

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Szénhidrogénreakciók zeolitkatalizátorokon

Irta . . .

Kalló Dénes

a kémiai tudományok kandidátusa

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete

Budapest, 1977.

TARTALOM

	oldal
Előszó	4
Köszönetnyilvánítás	5
BEVEZETÉS	6
(1) Szénhidrogénreakciók zeolitkatalizátorokon	6
(2) A zeolitkatalizis tanulmányozása	7
(3) A kutatási gyakorlattal kapcsolatos szempontok	9
I. KISÉRLETI MÓDSZEREK	13
(1) Katalitikus vizsgálatok	13
(2) Katalizátorszerkezet-vizsgálatok	15
II. A KATALIZÁTORSZERKEZET ÉS A KATALITIKUS HATEKONYSÁG	18
(1) Általános ismérvek	18
(2) A katalizátorok hatásmechanizmusának értelmezése	19
(3) Szigetelő savas katalizátorok	23
III. H-ZEOLITOK	26
(1) Stabilitási viszonyok	27
(a) Az összetétel és a kristályszerkezet hatása	27
(b) A H-klinoptilolit aktiv alakulatai	31
(2) Katalitikus sajátosságok	33
(a) i-Butén-oligomerizáció, n-butén-izomerizáció, propán-krakkolás	33
(b) Xilol-izomerizáció	36
(c) Metanol-dehidratálás	39
(3) Diffúziós viszonyok	42
IV. FÉM-ZEOLITOK	44
(1) Brönsted savas alakulatok és dehidratált kationok	44
(2) Kétértékű kationok hidrátvizének polarizációja	47

V. n-BUTÉN-IZOMERIZÁCIÓ MECHANIZMUS-VIZSGÁLATA	52
(1) A katalitikus rendszer	52
(a) Az aktív alakulatok típusai	52
(b) A katalizátor kiválasztása	53
(c) A reakció kiválasztása	54
(2) Kinetikai viszonyok	54
(a) Kinetikai egyenletek	54
(b) A kinetika általánosítása	56
(3) A kísérletek értékelése	60
(a) Állandó és változó hőmérsékleten végzett mérések	60
(b) A mechanizmus különböző katalizátorokon	61
(4) Az eredmények összefoglalása	62
VI. DEHIDRATÁLT FÉM-ZEOLITOK	64
(1) Az aktív alakulatok	64
(2) A toluol hidrodemetilezésének mechanizmusa	66
ÖSSZEFOGLALÁS	70
Hivatkozások	83

ELŐSZÓ

Az értekezésben a zeolitkatalízis területén elért eredményeink egy részéről kívánok áttekintést adni. Összeállításakor csupán a lényegesebb felismeréseket foglaltam rendszerbe, a részleteket illetően pedig a mellékelt kötetben összegyűjtött munkákra hivatkozom*. Hasonlóképpen a vonatkozó közlemények tartalmazzák az irodalmát is egy-egy problémakörnek, mely tájékoztatást ad az ismeretek általános szintjéről az adott kérdéssel kapcsolatban; a terület egészének irodalma ui. oly terjedelmes, hogy teljes és átfogó összefoglalására még csak nem is törekedhettem (egy rövid áttekintést nyújt [2] a 90-110. oldalon, mely csupán az általános és alapvető ismereteket foglalja magában). Mivel egy hosszabb időtartamot, mintegy tíz évet felölelő kutatási program keretében elért eredményekről kívánok számot adni, esetenként helyet kapnak ma már - éppen saját munkásságunk nyomán - köztudott megállapítások is.

* Az értekezés végén a Hivatkozások-ban feltüntetett tanulmányokat azonos sorrendben tartalmazza a mellékelt kötet (1.sz. alatti könyvrészt nem mellékeltem^{ny}; csupán újabb kiadását 2.sz. alatt). "Függelék"-ként tüntettem fel a nem publikált eredményeket. A kötetben az oldalakat 1-501-ig folyamatosan végigszámoztam. []-ben közölt hivatkozás az adott sorszámú tanulmány(ok)-ra, a ()-ben a hivatkozás pedig a mellékelt kötet adott oldalára (szövegére, táblázatára ill. ábrájára) vonatkozik.

KÖSZÖNETNYILVANITAS

Köszönetemet fejezem ki mindenekelőtt Schay Géza akadémikusnak, aki értékes tanácsaival, gondolatébresztő kritikájával hozzásegített a munka eredményességéhez. Megköszönöm közvetlen munkatársaimnak a kutatásban kifejtett konstruktív tevékenységüket, amit az együttes munkában nyújtottak: Detreköy Emilnek, Papp Jánosnak, Beyer Hermannak, Valyon Józsefnek, Miklósy Évának; a kutatóegyüttes technikusainak szorgalmukért, odaadó, lelkes munkájukért mondok köszönetet.

Köszönet illeti továbbá tudományos szakmai együttműködő partnereinket, akik révén lehetőség nyílt arra, hogy vizsgálataink körét a korszerű kivánalmaknak megfelelően kiszélesítsük: Intézetünkben Kálmán Alajos osztályvezetőt, a kémiai tudományok doktorát, a röntgendiffrakciós vizsgálatokért, Székely Tamást az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Laboratórium vezetőjét, a kémiai tudományok doktorát és munkatársát, Tyll Ferencet a termoanalitikai vizsgálatokért; köszönetet mondok J.B.Uytterhoeven professzornak a Löveni Egyetem Felület- és Kolloidkémiai Tanszéke vezetőjének és munkatársainak az infravörös spektroszkópiai vizsgálatokban nyújtott segítségükért, a SZUTA Szerves Kémiai Kutató Intézetében V.B.Kazanszkij és H.M.Minacsov akadémikusnak a zeolit-katalizátorok vizsgálata terén az értékes kooperációért, Mátyás Ernő kandidátusnak, az Országos Érc- és Ásványbányák geológusának, a természetes zeolitok megmintázásáért, az Országos Kőolaj- és Gázipari Trösztnek a kutatások szakmai és anyagi támogatásáért.

Végezetül köszönettel tartozom az MTA Központi Kémiai Kutató Intézete vezetőségének és személy szerint Holló János akadémikusnak, hogy a munka elvégzésében messzemenően támogattott.

BEVEZETÉS

(1) Szénhidrogénreakciók zeolitkatalizátorokon.

Az ásványolajból nyerhető elsődleges termékek, különösen a kisebb molekulásulyu szénhidrogének közvetlen felhasználása mellett egyre nagyobb teret kap kémiai átalakításuk, ami által értékesebb termékekhez lehet jutni. Mind a korszerű motorhajtóanyaggyártásnál, mind a különböző vegyipari alapanyagok, fontos intermedierek előállításánál vagy a különböző petrokémiai eljárásokban döntő szerepet játszanak a katalitikus reakciók. Közülük talán a legjelentősebbek az ún. szénhidrogénátalakítások, mint a paraffinok krakkolása, az olefinek oligomerizálása, az alifások és aromások alkilezése, az alkilaromás izomerizálása, átalkilezése, hidrokrakkolása. Különös jellemzője ezeknek a reakcióknak, hogy mindegyikük volta-képpen savas jellegű katalizátoron megy végbe, amilyen például az aluminoszilikát, alumínium-oxid, foszorsav, kénsav, $\text{BF}_3 + \text{HF}$, $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ stb.

A savas katalizátorok közül az aluminoszilikátokkal kívántunk behatóbban foglalkozni, mivel azon túlmenően, hogy rendelkeznek a heterogén katalizátorok technikai előnyeivel, alkalmasnak bizonyultak egy sor szénhidrogénreakció lejátszatására. A fejlődés

általános menetével lépést tartva, figyelmünket az amorf aluminoszilikátokról a zeolitokra irányítottuk. Ezeknél ui. a kristályos szerkezetből adódóan a megfelelő kezeléssel kialakított aktiv alakulatok csak meghatározott pozíciókban fordulhatnak elő, melyek közül várhatóan csupán egyik lesz az, melyen a katalitikus reakció döntő mértékben lejátszódik. Így gyakorlatilag azonos aktivitásu centrumokat tartalmazó kontaktokhoz jutunk, melyeken a reakciók lényegesen egyöntetűbben mennek végbe, vagyis nagyobb szelektivitásuk miatt a párhuzamosan ill. sorosan végbemenő melléreakciók sokkal inkább háttérbe szorulnak, mint a heterogén aktivitásu katalizátorokon. Ez a tulajdonságuk rendkívül kedvező mind a technológiai alkalmazás szempontjából, mind pedig a reakciók behatóbb megismerése tekintetében.

(2) A zeolitkatalízis tanulmányozása.

A zeolitok különböző eljárással kialakított formáin a katalitikusan aktiv alakulatok különböző típusai jönnek létre. Egy adott zeolit esetében így a különböző típusu alakulatok aktivitása jól egybevetethető, ill. különböző zeolitok esetében az azonos típusu formák aktivitásának összehasonlítására nyílik lehetőség. Elkülöníthetjük tehát az aktiv együttesek-

nek és a zeolit-mátrixnak a katalitikus viselkedésre gyakorolt hatását.

Mínt hogy esetenként ugyanaz a zeolit-származék többféle reakciót is katalizál ill. ugyanaz a reakció többféle zeolit-származékon is végbemegy, mód kinálkozik arra, hogy a katalizátor-szerkezet és -aktivitás összefüggéseit tanulmányozzuk, a katalizátor hatásmechanizmusáról tájékozódjunk. A katalitikus kölcsönhatásban így ui. egyrészt a reaktáns szerepére, másrészt a katalizátor szerepére következtethetünk.

A kutatások célja az volt, hogy ezekben a gyakorlati szempontból fontos katalitikus rendszerekben az itt vázolt korrelációkat minél behatóbban megismerjük. Teljességre azonban korántsem törekedhettünk, hiszen a heterogén katalízisnek még ez a jól körülhatárolt területe is láthatóan rendkívül széles. (Ha számba vesszük, hogy közel negyven természetes és mintegy száz szintetikus zeolitnak egynemű, monokationos formája már annyi, amennyi kation a periódusos rendszer elemeiből a zeolitrácshoz kötődhet s ezeken a különböző szénhidrogén-vegyületeknek legalább tíz-tízennél fajta reakciója mehet végbe, fogalmat alkothattunk a katalitikus rendszerek első rátekintésre szóba jövő számáról.) A zeolitokon végbemenő átalakulások

jelentősége, a zeolitkatalizisban rejlő lehetőségek a kutatások nagyarányú kibontakoztatására indítottak világszerte. A hazai kutatóbázis megteremtésekor az a cél vezetett, hogy az általános jártasság megszerzésén túl olyan új, eddig nem, vagy nem kellő mélységben tanulmányozott kombinációkat vegyünk szemügyre, melyek módot adhatnak általánosításokra, hozzásegítve a zeolitok katalitikus aktivitásának jobb megismeréséhez.

(3) A kutatási gyakorlattal kapcsolatos szempontok.

Vizsgálatainkat túlnyomó részt hazai természetes zeolitokkal végeztük. A két szedimentációs zeolitunk, a mordenit, de különösen a klinoptilolit olyan zeolitfajtát képvisel, melyeknek tulajdonságai még igen sok vonatkozásban felderítetlenek. Mindkét zeolit közetalkotó komponensként fordul elő kísérő ásványokkal együtt. A klinoptilolitot és a mordenitet ebben a megjelenési formájában vizsgálva olyan sajátágaikat ismertük fel, melyek a gyakorlati alkalmazás lehetőségeit is feltárták. Mivel igen jelentékeny mennyiségben fordulnak elő, a velük kapcsolatos kutatásokat az ország természeti kincseinek fokozottabb kihasználására irányuló törekvések is indokolták.

A katalitikus kutatásoknak előbbiekben körvona-

lazott területén a konkrét feladatok meghatározása-
kor, különösen ami az egyes reakciók kiválasztását
illeti, egyidejűen kellett figyelembe venni az alap-
kutatási célkitűzéseket, valamint az ipar által támasz-
tott igényeket. Voltaképpen az a törekvés vezetett,
hogy egy-egy gyakorlati feladat kapcsán a felmerülő
problémákat az alap kutatás szintjén minél behatóbban
tanulmányozzuk, ill. alap kutatásainkat olyan irányban
folytassuk, mely a termelésben is hasznosítható ered-
ményekre vezethet. Mindez a zeolitok szerkezetének,
különösen az alkalmazott zeolitkatalizátorok aktív
szerkezetének jobb megismerésére ill. egy-egy katali-
tikus reakciónak az un. kemizmus szintjén történő be-
hatóbb tanulmányozására indított.

Paraffin, olefin és aromás szénhidrogének jel-
legzetes átalakulásaival kívántunk foglalkozni.

Paraffinok krakkolásának primer reakcióit
1972-ben azzal a céllal kezdtük el tanulmá-
nyozni egyszerű modellvegyületeken (ld. III.
(2) (a)-ban), hogy a várhatóan megvalósításra
kerülő ipari krakk-eljáráshoz a reakcióval és
a katalizátorral kapcsolatos alapvető kérdése-
ket tisztázzuk; az olefinreakciók közül az n-
butén-izomerizáció tesztreakcióként bizonyult
igen alkalmasnak (ld. III. (2) (a)-, IV-, VI.
(1)-ben), valamint mechanizmusának felderítése
(ld. V-ben) igen érdekes eredményeket ígért,

míg az i-butén-oligomerizáció vizsgálatának (ld. III.(2) (a)-, IV. (1)-ben) szükségessége bár alapkutatósi szempontból merült fel, de mélyrehatóbb tanulmányozását gyakorlati igény indokolta; a metanol dehidratálása dimetiléterre (ld. III.(2) (c)-, IV. (2)-ben) kifejezetten ipari feladatként jelentkezett, de kidolgozása során mind a zeolitkatalizátorok hatásmódja, mind a reakciókinetika tekintetében fontos felismerésekre jutottunk. A toluol hidrodemetilezését (ld. VI-ban) ugyan a technológiai megvalósítás lehetősége vetette fel mintegy tíz évvel ezelőtt, azonban ezáltal nyertünk némi képet arról, hogy milyen a magas hőmérsékleten kialakult zeolitkatalizátor-szerkezet; a xilolizomerizációt (ld. III.(2) (b)-ben) mint modellreakciót kívántuk vizsgálni, 1974-től viszont messzemenően szem előtt tartjuk az ipari kutatás-fejlesztés igényeit is.

Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében a vezetésem alatt álló Szénhidrogénkatalízis Osztály kutatási programjának kialakítása mellett egy olyan együttes munka megszervezésére is törekedtem, aminek keretében - a lehetőségekhez mérten - minél több oldalról vizsgálhassunk meg egy-egy jelenséget [20,25]. Amíg azonban az együttes kutatómunka korszerűsége és fokozottabb hatékonysága nyilvánvaló, addig az egyéni hozzájárulás megítélése annál nehezebbé válik. A jelen

összeállítás a közös munkának csak azokat az eredményeit tartalmazza, melyek részben vagy egészben saját munkásságomat közvetlenül tükrözik, azaz csak saját közleményekre támaszkodom és a közös közleményeknek azokra a megállapításaira, melyek lényegében egyéni hozzájárulásomat reprezentálják.

