

TANULMÁNYOK

Kalló Dénes

doktori értekezéséhez

TARTALOM

oldal

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. (2-vel az ismétlést elkerü-
lendő, e tanulmányt a kötet nem tartalmazza).
2. Kalló, D.: Structure and Activity of Catalysts 1
(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. oldal.
3. Kalló, D., Preszler, I., Payer, K.: Circulating 111
Pump and Flowmeter for Reaction Kinetic Ap-
paratus
J.Sci.Instruments 41, 338-40 (1964).
4. Kalló, D.: Die katalytisch kinetische Deutung 114
der scheinbar reversiblen Dreieckreaktion
erster Ordnung der n-Butenisomerisierung
Acta Chim. Budapest 57, 313-21 (1968).
5. Kalló, D., Preszler, I.: n-Butene Isomeriza- 123
tion on Acidic Ion-Exchange Resin
J.Catalysis 12, 1-4 (1968).
6. Kalló, D., Preszler, I., Schay, G.: Quantitative 127
Treatment of the Microkinetics of Catalytic
n-Butene Isomerization Over Acidic Ion-Ex-
change Resin
Acta Chim. Budapest 64, 211-27 (1970).
7. Papp J., Kalló D.: A toluol katalitikus hidro- 144
demetilezésének kinetikai vizsgálata, I. A re-
akciómechanizmus felderítése Mg^{2+} -val ioncse-

- rélt klinoptiloliton
Magyar Kémiai Folyóirat 75, 99-107 (1969).
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). 153
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). 162
10. Papp, J., Kalló, D., Schay, G.: Hydrodemethylation of Toluene on Clinoptilolite
J. Catalysis 23, 168-82 (1971). 170
11. Kalló D., Detrekőy E., Schay G.: n-Butén katalitikus izomerizációjának vizsgálata
Kémiai Közlemények 36, 237-45 (1971). 185
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 koordinacionno szosztajanyija ionov Cu^{2+} v prirodnuh klinoptilolitalh
Kinetika i kataliz 13, 1344-6 (1972). 194
13. Kalló, D., Detrekőy, 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). 200

14. Beyer, H., Kalló, D., Schay, G.: Zur kinetischen Untersuchung der katalytischen Krackung von Propan 219
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 224
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 231
J. Catalysis 32, 442-51 (1974).
17. Papp, J., Kalló, D., Schay, G.: Izomerizacija m-kszilola na H⁺-klinoptilolite 241
Vseszojuznaja Konferencija po Mechanizmu Geterogenno-Kataliticeseszkih Reakcij, Moszkva, 1974. No.46.
18. Kalló, D., Detrekőy, E.: Die Untersuchung des Mechanismus der katalytischen n-Buten-Isomerisierung 249
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 254
Acta Chim. Budapest 84, 7-23 (1975).
20. Kalló, D.: Szénhidrogénreakció tanulmányozása szigetelő katalizátorokon 271
Magyar Kémikusok Lapja 30, 138-40 (1975).
21. Beyer, H., Detrekőy, E., Kalló, D., Papp, J.: Dehydroxylation and Catalytic Activity of 274

Some H-Zeolites

(Mechanisms 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 284
Acta Chim. Budapest 90, 119-31 (1976).
23. Detrekőy,E., Kalló,D.: The Oligomerization of 2-Methyl-Propene on Linde 5A Molecular Sieve 297
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 308
Acta Chim. Budapest (megjelenés alatt).
25. Kalló D.: Szénhidrogénreakciók zeolitkatalizátorokon 341
Kémiai Közlemények 47, 407-19 (1977).
26. Beyer,H., Detrekőy,E., Kalló,D., Papp,J.: Catalytic Properties of Hungarian Natural Zeolites 354
Acta Geol. Budapest (megjelenés alatt).
27. Detrekőy,E., Kalló,D.: Modification in the Nature of Active Sites of Zeolites A by Co^{2+} Exchange 383
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 393
Acta Chim. Budapest (megjelenés alatt).

29. Detrekőy, E., Kalló, D.: Diffúzió a klinoptilolit elemi csatornarendszerében 421
Acta Chim. Budapest (megjelenés alatt);
Magyar Kémiai Folyóirat (megjelenés alatt).
30. A xilolok izomerizációja szigetelő katalizátorokon 451
Irodalmi áttekintés (függelék).
31. A p- és az o-xilol izomerizációjának tanulmányomása H-klinoptiloliton (függelék). 460
32. m-Xilol izomerizációja különbözőképpen előállított H-mordenit és H-klinoptilolit-katalizátorokon (függelék). 466
33. Elektronmikroszkópos vizsgálatok (függelék). 480
34. i-Butén oligomerizációja H-klinoptiloliton (függelék). 487
35. A katalitikus propánbomlás kinetikája (függelék). 490

PART III
STRUCTURE AND ACTIVITY OF CATALYSTS

D. Kalló

INTRODUCTION

The problems which we wish to discuss in this Part have arisen from the almost banal recognition that although all heterogeneous catalysts are solids, only very few solids are heterogeneous catalysts. The basis of this distinction is whether or not a given solid possesses catalytic activity, or, in other words, whether its presence will or will not significantly alter the chemical conversions within an arbitrary system. Though, strictly speaking, this is the only appropriate formulation of catalytic action, in practice the question is usually: which of the chemical conversions of given components will be promoted by the catalyst, and why is a given solid an active catalyst of one conversion but, at the same time, inactive as regards other conversions? The reasons why a solid is an active catalyst of a certain process must be sought in the structure of the solid, since any chemical conversion can be defined for given components, while the structure of the solid used as the catalyst may vary within wide limits.

We shall first investigate the relationship between structure and activity from a phenomenological point of view, taking into consideration only simple geometrical and energy factors, and then study the effect of the electron system of the catalyst, that is, its internal bonding conditions.

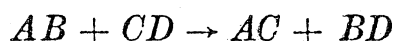
A concise picture of catalytic reactions will first be presented in order to outline quite clearly the problems involved.

1. GENERAL DESCRIPTION OF CATALYTIC CONVERSIONS

During catalytic reactions matter is subject to the same types of qualitative changes as in any non-catalytic reaction. Because of this essential similarity our knowledge of non-catalytic reactions can be utilized in the discussion of catalytic reactions. Let us first of all recall some concepts of reaction mechanism which also occur in the study of the mechanism of action of catalysts. In this introduction, therefore, we shall sum up some of the more important well-known conclusions relating to non-catalytic reactions [1].

When we speak about chemical conversion we mean a process in the course of which the intramolecular or intermolecular bonding conditions undergo some change. The process itself consists of several steps, which can be separated from each other. Each step corresponds to an elementary act with interactions of different natures.

Let us assume that such an elementary step involves the following conversion:



and let us investigate how it proceeds, as well as the characteristics which distinguish this step from any other.

First, AB and CD must be sufficiently near to each other for an interaction to take place between their electron systems. Secondly, the geometry of overlapping is not irrelevant; in the above case the desired orientation might, for example, be $\begin{matrix} A-B \\ C-D \end{matrix}$. The simple encounter of the molecules, however, is not sufficient, and the molecules must possess suitable energies for far-reaching changes to occur: the bonds between A and B , and C and D must loosen so that new bonds can be formed between A and C , and B and D . The bonds may be loosened by thermal excitation, for example, and as a result of appropriate collision. Essentially, a given energy is necessary for certain degrees of freedom. The value of this energy is determined by the barrier of the potential energy surface through which the system, reacting in the given elementary step, must pass. The potential energy surface is different for every reacting system and thus also for each single step, since it is determined partly by the potential curves of the bonds in the field-free state and partly by a series of modified potential curves due to interactions, that is, by the potential energy surface of the reaction.

Complete conversion proceeds through one or more such elementary

steps. The mechanism of the reaction can be characterized by the successive elementary steps. The reaction mixture reaches its final state after passing through various energy barriers. The nature of these energy barriers, the requirements which the energy transfer has to fulfill, the probability of a single step taking place, and therefore the rate of the process of the given mechanism, depends on the mechanism of conversion, or, in other words, on the reaction path.

The rates for different reaction paths may be highly different, so that, in reality, a single mechanism usually dominates in the formation of a given product.

However, interaction and the rearrangement of bonds exclusively within, or between, the molecules subject to transformation is not the only means of chemical conversion. In addition to the reactants and to the products, a third type of substance might also be present, with which the components participating in the conversion process may enter into temporary chemical interaction, so that overall chemical conversion is realized through other intermediates and other potential paths. It may happen, in this way, that an easier path, which can be covered at a higher rate, is opened to the reaction, while reactions which are otherwise not possible without this interaction with a third substance may proceed at a reasonable speed. This third substance is the catalyst.

A simple example may serve to illustrate what has been said about the activation energy barrier. Figure III.1 shows the energy of the reacting system as a function of the reaction path (this method of illustration was first used by Polányi and has since been generally accepted; it is essentially a section of the potential energy surface with respect to the reaction path). The reactants which, as a result of activated "chemisorption", have got into a potential valley, E_{chem} , are converted into "chemisorbed" product(s) by taking up energy $E_{\text{catalytic}}^{\ddagger}$. The figure shows quite clearly the considerably lower energy barriers which the catalytic reaction has to pass compared to the same simple, non-catalytic conversion with the single input of activation energy $E_{\text{homogeneous}}^{\ddagger}$.

Thus, we are dealing with a catalytic conversion when the introduction into the reacting mixture of a substance which is neither a reactant nor a product causes an increase in the conversion rate. This increase might appear relatively to the finite low rate of the non-catalytic reaction, or even when this rate is zero, that is, when, without catalyst, no conversion takes place.

In principle, the conversion rate could increase due to a higher concentration of the reactants on the catalyst as a result of physical adsorption. This

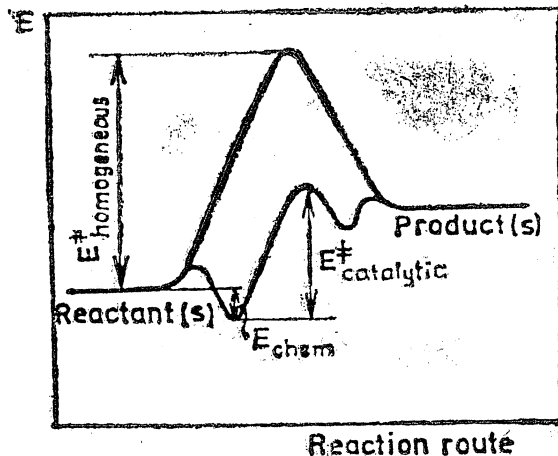


Fig. III.1. Energy diagram of catalytic conversion according to Polányi

is, perhaps, the oldest concept of the mechanism of the action of catalysts, but it has received no experimental confirmation, since in the presence of catalysts the conversion proceeds at a very much higher rate than in the homogeneous phase, and this can be explained only by the presence of unrealistically high surface concentrations.

Non-catalytic and catalytic processes have *in common* the fact that the natures of the transitory interactions are identical and that conversions take place decisively by the reaction paths of highest velocity; that is, there is always a preferential mechanism, a preferential sequence of the elementary steps.

The *difference* between catalytic and non-catalytic conversions is the active participation of a component which plays no part in the overall stoichiometry of the reaction. This component participates in certain phases of the reaction path in such a way that, at the end of conversion, it is again separated from the reacting system.

Thus, in the course of catalytic conversions there is at least one phase when certain components of the reacting mixture interact with the catalyst, followed by at least one phase in which converted substances joined to the catalyst undergo bonding rearrangement, and finally there is a phase in which the interaction between catalyst and reactants ceases and the catalyst is reconverted into its original form.

Consequently, in heterogeneous catalytic processes we distinguish the single steps of adsorption, surface reaction and desorption as successive part-processes of the overall conversion process. Considering this in molecular dimensions, in the course of the overall conversion process a certain area of the catalyst enters into the reaction, but it later becomes free again to offer the possibility of conversion to other reacting molecules. As regards the catalyst, this conversion in molecular dimensions is periodically repeated, whereby the reaction is manifested macroscopically. The periodic repetition of molecular conversions involving the catalyst is, to a certain extent, reminiscent of homogeneous non-catalytic chain reactions, where a chain carrier is formed at the end of the conversion cycle, enabling the initiation of at least one new cycle. The chain carrier bears a great resemblance to the active catalyst. In a homogeneous chain reaction, however, a chain carrier must be formed, in the chain-initiating step, and hence for perfect similarity, the catalyst ought to be activated or in some way made appropriate for promoting the reaction. This latter, though, is not a necessary condition. The chain carriers are always produced by new molecules, while the active part of the catalyst is always the same. Hence, a catalyst can be fouled, which cannot happen with chain carriers of course.

It follows from the above that the participation of the catalyst in the conversion process is fairly specific: of the thermodynamically possible conversions only one, or perhaps, a few, will be promoted by the catalyst. The catalyst participates in the conversion process by interacting chemically with the reacting molecules, thereby enabling the rearrangement of bonds necessary for the reaction to take place. Of course, not all specific chemical interactions have to be considered, but only those which open a path to the reaction. This specific action of catalysts is called their selec-

tivity. Selectivity, however, is not exclusive. The same catalyst is usually capable of accelerating chemically related processes or conversions of the same type in more or less the same way. It may also happen that widely different reactions are simultaneously accelerated. This might be due, for instance, to the identical function of the catalyst in some initial critical stage of the conversion process, when the same complex has to be formed, or to the participation of different types of active sites of the same catalyst in the different processes.

After this brief survey of the main characteristics of catalytic conversions, we shall consider some of the existing concepts.

2. DEFINITIONS

Since the reactants in catalytic processes enter into a temporary intimate interaction with the catalyst, they are often called *substrates*.

The *catalyst* is the component of the reacting system which, except for disturbing side-processes, such as poisoning, structural changes and deactivation, is the same before, and after conversion, by increasing the amount of which the process is accelerated.

Heterogeneous catalysts are catalytically active solids, whereas the fluid reactants and products form a separate phase, that is, the reactants and products are liquids and/or gases. In this case, catalytic conversion takes place in the boundary layer and is obviously detectable by the change in the composition of the fluid phase. An increase in the quantity of the catalyst involves an increase of its active surface, which can also be achieved by a higher dispersion of the contact. In this way, porous catalyst grains are obtained, which are sometimes agglomerates of very small particles.

The *product* of catalytic conversion is usually called the catalysate.

At a given composition, pressure and temperature the rate of the catalytic reaction is determined by the *activity* of the catalyst; vice versa: by the activity of a catalyst we mean the quantity of substance converted in accordance with some preferred reaction path on unit mass of catalyst (or, in the case of heterogeneous catalysts, on unit surface area of the catalyst) in unit time at some chosen constant composition, pressure and temperature.

The activity of the catalyst is sometimes less strictly defined, e.g. when not all the above parameters are fixed. For instance, to estimate the activities of catalysts the maximum attainable velocities of a given reaction are compared under identical composition and pressure conditions, irrespective of the temperature. Further, the maximum reaction rate obtained under optimum conditions on certain catalysts is occasionally considered a measure of activity. Again, in other cases, composition and pressure are kept identical and the temperature is determined at which the reaction rates are the same, etc. It should be noted, however, that since it is relatively more difficult to determine reaction rates, finite conversions are sometimes compared under standard experimental conditions, when the results are predominantly qualitative.

Selectivity is another important feature of catalysts, that is, the relative rates of conversions taking place on them. In a discussion of selectivity two cases must be distinguished: (a) simultaneous and (b) consecutive reactions. In these cases catalytic reactions are to be treated kinetically as the non-catalytic reactions, when changes in composition are considered as a function of time.

In the majority of practical cases both the activity and selectivity of the catalyst tend to change with time, due to the modification of its active surface during use.

As for solids in general, various structures may be formed on the surface of the catalyst, so that usually the entire surface cannot be considered as being homogeneously active. The formations on which the reaction takes place are called *active sites*. If all active sites possess the same activity, the catalyst is said to be of *homogeneous* activity; if not, it is of *heterogeneous* activity.

During catalytic conversion the first step of the interaction between the catalyst and the substrate leading to reaction is a *chemisorption* process on the active formations, followed by a *surface reaction* of one or several steps, after which the product is *desorbed* and the active formation is again free, thereby closing the *cycle* of catalytic conversion. In the individual steps via the active complexes *intermediates* of various stabilities are formed. For each step the reacting system has to pass through some energy barrier, the necessary energy being obtained from thermal energy, and thus it ought to be possible to determine the activation energy requirement of each step from the Arrhenius diagram of the rate constants of the various steps. Without going into the details of catalytic conversion and the kinetics of this consecutive reaction (see Part IV), we mention only that, usually, merely one of these consecutive steps determines the rate of the reaction, while the others can be considered as being in quasi-equilibrium. Thus, even in principle, only the rate constant of the rate-controlling step (true rate constant) can be experimentally determined. From the temperature-dependence of the true rate constant we obtain the activation energy of the rate-controlling step, which is also the activation energy of the overall catalytic conversion and is therefore called the *true activation energy*.

Rate equations correctly reflecting the mechanism of the process (which will be presented in Part IV) often take a form in which the rate constant of the rate-controlling step cannot be separated, and only a group of constants, the so called resulting rate constant (consisting of several rate and equilibrium constants), can be determined from them. The situation is similar as in many known non-catalytic complex reactions, in whose rate equations the group of characteristic constants of the individual steps is mathematically not separable. Such a group of constants contains, among others, the rate constant of the rate-controlling step. From their temperature-dependence, only the *resulting activation energy* can be determined.

Occasionally, however, the exact expression of the reaction rate is unknown and all we know is an empirical relationship which, at the temperatures under investigation, gives the reaction rate in the measured composition and pressure ranges in identical form. If these interpolation formulæ have

only a single temperature-dependent constant (the apparent rate constant), as, for example, in the case of an empirical kinetic expression of the first order, then it is possible to determine only the *apparent activation energy*. In the same way, some apparent activation energy is obtained from the temperature-dependence of the reaction rate on a given catalyst at identical composition and pressure.

There are differences between the values of the three types of activation energies.

Due to the manner of its derivation, the resulting activation energy necessarily comprises the algebraic sum of the enthalpy changes of the steps in quasi-equilibrium and of the true activation energy.

No statement of general validity can be given concerning the difference between apparent and resulting activation energies. Comparison of the empirical and exact rate equations may provide some information regarding this difference. It may sometimes occur that the forms of the two types of rate equations are so different that no mathematical parallel can be drawn between them. It is therefore surprising how the rate, or the corresponding constant of the empirical rate equation, can be plotted at all in the form of the Arrhenius diagram, when apparently this can be expected only for constants of exact rate equations of some entirely different form. Experience has shown that scattering caused by experimental errors is so high it tends to mask the discrepancies due to the incorrectness of the Arrhenius-type presentation: the various parameters characteristic of the rates of catalytic reactions might give a linear Arrhenius correlation without providing any information on the energy conditions of catalytic conversion.

3. OUTLINE OF THE SCOPE OF INVESTIGATION

This brief outline of the nature of catalytic action and of the consecutive steps of catalytic conversion permits the clarification of the most important concepts involved in heterogeneous catalysis, but the picture is incomplete, as it ignores the spatial separation and distribution of the heterogeneous catalytic system. This is, in fact, necessitated by the very nature of the heterogeneous system. However, a simple separation according to solid and fluid phases is not sufficient for a satisfactory distinction of the essential stages of the catalytic process. Instead of "phases", which are appropriate for simple physical distinction, it is preferable to use here the term "zones".

During heterogeneous catalysis several such zones which can be easily distinguished from each other, are formed. Thus, starting from the inside of the catalyst, we can consider as zone 1 the solid itself, that is the catalyst, followed by the surface layer, or, more accurately, the catalytically active sites (zone 2) on which the reacting atoms of the substrate are situated (zone 3); these are linked to those parts of the molecules subject to conversion which do not participate directly in the reaction (zone 4). In the outermost region, zone 5, only transport processes take place. This latter is also called the diffusion zone. Within each zone the conditions are defined by the same

laws and relationships, while transition from one zone into another involves a marked change in these.

In the following we shall deal only with transformations taking place in zones 2 and 3, that is to say, those in which the active surface of the catalyst and the group of reacting atoms of the substrate participate.

This point has to be stressed, since it is clear from the literature that conclusions have been drawn from experimental results for some zone other than that involved, and this has led to many misunderstandings. It has repeatedly happened, for instance, that though the modifications in the course of the reaction were not due to a change in zone 2 and/or 3, conclusions were drawn from the results with respect to a relationship between the structure and activity of the catalyst. This means that in each case it is necessary to consider carefully whether, for example, a certain rate equation is indeed typical of the chemical process taking place on the catalyst surface, since only in this case can relevant conclusions be drawn from the values of the rate constant or of the activation energy. Although this may seem fairly obvious, it should nevertheless be stressed, as misunderstandings occur quite easily.

It should be added that the zones which develop in the course of catalysis interact with each other. In this way the bulk of the catalyst acts on the atoms of the active surface formations (see Part I, Chapter 5 and Part III, Section 2.3). It is quite obvious that zones 2 and 3 interact, while the role of the substituents in zone 4 must not be left out of consideration. It may suffice to draw attention to the spatial requirements of the substituents, not to speak of their role in influencing bond strengths (electron configurations) (see Part III, Section 2.2).

Occasionally, transport processes in the diffusion zone 5 may determine the macroscopically apparent catalytic conversion, as will be shown in Part IV, Section 1.4. Further, the catalytic conversion can be influenced by the ratio of the reactant volume to the catalyst surface, if the reaction proceeds in the homogeneous phase, too.

All that has been said so far has been intended to illustrate the multitude of factors which may influence events on the active surface of the catalyst, and the macroscopic appearance of these events. It is futile, therefore, to expect the existence of a uniform theory by means of which the various phenomena of heterogeneous catalysis can all be explained. In addition, it is rather improbable that all of these numerous factors will simultaneously exert a significant effect.

Although our investigations concern phenomena in zones 2 and 3, if necessary the effects of zone 1 and occasionally even of zone 4 will also be considered. Macroscopic factors of no interest from the aspect of catalytic action, such as those occurring in zone 5, or the reactant volume/catalyst surface ratio, will be omitted from consideration and it will be assumed that these have no influence on the observed catalytic conversion.

In other words, an attempt will be made to present, in a fairly ordered manner, an interpretation of activity on the basis of catalyst structure, that is, to trace back catalyst activity to structural parameters. Of course, we shall not try to compile even an approximate survey of the tremendous

amount of experimental data, but merely illustrate the validity of certain concepts by quoting some typical examples.

The phenomenological concepts will first be described, without going into the deeper causes of the interactions between catalyst and substrate. It will simply be accepted as a fact that there are certain forces acting between the catalyst and the substrate, and that the directions and strengths of these forces affect the catalytic conversion. The orientation of the interaction forces raises certain geometrical demands with respect to the fitting of the substrate to the catalyst, while their strength determines the shaping of essential energy conditions in the course of the catalytic conversion.

The deeper causes of the phenomena and the role of electron configurational factors will next be dealt with mainly with respect to the catalysts. In turn, metal, semiconductor, supported (metal + semiconductor), and insulator, catalyst will be discussed.

Mixed catalysts are beyond the scope of the present investigations. The objective of this book excludes discussion of homogeneous (e.g. complex) catalytic processes and irradiation reactions.

First, however, a brief survey will be presented of, perhaps, the oldest concept of the relationship between catalyst structure and activity, a concept called the theory of active sites, which, modified to some extent and supported more exactly, is still inserted in the various catalysis theories.

It was long claimed that as regards both chemisorption and heterogeneous catalytic processes the surface of the solid phase could be considered absolutely uniform and homogeneous from the aspect of the boundary layer phenomena. Experimental results and direct investigations cast doubts on the justification of this concept, and investigation of the chemisorption of hydrogen on a nickel catalyst finally led Taylor to introduce in 1923 the concept of active sites [2a]. His experimental findings convinced him that the surface atoms of the metal possess varying adsorption energies. Because of the role played by adsorption in catalysis the same is obviously true for catalysis too. This conclusion was supported by the observations of Armstrong and Hilditch [2b], who found that the quantity of poison which will cause the catalyst to lose its activity completely is far below the quantity required for monomolecular coverage, so that the reaction in question can take place only on a small fraction of the surface. At about the same time, on the basis of similar observations, Pease [2c] outlined a certain model-like conception of the active sites. He claimed that the atoms situated in sharp bends of the surface, mainly those on convex elements, peaks or ridges, tend to display a different behaviour. This theory was later confirmed experimentally by Schwab and Rudolph [3], who found that the activity per unit mass of the catalyst, a , is not directly proportional to the specific surface area, a_s , but as a_s increases, a is proportional to increasingly higher powers of a_s :

$$a = \alpha a_s^n$$

where

$$n = 1.5 - 3.5$$

If $n = 1$ the reaction takes place mostly on the surface, as $a \sim a_3$. When $n = 2$, the activity is proportional to the length of the edges, as for cubes of density ρ the specific edge length is

$$e = \frac{\rho}{3} a_3^2,$$

that is, $a \sim a_3^2 \sim e$, and hence the reaction takes place at the edges. If $n = 3$, the activity is proportional to the number of peaks, as the specific peaknumber is

$$p = \frac{\rho^2}{27} a_3^3$$

and thus $a \sim a_3^3 \sim p$, indicating that the reaction takes place on the peaks.

However, it is impossible to interpret the case when $n > 3$ in a similar manner, which is undoubtedly a deficiency of this concept.

Constable went beyond this concept when he suggested that the active sites are formed in fact by surface inhomogeneities, such as amorphous granules, or allotropic modifications, that is, formations with high energy content [4]. We shall return to the theoretical reasoning on which Constable's findings were based in the discussion of the compensation rule (see Section 2.3).

All these early hypotheses can be confirmed in certain cases by means of energetical considerations of catalysis, and moreover, provided our knowledge permits, they may be supported to some extent by the interpretation theory of catalysis (see e.g. Paragraph 4.2.3, the interpretation of the experiments of Schwab and Rudolph).

The active sites had to meet not only energy, but also geometrical, demands, however. Burk took the first step in this direction when he assumed in place of the hitherto accepted adsorption on a single site, the adsorption of dual-centre molecules on two sites [5], which helped to provide a satisfactory explanation for a number of experimental data. Balandin went considerably further and characterized the active sites by atomic ensembles in fixed positions in his multiplet theory [6], which will be described in detail later in this book. In agreement with other investigators, Balandin was later able to suggest the probable arrangement of atoms on the catalyst surface and in the reacting substrate when a suitable fit develops, including the various distances which might occur in such an arrangement. All this led, however, to the geometric aspects of catalysis, which forms the subject of the following Chapter.

CHAPTER 1. THE ROLE OF GEOMETRICAL FACTORS

SECTION 1.1. GEOMETRY OF CONVERSIONS ON THE SURFACE LATTICE PLANES OF CATALYSTS

We shall begin the description of catalysis theories with geometrical considerations which always arise when conversions take place on the surface. This subject also deserves priority because it helps to illustrate the process, so that, later, this directly understandable pattern has only to be supplemented with the appropriate energy content.

What will be discussed here is essentially the geometric part of the Balandin multiplet theory [7].

The theory was primarily based on hydrogenation reactions for which considerable experimental material was available, mainly from the extensive investigations of Zelinskii.

Evaluation of kinetic measurements led to the conclusion that surface reaction can take place, at most, in a monomolecular layer. The fact that the reaction rate hardly depends upon the length of the hydrocarbon chain indicates a definite orientation of the reacting molecules. Since the radius of action of chemical forces is very small, the atomic groups undergoing rearrangement must be situated very close to the atoms on the catalyst surface.

All this led to the conclusion that there must be a definite alignment between the groups of atoms participating in the reactions and the surface structure of the catalyst. Thus, if activated adsorption on two sites is required to initiate the catalytic reaction, the distance between the two chemisorbing atoms on the catalyst surface determines the distance between the two chemisorbed atoms of the substrate, and vice versa. For instance, in the case of the hydrogenation of ethylene Horiuchi and Polányi supposed a link between the two carbon atoms and the two neighbouring atoms, as shown in Fig. III.2a [8a]. According to Twigg and Rideal [8b], for every catalyst of the reaction the distance between two metal atoms must be in the range 2.4–2.8 Å otherwise the bond angle $Me-C-C$ would differ greatly from the normal value of 109° [8c]. This rule is valid not only for metals, but also for metal sulphides, as in the latter, too, the carbon atoms of the double bond are joined to metal atoms (the bond electron is localized on the metal atom, see Part II, Chapter 8). In the hexagonal crystal

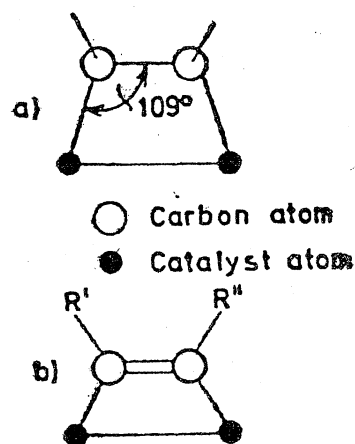


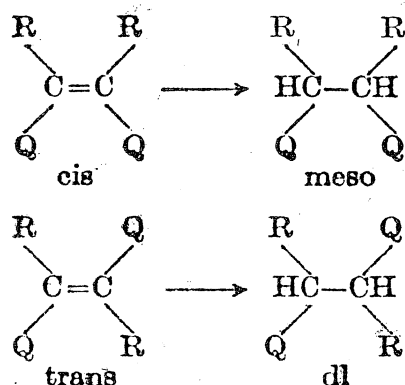
Fig. III.2. Arrangement of (a) the C—C and (b) the C=C group on the catalyst surface

lattice of nickel sulphide the Ni—Ni distance is 2.65 Å, and, thus, nickel sulphide is a good hydrogenation catalyst, whereas at temperatures above 150 °C it is converted by hydrogen into nickel subsulphide (Ni₃S₂), an inactive compound whose nickel atoms are situated farther from each other than the permissible value [9].

Certain stereochemical experiments support the disposal of the $\text{C}=\text{C}$ group as shown in Fig III.2b [10a].

When acetylene derivatives are hydrogenated to the corresponding olefins, it is always the cis-isomer which is formed, because, in the molecules linked to the surface, the bonds are in the same plane, so that the opening bond is directed towards appropriate atoms of the catalyst and consequently the substituents occupy cis-positions.

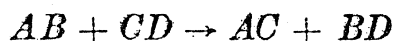
If compounds with double bonds are chemisorbed in a manner corresponding to Fig. III.2a, depending on the starting substance, hydrogenation leads to the following products:



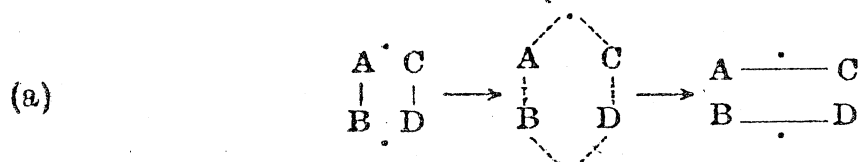
In fact, when starting from the cis-isomer the product has a meso-configuration, while under identical conditions the trans-isomer leads mainly to products of the dl-form.

These examples are striking illustrations of the geometry of the position of the substrate to be hydrogenated, but with respect to hydrogen the only assumption is that they are completely dissociated on neighbouring catalyst atoms. Balandin overcame this obvious deficiency of the geometric concept by introducing his multiplet theory, which also takes the hydrogen into consideration and, in addition, allows the interpretation of the roles of all partners in a great variety of catalytic processes.

Let us now consider the following atomic rearrangement:

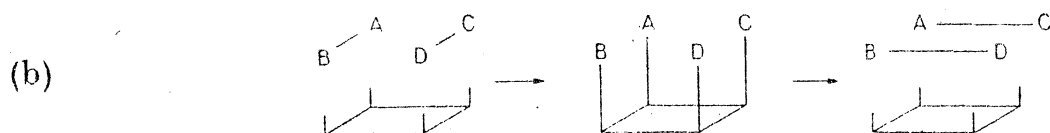


where *A*, *B*, *C* and *D* are atoms to which further molecular parts might be linked. To a first approximation, catalytic conversion was depicted by the following diagram (\cdot symbolizes the catalyst atom):

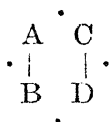


This scheme illustrates a reaction on a doublet. In the intermediate of the reaction the reacting atoms form bonds with the catalyst itself, while the initial bonds are loosened or even completely broken up.

Polányi suggested the following scheme for the same reaction (the vertical lines represent the "free valences" starting from the catalyst surface) [10b]:



We shall see later that diagram (b) gives only a very formal picture of the real process. Nevertheless, this diagram reflects the real situation quite correctly from an important aspect: according to the diagram the reaction can be reversible, which was not indicated by the doublet model. If process (a) takes place from right to left, the position of the initial atomic groups on the catalyst will, in principle, be different from that expected from the reaction taking place from left to right. Since *A*, *B*, *C* and *D* represent any atoms, no such restriction can be made. However, if the initial state is represented according to Balandin by the following hypothetical symbol:



then there will be no contradiction. In other words, every cleaving and every forming bond is situated on a catalyst atom before any further rearrangement or conversion can take place. Thus, in the initial state the groups of the reacting atoms are situated in an arrangement corresponding to Fig. III.3, in the pits between the surface atoms of the catalyst. This assumption is rendered probable by energetical aspects, since, as the crystal lattice grows, the new lattice plane also begins to be built on these sites.

By mentioning these, and similar, concrete geometric concepts we do not wish to suggest that these concepts are necessary and of general validity. It is merely desired to illustrate that there must be a relationship between the lattice constant of the catalyst and the distance between the reacting atoms of the substrate, irrespective of the true arrangement in a given case. These examples are based only on the usual intramolecular bond picture, and the bond angle $Me-Me-C$, for instance, has been ignored.

According to the multiplet theory, the more common reactions in which the bonds are rearranged within an ensemble consisting of four

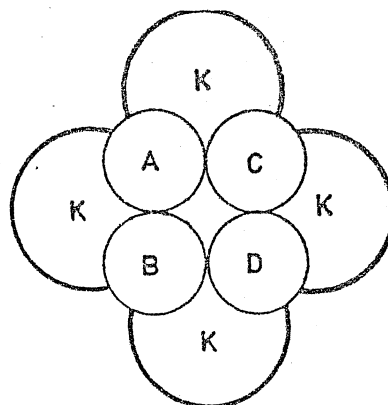
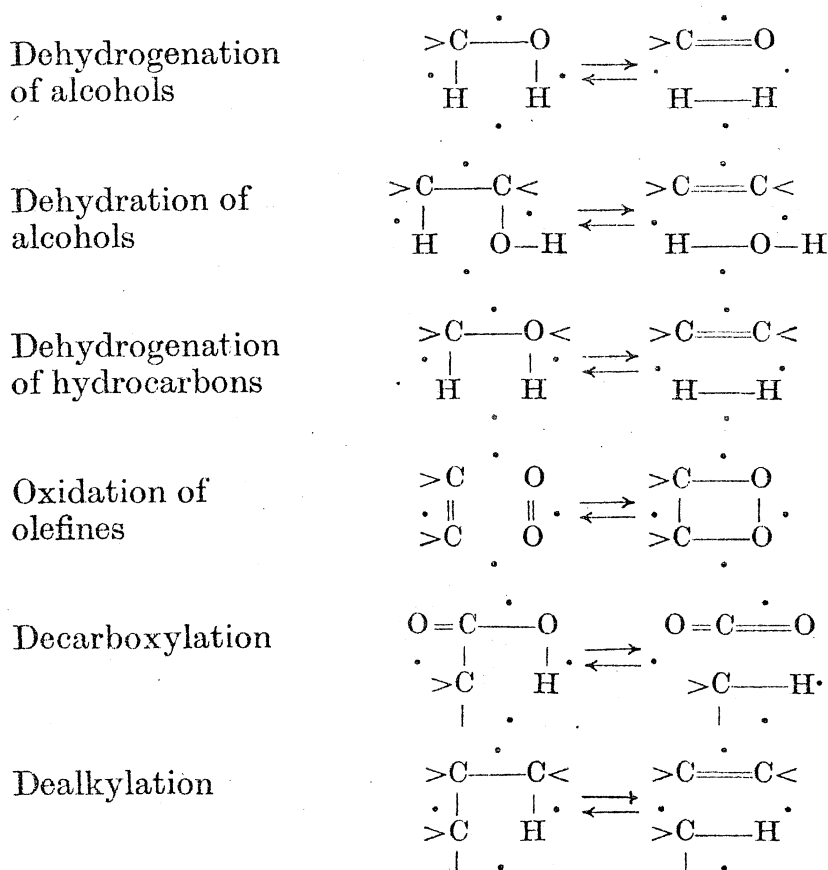
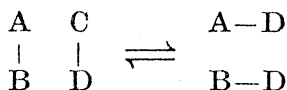


Fig. III.3. Arrangement of the reacting atoms (*A*, *B*, *C*, *D*) of the substrate on the surface atoms of the catalyst (*K*) according to Balandin [11]

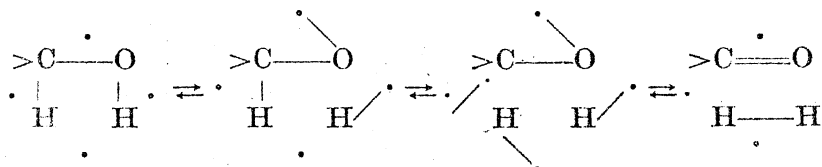
atoms can be classified into the following groups [these concepts have been proved valid mainly for metal catalysts, though recent investigations [31] have shown their applicability to the metal atoms of metal oxides (see Section 2.2)]:



The atoms between which the bonds undergo rearrangement in the course of the reaction are called the index of the reaction group. The reaction equations are usually simply written with these indices, the opening bonds being represented by vertical, and the formed bonds by horizontal, lines:

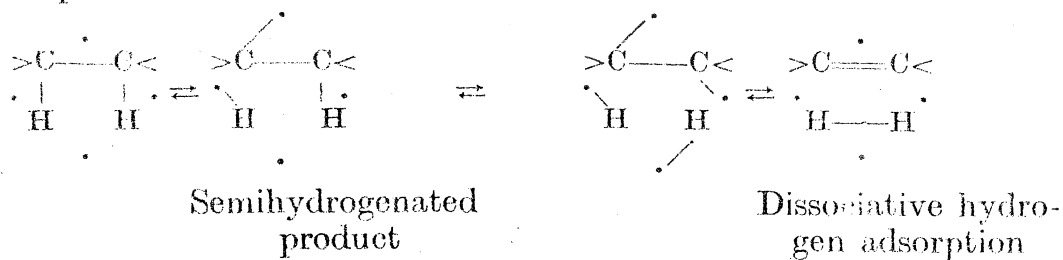


The intermediates of these reactions are the multiplet complexes. They are formed in several steps, and not so simply and directly as indicated by diagram (b). When alcohols are dehydrogenated the detailed reaction scheme is presumably made up of the following elementary steps [11]:



The formation of the "semi-hydrogenated product" observed in the process of radical hydrogenation and dehydrogenation of hydrocarbons,

the dissociative adsorption of hydrogen, can also be considered as an intermediate step:



Of course, this is not dissociative chemisorption, i.e. a complete cleavage of the bonds, as in the above concept of Polányi. What occurs is only a loosening of the bonds due to chemisorption, followed by their opening and rearrangement. The configuration obtained in step 2 corresponds perfectly to such an arrangement, as seen before in the position of the C=C group, when conditions were investigated only from the aspect of one of the reactants, the olefin.

It must be borne in mind, however, that this presentation of bonds is, of course, only schematic and for a correct picture an exact knowledge of the electron configuration is required.

From the geometrical aspect the considerably more concise multiplet theory explains even better the great importance of harmony between the structures of the catalyst and the substrate. It appears quite clearly from the above that the dehydrogenation and dehydration of alcohols require different orientations of the molecules on the catalyst surface. From this point of view the investigations of Rubinstein and Pribitkova are particularly interesting [12]. These authors found that the lattice constant of magnesium oxide catalyst is liable to a certain change, depending upon the conditions of preparation. The catalytic activity changes depending on the lattice constant: it was observed that when n-butan-1-ol is dehydrogenated the catalyst having the smaller lattice constant furnishes the optimum, while in the dehydration of the same compound the best results are obtained using the catalyst having the greater lattice constant. In the first case, the length of the cleaving O—H bond (1.01 Å) is smaller than the length of the C—O bond involved in the second reaction (1.45 Å). (This is presumably not the only explanation of the phenomenon, which will also be discussed in Section 1.3.)

So far, reactions of four atomic indices have been studied. The situation is different, however, for example when cyclohexane is dehydrogenated or benzene hydrogenated. When the entire ring participates simultaneously in the reaction, the six-membered ring presumably lies flat on the surface of the catalyst, which, according to the multiplet theory, can be realized on a sextet (Fig. III.4). Simultaneity, of course, is the result of a simplification. In our case it has only been taken to mean that the C₆ ring stays put on the given site of the catalyst as long as the rearrangements of the bonds on the surface proceed. (The splitting-off of three H₂ molecules in the dehydrogenation of cyclohexane proceeds, in fact, stepwise as indicated by traces of cyclohexene [13].) This condition is encountered only in the case of those

metals which have surface lattice planes with structures allowing the arrangement shown in Fig. III.4. This condition is fulfilled only by the (111) face of face-centred cubic catalysts and by the basal plane of hexagonal crystals when the atomic distances are in the range 1.20–1.40 Å. This generally valid conclusion is reached on the basis of a very great amount of experimental data.

Since the crystal lattice of rhenium satisfied the above requirement, it was expected that this metal would afford catalytic activity in the hydrogenation of the six-membered ring. This assumption was later confirmed by experiment. The same criteria are valid for alloys.

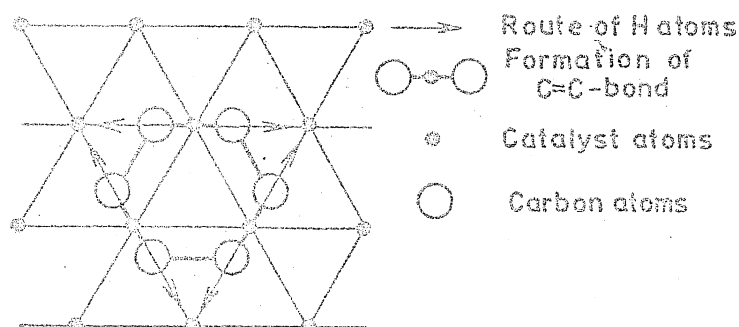


Fig. III.4. Adsorption of cyclohexane on a sextet

Metals on inert supports catalyse processes taking place according to the mechanism shown in Fig. III.4 only if the metal has reached a certain extent of agglomeration on the surface of the support, whereby a possibility is opened for the formation of a crystal face of desired orientation. In fact, magnetic susceptibility measurements on a supported nickel catalyst have proved that in such cases, too, the (111) octahedral face forms the boundary of the metal crystallite [14]. Rubinstein et al. noted the same when working with platinum catalysts on an activated carbon support [15]. Dehydrogenation of the six-membered ring may also proceed on quadruplets, however, and not only on sextets. Cyclohexane and decaline were dehydrogenated in the presence of nickel and chromium(III) oxide catalysts on an alumina support [16]. In the presence of nickel almost twice as many cyclohexane molecules were dehydrogenated as were decaline molecules. The molecules are probably situated with their planes on the surface (Fig. III.5) which explains why more of the first type find room on the same surface area. In the presence of chromium(III) oxide both hydrocarbons are converted at the same rate, indicating that the molecules rest on their edges (Fig. III.6). The activation energies are the same in each case on the same catalyst: 12.5 kcal mole⁻¹ on nickel and 26 kcal mole⁻¹ on chromium(III) oxide. The observed differences in reaction rate may be attributed to the different orientations of the molecules. (The remarkably low activation energy of the endothermic reaction is probably due to the removal of hydrogen in steps.)

With regard to the surface requirements of the substrate, some experiments referring to the poisoning of the catalyst should be mentioned. Platinum and nickel hydrogenation catalysts were deactivated to a

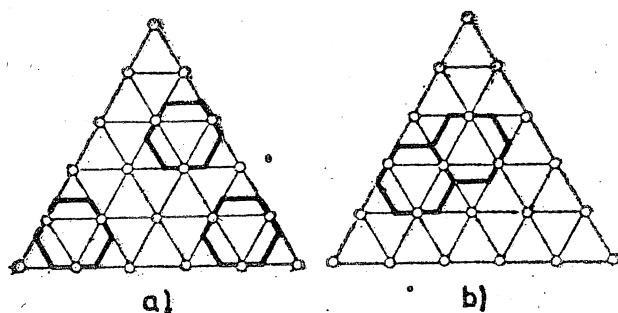


Fig. III.5. Planar arrangement of (a) cyclohexane and (b) decaline on the (111) face of platinum

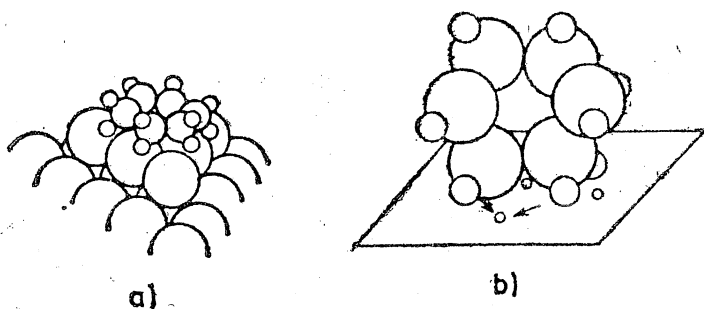


Fig. III.6. Two different orientations of cyclohexane
(a) arrangement in the plane
(b) arrangement along an edge

more atoms on the catalyst surface. These "faces" may be situated on the peaks of certain protrusions. It has been observed that, because of the very great spatial requirements of the rest of the molecule, ring hydrogenation of certain highly complex triptcene derivatives proceeds only on such peaks [18]. The size and direct environment of geometrically suitable active sites can, therefore, vary within wide limits, resulting, as will be shown later, in different activities.

SECTION 1.2 PROCESSES TAKING PLACE ON ADSORBED CATALYST ATOMS [19a, b]

In the discussion of geometric theories special attention must be devoted to the case when the process presumably takes place only on discrete catalyst atoms or atomic groups. According to the active ensembles theory of Kobozev, such a situation arises when the catalytically active component is applied in a very low concentration on the inert support, that is, when, with respect to catalyst atoms, the coverage of the surface is $\theta \approx 10^{-3}$ *

* Surface coverage may be defined as follows:

$$\theta = \frac{N\varphi}{a_s} \quad (\text{III.1})$$

where N is the number of catalyst atoms on 1 g of the support, g^{-1} ;
 φ is the area covered by a single catalyst atom in the case of monomolecular coverage, cm^2 ;
 a_s is the specific surface of the support, $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$.

different extent with sulphur. Rubinstein and Pribitkova found that if the quantity of sulphur is increased the catalyst gradually loses its activity, and only smaller and smaller molecules can be hydrogenated, presumably because the frequency of larger active areas on the surface decreases rapidly [17].

These geometric arguments have led to the result that a certain structural correspondence must exist between the surface of solid catalysts forming relatively large aggregates and the reacting substrate. This demands the formation of a crystallographic "face" consisting of four, six or even

Changes in two parameters, the total activity and the specific activity referred to unit mass of the active substance, were investigated as functions of the coverage under these conditions. Figures III.7 and III.8 show two examples of the changes in the total activity (A) and in the specific activity ($a = A/\theta$)*. In the first case (Fig. III.7) A shows a maximum and a decreases monotonously, while, in the second case (Fig. III.8), both A and a pass through a maximum. In a number of cases of the second type it was found that

$$\frac{\theta_{A_{\max}}}{\theta_{a_{\max}}} = 1.5 \text{ or } \frac{\theta_{A_{\max}}}{\theta_{a_{\max}}} = 2 \quad (\text{III.2})$$

For low coverages of catalytically active components Kobozev interpreted the experimental results on the following assumption:

(1) Catalytic activity can be attributed to the catalyst in the atomic, precrystallite phase. The only role of the support is to enable the formation of this dispersed phase.

(2) As a result of the mosaic structure, the surface of the support is divided into discrete sections of identical sizes, which are covered by catalyst atoms in random distribution.

(3) Each process takes place only on those surface elements which contain a definite number, n , of adsorbed catalyst atoms. These are the active sites of the process.

Of these conditions, perhaps the first is the most liable to some reservation, but nevertheless their application allows the mathematical interpretation of the relationships plotted in Figs III.7 and III.8.

On the surface elements of the support there are various numbers of adsorbed catalyst atoms, irrespective of the coverage. The probability (W_n) of an ensemble of n atoms varies, however, depending upon the coverage:

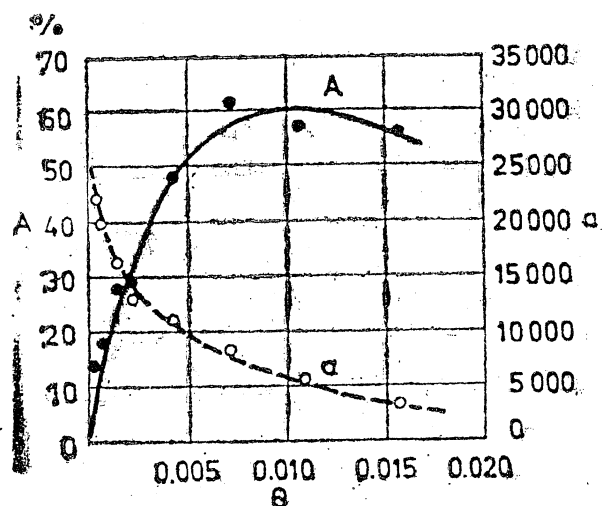


Fig. III.7. Oxidation of sulphur dioxide on a platinum-on-alumina catalyst

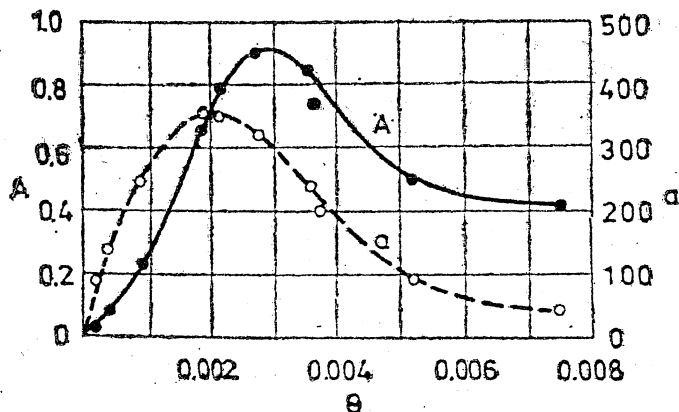


Fig. III.8. Ammonia synthesis on an iron-on-alumina catalyst

* Total activity in this case means conversion relating to unit mass (or surface) of the support and taking place in unit time, in the same reaction, at the same pressure, temperature and concentration.

$$W_n = \frac{n_{av}^n}{n!} \exp(-n_{av}) \quad (\text{III.3})$$

if, on the average, n_{av} catalyst atoms pertain to each surface element. n_{av} is defined by the following equation:

$$n_{av} = \frac{N\Delta}{a_s} \quad (\text{III.4})$$

where Δ is the size of the surface element in cm^3 :

$$\Delta = p\varphi \quad (\text{III.5})$$

where p is the number of catalyst atoms on the surface element for complete coverage, and

φ is the surface covered by a single adsorbed atom.

Taking Eq. (III.1) into consideration we obtain:

$$n_{av} = p \frac{N\varphi}{a_s} = p\theta \quad (\text{III.6})$$

and by substituting Eq. (III.6) into Eq. (III.3):

$$W_n = \frac{(p\theta)^n}{n!} \exp(-p\theta) \quad (\text{III.7})$$

If the number of surface elements on a catalyst of unit mass is z , and the number of surface elements on which n catalyst atoms are situated is z_n , it follows from Eq. (III.7) that:

$$z_n = z \frac{(p\theta)^n}{n!} \exp(-p\theta) = \frac{a_s}{\Delta} \frac{(p\theta)^n}{n!} \exp(-p\theta) \quad (\text{III.8})$$

According to the third assumption of the theory, the catalytic activity is proportional to the number of those atomic ensembles in which a definite number, n , of atoms are situated:

$$A_n = \alpha_n z_n = \alpha_n \frac{a_s}{\Delta} \frac{(p\theta)^n}{n!} \exp(-p\theta) \quad (\text{III.9})$$

where α_n might be called the activity of a single active site (or of a single active surface element, which is precisely the same).

Specific activity, a_n , is obtained from Eq. (III.9):

$$a_n = \frac{A_n}{\theta} = \alpha_n \frac{a_s}{\Delta} \frac{p^n \theta^{n-1}}{n!} \exp(-p\theta) \quad (\text{III.10})$$

Eqs (III.9) and (III.10) are, in effect, the mathematical formulations of the Kobozev theory.

Eqs (III.9) and (III.10) have maxima at the following coverages:

$$\theta_{A_{\max}} = \frac{n}{p} \quad (\text{III.11})$$

$$\theta_{a_{\max}} = \frac{n-1}{p} \quad (\text{III.12})$$

which are known from the curves plotted from experimentally determined data (Fig. III.8), so that n and p can be calculated. From Eqs (III.11) and (III.12) we obtain, for the number of catalyst atoms in the active site:

$$n = \frac{\theta_{A_{\max}}}{\theta_{A_{\max}} - \theta_{a_{\max}}} \quad (\text{III.13})$$

that is, if

$$\frac{\theta_{A_{\max}}}{\theta_{a_{\max}}} = 2, \quad n = 2$$

and if

$$\frac{\theta_{A_{\max}}}{\theta_{a_{\max}}} = 1.5, \quad n = 3$$

and if $n = 1$, $a = f_a(\theta)$ has an extreme value at $\theta = 0$. From Eqs (III.11) and (III.12) it is possible to calculate the number of adsorbed catalyst atoms on a single surface element at complete coverage:

$$p = \frac{1}{\theta_{A_{\max}} - \theta_{a_{\max}}} \quad (\text{III.14})$$

so that from Eq. (III.5) we obtain the size of the surface element, from which we can also calculate z , provided the specific surface is known. More accurate values are obtained when Eq. (III.10) is linearized by plotting $\lg(A_n/\theta^n)$ as a function of θ :

$$\lg \frac{A_n}{\theta^n} = \lg \left(\alpha_n \frac{a_s}{\Delta} \frac{p^n}{n!} \right) - \frac{p}{2.3} \theta \quad (\text{III.15})$$

Only when an appropriate value of n is substituted will a straight line be obtained (Fig. III.9), from the slope of which p can be calculated ($p = 600$).

In this manner, several experimental results were evaluated.

In the case of oxidation and reduction, as well as in the decomposition of hydrogen peroxide, it was found that the active sites are almost exclusively single metal atoms (Table III.1). It was assumed that during oxidation

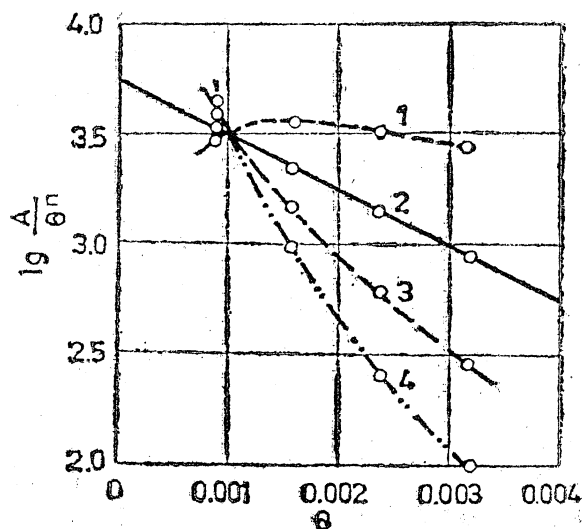


Fig. III.9. Hydrogenation of 1,1-dimethyl-2-propene-1-ol on a palladium-on-carbon catalyst

$$1. \lg \frac{A}{\theta} = f(\theta); \quad n = 1$$

$$2. \lg \frac{A}{\theta^2} = f(\theta); \quad n = 2$$

$$3. \lg \frac{A}{\theta^3} = f(\theta); \quad n = 3$$

$$4. \lg \frac{A}{\theta^4} = f(\theta); \quad n = 4$$

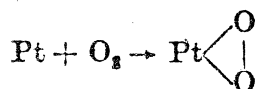
an intermediate of the structure $Me \begin{array}{l} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{array}$ is formed [19c] (it follows from the electronic theory that the structure $Me-O-O-$ is more probable, see Part II, Sections 7.1 and 8.1).

TABLE III.1
One-atomic active centres

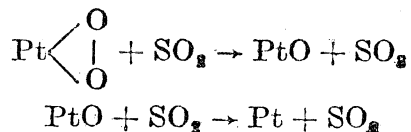
Reaction	Catalyst	Support	Active centre
$SO_2 + 1/2 O_2 \rightarrow SO_3$	Pt	alumina gel, kieselguhr	$(Pt)_1$
	Pd	alumina gel, kieselguhr	$(Pd)_1$
$NH_3 + 5/4 O_2 \rightarrow 3/2 H_2O + NO$	Pt	alumina gel, kieselguhr	$(Pt)_1$
$2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$	Pt	alumina gel, kieselguhr	$(Pt)_1$
$SO_3^{2-} + 1/2 O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$	Fe^{3+}	activated carbon	$(Fe^{2+})_1$
	Cu^{2+}	activated carbon	$(Cu^{2+})_1$
	Ag^+	activated carbon	$(Ag^+)_1$
Reduction of nitrophenol	Pt	activated carbon	$(Pt)_1[(Pt)]_5?$
Reduction of picric acid	Pt	activated carbon	$(Pt)_1[(Pt)]_5?$
$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 O_2$	Pt	activated carbon	$(Pt)_1[(Pt)]_3?$
	Pt	alumina gel	$(Pt)_1[(Pt)]_5?$
	Pt	kieselguhr	$(Pt)_1[(Pt)]_3?$ [[Pt] ₇ ?
	Fe^{3+}	activated carbon	$(Fe^{3+})_1$
	Cu^{2+}	activated carbon	$(Cu^{2+})_1$
	Co^{2+}	kieselguhr	$(Co^{2+})_1[(Co^{2+})_3?]$ [[Co ²⁺] ₇ ?
	Ni^{2+}	kieselguhr	$(Ni^{2+})_1[(Ni^{2+})_7?]$
	Ag^+	activated carbon	$(Ag^{2+})_1$
	haemin	activated carbon	(haemin) ₁

There is, as yet, no interpretation for the ensembles in square brackets, though their presence can be concluded from Eq. (III.13), since the function $a = f_a(\theta)$ is of finite value at $\theta = 0$ and also has a maximum before $\theta_{A_{max}}$.

The oxidation of sulphur dioxide on a platinum catalyst can be conceived as proceeding according to the following mechanism [19d]: the first step is the activation of oxygen:



followed by the consecutive reaction of the activated oxygen atoms with two sulphur dioxide molecules:



that is, it seems highly probable that what happens is the reverse of that which occurs in the event of oxidation.

Further evaluation indicates that the hydrogenation of the $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ bond and the dehydrogenation of the $\begin{array}{c} | \\ \text{HC}-\text{CH} \\ | \end{array}$ group take place on surface ele-

ments on which two catalyst atoms are situated (Table III. 2), while in ammonia synthesis the active ensemble is triatomic (Table III. 3).

For a reliable estimation of the number of atoms constituting the active ensemble it is necessary that probability (III.3) be valid for the distribution of adsorbed catalyst atoms on the surface. This is fulfilled for the statistical distribution of independent catalyst atoms, but as soon as an ensemble consisting of a definite number of atoms is involved, the distribution derived above refers to the distribution of these ensembles. For instance, if platinum is applied in the form of PtCl_4 on kieselguhr, after decomposition of the compound the probability of platinum atom ensembles will be given by (III.3). It appears from curve 1 in Fig. III.10 that when maleic acid is hydrogenated the specific activity will have a maximum, since the number of $(\text{Pt})_2$ formations reaches a maximum at a certain coverage. On the other hand, when $\text{K}_2(\text{Cl}_3\text{Pt}-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{PtCl}_3)\text{H}_2\text{O}$ is decomposed, the catalyst formed in this way will originally contain $(\text{Pt})_2$ formations, the probability of which decreases monotonously with coverage, in the same way as in the case of monoatomic formations. This is illustrated by curve 2 in Fig. III.10.

The theory of catalytically active adsorbed atomic ensembles has also been confirmed in its generalized form.

If, according to Eq. (III.12), θ_{amax} is substituted into Eq. (III.10) and Eq. (III.10), divided by the obtained expression, we arrive at the formula

$$\frac{a_n}{a_{n_{\text{max}}}} = \left[\frac{e}{n-1} \right]^{n-1} (p\theta)^{n-1} \exp(-p\theta) \quad (\text{III.16})$$

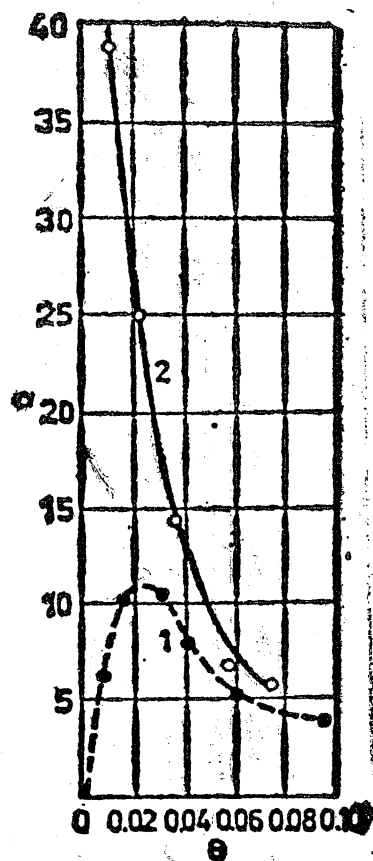


Fig. III. 10. Changes in the specific activity of a platinum catalyst on a kieselguhr support in the hydrogenation of maleic acid with two different initial catalyst compositions

TABLE III.2
Two-atomic active centres

Reaction	Catalyst	Support	Active centre
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Pt	alumina gel kieselguhr	(Pt) ₂
	Ni	barium sulphate, calcium sulphate, kieselguhr, zinc oxide	(Ni) ₂
$C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8$	Pt	alumina gel, kieselguhr	(Pt) ₂
$C_5H_{10} + H_2 \rightarrow C_5H_{12}$	Pt	alumina gel, kieselguhr	(Pt) ₂
$C_6H_8 + 2 H_2 \rightarrow C_6H_{10}$	Pt	alumina gel, kieselguhr	(Pt) ₂
$C_7H_{14} + H_2 \rightarrow C_7H_{16}$	Pt	kieselguhr	(Pt) ₂
$(CH_3)_2(HO)C-C\equiv CH + 2 H_2 \rightarrow$ $\rightarrow (CH_3)_2(HO)C-CH_2CH_3$	Pd	activated carbon	(Pd) ₂
HCCOOH HOOCCH + H ₂ → (CH ₂ COOH) ₂ HCCOOH	Pd	activated carbon, barium sulphate	(Pd) ₂
HCCOOH + H ₂ → (CH ₂ COOH) ₂ C ₂ H ₅ CH=CHCOOH + H ₂ → → C ₄ H ₉ COOH	Pt	activated carbon	(Pt) ₂ [(Pt) ₆ ?]
cyclohexene + H ₂ → cyclohexane	Pt	nickel, kieselguhr	(Pt) ₂
benzene + 3 H ₂ → cyclohexane	Pt	kieselguhr	(Pt) ₂ [(Pt) ₆ ?]
phenol + 3 H ₂ → cyclohexanol	Pd	kieselguhr	(Pd) ₂
toluene + 3 H ₂ → methylcyclohexane	Pt	activated carbon	(Pt) ₂ [(Pt) ₆ ?]
cyclohexane → benzene + 3 H ₂	Pt	activated carbon	(Pt) ₂
	Pd	activated carbon, magnesia	(Pd) ₂

TABLE III.3
Three-atomic active centre

Reaction	Catalyst	Support	Active centre
$3 H_2 + N_2 \rightarrow 2 NH_3$	Fe	alumina gel, activated carbon, asbestos, crystalline iron	(Fe) ₃

which leads to a quite general correlation between the relative specific activity values and $p\theta$, provided the n values agree. For reactions of the same type, and thus, when n is always the same, Eq. (III.16) is valid irrespective of the nature of the catalyst or of the support, the experimental conditions, the temperature, the substrate, etc. (see, for example, in Fig. III.11 the generalized correlation for $n = 2$, i.e. for diatomic active sites).

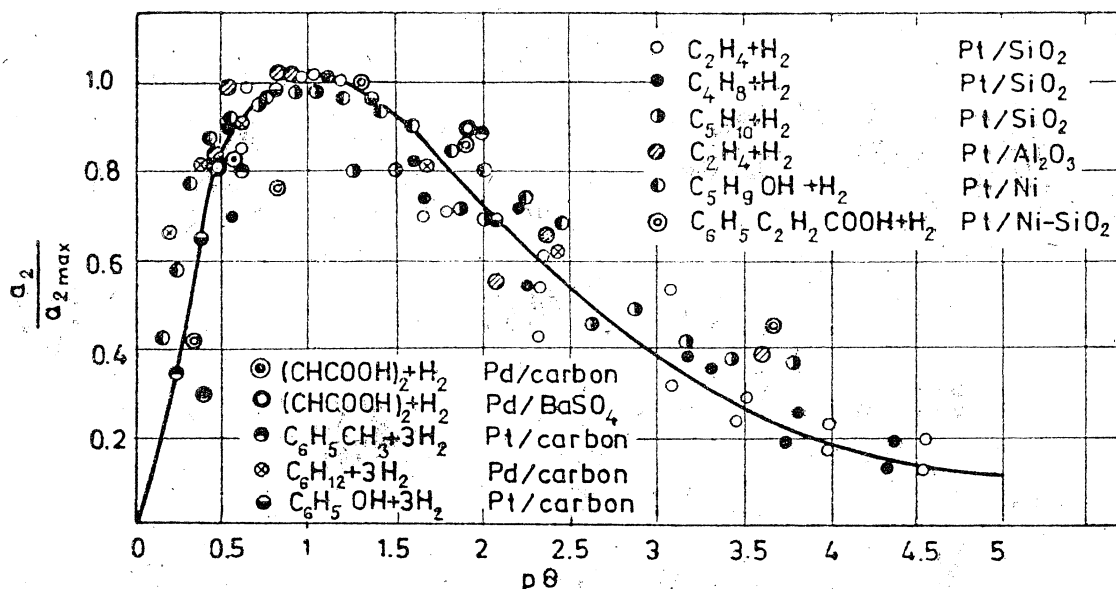


Fig. III.11. Generalized activation curve for two-atomic active centres

In an attempt to find an interpretation of poisoning phenomena it was assumed that the distribution of a given quantity of poison molecules on the support surface can be described by means of Eq. (III.3) just as well as the distribution of active catalyst atoms [19e]. It was also suggested that all surface elements with even a single poison molecule lose their activity, since physically adsorbed molecules migrate very rapidly on the surface of the support (see Part II, Section 5.2). This was followed by the determination of the probability, that is, the number of surface elements which remain vacant when a given poison quantity comes into contact with the surface. For the activity of these surface elements the above correlations are valid, i.e. in Eq. (III.8) z_1 , and in Eq. (III.9) z_n have to be multiplied by a factor smaller than 1 depending upon the quantity of the poison. On a change of the quantity of the poison, the activity varied in accordance with the derived correlations, as confirmed by experiment. In this respect, too, the theory seemed to be correct.

SECTION 1.3. CRITICISM OF THE GEOMETRICAL THEORIES

Two extreme types of catalyst have been discussed. Crystalline catalysts on the continuous lattice planes of which the transformation takes place, and supported catalysts for which there is no possibility of the formation

of crystalline agglomerates have been dealt with separately. It should be noted that these latter occur only very rarely in practice. The interpretation given in the preceding Section can be considered geometric, inasmuch as the relationships between the structure and activity of the catalyst were described without taking into consideration either energy or electronic parameters, but attempting solely the determination of the number of catalyst atoms within the catalytically active ensemble. The Kobozev theory in this sense might be called more a stoichiometric, than a truly geometrical, theory, since it allows no statement concerning the exact arrangement of the catalyst atoms participating in the reaction or the disposal of the substrate on them.

If, for instance, the hydrogenation of the $C=C$ bond is simply compared on the basis of the number of catalyst atoms participating in the reaction in the case of the two types of catalysts, we arrive at different results: According to the Balandin multiplet theory, the reaction proceeds on 4 atoms in the lattice plane of the catalyst, while it follows from the Kobozev active ensembles theory that the reaction takes place on 2 supported catalyst atoms.

Kobozev explains this discrepancy by claiming that Balandin stresses the importance of a geometrical relationship between the converting molecules and the active sites, while in fact the nature of active atom ensembles is determined not by the structure of the reacting molecule, but by the structure of the catalytic process [19a]. This is the reason for the need of a triple atomic ensemble in ammonia synthesis, where three new bonds are formed; in oxidation the activation of oxygen plays the decisive role, but this proceeds on only a single catalyst atom.

In our view, the reason for this discrepancy has to be sought in the different mechanisms of the same conversion on catalysts of different types*: On a continuous metal surface this reaction proceeds, in fact, between neighbouring adsorbed hydrogen and olefin molecules [20], as proved by kinetic mechanism studies [20], while on two catalyst atoms only conversion according to the Rideal-Eley mechanism can take place, that is, only one of the reactants can be adsorbed. To the best of our knowledge, there are no kinetic experiments which support such a mechanism.

Nevertheless, it must be mentioned that Poltorak has attempted to apply the Kobozev mechanism to pure metal catalysts [21]. He assumed that on the surface of the metal the same type of "atomic phase" develops as is found in the case of supported catalysts. By means of statistical mechanical methods Poltorak derived correlations for the quantitative distribution of the crystalline phase — atomic phase for various crystallite sizes, surface tensions and temperatures. So far, however, these results have not been supported by the necessary catalytic experiments.

On the other hand, the following observation seems to confirm the different ranges of validity of the theories:

* It has been shown in Part II that the same molecule can be adsorbed in a different manner on different surfaces.

The hydrogenation of benzene was studied in the presence of a palladium catalyst on a kieselguhr support (Fig. III.12) [22]. As long as the surface concentration of palladium was low, the curves of overall activity and specific activity had shapes corresponding to those expected from the theory of active atomic ensembles. As the palladium content increased, x-ray diffraction tests indicated the beginning of crystal formation on the surface, and a parallel steep rise

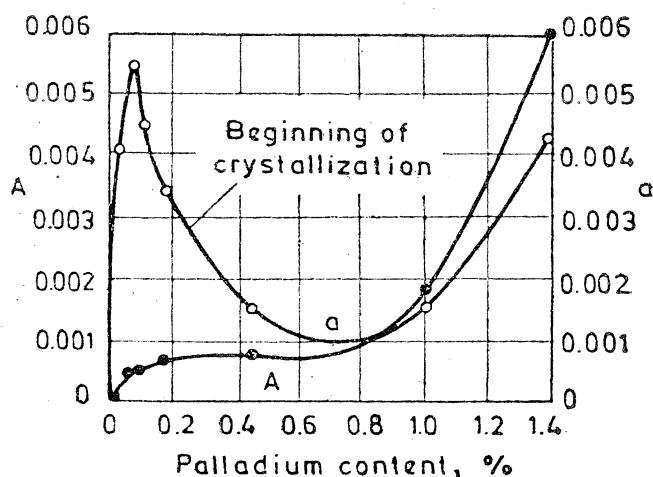


Fig. III.12. Hydrogenation of benzene on a palladium catalyst on a kieselguhr support [22]

of both curves. This increase cannot be explained by supposing the existence of active ensembles, whereas it can be interpreted perfectly by means of the multiplet theory, as the crystal surface on which the substrate can be fitted in the desired position may have occurred to an ever greater extent.

This example shows quite clearly that in one case one theory represents the true situation, while, in the other case, the other theory is more representative. Either because of their high mobility or as a result of their random distribution in the case of localized adsorption, on definite surface elements of the support the adsorbed catalyst atoms could conceivably adopt with a certain probability those formations which, according to the multiplet theory, are necessary for a given reaction to take place in both directions [which in Section 1.1 would be preferable according to the simplest scheme (a)]. In our view, even in this case the two theories cannot be simply merged without any restriction because the energy state and electron configuration of an independent adsorbed catalyst atom are quite different from those of atoms forming part of a continuous crystal surface. This fact alone would be sufficient for the assertion of entirely different geometries in the two cases.

It can be seen from the above that a geometrical concept alone is not enough to give a full picture of the mechanism of catalysis. It was pointed out at the end of Section 1.1 that the neighbourhoods of active formations meeting geometrical requirements, might differ from an energy viewpoint, and this difference must obviously be reflected in the activities. The different energy states of the catalyst surface are accompanied by changes of the atomic distances in the lattice. Under these conditions it is not enough to ascribe activity changes solely to geometrical factors, as was done with respect to the MgO catalyst according to [12] (p.670).

An outline will now be given of the role and importance of the energy factors, in order to show how they modify the geometric concepts. A strong interaction between the catalyst and the substrate, that is, the formation of certain bonds between them, is a primary condition of catalytic interaction.

As regards adsorption on several sites, the bond strengths will obviously depend upon the spatial orientations, as well as on the nature, of the involved atoms. It is necessary to examine:

(1) how far the development of formations meeting geometrical requirements modifies the bond strengths (what results from the "deformation of the bond angles") and,

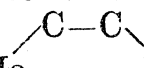
(2) what the result will be when, with identical geometric arrangements, the bond strength changes because of differences in the energy state of the catalyst surface, because of a change in the substrate and/or in the catalyst.

It has already been mentioned that the adsorption of the reacting molecule is possible only if the distances between the catalyst atoms in the surface lattice plane are within a certain range, which means that a certain deformation of the bond angles is still permissible. This, in fact, implies that certain "stresses" may appear which weaken the bonds between the substrate and the catalyst. In some cases it is possible to calculate the activation energy values devoted to "stressing" the molecule. Sherman and Eyring carried out such calculations [23] when determining the activation energies for the chemisorption of hydrogen on a fictive carbon surface in which there are different C—C atomic distances. It appears quite clearly from the theoretical values that the curve activation energy vs. C—C distances goes through a minimum, as has been shown in greater detail in Chapter 6 of Part II. The activation energy of the $o \rightarrow p$ hydrogen conversion was calculated in a similar manner for Pd—Au alloys [22]. The lattice constant of palladium is 3.88, and that of gold, 4.07 Å. The lattice is face-centred cubic in the entire alloy series. Considering the change in the lattice constant alone, a difference in activation energy of $0.8 \text{ kcal mole}^{-1}$ is obtained.

When the decomposition of carbon monoxide was studied with the help of the field emission microscope (for details of the method see Part II, 5.2.1 and Fig. II.10), it was found [24] that the various crystallographic faces possess different activities; this can be explained by the different atomic spacings in the various crystallographic faces.

More accurate measurements, suitable for quantitative evaluation, were performed with the same aim in mind [24]. The hydrogenation of ethylene was studied on a nickel single-crystal. There were differences amounting to, at most, a factor of ten between the activities of the faces of different orientations. This difference is too high to be attributed solely to differences in atomic distances. Thus, here we have to consider the manifestation of an effect of type (2): besides the "stressing" of the substrate molecule, another energy factor, namely, the different energy states of the surface catalyst atoms, is also involved.

Another example illustrates that despite more favourable geometrical conditions the catalytic activity can be lower. Destructive hydrogenation was studied on molybdenum disulphide and molybdenum dioxide catalysts [8c]. In both cases, the open surface lattice plane is formed by molybdenum atoms. According to calculations on the sulphide, the angle of the Mo—C—C

bond within the Mo  Mo complex formed in the course of adsorption

is 112° , hardly differing from the ideal 109° , while there is a considerably greater deviation on the oxide. In spite of this, the activity of the oxide catalyst was much higher than that of molybdenum disulphide.

The influence of energy factors of type (2) can be so decisive that, even though the geometric arrangement is entirely suitable, no noticeable catalytic conversion takes place. This is the case with copper for example. In the hydrogenation and dehydrogenation of C_6 cyclic hydrocarbons, copper is quite inactive, although on the atoms of the (111) face the substrate can be situated so as to give perfect fitting.

To summarize briefly the necessity of energy considerations, it may be said that appropriate geometrical factors are necessary, but not sufficient conditions for catalytic activity.

CHAPTER 2. ENERGY CONDITIONS DURING CATALYSIS

Having outlined the geometric concepts and mentioned the role of energy factors in them, we shall next discuss the latter in greater detail.

In the Introduction it was pointed out in connection with Fig. III.1 that a strong interaction, which might be called a chemical bond, must exist between the catalyst and the substrate. Only in this way can a conversion take place at all, or far more readily than in the homogeneous phase. Though the catalytic reaction may proceed in more steps than the homogeneous reaction the rate of the former will be the higher, for, in the catalytic reaction, the energy barriers between the individual steps are lower. Only an extremely large reactant volume/catalyst surface ratio can cause a higher reaction rate in the homogeneous *space* than in the field of the catalyst *surface*.

SECTION 2.1. CHANGES IN ENERGY LEVELS DURING CATALYTIC CONVERSIONS

Let us start from the state in which the distance between the reactant (R) and the catalyst (C) is so great that no interaction can arise between the two, while, further, each degree of freedom has the corresponding zero point energy value. In this case the energy level of the closed reacting system consisting of R and C will be taken as zero. (see the height of $R+C$ in Fig. III.13).

For a bond to be formed between R and C their structures have to undergo certain modifications; in other words, R and C must be activated, as shown by examples in the Chapter on chemisorption in Part II. Because of its subordinate importance, there will be no discussion here of how physical adsorption might modify or complement these concepts of chemisorption. It will merely be pointed out that the energy of the system consisting of R and C must increase. In R and C the existing bonds between certain atoms must be loosened or even split for new bonds to be formed between R and C . In other words, in R and C certain degrees of freedom must possess higher energies than in the ground state. This, of course, might result in the simultaneous rise of energy levels of several other degrees of freedom; that is, the system will have an energy $E_{[RC]}^\ddagger$ (Fig. III.13) at which the desired energy values are ensured for the involved degrees of freedom.

Under appropriate conditions adsorption takes place: the loosened "excited" bonds of the activated state are replaced by new bonds between

R and C . The strengths of the new bonds are of the same order as the initial bonds in R and C , that is, R is chemisorbed. If all energies for each degree of freedom in the system are reduced to the ground level, the energy of the system differs from the initial value by the value of the heat of adsorption (in the example illustrated in Fig. III.13 it drops to $E_{[RC]}$), and the residual bonds in R and C are considerably weaker.

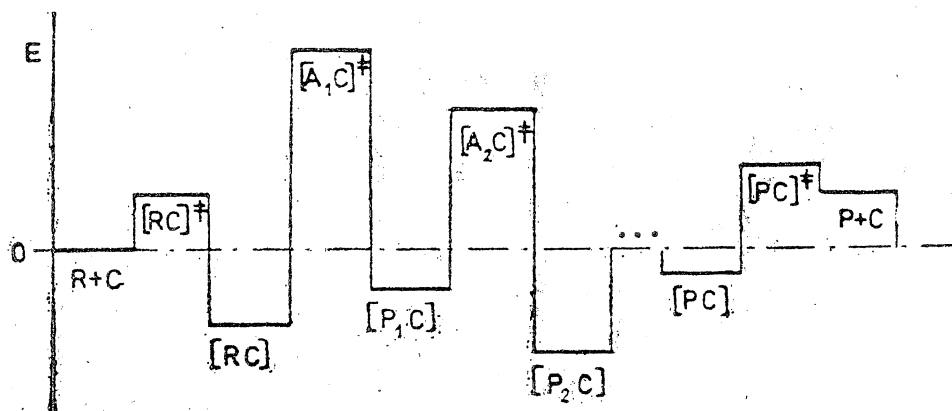


Fig. III.13. Energy scheme of conversion $R \rightarrow T$

As a result of the different adsorption interactions different bonds are weakened. Specific adsorption (see the Chapter on chemisorption in Part II), however, leads to the weakening of mainly those bonds whose rearrangement means the desired chemical reaction itself. Experience has fully confirmed this selectivity, since it is a well-known property of catalysts that they accelerate only a few, and usually only one, of the thermodynamically possible transformations.

The reaction takes place only when the bonds involved are further loosened by the input of more energy, which may cause even the complete elimination of the bonds. In this step an energy input must be provided, presumably for more than one degree of freedom, in the same way as shown for the activation of adsorption. In this manner the activated complex of catalytic reactions is formed.

If the overall transformation on the surface involves the rearrangement of more than one bond, in accordance with the Rice-Teller principle [11] several chemisorbed intermediates ($[P_1C]$, $[P_2C]$, ...) may be formed through several activated complexes ($[A_1C]^\ddagger$, $[A_2C]^\ddagger$, ...). In principle this resembles the case when chemisorption proceeds in several steps (see Part II) which might, of course, be the case when catalytic transformation is initiated (for simplicity we shall not go into these details). Desorption of the intermediates is excluded from our investigations, since these refer not to a consecutive reaction, but to the study of a single catalytic conversion.

After the rearrangement of the bonds and "cooling" of the system the level $[PC]$ is reached, which gives the zero-point energy value of the system for the adsorption of the product P .

For the desorption of the product the same arguments are valid (with appropriate modifications) as for the adsorption of the reactant: the bonds between P and C are excited ($[PC]^\ddagger$) by the input of the energy needed,

for desorption, that is, for the activated state of desorption to be formed when the required bonds come into being within P and C . Finally, the distance between product and catalyst is so great that no interaction of any kind is possible and the corresponding zero-point energy pertains to every degree of freedom. The difference between the initial zero energy level and E_{P+C} gives the energy change of the reaction $R \rightarrow P$ at the absolute zero point (energy changes between the various steps of the reaction are obtained in the same way from the differences between the various zero-point energy levels).

Similar arguments can be applied to the reaction products, since the principle of microscopic reversibility must hold in catalysis too.

In this theoretical example an entirely general case was presented. It may happen that one or another of the steps takes place without an energy input. The chemisorption of radicals is a process requiring practically no activation; in hydrogenation the surface reaction usually proceeds with completely dissociated hydrogen molecules, when an excitation of the $H-H$ bond is no longer necessary.

Both R and P may have components which do not interact with the catalyst (see the Rideal-Eley mechanism in Part IV), that is, in this case there are bonds within the reacting atomic ensemble which have not lost any of their strength as a result of interaction with the catalyst. All this, however, has no bearing on our original phenomenological concept of the system as a whole, but only means that to reach a certain level E_{AC}^\ddagger the same amount of energy is needed as would be required in the homogeneous phase. In this case the symbol means that the active state required in the sequence of steps of the catalytic conversion is reached by the activation of some component not interacting with the catalyst.

It is also quite obvious that the relative positions of the individual energy levels are different in different cases. The scheme of a real case differs even in principle from that illustrated in Fig. III.13, since, after each step, the system never reaches the energy level corresponding to zero degree, but an energy state corresponding to some finite temperature, and this also modifies the positions of the energy levels.

For a given catalytic reaction quantum chemical calculations might give the required answer. However, many difficulties are encountered here:

(1) The energy state of the catalyst surface is not accurately known (see Part I, Chapter 5 and Part III, Chapters 3 and 4), and nor are the bond strengths resulting from the interactions.

(2) For the time being it is not possible to calculate to what degree the individual bonds must be loosened for the formation of new bonds, nor the extent of the energy often distributed over other degrees of freedom. (Experience in this respect is available only for homogeneous reactions, for which it has been determined what fractions of the energies of the formed bonds must be subtracted, depending on the type of the reaction, from the energies of the opening bonds [25]; that is, when, in addition, energy must be invested into other degrees of freedom [26].)

(3) Similarly, as regards the fate of the energies liberated in the individual exothermic steps it is not known whether they are used up entirely in the

activation of the subsequent step (whether the process is an "adiabatic" one), or are spread so that, for example, they are distributed over other degrees of freedom too (the process is "isothermal"). Such problems have been discussed in Part II, Paragraph 6.2.2.

Finally, a few words must be said concerning the relationships between the heights of the energy barriers and the rate of transformation. For homogeneous reactions a satisfactory answer has been provided in some cases by the theory of absolute reaction rates and, in principle, this method can be applied to the theoretical calculation of the adsorption rate (Part II, Paragraphs 6.3.3. and 6.3.4). Similar correlations have been derived for catalytic transformations, but, to the best of our knowledge, these have not been experimentally confirmed. The difficulties are obvious from what has been said so far, since, among other things, the exact changes of the energy levels during multistep processes are not known, while very little has been elucidated about the nature and structure of the intermediate complexes. It is also highly doubtful how far the equilibrium distribution valid for a large number of particles can be considered applicable to a small number of particles, such as the single activated complexes.

However, experience has shown that the concentrations of activated complexes requiring higher activation energies are lower and presumably the rates of conversions in which they are involved are also lower. It may sometimes happen, however, that the presumption of the theory of absolute reaction rates, according to which the activated complexes must be in equilibrium with the reactants, does not hold. In other words, when the "rate-controlling" process is not the decomposition, but the formation, of the activated complexes, the reacting system will stay the longer in the state preceding the step which requires activation energy, the higher the energy level of the activated state. Study of the energy conditions is therefore of paramount importance.

It is clear that there are many difficulties to be overcome in this case. Nevertheless, it appears probable that this will be the approach leading to the solution of the problem, that is, the clarification of the mechanism of action of catalysts (see the following Chapters).

It will next be shown that on the basis of these arguments and with several simplifying suppositions it is possible to solve some practical problems.

SECTION 2.2. CALCULATION OF ENERGY LEVELS ON CATALYSTS WITH HOMOGENEOUS SURFACES

It has already been mentioned that certain simplifications are permissible with respect to the energy diagram in Fig. III.13. For the sake of an easier understanding these will be given consecutive numbers and introduced wherever required in the discussion of the problem. Our arguments are based on the Balandin multiplet theory.

Thus, first of all,

(1) the chemisorption activation energies for R and P are taken as zero:

$$E_{[RC]^\ddagger} - E_{R+C} = 0$$

$$E_{[PC]^\ddagger} - E_{P+C} = 0$$

It has been seen that in the course of chemisorption the bond strengths in the substrate molecule are reduced. As a quantum chemical approximation of zero order, it is assumed that

(2) if the bond strength between the atoms A and B within a molecule was originally E_{AB} , and if, in the course of adsorption, the atoms A and B interact with the catalyst to give bonds of energies E_{AC} , and E_{BC} , then the energy of the bond $A-B$ in the chemisorbed molecule is [6]

$$E_{AB,C} = E_{AB} - E_{AC} - E_{BC} \quad (\text{III.17})$$

that is, the energy level of the closed reacting system remains unchanged and, in strength, the initial bond $A-B$ has lost the sum of the strengths of the new bonds, $A-C$ and $B-C$ (see Fig. III.14). Thus,

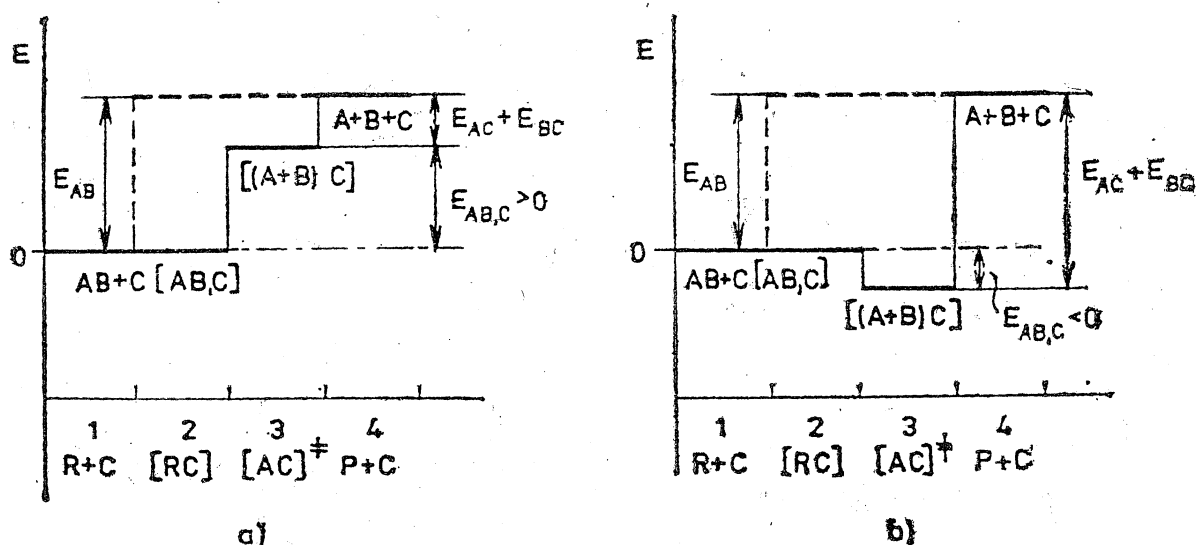
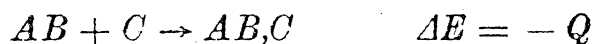


Fig. III.14. Energy scheme of catalytic dissociation

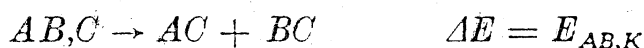
(3) adsorption is not accompanied by a change in energy.

Equation (III.17) might also be derived in the following manner:

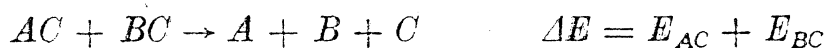
$A-B$ is adsorbed:



After adsorption, the $A-B$ bond is split:



After dissociation on the surface, desorption takes place:



This is, in fact, the dissociation of $A-B$:



that is

$$E_{AB} = -Q + E_{AB,C} + E_{AB} + E_{BC}$$

which, if $-Q = 0$, leads after rearrangement to Eq. (III.17).

Now, in the light of points (1), (2) and (3), let us consider a simple dissociation.

The reaction can proceed in either of two ways: either in the homogeneous phase (along the dashed line in Figs III.14a and III.14b), or catalytically (along the continuous line of Fig. III.14a if $E_{AB} > E_{AC} + E_{BC}$, and along the continuous line of Fig. III.14b if $E_{AB} < E_{AC} + E_{BC}$).

In homogeneous reactions the energy level of the reacting system must be raised by at least E_{AB} , that is, only those molecules are capable of dissociation which, at the given degree of freedom, possess a minimum energy E_{AB} [1]. In the case of thermal excitation and statistical equilibrium, the number of molecules in this state is proportional to the fraction $\exp(-E_{AB}/RT)$ of the number of all the molecules, in accordance with the Arrhenius correlation. Essentially, therefore, E_{AB} is determined, when the activation energy of an elementary transformation is calculated.

It can be seen from Fig. III.14a that during catalytic transformation more than one step may require an energy input: the surface dissociation $E_{AB,C}$, and the desorption ($E_{AC} + E_{BC}$). Since these are consecutive processes, their kinetically measurable macroscopic rates will necessarily be the same. If the transformation of a single molecule is followed, however, it appears that the molecule must usually stay considerably longer in one state than in the other, since the individual energy differences are not the same. The transition requiring less energy proceeds at a considerably higher rate and, consequently, the activation energy obtained from the change of the experimentally determined rate constant gives the energy surplus needed for the greater change in energy. In other words: the activation energy will essentially be identical with the higher of E_{ABC} and ($E_{AC} + E_{BC}$), provided A and B are simultaneously desorbed and no homogeneous decomposition yet takes place.

In order to be able to perform calculations of practical use from these arguments, it is necessary to know the bond energies involved in the process: These can be determined from spectroscopic and thermochemical data: There is a very great scatter, however, between the results obtained by different methods [27], so that certain bond energies are fixed, conventionally, and other bond energies are calculated from these in such a way that the values obtained satisfy the system of thermochemical equations: Table III.4 contains data which, in this sense, are consistent*.

The left side of Table III.4 gives those zero-point bond energies which are valid for free molecules, that is to say when no external field (e.g. of the catalyst) acts on the molecule. From these average values and Eq. (III.17), the corresponding bond energies on nickel, $E_{AB,Ni}$ can be calculated (see the right side of Table III.4).

* A similar table has been compiled starting from more accurate bond energies [28], but this is still far from being sufficiently complete to enable the calculation of the energy conditions of catalytic conversions.

TABLE III.4

Bond energy values for single σ bonds (kcal mole⁻¹)

	In the free state							On nickel							
	C	N	O	S	H	Cl	Br	C	N	O	S	H	Cl	Br	
C	59							45							
N	49	20						26	-12						
O	70	61	35					4	-14	-83					
S	55	—	67	64				5	—	-35	-22				
H	87	84	110	88	103			27	15	-2	-8	-3			
Cl	67	38	49	66	103	58		-6	44	-76	-43	-16	-74		
Br	54	—	—	57	87	53	46	-3	—	—	-36	-16	-63	-54	
Ni	7	16	59	43	53	66	50								

A few remarks seem to be appropriate with respect to these data.

As mentioned before, on the left side of Table III.4 we find average values which, in certain cases, may change to a certain extent, depending on the substituent and the state of the catalyst (e.g. the bond energy of $>C=O$ is 142 in formaldehyde, 149 in other aldehydes and 152 kcal mole⁻¹ in ketones).

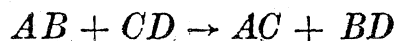
Balandin suggested that

(4) substituents modify the energy of the $A - B$ bond in practically the same way as the bond energies of A and B with the catalyst. Since E_{AB} and $E_{AC} + E_{BC}$ have opposite signs in Eq. (III.17), the substituent effect is more or less compensated.

Irrespective of the position of the catalyst atom (which will be discussed in greater detail at the end of this Section), Table III.4 contains constant energy values for bonds with nickel, so that

(5) from an energy viewpoint, a homogeneous catalyst surface is indicated.

Unfortunately, it has not proved possible to find an example for catalytic dissociation which would prove how far simplifications (1)–(5) are acceptable, and which would provide evidence whether, in this way, the activation energy of the process can be determined, that is, the sequence of dissociation for the different bonds can be established in accordance with expectation: On the other hand, there are many examples to illustrate conversions in which the bonds between two atom-pairs are opened. In this case, the opening of the bonds is always part of a process in the course of which a bond rearrangement finally takes place between two atom-pairs:



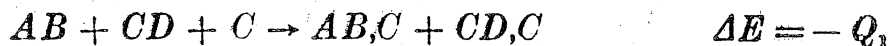
This T4MM-type transfer reaction can, of course, take place in the homogeneous phase too. According to our arguments, this would require the input of bond energies $E_{AB} + E_{CD}$ (Figs III.15a and b, the path marked with the dashed line). Should this exchange reaction in fact proceed by way of a bimolecular reaction, the experimentally measurable activation energy is always lower, as no complete cleavage of the bonds occurs in the inter-

mediate complex. It may further happen that activation proceeds in several steps, so that in agreement with the above only the activation energy of the slowest step, that which requires the highest energy input, is obtained:

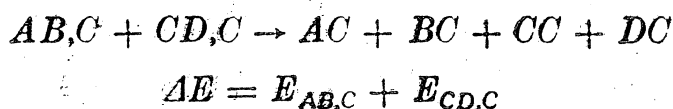
For the time being, however, let us consider the dashed line in Fig. III.15 as the energy path of the homogeneous reaction which is idealized to the same degree as the path marked with continuous straight lines for catalytic conversion, since both include the assumption that

(6) both bonds are activated at the same time by the complete opening of the two bonds.

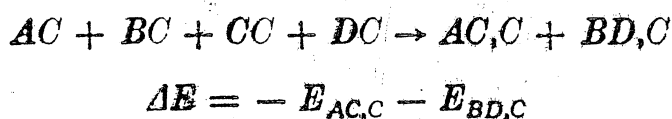
Thus, catalytic conversion can be divided into the following steps: for adsorption:



for surface dissociation:



for association following dissociation:



and for the desorption of the product:



In agreement with supposition (3), the values of Q are regarded as zero, and the $E_{XY,C}$ values are calculated from Eq. (III.17). Under these conditions two steps of the conversion process may require an activation energy, namely the dissociation of the adsorbed reactants, the energy requirement of which is:

$$E_1 = E_{AB,C} + E_{CD,C} = E_{AB} + E_{CD} - (E_{AC} + E_{BC} + E_{CC} + E_{DC}) \quad (\text{III.18})$$

and the formation of the molecules of the adsorbed product which requires

$$E_2 = -E_{AC,C} - E_{BD,C} = -E_{AC} - E_{BD} + (E_{AC} + E_{BC} + E_{CC} + E_{DC}) \quad (\text{III.19})$$

The energy values depend upon the relative values of $(E_{AB} + E_{CD})$ and $(E_{AC} + E_{BC} + E_{CC} + E_{DC})$, and of $(E_{AC} + E_{BD})$ and $(E_{AC} + E_{BC} + E_{CC} + E_{DC})$. In Figs III.15a and b the energy diagrams of the same reaction $[(E_{AB} + E_{CD}) - (E_{AC} + E_{BD}) = \Delta E_r \text{ (identical)}]$ are shown, in case (a) E_1 being greater, and E_2 less, than zero, while in case (b) both E_1 and E_2 are greater than zero. This shift is simply caused by an increase of $(E_{AC} + E_{BC} + E_{CC} + E_{DC})$ [compare Eqs (III.18) and (III.19)].

Next let us consider how far these energy arguments are supported by actual catalytic investigations.

From the data of Table III.4 with the help of the known correlations

it is possible to calculate the differences between the various energy levels during nickel-catalyzed hydrogenolysis. In general, hydrogenolysis can be represented as follows:

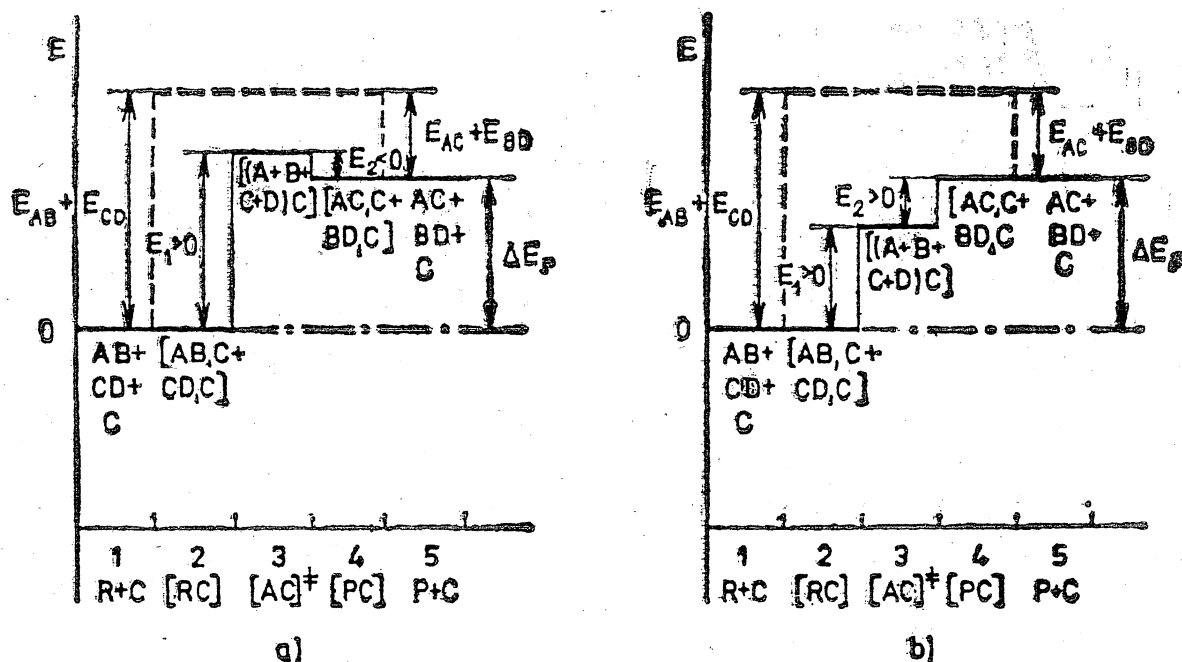


Fig. III.15. Idealized energy scheme of the catalytic reaction $AB + CD \rightarrow AC + BD$

where A and B are two atoms bound to each other within an organic molecule and H is the hydrogen atom.

The results of the calculations are given in Table III.5.

TABLE III.5

Differences in energy levels during hydrogenolysis (kcal)

$A-B$	C-O	C-N	C-O	C-Br	C-Cl	N-O
$E_{AB} + E_{HH}$	162	152	173	157	170	164
$E_{AH} + E_{BH}$	-174	-171	-197	-174	-190	-194
ΔE_r	-12	-19	-24	-17	-20	-30
$E_{AB, Ni} + E_{HH, Ni}$	42	23	1	-6	-9	-17
$-(E_{AH, Ni} + E_{BH, Ni})$	-54	-42	-25	-11	-11	-13

It appears from the Table that, in these examples, hydrogenolysis is accompanied by a decrease in energy (exothermic reaction, $\Delta E_r < 0$), and thus these reactions can be followed in the diagram of Fig. III.15 by proceeding from right to left.

The line ($E_{AB} + E_{HH}$) in Table III.5 gives values which, in the case of homogeneous reactions, correspond to the amount of energy required for complete dissociation of the reactant.

In the last two lines of the Table are the energy increments which may occur during catalytic hydrogenolysis: 1. $E_{AB, Ni} + E_{HH, Ni}$ the energy required to split the bond in the adsorbed reactant, 2. $-(E_{AH, Ni} + E_{BH, Ni})$ the energy needed for the formation of the adsorbed molecule from *A*, *B*, *H* and *H*.

Let us now consider the sequence provided by the experimental results:

The hydrogenolysis of p-nitrochlorobenzene was studied in the presence of nickel at increasing temperatures, under otherwise identical conditions [29]. (In such cases the bonds of the chemisorbed reactant are activated by the input of thermal energy, which means that, as the temperature is increased, transformations requiring increasingly higher activation energies will also take place.)

It was observed that first the N—O, then the C—Cl, later the C—N, and finally the C—C bond underwent hydrocracking (the double bonds were always saturated very quickly). Thus, it was not the heat of the reaction (the values of ΔE_r), or the energy required for homogeneous dissociation which determined the sequence of reactivities, but the order determined by ($E_{AB, Ni} + E_{HH, Ni}$).

The stepwise degradation of several hundred compounds was investigated in a similar manner [7]. This rich experimental material fully confirmed the sequence expected from the ($E_{AB, Ni} + E_{HH, Ni}$) values of Table III.5.

It should be added that though the data in Table III.5 were calculated from zero-point energies (see Table III.4), this sequence does not change as the temperature is raised; when the bonds are thermally excited the energy levels are higher, and the energy necessary for the complete cleavage of the bond is lower. According to quantum chemical calculations, however, this decrease is proportional to the bond strength, and the conclusions regarding the sequence are still valid.

One very important problem remains in need of further clarification: how is it possible that the sequence of reactivity can be extended to the negative values of ($E_{AB, Ni} + E_{HH, Ni}$), when no difference whatsoever can be observed between the rates of elementary steps accompanied by a decrease of energy? The reason for this must be sought among the numerous simplifications used during evaluation. One explanation might be the fact that, in Eq. (III. 17), a smaller value of E_{XC} than shown in Table III.4 has to be subtracted from the initial bond energy, [in this case it follows from Eq. (III.19) that $-(E_{AH, Ni} + E_{BH, Ni})$ would always have a considerably higher negative value than that shown in Table III.5]. Consequently, the bonds which are eliminated during the reaction are loosened on the catalyst to a lesser extent.

With very few exceptions the conclusions drawn from the bond energies have been found valid not only for hydrogenolysis, but also for a series of similar 4-atomic rearrangements when again several reaction paths are simultaneously available [7].

Hence, as a result of the simplifications (1) — (6), a quantitatively false, but self-consistent, picture is obtained of the energy conditions of the catalytic conversions under investigation.

In the exothermic conversions ($\Delta E_r < 0$, see Table III. 5) discussed, it has been seen that only the energy requirements of the surface dissociation of the reactants [Eq. (III.18)] need be taken into consideration in the assessment of the reactivity sequence (see the penultimate line in Table III.5), which is fairly obvious if the exothermic conversion in Fig. III.15a is considered from right to left. However, energy might also be required by that step which leads to the formation of adsorbed product molecules. Its value is given by Eq. (III.19). In Fig. III.15b this is illustrated by the second step of the endothermic conversion from left to right in the energy diagram.

In this simplified calculation of the energy conditions, however, it is not necessary always to obtain energy steps which, at first glance, appear acceptable. It has been shown above that due to the simplified assumptions of the theory a startlingly distorted picture of reality is obtained: the reaction sequence is determined by the step accompanied by the greater energy increase, or smaller energy decrease, in such a way that the reactivity is the higher, the smaller the energy increase, or the greater the energy decrease involved in this step. In the earlier-discussed cases of hydrogenolysis this step was always the surface dissociation of the reactant. On the other hand, the relative rate of bond rearrangements is the higher, the lower the energy input, or the greater the energy liberated in this step. If the step considered here as the rate-determining one were a true elementary reaction step in which an activated complex is formed (see Figs. III. 15), then the energy decrease associated with its exothermic progress could not affect the relative rate of bond rearrangements.

In general, therefore, energy changes accompanying two steps, namely, the surface dissociation of the reactant and the formation of product molecules on the surface, must both be taken into consideration, even if both steps involve a decrease of energy. In this case, too, the statement that the lesser energy decrease is the decisive factor is still valid.

Let us now consider what generally valid correlations can be obtained on the basis of the above arguments. According to Eq.(III.18), E_1 decreases with increasing $(E_{AC} + E_{BC} + E_{CC} + E_{DC})$, while, at the same time, according to Eq. (III.19), E_2 increases. Such a correlation is obtained when the same reaction is investigated on different catalysts, as in this case only $(E_{AC} + E_{BC} + E_{CC} + E_{DC})$ changes, and $(E_{AB} + E_{CD})$ and $(E_{AC} + E_{BC})$ remain unchanged (see, for example, in Fig. III.16, the correlation obtained for the dehydrogenation of alcohols).

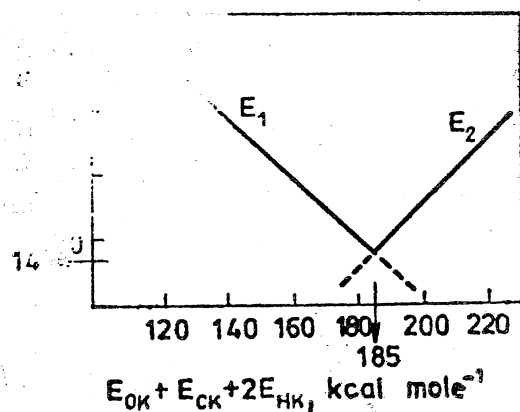


Fig. III.16. Energy barrier E vs. adsorption energy in the dehydrogenation of alcohols ($K \equiv c$)

It was seen above that, as regards the rates of the part-processes, it is always the higher energy barrier which has to be taken into consideration, i.e. that of E_1 and E_2 which has the higher value. Figure III.16 shows that simplifications (1) — (6) involve a linear decrease, followed by a linear increase, of the energy E , which is decisive when the reaction takes place on the catalyst surface (continuous lines in Fig. III.16). The minimum of E lies at the point of intersection of E_1 and E_2 , and the abscissa of this point is obtained from Eqs (III.18) and (III.19) as follows:

$$(E_{AC} + E_{BC} + E_{CC} + E_{DC})_{\text{opt.}} = \frac{E_{AB} + E_{CD} + E_{AC} + E_{BD}}{2} \quad (\text{III.20})$$

At this adsorption energy:

$$E_{\text{min}} = \frac{(E_{AB} + E_{CD}) - (E_{AC} + E_{BD})}{2} = \frac{\Delta E_r}{2} \quad (\text{III.21})$$

It appears directly from Fig. III.15 that $(E_{AB} + E_{CD}) - (E_{AC} + E_{BD})$ equals ΔE_r , and hence E_{min} is half of the heat of reaction. At first glance this may seem strange, since we know that in the course of a homogeneous endothermic reaction the energy input into the reacting system must at least equal the heat of reaction. In this latter case, however, energy is communicated in a single step, in a single activation process, while in catalytic conversions energy input might be divided between two consecutive steps (Fig. III.15), when in the optimum case the energy differences are

$$E_{[AC]^\ddagger} - E_{[RC]} = E_{[PC]} - E_{[AC]^\ddagger} = \frac{\Delta E_r}{2}$$

Thus, in one of the steps, namely that which controls the reaction rate, and from which the kinetically measurable activation energy is obtained (see Part IV), it seems sufficient to input less energy than required for the entire reaction.

When the conditions are those determined by Eqs III.(20) and (III.21), the "state of energy correspondence" is realized. According to Balandin, such an optimum value can be calculated for every reaction, and can be attained by means of the most suitable catalyst.

However, an important rider must be added to this:

It was pointed out in connection with tetra-atomic rearrangement in the homogeneous phase, that for a reaction to take place it is not necessary to communicate the entire dissociation energy, but sufficient merely to provide for a certain "loosening" of the molecules. To a first approximation the following relationship can be formulated between the energy barrier E and the activation energy E^\ddagger as determined from kinetic measurements:

$$E^\ddagger = \delta' E \quad (\text{III.22})$$

Balandin claims [7] that for the types of catalytic reactions discussed earlier $\delta' = 3/4$ can be used in the calculations.

From the Polányi rule for homogeneous reactions [1] it can be expected that

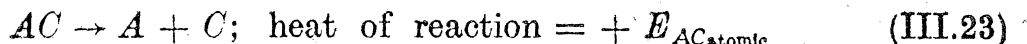
$$E^\ddagger = \delta'' E + A$$

would be a more accurate formulation than Eq. (III.22).

The fact that experiment has confirmed the reactivity sequence expected from the energy values required for the total loosening of the bonds is evidence in favour of the approximately identical extent to which the various bonds are loosened.

Hence, from the aspect of catalytic activity, the chemisorption bond energies are of decisive importance. It appears from Fig. III. 16 that if the latter are low, E (i.e. E^\ddagger) will be high, since chemisorption barely weakens the converted bonds. On the other hand, if the chemisorption bond energies are too high, that is, if the applied catalyst forms a strong bond with one or more atoms, the activation energy will again be high; in other words, in the case of strong adsorption the activity of the catalyst decreases, in complete agreement with experience.

The chemisorption energy values given by $(E_{AC} + E_{BC} + E_{CC} + E_{DC})$ change not only if a catalyst consisting of other chemical elements is chosen, but also when catalyst atoms bound by different energies on the surface form bonds with the corresponding atoms of the substrate. To illustrate this point, it should be mentioned that the bond energy values in the last line of Table III.4 are, in fact, valid only in an idealized extreme case; the bond energies are given by the heat of a reaction in which a molecule consisting of a single catalyst atom and an atom A (to which other atoms might be linked) is dissociated to form A and a free catalyst atom:



However, in heterogeneous catalysis the catalyst is not in the gas phase, but the reaction proceeds on catalyst atoms which are bound to their neighbours by a certain energy E_{CC} . Using the same approach as before, this might be accounted for by simply subtracting from the energy of the bond $A-C$ the energy of the bond $C-C$:

$$E_{AC\text{surface}} = E_{AC\text{atomic}} - E_{CC\text{surface}} \quad (\text{III.24})$$

Since we are dealing here with a catalyst atom on the surface and not within the bulk of the crystalline phase, the energy E_{KK} will probably amount to only a fraction of the heat of evaporation, λ . It is questionable how far such a method of calculation is permissible for a single free catalyst atom or for a catalyst atom forming part of the surface of a crystal lattice.

In addition to the chemical nature of the catalyst, however, the surface bond energies, E_{XC} , are certainly influenced by the immediate neighbourhood of the catalyst atom forming the bond. This immediate environment may vary depending on the method of preparation and possible contaminants. It is often impossible to assign the substrate to a particular catalyst atom, since it is more likely that the substrate forms a bond with certain atomic ensembles on the catalyst surface. In such cases it may occur that $E_{AC\text{surface}}$ is higher than $E_{AC\text{atomic}}$. For this very reason, to obtain reliable adsorption energy values directly, catalytic measurements are indispensable. If we proceed by the method outlined above, that is, if we accept simpli-

fications (1)–(6) together with the respective remarks, the picture obtained of the energy relations of catalytic conversions is again erroneous as regards absolute values, but still relatively correct. This means that E is calculated, as before, from the experimentally determined values of the activation energy with the help of Eq. (III.22), and function $E = f(E_{AC} + E_{BC} + E_{CC} + E_{DC})$ is considered still valid (as shown, for example, in Fig. III.16).

Hence $E_{XC_{surface}}$ is determined by the following sequence of operations [30]:

The activation energies of various reactions are measured on the same catalyst, and the individual E values are calculated from Eq. (III.22) and substituted into Eq. (III.18). The reactions are chosen in such a way that it is possible to calculate the unknown surface bond energies E_{XC} from the above equations. It has been found that the dehydrogenation of hydrocarbons and the dehydrogenation and dehydration of alcohols are such suitable reaction groups from which the bond energies E_{HC} , E_{CC} and E_{OC} can be determined.

The average bond energies obtained on a number of metals (Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Ir, Pt and Au) and metal oxides (oxides of Be, Sc, Ti, U, Cr, Mn, Zn, the rare earth metals, W and Th) are given in Table III.6 [31].

TABLE III.6
Mean values of bond energies (kcal per atom-pair) [31]

	On metals	On oxides
E_{HC}	56 ± 2	49 ± 2
E_{CC}	23 ± 2	18 ± 4
E_{OC}	58 ± 3	63 ± 4

For both types of catalysts the bond energies are very close to each other and their sequence is also the same, verifying the conclusion [31] that in both cases the bonds are formed between the metal ions of the catalyst and the corresponding atoms of the substrate. This is supported by the data of Table III.6, which show that the values are close to the values of the $X-Me$ bonds, thus for example, E_{OO} is only 35 kcal per atom-pair, in contrast to the 63 kcal per atom-pair for E_{OC} in the Table, while the value of E_{HO} is over 100 kcal per atom-pair, a value considerably above the 49 kcal per atom-pair for E_{HC} .

SECTION 2.3. ENERGETICALLY HETEROGENEOUS SURFACE; THE COMPENSATION RULE

All the above results presuppose a homogeneous catalyst surface. It has been proved that the experimentally determined activation energy of a reaction is an unequivocal function of some given adsorption energy. In

other words: the reaction takes place only on some parts of the surface characterized by a certain adsorption energy. But what happens if the reaction also takes place somewhere else, and if a series of sites with differing adsorption energies may occur on the catalyst surface? This is obviously the case with the overwhelming majority of catalysts used in practice, where surface catalyst atoms and formations in widely differing energy states might be simultaneously present.

In the following this will be taken into consideration in the interpretation of the catalytic effect.

For the sake of simplicity let us give the symbol E_{AC} to $E_{AC_{\text{surface}}}$ in Eq. (III.24), and let E_{AC} be the strength of the chemisorption bond between the catalyst atom in the ground energy state and the substrate atom A : When A is adsorbed on a catalyst atom more weakly bound on the surface, that is, on one which possesses surplus energy $-\Delta E_{KK}$, then the energy of the chemisorption bond increases by a certain fraction of the liberated bond energy:

$$E_{AC_{\text{active}}} = E_{AC} + \beta \Delta E_{CC} \quad (\text{III.25})$$

where $E_{AC_{\text{active}}}$ is the bond energy of atom A when chemisorbed on an energy-rich catalyst atom, and β is a factor between 0 and 1. In principle, the same method has been used for the formulation of Eq. (III.25) when the energies of the bonds being formed were calculated by *subtracting* the chemisorption bond energies from the initial bond energies: the increase in the energy of the original bond $A-C$ has now been taken into consideration by *adding* an aliquot part of the cohesion energy decrease ΔE_{CC} .

The energies of the bonds eliminated as a result of catalytic conversion are as follows [taking into account Eqs (III.18) and (III.25)]:

$$E_{AB,C} + E_{CD,C} + \dots = E_{AB} + E_{CD} + \dots - (E_{AC} + E_{BC} + \dots) + \beta \Delta E_{\text{act}} \quad (\text{III.26})$$

where ΔE_{act} is the surplus energy of the catalyst atoms, that is, of the active surface formation required for catalytic conversion.

However, the disappearing bonds must not necessarily be completely opened in the course of the catalytic conversion process, since, as shown in Eq. (III.22), a certain loosening of the bonds may suffice. If the degree to which the bond is loosened is δ , the value of which presumably lies between 0.5 and 1, the activation energy is obtained from Eq. (III.26):

$$E^{\ddagger} = \delta \{ E_{AB} + E_{CD} + \dots - [(E_{AC} + E_{BC} + \dots) + \beta \Delta E_{\text{act}}] \} \quad (\text{III.27})$$

where β , δ , E_{AB} , E_{CD} , \dots , E_{AC} , E_{BC} , \dots are constants if the same reaction is studied on catalysts of identical chemical compositions. In this case Eq. (III.27) can be written in a simpler form by merging the constants:

$$\Delta E_{\text{act}} = -aE^{\ddagger} + b \quad (\text{III.28})$$

Equation (III.28) indicates the relationship between the surplus energies of the active formations of the catalyst and the activation energy of the reaction which takes place on them. The question now arises of how the frequency of surface formations possessing this surplus energy ΔE_{act} depends

upon this surplus energy, and [by way of Eq. (III.28)] upon the corresponding activation energy. The value of the rate constant is determined partly by $\exp(-E^*/RT)$ and partly by the pre-exponential factor k_0 , which is proportional to the number of active formations. (Experience has shown that this statement is valid not only for the true rate constant, but also for the resulting, and even for the apparent, rate constant.)

Different authors have started from different assumptions in determining the distribution functions.

Constable [4] assumed that formations with lattice structures and lattice distances differing from those in the bulk of the catalyst may develop on the surface of the catalyst*. In our approach, all (or only some) of the substrate atoms between which bond rearrangement takes place during the catalytic reaction form bonds with one catalyst atom of the surface, and each of these catalyst atoms has n such neighbours with which it enters into an energy interaction.

The distances of this preferred catalyst atom from these neighbours are d_1, d_2, \dots, d_n . In the equilibrium state (in our case this would be the ideal crystalline state) the distances would be $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$. For a normal distribution, the probability of a distance d_1 between an atom-pair is:

$$W_{d_1} = \frac{1}{C\sqrt{\pi}} \exp[-(d_1 - \beta_1)^2/C^2] \quad (\text{III.29})$$

where C is a constant characteristic of the distribution, while, from Eq. (III.29) the probability of the other atoms being at distances d_1, d_2, \dots, d_n from the atom under consideration is:

$$W_{d_1, d_2, \dots, d_n} = \left(\frac{1}{C\sqrt{\pi}}\right)^n \exp\left[-C^{-2} \sum_{i=1}^n (d_i - \beta_i)^2\right] \quad (\text{III.30})$$

According to Constable the interaction energy surplus of surface atoms within the ensembles under consideration is proportional to the square of the difference from the equilibrium distance:

$$\eta = \gamma \sum_{i=1}^n (d_i - \beta_i)^2 \quad (\text{III.31})$$

where γ is a constant.

Let us consider what this means as regards the activation energy.

Let the energy of a catalyst atom in the surface crystal lattice (in the equilibrium state) be $\alpha\lambda$ greater than within the bulk crystal, while the same atom possesses an additional energy surplus due to its random arrangement [given by Eq. (III.31)]:

$$E_{AC, \text{surface, etc.}} = E_{AC, \text{cryst.}} + \alpha\lambda + \eta \quad (\text{III.32})$$

Hence, the term η has to be added to the expression for the adsorption energy:

* In the subsequent discussion it is assumed that the catalyst atoms under consideration are chemically identical elements.

$$(E_{AC_{\text{surface}}} + E_{BC_{\text{surface}}} + \dots)$$

Since we are within the validity range of Eq. (III.18) in the overwhelming majority of cases (this can be ascertained from $E_{\text{exp}}^{\ddagger}$ and $E_{\text{calc}}^{\ddagger}$ from ideal E_{XC} values):

$$E = \Delta - \nu\eta \quad (\text{III.33})$$

where

$$\Delta \equiv E_{AB} + \dots - (E_{AC_{\text{cryst}}} + E_{BC_{\text{cryst}}} + \dots + \nu\alpha\lambda)$$

and ν is the number of catalyst atoms simultaneously participating in the surface reaction. In agreement with Eq. (III.22) the activation energy is

$$E^{\ddagger} = \delta(\Delta - \nu\eta); \quad \delta \approx 3/4 \quad (\text{III.34})$$

It follows from Eqs (III.30) and (III.31) that the probability of an atomic ensemble of activation energy E^{\ddagger} is:

$$W_{E^{\ddagger}} = \left(\frac{1}{C\sqrt{\pi}}\right)^{\nu n} \exp[(E^{\ddagger}/\delta - \Delta)/(\gamma C^2)] \quad (\text{III.35})$$

If the number N of all active formations on unit surface area of the catalyst is multiplied by the probability of Eq. (III.35), the number of formations on which an activation energy E^{\ddagger} is needed for the reaction to take place is obtained:

$$N_{E^{\ddagger}} = N f_1 \exp(h_1 E^{\ddagger}) \quad (\text{III.36})$$

where $N_{E^{\ddagger}}$ is the number of formations characterized by the activation energy E^{\ddagger} on unit surface area of the catalyst, and

$$f_1 \equiv \left(\frac{1}{C\sqrt{\pi}}\right)^{\nu n} \exp[-\Delta/(\gamma C^2)]$$

$$h_1 \equiv \frac{1}{\gamma\delta C^2} > 0$$

Eq. (III.36) was derived by assuming that the various atomic spacings within a single active site on the catalyst surface differ from the values corresponding to the ideal crystalline state. The probability expressed by Eq. (III.30) was accepted as valid for these differences, since this equation defines the most probable, statistical deviations (from the atomic distances in the ideal crystalline state in our case). It may occasionally happen that this non-ordered state formed prior to the development of the crystalline phase persists, but it is also conceivable that the process leading to the ordered state begins at the temperature at which the catalyst is prepared. The rate of this process, that is, the decrease in $N_{E^{\ddagger}}$ may be expressed as follows:

$$-\frac{dN_{E^{\ddagger}}}{dt} = k_1 N_{E^{\ddagger}} \nu\eta \quad (\text{III.37})$$

where

$N_{E^{\ddagger}}$ is the number of formations characterized by activation energy E^{\ddagger} on unit surface area of the catalyst at time t ;

t is the time of surface arrangement; and

k_s is the rate constant of the process of surface arrangement:

By integrating Eq. (III.37) between the limits $t = 0$, the instant when the active ensembles are formed, and t_1 , when the atoms are already fixed as a result of the freezing of the surface transformation (the catalyst has cooled), and by substitution of Eq. (III.34) we obtain:

$$N_{E^\ddagger, t_1} = N_{E^\ddagger, 0} f_1 \exp(-k_s t_1 \Delta) \exp[(h_1 + k_s t_1 / \delta) E^\ddagger] \quad (\text{III.38})$$

$N_{E^\ddagger, 0}$ being given by Eq. (III.36) which is valid in this case for $t = 0$.

There is a formal agreement between Eqs (III.38) and (III.36) when the constants are merged. The duration and rate constant of the conversion now occur in the equation and as surface rearrangement is a process requiring activation, its rate constant is temperature-dependent, so that in Eq.(III.38) the temperature at which the catalyst is prepared is also involved.

The weakest, most disputable point of the simplified model and of its derivation is the expression for the interaction energy in Eq. (III.31).

Schwab and Cremer [32], in contrast, admitted only that the catalyst atoms constituting the active formations of the surface must possess some undefined surplus energy ε compared to the other atoms on the catalyst surface. This may mean either the energy term η and/or $\alpha\lambda$ in Eq. (III.32) if they are multiplied by ν .

We are now in a position to draw conclusions concerning the relative quantity of active formations from simple thermodynamic correlations.

