

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA YẾU TỐ KHUẾCH TÁN ĐẾN ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG CRACKING N-HEXAN TRÊN ZEOLIT NaHY

GS. TRẦN VĂN NHÂN

Mối quan hệ giữa yếu tố khuếch tán và yếu tố động học của phản ứng xảy ra trên chất xúc tác xốp zeolit đã được thiết lập [1] dưới dạng hệ thức:

$$E_a = E + \frac{\beta\eta}{1 + \beta\eta} E' \quad (1)$$

trong đó E_a — năng lượng hoạt hóa của phản ứng xúc tác xác định bằng thực nghiệm, E — năng lượng hoạt hóa của phản ứng đó trong điều kiện không có sự ảnh hưởng của yếu tố khuếch tán; E' — năng lượng hoạt hóa khuếch tán trong mao quản nhỏ; β — tỷ số giữa diện tích bề mặt trong và ngoài, đối với zeolit $\beta \approx 100$; η — hệ số sử dụng bề mặt trong.

Dưới đây trình bày các kết quả kiểm tra phương trình (1) trên ví dụ phản ứng cracking n-hexan trên zeolit NaHY.

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Hoạt tính xúc tác của zeolit NaHY với các độ trao đổi cation khác nhau trong phản ứng cracking n-hexan được xác định bằng phương pháp xung vi lượng. Số liệu thực nghiệm được xử lý theo phương trình

$$\ln \frac{1}{1-y} = \frac{mRT}{F} kK \quad (2)$$

trong đó y — độ chuyển hóa chất phản ứng; F — tốc độ thể tích của khí mang ở nhiệt độ T của lò phản ứng (cm^3/s); m — lượng chất xúc tác (g); kK — hằng số tốc độ \times hằng số cân bằng hấp phụ; $R = 82,0556 \text{cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Hệ số khuếch tán, hằng số hấp phụ Henry được xác định bằng phương pháp sắc ký khí và phương pháp momen thống kê [2, 3].

Zeolit Y với tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$ được trao đổi cation với H^+ với 5 độ trao đổi khác nhau: 22, 24; 42, 28; 57, 60; 64, 35 và 67,02%.

KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ BIỆN LUẬN

I. Nghiên cứu ảnh hưởng của mức độ trao đổi cation trong zeolit đến các đặc trưng hấp phụ và khuếch tán của n-hexan.

Các kết quả xử lý số liệu thực nghiệm được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1

Mẫu N°	Độ trao đổi (%)	T°C	K_n	D_a cm ² /s	$D_e \cdot 10^9$ cm ² /s	E' Kcal/mol	Q_{hf} Kcal/mol
1	22.24	200	1649,9	0.020	2.10	7.2	10.5
		220	933.6	0.020	3.01		
		240	633.1	0.011	3.77		
2	42.28	200	1025.3	0.020	2.35	6.5	10.9
		220	727.4	0.023	3.10		
		240	491.0	0.013	4.01		
3	57.60	200	1123.4	0.024	3.22	5.9	11.3
		220	716.0	0.024	4.28		
		240	427.1	0.015	5.04		
4	64.35	200	1044,2	0.025	4.23	5.3	11.8
		220	665,3	0.029	5.55		
		240	422,7	0.022	6.76		
5	67.02	200	1118,9	0.050	5.84	4.3	12.2
		220	687,5	0.050	6.87		
		240	455,1	0.036	7.96		

Trong bảng 1, K_n là hằng số hấp phụ Henry; D_a là hệ số khuếch tán trong mao quản lớn; D_e là hệ số khuếch tán trong mao quản nhỏ; E' là năng lượng hoạt hóa khuếch tán trong mao quản nhỏ; Q_{hf} là nhiệt hấp phụ. Ta thấy rằng khi cation Na^+ bị thay thế bởi cation H^+ ở mức độ càng cao thì hệ số khuếch tán trong mao quản nhỏ D_e càng lớn và năng lượng hoạt hóa khuếch tán E' càng nhỏ. Điều này có thể chờ đợi được, vì proton có kích thước bé hơn nhiều so với ion Na^+ ($r = 0.95A^\circ$). Nếu không phải yếu tố hình học (mở rộng cửa sđ) là quyết định đối với tốc độ khuếch tán, thì khi tăng độ trao đổi hệ số khuếch tán D_e lẽ ra phải giảm, bởi vì ta thấy nhiệt hấp thụ tăng, nghĩa là các phân tử bị giữ chặt hơn trên bề mặt.

