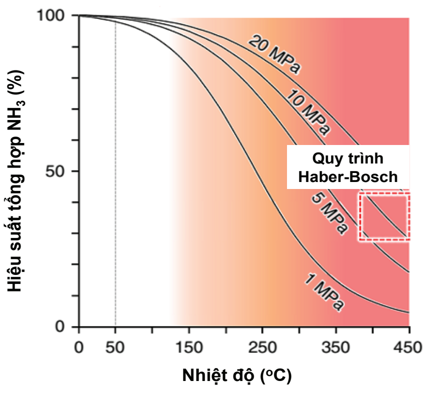
HỆ XÚC TÁC DUNG DỊCH RẮN CHO PHẢN ỨNG TỔNG HỢP NH_3 Ở NHIỆT ĐỘ THẤP

Tổng hợp NH_3 theo quy trình Haber-Bosch từ lâu đã được nhìn nhận là một trong những giai đoạn quan trọng nhất trong công nghiệp sản xuất phân bón, cụ thể là phân đạm. Tuy nhiên, hầu hết xúc tác sử dụng cho quy trình này đều chỉ hoạt động hiệu quả khi nhiệt độ phản ứng hơn 350°C. Hệ quả là áp suất của phản ứng cũng cần được tăng cường nhằm đảm bảo hiệu suất tổng hợp NH_3 đủ lớn, từ đó gây tiêu tốn đáng kể về mặt năng lượng. Trong một nghiên cứu gần đây, GS Michikazu Hara và các cộng sự thuộc Phòng thí nghiệm Vật liệu và Cấu trúc (Viện Công nghệ Tokyo, Nhật Bản) đã đề nghị sử dụng một hệ vật liệu mới dựa trên nền tảng dung dịch rắn CaH_2-BaF_2 với các hạt nano Ru phủ trên bề mặt nhằm xúc tác cho phản ứng tổng hợp NH_3. Nhờ sự hiện diện của ion F^- trong dung dịch rắn, hệ xúc tác này có thể cho điện tử dễ dàng vào các phân tử N_2, giúp quá trình tổng hợp NH_3 trở nên hoàn toàn khả thi ở các khoảng nhiệt độ thấp (50, 75, 100°C).

Tổng hợp NH_3 theo quy trình Haber-Bosch

Kể từ khi ra đời cách đây hơn 100 năm, quy trình Haber-Bosch nhằm tổng hợp NH_3 từ H_2 và N_2 không chỉ gây tiếng vang lớn trong cộng đồng khoa học trên thế giới với giải Nobel hóa học năm 1918 mà còn gần như ngay lập tức được ứng dụng vào lĩnh vực sản xuất phân đạm, trở thành một trong những quy trình hóa học quan trọng bậc nhất trong công nghiệp phân bón. Có thể nói, đây là quy trình hóa học cứu sống nhiều người nhất trên thế giới khi đã giúp nâng cao sản lượng cây trồng và qua đó đảm bảo lương thực cho hơn 70% dân số toàn cầu [1].

Tuy nhiên, dù đã được cải tiến bởi nhiều tập đoàn hóa chất trên thế giới, kỹ thuật Haber-Bosch vẫn là một quy trình hóa học tiêu thụ năng lượng lớn. Thống kê cho thấy, với quy mô của các nhà máy phân bón trên thế giới, quy trình này cần 2% tổng năng lượng toàn cầu, đồng thời xả ra đến 3% tổng lượng khí CO_2 [2]. Những con số này còn có xu hướng tăng dần theo sự gia tăng dân số thế giới. Chính vì vậy, việc tìm ra một phương thức để chuyển hóa hiệu quả N_2 và H_2 thành NH_3 với sự tiêu thụ năng lượng thấp đang trở thành một yêu cầu cấp thiết. Một cách tổng quát, trong quy trình Haber-Bosch, NH_3 tồn tại trong cân bằng với khí N_2 và H_2. Hình 1 cho thấy sự phụ thuộc của hiệu suất tổng hợp NH_3 theo lý thuyết vào nhiệt độ và áp suất của phản ứng [3]. Khi nhiệt độ tăng, sự phân hủy NH_3, vốn là phản ứng thu nhiệt, sẽ vượt trội so với quá trình hình thành NH_3, khiến cho hiệu suất tổng hợp NH_3 giảm dần. Vì vậy, nếu nhiệt độ phải tăng (để đảm bảo tốc độ phản ứng đủ lớn), áp suất của hệ phản ứng cũng đồng thời cần được gia tăng nhằm giúp hiệu suất của phản ứng đạt yêu cầu. Hệ quả là nhu cầu về năng lượng cho cả quá trình nung và nén đều bị đẩy lên cao. Trong thực tế, để đảm bảo tốc độ phản ứng, quy trình Haber-Bosch thường sử dụng những xúc tác chứa sắt, vốn chỉ hoạt động hiệu quả khi nhiệt độ phản ứng phải hơn 350°C. Khi đó hiệu suất chuyển hóa NH_3 rất khó vượt qua mức 30-40%, trừ phi áp suất của hệ phải hơn 10-20 MPa. Đây chính là nhược điểm lớn về mặt năng lượng của quy trình Haber-Bosch (hình 1).

