề mặt vật rắn không bao giờ đồng nhất. Vì vậy khi hấp phụ một chất nào đấy thì sự tỏa nhiệt không bao giờ là hằng số, nó thay đổi theo thời gian hấp phụ, những tâm hấp phụ mạnh sẽ hấp phụ trước và tỏa ra một lượng nhiệt lớn nhất và sau đấy là đến các tâm hoạt động vừa và yếu và tất nhiên là lượng nhiệt tỏa ra cũng nhỏ dần. Vì vậy hấp phụ O_2 trên than hoạt tính, nhiệt hấp phụ giảm từ 220 đến 60 kcal/mol.

Hơn nữa các phân tử bị hấp phụ tương tác với nhau và cạnh tranh lẫn nhau làm cho bức tranh về hấp phụ rất phức tạp.

Mỗi tâm hấp phụ có thể hấp phụ một hoặc nhiều phân tử bị hấp phụ, không phải mỗi tâm chỉ hấp phụ một phân tử. Cho nên phương trình hấp phụ thực rất phức tạp phụ thuộc rất nhiều yếu tố.

Để tìm được phương trình hấp phụ thực ta cũng hạn chế không tính đến sự cạnh tranh giữa các phần tử bị hấp phụ.

IV.3.1. Hấp phụ thực

Lượng nhiệt tỏa ra giảm đồng đều theo thời gian (hình IV.19).

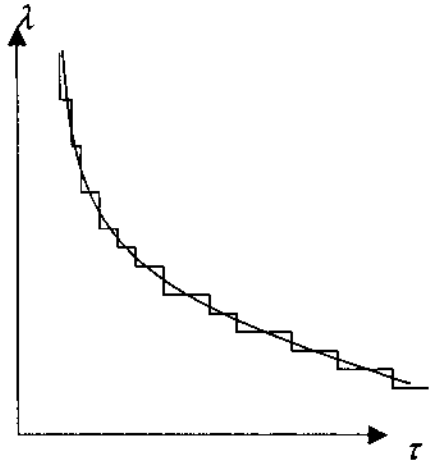
Với phương pháp tính gần đúng, ta chia số tâm hấp phụ có nhiệt tỏa ra khi hấp phụ gần nhau thành từng nhóm. Ta vẽ các nhóm tiệm cận với chiều giảm λ. Ta có nhóm tâm hấp phụ n_1 có nhiệt λ_1; n_2 có nhiệt λ_2; n_3 có nhiệt λ_3...và n_n có nhiệt λ_n.

Trong từng nhóm n_i có nhiệt tỏa ra khi hấp phụ là λ_i = const. Ta có thể áp dụng phương trình hấp phụ lý tưởng Langmuir để tính độ che phủ cho từng nhóm:

$$\bar{\theta}_i = \frac{b_i P_i}{b_i P_i + 1} \qquad \text{(IV.53)}$$

Và độ che phủ trung bình:

$$\bar{\theta} = \sum \frac{n_i}{N} \frac{b_i P_i}{b_i P_i + 1} = \sum W_i \theta_i \qquad \text{(IV.54)}$$



Hình IV.19. Sự thay đổi nhiệt tỏa ra khi hấp phụ theo thời gian

IV.3.2. Đối với trường hợp bề mặt gồ ghề phức tạp

Nhiệt tỏa hấp phụ λ giảm không đồng đều. Đối với trường hợp này ta không thể chia thành từng nhóm.

Để tính bề mặt bị chiếm θ ta phải dùng phương trình tích phân:

$$\theta = \int \frac{b_{(w)}P}{1 + b_{(w)}P} dw$$

dw : xác suất của những tâm hoạt động có nhiệt λ với độ chính xác dλ:

$$dw = \rho_\lambda . d\lambda \text{ hay } dw = \lambda_b db$$

ρ - đại lượng xác suất bề mặt.

Vì vậy phương trình có thể viết:

$$\theta = \int_{\lambda(cucdai)}^{\lambda(cucdai)} \frac{b.P}{b.P + 1} \rho_\lambda d\lambda \qquad \text{(IV.56)}$$

hay:

$$\theta = \int_{b(cuctieu)}^{b(cucdai)} \frac{b.P}{b.P + 1} \rho_b db \qquad \text{(IV.57)}$$

Phương trình có đại lượng ρ là khó xác định, theo Zeldovik ρ được xác định theo công thức:

$$\rho = A.e^{-\lambda/\tau} \qquad \text{(IV.58)}$$

IV.4. ĐẶC TRƯNG XÚC TÁC BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ

Các chất xúc tác dị thể hiện nay được sử dụng trong công nghiệp đều là vật liệu rắn xốp. Nếu dùng xúc tác kim loại thì để tăng bề mặt riêng của nó ta thường cho mang kim loại lên vật liệu rắn xốp, ví dụ như xúc tác Reforming ta cho kim loại platin mang trên chất mang γ-oxit nhôm (Pt/ γ-Al_2O_3).

Tính chất xúc tác quyết định một phần vào bản chất bề mặt như cấu trúc mao quản, bề mặt riêng, phân bố lỗ xốp.

Vì vậy nghiên cứu đặc trưng xúc tác (vật liệu mao quản) là vô cùng quan trọng trong việc nghiên cứu xúc tác.

IV.4.1. Khái niệm về cấu trúc xúc tác rắn xốp

Để nghiên cứu đặc trưng của bề mặt vật liệu rắn xốp ta cần xét các đại lượng sau:

- Bề mặt riêng của vật liệu (S_r) là bề mặt tính cho một đơn vị khối lượng (m^2/g).
- Thể tích lỗ xốp riêng là khoảng không gian rỗng tính cho một đơn vị khối lượng (m^3/g).
- Phân bố kích thước mao quản.
- Hình dáng mao quản: mao quản hình trụ, hình cầu, hình khe, hình cổ chai...

Để nghiên cứu các đặc trưng trên ta dùng các phương tiện hoá lý như XRD (nhiễu xạ tia X), TEM, SEM... để đo đạc. Nhưng trong đó có phương pháp hấp phụ là công cụ đắc lực nhất để xác định: bề mặt riêng, phân bố lỗ xốp, các dạng mao quản...

IV.4.2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Để xác định các tính chất vật liệu rắn, công việc đầu tiên là phải xây dựng được đường đẳng nhiệt hấp phụ. Khi một vật rắn được đặt trong không gian chứa khí, hơi và lỏng thì vật rắn đó sẽ hấp phụ một lượng hơi, khí, lỏng trên bề mặt x (g/g).

Hấp phụ có thể là hấp phụ vật lý hay hấp phụ hoá học, nhưng ở đây ta chỉ xét hấp phụ vật lý.

Lượng x (g/g) phụ thuộc nhiều yếu tố như nhiệt độ, áp suất tại thời điểm hấp phụ, ngoài ra còn phụ thuộc vào chất bị hấp phụ và chất hấp phụ:

$$x(g/g) = f(T, P, \text{chất bị hấp phụ, chất hấp phụ})$$

Đại lượng x có thể đo bằng trọng lượng ta có thứ nguyên (g/g) hoặc đo bằng thể tích (cm^3/g), hoặc đo bằng mol (mol/g). Đối với hệ hấp phụ đã cho (ví dụ cho hydro hấp phụ trên niken) thì khi đó x sẽ phụ thuộc vào T và P:

$$x = f(T, P)$$

Ta có hai loại đường hấp phụ :

- Đường đẳng áp hấp phụ

Nếu như quá trình hấp phụ ta giữ P không đổi chỉ thay đổi T, ta vẽ được đường đẳng áp hấp phụ:

$$x = f(T)_P.$$

Dạng này ít có giá trị thực tế nên ít được nghiên cứu.

- Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Nếu quá trình hấp phụ ta giữ T không đổi và chỉ thay đổi P, ta sẽ xây dựng được đường đẳng nhiệt hấp phụ:

$$x = f(P)_T$$

Khi đó đại lượng x là hàm đồng biến với áp suất cân bằng P.

Khi ta tăng áp suất P, ta có tỷ lệ P/P_s tăng (P là áp suất cân bằng tại thời điểm τ, P_s là áp suất bão hoà của chất bị hấp phụ).

Nếu P/P_s tăng từ 0 cho đến 1 thì sự phụ thuộc giữa x và P/P_s là đường đẳng nhiệt hấp phụ.

Nếu P/P_s giảm từ 1 cho đến 0 ta có đường đẳng nhiệt nhả hấp phụ.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ có thể trùng nhau. Cũng có nhiều trường hợp hai đường đẳng nhiệt nhả và hấp phụ không trùng nhau tạo ra vòng trễ. Đó là loại vật liệu mao quản trung bình.

Theo quy định của IUPAC (International union of pure and applied chemistry) thì vật liệu mao quản có thể chia làm ba loại:

- Loại vật liệu mao quản lớn, có kích thước mao quản trung bình $d_{tb} > 50$ nm.
- Loại vật liệu mao quản trung bình $2 < d_{tb} < 50$ nm.
- Loại vật liệu mao quản bé (vi mao quản) có $d_{tb} < 2$ nm.

Đường kính trung bình của mao quản được xác định theo công thức:

$$d_{tb} = \frac{V}{n.S_r}$$

n – thừa số hình dáng phụ thuộc vào hình dáng mao quản, ví dụ mao quản hình trụ có $n = 0,5$;

V – thể tích lỗ xốp riêng của vật liệu mao quản (m^3/g);

S_r – bề mặt riêng (m^2/g).

Còn theo Dubinhin chia vật liệu mao quản thành ba nhóm:

Vật liệu mao quản lớn	$d_{tb} > 200$Å (>20 nm).
Vật liệu mao quản trung bình	$2 < d_{tb} < 20$ nm.
Vật liệu mao quản bé	$d_{tb} < 2$ nm.

Quá trình hấp phụ thời gian đầu xảy ra nhanh chóng hấp phụ vật lý, các phần tử bị hấp phụ bao phủ một lớp trên bề mặt tạo ra đơn lớp hấp phụ (hình

IV.5). Từ hình IV.5 ta thấy mối quan hệ giữa x và P/P_s tại áp suất cân bằng nhỏ (P/P_s nhỏ) hình thành đơn lớp hấp phụ tuân theo định luật Langmuir:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{k.P/P_s}{1 + k.P/P_s} \qquad \text{(IV.60)}$$

Khi P/P_s lớn hơn 0,1 ta thấy bắt đầu xuất hiện hiện tượng hấp phụ đa lớp, và quá trình hấp phụ kết thúc khi xuất hiện hiện tượng ngưng tụ các chất bị hấp phụ thành giọt chất lỏng. Khi đó tính toán đặc trưng hấp phụ theo phương trình BET:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C.P/P_s}{(1 - P/P_s)[1 - (1 - C)P/P_s]} \qquad \text{(IV.61)}$$

Nhưng phương trình BET chỉ có giá trị khi P/P_s từ nằm trong khoảng $0{,}05 \div 0{,}35$.

IV.4.3. Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ

Có rất nhiều phương trình mô tả mối quan hệ giữa lượng chất bị hấp phụ (x) và áp suất cân bằng của pha bị hấp phụ (x - P/P_s).

IV.4.3.1. Phương trình hấp phụ Henry

Đây là phương trình mô tả mối quan hệ x - P đơn giản nhất :

$$x = K.P \qquad \text{(IV.62)}$$

trong đó: x- lượng chất bị hấp phụ, hấp phụ trên 1 gam xúc tác (g/g) ;

P- áp suất cân bằng của pha bị hấp phụ (Torr, atm) ;

K- hằng số Henry.

Phương trình Henry chỉ đúng ở vùng tuyến tính nhỏ, tức là vùng có độ che phủ thấp, ta gọi là vùng Henry. Trong vùng đó sự tương tác giữa các phân tử bị hấp phụ không đáng kể.

Phương trình Henry không thể áp dụng được khi nồng độ cao, do thể tích hấp phụ có hạn.

Sự hạn chế số lượng tâm hấp phụ ở bất kỳ loại hấp phụ nào cũng gây nên bão hoà hấp phụ. Nghĩa là khi áp suất tăng giá trị hấp phụ không thể tiến tới vô hạn mà chỉ đến 1.

IV.4.3.2. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Phương trình Langmuir mô tả cân bằng hấp phụ trên bề mặt phẳng, được thiết lập bằng phương pháp lý thuyết. Phương trình được xây dựng trên 4 quan điểm về hấp phụ lý tưởng (xem mục IV.2.1):

$$x = x_m \cdot \frac{K.P}{K.P+1} \qquad \text{(IV.63)}$$

Các quá trình hấp phụ mà quan hệ giữa $\frac{1}{\theta}$ - $\frac{1}{P}$ thoả mãn quan hệ tuyến tính là quá trình hấp phụ tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir.

Từ phương trình (IV.63) ta suy ra được bề mặt bị chiếm θ:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{x}{x_m} = \frac{K.P}{K.P+1}$$

$$\theta + \theta.K.P = K.P \qquad \text{(IV.64)}$$

trong đó: V_m, x_m- thể tích và lượng chất bị hấp phụ đơn lớp;

V, x - thể tích và lượng chất bị hấp phụ tại thời điểm τ.

Biểu thức IV.64 được trình bày :

$$K.P\frac{V}{V_m} + \frac{V}{V_m} = K.P$$

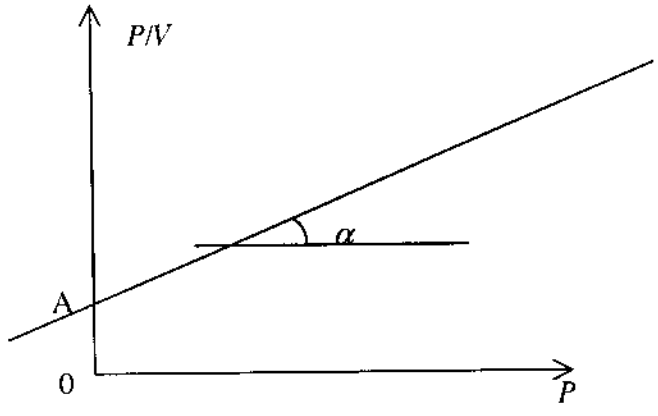
Chia tất cả cho $V.K$ ta có:

$$\frac{K.P.V}{V.K.V_m} + \frac{V}{V_m.V.K} = \frac{K.P}{V.K}$$

Sau khi ước lược ta có:

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{V_m.K} \qquad \text{(IV.65)}$$

Vẽ đồ thị biểu diễn quan hệ phụ thuộc P/V vào P (hình IV.20).



Hình IV. 20. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc P/V - P

Sẽ được một đường thẳng có độ nghiêng $tg\alpha = 1/V_m$ và đường thẳng đó cắt trục tung tại điểm A và có khoảng cách :

$$OA = \frac{1}{V_m K}$$

Từ đó tính được V_m, và từ V_m tính được bề mặt riêng S_r.

Ứng dụng phương trình Langmuir để tính K và V_m.

Ta lấy ví dụ, cho hấp phụ CO trên than hoạt tính ở 273K. Quá trình hấp phụ tuân theo định luật Langmuir. Tìm hệ số K và thể tích che phủ đơn lớp V_m . Giá trị V đo trong khoảng áp suất 1 atm. Kết quả xem bảng IV. 4. a.

Bảng IV.4a

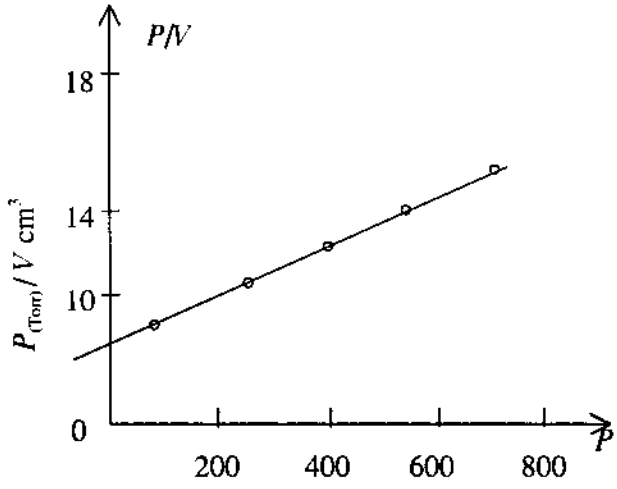
$P_{(Torr)}$	100	200	300	400	500	600	700
$V_{(cm^3)}$	10,2	18,6	25,5	31,5	36,9	41,6	46,1

Bảng IV. 4a tương ứng ở một áp suất P có những giá trị V, ta tính được tỷ số P/V ở bảng IV.4b.

Bảng IV.4b

P/V	9,80	10,8	11,8	12,7	13,6	14,4	15,2

Từ số liệu bảng IV.4b và IV.4a ta có thể vẽ đồ thị IV .21.



Hình IV.21. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc P/V - P

Từ đồ thị IV.21 ta có điểm cắt trục tung là $8,99 = \frac{1}{V_m.K}$ (IV-66)

và độ nghiêng $0{,}00904 = \frac{1}{V_m}$ vậy ta tính được $V_m = \frac{1}{0{,}00904} = 111\ cm^3$.

Thay vào phương trình IV.66 ta được K:

$$K = \frac{1}{8{,}99 \times 111} = 1{,}0.10^{-3} Torr^{-1}$$

Bài tập. Tính K và V_m theo số liệu sau của một hệ hấp phụ:

P (Torr)	100	200	300	400	500	600	700
V (cm^3)	10,3	19,3	27,3	34,1	40,0	45,5	48,0

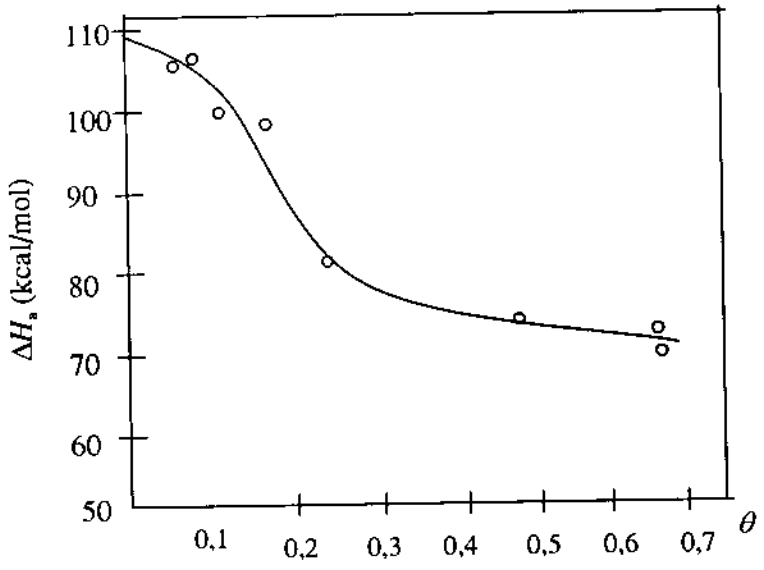
Đáp số $V_m = 128\ cm^3$; $K = 8{,}89.10^{-4}$ Torr $^{-1}$.

Chú ý: Khi độ che phủ lớn các số liệu sẽ bị sai lệch.

Khi θ khá lớn thì phương trình Langmuir không phù hợp do các nguyên nhân sau:

- Xúc tác là dị thể nên bề mặt không đồng nhất các góc, cạnh nên các vị trí đó có năng lượng tự do lớn hơn các vị trí khác.
- Có lực đẩy giữa các phân tử bị hấp phụ.

Sự giảm năng lượng hấp phụ phụ thuộc vào độ che phủ bề mặt chứ không bằng nhau. Thể hiện trên hình IV.22.



Hình IV.22. Nhiệt hấp phụ H_2 trên 10% Co/Al_2O_3 khi thay đổi độ che phủ bề mặt θ

Từ phương trình đẳng nhiệt Langmuir; ta có thể tính được entanpy đẳng nhiệt hấp phụ .

Cũng lấy quá trình hấp phụ CO ứng với một áp suất sẽ hấp phụ 10 cm^3 (ở điều kiện áp suất thay đổi trong vòng 1 atm ở nhiệt độ 273K) hãy tính entanpy hấp phụ (theo bảng IV.4c).

Bảng IV.4c.

T(K)	200	210	220	230	240	250
P(Torr)	30,0	37,1	45,2	54,0	65,5	73,9

Phương trình Langmuir :

$$\theta = \frac{K.P}{K.P+1}$$

Biến đổi thành:

$$K.P = \frac{\theta}{1-\theta}$$

Bởi vậy khi θ không đổi ta có:

$$\ln K + \ln P = \text{constant}$$

Theo phương trình của van't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta H^0_{h.ph}}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta H^0_{h.ph}}{RT^2}$$

Với $\left(\frac{1}{T}\right)/dT = -\frac{1}{T^2}$ và sắp xếp lại ta có phương trình:

$$\left(\frac{\ln P}{\partial(1/T)}\right)_\theta = \frac{\Delta H^0_{h.ph}}{R}$$

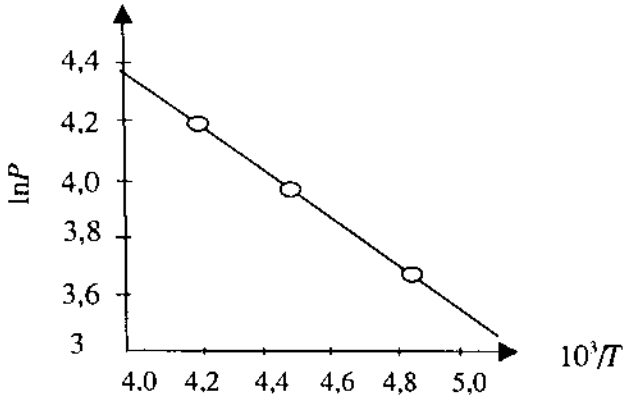
Ta lập biểu đồ thị biểu thị sự phụ thuộc lnP với 1/*T* là một đường thẳng và độ nghiêng là $\Delta H^0_{h.ph}/T$

Trả lời: Chúng ta rút ra từ bảng IV.4c ta có bảng IV.4d.

Bảng IV.4d

T (K)	200	210	220	230	240	250
$10^3/T$ (K^{-1})	5,00	4,76	4,55	4,35	4,17	4,00
ln$P$ (torr)	3,40	3,61	3,81	3,99	4,15	4,30

Ta vẽ đồ thị IV.23 biểu diễn sự phụ thuộc ln$P$ vào $1/T$.



Hình IV.23. Sự phụ thuộc lnP và 1/T

Từ đồ thị (IV.23) ta đo được góc nghiêng là -0,904 và ta tính được:

$$\Delta H^0_{h.ph} = -(0{,}904 \cdot 10^3 K) \times R = -7{,}50 \text{ kJ/mol}$$

Khi biết được K ta có thể tính được $\Delta G^0_{h.ph}$ và từ phương trình $\Delta G = \Delta H - T\Delta S_0$.