2. Nghiên cứu ảnh hưởng của mức độ trao đổi cation đến hoạt tính xúc tác (cracking n-hexan) của Zeolit.

Các kết quả thực nghiệm được trình bày ở bảng 2.

Ta thấy rằng khi mức độ trao đổi cation trong Zeolit tăng thì hoạt tính xúc tác đặc trưng bởi đại lượng kK tăng và năng lượng hoạt hóa của phản ứng giảm.

Bảng 2

Mẫu No	Độ trao đổi %	T°C	kK. 10 ⁵	E _a Kcal/mol
1	22.24	300	1.26	14.6
		370	1.79	
		450	2.43	
2	42.28	300	1.47	14.3
		370	2.01	
		450	2.65	
3	57.60	300	1.74	13.8
		370	2.20	
		450	2.83	
4	64.35	300	2.96	13.5
		370	2.55	
		453	2.43	
5	67.02	300	4.18	12.8
		370	4.41	
		450	4.62	

3. So sánh các đặc trưng động học và khuếch tán

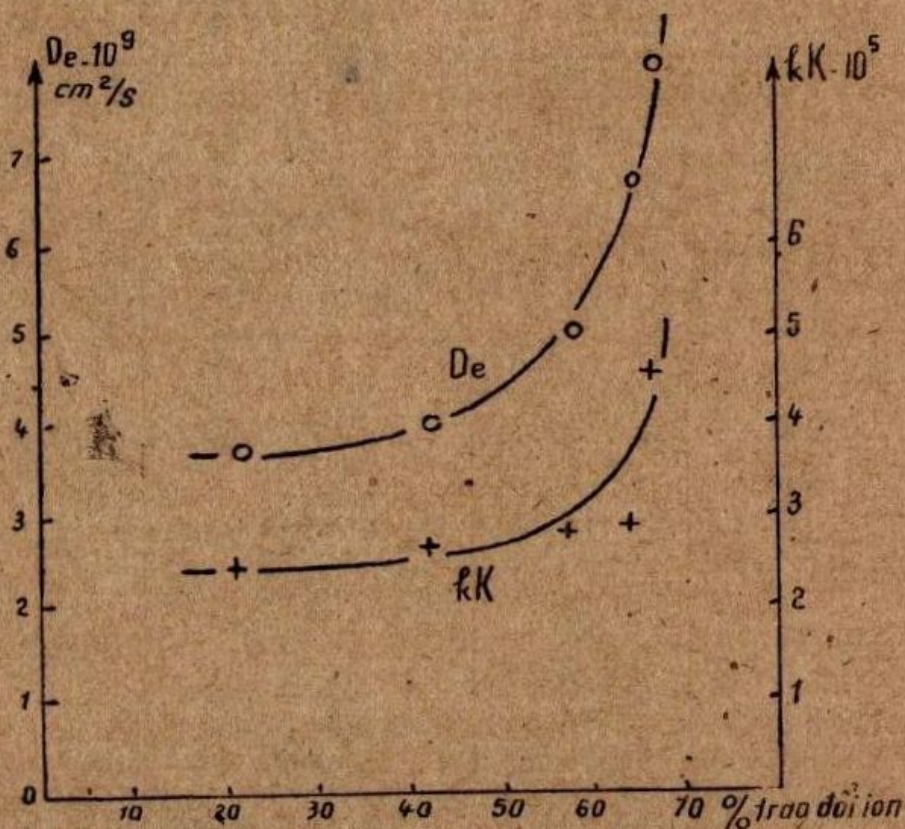
Để tiện so sánh ở bảng 3 đưa ra một số đại lượng đặc trưng cho quá trình phản ứng và quá trình khuếch tán.