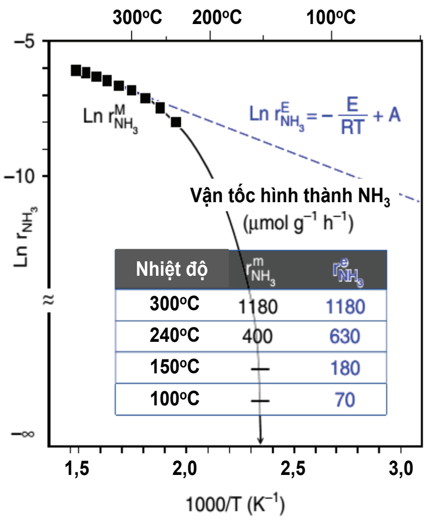


Hình 1. Mối tương quan giữa hiệu suất tổng hợp NH_3, nhiệt độ và áp suất phản ứng.

Mặt khác, cũng từ hình 1, chúng ta có thể nhận thấy một điểm thú vị: nếu nhiệt độ phản ứng giảm xuống dưới 50°C, hiệu suất tổng hợp NH_3 đều vượt qua giá trị 98% bất chấp áp suất phản ứng như thế nào. Điều đó càng cho thấy nhiệt độ thấp là điều kiện thuận lợi cho phản ứng tổng hợp NH_3 cả về hiệu suất và năng lượng. Chỉ có điều, thực nghiệm chứng tỏ những xúc tác thông thường cho quy trình Haber-Bosch lại rất dễ mất hoạt tính khi nhiệt độ phản ứng dưới 200°C. Chính vì vậy, nhiều nhà khoa học đã cho rằng việc thiếu vắng các xúc tác có thể hoạt động được ở nhiệt độ thấp là một vấn đề nan giải của quy trình Haber-Bosch cho đến thời điểm hiện tại.

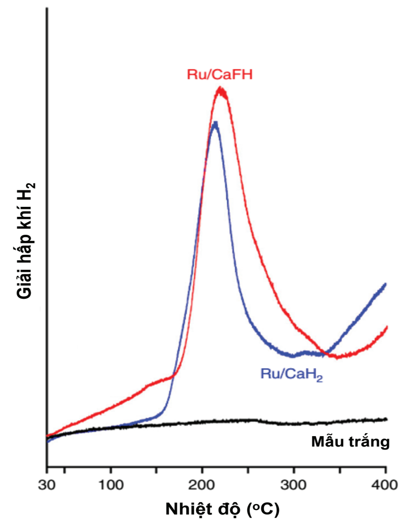
Động học và cơ chế của phản ứng tổng hợp NH_3 từ H_2 và N_2

