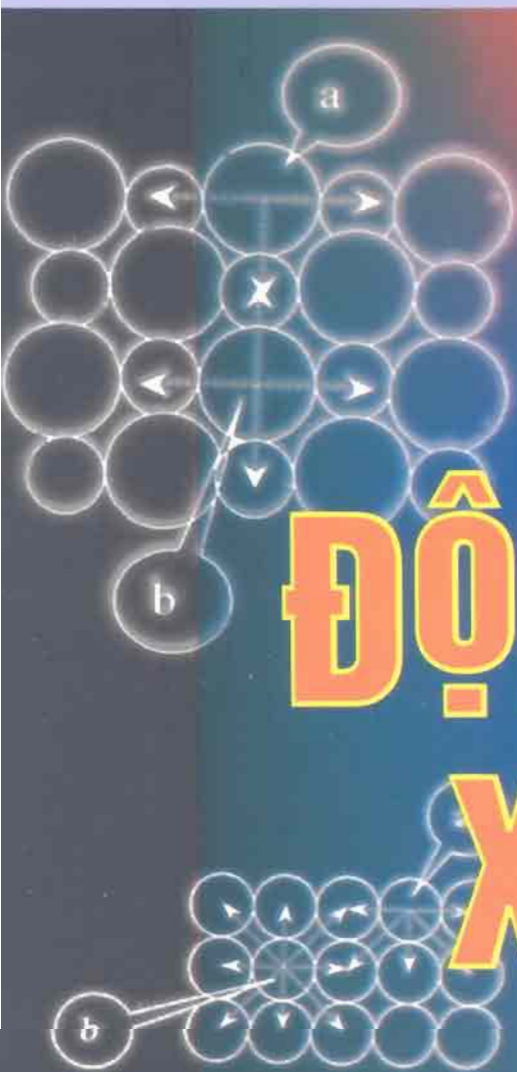




TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI  
**50** NĂM XÂY DỰNG VÀ PHÁT TRIỂN

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

GS. TS. ĐÀO VĂN TƯỜNG



# ĐỘNG HỌC XÚC TÁC



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

**Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội**

50 năm xây dựng và phát triển

Khoa Công nghệ Hóa học

**GS.TS. Đào Văn Tường**

Bộ môn Công nghệ hữu cơ – Hóa dầu

# **ĐỘNG HỌC XÚC TÁC**

(Bài giảng cho sinh viên)



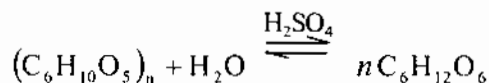
**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT**

Hà Nội 2006

## BÀI MỞ ĐẦU

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

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



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



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

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

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

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

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

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

Bảng 1.1 (tiếp)

1923	Tổng hợp metanol $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	Cu.ZnO
1930	Tổng hợp Fischer-Tropsch $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Hydrocacbon } \text{C}_1 - \text{C}_{30}$	Fe/K/CuO, Co/Kieselgur
1920-1940	Các phản ứng hydro hoá, hydro hoá dầu thực vật	Ni/Kieselgur, Ni Raney
1936-1942	Cracking xúc tác: $\text{C}_{20} \div \text{C}_{30} \rightarrow \text{C}_8 \div \text{C}_{16}$	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$
1937	Oxi hoá etylen thành etylen oxit: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$
1942	Alkyl hoá parafin $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{16}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF
1938-1946	Tổng hợp oxo: Alken + CO/ $\text{H}_2 \rightarrow$ aldehyt	Cacbonyl coban (xúc tác đồng thể)
1950	Reforming xúc tác, dehydro hoá, isome hoá	Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$
1955	Trùng hợp khối: $n\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow$ polyetylen	TiCl <sub>3</sub> , AlR <sub>3</sub>
1960	Tổng hợp Wacker: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$	PdCl <sub>2</sub> (đồng thể)
1963	Oxi hoá amoniac: $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{NH}_3 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN} + 3\text{H}_2\text{O}$	Bi-phospho molipdat
1964-1969	Oxy clo hoá : $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	CuCl <sub>2</sub> (đồng thể)
1964-1968	Cracking xúc tác, hydrocracking	Zeolit X, Y
1960	Hydrodesunfua hoá $\text{RS} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{RH}_2$	CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$
1967	Reforming với xúc tác đa kim loại	Pt-Re, Pt-Ir-Cu
1976, 1981	Điều khiển khí thải động cơ: oxi hoá CO và hydrocacbon, khử NO	Pt, Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$
1980-1995	Xúc tác chọn lọc cho phản ứng giảm thiểu NO $6\text{NO} + 4\text{NH}_3 \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{VO}_x$ , TiO <sub>2</sub> , zeolit
1980-95	Phản ứng chọn lọc hình dáng (ví dụ: Sản xuất etyl benzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ )	Zeolit (ví dụ ZSM-5)