If equilibrium is reached at the temperature θ , the ratio of active formations to the total number of formations is given by the following expression, if $N \gg N_{E^\ddagger}$

$$\frac{N_{E^\ddagger}}{N} = \exp(\Delta S_{E^\ddagger}/R - \varepsilon/R\theta) = f_2 \exp(-\varepsilon/R\theta) \quad (\text{III.39})$$

where N_{E^\ddagger} is the number of active formations;

N is the number of all formations;

ε is the surplus energy of active formations;

ΔS_{E^\ddagger} is the entropy change accompanying the development of active formations;

θ is the equilibrium temperature, which can be the same as the temperature at which the catalyst is prepared; and

$f_2 = \exp(\Delta S^\ddagger/R)$ is a constant, characteristic of the active formation under consideration.

From this point the derivation is the same as before. It follows from arguments similar to those leading to Eq. (III.32) that

$$e = (E_{AC\text{surface}} + E_{BC\text{surface}} + \dots)_{\text{act}} - (E_{AC\text{surface}} + E_{BC\text{surface}} + \dots)_{\text{average}} \quad (\text{III.40})$$

It was seen in Section 2.2 that in catalyzed reactions an energy

$$E_{AB,C} + E_{CD,C} + \dots = E \quad (\text{III.41})$$

is needed for the cleavage of the bonds, while in homogeneous reactions the energy requirement is:

$$E_{AB} + E_{CD} + \dots = E_{\text{hom}} \quad (\text{III.42})$$

Thus, in accordance with Eq. (III.18) the following equation is valid for the formations under investigation:

$$E_{\text{hom}} - E = (E_{\text{ACsurface}} + E_{\text{BCsurface}} + \dots)_{\text{act}} \quad (\text{III.43})$$

From Eq. (III.22):

$$E^\ddagger = \delta E \quad (\text{III.44})$$

and in the same way:

$$E_{\text{hom}}^\ddagger = \delta_{\text{hom}} E_{\text{hom}} \quad (\text{III.45})$$

ϵ from Eq. (III.40) is substituted into Eq. (III.39), and the adsorption energy on the site under investigation is obtained from Eq. (III.43). Using Eqs (III.44) and (III.45), Eq. (III.39) can finally be written in the following form:

$$\frac{N_{E^\ddagger}}{N} = f_3 \exp[(E_{\text{ACsurface}} + E_{\text{BCsurface}} + \dots)/R\theta] \cdot \exp[-E_{\text{hom}}^\ddagger/(\delta_{\text{hom}} R\theta)] \exp[E^\ddagger/(\delta R\theta)] \quad (\text{III.46})$$

Rearrangement of Eq. (III.46) and reduction of the constants leads to

$$N_{E^\ddagger} = N f_3 \exp[E^\ddagger/(\delta R\theta)] \quad (\text{III.47})$$

It is clear from Eqs (III.36), (III.38) and (III.47) that, despite the various models used, a formally identical relationship is obtained:

$$N_{E^\ddagger} = A \exp(hE^\ddagger) \quad (\text{III.48})$$

A and h are constants which, depending upon the initial conditions and the method of derivation, represent ensembles of different constants. There is, as yet, no basis on which these constants can be generally and thoroughly analyzed, since it is not clear which concept is valid for a given case.

It emerges directly from Eq. (III.48) that the number of active sites of the catalyst which may be involved in a given chemical conversion is the greater, the higher the energy available for activation.

Derivation of Eq. (III.48) leads to:

$$dN_{E^\ddagger} = Ah \exp(hE^\ddagger) dE^\ddagger \quad (\text{III.49})$$

which defines the change in the number of active formations, dN_{E^\ddagger} , when the activation energy changes by dE^\ddagger . If the number of active formations characterized by the activation energy E^\ddagger changes by dN_{E^\ddagger} , the rate constant of the reaction involving activation energy E^\ddagger changes by dk . Since the rate constant referred to unit surface area of the catalyst is proportional to the number of those active formations on which the process under investigation takes place, that is

$$k = BN_{E^\ddagger} \exp(-E^\ddagger/RT)$$

by substituting N_{E^\ddagger} from Eq. (III.48) we may write for the differential change of k :

$$dk = B \exp(-E^\ddagger/RT) dN_{E^\ddagger} = ABh \exp(-\alpha E^\ddagger) dE^\ddagger \quad (\text{III.50})$$

where $\alpha = 1/RT - h$.

The value of E^\ddagger may vary between two extreme limits:

E_{min}^\ddagger is the lowest activation energy with which the process takes place at the most active sites of the surface:

E_{max}^\ddagger is the highest activation energy at which the homogeneous conversion does not yet overlap the catalytic reaction; this condition depends on the ratio of the pre-exponential factors of the rate constants of the two types of conversions (catalytic and homogeneous), and also on the ratio of the catalyst to the free space, and on the difference between E_{hom}^\ddagger and E_{max}^\ddagger .

Thus, the rate constant of the conversion on the entire heterogeneous catalyst surface is:

$$k = \int_{E_{\text{min}}^\ddagger}^{E_{\text{max}}^\ddagger} ABh \exp(-\alpha E^\ddagger) dE^\ddagger = \frac{ABh}{\alpha} [\exp(-\alpha E_{\text{min}}^\ddagger) - \exp(-\alpha E_{\text{max}}^\ddagger)] \quad (\text{III.51})$$

Since $E_{\text{min}}^\ddagger < E_{\text{max}}^\ddagger$, it follows that, depending on the sign of α , Eq. (III.51) may be written in the simpler forms:

$$k = \frac{ABh}{\alpha} \exp(-\alpha E_{\text{min}}^\ddagger), \quad \alpha > 0 \quad (\text{III.52})$$

$$k = -\frac{ABh}{\alpha} \exp(-\alpha E_{\text{max}}^\ddagger), \quad \alpha < 0 \quad (\text{III.53})$$

However, in the usual manner under no conditions is E_{min}^\ddagger or E_{max}^\ddagger determined from the temperature-dependence of the experimentally measurable rate constants, k , but only some average value E_{av}^\ddagger . Conversion proceeds on the entire surface and only on a certain fraction of this surface does the activation energy reach the values of E_{min}^\ddagger or E_{max}^\ddagger , while on the rest of the surface the values of the activation energy will be between these two extremes.

Hence, the experimentally measurable average activation energy of the reaction on the entire heterogeneous catalyst surface is obtained by weighting the various activation energy values characteristic of the sites of varying activities in relation to the rate dj of the reaction at the given sites [33]:

$$E_{\text{av}}^\ddagger = \frac{\int_{E_{\text{min}}^\ddagger}^{E_{\text{max}}^\ddagger} E^\ddagger dj}{\int_{E_{\text{min}}^\ddagger}^{E_{\text{max}}^\ddagger} dj} = \frac{\int_{E_{\text{min}}^\ddagger}^{E_{\text{max}}^\ddagger} E^\ddagger dk}{\int_{E_{\text{min}}^\ddagger}^{E_{\text{max}}^\ddagger} dk} \quad (\text{III.54})$$

since in the generalized form the rate equation of the reaction is

$$j = kf(a_i)$$

where a_i ($i = 1, 2, \dots$) is the activity of component i of the reacting system.

By substituting Eq. (III.50) into Eq. (III.54) we obtain

$$E_{av}^\ddagger = \frac{\int_{E_{min}^\ddagger}^{E_{max}^\ddagger} E^\ddagger ABh \exp(-\alpha E^\ddagger) dE^\ddagger}{\int_{E_{min}^\ddagger}^{E_{max}^\ddagger} ABh \exp(-\alpha E^\ddagger) dE^\ddagger} = \frac{\exp(-\alpha E_{min}^\ddagger) (E_{min}^\ddagger + 1/\alpha) - \exp(-\alpha E_{max}^\ddagger) (E_{max}^\ddagger + 1/\alpha)}{\exp(-\alpha E_{min}^\ddagger) - \exp(-\alpha E_{max}^\ddagger)} \quad (III.55)$$

It follows from Eq. (III.55) that if

$$\alpha > 0, E_{av}^\ddagger = E_{min}^\ddagger + 1/\alpha \quad (III.56)$$

$$\text{and if } \alpha < 0, E_{av}^\ddagger = E_{max}^\ddagger + 1/\alpha \quad (III.57)$$

that is, as expected, at positive values of α an activation energy somewhat higher than E_{min}^\ddagger is measured, while at negative values of α the activation energy is somewhat lower than E_{max}^\ddagger .

Substituting E_{min}^\ddagger and E_{max}^\ddagger from Eqs (III.56) and (III.57), into Eqs (III.52) and (III.53), we obtain:

$$k = \frac{ABhe}{|\alpha|} \exp(-\alpha E_{av}^\ddagger) \quad (III.58)$$

In the denominator of the coefficient the temperature-dependence of α can be ignored, and thus:

$$k = C \exp(-\alpha E_{av}^\ddagger) \quad (III.59)$$

$$k = C \exp(hE_{av}^\ddagger) \exp(-E_{av}^\ddagger/RT) \quad (III.60)$$

$$k_0 = C \exp(hE_{av}^\ddagger) \quad (III.61)$$

That is, because of the increase of the first factor, k_0 , the rate of the catalytic reaction decreases only moderately with increasing activation energy; and, for the same reason, the catalytic activity increases only moderately with decreasing activation energy. The fact that, in this sense, the activation energy has an opposite effect on k_0 and on the exponential factor, that is, on the catalytic activity and the value of k , is usually called the *compensation rule*. An alternative expression, the "theta rule", is quite widely used; this follows from the substitution of h by $1/\delta R\theta$ from Eqs (III.47) and (III.48):

Eq. (III.60) was derived from Eq. (III.48) by assuming that $h \neq 0$, that is, the number of active formations on unit surface area of the catalyst is not independent of the activation energy, or, in other words, that the surface is heterogeneous. Hence, the fundamental condition for the experimental proof of Eq. (III.60) is the heterogeneity of the catalyst surface; in addition, h should be constant, while the value of E_{av}^\ddagger , the experimentally measurable activation energy, changes. In these cases, therefore, E_{min}^\ddagger and E_{max}^\ddagger have to change in accordance with Eqs (III.56) and (III.57) for E_{av}^\ddagger .

Changes in the activation energy of heterogeneous catalytic reactions may be studied with the help of the equations derived earlier. It follows from Eqs (III.34) and (III.33) that

$$E^\ddagger = \delta[E_{AB} + \dots - (E_{AC_{cryst}} + E_{BC_{cryst}} + \dots + \nu\alpha\lambda + \nu\eta)] \quad (III.62)$$

and from Eqs (III.40), (III.42), (III.43) and (III.44) that

$$E^\ddagger = \delta[E_{AB} + \dots - (E_{AC_{surface,av}} + E_{BC_{surface,av}} + \dots + \epsilon)] \quad (III.63)$$

Hence, if the energies of the cleaving bonds, the strengths of the chemisorption bonds, and/or the energy levels of the active formations, $\nu\eta$ and ϵ change in the course of some reaction, E^\ddagger must also change.

Since E_{min}^\ddagger and E_{max}^\ddagger determine the experimentally observed value of E_{av}^\ddagger at constant h , E_{av}^\ddagger depends unequivocally upon the changes of the maximum and minimum energies ($\nu\eta$ and ϵ) of the active formations,

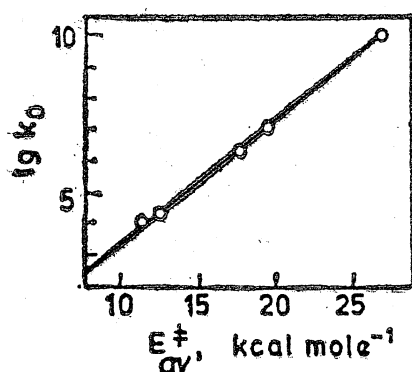


Fig. III.17. Correlation between average activation energy and the logarithm of the pre-exponential factor in the dehydrogenation of *i*-propanol on zinc oxide catalyst prepared by different methods

provided the nature of the substrate, the type of bond rearrangement (type of reaction) and the chemical composition of the catalyst remain unchanged, i.e. provided E_{AB} , E_{CD} , \dots , $E_{AC_{surface}}$, $E_{BC_{surface}}$, \dots remain unchanged. This is the case when a given reaction of the same substrate is studied on catalysts of the same composition, which differ from each other only in their method of preparation. Thus, in the dehydrogenation of iso-propanol, for instance, it was observed that on zinc oxide catalysts prepared by different methods Eq. (III.61) is valid for the correlation between the activation energy and the pre-exponential factor, k_0 (see Fig. III.17 [34]). From this figure $h = 9.35 \cdot 10^{-4} \text{ cal}^{-1}$, and hence α is negative; consequently in accordance with Eq. (III.57) the experimentally determined activation energy values are always lower than the E_{max}^\ddagger values, e.g. by 4 kcal at 350 °C.

It follows from Eq. (III.63) that E^\ddagger may also change when the geometry of the bond rearrangement changes in a given reaction (see Section 1.1). In this case, however, the structures of the active formations must also differ, so that it seems highly improbable that h will remain the same, or

that the energy distributions of active formations of different structures will be the same, which, on the basis of Eq. (III.60), is necessary for the experimental confirmation of the compensation rule.

The dehydrogenation of cyclohexene was investigated on two types of platinum catalysts [35], either pure metal or platinum applied in low concentrations on an inert support. In the case of pure metal h was smaller than $1/RT$ ($\alpha > 0$), while for supported catalysts h was greater than $1/RT$ ($\alpha < 0$). In the derivation of Eqs (III.56) and (III.57) it has already been seen that in the first case E_{av}^{\ddagger} is somewhat higher than E_{min}^{\ddagger} , and in the second case somewhat lower than E_{max}^{\ddagger} . In fact, the experimentally determined E_{av}^{\ddagger} values are considerably lower for the coherent metal than for supported platinum. From this observation the conclusion was drawn [35] that on pure platinum the reaction takes place on the well-developed octahedral faces, according to the sextet scheme requiring lower activation energy (see Section 1.1), while on the supported platinum particles no octahedral face can develop and dehydrogenation follows the quadruplet scheme, which explains the higher activation energy. For different active formations h is, in fact, not the same.

Eq. (III.63) also means that E^{\ddagger} may change when reactions of the same type take place with different substrates on a given catalyst of heterogeneous surface. In accordance with Eq. (III.61), in the dehydrogenation of various aliphatic amines there is a linear correlation between $\lg k_0$ and E^{\ddagger} (Fig. III.18) [36]. It is surprising, however, that the lines have the same slopes; h is the same for nickel and palladium.

Another phenomenon is presumably involved here. It is known from reaction kinetics that there is a factor $\exp(\Delta S^{\ddagger}/R)$ in the expression of k_0 (ΔS^{\ddagger} is the entropy change accompanying the formation of the active surface complex). It has generally been proved that in the course of a transformation (e.g. evaporation of the compounds of a homologous series, in reactions of the same type) the entropy difference changes proportionally to the energy difference. If this relationship is extended to ΔS^{\ddagger} and E^{\ddagger} , in catalytic reactions, a result formally agreeing with Eq. (III.61) is obtained: k_0 increases when the activation energy increases. Since this reverse change can be traced back to the change of the substrate, the equation

$$\lg k_0 = h'E^{\ddagger} + B'$$

(B' is a constant for a given catalyst) describes a straight line whose slope h' is the same, even when another catalyst is chosen, providing the substrates are the same [cf. the parallelism of experimentally determined straight lines for the palladium and nickel catalyst (see in Fig. III.18)].

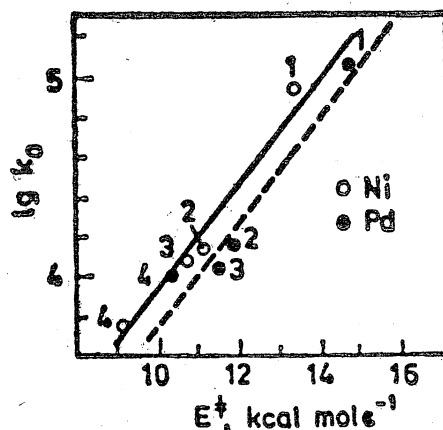


Fig. III.18. Correlation between activation energy and the pre-exponential factor in the dehydrogenation of different secondary amines on nickel and palladium catalysts [36]

It will be mentioned only for the sake of completeness that a phenomenon in agreement with the compensation rule is also observed when a tunnel effect appears during a chemical conversion [37].

According to the theory of absolute reaction rates the expression [1]

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{\Omega^\ddagger}{\Omega_A \Omega_B} \exp(-E^\ddagger/RT) \quad (\text{III.64})$$

(where k is the Boltzmann constant;

T is the absolute temperature;

h is Planck's constant; and

$\Omega_A, \Omega_B \dots \Omega^\ddagger$ are partition functions of the reacting partners and of the active ensemble)

is obtained for the rate constant in which the transmission coefficient is

$$\kappa = \exp \left\{ - \left(\frac{8\pi r}{3h} \right) [2m(E_b - E_p)]^{1/2} \right\} \quad (\text{III.65})$$

where E_b is the height of the energy barrier;

E_p is the surplus energy of the particle (molecular fragment, atom or electron) undergoing rearrangement;

m is the mass of the particle involved; and

r is the width of the barrier.

It follows from Eq. (III.64) that the greater is E_p ($E_p \sim E^\ddagger$), the greater is k_0 (since $k_0 \sim \kappa$), that is, the compensation rule is asserted.

On the other hand, it can be seen from the expression for κ that a significant tunnel effect (high value of κ when the difference between E_b and E_p is great) can appear only on the transition of small particles such as electrons; for example, this phenomenon may occur when charge transfer takes place between ions [37].

As well as the interpretation of the compensation effect, another highly important conclusion can be drawn from Eq. (III.60):

Reactions on catalysts with heterogeneous surfaces can be characterized by a single activation energy just as if the reaction were taking place on a homogeneous catalyst surface. In this way there is a possibility of utilizing and experimentally confirming all the considerations put forward with respect to bond energies in Section 2.2, since catalysts in practice must always be regarded as having heterogeneous surfaces.

Thus, among other things, it is possible, as before, to build on the final results which led, for example, to the relationship illustrated in Fig. III.16, that is, in these cases, too, the activation energy is just as much an unequivocal function of the adsorption energy, as in the case of catalysts having homogeneous surfaces.

SECTION 2.4. INTRODUCTION TO THE ELECTRONIC THEORY OF CATALYSIS

So far nothing has been said about the nature and the deeper physical meaning of the bond energies. The phenomena have essentially been interpreted by phenomenological arguments, and, for this reason, the directions and sizes of bonds formed during the catalytic conversions have been considered separately.

Interaction between the catalyst and the substrate means in fact an overlapping of the electron shells. The theory which interprets the mechanism of catalyst effects on this basis is the electronic theory of catalysis.

Overlapping of the electron shells results in electron migration and can be characterized by the overlapping of the eigenfunctions Ψ , known from quantum mechanics. In other words, a change in the distribution of electron concentrations has to be taken into account, this resulting in the different energy level of the reacting system and different strengths of the rearranged bonds. On the other hand, a suitable approach is necessary for electron transitions to take place, and this can be achieved with appropriate geometric packing. This shows that the ideas described earlier remain valid, and, in this way, gain a definite physical meaning.

Prior to a description of the phenomena, the electron configurations of the catalyst and substrate first have to be known (the electron configurations of solids are discussed in Part I, while bond theory is known from physical chemistry) for the determination of the electron state which develops as a result of interactions. Conclusions on this electron state can also be drawn from ESR and NMR studies (for more details see Chapter 7 of Part VI). At present, we are still far from being able to solve any arbitrarily chosen problem in this way, that is, to forecast a catalytic effect reliably. Among other things, (see p. 337), the exact electron states of the catalyst surface are not known; nor is it known which model will be appropriate, and when the model should be correct, which conversion step (i.e. which electron transition) has primarily to be considered nor, in fact, whether the calculations performed for the idealized model are permitted, etc. However, despite all these difficulties a correct interpretation of the phenomena has been given in a number of cases, particularly for semiconductor catalysts, which have then been made part of a fairly uniform, concise picture.

Of course, the problem has to be approached in a different manner for metals, semiconductors and insulators.

In the discussion of metals it is necessary to start from a system consisting of a great number of mobile electrons, while in the case of semiconductors only a few mobile electrons or defect electrons (holes) are initially present, and in insulators only localized electrons and defect electrons occur. After interaction with the substrate the bond electrons of all three types of catalysts become localized, that is the corresponding atoms of the substrate are situated on certain lattice points of the catalyst (as if "valences" started from the latter).

CHAPTER 3. METAL CATALYSTS

SECTION 3.1. ADSORPTION DURING CATALYSIS

Before the electronic theory is applied to the metal catalysts it is necessary to deal briefly with adsorption from the aspect with which it primarily occurs in catalytic conversions.

In this respect three idealized cases can be distinguished [38]:

(1) The adsorbate becomes positively charged by donating one electron to the electron system of the metal (cationic adsorption);

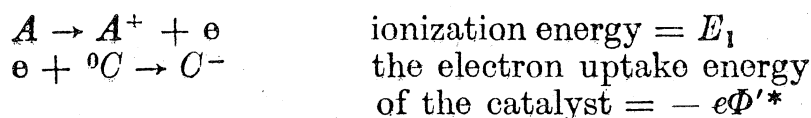
(2) the adsorbate takes up one electron from the electron system of the metal and thereby becomes negatively charged (anionic adsorption);

(3) a covalent bond is formed between the metal and the adsorbate.

Let us now examine these cases more closely and illustrate, with some examples taken from practice, what can be expected from these arguments.

PARAGRAPH 3.1.1. CATIONIC ADSORPTION

The formation of positive substrate ions in the surface phase can be divided into the following steps:



where 0K is the vacant electron term in the conduction band of the catalyst in the Fermi level;



Hence, the ratio of positive ions to non-ionized substrate in the surface phase in the case of equilibrium (by slightly modifying Dowden's equation [38]) is:

$$\frac{N_{A^+}}{N_A} = \frac{\Omega_{A^+}}{\Omega_A} \frac{N_{C^-}}{\Omega_{C^-}} \exp[-(E_1 - e\Phi' + E_a)/kT] \quad (\text{III.66})$$

* Φ' is the electron work function at temperature T

$$\Phi' = \Phi + (\epsilon'_0 - \epsilon')$$

Φ is the electron work function at $T = 0$ K [see Part I, Eq. (I.45b)]

$$\epsilon'_0 - \epsilon' = \frac{1}{6} \pi^2 k^2 T^2 \left[\frac{d \ln n(\epsilon)}{d \epsilon} \right]_{\epsilon=\epsilon'_0}$$

where N is the number of some particle on unit surface area of the catalyst;
 Ω is the partition function; and

N_c is the number of empty electron terms in the *Fermi level*. (The energy change when an electron is captured is $-e\Phi'$ and the negative work function $-\Phi'$ is related to the prevailing e' .)

It can be seen that the formation of positive ions will be the more extensive,
the lower the electron concentration in the conduction band;
the lower the ionization energy of the substrate;
the higher the work function; and
the more positive the gradient of the density of states in the Fermi level (this latter is of subordinate importance, since even at 1000 °C ($\epsilon' - \epsilon'_0$) can only be, depending on the value of ϵ'_0 , 0.01–1% of ϵ'_0).

Let us now consider the practical conclusions which can be drawn from these statements. N_{A+} can be increased, for instance, by adding substances to which the electrons in the conduction band of the metal can be transferred, whereby N_c will be greater. The energy aspects of this process are reflected in the exponent in Eq. (III.66) by $(E_1 - e\Phi' + E_a)$, the change of which, in the case of cationic adsorption, is equal to ΔQ , the change in the overall heat of adsorption. At low coverages (when interaction between the adsorbed particles can be ignored) the differences in the heats of adsorption for a given substrate are the same as the differences in the $e\Phi'$ values, multiplied by the number of transmitted electrons (while E_1 and E_a remain unchanged, of course):

$$\Delta Q = \frac{n}{2} e \Delta \Phi \quad (\text{III.67})$$

where n is the number of valence electrons in the newly formed bonds. Boudart found good agreement between this equation and the experimental results (Table III.7 [39]). The greater deviation in the case of the O_2 –W pair indicates that the initial formula cannot be used, probably because the condition of cationic adsorption is not encountered here.

TABLE III.7
Heats of adsorption determined experimentally and
calculated from Eq. (III. 67) [39]
(kcal mole⁻¹)

	H ₂ on W	H ₂ on Ni	O ₂ on W	N ₂ on W	Cs on W
ΔQ (calculated)	12.5	4	24	15.9	5
ΔQ (observed)	13.5	5	30	15	5.4

PARAGRAPH 3.1.2. ANIONIC ADSORPTION

Reasoning similar to that applied to cationic adsorption permits the derivation of the equilibrium concentration of the negative ions. The following expression is obtained:

$$\frac{N_{B^-}}{N_B} = \frac{\Omega_{B^-}}{\Omega_B} \frac{N \cdot c}{\Omega \cdot c} \exp[-(-E_1 + e\Phi' + E_a)/kT] \quad (\text{III.68})$$

where $N \cdot c$ is the number of occupied electron terms in the Fermi level, and E_1 is the ionization energy of B

The concentration of negative ions increases
 when the electron density in the Fermi level is high;
 when the substrate has a high ionization energy;
 when the work function decreases; and
 when the gradient of the density of states in the Fermi level has an increasingly higher negative value (as has been shown before, this is the least important).

The fact that such ions may occur on the surface during reaction is confirmed by the following observation. On the oxidation of metals [40] it was found [41] that:

$$e\Phi - E^\ddagger = \text{const}$$

(where E^\ddagger is the activation energy), which means that in the rate-controlling step (i.e. the step the activation energy of which can be measured) electrons must leave the surface; this can happen only if oxygen anions are adsorbed on the metal surface. The same has been confirmed not only for pure metals, but also for Ni—Cu alloys where $e\Phi$ could be varied continuously [38, 42].

PARAGRAPH 3.1.3. COVALENT ADSORPTION

Eqs (III.66) and (III.68) are still valid and permit relevant conclusions when the substrate is no longer fully ionized after adsorption. It is sufficient to take this condition into account by the change in E_a . All this indicates that the third extreme case, the covalent bond, can be attained continuously.

Before a detailed discussion of this problem, however, a brief outline of Pauling's metal theory (c.f. Section II.8.1) will be given on the basis of which the prevailing conditions can be interpreted far more easily.

According to their behaviour, Pauling distinguishes three types of electrons in metals: conduction electrons in metal orbitals, electrons in the bonding orbitals ensuring cohesion between the metal atoms, and electrons in atomic orbitals, which are the carriers of the magnetic properties (for details see [43]).

With this in mind, the following two types of covalent adsorption can be distinguished according to Dowden [38]: (1) a covalent bond is formed with the electrons of the bonding orbitals; (2) a covalent bond is formed with the electrons of the atomic orbitals.

Due to the nature of their position, the dsp hybrid orbitals forming bonds on the surface of the metal are asymmetric; they may take up electrons from the substrate and after rehybridization a new, common, substrate—metal dsp bonding-electron system is formed. The higher the percentage d-character of the metal, the stronger the bond, as more electrons from energetically deeper bonding orbitals may participate in the bond.

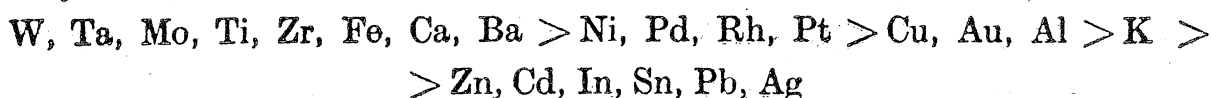
Unfortunately, to the best of our knowledge, there are no data in the literature which unambiguously refer to such a case.

The strongest covalent bond is formed with the participation of atomic d-orbitals. Dowden claims that the favourable conditions for the formation of such bonds, in order of importance, are as follows:

- presence of empty atomic orbitals;
- high work function;
- high positive value of the gradient $[d \ln n(\epsilon)/d\epsilon]$.

Before illustrating this case with appropriate examples, let us point out again the gradual transition between ionic and covalent bonds: for instance, the holes in the atomic d-orbitals may simply be considered as empty electron terms, with the sole additional remark that the developing bond occupies a considerably deeper energy level.

Trapnell [44] gives the following sequence for the adsorptivity of the various metals with respect to the adsorption of oxygen, hydrogen, acetylene, ethylene, carbon monoxide and nitrogen:

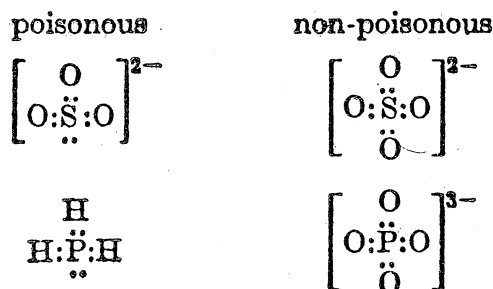


This exhibits no relationship whatsoever with the work functions or lattice parameters. On the other hand, the fact that the transition metals are the most active seems to indicate the decisive role of the unsaturation of the d-band (which corresponds to the empty atomic d-orbitals in Pauling's theory). Cu, Au and Al, which have saturated d-bands, adsorb only ethylene and carbon monoxide, and this only because a single $d \rightarrow s$ transition is possible, the process requiring so little activation that it can be even initiated by light. The high activities of calcium and barium can be explained by a certain overlapping of the d-band with the s- and p-bands, so that some electrons may reach the second Brillouin zone, leaving behind them empty sites in the d-band.

Oxygen is adsorbed on all metals, indicating that, here, the unsaturated nature of the d-band is of no importance. In this connection it has already been seen that O_2^- anions are present in the adsorbed phase, while electron accommodation involves the s- and p-band, and not the more deeply-lying d-band.

Some examples of adsorption will now be given which are of great importance from the aspect of catalyst poisoning (see also Part V, Chapter 2).

The poisonous elements of groups V/b and VI/b of the periodic table (e.g. phosphorus, arsenic and sulphur) are effective only when they possess a free electron pair permitting their "dative" bonding to the metal catalyst:



No data are available as to whether polar bonds are formed, or whether a common electron system with the metal develops (that is, overlapping with the bonding-electron orbitals of the metal: first type of covalent bonding; or bonding due to the empty d-band: second type of covalent bonding), or whether we are dealing simply with cationic adsorption. In the adsorption of dimethyl sulphide on palladium it was observed [45] that the magnetic susceptibility of palladium decreased in proportion to the degree of adsorption, indicating that the empty sites of the d-band (in other words, the unsaturated atomic d-orbitals) were gradually filled.

It is not so easy to find a correct interpretation for the poisoning effects of metal ions. Experiments have provided evidence [46] concerning the poisonous nature of ions, all of the d-orbitals of which immediately below the external s- and p-shells contain 1 or 2 electrons, i.e. which have no completely empty d-orbitals. The cause of this phenomenon has not yet been elucidated. Experience has shown that when a bond is formed, the d-orbitals are, in general, hybridized; here too, a special variation of this is probably involved.

SECTION 3.2. INTERPRETATION OF CATALYTIC CONVERSIONS

Because of the very important role played by adsorption in catalysis, it might be expected that catalysis can be studied in accordance with the results of the discussion on adsorption in the preceding parts of this book. Though ideal cases are treated separately according to our classification, they do, however, overlap with each other, and for the sake of an easier survey of the subject the catalytic processes will also be discussed on the basis of a similar classification.

PARAGRAPH 3.2.1. PARTICIPATION OF ADSORBED CATIONS

Some examples of catalytic conversions will first be described in which positive-ion adsorption takes place in the rate-controlling step (the step for which the rate constant and activation energy can be measured).

Schwab [47] investigated the dehydrogenation of formic acid on a series of catalysts. The model reaction was perfectly suitable for the purpose, since it was found to be of zero order; this permitted the calculation of the activation energy directly from the temperature-dependence of the rate constant, since, in such cases, the adsorption coefficient is not included in the rate equations (see Part IV).

The experiments were carried out with various alloys of the metals in group I/b of the periodic system: copper, silver and gold were alloyed with small quantities of the metals in groups II/b—V/b so as not to disturb the α -phase of the initially face-centred cubic lattice structure. In this way the electron concentration of silver could be increased to 1.33 electron per atom by adding elements of period 5/b (Cd, In, Sn and Sb) and to 1.1 electron per atom by alloying with the element in period 6/b (Hg, Tl, Pb, Bi). The

activation energy of the decomposition of formic acid was determined for a series of similar alloy combinations, and it was found that

$$E_{\text{alloy}}^{\ddagger} = E_{\text{metal}}^{\ddagger} + Ax(n-1)^2$$

where A is an empirical constant;

x is the atomic fraction of the alloying metal; and

n is the valency of the alloying metal.

In other words, a certain proportionality exists between activation energy and electron concentration. (A formally identical relationship was found between resistance and electron concentrations.) If this empirical relationship is compared to Eq. (III.66), there seems to be a contradiction between the two: electron concentration cannot modify the energy change accompanying the process, since it appears not in the exponent, like the other energy factors, but in the coefficient, and there only to its first power. That this expression is nevertheless correct is probably explained by the change of the work function Φ due to the alloying, experience showing this to be proportional to the square of the electron concentration. The dehydrogenation of formic acid, therefore, proceeds the less readily, the more electrons present in the outer conduction band. This becomes understandable if the quite plausible assumption is made of the splitting-off and adsorption of positive hydrogen ions [47].

The same, in a perhaps even more general form, could be proved for this reaction in experiments with homogeneous and heterogeneous Hume-Rothery alloys [47]. The electron configurations of these alloys can be derived from the geometric structures of their crystal lattices via the relationship between the reciprocal lattice and the Brillouin zone (dealt with in Part I, Section 1.2). Figure III.19a shows the changes in activation

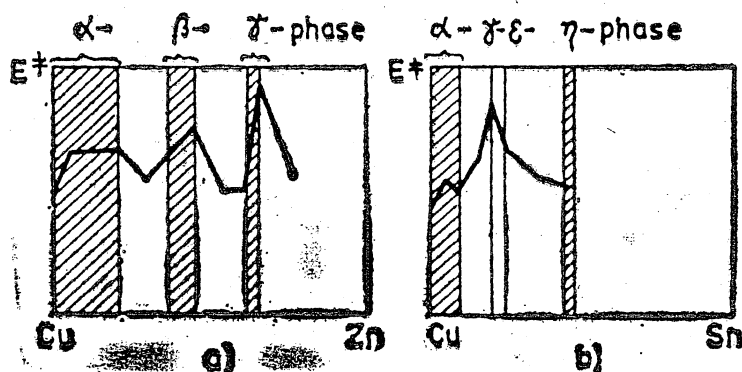


Fig. III.19. Changes in the activation energy of formic acid decomposition on Hume-Rothery alloys based on the experiments of Schwab [47]

energy vs. composition for Cu-Zn alloys. It is seen that the activation energy increases within each homogeneous phase, corresponding to the gradual filling of the available Brillouin zone as the zinc concentration is raised, that is, as the electron concentration in the conduction band increases (see above). When the boundary of a phase is reached, that is, when the available electron terms are quite full, the activation energy has a maximum

value. The successive maxima are larger and larger, which appears to indicate simply the decisive role of the electron concentrations pertaining to the different phases (the theoretical value of the electron concentration for complete filling is 1.36 in the α -phase, 1.48 in the β -phase, and 1.54 electron per atom in the γ -phase). When a donor (in the present case, hydrogen) is adsorbed, however, it is not the absolute value of the electron concentration, but the number of empty electron terms which is the essential factor. This latter is the smallest for the γ -phase, while for the further ε - and η -phases it is again larger (in such cases the electrical conductivity undergoes a parallel change), the activation energy again dropping (Fig. III.19b) [47].

Hence, in the heterogeneous regions the activation energy decreases (Fig. III.19a) because the Brillouin zone of the gradually appearing new phase still contains relatively many empty electron terms.

Dowden and Reynolds [48b] determined the catalytic activities of Fe—Ni alloys of various compositions in the hydrogenation of styrene (see curve *A* on the left of Fig. III.20).

Curve *B* shows changes in the constant of the specific heat function measured at low temperature, which is proportional to $g(\varepsilon)$ [48b], the number of electron terms [see Part I, Section 2.1, Eq. (I.50) and the accompanying explanation]. On the addition of iron, *B*, i.e. $g(\varepsilon)$, decreases mark-

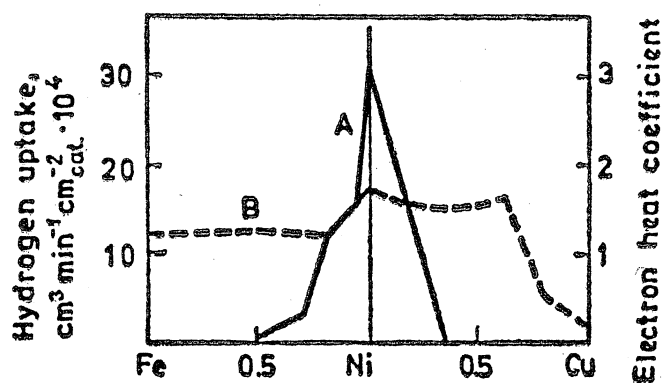


Fig. III.20. Electron heat coefficient and activity of Ni—Fe and Ni—Cu alloys in the hydrogenation of styrene, based on the data of Dowden and Reynolds [48b]

edly, and hence the remaining electron terms are increasingly filled with electrons. From the fact that, in this process, *A* also decreases in parallel (at least in the initial stage, on the left of Fig. III.20), it may be concluded that the rate of the reaction depends upon the rate of formation of the chemisorbed positive ions (or radicals) or upon their surface concentration. It should be noted, however, that such a comparison indicates only the trends, for the determination of the values of curve

B is rather inaccurate, as is the calculation of the function from $g(\varepsilon)$ the latter, while the *A* activity values are not completely reliable either (if for no other reason than the fact that the active surface is not accurately known).

PARAGRAPH 3.2.2. PARTICIPATION OF ADSORBED ANIONS

An example will now be presented for the formation of anions in the course of catalytic conversions.

According to Haber and Weiss [48a], in the first step of homogeneous hydrogen peroxide decomposition catalyzed by Fe^{2+} an electron transfer takes place:



The same type of electron transition may take place when the peroxide is decomposed on solid catalysts [48b]. This involves the transition of an electron from the metal catalyst to the substrate. It was observed in experiments with various Ni—Cu alloys that the rate of hydrogen peroxide decomposition decreases with increasing quantities of nickel alloyed in the copper [48b]. Curve *B* on the right side of Fig. III.20 shows a marked increase in these cases, indicating a similar rise in the number of electron terms. Thus, when copper is alloyed with nickel an increase in the number of empty electron terms can be expected, which, according to Eq. (III.68), reduces the concentration of negative ions.

PARAGRAPH 3.2.3. PARTICIPATION OF COVALENTLY BOUND SUBSTRATES

In agreement with the two types of "covalent" bonds, we shall treat separately those characteristic examples which indicate either the role of bonding d-orbitals or that of the d-holes.

(1) Role of the percentage d-character.

Films of various metals were prepared by evaporation. It was found that the activation energy of the ammonia-deuterium exchange on the films is the higher, the lower the percentage d-character of the metal (Fig. III.21) [43], presumably meaning that, as expected, the bond with the catalyst is the stronger and, thus, the bonds undergoing rearrangement are the more loosened the more bonding electrons that are available in the d-orbital.

The hydrogenation of ethylene was also studied on metal films [49]. The expected relationship was, in fact, found for various metals: catalytic activity (rate constant) increased as a function of the d-character of the metal (Fig. III.22), but no rule whatsoever could be detected concerning a relationship with any other parameter of the metals. This is reminiscent of the earlier example. (The value for tungsten did not fit, probably because

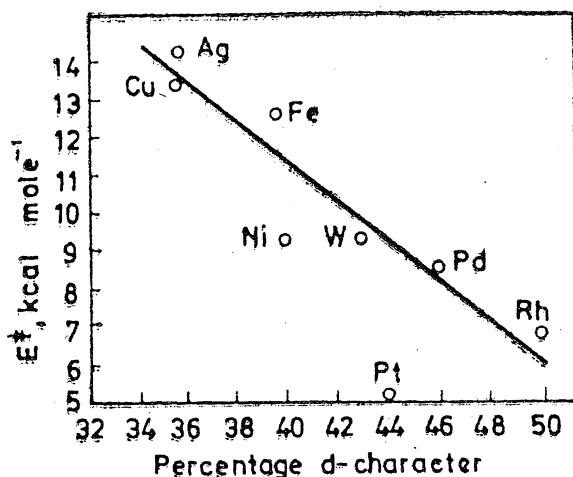


Fig. III.21. Activation energy of ammonia-deuterium exchange vs. the percentage d-character of the catalyst metals [43]

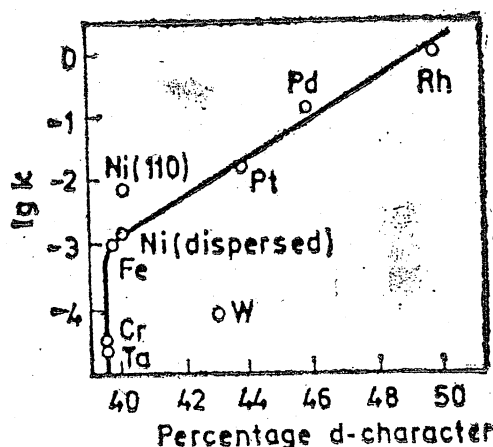


Fig. III.22. Changes in the rate constant of ethylene hydrogenation vs. the percentage d-character of the catalyst [49]

face-centred tungsten was used in the experiments, while the percentage d-character was calculated for the body-centred crystal.) It is, nevertheless, impossible to evaluate the results in the same way, as unfortunately no activation energy values are available for this example.

A more thorough study of the empirical relationships, however, fails to confirm expectation. The heat of adsorption of ethylene decreases as a function of the d-character of the metals (Fig III.23), that is, the bond strength

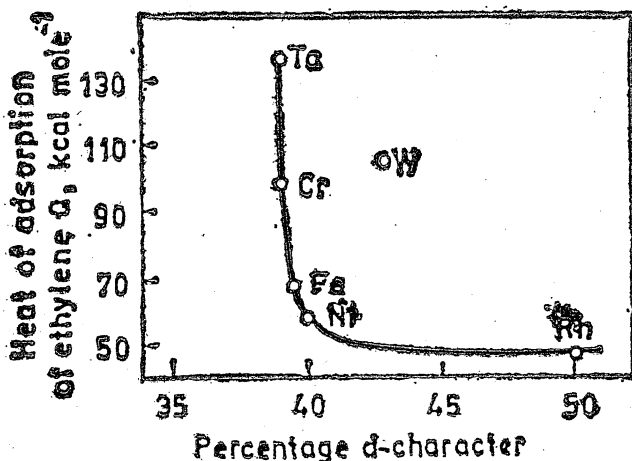


Fig. III.23. Changes in the heat of adsorption of ethylene vs. the percentage d-character of the metals [49]

between the metal catalyst and the substrate decreases, which is in contradiction with the conclusion discussed earlier that a higher number of metallic d-orbitals produces stronger bonds.

The result that the stronger the ethylene is bound, the lower is the rate of conversion (cf. Figs III.23 and III.21) is otherwise in agreement with the observation that because of strong chemisorption an excess of ethylene poisons the catalyst during hydrogenation. Beeck [49] claims that on a given metal the activity of the catalyst changes in the opposite

direction to the strength of the chemisorption of hydrogen. All this, of course, fits into the general energy pattern of catalysis, as described in Chapter 2, (in Section 2.2 it was shown why strong adsorption, under certain conditions, has an inhibitory effect).

It is an interesting fact that the activity sequence of metals observed in the hydrogenation of ethylene (Fig. III.22) was found inapplicable to the hydrogenation of acetylene; the activity decreased in the following order [50]:



which exhibits no relationship at all with the percentage d-character of these metals. It must be pointed out, however, that such comparative experiments may involve many errors; these will be discussed at the end of this Chapter (in Section 3.3).

It nevertheless seems that for the time being an unequivocal correlation between the percentage d-character and the catalytic activity has not yet been reliably proved, contrary to earlier suggestions.

(2) Role of d-holes.

The next few examples are intended to illustrate the case when catalytic activity is proportional to the unsaturation of the d-band of the metal catalyst.

Couper and Eley [51] studied the $o \rightarrow p$ hydrogen conversion on Pd—Au alloys. Figure III.24 shows the activation energy and magnetic susceptibility (dashed curve) as functions of the composition. Magnetic susceptibility, of course, is a measure of the unsaturation of the d-band (see Part I,

Section 4.3). The alloy is homogeneous over the entire composition range, the crystal lattice always being face-centred cubic. Over the entire composition range the lattice constant changes by no more than 0.19 Å, this change being linear. Hence, the role of the geometric factors can be ignored.

It was shown in Part I, Section 4.3 that in palladium there are 0.66 unpaired d-electrons (0.66 holes) in the atomic orbitals. These unpaired electrons form pairs with the 1 s electron of gold, whereby the d-band becomes saturated. As long as there are some empty d-sites the activation energy is low. Since this situation practically ceases when the gold content has reached 60 atom%, at this composition the activation energy suddenly rises.

A sudden change in activation energy in these cases is in full agreement with the kinetic pattern. It is true that the number of active formations, and hence the activity, drops monotonously, but a decisive part of the reaction still takes place on the active formations with unchanged activation energy, and only after these active formations have completely disappeared does the process taking place in some other way with a considerably higher activation energy.

Hydrogen absorbed in palladium has an effect similar to that of gold [51]. The activation energy of the o → p hydrogen conversion rises from 3 to 11 kcal mole⁻¹. It is true that 8 atom% of dissolved hydrogen is sufficient to cause this. If it is borne in mind, however, that this amount of hydrogen penetrates the surface layer only, then with the given specific surface area hydrogen can already be present in a concentration of 50 atom% in the outer 40,000 (100) lattice planes, and thus there is ample to fill the surface d-holes.

All these conclusions and similar relationships have been confirmed by many experiments. Thus, Rienaecker [52] claims that in the o → p hydrogen conversion the activity of Ni—Cu alloys changes suddenly at 70 atom%, that of Pd—Cu alloys at 50 atom%, and that of Pt—Cu alloys at 83 atom% copper, compared to the theoretical 38 atom%. Eley and Luetic [53] observed an increase of the activation energy in the decomposition of formic acid on Pd—Au catalyst at 40 atom% gold, while in the o → p hydrogen conversion such an increase appeared at 60 atom% gold. Dowden and Reynolds [486] observed an activity change of the Ni-Cu alloys used for the hydrogenation of benzene and styrene at 60 atom% and 30–40 atom% copper, respectively (for the hydrogenation of styrene see curve A in the right of Fig. III.20).

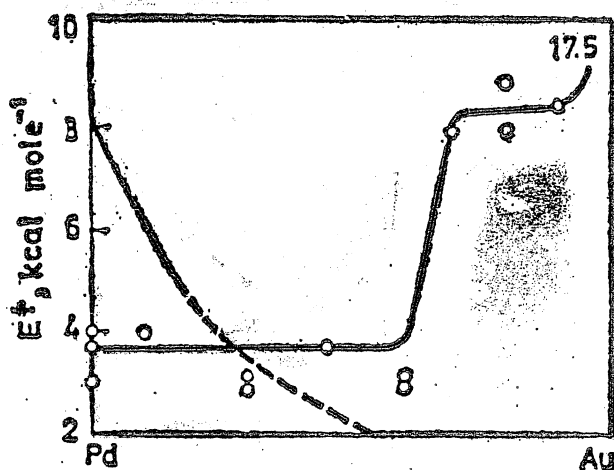


Fig. III.24. Changes in the activation energy of the o → p-hydrogen conversion (—) and the paramagnetic susceptibility (---) vs. the composition of palladium-gold alloys [51]

One reason for the scattering of the results might be that the alloys were not always completely homogeneous.

"Strong" adsorption may occasionally occur here too, when the great number of d-holes has a marked inhibitory effect. Stowe and Russel hydrogenated carbon monoxide to methane on Fe—Co alloys [54] (the lattice constants and d-characters of the two metals are almost identical). Catalytic activity as a function of composition changed in the opposite direction to that for the magnetic susceptibility, or the unsaturation of the d-band. The number of d-holes reached a maximum at 65 atom% iron, for which the catalytic activity was also the lowest.

PARAGRAPH 3.2.4. ROLE OF DIFFERENTLY ADSORBED SUBSTRATES

For the sake of completeness, mention must be made of complex cases, when, for example, one substrate is adsorbed cationically (as an electron donor) and the other anionically (as an electron acceptor); all this, of course, may occur even within the same molecule.

The results of catalytic investigations of ammonia synthesis, for instance, can be interpreted in this manner [55]. Though it is known that Ni, Pd and Pt are the best hydrogenation catalysts (see Part V, Table V.4), in ammonia synthesis iron was found to be the most suitable. When nitrogen is activated it takes up an electron from the catalyst; in the case of iron, the two free electrons of the first Brillouin zone, are available for this, while the unsaturated d-band is suitable to take up the electron of hydrogen, that is, to activate the latter.

SECTION 3.3. DIFFICULTIES OF THE ELECTRONIC THEORY FOR METALS

By means of the above examples we have tried to demonstrate the applicability of the electronic theory to metal catalysis. Only a qualitative explanation of the phenomenon could be given, as the details of the theory are not yet sufficiently elaborated to permit accurate calculations. Thus, several important physical parameters are unknown, including, for instance, the distribution functions of the electron terms for various alloys containing impurities, the values of the work function, the electron concentrations, etc. Since heterogeneous catalysis is involved, it is highly important that all these parameters should refer to the active surface of the metal catalyst (e.g. to certain crystal elements, or, in the case of heterogeneous alloys, perhaps to the points of contact of the crystallites, etc.). An exact definition of activity and its determination by means of kinetic measurements often cause serious problems (for instance, the surface area to which the conversion values should be referred). The above examples were chosen with the aim of avoiding, as far as possible, the influence of these factors on the conclusions drawn.

To sum up: because our knowledge is incomplete, the electronic theory is only of limited use regarding the interpretation of the phenomena, and in aiding the experimental selection of the suitable catalyst.

CHAPTER 4. SEMICONDUCTOR CATALYSTS

In this Chapter a type of catalyst will be discussed which is highly important from a practical point of view, as it is more often encountered in reality than would be expected. Metal catalysts are usually prepared in a gas atmosphere (e.g. in hydrogen, nitrogen, oxygen, carbon monoxide, etc.), when contamination of the catalyst surface is often unavoidable [56]. This contamination is sometimes only in the form of a monomolecular layer, but it may happen that the surface is converted to a greater depth, so that the metal is, in fact, embedded in a semiconductor coating [57]. In this case the catalytic process takes place on this external coating as the accessible catalyst surface, whereas the metal itself plays hardly any role.

The adsorption phenomena observed on semiconductors and their interpretation (see Part II, Section 8.2) can be used without modification in the study of catalytic conversions, so that their repetition here is superfluous. (The situation differs with respect to metals, since a more detailed analysis of the various types of adsorption is of primary importance in catalysis). It is necessary only to recall the existence of atoms and molecules bound to the surface by "weak" 1-electron bonds and by "strong" n - (acceptor) or p - (donor) type bonds. The "strong" bonds can be of a covalent, ionic or transitional nature, depending on the affiliation of the bonding electrons.

SECTION 4.1. MECHANISM OF SURFACE REACTIONS

PARAGRAPH 4.1.1. FUNDAMENTAL PRINCIPLES

It was shown in Part II, Section 8.2 that molecules or atoms adsorbed by "strong bonds" exist for various periods of time in the form of highly active, localized radicals or ion radicals. It seems likely, therefore, that catalytic conversions quite often take place via such radicals. The hydrogenation of ethylene, for instance, can be imagined to proceed in agreement with the scheme of Fig. III.25 as follows:

In the first step, ethylene is adsorbed on a site having an electron defect, thereby forming the radical $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ which is strongly bound to the surface [step (a)]. In the next step, the hydrogen molecule arriving from the gas phase dissociates, one hydrogen atom reacting with the radical $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, and the other forming a one-electron "weak" bond with the surface [step (b)]. Finally, in step (c) the ethyl radical is desorbed and reacts with the surface hydrogen atom, whereby ethane enters the gas phase and

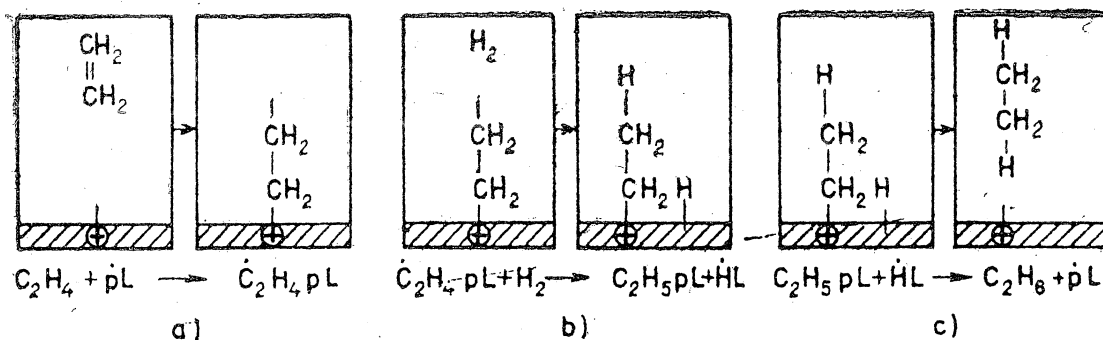


Fig. III.25. Electron scheme of the catalytic hydrogenation of ethylene [58]

the defect remains on the catalyst. (The catalyst may be MoO_3 or $ZnO + Cr_2O_3$.)

This scheme is only a hypothetical one with which it was intended to illustrate how a process may be divided into elementary steps. The general principle to be borne in mind in such cases is that only a single bond of the molecule can be cleaved at once (see Section 2.1., p. 336) and free radicals, in one form or another, must be present throughout the process. In this respect the catalyst itself can be considered a free radical, since it is an initiator of the reaction in the same way as an introduced free radical, and by its permanent reconversion during the reaction, it plays the same role as the chain carrier in a chain reaction (cf. Introduction of this Part, p. 310). Hence, the greater the number of surface free valences, the higher the rate of the reaction. After "strong" adsorption new free valences may come into being in accordance with the prevailing equilibrium between the surface and the bulk phase, since from the point of view of the surface the bulk of the catalyst is an inexhaustible source of free electrons or defect electrons. All this, however, is limited by the gradually developing high electric charge on the surface (see Part II, Paragraph 8.2.4).

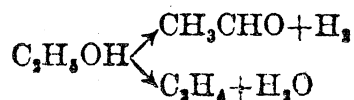
It still remains to be decided how, on the basis of these principles, the expected actual scheme of a reaction can be formulated, that is, how the most probable of all the possible cases can be chosen.

PARAGRAPH 4.1.2. DETERMINATION OF A REACTION SCHEME

A given reaction takes place through molecules with either strong p- or strong n-type bonds (or perhaps through weakly bound molecules). Hence, changes in the surface coverages x^+ , x^- and x^0 (see Part II, Paragraph 8.2.4) have unequivocal effects on the reaction rate, from which conclusions can be drawn regarding mechanism being sought.

Let us consider a particular example.

Ethanol may undergo two parallel types of decomposition (e.g. on ZnO samples containing different additives), viz. dehydrogenation and dehydration:



Using Wolkenstein's approach the two reaction schemes can be formulated in the following manner [58]:

First of all, we have to start from the fact that in the ethanol molecule the O—H and C—OH bonds are polarized in such a way that the centre of gravity of the electron distribution lies closer to the oxygen in the former, and to the OH group in the latter. Accordingly, after the cleavage of the O—H bond in the field of the catalyst both electrons remain on the oxygen ($C_2H_5O^-$), which with these two free electrons, is bound to the surface. (The same formation arises as would arise if one surplus electron, denoted symbolically by eL , was present at the lattice point of the catalyst, and one non-bonded electron on the oxygen of the electrically neutral C_2H_5O .) In this system of one negative charge the bond is formed by these two free electrons.) This new formation is given the symbol C_2H_5OeL (Part II, Paragraph 8.2.1). The split-off proton forms a bond by using the two electrons of the neighbouring lattice point; in other words, a formation comes into being as if a hydrogen atom were adsorbed on a lattice point of the catalyst which possesses one electron defect, and hence one positive charge. This ensemble possessing one positive charge may be given the symbol HpL in the usual manner.

In the case of dehydration, that is, when the C—OH bond is cleaved, the formations C_2H_4pL and $OHeL$ are produced in the manner described above.

Surface conversion (b) now follows this adsorption step (a), and the reaction cycle closes with the desorption of the product, (c). All this has been summarized in an illustrative manner in Fig. III.26 for dehydrogenation, and in Fig. III.27 for dehydration. For the various electron transitions the symbols introduced in the Part on Adsorption have been used.

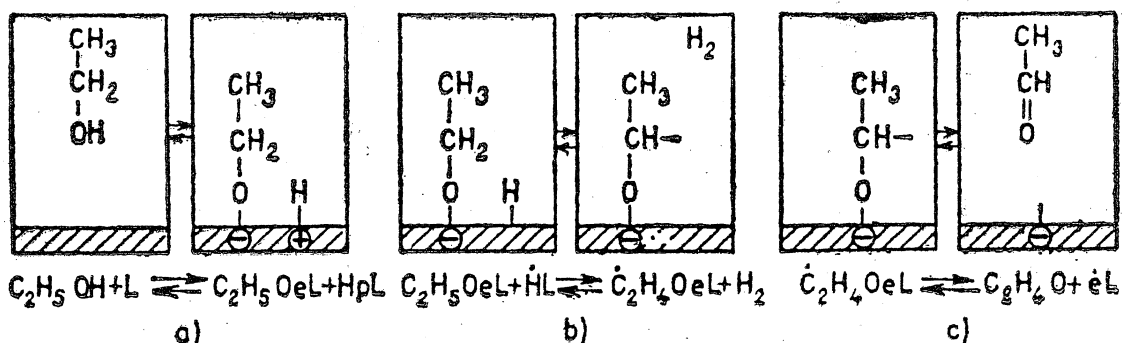


Fig. III.26. Electron scheme of the catalytic dehydrogenation of ethanol [58]

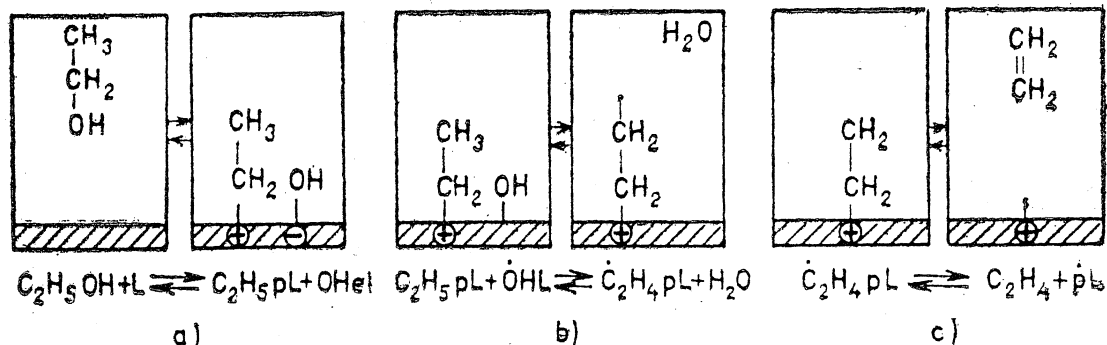


Fig. III.27. Electron scheme of the catalytic dehydration of ethanol [58]

Both transformations have already been mentioned in Section 1.1, during the discussion of the geometric multiplet theory. It was shown that, according to the latter, the processes take place on four catalyst atoms. An analogous conception can also be formulated on the basis of the electron theory of catalysis:

For adsorption (a) two catalyst atoms are needed (one is polarized positively and one negatively). In surface reaction (b) one "weakly" bound H or OH reacts, which may also have been formed by the interaction of eL or pL (both being catalyst lattice points formed in the previous reaction cycle) with $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \oplus \end{array}$ or $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \ominus \end{array}$ (\oplus and \ominus each representing a new catalyst atom). Thus, a further two catalyst atoms participate in the conversion.

Our current knowledge, however, is still far from sufficient for a detailed comparison of these two concepts (both of which are, to some degree, one-sided) of the mechanism of action of catalysts.

Let us now return to the reaction scheme of Figs III.26 and III.27, and consider in somewhat greater detail what definite conclusions can be drawn from the pertaining kinetic correlations on the basis of the electron theory of semiconductor catalysis.

For dehydrogenation the rates of the three steps of catalytic conversion may be given by the following equations:

Rate of adsorption:

$$J_{(a)} = k_{(a)}p - k_{(-a)}N_{R^-}N_{H^+} \quad (\text{III.69})$$

Rate of the surface reaction:

$$J_{(b)} = k_{(b)}N_{R^-}N_H - k_{(-b)}N_{A^-}p_{H_2} \quad (\text{III.70})$$

Rate of desorption:

$$J_{(c)} = k_{(c)}N_{A^-} - k_{(-c)}N_e p_A \quad (\text{III.71})$$

[where N is the number of some particle on unit surface area of the catalyst;

k is a rate constant;

p is the partial pressure of the alcohol;

p_{H_2} is the partial pressure of hydrogen;

p_A is the partial pressure of the aldehyde;

while for the indices,

R^- is the negatively charged $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})^-$ ion;

H^+ is the proton, the ionized hydrogen atom;

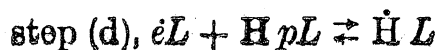
H is the hydrogen atom;

A^- is the negatively charged $(\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HO})^-$ radical ion;

e is a surplus electron in the conduction band;

(a), (b) and (c) are transitions according to Fig. III.26.]

In step (a) HpL is formed, in step (b) $\dot{H}L$ reacts, and in step (c) eL is liberated. For this reason, the reaction scheme of Fig. III.26 has to be supplemented by an additional conversion:



to close the cycle of catalytic conversion. The rate of recombination of the strong hydrogen bond is:

$$J_{(d)} = k_{(d)}N_eN_{H^+} - k_{(-d)}N_H \quad (\text{III.72})$$

where N_e is the number of free electrons on unit surface area of the catalyst.

If adsorption is the rate-determining step and equilibrium has been reached in the other three steps, the rate equation of dehydrogenation is

$$J_A = k_{(a)} \left[p - \frac{1}{K_{(a)}K_{(b)}K_{(c)}K_{(d)}} p_A p_{H_2} \right] \quad (\text{III.73})$$

where K is the equilibrium constant of the corresponding step.

If the surface reaction is the rate-determining step the rate equation is

$$J_A = k_{(b)} \frac{N_H}{N_{H^+}} \left[K_{(a)} p - \frac{1}{K_{(b)}K_{(c)}K_{(d)}} p_A p_{H_2} \right] \quad (\text{III.74})$$

and if desorption is rate-determining, then

$$J_A = k_{(c)} \frac{N_H}{N_{H^+}} \left[K_{(a)}K_{(b)} \frac{p}{p_{H_2}} - \frac{1}{K_{(c)}K_{(d)}} p_A \right] \quad (\text{III.75})$$

Step (d) cannot be rate-determining, since if equilibrium has been attained in part-processes (a), (b) and (c) this necessarily involves the equilibrium of step (d), as being a reaction which is not independent of the first three.

In a similar manner, completing the scheme of Fig. III.27 with the reaction



the rate equation of ethylene formation by dehydration is obtained:

for adsorptional inhibition the rate equation is

$$J_E = k_{(a)} \left[p - \frac{1}{K_{(a)}K_{(b)}K_{(c)}K_{(d)}} p_E p_{H_2O} \right] \quad (\text{III.76})$$

when the surface reaction is the rate-determining step:

$$J_E = k_{(b)} \frac{N_{OH}}{N_{OH^-}} \left[K_{(a)} p - \frac{1}{K_{(b)}K_{(c)}K_{(d)}} p_E p_{H_2O} \right] \quad (\text{III.77})$$

and, finally, for desorptional inhibition:

$$J_E = k_{(c)} \frac{N_{OH}}{N_{OH^-}} \left[K_{(a)}K_{(b)} \frac{p}{p_{H_2O}} - \frac{1}{K_{(c)}K_{(d)}} p_E \right] \quad (\text{III.78})$$

where p_E is the partial pressure of ethylene.

Since the expressions for conversion rates [Eqs (III.73)–(III.78)] are known for different cases, the question arises as to how and when the various J values are influenced by the electron state of the catalyst, by which we mean the conditions of electron and defect electron concentrations; in other words, how are the reaction rates influenced when the Fermi level of the catalyst changes?

The equilibrium constants K in the above equations are independent of the Fermi level, and so, naturally, are the partial pressures, but not the fractions N_H/N_{H^+} and N_{OH}/N_{OH^-} , which represent the equilibrium ratio of the numbers of weakly bound and strongly bound (ionized) particles. [The steps (d) are always rapid, and thus there will always be an equilibrium between H and H^+ , and OH and OH^- on the surface.] The ratio between the ionized and non-ionized donor and acceptor particles can be given with the expressions known from Part I, Chapter 3 and Part II, Section 8.2, i.e.:

$$\begin{aligned} N_H/N_{H^+} &= \exp[-(E_H - E_{F,s})/kT]; \\ N_{OH}/N_{OH^-} &= \exp[(E_{OH} - E_{F,s})/kT] \end{aligned} \quad (\text{III.79})$$

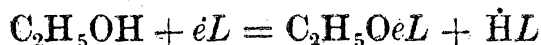
where E_H is the energy level of the donor hydrogen atom in the non-ionized state;

$E_{F,s}$ is the Fermi level on the catalyst surface; and

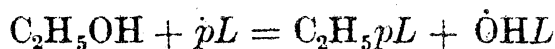
E_{OH} is the energy level of the acceptor hydroxyl group in the non-ionized state, prior to electron uptake,

that is, N_H/N_{H^+} is the greater, the higher the Fermi level, and N_{OH}/N_{OH^-} is the greater, the lower the Fermi level. Hence, the rate of dehydrogenation J_A increases as the Fermi level increases, and the rate of dehydration J_E decreases under the same conditions, provided the adsorption is not the rate-determining step. In this case Eq. (III.73) would be valid for dehydrogenation and Eq. (III.76) for dehydration, and neither of these equations contains a term depending upon E_F . It follows from the reaction schemes in Figs III.26 and III.27 that, in both cases, adsorption takes place on an unperturbed surface, so that the rate of this step is to be independent of the electron concentrations. Experience has shown, however, (see later) that this is not the case, because the rates obtained for the two types of ethanol decomposition depended on the Fermi level in the expected manner (see Fig. III.28), confirming the validity of the reaction schemes in Figs III.26 and III.27.

In agreement with the experimental results, however, the schematic diagram of Fig. III.28 is also obtained when calculating with the adsorption step



in the dehydrogenation of ethanol, and with the adsorption step



in the dehydration of ethanol, followed, according to Figs III.26 and III.27, by steps (b) and (c). In this case, whichever of the three steps is considered the rate-controlling one, the rate of dehydrogenation is

$$J_A \sim N_s \sim \exp[(E_{F,s} - E_g)/kT] \quad (\text{III.80a})$$

and the rate of dehydration

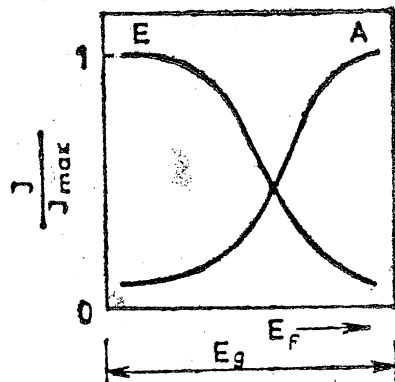


Fig. III.28. Changes in the rates of formation of acetaldehyde (A) and ethylene (E) vs. changes in the Fermi level

$$J_p \sim N_p \sim \exp[-E_{F,p}/kT] \quad (\text{III.80b})$$

The relative change in the rates of the two-directional decomposition of ethanol with the Fermi level can be proved for both the 4-step and the 3-step mechanisms. Thus, only extremely accurate measurements could decide whether Eqs (III.79) or Eqs (III.80) provide a correct description of the conditions.

SECTION 4.2. FACTORS INFLUENCING CATALYTIC ACTIVITY

In the foregoing a relatively simple example was used to indicate the very important role played by the electron concentrations in semiconductor catalysts from the point of view of the electronic theory. We shall now investigate somewhat more thoroughly, with the application of experimental results, how various factors may modify the electron and defect electron concentrations of the catalyst, and the effects which such modifications may have on the catalytic conversion. Based on the results of theoretical and experimental investigations the factors influencing the electron state and thereby the activity of catalysts can be classified into four groups: (1) lattice defects and foreign substances, (2) irradiation, (3) dispersity and (4) electric field.

PARAGRAPH 4.2.1. LATTICE DEFECTS AND FOREIGN SUBSTANCES

Prior to a discussion of these (perhaps the most thoroughly studied) problems of the electronic theory, it seems expedient to briefly summarize certain important results of the physics of semiconductors. In the course of this somewhat sketchy discussion, however, stress will be laid on some factors which are of major importance as regards catalysis.

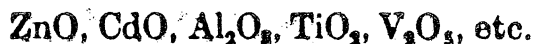
Let us consider, first of all, a perfect semiconductor crystal in the lattice structure of which there are neither vacancies nor interstitial incorporations nor impurities. As a result of thermal excitation some bonding electrons in the valence energy band will be raised to the conduction band. The resulting electron deficiency is the defect electron. The number of defect electrons, p , is exactly the same as n , the number of electrons in the conduction band. Accordingly, the Fermi level, E_F , will be situated in the middle of the forbidden band: $E_F = 1/2 E_g$.

If one of the composing elements is lacking at certain points of the crystal lattice, or appears as an excess in the form of an interstitial incorporation in the lattice, it will cause a shift in the initial $n = p$ equilibrium distribution, and thus the Fermi level, expressing this shift, will also change with it. When a negatively charged ion is removed, the negative charge deficiency is relieved by a "captured" electron: this lattice vacancy behaves as an acceptor and reduces the electron concentration in the conduction band. An interstitial lattice component atom, for example, which is transformed into an anion, can also be considered an acceptor, while a

deficiency due to neutralization by electron loss corresponds to a donor, increasing the value of n . All other possible cases, such as cation removal, insertion, etc., can be interpreted by a similar approach (see Part I, Section 6.3).

A semiconductor in which the free electrons predominate is an n -type conductor (a negative charge carrier), while one with more defect electrons is a p -type conductor (a positive charge carrier).

Thus, if a semiconductor catalyst, for example, an oxide or sulphide, contains no impurity whatsoever (see below), but nevertheless behaves as an n - or p -type conductor, this is due to the composition deviating somewhat from the stoichiometric one. The definite n -type conducting nature of certain oxides can be attributed to this, e.g.:



while others are p -type conductors, e.g.:



(this has been discussed in greater detail in Part I, Chapter 6).

The nature of individual semiconductors determine whether the metallic or the non-metallic component preponderates during their formation. All this can vary within the limits permitted by homogeneity. In the case of oxide catalysts, for instance, the oxide content of the catalyst can be changed by varying the partial pressure of oxygen during the preparation of the catalyst.

From the aspect of applicability it is essential that the catalyst preserves its initial activity during use, and thus its Fermi level must remain unchanged. It may happen that in the course of the reaction the initially present lattice defects disappear, whereby the Fermi level suffers an undesirable shift. In order to prevent such "burn-out" of the catalyst and to maintain the defect concentration, the substrate has occasionally or steadily to be contaminated. That is why, in hydrocracking on WS_2 or MoS catalysts, a certain definite partial pressure of H_2S has to be maintained (Varga-process).

When the temperature is raised, the lattice atoms may move as a result of thermal excitation and various lattice point vacancy—interstitial incorporation pairs are formed, which tend to change the electron concentration and energy state of the catalyst (see Section 2.3).

Various impurities are usually present in the semiconductor crystal.

There are impurities which dissociate to form ions and are incorporated as such in the crystal lattice, where they replace a cation and an anion. If the ratio of the numbers of cations and anions from the impurity is the same as the numerical ratio of cation/anion in the semiconductor, no change occurs in the electron/defect electron concentration ratio. If the former ratio differs from that of the crystal, however, the n/p ratio is shifted, since a cation or anion deficiency is brought about. As already pointed out, an anion deficiency reduces the number of free electrons, while a cation deficiency causes a drop in the number of defect electrons, both to an extent proportional to their charge number. If Na_2SO_4 is added to CdO , for instance, in agreement with the ideas of our simplified model, 2 Na^+ ions occupy the

place of 2 Cd^{2+} ions, while one SO_4^{2-} ion takes the place of a single O^{2-} ion, the other O^{2-} ion site, fixed by the lattice structure, remaining unoccupied. The lack of 2 negative charges is relieved by the capture of 2 electrons from the conduction band, causing a decrease in the electron concentration of the n -type conductor CdO , that is, a drop of the Fermi level of the latter.

Isopropanol is dehydrogenated and, to a lesser extent, dehydrated on CdO at temperatures between 200 and 310 °C [59]. If the catalyst is prepared with an increasing Na_2SO_4 content, thereby reducing n , the number of electrons in the conduction band, the ratio of the partial pressures of hydrogen and propylene in the end-product decreases (Fig. III.29), that is, the selectivity is improved with respect to dehydration. This is in full agreement with expectation, as it has already been shown that the decrease of the Fermi level (i.e. of n) is accompanied by an increase in the dehydration rate compared to that of dehydrogenation (see the schematic diagram of Fig. III.28).

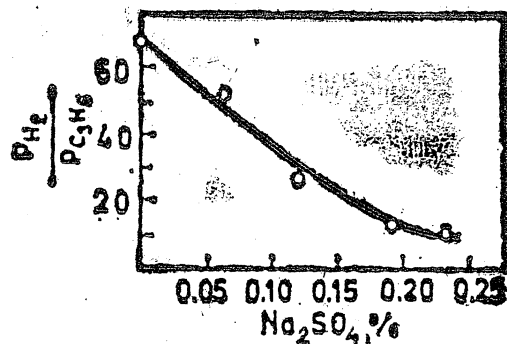


Fig. III.29. Ratio of the dehydrogenation and dehydration of isopropanol on a Na_2SO_4 -doped CdO catalyst at 304 °C, based on the data of Krilov, Roginskii and Fokina [59]

The catalysts may contain non-dissociable impurities of course, and, depending upon the conditions of electron affinity, they may accept or donate electrons from or to the electron system of the crystal.

The defect sites and impurities in the catalyst contribute as either donors or acceptors to the overall electron or defect electron concentration and determine the activity conditions. Several factors combine to determine when, and to what extent, this effect of the foreign substance or lattice defect is exerted. A concise summary of this is given by a correlation known from semiconductor physics, the principle of electrical neutrality (according to which the number of positive charges originating from defect electrons and from ionized donor particles must be the same as the number of negative charges originating from electrons and ionized acceptor particles), which may be obtained from the equations derived in Chapter 3 of Part I:

$$\begin{aligned}
 & 2(2\pi m_n^* kT/h^2)^{1/2} \exp(-E_F/kT) + N_{d_1} \{1 + \exp[-(E_{d_1} - E_F)/kT]\}^{-1} + \\
 & \quad + N_{d_2} \{1 + \exp[-(E_{d_2} - E_F)/kT]\}^{-1} + \dots = \\
 & = 2(2\pi m_e^* kT/h^2)^{1/2} \exp[(E_F - E_g)/kT] + N_{a_1} \{1 + \exp[(E_{a_1} - \\
 & \quad - E_F)/kT]\}^{-1} + N_{a_2} \{1 + \exp[(E_{a_2} - E_F)/kT]\}^{-1} + \dots \quad (\text{III.81})
 \end{aligned}$$

where m_n^* is the effective mass of the defect electron;

m_e^* is the effective mass of the electron;

E_F is the Fermi level;

E_g is the width of the forbidden band;

E_d is the energy level of the donor;

E_a is the energy level of the acceptor;
 N_d is the total quantity of some donor species; and
 N_a is the total quantity of some acceptor species.

The first term on the left hand side in Eq. (III.81) gives the concentration of holes in the valence band, and the first term on the right hand side the electron concentration in the conduction band. The other terms on the left are the positively charged ionized donor concentrations, and on the right hand side the negatively charged ionized acceptor concentrations.

Several conclusions can be drawn from Eq. (III.81) as to the electronic structure of the catalyst:

The electron concentration and thus the Fermi level increases with an increase of the number of donor particles N_d , the more so, the higher the ionization energy level of the donor, E_d .

The defect electron concentration increases, and the Fermi level decreases, with the increase of the number of acceptor particles, N_a , the more so, the lower E_a .

In the case of strong n -type conduction the ionization and strong binding of further donor impurities is possible even when the Fermi level is high. The quantitative relationships are greatly influenced by the ratio of E_d and E_F , and if $E_d > E_F$ a significant donor ionization must, by all means, be taken into consideration. The conditions for acceptor particles can obviously be interpreted by similar arguments;

The electron concentration in the conduction band and the concentration of holes in the valence band decrease with the width of the forbidden band, E_g ;

As the temperature rises $E_F \rightarrow 1/2 E_g$, that is, beyond a certain temperature the intrinsic conductivity is so large that additives no longer have any effect.

So far, changes have been considered in the electron - defect electron concentrations in the bulk of the semiconductor crystal. Heterogeneous catalytic processes, on the other hand, always take place on the surface, and the question now arises as to what these conditions on the surface are during catalysis.

The adsorption of the reactant(s) and the desorption of the product(s) are part-processes of the catalytic conversion. However, adsorption occurs not only as an indispensable part of the desired conversion, but often as an undesirable phenomenon, e.g. in a large variety of poisonings and inhibitions.

The adsorbed particle may be considered an impurity incapable of penetrating the inside of the crystal, but remaining on the surface and causing changes in the electron concentration of the surface layer of the crystal. In this way a boundary layer (Randschicht) is formed, in which the conditions are different from those in the bulk of the crystal. As a result merely of the fact that (depending on the crystallographic position of the boundary surface) either a cation surplus or an anion surplus develops in the surface lattice planes of the crystal, the electron concentration on the surface changes in the same way as shown for deviations from the ideal crystal stoichiometry.

For n -type conductors the adsorption of a donor, and, for p -type conductors the adsorption of an acceptor, causes an increase of the concentration of the charge carrier, while a decrease of its concentration is caused in the case of n -type conductors by the adsorption of an acceptor and in the case of p -type conductors by the adsorption of a donor. Schottky suggested the name "Anreicherungsrandschicht" (enrichment boundary layer) for the former, and "Verarmungsrandschicht" (exhaustion boundary layer) for the latter [60]. Hauffe derived exact correlations for the electron—defect electron concentration changes on adsorption, progressing from the surface towards the inside of the semiconductor [61]. The results are illustrated by means of the band model in Fig. III.30. The initial band structure (c) is shifted,

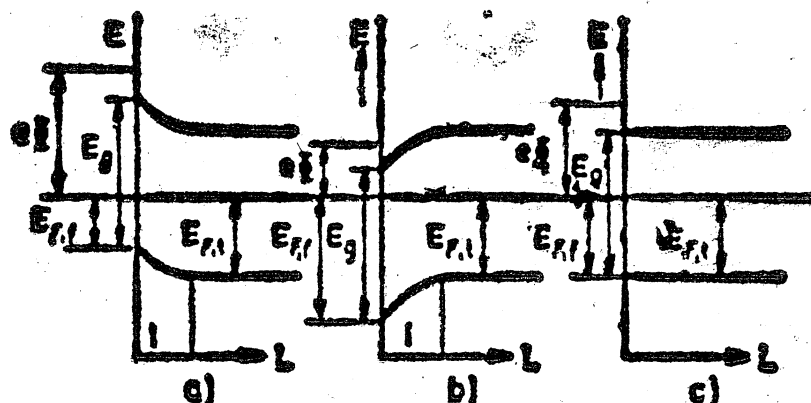


Fig. III.30. Bending of the band structure as a result of adsorption

upwards when an acceptor is adsorbed [case (a)], and downwards when a donor is adsorbed [case (b)], while E_g remains unchanged, so that in (a) the Fermi level approaches the valence band (more correctly, the valence band approaches the Fermi level) on the surface of the crystal, i.e. $E_{F,s} < E_{F,v}$, while in case (b) the situation is reversed. In the first case, the conduction electron concentration decreases, in the second case, increases as the surface is approached. Calculations have shown [61] that, depending on the circumstances, such appreciable shift in concentration may occur down to a depth of 100–1000 Å.

Hence, the surface Fermi level and, with it, the activity of the catalyst can be influenced by means of adsorption too.

Hoover and Rideal investigated the catalytic dehydrogenation and dehydration of ethanol on thorium oxide [62]. The adsorption of water as a donor causes a slowing down of dehydration, while, particularly at low water vapour concentration, the rate of dehydrogenation increases. A rise in the Fermi level must cause an acceleration of dehydrogenation and a deceleration of dehydration (see Fig. III.28). Chloroform has the reverse effect: it greatly accelerates dehydration, while dehydrogenation is almost completely suppressed.

In the case of isopropanol, Wicke [63] found that when the surface of the $\text{ZnO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst is preliminarily saturated with acetone, which is adsorbed as an electron acceptor (just like the aldehyde in Fig. III.26)

dehydrogenation is suppressed as expected and predominantly dehydration takes place.

If only for the sake of completeness, it should be mentioned that a local bending of the band structure can take place not only as a result of adsorption, but also generally in the presence of any inhomogeneously distributed impurity (see Fig. III.31, where f is a position coordinate of arbitrary direction in the bulk crystal or on its surface, while I, II and III are differently contaminated places). As shown earlier in the discussion of Eq. (III.81), when the temperature is raised the effect of impurities is suppressed by the preponderance of intrinsic conductivity, which results, here, in an evening-out of the band structure and homogenization of the catalyst.

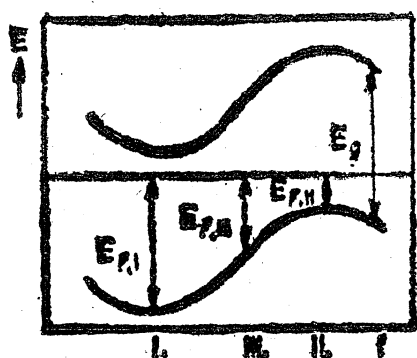


Fig. III.31. Changes in the band structure of semiconductors due to an inhomogeneous concentration distribution of impurities

These examples demonstrate the increasingly higher rate of ethanol dehydrogenation as the number of free electrons in the conduction band increases, for, in the rate-determining step, a low equilibrium concentration of hydrogen adsorbed as a donor, H^+ , is advantageous. In dehydration the situation is the reverse: a high number of defect electrons tends to reduce the equilibrium concentration of surface OH^- , thereby accelerating the rate-determining step. Phenomenologically, this appears as if electrons were needed in dehydrogenation, and defect electrons in dehydration. Generally speaking, conversions which are accelerated by increasing electron concentration are of n (negative) type, while those accelerated by the increase of the concentration of defect electrons are p (positive) type reactions.

When the conductivity of the n -type conductor ZnO is reduced by the addition of Li_2O , the rate of the conversion $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$ decreases, while of the conductivity of the ZnO is increased by the addition of Ga_2O_3 , the rate of the same conversion increases [64]. This reaction takes place on the p -type conductor Cr_2O_3 too, the conductivity of which decreases when it is treated with hydrogen and increases on treatment with oxygen. (This is quite general, since in all practically used semiconductor catalysts the donor energy level of hydrogen, $E_{d,H}$, is very high, so that it is bound in great quantities with electron loss. The acceptor level of oxygen, $E_{A,O}$, on the other hand, is very low and almost its entire quantity is always ionized by electron uptake.) Here, the change in conductivity is of opposite direction to the change in the reaction rate [65]. Thus, in both cases, the hydrogen-deuterium exchange can be considered a reaction of n -type.

Methanol decomposition, $CH_3OH \rightarrow CO + 2 H_2$, is also a reaction of n -type on the n -type conductor ZnO . The addition of excess zinc raises the conductivity, as Zn^{2+} is formed from Zn by the loss of electrons, and simultaneously the rate of methanol decomposition also increases [66].

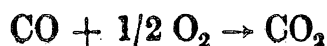
The dehydrogenation of isopropanol, $i-C_3H_7OH \rightarrow (CH_3)_2CO + H_2$, on the n -type conductor ZnO is naturally of n -type, because, after treatment

with oxygen, both the conductivity and the activity of the catalyst decrease [67].

Hauffe et al. [68] subjected the catalytic decomposition of dinitrogen oxide to thorough study. The rate of the reaction $2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$ decreased when In_2O_3 was added to the *p*-type conductor NiO , and increased considerably when 0.1 mole% Li_2O was added to the same catalyst. Thus, the decomposition is a *p*-type process, as its rate changes in the same way as the number of defect electrons, which is reduced by the addition of indium oxide or raised by the addition of lithium oxide. On the other hand, when the Li_2O content reaches 0.5 mole% the rate of the reaction begins to drop, and at 3 mole% Li_2O it is considerably lower than the rate on pure NiO . The reaction then appears to be of *n*-type, because, due to the high defect electron concentration, the rate-determining step lending the *p*-type character to the conversion has been accelerated to such a degree that another step requiring free electrons has become the rate-determining one [68].

It appears from the above that the same additive may display different effects: it may accelerate one reaction and yet suppress another one (as shown in the relationship between the dehydrogenation and dehydration of alcohols), while in small quantities it may accelerate and in large quantities slow down the same conversion (as demonstrated by the role of lithium oxide in the decomposition of N_2O). It is impossible, therefore, to state, about some foreign substance, simply that it is a poison or a promoter (or accelerator), since this will always depend on the actual conditions (see also Part V).

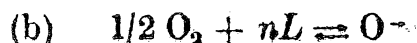
Let us finally examine somewhat more thoroughly a catalytic conversion in which it is possible to follow the above changes in the properties of a semiconductor catalyst, and also to observe the reaction mechanism and the changes of the latter. This conversion is the catalytic oxidation of CO on semiconductors:



In accordance with the Langmuir-Hinshelwood mechanism (see Part IV) the overall process can be divided into the following steps: conductivity measurements show that carbon monoxide is adsorbed as a donor [69]*:

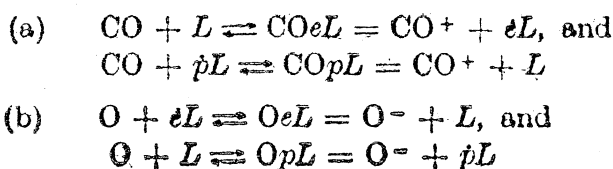


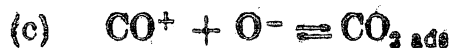
while oxygen is always adsorbed as an acceptor [70] and dissociates:



The surface reaction takes place between the chemisorbed particles ("ions"):

* The simpler symbols used here can be identified with Wolkenstein's symbols in Section 4.1 as follows:





Finally, the carbon dioxide formed is desorbed:



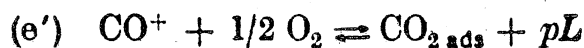
Depending upon the actual conditions carbon dioxide can be adsorbed both as a donor and as an acceptor [58]; on *p*-type conductors it loses an electron, while on *n*-type conductors it takes up electrons. Because of its "amphoterie" nature, nothing definite can be said about this compound in this brief discussion.

On the basis of the Rideal-Eley mechanism, the following two variations of the reaction scheme are possible:

(1) Conversion begins by the chemisorption of carbon monoxide:

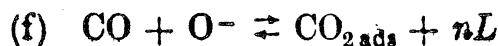
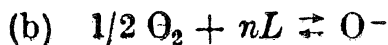


Gaseous oxygen reacts with the CO^+ and a defect is formed on the catalyst:



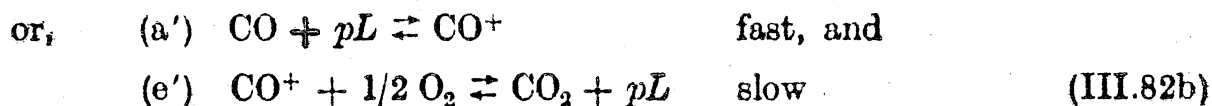
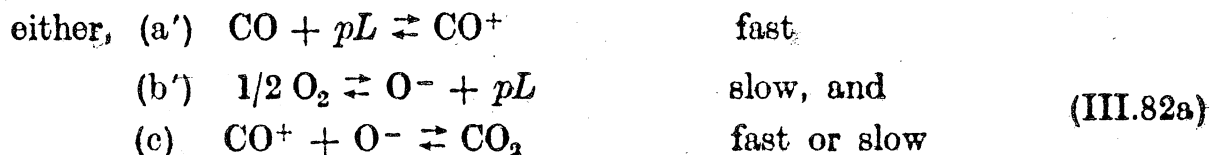
followed by the desorption of CO_2 .

(2) The other possibility involves a reaction between chemisorbed oxygen and gaseous carbon monoxide:



The final step of the reaction cycle [step (d)] is always fast: on semiconductor oxides the adsorption — desorption equilibrium of carbon dioxide is reached instantaneously. For just this reason, in the investigation of the problems of the electron concentration conditions of the catalyst in the mechanism of CO oxidation (d) is simply merged into the preceding step and desorbed CO_2 is considered as the immediate product of the surface reaction.

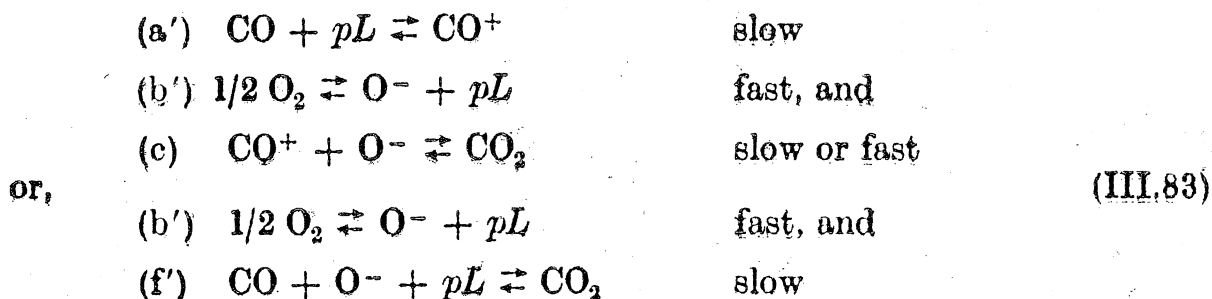
At 20 °C the adsorption of CO on the *p*-type Cu_2O proceeds at a considerably higher rate than the adsorption of O_2 [69], the rate of the reaction is dependent on the partial pressure of oxygen, p_{O_2} , but is independent of p_{CO} . Under such conditions the reaction may take place as follows:



The second of these possibilities can be expressed with other words that the catalyst surface covered with CO^+ reacts with oxygen and CO_2 is formed.

At temperatures above 250 °C the conditions are quite different. In contact with CO/O_2 mixtures, *p*-type conductor NiO and CuO catalysts show

a slow decrease in conductivity, which is not apparent in the presence of N_2/O_2 mixtures. Hence, rapid oxygen chemisorption is followed by the slow-donor-type adsorption of CO [71-73]. At the same time, the rate of formation of carbon dioxide is independent of p_{O_2} and proportional to p_{CO} . In this case the two variations of the reaction scheme are:



Reversal of the rate ratios of (a') and (b'), which, in the case of the Rideal-Eley mechanism, means that when the temperature is raised from 20 to 250 °C or above, (b') will take place instead of (a'), suggests that on p -type conductors (b'), the acceptor-type adsorption of oxygen requires a higher activation energy than (a'), the donor-type bonding of carbon monoxide.

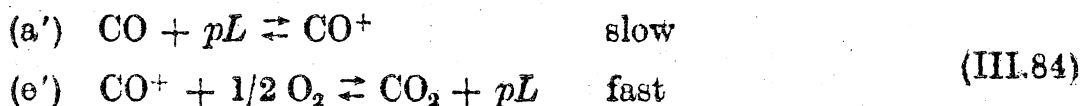
If doping causes a shift of the Fermi level in the bulk of the semiconductor, a symbate displacement will take place on the catalyst surface [74]:

$$dE_{F,s}/dE_{F,v} > 0$$

($E_{F,s}$ and $E_{F,v}$ are the Fermi levels on the surface and in the bulk of the catalyst) and thus the electron concentration conditions also undergo a similar change there.

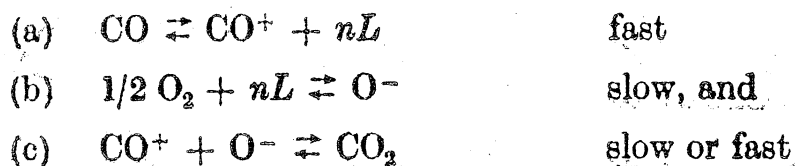
When the oxide of a metal of higher valency is added to the p -type conductor NiO, the defect electron concentration diminishes. Schwab and Block [73] found that added Cr_2O_3 causes a rise in the activation energy of carbon monoxide oxidation (see Fig. III.32a), as might be expected from the defect electron requirement of the rate-determining steps (a') and (f').

For similar reasons, the addition of Li_2O causes a decrease in the activation energy: the slow steps (a') and (f') proceed easier. It is interesting, however, that above a certain Li_2O content the activation energy begins to increase and approaches a constant value (Fig. III.32a), while the reaction rate remains proportional to p_{CO} . In his interpretation of the phenomenon, Haufler [61] started from the inhibition of the formation of chemisorbed O^- when the Li_2O concentration, that is, the number of defect electrons, is raised (ascending stage), until finally, completely displaced from the surface, CO_2 will be formed by an entirely different mechanism: though (a') remains a slow step, (b') and (c) are completely suppressed, and gaseous oxygen reacts with chemisorbed CO^+

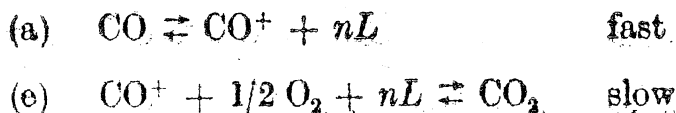


Hence, the reaction rate is proportional to p_{CO} just as before:

The effect of additives on the activation energy was also determined on *n*-type conductor catalysts at similar temperatures above 250 °C [73]. When Ga₂O₃ is added to the *n*-type conductor ZnO the activation energy decreases, while the addition of Li₂O to the ZnO causes a rise in the activation energy (Fig. III.32b). The expected reaction scheme is therefore:



or,



(III.85)

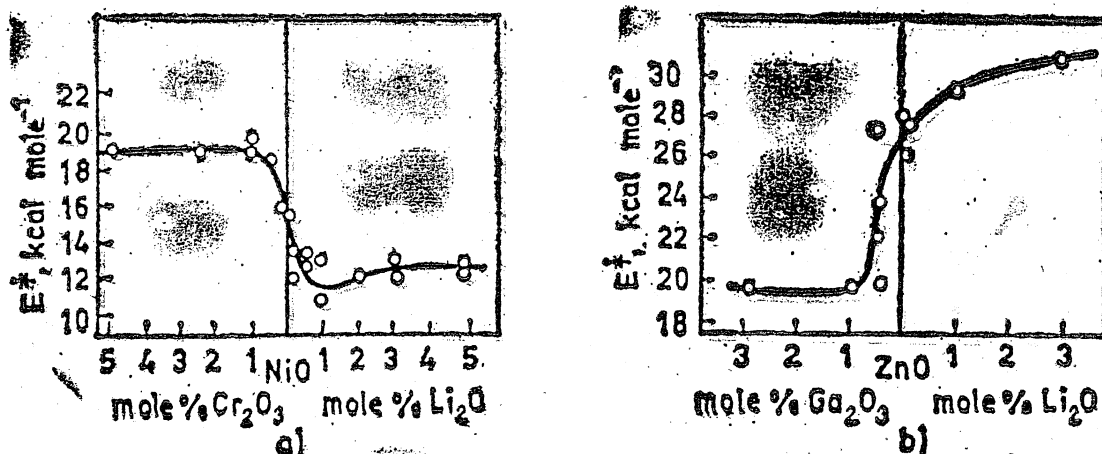


Fig. III.32. Changes in the activation energy of carbon monoxide oxidation on doped (a) NiO, and (b) ZnO catalysts, from the data of Schwab and Block [73]

In the strong *n*-type conductor state of the catalyst (left side of Figs III.32) the conversion requires the same activation energy, so that the rate pattern of the conversion is presumably the same on two kinds of catalysts.

Comparison of the results obtained on NiO and on ZnO shows the changes in the rate ratios of the part-processes and in the scheme of the conversion as a function of the nature of the conduction of the catalyst. This means not simply the reversal of the situation on changing from a *p*-type conductor to an *n*-type conductor, to give the mirror image of the original, but also a modification of the quantitative relations: the "mirror image is distorted". The activation energy on pure NiO different from that on pure ZnO, and after doping with additives the activation energies of the two catalysts change differently, etc. All this is due to the excessively qualitative nature of our conclusions:

(1) Quantitative data, which are difficult to obtain, would be needed, for instance, for the calculation of the concentrations from Eq. (III.81).

(2) The exact correlation between the Fermi level and the activation

energy is not known, though this was required in the earlier arguments;

Essentially, these two problems mean the following.

The catalytic conversion proceeds in several steps. Of these, only one will be a slow, rate-determining step, while the others are so fast that they can be considered to be in equilibrium.

There might be rate-determining steps whose rates are not influenced by the electron concentrations of the catalyst [e.g. in the dehydrogenation and dehydration of alcohols when adsorption is the rate-controlling step and rate equations (III.73) and (III.76) are valid], and there might be others which are greatly modified by changes in the electron concentration. In this latter case two possibilities have to be considered:

(1) The surface concentration of the chemisorbed particles participating in the rate-determining step depends on the Fermi level of the semiconductor catalyst. In principle, these surface concentrations could be determined from Eq. (III.81), provided the Fermi level on the surface and the relevant donor and acceptor levels were known. For want of these, we must be satisfied with the qualitative conclusions obtained from Eq. (III.81) (see the discussion of the examples relating to *n*- and *p*-type reactions).

(2) In the rate-determining step, electron transfer takes place between the catalyst and the substrate [see e.g. step (b) in Eq. (III.85) and step (a') in Eq. (III.83)] when the rate of the involved step, and thus of the entire catalytic conversion, is proportional to the surface electron concentration, c_{eL} , i.e. to the defect electron concentration, c_{pL} , of the catalyst. Since it refers to unit surface area of the catalyst, and not to a single eL or pL , the experimentally determined rate constant is, in fact, a product of k , the true or resulting rate constant (see in Introduction, Section 2) referring to a single electron defect, and c_{eL} or c_{pL} . For the reasons already mentioned, the numerical values of these latter factors are unknown, and only

$$k_{\text{exp}} = (k c_{eL}) \quad \text{or}$$

$$k_{\text{exp}} = (k c_{pL})$$

is obtained (k_{exp} is the experimentally determined rate constant); by applying Eq. (III.81) the expressions

$$k_{\text{exp}} = (k_{\text{exp}})_0 \exp(-E_{\text{exp}}^{\ddagger}/kT) = k_0 \exp(-E^{\ddagger}/kT) A \exp[(E_F - E_g)/kT]$$

and

$$k_{\text{exp}} = (k_{\text{exp}})_0 \exp(-E_{\text{exp}}^{\ddagger}/kT) = k_0 \exp(-E^{\ddagger}/kT) B \exp(-E_F/kT)$$

are obtained for the temperature-dependence of these from the Arrhenius equation (see Part IV, Paragraph 2.2.1).

The apparent activation energy (Fig. III.32) in one case is $(E^{\ddagger} - E_F + E_g)$, and in the other $(E^{\ddagger} + E_F)$. Thus, if there is a shift in the Fermi level, E_F , a corresponding shift will be observed in the experimentally determined activation energy; for example, the apparent activation energy decreases with increase of the Fermi level when an electron passes from the catalyst to the substrate in the rate-determining step, and increases when the substrate donates an electron to the catalyst.

PARAGRAPH 4.2.2. EFFECT OF IRRADIATION

The types of irradiation which can alter the properties of a solid, for instance, of a catalyst, are: electromagnetic radiation, electron radiation, irradiation with charged heavy particles or neutrons. Their effects can appear in different forms. Without any claim to completeness, we shall mention only a few of these effects, in particular those which can be more or less clearly followed and seem to be suitable for discussion from the aspect of catalytic activity.

(1) Electron excitation.

There is an essential agreement between the effects of electromagnetic (mainly X-ray and gamma-ray) irradiation, and electron irradiation: both primarily cause electron excitation, as a result of which the electron and defect electron concentrations, that is n and p , change.

As long as there is no irradiation the electron and defect electron concentrations can be determined from Eq. (III.81), provided E_F and E_g are known. Illumination causes a rise in both n and p , so that if the terms in Eq. (III.81) were considered formally valid, n should be calculated with a higher, and p with a lower, Fermi energy, that is, a temperature higher than the real one ought to be taken into consideration. The concentrations of ionized donors and acceptors could also be given formally from their expressions in Eq. (III.81). This approach alone suggests the cessation of the validity of the Fermi-Dirac statistics, which was postulated in the derivation of Eq. (III.81) (see Part I, Section 3.3.) Another, so-called kinetic concept is more appropriate for the description of the conditions [58].

In the absence of irradiation, when a particle is adsorbed as a donor on the catalyst and electron equilibrium has been reached between the conduction band and the donor level, as well as between the donor level and the valence band, the partial equilibria are

$$\begin{aligned} \alpha_1 N_0 - \alpha_2 n_0 N_0^+ &= 0 \\ \alpha_3 N_0^+ - \alpha_4 p_0 N_0 &= 0 \end{aligned} \tag{III.86}$$

where the α terms are the rate constants of a single electron transition (their ratio is the corresponding equilibrium constant);

1 is the transition from the donor level to the conduction band;

2 is the reverse of 1;

3 is the transition from the valence band to the donor level;

4 is the reverse of 3; and

N_0 and N_0^+ are the numbers of neutral and positively charged particles in the absence of irradiation.

As an effect of irradiation, equilibria [Eq. (III.86)] are upset and stationary state is established, the number of electrons passing from the donor level into the conduction band being the same as that reaching the donor level from the valence band:

$$\alpha_1 N - \alpha_2 n N^+ = \alpha_3 N^+ - \alpha_4 p N \tag{III.87}$$

New n and p concentrations develop, with N and N^+ particles pertaining to them under these conditions. From Eqs (III.86) and (III.87) we obtain

$$\frac{\Delta N^+}{N_0} = \frac{\frac{\Delta p}{\Delta n} - \alpha \frac{p_0}{n_0}}{p_0 \left[\frac{1}{\Delta n} + \alpha \left(\frac{1}{\Delta n} + \frac{1}{n_0} \right) \right]} \quad (\text{III.88})$$

since $N \equiv N_0 = b'p$, as shown by the isotherm in Part II, Paragraph 8.2.4.

In Eq. (III.88) $\Delta N^+ = N^+ - N_0^+$, the change in the number of "strongly" bound donor particles as a result of irradiation, while Δp and Δn are the changes in the concentrations of defect electrons and free electrons, respectively, and $\alpha = \alpha_1 N_0 / \alpha_3 N_0^+$ is a constant characteristic of the given adsorption system.

Since Δp and Δn are always positive, from Eq. (III.88), the condition of photoadsorption ($\Delta N^+ > 0$) is that

$$\frac{\Delta p}{\Delta n} > \alpha \frac{p_0}{n_0} \quad (\text{III.89a})$$

irradiation is indifferent ($\Delta N^+ = 0$) when

$$\frac{\Delta p}{\Delta n} = \alpha \frac{p_0}{n_0} \quad (\text{III.89b})$$

and photoadsorption takes place, ($\Delta N^+ < 0$), if

$$\frac{\Delta p}{\Delta n} < \alpha \frac{p_0}{n_0} \quad (\text{III.89c})$$

A similar result is obtained when the calculation is performed for the acceptor particles, but for ΔN^- the reverse conditions are true; if

$$\alpha = \frac{\alpha'_1 N_0^-}{\alpha'_3 N_0}$$

where α'_1 is the rate constant of the electron transition from the acceptor level to the conduction band, and α'_3 is the rate constant of the electron transition from the valence band to the acceptor level.

For the same catalyst, α always appears as a constant characteristic of the given adsorbate, provided there is no interaction between the contamination levels.

In this way, a theoretical explanation of both radioadsorption and radio-desorption is obtained. Though both have been experimentally observed, the results have so far not been subjected to accurate evaluation.

In the case of semiconductors, changes following the absorption of energy are relatively long-lived, so that it is possible to demonstrate their effect. (In metals electron dislocation has an extremely short lifetime, so that no noticeable concentration shift takes place.)

With regard to the dehydrogenation and dehydration of ethanol, Donato studied the changes in the catalytic activity of the *n*-type conductor ZnO subjected to γ - and neutron-irradiation [75]. As a result of neutron-irradiation

tion β -emitting zinc was formed. As the intensity of the γ -irradiation and the radiation level of the zinc increased, the selectivity of the catalyst changed and dehydrogenation predominated even more markedly (Fig. III.33). In accordance with what has been said in Paragraph 4.1.2. the rate of dehydrogenation increases when $N_{\text{H}}/N_{\text{H}^+}$ increases, i.e. N_{H^+} decreases and ΔN_{H^+} will be less than zero as a result of irradiation. At the same time the

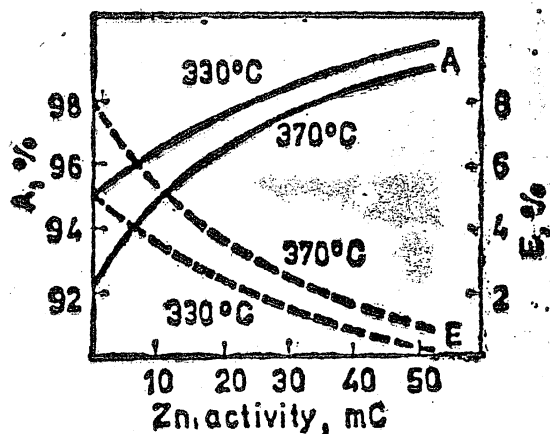


Fig. III.33. Changes in the yield of acetaldehyde (A) and ethylene (E) at a constant contact time vs. radiation level [75]

rate of dehydration, which is proportional to $N_{\text{OH}}/N_{\text{OH}^-}$, decreases when ΔN_{OH^-} is greater than zero. Case 3 of criteria (III.89c) probably holds:

$$\frac{\Delta p}{\Delta n} < \alpha \frac{p_0}{n_0}$$

which is the condition of photodesorption ($\Delta N^+ < 0$) for donor particles, and of photoadsorption ($\Delta N^- > 0$) for acceptor particles.

(2) Dislocation of lattice atoms.

Electron irradiation may result not only in electron excitation, but also, though to only a slight extent, in atomic rearrangement. Incorporations

and lattice defects may be formed in much greater numbers, however, when the crystal is irradiated with heavy particles; for instance, the ratio of atoms dislocated by 2 MeV neutron irradiation and by 1.3 MeV gamma-irradiation of the same flux is $10^5 : 1$.

The following correlation is valid between the number of dislocations and the irradiation parameter [76]:

$$N'_{\text{disl}} = N \sigma_d \bar{v} \varphi t \quad (\text{III.90})$$

where N'_{disl} is the number of atoms dislocated in unit volume;
 σ_d is the cross-section of the effect of collision;
 \bar{v} is the average number of atoms dislocated by the collision of a single particle;
 φ is the flux, the number of particles colliding with unit surface area in unit time; and
 t is the period of irradiation.

The number of atoms dislocated in unit volume can be calculated from Eq. (III.90). The period for which such a state can be maintained depends greatly upon the temperature. Unfortunately, such an example is available only for copper, where restoration at 20 K is infinitesimally slow and above 450 K instantaneous. Otherwise these irregularities brought about by irradiation differ in no way from the earlier-discussed lattice defects: they modify the Fermi level and thus the catalytic activity in exactly the same manner.

The n -type conductor Al_2O_3 catalyst is a good example of electron excitation and atom dislocation [77]. The activity of this catalyst in the $\text{H}_2 - \text{D}_2$

exchange reaction increases on exposure to gamma-irradiation. This increase, however, does not last, and some days after irradiation no difference can be observed compared to the initial activity level.

On the other hand, irradiation with α -particles or neutrons again increased the activity in the same reaction, but this did not decline with time.

This observation might be explained by the shorter life-time of the excited electrons, due to their greater mobility, compared to that of the atomic dislocations caused by the heavy particles.

(3) Nuclear conversion in the lattice.

Neutron-irradiation may provoke nuclear reactions resulting in the formation of foreign atoms, mostly in a percentage not exceeding 10^{-4} – 10^{-5} atom%, in the catalyst lattice points themselves. Because of their special positions, the "micromodifiers" thus formed "*in situ*", may have entirely different effects from those of added impurities. This is illustrated by the following example:

Balandin et al. [78] investigated the dehydration of cyclohexanol on $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4$ in which, by substitution with ^{35}S , the specific activity of the catalyst was varied between 1.25 and 105.2 mCi g^{-1} . This resulted in a 1.1–2.8 times increase of conversion at 410 °C. Let us consider what may have caused this increase in catalytic activity.

During irradiation with soft β -rays ^{35}S is converted into ^{35}Cl , but when the catalyst was contaminated with ^{35}Cl no change in its activity could be detected.

Similarly, irradiation of the entire mass of the solid with γ -rays, and thus the excitation of photoelectrons equivalent to the soft β -radiation of the ^{35}S , had no effect on the activity of the catalyst [79].

Since both reproduced, perfectly, ^{35}S radiation and the subsequent introduction of ^{35}Cl was ineffective, the increase in activity was presumably due to the special position of the chlorine atoms formed and incorporated in the crystal.

*

In the above we have tried to give a brief summary of the effect of irradiation treatment. This field has been described for the various types of irradiation, using the fundamental principles discussed in Paragraph 4.2.1 in the discussion of the results. To sum up, it may be said that with an appropriate choice of the type of irradiation it might be possible to deliberately modify the properties of catalysts, a fact which would undoubtedly help to enlarge the scope of catalysis.

PARAGRAPH 4.2.3. ROLE OF THE DEGREE OF DISPERSITY

It has already been seen that adsorption, which is unavoidable in the preparation of catalysts, changes the concentration of electrons in the vicinity of the surface because of equilibrating the charges on the surface. If the electron concentrations are illustrated by means of the band structure, this change can be described by the bending of the latter (see Fig. III.30). Deformation may extend to various depths [61, 80]. Let us consider what happens

when the size of the solid is reduced, using the example of a plate which is very large in two dimensions, but very thin. When the thickness is varied three stages can be distinguished (Fig. III.34):

(a) the bending of bands on the opposite sides are separated by straight sections of various length, in other words $L > 2l$ (L is the thickness of the plate, and l the depth to which the bending is still significant);

(b) there is a certain overlapping between the bendings of the bands, so that the curvature decreases: $L \sim 2l$;

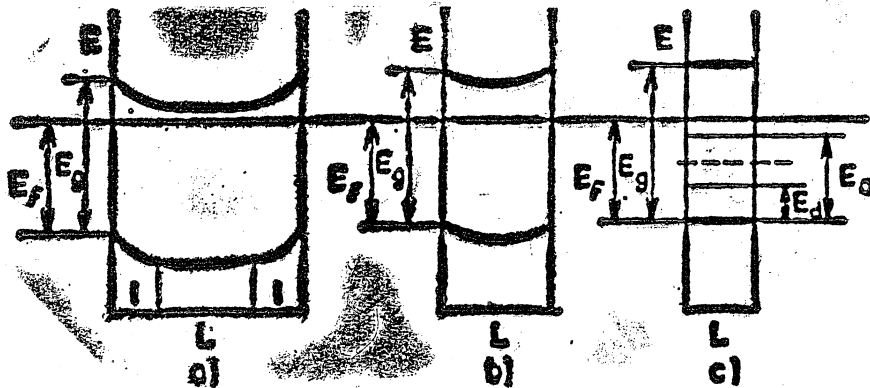


Fig. III.34. Changes in band structure if the thickness (L) of the solid is varied

(c) the interaction is so great that no bending appears, but the straightened band structure is simply shifted: $L \ll l$. In this case the Fermi level is the same in the surface layers and in the bulk of the solid ($E_{F,s} = E_{F,v}$). Let us consider this change as a function of the thickness of the solid plate.

Since the bulk concentrations of n and p , i.e. of the electrons and defect electrons, along L are the same, the conditions of electrical neutrality can be given by means of the following expression

$$e(p - n)L + \sigma_s = 0 \quad (\text{III.91})$$

where e is the charge of a single electron;

p and n are the numbers of defect electrons and electrons in unit volume of the crystal;

L is the thickness of the crystal plate; and

σ_s is the charge per unit surface.

It can be seen from Eq. (III.81) that

$$p = A \exp(-E_F/kT) \quad (\text{III.92})$$

$$n = B \exp[-(E_g - E_F)/kT] \quad (\text{III.93})$$

whatever irregularities are contained in the semiconductor under discussion.

If there are no impurities or other lattice defects in the crystal, $p = n$, and thus from Eqs (III.92) and (III.93)

$$\exp(E_{F,i}/kT) = \sqrt{A/B} \exp(E_g/2kT) \quad (\text{III.94})$$

Eq. (III.94), known from Part I, Chapter 3, in such cases determines $E_{F,i}$, the Fermi level for intrinsic conduction.

In Part II, Paragraph 8.2.4, equations are given from which the following expression can be derived, if the adsorption of only one type of donor and one type of acceptor is considered:

$$\sigma = 2 e b p \exp[-(E_a - E_d)/kT] \sinh[(E_F - \alpha)/kT] \quad (\text{III.95})$$

where b is a constant;

p is the pressure of the adsorbed component(s); and

α is $(E_a + E_d)/2$.

Substitution of Eqs (III.92), (III.93) and (III.95) into Eq. (III.91) and use of Eq. (III.94) leads to:

$$\exp[(E_F - \alpha)/kT] = \left[\frac{\beta p/L + \exp[(E_{F,l} - \alpha)/kT]}{\beta p/L + \exp[-(E_{F,l} - \alpha)/kT]} \right]^{1/2} \quad (\text{III.96})$$

where $\beta = \frac{-b}{\sqrt{AB}} \exp\{[E_g - (E_a - E_d)]/kT\}$ is a constant characteristic of the given system.

In a thin crystal the change of E_F , the Fermi level, with L the thickness of the crystal, can be obtained from Eq. (III.96) when the pressure, p , is constant (the other parameters, $E_{F,l}$, E_a , E_d and E_g are, of course, fixed in a given system). When L decreases, the Fermi level will finally be equal to α (see the dashed line in Fig. III.34c), and approaches α on decreasing if $E_{F,l} > \alpha$, and on increasing if $E_{F,l} < \alpha$.

When empirical values are substituted it may be expected from Eq. (III.96) that with a specific surface of some $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a shift in the Fermi level has to be considered, involving a change in the catalytic activity. There are no data in the literature referring directly to such an idealized state. The experimental data may, nevertheless, be evaluated, at least qualitatively, by considering that:

(1) the conclusions are, by and large, valid not only for $L \ll l$, but also for $L \approx l$ [81];

(2) the particle size can be taken as being proportional to the thickness of the large crystal plate used in the model calculation.

All this together might explain the often encountered observation that with increasing specific surface the activity of unit mass of catalyst does not change linearly (see the experiment of Schwab and Rudolph [3] in Section 3 of the Introduction of this Part). Impurities and lattice defects may interfere with these considerations, however, particularly if their concentrations change proportionally to the specific surface.

PARAGRAPH 4.2.4. EFFECT OF THE ELECTRICAL FIELD

A shift in the band structure near the surface can be a result not only of changes in the crystal dimensions, but also of the effect of the electric field.

Conditions can again be studied on a plate crystal on which some sub-

stance (e.g. an acceptor) is adsorbed. In Fig. III.35 the forbidden band is bounded by two parallel, symmetric curves, and as regards adsorption and catalysis both sides of the plate crystal are entirely equivalent. When this crystal is placed in the electric field so that the vectors of the force are perpendicular to the boundary plane, the band structure no longer possesses

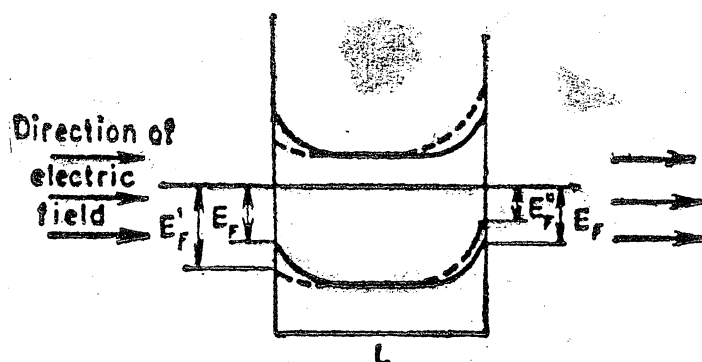


Fig. III.35. Displacement of the band structure under the effect of an electric field

a symmetric bending (dashed line in Fig. III.35), and the catalyst is polarized.

Figure III.35 illustrates the case when the adsorption of an acceptor causes a decrease in the electron concentration of the surface layers and this is modified by the electric field directed from left to right. On the left side the electric field slightly increases, and on the right side it causes a slight

decrease in the electron concentration, thereby polarizing the catalyst. Consequently, the two sides of the plate crystal are no longer equivalent. The reverse shift of the Fermi level, however, does not mean that the overall gross measurable values for the two sides of the crystal remain unchanged, or that the compensation is catalytically perfect. This could not happen even if the shift of the Fermi level, though of opposite direction, had the same value, as the adsorption does not depend linearly on E_F , their relation being far more complicated [see Eq. (III.81)].

Adsorption causes a change in Φ , the work function (see Fig. III.30). Thus, if the quantity of adsorbed substance changes under the influence of the electric field, Φ changes too, as confirmed by the experiments of Pratt and Kolm [82]. It should be noted that the change in Φ in these experiments was *greater* than could be ascribed solely to the polarization of the adsorbent.

PARAGRAPH 4.2.5. ADDITIONAL REMARKS

This survey of the electronic theory is incomplete, not only with regard to some important details, as pointed out repeatedly in the discussion, but also in the description of the electron overlappings and the exact potential path in the catalysis, and to the determination of the rates of the elementary steps.

An attempt has been made only to give some points which might be of use regarding the conscious choice of the catalyst and in the modification of its properties.

CHAPTER 6. INSULATOR CATALYSTS

Similar irregularities of the electron configuration occur in catalytically active insulators as in semiconductors. However, in the latter, for example by thermal excitation, electron — defect electron pairs may be brought about (resulting in intrinsic conductivity), because of the very high excitation energies this is a practical impossibility in insulators. Electron defect sites due to interstitial incorporations and lattice defects cannot develop in the crystal lattice itself, that is, electron defects are not a result of non-stoichiometric composition which, essentially, is a consequence of the variable valency of the metal ions being generally constituents of the semiconductor lattice. In insulator catalysts, defect electron sites are caused by the incorporation of ions, mainly cations, whose valency differs from that of the dominant ions in the lattice. This type of incorporation is similar to the doping of semiconductors. While electrons in the conduction band or defects (holes) in the valence band move more or less freely in an electric field in elemental semiconductors, in oxide and sulphide semiconductors this may require a certain activation, and in insulators it follows as a matter of course that their displacement is greatly hindered and that one cannot speak about a collective electron system for this type of solid. Hence, the defect and surplus electrons are localized, their free movement being limited to the immediate environment of a single lattice atom or lattice ion.

SECTION 6.1. STRUCTURES OF INSULATOR CATALYSTS

In Part I only solids possessing collective electron systems were discussed, and nothing was said about the structure of isolated formations which, as catalytically active ensembles, are primarily typical of insulator catalysts. Starting from the analogy with doped semiconductors a picture of the active sites can be obtained. Although, in principle, the type of doping is irrelevant, because of its paramount importance we shall discuss only the case when a cation of lower valency is incorporated into an unperturbed lattice, the substitution of Si^{4+} by Al^{3+} in the SiO_2 lattice. The results of the very comprehensive experimental work on silica-alumina catalysts and the conclusions drawn can be reasonably applied to other systems too, such as silica-magnesia and boria-titania, while in boria-alumina catalysts it is the different coordination number of aluminium which is the source of the positive charge deficiency [109].

PARAGRAPH 6.1.1. STRUCTURE OF THE LATTICE WITH
A COMPENSATED ELECTRON SYSTEM

In the SiO_2 lattice Al^{3+} will have a tetrahedral coordination just as Si^{4+} , so that in the neighbourhood of the aluminium an electron deficiency will arise (Fig. III.45). However, a very high activation energy would be needed for the displacement of this hole in the conduction band.

A localized hole, as a "free valency", is suitable for the binding of atoms with electron affinities lower than that of the defect site. In the ionized state all metals can be bound on these sites (see right hand side of Fig III.45). In principle, this would lead to formations with compensated

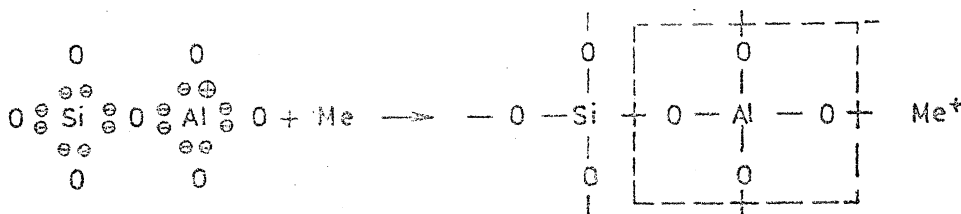


Fig. III.45

electron systems, the ground form of insulator catalysts. This route is only a theoretical one, however, because, to the best of our knowledge, the formation with electron deficiency used as the starting substance cannot be prepared. In the preparation of catalysts this formation is obtained directly, since the presence of foreign components is unavoidable during the process of preparation and these will be incorporated into the catalyst in their ionized form, so that no ensemble with a deficient electron system can be formed.

To illustrate the above, Fig. III.46 gives the scheme of the formation of the silicate lattice: the tetrahedral three-dimensional lattice is formed from

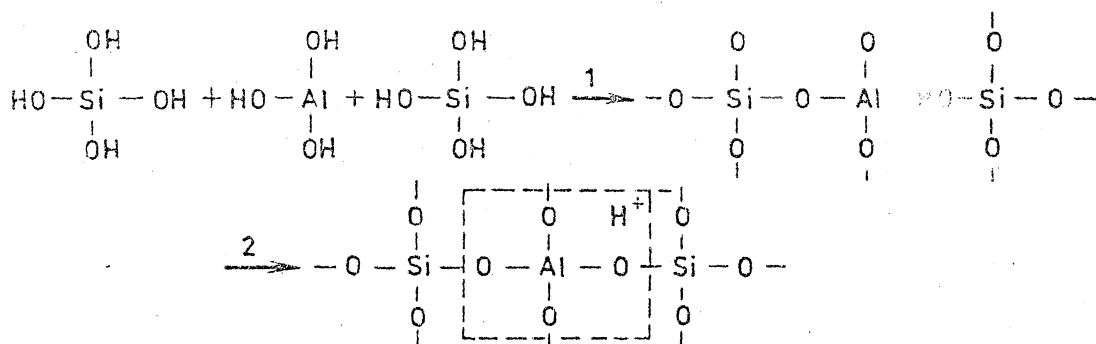
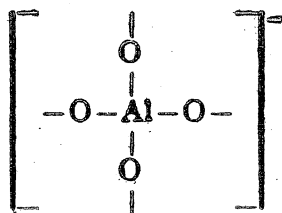


Fig. III.46

the hydroxides by the loss of water. However, the hydrogen in hydroxides can generally be replaced by alkali metals, introduced in one of the initial compounds, e.g. sodium silicate.

The metal ions are bound electrostatically to the



tetrahedron. On binding, multivalent cations neutralize the negative charge of several aluminium-centred tetrahedra.

