

MỞ ĐẦU

Từ rất lâu, ngành hóa học đã quan tâm nghiên cứu đến hiện tượng làm thay đổi vận tốc phản ứng khi có mặt một lượng rất bé của một chất nào đấy. Có lẽ hiện tượng này xuất phát từ những điều hết sức tình cờ.

Vào khoảng đầu thế kỷ XVIII, nhà bác học Nga M. A. Ilinski đã nghiên cứu để điều chế axit sulfurnic thơm (là sản phẩm trung gian để tổng hợp phẩm nhuộm) từ hợp chất hữu cơ antraquinon $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$. Theo tính toán của ông, antraquinon khi được đun nóng ở $100^\circ C$ với axit sulfuric H_2SO_4 sẽ tạo thành axit sulfurnic có cấu tạo xác định. Ông đã tiến hành nhiều thí nghiệm nhưng vẫn không thành công. Một hôm, ông đang tiến hành thí nghiệm thì nhiệt kế bị vỡ, một giọt thủy ngân rơi vào bình cầu. Và chẳng khác gì phép lạ, trong bình cầu tạo thành chất axit sulfurnic. Điều này có nghĩa rằng giọt thủy ngân đã hướng quá trình đi theo chiều mong muốn. Thật khó nói câu chuyện này có đáng tin hay không nhưng có một điều rõ là, một lượng nhỏ tạp chất – thủy ngân – có tác động rõ rệt đến phản ứng, có nghĩa là Hg đã xúc tác cho phản ứng.

Cũng đầu thế kỷ XVIII, nhà bác học Anh Đêvi đã thực hiện một thí nghiệm làm các nhà bác học nhiều nước phải chú ý. Ông thổi hỗn hợp CH_4 với không khí vào một dây Pt nung nóng, thì thấy dây Pt bị nóng đỏ lên trong hỗn hợp đó và tiếp tục nóng đỏ trong thời gian dài. Nhiều lần ông lấy sợi dây ra để nguội trong không khí rồi lại đưa vào hỗn hợp khí, sợi dây Pt lại nóng đỏ lên và phát sáng. Dây Pd cũng cho hiện tượng tương tự, còn Cu, Ag, Fe... thì không có. Thì ra Pt và Pd đã gia tốc cho phản ứng oxy hóa metan bằng oxy của không khí, có nghĩa chúng là chất xúc tác. CH_4 bị đốt cháy biến thành CO_2 và H_2O , giải phóng một lượng nhiệt lớn làm nhiệt độ kim loại tăng lên và kim loại phát sáng.

Gần 300 năm trôi qua kể từ khi phát minh phản ứng đốt cháy CH_4 trên Pt, cho đến bây giờ chất xúc tác đó vẫn chưa mất giá trị của nó. Trong chiến tranh thế giới I và II các nhà bác học Nga đã ứng dụng phản ứng này bằng cách cho đầy sợi amiăng tẩm Pt vào vỏ đạn dạng lưới và giữ vỏ đạn bên trên một bình nhỏ chứa xăng. Hơi xăng khi xâm nhập vào Pt sẽ bị oxy hóa dần dần thành khí CO_2 và H_2O . Quá trình hóa học này tỏa ra rất nhiều nhiệt làm cho sợi amiăng nóng lên và bức xạ nhiệt. Nhờ thiết bị như vậy đã cứu các chiến sĩ Xô viết khỏi bị rét công trong những ngày đông ác nghiệt của cuộc chiến tranh Vệ quốc.

Và rất nhiều thí nghiệm xúc tác được nghiên cứu, làm sáng tỏ bản chất tác dụng xúc tác của nhiều chất. Năm 1836 nhà bác học Thụy Điển Berzelius lần đầu tiên đưa ra thuật ngữ “xúc tác” vào khoa học.

Vậy hiện tượng xúc tác là gì? Hiện tượng xúc tác là làm tăng nhanh vận tốc phản ứng dưới tác dụng của một chất, chất đó gọi là xúc tác. Chất xúc tác tạo thành hợp chất trung gian với chất phản ứng. Cuối cùng xúc tác được hoàn nguyên (tức không có sự thay đổi về phương diện hóa học). Hiện tượng đó gọi là hiện tượng xúc tác và phản ứng được gọi là phản ứng xúc tác.

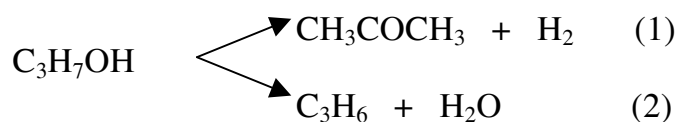
Nếu chất xúc tác không hoàn nguyên thì gọi là "*chất xúc tiến*". Ví dụ quá trình lưu hóa cao su (cao su kết hợp với S): khi thêm Na thì vận tốc lưu hóa tăng và cuối quá trình thì Na nằm trong cao su. Vậy Na là chất xúc tiến cho quá trình lưu hóa cao su.

Chất xúc tác sau khi tham gia vào quá trình không bị thay đổi về phương diện hóa học nhưng có thể thay đổi tính chất vật lý (chẳng hạn như thay đổi hình dạng: từ dạng hạt sang dạng bụi nhỏ...)

Ảnh hưởng của chất xúc tác rất mạnh và dưới tác dụng của chúng, tốc độ phản ứng có thể tăng hàng trăm lần, hàng nghìn lần và hơn nữa. Chất xúc tác có thể kích thích những phản ứng mà nếu không có chúng thì thực tế phản ứng không xảy ra trong điều kiện khảo sát nhất định. Nhiều chất hóa học tham gia phản ứng rất chậm; để phản ứng xảy ra cần phải tiến hành ở nhiệt độ và áp suất rất cao. Còn nếu chờ phản ứng trong điều kiện thường sẽ mất rất nhiều thời gian, không phải hàng giờ mà hàng ngày, hàng tháng. ***Những quá trình như vậy không thích hợp cho công nghiệp.*** Nhưng nếu nhờ đến các chất xúc tác thì phản ứng trở nên hoàn toàn thực hiện được ở điều kiện nhiệt độ và áp suất không cao. Điều đó có nghĩa là **chất xúc tác làm tăng nhanh tốc độ phản ứng và làm giảm năng lượng hoạt hóa.** Ví dụ như hỗn hợp các chất tinh khiết CO và O₂ không phản ứng ngay cả khi đun nóng, nhưng nếu thêm một lượng rất nhỏ Mangan dioxyt MnO₂ thì toàn bộ CO biến rất nhanh thành CO₂.

Ngoài tính chất đẩy mạnh tốc độ phản ứng, giảm năng lượng hoạt hóa, xúc tác còn có tính chọn lọc, hướng quá trình đi vào phản ứng chính, giảm tốc độ phản ứng phụ, làm tăng hiệu suất sản phẩm chính.

Ví dụ: rượu isopropyl có thể chuyển hóa thành acetone và hydro, hoặc thành propylene và nước



* Nếu xúc tác là ZnO: phản ứng xảy ra chủ yếu theo hướng (1)

* Nếu xúc tác là Al₂O₃: phản ứng xảy ra chủ yếu theo hướng (2)

Thông thường chất xúc tác chỉ làm nhiệm vụ cho một phản ứng; đặc biệt xúc tác men chỉ làm xúc tác cho một hay vài giai đoạn trong một phản ứng; nhưng cũng có những loại xúc tác có hoạt tính cho một vài nhóm phản ứng; chẳng hạn như xúc tác axit làm xúc tác cho các phản ứng cracking, isome hóa, thủy phân, este hydrat, alkyl hóa...

Xúc tác được sử dụng ở nhiều dạng khác nhau, có thể là một hỗn hợp phức tạp gồm nhiều oxyt như zeolit, đất sét, aluminosilicat ...; hoặc là một chất tinh khiết như xúc tác kim loại Ag, Cu, Pt...; hoặc là một hợp chất đơn giản như các oxyt, sulfur...; hoặc dưới dạng một hợp chất phức tạp như xúc tác men.

Vì có rất nhiều ưu việt nên hiện nay trong kỹ thuật hóa học, đặc biệt là trong lĩnh vực lọc hóa dầu và ngành tổng hợp hữu cơ, hầu hết các phản ứng đều dùng xúc tác. Hiện nay tất cả các nhà máy lọc hóa dầu hiện đại đều dùng phương pháp cracking xúc tác, reforming xúc tác,... thay cho các quá trình cracking nhiệt, reforming nhiệt trước đây.

Để hỗ trợ đắc lực cho việc tìm loại xúc tác mới, các nhà nghiên cứu đã kết hợp các phương pháp vật lý cùng với phương pháp động học. Vậy nhiệm vụ của động học là nghiên cứu tốc độ của phản ứng hóa học, các yếu tố có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng như nồng độ chất phản ứng, nhiệt độ, áp suất ... và cả cơ chế phản ứng khi có sự tham gia của xúc tác.

Để giải thích các hiện tượng xúc tác, thì còn có nhiều điều chưa hiểu rõ nhưng người ta đã xác định được những nét chủ yếu của hiện tượng. Xúc tác có vai trò lớn trong hóa học. Sự xâm nhập sâu sắc vào bản chất của xúc tác, sự sáng tạo những cơ sở lý thuyết, cho phép tiên đoán chất xúc tác này hay chất xúc tác khác lên các quá trình hóa học cho trước, sẽ trao cho con người công cụ để làm giàu thêm cơ sở vật chất cho nhân loại ngày càng tốt hơn.

CHƯƠNG I: PHẢN ỨNG XÚC TÁC ĐỒNG THỂ

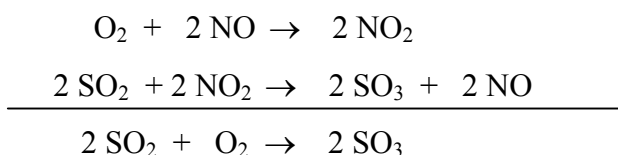
I. Khái niệm

- Xúc tác đồng thể là chất xúc tác cùng pha với các chất tham gia phản ứng
- Phản ứng xúc tác đồng thể chỉ xảy ra trong pha khí và pha lỏng; không có xúc tác đồng thể trong pha rắn.

Ví dụ:

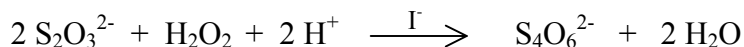
- 1) Pha khí: phản ứng oxy hóa SO_2 bằng xúc tác NO tạo thành SO_3 để sản xuất axit sulfuric công nghiệp
- $$\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{NO}} \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$$

Phản ứng xảy ra qua các giai đoạn sau:

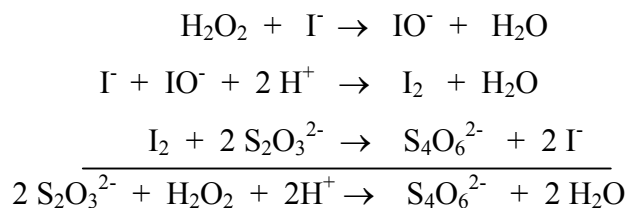


Trong đó: NO_2 là hợp chất trung gian

- 2) Pha lỏng: phản ứng xúc tác đồng thể trong pha lỏng phần lớn là phản ứng xúc tác axit-bazơ. Ví dụ phản ứng oxy hóa ion thiosulfat bằng H_2O_2 với ion I^- làm xúc tác.



Phản ứng xảy ra qua 3 giai đoạn như sau:



Trong đó: IO^- và I_2 là các hợp chất trung gian

- Phản ứng xúc tác đồng thể tự xúc tác : thông thường là các phản ứng xảy ra trong môi trường H^+

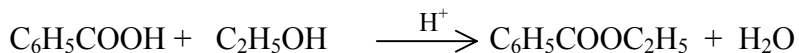
Ví dụ:

- 1) Phản ứng có sinh ra chất xúc tác: Phản ứng thủy phân este trong môi trường axit



Giai đoạn đầu cần thêm axit để xúc tác nhưng sau đó nhờ a. acetic sinh ra làm xúc tác

2) Phản ứng tự xúc tác với chất phản ứng đóng vai trò xúc tác: phản ứng este hóa



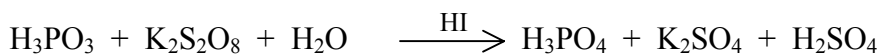
Chất xúc tác cho phản ứng này là ion H^+ nhưng ở đây môi chất đầu là axit nên nó đồng thời đóng vai trò là chất xúc tác.

II. Thuyết xúc tác đồng thể của Spitalski - Kodozeb

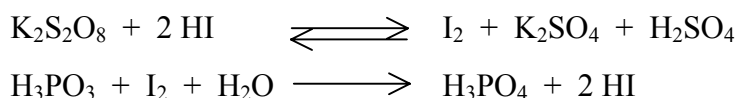
Năm 1926, Spitalski đã đưa ra thuyết xúc tác đồng thể như sau:

1) Tồn tại giai đoạn tạo thành HCTG giữa chất xúc tác và chất phản ứng

Ví dụ: Phản ứng oxy hóa H_3PO_3 thành a. H_3PO_4 với tác nhân oxy hóa là $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ trên xúc tác HI.



Theo dõi quá trình thấy xuất hiện màu tím và khi quá trình kết thúc thì mất màu tím. Màu tím này chính là do sự hình thành HCTG I_2 .



2) Quá trình hình thành sản phẩm trung gian là thuận nghịch và xảy ra với vận tốc khá nhanh vì khi ấy có tác dụng của chất xúc tác, và vận tốc này không phụ thuộc vào bản chất của HCTG.

3) HCTG hoạt động kém bền sẽ phân huỷ tương đối chậm cho sản phẩm phản ứng và giải phóng chất xúc tác.

Vận tốc chung của quá trình chủ yếu phụ thuộc vào vận tốc phân huỷ HCTG :

$$v_c = f(v_{\text{phân huỷ HCTG}})$$

4) Sự tạo thành HCTG là do sự kết hợp giữa phân tử chất phản ứng hoặc nhóm hoạt động của phân tử chất phản ứng với nhóm hoạt động của phân tử chất xúc tác.

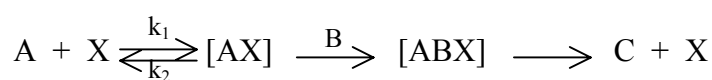
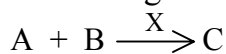
5) Phản ứng xúc tác tạo nhiều HCTG có độ hoạt động khác nhau và sự phân huỷ các HCTG diễn ra khác nhau.

Ví dụ: Phản ứng phân huỷ H_2O_2

Xúc tác	HCTG		
	Hợp chất hoạt động		Hợp chất ít hoạt động
MoO_4^{2-}	MoO_8^{2-}	MoO_6^{2-}	MoO_5^{2-}
	↓ hoạt động trung bình		
WO_4^{2-}	WO_8^{2-}	WO_5^{2-}	

6) Phản ứng xúc tác đồng thể khi có mặt của xúc tác sẽ làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng nên làm tăng giá trị hằng số vận tốc k và dẫn đến làm tăng vận tốc phản ứng ở cùng điều kiện (so với khi không có mặt xúc tác)

Phản ứng:



E_0 : năng lượng của hỗn hợp A + B

E_1 : năng lượng của sản phẩm C

Đường (1): phản ứng không xúc tác

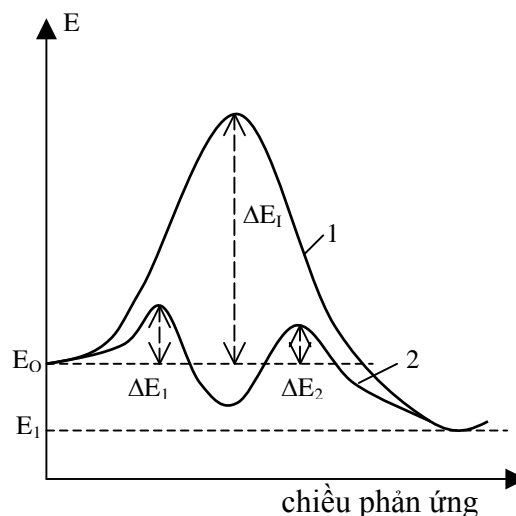
(2): phản ứng có xúc tác

ΔE_I : năng lượng hoạt hóa cho phản ứng không xúc tác

ΔE_{II} : năng lượng hoạt hóa cho phản ứng xúc tác

$\Delta E_{II} = \Delta E_1$ (nếu $\Delta E_1 > \Delta E_2$)

ΔE_2 (nếu $\Delta E_2 > \Delta E_1$)



Đối với phản ứng không xúc tác, phương trình Arrhenius có dạng:

$$k_{kxt} = z_1 \cdot e^{-\Delta E_I/RT}$$

Đối với phản ứng có xúc tác, phương trình Arrhenius có dạng:

$$k_{xt} = z_2 \cdot e^{-\Delta E_{II}/RT}$$

trong đó: k_{kxt} , k_{xt} : hằng số tốc độ của phản ứng không xúc tác và có xúc tác

Nếu $z_1 \approx z_2$ ta có:

$$\frac{k_{xt}}{k_{kxt}} = e^{\Delta E/RT} \quad \text{với } \Delta E = \Delta E_I - \Delta E_{II}$$

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng có xúc tác giảm so với phản ứng không xúc tác khoảng 10000 cal/ mol hoặc có thể lớn hơn.

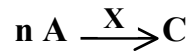
Nếu phản ứng xảy ra ở 300K thì khi thay giá trị bằng số ta được:

$$e^{\Delta E/RT} = e^{10\,000/1,987 \cdot 300} \approx 2,0 \cdot 10^8$$

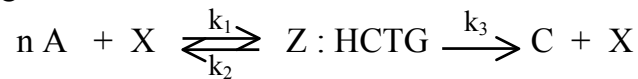
Tức là phản ứng xúc tác xảy ra nhanh hơn phản ứng không xúc tác hàng trăm triệu lần.

7) Một vài ví dụ để tính phương trình động học của phản ứng

1/ Phản ứng có dạng:



Quá trình phản ứng:



Tính vận tốc chung của phản ứng v_c : Vì v_c chủ yếu phụ thuộc vào phản ứng phân huỷ HCTG nên ta có:

$$v_c = k_3 \cdot C_Z \quad (1)$$

trong đó C_Z : nồng độ của HCTG được tính thông qua hằng số cân bằng của phản ứng tạo thành HCTG là K

$$K = \frac{C_Z}{C_A^n \cdot C_{X \text{ cân bằng}}} = \frac{C_Z}{C_A^n \cdot (C_{X_0} - C_Z)} \quad (2)$$

(C_{X_0} : nồng độ ban đầu của chất xúc tác)

Từ (2):

$$K \cdot C_A^n \cdot C_{X_0} - K \cdot C_A^n \cdot C_Z = C_Z$$

$$C_Z = \frac{K \cdot C_A^n \cdot C_{X_0}}{K \cdot C_A^n + 1}$$

Từ (1):

$$v_c = k_3 \cdot \frac{K \cdot C_A^n \cdot C_{X_0}}{K \cdot C_A^n + 1}$$

Xét 2 trường hợp:

***1. K rất lớn:** tức là phản ứng mau đạt tới cân bằng

$$\text{Khi đó: } K \cdot C_A^n \gg 1 \Rightarrow K \cdot C_A^n + 1 \approx K \cdot C_A^n$$

$$\Rightarrow v_c = k_3 \frac{K \cdot C_A^n \cdot C_{X_0}}{K \cdot C_A^n} = k_3 \cdot C_{X_0}$$

$$\Rightarrow v_c = f(C_{X_0})$$

Nhận xét: tốc độ phản ứng chung không phụ thuộc nồng độ chất phản ứng mà chỉ phụ thuộc nồng độ của xúc tác trong trường hợp phản ứng xảy ra theo chiều hình thành một lượng lớn HCTG.

***2. K rất nhỏ:** tức là phản ứng lâu đạt tới cân bằng

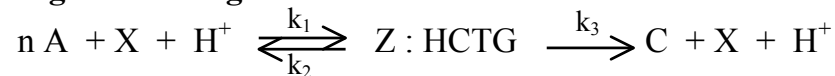
$$\text{Khi đó: } K \cdot C_A^n \ll 1 \Rightarrow K \cdot C_A^n + 1 \approx 1$$

$$\Rightarrow v_c = k_3 \cdot K \cdot C_A^n \cdot C_{X_0}$$

$$\Rightarrow v_c = f(C_A, C_{X_0})$$

Nhận xét: tốc độ phản ứng chung không những phụ thuộc nồng độ chất phản ứng mà còn phụ thuộc nồng độ của xúc tác trong trường hợp phản ứng xảy ra theo chiều hình thành ít HCTG.

2/ Phản ứng trong môi trường H⁺:



Phương trình động học của phản ứng:

$$v_c = k_3 \cdot C_Z$$

Hằng số cân bằng của giai đoạn hình thành HCTG:

$$K = \frac{C_Z}{C_A^n \cdot C_X \cdot C_{H^+}} = \frac{C_Z}{C_A^n \cdot C_{H^+} \cdot (C_{X_0} - C_Z)}$$

$$K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} \cdot C_{X_0} - K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} \cdot C_Z = C_Z$$

$$C_Z = \frac{K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} \cdot C_{X_0}}{K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} + 1}$$

$$\Rightarrow v_c = k_3 \frac{K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} \cdot C_{X_0}}{K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} + 1}$$

Xét 2 trường hợp:

***1. K rất lớn:** tức là phản ứng mau đạt tới cân bằng

$$\text{Khi đó: } K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} \gg 1 \Rightarrow K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} + 1 \approx K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+}$$

$$\Rightarrow v_c = k_3 \frac{K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} \cdot C_{X_0}}{K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+}} = k_3 \cdot C_{X_0}$$

$$\Rightarrow v_c = f(C_{X_0})$$

Nhận xét: tốc độ phản ứng chung không phụ thuộc môi trường, không phụ thuộc nồng độ chất phản ứng mà chỉ phụ thuộc nồng độ của xúc tác trong trường hợp phản ứng xảy ra theo chiều hình thành một lượng lớn HCTG.

***2. K rất nhỏ:** tức là phản ứng lâu đạt tới cân bằng

$$\text{Khi đó: } K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} \ll 1 \Rightarrow K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} + 1 \approx 1$$

$$\Rightarrow v_c = k_3 \cdot K \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} \cdot C_{X_0}$$

$$\Rightarrow v_c = f(C_A \cdot C_{X_0} \cdot C_{H^+})$$

Nhận xét: tốc độ phản ứng chung không những phụ thuộc nồng độ chất phản ứng, nồng độ của chất xúc tác mà còn phụ thuộc nồng độ của môi trường và môi trường giúp phản ứng xảy ra nhanh hơn.

III. Phản ứng xúc tác đồng thể với xúc tác axit - bazơ

Xúc tác axit - bazơ thường được nghiên cứu trong pha lỏng và chiếm 90% xúc tác đồng thể.

Theo thuyết cổ điển về xúc tác axit - bazơ thì chất làm xúc tác hiệu ứng duy nhất là proton (H^+) và hydroxyl (OH^-). Vận tốc phản ứng phụ thuộc vào nồng độ của các ion này trong môi trường phản ứng.

Nhưng hiện nay có nhiều loại phản ứng không có các ion này nhưng vẫn tiến hành theo cơ chế xúc tác axit - bazơ. Như vậy khái niệm cổ điển về axit - bazơ không đủ để giải thích các quá trình xúc tác loại này.

Để hiểu rõ được cơ cấu loại phản ứng này cần tìm hiểu các định nghĩa về axit - bazơ.

1/ Định nghĩa cổ điển

Axit là chất có khả năng phân ly cho proton và khi kết hợp với bazơ tạo ra muối và nước. Số proton có khả năng phản ứng xác định số chức axit.

Bazơ là chất có khả năng phân ly cho hydroxyl và khi kết hợp với axit tạo ra muối và nước. Số ion OH^- có khả năng phản ứng xác định số chức bazơ.

Định nghĩa trên đây rất hạn chế, nó chỉ giải thích một số trường hợp axit hoặc bazơ điện phân mạnh.

2/ Định nghĩa Bronsted - Loiry

Axit là chất có khả năng cho proton H^+ và bazơ là chất có khả năng nhận proton đó.

Ví dụ:

Axit	Bazơ
H_3O^+	H_2O
H_2O	OH^-
CH_3COOH	CH_3COO^-
NH_4^+	NH_3
H_2SO_4	HSO_4^-
HSO_4^-	SO_4^{2-}
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}

Qua đây nhận thấy một chất có thể vừa là axit vừa là bazơ.

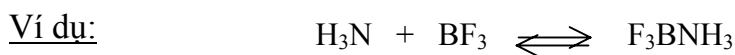
Ví dụ như H_2O : đối với H_3O^+ thì nó là bazơ nhưng đối với OH^- thì nó là axit

Như vậy trong quá trình vận chuyển proton bao giờ cũng tồn tại axit và bazơ, chúng liên hệ với nhau thành những hệ nhất định và gọi là cặp axit - bazơ Bronsted - Loiry.

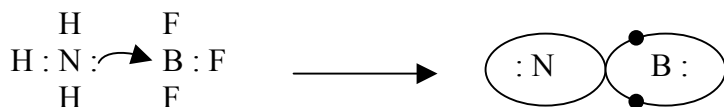
3/ Định nghĩa Lewis

Bazơ là chất có cặp điện tử tự do có khả năng chuyển vào vòng điện tử của chất khác để tạo thành một mối nối liên kết. Còn axit là chất có khả năng nhận cặp điện tử đó vào vỏ điện tử của mình.

Khái niệm axit - bazơ tổng quát của Lewis đã giải thích những quá trình thực tế không tồn tại proton hoặc hydroxyl song cơ chế phản ứng thuộc loại axit - bazơ.



Ở đây cặp điện tử tự do của Nitơ được đem ra gộp chung với BF_3 tạo thành liên kết cho nhận điện tử, Cơ chế phản ứng như sau:



Cặp điện tử tự do này có thể chạy qua chạy lại giữa N và B và gọi là mối nối cho nhận điện tử, hay mối nối accepto - dono. Khi tăng năng lượng hoạt hóa mối nối này trở nên hoạt động mạnh hơn ban đầu.

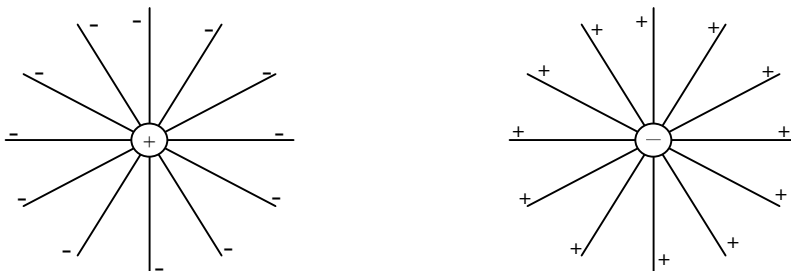
Như vậy: BF_3 là chất axit, NH_3 là chất bazơ.

Hiện nay định nghĩa Lewis cũng được áp dụng để giải thích hiện tượng xúc tác trong xúc tác dị thể.

4/ Bản chất hóa học của phản ứng xúc tác axit - bazơ

Ta xét trường hợp chất xúc tác là axit phân ly cho proton H^+ , còn xúc tác là bazơ sẽ phân ly cho ion OH^- .

H^+ và OH^- có trường tĩnh điện mạnh, thu hút các chất phản ứng xung quanh và phân cực trái dấu, làm cho các ion của các chất phản ứng xích lại gần nhau và làm tăng khả năng phản ứng.



Như vậy các ion H^+ và OH^- đều có tác dụng làm tăng vận tốc phản ứng và trực tiếp tham gia vào phản ứng tạo thành các HCTG.

Để xét động học của phản ứng ta trọng trưng: - lực axit là $[\text{H}_3\text{O}^+]$

- lực bazơ là $[\text{OH}^-]$



Bởi vì một chất axit bao giờ cũng có một số tính chất bazơ và ngược lại một chất bazơ bao giờ cũng có tính axit.

Khi xúc tác thể hiện tính axit, ta có:

$$v_{\text{H}^+} = k_{\text{H}^+} \cdot [\text{S}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Khi xúc tác thể hiện tính bazơ, ta có:

$$v_{\text{OH}^-} = k_{\text{OH}^-} \cdot [\text{S}] \cdot [\text{OH}^-]$$

Bên cạnh đó có những phản ứng không cần xúc tác, ta có:

$$v_0 = k_0 \cdot [\text{S}]$$

Khi đó vận tốc chung của quá trình:

$$\begin{aligned}
 v_c &= v_{H^+} + v_{OH^-} + v_o \\
 &= k_{H^+} \cdot [S] \cdot [H_3O^+] + k_{OH^-} \cdot [S] \cdot [OH^-] + k_o \cdot [S] \\
 &= [S] \cdot (k_{H^+} \cdot [H_3O^+] + k_{OH^-} \cdot [OH^-] + k_o) = k \cdot [S] \\
 \text{với } k &= \underbrace{k_{H^+} \cdot [H_3O^+]}_{(1)} + \underbrace{k_{OH^-} \cdot [OH^-]}_{(2)} + \underbrace{k_o}_{(3)} : \text{ còn gọi là hằng số vận tốc chung}
 \end{aligned}$$

Gọi các thành phần trên là (1), (2) và (3)

Phân tích tính gần đúng:

- Trường hợp xúc tác là axit mạnh: thành phần (1) \gg (2), (3) \Rightarrow có thể bỏ qua (2), (3)

Khi đó: $k = k_{H^+} \cdot [H_3O^+]$

$$\Rightarrow \log k = \lg k_{H^+} + \lg[H_3O^+]$$

Nếu axit cho sẵn, biết được: $\lg k_{H^+} = \text{const} = A$

$$\Rightarrow \boxed{\log k = A - \text{pH}_{\text{mt}}}$$

- Trường hợp xúc tác là bazơ mạnh: thành phần (2) \gg (1), (3) \Rightarrow có thể bỏ qua (1), (3)

Khi đó: $k = k_{OH^-} \cdot [OH^-]$ (*)

Biết rằng phản ứng phân ly: $2 H_2O \leftrightarrow [H_3O^+] + [OH^-]$ xảy ra với vận tốc nhanh nên có hằng số cân bằng K_D .

$$K_D = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Vì $[H_2O] = 1 \Rightarrow$

$$K_D = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_D}{[H_3O^+]}$$

Thay vào (*):

$$k = k_{OH^-} \cdot \frac{K_D}{[H_3O^+]}$$

$$\Rightarrow \log k = \lg k_{OH^-} + \lg K_D - \lg[H_3O^+]$$

Đặt $B = \lg k_{OH^-} + \lg K_D = \text{const} \Rightarrow \boxed{\log k = B + \text{pH}_{\text{mt}}}$

Tóm lại: sự phụ thuộc hằng số tốc độ bởi độ pH của môi trường được thể hiện trên sơ đồ hình 1.

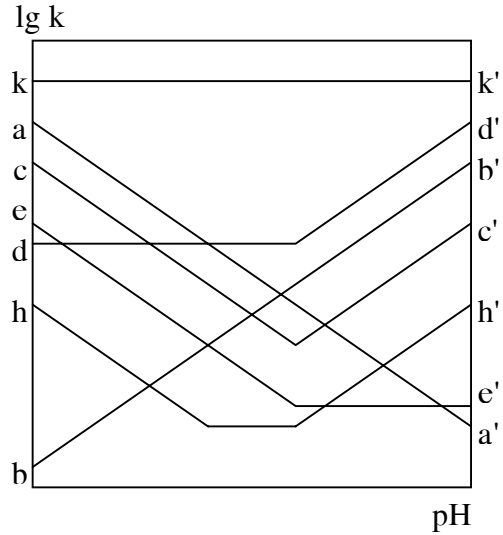
- ❖ **Đối với loại phản ứng xúc tác axit - bazơ không có ion proton và hydroxyl thì phương trình hằng số vận tốc chung được thay bằng phương trình chung hơn:**

$$k = k_0 + \sum k_i [A_iH] + \sum k_j [B_j]$$

tức là có mặt nồng độ của tất cả các chất tham gia phản ứng.

Hình 1: Sự phụ thuộc lg k bởi pH

- a_a' : xúc tác là axit
- b_b' : xúc tác là bazơ
- c_c' : giai đoạn 1: xúc tác là axit
giai đoạn 2: xúc tác là bazơ
- d_d' : giai đoạn 1: không xúc tác
giai đoạn 2: xúc tác là bazơ
- e_e' : giai đoạn 1: xúc tác là axit
giai đoạn 2: không xúc tác
- h_h' : giai đoạn 1: xúc tác là axit
giai đoạn 2: không xúc tác
giai đoạn 3: xúc tác là bazơ
- k_k' : không xúc tác



IV. Động học của phản ứng xúc tác axit - bazơ

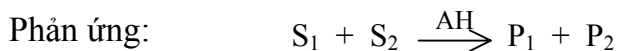
Nhiệm vụ của động học:

- Giả thiết một cơ chế phản ứng
- Từ đó tìm ra phương trình động học

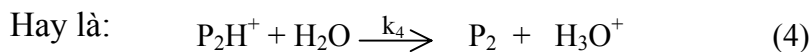
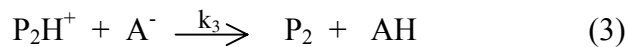
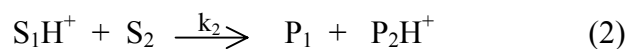
Nếu phương trình động học phù hợp với thực tế thì cơ chế đã giả thiết là cơ chế đúng và từ cơ chế này tìm ra xúc tác mới.

Nếu phương trình động học không phù hợp thì phải giả thiết một cơ chế mới và tìm phương trình động học khác.

1/ Xúc tác là axit



Giả thiết cơ chế phản ứng chia làm các giai đoạn:



Cơ chế phản ứng là : (1), (2), (3)

hoặc là : (1), (2), (4), (5)

Giai đoạn (3) và (4), (5) là những giai đoạn hoàn nguyên xúc tác theo hai cơ chế khác nhau.

Vận tốc chung của phản ứng là vận tốc của giai đoạn chậm nhất.