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

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

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

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

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

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

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

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

*Tác giả*

## Chương 1

# XÚC TÁC ĐỒNG THỂ

---

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

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

Các chất xúc tác đồng thể bao gồm các phân tử đơn giản hoặc các ion như HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Mn<sup>2+</sup>... hoặc là tổ hợp của các phân tử như là hợp chất cơ kim, phức, các enzym... Tất cả các loại xúc tác này có thể hoà tan trong dung dịch phản ứng.

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

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

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

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

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

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

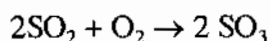
Phản ứng xúc tác đồng thể chỉ có thể tiến hành trong hai pha:

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

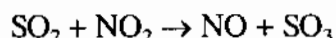
### I.1.1. Phản ứng xúc tác đồng thể pha khí

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

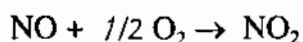
*Ví dụ 1.* Phản ứng cổ điển điều chế  $H_2SO_4$  bằng phương pháp phòng chì. Giai đoạn khó khăn là oxi hoá  $SO_2$  thành  $SO_3$  dưới tác dụng của xúc tác  $NO_2$ . Cơ chế phản ứng không xúc tác có thể viết đơn giản như sau:



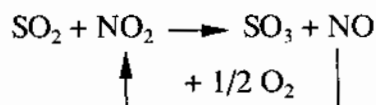
Tốc độ phản ứng rất chậm, song nếu có mặt của xúc tác  $NO_2$  thì phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế sau:



Để hoàn nguyên lại  $NO_2$  ta cho:

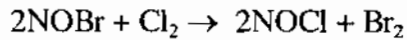
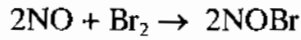


Cơ chế tổng quát:



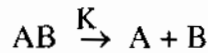
Các phản ứng đều tiến hành với tốc độ rất cao và năng lượng hoạt hoá thấp.

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



*Ví dụ 3.* Các phản ứng phân huỷ các hợp chất axetaldehit, etyl ete, rượu etylic, formaldehit, dùng xúc tác là iot. Chỉ cần một lượng rất nhỏ  $\text{I}_2$  cũng có thể làm tăng tốc độ phản ứng lên hàng ngàn lần và giảm năng lượng hoạt hoá từ 50 kcal/mol (không có xúc tác) xuống 32,3 kcal/mol (có xúc tác).

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



Ta sẽ giả thiết cơ chế phản ứng như sau:



Tốc độ phản ứng (I.1):

$$V_1 = k_1 \cdot C_{\text{AB}} \cdot C_{\text{K}}$$

$C_{\text{K}}$  - nồng độ xúc tác ban đầu.

