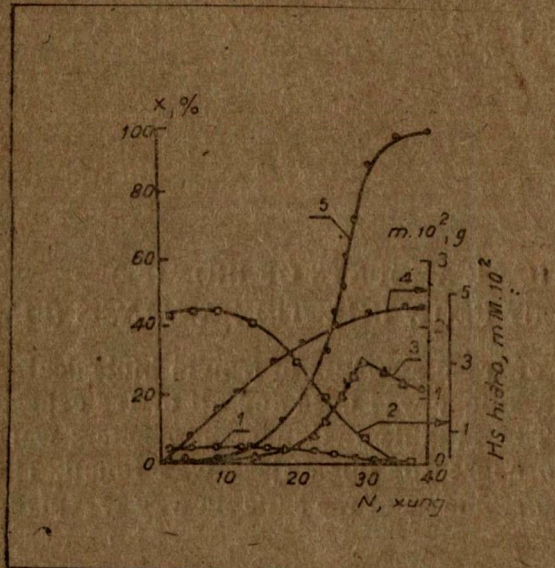


Động lực học của quá trình đa phân tử không ổn định với sự tích tụ sản phẩm ngưng kết trên các chất xúc tác dị thể

NGÔ THỊ THUẬN

Thời gian gần đây người ta chú ý nhiều đến các quá trình không ổn định và động học không ổn định, đặc biệt lý thú là các quá trình đa phân tử (ĐPT) không ổn định với sự tích tụ sản phẩm ngưng kết (SPNK) trên các chất xúc tác dị thể. Quá trình này xuất hiện khi chuyển hóa bất kỳ chất hữu cơ nào có khả năng trùng hợp và ngưng tụ với sự tạo thành phức xúc tác cao phân tử trung gian.

Trong các quá trình ĐPT không ổn định thì hiệu suất của các sản phẩm khác nhau sẽ thay đổi do tích tụ SPNK. Một trong các sự thay đổi ấy đôi khi được coi là sự tăng hoạt tính của chất xúc tác đối với phản ứng riêng biệt nào đó của quá trình ĐPT. Thí dụ, chúng tôi đã tìm thấy rằng chất xúc tác zeolit trao đổi kẽm trong một số điều kiện nào đó tăng hoạt tính khi chuyển hóa etylbenzen thành stiren và độ chọn lọc của stiren tăng từ 1–2% đến 100% [1].



Hình 1.

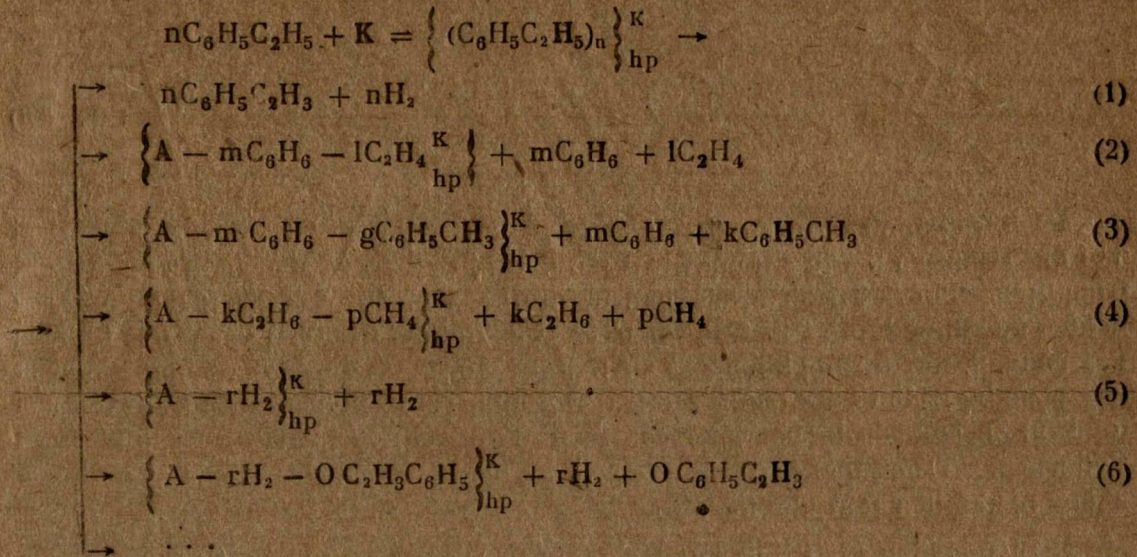
Sự phụ thuộc của hiệu suất sản phẩm khi chuyển hóa etylbenzen (eb) trên xúc tác $0.45ZnY$ vào số xung chất đầu ở 923 K ($m_{xt} = 0.15g$, $m_{eb} = 13 \cdot 10^{-4}g$, $v_{He} = 40ml/ph$)