Ta có thể tính được entanpy tiêu chuẩn - ΔS_0.

Bài tập: Với số liệu đã cho trên bảng IV.4e. Hãy tính entanpy hấp phụ.

Bảng IV.4e

T(K)	200	210	220	230	240	250
$P_{(torr)}$	32,4	41,9	53,0	66,0	80,0	96,0

(*Trả lời* ΔH = - 9,0 kJ/mol).

IV.4.3.3. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Temkin (phương trình logarit)

Phần lớn các chất hấp phụ là xúc tác ở thể rắn bề mặt không bao giờ đồng nhất (khác với lập luận của Langmua). Vì vậy ở các tâm hoạt động khác nhau thì nhiệt toả ra do hấp phụ sẽ khác nhau nghĩa là K không phải là hằng số:

$$\theta = \int_0^{\infty} \frac{K.f(K)P_i}{1+K.P_i} d\ln K \qquad \text{(IV - 67)}$$

Nếu xác định được hàm số của K là f(K) thì ta có thể tính được θ.

Temkin giả thiết rằng, vì bề mặt không đồng nhất nên năng lượng hấp phụ sẽ khác nhau, do đó năng lượng hoạt hoá hấp phụ và nhả nhấp phụ không đồng nhất.

Trong quá trình hấp phụ năng lượng hoạt hoá tăng theo quan hệ tuyến tính với độ che phủ bề mặt hay:

$$E = \overrightarrow{E_0} + a\overrightarrow{\theta_A} \qquad \text{(IV.67a)}$$

a - hằng số thực nghiệm;

E_o - năng lượng hoạt hoá thấp nhất khi θ = 0 và quá trình nhả hấp phụ ngược lại, năng lượng hoạt hoá giảm khi mức độ che phủ tăng:

$$\overleftarrow{E} = E_0 - K\theta_A \qquad \text{(IV.68b)}$$

Hay nhiệt hấp phụ giảm dần trong quá trình hấp phụ:

$$-\Delta H_2 = -\Delta H_o(1 - \beta.\theta)$$

Ví dụ:

- Phản ứng oxy hoá $SO_2 \rightarrow SO_3$ trong công nghệ sản xuất axit sunfuric xúc tác là oxit vanađi (V_2O_5);
- Phản ứng Shift: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, xúc tác là Fe_2O_3;
- Phản ứng tổng hợp amoniac (NH_3) xúc tác là Fe_3O_4.

Giai đoạn chậm nhất là giai đoạn hấp phụ các chất phản ứng lên bề mặt xúc tác, quá trình hấp phụ tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Temkin.

IV.4.3.4. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Fleundlich

$$x = K.P^{1/n} = K.P^m \qquad \text{(IV.70)}$$

m là số dương và thường là phân số.

Phương trình áp dụng cho quá trình hấp phụ bề mặt không đồng nhất. K và n là hằng số thực nghiệm phụ thuộc vào điều kiện thực nghiệm.

Thực ra phương trình xuất phát từ giả thiết phân bổ tâm hoạt tính có nhiệt hấp phụ ΔH; trong số đó tâm hoạt tính n_j có nhiệt hấp phụ ΔH_j biến thiên theo hàm số mũ:

$$n_j = n_0.e^{\Delta Hj/\Delta Hm} \qquad \text{(IV.71)}$$

Coi n_0, ΔH_0 là hằng số ta tích phân phương trình rút ra được :

$$x = K.P^{RT/\Delta H} \qquad \text{(IV.72)}$$

Đây là dạng biến tính phương trình Fleundlich, như vậy ta có quan hệ tuyến tính:

$$\ln x = \ln k + \frac{1}{n}\ln P$$

Ví dụ: H_2 hấp phụ trên volfram tuân theo phương trình của Fleundlich.

IV.4.3.5. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Dubinhin - Radushkevich (DR)

Dựa theo lý thuyết hấp phụ của Polanyi phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của Dubinhin trình bày mô tả sự hấp phụ trong vi mao quản.

Theo Polanyi trên bề mặt tồn tại lực hút gọi là thế năng hấp phụ. Thế năng hấp phụ ở sát bề mặt là lớn nhất và giảm khi khoảng cách tăng. Tăng đến khoảng cách nào đấy lực hút mất tác dụng.

Không gian thể tích hấp phụ cực đại bao gồm khoảng không gian từ bề mặt vật rắn đến vị trí thế năng hấp phụ bằng 0.

Biểu diễn mối quan hệ giữa thế năng hấp phụ và khoảng không gian thể tích hấp phụ cực đại sẽ nhận được đường đồ thị đặc trưng cho hệ hấp phụ ở mọi nhiệt độ.

Phương trình đẳng nhiệt thực nghiệm của Dubinhin có dạng:

$$W = W_0.\exp(-K.\varepsilon^2) \qquad \text{(IV.74)}$$

Thế năng hấp phụ được coi như là công sinh ra do quá trình nén khí đẳng nhiệt từ áp suất cân bằng P tới áp suất bão hoà P_s:

$$\varepsilon = RT.\ln(P/P_s) \qquad \text{(IV.75)}$$

Thay ε vào phương trình (IV.74) ta có:

$$W = W_0.\exp[-K(RT.\ln(P/P_s)^2] \qquad \text{(IV.76)}$$

ε - thế năng hấp phụ ;

K - hằng số đặc trưng cho vi mao quản.

Và cuối cùng ta có phương trình đẳng nhiệt:

$$K = \frac{W}{W_0} = \exp\left[-K\left(RT \ln P/P_s\right)^2\right]$$

W_0 - thể tích lỗ xốp mao quản hay thể tích hấp phụ cực đại tại $P/P_s = 1$;

W - thể tích hấp phụ tại áp suất cân bằng P;

K - phụ thuộc nhiệt độ, chất bị hấp phụ, kích thước mao quản chất hấp phụ.

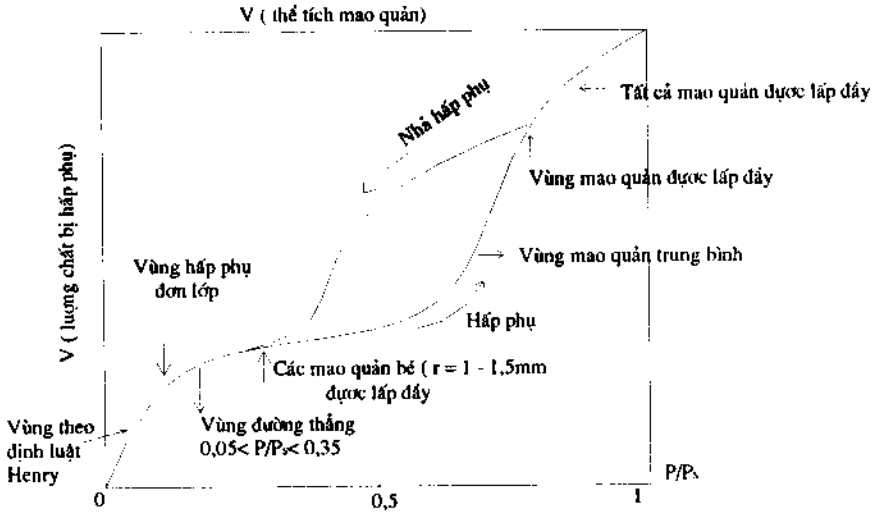
Cũng tương tự ta có phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Dubinhin - Astakhov (DA):

$$\frac{W}{W_0} = \exp(-K.\varepsilon^m) \qquad \text{(IV.78)}$$

Ở đây m có quan hệ với sự phân bố mao quản. Cả hai phương trình DR và DA cũng gần giống với phương trình Henry có hạn chế.

IV.4.3.6. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ BET

Hấp phụ vật lý là hiện tượng hấp phụ đa lớp, có thể biểu diễn đường đẳng nhiệt hấp phụ trên hình IV.24. Khi thay đổi áp suất cân bằng ta có P/P_s biến thiên từ 0 đến 1 sẽ có đại lượng hấp phụ V tương ứng. Thông tin có thể rút ra từ đường đẳng nhiệt hấp phụ và phương trình BET là tính được diện tích bề mặt riêng (S_r), phân bố lỗ xốp ...



Hình IV.24. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ từ đơn lớp sang đa lớp

Phương trình BET (Brunauer, Emnet, Teller năm 1938) là một thành công lớn áp dụng cho hiện tượng hấp phụ đa lớp.

Giả thiết quan trọng của BET là:

- Các giả thiết của Langmua cũng được ứng dụng vào BET.
- Các phân tử bị hấp phụ đầu tiên có tương tác với nhau tạo ra lực, lực này tạo điều kiện cho lớp hấp phụ thứ *2, 3...n*.
- Tốc độ hấp phụ (r_a) trên lớp hấp phụ thứ (i), bằng với tốc độ nhả hấp phụ (r'_a) của lớp (i + 1).
- Nhiệt hấp phụ từ lớp thứ 2 trở lên đến lớp ngưng tụ là bằng nhau và bằng nhiệt ngưng tụ:

$$\Delta H_{d_2} = \Delta H_{d_3} = ... = \Delta H_{d_n}$$

Phương trình cơ bản của BET là:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{CP/P_s}{(1 - P/P_s)[1 + (C-1)P/P_s}$$

Từ phương trình BET ta sẽ thu được các thông tin (bảng IV.5), phụ thuộc vào áp suất giới hạn (P/P_s).

Bảng IV.5. Các giới hạn tương đối của đường đẳng nhiệt hấp phụ

Vùng	Áp suất giới hạn	Thông tin thu được
Vùng của định luật Henry Đường hấp phụ thẳng khi tăng áp suất	P/P_s< 0,01	Tìm được bề mặt nếu như biết k_H theo phương trình: $k_H = V_m.C.\ x10^4/P_s$ của BET
Vùng hấp phụ đơn lớp, lượng hấp phụ tăng lên nhẹ và là đường thẳng khi áp suất tăng	0,05 < P/P_s < 0,3	Chú ý ở điểm B là điểm bắt đầu nằm ngang tương ứng để tính diện tích bề mặt
Vùng hấp phụ đa lớp hay ngưng tụ mao quản lượng hấp phụ tăng lên rõ nét	0,3 < P/P_s < 1	- Thể tích mao quản được xác định từ P/P_s = 1. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ có vòng trễ (theo loại Kelvin) - Những công thức để tính toán diện tích bề mặt, tập trung mao quản

IV.4.4. Các dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ

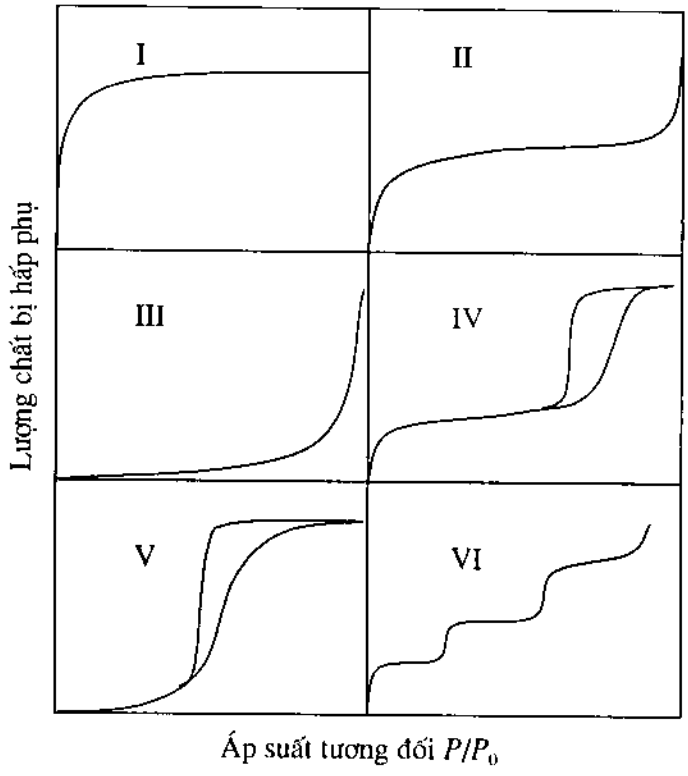
Hình dáng đường thẳng nhiệt hấp phụ phụ thuộc vào hình dáng mao quản của chất hấp phụ. Các nhà bác học Brunaner, L. Deming, W. Deming và Teller (BDDT) đã phân loại ra các đường đẳng nhiệt thể hiện trên hình IV.25.

Loại I là loại vật liệu vi mao quản chiếm ưu thế;

Loại II, III là loại vật liệu mao quản lớn có đường kính trung bình d > 500Å.

Loại IV, V là loại vật liệu mao quản trung bình ta thấy đường hấp phụ và đường nhả hấp phụ không trùng hợp nhau, tạo ra vòng trễ. Hình dạng vòng trễ cho ta những thông tin về hình dáng mao quản.

Loại VI là loại vật liệu mao quản có vi mao quản không đồng đều.

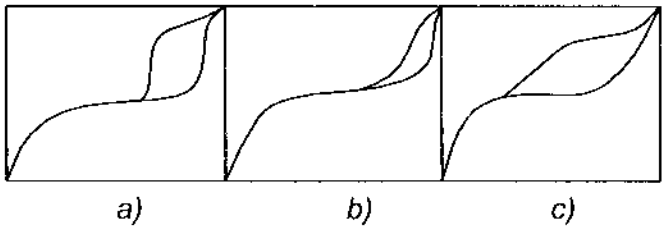


Hình IV.25. Các dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ

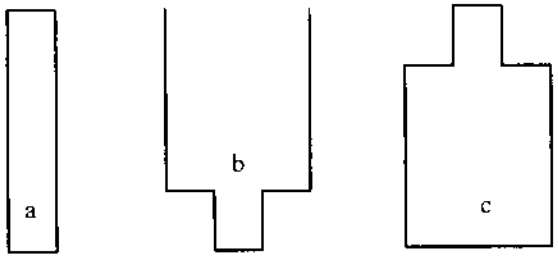
Vật liệu mao quản trung bình trên đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ luôn luôn có vòng trễ. Có rất nhiều loại mao quản và cũng có rất nhiều vòng trễ khác nhau. De Boer đã đề nghị ra 5 dạng vòng trễ, nhưng cách phân chia quá phức tạp. Để đơn giản ta chia vật liệu mao quản thành ba loại.

Hình IV.26: 3 dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ và hình IV.27: 3 dạng mao quản.

Trường hợp mao quản hình trụ hoặc hình khe, ta có đường đẳng nhiệt hấp phụ trên hình IV.26a.



Hình IV.26. Ba dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ nhả hấp phụ của vật liệu mao quản trung bình.



a) Mao quản hình trụ; b) Mao quản hẹp phía dưới ;
c) Mao quản cổ chai

Hình IV.27. Ba dạng mao quản phổ biến của vật liệu mao quản trung bình.

Trường hợp mao quản hình lọ mực trên nhỏ dưới to hay gọi là hình cổ chai thể hiện đường đẳng nhiệt hấp phụ trên hình IV.27c. Còn trường hợp mao quản hẹp phía dưới cho ta đường đẳng nhiệt hấp phụ trên hình IV.27b.

Ta cũng có thể dùng đại lượng diện tích bề mặt để có thể nhận dạng được hình thù mao quản. Ta ký hiệu:

S_{ads} - diện tích bề mặt tính theo đường hấp phụ;

S_{des}- diện tích bề mặt tính theo đường nhả hấp phụ;

S_{BET} - diện tích bề mặt tính theo phương trình BET.

Xét các trường hợp:

1. Nếu $S_{ads} < S_{BET} \approx S_{des}$ ta có dạng mao quản hình trụ và nhánh nhả hấp phụ mô tả sự phân bố kích thước mao quản.
2. Nếu $S_{ads} < S_{BET} << S_{des}$ ta có dạng mao quản bị co thắt nhiều, ta có thể tính toán theo mỗi nhánh.

3. Nếu $S_{ads} < S_{des} << S_{BET}$ thể hiện vật liệu mao quản có nhiều loại vi mao quản, và không có nhánh nào của đường đẳng nhiệt hấp phụ có thể sử dụng để tính toán.

4. Nếu $S_{ads} = S_{des} = S_{BET}$ đó là vật liệu có đường kính mao quản trung bình (đường kính mao quản lớn hơn 36Å).

IV.4.5. Vật liệu mao quản trung bình (Mesoporosity)

Vật liệu mao quản có ba loại như đã chỉ ra ở phần trên, nhưng trong đó vật liệu mao quản trung bình là hay gặp nhất và nó có tác dụng rất lớn trong nghiên cứu xúc tác dị thể.

Vật liệu vi mao quản (Microporosity) có đường kính mao quản xấp xỉ bằng đường kính trung bình chất bị hấp phụ. Vì vậy khi quá trình hấp phụ để làm đầy mao quản bằng chất bị hấp phụ thường được thực hiện dưới áp suất thấp, không có sự ngưng tụ mao quản. Trên đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ trùng nhau và không có vòng trễ. Các loại vật liệu vi mao quản như than hoạt tính, một số loại zeolit, các loại sét.

Vật liệu mao quản lớn trong quá trình hấp phụ gần giống như hấp phụ bề mặt ngoài, đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ trùng nhau. Vì quá trình nhả hấp phụ không có gì cản trở, nên áp suất nhả và hấp phụ bằng nhau.

Trong phần này, chỉ đi sâu nghiên cứu vật liệu mao quản trung bình có đường kính trong khoảng 20Å < d < 500Å.

Khi có quá trình hấp phụ: đầu tiên xảy ra đơn lớp hấp phụ, sau đó hấp phụ đa lớp kết thúc là quá trình ngưng tụ mao quản. Khi nhả hấp phụ sự bay hơi từ mao quản thường xảy ra ở áp suất thấp hơn áp suất hấp phụ, khi cùng một lượng chất hấp phụ (x g/g) trên bề mặt, nên hai đường hấp phụ và nhả hấp phụ không trùng nhau và ta có vòng trễ.

Để chứng minh hiện tượng trễ ta dùng phương trình Kelvin.

Phương trình Kelvin: xác định mối quan giữa áp suất cân bằng $P.(P/P_s)$ và bán kính Kelvin (r_k) là bán kính giọt chất lỏng hình thành khi quá trình nhả hấp phụ. Phương trình Kelvin có dạng:

$$\ln(P/P_s) = \frac{f.g.V_L.\cos\theta_c}{r_k.RT} \qquad \text{(IV.84)}$$

g- sức căng bề mặt của chất lỏng bị hấp phụ (dyn/cm);

V_L- thể tích mol của chất lỏng bị hấp phụ (cm^3/g);

θ_c - góc thấm ướt của chất lỏng bị hấp phụ;

f - thừa số hình dáng giọt chất lỏng hình thành;

$f = 1$: đối với giọt hình trụ hoặc bán trụ;

$f = 2$: đối với giọt màng bán cầu;

$f = 3$: đối với giọt hình cầu;

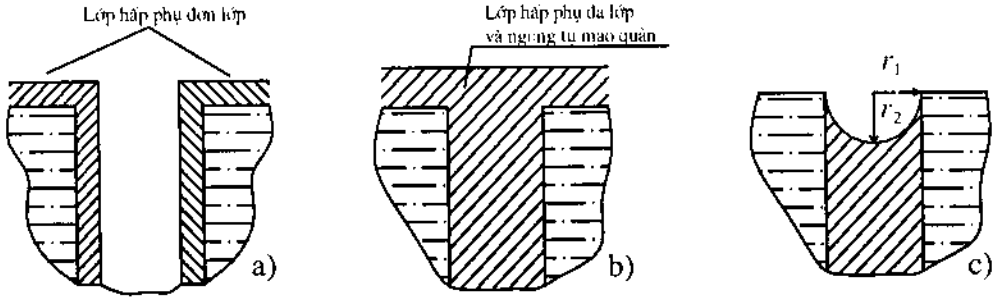
r_K - bán kính Kelvin được tính theo công thức:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

r_1, r_2 - bán kính giọt chất lỏng hình thành khi nhả hấp phụ.

Khi hấp phụ trong mao quản hình trụ hở hai đầu như ở hình IV.28a, ban đầu thành mao quản bị che phủ một lớp đơn phân tử và kết thúc bằng ngưng tụ mao quản trở thành dạng cái túi đựng chất lỏng hình trụ (hình IV.28b).

Khi tiến hành nhả hấp phụ sẽ cho một màng chất lỏng hình bán cầu IV.28c.



Hình V.28. Hình thành màng chất lỏng khi đã hấp phụ

a) Khi hấp phụ mới bắt đầu ở mao quản hình trụ;
b) Khi hấp phụ đã kết thúc mao quản thành túi chất lỏng hình trụ;
c) Khi tiến hành nhả hấp phụ, hình thành giọt chất lỏng hình bán cầu ta có $r_1 = r_2$

Xét quá trình hấp phụ xảy ra trong mao quản hình trụ hở hai đầu khi nhả hấp phụ tạo thành màng chất lỏng hình bán cầu. Ta có:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

mà $r_1 = r_2$ vì vậy:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2}$$

Thay vào phương trình Kelvin ta có:

- khi hấp phụ:

$$\ln(P/P_s)_{h.ph} = \frac{-f.g.V_L.\cos\theta_c}{r_k.RT} \qquad \text{(IV.90)}$$

- khi nhả hấp phụ :

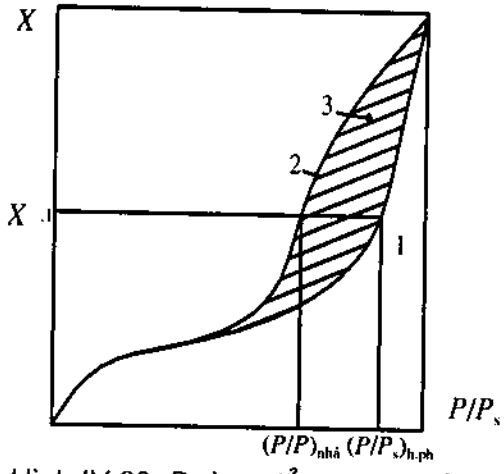
$$\ln(P/P_s)_{nhả} = \frac{2f.g.V_L.\cos\theta_c}{r_1.RT} \qquad \text{(IV.91)}$$

Từ hai phương trình (IV.90), (IV91) ta có :

$$\ln(P/P_s)_{h.ph} > \ln(P/P_s)_{nhả} \qquad \text{(IV.92)}$$

$$(P/P_s)_{h.ph} > (P/P_s)_{nhả} \qquad \text{(IV.93)}$$

Từ đó ta rút ra: (P/P_s) của quá trình hấp phụ luôn lớn hơn (P/P_s) nhả cùng một giá trị x_i (hình IV.29). Đối với vật liệu mao quản bé - khi làm đầy mao quản bằng phân tử bị hấp phụ ở áp suất thấp. Khi nhả hấp phụ không có lực cản do không tạo thành màng lỏng nên $(P/P_s)_{h.ph} = (P/P_s)_{nhả}$ nghĩa là không có vòng trễ.