Tốc độ phản ứng (I.2):

$$V_2 = k_2 \cdot C_{\text{AK}}$$

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

$$k_1 \cdot C_{\text{AB}} \cdot C_{\text{K}} = k_2 \cdot C_{\text{AK}}$$

Từ đó ta rút ra được:

$$C_{\text{AK}} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{AB}} \cdot C_{\text{K}}}{k_2} \quad (\text{I.3})$$

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

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

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



Bảng 1.2. Các loại phản ứng trong xúc tác đồng thể pha lỏng

Loại phản ứng và ví dụ	Loại xúc tác
1. Phản ứng xúc tác axit-bazơ - Các phản ứng ngưng tụ - Dehydrat hoá, hydrat hoá - Hydro hoá, halogen hoá Ví dụ: Phenol + axeton → bis-phenol A (Phản ứng ngưng tụ)	Axit, bazơ lỏng
2. Alkyl hoá, cracking, thủy phân, đồng phân hoá, oligome hoá $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HC}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Axit Bronsted, Lewis Ví dụ: HF, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> AlCl <sub>3</sub> , SbF <sub>3</sub> HF đậm đặc
3. Phản ứng cacbonyl hoá, decacbonyl hoá $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Cacbonyl Co, Rh, Pd, phosphin Ví dụ: (Rh(CO) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ) <sup>-</sup>
4. Izome hoá, sắp xếp lại $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	Xúc tác cơ kim, kim loại cluster, các loại xúc tác phân tử lớn: $\text{W}(\text{OCH}_3)_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$
5. Hydro hoá (tổng hợp L-dopa)	Xúc tác cơ kim: hợp chất Rh-phosphin
6. Oxi hoá một phần $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{ROOH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2 + \text{ROH}$	Mo(CO) <sub>6</sub>
7. Polyme hoá: $n(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \rightarrow \text{PE}$	Xúc tác Ziegler: TiCl <sub>4</sub> + (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al
8. Các phản ứng vi sinh	Xúc tác enzym

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

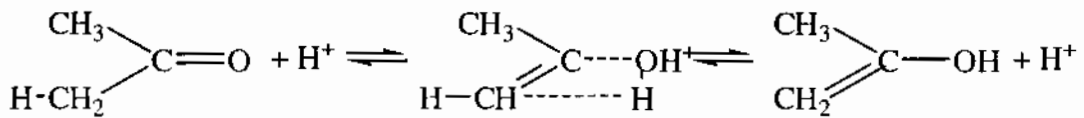
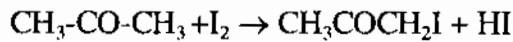
Thuyết định lượng của phản ứng xúc tác đồng thể do E. I. Spitanski và N. I. Kobozev đề xướng năm 1926. Thuyết được xây dựng dựa vào các tiền đề dưới đây:

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

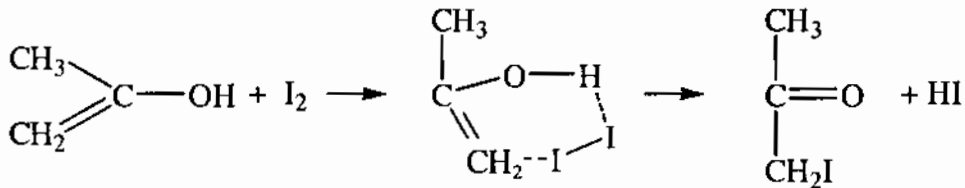
Cơ chế tạo thành hợp chất trung gian có thể theo cơ chế phức ion hoặc cơ chế phân tử.

### 1.2.1.1. Cơ chế phức ion

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

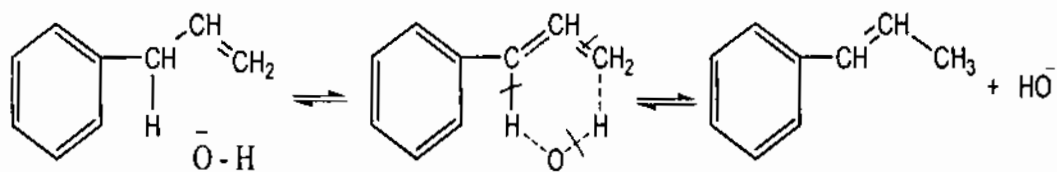


Tiếp theo:

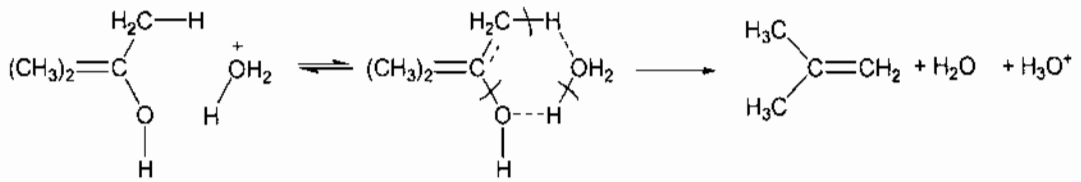


Khi phản ứng tiến hành, các hợp chất chứa nhóm cacbonyl có thể thể hiện tính bazơ yếu. Kết quả có sự cộng hợp proton là sự chuyển dịch liên kết  $C=O$  thành liên kết  $C=C$ , nghĩa là có sự chuyển dịch nối đôi trong phân tử, sau đó cộng hợp iot vào nối đôi  $C=C$ .

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



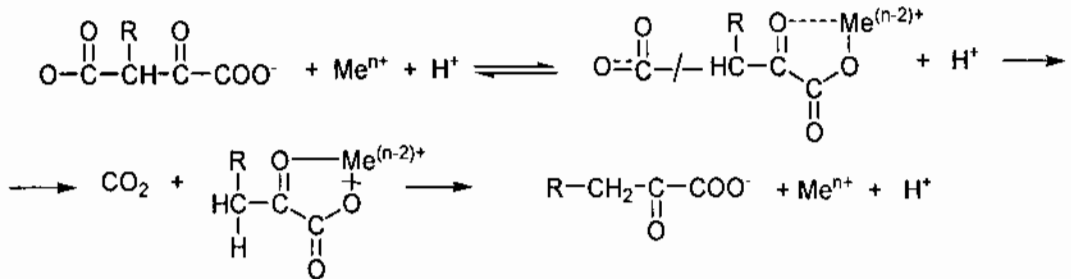
hoặc trong phản ứng loại nước của alcohol xúc tác  $H_3O^+$ :



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



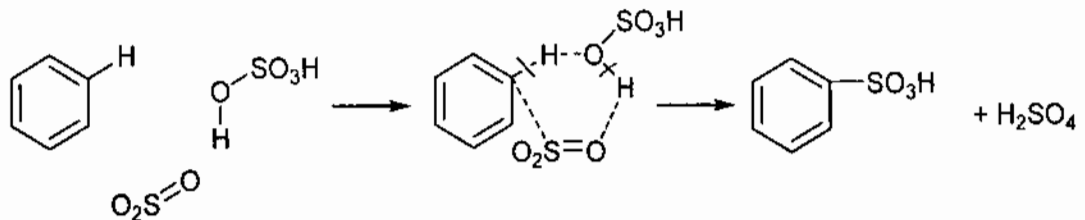
Khi dùng ion kim loại làm chất xúc tác thường hình thành phức nội phân tử với kim loại. Ví dụ phản ứng loại  $\text{CO}_2$  để tạo thành  $\alpha$ -xetoaxit trên các ion kim loại khác nhau, đặc biệt là những kim loại có hoá trị không đổi như  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ...