Giả thiết các trường hợp sau:

- Trường hợp I: giai đoạn (1) chậm, giai đoạn (2), (3) nhanh

Khi đó: $v_c = v_1 = k_1 \cdot [S_1] \cdot [AH]$

$$v_c = f([AH])$$

Nhận xét: nếu tăng nồng độ xúc tác thì tăng vận tốc phản ứng

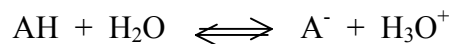
- Trường hợp II: giai đoạn (2) chậm, giai đoạn (1), (3) nhanh

Khi đó: $v_c = v_2 = k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_1H^+]$

Nhờ giai đoạn (1) nhanh nên ta có hằng số cân bằng của giai đoạn (1) như sau:

$$K_I = \frac{[S_1H^+][A^-]}{[S_1][AH]} \implies [S_1H^+] = K_I \frac{[S_1][AH]}{[A^-]}$$

Tim [A⁻]: từ điều kiện cân bằng giai đoạn proton hóa xúc tác với dung môi (H₂O) của axit. Ta có:



Hằng số cân bằng K_a:

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

$$\implies [S_1H^+] = \frac{K_I}{K_a} \cdot \frac{[S_1][AH]}{[AH]} = \frac{K_I}{K_a} \cdot [S_1][H_3O^+]$$

$$\implies v_c = k_2 \cdot \frac{K_I}{K_a} [S_1][S_2][H_3O^+]$$

Nhận xét: v_c tỷ lệ với lực axit, nếu muốn tăng vận tốc phản ứng thì phải dùng xúc tác có lực axit mạnh

- Trường hợp III: giai đoạn (3) chậm, giai đoạn (1), (2) nhanh

Khi đó: $v_c = v_3 = k_3 \cdot [P_2H^+].[A^-]$

Nhờ giai đoạn (2) nhanh nên ta có hằng số cân bằng của giai đoạn (2) như sau:

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

Thay $[S_1H^+]$ ở giả thiết II vào:

$$[S_1H^+] = K_I \frac{[S_1].[AH]}{[A^-]} \implies [P_2H^+] = K_{II} \frac{[S_2]}{[P_1]} \cdot K_I \cdot \frac{[S_1].[AH]}{[A^-]}$$

$$\implies v_c = k_3 \cdot K_I \cdot K_{II} \cdot \frac{[S_1].[S_2].[AH]}{[P_1]}$$

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

Nhận xét: v_c phụ thuộc nồng độ của xúc tác axit và nồng độ sản phẩm tạo thành, tuy nhiên sự có mặt của sản phẩm làm giảm vận tốc phản ứng.

- Trường hợp IV: giai đoạn (4) chậm, giai đoạn (1), (2) và (5) nhanh

Giai đoạn (5) không chậm vì là phản ứng trung hòa.

Khi đó: $v_c = v_4 = k_4 \cdot [P_2H^+]$

Thay $[P_2H^+]$ ở giả thiết III: $[P_2H^+] = K_{II} \cdot \frac{[S_1H^+].[S_2]}{[P_1]}$

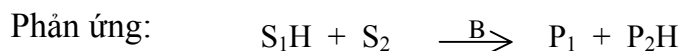
Thay $[S_1H^+]$ ở giả thiết II vào: $[S_1H^+] = \frac{K_I}{K_a} \cdot [S_1].[H_3O^+]$

$$\implies [P_2H^+] = \frac{K_I \cdot K_{II}}{K_a} \cdot \frac{[S_1].[S_2]}{[P_1]} \cdot [H_3O^+]$$

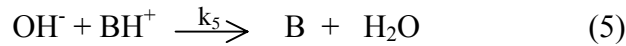
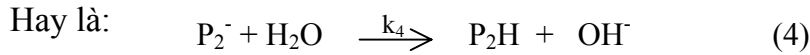
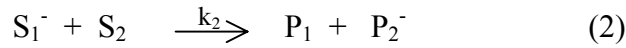
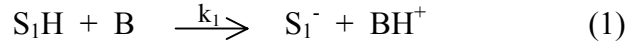
$$v_c = k_4 \cdot \frac{K_I \cdot K_{II}}{K_a} \cdot \frac{[S_1].[S_2]}{[P_1]} \cdot [H_3O^+] \implies v_c = f\left(\frac{[H_3O^+]}{[P_1]}\right)$$

Nhận xét: v_c phụ thuộc vào lực axit của xúc tác axit và nồng độ sản phẩm tạo thành, tuy nhiên sự có mặt của sản phẩm làm giảm vận tốc phản ứng.

2/ Xúc tác là bazơ:



Giả thiết cơ chế phản ứng chia làm các giai đoạn:



Cơ chế phản ứng là : (1), (2), (3)

hoặc là : (1), (2), (4), (5)

Giả thiết các trường hợp sau:

- Trường hợp I: giai đoạn (1) chậm, giai đoạn (2), (3) nhanh

Khi đó: $v_c = v_1 = k_1 \cdot [S_1H] \cdot [B]$

$$v_c = f([B])$$

Nhận xét: nếu tăng nồng độ xúc tác bazơ thì tăng vận tốc phản ứng

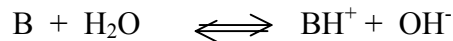
- Trường hợp II: giai đoạn (2) chậm, giai đoạn (1), (3) nhanh

Khi đó: $v_c = v_2 = k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_1^-]$

Nhờ giai đoạn (1) nhanh nên ta có hằng số cân bằng của giai đoạn (1) như sau:

$$K_I = \frac{[S_1^-][BH^+]}{[S_1H][B]} \implies [S_1^-] = K_I \cdot \frac{[S_1H][B]}{[BH^+]}$$

Tìm $[BH^+]$: từ điều kiện cân bằng giai đoạn proton hóa xúc tác với dung môi (H_2O) của bazơ. Ta có:



Hằng số cân bằng:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \implies [BH^+] = K_b \cdot \frac{[B]}{[OH^-]}$$

$$\implies [S_1^-] = \frac{K_I}{K_b} \cdot \frac{[S_1H][B]}{[B]} = \frac{K_I}{K_b} [S_1H^+][OH^-]$$

$$\implies v_c = k_2 \cdot \frac{K_I}{K_b} \cdot [S_1H][S_2][OH^-] \implies v_c = f([OH^-])$$

Nhận xét: v_c tỷ lệ với lực bazơ, nếu muốn tăng vận tốc phản ứng thì phải dùng xúc tác có lực bazơ mạnh

- Trường hợp III: giai đoạn (3) chậm, giai đoạn (1), (2) nhanh

Khi đó: $v_c = v_3 = k_3 \cdot [P_2^-] \cdot [BH^+]$

Nhờ giai đoạn (2) nhanh nên ta có hằng số cân bằng của giai đoạn (2) như sau:

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

Thay $[S_1^-]$ ở giả thiết II vào:

$$\begin{aligned} [S_1^-] &= K_I \cdot \frac{[S_1H][B]}{[BH^+]} \implies [P_2^-] = K_{II} \cdot \frac{[S_2]}{[P_1]} \cdot K_I \cdot \frac{[S_1H][B]}{[BH^+]} \\ \implies v_c &= k_3 \cdot K_I \cdot K_{II} \cdot \frac{[S_1H][S_2][B]}{[P_1]} \implies v_c = f\left(\frac{[B]}{[P_1]}\right) \end{aligned}$$

Nhận xét: v_c phụ thuộc nồng độ của xúc tác bazơ và nồng độ sản phẩm tạo thành, tuy nhiên sự có mặt của sản phẩm làm giảm vận tốc phản ứng.

- Trường hợp IV: giai đoạn (4) chậm, giai đoạn (1), (2) và (5) nhanh

Giai đoạn (5) không chậm vì là phản ứng trung hòa.

Khi đó: $v_c = v_4 = k_4 \cdot [P_2^-]$

Thay $[P_2^-]$ ở giả thiết III: $[P_2^-] = K_{II} \cdot \frac{[S_1^-][S_2]}{[P_1]}$

Thay $[S_1^-]$ ở giả thiết II vào: $[S_1^-] = \frac{K_I}{K_b} \cdot [S_1H][OH^-]$

$$\implies [P_2^-] = \frac{K_I \cdot K_{II}}{K_b} \cdot \frac{[S_1H][S_2]}{[P_1]} \cdot [OH^-]$$

$$\implies v_c = k_4 \cdot \frac{K_I \cdot K_{II}}{K_b} \cdot \frac{[S_1H][S_2]}{[P_1]} \cdot [OH^-] \implies v_c = f\left(\frac{[OH^-]}{[P_1]}\right)$$

Nhận xét: v_c phụ thuộc vào lực bazơ của xúc tác bazơ và nồng độ sản phẩm tạo thành, tuy nhiên sự có mặt sản phẩm làm giảm vận tốc phản ứng.

V. Phản ứng xúc tác axit - bazơ trong môi trường không nước

Đây là trường hợp khá phổ biến trong loại phản ứng xúc tác axit - bazơ, nếu phản ứng có nước thì sản phẩm sẽ bị phân huỷ ngay. Ví dụ phản ứng sản xuất xúc tác BF_3 cho tổng hợp polyme hay sản xuất một số hợp chất kỵ nước khác.

a) Với dung môi sinh ra proton, hydroxyl, sự phân ly theo cơ cấu sau:

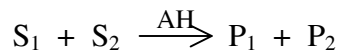


Trong môi trường kỵ nước: H_2B^+ gọi là lion

B^- gọi là liat

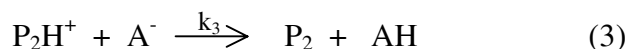
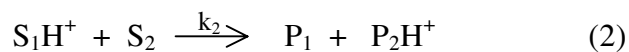
- Môi trường kỵ nước có thể là các dung môi như amin, BTX (Benzen – Toluen – Xylen), cloroform, rượu (bậc 1, 2, 3), axit acetic... Trong các dung môi đó thể hiện tính chất vừa theo những quy tắc chung của xúc tác axit - bazơ; vừa có những tính chất riêng biệt của các ion lion H_2B^+ , liat B^- .
- Đối với những phản ứng trong các dung môi này thì có thể áp dụng các phương trình động học đã tính ở trên, nhưng cần thiết phải thay:
 - Nồng độ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ và $[\text{OH}^-]$ bằng nồng độ lion và liat
 - Hoạt tính của nước bằng hoạt tính của dung môi
 - Phương trình proton hóa với nước thay bằng phương trình proton hóa với dung môi
- Một điều chú ý rằng lực axit trong các dung môi khác nhau như nước, rượu, amin, axit acetic... thì gần bằng nhau. Vì vậy để thể hiện lực axit có thể dùng các số liệu đo trong môi trường nước.

b) Với dung môi không sinh ra proton, hydroxyl thì phức tạp hơn, phương trình động học phải tính toán khác:



Phản ứng:

Giả thiết cơ chế phản ứng:



Giả thiết các trường hợp sau:

- Trường hợp I: giai đoạn (1) chậm, giai đoạn (2), (3) nhanh

Khi đó: $v_c = v_1 = k_1 \cdot [S_1] \cdot [AH]$

$$v_c = f([AH])$$

Nhận xét: nếu tăng nồng độ xúc tác thì tăng vận tốc phản ứng

- Trường hợp II: giai đoạn (2) chậm, giai đoạn (1), (3) nhanh

Khi đó: $v_c = v_2 = k_2 \cdot [S_2] \cdot [S_1H^+]$

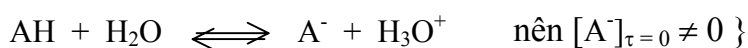
Nhờ giai đoạn (1) nhanh nên ta có hằng số cân bằng của giai đoạn (1) như sau:

$$K_I = \frac{[S_1H^+][A^-]}{[S_1][AH]}$$

Tìm $[A^-]$:

* Đầu tiên ở thời điểm $\tau = 0$: phản ứng chưa xảy ra $[A^-] = 0$

{Ngược lại trong môi trường nước, cho dù phản ứng chưa xảy ra, axit luôn tác dụng với môi trường theo phản ứng:



* Ở thời điểm $\tau = 1, 2, 3 \dots$: $[A^-] = [S_1H^+]$

$$\implies [S_1H^+] = \sqrt{K_I \cdot [S_1] \cdot [AH]}$$

$$\implies v_c = k_2 \cdot K_I^{0,5} \cdot [S_1]^{0,5} \cdot [S_2] \cdot [AH]^{0,5} \implies v_c = f([AH])$$

Nhận xét: v_c phụ thuộc nồng độ của xúc tác axit nhưng theo lũy thừa 0,5 nên nồng độ của xúc tác không ảnh hưởng nhiều đến v_c như trong môi trường nước.

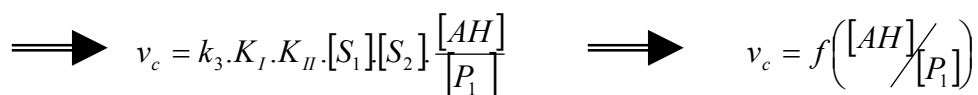
- Trường hợp III: giai đoạn (3) chậm, giai đoạn (1), (2) nhanh

Khi đó: $v_c = v_3 = k_3 \cdot [P_2H^+] \cdot [A^-]$

Nhờ giai đoạn (2) nhanh nên ta có hằng số cân bằng của giai đoạn (2) như sau:

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

Thay $[S_1H^+]$ ở giả thiết II vào: $[S_1H^+] = [A^-] = \sqrt{K_I \cdot [S_1] \cdot [AH]}$



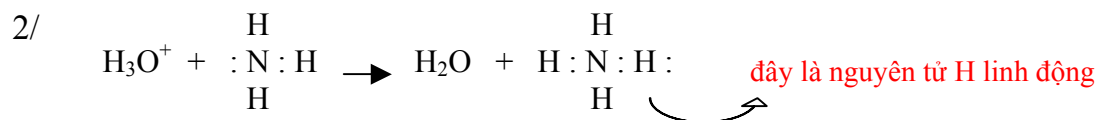
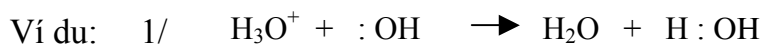
Nhận xét: v_c phụ thuộc nồng độ của xúc tác axit và nồng độ sản phẩm tạo thành, tuy nhiên sự có mặt của sản phẩm làm giảm vận tốc phản ứng.

VI. Phản ứng xúc tác axit - bazơ với axit Lewis

1/ Quan điểm của Lewis:

Theo Lewis, axit - bazơ có những tính chất sau:

1. Axit Lewis cũng bị trung hòa nhưng có chọn lọc tức khi là một cặp axit - bazơ nhất định.

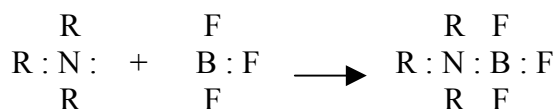


- phản ứng (1): trung hòa proton bằng cặp điện tử không tách của Oxy

- phản ứng (2): trung hòa proton bằng cặp điện tử không tách của Nitơ

Tuy nhiên cặp điện tử không tách ngoài khả năng tác dụng với proton còn có thể tác dụng với các phân tử khác.

Ví dụ: cặp điện tử không tách của amin có thể tác dụng với phân tử không chứa Hydro như phân tử BF_3 .

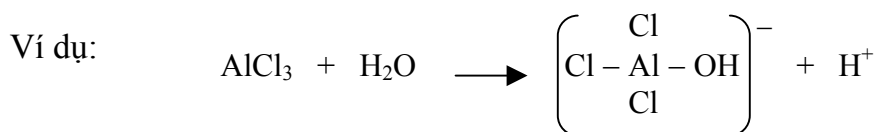


Như vậy các chất có cặp điện tử tự do không tách có khả năng tác dụng với một axit, ta có thể xem chất đó là một bazơ.

2. Axit Lewis có thể tách ra thành axit và bazơ yếu
3. Axit Lewis có thể làm xúc tác cho những phản ứng mà trước đây dùng axit Bronsted và hoạt tính của axit Lewis tương đương hoạt tính của axit Bronsted; ngược lại độ chọn lọc của axit Lewis lớn hơn độ chọn lọc của axit Bronsted.

Các loại xúc tác Lewis hay gặp: $AlCl_3$, BF_3 , $AlBr_3$, BCl_3 , $SnCl_4$, $ZnCl_2$, Al_2O_3 ...

4. Lực axit Lewis cũng có thể nhận biết bằng chất chỉ thị màu theo mức độ ion hóa bằng bazơ (kèm theo nhiệt độ khoảng 100°C).
5. Quá trình trung hòa bằng axit Bronsted thì không đòi hỏi năng lượng mà còn toả ra một năng lượng mà không phụ thuộc môi trường. Trái lại, quá trình trung hòa axit Lewis cần một năng lượng nhỏ phụ thuộc vào môi trường tức là phụ thuộc chất cặp đôi với nó.
6. 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 hợp chất axit khác.

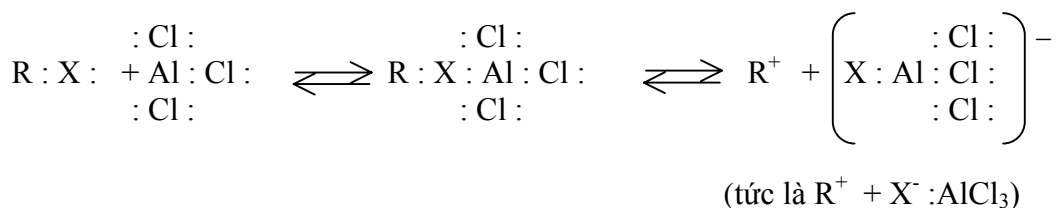
2/ Một số cơ chế của phản ứng với xúc tác axit Lewis:

Tiêu biểu là các phản ứng Friedel - Crafts: tức là các phản ứng alkyl hóa hay axyl hóa vòng thơm (**kết hợp gốc - CO - tạo thành RCO**) có mặt xúc tác AlCl_3 .

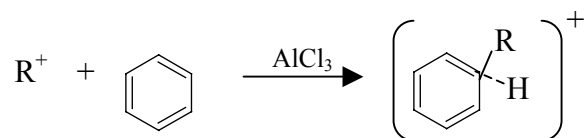
Xét phản ứng alkyl hóa:

- Alkyl hóa vòng thơm bằng hợp chất có chứa halogen RX (X: halogen)

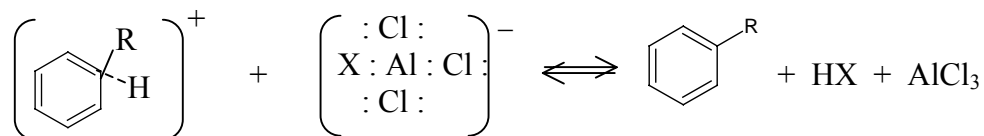
Cơ chế như sau:



Ion cacboni R^+ tạo thành sẽ kết hợp với vòng thơm:



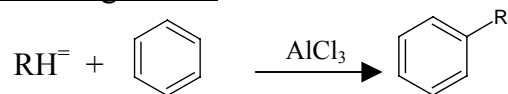
Giai đoạn cuối cùng xúc tác được hoàn nguyên:



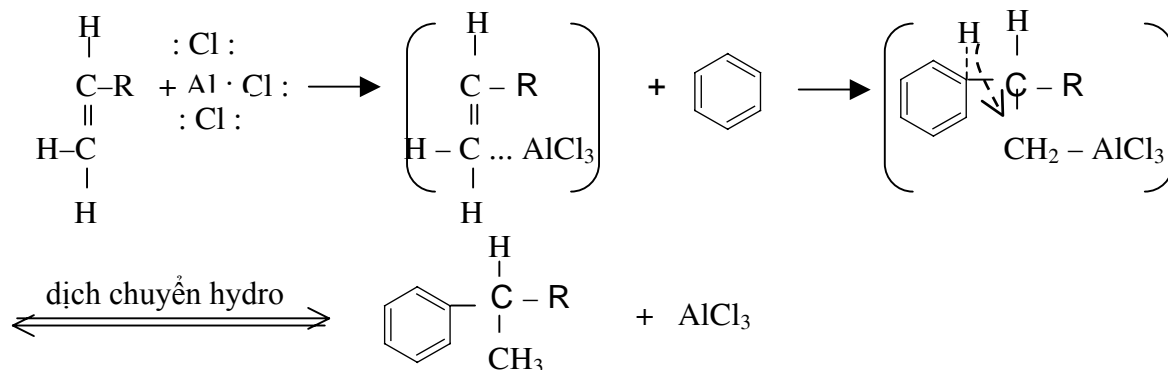
Hợp chất trung gian hoạt động trong trường hợp này là ion cacboni R^+

Hiện nay phương pháp alkyl hóa này không dùng vì điều chế tác nhân RX phức tạp, đắt mà dùng phương pháp alkyl hóa vòng thơm bằng olefin.

- Alkyl hóa vòng thơm bằng olefin:



Cơ chế như sau:



Ngoài AlCl₃ làm xúc tác cho các phản ứng đó, chúng ta còn thấy các xúc tác khác là các hợp chất halogen của Br, Fe, Zn, Ti, Sn...

CHƯƠNG II: PHẢN ỨNG XÚC TÁC DI THỂ

I. Khái niệm

1/ Thế nào là phản ứng xúc tác dị thể:

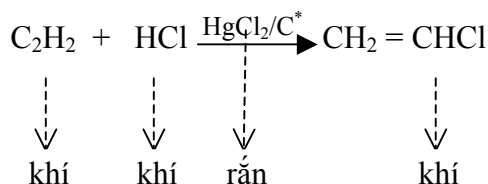
Phản ứng xúc tác dị thể là phản ứng mà trong đó chất xúc tác và chất phản ứng là hai pha khác nhau, và phản ứng xảy ra trên bề mặt phân chia giữa 2 pha.

Có thể chia thành các phản ứng xúc tác dị thể sau:

Chất phản ứng	Chất xúc tác
lỏng - lỏng	rắn
lỏng - khí	rắn
khí - khí	rắn *
khí - khí	lỏng
lỏng - lỏng	khí

Hiện nay trong kỹ thuật cũng như trong phòng thí nghiệm ta thường gặp chất phản ứng là khí và chất xúc tác là rắn {phản ứng (*)}.

Ví dụ: phản ứng tổng hợp Vinyl clorua (VCM)



2/ Tại sao chuyển từ đồng thể sang dị thể: có 3 lý do chính

- Quá trình đồng thể tiến hành không liên tục nên năng suất thiết bị kém
Quá trình dị thể tiến hành phản ứng liên tục, năng suất thiết bị cao hơn hẳn, dễ dàng tự động hóa.
- Quá trình dị thể thu hồi xúc tác dễ hơn nhiều so với quá trình đồng thể
- Năng lượng hoạt hóa cho quá trình dị thể bé hơn năng lượng hoạt hóa cho quá trình đồng thể, do đó vận tốc phản ứng dị thể nhanh hơn.

Năng lượng hoạt hóa được tính theo phương trình Arrhenius sau:

$$\begin{aligned} \text{Đồng thể: } k_1 &= A \cdot e^{-E_1/RT} \\ \text{Dị thể: } k_2 &= A \cdot e^{-E_2/RT} \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_1-E_2}{RT}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

Bảng dưới đây so sánh năng lượng hoạt hóa của phản ứng dị thể ($E_{\text{dị thể}}$) với năng lượng hoạt hóa cũng của phản ứng đó tiến hành trong môi trường đồng thể ($E_{\text{đồng thể}}$):

Phản ứng	$E_{\text{đồng thể}}$ (kcal/mol)	Xúc tác	$E_{\text{dị thể}}$ (kcal/mol)	$\Delta E = E_{\text{DT}} - E_{\text{DT}}$	$e^{\Delta E/RT}$ (T=600K)
$2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	44	Pt	14	30	$8,8 \cdot 10^{10}$
	44	Au	25	19	$8,4 \cdot 10^6$
$2 \text{ N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	58,5	Au	29	29,5	$5,9 \cdot 10^9$
	58,5	Pt	32,5	26	$2,1 \cdot 10^9$
$2 \text{ NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{N}_2$	78	W	39	39	$1,6 \cdot 10^{14}$
	78	Mo	42	36	$1,3 \cdot 10^{13}$
	78	Os	47	31	$1,9 \cdot 10^{11}$
$2 \text{ SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ SO}_3$	60	Pt	15	45	$2,6 \cdot 10^{16}$
	60	Pd	32	28	$1,6 \cdot 10^{10}$

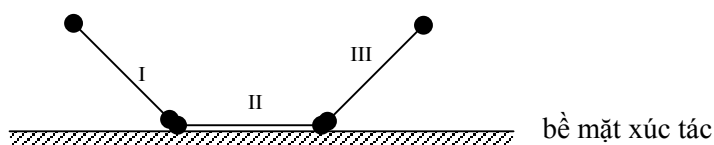
Nhận xét: Qua bảng nhận thấy rằng mặc dù các chất xúc tác khác nhau thể hiện những tính chất đặc trưng và năng lượng hoạt hóa của một phản ứng là khác nhau trên những chất xúc tác khác nhau, nhưng trong mọi trường hợp năng lượng hoạt hóa giảm đi rất mạnh trong quá trình dị thể so với quá trình đồng thể.

3/ Cách phân chia các giai đoạn phản ứng xúc tác dị thể:

Bởi vì quá trình xúc tác dị thể là quá trình tiến hành ở các pha khác nhau nên phức tạp, phải xét đến nhiều vận tốc khác nhau (vận tốc phản ứng chính, vận tốc khuếch tán trong và ngoài...). Để xét quá trình được đơn giản ta phân chia ra các giai đoạn khác nhau trong phản ứng xúc tác dị thể.

a) Phân chia theo giai đoạn

Cách 1: Chia làm 3 giai đoạn



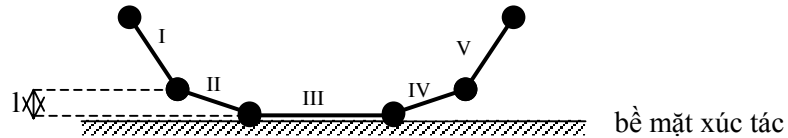
Giai đoạn I : chất phản ứng khuếch tán đến bề mặt xúc tác

Giai đoạn II : hấp phụ lý học và hóa học

Giai đoạn III : khuếch tán thành phẩm ra môi trường

(cách phân chia này không rõ ràng lắm)

Cách 2: Chia làm 5 giai đoạn



I: khoảng hấp phụ vật lý, có thể tính bằng đường kính phân tử của chất phản ứng nhân với hệ số n

Giai đoạn I : chất phản ứng khuếch tán đến bề mặt xúc tác

Giai đoạn II : hấp phụ lý học trên bề mặt xúc tác

Giai đoạn III : phản ứng xảy ra

Giai đoạn IV : nhả hấp phụ sản phẩm

Giai đoạn V : khuếch tán sản phẩm ra môi trường

Cách 3: Chia làm 7 giai đoạn (cách chia này có xét đến đến yếu tố mao quản của xúc tác)

Bề mặt xúc tác có các mao quản sẽ làm diện tích bề mặt tăng lên đáng kể.

Ví dụ: Than hoạt tính: $S_{ngoài} = 2 \text{ m}^2/\text{g}$

$S_{trong} = 1200 \text{ m}^2/\text{g}$

Zeolit: $S_{trong} = 800 \div 1200 \text{ m}^2/\text{g}$

I : khuếch tán cơ chất ngoài mao quản

II : khuếch tán cơ chất trong mao quản

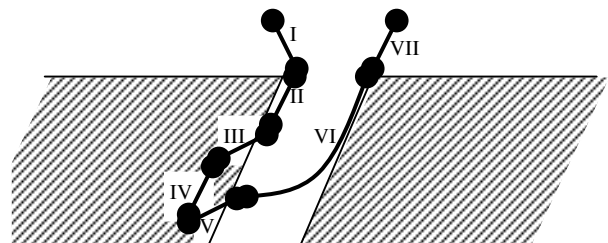
III : hấp phụ lên xúc tác

IV : quá trình phản ứng xảy ra

V : nhả hấp phụ sản phẩm

VI : khuếch tán sản phẩm trong mao quản

VII: khuếch tán sản phẩm ngoài mao quản



b) Phân chia theo lớp: chia thành 5 lớp

lớp khuếch tán

lớp quá độ

lớp nguyên tử hoạt động chất phản ứng

lớp nguyên tử hoạt động chất xúc tác

lớp chất mang

Loại xúc tác trên chất mang được dùng với những xúc tác kim loại quý hiếm Au, Pt, Ag...
Chất mang có thể là than hoạt tính, Al_2O_3 , zeolit...

c) Phân chia theo vùng: chia thành 3 vùng

- vùng khuếch tán

- vùng động học

- vùng quá độ

** cách phân chia này nhằm để xác định phương trình động học*

II. Động học chung của phản ứng xúc tác dị thể

Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào tốc độ chậm nhất của một trong những quá trình trên. Bởi vì thông thường cân bằng hấp phụ thiết lập rất nhanh, nghĩa là tốc độ hấp phụ nhanh hơn vận tốc động học và vận tốc khuếch tán nên thường chỉ chú ý phân biệt hai miền động học và khuếch tán.

1/ Tốc độ vùng động học:

Phản ứng xảy ra ở vùng động học khi mà vận tốc động học của phản ứng nhỏ hơn rất nhiều so với vận tốc khuếch tán:

$$V_{\text{động học}} \ll V_{\text{khuếch tán}}$$

Khi đó vận tốc chung của phản ứng : $V_c \approx V_{\text{động học}}$

(tức là không phụ thuộc vận tốc khuếch tán)

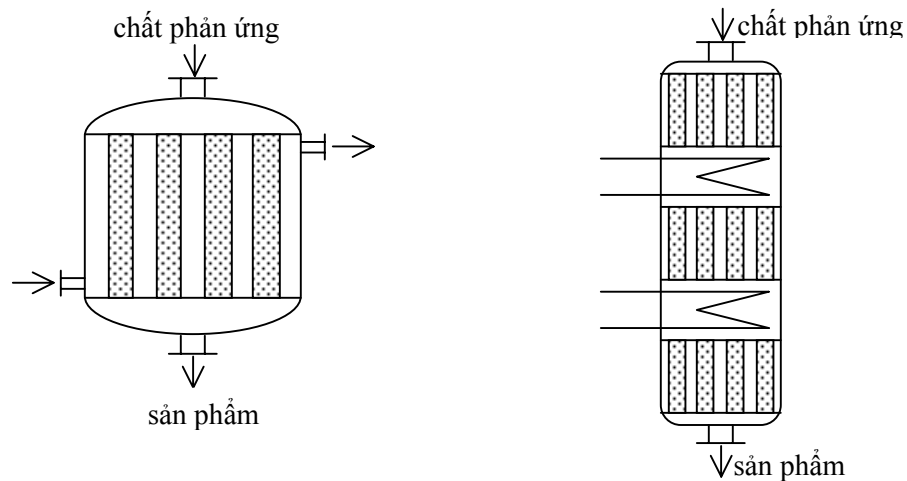
Để làm tăng vận tốc phản ứng thì phải làm tăng vận tốc động học đến khi nào:

$$V_{\text{động học}} \approx V_{\text{khuếch tán}}$$

Các phương pháp làm tăng vận tốc động học:

- Tăng thời gian tiếp xúc giữa chất phản ứng và xúc tác, tạo điều kiện cho phản ứng xảy ra đầy đủ: bằng cách tăng chiều cao lớp xúc tác hoặc giảm vận tốc dòng. (thông thường không dùng biện pháp giảm vận tốc dòng vì sẽ làm giảm năng suất thiết bị)
- Tăng hoạt tính của xúc tác: bằng cách dùng xúc tác mới hoặc dùng thêm chất kích động
- Tăng độ phân tán và độ xốp của xúc tác
- Chọn nhiệt độ thích hợp cho phản ứng

Để tăng chiều cao lớp xúc tác trong thực tế thường dùng các thiết bị phản ứng sau:



2/ Tốc độ vùng khuếch tán:

Phản ứng xảy ra ở vùng khuếch tán khi mà vận tốc khuếch tán của phản ứng nhỏ hơn rất nhiều so với vận tốc động học:

$$V_{\text{khuếch tán}} \ll V_{\text{động học}}$$

Khi đó vận tốc chung của phản ứng: $V_c \approx V_{\text{khuếch tán}}$

(tức là không phụ thuộc vận tốc động học)

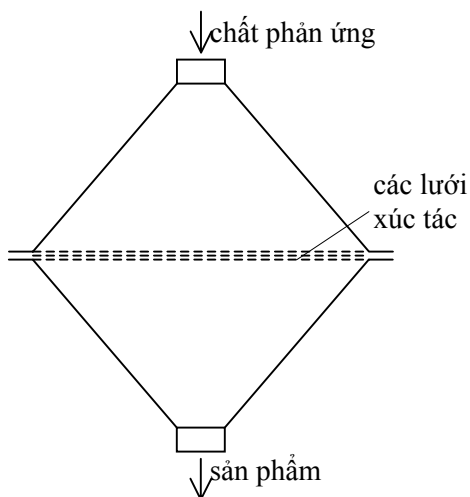
Để làm tăng vận tốc phản ứng thì phải làm tăng vận tốc khuếch tán đến khi nào:

$$V_{\text{khuếch tán}} \approx V_{\text{động học}}$$

Các phương pháp làm tăng vận tốc khuếch tán:

- Giảm thời gian tiếp xúc giữa chất phản ứng và xúc tác bằng cách giảm chiều cao lớp xúc tác hoặc tăng vận tốc dòng.
- Tăng mức độ khuấy trộn hoặc tăng số lần tuần hoàn
- Tăng nhiệt độ quá trình

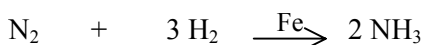
Để tăng tốc độ khuấy trộn trong thực tế thường dùng các thiết bị phản ứng sau:



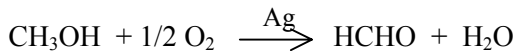
Mục đích sử dụng thiết bị: tăng vận tốc khuếch tán bằng cách giảm thời gian tiếp xúc.