The possibility exists of substituting various cations by each other by means of simple ion-exchange. When hydrolyzed the salt-type ion-exchangers will bind different amounts of H^+ in accordance with the equilibrium of the conversion:

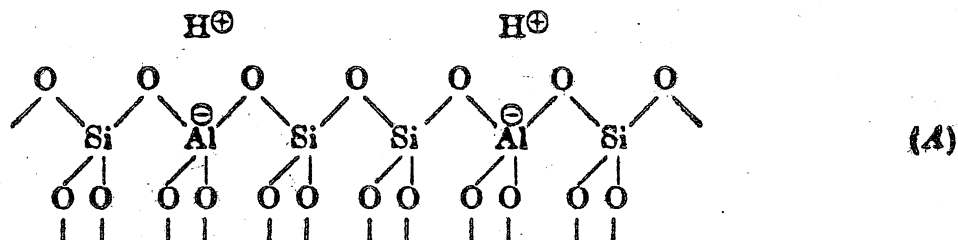


Cations can be more perfectly exchanged for H^+ by means of acid treatment. Since this may occasionally be accompanied by the destruction of the lattice, NH_4^+ ion-exchange is more favourable, followed by the thermal removal of NH_3 , leaving behind hydrogen ion centres [110-115]. The H-form obtained in this way contains very loosely bound, easily dissociable protons. The substance is therefore acidic. Its catalytic properties are fundamentally determined by this acidic nature.

Hence, ion-exchange solids which can be prepared in their protonic form may be ordered in the group of insulator catalysts. This includes the acidic ion-exchange resins, and primarily those containing strongly acidic, e.g. $-\text{SO}_3\text{H}$, groups [116]. In these, however, the acidity is no longer the consequence of crystal structure, but can be attributed to the functional group of the monomer molecular unit. From the point of view of solid-state structure these can no longer be derived from the semiconductors and, in many respects, can be considered as being related to the insulator catalysts only because of the similarity of their active formations. At this point there is an obvious link with the liquid-phase acid catalysts.

PARAGRAPH 6.1.2. CATALYTICALLY ACTIVE FORMATIONS

Insulator catalysts thus give rise to proton-donor, acid formations. The proton is also bound electrostatically to the silica-alumina lattice. Since the lattice is made up of SiO_4^{4-} and AlO_4^{3-} tetrahedra linked to each other by their O^{2-} apices, the acid formation can be illustrated as follows:



When the temperature is increased, a bond rearrangement takes place in the Y-type molecular sieve (see later in Paragraph 6.1.2) at temperatures

between 200 and 500 °C, with the formation of the "acidic structural" SiOH group; this has been identified by Ward [117]:

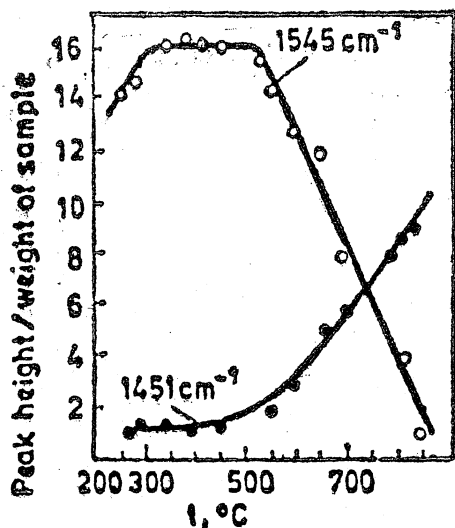
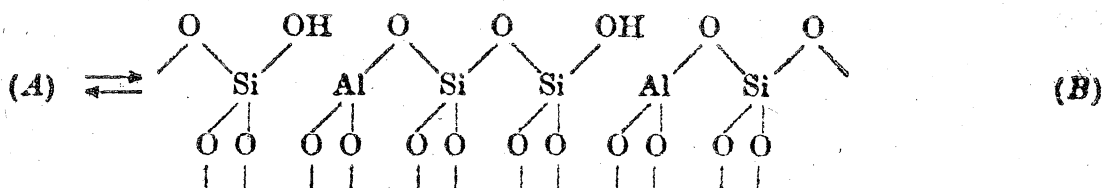
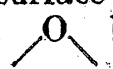


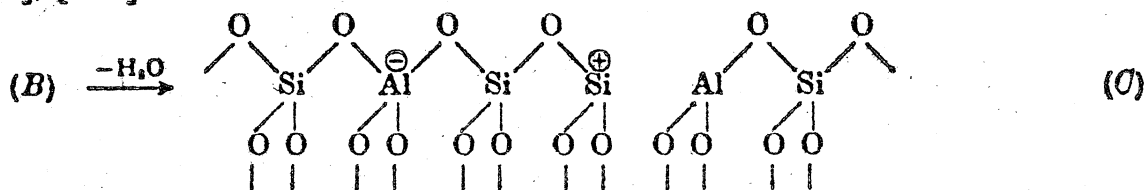
Fig. III.47. Changes in Brönsted (○) and Lewis (●) acidities on HY-type molecular sieves vs. the temperature (according to Ward [117]). The former is obtained from the height of the absorption peak at 1545 cm^{-1} , which characterizes the adsorption of the pyridinium ion, and the latter from the height of the absorption peak at 1451 cm^{-1} , characteristic of coordinatively bound pyridine

(The crystal structure does not collapse as a result of a bond opening of this type, since the ensembles are still fixed to the lattice by other bonds.) The Si—OH up in (B) is not identical with the "amorphous structural" terminal Si—OH group of the lattice [117]. The wave-number of the IR absorption band of the former —OH group, e.g. in the Y-type molecular sieve, is 3540 and 3640 cm^{-1} , depending on the position of the OH group, while that of the latter is greater, 3740 cm^{-1} , in agreement with a stronger O—H bond. The "structural" terminal Al—OH group of the lattice appears in a similar manner at 3688 cm^{-1} [117].

In the case of oxides, at lower temperatures the charge of the surface oxide ions is similarly compensated by protons, and thus their hydroxyl coverage is extremely high after their precipitation, so that occasionally, depending mainly on the lattice cations, they may possess a considerable acidity (see later). Consequently, catalytic conversions with the same mechanisms as on insulators may take place on semiconductors. (At higher temperatures

the surface becomes dehydroxylated by the loss of water, and a structure with  bridges is created.)

At temperatures above about 550 °C formation (B) is transformed by loss of water to give an ensemble of one AlO_2^- , one SiO_2^- and one AlO_2^+ [112], [118]:



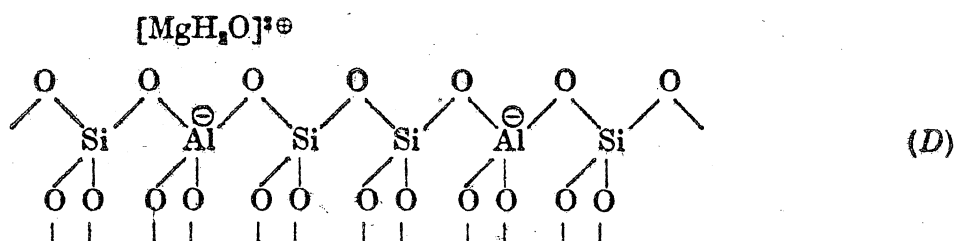
Dehydration is no longer completely reversible because of lattice deformations. (B), the Brönsted acid form is converted by the loss of water into

(C), the Lewis acid form, as shown by the antipate change of their concentrations in Fig. III.47 [117]. The two acid formations can easily be distinguished spectroscopically, because pyridine and ammonia are adsorbed as pyridinium and ammonium ions on the Brönsted acid centre, producing characteristic absorption bands, while with the Lewis centre of high electron affinity each base forms a dative bond, which is characterized by another absorption band.

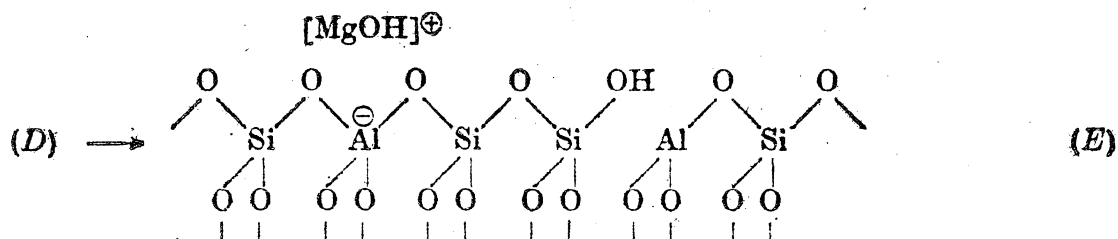
The formation of both acid centres is attached to the aluminium in the lattice. Their acidity depends on the environment, and, thus, on the distance between the aluminium ions: the more closely they are placed, that is, the higher the aluminium concentration, the weaker the acidity of the formations [119].

If the protons in (A) are substituted by alkali metals, their catalytic activity practically ceases, whereas upon the introduction of bivalent alkaline earth metal, or trivalent earth metal, cations active catalysts are obtained. Exactly what sort of structure should be attributed to the active formations on the basis of the observations has been the subject of long discussion, and has still not been fully resolved.

We shall next consider the most probable structural forms after exchange with Mg^{2+} ions. The hydrated cation is bound asymmetrically to two tetrahedra with aluminium centres [120]



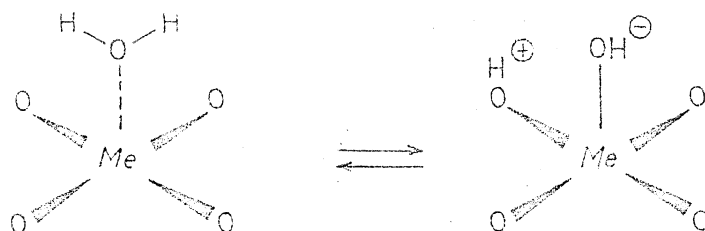
At temperatures between 300 and 500 °C, depending on the structure of the crystal and on the cation, the water, bound to the cation in the lattice, dissociates to a proton and a hydroxyl ion under the influence of the electrostatic field [121]. The proton attacks the oxide ion of the lattice and the group identified in (B) as an "acidic structural" Si—OH group is formed, while the hydroxyl is bound to the metal ion and can be detected as "cationic MeOH" [115, 122].



The characteristic wavenumber of the MeOH depends upon the cation (in the Y-type molecular sieve it is 3610 cm^{-1} for Mg and 3585 cm^{-1} for Ca) [115, 121]. The extent to which these acidic ensembles are formed and the acidity of the acid centres resulting from conversion into (E) through the action of cations, depend, in the same manner, on the cation, or, more

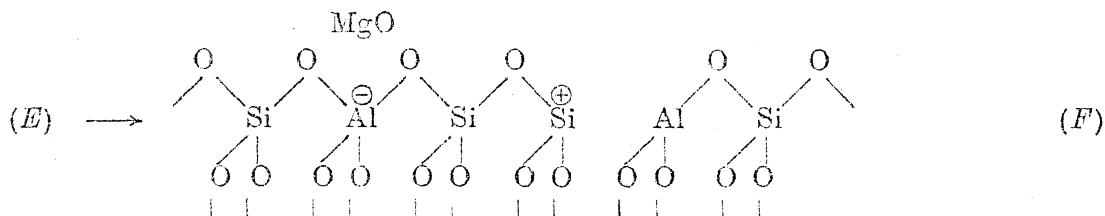
accurately, on its electrostatic potential, ne/r (where ne is the charge and r the radius of the cation).

A process similar to the formation of (*E*) can be observed when the metal ions in the surface lattice plane of semiconductor oxides are hydrated:



This is related to the fact that the aquo-complexes are more acidic than water, so that the acidic dissociation of water takes place more easily in the complexes, which contributes to the formation of (*E*) [123]. Hence, coordinatively unsaturated surface cations can be regarded as Lewis acid centres and in a complementary way, the oxide ions may be regarded as Lewis base centres.

At temperatures above 500 °C dehydration may lead to the same type of formations as in (*C*) [117, 124–126]:



The conversions are the same when trivalent earth metal cations are introduced, and merely the formulae have to be changed accordingly; in this case three (*F*) formations are finally created in the neighbourhood of two cations. Since the electrostatic field of these cations is considerably stronger, the formation of type (*E*) is achieved far more easily and its catalytic activity is also considerably higher [120, 122, 125, 127, 128].

The structural identity of formations (*C*) and (*F*), both of high electron affinity, is supported by their cation-independent catalytic activity in the hydrodemethylation of toluene [129].

Occasionally, however, the cations act as electron acceptors, as, for example, in the adsorption of pyridine [130]. The behaviour of these cations resembles that of cations in semiconductors, as already shown above. It is not surprising, therefore, that cations introduced by ion-exchange, and primarily ions of transition metals, exert a specific modifying effect on the catalytic activity [131]; this effect cannot be correlated with their valencies or their electrostatic potentials, i.e. with properties which play a role in the development of formations (*E*) and (*F*). The isomerization of 1-butene into cis- and trans-2-butene is an ionic reaction on Mg, Ca and CeX molecular sieves, but proceeds by a partly radical mechanism on ZnX and as an almost entirely radical reaction on NiX, this is also supported by the increase of the reaction rate and in the change of the selectivity [132].

PARAGRAPH 6.1.3. CRYSTALLINE SILICA-ALUMINA CATALYSTS

The earlier extensively used amorphous silica-alumina catalysts contain irregularly arranged SiO_4^- and AlO_4^- tetrahedra. The extreme variety of packing results in a wide range of active formations leading to far less favourable results of specific activity and selectivity than would be expected for crystalline systems.

The preponderant majority of crystalline silica-alumina catalysts are zeolites in which the tetrahedra, whose apices are in contact, form a regular channel system which the substrate is capable of penetrating. In these catalysts the ratio $(\text{Si} + \text{Al}) : \text{O}$ is always 1 : 2, but the ratio $\text{Al} : \text{Si}$ may vary between 1 : 1 and 1 : 6, and the equivalent quantity of cations is the same as the number of aluminium atoms. At lower temperatures water may be present, adsorbed in the pores and in the hydrate shells of the cations. In such a lattice the cations can be moved by an electrostatic field, so that these typically insulator catalysts may have a secondary conductivity [133].

Many structures are possible for these crystal lattices built up from tetrahedra, and most of them are known [134]. The structure of those most used, the sodalite-zeolites, will be described.

As the primary structural elements, the SiO_4^- and AlO_4^- tetrahedra are arranged in the form of a truncated octahedron as shown schematically in Fig. III.48a. The central Si^{4+} and Al^{3+} of the tetrahedra are at the apices of the octahedron, while the O^{2-} 's are in the middle of the edges, 3 O^{2-} 's of each tetrahedron being in this secondary structural element, while the fourth O^{2-} is situated out from the apices, forming the linkage between the truncated octahedra. The arrangements of how these sodalite units are linked to each other afford the different variants of sodalite type zeolites. In faujasite, and the X and Y-type molecular sieves, the sodalite units are arranged in a tetrahedron (Fig. III.48b), so that the apices of tetrahedrally positioned hexagonal sides are bound through O^{2-} 's forming hexagonal prisms. Four other sodalite units are linked in this way to the four oppositely situated hexagonal faces of the sodalite units, thereby leading to the secondary tetrahedral structure. In this way, the sodalite units enclose a regular pore system, the "supercage". The elementary cell of the crystal consists of 8 sodalite units, each unit comprising 24 tetrahedra. Thus, the elementary cell is made up from $(192-x)\text{SiO}_2$ and $x\text{AlO}_2^-$ with $x\text{Me}^+$ to compensate the negative charges. The composition of a NaY molecular sieve with respect to its elementary cell is: $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}264\text{H}_2\text{O}$ [135]. The sites of the components within the crystal structure can be accurately defined. It is sufficient to consider a single sodalite unit with the attached hexagonal prisms (Fig. III.49).

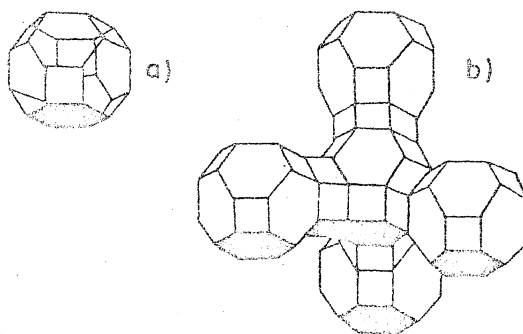


Fig. III.48. [135]

- (a) sodalite unit
- (b) packing of sodalite units in secondary tetrahedral structure

Si^{4+} and Al^{3+} are situated at the apices of the polyhedron. The oxygen ions are at the middle of the edges (their different positions are designated by Arabic numerals: O1, O2, ...). The various cation sites are given by Roman figures: I is in the centre of the hexagonal prism, II lies opposite the centre of the hexagonal face of the sodalite unit in the supercage. In the "sodalite cage" within the sodalite unit, proceeding towards its centre from

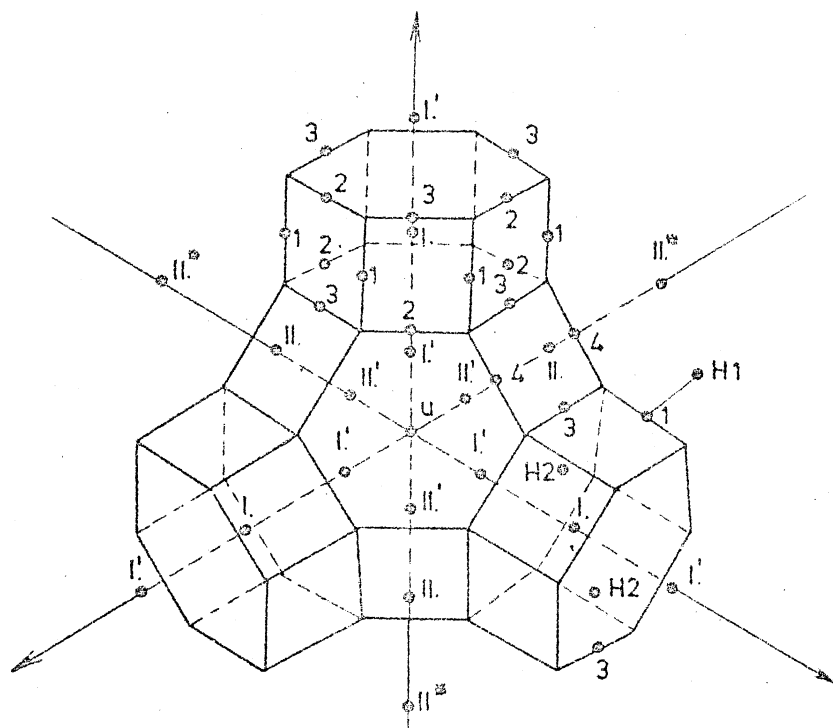


Fig. III.49. Sodalite units with hexagonal prisms (according to Smith [cited in 143])
 I, I', II, II', II*: cation positions; 1, 2, 3, 4: oxide ion positions (in the text as O1, O2, O3, O4); H1, H2: hydrogen positions in the —OH group; U: centre of the sodalite unit

position I, I' is reached; and from position II, position II'; in a radial direction from the latter position II* is situated deep in the supercage.

The coordination states of the metal ions are different at the various sites, so that they are not statistically arranged. Position I is generally the most stable, while position II is less stable, and the distribution between the other positions always depends on the number and valency of the cations [136] and on their hydration [137].

The hydrogen of the "acidic structural" hydroxyl group in position H1 is linked to O1 towards the "supercage", while H2 is linked to O3 and situated inside the hexagonal prism [138]. The former are more easily accessible to larger molecules; their bond vibrations give rise to an absorption band at 3650 cm^{-1} , while the absorption band for the latter is at 3550 cm^{-1} , indicating, in agreement with experience, a weaker hydrogen bond and a higher acidity [121, 139]. At temperatures above $300\text{ }^\circ\text{C}$, however, the proton is capable of migrating from one of its positions to the other [131, 138].

The catalytic activity is influenced by the arrangement of the protons,

as well as by the positions of the various cations. It should be remembered, however, that these settlements may change as a result of migration either during pretreatment, or in the course of the reaction.

SECTION 6.2. CONVERSIONS ON ACIDIC INSULATOR CATALYSTS

Since the acidic centres determine the catalytic properties of insulators, in the majority of practical cases it seems advisable to consider the methods by which their acidic character can be determined. These will, at the same time, provide information concerning the adsorption process taking place on the active sites.

PARAGRAPH 6.2.1. BASE ADSORPTION ON ACID CATALYSTS

There are, essentially, two methods of investigation, namely, liquid-phase and gas-phase adsorption measurements; the former, in effect, comprise various titration methods.

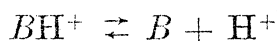
Since acid has to be determined, simple alkaline titration in an aqueous medium appeared the most obvious procedure. However, under these conditions the catalyst undergoes a change: as a result of hydrolysis its structure damages and the dissolution of Al^{3+} can be observed. Ion-exchange between the catalyst protons and the alkali metal ions in neutral aqueous solutions of alkali halides or acetates, appeared to be more advantageous, when the acidity of the catalyst can be calculated from the pH of the solution. During the time-consuming process of ion-exchange, however, the catalyst network reacts with water and new acidic formations are created [140]; in addition, ion-exchange is a process always leading to equilibrium, the final value of which, i.e. the equilibrium partition, is unknown and is, in fact, the parameter which we are trying to determine.

All these disadvantages can be avoided by working, not in an aqueous medium, but in a neutral non-polar solvent. Titration in benzene was found to be the most adequate, using n-butylamine as the titrating agent in the presence of an adsorption indicator [141]. The indicators are bases adsorbed on the acidic surface centres of the catalyst where they are converted into their conjugated acidic form. It must be possible to distinguish the two forms by simple visual observation or spectroscopically.

The acidity at which the conjugated forms of the indicator are present in the same concentrations is characterized by the H_0 value, after a suggestion of Hammett [142]. H_0 is the negative logarithm of the acidic dissociation of the indicator:

$$H_0 \equiv pK_a$$

where K_a is the equilibrium constant of the conversion:



$$\text{that is} \quad K_a = [H^+][B]/[BH^+] \cdot (\gamma_{H^+}\gamma_B)/\gamma_{BH^+} \quad (\text{III.97})$$

(γ is the activity coefficient).

At the equivalence point ($[B]/[BH^+] = 1$)

$$H_0 = pK_a = -\lg a_{H^+} + \lg (\gamma_{BH^+}/\gamma_B) \quad (\text{III.98})$$

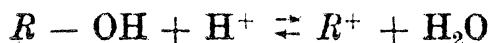
Since it is found that the ratio γ_{BH^+}/γ_B is the same for all Hammett indicators (see e.g. [143]), the H_0 -scale of the indicators is consistent, that is to say, it indicates a value which is always proportional to the proton activity. Hence, the value of H_0 is independent of the medium, and is, therefore, the same on the liquid-solid interface as, for example, in a dilute aqueous solution (where $\gamma_{H^+} = \gamma_{BH^+} = \gamma_B = 1$) when H_0 will be equal to the pH of the solution.

The scale of the Hammett indicators extends from $H_0 = 2.77$ (p-amino-azonbenzene) to $H_0 = -11.38$ (nitrobenzene) [143] or more; values of -0.3 , -3.0 and -8.27 correspond to the proton activities (acidities) of 10%, 48% and 90% sulphuric acid solutions, respectively.

When catalysts are titrated stepwise with n-butylamine, using indicators with increasingly higher H_0 values, the distribution of the number of acid centres according to the H_0 scale is obtained [141]. The number of all acid centres is generally about 10^{14} cm^{-2} , while that of the very strong ones is two orders lower.

In the presence of Hammett indicators the Brönsted and Lewis acid centres can be determined simultaneously by titration.

There is a possibility of the specific detection of the Brönsted centres by performing the titration in the presence of triphenylmethanol derivatives [144]. When these compounds react with protons, coloured carbonium ions are obtained:



The equilibrium constant of the reverse conversion, K_R , defines acidity, i.e. proton activity, in the same way as K_a :

$$H_R \equiv pK_R = -\lg a_{H^+} + \lg(\gamma_{R^+}/\gamma_{ROH}) + \lg a_{H_2O} \quad (\text{III.99})$$

The same acidity appears with a different numerical value on the H_R -scale as on the H_0 -scale, because of the term $\lg a_{H_2O}$ in Eq. (III.99). In the majority of cases, H_R , characteristic of the Brönsted acidity, correlates better with the catalytic activity than H_0 , which is characteristic of the overall acidity.

It is also possible to detect the Lewis-type acid formations directly from the adsorption of the leuco-bases of various dyes of the triphenylmethane type; from their colour, conclusions can be drawn regarding the concentration and strength of the acidic centres [145].

Beside the liquid-phase adsorption of various organic bases it is possible to draw conclusions regarding the strength and type of the acid formations from the changes in certain $-OH$ bond frequencies, and from the appearance of frequencies indicating the formation of new bonds [146].

The conclusions which can be drawn from measurements in the liquid phase, however, are limited considerably by the experimental conditions, which differ from those of the catalytic reaction; thus, first of all, the temperature is much lower than in the catalytic pretreatment or during the catalytic reaction, whereas it is commonly known that the temperature has a marked effect on catalysts. Measurements in the gaseous phase help to eliminate errors of this type.

The main demands which the adsorbate has to meet are an adequate thermal stability, and dimensions which will not hinder its penetration into the relatively small pores.

Adsorption measurements in the gaseous phase have already been encountered in the preceding paragraphs dealing with the structures of catalysts. On Brønsted centres ammonia is bound in the form of the ammonium ion, and pyridine in the form of the pyridinium ion. The dative bonds formed on the Lewis centres have a modifying effect on the initial bond frequencies [118, 147]. As the molecular size of the base increases, the acidic —OH in position H2 of the Y-type molecular sieve is no longer accessible, indicating its internal position (Fig. III.49) [117].

The acidic centres can be determined quantitatively by spectroscopic measurements or by traditional gravimetric-volumetric adsorption measurements. The joint application of these methods is the most practicable procedure, as the quantitative evaluation of spectroscopic data requires special calibration, while the latter do not allow the qualitative distinction of simultaneous adsorption processes. Certain conclusions concerning the number and strength of the acid centres can also be drawn from investigating desorption, for example, by gravimetric methods, as functions of temperature and time [148].

PARAGRAPH 6.2.2. CATALYTIC CONVERSIONS

Though catalytic effects of insulators can be observed in a number of reactions [149], mainly in relation to their acidic nature, for an easier survey of the problem and because of its importance, only C—C bond conversions will be discussed:

The role of acidic centres in these reactions has been turned out in the reduction of the activity in proportion to the strength of the bases adsorbed on the catalyst. This can be observed on amorphous silica-alumina catalysts, for example in the cracking of cumene (Fig. III.50 [148]) when competitive adsorption takes place between the nitrogen bases and the "basic" substrate.

Various interactions are possible between the substrate and the acid formations, depending on the type of the latter.

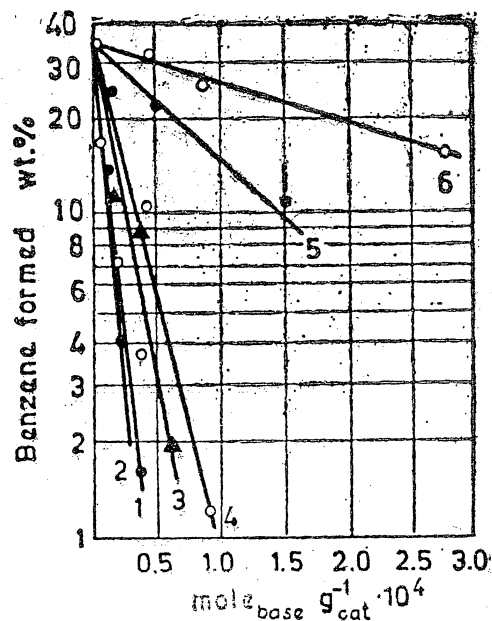
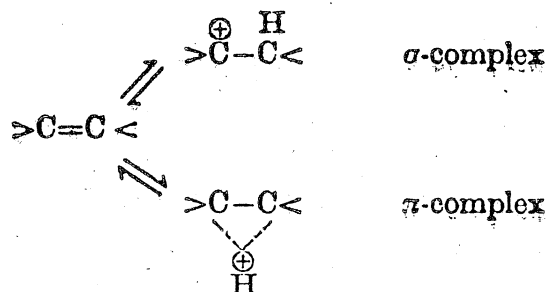


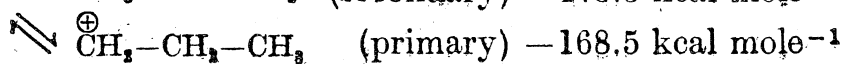
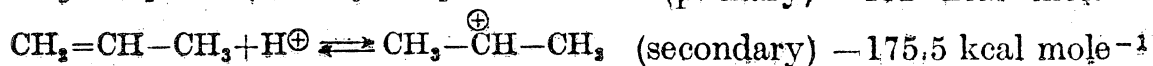
Fig. III.50. Poisoning of silica-alumina catalyst with various nitrogen bases. Reaction under investigation: dealkylation of cumene at identical temperatures and identical contact times [148].

1. quinoline
2. quinaldine
3. pyrrole
4. piperidine
5. decylamine
6. aniline

The hydrogen ion of Brönsted centres forms a bond with unsaturated systems, so that addition takes place on the $>C=C<$ group by σ -bonding or π -bonding. A σ -bond is formed when the empty s-shell of H^+ overlaps at the negatively polarized end of the bond with the filled sp^3 -orbital, while a π -bond results from the combination of the empty s-shell of H^+ with the full π -orbital of the double bond:

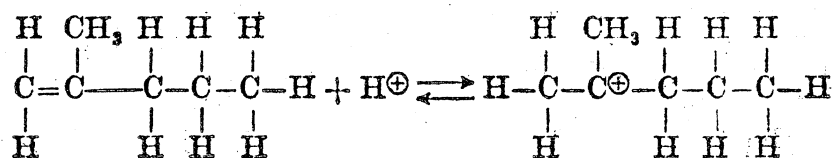


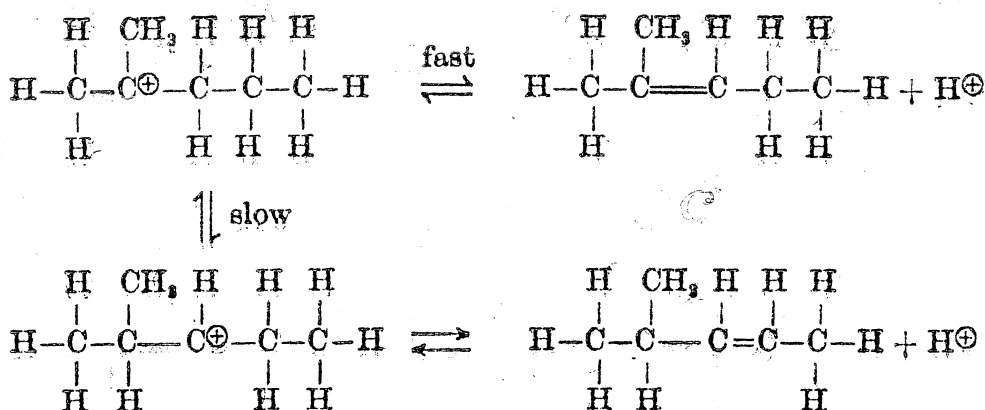
The stability of the σ -complex, indicated as the carbonium ion, depends upon the position of the charge-carrier carbon atom [150]:



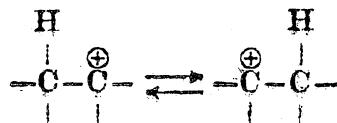
The carbonium ion is most stable when the charge is on a tertiary, less stable when on a secondary, and the least stable when on a primary carbon atom. Consequently, in desorption the proton most easily leaves a tertiary, less easily a secondary, and most reluctantly a primary carbon atom of the carbonium ion. Thus, in agreement with the Markownikoff rule, the proton is added to the C-atom of the $>C=C<$ group richer in hydrogen, and leaves the C-atom poorer in hydrogen. According to Whitmore's theory, catalytic conversions can be interpreted on the basis of the formation and decomposition of carbonium ions [151].

In accordance with the above, the rate of displacement of the double bond is found to be as follows [152]:

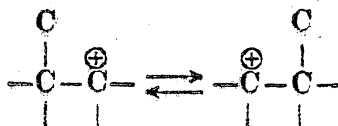




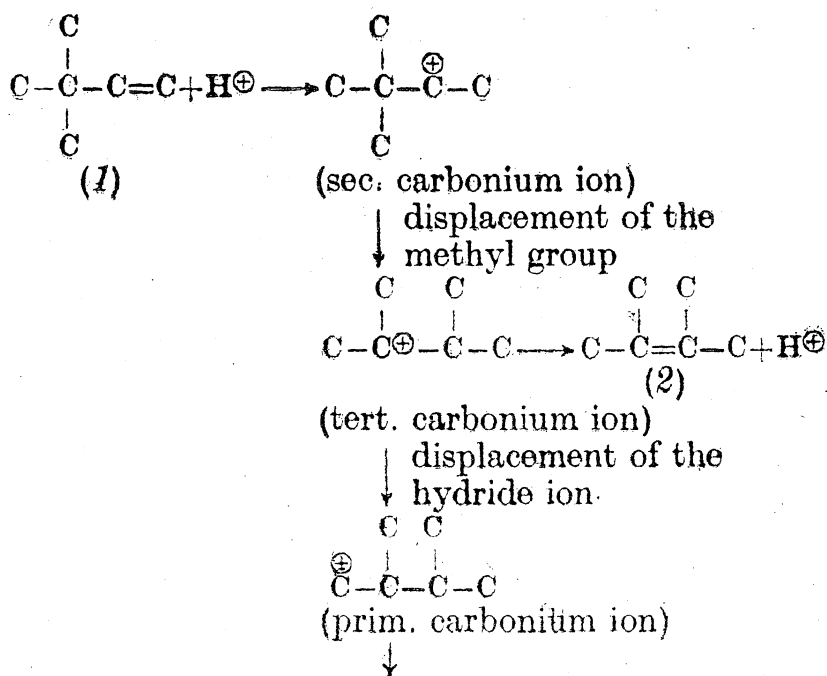
2-Methyl-1-pentene is rapidly converted into 2-methyl-2-pentene, but its conversion into 2-methyl-3-pentene is a slow process, since this step requires the conversion of the more stable tertiary carbonium ion into the less stable secondary carbonium ion on the surface. This conversion means formally that the \oplus -charge and the hydride ion change place within the chain:

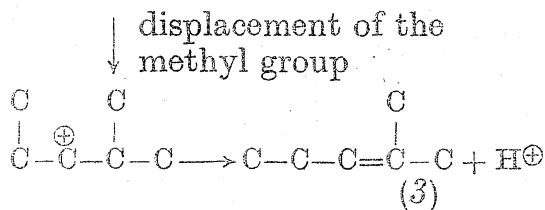


and the probability of this process is higher when it leads to a more stable carbonium ion. For the same reason, the alkyl group might be displaced along the chain:

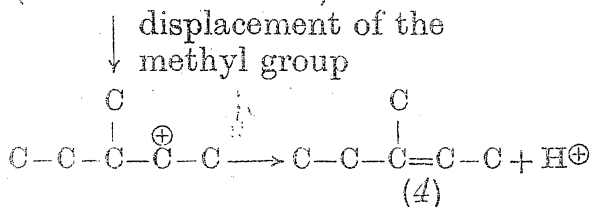


leading to skeletal isomerization. The relative rates of the following conversions can be interpreted similarly (using simplified formulae) [152]:





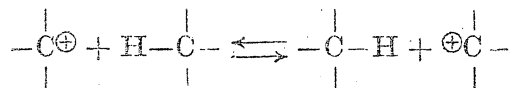
(sec. carbonium ion)



(sec. carbonium ion)

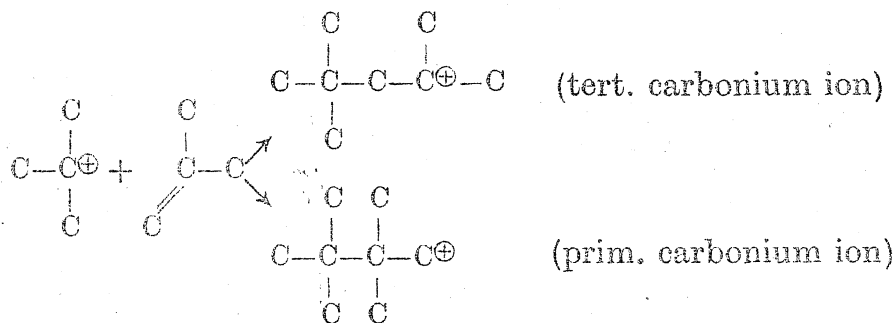
Consequently, conversion (1) → (2) is fast, (2) → (3) is slow and (3) → (4) relatively fast.

The isomerization of alkanes can be interpreted in a similar manner, assuming the formation of a small amount of olefin as the result of thermal, catalytic, or oxidative dehydrogenation and an intermolecular hydride ion transfer between the carbonium ion formed from the olefin and the gas-phase paraffin:



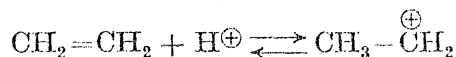
which ensures the continuity of the reactions. Isomerization conversion then takes place via the carbonium ions [153].

The polymerization of olefine can also be interpreted with the carbonium ion theory. One of the carbon atoms of the double bond in the attacking molecule forms a bond with the charge-carrier C-atom. In the case of the dimerization of i-butene the reaction might be as follows:

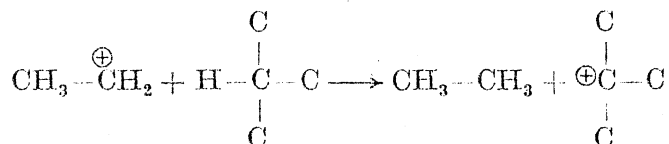


It is evident that experimentally only 2,2,4-trimethylpentene has been detected [154]. The length of the polymer chain is determined within the limits of thermodynamic equilibrium by the relative rates of chain growth (see above) and proton loss (desorption). Besides the primary products, various isomers may be formed as a result of bond rearrangements within the carbonium ions. In addition to the above described isomerization, self-alkylation (ring closure) may also occur. The faster these internal rearrangements of the carbonium ion compared to chain growth by addition, the more complicated the structure of the product [152].

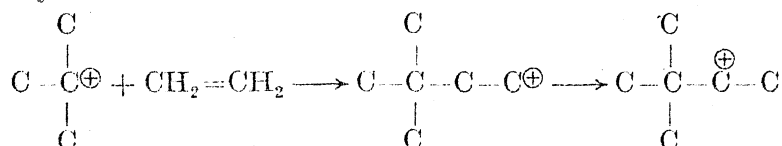
In the alkylation of paraffins with olefins on acid catalysts it is assumed that the first step of the reaction is proton addition to the olefin [155]:



followed by transfer of the hydride ion:



and the tertiary carbonium ion reacts with the olefin

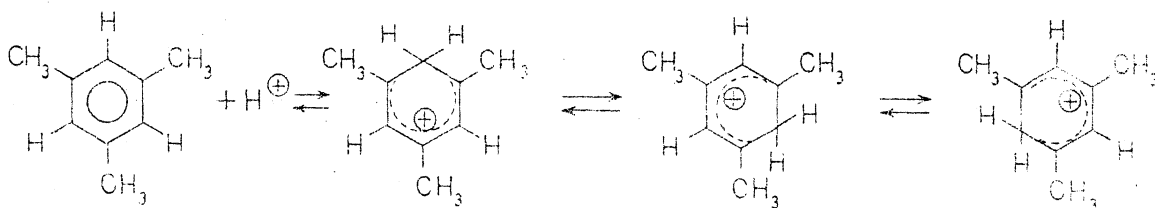


The propagation of the reaction takes place with the cycle being repeated, another paraffin molecule transmitting a hydride ion to the alkylate-carbonium ion with the formation of a tertiary-butyl carbonium ion and an alkylate molecule.

It should be added, however, that it is difficult to conceive the mechanism of alkylation as described above: the second step, involving the transfer of the hydride ion, would require that the two partners change place on the active centre of the catalyst, while, in the third step, the insertion would require a displacement of the positive charge, which is not a very probable event (see p. 426-8), and the "repetition" of the cycle after the third step would again demand that two partners, now greater in volume, change place.

Cracking of paraffins is the reverse process of alkylation. Proton addition to the olefine present in small quantities is again assumed followed by hydride ion transfer. Bond rearrangement may take place within the carbonium ion formed from the paraffin molecule, accompanied by the splitting of the C-C bond in the β -position to the charge-carrier carbon atom. Though it has thus proved possible to find a satisfactory explanation for the distribution of the products [156], the initial step of the reaction, the protonization of an olefin is rather improbable, as more accurate studies have shown that olefins have no influence on the initiation of cracking of paraffins [157]. A direct interaction between surface protons and paraffin hydrocarbons must probably be taken into consideration.

The conversion of aromatic hydrocarbons is also initiated by proton addition. The proton is bound to different carbon atoms of the aromatic ring. When mesitylene is protonated, the resonance forms of the 1,3,5-trimethylbenzonium ion are obtained [158]:



The various reactions, the isomerization, formation and cracking (splitting-off the side-chains) of alkyl-aromatics, proceed through carbonium ions of this type [152].

Compared to the above, reasonably convincing evidence on the role of Lewis centres in the conversion of hydrocarbons has been found in only very few cases. Although the electron affinities of these centres are very high, as exhibited in their strong radical-stabilizing powers [126], their catalytic activities have been demonstrated in only a few alkyl-aromatic reactions, e.g. the alkylation of benzene with propylene [159] or the hydrodemethylation of toluene [129]. In these cases the Lewis centres probably cause a deformation of the π -electron system of the benzene ring and thereby weaken the bonds on the ring.

Although the strengths of acid formations are of decisive importance as regards catalytic activity, this should not be the only basis for the interpretation of the observed phenomena: specific effects of solid catalysts have to be considered since conversions on solid catalysts and in homogeneous acidic media of the same acidity may be different. Secondary effects attributable to the environment of the acid formations can also be involved. These effects may be purely steric [160], while others might be ascribed to interaction with other sites of the crystal lattice of the catalyst.

REFERENCES TO PART III

1. e.g. Moelwyn-Hughes, E. A.: Physical Chemistry, Pergamon Press, New York-London-Paris, 1957
- 2a. Gauger, A. W. and Taylor, H. S.: J. Am. Chem. Soc. **45**, 920 (1923)
- 2b. Armstrong, E. F. and Hilditch, T. P.: Trans. Faraday Soc. **17**, 669 (1921)
- 2c. Pease, R. N.: J. Am. Chem. Soc. **45**, 1196, 2235, 2297 (1923)
3. Schwab, G.-M. and Rudolph, L.: Z. phys. Chem. **B 12**, 427 (1931)
4. Constable, F. H.: Proc. Roy. Soc. A **108**, 355 (1925)
5. Burk, R. E.: J. Phys. Chem. **30**, 1134 (1926)
6. Balandin, A. A.: Z. phys. Chem. (Leipzig) **B 2**, 289 (1929)
7. Balandin, A. A.: Voprosi khimitseskoj kinetiki kataliza i reakcionnoi sposobnostii. Izdatielstvo Akademia Nauk SSSR, Moscow, 1955
- 8a. Horiuchi, H. and Polányi, M.: Trans. Faraday Soc. **30**, 1164 (1934)
- 8b. Twigg, G. H.: Trans. Faraday Soc. **35**, 934 (1939)
- 8c. Griffith, R. H.: Adv. Cat. **1**, 91 (1948)
9. Crawley, B. and Griffith, R. H.: J. Chem. Soc. 717, 720, 2034 (1938)
- 10a. Burwell, R. L.: Chem. Rev. **57**, 895 (1957)
- 10b. Polányi, M.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **27**, 143 (1921)
11. Rice, F. O. and Teller, E.: J. Chem. Phys. **6**, 489 (1938);
Balandin, A. A.: Adv. Cat. **10**, 93 (1958); Uts. Zap. Mosc. Gos. Univ. **175**, 97 (1956)
12. Rubinstein, A. M. and Pribitkova, N. A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdiel, Khim. Nauk **5**, 509 (1945)
13. Tétényi, P., Babernics, L. and Thompson, S. J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **34**, 335 (1962)
14. Trapnell, B. M. W.: Adv. Cat. **3**, 13 (1951)
15. Rubinstein, A. M., Suikin, N. I. and Minatsev, H. M.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **67**, 287 (1948)
16. Balandin, A. A. and Isaguliantis, G. V.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **64**, 207 (1949)
17. Rubinstein, A. M. and Pribitkova, N. A.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **61**, 285 (1948)
18. Balandin, A. A. and Klabunovskii, E. I.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **110**, 571 (1956)
- 19a. Lebedev, W. P.: Chem. Techn. **10**, 267 (1958)
- 19b. Kobozev, N. I. *et al.*: J. physik. Chem. **13**, 1, 28 (1939)
- 19c. Kobozev, N. I. *et al.*: J. physik. Chem. **15**, 882 (1941); *loc. cit.* **19**, 71 (1945);
loc. cit. **20**, 145 (1946); *loc. cit.* **23**, 388 (1949)
- 19d. Shekhobolova, V. I., Krylova, I. V. and Kobozev, N. I.: J. physik. Chem. **26**, 703, 1666 (1952)
- 19e. Kobozev, N. I.: J. physik. Chem. **14**, 663 (1940)
20. Tschernitz, J., Borstein, S., Beckmann, R. B. and Hougen, O. A.: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs **42**, 883 (1946)
21. Poltorak, O. M.: Zhur. Fiz. Khim. **29**, 1650 (1955)
22. Griasnov, V. M., Shiamanov, Yu. M., Usova, L. K. and Frost, A. V.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **65**, 867 (1949)
23. Sherman, A. and Eyring, H. J.: J. Am. Chem. Soc. **54**, 2661 (1932)
24. Cunningham, R. E. and Gwathmey, A. T.: Adv. Cat. **9**, 25 (1957);
Gwathmey, A. T. and Cunningham, R. E.: Adv. Cat. **10**, 57 (1958)
25. Szabó, Z.: Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei **19**, 291 (1963)
26. Bérces, T. and Szabó, Z.: Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei **19**, 303 (1963)

27. Cottrell, T. L.: *The Strength of Chemical Bonds*. Butterworth Sci. Publ. London, 1958
28. Levi, G. J. and Balandin, A. A.: *Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel Khim. Nauk* No. 2, 157 (1960)
29. Balandin, A. A. and Titova, A. N.: *Uts. Zap. Mosc. Gos. Univ.* **2**, 229 (1934)
30. Balandin, A. A. and Tolstopiatova, A. A.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **94**, 49 (1954)
31. Tétényi, P.: *Kémiai Közlemények* **36**, 59 (1971)
32. Schwab, G.-M. and Cremer, E.: *Z. phys. Chem.* **A 144**, 243; **B 5**, 406 (1929)
33. Constable, F. H.: *Active Centres from the Point of View of Kinetics*. (Schwab G. M.: *Handbuch der Katalyse* Vol. 5, Springer Verlag, Wien), 1957
34. Agronomov, A. E.: *Vestnik Moskva Univ. Ser. Khim.* **2**, 109; **11**, 41 (1951)
35. Balandin, A. A.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **93**, 475 (1953)
36. Balandin, A. A. and Vasiunina, N. A.: *Zhur. Obshts. Khim.* **18**, 398 (1948); *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **105**, 981 (1955)
37. Cremer, E.: *Adv. Cat.* **7**, 75 (1955)
38. Dowden, D. A.: *J. Chem. Soc.* 242 (1952)
39. Boudart, M.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3556 (1952)
40. Ward, A. F. H. and Bharucha, N. R.: *Rec. trav. chim.* **72**, 735 (1953)
41. Rideal, E. K. and Wansbrough-Jones, O. H.: *Proc. Roy. Soc. A* **123**, 202 (1929)
42. Pilling, N. B. and Bedworth, R. E.: *Ind. Eng. Chem.* **17**, 372 (1925)
43. Baker, M. M. and Jenkins, G. I.: *Adv. Cat.* **7**, 1 (1955)
44. Trapnell, B. M. W.: *Proc. Roy. Soc. A* **218**, 566 (1953)
45. Dilke, M. H., Eley, D. D. and Maxted, E. B.: *Nature* **161**, 804 (1948)
46. Maxted, E. B.: *J. Chem. Soc.* 1987 (1949)
47. Schwab, G. M.: *Trans. Faraday Soc.* **42**, 689 (1946); Schwab, G. M. and Psematoglou, S. J.: *Phys. and Coll. Chem.* **52**, 1046 (1948); Schwab, G. M.: *Disc. Faraday Soc. No. 8*, 166 (1950)
- 48a. Haber, F. and Weiss, J.: *Naturwissenschaften* **20**, 948 (1932); *Proc. Roy. Soc. A* **147**, 332 (1934)
- 48b. Dowden, D. A. and Reynolds, P. W.: *Disc. Faraday Soc. No. 8*, 184 (1950); Reynolds, P. W.: *J. Chem. Soc.* 265 (1950)
49. Beeck, O.: *Revs. Mod. Phys.* **17**, 61 (1945); *Disc. Faraday Soc. No. 8*, 117 (1950)
50. Sheridan, J. and Reid, W. D.: *J. Chem. Soc.* 2962 (1952)
51. Couper, A. and Eley, D. D.: *Disc. Faraday Soc. No. 8*, 172 (1950)
52. Rienaecker, G.: *Abh. d. Dtsch. Akad. d. Wiss. Berlin Kl. Chemie, Geol. Biol.* **A 1956**, No. 3, 33
53. Eley, D. D. and Luetic, P.: *Trans. Faraday Soc.* **53**, 1483 (1957)
54. Stowe, R. A. and Russel, W. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 319 (1954)
55. Szabó, Z. and Solymosi, F.: *Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei* **13**, 81 (1960)
56. Tolpin, J. G., John, G. S. and Field, E.: *Adv. Cat.* **5**, 234 (1953)
57. Roginskii, S. Z.: *Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.* **22**, 163 (1957)
58. Wolkenstein, F. F.: *Elektronnaia teorija kataliza na poluprovodnikah. Gos. Izd. Fiz. Mat. Literaturi, Moscow, 1960; Adv. Cat.* **12**, 189 (1960)
59. Krilov, O. V., Roginskii, S. Z. and Fokina, E. A.: *Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdel. Khim.* 421 (1957)
60. Schottky, W.: *Naturwissenschaften* **26**, 843 (1938); *Z. Physik* **113**, 367 (1939); *loc. cit.* **118**, 539 (1942)
61. Hauffe, K.: *Angew. Chem.* **67**, 189 (1955);
Hauffe, K.: *Reaktionen in und an festen Stoffen*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1966
62. Hoover, G. I. and Rideal, E. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 104, 116 (1927)
63. Wicke, E.: *Z. Elektrochemie* **53**, 279 (1949)
64. Molinari, E. and Parravano, G.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5233 (1953)
65. Wellner, S. W. and Voltz, S. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5227; *Z. phys. Chem. N. F.* **5**, 100 (1955)
66. Mateiev, K. I. and Boreskov, G. K.: *Problemi kinetiki i kataliza* **8**, 165 (1955)
67. Miasnikov, I. A. and Pshezsheeki, S. I.: *Problemi kinetiki i kataliza* **8**, 175 (1955)
68. Hauffe, K., Glang, R. and Engell, H. J.: *Z. phys. Chem.* **201**, 223 (1952); Engell, H. J. and Hauffe, K.: *Elektrochem.* **57**, 776 (1953)

69. Stone, F. S. and Tiley, P. F.: *Disc. Faraday Soc.* **8**, 256 (1950); *Nature (London)* **167**, 654 (1951)
70. Gray, T. J.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **197**, 314 (1949);
Garner, W. E., Gray, T. J. and Stone, F. S.: *Disc. Faraday Soc.* **8**, 246 (1950);
Garner, W. E., Stone, F. S. and Tiley, P. F.: *Proc. Roy. Soc. A* **211**, 472 (1952)
71. Roginskii, S. Z. and Tselinskaya, T. S.: *Zhur. Fiz. khim.* **22**, 1350 (1948)
72. Parravano, G.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1448 (1952)
73. Schwab, G. M. and Block, J.: *Z. Elektrochemie* **58**, 756 (1954)
74. Wolkenstein, F. F. and Kogan, S. M.: *Z. phys. Chem. (Leipzig)* **211**, 282 (1959)
75. Donato, N.: *J. Phys. Chem.* **67**, 773 (1963)
76. Gucci, L. and Tétényi, P.: *Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei* **18**, 585 (1962);
Gucci, L.: Besugárzás hatása szilárd testek adszorpciós és katalitikus tulajdonságaira (Effect of irradiation on the catalytic and adsorption properties of solids) private communication, 1963
77. Kohn, H. W. and Taylor, E. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 252 (1957); *J. Phys. Chem.* **63**, 500, 966 (1955); *Acta du II^e Congrès Int. de Catalyse, Paris, 1960* p. 1461 (1961)
78. Balandin, A. A., Spitzin, V. I., Dobrozelskaya, N. P. and Mihailenko, L. E.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **121**, 495 (1958);
Spitzin, V. I.: *Izvest. Akad. Nauk SSSR Otdiel. Khim. Nauk* 1296 (1958)
79. Krohn, N. A. and Smith, M. A.: *J. Phys. Chem.* **65**, 1919 (1961)
80. Hauffe, K.: *Adv. Cat.* **7**, 213 (1955)
81. Kogan, S. M.: *Problemi kinetiki i kataliza* **10**, 52 (1960)
82. Pratt, J. W. and Kolm, H. H.: *Semiconductor Surface Physics. University of Pennsylvania Press Philadelphia, 1957*
83. Adadurov, M. E.: *Zhur. fiz. khim. SSSR* **12**, 445 (1938); *ibid.* **5**, 136, 1139 (1934)
84. Selwood, P. W.: *Adv. Cat.* **3**, 28 (1951)
85. Schwab, G. M., Block, J., Müller, W. and Schultze, D.: *Naturwissenschaften* **44**, 582 (1957)
86. Schwab, G. M., Block, J. and Schultze, D.: *Angew. Chem.* **71**, 101 (1958)
87. Szabó, Z. G. and Solymosi, F.: *Acta du II^e Congrès Int. de Catalyse. Paris, 1960* p. 1627 (1961)
88. Solymosi, F. and Szabó, Z.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **66**, 289 (1960)
89. Szabó, Z., Solymosi, F. and Egri, L.: *Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei*, **18**, 447 (1962)
90. Szabó, Z. G. and Solymosi, F.: *Z. phys. Chem. N. F.* **17**, 128 (1958);
Szabó, Z., Solymosi, F. and Batta, I.: *Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei* **11**, 147 (1959);
Szabó, Z. G., Solymosi, F., and Batta, I.: *Z. phys. Chem. N. F.* **23**, 56 (1960)
91. Selwood, P. W.: *Adsorption and Collective Paramagnetism. Academic Press, New York, 1962* pp. 78, 79
92. Batta, I., Solymosi, F. and Szabó, Z.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **69**, 261 (1963)
93. Baddour, R. F. and Deibert, M. C.: *J. Phys. Chem.* **70**, 2173 (1966)
94. Langenbeck, W., Nehring, D. and Dreyer, H.: *Z. anorg. Chem.* **304**, 37 (1960)
95. Nehring, D. and Dreyer, H.: *Z. anorg. Chem.* **315**, 27 (1962)
96. Nehring, D. and Dreyer, H.: *Chem. Techn.* **12**, 343 (1960)
97. Langenbeck, W., Nehring, D., Dreyer, H. and Furmann, H.: *Z. anorg. Chem.* **314**, 167, 179 (1962)
98. Völter, J.: *Z. Chem.* **3**, 323 (1963)
99. Schwab, G. M. and Putzar, R.: *Chem. Ber.* **92**, 2132 (1959)
100. Schwab, G. M. and Putzar, R.: *Z. phys. Chem. N. F.* **31**, 341 (1962)
101. Schwab, G. M. and Mutzbauer, G.: *Z. phys. Chem.* **32**, 367 (1962)
102. Schwab, G. M. and Siegert, R. Z.: *Z. phys. Chem. N. F.* **50**, 191 (1966)
103. Schwab, G. M. and Derleth, H.: *Z. phys. Chem. N. F.* **53**, 1 (1967)
104. Schwab, G. M. and Kollar, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3078 (1968)
105. Steinbach, F.: *Z. phys. Chem. N. F.* **61**, 235 (1968);
Steinbach, F. and Krieger, K. A.: *Z. phys. Chem. N. F.* **58**, 290 (1968);
Steinbach, F.: *Z. phys. Chem. N. F.* **71**, 14 (1970)

106. Eischen, R. P. and Pliskin, W. A.: *Adv. Cat.* **10**, 1 (1958)
107. Lewis, P. H.: Private Communication (see Gatos, H. C.: *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, John Wiley Inc. Publ. New York, 1960 p. 434)
108. Schwab, G. M. and Kritikos, A.: *Naturwissenschaften*, **55**, 228 (1968); Schwab, G. M. and Kritikos, A.: *Helvetica Phys. Acta* **41**, 1166 (1968)
109. Thomas, C. L.: *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2564 (1949)
110. Frilette, V. J., Weisz, P. B. and Golden, R. L.: *J. Catalysis* **1**, 301 (1962); Weisz, P. B., Frilette, V. J. and Mower, E. B.: *ibid.* 307
111. Stamires, D. N. and Turkevich, J.: *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 749 (1964)
112. Uytterhoeven, J. B., Christner, L. C. and Hall, W. K.: *J. Phys. Chem.* **69**, 2117 (1965)
113. Kerr, G. T.: *J. Phys. Chem.* **71**, 4155 (1967)
114. McDaniel, C. V. and Maher, P. K.: *Molecular Sieves Soc. Chem. Ind., London*, 1968 p. 186
115. Uytterhoeven, J. B., Schoonheydt, R., Liengme, B. V. and Hall, W. K.: *J. Catalysis* **13**, 425 (1969)
116. Manassen, J. and Khalif, Sh.: *J. Catalysis* **7**, 110 (1967); Kalló, D., Preszler, I. and Schay, G.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **64**, 211 (1970)
117. Ward, W. J.: *J. Catalysis* **9**, 225, 396 (1967); *ibid.* **10**, 34 (1968); *ibid.* **11**, 238, 251, 259 (1968)
118. Hughes, T. R. and White, H. M.: *J. Phys. Chem.* **71**, 2192 (1967)
119. Ward, J. W.: *J. Catalysis* **17**, 355 (1970)
120. Rabo, J. A., Pickert, P. E., Stamires, D. N. and Boyle, D. N.: *Acta du II^e Congrès Int. de Catalyse, Paris, 1960 Vol. 2*, p. 2055
121. Ward, J. W.: *J. Phys. Chem.* **72**, 4211 (1968)
122. Christner, L. G., Liengme, B. V. and Hall, W. K.: *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1679 (1968)
123. Steward, R., O'Donnel, J. P., Cram, D. J. and Rickborn, B.: *Tetrahedron Lett.* **18**, 317 (1962)
124. Venuto, P. B.: *J. Catalysis* **5**, 484 (1966)
125. Rabo, J. A., Angell, G. L., Kassai, P. H. and Schemaker, V.: *Disc. Faraday Soc.* **41**, 328 (1966)
126. Papp, J., Miheikin, I. D. and Kazanskii, V. B.: *Kin. i. Kataliz* **11**, 812 (1970)
127. Ward, J. W.: *J. Catalysis* **13**, 321 (1969)
128. Eberly, P. E. jr. and Kimberlin, C. N. jr.: *2nd Int. Conf. Molecular Sieves, Worcester, Mass., USA, 1970* p. 283
129. Papp, J., Kalló, D. and Schay, G.: *J. Catalysis* **23**, 168 (1971)
130. Ben Taarit, Y., Mathieu, M. V. and Naccache, C.: *2nd Int. Conf. Molecular Sieves, Worcester, Mass. USA, 1970*
131. Ward, W. J.: *J. Catalysis* **14**, 365 (1969)
132. Cross, N. E., Kemball, C. and Leach, H. F.: *2nd Int. Conf. Molecular Sieves, Worcester, Mass., USA, 1970* p. 572
133. Schoonheydt, R. A., Uytterhoeven, J. B.: *2nd Intern. Conf. Molecular Sieves, Worcester, Mass. 1970*. p. 754; Lohse, U., Stach, H. and Schirmer, W.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **246**, 91 (1971)
134. Meier, W. M. and Olson, D. H.: *2nd Intern. Conf. Molecular Sieves, Worcester, Mass. 1970*, p. 401
135. Breck, D. W.: *J. Chem. Education* **41**, 678 (1964)
136. Dempsey, E.: *Molecular Sieves. Soc. Chem. Ind. London, 1968*, p. 293; *J. Phys. Chem.* **73**, 3660 (1969)
137. Moscou, L. and Lakemann, M.: *J. Catalysis* **16**, 173 (1970)
138. Olson, D. H. and Dempsey, E. J.: *J. Catalysis* **13**, 221 (1969)
139. Sherry, N. S.: *J. Phys. Chem.* **70**, 1158 (1966)
140. Danforth, J. D.: *Acta du II^e Congrès Int. de Catalyse, Paris, 1960* p. 61
141. Benesi, H. A.: *J. Phys. Chem.* **61**, 970 (1957)
142. Hammett, L. P. and Deyrup, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2721 (1932); Hammett, L. P. and Paul, M. A.: *ibid.* **56**, 327 (1934)
143. Paul, M. A. and Long, F. A.: *Chem. Rev.* **1957**, 1
144. Hirschler, A. E.: *J. Catalysis* **2**, 428 (1963)
145. Pines, H. and Haag, W. O.: *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2471 (1960)

146. Borisova, M. S., Dzisko, V. A., Ignatieva, L. A. and Timoriba, L. N.: *Kin. i Kataliz* IV/3, 461 (1963)
147. Geodokian, K. T., Kiselev, A. V. and Lygin, V. J.: *Zhur. Fiz. Khim.* **43**, 106 (1969)
148. Oblad, A. G., Milliken, T. H. and Mills, G. A.; *Adv. Cat.* **3**, 199 (1951)
149. Venuto, P. B.: 2nd Int. Conf. on Molecular Sieves, Worcester, Mass., USA, 1970 p. 186
150. Evans, A. G. und Polányi, M.: *J. Chem. Soc.* **1947**, 252
151. Whitmore, F. C.: *Chem. Eng. News* **26**, 668 (1947)
152. Germain, J. E.: *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*. Academic Press, London-New York, 1969
153. Condon, F. E.: in "Catalysis" (Editor P. H. Emmett) Reinhold Publ., New York, 1958 Vol. 6, p. 83
154. Oblad, A. G., Mills, G. A. and Heinemann, H.: in "Catalysis" (Editor P. H. Emmett) Reinhold Publ., New York, 1958 Vol. 6, p. 341
155. Ipatieff, V. N. and Schmerling, L.: *Adv. Cat.* **1**, 27 (1948)
156. Greensfelder, B. S., Voge, H. H. and Good, G. M.: *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2573 (1949)
157. Beyer, H.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **84**, 25 (1975)
158. McLean, C. and Mackor, E. L.: *J. Chem. Phys.* **34**, 2207 (1961)
159. Pickert, P. E., Bolton, A. P. and Lanewala, M. A.: A. I. Ch. E. Meeting, 59th, Columbus, Ohio, 1966
160. Weisz, P. B. and Frilette, V. J.: *J. Phys. Chem.* **64**, 382 (1960);
Chen, N. Y. and Weisz, P. B.: *Chem. Eng. Progr. Sym. Ser.* **63**, 86 (1967)

HANDBOOKS

1. *Advances in Catalysis*, Vols. 1, 2, etc. Academic Press Inc., New York, from 1949
2. Emmett, P. H.: *Catalysis*, Vols. 1., 2, etc. Reinhold Publ. Co., New York, from 1952
3. Schwab, G. M.: *Handbuch der Katalyse*. Vols. 1, 2, etc. Springer Verlag, Wien, from 1941

Circulating pump and flowmeter for kinetic reaction apparatus

D. KALLÓ, I. PRESZLER and K. PAYER

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary

MS. received 18th November 1963, in revised form 10th January 1964

Abstract. Circulating pumps and flowmeters are two important units of circulating equipment used in investigations of the kinetics of reaction. The double-acting piston pump described is completely enclosed; its cylinder, its valves and the connecting tubing are made of glass, the piston of steel. The piston, suspended on a steel spring, is operated on an external magnetic coil fed by a square-wave generator. At resonance frequencies of $10\text{--}30\text{ sec}^{-1}$ the flow is constant ($2000\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ at 1 torr delivery pressure, $1600\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ at 10 torr, $1200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ at 20 torr). The flowmeter consists of a suitably counterweighted plate fitted to a horizontal bar, the whole being completely enclosed. In streaming gas, the plate deflects proportionally to the flow rate. The pressure drop caused by the meter remains below 1 torr. The whole of the device can be thoroughly flushed. The measuring range extends from 120 to $3000\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$; accuracy is to $\pm 10\%$. None of the components needs lubrication, nor are they liable to noticeable gas adsorption.

1. Introduction

Circulating equipment has long been used in the investigation of the kinetics of reactions (Schwab and Theophilides 1946). A characteristic common feature of this equipment is that at the high circulation rates applied, the concentration is practically the same at any point in the cycle, so that it is possible to have a uniform rate of reaction along the reactor also.

In operation under such conditions, the time dependence of the concentration will yield the conversion isotherms directly. On the other hand, in cases of continuous material input and output, a stationary concentration will be established in the system. For given concentrations the rate of the reaction can be obtained directly from the difference between the rate of input and output.

For reliable operation of such equipment in laboratories concerned with kinetic investigations it is thus essential to ensure that the required rate of circulation should be maintained and kept under control. For this purpose circulating pumps and flowmeters are used. Those described here are suitable for circulating gaseous substances in equipment of laboratory size.

2. Requirements

Circulating equipment has been used by one of the authors in investigations on the kinetics of the catalytic isomerization of *n*-butenes (Kalló and Schay 1963). In the following a

brief outline is given of the principal data, which can generally also be used for other, similar kinetic equipment.

If, in a circulating system having a volume of 200 cm^3 , a conversion of 50% is to be reached in two hours in a zero order process, so that the conversion related to a single passage of the gas through the reactor should not exceed 0.2%, a circulation rate of at least $416\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ must be maintained, independently of the pressure prevailing in the system. This is thus the minimum delivery the pump should be able to handle; when increasing the rate, care must be taken not to exceed the limit where the entering gas can still reach the temperature of the reactor. The pressure of the gas being circulated may vary from 10 to 760 torr, since in kinetic investigations it is a common need to perform measurements over such a relatively wide range. At atmospheric pressure and at the flow rates mentioned above, in an equipment assembled with a tubing 2 m long and of 4 mm bore, there is a pressure drop of 1-2 torr, which might occasionally be increased by a pressure drop along the catalyst bed. The latter can be reduced at will by spreading out the catalyst in the form of a very thin layer. Since the flow rate is to remain constant, the pressure drop is proportional to the gas density and hence decreases as the absolute pressure decreases.

Smooth and uniform working of the pump is essential in order to ensure that the flow does not cease in between the single gas pulses.

Because the pressure in the circulating system may need

Notes on Experimental Technique and Apparatus

to be kept below atmospheric, and the system has often to be completely pumped off, the pump should be entirely closed and made perfectly gas-tight.

When selecting construction materials, the possibility of gas uptake by adsorption and/or absorption should be considered. For the same reason lubrication should be avoided.

From a practical point of view it is finally necessary that the pump should be reliable enough for smooth operation over many 10-hour runs and that it should be possible to clean the parts permanently connected to each other without the need of disassembling them.

The metering of the circulation rate should not bring about any notable pressure drop in the gas flow; the whole area of the flowmeter has thus to be accessible to the gas flow, in order to prevent dead spaces being formed which the gas cannot thoroughly flush. Here, too, lubricants and structural materials liable to gas adsorption must be carefully avoided.

Since the pressure, the composition and the flow rate of the gas may vary over a rather wide range, it should be possible to adjust the measuring range of the meter accordingly. In kinetic investigations, however, an accuracy to $\pm 10\%$ will be wholly satisfactory.

3. Description of the pump

The pump, illustrated in figure 1, is double acting and completely enclosed. The cylinder, the valves and the connecting parts are made of glass, the piston of steel.

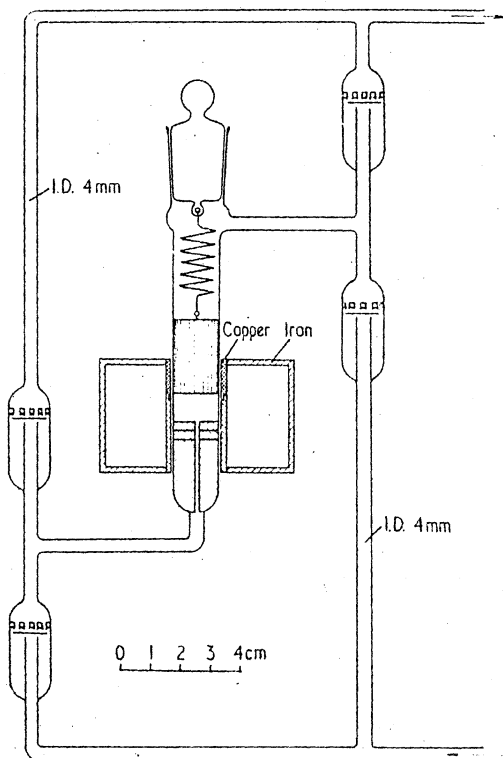


Figure 1.

the surfaces of the cylinder and the piston have been machined the unevenness amounted to 0.005 mm. The minimum clearance is also 0.005 mm. The friction surfaces are cleaned by repeatedly rinsing them with distilled water, acetone and finally with toluene. The perpendicular sus-

pension permits the friction to be reduced to the minimum, without any lubrication. Experience has shown that even after several million vibrations the wear did not exceed 0.01 mm, and satisfactory operation was not affected in any way. The spring was selected so as to ensure that in the interest of smooth delivery the frequency of the vibrating system, consisting of piston and spring, should be 10 to 30 sec^{-1} . The dead space under the piston has been diminished by a copper block and by copper plates, respectively, placed in the lower part of the cylinder.

The cylinder was set within the inner space of the magnetic coil inside the iron casing. Depending on the different lengths of springs employed, the position of the coil could be shifted according to the position of the piston, in order to obtain maximum pull-in. The coil is operated on a square-wave generator, the circuit lay-out of which is shown in figure 2.

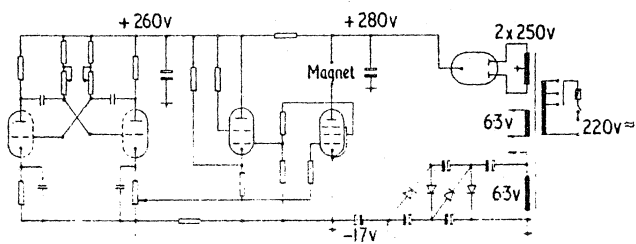


Figure 2.

The current leaving the generator can be varied from 0 to 45 mA (from 0 to 135 v) and its frequency from 2 to 50 c/s. By regulating the current, the performance of the pump can be adjusted to the required value. Frequency was chosen always to correspond to the resonance frequency of the piston suspended on the spring. Neither the cylinder nor the coil was observed to warm up during operation.

The valve disks are plane-parallel glass plates, 0.1 mm thick. Their inertia is very small and therefore they operate satisfactorily even at relatively high frequencies. To ensure that the pressures acting on both sides of the valve disks were nearly similar it was necessary to open the valves and hence lower the operating pressure; valve seats were formed simply by polishing the tube ends. Considerable space must

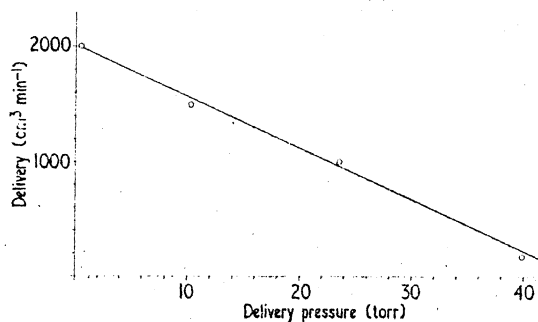


Figure 3.

be left void below the valve disk to ensure that, when welding the glass parts together, the disk and the valve are not deformed. The rate of flow is not so great as to prevent the gas from being completely cleansed.

Gas volumes delivered at atmospheric pressure are represented in figure 3 as a function of the delivery pressure with a resonance frequency of 11 sec^{-1} and a current of 40 mA.

Notes on Experimental Technique and Apparatus

4. Description of the flowmeter

The flowmeter is shown in figure 4. Its layout corresponds in principle to that of an anemometer: the gas flow hits a measuring plate which is displaced from its

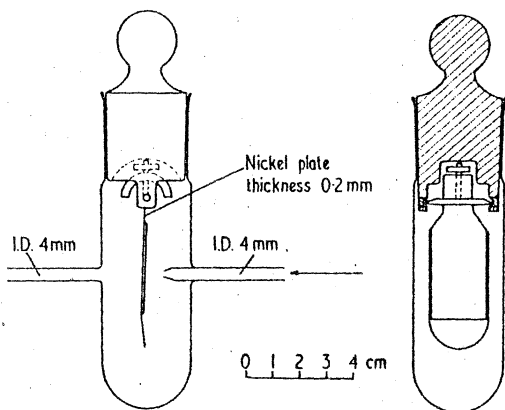


Figure 4.

original vertical position according to the flow rate. The measuring range of the flowmeter can be modified by changing the position of the counterweight of the measuring plate. Since only a very slight momentum is involved, the friction at the axial cones has to be considerably reduced. Agate

needle-type bush bearings without lubrication were found to be satisfactory.

The lower the friction in the bearings, the lower the circulation rates that can be measured. Although the small shift that occurs when the gas flow hits the plate can be increased by roughly balancing the swinging assembly, a *proportional* shift cannot be ensured because of the friction and for the same reason the measuring plate will not return to its original position.

With 1 mm distance between the measuring plate and the mouth-piece of 2 mm bore, and with maximum possible sensitivity, the flow rate could be determined at atmospheric pressure in the range of $180\text{--}500\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, with an accuracy to $\pm 10\%$. By lowering the sensitivity of the displacement of the plate, the measuring range could be extended up to $3000\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, while by selecting a narrower mouth-piece, the lower measuring limit could be diminished far below $180\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. The flowmeter has to be calibrated for the prevailing conditions.

The instrument meets all the above mentioned requirements. Besides its simple layout it has the great advantage that it operates reliably and is not liable to failure.

References

- KALLÓ, D., and SCHAY, G., 1963, *Acta Chim. Hung.*, **39**, 183.
SCHWAB, G. M., and THEOPHILIDES, N. J., 1946, *J. Phys. Chem.*, **50**, 427.

DIE KATALYTISCH KINETISCHE DEUTUNG DER SCHEINBAR REVERSIBLEN DREIECKREAKTION ERSTER ORDNUNG DER *n*-BUTENISOMERISIERUNG

D. KALLÓ

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 22. November 1967

1. Die formelle Dreieckreaktion

Unsere früheren Untersuchungen haben bewiesen, daß die Umwandlungen der drei *n*-Butenisomeren ineinander auf sauren Oxidkatalysatoren mit einem Dreieckreaktionsschema charakterisiert werden können, in dem die einzelnen Schritte reversibel sind [1]. Neuerdings haben wir die Umisomerisierung von *n*-Butenen auch an Kationenaustauschharzen durchgeführt [2]. Aus dem Verlauf der Konversionskurven konnten hinsichtlich der Dreieckreaktion die gleichen Schlüsse gezogen werden.

Auch bei diesen Untersuchungen haben wir eine ständige Aktivitätsabnahme des Katalysators beobachtet. Die Versuche wurden in einer statischen Gaszirkulationsapparatur [3] durchgeführt, und die Zusammensetzung des Gasgemisches von *n*-Butenen wurde von Zeit zu Zeit bestimmt. Nach etwa einer halben Stunde war die Konzentration der praktisch reinen Ausgangskomponente 1-Buten auf ca. 20% gesunken. Nach Evakuieren und Wiederauffüllen des Systems wurden die zu reproduzierenden Konversionskurven

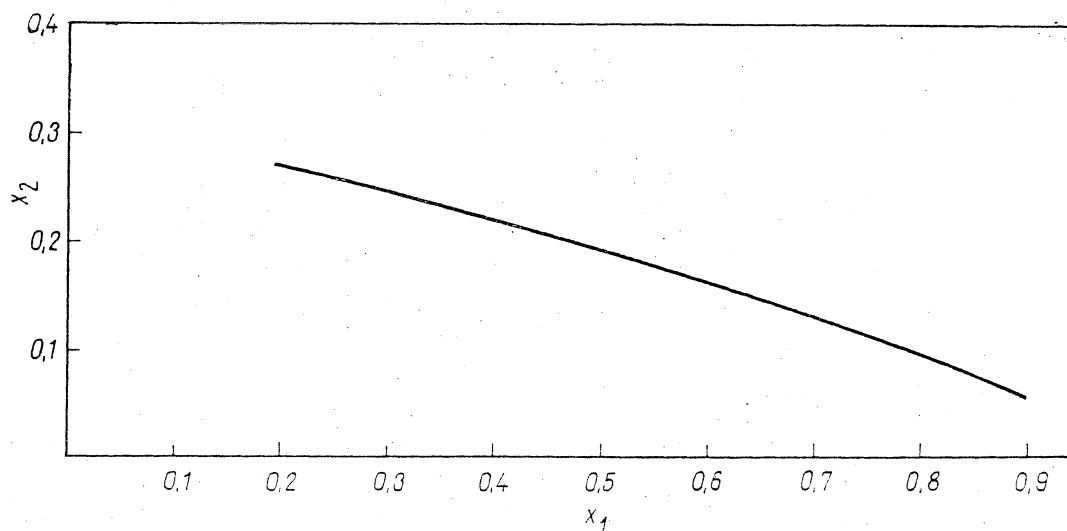
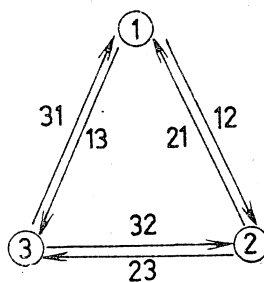


Abb. 1. Die Selektivitätskurve der *n*-Butenisomerisierung auf saurem Kationenaustauschharz »Amberlyst 15« bei 30–750 Torr und 100 °C; x_1 : Molenbruch von 1-Buten, x_2 : Molenbruch von *cis*-2-Buten

bestimmt. Die Neigungswinkel der einander folgenden Kurven wurden immer kleiner, weil die Aktivität des Katalysators ständig abnahm. Wenn aber die Konzentration der einen Komponente als Funktion der Konzentration der anderen, d. h. also, eine Selektivitätskurve aufgenommen wird, wie z. B. auf Abb. 1 $x_2 = f_2(x_1)$, wobei x_2 der Molenbruch der Komponente *cis*-2-Buten und x_1 der von 1-Buten ist, so erhält man unabhängig vom Aktivitätszustand des Katalysators den gleichen Zusammenhang zwischen diesen Größen. Es wurde ferner gefunden, daß die Änderung des Druckes (von 30 bis 750 Torr) den Verlauf der Selektivitätskurve nicht beeinflusst. Die für diesen Kontakt erhaltene Kurve läßt sich auf Grund der reversiblen Dreieckreaktion erster Ordnung folgenderweise deuten:

Die Reaktion läuft nach dem Schema 1 ab.



Schema 1,

wobei ① 1-Buten,

② *cis*-2-Buten und

③ *trans*-2-Buten

im gasförmigen Zustand bedeutet.

Die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen sind:

$$-\frac{dn_1}{d\tau} = (k_{13} + k_{12})p_1 - k_{21}p_2 - k_{31}p_3, \quad (1)$$

$$-\frac{dn_2}{d\tau} = (k_{21} + k_{23})p_2 - k_{32}p_3 - k_{12}p_1, \quad (2)$$

$$-\frac{dn_3}{d\tau} = (k_{32} + k_{31})p_3 - k_{13}p_1 - k_{23}p_2, \quad (3)$$

n = Molenzahl in der Gasphase, in Mol,

τ = Kontaktzeit, in $g_{\text{Kat}} \text{ s}$,

k = Geschwindigkeitskonstante, in $\text{Mol Torr}^{-1} g_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$,

1, 2, 3 = auf 1-Buten, *cis*-2-Buten und *trans*-2-Buten hinweisende Indizes,

12, 21, 23, 32, 31, 13 = Übergänge nach dem Schema 1.

Nach Dividieren von Gl. (2) durch Gl. (1) ergibt sich:

$$\frac{dn_2}{dn_1} = \frac{(k_{21} + k_{23})p_2 - k_{32}p_3 - k_{12}p_1}{(k_{13} + k_{12})p_1 - k_{21}p_2 - k_{31}p_3} \quad (4)$$

Da die Molenzahl n , der Partialdruck p bzw. der Molenbruch x während der Umwandlungen proportionale Größen sind, kann statt Gl. (4) stehen:

$$\frac{dx_2}{dx_1} = \frac{(k_{21} + k_{23})x_2 - k_{32}x_3 - k_{12}x_1}{(k_{13} + k_{12})x_1 - k_{21}x_2 - k_{31}x_3} \quad (5)$$

Da alle Geschwindigkeitskonstanten (k) in Gl. (5) gleiche Dimensionen haben, läßt sich die rechte Seite der Gleichung dadurch vereinfachen, und man erhält die Differentialgleichung der Selektivitätskurve $x_2 = f_2(x_1)$ mit dimensionslosen Geschwindigkeitskonstanten (k'):

$$\frac{dx_2}{dx_1} = \frac{(k'_{21} + k'_{23})x_2 - k'_{32}x_3 - k'_{12}x_1}{(k'_{13} + k'_{12})x_1 - k'_{22}x_2 - k'_{31}x_3} \quad (6)$$

Nach Dividieren des Zählers und des Nenners auf der rechten Seite der Gl. (6) durch k'_{12} erhält man die auf k'_{12} bezogenen relativen Werte der Geschwindigkeitskonstanten:

$$k''_{12} \equiv 1, \\ k''_{23} \equiv k'_{23}/k'_{12} \text{ usw.}$$

Mit verschiedenen k'' -Werten wurde Gl. (6) numerisch integriert, und letzten Endes wurden jene k'' -Werte bestimmt, mit denen rechnerisch eine Kurve erhalten wird, die sich der auf Abb. 1 dargestellten experimentellen Kurve am besten annähert. Die völlig unregelmäßigen Abweichungen der Molenbrüche betragen durchschnittlich 0,003 entlang der Selektivitätskurve $x_2 = f_2(x_1)$ im Bereich von $x_1 = 0,20-0,90$. Die entsprechenden relativen Geschwindigkeitskonstanten sind:

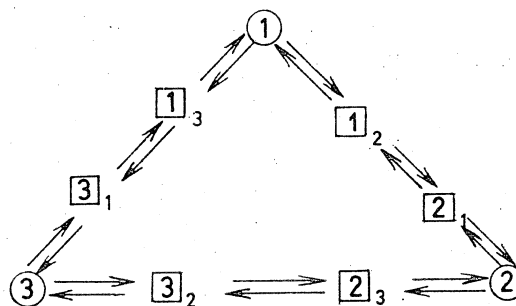
$$\begin{array}{ll} k''_{12} \equiv 1 & k''_{21} = 0,23 \pm 0,02 \\ k''_{23} = 1,5 \pm 0,1 & k''_{32} = 0,7 \pm 0,02 \\ k''_{31} = 0,17 \pm 0,02 & k''_{13} = 1,5 \pm 0,1 \end{array} \quad (7)$$

die — wie gezeigt wurde — im ganzen Konversionsbereich gültig sind. (Trotz der guten Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Kurven sind die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten mit beträchtlichen Ungewißheiten behaftet, weil die Selektivitätskurve ziemlich charakterlos ist.) Das weist darauf hin, daß die Gültigkeit der formellen Dreieckreaktion für diese Isomerisierung hinsichtlich der Selektivität als bewiesen betrachtet werden kann.

2. Sternschema der katalytischen Reaktion

All diese Behauptungen sind selbstverständlich nur gültig, wenn die Kinetik der *n*-Butenisomerisierung phänomenologisch betrachtet wird. Die Umsetzungen sind aber Ergebnisse katalytischer Vorgänge, bei denen bekanntlich drei Teilprozesse nacheinander ablaufen: die Absorption, die Oberflächenreaktion und die Desorption.

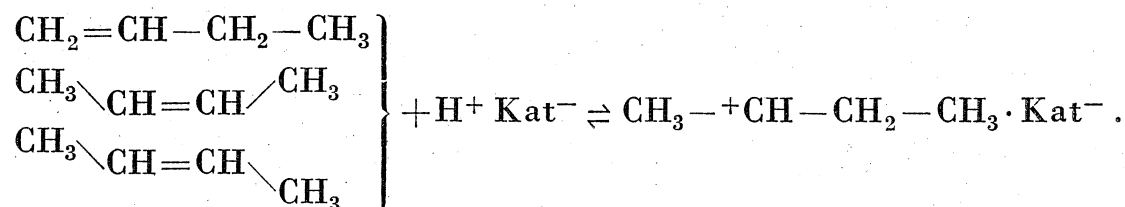
Das würde auf Grund des phänomenologischen Dreieckschema folgendes bedeuten:



Schema 2,

wobei \square auf den adsorbierten Zustand hinweist.

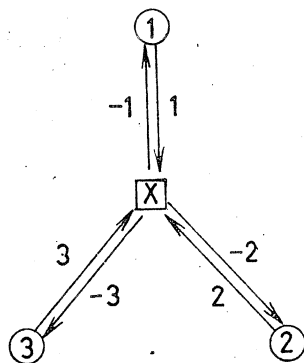
Nach diesem Schema sollte also jedes einzelne Isomere in zwei adsorbierten Zuständen vorkommen bzw. sollte zwischen sechserlei Formen von adsorbierten *n*-Buten unterschieden werden können. Diese Annahme scheint kaum haltbar zu sein, weil die an Brönstedtschen sauren Zentren adsorbierten *n*-Butenisomeren als *n*-Butylcarboniumionen mit der gleichen chemischen Formel zu betrachten sind [4]:



Nach dieser Formulierung sind nur Einzelbindungen vorhanden, und deshalb ist es sehr unwahrscheinlich, daß sich die aus den verschiedenen Isomeren gebildeten *n*-Butylcarboniumionen im stabilen, nicht aktivierten Zustand voneinander unterscheiden. Diese ursprüngliche Vorstellung von PINES und HAAG [4] über die Struktur von einem einheitlichen *sec*-Butylcarboniumion hat BROUWER abgelehnt [5], seine Versuchsdaten, auf die er sich gestützt hat, sind aber zu ungenau.

Wenn die drei *n*-Butenisomeren im adsorbierten Zustand die gleichen sind, ist das phänomenologische Dreieckschema durch ein der katalytischen Umwandlung angepaßtes »Stern«- oder Y-Schema zu ersetzen, nach dem die

katalytische *n*-Butenisomerisierung über das *sec*-Butylcarboniumion als gemeinsames Zwischenprodukt vor sich gehen kann:



Schema 3,

wobei \boxed{X} das gemeinsame Zwischenprodukt auf der Katalysatoroberfläche ist.

Der Ersatz des Schemas 2 durch das einfachere Schema 3 ergibt, daß die sog. Oberflächenreaktion völlig wegfällt, die Umwandlungen also mit der Ad- bzw. Desorption gleichzeitig stattfinden.

3. Kinetische Gleichungen der katalytischen *n*-Butenisomerisierung

Auf Grund der Gültigkeit der für das Schema 1 aufgestellten Selektivitätsgleichung (6) ist die Isomerisierung in praktisch vollen Einklang mit den Erfahrungen phänomenologisch zu deuten. Daher soll gezeigt werden, daß die formell nach dem Schema 1 ablaufende Isomerisierung kinetisch auch durch das Schema 3 widerspruchlos beschrieben werden kann.

In diesem Sinne können die Umwandlungsgeschwindigkeiten der einzelnen Isomeren wie folgt angegeben werden:

$$-\frac{dn_1}{d\tau} = k_1(c_0 - c_X)p_1 - k_{-1}c_X, \quad (8)$$

$$-\frac{dn_2}{d\tau} = k_2(c_0 - c_X)p_2 - k_{-2}c_X, \quad (9)$$

$$-\frac{dn_3}{d\tau} = k_3(c_0 - c_X)p_3 - k_{-3}c_X, \quad (10)$$

n = Molenzahl in der Gasphase, in Mol,

τ = Kontaktzeit, in $\text{g}_{\text{Kat}} \text{ s}$,

k_1, k_2, k_3 = Geschwindigkeitskonstanten, in $\text{Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$,

k_{-1}, k_{-2}, k_{-3} = Geschwindigkeitskonstanten, in s^{-1} ,

c_0 = Anzahl der aktiven Zentren, in $\text{Mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$,

c_X = Oberflächenkonzentration des Zwischenprodukts X, in $\text{Mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$,

1, 2, 3, -1, -2, -3 = Übergänge nach dem Schema 3.

Aus der Stöchiometrie des Prozesses folgt ferner, daß

$$\frac{dn_X}{d\tau} = - \left(\frac{dn_1}{d\tau} + \frac{dn_2}{d\tau} + \frac{dn_3}{d\tau} \right) = - \frac{dn_g}{d\tau} \quad (11)$$

ist, wobei n_X die Molenzahl von X, in Mol und n_g die Molenzahl in der Gasphase, in Mol, bedeutet. Aus den Gl.-en (8), (9), (10), (11) ist c_X auszudrücken:

$$c_X = \frac{(k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_3) c_0 - \frac{dn_X}{d\tau}}{k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_3 + k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \quad (12)$$

und als nicht gemessene Größe zu eliminieren. So erhält man nach gewisser Umordnung die Geschwindigkeitsgleichungen wie folgt:

$$\begin{aligned} - \frac{dn_1}{d\tau} &= [(k_1 k_{-3}^* + k_1 k_{-2}^*) c_0 p_1 - k_2 k_{-1}^* c_0 p_2 - k_3 k_{-1}^* c_0 p_3] \times \\ &\times \left(1 - \frac{k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_3}{k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_3 + k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \right) + \\ &+ \frac{k_1 p_1 + k_{-1}}{k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_3 + k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \frac{dn_X}{d\tau}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} - \frac{dn_2}{d\tau} &= [(k_2 k_{-1}^* + k_2 k_{-3}^*) c_0 p_2 - k_3 k_{-2}^* c_0 p_3 - k_1 k_{-2}^* c_0 p_1] \times \\ &\times \left(1 - \frac{k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_3}{k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_3 + k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \right) + \\ &+ \frac{k_2 p_2 + k_{-2}}{k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_3 + k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \frac{dn_X}{d\tau}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} - \frac{dn_3}{d\tau} &= [(k_3 k_{-2}^* + k_3 k_{-1}^*) c_0 p_3 - k_1 k_{-3}^* c_0 p_1 - k_2 k_{-3}^* c_0 p_2] \times \\ &\times \left(1 - \frac{k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_3}{k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_3 + k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \right) + \\ &+ \frac{k_3 p_3 + k_{-3}}{k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_3 + k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \frac{dn_X}{d\tau}, \end{aligned} \quad (15)$$

wobei

$$k_{-1}^* = \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \quad \text{ohne Dimension,}$$

$$k_{-2}^* = \frac{k_{-2}}{k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \quad \text{ohne Dimension,}$$

$$k_{-3}^* = \frac{k_{-3}}{k_{-1} + k_{-2} + k_{-3}} \quad \text{ohne Dimension,}$$

die Desorptionswahrscheinlichkeiten von X in 1, 2 und 3 sind.

Den Erfahrungen nach können die zweiten Glieder der rechten Seite der Gl.-en (13), (14) und (15) vernachlässigt werden. Die Versuche wurden in einer statischen, geschlossenen Gaszirkulationsapparatur (s. unter 1) durchgeführt, in der die Molenzahländerungen der einzelnen Isomeren in der Gasphase den Änderungen der betreffenden Partialdrücke bzw. die Gesamtmolenzahländerung [$-dn_g = dn_x$, s. Gl. (11)] der Gesamtdruckänderung entsprechen. Der Gesamtdruck blieb in der Versuchszeit innerhalb der Meßgenauigkeit (± 1 Torr) konstant, während sich die Partialdrücke in der Größenordnung von 100 Torr änderten. Wenn demnach Gl. (14) durch Gl. (13) dividiert wird, und die zur Gl. (5) benötigten Voraussetzungen angenommen werden, so erhält man:

$$\frac{dx_2}{dx_1} = \frac{(k_2 k_{-1}^* + k_2 k_{-3}^*) x_2 - k_3 k_{-2}^* x_3 - k_1 k_{-2}^* x_1}{(k_1 k_{-3}^* + k_1 k_{-2}^*) x_1 - k_2 k_{-1}^* x_2 - k_3 k_{-1}^* x_3} \quad (16)$$

Auf der rechten Seite der Gl. (16) ist die Vereinfachung durch die Dimension von k_1 , k_2 bzw. k_3 ermöglicht, und so ergibt sich die Differentialgleichung der Selektivitätskurve $x_2 = f_2(x_1)$:

$$\frac{dx_2}{dx_1} = \frac{(k'_2 k_{-1}^* + k'_2 k_{-3}^*) x_2 - k'_3 k_{-2}^* x_3 - k'_1 k_{-2}^* x_1}{(k'_1 k_{-3}^* + k'_1 k_{-2}^*) x_1 - k'_2 k_{-1}^* x_2 - k'_3 k_{-1}^* x_3} \quad (17)$$

Die vollkommene Übereinstimmung der phänomenologisch erhaltenen Gl. (6) mit der auf Grund des Mechanismus der katalytischen Isomerisierung abgeleiteten Gl. (17) ist offensichtlich. Die dimensionslosen Geschwindigkeitskonstanten entsprechen einander auf folgende Weise:

$$\begin{aligned} k'_{12} &= k'_1 k_{-1}^* & k'_{21} &= k'_2 k_{-1}^* \\ k'_{23} &= k'_2 k_{-3}^* & k'_{32} &= k'_3 k_{-2}^* \\ k'_{31} &= k'_3 k_{-1}^* & k'_{13} &= k'_1 k_{-3}^* \end{aligned} \quad (18)$$

Es ist bemerkenswert, daß immer Produkte der Geschwindigkeitskonstanten in bestimmter Kombination vorkommen. Diese Produkte widerspiegeln in jedem Falle die kinetischen Konsequenzen des vorausgesetzten Sternmechanismus:

Um die Geschwindigkeiten der Umwandlung einer allein anwesenden Komponente (z.B. $x_1 = 1$) in die weiteren zwei Komponenten (2 und 3) ausdrücken zu können, muß die Adsorptionsgeschwindigkeit (k'_1) mit den zwei Umsetzungsprodukten entsprechenden Desorptionswahrscheinlichkeiten (k_{-2}^* , k_{-3}^*) multipliziert werden. Das Produkt mit der eigenen Desorptionswahrscheinlichkeit der Komponente 1 (k_{-1}^*) würde deren Rückbildungsgeschwindigkeit ($k'_1 k_{-1}^*$) angeben, die aber eine experimentell nicht zu bestimmende Umwandlung ist.

4. Anwendung der kinetischen Gleichungen

Beim Vergleich der Gl.-en (6) und (17) zeigt sich, daß die Bestimmung der relativen Geschwindigkeitskonstanten auf Grund des Dreieckschemas 1 viel leichter ist, als auf Grund des Stern- oder Y-Schemas 3. Aus Gl.-en (18) könnten die sechs Unbekannten k'_1 , k'_2 , k'_3 , k^*_{-1} , k^*_{-2} , k^*_{-3} in Kenntnis von k'_{12} , k'_{23} , k'_{31} , k'_{21} , k'_{32} , k'_{13} nur dann berechnet werden, wenn die sechs Gl.-en (18) unabhängig wären. Das ist aber nicht der Fall: jede der ersten fünf Gleichungen determiniert die sechste:

$$\begin{aligned} \frac{k'_1/k^*_{-1}}{k'_2/k^*_{-2}} \frac{k'_2/k^*_{-2}}{k'_3/k^*_{-3}} \frac{k'_3/k^*_{-3}}{k'_1/k^*_{-1}} &= \frac{K_1}{K_2} \frac{K_2}{K_3} \frac{K_3}{K_1} = \\ &= \frac{k'_{12}}{k'_{21}} \frac{k'_{23}}{k'_{32}} \frac{k'_{31}}{k'_{13}} = K_{12} K_{23} K_{31} = \frac{\bar{x}_2}{\bar{x}_1} \frac{\bar{x}_3}{\bar{x}_2} \frac{\bar{x}_1}{\bar{x}_3} = 1, \end{aligned} \quad (19)$$

K = Gleichgewichtskonstante,

\bar{x} = Molenbruch im Gleichgewicht.

Die sechste unabhängige Gleichung ist [s. die Symbole ^{nach} in Gl. (15)]:

$$k^*_{-1} + k^*_{-2} + k^*_{-3} = 1. \quad (20)$$

So können die Geschwindigkeitskonstanten für das Y-Schema mit denen für das Dreieckschema wie folgt angegeben werden:

$$\begin{aligned} k'_1 &= k'_{12} + \frac{k'_{12} k'_{31}}{k'_{32}} + k'_{13} \\ k'_2 &= k'_{23} + \frac{k'_{23} k'_{12}}{k'_{13}} + k'_{21} \\ k'_3 &= k'_{31} + \frac{k'_{31} k'_{23}}{k'_{21}} + k'_{32}. \end{aligned} \quad (21)$$

Die auf das Y-Schema gültigen Desorptionswahrscheinlichkeiten aus den auf das Dreieckschema gültigen Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen, ist sehr kompliziert und um das zu vermeiden, werden die Ausdrücke der Desorptionswahrscheinlichkeiten in den folgenden einfacheren Formen angegeben:

$$\begin{aligned} k^*_{-1} &= \frac{k'_{31}}{k'_3} = \frac{k'_{21}}{k'_2} \\ k^*_{-2} &= \frac{k'_{12}}{k'_1} = \frac{k'_{32}}{k'_3} \\ k^*_{-3} &= \frac{k'_{23}}{k'_2} = \frac{k'_{13}}{k'_1} \end{aligned} \quad (22)$$

Die mit den in Gl-en (7) angegebenen dimensionslosen relativen Geschwindigkeitskonstanten berechneten, gleichfalls auf k'_{12} bezogenen Werte sind:

$$\begin{array}{ll} k'_1 = 2,8 \pm 0,2 & k^*_{-1} = 0,085 \pm 0,01 \\ k'_2 = 2,6 \pm 0,2 & k^*_{-2} = 0,36 \pm 0,04 \\ k'_3 = 1,9 \pm 0,2 & k^*_{-3} = 0,56 \pm 0,06 \end{array}$$

Viel aussagekräftiger sind aber die — wie auf Grund der Gl. (17) gestattet — auf k''_1 bezogenen relativen Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten:

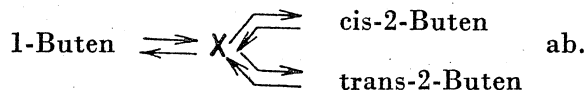
$$\begin{array}{l} k'''_1 \equiv 1 \\ k'''_2 = 0,9 \pm 0,1 \\ k'''_3 = 0,7 \pm 0,1. \end{array}$$

Auf solche Weise können die relativen Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten der drei *n*-Butenisomeren berechnet werden, die auf einem Ionenaustauschharz vom Typ »Amberlyst 15« die folgende Reihenfolge zeigen: 1-Buten > *cis*-2-Buten > *trans*-2-Buten, und die für die Desorption: 1-Buten \ll *cis*-2-Buten < *trans*-2-Buten.

Die geschilderte kinetische Methode ermöglicht demnach eine eingehendere Untersuchung des Isomerisationsmechanismus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kinetik der *n*-Butenisomerisierung auf sauren Katalysatoren läßt sich *phänomenologisch* auf Grund einer reversiblen Dreieckreaktion erster Ordnung beschreiben, kann aber auch als ein katalytischer Vorgang gedeutet werden, bei dem die Bildung des *sec*-Butylcarboniumions als ein gemeinsames Zwischenprodukt angenommen wird. Dementsprechend spielt sich die Kontaktreaktion nach dem Schema



Die für dieses Schema abgeleiteten Selektivitätsgleichungen können formell in die für das phänomenologische Dreieckschema aufgestellten Gleichungen übergeführt und die relativen Adsorptionsgeschwindigkeiten und Desorptionswahrscheinlichkeiten der einzelnen Isomeren berechnet werden.

LITERATUR

1. KALLÓ, D.—SCHAY, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **39**, 183 (1963)
2. KALLÓ, D.—PRESZLER, I.: Institutsbericht von KKKI 1967
3. NAGY F.: Kontakt katalitikus reakciók kinetikája. Kontakt katalízis (Kinetik kontakt-katalytischer Reaktionen. Kontakt Katalyse; ungarisch). Akadémiai Kiadó, Budapest 1966. S. 430—3.
4. HAAG, W. O.—PINES, H.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 2488 (1960)
- LEFTIN, H. P.—HABSON, M.C.: Advances in Catalysis. Bd. 14. Academic Press, New York — London 1963.
5. BROUWER, D. M.: J. Cat. **1**, 22 (1962)

Dénes KALLÓ; Budapest, II. Pusztaszeri út 57/69

n-Butene Isomerization on Acidic Ion-Exchange Resin

D. KALLÓ AND I. PRESZLER

From the Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, II. Pusztaszeri-ut 57/69, Hungary

Received January 31, 1968; revised April 14, 1968

The selectivity during the *n*-butene interconversion depends neither on the fouling of a commercial silica-alumina cracking catalyst with a heterogeneous active surface, nor on the pressure between 32 and 750 torr over a SO₃H resin (Amberlyst 15). These observations confirm the assumption of a common surface intermediate which presumably is the *sec*-butyl carbonium ion. Nevertheless, the selectivity can phenomenologically be given with high accuracy by the differential equations for a triangle reaction scheme involving first order steps. Formally identical equations can be derived on the assumption of a *common* intermediate. The rate constants for adsorption and desorption have been calculated from the kinetic equations. The activation energies are 13 kcal/mole for 1-butene adsorption, and 22 kcal/mole for desorption into 1-butene. The surface coverages can be determined, too, provided the sites of the resin are of the same activity. The values are between 0.1 and 0.9.

The mechanism of hydrocarbon reactions in the gas phase, catalyzed by acidic oxides, has been studied very extensively in the last decades. No generally valid correlation has been found, however, between catalytic activity and acid strength. The preparation methods and pretreatment of the samples yield catalysts with different acid strength distributions of Brønsted and Lewis type acidic sites. Therefore, the application of cation-exchange resins as catalysts in these reactions may be of great importance, in view of the well-known nature and the homogeneous distribution of their acidic groups (1).

In this short communication the catalytic *n*-butene isomerization is discussed. First, the catalytic properties of a silica-alumina and those of an ion-exchange resin will be compared. A reaction mechanism consistent with the observed kinetics on the resin catalyst is given.

EXPERIMENTAL

The silica-alumina was a commercial cracking catalyst manufactured in the USSR with the following characteristics: specific

surface area 357 m²/g; Al₂O₃ 11.0%; SiO₂ 77.6%; Fe₂O₃ 3.6%; MgO 4.8%; CaO 1.9%; Na₂O 0.3%; K₂O 0.2%.

The cation-exchange resin used in acidic form was Amberlyst 15 (Serva, Heidelberg) with SO₃H as its active group. Further data for this catalyst are as follows: grain size, 0.3–1 mm; diameter of the elementary globular polymer particles, 600–800 Å; specific surface area from krypton adsorption isotherm at –196°C, 45 m²/g, from butane adsorption isotherm at 0°C, 47.5 m²/g; acidity, 4.5 meq/g; water content, 10 wt%.

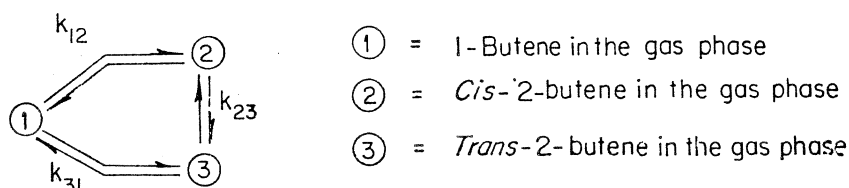
The experiments were carried out in a closed apparatus with gas circulation. The reaction conditions were as follows: pressure, 1 atm; catalyst bed temperatures ranging from 70° to 150°C for silica-alumina; pressures from 32 to 750 torr and temperatures from 35° to 150°C in the case of the resin catalyst.

In both cases 1-butene was fed. Initial rates of 1-butene conversion to 2-butene isomers over fresh catalysts, and selectivity curves [e.g., $x_2 = f(x_1)$, where x_2 is the mole fraction of the *cis* isomer and x_1 , that of 1-butene] both on fresh, and fouled catalyst samples were determined.

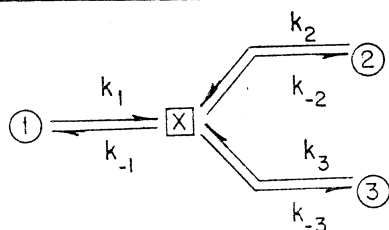
RESULTS AND DISCUSSION

Activity and Selectivity on Silica-Alumina and on Ion-Exchange Resin

The catalytic activity of the resin proved to be much higher than that of silica-alumina, the initial rates of 1-butene isomerization being 185×10^{-12} and 3.9×10^{-12} moles $\text{cm}_{\text{cat}}^{-2} \text{sec}^{-1}$, respectively, at atmospheric pressure and at 100°C . Moreover, the selectivities of the two catalysts differ considerably, too. If the phenomenological triangle scheme



for the isomerization of the *n*-butenes is accepted, where all the conversions are reversible and of first order (2, 4), the differential equation of the selectivity [e.g., $dx_2/dx_1 = f'(x_1, x_2)$] can be derived and the rate constants relative to k_{12} can be calculated, assuming different values for them and solving the differential equation by numerical integration. The values which best fitted the experimental selectivity curves are at 100°C : for the resin, $k_{23}/k_{12} = 1.5 \pm 0.1$, $k_{31}/k_{12} = 0.17 \pm 0.01$; for the silica-alumina, $k_{23}/k_{12} = 0.56 \pm 0.04$, $k_{31}/k_{12} = 0.066 \pm 0.004$. The relative rate constants for the resin are in good agreement with those calculated from the data given by Manassen and Khalif (1). Before examining the differences in the selectivity between the two types of catalyst, the course of the catalytic reaction is to be analyzed in detail.



X = *Sec*-butyl carbonium ion

In addition to isomerization, polymerization also takes place as a side reaction on the resin, as well as on the silica-alumina. The adsorption of polymer formed during the experiments results in a decrease of the catalytic activity but does not influence the above-mentioned selectivity. This means that the adsorption species for the *n*-butene isomers are *identical*. It seems very unlikely that the heterogeneity of the silica-alumina surface is not affected by polymer adsorption. The change in heterogeneity is not expected to influence the adsorption state

of the three *n*-butene isomers in an identical way to result in unaltered selectivity.

Similarly, no change in selectivity can be observed on the ion-exchange resin between 32 and 750 torr. The lack of a pressure dependence excludes the possibility that more than one adsorbed species of the three isomers exist on the quasihomogeneous surface of catalyst.

These facts confirm the assumption that a common surface intermediate, presumably the *sec*-butyl carbonium ion suggested by several authors (3, 4), is responsible for catalytic butene isomerization.

Nevertheless, the experimental selectivity curve could be interpreted with high accuracy on the basis of kinetic equations derived for the triangle scheme consisting of reversible first order reactions. If instead of the triangle scheme, the isomerization is represented by a "star" or Y mechanism

The Mechanism of the Catalytic Isomerization

To have any conception about the path of the catalytic reaction, some experimental observations should be reviewed.

with a common intermediate, the differential equation for the selectivity function, e.g., $dx_2/dx_1 = f'(x_1, x_2)$ will formally be identical with that for the triangle scheme (5),

provided that the rates of adsorption are taken proportional to the corresponding partial pressures and to the number of uncovered active sites, and those of desorption proportional to the surface coverage by the intermediate. The correspondence of the experimental rate equations to rate equations derived for a catalytic reaction mechanism, in principle, reminds of the treatment of kinetics in a phenomenological triangle scheme by de Boer and van der Borg (6). They discuss irreversible conversions through three adsorbed intermediates, whereas all the steps in the Y scheme mentioned above are reversible, and a single intermediate participates in the catalytic reactions. The formal identity means in our case that each rate constant in the triangle scheme corresponds to a product of an adsorption and a desorption rate constant [see, e.g., Eq. (1)] and, therefore, no rate-determining step can be supposed (5), as was possible for the conversions discussed by de Boer and van der Borg (6). In this way, the calculation of the relative rate constants for adsorption and the determination of the desorption proba-

tion of the primary carbon atom is energetically the most favorable. Since the ground energy level of the *cis* isomer is higher than that of the *trans* isomer, a greater adsorption ability of the former seems likely.

(b) The desorption into *cis* and *trans* isomers must have a greater probability than that into 1-butene because in the latter case a proton is removed from a primary and not from a secondary carbon atom, as is required in the formation of 2-butene.

The initial rates (*r*) of the conversion for 1-butene were measured at different pressures on Amberlyst 15. The higher the partial pressure of 1-butene (*p*₁), the lower the rate constant (*k*_{1,expt}) determined from the following simple equation (*p*₂ and *p*₃ being zero)

$$r[\text{moles cm}_{\text{cat}}^{-2} \text{sec}^{-1}] = (k_{31} + k_{12})p_1 = (k_{1,\text{exp}}k_{-2}/k_X + k_{1,\text{exp}}k_{-3}/k_X)c_0p_1 \quad (1)$$

where *c*₀ is the concentration of SO₃H groups [moles cm_{cat}⁻²], and *k*_X, the desorption rate constant (see Table 1).

The dependence of *k*_{1,expt} on the pressure

TABLE 1
ADSORPTION AND DESORPTION OF *n*-BUTENES DURING THE ISOMERIZATION^a

	Relative adsorption rates of—			Probabilities of desorption into—		
	1-Butene, <i>k</i> ₁ / <i>k</i> ₁	<i>cis</i> -2-Butene, <i>k</i> ₂ / <i>k</i> ₁	<i>trans</i> -2-Butene, <i>k</i> ₃ / <i>k</i> ₁	1-Butene, <i>k</i> ₋₁ / <i>k</i> _X	<i>cis</i> -2-Butene, <i>k</i> ₋₂ / <i>k</i> _X	<i>trans</i> -2-Butene, <i>k</i> ₋₃ / <i>k</i> _X
Over Amberlyst 15	1	0.95 ± 0.1	0.70 ± 0.1	0.085 ± 0.01	0.36 ± 0.03	0.56 ± 0.04
Over silica-alumina	1	0.85 ± 0.07	0.23 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.51 ± 0.04	0.34 ± 0.03

^a *k*_X ≡ (*k*₋₁ + *k*₋₂ + *k*₋₃).

abilities is made possible using the empirical rate constants in the triangle scheme (5). These values are listed at 100°C in Table 1.

However, disregarding the temperature dependence of the values in Table 1, some qualitative conclusions can be arrived at which are roughly in accordance with the hypothesis of Hightower and Hall (4):

(a) If the *n*-butenes are adsorbed in protonated form and only steric factors are taken into account, the adsorption rates of the isomers should be in the order: 1-butene > *cis*-2-butene > *trans*-2-butene. The highest adsorption rate for 1-butene is also expected from the fact that the protona-

*p*₁, as derived on the basis of the Y scheme, is (5, 7)

$$k_{1,\text{expt}} = k_1 \left[1 - \frac{k_1 p_1}{k_1 p_1 + k_X} \right], \quad (2)$$

if *p*₂ = *p*₃ = 0.

Applying Eq. (2), the adsorption rate constant for 1-butene (*k*₁) and the desorption rate constant (*k*_X) can be calculated, if *k*_{1,expt} is known at different pressures *p*₁.

The approximate values of the coverages (*θ*) of the active SO₃H groups can be determined from *k*₁, *k*_X, *p*₁ at the beginning of the 1-butene isomerization (7) because of the homogeneity of the active sites. This calcula-

tion leads to values ranging from 0.1 to 0.9, depending on the pressure and temperature, in agreement with the results of adsorption measurements.

From the temperature dependence of the rate constants, the following activation energies were determined: for the adsorption of 1-butene, 13 ± 1 kcal/mole, and for the desorption of the *sec*-butyl carbonium ion into 1-butene, 22 ± 1 kcal/mole. Accordingly, the exothermic heat of 1-butene adsorption is about 9 kcal/mole.

REFERENCES

1. SCHWAB, G.-M., NOLLER, H., private communication, 1964; MANASSEN, J., AND KHALIF, SH., *J. Catalysis* **7**, 110 (1967).
2. KALLÓ, D., "Study of *n*-Butene Reactions over Silica-Alumina Catalyst." Candidate's dissertation, Budapest, 1961; KALLÓ, D., AND SCHAY, G., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **39**, 183 (1963).
3. HAAG, W. O., AND PINES, H., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2488 (1960); LEFTIN, H. P., AND HOBSON, M. C., *Advan. Catalysis* **14**, 115 (1963).
4. HIGHTOWER, J. W., AND HALL, W. K., *J. Phys. Chem.* **71**, 1014 (1967).
5. KALLÓ, D., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **57**, 313 (1968).
6. DE BOER, J. H., AND VAN DER BORG, R. J. A. M., *Actes Congr. Intern. Catalyse, 2^e, Paris, 1960*, Part I, p. 919.
7. KALLÓ, D., SCHAY, G., AND PRESZLER, I., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, to be published.

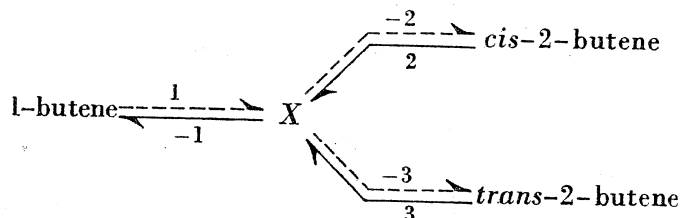
QUANTITATIVE TREATMENT OF THE MICROKINETICS OF CATALYTIC *n*-BUTENE ISOMERIZATION OVER ACIDIC ION-EXCHANGE RESIN

D. KALLÓ, I. PRESZLER and G. SCHAY

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received February 15, 1969

The *n*-butene interconversion has been studied over a cation-exchange resin between 30-750 torr, and 35-150°C. The pressure-independent selectivity curves have been determined. Pressure was found to increase the rates of conversion to a smaller extent than expected on the basis of a phenomenological first order kinetics. The assumption of the following mechanism involving a common surface-intermediate,



permitted the derivation of kinetic equations suitable for correct quantitative calculations. The rate constants for the elementary adsorption and desorption steps have been determined. As a result of this, the surface coverage can be calculated at different temperatures, pressures, and gas composition. The activation energies for the elementary steps obtained from the temperature dependences of the corresponding rate constants ($E_1^+ = 13.8$; $E_2^+ = 8.7$; $E_3^+ = 13.4$; $E_{-1}^+ = 21.8$; $E_{-2}^+ = 14.9$; $E_{-3}^+ = 18.8$ kcal/mole) permit to construct the energy scheme for catalytic *n*-butene isomerization.

Introduction

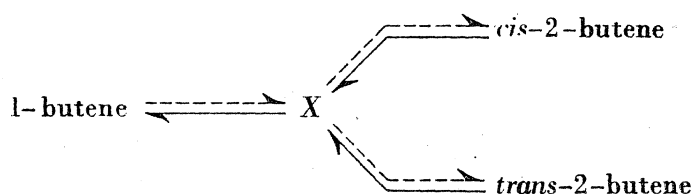
A number of approaches have been used in attempting to elucidate the mechanism of *n*-butene isomerization over acidic catalysts. As a result, different and sometimes contradictory conclusions have been reached with respect to the mechanism.

The majority of authors agree now that the kinetics of isomerization can formally be interpreted by a triangle reaction scheme as it has been shown for pure alumina (e.g. [1, 2, 3]) and silica-alumina (e.g. [4, 5, 6]) catalysts. The kinetic approach was based on the assumption that all the reactions were reversible first order processes. However, it should be noted that the experimental data used in the kinetic treatment involve a certain degree of inaccuracy. In agreement with other authors [8], simultaneous polymerization has been observed [4]. The activity of the catalyst is gradually decreased as a result

of polymer adsorption [7]. Therefore, reliable kinetic calculations can only be performed with the experimental results on pure alumina obtained at or above 320°C where polymer formation is practically negligible [1, 2].

In addition to this, the rate constants obtained from formal kinetic treatments were used to draw conclusions directly about the catalytic steps involved in the process [1, 9]. However, this essentially phenomenological approach is not, even in principle, a suitable basis of inference concerning the reaction mechanism. The elementary steps can only be elucidated if the correct microkinetics is known. Therefore, an actual reaction mechanism should be assumed so that the kinetic equations derived from it would, within the experimental error, agree with those corresponding to the "triangle reaction" which, in turn, have been found valid phenomenologically.

Assuming a common surface intermediate X , on the basis of the following mechanism one of the authors had derived kinetic equations [10] which were successfully used for the interpretation of pore diffusion phenomena encountered in the above reactions [11], as well as for an approximate evaluation of the kinetic results [12].



In the present paper a precise experimental verification of the kinetic equations will be given together with a detailed outline of the possible conclusions. The results show that the *n*-butene interconversion takes place according to a 'Y' reaction scheme. The assumed mechanism permits the determination of kinetic parameters which quantitatively account for the experimental results and help to form a more elaborate picture of the elementary steps.

Ion-exchange resins containing SO_3H groups were regarded as suitable catalysts for such kinetic studies because of the known structure and practically homogeneous distribution of active sites [13].

I. Experimental

1. Substrate and catalyst

The mixture of *n*-butenes was prepared from G. R. 1-butanol by catalytic dehydration and contained 87% of 1-butene, 8% of *cis*-2-butene, and 5% of *trans*-2-butene. The amount of other hydrocarbons did not exceed 0.1%. Air was present in less than 0.1%.

The ion-exchange resin used as catalyst was 'Amberlyst 15' (produced by Serva GmbH, Heidelberg) in the acid form, with SO_3H groups. Further characteristics: grain size: 0.3—1 mm; diameter of the elementary globular polymer particles: 600—800 Å; specific surface area at 196°C by krypton adsorption: 45 m²/g, at 0°C by butane adsorption: 47.5 m²/g;

acidity given by the manufacturer: 4.5 meq/g; acidity from the sulphur content: 4.64 meq/g; acidity from thermogravimetric measurements: 4.1 meq/g; water content: 10% by weight. The large number of SO_3H groups relative to the surface indicates that the majority of these groups is inside the globules.

2. Apparatus and procedures

The kinetic measurements have been performed using a closed static circulation reactor [2] with a directly attached gas chromatograph (column length: 6 m; support: Chromosorb P impregnated with 15 wt% of triethanolamine; temperature: 20°; carrier gas: hydrogen;

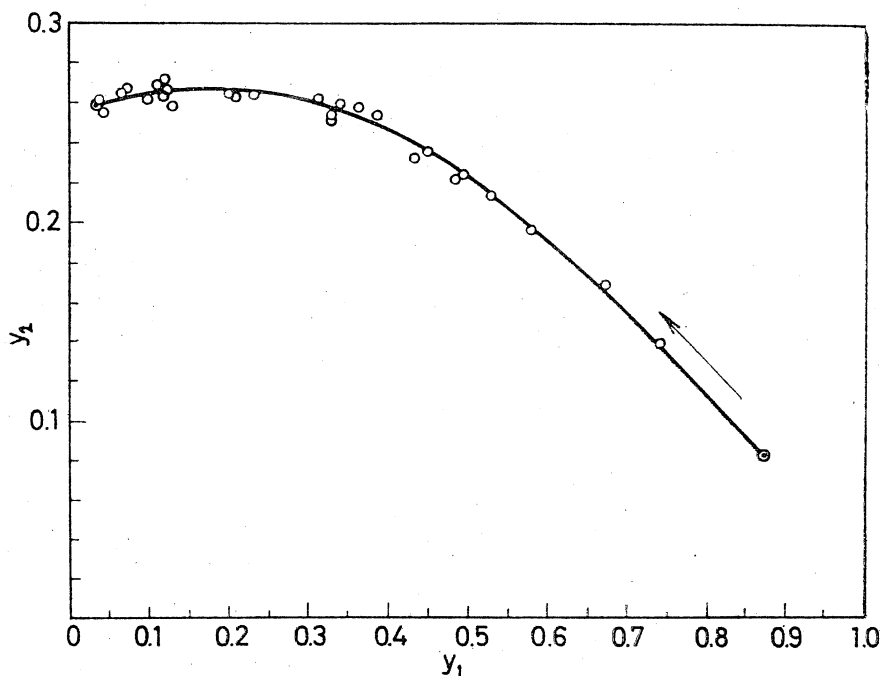


Fig. 1. The selectivity curve at 35°C

flow rate: 50 ml/min; flame ionization detector). The volume of the circulation system was 130 ml. Since at high temperatures the conversion is very fast even if the minimum amount of catalyst is used, larger volumes had to be fed. This can be achieved by increasing the volume of the apparatus. Using a spherical vessel in the circulation circuit, the volume of the system was increased to 550 ml.

About 0.01 g of the catalyst was used in each run. It was placed in a brass cylinder covered from both sides by brass mesh. The cylinder fitted exactly into the tube in the thermostated block ensuring good contact of the circulating gas even with small amounts of the catalyst.

Two series of measurements have been performed to determine selectivity and activity: at 35, 46, 66, 90, 134, and 151°C, and at 30, 80, 120, and 740 torr. The activity of the catalyst was found to decrease appreciably after 5–10 min, while selectivity, i.e. the function $y_2 = f_2(y_1)$ (y_2 and y_1 are the mole fraction of cis-2-butene and 1-butene, respectively, in the gas phase) is independent of the activity.

a) Determination of the selectivity curves

The purpose of these measurements was to obtain relative rate constants for the individual reactions of the three-component system (cf. II. 3).

The composition of the gas phase was determined at each temperature in the full conversion range by performing parallel experiments (cf. e.g. Fig. 1). It has been established

that the selectivity curve is independent of both the pressure and the activity of the catalyst. Two points on these curves, the initial and the equilibrium compositions are known very accurately. Both of these points represent average results of several parallel analyses. The equilibrium compositions were determined at various temperatures and pressures after the reaction had gone to completion when only a random scatter was observed due to the error of analysis.

The heats of the individual isomerization processes were determined from the temperature dependence of the equilibrium composition of the gas phase (*cf.* values in parantheses, Table IV).

b) Determination of the catalyst activity

These experiments provided the data for the determination of the absolute rate constant (*cf.* later).

At the above pressures and temperatures, only the initial parts of the 1-butene conversion isotherms have been determined because, within the experimental error, they can be regarded as linear. This condition is fulfilled up to a 1-butene content of about 75%. These straight lines were obtained as follows.

A dry catalyst sample has been weighed and introduced. The circulation system was evacuated and the reactor block heating was switched on. After the desired temperature had been reached, the system was filled with *n*-butene to adjust a given pressure. The conversion line was determined by taking 2—3 consecutive samples, the procedure being repeated after evacuation and refilling. It was demonstrated that the points from the two experiments fell on the straight line thus the activity of the catalyst did not decrease during the time of the measurement to any appreciable extent. Several parallel experiments were performed by using fresh catalyst samples each time. The mean values of the experimental data are shown in Table I.

II. Results

The experimental observations and results will be interpreted in terms of microkinetics [10] involving a common surface-intermediate.

1. The reality of a common surface-intermediate

In reference [10], under heading "2. Sternschema der katalytischen Reaktion", theoretical considerations have been described which indicate the unlikeness of more than one intermediate in the *n*-butene isomerization: on Brönsted-type acidic centers the *n*-butene isomers are adsorbed as *sec*-butyl carbonium ions.

During isomerization over silica-alumina, *n*-butenes are adsorbed predominantly on Lewis-type acidic centers [14]. NMR studies show that only one kind of adsorbed state is present in the latter case, too [15].