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

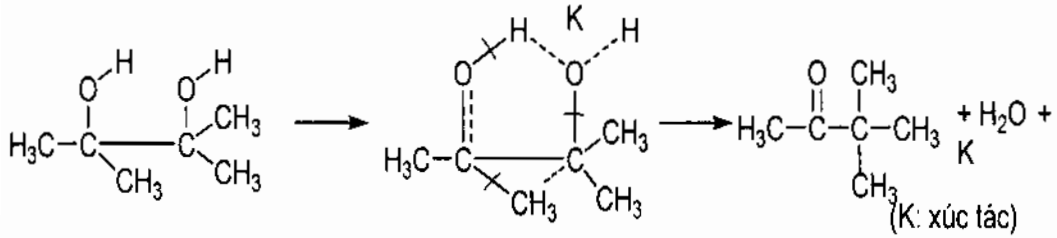
### 1.2.1.2. Cơ chế theo phức phân tử

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

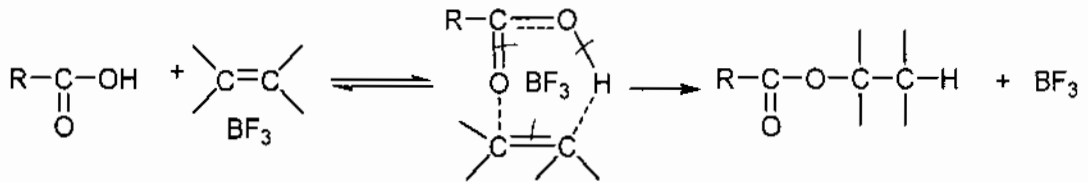


Tuy nhiên cũng có thể tạo thành phức phân tử với chất xúc tác thì sự giảm năng lượng hoạt hoá phải đạt đến mức làm cho chất xúc tác có orbital tự do và dễ

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



Có thể cộng hợp axit vào olefin với sự tham gia của  $\text{BF}_3$  (chất xúc tác), cơ chế cũng gần giống như vậy:



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

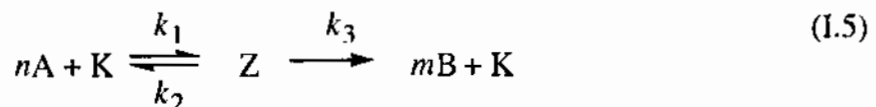
1. Năng lượng hoạt hoá của việc tạo thành phức phân tử phải rất bé. Ví dụ tạo phức giữa  $\text{BF}_3$  và  $\text{NH}_3$  cần một năng lượng hoạt hoá bé hơn 2 kcal.
2. Quá trình tạo thành phức phân tử là quá trình tỏa nhiệt từ hai, ba đến vài chục kcal. Trong quá trình phân huỷ phức phân tử để tạo ra sản phẩm, năng lượng hoạt hoá giảm xuống bằng nhiệt lượng tạo thành hợp chất phân tử ban đầu.
3. Sự tạo thành phức phân tử kèm theo sự phân cực liên kết. Phản ứng giữa các liên kết phân cực tiến hành với sự giảm năng lượng hoạt hoá.

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

Ta có phản ứng:



Cơ chế phản ứng có thể viết như sau:



Z- hợp chất trung gian.

Có hai trường hợp xảy ra.

### ***1.2.2.1. Tốc độ phân huỷ hợp chất trung gian lớn hơn tốc độ tạo thành hợp chất trung gian***

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

Tốc độ phản ứng có thể viết theo công thức:

$$V_c = V_1 = k_1 \cdot C_A^n \cdot C_K$$

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

Ví dụ, trong phản ứng iot hoá axeton (cơ chế đã trình bày trong mục 1.2.1.1.), giai đoạn enol hoá axeton để tạo thành hợp chất trung gian là chậm, vì vậy tốc độ phản ứng sẽ là:

$$V_c = V_1 = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3] \cdot [\text{H}^+] \quad (\text{I.6})$$