1- Đường hấp phụ ;

2 - Đường nhả hấp phụ ;

3 - Vòng trễ.

Hình IV.29. Đường đẳng nhiệt hấp phụ, nhả hấp phụ đối với vật liệu mao quản trung bình

Còn đối với vật liệu mao quản lớn cũng không tạo thành màng lỏng (hình IV.30). Khi đó công thức (IV-85) có dạng:

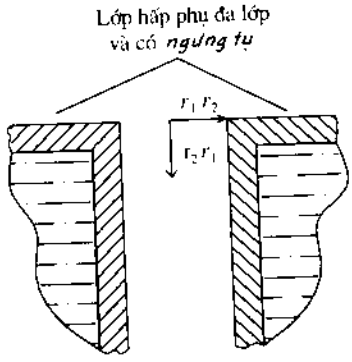
$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

vì $r_2 = \infty$ nên: $$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_1}$$

thì $$\ln(P/P_s)_{h.ph} = \ln(P/P_s)_{nhả}$$

$$(P/P_s)_{h.ph} = (P/P_s)_{nhả}$$

Cho nên đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ trùng nhau.



Hình IV.30. Biểu diễn quá trình hấp phụ trong mao quản lớn

IV.4.6. Xác định bề mặt riêng của xúc tác (S_r, m^2/g)

Đại lượng bề mặt riêng (S_r) là thông số quan trọng trong quá trình nghiên cứu về xúc tác. Bề mặt càng lớn, hấp phụ sẽ tăng và do đó hoạt tính xúc tác càng tăng.

Cấu trúc vật liệu mao quản rất phức tạp, nên cần có nhiều thông số cần xác định và phải dùng nhiều phương pháp vật lý, trình bày ở chương xúc tác công nghiệp (chương V).

Còn xác định bề mặt riêng ta dùng phương trình BET là phương pháp thực nghiệm cho đến nay là phương pháp hiệu dụng nhất.

Để xác định S_r: Bước đầu tiên ta phải xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ và sau đó dùng công thức:

$$S_r = \frac{x_m}{M} N.A_m.10^{-20}\left[m^2/g\right] \qquad \text{(IV.96)}$$

trong đó x_m - lượng chất hấp phụ đơn lớp trên bề mặt 1 gam xúc tác (g/g).

Lượng chất bị hấp phụ có thể đo bằng các đơn vị khác nhau thì công thức (IV.96) cần chuyển đổi. Ví dụ:

x_m (cm^3/g):

$$S_r = \frac{x_m}{22,4} N.A_m.10^{-20}, (m^2/g)$$

x_m (mol/g):

$$S_r = x_m.N.A_m.10^{-20}. (m^2/g)$$

A_m - diện tích cắt ngang trung bình của phân tử bị hấp phụ, $[Å]^2$;

N - số Avogađro ($6,02.10^{23}$ phân tử /mol);

M - trọng lượng phân tử chất bị hấp phụ (ví dụ chất bị hấp phụ là benzen thì M = 78).

Để tính được S_r theo công thức (IV.96) ta cần phải xác định được hai giá trị là A_m và x_m.

1. Xác định A_m

Công thức chung để xác định A_m như sau:

$$A_m = f\left(\frac{M}{\rho.N}\right)^{2/3}.10^{-16}, [Å]^2$$

M - khối lượng phân tử chất bị hấp phụ;

ρ - khối lượng riêng chất bị hấp phụ ở trạng thái lỏng tại nhiệt độ hấp phụ (g/cm^3);

f- thừa số vây quanh, nếu có 12 phân tử vây quanh thì ta có $f = 1,091$.

Vì vậy công thức trở thành:

$$A_m = 1,091.\left(\frac{M}{\rho.N}\right)^{2/3}.10^{16}, [Å]^2 \qquad \text{(IV.100)}$$

Tuy nhiên khi hấp phụ: đại lượng A_m phụ thuộc vào nhiều yếu tố (trạng thái chất bị hấp phụ (rắn, lỏng), ngưng tụ, chất hấp phụ).

Đối với các chất bị hấp phụ là hữu cơ thì A_m thay đổi nhiều theo trạng thái và trên các chất hấp phụ khác nhau.

Đại lượng A_m một số chất hữu cơ thường sử dụng được trình bày ở bảng IV. 6.

Bảng IV.6. Đại lượng A_m của các chất hữu cơ, CO_2, NH_3

Chất bị hấp phụ	Diện tích A_m $[Å]^2$ theo trạng thái		
	rắn	lỏng	hấp phụ
CO_2	14,1	17,0	20,7
CH_4	15,0	18,1	-

Bảng IV.6 (tiếp theo)

n - C_4H_{10}	32,0	32,1	51,5/C*
CH_3OH	-	28,5	26,1/Al_2O_3 28,5 - 32,5/SiO_2
C_6H_6	-	49	31/SiO_2
NH_3	11,7	12,9	

Đối với khí trơ đại lượng A_m ít bị thay đổi theo trạng thái. Vì vậy trong hấp phụ để tính diện tích bề mặt ta thường dùng chất bị hấp phụ là khí trơ. Đại lượng A_m của các khí trơ được trình bày ở bảng IV.7.

Bảng IV.7. Đại lượng A_m của một số khí trơ và oxy ở các trạng thái khác nhau

Chất bị hấp phụ	Diện tích A_m , [Å]^2			
	90K		70K	
	Theo trạng thái			
	hấp phụ	ngưng tụ	hấp phụ	ngưng tụ
Ar	14,4	14,4	13,8	13,8
N_2	17,0	17	16,2	16,3
Kr	18	17,5	17,0	17,3
O_2	13,7	14,1	13,3	13,5

Qua hai bảng (IV.6) và (IV.7) ta thấy đại lượng A_m của các chất khí trơ và O_2 là ổn định, ít bị phụ thuộc trạng thái. Trong khi đó A_m của các chất hữu cơ thay đổi khá nhiều, nhất là trên các chất hấp phụ khác nhau.

Trong tất cả loại khí trơ thì Ar và Kr khá đắt và hiếm nên ta hay dùng khí trơ N_2 làm chất bị hấp phụ. Thường tiến hành quá trình hấp phụ ở 77K thì A_m của nitơ là 16,2(Å)^2.

Và công thức tính bề mặt riêng được rút gọn khi dùng N_2 hấp phụ:

$$S_r = 4.35.x_m \ , \ (m^2/g) \qquad \text{(IV.101)}$$

Đối với trường hợp chất hấp phụ có nhiều vi mao quản (như than hoạt tính) để đo chính xác A_m cần có sự khuếch tán trong tốt. Vì vậy ta phải chọn các phân tử hay nguyên tử bé như Ar, Kr, He, H_2. Nhưng chú ý là khi dùng H_2 là chất có tác dụng mạnh đối với chất hấp phụ nên ít được dùng.

2. *Xác định x_m*

Để xác định x_m ta dùng phương trình BET và tính ra được diện tích bề mặt riêng $S_{r,BET}$ (như trước đây ta dùng phương trình Langmua ta được bề mặt riêng $S_{r,Langmua}$).

Để xác định bề mặt riêng ta dùng phương trình BET dưới dạng:

$$\frac{P/P_s}{x(1-P/P_s)} = \frac{1}{x_m.C} + (\frac{C-1}{x_m C})P/P_s \qquad \text{(IV.102)}$$

Việc ứng dụng phương trình BET để tính bề mặt riêng (S_r) đã trở thành một phương pháp tiêu chuẩn trong nghiên cứu vật liệu xúc tác.

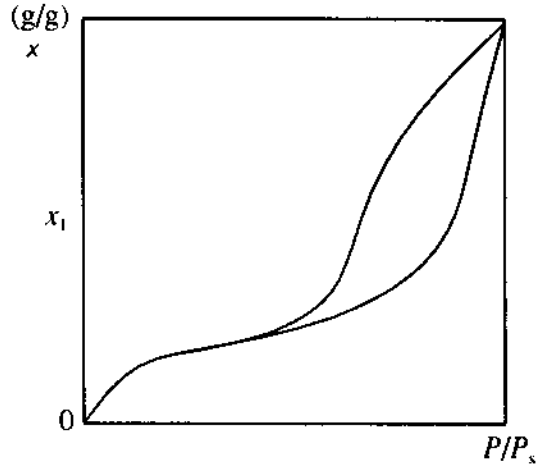
Bước đầu tiên từ giá trị P/P_S và x thu được từ thực tế ta xây dựng được đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ.

x - (g/g) lượng chất bị hấp phụ tại thời điểm lấy thí nghiệm τ;

P - áp suất cân bằng tại thời điểm τ;

P_s - áp suất bão hoà của chất bị hấp phụ, tại điều kiện thí nghiệm ;

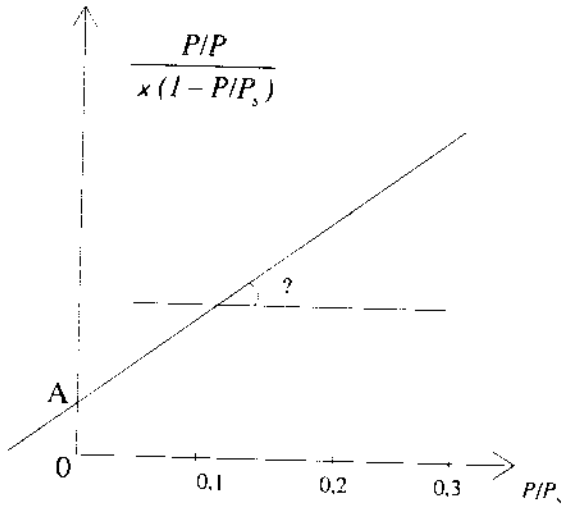
C - hằng số BET.



Bước thứ hai, từ phương trình BET (IV.102) ta xây dựng đồ thị biểu thị phụ thuộc:

$$\frac{P/P_s}{x(1-P/P_s)} - P/P_s$$

Đây là phương trình đơn giản, quan hệ phương trình là đường thẳng (hình IV.31).



Hình IV.31. Biểu diễn phương trình BET: quan hệ phụ thuộc giữa $\frac{P/P_s}{x(1-P/P_s)} - P/P_s$

Nhưng chú ý là quan hệ đường thẳng chỉ trong giới hạn nhỏ của P/P_s. Cụ thể là P/P_s lên cao hơn ta sẽ được đường cong. Nhưng từ đoạn thẳng ta có thể ngoại suy ở vùng P/P_s cao hơn.

Từ đồ thị ta có góc nghiêng α tạo thành và có:

$$tg\alpha = \frac{C-1}{x_m C} = a \qquad \text{(IV.103)}$$

Đường biểu diễn cắt trục tung tại điểm A và có đoạn:

$$OA = b = \frac{1}{x_m C} \qquad \text{(IV.104)}$$

Từ hai dữ kiện đó ta có thể tính được x_m và C.

Tính x_m:

Từ phương trình (IV.103) và (IV.104) ta có:

$$C = 1/x_m.b$$

Thay (IV.105) vào (IV.103) ta có:

$$tg\alpha = \frac{C-1}{x_m.C} = \frac{\frac{1}{x_m.b} - 1}{x_m.\frac{1}{x_m.b}} = \frac{\frac{1-x_m.b}{x_m.b}}{\frac{x_m}{x_m.b}}$$

hay là:

$$\frac{1-x_m.b}{x_m} = tg\alpha$$

$$x_m\, tg\alpha = 1 - x_m.b$$

$$x_m\,(tg\alpha + b) = 1$$

ta rút ra:

$$x_m = \frac{1}{tg\alpha + b} = \frac{1}{a+b} \qquad \text{(IV.106)}$$

Từ đồ thị ở hình IV.31 có giá trị của a và b ta có thể tính được x_m.

Hằng số C :

$$C = \frac{1}{x_m.b} = \frac{1}{\frac{1}{a+b}.b} = \frac{1}{\frac{b}{a+b}} = \frac{a+b}{b} = \frac{a}{b} + 1 \qquad \text{(IV.107)}$$

Phương trình BET chỉ thích hợp khi xác định bề mặt riêng với loại chất xúc tác không chứa vi mao quản. Bởi vì phương trình BET được xây dựng dựa vào hấp phụ đa lớp.

Cho nên các vật liệu mao quản bé chỉ hấp phụ đơn lớp dùng phương trình BET để tính bề mặt sẽ có sai số. Nhưng với giá trị gần đúng có tính tương đối ta cũng có thể xác định vật liệu mao quản có vi mao quản bằng phương trình BET.

IV.4.6.3. Hằng số BET (C)

Hằng số BET trong phương trình BET đặc trưng cho hệ "hấp phụ - nhả hấp phụ". Đường đẳng nhiệt hấp phụ phụ thuộc rất nhiều vào hằng số *C*.

Hằng số *C* có thể tính theo công thức:

$$C = A\,e^{(\lambda_1 - \lambda_2)/RT} \qquad \text{(IV.108)}$$

λ_1 - nhiệt toả ra khi hấp phụ đơn lớp (cal/mol);

λ_2 - nhiệt toả ra khi quá trình ngưng tụ chất bị hấp phụ tại điều kiện hấp phụ (cal/mol).

Nếu chất bị hấp phụ là nitơ ở 77K thì giá trị thực nghiệm của $(\lambda_1 - \lambda_2) = 800 \pm 70$ cal/mol tuỳ thuộc vào chất hấp phụ khác nhau. Ví dụ:

Trên hợp kim Cu	:	776 cal/mol
Trên gel Cr_2O_3	:	738 cal/mol
Trên Cr_2O_3 nung đỏ:		835 cal/mol
Trên SiO_2	:	784 cal/mol

Hoặc ta dùng công thức:

$$C = A.e^{(E_a - E_L)/RT}$$

E_a- năng lượng tương tác vật lý giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ (cal/mol);

E_L - nhiệt hoá lỏng của chất bị hấp phụ (cal/mol). Đối với N_2 là chất bị hấp phụ ở 77K thì E_L = 1100 cal/mol.

Giá trị C phụ thuộc vào E_a ta biểu diễn trong bảng IV.8.

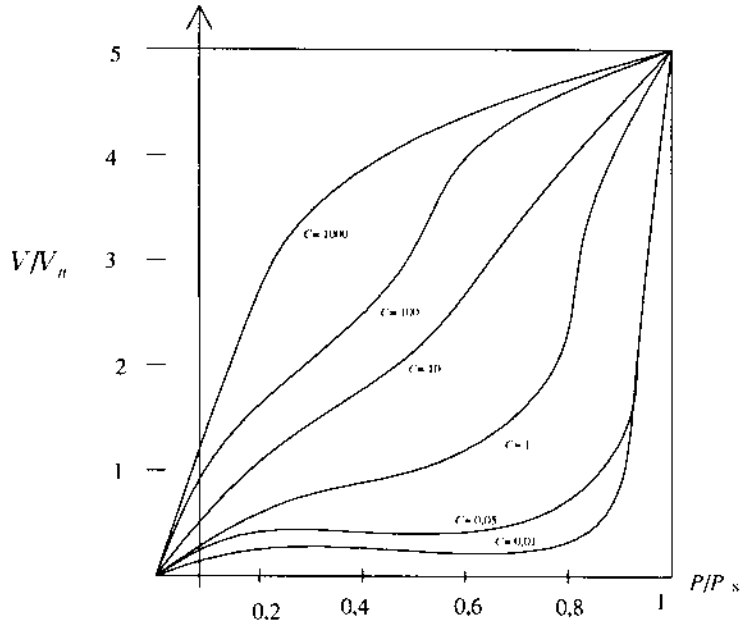
Bảng IV. 8. Giá trị C phụ thuộc vào entanpy hấp phụ đơn lớp N_2 ở 77K

E_a (cal/mol)	Hằng số C
1430	1,2
1910	2,9
2400	6,9
2870	16,7
3350	40
3830	97

Đối với hằng số C rất nhỏ, ta có đường đẳng nhiệt hấp phụ kiểu III và V (hình IV.25). Nghĩa là đường đẳng nhiệt hấp phụ với giá trị P/P_s không lớn đi song song gần sát với trục hoành. Nhìn đường biểu diễn ta có thể nói hệ hấp phụ (chất bị hấp phụ - chất hấp phụ) có entanpy hấp phụ bé.

Sự phụ thuộc vào C ta có các đường biểu diễn đẳng nhiệt hấp phụ như trên hình IV.32.

Từ đồ thị ta thấy hằng số C có thể thay đổi từ 0,01 đến 1000. Hằng số C nhỏ thì đường đẳng nhiệt hấp phụ mau đạt cân bằng (đường C = 0,01).



Hình IV.32. Đồ thị đẳng nhiệt hấp phụ với giá trị P/P_S khác nhau - phụ thuộc vào hằng số C của phương trình BET

IV.4.7. Các phương pháp thực nghiệm xác định lượng chất bị hấp phụ x (g/g) ứng với áp suất P/P_s

IV.4.7.1. Phương pháp tĩnh

1. Phương pháp tĩnh là phương pháp được ứng dụng rộng rãi nhất hiện nay.

Nguyên tắc: Nghiên cứu cân bằng hấp phụ giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ trong hệ không chuyển động. Chất bị hấp phụ bị dẫn từng đợt, chờ khi đạt cân bằng (nghĩa là chất bị hấp phụ đã hấp phụ hết), ta đo đại lượng x_1 (tương ứng P_1/P_s) tiếp tục cho chất bị hấp phụ vào đợt hai ta có x_2 tương ứng P_2/P_s và cho đến khi $P/P_s = 1$ ta có x_n.

Sau đấy ta cho nhả hấp phụ và cũng được những giá trị tương ứng từ $P/P_s = 1$ đến $P/P_s = 0$ ta được x'_n đến x'_1.

2. Phương pháp động

Còn gọi là phương pháp liên tục (hay phương pháp cận cân bằng).

Hỗn hợp khí (khí trơ và khí bị hấp phụ) được dẫn liên tục qua chất hấp phụ. Một cách tương đối ta công nhận có sự cân bằng động ở rất nhiều thời điểm. Ta cũng sẽ được x_1, x_2.. x_n ứng với P_1/P_s, P_2/P_s .. P_n/P_s. Phương pháp này luôn cho

rằng cân bằng động luôn được thiết lập giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Ta gọi đó là phương pháp cận cân bằng.

Để phương pháp này chính xác cao ta cho dòng chất bị hấp phụ đi vào với lưu lượng nhỏ để cho hệ thiết lập cân bằng tốt hơn.

Song với vật liệu mao quản vi mao quản nhiều (than hoạt tính, zeolit, khoáng sét) thì phương pháp này không chính xác vì khi đó quá trình khuếch tán chậm nên cản trở sự chính xác của cân bằng.

IV.4.7.2 Các hệ thống thiết bị đo

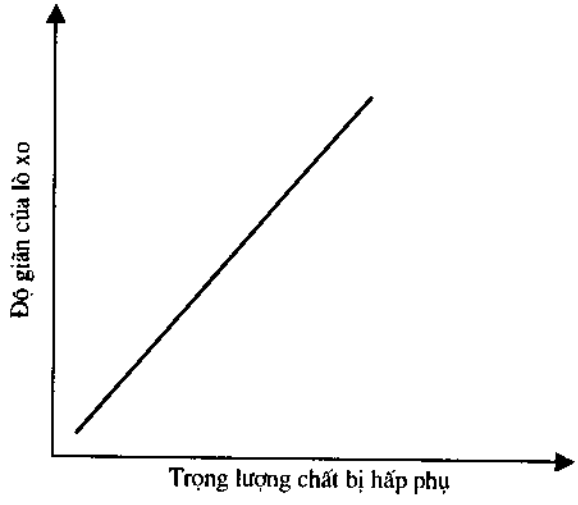
Để đo giá trị của x, hiện nay người ta dùng nhiều loại thiết bị và hệ thống thiết bị khác nhau.

1. Phương pháp trọng lượng

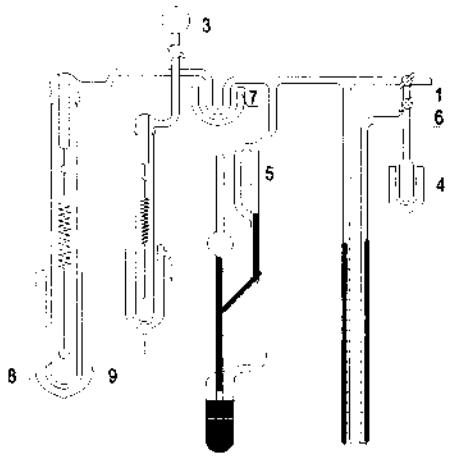
Có hai loại thiết bị được dùng trong phương pháp trọng lượng.

a) Trọng lượng chất bị hấp phụ x (g/g) đo bằng sự giãn nở lò xo thạch anh hay molipđen (hình IV.32).

Vật liệu làm lo xo cần có hai tính năng là không tác dụng với chất bị hấp phụ và giãn nở tuyến tính với trọng lượng. Ta gọi loại thiết bị này là cân Mc Bain được thể hiện trên (hình IV.33a, b).

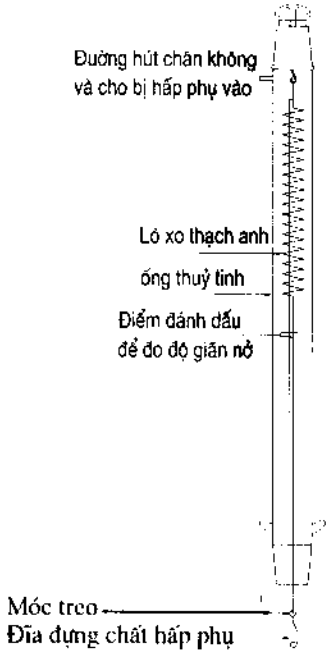


Hình IV.32. Sự phụ thuộc trọng lượng chất bị hấp phụ và độ giãn nở của lò xo



1, 2, 6– Van.
3– Bình đựng N_2
4– Bình đựng than hoạt tính
5– Áp kế Mak.Leod
7– Bộ phận ngưng tụ
8– Đĩa đựng mẫu
9– Bình đựng N_2 lỏng

Hình IV.33a. Hệ thống đo hấp phụ Mc.Bain



Chiều dài của lò xo được tự do giãn nở theo trọng lượng mẫu

Vật nặng tối đa	Độ giãn lớn nhất	Chiều dài của lò xo
2 mg	20 cm	40
20 mg	20 cm	19
2 g	20 cm	10
2,5-20 g	10 cm	9

Hình IV.33b. Cân Mc Bain bằng lò xo thạch anh (hay molipđen)

Trước khi hấp phụ, các chất hấp phụ rắn được sấy khô ở nhiệt độ 140^0 - 160^0C trong thời gian từ 12 đến 14 giờ, sau đó cho 0,1 đến 0,2 mg chất hấp

phụ vào chén đựng mẫu *8*. Lại một lần nữa mẫu được sấy khô trong hệ thống ở 140^0C và trong 12 đến 14 giờ đạt được trọng lượng mẫu không đổi. Có nghĩa là mẫu đã được làm sạch hơi nước và các tạp chất khí khác. Cho hệ thống hút chân không làm việc qua van *1*, đạt đến độ chân không 10^{-4} đến 10^{-5} mmHg. Cho đóng van *1* và mở van *2* để hệ thống thông với chất bị hấp phụ, và chờ khi đạt được cân bằng ta sẽ có hai chỉ số đạt được là lượng x_i (g) chất bị hấp phụ và đo được áp suất cân bằng nhờ thiết bị đo chân không ta được áp suất P. Quá trình tiến hành đến khi $P = P_s$ ta sẽ được các giá trị x_i. Để quá trình hấp phụ triệt để và ít sai số ta thường để bình đựng mẫu trong nitơ lỏng *9*.