The *n*-butane isomerization has been studied in the presence of the Brönsted acids $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{D}$ [14] and DCl [16], too. The H—D exchange between substrate and catalyst indicated the formation of a common *sec*-butyl carbonium ion.

The following experimental facts in the present study can only be explained by the assumption that the *n*-butene isomers exist in a single adsorbed state.



Table I

Isomerization of 1-butene at different temperatures and pressures

Temperature	Total pressure <i>P</i>	Mean values of partial pressures for			Initial conversion rate of 1-butene $\bar{r}_{1,st}$
		1-butene <i>P</i> ₁	<i>cis</i> -2- butene <i>P</i> ₂	<i>trans</i> -2- -butene <i>P</i> ₃	
°C	torr				mole · g _{cat} ⁻¹ · sec ⁻¹
35	31	25.5	3	2.5	3.3 × 10 ⁻⁷
35	80	67	8	5	4.2 × 10 ⁻⁷
35	121	100.5	12	8.5	5.7 × 10 ⁻⁷
35	697	564.5	76.5	56	6.3 × 10 ⁻⁷
46	32	26.5	3	2.5	0.90 × 10 ⁻⁶
46	80	67	8	5	1.50 × 10 ⁻⁶
46	118	101.5	10.5	6	1.68 × 10 ⁻⁶
46	717	616.5	64.5	36	2.4 × 10 ⁻⁶
66	32	25.5	3.5	3	0.34 × 10 ⁻⁵
66	80	67	7	6	0.62 × 10 ⁻⁵
66	120	97	12	11	0.71 × 10 ⁻⁵
66	720	619	65	36	1.01 × 10 ⁻⁵
90	32	25.5	3.5	3	1.23 × 10 ⁻⁵
90	120	97	12	11	3.2 × 10 ⁻⁵
90	744	625	67	52	5.7 × 10 ⁻⁵
134	32	25	3.5	3.5	0.19 × 10 ⁻⁴
134	134	110	13.5	10.5	0.59 × 10 ⁻⁴
134	740	607	74	59	1.24 × 10 ⁻⁴
151	32	25	4	3	0.26 × 10 ⁻⁴
151	120	97	13	10	0.74 × 10 ⁻⁴
151	737	634	66	37	1.67 × 10 ⁻⁴

(a) At lower temperatures (around 100°C), isomerization is accompanied by polymerization. As it has been mentioned [4, 7, 8], a fraction of the polymer formed remains bound on the active sites. The activity of the catalyst is decreased by polymer adsorption, the selectivity remaining unchanged. In other words, the experimental selectivity curve for the isomerization is not affected by polymer adsorption. This has been observed with a commercial silica-alumina catalyst, too, which is known to be characterized by a very heterogeneous distribution of the active sites. If there had been more than one kind of adsorbed *n*-butene intermediates, these observations could have been interpreted only by the following very unlikely assumptions: either the

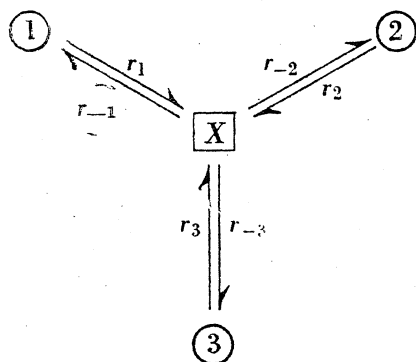
heterogeneity of the catalyst surface is not affected by polymer adsorption, or it is affected in such a way that the concentration and reactivity changes of all the *n*-butene isomers are exactly compensated.

(b) The selectivity was found (*cf.* I.2.a) to be pressure-independent for acidic cation-exchange resin containing functional groups of practically equal activity. If catalytic isomerization took place *via* different adsorbed species, the surface concentration of the latter would obviously be characterized by different pressure dependences. This would inevitably result in the change of selectivity.

In order to interpret the experimental results in terms of the real reaction mechanism, one should use the kinetic equations derived in [10] and [12] on the basis of assuming a common intermediate.

2. Brief summary of the kinetic treatment

The kinetic equations have been derived on the basis of the following interconversion scheme:



- ① : 1-butene in the gas phase,
- ② : *cis*-2-butene in the gas phase,
- ③ : *trans*-2-butene in the gas phase,
- \boxed{X} : the common intermediate on the active site,
- r : reaction rate (mole $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{sec}^{-1}$)

The rate of adsorption is

$$r_i = k_i (1 - \Theta) P y_i; \quad i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

that of desorption being

$$r_{-i} = k_{-i} \Theta \quad (2)$$

where

k_i = the rate constant for adsorption (mole $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{ torr}^{-1}$)

k_{-i} = the rate constant for desorption (mole $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{sec}^{-1}$)

Θ = the relative coverage of the active sites

P = total pressure (torr)

y = mole fraction in the gas phase.

The rate of disappearance of the *i*-th component is

$$\bar{r}_i = r_i - r_{-i} \quad (3)$$

In the steady state which corresponds to a pseudo-steady state in a closed circulation system (*cf.* Section 3 in Ref. [10])

$$\Sigma \bar{r}_i = \Sigma \bar{r}_{i,st} = 0. \quad (4)$$

By inserting Eqs (1) and (2) into (3), and combining the latter with Eq. (4) one obtains

$$(1 - \Theta_{st}) P \Sigma k_i y_i = \Theta_{st} \Sigma k_{-i}. \quad (5)$$

Hence, the coverage in the steady state

$$\Theta_{st} = \frac{P \Sigma k_i y_i}{P \Sigma k_i y_i + \Sigma k_{-i}}. \quad (6)$$

The reaction rate in the steady state can be expressed by inserting the coverage from Eq. (6) into Eqs (1) and (2), and combining the latter with Eq. (3):

$$\bar{r}_{i,st} = P(1 - \Theta_{st}) (k_i y_i - k_{-i}^* \Sigma k_i y_i) \quad (7)$$

where

$$k_{-i}^* \equiv \frac{k_{-i}}{\Sigma k_{-i}} = \text{the probability of desorption.}$$

Now it is possible to illustrate how the above kinetic equations derived from the assumed 'Y'-scheme become identical to those obtained on the basis of the triangle scheme [1, 2, 4] involving reversible first order reactions.

From Eq. (7) the rate of disappearance of components 1 and 2 is

$$\bar{r}_{1,st} = P(1 - \Theta_{st}) [(k_1 k_{-3}^* + k_1 k_{-2}^*) y_1 - k_2 k_{-1}^* y_2 - k_3 k_{-1}^* y_3] \quad (8)$$

and

$$\bar{r}_{2,st} = P(1 - \Theta_{st}) [(k_2 k_{-1}^* + k_2 k_{-3}^*) y_2 - k_3 k_{-2}^* y_3 - k_1 k_{-2}^* y_1], \quad (9)$$

respectively. The phenomenological triangle scheme yields the following expressions for the same rates (in this case, the question of steady state is not even raised):

$$\bar{r}_1 = P[(k_{13} + k_{12}) y_1 - k_{21} y_2 - k_{31} y_3] \quad (10)$$

and

$$\bar{r}_2 = P[(k_{21} + k_{23}) y_2 - k_{32} y_3 - k_{12} y_1] \quad (11)$$

where

k_{ij} ($i \neq j$; $i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, 3$) = the apparent rate constant for direct conversion of the i -th into the j -th component.

Eqs (8) and (10), and (9) and (11), respectively, are formally identical, the only difference being the presence of the factor $(1 - \Theta_{st})$. As long as the

coverage is small, or Θ_{st} remains constant, the phenomenological equations are completely identical with those derived from the assumed mechanism. On pure alumina, the validity of Eqs (10) and (11) could be demonstrated in the full conversion range [2] because only small Θ_{st} values occurred as a result of high temperatures. At lower temperatures the errors involved in the experimental determination of either the \bar{r}_i values or the conversion isotherms are so high (cf. [2]) that the change of Θ_{st} as given by Eq. (6) is not manifested during the conversion. Therefore, apparent first order behaviour is observed according to Eqs (10) and (11).

However, completely identical differential equations of the selectivity curve [$y_2 = f_2(y_1)$] are obtained by dividing Eq. (9) by (8), or Eq. (11) by (10), respectively. It follows from the identity that

$$k_{ij} = k_i k_{-j}^* \quad (12)$$

$$i \neq j; i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3.$$

3. Determination of the relative rate constants

For simplicity's sake (cf. later), the differential equation of the selectivity curve will be used in the form obtained for the triangle scheme, *i.e.*

$$\frac{dy_2}{dy_1} = \frac{(k_{21} + k_{23})y_2 - k_{32}y_3 - k_{12}y_1}{(k_{13} + k_{12})y_1 - k_{21}y_2 - k_{31}y_3} \quad (13)$$

but rearranged as follows

$$\frac{dy_2}{dy_1} = \frac{k'_{23}[y_2 - K_{23}(1 - y_1 - y_2)] - y_1 + K_{12}y_2}{k'_{31}[K_{31}y_1 - (1 - y_1 - y_2)] + y_1 - K_{12}y_2} \quad (14)$$

where

$$K_{ij} = k_{ji}/k_{ij} = \text{the equilibrium constant}$$

$$k'_{ij} = k_{ij}/k_{12} = \text{the relative rate constant,}$$

and the relationship

$$y_1 + y_2 + y_3 = 1 \text{ also holds.}$$

In Eq. (14) only k'_{23} and k'_{31} are unknown. Eq. (14) was numerically integrated using trial values for k'_{23} and k'_{31} . The procedure was repeated until the experimental selectivity curves were satisfactorily approximated, *i.e.* the differences in the mole fractions generally became less than 0.001 but did not exceed a maximum of 0.002. Such an agreement between calculated and experimental values implies an uncertainty of $\pm 5\%$ in the relative rate constants, being due to the slight curvature of the selectivity curves.

The successive approximation of the relative rate constants is much easier for the triangle than for the 'Y' scheme. The reason is that the effect of changing k'_{23} and k'_{31} on the selectivity curve is more pronounced in terms of the descriptive triangle scheme than would be the effect of the two unknown constants that appear, after suitable rearrangement, in the differential equation of the selectivity curve derived for the 'Y' scheme.

Since the K_{ij} 's are known (cf. I.2.a), k'_i and k_{-i} are easily obtained from the k'_{ij} values. The conversion formulas can be derived from Eq. (12), taking into account that $\sum k_{-i}^* = 1$ (cf. Eqs (21) and (22) in Ref. [10]). The relative rate constant for adsorption divided by k_1 (i.e. $k_i'' \equiv k_i/k_1$; $i = 1, 2, 3$) are shown in Table II together with the desorption probabilities (k_{-i}^* ; $i = 1, 2, 3$).

Table II
Relative values of rate constants

Temperature	k''_1	k''_2	k''_3	k_{-1}^*	k_{-2}^*	k_{-3}^*	k_{-1}^*/k_{-1}^*	k_{-2}^*/k_{-1}^*	k_{-3}^*/k_{-1}^*
°C	Relative adsorption rate constants			Desorption probabilities			Relative desorption rate constants		
35	1	3.8	0.79	0.024	0.62	0.36	1	26	15
46	1	2.5	0.79	0.034	0.53	0.44	1	16	13
66	1	1.6	0.76	0.052	0.44	0.51	1	8.5	9.8
90	1	1.08	0.72	0.075	0.38	0.55	1	5.1	7.3
134	1	0.65	0.64	0.136	0.30	0.56	1	2.2	4.1
151	1	0.57	0.61	0.16	0.29	0.55	1	1.8	3.4

4. Determination of the absolute rate constants

If the rates of *n*-butene conversion at any temperature, obtained in the units of mole $g_{\text{cat}}^{-1} \text{sec}^{-1}$ as described in Section I.2.b), divided by the total pressure P are plotted against pressure, one does not obtain a straight line parallel to the abscissa, but a curve as shown e.g. in Fig. 2. According to Eq. (8), this indicates that Θ_{st} is strongly dependent on the pressure at the initial stages of isomerization (cf. Fig. 4 and the data therein). As a consequence of this,

- the absolute values for the adsorption rate constants cannot be directly determined from the data shown in Tables I and II (cf. Eq. (8)), and
- at the prevailing medium coverage the latter is subject to significant changes in the whole conversion range due to the different rate constants (cf. Table II) for the adsorption and desorption of the components (cf. Eq. (6) and Fig. 5), therefore, the reaction can be characterized by first order kinetics

only approximately in the whole conversion range as mentioned in the Introduction.

Taking into account the above conclusions, the calculations have been performed as follows.

First k_1 and Σk_{-i} are determined using the results shown in Table I and the values in Table II.

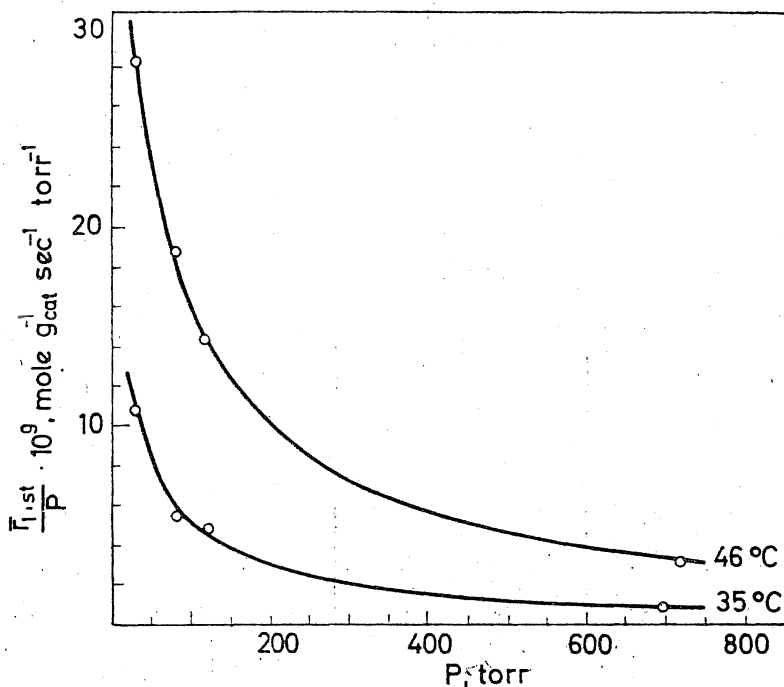


Fig. 2. The effect of surface coverage increasing with pressure according to Eq. (8)

Inserting the value of Θ_{st} from Eq. (6) into the right-hand side of Eq. (8), and factoring out k_1 , the following expression is obtained after rearrangement:

$$\frac{p_1 - k_{-1}^* \Sigma k_i'' p_i}{\bar{r}_{1,st}} = \frac{\Sigma k_i'' p_i}{\Sigma k_{-i}} + \frac{1}{k_1}. \quad (15)$$

If the left-hand side is plotted against $\Sigma k_i'' p_i$ (cf. Fig. 3), a straight line is obtained with a slope of $1/\Sigma k_{-i}$ and an intercept of $1/k_1$.

It follows from the definition of the desorption probability (cf. the considerations after Eq. (7)) that the rate constant for desorption is

$$k_{-1} = k_{-1}^* \Sigma k_{-i}. \quad (16)$$

The rate constants for the adsorption and desorption of component 1 (\equiv 1-butene) at different temperatures are shown in Table III.

The same rate constants for the 2-butene isomers can be obtained by multiplying the values in Table III by the corresponding relative rate constants in Table II.

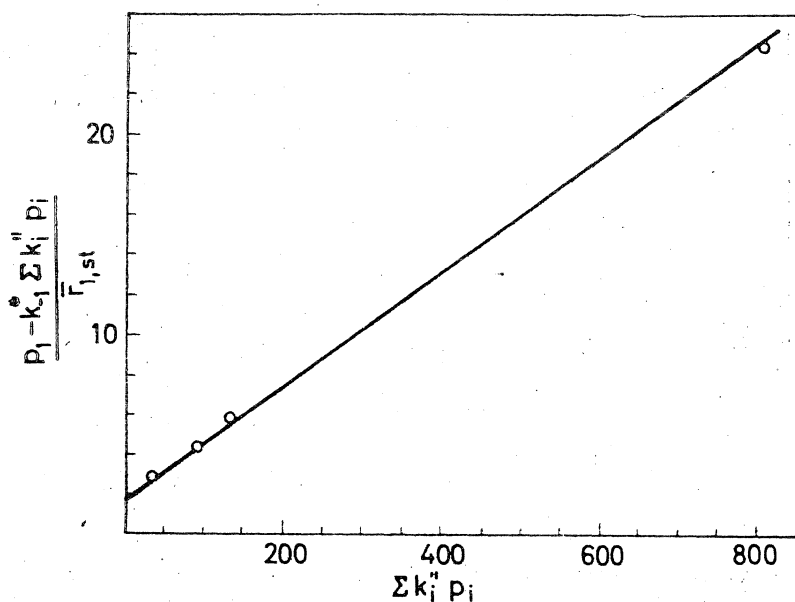


Fig. 3. The plot corresponding to Eq. (15) at 46°C

Table III

Ad- and desorption rate constants of 1-butene

Temperature	k_1	k_{-1}
°C	mole g _{cat} ⁻¹ sec ⁻¹ torr ⁻¹	mole g _{cat} ⁻¹ sec ⁻¹
35	2.6×10^{-8}	2.6×10^{-8}
46	5.9×10^{-8}	1.15×10^{-7}
66	2.2×10^{-7}	7.7×10^{-7}
90	6.8×10^{-7}	6.7×10^{-6}
134	1.1×10^{-6}	2.9×10^{-5}
151	1.5×10^{-6}	4.8×10^{-5}

5. Surface coverage during isomerization

The fact that the experimental results gave a linear plot according to Eq. (15) proves that Θ_{st} is correctly expressed by Eq. (6). In this case, the Langmuir isotherm for Θ_{st} (when $p_1 = 0$; $p_2 = p_3 = 0$) can be obtained from Eq. (6) by inserting the calculated values for k_1 and $\sum k_{-i}$ (Fig. 4). These coverages would correspond to the hypothetical case when only 1-butene is present in the gas phase but the steady state has been reached at this early stage of isomerization. In other words, the adsorption equilibrium has set in but the relative amount of desorption products is negligible in the gas phase. The adsorption isotherms for Θ_{st} (Fig. 4) illustrate that Θ_{st} is significant even at

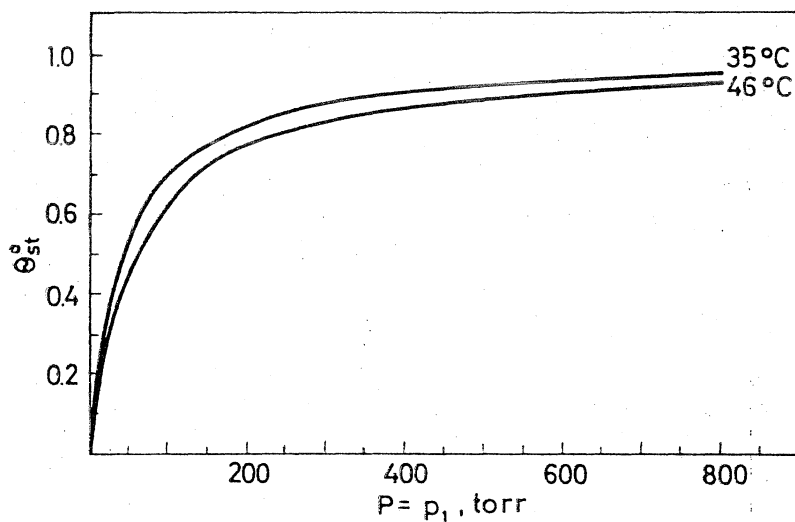


Fig. 4. Surface coverage in the beginning of 1-butene isomerization at 35 and 46°C

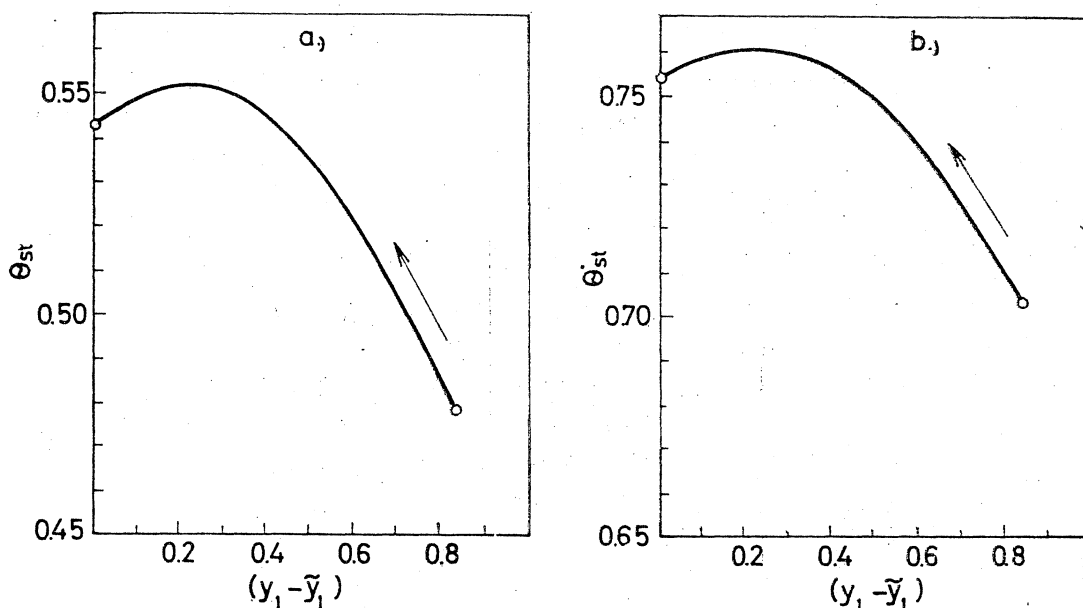


Fig. 5. Surface coverages during 1-butene isomerization at 35°C (a) at 31 torr; (b) at 80 torr

the pressures and compositions used in the determination of the activity. This is supported by the observation that after filling the closed circulation system, a sudden pressure-drop occurred, indicating high coverages.

The variation of the surface coverage during the conversion can be followed at any experimental pressure and temperature. The values for k_i and Σk_{-i} from Tables II and III are inserted into Eq. (6) while the y_i -s are read from the pressure-independent selectivity curve for the given temperature. The variation of θ_{st} as a function of the 1-butene conversion is illustrated by Fig. 5 at two pressures, the direction of the conversion is indicated by the arrow. The conversion as an independent variable was characterized by

$(y_1 - \tilde{y}_1)$, where y_1 — the actual, and \tilde{y}_1 — the equilibrium mole fraction of 1-butene. It is worth mentioning that the coverage does not vary monotonously but passes through a maximum which is not surprising with three-component systems.

Unfortunately, the attempts at the experimental verification of these conclusions have not been successful. The reason is that extensive polymer adsorption takes place in a short time during the isomerization which makes any direct adsorption measurement impossible. The conclusions based on calculations are only valid for the relative coverage of the active sites which are not blocked by adsorbed polymer.

The thermodynamic equilibrium is a special kind of steady state when in addition to

$$\Sigma \bar{r}_i = 0, \quad (4)$$

the following equation holds for each component

$$\bar{r}_i = 0. \quad (17)$$

Using criteria (17) and (4), and taking Eqs (1), (2) and (3) into account, the surface coverage at equilibrium can be expressed as

$$\tilde{\Theta} = \frac{P \Sigma k_i \tilde{y}_i}{P \Sigma k_i \tilde{y}_i + \Sigma k_{-i}} \quad (18)$$

where $i = 1$, $i = 2$, or $i = 3$ ('summation' is restricted to a single term) if Θ is given in terms of the concentration of a single component. However,

$$i = 1, 2; \quad i = 2, 3; \quad i = 3, 1;$$

or

$$i = 1, 2, 3;$$

if the number of components used to define Θ is 2 or 3, respectively.

Eq. (18) corresponds to a specific case of adsorption equilibrium; a single adsorbed species is in simultaneous equilibria with three gaseous species while the chemical equilibrium between the gaseous components has set in.

III. Discussion

By summarizing the above results one reaches the conclusion that the mechanism of catalytic *n*-butene interconversion involving a common surface-intermediate can be precisely verified by kinetic measurements.

Nevertheless, the features of the interpretation should be reviewed in some detail.

It has been found experimentally that the selectivity of the *n*-butene interconversion does not change (a) if the activity of the silica-alumina catalyst with heterogeneous surface is decreased due to polymer adsorption, or (b) if, in the case of an ion-exchange resin catalyst, the pressure is changed in a range where the coverage of the active SO_3H groups varies significantly. These observations, as well as the results of H—D-exchange studies during isomerization [14, 15, 16], confirm the presence of the common surface-intermediate assumed in [1]. Therefore, the *n*-butene interconversion can be described by a 'Y'-scheme (cf. p. 216).

The differential equation of the selectivity, e.g. $dy_2/dy_1 = f'(y_1, y_2)$, derived from the 'Y'-scheme formally agrees with that obtained from the phenomenological triangle scheme of the *n*-butene isomerization involving reversible first order reactions [1, 2, 4].

The experimental reaction rate, however, is not proportional to the pressure, as it would be expected from the phenomenological first order equations, but the order remains far below one. The effect of the pressure is correctly given by the equations derived from the 'Y'-scheme in the following way. The rate of adsorption is proportional to the corresponding partial pressure and to the uncovered catalyst surface area, while that of desorption to the surface area covered by the common intermediate. In the present kinetic treatment, the active centers are assumed to have identical activities. Using an ion-exchange resin as catalyst, the requirement of identical centers is met and the rate constants in the corresponding equations can be determined.

The procedure yields the rate constants for the elementary steps, therefore, the Arrhenius plots give real activation energies. The calculations are performed as follows.

k_1 and k_{-1} are the rate constants for 1-butene adsorption, and the desorption of the common intermediate into 1-butene, respectively. The corresponding Arrhenius plot is shown in Fig. 6. Linearity is observed up to 90°C. From the slopes: $E_1^\ddagger = 13.800$, and $E_{-1}^\ddagger = 21.800$ cal/mole. The retardation observed above 90° is due to diffusion-control *inside* the globular resin particles where the active SO_3H groups are present in large numbers (cf. I.1). Pore-diffusion *between* these particles with a grain size of 0.1 μm cannot influence the rate since grain size does not change the catalytic activity at 134°C, and only slightly increases it at 151°C. The other activation energies, therefore, have been calculated from the temperature dependences of the rate constants measured below 90°C.

In order to obtain precise and consistent results, the differences between the activation energies of adsorption of 1-butene and the 2-butenes have been determined. Similarly, we determined the differences between the activation energies for desorption into 1-butene and 2-butenes. These results can be obtained directly from the Arrhenius plots for the relative rate constants

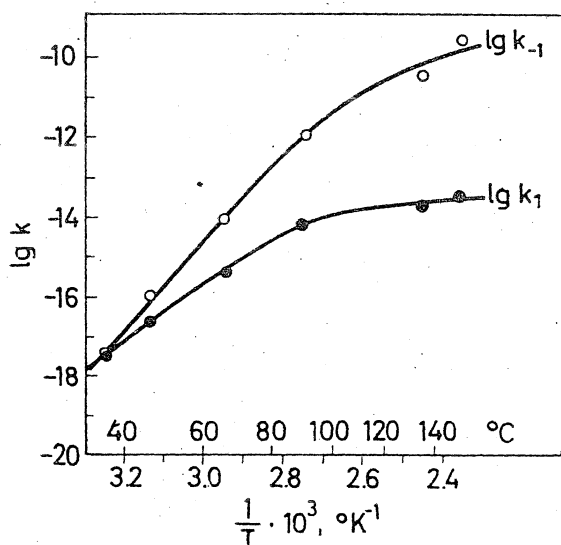
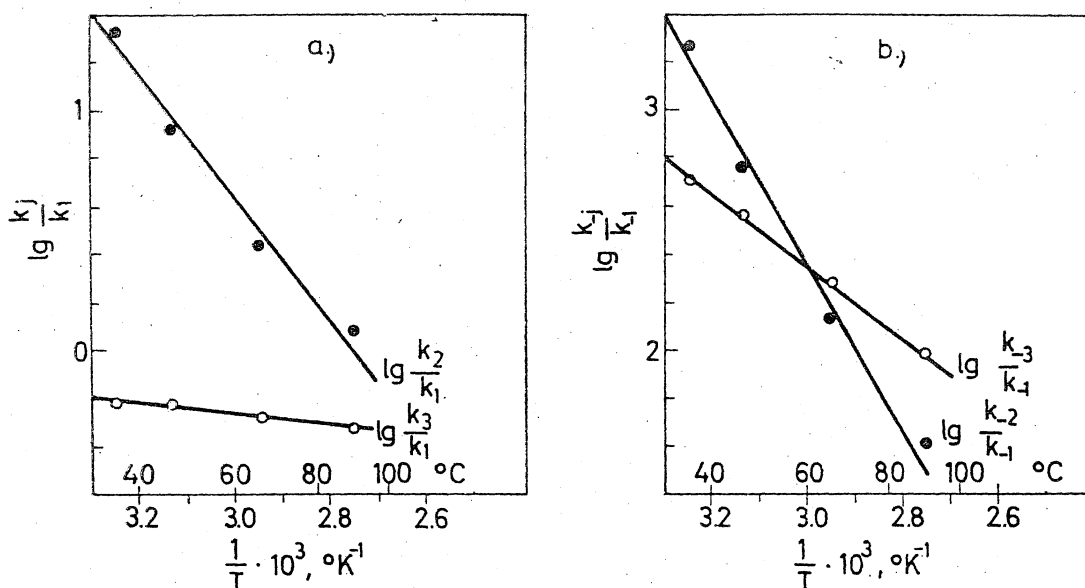
Fig. 6. Arrhenius plots for k_1 and k_{-1} 

Fig. 7. (a) Arrhenius plots for the relative rate constants of the adsorption of 2-butenes; (b) Arrhenius plots for the relative rate constants of the desorption into 2-butenes

shown in Table II. These calculations are based on the following equations:

$$k_j'' \equiv \frac{k_j}{k_1} = \frac{k_{j0}}{k_{10}} e^{(E_1^\ddagger - E_j^\ddagger)/RT} \quad ; j = 2, 3 \quad (19)$$

$$\frac{k_{-j}^*}{k_{-1}^*} = \frac{k_{-j}}{k_{-1}} = \frac{k_{-j0}}{k_{-10}} e^{(E_{-1}^\ddagger - E_{-j}^\ddagger)/RT} \quad ; j = 2, 3 \quad (20)$$

The plots corresponding to Eqs (19) and (20) are shown in Fig. 7. The activation energy differences are collected in Table IV. The heat associated with any $i \rightarrow j$ reaction can be calculated from the data in Table IV, using the following expression:

$$\Delta H_{ij} = (E_i^\ddagger - E_j^\ddagger) - (E_{-i}^\ddagger - E_{-j}^\ddagger); \quad (21)$$

$i \neq j; i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3.$

Table IV

Differences between activation energies of adsorption and desorption steps; heats of conversion

$E_1^\ddagger - E_2^\ddagger$	5130	cal/mole
$E_1^\ddagger - E_3^\ddagger$	400	cal/mole
$E_{-1}^\ddagger - E_{-2}^\ddagger$	6860	cal/mole
$E_{-1}^\ddagger - E_{-3}^\ddagger$	3030	cal/mole
ΔH_{12}	-1730 (-1800)	cal/mole
ΔH_{23}	-900 (-900)	cal/mole

These calculated values are also included in Table IV. They are in good agreement with the values in parentheses which have been obtained from the accurately determined equilibrium compositions in the temperature range of the kinetic measurements.

These energy values permit the construction of the complete energy scheme for the catalytic *n*-butene isomerization over acidic ion-exchange resin (Fig. 8). Such diagrams are useful when one wishes to obtain detailed information based on the actual reaction mechanism.

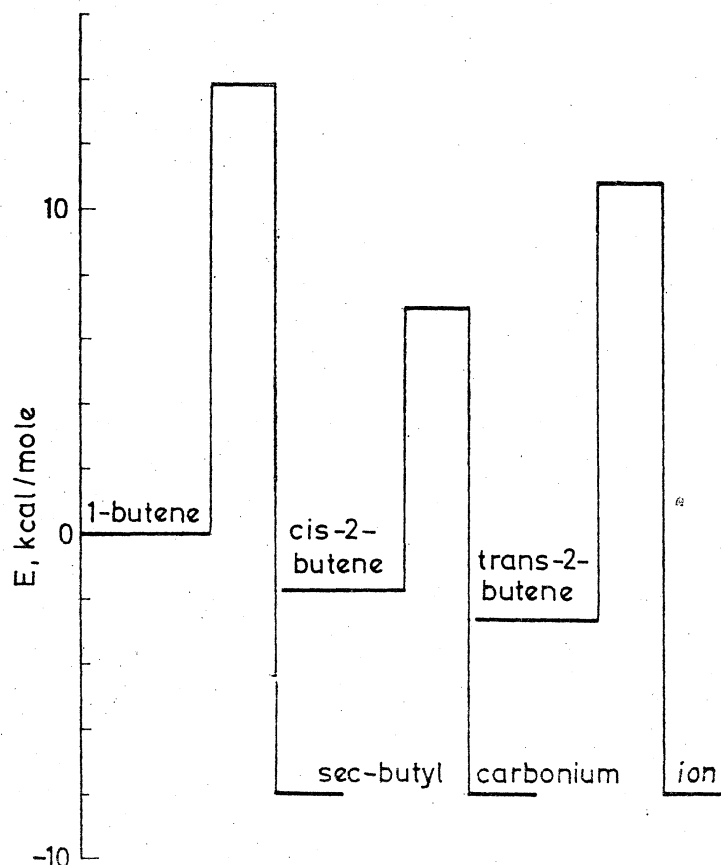


Fig. 8. Energy scheme of the *n*-butene interconversion *via* a common surface intermediate

Conclusions

The comprehensive kinetic study of the catalytic *n*-butene interconversion strongly indicates that the reaction takes place *via* a common surface-intermediate. This represents a new type of catalytic reactions the mechanism of which significantly differs from both the LANGMUIR—HINSHELWOOD and the RIDEAL—ELEY mechanism in that (a) strictly speaking, no surface reaction is involved, and (b) there is no rate-determining step if the over-all conversion is reversible.

Thus, all experimental results and observations are interpreted uniformly and without contradictions. Further, it is possible to determine the kinetic parameters as rate constants and activation energies for the elementary steps of adsorption and desorption.

REFERENCES

1. HAAG, W. O., PINES, H.: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 387, 2488 (1960)
2. KALLÓ, D., SCHAY, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **39**, 183 (1963)
3. OGASAWARA, S., CVETANOVIČ, R. J.: J. Catalysis **2**, 45 (1963)
4. KALLÓ, D.: Study of *n*-Butene Reactions over Silica-Alumina Catalyst. Ph. D. Thesis, Budapest, 1961
5. BROUWER, D. M.: J. Catalysis. **1**, 22 (1962)
6. HIGHTOWER, J. W., HALL, W. K.: J. Phys. Chem. **71**, 1014 (1967)
7. KALLÓ, D., PRESZLER, I.: Proc. of the Conference on Some Aspects of Phys. Chem. Vol. **1**, p. 353, Budapest, 1966
8. BIELIKOFF, S., FRAISSARD, J., IMELIK, B.: Bull. Soc. Chim. France 3271 (1967)
9. GERBERICH, H. R., HALL, W. K.: J. Catalysis. **5**, 99 (1966)
10. KALLÓ, D.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **57**, 313 (1968)
11. FEJES, P., KALLÓ, D., SCHAY, G.: IVth Internatl. Congress on Catalysis, Moscow, 1968; Symposium on Porous Structures of Heterogeneous Catalysis, Prepr. No. **24**, Novosibirsk, 1968
12. KALLÓ, D., PRESZLER, I.: J. Catalysis **12**, 1 (1968)
KALLÓ, D., SCHAY, G.: L'isomerisation des trois *n*-butenes catalysée par une resine échangeuse acide. Conferenta Republica de Chimie Fisica Generala și Aplicata. Bucuresti, 1968
13. SCHWAB, G. M., NOLLER, H.: Private communication, 1964
MANASSEN, J., KHALIF, SH.: J. Cat. **7**, 110 (1967)
14. KANEDA, Y., SAKURAI, Y., KONDO, S., HIROTA, E., ONISHI, T., MORINO, Y., TAMARU, K.: IVth Internatl. Congress on Catalysis Symposium on Mech. and Kin. Complex Catalytic Reactions. Prepr. No. **12**, Moscow, 1968
15. FRAISSARD, J., BIELIKOFF, S., IMELIK, B.: IVth Internatl. Congress on Catalysis Symposium on Mech. and Kin. Complex Catalytic Reactions. Prepr. No. **1**, Moscow, 1968
16. SEYFFARTH, K., LETTERER, R., NOLLER, H.: IVth Internatl. Congress on Catalysis Symposium on Mech. and Kin. Complex Catalytic Reactions, Prepr. No. **13**, Moscow, 1968.

Dénes KALLÓ; Budapest II., Pusztaszeri út 57/69

Imre PRESZLER; Budapest V., Károlyi Mihály u. 12

Géza SCHAY; Budapest II., Pusztaszeri út 57/69.

A toluol katalitikus hidrodemetilezésének kinetikai vizsgálata, I.

A reakciómechanizmus felderítése Mg^{2+} -val ioncserélt klinoptiloliton

PAPP JÁNOS és KALLÓ DÉNES

Mind ipari, mind pedig elméleti szempontból igen fontos a katalitikus reakciók kinetikájának beható ismerete. A reakciósebességi összefüggések helyes megállapítása, bár általában igen munkagigényes feladat, alapvető feltételét képezi a reakció gyakorlati irányításának, továbbá nagy segítséget nyújt a megfelelő katalizátor kialakításához. Így tudunk végül is nagyobb átalakulást, jobb kihasználást elérni, akár egy adott berendezésben is.

Ismeretes, hogy a szerves vegyipar aromás-szükségletének kielégítése egyre növekvő mértékben a petrokémia feladata. Az aromás szénhidrogének — benzol, toluol, xilolok stb. — kőolajbázisú előállításakor az egyes termékek természetesen nem a felhasználás arányában képződnek, ezért keresnek olyan átalakítási lehetőségeket, mint amilyen pl. a sztirol, tereftálsav, fenol vagy benzol előállítása toluolból kiindulva. Hazánkban is ipari jelentőségű lehet, nagyobb reformáló kapacitás esetén, a toluol alapú benzolgyártás, a toluol katalitikus vagy termikus hidrodemetilezése útján.

A toluol katalitikus hidrodemetilezésének reakciómechanizmusa nem ismeretes. A termikusan lejátszódó homogén reakciót kinetikailag elsőként *Silby* és *Sawyer*¹ vizsgálta. Megállapították, hogy a gyökös láncreakció toluolra nézve első-, hidrogénre pedig 0,5 rendűnek adódik; az aktiválási energia értékét 50 kcal/mól-nak találták. A későbbiek folyamán több kutató jutott ezzel megegyező eredményre^{2, 3}. A toluol katalitikus hidrodemetilezését — elsősorban technológiai szempontból — különböző fém-oxid-katalizátorokon sokan vizsgálták. *Doumani*⁴ különböző összetételű $CoO - MoO_3$ -*Natori* és *De Maldé*⁵ pedig alumínium-oxid

¹ R. J. Silsby and E. W. Sawyer: J. Appl. Chem., 6. 347. 1956.

² W. D. Betts, F. Popper and R. J. Silsby: J. Appl. Chem., 7. 497. 1957.

³ A. Tsuchiya, A. Hashimoto, H. Tominaga and S. Masamune: Bull. Japan Petr. Inst., 1. 73. 1959.

⁴ T. F. Doumani: Ind. Eng. Chem., 50. 1677. 1958.

⁵ B. Natori and M. De Maldé: Petr. Ref., 43. 91. 1964.

hordozós Cr_2O_3 -katalizátorokkal foglalkozott. Kereskedelmi dezalkilező katalizátorokon technikai-kinetikai vizsgálatokat végeztek *Stijntjes* és munkatársai⁶, továbbá *Weiss* és *Friedman*⁷. Ők a reakcióra empirikus sebességi egyenletet állítottak fel, a katalizátorról semmi közelebbit nem mondtak, a reakció „aktiválásienergia”-értékére 35 kcal/mólt kaptak. Az egyes elemi lépésekről nem tesznek említést, még a látszólagos reakciórend megállapítása is eléggé bizonytalan.

Részletesebb kinetikai vizsgálatokat végzett *Clement* és *Montarnal*⁸ etil-benzol-, *Penchev* és *Beraneč*⁹ i-propil-benzol-alapanyaggal. Mindkét esetben alumínium-oxid hordozós Ni-, NiO- és NiS-katalizátort használtak.

Ugyancsak széles körben vizsgálták már a dialkil-benzol-, az alkil-fenol- és a mono-, illetve a dialkil-naftalin-származékok katalitikus dezalkilezésének lehetőségét is.

Jelen cikksorozatban a toluol hidrodemetilézésének kinetikájával kívánunk foglalkozni különbözőképpen előkezelet A-típusú molekulaszita sajátosságú zeolitféleségen, a nálunk természetben előforduló klinoptiloliton.

Kísérleti rész

1. A kísérleti berendezés rövid ismertetése

A reakciót nyomásálló, izoterm, integrális csőreaktorban vizsgáltuk. A toluolt egy hidraulikus meghajtású mikro-adagoló szivattyú (teljesítménye 0–10 ml/h) folyamatosan juttatta a reaktorba, melynek előmelegítőjében azonnal elpárolgott és elérte a reakció hőmérsékletét. A hidrogént nagynyomású tároló- és pufferedényből szeleprendszereken keresztül, természetesen mikroáramlásmérőn át (mérésköze 0–10 l/h) vezettük a reaktorba. A reaktor középső részébe, ahol a hőmérséklet ± 1 C°-on belül állandó, helyeztük el a katalizátort. A hőmérsékletet vas-konstantán-termoelemmel mértük, az elektromos fűtést toroidtranszformátorral szabályoztuk. A terméket lehűtve hideg (15 C°-os) gázfolyadék-elválasztóba vezettük. Ebből a gáz is, a folyadék is egy-egy expanziós rendszeren keresztül távozott. A folyadékterméket Griffin-gázkromatográfal elemeztük (a kolonna hossza 4 m, hőmérséklete 100 C°, töltete 20% polietilén-glikollal nedvesített celit, a vivőgáz hidrogén). Hővezető képesség mérésével detektáltunk. A kromatogramokat minőségileg és mennyiségileg értékeltük.

2. A katalizátor

Az alkalmazott katalizátorokat egy nálunk természetben fellelhető molekulaszita-féleségből, a klinoptilolitból különböző ioncserével állítottuk elő. Jelen közleményünkben az Mg—1 jelű, Mg^{2+} -val cseréltetett származékon végzett kinetikai vizsgálataink első eredményeit ismertetjük.

A klinoptilolit monoklin kristályrendszerű, zeolitos kötésű vizet nagy mennyiségben tartalmazó alkáli- és alkáliföldfém-alumínium-szilikát. A természetes előfordulás tulajdonképpen zeolitosodott

riolittufa, mely 70–80 tf-% klinoptilolit mellett néhány % kísérő ásványt (kvarcot, földpátot), valamint kőzetüveget tartalmaz. A hazai előfordulás identifikálását *Nemecz* és munkatársai¹⁰ végezték el. Vizsgálataik alapján megállapítható, hogy ez az eddig ismert hasonló előfordulásoknál jóval tisztább. Az ásvány kristályrácsának váza SiO_4^{4-} - és AlO_4^{3-} -tetraéderekből épül fel. A tetraéderek háromdimenziós térbeli hálózatot alkotnak. Elrendezésük olyan, hogy a tér mindhárom irányában néhány Å átmérőjű csatornák képződnek, melyek az elemi kristallitokat átjárják. Az alumínium beépülése következtében előáll negatív töltéstöbbletet a tetraéderrács hézagaiban, illetve pórusaiban elhelyezkedő kationok kompenzálják. Ezek a természetben előforduló zeolitokban — így a klinoptilolitban is — rendszerint alkáli- és alkáliföldfém-kationok. Minden alkálíkation egy Al-, illetve minden alkáliföldfém-kation két Al-centrumú tetraéder töltését semlegesíti.

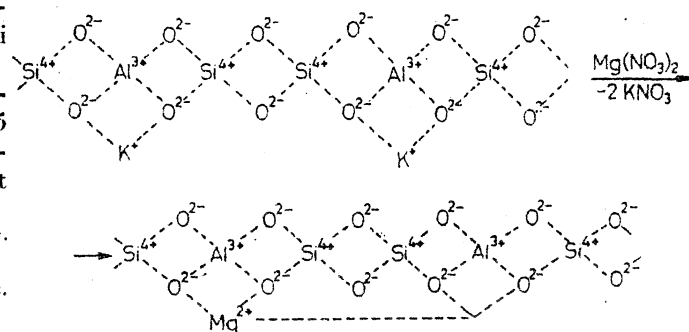
A természetes klinoptilolit (NK), a Mg^{2+} -val ioncserélt (Mg—1), a K^+ -val ioncserélt (K—30) és a mobilis kationoktól mentesített (KM) klinoptilolit kémiai összetételét az 1. táblázatban tüntettük fel. Az egyes klinoptilolitféleségeket, összetételük meghatározása előtt, 110 C°-on 4 órán át szárítottuk, majd 850 C°-on 4 órán át izzítottuk. Az izzítás folyamán a következő súlyvesztéseket észleltük: NK-nál 6,3 s-%o, Mg—1-nél 7,4 s-%o, K—30-nál 5,6 s-%o, KM-nél 5,6 s-%o. Ezek döntő részben a konstitúciós víz eltávozásából, kisebb részben az esetleges szerves szennyezések kiégéséből és a jelenlevő karbonátok bomlásából származnak.

Ioncserével megváltoztathatjuk a klinoptilolit fizikai és kémiai sajátosságait, így elsősorban pórusméretét és katalitikus tulajdonságait anélkül, hogy kristályszerkezetének hőstabilitása — nagy SiO_2 -tartalma miatt — jelentékenyebben csökkenne.

Az 1. táblázat tanúsága szerint az NK természetes klinoptilolitról a Mg^{2+} -val ioncserélt Mg—1-et a következőképp származtathatjuk:

a) Miután a nátriumtartalom mindenkor változatlan, az ásványban nem cserélhető pozíciót foglal el.

b) A kálium egy része, mintegy 60%-a ugyanígy rögzített állapotban van (vö. NK és a kationmentesített KM káliumtartalmát), másik része, 40%-a az alábbi reakció szerint Mg^{2+} -val 45%-ban cseréltetett:



⁶ F. J. Stijntjes, H. Voetter, F. E. Roelofsen und J. J. Verstappen: Erdöl und Kohle, 14. 1011. 1961.

⁷ H. A. Weiss and L. Friedman: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 2. 193. 1963.

⁸ C. Clement et R. Montarnal: Bull. Soc. Chim. France, 334. 1964.

⁹ V. Penchev, L. Beraneč: Coll. Chez. Czern. Comm., 30. 3339. 1965.

¹⁰ Nemecz E. és Varjú Gy.: Földtani Közl. Agyagász. Füzt., 93. 77. 1963.

I. táblázat

A természetes (NK), az Mg²⁺-val ioncserélt (Mg-1), a K⁺-val ioncserélt (K-30) és a mobilis kationoktól mentesített (KM) klinoptilolit összetétele

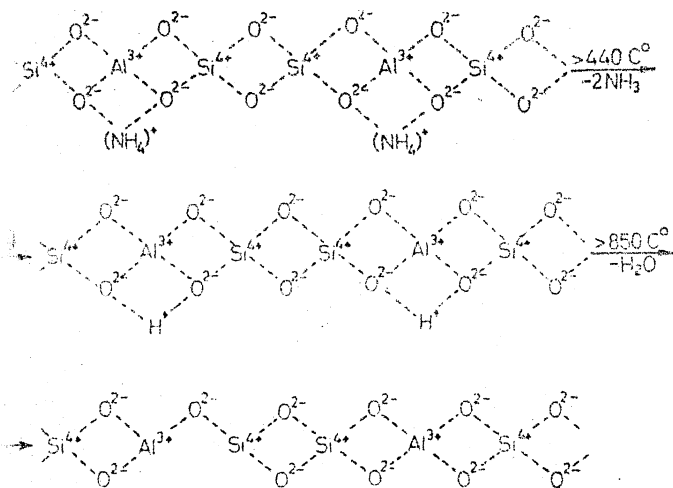
Komponens	NK			Mg-1			K-30			KM		
	súly-%	atom Si-atom	ekv. Si-atom	súly-%	atom Si-atom	ekv. Si-atom	súly-%	atom Si-atom	ekv. Si-atom	súly-%	atom Si-atom	ekv. Si-atom
SiO ₂	77,15	Si: 1		77,83	Si: 1		76,46	Si: 1		81,58	Si: 1	
Al ₂ O ₃	12,25	Al: 0,195		12,54	Al: 0,189		11,63	Al: 0,179		13,27	Al: 0,191	
Fe ₂ O ₃	1,30	Fe: 0,012		1,21	Fe: 0,012		1,16	Fe: 0,011		1,37	Fe: 0,012	
Na ₂ O	0,48		0,012	0,49		0,012	0,47		0,012	0,42		0,010
K ₂ O	5,06		0,084	4,15		0,068	9,34		0,156	3,05		0,048
MgO	0,64		0,025	1,82		0,070	0,55		0,021	0,10		0,004
CaO	3,10		0,087	1,94		0,053	0,37		0,010	0,20		0,005
Σ ekv. Si-atom			0,208			0,203			0,199			0,067

Az egyértékű ionok kétértékűvel való helyettesítésekor a kétértékű ion rendszerint aszimmetrikusan helyezkedik el, ezért dipólus jön létre, melynek energiája már bizonyos kötések polarizálásához, gyengítéséhez elegendő¹¹.

c) A 95%-ban cserélhető kalcium 40%-át Mg²⁺ helyettesítette.

K-30-nál a káliumos ioncsere a nátriumtartalmat természetesen nem befolyásolta. A 85%-ban mobilis magnéziumnak 20%-át, a 95%-ban mobilis kalciumnak pedig 95%-át K⁺ helyettesítette.

A klinoptilolitról nyerhető még a protonos, továbbá a kationmentes forma is. Ezek előállításának sémája a következő:



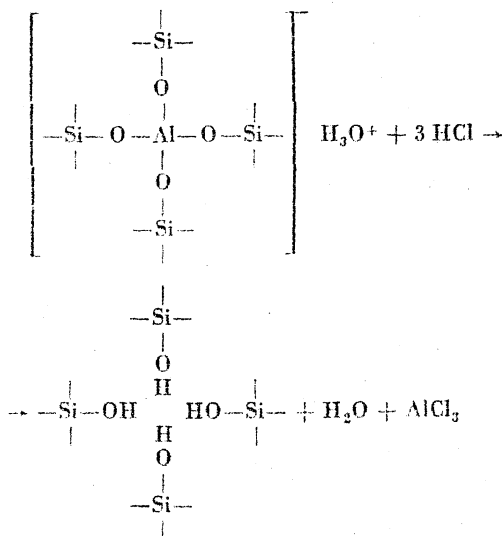
A protonos forma magasabb hőmérsékleten nem stabilis, mert a proton vízképződés közben eltávozik, és a végső szerkezetben az egyik AlO₄³⁻-tetraéder egy többletelektron tartalmaz, míg egy másik Al-centrumú tetraéderből Lewis-féle savcentrum keletkezik.

Az I. táblázat kationmentes KM-jelű mintája olyan maradék alkáli- és földalkáli-kationokat tartalmaz, melyek nem cserélhető pozíciókat foglalnak el az ásványban.

A kationmentesítés irreverzibilis folyamat, szemben az ioncserével, amikor egyes ioncserélt

származékok szinte tetszőlegesen vihetők át egymásba. Kationmentesített formában a negatív, illetve a pozitív töltés, vagyis a többlet-, illetve defektelektron jelenlétére az elektromos vezetőképesség megmaradásából következtethetünk. Kationos formában ugyanis a rácsban vándorló kationtól ered a vezetőképesség; a proton pedig a zeolitban valószínűleg nincs szilárd kötésben és a zeolit hidrátformájában mozgékony hidroxóniumionként van jelen.

Kísérletileg kimutattuk, hogy gyenge ásványi savakkal való kezelés során is ioncsere játszódik le, de ha a sav feleslegben van — sósav esetén pl. 2 n-nál nagyobb koncentrációban — az alumínium is kioldódik az alábbi, sematikusan vegyértékekkel jelölt reakció szerint:



Az alumínium kioldásával a kristályszerkezet fokozatosan fellazul, míg végül is teljesen szétesik¹². Ebből a szempontból a klinoptilolit a legstabilisabb zeolitok közé tartozik, mert benne a Si/Al-arány nagy (l. az I. táblázatban), tehát az alumínium eltávolítása a rács „szilárdságát” viszonylag csak kevésbé csökkenti.

¹¹ J. A. Rabó, P. E. Pickert, D. N. Stamiroz and J. E. Boyle: 2. Congr. Int. Cat., Paris, 1960. 2. kötet. 2055. o.

¹² R. M. Barrer and M. B. Makki: Can. J. Chem., 42. 1481. 1964.

2. táblázat

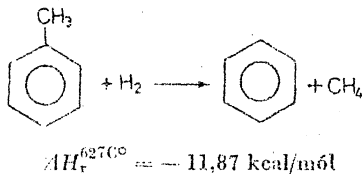
Mg—1 jelű klinoptilolitzármazékon a toluol hidrodemetilézésének %-os konverzióértékei különböző S térsebességeknél, különböző $p_{H_2} : p_{\text{toluol}}$ arányoknál, 80 atm össznyomáson és 640 C°-on

Toluolbetáplálás · 10 ³ , g s ⁻¹	0,55	1,10	1,67	2,22	2,80
S · 10 ³ , g _{toluol} betáplálás g _{kat.} ⁻¹ s ⁻¹	0,27	0,55	0,83	1,11	1,40
1/S · 10 ⁻³ , g _{toluol} betáplálás g _{kat.} s	3,70	1,82	1,23	0,90	0,73
H ₂ : toluol = 5 : 1 a betáplálásban	27	21	17	15	12
H ₂ : toluol = 4 : 1	27	20	16	12	10
H ₂ : toluol = 3 : 1	27	18	14	10	9
H ₂ : toluol = 2 : 1	27	17,5	12	9	8

A K—30 jelű, valamint a jelen kísérleteinknél használt Mg—1 jelű klinoptilolit kristallitok fajlagos külső felülete lényegében megegyezik: —196 C°-os kriptonadszorpcióból számolva 25 m²/g-nak, 104 C°-os toluoladszorpcióból számolva pedig 30 m²/g-nak adódik. Ebből az elemi kristallit mérete kb. 1000 Å.

3. A kísérleti eredmények

A vizsgált reakció mólszámváltozás nélküli, exoterm folyamat, melynek egyenlete

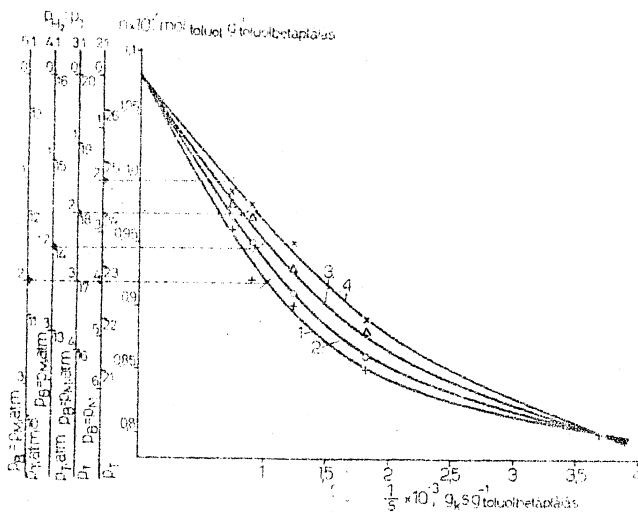


Az átalakulás a kísérletek hőmérsékletén (550—650 C°) gyakorlatilag irreverzibilis. Az alkalmazott reaktorban, annak viszonylag nagy, üres melegterében, a homogén reakció is kismértékben végbement. Üres reaktorban — a kísérleti körülmények között — meghatároztuk a homogén átalakulás konverziós görbét, melyet a bemért katalizátor valódi térfogatának figyelembevételével minden egyes kontakt időnél a katalizátorral kapott konverziós görbéből levontunk.

Az Mg—1 jelű katalizátorral meghatározott és csak a katalitikus átalakulásnak tulajdonítható konverziós értékeket toluol mól-%-ban 80 atm összes nyomáson, 640 C°-on különböző S térsebességek mellett a 2. táblázatban tüntettük fel. A katalizátor mennyisége 2 g volt. A kísérleti körülmények között az adott berendezésben a hosszirányú diffúzió az összes anyagtranszport 3%-át sem tette ki.

Megállapítottuk, hogy a hidrodemetilézés teljesen egyértelmű átalakulás az alkalmazott kísérleti körülmények között. Mellékreakcióra utaló termékek legfeljebb 0,5%-nál kisebb mennyiségben keletkeztek.

A különböző hidrogén/toluol betáplálási mólarányoknál kapott kísérleti adatokat — az át nem alakult toluol mennyiségét a reciprok térsebesség, 1/S függvényében — ábráztuk (l. az 1. ábrán). Ezeknek az ún. integrális konverziós görbéknek iránytangenseiből meghatározhatjuk a reakciósebességet mól_{toluol} g_{kat.}⁻¹ s⁻¹-ben, mivel a g_{kat.} s g_{toluol}betáplálás⁻¹ dimenziójú reciprok térsebesség függvényében a mól_{toluol} g_{toluol}betáplálás⁻¹ dimenziójú



1. ábra

A toluol hidrodemetilézésének konverziós görbéi 80 atm-án, 640 C°-on, különböző H₂ : toluol betáplálási mólarányoknál: + 5 : 1, ○ 4 : 1, △ 3 : 1, × 2 : 1. Indexek: H₂ hidrogén, T toluol, B benzol, M metán)

átalakulást ábráztuk. Az 1. ábra ordinátájával párhuzamosan a megfelelő parciális nyomásokat is feltüntettük. Az így nyert, összetartozó értékek szolgálnak a következőkben vázolt kinetikai értékelés alapjául.

Az eredmények értékelése

A toluol és a hidrogén között végbemenő katalitikus átalakulást kétféle feltételezett mechanizmus értelmében bonthatjuk részfolyamatokra:

I. a Langmuir—Hinshelwood-mechanizmus feltételezésével, amikor szorbeált komponensek között megy végbe a felületi reakció;

II. a Rideal—Eley-mechanizmus feltételezésével, amikor szorbeált komponenssel reagál gázfázisú komponens a felületi reakcióban.

I. esetén az egymás utáni részfolyamatok a következők lehetnek:

- A) 1. toluol adszorpciója; 2. hidrogén adszorpciója; 3. szorbeált toluol és szorbeált hidrogén közötti felületi reakció; 4. benzol deszorpciója; 5. metán deszorpciója;

B) megegyezik A)-val, csupán 2.-ban a hidrogén disszociatív adszorpciója megy végbe.

II. esetén pedig a következők lehetnek az egymás utáni részfolyamatok:

- Aa) 1. hidrogén adszorpciója; 2. szorbeált hidrogén és gázfázisú toluol közötti felületi reakció;

melyben gázfázisú metán és szorbeált benzol keletkezik; 3. benzol deszorpciója;

A_b) megegyezik A_a-val, csak a 3. befejező lépés a metán deszorpciója, miután 2.-ban gázfázisú benzol és szorbeált metán keletkezik;

B) 1. hidrogén disszociatív adszorpciója; 2. a disszociatívén adszorbeált hidrogén és a gázfázisú toluol közötti reakció, melyben szorbeált benzol és szorbeált metán keletkezik; 3. benzol deszorpciója; 4. metán deszorpciója;

C_a) 1. toluol adszorpciója; 2. szorbeált toluol és gázfázisú hidrogén közötti felületi reakció, melyben gázfázisú metán és szorbeált benzol keletkezik; 3. benzol deszorpciója;

C_b) megegyezik C_a-val, csak a 3. befejező lépés a metán deszorpciója, miután 2.-ban gázfázisú benzol és szorbeált metán keletkezik.

Mind ezeket összefoglalva jól szemlélteti, a típus megjelölésével, a 3. a) és 3. b) táblázat 1. és 2. oszlopa.

Ezekkel azonban még nem merítettünk ki minden lehetőséget, amelyet a reakció útjára feltehetünk, csupán a legvalószínűbbnek tűnő eseteket vesszük fel.

A kísérleteket, melyekre támaszkodunk, stationárius körülmények között végeztük, az egymást követő részfolyamatok sebessége tehát megegyezik. Mivel ezeket külön-külön, lényegében mint egyedi és egymástól nagymértékben különböző „reakciókat” tekinthetjük, reális az a feltetelezés, hogy közülük csupán egyet-egyvet vesszünk mindig sebességmeghatározónak, a séma többi lépését pedig gyakorlatilag egyensúlyban levőnek tekintjük.

Ily módon az I. mechanizmus A) és B) sémájára egyenként 5–5 olyan esettel számolhatunk, melyben más-más lépés lesz sebességmeghatározó, a II. mechanizmus A_a)–C_b) sémáiban pedig egyenként 3–3 esettel. Összesen 26 lehetőséget veszünk így számba és állítjuk fel rájuk a megfelelő kinetikai egyenletet [l. a 3. a) és 3. b) táblázat 3. oszlopában] az irodalomból ismert módon^{13, 14}, nevezetesen úgy, hogy a kifejezések csak kísérletileg mérhető változókat (reakciósebességet és parciális nyomásokat) tartalmazzanak a sebességi és egyensúlyi állandókon kívül. Az egyenletek azonos aktivitású centrumokat tartalmazó katalizátorfelület feltételezésén alapulnak, ami — tekintettel a kinoptilolit definiált kristályszerkezetére — elfogadhatónak látszik.

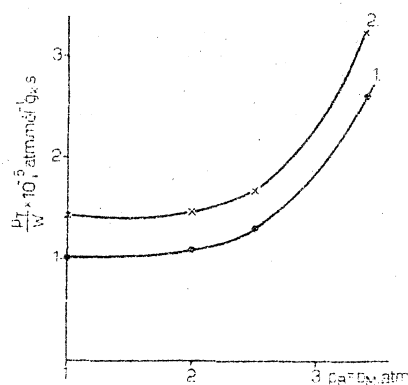
Mint hogy a bruttó átalakulás irreverzibilis, ezt a körülményt a kinetikai egyenletek levezetésénél oly módon vettük figyelembe, hogy a felületi átalakulásokat tekintettük irreverzibilisnek, mivel a szorpciós lépésekre ilyen feltétel nem látszik megvalósulni.

Kinetikai vizsgálatunk célja az, hogy eldöntsük: a feltételezett 26 eset közül melyikre levezetett kinetikai egyenlet adhat helyes összefüggést a reakciósebesség és a hozzátartozó parciális nyomások között; amelyik ezt elfogadhatóan szolgál-

tatja, annak megfelelő mechanizmusséma esete valószínűsíthető.

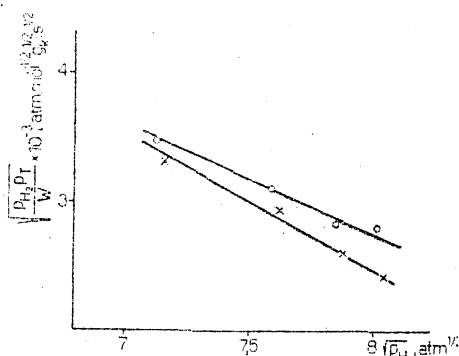
Formai okokból, a további számítások megkönnyítése érdekében a kinetikai egyenleteket ún. lineáris kifejezésekké, sebességi egyenletekké rendezzük át, a konstansokat, illetve szorzataikat alakilag egybevonjuk és egyszerűen a, b, \dots állandókként jelöljük őket [l. a 3. a) és 3. b) táblázat 4. oszlopában]. Ezek is természetesen mind pozitív értékek.

A sebességi egyenletek érvényességét első közelítésben úgy dönthetjük el, hogy csak az egyik független változó (= parciális nyomás) függvényében ábrázoljuk a bal oldalon levő tagot mint függő



2. ábra

A II. C_a) 1. ill. a II. C_b) 1. sebességi egyenlet ellenőrzése. Hidrogén/toluol betáplálási mólarány: ○ 4 : 1, × 3 : 1



3. ábra

A II. B) 2. sebességi egyenlet ellenőrzése $p_B = p_M = 2$ (×) és 2,5 (○) atm-nál

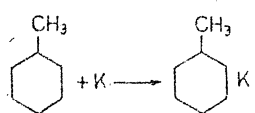
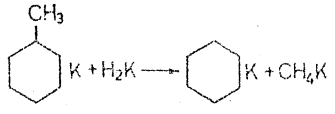
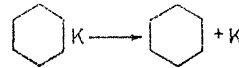
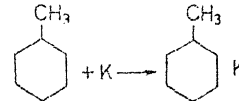
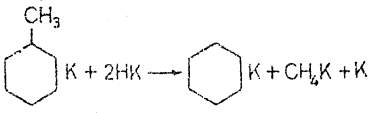
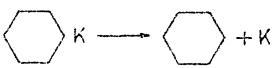
változót, miközben a többi független változó értékét állandónak vesszük (az 1. ábrán látható kísérleti konverziós görbékből nyerhetünk ilyen adatokat, részletesebben l. később, a 4. ábra kapcsán) és megnézzük, lineáris-e a megfelelő összefüggés [l. pl. a 2. ábrán a II. C_a) 1. és a II. C_b) 1. esetre levezetett sebességi egyenlet jogosultságának ellenőrzését]. Amennyiben lineáris összefüggés adódik, azt nézzük meg, hogy az egyenesek paramétereiből meghatározott állandók kielégítik-e a velük szemben támasztott követelményeket: pozitívak-e a tengelymetszetek, pozitívak-e azoknak a parciális nyomásoknak együtthatói, melyektől függ a bal oldali „sebességi” tag és nullával egyenlők-e azok, melyekhez tartozó parciális nyomástól nem függ a bal oldali függő változó. Például a 3. ábrán tüntettünk fel a II. B)

¹³ O. A. Hougen and K. M. Watson: Chemical Process Principles. John Wiley, New York, 1950.

¹⁴ Nagy P.: Kontakt katalitikus reakciók kinetikája. Kontakt katalízis. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.

3. a) táblázat

Langmuir-Hinshelwood-mechanizmus feltételezésével kapott egyenletek

1.	2.	3.	4.	5.
I. A) 1.		$W = k \frac{p_T}{1 + K_H p_H + K_B p_B + K_M p_M}$	$\frac{p_T}{W} = a + b p_B + d r_M + e p_H$	/
I. A) 2.	$H_2 + K \rightarrow H_2 K$	$W = k \frac{p_H}{1 + K_T p_T + K_B p_B + K_M p_M}$	$\frac{p_H}{W} = a + b p_B + c p_T + d p_M$	/
I. A) 3.		$W = k \frac{p_T p_H}{(1 + K_T p_T + K_H p_H + K_B p_B + K_M p_M)^2}$	$\sqrt{\frac{p_T p_H}{W}} = a + b p_B + c p_T + d p_M + e p_H$	$c < 0$ $e < 0$
I. A) 4.		$W = k$	$W = a$	∅
I. A) 5.	$CH_4 K \rightarrow CH_4 + K$	$W = k$	$W = a$	∅
I. B) 1.		$W = k \frac{p_T}{1 + \sqrt{K_H p_H} + K_B p_B + K_M p_M}$	$\frac{p_T}{W} = a + b p_B + d p_M + e \sqrt{p_H}$	/
I. B) 2.	$H_2 + 2K \rightarrow 2HK$	$W = k \frac{p_H}{(1 + K_T p_T + K_B p_B + K_M p_M)^2}$	$\sqrt{\frac{p_H}{W}} = a + b p_B + c p_T + d p_M$	/
I. B) 3.		$W = k \times \frac{p_T p_H}{(1 + K_T p_T + \sqrt{K_H p_H} + K_B p_B + K_M p_M)^2}$	$\sqrt[3]{\frac{p_T p_H}{W}} = a + b p_B + c p_T + d p_M + e \sqrt{p_H}$	$a < 0$
I. B) 4.		$W = k$	$W = a$	∅
I. B) 5.	$CH_4 K \rightarrow CH_4 + K$	$W = k$	$W = a$	∅

p_T a toluol parciális nyomása
 p_H a hidrogén parciális nyomása
 p_B a benzol parciális nyomása
 p_M a metán parciális nyomása
 K_T a toluol adszorpciós egyensúlyi állandója
 K_H a hidrogén adszorpciós egyensúlyi állandója

K_B a benzol adszorpciós egyensúlyi állandója
 K_M a metán adszorpciós egyensúlyi állandója
 K katalizátor
 W a reakció sebessége
 k sebességi állandó

* elvileg kizárható: ∅; iránytangens < 0: \

2. esetre levezetett sebességi egyenlet alapján két olyan egyenest, amelyekből a vonatkozó sebességi egyenletek állandóira fiktív, a követelményeknek ellentmondó értékeket kapunk. Így már rögtön elvethetjük mindvégig azokat az eseteket, melyekben a deszorpció a sebességmeghatározó lépés, mivel ilyenkor a reakció W sebessége a parciális nyomásoktól független kellene legyen, ami természetesen sohasem áll fenn (l. az 1. ábra konverziós görbéit).

I. A) 3. és I. B) 3. esetben a grafikus módszer helyett, a kifejezések bonyolultsága miatt, analitikus módszert kellett választanunk: az a, b, \dots

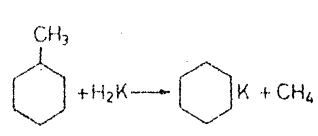

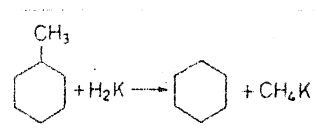
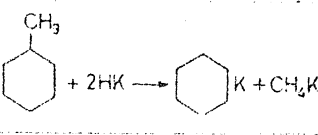
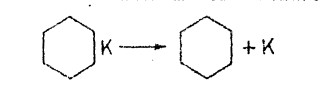
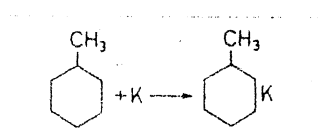
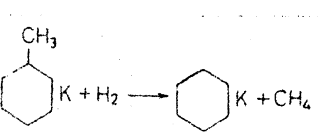
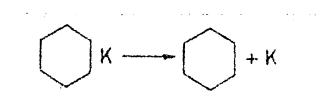
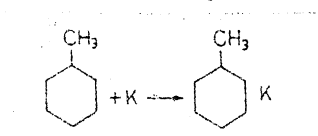
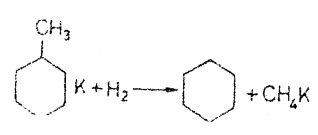
állandókat a kísérleti értékektől mutakozó legkisebb hibanégyzetek esetére határoztuk meg.

Miután az értékelést mind a 26 esetre elvégeztük [eredményeit 1. a 3. a) és 3. b) táblázat 5. oszlopában], csupán kettőnél, II. Ca) 2.-nál és II. Cb) 2.-nál kaptunk sebességi egyenletet kielégítő korrelációt a kísérleti adatok helyettesítésével (l. a 4. ábrán a pozitív iránytangensű és pozitív tengelymetszetű egyenest).

A 4. ábrán látható adatokat a következőképp határoztuk meg (l. a 4. táblázatban):

Az 1. ábrán a különböző $p_H : p_T$ betáplálási arányokhoz tartozó konverziós görbék iránytan-

3. b) táblázat
Rideal-Eley-mechanizmus feltételezésével kapott egyenletek

1.	2.	3.	4.	5.
Típus jele	Az egymás utáni reakció lépések mint sebességhatározó részfolyamatok	Kinetikai egyenlet	A sebességi egyenlet linearizált kifejezése	Értékelés* eredménye
II. Aa) 1.	$H_2 + K \rightarrow H_2K$	$W = k \frac{p_H}{1 + K_H p_H}$	$\frac{p_H}{W} = a + b p_H$	~
II. Aa) 2.		$W = k \frac{p_H p_T}{1 + K_H p_H + K_B p_B}$	$\frac{p_H p_T}{W} = a + b p_B + c p_H$	/
II. Aa) 3.		$W = k$	$W = a$	∞
II. Ab) 1.	$H_2 + K \rightarrow H_2K$	$W = k \frac{p_H}{1 + K_M p_M}$	$\frac{p_H}{W} = a + d p_M$	~
II. Ab) 2.		$W = k \frac{p_H p_T}{1 + K_H p_H + K_M p_M}$	$\frac{p_H p_T}{W} = a + d p_M + e p_H$	/
II. Ab) 3.	$CH_3K \rightarrow CH_3 + K$	$W = k$	$W = a$	∞
II. B) 1.	$H_2 + 2K \rightarrow 2HK$	$W = k \frac{p_H}{(1 + K_B p_B + K_M p_M)^2}$	$\sqrt{\frac{p_H}{W}} = a + b p_B + d p_M$	~
II. B) 2.		$W = k \frac{p_H p_T}{(1 + \sqrt{K_H p_H + K_B p_B + K_M p_M})^2}$	$\sqrt{\frac{p_H p_T}{W}} = a + b p_B + d p_M + e \sqrt{p_H}$	/
II. B) 3.		$W = k$	$W = a$	∞
II. B) 4.	$CH_3K \rightarrow CH_3 + K$	$W = k$	$W = a$	∞
II. Ca) 1.		$W = k \frac{p_T}{1 + K_B p_B}$	$\frac{p_T}{W} = a + b p_B$	~
II. Ca) 2.		$W = k \frac{p_T p_H}{1 + K_T p_T + K_B p_B}$	$\frac{p_T p_H}{W} = a + b p_B + c p_T$	+
II. Ca) 3.		$W = k$	$W = a$	∞
II. Cb) 1.		$W = k \frac{p_T}{1 + K_M p_M}$	$\frac{p_T}{W} = a + d p_M$	~
II. Cb) 2.		$W = k \frac{p_T p_H}{1 + K_T p_T + K_M p_M}$	$\frac{p_T p_H}{W} = a + c p_T + d p_M$	+
II. Cb) 3.	$CH_3K \rightarrow CH_3 + K$	$W = k$	$W = a$	∞

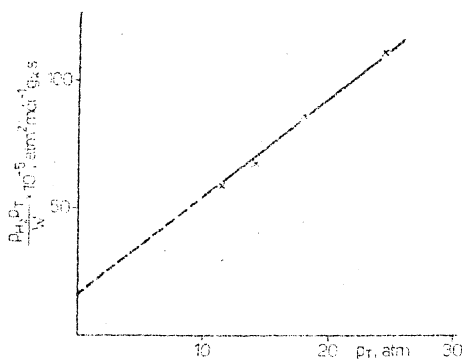
* nem lineáris: /; iránytaugens < 0: \; elvileg kizárható: ∞; helyes: +

4. táblázat

Sebességi adatok és a hozzájuk tartozó toluol és hidrogén parciálisnyomás-értékek $p_B = p_M = 2$ atm-nál, 80 atm össznyomáson és 640 C°-on. a II. Ca) 2. és II. Cb) 2. eset sebességi egyenletének ábrázolásához

H_2 : toluol betáplálási mólarány	$W \cdot 10^{-5}$, mol grát. s ⁻¹	p_T , atm	p_{H_2} , atm	$\frac{p_{H_2} p_T}{W} \cdot 10^{-5}$ atm ² grát. s mol ⁻¹
5 : 1	12,5	11,33	64,67	58,6
4 : 1	12,8	14,0	62,0	67,8
3 : 1	12,2	18,0	58,0	86,2
2 : 1	11,35	24,66	51,34	111,0

genseit (ami a W reakciósebesség) azon ordináta-értékeknél határoztuk meg, melyeknél a kérdéses $p_{H_2} : p_T$ arány esetén $p_B = p_M = 2$ atm. A jobb áttekinthetőség kedvéért a megfelelő ordináta-értékekhez tartozó görbékhez szaggatott egyeneseket húztunk. Az I. ábra ordinátájával párhuzamos egyenesekről p_B , illetve p_M közvetlenül



4. ábra

A II. Ca) 2. és a II. Cb) 2. sebességi egyenlet ellenőrzése $p_B = p_M = 2$ atm-nál

leolvasható a hozzájuk tartozó aktuális p_T -vel együtt, illetve $p_{H_2} = 80 - (p_T + p_B + p_M)$ alapján a hidrogén aktuális parciális nyomása egyszerűen számítható.

Megjegyezzük, hogy I. A) 3. esetben is helyes

összefüggést kapunk, azaz $\sqrt{\frac{p_T p_{H_2}}{W}}$ durván line-

áris függvénye p_T -nek, ha e-t, a hidrogén szorpciós egyensúlyi állandóját, vagyis a hidrogénborítottságot 0-nak vesszük, ami lényegében a helyesnek talált fentebbi esetben vissz tehat át.

Ezek szerint a toluol hidrodemetilézése úgy megy végbe, hogy a reakciót a toluol gyors szorpciója vezeti be, a szorbeált toluollal lassú, sebességmeghatározó lépésben reagál a gázfázisból érkező hidrogén, és a ciklus befejezésekként vagy a szorbeáltan képződő benzol, vagy a szorbeáltan képződő metán gyors deszorpciója megy végbe attól függően, hogy a felületi reakció során gázfázisú metán vagy gázfázisú benzol keletkezett. E két lehetőség között ez úton azért nem tudunk dönteni, mert kísérleteink során csak annyi benzol és metán volt jelen, amennyi a reakcióban 1 : 1 arányban képződött. Mivel termékbekeverés nem történt, tehát a benzol parciális nyomása mindig megegyezett a metán parciális nyomásával ($p_B =$

$= p_M$), így a két sebességi egyenlet azonossá válik. Miután azonban a bevezető lépésben a toluol adszorbeálódik, szinte biztosra vehető, hogy a keletkező benzol lesz szorbeált állapotban, s a reakció a benzol deszorpciójával fejeződik be.

E kinetikai értékelési módszer viszonylag kis számú kísérleti adatra támaszkodva nem teszi lehetővé, hogy a helyes sebességi egyenletek a, b, \dots állandóiból visszahelyettesítéssel a kinetikai egyenlet megfelelő sebességi és egyensúlyi állandóit számszerűleg is megadhatjuk.

Természetesen a reakciómechanizmus megnyugtatóbb tisztázása érdekében ugyanezen a katalizátoron más hőmérsékleten is szükségesek még hasonló vizsgálatok.

A kísérleti munkát a Nagynyomású Kísérleti Intézet pétfürdői telepén végeztük. Ez úton is köszönetet mondunk Károlyi József igazgató úrnak a kísérletek engedélyezéséért. Továbbá köszönet illeti Klopp Gábor tudományos munkatársat, aki a katalizátormintákat és az elemzési adatokat rendelkezésünkre bocsátotta. Megköszönjük Schay Géza akadémikus értékes tanácsait, melyekkel munkánk eredményességét nagyban elősegítette.

Összefoglalás

A toluol katalitikus hidrodemetilézését különböző térsebességeknél integrális csőreaktorban vizsgáltuk 80 atm-án és 640 C°-on. Katalizátorként egy hazai természetes molekulaszita-féleségből, a klinoptilolitból, Mg^{2+} -ioncserével előállított származékot használtunk. A reakció lejátszódására a Langmuir-Hinshelwood- és Rideal-Eley-mechanizmus alapján 26 kinetikai esetet tétéleztiünk fel. Ezekre az esetekre felállítottuk a kinetikai egyenleteket és linearizált alakba rendeztük, majd a kísérleti adatok helyettesítésével meggyőződünk arról, hogy csupán két esetben írhatók le a kísérleti adatok helyes kinetikai egyenlettel: éspedig akkor, ha a reakciót a toluol gyors szorpciója vezeti be, a szorbeált toluollal lassú, sebességmeghatározó lépésben reagál a gázfázisból érkező hidrogén, és a ciklus a benzol, esetleg a metán gyors deszorpciójával fejeződik be.

Die kinetische Untersuchung der katalytischen Hydro-Entmethylierung von Toluol, I. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus auf in die Mg^{2+} -Form übergeführten Klinoptilolyt. J. Papp és D. Kalló

Es wurde die katalytische Hydro-Entmethylierung von Toluol bei verschiedenen Raumge-

schwindigkeiten in einem Integral-Rohrreaktor bei 80 atm und 640 °C untersucht. Als Katalysator wurde ein in Ungarn einheimischer, natürlicher, molekularsiebähnlicher, durch Ionenaustausch in die Mg^{2+} -Form übergeführter Zeolith, das Klinoptilolyt verwendet. Unter Voraussetzung der Langmuir-Hinshelwood- bzw. Rideal-Eley-Mechanismen wurden 26 kinetische Fälle für den Reaktionsablauf angenommen und die entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen in linearisierter Form aufgestellt. Es wurde gefunden, daß bei Einsetzen der Meßdaten von den angenommenen Mechanismen sich nur einer als folgerichtig erweist:

die Umwandlung wird durch rasche Toluolsorption eingeleitet, die Reaktion des aus der Gasphase kommenden Wasserstoffs mit dem sorbierten Toluol ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, auf welchen rasche Desorption des gebildeten Benzols folgt (formell könnte es sich auch um die Desorption des gebildeten Methans handeln, was jedoch physikalisch nicht in Betracht kommt).

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi
Kémiai Kutató Intézete.
Erkezett: 1968. IV. 22.

A toluol katalitikus hidrodemetilezésének kinetikai vizsgálata, II.*

A reakciómechanizmus felderítése K^+ -val és La^{3+} -val ioncserélt klinoptiloliton

PAPP JÁNOS és KALLÓ DÉNES

A katalitikus reakciók mechanizmusának megnyugtató tisztázásához elengedhetetlenül szükséges annak igazolása, hogy a kérdéses mechanizmusra felírt kinetikai egyenletet nagyobb hőmérséklet- és összetétel-tartományban, hasonló típusú katalizátorokon a kísérleti adatok kielégítsék és egyben reálisnak tekinthető kinetikai paraméterek legyenek meghatározhatók. A reakció mechanizmusának ily módon történő felderítésére elsősorban azért van szükség, mert különböző katalizátorokat csak akkor tudunk egymással racionálisan összevetni, ha tisztázódott, hogy a reakció ugyanazon közbelső, elemi lépéseken keresztül játszódik-e le.

Megjegyezzük, hogy a kinetikai úton valószínűsített reakciómechanizmust más oldalról is kívánatos alátámasztani. Ilyen kiegészítő, a kinetikaitól gyakorlatilag független módszerek például ESR-vizsgálatok a reakció gyökös vagy gyökönös voltának igazolására, az adszorbeált molekulák állapotának infravörös spektroszkópiai vizsgálata vagy a savas oxidkatalizátorok savaságának, hidroxilborítottságának, általában felületi alakulatainak különböző fizikai-kémiai mód-

szerekkel történő meghatározása. Fontos annak hangsúlyozása is, hogy adott katalizátoron több irányból alátámasztott reakciómechanizmus alapján következtetéseket vonhatunk le a katalizátor hatásmechanizmusára vonatkozóan és fordítva; amennyiben ugyanis az adott körülmények között lejátszódó reakcióban a részt vevő katalizátor hatásmechanizmusa ismert, ez nagy segítséget nyújthat a reakciómechanizmus tisztázásához.

A toluol katalitikus hidrodemetilezésével foglalkozó I. közleményünkben¹ részletesen bemutattuk a reakciómechanizmus felderítésének módját az Mg^{2+} -val ioncserélt klinoptiloliton egyetlen hőmérsékleten meghatározott reakciósebességi összefüggések alapján. Jelen II. közleményünk a K^+ -val, Mg^{2+} -val és La^{3+} -val ioncserélt klinoptilolitszármazékokon végzett további vizsgálatok eredményeit tartalmazza, ezenkívül azt, hogy hogyan jutunk a helyesenek talált sebességi összefüggésből a reakció sebességi állandójának, akti-

* I. közlemény: ¹.

¹ Papp J. és Kalló D.: Magy. Kém. Folyóirat, 75. 99. 1969.

válási energiájának, valamint a benzol és toluol adszorpciós egyensúlyi állandójának számszerű meghatározásához. A reakció kinetikai paramétereit az egyes katalizátorok fizikai-kémiai jellemzőivel összevetve a reakció mechanizmusára vonatkozóan juthatunk újabb adatok birtokába. Erről, valamint a molekulaszita típusú katalizátorok hatásmechanizmusáról a magas, 600 °C feletti hőmérsékleteken III. közleményünkben számolunk majd be.

Kísérleti rész

A kísérleti berendezést I. közleményünkben ismertettük, ugyanezek ott találhatóak a katalizátorok kémiai összetételére vonatkozó adatok, a La-1 jelű, La³⁺-val ioncserélt származékának kivételével, amelyeket most az I. táblázatban adunk meg.

I. táblázat

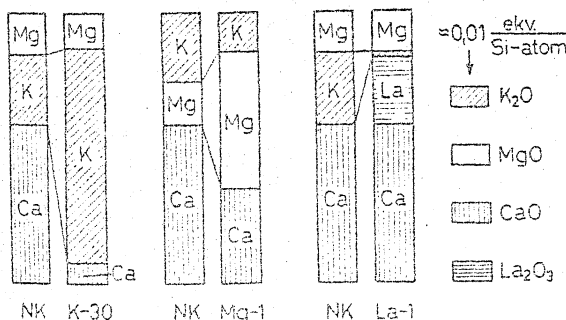
A La³⁺-val ioncserélt La-1 klinoptilolit összetétele

Komponens	La-1		
	súly-%	atom Si-atom	ekv. Si-atom
SiO ₂	77,0	Si : 1	
Al ₂ O ₃	12,21	Al : 0,187	
Fe ₂ O ₃	1,22	Fe : 0,012	
Na ₂ O	0,40		0,011
K ₂ O	3,02		0,050
MgO	0,64		0,025
CaO	3,05		0,084
La ₂ O ₃	2,45		0,035
Σ ekv. Si-atom			0,205

A természetes klinoptilitból (NK-ból) a La-1 származékhoz a következőképpen juthatunk:

a) A La³⁺-val ioncserélt származék nátrium-tartalma hasonlóan a K-30-hoz és Mg-1-hez, nem változik.

b) A 40%-ban mobilis K⁺ 96%-át La³⁺ helyettesíti, míg Ca- és Mg-tartalma gyakorlatilag változatlan maradt. A számadatoknál sokkal jobb áttekintést ad az ioncsere anyagdiagramja: az I. ábrán szematikusan tüntettük fel a természetes klinoptilithoz (NK-hoz) viszonyítva a mobilis ionoknak az egyes ioncserék során bekövetkezett koncentrációváltozásait.



I. ábra

A klinoptilolit mobilis kationjainak koncentrációváltozása a K⁺-os (K-30), a Mg²⁺-os (Mg-1) és a La³⁺-os (La-1) ioncsere eredményeképpen

A La-1 katalizátor fajlagos külső felülete azonos a K-30 és Mg-1 katalizátorokéval, azaz -196 °C-os kriptonadszorpciós izotermából számolva 25 m²/g-nak adódik. Barrer az általa vizsgált klinoptilolit külső felületét -196 °C-os nitrogénadszorpciós izotermából számolva 30 m²/g-nak találta².

Mindhárom katalizátoron lényegében azonos kísérletsorozatokra támaszkodva határoztuk meg a reakció kinetikáját. 80 atm összes nyomáson egy kísérletsorozaton belül négy hőmérsékleten, 600, 620, 640 és 660 °C-on végeztünk méréseket; minden egyes hőmérsékleten négy-négy különböző, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1 és 5 : 1 hidrogén : toluol mól-aránynál, hat-hat különböző betáplálási sebesség mellett határoztuk meg az átalakulást. A katalizátor mennyisége minden esetben 2 g volt, ami megfelelően bizonyult arra, hogy az adagolóberendezés kedvező működési tartományán belül, amely 1–10 ml/óra, jól mérhető, 5–50% közötti átalakulásokat kapjuk. Számítások alapján³ pedig meggyőződöttünk arról, hogy a kérdéses katalizátormennyiséget az adott átmérőjű reaktorba helyezve, kísérleti körülményeink között a hosszirányú diffúziós anyagtranszport mindenkor elhanyagolható, azaz reaktorunk ideális csőreaktorként működik. A friss, illetve a levegőn tárolt katalizátort minden egyes kísérleti hőmérsékleten a megfelelő kísérletsorozat megkezdése előtt 10 liter/óra hidrogénáramban 5–5 órán keresztül történő izzítással készítettük elő. E kezeléssel a katalizátorokat a levegőn szorbeált szennyezésektől tisztítottuk meg, illetve a kísérleti hőmérsékletnek megfelelő kristályszerkezeti változások lejátszódását segítettük elő (5 órás izzítás után már nem várható további szerkezeti változás az adott hőmérsékleten).

A kísérletek folyamán a katalizátor aktivitása nem változott, amit a kezdeti és befejező periódusban azonos körülmények között mért átalakulás azonosságából állapítottunk meg. Az anyagmérleg-számítások pedig arról tanúskodtak, hogy a hidrodemetilezési folyamat teljesen egyértelmű reakció, ugyanis szénlerakódás gyakorlatilag nincs, és melléktermékek is legfeljebb csak 0,5 súly-%-nál kisebb mennyiségben keletkeztek.

A vizsgált reakciót a Langmuir–Hinshelwood-és a Rideal–Eley-mechanizmusok alapján bontottuk részfolyamatokra, egy-egy lépést vételességmeghatározónak. Az ilyen módon feltelezett 26 esetet és a hozzájuk tartozó kinetikai és sebességi egyenleteket I. közleményünk 3. a) és 3. b) táblázatában tüntettük fel.

A K-30, Mg-1 és La-1 jelű katalizátorokkal meghatározott és csak a katalitikus átalakulásnak tulajdonítható konverziós értékeket egyrészt toluol mól-%-ban, másrészt az 1 g toluolbetáplálásra vonatkoztatott kilépő toluolmólokban ($n_T = \text{mól/g toluolbetáplálás}$), azaz az át nem alakult toluol mennyiségében, 80 atm összes nyomáson,

² R. M. Barrer, R. Papadopoulos and L. V. C. Rees: J. Inorg. and Nucl. Chem., 29. 2047. 1967.

³ O. A. Hougen and K. M. Watson: Chemical Process Principles. John Wiley, New York, 1950.

2. táblázat

K-30 jelű klinoptilolit katalizátoron a toluol hidrodemetilézésének csak katalitikus konverzióértékei 80 atm összes nyomáson

Hőmérséklet, C°	(mól _H) / (mól _T) ₀	S ⁻¹ = 0,416 · 10 ³		S ⁻¹ = 0,83 · 10 ³		S ⁻¹ = 1,04 · 10 ³		S ⁻¹ = 1,39 · 10 ³		S ⁻¹ = 2,08 · 10 ³		S ⁻¹ = 4,16 · 10 ³	
		S ⁻¹ Kk ³											
		konv. T, mól-%	n _T · 10 ² *	konv. T, mól-%	n _T · 10 ² *	konv. T, mól-%	n _T · 10 ² *	konv. T, mól-%	n _T · 10 ² *	konv. T, mól-%	n _T · 10 ² *	konv. T, mól-%	n _T · 10 ² *
600	2 : 1	2	1,064	3	1,053	4	1,042	5	1,031	6	1,021	8	0,999
	3 : 1	2	1,064	4	1,042	4	1,042	5	1,031	7	1,010	8	0,999
	4 : 1	3	1,053	5	1,031	5	1,031	6	1,021	8	0,999	9	0,988
	5 : 1	3	1,053	5	1,031	6	1,021	6	1,021	8	0,999	11	0,966
620	2 : 1	3	1,053	3	1,053	4	1,042	6	1,021	7	1,010	8	0,999
	3 : 1	3	1,053	4	1,042	5	1,031	7	1,010	9	0,988	8	0,999
	4 : 1	3	1,053	6	1,021	7	1,010	7	1,010	9	0,988	10	0,977
	5 : 1	4	1,042	6	1,021	7	1,010	8	0,999	10	0,977	12	0,955
640	2 : 1	—	—	4	1,042	4	1,042	7	1,010	6	1,021	8	0,999
	3 : 1	—	—	5	1,031	5	1,031	7	1,010	8	0,999	9	0,988
	4 : 1	—	—	6	1,021	7	1,010	8	0,999	10	0,977	11	0,966
	5 : 1	—	—	8	0,999	9	0,988	11	0,966	12	0,955	13	0,944
660	2 : 1	5	1,031	7	1,010	8	0,999	9	0,988	12	0,955	16	0,912
	3 : 1	5	1,031	9	0,988	10	0,977	9	0,988	13	0,944	17	0,901
	4 : 1	7	1,010	9	0,988	10	0,977	10	0,977	13	0,944	18	0,889
	5 : 1	7	1,010	10	0,977	10	0,977	12	0,955	14	0,933	18	0,889

* mól_T, be g_T⁻¹·k_i

3. táblázat

Mg-1 jelű klinoptilolit katalizátoron a toluol hidrodemetilézésének csak katalitikus konverzióértékei 80 atm összes nyomáson

Hőmérséklet, C°	(mól _H) / (mól _T) ₀	S ⁻¹ = 0,416 · 10 ³		S ⁻¹ = 0,83 · 10 ³		S ⁻¹ = 1,04 · 10 ³		S ⁻¹ = 1,39 · 10 ³		S ⁻¹ = 2,08 · 10 ³		S ⁻¹ = 4,16 · 10 ³	
		S ⁻¹ Kk ³											
		konv. T, mól-%	n _T · 10 ² *	konv. T, mól-%	n _T · 10 ² *	konv. T, mól-%	n _T · 10 ² *	konv. T, mól-%	n _T · 10 ² *	konv. T, mól-%	n _T · 10 ² *	konv. T, mól-%	n _T · 10 ² *
600	2 : 1	2	1,064	5	1,031	6	1,021	6	1,021	8	0,999	10	0,977
	3 : 1	3	1,053	5	1,031	6	1,021	7	1,010	9	0,988	12	0,955
	4 : 1	3	1,053	6	1,021	7	1,010	7	1,010	10	0,977	12	0,955
	5 : 1	4	1,042	6	1,021	8	0,999	8	0,999	10	0,977	13	0,944
620	2 : 1	4	1,042	7	1,010	8	0,999	8	0,999	11	0,966	15	0,923
	3 : 1	5	1,031	7	1,010	9	0,988	10	0,977	11	0,966	16	0,912
	4 : 1	6	1,021	9	0,988	10	0,977	10	0,977	13	0,944	16	0,912
	5 : 1	7	1,010	10	0,977	10	0,977	12	0,955	13	0,944	17	0,901
640**	2 : 1	—	—	8	1,00	9	0,99	12	0,95	17	0,90	27	0,79
	3 : 1	—	—	9	0,99	10	0,98	14	0,93	18	0,89	27	0,79
	4 : 1	—	—	10	0,98	12	0,95	16	0,91	20	0,87	27	0,79
	5 : 1	—	—	12	0,95	15	0,92	17	0,90	21	0,86	27	0,79
660	2 : 1	9	0,988	14	0,933	16	0,912	19	0,879	23	0,836	28	0,781
	3 : 1	10	0,977	15	0,923	18	0,889	20	0,869	24	0,825	29	0,770
	4 : 1	10	0,977	16	0,912	19	0,879	22	0,847	25	0,814	29	0,770
	5 : 1	11	0,966	18	0,889	20	0,869	24	0,825	26	0,803	30	0,760

* mól_T, be g_T⁻¹·k_i** Mg-1 jelű klinoptilolit katalizátoron 640 C°-on a reciprok térsébségi (1/S) értékek a következők: 0,73 · 10³, 0,90 · 10³, 1,23 · 10³, 1,82 · 10³, 3,70 · 10³.

mind a négy hőmérsékleten, különböző 1/S térsébségek mellett a 2., 3. és 4. táblázatban foglaltuk össze. Ezekből az adatokból megszerkesztettük az ún. integrális konverziós görbéket, melyek iránytangenseiből közvetlenül meghatározhatjuk a reakciósebességet. A reagáló elegyben az

adott parciális nyomásokhoz tartozó reakciósebesség ismeretében, a kinetikai egyenletek helyességét, illetve érvényességét a linearizált sebességi egyenletek felhasználásával ellenőriztük úgy, mint ahogy azt I. közleményünkben már ismertettük; míg abban csupán egyetlen katalizá-

4. táblázat

Ta-1 jelű klinoptilolit katalizátoron a toluol hidrodemetilézésének csak katalitikus konverzióértékei 80 atm összes nyomáson

Hőmérséklet, (°C)	(mól _H) (mól _T) _{be}	$g_T^{-1} g_B^{-1}$											
		$S^{-1} 0,416 \cdot 10^3$		$S^{-1} 0,83 \cdot 10^3$		$S^{-1} 1,04 \cdot 10^3$		$S^{-1} 1,39 \cdot 10^3$		$S^{-1} 2,00 \cdot 10^3$		$S^{-1} 4,16 \cdot 10^3$	
		konv.T, mól-%	$n_T \cdot 10^{12}$	konv.T, mól-%	$n_T \cdot 10^{12}$	konv.T, mól-%	$n_T \cdot 10^{12}$	konv.T, mól-%	$n_T \cdot 10^{12}$	konv.T, mól-%	$n_T \cdot 10^{12}$	konv.T, mól-%	$n_T \cdot 10^{12}$
600	2:1	3	1,053	4	1,042	6	1,021	6	1,021	8	0,999	10	0,977
	3:1	4	1,042	5	1,031	6	1,021	7	1,010	9	0,988	12	0,955
	4:1	4	1,042	5	1,031	7	1,010	7	1,010	10	0,977	13	0,944
	5:1	4	1,042	6	1,021	7	1,010	8	0,999	11	0,966	13	0,944
620	2:1	4	1,042	7	1,010	7	1,010	9	0,988	11	0,966	15	0,923
	3:1	5	1,031	8	0,999	9	0,988	9	0,988	12	0,955	16	0,912
	4:1	5	1,031	9	0,988	10	0,977	10	0,977	12	0,955	17	0,901
	5:1	6	1,021	10	0,977	10	0,977	11	0,966	14	0,933	17	0,901
640	2:1	5	1,031	10	0,977	12	0,955	12	0,955	18	0,889	25	0,814
	3:1	6	1,021	11	0,966	13	0,944	16	0,912	19	0,879	26	0,803
	4:1	7	1,010	12	0,955	15	0,923	16	0,912	22	0,847	26	0,803
	5:1	7	1,010	14	0,933	15	0,923	18	0,889	23	0,836	27	0,792
660	2:1	8	0,999	16	0,912	18	0,889	19	0,879	24	0,825	28	0,781
	3:1	10	0,977	16	0,912	19	0,879	21	0,858	25	0,814	28	0,781
	4:1	10	0,977	17	0,901	19	0,879	22	0,847	25	0,814	30	0,760
	5:1	12	0,955	17	0,901	21	0,858	23	0,836	27	0,792	30	0,760

*mólt_{be} g_T⁻¹ g_B⁻¹

toron és egyetlen hőmérsékleten végeztük el ezt az értékelést, most ez mindhárom katalizátorra vonatkozóan, mind a négy hőmérsékleten és valamennyi betáplálási arány mellett megtörtént. Általánosan helyesnek találtuk a

$$\frac{P_{TPH}}{W} = a + b p_B + c p_T \quad (1)$$

összefüggést, amely a

$$W = k \frac{K_{TPHPT}}{1 + K_{TPT} + K_{BPB}} \quad (2)$$

kinetikai egyenlet linearizált alakja, ahol

 W a reakciósebesség, mól $g_{\text{kat}}^{-1} s^{-1}$, k a felületi reakció sebességi állandója, mól $g_{\text{kat}}^{-1} s^{-1} \text{ atm}^{-1}$, K az adszorpció egyensúlyi állandó, atm^{-1} , p a parciális nyomás, atm, H hidrogén, T toluol, B benzol.

Az (1) egyenlet érvényességének ellenőrzéséhez szükséges adatokat az 5., 6. és 7. táblázatban foglaltuk össze. A várt linearitás fennállását egy esete a 2. ábra mutatja.

A (2) kinetikai egyenlet abban az esetben érvényes, amikor a toluol hidrodemetilézése úgy megy végbe, hogy a reakciót a toluol gyors szorpciója vezeti be, a szorbeált toluollal lassú, sebességmeghatározó lépésben reagál a gázfázisból érkező hidrogén, és metán válik szabaddá, majd a reakcióciklus befejezéséig a szorbeáltan képződő benzol gyors deszorpciója megy végbe (formálisan a metán gyors deszorpciója is lehetséges befejező lépés, amikor a felületi reakcióban gázfázisú benzol képződne, de ettől eltekinthetünk, ugyanis nem valószínű, hogy szorbeált toluolból

szorbeált metán keletkezzék, szorbeált benzol helyett). Eredményeink azt mutatják, hogy az adott klinoptilolitszármazékokon a kérdéses hőmérsékletközben a reakció mindenkor ezen mechanizmus szerint megy végbe.

A toluol és xilolok hidrogenolitikus demetilézésének kinetikáját $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátoron, atmoszférikus nyomáson az utóbbi időben Bazant és munkatársai⁴ is vizsgálták. Annak ellenére, hogy más típusú katalizátorral dolgoztak, mint mi, és kísérleteiket csak atmoszférikus nyomáson végezték, tőlünk függetlenül, velünk megegyező eredményre jutottak. Megállapították, hogy a katalitikus reakció sebességmeghatározó lépése mindkét esetben a felületi reakció, amikor a szorbeált szénhidrogén a gázfázisból támadó hidrogénnel reagál.

Eredményeink azt bizonyítják, hogy a vizsgált hőmérséklet-tartományban a reakciómechanizmus azonos mindhárom katalizátoron és hogy a (2) kinetikai egyenlet ezt a mechanizmust híven tükrözi. A sebességi állandók és az adszorpció egyensúlyi állandók kiszámítására lehetőséget ad a linearizált (1) egyenlet a , b , c állandóinak meghatározása, ugyanis (1) és (2) egybevetéséből

$$\frac{1}{c} = k \quad (3)$$

$$\frac{b}{a} = K_B \quad (4)$$

és

$$\frac{c}{a} = K_T \quad (5)$$

⁴ K. Setinek, N. Pecov, V. Bazant: Coll. Chem. Chem. Comm., 33. 1451. 1968.

5. táblázat

A K-30 katalizátoron meghatározott sebességi adatok (W) és a hozzájuk tartozó p_H , p_T , p_B , illetve p_M (metán) parciálisnyomás-értékek

Kat/C°	$p_H : p_T$ mólarány	$p_B = p_M$ atm	p_T atm	p_H atm	$n_T \cdot 10^2$ mól g_T^{-1}	$W \cdot 10^7$ mól $g_{katal}^{-1} s^{-1}$	$\frac{p_H p_T}{W} 10^{-7}$	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
K-30/600	2 : 1	0,5	26,16	52,84	1,066	2,38	580	
	3 : 1	0,5	19,50	59,50	1,059	2,66	436	
	4 : 1	0,5	15,50	63,50	1,052	2,76	356	
	5 : 1	0,5	12,83	66,17	1,045	2,86	296	
	2 : 1	1,0	25,66	52,34	1,045	2,30	582	
	3 : 1	1,0	19,00	59,00	1,031	2,54	440	
	4 : 1	1,0	15,00	63,00	1,018	2,66	354	
	5 : 1	1,0	12,33	65,67	1,004	2,69	300	
	2 : 1	1,5	25,16	51,84	1,025	1,90	685	
	3 : 1	1,5	18,50	58,50	1,004	1,75	618	
	4 : 1	1,5	14,50	62,50	0,984	1,64	552	
	5 : 1	1,5	11,83	65,17	0,964	1,24	620	
	K-30/620	2 : 1	0,5	26,16	52,84	1,066	3,84	360
		3 : 1	0,5	19,50	59,50	1,059	4,37	269
		4 : 1	0,5	15,50	63,50	1,052	4,47	220
		5 : 1	0,5	12,83	66,17	1,045	4,59	185
2 : 1		1,0	25,66	52,34	1,045	3,68	365	
3 : 1		1,0	19,00	59,00	1,031	4,15	270	
4 : 1		1,0	15,00	63,00	1,018	4,28	221	
5 : 1		1,0	12,33	65,67	1,004	4,25	190	
2 : 1		1,5	25,16	51,84	1,025	1,94	672	
3 : 1		1,5	18,50	58,50	1,004	1,78	608	
4 : 1		1,5	14,50	62,50	0,984	1,74	521	
5 : 1		1,5	11,83	65,17	0,964	1,25	617	
K-30/640		2 : 1	0,5	26,16	52,84	1,066	7,09	195
		3 : 1	0,5	19,50	59,50	1,059	7,48	155
		4 : 1	0,5	15,50	63,50	1,052	7,87	125
		5 : 1	0,5	12,83	66,17	1,045	8,02	108
	2 : 1	1,0	25,66	52,34	1,045	5,90	227	
	3 : 1	1,0	19,00	59,00	1,031	7,00	160	
	4 : 1	1,0	15,00	63,00	1,018	7,33	129	
	5 : 1	1,0	12,33	65,67	1,004	8,00	101	
	2 : 1	1,5	25,16	51,84	1,025	3,94	331	
	3 : 1	1,5	18,50	58,50	1,004	4,00	270	
	4 : 1	1,5	14,50	62,50	0,984	4,11	220	
	5 : 1	1,5	11,83	65,17	0,964	4,28	180	
	K-30/660	2 : 1	0,5	26,16	52,84	1,066	8,63	160
		3 : 1	0,5	19,50	59,50	1,059	9,51	122
		4 : 1	0,5	15,50	63,50	1,052	9,84	100
		5 : 1	0,5	12,83	66,17	1,045	10,48	81
2 : 1		1,0	25,66	52,34	1,045	8,29	162	
3 : 1		1,0	19,00	59,00	1,031	9,11	123	
4 : 1		1,0	15,00	63,00	1,018	9,48	100	
5 : 1		1,0	12,33	65,67	1,004	9,74	83	
2 : 1		1,5	25,16	51,84	1,025	6,10	214	
3 : 1		1,5	18,50	58,50	1,004	5,50	197	
4 : 1		1,5	14,50	62,50	0,984	4,75	191	
5 : 1		1,5	11,83	65,17	0,964	4,20	183	

Az a , b és c meghatározható, ha (1)-nek megfelelően $p_H p_T / W$ -t állandó p_B értékeknél (egyik független változó) ábrázoljuk p_T (másik független változó) lineáris függvényként (l. pl. a La-1 katalizátor esetében a 620 C°-on kapott értékeket a 2. ábrán): a párhuzamosan futó egyenesek iránytangense c (a kiragadott példában $4,8 \cdot 10^7$), tengelymetszetük a $b p_B$ (a kiragadott példában $p_B =$

$= 0,5$ atm-nál $7 \cdot 10^7$ és $p_B = 1$ atm-nál $12 \cdot 10^7$), amiből a p_B -k ismeretében a és b kiszámítható (esetünkben $a = 2 \cdot 10^7$, $b = 1 \cdot 10^8$). A kapott értékeket mindhárom katalizátoron a 8. táblázatban tüntettük fel, a belőlük (3), (4), (5) alapján kiszámított k sebességi állandókkal és K_B , K_T adszorpciós egyensúlyi állandókkal együtt.

6. táblázat

Az Mg-1 katalizátoron meghatározott sebességi adatok (W) és a hozzájuk tartozó p_H , p_T , p_B és p_M (mólan) parciálisnyomás-értékek

Kat./C°	$p_H : p_T$ mólarány	$p_B = p_M$ atm	p_T atm	p_H atm	$r_T \cdot 10^2$ mól g_T^{-1}	$W \cdot 10^7$ mól $g_{kat}^{-1} s^{-1}$	$\frac{p_H p_T}{W} \cdot 10^{-2}$	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
Mg-1/600	2 : 1	0,5	26,16	52,84	1,066	5,1	270	
	3 : 1	0,5	19,50	59,50	1,059	5,6	206	
	4 : 1	0,5	15,50	63,50	1,052	5,9	168	
	5 : 1	0,5	12,83	66,17	1,045	6,1	139	
	2 : 1	1,0	25,66	52,34	1,045	4,9	271	
	3 : 1	1,0	19,00	59,00	1,031	5,4	205	
	4 : 1	1,0	15,00	63,00	1,018	5,7	165	
	5 : 1	1,0	12,33	65,67	1,004	5,9	138	
	2 : 1	1,5	25,16	51,84	1,025	3,1	424	
	3 : 1	1,5	18,50	58,50	1,004	2,7	395	
	4 : 1	1,5	14,50	62,50	0,984	2,7	332	
	5 : 1	1,5	11,83	65,17	0,964	2,6	300	
	Mg-1/620	2 : 1	0,5	26,16	52,84	1,066	9,1	151
		3 : 1	0,5	19,50	59,50	1,059	9,7	120
		4 : 1	0,5	15,50	63,50	1,052	10,4	95
5 : 1		0,5	12,83	66,17	1,045	10,6	80	
2 : 1		1,0	25,66	52,34	1,045	8,7	155	
3 : 1		1,0	19,00	59,00	1,031	9,3	120	
4 : 1		1,0	15,00	63,00	1,018	9,5	99	
5 : 1		1,0	12,33	65,67	1,004	9,9	82	
2 : 1		1,5	25,16	51,84	1,025	5,0	261	
3 : 1		1,5	18,50	58,50	1,004	5,5	197	
4 : 1		1,5	14,50	62,50	0,984	4,0	227	
5 : 1		1,5	11,83	65,17	0,964	3,4	227	
Mg-1/640		2 : 1	1,0	25,66	52,34	1,045	11,9	112,0
		3 : 1	1,0	19,00	59,00	1,031	13,2	84,9
		4 : 1	1,0	15,00	63,00	1,018	14,6	64,7
	5 : 1	1,0	12,33	65,67	1,004	16,5	49,1	
	2 : 1	2,0	24,66	51,34	1,005	11,3	111,0	
	3 : 1	2,0	18,00	58,00	0,978	12,2	86,2	
	4 : 1	2,0	14,00	62,00	0,951	12,8	67,8	
	5 : 1	2,0	11,33	64,67	0,924	12,5	58,6	
	2 : 1	2,5	24,16	50,84	0,978	10,0	122,0	
	3 : 1	2,5	17,50	57,50	0,945	10,4	96,7	
	4 : 1	2,5	13,50	61,50	0,911	10,4	79,7	
	5 : 1	2,5	10,83	64,17	0,877	8,9	78,0	
	Mg-1/660	2 : 1	1,0	25,66	52,34	1,045	24,9	54
		3 : 1	1,0	19,00	59,00	1,031	28,0	40
		4 : 1	1,0	15,00	63,00	1,018	29,5	32
5 : 1		1,0	12,33	65,67	1,004	29,9	27	
2 : 1		2,0	24,66	51,34	1,005	23,0	55	
3 : 1		1,0	18,00	58,00	0,978	24,8	42	
4 : 1		2,0	14,00	62,00	0,951	24,8	35	
5 : 1		2,0	11,33	64,67	0,924	25,3	29	
2 : 1		3,0	23,66	50,34	0,964	14,0	85	
3 : 1		3,0	17,00	57,00	0,923	13,5	71	
4 : 1		3,0	13,00	61,00	0,884	13,0	61	
5 : 1		3,0	10,33	63,67	0,841	12,0	55	

A sebességi állandók hőmérsékletfüggéséből a K^+ -val, Mg^{2+} -val és La^{3+} -val ioncserélt klintopitilon a toluol hidrodemetilézés sebességmeghatározó felületi reakciójának aktiválási energiájára, mindhárom katalizátor esetében gyakorlatilag azonos értéket kaptunk, éspedig 43 ± 2 kcal/mól-t (l. a 3. ábrát).

Ezzel szemben a preexponenciális tényező csak az Mg^{2+} és La^{3+} esetében közel azonos, míg

a K^+ esetén jelentősen kisebb, ami a katalitikusan aktív helyek számának csökkenésére mutat.

Mivel az aktiválási energia értékei megegyeznek, valószínűnek látszik, hogy az aktív centrumok mindhárom katalizátoron energetikailag azonosak. Az adszorpciós egyensúlyi állandók párhuzamos lefutása szintén az aktív centrumok energetikai azonosságát bizonyítja, annak ellenére, hogy numerikus értékük az egyes katalizátorokon

7. táblázat

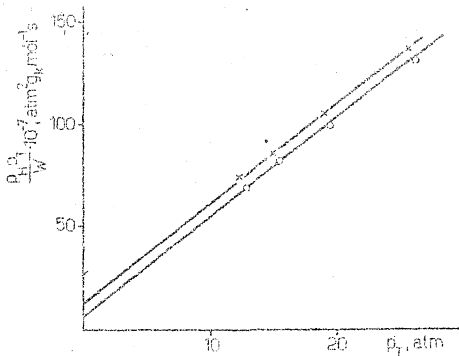
A La-1 katalizátoron meghatározott sebességi adatok (\bar{W}) és a hozzájuk tartozó p_H , p_T , p_B és p_M (molán) parciálisnyomás-értékek

Kat./C ²	P_T/P_H molarány	$P_R = P_M$ atm	P_T atm	P_H atm	$n_T \cdot 10^2$ mól g ⁻¹	$\bar{W} \cdot 10^7$ mól k ⁻¹ s ⁻¹	$\frac{P_H \cdot P_T}{\bar{W}} \cdot 10^{-7}$	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	
La-1/600	2:1	0,5	26,16	52,84	1,066	5,4	255,9	
	3:1	0,5	19,50	59,50	1,059	6,5	178,4	
	4:1	0,5	15,50	63,50	1,052	6,2	158,7	
	5:1	0,5	12,83	66,17	1,045	7,2	117,9	
	2:1	1,0	25,66	52,34	1,045	5,3	255,0	
	3:1	1,0	19,00	59,00	1,031	5,8	193,0	
	4:1	1,0	15,00	63,00	1,018	5,9	160,0	
	5:1	1,0	12,33	65,67	1,004	6,1	133,0	
	2:1	1,5	25,16	51,84	1,025	3,7	353,4	
	3:1	1,5	18,50	58,50	1,004	3,4	318,2	
	4:1	1,5	14,50	62,50	0,984	3,1	292,3	
	5:1	1,5	11,83	65,17	0,964	2,5	308,1	
	La-1/620	2:1	0,5	26,16	52,84	1,066	10,5	132,0
		3:1	0,5	19,50	59,50	1,059	11,7	99,5
		4:1	0,5	15,50	63,50	1,052	12,0	82,0
		5:1	0,5	12,83	66,17	1,045	12,3	69,0
2:1		1,0	25,66	52,34	1,045	9,7	138,2	
3:1		1,0	19,00	59,00	1,031	10,7	105,0	
4:1		1,0	15,00	63,00	1,018	11,1	85,0	
5:1		1,0	12,33	65,67	1,004	10,9	74,0	
2:1		1,5	25,16	51,84	1,025	6,1	213,1	
3:1		1,5	18,50	58,50	1,004	5,6	192,5	
4:1		1,5	14,50	62,50	0,984	4,6	195,0	
5:1		1,5	11,73	65,17	0,964	3,8	204,5	
La-1/640		2:1	1,0	25,66	52,34	1,045	12,0	111,3
		3:1	1,0	19,00	59,00	1,031	13,1	85,5
		4:1	1,0	15,00	63,00	1,018	13,7	69,2
		5:1	1,0	12,33	65,67	1,004	14,2	57,0
	2:1	2,0	24,66	51,34	1,005	10,5	120,6	
	3:1	2,0	18,00	58,00	0,978	12,6	78,0	
	4:1	2,0	14,00	62,00	0,951	12,7	68,3	
	5:1	2,0	11,33	64,67	0,924	12,5	58,6	
	2:1	3,0	23,66	50,34	0,964	9,3	128,0	
	3:1	3,0	17,00	57,00	0,923	8,9	108,9	
	4:1	3,0	13,00	61,00	0,884	8,8	90,1	
	5:1	3,0	10,33	63,67	0,841	5,5	119,6	
	La-1/660	2:1	1,0	25,66	52,34	1,045	25,7	52,0
		3:1	1,0	19,00	59,00	1,031	30,1	37,2
		4:1	1,0	15,00	63,00	1,018	30,5	31,0
		5:1	1,0	12,33	65,67	1,004	29,8	27,1
2:1		2,0	24,66	51,34	1,005	24,8	51,0	
3:1		2,0	18,00	58,00	0,978	26,4	39,5	
4:1		2,0	14,00	62,00	0,951	27,9	31,1	
5:1		2,0	11,33	64,67	0,924	26,9	27,2	
2:1		3,0	23,66	50,34	0,964	17,6	64,1	
3:1		3,0	17,00	57,00	0,923	14,5	66,8	
4:1		3,0	13,00	61,00	0,884	12,7	62,4	
5:1		3,0	10,33	63,67	0,841	10,0	65,8	

más és más. Ez utóbbi valószínűen az adszorpciós entropia különbözőségére mutat, amelynek pontos értelmezése az adott esetben — de általában is — még igen problematikus.

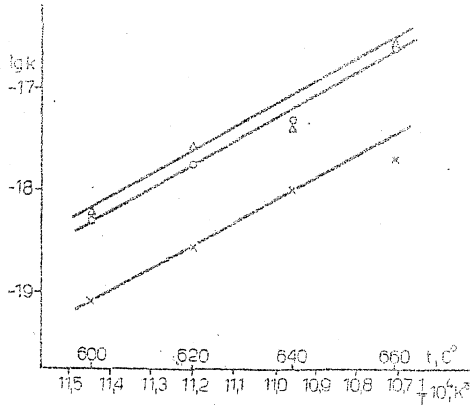
Az adszorpciós állandók meghatározásának nagy a pontatlansága, hiszen — mint előbb láttuk — számításuk alapjául lényegében $p_T = 0$ -ra extrapolált tengelymetszetek szolgáltak, továbbá

az adott benzol parciális nyomásokhoz (p_B -hez) tartozó reakciósebességi adatok sem tekinthetők hibamentesnek a benzol összes nyomásának viszonylag kis értékei miatt. E pontatlanság kitűnik a 4. és 5. ábrán feltüntetett értékekből, melyek azonban a hőmérséklettel egyértelműen csökkenő tendenciát mutatnak, tehát exoterm kemisorpcióra utalnak. A kemisorpciós hő



2. ábra

A La-1 katalizátor esetében 620 C°-on, $p_B = 0,5$ (O) és $p_B = 1,0$ (X) atm-nál kapott kísérleti értékek ábrázolása az (1) összefüggés alapján



3. ábra

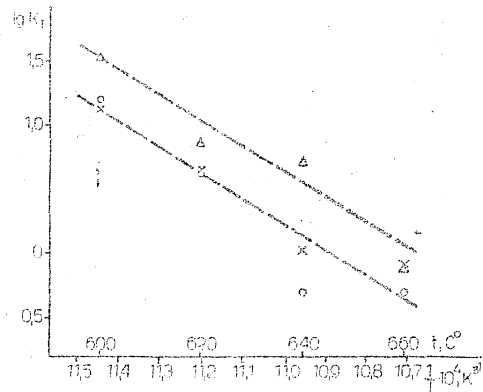
A K^+ -val (X), Mg^{2+} -val (O) és La^{3+} -val (Δ) ioncserélt katalizátoron kapott sebességi állandók hőmérsékletfüggése

értékeit csak becsülhetjük. Ezek értéke 40–60 kcal/mól. A katalizátor és a szorbeált toluol-molekula közötti kötéstrendeződésről (elektron-koncentráció-változásról), illetve a reakció mikro-mechanizmusáról részletesebben III. közleményünkben számolunk be.

8. táblázat

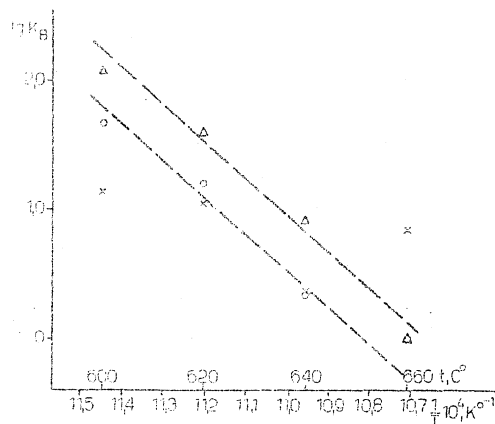
A K-30, Mg-1 és La-1 katalizátoron kapott sebességi állandók (k), illetve benzol és toluol adszorpciós egyensúlyi állandók (K_B , illetve K_T), valamint az (1) egyenlet a, b és c konstansainak értéke

Kat. jele	Kísérleti hőmérséklet, C°	a · 10 ⁻⁷	b · 10 ⁻⁷	c · 10 ⁻⁷	k · 10 ⁷ mól g ⁻¹ s ⁻¹ · atm ⁻¹	K_B atm ⁻¹	K_T atm ⁻¹
K-30	600	7	22	21,7	0,046	3,14	3,10
	620	7	20	13,0	0,077	2,90	1,90
	640	7	10	7,2	0,139	1,43	1,03
	660	6	14	5,45	0,185	2,33	0,91
Mg-1	600	3	16	9,9	0,101	5,33	3,33
	620	3	10	5,65	0,177	3,33	1,88
	640	5	7	3,7	0,270	1,40	0,74
	660	2,5	2,5	1,85	0,540	1,00	0,74
La-1	600	2	16	9,2	0,109	8,9	4,6
	620	2	10	4,8	0,208	5,0	2,4
	640	2	5	4,1	0,244	2,5	2,05
	660	2	2	1,80	0,555	1,0	0,9



4. ábra

A toluol adszorpciós egyensúlyi állandójának hőmérsékletfüggése a K-30 (X), Mg-1 (O) és La-1 (Δ) katalizátor esetében



5. ábra

A benzol adszorpciós egyensúlyi állandójának hőmérsékletfüggése a K-30 (X), Mg-1 (O) és La-1 (Δ) katalizátor esetében

Összefoglalás

A toluol katalitikus hidrodemetilézését vizsgáltuk K^+ -val, Mg^{2+} -val és La^{3+} -val ioncserélt klinoptilolit katalizátoron, 600–660 C° között, 80 atm összes nyomáson, 2 : 1–5 : 1 hidrogén : toluol mólarány mellett. Megállapítottuk, hogy mindhárom katalizátoron a reakció azonos mechanizmus szerint játszódik le (részletesebben I. I. közleményünkben). Ugyancsak azonosnak találtuk a sebességmeghatározó felületi reakció aktiválási energiáját is. Ennek értéke 43 ± 2 kcal/mól, amiből az aktív centrumok energetikai azonoságára következtethetünk.

Die kinetische Untersuchung der katalytischen Hydro-Entmethylierung von Toluol, II. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus an in die K^+ - und La^{3+} -Form überführten Klinoptilolyt-Katalysatoren. J. Papp und D. Kalló

Es wurde die katalytische Hydro-Entmethylierung von Toluol an in die K^+ -, Mg^{2+} - und La^{3+} -Form überführten Klinoptilolyt-Katalysatoren bei 600–660 C°, 80 atm und einem Wasserstoff-Toluol-Molverhältnis von 2 : 1 bis 5 : 1 unter-

sucht. Wir haben festgestellt, daß der Reaktionsmechanismus an allen drei Katalysatoren über die gleichen Elementarschritte vor sich geht (ausführlicher siehe in der Mitteilung I.). Auch die Aktivierungsenergien der geschwindigkeitsbestimmenden Oberflächenreaktion sind in jedem Fall gleich, und betragen 43 ± 2 Kcal/Mol. Aus

diesen Ergebnissen kann man folgern, daß die aktiven Zentren der Katalysatoren energetisch gleichwertig sind.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi
Kémiai Kutató Intézete,
Erkezett: 1969. X. 23.

MAGYAR KÉMIAI FOLYÓIRAT

77. évfolyam, 1971.