Ứng dụng:

* sản xuất NH_3



* oxy hóa metanol tổng hợp formaldehyd



3/ Vận tốc vùng quá độ

Phản ứng xảy ra ở vùng quá độ khi mà vận tốc phản ứng không phụ thuộc vận tốc khuếch tán hay vận tốc động học.

Khi đó vận tốc chung của phản ứng : $V_c \approx V_{\text{khuếch tán}} \approx V_{\text{động học}}$

4/ Biểu diễn đồ thi Arrhenius

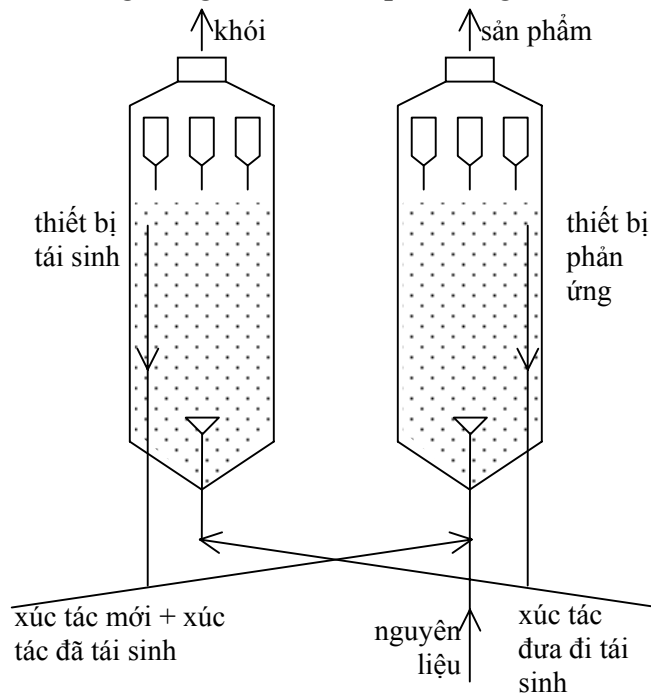
Trong phản ứng xúc tác dị thể nhiệt độ ảnh hưởng khá nhiều đến vùng phản ứng. Vận tốc khuếch tán và vận tốc động học bị ảnh hưởng khác nhau.

- **Vận tốc khuếch tán tăng chậm khi tăng nhiệt độ**
- **Vận tốc động học tăng nhanh khi tăng nhiệt độ**

Thực nghiệm chứng tỏ rằng:

Khi tăng nhiệt độ lên 10°C : \rightarrow vận tốc động học tăng lên $2 \div 3$ lần

\rightarrow vận tốc khuếch tán tăng lên $1 \div 1,5$ lần



Mục đích sử dụng thiết bị: tăng vận tốc khuếch tán bằng cách tăng mức độ khuấy trộn

Ứng dụng: thiết bị xúc tác tầng sôi dùng trong quá trình cracking xúc tác sản xuất xăng có trị số octan cao

Giải thích: Đó là vì năng lượng hoạt hóa cho quá trình động học lớn hơn cho quá trình khuếch tán, cho nên ảnh hưởng của nhiệt độ đến vận tốc quá trình động học mạnh hơn.

Kết luận:

- ở vùng nhiệt độ cao giai đoạn chậm nhất là giai đoạn khuếch tán và như vậy phản ứng xảy ra trong vùng khuếch tán.
- ở vùng nhiệt độ thấp giai đoạn chậm nhất là giai đoạn động học và như vậy phản ứng xảy ra trong vùng động học.

Biểu diễn vận tốc phản ứng biến đổi qua các vùng theo sự thay đổi nhiệt độ qua phương trình hằng số vận tốc của Arrhenius như sau:

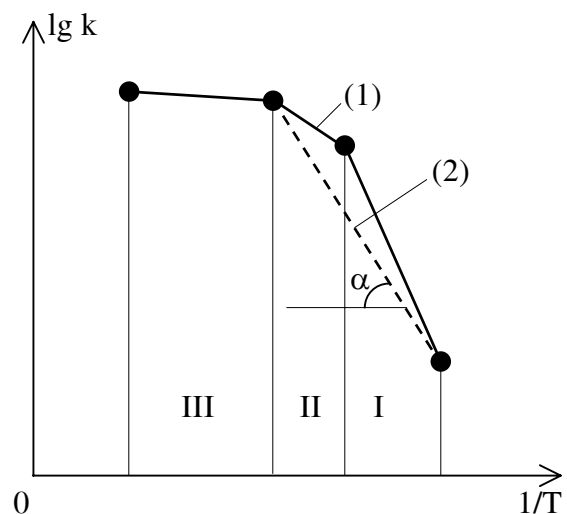
$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

I: vùng động học

II: vùng quá độ

III: vùng khuếch tán

- Đường (1): đối với xúc tác có độ xốp cao, vận tốc phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ, nhất là vận tốc động học và $E = 2,3Rtg\alpha$
- Đường (2): đối với xúc tác có độ xốp bé, ít mao quản như xúc tác kim loại, có giai đoạn quá độ rất nhỏ nên đường biểu diễn chỉ còn lại 2 đường.



5/ Động học của các vùng

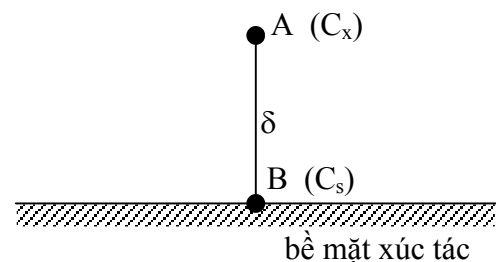
5.1/ Phương trình vận tốc khuếch tán

Định luật Fick: Một lượng chất rất nhỏ dq khuếch tán qua bề mặt σ trong thời gian dt và với một chênh lệch nồng độ $gradC$ thì:

$$dq = - D \cdot \sigma \cdot GradC \cdot dt$$

trong đó: D: hệ số khuếch tán

$$gradC = \frac{dx}{dl} = \frac{C_x - C_s}{\delta}$$



$$\Rightarrow dq = D \cdot \sigma \cdot \frac{C_s - C_x}{\delta} \cdot dt$$

Với: C_x : nồng độ chất phản ứng trong môi trường

C_s : nồng độ chất phản ứng trên bề mặt xúc tác

δ : khoảng cách giữa C_x và C_s

Gọi V : thể tích của hệ

$$\Rightarrow dC = \frac{dq}{V} = \frac{D \cdot \sigma}{V} \cdot \frac{C_s - C_x}{\delta} \cdot dt$$

Phương trình vận tốc khuếch tán:

$$v_{kt} = -\frac{dC}{dt} = -\frac{D \cdot \sigma}{V} \cdot \frac{C_s - C_x}{\delta}$$

Đặt: $\frac{D \cdot \sigma}{V \cdot \delta} = \beta$: hằng số vận tốc khuếch tán

Suy ra: $v_{kt} = \beta \cdot (C_x - C_s)$

5.2/ Phương trình vận tốc động học

Phương trình vận tốc động học:

$$v_{dh} = k \cdot C_s^n$$

Trong đó: k : hằng số vận tốc động học

C_s : nồng độ chất phản ứng trên bề mặt xúc tác

n : bậc phản ứng

Để đơn giản thường lấy $n = 1$, khi đó:

$$v_{dh} = k \cdot C_s$$

5.3/ Động học miền quá độ

Ở miền quá độ, ta có: $v_{kt} \approx v_{dh}$

$$\Rightarrow \beta(C_x - C_s) = kC_s$$

$$\Rightarrow C_s(k + \beta) = \beta C_x$$

$$\Rightarrow C_s = \frac{\beta}{k + \beta} \cdot C_x$$

Vì vận tốc chung của phản ứng : $v_c \approx v_{kt} \approx v_{dh}$

$$\Rightarrow v_c = v_{dh} = kC_s$$

$$\Rightarrow v_c = \frac{k \cdot \beta}{k + \beta} \cdot C_x$$

$$\Rightarrow v_c = k_c C_x$$

trong đó k_c : hằng số vận tốc chung

Xét 2 trường hợp sau:

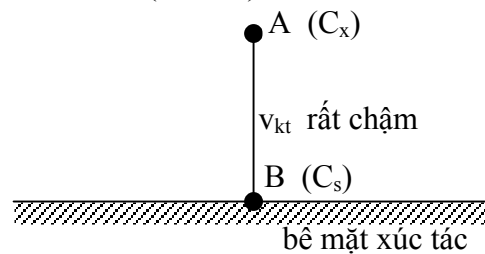
- Nếu $k \gg \beta$: phản ứng nằm trong vùng khuếch tán

Khi đó
$$C_s = \frac{\beta}{k + \beta} \cdot C_x \approx \frac{\beta}{k} \cdot C_x$$

$$\Rightarrow kC_s = \beta C_x$$

Vì $k \gg \beta \Rightarrow C_s \ll C_x \Rightarrow \Delta C = C_x - C_s \gg$ (rất lớn)

Chứng tỏ nồng độ chất phản ứng trên bề mặt xúc tác rất bé, chủ yếu nằm ở vùng khuếch tán và vận tốc chung phụ thuộc vào vận tốc khuếch tán.



Vì vậy:
$$k_c = \frac{k \cdot \beta}{k + \beta} \approx \frac{k \cdot \beta}{k} = \beta$$

\Rightarrow hằng số vận tốc chung = hằng số khuếch tán

- Nếu $k \ll \beta$: phản ứng nằm trong vùng động học

Khi đó:
$$C_s = \frac{\beta}{k + \beta} \cdot C_x \approx \frac{\beta}{\beta} \cdot C_x = C_x$$

$$\Rightarrow \Delta C = C_x - C_s \approx 0$$

và
$$k_c = \frac{k \cdot \beta}{k + \beta} \approx \frac{k \cdot \beta}{\beta} = k$$

\Rightarrow hằng số vận tốc chung = hằng số vận tốc động học

III. Chất kích động xúc tác (hay còn gọi là chất trợ xúc tác)

1/ Khái niệm:

Chất kích động là chất mà bản thân nó không có tác dụng xúc tác, không làm tăng tốc độ phản ứng, nhưng nhờ có nó mà chất xúc tác có thể phát huy tối đa khả năng xúc tác của mình.

2/ Tác dụng của chất kích động:

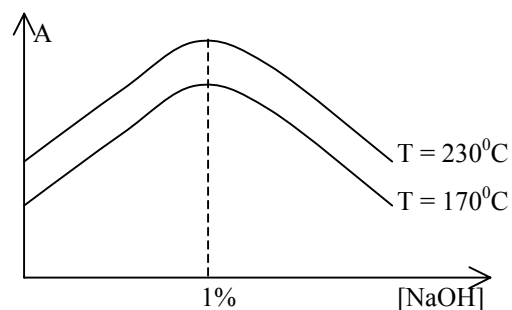
- 1) Bản thân chất kích động không tác dụng với xúc tác hoặc tác dụng rất ít
- 2) Khi cho vào một lượng rất nhỏ chất kích động có thể làm tăng hoạt tính xúc tác lên hàng trăm lần thậm chí hàng ngàn lần.

Ví dụ 1: Khi thêm 0,5% CeO_2 vào xúc tác Ni cho quá trình hydro hóa thì vận tốc tăng 10 lần. Cứ 1130 nguyên tử Ni chỉ cần 1 phân tử CeO_2 .

- 3) Lượng chất kích động tối ưu cho mỗi xúc tác khác nhau thì khác nhau

Ví dụ 2: Xét phản ứng oxy hóa C_8H_{18} thành CO_2 và H_2O ; xúc tác là V_2O_5 ; chất kích động là $NaOH$.

Trên hình là sự thay đổi hoạt tính xúc tác khi cho thêm $NaOH$ vào V_2O_5 ở 2 mức nhiệt độ $230^\circ C$ và $170^\circ C$. Nhận thấy rằng khi thêm $NaOH$ thì hoạt tính xúc tác tăng lên rất nhanh và lượng tối ưu của $NaOH$ là 1% không thay đổi theo nhiệt độ



Ví dụ 3 Xét phản ứng hydro hóa aldehyd trên xúc tác là Ni: khi cho thêm 0,01% $FeCl_3$ thì hoạt tính của Ni tăng lên nhiều lần và lớn hơn lượng này thì hoạt tính của Ni giảm.

- 4) Chất kích động làm giảm điều kiện khắc nghiệt của phản ứng

Ví dụ 4: phản ứng sản xuất khí tổng hợp ($CO + H_2$)

Với xúc tác là Fe_3O_4 : áp suất làm việc ở $150 \div 200$ at

Với xúc tác là $Fe_3O_4 + Cr_2O_3$: áp suất làm việc ở 35 at

- 5) Chất kích động làm tăng độ bền của xúc tác

- Tăng độ bền cơ học: với những xúc tác làm việc trong môi trường tầng sôi hoặc trong môi trường mà chất phản ứng và chất xúc tác đi ngược chiều nhau thì cần phải có độ bền cơ học cao nếu không sẽ bị hóa bụi hoặc bị cuốn theo dòng khí
- Tăng độ bền nhiệt: khi xúc tác làm việc trong môi trường nhiệt độ cao hoặc khi phản ứng tỏa nhiệt lớn sẽ xảy ra hiện tượng gradient nhiệt độ dễ làm xúc tác bị hỏng. Nếu

xúc tác không bền nhiệt có khi làm thay đổi cả bản chất xúc tác, xúc tác dễ bị nóng cục bộ dẫn đến bị vón cục (tức các phân tử nhỏ kết hợp với nhau thành những phân tử lớn), bề mặt xúc tác giảm dẫn đến hoạt tính xúc tác giảm. Việc thêm chất kích động sẽ ngăn cản quá trình thiêu kết, giúp kéo dài tuổi thọ của bề mặt tiếp xúc.

Ví dụ 5: ZnO là một xúc tác vô định hình có hoạt tính khá lớn nhưng ở 600°C thì ZnO trở thành kết tinh và hoạt tính xúc tác mất hẳn. Nếu thêm Cr₂O₃ thì xúc tác (ZnO + Cr₂O₃) vẫn ở dạng vô định hình

- Tăng độ bền hóa học, giảm ngộ độc xúc tác

3/ Phân loại chất kích động :

Theo quan điểm mới hiện nay, người ta phân loại chất kích động theo 3 chức năng sau:

- 1) Chất kích động hình học (Textural promoter): có vai trò cản trở sự tăng kích thước của các tiểu phân xúc tác trong quá trình sử dụng

Ví dụ: Al₂O₃ trong xúc tác Fe cho phản ứng tổng hợp NH₃

Al₂O₃ trong xúc tác cho quá trình reforming Pt/Al₂O₃

- 2) Chất kích động điện tử hoặc cấu trúc (Electronic or structural promoter): là chất có thể đi vào mạng cấu trúc của pha hoạt động xúc tác và làm thay đổi đặc trưng điện tử của nó.

Ví dụ: K₂O trong xúc tác Fe tổng hợp NH₃

- 3) Chất kích động chống ngộ độc (Poison – resistant promoter): là chất bảo vệ pha hoạt động xúc tác khỏi bị ngộ độc vì tạp chất hoặc vì sản phẩm phụ.

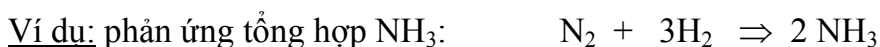
Ví dụ: Re làm giảm sự tạo cốc trên bề mặt xúc tác Pt/Al₂O₃

Như vậy, một xúc tác có thể gồm một pha hoạt động xúc tác và một hay vài chất kích động, chẳng hạn như xúc tác cho quá trình reforming xúc tác trong đó:

- Pt: chất hoạt động xúc tác
- Re: chất kích động chống ngộ độc
- Al₂O₃: chất kích động hình học

4/ Một số quan điểm giải thích hiện tượng chất kích động :

- 1) Chất kích động khi cho vào xúc tác sẽ kết hợp với trung tâm hoạt động cũ và cho một trung tâm hoạt động mới có hoạt tính cao hơn, tạo điều kiện thuận lợi hơn cho việc hình thành và phân huỷ HCTG. Do đó làm tăng vận tốc phản ứng. Lượng chất kích động nhỏ và tối ưu (nhỏ vì thế giới đã công nhận số trung tâm hoạt động nhỏ và chỉ bằng 10^{-23} , tức là có 1 trung tâm hoạt động thì sẽ có 10^{23} trung tâm không hoạt động)
- 2) Chất kích động cho vào sẽ làm tăng tốc độ của giai đoạn chậm nhất của quá trình, có thể làm tăng vận tốc hấp phụ chất này, làm giảm vận tốc hấp phụ chất kia, tạo điều kiện cho phản ứng chính xảy ra.

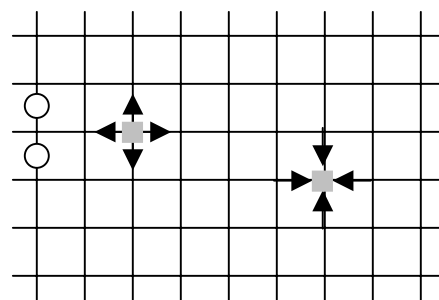


Xúc tác là Fe, nếu được cho thêm chất kích động K_2O thì hoạt tính tăng lên nhiều lần. Điều này được giải thích rằng khi có mặt K_2O thì vận tốc hấp phụ H_2 được tăng lên trong đó vận tốc của N_2 giảm xuống vừa phải để phản ứng xảy ra thuận lợi.

- 3) Chất kích động làm thay đổi cấu trúc xúc tác làm cho mạng lưới tinh thể trên bề mặt xúc tác linh động hẳn lên, hoạt động hơn.

Có 2 loại chất kích động: chất kích động điện tử và chất kích động lỗ khuyết

- Chất kích động điện tử là chất kích động thừa điện tử, có ít ái lực điện tử hơn so với xúc tác; khi đó điện tử tự do của chất kích động sẽ nhường cho xúc tác, làm khuấy động mạng lưới tinh thể của xúc tác, làm xúc tác linh động hẳn lên, hoạt động hơn.
- Chất kích động lỗ khuyết là chất kích động thiếu điện tử nên có ái lực điện tử lớn hơn so với xúc tác, sẽ lấy điện tử của xúc tác làm bề mặt xúc tác linh động hơn, xúc tác trở nên hoạt động hơn.



Ví dụ: mạng lưới tinh thể của Al_2O_3

○ : cầu oxy
 ■ : Al

- 4) Chất kích động cho vào làm thay đổi khoảng cách của nguyên tử xúc tác cho phù hợp với yếu tố tương đương hình học
- 5) Chất kích động là chất khí: Chất khí đưa vào tạo màng khí bao phủ trên bề mặt xúc tác và tạo trung tâm hoạt động trên bề mặt, khí trở thành phân cực làm cho xúc tác hoạt động hơn.

IV. Chất độc xúc tác

1/ Khái niệm:

Chất độc xúc tác là chất khi cho vào một lượng rất nhỏ thì hoạt tính xúc tác giảm mạnh đến độ không dùng được trong sản xuất.

Một số chất độc thường gặp:

- Các Halogen tự do: Cl_2 , I_2 , Br_2 ...
- Thuỷ ngân và muối Hg: HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$...
- HCN , CO ...
- Các hợp chất có nhiều hóa trị: do hóa trị dễ thay đổi nên xúc tác cho những phản ứng không mong muốn tức là làm ngộ độc xúc tác
 - Các hợp chất của S: H_2S (S^{-2}); H_2SO_4 (S^{+6}) ...
 - Các hợp chất của P: H_3P (P^{-3}); H_3PO_4 (P^{+5}) ...
 - Các hợp chất của N: NH_3 (N^{-3}); tiofen (N^{+2})
 - Các hợp chất của Fe: Fe^0 ; Fe^{+2} ; Fe^{+3} ...
- Hợp chất của Asen: có số điện tử tự do lớn, độc cho tất cả các xúc tác và kể cả người.
- Các kim loại nặng

2/ Các hiện tượng ngộ độc:

1) Ngộ độc do chính bản thân xúc tác mang vào

Có 2 loại xúc tác: xúc tác thiên nhiên và xúc tác tổng hợp

- Xúc tác thiên nhiên: nghiên cứu tổng hợp cao su nhân tạo Butadien_{1,3} từ rượu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ với xúc tác là đất sét aluminosilicat vô định hình



Nếu trong Aluminosilicat vô định hình có chứa Fe thì hiệu suất Butadien giảm đáng kể.

Điều đó chứng tỏ Fe là chất độc của xúc tác aluminosilicat vô định hình.

- Xúc tác tổng hợp: trong quá trình điều chế xúc tác, nếu để kết tủa nhanh quá thì sẽ kéo theo các chất lạ, làm ngộ độc xúc tác

2) Ngộ độc do chất phản ứng mang vào

Khi chất phản ứng chứa các tạp chất như các hợp chất sulfur, photphua, asenua...thì xúc tác sẽ hấp phụ các chất độc này trước làm cho chất phản ứng không thể tiếp xúc được với bề mặt xúc tác. Và sự hấp phụ này có thể là thuận nghịch hoặc không thuận nghịch.

Ví dụ: xúc tác Pt bị ngộ độc bởi CO và CS₂, nhưng khi thổi luồng khí phản ứng hoàn toàn sạch CO và CS₂ thì hoạt tính xúc tác được khôi phục vì xúc tác đã được hoàn nguyên. Nhưng khi xúc tác Pt bị ngộ độc bởi H₂S và H₃P thì hoạt tính của Pt không thể hoàn nguyên một cách dễ dàng như vậy. Muốn tái sinh nó cần có chất oxy hóa mạnh và nhiệt độ cao.

Ví dụ: Điều chế NH₃ từ N₂ và H₂ trên xúc tác Fe ở áp suất 300at, 450°C

Nếu trong hỗn hợp phản ứng có 0,5%O₂ hoặc CO thì hoạt tính của Fe sẽ giảm đi rất nhiều lần. Hoàn nguyên Fe bằng cách thổi hỗn hợp N₂ + H₂ sạch đi qua Fe thì O₂ sẽ phản ứng với H₂ tạo thành H₂O tách ra khỏi bề mặt của Fe và chất xúc tác lại bắt đầu làm việc như lúc chưa bị nhiễm độc

Nhưng nếu có các hợp chất Sulfur hấp phụ lên bề mặt Fe thì hoạt tính của Fe giảm và khi xử lý bằng hỗn hợp N₂ + H₂ thì xúc tác không trở lại trạng thái ban đầu.

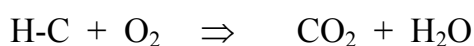
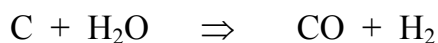
3) Ngộ độc do các chất sinh ra trong quá trình phản ứng

Chính là ngộ độc do sự hình thành túi Cacbon hoặc do sự hình thành cốc.

Hiện tượng hình thành túi cacbon thường xảy ra do các phản ứng cracking parafin tạo thành lượng cacbon rất lớn và sẽ kết hợp tạo ra túi cacbon bít lỗ mao quản xúc tác đồng thời làm cho các phần tử xúc tác bị phủ một lớp áo cacbon và khi phần lớn bề mặt xúc tác bị các hợp chất hữu cơ đó che kín thì hoạt tính chất xúc tác giảm.

Tương tự như vậy, cốc hình thành là do sự ngưng tụ của các hợp chất đa vòng và làm bít các lỗ mao quản của xúc tác.

Để phục hồi hoạt tính xúc tác thường dùng biện pháp thổi hơi nước hoặc không khí ở nhiệt độ cao để đốt cháy cốc, cacbon làm sạch bề mặt xúc tác .

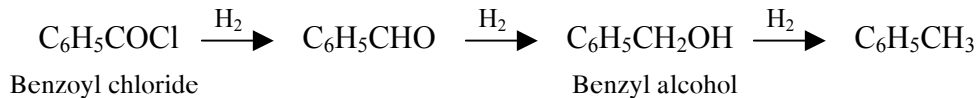


Biện pháp này dễ thực hiện nên thường bố trí thiết bị phản ứng và thiết bị tái sinh xúc tác gần nhau, làm việc liên tục.

4) Ngộ độc có lợi

Đôi khi người ta dùng hiện tượng ngộ độc xúc tác để tăng tính chọn lọc xúc tác. Hiện tượng này gọi là ngộ độc có lợi.

Ví dụ: phản ứng hydro hóa C_6H_5COCl trong dung dịch benzen trên xúc tác là Pt để tổng hợp benzaldehyd C_6H_5CHO . Quá trình xảy ra nhiều phản ứng nối tiếp tạo nhiều sản phẩm phụ.



Nếu cho vào một lượng nhỏ hợp chất lưu huỳnh trong dung dịch phản ứng thì quá trình sẽ dừng lại ở sản phẩm benzaldehyd. Đó là do hợp chất lưu huỳnh làm ngộ độc ruro và toluen.

Tóm lại trong kỹ thuật sản xuất vấn đề làm sao giảm được sự ngộ độc xúc tác rất cần được chú ý đặc biệt để làm tăng hiệu suất phản ứng, tăng thời gian làm việc của xúc tác

3/ Các yếu tố ảnh hưởng sự ngộ độc xúc tác :

Có hai yếu tố ảnh hưởng lớn đến sự ngộ độc xúc tác

- Nhiệt độ : nhiệt độ có ảnh hưởng rất lớn đến sự ngộ độc xúc tác

Ví dụ: phản ứng oxy hóa SO_2 thành SO_3

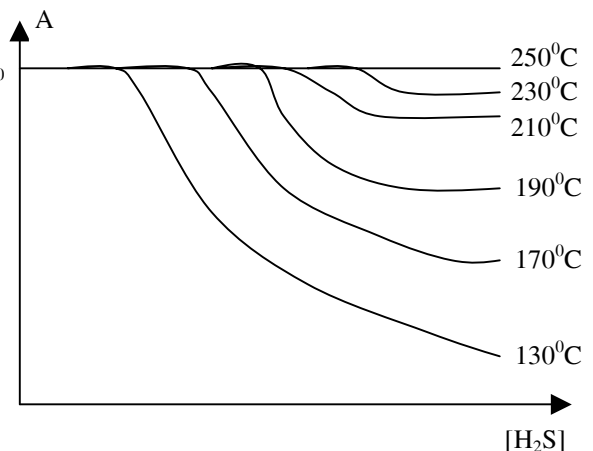
Với xúc tác : V_2O_5 và chất độc: H_2S

Tiến hành phản ứng ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau, nhận thấy rằng:

+ ở $130^\circ C$: hoạt tính giảm nhiều

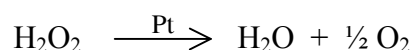
+ ở $250^\circ C$: hoạt tính xúc tác được khôi phục như ban đầu

Nguyên nhân là do ở nhiệt độ cao sự hấp phụ giữa V_2O_5 và H_2S không bền vững dẫn đến sự giải hấp nên không ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác.



- Chất kích động, chất mang: khi xuất hiện chất độc thì chất kích động, chất mang sẽ hấp phụ chất độc đầu tiên, giải phóng trung tâm hoạt động của xúc tác

4/ Trung tâm hoạt động của xúc tác :



- Khi nghiên cứu phản ứng :

Người ta nhận thấy rằng một lượng vô cùng bé chất độc H_2S đủ để làm cho hoạt tính của Pt giảm mạnh. Từ đây đặt vấn đề tại sao hàng triệu nguyên tử xúc tác như vậy mà chỉ một lượng nhỏ bé chất độc cũng có thể làm cho xúc tác mất hoạt tính. Điều đó chứng tỏ rằng ***không phải tất cả các nguyên tử chất xúc tác đều làm xúc tác cho phản ứng mà trong đó chỉ có một phần rất nhỏ số nguyên tử hoạt động xúc tác cho phản ứng . Số nguyên tử hoạt động đó ta gọi là tâm hoạt động.***

- Khi nghiên cứu sự hấp phụ chất khí trên bề mặt xúc tác rắn, người ta nhận thấy: mỗi một nguyên tử xúc tác trên bề mặt có thể hấp phụ một nguyên tử khí và nguyên tử xúc tác đó gọi là ***tâm hấp phụ*** ; khi đó sẽ tạo thành một lớp hấp phụ nguyên tử khí trên bề mặt xúc tác
- Như vậy, ***số tâm hấp phụ và tâm hoạt động không tương đương nhau.***
- Nếu thừa nhận rằng: ***tâm hấp phụ hoạt hóa là loại tâm có tác dụng tạo điều kiện cho phản ứng hóa học tiến hành thì số tâm hấp phụ hoạt hóa được gọi là số tâm hoạt động xúc tác.*** Và như vậy, ***số tâm hấp phụ hoạt hóa chiếm một phần rất bé so với tâm hấp phụ nói chung.***
- Với những phản ứng khác nhau, với những xúc tác khác nhau thì số trung tâm hoạt động xúc tác cũng khác nhau.

Thế giới người ta công nhận số trung tâm hoạt động xúc tác là 10^{23} .

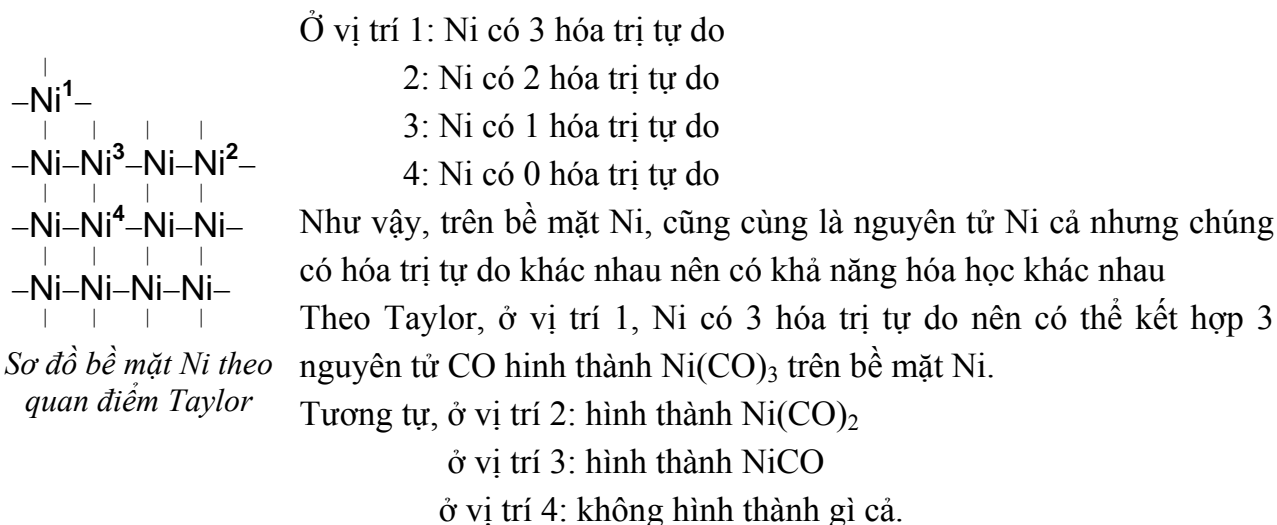
- Cho đến nay việc thừa nhận có tâm hoạt động xúc tác vẫn chưa hoàn toàn được công nhận. Tâm hoạt tính là gì? Nó có tác dụng gì với chất phản ứng ? thì đến nay các ý kiến đó vẫn chưa thống nhất nhưng có thể định nghĩa một cách tổng quát: ***“Trung tâm hoạt động là những trung tâm có hóa trị tự do lớn nên có thể hấp phụ chất phản ứng và tiến hành phản ứng.”***

Dưới đây là một vài thuyết giải thích trung tâm hoạt động.

1/ Thuyết Taylor:

Năm 1962, Taylor làm thí nghiệm: trong một cốc đựng các hạt Ni, cho dung dịch I_2 vào. Quan sát trên kính hiển vi thì thấy có một số điểm bị nhuộm màu nhưng sau đó loang dần và nhuộm màu không đều.

Để giải thích hiện tượng này, ông đã làm thí nghiệm khác: cho hấp phụ CO trên bề mặt Ni, thì thấy: **bề mặt Ni không phẳng mà lồi**. Giải thích:



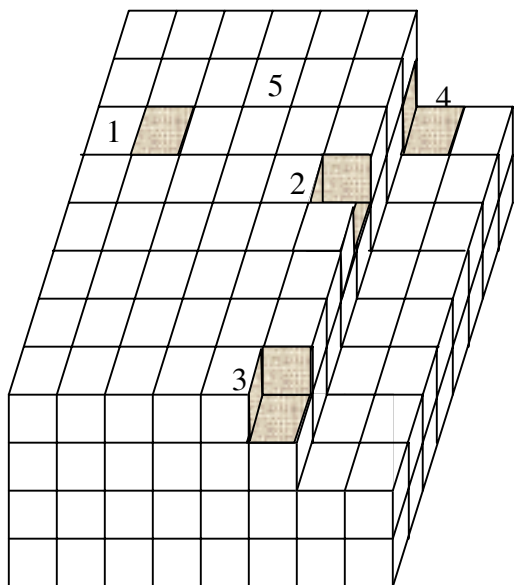
Sơ đồ bề mặt Ni theo quan điểm Taylor

Qua đây có thể thấy tâm hoạt động Ni chỉ chiếm một phần rất bé so với tổng số nguyên tử Ni. Và Taylor đã kết luận: **vị trí 1 là trung tâm hoạt động mạnh nhất (nhưng thực ra vị trí 1 là trung tâm hấp phụ mạnh nhất)**

Quan điểm của Taylor mới đưa ra được một khái niệm sơ bộ về tâm hoạt tính, không cho một phương pháp phân tích để xác định và phân biệt đó là tâm hoạt động.