Bảng 3

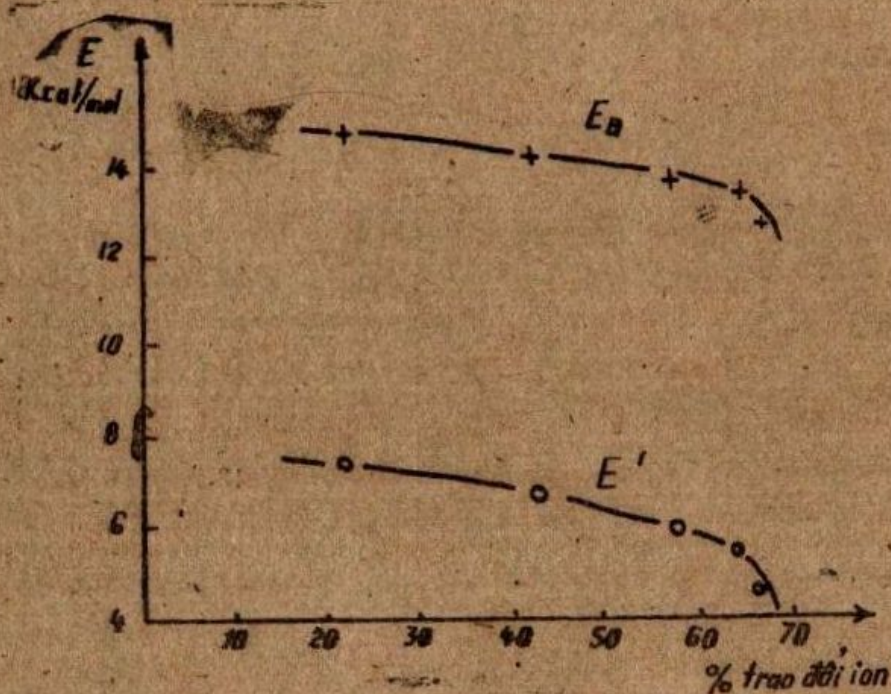
Mẫu No	Độ trao đổi (%)	K _n (200°C)	D _e · 10 ⁹ cm ² /s (210°C)	kK. 10 ⁵ (450°C)	E' Kcal/mol	Q _{ht} Kcal/mol	E _a Kcal/mol	η %
1	22.24	1649.9	3.77	2.43	7.2	10.5	14.6	4.6
2	42.28	1125.3	4.01	2.65	6.5	10.9	14.3	4.9
3	57.60	1123.4	5.04	2.83	5.9	11.3	13.7	6.1
4	64.35	1044.2	6.77	2.93	5.3	11.8	13.5	8.2
5	67.02	1118.9	7.96	4.62	4.3	12.2	12.8	9.2

Ta thấy rằng khi tăng độ trao đổi cation trong Zeolit thì hệ số khuếch tán trong mao quản nhỏ D_e và tốc độ phản ứng kK cũng tăng, còn năng lượng hoạt hóa khuếch tán E' và năng lượng hoạt hóa phản ứng E_a cũng giảm. Điều này được đặc biệt thấy rõ trên hình 1 và 2. Như vậy yếu tố khuếch tán trong Zeo-

tit có ảnh hưởng quyết định đến yếu tố động học của phản ứng, và nguyên nhân chính của việc tăng hoạt tính xúc tác của Zeolit HY so với NaY là yếu tố hình học (mở rộng cửa sò).