A toluol katalitikus hidrodemetilezésének kinetikai vizsgálata, III.*

A mikromechanizmus felderítése a reakció kinetikai paramétereinek és a katalizátorok összetételének, szerkezetének egybevetése alapján

PAPP JÁNOS és KALLÓ DÉNES

A katalitikus reakciók kinetikai paramétereinek ismerete általában elegendő az azonos típusú katalizátorok aktivitásának összevetéséhez, de nem ad lehetőséget arra, hogy a sebességmeghatározó elemi esemény mikromechanizmusát is közelebbről megismerjük. Ehhez tisztázni kell a katalizátor, mint „reaktáns” hatásának mibenlétét is. A reakciókinetikai adatok és a katalizátor hatásmechanizmusának felderítése után a mikromechanizmusra már nagy valószínűséggel következtethetünk.

A K^+ -val, Mg^{2+} -val és La^{3+} -val ioncserélt klinoptilolítkatalizátoron a toluol hidrodemetilezésének kinetikai eredményeit az I. és II. közleményünkben^{1,2} részletesen ismertettük. A felhasznált katalizátorokat kémiai összetételükkel és felületükkel jellemeztük. Jelen közleményünkben a katalizátorra vonatkozó újabb ismereteink alapján felvázoljuk a katalizátor lehetséges szerkezetét, majd kinetikai adatainkkal egybevetve következtetéseket vonunk le mind a katalizátor hatásmechanizmusára, mind pedig a reakció mikromechanizmusára vonatkozóan. Mielőtt azonban a klinoptilolítkatalizátorok 600 C° fölétti szerkezeti változásait ismertetnénk, célszerűnek tartjuk a zeolitkatalizátorok hatásmechanizmusával foglalkozó irodalom rövid, kritikai áttekintését.

Az utóbbi 10 évben a kristályos alumínium-szilikátok — elsősorban a különböző típusú mo-

lekulaszita alapú katalizátorok — széles körű elterjedését figyelhetjük meg. Hatásmechanizmusuk megnyugtatóan azonban még ma sem tisztázott. A különböző elméletek³⁻¹¹ mind csak egy-egy reakció, legfeljebb reakciótípus esetében, vagy bizonyos hőmérséklet-tartományon belül tükrözik helyesen az alkalmazott katalizátorok hatását. Nagyon lényeges szerepet játszik a hőmérséklet, ugyanis ennek függvényében a zeolitkatalizátorok fontos szerkezeti változásokon mennek keresztül.

A kristályos alumínium-szilikátokban a különböző pozíciókban helyet foglaló kationok körül kialakult elektrosztatikus tér — melynek erőssége 1 V/Å-nél nagyobb — nem tekinthető az aktivitást közvetlen meghatározó tényezőnek, ugyanis ennek hatása csupán a szerkezeti — SiOH-csoportok saverősségének, hőstabilitásának változásá-

³ J. A. Rabó, P. E. Pickert, D. N. Stamires and D. N. Boyle: Actes Congr. Intern. Catalyse, 2. 2055. 1960.

⁴ P. E. Pickert, J. A. Rabó, E. Dempsey and V. Schomaker: Proc. 3-rd Intern. Congr. Catalyse, Amsterdam, 1964. I. 714. o. John Wiley, New York, 1965.

⁵ C. M. Schueab und R. Sieb: Naturforschung, 18A. 164. 1963.

⁶ C. J. Plank: Proc. 3-rd Intern. Congr. Catalyse, Amsterdam, 1964. I. 727. John Wiley, New York, 1965.

⁷ A. E. Hirschler: J. Catalysis, 2. 428. 1960.

⁸ K. V. Topcsieva, B. V. Romanovsky, L. I. Piguzova, Ho-Shi-Thoang, E. V. Bezreh: IV. Intern. Congr. Catalysis, Moszkva, 1968. (Preprint 57)

⁹ V. B. Romanovsky, Ho-Shi-Toang, K. V. Topcsieva, L. I. Piguzova: Kinyetyika i kataliz, 7. 341. 1966.

¹⁰ Ya. I. Isakov, A. L. Klyachko-Gurvich, A. T. Khudiev, Kh. M. Minacsev, A. M. Rubinstein: IV. Intern. Congr. Catalysis, Moszkva, 1968. (Preprint 56)

¹¹ J. A. Rabó, C. L. Angel, V. Schomaker: IV. Intern. Congr. Catalysis, Moszkva, 1968. (Preprint 54)

* II. közlemény: 2.

¹ Papp J. és Kalló D.: Magy. Kém. Folyóirat, 75. 99. 1969.

² Papp J. és Kalló D.: Magy. Kém. Folyóirat, 76. 617. 1970.

ban mutatkozik meg. Magas hőmérsékleten, 550 C° fölött pedig ezen hatásuktól feltehetően eltekinthetünk, mivel új típusú aktív centrumok jönnek létre a dehidroxilezési folyamatok következtében.

A víz promoteáló hatásának kísérleti megfigyelése az egy-, két- és háromértékű kationok befolyása a savas centrumok számára és erősségére, továbbá a különböző zeolitok hidroxilborítottságának változása (a hőmérséklet függvényében)¹²⁻¹⁸ (amely kitűnően nyomon követhető infravörös- és elektronparamágneses rezonanciaspektroszkópia segítségével) mind arra engednek következtetni, hogy a kristályos alumínium-szilikátok aktivitása is — az amorf alumínium-szilikátokéhoz hasonlóan — az ún. Brönsted- vagy Lewis-savas centrumoknak tulajdonítható. A kristályos katalizátorok nagyobb aktivitása is elsősorban ezen centrumok nagyobb számára mutat. Több szerző¹⁻¹⁴ azt találta, hogy 550 C°-ig a Brönsted-centrumok száma lineárisan arányos a kation elektrosztatikus potenciáljával, e/r -rel, azaz csökkenő atomrádiusszal és növekvő töltéssel növekszik a Brönsted-centrumok kialakulásának potenciális lehetősége.

550 C° fölötti szerkezeti átalakulások következtében a katalizátorok aktivitása is megváltozik. A kialakult új szerkezet és az ehhez rendelhető aktivitás közötti összefüggésről, a kationoknak ekkor betöltött szerepéről azonban az irodalomban nem találunk említést.

Kísérleti rész

Kinetikai vizsgálataink arra az eredményre vezettek², hogy mindhárom, K⁺-val, Mg²⁺-val és La³⁺-val ioncserélt klinoptilolitikatalizátoron a vizsgált reakció azonos mechanizmus szerint játszódik le. A sebességi állandók hőmérsékletfüggéséből a sebességmegtározó felületi reakció aktiválási energiájára mindhárom katalizátor esetében gyakorlatilag azonos érték, nevezetesen 43 ± 2 kcal/mol adódik. Ebből, valamint abból, hogy a benzol és a toluol adszorpciós hője is azonos a különböző katalizátoroknál, a katalizátorok aktív alakulatainak energetikai azonosságára következtethetünk, ami feltehetően az aktív alakulatok szerkezeti azonosságával függ össze.

Vizsgáljuk meg ezek után, hogy katalizátoraink aktivitása és szerkezete (összetétele) között van-e összefüggés.

Az alkalmazott katalizátorok összetétele és szerkezete

Az ioncserélt klinoptilolit-katalizátorok kémiai összetételének (I. I. és II. közleményünkben)

részletes vizsgálata alapján a következő sztöchiometriai kép támad elénk.

Az egyes katalizátorok összes kationtartalmának mekv./g szilíciumatom mértékegységben a következő:

eredeti klinoptilolitörlemény (NK)	208
K ⁺ -val ioncserélt származék (K-30)	199
Mg ²⁺ -val ioncserélt származék (Mg-1)	203
La ³⁺ -val ioncserélt származék (La-1)	205

Az egyes minták összes kationtartalmának átlagértéke 204 ± 1 mekv./g szilíciumatom.

A dekkationizált (KM) származék adatait összevetve a fentiekével meghatározhatjuk az összes kationtartalom mobilis, illetve immobilis hányadát. Ezek szerint az egy-, két- és háromértékű ioncsere során a kationok 1/3-ad része (32,5%-a) nem volt cserélhető, azaz olyan pozícióban vagy olyan fázisban foglal helyet, ahol ioncsere alkalmatlan.

Ugyancsak meghatároztuk az egyes minták alumínium- és vastartalmát. A minták átlagos alumíniumtartalma 0,188 ± 0,004 g alumíniumatom/g szilíciumatom és vastartalma 0,012 g vasatom/g szilíciumatom. E kettő összege — ha az analitikai meghatározások hibáira is gondolunk — viszonylag jól megegyezik az összes kationtartalommal, nevezetesen az $[Al] + [Fe] = 0,200 \pm 0,004$ g-atom/g szilíciumatom, és az összes kationtartalom = 0,204 ± 0,001 g-ekv./g szilíciumatom. Az összetételei adatokból így arra következtethetünk, hogy

a) a vas izomorfan helyettesíti az alumíniumot (ionsugaruk nem különbözik jelentősen egymástól: az Al³⁺-é 0,57 Å, a Fe³⁺-é 0,67 Å);

b) a nem klinoptilolit komponensek átlagos kémiai összetétele az $([Al] + [Fe])$ -tartalmat és a kationekvivalenciát tekintve azonos a klinoptilolitfázis összetételével;

c) a röntgendiffraktométeres vizsgálatok alapján ismert¹, hogy az ásvány 2/3 részét képezi a klinoptilolitfázis és mivel a kationoknak is 2/3 része volt cserélhető, feltehetjük, hogy a klinoptilolitfázis valamennyi kationja mobilizálható, míg az immobilis kationok a kísérő ásványokban (földpát, krisztobalit stb.), illetve az amorf fázisban találhatók.

A felhasznált klinoptilolitikatalizátorok hidroxilborítottságának változását a hőmérséklet függvényében — 400–700 C° között — elektronparamágneses rezonanciaspektroszkópia (EPR) segítségével vizsgáltuk meg.

Kísérleti módszerünk a következő volt: az egyes katalizátorokból 4–4, egyenként kb. 0,2 g-os mintát kvarcampullába helyeztünk, melyet 10⁻⁴ Torr-on 400, 500, 600 és 700 C°-on 3–3 órán keresztül hevítettünk. E termovákuumos kezelés után a mintákat ⁶⁰Co sugárforrással, —196 C°-on, γ -sugárzásnak vetettük alá. A sugárdózis ~10 megarad volt. Mivel a kvarcampulla is paramágnesessé vált, ezért az ampullát oly módon melegítettük fel, hogy a benne elhelyezett mintát a cső egyik végébe esúztattuk és folyékony nitrogénben tartottuk, miközben a másik végét gyenge

¹² W. J. Ward: J. Catalysis, 9, 225. 1967.

¹³ W. J. Ward: J. Catalysis, 9, 396. 1967.

¹⁴ W. J. Ward: J. Catalysis, 10, 34. 1968.

¹⁵ W. J. Ward: J. Catalysis, 11, 238. 1968.

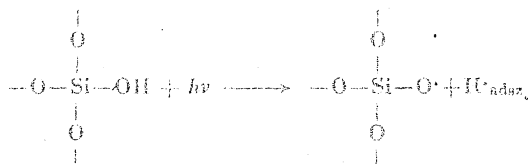
¹⁶ W. J. Ward: J. Catalysis, 11, 259. 1968.

¹⁷ W. J. Ward: J. Catalysis, 11, 251. 1968.

¹⁸ J. Papp, I. D. Miheljin és V. B. Kazanszki: Kinyeletika i kataliz, 11, 812. 1970.

lánggal egyhón melegítettük a paramágneses jel eltűnéséig. Ezután $-196\text{ }^\circ\text{C}$ -on felvettük a minták EPR-spektrumát, JEOL-spektróméterrel, $2 = 3,2$ hullámhossz mellett.

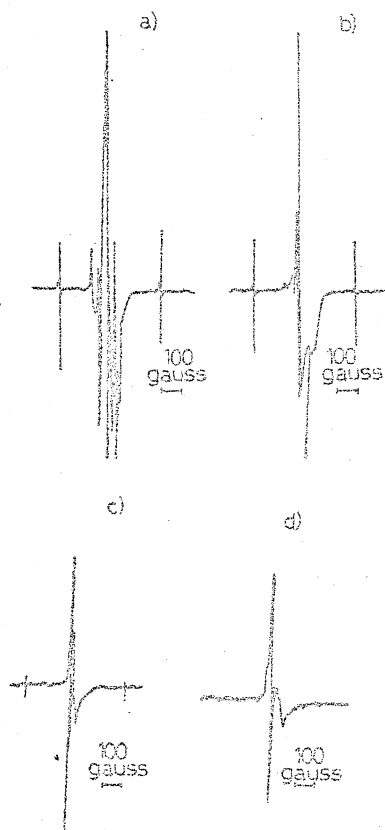
A γ -sugárzás hatására a hidroxilcsoportokból hidrogénatomok képződnek, melyek adszorbeálódnak^{19, 20}:



és ezek EPR-módszerrel azonosíthatók.

Az 1. a), b), c) és d) ábrán feltüntettük példaként a $400, 500, 600$ és $700\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelt La-1 katalizátorminták $-196\text{ }^\circ\text{C}$ -on regisztrált EPR-spektrumát.

A bonyolult középső jeltől jobbra és balra a hidrogénatom dublettje látható, melynek felhasználási tényezője kb. 500 gauss. Az 1. ábra arról tanúskodik, hogy a 400 és $500\text{ }^\circ\text{C}$ -on kezelt mintákban a hidrogénatom jele közel azonos, a $600\text{ }^\circ\text{C}$ -on kezelt mintában már erősen csökken, a $700\text{ }^\circ\text{C}$ -on izzított minta pedig már nem ad H-jelet. Ebből arra következtethetünk, hogy ennek mértékében dehidroxilezési folyamat, illetve folyamatok men-



1. ábra

A 400 (a), 500 (b), 600 (c) és $700\text{ }^\circ\text{C}$ -on (d) hőkezelt La-1 katalizátorminták $-196\text{ }^\circ\text{C}$ -on regisztrált EPR-spektrumai

¹⁹ G. B. Parijszki i V. B. Kazanszki; Kinyetyika i kataliz, 5. 96. 1964.

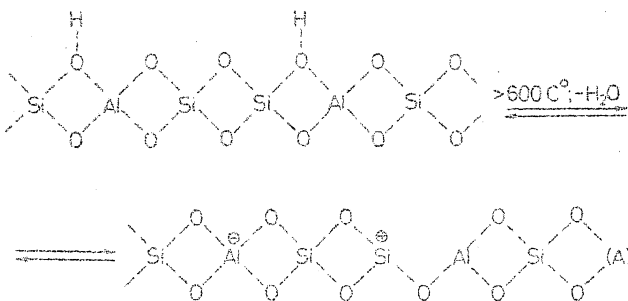
²⁰ V. B. Kazanszki, G. B. Parijszki i A. I. Burnstain; Optyika i spektroszkopia, 13. 83. 1962.

nek végbe, aminek során azok az ---OH -csoportok szakadnak le, melyekből γ -sugárzás hatására hidrogénatomok keletkeztek. Három óránál hosszabb izzítási periódus után gyakorlatilag már $600\text{ }^\circ\text{C}$ -on is a felület ilyen értelemben hidroxilmentessé válik. A K-30 és Mg-1 katalizátor lényegében a fentiekkel azonos képet mutatott.

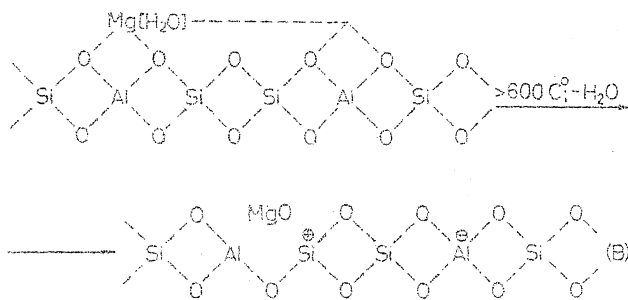
A spektrumok középső részén intenzív, bonyolult jelet figyelhetünk meg, amelynek g -faktora ~ 2 és szerkezete a hőmérséklettől és a katalizátormintától függően más és más. Pontos analizisével nem foglalkozunk; valószínű, hogy sugárzás hatására keletkezett különböző defektokból ered. (Részletesebb vizsgálata nem lenne érdektelen, mivel a katalizátor elektronstruktúráról, a Lewis-centrumokról vagy a lokalizált elektronhibahelyekről nyújtana felvilágosítást²¹.)

Az irodalmi adatok^{22, 23}, valamint a felhasznált klinoptilolitikatalizátorok hidroxilhorítottságának EPR-vizsgálatai eredményei szerint $600\text{ }^\circ\text{C}$ fölött a következő aktív helyek kialakulása várható:

a) kation távollétében:



b) több értékű kation (pl. Mg^{2+}) jelenlétében:



amihez teljesen hasonló módon alakul ki 3 aktív hely 2 háromértékű kation környezetében (egyértékű kationhelyettesítéskor dehidratálás-dehidroxilezés nem mehet végbe).

A katalizátorok aktivitása és szerkezete (összetétele) közötti összefüggések

A katalizátorok $600\text{ }^\circ\text{C}$ fölötti szerkezetéből megállapíthatjuk, hogy a reakcióban Brønsted-centrumok részvételével nem kell számolnunk.

²¹ N. D. Stamires and J. Turkevich; J. Amer. Chem. Soc., 86. 757. 1964.

²² J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner and W. K. Hall; J. Phys. Chem., 69. 2117. 1965.

²³ T. R. Hughes and H. M. White; J. Phys. Chem., 71. 2192. 1967.

Ezt a megállapítást két szempontból is fontos hangsúlyozni:

a) egyrészt azért, mert a reakciómechanizmus felderítéskor azt a reakcióutat kizárhatjuk, amelyen a Brönsted-centrumok részvételével minden valószínűség szerint karbóniumionos mechanizmusú reakció megy végbe (mint pl. az izomerizációs vagy krekke reakciók esetében).

b) másrészt azért, mert ily módon egy szigetelő katalizátoron lejátszódó új típusú reakcióval ismerkedhetünk meg (a legtöbb szénhidrogén-reakciót 11. 600 C° alatt vizsgálták, ahol a savas -OH-csoportokkal számolni kellett).

Az energetikailag homogén centrumok realitása ezek után nem is annyira meglepő, ha az A-val és B-vel jelzett alakulatokat vesszük szemügyre. Ezek ugyanis teljesen azonosak, ha a „kivált” fém-oxid a képletet egyáltalán nem zavarja, vagyis szerepe a reakcióban érdektelen. Nézzük meg, hogy várakozásunknak ez az elképzelés mennyiben felel meg.

A katalizátorok aktivitását nem az azonos hőmérsékleten vett sebességi állandókkal jellemzzük, hanem a belőlük meghatározott preexponenciális faktorokkal, amelyek értéke nyilvánvalóan pontosabb és az előbbieknél megbízhatóbb összehasonlítás alapjául szolgálhat. A preexponenciális faktorok (k_0), illetve ezek relatív, k^{K-30} -ra vonatkoztatott értékei ($*k_0$) a következők:

A katalizátor jele	$k_0 \cdot 10^{-2}$ mól g ⁻¹ s ⁻¹ atm ⁻¹	* k_0
K-30	1,29	1,0
Mg-1	2,89	2,24
La-1	3,40	2,63

Ha pedig az egyes katalizátorok aktív helyei energetikailag azonosak és összaktivitásukat a

preexponenciális faktorok relatív értékei híven tükrözik, úgy az egyetlen aktív helyre vonatkoztatott aktivitásnak azonosnak kell lennie. Ez utóbbit, a $*k_0/N_i = *k'_0$ összefüggés adja meg (ahol i : K-30, Mg-1, La-1; N_i : az aktív centrumok száma 1 g katalizátoron, $*k'_0$: az egyetlen aktív hely relatív sebességi állandójának preexponenciális faktora); vagyis keresnünk kell olyan alkalmas N_i (vagy ezzel arányos) értéket, amivel k_0 -ket osztva (vagy akár k -ket), azonos lesz a kapott számérték.

Minden két- és háromértékű fématom egyenértéknyi mennyiségét (g-ekv. M/g szilíciumatom) egyformán aktívnek véve (ugyanis a hőkezelés során a nem egyértékű kationos helyekből végül is feltehetően azonos alakulatok keletkeznek), megvizsgáljuk, hogy $*k_0$ -ra azonos érték adódik-e. A számítások eredményeit az 1. táblázatban láthatjuk (a 7. oszlopban levő értékek $*k_0$ -val arányosak).

Tehát valamennyi két- és háromértékű kationt mint potenciális aktív centrumot figyelembe véve, csak az Mg-1 és La-1 katalizátorokra kaptunk jó azonosságot (l. az 1. táblázat 7. oszlopában), K-30 értéke túl nagy. Hasonló eredményre jutunk akkor is, ha az összes két- és háromértékű kation helyett csak a klinoptilolit-fázishoz tartozó két- és háromértékű kationokkal számolunk (l. a 2. táblázatban).

Az aktív centrumok mibenlétének további tisztázásakor újabb feltételezésünkhöz annak az összefüggésnek a felismerése vezetett, hogy a katalizátorok K^+ -tartalmával durván fordítva arányos a reakció sebessége, azaz a felületi reakció sebességi állandójának preexponenciális faktorát, illetve ennek relatív értékét szorozva az egyes katalizátorok összes K^+ -tartalmával, mindhárom esetben közel állandó értékeket kapunk. A számítás eredményeit a 3. táblázatban láthatjuk.

1. táblázat

A katalizátorok aktivitásának változása az összes két- és háromértékű kation, (g-ekv. M)₀/g szilíciumatom függvényében

Kat. jele	g-ekv. M/g Si-atom			(g-ekv. M) ₀ g Si-atom	* k_0	* k_0 (g-ekv. M) ₀ /g Si-atom
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	La ³⁺			
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
K-30	0,021	0,010	—	0,031	1,0	32,2
Mg-1	0,070	0,053	—	0,123	2,24	18,2
La-1	0,025	0,084	0,035	0,144	2,63	18,2

2. táblázat

A katalizátorok aktivitásának változása a klinoptilolit-fázishoz tartozó két- és háromértékű kation, (g-ekv. M)_{K1}/g szilíciumatom függvényében

Kat. jele	g-ekv. M/g Si-atom			(g-ekv. M) _{K1} g Si-atom	* k_0	* k_0 (g-ekv. M) _{K1} /g Si-atom
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	La ³⁺			
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
K-30	0,017	0,005	—	0,022	1,0	45,4
Mg-1	0,066	0,048	—	0,114	2,24	19,6
La-1	0,021	0,079	0,035	0,135	2,63	19,5

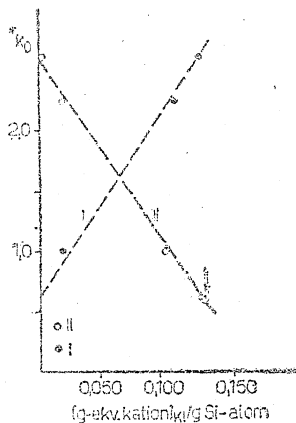
3. táblázat

A katalizátorok aktivitásának változása az összes káliumatomok, (g-ekv. K⁺)/g szilíciumatom függvényében

A katalizátor jele	(g-ekv. K ⁺)/g Si-atom	*k ₀	*k ₀ (g-ekv. K ⁺)/g Si-atom
1.	2.	3.	4.
K-30	0,156	1,0	0,156
Mg-1	0,068	2,24	0,152
La-1	0,050	2,63	0,132

Teljesen kielégítő korrelációhoz sikerült azonban akkor jutnunk, amikor a klinoptilolítfázishoz tartozó káliumtartalom, [K⁺]_{K1} függvényében *k₀-t ábrázoltuk (l. a 2. ábrán a II. egyenest), hogy a katalizátor maximális, 134 ± 1 mekv. K⁺/g Si-atomnyi ioncsere után is némi, ún. remanens aktivitással rendelkezik (l. a 2. ábrán I-dal jelzett értéket). Feltételezzük, hogy ez a maradék aktivitás a 106. oldalon feltüntetett A alakulatoknak tulajdonítható, amikor is a katalizátoron eredetileg meglévő hidroxilosoportok eltávolításával a két- és háromértékű kationok által létrehozott aktív centrumokkal azonos típusú aktív alakulatok jönnek létre.

A 2. ábrán a klinoptilolítfázishoz tartozó [K⁺]_{K1} illetve [Mg²⁺ + Ca²⁺ + La³⁺]_{K1} függvényében a preexponenciális faktorok relatív értékeit tüntettük fel. Az ábrából látszik, hogy a



2. ábra

A katalizátorok aktivitásának változása a [K⁺]_{K1} (○) illetve [Mg²⁺ + Ca²⁺ + La³⁺]_{K1} (◻) kationkoncentráció függvényében

három ponton át egyenes fektethető. Megjegyezzük, hogy a k értékek (nem *k₀-ak!) ugyanígy ábrázolva szintén egy egyenesen fekszenek, amelyhez mind a dekationizált (KM), mind a természetes klinoptilolít (NK) katalizátoron az adott hőmérsékleten meghatározott egy-egy sebességi állandó is jól illeszkedik.

A 2. ábrán látható I. egyenes, amely a katalizátorok aktivitásának változását mutatja, a következő egyenlettel adható meg:

$$*k_0 = 14,5 [M] + 0,60$$

ahol [M]: g-ekv. (Mg²⁺ + Ca²⁺ + La³⁺)/g Si-atom; 0,60: a tengelymetszet, az ún. remanens aktivitás, amikor (M) = 0.

Átrendezve kapjuk, hogy

$$\frac{*k_0}{14,5 [M] + 0,60} = 1$$

Ha a kifejezés nevezőjében az 1 g Si-atomra vonatkoztatott tagokat vesszük tekintetbe, akkor

$$*k_0'' = 14,5 \frac{*k_0}{[M] + 0,041}$$

ami arányos az egy aktív centrumra adódó relatív sebességi állandó preexponenciális faktorával. 0,041 a már eredetileg is meglévő aktív helyek „száma”. A megfelelő kationkoncentrációkat behelyettesítve a K-30, Mg-1 és La-1 katalizátorok *k₀ értékei rendre

$$\frac{1}{0,063} = 15,6; \quad \frac{2,24}{0,135} = 14,4; \quad \frac{2,63}{0,175} = 15,0$$

melyek a hibahatáron belül elfogadhatóan megegyeznek.

Az így módon helyesnek talált összefüggés igazolja azt, hogy a két- és háromértékű kationhelyettesítés révén a kationok egyenértéknyi mennyiségével arányos számban jönnek létre aktív alakulatok; az így létrejött aktív alakulatok teljesen függetlenek a kationok egyéb sajátosságaitól (ionrádiusz, elektrosztatikus potenciál stb.). Igazolást nyert másrésről az is, hogy mindezek mellett vannak a katalizátoroknak ettől függetlenül, de velük megegyező képlettel létrejövő aktív alakulatai is, melyek dominálóak a K⁺-val ioncsereeltett katalizátor esetében. Az aktiválási energiák azonossága ezek után az (A), illetve (B) alakulat egyenértékűsége mellett szól.

A klinoptilolít bulk-fázisára számított maximális aktívcentrum-szám 1000 szilíciumatomra vonatkoztatva a következőképpen adódik:

egyszer 134/2 = 67, a két- és háromértékű kationhelyettesítésből ered,

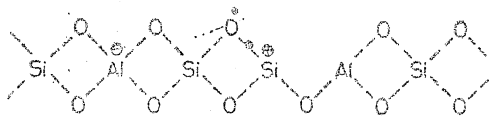
mászor pedig 41 centrum, az ún. remanens aktivitást okozó A alakulattól származik.

E kettő összege 108, azaz 1000 Si-atomra 108 aktív alakulat juthat; feltéve hogy a kristályszerkezeti viszonyok e pórusos kristályos anyag krisztallitfelületén nem különböznek lényegesen a főtömegben fennálló viszonyoktól, a krisztallitfelületre jellemző aktivitásértékek a bulk-fázisra érvényes összetételi adatokkal párhuzamba állíthatók.

Összefoglalva tehát 10 Si-atomra 1 aktív hely juthat, ugyanakkor 10 Si-atomra 2 Al- (+Fe-) atom; ebből következik, hogy 1 aktív alakulat létrejöttéhez 2 Al- (illetve Fe-) atomot tartalmazó rácsrészre van szükség, amit viszont az A és B alakulatok képződésénél megkövetelünk.

A reakció mikromechanizmusa

Kiindulásképpen megismételjük, hogy a reakció a



alakulatokon megy végbe úgy, hogy gyors egyensúlyig menő toluoladszorpció után a szorbeált toluollal reagál sebességmeghatározó irreverzibilis lépésben a gázfázisból érkező hidrogénmolekula és szorbeált benzol, valamint gázfázisú metán képződik, amit a benzol gyors, tehát mindenkor kvázi egyensúlyi helyzetet megvalósító deszorpciója követ és a reakcióciklus ezzel bezárul; mindemellett nem zárható ki pusztán eddigi kísérleteink alapján az sem, hogy a felületi reakcióban benzol válik szabaddá és a ciklus a metán gyors deszorpciójával fejeződik be.

Az aktív katalizátoralakulatot tekintve, annak egy nukleofil (AlO₂⁻) és két elektrofil (SiO₃⁺; AlO₃) csoportját különböztetjük meg. Az előbbinek elektronoktettje zárt, szterikususan is jobban körülhatárolt, utóbbiaknak elektronszextettjük van és szterikususan nyíltabb formációt képeznek.

A katalizátor elektrofil jellegét, rendkívül erős elektronaffinitását kísérletileg is igazoltuk. A katalizátorok hidroxilborítottóságának EPR-vizsgálata során (amint azt részleteiben már ismertettük) azt találtuk, hogy a 600 C° fölött hőkezelt klinoptilolitkatalizátorok szokatlanul erős gyökstabilizáló hatásúak¹⁸. A γ-besugárzás hatására a hidroxilcsoportokból keletkezett hidrogénatomok szorbeált állapotban még szobahőmérsékleten is (!) több órán keresztül megfigyelhetők. A 3. a) ábrán lát-

nik a finomstruktúra, amint ez a 3. b) ábrán jól látható, mindemellett a hidrogénatomok dublett jelét — bár csökkenő intenzitással — regisztrálni tudtuk. Közismert, hogy a szabad hidrogénatomok rekombinációja szobahőmérsékleten pillanatszerűen megy végbe. A hidrogénatomok és a katalizátor közötti kölcsönhatást igen erős egyelektronos kötés létrejöttével kell értelmeznünk, ami a katalizátor erős elektronaffinitását is bizonyítja.

A klinoptilolit hasonló gyökstabilizáló hatását figyeltük meg a di-izo-butyl-peroxid katalitikus bomlásakor nyert metilgyökök, valamint az etilbromid, illetve metil-jodid radiolitikus bomlása során keletkezett etil- és metilgyökök esetében is.

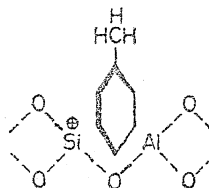
Hogy a nagy elektronaffinitású katalizátor és a szoba jövő anyagok kölcsönhatását mérlegel-hessük, ez utóbbiak főbb elektronszerkezeti jellemzőit a 4. táblázatban foglaltuk össze. Az adatok egybevetéséből kínálkozik az a következtetés, akár az ionizációs potenciálokat, akár a mólpolari-zációs értékeket tekintjük, hogy a toluol, illetve a benzol és a katalizátor között jöhet létre inten-zívebb kölcsönhatás.

4. táblázat

A reakciók és termékek ionizációs potenciálja, dipólusmomentuma és mólpolari-zációja

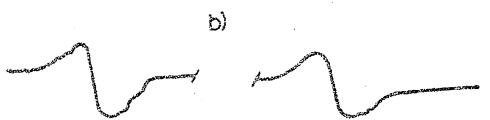
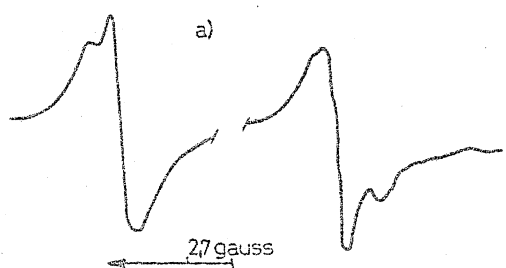
Reakció, termék	Ionizációs potenciál, eV	Dipól. mom. 25 C°-on, D	Mólpolari-záció, Å ³		
			P _e	P _a	P _{elt.}
1.	2.	3.	4.	5.	6.
H ₂	15,427	0,0	0,79	0,0	0,79
C ₇ H ₈	8,820	0,41	11,80	0,6	12,40
C ₆ H ₆	9,245	0,0	9,90	0,5	10,40
CH ₄	12,980	0,0	2,50	0,1	2,60

E kölcsönhatás, ami lényegében maga az adszorpció, valószínűtlenné teszi a szorbeált metánképződés alternatíváját. A toluol és benzol szorpciók folyamatai valószínűleg azért gyorsak, mert csupán egy elektrontelődés vagy egy elektronát-lépés megy végbe. A toluolmolekula e saját-ságának hordozója természetesen a benzolgyűrű, aminél fogva adszorbeálódik a katalizátoron, valószínűleg lapjával ékelődve be a két elektrofil csoport között szabadon maradó hézagba:



Ebben a konfigurációban ugyanis lapjára merőle-gesen a benzolgyűrű elektronrendszere könnyen „megszívható”. Az elektronszívás következtében a C_{aromás}—C_{metil} kötés meggyengül: a benzolgyűrű elektronrendszere többé-kevésbé felveszi eredeti szerkezetét, amely kiegészülés a kérdéses kötés kötő elektronjainak átcsúszását vonja maga után.

A gázfázisból érkező H₂-molekula négycent-rumú reakcióban támadja az így fellazított csoport-

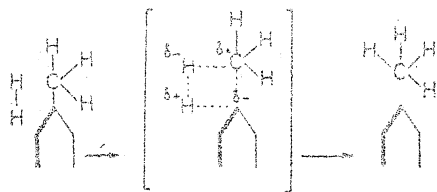


3. ábra

A La-1 katalizátoron a) —196 C°-on, illetve b) szobahőmér-sékleten meghatározott hidrogénatomok dublettjei

ható a hidrogénatom dublett jele —196 C°-on. Szokatlan a dublett finomstruktúrája is, aminek értelmezésére különböző típusú hidrogénatomokat kell feltételezni (helyesebben különböző helyeken adszorbeált hidrogénatomokat), vagy ami elegendően nagy anizotróp konstansra mutat. A minták szobahőmérsékletig történő melegítése után eltű-

tot, azaz a polarizált toluolt, mert ez a polarizáció egyben elősegíti a H_2 -molekula felszakadását is, amelynek eredményeképpen szorbeált benzol és gázfázisú metán keletkezik.



Ez a folyamat természetesen irreverzibilis, mivel második lépésben képződik gázfázisú metán, ami azután el is távozik; s ez egybevág azzal a kinetikai követelménnyel, hogy a sebességmeghatározó felületi reakció irreverzibilis. A ciklus a benzol gyors egyensúlyi deszorpciójával fejeződik be; érthető ez, ha már egyszer a toluol gyors, egyensúlyi szorpciója végbemehetett; a t. táblázatból láthatóan ti. a toluolnak mólupolarizációja, ionizációs energiája, tehát a kemisorpció szempontjából fontos jellemzői, a benzoléhoz közel esnek (sőt annál erősebb szorpcióra engednek következtetni). A benzol és toluol adszorpcióis egyensúlyi állandójának hőmérsékletfüggéséből meghatározott kemisorpcióis hőik mindkét anyagnál ezért nagyjából egyezők: 40–60 kcal/mol körüli energiaesökkenéssel járó exoterm kemisorpció megy végbe. Ez az energiaesökkenés toluol esetében egy olyan kötéstrendeződés eredménye, melynek során a katalizátor és a szubsztrátum között „kötés” jött létre, miközben a $C_{aromás}-C_{metil}$ kötés meggyengült (a katalizátoron belüli kötésviszonyok egyidejű változásáról nemigen lehetnek elképzeléseink).

A fenti mechanizmuselképzelés határeseteként — mint már említettük — elméletileg nem zárható ki annak a lehetősége sem, hogy a katalizátor aktív alakulatának igen erős elektronaffinitása következtében, a kemisorpció eredményeképpen, a toluolmolekulából egy elektron a katalizátorra lép át. Minthogy az elektron a benzolgyűrűről került a katalizátorra, az aromás rendszer stabilizálódásához szükséges egy elektron a $C_{aromás}-C_{metil}$ kötésből fedeződik. Az egyelektronos kötésű metilcsoport vagy eredeti helyén marad, és ekkor a már bemutatott négycentrumú reakció játszódik le, vagy ledisszociál. Ha a metilcsoport gyökös formában hasad le, úgy a katalizátor felületén fenilkation (amennyiben a katalizátorról az elektron visszakerül az aromás rendszerbe, úgy fenilgyök) marad vissza. A gázfázisból érkező hidrogén metilgyökkel ütközve metán és hidrogénatomot eredményez. Az így keletkező hidrogénatomnak viszont a szorbeált fenilkationnal (vagy fenilgyökkel) kell találkoznia, hogy a reakcióciklus a helyesnek talált kinetikai egyenletnek megfelelően fejeződjék be. Ez utóbbi lépésnek igen kicsi az ütközési valószínűsége, így végső soron a gyökionos vagy

gyökös átrendeződést, mint eredményeink alapján ki nem zárható, lehetséges, de nem valószínű határesetet kell feltételezni.

Ez úton is köszönetünket fejezzük ki Náray-Szabó Istvánnak a klinoptilolitra vonatkozó értékes megjegyzéséért és Mezős Andrásnak a reakció mikromechanizmusával kapcsolatos útbaigazító tanácsaiért.

Összefoglalás

A vizsgált reakció kinetikai paraméterei és a klinoptilolitikatalizátorok kémiai összetétele között a 600 °C feletti lehetséges szerkezettel egybevágó összefüggést találtunk. A katalizátorok aktivitásának változása az ioneserével módosított kationtartalom függvényében lineáris. Ezen összefüggésből látható, hogy a két- és háromértékű kationok egyenértéknyi mennyiségükkel arányos számban hoznak létre azonos típusú, elektrofil alakulatokat és az így létrejött aktív centrumok függetlenek a kationok egyéb sajátosságaitól. Az azonos aktivitású, tehát energetikailag homogén felület létezését bizonyítják a katalizátorok hidroxilborítottóságának, valamint rendkívül erős gyökstabilizáló hatásának ESR-vizsgálati eredményei is.

Die kinetische Untersuchung der katalytischen Hydro-Entmethylierung von Toluol, III. Die Aufklärung des Mikromechanismus durch vergleichende Untersuchungen der kinetischen Parameter der Reaktion und der Zusammensetzung und Struktur der Katalysatoren. J. Papp und D. Kalló

Zwischen den kinetischen Parametern der untersuchten Reaktion und der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Klinoptilolyt-Katalysatoren wurde eine Korrelation gefunden, die mit der bei Temperaturen über 600 °C wahrscheinlich vorliegenden Struktur in Übereinstimmung steht. Aus dieser Korrelation ergibt sich, daß bei diesen Temperaturen elektrophile, energetisch homogene aktive Zentren gleichen Typs entstehen, deren Zahl im Falle von zwei- und dreiwertigen austauschbaren Kationen proportional der Wertigkeit und des Gehaltes und unabhängig von allen anderen charakteristischen Größen (zum Beispiel vom elektrostatischen Potential) dieser Kationen ist. Die Existenz dieser Zentren wird durch die Änderung der Hydroxylbedeckung der Oberflächen mit steigender Temperatur und durch die außergewöhnlich starke radikalstabilisierende Wirkung der Klinoptilolyt-Katalysatoren unterstützt.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.
Érkezett: 1970. III. 11.

Reprinted from JOURNAL OF CATALYSIS, Volume 23, Number 2, November 1971
Copyright © 1971 by Academic Press, Inc. *Printed in U. S. A.*

Hydrodemethylation of Toluene on Clinoptilolite

J. PAPP, D. KALLÓ, AND G. SCHAY

Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary

Received November 12, 1970

From kinetic studies of the catalytic hydrodemethylation of toluene on clinoptilolite exchanged by K^+ , Mg^{2+} , and La^{3+} ions, respectively, the mechanism of the reaction could be deduced. The rate-determining step of the transformation is a surface reaction in which hydrogen from the gas phase reacts with chemisorbed toluene in a presumably four-center reaction resulting in gaseous methane and adsorbed benzene. The kinetic parameters of the reaction, i.e., the activation energies as well as the heats of adsorption of benzene or toluene are identical for all three catalysts, and suggest thus energetic homogeneity of the active sites. Possible active sites above $600^\circ C$ are probably the strongly electrophilic Lewis centers, or ensembles of Lewis centers coupled with neighboring SiO_3^+ lattice groups. The presumption of such active formations is supported by the decrease of hydroxyl coverage and the high radical stabilizing power of the catalysts as proved by ESR measurements, and further by recognition of a linear relationship between the activity of the catalysts and their exchanged cation content. This correlation shows that bivalent or trivalent cations give rise to identical formations proportional in number to their equivalent amounts, the active sites formed being independent of the other properties of the respective cations.

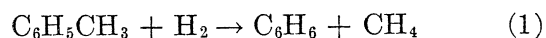
INTRODUCTION

Both homogeneous and catalytic hydrodemethylation of toluene have been widely dealt with in the literature. In spite of this, the only point that seems firmly established is that homogeneous transformation is of first order with respect to toluene and of half order for hydrogen and that the reaction proceeds by a radical chain mechanism (1-3), but there are no generally valid statements even as to the apparent order of the catalytic reaction. Metals on supports (4-7), metal oxides (4, 8, 9) and insulators (10, 11) have been applied as catalysts, and it is, therefore, practically impossible to compare the results obtained by different authors. Using nickel on alumina as a catalyst under atmospheric pressure, Bazant *et al.*, for instance, arrived at the conclusion (6) simultaneously with us (13), that the surface reaction is the rate-determining step in which gaseous hydrogen reacts with adsorbed toluene. Notari and De Malde (9), on the other hand, assume that both toluene and hydro-

gen are chemisorbed on a chromia-alumina catalyst, the former under formation of benzyl radicals.

Although not yet verified, the general view is that the reaction proceeds by a radical mechanism on metals or semi-conducting metal oxides while on insulators the mechanism is ionic. The activation energy of the homogeneous reaction was found to be about 60 kcal/mole while that of the catalytic transformations ranged between 25-45 kcal/mole depending on the catalyst.

According to thermodynamic calculations, the equilibrium of the reaction



is, in the temperature range of $600-660^\circ C$, entirely shifted towards the products while further hydrogenation processes conceivable in the toluene-hydrogen system, as, e.g., methylcyclohexane formation and total hydrocracking resulting in methane, are practically negligible.

The technical catalytic reaction is carried

out at several tens of atmospheres with hydrogen in considerable excess in order to suppress formation of carbonaceous deposits resulting in deactivation of the catalyst.

We have, therefore, carried out experiments at 80 atm total pressure of the hydrogen-toluene mixtures with hydrogen always in excess. The catalyst was a mineral, the main component of which is clinoptilolite. It has been found that the activity of this crystalline silica-alumina can be modified by ion exchange. The absence of aging when using these catalysts allowed a successful study of the mechanism of the hydrodemethylation of toluene.

EXPERIMENTAL

1. Apparatus

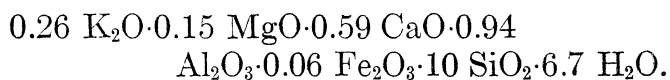
The reaction was carried out in an isothermal integral flow reactor. Toluene was fed continuously by a hydraulic micropump (capacity 1-10 ml/hr). The hydrogen was fed into the reactor from a high-pressure vessel through a valve system (intercept valve, fine regulator, and flap valve) and a thermistor microflow meter. After being preheated, the reaction mixture reached the desired temperature in the catalyst bed which was placed in the middle of the reactor where the temperature was kept constant within $\pm 1^\circ\text{C}$. Temperature was measured with iron-constantan thermocouples and electric heating was regulated with a variable transformer. After being cooled the product passed through a gas-liquid separator. From here, both the gas and liquid passed through an expansion system. Analysis of the liquid product was made by gas chromatography using Griffin or Beckman apparatus with a thermal conductivity detector. The chromatograms were evaluated both quantitatively and qualitatively.

2. Preparation and Description of the Catalysts

A natural molecular sieve comprising about 70 vol % of clinoptilolite which, owing to its zeolitic character contains alkali and alkaline-earth ions together with a con-

siderable amount of zeolitic water, has been found in Hungary. The remainder of about 30% is made up of an amorphous, vitreous component, besides quartz, cristobalite and feldspar identified by X-ray diffraction. The mineral was used as a catalyst after exchange of the mobile ions of the clinoptilolite component.

The clinoptilolite in this mineral was identified by Nemez *et al.* (12). Although the exact structure of clinoptilolite is not yet established in all its details, it is known that its alumina-silica framework is isostructural with that of heulandite. By analogy, the unit cell is built up of 72 oxygen and 36 (silicon + aluminium) atoms. According to literary data, its approximate composition is: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2\cdot 8.6\text{H}_2\text{O}$, while that of the original clinoptilolite used in our experiments, as calculated from the OCl and DCl data of Table 1 is:



(OCl data refer to the composition of the original mineral, DCl to that after deca- tionization; from the difference the composition of the zeolitic clinoptilolite component can be calculated.) The presence of trivalent aluminium (and ferric) ions leads to an excess negative charge which is then compensated by the cations present in the pores or cavities of the tetrahedral lattice. By exchange of the latter cations for other ions, the physical and chemical properties of clinoptilolite, mainly its pore size, adsorptive and catalytic properties can be altered without considerably reducing the heat stability of its crystal lattice, owing to the high silicon content. In order to alter systematically the catalytic activity of clinoptilolite, ions of different charge (K^+ , Mg^{2+} , La^{3+}) were introduced by ion exchange (100 g of powdered material was treated twice, 2 hr each, with 400 ml of boiling 2 M aqueous solution of the respective nitrate and then washed with distilled water). The compositions of the different dehydrated ion-exchanged derivatives (catalysts K-30, Mg-1, La-1) as well as those of the natural mineral (OCl) and of the deca-

TABLE 1
COMPOSITION OF DIFFERENT CLINOPTILOLITE DERIVATIVES, DEHYDRATED AT 500°C

Component	OCl ^a			K-30 ^b			Mg-1 ^c			La-1 ^d			DCl ^e		
	% by weight	Atom atom Si	Eq atom Si	% by weight	Atom atom Si	Eq atom Si	% by weight	Atom atom Si	Eq atom Si	% by weight	Atom atom Si	Eq atom Si	% by weight	Atom atom Si	Eq atom Si
SiO ₂	77.15	Si:1		76.46	Si:1		77.83	Si:1		77.0	Si:1		81.58	Si:1	
Al ₂ O ₃	12.25	Al:0.195		11.63	Al:0.179		12.54	Al:0.189		12.21	Al:0.187		13.27	Al:0.191	
Fe ₂ O ₃	1.30	Fe:0.012		1.16	Fe:0.011		1.21	Fe:0.012		1.22	Fe:0.012		1.37	Fe:0.012	
Na ₂ O	0.48		0.012	0.47		0.012	0.49		0.012	0.40		0.011	0.42		0.010
K ₂ O	5.06		0.084	9.34		0.156	4.15		0.068	3.02		0.050	3.05		0.048
MgO	0.64		0.025	0.55		0.021	1.82		0.070	0.64		0.025	0.10		0.004
CaO	3.10		0.087	0.37		0.010	1.94		0.053	3.05		0.084	0.20		0.005
La ₂ O ₃										2.45		0.035			
$\frac{\Sigma \text{ eq}}{\text{atom Si}}$			0.208			0.199			0.203			0.205			0.067

^a OCl, original mineral.

^b K-30, mobile ions exchanged for K⁺.

^c Mg-1, mobile ions exchanged for Mg²⁺.

^d La-1, mobile ions exchanged for La³⁺.

^e DCl, decationized by removal of the mobile cations.

TABLE 2
CONVERSIONS OF REACTION (1) ON CATALYST K-30; TOTAL PRESSURE 80 atm

Temp (°C)	[$\frac{\text{Mole}_H}{\text{mole}_T}$] _{in} ^a	$(\text{g}_T^{-1} \text{g}_{\text{cat}} \text{sec})$											
		$S^{-1} = 0.416 \times 10^3$		$S^{-1} = 0.83 \times 10^3$		$S^{-1} = 1.04 \times 10^3$		$S^{-1} = 1.39 \times 10^3$		$S^{-1} = 2.08 \times 10^3$		$S^{-1} = 4.16 \times 10^3$	
		Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^{2b}$	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^{2b}$	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^{2b}$	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^{2b}$	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^{2b}$	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^{2b}$
600	2:1	2	1.064	3	1.053	4	1.042	5	1.031	6	1.021	8	0.999
	3:1	2	1.064	4	1.042	4	1.042	5	1.031	7	1.010	8	0.999
	4:1	3	1.053	5	1.031	5	1.031	6	1.021	8	0.999	9	0.988
	5:1	3	1.053	5	1.031	6	1.021	6	1.021	8	0.999	11	0.966
620	2:1	3	1.053	3	1.053	4	1.042	6	1.021	7	1.010	8	0.999
	3:1	3	1.053	4	1.042	5	1.031	7	1.010	9	0.988	8	0.999
	4:1	3	1.053	6	1.021	7	1.010	7	1.010	9	0.988	10	0.977
	5:1	4	1.042	6	1.021	7	1.010	8	0.999	10	0.977	12	0.955
640	2:1	—	—	4	1.042	4	1.042	7	1.010	6	1.021	8	0.999
	3:1	—	—	5	1.031	5	1.031	7	1.010	8	0.999	9	0.988
	4:1	—	—	6	1.021	7	1.010	8	0.999	10	0.977	11	0.966
	5:1	—	—	8	0.999	7	0.988	11	0.966	12	0.955	13	0.944
660	2:1	5	1.031	7	1.010	8	0.999	9	0.988	12	0.955	16	0.912
	3:1	5	1.031	9	0.988	10	0.977	9	0.988	13	0.944	17	0.901
	4:1	7	1.010	9	0.988	10	0.977	10	0.977	13	0.944	18	0.889
	5:1	7	1.010	10	0.977	10	0.977	12	0.955	14	0.933	18	0.889

^a T = toluene; H = hydrogen.

^b $\text{Mole}_{T,\text{out}} \text{g}_T, \text{in}^{-1}$.

tionized (DCI) form are summarized in Table 1.

As can be seen in Table 1, the sodium content remains practically unaltered in the different derivatives. It may be assumed that sodium is present in a fixed position in the nonclinoptilolite phase of the mineral; about 60% of the potassium, 5% of the calcium, and 15% of the magnesium content are similarly bound in fixed states.

The outer specific surface areas of the above clinoptilolite derivatives are practically identical: 25 m²/g as calculated from adsorption isotherms of krypton at -196°C and 30 m²/g from toluene adsorption isotherms at 104°C (13). These data are in good agreement with the value of 30 m²/g given for clinoptilolite by Barrer, as derived from nitrogen adsorption isotherms at -196°C. It appears from these data that the elementary crystallite size is approximately 1000 Å. The real densities of our catalysts varied between 2.24 and 2.48 g/ml, while according to the literature, the density of pure clinoptilolite is 2.20 g/ml.

3. Kinetic Measurements

Before being taken into use, each catalyst sample was pretreated within the reactor by heating for 5 hours at the temperature of the actual experiment, in a 10 liters/hr stream of hydrogen.

Reaction (1) is exothermic and practically irreversible in the temperature range of the experiments. Conversions were measured under steady-state conditions at a total pressure of 80 atm, at 600, 620, 640, and 660°C, with hydrogen/toluene mole ratios of 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, each at six different input rates (15). According to the material balance calculations, by-products could not have been formed to more than 0.5 wt %, which means that the reaction is quite straightforward. In order to obtain the true extent of catalytic transformation at each contact time, the conversions due to the homogeneous reaction were subtracted from the total transformations measured, taking into account the effective free volume of the reactor. Our reactor operated as an almost perfect tube-reactor material transport by longitudinal diffusion not exceeding 5% of

the total flow. The catalytic activity did not change during any experiment, i.e., there was no difference between conversions measured under identical conditions at the beginning and at the end of each run. Two g of catalyst (grain size 1.0–1.25 mm) was the usual filling. Activity of the catalyst is not influenced by varying the grain size between 0.7 and 2.25 mm, showing that there is no hindrance by pore diffusion. This could be expected since the toluene molecules cannot penetrate into the micropores so that only the outer surface of the crystallites can be catalytically effective.

From the experimental data shown in Tables 2, 3, and 4, the so-called integral conversion curves have been plotted directly, see, e.g., the curves in Fig. 1 (La-1 catalyst at 660°C). The reaction rates may be directly obtained from the slopes of these curves in mole_{toluene} g_{cat}⁻¹ sec⁻¹ units since the conversions are given as mole_{toluene,out}/g_{toluene,in} and the reciprocal specific feed rates as g_{cat} sec g_{toluene,in}⁻¹.

The reaction rates determined in the above way form the basis of the following kinetic discussion.

RESULTS

1. Selection of the Mechanism Compatible with the Kinetic Data

The elementary steps of the catalytic reaction of toluene with hydrogen may be supposed to satisfy either a Langmuir-Hinshelwood or a Rideal-Eley mechanism; in the sense of the former simultaneous chemisorption of toluene and of hydrogen (either in molecular or atomic form) has to be considered, followed by a surface reaction between the adsorbed components and the catalytic cycle is closed by the desorption of benzene and methane; while according to the latter mechanism, conversion is regarded to proceed via the adsorption of only one of the reactants, followed by the attack of the other reactant from the gas phase, resulting in one product molecule in the gaseous and one in the adsorbed state, which latter then desorbs (here also two types of hydrogen adsorption were taken into account). By assuming every

TABLE 3
CONVERSION OF REACTION (1) ON CATALYST Mg-1; TOTAL PRESSURE 80 atm

		$S^{-1} = 0.416 \times 10^3$		$S^{-1} = 0.83 \times 10^3$		$S^{-1} = 1.04 \times 10^3$		$S^{-1} = 1.39 \times 10^3$		$S^{-1} = 2.08 \times 10^3$		$S^{-1} = 4.16 \times 10^3$	
		($g_T^{-1} g_{cat} sec$)											
Temp (°C)	$\left[\frac{Mole_H}{mole_T}\right]_{in}^a$	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^2$ ^a	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^2$ ^a	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^2$ ^a	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^2$ ^a	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^2$ ^a	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^2$ ^a
600	2:1	2	1.064	5	1.031	6	1.021	6	1.021	8	0.999	10	0.977
	3:1	3	1.053	5	1.031	6	1.021	7	1.010	9	0.988	12	0.955
	4:1	3	1.053	6	1.021	7	1.010	7	1.010	10	0.977	12	0.955
	5:1	4	1.042	6	1.021	8	0.999	8	0.999	10	0.977	13	0.944
620	2:1	4	1.042	7	1.010	8	0.999	8	0.999	11	0.966	15	0.923
	3:1	5	1.031	7	1.010	9	0.988	10	0.977	11	0.966	16	0.912
	4:1	6	1.021	9	0.988	10	0.977	10	0.977	13	0.944	16	0.912
	5:1	7	1.010	10	0.977	10	0.977	12	0.955	13	0.944	17	0.901
640 ^b	2:1	—	—	8	1.00	9	0.99	12	0.95	17	0.90	27	0.79
	3:1	—	—	9	0.99	10	0.98	14	0.93	18	0.89	27	0.79
	4:1	—	—	10	0.98	12	0.95	16	0.91	20	0.87	27	0.79
	5:1	—	—	12	0.95	15	0.92	17	0.90	21	0.86	27	0.79
660	2:1	9	0.988	14	0.933	16	0.912	19	0.879	23	0.836	28	0.781
	3:1	10	0.977	15	0.923	18	0.889	20	0.869	24	0.825	29	0.770
	4:1	10	0.977	16	0.912	19	0.879	22	0.847	25	0.814	29	0.770
	5:1	11	0.966	18	0.889	20	0.869	24	0.825	26	0.803	30	0.760

^a $Mole_{T,out} g_T, in^{-1}$.

^b Reciprocal specific feed rates S^{-1} are —, 0.73×10^3 , 0.90×10^3 , 1.23×10^3 , 1.82×10^3 , $3.70 \times 10^3 g_T^{-1} g_{cat} sec$.

TABLE 4
CONVERSION OF REACTION (1) ON CATALYST La-1; TOTAL PRESSURE 80 atm

		$S^{-1} = 0.416 \times 10^3$		$S^{-1} = 0.83 \times 10^3$		$S^{-1} = 1.04 \times 10^3$		$S^{-1} = 1.39 \times 10^3$		$S^{-1} = 2.08 \times 10^3$		$S^{-1} = 4.16 \times 10^3$	
		(g _T ⁻¹ g _{cat} sec)											
Temp (°C)	$\left[\frac{\text{Mole}_H}{\text{mole}_T} \right]_{\text{in}}$	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^2$ ^a	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^2$ ^a	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^2$ ^a	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^2$ ^a	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^2$ ^a	Conv _T (mole %)	$n_T \times 10^2$ ^a
600	2:1	3	1.053	4	1.042	6	1.021	6	1.021	8	0.999	10	0.977
	3:1	4	1.042	5	1.031	6	1.021	7	1.010	9	0.988	12	0.955
	4:1	4	1.042	5	1.031	7	1.010	7	1.010	10	0.977	13	0.944
	5:1	4	1.042	6	1.021	7	1.010	8	0.999	11	0.966	13	0.944
620	2:1	4	1.042	7	1.010	7	1.010	9	0.988	11	0.966	15	0.923
	3:1	5	1.031	8	0.999	9	0.988	9	0.988	12	0.955	16	0.912
	4:1	5	1.031	9	0.988	10	0.977	10	0.977	12	0.955	17	0.901
	5:1	6	1.021	10	0.977	10	0.977	11	0.966	14	0.933	17	0.901
640	2:1	5	1.031	10	0.977	12	0.955	12	0.955	18	0.889	25	0.814
	3:1	6	1.021	11	0.966	13	0.944	16	0.912	19	0.879	26	0.803
	4:1	7	1.010	12	0.955	15	0.923	16	0.912	22	0.847	26	0.803
	5:1	7	1.010	14	0.933	15	0.923	18	0.889	23	0.836	27	0.792
660	2:1	8	0.999	16	0.912	18	0.889	19	0.879	24	0.825	28	0.781
	3:1	10	0.977	16	0.912	19	0.879	21	0.858	25	0.814	28	0.781
	4:1	10	0.977	17	0.901	19	0.879	22	0.847	25	0.814	30	0.760
	5:1	12	0.955	17	0.901	21	0.858	23	0.836	27	0.792	30	0.760

^a Mole_{T,out} g_{T,in}⁻¹.

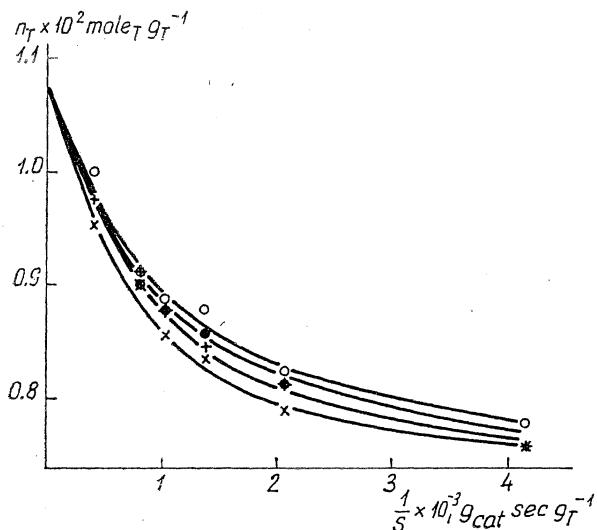


FIG. 1. Conversion curves of reaction (1) on catalyst La-1 at 660°C; total pressure 80 atm; mole ratio of hydrogen to toluene in the feed 5:1 (X), 4:1 (+), 3:1 (●), and 2:1 (○).

time one particular step as rate controlling, 26 different tentative mechanisms and corresponding rate equations were set up for the case of homogeneous active sites (as prompted by the uniformity of the crystal structure). The compatibility of any one of these kinetic equations could easily be checked graphically by rearranging them in a way that their respective right-hand sides should be linear functions of the partial pressures.

Provided, e.g., that toluene adsorption is rate controlling, the kinetic equations are in the Langmuir-Hinshelwood case as follows:

(a) For molecular hydrogen adsorption,

$$W = k \frac{p_T}{1 + K_H p_H + K_B p_B + K_M p_M}; \quad (2)$$

(b) for atomic hydrogen adsorption,

$$W = k \frac{p_T}{1 + \sqrt{K_H p_H} + K_B p_B + K_M p_M}, \quad (3)$$

where

W is the reaction rate, in $\text{mole}_T \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{sec}^{-1}$;

k is the rate constant, in $\text{mole}_T \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{sec}^{-1} \text{atm}^{-1}$;

K is the adsorption equilibrium constant, in atm^{-1} ;

p is the partial pressure, in atm; and the subscripts T, H, B, and M refer to

toluene, hydrogen, benzene, methane, respectively,

while in case of the Rideal-Eley mechanism:

$$W = k \frac{p_T}{1 + K_B p_B}, \quad (4)$$

or

$$W = k \frac{p_T}{1 + K_M p_M}. \quad (5)$$

According to these kinetic equations, p_T/W plotted as a function of the corresponding partial pressures should give straight lines with positive slopes. This is, however, not borne out by experiment as may be seen, e.g., from Figs. 2 and 3 so that toluene adsorption cannot be considered as the rate-controlling step.

Desorption of one or the other of the products can simply be excluded as rate-controlling step, for W should then be independent of partial pressures, the total reaction being irreversible, but this conclusion is in contradiction with the experimental findings (cf. Fig. 1).

Without going into further details, it can be stated that from the 26 alternatives mentioned above, only the following has been found compatible with our experimental results: first-step fast adsorption of toluene, second and slow rate-determining step (rate constant k) reaction of hydrogen from the gas phase with adsorbed toluene followed

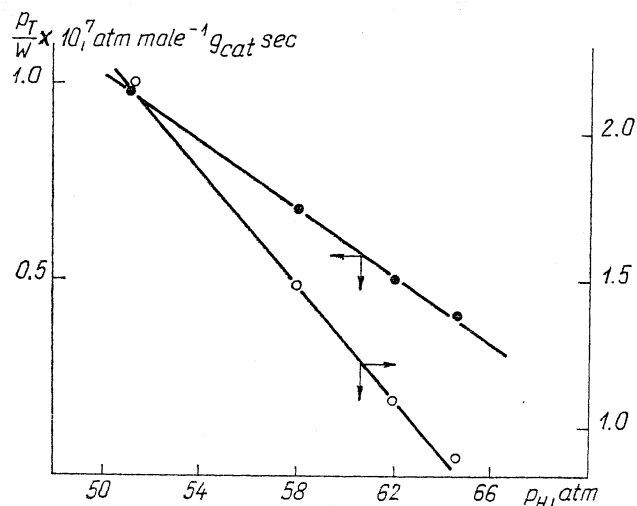


FIG. 2. Check of the linearized kinetic Eq. (2) on catalyst La-1 at 660°C (●) and on catalyst Mg-1 at 640°C (○); benzene partial pressure: 2 atm.

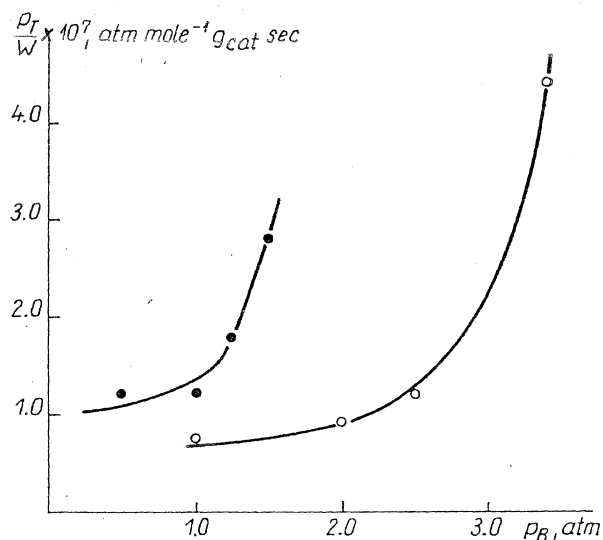


FIG. 3. Check of the linearized kinetic Eqs. (4) and (5) on catalyst K-30 at 660°C (●) and on catalyst Mg-1 at 640°C (○); mole ratio of hydrogen to toluene 5:1.

finally by fast desorption of adsorbed benzene or possibly adsorbed methane. Methane adsorption can be, however, disregarded as it is highly improbable that adsorbed toluene should result in adsorbed methane instead of adsorbed benzene. The according kinetic equation is:

$$W = kK_T \frac{p_T p_H}{1 + K_B p_B + K_T p_T} \quad (6)$$

where K_B and K_T are the respective adsorption equilibrium constants of benzene and toluene, or in linearized form:

$$\frac{p_T p_H}{W} = a + b p_B + c p_T \quad (7)$$

Plots of the left-hand side of the latter expression at constant p_B or p_T , respectively, proved linear in fact, with positive slopes and intercepts as required.

2. Kinetic Constants and Their Temperature Dependence

The experimental results point to an identical reaction mechanism on all three clinoptilolite derivatives in the temperature range studied and to this mechanism being adequately represented by the kinetic Eq. (6). Thus, by determining graphically the constants a , b , and c in the linearized Eq. (7), the respective true rate and equilibrium

constants can be calculated as follows: $1/c = k$, mole $g_{cat}^{-1} sec^{-1} atm^{-1}$; $b/a = K_B$, atm^{-1} , $c/a = K_T$, atm^{-1} . An example of the representation suitable for such calculations is shown in Fig. 4: The slope of the parallel straight lines belonging to different values of p_B is c , their respective intercepts are $(a + b p_B)$, from which a and b can be calculated. The values a , b , and c obtained on all three catalysts at the four temperatures of the experiments together with the calculated values of k , K_B , and K_T are given in Table 5.

The temperature dependence of the rate constants gives an identical value of 43 ± 2 kcal/mole on all three catalysts for the activation energy of the rate-determining surface reaction (see Fig. 5). On the other hand, the pre-exponential factor is the highest for La-1, somewhat lower for Mg-1, and much lower for K-30, which may be due to a decrease in number of catalytically active sites. The identical slopes of the Arrhenius plots of the adsorption equilibrium constants also confirm that the active centers are energetically equivalent (see Figs. 6 and 7). Differences in absolute values, as revealed by Figs. 6 and 7, may probably be due to differences in adsorption entropy, the exact interpretation of which presents a problem not only in the given case but in general, too.

The accuracy of determination of the adsorption constants is very poor because,

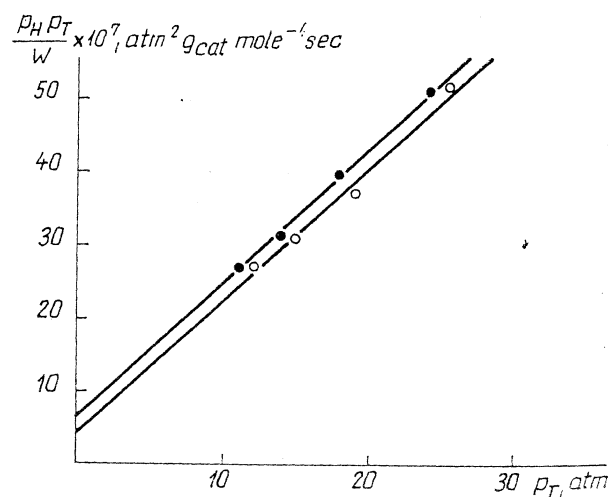


FIG. 4. Check of rate Eq. (7) on catalyst La-1 at 660°C; benzene partial pressure: 1.0 (○) and 2.0 atm (●).

TABLE 5
CONSTANTS a , b , AND c OF EQ. (6), RATE CONSTANTS k , ADSORPTION EQUILIBRIUM CONSTANTS OF BENZENE AND TOLUENE, K_B AND K_T , RESPECTIVELY, FOR THE CATALYSTS K-30, Mg-1, AND La-1

Cat	Temp (°C)	$a \times 10^{-7}$ 1 ^a	$b \times 10^{-7}$ 2 ^b	$c \times 10^{-7}$ 3 ^c	$k \times 10^7$ mole g_{cat}^{-1} sec ⁻¹ atm ⁻¹	K_B (atm ⁻¹)	K_T (atm ⁻¹)
K-30	600	7	22	21.70	0.046	3.14	3.10
	620	7	20	13.00	0.077	2.86	1.86
	640	7	10	7.20	0.139	1.43	1.03
	660	6	14	5.45	0.183	2.33(?)	0.91
Mg-1	600	3	16	9.90	0.101	5.33	3.33
	620	3	10	5.65	0.177	3.33	1.88
	640	5	7	3.70	0.270	1.40	0.74
	660	2.5	2.5	1.85	0.540	1.00	0.74
La-1	600	2	16	9.20	0.109	8.00	4.60
	620	2	10	4.80	0.208	5.00	2.40
	640	2	5	4.10	0.244	2.50	2.05
	660	2	2	1.80	0.555	1.00	0.90

^a Number 1, $a \times 10^{-7}$ (mole⁻¹ g_{cat} sec atm²).

^b Number 2, $b \times 10^{-7}$ (mole⁻¹ g_{cat} sec atm).

^c Number 3, $c \times 10^{-7}$ (mole⁻¹ g_{cat} sec atm).

on the one hand, their calculation has been based essentially upon intercepts extrapolated to $p_T = 0$ and on the other hand, the relatively small benzene partial pressures cannot be evaluated except with a considerable error. In spite of this inaccuracy, Figs. 6 and 7 indicate an exothermic heat of chemisorption of 40–60 kcal/mole for toluene as well as for benzene.

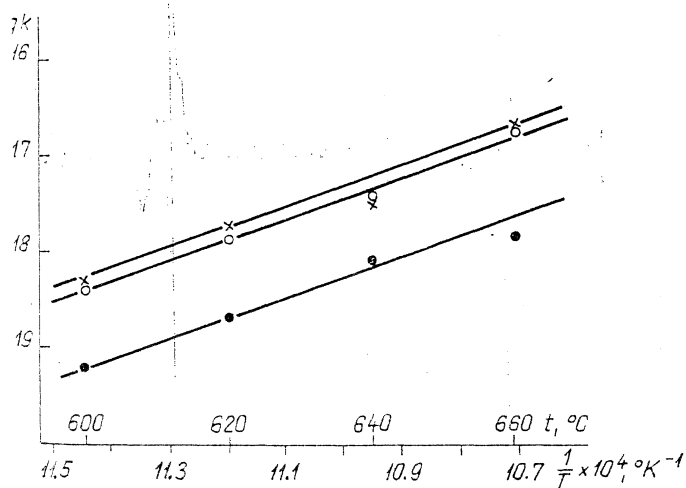


FIG. 5. Temperature dependence of the rate constants found on clinoptilolite catalysts exchanged with K^+ (●), Mg^{2+} (○), and La^{3+} (×) ions.

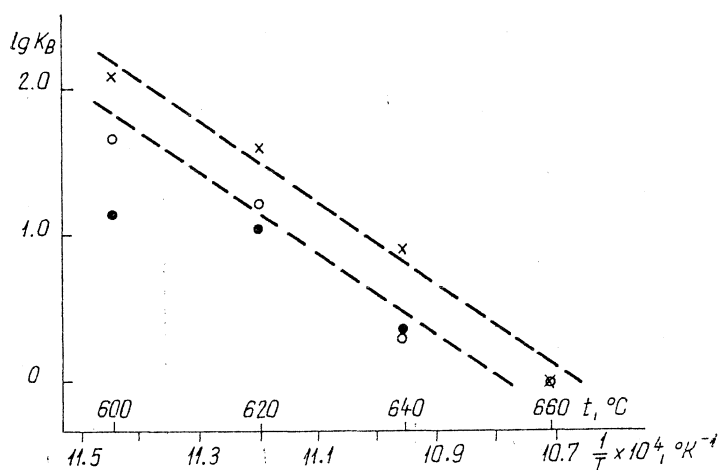


FIG. 6. Temperature dependence of the adsorption constant of benzene on catalysts K-30 (●), Mg-1 (○), and La-1 (×).

DISCUSSION

1. Correlation Between Catalyst Composition, Structure, and Kinetic Parameters of the Reaction

Our experimental results seem to throw light on the mechanism by which the clinoptilolite catalysts exert their effect. There exist several studies of the problem of how the activity of zeolite type catalysts

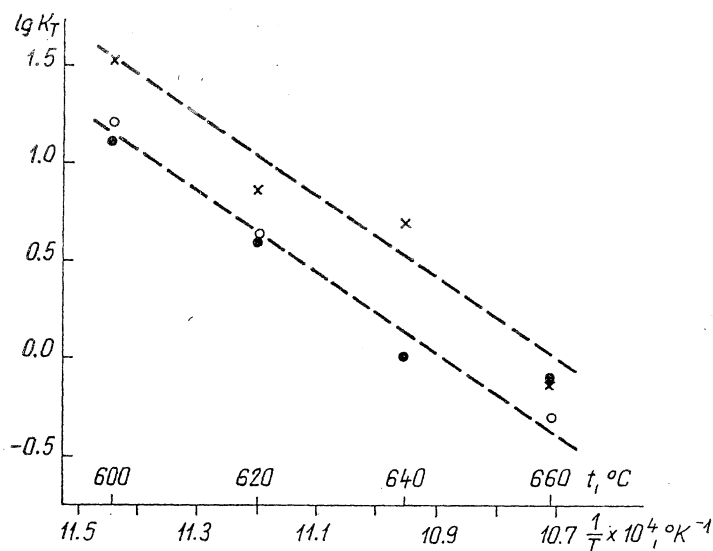


FIG. 7. Temperature dependence of the adsorption constant of toluene on catalysts K-30 (●), Mg-1 (○), and La-1 (×).

with surface hydroxyl groups is affected by water and incorporated cations (16–20, 23). Active Brönsted-type acidic groups transform above $\sim 550^\circ\text{C}$ into Lewis centers owing to dehydroxylation. This kind of

transformation is practically completed at the temperatures of our experiments. We could not find, however, any reference in the literature as to the structure of the catalytically active sites thus formed, nor to the effect exerted upon them by cations, i.e., to the question of what detailed catalytic mechanism may be attributed to the surface formations present at such high temperatures.

Our kinetic results show that the reaction proceeds by an identical mechanism on clinoptilolite catalysts with their mobile ions exchanged in different ways. The values of the activation energies as well as the heats of adsorption of benzene and toluene also proved to be identical on all three catalysts. This leads to the conclusion that all the active formations are energetically equivalent, which points presumably to their structures being identical.

The changes in the number of surface hydroxyl groups as a function of temperature were investigated by ESR. ESR spectra

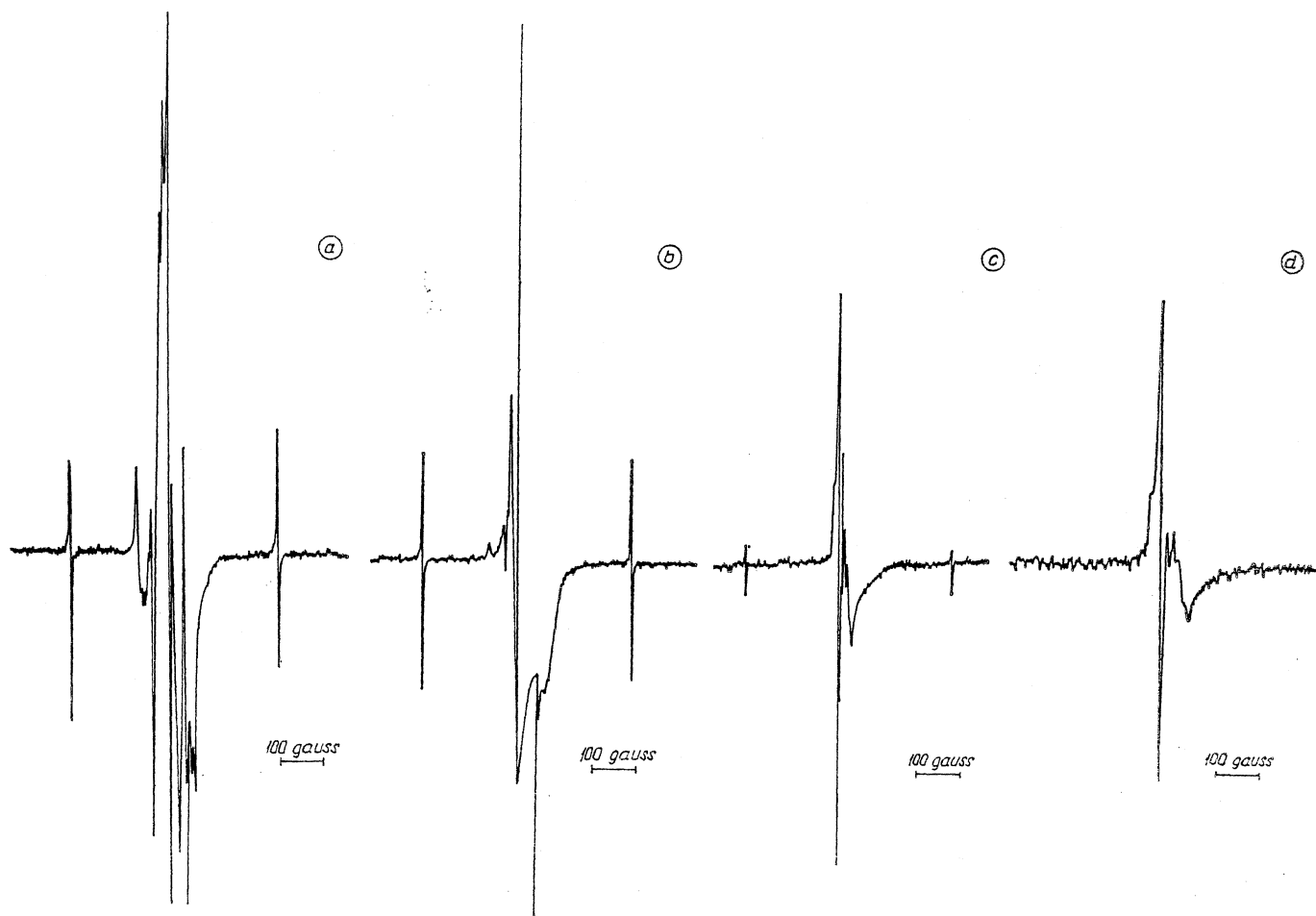
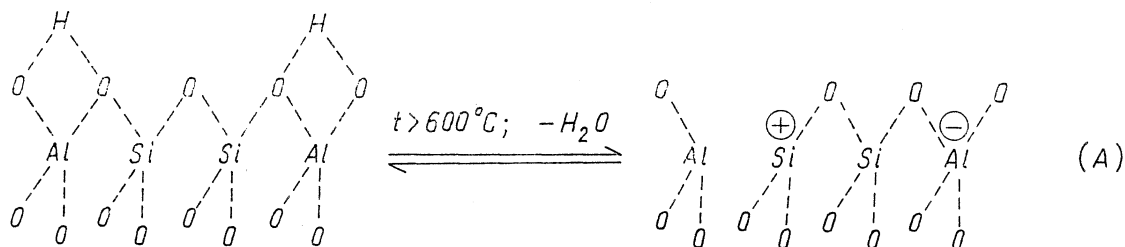


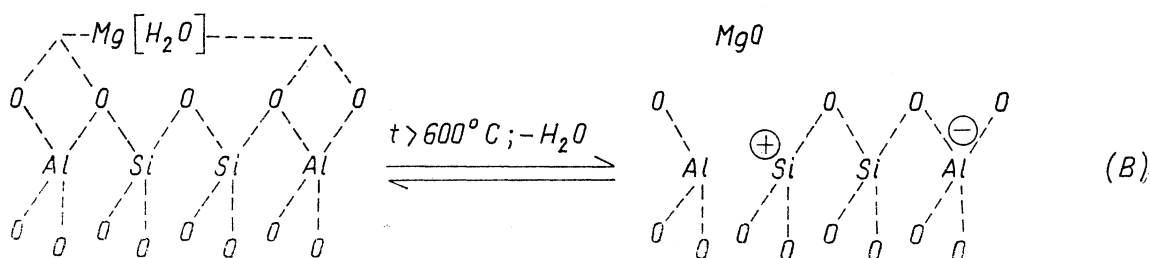
FIG. 8. ESR spectra of La-1 catalysts at -196°C ; the samples were pretreated *in vacuo* at 400 (a), 500 (b), 600 (c), and 700°C (d).

determined at -196°C at $\lambda = 3.2$ cm wavelength of La-1 catalyst samples pretreated *in vacuo* at different temperatures ($400, 500, 600,$ and 700°C) then irradiated by γ -rays, are shown in Fig. 8. Upon γ -irradiation, H atoms are formed from the hydroxyl groups whose doublet appears in Fig. 8 to the right and left of the complicated central signal. Comparison of Figs. 8(a), (b), (c), and (d), shows that the hydroxyl coverage does not change essentially up to 500°C , while at 600°C there is a sharp decrease, and at 700°C the surface becomes free of hydroxyls. ESR spectra of the catalysts K-30 and Mg-1 follow the same pattern.

These experimental results and literary data (19, 20) point to the presence of the following formations of active sites on a clinoptilolite catalyst above 600°C : (a) in the absence of mobile cations



(b) in the presence of some multivalent cation (e.g., Mg^{2+})



Similar to (b), three active sites are formed in the environment of two trivalent cations (dehydration-dehydroxylation cannot occur with monovalent cation substitution).

It follows that Brönsted sites cannot be involved in the reaction above 600°C , and the energetic homogeneity of the catalytic centers is not really surprising if the above surface structures A and B are considered.

It can be shown that catalytic activity is correlated to the above structural formation. Catalytic activities may be compared on the basis of the rate constants k_i (i meaning K-30, Mg-1, La-1, respectively) at any

selected temperature or better characterized by the relative values $*k_{i,0}$ of their pre-exponential factors which are: 2.24 for Mg-1 and 2.63 for La-1 when taking $*k_{\text{K-30},0} = 1.00$. Further, if the active sites of the different catalysts are energetically identical, the activities related to a single active site should also be identical, i.e., $*k'_0 = *k_{i,0}/N_i$ (where N_i is the number of active centers in 1 g of catalyst; $*k'_0$ is the pre-exponential factor of the rate constant referred to a single active site) should have the same value for all catalysts. In other words, we have to find appropriate values of N_i (or values proportional to N_i) which reduce the different $*k_{i,0}$ (or either the k_i) to a common value.

On the basis of the foregoing structural considerations, we may try to set N_i proportional to the number of exchangeable

bivalent cations and one and half the number of trivalent cations, both referred to

1 atom Si, but we obtain then different values for $*k_{i,0}/N_i$. Plotting, however, $*k_{i,0}$ as a function of the exchangeable potassium content, i.e., of the potassium content present in the clinoptilolite phase, denoted $(\text{K}^+)_{\text{cl}}$, there results a quite satisfactory linear correlation represented by the straight line II in Fig. 9. It is evident from the figure that the catalyst will possess some so-called residual activity even after maximal ion exchange, i.e., on introducing 134 ± 1 meq $\text{K}^+/\text{g-atom silicon}$ (see the value marked \downarrow in Fig. 9).

Presumably this residual activity may be

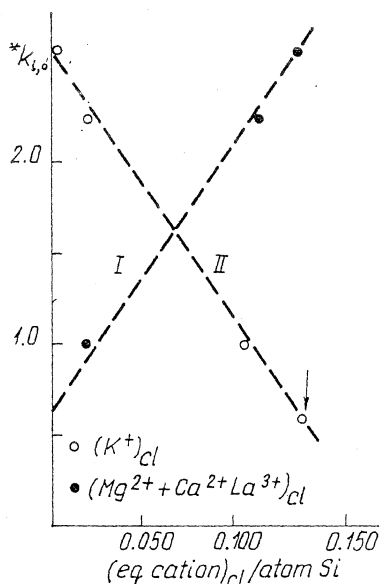


FIG. 9. Catalytic activity as a function of cation concentrations $(K^+)_{cl}$ (○) and $(Mg^{2+} + Ca^{2+} + La^{3+})_{cl}$ (●).

ascribed to formation A (see above) since removal of the hydroxyl groups initially present on the catalyst will result in formations identical with the active centers generated by bi and trivalent cations.

From the ion-exchanging properties of the catalyst there follows the stoichiometric equation

$$\begin{aligned} \text{const} - (K^+)_{cl} \\ = \left(\frac{Mg^{2+} + Ca^{2+}}{2} + \frac{La^{3+}}{3} \right)_{cl} \\ \equiv (\text{Me})_{\text{eq/atom Si}} \quad (8) \end{aligned}$$

for the cation equivalents referred to the silicon content, thus the $*k_{i,0}$ values lie on a straight line (line I in Fig. 9) with a course opposite to II. It should be noted that k_i values pertaining to a given temperature, plotted in this manner, lie also on a straight line and that the few rate constants which we have determined on natural and deca-tionized (OCl and DCl in Table 1) clinoptilolite catalysts, respectively, fit completely into the sequence.

Straight line I in Fig. 9 can be represented by the following equation:

$$*k_{i,0} = 14.5 (\text{Me}) + 0.60, \quad (9)$$

where (Me) is given by Eq. (8) and the intercept 0.60 represents the so-called remanent activity, when $(\text{Me}) = 0$.

Rearranging Eq. (9), we obtain

$$*k_0'' = 14.5 = \frac{*k_{i,0}}{(\text{Me}) + 0.041}, \quad (10)$$

where 0.041 is the number of active sites responsible for the residual activity per 1 atom of silicon. Substitution of the respective (Me) cation concentrations in Eq. (10) gives

$$\frac{1}{0.063} = 15.8; \quad \frac{2.24}{0.155} = 14.4; \quad \frac{2.62}{0.175} = 15.0$$

for the $*k_0''$ values of K-30, Mg-1, and La-1 catalysts, respectively. The fair agreement of these three values is another expression of the linear relationship revealed by Fig. 9.

It appears thus confirmed that catalytically active sites are generated in a number proportional to the equivalent amounts of bi and trivalent cations introduced by ion exchange; the active sites thus formed are all equivalent and thus independent of the other properties of the cations (ionic radius, electrostatic potential, etc.). The catalysts bear, on the other hand, additional active formations A which are predominant in the case of exchange by K^+ ions. Validity of Eq. (10) as well as the identity of the activation energies proves the equivalence of the active formations A and B illustrated above.

2. The Micromechanism of the Reaction

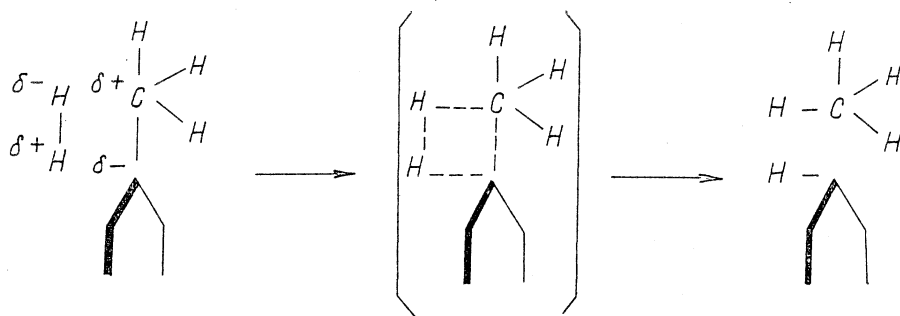
Our kinetic results show that the rate-determining step of the hydrodemethylation of toluene on clinoptilolite is the irreversible reaction between adsorbed toluene and a hydrogen molecule attacking from the gas phase. The study of the catalysts led to the conclusion that the active catalyst formations comprise a nucleophilic (AlO_4^-) and two vicinal electrophilic $(SiO_3^+; AlO_3)$ groups. The electron octet of the former is complete and the configuration is sterically shielded while the latter two have an electron sextet and are sterically more accessible; it is thus certainly the latter two which participate in the catalytic process.

The electrophilic character of the catalysts, i.e., their extraordinarily strong electron affinity, has been experimentally proven. The ESR investigations made in connection with the hydroxyl coverage

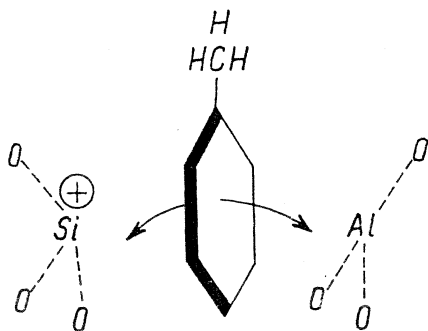
revealed an unusually strong radical stabilizing effect in clinoptilolite catalyst samples pretreated above 600°C (21): The adsorbed hydrogen atoms generated by γ -irradiation from hydroxyl groups were observable for several hours even at room temperature.

A similarly strong radical stabilizing effect could be detected for methyl radicals formed by the catalytic decomposition of diisobutyl peroxide as well as for ethyl and methyl radicals generated by radiolysis of ethyl and methyl bromide, respectively. These effects have to be ascribed to a strong single electron bond which may be attributed to the high electron affinity of the catalyst.

The electronic characteristics of the re-



actants and products, such as ionization potentials and molar polarizations, together with the strong electrophilic effect of the catalysts suggest, in agreement with our kinetic results, that the catalysts will interact strongly with toluene or benzene, resulting in the chemisorption of the latter. The high rates of chemisorption of toluene and benzene are probably due to the fact that only one electron has to be shifted or transmitted in the process. It is the benzene ring naturally which has to be made responsible for this property so that the toluene molecule adsorbs probably by insertion of the ring plane between the two electrophilic groups of the catalyst:



In this configuration the electron system

of the benzene ring can be easily "pumped off" perpendicular to its plane. Owing to electron suction, the $C_{\text{aromatic}}-C_{\text{methyl}}$ bond weakens: the electron system of the benzene ring tends to reassure its original structure and this completion entails a shift of the binding electrons.

According to our assumption, the hydrogen molecule coming from the gas phase attacks the loosened group, i.e., the polarized toluene molecule, in a four-center reaction. In this configuration, polarization simultaneously facilitates the dissociation of the hydrogen molecule, resulting in an adsorbed molecule of benzene and one of methane going immediately into the gas phase (22).

Owing to the escape of the methane, this process is naturally irreversible and thus meets the kinetic requirement that the rate-determining surface reaction should be irreversible. The catalytic cycle is closed by a fast desorption of benzene.

It may also be assumed, as an extreme case of the above mechanism, that the loosened methyl group splits off as a radical, leaving a phenyl cation or, by readmission of the electron from the catalyst to the aromatic system, a phenyl radical on the surface. Collision in the gas phase between a hydrogen molecule and the methyl radical leads to the formation of methane and a hydrogen atom. The latter had to react immediately with the adsorbed phenyl cation (or phenyl radical) in order that the reaction cycle should be completed in accordance with the correct kinetic equation. The collision probability for the latter step is, however, very slight, and thus, though a radical ionic or radical rearrangement cannot be definitely excluded on the basis of our results, it may be regarded as an improbable extreme case.

Further investigations of the catalyst

transformations and of the electronic character of the catalysts were initiated by the kinetic study outlined here.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Prof. Dr. I. Náray-Szabó and Dr. A. Messmer for their helpful discussions.

REFERENCES

1. SILSBY, R. J., AND SAWYER, E. W., *J. Appl. Chem.* **6**, 347 (1956).
2. BETTS, B. D., POPPER, F., AND SILSBY, R. J., *J. Appl. Chem.* **7**, 497 (1957).
3. MATSUI, H., AMANO, A., AND TOKUHISA, H., *Bull. Jap. Petrol. Inst.* **1**, 67 (1959).
4. DOUMANO, T. B., *Ind. Eng. Chem.* **50**, 1677 (1958).
5. SEEBOTH, H., AND RIECHE, A., *Brennst. Chem.* **46**, 36e (1965).
6. SETINEK, K., PECEV, N., AND BAZANT, B., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33**, 1451 (1968).
7. SHUIKIN, N. I., BERDNIKOVA, N. G., AND KASKOVSKAYA, L. K., *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 308 (1959).
8. WEISS, H. A., AND FRIEDMAN, L., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* **2**, 193 (1963).
9. NOTARI, B., DURANTI, V. P., AND DE MALDÉ, M., *Proc. Int. Congr. Catal., 3rd (1964)* **2**, 1034 (1965).
10. MAMEDALIEV, J. G., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **106**, 1027 (1956).
11. KAZANSKII, B. A., AND GEORGIEV, H. D., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **116**, 85 (1957).
12. NEMECZ, E., AND VARJU, GY., *Földt. Közl. Agyagásvány Füzet.* **93**, 77 (1963).
13. PAPP, J., AND KALLÓ, D., *Magy. Kém. Foly.* **75**, 99 (1969).
14. BARRER, R. M., PAPADOPOULOS, R., AND REES, L. V. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2047 (1967).
15. PAPP, J., AND KALLÓ, D., *Magy. Kém. Foly.* **76**, 617 (1970).
16. PICKERT, P. E., RABÓ, J. A., DEMPSEY, E., AND SCHOMAKER, V., *Proc. Int. Congr. Catal. 3rd (1964)* **1**, 714 (1965).
17. FRILETTE, V. J., AND WEISZ, P. B., *J. Phys. Chem.* **64**, 382 (1960).
18. AGUDO, A. L., BADCOCK, F. R., AND STONE, F. S., *Proc. Int. Congr. Catal. 4th (1968)*, prepr. 59 (1969).
19. UYTTERHOEVEN, J. B., CHRISTNER, L. G., AND HALL, W. K., *J. Phys. Chem.* **69**, 2117 (1965).
20. HUGHES, T. R., AND WHITE, H. M., *J. Phys. Chem.* **71**, 2192 (1967).
21. PAPP, J., MIHEIKIN, I. D., AND KAZANSZKII, V. B., *Kinet. Katal.* **11**, 812 (1970).
22. PAPP, J., AND KALLÓ, D., *Magy. Kém. Foly.* **77**, 104 (1971).
23. WARD, J. W., *J. Catal.* **9**, 225 (1967); **10**, 34 (1968); **11**, 251 (1968).

n-BUTÉN KATALITIKUS IZOMERIZÁCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA*

KALLÓ DÉNES, DETREKŐY EMIL

SCHAY GÉZA

az MTA rendes tagja

(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett 1971. május 10-én

A három *n*-butén-izomer katalitikus egymásba alakulásáról már korábban sikerült kimutatni [1], hogy az kinetikailag háromszögséma szerint írható ahol az egyes lépések reverzibilisek és a móltörtben kifejezett összetételre kísérleti hibahatáron belül elsőrendűek, azaz valamely $i = 1, 2, 3$ komponens alakulási sebessége

$$r_i = (k_{ij} + k_{ik}) y_i - k_{ji} y_j - k_{ki} y_k \quad (1)$$

megjezéssel adható meg (k_{ij} : $\textcircled{i} \rightarrow \textcircled{j}$ átalakulás sebességi állandója; $y_i = i$ móltörtje; $\textcircled{}$: a gázfázisra utal).

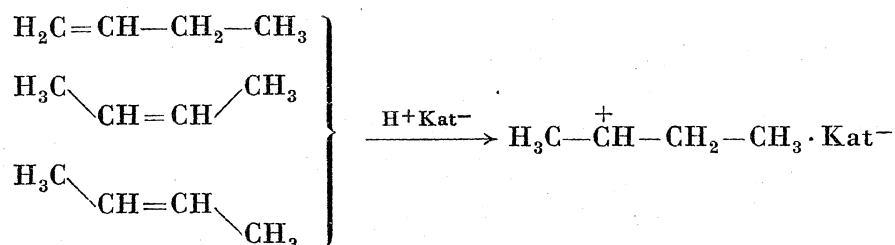
Könnyen belátható, hogy ezek a fenomenologikus egyenletek lényegében tükrözik az izomerizációs átalakulás katalitikus voltát: hiába vonatkozunk az egyes sebességi állandókat a katalizátor tömegegységére, magukra elemi lépésekre, a folyamat mechanizmusára semmiképp sem következtetünk belőlük.

A katalitikus átalakulás megismeréséhez kiindulásul segítségünkre volt nekünk ebben a fázisában két kísérleti megfigyelésünk: (a) a katalizátor aktivitása heterogén felületű oxidok esetében függetlennek bizonyult a katalizátor fáradásától, amit polimerlerakódások okoztak, (b) a szelektivitás független volt az *n*-butén-elegy nyomásától is. A szelektivitást, vagyis az egyes termékké történő viszonylagos átalakulást, azaz $y_j = f(y_i)$ függvényt nem befolyásolja sem az, ha a katalizátorfelület heterogenitása megváltozik, sem az azonos molarányok mellett az összes nyomás változik meg. Első rátekintésünk alapján arra következtethetünk, hogy a három *n*-butén-izomer közötti felületi köztiterméken át alakul egymásba, ekkor ugyanis mind a felület heterogenitásának változásával, mind a nyomás változtatásával csupán a három *n*-butén-izomerre nézve a közös felületi köztitermékek a koncentrációja változik meg (a későbbiekben ismertetendő vizsgálatok és korrekt kinetikai összeállítások alapján azonban kitűnt, hogy a katalizátorfelület heterogenitásának

* Az MTA Reakciókinetikai- és Katalízis munkabizottságának 1971. február 8-i ülésén megtartott előadás.

megváltozása ez esetben sem lehet hatástalan, a szelektivitás nyomásfüggetlensége pedig minden szóbjövő átalakulási séma mellett szükségszerű).

Olyan katalizátorok esetében, amelyek aktív alakulatai Brönsted-savas centrumok, valójában csak egyetlen, nem aktivált állapotban levő felületi köztitermék lehetséges:



Következő kísérleteinkben, melyekkel az Y-séma (1. ábrán V.) szerinti átalakulás egyes elemi lépéseinek sebességi állandóit, aktiválási energiáit kívántuk meghatározni, szulfosavas ioncserélő műgyanta-katalizátort alkalmaztunk: aktív alakulatai csak az $-\text{SO}_3\text{H}$ csoportok, melyek aktivitása között gyakorlatilag nincs különbség. A rajtuk végbemű átalakulás egyetlen lehetséges, valamennyire is stabilis felületi köztiterméke a *szek*-butil-karbónium-ion. Mindezekről a munkákról (a kísérletek ismertetéséről, az alkalmazott kinetikai módszerekről, az eredmények értékeléséről) már részletesen beszámoltunk [2].

A szemügyre vett rendszerben tehát egyedül Y-séma szerinti mechanizmus realizálható. Az erre levezetett összefüggések lehetőséget nyújtottak mérési eredményeink értékelésére, ami azt jelentette, hogy a kapott sebességi egyenletek (a) a korábbi tapasztalatokhoz híven a kísérleti hibákon belül (1)-gyel formailag megegyeznek (ha P összes nyomást állandónak vesszük) és (b) az átalakulási sebesség az összes nyomás függvényében nem növekszik lineárisan, ahogy a kinetikai elsőrend megkívánná, hanem egyre inkább a vízszintes felé hajló görbe szerint változik, ahogy kísérleteinkben tapasztaltuk:

$$\bar{r}_i = \Theta_0 P [(k_i k_{-j}^* + k_i k_{-k}^*) y_i - k_j k_{-i}^* y_j - k_k k_{-i}^* y_k], \quad (2)$$

ahol a borítatlan felülethányad:

$$\Theta_0 = \frac{\sum k_{-i}}{P \sum k_i y_i + \sum k_{-i}} \quad (3)$$

(k_i : az i komponens adszorpciós sebességi állandója; k_{-i}^* : az i komponens deszorpciós valószínűsége).

Ugyanilyen kritériumoknak eleget tevő sebességi egyenletekhez jutunk azonban akkor is, ha az I. ábrának nem V., hanem III. sémáját vesszük alapul, azaz az adszorbeált izomerek között megy végbe a felületi reakció:

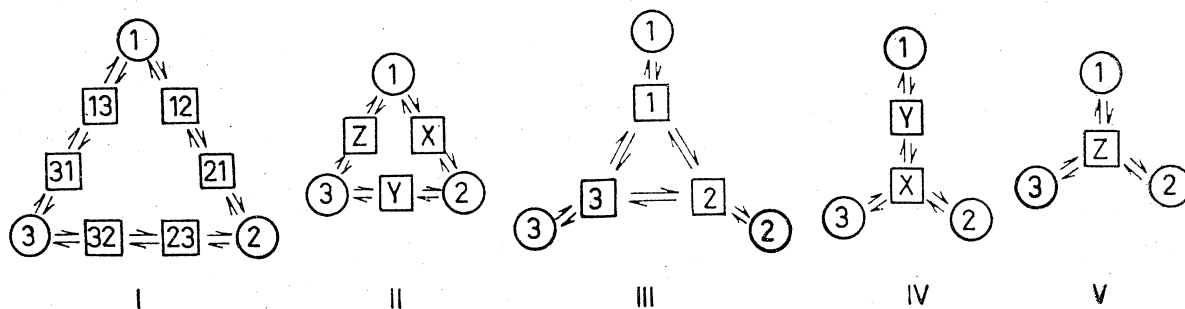
$$\bar{r}_i = \theta_0 P [(k_{ij} + k_{ik}) K_i y_i - k_{ji} K_j y_j - k_{ki} K_k y_k], \quad (4)$$

ahol

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + P \sum K_i y_i} \quad (5)$$

(k_{ij} : az $\square_i \rightarrow \square_j$ felületi reakció sebességi állandója).

Állandó P összes nyomás mellett (4) is ugyanúgy megegyezik formailag (1)-gyel, mint (2), a reakciósebesség nyomásfüggése (4) szerint is ugyanolyan, mint (2) szerint; (4) sebességi egyenletek hányadosa, $dy_i/dy_j = f(y_i, y_j, y_k)$, ugyanúgy a szelektivitás nyomásfüggetlen differenciálegyenletét adja, mint (2) egyenletek hányadosa.



Ábra. Az *n*-butén katalitikus izomerizációjánál számításba vehető átalakulási sémák; ○: gázfázisú komponens, □: adszorbeált állapot

A kinetikai úton történő mechanizmus-felderítéshez tehát szükségesnek látszott, hogy három komponens monomolekuláris katalitikus egymásbaalakulásának minden félig-meddig is realizálható reakcióútját figyelembe vegyük (l. az 1. ábrán), kezdve a legbonyolultabbal (I), ami a klasszikus Langmuir—Hinshelwood-elképzelést reprezentálja, egészen a már bemutatott legegyszerűbb V. sémáig, melyben már csak egyetlen, nem aktivált köztiterméke lehet a katalitikus folyamatnak.

Felállítottuk az egyes sémáknak megfelelő sebességi egyenleteket azokban az esetekben (l. a 2. ábrán), amikor vagy a felületi reakció (ha van ilyen) a sebességmeghatározó lépés (*r*-esetek), vagy a szorpció (*s*-esetek). Figyelembe vettük azokat a szélsőséges eseteket is, melyekben 1 a borítatlan felülethányad (θ_0) $K_{ap_i} \ll 1$ (K_a : adszorpciós egyensúlyi állandó; p_i : az *i* komponens parciális nyomása), ill. $k_{ap_i} \ll k_d$ (k_a : adszorpciós-, k_d : deszorpciós sebességi állandó) miatt (*r*₀-, ill. ads-alesetek), továbbá, melyekben 0 a θ_0 értéke $K_{ap_i} \gg 1$, ill. $k_{ap_i} \gg k_d$ miatt (*r*₁-, ill. des-alesetek).

Vizsgálódásaink nem terjedtek ki azokra az esetekre, amikor (a) sem a szorpció, sem a felületi reakció (ha van ilyen) nem sebességmeghatározó lépés, minthogy ilyen általános esetek gyakorlati valószínűsége igen kicsi, (b) amikor csak egy vagy két komponens adszorpciója erős, ill. gyenge, továbbá amikor egy-egy felületi reakció gyors, a másik lassú minthogy rokonvegyületeknél nem várhatunk ilyen értelemben nagy különbségeket.

\bar{r}_i -re, az i komponens átalakulásának tetszőleges koncentrációviszonyok között érvényes stacionárius sebességi egyenletére kapott kifejezések eseténként annyira bonyolultak, hogy számításokra aligha alkalmasak, azaz arra, hogy segítségükkel a parciális nyomások és a reakciósebességek ismeretében az ismeretlen állandókat kiszámíthassuk, ill. a reakciómechanizmus helyességét eldönthessük.

reakcióséma					
sebességi egyenlet az átalakulás kezdetén; borítatlan felülethányad					
$1/r_{ij}^0 = m_{ij} 1/p_i^0 + b_{ij}$ $0 < \theta_0 < 1$	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">I-r</div> <div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">I-s</div>		<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">III-r</div> <div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">II-s</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">III-s</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">IV-r</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">IV-s</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">V-s</div>
$r_{ij}^0 = 1/b_{ij}$ $\theta_0 \approx 0$	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">I-r₁</div> <div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">I-des</div>		<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">III-r₁</div> <div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">II-des</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">III-des</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">IV-r₁</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">IV-des</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">V-des</div>
$r_{ij}^0 = p_i^0 / m_{ij}$ $\theta_0 \approx 1$	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">I-r₀</div> <div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">I-ads</div>		<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">III-r₀</div> <div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">II-ads</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">III-ads</div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;">IV-r₀</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">IV-ads</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">V-ads</div>
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="border: 1px dashed black; padding: 2px; margin-right: 10px;">Δ séma; $b_{ij} \neq b_{kj}$</div> <div style="border: 1px dashed black; padding: 2px; margin-right: 10px;">Y séma két közttermékkal; $p_k/p_j = K'_{jk}$</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 10px;">Y séma; $b_{ij} = b_{kj}$</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Δ és Y - séma megkülönböztethetetlen</div> </div>					

2. ábra. A számításba vett kinetikai esetek az *n*-butén katalitikus izomerizációjakor; a sémákat részletesen l. az 1. ábrán; r: sebességmeghatározó a felületi reakció (r_1 : teljes felületi borítottság mellett; r_0 : zérus borítottság esetén); s: sebességmeghatározó a szorpció (des: deszorpció gátlás; ads: adszorpció gátlás). Az egy kereten belül levő esetek kinetikailag megkülönböztethetetlenek

A levezetett összefüggések alapján a kinetikai esetek mindegyikére kiadódott, hogy a szelektivitás differenciálegyenletei nyomásfüggetlenek és formailag megegyeznek azzal a kifejezéssel, amit (1) alapján kaphatunk. Kis nyomások, azaz kis borítottságok tartományában az átalakulási sebességek p -re elsőrendűek és $p_i \rightarrow y_i$ helyettesítéssel formailag (1)-gyel azonosak.

Egyszerűbb és jobban értékelhető kifejezések birtokába jutunk, ha csak az $\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{1}$ átalakulás stacionárius kezdeti sebessége, r_{ij}^0 és a hozzá tartozó p_i^0 ($p_j = p_k = 0$) nyomás közti összefüggéseket vesszük szemügyre. Az egyes esetekre levezetett kinetikai egyenletek mindegyikéből $1/r_{ij}^0$ $1/p_i^0$ -nak lineáris függvényeként előállítható.

(4) egyenlet, amely előző csoportosításunk szerint III. sémára az r -esetet reprezentálja (III-r), a következő lesz:

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = \frac{1}{k_{ij}K_i} \left[\frac{1}{p_i^0} + K_i \right] = \frac{1}{k_{ij}K_i} \frac{1}{p_i^0} + \frac{1}{k_{ij}} \quad (6)$$

Az V-s-esetre érvényes (2) egyenlet pedig

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = \frac{\sum k_{-i}}{k_i k_{-j}} \left[\frac{1}{p_i^0} + \frac{k_i}{\sum k_{-i}} \right] = \frac{\sum k_{-i}}{k_i k_{-j}} \frac{1}{p_i^0} + \frac{1}{k_{-j}} \quad (7)$$

Nemcsak a kiragadott két esetre, hanem a 2. ábrán látható valamennyi esetre ezeknek az $r_{ij}^0 = f(p_i^0)$ függvényeknek mindegyike a következő alakban írható meg:

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = m_{ij} \left[\frac{1}{p_i^0} + b_i \right] = m_{ij} \frac{1}{p_i^0} + b_{ij}, \quad (8)$$

$$\text{vagyis } \frac{m_{ij}}{m_{ik}} = \frac{b_{ij}}{b_{ik}}; \quad \text{továbbá } \frac{m_{ij}}{m_{ji}} = K'_{ji}$$

K'_{ji} a ① → ② átalakulás egyensúlyi állandója; bizonyításától itt eltekintünk), ami a paraméter-meghatározások pontosságát növeli.

Szembetűnik, hogy bármi is legyen az átalakulási séma, a kis nyomások (azaz kis borítottságok) tartományában az átalakulás p_i^0 -re elsőrendű, közepes borítottságoknál a függés (8) szerinti, nagy borítottságoknál pedig a sebesség nyomásfüggetlenné válik.

Ezen túlmenően lényegesebb különbségeket is tehetünk az egyes kinetikai esetek között.

Bár mindig egy formális háromszögreakcióval állunk szemben, a katalitikus átalakulásra felírt mechanizmusok alapján viszont a kinetikai esetek két nagy csoportját különböztethetjük meg: az egyiknél elvileg az észlelhető, hogy az átalakulás elemi lépései háromszögséma szerint követik egymást, a másiknál pedig elvben mindössze az figyelhető meg, hogy valamilyen közös köztitermékén át, azaz Y-séma szerint megy végbe az átalakulás.

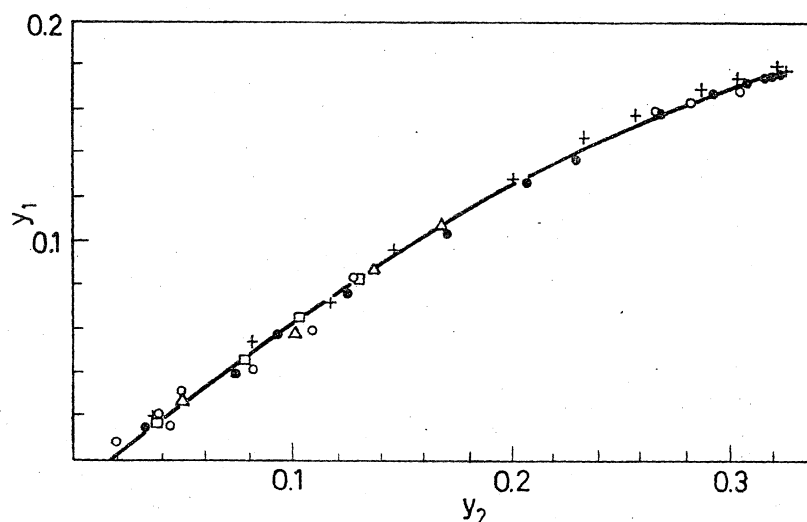
Levezetett egyenleteinkből arra következtethetünk, hogy az előbbi eset csak akkor áll elő akkor, ha (8)-ban $b_{ij} \neq b_{kj}$, utóbbi, ha $b_{ij} = b_{kj}$ [vö. pl. (6) és (7) egyenleteket (8)-cal]. Ha b_{ij} a kis borítottságok miatt meghatározhatatlan, e megkülönböztetésre nincs lehetőség. IV-r- r_0 - r_1 az Y-sémának azok a különleges esetei, amikor a két felületi köztitermék sebességmeghatározó lépésen át megy végbe az átalakulás és a szorpciós egyensúlyok beállta következtében két gázfázisú komponens közös felületi köztitermékén át egymással mindenkor egyenlőben van, azaz $p_k/p_j = K'_{jk}$ (a ① → ③ átalakulás egyensúlyi állandója).

Az előzőekben ismertetett csoportosításokat, tehát a kinetikai úton feltételezett mechanizmus-meghatározás korlátait a 2. ábrán szemléltettük.

A kinetikai megfontolások és a kísérleti eredmények

Nemcsak a savas ioncserélő műgyanta esetében volt tapasztalható a szelektivitás nyomásfüggetlensége (l. [1]-ben az 1. ábrát), hanem klinoptiloliton is (l. a 3. ábrán). Ez azonban, mint láttuk, három komponens katalitikus unimolekuláris egymásba alakulásának általános követelménye.

A kezdeti átalakulások nyomásfüggése viszont már változatos képet mutat. Magára a „rendűségre”, helyesebben a borítottságra nézve a következőket állapíthatjuk meg:



3. ábra. Az összetétel viszonylagos változása a *transz*-2-butén kationmentesített klinoptiloliton 250°-on végbemenő izomerizációjakor; y_1 az 1-butén, y_2 a *cisz*-2-butén móltörtje; + 70 Torr, O 120 Torr, Δ 130 Torr, □ 215 Torr, ● 560 Torr

Al_2O_3 -katalizátoron — a vákuumos hőkezeléstől függetlenül — a kezdeti reakciósebesség 210–330 °C-on 50–600 Torr között lineárisan nőtt a nyomással; igen kicsik tehát a borítottságok.

A klinoptilolit H-formáján 250°-on 50–600 Torr között — s mint láttuk — Amberlyst 15 szulfosavas műgyantán is 35–150°-on 30–750 Torr között, valamint Cr_2O_3 - Al_2O_3 -on 210–260°-on 20–120 Torr között [3] kiadódott a (8) szerinti nyomásfüggés; vagyis a sebesség a nyomással egyre kisebb mértékben nőtt; a borítottság tehát közepes.

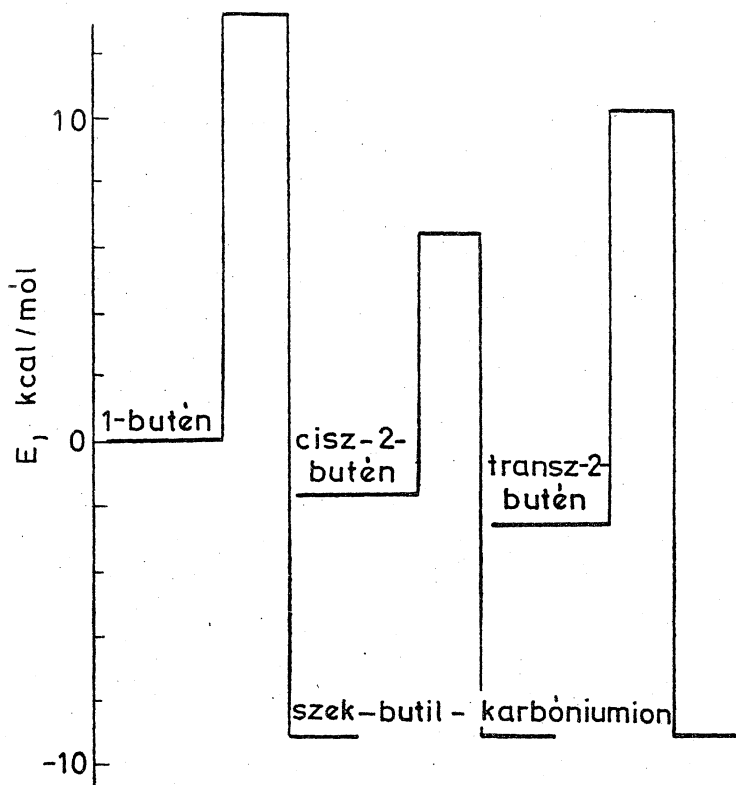
Amorf ipari TCC Al_2O_3 - SiO_2 -katalizátoron 30–130°-on 50–400 Torr között a kezdeti sebességek nyomásfüggetlenek voltak, vagyis igen nagy aktív hely-borítottságok álltak elő.

A reakció mechanizmusára nézve pedig a következő megállapításokat tehetjük:

Al_2O_3 -nál a Δ - és az Y-sémát tehát nem tudjuk megkülönböztetni (l. a 2. ábrán a $\Theta_0 = 1$ eseteit); miután nem állt be gyors egyensúly két gázfázisú komponens között, IV-r- r_0 - r_1 eseteket is kizárhatjuk. Itt jegyezzük meg, hogy 550° körüli hőmérsékleteken a IV- r_0 eset bizonyítható [4].

H-formájú klinoptiloliton a $b_{ij} = b_{kj}$ kritériumok teljesülése miatt bizonyos az Y-séma szerinti átalakulás; ugyanez áll a másik alumínium-szilikátra és amorf TCC-kontakra is. A $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ -on végzett *n*-butén izomerizációs vizsgálatok alapján [3] viszont az adódik, hogy $b_{ij} \neq b_{kj}$, vagyis ekkor a katalitikus folyamat Δ -séma szerint megy végbe.

Amennyiben a folyamat sémája igazolódott, kiszámíthatjuk a sebességmeghatározó lépések sebességi állandóit, az állandók hőmérsékletfüggéséből az aktiválási energiákat, s így megszerkeszthetjük az átalakulás energiasémáját.



4. ábra. Az *n*-butén-izomerizáció energiasémája savas ioncserélő műgyantán

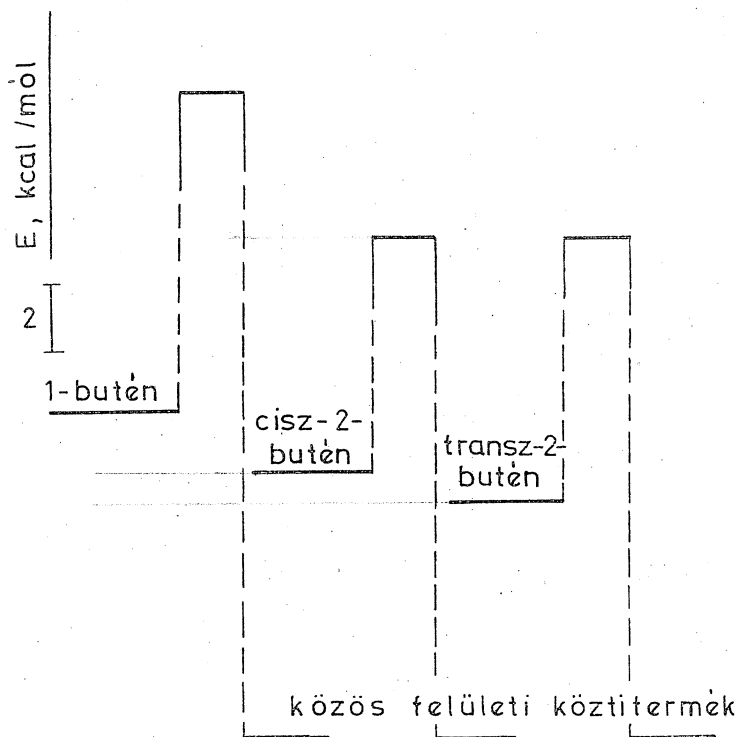
A savas ioncserélő műgyantán az Y-séma szerint végbemenő átalakulás ad- és deszorpciós lépéseinek sebességi állandóit meghatároztuk. Hőmérsékleti függésükből kiszámítottuk a megfelelő aktiválási energiákat, melyek ismeretében megszerkesztettük az átalakulás energiasémáját (4. ábra). A relatív pre-exponenciális faktorok a következők: (1: 1-buténre, 2: cis-, 3: transz-2-buténre vonatkozik):

$$\begin{array}{ll} k'_{10} = 1 & k'_{-10} = 1 \\ k'_{20} = 0,00083 & k'_{-20} = 0,00034 \\ k'_{30} = 0,43 & k'_{-30} = 0,11 \end{array}$$

Klinoptiloliton 250°-on az alábbi értékeket kaptuk:

$$\begin{array}{ll}
 k_1 = 8,4 \cdot 10^{-8} \text{ mól g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1} & k_{-1} = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ mól g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \\
 k_2 = 7,4 \cdot 10^{-8} \text{ mól g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1} & k_{-2} = 13 \cdot 10^{-5} \text{ mól g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \\
 k_3 = 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ mól g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1} & k_{-3} = 17 \cdot 10^{-5} \text{ mól g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}
 \end{array}$$

Amorf alumínium-szilikát katalizátoron ugyanezeknek a sebességi állandóknak csak relatív értékeit kaphattuk meg. Láttuk ugyanis, hogy ekkor r_{ij}^0 nyomásfüggetlen, azaz (7) $r_{ij}^0 = k_{-j}$ alakra egyszerűsödik; k_i meghatározására így nincs lehetőség. A relatív értékeket viszont — itt nem részletezett módon — az $y_j = f(y_i)$ szelektivitási görbékből kaphatjuk meg.



5. ábra. Az *n*-butén-izomerizáció energiasémája amorf alumínium-szilikát-katalizátoron

Az átalakulás energiasémájában éppen ezért csak a viszonylagos szinteket tüntetjük fel (l. az 5. ábrán). A relatív preexponenciális faktorok a következők:

$$\begin{array}{ll}
 k'_{10} = 1 & k'_{-10} = 1 \\
 k'_{20} = 0,027 & k'_{-20} = 0,0066 \\
 k'_{30} = 0,023 & k'_{-30} = 0,0045
 \end{array}$$

A különböző katalizátorokon vizsgált izomerizáció energiasémájának és a preexponenciális faktoroknak ismeretében a folyamat behatóbb felderítésére nyílik lehetőség. Most már „csak” az a kérdés, hogy az egyes mikrokinetikai lépésekre jellemző állandók alapján a katalitikus aktusra milyen következtetéseket vonhatunk le: hogyan, ill. miért befolyásolják az egyes izomerek átalakulási lépéseit.

Összefoglalás

A három *n*-butén katalitikus egymásba alakulása fenomenologikusan háromszög-séma szerint írható le. A katalizátorral a lehetséges kölcsönhatásokat figyelembe véve sebességi egyenleteket állítottunk fel különböző átalakulási sémákra. Kinetikai módszerrel így megállapítottuk, hogy alumínium-szilikáton nagy borítottságok mellett mindhárom izomer közös ületeti köztiterméken (ill. e termékek egyensúlyi elegyén) át alakul egymásba, ugyanígy megye be a reakció H-klinoptiloliton, SO₃H-műgyantán, csak közepes borítottságoknál. Közé es a borítottság Cr₂O₃-Al₂O₃-katalizátoron is, ahol az adszorbeált izomerek alakulnak egy- ásba. Al₂O₃-nál a kis borítottságon túlmenően az tűnik ki, hogy 500 °C fölött a két 2-butén zözös adszorbeált terméke alakul át adszorbeált 1-buténné. Az egyes lépések kinetikai para- étereinek meghatározása is lehetséges.

Summary

Rate equations were derived for different mechanisms of catalytic interconversion of *n*-butenes, which proceeds formally according to a triangle scheme. It can be established by the kinetic method described that interconversions take place through a common surface intermediate (or through an equilibrium mixture of surface intermediates) on silica-alumina in the course of which the occupation of active centres is high; the same mechanism is valid on H-clinoptilolite as well as for SO₃H resin where the occupations are only medium. The occupation on chromia-alumina is similarly medium, the surface reaction between adsorbed species of 2-butenes transforms into adsorbed 1-butene on alumina surface, which is practically not covered above 500 °C. The kinetic parameters of the elementary steps can also be determined.

IRODALOM

- . KALLÓ, D., SCHAY, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 39, 183 (1963).
- . KALLÓ, D., PRESZLER, I., SCHAY, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 64, 211 (1970).
- . AMENOMIYA, Y., CVETANOVIC, R. J.: Can. J. of Chem. 40, 2130 (1962).
- . FORNI, L., ZANERIGHI, L., CARRA, S.: J. Catalysis 12, 298 (1968).