2/ Thuyết Dankov:

Hoàn toàn trái ngược với Taylor, Dankov cho rằng tâm hoạt tính là các điểm lõm và âm. Sơ đồ của Dankov như sau:



Theo Dankov trên bề mặt kim loại có 5 vị trí:

- Nếu lõm ở vị trí 1: có 5 bề mặt tự do
- Nếu lõm ở vị trí 2: có 4 bề mặt tự do
- Nếu lõm ở vị trí 3: có 3 bề mặt tự do
- Nếu lõm ở vị trí 4: có 2 bề mặt tự do
- Nếu lõm ở vị trí 5: có 1 bề mặt tự do

Ở vị trí số 1: CO bị hấp phụ bởi 5 bề mặt tự do ⇒ kéo dẫn liên kết C=O về phía 5 bề mặt tự do.

Tương tự ở vị trí 2, 3, 4 thì CO bị hấp phụ bởi 4, 3, 2 bề mặt tự do

Như vậy ở vị trí càng lõm hình thành càng nhiều mối nối liên kết giữa 1 nguyên tử CO và các bề mặt tự do. Cụ thể ở vị trí số 1 cho khả năng hấp phụ khoẻ nhất, có hoạt tính cao nhất.

Dankov đã đưa ra một hình tượng về tâm hoạt tính khác Taylor nhưng cũng chưa giải thích được một cách rõ ràng về tâm hoạt tính. Theo Dankov ở vị trí 1 là hoạt động nhất vì tạo ra được 5 mối nối liên kết. Nhưng chưa phải tạo ra được nhiều mối nối liên kết là có nhiều khả năng phản ứng hóa học.

Để giải thích được tâm hoạt động của xúc tác một cách đầy đủ hơn cần nghiên cứu các yếu tố khác như năng lượng liên kết, liên kết hình học, trao đổi điện tử trong liên kết ... **(được giải thích bằng các thuyết xúc tác)**

CHƯƠNG IV: THUYẾT HẤP PHỤ

Mặc dù có nhiều công trình nghiên cứu về xúc tác, ảnh hưởng của xúc tác đến tốc độ và hướng phản ứng, cho đến nay vẫn chưa có một lý thuyết chung về hiện tượng xúc tác. Có lẽ không thể xây dựng một lý thuyết chung về hiện tượng xúc tác vì các chất xúc tác ảnh hưởng rất khác nhau đến biến đổi hóa học. Dựa trên tài liệu thực nghiệm tích lũy được các nhà bác học đã sáng tạo nhiều lý thuyết và giả thuyết khác nhau làm rõ nhiều khía cạnh của hiện tượng xúc tác.

Dưới đây là một số thuyết có tính chất hiện đại:

- 1/ Thuyết hóa học - tức là thuyết hợp chất trung gian
- 2/ Thuyết lý học - tức là thuyết hấp phụ
- 3/ Thuyết đoàn hoạt động Kobozeb
- 4/ Thuyết đa vị Baladin
- 5/ Thuyết điện tử

Trong phạm vi môn học này, chúng ta chỉ nghiên cứu **THUYẾT HẤP PHỤ VÀ THUYẾT ĐA VỊ BALADIN** . Bởi vì hiện tượng hấp phụ là một giai đoạn đầu của quá trình xúc tác dị thể. Nó ảnh hưởng rất nhiều đến quá trình chung và trong nhiều trường hợp hấp phụ đã quyết định quá trình xúc tác. Vì vậy khi nghiên cứu xúc tác dị thể phải nghiên cứu sự hấp phụ trên xúc tác rắn.

I. Khái niệm

- Định nghĩa: “Hấp phụ là quá trình hút khí (hơi) hay chất lỏng bằng bề mặt chất rắn xốp. Chất khí hay hơi được gọi là chất bị hấp phụ, chất rắn xốp dùng để hút khí hay hơi gọi là chất hấp phụ và những khí không bị hấp phụ gọi là khí trơ”

- Trong *quá trình hấp phụ có toả ra một nhiệt lượng*, gọi là *nhiệt hấp phụ*. Bề mặt càng lớn tức độ xốp của xúc tác càng cao thì nhiệt hấp phụ toả ra càng lớn.

- Có 2 quá trình hấp phụ: hấp phụ lý học và hấp phụ hóa học. Giữa hấp phụ lý học và hấp phụ hóa học thật ra khó phân biệt, có khi nó tiến hành song song, có khi chỉ có giai đoạn hấp phụ lý học tùy thuộc tính chất của bề mặt xúc tác và chất bị hấp phụ, tùy thuộc vào điều kiện quá trình (nhiệt độ, áp suất...)

II. Phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học

Có thể phân biệt hấp phụ hóa học và lý học ở những điểm sau:

1/ Nhiệt hấp phụ

- Nhiệt hấp phụ hóa học khá lớn, từ 40 ÷ 800 kJ/mol, nhiều khi gần bằng nhiệt của phản ứng hóa học. Vì vậy nó tạo thành mối nối hấp phụ khá bền và muốn đẩy chất bị hấp phụ ra khỏi bề mặt xúc tác rắn cần nhiệt độ khá cao.
- Nhiệt hấp phụ lý học thường không lớn, gần bằng nhiệt hóa lỏng hay bay hơi của chất bị hấp phụ ở điều kiện hấp phụ và thường nhỏ hơn 20 kJ/mol.

2/ Lượng chất bị hấp phụ

- Hấp phụ hóa học xảy ra rất ít, không hơn một lớp trên bề mặt xúc tác (đơn lớp)
- Hấp phụ lý học có thể tạo thành nhiều lớp (đa lớp)

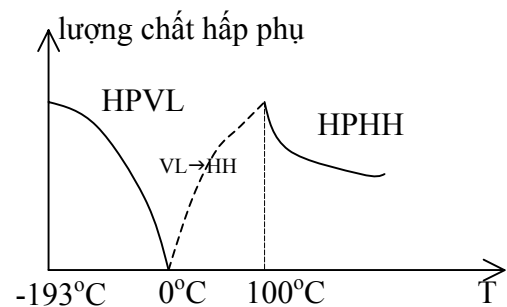
3/ Sự chọn lọc hấp phụ

- Hấp phụ hóa học có tính chất chọn lọc cao, phụ thuộc vào tính chất bề mặt chất rắn và tính chất của chất bị hấp phụ
- Hấp phụ lý học không có sự chọn lọc, tất cả các bề mặt chất rắn đều có tính chất hấp phụ lý học.

4/ Sự phụ thuộc của nhiệt độ

- Hấp phụ lý học thường xảy ra ở nhiệt độ thấp, khi nhiệt độ tăng thì lượng chất hấp phụ giảm

Ví dụ: N_2 được hấp phụ mạnh nhất ở $-193^{\circ}C$ là nhiệt độ hóa lỏng của N_2 , khi nhiệt độ tăng thì hấp phụ lý học giảm



- Hấp phụ hóa học thường tiến hành ở nhiệt độ cao hơn hấp phụ lý học, ở nhiệt độ thấp thì lượng chất hấp phụ hóa học giảm và khi nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ tối ưu thì lượng chất hấp phụ hóa học cũng giảm

⇒ Đối với N_2 : nhiệt độ HPHH tối ưu là $100^{\circ}C$.

5/ Tính chất của các mối nối hấp phụ

- Hấp phụ hóa học tạo thành môi nối bền vững và tính chất gần giống như môi nối hóa học. Chúng có thể là môi nối hóa trị, ion, đồng hóa trị... Trong quá trình tạo thành môi nối có sự di chuyển điện tử giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ, tức là có tác dụng điện tử phân tử hấp phụ và bề mặt chất rắn.
- Hấp phụ lý học không hình thành môi nối. Sự tương tác giữa phân tử bị hấp phụ với các electron của chất rắn rất yếu. Giữa chất rắn và phân tử bị hấp phụ được coi như là 2 hệ thống, không phải là một hợp chất thống nhất.

6/ Năng lượng hoạt hóa hấp phụ

- Hấp phụ hóa học tiến hành chậm và có năng lượng hoạt hóa khá lớn gần bằng năng lượng hoạt hóa của phản ứng hóa học, phụ thuộc bởi khoảng cách giữa các nguyên tử trong chất bị hấp phụ và các trung tâm trên bề mặt chất rắn.
- Hấp phụ lý học tiến hành rất nhanh và năng lượng hoạt hóa bằng không.

7/ Tính thuận nghịch của hấp phụ

- Hấp phụ lý học bao giờ cũng là thuận nghịch, nói cách khác quá trình ở trạng thái cân bằng động: hấp phụ \Leftrightarrow nhả hấp phụ
- Hấp phụ hóa học không phải bao giờ cũng là quá trình thuận nghịch. Tùy theo đặc tính môi nối liên kết hóa học mà tính chất thuận nghịch ở quá trình hấp phụ khác nhau. Có những quá trình hóa học khá bền vững, tạo thành các hợp chất hóa học, ví dụ như sự hấp phụ Oxy lên kim loại tạo Oxyt kim loại, hoặc khi hấp phụ lên than cho CO₂, CO.

8/ Trạng thái của chất bị hấp phụ

- HPVL: trạng thái và tính chất hóa lý của chất bị hấp phụ không thay đổi. Lực giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ là lực Van der Waals.
- HPHH: trạng thái của chất bị hấp phụ thay đổi hoàn toàn

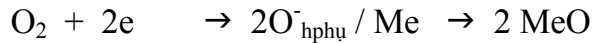
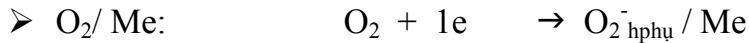
Nhiệt hấp phụ : $Q_{hp} = n\varphi - mD$

Trong đó: D: năng lượng tạo thành môi nối

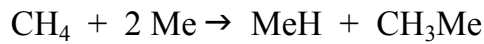
φ : năng lượng phá vỡ môi nối

m,n: số môi nối tạo thành và bị phá vỡ tương ứng

Ví dụ: khi HPHH trên kim loại, các phân tử phân ly thành nguyên tử::



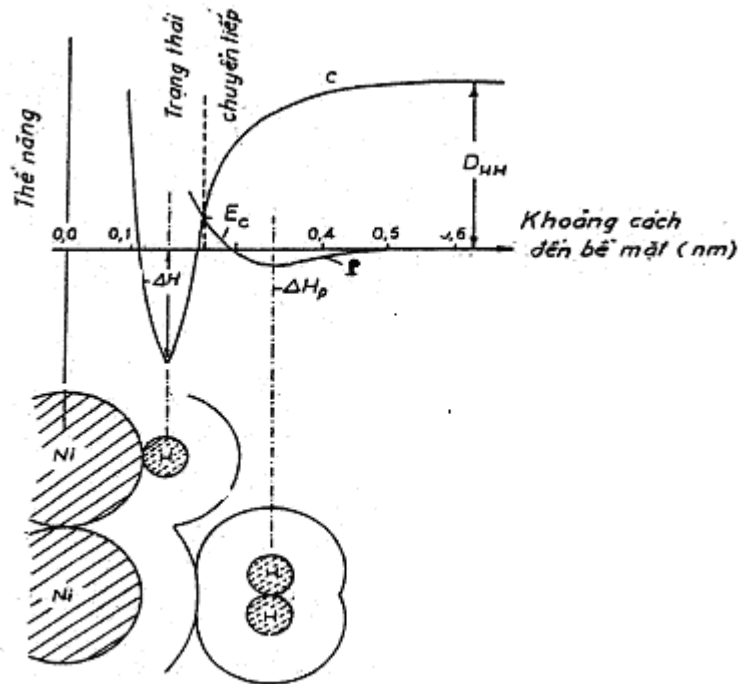
➤ Các hợp chất hữu cơ hấp phụ trên kim loại cũng bị phân ly, như CH_4/Me



9/ Đường biểu diễn thế năng hấp phụ

Xét trường hợp hấp phụ H_2/Ni .

Trên hình vẽ mô tả sự biến thiên năng lượng trong quá trình tương tác giữa H_2 và Ni bề mặt.



Hình 4 - 3. Đường cong thế năng hấp phụ của hydro trên niken theo trạng thái hấp phụ

Quy ước:

- Trên đường nằm ngang thế năng bằng 0. Một phân tử nằm xa bề mặt rắn sẽ có thế năng bằng 0, nghĩa là nằm trên đường nằm ngang đó.

- Một phân tử được cung cấp năng lượng sẽ chiếm một vị trí cao hơn đường nằm ngang

- Ngược lại khi một phân tử giải phóng năng lượng sẽ chiếm một vị trí thấp hơn đường nằm ngang.

Từ hình vẽ nhận thấy rằng:

- Khi phân tử H_2 tiến đến gần bề mặt Ni, thoát tiên xảy ra sự HPVL. Năng lượng của H_2 biến đổi theo đường cong (P) (hấp phụ toả nhiệt, năng lượng của hệ giảm); tuy nhiên ΔH_p : là entalpi HPVL rất nhỏ. Vị trí cực tiểu của đường cong thể năng tương ứng với HPVL còn cách tâm nguyên tử Ni một khoảng cách xấp xỉ L:

$$L = r_{Ni} + r_{Ni, vdw} + r_H + r_{H, vdw}$$

$$= 0,125 + 0,08 + 0,035 + 0,08 = 0,32 \text{ (nm)}$$

trong đó: r_{vdw} : bán kính Van der Waals của các nguyên tử là bằng nhau.

r : bán kính thực của nguyên tử

- Đường (C) biểu diễn sự biến đổi thế năng trong HPHH, ứng với quá trình:

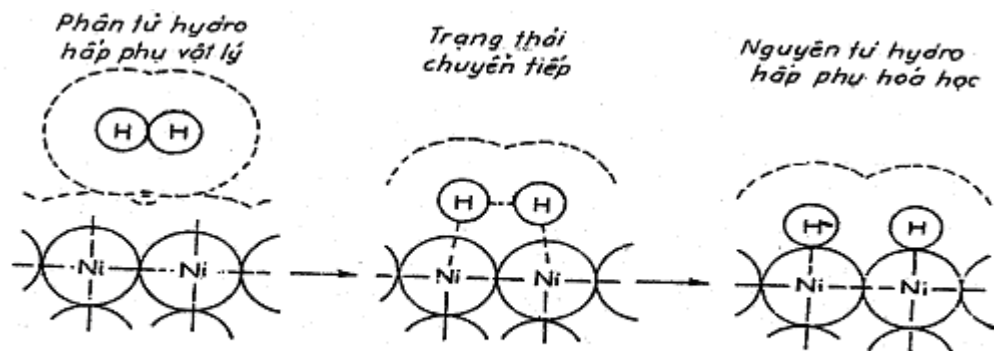


Trước hết phân tử H_2 bị phân ly thành 2 nguyên tử H tương ứng với sự cung cấp năng lượng $D_{HH} = 434 \text{ kJ}$. Sau đó H tiến đến gần bề mặt Ni, quá trình HPHH xảy ra tương ứng với sự giảm thế năng của nguyên tử H. Tại vị trí cực tiểu của đường (C), một liên kết hóa học được hình thành với độ dài L_1 :

$$L_1 = r_{Ni} + r_H = 0,125 + 0,035 = 0,16 \text{ (nm)}$$

Entalpi HPHH $\Delta H_{hp} \approx 125 \text{ kJ/ mol}$

- Như vậy một phân tử H_2 muốn tham gia quá trình HPHH với Ni thì cần vượt qua một năng lượng hoạt hóa $E_C < D_{HH}$ (E_C là giao điểm của 2 đường cong (P) và (C))
- Tóm lại, HPVL đã đưa phân tử H_2 tiến đến gần bề mặt Ni kim loại mà không đòi hỏi cung cấp nhiều năng lượng và sau đó có sự chuyển dịch từ HPVL sang HPHH thông qua một trạng thái chuyển tiếp như hình vẽ sau:



Hình 4 - 4. HPHH của phân tử H_2 trên bề mặt Ni

III. Phương trình hấp phụ lý tưởng

1/ Thế nào là hấp phụ lý tưởng?

Hấp phụ lý tưởng là quá trình hấp phụ thỏa mãn các điều kiện:

- nhiệt hấp phụ không thay đổi theo không gian và thời gian: $Q = const$; nghĩa là nhiệt hấp phụ trong suốt quá trình không đổi, không phụ thuộc vào độ che phủ bề mặt. Nói một cách khác các tâm hấp phụ hoàn toàn tương đương nhau về mặt năng lượng.
- Không tồn tại lực tương tác giữa các phân tử đã được hấp phụ, nghĩa là các phân tử trên bề mặt chất rắn thì độc lập nhau, không có sự cạnh tranh, không cản trở lẫn nhau trong quá trình hấp phụ.
- Trong quá trình hấp phụ và nhả hấp phụ, số tâm hấp phụ không đổi.

2/ Động học của quá trình hấp phụ - Phương trình Langmuir

2.1/ Trường hợp có một chất hấp phụ A

Vận tốc hấp phụ của chất A: $v_h^A = k_h \cdot P_A \cdot (1 - \theta_A)$

Vận tốc nhả hấp phụ: $v_n^A = k_n \cdot \theta_A$

Trong đó: k_h : hằng số vận tốc hấp phụ

k_n : hằng số vận tốc nhả hấp phụ

P_A : áp suất riêng phần của A

θ_A : bề mặt bị chiếm bởi A

Vận tốc hấp phụ chung: v_c

$$v_c = d\theta/d\tau = v_h - v_n = v_h^A - v_n^A$$

$$\Rightarrow \frac{d\theta}{d\tau} = k_h \cdot P_A \cdot (1 - \theta_A) - k_n \cdot \theta_A$$

$$\Rightarrow \frac{d\theta}{d\tau} = k_h \cdot P_A - \theta_A \cdot (k_h \cdot P_A + k_n)$$

$$\Rightarrow \frac{d\theta}{d\tau} = (k_h \cdot P_A + k_n) \cdot \left(\frac{k_h \cdot P_A}{k_h \cdot P_A + k_n} - \theta_A \right) \quad (*)$$

Ở trạng thái cân bằng: $v_h = v_n \quad (**)$

Gọi θ_∞ : là phần bề mặt bị chiếm bởi A tại thời điểm cân bằng

Từ (**) ta có: $k_h \cdot P_A (1 - \theta_\infty) = k_n \cdot \theta_\infty$

$$\Rightarrow \theta_\infty = \frac{k_h \cdot P_A}{k_h \cdot P_A + k_n}$$

Từ (*) ta có: $\frac{d\theta}{d\tau} = (k_h \cdot P_A + k_n) \cdot (\theta_\infty - \theta_A)$

$$\Rightarrow \frac{d\theta}{\theta_\infty - \theta_A} = (k_h \cdot P_A + k_n) \cdot d\tau$$

Lấy tích phân 2 vế ta được: $-\ln(\theta_\infty - \theta_A) = (k_h \cdot P_A + k_n) \tau + C$

Ở thời điểm $\tau = 0$: $\theta_A = 0 \Rightarrow C = -\ln \theta_\infty$

$$\Rightarrow -\ln(\theta_\infty - \theta_A) = (k_h \cdot P_A + k_n) \tau - \ln \theta_\infty$$

$$\Rightarrow \ln \frac{\theta_\infty - \theta_A}{\theta_\infty} = -(k_h \cdot P_A + k_n) \cdot \tau$$

$$\Rightarrow \left(1 - \frac{\theta_A}{\theta_\infty}\right) = e^{-(k_h \cdot P_A + k_n) \cdot \tau}$$

$$\Rightarrow \boxed{\theta_A = \theta_\infty \cdot \left(1 - e^{-(k_h \cdot P_A + k_n) \cdot \tau}\right)}$$

Như vậy nếu chỉ xét ở thời điểm cân bằng thì ta có bề mặt bị chiếm bởi chất A là:

$$\theta_\infty = \theta_A = \frac{k_h \cdot P_A}{k_h \cdot P_A + k_n}$$

Gọi K_A : hằng số cân bằng hấp phụ chất A: $K_A = \frac{k_h}{k_n}$

$$\Rightarrow \boxed{\theta_A = \frac{K_A \cdot P_A}{K_A \cdot P_A + 1}}$$

2.2/ Trường hợp có 2 chất hấp phụ A và B

Gọi θ_A, θ_B : phần bề mặt bị chiếm bởi A, B ở thời điểm cân bằng

v_h^A, v_h^B : tốc độ hấp phụ của chất A và B

v_n^A, v_n^B : tốc độ nhả hấp phụ của chất A và B

Với chất hấp phụ A: $v_h^A = k_h^A \cdot P_A(1 - \theta_A - \theta_B)$

$$v_n^A = k_n^A \cdot \theta_A$$

Ở điều kiện cân bằng:

$$k_h^A \cdot P_A(1 - \theta_A - \theta_B) = k_n^A \cdot \theta_A$$

$$\Rightarrow \frac{1 - \theta_A - \theta_B}{\theta_A} = \frac{k_n^A}{k_h^A \cdot P_A} = \frac{1}{K_A \cdot P_A} \quad (1)$$

Với chất hấp phụ B: $v_h^B = k_h^B \cdot P_B(1 - \theta_A - \theta_B)$

$$v_n^B = k_n^B \cdot \theta_B$$

Ở điều kiện cân bằng:

$$k_h^B \cdot P_B(1 - \theta_A - \theta_B) = k_n^B \cdot \theta_B$$

$$\Rightarrow \frac{1 - \theta_A - \theta_B}{\theta_B} = \frac{k_n^B}{k_h^B \cdot P_B} = \frac{1}{K_B \cdot P_B} \quad (2)$$

Từ (1) và (2):
$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{K_A \cdot P_A}{K_B \cdot P_B} \quad (3)$$

Từ (1), (2), (3), ta được:

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot P_A}{1 + K_A \cdot P_A + K_B \cdot P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B \cdot P_B}{1 + K_A \cdot P_A + K_B \cdot P_B}$$

2.3/ Trường hợp có n chất hấp phụ

Khi có n chất bị hấp phụ :

$$\theta_i = \frac{K_i \cdot P_i}{1 + \sum K_i \cdot P_i}$$

2.4/ Trường hợp chất hấp phụ bị phân ly

Ví dụ: H_2 bị hấp phụ thì phân ly



Ta có: $v_h^{H_2} = k_h \cdot P_{H_2} \cdot (1 - \theta_H)^2$

$$v_n^{H_2} = k_n \cdot \theta_H^2$$

Ở điều kiện cân bằng: $k_h \cdot P_{H_2} \cdot (1 - \theta_H)^2 = k_n \cdot \theta_H^2$

$$\Rightarrow \frac{1 - \theta_H}{\theta_H} = \left(\frac{k_n}{k_h \cdot P_{H_2}} \right)^{1/2} = \left(\frac{1}{K_H \cdot P_{H_2}} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \theta_H = \frac{(K_H \cdot P_{H_2})^{1/2}}{1 + (K_H \cdot P_{H_2})^{1/2}}$$

Trường hợp tổng quát: chất hấp phụ bị phân ly thành n phân tử

$$\theta_i = \frac{(K_i \cdot P_i)^{1/n}}{1 + (K_i \cdot P_i)^{1/n}}$$

2.5/ Đánh giá phương trình Langmuir

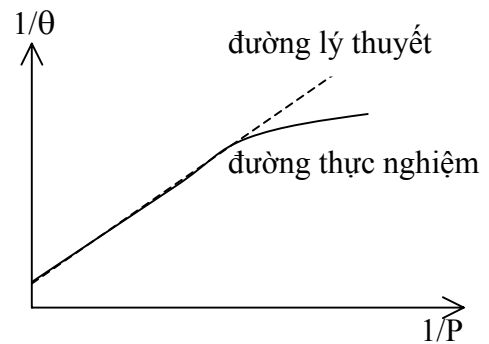
$$\theta = \frac{bP}{bP + 1} \quad \text{với } b = K: \text{ hằng số cân bằng hấp phụ}$$

Phương trình Langmuir là phương trình đầu tiên về quá trình hấp phụ nên được áp dụng nhiều vào thực tế và kết quả tính toán có thể chấp nhận được, mặc dù so với thực nghiệm không chính xác lắm.

Bởi vì:

$$\theta = \frac{bP}{bP + 1} \Rightarrow \frac{1}{\theta} = \frac{bP + 1}{bP} = 1 + \frac{1}{bP}$$

Thấy rằng, theo lý thuyết đồ thị giữa $1/\theta$ và $1/P$ là đường thẳng. Nhưng từ những số liệu thực nghiệm cho phương trình là đường cong. Điều này chứng tỏ phương trình không chính xác lắm.



Ứng dụng: các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

- Phương trình Henry: $V = KP = bP$

V: thể tích chất bị hấp phụ tại thời điểm vào đáy

K = b: hằng số cân bằng hấp phụ

- Phương trình Langmuir: $V = \frac{V_m \cdot KP}{1 + KP}$

V_m : thể tích của một lớp hấp phụ đơn phân tử chất bị hấp phụ tính cho 1 g chất rắn

Suy ra: $\theta_A = \frac{V}{V_m} = \frac{KP}{1 + KP}$

- Phương trình Freundlich: $V = KP^{1/n} = bP^{1/n}$

n : số phân tử bị hấp phụ

$n < 5$: $V = bP^{1/n}$

$n > 5$: $V = C_1 + C_2 \ln P$ (C_1, C_2 : hằng số thực nghiệm)

- Phương trình Temkin: $V = K_1 \cdot \lg KP$ (K_1 : hằng số thực nghiệm)

- Phương trình BET: (Brunauer - Emmette - Teller)

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot x}{(1 - x)(1 - x + C \cdot x)}$$

C : hằng số thực nghiệm

$x = P/P_s$ (P_s : áp suất hơi bão hòa của A ở nhiệt độ hấp phụ)

Tức là phương trình BET có dạng:

$$\frac{P}{V \cdot (P_s - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}$$

III. Hấp phụ thực

Trong thực tế do bề mặt chất rắn không bằng phẳng, các lỗ xốp không đồng nhất cho nên:

- Số tâm hấp phụ có thể thay đổi nếu thay đổi điều kiện hấp phụ như nhiệt độ, nồng độ...
- Nhiệt hấp phụ Q không phải là một hằng số, mà giảm dần theo độ che phủ bề mặt. Đầu tiên các tâm hấp phụ hoạt động mạnh nhất thì nhiệt hấp phụ lớn, sau cùng tâm hấp phụ kém hoạt động hơn thì nhiệt hấp phụ giảm.

Nếu chia tâm hấp phụ ra nhiều loại và mỗi loại có một nhiệt hấp phụ khác nhau, ta có:

❖ Loại tâm n_1 có nhiệt hấp phụ là λ_1 , chiếm bề mặt là θ_1

❖ Loại tâm n_2 có nhiệt hấp phụ là λ_2 , chiếm bề mặt là θ_2

❖

❖ Loại tâm n_n có nhiệt hấp phụ là λ_n , chiếm bề mặt là θ_n

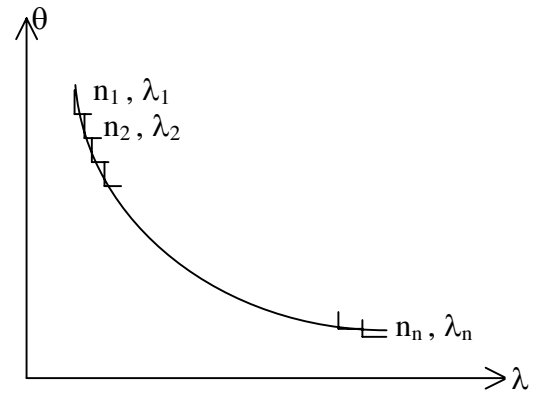
Ta có:

$$\theta = \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n$$

$$\theta = \sum \theta_i$$

Trong trường hợp phức tạp:

$$\theta = \int \frac{b_w \cdot P_w}{1 + b_w \cdot P_w} dW$$



Trong đó: dW : xác suất bề mặt bị chiếm có λ giống nhau

CHƯƠNG IV: THUYẾT ĐA VỊ BALADIN

I. Đặt vấn đề

Sau những nghiên cứu về xúc tác, Baladin nhận xét rằng:

1/ Xúc tác là một hiện tượng hóa học, xúc tác làm tăng vận tốc phản ứng là do làm giảm năng lượng hoạt hóa

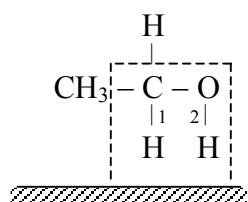
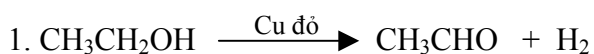
2/ Không phải tất cả các thành phần của phân tử chất phản ứng bị hấp phụ lên bề mặt chất xúc tác mà chỉ có những nhóm định chức bị hấp phụ và chỉ một lớp mà thôi.

3/ Với những xúc tác khác nhau sẽ hấp phụ các nhóm định chức khác nhau, cho các hướng phản ứng khác nhau

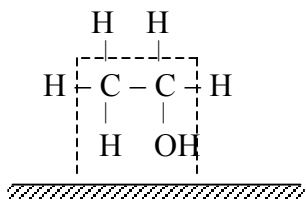
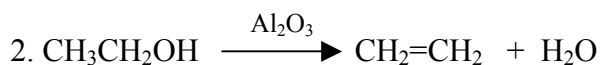
Ví dụ: khi muốn khử H của nhóm rượu thì nhóm OH của rượu phải nằm ngay trên bề mặt xúc tác; hoặc muốn khử H của cyclohexan thì toàn bộ vòng cyclohexan phải nằm trên bề mặt xúc tác.

4/ Khi các nhóm được hấp phụ lên bề mặt xúc tác thì có kèm theo sự chuyển dịch điện tử, cắt đứt mỗi nối cũ tạo thành mỗi nối mới.

Ví dụ:

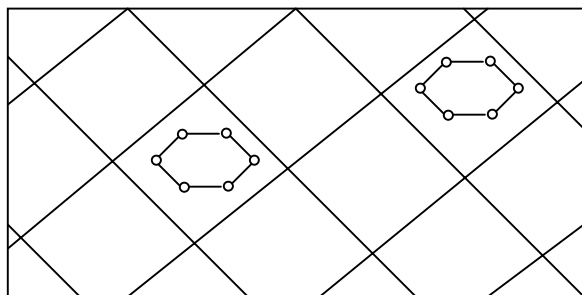


1, 2: là những trung tâm hoạt động làm đứt mỗi nối của H và hình thành H₂.



Như vậy chất xúc tác có tác dụng lựa chọn rõ rệt.

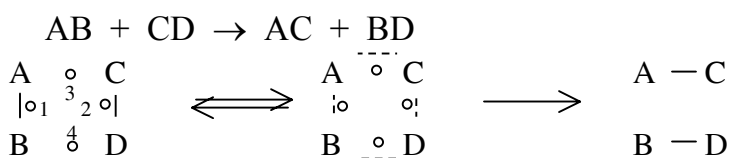




Phản ứng đề H₂ của cyclohexan chỉ xảy ra trên những xúc tác có mạng lưới tinh thể lục giác.

5/ Các nhóm được hấp phụ có nhiều nguyên tử vì vậy phải cần một lúc nhiều trung tâm hoạt động để làm giãn và kéo đứt mỗi nối cũ, hình thành mỗi nối mới.

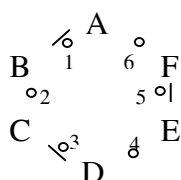
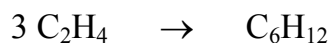
Ví dụ:



1, 2: là các trung tâm hoạt động có nhiệm vụ kéo đứt mỗi nối

3, 4: là các trung tâm hoạt động có nhiệm vụ hình thành mỗi nối mới

Ví dụ:



1, 3, 5: trung tâm kéo dẫn mỗi nối

2, 4, 6: trung tâm hình thành mỗi nối mới

Như vậy ở đây tồn tại 2 yếu tố:

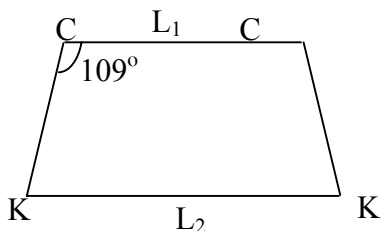
- Giữa các nguyên tử xúc tác và nguyên tử của chất phản ứng hình thành mỗi nối, năng lượng mỗi nối vừa phải, không bền quá cũng không yếu quá, chỉ cần đạt tới một năng lượng nào đó. Vậy theo Baladin, xúc tác có hoạt tính cao nhất nếu mỗi nối có năng lượng thích hợp, **tức là phải tương đương năng lượng.**
- Khoảng cách giữa các nguyên tử xúc tác và khoảng cách giữa các nguyên tử chất phản ứng phải thích hợp, **tức là phải tương đương hình học.**

Vậy muốn phản ứng tiến hành với vận tốc nhanh và năng lượng hoạt hóa thấp thì giữa chất phản ứng và chất xúc tác cần phải đạt được 2 yếu tố là tương đương hình học và tương đương năng lượng.

II. Yếu tố tương đương hình học

Yếu tố này nói lên sự tương đương về khoảng cách giữa các nguyên tử xúc tác và khoảng cách giữa các nguyên tử chất phản ứng. Nếu sự tương đương hình học không đạt được thì theo Baladin sẽ không làm biến dạng các mối nối và do đó không đưa đến phản ứng.

Sự tương đương hình học có thể được mô tả như sau:



$L_1 = C-C$: khoảng cách giữa các nguyên tử chất phản ứng
 $L_2 = K-K$: khoảng cách giữa các nguyên tử xúc tác
Theo Plat - Erin thì giữa L_1 và L_2 phải có sự tương đương hình học và góc θ tạo thành phải đạt 109° thì vận tốc hấp phụ là lớn nhất.