Gần đây, nhóm nghiên cứu của GS Michikazu Hara (Phòng thí nghiệm Vật liệu và Cấu trúc, Viện Công nghệ Tokyo, Nhật Bản) đã thử khảo sát lại động học của quy trình Haber-Bosch ở nhiệt độ thấp nhằm tìm kiếm một con đường mới tiết kiệm năng lượng hơn cho việc sản xuất NH_3. Hình 2 biểu diễn các đường cong Arrhenius của xúc tác Fe thương mại, trong đó vận tốc hình thành NH_3 được xác định hoặc từ thực nghiệm ($r^{M}NH_3$) hoặc từ phương trình Arrhenius ($r^{E}NH_3$) [3]. Nhóm nghiên cứu nhận thấy sự khác biệt giữa $r^{M}NH_3$ và $r^{E}NH_3$ ngày càng tăng khi nhiệt độ giảm dần xuống dưới 300°C. Cụ thể ở 100°C, phương trình Arrhenius dự đoán NH_3 vẫn sẽ được hình thành với một lượng đáng kể, tuy nhiên thực tế cho thấy gần như không có phân tử NH_3 nào được sinh ra. Kết quả này một lần nữa khẳng định hoạt tính xúc tác bị suy giảm nghiêm trọng ở nhiệt độ thấp dù sự suy giảm này khó có khả năng đến từ quá trình hấp phụ NH_3 lên bề mặt xúc tác (vì các phân tử NH_3 vốn dễ dàng bị giải hấp ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phòng) (hình 2) [4].



Hình 2. Đường cong Arrhenius của quá trình tổng hợp NH_3 trong sự hiện diện của xúc tác Fe thương mại.

Để có thể tìm ra nguyên nhân thật sự, GS Michikazu Hara và các cộng sự đã nghiên cứu cơ chế của phản ứng tổng hợp NH_3 từ N_2 và H_2. Theo đó, quá trình chuyển hóa hỗn hợp N_2 và H_2 thành NH_3 nhiều khả năng trải qua 2 giai đoạn: đầu tiên N_2 bị hấp phụ phân giải ($N_2 \rightarrow 2N$) trên bề mặt xúc tác Fe, sau đó các nguyên tử N nhanh chóng được hydro hóa để chuyển dần thành NH_3 ($N \rightarrow NH_3$). Hai giai đoạn này có sự khác biệt lớn về động học: mặc dù giai đoạn thứ hai có thể diễn ra dễ dàng ở khoảng 100°C, giai đoạn thứ nhất lại thể hiện tốc độ phản ứng rất chậm do có năng lượng hoạt hóa lớn [5]. Đặc biệt, quá trình cắt đứt phân tử N_2, khi có mặt các xúc tác truyền thống như Fe, Ru, được nhận thấy chịu ảnh hưởng mạnh bởi khả năng cho điện tử từ các vân đạo d của xúc tác kim loại vào các vân đạo π^* của phân tử N≡N [6, 7]. Đồng thời, khả năng cho điện tử này lại phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ của hệ phản ứng, điều vốn đã được thể hiện rõ trong một nghiên cứu trước đó [8], khi các nhà khoa học đề nghị sử dụng xúc tác Ru phủ lên bột rắn CaH_2 (Ru/CaH_2) nhằm nâng cao hoạt tính xúc tác trong phản ứng tổng hợp NH_3. Ở nhiệt độ cao, do có liên kết ion yếu giữa Ca^{2+} và H^-, ion H^- dễ dàng bị thành phần kim loại chuyển tiếp bám trên bề mặt CaH_2 thu hút rồi tách khỏi CaH_2, để lại điện tử trong lỗ khuyết H^- ($CaH_2 \rightarrow Ca^{2+}H^-_{(2-x)}e^-_x$ + xH) và hình thành khí H_2 thoát ra [9]. Hệ quả là vật liệu $Ca^{2+}H^-_{(2-x)}e^-_x$ có bề mặt tích điện và sẵn sàng cho điện tử vào nguyên tử Ru, các điện tử này tiếp tục được chuyển vào phân tử N_2, từ đó thúc đẩy quá trình cắt đứt liên kết N≡N. Giả định này phù hợp với giản đồ giải hấp khí H_2 của xúc tác Ru/CaH_2 được trình bày ở hình 3. Tại đó khí H_2 chỉ thoát ra hiệu quả ở nhiệt độ từ 150°C trở lên. Ngược lại, khi nhiệt độ từ 150°C trở xuống, rất ít H_2 được giải hấp khỏi bề mặt xúc tác. Như vậy rất có thể, ở nhiệt độ thấp, phần lớn sự vận chuyển điện tử như trên đã bị ngăn chặn, khiến cho hiệu suất tổng hợp NH_3 bị sụt giảm rõ ràng.



Hình 3. Giản đồ giải hấp khí H_2 của các mẫu xúc tác Ru/CaFH và Ru/CaH$_2$.