I. A KISÉRLETI MÓDSZEREK

Mivel a zeolitok szerkezetének és aktivitásának összefüggéseivel kívántunk foglalkozni, a katalitikus hatékonyság mellett tanulmányoztuk a zeolitoknak azokat a főbb jellemzőit is, melyek számottevőek a katalitikus sajátságok szempontjából. A kísérleti munkák egy része így a katalitikus átalakulás nyomonkövetésére irányult, másik része pedig a katalizátorok szerkezet-felderítésére.

(1) Katalitikus vizsgálatok.

Katalitikus kísérleteinkhez a reaktorok két alapvető típusát használtuk: az egyiknél (a) a reakció lefutását zárt, koncentráció-gradiens nélküli térben vizsgáltuk az idő függvényében, a másiknál (b) pedig nyitott, átáramoltatásos rendszerben stacionárius körülmények között tanulmányoztuk az átalakulást a "kontakt idő" függvényében.

(a) Az előbbi olyan berendezés, melyben a temperált katalizátoron áthaladó gázt keringető szivattyúval (részletesen lásd [3]-ban) folyamatosan visszavezetjük a reaktorba; a recirkuláció sebességét az átalakulás sebességéhez képest pedig olyan szinten tartjuk, hogy a zárt terű berendezésben kimutatható koncentráció-gradiens már ne alakuljon ki, de a vissza-

vezetett gázt még jól tudjuk a reakció hőmérsékletére újra előmelegíteni. Ennek érdekében magát a berendezést is úgy alakítottuk ki, hogy benne át nem öblithető holtterek ne jöjjenek létre, a kívánt sebességgel cirkuláltatott gáz pedig alkalmas méretű előmelegítőn át lépjen a reaktorba. A reakció-hőmérsékletet és a rendszerben a nyomást folyamatosan ellenőriztük, mértük a betáplált gáz mennyiségét és a mintavevőn keresztül összekapcsolt gázkromatográffal határoztuk meg a gázösszetételt. Lehetőséget adott ez a készülék-típus arra is, hogy a katalizátoron az egyszeri áthaladás esetén képződött nem kívánatos termékeket a cirkulációs körbe épített adszorberben megkössük és felhalmozódásukat a rendszerben ezáltal megakadályozzuk [14]. Ilyen berendezésben 30 és 760 Torr között végeztünk kísérleteket 30 °C és 500 °C között 0,01-20 g katalizátor be-mérésekkel [4,5,6,14,22,24,27,28]. A körülmények ilyen tág határok közötti változtatása lehetővé tette, hogy a reakciósebességeket igen széles tartományban mérhes-sük. Ezt a készülék-típust csak akkor használtuk, ha meggyőződünk arról, hogy a katalizátor aktivitása a kísérlet folyamán nem változik; két egymásutáni mérés eredményeinek egyszerű egybevetése adott módot erre.

(b) A reaktorok másik típusánál a katalizátorágy

méreteit úgy választottuk meg, hogy az adott betáplálási sebesség és reakciósebesség mellett gyakorlatilag izoterm körülményeket biztosítsunk és a gázalaku reakcióelegyben ne legyen számottevő hosszirányú diffúziós keveredés, vagyis a kondicionált reaktor gyakorlatilag ideális csőreaktorként működjen. Megfelelő kiszolgáló egységekkel épített készülékeink egyikét atmoszférikus nyomáson [23,27], másikat 100 atm-ig terjedő nyomáson [10,17,31,32] végzett kísérletekhez használtuk.

(A katalitikus berendezéseknek ezeken az alapvető ismérveken túlmenő bemutatásától eltekintek, mivel az már csak a szokásos technikai részletmegoldásokra terjedne ki.)

Kinetikai sorozatméréseinknél a hőmérsékletet, a nyomást, az összetételt, a "kontakt idő"-t, a katalizátort célszerűen úgy változtattuk, hogy magáról a katalitikus átalakulás végbemeneteléről minél több információt szerezzünk [6,8,10,14,17,23,24,28].

(2) Katalizátorszerkezet-vizsgálatok

A katalitikus reakciókra vonatkozóan szerzett ismereteink kiegészítéseképp végeztük a katalizátorvizsgálatokat. Ezeket lehetőség szerint mindazoknak a jellemzőknek meghatározására, változásainak nyomonkövetésére kiterjesztettük, melyek a zeolitok katalitikus tu-

lajdonságait meghatározzák, vagy legalábbis kihatással lehetnek rájuk.

(a) Az elementáris összetétel egy-egy zeolit-fajtánál az alumínium/szilícium-arányra és az egyes származékoknál az ioncserére ad jellemző értéket. E-lőbbi erősen befolyásolja a zeolit vízzel szembeni állandóságát [19,21,26], meghatározza ioncsere-kapacitását, az elvileg lehetséges aktiv alakulatok számát; utóbbi az aktiv alakulatok összetételére és számára ad felvilágosítást [10,24,27,28].

(b) A kristályos zeolitfázisról, annak változásáról ill. a természetes előfordulásu zeolitoknál a kristályos kísérő ásványokról röntgendiffrakciós vizsgálatok tájékoztatnak ([19] 2., 260.o.; 4., 262.o.; 8. ábra, 265.o.; [26] 4., 379.o.; 6., 7. ábra, 380.o.)

(c) A zeolit diszperzitásának a meghatározására adszorpciós és porozimetriás mérések adnak lehetőséget [7,17,19,26]; szemléletes képet nyerhetünk, különösen a természetes zeolitok esetén, pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján [33].

(d) A stabilitási sajátságokra derivatográfiás mérésekből következtethetünk; különösen a katalitikus szempontból alapvető fontosságú H-formák vizsgálata esetén bizonyult hasznosnak ez a módszer ([19]

| 1., 3., 5., 6., 7. ábra, 259-26⁴.o.; [26] 2., 3.,
|| ábra, ³277-³278.o.).

(e) A felületi alakulatokra, a szorbeált specie-
szekre nézve az infravörös spektrumok adnak felvilá-
gosítást ([16] 1., 2., 3., 5., 6. ábra, 235-238.o.;
| [26] 5. ábra, ³279.o.; [28] 1. ábra, 415.o.; [29] 2-5.
· ábra, 444-447.o.)

Mindezeknek a vizsgálatoknak a szükségessége a
kutatás folyamán fokozatosan merült fel. Az egyes mé-
résekre nagyrészt csak kooperációban nyílt lehetősé-
günk, miután saját műszerparkunknak a kivánalmak
szerinti kiépítése több évet vett ill. vesz igény-
be.

II. A KATALIZÁTOR-SZERKEZET ÉS A KATALITIKUS HATÉKONYSÁG

(1) Általános ismérvek.

Teljesen nyilvánvaló az a felismerés, hogy bár a kontakt katalizátorok mind szilárd testek, a szilárd testek mégsem mind kontakt katalizátorok ([2] 2.o.). Más szóval: a szilárd anyagok közül egyesek megváltoztatják valamely kémiai átalakulás sebességét, mások pedig nem; ill. ugyanaz a szilárd anyag gyorsítja az egyik átalakulást, míg a másikat egyáltalán nem befolyásolja. Önmagában egy szilárd testről nem állíthatjuk, hogy az "katalizátor", hanem mindig csak egy bizonyos reakcióval (vagy reakciótipussal) kapcsolatosan, éspedig a katalizált reakció vonatkozásában, aminek sebességét megnöveli. A kontakt katalízis tehát egy olyan jelenség, mely a szilárd test és a reagáló elegy együttesének kölcsönhatásában mutatkozik meg.

A jelenség tanulmányozásakor célszerűen abból indulunk ki, hogy a katalitikus rendszerben adott-nak tekintjük a kémiai átalakulást. Nemcsak a gyakorlatiasság indokolja ezt (hiszen a gyakorlati cél mindig egy adott reakció lejátszatása), hanem az az alapvető elvi megfontolás is, hogy a reakció maga meghatározott, már ami a kiindulási és végállapotot,

a reaktánsokat és a termékeket illeti. Ezekután pedig a katalizátor az, ami e rendszerben változó és aminek fölépítésében kell keresnünk azokat az okokat, melyek a katalizist előidézik. Amikor a katalitikus hatást a katalizátor szerkezetével hozzuk kapcsolatba, voltaképp azt vizsgáljuk, hogy a katalizátorral kölcsönhatásban miképp alakul a reakció végbemenetele, vagyis mi a katalizátor hatásmechanizmusa.

A hatásmechanizmust különböző szempontok alapján értelmezték. Rendszerezésük, ill. áttekintésük előtt azonban felmerült annak szükségessége, hogy a katalitikus hatást, a kontakt katalitikus reakciók alapvető jellemzőit és fogalmait következetesen kifejtsem ([2] 3-8.o.) és ezzel a katalizátorok hatásmechanizmusának vizsgálati területét meghatározzam ([2] 8-11.o.)^{*}.

(2) A katalizátorok hatásmechanizmusának értelmezése.

A katalizátorok aktivitása és szerkezete közti összefüggések értelmezésekor a katalitikus rendszer külön-

^{*}Mindezeket az ismérveket így egységbe foglalva az idézett mű [2] kéziratának elfogadásakor, 1970-ben még nem közölték; a IUPAC-ajánlást [Pure and Applied Chem. 46, 71 (1976)], ami több részletében megegyezik az említett összefoglalással, ezt követően dolgozták ki.

böző ismérveiből indulhatunk ki, mint amilyen pl. a reakció fajtája (hidrogénezés, oxidáció, hidratálás, izomerizálás s.i.t.), a reakció rendősége (sebességének tapasztalt nyomás- ill. koncentrációfüggése, ami esetenként összefüggésbe hozható a reakció mechanizmusával is), a reagáló elegy fázismegoszlása, a katalizátor-szubsztrátum kölcsönhatás jellege (gyökös, ionos reakciók). Kitűnt azonban, hogy ezek egyike sem olyan lényegbe vágó jellemző, mely a jelenségek átfogó rendszerezésének alapjául szolgálhatna. Kellően általános érvényűnek bizonyultak viszont azok az elméletek, melyek a katalizátor és a reagáló molekulák illeszkedésének geometriájára vonatkoznak, melyek a kölcsönhatások energetikai vonatkozásaira terjednek ki és amelyek ugyanezeket a kölcsönhatásokat az elektronszerkezettel hozzák kapcsolatba*.

Az egyes elméletek ismertetésekor ill. rendszeres kifejtésük során ismert megállapítások pontositása, kiegészítése vált szükségessé. Így alapjaiban tisztázni kellett azoknak az energiaváltozásoknak a menetét, melyek valamilyen katalitikus átalakulás fo-

* [1] összeállításakor arra törekedtem, hogy az elméleteket ily módon szelektáljam ill. rendszerezem.

lyamán bekövetkezhetnek ([2] 30-33.o.). Csupán elvi megfontolások alapján egy általános képet lehetett így kialakítani, melyet azután sikerült igazolni saját kutatási eredményeinkkel (ld. V. (3)-ban). Ez a "képbe illesztés" egyben lehetővé tette, hogy egy adott átalakulást behatóbban is megismerjünk [24]. Ugyancsak az energetikai viszonyoknak ez az általános érvényű szemlélete tárta fel, hogy a ma már klasszikusnak tekinthető Balandin-féle multiplet-elmélet energetikai kifejtése milyen kritikával értékelhető ([2] 33-43.o.). Az energetikai viszonyok következetes vizsgálata tette lehetővé a tapasztalati kompenzációs effektusnak, az un. θ -szabálynak az értelmezését is ([2] 43-53.o.).

A katalizátorok hatásmechanizmusának azonban mind a geometriai, mind pedig az energetikai szemlélete lényegében fenomenológikus. Nem ad módot arra, hogy a kölcsönhatásokat egy bizonyos szintnél mélyebben megismerjük. A kölcsönhatásokat, amelyek a reagáló molekulák és a katalizátor elektronrendszere között létrejönnek, elvben az elektronszerkezet alapján lehetne pontosan értelmezni ([2] 5⁴.o.). Jelenleg még mindig távol vagyunk attól, hogy a katalitikus átalakulásokat ezen az úton részleteiben megismerjük, a katalitikus hatást biztonsággal előre kiszámithas-

suk. A nyilvánvaló nehézségek ellenére lehetőség kínálkozik a szerkezet és aktivitás összefüggéseinek a rendszerezésére, ha a katalizátor elektron-szerkezetéből indulunk ki. Így (1)-ben a jelenségek általános ismertetésekor is már kitűnt, hogy a katalitikus rendszerben a katalizátort ill. annak felépítését kell tekintenünk olyan változónak, ami meghatározza ezután adott átalakulásra nézve a katalizist.

Sok esetben, különösen félvezetőknél igen jó összefüggéseket találtak az elektronszerkezet és a katalitikus aktivitás között ([2] 66-89.o.). Hasonló megfigyelések voltak fémkatalizátoroknál is ([2] 55-65.o.). Mindezek az eredmények összességükben arra indítottak, hogy a kontakt katalizátorokat mint szilárd testeket csoportosítva különböztessem meg a fémeket, félvezetőket és szigetelőket ([1]-ben 324-380.o.; [2] 54-105.o.), mely osztályozásban egyúttal az alapvető katalitikus sajátságok is kifejezésre jutnak*.

*A katalizátoroknak ez az osztályozása - tudomásom szerint - [1] megjelenésekor még nem volt ilyen átfogó.

(3) Szigetelő savas katalizátorok.

A katalizátorok elektronszerkezete alapján a jelenségek értelmezésének, azaz a katalízis elektronelméletének következetes kifejtése megkívánta, hogy ezt a fémeknél és félvezetőknel kialakított szemléletet a szigetelő katalizátorokra is kiterjesszem ([2] 90-105.o.). Ez annyiban tér el a szokásos tárgyalásmódtól, hogy a félvezetők dotálásához hasonlóan tekintettem a szigetelő katalizátorok nemvezető elektronhibahelyeinek létrejöttét ([2] 90.o.). Lehetőséget ad ez a szemléletmód arra, hogy a kontaktok savas, ill. bázisos változatainak kialakulását elvileg azonos módon lehessen leírni. Minthogy a szigetelő katalizátorok közül nemcsak saját kutatásaink szempontjából, hanem elterjedtségüknél fogva is döntő súlyuk az aluminoszilikátoknak van, aktiv alakulataik létrejöttének példájával mindezek a következőképpen szemléltethetők ([2] 91-92.o.):

A zavartalan SiO_2 -rácsban a szilíciumot, mely külső elektronhéjában 4 elektront tartalmaz, izomorfán alumínium helyettesíti, melynek külső elektronhéjában 3 elektron van. Alacsonyabb értékű kation beépülésével állunk szemben, aminek eredményeképpen elektronhiány áll elő. Ahhoz azonban, hogy ez a vegyértéksávban lévő lyuk az alumínium környezetéből elmozduljon,

igen nagy aktiválási energiára lenne szükség. A lokalizált lyuk, mint "szabad vegyérték" alkalmas olyan atomok vagy molekulák megkötésére, melyek elektronaffinitása kisebb, mint a defektes helyé. Az elektrondefekt így megszűnik a rácsban, mely ezáltal negatív töltésűvé válik. A negatív töltést az elektron-donor mint kation kompenzálja. Elvben így jutunk el a kationos formához.