### ***1.2.2.2. Tốc độ phân huỷ hợp chất trung gian chậm so với tốc độ tạo thành hợp chất trung gian***

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

Phương trình tốc độ phản ứng có thể viết:

$$V_c = V_3 = k_3 \cdot C_Z \quad (\text{I.7})$$

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

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

$$K_1 = \frac{C_Z}{C_A^n \cdot C_{K(CH)}} \quad (\text{I.8})$$

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

Ta giả thiết tạo thành một hợp chất trung gian Z sẽ mất đi một phân tử xúc tác K, vì vậy  $C_{K(CB)} = C_{K_0} - C_Z$  (với  $C_{K_0}$  - nồng độ ban đầu của xúc tác). Ta có:

$$K_H = \frac{C_Z}{C_A^n \cdot (C_{K_0} - C_Z)} \quad (I.9)$$

Triển khai phương trình (I.9) ta có:

$$K_1 \cdot C_A^n \cdot C_{K_0} - K_1 \cdot C_A^n \cdot C_Z = C_Z$$

$$C_Z (K_1 \cdot C_A^n + 1) = K_1 \cdot C_A^n \cdot C_{K_0}$$

Từ đó ta có:

$$C_Z = \frac{K_1 \cdot C_A^n \cdot C_{K_0}}{K_1 \cdot C_A^n + 1} \quad (I.10)$$

Thay (I.10) vào (I.7) ta có:

$$V_C = V_3 = k_3 \frac{K_1 \cdot C_A^n \cdot C_{K_0}}{K_1 \cdot C_A^n + 1} \quad (I.11)$$

Xét hai trường hợp:

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

$$V_C = V_3 = k_3 \cdot C_{K_0} \quad (I.12)$$

Như vậy:  $V_C = f(C_{K_0})$

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

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

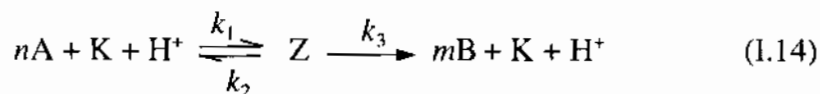
$$V_C = V_3 = k_3 \cdot K_1 \cdot C_A^n \cdot C_{K_0} \quad (I.13)$$

$$V_C = f(C_A \cdot C_{K_0})$$

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

### 1.2.2.3. Phản ứng có anion hoặc cation tham gia

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



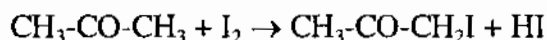
$H^+$  và  $OH^-$  tham gia phản ứng sẽ đẩy mạnh tốc độ phản ứng.

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

$$k = [k_{H^+} + k_{\mu}(1 - \alpha)] C \quad (1.15)$$

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

Phản ứng iot hoá axeton:



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

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

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

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

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

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

$$k = k_{\mu} \cdot C + k_{\mu} \cdot C_{\mu} + k_A \cdot C_A \quad (I.17)$$

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

$$V_c = V_3 = k_3 \cdot C_Z \quad (I.18)$$

Hằng số cân bằng phản ứng giai đoạn I:

$$K_1 = \frac{C_Z}{C_A^n \cdot C_K \cdot C_{H^+}} = \frac{C_Z}{C_A^n \cdot C_{H^+} \cdot (C_{K_0} - C_Z)} \quad (I.19)$$

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

Từ đó ta suy ra:

$$C_Z = \frac{K_1 \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} \cdot C_{K_0}}{K_1 \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} + 1} \quad (I.20)$$

Thay (I.20) vào (I.18) ta có:

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

Xét hai trường hợp:

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

$$V_c = V_3 = k_3 \cdot C_{K_0} \quad (I.22)$$

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

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

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

$$V_c = V_3 = k_3 \cdot K_1 \cdot C_A^n \cdot C_{H^+} \cdot C_{K_0} \quad (I.23)$$

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



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

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

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

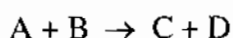
Ví dụ phản ứng phân huỷ  $H_2O_2$  với các xúc tác khác nhau cho ta nhiều dạng hợp chất trung gian khác nhau (bảng I.4).