1. Các sản phẩm khí hidrocaeben
2. Hidro (mmol)
3. Stiren
4. Tổng lượng SPNK trên chất xúc tác (g)
5. Độ chọn lọc

Các đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất các sản phẩm khí chuyển hóa etylbenzen vào thời gian, nghĩa là vào số xung chất đầu đưa vào phản ứng được trình bày ở hình 1. Hiệu suất stiren cực đại ở xung thứ 30, trong khi đó thì hidro phân tử giảm xuống gần đến 0. Mặt khác, với sự tăng tốc độ của quá trình tạo thành stiren thì kèm theo sự tăng lượng sản phẩm ngưng

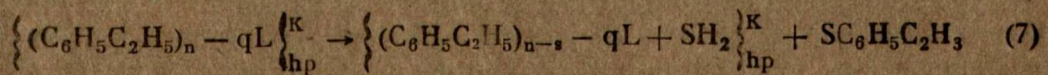
kết cho đến khi đạt được nồng độ ổn định trên bề mặt chất xúc tác là $14 \pm 1\%$ theo trọng lượng.

Trong quá trình chuyển hóa etylbenzen tạo ra nhiều sản phẩm khác nhau. Sự tạo thành tất cả các sản phẩm ấy có thể xem là sự bất tỉ phân đa phân tử etylbenzen khi biến thành SPNK, tích tụ trên bề mặt chất xúc tác trong pha dầu của quá trình

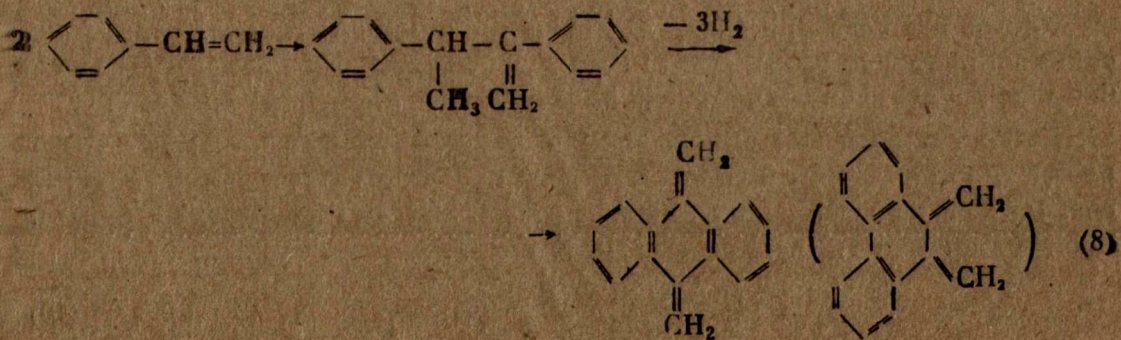


Trong đó $A \equiv (C_6H_5C_2H_5)_n$, trong ngoặc móc là SPNK.

