

XÁC ĐỊNH BẬC VÀ CƠ CHẾ CỦA PHẢN ỨNG OXI HÓA *m*-XYLEN TRÊN XÚC TÁC PEROVSKIT $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

Đến Tòa soạn 6-7-2009

TRẦN THỊ THU HUYỀN¹, NGUYỄN THỊ MINH HIỀN¹, NGUYỄN HỮU PHÚ²

¹Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

²Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

ABSTRACT

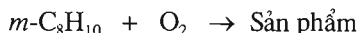
*In previous reports [1, 2], we presented the preparation and the catalytic properties of $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ perovskite in total oxidation of *m*-xylene. Obtained results showed that the $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ perovskite exhibits a good catalytic activity in total oxidation of *m*-xylene at relatively low reaction temperature. In present work, we determined the kinetic characteristics of this reaction. The obtained results demonstrated that the reaction order value with respect to *m*-xylene is equal to about 1 and to oxygen is proximately equal to 0. Based on reaction order data, it was thought that the pathway of *m*-xylene oxidation by air oxygen over $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ may be followed through which the Langmuir - Hinshelwood mechanism.*

I - MỞ ĐẦU

Trong các báo cáo trước đây [1, 2], chúng tôi đã tổng hợp và khảo sát hoạt tính xúc tác của perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ trong phản ứng oxi hóa *m*-xylen. Các kết quả nhận được chứng tỏ perovskit $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ có hoạt tính cao trong phản ứng oxi hóa *m*-xylen ở nhiệt độ thấp. Trong báo cáo này, chúng tôi xác định bậc và cơ chế của phản ứng. Bậc của phản ứng theo *m*-xylen là 1 và bậc của phản ứng theo oxi là 0. Các số liệu động học này chứng tỏ động học phản ứng tuân theo cơ chế Langmuir - Hinshelwood.

II - THỰC NGHIỆM

Phản ứng oxi hóa hoàn toàn *m*-xylen được biểu diễn bằng phương trình hóa học sau:



Tốc độ phản ứng oxi hóa *m*-xylen có thể biểu diễn theo công thức:

$$v = k' \cdot P_{m\text{-xylen}}^m \cdot P_{\text{O}_2}^n \quad (1)$$

trong đó: v là tốc độ phản ứng (mmol/g.h); k' là hằng số tốc độ phản ứng; $P_{m\text{-xylen}}$ và P_{O_2} là áp suất riêng phần của *m*-xylen và oxi (mmHg); m , n là bậc riêng của phản ứng theo *m*-xylen và oxy.

1. Xác định bậc của phản ứng theo *m*-xylen

Để xác định bậc của phản ứng theo *m*-xylen (m), phản ứng được thực hiện trong điều kiện áp suất riêng phần của oxi trong hỗn hợp phản ứng được giữ không đổi. Do đó, biểu thức (1) có thể viết thành:

$$v = k \cdot P_{m\text{-xylen}}^m \quad (2)$$

Xây dựng đồ thị $v = f(P_{m\text{-xylen}})$ theo (2) sẽ xác định được giá trị gần đúng của m .

Từ (2) suy ra:

$$\ln v = m \ln P_{m\text{-xylen}} + \ln k \quad (3)$$

Lập đồ thị $\ln v = f(\ln P_{m\text{-xylen}})$ sẽ xác định được chính xác giá trị m .

2. Xác định bậc của phản ứng theo oxi

Để xác định bậc của phản ứng theo oxi (n), phản ứng được thực hiện trong điều kiện áp suất riêng phần của *m*-xylene trong hỗn hợp phản ứng được giữ không đổi. Vì vậy, biểu thức (1) có thể viết thành:

$$v = k \cdot P_{oxy}^n \tag{4}$$

(với $k = k' \cdot P_{m-xylene}^m$)

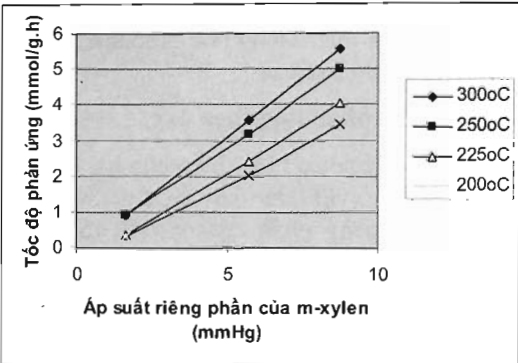
Xây dựng đồ thị $v = f(P_{oxy})$ theo (4) sẽ xác định được giá trị của n.