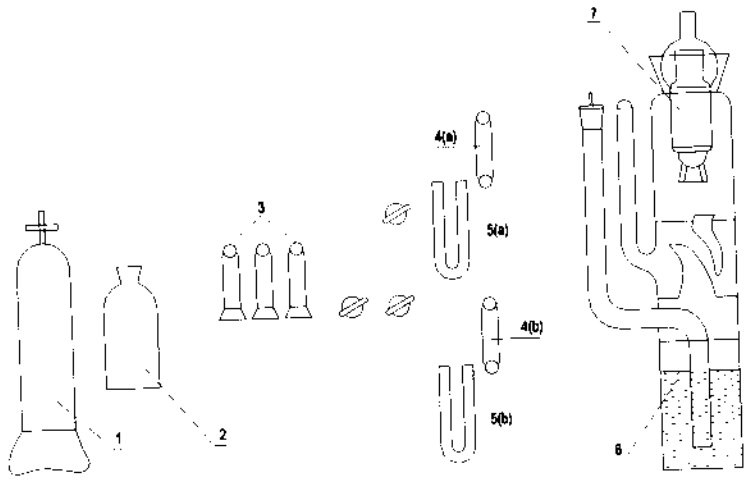
Quá trình nhả hấp phụ ta tiến hành ngược lại là hút chân không. Khi đó ta đóng van *2* và mở van *1*.

b) Trọng lượng chất bị hấp phụ được đo bằng cân vi lượng

Để đo chính xác bước đầu ta cũng phải gia công mẫu cho đến khi trọng lượng mẫu không đổi, hút chân không và cho mẫu vào, tiến hành như trên.

Để giảm thiểu ảnh hưởng lực Acsimet và sóng điện từ ta phải chế tạo cân vi lượng thật chính xác, cho phép theo dõi liên tục trọng lượng mẫu trong suốt quá trình hấp phụ và nhả hấp phụ.

c) Một phương pháp đơn giản là xác định trọng lượng chất bị hấp phụ bằng cân bình thường. Lượng chất hấp phụ ở bình *7* được lấy ra cân sau từng đợt hấp phụ (hình IV.34).



1- Bình chứa khí nitơ
2- Bình ngưng tụ
3- Hệ thống làm sạch (C^*, $CaCl_2$, zeolit)
4- Hệ thống đo vận tốc dòng
5- Hệ thống đo áp suất
6- Bình đựng chất bị hấp phụ (benzen)
7- Bình chứa chất hấp phụ

Hình IV.34. Sơ đồ hấp phụ động bằng phương pháp trọng lượng để đo bề mặt riêng

Đo độ hấp phụ động bằng phương pháp trọng lượng để đo bề mặt riêng (S_r) dựa trên sự thay đổi trọng lượng của chất hấp phụ khi hấp phụ các chất hữu cơ như benzen, CCl_4 có hơi đàn hồi lớn ở nhiệt độ phòng. Nhưng phải chọn chất hữu cơ không tác dụng với chất hấp phụ.

Cho chất hấp phụ vào chén *7* đưa khí N_2 thổi qua nhánh *4a* đi qua chén *7* làm sạch các khí và tạp chất chứa trong chất hấp phụ đến khi trọng lượng chất hấp phụ không đổi. Sau đó đóng nhánh *4a* và mở nhánh *4b* cho khí N_2 sục qua bình *6* đựng chất bị hấp phụ. Từng thời điểm ta lấy chén *7* ra cân đến khi trọng lượng không đổi. Thay đổi áp suất P/P_s từ 0 đến 1 cho ta một dãy điểm và xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ.

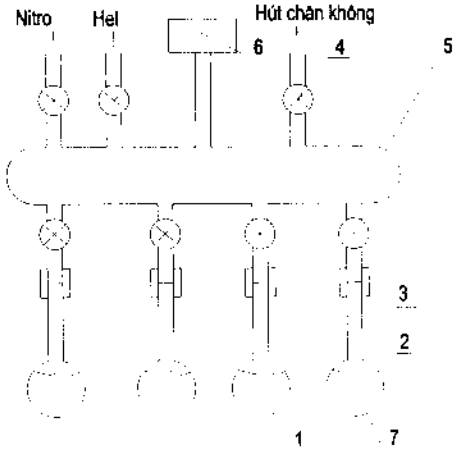
2. Đo thể tích chất bị hấp phụ bằng phương pháp thể tích

Phương pháp thường được sử dụng nhất để xác định thể tích chất bị hấp phụ theo áp suất cân bằng khác nhau.

Ví dụ : sơ đồ hấp phụ N_2 được chỉ ra trên hình IV.35a.

Sơ đồ có thể lắp *n* mẫu (hệ thống này *n* = 4) mục đích để tiết kiệm thời gian gia công mẫu, ban đầu để cho mẫu chất hấp phụ đạt tới ổn định và để tiết kiệm cả thời gian thay mẫu. Đầu tiên phải gia công mẫu để làm sạch nước và các khí bẩn có trong mẫu xúc tác. Gia công mẫu dưới áp suất chân không và ở nhiệt độ tối đa là 300^0C (phụ thuộc vào độ bền nhiệt của mẫu), sau đó đưa mẫu về nhiệt độ thường.

Chúng ta cần xác định thể tích chết ($V_{chết}$) của ống đựng mẫu bằng cách cho heli vào (phải xác định trước là heli không bị hấp phụ). Trước tiên mở van thông với heli, heli sẽ làm đẩy thể tích ta đo được áp suất tương ứng. Sau đó hút chân không để đuổi hết khí heli ra. Sự giảm áp suất cho ta tính được thể tích chết của ống đựng mẫu.

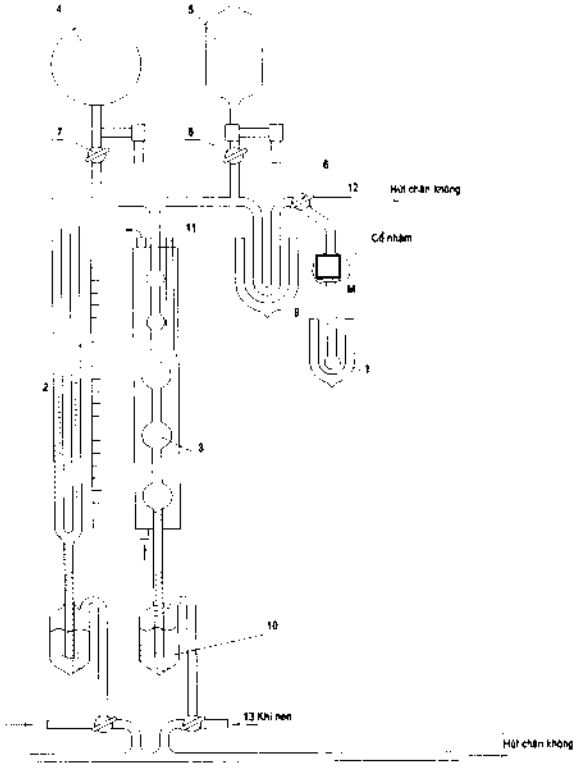


1- Bình mẫu xúc tác (4 bình)
2- Thể tích chết
3- Cổ nhám chân không
4- Van chân không
5- Dung lượng khí N_2 để đo
6- Thiết bị điện tử đo áp suất
7- Chất hấp phụ (xúc tác)

Hình IV.35a. Sơ đồ hấp phụ N_2 bằng đo thể tích chất bị hấp phụ

Sau đó cho N_2 vào (để đo mẫu 1 thì đóng van của mẫu 2, 3, 4). Ứng với mỗi một áp suất P_i (P/P_s) ta sẽ có một giá trị V_i tương ứng.

Hoặc có thể dùng sơ đồ đơn giản hơn để đo thể tích hấp phụ (hình IV.35b).



1- Bầu đựng chất hấp phụ
2- Áp kế chữ U
3- Buret lấy mẫu
4- Bình chứa nitơ
5- Bình chứa H_2
6, 7, 8- Khoá
9- Bình làm lạnh
10- Bình đựng Hg
11- Nhiệt kế

Hình IV.35b. Sơ đồ hấp phụ thể tích (sơ đồ BET)

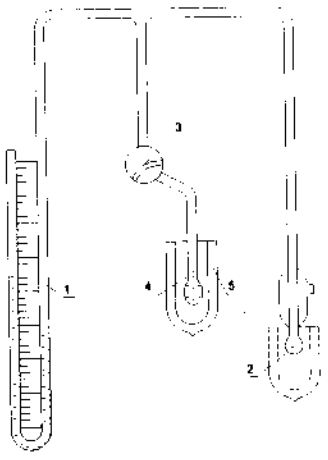
Sơ đồ hấp phụ đo thể tích chất hấp phụ gồm ămpun *1* chứa mẫu chất hấp phụ, áp kế chữ U *2*. Bảng đo áp suất từ 0 – 250 mmHg (khi dùng nitơ làm chất bị hấp phụ). Buret lấy mẫu *3* gồm những hình cầu có thể tích đã xác định từ 1- 40 cm^3, lớn dần từ trên xuống dưới.

Sau khi đã hút chân không theo đường *12* đến áp suất 10^{-8}mmHg để làm sạch khí trong sơ đồ và trong mao quản chất hấp phụ. Ta đóng van *6* không cho thông với hệ hút chân không. Ămpun chứa chất hấp phụ được đặt trong bình nitơ lỏng đến điểm M. Nhờ hệ thống điều hoà nhiệt độ để giữ nhiệt độ trong khoảng ± 0,5^{0}C. Nhờ van *7* ta mở N_2 thông với hệ thống đo áp lực của N_2 từ bình đựng N_2 *4*. Xoay van *6* cho N_2 thông với bình đựng chất hấp phụ *1*. Nâng dần áp suất của hệ bằng cách nâng mực thuỷ ngân theo đường *13*, thuỷ ngân trong bình *10* sẽ được đẩy lên. Mỗi một áp suất ta đo được thể tích khí N_2 bị hấp phụ.

Thay các đại lượng V, P vào phương trình BET ta có thể tính được V_m (thể tích hấp phụ đơn lớp).

Sai số của phương pháp này là 1,5 - 2,0 m^2. Vì vậy chất hấp phụ có bề mặt riêng bé ($S_r < 5$ m^2/g) thì dùng phương pháp này độ chính xác không cao.

Sơ đồ chất bị hấp phụ là không khí (hình IV.35c).



1- Áp kế chữ U
2- Bình chứa chất hấp phụ
3- Van 3 ngả
4- Bình chứa than hoạt tính
5- Bình đựng nitơ lỏng

Hình IV.35c. Sơ đồ hấp phụ để xác định bề mặt riêng bằng hấp phụ không khí

Quy trình thao tác đơn giản vì không cần hút chân không. Phương pháp tiến hành nhanh nhưng đây là phương pháp định tính có tính so sánh giữa các mẫu chất hấp phụ khác nhau, độ chính xác không cao.

Áp suất được biểu thị bằng mmHg, thể tích tính bằng cm^3 thì thể tích chất bị hấp phụ tính bằng mmol/g được biểu thị bằng công thức:

$$a = \frac{16,04}{m.T_k}\left\{(P_s - P_1)\left[v_1 + v_2 + \frac{\pi r^2}{2}(P_s - P_1) - v_1 P_1\left(\frac{T_k}{T_a} - 1\right)\right]\right\} \qquad \text{(IV.109)}$$

v_1- thể tích bình đựng mẫu được làm lạnh ;

v_2- thể tích còn lại của mẫu khi $P = P_s$;

T_k, T_a - nhiệt độ phòng và nitơ lỏng;

r- đường kính áp kế;

m- trọng lượng mẫu.

Bề mặt riêng chất hấp phụ cũng tính được theo công thức:

$$S_r = v_m.A_m.N$$

A_m - bề mặt riêng của nitơ lấy bằng 16,2Å^2. Khi giá trị C (hằng số trong phương trình BET) rất lớn thì tại V_m (lượng chất hấp phụ đơn lớp) ta có thể xác định bằng công thức gần đúng:

$$V_m \approx V(1 - P/P_s)$$

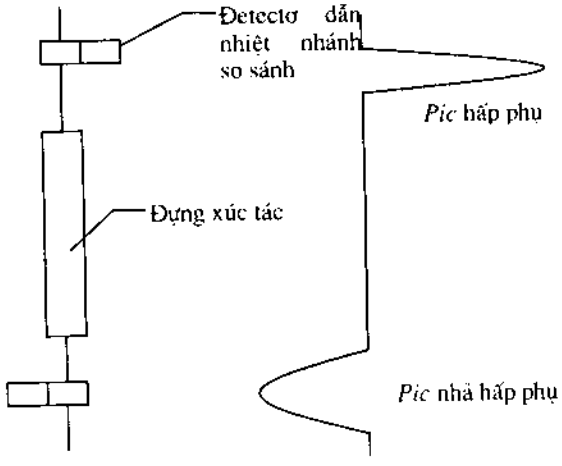
3. Phương pháp sắc ký

Phương pháp sắc ký là phương pháp được dùng nhiều để xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ.

Phương pháp sắc ký dựa vào detectơ dẫn nhiệt có thể đo sự biến đổi nồng độ hỗn hợp khí khi đi qua một vật rắn. Phép đo được thực hiện theo hai cách: cho dòng khí bị hấp phụ đi qua liên tục hoặc cho dòng chất bị hấp phụ đi từng đợt theo phương pháp xung.

a) Hệ thống thiết bị khi cho dòng khí đi qua liên tục

Cơ sở của phương pháp là dựa vào đặc tính hấp phụ thuận nghịch của chất bị hấp phụ trên chất hấp phụ. Ở nhiệt độ thấp xảy ra hấp phụ, khi ta nâng nhiệt độ lên sẽ xảy ra nhả hấp phụ.



Hình IV.36a

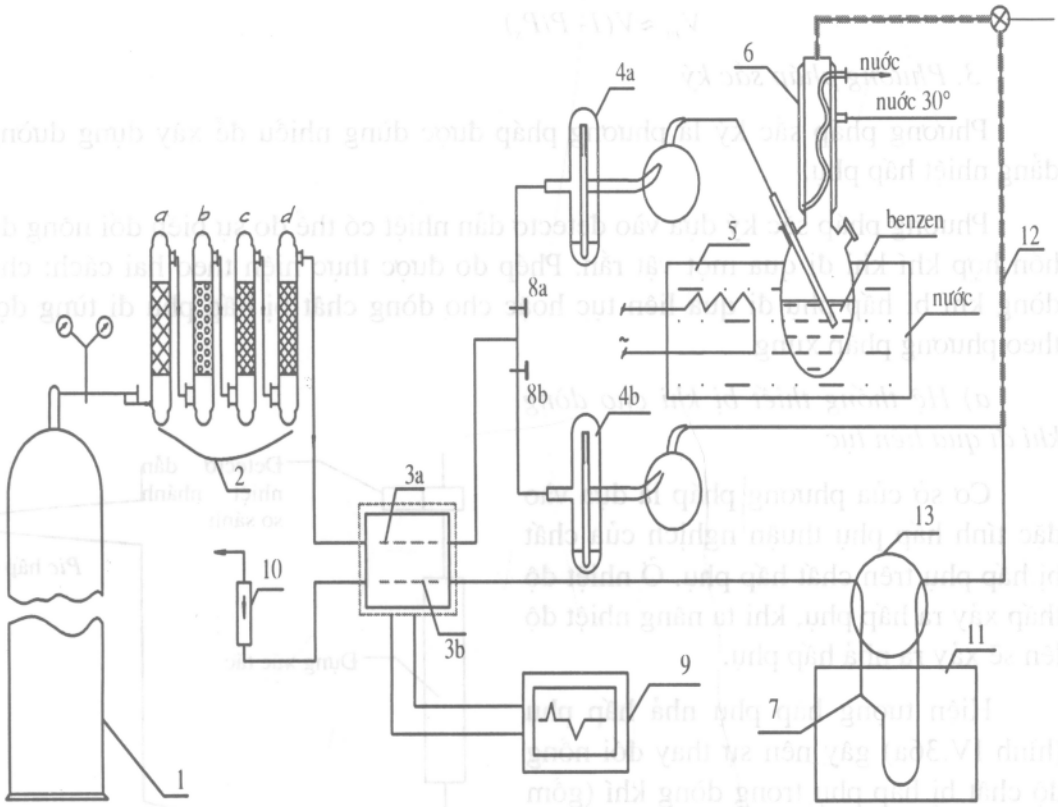
Hiện tượng hấp phụ nhả hấp phụ (hình IV.36a) gây nên sự thay đổi nồng độ chất bị hấp phụ trong dòng khí (gồm khí mang và khí bị hấp phụ) qua detectơ (sắc ký) sẽ cho ta hai *pic* ngược chiều nhau. *Pic 1* là *pic* hấp phụ thuận chiều, còn *pic 2* là *pic* nhả hấp phụ ngược chiều với *pic 1*. Hai *pic 1* và 2 có diện tích bằng nhau, đều có thể dùng để tính thể tích chất bị hấp phụ (thể tích chất bị hấp phụ bằng diện tích *pic 1* hoặc 2).

Tuy nhiên trong thực tế, *pic* nhả hấp phụ có hình dạng *pic* đều đặn hơn nên ta thường tính theo *pic* nhả hấp phụ.

Để làm thay đổi đột ngột nhiệt độ khi quá trình hấp phụ ta cho hấp phụ tại nhiệt độ nitơ lỏng (-196^{0}C), sau đó tháo nhanh bình làm lạnh nitơ lỏng ra khỏi mẫu chất hấp phụ, nhiệt độ sẽ tăng đột ngột và quá trình nhả hấp phụ xảy ra.

Bằng cách thay đổi P/P_s ta sẽ có lượng chất bị hấp phụ khác nhau của từng điểm.

Nếu chất bị hấp phụ là các hợp chất hữu cơ thì không cần làm lạnh mà cho hấp phụ tại nhiệt độ thường 30^0C, thể hiện trên sơ đồ hình IV.36b: chất bị hấp phụ dùng benzen, còn chất mang dùng nitơ hoặc heli.



Hình IV.36b. Sơ đồ hấp phụ benzen

1- Bình N_2 hoặc He; 2- Hệ thống làm sạch (a)- $CaCl_2$, (b)- SiO_2, (c)- Than hoạt tính, (d)- Zeolit
3- Đetectơ dẫn nhiệt (a)- nhánh so sánh, (b)- nhánh đo, 4- Reomet- hệ thống đo lưu lượng; 5- Bình ổn nhiệt; 6- Bình đựng benzen; 7- Ống đựng chất hấp phụ; 8- Van điều chỉnh lưu lượng; 9- Máy tự ghi (sắc ký); 10- Đo lưu lượng khí ra; 11- Hệ thống điều hoà; 12- Hệ thống bảo ôn; 13- Van 4 ngả

Khí mang N_2 (hoặc He) từ bình *1* qua hệ thống làm lạnh *2* (gồm $CaCl_2$, SiO_2, than hoạt tính hoặc zeolit), đến nhánh đectectơ *3a* (nhánh so sánh). Sau đó khí mang được chia làm hai ngả. Tại ngả *1* nhờ van *8a* và reomet *4a* tạo dòng khí mang sục vào bình đựng benzen *6* được đặt trong hệ thống ổn nhiệt *7*. Khí mang mang theo benzen bão hoà tại nhiệt độ 30^0C có lưu lượng là V_s.

Từ nhánh *2* nhờ van *8b* và reomet *4b* tạo dòng khí có lưu lượng là V_t.

Thay đổi tỷ lệ P/P_s bằng cách thay đổi đại lượng V_s và V_t theo công thức:

$$P/P_s = \frac{V_s}{V_s + V_t(1 - P/P_s)} \qquad \text{(IV.110)}$$

P_0 – áp suất chung lấy bằng áp suất khí quyển;

P_s – áp suất hơi bão hoà của benzen ở nhiệt độ thí nghiệm (ví dụ 30^0C);

P – áp suất cân bằng của benzen.

Sau khi trộn dòng V_s và V_t hỗn hợp khí được dẫn tới bộ phận hấp phụ *7* trong đó có chứa mẫu chất hấp phụ. Mẫu chất hấp phụ được đặt trong hệ thống ổn nhiệt *5* được giữ ổn nhiệt trong suốt quá trình hấp phụ.

Các chất bị hấp phụ trong dòng khí cho qua nhánh detectơ đo *3b*, trên sắc khí đồ khi đó cho ta *pic* hấp phụ. Khi quá trình hấp phụ bão hoà trên sắc ký đồ lại trở lại đường chuẩn.

Tiếp đến ta tiến hành nhả hấp phụ bằng cách cho hệ thống *7* qua lò có nhiệt độ 300^0C. Quá trình nhả hấp phụ làm tăng lượng benzen trong dòng khí và trên detectơ lại xuất hiện tín hiệu và trên máy tự ghi cho ta *pic* nhả hấp phụ ngược với *pic* hấp phụ.

Quá trình cứ tiếp tục cho đến khi $P/P_s = 1$ và ta có một dãy thể tích chất bị hấp phụ V_1 đến V_n.

b) Hệ thống thiết bị dòng khí bị hấp phụ đi qua từng đợt bơm (hình I. 37)

Nguyên tắc: Dòng khí mang từ bình *1* là He hoặc từ bình *2* là nitơ đi qua, hệ thống đo lưu lượng *1, 2* và qua van *3* vào nhánh detectơ so sánh *4a* qua vị trí *5* nơi để bơm mẫu chất bị hấp phụ vào từng thời điểm, tiếp tục hỗn hợp khí được đi qua ống đựng mẫu xúc tác cần nghiên cứu *6*.

Chất bị hấp phụ được bơm từng thời điểm vào ở điểm *5* và cùng với khí mang (N_2, He) qua cột chất hấp phụ *6* ở đó chất hấp phụ được làm lạnh bằng nitơ lỏng (-193^0C) nó sẽ bị hấp phụ, còn dòng khí nitơ tiếp tục qua nhánh đo detectơ *4b* được nối với máy tự ghi *8*. Trên biểu đồ cho ta một *pic* (*pic* hấp phụ). Sau đó ta cho nhả hấp phụ bằng cách nâng nhiệt độ ở thiết bị *7* ta sẽ có lượng nhả hấp phụ cùng với khí trơ đi vào detectơ đo *4b* và trên sắc khí đồ ta được một *pic* khác, *pic* nhả ngược chiều với *pic* hấp phụ.