Hình 1 — Sự phụ thuộc của hệ số khuếch tán D_e và hằng số tốc độ kK vào trao đổi ion



Hình 2 — Sự phụ thuộc năng lượng khuếch tán E' và năng lượng hoạt hóa của phản ứng E_0 vào độ trao đổi ion

Hệ số sử dụng bề mặt trong η có thể tính như sau: W_n là tốc độ phản ứng trên bề mặt ngoài. Nếu tỷ lệ giữa bề mặt trong và bề mặt ngoài là β thì tốc độ phản ứng trên bề mặt trong là $W_n\beta\eta$ và tốc độ chung là $W = W_n(1 + \beta\eta)$. Viết biểu thức này cho hai độ trao đổi ion khác nhau 1 và 2 và chia các tốc độ đó cho nhau ta được

$$b = \frac{W_2}{W_1} = \frac{1 + \beta\eta_1}{1 + \beta\eta_2} \quad (3)$$

Viết tỷ lệ với hệ số khuếch tán [1], do đó

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{D_2}{D_1} = a \quad (4)$$

Kết hợp hai phương trình trên ta rút ra

$$\eta_1 = \frac{1 - b^-}{(b-a)\beta} \quad (5)$$

là biểu thức dùng để tính η_1 . Kết quả tính η đối với các mẫu có độ trao đổi ion khác nhau được ghi ở cột cuối cùng của bảng 3.

Hệ số η cũng có thể xác định trực tiếp bằng thực nghiệm. Đối với phản ứng giải nước izopropanol trên NdY chúng tôi đã xác định được $\eta \approx 5\%$ [1]. Để so sánh có thể nêu lên số liệu của Brooks. Tác giả này khi nghiên cứu phản ứng phân hủy n-hexan trên Ni mang lên mordenit đã tính được rằng ở 500°C $\eta = 3,7\%$ [4]. Biết được E_a , E' và η dựa vào phương trình (1) ta có thể tính được E là năng lượng hoạt hóa của phản ứng trong điều kiện không có sự ảnh hưởng của yếu tố khuếch tán, kết quả thu được $E = 8,7\text{Kcal/mol}$.

KẾT LUẬN

Phương trình (1) phù hợp với kết quả thực nghiệm chứng tỏ những giả thiết cơ bản khi thiết lập phương trình này là hợp lý. Các kết quả thu được ở đây và của một số tác giả khác cho phép kết luận đối với các phản ứng mà kích thước phân tử xấp xỉ kích thước «cửa sổ» của Zeolit thì phản ứng sẽ xảy ra trên bề mặt ngoài và một phần nhỏ ($\eta = 1 - 10\%$) bề mặt trong. Ví dụ nếu $\eta = 5\%$ thì phần đóng góp vào phản ứng của bề mặt trong sẽ là $\eta\beta = 5$ lần so với bề mặt ngoài. Như vậy tuy η không lớn nhưng phần đóng góp của bề mặt trong vào phản ứng là rất lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Văn Nhân, Cao Thế Hà. Tạp san hóa học. T20, N3, tr.30-32 (1982).
2. Ma. Mancel. Adv. Chem. Ser. 121, 392 (1973)
3. Kharlamov i dr. Izv. ANXXXR, Xer Khim, 2, 305 (1977)
4. Brooks. F. catalysis, 32, N3, 434 (1974).

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ КРЕКИНГА N-ГЕКСАНА НА ИОНООБМЕННОМ ЗЕОЛИТЕ

Чан Ван Нян

РЕЗЮМЕ

Показано, что реакция крекинга n-гексана на цеолите происходит на внешней поверхности и только маленькая доля внутренней поверхности участвует в реакции. Степень использования внутренней поверхности оценивается в порядке 4,6-9,2% в зависимости от степени ионообмена.

INFLUENCE OF DIFFUSION FACTORS ON REACTION KINETICS OF CRACKING N - HEXAN ON THE SURFACE OF ZEOLITE NAHY

Trần Văn Nhân

SUMMARY

The diffusion coefficient and the rate of cracking n - hexan on ion exchange of Zeolite were measured. It has been shown that the reaction of cracking n-hexan occurs on the outer and a small part (η) of the inner surface. The effectiveness factor η was calculated to be 4,6 - 9,2% depending upon degree of ion exchange.

Bộ môn Hóa lý

Ngày nhận bài 7-5-1985