Ý tưởng tổng hợp hệ xúc tác Ru/CaFH

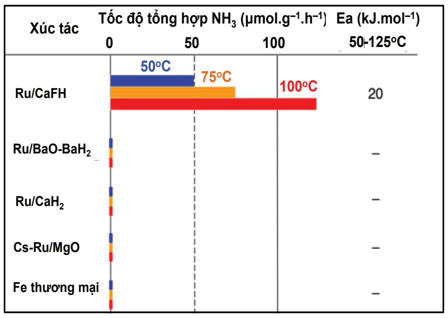
Nhận định trên thúc đẩy nhóm nghiên cứu của GS Hara đề nghị một phương thức mới với hy vọng cải thiện khả năng làm việc của xúc tác ở nhiệt độ thấp: đưa ion F^- vào CaH_2. Theo thuyết acid-baz cứng mềm, F^- là một baz cứng, đồng thời liên kết ion Ca-F (529 kJ.mol^{-1}) cũng bền vững hơn liên kết Ca-H (224 kJ.mol^{-1}) [10]. Vì vậy, nếu một phần ion H^- được thay thế bởi F^-, liên kết ion giữa Ca^{2+} và H^- sẽ dần bị suy yếu, giúp nhiệt độ cần thiết cho quá trình giải phóng nguyên tử H có thể được giảm xuống. Song song với đó, việc thay H^- bằng F^- còn có khả năng tăng cường năng lượng của các điện tử nằm tại lỗ khuyết H^-, qua đó nâng cao năng lực cho điện tử của hệ xúc tác. Chính vì vậy, GS Hara và các cộng sự đã tiến hành tổng hợp dung dịch rắn CaFH phủ các hạt nano Ru (Ru/CaFH), một hệ xúc tác dị thể mới có khả năng cho điện tử bền vững nhằm hướng đến việc tổng hợp NH_3 ở nhiệt độ thấp [11].

Quá trình tổng hợp hệ xúc tác Ru/CaFH bao gồm hai giai đoạn. Đầu tiên, bột CaH_2 được trộn đều với bột BaF_2 theo tỷ lệ mol Ca:Ba là 98:2. Hỗn hợp này được nung ở 340°C trong vòng 10 giờ dưới khí quyển khí H_2. Ở giai đoạn thứ hai, các hạt nano Ru được phủ lên bề mặt hỗn hợp dung dịch rắn CaH_2 và BaF_2 bằng kỹ thuật kết tủa hơi hóa học. Cụ thể, hỗn hợp chứa 98 mol% CaH_2, 2 mol% BaF_2 được trộn tiếp với ruthenium acetylacetonate (Ru(acac)$_3$) sao cho Ru chiếm 12% tổng khối lượng. Cả hệ hỗn hợp sẽ lần lượt được gia nhiệt đến 260°C trong 2 giờ và nung đến 340°C trong vòng 10 giờ dưới dòng khí H_2 (2,5 ml.phút^{-1}).

Nhằm mục đích so sánh, các hệ xúc tác khác như Ru/CaH$_2$ và Ru/BaH$_2$-BaO cũng được tổng hợp theo quy trình tương tự, chỉ thay đổi thành phần tiền chất ban đầu. Chẳng hạn đối với mẫu Ru/BaH$_2$-BaO, 3 mol% BaO sẽ được trộn với 97 mol% BaH_2. Ngược lại, hệ xúc tác Cs-Ru/MgO được nhóm tác giả điều chế thông qua quy trình ba giai đoạn. MgO được gia nhiệt trong chân không ở 500°C trong 6 giờ rồi được khuấy trong dung dịch $Ru_3(CO)_{12}$ (dung môi THF) suốt 4 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau khi làm bay hơi dung môi, bột sản phẩm được gia nhiệt chậm ở 450°C trong chân không nhằm loại bỏ tiền chất carbonyl. Cuối cùng, bột được hòa vào dung dịch Cs_2CO_3, khuấy suốt 3 giờ rồi sấy chân không để thu được sản phẩm xúc tác tác Cs-Ru/MgO.