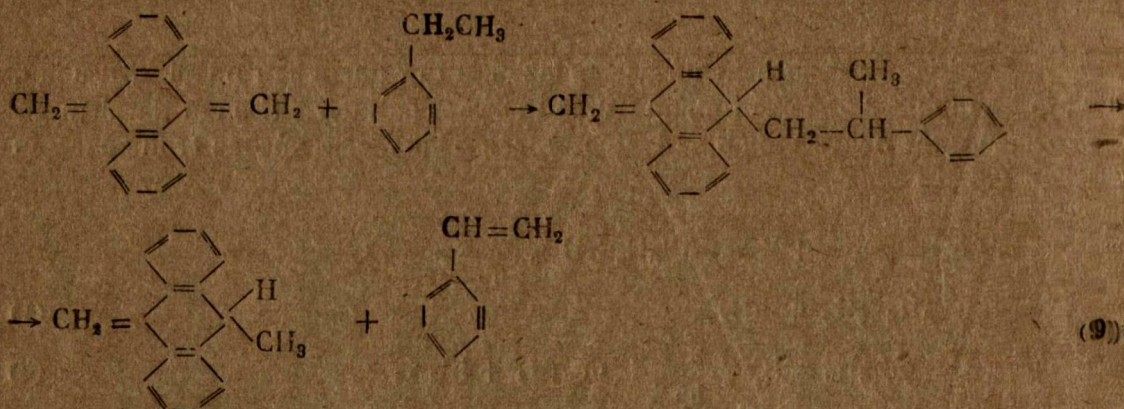
Giả thiết này phù hợp với việc không có hiđrô phân tử và các khí khác thoát ra sau xung thứ 30, khi mà hiệu suất stiren đạt cực đại. Khi ấy ở pha ban đầu của quá trình (đến xung thứ 20-25) tích tụ SPNK nghèo hiđrô (3) và (4) còn ở pha tiếp sau SPNK sẽ hấp thụ hiđrô thoát ra khi dehiđrô hóa etylbenzen (7)



Từ những dữ kiện nhận được [2] thì stiren là monome trùng hợp và ngưng tụ tạo thành SPNK:

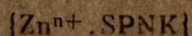


và chúng tham gia vào quá trình dehidro hóa - ĐPT etylbenzen:



Đã chứng minh được sự liên quan giữa hiệu ứng tăng hoạt tính xúc tác đối với quá trình tạo thành stiren với sự tạo thành, tích tụ và tham gia của SPNK trong quá trình bất tỉ phân đa phân tử etylbenzen. Một bằng chứng rõ ràng là hiệu ứng được lặp lại hầu như nguyên vẹn khi hoạt hóa chất xúc tác [3]. Điều này cũng chứng tỏ rằng không có sự liên hệ giữa hiệu ứng với sự dịch chuyển hay phân bố lại ion kẽm trong zeolit trong quá trình phản ứng xúc tác. Chính ion kẽm Zn^{2+} là cấu tử bắt buộc của hệ để làm xuất hiện hiệu ứng tăng hoạt tính xúc tác. Trong quá trình chuyển hóa etylbenzen và tích tụ SPNK ion kẽm không bị khử đến kẽm kim loại.

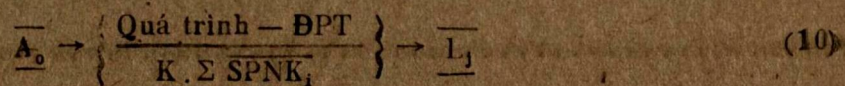
Hiệu ứng tăng hoạt tính xúc tác zeolit trao đổi kẽm còn phụ thuộc nhiều yếu tố khác như nhiệt độ phản ứng, mức độ trao đổi ion, tỉ lệ lượng chất phẩm ứng so với lượng chất xúc tác [4] và bản chất cation trao đổi. Từ đây có thể thấy rằng trong điều kiện xuất hiện hiệu ứng, độ axit của chất xúc tác không đóng vai trò đáng kể mà vai trò chủ đạo là bản chất của ion trao đổi và tính chất tạo phức của chúng. Trong xúc tác zeolit trao đổi kẽm hình như ion kẽm ở trong hốc lớn đóng vai trò tâm ngưng tụ để tạo thành phức xúc tác trùng ngưng



Từ các dữ kiện nhận được rõ ràng rằng trong quá trình ĐPT không phải là sự nối tiếp của các chuyển hóa giai đoạn thứ nhất và thứ hai mà là một dãy phản ứng liên hợp và phối hợp với sự tạo thành và chuyển hóa SPNK, mà các SPNK này liên quan trực tiếp với nhau trong hệ chuyển hóa. Mối liên hệ của các chuyển hóa trong các quá trình - ĐPT là do sự tạo thành và tham gia của SPNK trong hệ.