Klinoptilolitba bevitt Cu^{2+} -ionok koordinációs viszonyainak tanulmányozása ESR-spektroszkópiával

MIHEJKIN I. D.,* PAPP JÁNOS és KALLÓ DÉNES

Hazánkban, Mád környékén található egy 70% klinoptilolittartalmú ásvány. E zeolitféleségről korábbi és most folyó vizsgálatainkban kimutattuk, hogy több szénhidrogén-reakciónak igen jó katalizátora. Így a toluol hidrodemetilezésében¹⁻³, alifás szénhidrogének krakkolásában⁴, olefinek izomerizálásában⁵ mutatkozik igen hatékonyan. Nagymértékben befolyásolják aktivitását az ioncserével bevitt kationok, melyek az $\text{AlO}_4\text{-SiO}_4$ -tetraéderváz negatív töltésű helyeihez kötődnek. Tapasztalat szerint az egyértékű fémionok csökkentik, s a két- és több értékűek pedig növelik a katalitikus aktivitást. Nemcsak kationbevitel következtében, hanem a 200–700 °C között végbemenő dehidratáció eredményeképp is megváltozik a kontakt hatékonysága. Megfigyeltük, hogy ilyenkor a vízleadás egyértelműen függ a kétértékű kationok koncentrációjától.

Mindezek alapján valószínűnek látszik, hogy a két- és a több értékű kationok és a hozzájuk kötődő víz együttese részét képezi a katalizátor aktív alakulatának. Dehidratáció során pedig föltehetően a kationok koordinációs viszonyai változnak meg, aminek nyomkövetése hozzásegít ahhoz, hogy az éppen jelenlevő aktív alakulatokat közelebbről megismerjük, hiszen a katalitikus szénhidrogén-reakciók is a kérdéses dehidratálás 200–700 °C-os hőmérsékleti közében játszódnak le. Bár a kationok koordinációs viszonyainak megváltozására czáltal eléggé nyilvánvalóan lehet következtetni, klinoptilolit-katalizátorok ilyen irányú vizsgálatával mindeddig még nem találkoztunk.

A kristályrácsban többé-kevésbé rögzített kation helyzetének tanulmányozására az ESR-spektroszkópia ad lehetőséget. Mivel a klinoptilolitban rendszerint a földalkálifémek kétértékű kationjai foglalnak helyet, melyeknek nincs spinmomentumuk, ezért vizsgálatainkat a Cu^{2+} -ionnal helyettesített klinoptilolittal végeztük. A Cu^{2+} -ion koordinációs viszonyainak változásai következtetni engednek arra, hogy miképp módosulhat egy katalitikus aktivitást növelő kétértékű ion környezete a dehidratáció során.

Kísérleti rész

A Cu^{2+} -ionokat tartalmazó klinoptilolitszármazékokat ioncserével állítottuk elő a káliumos formából. 10 g klinoptilolittal 0,2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 100 ml vizes oldatában 4 órán

* Jelenlegi címe: Szovjetunió, Moszkva B-334, Lenin-szkij prospekt 47.

¹ 153 556. sz. magyar szabadalom 1967.

² Papp J. és Kalló D.: Magy. Kém. Folyóirat, 75. 99. 1969.

³ Papp J., Kalló D. és Schay G.: J. of Catalysis, 23. 168. 1971.

⁴ H. Beyer: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., megjelenés alatt.

⁵ D. Kalló, E. Detrekőy and G. Schay: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., megjelenés alatt.

keresztül 90–100 °C-on kezeltünk. Tapasztalat szerint így olyan réztartalmú származékot kapunk, melynek ESR-spektrumában a Cu^{2+} -ionok hiperfinom szerkezete is jól kimutatható. Az így előállított mintákat vákuumban ($\sim 10^{-3}$ Torr-on), különböző hőmérsékleten (100–700 °C között), 1–5 órán keresztül dehidratáltuk. A dehidratálási folyamat reverzibilitásának ellenőrzése céljából egyes mintákon szobahőmérsékleten vizsgolt readszorbeáltattunk.

A különböző módon előkezelt klinoptilolitszármazékok ESR-spektrumát JES-ME-3X típusú készüléken ~ 9300 MHz mellett –196 °C és 25 °C-on vettük fel.

A kísérleti eredmények értékelése

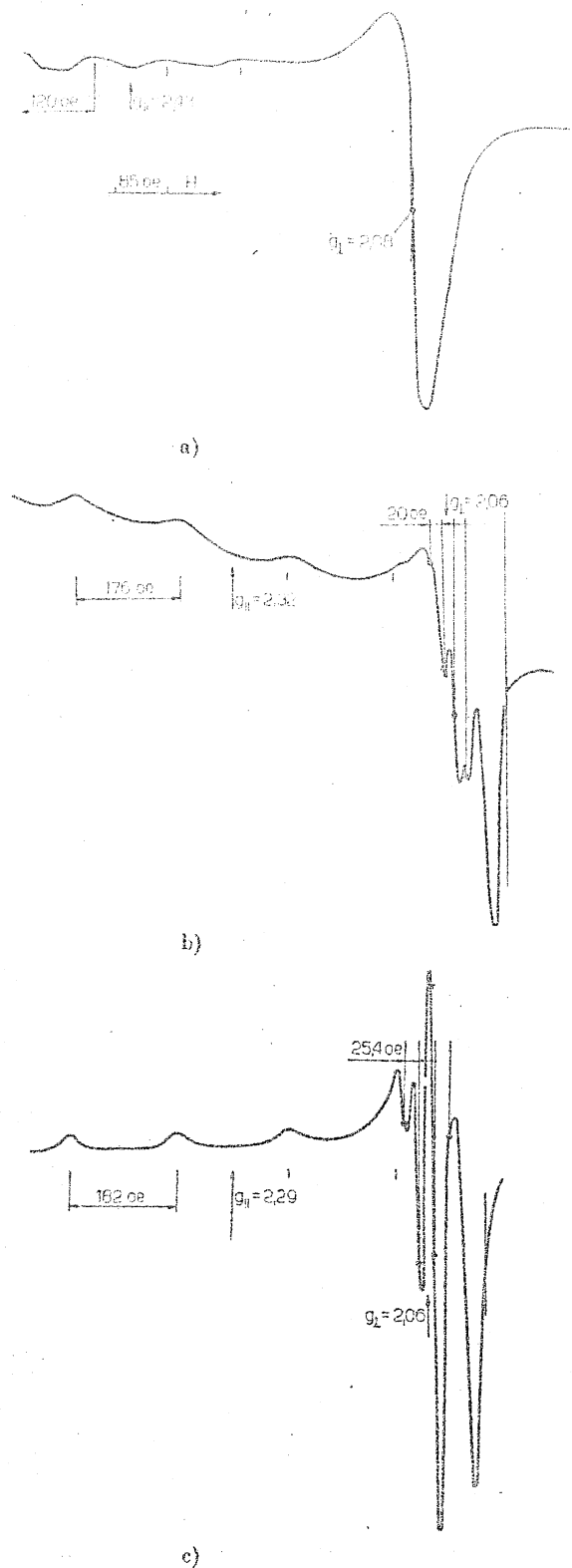
Az 1. ábrán feltüntettük az ioncserével előállított eredeti Cu^{2+} -tartalmú klinoptilolit légszáraz állapotban [a)], valamint a 100 °C-on [b)] és az 500 °C-on [c)] vákuumban előkezelt minták –196 °C-on kapott ESR-spektrumát. A szobahőmérsékleten felvett spektrumok hasonlóak, csak a felbontásuk gyengébb.

Az 1. ábrán három jellegzetes spektrumot tüntettünk fel. Értékelve őket, erős anizotrópiára következtethetünk, amely nemcsak –196 °C-on mutatkozik meg, hanem még a szobahőmérsékleten történő meghatározáskor is, amikor már pl. Cu^{2+} -Y-molekulaszita esetén anizotrópia nem észlelhető.

A légszáraz minta spektrumának [1. a) ábra] paraméterei közel esnek a $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -ionéhoz, ha azt fagyasztott vizes oldatában határozzuk meg. Esetünkben is akvakomplekként van jelen a Cu^{2+} -ion oktaéderez koordinációban, de valószínűleg rács-oxidionhoz kötődve. A rácsba bevitt Cu^{2+} -ionok hidratált komplexumának szabad forgására pedig a klinoptilolit kis pórusaiban nincs lehetőség.

100–300 °C körüli leszárazítás hatására a kristályvíz zöme eltávozik és maga a spektrum [1. b) ábra] is egészen más lesz: intenzitása lényegesen kisebb [amit a vonalszerkezet jobb szemléltetése érdekében az 1. b) ábrán nem mutathattunk be]. A Cu^{2+} -ionoknak ilyenkor csupán 5–10%-a ad ESR-jelet, mégpedig olyat, amely négyzetes piramis koordinációnak felel meg és megyegyezik a rézzel ioncseréltetett NaY-molekulaszita dehidratálás utáni spektrumával⁶. A réz nagyobb része pedig tetraéderez (vagy torzított tetraéderez) koordinációban van jelen, mely ESR-inaktív⁶. A dehidratáció eredményeképp álltak elő az alacsonyabb koordinációjú rézionok a klinoptilolitban. Alátámasztja ezt a megállapítást az a tapasztalat is, hogy a 300 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten dehidratált mintákra szobahőmérsékleten vizsgolt readszorbeáltatva, tökéletesen visszakapjuk az eredeti minta spektrumát, amit az 1. a) ábra mutat.

⁶ I. D. Mihejkin, V. A. Svec i V. B. Kazanszkij: Kinyetyika i Kataliz, 11. 747. 1970.



1. ábra

Cu²⁺-iontartalmú klinoptilolít ESR-spektruma az ion-ze után, a) légszáraz állapotban, b) 100 °C-os vákuumos lékezelés, valamint c) az 500 °C-os vákuumos előkezelés után

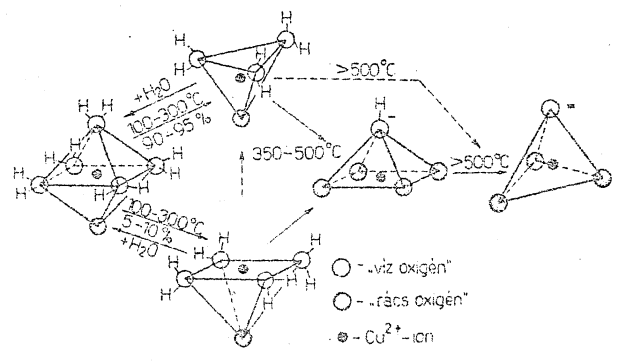
Magasabb hőmérsékleteken, 400–700 °C kö-
tt azonos ideig végezve a dehidratálást, az ESR-
jel 500 °C-ig egyre erősödik, amikor is a kiindulási
minta jelintenzitásának eléri mintegy a felét,
ajd fokozatosan esökken, 700 °C-on az eredeti

jelintenzitásának 1/10-ára, 1/20-ára. Megfigyeltük,
hogy az ESR-jel a szivatis idejével csökken:
500 °C-on pl. 3 órási szivatis után a spektrum intenzitása csupán a fele annak, mint amekkora 1 órási szivatis után. Az 500 °C-on szivatosított minta spektruma [1. c) ábra] négyzetes piramisos Cu²⁺-koordinációra mutat, amelynek paraméterei azonban különböznek az előző 1. b) ábrán levőétől, jelölül annak, hogy a Cu²⁺-ion környezete már más lett a dehidratálás előrehaladtával. Hogy itt is valóban dehidratálásról van szó, arról a víz szobahőmérsékletű reabszorpciója alapján győződhetünk meg: a minta spektruma ugyanolyan jellegű, mint amilyen eredetileg volt [1. a) ábra], intenzitása viszont már kisebb az eredetinel, és pedig annál kisebb, minél erősezebb volt a dehidratálás. A Cu²⁺-ion koordinációs szférájában tehát ilyen erőlyes körülmények között részben irreverzibilis vízleadás játszódik le.

Az elmondottakból valószínűnek látszik, hogy a rézion olyan pozícióba kerül, melyben már több rácsoxidion veszi körül, s amely pozícióban már egyrészt a víz behatolása, másrészt az eredetileg oktaéderez koordináció kialakulása erősen gátolt.

A 700 °C-os tartós leszivatis után ESR-jelet egyáltalán nem kapunk, és még szobahőmérsékletű rehidratálást követően sem tudunk semmiféle ESR-jelet kimutatni. A Cu²⁺-ion tehát erősen kötve van valamilyen inaktív pozícióban, azaz — teljes diszpergáltsága mellett — rácshoz erősen kötött tetraéderez koordinációban vagy — agglomerálódása esetén — diamágneses CuO-kristályban kell elhelyezkedjék. Az utóbbi ellen szól az, hogy a fekete CuO-kristályok okozta elszürkület nem tapasztaltuk: a minták színe nem változott sem vákuumban, sem levegőn, akármilyen magas is volt a hőmérséklet.

ESR-vizsgálatainkból levonható következtetések alapján nyomon követhetjük a Cu²⁺-ion koordinációs viszonyainak alakulását a dehidratáció folyamán. Az átalakulások valószínűsíthető képét összefoglalva sématisusan a 2. ábrán mutatjuk be.



2. ábra

A Cu²⁺-ionok koordinációs állapotának változása a dehidratáció során

Köszönetünket fejezzük ki Tibay Tamásnak az ESR-vizsgálatok elvégzéséért.

Összefoglalás

A klinoptilolitba ioncserével bevitt Cu^{2+} -ionok koordinációs állapotának változását vizsgáltuk szobahőmérséklettől 700 °C-ig terjedő dehidratáció során. Az ESR-spektrumok alapján megállapítható, hogy a Cu^{2+} -ionok szobahőmérsékleten oktaédres koordinációban vannak jelen és a hidratált komplexum szabad forgására már ekkor sincs lehetőség. A 100–300 °C közötti hőkezelés hatására a Cu^{2+} -ionok nagyobb része tetraédres, kisebb része pedig négyzetes-piramisos koordinációba kerül. Az 500 °C-on előkezelt minta spektruma szerint a Cu^{2+} -ionoknak kb. a fele egy újabb négyzetes-piramisos koordinációban helyezkedik el, amely az előzőtől csak a ligandumokat illetően különbözik. A 700 °C-os hőkezelés után valamennyi Cu^{2+} -ion tetraédresben vagy torzított tetraédresben található.

Die ESR-spektroskopische Untersuchung des Koordinationszustandes der in Klinoptilolyt eingeführten Cu^{2+} -Ionen. I. D. Mihejkin, J. Papp und D. Kalló

Während der zwischen Zimmertemperatur und 700 °C durchgeführten Dehydratisierung wurde

die Änderung des Koordinationszustandes der durch Ionenaustausch in Klinoptilolyt eingeführten Cu^{2+} -Ionen geprüft.

Auf Grund der ESR-Spektren ist festzustellen, daß bei Zimmertemperatur die Koordination der Cu^{2+} -Ionen oktaedrisch ist und die Cu^{2+} -Ionen schon in diesem Zustand nicht mehr frei rotieren können.

Nach der Temperaturbehandlung im Vakuum zwischen 100–300 °C liegt der kleinere Teil der Cu^{2+} -Ionen in einer quadratisch-pyramidalen, der größere Teil dagegen in tetraedrischer Koordination vor. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis 500 °C geht die Hälfte der Cu^{2+} -Ionen in eine quadratisch-pyramidale Koordination über, die sich von der vorherigen nur in ihren Liganden unterscheidet. Nach der Behandlung bei 700 °C sind alle Cu^{2+} -Ionen der Liganden in Form eines Tetraeders oder deformierten Tetraeders umgeben.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.

Erkezett: 1971. IV. 15.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КИНЕТИКА
И
КАТАЛИЗ

Том XIII

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

5

МОСКВА • 1972

УДК 541.183.02

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР КООРДИНАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ Cu^{2+} В ПРИРОДНЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТАХ

Я. ПАПП, Д. КАЛЛО, И. Д. МИХЕЙКИН

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва
Центральный исследовательский институт химии АН ВНР, Будапешт*

Методом ЭПР изучены координационные состояния ионов двухвалентной меди в природном клиноптилолите производства ВНР. Предложена схема изменения координации ионов Cu^{2+} в процессе дегидратации клиноптилолита в вакууме при различных температурах.

Катионзамещенные формы природного клиноптилолита в последнее время применяются как катализаторы различных превращений углеводов (¹⁻³). Детальное строение алюмосиликатного каркаса клиноптилолита неизвестно, однако на основании измерения адсорбционной емкости по отношению к различным веществам предполагается, что диаметр входных окон в его полости составляет около 4 Å (Е. Гёрёг, Г. Клопп, Г. Шипош, Институт высоких давлений, Будапешт). Нет также никаких сведений относительно распределения и состояния катионов, компенсирующих отрицательный заряд алюмосиликатной решетки клиноптилолита. Несмотря на это, представляется интересным изучить на примере медьсодержащего клиноптилолита возможные координационные состояния ионов в образце. Медная форма клиноптилолита выбрана нами для исследования методом ЭПР потому, что спектры ЭПР ионов двухвалентной меди достаточно хорошо изучены, и их качественная интерпретация довольно проста.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы медьсодержащего клиноптилолита готовили из его калиевой формы путем катионного обмена в растворе сульфата меди. Содержание соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл раствора составляло 0,2 г, навеска калиевой формы клиноптилолита — 10 г. Обмен проводили путем однократной обработки навески клиноптилолита в течение 4 час. при температуре раствора 90—100° С. Эти условия, подобранные нами экспериментально, позволили получить образцы медьсодержащего клиноптилолита, которые давали

спектры ЭПР от ионов меди с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой. Дегидратацию образцов проводили в вакууме ($\sim 10^{-3}$ тор) при температуре от 100 до 700°С в течение 1—5 час. Адсорбцию паров воды на дегидратированные образцы проводили при комнатной температуре при давлении ее насыщающих паров. Спектры ЭПР приготовленных таким образом образцов снимались на приборе фирмы JEOL ME-3X на частоте ~ 9300 мгц при температурах — 196° и 25°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1. приведены спектры ЭПР образцов медьсодержащего клиноптилолита: исходного, полученного катионным обменом (а), и прогретых в вакууме при 100°С (б) и 500°С (в), записанные при температуре жидкого азота. Спектры ЭПР этих образцов, записанные при комнатной температуре, подобны приведенным на рис. 1, но разрешены несколько хуже. Как видно из рис. 1, в зависимости от температуры

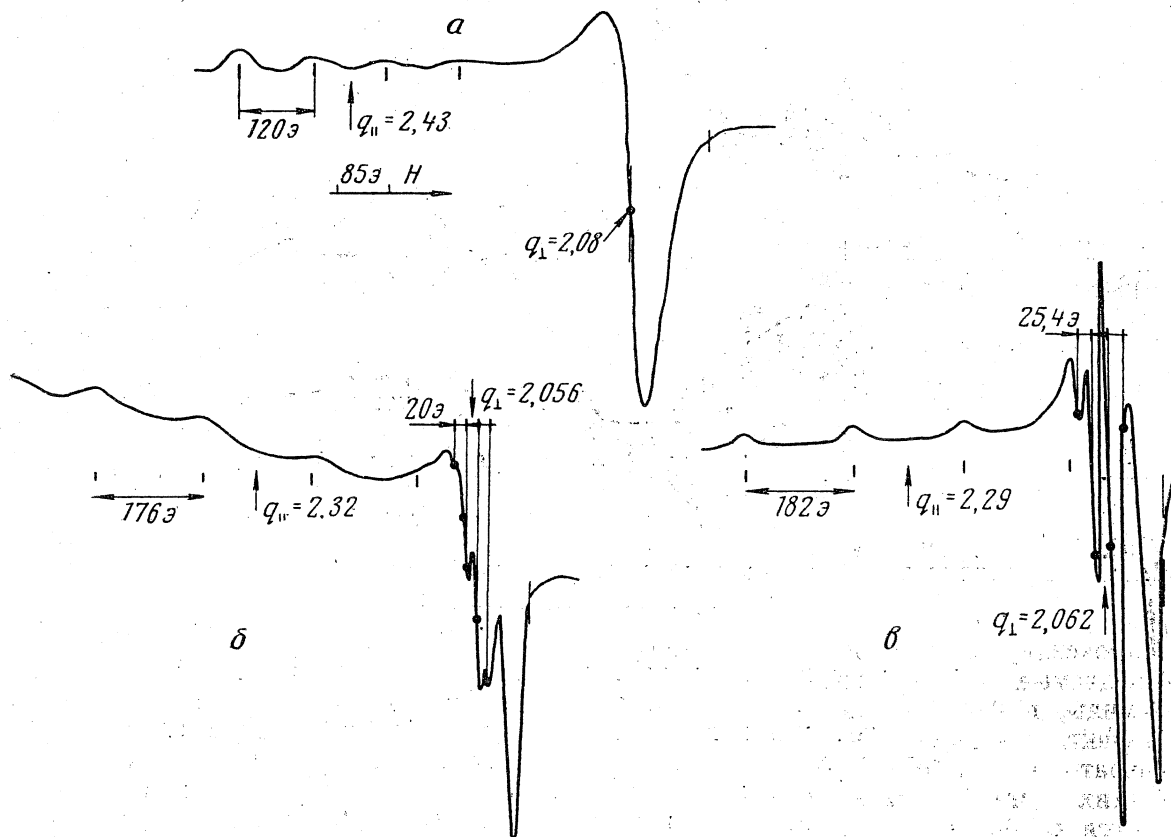


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов медьсодержащего клиноптилолита: а — после катионного обмена; б, в — после дегидратации в вакууме при 100 и 500°, записанные при — 196°С

предварительной обработки образцы дают спектры ЭПР ионов меди трех типов, которые отличаются своими параметрами. Помимо изменения параметров спектров ЭПР с повышением температуры термовакuumной обработки наблюдалось также изменение их интенсивности, которое состояло в следующем. При температуре дегидратации 100—250°С (спектр б) интенсивность сигнала составляла приблизительно 5—10% от интенсивности сигнала исходного клиноптилолита (спектр а). При дальнейшем повышении температуры дегидратации наблюдалось сначала увеличение интенсивности сигнала (спектр в) до $\sim 50\%$ (500°С), а затем — падение до 5—10% (700°С) от исходного. Надо заметить, что если проводить дегидратацию образца при 500°С в течение различных промежутков времени, то также наблюдается постепенное уменьшение интенсивности сигнала с ростом длительности обработки (при обработке в течение 5 час. интенсивность сигнала ЭПР падает вдвое по сравнению с интенсивностью сигнала после обработки в течение первого часа). Адсорбция воды при комнатной температуре на образцы, дегидратированные при температуре ниже 300°С (спектр б), приводит к возникновению спектра типа а с интенсивностью, близкой к интенсивности спектра исходного образца. После адсорбции паров воды на образцы, прогретые при более высокой температуре, также возникает спектр типа а, однако интенсивность не возвращается к исходной.

Полученные результаты показывают, что ионы меди входят в клиноптилолит при катионном обмене в виде октаэдрических аквакомплексов, которые достаточно жестко связаны с его решеткой. Об этом свидетельствует и тот факт, что при обеих температурах измерения наблюдается анизотропно уширенный спектр ЭПР с параметрами, близкими к параметрам спектров комплексов $[\text{Cu} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ в замороженных водных

растворах солей меди. Вращение этих комплексов затруднено, по-видимому, потому, что размеры полостей клиноптилолита невелики. При температуре термовакuumной обработки образцов (100—300°С) в результате удаления основной массы воды из клиноптилолита небольшая часть (5—10%) ионов меди попадает в места с окружением, близким по симметрии к квадратной пирамиде. Наблюдаемый при этом спектр ЭПР (см. рис. 1, б) полностью соответствует по параметрам спектру типа II, полученному в работе (4) для частично дегидрированного цеолита CuNaY, и приписанному иону меди в координации квадратной пирамиды. Основная часть ионов меди принимает, по-видимому, при этих условиях дегидратации координацию, близкую к тригональной или тетраэдрической, что как известно (4), может привести к исчезновению сигналов ЭПР.

При дальнейшем повышении температуры дегидратации (400—700°С) происходит практически полное удаление воды из образцов. При этом также протекает процесс

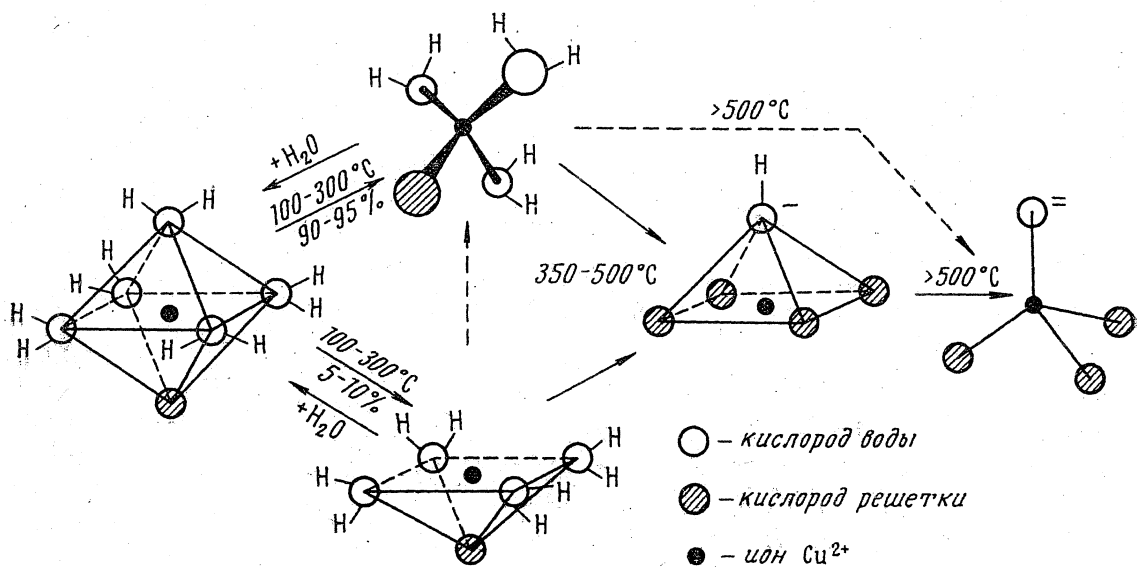


Рис. 2. Предполагаемая схема изменения состояния ионов Cu^{2+} в клиноптилолите при его дегидратации

дегидроксилирования поверхности клиноптилолита (5) и можно предположить, что наблюдаемые нами спектры типа *в* относятся к ионам меди в координации квадратной пирамиды, в вершине которой находится остаточный фрагмент воды OH^- или O^{2-} . Тот факт, что кривая интенсивности сигнала *в* проходит через максимум в районе температуры обработки 500°С можно объяснить следующим образом: по-видимому, при этих температурах наблюдаемое нами состояние ионов Cu^{2+} в клиноптилолите не является стабильным и по мере увеличения времени или температуры дегидратации происходит миграция ионов меди в места с окружениями, близкими по симметрии к тригональным или тетраэдрическим, что и приводит в конечном счете к сильному ослаблению сигнала ЭПР от образцов, обработанных при 700°С. Ионы меди, стабилизированные в этих местах, не достраивают при адсорбции воды свою координационную сферу до октаэдрической, так как этому, например, может препятствовать малость соответствующих полостей клиноптилолита. На рис. 2 представлена предполагаемая нами схема изменения состояния ионов Cu^{2+} в клиноптилолите при его дегидратации.

Следует заметить, что эта схема не является единственно возможной: так, например, сильное уменьшение сигнала ЭПР от ионов меди после обработки образцов при 600—700°С можно было бы объяснить образованием в образцах кристаллической окиси меди, однако мы не наблюдали возникновения у образцов характерной для окиси меди серой окраски. Никакого изменения окраски образцов не наблюдалось также при обработке их на воздухе.

Авторы благодарят Т. Тибаи за участие в проведении ЭПР-измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brit. pat., N 1150277, 1966.
2. J. Papp, D. Kalló, Magyar Kem. Foly, 75, 99, 1969.
3. J. Papp, D. Kalló, G. Schoy, J. Catalysis, 23, 168, 1971.
4. И. Д. Михайкин, В. А. Швеиц, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, 11, 747, 1970.
5. Я. Папц, И. Д. Михайкин, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, 11, 812, 1970.

MECHANISTIC STUDY OF THE ISOMERIZATION OF *n*-BUTENE ON ACID CATALYSTS, I

KINETICS OF MONOMOLECULAR CATALYTIC INTERCONVERSION OF THREE COMPONENTS

D. KALLÓ, E. DETREKŐY and G. SCHAY

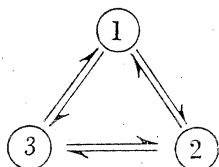
(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received November 11, 1970

The rate equations for the transformation of a component *i* were derived for the following mechanisms: (1) transformation to both *j* and *k* proceeds by adsorption, surface reaction and desorption; (2) without a surface reaction one of the adsorbed forms if *i* is desorbed into *j*, the other into *k*; (3) adsorbed *i* transforms to adsorbed forms of *j* and *k*, which are desorbed into *j* and *k*; (4) the common adsorbed form of two components transforms to the adsorbed form of the third component; (5) the components transform into each other *via* a common surface intermediate. In the derivation of the rate equations for the individual mechanisms, either the surface reaction or the sorption were considered as rate-determining steps. The relations obtained for r_{ij}^0 , the initial rate of some transformation $i \rightarrow j$ are easier to evaluate; these can be given always by an equation of the form $1/r_{ij}^0 = m_{ij}/p_i^0 + b_{ij}$ as a function of the initial pressure p_i^0 (at low coverages $m_{ij}/p_i^0 \gg b_{ij}$, and at high coverages $m_{ij}/p_i^0 \ll b_{ij}$). If $b_{ij} \neq b_{kj}$, in principle it can be observed only that the elementary steps of the monomolecular interconversion of the three components follow each other according to a triangular scheme [mechanisms (1) and (2) and (3) if the surface reaction is rate-determining]; if $b_{ij} = b_{kj}$, it can be observed only that the transformation proceeds according to an *Y* scheme *via* a common surface intermediate or an equilibrium mixture of products [mechanisms (3), (4) and (5), when the sorption steps are rate-determining]; if equilibrium is very rapidly established between any two components, the reaction proceeds by a slow surface reaction according to mechanism (4). As well as this elucidation of the mechanism, the kinetic method at times also provides a possibility for the determination of the constants of the elementary steps.

In the present series of papers we wish to report the results of a study of the isomerization of *n*-butene as model reaction, in respect of the so-called acid catalysts, their active groups. To start with, we endeavour to elucidate the mechanism of the reaction, the first and most obvious possibility for this being offered by the reaction kinetic methods. The evaluation of the kinetically elucidated elementary steps and the constants determined for these can serve as the basis of further investigations. However, there are restrictions of principle to the kinetic study of the mechanism. For the clarification and the tying up of all this it is necessary (*a*) to know the kinetic relations concerned, and (*b*) to establish with their help the limitation of calculations and evaluations from the experimental data.

The kinetics of the catalytic transformation of the three *n*-butene isomers have been cleared up in so far as the process can be phenomenologically described by the triangular scheme



in which the individual steps are reversible and, within the limits of experimental error, first order with respect to the composition expressed in *mole fractions* at a given, constant pressure [e.g. 1—3]; that is, the rate of transformation of the *i*-th component ($i = 1, 2, 3$) is

$$r_i = (k_{ij} + k_{ik}) y_i - k_{ji} y_j - k_{ki} y_k \quad (1)$$

where *y* is the mole fraction; k_{ij} is the empirical rate constant of the overall transformation $i \rightarrow j$; $i, j, k = 1, 2, 3$; and $i \neq j \neq k$.

Nevertheless, it may be observed that at times the rate of transformation increases not with the first, but a smaller power of the total *pressure* of the reacting gas mixture. Under such conditions the experimental data can be described on the basis of a reaction scheme in which surface reactions take place between the adsorbed isomers [4] (see scheme III in Fig. 1); in addition to this they can also be described on the basis of a scheme in which the individual isomers are transformed into each other via a common intermediate [5, 6] (see scheme V in Fig. 1). From other measurements, however, it could be concluded that the two 2-butene isomers give a common surface intermediate which transforms into the adsorbed form of the third isomer [7] (see scheme IV in Fig. 1). All these observations prompted us to extend our studies related to this system, *i.e.* to take into account all the kinetic cases for the possible schemes of catalytic transformation, including the conditions prevailing under extremely large and extremely small coverages.

1. Reaction schemes for the catalytic transformation

Fig. 1 shows those monomolecular transformation schemes for which kinetic equations have been derived. Only the non-activated surface intermediates are given in the schemes, and not the activated complexes.

The schemes shown in Fig. 1 do not comprise the total variety of formal possibilities, the reaction paths appearing fairly reasonable were regarded only on the basis of the following considerations.

I represents the conception (today already considered as classic) according to which three processes were considered for every reaction direction: adsorption, surface reaction and desorption. Accordingly, each individual isomer would be adsorbed in two forms of surface intermediate, which thus transform in the surface reactions; this means then that the 3 isomers would occur in a total of six types of adsorbed state. With this the most complicated transformation scheme was taken into consideration.

II is simpler than **I** in so far as the surface reaction step does not occur. Here too each isomer is adsorbed in two ways, but in such a manner that their intermediates are common in pairs, and hence these can be desorbed in two ways.

In the case of **III** the transformation takes place between the isomeric forms adsorbed on the surface.

IV represents the case when the process occurs by the surface reaction between the common intermediate of two isomers and the adsorbed form of the third. This picture appears reasonable if on adsorption a π -complex is formed which in the 2-butenes has an identical structure, and in 1-butene a structure different from this.

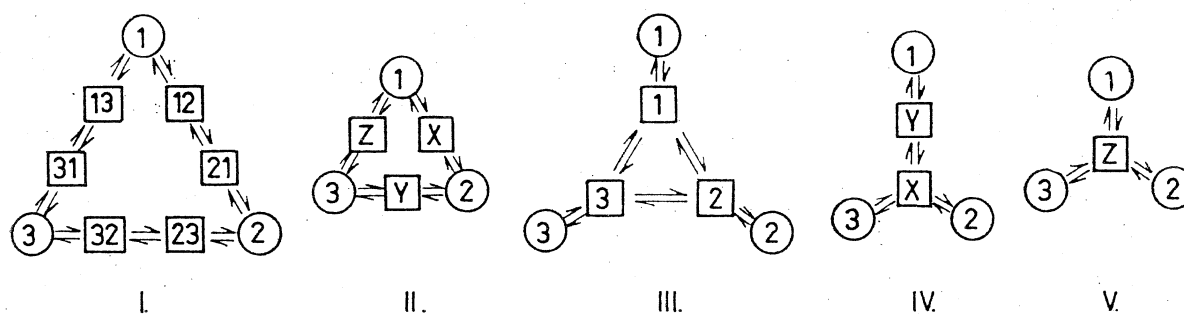


Fig. 1. Transformation schemes considered in the kinetic calculations; \circ = gas phase component; \square = adsorbed state

In **V** all three isomers form a common surface complex. This seems likely because upon the addition of a proton from the acid catalyst an identical σ -complex and the same *sec*-butyl carbonium ion may be formed from all three isomers.

2. Kinetic relations

The kinetic cases which are studied for the transformation schemes shown in Fig. 1 are as follows:

- r : the rate-determining step is the *surface reaction* with surface coverages corresponding to an adsorption equilibrium; extreme sub-cases are
- r_0 : there are very small surface coverages, *i.e.* the adsorption equilibrium constants are very small: $K_a p_i \ll 1$ (K_a is the adsorption equilibrium constant; p_i — the partial pressure of the i -th component);
- r_1 : the coverage of the surface is complete, *i.e.* the adsorption equilibrium constants are very large: $K_a p_i \gg 1$.
- s : the *sorption* steps are rate-determining, while the surface reaction (if there is one) can be considered as being in equilibrium; extreme sub-cases are

ads: the rate-determining step is the adsorption, *i.e.* $k_a p_i \ll k_d$ (k_a , k_d are the adsorption and desorption rate constants, resp.), resulting in very small coverages;

des: the rate-determining step is the desorption, *i.e.* $k_a p_i \gg k_d$, resulting in very high surface coverages.

Our investigations do not extend to those cases when (a) neither the sorption nor the surface reaction (if there is one) is the rate-determining step, as the practical probability of such general cases is very small, (b) the adsorption is strong or weak for only one or two components, and further when one surface reaction is fast and the other slow, as large differences in such a sense cannot be expected for closely related compounds.

In the following are given the kinetic equations for r_i , the rate in steady state, related to unit catalyst surface, of the transformation of some component ($i = 1, 2, 3$) expressed in partial pressures, as directly measurable independent variables. The equations were derived by assuming a catalyst surface of homogeneous activity; the steady state was taken into consideration in such a way that $\sum r_i = 0$, or equivalently $\frac{d\theta}{d\tau} = 0$, *i.e.* the various coverages and the fraction of vacant surface θ_0 do not change in time. The basic equations from which we set out can be given in the following general forms: for the sorption process $\textcircled{i} \rightleftharpoons \boxed{\alpha}$:

$$r_{i,a} = k_{i,a} p_i \theta_0 - k_{i,d} \theta_\alpha$$

for the surface reactions $\boxed{\alpha} \rightleftharpoons \boxed{\beta}$:

$$r_{\alpha\beta} = k_{\alpha\beta} \theta_\alpha - k_{\beta\alpha} \theta_\beta.$$

The fraction of vacant surface is stressed in our equations since this is clearly of identical significance in any conception of the mechanism, while the coverages refer to different systems and different intermediates. The indices denote the transitions according to Fig. 1 in an unambiguous way and as simply as possible.

In case *I-r*, conditions of which are $k_{ij} \ll k_{i,j}$, $k_{ik} \ll k_{i,k}$, $k_{ji} \ll k_{j,i}$ and $k_{ki} \ll k_{k,i}$:

$$r_i = \theta_0 [(k_{ij} K_{i,ij} + k_{ik} K_{i,ik}) p_i - k_{ji} K_{j,ij} p_j - k_{ki} K_{k,ki} p_k] \quad (2)$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \sum K_i p_i}$$

(k_{ij} is the rate constant of transformation of the adsorbed intermediate \boxed{ij} to \boxed{ji} , in accordance with the designation to be seen in scheme I in Fig. 1; also in this sense

$k_{ij,i}$ is the rate constant of desorption $\boxed{ij} \rightarrow \textcircled{j}$;

$K_{i,j}$ is the equilibrium constant of adsorption of the gas phase component \textcircled{i} into \boxed{ij} ;

$K_i = K_{i,j} + K_{i,k}$ = adsorption equilibrium constant of i ;

p is the partial pressure; while in the indices

$i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, 3$; $k = 1, 2, 3$; $i \neq j$; $j \neq k$; and $k \neq i$).

In case *I-r*₀:

$$r_i = [(k_{ij} K_{i,j} + k_{ik} K_{i,k}) p_i - k_{ji} K_{j,ji} p_j - k_{ki} K_{k,ki} p_k] \quad (4)$$

In case *I-r*₁:

$$r_i = \frac{[(k_{ij} K_{i,j} + k_{ik} K_{i,k}) y_i - k_{ji} K_{j,ji} y_j - k_{ki} K_{k,ki} y_k]}{\sum K_i y_i} \quad (5)$$

(y is the mole fraction in the gas phase, since $p = yP$ and the total pressure P can be eliminated).

In case *I-s*:

$$r_i = \theta_0 \left[\left(k_{i,j} \frac{k_{ji,j} K_{ij}}{k_{ij,i} + k_{ji,j} K_{ij}} + k_{i,k} \frac{k_{ki,k} K_{ik}}{k_{ik,i} + k_{ki,k} K_{ik}} \right) p_i - \right. \\ \left. - k_{j,ji} \frac{k_{ij,i}}{k_{ij,i} + k_{ji,j} K_{ij}} p_j - k_{k,ki} \frac{k_{ik,i}}{k_{ik,i} + k_{ki,k} K_{ik}} p_k \right] \quad (6)$$

$$\theta_0 = \left[1 + (1 + K_{12}) \frac{k_{1,12} p_1 + k_{2,21} p_2}{k_{12,1} + k_{21,2} K_{12}} + \right. \\ \left. + (1 + K_{23}) \frac{k_{2,23} p_2 + k_{3,32} p_3}{k_{23,2} + k_{32,3} K_{23}} + (1 + K_{31}) \frac{k_{3,31} p_3 + k_{1,13} p_1}{k_{31,1} + k_{13,1} K_{31}} \right]^{-1} \quad (7)$$

($k_{i,j}$ is the rate constant of the adsorption $\textcircled{i} \rightarrow \boxed{ij}$;

$k_{j,i}$ is the rate constant of the desorption $\boxed{ji} \rightarrow \textcircled{j}$;

K_{ij} is the equilibrium constant of the surface reaction $\boxed{i} \rightleftharpoons \textcircled{j}$).

In case *I-ads*:

$$r_i = \left[\left(k_{i,j} \frac{k_{ji,j} K_{ij}}{k_{ij,i} + k_{ji,j} K_{ij}} + k_{i,k} \frac{k_{ki,k} K_{ik}}{k_{ik,i} + k_{ki,k} K_{ik}} \right) p_i - \right. \\ \left. - k_{j,ji} \frac{k_{ij,i}}{k_{ij,i} + k_{ji,j} K_{ij}} p_j - k_{k,ki} \frac{k_{ik,i}}{k_{ik,i} + k_{ki,k} K_{ik}} p_k \right] \quad (8)$$

In case *I-des*:

$$r_i = \left[\left(k_{i,ij} \frac{k_{ji,j} K_{ij}}{k_{ij,i} + k_{ji,j} K_{ij}} + k_{i,ik} \frac{k_{ki,k} K_{ik}}{k_{ik,i} + k_{ki,k} K_{ik}} \right) y_i - k_{j,ji} \frac{k_{ij,i}}{k_{ij,i} + k_{ji,j} K_{ij}} y_i - k_{k,ki} \frac{k_{ik,i}}{k_{ik,i} + k_{ki,k} K_{ik}} y_k \right] \times \left[(1 + K_{12}) \frac{k_{1,12} y_1 + k_{2,21} y_2}{k_{12,1} + k_{21,2} K_{12}} + (1 + K_{23}) \frac{k_{2,23} y_2 + k_{3,32} y_3}{k_{23,2} + k_{32,3} K_{23}} + (1 + K_{31}) \frac{k_{3,31} y_3 + k_{1,13} y_1}{k_{31,3} + k_{13,1} K_{31}} \right]^{-1} \quad (9)$$

As in (5) it was possible to eliminate the pressure.

In case *II-s*:

$$r_1 = \theta_0 \left[\left(k_{1X} \frac{k_{X2}}{k_{X1} + k_{X2}} + k_{1Z} \frac{k_{Z3}}{k_{Z3} + k_{Z1}} \right) p_1 - k_{2X} \frac{k_{X1}}{k_{X1} + k_{X2}} p_2 - k_{3Z} \frac{k_{Z1}}{k_{Z3} + k_{Z1}} p_3 \right] \quad (10)$$

$$\theta_0 = \left[1 + \frac{k_{1X} p_1 + k_{2X} p_2}{k_{X1} + k_{X2}} + \frac{k_{2Y} p_2 + k_{3Y} p_3}{k_{Y2} + k_{Y3}} + \frac{k_{3Z} p_3 + k_{1Z} p_1}{k_{Z3} + k_{Z1}} \right]^{-1} \quad (11)$$

(*k* is the adsorption or desorption rate constant, depending on the indices; the indices refer to the transformations according to scheme II in Fig. 1; thus for example the rate constant of the adsorption $\textcircled{1} \rightarrow \boxed{X}$ is k_{1X}).

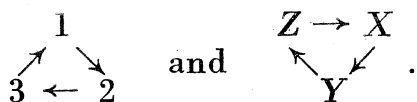
In case *II-ads*:

$$r_1 = \left[\left(k_{1X} \frac{k_{X2}}{k_{X1} + k_{X2}} + k_{1Z} \frac{k_{Z3}}{k_{Z3} + k_{Z1}} \right) p_1 - k_{2X} \frac{k_{X1}}{k_{X1} + k_{X2}} p_2 - k_{3Z} \frac{k_{Z1}}{k_{Z3} + k_{Z1}} p_3 \right] \quad (12)$$

In case *II-des*:

$$r_1 = \left[\left(k_{1X} \frac{k_{X2}}{k_{X1} + k_{X2}} + k_{1Z} \frac{k_{Z3}}{k_{Z3} + k_{Z1}} \right) y_1 - k_{2X} \frac{k_{X1}}{k_{X1} + k_{X2}} y_2 - k_{3Z} \frac{k_{Z1}}{k_{Z3} + k_{Z1}} y_3 \right] \times \left[\frac{k_{1X} y_1 + k_{2X} y_2}{k_{X1} + k_{X2}} + \frac{k_{2Y} y_2 + k_{3Y} y_3}{k_{Y2} + k_{Y3}} + \frac{k_{3Z} y_3 + k_{1Z} y_1}{k_{Z3} + k_{Z1}} \right]^{-1} \quad (13)$$

r_2 and r_3 are obtained from Eqs (10), (12) and (13) by the simultaneous substitution of the index numbers and index symbols according to the cycles



In case III-r:

$$r_i = \theta_0 [(k_{ij} + k_{ik}) K_i p_i - k_{ji} K_j p_j - k_{ki} K_k p_k] \quad (14)$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + \sum K_i p_i} \quad (15)$$

(k_{ij} is the rate constant of the surface reaction $\square \rightarrow \square$, indexed according to scheme III in Fig. 1; e.g. k_{12} for $\square \rightarrow \square$);

K_i is the adsorption equilibrium constant of component i).

In case III- r_0 :

$$r_i = [(k_{ij} + k_{ik}) K_i p_i - k_{ji} K_j p_j - k_{ki} K_k p_k] \quad (16)$$

In case III- r_1 :

$$r_i = \frac{(k_{ij} + k_{ik}) K_i y_i - k_{ji} K_j y_j - k_{ki} K_k y_k}{\sum K_i y_i} \quad (17)$$

In case III-s (general indexing is not possible here):

$$r_1 = \theta_0 [(k_1 k_{-2}^{***} + k_1 k_{-3}^{***}) p_1 - k_2 k_{-1}^{***} p_2 - k_3 k_{-1}^{***} p_3] \quad (18)$$

$$\theta_0 = \frac{k_{-1} + k_{-2} K_{12} + k_{-3} K_{13}}{(1 + K_{12} + K_{13}) \sum k_i p_i + k_{-1} + k_{-2} K_{12} + k_{-3} K_{13}} \quad (19)$$

and

$$k_{-1}^{***} \equiv k_{-1} (k_{-1} + k_{-2} K_{12} + k_{-3} K_{13})^{-1} \quad (20)$$

$$k_{-2}^{***} \equiv k_{-2} K_{12} (k_{-1} + k_{-2} K_{12} + k_{-3} K_{13})^{-1} \quad (21)$$

$$k_{-3}^{***} \equiv k_{-3} K_{13} (k_{-1} + k_{-2} K_{12} + k_{-3} K_{13})^{-1} \quad (22)$$

considering that $K_{ij} = 1/K_{ji}$ and $K_{ik}/K_{jk} = K_{ij}$, if the numerators and denominators of (19)–(22) are divided by any optional K_{ij} , equivalent expressions are obtained.

(k_i is the adsorption rate constant of i ;

k_{-i} is the desorption rate constant of i ;

K_{ij} is the equilibrium constant of the surface reaction $\square \rightarrow \square$).

In case *III-ads*:

$$r_1 = [(k_1 k_{-2}^{***} + k_1 k_{-3}^{***}) p_1 - k_2 k_{-1}^{***} p_2 - k_3 k_{-1}^{***} p_3] \quad (23)$$

In case *III-des*:

$$r_1 = \frac{[(k_1 k_{-2} K_{12} + k_1 k_{-3} K_{13}) y_1 - k_2 k_{-1} y_2 - k_3 k_{-1} y_3]}{(1 + K_{12} + K_{13}) \sum k_i y_i} \quad (24)$$

which naturally can be transcribed in the sense of what was said after (22).

r_2 and r_3 can be obtained from Eqs. (18), (23) and (24) by altering the indices

according to the cycle $\begin{matrix} & 1 & \\ \nearrow & & \searrow \\ 3 & \leftarrow & 2 \end{matrix}$.

In case *IV-r* (general indexing is not possible here):

$$r_1 = \theta_0 \left(k_{YX} K_1 p_1 - k_{XY} \frac{k_2}{k_{-2} + k_{-3}} p_2 - k_{XY} \frac{k_3}{k_{-2} + k_{-3}} p_3 \right) \quad (25)$$

since the adsorption equilibrium has set in, components 2 and 3 are also permanently equilibrated through X:

$$r_2 = K'_{32} r_3 = \frac{1}{1 + K'_{23}} \theta_0 (k_{XY} K_j p_j - k_{YX} K_1 p_1) \quad (26)$$

that is

$$\frac{k_2 p_2 + k_3 p_3}{k_{-2} + k_{-3}} = K_j p_j \quad (27)$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + K_1 p_1 + K_j p_j} \quad (28)$$

(k_{XY} , k_{YX} are the rate constants of the surface reaction according to scheme IV in Fig. 1;

K_1 , K_j are adsorption equilibrium constants; $j = 2, 3$;

K'_{32} , K'_{23} are equilibrium constants of the overall transformations $\textcircled{3} \rightarrow \textcircled{2}$ and $\textcircled{2} \rightarrow \textcircled{3}$).

In case *IV-r₀*:

$$r_1 = (k_{XY} K_1 p - k_{YX} K_j p_j) \quad (29)$$

$$r_2 = K'_{32} r_3 = \frac{1}{1 + K'_{23}} (k_{XY} K_j p_j - k_{YX} K_1 p_1) \quad (30)$$

In case *IV-r*₁:

$$r_1 = \frac{(k_{YX} K_1 y_1 - k_{XY} K_j y_j)}{K_1 y_1 + K_j y_j} \quad (31)$$

$$r_2 = K'_{32} r_3 = \frac{1}{1 + K'_{23}} \frac{(k_{XY} K_j y_j - k_{YX} K_1 y_1)}{K_1 y_1 + K_j y_j} \quad (32)$$

In case *IV-s* (general indexing is not possible here):

$$r_1 = \theta_0 [(k_1 k_{-2}^{**} + k_1 k_{-3}^{**}) p_1 - k_2 k_{-1}^{**} p_2 - k_3 k_{-1}^{**} p_3] \quad (33)$$

$$\theta_0 = \frac{k_{-1} + k_{-2} K_{YX} + k_{-3} K_{YX}}{(1 + K_{XY}) \sum k_i p_i + k_{-1} + k_{-2} K_{YX} + k_{-3} K_{YX}} \quad (34)$$

$$\text{and } k_{-1}^{**} \equiv k_{-1} (k_{-1} + k_{-2} K_{YX} + k_{-3} K_{YX})^{-1} \quad (35)$$

$$k_{-2}^{**} \equiv k_{-2} K_{YX} (k_{-1} + k_{-2} K_{YX} + k_{-3} K_{YX})^{-1} \quad (36)$$

$$k_{-3}^{**} \equiv k_{-3} K_{YX} (k_{-1} + k_{-2} K_{YX} + k_{-3} K_{YX})^{-1} \quad (37)$$

since $K_{XY} = 1/K_{YX}$, on dividing by K_{YX} the equivalent expressions of (34)–(37) are obtained

(k_i is the adsorption rate constant of i ;

k_{-i} is the desorption rate constant of i ;

K_{XY} is the equilibrium constant of the surface reaction $\boxed{X} \rightarrow \boxed{Y}$).

In case *IV-ads*:

$$r_1 = [(k_1 k_{-2}^{**} + k_1 k_{-3}^{**}) p_1 - k_2 k_{-1}^{**} p_2 - k_3 k_{-1}^{**} p_3] \quad (38)$$

In case *IV-des*:

$$r_2 = \frac{[(k_1 k_{-2} K_{YX} + k_1 k_{-3} K_{YX}) y_1 - k_2 k_{-1} y_2 - k_3 k_{-1} y_3]}{(1 + K_{YX}) \sum k_i y_i} \quad (39)$$

r_2 and r_3 can be obtained from Eqs (33), (38) and (39) by changing the index-

numbers according to the cycle $\begin{array}{c} 1 \\ \nearrow \quad \searrow \\ 3 \leftarrow 2 \end{array}$.

In case *V*-s (the general indices have been disregarded in order to simplify comparison with cases *III*-s and *IV*-s):

$$r_1 = \theta_0 [(k_1 k_{-2}^* + k_1 k_{-3}^*) p_1 - k_2 k_{-1}^* p_2 - k_3 k_{-1}^* p_3] \quad (40)$$

$$\theta_0 = \frac{\Sigma k_{-i}}{\Sigma k_i p_i + \Sigma k_{-i}} \quad (41)$$

and the probability of desorption of the common intermediate to *i* is

$$k_{-i}^* \equiv \frac{k_{-i}}{\Sigma k_{-i}} \quad (42)$$

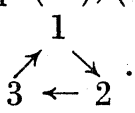
(k_i is the adsorption rate constant of *i*;
 k_{-i} is the desorption rate constant of *i*).

In case *V*-ads:

$$r_1 = [(k_1 k_{-2}^* + k_1 k_{-3}^*) p_1 - k_2 k_{-1}^* p_2 - k_3 k_{-1}^* p_3] \quad (43)$$

In case *V*-des:

$$r_1 = \frac{[(k_1 k_{-2} + k_1 k_{-3}) y_1 - k_2 k_{-1} y_2 - k_3 k_{-1} y_3]}{\Sigma k_i y_i} \quad (44)$$

r_2 and r_3 can be obtained from Eqs (40), (43) and (44) by changing the index-numbers according to the cycle 

It should be noted that the equations established for the simpler cases can be derived from those valid for the more involved cases by using appropriate simplifications. This compatibility confirms the correctness of the equations set up. Thus, *IV*-*r* can be derived from *III*-*r*, *IV*-*s* from *III*-*s* and *V*-*s* from *IV*-*s* (and all these from the rate equations deduced for scheme **III** if no rate determining step is involved).

3. Initial rate equations

Although the rate of the reaction may be obtained for any partial pressures with the use of the kinetic expressions given above (in so far as one or other of these reflect the correct mechanism), as a result of their complexity they are scarcely suitable for the calculation of the unknown constants from known partial pressures and reaction rates (at least in as much as this is possible at all in principle; see later at the end of this section).

Simpler expressions easier to evaluate, are obtained, if instead of the rate of disappearance of (*i*) in steady state, the initial rate of the overall transformation $(i) \rightarrow (j)$, r_{ij}^0 is regarded in steady state when the partial pressure of reactant is p_i^0 ($p_j = p_k = 0$). All the kinetic equations derived for the different cases can then be rearranged in linear form (see the symbols in the equations cited):

In case *I-r*, the rate of transformation of *i* is deduced from (2) as

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = \frac{1}{k_{ij} K_{i,ij}} \left[\frac{1}{p_i^0} + (K_{i,ij} + K_{i,ik}) \right] \quad (45)$$

In case *I-r₀* the second term can be neglected in comparison with the first:

$$r_{ij}^0 = k_{ij} K_{i,ij} p_i^0 \quad (46)$$

In case *I-r₁* the first term can be neglected:

$$r_{ij}^0 = \frac{k_{ij} K_{i,ij}}{K_{i,ij} + K_{i,ik}} \quad (47)$$

In case *I-s*, from (6)

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = \frac{k_{ji,j} K_{ij} + k_{ij,i}}{k_{i,ij} k_{ji,j} K_{ij}} \left[\frac{1}{p_i^0} + \frac{k_{i,ij}(1 + K_{ij})}{k_{ij,i} + k_{ji,j} K_{ij}} + \frac{k_{i,ik}(1 + K_{ik})}{k_{ik,i} + k_{ki,k} K_{ik}} \right] \quad (48)$$

In case *I-ads*, from (8)

$$r_{ij}^0 = k_{i,ij} \frac{k_{ji,j} K_{ij}}{k_{ji,j} K_{ij} + k_{ij,i}} p_i^0 \quad (49)$$

In case *I-des*, from (9)

$$r_{ij}^0 = [k_{i,ij} k_{ji,j} K_{ij} (k_{ki,k} K_{ik} + k_{ik,i})] \times [k_{i,ij} (k_{ki,k} K_{ik} + k_{ik,i}) (1 + K_{ij}) + k_{i,ik} (k_{ji,j} K_{ij} + k_{ij,i}) (1 + K_{ik})]^{-1} \quad (50)$$

In case *II-s*, from (10)

$$\frac{1}{r_{12}^0} = \left(\frac{1}{k_{1X}} \frac{k_{X1} + k_{X2}}{k_{X2}} \right) \left[\frac{1}{p_1^0} + \frac{k_{1X}}{k_{X1} + k_{X2}} + \frac{k_{1Z}}{k_{Z1} + k_{Z3}} \right] \quad (51)$$

In case *II-ads*, from (12)

$$r_{12}^0 = k_{1X} \frac{k_{X2}}{k_{X1} + k_{X2}} p_1^0 \quad (52)$$

In case *II-des*, from (13)

$$r_{12}^0 = \frac{k_{1X} k_{X2} (k_{Z3} + k_{Z1})}{k_{1X} (k_{Z3} + k_{Z1}) + k_{1Z} (k_{X1} + k_{X2})} \quad (53)$$

In case *III-r*, from (14)

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = \frac{1}{k_{ij} K_i} \frac{1}{p_i^0} + \frac{1}{k_{ij}} = \frac{1}{k_{ij} K_i} \left[\frac{1}{p_i^0} + K_i \right] \quad (54)$$

In case *III-r₀*, from (16)

$$r_{ij}^0 = k_{ij} K_i p_i^0 \quad (55)$$

In case *III-r₁*, from (17)

$$r_{ij}^0 = k_{ij} \quad (56)$$

In case *III-s*, from (18)

$$\frac{1}{r_{12}^0} = \frac{k_{-1} + k_{-2} K_{12} + k_{-3} K_{13}}{k_1 k_{-2} K_{12}} \left[\frac{1}{p_1^0} + \frac{k_1 (1 + K_{12} + K_{13})}{k_{-1} + k_{-2} K_{12} + k_{-3} K_{13}} \right] \quad (57)$$

In case *III-ads*, from (23)

$$r_{12}^0 = k_1 k_{-2}^{***} p_1^0 \quad (58)$$

In case *III-des*, from (24)

$$r_{12}^0 = \frac{k_{-2} K_{12}}{1 + K_{12} + K_{13}} \quad (59)$$

In case *IV-r*, from (25) because of the established equilibrium ② ⇌ ③

$$\frac{1}{r_{12}^0} = \frac{1 + K'_{23}}{k_{YX} K_1} \left[\frac{1}{p_1^0} + K_1 \right] \quad (60)$$

while

$$-\frac{1}{r_1^0} = \frac{1}{k_{XY} K_j} \left[\frac{1}{p_j} + K_j \right] \text{ if } p_1 = 0$$

$$(j = 2, 3 \text{ and } p_2 = K'_{32} p_3 \text{ and } K_2 = K'_{23} K_3)$$

In case *IV-r₀*, from (29)

$$r_{12}^0 = \frac{k_{YX} K_1}{1 + K'_{23}} p_1^0, \quad -r_1^0 = k_{XY} K_j p_j \text{ if } p_1 = 0 \quad (61)$$

In case *IV-r₁*, from (31)

$$r_{12}^0 = \frac{k_{YX}}{1 + K'_{23}}, \quad -r_1^0 = k_{XY} \text{ if } p_1 = 0 \quad (62)$$

212

In case *IV-s*, from (33)

$$\frac{1}{r_{12}^0} = \frac{k_{-1} + k_{-2} K_{YX} + k_{-3} K_{YX}}{k_1 k_{-2} K_{YX}} \left[\frac{1}{p_1^0} + \frac{k_1(1 + K_{YX})}{k_{-1} + k_{-2} K_{YX} + k_{-3} K_{YX}} \right] \quad (63)$$

In case *IV-ads*, from (38)

$$r_{12}^0 = k_1 k_{-2}^{**} p_1^0 \quad (64)$$

In case *IV-des*, from (39)

$$r_{12}^0 = \frac{k_{-2} K_{YX}}{1 + K_{YX}} \quad (65)$$

In case *V-s*, from (40)

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = \frac{\Sigma k_{-i}}{k_i k_{-j}} \left[\frac{1}{p_i^0} + \frac{k_i}{\Sigma k_{-i}} \right] \quad (66)$$

In case *V-ads*, from (43)

$$r_{ij}^0 = k_i k_{-j}^* p_i^0 \quad (67)$$

In case *V-des*, from (44)

$$r_{ij}^0 = k_{-j} \quad (68)$$

From a consideration of Eqs (45)–(68) it is evident that they agree in form; that is, in the monomolecular, catalytic interconversion of 3 components the initial rate of transformation of pure component *i* into *j* can be given in the following general form:

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = m_{ij} \left[\frac{1}{p_i^0} + b_i \right] \quad (69)$$

or in the more usual form of rate equations of catalytic transformations

$$r_{ij}^0 = \frac{\frac{1}{m_{ij}} p_i^0}{1 + b_i p_i^0} \quad (69/a)$$

where m_{ij} and b_i are the quantities characteristic of the transformation concerned. Their values can be determined from the experimentally measured r_{ij}^0 and p_i^0 pairs with the help of the linear relation

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = m_{ij} \frac{1}{p_i^0} + b_{ij} \quad (69/b)$$

where

$$b_{ij} \equiv m_{ij} b_i \quad (70)$$

and so, of necessity,

$$\frac{m_{ij}}{m_{ik}} = \frac{b_{ij}}{b_{ik}} \quad (71)$$

Only in the range of medium coverages is there a possibility of the simultaneous calculation of the two constants in (69/b). In the case of small coverages (in cases r_0 and *ads*) $p_i^0 \rightarrow 0$ and so $m_{ij}/p_i^0 \gg b_{ij}$, and in the case of large coverages (in cases r_1 and *des*) $p_i^0 \rightarrow \infty$, when $m_{ij}/p_i^0 \ll b_{ij}$; in the former case it is only possible to determine m_{ij} , and in the latter case only b_{ij} .

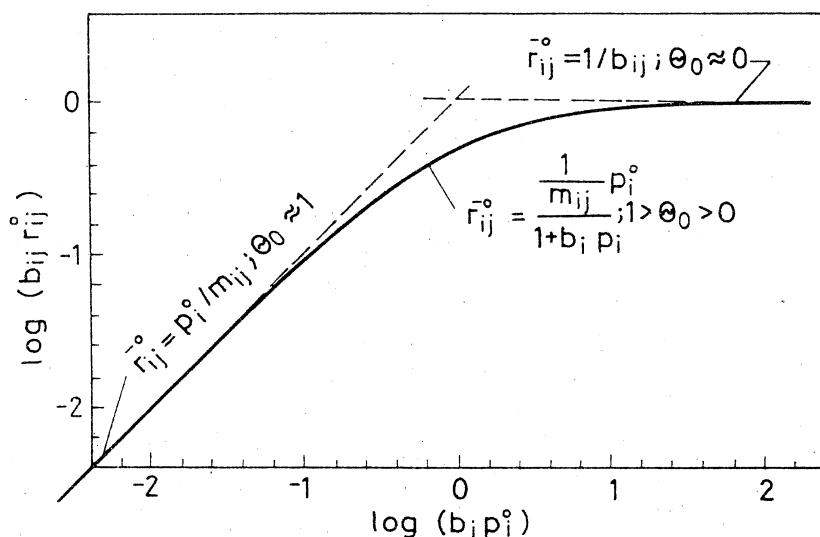


Fig. 2. General form of the pressure function of the initial overall conversion rate $r_{ij}^0 = \frac{1}{m_{ij}} p_i^0 (1 + b_i p_i^0)^{-1}$, normalized for the maximum rate ($p_i^0 \rightarrow \infty$, $r_{ij}^0 \rightarrow 1/m_{ij} b_i = 1/b_{ij}$)

By rearranging (69/a) and substituting for m_{ij} according to (70), the function of the general form

$$b_{ij} r_{ij}^0 = \frac{b_i p_i^0}{1 + b_i p_i^0} \quad (72)$$

is obtained, with dimensionless variables; its plot is shown in Fig. 2. In the logarithmic scale it can be well perceived that for a given system (substrate, catalyst, temperature) there exists an interval of about two orders of magnitude, within which the pressure may vary so that both m_{ij} and b_{ij} could be determined, while in the range $\theta_0 \approx 1$ and in the range $\theta_0 \approx 0$ only m_{ij} or b_{ij} , respectively, can be calculated.

For the constants m of the forward and reverse transformations, it holds that

$$\frac{m_{ij}}{m_{ji}} = K'_{ji} \quad (73)$$

(K'_{ji} is the equilibrium constant of the overall transformation $\text{---} \rightarrow \text{---}$), which must be taken into account in their determination according to (69/b) for

greater accuracy [we pass over the proof of (73)]. However, the initial selectivity is given by the ratio of the constants m of the parallel transformations:

$$\frac{m_{ij}}{m_{ik}} = \frac{r_{ik}^0}{r_{ij}^0} \quad (74)$$

as can easily be seen from (69).

Nevertheless, a problem arises from the fact that, even if the determination of the quantities m_{ij} and b_{ij} is successful, in some of the kinetic cases presented we do not obtain a sufficient number of independent equations for the calculation of every unknown constant. [It should be noted that the determination of six b_{ij} values using substitution (70) in fact means a knowledge of only three b_i values.]

In *I-r*, 6 adsorption equilibrium constants and 6 surface reaction rate constants, *i.e.* 12 unknowns, should be determined from 6 m_{ij} and 3 b_i values, *i.e.* from 9 independent equations;

In *I-s*, 6 adsorption and 6 desorption rate constants and 3 surface reaction equilibrium constants, *i.e.* 15 unknowns, should be determined from 6 m_{ij} and 3 b_i values, *i.e.* from 9 independent equations;

In *II-s*, 6 adsorption and 6 desorption rate constants, *i.e.* 12 unknowns, must be determined from 6 m_{ij} and 3 b_i values, bearing in mind that the sum of the desorption probabilities (e.g. $k_{X1} \equiv \frac{k_{X1}}{k_{X1} + k_{X2}}$) is equal to unity (e.g. $k_{X1} + k_{X2} = 1$) and that this results in further 3 independent equations (for the desorptions of X, Y and Z), *i.e.* from 12 independent equations;

In *III-r*, 3 adsorption equilibrium constants and 5 independent rate constants of the triangular surface reaction ($K_{12}K_{23}K_{31} = 1 = k_{12}/k_{21} \cdot k_{23}/k_{32} \cdot k_{31}/k_{13}$ and hence five k_{ij} values determine the sixth), *i.e.* 8 unknowns, must be determined from 6 m_{ij} and 3 b_i values, *i.e.* from 9 independent equations;

In *III-s*, 3 adsorption and 3 desorption rate constants and 2 surface reaction equilibrium constants (as in *III-r* this determines the third), *i.e.* 8 unknowns, should be determined from 6 m_{ij} and 3 b_i values, *i.e.* from 9 independent equations; the unknown equilibrium constants K_{ij} , however, cannot be separated;

In *IV-r*, 2 adsorption equilibrium constants and 2 rate constants of the surface reaction, *i.e.* 4 unknowns, must be determined from 2 m_{ij} and 2 b_i values, *i.e.* from 4 independent equations;

In *IV-s*, 3 adsorption and 3 desorption rate constants and 1 surface reaction equilibrium constant, *i.e.* 7 unknowns, should be determined from 6 m_{ij} and 3 b_i values, *i.e.* from 9 independent equations; the unknown equilibrium constant K_{YX} , however, is not separable;

In *V-s*, 3 adsorption and 3 desorption rate constants, *i.e.* 6 unknowns, must be determined from 6 m_{ij} and 3 b_i values, *i.e.* from 9 independent equations.

4. Possibilities of determining the reaction mechanism by kinetic methods

The elucidation of the mechanism by kinetic methods is restricted by the agreement between the kinetic equations which are valid for individual mechanisms. The consequences of this are as follows.

(a) The similarity between the initial rate equations deduced for the various transformation schemes above is striking [see general equations (69) and (69/a), and the criteria for their constants in (73) and (74)].

(b) No difference can be revealed from the relative change of the composition of the reacting mixture, with the exception of the special requirements in cases *IV-r* to which we shall return later. The differential equation of this composition change

$$\frac{dy_i}{dy_j} = f(y_i, y_j) \quad (75)$$

can be given as the quotient of two kinetic equations r_i/r_j [5]. These differential equations can thus be obtained from the derived kinetic equations [(1), (2), (4), (5), (6), (8), (9), (10), (12), (13), (14), (16), (17), (18), (23), (24), (33), (38), (39), (40), (43), (44)]. On the formation of the quotient, θ_0 and the common denominators (if there are any) of the kinetic equations are eliminated, and the partial pressures can be simply substituted by the corresponding mole fractions y [5] (for $\theta_0 = 0$ these appear already). The obtained relations are formally and thus experimentally indistinguishably identical for each of the reaction schemes studied, whatever the rate-determining process, *viz.*

$$\frac{dy_i}{dy_j} = \frac{\frac{1}{m_{ij}}(y_i - K'_{ji}y_i) + \frac{1}{m_{ki}}[y_i(K'_{ik} + 1) + y_j - 1]}{\frac{1}{m_{ij}}(K'_{ji}y_j - y_i) + \frac{1}{m_{jk}}[y_j(K'_{kj} + 1) + K'_{kj}y_i - K'_{kj}]} \quad (76)$$

if (73) and the relation $\sum_1^3 y_i = 1$ are taken into account; with the substitution $1/m_{ij} = k_{ij}$, however, (76) agrees with that relation which can be obtained from (1) for the phenomenological triangular scheme. Including cases *IV-r-r₁-r₀* the pressure independence of the relative change of composition, which was observed experimentally (see an example in Fig. 3), follows from these differential equations.

As a check on the determination of the parameter m_{ij} reported in section 3, its relative values related to some m_{jk} can be approximately calculated with relatively high accuracy from the experimentally measured $y_i = f(y_j)$ curves [6] by numerical integration of (76). In the case of large coverages, however, when m_{ij} cannot be determined and therefore it is possible to cal-

culate fewer kinetic constants only, valuable data may thus be obtained (e.g. in *III-r*₁ the relative equilibrium constants may be determined, and in *V-des* the relative values of the adsorption rate constants).

(c) In addition, a common feature of each of the transformation schemes studied is that at small total pressure, when the coverages are low, the transformations are of first order in the entire conversion range [see (4) and (8) for *I*; (12) for *II*; (16) and (23) for *III*; (29) and (30) for *IV*; and (43) for *V*]; in the region of higher pressures, where the coverage is no longer negligibly small, because of the pressure dependence of θ_0 this does not hold any more:

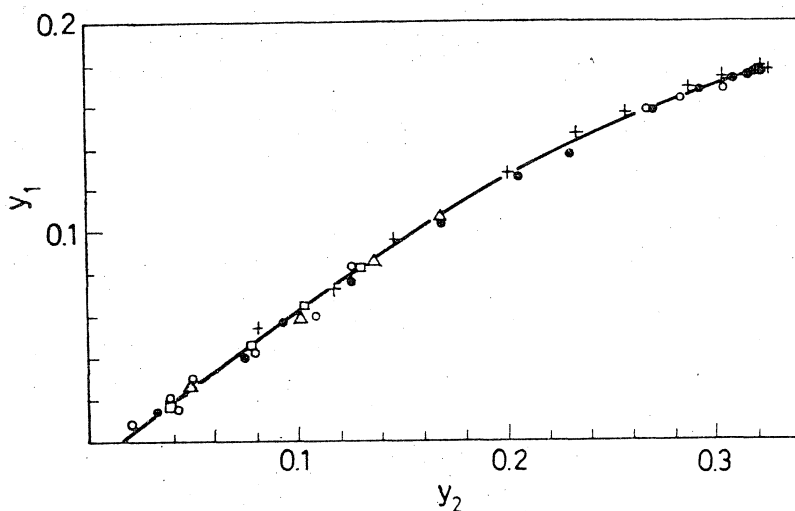


Fig. 3. Relative change of composition during the isomerization of *trans*-2-butene at 250°C on H form of clinoptilolite; y_1 : 1-butene; y_2 : *cis*-2-butene; + 70 torr, O 120 torr, Δ 130 torr, \square 215 torr, \bullet 560 torr

the transformation rates are apparently proportional to the total pressure to a power less than unity. When total coverage is attained, the transformation rates depend only on the composition and not on the pressure [see (5) and (9) for *I*; (13) for *II*; (17) and (24) for *III*; (31), (32) and (39) for *IV*; and (44) for *V*]. Thus, rate equation (1) given in the introduction can strictly never be correct (except in the range $\theta_0 \approx 1$), since the composition dependence of the rate is more complicated than it is expressed by Eq. (1).

Despite such comprehensive similarity of the kinetics fundamental differences can be revealed.

Although the transformation always seems formally to be a triangular reaction, the kinetic cases can be classified into two main groups on the basis of the mechanisms describing the catalytic transformation: in the one it is observable in principle that the elementary steps of the transformation follow each other according to the triangular scheme, while in the other in principle it can only be observed that the transformation occurs *via* some common intermediate, that is, according to an Y scheme.

It can easily be seen that the *catalytic* transformation follows the triangular scheme in all cases of schemes *I* and *II*, and in cases *III-r*, *III-r₀*, and *III-r₁*; cases *III-s*, *III-ads*, *III-des*, *IV-s*, *IV-ads*, *IV-des*, *V-s*, *V-ads* and *V-des* are characterized by an Y scheme mechanism, while *IV-r*, *IV-r₀* and *IV-r₁* are the special cases of the Y scheme when the transformation occurs *via* the rate-determining reaction of two surface intermediates. As a result of the established sorption equilibria, two gas phase components are always in equilibrium with each other *via* their intermediate, *i.e.* $p_k/p_j = K'_{jk}$

reaction scheme					
rate equation at the beginning of conversion; fraction of vacant active centers					
$1/r_{ij}^0 = m_{ij} / p_i^0 + b_{ij}$ $0 < \theta_0 < 1$	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;"> <i>I-r</i> <i>I-s</i> </div>		<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;"> <i>III-r</i> <i>III-s</i> </div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;"> <i>IV-r</i> <i>IV-s</i> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> <i>V-s</i> </div>
$r_{ij}^0 = 1 / b_{ij}$ $\theta_0 \approx 0$	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;"> <i>I-r₁</i> <i>I-des</i> </div>		<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;"> <i>III-r₁</i> <i>III-des</i> </div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;"> <i>IV-r₁</i> <i>IV-des</i> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> <i>V-des</i> </div>
$r_{ij}^0 = p_i^0 / m_{ij}$ $\theta_0 \approx 1$	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;"> <i>I-r₀</i> <i>I-ads</i> </div>		<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;"> <i>III-r₀</i> <i>III-ads</i> </div>	<div style="border: 1px dashed black; padding: 2px;"> <i>IV-r₀</i> <i>IV-ads</i> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;"> <i>V-ads</i> </div>
	<div style="border: 1px dashed black; width: 20px; height: 10px; display: inline-block;"></div> Δ scheme ; $b_{ij} \neq b_{kj}$				
	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 10px; display: inline-block;"></div> Y scheme ; $b_{ij} = b_{kj}$				
	<div style="border: 1px dashed black; width: 20px; height: 10px; display: inline-block;"></div> Y scheme with two intermediates ; $p_k/p_j = K'_{jk}$				
	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 10px; display: inline-block;"></div> Δ and Y schemes are not distinguishable				

Fig. 4. Reaction mechanisms distinguishable by kinetic methods; the cases within the same borders are kinetically identical, and the groups are unambiguously separable from each other (for the designations of the kinetic cases in the grouping according to Fig. 1, see at the beginning of section 2)

(this is a special requirement of the *IV-r* cases, which was mentioned earlier, and therefore the transformation can be regarded as a particular case of the formal triangular reaction).

It is possible to draw conclusions on the mechanism according to the triangular scheme in the range of medium coverages, *i.e.* in cases *I-r*, *I-s*, *II-s* and *III-r*, and also for large coverages, *i.e.* in cases *I-r₁*, *II-des* and *III-r₁*, when $b_{ij} \neq b_{kj}$ in Eqs (69/b) [see the term(s) not containing $1/p_i^0$ on the right side of Eq. (45) for *I-r*, and *I-r₁*, of (48) for *I-s* and *I-des*, of (51) for *II-s* and *II-des*, and of (54) for *III-r*, and *III-r₁*].

The mechanism according to the Y scheme can be demonstrated for medium coverages, *i.e.* in cases *III-s*, *IV-s* and *V-s*, and for large coverages in cases *III-des*, *IV-des* and *V-des*; then in (69/b) $b_{ij} = b_{kj}$, which can be ascertained from the equations reported in section 3. At the same time, however, it is not possible to decide on kinetic grounds alone whether the process proceeds *via* a single common intermediate or *via* a mixture of two or three surface intermediates in equilibrium, since the equilibrium constants of the surface reactions in these equations cannot be separated [see the term not containing $1/p_i^0$ on the right hand side of Eq. (57) for *III-s* and *III-des*, of (63) for *IV-s* and *IV-des*, and of (66) for *V-s* and *V-des*].

In the range of low coverages the triangular and Y schemes become indistinguishable. Under such circumstances it is helpful if a medium coverage can be attained by decreasing the temperature or by increasing the pressure, when the question can be decided; the results can then be evaluated accordingly.

All the above groupings are given in Fig. 4, together with the direct possibilities and theoretical limits of the kinetic elucidation of the mechanism. Within the individual groups (except for the cases relating to the Y scheme) further differences may be made from an examination of the reality of the determinable kinetic constants (*e.g.* the investigation of temperature dependence).

These findings will be used in the evaluation of the experimental results in our further work.

REFERENCES

1. HAAG, W. O., PINES, H.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 387, 2488 (1960)
2. KALLÓ, D., SCHAY, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **39**, 183 (1963)
3. HIGHTOWER, J. W., HALL, W. K.: J. Phys. Chem. **71**, 1014 (1967)
4. AMENOMYA, Q., CVETANOVIC, R. J.: Can. J. Chem. **40**, 2130 (1962)
5. KALLÓ, D.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **57**, 313 (1968)
6. KALLÓ, D., PRESZLER, I., SCHAY, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **64**, 211 (1970)
7. FORNI, L., ZANDERIGHI, L., CARRA, S.: J. Catalysis **12**, 298 (1968)

Dénes KALLÓ	} Budapest II., Pusztaszeri út 57—69.
Emil DETREKŐY	
Géza SCHAY	

Herrn Professor I. MURGULESCU
zum 70. Geburtstag

ZUR KINETISCHEN UNTERSUCHUNG DER KATALYTISCHEN KRACKUNG VON PROPAN

HERMANN BEYER, DÉNES KALLÓ und GÉZA SCHAY

vom Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,
Budapest, II, Pusztaszeriút, 57-69

Eingegangen am 13. September 1971

Es wurde die Kinetik der primären Reaktionen bei der Krackung des Propanes untersucht. Um die aufgrund störender Folgereaktionen auftretenden Olefine zu entfernen, wurde ein selektives Ab- bzw. Desorptionssystem verwendet. Als Krackkatalysator wurde ein natürlich vorkommender, bei 500° dekontaminierter Klinoptilolit eingesetzt. Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien der Krackung und Dehydrierung von Propan bei 460° für verschiedene thermische Vorbehandlungen des Katalysators ermittelt. Aktivität und Selektivität des Katalysators hängen von der Anzahl und Temperatur der Ausheizvorgänge ab. Die Aktivierungsenergien hingegen sind unabhängig von der thermischen Vorbehandlung und für beide primären Reaktionen gleich.

Die unter üblichen Reaktionsbedingungen durchgeführte katalytische Krackung paraffinischer Kohlenwasserstoffe ist chemisch gesehen ein sehr komplizierter und komplexer Prozeß. Neben den Primärreaktionen, d.h. den unter Aufspaltung von C-C-Bindungen und Bildung von niederen Olefinen und Paraffinen verlaufenden eigentlichen Krackreaktionen und der damit stets einhergehenden Substratdehydrierung, verlaufen nämlich noch viele, auf mannigfaltige Weise ineinandergreifende Folgereaktionen der primären Reaktionsprodukte, von denen sich besonders die Olefine als störend erweisen. Bei einem so komplexen, durch Variation der Versuchsbedingungen nicht zu vereinfachenden Reaktionsgeschehen ist eine kinetische Auswertung von Versuchsergebnissen von vornherein aussichtslos.

Unseres Erachtens können aber nur dann Erkenntnisse über die Mikrokinetik der primären Reaktionen des Krackprozesses gewonnen und eine Überprüfung der zahlreich in Vorschlag gebrachten, sich oft auch widersprechenden Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus und die chemische Natur der aktiven Zentren vorgenommen werden, wenn experimentell mit ausreichender Genauigkeit bestimmte kinetische Parameter der einzelnen primären Reaktionen zur Verfügung stehen. Unser Ziel war deshalb, die Kinetik der primären Reaktionen unter Ausschaltung aller störenden Folgereaktionen zu untersuchen.

Als Substrat haben wir Propan verwendet. Bei diesem hinsichtlich der Krackung einfachsten paraffinischen Kohlenwasserstoff ist noch am ehesten ein zu übersehendes Reaktionsbild zu erwarten, da neben der Dehydrierreaktion



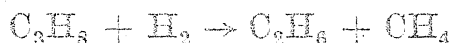
nur eine einzige Krackreaktion



abläuft und das dabei auftretende gesättigte Reaktionsprodukt (Methan) nicht weiter gespalten werden kann.

Um die störenden Folgereaktionen der nach den Reaktionsgleichungen (1) und (2) auftretenden Olefine auszuschalten, wurden die Versuche in einer Zirkulationsapparatur (geschlossener integraler, statischer Reaktor) vorgenommen, wobei durch entsprechende Wahl der Zirkulationsgeschwindigkeit die Kontaktzeit für einen Reaktordurchlauf und damit die während dieser Zeit gebildete Olefinmenge genügend klein gehalten und die Olefine hinter dem Krackreaktor aus dem zirkulierenden Gasstrom selektiv entfernt wurden.

Die Entfernung der Olefine aus dem Zirkulationssystem kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Bei der einen Methode, die schon an anderer Stelle beschrieben wurde,¹ erfolgt eine Hydrierung der Olefine zu gesättigten Kohlenwasserstoffen in einem in den Zirkulationskreis eingebauten Hydrierreaktor. Bei Zusatz von Wasserstoff zum Substrat kann so unter geeigneten Reaktionsbedingungen die Dehydrierreaktion (1) im Gesamtsystem praktisch vollständig zurückgedrängt und die Stoffumwandlung im System infolge der Hydrierung des nach (2) gebildeten Äthylens durch die Bruttogleichung



beschrieben werden. Auf diese Weise können jedoch nur die eigentlichen Krackreaktionen, nicht aber die stets als Begleitreaktion ablaufende Substratdehydrierung untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die sich gemäß der Reaktionsgleichungen (1) und (2) bildenden Olefine nach einem zweiten, auf selektiver Ad- bzw. Absorption dieser Verbindungen beruhenden Verfahren aus dem Zirkulationssystem entfernt. Bisher wurden derartige Versuche nur von Fejes und Emmett² vorgenommen, die allerdings zu Fehlschlüssen führten, da das dabei als Sorptionsmittel verwendete Quecksilberperchlorat mit Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Radikalen reagiert, die bereits bei den für die katalytische Krackung erforderlichen Reaktionstemperaturen eine schnelle thermische Spaltung des Substrates bewirken (Keulks und Emmett³).

¹ H. BEYER, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, im Druck.

² P. FEJES und P.H. EMMETT, *J. Catalysis*, **5**, 193 (1966).

³ G.W. KEULKS und P.H. EMMETT, *J. Catalysis*, **6**, 153 (1966).

Wir haben die Versuche mit der schon früher beschriebenen¹ Apparatur ausgeführt, bei der lediglich der Hydrierreaktor gegen ein Sorptionsgefäß ausgetauscht wurde. Als Krackkatalysator wurden etwa 15 g eines in ungefähr 70–80 %iger Reinheit natürlich vorkommenden, nach Austausch der Kationen gegen Ammoniumionen (1,6 mMol/g) bei 500° dekationisierten Klinoptilolits eingesetzt. Der Katalysator wurde vor jeder aus 5–8 halbstündigen Versuchen bestehenden Versuchsserie im Reaktor bei 540° mit Sauerstoff regeneriert, danach zur Reduktion gewisser Katalysatorverunreinigungen (z.B. Fe₂O₃) mit Wasserstoff behandelt und anschließend etwa 4 Stunden im Vakuum bei 540 bzw. 630° ausgeheizt.

Das Volumen des Zirkulationssystems betrug etwa 250 ml, die Volumengeschwindigkeit der Gasströmung ungefähr 70 ml/s und der Propandruck zu Versuchsbeginn 100–400 torr. Die Reaktionstemperaturen wurden so gewählt, daß eine 50%ige Konversion im allgemeinen in 30–90 Minuten erreicht wurde. Die Olefine wurden in auf Bimsstein im Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 aufgebracht, 3% Silbersulfat enthaltender konzentrierter Schwefelsäure absorbiert. Das Sorptionsgefäß war mit etwa 80 g dieses Sorptionsmittels beschickt und wurde zur Verbesserung des Sorptionseffektes auf 0°C abgekühlt.

Propylen war bei den unter den angegebenen Versuchsbedingungen durchgeführten Krackversuchen hinter dem Sorptionsgefäß gaschromatographisch nicht nachweisbar, d.h., daß der Partialdruck unter 0,005 torr lag. Der Äthylenpartialdruck ist abhängig von der bereits sorbierten Äthylenmenge und betrug im allgemeinen nur einige hundertstel torr. Beim Auftreten höherer Äthylenpartialdrücke wurde frisches Sorptionsmittel eingesetzt.

Von Äthanspuren abgesehen, die auf eine Hydrierung des im System in sehr geringen Konzentrationen vorliegenden Äthylens zurückzuführen sind und bei der Auswertung rechnerisch berücksichtigt werden können, treten bei den so ausgeführten Versuchen als Reaktionsprodukte erwartungsgemäß nur Wasserstoff und Methan in der Gasphase auf. Der Katalysator zeigt über relativ lange Versuchszeiten hinweg keine Ermüdungserscheinungen, auch sind keine Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche festzustellen. Die Konversionskurven des gebildeten Wasserstoffs bzw. Methans lassen sich also ohne weiteres zur Bestimmung der Kinetik der Reaktion (1) bzw. (2) heranziehen.

Die Kinetik der katalytischen Krackung von Propan haben unseres Wissens bisher nur Franklin und Nicholson⁴ untersucht. Die Versuche wurden in einem einfachen statischen System ausgeführt, in dem natürlich auch die Folgereaktionen der Olefine abliefen. Die kinetische Auswertung beschränkt sich auf die Propankonversion, für die innerhalb der natürlich sehr großen Fehler (vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten zeigen Abweichungen von bis zu 25%) ein Verlauf nach erster Ordnung gefunden wurde. Wir konnten aufgrund der speziellen Art unserer Versuchstechnik wesentlich genauere Untersuchungen (1–2 % Fehler) vorneh-

⁴ F.L. FRANKLIN und D.E. NICHOLSON, *J. Phys. Chem.*, 60, 59 (1956).

men und feststellen, daß sowohl die Krackung (Aufsprengung der C-C-Bindung) als auch die Dehydrierung des Propan nach genau erster Ordnung verläuft.

Wie aus Tabelle 1, in der die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für eine Reaktionstemperatur von 460° und die aus der Tempera-

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der Krackung und Dehydrierung von Propan bei 460°

Vers.-Serie*	Aush. - Temp. ($^\circ\text{C}$)	k bei 460°C [Mol.g^{-1} $\text{Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}] \times 10^{10}$		E^\ddagger [kcal/Mol]	
		Krackung	Dehydr.	Krackung	Dehydr.
1	540	3.69	0.73	33.7	34.1
6	540	2.28	0.59	33.5	34.2
7	630	0.55	0.31	34.2	34.2

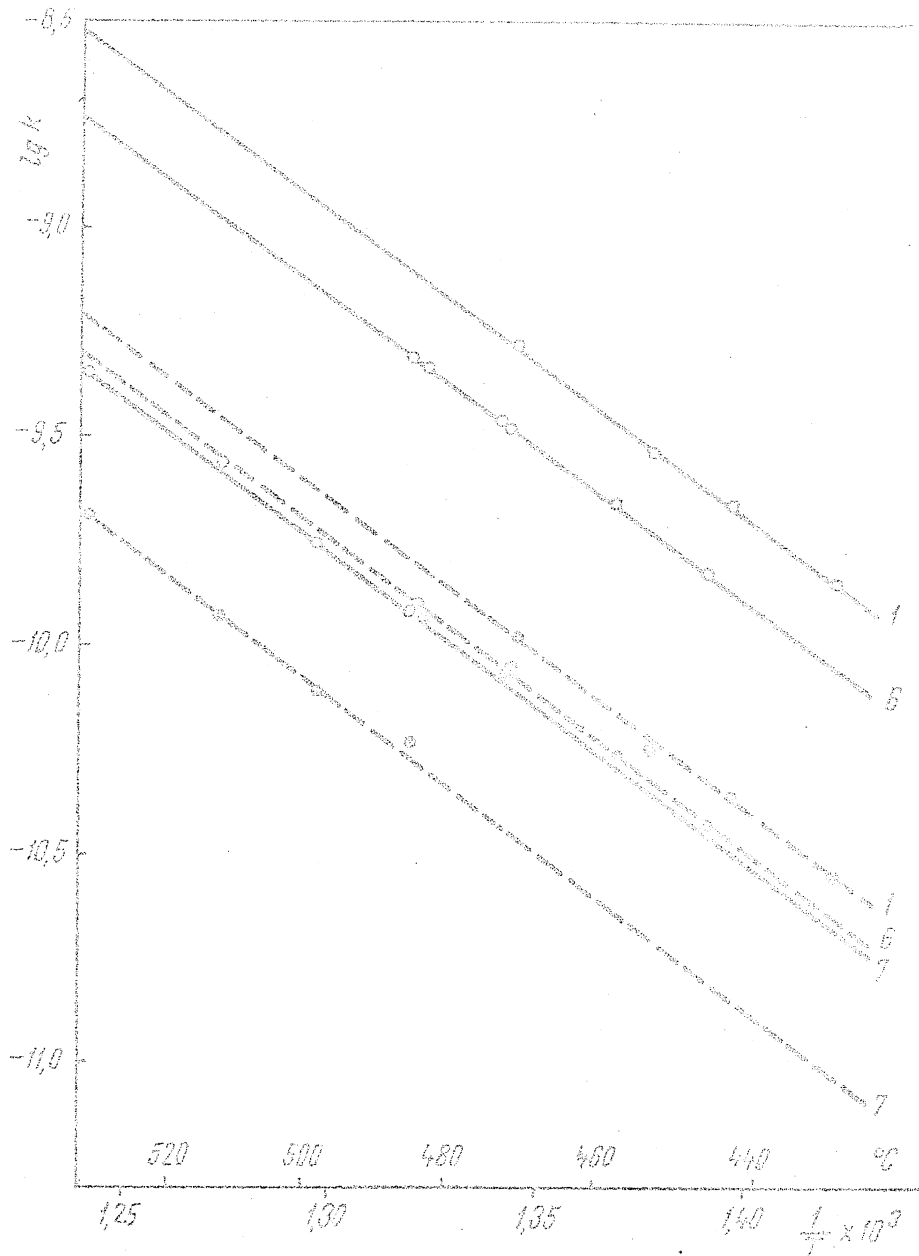
* Vor den mit n- und i-Butan als Substrat ausgeführten Versuchsserien 2-5 wurde der Katalysator ebenfalls bei 540°C ausgeheizt.

turabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten berechneten Aktivierungsenergien E^\ddagger angegeben sind, und den in Abb. 1 dargestellten Arrheniusdiagrammen zu ersehen ist, hängen Aktivität und Selektivität des Katalysators von der Zeitdauer der Ausheizung bzw. Anzahl der Ausheizvorgänge und — in wesentlich größerem Maße — auch von der Ausheiztemperatur ab. Die Aktivierungsenergien sind hingegen unabhängig von der thermischen Vorbehandlung des Katalysators und — was besonders bemerkenswert ist — für die beiden primären Reaktionen (1) und (2) gleich.

Aus den bisherigen experimentellen Feststellungen lassen sich hinsichtlich des Reaktionsmechanismus einige interessante Schlußfolgerungen ziehen. Die Tatsache, daß zwei so verschiedenartige Reaktionen wie die Aufsprengung der C-C-Bindung und die Dehydrierung die gleiche Aktivierungsenergie erfordern, läßt den Schluß zu, daß beide Reaktionen über einen gemeinsamen aktiven Komplex verlaufen und die Bildung dieses Komplexes, also die Substratchemisorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Kinetik erster Ordnung weist auf eine geringe Bedeckung der aktiven Oberfläche durch diesen Komplex hin. Im Verlaufe der weiteren Reaktion zerfällt der gemeinsame aktive Komplex — vielleicht über Zwischenstufen — unter Aufsprengung der C-C-Bindung oder Dehydrierung. Da sich aber die Selektivität des Katalysators mit der thermischen Vorbehandlung verändert, muß im Mechanismus einer der beiden Reaktionen auch noch ein zweites aktives Zentrum eine Rolle spielen.

Aus den bisherigen Ergebnissen kann noch kein vollständiges Bild über den Reaktionsmechanismus und die chemische Natur der beiden aktiven Zentren erhalten werden. Das ist das Ziel weiterer Untersuchungen. Die festgestellte Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität von der thermischen Vorbehandlung des Katalysators läßt jedoch vermuten, daß Brönsted- und Lewis-Zentren am Reaktionsmechanismus beteiligt sind.

Schließlich soll noch bemerkt werden, daß sich die Geschwindigkeit beider primärer Reaktionen nicht verändert, wenn die Zirkulationsgeschwindigkeit und damit auch der im Reaktor herrschende, in der



ARRHENIUS-Diagramme für Krackung (ausgezogene Gerade) und Dehydrierung (gestrichelte Gerade) von Propan an bei 540° (Versuchsserien 1 und 6) und 530° (Versuchsserie 7) ausgeheiztem, dekationisiertem Klinoptilolit.

Größenordnung von 0,01–0,1 torr liegende Partialdruck des sich bildenden Propylens variiert wird. Wir können somit der mehrfach vertretenen Meinung (vgl. z.B. Eastwood⁵), daß Olefine die Paraffinkrackung initiieren, nicht zustimmen.

⁵ S.C. Eastwood, Preprint of the Proceedings of the 8th World Petroleum Congress, Moscow, 1971.

THE EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON CATALYTIC PROPERTIES OF ION-EXCHANGED CLINOPTILOLITE DERIVATIVES

E. Detreköy, D. Kalló

*Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian
Academy of Sciences, Budapest*

The isomerization of *n*-butenes over ion-exchanged zeolites has been studied by several authors [1,2]. It can be assumed that in the case of H and alkaline earth exchanged zeolites the reaction is of carbonium ion type, but a radical mechanism is probable over several transition metals and alkaline derivatives.

In the present paper the isomerization of *n*-butenes over H and alkaline earth exchanged clinoptilolite derivatives is examined as a function of dehydration at different temperatures.

EXPERIMENTAL

Materials

All the samples used were prepared from the same natural clinoptilolite. The K form and from this the NH_4^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} and Sr^{2+} derivatives were obtained by conventional ion-exchange technique (surface area $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). The ammonium form converted into H-form during thermal treatment of the catalyst.

1-Butene (Fluka purum grade) was freed from air traces by degassing at low temperature.

Apparatus and procedure

The kinetic measurements have been performed using a closed static circulation reactor with directly attached gas chromatograph. The volume of the circulation system was 130 ml.

About 0.01—1 g of the catalyst was used in each run. The thermal pretreatment of the catalyst was performed "in situ" in the reactor for 1 h at 10^{-3} Torr in a temperature range of 200—800°C.

The rehydration of the catalyst was carried out at the reaction temperature (200°C) by circulation of N₂ saturated with H₂O in the circulation reactor during 3 min at atmospheric pressure.

The activity of a series of ion-exchanged clinoptilolite-type zeolites was determined by measuring the rate of conversion of 1-butene into *cis* (r_{13}) and *trans* (r_{12}) butenes up to 25% conversion of 1-butene. In this range the conversion was a linear function of contact time. The selectivity was given by the *cis/trans* ratio. The temperature of the isomerization reaction was 200°C, the pressure 100 Torr.

RESULTS

In Fig. 1 the activities of the different derivatives are plotted as a function of pretreatment temperature. As the degree of cation exchange was not the same for the different cation exchanged clinoptilolites, the activities (r_{12}) were related to the maximum activity (r_{12max}) observed with the given catalyst.

Figure 1 shows that at first the activity of Mg²⁺, Ca²⁺ and Sr²⁺ clinoptilolites begins to decrease with increasing pretreatment temperature and drops to about 50% of its maximum value at 450°C.

The activity drops from 300 to 800°C without reaching a constant value except in the case of the Mg²⁺ clinoptilolite where over 700°C no further change in activity can be observed. The absolute value of activity

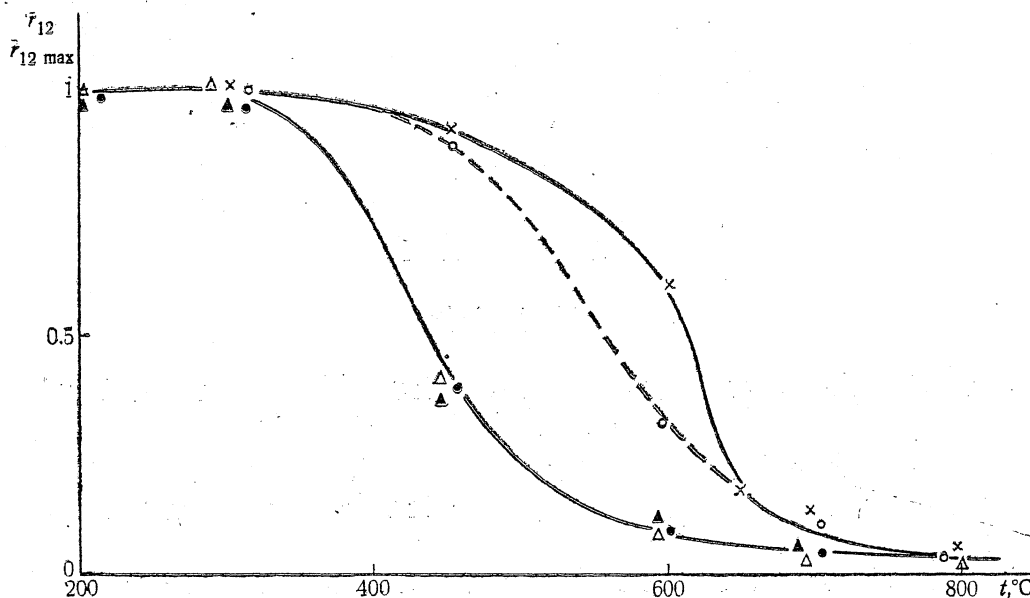


Fig. 1. The activities of NH₄⁺(+), Be²⁺(O), Mg²⁺(Δ), Ca²⁺(●) and Sr²⁺(▲) ion exchanged clinoptilolite derivatives as a function of pretreatment temperature

(r_{12}) of the K⁺ exchanged sample can be neglected in the whole range of pretreatment temperature compared with those of the H⁺ and Be²⁺ derivatives, whereas the activities of Mg²⁺, Ca²⁺ and Sr²⁺ clinoptilolites are of the same order of magnitude as those of the K⁺ form at pretreatment temperatures greater than 600°C.

In Figures 2, 3 and 4 the absolute activity and selectivity of H^+ , Be^{2+} and Mg^{2+} clinoptilolites are plotted as a function of pretreatment temperature. In these Figures the effect of treatment with water is also shown.

The \circ at the foot of the arrow indicates the activity and selectivity before treatment with water, the \triangle at the head of the arrow shows these parameters of the rewetted catalyst.

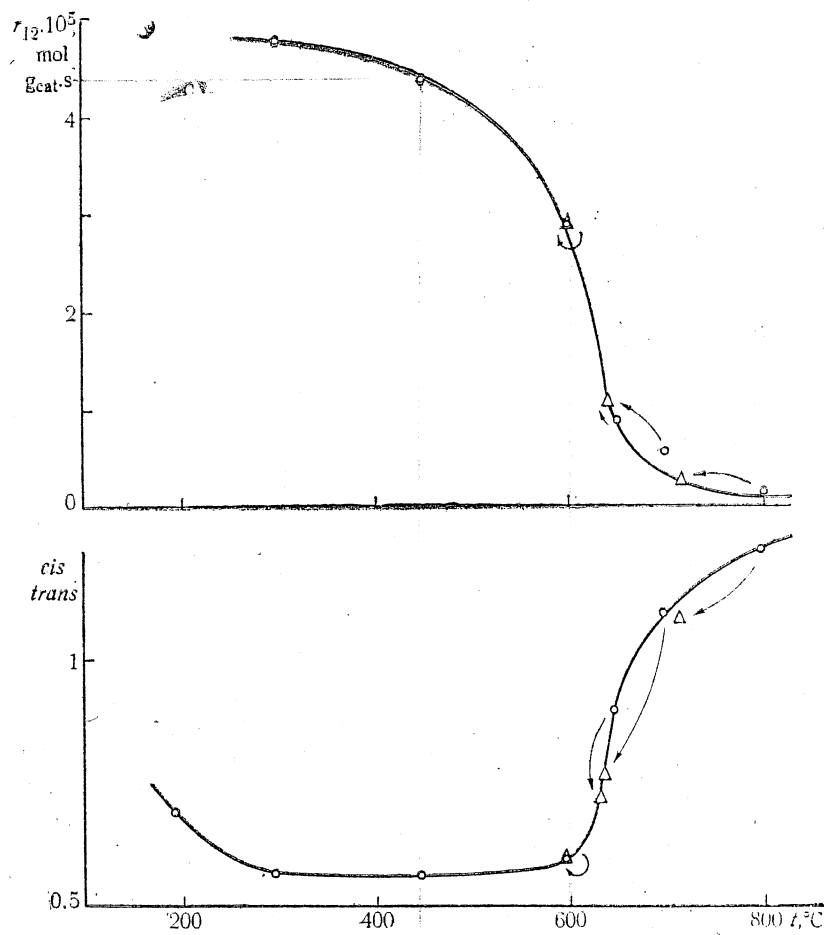


Fig. 2. The effect of pretreatment temperature and reabsorbed water on activity and selectivity of NH_4^+ exchanged clinoptilolite (\circ — dehydrated catalyst, \triangle — rehydrated catalyst)

The activity — pretreatment temperature curves are similar to those of Figure 1.

The selectivity of the different samples also varies with increasing pretreatment temperature but only in a certain part of the whole range of temperature.

In the case of Be^{2+} and H^+ clinoptilolites the selectivity is constant up to 550 and 600 $^{\circ}C$, respectively, but begins to increase at these temperatures and grows up to 800 $^{\circ}C$. With Mg^{2+} clinoptilolite the increase begins above 300 $^{\circ}C$, the change is not as sharp as before and over 700 $^{\circ}C$ the selectivity seems to become constant.

The reabsorption of water both with Be^{2+} and H^+ clinoptilolites results in shifting the activity and selectivity to values obtainable at lower

pretreatment temperatures. Nevertheless, this effect cannot be observed under 600°C and total rehydration can never be attained as can be seen on Figures 2 and 3.

A small decrease in activity can be observed after treatment with water with Mg^{2+} , Ca^{2+} and Sr^{2+} clinoptilolites in the whole range of pretreatment temperatures.

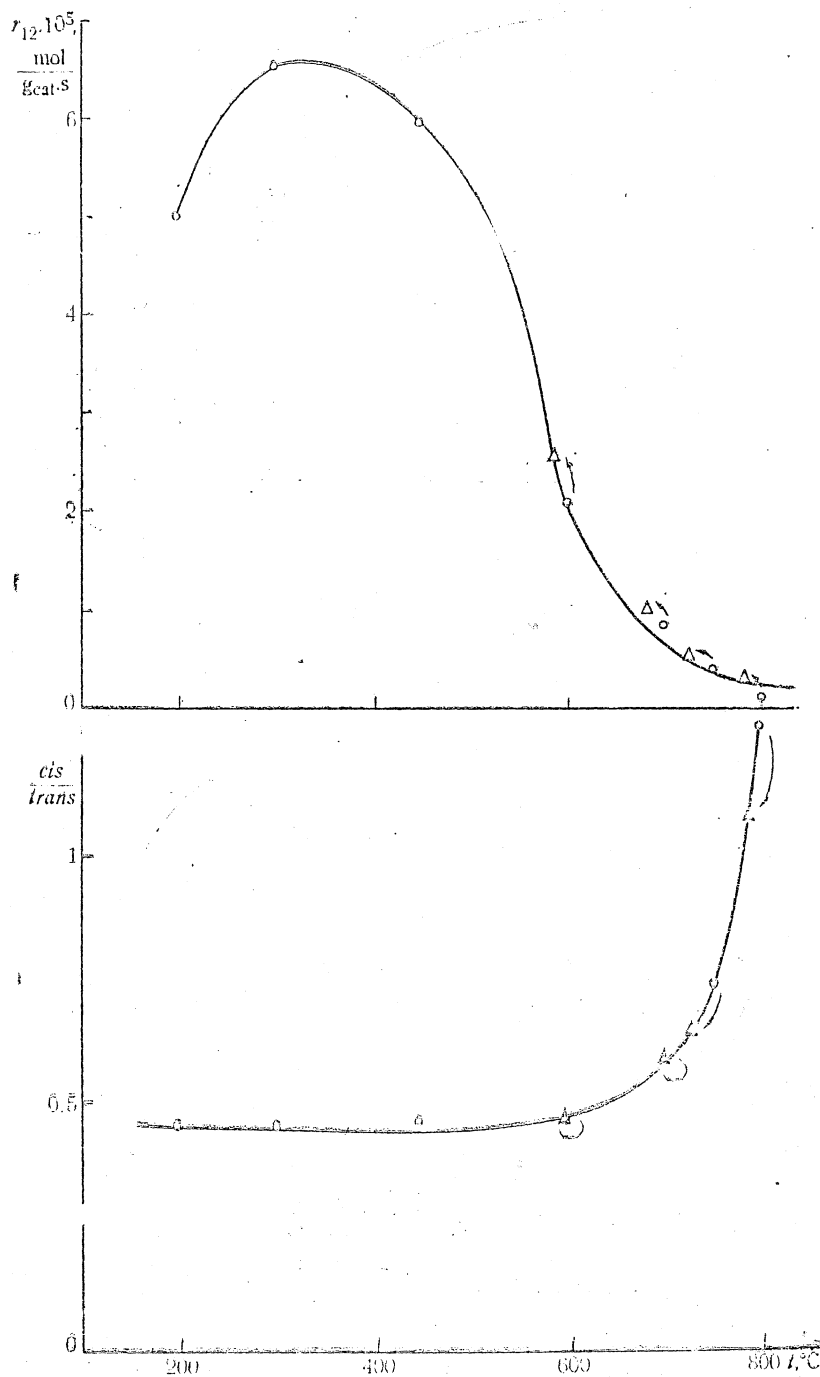


Fig. 3. The effect of pretreatment temperature and readsorbed water on activity and selectivity of Be^{2+} exchanged clinoptilolite (\circ — dehydrated catalyst, Δ — rehydrated catalyst)

DISCUSSION

The IR spectra of H⁺ and alkaline earth zeolites, studied by Ward [3], shows the existence of surface OH groups in these catalysts. In several cases the catalytic activity appeared to be directly related to the concentration of these Brönsted acidic OH groups [4, 5]. It is also known that these zeolites lose their hydroxyl groups with increasing temperature.

As for the rehydration of dehydrated zeolites the results are often uncertain and contradictory.

Our results show that in the isomerization of 1-butene the OH groups of the zeolite are the active centers and as a consequence of this a mechanism of carbonium ion type seems to be probable. With increasing pretreatment temperature the concentration of OH groups and the activity of the zeolite decrease in the case of H and alkaline earth derivatives.

The removal of water is relatively easy from the alkaline earth forms and their stability appears to be related to the electrostatic field of the

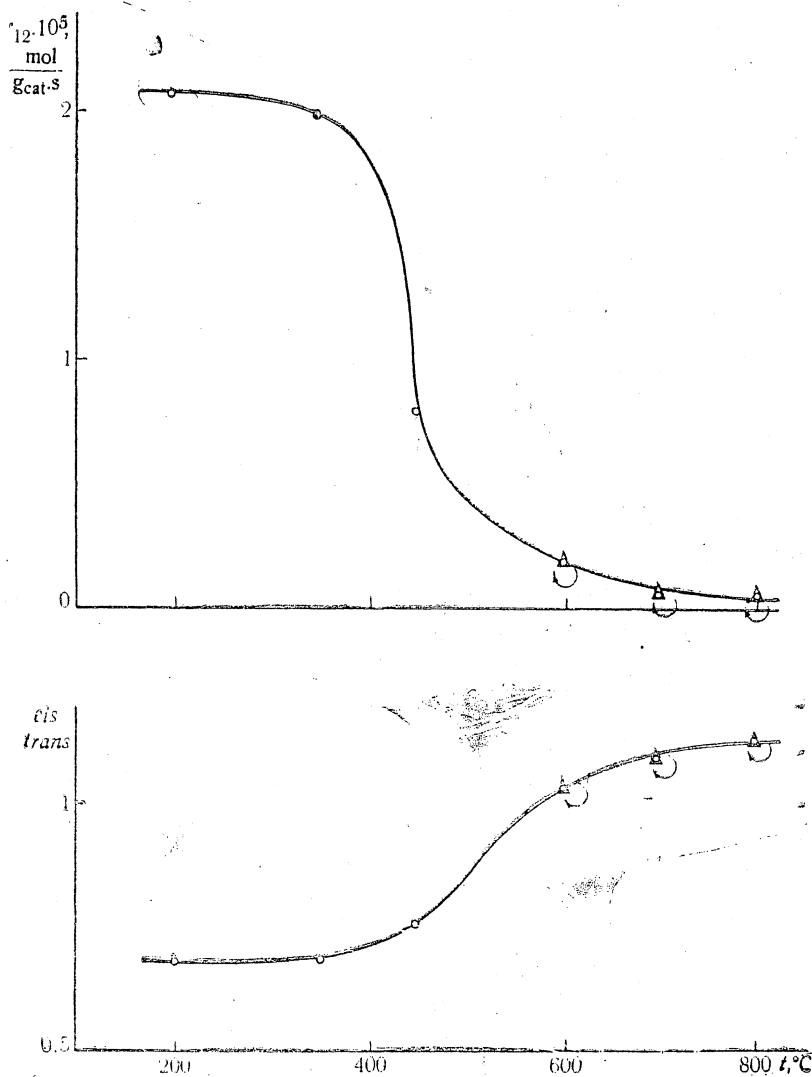
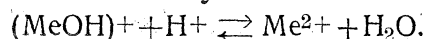


Fig. 4. The effect of pretreatment temperature on activity and selectivity of Mg²⁺ exchanged clinoptilolite (⊙ — dehydrated catalyst, △ — rehydrated catalyst)

cation. The Be^{2+} clinoptilolite has the highest stability in this group and its behaviour differs highly from that of the Mg^{2+} , Ca^{2+} and Sr^{2+} clinoptilolites.

The probable scheme of the dehydration is the following:



The removal of water is more difficult in the case of H clinoptilolite than that at the alkaline earth derivatives. In this case the formation of water involves 2 framework hydroxyls and this dehydration needs more severe conditions.

The activity and selectivity can be partly regenerated with rehydration. This process results in shifting the activity and selectivity to values obtainable at a lower pretreatment temperature. Figs. 2 and 3 show that this regeneration occurs only at pretreatment temperatures higher than 600°C in the case of H^+ and Be^{2+} clinoptilolites.

With the Mg^{2+} , Ca^{2+} and Sr^{2+} forms we observed only a quite small or no change in catalytic properties after rehydration. Presumably in these cases the regeneration of the OH groups needs higher temperature of rehydration.

The above findings show that different kinds of OH groups exist both in the different ion-exchanged clinoptilolites and in a given form of them, and only a part of them—not the most active ones—can be regenerated during rehydration at 200°C .

It is interesting to compare the change of activity and selectivity.

The change of selectivity does not follow the change of activity at lower pretreatment temperatures. An increase in selectivity can be observed only after decrease of 50% of the activity. With the H^+ and Be^{2+} derivatives the change in *cis/trans* ratio is sharp (Figs. 2 and 3); with the Mg^{2+} form slower. Above 700°C both the activity and selectivity tend to be constant in the case of the Mg^{2+} form. Supposedly only a quite small part of OH groups exist at these high temperatures, however, the fact that constancy in the catalytic properties has not been attained upon dehydration up to 800°C indicates that they still exist even at the highest temperatures of the crystalline structure stability of clinoptilolite.

Our experience, that the change in selectivity occurs only after a certain decrease in activity, can be explained with a great difference in activity and selectivity of the OH groups in the catalyst. An alternative possibility is that the Lewis centres formed during dehydration are active and the reaction takes place on these sites. As these sites have small activity their effect begins to dominate only after removal of most of the OH groups (see the change in *cis/trans* ratio). The fact that the rehydration regenerates a pair of activity—*cis/trans* ratio corresponding to a lower pretreatment temperatures shows that this process does not form new active sites but recover a part of those originally present on the surface of the zeolite.

REFERENCES

1. Cross N. E., C. Kemball, H. F. Leach, Intern. Conf. Mol. Sieves, 2nd Worcester Mass., 1970.
2. Tempère J. F., J. Kermarec, B. Imelik, *Bull. Soc. Chim. France*, 11, 3808 (1970).
3. Ward J. W., *J. Phys. Chem.*, 72, 4211 (1968).
4. Richardson J. J., *J. Catalysis*, 9, 182 (1967).
5. Ward J. W., *J. Catalysis*, 17, 355 (1970).

Reprinted from JOURNAL OF CATALYSIS, Volume 32, Number 3, March 1974
Copyright © 1974 by Academic Press, Inc. *Printed in U. S. A.*

The Nature and Catalytic Activity of Hydroxyl Groups in Clinoptilolite

EMIL J. DETREKÖY, PETER A. JACOBS, DÉNES KALLÓ
AND JAN B. UYTTERHOEVEN

*Centrum voor Oppervlaktische Scheikunde en Colloidale Scheikunde, Katholieke
Universiteit Leuven De Croylaan 42, B-3030 Heverlee, Belgium*

Received April 9, 1973

IR spectroscopy of NH_4 -clinoptilolite after deammoniation at 400°C shows a single hydroxyl band at 3620 cm^{-1} , slightly asymmetric to the lower wave numbers. The deammoniation is reversible and stoichiometric: for each NH_4^+ ion that decomposes an acidic hydroxyl group is formed in the lattice. At temperatures higher than 400°C dehydroxylation occurs: two lattice hydroxyls condense, water is evacuated, and Lewis acid sites are created. Comparison of the adsorption of NH_3 and pyridine on the H-clinoptilolite, shows that about 10% of the lattice hydroxyl groups are on the external surface. The catalyst is active for the isomerization of 1-butene. The isomerization activity changes with the amount of hydroxyl groups on the external surface. Lewis acid sites are created at elevated temperatures, but have no secondary influence on the catalytically active Brønsted sites.

INTRODUCTION

Although a great number of publications have appeared during the last decade dealing with synthesis, structure, and catalytic properties of zeolites, several types of zeolites are only rarely examined. One of these zeolites is clinoptilolite. The structure of this mineral and its relationship with heulandite was subject to several contradictory explanations. Schaller (1) first described this type of zeolite in 1932. Mumpton (2) reported a comprehensive review concerning the occurrence, origin, and properties of clinoptilolite. He concluded that heulandite and clinoptilolite have the same aluminosilicate framework, but that the two minerals are different as to their origin, cation content, and especially to their thermal stability. Indeed, heulandite transforms into heulandite B at about 230°C and becomes amorphous at 350°C . Clinoptilolite remains stable up to about 700°C .

Following Breger *et al.* (3) the chemical composition of natural clinoptilolite is $\text{X}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, X being predomi-

nantly K and Na, and only to a minor extent Ca and Mg. The chemical composition of heulandite is $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (6 \text{ or } 7)\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Most of the authors attribute the difference in thermal stability to this difference in Si:Al ratio. Merkle and Slaughter (4a) determined the structure of heulandite, being the *iso*-structural form of clinoptilolite. A stereoscopic drawing of the heulandite structure was published recently (4b). Clinoptilolite is monoclinic (C_m) and consists of aluminosilicate layers formed by 6-, 5-, and 4-membered rings of tetrahedra. The layers are in the *ac* plane and are cross-linked together by oxygen bridges. In this way, four kinds of channels are formed parallel to the *ac* plane in three different directions. Two kinds of channels are parallel to the *c* axis and consist of 10- and 8-membered rings with internal dimensions of $7.05 \times 4.25 \text{ \AA}$ and $4.60 \times 3.95 \text{ \AA}$, respectively. The third kind of channels is parallel to the *a*-axis and consist of 8-membered rings with dimensions of $5.40 \times 3.90 \text{ \AA}$. The fourth kind of channels are formed by 8-

membered rings of tetrahedra ($5.20 \times 3.90 \text{ \AA}$) and form an angle of about 50° with the *a* direction.

Barrer, Papadopoulos, and Rees (5) investigated the exchange of sodium ions for alkylammonium ions in clinoptilolite. They could give a good interpretation of their results based on the structural parameters given by Merkle and Slaughter (4a). The ion exchange properties were investigated also for inorganic cations (6, 7). In both cases it was concluded that clinoptilolite has a double ion sieve ability, corresponding to the two kinds of channels with different dimensions.

The H-form of clinoptilolite can be obtained after heat treatment of the NH_4^+ -form or acid treatment of the natural mineral (12, 13). H-clinoptilolite shows significant catalytic activity for the isomerization of olefins (8) and for the dehydration of methanol (9). Therefore, it seemed to be interesting to investigate in detail the hydroxyl groups in clinoptilolite as the possible active centers for catalytic reactions.

In the study of faujasite type zeolites, infrared spectroscopy was shown to be a pertinent technique for studying hydroxyl groups (10, 14). This technique was used by Breger and Chandler (3) for the investigation of the surface of clinoptilolite. On natural clinoptilolite containing predominantly monovalent cations, they could not detect structural hydroxyl groups, but could discriminate between loosely and tightly held water molecules.

In this work, the properties of the hydroxyl groups of H-clinoptilolite are correlated with the catalytic activity for the isomerization of 1-butene.

EXPERIMENTAL

Materials

The clinoptilolite mineral used was from Tokaj, Hungary. The identification was made by Nemeč *et al.* (11). The sample contains 70–80% of clinoptilolite and about 15% of quartz, some feldspar and volcanic glass as impurities. The chemical composition of the natural mineral, the K^+ form and the H-form are shown in Table 1. The

K-form was prepared from the original mineral by ion exchange with 2 *M* KNO_3 solution at reflux temperature followed by thorough washing. The NH_4^+ form prepared in the same way, using a 2 *M* NH_4NO_3 solution, was exchanged to about 70%. After washing, the samples were dried at 40°C . The NH_4^+ content of the sample was 1.3 mEq gm^{-1} .

The external surface area of clinoptilolite was determined by adsorption of Krypton at 78°K . The area was $26 \text{ m}^2\text{gm}^{-1}$ for both the K- and NH_4 -forms. The surface calculated from toluene adsorption at 104°C was $30 \text{ m}^2\text{gm}^{-1}$ (12).

Ammonia was from J. T. Baker with a purity of 99.5%. The butene isomers were Fluka purum grade. The gases were dried and further purified using the freeze-pump-thaw technique. Pyridine was Uvasol grade from Fluka and was distilled in vacuo and dried over molecular sieve 5A before use.

Methods

For the catalytic experiments a conventional circulation reactor of the static type with a volume of 150 ml was used. Samples could be taken in a reproducible manner and were swept into the carrier gas of a gas chromatograph with catharometer detection. The products were separated at 25°C on a 7 m column, with an inside diameter of 2 mm and consisting of 30% dibenzylamine on chromosorb P. The amount of catalyst used was between 0.01 and 1.00 gm. The NH_4 -clinoptilolite samples were pretreated in the reactor at temperatures between 200° and 800°C , using a vacuum of 10^{-3} Torr. The reaction temperature was 150°C and the butene pressure was 100 Torr. The rate of the reaction was calculated from conversion (in %)-contact time (in $\text{sec} \times \text{gm} \times \text{mole}^{-1}$) curves. These were linear up to a conversion of 15%. The cis/trans ratio was constant in this region.

The clinoptilolite samples used for infrared investigation were ground in an agate mortar. Platelets for spectroscopic use with a diameter of 25 mm and a thickness of about 10 mg cm^{-2} were prepared by compressing the samples at a pressure of 1.1 ton per square centimeter of film. The infra-

TABLE 1
CHEMICAL COMPOSITION OF THE SAMPLES

	Natural clinoptilolite			K-clinoptilolite			H-clinoptilolite		
	Weight %	Atom Si-atom	Eq Si-atom	Weight %	Atom Si-atom	Eq Si-atom	Weight %	Atom Si-atom	Eq Si-atom
SiO ₂	77.15	Si: 1		76.46	Si: 1		81.58	Si: 1	
Al ₂ O ₃	12.25	Al: 0.195		11.63	Al: 0.179		13.27	Al: 0.191	
Fe ₂ O ₃	1.3	Fe: 0.012		1.16	Fe: 0.011		1.37	Fe: 0.012	
Na ₂ O	0.48		0.012	0.47		0.012	0.42		0.010
K ₂ O	5.06		0.084	9.34		0.156	3.05		0.048
MgO	0.64		0.025	0.55		0.021	0.10		0.004
CaO	3.10		0.087	0.37		0.010	0.20		0.005
Σ Eq Si-atom			0.208			0.199			0.067

red cell used was fitted with CaF_2 windows and connected to a vacuum system. The spectra were recorded in the regions $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ and $2600\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ on a Beckman IR12 double beam grating spectrometer. The scan speed for the spectra used in quantitative determinations was $20\text{ cm}^{-1}\text{ min}^{-1}$. The resolution was 1.5 and 2.6 cm^{-1} at 1350 and 3600 cm^{-1} , respectively. The transmission of the samples at 1350 cm^{-1} was 40%. For the spectra scanned at temperatures higher than 50°C , the rotating mirror after the sample was stopped to eliminate emission of radiation from the hot sample.

The NH_4 -clinoptilolite disks were outgassed for 1 hr under a vacuum of 10^{-5} Torr. The temperature was raised slowly to the final outgassing temperature and held there for 1 hr. The samples were cooled to room temperature and spectra were scanned at this temperature. Ammonia was adsorbed at room temperature at a pressure of 20 Torr, followed by degassing at the same temperature. Pyridine (10 Torr) was adsorbed at 150°C for 1 hr and the excess was removed at the same temperature. The Brønsted and Lewis acid site concentration was estimated in the NH_3 adsorption experiments from the intensity of the δNH_4^+ band around 1440 cm^{-1} and the δNH_3 band at 1625 cm^{-1} , respectively. The adsorption of pyridine was also used to measure the Brønsted and Lewis site concentration. The bands at 1545 and 1450 cm^{-1} are used for the two kinds of sites, respectively. The adsorption coefficients of these bands are determined by carrying out the same adsorption experiments in a Mettler thermobalance on samples that contain only hydroxyl groups or Lewis sites (pretreated at 400° and 620°C , respectively). In this way the concentration of the Brønsted and Lewis sites could be determined fairly accurately ($\pm 5\%$).

The butene isomers were adsorbed in the infrared cell between 100° and 150°C at a pressure between 9 and 50 Torr. A spectrum was taken at reaction temperature, the frequency scale was locked at 3620 cm^{-1} (the maximum in the optical density of the hydroxyl groups), the butene isomer was ad-

sorbed, and the decrease in optical density at 3620 cm^{-1} was followed as a function of the time. After equilibrium was reached, the sample was outgassed at the same temperature. Spectra were scanned at the temperature of adsorption after each step.