III - KẾT QUẢ

1. Xác định bậc phản ứng theo *m*-xylene

Sự khảo sát về sự biến thiên của tốc độ phản ứng oxi hóa *m*-xylene trên xúc tác $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ theo áp suất riêng phần của *m*-xylene (từ 1,646 - 8,746 mmHg) trong miền động học ở các nhiệt độ phản ứng từ 200°C đến 300°C được trình bày trên hình 1. Tất cả các đồ thị đều có dạng đường thẳng tuyến tính, tức là tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với áp suất riêng phần của *m*-xylene. Từ biểu thức (4), có thể suy ra bậc của phản ứng

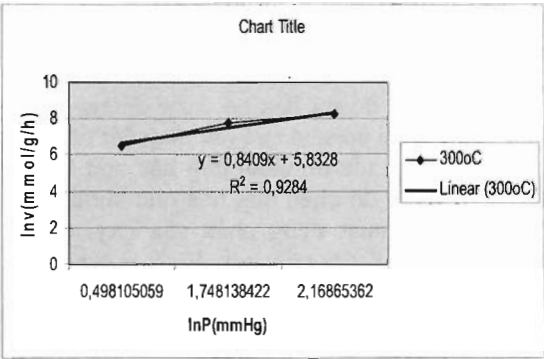
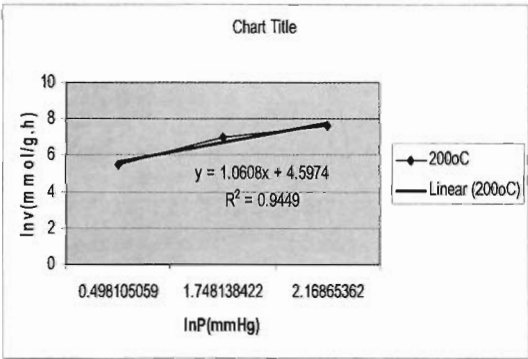
theo *m*-xylene là 1 ($n \sim 1$).



Hình 1: Biến thiên của tốc độ phản ứng oxi hóa *m*-xylene theo áp suất riêng phần của *m*-xylene

Xây dựng đồ thị $\ln v - \ln P_{m-xylene}$ sẽ xác định được chính xác giá trị bậc của phản ứng theo *m*-xylene ở các nhiệt độ khác nhau.

Hình 2 là đồ thị biểu diễn mối quan hệ $\ln v - \ln P_{m-xylene}$ ở hai nhiệt độ phản ứng là 200°C và 300°C và 300°C tương ứng với các giá trị bậc phản ứng xác định được là 1,06 và 0,84.



Hình 2: Đồ thị biểu diễn quan hệ $\ln v - \ln P_{m-xylene}$ ở 200°C và 300°C

Vẽ đồ thị $\ln v - \ln P_{m-xylene}$ tương tự như vậy đối với các nhiệt độ khác thu được kết quả các giá trị bậc của phản ứng theo *m*-xylene (m) trong bảng 1.

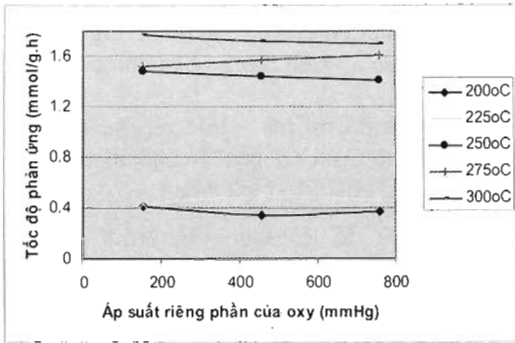
Bảng 1: Kết quả xác định bậc của phản ứng theo *m*-xylene

Nhiệt độ, °C	200	225	250	275	300
m	1,06	1,07	0,9	0,9	0,84

Như vậy, bậc phản ứng theo *m*-xylen có sự thay đổi theo nhiệt độ phản ứng, tuy nhiên, sự thay đổi này là không lớn và có thể coi bậc của phản ứng trong miền động học (khoảng nhiệt độ từ 200 - 300°C) là xấp xỉ 1.

Xác định bậc phản ứng theo oxy

Sự khảo sát về sự biến thiên của tốc độ phản ứng oxy hóa *m*-xylen trên xúc tác $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ theo áp suất riêng phần của oxy (từ 152 - 760 mmHg) trong miền động học ở các nhiệt độ phản ứng từ 200°C đến 300°C được trình bày trên hình 3.



Hình 3: Biến thiên của tốc độ phản ứng oxy hóa *m*-xylen theo áp suất riêng phần của *m*-xylen

Tất cả các đồ thị đều có dạng đường thẳng nằm ngang; khi áp suất của oxy thay đổi từ 152 - 760 mmHg thì tốc độ phản ứng hầu như không đổi, tức là tốc độ phản ứng hầu như không phụ thuộc vào áp suất riêng phần của oxy, do đó theo biểu thức (2) ta có $v = k \cdot P_{\text{oxy}}^n = \text{const}$, tức là bậc của phản ứng theo oxy là ($n = 0$).

3. Đề nghị cơ chế của phản ứng

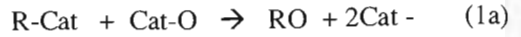
Từ kết quả thực nghiệm, phương trình động học của phản ứng oxy hóa hoàn toàn *m*-xylen trên xúc tác perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ là:

$$v = k \cdot P_{\text{m-xylen}} \cdot P_{\text{O}_2}^0 \quad \text{hay} \quad v = k' \cdot P_{\text{m-xylen}} \quad (5)$$

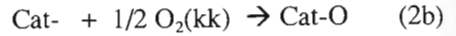
nghĩa là, bậc phản ứng theo *m*-xylen bằng 1, theo oxy bằng 0 và bậc chung của phản ứng là 1.