Ha a kation proton, Brönsted savas alakulat jön létre, mely az aktív centrumok alaptipusa. Dehidratálásával Lewis centrumokhoz jutunk, míg a többértékű kationokkal helyettesített formák az aktív alakulatok újabb típusait reprezentálják ([2] 92-95.o.).

A kristályos aluminoszilikátok rácsát $\text{SiO}_{4/2}$ és $\text{AlO}_{4/2}^-$ tetraéderek alkotják, melyek közös oxigén-csaikon keresztül kapcsolódnak egymáshoz. Amennyiben a kristályszerkezetből adódóan ezek térbeli elrendeződése olyan, hogy üregek és az őket összekötő csatornák szabályos térbeli rendszere jön létre, zeolitokkal állunk szemben ([2] 95-98.o.). Elektromos erőter hatására a zeolitok pórusrendszerében elmozdulhatnak a kationok, ami által ezeknek az osztályozás szerint jellegzetesen szigetelő katalizátoroknak lehet másodlagos vezetőképessége ([2] 96.o.).

A katalizátorok rendszerezésében így jutunk el

azokhoz a kontaktokhoz, melyek sajátosságait: szerkezetét és aktivitását egynémely vonatkozásban tanulmányoztuk. A rajtuk végbemenő reakciók közül ezideig - az egy metanol-dehidratálást kivéve - szénhidrogén-átalakulásokat vizsgáltunk.

Az előzőekből következően, annak mintegy folytatásaként, a kísérleti kutatómunka eredményeinek ismertetésekor is a katalizátorszerkezet szolgál a rendszerezés alapjául.

III. H-ZEOLITOK

A zeolitok számos reakcióban megmutatkozó katalitikus aktivitását kémiai felépítésükből adódó, savas, disszociálható hidrogént tartalmazó alakulatoknak tulajdoníthatjuk. Közvetlenül ezek úgy állnak elő, hogy - amint már előbb is láttuk - a rácspaniont proton semlegesíti, de keletkezhetnek többértékű kationok erőterében a hidratvíz disszociációja révén is ([2] 94-95.o.). Ismeretes, hogy mindkét esetben a proton rácsoxigénnel reakcióba lépve ún. savas szerkezeti hidroxilcsoportokat hoz létre ([2] 93-95.o.).

Először a savas alakulatoknak az előző, egyszerűbb fajtájával foglalkozunk, melyek nyilvánvalóan az aktív centrumok alaptípusát képviselik ([2] 100-105.o.). Hogy ezeknek a származékoknak aktivitását valóban és kizárólagosan savasságuk határozza meg, bizonyítják szulfonsavas ioncserélő műgyantán [5,6] és H-klinoptiloliton [24] végzett n-butén-izomerizációs vizsgálataink: más származékokon kapott vizsgálataink eredményeitől eltérően mindkét kontakton azonosnak adódott a reakció mechanizmusa. Az átalakulás energiasémája is hasonló ([24] 1. ábra, 339.o.), csupán az azonos lépéseket kísérő energiaváltozások nagysága különbözik a két kontakt eltérő protonaktivitása

következtében. Gázfázisu reaktánsok esetén tehát a reakciómechanizmusok azonosságával igazoltuk, hogy a szigetelő szilárd testek szerkezeti savassága katalitikusan egyenértékű az ún. "közönséges" savakéval.

(1) Stabilitási viszonyok.

A hidrogén-származékok katalitikus jelentősége szükségessé tette a H-formák néhány főbb jellemzőjének vizsgálatát, mint amilyen kialakulásuk, termikus stabilitásuk viz jelenlétében és távollétében.

A H-formák előállításának különböző lehetőségei vannak ([26] 356.o.): (i) a proton savas ioncserével történő bevitele, (ii) az ammóniumos ioncserét követő dezammonizálás, (iii) az átmenetifém-származékok hidrogénes redukciója. Közülük a leginkább elterjedt (ii) módszert választottuk, mely nem jár szerkezetkárosodással mint a savas kezelés ([26] 361-362.o.), idegen anyag nem marad vissza mint az átmenetifém-ionok redukciója után.

(a) Az összetétel és a kristályszerkezet hatása.

A vizsgálatokat kétféle szintetikus faujazittal ($Si/Al = 2,2$ ill. $2,8$) [19], chabazittal, stilbittel (mindkettő hazai zárványzeolit, bennük a Si/Al -arány 2 ill.

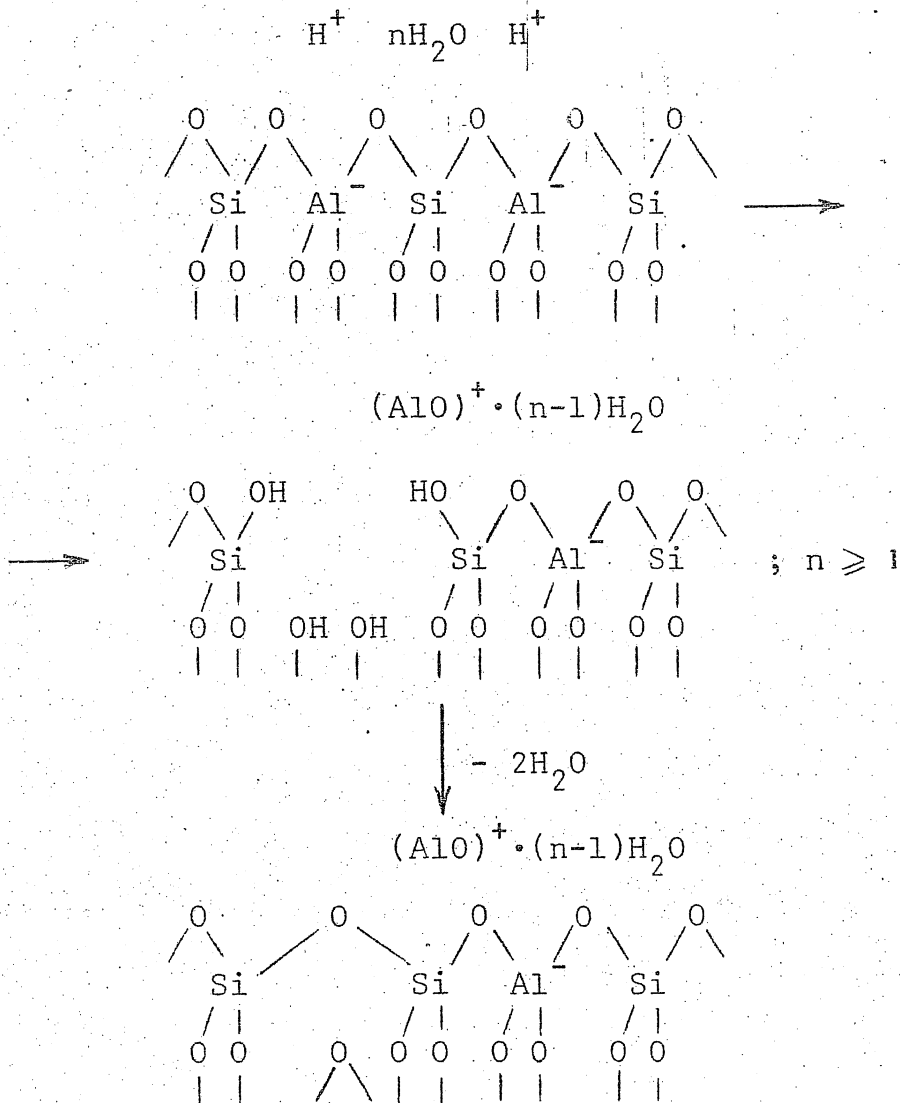
2,8) [26], szintetikus mordenittel és természetes hazai klinoptilolittal végeztük (utóbbiakban a Si/Al-arány ~5) [19]. A hat zeolitmintával végzett vizsgálat módját adta arra, hogy (i) a Si/Al összetételi arány szerepét (főleg az első két mintán kapott eredmények egybevetése alapján) meghatározzuk, valamint (ii) a kristályszerkezet hatására (főleg az utóbbi két minta összehasonlítása alapján) következtessünk*.

Az ammónium-formák termikus dezammonizálásáról megállapítottuk, hogy az teljesen reverzibilis ([16] 234-236.o., 2.3A ábra; [19] 262-266.o.; [26] 364-365.o.). A keletkezett savas hidroxilcsoportok magasabb hőmérsékleteken sztöchiometrikus víz eltávolítása mellett viszont gyakorlatilag irreverzibilisen tűnnek el ([16] 236.o., 238.o.; [19]; 365.o.). A rehidratálás ui. nem eredményezett számottevő rehidroxilezést: eltérő mértékben dehidroxilezett mintákon 25 és 400 °C között adszorbeáltatott vízzel sem si-

* Hasonló vizsgálatokat, főleg faujazittal, ugyan már korábban végeztek ([19] 255-257.o., 265-266.o.), az eltérő és nem elég jól meghatározott vizsgálati körülmények miatt azonban nem lehetett egyértelmű következtetéseket levonni a szerkezeti stabilitásra vonatkozóan.

került a savas szerkezeti hidroxilcsoportokat újra kialakítani.

A kísérletekből viszont kitűnt az, hogy H-faujazit esetében a 100 °C alatt readszorbeált víz az aktív szerkezeti együtteseket irreverzibilisen elroncsolja a hidratált protonok hatására bekövetkező hidrolitikus autodestrukció révén ([19] 269.o.), amit sematikusán a következőképpen szemléltethetünk:



A roncsolódás annál nagyobb mértékű, minél kisebb a Si/Al-arány (v.ö. [19] 5. és 6. ábráját, 262., 263.o.). A nagy szilíciumtartalmu mordenitnél és klinoptilolitnál ilyen károsodás nem tapasztalható ([19] 1., 3. ábra, 259., 261.o.). Chabazittal és stilbittel végzett vizsgálataink is megerősítették azt a megállapítást, hogy kis Si/Al-arány esetén a H-forma rehidratálásakor az aktív szerkezet károsodik [26]: szobahőmérsékleten vízzel telített H-formákat melegítve a szerkezetkárosodás miatt a savas OH-csoportokból a vízkilépés elmarad ([26] 2. és 3. ábra II. görbéi, 377, 378.o.), ugyanugy mint a H-faujazitnál.

Nemcsak az aktív alakulatok roncsolódása következik be a hidrolitikus autodestrukció során, hanem a rács mélyrehatóbb károsodása ([19] 8. ábra, 265.o.; [26] 6., 7. ábra, 380.o.), valamint a kristály termikus stabilitásának erős csökkenése ([19] 269.o.) is.

A kristály termikus stabilitása szempontjából - azonos Si/Al-arány mellett H-formába vitt zeolitokból kiindulva - a rácsszerkezetnek van döntő szerepe, ahogy ez a mordenit és a klinoptilolit hőkezelésének hatásából kitűnik (v.ö. [19] 2. és 4. ábráját, 260., 262.o., és I. táblázatának adatait, 259.o.). A kristályszerkezet stabilitásában megmutatkozó különbség összhangban van a két zeolit rácsszerkezetével: míg a kli-

noptilolitban a 4 és 5 tagu tetraédergyűrök alkotta rétegek egymáshoz -O-hidakon keresztül lazábban kötődnek, addig mordenit esetén a tetraédergyűrök egymáshoz mindhárom térirányban nagyjából egyaránt erősen kapcsolódnak (a kristályszerkezetre nézve ld. Breck, D.W.: Zeolite Molecular Sieves. John Wiley et Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1974).

Ugyancsak a rácsszerkezet különbségére utaló eltéréseket lehet megfigyelni a dehidroxilezés és a rácösszeomlás viszonylatában is: mordenitnél elkülönül ([19] 1. ábra, 259.o.), klinoptilolitnál némiképp átlapol egymással a két folyamat ([19] 3. ábra, 261.o.), stilbitnél pedig egyidejűen megy végbe a dehidroxilezés és a rácösszeomlás ([26] 3., 4. ábra, ³778, ³779.o.). Ezeket a tulajdonságokat egyelőre még nem sikerült a kristály fölépítésével egyértelműen kapcsolatba hozni.

(b) A H-klinoptilolit aktív alakulatai.

Klinoptilolitnál az aktív alakulatok létrejöttét a dezammonizáláskor és ezek továbbalakulását a dehidroxilezés folyamán behatóbban is tanulmányoztuk [16]. A dezammonizálás és a savas hidroxilcsoportok kialakulása infravörös spektroszkópiai úton is jól nyomonkövethető ([16] 234-236.o., 1. ábra, 235.o.). A de-

hidroxilezés előrehaladtával csökken a Brönsted savas centrumok (B) koncentrációja és ugyanígy - az ammóniaszorpció reverzibilitásának megfelelően - a rajtuk megkötődő ammónia mennyisége is ([16] 2., 3A. ábra, 235, 236.o.), miközben, mintegy 550 °C-ig, sztöchiometrikus mennyiségben Lewis centrumok (L) keletkeznek ($2B \rightarrow L + H_2O$ reakciónak megfelelően); magasabb hőmérsékleteken azután ezek is fokozatosan eltűnnek, ahogy a rajtuk datív kötéssel adszorbeált NH_3 infravörös spektrumából megállapítható ([16] 3A. ábra, 236.o.). A kétféle savas centrumon (B-n és L-en) adszorbeálódó piridin mennyiségének változása hasonló képet mutat a klinoptilolit-krisztallitok külső, piridin számára hozzáférhető felületén lévő alakulatokra nézve ([16] 3C. ábra, 236.o.). Az utóbbiak mintegy 10 %-át teszik ki a krisztallitok összes aktív alakulatainak.

A fajlagos felületből ([7] 147.o.) számolva a krisztallitméret $\sim 0,1 \mu m$, aminél a térfogat 10 %-áig terjedő behatolási mélysége a piridinnak mintegy 20 Å-öt tehet ki.

200 vagy 400 °C-on readszorbeáltatva vizet, még részlegesen dehidroxilezett mintáknál sem lehetett rehidroxileződést megfigyelni ([16] 236, 238.o.). A dehidroxilezés irreverzibilitása mellett szól még az is, hogy 600 °C-on előkezelt, [16] 3A. ábrájának ta-

nusága szerint mind Brönsted, mind Lewis centrumokat már csökkent koncentrációban tartalmazó minták 200 °C-os rehidratálása után sem javul újra semmit katalitikus aktivitásuk az 1-butén-izomerizációban ([15] 225-226.o., 2. ábra).

A H-formák termikus stabilitásáról összefoglalóan megállapítható, hogy a dehidroxilezés előrehaladtával a rácsszerkezet irreverzibilisen károsodik, majd egyre nagyobb térrészekre kiterjedő rácsösszeomlás következik be.

(2) Katalitikus sajátságok.

A H-zeolitok aktiv alakulatai a Brönsted centrumok ill. a dehidratálásuk után képződött Lewis centrumok. A savas alakulatoknak mindkét típusán vizsgáltunk katalitikus átalakulásokat, hogy a kétféle centrum hatékonyságára következtethessünk.

(a) i-Butén-oligomerizáció, n-butén-izomerizáció, paraffin-krakkolás.