RESULTS

Surface Characterization

The wet NH_4 -clinoptilolite samples lose H_2O and NH_3 molecules during the heat treatment at different temperatures. Figure 1 shows the infrared spectra of NH_4 -clinoptilolite after pretreatment at 25° , 125° , 210° , 400° , and 550°C . The band at 1440 cm^{-1} corresponds to δHNNH of NH_4^+ ions. The ν_{NH} bands are around 3200 , 3050 , and 2850 cm^{-1} . Residual water absorbs at 1625 cm^{-1} (δHOH) and at 3620 cm^{-1} (ν_{OH}). The band at 1440 cm^{-1} decreases upon heating and disappeared completely after outgassing at 400°C . The band at 1625 cm^{-1} decreases up to about 300°C . The residual peak at 1625 cm^{-1} remains nearly constant at higher pretreatment temperatures. After outgassing at 300°C a band starts to develop at 3620 cm^{-1} . This band is sharp, has a half band width of 68 cm^{-1} and is slightly asymmetric towards the lower wave numbers. A band at 3750 cm^{-1} is always present, indicating the presence of lattice terminating silanol groups or occluded silica particles.

In Fig. 2, the dehydration and deammoniation process is shown with the pretreatment temperature, based on the intensities of the bands at 1625 and 1440 cm^{-1} . For the NH_4^+ form the dehydration process is complete at 300°C , while for the K form residual water molecules are still held on the surface around 500°C . For the NH_4 -form the deammoniation becomes important at 200°C . At 400°C NH_4^+ ions can no longer be detected. Readsorption of NH_3 on a sample, preheated at 400°C , shows the formation of NH_4^+ ions. Deammoniation of the latter sample is in no way different from the first heat treatment. Figure 2 shows that the deammoniation-ammoniation process is completely reversible under these conditions.

The hydroxyl concentration (3620 cm^{-1})

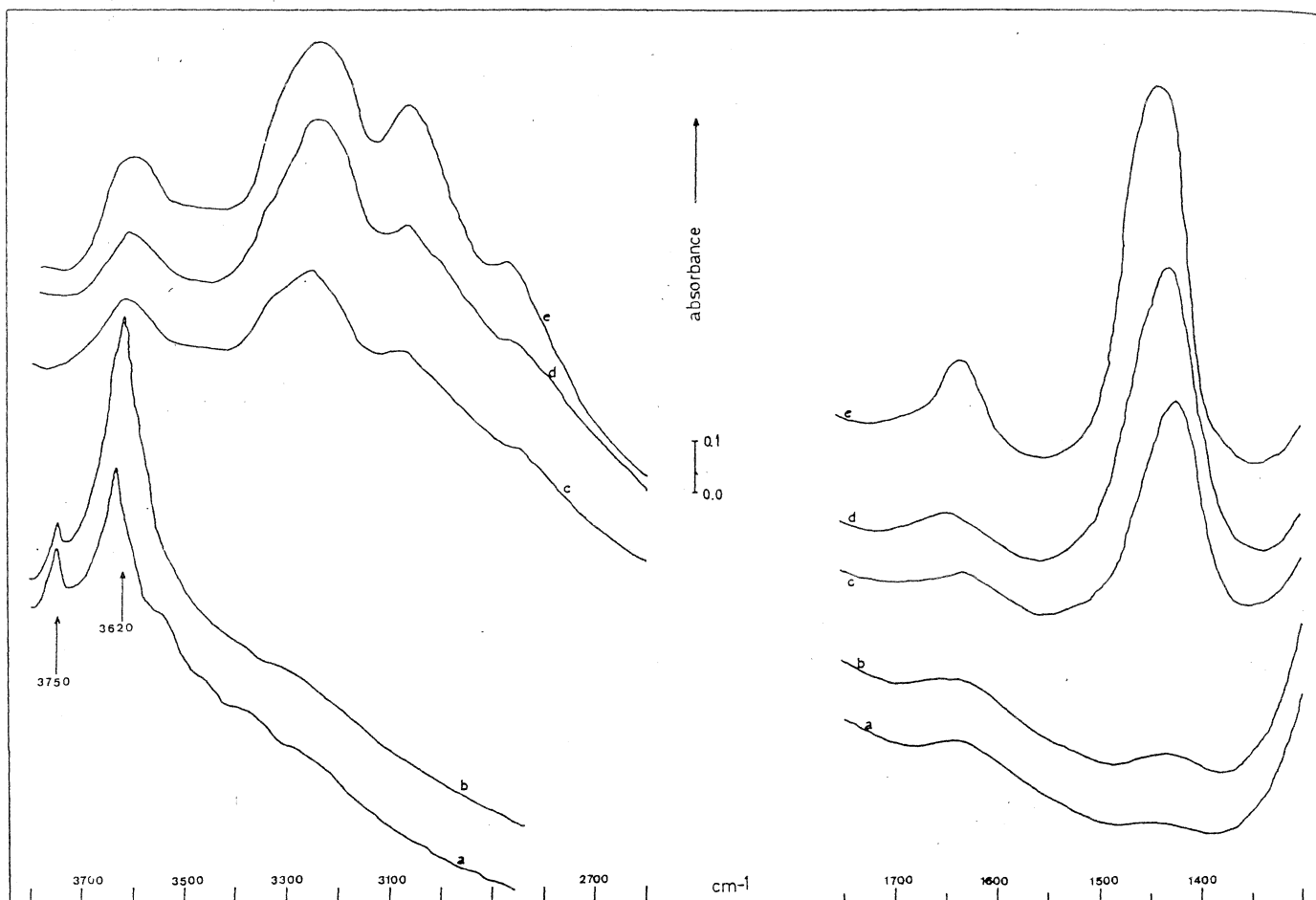


FIG. 1. Infrared spectra of NH_4^+ -clinoptilolite outgassed at 25°C, (e), 125°C, (d), 210°C (c), 400°C, (b), and 550°C, (a).

is a maximum at 400°C and thereafter decreases linearly (Fig. 3A). When the NH_4^+ sample is heated in air at 400°C no substantial differences in frequency and intensity of the hydroxyl groups are observed.

At each outgassing temperature the OH concentration calculated from the 3620 cm^{-1} band and from the 1440 cm^{-1} band upon readsorption of NH_3 molecules are in good agreement. In Fig. 3B it is shown that pre-

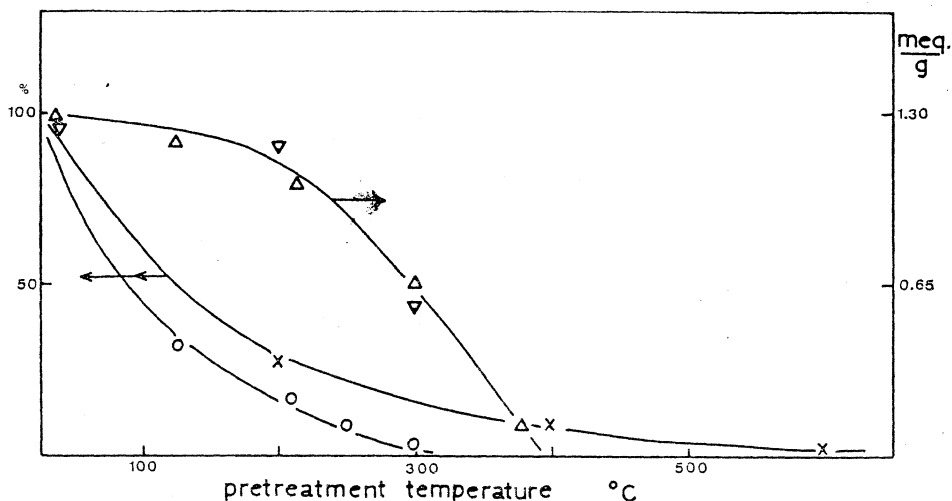


FIG. 2. Deammoniation and dehydration of the NH_4 -form and dehydration of the K-form of clinoptilolite in vacuo as a function of the pretreatment temperature. (Δ), Change in intensity of the 1440 cm^{-1} band in NH_4^+ -clinoptilolite. (∇), Change in intensity of the 1440 cm^{-1} band after readsorption of NH_3 on a sample, previously outgassed at 400°C. (O), Change in intensity of the 1625 cm^{-1} band in NH_4 -clinoptilolite. (X), Change in intensity of the 1625 cm^{-1} band in K-clinoptilolite.

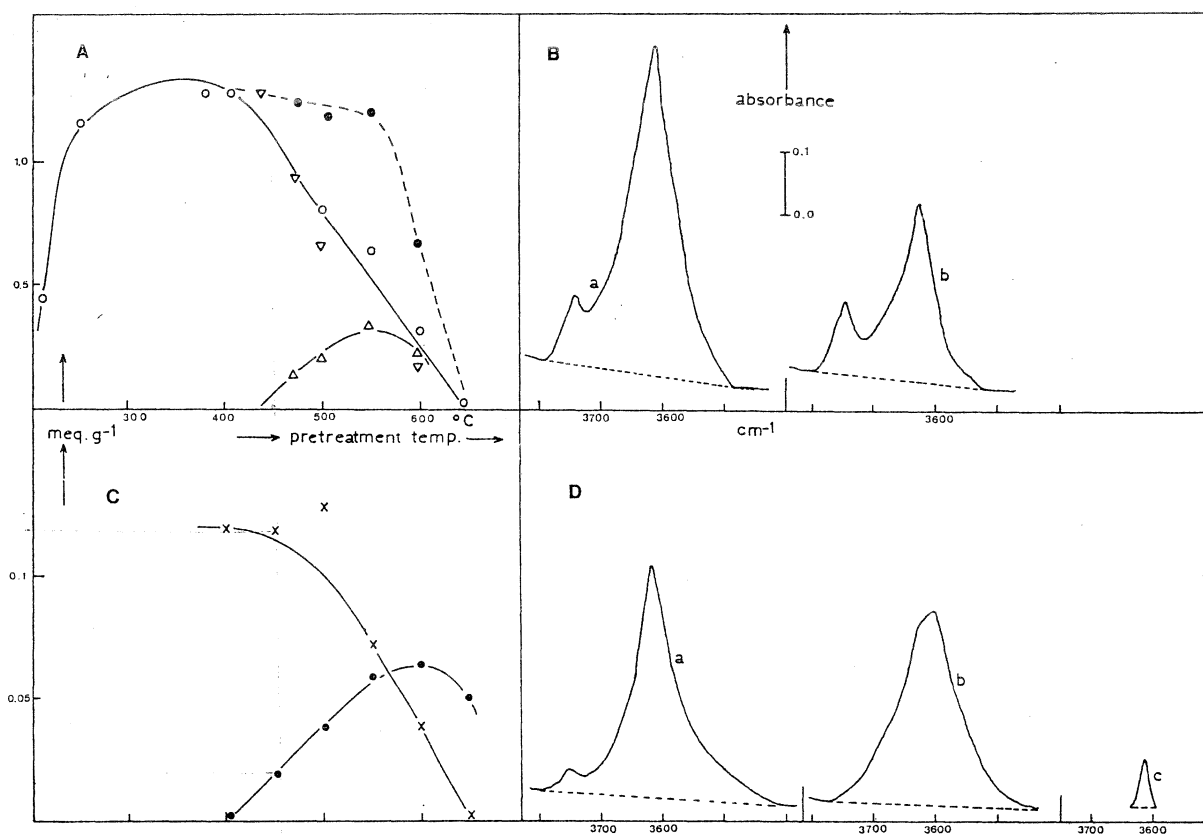


FIG. 3. Changes of the acidity of H^+ -clinoptilolite with the pretreatment temperature. Part A. (\circ), hydroxyl band at 3620 cm^{-1} ; (∇), Brønsted sites determined by room temperature adsorption of NH_3 (1440 cm^{-1} band); (\triangle), Lewis site concentration (1625 cm^{-1} band of NH_3); (\blacksquare), The sum of the Brønsted and twice the Lewis site concentration. Part B. The band shape of the hydroxyls at 3620 cm^{-1} after (a) outgassing at 400°C and (b) at 550°C . Part C. Adsorption of pyridine at 150°C on H-clinoptilolite at different pretreatment temperatures: (\times) Brønsted pyridine (1545 cm^{-1}) and (\bullet), Lewis-bonded pyridine (1450 cm^{-1}). Part D. The band shape of the hydroxyls: (a), after degassing at 400°C ; (b), adsorption of pyridine at 150°C on (a); (c), the difference between (a) and (b).

treatment temperatures higher than 400°C significantly affect the band intensity, but not the band shape. At the same time as the hydroxyl groups disappear, Lewis sites appear as shown by the appearance of a band at 1625 cm^{-1} after NH_3 adsorption. This band shows a maximum at 550°C , followed by a decrease in the number of these sites.

After adsorption of pyridine only about 9% of the hydroxyl groups disappear. This is at variance with the behavior of NH_3 . In Fig. 3D the behavior of the hydroxyls of a completely hydroxylated sample before and after pyridine adsorption is shown. Spectrum *c* is the difference between spectrum *a* and *b*. It is clear that pyridine molecules react with a well-defined part of the hydroxyl band. The concentration curve that gives the number of Brønsted and Lewis sites at higher pretreatment temperatures

(Fig. 3C), shows the same changes as the total number of sites titrated with ammonia but their concentration is about one order of magnitude lower.

About 10 Torr of water was adsorbed at 25° , 200° , and 400°C on the sample pretreated at 550°C . In no case were changes in the hydroxyl peak at 3620 cm^{-1} observed. Lattice destruction seemed not to occur after this treatment.

Adsorption and Isomerization of *n*-Butenes

K-clinoptilolite has practically no activity for the interconversion of the three butene isomers. The activity of the NH_4^+ -form rapidly increases with pretreatment temperature up to 300°C , remains constant to 450°C , and declines at higher outgassing temperatures. At 650°C the activity is less than 10% of the maximum value. The dependence of the rate of isomerization (r_{12})

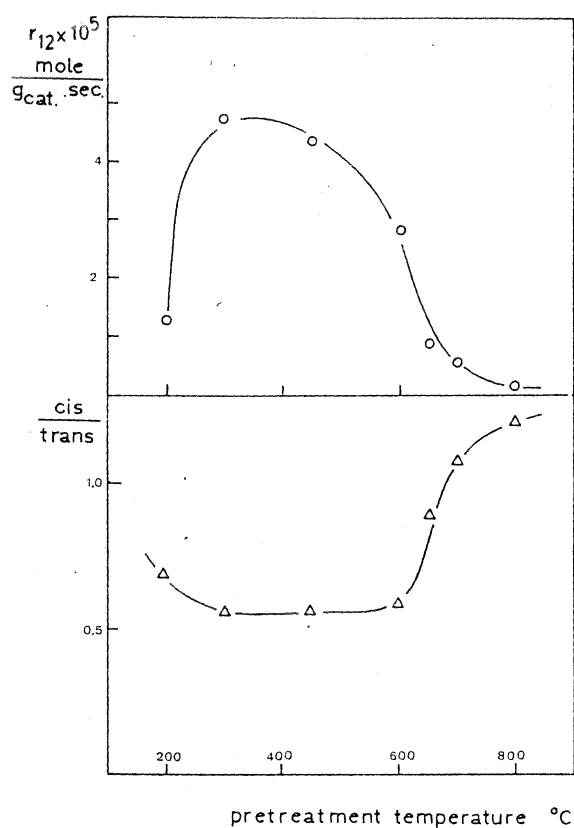


FIG. 4. The effect of the pretreatment temperature of NH_4^+ -clinoptilolite on the catalytic activity (r_{12}) and selectivity (cis/trans ratio) of 1-butene isomerization.

of 1-butene into *trans*-butene on the pretreatment temperature is shown in Fig. 4. The same figure shows the corresponding changes of the cis/trans ratio. The ratio decreases slightly after deammoniation at higher temperatures, remains practically constant up to about 600°C and then rapidly increases.

In the region of temperature and pressure investigated, the *cis* and *trans* isomers adsorb rapidly on the H-clinoptilolite. The adsorption is complete after 1.5 to 2 minutes. The rate of adsorption of the *trans* isomer is two times faster than that of the *cis*-form. Figure 5 shows the hydroxyl groups before and after high temperature adsorption of *cis*-2-butene. Spectrum *c* is the difference between these two spectra. As in the case of pyridine adsorption, the hydroxyl groups that disappear show a narrow peak centered at 3620 cm^{-1} . At the temperatures investigated (100° and 150°C) the same amount (30%) of the hydroxyls is consumed, and the amount does not depend on the pressure of the reactant. The decrease of the optical density at 3620 cm^{-1} (Fig. 6) at different temperatures and pressures of butene shows a linear relation with $t^{1/2}$. Only a small amount of the butene adsorbed can be removed at the temperature of adsorption. The initial hydroxyl concentration is restored after outgassing at 400°C.

DISCUSSION

Nature of the Clinoptilolite Surface

The NH_4^+ bands in NH_4 -clinoptilolite gradually decrease after outgassing at increasing temperatures. Within the sensitivity of the infrared method, the deam-

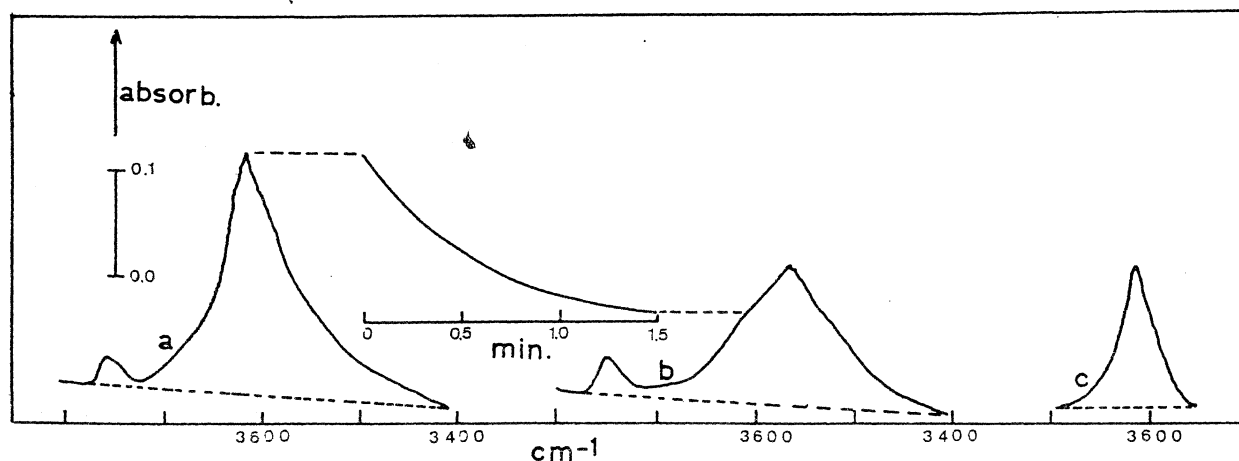


FIG. 5. The changes in intensity of the hydroxyl band at 3620 cm^{-1} during adsorption of *cis*-2-butene (25 Torr at 150°C): (a), the H^+ -form outgassed at 400°C; (b), after adsorption; (c), the difference between (a) and (b). The insert between (a) and (b) shows the decrease of peak height at 3620 cm^{-1} as a function

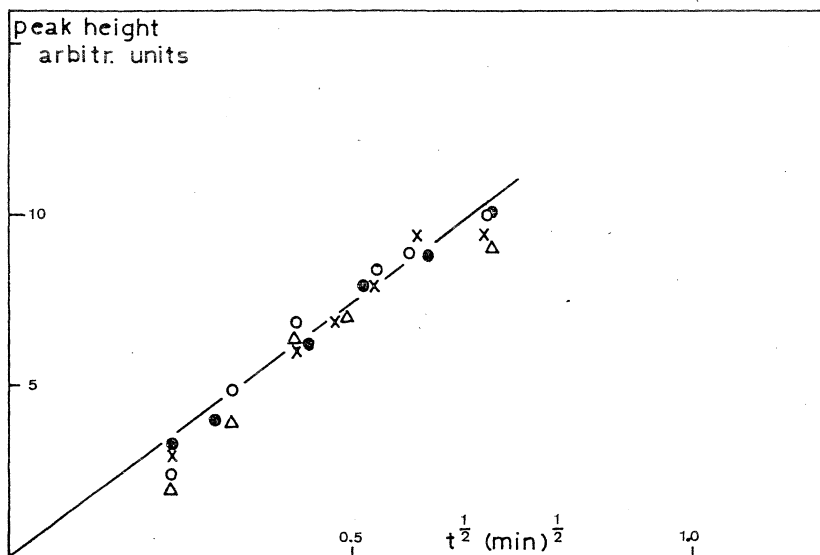
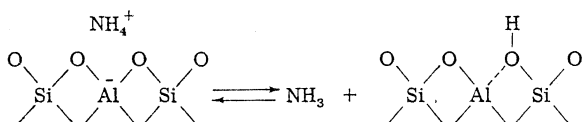


FIG. 6. The decrease in peak height of the 3620 cm^{-1} band on H^+ -clinoptilolite outgassed at 400°C on adsorption of *trans*-2-butene as a function of square root of the time. (●), 100°C , 9 Torr; (△), 100°C , 24 Torr; (○), 125°C , 23 Torr; (×), 150°C , 25 Torr.

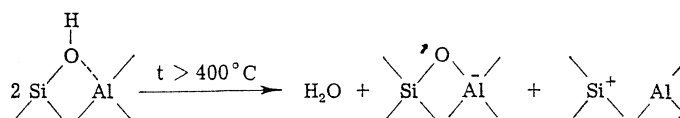
moniation seems to be complete at 400°C , and complete reammoniation is possible. This process may be schematised as follows:



The hydroxyl band formed at 3620 cm^{-1} is rather sharp and only slightly asymmetric to the lower wave numbers, indicating that to a great extent these groups are homogeneous in nature. Together with the deammoniation, most of the physically adsorbed water is evacuated at 300°C . The dehydration of the K-form is much slower and even at 600°C small amounts of water can still be removed. The K-clinoptilolite does not contain residual OH groups. Since H-clinoptilolite still contains K^+ ions, to an amount about 30% of those present in the K^+ -form, it might well be that small amounts of physically held water are still present at temperatures higher than 300°C .

Above 400°C the surface hydroxyls decrease in intensity. At each temperature, the number of hydroxyls agrees very well with the number of protons that are capable of forming NH_4^+ ions. This means that the hydroxyl band at 3620 cm^{-1} (including the 3560 cm^{-1} hydroxyls) is the source of the Brønsted acidity in H-clinoptilolite. Above 400°C , as shown by the NH_3 titration,

Lewis sites are formed at the expense of the hydroxyl groups. Up to 550°C , the sum of the hydroxyl concentration and twice the Lewis site concentration remains constant. The chemistry of the dehydroxylation can be written



Around 600°C , the number of Lewis sites is decreasing, too. At this temperature lattice destruction starts to occur. Readsorption of water at 200° or 400°C on a partially dehydroxylated sample does not restore the original OH concentration but neither does it produce lattice destruction. In contrast to hydrogen-Y zeolites (14) the hydrothermal stability of the H-clinoptilolite is higher. This is in agreement with the higher Si/Al ratio of the clinoptilolite as compared to the Y zeolite.

The dehydroxylation reaction was also followed by the adsorption of pyridine. With this method, similar changes in Brønsted and Lewis acidity as with NH_3 are observed. The number of Brønsted sites decreases and the number of Lewis sites increases up to 550°C . However, at each temperature not more than 10% of the number of sites titrated with NH_3 could be detected. Taking into account that ammonia is a

stronger base than pyridine, this indicates clearly that pyridine molecules cannot enter the channel system of clinoptilolite and that therefore they characterize the Brønsted and Lewis sites on the external surface. At the same time it is shown that the external surface and the mass of the zeolite are hydroxylated and dehydroxylated at the same rate. The pyridine molecules react with a well-defined part of the hydroxyls (Fig. 3D). This amount is equal to about 0.1 mEq OH g⁻¹, absorbs at 3620 cm⁻¹ (does not include the hydroxyls at 3560 cm⁻¹), and corresponds to the hydroxyl groups on the external surface.

After adsorption of butene in the temperature range used for catalytic conversion, about 0.4 mEq OH g⁻¹ disappear. These hydroxyls absorb at 3620 cm⁻¹ and the band has a half-band width of 35 cm⁻¹. These hydroxyls are probably the external hydroxyls and part of those located in the 7.05 × 4.25 Å channels. The resulting hydroxyls (70%) absorb at 3560 cm⁻¹ and are probably distributed statistically over the three remaining types of channels. The thermal stability of the hydroxyls shows no difference with the location in the lattice.

Active Sites for the Butene Isomerization

The adsorption of butene on part of the hydroxyls seems to be controlled by the diffusion of the butene molecules in the 7.05 × 4.25 Å channels. Indeed, the amount

of hydroxyls that disappear on butene adsorption does not depend on the temperature of the sample nor on the pressure of the reactant. If the process were a physisorption characterized by a low activation energy, infrared spectrometry would be too insensitive to characterize this. However, it seems more probable that the butene molecules enter the 7.05 × 4.25 Å channels. After the formation of a carbonium ion some oligomerization can occur. The oligomer formed cannot leave the channels at the reaction temperature. The decrease in hydroxyl concentration must therefore be due to a chemisorption process that is controlled by diffusion in the channels. This explanation is consistent with the observation that the rate of adsorption of *trans*-butene is greater than that of the *cis*-form. This explanation is supported by the fact that extrapolation of the conversion curves to zero contact time shows always about 1% conversion, although the starting material is a pure isomer. It is not excluded that oligomerization takes place also on the external surface. If the product can desorb easily from the external surface, the hydroxyl groups at this surface would not be poisoned to such an extent. Taking into account all these arguments, it seems that only the hydroxyl groups on the external surface, or a major part of them, are involved in the catalytic isomerization of butene over H-clinoptilolite. This is substan-

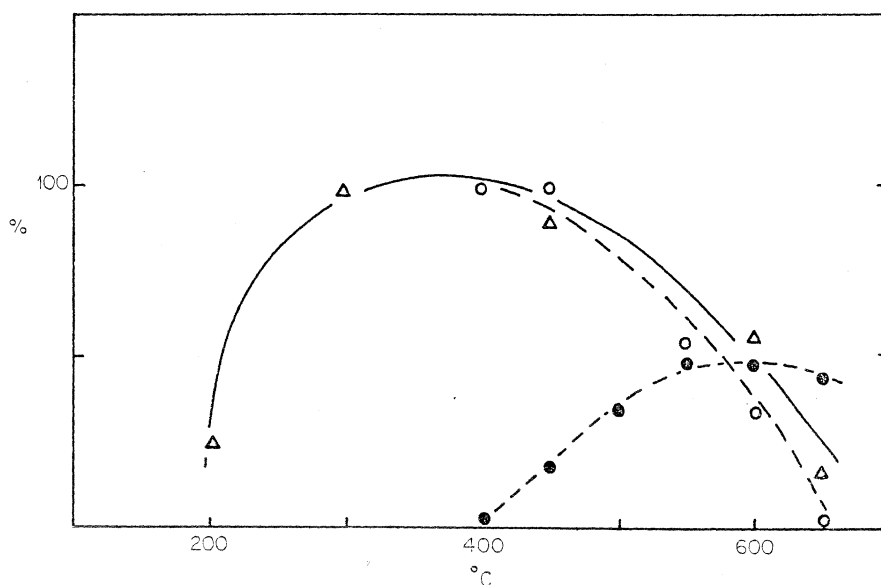


FIG. 7. Changes of r_{12} (Δ), Brønsted (O), and Lewis acidity (\bullet) as titrated with pyridine, in relative function of the pretreatment temperature of NH₄-clinoptilolite.

tiated by the data of Fig. 7. The Brønsted and Lewis acidity on the external surface are compared with the rate (r_{12}) in relative units. At each pretreatment temperature, there is a good agreement between the number of protons on the external clinoptilolite surface and the number of active sites. The selectivity of the reaction, as shown by the constant cis/trans ratio, is constant in the 300° to 600°C temperature region. This indicates that a certain number of active sites—external hydroxyl groups—is operative, the nature of which remains unaltered in the 300° to 600°C pretreatment region. The concentration of Lewis sites has no influence on the nature of the hydroxyl groups remaining at each temperature on the surface. This is in contrast to the situation on hydrogen Y zeolites, for which it was postulated that the Lewis sites can have an inductive effect on the hydroxyl groups and increase their acidity (15). Indeed on hydrogen Y zeolites it was found that the cis/trans ratio and activation energy starting from 1-butene changed with the pretreatment temperature (16).

At pretreatment temperatures above 600°C, lattice destruction starts and the selectivity of the catalyst changes. At the same time the activity is reduced considerably. This indicates that on the amorphous residue hydroxyls of a different nature show a slight residual activity. In view of this the possible influence of the impurities on the catalytic activity of the H-clinoptilolite should be considered. Since the K-form shows no isomerization activity, only the influence of the volcanic glass should be considered. These amorphous aluminosilicates can show a cation exchange capacity (17). However, butene isomerization on this kind of material shows a much lower conversion and a completely different selectivity (cis/trans = 1) (9). Therefore, the catalytic activity of the impurities can be neglected in the 300° to 600°C pretreatment region and the activity can be attributed exclusively to the hydroxyl groups on the

external surface of the clinoptilolite which absorb in the infrared at 3620 cm^{-1} .

ACKNOWLEDGMENTS

E. J. D. acknowledges a research grant from the Belgian Government. P. A. J. acknowledges a grant as "Aangesteld Navorsers" from the Belgian National Science Foundation (N. F. W. O.). Financial support is acknowledged from the Belgian Government (Dienst voor Programmatie van het Wetenschapsbeleid). The help of Mr. E. Tambuyzer in the X-ray work is acknowledged. We are grateful to Dr. W. Mortier for helpful discussions.

REFERENCES

1. SCHALLER, W. T., *Amer. Mineral.* **17**, 128 (1932).
2. MUMPTON, F. A., *Amer. Mineral.* **45**, 350 (1960).
3. BREGER, J. A., CHANDLER, J. C., AND ZUBOVIĆ, P., *Amer. Mineral.* **55**, 825 (1970).
- 4a. MERKLE, A. B., AND SLAUGHTER, M., *Amer. Mineral.* **53**, 1120 (1968).
- 4b. MEIER, W. M., AND OLSON, D. H., *Adv. Chem. Ser.* **101**, 155 (1971).
5. BARRER, R. M., PAPADOPOULOS, R., AND REES, L. V. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2047 (1967).
6. AMES, L. L., *Amer. Mineral.* **45**, 689 (1960).
7. AMES, L. L., *Amer. Mineral.* **47**, 1310 (1962).
8. DETREKÖY, E., AND KALLÓ, D., "Symposium on Heterogeneous Catalysis," Varna, Bulgaria, 1971.
9. DETREKÖY, E., unpublished results.
10. JACOBS, P. A., AND UYTTERHOEVEN, J. B., *JCS Faraday I* **69**, 373 (1973).
11. NEMECZ, E., AND VARJÚ, GY., *Földtani Közl. Agyagásvány Fiz.* **93**, 77 (1963).
12. PAPP, J., AND KALLÓ, D., *Magyar Kémiai Folyóirat* **75**, 3 (1969).
13. BARRER, R. M., AND MAKKI, M. B., *Canad. J. Chem.* **42**, 1481 (1964).
14. WARD, J. W., *Advan. Chem. Ser.* **101**, 380 (1971).
15. LUNSFORD, J. H., *J. Phys. Chem.* **72**, 4163 (1968).
16. DECLERCK, L. J., VANDAMME, L. J., AND JACOBS, P. A., *3rd Int. Conf. Molecular Sieves*, Zurich, September 1973, Recent Progress Report No. 168.
17. CAILLIÈRE, S., AND HÉNIN, S., "Minéralogie des Argiles," Chap. XII, p. 271. Masson et Cie., Paris, 1963.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ М-КСИЛОЛА НА H⁺-КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

Я. Напп, Д. Калло, Г. Шай

Центральный исследовательский институт химии АН
Венгрии, Будапешт.

Большое число статей и патентов по вопросу о гетерогенно-каталитической изомеризации ксилолов свидетельствует о том, что этот вопрос очень актуален. Это связано с тем, что разрешение этой проблемы весьма важно для промышленности. Тем не менее на сегодня нельзя считать достаточными наши знания о кинетике реакции, ее механизме и элементарных стадиях.

Известно, что из некоторых цеолитов можно приготовить отличные катализаторы многих реакций. В Венгрии в большом количестве встречается клиноптилолит, его основные характеристики показаны в таблице I.

Клиноптилолит согласно нашим исследованиям, — один из тех цеолитов, которые по своим физическим свойствам строению и химическому составу могут служить основой отличных катализаторов многих углеводородных реакций

[1, 2, 3]

В настоящем сообщении мы отчитываемся о некоторых каталитических свойствах H⁺-клиноптилолита. В качестве модели в наших исследованиях служила реакция изомеризации м-ксилола. Для характеристики каталитической активности H⁺-клиноптилолита, кроме кинетических измерений, мы привлекли результаты исследований методами ИКС, масс-спектрометрии в сочетании с термовесами, а также методами рентгенодифракции.

Таблица I

Химический состав природного клиноптилолита

компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO
весовой %	77,14	12,25	1,30	0,48	5,06	0,64	3,10

ионообменная емкость 1,7 мэкв/г

поверхность /методом БЭТ/

а/из изотермы адсорбции криптона: 25 м²/г

б/из изотермы адсорбции толлуола: 30 м²/г

адсорбционный объем: 0,18 см³/г

истинная плотность: 2,24-2,48 г/см³

прочность: 600 кг/см²

Н-форму природного клиноптилолита готовили следующим образом: обрабатывали нитратом аммония, после чего уже непосредственно в кинетических измерениях прокачивали в токе водорода при 550°C .

Изомеризацию м-ксилола мы исследовали в проточном реакторе под давлением, причем отбирались такой объем зерен и объем катализатора, а также размеры реактора, при которых можно было пренебречь продольной диффузией и препятствиями для диффузии в поры.

Во время кинетических измерений активность катализатора не изменялась, о чем свидетельствовала воспроизводимость результатов наших измерений, от опыта к опыту.

В одном опыте активность свежеприготовленного катализатора была максимальной в первые 4-8 часов, после чего следовал участок меньшей, но постоянной активности. По наступлении периода постоянной активности через каждые 2 часа брались пробы.

Жидкообразные продукты реакции мы анализировали на газовом хроматографе ЖСХ 810.

С целью изучения кинетики реакции были проделаны серии измерений, при меняющихся скоростях потока в интервале температур $352-406^{\circ}\text{C}$. Парциальные давления ксилола равнялись 2,6-17,3 атм., общее давление - 6-53 атм. Соотношение молей водорода и ксилола изменялось от 1:1 до 5:1.

Согласно анализу продуктов реакции, основными процессами являются параллельные реакции изомеризации м-ксилола в пара и орто-изомеры. Присутствие толуола в продуктах реакции говорит о следующем. В наших условиях эксперимента теоретически нет препятствий демекилированию и диспропорционированию ксилола. Однако мы нашли, что толуол мог образоваться только путем диспропорционирования ксилола, а реакция демекилирования не имеет места.

Зависимость начальной скорости изомеризации w_0 , от парциального давления м-ксилола $p_{\text{м-х}}$ хорошо описывается следующим уравнением /см. рис. 1/

$$w_0 = \frac{a p_{\text{м-х}}}{1 + b p_{\text{м-х}}} \quad \frac{1}{w_0} = \frac{1}{a p_{\text{м-х}}} + \frac{b}{a}$$

Из рисунка видно, что с повышением температуры величиной b/a можно пренебречь по отношению к величине $1/a p_{\text{м-х}}$. Это значит, что реакция все более приближается к простой реакции первого порядка. В этом случае $w_0 \sim p_{\text{м-х}}$.

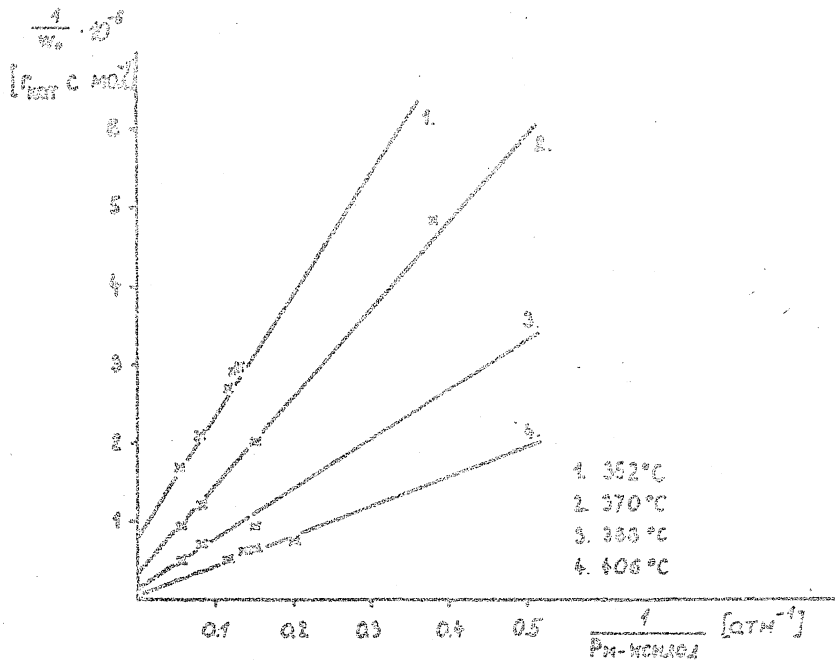


Рис. 1. Начальная скорость превращения м-ксилола в зависимости от парциального давления ксилола.

Увеличение величины w/a с уменьшением температуры свидетельствует о все возрастающей адсорбции м-ксилола. Предполагая кинетику Лэнгмюра-Хиншельвуда, по аналогии с верхним эмпирическим уравнением, получаем следующее выражение:

$$w_0 = k \frac{Kp_{m-x}}{1 + Kp_{m-x}}$$

На основе этих уравнений были рассчитаны величины теплоты хемисорбции/16 ккал/моль/ и энергии активации/38 ккал/моль/.

Изучая отношения количеств о- и п-ксилола, образующихся из м-ксилола путем межмолекулярного переноса метильной группы/рис. 2 и 3/, можно сделать следующие выводы:

а/ отношение о- и п-ксилола зависит только от конверсии м-ксилола и

б/ не зависит от

α/ парциального давления ксилола при данном

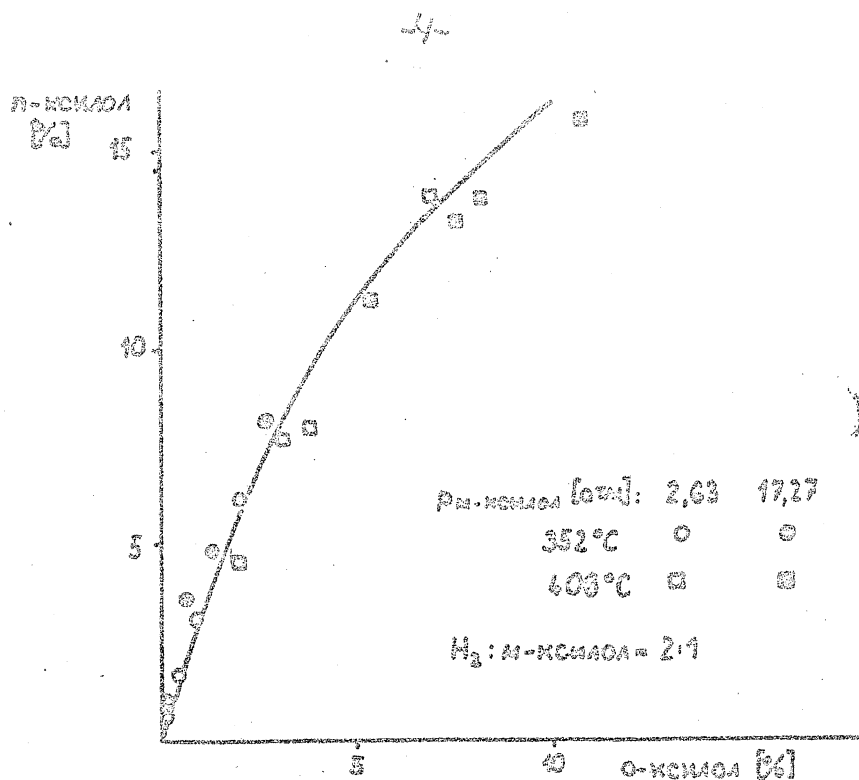


Рис.2. Селективная изомеризация м-ксилола при различных давлениях и температурах. Мольное отношение H_2 : ксилол постоянно.

$P_{\text{H}_2} / P_{\text{m-x}} / \text{см. рис. 2/}$.

Δ /от парциального давления водорода при приблизительно-но постоянном парциальном давлении ксилола/см.рис.3/, T /от изменения вышеуказанных величин с изменением температуры в интервале температур 352-406°C/рис.2 и 3/.

Поскольку при температурах 352-380°C реакция диспропорционирования практически не имеет места/хотя и были найдены в очень небольших количествах толуол и триметилбензол/, а при более высокой температуре /406°C/ не превышает 1,5 %, мы не смогли эту реакцию измерить кинетически. Несмотря на это, из результатов тех экспериментов, в которых менялось отношение водород:ксилол, видно, что в реакции диспропорционирования водород не играет роли.

В дальнейшем, чтобы лучше изучить механизм изомеризации, мы активировали катализатор при различных темпе-

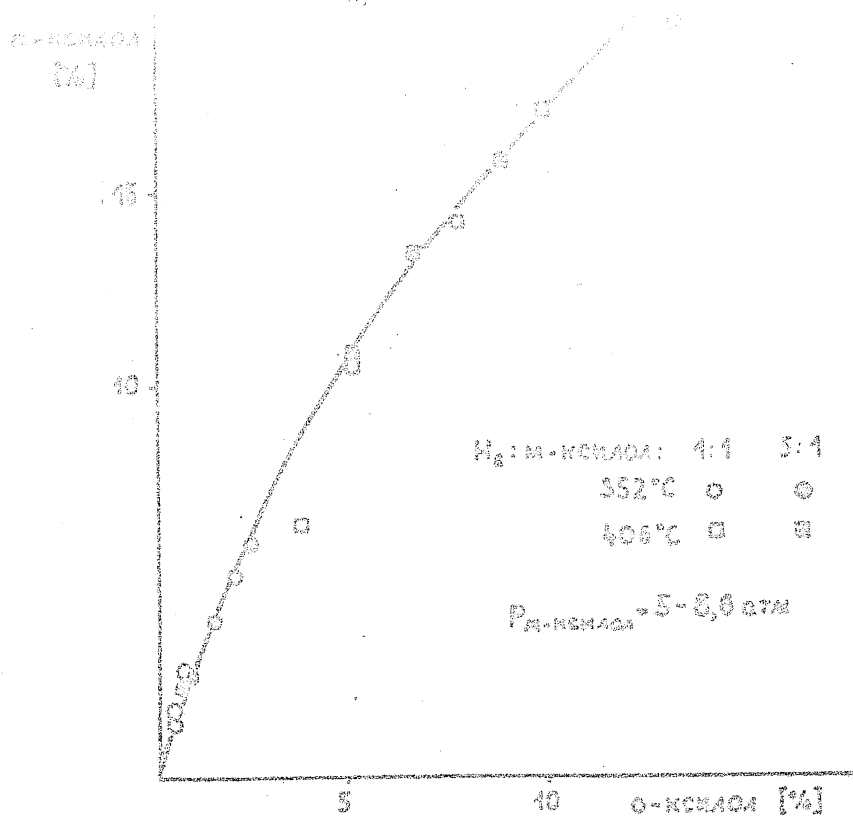


Рис. 3. Селективность изомеризации м-ксилола при различном отношении молей водорода и ксилола.

ратурах в интервале 510-610°C/рис. 4/. Как можно заметить, избирательность катализатора, активированного при температуре 510, 530 и 550°C, одинакова и отлична от селективности катализаторов, активированных при 570, 590 и 610°C. Активность же последних одинакова.

Начальные скорости реакции, в порядке повышения температуры активирования, равняются 1,36; 1,36; 1,70; 1,10; 0,81; 0,65 $\times 10^3$ моль/г_{кат}·сек.

Объяснение этого, по видимому, заключается в том, что на активированном до 550°C катализаторе м-ксилол хемисорбируется только поверхностными ОН-группами, являющимися центрами Бронштеда. Результаты дериватографического анализа также указывают на это.

Весьма вероятно, что при активации катализатора при более высокой температуре происходит дегидроксилирование. Следовательно, как можно предположить, м-ксилол в этом случае реагирует с центрами Льюиса. Именно этим

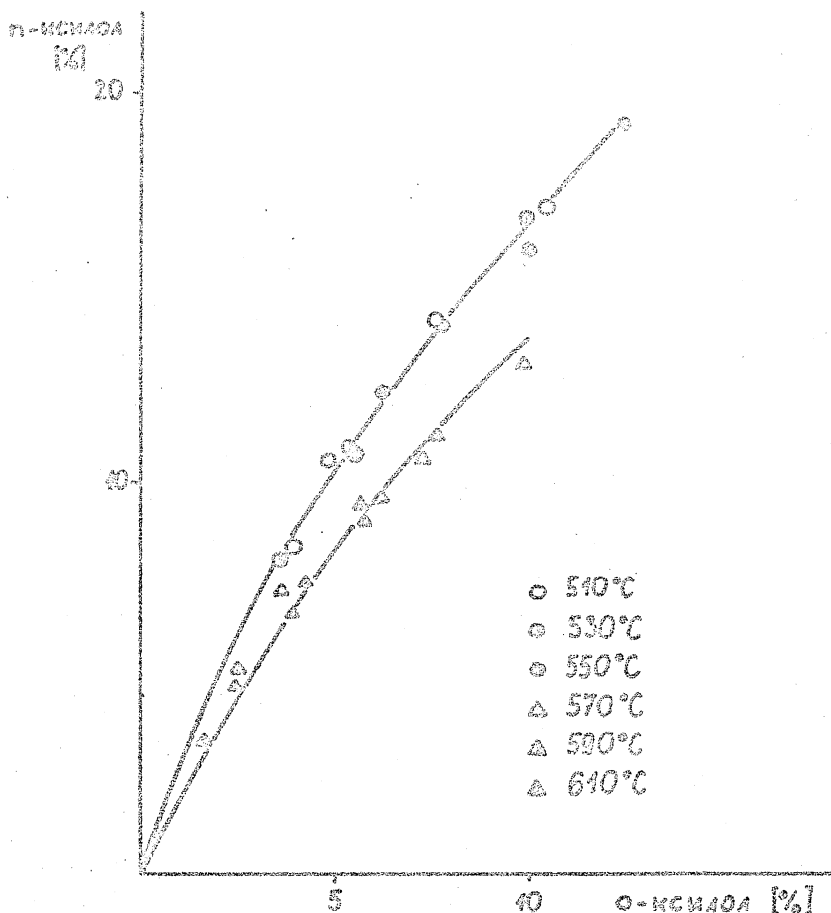


Рис. 4. Избирательность изомеризации м-ксилола в зависимости от температуры активации Н-клиноптилолита.

объясняется изменение селективности: по мере дегидроксилирования разрушается кристаллическая решетка, что приводит к уменьшению начальной скорости реакции.

Диспропорционирование практически не происходит на катализаторах, активированных при 610°C. Это указывает на то, что для протекания реакции диспропорционирования безусловно необходим аралкил-катион. Внутримолекулярный перенос, с другой стороны, весьма возможен и при реакции м-ксилола с центрами Льюиса. Здесь отметим, что при температуре реакции в пустом реакторе, без катализатора, м-ксилол никаким превращениям не подвергается.

Нами было изучено также методом ИКС поведение кислотных OH-групп, образующихся в процессе высокотемпера-

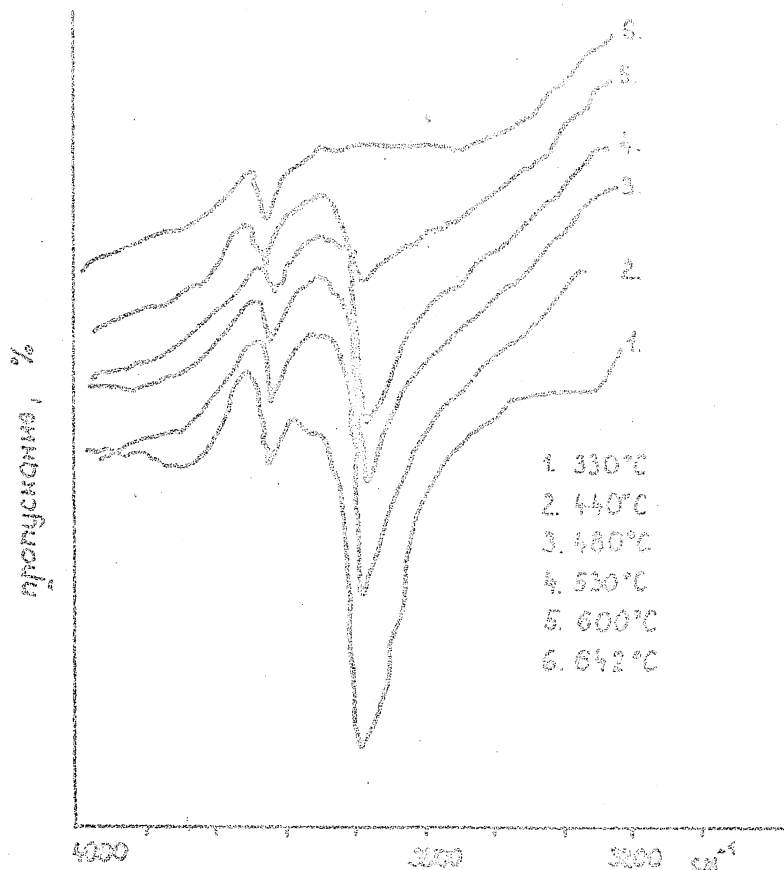


Рис.5. Спектр ИКС ОН-групп NH_4^+ -клиноптилолита, обработанного при различных температурах.

турного дезаминирования NH_4^+ -клиноптилолита/рис.5/.

Как видно из полного спектра, по мере дезаминирования в области 3600 см^{-1} появляется характерная для клиноптилолита полоса поглощения группы ОН.

Если тот же субстрат активировать в вакууме 10^{-3} - 10^{-4} торр/ при температуре выше 400°C , число гидроксильных групп постепенно уменьшается, а после активации при температуре 640°C полоса 3600 см^{-1} совершенно исчезает из спектра. В последнем случае в спектре остается полоса 3740 см^{-1} , что, согласно литературным данным, относится к полосе неактивных ОН-групп. Эти группы остаются даже при полном разрушении кристаллической решетки цеолита, по данным рентгенодифракционных измерений.

Мы провели также исследование NH_4^+ -клиноптилолита методом термогравиметрии/см.рис.6/. Как видно из рис.6,

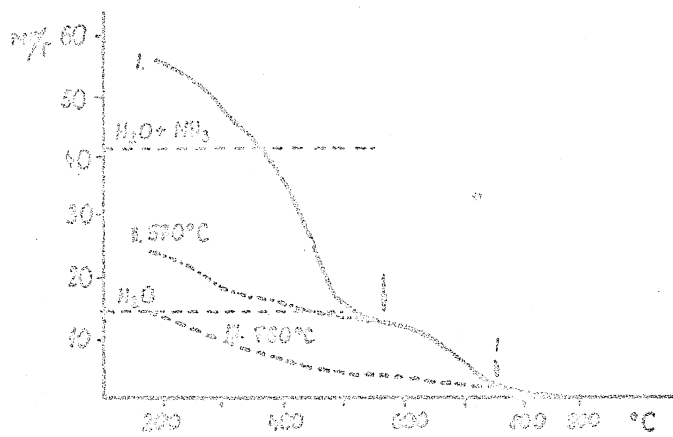
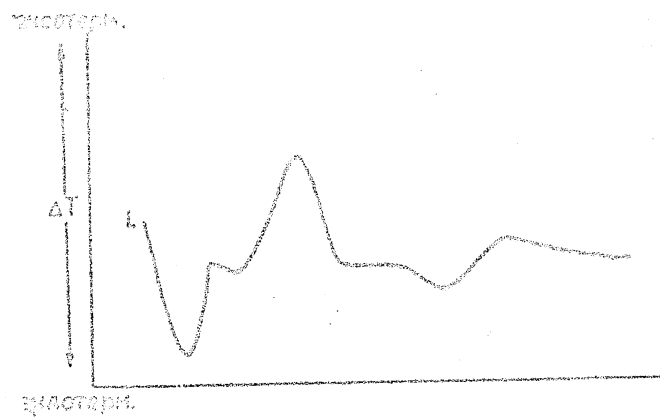


Рис. 6. Дериватограмма NH_4^+ -клиноптилолита.

и при атмосферном давлении, то есть без откачки, катализатор изменяется, но эти изменения в этом случае происходят при температурах на 100-150°C более высоких, чем температуры изменения катализатора при нагревании в вакууме.

Наряду с вышесказанным, эти исследования показали, что процесс дезаминирования обратим, а процесс дегидроксилирования необратим.

Методом масс-спектрометрии в сочетании с термовесовым методом, была исследована десорбция как воды, так и аммиака. Было найдено, что выделение воды связано с выделением аммиака.

Литература

1. Papp, J., Kalló, D., Schay, G.: *J. Catalysis* **23**, 168 (1971).
2. Detrekóy, E., Kalló, D.: *Comm. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci.* **6**, 331 (1973).
3. Beyer, H.: *Acta Chim. (Budapest)* **73**, 313 (1972).

DIE UNTERSUCHUNG DES MECHANISMUS DER KATALYTISCHEN
N-BUTEN-ISOMERISIERUNG

D.Kalló und E.Detreköy

Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen
Akademie der Wissenschaften, Budapest, Ungarn

Einleitung

Die gegenseitige Umisomerisierung der n-Butene ineinander hat sich für die Untersuchung von verschiedenen Katalysatoren als eine recht zweckdienliche Testreaktion erwiesen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ausser der Aktivität, d.h. ausser der unter gewissen Bedingungen bestimmten Umwandlungsgeschwindigkeit je eines Ausgangsisomers auch eine sich in der Zeitabhängigkeit des Mengenverhältnisses der gebildeten zwei Isomerprodukte äussernde Selektivität festzustellen ist. Es ist nämlich lange bekannt, dass die Umisomerisierung phänomenologisch als eine Dreieckreaktion zu betrachten ist, wobei die einzelnen Umwandlungen reversibel sind [1].

Mit Ausnahme einiger Mitteilungen (z.B. [2]) wird die Art der aktiven Zentren und sogar ihre Wirkungsweise allgemein mit der scheinbaren Aktivierungsenergie und mit der Selektivität charakterisiert bzw. gedeutet [3-7]. Eine derart unmittelbare Anwendbarkeit der Messdaten erschien uns recht und auch sehr fraglich, ob reale Geschwindigkeitskonstanten aus den scheinbaren einfach zu bestimmen wären [8,9].

Um in diese Hinsicht Klarheit zu schaffen, haben wir unter Voraussetzung von verschiedenen katalytischen Umwandlungsschemata die entsprechenden kinetischen Gleichungen abgeleitet [10-12]. Aus den Ausdrücken der Anfangsgeschwindigkeiten sind die unbekannt Konstanten bei der gegebenen Temperatur leicht und genau zu berechnen.

Experimenteller Teil

Die Anfangsgeschwindigkeiten der Umwandlungen der einzelnen n-Buten-Isomere wurden in einer Gaszirkulationsapparatur bei verschiedenen Drücken und Temperaturen bestimmt. Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, dass die scheinbare kinetische Ordnung möglichst zwischen 0 und 1 zu liegen kam (siehe in [12]).

Die untersuchten Katalysatoren waren: amorphes Aluminosilikat sowjetischer Herkunft, Kationenaustauschharz mit aktiven Sulfosäure-Gruppen Amberlyst 15 (Fa. Serva), Klinoptilolit (ein Naturzeolith, ungarisches Vorkommen) in H-, Mg- und Ni-Form.

Als informative Angaben seien hier nur die Umwandlungsgeschwindigkeiten von 1-Buten und das Verhältnis der gebildeten cis- und trans-2-Butene bei 100 °C und bei 200 Torr mitgeteilt:

Katalysator	$\frac{d^0}{dt}$ 1-Buten mol m _{Kat} ⁻² s ⁻¹	$\frac{\text{cis-2-Buten}}{\text{trans-2-Buten}}$
TCC	0,39 · 10 ⁻⁷	1,7
H ₂ SO ₃ -	1,11 · 10 ⁻⁷	0,53
H-Klin.	7,3 · 10 ⁻⁷	0,62
Mg-Klin.	14,7 · 10 ⁻⁷	1,00
Ni-Klin.	5,7 · 10 ⁻⁷	0,82

Die Reihenfolge der Aktivität ist: Mg-Klin. > H-Klin. > Ni-Klin. > H₂SO₃- > TCC. Auf Grund der Selektivität könnte eine weitere scheinbare Reihenfolge der Katalysatoren festgestellt: TCC, Mg-Klin., Ni-Klin., H-Klin., H₂SO₃-.

Auswertung der Messergebnisse und Diskussion

Anstatt unmittelbare Folgerungen bezüglich des Mechanismus aus den Versuchsdaten zu ziehen, wurden die Messergebnisse auf Grund [12] gewertet. Die Konstanten der kinetischen Gleichung wurden bei verschiedenen Kata-

lysatoren und Temperaturen bestimmt.

Beim Alumosilikat, Ionenaustauschharz, H- und Mg-Klinoptilolit stellte sich heraus, dass die Umlagerung über ein einziges Oberflächenzwischenprodukt oder über ein Gleichgewichtsgemisch von zwei, drei solchen Produkten abläuft.

Die Geschwindigkeitskonstanten der geschwindigkeitsbestimmenden Ad- und Desorptionsschritte wurden berechnet. Ihre Temperaturabhängigkeit ermöglicht die Bestimmung der entsprechenden Aktivierungsenergien. Mit Hilfe der Letzteren kann das Energieschema der Umwandlungen stufenweise aufgetragen werden.

Das Schema für H-Klinoptilolit ist in Abb. 1 angegeben. Aus den einzelnen gasförmigen Isomeren ausgehend, deren Energieniveaus aus den thermodynamischen Daten festzustellen sind, kann auf ein praktisch mit demselben Energieniveau gekennzeichnetes einziges Zwischenprodukt gefolgert werden (das gleiche wurde auch für Alumosilikat und Ionenaustauschharz gefunden). Das sollte das sec-Butylcarbonium sein.

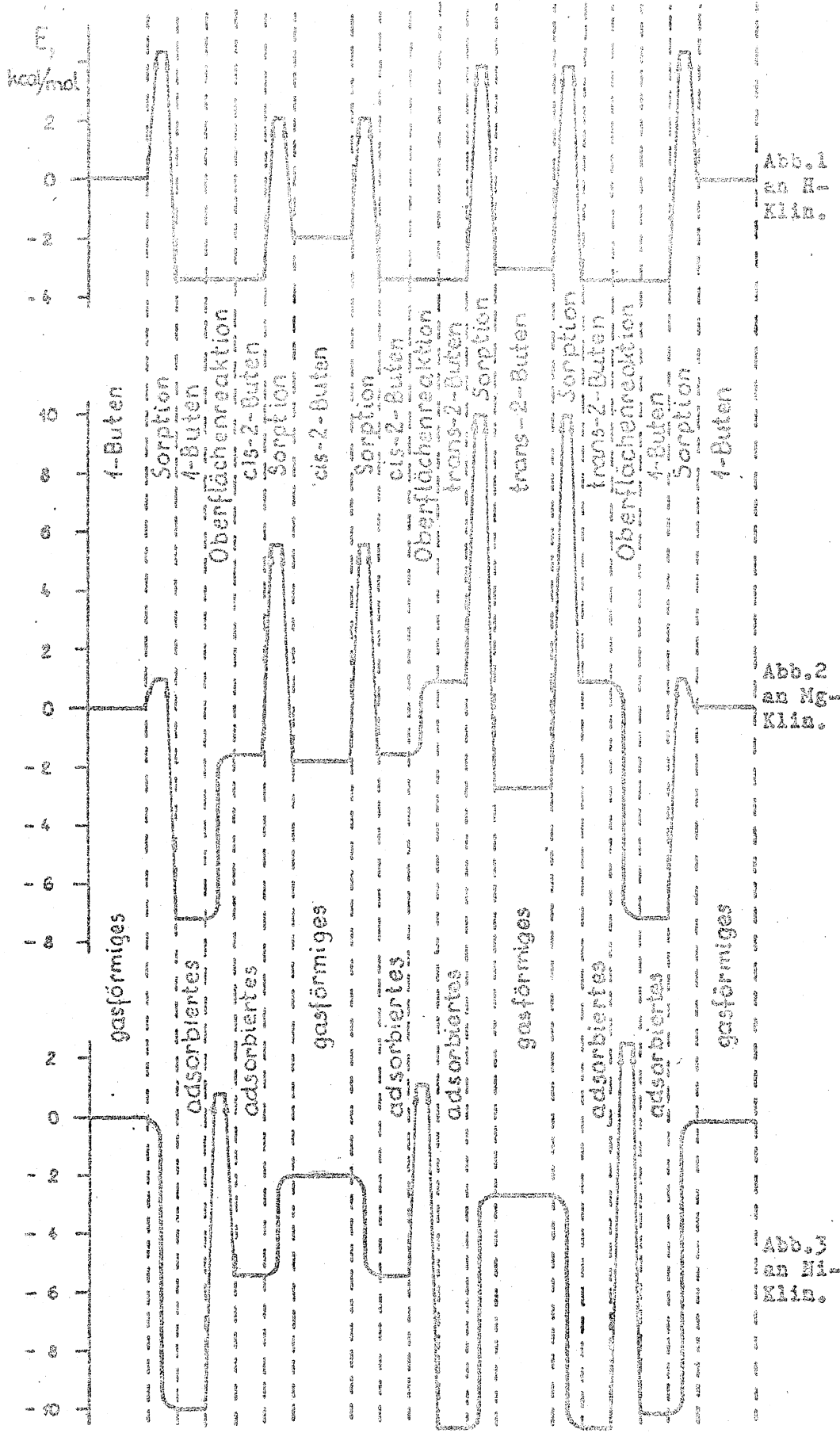
Wie in Abb. 2 zu sehen ist, sind drei Oberflächenzwischenprodukte an Mg-Klinoptilolit in thermodynamischem Gleichgewicht.

Ohne auf die Einzelheiten der kinetischen Auswertung einzugehen, sei nur auf das Energieschema der Abb. 3 hingewiesen, woraus auch an Ni-Klinoptilolit auf drei Oberflächenzwischenprodukte gefolgert werden kann, die aber mit den gasförmigen Isomeren im Adsorptionsgleichgewicht sind, so dass die Oberflächenumwandlungen geschwindigkeitsbestimmend werden. Die relativen Grössen der Energiestufen sind mit dieser Folgerung in vollem Einklang. Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit unserer Berechnungen mag erwähnt werden, dass bei der stufenweisen Auftragung der Energieunterschiede am Ende des vollständigen Zyklus der Ausgangswert innerhalb weniger als 300 cal/mol reproduziert wird.

Die theoretisch früher schon vorausgesagten bzw. vorausgesetzten Energieschemata [13] wurden hier experimentell bewiesen, und sie ermöglichen in dem konkreten Fall weitere Folgerungen hinsichtlich der Einzelheiten der an Zeolithen ablaufenden Doppelbindungsisomerisierung.

Literatur

1. Kalló, D., Schay, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 39, 183. (1963).
2. Amenomiya, Y., Cvetanović, R. J.: Can. J. Chem. 40, 2130 (1962).
3. Lapidus, A. L. et al: Izv. Akad. Nauk S. S. S. R. Ser. Chim. 1968, 343; 1970, 57.
4. Cross, N. E., Kemball, C., Leach, H. F.: Molecular Sieve Zeolites II (in Advances in Chem. Series, No. 102), Am. Chem. Soc. 1971; J. Chem. Soc. (A) 1971, 3315.
5. Shannon, I. R., Kemball, C., Leach, H. F.: Chemisorption and Catalysis. The Institute of Petroleum, London, P. 46.
6. Lombardo, E. A., Sill, G. A., Hall, W. K.: J. Cat. 22, 54 (1971).
7. Hideshi Hattori, Naoji Yoshii, Kozo Tanabe: Congress on Catalysis, Miami Beach, Fla. USA 1972. Preprint No. 10.
8. Hightower, J. W., Hall, W. K.: J. Phys. Chem. 71, 1014 (1967).
9. Lombardo, E. A., Hall, W. K.: Congress on Catalysis. Miami Beach, Fla. USA 1972. Preprint No. 103.
10. Kalló, D.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 57, 313 (1968).
11. Kalló, D., Preszler, I., Schay, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 64, 211 (1970).
12. Kalló, D., Detrekőy, E., Schay, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 72, 189 (1972).
13. Kalló D.: Wirkungsmechanismus der Katalysatoren. (Szabó Z., Kalló D.: Kontakt Katalyse. Akad. Kiadó., Bp., 1965, auf ungarisch; Elsevier Publ., Amsterdam, 1974, auf englisch, im Druck).



Die Energieverläufe der katalytischen n-Buten-Isomerisierung

2253

IRREVERSIBLE STRUKTURVERÄNDERUNGEN VON H-FAUJASIT, H-MORDENIT UND H-KLILOPTILOLIT DURCH THERMISCHE BEHANDLUNG UND EINWIRKUNG VON WASSER

H. BEYER, J. PAPP und D. KALLÓ

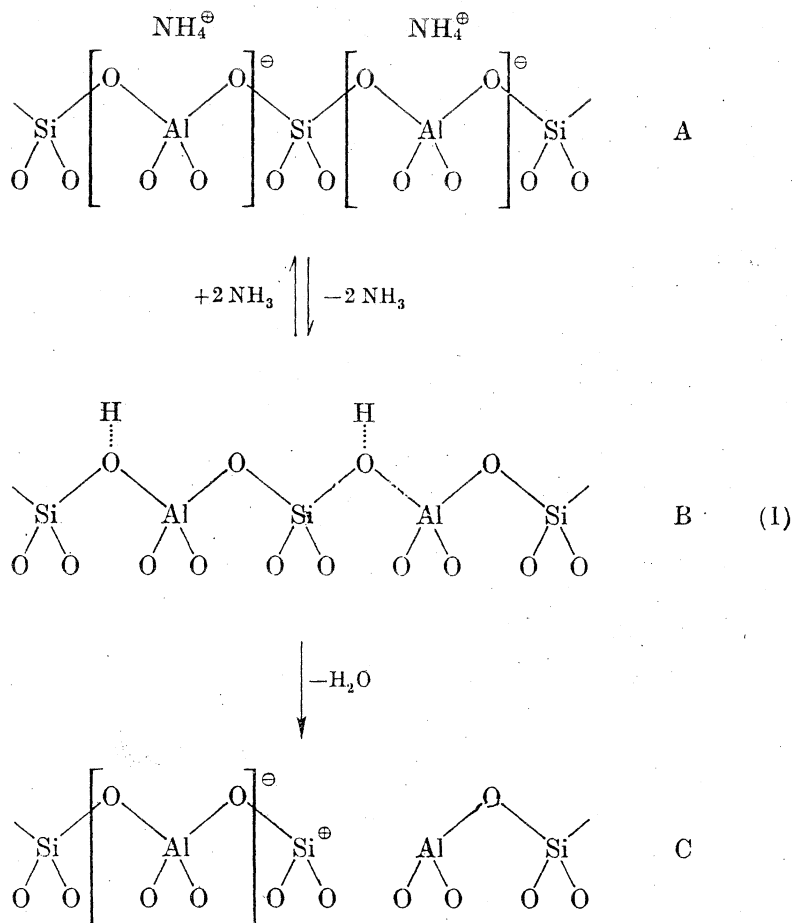
(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 12. März 1973

Die durch thermische Vorbehandlung der NH₄-Formen von Faujasit, Mordenit und Klinoptilolit erhaltenen H-Formen und dehydroxylierten Zeolithe wurden nach unter verschiedenen Bedingungen vorgenommener Rehydratisierung differentialthermoanalytisch, thermogravimetrisch und z. T. röntgenographisch untersucht. Es wurde festgestellt, daß die unter Wasserabspaltung verlaufende Dehydroxylierung bei allen drei Zeolithen ein irreversibler Prozeß ist und wahrscheinlich schon mit gewissen Gitterumlagerungen einhergeht. Die dehydroxylierten Formen, insbesondere die des Klinoptilolits, sind thermisch relativ instabil. Die sauren Zentren von H-Faujasit werden bei Einwirkung von bei Zimmertemperatur sorbiertem Wasser umgebildet, wobei ein noch die Faujasitstruktur zeigendes, thermisch aber außerordentlich instabiles Produkt erhalten wird. Diese bei den H-Formen von Mordenit und Klinoptilolit nicht zu beobachtende Reaktion wird auf ein Herauslösen des größten Teils des Gitteraluminiums unter der Einwirkung der aus den eigenen Protonen der H-Form gebildeten H₃O⁺-Ionen zurückgeführt.

In der Wasserstoff-Form vorliegende Zeolithe sind für viele Kohlenwasserstoffreaktionen außerordentlich aktive und in vielen Fällen auch selektiv wirkende Katalysatoren (vgl. z. B. VENUTO und LANDIS [1]). Ein direkter Austausch der Kationen eines Zeoliths gegen Wasserstoffionen ist aber prinzipiell nur bei Zeolithen mit einem hohen Si/Al-Verhältnis möglich, da nur diese gegen Mineralsäuren genügend beständig sind. Im allgemeinen werden deshalb die Wasserstoff-Formen der Zeolithe durch thermische Zersetzung (Desaminierung) der Ammonium-Formen dargestellt. An die Desaminierung schließt sich bei höheren Temperaturen eine im allgemeinen mit einer Verminderung der katalytischen Aktivität einhergehende, unter Wasserabspaltung verlaufende und sich meistens mehr oder weniger mit der Desaminierung überlappende Reaktion, die sog. Dehydroxylierung an.

In erster Linie haben IR-spektrophotometrische, thermogravimetrische und differentialthermoanalytische Untersuchungen von Faujasit zu dem auf RABO *et al.* [2] sowie UYTTERHOEVEN *et al.* [3] zurückgehenden Reaktionsschema

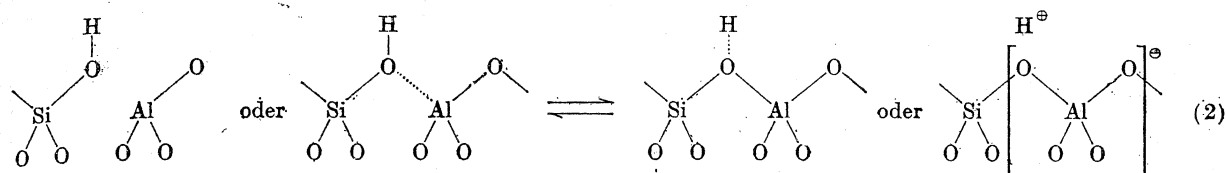


für die Ammoniak- und Wasserabspaltung geführt. Diese schematische Darstellung gibt selbstverständlich den tetraedrigen Aufbau der $\text{SiO}_{4/2-}$ bzw. $\text{AlO}_{4/2-}$ -Gitterbausteine und deren räumliche Zuordnung zueinander, die zu mehreren, sich durch ihre Lage im Gitter unterscheidenden Arten von Sauerstoffbrücken führt, nicht wieder.

Zwar wird das Reaktionsschema (1) in den seither in großer Zahl erschienenen Publikationen im wesentlichen akzeptiert, aber trotzdem finden sich in der Literatur sowohl viele widersprüchlich erscheinende experimentelle Angaben, die aber heute wenigstens zum Teil auf unterschiedliche Austauschgrade und Si/Al-Verhältnisse der Zeolithe sowie auf nicht gleiche Arbeitsbedingungen bei der thermischen Behandlung zurückgeführt werden können, als auch von einander abweichende Auffassungen über Details dieses Reaktionsschemas.

Unbestritten ist, daß die Desaminierung reversibel verläuft [3, 4, 5]. Dagegen ist die Frage oft diskutiert worden, auf welche Weise die Wasserstoff-Form zu formulieren sei. Da einerseits im IR-Spektrum nicht die für H_3O^+ charakteristischen Banden, aber zwei Valenzschwingungsbanden bei etwa 3545 und 3650 cm^{-1} auftreten, die auf an verschiedenen Gitterstellen lokalisierte saure SiOH-Gruppen [Struktur B im Reaktionsschema (1)] zurückgeführt wurden [3, 4, 6, 7], andererseits aber diese Banden reversibel mit steigender Temperatur schwächer werden [8], und sich bei Resorption von NH_3 die Ammo-

num-Form zurückbildet bzw. bei Sorption von Pyridin [4, 6] die für das Pyridiniumion charakteristischen Banden zu beobachten sind, wurde das Gleichgewicht



angenommen [3, 4, 8], das sich mit steigenden Temperaturen nach rechts verschiebt. BENESI [9] wiederum gibt an, daß sich die IR-Bande bei 3650 cm^{-1} auch direkt der reinen Brönstedsäure auf der rechten Seite der Gleichung (2) zuordnen lasse. OLSON und DEMPSEY [10] haben später an Hand von Röntgendiffraktionsmessungen gezeigt, daß die Al-Atome des desaminierten Zeoliths ebenfalls tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben sind, so daß SCHOONHEYDT und UYTTERHOEVEN [11] die im Reaktionsschema (1) angegebene schematische Struktur B annehmen.

Durch IR-spektrophotometrische Untersuchungen von an H-Zeolithen sorbiertem NH_3 [3] bzw. Pyridin [4, 6, 12, 13] wurde festgestellt, daß mit steigender Vorbehandlungstemperatur, besonders ausgeprägt im Temperaturbereich über $500\text{ }^\circ\text{C}$, die Lewis-Acidität, von einem sehr geringen Wert ausgehend, auf Kosten der Konzentration der Brönsted-Zentren ansteigt. Es muß aber betont werden, daß sich die in Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur ermittelten Absolutwerte für die Konzentrationen der Lewis- und Brönsted-Zentren in den Arbeiten der einzelnen Verfasser beträchtlich unterscheiden und lediglich — aber auch nur innerhalb gewisser Temperaturbereiche — die Tendenz ihres Verlaufes übereinstimmt.

Ein derartiger Verlauf der Brönsted- und Lewis-Acidität ist nun ohne weiteres mit der Dehydroxylierung des H-Zeoliths gemäß dem zweiten Schritt des Reaktionsschemas (1) zu erklären. Für diesen Reaktionsschritt spricht auch, daß in dem Temperaturbereich über $500\text{ }^\circ\text{C}$ thermogravimetrisch eine Gewichtsabnahme festzustellen ist, die der nach der Stöchiometrie des Reaktionsschemas (1) zu erwartenden Wassermenge entspricht, und ein schwach endothermer Peak in der DTA-Kurve auftritt [6, 14].

Es muß nun bemerkt werden, daß sich alle bisher angeführten Arbeiten ausschließlich auf den Zeolith Faujasit (Molekularsieb Y) beziehen und über derartige Untersuchungen an anderen Zeolithen auch nur sehr wenige Publikationen vorliegen. CANNINGS [15] hat versucht, die Konzentrationen von Lewis- und Brönsted-Zentren des bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum ausgeheizten H-Mordenits aus den IR-Banden von sorbiertem Pyridin abzuschätzen. Danach beginnt die Anzahl der Brönsted-Zentren bei $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ abzunehmen, während die zunächst wesentlich geringere Konzentration der

Lewis-Zentren bei 500 °C durch ein Maximum geht. Bemerkenswert ist, daß Banden bei 1462 und 1455 cm^{-1} zwei verschiedenen Arten von Lewis-Zentren zugeschrieben werden, und zwar der Struktur C im Reaktionsschema (1) (starke Zentren) und der auf der linken Seite der Gleichung (2) angegebenen Struktur (mittelstarke Zentren). In einer eingehenderen Untersuchung stellte KARGE [16] dagegen fest, daß H-Mordenit — im Gegensatz zum Faujasit — schon von vornherein die gleiche Anzahl von Brönsted- und Lewis-Zentren (bestimmt aus der Intensität der IR-Banden von sorbiertem Pyridin) enthält. Die Konzentration beider Zentrenarten nimmt über 500°C ab, die des Brönsted-Typs allerdings schneller. Zur Erklärung wird angenommen, daß eine thermisch aktivierte Sorption von Pyridinmolekülen an dreifach koordinierten Al-Atomen, wie sie auf der linken Seite der Gleichung (2) schematisch dargestellt sind, vor sich gehen kann. Damit erscheint aber auch vom katalytischen Standpunkt aus die reine Wasserstoff-Form von Zeolithen in einem anderen Licht als bisher, da man nunmehr auch bei diesen — und zwar abhängig von strukturellen Gegebenheiten des Zeoliths und der chemischen Natur des Reaktanden — mit Lewis-Zentren rechnen muß.

Es liegt auf der Hand, daß sich aufgrund der dargelegten Vorstellungen bei verschiedenen Temperaturen thermisch vorbehandelte NH_4 -Zeolithe ausgesprochen für die Untersuchung der Rolle von Brönsted- und Lewis-Zentren bei katalytischen Reaktionen eignen sollten, und es fehlt auch nicht an derartigen Untersuchungen (z. B. TURKEVICH und ONO [17], WARD [6]). Von diesem Standpunkt aus ist es nun von außerordentlichem Interesse, inwieweit die Struktur C des Reaktionsschemas (1) stabil ist bzw. tatsächlich vorliegt und ob bzw. inwieweit der Dehydroxylierungsschritt reversibel verläuft. Es sei vorausgeschickt, und in der Diskussion wird darauf näher eingegangen, daß in der Literatur in bezug auf diese für die Deutung katalytischer Versuchsergebnisse so wichtigen Fragen völlig widersprechende Angaben zu finden sind.

Um zur Klärung dieses Sachverhaltes beizutragen, haben wir die bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelten NH_4 -Formen von Faujasit, Mordenit und Klinoptilolit auch nach der Resorption von Wasser thermogravimetrisch untersucht, denn bisher liegen nur am Faujasit ausgeführte, zudem nicht sehr eingehende und nicht mit der thermogravimetrischen Methode vorgenommene Untersuchungen über die Reversibilität des Dehydroxylierungsschrittes vor.

Material und Methode

Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Zeolithe:

1. Faujasit

a) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,6 \text{SiO}_2$; mikrokristallines Pulver, Hersteller: Farbenfabrik Wolfen, DDR Handelsbezeichnung: Zeosorb V50, im weiteren als Faujasit-W bezeichnet.

b) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,3 \text{SiO}_2$; mikrokristallines Pulver, sowjetisches Erzeugnis, im weiteren als Faujasit-SU bezeichnet.

2. Mordenit

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10,5 \text{SiO}_2$; mikrokristallines Pulver, Hersteller: Norton Chemical Process Prod. Div. Handelsbezeichnung: Zeolon 100.

3. Klinoptilolit

a) ein in Ungarn natürlich vorkommendes Gestein, das zu etwa 70% aus Klinoptilolit besteht und daneben noch Feldspat, Cristobalit und einen amorphen Anteil enthält. Das $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis beträgt 10.26. Handelsbezeichnung: Klinosorb.

b) ein in Bulgarien in einer Reinheit von etwa 60% vorkommendes Klinoptilolit-Mineral. Da sich dieses Material — abgesehen von dem etwas geringeren Klinoptilolitgehalt und einer wesentlich geringeren Festigkeit des Gesteines — ebenso wie der ungarische Klinoptilolit verhielt, wird darauf im weiteren nicht gesondert eingegangen.

Die Zeolithe wurden durch Ionenaustausch mit NH_4Cl und Auswaschen bis zur Chlorid-Freiheit in die entsprechenden Ammonium-Formen überführt und als solche untersucht. Der NH_4 -Gehalt der Zeolithe wurde bestimmt, indem das beim Erhitzen der Zeolithe auf etwa 650°C in Freiheit gesetzte NH_3 im Stickstoffstrom in Schwefelsäure überführt und diese zurücktitriert wurde. Der Austauschgrad betrug 78% bei Faujasit-W, 69% bei Faujasit-SU, 90% bei Mordenit und etwa 85% bei Klinoptilolit.

Die thermogravimetrischen (TG) und differentialthermoanalytischen (DTA) Messungen wurden mit dem »Derivatographen« der Fa. MOM bei Aufheizgeschwindigkeiten von $5,3$ – $5,8^\circ\text{C}/\text{min}$ und mit der Zeit praktisch linearem Temperaturanstieg ausgeführt. Die Zeolithe wurden in etwa 1 mm starker Schicht auf als Probebehälter dienende Pt-Teller aufgeschüttet. Das Klinoptilolitgestein wurde pulverisiert mit Korndurchmessern unter 0,1 mm eingesetzt.

Die Versuche wurden im allgemeinen in Sauerstoffatmosphäre ausgeführt. Der bei der endothermen Zersetzung der NH_4 -Form der Zeolithe entstehende Ammoniak wird unter diesen Bedingungen — wahrscheinlich katalytisch an den aus Platin bestehenden Probebehältern — verbrannt, so daß dieser Schritt an einem stark exothermen Peak in der DTA-Kurve gut erkannt werden kann.

In allen Fällen wurde zunächst der allergrößte Teil des physikalisch adsorbierten (»zeolithischen«) und kristallwasserartig gebundenen Wassers durch eine 90-minütige isotherme Ausheizung bei 180 – 190°C entfernt, und erst danach wurde die Probe mit der vorgegebenen Geschwindigkeit weiter aufgeheizt. Durch diese isotherme Vorbehandlung, bei der nur im Falle des Faujasits auch schon eine — allerdings geringfügige — Zersetzung der NH_4 -Form zu beobachten ist, wird eine zu starke Überlappung der Abgabe des zeolithischen Wassers mit der Freisetzung des NH_3 vermieden.

Thermische Vorbehandlungen der Zeolithe wurden ebenfalls im Derivatographen und unter gleichen Bedingungen vorgenommen. Die Proben wurden also ebenfalls 90 Minuten bei 180 – 190°C ausgeheizt und danach mit der vorgegebenen Geschwindigkeit bis auf die gewünschte Vorbehandlungstemperatur aufgeheizt und sofort aus dem Ofen entnommen. Von einem Teil dieser Proben wurden auch Röntgendiffraktogramme aufgenommen.

Da sich der Ausgangszustand der Zeolithe infolge der leichten Abgabe eines Teils des physikalisch adsorbierten Wassers und einiger nicht oder nur schwer einzuhaltender Versuchsbedingungen (Luftfeuchtigkeit, Anfangstemperatur des Ofens u.a.) nicht genau festlegen läßt, wurde in dieser Arbeit das Gewicht des bis 1000°C flüchtigen Zeolithanteils (zeolithisches Wasser, Ammoniak, Strukturwasser) auf das Gewicht des bei 1000°C geglühten, praktisch strukturwasserfreien und bereits amorphen Zeoliths bezogen und in den Abbildungen und der Tabelle I in mg/g angegeben. In den Abbildungen sind ebenfalls die sich aus dem gesondert bestimmten NH_4 -Gehalt der Zeolithe und der Stöchiometrie des Reaktionsschemas (1) ergebenden Mengen an Strukturwasser (untere gestrichelte Linie) und NH_3 + Strukturwasser (obere gestrichelte Linie) angegeben.

Ergebnisse

Die bei der Untersuchung des *Mordenits* erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 und Tab. I zusammengefaßt. Nach 90 minütiger isothermer Vorbehandlung bei 180°C enthält Mordenit, wie aus Kurve I hervorgeht, noch etwas zeolithisches Wasser, dessen Desorption sich in der TG-Kurve mit der Abgabe des bei etwas höheren Temperaturen in Freiheit gesetzten NH_3 überlagert.

Die selbstverständlich endotherme NH_3 -Abspaltung ist aber sehr gut an dem auf die katalytische Verbrennung des Ammoniaks zurückzuführenden exothermen Peak der DTA-Kurve zu erkennen. Beide Kurven zeigen, daß bei einer

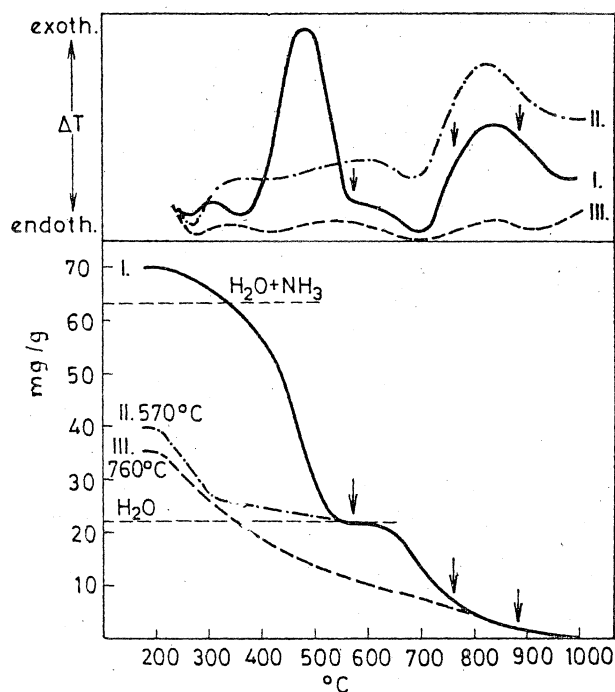


Abb. 1. DTA-Kurven (oben) und thermogravimetrische Kurven (unten) von NH_4 -Mordenit nach 90-minütiger isothermer Ausheizung bei 180 °C. I: ohne weitere Vorbehandlung; II: nach Aufheizen auf 570 °C und nachfolgender Rehydratisierung bei 20 °C; III: nach Aufheizen auf 760 °C und nachfolgender Rehydratisierung bei 20 °C.

thermischen Vorbehandlung bis 570 °C die reine Wasserstoff-Form des Mordenits entsteht. Bei noch höheren Temperaturen setzt dann die Abspaltung von Strukturwasser (Dehydroxylierung) ein.

BENESI [9] hat bei der thermogravimetrischen Untersuchung von NH_4 -Mordenit keine getrennten Stufen für Desaminierung und Dehydroxylierung

Tabelle I

Wassersorptionskapazität in mg/g bei Zimmertemperatur

Vorbehandl.-Temp. °C	Mordenit	Klinoptilolit
180*	114	60
570	190	67
760	174	52
880	148	—
1000	13**	—

* NH_4 -Form

** Röntgenamorph

erhalten, die Kurven für Faujasit zeigen aber den gleichen Verlauf wie die, die in dieser Arbeit weiter unten mitgeteilt werden. Da BENESI einen praktisch Na^+ -freien, also zu 100% ausgetauschten Mordenit (ebenfalls Zeolon 100) verwendet hat, ist es möglich, daß ein bestimmter Anteil an Metallionen — ähnlich wie beim Faujasit [13, 14, 18] — die Struktur des H-Mordenits stabilisiert.

Die bis 570 °C vorbehandelte NH_4 -Form des Mordenits, also die Wasserstoff-Form, resorbiert bei Zimmertemperatur — wie aus Tab. I zu ersehen ist — wesentlich mehr Wasser als die NH_4 -Form. Das ist damit zu erklären, daß innerhalb des Gitters nunmehr auch der größte Teil des Raumes für die Adsorption zur Verfügung steht, der vorher von im Vergleich zum Proton viel größeren NH_4 -Ionen eingenommen wurde. Aus der thermogravimetrischen Untersuchung der rehydratisierten H-Form (Kurve II) folgt, daß nach der isothermen Vorbehandlung bei 180 °C noch die relativ große Wassermenge von 18 mg/g im Mordenit verbleibt, woraus geschlossen werden kann, daß die Bindung des zeolitischen Wassers in der H-Form stärker als in der NH_4 -Form ist. Die TG-Kurve oberhalb 550 °C, also die Abgabe des Strukturwassers, deckt sich mit der der NH_4 -Form.

Nach einer thermischen Vorbehandlung bis 760 °C, nachdem also bereits etwa 70% des Strukturwassers abgegeben sind, und anschließender Wasserresorption bei Zimmertemperatur ist nur eine geringfügige Abnahme der Sorptionskapazität für Wasser festzustellen (Tab. I). Die TG-Kurve (III) zeigt jedoch einen ganz anderen Verlauf als die der NH_4 - bzw. H-Form, woraus folgt, daß die Dehydroxylierung unter diesen Bedingungen der Rehydratisierung ein irreversibler Vorgang ist.

Bei höheren Vorbehandlungstemperaturen ist eine Abnahme der Sorptionskapazität für Wasser und zugleich — wie aus den in Abb. 2 in Form von

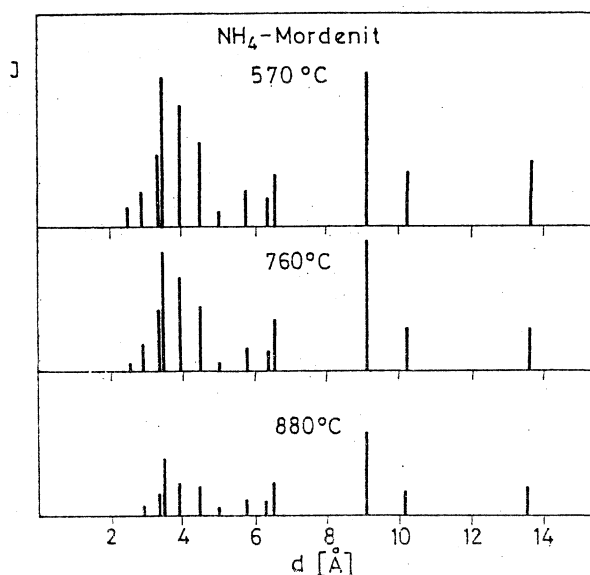


Abb. 2. Intensitäten der Hauptlinien der Röntgendiffraktogramme von thermisch vorbehandeltem und bei 20 °C rehydratisiertem NH_4 -Mordenit.

Strichdiagrammen angegebenen Intensitäten der Röntgendiffraktionsbanden zu ersehen ist — ein Verlust an Kristallinität festzustellen. Der bei 1000 °C gegläute NH_4 -Mordenit ist röntgenamorph.

Bei der Untersuchung des *Klinoptilolits* wurden weitgehend analoge Ergebnisse erhalten, die in Abb. 3 und Tab. I angegeben sind. An dieser Stelle

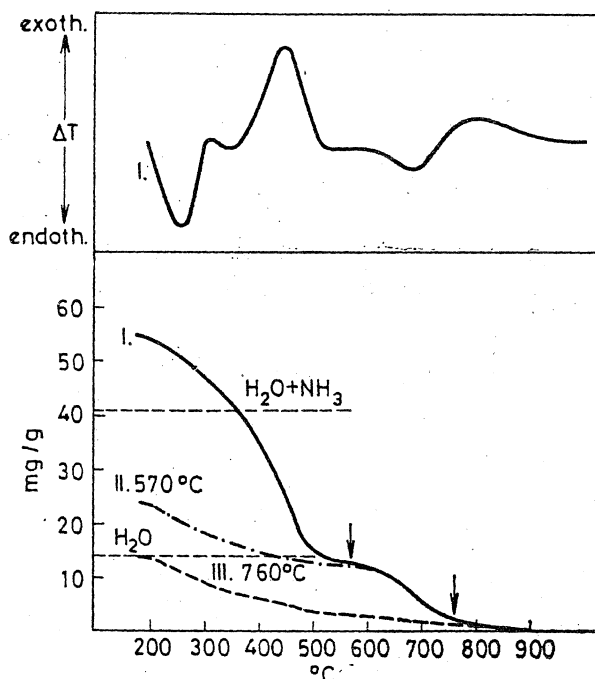


Abb. 3. DTA-Kurve (oben) und thermogravimetrische Kurven (unten) von NH_4 -Klinoptilolit nach 90-minütiger isothermer Ausheizung bei 180 °C. I: ohne weitere Vorbehandlung; II: nach Aufheizen auf 570 °C und nachfolgender Rehydratisierung bei 20 °C; III: nach Aufheizen auf 760 °C und nachfolgender Rehydratisierung bei 20 °C.

sei nur vermerkt, daß die Zersetzung der NH_4 -Form und die Dehydroxylierung weniger scharf voneinander getrennt und bei um 30—50 °C niedrigeren Temperaturen verlaufen als im Falle des Mordenits. Weiterhin ergibt sich aus den Wassersorptionskapazitäten in Tab. I und aus den Röntgendiagrammen in Abb. 4, daß dekationisierter Klinoptilolit weit weniger thermisch stabil ist als dekationisierter Mordenit.

Die mit *Faujasit* erhaltenen Ergebnisse sind in den Abb. 5—7 dargestellt. Die TG-Kurven der NH_4 -Form beider untersuchter Faujasite (Kurve I in den Abb. 5—7) zeigen den gleichen charakteristischen Verlauf wie im Falle des Mordenits oder Klinoptilolits.

Die durch thermische Vorbehandlung bis 500 °C erhaltene Wasserstoff-Form des Faujasits resorbiert bei Zimmertemperatur — ebenso wie die des Mordenits und Klinoptilolits — mehr Wasser (350 mg/g), als bei der vorangegangenen isothermen Desorption bei 180 °C von der NH_4 -Form abgegeben wurde (289 mg/g). Bei der nachfolgenden Aufheizung (Kurve IV in Abb. 5 und 6) wird aber im Gegensatz zu den mit Mordenit und Klinoptilolit erhal-

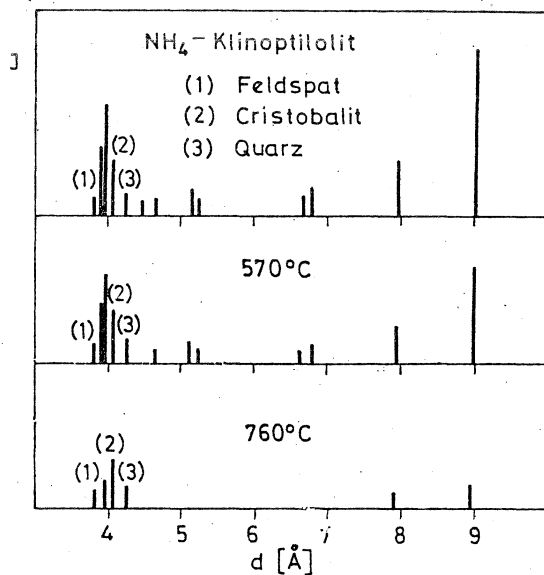


Abb. 4. Intensitäten der Hauptlinien der Röntgendiffraktogramme von thermisch vorbehandeltem und bei 20 °C rehydratisiertem NH_4 -Klinoptilolit. Angegeben ist ebenfalls die jeweils intensivste Linie der drei Begleitminerale.

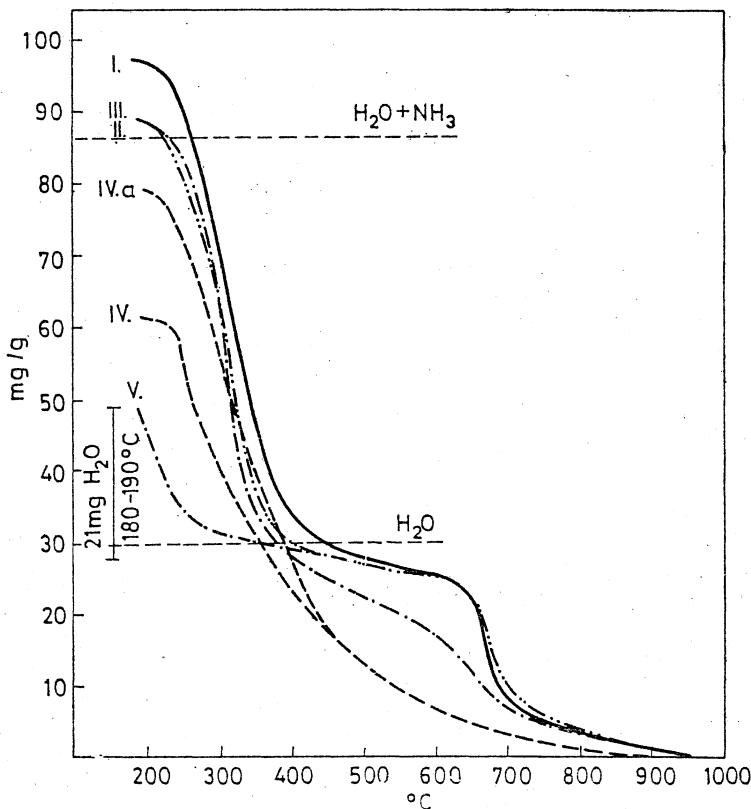


Abb. 5. Thermogravimetrische Kurven von NH_4 -Faujasit-W nach 90-minütiger isothermer Ausheizung bei 180 °C. I: ohne weitere Vorbehandlung; II: nach Aufheizen auf 500 °C, NH_3 -Behandlung bei 20 °C und nachfolgender H_2O -Sorptions bei Zimmertemperatur; III: nach Aufheizen auf 500 °C, H_2O -Sorptions bei Zimmertemperatur und NH_3 -Behandlung bei 20 °C nach 24-stündigem Stehen; IV: nach Aufheizen auf 500 °C, H_2O -Sorptions bei Zimmertemperatur, 24-stündigem Stehen und Aufheizen auf 180 °C; IV/a.: wie Kurve IV, nur noch anschließende Behandlung mit NH_3 bei 20 °C; V: nach Aufheizen auf 500 °C und Resorption von Wasser bei 180–190 °C.

tenen Ergebnissen nicht wieder die charakteristische Dehydroxylierungsstufe der Wasserstoff-Form, sondern eine monoton abfallende Kurve erhalten. Im Verlaufe der ausgeführten Operationen muß also eine irreversible strukturelle Veränderung eingetreten sein.

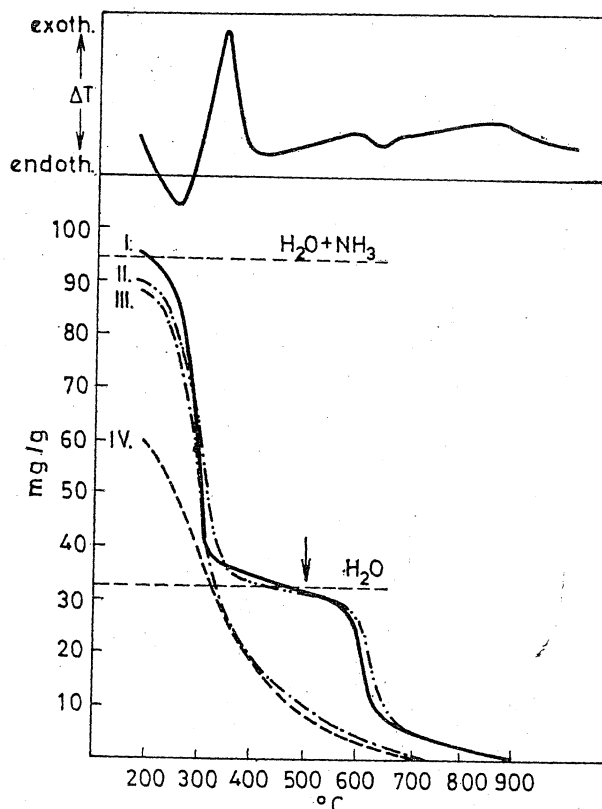


Abb. 6. DTA-Kurve (oben) und thermogravimetrische Kurven (unten) von NH_4 -Faujasit-SU nach 90-minütiger isothermer Ausheizung bei 180°C . I: ohne weitere Vorbehandlung; II: nach Aufheizen auf 500°C , NH_3 -Behandlung bei 20°C und nachfolgender H_2O -Sorption bei Zimmertemperatur; III: nach Aufheizen auf 500°C , H_2O -Sorption bei Zimmertemperatur und NH_3 -Behandlung bei 20°C nach 24-stündigem Stehen; IV: wie Kurve III, nur ohne NH_3 -Behandlung.

Um zu klären, wann und unter welchen Versuchsbedingungen diese Veränderungen vor sich gehen und welcher Natur sie sind, wurde eine Reihe von Versuchen vorgenommen. Die charakteristische Dehydroxyierungsstufe trat auf, wenn die durch thermische Vorbehandlung bis 500°C zu erhaltende Wasserstoff-Form unter Ausschluß von Wasserdampf auf Zimmertemperatur abgekühlt oder bei Temperaturen von 180 — 190°C (Kurve V in Abb. 5) bzw. 130°C mit Wasserdampf gesättigt (21 bzw. 77 mg/g) und anschließend das Thermogramm aufgenommen wurde. Die strukturellen Veränderungen können somit nur in Gegenwart von Wasser und bei Temperaturen unter 130°C eintreten, und somit liegt der Schluß nahe, daß dafür eine vollständige Ausfüllung des innerkristallinen Porenraumes mit Wasser eine notwendige Bedingung ist.

Um eine Zerstörung der Wasserstoff-Form während des Aufheizvorganges auszuschließen, wurde der entsprechend vorbehandelte H-Faujasit vor dem

thermogravimetrischen Untersuchung in eine NH_3 -Atmosphäre gebracht. Dadurch werden die nach der Vorbehandlung noch intakten Zentren der H-Form in die NH_4 -Form überführt und somit gewissermaßen »fixiert«.

Wird die Wasserstoff-Form erst einer NH_3 -Atmosphäre ausgesetzt (Rückbildung der NH_4 -Form), und läßt man erst danach Wasser sorbieren, so erhält man bei der nachfolgenden thermogravimetrischen Untersuchung erwartungsgemäß nahezu den gleichen TG-Kurvenverlauf (Kurve II in Abb. 5 und 6) wie im Falle des ursprünglichen NH_4 -Faujasits, nicht aber dann, wenn

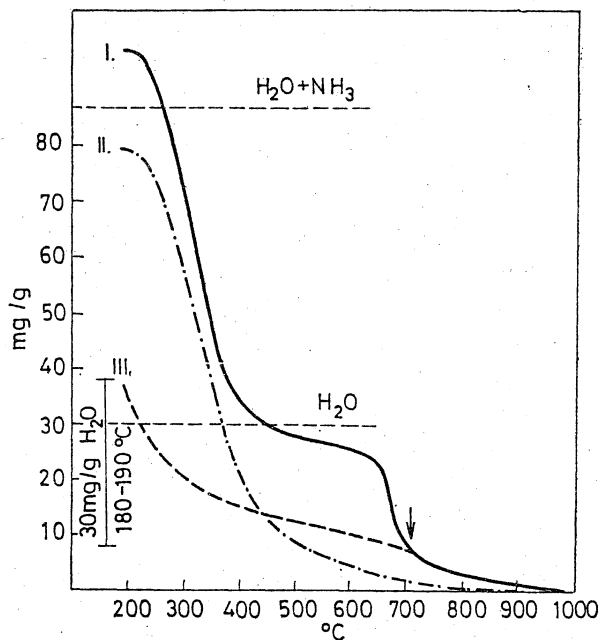


Abb. 7. Thermogravimetrische Kurven von NH_4 -Faujasit-W nach 90-minütiger isothermer Ausheizung bei 180°C . I: ohne weitere Vorbehandlung; II: nach Aufheizen auf 705°C , H_2O -Sorption bei Zimmertemperatur und nachfolgender Behandlung mit NH_3 bei 20°C ; III: nach Aufheizen auf 705°C und nachfolgender Resorption von Wasser bei 180 – 190°C .

die Wasserstoff-Form vor der NH_3 -Sorption durch 20-stündiges Stehen über 30%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigt (Kurven III in Abb. 5 und 6) oder vor der Ammoniakbehandlung auf 180°C aufgeheizt wird (Kurve IVa in Abb. 5).

Aus dem Verlauf dieser Kurven geht hervor, daß bei Zimmertemperatur die Wasserstoff-Form des Faujasit-W weniger stark als die des Faujasit-SU durch kapillarkondensiertes Wasser angegriffen wird, daß aber bei erhöhter Temperatur auch im Falle des Faujasit-W eine TG-Kurve erhalten wird, die die Dehydroxylierungsstufe nicht mehr erkennen läßt. Ein derartiger Faujasit weist noch eine Wassersorptionskapazität von 205 mg/g auf und zeigt nur einen teilweisen Verlust an Kristallinität (Abb. 8).

Aus Abb. 7 ist zu ersehen, daß die Dehydroxylierung auch im Falle des Faujasits ein irreversibler Prozeß ist. Der bis 705°C erhitzte, schon weitgehend dehydroxylierte NH_4 -Faujasit-W kann — wie Kurve III zeigt — durch Wasser-

dampfsorption bei 180—190 °C bis zur Sättigung nicht wieder in die H-Form überführt werden, obwohl die sorbierte Wassermenge von 30 mg/g dafür ausreichend wäre. Bei 400 °C wird aus einem bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigten Gasstrom nur sehr wenig Wasser (2—3 mg/g) resorbiert. Diese Menge ist schon aus stöchiometrischen Gründen nicht für eine Rückbildung der H-Form ausreichend. Wassersorption bis zur Sättigung bei Zimmertemperatur führt ebenfalls zu keiner Rückbildung der Wasserstoff-Form, vielmehr werden dabei auch noch bei der Vorbehandlungstemperatur von 705 °C intakt gebliebene Zentren der H-Form angegriffen (Kurve II in Abb. 7).

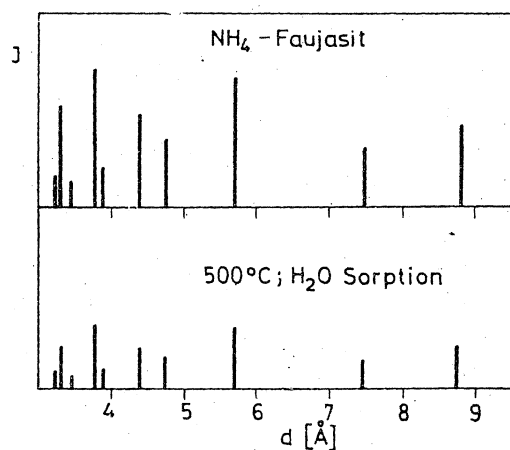


Abb. 8. Intensitäten der Hauptlinien der Röntgendiffraktogramme von NH_4 -Faujasit ohne Vorbehandlung und nach Aufheizen auf 500 °C, Sorption von Wasser bei Zimmertemperatur und nachfolgendem Aufheizen auf 180 °C.

Diskussion

Die Desaminierung der in dieser Arbeit untersuchten NH_4 -Zeolithe ist — wie für NH_4 -Faujasit schon festgestellt wurde [3, 4, 5] — reversibel.

Die Desaminierung ist ein endothermer Prozeß [14, 19]. Die exothermen Peaks in den DTA-Kurven in Abb. 1 und 3 sind auf die Verbrennung des in Freiheit gesetzten NH_3 zurückzuführen. VENUTO, WU und CATTANACH [20] und HOPKINS [21], die bei der Desaminierung im N_2 -Strom einen exothermen Peak erhielten, dürften wahrscheinlich nicht unter vollständigem Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet haben.

HICKSON und CSICSERY [19] schließen aus DTA-Messungen, daß die Desaminierung von NH_4 -Faujasit in drei Stufen (Maxima bei 275, 370 und 430 °C) vor sich geht. Thermogravimetrisch konnte die Abgabe von chemisorbiertem NH_3 in zwei Stufen beobachtet werden [5, 22].

VENUTO, WU und CATTANACH [20] sowie BOLTON und LANEWALA [14] haben für NH_4 -Faujasit außerdem noch einen exothermen DTA-Peak bei etwa

266

77

50 °C gefunden, der jedoch mit der Desaminierung nicht in einen direkten Zusammenhang gebracht werden kann, da diese bereits bei 400 °C abgeschlossen ist. Bei unseren Versuchen (s. Abb. 6) wurde ein solcher exothermer Peak nicht festgestellt.

Unsere Versuche lassen auch keinen Schluß darüber zu, ob im Falle des Faujasits die NH_3 -Abgabe in mehreren Schritten erfolgt, da diese sich mit der Desorption des zeolithischen Wassers überlappt und ein Teil des NH_3 schon während der isothermen Behandlung bei 180 °C in Freiheit gesetzt wird. Im Falle des Mordenits und Klinoptilolits könnte aber der vor dem — in Sauerstoffatmosphäre! — exothermen Hauptberg liegende Peak mit einem Maximum bei etwa 300 °C (Abb. 1 und 3) darauf hindeuten, daß die Bindungsenergien (Gitterplätze) nicht für alle NH_4 -Ionen gleich sind.

Die charakteristische Dehydroxylierungsstufe in den TG-Kurven wird stets — wie im Falle des Faujasits schon mehrmals festgestellt wurde [6, 14, 9, 21] — von einem schwach endothermen DTA-Peak begleitet. Beim Mordenit und Klinoptilolit schließt sich diesem endothermen Peak sofort, und zwar auch im Bereich der Dehydroxylierung, ein exothermer an.

Es soll bemerkt werden, daß bei Faujasit die Dehydroxylierung mit einem schwach positiven DTA-Peak einhergeht, wenn NH_4 -Faujasit nicht in einer dünnen Schicht auf Tellern, sondern in etwa 12 mm starker Schicht in einem Tiegel eingesetzt wurde. Vermutlich hat diese Erscheinung ihre Ursache in dem zur Ausbildung des sog. »ultrastabilen Faujasits« führenden »deep-bed«-Effekt [23—26]. McDANIEL und MAHER [18] haben im gleichen Temperaturbereich ebenfalls einen schwach exothermen Peak festgestellt, machen aber keine Angaben über die Schichtdicke und andere in diesem Zusammenhang interessierende Versuchsbedingungen.

Es gibt mehrere Hinweise dafür, daß dehydroxylierter Faujasit thermisch relativ instabil ist. Die Gesamtzahl der sauren Zentren beginnt z. B. nach VARD [6] bei 550 °C, nach HUGHES und WHITE [12] bei 600 °C schneller abzunehmen, als nach Reaktionsschema (1) zu erwarten wäre, was auf einen beginnenden Gitterzusammenbruch oder eine Gitterumlagerung hindeutet. Die dehydroxylierte Form geht schon bei niedrigeren Temperaturen als Kationenspezialformen in den amorphen Zustand über. Aus DTA-Kurven wurde ein Gitterzusammenbruch bei 850 °C [27] festgestellt. Es muß aber bemerkt werden, daß die Intensitäten der Röntgeninterferenzlinien schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen abzunehmen beginnen. In der Literatur finden sich auch Hinweise darauf, daß das Gitter schon bei Temperaturen unter 600 °C zusammenbricht [3, 18].

Das Gitter des dehydroxylierten Mordenits ist offensichtlich wesentlich thermischer stabiler als das des Faujasits. Die Kristallinität — und damit parallel dazu die Sorptionskapazität — nimmt zwar mit dem Fortschreiten der Dehydroxylierung etwas ab, aber noch bei 880 °C ist die Kristallstruktur weitgehend

erhalten (Abb. 2). Allein mit dem höheren Si : Al-Verhältnis ist diese Thermostabilität wohl nicht zu erklären, denn dehydroxylierter Klinoptilolit ist bei einem Si : Al-Verhältnis von ebenfalls 5 wesentlich instabiler (Abb. 3).

Bei einer Gegenüberstellung der Temperaturbereiche, in denen das Gitter zusammenbricht, muß man selbstverständlich berücksichtigen, daß die thermische Stabilität auch weitgehend vom Austauschgrad abhängt und somit Vergleiche nur bedingt möglich sind. Beim Klinoptilolit ist noch zu beachten, welche anderen Kationen im Zeolith verblieben sind, da nach unseren Untersuchungen die Erdalkalimetall-Formen des Klinoptilolits — insbesondere die Ca-Form — überraschenderweise wesentlich instabiler sind als die dehydroxylierte Form.

Die Details der strukturellen Veränderungen, die bei der Dehydroxylierung durch das Herauslösen eines Gittersauerstoffs auftreten, sind noch nicht geklärt. Da einerseits Mordenit und Klinoptilolit nach dem Einsetzen des Dehydroxylierungsprozesses einen exothermen DTA-Peak zeigen, andererseits aber besonders beim Mordenit erst bei höheren Temperaturen merkliche Veränderungen in den Röntgendiffraktogrammen und im der Sorptionskapazität festzustellen sind, vermuten wir, daß sich die Struktur C im Reaktionsschema (1) sofort oder doch sehr bald durch eine Umlagerung des dreifach koordinierten Al-Atoms — indem dieses vielleicht durch die Ebene der drei verbliebenen O-Atome hindurchschwingt und in eine energetisch günstigere Position kommt — stabilisiert. Bei höheren Temperaturen und mit fortschreitender Dehydroxylierung bricht dann schließlich das Zeolithgitter in einem bestimmten, von der Struktur des Zeoliths abhängigen Temperaturintervall nach und nach zusammen.

Sollte die Struktur C (Reaktionsschema 1) existent sein, so wäre eine Reversibilität der Dehydroxylierung zu erwarten, auch wenn der Abstand zwischen den beiden dreifach koordinierten Zentralatomen etwas größer ist. Eine Irreversibilität wäre dagegen bei einer Umlagerung des Al-Atoms im Gitter leicht zu erklären. Somit kommt der — immer noch umstrittenen — Frage, ob bzw. inwieweit der Dehydroxylierungsprozeß reversibel ist, nicht nur hinsichtlich der Verwendung der Zeolithe als Katalysatoren, sondern auch vom theoretischen Standpunkt aus eine große Bedeutung zu.

WARD [6, 8] sowie HUGHES und WHITE [12] haben aus der Intensität der IR-Banden von an sauren Zentren sorbiertem Pyridin geschlossen, daß die im Verlaufe der Dehydroxylierung gebildeten Lewis-Zentren durch Wasser wieder in Brönsted-Zentren überführt werden. Das spricht aber nicht notwendigerweise für eine Reversibilität des im Reaktionsschema (1) angegebenen Dehydroxylierungsprozesses, da die erhaltenen Brönsted-Zentren qualitativ anderer Natur sein können. Offensichtlich ist das auch der Fall, denn die für zeolithische SiOH-Gruppen charakteristische, in der H-Form gut ausgebildete Bande bei 3640 cm^{-1} wird durch Wasser nicht rückgebildet [4, 6, 12].

BENESI [9] nimmt ebenfalls an, daß die Dehydroxylierung reversibel ist, nach Rehydratisierung von Mordenit bzw. Faujasit (dehydroxyliert bei 700 bzw. 800 °C) die während der Dehydroxylierung verloren gegangene katalytische Aktivität für die Spaltung von *n*-Butan bzw. Disproportionierung von *tert*-Butanol vollständig bzw. teilweise zurückgewonnen wird. Die nach der Rehydratisierung festzustellenden Selektivitätsveränderungen sprechen aber auch in diesem Falle dafür, daß nicht die ursprüngliche H-Form zurückgehalten wird. Durch Rehydratisierung eines bei 690 °C dehydroxylierten Klinoptilolits lassen sich nur 3% des während der Dehydroxylierung eingetretenen Aktivitätsverlustes (katalytische Krackung von Propan) rückgängig machen, wobei auch Selektivitätsverschiebungen zu beobachten sind [28].

BOLTON und LANEWALA [14] vertreten ebenfalls die Meinung, die Dehydroxylierung sei reversibel, und zwar dann, wenn ein bei 600 °C dehydroxylierter Faujasit beim Abkühlen auf 400 °C — also in dem Temperaturbereich, in dem die Dehydroxylierung vor sich geht — einer Wasserdampf enthaltenden Atmosphäre ausgesetzt wird. Diese Annahme beruht auf der experimentellen Feststellung, daß durch diese Behandlung die NH₃-Sorptions- und die Ionenaustauschkapazität teilweise restauriert wird. Abgesehen davon, daß diese zwei Eigenschaften nicht spezifisch für die ursprüngliche H-Form des Faujasits sind und somit wenig geeignet für derartige Reversibilitätsuntersuchungen sind, kann die beschriebene Behandlung des Faujasits zu einem Herauslösen von Al-Atomen aus dem Gitter führen [26, 29], wodurch der sog. ultrastabile Faujasit entsteht.

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß aus den drei untersuchten dehydroxylierten Zeolithen die ursprünglichen Wasserstoff-Formen weder durch Resorption von Wasser bei Zimmertemperatur, noch durch Erhitzen bis 400 °C in einem bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigten Gasstrom, noch durch Behandlung mit einer wäßrigen NH₃-Lösung (in der die für eine eventuelle Rückbildung der NH₄-Form erforderlichen Ionen [NH₄]⁺ und OH⁻ in ausreichendem Maße enthalten sind) rückgebildet werden können. Damit soll selbstverständlich nicht gesagt sein, daß die dehydroxylierten Zeolithe mit Wasser nicht in irgendeiner anderen Weise reagieren können. Die oben besprochenen Veränderungen mehrerer Eigenschaften sprechen ebenso wie der Verlauf der TG-Kurven der rehydratisierten Zeolithe für eine solche Reaktion, in deren Verlauf aber nicht die Oberflächenstruktur der ursprünglichen Wasserstoff-Form zurückgebildet wird.

CATTANACH, WU und VENUTO [5] geben ebenfalls an, daß alle Versuche, die Wasserstoff- oder Ammonium-Form aus dehydroxyliertem Faujasit durch Reaktion mit Wasser bei höheren Temperaturen oder durch Zugabe von NH₃ und H₂O bei Zimmertemperatur zurückzuerhalten, erfolglos verliefen und im allgemeinen zu einem völligen Verlust der Kristallinität und der Sorptionskapazität führten.

In mehreren Arbeiten finden sich Hinweise auf die außerordentliche Instabilität des H-Faujasits gegenüber Wasser [5, 6, 23, 27, 30]. Bisher ist aber noch nicht näher untersucht worden, unter welchen experimentellen Bedingungen diese zu einem amorphen Produkt führende Reaktion mit Wasser vor sich geht.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die H-Form von Faujasit bei 130—200 °C gegenüber bei diesen Temperaturen sorbiertem Wasser völlig stabil ist. Dagegen sind die an der charakteristischen Dehydroxylierungsstufe in der TG-Kurve zu erkennenden sauren Zentren nicht mehr festzustellen, wenn die H-Form bei Zimmertemperatur oder etwas darüber liegenden Temperaturen die maximale Menge an Wasser aufnimmt. Das dabei erhaltene Produkt ist noch weitgehend kristallin (Abb. 8), das Gitter ist aber derart thermoinstabil, daß es schon bei Temperaturen oberhalb 250 °C zusammenbricht. Beim Einbringen dieses Produktes in eine Na-Ionen enthaltende Lösung werden Al-Ionen ausgetauscht. Diese Befunde lassen sich gut mit dem von KERR [23] für diese Reaktion angenommenen Schema vereinbaren, nach dem Al-Atome — ähnlich wie bei den zur Bildung von ultrastabilen Faujasit führenden Verfahren, aber in wesentlich größerem Maße — durch Hydrolyse von Al—O—Si-Bindungen aus dem Gitter herausgelöst werden. Es ist ja auch bekannt, daß Faujasit zunehmend instabiler wird, wenn mehr als 50% des Gitteraluminiums entfernt werden [31].

Für die Sprengung der Al—O—Si-Bindung ist aber offensichtlich nicht nur Wasser erforderlich, da bei höheren Temperaturen und im sorbierten Zustand in ausreichender Menge vorliegendem Wasser keine Hydrolyse festzustellen ist. Wir nehmen an, daß bei völliger Ausfüllung des innerkristallinen Porengefüges mit Wasser die Protonen der H-Form H_3O^+ -Ionen bilden können und Al gewissermaßen durch die so als wäßrige Säure fungierende H-Form selbst aus dem Gitter herausgelöst wird. Damit wäre auch zu erklären, warum die H-Form des an Al ärmeren, also gegen Säure beständigeren Faujasit-W gegenüber Wasser stabiler ist und die H-Formen von Mordenit und Klinoptilolit, deren Gitter säurebeständig sind, bei Sättigung mit Wasser keine Veränderungen zeigen.

LITERATUR

- [1] VENUTO, P. B., LANDIS, P. S.: *Advanc. Catalysis* **18**, 259 (1968)
- [2] RABO, J. A., PICKERT, D. E., STAMIREN, D. N., BOYLE, J. E.: *Actes du 2^e Congrès Intern. de Catalyse*, 1960, S. 2055
- [3] UYTTERHOEVEN, J. B., CHRISTNER, L. G., HALL, W. K.: *J. Phys. Chem.* **69**, 2117 (1965)
- [4] LIENGME, B. V., HALL, W. K.: *Trans. Faraday Soc.* **62**, 3229 (1966)
- [5] CATTANACH, J. C., WU, E. L., VENUTO, P. B.: *J. Catalysis* **11**, 342 (1968)
- [6] WARD, J. W.: *J. Catalysis*, **9**, 225 (1967)
- [7] UYTTERHOEVEN, J. B., JACOBS, P., MAKAY, K., SCHOONHEYDT, R.: *J. Phys. Chem.* **72**, 1768 (1968)
- [8] WARD, J. W.: *J. Catalysis* **9**, 398 (1967)
- [9] BENESI, H. A.: *J. Catalysis* **8**, 368 (1967)

- 10] OLSON, D. H., DEMPSEY, E.: *J. Catalysis* **13**, 364 (1969)
- 11] SCHOONHEYDT, R. A., UYTTERHOEVEN, J. B.: *J. Catalysis* **19**, 55 (1970)
- 12] HUGHES, T. R., WHITE, H. M.: *J. Phys. Chem.* **71**, 2192 (1967)
- 13] WARD, J. W.: *J. Catalysis* **11**, 251 (1968)
- 14] BOLTON, A. P., LANEWALA, M. A.: *J. Catalysis* **18**, 154 (1970)
- 15] CANNINGS, F. R.: *J. Phys. Chem.* **72**, 4691 (1968)
- 16] KARGE, H.: *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **76**, 133 (1971)
- 17] TURKEVICH, J., ONO, Y.: *Advanc. Catalysis* **20**, 135 (1969)
- 18] MCDANIEL, C. V., MAHER, P. K.: in "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, 1968, S. 186
- 19] HICKSON, D. A., CSICSERY, S. M.: *J. Catalysis* **10**, 27 (1968)
- 20] VENUTO, P. B., WU, E. L., CATTANACH, J.: *Anal. Chem.* **38**, 1266 (1966)
- 21] HOPKINS, P. D.: *J. Catalysis* **12**, 325 (1968)
- 22] KERR, G. T.: *Thermochim. Acta* **3**, 113 (1971)
- 23] KERR, G. T.: *J. Catalysis* **15**, 200 (1969)
- 24] JACOBS, P., UYTTERHOEVEN, J. B.: *J. Catalysis* **22**, 193 (1971)
- 25] JACOBS, P., UYTTERHOEVEN, J. B.: *J. Catalysis* **27**, 161 (1972)
- 26] WARD, J. W.: *J. Catalysis* **27**, 157 (1972)
- 27] KERR, G. T.: *J. Phys. Chem.* **73**, 2780 (1969)
- 28] BEYER, H.: *Acta Chim. (Budapest)* (im Druck)
- 29] KERR, G. T.: *J. Phys. Chem.* **71**, 4155 (1967)
- 30] PERI, J. P.: Preprints of the 5th Intern. Congr. on Catal., North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1972
- 31] KERR, G. T.: *J. Phys. Chem.* **72**, 2594 (1968)

Hermann BEYER }
János PAPP }
Dénes KALLÓ }
Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen
Akademie der Wissenschaften, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59—67. Ungarn.

Szénhidrogénreakciók tanulmányozása szigetelő katalizátorokon

KALLÓ DÉNES*

A szénhidrogének katalitikus átalakításai a gyakorlatban már régóta elterjedtek és a petrokémiai par alapvető eljárásai közé tartoznak. A mennyiségek tekintetében közülük azok a jelentősebbek, melyek egyrészt motorhajtó anyagok, másrészt különböző alapanyagok, fontos intermedierek előállítására irányulnak. A reakciók, amiket ezekben a folyamatokban megvalósítanak, a paraffinok vázizomerizálása, krakkolása, olefinok kettőskötési zomerizációja, oligomerizációja, alifások és aromások alkilezése, alkil-aromások izomerizációja, át-alkilezése. Közös jellemzőjük ezeknek a folyamatoknak az, hogy katalizátoraik savas karakterűek, mint amilyen pl. az alumínoszilikát, alumínium-oxid, foszforsav, kénsav, $BF_3 + HF$, $AlCl_3 + HCl$ stb.