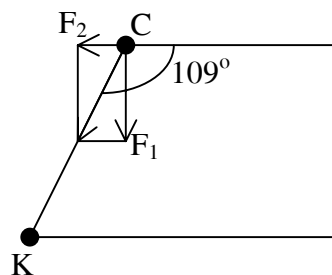
Dựa trên quan điểm này Baladin đã đưa ra quy tắc tương đương hình học như sau:

*** Quy tắc tương đương hình học của Baladin:**

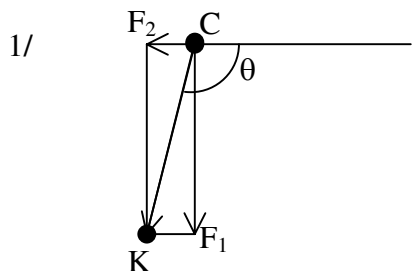
Giữa C và K có lực F gọi là lực hấp phụ biểu kiến và có thể phân thành 2 lực:

F → F_1 : lực hấp phụ thực
 ↘ F_2 : lực kéo dẫn mối nối

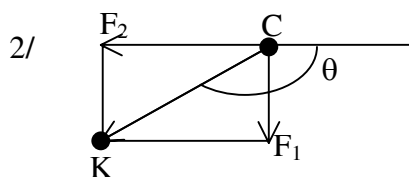
F_1 phải đủ độ bền thì mới trở thành hấp phụ hóa học; nhưng nếu bền quá thì có sự ngộ độc do chất phản ứng sẽ hấp phụ không thuận nghịch.



Nếu khoảng cách giữa các nguyên tử có dạng:



θ : quá bé $< 109^\circ$
 F_1 : quá lớn \Rightarrow chất hấp phụ trở thành chất độc cho xúc tác
 F_2 : quá bé \Rightarrow không thể kéo dẫn mối nối

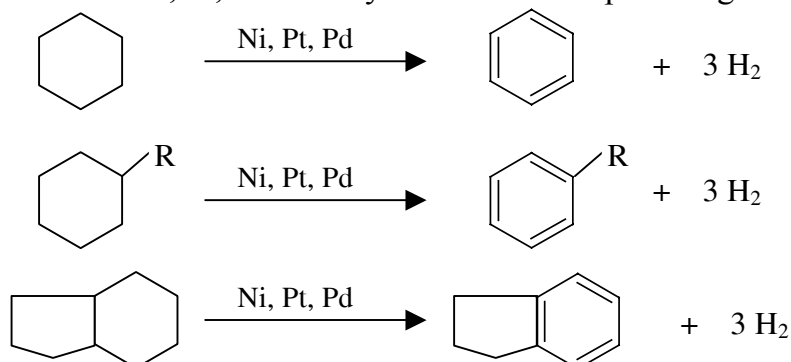


θ : quá lớn $> 109^\circ$
 F_1 : quá bé \Rightarrow dễ dàng nhả hấp phụ
 F_2 : quá lớn \Rightarrow làm phân ly chất phản ứng

Như vậy, giữa khoảng cách các nguyên tử chất phản ứng và khoảng cách các nguyên tử xúc tác phải có sự tương đương hình học thì vận tốc hấp phụ sẽ cao nhất và hoạt tính xúc tác cao nhất.

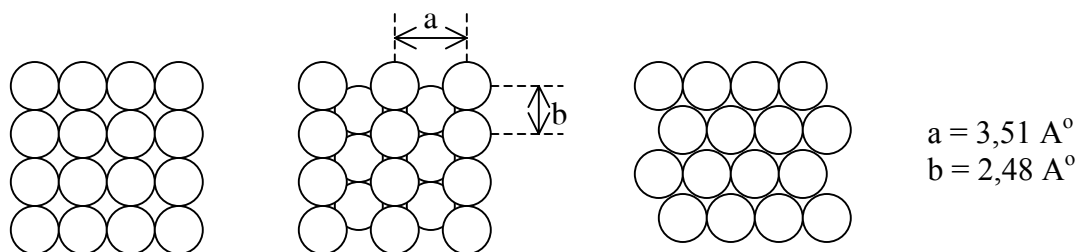
Một vài ví dụ:

Ví dụ 1: Baladin nghiên cứu tính chọn lọc cho phản ứng đề hydro hóa của các naptên hoặc alkyl naptên trên xúc tác Ni, Pt, Pd thì thấy trên xúc tác Ni phản ứng tiến hành tốt nhất.



Vấn đề đặt ra vì sao vòng 6 cạnh ở đây lại bị khử H trên xúc tác của Ni là tốt nhất? Sau khi nghiên cứu cấu trúc tinh thể của Ni, Pt và Pd, Baladin đi đến kết luận là giữa các xúc tác Ni, Pt, Pd có sự phụ thuộc hình học với chất phản ứng.

Cấu trúc mạng lưới tinh thể Ni có 3 loại như sau:



Khoảng cách C-C trong cyclohexan là $1,53 \text{ \AA}$; trong lúc đó khoảng cách Ni-Ni = $2,48 \text{ \AA}$. Như vậy tương đối phù hợp. Trong trường hợp này nếu khoảng cách giữa các nguyên tử xúc tác càng lớn thì tính phù hợp càng kém và hoạt tính xúc tác càng bé.

Lưu ý: gốc R là C_nH_{2n+1} - (như C_2H_5- , C_3H_7- ...)

$R \neq C_nH_{2n-1}$ - vì khoảng cách $C=C$ là $1,54 \text{ \AA}$ nên $C=C$ cũng bị hấp phụ trên Ni

Bảng dưới đây so sánh hoạt tính xúc tác cho phản ứng đề hydro hóa của Ni, Pt, Pd như sau:

Xúc tác	K-K (\AA)	E_{hh} (kcal/mol)
Ni	2,48	9,7
Pd	2,74	15,3
Pt	2,77	18,0

Qua bảng nhận thấy rằng:

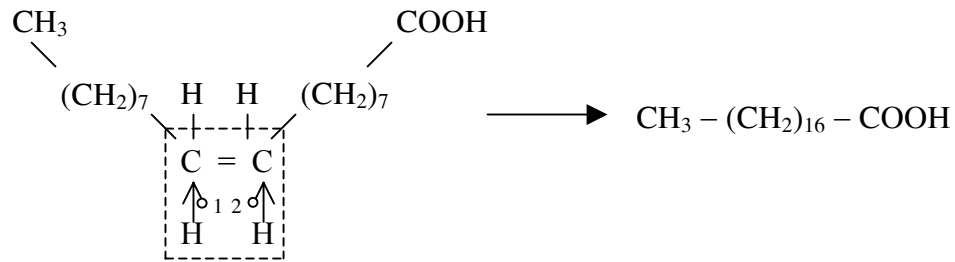
+ Ni vừa đảm bảo yếu tố tương đương hình học, vừa có năng lượng hoạt hóa thấp nhất nên có hoạt tính cao nhất; như vậy hoạt tính của các xúc tác được sắp xếp theo thứ tự giảm dần sau:



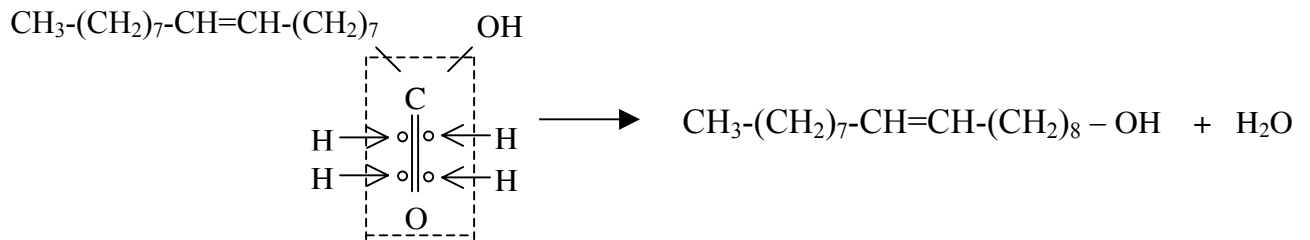
+ Chỉ có vòng 6 cạnh là bị đề hydro hóa còn vòng 5 cạnh và nhánh alkyl không bị đề hydro hóa vì không đủ tương đương hình học để hấp phụ lên bề mặt xúc tác.

Ví dụ 2: phản ứng hydro hóa axit oleic $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

+ nếu dùng xúc tác Ni thì nối đôi C=C bị hấp phụ :



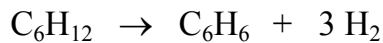
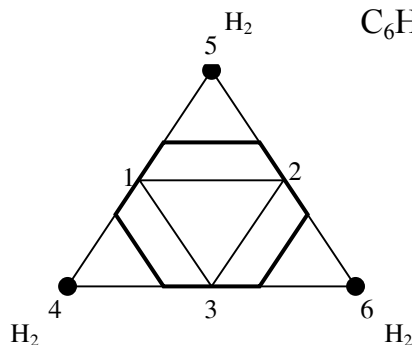
+ nếu dùng xúc tác $CuCrO_4$ thì mỗi nối C=O bị hấp phụ :



Sự khác nhau giữa 2 phản ứng trên là vì khoảng cách C=C tương ứng với tâm của Ni, còn khoảng cách C=O tương ứng với tâm của $CuCrO_4$.

Ví dụ 3: Phản ứng của vòng cyclohexan

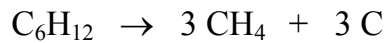
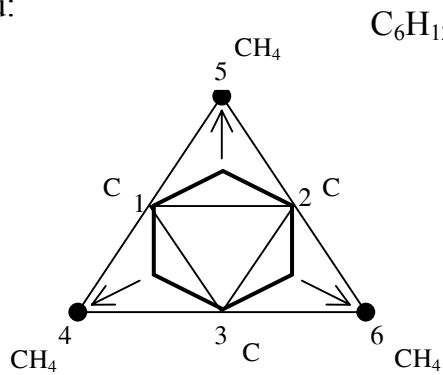
+ với xúc tác Pt, Ni ở nhiệt độ $300^\circ C$, phản ứng xảy ra theo hướng sau:



- 4, 5, 6: là những trung tâm hoạt động có nhiệm vụ làm cắt đứt mỗi nối C-H tạo thành 3 phân tử H_2 .

- 1, 2, 3: là những trung tâm hoạt động có nhiệm vụ hình thành mỗi nối C=C

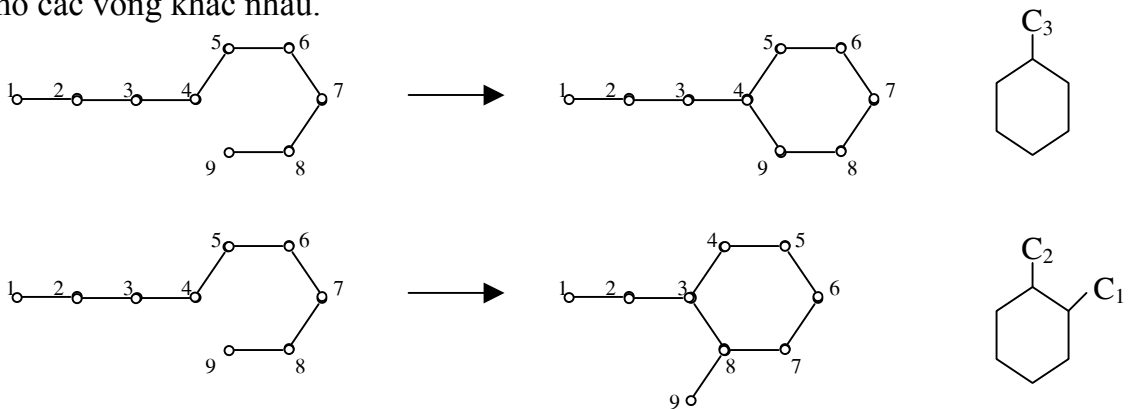
+ với xúc tác là oxyt kim loại (Cr_2O_3 , $\text{V}_2\text{O}_5\dots$) ở nhiệt độ 500°C , phản ứng xảy ra theo hướng sau:



- 4, 5, 6: là những trung tâm hoạt động có nhiệm vụ làm cắt đứt mỗi nối C-C tạo thành 3 phân tử CH_4 .
- 1, 2, 3: là những trung tâm hoạt động có nhiệm vụ cắt đứt mỗi nối C-H tạo thành 3 nguyên tử C.

Ví dụ 4: phản ứng tạo vòng của parafin C_9H_{20} .

Khả năng tạo vòng của mạch càng dài thì càng lớn nhưng cũng phụ thuộc vào tâm hấp phụ mà cho các vòng khác nhau.



III. Yếu tố tương đương năng lượng

Theo Baladin, ngoài yếu tố tương hình học, khả năng phản ứng còn phụ thuộc năng lượng mỗi nối giữa các nguyên tử xúc tác và các nguyên tử chất phản ứng.

Baladin chia quá trình phản ứng thành 2 giai đoạn:

+ Giai đoạn 1: đứt mỗi nối giữa các chất phản ứng và tạo ra mỗi nối giữa nguyên tử chất phản ứng với nguyên tử xúc tác. Giai đoạn này đòi hỏi một năng lượng là E_1 .

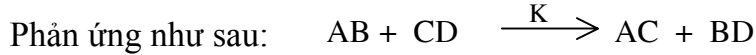
+ Giai đoạn 2: đứt mỗi nối giữa các nguyên tử chất xúc tác và chất phản ứng; tạo ra mỗi nối giữa các nguyên tử sản phẩm. Giai đoạn này đòi hỏi một năng lượng là E_2 .

Trong thực tế có khi $E_1 > E_2$ và có khi $E_2 > E_1$. Như vậy năng lượng chung của phản ứng là

$$E_c = E_1 \text{ nếu } E_1 > E_2$$

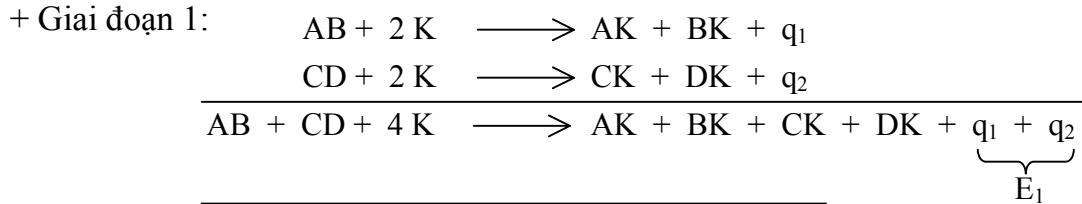
$$E_c = E_2 \text{ nếu } E_2 > E_1$$

Để E_c nhỏ nhất thì $E_2 \approx E_1$: gọi là tương đương năng lượng

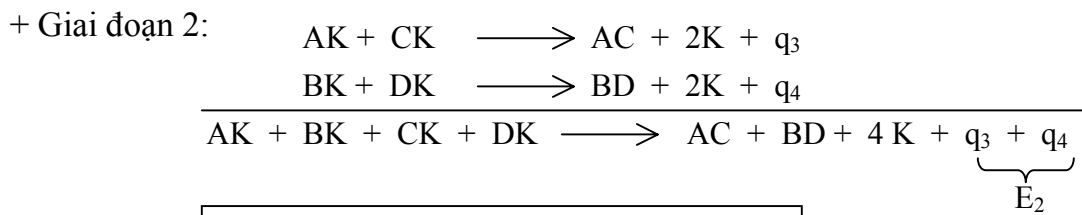


Qui ước: năng lượng phá vỡ tức là năng lượng mất đi, ký hiệu là (-)

năng lượng tạo thành tức là năng lượng toả ra, ký hiệu là (+)



$$\Rightarrow \boxed{E_1 = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}}$$



$$\Rightarrow \boxed{E_2 = -Q_{AK} - Q_{BK} - Q_{CK} - Q_{DK} + Q_{AC} + Q_{BD}}$$

Đặt u : nhiệt phản ứng

$$u = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}$$

s : tổng năng lượng môi nối của chất phản ứng và của sản phẩm

$$s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}$$

q : thể năng hấp phụ

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$$

Như vậy: $E_1 = q - s/2 + u/2$

$$E_2 = -q + s/2 + u/2$$

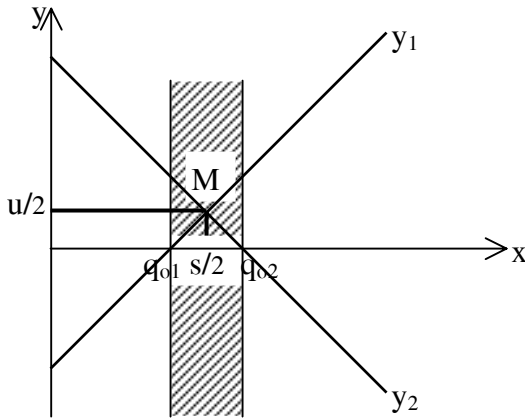
Trong đó: u, s : đối với một chất phản ứng thì $u, s = \text{const}$

q : đối với các xúc tác khác nhau thì $q \neq$ nhau

Đặt $q = x \Rightarrow y_1 = x - a \quad (-a = -s/2 + u/2)$

$E = y \Rightarrow y_2 = -x + b \quad (b = s/2 + u/2)$

Xây dựng trên cùng đồ thị 2 phương trình này: đồ thị là 2 đường thẳng vuông góc nhau và tạo với trục tung một góc 45° .



Tại M: $y_1 = y_2$ tức là $E_1 = E_2$
 \Rightarrow M: điểm tương đương năng lượng
 Mà $E_1 + E_2 = u$
 $\Rightarrow E_1 = E_2 = u/2$
 $\Rightarrow q = s/2$
 $\Rightarrow M (s/2; u/2)$

Khi đó tại M ta tìm được xúc tác có thể năng hấp phụ là:

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} = 1/2 (Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD})$$

Trong thực tế khó chọn xúc tác có thể năng hấp phụ thoả mãn yêu cầu này. Vì vậy ta tìm những xúc tác có thể năng hấp phụ nằm trong vùng tối ưu từ $q_{01} \div q_{02}$.

Khi $y_1 = 0$: $x = a \Rightarrow q_{01} = a = 1/2 (s - u)$

Khi $y_2 = 0$: $x = b \Rightarrow q_{02} = b = 1/2 (s + u)$

$\Rightarrow * a = 1/2 (Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD} + Q_{AB} + Q_{CD} - Q_{AC} - Q_{BD}) = Q_{AB} + Q_{CD}$

$-a = -Q_{AB} - Q_{CD}$: nhiệt phá vỡ mỗi nối của chất phản ứng

$* b = 1/2 (Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD} - Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AC} + Q_{BD}) = Q_{AC} + Q_{BD}$

$b = Q_{AC} + Q_{BD}$: nhiệt tạo thành mỗi nối của sản phẩm

Nếu $|a| > b$: nhiệt phá huỷ > nhiệt tạo thành : phản ứng thu nhiệt

Nếu $|a| < b$: nhiệt phá huỷ < nhiệt tạo thành : phản ứng toả nhiệt

IV. Đánh giá thuyết Baladin

1/ Ưu điểm

- Nêu lên được sự hấp phụ đơn lớp thì mới trở thành HPHH
- Chỉ có những nhóm hoạt động bị hấp phụ lên trên bề mặt xúc tác và phản ứng chỉ xảy ra với các nhóm đó thôi. Từ đó có thể giải thích nhiều hướng xảy ra của phản ứng
- Phản ứng tiến hành với tốc độ cao khi thoả mãn 2 yếu tố tương đương hình học và tương đương năng lượng

2/ Nhược điểm

- Nếu một trong hai yếu tố là đạt còn yếu tố khác không đạt thì phải xét từng trường hợp cụ thể, với mỗi loại xúc tác thì yếu tố hình học hay năng lượng là quan trọng

Ví dụ: + Zeolit thiên về yếu tố tương đương hình học vì có hệ mao quản đồng đều.

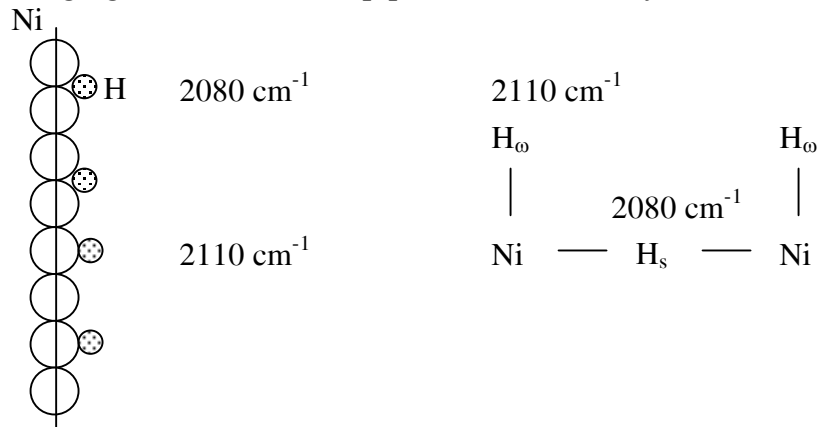
+ Với xúc tác không có mao quản thì thiên về yếu tố năng lượng

- Bề mặt xúc tác thực tế là không đồng đều nên thế năng hấp phụ q thay đổi theo bề mặt xúc tác, nên phải lấy giá trị trung bình là q_{tb} .

3/ Tính nhiệt hấp phụ của từng môi nôi: $Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK}$

- Nếu bề mặt của xúc tác đồng đều, ví dụ là Ni.

Đo phổ hồng ngoại khi cho H_2 hấp phụ trên Ni thì thấy :



Vì vậy do các cách hấp phụ khác nhau nên bản thân các $Q_{AK, \text{hấp phụ}}$ khác nhau. Do đó phải tính giá trị trung bình của các $Q_{AK, \text{hấp phụ}}$.

- Nếu bề mặt xúc tác không đồng đều thì:

$$Q_{AK, hp} \neq Q_{AK}$$

(Q_{AK} : là nhiệt tạo thành hợp chất AK, có thể tra trong sổ tay nhiệt động học)

Ví dụ: + O_2 hấp phụ trên than hoạt tính [O_2/C^*]

Khi đó: $Q_{(C-O), hp} \neq Q_{CO}$ (nhiệt tạo thành hợp chất CO, tra được từ sổ tay)

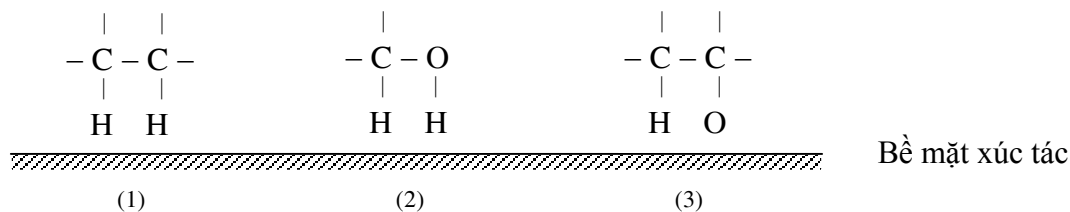
Do đó phải tính giá trị $Q_{(C-O), hp}$.

+ Tương tự, khi H_2 hoặc CO hấp phụ lên kim loại (Me) thì phải tính các giá trị là

$$Q_{(Me-H)hp}, Q_{(Me-C)hp}, Q_{(Me-O)hp}$$

Tóm lại trong 2 trường hợp trên bề mặt xúc tác đồng đều hay không đồng đều thì phải tính các giá trị trung bình của $Q_{AK, hp}$ mà không thể lấy giá trị trong sổ tay nhiệt động học.

4/ Ví dụ: cần xác định năng lượng liên kết giữa các nguyên tử H, C, O với xúc tác là K, ta lấy 3 nhóm hoạt động sau:



Ta có: E_1 E_2 E_3

(E_1, E_2, E_3 : năng lượng cần có ở giai đoạn 1)

$$E_1 = - 2 Q_{CH} + 2 Q_{CK} + 2 Q_{HK}$$

$$E_2 = - Q_{CH} - Q_{OH} + Q_{CK} + Q_{OK} + 2 Q_{HK}$$

$$E_3 = - Q_{CH} - Q_{CO} + 2 Q_{CK} + Q_{HK} + Q_{OK}$$

Tra bảng nhiệt động học Kapaneutri (Nga):

$Q_{CH} = 98,7$ kcal/mol
$Q_{OH} = 110,5$ kcal/mol
$Q_{CO} = 85,5$ kcal/mol

Thay các giá trị vào ta được:

$$Q_{HK} = 1/2 (1/2 E_1 + E_2 + E_3) + 62$$

$$Q_{CK} = 1/2 (1/2 E_1 - E_2 + E_3) + 36,8$$

$$Q_{OK} = 1/2 (- 3/2 E_1 + E_2 + E_3) + 46,8$$

Ở đây vấn đề cần chú ý là E_1, E_2, E_3 nhiệt phản ứng không giống nhau hoàn toàn với năng lượng hoạt hóa (chỉ của giai đoạn 1). Theo Baladin, tồn tại công thức liên hệ giữa chúng (E và ϵ) như sau:

$$\epsilon = 3/4 E \quad (\epsilon: \text{năng lượng hoạt hóa thực}) \quad (*)$$

Công thức này dùng cho phản ứng thu nhiệt và hệ số 3/4 chứng tỏ các mối liên kết không phân huỷ hoàn toàn mà chỉ biến dạng.

Từ công thức thực nghiệm (*) tính được E_1, E_2, E_3 ; sau đó thay vào hệ 3 phương trình trên để xác định Q_{HK}, Q_{CK}, Q_{OK} .

Bằng phương pháp tương tự như trên ta xác định được năng lượng liên kế của các mối nối liên kết khác nhau.

CHƯƠNG V: NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT XÓP CỦA XÚC TÁC

Hầu hết các phản ứng xúc tác được sử dụng trong công nghiệp hóa học đều là phản ứng xúc tác dị thể, trong đó các chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng thường là ở trạng thái khí (hơi) hoặc lỏng; còn chất xúc tác ở trạng thái rắn mà hầu hết là vật liệu mao quản (VLMQ).

Do đó việc nghiên cứu tính chất xốp của xúc tác là hết sức cần thiết vì nó giúp cho chúng ta nắm vững các kiến thức cơ bản trong việc sử dụng, chế tạo và tìm kiếm các chất xúc tác hiệu quả trong nhiều quá trình hóa học

I. Khái niệm về cấu trúc của VLMQ

Thông thường người ta sử dụng các đại lượng sau đây để đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu rắn:

- Sự phân bố kích thước hạt
- Hình dáng và kích thước các tập hợp hạt
- Bề mặt riêng: là diện tích bề mặt tính cho một đơn vị khối lượng; bao gồm diện tích bề mặt bên trong và bên ngoài các hạt

$$S_{\text{riêng}} = \frac{S_{\text{chung}}}{G} \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

- Thể tích lỗ xốp riêng (mao quản riêng) : là không gian rỗng tính cho một đơn vị khối lượng; bao gồm độ rỗng giữa các hạt và bên trong mỗi hạt (m^3/g)
- Hình dáng mao quản : trong thực tế rất khó xác định chính xác hình dáng của các mao quản; song có 4 loại mao quản chính thường được thừa nhận: mao quản hình trụ, hình cầu, hình khe và hình chai. Trong đó loại mao quản thông 2 đầu với bên ngoài là có lợi nhất, tính chất xúc tác tăng. Còn đối với mao quản chỉ thông một đầu với bề mặt bên ngoài thì ít hiệu quả, dễ xảy ra phản ứng phụ ở bên trong (vì sản phẩm chính tạo thành chưa kịp đi ra ngoài thì bị chuyển hóa tiếp)
- Phân bố kích thước của các mao quản hoặc phân bố lỗ xốp dựa trên những giả thiết về hình dáng mao quản . Sự phân bố đó được xác định theo sự biến đổi của thể tích hoặc bề mặt của lỗ xốp với kích thước mao quản

Theo qui định của IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), có thể phân chia VLMQ thành 3 loại sau đây:

- ❖ VLMQ lớn: $d > 50 \text{ nm}$ (d: đường kính trung bình của mao quản)
- ❖ VLMQ trung bình: $2 < d < 50 \text{ nm}$
- ❖ VLMQ vi mao quản : $d < 2 \text{ nm}$

Kích thước trung bình của mao quản được xác định theo sự phân bố diện tích hay thể tích nói trên. Song trong một số trường hợp có thể tính toán một cách gần đúng theo công thức:

$$d = \frac{V}{nS}$$

Trong đó: n: thừa số hình dáng

Với mao quản hình trụ: $n = 0,5$

S: bề mặt riêng của VLMQ

V: thể tích mao quản

II. Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Khi một chất rắn để trong môi trường lỏng hoặc khí thì nó sẽ hấp phụ vào một lượng x chất bị hấp phụ. Lượng x này phụ thuộc áp suất cân bằng P, nhiệt độ T, bản chất của chất bị hấp phụ và bản chất của vật liệu rắn; tức là:

$$x = f(P, T, \text{chất hấp phụ, chất bị hấp phụ})$$

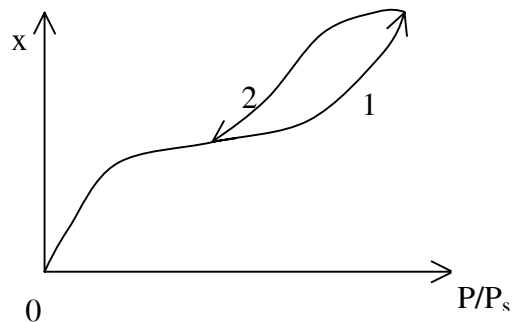
x (gam hoặc g/mol hoặc cm^3)

Khi T là một hằng số: x là một hàm đồng biến với áp suất cân bằng. Khi áp suất P tăng đến áp suất hơi bão hòa của chất khí bị hấp phụ P_s tại một nhiệt độ đã cho thì mối quan hệ giữa x và P được gọi là “đẳng nhiệt hấp phụ “

$$x = f(P)$$

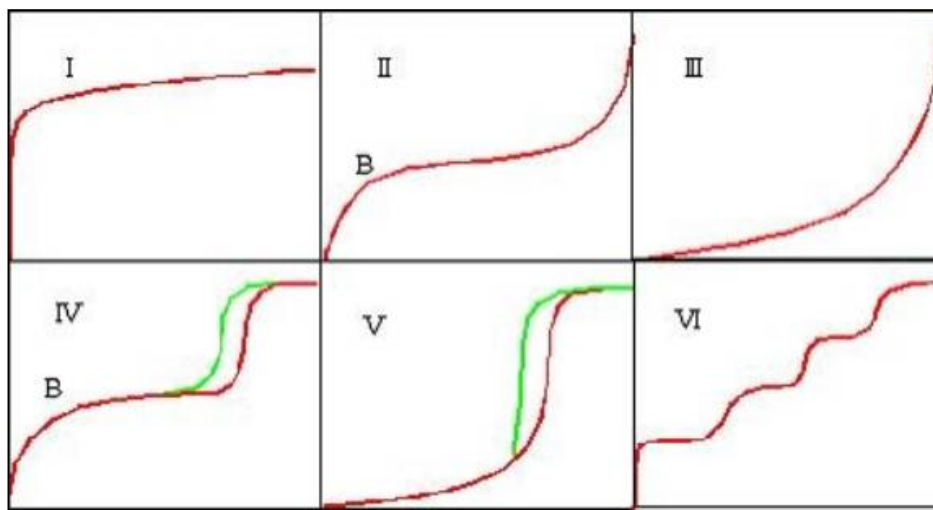
Sau khi đã đạt đến áp suất bão hòa P_s , người ta cho nhả hấp phụ bằng hút chân không, và đo các giá trị lượng khí bị hấp phụ x ở các giá trị P/P_s giảm dần ($P/P_s = 1 \rightarrow 0$) và nhận được “đường đẳng nhiệt nhả hấp phụ”.

Trong thực tế rất ít khi thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ (1) và đường đẳng nhiệt nhả hấp phụ (2) trùng nhau, mà thường thấy một “vòng khuyết” đặc trưng cho các VLMQ có hệ mao quản trung bình. Hiện tượng này gọi là hiện tượng “trễ”



Hình dạng của đường đẳng nhiệt hấp phụ và “vòng trễ” thể hiện những đặc điểm về bản chất và hình dáng mao quản. Các nhà khoa học Brunauer, L.Deming, W.Deming và Teller (BDDT) đã phân loại các dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ - nhả hấp phụ tương ứng với các VLMQ khác nhau và đã được quy chuẩn hóa bởi IUPAC.

Các dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ đặc trưng được phân loại bởi IUPAC:



Loại I: VLMQ không có mao quản hoặc vi mao quản ($d < 2$ nm)

Loại II và III: VLMQ có mao quản lớn ($d \geq 50$ nm)

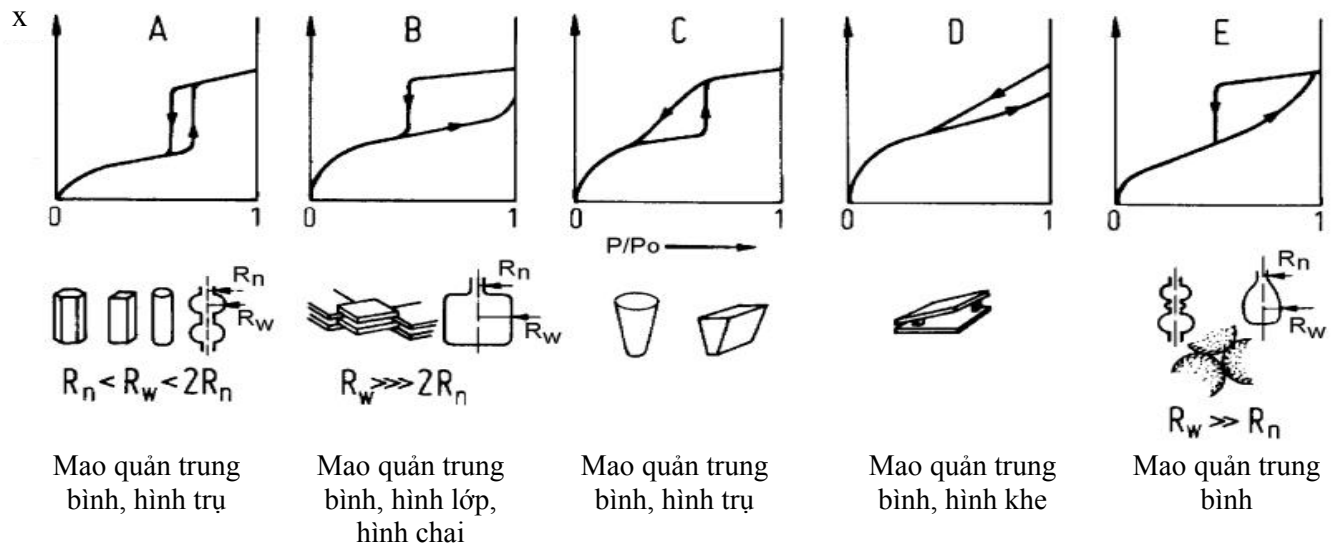
Loại IV và V: VLMQ có mao quản trung bình ($2 < d < 50$ nm)

Loại VI: VLMQ có nhiều mao quản và mao quản bé, không đồng đều

Kiểu III và V rất hiếm thấy vì chúng tương ứng với các entalpi hấp phụ rất nhỏ.