Hoạt tính của hệ xúc tác Ru/CaFH

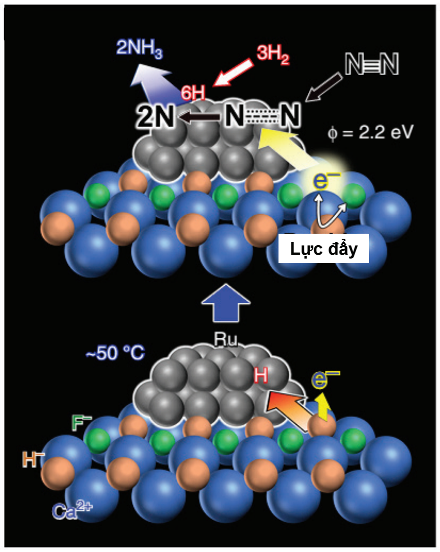
Đúng như dự đoán, khi F^- được đưa vào CaH_2 thông qua quá trình tạo dung dịch rắn giữa CaH_2 và BaF_2, liên kết Ca^{2+}-H^- đã bị thực sự bị suy yếu, khiến cho khả năng giải hấp H_2 của hệ xúc tác Ru/CaFH được mở rộng rõ rệt từ nhiệt độ cao cho đến gần 30°C (hình 3). Ngay lập tức, hệ xúc tác này được tiến hành khảo sát hoạt tính thông qua phản ứng chuyển hóa N_2 và H_2 thành NH_3 ở khoảng nhiệt độ thấp (50-100°C) (hình 4). Hình 4 cũng so sánh hoạt tính của Ru/CaFH với các hệ xúc tác khác như Ru/CaH$_2$, Ru/BaH$_2$-BaO, Cs-Ru/MgO và xúc tác Fe thương mại hóa. Theo đó, các mẫu vốn có hoạt tính cao ở nhiệt độ cao từ 300-400°C như Cs-Ru/MgO [12], Ru/BaH$_2$-BaO [13] và Fe thương mại đều không thể hiện bất cứ hoạt tính xúc tác nào cho phản ứng tổng hợp NH_3 dưới 200°C. Ngược lại, mẫu Ru/CaFH cho thấy khả năng điều chế NH_3 rất triển vọng ở các mốc nhiệt độ 50, 75 và 100°C. Đặc biệt, trong điều kiện nhiệt độ thấp, mẫu xúc tác này cho thấy năng lượng hoạt hóa của phản ứng chỉ khoảng 20 kJ.mol^{-1}, thấp hơn một nửa giá trị năng lượng hoạt hóa của các xúc tác khác [14].



Hình 4. Tốc độ tổng hợp NH_3 và năng lượng hoạt hóa của phản ứng trên các mẫu xúc tác khác nhau ở 50, 70 và 100°C.

Các kết quả này cho phép nhóm nghiên cứu đề nghị một cơ chế hoạt động mới cho hệ xúc tác

dị thể Ru/CaFH (hình 5). Cụ thể, sự hiện diện của liên kết ion Ca-F trong dung dịch rắn CaH_2 đã góp phần làm suy yếu liên kết Ca-H. Nhờ vậy, ngay ở nhiệt độ thấp (50^{o}C), các hạt nano Ru vẫn có thể dễ dàng kéo các nguyên tử H ra khỏi vị trí cân bằng của ion H^- trong mạng tinh thể CaFH, để lại các lỗ khuyết chứa điện tử tự do. Những điện tử này ngay lập tức phải chịu lực đẩy từ các điện tử bao xung quanh F^- ở khu vực lân cận, khiến chúng có công phóng điện ϕ (công nhiệt động cần để đẩy một điện tử ra khỏi vật liệu rắn) chỉ 2,2 eV, thấp hơn nhiều so với điện tử trong CaH_2 (2,7 eV) và tương đương với công phóng điện của kim loại K (2,3 eV). Nhờ đó, hệ xúc tác Ru/CaFH có thể dễ dàng cho điện tử đến các vân đạo phản liên kết π^* của phân tử N_2 thông qua vân đạo 3d của Ru. Hệ quả là các phân tử N_2 hấp phụ trên bề mặt Ru dần dần bị phân giải thành nguyên tử, thúc đẩy quá trình hình thành phân tử NH_3 ngay cả ở nhiệt độ thấp.