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

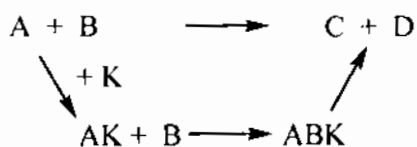
Xúc tác	Hợp chất trung gian		
	Hoạt động	Hoạt động trung bình	Ít hoạt động
$MoO_4^{2-}$	$MoO_8^{2-}$	$MoO_6^{2-}$	$MoO_5^{2-}$
$WO_4^{2-}$	$WO_8^{2-}$		$WO_5^{2-}$

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

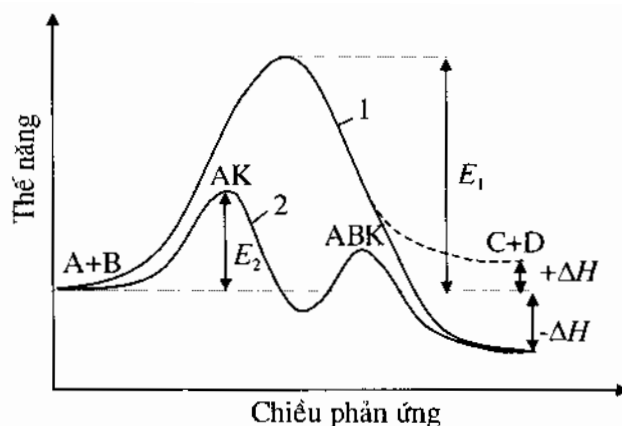
Khi có mặt của xúc tác, phản ứng qua bước tạo thành hợp chất trung gian với thêm năng lượng thấp. Ví dụ phản ứng:



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



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



Hình 1.1. Thế năng phản ứng không xúc tác (1) và phản ứng có xúc tác (2)

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

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

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

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

Nếu  $z_1 \approx z_2$  ta có:

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

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

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

$$e^{\Delta E/RT} = e^{10000/1,987 \cdot 300} = 2,5.18^8$$

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

### 1.3. PHẢN ỨNG XÚC TÁC ĐỒNG THỂ - XÚC TÁC LÀ AXIT - BAZƠ

Phần lớn các phản ứng đồng thể được xúc tác bởi axit-bazơ. Trong đó nhiều phản ứng được xúc tác bởi axit protonic (như HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>...) và một số được xúc tác bằng axit Lewis (như BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>...).

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

### I.3.1. Định nghĩa axit - bazơ

#### 1.3.1.1. Định nghĩa cổ điển về axit - bazơ

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

Đây là các axit- bazơ vô cơ mạnh.

#### 1.3.1.2. Định nghĩa của Brønsted-Lowry (1923)

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

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

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

Công thức chung ta viết:



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

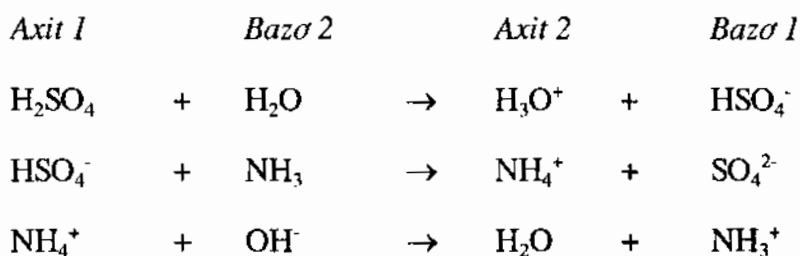


Kết hợp cả hai phương trình (I.29) và (I.30) ta có:



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

Lấy ví dụ về phản ứng protonic:



Như vậy một chất nào đó trong thiên nhiên đều có hai tính chất: vừa có tính axit, vừa có tính bazơ. Ví dụ như nước (H<sub>2</sub>O), nếu đứng trước nhóm OH<sup>-</sup> thì nó trở thành axit, nhưng nếu đứng sau nhóm H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> thì nó lại là bazơ. Có những axit không điện tích (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH), có axit cation (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), có axit anion (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Đối với bazơ cũng vậy: có bazơ không tích điện (NH<sub>3</sub>), có bazơ anion (OH<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) và có bazơ cation (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

### 1.3.1.3. Định nghĩa của Lewis (1923)

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

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