Kiểu bậc thang VI cũng rất ít gặp, đại diện cho các bề mặt tương đối lớn như muội cacbon graphit.

Đối với kiểu IV và V, De Boer đã đề nghị các dạng vòng trễ khác nhau cho các loại vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình khác nhau. Như dưới đây:



Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt:

Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt có thể tất cả các phương trình hấp phụ đã đề cập trong chương III. Tuy nhiên phương trình hấp phụ đẳng nhiệt thường dùng nhất là phương trình BET.

$$\frac{P}{V \cdot (P_s - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}$$

V: thể tích chất bị hấp phụ tại thời điểm vào đáy

C: hằng số thực nghiệm

V_m : thể tích của một lớp hấp phụ đơn phân tử chất bị hấp phụ tính cho 1 gam chất rắn trong điều kiện tiêu chuẩn. Nó tương ứng với một lớp phủ đặc khít của các phân tử bị hấp phụ nằm trên bề mặt. Có thể xem một cách gần đúng, V_m tương ứng với đoạn nằm ngang của đường đẳng nhiệt hấp phụ trong khoảng $P/P_s = 0,3 \div 0,4$. Bằng cách đo entalpi hấp phụ vi phân theo sự biến đổi lượng khí bị hấp phụ người ta đã thừa nhận sự hợp lý của giả thiết trên.

III. Nghiên cứu cấu trúc xốp của VLMQ

Chỉ những vật liệu có cấu trúc vi mao quản và mao quản trung bình mới thể hiện sự phức tạp trong quá trình hấp phụ và khử hấp phụ. Do đó chúng ta sẽ đánh giá 2 loại vật liệu này.

1/ Vật liệu vi mao quản (microporosity)

Các zeolit, than hoạt tính, vật liệu khoáng sét và nhiều chất mang xúc tác ... có lỗ xốp bao gồm chủ yếu là các vi mao quản. Kích thước của chúng xấp xỉ với kích thước của các phân tử bị

hấp phụ. Do kích thước vi mao quản và quá trình thực hiện ở áp suất tương đối nhỏ nên không có sự ngưng tụ hay hấp phụ đa lớp trong mao quản. Do đó khi nhà hấp phụ không có đường trễ.

Vì vậy phương trình BET không còn đầy đủ giá trị để xác định $S_{\text{riêng}}$ của vật liệu. Tuy nhiên trong thực tế và vì lý do thuận tiện người ta vẫn sử dụng diện tích BET để đặc trưng cho vật liệu vi mao quản. Và dù sao nó cũng cho phép so sánh và phân loại nhanh chóng các vật liệu mao quản với nhau.

Nhiều phương pháp dựa vào sự phân tích đường đẳng nhiệt hấp phụ để tìm kiếm các thông tin định lượng về lỗ xốp vi mao quản mà đặc trưng của nó là đường đẳng nhiệt hấp phụ kiểu I. Tuy nhiên người ta không chỉ áp dụng những kết quả tìm được từ đường hấp phụ đẳng nhiệt kiểu I cho các vật liệu vi mao quản mà còn cho cả những vật liệu khác chứa một phần lỗ xốp là vi mao quản.

Một số phương pháp nghiên cứu đặc trưng cấu trúc các hệ VL vi mao quản :

- Phương pháp Dubinin - Raduskhevich (DR)
- Phương pháp “t” của De Boer (t: độ dày của lớp hấp phụ)
- Phương pháp “ α_s ” của Sing ($\alpha_s = V/V_s$; với V_s là thể tích hấp phụ do một chất rắn chuẩn không mao quản tại một áp suất tương đối đã cho)
- Phương pháp “n” của Lecloux
- Phương pháp Hovarth và Kawazoe

2/ Vật liệu mao quản trung bình (mesoporosity)

2.1/ Sự ngưng tụ mao quản và định luật Kelvin

Đối với VLMQ trung bình, trong quá trình hấp phụ, khi áp suất còn nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa P_s thì có xảy ra hiện tượng chất bị hấp phụ ngưng tụ. Hơn nữa khi khử hấp phụ, sự bay hơi chất lỏng từ mao quản thường xảy ra ở áp suất thấp hơn P_s . Và do đó đường khử hấp phụ không trùng với đường hấp phụ. Sự sai khác đó là do áp suất mao quản đã cản trở sự khử hấp phụ của hơi ngưng đúng như ở áp suất hấp phụ.

Phương trình Kelvin đã xác định mối quan hệ giữa tỷ số P/P_s và r_k là bán kính của giọt lỏng hình thành ở bên trong mao quản.

$$\ln \frac{P}{P_s} = \left(\frac{-f \cdot g \cdot V_L \cdot \cos \theta}{r_k \cdot R \cdot T} \right)$$

Trong đó: g : sức căng bề mặt của chất lỏng ngưng tụ

V_L : thể tích mol của chất lỏng ngưng tụ

θ : góc thấm ướt

r_k : bán kính Kelvin được định nghĩa như sau:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

r_1, r_2 : các bán kính cong của màng lỏng

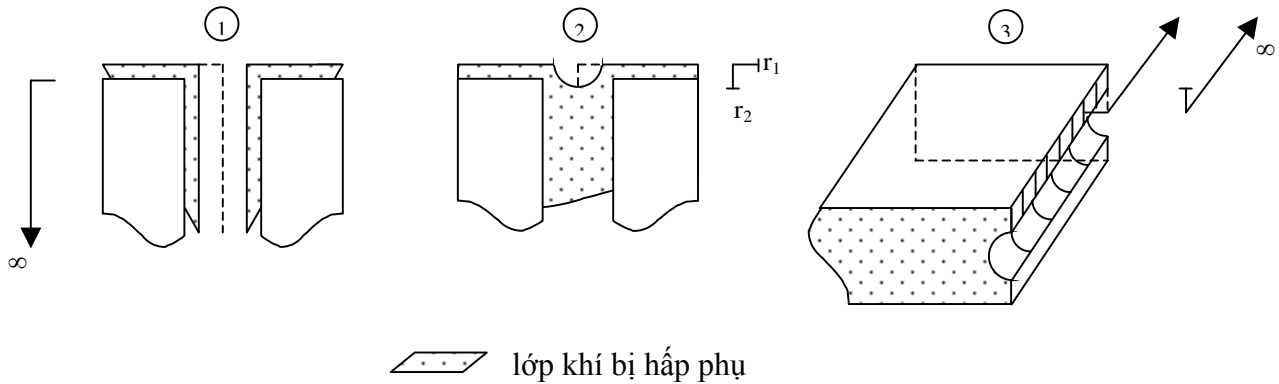
f : thừa số phụ thuộc hình dáng của màng lỏng, như vậy gián tiếp phụ thuộc vào hình dáng của mao quản

$f = 1$: màng hình trụ hoặc bán trụ

$f = 2$: màng bán cầu

$f = 3$: màng hình cầu

Hình vẽ dưới đây thể hiện các hình dáng khác nhau của màng lỏng khi hấp phụ và nhả hấp phụ.



Hình dáng của màng lỏng

- (1): hình trụ : hấp phụ trong mao quản hình trụ hở
- (2): hình bán cầu : khử hấp phụ trong mao quản hình trụ
- (3): hình bán trụ : khử hấp phụ trong mao quản hình khe

Như trên hình vẽ, khi hấp phụ trong mao quản hình trụ hở hai đầu, thành mao quản được che phủ bởi một màng chất bị hấp phụ cho đến khi xảy ra ngưng tụ mao quản. Trong quá trình hấp phụ màng lỏng có dáng kiểu hình trụ. Ngược lại sau khi xảy ra ngưng tụ, mao quản màng lỏng có dáng bán cầu.

Từ phương trình Kelvin có thể thấy rằng: P/P_s của quá trình thoát hơi từ mao quản ngưng tụ luôn luôn nhỏ hơn P/P_s của quá trình hấp phụ.

Chẳng hạn như, xét quá trình xảy ra trong mao quản hình trụ hở:

- Khi hấp phụ màng lỏng có:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

Vì $r_2 \rightarrow \infty$: do đó $r_k = r_1$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)_{hp} = \frac{-f \cdot g \cdot V_L \cdot \cos \theta}{r_k \cdot R \cdot T} = \frac{-f \cdot g \cdot V_L \cdot \cos \theta}{r_1 \cdot R \cdot T} \quad (1)$$

- Khi thoát hơi từ mao quản:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

Màng lỏng hình bán cầu nên có thể xem: $r_1 = r_2$ do đó $r_k = r_1/2$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)_{khp} = \frac{-f \cdot g \cdot V_L \cdot \cos \theta}{r_k \cdot R \cdot T} = \frac{-2f \cdot g \cdot V_L \cdot \cos \theta}{r_1 \cdot R \cdot T} \quad (2)$$

So sánh (1) và (2): vì $f, g, V_L, \cos \theta, r_1$ đều dương nên:

$$\ln (P/P_s)_{khp} < \ln (P/P_s)_{hp}$$

$$\text{hay} \quad (P/P_s)_{khp} < (P/P_s)_{hp}$$

Chính sự sai khác này gây nên “vòng trễ” trên đường đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ của các VLMQ trung bình.

2.2/ Sự phân bố kích thước trong VLMQ trung bình

Phương pháp được ứng dụng nhiều nhất là phương pháp của Barrett, Joyner và Halenda, gọi tắt là phương pháp BJH. Nó áp dụng cho nhánh khử hấp phụ trên đường đẳng nhiệt.

Cơ sở của phương pháp là căn cứ vào phương trình Kelvin với điều kiện cho rằng, 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 “t”. Chiều dày “t” được xác định theo công thức sau:

$$t = \frac{x \cdot V_L}{S_r} \quad (\text{m})$$

x: lượng chất bị hấp phụ ở P/P_s tương ứng (mol/g)

V_L: thể tích của một mol chất bị hấp phụ (m³/mol)

S_r: bề mặt riêng của chất hấp phụ xác định theo phương trình BET (m²/g)

Bán kính của mao quản r_p được tính theo biểu thức:

$$r_p = r_k + t$$

IV. Xác định bề mặt riêng của xúc tác

Không một quá trình nghiên cứu xúc tác dị thể nào hoàn thành mà không đánh giá độ xốp của xúc tác, bề mặt riêng và mức phân bố mao quản của xúc tác. Để đánh giá các đại lượng trên phương pháp tốt nhất là dùng phương pháp hấp phụ.

Công thức tính bề mặt riêng của xúc tác :

$$S_r = n_m \cdot N \cdot S_m \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

Với : S_m: diện tích bề mặt của một phân tử chất bị hấp phụ (m²)

Gần đúng có thể xem: S_m = tiết diện ngang của chất bị hấp phụ

N: số Avogadro = 6,022. 10²³ mol⁻¹

n_m: số mol chất bị hấp phụ tạo ra một lớp đơn phân tử trên bề mặt **1 gam xúc tác**

Chất bị hấp phụ thường dùng dưới dạng lỏng - khí. Giá trị S_m của chất bị hấp phụ không phải là đại lượng tuyệt đối. Hiện nay thường dùng nhất là khí trơ như N₂, Ar, He, Kr... Còn dùng các chất hữu cơ cần phải thận trọng bởi vì nó phụ thuộc tính chất của chất hấp phụ và nhiệt độ. Bảng 1 và 2 dưới đây cho biết của một số phân tử.

Bảng 1: Tiết diện ngang S_m của một số khí ở trạng thái hấp phụ (Å²)

Chất bị hấp phụ	Nhiệt độ (K)	S _m [Å ²]
N ₂	77	16,2
O ₂	90	14,1

Ar	77	13,8
	90	14,4
Kr	77	20,2
	90	18,5
	195	21,7
Xe	273	22
CO	90	16,8
CO ₂	195	20,7
	298	25,3

Bảng 2: Tiết diện ngang S_m của một số khí ở trạng thái hấp phụ ($A^{\circ 2}$)

Chất bị hấp phụ	Chất hấp phụ	$S_m [A^{\circ 2}]$
n - C ₆ H ₁₄	Than	51,5
	Silicagel	70,0
C ₄ H ₁₀	Than	51,5
CH ₃ OH	Al ₂ O ₃	21,6
	Silicagel	28,5 ÷ 32,5
C ₆ H ₆	Silicagel	31,0

Mặt khác cũng cần hết sức thận trọng đối với những trường hợp mà chất bị hấp phụ có tương tác hóa học với bề mặt chất hấp phụ. Chính vì lý do đó người ta thường lựa chọn các khí trơ và nhiệt độ thấp để xác định bề mặt riêng. N₂ là chất khí được sử dụng nhiều nhất. Trong một số trường hợp cần có sự khuếch tán tốt trong các vi mao quản, người ta phải chọn các nguyên tử hay phân tử bé hơn N₂. Ar là ứng cử viên số một, sau đó là He hoặc H₂. Tuy nhiên H₂ có thể hấp phụ hóa học, còn He thì khó thao tác thực nghiệm, do đó việc ứng dụng chúng bị hạn chế.

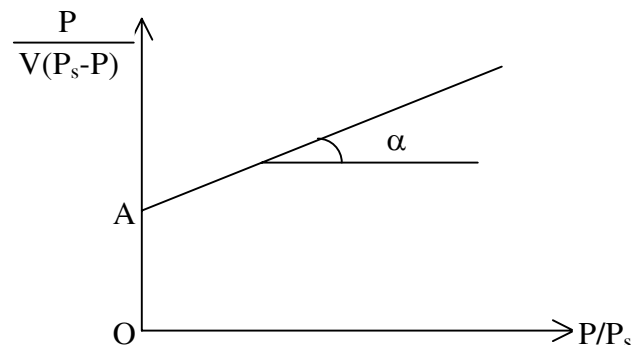
Việc ứng dụng phương trình BET để tính bề mặt riêng đã trở thành một phương pháp tiêu chuẩn trong nghiên cứu VLMQ.

Từ phương trình BET ta xác định số mol n_m từ giá trị V_m như sau:

$$\frac{P}{V \cdot (P_s - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}$$

Phương trình này được ứng dụng trong khoảng $P/P_s = 0,05 \div 0,35$ và $C > 1$

Từ các số liệu thực nghiệm, xây dựng biểu đồ mà $P/V(P_s - P)$ phụ thuộc vào P/P_s sẽ nhận được một đoạn thẳng như trên hình vẽ. Khi đó **phương trình BET được ứng dụng trong khoảng $P/P_s = 0,05 \div 0,35$ và $C > 1$**



Độ nghiêng $\text{tg}\alpha$ và tung độ của đoạn thẳng OA cho phép xác định thể tích của lớp phủ đơn lớp (lớp đơn phân tử) V_m và hằng số C. Ta có:

$$\left. \begin{aligned} \text{tg}\alpha &= \frac{C-1}{V_m \cdot C} \\ OA &= \frac{1}{V_m \cdot C} \end{aligned} \right\} \Rightarrow V_m \text{ và } C \Rightarrow n_m \Rightarrow S_r$$

Ngoài ra có thể tính C theo công thức:

$$C = e^{\left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{RT}\right)} \quad \text{Với: } \lambda_1: \text{ nhiệt hấp phụ đơn lớp} \\ \lambda_2: \text{ nhiệt ngưng tụ của chất bị hấp phụ}$$

Nghiên cứu với chất bị hấp phụ là N_2 , giá trị thực nghiệm của $(\lambda_1 - \lambda_2)$ trên các VLMQ khác nhau là:

- Hợp kim Cu	:	$\lambda_1 - \lambda_2 = 776 \text{ cal / mol}$
- Gel Cr_2O_3	:	$= 738$
- Cr_2O_3 nung đỏ	:	$= 835$
- SiO_2	:	$= 794$

Tóm lại phương trình BET nói chung đều có thể áp dụng để xác định S_r của tất cả mọi chất rắn trong phạm vi giá trị P/P_s của chất bị hấp phụ $= 0,05 \div 0,35$ và hằng số $C > 1$.

V. Xác định độ xốp của xúc tác

Để đánh giá độ xốp của xúc tác và chất mang, đặc biệt là xúc tác và chất mang có độ xốp kém, người ta dùng phương pháp gần đúng. Dùng phương pháp này có thể đánh giá được “độ xốp mở” bằng sự hấp phụ nước. Độ xốp mở là đại lượng phần độ xốp so với bề mặt chung.

Phương pháp được tiến hành như sau: Cân xúc tác rồi đem sấy khô đến khi nào trọng lượng không đổi. Cân phải chính xác đến 0,01 gam. Sau đó cho vào chén nung và đậy bằng vải hay lưới kim loại. Chén được nhúng vào trong cốc nước, đun sôi trong 2h. Sau đó mẫu được làm lạnh đến nhiệt độ phòng, gạn khô trong phễu lọc 20 phút.

- Lượng hấp phụ nước W tính theo công thức:

$$W = \frac{g_1 - g_0}{g_0} \times 100\%$$

g_1 : trọng lượng mẫu sau khi hấp phụ

g_0 : trọng lượng mẫu trước khi hấp phụ

- Độ xốp mở được xác định theo công thức:

$$B = \frac{g_1 - g_0}{g_2 - g_0} \times 100\%$$

g_2 : trọng lượng vật thể trong nước được cân bằng thủy lực tĩnh

VI. Xác định miền phân bố mao quản

Sự phân bố mao quản theo kích thước đóng vai trò quan trọng trong quá trình khuếch tán bên trong của phản ứng hóa học xúc tác. Để xác định phân bố mao quản xúc tác theo kích thước thì trước hết cần phải xác định kích thước mao quản của xúc tác.

Theo **phương pháp BJH áp dụng cho nhánh khử hấp phụ trên đường đẳng nhiệt**, ta có công thức:

$$r = r_k + t$$

trong đó: r : bán kính mao quản của xúc tác rắn

r_k : bán kính Kelvin được xác định theo công thức

$$\ln\left(\frac{P}{P_s}\right)_{khp} = \frac{-f \cdot g \cdot V_L \cdot \cos \theta}{r_k \cdot R \cdot T} \quad (1)$$

t : chiều dày màng hấp phụ đa lớp trên thành mao quản

$$t = \frac{x \cdot V_L}{S_r} \quad (2)$$

x : lượng chất bị hấp phụ ở P/P_s tương ứng

V_L : thể tích của một mol chất bị hấp phụ

S_r : bề mặt riêng của chất hấp phụ xác định theo phương trình BET

Xác định r_k :

$$(1) \Rightarrow r_k = \frac{-f \cdot g \cdot V_L \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P}{P_S} \right)_{khp}}$$

Trong đó: f: thừa số phụ thuộc hình dáng của màng

Để đơn giản, phương pháp BJH giả thiết rằng màng bán cầu nên $f = 2$

g: sức căng bề mặt của chất lỏng ngưng tụ

θ : góc thấm ướt. Để đơn giản thường chọn $\theta = 0 \Rightarrow \cos \theta = 1$

Khi $g = \text{const}$, ta có sự phụ thuộc:

$$\frac{\Delta V}{\Delta r} = f(r) \quad (3)$$

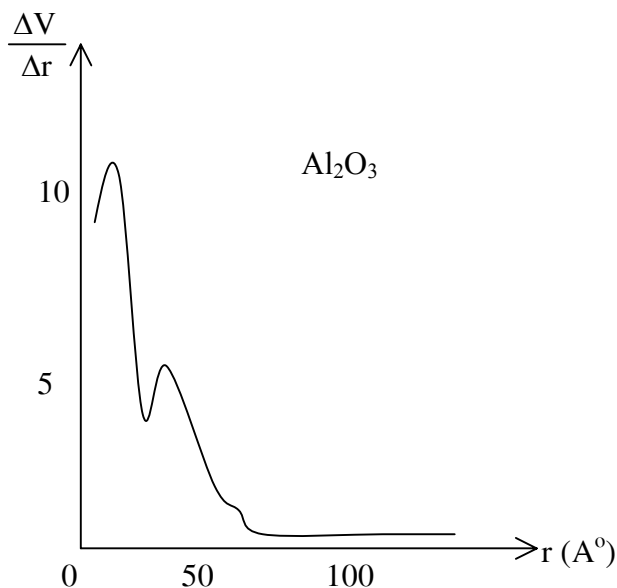
$\Delta V = V_i - V_{i+1}$: chênh lệch thể tích chất bị hấp phụ ở $(P/P_s)_i$ và $(P/P_s)_{i+1}$

ΔV : biểu diễn sự tăng thể tích của mao quản

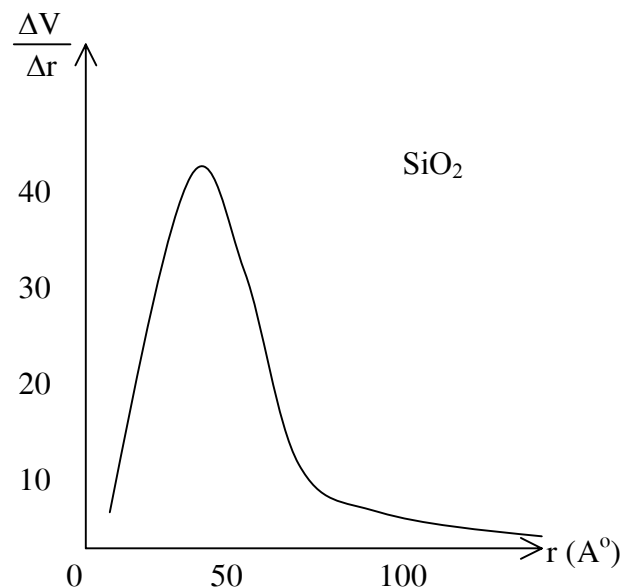
$\Delta r = r_i - r_{i+1}$: chênh lệch đường kính mao quản chất bị hấp phụ ở $(P/P_s)_i$ và $(P/P_s)_{i+1}$

Phương trình (3) biểu diễn sự phân bố thể tích mao quản của chất hấp phụ.

Hai đồ thị sau đây biểu diễn sự phân bố thể tích mao quản của Al_2O_3 và SiO_2



Đường cong phân bố mao quản Al_2O_3



Đường cong phân bố mao quản SiO_2

Trường hợp đối với Al_2O_3 có 2 cực đại tương ứng với đường kính mao quản là 22 \AA và 41 \AA . Đối với SiO_2 có 1 cực đại tương ứng với đường kính mao quản là 50 \AA .

CHƯƠNG V: XÚC TÁC CÔNG NGHIỆP

Xúc tác công nghiệp thường dùng ở dạng rắn hay lỏng, ít dùng ở dạng khí. Xúc tác lỏng thường là xúc tác axit hoặc bazơ là loại đã có sẵn. Hiện nay trong công nghiệp, xúc tác rắn được dùng rất nhiều, dưới nhiều dạng khác nhau, vì vậy các phương pháp điều chế cũng rất phức tạp.

I. Yêu cầu xúc tác công nghiệp

Xúc tác công nghiệp cần phải đạt các yêu cầu sau:

1/ Hoạt tính cao, ổn định (A)

$$A = \frac{C\%}{g_{xt}}$$

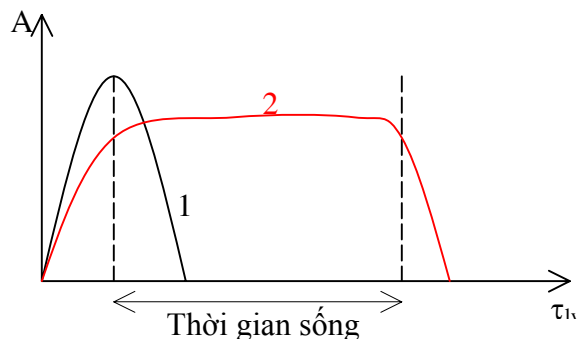
C: độ chuyển hóa (%)
g_{xt}: số gam xúc tác

2/ Độ chọn lọc cao (S %)

$$S = \frac{\text{sản phẩm chính}}{\text{tổng sản phẩm}} \times 100$$

3/ Thời gian sống của xúc tác phải dài

Có những xúc tác có hoạt tính cao ở thời gian đầu, sau đó giảm xuống nhanh (ví dụ như đường 1). Như vậy không thể dùng trong công nghiệp được. Xúc tác công nghiệp đòi hỏi phải có hoạt tính cao và đồng thời phải có thời gian sống dài (ví dụ như **đường 2**)



4/ Độ bền hóa, bền cơ, bền nhiệt cao

- Bền hóa: không bị ngộ độc bởi chất độc
- Bền nhiệt: không bị phá hủy khi phản ứng ở nhiệt độ cao. Ví dụ như phản ứng cracking xúc tác, nhiệt độ làm việc cao, khoảng 500°C; do yêu cầu phải làm việc trong môi trường nhiệt độ cao như vậy nên yêu cầu xúc tác phải bền nhiệt, không bị vón cục, không bị đốt nóng cục bộ.
- Bền cơ: không bị biến dạng khi chịu va đập, không bị cuốn theo dòng khí. Ví dụ như khi xúc tác được dùng trong môi trường động (tầng sôi) cần phải chịu sức cơ học cao để tránh bị hóa bụi; hoặc trong lò phản ứng xúc tác tĩnh nhưng vận tốc khí phản ứng lớn, nếu xúc tác không bền cơ học sẽ bị cuốn theo dòng khí.

5/ Xúc tác phải dễ điều chế và có khả năng tái sinh được

6/ Giá thành hợp lý

Xúc tác phải điều chế từ những nguyên liệu thông dụng và rẻ tiền. Thông thường vấn đề hoạt tính cao và rẻ tiền là hai vấn đề đối lập nhau. Khi chọn xúc tác cần phải quan tâm cả hai mặt để có hiệu suất kinh tế cao nhất.

7/ Xúc tác ít độc với người

Tóm lại, hai tiêu chuẩn quan trọng nhất đối với xúc tác công nghiệp là hoạt tính và tuổi thọ xúc tác. Thời gian xúc tác làm việc càng lâu thì giá thành xúc tác (và do đó giá thành sản phẩm) càng rẻ. Một chất xúc tác đắt tiền mà có thời gian làm việc lâu lại rẻ hơn loại xúc tác rẻ tiền nhưng có thời gian làm việc ngắn.

Những nguyên nhân chính làm giảm tuổi thọ xúc tác là:

+ *ngộ độc thuận nghịch hoặc bất thuận nghịch vì các tạp chất trong chất phản ứng hoặc sản phẩm phụ*

+ *biến đổi bất thuận nghịch trạng thái vật lý, như giảm bề mặt riêng do kết dính hoặc do độ bền cơ học thấp.*

II. Thành phần xúc tác công nghiệp

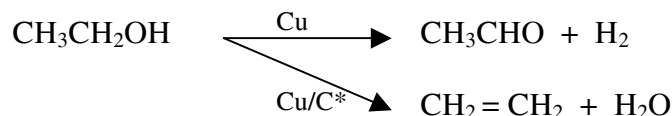
Trong công nghiệp, chất xúc tác có thể chỉ bao gồm 1 pha hoạt động xúc tác. Nhưng đó là trường hợp rất hiếm. Ví dụ Al_2O_3 hoặc TiO_2 được sử dụng riêng lẻ để làm xúc tác cho phản ứng dehydrat.

Nói chung, xúc tác công nghiệp thường bao gồm 2 hoặc nhiều hợp phần đôi khi rất nhiều hợp phần. Chúng đóng các vai trò sau: chất hoạt động xúc tác, chất kích động xúc tác và chất mang.

- Chất hoạt động xúc tác : đó là chất chịu trách nhiệm làm tăng tốc độ phản ứng
- Chất kích động xúc tác : là chất không có khả năng xúc tác nhưng nó làm cho chất xúc tác phát huy tối đa khả năng xúc tác của mình.
- Chất mang: là phần chứa đựng các pha hoạt động xúc tác và pha kích động xúc tác. Chất mang giữ một vài chức năng sau:

- Tăng đến mức tối đa diện tích bề mặt của pha hoạt động và kích động xúc tác nhờ bản thân chất mang có bề mặt riêng lớn mà trên đó các tiểu phân xúc tác có thể phân tán và cố định một cách tốt nhất.
- Chất mang giúp cho quá trình trao đổi nhiệt thuận lợi, không gây sự quá nóng cục bộ. Do đó ngăn cản sự hình thành các tiểu phân xúc tác lớn từ các tiểu phân kích thước nhỏ.
- Chất mang làm giảm giá thành của xúc tác : kết quả nghiên cứu cho thấy, xúc tác chỉ có tác dụng bởi một lớp bề mặt ngoài rất mỏng khoảng $200 \div 300 \text{ \AA}$. Còn lớp xúc tác phía trong chỉ làm nhiệm vụ liên kết thành mạng lưới tinh thể. Vì vậy ta có thể thay lớp phía trong này bằng các chất mang rẻ tiền để hạ giá thành xúc tác.
- Chất mang làm tăng độ bền hóa, bền cơ của xúc tác. Chất mang hấp phụ chất độc nên tránh sự ngộ độc xúc tác .
- Chất mang làm thay đổi hướng phản ứng

Ví dụ:



III. Điều chế xúc tác

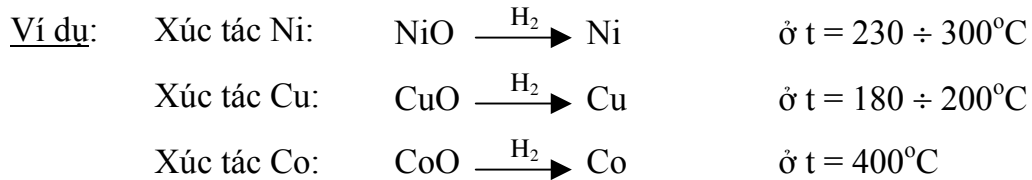
Xúc tác rắn hiện nay được dùng rất phổ biến trong công nghiệp, ở nhiều dạng khác nhau, vì vậy phương pháp điều chế rất phức tạp. Ở đây chỉ nêu ra một số phương pháp chung, có tính chất lý thuyết vì đi vào thực tế còn rất nhiều thủ thuật khác mới điều chế ra được loại xúc tác như mong muốn.

1/ Xúc tác không có chất mang

1.1/ Xúc tác kim loại: có 2 phương pháp sau

- Phương pháp khử các oxyt kim loại

- Tác nhân khử : H_2
- Kim loại thu được có hoạt tính cao
- Kích thước hạt kim loại phụ thuộc vào điều kiện khử
- Đối với mỗi một loại xúc tác thì điều kiện khử có thể khác nhau



- Đối với một loại xúc tác kim loại dùng cho những phản ứng khác nhau thì điều kiện khử cũng khác nhau

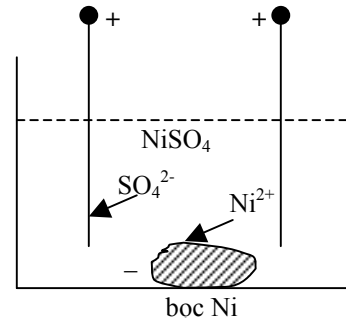
Ví dụ: phản ứng tổng hợp C_6H_6 từ khí tổng hợp, xúc tác là Ni thì điều kiện khử NiO không phải là 230 ÷ 300°C mà là 400 ÷ 500°C.

Người ta giải thích rằng: nhiệt độ càng cao thì nguyên tử O thoát ra ngoài càng không đều đặn, tạo ra những khuyết tật (defaut) sẽ tạo ra các electron tự do thì hoạt tính xúc tác càng cao.

- **Phương pháp điện hóa:** tức là điều chế kim loại bằng cách điện phân dung dịch muối.

Ví dụ: điều chế Ni từ dung dịch NiSO_4

Phương pháp này có nhược điểm là hoạt tính của Ni thấp hơn so với phương pháp khử, do trong phương pháp này các nguyên tử Ni sau khi hình thành được sắp xếp đều đặn nên không có defect → không có điện tử tự do.



Cần chú ý rằng các kim loại sau khi khử rất hoạt động, nếu tiếp xúc với không khí thì dễ dàng bị oxy hóa trở lại thành oxyt. Để tránh trường hợp này, người ta thường tiến hành khử ngay trong lò phản ứng. Sau khi khử xong thì cho thông N_2 hoặc He để đuổi hết H_2 và hơi nước ra. Sau đó không chế nhiệt độ đến nhiệt độ phản ứng là có thể tiến hành phản ứng ngay được.

1.2/ Xúc tác oxyt

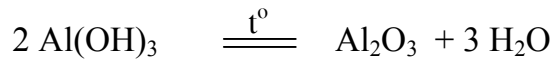
- **Xúc tác 1 oxyt:** dùng phương pháp kết tủa

+ Cách làm thông thường: từ muối ban đầu cho kết tủa bằng bazơ ⇒ thu được hydroxyt rắn ⇒ đem nung thành oxyt

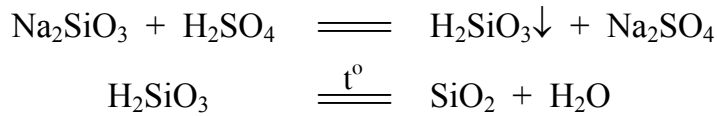
Ví dụ: Điều chế Al_2O_3 dùng $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ và NH_4OH



Kết tủa hydroxyt thu được đem rửa kỹ để tách ion SO_4^{2-} , sau đó đem tạo viên bằng phương pháp cơ học. Sau đó làm khô ở nhiệt độ thường trong 12h; tiếp đến sấy ở 120°C trong 12h. Cuối cùng đem đi nung:



+ Ngoài ra còn có một số phương pháp khác như: điều chế SiO_2 từ dung dịch Na_2SiO_3 và H_2SO_4 .