Để đo lượng chất bị hấp phụ phụ thuộc vào áp suất riêng phần được chính xác, trước khi đo phải gia công mẫu thật kỹ, để trong lòng các mao quản không còn nước và các khí khác. Gia công mẫu ở nhiệt độ 300^0C và dưới áp suất chân không 10^{-3} mmHg.

Kết quả tính toán theo công thức:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \gamma \frac{\partial a_c}{\partial t} = -w \frac{\partial C}{\partial z} \qquad \text{(IV. 111)}$$

C – nồng độ chất bị hấp phụ trong dòng khí mang (hay áp suất riêng phần);

a_c – lượng chất bị hấp phụ trên 1 gam chất hấp phụ;

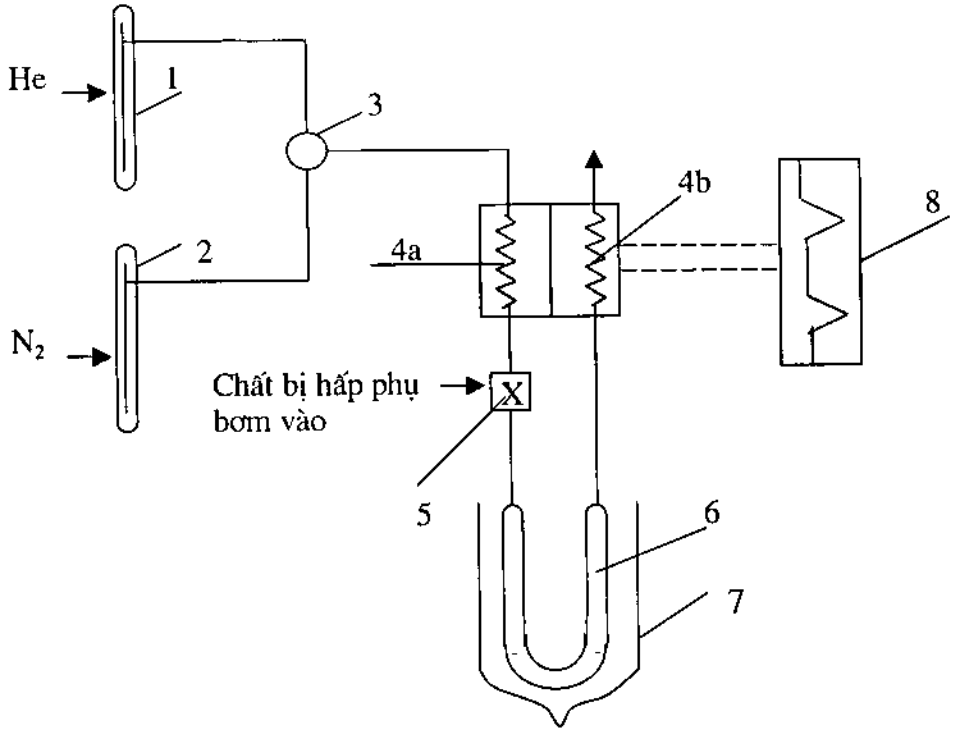
ε – phần thể tích chết của cột sắc khí;

γ – lượng chất bị hấp phụ bão hoà;

t – thời gian;

z – khoảng cách tính từ chỗ bơm mẫu (chất bị hấp phụ) đến bề mặt chất hấp phụ;

w – tốc độ dòng khí mang.



Hình IV.37. Sơ đồ đo lượng hấp phụ bằng phương pháp sắc ký

1, 2- Lưu lượng kế để đo vận tốc khí mang (N_2 và He); 3- Van điều phối;
4- Đetectơ : b- nhánh đo, a- nhánh so sánh
5- Vị trí bơm mẫu chất bị hấp phụ; 6- Ống đựng mẫu chất hấp phụ
7- Bình đựng nitơ lỏng; 8- Máy tự ghi sắc ký

Từ phương trình (IV.111) ta có thể tính được :

$$a_c = \frac{1}{m}(V.S - \varepsilon.V.C) \qquad \text{(IV.112)}$$

m – trọng lượng chất hấp phụ ;

V – thể tích cột sắc khí chứa mẫu chất hấp phụ.

Từ a_c ta có thể tính được x_m như sau:

$$x_m = a_c(1 - P/P_s) \qquad \text{(IV.113)}$$

x_m – lượng chất hấp phụ đơn lớp (g/g)

còn đại lượng S:

$$S = \int_0^c .dc \qquad \text{(IV - 114)}$$

Đại lượng S có thể xác định trực tiếp từ đường biểu diễn thực nghiệm được ghi bằng điện thế bù trừ.

4. Xác định lượng chất hấp phụ có thể dùng phương pháp tính thời gian lưu chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ

Thời gian lưu tỷ lệ với nồng độ chất bị hấp phụ:

$$V_{lưu} = \Phi_v.\tau_{lưu}$$

Φ_v – lưu lượng khí mang ;

$\tau_{lưu}$ – thời gian xuất hiện *pic* trên sắc ký đồ, gọi là thời gian lưu.

IV.4.8. Sự phân bố kích thước mao quản

Sự phân bố kích thước mao quản đóng vai trò quan trọng trong quá trình khuếch tán là những giai đoạn có tính quyết định đến tốc độ phản ứng. Nó sẽ cho ta thông số trong các loại mao quản của xúc tác thì loại mao quản nào là tập trung nhất. Từ đó ta có thể chọn lựa chất phản ứng cho phù hợp.

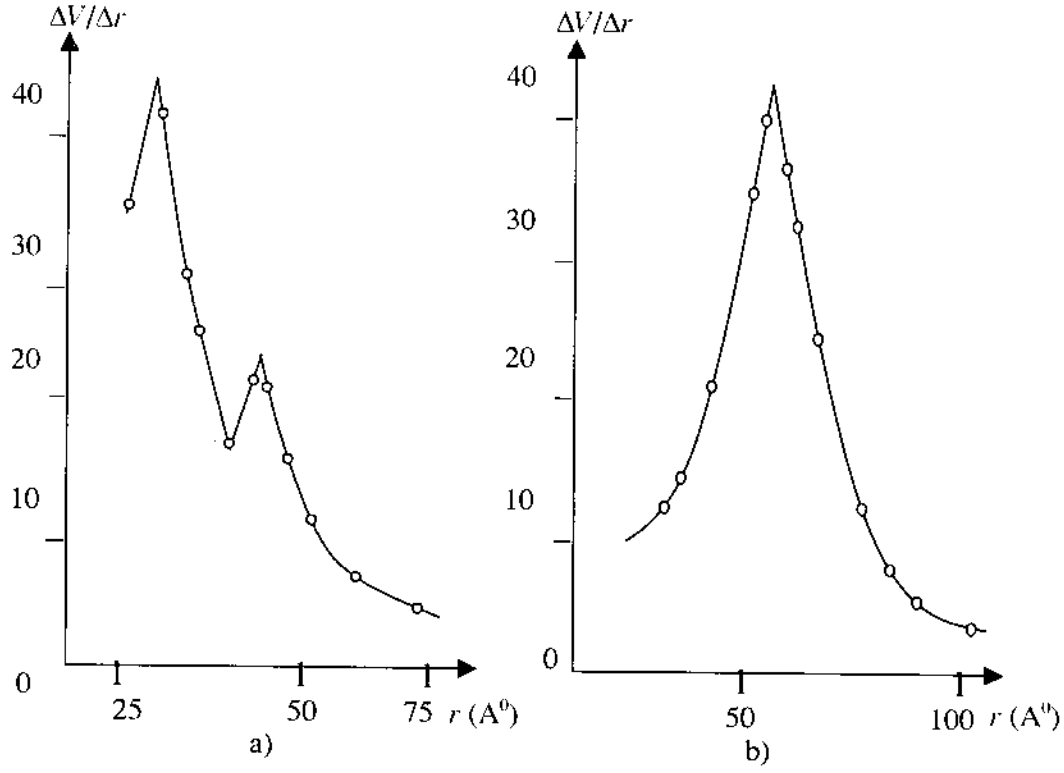
Ví dụ như sự phân bố mao quản của hai loại SiO_2 được thể hiện trên hình IV.38a và Al_2O_3 IV.38b.

Phương pháp được sử dụng là phương pháp BJH (Barret, Joyner, Halenda), được áp dụng cho nhánh nhả hấp phụ trên đường đẳng nhiệt.

Để xác định sự phân bố mao quản trước tiên phải xác định kích thước mao quản khi nhả hấp phụ. Cơ sở tính toán dựa vào phương trình Kelvin với điều kiện sau khi bay hơi chất lỏng ngưng tụ, chất lỏng còn lưu lại trên thành mao quản một màng hấp phụ đa lớp có chiều dày là "t". Khi đó bán kính mao quản (r_p) được xác định theo công thức:

$$r_p = r_k + t \qquad \text{(IV.115)}$$

trong đó : r_k- bán kính Kenvin ; t- chiều dày màng hấp phụ.



Hình IV.38. Sự phân bố mao quản của (a)- SiO_2, (b)- γ-Al_2O_3

Nguyên tắc chia phần nhánh nhả hấp phụ ra nhiều đoạn theo áp suất cân bằng. Đầu của một đoạn có áp suất cân bằng cao nhất ở một đoạn có sự giảm áp suất từ P_1/P_s đến P_2/P_s, thì có sự tăng thể tích hấp phụ ΔV là do hơi thoát ra từ mao quản có bán kính tương ứng với áp suất cân bằng, bán kính được tính theo phương trình Kelvin:

$$r_k = -\frac{2f.g.V_L.\cos\theta_c}{RT.\ln P/P_s} \qquad \text{(IV.116)}$$

Hơi thoát ra làm giảm độ dày trên thành mao quản Δr kèm theo sự tăng thể tích ΔV.

Ta xây dựng đồ thị sự phụ thuộc $\frac{\Delta V}{\Delta r} - f(r)$ sẽ được biểu đồ sự phân bố mao quản (xem chi tiết ở phần bài tập).

Một số hạn chế của phương pháp tính toán phân bố lỗ dựa vào phương trình Kelvin như sau:

- Thực ra, các giá trị độ dày t cần phải được tính từ các số liệu hấp phụ xảy ra trên một vật rắn không mao quản có cùng bản chất nghiên cứu. Song trong thực tế khó thực hiện được, mà thường phải tính qua các công thức khác.
- Hình dáng của các mao quản được giả thiết khá đơn giản. Thật khó hình dung một cách chính xác về mô hình mao quản hình cầu hoặc sẽ cùng tồn tại nhiều dạng mao quản khác nhau. Loại mao quản "hình chai" cũng thực khó khăn để mô hình hoá.

Độ cong của màng lỏng ảnh hưởng rất lớn đến giá trị tính toán của S_r và $V_{lỗ\ xốp}$. Trong quá tình khử hấp phụ, độ cong có thể thay đổi theo áp suất. Song yếu tố đó không được tính toán tới. Hơn nữa góc thấm ướt θ_c không thể xác định bằng thực nghiệm.

- Tất cả các phương pháp dựa trên sự phân tích đường khử hấp phụ đều giả thiết rằng ở áp suất gần áp suất hơi bão hoà tất cả các mao quản đều đã được lấp đầy chất lỏng. Tuy nhiên trong thực tế không phải bao giờ điều đó cũng đúng.
- Mặt khác khi khử hấp phụ ở nhiệt độ thấp (77K) xuất hiện vấn đề về truyền nhiệt giữa mẫu và bình lạnh. Do đó việc áp dụng định luật Kelvin đối với vùng áp suất lớn không hoàn toàn tin cậy, thêm nữa giá trị thể tích hấp phụ đo được có thể không chính xác vì nitơ có thể bị ngưng tụ ngay trên thành bình đo mẫu. Chính vì thế trong thực nghiệm ngay cả các thiết bị tự động chỉ các kết quả thu được từ các mẫu có kích thước mao quản dưới 500Å mới được xem là khả dĩ.
- Có một giới hạn dưới về hiệu lực của phương pháp này. Từ thực nghiệm luôn thấy các "vòng trễ" của nitơ ở 77K có một điểm nối giữa đường khử hấp phụ và đường hấp phụ ở áp suất tương đối lân cận với 0,42 – 0,45 (rất ít khi thấy thấp hơn). Đối với các chất khí khác, người ta cũng quan sát thấy có một áp suất tương đối tới hạn nhất định đối với vòng trễ:

$$P/P_s = 0{,}36 \text{ đối với argon ; } P/P_s = 0{,}28 \text{ đối với oxy ở 77K.}$$

Sự thoát hơi nhanh được gán cho tại sức căng bề mặt của chất lỏng ngưng tụ. Màng lỏng không còn ổn định để tồn tại trạng thái áp suất tới hạn. Kết quả là phương pháp Kelvin không còn ứng dụng được dưới điểm tới hạn.

Để xác định bề dày lớp hấp phụ trong mao quản. Ta thấy trong quá trình hấp phụ tạo thành bên trong mao quản lớp chất lỏng hấp phụ. Sau khi bay hơi

(quá trình khử) chất lỏng ngưng tụ, chất lỏng còn lưu lại trên thành mao quản một màng hấp phụ đa lớp với chiều dày là "t".

Với mỗi điểm trên đường đẳng nhiệt hấp phụ loại IV (hình IV.25) ta có thể tính được giá trị "t".

Theo phương trình BET chỉ xác định được ở áp suất tương đối dưới 0,3. Tốt nhất là đánh giá "t" trực tiếp theo đường đẳng nhiệt hấp phụ đối với vật liệu hấp phụ không xốp chuẩn, có bề mặt tương tự với bề mặt vật thể xốp nghiên cứu.

Người ta giả thiết là ở cùng một áp suất thì chiều dày đa lớp chất bị hấp phụ bằng với chiều dày của lớp này trên thành lỗ :

$$t = \frac{x}{x_m}.\delta \text{ hoặc } t = n.\delta$$

ở đây: x_m – thể tích đơn lớp của chất chuẩn, tính từ phương trình BET ;

x – lượng chất hấp phụ ở áp suất bất kỳ ;

δ - chiều dày trung bình của một lớp phân tử bị hấp phụ ;

n – số lớp phân tử bị hấp phụ.

δ phụ thuộc vào việc xếp chồng của lớp phân tử bị hấp phụ. Lippeno và De Boer tính giá trị δ cho lớp phân tử nitơ xếp chặt lục giác $\delta = 3{,}5$Å.

Còn Shull tính ra $\delta = 4{,}3$Å (phân tử nitơ xếp chặt AAA) và ông cũng xây dựng được sự phụ thuộc của δ vào P/P_s.

Phương trình Halsey là phương trình phổ cập nhất để tính chiều dày màng hấp phụ đa lớp :

$$t = \delta\left(\frac{K}{RT\ln(P/P_s)}\right)^{1/3} \qquad \text{(IV.119)}$$

K – hằng số phụ thuộc vào bản chất.

Trong trường hợp của N_2 ở 77K, phương trình Halsey có dạng:

$$t = 3{,}5\left(\frac{5}{\ln(P/P_s)}\right)^{1/3} \qquad \text{(IV.120)}$$

Phương trình De Boer:

$$t = \left(\frac{13{,}99}{0{,}034 - \ln(P/P_s)}\right)^{1/3} \qquad \text{(IV.121)}$$

Hai phương trình của Halsey và De Boer được sử dụng nhiều nhất và cho các giá trị gần với các mao quản có kích thước $d < 100Å$. Đối với argon cũng có nhiều biểu hiện tương tự.

IV.4.9. Bài tập về hấp phụ

Xác định bề mặt riêng chất hấp phụ S_r (m^2/g), phân bố lỗ xốp.

Đề bài: Trên sơ đồ hấp phụ Mc Bain đã xác định các số lượng chất bị hấp phụ benzen ở 20^0C cho các mẫu *1, 2, 3* như sau:

P/P_s	Lượng hấp phụ (x, mg/g) tại thời điểm τ		
	Mẫu *1*	Mẫu *2*	Mẫu *3*
0,081	138	105	50
0,18	210	163	130
0,28	260	188	141
0,36	282	194	143
0,48	289	233	147
0,58	301	240	149
0,63	309	255	161
0,69	352	275	191
0,74	367	283	207
0,77	441	292	232
0,81	460	299	254
0,83	471	310	348

Nhả hấp phụ

P/P_s	Lượng hấp phụ (x, mg/g) tại thời điểm τ		
	Mẫu *1*	Mẫu *2*	Mẫu *3*
0,83	471	310	348
0,77	469	301	346
0,74	450	297	242
0,65	373	277	165
0,59	347	266	151
0,52	310	235	148
0,48	289	232	147

1. Vẽ đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ.

2. Xác định bề mặt riêng.

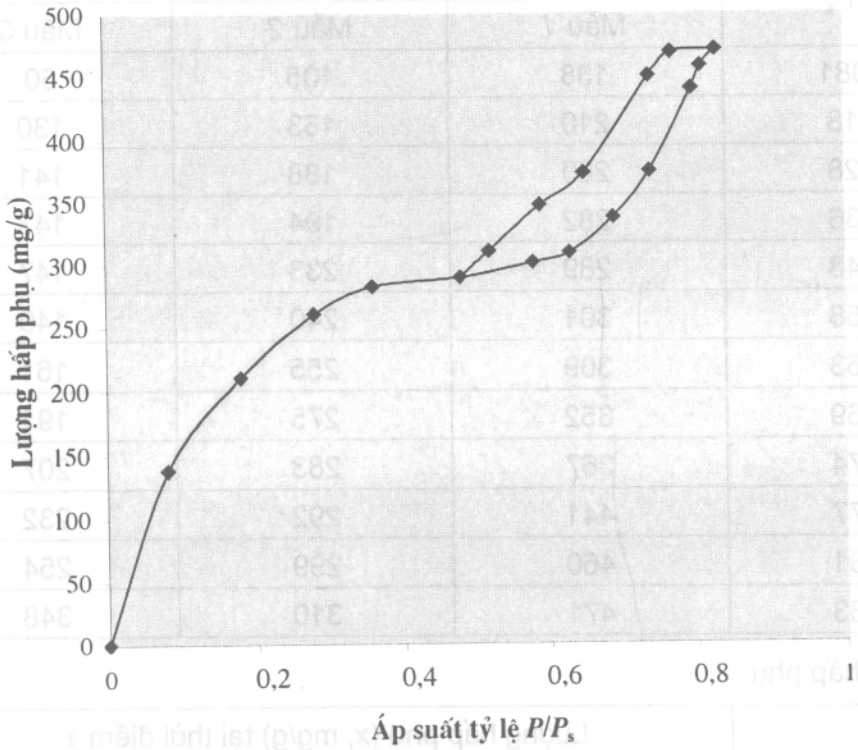
3. Xác định phân bố lỗ xốp.

4. Nhận xét kết quả.

Chỉ cho lời giải của mẫu *1*, còn mẫu *2* và *3* là bài tập tự làm.

I. Vẽ đường đẳng nhiệt hấp phụ

Đường đẳng nhiệt hấp phụ mẫu *1*



Từ các số liệu thực nghiệm trong đề bài, ta vẽ được các đường đẳng nhiệt hấp phụ của các mẫu với trục x là tỷ lệ áp suất P/P_s, trục y là lượng mẫu chất bị hấp phụ x (mg/g).

II. Xác định bề mặt riêng

Bề mặt riêng xác định theo phương trình (IV.96):

$$S_r = \frac{x_m}{M} \times A_m.N.10^{-20} \ (\text{m}^2/\text{g})$$

trong đó: x_m - lượng chất bị hấp phụ đơn lớp trên bề mặt chất hấp phụ (g/g);

A_m - diện tích cắt ngang của phân tử bị hấp phụ [$\overset{0}{A}$]^2 ;

N - số Avôgađrô (6,023.10^{23}).

Trong công thức ta phải xác định được A_m và X_m.

1. Tính A_m theo phương trình (IV.10)

$$A_m = \left(\frac{M}{M.\rho}\right)^{2/3} f.10^{16}, (\text{Å})^2$$

f - thừa số lấy bằng 1,091;

ρ - khối lượng riêng chất bị hấp phụ ở trạng thái lỏng tại nhiệt độ hấp phụ;

M - khối lượng chất bị hấp phụ;

Chất bị hấp phụ là benzen nên ρ = 0,879 còn M = 78 thay vào ta xác định được A_m :

$$A_m = 1{,}091\left[\frac{78}{0{,}897.6{,}023.10^{23}}\right]^{2/3}.10^{16} = 30{,}434\,(\text{Å})^2$$

2. *Tính x_m:*

Để xác định được x_m ta dùng phương trình BET (IV.102) viết dưới dạng:

$$\frac{P/P_s}{x.(1-P/P_s)} = \frac{1}{x_m.C} + \frac{C-1}{x_m.C}.(P/P_s)$$

đây là phương trình tuyến tính dạng $y = ax + b$.