H-klinoptiloliton az i-butén di- és trimerizációjának sebessége arányos a Brönsted centrumok számával, vagyis a reakció kizárólag ezeken az alakulatokon megy végbe ([26] 369.o., [34]).

Az 1-butén izomerizációjakor viszont mind a Brön-

sted, mind a Lewis centrumok aktívak, bár az előbbiek aktivitása lényegesen nagyobb az utóbbiakénál ([16] 236-237.o., 7. ábra, 239.o.); a kétféle centrumon más az izomerizáció szelektivitása, a cisz- és transz-2-butén-képződés sebességének aránya ([16] 4. ábra, 237.o.), ami a kétféle centrummal fellépő kölcsönhatás különbözőségére mutat.

Az aktivitás csökkenésével párhuzamosan hasonlóképp egy szelektivitás-eltolódás figyelhető meg a H-klinoptilolit dehidroxileződésének előrehaladtával a propán C-C- és C-H-kötéseinek felszakadásakor is ([21] 3. ábra, 280.o.). A két párhuzamos átalakulásnak egyébként az az érdekessége, hogy kinetikusan egyaránt elsőrendűek ([14] 221-222.o.), aktiválási energiájuk gyakorlatilag azonos ([14] 222.o.), vagyis egy-egy katalizátormintán a szelektivitás független a hőmérséklettől. [14]-ben a 223. oldalon lévő ábrából ill. a 222. oldalon az 1. táblázat adataiból látszik, hogy ez az azonos aktiválási energia független a katalizátor dehidroxileződésétől is (1 és 6 közötti kísérleteknél a többszöri 540 °C-os előkezelés ui. további dehidroxileződésre vezetett), noha a propán-átalakulás sebességi állandója ezalatt csökken és a szelektivitás a C-H-kötés-felszakadás irányában tolódik el. Az aktív alakulatok száma tehát

csökken, és pedig a C-C-kötés-felszakadásra nézve rohamosabban mint a C-H-kötés-felszakadásra.

Az átalakulások első rendje és az aktiválási energiák egyezése kinetikailag úgy értelmezhető [34], hogy a propán kétirányú átalakulásának sebességmeghatározó lépése az adszorpció, ami ugyanolyan centrumon következik be mind a C-C-kötés, mind a C-H-kötés felszakadásakor, vagyis a két átalakulásnak esetünkben ugyanaz a felületi köztiterméke; a gyors felületi átalakulás attól függően megy végbe a C-C-ill. a C-H-kötés-felszakadás irányában, hogy a köztitermék milyen újabb centrummal lép kölcsönhatásba; az átalakulás befejező lépése a gyors termékdeszorpció.

Ha föltételezzük [34], hogy az adszorpció egy Lewis centrumon megy végbe, a C-C-kötés-felszakadáshoz pedig egy vicinális Brönsted centrum, a C-H-kötés-felszakadáshoz pedig egy újabb vicinális Lewis centrum szükséges, úgy a dehidroxilezés (hőkezelés) aktivitást csökkentő - szelektivitást eltoló hatása is magyarázatot kap: dehidroxilezéssel - a vizsgált hőmérsékleti tartományban - erősen csökken a vicinális Brönsted és Lewis centrumok száma, ennél kisebb mértékben a vicinális Lewis centrumok száma a Lewis centrumok termikus bomlása miatt ([16] 3. ábra, 236.o.).

Mind az 1-butén-izomerizációjakor ([15] 2. ábra,

226.o.), mind a propán krakkolásakor ([21] 3. ábra, 280.o.) a 650 °C fölött előkezelt, tehát sem Brönsted, sem Lewis centrumot már nem tartalmazó klinoptilolitnak katalitikus aktivitásával együtt szelektivitása is rehidratálással bizonyos fokig visszaáll egy alacsonyabb hőmérsékletű előkezelésnek megfelelő értékre. Ez azonban - klinoptilolitról lévén szó - nem tulajdonítható az eredeti zeolitszerkezetben a hidroxilcsoportok újbóli kialakulásának ([16] 238.o.), csupán amorfálódott rácsrészek részleges reaktiválásának.

(b) Xilol-izomerizáció.

NH₄-formából nyert H-klinoptiloliton a m-xilol o- és p-xilollá történő átalakulásakor a szelektivitási görbe [$x_{p\text{-xilol}} = f(x_{o\text{-xilol}})$] más, amikor dominálón Brönsted centrumok ill. dominálón Lewis centrumok vannak jelen ([17] 244-245.o., 4. ábra, 246.o.). A katalizátor előkezelési hőmérsékletének növelésével, a dehidroxileződés előrehaladtával az aktivitás is csökken ([17] 244⁵.o.), ami ugyanugy származhat a Lewis centrumok kisebb aktivitásától, mint destruktív átalakulásuktól.

Brönsted savas formán tanulmányozva az egyes xilol-izomerek átalakulásait megállapítható, hogy

- más katalizátorokon tapasztaltakhoz hasonlóan ([30] 457.o.) - esetünkben is o- \rightleftharpoons m- \rightleftharpoons p-xilol séma szerint megy végbe a soros átalakulás: m-xilolból ui. párhuzamosan keletkezik o- és p-xilol ([17] 2., 3., 4. ábra, 244-246.o.; [32] IV. táblázat, 475.o.), míg p- és o-xilolból kiindulva a primer termék mindig m-xilol [31]. Egy katalitikus reakció-ciklusban tehát egy metilcsoport közvetlenül a szomszédos gyűrű menti szénatomra kerül át. Felületi reakció kell legyen a sebességmeghatározó lépés, az egyes adszorbeált izomerek egyensulya esetén ui. makroszkópiusan nem konszekutív, hanem háromszög-reakciót észlelnénk. Az ammónium-formából előállított H-klinoptiloliton ugyanugy ([17] 243.o.), mint a lényegesen nagyobb aktivitású Ag-formából hidrogénes redukcióval előállított H-mordeniten ([32] 468-469.o., 2. ábra, 479.o.) a m-xilol párhuzamos átalakulásának kezdeti sebességét, $r^0 = (kKp_{m-x}^0)/(1 + Kp_{m-x}^0)$ Langmuir típusu egyenlettel (ahol k a m-xilol felületi átalakulásának sebességi állandója, K a m-xilol adszorpció egyensulyi állandója, p_{m-x}^0 pedig kezdeti nyomása) tudtuk helyesen leírni, ami sebességmeghatározó felületi reakció esetére érvényes. További kinetikai vizsgálatok szükségesek annak tisztázására, hogy a xilol-izomerizáció lejátszódásáról, az egyes

izomerek reaktivitásáról s így az átalakulás mechanizmusáról pontosabb képet alkothassunk.

Eddigi vizsgálatainkból kitűnt, hogy mind a természetes mordenitből, mind a klinoptilolitból előállított H-formák aktivitása különbözik aszerint, hogy ammónium-származékból dezammonizálással vagy Ag-származékból hidrogénes redukcióval állítjuk elő őket ([32] I., II. táblázat, 470-473.o.). Az utóbbiak lényegesen aktívabbnak bizonyultak. A különbség okát még nem ismerjük; tudjuk, hogy az ezüsttel mélyrehatóbb az ioncsere, a dezammonizálásnál alacsonyabb hőmérsékletű hidrogénes redukció után a Brønsted centrumok szigorúan egyenértéknyi mennyiségben képződnek és a kivált fémezüst katalitikusan inaktív ([32] 467-468.o.). Igaz ugyan, hogy Ag-formából kiindulva gyakorlatilag 100 %-os H-formához jutunk, míg az NH_4 -formából ez csak mintegy 70 %-ban érhető el, az előbbi módon készített H-forma aktivitása mégis többszöröse volt az utóbbinak (v.ö. [32] Ia. és Ib., valamint IIa. és IIb. táblázatának adatait, 470-473.o.); aktivitása a használat folyamán sem változott ([32] 467.o.), az utóbbié azonban jelentékenyen csökkent ([32] 1. ábra, 478.o.). Valószínűleg a teljesebb ioncsere révén minőségileg új alakulatok, igen kedvező hidroxil-pozíciók jönnek létre

a zeolitkrisztallitok külső, a reakció számára hozzáférhető felületén.

A klinoptilolit és a mordenit összehasonlításából kitűnik ([32] I., II., táblázat, 470-473.o.), hogy a H-mordenit aktivitása több mint 1 nagyságrenddel nagyobb az azonos módon előállított H-klinoptilolit aktivitásánál. Két zeolit H-formájának katalitikus aktivitása tehát - azonos Si/Al összetételi arány mellett - nagymértékben megváltozik az eltérő kristályszerkezet miatt még akkor is, amikor a reakció nem a zeolitpórusokban, hanem a krisztallitok külső felületén megy végbe.

(c) Metanol-dehidratálás.

Metanolnak dimetiléterre történő katalitikus dehidratálásakor azt tapasztaltuk, hogy a klinoptilolit Brönsted és Lewis centrumainak aktivitása teljesen egyenértékű ([28] 398-401.o.; 5., 6. ábra, 419, 420.o.), ami annak tulajdonítható, hogy a metanol, amikor először érintkezik a hőkezelt katalizátorral, két lépésben reagál egy Lewis centrummal egy-egy Brönsted centrum képződése közben ([28] 400-401.o.). Igen érdekes, hogy ezzel a reakcióval végeredményben elérhetőnek látszik a Lewis centrum rehidratálása. Magának a metanol dehidratálásának kinetikáját vizs-

gálva kitünt, hogy ez a bimolekuláris reakció kinetikailag elsőrendű, irreverzibilis átalakulás ([28] 398.o.).

A reakció kinetikájának elemzésekor irreverzibilis katalitikus átalakulások szokásos kinetikai tárgyalásától eltérően nem úgy jártunk el, hogy a különböző sebességmeghatározó részfolyamatok feltételezésekor a reverzibilis átalakulásra kapott sebességi kifejezésben a visszairányuló átalakulásra jellemző tagot egyszerűen elhanyagoltuk. Az elhanyagolás ui. további elhanyagolásokat vonhat maga után a balról jobbra menő átalakulás sebességének kifejezésében is.

A különböző irreverzibilis lépések és sebességmeghatározó lépések minden kombinációjára levezettünk összefüggéseket a sebességekre és a boritottságokra. Kitünt, hogy a visszairányuló átalakulás sebességét kifejező tagnak a szokásos egyszerű elhanyagolása csak akkor megengedett, ha az irreverzibilis lépés és a sebességmeghatározó lépés megegyezik. A többi esetben az átalakulás egyszerűbb kifejezései lesznek érvényesek (v.ö. [28] (10) egyenletét, 404.o., (7), (8), (9) helyettesítések után a II. táblázat 4. oszlopának egyenleteivel, 413.o.)

A kapott kifejezések közül a kísérleti tapasztalattal egyezésben minden megszorítás nélkül csak két esetben adódik kinetikai

elsőrend a metanolra és nulladrend az éterre, valamint a vízre. Más esetekben is lehetséges ez bizonyos sebességi állandók további elhanyagolása mellett a sebességi kifejezésekben, aminek következményeit legjobban az idézett táblázat (413.o.) 5., 6., 7. oszlopában feltüntetett boritottságok szélső értékei juttatják kifejezésre (ld. [28] (14)-(22) egyenleteinek, 406-407.o., megfelelő θ -értékeket a II. táblázat 9. oszlopában, 413.o.)

A sebességmeghatározó deszorpciót mindenkor kizárhatjuk. A tapasztalattal egyező sebességi egyenletek esetén vagy az adszorpció a sebességmeghatározó és ilyenkor nulla az aktiv helyek boritottsága, vagy a felületi reakció az, amikor is az aktiv helyek teljesen boritottak metanollal. Infravörös spektroszkópiai vizsgálataink alapján ([28] 396-397.o.) az utóbbira következtethetünk; mint-hogy a szorpciós lépések irreverzibilitása valószínűtlenebb mint a felületi reakcióé, a dehidratálás végeredményben irreverzibilis, sebességmeghatározó felületi reakció útján megy végbe.

A mechanizmusra nézve összefoglalva megállapíthatjuk ([28] 401-410.o., II. táblázat, 413.o.), hogy a sebességmeghatározó lépés a felületi reakció, amikor is egy gázfázisból érkező metanolszék molekulája reagál egy, a klinoptilolit-krisztallit külső felületén (ld. később III (3)-ban) Brönsted savas OH-csoporttal fel-

tehetően hidrogénhidas szerkezetben kötött metanol-molekulával ([28] 396-397.o.); az utóbbi specieszre nézve gyakorlatilag teljes a borítottság; a felületi reakcióban adszorbeált víz és gázfázisú éter keletkezik; minden valószínűség szerint ez a lépés az irreverzibilis és nem a metanol adszorpciója vagy a víz deszorpciója.

(3) Diffúziós viszonyok:

Tájékozódni kívántunk arról, hogy a vizsgált átalakulások milyen mértékben játszódnak le a zeolitpórusokban ill. a zeolitikrisztallitok külső felületén.

(A 0,5-1 mm-es katalizátorszemcsékbe ágyazott zeolitikrisztallitokhoz vezető anyagtranszport ui. egyik reakcióban sem volt sebességmeghatározó ([25] 351.o.)). Elsősorban azok a reaktánsmolekulák az érdekesek ebből a szempontból, melyek méretüknél fogva beférhetnek a zeolitpórusokba és emellett erős kölcsönhatásba lépnek az aktív alakulatokkal.

Az i-butént és a xilolt ebből a szempontból sürgősen vizsgálunk, mivel molekulájuk akkora, hogy el sem fér a H-klinoptilolit-katalizátor pórusaiban ([29] 43³.o.). A propán pedig olyan gyenge kölcsönhatásba lép a H-klinoptilolittal, hogy viszonylag lassan ($10^{-8} - 10^{-9}$ mól $g_{kat}^{-1} s^{-1}$ sebességgel, ld. [14]-

ben) végbemenő krakkolásakor diffúziós gátlással valószínűleg nem kell számolni*.

A n-butén-izomerek és a metanol diffúzióját azonban mindenképpen tanulmányoznunk kell [29]. Hogy ezekről az anyagtranszportokról teljesebb képet nyerjünk, vizsgálatainkat az ammóniára is kiterjesztettük. A diffúziós állandók nagyságrendje $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ([29], 1., 2. táblázat, 440, 441.o.). Különbségeik, valamint a meghatározott adszorbeált anyagmennyiségek közti eltérések alapján néhány következtetést vonhattunk le a diffundáló molekula méretének szerepére, a zeolitpórusokkal fellépő kölcsönhatásokra, ami a molekula megkötődésének, a rácskationoknak és a hidratvíznek tudható be ([29] 433-437.o.).

A kapott diffúziós állandók ismeretében a diffúziós anyagtranszport sebességét egybevetve a n-butén-izomerizáció és a metanol-dehidratálás sebességével, megállapítható, hogy mindkét reakció gyakorlatilag csak a klinoptilolit-krisztallitok külső felületén megy végbe ([26] 371-372.o.).

* (2) (a)-ban láttuk, hogy átalakulása szigorúan elsőrendű, azaz az aktív helyek borítottsága igen kicsi; ld. [35]-ben (11) ill. (12) egyenlethez vezető elhanyagolásokat a 493.o-on, valamint u.o. (13)-at és (14)-et, ha $K_{(a)P_A} \ll 1$.