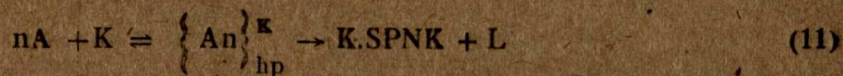
Nguyên nhân của tính không ổn định của quá trình - ĐPT trong trường hợp chúng tôi nghiên cứu là sự tích tụ lũy tiến SPNK trên chất xúc tác và thay đổi dần dần bản chất của chúng do loại bột hidro và trùng ngưng sâu hơn.

Khi tính đến bản chất nói trên của tính không ổn định của quá trình - ĐPT nghiên cứu và dạng thực hiện quá trình trong hệ xung và dựa vào lý thuyết tự phát triển của hệ xúc tác mở có thể đề nghị mô hình của quá trình đa phân tử không ổn định với sự tham gia của SPNK như sau:



trong đó \overline{A}_0 - khối lượng xung của monome ngưng tụ; \overline{L}_j - khối lượng của mỗi một sản phẩm của phản ứng j so với khối lượng tương đối \overline{A}_0 .

\overline{A}_0 , \overline{L}_j là các cấu tử trao đổi của hệ xúc tác mở (10) trong mỗi xung (giai đoạn) của quá trình - ĐPT không ổn định:



Sự thay đổi môi trường phản ứng của hệ trong các giai đoạn nối tiếp của quá trình - ĐPT khi mỗi một xung $i=1, 2, \dots, q$ đi qua, liên quan với sự tăng lượng SPnK cũng như với sự thay đổi thành phần và cấu tạo của chúng có thể xem như là một chuỗi biến đổi không thuận nghịch hầu như vi mô cá biệt. Mô hình này mô tả mọi đặc điểm của sự tiến hành quá trình - ĐPT không ổn định trong hệ xung: Sự tạo thành sản phẩm nhẹ cũng như SPnK, sự tăng hoạt tính xúc tác đối với phản ứng riêng biệt nào đó, cũng như toàn bộ sơ đồ động lực học của quá trình - ĐPT không ổn định. Ngoài ra mô hình này cũng cho khả năng tiên đoán tính chất của hệ xúc tác mở với các quá trình - ĐPT không ổn định khi dùng các chất đầu khác nhau. Thí dụ, khi chuyển hóa hexen-1 trong lĩnh vực không ổn định, không những xảy ra quá trình tăng hoạt tính xúc tác để tạo thành hexan mà còn thay đổi đáng kể tỉ lệ hiệu suất các sản phẩm do phụ thuộc vào thời gian phản ứng [5] (thời gian đầu tạo ra hexen-2). Tỉ lệ H/C trong SPnK giảm từ 2 (đặc trưng cho polime của hexen) xuống 1,67 (đặc trưng cho polime của hexadien).

Các dữ kiện nhận được có thể đánh giá một vài đặc trưng động lực học của hệ xúc tác mở với quá trình - ĐPT không ổn định. Thí dụ dựa vào ảnh hưởng của thời gian tiến hành phản ứng giữa hai xung ở các nhiệt độ khác nhau khi chuyển hóa hexen-1 [6] đã xác định một cách gần đúng thời gian sống của trạng thái hoạt động trong phức đa phân tử (~ 15 ph).