Hình 5. Cơ chế hoạt động của hệ xúc tác Ru/CaFH trong phản ứng tổng hợp NH_3 ở 50^{o}C.

Như vậy, bằng việc đưa thêm ion F^- vào dung dịch rắn CaH_2, nhóm nghiên cứu của GS Hara đã thành công trong việc tạo ra một hệ xúc tác dị thể mới, Ru/CaFH với tiềm năng ứng dụng rất rõ ràng cho quy trình Haber-Bosch ở khoảng nhiệt độ thấp. Điều này cho phép giải quyết được bài toán năng lượng nan giải của quy trình Haber-Bosch mà vẫn đảm bảo vận tốc phản ứng đủ để ứng dụng vào thực tế sản xuất trong công nghiệp ✍

Lê Tiến Khoa (*tổng hợp*)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] P. Song, L. Kang, H. Wang, R. Guo, R. Wang (2019), "Nitrogen (N), phosphorus (P)-codoped porous carbon as a metal-free electrocatalyst for N_2 reduction under ambient conditions", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, pp.12408-12414.

[2] M. Hara, M. Kitano, K. Kamata (2017), "Ru-loaded C12A7:e- electride as a catalyst for ammonia synthesis", *ACS Catal.*, **7**, pp.2312-2324.

[3] M. Kitano, Y. Inoue, M. Sasase, K. Kishida, Y. Kobayashi, K. Nishiyama, T. Tada, S. Kawamura, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono (2018), "Self-organized ruthenium-barium core-shell nanoparticles on a mesoporous calcium amide matrix for efficient low-temperature ammonia synthesis", *Angew. Chem.*, **130**, pp.2678-2682.

[4] B. Lin, K. Wei, X. Ma, J. Lin, J. Ni (2013), "Study of potassium promoter effect for Ru/AC catalysts for ammonia synthesis", *Catal. Sci. Technol.*, **3**, pp.1367-1374.

[5] H. Dietrich, K. Jacobi, G. Etrl (1997), "Vibrational analysis of the NH + N coadsorbate on Ru (0001)", *Surf. Sci.*, **377**, pp.308-312.

[6] F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinrichsen, D. Herein, M. Muhler, G. Ertl (1997), "Ruthenium catalysts for ammonia synthesis at high pressures: preparation, characterization, and power-law kinetics", *Appl. Catal. A*, **151**, pp.443-460.

[7] D.R. Strongin, G.A. Somorjai (1998), "The effects of potassium on ammonia synthesis over iron single-crystal surfaces", *J. Catal.*, **109**, pp.51-60.

[8] M. Kitano, Y. Inoue, H. Ishikawa, K. Yamagata, T. Nakao, T. Tada, S. Matsuishi, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono (2016), "Essential role of hydride ion in ruthenium-based ammonia synthesis catalysts", *Chem. Sci.*, **7**, pp.4036-4043.

[9] P.V. Ong, L.E. Johnson, H. Hosono, P.V. Sushko (2017), "Structure and stability of CaH_2 surfaces: on the possibility of electron-rich surfaces in metal hydrides for catalysis", *J. Mater. Chem. A*, **5**, pp.5550-5558.

[10] Y.R. Luo (2007), *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, FL.

[11] M. Hattori, S. Iijima, T. Nakao, H. Hosono, M. Hara (2020), "Solid solution for catalytic ammonia synthesis from nitrogen and hydrogen gases at 50°C", *Nat. Commun.*, **11**, doi: 10.1038/s41467-020-15868-8.

[12] K. Aika, T. Takano, S. Murata (1992), "Preparation and characterization of chlorinefree ruthenium catalysts and the promoter effect in ammoniasynthesis. 3. A magnesia-supported ruthenium catalyst", *J. Catal.*, **136**, pp.126-140.

[13] M. Hattori, T. Mori, T. Arai, Y. Inoue, M. Sasase, T. Tada, M. Kitano, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono (2018), "Enhanced catalytic ammonia synthesis with transformed BaO", *ACS Catal.*, **8**, pp.10977-10984.

[14] K. Sato, K. Imamura, Y. Kawamoto, S. Miyahara, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Nagaoka (2017), "A low-crystalline ruthenium nano-layer supported on praseodymium oxide as an active catalyst for ammonia synthesis", *Chem. Sci.*, **8**, pp.674-679.