Chú ý: + quá trình kết tủa phải từ từ, nếu tốc độ kết tủa nhanh sẽ mang theo những ion lạ vào mạng lưới tinh thể của oxyt. Những ion lạ đó có thể giúp tăng cường hoạt tính xúc tác hoặc làm cản trở phản ứng tiến hành.

+ Sỡ dĩ phải có quá trình làm khô, sấy rồi mới nung vì sau khi tạo viên, nếu đem đi nung đột ngột, nước trong mao quản sẽ thoát ra rất nhanh làm vỡ mao quản, phá hủy mạng lưới xúc tác.

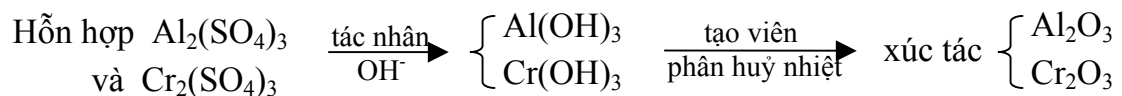
- **Xúc tác là hỗn hợp của 2, 3 oxyt**

Đa số xúc tác gồm nhiều oxyt. Điều chế xúc tác này bằng phương pháp “đồng kết tủa”.

Cách làm: từ hỗn hợp 2 muối ban đầu, cho kết tủa bằng bazơ \Rightarrow thu được hỗn hợp 2 hydroxyt rắn \Rightarrow đem nung thành hỗn hợp 2 oxyt.

Với phương pháp này có thể điều chỉnh tỷ lệ 2 oxyt theo ý muốn.

Ví dụ: Điều chế xúc tác $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$



2/ Xúc tác có chất mang

Các chất mang thường dùng là: than hoạt tính, silicagel, oxyt nhôm, zeolit...

Tuỳ tính chất của chất mang và xúc tác mà ta có nhiều cách khác nhau để đưa xúc tác lên chất mang.

Thông thường người ta dùng các phương pháp sau:

2.1/ Phương pháp ngấm: có 2 cách

* **Ngấm dưới áp suất thường:** cho chất mang ngấm vào dung dịch muối xúc tác hoặc dung dịch xúc tác ở áp suất thường. Sau đó đem sấy khô để nước bốc hơi, còn xúc tác bám vào chất mang.

Những dung dịch muối dễ thấm thấu như muối NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ... có thể dùng phương pháp này.

Tuy nhiên phương pháp này mặc dù đơn giản nhưng xúc tác có bề mặt riêng bé, thời gian làm việc ngắn. Đó là do trong các mao quản còn có không khí, xúc tác không thể đi vào bên trong được mà chỉ phủ một lớp bề mặt bên ngoài, nên bề mặt của chất mang giảm đi một cách đột ngột.

Muốn tăng bề mặt và độ bền cơ học của xúc tác với chất mang thì dùng phương pháp ngâm dưới áp suất chân không.

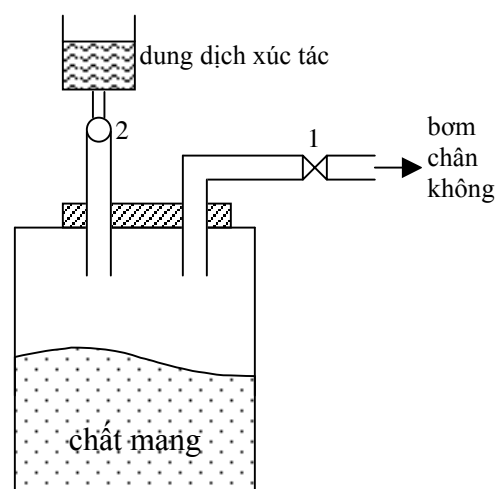
* **Ngâm dưới áp suất chân không:**

Cho chất mang vào bình kín.

Đầu tiên mở van (1) để hút chân không khoảng 2h đến áp suất 10^{-3} mmHg nhằm đuổi không khí trong mao quản lớn và bé ra hết.

Sau đó khóa van (1), mở van (2) cho dung dịch xúc tác vào. Trong thời gian này áp suất chân không trong bình vẫn giữ nguyên.

Khi đã cho hết dung dịch xúc tác vào thì mở van (1) và (2) cho áp suất trong bình bằng áp suất ngoài trời thì áp suất sẽ đẩy các cấu tử xúc tác vào chất mang.



Để như vậy trong một ngày, gạn dung dịch xúc tác còn lại ra và đưa đi sấy khô. Để tránh sự phân huỷ nhiệt và để có độ bền cơ học thì phải sấy từ từ và nhiệt độ không quá 120°C .

Với cách chuẩn bị này, xúc tác sẽ ngấm đều, bề mặt xúc tác bằng bề mặt chất mang. Do đó hoạt tính và thời gian làm việc của xúc tác tăng.

Ví dụ: điều chế xúc tác Pt/SiO_2 : ngâm silicagel vào dung dịch H_2PtCl_6 ; sau khi đem gạn lọc, sấy thì khử bằng H_2 ở 300°C và thu được Pt/SiO_2 .

2.2/ Phương pháp đồng kết tủa

Chọn chất mang là chất dễ kết tủa. Chọn tác nhân kết tủa sao cho hydroxyt của chất mang kết tủa trước, làm nhân để xúc tác kết tủa theo. Sau đó đem sấy khô.

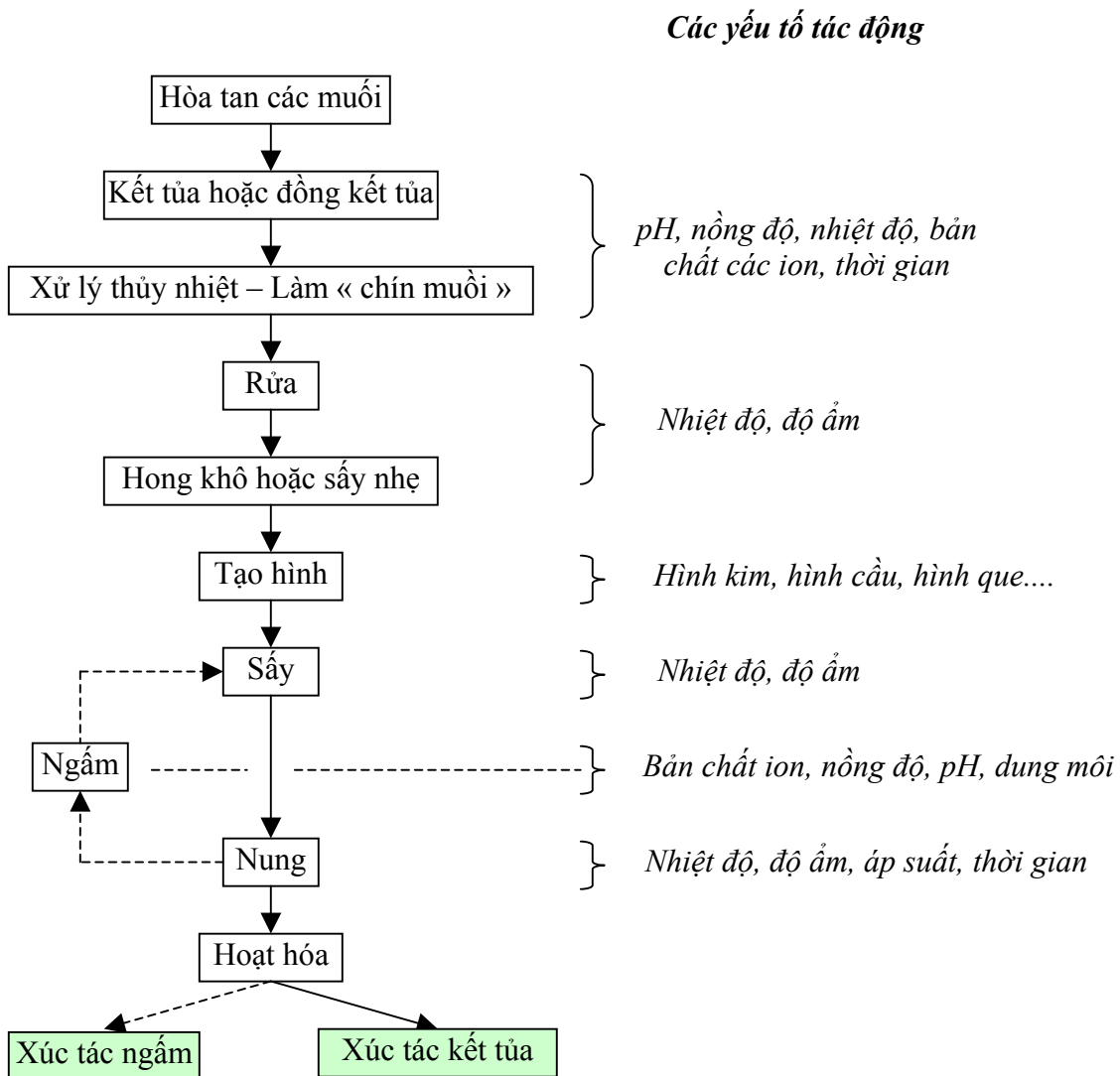
Ví dụ: điều chế $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Chọn 2 muối $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Cho NH_4OH vào thì $\text{Al}(\text{OH})_3$ kết tủa trước kéo theo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ kết tủa theo bám vào $\text{Al}(\text{OH})_3$; đem sấy khô thì thu được $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Ví dụ: điều chế Ni/Al₂O₃

Cho kiềm vào dung dịch Al(NO₃)₃ và Ni(NO₃)₂. Kết tủa thu được bao gồm 2 hydroxyt được tạo thành. Sau khi rửa, sấy ta nhận được một hỗn hợp Al₂O₃ và NiO. Khử dưới dòng H₂ ở 300°C ta được Ni/Al₂O₃.

3/ Các thao tác chính khi điều chế chất mang hoặc xúc tác:



IV. Một số xúc tác và chất mang thường gặp

1/ Than hoạt tính C*

1.1/ Công dụng

- Hút chất độc: dùng làm mặt nạ phòng độc
- Làm sạch các dung môi, dung dịch, làm chất tẩy màu

- Chống ô nhiễm môi trường (chẳng hạn sử dụng than hoạt tính để hấp phụ dầu và lắng xuống biển)
- Làm chất mang

1.2/ Điều chế

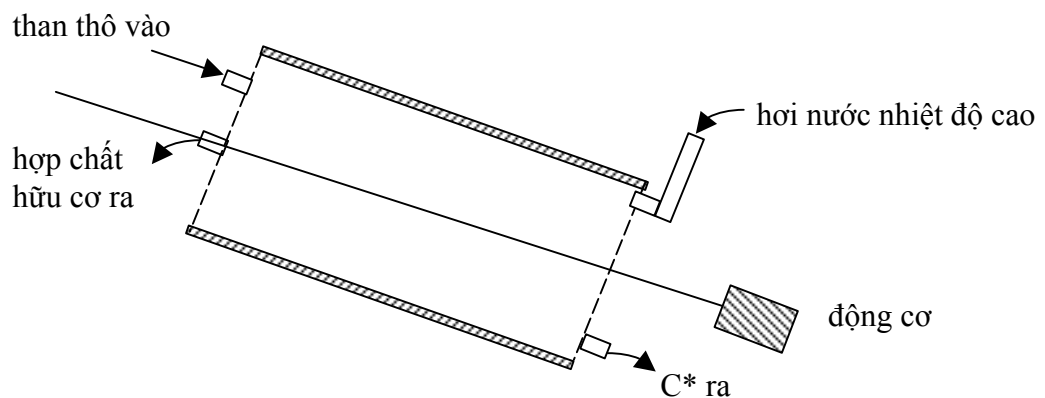
Than hoạt tính được điều chế từ cây cối hoặc xương động vật và có nhiều cách chuẩn bị than khác nhau; do đó than có nhiều độ xốp khác nhau, ảnh hưởng khá nhiều đến tính chất hấp phụ và tính chất chọn lọc xúc tác.

Quá trình điều chế gồm 2 công đoạn:

+ Đốt yếm khí: đốt sọ dừa, gỗ trong môi trường yếm khí; sản phẩm thu được gồm than thô, dung môi hữu cơ (metanol) và axit acetic. Đây là 3 sản phẩm chính, ngoài ra còn một số hợp chất khác.

+ Đốt bằng hơi nước: Sau khi thu than thô, mao quản của nó chưa giải phóng vì có chứa nhiều hợp chất lignin, hợp chất hữu cơ và nước nên bề mặt riêng rất nhỏ. Do đó cần phải đốt tất cả các hợp chất này để giải phóng bề mặt riêng của than.

Than thô được đốt bằng hơi nước áp suất cao, nhiệt độ từ $350 \div 450^{\circ}\text{C}$ sẽ thu được than hoạt tính.



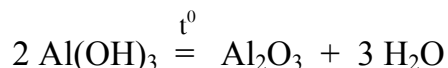
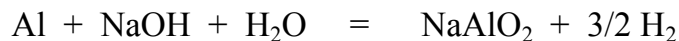
2/ Oxyt nhôm Al_2O_3

2.1/ Công dụng

- Làm chất xúc tác (ví dụ phản ứng : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$)
- Làm chất mang (ví dụ xúc tác $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$: là xúc tác cho quá trình reforming xúc tác, loại này ngày càng được sử dụng nhiều và chưa có xúc tác nào thay thế được)
- Điều chế thuốc chữa dạ dày

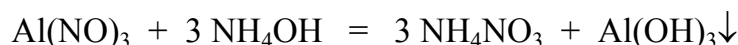
2.2/ Điều chế: có nhiều phương pháp điều chế Al_2O_3

1. Từ Al: theo các bước như sau



Phương pháp này ít dùng vì đắt.

2. Từ muối Al

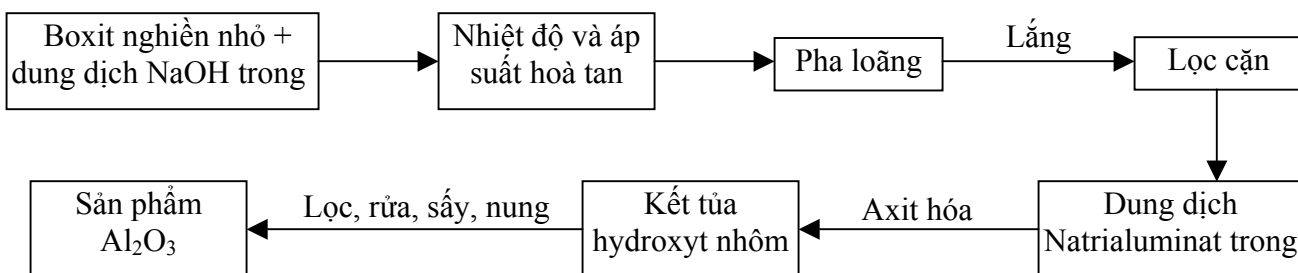


Phương pháp này cũng ít được dùng vì phải qua nhiều công đoạn mới điều chế được $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ là dạng cần thiết nhất.

3. Từ quặng Boxit

Quặng Boxit chứa thành phần chủ yếu là Al_2O_3 và có các tạp chất như SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , muối cacbonat, các hợp chất hữu cơ...

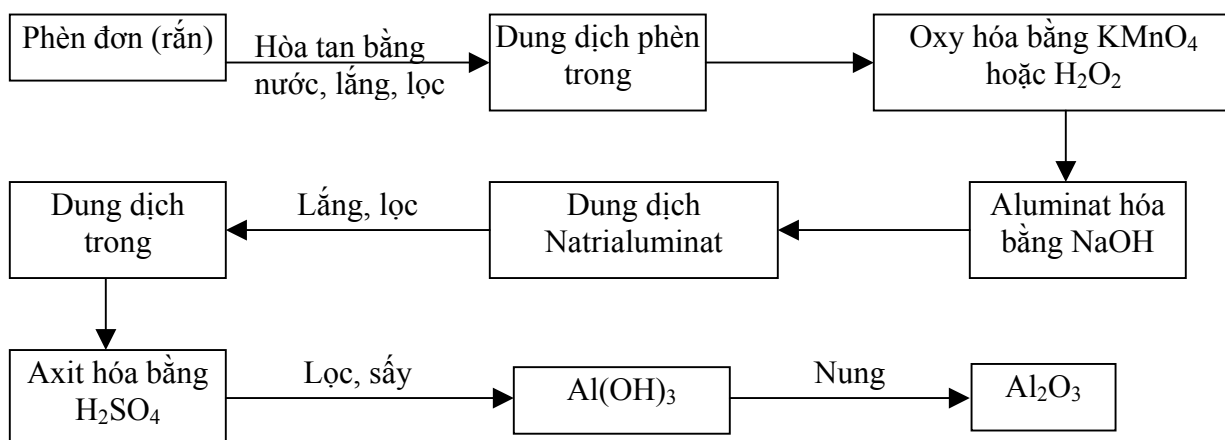
Nguyên tắc điều chế Al_2O_3 từ quặng Boxit theo phương pháp Bayer:



Khi hòa tan quặng Boxit bằng dung dịch NaOH thì các tạp chất hoặc không tan hoặc tác dụng với NaOH tạo kết tủa nên được lắng, lọc tách ra và thu được dung dịch Natrialuminat trong.

4. Từ phèn đơn $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

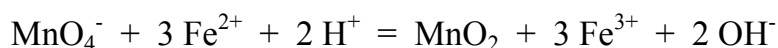
Phương pháp này thu được Al_2O_3 dễ, rẻ.



* **Chuẩn bị dung dịch phèn:** Phèn được hòa tan bằng nước với tỷ lệ 100 ÷ 150g/l nước; sau đó để lắng, lọc lấy dung dịch trong suốt.

* **Oxy hóa dung dịch phèn:** Dung dịch phèn trong suốt được oxy hóa bằng dung dịch KMnO₄ 20% (kết thúc khi dung dịch xuất hiện màu hồng nhạt của ion MnO₄⁻) hoặc có thể oxy hóa bằng dung dịch H₂O₂ 30% (0,4 lít H₂O₂ / 100 lít phèn trong). Mục đích của quá trình này là oxy hóa các ion Fe²⁺ thành Fe³⁺ để về sau loại hết sắt khỏi sản phẩm.

Phương trình phản ứng :



* **Aluminat hóa:** cho từ từ NaOH 20% khối lượng vào trong dung dịch đã được oxy hóa cho đến khi tan hết kết tủa trắng của Al(OH)₃. Trong quá trình cho NaOH vào phải khuấy đều để sau khi kết thúc giai đoạn này đảm bảo pH > 12. Đây là điều kiện để dung dịch NaAlO₂ bền hơn.

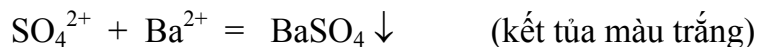
Trong giai đoạn này ta loại được hầu hết sắt:



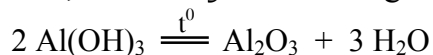
* **Axit hóa:** Sau khi aluminat hóa xong, dung dịch được để lắng trong khoảng thời gian 12h. Lọc lấy dung dịch sạch. Cho từ từ dung dịch H₂SO₄ 25% và khuấy cho đến khi pH = 8,5 ÷ 12. Tiếp tục khuấy thêm 15 ÷ 20 phút và thu được kết tủa Al(OH)₃.



Lọc và rửa kết tủa bằng nước cất nóng cho đến khi nước thải lần cuối không còn ion SO_4^{2-} . Điều này được kiểm tra bằng dung dịch thử BaCl_2 .



$\text{Al}(\text{OH})_3$ thu được đem phân tán nhỏ, trải đều trên khay và đem đi sấy. Ban đầu sấy ở nhiệt độ thường, sau đó sấy ở 120°C , cuối cùng đem đi nung.



Chú ý: trong quá trình thu kết tủa để thu được kết tủa sạch ta cần chú ý:

+ tránh ngâm quá lâu kết tủa trong dung dịch nước cái để ngăn chặn hiện tượng hấp phụ bề mặt làm bẩn kết tủa và tránh sự polyme hóa dẫn đến sự hình thành một dạng thù hình khác.

+ quá trình rửa không nên kéo dài quá lâu và phải rửa bằng nước cất gia nhiệt đến nhiệt độ kết tủa (85°C)

3/ Silicagel $\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Có rất nhiều loại KCK, KCN có $S_{\text{riêng}} = 100 \div 200 \text{ m}^2/\text{g}$

3.1/ Công dụng

- sấy khô, hút ẩm
- khử mùi
- dùng làm chất mang: thường dùng loại KCK có $S_r = 200 \text{ m}^2/\text{g}$

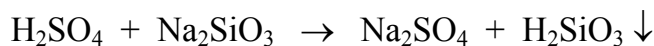
3.2/ Điều chế:

Có nhiều phương pháp điều chế Silicagel như:

- thủy phân tetraclorua silic $\text{SiCl}_4 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{SiO}_2$
- oxy hóa Silan $\text{SiH}_4 \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{SiO}_2$
- Điện phân Silicat Natri Na_2SiO_3 (thủy tinh lỏng)
- Trao đổi cation: cho Na_2SiO_3 qua cột có chứa cation dạng H^+

Các phương pháp trên dùng trong phòng thí nghiệm hoặc trong sản xuất nhỏ.

Trong sản xuất công nghiệp, phương pháp điều chế Silicagel tốt nhất là dùng Na_2SiO_3 cho tác dụng với axit hoặc muối của axit đó. Ví dụ như H_2SO_4 hoặc Na_2SO_4 , nhưng Na_2SO_4 ít dùng vì phản ứng xảy ra chậm hơn so với H_2SO_4 .

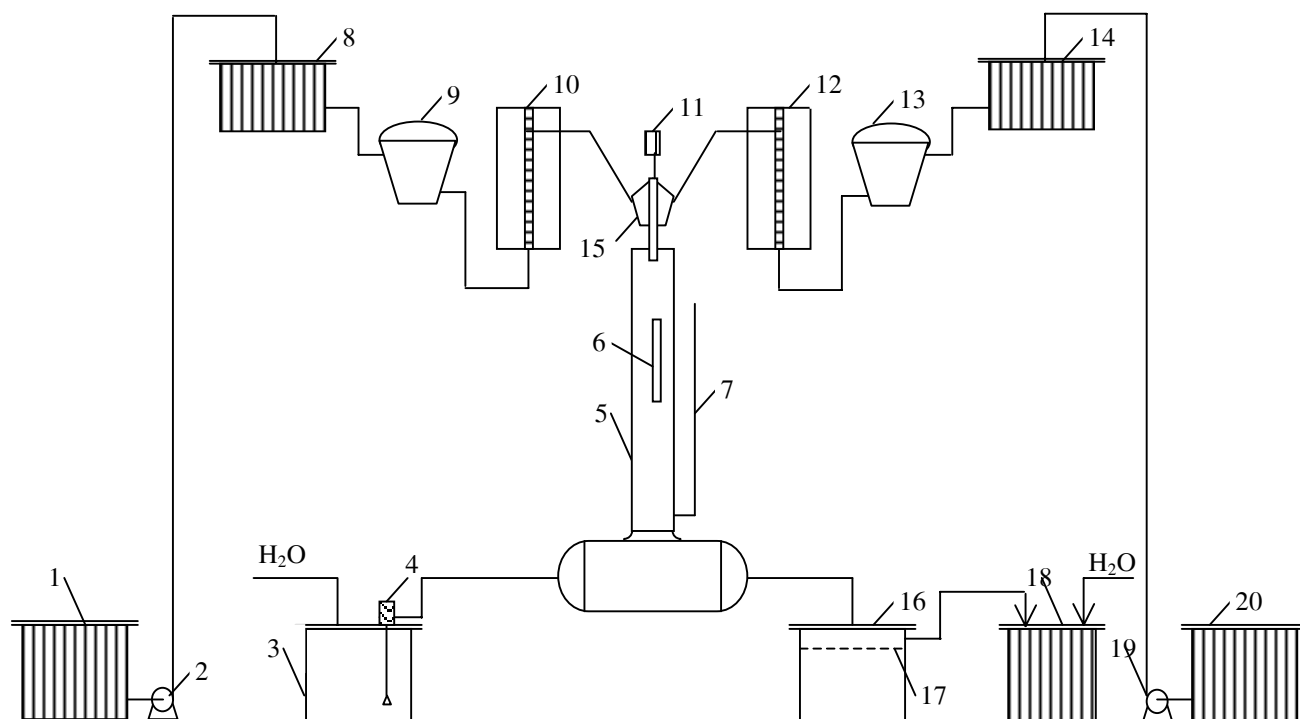


Na_2SO_4 : tận dụng trong sản xuất cao su hoặc xà phòng

H_2SiO_3 tạo thành được đông tụ và hình thành kết tủa keo, sau đó đem nhiệt phân tạo ra



*Sơ đồ công nghệ sản xuất Silicagel hạt cầu:



- | | | |
|-----------------|--|---------------------------|
| 1. bể chứa axit | 8, 14. thùng cao vị chứa axit, natri silicat | 18. bể rửa hạt gel |
| 2. bơm axit | 9, 13. bình định mức axit, natri silicat | 19. bơm natri silicat |
| 3. bể chứa nước | 10, 12. dụng cụ đo lưu lượng axit, natri silicat | 20. bể chứa natri silicat |
| 4. bơm nước | 11. mô tơ | |
| 5. cột chứa dầu | 15. thiết bị tạo hạt gel | |
| 6. cửa quan sát | 16. bể chứa hạt gel | |
| 7. ống thuỷ | 17. sàng đựng hạt gel | |

Natri silicat và axit H_2SO_4 có tỷ trọng $d = 1,17$ và $d = 1,03$ tương ứng được chảy từ các bình định mức 9 và 13 qua các lưu lượng 8,4 l/h và 7,5 l/h vào thiết bị tạo hạt 15 nhờ cánh khuấy inox với tốc độ khuấy 800 vòng/phút. Hỗn hợp chảy qua vòi tạo hạt và rơi tự do vào cột chứa dầu 5 với chiều cao 2,2m. Tại đây, hạt gel cầu được hình thành và nhờ bơm 4 chuyển đến

bể 16. Hạt gel được giữ lại trên sàng 17, sau đó được rửa sạch và sấy theo chế độ thích hợp ($20 \div 120^{\circ}\text{C}$) trong 8h và ở 120°C trong 3h.

Sau đó đem nung ở 500°C (Silicagel sẽ bị phân huỷ ở 700°C) thì thấy hiện tượng silicagel từ màu vàng thành màu trắng đục rồi thành màu nâu đen (do dầu bị cháy), nung đến khi hạt silicagel có màu trắng trong là được. Tại đây đo bề mặt riêng là cao nhất và hạt silicagel không còn dầu.

Tác dụng của cột dầu: qua lớp dầu hạt silicagel được vuốt tròn và lắng xuống.

* Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điều chế silicagel:

- pH: ở các điều kiện pH khác nhau, hạt silicagel thu được có những tính chất khác nhau. Người ta thường điều chế SiO_2 ở các điều kiện pH = 7 hoặc pH = $6,5 \div 7$ hoặc pH = 10.

- nhiệt độ : nhiệt độ phòng hoặc ở 50°C

- nồng độ và tỷ lệ giữa Na_2SiO_3 và H_2SO_4

* Đặc điểm của SiO_2 ở những điều kiện khác nhau:

pH	7	$6,5 \div 7$	10
S_r (m^2/g)	283	613	622
$d_{\text{trung bình}}$ (A°)	50	18	16
$V_{\text{lỗ xốp}}$ (cm^3/g)	0,14	0,38	0,88
Khả năng hút nước			
Với độ ẩm môi trường 100%	68	67	37
Với độ ẩm môi trường 70%	35	32	30
Kích thước hạt (mm)	4	4	4
Độ bền của hạt	7,1	10	7

4/ Zeolit

4.1/ Công dụng:

Zeolit là một vật liệu vô cơ mao quản được ứng dụng rất nhiều trong công nghiệp Lọc - Hóa dầu.

Vào khoảng những năm cuối thập kỷ 60, đầu thập kỷ 70, các nhà bác học Mỹ đã tìm ra một loại đất sét mới và khi phân tích thì thấy khác đất sét vô định hình thông thường mà có sự kết tinh đồng đều, có nhiều tính chất ưu việt và đặt tên là zeolit.

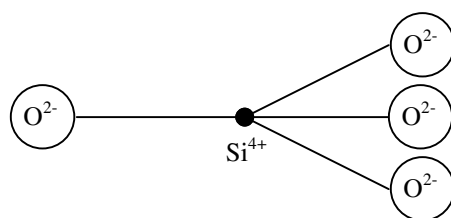
Zeolit là một aluminosilicat tinh thể. Trong thiên nhiên có khoảng 40 loại zeolit được phát hiện. Song các ứng dụng quan trọng trong hấp phụ, tách, lọc, xúc tác ... chủ yếu nhờ vào các zeolit tổng hợp nhân tạo. Ngày nay người ta đã tổng hợp được khoảng 200 loại zeolit. Tuy nhiên cũng chỉ một số ít trong đó có ứng dụng công nghiệp.

Những công dụng chủ yếu của zeolit là:

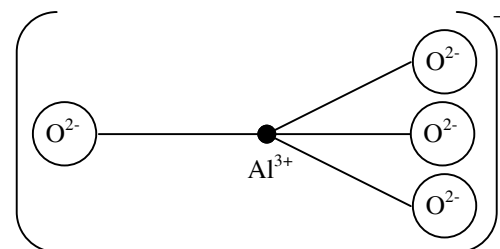
- dùng làm rây phân tử : có tác dụng chọn lọc những phân tử có kích thước bé hơn hay bằng kích thước lỗ mao quản, được ứng dụng nhiều trong hóa hữu cơ.
- dùng để lọc nước biển thành nước ngọt: bằng cách giữ lại các phân tử NaCl
- dùng làm tác nhân xử lý các kim loại trong nước; dùng để lọc nước đục thành nước trong; dùng để loại NH₃ trong nước thải.
- dùng làm chất xúc tác : dùng nhiều nhất trong các phản ứng cracking. Zeolit dạng HLaY là xúc tác cracking chủ yếu của công nghiệp Lọc dầu. Hằng năm người ta sử dụng lượng xúc tác đó với số lượng khoảng 300 000 tấn/năm.
- dùng làm chất mang cho các loại xúc tác khác.
- dùng làm chất mang phân bón trong nông nghiệp

4.2/ Cấu trúc của zeolit

Đơn vị cơ bản của mọi zeolit là tứ diện TO₄ bao gồm 1 cation T (Si, Al) được bao quanh bởi 4 ion O²⁻. Nếu T là Si⁴⁺ thì tứ diện SiO₄ trung hòa về điện tích; nếu T là cation hóa trị 3 thông thường là Al³⁺ thì tứ diện AlO₄⁻ mang một điện tích âm. Sự dư thừa 1 điện tích âm này được bù chính bằng một cation hóa trị 1, được gọi là cation bù trừ hay cation đối. Khi đó mạng lưới tinh thể của zeolit sẽ được cân bằng. Cation bù trừ cũng có thể là cation hóa trị 2, chẳng hạn như Ca²⁺.

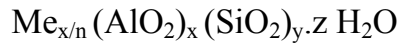


Tứ diện SiO₄



Tứ diện AlO₄⁻

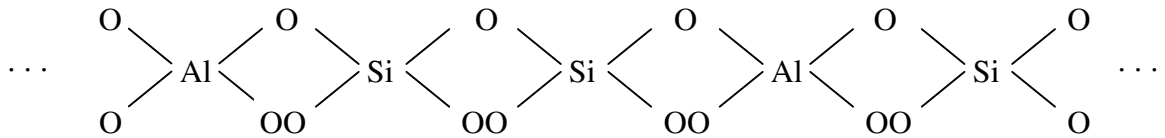
Công thức tổng quát của các zeolit được biểu diễn như sau:



Trong đó: x, y, z là các hệ số tương ứng

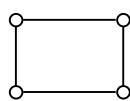
n là hóa trị của cation bù trừ (Na^+ , K^+ , Ca^{2+})

Công thức cấu tạo của các zeolit:

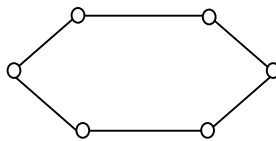


Các đặc trưng cơ bản của zeolit là các kiểu cấu trúc tinh thể, cấu tạo hình học (cách sắp xếp các tứ diện, thể tích lỗ xốp, kích cỡ các kênh, rãnh, các hốc lỗ); tỷ số Si/Al (hoặc $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) và các cation bù trừ (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...)

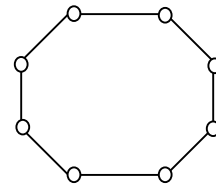
Cấu trúc không gian 3 chiều của zeolit được hình thành bởi sự ghép nối các tứ diện TO_4 tạo thành các vòng 4, 6, 8, 10 hoặc 12 cạnh hoặc hình thành các vòng kép 4x2 hoặc 6x2 cạnh tạo ra một hình lập phương hoặc một lăng trụ 6 cạnh. Đây là những đơn vị cấu trúc thứ cấp (Secondary Building Units - SBU). Những SBU sẽ hình thành khung của zeolit.