IV. FÉM-ZEOLITOK

A kationos pozíciókban fémionokat tartalmazó zeolitok közül az alkálifém-formáknak gyakorlatilag nincs aktivitása, amint erről - többek között - K-A molekulaszitánál az n-butén-izomerizációkor és az i-butén-oligomerizációkor ([27] 386.o.), ill. K-klinoptilolitnál az n-butén-izomerizációkor ([24] 314.o.), magunk is meggyőződünk.

(1) Brönsted savas alakulatok és dehidratált kationok. Általános az a nézet, hogy a két- (vagy több-) értékű kationok erős elektrosztatikus terében a hidrátvíz savasan disszociál ([2] 94-95.o.), aminek eredményeképp Brönsted savas hidroxilcsoportok keletkeznek (irod. ld. pl. [2] 93-95.o.; [27] 383.o.). Föltételezésünk szerint ([24] 309-310.o.) ezek azonban nem lehetnek hatékonyságukban azonosak olyan "egyszerű" Brönsted savas centrumokkal, amelyeneket a H-zeolitoknál látunk. Magának a jelenlévő többértékű kationnak a hatásával mindenképpen számolnunk kell, különösen akkor, ha pl. átmenetifémionról van szó, melynek legkülönböző elektronjaival létrejövő kölcsönhatás szerepet játszhat a katalitikus átalakulás folyamán. A kationok ilyen sajátos hatásának tanulmányozására irányultak

vizsgálataink, amikor a Ca-A, Co, K-A- és Co, Ca-A-molekulaszita katalitikus aktivitását vettük szemügyre a n-butén-izomerizációban és az i-butén-oligomerizációban [27].

Az A-molekulaszítára azért esett választásunk, mivel szerkezete jól ismert, katalitikus tulajdonságai ugyan annál kevésbé, de ezek már előkísérleteink alapján igen kedvezőnek ígérkeztek. Megfigyeléseink röviden összefoglalva a következők [27].

A szárított (un. részlegesen dehidratált) származékok mind az n-butén-izomerizációban, mind az i-butén-oligomerizációban aktívak voltak. Aktivitásuk nagyjából kiadódott a jelenlévő Ca^{2+} - és Co^{2+} -ionok aktivitásának összegeként. A katalizátor-előkezelés hőmérsékletének növelésével, vagyis a dehidratálás előrehaladtával - a Brönsted savas centrumok fokozatos eltűnésével (amit az 1625 cm^{-1} -nél megfelelő abszorpciós sáv intenzitáscsökkenése alapján regisztráltunk) - párhuzamosan viszont csak a Ca-forma izomerizációs aktivitása csökkent. A Ca-forma oligomerizációs aktivitása és a Co-származékokon az l-butén \rightarrow transz-2-butén átalakulás sebessége ennél sokkal kisebb mértékben csökkent az előkezelési hőmérséklettel és az aktivitások csökkenése még a teljes dehidratálás után is folytatódott. A Co-származékokon az l-butén \rightarrow cisz-2-butén átalakulás sebessége és az oligomerizáció mértéke ezalatt semmit sem változott ([27] 1., 3. ábra, 387,

389.o.). Rehidratálással mind a Ca-A izomerizációs és oligomerizációs aktivitása [23], mind a Co,K-A 1-butén → transz-2-butén izomerizációs aktivitása visszaállítható ([23] 299.o., [27] 388.o.). A savas centrumokon az olefin szénhidrogénekénél erősebben kötődő piridin nagymértékben csökkentette a Ca-A izomerizációs és oligomerizációs aktivitását, valamint a Co-származékok izomerizációs aktivitását, míg a Co-származékok oligomerizációs aktivitását hidratáltságuktól függetlenül egyáltalán nem befolyásolta ([27] 2., 4. ábra, 389, 390.o.).

Ezek alapján az látszik, hogy a részlegesen dehidratált Ca-A-molekulaszita savas katalizátorként viselkedik mind az 1-butén izomerizációban, mind az i-butén-oligomerizációban; a dehidratált Ca^{2+} -ion inaktív az 1-butén-izomerizációban, "közepesen" aktív az i-butén-oligomerizációban. A részlegesen dehidratált Co-származékok az izomerizáció savas katalizátorai; a teljesen dehidratált Co^{2+} -ionok aktívak az oligomerizációban és az 1-butén → cisz-2-butén átalakulásokban, míg az 1-butén → transz-2-butén átalakulásokban nem. Az i-buténnek az eltérő kölcsönhatások miatt egészen más az oligomerizációs reakciómechanizmusa a savas Ca-A-n, mint a Co-A-n ([23]; [27] 5. ábra, 388-390.o.): előbbin növekvő molekula-

sullyal csökken az adszorpció, a trimer csak adszorbeált dimerből képződik, utóbbin növekvő molekulasullyal nő az adszorpció, trimer keletkezik gázfázisú dimerből is.

Maguk a Ca^{2+} -ionok tehát csak a nagyobb reaktivitású *i*-butént aktiválják, az *l*-butént csak hidrátvizük savas disszociációja révén. A Co^{2+} -ionok aktiválják az *l*-butént is, de a kölcsönhatás gyengébb mint *i*-buténnél.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a kétértékű kationok katalitikus aktivitását egyrészt polarizáló hatásuknak tulajdoníthatjuk, ami által vagy közvetlenül a reaktáns molekulát aktiválják, vagy közvetetten a hidrátviz savas disszociációja révén fejtenek ki katalitikus hatást; az átmenetifémionoknak emellett specifikus hatásuk is megnyilvánulhat, valószínűleg azáltal, hogy a reaktáns molekulát ligandterükben kötik meg ([27] 391-392.o.).

(2) Kétértékű kationok hidrátvizének polarizációja.

Klinoptilolittal végzett vizsgálataink is amellettszólnak, hogy a kétértékű kationok miatt előálló katalitikus aktivitást nem tulajdoníthatjuk egyszerűen az általuk generált Brönsted centrumoknak. Hiszen ismeretes az irodalomból ([24] 312.o.; [28] 393-394.

o.), hogy az alkáliföldfém-klinoptilolit-származékok savas hidroxilcsoportot nem tartalmaznak infravörösspektroszkópiailag kimutatható mennyiségben, noha aktivitásuk a nagy hidroxiltartalmu H-formáéval közel megegyezik ([18] 250.o.; [22] 294-295.o.; [28] 393-394.o.). Mégsem kizárólagos kationhatásról van azonban szó, mint amelyet a teljesen dehidratált Ca- ill. Co-A-molekulaszitánál láttunk, ui. klinoptilolit esetén a vizsgált reakciókban (n-butén-izomerizálás, metanol-dehidratálás) csak a szárított (un. részlegesen dehidratált) alkáliföldfém-származékok aktivitása jelentékeny; megfigyeltük t.i., hogy az alkáliföldfém-származékokat az előkezelési hőmérséklet növelésével egyre erősebben dehidratálva, az aktivitásnak a csökkenése a n-butén izomerizációjában hasonló jellegű mint H-klinoptilolitnál ([15] 1. ábra, 225.o.).

Érdekes ezeknél a vizsgálatoknál, hogy a Be-klinoptilolit a H-klinoptilolit és a többi alkáliföldfém-származék között foglal helyet akár a minták aktivitás-változását nézzük az előkezelési hőmérséklet függvényében ([15] 1. ábra, 225.o.), akár azt, hogy a teljesen dehidratált Be-forma rehidratálásakor ugyanugy mutat némi reaktiválódást ([15] 3. ábra, 227.o.), mint a H-forma ([15] 2. ábra, 226.o.), míg a töb-

bi alkáliföldfém-származék esetén, pl. a Mg-formánál ilyesmit nem lehet észlelni ([15] 4. ábra, 228.o.).

Magának a kétértékű kationnak a dehidratálását klinoptilolitban az ESR-aktív Cu^{2+} -ion koordinációs viszonyainak alakulásával követhetjük nyomon [12a,b]: a fokozatos vízvesztés eredményeképp a Cu^{2+} -ion egyre kevesebb vízmolekulával és egyre több rácsoxigénnel koordinálódik; minél nagyobb mértékű a vízvesztés, annál inkább gátolt a rehidratálás.

A katalitikus aktivitás szempontjából ugyan nélkülözhetetlen a kationok hidratáltsága, nem közbős azonban az sem, hogy mi maga a hidratált kétértékű kation. Vagyis a hidratáltság egyedül nem határoz meg egy diszkrét hatékonyságot, a kation sugarának függvényében ui. határozott menet észlelhető, ahogy ezt az 1-butén-izomerizáció szelektivitásának, a képződött cisz- és transz-2-butén arányának monoton változásából láthatjuk Me^{2+} -klinoptilolitokon ([26] 9. ábra, 382.o.).

Az inaktív K-formából a katalizátorokat nem teljes ioncserével állítottuk elő, így az aktív alakulatok koncentrációja a kristallitok külső felületén, ahol az izomerizáció végbemegy [ld. III. (3)-ban], nem

volt ismeretes. Az aktivitásokat tehát nem vethettük egybe. A szelektivitást, mint a katalitikus hatékonyság minőségi jellemzőjét ez a körülmény viszont nem befolyásolta.

Mennyiségileg jobban értékelhető az a hatás, amit a metanol dimetiléterre történő dehidratálásakor észleltünk. Ismeretes, hogy ez az átalakulás csak erős Brönsted savas centrumokon megy végbe ([28] 393.o.). H-, Be-, Mg-, Ca- és K-klinoptilolitot vizsgálva kitünt ([28] I. táblázat, 412.o.), hogy a H-forma aktivitása természetesen a legnagyobb, viszont a Be-származéké kiugróan nagy a rendre kisebb Mg- és Ca-származékokéhoz viszonyítva: az aktivitások csökkenő sorrendje megegyezik a kationok elektrosztatikus potenciáljának csökkenő sorrendjével (ld. [26] 9. ábra abszcisszáján, 382.o.). A K-forma csekély aktivitását az ioncsere-egyensúlynak megfelelő kisszámu OH-csoportnak ill. a visszamaradó alkáliföldfém-kationoknak tulajdoníthatjuk.

A Be-származék itt is, ugyanúgy mint a vízvesztéses aktivitás-csökkenéskor [15] inkább a H-formához áll közelebb mint a többi alkáliföldfém-formához. Sajátságos viselkedése nem is olyan meglepő, hiszen a Be^{2+} ionsugara messze a legkisebb az alkáliföldfém-ionok sorában. Elektrosztatikus tere igen erős, ami - a kétértékű kationoknak a klinoptilolitban elfoglalt különleges helyzete ellenére - a hidrátvizet jóformán disszociálja.

Mindezekből a megfigyelésekből arra lehet következtetni, hogy a kétértékű kation olykor a hidrátvizet, pl. klinoptilolit esetében, nem disszociálja, hanem csak polarizálja, és így az előzőekben megismerteken kívül az aktív alakulatoknak egy újabb típusa is előállhat Me^{2+} -zeolitkatalizátorokon.

V. n-BUTÉN-IZOMERIZÁCIÓ MECHANIZMUSÁNAK VIZSGÁLATA

(I) A katalitikus rendszer

(a) Az aktív alakulatok típusai

Amíg a dehidratálás még nem olyan mértékű, hogy Lewis centrumok képződésére vezetne és a kationok hidrátvizének teljes eltávolítását eredményezné, valamint a kristályszerkezet károsodását idézné elő, az eddigiek alapján úgy tűnik; hogy a zeolit-katalizátorok aktív alakulatait három típusra vezethetjük vissza, melyek (i) savas szerkezeti OH-csoportot tartalmazó centrumok, légzavartalanabb formában a H-zeolitokon állnak elő; (ii) a kétértékű (esetleg többértékű) hidratált kationokat tartalmazó centrumok, melyekben a kation a hidrátvizet polarizálja; (iii) azok a centrumok, ahol átmenetifém-ion foglal helyet.

Jól egybevezethető vizsgálatokkal kívántunk választ kapni ezek után arra, hogy az aktív alakulatoknak ez a három típusa különbözik-e a katalitikus hatásmód tekintetében, azaz valóban az aktív centrumoknak különböző típusaival állunk-e szemben. Ennek érdekében olyan zeolitot kellett választanunk, melyen az aktív alakulatoknak e három típusa egyértelműen előállítható, továbbá olyan modellreakciót, mely lehetőséget ad arra, hogy az aktív alakulatok hatásmód-

ja között különbséget tegyünk.

(b) A katalizátor kiválasztása

A klinoptilolit volt az a zeolit, ami a szóbanforgó vizsgálatok elvégzésére a leginkább alkalmasnak bizonyult ([24] 311-314.o.): akár teljes mértékben H-formába vihető anélkül, hogy kristályszerkezete károsodnék; olyannyira stabilis, hogy H-formáján a 100 °C alatt adszorbeált víz az aktiv alakulatokat nem károsítja ([19] 3. ábra, 261.o.).

Alkáliföldfém-származékai közül a részlegesen dehidratált Mg-formán a katalitikus aktivitás kizárólag a polarizált hidrátviznek tulajdonítható (a Be-formánál - [15]-ben, [28]-ban láttuk - még kétséges lehet, hogy savas OH-csoportok teljességgel kizárhatók-e; a Ca-formának pedig már várhatóan kisebb az aktivitása).

Hogy a kétértékű kation vízpolarizáló hatása mellett az átmenetifém-ion szerepe is kitűnjék, a Ni-származéokra esett a választásunk; a Ni^{2+} ionsugara (0,70 Å) s így hidrátvizének polarizációja közel áll a Mg^{2+} -éhoz, melynek ionsugara 0,65 Å. A két származék hatékonyságának különbségében így kifejezésre jut az átmenetifém-hatás.

(c) A reakció kiválasztása

Az n-butén-izomerizációját azért választottuk, mert (i) mindhárom zeolitszármazékon olyan körülmények között tanulmányozható, melyeknél szerkezetváltozást teljességgel kizárhatunk és (ii) a katalitikus aktivitás mellett egy másik jellemző menynységnek, a szelektivitásnak a meghatározására is lehetőséget nyújt, miután mindegyik izomer párhuzamosan átalakulhat a másik kettővé. Az izomerizáció így fenomenológikusan egy reverzibilis Δ -séma szerint megy végbe, ahogy erről régebbi vizsgálataink alapján meg is győződünk ([18] 249.o.). Közvetlenül ennek a sémának az alapján viszont nem határozható meg olyan jellemzők, melyek magára a katalitikus átalakulásra, az egyes katalitikus lépésekre adnának felvilágosítást ([18] 249.o.; [24] 310-311.o.); ez még annak a legegyszerűbb reakciómechanizmusnak az esetén sem lehetséges, mikor egy közös felületi köztiterméken át alakul egymásba a három n-butén-izomer [4].