P/P_s đóng vai trò x

$\frac{P/P_s}{x(P/P_s)}$ đóng vai trò y

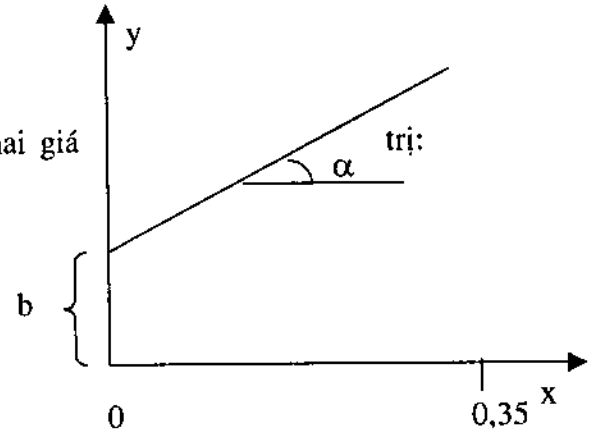
Theo phương trình BET thì hai giá trị:

$b = 1/x_m.C$

$tg\alpha = (C - 1)/x_m.C$

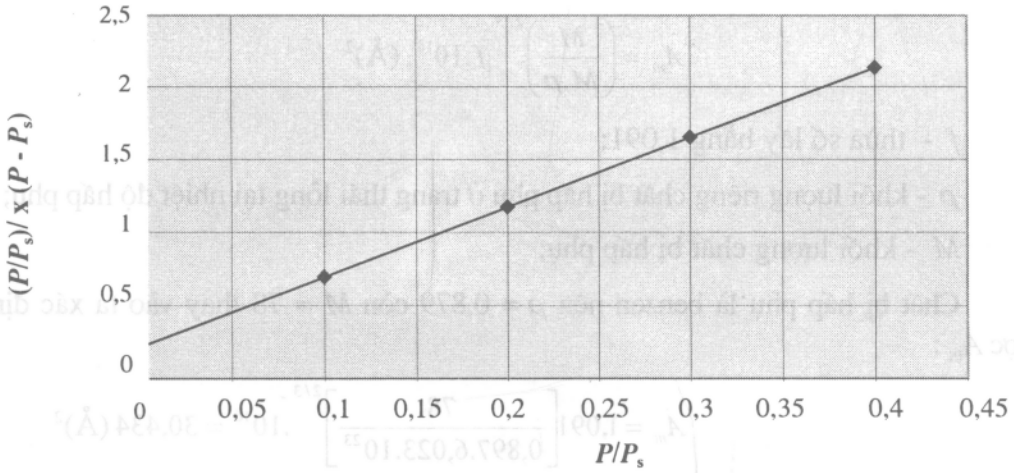
$x_m.tg\alpha = 1 - x_m.b$

$$\rightarrow x_m = \frac{1}{tg\alpha + b} = \frac{1}{a+b}$$



Trong khoảng tỷ lệ áp suất từ 0 ÷ 0,35 ta xây dựng đờng thẳng tương ứng với các điểm thực nghiệm như sau:

Đồ thị biểu thị phương trình BET của mẫu 1



Từ đồ thị hình trên ta xác định được tgα và b.

$$x_m = 1/(\text{tg}\alpha + b) = 1/(4{,}7998 + 0{,}2124) = 0{,}1995 \text{ (g/g)}$$

Thay các giá trị A_m, x_m mới tìm được vào phương trình:

$$S_r = \frac{x_m}{M}.A_m.N.10^{-20} \text{ (m}^2\text{/g)}$$

$$S_r = \frac{0{,}1995}{78} \times 30{,}434 \times 6{,}023 \times 10^{23} \times 10^{-20} = 468{,}87 \text{ (m}^2\text{/g)}$$

Diện tích bề mặt riêng của chất hấp phụ là 468 m^2/g.

III. Xác định phân bố lỗ xốp

Nhận xét thấy các đường ở trên đều thuộc vào dạng đường số IV (hình IV.25) trong dạng đường chuẩn IUPAC. Do đó có thể cho rằng dạng mao quản của các mẫu do hấp phụ này là dạng mao quản trung bình (mesopore). Do đó ta có thể áp dụng công thức tính toán sau (phương trình Kelvin):

$$\ln(P/P_s) = \frac{2.g.V_L}{r_k.R.T}\cos\theta_c$$

Vậy $r_k = \dfrac{-2.g.V_L.\cos\theta_c}{\ln(P/P_s).R.T}$

trong đó: V_L - thể tích 1 mol chất hấp phụ (benzen);

R - hằng số bằng $8.314.10^7$ erg/K.mol;

T - nhiệt độ tiến hành hấp phụ (K);

G - sức căng bề mặt của chất hấp phụ (đối với benzen g = 29 dyn/cm);

θ - góc thấm ướt tại bề mặt tiếp xúc pha. Khi chất bị hấp phụ là benzen thì $\theta = 0$;

V- lượng chất bị hấp phụ còn lại ở màng chất lỏng ($V = x/\rho$).

Từ công thức r_k với các P/P_s khác nhau ta thiết lập được bảng số liệu sau:

Mẫu *1*:

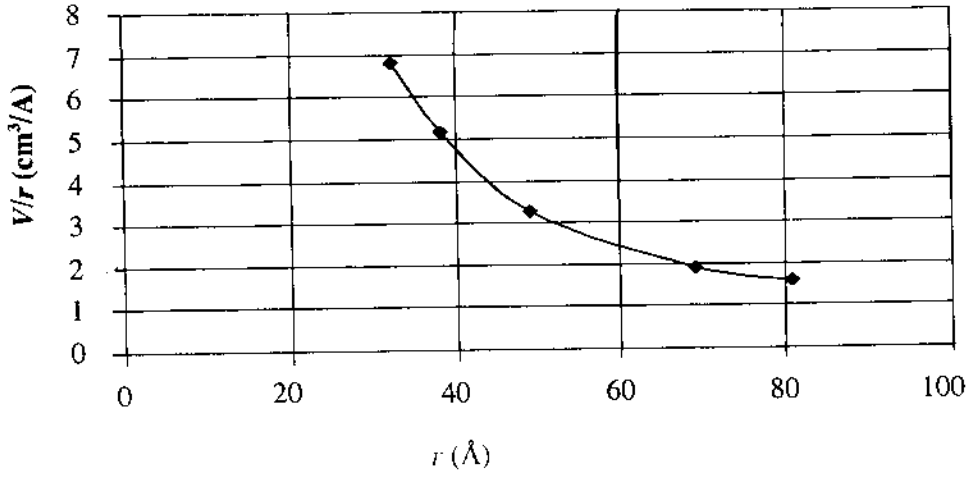
$\ln(P/P_s)$	$V = x/\rho$	ΔV	r(Å)	Δr	$\Delta V/\Delta r$
-0,1863	536,44		113,4		
-0,2614	534,16	21,64	80,8	10,67	2,028
-0,3011	521,53	87,7	70,1	21,12	4,15
-0,4308	424,83	29,61	49,0	9	3,29
-0,5276	395,22	42,14	40,0	7,73	5,45
-0,6539	353,08	23,91	32,3	3,52	6,79
-0,7339	329,16		28,8		

$\Delta V = V_i - V_{i+1}$; $\Delta r = r_i - r_{i+1}$

Ta vẽ được đồ thị mối quan hệ giữa $\Delta V/\Delta r$ và r đặc trưng cho sự phân bố lỗ xốp bên trong vật liệu rắn (mẫu *1*).

Phân bố lỗ xốp bên trong vật liệu rắn của mẫu *1* như ở hình sau đây:

Phân bố lỗ xốp mẫu *1*



Nhận xét:

1. Đây là vật liệu mao quản trung bình, vì trên đường đẳng nhiệt hấp phụ có vòng trễ rõ ràng.
2. Diện tích bề mặt riêng đạt 468 m^2/g, vì vậy đây là loại vật liệu có diện tích bề mặt riêng khá lớn có thể dùng làm chất mang xúc tác.
3. Lỗ xốp trung bình tập trung ở r = 30Å.

IV.4.10. Đo độ xốp của vật liệu mao quản

IV.4.10.1. Xác định độ xốp bằng phương pháp nạp thuỷ ngân (mao quản kế thuỷ ngân)

Phương pháp dựa trên tính chất không thấm ướt của thuỷ ngân đối với đa số bề mặt chất rắn. Sự liên quan giữa áp suất ngoài P và sức cản của mao quản trong lỗ xốp vật rắn xác định theo phương trình:

$$S.h.g.\rho = -\pi g cos\theta_c \qquad \text{(IV.122)}$$

S – bề mặt cắt của mao quản (cm^3);

H – chiều cao tụt xuống của thuỷ ngân trong mao quản (cm);

g – tốc độ tụt của Hg:

$$S.h.g = P \qquad \text{(IV.123)}$$

P – áp suất môi trường;

g – sức căng bề mặt;

θ_c – góc thấm ướt.

$$P.\rho = -\pi g cos\theta_c \qquad \text{(IV.124)}$$

Hay;

$$\frac{\rho}{\pi} = -\frac{g\cos\theta_c}{P}$$

$$\frac{\rho}{\pi} = r_{th.l} \quad (r_{th.l}\text{- bán kính thuỷ lực})$$

$$r_{th.l} = \frac{r_{mq}}{2} = -\frac{g\cos\theta_c}{P}$$

$$r_{mq} = -\frac{2g\cos\theta_c}{P} \qquad \text{(IV.125)}$$

Trong trường hợp thuỷ ngân được nạp trên vật liệu là oxit với g = 0,485 $N.m^{-1}$, ở 298K và $\theta = 140^0$ thì $r_{th.l} = 0,75.10^9/P$.

Khoảng kích thước bán kính có thể đo từ 75 μm và 7,5 nm ứng với áp suất thay đổi từ 10 kPa đến 100 kPa.

Để quá trình đo được chính xác ta phải gia công mẫu đo để khử các tạp chất và nước chứa trong mao quản. Từ kết quả dễ dàng thiết lập về quan hệ về phân bố kích thước mao quản với áp suất. Nếu đo theo một chu trình tăng và giảm áp suất thì trên đồ thị sự phụ thuộc V vào P (thể tích và áp suất nén) cũng xuất hiện vòng trễ do bị biến đổi góc θ_c khác nhau trong quá trình nén và giảm áp suất.

Sử dụng phương pháp mao quản kế thuỷ ngân cần chú ý:

- Thuỷ ngân cần được làm sạch vì nếu bị bẩn, nhất là các hợp chất hữu cơ có ảnh hưởng rất lớn đến sức căng bề mặt hay độ thấm ướt của thuỷ ngân.
- Các vật liệu mao quản cần có độ bền cơ học cao, nếu không trong quá trình nén sẽ bị biến dạng cấu trúc...

IV.4.10.2. Phương pháp mao quản kế nhiệt độ

Nguyên tắc của phương pháp: Dựa vào nhiệt độ đóng rắn của một số chất lỏng tinh khiết chứa trong các mao quản chất rắn thấp hơn nhiệt độ đóng rắn của nó trên bề mặt thoáng.

Phương pháp tiến hành: Ta làm nguội từ từ với tốc độ giảm nhiệt độ nhất định với mao quản bán kính là r, quan sát thấy một sự trễ đông lạnh chênh lệch ở trong và ngoài mao quản là ΔT, ΔT tỷ lệ nghịch với bán kính mao quản, ta có công thức:

$$-\Delta T / T^0 = \frac{2g.V}{r.\Delta H} \qquad \text{(IV.126)}$$

ΔH – entanpi phân tử bị hấp phụ; V – thể tích chất lỏng ; g – sức căng bề mặt.

Trái lại khi nóng chảy hiện tượng trễ cũng xảy ra tương tự của một số chất lỏng tinh khiết đã đóng rắn trong mao quản. Tuy nhiên ΔT đóng rắn khác với ΔT hoá lỏng. Thí dụ: với chất lỏng thường gặp như nước và benzen thì ΔT đóng rắn lớn hơn 2 lần ΔT hoá lỏng.

Phương pháp mao quản kế nhiệt độ được thực hiện bằng một vi lượng kế khảo sát cho cả quá trình hạ và nâng nhiệt độ. Ở mỗi nhiệt độ, người ta có thể xem xét hiệu ứng nhiệt theo sự biến đổi trạng thái của lượng chất ngưng trong mao quản.

Phân tích các đường cong nhiệt cho biết sự phân bố thể tích mao quản có kích thước cỡ 1,5 ÷ 150 nm, vì vậy đối với các vi mao quản không ứng dụng

được. Giữa đường cong đóng rắn và hoá lỏng luôn luôn tồn tại một vòng trễ, nhờ đó ta biết được hình dáng của mao quản.

Phương pháp này cho ta biết được đường kính thực của mao quản không phải kích thước riêng của mao quản.

Thực hiện phương pháp này cần chú ý :

- Chất lỏng cần phải có độ tinh khiết cao.
- Sự thay đổi thể tích trong quá trình chuyển pha có thể gây nên biến dạng mao quản, vì vậy cần chọn chất lỏng để ứng dụng, ví dụ như etanol.

IV.4.11. Vật liệu vi mao quản

Các zeolit, than hoạt tính, các vật liệu khoáng sét... có lỗ xốp bao gồm chủ yếu là các vi mao quản. Kích thước của chúng xấp xỉ kích thước phân tử bị hấp phụ. Trong quá trình hấp phụ, sự lấp đầy không gian các vi mao quản được thực hiện ở áp suất tương đối thấp. Nên giả thuyết về hấp phụ đa lớp không còn thích hợp cho vật liệu này. Do đó phương trình BET không còn giá trị đầy đủ để xác định bề mặt riêng của vật liệu vi mao quản. Nhưng trong thực tế người ta vẫn dùng phương trình BET để đo diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Dầu sao các số liệu thu được cũng có ý nghĩa định tính để phân loại nhanh những vật liệu nghiên cứu.

Ví dụ: nếu vật liệu mao quản có đường đẳng nhiệt hấp phụ loại I, ta nói vật liệu mao quản đó là vật liệu mao quản vi mao quản.

Sau đây sẽ giới thiệu một số phương pháp xác định đặc trưng của cấu trúc hệ vật liệu vi mao quản.

IV.4.11.1. Phương pháp Bond và Spencer

Phương pháp này là phương pháp tương đối để xác định bề mặt riêng, nhờ một chất hấp phụ chuẩn có cùng tính chất với chất nghiên cứu có bề mặt đã biết.

Chất bị hấp phụ được dùng là neon, tiến hành đo (xác định) đường đẳng nhiệt hấp phụ ở nhiệt độ phòng và nằm trong vùng Henry.

Phương pháp này mới chỉ sử dụng với chất hấp phụ có nguồn gốc cacbon. Chất hấp phụ tiêu chuẩn được dùng là bồ hóng (muội cacbon) ví dụ loại ELF8 có giá trị bề mặt riêng là:

$S_r = 100\ m^2/g$ (theo phương pháp kính hiển vi điện tử);

$S_r = 112\ m^2/g$ (theo phương pháp hấp phụ nitơ ở -195^0C);

$S_r = 105\ m^2/g$ (theo nhiệt thấm ướt của metanol).

Để tính bề mặt riêng của than đá, than cốc, than hoạt tính, giả thiết:

$$\frac{\chi_c}{\chi_r} = \frac{S_c \cdot \chi_c^0}{S_r \cdot \chi_r^0} \qquad \text{(IV.127)}$$

Khi ở áp suất 1 atm giá trị χ_c^0 và χ_r^0 tương đương (bằng nhau) nên:

$$\frac{\chi_c}{\chi_r} = \frac{S_c}{S_r} \qquad \text{(IV.128)}$$

S_c, S_r – bề mặt riêng của chất hấp phụ nghiên cứu và chất chuẩn;

χ_c^0, χ_r^0 – giá trị hấp phụ tính trên một đơn vị bề mặt mẫu nghiên cứu và bồ hóng tiêu chuẩn tương ứng ở áp suất 1 atm.

Vì sự hấp phụ tuân theo định luật Henry:

$$\chi_c = K_c.P \text{ và } \chi_r = K_r.P \qquad \text{(IV.129)}$$

Từ (IV.128) và (IV.129) ta có:

$$S_c = \frac{K_c}{K_r}.S_r$$

Độ chính xác của phương pháp này phụ thuộc rất nhiều vào chất hấp phụ chuẩn.

IV.4.6.2. Phương pháp Halsey và Everett

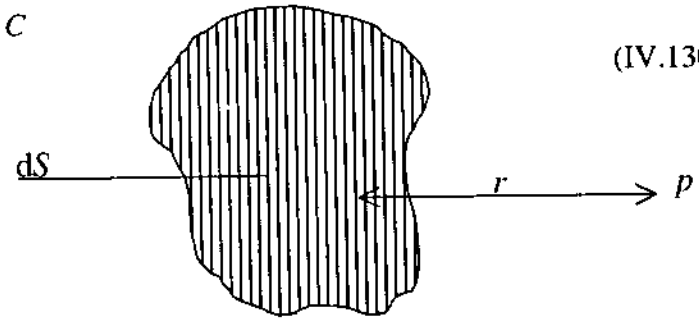
Phương pháp này cũng đề cập tới miền tuyến tính của đường đẳng nhiệt hấp phụ dạng I vùng Henry. Nếu áp suất khí đủ nhỏ, nhiệt độ đủ cao thì mức độ làm đầy sẽ rất nhỏ, có nghĩa là tương tác giữa những phân tử tạo thành hấp phụ có thể bỏ qua. Nồng độ của các phân tử cách bề mặt một khoảng r tuân theo phân số Boltzmann:

$$C = C_0.\exp(-U/RT) \qquad \text{(IV.130)}$$

U – thế năng.

Gọi dx là lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt dS và thể tích dS.dr theo hình (IV.39):

$$Dx = (C - C_0)dS.dr \qquad \text{(IV.131)}$$



Hình IV.39. Yếu tố diện tích bề mặt dS
r - khoảng cách từ điểm p đến tâm

Nếu coi bề mặt là đồng nhất thì lượng hấp phụ trên diện tích S được xác định như sau:

$$x = S.C_0 \int_{r_0}^{\infty} (e^{-U/RT} - 1)dr \qquad \text{(IV.132)}$$

trong đó :

r_o – khoảng cách nhỏ nhất của phân tử hấp phụ có thể tới gần bề mặt.

Nếu chấp nhận rằng trạng thái khí tuân theo quy luật của khí lý tưởng (vì giả định là ở áp suất thấp và nhiệt độ cao). Vì :

$$C_0 = \frac{P}{RT} \ ,$$

nên ta có:

$$x = \frac{S.P}{RT} \int_{r_0}^{\infty} (e^{-U/RT} - 1)dr \qquad \text{(IV.133)}$$

Hoặc vì : $x = \dfrac{S.I}{RT}$, ở đây I là giá trị tích phân:

$$x = \int_{r_0}^{\infty} (e^{-U/RT} - 1)dr \qquad \text{(IV.134)}$$

Như vậy ở vùng Henry ta có hằng số:

$$K_0 = \frac{S.I}{RT} \qquad \text{(IV.135)}$$

Giá trị bề mặt riêng S chỉ tính được khi biết giá trị tích phân I, tức là phải biết được dạng của đường cong thế năng U phụ thuộc vào r.

Giá trị I đối với vật thể rắn có cùng bản chất thì tương tự nhau. Có nghĩa là khi đã biết bề mặt riêng của chất hấp phụ mẫu có thể xác định được bề mặt riêng của chất nghiên cứu có cùng bản chất.

IV.4.6.3. Phương pháp Zwietering và Krevelin

Phương pháp này cũng tính toán bề mặt riêng qua hệ số Henry K_0.

Zwietering và Krevelin dựa trên thuyết De Boer về thời gian sống trung bình τ_l của phân tử được hấp phụ trên bề mặt hấp phụ, hoặc thời gian của một dao động τ_0.

Phương trình giá trị hấp phụ có dạng:

$$x = 5{,}8.10^{-2}\tau_0 e^{E_1/RT}\left[\frac{M}{T}\right]^{1/2} P.S \qquad \text{(IV.136)}$$

Giá trị S là bề mặt riêng của chất hấp phụ, cm^2/g. Hệ số Henry có dạng:

$$K_0 = 5{,}8.10^{-2}\tau_0 e^{E_1/RT}\left[\frac{M}{RT}\right]^{1/2} S \qquad \text{(IV.137)}$$

E_1 – nhiệt vi phân hấp phụ, coi là bằng nhau với tất cả phần bề mặt (coi bề mặt là đồng nhất).

Nhược điểm của phương pháp này là độ chính xác không cao, do giá trị τ_0 khó tính chính xác.

IV.4.6.4. Phương pháp Dubinin và Kaganber

Phương pháp Dubinin (xác định thể tích lỗ xốp của các vi mao quản), dựa trên cơ sở thuyết thế năng của Polani. Khoảng cách hấp phụ gần với bề mặt vật thể rắn được đặc trưng bằng bề mặt đẳng thế. Có nghĩa là những bề mặt có thế hấp phụ ε như nhau.

Theo Polani chất bị hấp phụ trên bề mặt ở dạng lỏng:

$$V = \frac{x}{\rho} \qquad \text{(IV.138)}$$

ở đây: x – lượng chất hấp phụ (tính bằng gam) ở áp suất P;

ρ – tỷ trọng của chất lỏng;

V – thể tích được điền đầy chất hấp phụ:

$$V = f(\varepsilon) \qquad \text{(IV.139)}$$

Dubinin và các cộng sự đã cho rằng: Thế hấp phụ xuất hiện là do lực phân cực và lực phân tán, không phụ thuộc vào nhiệt độ, nhưng thay đổi theo bản chất của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Thực tế lực phân cực và phân tán là hàm của độ phân cực α của các phân tử chất bị hấp phụ. Do vậy:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\alpha}{\alpha_0} = \beta \qquad \text{(IV.140)}$$

trong đó: β – hệ số trạng thái của Dubinin;

ε_0 và α_0 – đặc trưng cho hơi chuẩn;

ε và α – đặc trưng cho hơi nghiên cứu.

Khoảng không gian hấp phụ của lỗ có thể biểu diễn bởi hàm Gaus của thế hấp phụ:

$$W = W_0 \exp(-k.\varepsilon_0^2) \qquad \text{(IV.141)}$$

W_0 – thể tích tổng cộng của lỗ xốp nhỏ.

k – hằng số đặc trưng sự phân bố lỗ theo kích thước từ (IV.139 và IV.140):

$$\Rightarrow W = W_0 \exp\left[-k\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2\right] \qquad \text{(IV.142)}$$

Thay $\varepsilon = RT\ln(P/P_s)$ vào (IV.142) ta có:

$$\frac{x}{\rho} = W_0 \exp\left[-\frac{k}{\beta^2}\left\{2{,}303RT\ln\frac{P_s}{P}\right\}^2\right] \qquad \text{(IV.143)}$$

Hoặc:

$$\lg x = \lg(W_0\rho) - 2{,}303\frac{k}{\beta^2}(RT)^2\left\{\lg\frac{P_s}{P}\right\}^2 \qquad \text{(IV.144)}$$

$$\lg x = \lg(W_0\rho) - D\left\{\lg\frac{P_s}{P}\right\}^2 \qquad \text{(IV.145)}$$

Phương trình (IV.145) biểu diễn sự phụ thuộc của lg$x$ vào $[\lg(P_s/P)]^2$ có dạng đường thẳng với độ dốc D và cắt tung độ tại $\lg(W_0\rho)$.

Từ giá trị $\lg(W_0\rho)$ có thể tính được thể tích của các lỗ nhỏ (vi mao quản).

Dubinin nhận thấy rằng ở áp suất từ 10^{-5} đến 0,2 thu được kết quả hoàn toàn tuyến tính. Tuy nhiên cũng thấy có sự sai lệch khi tiến đến miền áp suất cao.

Thuyết Dubinin đã được Kaganber sử dụng để tính bề mặt riêng. Ông cho rằng ở vùng hấp phụ đơn lớp thì có thể biểu hiện phân bố Gaus của chất hấp phụ ở các tâm bề mặt:

$$\theta = e^{-k_1\varepsilon^2}$$

trong đó: θ– phần bề mặt được làm đầy đơn lớp;

k_1 – thông số đặc trưng cho phân bố Gaus;

ε – thế hấp phụ:

$$\lg\theta = -2{,}303k_1(RT)^2\left\{\lg\frac{P_s}{P}\right\}^2 \qquad \text{(IV.147)}$$

$$\lg\frac{x}{x_m} = -D\left\{\lg\frac{P_s}{P}\right\}^2 \qquad \text{(IV.148)}$$

$$\lg x = \lg x_m - D\left\{\lg\frac{P_s}{P}\right\}^2 \qquad \text{(IV.149)}$$

Phương trình (IV.149) cũng tương tự phương trình (IV.145), có dạng đường thẳng. Giá trị $\lg x_m$ (cắt trục tung) là logarit của thể tích đơn lớp, không phải là thể tích lỗ. Kết quả của phương pháp này cho phép ta tính được giá trị của bề mặt riêng. Người ta coi rằng có thể sử dụng nó ở vùng áp suất thấp $P/P_s = 10^{-4}$.