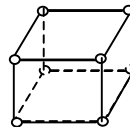
4



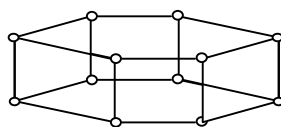
6



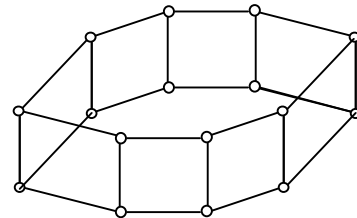
8



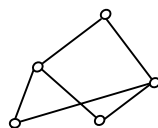
4-4



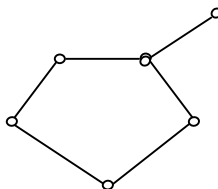
6-6



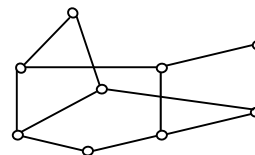
8-8



4-1



5-1

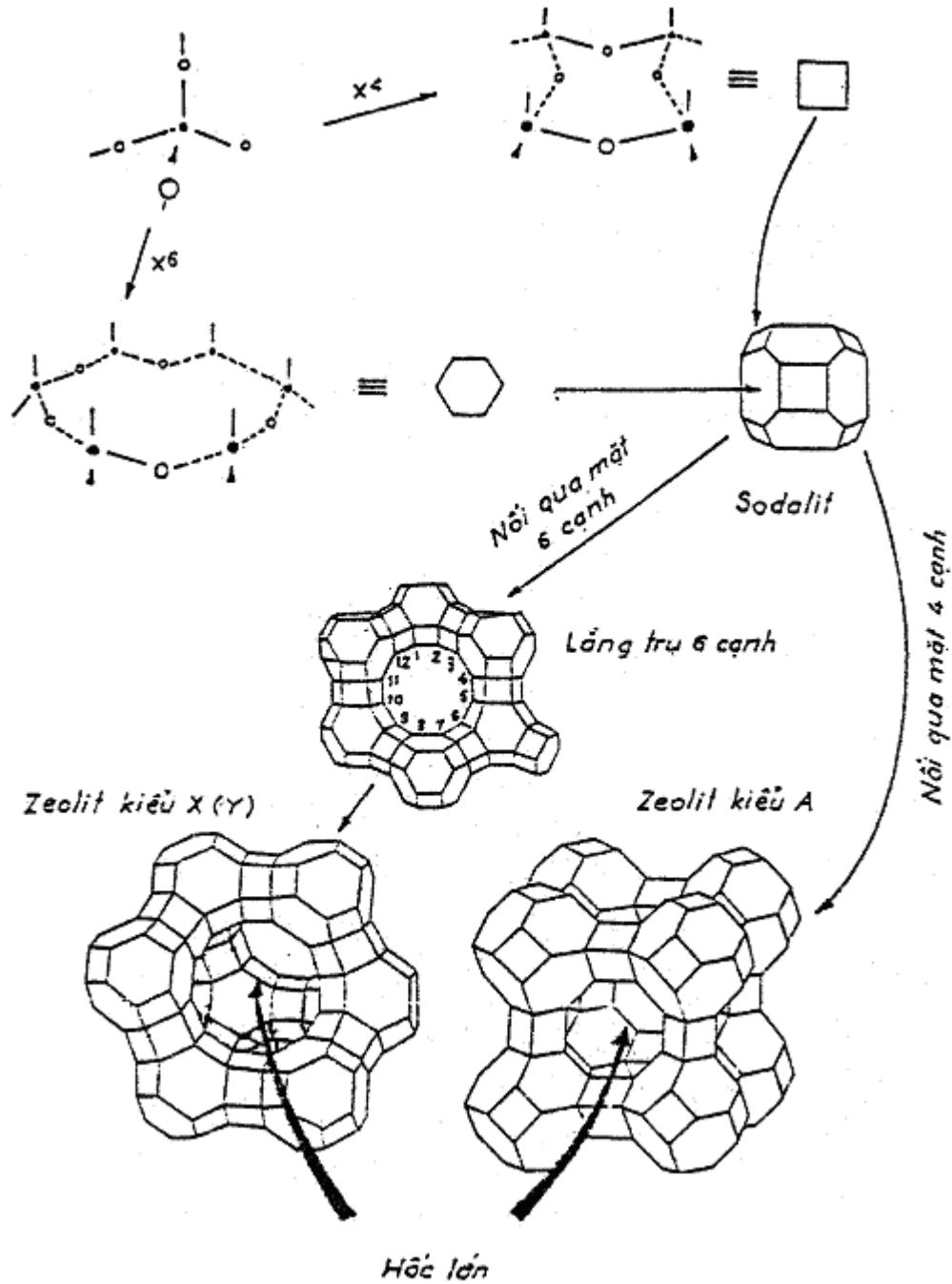


4-4-1

Hình : Các đơn vị cấu trúc thứ cấp SBU của zeolit

Tùy thuộc cách nối ghép của các SBU sẽ hình thành các loại zeolit có cấu trúc tinh thể khác nhau và từ đó hình thành các loại zeolit khác nhau.

Chẳng hạn như sự hình thành các loại zeolit A hoặc X hoặc Y dưới đây:



Hình : Các đơn vị cấu trúc thứ cấp (cơ bản, thứ cấp) và cách ghép nối giữa chúng để tạo ra zeolit

Nếu các bát diện cụt (cubo - octadre) được nối với nhau qua mặt tứ diện chúng ta sẽ được zeolit có cấu trúc tinh thể kiểu A còn nối với nhau qua mặt 6 cạnh sẽ được zeolit kiểu X (hoặc kiểu Y).

4.3/ Phân loại zeolit

4.3.1/ Phân loại theo kích thước mao quản

Dựa vào kích thước mao quản người ta chia ra 3 loại zeolit:

- Zeolit mao quản rộng: đường kính mao quản từ $7 \div 8 \text{ \AA}$
- Zeolit mao quản trung bình: đường kính mao quản từ $5 \div 6,9 \text{ \AA}$
- Zeolit mao quản hẹp: đường kính mao quản bé hơn 5 \AA

Theo cách phân loại này, tùy thuộc vào số tứ diện TO_4 hình thành cửa sổ mao quản, người ta phân chia một số zeolit theo kích thước mao quản như sau:

Số nguyên tử O trong 1 cửa sổ	Đường kính mao quản (\AA)	Loại zeolit
8 (mao quản hẹp)	4,3	A, Erionit
10 (mao quản trung bình)	6,3	ZSM-5, Ferrierit
12 (mao quản rộng)	8	X, Y, Mordenit

4.3.2/ Phân loại theo thành phần hóa học

Người ta có thể sắp xếp theo thành phần hóa học :

- Zeolit nghèo silic (Si) hoặc giàu nhôm (Al)
- Zeolit trung bình silic (Si)
- Zeolit giàu silic (Si), đặc biệt có loại zeolit không có nhôm, gọi là silicalit.

Theo quy tắc Lowenstein xác định rằng: 2 nguyên tử Al không thể tồn tại lân cận nhau, nghĩa là trong cấu trúc zeolit không thể tồn tại các liên kết Al-O-Al mà chỉ có các liên kết Si-O-Al hoặc Si-O-Si.

Nói cách khác không tồn tại loại zeolit có tỷ lệ $\text{Si/Al} < 1$ mà chỉ tồn tại loại có tỷ lệ $\text{Si/Al} \geq 1$.

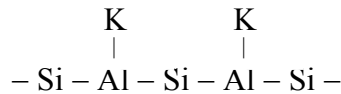
Theo thành phần hóa học, người ta phân thành 6 loại sau:

4.3.2.1/ Zeolit nghèo Si giàu Al

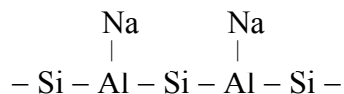
Đây là loại zeolit có tỷ lệ Si/Al xấp xỉ bằng 1. Theo quy tắc Lowenstein thì tỷ lệ Si/Al=1 là giới hạn dưới. Đây là loại zeolit có chứa lượng cation bù trừ cực đại; có nghĩa là nó có dung lượng ion trao đổi lớn nhất so với các loại zeolit khác. Trên thị trường hiện nay tồn tại các dạng zeolit giàu Al sau:

- **Zeolit kiểu A:** có Si/Al=1, tồn tại dưới 3 dạng:

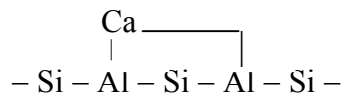
+ **Loại 3A:** có đường kính cửa sổ mao quản bằng 3A^o và cation bù trừ là K⁺



+ **Loại 4A:** có đường kính cửa sổ mao quản bằng 4A^o và cation bù trừ là Na⁺



+ **Loại 5A:** có đường kính cửa sổ mao quản bằng 5A^o và cation bù trừ là Ca²⁺



- **Zeolit kiểu X** (thuộc họ Faujazite): có Si/Al=1,1 ÷ 1,2. Chẳng hạn như loại NaX có đường kính mao quản lớn hơn 8A^o.

4.3.2.2/ Zeolit có hàm lượng Si trung bình

Loại này có tỷ lệ Si/Al > 1,2.

Thực nghiệm chứng tỏ rằng, tỷ lệ Si/Al càng cao thì khả năng bền nhiệt của zeolit càng cao. Trong họ zeolit này người ta có thể kể đến các loại sau:

- Zeolit kiểu Y (thuộc họ Faujazit) : có Si/Al ≈ 2,5
- Zeolit Mordenite : Si/Al = 5
- Zeolit Erionite : Si/Al = 2,85
- Zeolit Chabazite: Si/Al = 2,15

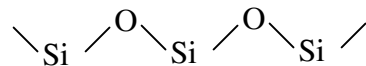
4.3.2.3/ Zeolit giàu Si

Đó là các zeolit thuộc họ ZSM được phát hiện bởi hãng Mobil Oil, có tỷ lệ Si/Al thay đổi từ $10 \div 1000$.

Ngoài ra còn có nhiều zeolit tổng hợp khác có tỷ lệ Si/Al cao được tổng hợp nhờ sự có mặt của chất tạo cấu trúc (template), thường là họ amin bậc 4: R_4N^+ .

4.3.2.4/ Rây phân tử zeolit

Đây là vật liệu có cấu trúc tinh thể và cấu tạo hình học tương tự như aluminosilicat tinh thể (tức zeolit thông thường) nhưng hoàn toàn không chứa Al mà chỉ chứa Si.



Do đó vật liệu này có hoạt tính xúc tác không cao vì không chứa các cation bù trừ điện tích nên hoàn toàn không có tính chất trao đổi ion và rất kỵ nước, nếu có nước thì cấu trúc sẽ bị phá vỡ ngay.

Đây cũng là vật liệu được tổng hợp nhờ sự có mặt của chất tạo khung.

4.3.2.5/ Zeolit giàu Si đã tách Al (désalumination)

Bằng các phương pháp “sau tổng hợp”, người ta có thể biến đổi thành phần hóa học của zeolit. Một số phản ứng hóa học có thể tách Al khỏi mạng lưới tinh thể và thay vào đó là Si hoặc nguyên tố hóa trị III hoặc IV khác. Phương pháp này được gọi là phương pháp “loại nhôm” tức là désalumination.

Thông thường người ta dùng zeolit X hoặc Y có tỷ lệ Si/Al = $1,2 \div 2,5$; sau khi loại Al thì thu được zeolit giàu Si có tỷ lệ Si/Al ≤ 9 . Với phương pháp này nếu zeolit thu được có tỷ lệ Si/Al > 9 thì sẽ phá vỡ mạng lưới tinh thể của zeolit.

4.3.2.6/ Họ zeolit aluminophotphat

Gần đây có một họ chất rắn mới có cấu trúc tinh thể tương tự zeolit gọi là Aluminophotphat (AlPO) đã được phát minh bởi các nhà nghiên cứu của Liên hiệp Carbide trên cơ sở các nguyên tố là Al và P.

Vật liệu này không được cấu tạo từ các tứ diện SiO_4 và AlO_4^- mà được cấu tạo từ các tứ diện AlO_4^- và PO_4^+ theo tỷ lệ 1:1 nên trung hòa về điện tích.

Về cấu trúc trong họ này có loại AlPO-5 có cấu trúc hình học tương tự họ Faujazit và loại AlPO-11 có cấu trúc hình học tương tự zeolit ZSM-5.

Các đặc trưng cơ bản của các AIPO là đều có tỷ lệ Al/P = 1, không có mặt của cacbon bù trừ, không có khả năng trao đổi cation và vì vậy không có tính xúc tác.

Các biến tướng của AIPO là SAPO và MeAPO.

- **SAPO:** khi đưa vào AIPO một lượng nhỏ Si để thay thế P thì vật liệu thu được gọi là SAPO với khung điện tích âm và do đó có khả năng trao đổi cation.

- **MeAPO:** nếu đưa các nguyên tố khác như Co, Mn, Fe, V, Ga... vào SAPO thì nhận được họ rây phân tử mới, ký hiệu là MeAPO, kèm theo đó là sự thay đổi tính chất axit - bazơ, oxy hóa khử của vật liệu. Về cấu trúc hình học các vật liệu Co-APO, Mn-APO, V-APO có cấu trúc tương tự $AlPO_5$, $AlPO_{11}$, $AlPO_{17}$, $AlPO_{31}$.

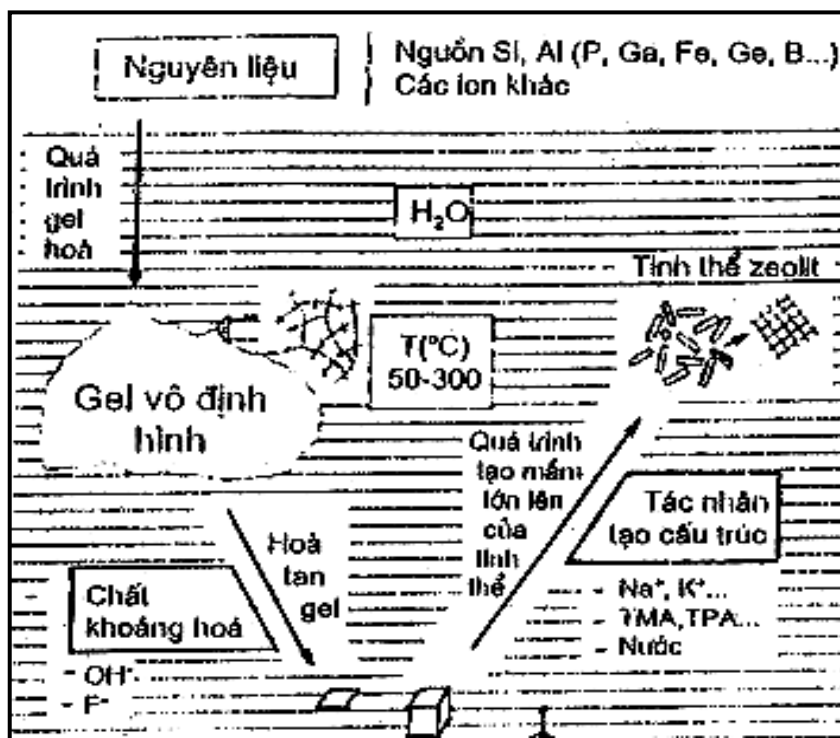
4.4/ Tổng hợp zeolit

- Nguyên liệu tổng hợp zeolit:

- + hydroxyt kiềm (NaOH, KOH)
- + hợp chất của Al: dung dịch $NaAlO_2$, $Al_2(SO_4)_3$...
- + hợp chất của Si: dung dịch Na_2SiO_3 ...
- + nước
- + chất tạo cấu trúc

Các cấu tử này được cho vào theo tỷ lệ xác định để hình thành gel. Khi thay đổi môi trường phản ứng sẽ ảnh hưởng đến bản chất của zeolit tạo thành.

- Quá trình tổng hợp zeolit có thể được mô tả trên hình như sau:



Từ nguồn nguyên liệu Al và Si ban đầu trong 2 dung dịch riêng lẻ (dung dịch quá bão hòa), gel aluminosilicat hydrat được hình thành ngay khi trộn lẫn do sự ngưng tụ của các liên kết $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ và $=\text{Al}-\text{OH}$ để tạo ra các liên kết mới $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ dưới dạng vô định hình.

Sau đó gel được hòa tan dưới các tác nhân khoáng hóa (F^- , OH^-) để hình thành các đơn vị cấu trúc thứ cấp SBU. Dưới các điều kiện thích hợp (chất tạo cấu trúc, nhiệt độ, áp suất ...) các SBU sẽ liên kết với nhau tạo ra các mầm tinh thể; tiếp theo là sự lớn lên của các mầm đó tạo thành các tinh thể zeolit hoàn chỉnh.

Bảng sau đưa ra những điều kiện để tổng hợp zeolit X và Y:

Zeolit	Na_2O	SiO_2	H_2O	t ($^\circ\text{C}$)	τ (h)	Si/Al
X	3,6	3	144	100	7	1
Y	8	20	320	100	7	2,5

(mol chất phản ứng / mol Al_2O_3)

4.5/ Các tính chất cơ bản của zeolit

4.5.1/ Tính chất trao đổi cation

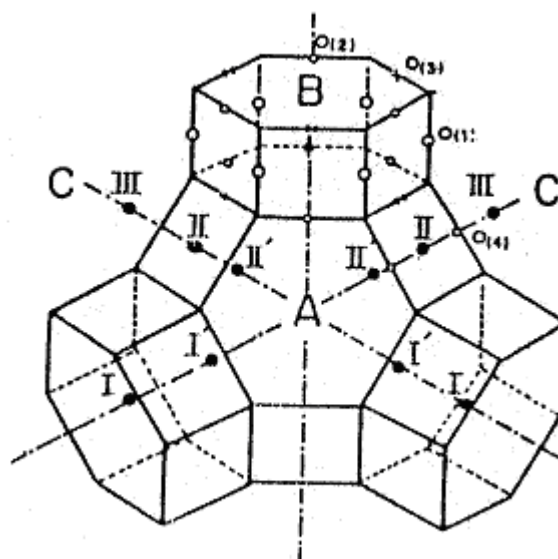
Khả năng trao đổi cation là một trong những tính chất quan trọng của zeolit. Do cấu trúc không gian 3 chiều bền vững nên khi trao đổi ion, các thông số mạng của zeolit không thay đổi, khung zeolit không bị thay đổi. Đây là đặc tính quý báu mà nhựa trao đổi ion hoặc các chất trao đổi ion vô cơ khác không có được

Zeolit có khả năng trao đổi một phần hoặc hoàn toàn cation bù trừ Na^+ hoặc K^+ bằng:

- các cation kiềm khác hoặc bằng các cation kim loại kiềm thổ cho phản ứng bazơ
- các ion kim loại chuyển tiếp hóa trị 2 hoặc hóa trị 3 như các kim loại đất hiếm (Ce, La...) cho các phản ứng oxy hóa khử
- các axit chuyển sang dạng H^+ cho các phản ứng cần xúc tác axit

4.5.1.1/ Sự phân bố các cation trong zeolit

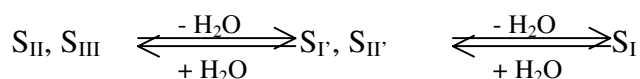
Sự phân bố các cation trong zeolit được mô tả trên hình dưới đây:



- ở vị trí I: cation nằm sâu nhất trong zeolit, trong cửa sổ hẹp nhất (I: là tâm của lăng trụ 6 cạnh)
- ở vị trí II: cation nằm trong cửa sổ rộng hơn (II: là tâm của bề mặt 4 cạnh)
- ở vị trí III: cation nằm trong cửa sổ rộng nhất
- các vị trí I', II' là ảnh của I và II qua một gương chiếu và nằm trong cửa sổ bé hơn cửa sổ của vị trí II và III.

Trong các vị trí trên thì vị trí I là vị trí khó trao đổi cation nhất, chỉ những cation nào đã loại nước (dehydrat) mới có khả năng lọt vào để thay thế.

Do đó quá trình trao đổi cation có thể diễn ra theo sơ đồ sau:



Sự phân bố các cation ảnh hưởng rất lớn đến quá trình trao đổi cation của zeolit và tính chất lý hóa của zeolit, nhất là tính chất xúc tác.

4.5.1.2/ Quá trình trao đổi cation

* Khi xảy ra quá trình trao đổi cation thì đường kính trung bình của các mao quản zeolit tăng lên. Chẳng hạn như 1 cation Ca^{2+} sẽ đổi được 2 Na^+ ; 1 La^{3+} sẽ đổi được 3 Na^+ thì số cation sẽ bớt đi và đường kính trung bình của mao quản tăng lên. Hoặc khi 1 H^+ trao đổi với 1 Na^+ thì

không những tính axit của zeolit tăng lên mà đường kính trung bình của mao quản cũng tăng, bởi vì kích thước của nguyên tử H nhỏ hơn kích thước của nguyên tử Na.

* Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến vận tốc và tỷ số trao đổi cation trong zeolit, cơ bản là các yếu tố sau:

- bản chất cation trao đổi: điện tích, kích thước cation ở trạng thái dehydrat và hydrat hóa
- nhiệt độ môi trường phản ứng
- nồng độ cation trong dung dịch
- bản chất anion kết hợp với cation trong dung dịch
- dung môi hòa tan cation, thường dung môi là nước nhưng có trường hợp dung môi là hợp chất hữu cơ.

* Quá trình trao đổi cation trong zeolit được thực hiện nhờ vào các cửa sổ mao quản, vì vậy đường kính mao quản ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất trao đổi ion.

Bảng dưới đây trình bày hiệu suất trao đổi cation của một vài loại zeolit phụ thuộc vào kích thước mao quản, tỷ lệ Si/Al. **Hiệu suất trao đổi cation là số mili tương đương Na⁺ trên gam zeolit (m equi Na⁺/g).**

Zeolit	Kích thước mao quản (A ^o x A ^o)	Tỷ lệ Si/Al	m equi Na ⁺ /g
Sabazit	3,7 x 4,2	2	4,9
Clinoptilotit	4,0 x 5,5	5	2,6
	4,4 x 7,2		
Cromit	3,6 x 5,2	3	3,8
	4,3 x 5,5		
Ferrierit	3,4 x 4,8	5	2,4
	4,2 và 2,2		
4A	7,1	1	7,0
KL	6,7 x 7	3	3,8
Mordenit	7,4	5	2,6
X	7,4	1,2	6,4
Y	7,4	2,5	4,4

Hiệu suất trao đổi cation của một vài zeolit

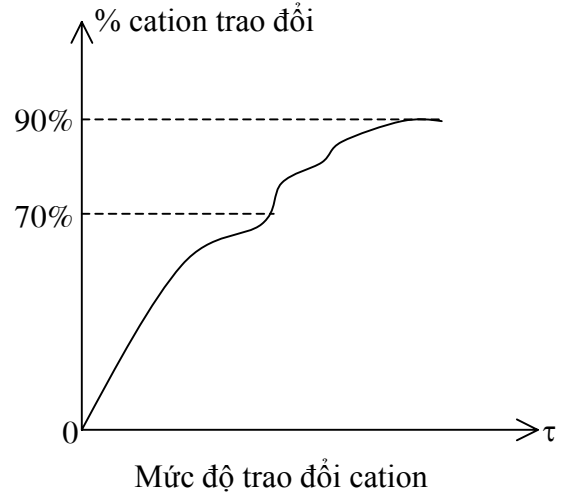
Từ bảng nhận thấy rằng:

- zeolit có tỷ lệ Si/Al càng bé (tức giàu Al) thì hiệu suất trao đổi càng lớn (vì có nhiều Na⁺)
- zeolit có cùng tỷ lệ Si/Al nhưng có đường kính khác nhau thì hiệu suất trao đổi cũng khác nhau.

* Bên cạnh hiệu suất trao đổi, vận tốc trao đổi cation phụ thuộc vào đường kính mao quản và kích thước cation. Vận tốc trao đổi lớn khi kích thước cation bé và đường kính mao quản lớn. Khi cation lớn hơn đường kính mao quản, sự trao đổi có thể diễn ra chậm trên bề mặt của zeolit.

Quá trình trao đổi cation có thể chia thành 2 giai đoạn:

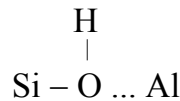
- Giai đoạn 1: tốc độ trao đổi tương đối nhanh từ 0 ÷ 70%, tại những vị trí tương đối dễ trao đổi và xảy ra ở điều kiện bình thường, có pH = 7 ÷ 10.
- Giai đoạn 2: từ 70% trở lên sự trao đổi khó hơn và do đó tốc độ trao đổi chậm hơn, phải xử lý nhiệt một thời gian rồi rửa và tiếp tục xử lý nhiệt, rửa thì mức độ trao đổi đạt cực đại là 90%.
Và qua một thời gian dài, khoảng 1 năm trở lên, cation bù trừ từ vị trí I sẽ chuyển dần ra vị trí II và III, khi đó mức độ trao đổi sẽ đạt được 100%.



4.5.2/ Tính chất xúc tác

Zeolit được coi là một xúc tác axit rắn. Tính chất axit của zeolit dựa trên 3 yếu tố:

- cấu trúc tinh thể và mao quản đồng nhất của zeolit. Chỉ có những phân tử có kích thước thích hợp mới có thể tham gia phản ứng
- sự có mặt của các nhóm hydroxyl axit mạnh trên bề mặt zeolit dạng H-Z. Các tâm axit mạnh đó là nguồn tạo ra các ion cacbonium cho các phản ứng theo cơ chế cacbocation



- sự tồn tại một điện trường tĩnh điện mạnh xung quanh các cation có thể cảm ứng khả năng phản ứng của nhiều chất tham gia phản ứng. Do đó hoạt tính xúc tác của zeolit phụ thuộc mạnh vào bản chất cation, vào độ axit của các nhóm hydroxyl bề mặt.

Ví dụ: Me hấp phụ (n+1) phân tử H₂O biến thành :



Các proton H⁺ kết hợp với O của mạng lưới hình thành nhóm OH là tâm axit Bronsted.

Nếu Me có hóa trị +1: thì quá trình này không xảy ra vì trường tĩnh điện của Me⁺¹ yếu

Nếu Me có hóa trị +2, +3: sẽ tạo ra trường tĩnh điện mạnh, hình thành những trung tâm OH là những tâm axit Bronsted.

4.5.3/ Tính chất chọn lọc hình dạng

Một phân tử phản ứng trên zeolit phải thực hiện các bước sau:

- Khuếch tán đến bề mặt của zeolit
- Đi vào mao quản qua các cửa sổ và khuếch tán đến trung tâm hoạt động
- Hấp phụ vào bên trong mao quản trên trung tâm hoạt động và hình thành hợp chất trung gian của phản ứng
- Thực hiện phản ứng tạo sản phẩm
- Khử hấp phụ và khuếch tán sản phẩm ra ngoài mao quản

Như vậy sự khuếch tán chất phản ứng và sản phẩm trong mao quản zeolit đóng một vai trò quan trọng trong phản ứng xúc tác, và vì vậy ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng cũng như sự phân bố sản phẩm. Điều này chứng tỏ vận tốc phản ứng không những phụ thuộc vào hoạt tính của trung tâm hoạt động mà còn phụ thuộc vào kích thước mao quản có chứa trung tâm hoạt động, kích thước và hình dáng của phân tử. Nếu kích thước động học các phân tử bé hơn kích thước mao quản thì có thể vào trong mao quản và gặp trung tâm hoạt động. ***Tính chất này gọi là tính chọn lọc hình dạng.***

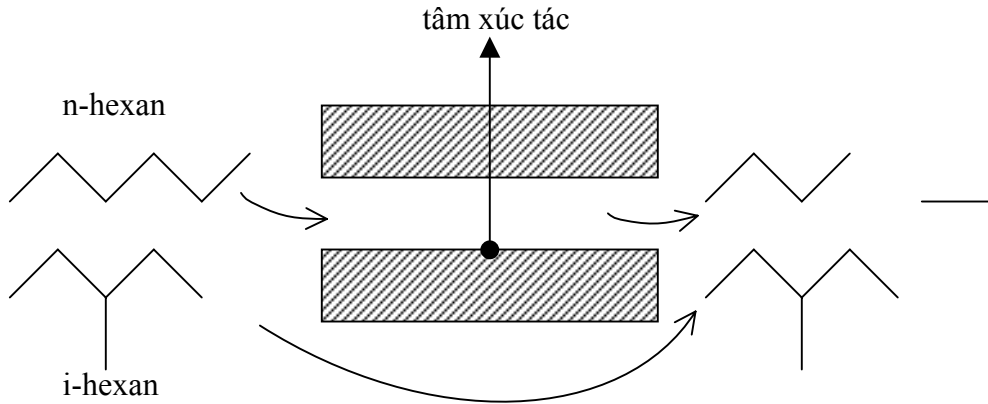
Với một hệ mao quản đồng nhất có đường kính nhỏ hơn 10Å , các zeolit thể hiện tính chọn lọc hình dáng rất cao. Có 3 hình thức chọn lọc hình dạng là:

- Chọn lọc hình dạng đối với các chất tham gia phản ứng
- Chọn lọc hình dạng đối với sản phẩm phản ứng
- Chọn lọc hình dạng đối với các sản phẩm trung gian

4.5.3.1/ Chọn lọc chất phản ứng

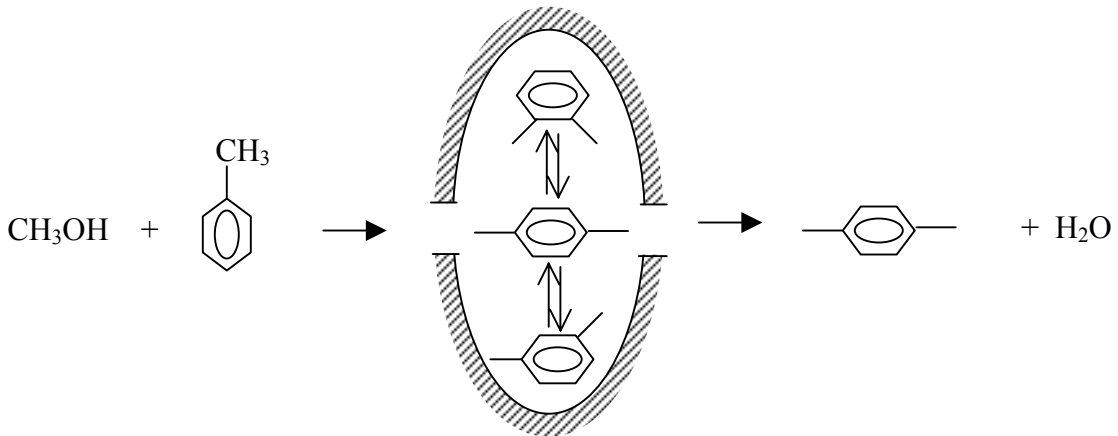
Trong một hỗn hợp các chất phản ứng, chỉ những phân tử có kích thước nhỏ hơn kích thước mao quản mới được định vị trong mao quản và được chuyển hóa. Những phân tử có kích thước lớn hơn thì không có khả năng này.

Chẳng hạn phản ứng của hỗn hợp n-hexan và i-hexan trong zeolit 4A: thì chỉ n-hexan mới bị cracking, còn i-hexan không thể đi đến tâm axit trong mao quản.



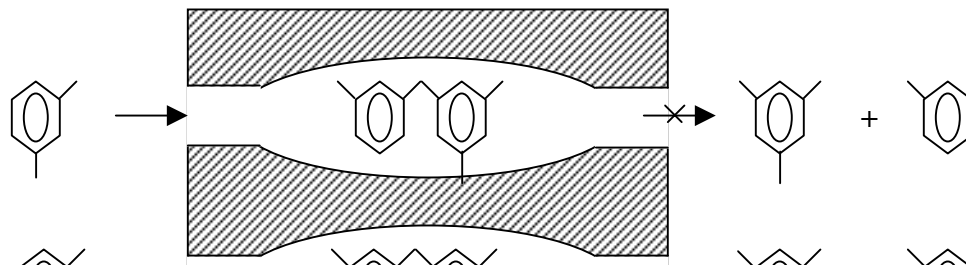
4.5.3.2/ Chọn lọc sản phẩm phản ứng

Kiểu chọn này xuất hiện giữa những sản phẩm hình thành trong phản ứng, những sản phẩm nào có kích thước phân tử nhỏ hơn kích thước cửa sổ mao quản mới có thể khuếch tán ra ngoài hệ mao quản. Điều này được thể hiện rõ trong các phản ứng alkyl hóa hydrocacbon thơm. Sản phẩm đồng phân para có tốc độ khuếch tán nhanh bao giờ cũng chiếm tỷ lệ cao hơn so với các sản phẩm đồng phân ortho và meta trong hỗn hợp sản phẩm.



4.5.3.3/ Chọn lọc sản phẩm trung gian

Hiện tượng này xảy ra khi một vài phản ứng bị ngăn cản do kích thước của hợp chất trung gian không phù hợp với kích thước mao quản của zeolit.



Tóm lại, sự khuếch tán phân tử đóng một vai trò quan trọng đến vận tốc phản ứng, đến sự phân bố sản phẩm phản ứng. Những phân tử phản ứng có khả năng khuếch tán lớn sẽ phản ứng bên trong các kênh rãnh, những phân tử khuếch tán chậm sẽ phản ứng trên bề mặt bên ngoài của zeolit. Tương tự những sản phẩm có khả năng khuếch tán lớn sẽ giải hấp nhanh ra khỏi các kênh rãnh trong zeolit.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Hữu Phú, Hấp phụ và xúc tác trên vật liệu mao quản, NXB KH và KT, 1998
- [2] Bộ môn Tổng hợp Hữu cơ, Trường ĐH Bách Khoa HN, Giáo trình Động học xúc tác, 1974
- [3] L. IA. Macgôlitx, Cây đũa thần hóa học, NXB KH và KT, 1977
- [4] Nguyễn Đình Huệ - Trần Kim Thanh, Động hóa học và xúc tác, 1989
- [5] G. S. CARETNHICÔP, Bài tập Hóa lý, NXB Đại học và Trung học chuyên nghiệp, 1979
- [6] Jean-Pierre WAUQUIER, Le Rafinage du Pétrole – Procédés de Séparation, TECHNIP, 1998
- [7] N. Y. Chen, Shape Selective Catalysis in Industrial Applications, Marcel Dekker, 1989
- [8] C. Naccache, Zeolithes: Structure et composition, Ecole Catalyse au Vietnam, 1996
- [9] C. Naccache, Synthèse des zeolithes, Ecole Catalyse au Vietnam, 1996
- [10] C. Naccache, Caractérisation des zeolithes, Ecole Catalyse au Vietnam, 1996
- [11] C. Naccache, Modification des zeolithes, Ecole Catalyse au Vietnam, 1996
- [12] C. Naccache, Propriétés des zeolithes, Ecole Catalyse au Vietnam, 1996