(2) Kinetikai viszonyok

(a) Kinetikai egyenletek

A reakciómechanizmus felderítése céljából azonban nemcsak a [4]-ben tárgyalt esetre, hanem a három

komponens monomolekuláris, katalitikus egymásbaalakulásának (izomerizációjának) egy sor szóbjövő esetére is levezettük a kinetikai egyenleteket, homogen aktivitásu centrumokat föltételezve. Először azokat a reakciósémákat vettük szemügyre, melyeknél három izomer átalakulása azonos jellegű ([13]-ban I., II., III., V. séma esetén, 202.o.), majd pedig azokat is, melyeknél az egyes bruttó átalakulások mechanizmusának ez az egyenértékűsége nem áll fenn (ld. [22] I., II. táblázatban, 286, 287.o.). Mután mindhárom komponens végesen nagy koncentrációja esetén a kapott sebességi egyenletek olyan bonyolultak (ld. [13]-ban (2)-(44) egyenleteket, 203-209.o.), hogy segítségükkel a kísérleti eredmények csak egyszerűbb esetekben értékelhetők [6], ezért az un. kezdeti sebességekre érvényes kifejezéseket határoztuk meg, melyek még jóval áttekinthetőbbek (ld. [13]-ban (45)-(69) egyenleteket, 210-212.o.; [22]-ben (1)-(3) egyenleteket, 288-292.o., és állandóik kifejezéseit a III., IV. táblázatban, 290, 291.o.).

Megállapítottuk, hogy a legkülönbözőbb reakcióutak mellett bármelyik $i \rightarrow j$ bruttó átalakulás r_{ij}^0 kezdeti sebessége, ha a reaktáns parciális nyomása, p_i^0 , alakilag ugyanazzal az egyszerű $r_{ij}^0 = a_{ij} p_i^0 / (1 + b_i p_i^0)$

[ahol a_{ij} , b_i : állandók] Langmuir típusú sebességi egyenlettel adható meg a háromkomponensű rendszerben (akár párhuzamosan, több felületi köztiterméken át, akár felületi reakció nélkül csupán szorpciós lépéseken keresztül is menjen végbe a bruttó átalakulás) [13,22]. A Langmuir típusú sebességi egyenlet érvényességének ez a kiterjesztése módot ad a közismertnél jóval általánosabb interpretálására ([22] 289-293.o.).

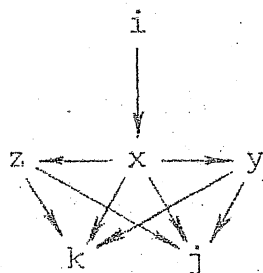
(b) A kinetika általánosítása

A közvetlen rátekintésre szembetűnő megfontolásokon túlmenően lehetőség van a formailag pontosabb általánosításra is.

Három komponensű monomolekuláris katalitikus egymásba alakulásakor, bármilyen is legyen a [22] 285-287.o. szerint egyszerűsített reakcióséma, a kezdeti sebesség kifejezését a következőképp adhatjuk meg:

Az a_{ij} állandó egy olyan kifejezés (ld. [22] III., IV. táblázatában, 290, 291.o.), mely anynyi tagból áll, ahány uton a kérdéses $i \rightarrow j$ átalakulás végbemegy. Az utak számát elsődlegesen az határozza meg, hogy i reaktáns j -vé történő átalakulásakor párhuzamosan hányféle köztitermékké adszorbeálódik. Egy x köztiterméken keresztül menő átalakulás pedig - egy-

szersített reakciósémákat tekintve ([22] 285-287.o.) - teljes általánosságban a következő séma szerinti további utakon lehetséges:



Igy i -nek x -en keresztül j -vé történő átalakulása $i \rightarrow x \rightarrow j$, $i \rightarrow x \rightarrow y \rightarrow j$, $i \rightarrow x \rightarrow z \rightarrow j$ utakon mehet végbe. a_{ij} kifejezésének minden egyes tagja (ami tehát i egy-egy α szorbeált speciésére vonatkozik, mely j -vé alakulásának első lépéséhez szükséges) két tényező szorzata, pl. az x -en át vezető reakcióutak bármelyikére $(a_{ij})_x = (k_{ij})_x (k_i)_x$ alakban adható meg. (Az indexek a séma szerinti átalakulást jelölik.)

Ha a termék $i \rightarrow x \rightarrow j$ uton keletkezik:

$$(k_{ij})_x = k_{xj};$$

ha pedig $i \rightarrow x \rightarrow y \rightarrow j$ ill. $i \rightarrow x \rightarrow z \rightarrow j$ uton, akkor

$$(k_{ij})_x = k_{xy} \quad \text{ill.} \quad k_{xz} \quad \text{sebességmeghatározó felületi reakció esetén,}$$

$$(k_{ij})_x = K_{xy} k_{yj} \quad \text{ill.} \quad K_{xz} k_{zj} \quad \text{a felületi reakció egyensúlya esetén.}$$

A szorzat másik tényezője $(k_i)_x$, egy hányados számlálója a reaktáns kivánt felületi közti-

termékre, x képződésére vezető adszorpciójának sebességi állandója, k_{ix} ; nevezője pedig ugyanezen köztitermék és a vele egyensúlyban lévő felületi specieszek deszorpciós sebességi állandóinak összege (az egyensúlyban lévő felületi specieszek deszorpciós sebességi állandói értelemszerűen meg vannak szorozva kialakulásuk egyensúlyi állandójával). A fenti séma szerinti általános esetben $(a_{ij})_x$ nevezője így:

$$k_{xi} + k_{xj} + k_{xk} + K_{xy} k_{yj} + K_{xy} k_{yk} + K_{xz} k_{zj} + K_{xz} k_{zk}$$

A séma egyszerűsödése, vagyis egyes átalakítások (egyensúlyok) elmaradása esetén a vonatkozó tagokat nullának kell tekintetünk.

A b_i állandó egy olyan kifejezés (ld. [22] III., IV. táblázatában, 290, 291.o.), mely annyi tagból áll, ahány szorbeált speciesz egyáltalán képződhet közvetlenül a reaktáns szorpciójakor. Egy x felületi specieszre vonatkozó tag a fenti séma szerinti általános esetben:

$$(b_i)_x = k_{ix} (1 + K_{xy} + K_{xz}) / (k_{xi} + k_{xj} + k_{xk} + K_{xy} k_{yj} + K_{xy} k_{yk} + K_{xz} k_{zj} + K_{xz} k_{zk})$$

(b_i)_x fenti kifejezésben esetenként ugyanolyan elhanyagolásokkal élhetünk, mint $(a_{ij})_x$ nevezőjénél.

Az elhanyagolások ellenére ugyan olykor elvileg sem lehetséges a kísérletekből kapha-

tó a_{ij} és b_i állandók alapján az egyes paraméterek meghatározása ([13] 214.o.; [22] 293.o.), ez a körülmény azonban nem érinti a_{ij} és b_i általános elméleti értelmezését.

A Langmuir típusu sebességi egyenlet általános esetén érvényesül tehát így jelenik meg a számlálóban a sebességmeghatározó lépés sebességi állandójának és arra a szorpcióra jellemző állandónak a szorzata, mely a reaktáns termékké alakulásához szükséges, valamint az egyenlet nevezőjében a b állandó, ami az átalakulás irányától függetlenül a reaktánsnak az aktív centrumokon lehetséges minden fajta szorpciójára jellemző állandó.

Érdekes jellegzetessége ennek az általános összefüggésnek, hogy az oda- és visszairányuló átalakulásokra $a_{ij}/a_{ji} = K_{ij}$ (K_{ij} : a bruttó átalakulás egyensúlyi állandója), ami emlékeztet az egyensúlyi állandónak közismert dinamikus kifejezésére, miszerint az az oda- és visszairányuló elemi átalakulás sebességi állandójának hányadosával adható meg ([22] 292-293.o.).

A sebességi egyenletnek ebből az általános alakjából következik, hogy az izomerizáció szelektivitása, $r_{ij}/r_{ik} = a_{ij}/a_{ik}$, nyomásfüggetlen, amit kísérletileg is mindenkor tapasztaltunk ([6] 129-130.o.; [13] 216.o., 3. ábra, [22] 288-289.o.).

(3) A kísérletek értékelése

(a) Állandó és változó hőmérsékleten végzett mérések

A konkrét esetekre (a különböző átalakulási sémáknál) érvényes sebességi egyenletek alapján, pusztán izoterm kinetikai mérésekre támaszkodva csak az dönthető el, hogy a 3 komponens egymásba alakulása egy vagy több, de egymással egyensúlyban lévő felületi köztiterméken át megy-e végbe (Y-séma szerint) vagy sem (azaz Δ -séma szerint) ([13] 216-217. o., 4. ábra; [22] 294.o.); előbbi kritériuma $b_i/a_{ij} = b_k/a_{kj}$, utóbbié $b_i/a_{ij} \neq b_k/a_{kj}$. Ennek eldöntése érdekében olyan körülmények között kell végezni a kísérleteket, hogy a hányadosokat meghatározhassuk, azaz a látszólagos rendűség 1-nél kisebb legyen ([13] 2. ábra, 213.o.); első rend esetén ui. az általánosan érvényes sebességi egyenletben $1 \gg b_i p_i^0$ és így b_i meghatározhatatlan. Kísérleti eredményeinket értékelve úgy találtuk ([24] 317-318.o., II.a., III., IV. táblázat, 334, 336, 337.o.), hogy H-klinoptiloliton az n-butén-izomerizáció Y-séma szerint, Mg- és Ni-klinoptiloliton Δ -séma szerint játszódik le.

A különböző hőmérsékleteken végzett mérések értékelése ad módot arra, hogy az átalakulás utját pon-

tosabban felderítsük. Ha ugyanis a_{ij} és b_i valamilyen átalakulási sémára érvényes kifejezése (ld. [22] III., IV. táblázatában, 290, 291.o.) alapján kapott állandók hőmérsékletfüggéséből az egyes lépéseket kísérő energiaváltozások egymásutánisága (a katalitikus átalakulás energiasémája, ld. előbb, a 20-21.o.-on) elvben lehetségesnek mutatkozik, a kinetikai képet reálisnak, legalábbis ellentmondásmentesnek fogadhatjuk el.

(b) A mechanizmus különböző katalizátorokon

A hőmérsékleti függés figyelembe vételével értékelve a kinetikai méréseket [24] azt találtuk, hogy H-klinoptiloliton az n-butén-izomerizáció egy közös felületi köztiterméken át megy végbe, míg Mg- és Ni-klinoptiloliton több, egymással egyensúlyban nem lévő felületi köztiterméken keresztül. Ni-klinoptiloliton az adszorpciós egyensúlyban lévő izomerek között megy végbe a sebességmeghatározó felületi háromszögreakció.

Kísérleteink tanúsága szerint közös felületi köztiterméken át játszódik le az izomerizáció szulfonsavas ioncserélő mügyantán is [5,6] ugyanugy, mint H-klinoptiloliton. A két katalizátoron az energiasémák is igen hasonlóak ([24] 1. ábra, 339.o.), ami a két

"tisztá" Brönsted savas formánál nem is meglepő. Némileg különbözik ezektől egy amorf aluminoszilikáton, a TCC-kontakton kapott energiaséma ([11] 5. ábra, 192.o.), bár az átalakulás ezen az alkáliföldfém-formának tekinthető katalizátoron is Y-séma szerint megy végbe ([11] 190-192.o.); valószínűleg itt is, mint az alkáliföldfém-zeolitok nagy részénél, a kationok hidrát-vize savasan disszociál (ld. előbb a 44.o.-on). Érdekes, hogy $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -on pedig a n-butén-izomerizációnak ugyanaz az átalakulási sémája mint Ni-klinoptiloliton ([11] 191.o.).

(4) Az eredmények összefoglalása

Miután az aktiv alakulatoknak az alapformáin eltérő a reakció mechanizmusa, ezek az alapformák különböznek a katalitikus hatásmód tekintetében, ami csak úgy lehetséges, hogy szerkezetük lényegesen eltérő, és ezáltal jön létre különböző kölcsönhatás ugyanazzal a reaktánsal:

Ezekkel a vizsgálatokkal egyben a mechanizmus kinetikai uton történő igazolásának, az izoterm vizsgálatokon túlmenően a hőmérsékletfüggés alapján végezhető értékelésnek egy újabb módszerét vezettük be.

Igazoltnak látszik ezek után a katalitikus átalakulásoknál az energiasémák létjogosultsága, amit

korábban feltételeztünk ([1]-ben a 301-303.o.). Az energiaszintek alakulásának ismerete pedig olyan új információ, ami magára a katalitikus átalakulásra, a katalitikus-átalakulás egyes specieszeire vonatkozik, hiszen kiindulásul csak maguk a reakciósebességi adatok szolgálnak és nem a reakciótól függetlenül meghatározott jellemzők.

VI. DEHIDRATÁLT FÉM-ZEOLITOK

Vizsgálatainkat a teljesség kedvéért kiterjesztettük a gyakorlatilag maradéktalanul dehidratált fém-származékok katalitikus sajátosságaira is.

(1) Az aktiv alakulatok

Amint láttuk, az átmenetifém-ionok katalitikus sajátosságait hidratáltságuk esetenként csak másodlagosan befolyásolja [ld. IV. (1)-ben, V. (1) (b)-ben, V. (3) (b)-ben], ezért egyértelműbben tájékozódhatunk a dehidratált fém-zeolitok aktivitásáról az alkáli-, alkáliföldfém- és földfém-származékok viselkedése alapján.

A kísérletekhez káliumot, magnéziumot, kalciumot és lantánt különböző mennyiségben tartalmazó klinoptilolit^{ot} használtunk [7,8,9,10]. A minták katalitikus sajátosságait a toluol hidrodemetilezésében vizsgáltuk, ami 600 °C fölött játszódik le jól mérhető sebességgel az alkalmazott katalizátoron, a dehidratálódás pedig (amelyet az alkáliföldfém-formák esetén még tévesen dehidroxileződésnek tekintettünk, [10] 180-181.o.) 600 °C-on már teljesen végbemegy. Újabb vizsgálataink tükrében (ld. pl. [15]-ben, [16]-ban vagy [28]-ban) ugyancsak kétséges, hogy az aktiv alakulatok valóban Lewis centrumok, amint azt korábban fel-

tételeztük [9,10]. Minthogy a zeolitszerkezet károsodásával is számolhatunk*, e magas hőmérsékleten kialakult katalizátort a zeolitból nyerhető kontaktok egy, az eddigiektől eltérő fajtájának tekinthetjük, amely - az n-butén-izomerizációban mutatott szelektivitása alapján - az amorf TCC aluminoszilikát-katalizátorhoz áll közel.

1-Buténből kiindulva - azonos körülmények között - részlegesen dehidratált, 400 °C alatt előkezelt, Mg²⁺-klinoptiloliton a cisz- és transz-2-butén képződési aránya 0,6, 600 °C fölötti előkezelés után 1,1 ([15] 4. ábra, 228.o.), míg a TCC kontaktokon ugyanez az arány 1,2 - 1,5 [Kalló, D., Schay, G.: Acta Chim. (Budapest) 39, 183 (1963), 12., 14., 16. ábra].

A későbbiekben ismerttetendő kinetikai vizsgálatok alapján úgy tűnik, hogy az irreverzibilis dehidratálás és szerkezetváltozás eredményeképp a kétértékű kalcium, magnézium és a háromértékű lantán környezetében teljesen azonos aktiv helyek jönnek létre.