Tính không bão hòa và quá bão hòa hữu hiệu bởi các chất A và L của thể tích phản ứng trong lỗ zeolit gắn liền với sự tạo thành và phân hủy phức đa phân tử trong hệ xúc tác mở sơ đẳng và khi ấy dòng hấp phụ và giải hấp bù trừ sinh ra của các chất A và L có thể xem là đặc trưng động lực học của hệ vi mô mở dựa trên quá trình - ĐPT. Lực chuyển động của các dòng nói trên là năng lượng sinh ra của phản ứng cơ bản, trong trường hợp này là quá trình - ĐPT với sự tạo thành SPnK. Chính sự tạo thành SPnK xảy ra với sự giảm đáng kể nhiệt động học sẽ bảo đảm năng lượng cần thiết cho hệ mở. Hình như, chính bằng tác dụng của lực chuyển động như thế có thể giải thích hướng đi của dòng phân tử chất đầu A vào trong hệ và sản phẩm L từ hệ đi ra mặc dù có sự cản trở đối với sự chuyển dịch ấy (do kích thước cửa sò và lỗ zeolit bé).

Đề kết luận có thể nói rằng đã đưa ra khả năng giải thích các quá trình phức tạp của xúc tác hữu cơ với sự tạo thành và tham gia của SPnK dựa trên mô hình và thuyết hệ xúc tác mở không ổn định và sự khái quát này có sức tiên đoán nhất định. Đã làm rõ đặc trưng của quá trình không ổn định với sự tham gia của SPnK, trong vùng không ổn định mức độ chuyển hóa lớn hơn, tỉ lệ các sản phẩm sẽ khác nhau, thay đổi dần dần và tạo thành sản phẩm mà ở vùng ổn định không sinh ra.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ngô thị Thuận, A.P. Rudenco, K.V. Topchieva, Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия, 1982, 23, №2, с. 94—98.
2. Ngô thị Thuận, A.P. Rudenco, K.V. Topchieva, Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия, 1982, 23, №3, с. 272—277.
3. Cao Hữu Tuấn, Ngô thị Thuận, В.В. Берендвейг и др., Ж. физ. химии, 1983, 57, №4, с. 922—928.
4. Ngô thị Thuận, A.P. Rudenco, K.V. Topchieva, Нефтехимия, 1982, 22, №6, 754—759.
5. Ngô thị Thuận, A.P. Rudenco, Ж. физ. химии, 1987, 61, №5, с. 1211—1216.
6. Ngô thị Thuận, A.P. Rudenco, Вестн. Моск. ун-та, Сер. 2, Химия, 1987, 28, №5.

NGO THI THUAN

DYNAMICS OF NONSTEADY—STATE POLYMOLECULAR PROCESS WITH ACCUMULATION OF THE CONDENSATION PRODUCTS (C.P) ON THE HETEROGENEOUS CATALYSTS

Dynamics of nonsteady—state polymolecular process with creation of the C.P. on Zinc—Zeolite catalysts were studied. The effect of exploitation on Zinc—Zeolite catalysts is connected with creation, accumulation and participation of the C.P. in a polymolecular process.

Địa chỉ tác giả: Khoa Hóa, Đại học Tổng hợp Hà Nội.

(Tiếp theo trang 5)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Martynenco L.I., Xpitsun V.I., Muratova N.M. J. neor. khimi 1, 260 (1980)
2. Nguyễn Trọng Uyển, Nguyễn Đình Bảng, Đặng ứng Vận, Trịnh Hồng Ngọc.—
Tập chí khoa học ĐHTH, № 4, tr. 25 — 27 (1986)
3. Nguyễn Trọng Uyển, Lê Hùng, Nguyễn Đình Bảng, Chu Xuân Anh.—
Tập chí ĐHTH, № 3, tr. 15 — 17 (1985)
4. Nguyễn Trọng Uyển, Nguyễn Đình Bảng, Trịnh Hồng Ngọc.—
Tập chí Hóa học, T. 26, № 3, tr. 10 — 12 (1988).

NGUYEN TRONG UYEN, LE HUNG, TRINH HONG NGOC

STUDY OF THE COMPLEX FORMATION IN THE SYSTEM OF Nd^{3+} — EDDS — H_3Cit .

The composition of the mixed complex in the system of Nd^{3+} — EDDS — H_3Cit has been found. The ratio of the component parts in the complex is 1: 1: 1 at pH = 4 — 6.5.

Địa chỉ tác giả: Khoa Hóa, ĐHTH Hà Nội.