Phương pháp này áp dụng rất thành công cho chất bị hấp phụ là CO_2 ở nhiệt độ thường. Hạn chế của phương pháp này là chỉ áp dụng cho vật liệu có đặc trưng hoàn toàn mao quản nhỏ.

B. KHUẾCH TÁN

IV.5. CÁC GIAI ĐOẠN KHUẾCH TÁN TRONG PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ

Giai đoạn khuếch tán ảnh hưởng nhiều đến tốc độ chung phản ứng.

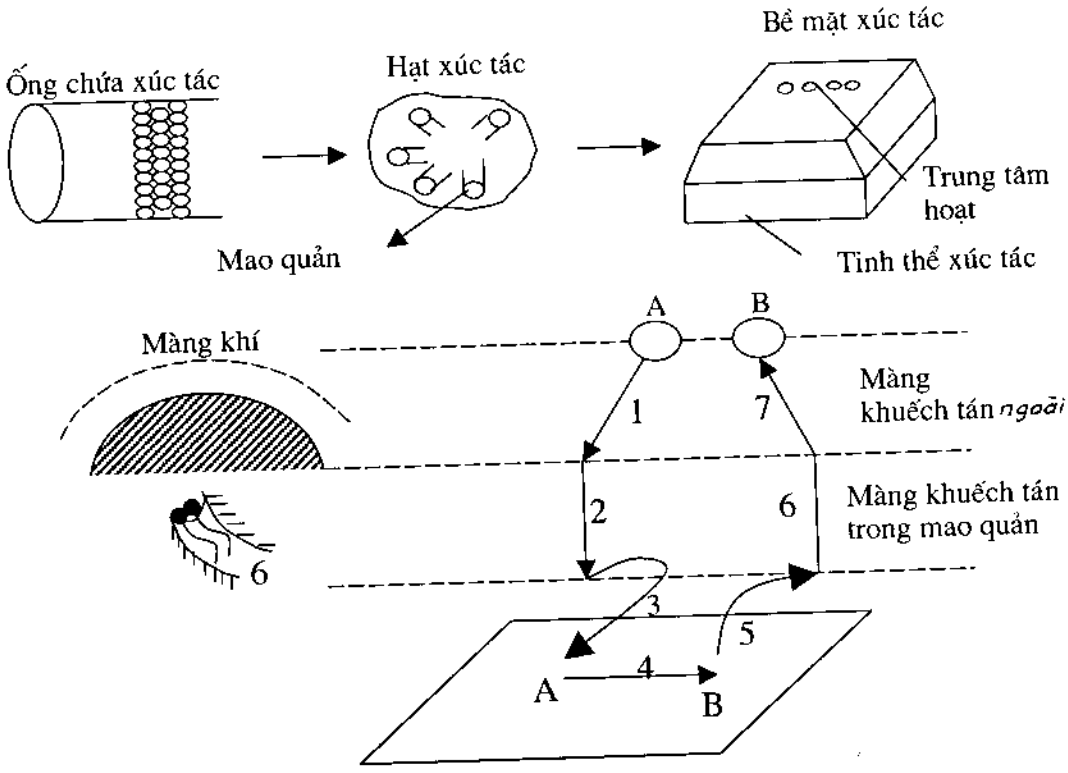
Phần lớn các xúc tác trong công nghiệp là xúc tác rắn có nhiều lỗ xốp, vì vậy phản ứng nó diễn ra cả bề mặt ngoài và trong lỗ xốp và phản ứng hoá học bị chi phối khá nhiều bởi khuếch tán ngoài và khuếch tán trong.

Ví dụ trong thiết bị phản ứng: xúc tác là các hạt, dòng khí bao quanh các hạt như trên hình IV.40.

Theo hình IV.40 các phần tử phản ứng để tới được bề mặt xúc tác phải khuếch tán qua lớp màng biên bao quanh mỗi hạt xúc tác, qua lỗ xốp vào trong mao quản (do phần lớn các vị trí hoạt động nằm trong lỗ xốp của mao quản).

Mô hình cắt một mao quản đơn thể hiện trên hình IV.41. Theo mô hình này một phân tử A chuyển khối pha khí qua lớp màng biên, ở đây bắt đầu phân tử A có thể phản ứng ở bề mặt ngoài của xúc tác. Nhưng phần lớn được khuếch tán vào bên trong mao quản và phản ứng trên bề mặt mao quản. Nồng độ phân tử A giảm dần (hình IV.41b) dọc theo thành lỗ xốp. Trong mỗi tốc độ phản ứng của từng vị trí đều có sự cản trở của hiện tượng khuếch tán (hình IV.41c).

Qua hình IV.41 ta có thể thấy: Quá trình *1* và *7* có chung một quy luật: là quá trình khuếch tán ngoài chất phản ứng và sản phẩm. Tức là quá trình khuếch tán khí trong dòng khí tới bề mặt chất rắn. Nồng độ của chất A biến thiên từ C_x đến C_s. Nếu hai bước này có tốc độ chậm so với bước khác, ta nói phản ứng nằm trong miền khuếch tán ngoài.

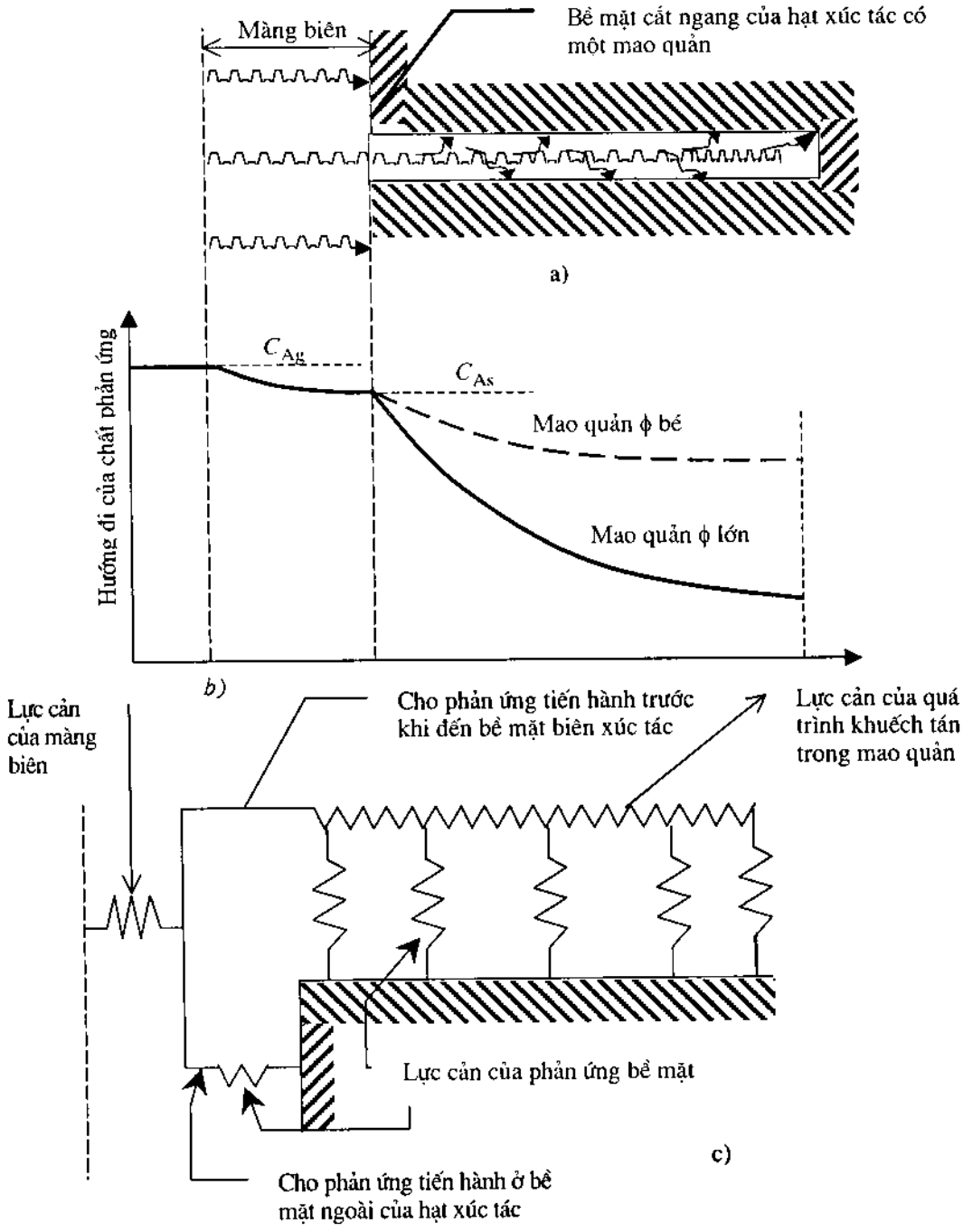


Hình IV.40. Các giai đoạn trong phản ứng xúc tác dị thể từ A → B trong mao quản

Một số dấu hiệu biểu thị sự hạn chế do khuếch tán ngoài hạt xúc tác :

1. Tốc độ phản ứng tỷ lệ nghịch với khối lượng xúc tác, có nghĩa là lượng xúc tác tăng sẽ làm cho tốc độ phản ứng giảm.
2. Tốc độ phản ứng tăng tuyến tính với độ khuếch tán hoặc cải thiện điều kiện vận chuyển chất phản ứng trong pha khí hoặc lỏng (ví dụ như quá trình cracking với xúc tác nằm yên được cải thiện bằng quá trình cracking tầng sôi, hoặc chuyển động như quá trình reforming xúc tác).
3. Nhiệt độ phản ứng ít hoặc không ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng. Quá trình khuếch tán không tuân theo định luật Arhenius mà tốc độ tỷ lệ với $T^{1/2}$.
4. Năng lượng hoạt hoá biểu kiến rất thấp, có thể bằng 0 ($E = 0 \div 5$ kcal/mol).

Quá trình 2 và 6 là chậm, tức là quá trình khuếch tán trong chi phối tốc độ phản ứng. Khuếch tán trong xảy ra phức tạp hơn nhiều so với quá trình khuếch tán ngoài ở một số điểm sau :



Hình IV.41. Mô hình mặt cắt mao quản về khuếch tán và phản ứng xúc tác trong và ngoài mao quản

a- Mô hình khuếch tán vật lý bên ngoài và bên trong mao quản;
b- Gradien nồng độ từ môi trường pha phản ứng đến trong mao quản;
c- Mô hình các lực cản trở của từng giai đoạn (Levenspiel, 1972)

1. Nó không phụ thuộc vào dòng chảy (chế độ khuấy trộn) của dòng khí.

2. Chịu tác dụng rất lớn vào đường kính mao quản.

3. Chịu ảnh hưởng của lực trên thành mao quản.

Quá trình *3, 4, 5* là quá trình hoá học xảy ra trên bề mặt xúc tác, phản ứng ở trong vùng động học.

Ta xét phương trình tốc độ phản ứng từng vùng.

IV.5.1. Xét tốc độ giai đoạn *1* tức là màng chuyển khối (màng biên)

Đây là giai đoạn khuếch tán ngoài, ta áp dụng phương trình bậc 1 của Fick, viết dưới dạng:

$$J_m = -\left(\frac{1}{S_{ng}}\right)\left(\frac{dn_A}{dt}\right) = D\frac{dx}{dt} = k_m.(C_x - C_s) \qquad \text{(IV.150)}$$

J_m - có thứ nguyên mol/cm^2.g.s.

S_{ng}- diện tích bề mặt phân cách (hoặc trong trường hợp là hạt xúc tác là diện tích bề mặt ngoài) ;

n_A- số mol của chất A tham gia vào phản ứng;

C_x- nồng độ chất A trong môi trường phản ứng;

C_s- nồng độ chất A trên bề mặt xúc tác ;

D- hệ số khuếch tán của chất A trong dòng khối phản ứng ;

k_m- hằng số khuếch tán (độ khuếch tán hiệu quả trên độ dày của màng) cm^2/s.

Hệ số khuếch tán D là đại lượng cần xác định, có thể tìm công thức trong sổ tay hệ số khuếch tán phân tử :

$$D = \frac{0{,}0043.10^{-4}.T^{1,5}}{P\left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3}\right)}\sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \text{ , (m}^2\text{/s)} \qquad \text{(IV.151)}$$

T- nhiệt độ (K) phản ứng;

P- áp suất làm việc ;

V_A, V_B- thể tích phân tử (cm^3/mol) của chất A và B ;

M_A, M_B- phân tử lượng (g/mol) của chất A và B.

Với phản ứng xảy ra trong pha lỏng cơ chế cũng hoàn toàn như vậy. Khi đó công thức của hệ số khuếch tán phân tử với dung dịch loãng ở 20^{0}C có dạng:

$$D = \frac{1.10^{-6}\sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{A.B.\sqrt{\mu_B}\left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3}\right)^2} \quad \text{(IV.152)}$$

μ_B - hệ số nhớt của chất lỏng (nếu B là dung môi) ở 20^0C (10^{-3} N.s/m^2) hoặc C_P.

A, B- các hệ số chỉ trạng thái của A và B.

Ở nhiệt độ bất kỳ:

$$D_t = D_{20}[1 + b(1 - 2a)] \quad \text{(IV.153)}$$

$$b = \frac{0,2\sqrt{\mu}}{\sqrt{\rho}} \quad \text{(IV.154)}$$

ρ - khối lượng riêng của dung môi ở 20^0C (kg/m^3).

Từ đó ta có tốc độ chuyển khối qua màng biên trên đơn vị khối lượng xúc tác:

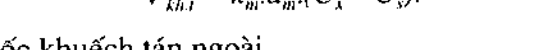
$$V_{kh.t} = k_m.a_m.(C_x - C_s). \quad \text{(IV.155)}$$

$V_{kh.t}$ - vận tốc khuếch tán ngoài.

$$a_m = S_{ng}/w$$

w- diện tích riêng trên số lượng hạt xúc tác (cm^2/g).

Trong phản ứng hệ khí trên xúc tác rắn, một phản ứng điển hình nằm trong miền khuếch tán ngoài là phản ứng oxy hoá NH_3:



$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

Tiến hành ở nhiệt độ khoảng 900^0C trên xúc tác Pt hoặc Pt pha Rh, Pd ...

Những công thức thực nghiệm tính tốc độ phản ứng cũng cho thấy trong miền này tốc độ không đi theo những phương trình động học truyền thống cho phản ứng hoá học.

Ví dụ phương trình P. Apelbaran:

$$lg\frac{C_0}{C} = 0,951.\frac{S.n}{V_0.d}\left[0,45 + 0,28(V_0.d)^{0,56}\right] \quad \text{(IV.156)}$$

C_0, *C*- nồng độ khí NH_3 trong khí nguyên liệu và khí sản phẩm;

S- diện tích tiếp xúc trên đơn vị diện tích lưới cm^2/ cm^2;

n- số lớp lưới;

d- đường kính sợi;

V_0- tốc độ lưu lượng dòng khí lít/cm^2.h.

Hay phương trình V. L. Atrosenco:

$$V = -\frac{dP_{NH_3}}{dt} = k.\frac{P_{NH_3} - P_{NH_3 max}}{P_{NO}} \qquad \text{(IV.157)}$$

P_{NH_3} - áp suất riêng phần của NH_3;

P_{NO} - áp suất riêng phần của NO;

Với a, a_{max} – hiệu suất chuyển hoá ở điều kiện nhất định và hiệu suất chuyển hoá cực đại, ta có áp suất riêng phần là $P_{NH_3,max}$.

Dạng tích phân của phương trình:

$$k = \frac{1}{\tau}\left(a_{max}.\ln\frac{a_{max}}{a_{max} - a} - a\right) \qquad \text{(IV.158)}$$

τ - thời gian phản ứng; k- hằng số vận tốc.

$$a_{max} = 3{,}9.T^{0{,}46}.P^{-0{,}02}$$

Hoặc ta có phương trình :

$$V = k.C_{NH3} \qquad \text{(IV.159)}$$

$$k = \frac{2{,}263.10^6}{P}.\exp(-\frac{1170}{RT})$$

IV.5.2. Tốc độ phản ứng bề mặt ngoài của hạt

Ta giả thiết :

1. Phản ứng một chiều có nghĩa rằng tốc độ khuếch tán đủ lớn, tốc độ quyết định là tốc độ phản ứng trên bề mặt ngoài.
2. Phản ứng là phản ứng bậc 1, tức là tốc độ làm giảm nồng độ chất A trên bề mặt ngoài. Viết dưới dạng:

$$-(1/S_{ng}).\frac{dn_A}{dt} = k.a_m.C_s \qquad \text{(IV.160a)}$$

k - hằng số tốc độ phản ứng bậc 1;

C_s - nồng độ chất phản ứng trên bề mặt ngoài vật rắn.

Từ đó ta có:

$$V = k_m.a_m.C_s \qquad \text{(IV.160b)}$$

IV.5.3. Tốc độ phản ứng bề mặt trong mao quản

Ta cũng giả thiết như trên là phản ứng một chiều và bậc 1. Tốc độ làm giảm nồng độ chất A trong mao quản theo công thức:

$$-(1/S_{trg}).\frac{dn_A}{dt} = k.C_s.\eta \qquad \text{(IV.161)}$$

S_{trg}- diện tích bề mặt trong của mao quản,m^2/g;

η - hệ số hiệu dụng xúc tác (catalytic efficiency), là tỷ số tốc độ phản ứng thực của xúc tác so với tốc độ có lực cản của khuếch tán.

Tốc độ phản ứng chung có dạng:

$$V = k(S_{trg}/S_{ng}).a_m.C_s.\ \eta. \qquad \text{(IV.162)}$$

Nếu ta giả thiết phản ứng một chiều có nghĩa là tốc độ phản ứng trên bề mặt xúc tác nhanh và có thể cho $C_S \cong 0$. (Trường hợp phản ứng hai chiều có nghĩa tốc độ phản ứng còn phụ thuộc vào tốc độ khuếch tán thì $C_s = C_x$).

k- hằng số khuếch tán hay hằng số chuyển khối, xác định k rất phức tạp.

Trong công thức IV.162 có hai đại lượng cần xác định đó là hằng số k và hệ số hiệu dụng η.

IV.5.3.1. Xác định hệ số hiệu dụng η

a) Xác định hệ số hiệu dụng trong pha khí- xúc tác rắn

Sự giảm nồng độ qua màng biên đến bề mặt ($C_x \rightarrow C_s$):

$$\frac{C_x}{C_S} = \cosh\left[\phi_{mq}(1-x)/L\right]\frac{1}{\cosh\phi_{mq}} \qquad \text{(IV.163)}$$

ở đây ϕ_{mq} là modul Thiele cho lỗ xốp được xác định:

$$\phi_{mq} = L.\left(\frac{k.\rho_p}{D_{ef}}\right)^{1/2} \qquad \text{(IV. 164)}$$

D_{ef} - hệ số khuếch tán hiệu quả;

ρ_p – mật độ của hạt xúc tác ;

L – chiều dài của mao quản.

Như vậy modul Thiele tỷ lệ thuận với chiều dài của mao quản (và có thể do cả đường kính của mao quản).

Nếu mao quản có ϕ_{mq} nhỏ thì sự giảm nồng độ dọc theo mao quản bé, ngược lại nếu ϕ_{mq} lớn thì sự giảm nồng độ sẽ lớn (hình IV.41b).

Đối với phản ứng bậc 1 hệ số hiệu dụng η được tính theo công thức:

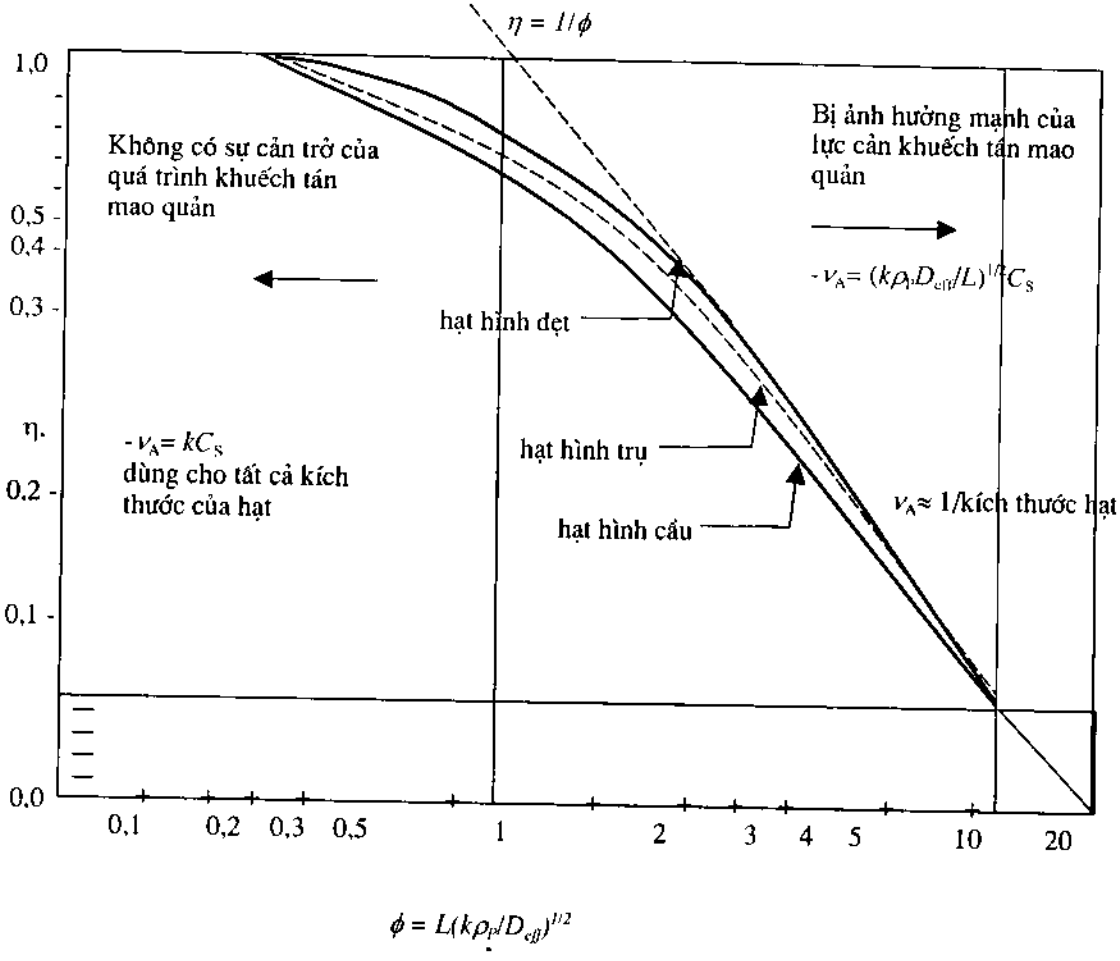
$$\eta = \frac{V_b}{V_{in}} = \frac{C_x}{C_S} = \frac{\tan \phi_{maoquan}}{\phi_{maoquan}} \qquad \text{(IV.165)}$$

V_b – tốc độ khuếch tán ở vùng khuếch tán trong (mol/m^3.s.g)

V_{in} – tốc độ phản ứng thực xảy ra trên bề mặt xúc tác không chịu ảnh hưởng của khuếch tán (mol/m^3.s.g);

C_x – nồng độ chất phản ứng trong môi trường phản ứng.