*Erre mutat pl. [15] 4. ábrája (228.o.), miszerint a dehidratált Mg-klinoptilolit vizsgálós kezeléssel egyáltalán nem reaktiválható; a vizsgálós reaktiválás teljesen dehidratált fém-zeolitoknál egyébként is ritka; Ca-A-molekulaszítánál sikerült ilyet megfigyelnünk ([23] 297.o.).

Szerkezetükről, fölépítésükről semmi közelebbit nem tudunk, csak annyit, hogy a kialakult kontakt igen erős elektrofil centrumokat tartalmaz, amire nagymértékű gyökstabilizáló hatásából következtethetünk ([9] 167.o.; [10] 183.o.).

(2) A toluol hidrodemetilezésének mechanizmusa

Az egyes dehidratált származékokon különböző hőmérsékleteken meghatároztuk a reakciósebességet a parciális nyomások függvényében. Mind a Langmuir-Hinshelwood, mind a Rideal-Eley mechanizmus alapján felállítottuk a különböző kinetikai esetekre a megfelelő sebességi egyenleteket [7]. A mechanizmust kinetikai úton megnyugtatóan sikerült felderíteni, mint-hogy a kísérletileg kapott összetartozó reakciósebességek és parciális nyomások helyettesítése után mindenkor (minden katalizátoron, minden egyes hőmérsékleten) csupán egyetlen egyenlet alapján kaptunk reálisnak elfogadható sebességi és egyensúlyi állandókat [7,8], és pedig abban a kinetikai esetben, midőn

a reakciót a toluol egyensúlyi adszorpciója

vezeti be, amit

a sebességmeghatározó irreverzibilis felületi

reakció követ,

melynek során a gázfázisból támadó hidrogén reagál az

adszorbeált toluollal gázfázisú metán és adszorbeált benzol képződése közben, és

a reakció befejező lépése a benzol egyensúlyi deszorpciója.

Ez a mechanizmus egyébként molekulaszervezeti megfontolások alapján is valószínűsíthető ([9] 167-168.o.).

Nemcsak a reakciómechanizmus azonos a különböző katalizátorokon vizsgált 600-660 °C-os hőmérsékleti tartományban, hanem - a hibahatárokon belül - azonosnak tekinthető az egyes dehidratált származékokon mind a felületi reakció aktiválási energiája ([10] 5. ábra, 179.o.), mind a toluol és a benzol adszorpció hője is ([10] 6., 7. ábra, 179, 180.o.); utóbbiak pontatlansága az értékelés "feszítettsége" miatt jóval nagyobb).

Ha pedig azonos a reakció mechanizmusa a különböző katalizátorokon, tehát a reakciósebességet formailag ugyanolyan kinetikai egyenlet adja meg és a felületi reakció sebességi állandójának hőmérsékleti függése is ugyanolyan, az azonos hőmérsékleteken az egyes katalizátorokon a sebességmeghatározó felületi reakció sebességi állandóinak aránya megegyezik az aktiv alakulatok számarányával (még akkor is, ha az egyes katalizátorokon az adszorpció egyensúlyi állandók különböznek).

Előbbi arányt jobb átlagolással kapjuk akkor, ha az Arrhenius diagramban párhuzamosnak tekintett egyenesek preexponenciális tényezőinek arányát határozzuk meg. Más szóval: a preexponenciális tényezőnek (vagy azzal arányos értéknek) és az aktiv centrumok számának (vagy azzal arányos értéknek) a hányadosa minden katalizátornál azonos kell legyen (amennyiben az aktiválási entrópiák megegyeznek, ami valószínű, mivel az egyes átalakulási lépéseket kísérő energiaváltozások egyformák a különböző katalizátorokon). Ezt az azonos hányadost akkor kaptuk meg, ha a preexponenciális tényezőt (ld. előbb) osztottuk a két- és háromértékű kationok egyenértéknyi mennyiségének és egy állandónak az összegével ([9] 166.o. ill. [10] 182.o., (10) összefüggés).

A cserélhető kationpozíciókban, azaz minden valószínűség szerint a klinoptilolitfázisban lévő Ca^{2+} , Mg^{2+} ill. La^{3+} egyenértéknyi mennyiségét a katalizátor-elemzésből határoztuk meg ([10] 1. táblázata alapján a 174.o.-on leírtak szerint). Maximális értéke, vagyis a cserélhető kationpozíciók száma $\approx 0,14$ g-ekv/g-atom Si, míg az állandó értéke a fentiek szerint $0,04$ g-ekv/g-atom Si-nak adódott.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a klinoptilolitfázisban lévő Ca^{2+} , Mg^{2+} és La^{3+} környezetében egyenértéknyi mennyiségükkel arányos számban azonos hatékonyságu aktiv centrumok jönnek létre, míg K^+ környezetében aktiv centrum nem alakul ki. Az ioncsere mértékétől függetlenül jelenlévő aktiv centrumokat viszont nem tudjuk mihez (közvetalkotó fázishoz, kationhoz) hozzárendelni.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szénhidrogén-átalakulások jelentékeny része, mint amilyen pl. a krakkolás, alkilálás, oligomerizálás, izomerizálás savas katalizátorokon megy végbe. Közülük az utóbbi időben egyre elterjedtebben a kristályos aluminoszilikátoknak, a zeolitoknak különbözőképpen kialakított formáit használják. Alkalmazásuk nem egészen husz év alatt olyan méreteket öltött, hogy ma már fejlett kőolajfeldolgozás és vegyipar esetén a katalitikus eljárások összességében mind az értéket, mind a volument tekintve a zeolitok részesedése tulnyomóvá vált.

A fejlődés menetét látva merült fel annak szükségessége, hogy ezen a területen egyre szélesebb körre kiterjedő kutatásokat kezdjünk, hogy egyrészt kellő jártasságot, ismereteket szerezzünk, másrészt a világszerte egyre nagyobb ütemben folyó kutatásokba bekapcsolódjunk. A zeolitikatalizátorok adta lehetőségek különböző reakciók megvalósítására még távolról sincsenek feltárva, hiszen a kombinációknak, mind a különböző zeolitok különböző formáit, mind a reakciókat számba véve, olyan tág tere nyílt, amiről ma még áttekintésünk is alig lehet.

A katalitikus sajátságok tanulmányozása során

természetszerűen a zeolitok szerkezetének vizsgálata is szükségessé vált, s ezáltal olyan tulajdonságaikra is fény derült, amelyek katalitikus felhasználásukon túlmenően adszorpciós és ioncserélő sajátásaik révén egyéb alkalmazásuk szempontjából is jelentősek.

Kutatásainkban igen nagy súlyt kaptak a természetes zeolitok, közülük is elsősorban a klinoptilolit és a mordenit. Választásunkat az indokolta, hogy ezeknek az ásványoknak a vizsgálata a szintetikus molekulaszitákéhoz képest erősen háttérbe szorult, noha a természetben kiemelkedően nagy mennyiségben fordulnak elő. Készletük hazánkban is igen jelentékeny, ami a velük kapcsolatos kutatásokat, ismeretek bővítését messzemenően indokolja.

Főleg a szénhidrogén-reakciókban mutatkozó viselkedés alapján kívántunk a zeolitikatalízis néhány kérdésére választ kapni, éspedig a katalizátor és a katalizált reakció együttes vizsgálata alapján, ami megbízhatóbb kiindulásul szolgál arra nézve, hogy egy-egy átalakulást behatóbban megismerjünk, a hatásmechanizmusra következtessünk, mintha csak elkülönítetten tanulmányoznánk a jelenségeket. Még a zeolitikatalízis egy-egy szűk területét is kiragadva, a hatékonyabb kutatómunka érdekében szükségessé

vált egy kutatóegyüttes megszervezése, rövidebb és hosszabb távra szóló célkitűzéseinek meghatározása, összhangba hozva a kutatás saját menetéből adódó feladatokat a gyakorlat részéről felmerülő kivánalmakkal.

A kontakt katalízisnek azt a területét, melyen a kutatásokat folytattuk, értekezésemben annak megfelelően határoltam körül, ahogy a heterogén katalizátorok hatásmechanizmusának tárgyalását általános rendszerbe foglaltam. (A főbb megállapításokat folyamatosan számozott bekezdések tartalmazzák.)

1. Miután a katalízis fontosabb ismérveit áttekintettem, a hatásmechanizmus ismertetésekor a szilárd katalizátor szerkezetét vettem alapul: rendszereztem a fenomenológikus elméletek két csoportját, a geometriai és energetikai elméleteket; az elektron-szerkezetből kiindulva tárgyaltam a fém-, félvezető- és szigetelő-katalizátorokat. A rendszerezés lehetővé tette, hogy a fémek és félvezetők elektronelméleti szemléletét - értelemszerű megszorításokkal - a szigetelőkre is kiterjesszem, amennyiben aktív alakulataiknak létrejötté elvben hasonló hibahelyekre vezethető vissza; ha vi. a lokalizált elektronhiányt egy elektronleadással ionizálódó részecske szünteti meg, savas- (elektronpár-akceptor), vagy ha lokali-

zált elektrontöbbletet elektronfelvétellel ionizáló-
dó részecske szünteti meg, bázisos (elektronpár-do-
nor) centrum jöhet létre. Így azonos módon rendszer-
be illeszthetők a szigetelő-katalizátoroknak mind
a bázisos mind a savas típusai.

Kutatásainkban mi ez utóbbiakkal foglalkoztunk,
és pedig azokkal a szigetelő savas katalizátorokkal,
melyek zavartalan SiO_2 -rácsában az Al^{3+} izomorf be-
épülése révén jön létre az alacsonyabb vegyértékű
kationhelyettesítés, rajta kationosan pedig hidro-
gén vagy fém kötődik meg. Bár a kialakulás modellje
elvben igen egyszerű, a gyakorlatban megjelenő for-
mák rendkívül változatos képet mutathatnak a Si/Al
aránytól, a rácsszerkezettől, a kationoktól, továb-
bi reagáló vagy adszorbeálódó komponensek (szubszt-
rátumok) jelenlététől függően. Kutatásainkban ezek-
nek a tényezőknek szerepével foglalkoztunk egy-egy
katalitikus rendszer (katalizátor + katalizált átala-
kulás) esetében.

2. A katalizátorok hatásmechanizmusának energe-
tikai értelmezéséhez kiindulásul elvben tisztázni
kellett az átalakulás folyamán bekövetkező energia-
változások menetét, a katalitikus reakció energiasé-
májának általános képét. Ennek a feltételezett ener-
giasémának a létjogosultságát sikerült azután kísér-

letileg is igazolni: a három n-butén-izomer egymásba történő átalakulásának mechanizmusát vizsgálva a klinoptilolit különböző formáin (lásd később a 16. bekezdésben), szulfonsavas ioncserélő mügyantán vagy TCC-katalizátoron az egyes egyensúlyi és sebesség-meghatározó lépéseket kísérő energiaváltozásokat egymásután felmérve olyan energiasémához jutottunk, mely (a) a különböző hőmérsékleteken elvégzett kinetikai mérések alapján a termodinamikai egyensúlyi mérésekkel hibahatáron belül megegyező energiakülönbségeket mutatott az egyes izomerek között, (b) e reverzibilis és fenomenológikusan háromszögséma szerint lejátszódó átalakulási ciklus kezdete és vége közti energiakülönbség elhanyagolhatóan kicsi volt, (c) az egyes energiagátak magassága, a köztitermék(ek) energiaszintje akkorának adódott, ami kinetikai ismereteinkkel nem állt ellentétben.

3. A szóban forgó reakció izoterm kinetikai vizsgálata alapján csupán azt lehetett eldönteni, hogy az átizomerizálódás egy (esetleg több, egymással egyensúlyban lévő) közös felületi köztiterméken át megy-e végbe vagy sem; az energiaséma alapján kaptunk azután választ arra, hogy mikor létezik valóban egyetlen felületi köztitermék, mikor játszódik le felületi háromszögreakció és mikor megy végbe bonyo-

lultabb uton az átalakulás. A katalitikus reakciók mechanizmusának mélyebb megismerésére nyílik tehát lehetőség az energiasémák meghatározása révén: ezzel részben a reakcióút egyértelműbb megállapítása válik lehetővé, mint az un. izoterm kinetikai vizsgálatok alapján, részben az átalakulás további jellemzőit (a köztitermékek energiaszintjeit) ismerjük meg, mégpedig magának az átalakulásnak a végbemene- teléből és nem attól független mérések alapján.

4. Három komponens monomolekuláris katalitikus egymásba alakulásakor bármelyik i komponens j -vé ala- kulásának kezdeti sebessége, $r_{ij}^0 = a_{ij}p_i^0 / (1 + b_i p_i^0)$ Langmuir típusu egyenlettel adható meg (p_i^0 az i kom- ponens kezdeti parciális nyomása), bármilyen is le- gyen a három komponens egymásba alakulásának sémája (egy vagy két köztiterméken, közös köztiterméken, több, párhuzamos uton mennek is végbe az egyes áta- lakulások). Mind az $i \rightarrow j$ átalakulásra jellemző a_{ij} állandó, mind az i komponensre jellemző b_i állandó olyan általános formában is felírható, melyből ér- telemszerű elhanyagolások után bármilyen reakciósé- ma esetére érvényes kifejezésüket megkaphatjuk. Az állandók így lényegesen átfogóbb fizikai tartalmat nyernek, mint az eredeti Langmuir-Hinshelwood kine- tikában. A fenti egyenletből következik, hogy a pár-

huzamos átalakulások sebességi kifejezésének hányadosaként kapott szelektivitás nyomásfüggetlen, ami a kísérleti tapasztalattal meg is egyezett a katalitikus n-butén-izomerizáció esetén; igazolható továbbá, hogy $a_{ij}/a_{ji} = K_{ij}$ (K_{ij} az $i \rightleftharpoons j$ átalakulás egyensúlyi állandója), ami emlékeztet a sebességi állandónak közismert kinetikai kifejezésére. Jellemző továbbá, hogy $a_{ij}/b_i = a_{kj}/b_k$ esetén a három komponens egy (vagy egymással egyensúlyban lévő több) közös felületi köztiterméken át alakul egymásba.

5. A kinetikai vizsgálatok alapján a n-butén-izomerizáció H-klinoptiloliton ugyanugy mint szulfonsavas ioncserélő mügyantán közös felületi köztiterméken át hasonló energiaséma szerint játszódik le, ami a reakciómechanizmus alapján szolgáltat bizonyítékot arra nézve, hogy egy zeolit H-formája a katalitikus hatásmód tekintetében messzemenően hasonlít az ún. "közönséges" savakhoz.

6. A szintetikus faujazit, mordenit és a természetes klinoptilolit, chabazit és stilbit NH_4 -formáinak dezammonizálásával nyert H-formák stabilitási viszonyait vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a protonnal és rácsoxigénnel képzett "savas hidroxil"-csoportokból 400°C fölötti hőmérsékleten a vizkilépés (azaz a dehidroxileződés) gyakorlatilag irre-

verzibilis. H-klinoptilolit esetén mintegy 50 %-os dehidroxileződésig a savas hidroxilcsoportokból, vagyis a Brönsted centrumokból (B) Lewis centrumok (L) képződnek a $2B \rightarrow L + H_2O$ átalakulásnak megfelelő sztöchiometrikus mennyiségben; míg ennél nagyobb dehidroxileződés esetén már nemcsak a B, hanem az L centrumok száma is csökken.