Như chúng ta đã biết [4], hầu hết các phản ứng oxy hóa xúc tác dị thể các hợp chất hữu cơ xảy ra trên các xúc tác oxit đều được giải thích

theo cơ chế Mars-Van-Krevelen: tác nhân phản ứng được hấp phụ trên bề mặt xúc tác, sau đó tác dụng với oxy mạng lưới của chất rắn như sau:



Sau đó:

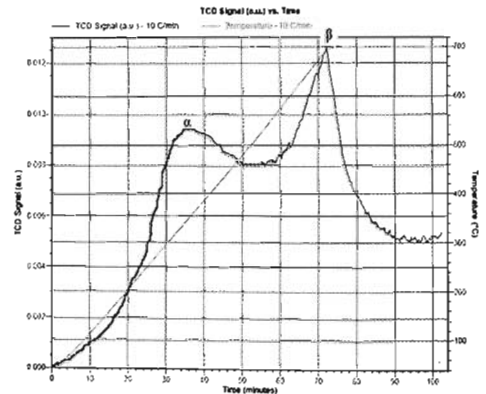


Trong đó: R-Cat: phức hấp phụ của tác nhân phản ứng R với tâm bề mặt chất xúc tác Cat-
Cat-O: oxy liên kết mạng lưới của chất xúc tác rắn.

(1a) là phản ứng hoàn nguyên oxy mạng lưới bằng oxy không khí (môi trường phản ứng).

Phản ứng (1b) phải xảy ra ở nhiệt độ thích hợp, nghĩa là ở nhiệt độ vừa đủ để phân cắt đồng thời R - Cat và Cat-O, tạo thuận lợi cho phản ứng là kết thành RO. Hay nói một cách khác pic β_{O_2} (pic khử oxy mạng lưới) trên phổ TPDO của oxyt phải nằm trong vùng nhiệt độ phản ứng tối ưu.

Hình 4 là phổ TPDO của perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.



Hình 4: Phổ TPDO của perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Từ hình 4 nhận thấy rằng, pic α_{O_2} (pic khử oxy hấp phụ hoá học) của perovskit là khá thấp khoảng 300°C, còn pic β_{O_2} ở khoảng 500 - 700°C [3]. Trong khi đó, phản ứng oxy hoá *m*-xylen trên perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ xảy ra chủ yếu trong khoảng nhiệt độ 200 - 300°C. Do đó, có thể nghĩ rằng, trong trường hợp này, oxy mạng lưới không tham gia vào phản ứng oxy

hoá, chỉ oxi hấp phụ vật lý đóng vai trò oxi hoá chủ yếu.

Giả thiết rằng, phản ứng oxi hoá *m*-xylen trên perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ xảy ra theo cơ chế Langmuir-Hinshelwood như sau:

$$v = k \cdot \theta_{m\text{-xylen}} \cdot \theta_{\text{O}_2} \quad (6)$$

với giả thiết rằng *m*-xylen và O_2 hấp phụ trên 2 loại tâm xúc tác khác nhau, và do đó, không cạnh tranh lẫn nhau.

Theo phương trình Langmuir, ta có:

$$\theta_{m\text{-xylen}} = \frac{K_X P_{m\text{-xylen}}}{1 + K_X P_{m\text{-xylen}}}$$

$$\text{và } \theta_{\text{O}_2} = \frac{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}$$

Do đó:

$$v = k \frac{K_X P_{m\text{-xylen}}}{1 + K_X P_{m\text{-xylen}}} \cdot \frac{K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2}} \quad (7)$$

Dựa trên điều kiện thực nghiệm, có thể cho rằng:

$K_X P_{m\text{-xylen}} \ll 1$ (áp suất riêng phần của *m*-xylen không lớn).

$K_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} \gg 1$ (áp suất riêng phần của O_2 rất lớn).

Liên hệ: Trần Thị Thu Huyền

Khoa Công nghệ Hóa học

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội.

Nên (7) trở thành:

$$v = k \cdot K_X \cdot P_{m\text{-xylen}} = k' \cdot P_{m\text{-xylen}} \quad (8)$$

Biểu thức (8) hoàn toàn trùng với biểu thức tốc độ thực nghiệm (5).

IV - KẾT LUẬN

Như vậy, phản ứng oxi hoá xúc tác *m*-xylen bằng O_2 không khí trên perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ là phản ứng bậc 1 đối với *m*-xylen, bậc 0 đối với oxi không khí và xảy ra theo cơ chế Langmuir - Hinshelwood.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Thị Thu Huyền, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Hữu Phú. Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ toàn quốc lần thứ III, Huế, 246-253 (2005).
2. Trần Thị Thu Huyền, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Hữu Phú. Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ toàn quốc lần thứ IV, Tp. Hồ Chí Minh, 483 - 487 (2007).
3. Seiyama T., Yamazoe N. and Eguchi K. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24, 19 - 27 (1985).
4. R. A. Van Santen, M Neurock. Molecular Heterogeneous catalysis, Wiley - VCH, 62 -244 (2006).