C_s – nồng độ chất phản ứng trên bề mặt xúc tác.



Hình IV.42. Sự phụ thuộc hệ số hiệu dụng η vào modul Thiele ϕ

Phương trình này cho phép tính hệ số hiệu dụng theo modul Thiele nếu biết giá trị của L, D_{ef} và k. Đường biểu diễn quan hệ giữa η và ϕ_{mq} chỉ ra ở hình IV.42 cho ta thấy rằng ϕ_{mq} ở gần 0,4 thì $\eta = 1/\phi_{mq}$ và do đó η giảm nhanh trong vùng với sự tăng ϕ_{mq}. Mặt khác ở giá trị ϕ_{mq} lớn thì η tỷ lệ nghịch với ϕ_{mq}, L và đường kính hạt.

b) Khuếch tán trong hạt xúc tác hệ lỏng – xúc tác rắn

Sự khuếch tán của khí bên trong hệ xúc tác vốn đã được đề cập ở mục a), các công trình nghiên cứu sự khuếch tán trong hệ xúc tác rắn của cấu tử chất lỏng còn rất ít.

Quá trình khuếch tán này cũng nằm trong các quy luật chung của sự khuếch tán trong hạt xốp. Mức độ trộn lẫn của các chất xúc tác và chất lỏng không ảnh hưởng nhiều đến sự chuyển động của chất lỏng bên trong các lỗ xốp. Bởi vì chất lỏng chuyển động cùng với các hạt trong toàn bộ thể tích của dung dịch. Do vậy tốc độ khuếch tán trong không chịu ảnh hưởng của độ khuấy trộn. Điều này có thể xác định theo hệ số dẫn nhiệt thấp.

Trong xúc tác, kích thước các lỗ xốp thường không đồng nhất. Ví dụ phân tích các đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ ở nhiệt độ thấp đã chỉ ra rằng, trong trường hợp than hoạt tính đường kính lỗ xốp thay đổi từ kích thước phân tử 10 Å đến 600 Å, tốc độ khuếch tán giảm khi đường kính lỗ xốp giảm.

Ngoài ra còn có thể có građien nồng độ dọc theo toàn bộ chiều sâu của mao quản. Tốc độ chủ yếu được xác định bởi nồng độ của chất hoà tan, nhưng ở những chất vi xốp là rất phức tạp, đặc biệt những chất lỏng là chất hữu cơ có thể bị chậm lại vì có sự tác động giữa chất hữu cơ với các tâm hoạt động trên bề mặt xúc tác. Đặc biệt trong trường hợp chất lỏng là những phân tử lớn. Vì vậy những kim loại ở trong mao quản bé coi như không hoạt động. Vì vậy để tăng cường mức độ tham gia phản ứng của tâm hoạt động phụ thuộc vào cả hai yếu tố: kích thước hạt xúc tác và đường kính mao quản tới hạn của chất xúc tác.

Sau đây ta xét một phản ứng cụ thể là oxy hoá phenol bằng H_2O_2 trên xúc tác TS-1 (thuộc họ MFI).

Công thức xác định tốc độ của phản ứng cũng dùng phương trình (IV.165). Đại lượng η được xét như sau:

Hệ số hiệu dụng xúc tác η phụ thuộc cả về đường kính hạt tinh thể xúc tác và được xác định theo lý thuyết Weizs. Ông đã mô phỏng một biểu thức toán học để tính η cho phản ứng oxy hoá phenol bằng H_2O_2 trong pha lỏng, xúc tác rắn TS-1 và nhận thấy rằng:

1) Khi đường kính hạt tinh thể $d_h \leq 0{,}15$ μm thì hệ số hiệu dụng xúc tác bằng 1 và có thể coi quá trình không chịu ảnh hưởng của khuếch tán trong.

2) Khi $d > 0,15$ thì $\eta < 1$ với điều kiện hạn chế khuếch tán ngoài. Do ảnh hưởng của khuếch tán, trong hệ thống mao quản của pha rắn đã làm chậm tốc độ phản ứng. Người ta đánh giá ảnh hưởng này bằng cách áp dụng lý thuyết Weizs. Cho hệ phản ứng với chất xúc tác TS-1 có hệ thống mao quản MFI, cấu tử khuếch tán là phenol để tính toán tốc độ phản ứng $V_{thực}$ và các tham số động lực thực như năng lượng hoạt hoá, bậc của phản ứng theo phenol, hydropeoxit...

Tuy nhiên việc tính toán hệ số hiệu dụng xúc tác và modul Weizs đối với phản ứng dị thể là khó.

Phương trình động học biểu kiến V_{bk} ở vùng khuếch tán trong của phản ứng oxi hóa phenol bằng H_2O_2 trong pha lỏng trên xúc tác rắn có thể được xây dựng như sau:

$$V_{bk} = \frac{d(C_{hyd+cat})}{dt} \text{(mol/l)} \qquad \text{(IV.166)}$$

$C_{hyd+cat}$ – nồng độ sản phẩm hydroquinol và catechol;

t – thời gian phản ứng (giây).

Thấy rằng đối với hệ xúc tác rắn – lỏng và rắn – khí, nếu giai đoạn hạn chế của quá trình là giai đoạn khuếch tán trong thì tốc độ phản ứng tỷ kệ nghịch với đường kính hạt xúc tác (pha rắn), không phụ thuộc vào lưu lượng dòng khí, hoặc tốc độ khuấy trộn. Ảnh hưởng của nhiệt độ T (trong thành phần của biểu thức động học: $k = e^{-E/RT}$) yếu hơn so với trường hợp phản ứng nằm trong vùng động học (có nghĩa là nhiệt độ ít ảnh hưởng đến k). Trong khi đó tốc độ của phản ứng động học (ở miền động học) thì không phụ thuộc vào kích thước hạt xúc tác mà nhiệt độ ảnh hưởng rất mạnh theo hàm số mũ - được thể hiện ở bảng (IV.9).

Bảng IV.9 trình bày tổng kết quy luật ảnh hưởng các yếu tố tốc độ dòng (khuấy trộn), đường kính hạt xúc tác và nhiệt độ ở các vùng khác nhau của phản ứng xúc tác dị thể lên tốc độ phản ứng.

Bảng IV.9

Vùng giới hạn phản ứng	Tốc độ phản ứng thay đổi		
	Lưu lượng dòng (tốc độ khuấy trộn)	Kích thước hạt xúc tác	Nhiệt độ
Khuếch tán ngoài	$V^{1/2}$	$d_h^{1/2}$	Ít hoặc không hoặc tuyến tính yếu
Khuếch tán trong	Không phụ thuộc	d_h^{-1}	Hàm mũ yếu
Phản ứng động học trên bề mặt	Không phụ thuộc	Không phụ thuộc	Hàm mũ mạnh

c) Khuếch tán trong hệ khí – lỏng – xúc tác rắn

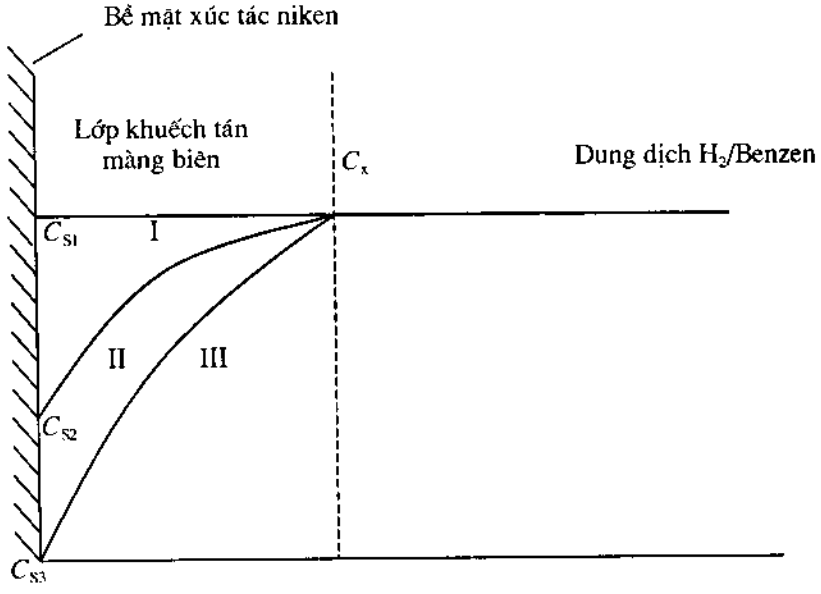
Hệ xúc tác ba pha là phản ứng thuộc loại phức tạp nhất.

Ví dụ như phản ứng hydro hoá benzen trên xúc tác Ni, hoặc phản ứng điều chế butyldiol-1,4 từ C_2H_2 và dung dịch formalin trên xúc tác CuO/SiO_2.

Để phản ứng tiến hành cần có sự khuếch tán pha khí (H_2) vào chất lỏng (benzen) và sau đó hỗn hợp khí – lỏng phải khuếch tán đồng đều lên bề mặt xúc tác.

1) Khuếch tán H_2 vào dung dịch benzen. Ta có thể dùng áp suất cao, H_2 sẽ đẩy mạnh sự khuếch tán vào benzen. Theo định luật Henry nồng độ khí hoà tan tỷ lệ với áp suất, tuy nhiên áp suất cao sẽ kéo theo nhiều yếu tố phức tạp như thiết bị chịu áp cao, đặc biệt phản ứng tổng hợp butyldiol-1,4 xúc tác CuO sẽ thành xúc tác acetylua đồng rất dễ nổ dưới áp suất trên 5 atm.

2) Khuếch tán hỗn hợp H_2/benzen lên bề mặt xúc tác Ni. Ta có thể dùng khuấy trộn để tăng tốc độ khuếch tán. Građient nồng độ hỗn hợp H_2/benzen được thể hiện trên hình IV.43.



Hình IV.43. Građien nồng độ của hỗn hợp H_2/Benzen trong dung dịch C_x đi qua lớp màng biên C_s sẽ bị thay đổi do lực cản của hiện tượng khuếch tán

I : $C_s = C_x$ – Tốc độ phản ứng bề mặt không bị ảnh hưởng quá trình khuếch tán ; II : $C_s < C_x$ – Tốc độ phản ứng bị ảnh hưởng ít bởi quá trình

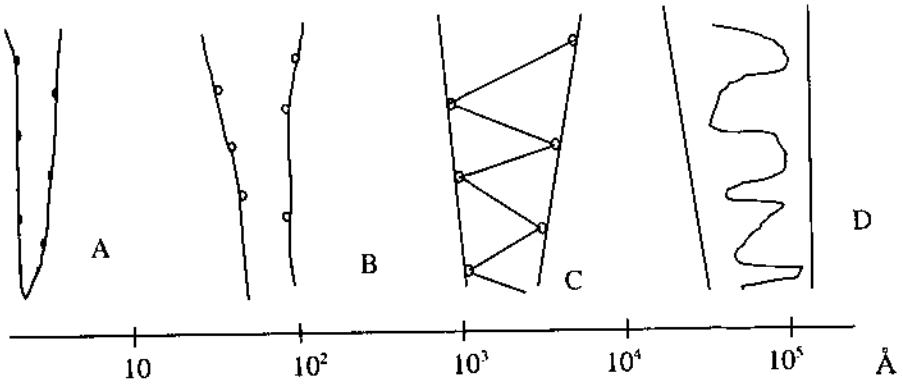
khuếch tán ; III : $C_S << C_x$- có thể $C_S \approx 0$. Tốc độ ảnh hưởng hoàn toàn quá trình khuếch tán.

IV.5.3.2. Xác định hằng số khuếch tán (k)

Cũng như miền khuếch tán ngoài, ở miền khuếch tán trong hằng số khuếch tán *k* cũng phụ thuộc vào *D* (hệ số khuếch tán) như trong phương trình Fick.

Khuếch tán trong không phụ thuộc vào chuyển động của dòng khí nhưng phụ thuộc nhiều vào dạng mao quản.

Tuy vậy để tiện khảo sát quá trình khuếch tán phân tử trong mao quản người ta cho mao quản là hình trụ, hình khe có các kích thước khác nhau (hình IV.44).



Hình IV.44. Các dạng mao quản khác nhau thường gặp trong xúc tác dị thể

Nói chung khuếch tán trong là khuếch tán trong môi trường tĩnh, nhưng có sự khác nhau rõ rệt: sự thay đổi trạng thái chuyển vận pha lưu động bên ngoài mao quản (fluid phase) không ảnh hưởng gì đến tốc độ khuếch tán trong mao quản.

- Xét trường hợp D: loại mao quản cỡ 10^{-4} nm đường kính mao quản lớn hơn bước di động của phân tử, quá trình khuếch tán ít chịu ảnh hưởng của lực bề mặt. Khi đó quy luật khuếch tán trong môi trường tĩnh, hoặc tính hệ số khuếch tán như khuếch tán trong khí.
- Trường hợp A: ngược lại đường kính mao quản cỡ Å tức là cỡ phân tử là loại vi mao quản, ít gặp trong hấp phụ xúc tác.
- Trường hợp B: đường kính mao quản nhỏ hơn bước di động của phân tử ta gọi là khuếch tán Knudsen. Tính hệ số khuếch tán phân tử qua hệ số phân tử Knudsen theo công thức thực nghiệm:

$$D_k = 9700.r_e\sqrt{\frac{T}{M}}\ ,\ (\text{cm}^2/\text{s})$$

trong đó: $$r_e = \frac{2V_g}{S_g}$$

r_e- thông số hình học đặc trưng cho thể rắn;

V_g, S_g – thể tích tự do và diện tích tự do trên đơn vị khối lượng chất hấp phụ (cm^3/g) (cm^2/g).

IV.5.4. Phản ứng trong miền quá độ

Tốc độ phản ứng và sự cản trở của khuếch tán.

Cho rằng phản ứng bề mặt ngoài và trong xảy ra cùng song song, chúng ta rút ra được phương trình chung của tốc độ phản ứng trong và ngoài hạt xúc tác bằng cách kết hợp cả hai phương trình (IV.160) và (IV.161):

$$V_c = k.\frac{S_{trg}}{S_{ng}}a_m.C_S.\eta + k.a_m.C_S = k.a_m.C_S\left(1+\frac{S_{trg}}{S_{ng}}.\eta\right) \qquad \text{(IV.167)}$$

Khi ở trạng thái cân bằng thì tốc độ chuyển khối của chất A phải bằng với tốc độ chung của phản ứng. Kết hợp cả hai phương trình (IV.155) và (IV.167) ta có:

$$k_m.a_m.(C_x - C_s) = k.a_m.C_s\left(1+\frac{S_{trg}}{S_{ng}}.\eta\right) \qquad \text{(IV.168)}$$

Từ phương trình trên cho nồng độ bề mặt chưa biết C_s.

$$C_s = \frac{k_m.C_x}{k_m + k.\left(1+\frac{S_{trg}}{S_{ng}}.\eta\right)} \qquad \text{(IV.169)}$$

Thay giá trị C_s từ phương trình (IV.169) vào phương trình (IV.167) để loại C_s:

$$V_c = \frac{k.a_m\left(1+\frac{S_{trg}}{S_{ng}}.\eta\right).k_m.C_x}{k_m + k\left(1+\frac{S_{trg}}{S_{ng}}.\eta\right)} \qquad \text{(IV.170)}$$

Chia cho $k.k_m[1 + (S_{trg}/S_{ng}).\eta]$ cho ta phương trình tốc độ chung khi đã biết C_x, hằng số tốc độ, diện tích bề mặt có thể xác định bằng thực nghiệm. Ta có phương trình tốc độ :

$$V_c = \frac{a_m.C_x}{\dfrac{1}{k_m} + \dfrac{1}{k\left(1 + \dfrac{S_{trg}}{S_{ng}}.\eta\right)}} \qquad \text{(IV.171)}$$

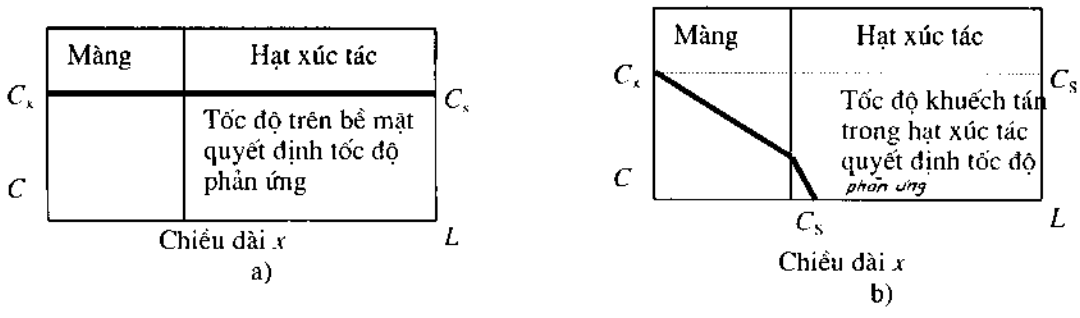
trong đó $1/k_m$ và $\dfrac{1}{k\left(1 + \dfrac{S_{trg}}{S_{ng}}.\eta\right)}$ là tốc độ chuyển khối qua màng và sự cản trở phản ứng do quá trình khuếch tán.

Giá trị k và k_m có thể đo được bằng thực nghiệm.

Ta có hai giả thuyết:

Giả thuyết 1: Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp, hằng số tốc độ k tương đối nhỏ so với hệ số chuyển khối k_m, có nghĩa là tỷ số $1/k_m$ ở mẫu số của phương trình (IV.169) tương đối lớn. Dưới điều kiện này modul Thiele nhỏ (do k nhỏ so với D_{eff}) và giá trị η bằng nhau và tương đương 1. Trong trường hợp này quá trình khuếch tán nhanh so với quá trình phản ứng trên bề mặt. Nồng độ chất phản ứng qua màng biên và trong lỗ xốp là đồng đều, trường hợp này tốc độ phản ứng phụ thuộc vào tốc độ phản ứng bề mặt (hình IV.45a).

Giả thuyết 2: Nhiệt độ phản ứng khá cao, k trở nên lớn hơn so với k_m. Do hoạt tính xúc tác đạt được cực đại, vì vậy tốc độ phản ứng trên bề mặt xúc tác đạt cao hơn tốc độ khuếch tán. Theo đó lực cản trở phản ứng do khuếch tán (phương trình IV.169) trở nên nhỏ so với $1/k_m$, và phương trình (IV.169) trở thành tốc độ chuyển khối qua màng là tốc độ quyết định vận tốc toàn quá trình. Trong trường hợp này phản ứng bề mặt nhanh, modul Thiele lớn, nồng độ của chất phản ứng trên bề mặt xúc tác giảm (hình IV.45b).



Hình IV.45. Sự thay đổi nồng độ của chất phản ứng (C_x) qua màng biên và trong hạt xúc tác: a) tốc độ phản ứng quyết định tốc độ chung; b) tốc độ khuếch tán quyết định tốc độ chung

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R.J. Farrauto, C. H. Bartholomew **(1997),** Fundamental of Industrial Catalytic Processes, Blackie Academic & Professional, 1st edition.
2. James T. Richardson (1992), Principle of catalyst development.
3. Martyn V. Twigg (1998), Catalyst handbook, Wolf Publishing, 2nd edition.
4. P. W. Atkins (1997), Physical chemistry, Oxford University, 6th edition.
5. Nguyễn Hữu Phú (1998), Hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
6. Nguyễn Hoa Toàn (1999), Động hóa học và thiết bị phản ứng trong công nghiệp hóa học.
7. G. C. Bond (1987), Heterogeneous catalysis: principles and applications, Clarendon Press., Oxford.
8. Bartholomew C. H., Butt J. B. (1991), Catalyst deactivation, Elsevier, Amsterdam.
9. Lee H. H. (1985), Heterogeneous reactor design, Butterworth, Maryland.
10. Bruce C. Gates (1992), Catalytic chemistry, University of Delaware.
11. Parshall G., Nugent W. (1988), Functional Chemicals via Homogeneous Catalysis (part 2), Chem. Tech., 18(5) 314-320.
12. Halpern J. (1987), Catalysis Homogeneous, in Encyclopedia of Physical Science and Technology, vol 2, 530-550.
13. Tanabe K. (1970), Solid acids and bases, Academic Press, New York.
14. Đặng Thị Thu (chủ biên) (2003), Công nghệ Enzym, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
15. H. Chen, S. I. Woo, S. E. Park (1996), New Catalytic Applications of Zeolites for Petrochemical Studies in Surface Science and Catalysis, vol 12.
16. J. M. Winterbottom, M. B. King (1999), Reactor Design for Chemical Engineers, Stanley Thomes Publisher Ltd.
17. Nguyễn Văn Xuyến (1994), Luận án tiến sĩ Khoa học, Hà Nội.
18. M. Boudard, G. Djega Mariadasia (1990), Kinetics of heterogeneous catalysis reactions, Princeton University.
19. Stiler A. V. (1987), Catalyst supports and supported catalysts, Betterworths Publishing Co., London.
20. Oudar J. (1985), Deactivation and poisoning of catalysts, Marcel Dekker, New York.

MỤC LỤC

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI

Tác giả : GS. TS. ĐÀO VĂN TƯỜNG

ĐỘNG HỌC XÚC TÁC

Chịu trách nhiệm xuất bản : PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập và sửa bài : ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
NAM SƠN, NGỌC LINH

Trình bày bìa : HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

70 Trần Hưng Đạo – Hà Nội

In 800 cuốn, khuôn khổ 19 x 27cm, tại Xưởng in NXB Văn hoá Dân tộc
Quyết định xuất bản số: 136-2006/CXB/87-06/KHKT ngày 17/7/2006
In xong và nộp lưu chiểu Quý III năm 2006.

2 214873868-0221

động học Xúc tác

1 006091 800122

52 000 VNĐ

206004

8 935048 960042

Giá: 52.000đ