7. Az előző pontban felsorolt zeolitok H-formáin vizsgolt adszorbeáltatva 100°C alatt, az aktiv alakulatok irreverzibilisen elroncsolódhatnak még szobahőmérsékleten is feltehetően a hidratált protonok hatására bekövetkező hidrolitikus autodestrukció révén. A roncsolódás annál gyorsabb, minél kisebb a rácsban a Si/Al arány; a nagy szilíciumtartalmu mordenitnél és klinoptilolitnál ilyen károsodás nem tapasztalható.

8. A 6-ban vizsgált zeolitok esetén a dehidroxileződés előrehaladtával a rácsszerkezet irreverzibilisen károsodik, majd egyre nagyobb térrészekre kiterjedő rácsösszeomlás következik be.

9. H-zeolitok B és L savas centrumainak aktivitását vizsgálva megállapítottuk, hogy klinoptilolit esetén (a) az i-butén di- és trimerizációjában csupán a B centrumok aktívak, az L centrumok nem, (b) az l-butén izomerizációjában a B centrumok jóval ak-

tivabbak, mint az L centrumok, (c) a m-xilol izomerizációjában a B centrumok aktivitása csupán valamivel nagyobb, mint az L centrumoké; mindkét izomerizáció során a Kétféle centrummal eltérő kölcsönhatásra lehet következtetni, (d) a propán-bomlás B és L centrumok együttesén megy végbe (föltehetően a demetanizálódás BL, a dehidrogéneződés LL centrum-páron), (e) a metanol dimetiléterre történő dehidratálásakor egy B centrum aktivitása teljesen megegyezik két L centrum aktivitásával.

10. A xilolizomerizáció mind H-klinoptiloliton, mind H-mordeniten $o \rightleftharpoons m \rightleftharpoons p$ -xilol bruttó séma szerinti soros átalakulás, melyben a felületi reakció a sebességmeghatározó lépés.

11. Mind a klinoptilolitnak, mind a mordenitnek Ag-formájából hidrogénes redukcióval előállított H-formája a xilolizomerizációban aktívabb, mint az NH_4 -formákból dezammonizálással nyert H-formák; előbbiek aktivitása időben állandó, utóbbiaké pedig csökken. A jelenség valószínűleg azzal függ össze, hogy a mélyrehatóbb ezüst-ioncsere által igen nagy aktivitású B centrumok alakulnak ki. Az azonos módon előállított klinoptilolit-katalizátorok aktivitása kisebb mint a mordenit-katalizátoroké, ami arra mutat, hogy a zeolit rácsszerkezet még akkor is

kihat az aktivitásra, ha a reakció csak a zeolit-krisztallitok külső felületén játszódik le.

12. A metanol dehidratálása H-klinoptiloliton 140-260 °C között 1 bar nyomáson metanolra nézve kinetikusan első-, vízre és dimetiléterre nézve nulladrendű irreverzibilis átalakulás. Ennek az irreverzibilis bimolekuláris átalakulásnak kinetikai elemzésénél - a szokásostól eltérően - figyelembe vettük azokat az eseteket is, melyeknél nem azonos az irreverzibilis és a sebességmeghatározó részfolyamat. Kitűnt, hogy a sebesség kifejezése csak akkor egyezik meg a reverzibilis reakció esetén a balról jobbra irányuló átalakulás sebességének kifejezésével, ha az irreverzibilis és a sebességmeghatározó részfolyamat azonos; más esetekben az irreverzibilis átalakulásra egyszerűbb kifejezéseket kapunk. A kinetikai értékelés és az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok alapján a Rideal-Eley mechanizmus szerint lejátszódó átalakulás sebességmeghatározó lépése az adszorbeált metanol és a gázfázisból támadó metanol közti felületi reakció, s valószínűleg egyben ez az irreverzibilis lépés is.

13. A klinoptilolit elemi csatornarendszerében 25 °C-on az ammónia, 100-150 °C-on a n-butén-izomerek és 160 °C-on a metanol diffúziós állandója 10^{-13}

cm^2s^{-1} nagyságrendű, de változik a molekula és a csatorna méretkülönbségétől, a molekula és a zeolitrács közti kölcsönhatás erősségétől, a zeolit hidratáltságától függően. Mindezek alapján megállapítható, hogy a 9-ben ismertetett átalakulások - az egy propánbomlás kivételével - a klinoptilolit-krisztallitok külső felületén mennek végbe.

14. Az A-molekulaszita részlegesen dehidratált Ca- és Co-formái az l-butén-izomerizációnak és az i-butén-oligomerizációnak aktív katalizátorai. Az l-butént a kalcium-ion közvetetten, hidrátvizének savas disszociációja útján képződő B centrumok révén aktiválja, míg a reaktívabb i-butén közvetlenül a dehidratált kalcium-ionokon is oligomerizálódik; a kobalt-ionnal az l-butén kölcsönhatása gyengébb mint az i-buténé, az i-butént a kobalt-ionok közvetlenül (hidratáltságuktól függetlenül) aktiválják valószínűleg azért, hogy lingadterükben megkötik.

15. A klinoptilolit alkáliföldfém-formáinak katalitikus aktivitását - eltérően az eddig vizsgált más zeolitoktól - nem tulajdoníthatjuk a hidrátviz savas disszociációjából származó B centrumoknak, hanem a hidrátviz polarizációjának; ezzel a zeolitkatalizátorok aktív alakulatainak egy újabb, eddig

nem ismert típusára derítettünk fényt.

16. A n-butén-izomerizáció mechanizmusa a H-, Mg- és Ni-klinoptiloliton különböző: a H-formán közös felületi köztiterméken át játszódik le a három izomer egymásbaalakulása, a Ni-formán az adszorpciós egyensúlyban lévő izomerek között megy végbe sebességmeghatározó felületi háromszögreakció, a Mg-formán ennél bonyolultabb séma szerint, több, egymással egyensúlyban nem lévő felületi köztitermékeken keresztül történik meg az átizomerizálódás. Az aktiv alakulatoknak tehát három típusát különböztethetjük meg, nevezetesen (a) a Brönsted centrumokat, (b) azokat a centrumokat, melyek az alkáliföldfém-kation erőterében polarizált hidrátvizet tartalmaznak és (c) azokat, melyekben átmenetifém-ion foglal helyet. E centrumok a katalitikus hatásmód tekintetében eltérő sajátágaik.

17. Magas hőmérsékleten, 600 °C fölött dehidratált Ca-, Mg- ill. La-klinoptilolitból egy olyan amorfa vált katalizátor alakul ki, melyen a toluol hidrodemetilezésében a kétértékű kalcium és magnézium, valamint a háromértékű lantán környezetében azonos hatékonyságu alakulatok jönnek létre, számuk pedig arányos a kétértékű kationok számával és a háromértékű kationszám másfélszeresével; az alkálifém-tar

talmu centrumok katalitikusan inaktívak. Mindezen felismerés alapjául az szolgál, hogy a reakció sebességét a különböző katalizátorokon azonos alakú (ugyanarra a kinetikai esetre érvényes) egyenlet adja meg, benne a toluol és benzol adszorpciós egyensúlyi állandójának és a sebességmeghatározó felületi reakció (melyben gázfázisú hidrogén támadja az adszorbeált toluolt adszorbeált benzol és gázfázisú metán képződése közben) sebességi állandójának hőmérsékleti függése azonos.

HIVATKOZÁSOK

(a tanulmányokat a mellékelt kötet tartalmazza)

1. Kalló D.: Katalizátorok hatásmechanizmusa
(Kontakt katalizis. Szerk.: Szabó Z.G.; techn.
szerk.: Kalló D.) Akadémiai Kiadó, Budapest,
1966. III. fejezet 277-359, 374-385.o. (nincs mell.)
2. Kalló, D., Structure and Activity of Catalysts
(Contact Catalysis. Eds: Z.G.Szabó, D.Kalló).
Akadémiai Kiadó, Budapest és Elsevier Publ.Co.,
Amsterdam 1976. Vol.I. Part III. 306-394; 415-
435.o.
3. Kalló, D., Preszler, I., Payer, K.: Circulating
Pump and Flowmeter for Reaction Kinetic Apparatus.
J.Sci.Instruments 41, 338-40 (1964).
4. Kalló, D.: Die katalytisch kinetische Deutung der
scheinbar reversiblen Dreieckreaktion erster
Ordnung der n-Butenisomerisierung.
Acta Chim. Budapest 57, 313-21 (1968).
5. Kalló, D., Preszler, I.: n-Butene Isomerization on
Acidic Ion-Exchange Resin.
J.Catalysis 12, 1-4 (1968).
6. Kalló, D., Preszler, I., Schay, G.: Quantitative
Treatment of the Microkinetics of Catalytic n-Bu-
tene Isomerization Over Acidic Ion-Exchange Resin.
Acta Chim. Budapest 64, 211-27 (1970).
7. Papp J., Kalló D.: A toluol katalitikus hidrodeme-
tilezésének kinetikai vizsgálata, I. A reakcióme-
chanizmus felderítése Mg^{2+} -val ioncserélt klinop-
tiloliton.
Magyar Kémiai Folyóirat 75, 99-107 (1969).

- 89 -
8. Papp J., Kalló D.: A toluol katalitikus hidrodemetilezésének kinetikai vizsgálata, II. A reakciómechanizmus felderítése K^+ -val és La^{3+} -val ioncserélt klinoptiloliton.
Magyar Kémiai Folyóirat 76, 617-25 (1970).
 9. Papp J., Kalló D.: A toluol katalitikus hidrodemetilezésének kinetikai vizsgálata, III. A mikromechanizmus felderítése a reakció kinetikai paramétereinek és a katalizátorok összetételének, szerkezetének egybevetése alapján.
Magyar Kémiai Folyóirat 77, 104-10 (1971).
 10. Papp, J., Kalló, D., Schay, G.: Hydrodemethylation of Toluene on Clinoptilolite.
J. Catalysis 23, 168-82 (1971).
 11. Kalló D., Detrekóy E., Schay G.: n-Butén katalitikus izomerizációjának vizsgálata.
Kémiai Közlemények 36, 237-45 (1971).
 12. Mihejkin, I. D., Papp J., Kalló D.: Klinoptilolitba bevitt Cu^{2+} -ionok koordinációs viszonyainak tanulmányozása ESR-spektroszkópiával.
Magyar Kémiai Folyóirat 78, 143-5 (1972);
Papp, J., Kalló, D., Mihejkin, I. D.: Izucsenyije metodom EPR koordinacionnovo szosztajanyija ionov Cu^{2+} v prirodnuh klinoptilolitah.
Kinetika i kataliz 13, 1344-6 (1972).
 13. Kalló, D., Detrekóy, E., Schay, G.: Mechanistic Study of the Isomerization of n-Butene on Acid Catalysts, I. Kinetics of Monomolecular Catalytic Interconversion of Three Components.
Acta Chim. Budapest 72, 189-207 (1972).
 14. Beyer, H., Kalló, D., Schay, G.: Zur kinetischen Untersuchung der katalytischen Krackung von Propan.
Revue Romain de Chimie 17, No. 1, 2. 29-33 (1972).

15. Detrekőy, E., Kalló, D.: The Effect of Thermal Treatment on Catalytic Properties of Ion-Exchanged Clinoptilolite Derivatives. Com. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci. 6, No. 2. 331-6 (1973).
16. Detrekőy, E., Jacobs, P. A., Kalló, D., Uytterhoeven, J. B.: The Nature and Catalytic Activity of Hydroxyl Groups in Clinoptilolite. J. Catalysis 32, 442-51 (1974).
17. Papp, J., Kalló, D., Schay, G.: Izomerizacija m-kszilola na H⁺-klinoptilolite. Vseszojuznaja Konferencija po Mehanizmu Getero-genno-Kataliticeseszkih Reakcij, Moszkva, 1974. No. 46.
18. Kalló, D., Detrekőy, E.: Die Untersuchung des Mechanismus der katalitischen n-Buten-Isomerisierung. Tagungsbericht der III. Intern. Katalyse Konferenz der DDR (Herausgeber: J. Völter). Zentral Inst. Phys. Chem., Berlin, 1974. Bd. II. 145-9.o.
19. Beyer, H., Papp, J., Kalló, D.: Irreversible Strukturveränderungen von H-Faujasit, H-Mordenit und H-Klinoptilolit durch thermische Behandlung und Einwirkung von Wasser. Acta Chim. Budapest 84, 7-23 (1975).
20. Kalló D.: Szénhidrogénreakciók tanulmányozása szigetelő katalizátorokon. Magyar Kémikusok Lapja 30, 138-40 (1975).
21. Beyer, H., Detrekőy, E., Kalló, D., Papp, J.: Dehydroxylation and Catalytic Activity of Some H-zeolites. (Mechanism of Hydrocarbon Reactions. Eds: F. Márta, D. Kalló) Akadémiai Kiadó, Budapest és Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1975. 369-78.o.

22. Kalló, D., Detrekőy, E., Schay, G.: Mechanistic Study of the Isomerization of n-Butene on Acid Catalysts, II. Evaluation of Kinetic Cases and Experimental Results.
Acta Chim. Budapest 90, 119-31 (1976).
23. Detrekőy, E., Kalló, D.: The Oligomerization of 2-Methyl-Propene on Linde 5A Molecular Sieve. Com. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci. (megjelenés alatt).
24. Kalló, D., Detrekőy, E., Schay, G.: Mechanistic Study of the Isomerization of n-Butene on Acid Catalysts, III. Energy Scheme of Transformation. Acta Chim. Budapest (megjelenés alatt).
25. Kalló D.: Szénhidrogénreakciók zeolitkatalizátorokon.
Kémiai Közlemények 47, 407-19 (1977).
26. Beyer, H., Detrekőy, E., Kalló, D., Papp, J.: Catalytic Properties of Hungarian Natural Zeolites. Acta Geol. Budapest (megjelenés alatt).
27. Detrekőy, E., Kalló, D.: Modification in the Nature of Active Sites of Zeolites A by Co^{2+} Exchange. IV. Intern. Congr. on Zeolites, Chicago, USA, 1977, P. 45. 549-58. o.
28. Detrekőy E., Kalló D.: A klinoptilolit különböző savas centrumainak katalitikus hatása a metanol dehidratálásában.
Acta Chim. Budapest (megjelenés alatt).
29. Detrekőy E., Kalló D.: Diffúzió a klinoptilolit elemi csatornarendszerében.
Acta Chim. Budapest (megjelenés alatt);
Magyar Kémiai Folyóirat (megjelenés alatt).
30. A xilolok izomerizációja szigetelő katalizátorokon. Irodalmi áttekintés (függelék).
31. A p- és az o-xilol izomerizációjának tanulmányozása H-klinoptiloliton (függelék).

32. m-Xilol izomerizációja különbözőképpen előál-
litott H-mordenit- és H-klinoptilolit-katali-
zátorokon. (függelék) .
33. Elektronmikroszkópos vizsgálatok. (függelék).
34. i-Butén oligomerizációja H-klinoptiloliton.
(függelék).
35. A katalitikus propánbomlás kinetikája. (függelék).