E felismerés az 50-es évek végén arra irányította figyelmünket, hogy a különböző szénhidrogénreakciók közül néhányat tanulmányozhatunk ugyanazon a katalizátoron is, jobban megismerve zártan egy-egy reakció lejátszódását, valamint a katalizátor hatásmechanizmusát.

n-Butén-reakciók amorfi alumínoszilikáton

A kutatások első szakaszában, 1958-tól kezdődően, az akkor talán legelterjedtebben alkalmazott katalizátoron, a heterogén savas kontaktok legjellemzőbb képviselőjén, az ún. amorfi alumínoszilikáton tanulmányoztunk párhuzamosan három reakciót n-butén-szubsztrátummal, a kettőskötés-zomerizációt, az oligomerizációt és a hidrogén-átadás folyamatát [1-4]. Sebességeik azonos körülmények között úgy aránylottak egymáshoz, mint $10 : 2 : 10^{-4}$. Alkalmos kísérleti és értékelési módszerek kidolgozásával lehetőség nyílt átfogó kinetikai vizsgálatokra.

Megállapítottuk, hogy a n-butén 3 izomerje fenomenologikusan háromszögreakció-séma szerint alakul át egymásba. Az egyes bruttó átalakulások reverzibilisek és az összetételre nézve kinetikusan elsőrendűek [2, 5]. E felismerés egyben az elméleti reakciókinetika szempontjából is igen fontos eredmény volt.

Az izomerizációs reakció kapcsán a katalizátor-szemcsén belül az anyagtranszportot a fellépő pórusdiffúziós gátlás egzakt leírásával jellemeztük [6].

A Rideal-Eley mechanizmussal végbemenő n-butén-oligomerizáció részfolyamatainak kinetikai paramétereit elkülönítetten meghatároztuk [4].

Az n-butén átalakulásakor az izomerizáció lassulásából kiszámítottuk az aktív alakulatokon a n-butén-polibutilén megoszlásokat, valamint a pórusdiffúziós gátlás fokozódásából a katalizátor

pórus-felületén fizikailag kötődő oligomer-réteg vastagságát [3, 4]. Utóbbira kapott érték a katalizátorágy „hold up”-jával jól egyezett.

A hidrogéntranszfer a szorbeált oligomer és a gázfázisú butén között ment végbe, aminek eredményeképpen bután képződött, s ez az adott körülmények között már nem alakult tovább. A n-bután mellett mintegy 4-5-szörös mennyiségben megjelenő i-bután az n-butén vázizomerizációjára engedett következtetni, amit egyébként az i-butén igen gyors oligomerizációja miatt nem lehetett volna kimutatni.

A savas kontaktok aktív alakulatainak egyöntetűsége

Kutatásaink folyamán alakult ki fokozatosan az az elképzelés, hogy az amorfi alumínoszilikát és még egy sor rokon kontakt a szilárd katalizátoroknak olyan különálló típusát képezi, melynél az aktivitás lényegében *diszkrét*, savas jellegű alakulatoknak tulajdonítható és a szilárd test kollektív elektron-rendszerének szerepe csupán másodlagos jelentőségű, első közelítésben figyelmen kívül is hagyható [11]. Szigetelőkről van tehát szó, mégpedig olyanokról, melyek mobilis protonjaik révén kation-cserélő sajátosságúak. Minthogy ezeknek az oxid-gelekből készített röntgenamorfi pórusos kontaktok felületén igen eltérő koordinációs viszonyok között jöhetnek létre „savas” alakulatok, az aktív helyek aktivitása széles határok között folyamatosan változó.

Annak érdekében, hogy jól meghatározott aktív centrumú katalizátorhoz jussunk, szulfosavas ion-cserélő műgyantán végeztünk kísérleteket. Lehetőségünk nyílt így arra, hogy kinetikai méréseket egzakt módon értelmezhesünk és ezen az úton reakciómechanizmust felderítsünk. A három n-butén-izomer egymásba-alakulásáról megállapítottuk [7-9], hogy az közös felületi köztiterméken (sec-butil-karbóniumon) át megy végbe igen érdekes módon, ún. felületi reakció közbejötté nélkül.

Az ioncserélő műgyanták szélesebb körű katalitikus vizsgálatának, alkalmazásának határt szab azonban csekély hőstabilitásuk. 600-700 °C-ig stabilis viszont az ioncserélő kristályos alumínoszilikátoknak, a zeolitoknak rácsszerkezete. Emellett azzal az előnyös tulajdonsággal is rendelkezik, hogy szabályos felépítésükből adódóan aktív alakulataiknak csupán 2-3 jól elkülönült formációja fordulhat elő, melyek közül csupán egy olyan, amin szénhidrogénreakciók végbemennek. A 60-as évek végétől kutatásaink középpontjában a zeolit-katalizátorok állnak. Különös nyomatékot adott vizsgálatainknak az a körülmény, hogy hazánkban az értékes zeolit-előfordulás igen jelentékeny.

* MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest



Zeolit-katalizátorok

A magas klinoptilolit-tartalmú ásvánnyal kiterített kutatásokat folytattunk. Az egyszerű savas, γ -származékon kifűjl az alkálifém-, alkáliföldn-, földfém- és az átmenetifém-származékokon tanulmányoztuk a szénhidrogénreakciók egészét: a kettőskötés-izomerizációt, az olefin-oligo-izomerizációt, a kyszénatomszámú paraffinok primer alkilálási folyamatait, alkil-aromás-hidrokrakkot, -izomerizálást és -diszproporcionálódást. Az egyes reakciók mikrokinetikájának és a katalizátor szerkezetének együttes vizsgálata terén hány főbb eredményről nagy vonalakban kívánunk számot adni.

A *n*-butén-izomerizáció mechanizmusa

A három *n*-butén-izomer egymásba történő átalakulásából kitűnt [10], hogy az H-klinoptiliton korábbi elképzeléseinknek megfelelően — közös átterméken, a *sec*-butilkarbóniumionon át játszódik le. Mg-klinoptilitonon viszont a három izomer három különböző úton alakul egymásba, míg klinoptilitonon, ami már egy átmenetifém-származék, az izomerizáció a három felületi köztiterk közötti, sebességmeghatározó felületi reakción esztül megy végbe.

Meghatározva esetenként az egyes lépéseket író energiaváltozásokat, azaz a sebességmeghatározó lépések aktiválási energiáit mindkét irány-
1, valamint az egyensúlyi lépéseket kísérő entalpiaváltozásokat, megszerkesztettük a katalitikus lakulások energiasémáit. Ilyen energiaséma zését általánosságban már régóta felvetették, íleg pontos megfogalmazását már tíz évvel lőtt sikerült megadni a katalizátorok hatásme-
nizmusával kapcsolatosan [11]. A kísérleti íga-
is az újszerűségeen túl pontos mennyiségi értékei-
a reakció „in vivo” mélyebb megismeréséhez
íjt lehetőséget.

Paraffin-krakkolás

A magasabb hőmérsékleten, 400—500 °C között
tszódó paraffin-krakkolás primer reakcióit, a
C- és C—H-kötés felszakadását H-klinoptiliton
gáltuk [12]. A jobb áttekinthetőség érdekében a
gyyszerűbb szubsztrátumokból indultunk ki,
t amilyen a propán, a *n*- és az *i*-bután. Mindkét
ísfelszakadás azonos aktiválási energiával megy
be azonos szubsztrátumnál [13]. A kis nyílás-
etű klinoptilolitrács sztereospecifikus hatása
yon jelentékeny: a jóval kisebb aktiválási
giát igénylő *i*-bután krakkolásának sebessége
tegy tizede a stabilabb *n*-butánénak. Az ered-
yek igen kedvező szelektivitású krakk-katali-
ret sejtetnek, ami az értékes izo-szénhidrogé-
melllett a normál vegyületek szelektív bontását
íé lehetővé.

10 °C fölött egyre magasabb hőmérsékleten
atva a katalizátort, a dehidrogéneződés ke-
é lassul mint a C—C-kötésfelszakadás. A H-
optilolit derivatográfiás és IR-spektroszkópiái
zálatai alapján ilyenkor a savas felületi OH-
ortok, a Brönsted-centrumok, vízvesztéssel
ör Lewis-centrumokká, majd inaktív együtte-

sekké alakulnak [14, 15]. Tehát annak ellenére,
hogy mind a C—C-, mind a C—H-kötésfelszakadás
sebességmeghatározó lépése azonos (hiszen a folya-
matok aktiválási energiája azonos, mint láttuk), a
dehidrogénezéshez egy további lépésben még Le-
wis-centrumokkal való kölcsönhatást is fel kell
tőteleznünk.

A toluol hidrokretotilezése

A toluol hidrokretotilezésének vizsgálatából ki-
tűnt, hogy egészen magas, 600 °C fölötti hőmérsék-
leteken, néhányszor 10 atm összes nyomás mellett
a reakció azonos energia-lépcsőkön keresztül ját-
szódik le a klinoptilolit H-, K-, Mg- és La-származ-
ékain [16]. Az átalakulás mechanizmusa is min-
denkor azonos: az egyensúlyi toluoladszorpciót
követi a sebességmeghatározó felületi reakció,
melyben a gázfázisból támadó H₂ gázfázisú motánt
és adszorbeált benzolt eredményez; a ciklus a ben-
zol egyensúlyi deszorpciójával zárul. Az aktív ala-
kulatok száma egyszerűen a H⁺, Mg²⁺ és La³⁺
egyenértéknyi mennyiségével arányos, a káliumot
targalmazó centrumok pedig inaktívak. ESR-mé-
résekkel kimutattuk, hogy e magas hőmérsékleteken
kialakuló aktív formációk gyökstabilizáló hatása
igen nagy, ami szintén a Lewis-centrumok létre-
jötté mellett szól.

Az aktív szerkezet vizsgálata

Katalitikus vizsgálataink felvetették annak
szükségességét, hogy a különböző klinoptilolit-
származékok átalakulásait, dehidratálásukat, re-
hidratálásukat, szerkezet-változásukat stb. beha-
tóbban tanulmányozzuk. A jobb megismerés érde-
kében hasonló vizsgálatokat végeztünk más zeo-
litokkal is, így mordenittel, faujazittal (elsősorban
Y-molekulaszítákkal), stilbittel, erionittal (offre-
tittel), chabazittal; majd az eredményektől függően
egynemely származéknak különböző katalitikus
tulajdonságait is tanulmányoztuk, ill. tanulmá-
nyozzuk.

A katalizátorok választékának bővítésével ku-
tatásaink körét meghatározott területen maradvá
tovább szélesítettük és egyben el is mélyítettük.

A részletezés mellőzésével, jelenlegi kutatásaink
főbb eredményei a következőkben foglalhatók
össze:

- az NH₃-formákból ammónia-deszorpcióval elő-
állított H-formák a zeolit kristályszerkezetétől
és a rácsban a Si:Al aránytól függően 450 és
700 °C között irreverzibilisen vizet veszítenek,
mialatt a disszociábilis protont tartalmazó -OH
csoportok, a Brönsted-savas helyek, előbb Le-
wis savcentrumokká, majd egyre nagyobb tér-
részekre kiterjedő amorf, inaktív formációkká
alakulnak;
- a lazább kristályszerkezetű faujazitok H-for-
máit irreverzibilisen károsítja a 100 °C alatt
adszorbeálódó víz, és pedig annál gyorsabban,
minél kisebb a rácsban a Si:Al arány; a magas
Si-tartalmú, tömörebb rácsszerkezetű morde-
nitnél, klinoptilolitrácsnál ilyen roncsolódás nem
lép föl;

annál nagyobb egy H-zeolit katalitikus aktíválása, minél nagyobb a Si:Al arány; az ionosérével bevitt két- és háromértékű hidrátált fémionok fokozatosan dehidratálódnak és disszociáló hidrát-vízük a zeolitrácsot megáramadja, először egy, az eddigiektől eltérő aktív Brønsted savas alakulatot hozva létre, majd Lewis centrumot eredményezve.

Köszönetnyilvánítás

A kutatási program ismertetésének befejezéséül zónet illeti *Schay Géza* akademikust, aki meszenően hozzásegített ahhoz, hogy a fizikailag következetes alkalmazásával teremtsünk megoldást a szénhidrogénreakciók tanulmányozásának szerves kémiai szemlélete és a szervetlen kémiai ismereteket hasznosító katalizátor-vizsgálatok között.

Munkáink alap kutatások a petrokémia területén, ami iránt az érdeklődést a Veszprémi Vegyipari Egyetem folytatott tanulmányok keltették föl, minek meghatározó szerepe volt abban, hogy a létező igényű eredmények gyakorlati kapcsolómai mindig szem előtt maradjanak.

Végezetül, s köszönetképpen ide kívánkoznak Veszprémi Vegyipari Egyetem nagynevű professzorának, néhai *Varga József* akademikusnak elhagyhatatlan szavai: „egy katalitikus nagyipari kutatást addig kell fejleszteni, míg az vagy vassal, vagy földdel nem megy végbe.” Alapvető irányítás volt ez kutatási munkánkban, melynek az vizsgálatainkat döntő súllyal végül is természetes szilikátokkal, mégpedig értékes hazai kőzetanyagokkal végezzük.

IRODALOM

- [1] *Kalló—Engelhardt—Preszler*: Magyar Kémiai Folyóirat 68, 359 (1962).
- [2] *Kalló—Schay—Nagy—Horányi*: Magyar Kémiai Folyóirat 68, 381 (1962).
- [3] *Kalló—Schay*: Magyar Kém. Folyóirat 68, 389 (1962).
- [4] *Kalló D.*: Kandidátusi dissz. Budapest, 1962.
- [5] *Kalló—Schay*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 39, 183 (1963).

- [6] *Fejes—Kalló*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 39, 213 (1963).
- [7] *Kalló, D.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 37, 313 (1968).
- [8] *Kalló—Preszler*: J. Catalysis 12, 1 (1968).
- [9] *Kalló—Preszler—Schay*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 64, 211 (1970).
- [10] *Kalló—Detrekőy*: Die Untersuchung des Mechanismus der katalytischen n-Buten-Isomerisierung. III. Intern. Katalyse-Konf. d. DDR. Schloß Reinholdsbrenn) Thür. 1974. No. 48.
- [11] Kontakt katalízis (szerk.: *Szabó—Kalló*) 3. rész *Kalló D.*: Katalizátorok hatásmechanizmusa. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966. 301, 374. old.
- [12] *Beyer—Kalló—Schay*: Revue Roumaine de Chimie 17, 1, 2 29 (1972).
- [13] *Beyer, H.*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 84, 25 (1975).
- [14] *Detrekőy—Jacobs—Kalló—Uytterhoeven*: J. Catalysis 32, 442 (1974).
- [15] *Beyer—Papp—Kalló*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 84, 7 (1975).
- [16] *Papp—Kalló—Schay*: J. Catalysis 23, 168 (1971).

РЕЗЮМЕ

В статье излагаются результаты 15-тилетних исследований в области контактного катализа по изучению взаимосвязи механизма реакций и структуры активных катализаторов. Исследования проводились комплексно: с одной стороны, исследовались все типы реакций на одном и том же катализаторе, а с другой стороны, изучался один тип реакций на различных родственных катализаторах. Были изучены следующие типы реакций: изомеризация двойной связи и олигомеризация, крекинг парафинов, гидрокрекинг толуола. Среди катализаторов изучались ионно-обменные смолы, цеолиты, в первую очередь отечественные клинтолиты различного происхождения.

SUMMARY

A research project covering work over a period of 15 years in the well-defined field of contact catalysis led to elucidation of the active structure of catalysts and the mechanism of reactions. Complexity of the research involves the joint study of reactions on the same catalyst and/or study of a single reaction on related catalysts. The reactions dealt with are: double bond isomerization and oligomerization, cracking of paraffins and hydrocracking of toluene. The catalysts studied are: ion-exchangers, zeolites and various derivatives of clinoptilolite of domestic origin.

posium on the Mechanisms of Hydrocarbon Reactions 5-7 June, 1973, Siófok, Hungary

5

HYDROXYLATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF SOME ZEOLITES

YER, H., DETREKÖY, E., KALLÓ, D., PAPP, J.

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary

SUMMARY

H-forms of faujasite, clinoptilolite and mordenite were obtained from NH₄-forms in the desorption of NH₃ by increasing the temperature. The water loss of H-zeolites resulted in their dehydroxylated forms. All these processes were registered by TG (thermogravimetric) and DTA (differential thermal analytical) curves. On the basis of X-ray studies and adsorption capacities, structure changes could be followed in connection with dehydroxylation. Rehydration of the dehydroxylated species was attempted at 25, 180 and 400 °C. No gravimetrically detectable rehydroxylation can be observed while some restoration of the catalytic activities in n-butene isomerization and in the cleavage of C-C bonds in paraffinic hydrocarbons point to a certain extent of reversibility of dehydroxylation.

INTRODUCTION

It has long been known that hydrocarbon conversions are catalyzed by different silica-aluminas. Among these transformations, ca-

talytic cracking has been of greatest industrial importance. During the last decade synthetic amorphous silica-alumina, used in cracking processes, has been replaced by crystalline silica-aluminas i.e. zeolites, predominantly by molecular sieve Y (faujasite). Recently, other types of zeolites (e.g. mordenite) have also been applied. Since in cracking a number of secondary reactions proceeds in addition to the primary cleavage reactions, more detailed investigations were performed in order to clear up the catalytic properties of zeolites in a series of hydrocarbon reactions.

It has been concluded that the activity of these contacts, similar to the well known activity of silica-aluminas, can be predominantly ascribed to the acid centres [1].

Acid centres are formed in amorphous silica-aluminas as well as in zeolites by substituting AlO_4^{5-} tetrahedrons in a lattice of SiO_4^{4-} tetrahedrons and by compensating the excess negative charge with H^+ . Surface acidity can thus be attributed to Brönsted centres. The structure in relation to the position of H^+ is not yet exactly known. These sites are represented, therefore, in different ways depending on experimental results and observations [2]. It is known for certain, however, that the loss of water results in Lewis centres [3]. Water similarly evolves from oxide surface covered with OH groups.

The transformation of acid sites diminishes the catalytic activity in most hydrocarbon reactions. This transformation occurs in the temperature range from 400 to 600 °C, depending on the crystal structure and the Si/Al ratio. If the catalyst is to be burned off at elevated temperature for regeneration, the conversion of Brönsted sites into Lewis sites may take place.

The question arises, therefore, to what extent can Lewis centres be hydrated into Brönsted centres, in other words: whether or not the formation of Lewis centres is accompanied by structural changes causing irreversible dehydroxylation.

EXPERIMENTAL

Four types of zeolites were investigated: two kinds of commercial zeolites differing in Si/Al ratio, synthetic mordenite and natural clinoptilolite. All were transformed into NH_4 -form by ion exchange.

Thermogravimetric (TG) and differential thermoanalytical (DTA) measurements were carried out in a derivatograph produced by MOM/Hungary. During pretreatment of the sample at 180°C in air for 90 minutes, the zeolitic water was mostly desorbed. Then the temperature was increased by $5.3\text{--}5.8^\circ\text{C}/\text{min}$. The desorption of NH_3 proceeded up to $350\text{--}550^\circ\text{C}$ depending on the type of zeolite (see e.g. in Fig.1). The evolution of NH_3 is indicated by endothermic peak or peaks in DTA curves, due to the oxidation of NH_3 in air.

RESULTS AND DISCUSSION

Zeolites have been obtained in this way. Further increase of temperature results in a second step in the TG curve, the indicated weight loss corresponds to the stoichiometric quantity of water formed in the reaction

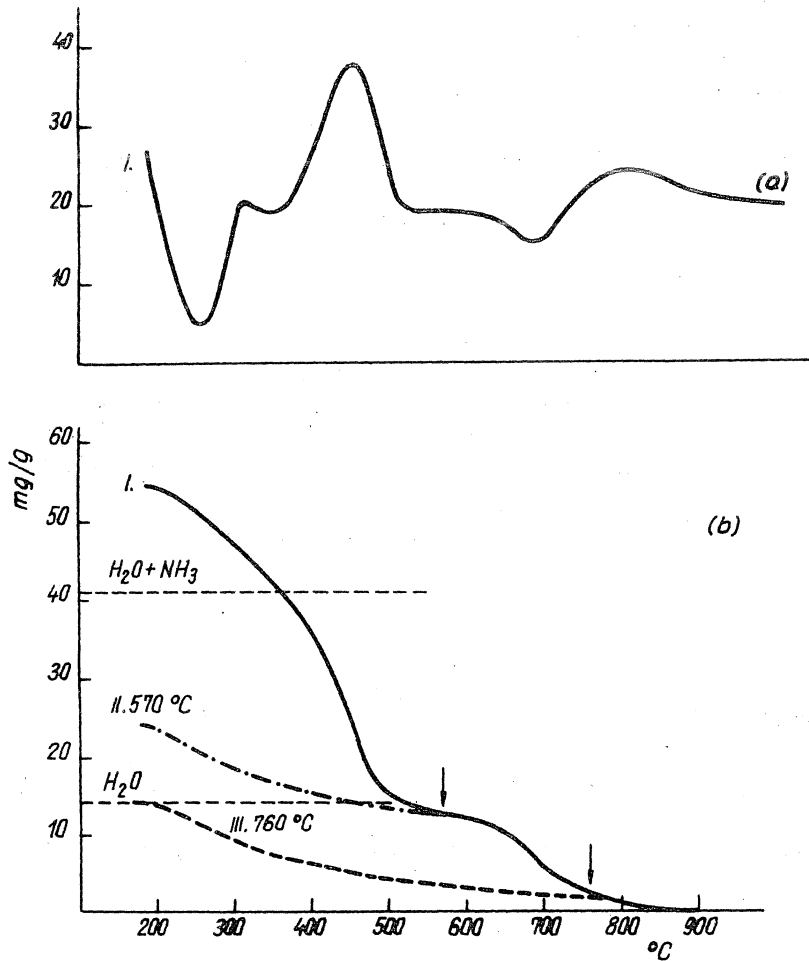
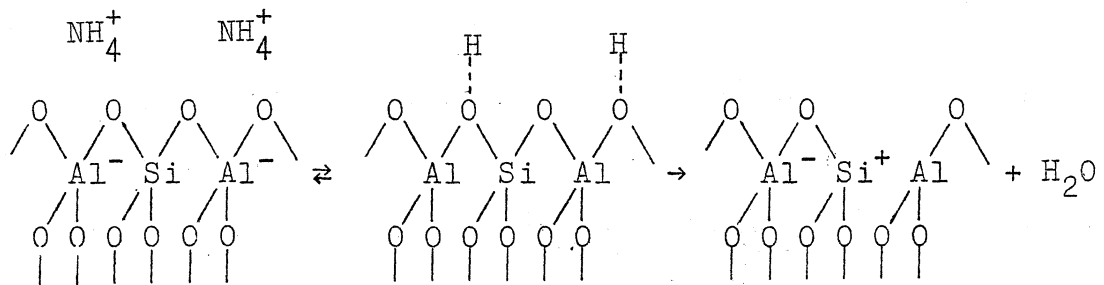


Figure 1: DTA (a) and TG curves (b) of NH_4 - (I), H- (II) and dehydroxylated (III) clinoptilolite



The latter transformation is regarded as dehydroxylation, giving as expected an endothermic peak in the DTA curve between

0 and 720 °C as shown in Fig.1a. The temperature range of this process depends on the type of zeolite (see Table 1).

BLE 1

Temperature ranges of dehydroxylation of H-zeolites

Type	Si/Al	temp. °C
Faujasite No.1	4.3/2	570-650
" No.2	5.6/2	630-700
Clinoptilolite	10.6/2	600-720
Mordenite	11.2/2	650-760

The following exothermic peak is ascribed to rearrangements in the crystal lattice of the dehydroxylated zeolite. At higher temperatures the crystallinity diminishes, as can be seen from the lower and broader lines in X-ray patterns and from the decreasing water adsorption capacities. The dehydroxylation and loss in crystallinity are somewhat separated in the case of clinoptilolite while the crystallinity of mordenite is observable even at 880 °C. Faujasite has not been examined from this point of view.

The adsorption of water on the dehydroxylated forms does not result in rehydroxylation either at room temperature or at 100 °C although the amount of water adsorbed would be sufficient. The course of the loss of resorbed water gives TG curves characteristic for desorption from heterogeneous surfaces and not for rehydroxylation. The following uptake of water is, however, reversible on the H-forms at 180 °C (curve II in Fig.1b) but at 400 °C it induces the destruction of active structure in faujasites. The very small adsorption of water at 400 °C is not effective either.

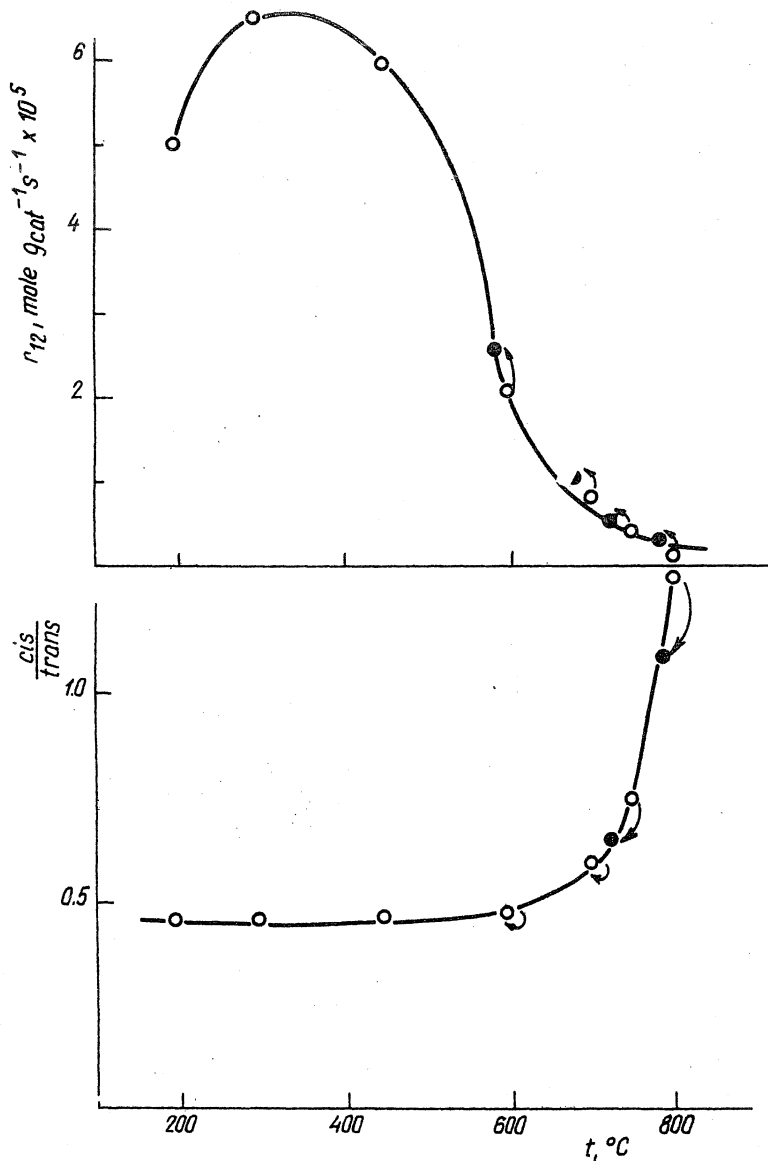


Figure 2: Activity and selectivity of 1-butene isomerization as a function of pretreatment temperature; catalyst (NH_4) H-clinoptilolite; arrows show changes caused by rewetting at 200 $^{\circ}\text{C}$

With thermogravimetric measurements no re-creation of Brönsted sites originally present could be detected.

The effect of the dehydroxylation and then uptake of water was followed up by observing the change in catalytic activity.

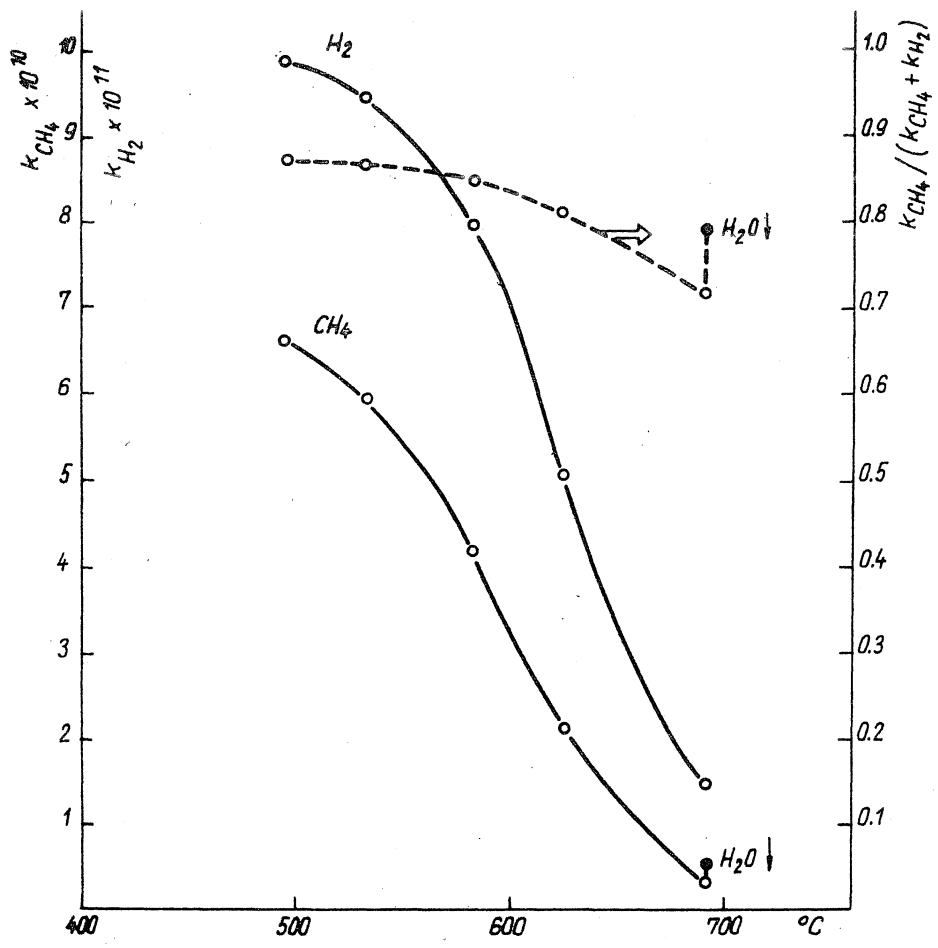


Figure 3: Rate constants at 450 °C of cleavage of C-C bond and of C-H bond (marked CH₄ and H₂, respectively) in the function of pretreatment temperature; influence of readsorption of water at room temperature is indicated

and selectivity of clinoptilolite in the conversion of 1-butene to cis- and trans-2-butenes and in the cracking of propane and butanes.

The activities and selectivities plotted against the pretreatment temperature are shown in Fig.2. On rewetting at 200 °C, the activities and selectivities are shifted simultaneously

along the characteristic curves determined by the temperature of the heat treatment of the catalyst. From the parallel change in activity and selectivity some regeneration of Brönsted sites originally present could be concluded. The extent of regeneration is less than the sensitivity of the TG method.

Rate constants of primary reactions in the cracking of light hydrocarbons on clinoptilolite were determined as a function of pretreatment temperature. This dependence is shown in Fig.3 for the C-C bond splitting and simultaneous dehydrogenation of propane. In the temperature range of dehydroxylation both curves decrease, but not in the same ratio, resulting in shift of selectivity. Rewetting the clinoptilolite at room temperature after pretreatment at 690 °C restored only about 3% of the original activity for C-C bond splitting; the dehydrogenation, however, remained unaffected. In principle, the same results were obtained for the primary reactions in the cracking of n-butane, while for i-butane a stereospecific effect was observed. The experimental results suggest that the splitting of C-C bonds takes place on Brönsted sites and, in addition, another type of site (perhaps Lewis sites) is required for dehydrogenation.

REFERENCES

1. Venuto, P.B., Landis, P.S.: Adv.Catalysis 18, 259 (1968)
2. Schoonheydt, R.A., Uytterhoeven, J.B.: J.Catalysis 19, 55 (1970)
3. Uytterhoeven, J.B., Christner, L.G., Hall, W.K.: J.Phys.Chem. 69, 2117 (1965)

0281

DISCUSSION

Comment by Fejes, P., József Attila Univ., Szeged, Hungary

Dr. Kalló, have you any idea how dehydroxylation takes place in the case when neighbouring OH groups are no longer present on the surface?

Reply to Fejes, P. by Kalló, D.

The mobility of H⁺ can be made responsible for a practically total dehydroxylation. Moreover, the steric disposition of the OH groups must not be disregarded, which results in small distances between the differently located OH groups.

Comment by Karge, H.G., Fritz-Haber Inst., West-Berlin

I would like to make a comment on your rehydroxylation experiments.

I have recently investigated the interaction of water with completely dehydroxylated zeolites by means of IR spectroscopy. I used the very same samples as you did (clinoptilolite was provided by the courtesy of Dr. Beyer and Dr. Kiss). I carried out the following sequences of treatments, using one and the same platelet in each run:

(1) Dehydration and deamination at 400 °C and 450 °C, respectively, in high vacuum. Well-resolved OH stretching bands appear.

(2) Dehydroxylation at 650-700 °C in high vacuum. The OH bands in question disappeared.

(3) Contacting with water vapour (4.6 torr) at room temperature in the case of H-mordenite and H-clinoptilolite, and at 200 °C in the case of hydrogen faujasite.

(4) Again dehydration at 400 and 450 °C.

The spectra recorded after the last step showed ca 10-20% restoration of the OH bands in the case of H-mordenite and H-clinoptilolite, and only a few per cent in the case of hydrogen faujasite. I think this would explain why the catalytic activity in your experiments is partially regenerated after rehydroxylation. IR seems to be a little more sensitive in treating this problem.

0282

282
Reply to Karge, H.G. by Kalló, D.

Thank you for your remarks.

MECHANISTIC STUDY OF THE ISOMERIZATION OF n-BUTENE ON ACID CATALYSTS, II

EVALUATION OF KINETIC CASES AND EXPERIMENTAL RESULTS

D. KALLÓ, E. DETREKŐY and G. SCHAY

(Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences,
Budapest)

Received May 22, 1975

The kinetic situations discussed in a previous paper have been extended to cases representing the simplest possibilities when one of the components reacts *via* a path different from those of the other two components. The initial rate of any $i \rightarrow j$ transformation can be written similarly to the previous cases as

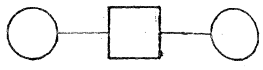


$$r_{ij}^0 = \frac{a_{ij} p_i^0}{1 + b_i p_i^0}$$

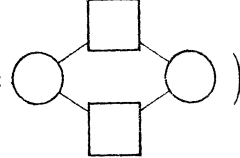
The meaning of constants a_{ij} and b_i was generalized for schemes of different structures, thus the above Langmuir-type rate equation could be generalized. On determining the constants a_{ij} and b_i for H-, Mg- and Ni-clinoptilolite at various temperatures, the only conclusion to be drawn was that the transformation involves a common surface intermediate on H-clinoptilolite whereas it does not on the Mg- and Ni-forms.

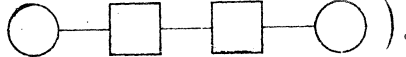
Introduction

The first paper of the present series has been devoted to the kinetic relations for catalytic transformations of three components into each other [1]. With the exception of Scheme IV, the discussion was based on reaction schemes with all three components regarded as equivalent with respect to the mechanism of their transformations; *i.e.* all of the macroscopic overall processes $(i) \rightleftharpoons (j)$ were assumed to take place *via* identical numbers of elementary steps and intermediates, whose surface reactions are also, in fact, identical. Thus, the transformation schemes possessed 'trigonal' symmetries. In the meantime, further studies on the catalytic isomerization of *n*-butene have revealed some experimental facts [2–6] which seem to disprove the equivalence of the three isomers in question; in other words, the transformations pathway of two of the components may be different from that of the third one. Such a case is illustrated by Scheme IV in Part I [1], which has a plane of symmetry: the reactions of two components are identical, the transformation of the third component is, however, different. In order to include schemes of this type into our investigations, we shall discuss some simple cases of such schemes.

1. Transformation schemes with mirror symmetry

An overall catalytic transformation may involve a single surface intermediate if no surface reaction occurs [7, 8] (schematically:  sign 1; hereafter  denotes gas phase components and  surface intermediates); it may involve two surface intermediates, in the latter case either two

parallel processes take place with no surface reaction (sign 2 =: )

or one surface reaction step occurs (sign 2 ---: ).

The simplest case of an essential difference between the mechanisms of two processes is when one of the processes involves only one, whereas the other involves two intermediates. Owing to its presumed complexity, no differentiation will be made between the two pathways involving two surface intermediates each (2= and 2---). If the two components transforming *via* identical pathways are denoted by *j* and *k*, whereas the one whose reaction path is different by *i*, then the schemes with mirror symmetry will comprise the combinations corresponding to Columns 1 and 2 of Table I as shown in Column 3 of the same Table. These schemes become considerably simpler if common surface intermediates are assumed (Column 4, *cf. e.g.* [8]). It is obvious that a clear kinetic picture can be obtained for the latter cases since the three components transform into one another *via* as few intermediates and elementary steps as possible.

For the sake of completeness it should be mentioned that, based on the above selection principles, it is possible to construct a single asymmetric scheme (Table II), where all three components transform into each other *via* different pathways.

The simplifying assumptions included into the schemes (1 or 2 intermediates, common intermediates) do not influence the essential characteristics of the kinetic equations valid for each scheme, only convert them into more comprehensive forms. For example, schemes

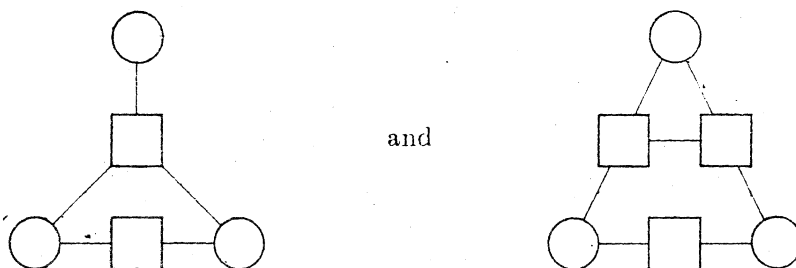
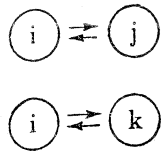
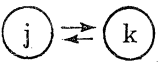
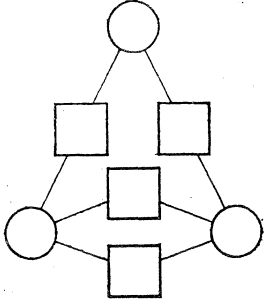
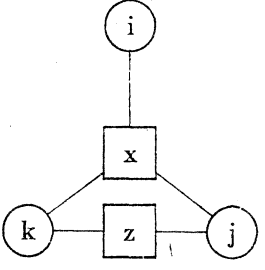
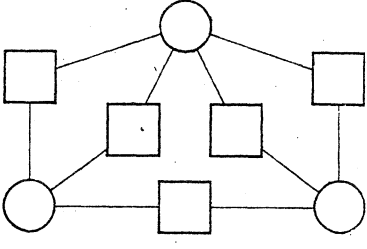
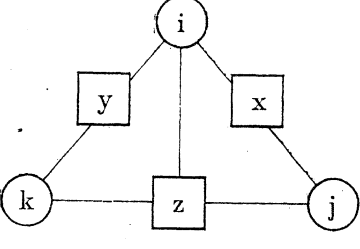
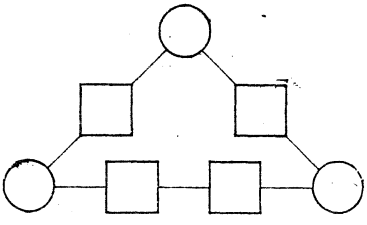
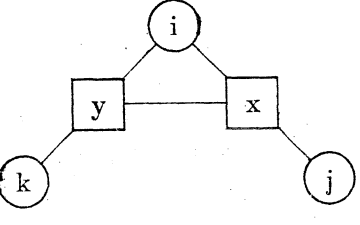
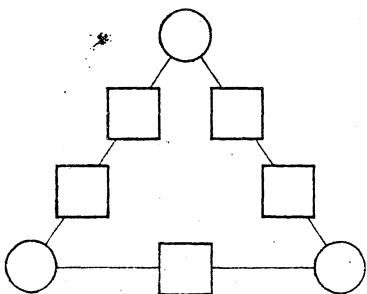
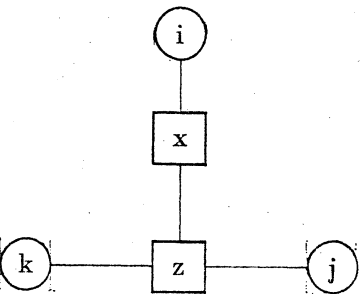


Table I
Simplest schemes with mirror symmetry

		Basic scheme	Simplified scheme	Symbol*
1.	2.	3.	4.	5.
1	2=			V+(2)
2=	1			II+(1)
1	2--			III-(1)
2--	1			IV

* Schemes from Ref. [1] are shown also in the heading of Table IV, with addition or omission of one adsorption step each.

Table II
The asymmetrical reaction scheme

$(i) \rightleftharpoons (j)$	$(j) \rightleftharpoons (k)$	$(k) \rightleftharpoons (i)$	Basic scheme	Simplified scheme
1	2=	2--		None

can be described by equations of the same form if the constants for the two cases are brought into correspondence (cf. Section 2).

2. Derivation of kinetic equations

Initial rate equations of so-called overall transformations observed macroscopically (e.g. $(i) \rightarrow (j)$) have been derived for each scheme in the following way:

(1) the rate of transformation of any component in the gas phase has been given as the difference between its adsorption and desorption rates; for example, for *i* in Scheme III-(1):

$$r_i = k_{ix}p_i\theta_0 - k_{xi}\theta_x + k_{iy}p_i\theta_0 - k_{yi}\theta_y$$

where r_i is the rate of transformation of *i*;

k is the rate constant of the transformation denoted by the index;

p is the partial pressure of the component denoted by the index;

$\theta_0, \theta_x, \theta_y$ are the fractions of active sites uncovered, covered by *x* and *y*, respectively.

(2) Corresponding to steady state, the variation of the concentration of individual surface species in time has been taken equal to zero, i.e. their formation rate was regarded as equal to their rate of decomposition. For example, in scheme III-(1) we obtain the following expression for *x*:

$$k_{ix}p_i\theta_0 + k_{jx}p_j\theta_0 + k_{yx}\theta_y = k_{xi}\theta_x + k_{xj}\theta_x + k_{xy}\theta_x$$

Thus, actual partial pressures are considered instead of values corresponding to the sorption equilibrium.

(3) A uniform surface with homogeneous activity is assumed, *i.e.*:

$$\Theta_0 + \Theta_x + \dots = 1,$$

$$k \neq f(\Theta).$$

(4) When only one component is present in the gas phase, the Θ -values are expressed in terms of its partial pressure, using equations derived from (2) and (3).

(5) Values of Θ obtained for *e.g.* $p_i = p_i^0$, $p_j = p_k = 0$, are substituted into the rate equation of $-r_j$ and $-r_k$ derived according to (1), in order to be able to express initial rates such as

$$-r_j = r_{ij}^0 \quad \text{and} \quad -r_k = r_{ik}^0$$

as a function of partial pressure p_i^0 , which is an experimental value. The value of r_j gives the rate of transformation of j according to (1), therefore $-r_j$ is the rate of formation of j ; since at time zero i is the only reacting component, the value of $-r_j$ gives the initial rate of transformation of i into j , *i.e.* r_{ij}^0 .

(6) Having performed the necessary rearrangements, let us examine the simplifications in the equations obtained for r_{ij}^0 , permitted by the assumption of a rate-determining step; this, naturally has only to be performed with Schemes III-(1) and IV including also a surface reaction in addition to adsorption steps: for Scheme III-(1), the only case to be considered is the equilibration of the surface reaction; if the surface process were rate-determining, the sorption equilibria established would necessarily lead to an equilibrium of i , j , k with each other. On the other hand, both cases can be realized for Scheme IV, as has been demonstrated in Ref. [1].

The expression for the initial rate of formation of any component (i , j or k) from the remaining two will be an identical Langmuir-type equation for any of the schemes; the validity of the equation is, however, much more general in our case than that of the conventional Langmuir expression:

$$r_{ij}^0 = \frac{a_{ij} p_i^0}{1 + b_i p_i^0} \quad (1)$$

(i and j are arbitrary components; a_{ij} is a constant characteristic of transformation $\textcircled{i} \rightarrow \textcircled{j}$; b_i is a constant characteristic of component i ; the interpretation of the constants will be given in Section 3.) Accordingly, the initial selectivity

$$S_{ik}^0 = \frac{r_{ij}^0}{r_{ik}^0} = \frac{dn_j}{dn_k} = \frac{dy_j}{dy_k} = \frac{a_{ij}}{a_{ik}} \quad (2)$$

(where n_j , n_k , y_j , y_k are the amounts and molar fractions of components j and k , respectively) will be independent of the partial pressure of the reacting component. We obtain a similar result if the differential equation of the selectivity function $y_k = f_i(y_j)$ is expressed by the ratio of general rate equations valid throughout the whole concentration range not only in the presence of the initial component. The selectivity will be independent of the pressure of the system and depends only on its composition in these cases as well as in the cases discussed in Ref. [1]. This statement has been confirmed by experiments, cf. e.g. Fig. 1 or Fig. 3 in [1].

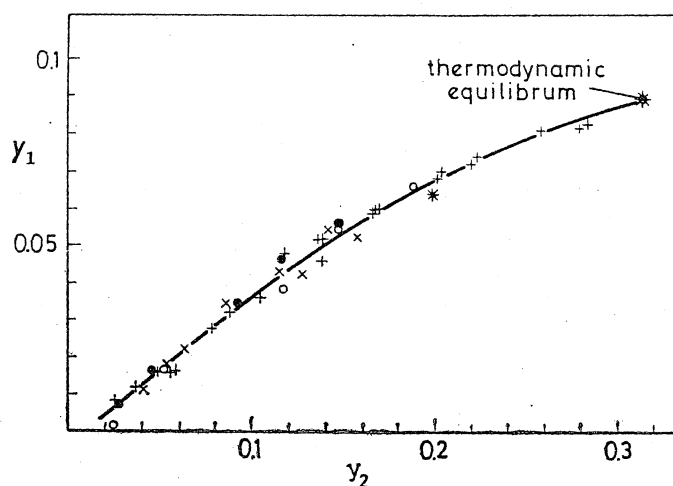


Fig. 1. Isomerization of *trans*-2-butene on Ni-clinoptilolite at 130 °C; \times : 50, $+$: 100, o : 200, \bullet : 300 Torr pressure; y_1 : mole fraction of 1-butene; y_2 : mole fraction of *cis*-2-butene

Table III summarizes the expressions for constants a and b in Eq. (1), for the simplified schemes of Table I. Since the transformation of j and k has a similar character, a_{ik} , a_{ki} , a_{kj} and b_k are not shown for the sake of simplicity. They can be obtained by simply changing the indexes in the expressions for a_{ij} , a_{ji} , a_{jk} and b_j . For the sake of better comparison, Table III shows only those expressions for Scheme IV (taken from Ref. [1]) which are valid for the case of sorption as the rate-determining step since this is regarded for the three remaining scheme, too.

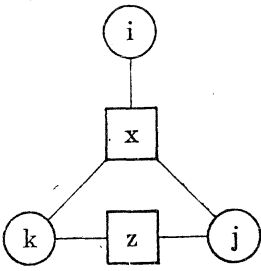
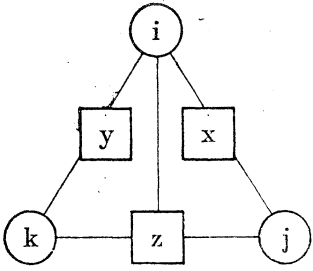
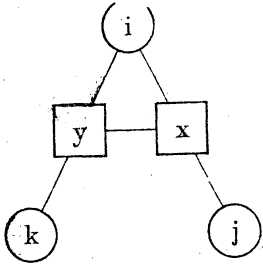
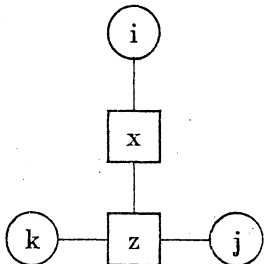
In order to facilitate further discussion, the constants of Eq. (1) obtained for the schemes described in our previous paper [1] are also summarized. Since the individual transformations are equivalent there, only the expressions for a_{ij} and b_i are given for the cases of both surface equilibrium and sorption equilibrium (Table IV). Further constants can be obtained by the proper change of indices, according to the schemes.

3. Interpretation of kinetic constants

On evaluating the expressions in Tables III and IV the physical meaning of constants in the Langmuir-type rate equation (1) can be interpreted for the individual processes of these complex reactions. Direct visualization is also

Table III

Constants of Eq. (1) for simplest transformation schemes with mirror symmetry
(*k*: rate constant; *K*: equilibrium constant)

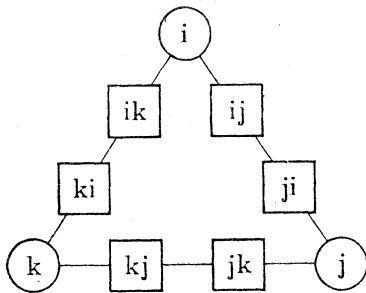
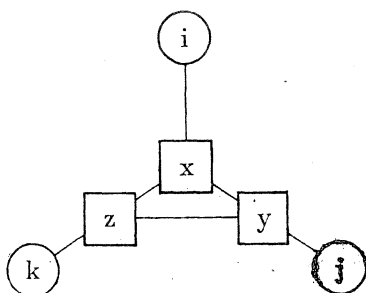
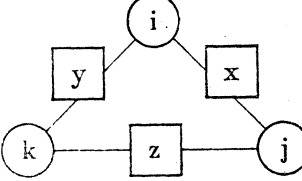
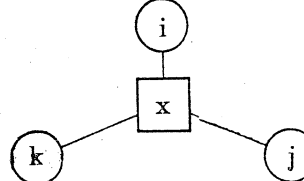
 <p style="text-align: right;">V+(2)</p>	 <p style="text-align: right;">II+(1)</p>
$a_{ij} \quad k_{xj}k_{ix}/X$ $a_{ji} \quad k_{xi}k_{jx}/X$ $a_{jk} \quad k_{xk}k_{jx}/X + k_{zk}k_{jz}/Z$	$k_{zj}k_{iz}/Z + k_{xj}k_{ix}/X$ $k_{zi}k_{jz}/Z + k_{xi}k_{jz}/X$ $k_{zk}k_{jz}/Z$
$b_i \quad k_{ix}/X$ $b_j \quad k_{jx}/X + k_{jz}/Z$	$k_{iz}/Z + k_{ix}/X + k_{iy}/Y$ $k_{jz}/Z + k_{jx}/X$
$X \equiv k_{xi} + k_{xj} + k_{xk}$ $Z \equiv k_{zj} + k_{zk}$	$X = k_{xi} + k_{xj}$ $X \equiv k_{yi} + k_{yk}$ $Z \equiv k_{zi} + k_{zj} + k_{zk}$
 <p style="text-align: right;">III-(1)</p>	 <p style="text-align: right;">IV</p>
$a_{ij} \quad k_{xj}(k_{ix} + k_{iy})/XY$ $a_{ji} \quad (k_{xi} + k_{yi}K_{xy})k_{jx}/XY$ $b_{jk} \quad k_{yk}K_{xy}k_{jx}/XY$	$k_{zj}K_{xz}k_{ix}/XZ$ $k_{xi}k_{jz}/XZ$ $k_{zk}K_{xz}k_{jz}/XZ$
$b_i \quad (k_{ix} + k_{iy})(1 + K_{xy})/XY$ $b_j \quad k_{jx}(1 + K_{xy})/XY$	$k_{ix}(1 + K_{xz})/XZ$ $k_{jz}(1 + K_{xz})/XZ$
$XY \equiv k_{xi} + k_{xj} + (k_{yi} + k_{yk})K_{xy}$	$XZ \equiv k_{xi} + (k_{zj} + k_{zk})K_{xz}$

possible for schemes without surface reaction (Table III: V+(2), II+(1), Table IV: II and V).

Constant *a* is a product for each term; it is the product of the "partial adsorption equilibrium constant" of the reactant and the desorption rate constant of the product. The former factor is the ratio of the rate constant of

Table IV

Constants of Eq. (1) for transformation schemes with trigonal symmetry [1]

 <p style="text-align: right;">Scheme I</p>	 <p style="text-align: right;">Scheme III</p>
adsorption steps in equilibrium	
$a_{ij} \quad k_{ij,j}K_{i,j}$ $b_i \quad K_{i,j} + K_{i,ik}$	$k_{xy}K_{ix}$ K_{ix}
surface reactions in equilibrium	
$a_{ij} \quad k_{ji,j}K_{ij,j}k_{i,j}/X$ $b_i \quad k_{i,j}(1+K_{ij,j})/X + k_{i,ik}(1+K_{ik,ki})/Y$	$k_{yj}K_{xy}k_{ix}/X$ $k_{ix}(1 + K_{xy} + K_{xz})/X$
$X \equiv k_{ij,i} + k_{ji,j}K_{ij,j}$ $X \equiv k_{ik,i} + k_{ki,k}K_{ik,ki}$	$X \equiv k_{xi} + k_{yj}K_{xy} + k_{zk}K_{xz}$
 <p style="text-align: right;">Scheme II</p>	 <p style="text-align: right;">Scheme V</p>
$a_{ij} \quad k_{xj}k_{ix}/X$ $b_i \quad k_{ix}/X + k_{iy}/Y$	$k_{xj}k_{ix}/X$ k_{ix}/X
$X \equiv k_{xi} + k_{xj}$ $Y \equiv k_{yi} + k_{yk}$	$X \equiv k_{xi} + k_{xj} + k_{xk}$

adsorption leading to a surface intermediate necessary for transforming the reactant into product and the sum of desorption rate constants of the given surface intermediate. Consequently, *a* contains as many terms as many intermediates are necessary for the reactant to give the product in question.

Constant *b* is a sum of the "partial equilibrium constants" of the reactant, consequently, it contains as many terms as many surface intermediates may form from it.

These statements are, in fact, valid in the case of an equilibrated surface reaction, too. The rate constants in the expressions are then modified by the equilibrium constant of the surface reaction, as demonstrated by a comparison of the constants for Schemes I and II as well as for Schemes V and III, III-(1) or IV.

The generalizations permit to give expressions by analogy for constants *a* and *b* in the so-called asymmetrical scheme (*cf.* Table II).

If the surface reaction is rate-determining in Schemes I or III (*cf.* upper part of Table IV), the constants of Eq. (1) have the same meaning as those of the classical Langmuir—Hinshelwood equation: *a* is the product of the effective adsorption equilibrium constant of the reactant and the rate constant of the surface reaction following this adsorption step; *b* is the total adsorption equilibrium constant of the reactant.

It is obvious from the above discussion that the physical meaning of the constants in the rate equations for initial, consequently, irreversible transformation is different depending on the structure and complexity of schemes assumed for catalytic transformations of three components into each other. Their common feature is that *a* consists of as many terms as many surface intermediates must be produced for the transformation in question; each term is a product of a quantity characteristic of the sorption constant of the reactant in the given system and the rate constant of the rate-determining step following this sorption process (regardless of whether this latter step is a surface reaction leading to an adsorbed product or a desorption step resulting in the final product); *b* consists of as many terms as many surface intermediates may be formed from the reactant; each term is a quantity characteristic of the equilibrium constant of adsorption leading to individual surface intermediates in the given system. Considering three-component systems, this is how the Langmuir-type rate equation can be generalized.

Another general feature of Eq. (1) is that

$$\frac{a_{ij}}{a_{ji}} = K_{ij} \quad (3)$$

for all schemes discussed here (*cf.* Tables I and II) and not only for the schemes presented in Ref. [1]; (*i, j* are any two of the components, K_{ij} is the equilibrium constant of the $\textcircled{i} \rightleftharpoons \textcircled{j}$ overall process). This resembles very closely the traditional dynamic definition of the equilibrium constant according to which K is equal to the ratio of the rate constants of the forward and reverse elementary reactions. Since a similar conclusion has now been reached for systems of considerable complexity, one can attribute a meaning of a 'true rate constant' to *a*.

The only criterion characteristic of the experimental constants of the kinetic cases demonstrated (*cf.* Tables III and IV) can be that either

$$\frac{b_i}{a_{ij}} = \frac{b_k}{a_{kj}} \quad (4)$$

or

$$\frac{b_i}{a_{ij}} \neq \frac{b_k}{a_{kj}} \quad (5)$$

Criterion (4) is always fulfilled for Schemes III-(1) and V and in the case of equilibrated surface reaction for Schemes III and IV.

Criterion (5) is fulfilled for all the remaining cases, *i.e.* for Schemes I, II, II+ (1), III (with adsorption equilibrium) and V+(2).

There is no criterion that would permit to decide from experimental kinetic results with certainty whether the transformation scheme has a mirror or trigonal symmetry.

The only thing that can be concluded on the basis of isothermal measurements is whether or not the process involves one or more surface intermediates being in equilibrium with each other.

(b) Experimental results

Initial transformation rates have been determined with all three *n*-butene isomers as the starting materials, over H-, Mg- and Ni-clinoptilolite, at various pressures and temperatures. (Catalysts will be described in a forthcoming publication which will conclude the present series.)

Parameter range of the experiments has been determined considering the following factors:

(1) The amount of catalyst was chosen so as to ensure a conversion degree of 10% within about 10 min in a closed circulation apparatus with a volume of 150 cm³; thus the initial section of the conversion isotherms (to be regarded as linear) could be obtained from a proper number of chromatographic product analysis.

(2) The temperature range was chosen so that the following linear transformation (*cf. e.g.* Fig. 2b)

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = \frac{1}{a_{ij}} \left(\frac{1}{p_i^0} + b_i \right) = m_{ij} \frac{1}{p_i^0} + b_{ij} \quad (6)$$

could be used in the pressure range between 20 and 760 Torr where the apparatus was operated for determining the values a_{ij} and b_i of Eq. (1) on the basis of pressure dependence of the reaction rate. In other words, the apparent kinetic order of the transformation should fall between zero and unity (see for example Fig. 2a). Thus, the kinetic measurements were carried out between

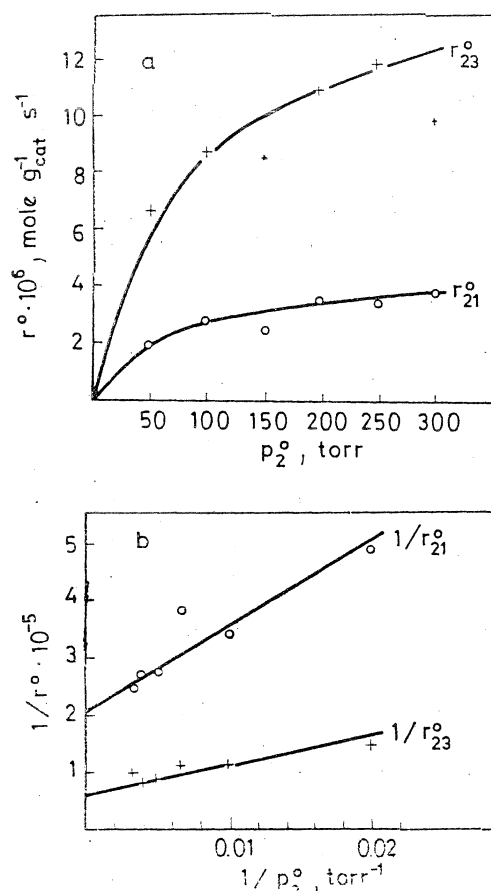


Fig. 2. Initial rate of isomerization of *cis*-2-butene on H-clinoptilolite at 100 °C at various pressures; r_{21}° : initial rate of transformation into 1-butene; r_{23}° : initial rate of transformation into *trans*-2-butene p_2° : initial pressure of *cis*-2-butene

100 and 160 °C on H- and Mg-clinoptilolite and between 70 and 130° on Ni-clinoptilolite.

Initial rates of transformations have been determined as a function of the pressure for all three *n*-butene isomers at identical temperatures; this allowed us to determine more exactly the constants of Eq. (6) taking Eqs (7) and (8) into account:

$$\frac{b_{ij}}{m_{ij}} = \frac{b_{ik}}{m_{ik}} = b_i \quad (7)$$

$$\frac{m_{ji}}{m_{ij}} = \frac{a_{ij}}{a_{ji}} = K_{ij} \quad (8)$$

The other two isomers were never found to form in a ratio corresponding to thermodynamic equilibrium, regardless of the starting *n*-butene was; neither was an equilibrium established between the starting hydrocarbon and one of the products, thus Case IV-r of Ref. [1] could be excluded, *i.e.* a reaction corresponding to Scheme IV of the Table III with surface reaction as the rate-determining step.

On the other hand, it has been found that criterion (4), which can be written using the symbols of Eq. (6) as

$$b_{ij} = b_{kj} \quad (9)$$

is fulfilled for H-clinoptilolite at any temperature and for all three isomers, whereas this is not the case with Mg- and Ni-clinoptilolite. Thus, the isomerization of *n*-butenes involves a common surface intermediate on H-clinoptilolite (or a mixture of such intermediates in equilibrium with each other), but such a common species for all three butenes can be excluded for Mg- and Ni-clinoptilolite. There is no possibility to obtain a still deeper insight into this reaction by applying kinetic methods without considering the effect of temperature.

REFERENCES

- [1] KALLÓ, D., DETREKÓY, E., SCHAY, G.: *Acta Chim (Budapest)* **72**, 189 (1972)
- [2] SHANNON, I. R., KEMBALL, C., LEACH, H. F.: In "Chemisorption and Catalysis", p. 46. The Institute of Petroleum, London 1970
- [3] CROSS, N. E., KEMBALL, C., LEACH, H. F.: *J. Chem. Soc. (A)*, 3315 (1971)
- [4] LOMBARDO, E. A., SILL, G. A., HALL, K. W.: *J. Catal.* **22**, 54 (1971)
- [5] HATTORI, H., YOSHII, N., TANABE, K.: *Proc. Vth Internat. Congress on Catalysis* (Ed.: J. W. HIGHTOWER), North-Holland, Amsterdam Am. Elsevier Co. New York, 1973. Vol. 1. p. 233.
- [6] MICHEL, D., MEILER, W., PFEIFER, H.: III Intern. Katalyse-Konferenz der DDR, Schloss-Reinhardtsbrunn, 1974, Paper 46
- [7] KALLÓ, D., PRESZLER, I.: *J. Catal.* **12**, 1 (1968)
- [8] KALLÓ, D., PRESZLER, I., SCHAY, G.: *Acta Chim. Budapest* **64**, 211 (1970)

Dénes KALLÓ

Emil DETREKÓY

Géza SCHAY

H-1025 Budapest, Pusztaszeri út 59—67.

24

The oligomerization of 2-methyl-propene on Linde 5A
molecular sieve

E. Detrekóy and D. Kalló

Central Research Institute for Chemistry of the
Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary

SUMMARY

Partly dehydrated 5A zeolite is an active catalyst in 2-methyl-propene oligomerization. The activity of the catalyst decreases with increasing dehydration but even the sample dehydrated at 600 °C preserves about 6% of its original activity. The treatment of the catalyst dehydrated at 600 °C with water vapour regenerates the original activity of the zeolite.

Oligomerization experiments were performed after pretreatment at 300 °C in dry N₂. During oligomerization between 150-200 °C at atmospheric pressure in a conventional flow reactor the concentration of the dimer reached a nearly constant value with increasing contact time whereas a linear increase in trimer concentration could be simultaneously observed. This phenomenon as well as the product distri-

bution observed pointed to a Rideal-Eley mechanism.

INTRODUCTION

Partly dehydrated 5A zeolite - like other bivalent cation containing zeolites - is an active catalyst in olefin oligomerization. 2-Methyl-propene can easily be oligomerized on Brönsted acidic catalysts. On the acidic form of cation exchange resins the -OH groups are the active centers in catalytic 2-methyl-propene oligomerization proceeding according to an ionic mechanism via carbonium ion [1].

In the present work the source of 2-methyl-propene oligomerization activity was studied on 5A zeolite together with the kinetics of the reaction.

EXPERIMENTAL

Oligomerization experiments were carried out in a conventional flow reactor. The catalyst was pretreated in situ at 200-600 °C in dry N₂ at atmospheric pressure. The kinetic runs were performed after pretreatment at 300 °C. The 2-methyl-propene used was Fluka "purum grade" and was dried in columns containing solid KOH. The Linde 5A Ca form zeolite was supplied by the BDH. The oligomerization

reaction was investigated at 150-200 °C and at atmospheric pressure.

The quantities of the monomer (n_A) and of the oligomers, (n_B , n_C) were given in mole/gramm feed as a function of the contact time, τ , expressed as $\frac{\text{gramm catalyst}}{\text{gramm feed}} \text{ sec.}$

RESULTS AND DISCUSSION

Fig.1 shows the oligomerization activity of CaA zeolite as a function of pretreatment temperature. The activity increases from 200 °C up to 300 °C then decreases and even after pretreatment at 600 °C considerable activity can be observed. The activity of the catalyst pretreated at 600 °C can be increased by rehydration in a N_2 flow saturated with water at room temperature. The enhanced activity corresponds to a value observed after pretreatment at 300 °C.

It is known that CaA, dehydrated at different temperatures contains structural hydroxyl groups brought about by the electrostatic field of the cations from zeolitic water [2]. It is also known that after dehydration at 600 °C practically neither

water nor -OH groups can be observed in CaA zeolite [3]. This phenomenon together with our results suggests that structural -OH groups in CaA zeolite are one type of active sites in 2-methyl-propene oligomerization, moreover the role of other active sites, present in totally dehydrated samples, must also be considered.

In the case of the Brönsted acidic lattice hydroxyls the surface intermediate is most probably a carbonium ion as in the case of acidic cation exchange resin or the like. For the completely dehydrated 5A, it may be assumed that the electrostatic field of the cation is able to polarize the double bond of the olefin molecule which can then react with another olefin molecule from the adsorption or the gas phase. It is interesting to note that after pretreatment at 300 °C KA zeolite was found to be more than two orders of magnitude less active than CaA.

The oligomerization of 2-methyl-propene results in the formation of dimers and trimers, while the amount of higher oligomers is negligible. The dimer consists of two components, 2,4,4-trimethyl-pentene-1 and 2,4,4-trimethyl-pentene-2, the trimer

also contains two double bond isomeric forms of C₁₂ hydrocarbons (after hydrogenation the same compound is formed from both isomers).

Figure 2 shows the amount of monomer (n_A) and oligomers (n_B, n_C) formed as a function of contact time (τ ≡ W/F). It can be seen, that the amount of trimers linearly increases with the increasing contact time:

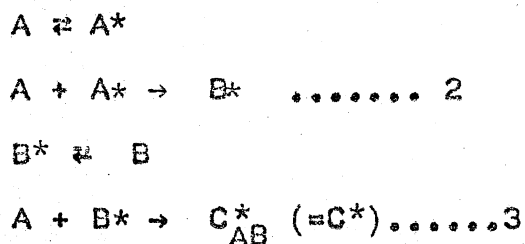
$$\frac{dn_C}{d\tau} = k$$

Monomer consumption is a first order reaction (Fig.3).

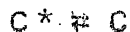
$$\lg n_A = -k'\tau + \text{const.}$$

The temperature dependence of k' gives an energy of activation of 4,8 kcal/mole but k is independent of the temperature within experimental error.

The reaction steps to be considered are as follows:



(B+A* → C_{BA}* this step can be excluded because there is no trimer formation via B).



where: A, B and C are the monomer, dimer and trimer, respectively; * refers to the adsorption on the active sites.

The formation of trimers and dimers is thermodynamically irreversible. We supposed the surface reactions to be irreversible and the adsorption steps to be reversible as supported by experimental results.

On the basis of this reaction scheme rate equations of the elementary steps have been established. The conversion rates of the monomer and formation rates of the dimer and trimer could be derived as the function of partial pressures. Stationary state was postulated, when the rates of formation and disappearance of the surface species are equal. Homogeneity of the active sites was also supposed. The surface coverages expressed as functions of partial pressures and rate constants have been substituted in the rate equations of A, B and C.

Rate equations were derived in a general form, i.e., no rate determining steps were presumed. The expressions were simplified by the elimination of terms to get formally similar equations to the phe-

nomenclological ones.

First of all the terms related to the formation of C from B have been eliminated, as no consecutive formation of C could be observed experimentally. From further eliminations the following conclusions may be drawn:

The desorption of A^* is less probable than its reaction with A resulting in B^* .

The desorption of B^* is more probable than its reaction with A resulting in C^* .

The formation of C is controlled by the desorption of C^* .

The overall transformation of A consists of two terms: one is kinetically of first order the other is of zero order: the first relates to the formation of B the second to the formation of C. The first diminishes with the decreasing p_A , while the second is constant with a lower value than the first term at low conversions.

LITERATURE

1. Haag, W.O.: Chem. Ing. Progress 63, No. 73, 140, (1967)
2. Christner, L.G., Liengme, B.V., Hall, W.K.: Trans. Faraday Soc. 64, 1679 (1968)
3. Ward, J.W.: 2nd. Int. Conf. on Mol. Sieves, Worcester, Mass. 1970 Vol. I p. 380

LEGENDS TO FIGURES

Fig.1 The change of oligomerization activity of CaA by dehydration at different temperatures

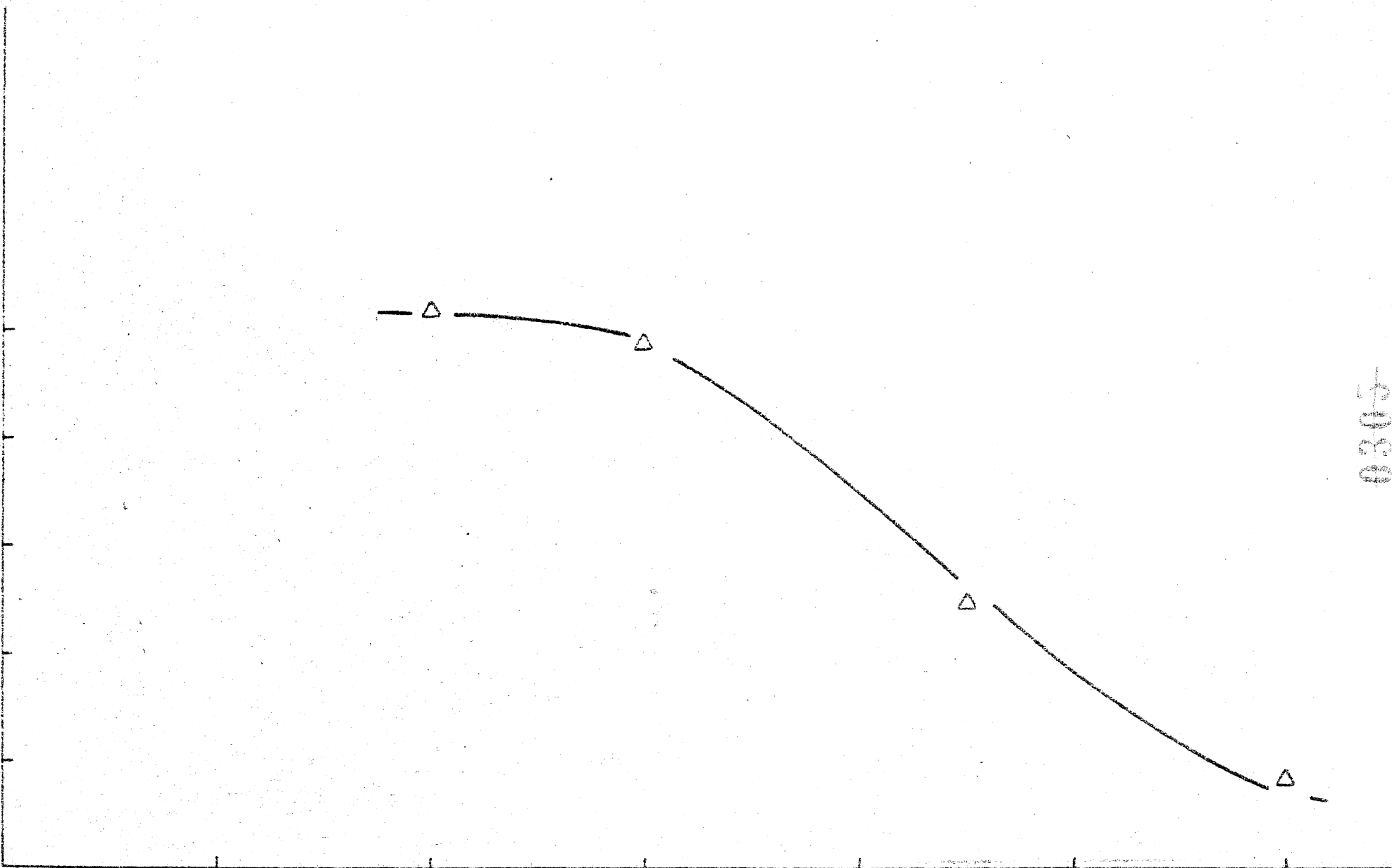
Fig.2 Conversion curves during 2-methyl-propene oligomerization at 150 °C and at atmospheric pressure

Fig.3 The representation of the first order kinetics of 2-methyl-propene conversion.

-methyl-
propene
conversion
[%]

50
40
30
20
10

100 200 300 400 500 600 T



0305

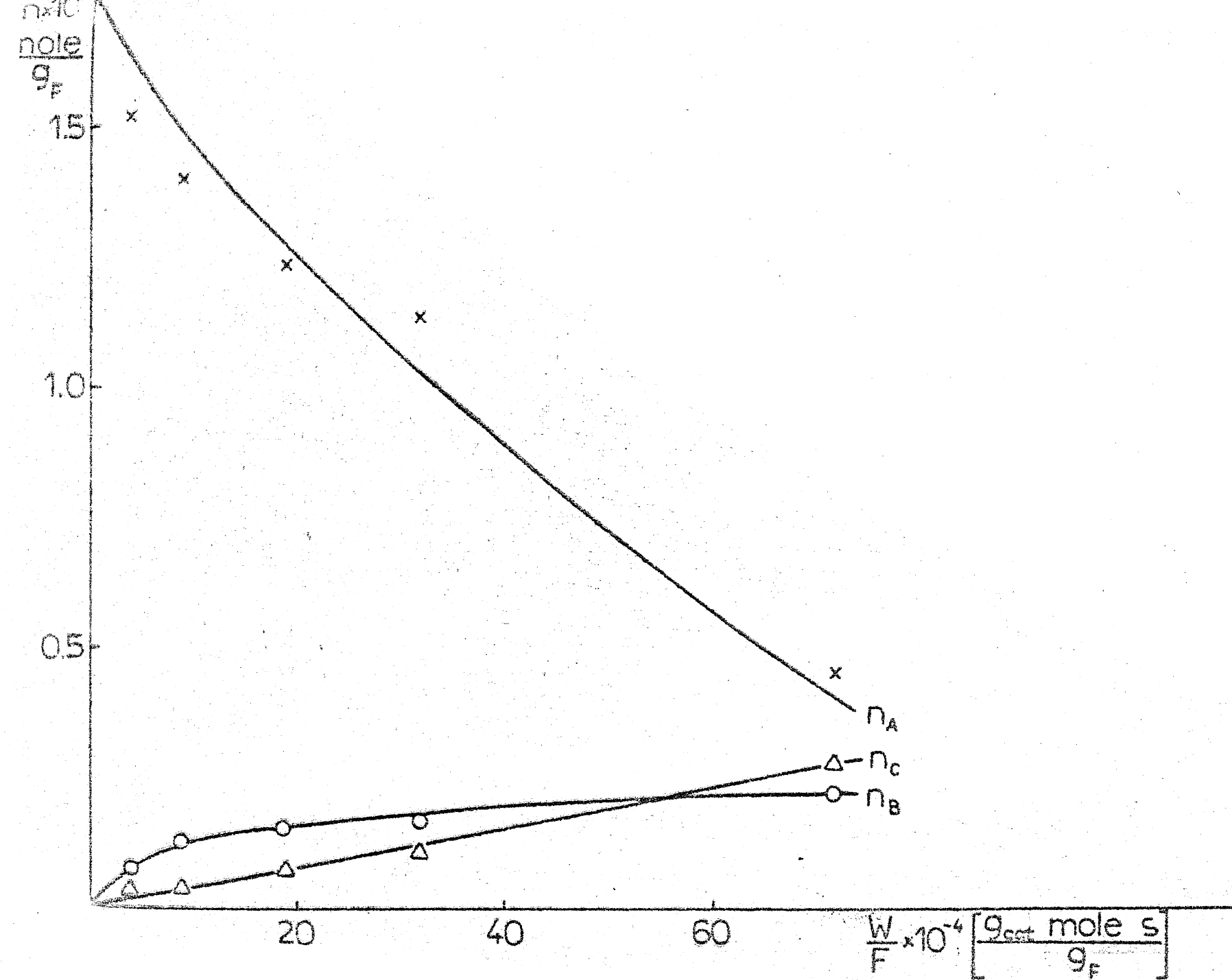


Fig 2

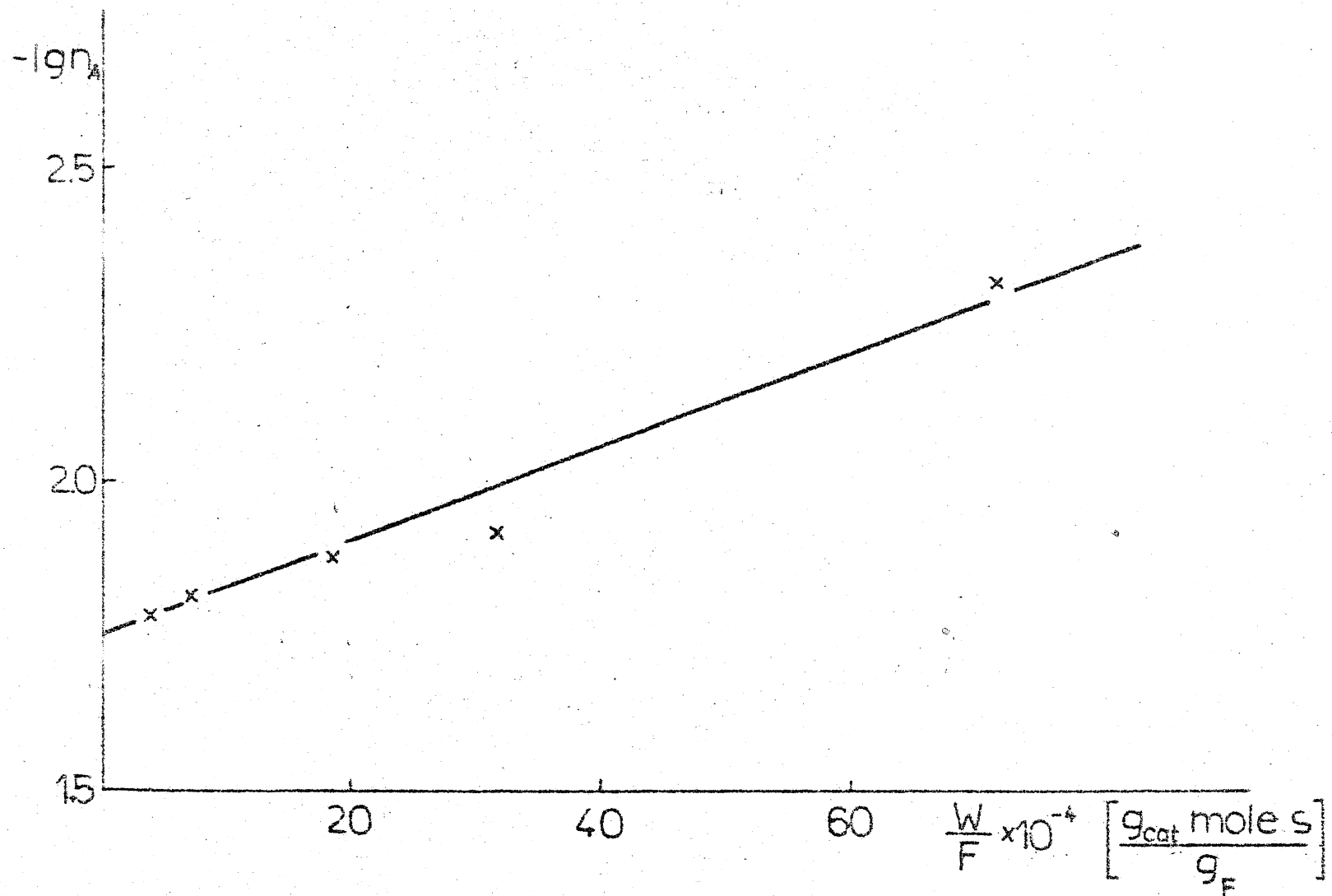


Fig. 3

008

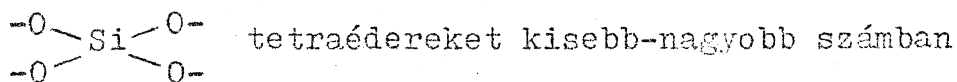
A n-butén-izomerizáció mechanizmusának tanulmányozása
savas katalizátorokon, III. Az átalakulás energiasémája

Kalló Dénes, Detrekőy Emil, Schay Géza

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

A sorozat előző közleményeiben [1,2] a három komponens között lejátszódó katalitikus átalakulások kinetikájának általános kérdéseivel foglalkoztunk. Jelen cikkben a levezetett kinetikai összefüggések alapján értékeljük kísérleti eredményeinket, melyeket a klinoptilolit H-, Mg- (alkáliföldfém-) és Ni- (átmenetifém-) származékán kaptunk. Tájékozódni kívánunk így arról, hogy az egyes származékokon az izomerizáció mechanizmusa azonos-e vagy sem. Ha ui. csak eltérő savasságuk játszana szerepet, úgy különböző értékű paraméterekkel ugyanolyan lenne a reakció mechanizmusa az aktiv alakulatok mindhárom alapformájánál, míg ha maga a reakciómechanizmus különbözne adódik, úgy a centrumok hatékonysága egyedül a "savasság"-gal nem hozható összefüggésbe.

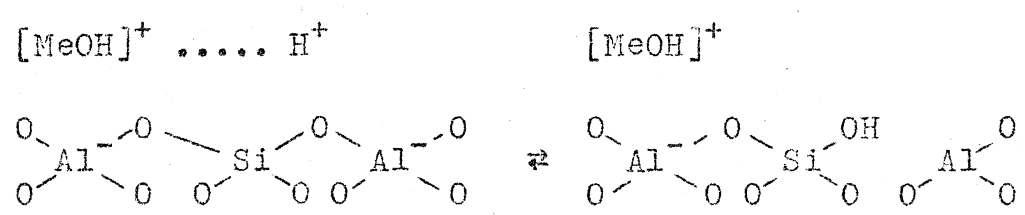
A savas karakterű heterogén katalizátorok legelterjedtebb fajtái a zeolitok. Kristályrácsukban a



aluminiumcentrumu $\left[\begin{array}{c} -O- \\ -O- \end{array} Al \begin{array}{c} -O- \\ -O- \end{array} \right]^-$ -tetraéderek helyettesítik és az így előállt negatív töltéstöbbletet valamilyen kation kompenzálja [3a]. Attól függően, hogy milyen ez a töltést kiegyenlítő kation, egy-egy zeolitnak különböző formái, a katalitikusan aktív alakulatoknak különböző típusai állhatnak elő. Ha ez proton, ami természetesen disszociál, Brønsted savas alakulattal állunk szemben. A zeolitok H-formája tartalmazza így a katalitikusan aktív alakulatoknak ezt az alaptípusát.

Az egyértékű alkálifémionokkal semlegesített formák gyakorlatilag inaktívak.

A kétértékű alkáliföldfém- (és háromértékű földfém-) formák ezzel szemben aktívak, amit döntően ugyancsak savas alakulatok létrejöttének tulajdonítanak (például [4]-ben), amikor a többértékű kation erős elektrosztatikus terében a hidrátvíz disszociál és a Brønsted savas alakulatokra jellemző forma jön létre:



Ez azonban katalitikus szempontból nem egyenértékű egy egyszerű Brønsted centrummal, hiszen a többértékű

kü kation jelenléte azt befolyásolja. Ez utóbbi hatás különösen akkor lesz szembetűnő, ha jelentékeny katalitikus aktivitás ellenére sem mutatható ki a hidrátvíz disszociációja révén képződött savas OH-csoport.

Tovább módosul a savas centrum képe akkor, ha kétértékű átmenetifémion kötődik a zeolitrács negatív töltésű helyéhez: ekkor már a bevitt fémion legkülső elektronjaival létrejövő kölcsönhatás is szerepet játszhat a katalitikus átalakulás folyamán.

Mindezek eredményeképpen egy adott átalakulás során megváltozik a katalizátor-szubsztrátum kölcsönhatás, ami a köztitermékek megváltozásához, s így a reakcióút megváltozásához is vezethet.

A n-butén-izomerizáció a savas katalizátorok hatásosságának vizsgálatakor előnyös teszt-reakciónak bizonyult. Az aktivitáson kívül, azaz bizonyos körülmények között meghatározott reakciósebesség mellett egy minőségi jellemzőnek, a szelektivitásnak meghatározására is módot ad, minthogy bármelyik izomer párhuzamosan a másik két izomerré alakul át.

Néhány közlemény kivételével (például [5]) közvetlenül a fenomenológikus aktiválási energiából és a szelektivitásból következtettek az aktiv alaku-

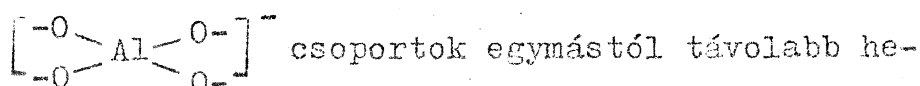
latok fajtájára, s olykor még hatásmechanizmusukat is ezek alapján értelmezték [6-10]. Jelen cikksorozatunk I. és II. közleményében [1,2] levezetett összefüggések láttán kitűnik, hogy a mért kísérleti adatokból, vagy az empirikus sebességi állandókból az egyes lépésekre jellemző sebességi állandókat nem lehet közvetlenül meghatározni, úgy, ahogy azt [11, 12]-ben közölték.

1. KISÉRLETI RÉSZ

(a) A katalizátor kiválasztása

Kísérleteinkhez a különböző ioncserék hatásának tanulmányozására a zeolitok közül a klinoptilolitra esett a választásunk, mivel

- a) stabilitása magas szilíciumtartalma következtében viszonylag nagy (a Si:Al arány 5:1), ami megmutatkozik (1) hőstabilitásában (dekationizált formájának rácsszerkezete csak 700 °C körül omlik össze), (2) "kémiai" stabilitásában, ami azt jelenti, hogy az NH_4^+ -ioncsere mértékétől függően az ammónia termikus uton történő teljes eltávolítása után akár 90 %-ban is H-formába vihetjük szerkezetkárosodás nélkül, továbbá H-formáján 100 °C alatt adszorbeált viz aktiv alakulatait nem károsítja [13,14];
- b) ugyancsak magas szilíciumtartalma miatt az



lyezkednek el, ami által savassága erősebb, s így a viszonylag gyengén bázikus szénhidrogé-
nekkal, például az olefinekkel kölcsönhatása
erősebb, katalitikus aktivitása kifejezettebb
[15];

- c) szemben más molekulaszitákkal, alkáliföldfém-
származékainál egyáltalán nem alakulnak ki az
előzőekben említett savas hidroxil-csoportok,
ami a hidratált kétértékű kation katalitikus
hatását módosítaná [16]. A Mg-származéokra azért
esett választásunk, mivel termikusan ez a leg-
stabilisabb;
- d) Ni-származékánál ugyan kimutathatók azok a sa-
vas OH-csoportok, melyek a kétértékű kationok
hidrátvizének disszociációja révén állnak elő,
azonban e savas alakulatok katalitikus hatása
nem érvényesül (lásd 2.c.-ben).

(b) A katalizátorok előkészítése

Vizsgálatainkhoz használt hazai kőzet 60 % kli-
noptilolit mellett földpátot, kvarcot, tridimitet
tartalmazott [17], melyek azonban mind katalitikusan,
mind az adszorpció, mind az ioncsere szempontjából
teljesen közömböseknek bizonyultak (v.ö. az I. táblá-
zatban a gyakorlatilag 100 %-os tisztaságu H-klinop-
tilolit [előállítva tiszta ásványból, melynek lelőhe-
lye Horseshoe Dam, Arizona, USA] és a hazai H-klinop-
tilolit-tartalmu kőzet vizadszorpciójára, NH_4^+ -ioncse-

re-kapacitására, NH_3 -adszorpciójára, és az 1-butén-izomerizációban mutatott katalitikus aktivitására vonatkozó értékeket [utolsó oszlop]; az 1-butén cisz- és transz-2-buténné történő átalakulási sebességeinek aránya, vagyis az izomerizációs szelektivitás azonos a két mintánál, jelölül annak, hogy aktiv alakulataik azonosak).

A közet 0,5-1 mm-es szitafrakciójából ioncserével előállítottuk a K-klinoptilolitot, ami az aktív pozíciókban alkáliföldfém-kationokat már nem tartalmazott.

A K-klinoptilolitból 90 %-os ioncserével kaptuk az NH_4 -formát, amit 450°C -on 1 órán át 10^{-3} Torr-on szivattunk a reaktorban, és így az ammónia deszorpciója után jutottunk a H-formához.

A K-klinoptilolitból ioncserével előállított Mg-formában a kicserélhető kationpozíciók 75 %-át Mg^{2+} -ionok foglalták el. Kísérletek előtt a mintát 450°C -on 1 órán át 10^{-3} Torr-on szivattuk a reaktorban.

Átmenetifémion-származékként a K-formából a Ni-származékot 25 %-os ioncserével kaptuk. Kísérletek előtt 200°C -on 1 órán át 10^{-3} Torr-on a reaktorban szivatva aktiváltuk.

Az aktiv pozíciókban maradt kálium katalitikus hatása messzemenően alárendelt. A H-, Mg- és Ni-származékon végzett izomerizációs kísérletek hőmérsékletén a K-forma aktivitása kimutathatatlan, és ha 200-300 °C-on a rajta meghatározott izomerizációs sebességeket extrapoláljuk a kinetikai sorozatmérések 70-160 °C-os hőmérsékletére, 9-6 nagyságrenddel kisebb értékeket kapunk az aktiv származékokon mért értékeknél.

(c) A kísérleti eredmények

A zárt cirkulációs rendszerben végzett kísérletek körülményeit előző közleményünk [2] 4.(b) pontjában ismertettük. Az ott leírtak szerint egy adott katalizátoron egy adott hőmérsékleten valamely i izomer p_i^0 parciális nyomása és j izomerré történő átalakulásának kezdeti sebessége, r_{ij}^0 , között fennálló

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = m_{ij} \frac{1}{p_i^0} + b_{ij} = m_{ij} \left(\frac{1}{p_i^0} + b_i \right) \quad (1)$$

összefüggés paraméterei határozhatók meg. Emlékeztünk arra, hogy (1) kifejezés az

$$r_{ij}^0 = \frac{a_{ij}p_i^0}{1 + b_i p_i^0}; \quad a_{ij} = 1/m_{ij} \quad (2)$$

általánosított sebességi egyenlet linearizált alakja, amiről [2]-ben kimutattuk, hogy többféle, igen különböző átalakulási sémára érvényes.

Az (1) ill. (2) alapján meghatározott paraméterek természetesen csak akkor értelmezhetők az [1]-ben és [2]-ben kifejtett kinetikai megfontolásoknak megfelelően, ha a katalizátorszemcsén belüli anyagtranszport nem befolyásolja a mért sebességi értékeket. Kimutattuk, hogy a 0,5-1 mm-es pórusos kőzet-szemcsékbe ágyazott 0,1 μ m-es klinoptilolit-kristályokhoz vezető diffúziós anyagtranszport nem sebességmeghatározó. A krisztalliton belül, a klinoptilolit pórusrendszerében viszont a diffúziós anyagtranszport a mért $10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ nagyságrendű diffúziós állandónak megfelelően [18] annyira lassu, hogy az észlelhető reakció kizárólag a klinoptilolit-krisztallitok külső felületén végbemenő átalakulás.

Adott katalizátoron, adott izomerből kiindulva, adott hőmérsékleten, adott nyomáson a másik két izomerré menő átalakulás kezdeti sebességét a következőképp kaptuk meg: $t m_C / m_B$ egymásutáni értékeinél (t : a kísérlet ideje; m_C : a katalizátor tömege; m_B : a zárt

cirkulációs rendszerben a n-butén tömege) maximálisan 10-15 % átalakulásig 3-5 minta összetételét meghatároztuk, amivel a kérdéses konverziós görbék kezdeti, lineárisnak tekinthető szakaszát felvettük; ezek iránytangensei adták a keresett sebességi értékeket.

A fenti méréseket 4-5 különböző nyomáson elvégezve, az összetartozó $p_i^0-r_{ij}^0$ és $p_i^0-r_{ik}^0$ értékpárokat (1) szerint ábrázoltuk. Egy-egy ilyen diagram tehát mintegy 15-20 közvetlenül mért értéket (t_{m_C}/m_B - konverzió) reprezentált.

A kinetikai mérések közismerten erősen korlátozott pontossága miatt az (1) szerinti egyenesek behuzása a diagramokban nem végezhető el eléggé egyértelműen (lásd [2]-ben a 2. ábrát), ezért az m_{ij} -k és b_{ij} -k legvalószínűbb értékeinek kiválasztásához figyelembe vettük az alábbi követelményeket is:

- a) valamely izomernek a másik kettővé történő átalakulásakor teljesülnie kell a $b_{ij}/m_{ij} = b_{ik}/m_{ik} = b_i$ kritériumnak, ami (1)-ből könnyen belátható.
- b) A különböző hőmérsékleteken meghatározott b_{ij} -k és m_{ij} -k Arrhenius-ábrázolásban egy-egy egyenes mentén kell elhelyezkedjenek; ui. kimutatható, hogy még akkor is, ha kifejezéseik esetenként több exponenciális tagot tartalmaz-

nak, (lásd [2]-ben a III. és IV. táblázatot), a szóhajóhető Boltzmann faktorok olyanok, hogy elhanyagolhatóan kis hibát követünk el, ha egyetlen exponenciális kifejezéssel helyettesítjük őket.

Az (a) és (b) követelményeknek lehetőleg elegettevő és a kísérleti adatokat (1) szerint is kielégítő egyenesek paramétereit H-klinoptilolit esetében a II.a., Mg-klinoptilolit esetén a III., Ni-klinoptilolit esetében pedig a IV. táblázat tartalmazza (amelyekben 1 \equiv 1-butén; 2 \equiv cisz-2-butén; 3 \equiv transz-2-butén). Ellenőrzésképpen megnéztük, hogy az oda- és visszairányuló kezdeti átalakulási sebességekből kapott m_{ji}/m_{ij} hányadosok mennyire esnek közel a kísérletileg meghatározott K_{ij} termodinamikai egyensúlyi állandókhoz (lásd a fenti táblázatok m_{ij} és b_i értékei alatt); a levezetett kinetikai összefüggésekből ui. az adódott, hogy elvben $m_{ji}/m_{ij} = a_{ij}/a_{ji} = K_{ij}$ [2].

2. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A táblázati adatok láttán kitűnik, hogy a $b_{ij} = b_{kj}$ feltétel - a hibahatárokon belül - H-klinoptilolit esetén teljesül, míg Mg- és Ni-klinoptilolit esetén nem. Mint [2]-ben kimutattuk, ez azt

jelent, hogy a H-klinoptiloliton a három izomer egymásbaalakulása egy vagy több, de egymással egyensúlyban lévő felületi köztiterméken át megy végbe, míg Mg- és Ni-klinoptiloliton ilyen közös felületi köztitermékkel, vagy felületi köztitermékek egyensúlyi elegyével nem számolhatunk. (Mindenkor elvethetjük a két köztiterméken átmenő, [2]-ben a IV séma szerinti átalakulásnak azt az esetét, midőn a felületi reakció a sebességmeghatározó lépés, mert ez valamelyik izomerpár egyensúlyi arányának megfelelő képződését követelné meg.)

Izoterm mérési eredményeket értékelve az átalakulásokról további információt nem kaphatunk. Viszont a meghatározott mennyiségek hőmérsékletfüggését vizsgálva lehetőségünk nyilhat arra, hogy az egyes katalizátorokon végbemenő folyamatokat behatóbban megismerjük, amennyiben sikerül kimutatni, hogy valamelyik [2]-ben bemutatott alapsémával jellemezhető az átalakulás. Ha u_i , m_{ij} ($=1/a_{ij}$) és b_i valamelyik kifejezése (lásd [2]-ben a III. és IV. táblázatban) alapján kapott állandóknak hőmérsékletfüggéséből az egyes lépéseket kísérő energiaváltozások egymásutániséga elvben lehetségesnek mutatkozik, a kinetikai vizsgálatokból kapott képet reálisnak, legalábbis ellentmondásmentesnek fogadhatjuk el.

(a) A H-klinoptiloliton végbemenő n-butén-izomerizáció

[2]-ben diszkutált sémák közül azok, amelyek 2 vagy 3 egyensúlyban lévő felületi köztiterméken keresztül végbemenő átalakulásokat szemléltetik [III-(1), IV, III-s séma], olyan sebességi kifejezésekkel írható le, ahol a felületi átalakulások egyensúlyi állandói nem szeparálhatók. Így őket az 1 közös felületi köztiterméken át lejátszódó átalakulással [V. séma, lásd az 1. ábrán] vehetjük azonosnak. A séma szerint 3 ad- és 3 deszorpciós sebességi állandó meghatározása a kísérletekből kapott $6m_{ij}$ ($=6a_{ij}^{-1}$) és $3b_i$ paraméter alapján 9 független egyenletből történhet (II.b. táblázat).

Az egyenletrendszer túlhatározottsága miatt mind az adszorpciós, mind a deszorpciós sebességi állandókra 2-2 értéket kapunk. A II.b. táblázat tanúsága szerint e független átalakulásokból meghatározott értékek egymással jól egyeznek, jeléül annak, hogy a különböző izomerek átalakulása ill. képződése azonos aktiv centrumokon megy végbe.

Az egyes sebességi állandók Arrhenius diagramjából meghatároztuk az egyes lépések aktiválási energiáit (lásd II.b. táblázat alján). Az egymásutáni lé-

péseket kísérő energiaváltozásokat energiasémán ábrázoltuk (1.a. ábra).

Kiindulásképp 0-nak tekintettük azt az energiaszintet, mikor gázfázisú 1-butén van jelen. Adszorpciójakor ehhez hozzáadtuk adszorpciós aktiválási energiáját, majd az adszorpciós aktivált komplex energiaértékéből levontuk az 1-buténné menő deszorpció aktiválási energiáját; így megkaptuk az adszorbeált speciesz energiaszintjét. Ehhez hozzáadva a cisz-izomerre történő deszorpció aktiválási energiáját, megkaptuk a cisz-izomer aktivált adszorpciós komplexének energiaszintjét; belőle levonva adszorpciós aktiválási energiáját, eljutottunk a gázfázisú cisz-2-butén energiaszintjéhez, és az igen kielégítően, mindössze csak 200 cal/mól különbséggel megegyezett azal az értékkel, ami termodinamikai mérésekből az 1-buténhez képest kiadódik.

Az energiaséma felvételét ugyanigy folytattuk a cisz-2-butén \rightarrow transz-2-butén és — a 3 komponensű reakcióciklus befejezéseképp — a transz-2-butén \rightarrow \rightarrow 1-butén átalakulásra. Az egyes lépéseket kísérő energiaváltozásokat egymásután ábrázolva végülis az 1-butén eredetileg felvett energiaszintjéhez jutottunk vissza, mintegy 50 cal/mól pontossággal.

Összefoglalva: konzisztens energiasémához jutottunk, mivel a bruttó átalakulások energiaváltozása a termodinamikai értékekkel megegyezik, a rendszer energiaszintje az izomerizációs ciklus elején és végén egyforma, az aktiválási energiagátak pedig magasabbak mind a köztitermék, mind az egyes gázfázisú izomerek energiaszintjénél, ami általános kinetikai ismereteinkkel összeegyeztethető.

Az 1. ábrán feltüntetett energiasémából látható, hogy az egyes bruttó átalakulások felületi köztitermékének azonos az energiaszintje. Az, hogy az egyes izomerek átalakulásakor az aktiv centrumok azonosak (lásd e pont 2. bekezdésében) és rajtuk az adszorbeált köztitermékkel létrejövő komplexum energiaszintje azonos, közös felületi köztitermék kialakulására mutat és ez pontosítja az "izoterm" kinetikai képet.

Korábbi vizsgálatainknál [19] szulfosavas ioncserélő mügyantán kapott eredmények alapján az izomerizáció energiasémája (1. b. ábra) hasonló, mint H-klinoptiloliton. A különbségek a szulfosavas ioncserélő mügyanta erősebb savasságának tulajdoníthatók. Mindkét esetben közös felületi köztiterméként a sec-butyl-karboniumion valószínűsíthető.

Megkíséreltük e közös felületi köztiterméket IR-spektroszkópiai úton kimutatni.

Az evakuálható küvettába a sugárirányra merőlegesen helyeztünk el az NH_4 -klinoptilolitból $\sim 0,05$ mm vastagságúra préselt lemezt. 400°C -on 60 percig szivattuk 10^{-5} Torr-on, majd az ekkor keletkezett H-formán $100-150^\circ\text{C}$ -on a n-butén egy-egy izomerjét $10-50$ Torr-on $1-60$ percig adszorbeáltattuk. Eközben a savas OH-csoport abszorpciós sávjának intenzitása maximálisan 2 percig csökkent, amikor is az eredetinek mintegy $85-50\%$ -át érte el a körülményektől függően. Néhányszor 10 s-ig történő szivatás eredményeképp nőtt a szóbanforgó sáv intenzitása egy-egy határértékig, ami azonban az eredeti értéket csak olyankor érte el, ha előzetesen a butén adszorbeáltatása legfeljebb 5 percig tartott; minél hosszabb volt az adszorpció időtartama, annál kisebb volt e sáv intenzitásának növekedése, a savas OH-csoportok regenerálódása.

A savas OH-csoportokon reverzibilisen adszorbeált butént - amilyen a keresett közös köztitermék - azonban nem lehetett vizsgálni, mivel a küvettát le kellett szivtatni, hogy a gázfázisú és a fizikailag adszorbeált butén zavaró hatását kiküszöböljük. Ilyen

távol az izomerizációs reakció körülményeitől, csupán a pórusokban erősen kötött n-butén-oligomereket tudtuk kimutatni.

(b) Mg-klinoptiloliton végbemenő n-butén-izomerizáció

[2]-ben diszkutált sémák közül azok jöhetnek számításba, amelyeknél a $b_{ij}=b_{kj}$ kritérium nem teljesül. A közölt sémák közül csupán III-at (amelyet itt is feltüntettünk, 2. ábra) áll módunkban számításba venni abban a kinetikai esetben, amikor beállt adszorpciós egyensúlyok mellett a felületi háromszögreakció sebességneghatározó. Ugyanis ennél van csak lehetőség arra, hogy a kísérletekből kapott $6m_{ij}$ és $3b_i$ paraméterből a 6 sebességi állandót és a 3 adszorpciós egyensúlyi állandót kiszámíthassuk. A többi séma esetén ui. 9-nél több az ismeretlen állandó.

Mivel (1)-ből és (2)-ből $b_{ij}=b_i m_{ij}=b_i/a_{ij}$ és [2]-ben leirtak szerint $a_{ij}/b_i=k_{ij}$ (az $i \rightarrow j$ felületi átalakulás sebességi állandója), így $b_{ij}=1/k_{ij}$, továbbá - ugyancsak [2]-ben leirtak szerint - $b_i=K_i$ (i komponens adszorpciós egyensúlyi állandója).

A kérdéses állandók hőmérsékletfüggéséből a feltételezett lépéseket kísérő energiaváltozásokat

kiszámítottuk, és az eredményeket a 2. ábrához hasonló energiadiagramon ábráztuk. Ez az energiaséma viszont irreális képet mutatott. Igaz ugyan, hogy az átalakulási ciklus elején és végén az energiaszintek között csupán 200 cal/mól volt az eltérés, de egy-egy izomerpár egymásbaalakulásának energiaváltozására a termodinamikai értéknek kb. 4-szerese adódott, és a felületi átalakulások aktivált komplexének energiaszintje megegyezett ill. valamivel alatta volt a gázfázisú 1-buténének, ami ugyancsak inkonzisztensnek tűnik.

A hibás képhez minden bizonnyal azáltal jutottunk, hogy számítástechnikailag ugyan értékelhető, de a valóságnak nem megfelelő átalakulási sémát vettünk alapul. Az átalakulás valamilyen más, bonyolultabb séma szerint megy végbe több, egymással nem egyensúlyban lévő köztiterméken keresztül.

(Az egyes a_{ij} és b_i paraméterek hőmérsékletfüggéséből pedig a bennük lévő állandók (lásd [10]²-ben) hőmérsékletfüggésére egyáltalán nem következtethetünk. Próbaszámításokkal meggyőződünk arról, hogy például b_i , az i komponens "parciális adszorpciós egyensúlyi állandói"-nak összege nőhet is, csökkenhet is a hőmérséklettel, miközben i adszorpciója energiacsökkenéssel jár.)

A reakciómechanizmusra tehát kizárólag ezen az uton nem következtethetünk.

A Mg-klinoptiloliton kapott kinetikai paraméterek (lásd a III. táblázatban) a végbemenő átalakulásoknak egy-két olyan jellegzetességére mutatnak, mely a másik két katalizátornál nem figyelhető meg; így

- a) 1-buténből kiindulva a hőmérséklettől függetlenül a cisz- és transz-2-butén képződésének aránya 1 ($m_{12} = m_{13}$; a képződéseknek ezt az azonosságot minden egyes konverzió mérésénél is észleltük);
- b) cisz-2-buténből kiindulva a hőmérséklettől függetlenül a transz-2-butén és 1-butén képződési aránya 2,4 ($m_{21}/m_{23} = 2,4$).

Az 1-butén átalakulása a másik két izomerré tehát mindenképpen eltér a cisz \rightleftharpoons transz-átalakulástól. Ez pedig un. "tükörszimmetrikus" sémára utal (lásd [2]-ben), éspedig olyanra, aminél a felületi köztitermékek között nincs egyensúly (hiszen láttuk, hogy ennél a katalizátornál $b_{ij} \neq b_{kj}$).

(c) Ni-klinoptiloliton végbemenő n-butén-izomerizáció

A kapott eredményeket ugyanugy, mint a Mg-klinoptilolittal kapcsolatban, most is a 2. ábrán fel-

tüntetett átalakulási sémára a szorpciós egyensúlyok esetében érvényes kifejezések alapján értékeltük. Az ott közölteknek megfelelően határoztuk meg K_i adszorpciós egyensúlyi állandókat és a felületi átalakulások k_{ij} sebességi állandóit (lásd IV. táblázatban). A táblázat végén tüntettük fel az adszorpciót kísérő energiaváltozásokat (E_i), valamint az egyes felületi átalakulások aktiválási energiáit (E_{ij}^\ddagger).

Az energiaséma felvételénél 0 energiaszintűnek tekintettük azt az állapotot, midőn gázfázisú 1-butén van jelen. Ebből levonva az 1-butén adszorpciós hőjét, eljutunk az adszorbeált 1-butén energiaszintjéhez; majd ebből a felületi 1-butén \rightleftharpoons cisz-2-butén átalakulás energiagátját felmérve kapjuk az adszorbeált cisz-2-butén energiaszintjét. Hozzáadva ehhez a cisz-2-butén adszorpciós hőjét, érjük el azt az állapotot, amikor gázfázisú cisz-2-butén képződött. A reakcióséma lépéseinek megfelelően ábrázoljuk a cisz-2-butén \rightarrow \rightarrow transz-2-butén és végül - az izomerizációs ciklus befejezésekképp - a transz-2-butén \rightarrow 1-butén-átalakulást kísérő energiaváltozásokat.

Most konzisztens energiasémához jutottunk, amelyben az egyes gázfázisú izomerek közötti energiakülönbségek csupán 200-300 cal/mól-lel különböznek a termodinamikai értékektől, a rendszer energiaszintje

az izomerizációs ciklus elején és végén azonosnak adódik, a felületi átalakulások energiagátja magasabb, mint az adszorpciós egyensúlyban lévő gázfázisú izomerek energiaszintje (bár ez utóbbi nem feltétlen kritériuma a sebességmeghatározó lépésnek).

Ni-klinoptiloliton az izomerizáció tehát feltehetően úgy játszódik le, hogy beállt szorpciós egyensúlyok mellett a 3 adszorbeált izomer között mennek végbe a sebességmeghatározó felületi reakciók, az egyes izomerek adszorbeálódva is különbözőek (valószínűleg π -komplexek formájában), azonos hőmérsékleten és nyomáson felületi koncentrációik messzemenően különböznek, s ennek megfelelően a közöttük lejátszódó átalakulások viszonylagos sebességi állandói ($k_{ij}/\Sigma k_{ij}$) egészen mások, mint amikkel a bruttó átalakulások fenomenológikusan jellemzhetők ($a_{ij}/\Sigma a_{ij}$; $a_{ij} = 1/m_{ij}$).

3. KÖVETKEZTETÉSEK

Vizsgálataink eredményei alapján igazoltnak látszik a katalitikus átalakulásoknál korábban feltelezett energiaséma [3b] létjogosultsága. Az energiasémák alapján egy újabb lehetőségét tártuk fel a reakciómechanizmus felderítésének; a mecha-

nizmus kinetikai uton történő igazolására az izoterm vizsgálatokon tulmenően a hőmérsékleti függés alapján végezhető vizsgálatoknak ezzel egy újabb módszerét vezettük be. 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.

Míg a H-klinoptilolit és SO_3H -mügyanta aktiv alakulatai egyaránt Brünsted-savas centrumok, és ezek erőssége közötti különbség nem okoz minőségi különbséget a mechanizmusban, addig a Mg-klinoptilolit és Ni-klinoptilolit aktiv alakulatai minőségileg eltérőek és ez az átalakulás utjának a megváltozásával jár (utóbbinál, mint láttuk, a valószínű ut pontosabban is megadható az elvégzett kinetikai mérések alapján). A zeolitikatalizátorok itt megvizsgált 3 alaptípusának katalitikus hatékonyságában mutatkozó különbségek tehát nem egyszerűen kvantitatív természetűek, és valószínűnek látszik, hogy a Mg- és Ni-származék esetében nem az általános felfogásnak megfelelő savas katalízis esete forog fenn.

ÖSSZEFOGLALÁS

A zeolitkatalizátorok aktiv alakulatainak három alaptípusát tartalmazó származékon, a H-, Mg- és Ni-klinoptiloliton különböző nyomásokon, hőmérsékleteken mindhárom n-butén-izomerből kiindulva meghatároztuk az átalakulások kezdeti sebességét, melyeket korábban levezetett kinetikai összefüggések szerint (Kalló, D., Detrekőy, E., Schay, G.: Acta Chim. Budapest, megjelenés alatt) értékeltünk. Az egyes reakciókra jellemző paraméterek hőmérsékletfüggéséből meghatároztuk az átalakulás energiasémáját. Bizonyítottuk így egyrészt a katalitikus átalakulások elméletileg korábban föltételezett energiasémájának [D. Kalló: Structure and activity of catalysts. Contact Catalysis (Eds: Z.G. Szabó, D. Kalló), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966; Elsevier Publ. Co. Amsterdam, 1976, Part III. Section 2] realitását, másrészt pedig az izomerizációs reakció mechanizmusát ezzel az új kinetikai módszerrel pontosítottuk. Kitűnt, hogy H-klinoptiloliton a n-butén-izomerizáció 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. Az aktív alakulatok alapformáin tehát különböző reakciómechanizmussal számolhatunk.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Kalló, D., Detrekőy, E., Schay, G.: Acta Chim. Budapest 72, 189 (1972)
2. Kalló, D., Detrekőy, E., Schay, G.: Acta Chim. Budapest (in press)
- 3.a. D. Kalló: Structure and activity of catalysts. Contact Catalysis (Eds: Z.G. Szabó, D. Kalló), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966; Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1976. Part III., Section 6.
- 3.b. ibid. Section 2
4. Ward, J.W.: J. Catalysis 10, 34 (1968)
5. Amenomiya, A., Cvetanovic, R.J.: Can. J. Chem. 40, 2130 (1962)
6. Lapidus, A.A. et al.: Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Ser. Khim. 1968 343; 1970, 57
7. Cross, N.E., Kemball, C., Leach, H.F.: Molecular sieve zeolites II. (in Adv. in Chem. Ser. No. 102), Am. Chem. Soc. 1971; J. Chem. Soc. (A) 1971, 3315
8. Shannon, I.R., Kemball, C., Leach, H.F.: Chemisorption and catalysis. The Inst. f. Petroleum, London, 1971, P.46
9. Lombardo, E.A., Sill, G.A., Hall, W.K.: J. Catalysis 22, 54 (1971)
10. Hattori, H., Yoshii, N., Tanabe, K.: Proc. Fifth Intern. Cong. Catalysis (Ed.: J.W. Hightower): North-Holland

- Publ.Co. Amsterdam - Am.Elsevier Co. New York,
1973. Vol. 1. P. 233
11. Hightower, J.W., Hall, W.K.: J.Phys.Chem. 71, 1014
(1967)
 12. Lombardo, E.A., Hall, W.K.: Proc.Fifth Intern.Cong.
Catalysis (Ed.: J.W.Hightower) North-Holland Publ.
Co., Amsterdam - Am.Elsevier Co., New York, 1973,
Vol.2. P. 1365
 13. Beyer, H., Papp, J., Kalló, D.: Acta Chim. Budapest
84, 7 (1975)
 14. Detrekóy, E., Jacobs, P.A., Kalló, D., Uytterhoeven, J.B.:
J.Catalysis 32, 442 (1974)
 15. Ward, J.W.: J.Catalysis 17, 355 (1970)
 16. Breger, I.A., Chandler, J.C., Zubovic, P.: The Am.
Mineral 55, 825 (1970)
 17. Papp, J., Kalló, D., Schay, G.: J.Catalysis 23, 168
(1971)
 18. Detrekóy E., Kalló D.: (to be published)
 19. Kalló, D., Preszler, I., Schay, G.: Acta Chim.Budapest
64, 211 (1970)

I. táblázat

USA klinoptilolit és magyarországi klinoptilolit összehasonlító vizsgálata

	Mo-i klinoptilolit (A)	USA (B)	$\frac{(A)}{(B)}$
NH ₄ ⁺ -forma izvitási vesztesége (NH ₃ + H ₂ O), s%	10,33	18,0	0,57
NH ₃ -adszorpció, mekv/g	1,4	2,28 (2,4*)	0,61
1-butén-izomerizáció sebesség (H-forma, 200 °C, 100 Torr), mól g _{kat} ⁻¹ s ⁻¹			
cisz-2-buténné, r ₁₂	3,5 10 ⁻⁶	6,2 10 ⁻⁶	0,57
transz-2-buténné, r ₁₃	5,6 10 ⁻⁶	10,2 10 ⁻⁶	0,55
szelektivitás, r ₁₂ /r ₁₃	0,62	0,61	1,0
fajlagos felület m ² /g			
Kr-adszorpcióval	60	90	0,67
Hg-poroziméterrel	15,2	17,6	

* A Breger féle összegképlet alapján [16] számított elméleti érték 100 % klinoptilolitra.

II.a. táblázat

H-klinoptiloliton a kísérleti adatok (1) egyenlet szerinti ábrázolásával kapott paraméterek (b_{ij} : $10^5 \text{ mól}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}\text{s}$ -ben; m_{ij} : $10^7 \text{ mól}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}\text{s Torr}$ -ban; b_i : $10^{-2} \text{ Torr}^{-1}$ -ben)

	100 °C	130 °C	160 °C
b_{12}	0,75	0,40	0,22
m_{12}	0,75	0,53	0,42
$b_{12}/m_{12}=b_1$	1,00	0,76	0,52
b_{13}	0,48	0,22	0,10
m_{13}	0,50	0,29	0,19
$b_{13}/m_{13}=b_1$	0,96	0,76	0,53

b_{23}	0,55	0,25	0,15
m_{23}	0,40	0,25	0,19
$b_{23}/m_{23}=b_2$	1,38	1,00	0,79
b_{21}	2,40	1,20	0,50
m_{21}	1,85	1,20	0,75
$b_{21}/m_{21}=b_2$	1,30	1,00	0,67

b_{31}	2,70	1,20	0,68
m_{31}	4,2	2,00	1,00
$b_{31}/m_{31}=b_3$	0,64	0,60	0,68
b_{32}	0,85	0,50	0,36
m_{32}	1,50	0,84	0,50
$b_{32}/m_{32}=b_3$	0,57	0,60	0,72

$m_{21}/m_{12} (=K_{12})$	2,5 (4,22)	2,3 (3,47)	1,8 (2,97)
$m_{32}/m_{23} (=K_{23})$	3,8 (2,10)	3,4 (1,91)	2,6 (1,78)
$m_{13}/m_{31} (=K_{31})$	0,12 (0,113)	0,14 (0,151)	0,19 (0,188)

$\Pi m_{ji}/m_{ij} = 1$	1,1	1,1	0,9

II.b. táblázat

A II.a. táblázat adataiból számított kinetikai állandók
 $(k_{-i}: 10^{-5} \text{ mól g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{-ben}; k_i: 10^{-7} \text{ mól g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ Torr}^{-1}\text{-ben}; k_{-i}^*: \text{deszorpció valószínűsége})$

	100 °C	130 °C	160 °C
$1/b_{12}=k_{-2}$	1,33	2,50	4,5
$1/b_{13}=k_{-3}$	2,10	4,55	10,0
$1/b_{23}=k_{-3}$	1,82	4,00	6,7
$1/b_{21}=k_{-1}$	0,42	0,83	2,00
$1/b_{31}=k_{-1}$	0,37	0,83	1,47
$1/b_{32}=k_{-2}$	1,18	2,00	2,80
$\bar{K}_{-1}(k_{-1}^*)$	0,39 (0,11)	0,87 (0,12)	1,66 (0,13)
$\bar{K}_{-2}(k_{-2}^*)$	1,26 (0,35)	2,18 (0,30)	3,47 (0,26)
$\bar{K}_{-3}(k_{-3}^*)$	1,95 (0,54)	4,27 (0,58)	8,13 (0,61)

$1/(m_{12}k_{-2}^*)=k_1$	3,8	6,3	9,2
$1/(m_{13}k_{-3}^*)=k_1$	3,7	6,0	8,6
$1/(m_{23}k_{-3}^*)=k_2$	4,6	6,9	8,6
$1/(m_{21}k_{-1}^*)=k_2$	4,9	7,0	10,3
$1/(m_{31}k_{-1}^*)=k_3$	2,15	4,2	7,7
$1/(m_{32}k_{-2}^*)=k_3$	1,90	4,0	7,7

Az egyes energialepcsők értékei kcal/mól-ban

$$E_1^\ddagger = 4,6 \pm 0,2$$

$$E_2^\ddagger = 3,9 \pm 0,2$$

$$E_3^\ddagger = 7,0 \pm 0,2$$

$$E_{-1}^\ddagger = 7,8 \pm 0,3$$

$$E_{-2}^\ddagger = 5,6 \pm 0,4$$

$$E_{-3}^\ddagger = 7,6 \pm 0,3$$

III. táblázat

Mg-klinoptiloliton a kísérleti adatok (1) egyenlet szerinti ábrázolásával kapott paraméterek (b_{ij} : $10^5 \text{ mól}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}} \text{ s}$; m_{ij} : $10^7 \text{ mól}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}} \text{ s Torr-ban}$; b_i : $10^{-2} \text{ Torr}^{-1}$ -ben)

	100 °C	130 °C	160 °C
b_{12}	3,0	0,95	0,35
m_{12}	1,8	1,9	1,9
$b_{12}/m_{12}=b_1$	1,66	0,50	0,185
b_{13}	3,0	0,95	0,30
m_{13}	1,8	1,9	1,6
$b_{13}/m_{13}=b_1$	1,66	0,50	0,19

b_{23}	4,2	1,66	0,8
m_{23}	4,6	2,2	1,2
$b_{23}/m_{23}=b_2$	0,91	0,75	0,67
b_{21}	10,0	3,7	1,70
m_{21}	11	5,25	2,9
$b_{21}/m_{21}=b_2$	0,91	0,71	0,59

b_{31}	19	7,0	2,80
m_{31}	42	13,5	5,2
$b_{31}/m_{31}=b_3$	0,45	0,52	0,54
b_{32}	11	4,2	1,85
m_{32}	22	8,1	3,55
$b_{32}/m_{32}=b_3$	0,50	0,52	0,52

$m_{21}/m_{12}(=K_{12})$	6,1 (4,22)	2,8 (3,47)	1,5 (2,97)
$m_{32}/m_{23}(=K_{23})$	4,8 (2,10)	3,7 (1,91)	3,0 (1,78)
$m_{13}/m_{31}(=K_{31})$	0,043 (0,113)	0,14 (0,151)	0,31 (0,188)

$\Pi m_{ji}/m_{ij}(=1)$	1,3	1,4	1,4

IV. táblázat

Ni-klinoptiloliton a kísérleti adatok (1) egyenlet szerinti ábrázolásával kapott paraméterek (b_{ij} : $10^5 \text{ mól}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{\text{s}}$ -ben; m_{ij} : $10^7 \text{ mól}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{\text{s}}$ Torr-ban; b_i : $10^{-2} \text{ Torr}^{-1}$ -ban)

	70 °C	100 °C	130 °C
$b_{12}=1/k_{12}$	2,58	0,78	0,24
m_{12}	1,21	1,10	1,09
$b_{12}/m_{12}=b_1=K_1$	2,13	0,71	0,22
$b_{13}=1/k_{13}$	2,40	0,62	0,16
m_{13}	1,12	0,90	0,73
$b_{13}/m_{13}=b_1=K_1$	2,15	0,68	0,22

$b_{23}=1/k_{23}$	1,00	0,50	0,24
m_{23}	2,65	1,90	1,30
$b_{23}/m_{23}=b_2=K_2$	0,38	0,26	0,185
$b_{21}=1/k_{21}$	4,4	2,10	1,10
m_{21}	11,6	8,1	5,9
$b_{21}/m_{21}=b_2=K_2$	0,38	0,26	0,19

$b_{31}=1/k_{31}$	33	7,4	1,8
m_{31}	19	10,4	6,0
$b_{31}/m_{31}=b_3=K_3$	1,75	0,71	0,30
$b_{31}=1/k_{32}$	11	2,6	0,80
m_{32}	6,2	3,7	2,7
$b_{32}/m_{32}=b_3=K_3$	1,8	0,70	0,30

$m_{21}/m_{12}(=K_{12})$	9,6 (5,28)	7,4 (4,22)	5,4 (3,47)
$m_{32}/m_{23}(=K_{23})$	2,3 (2,32)	1,95 (2,10)	2,2 (1,91)
$m_{13}/m_{31}(=K_{31})$	0,059 (0,082)	0,087 (0,113)	0,12 (0,151)

Az egyes energialepcsők értékei kcal/mól-ban

$E_1 = -10,0 \pm 0,2$	$E_2 = -3,2 \pm 0,2$	$E_3 = -7,9 \pm 0,2$
$E_{12}^{\ddagger} = 10,8 \pm 0,1$	$E_{23}^{\ddagger} = 6,5 \pm 0,1$	$E_{31}^{\ddagger} = 13,0 \pm 0,1$
$E_{13}^{\ddagger} = 12,3 \pm 0,1$	$E_{21}^{\ddagger} = 6,2 \pm 0,1$	$E_{32}^{\ddagger} = 11,9 \pm 0,1$

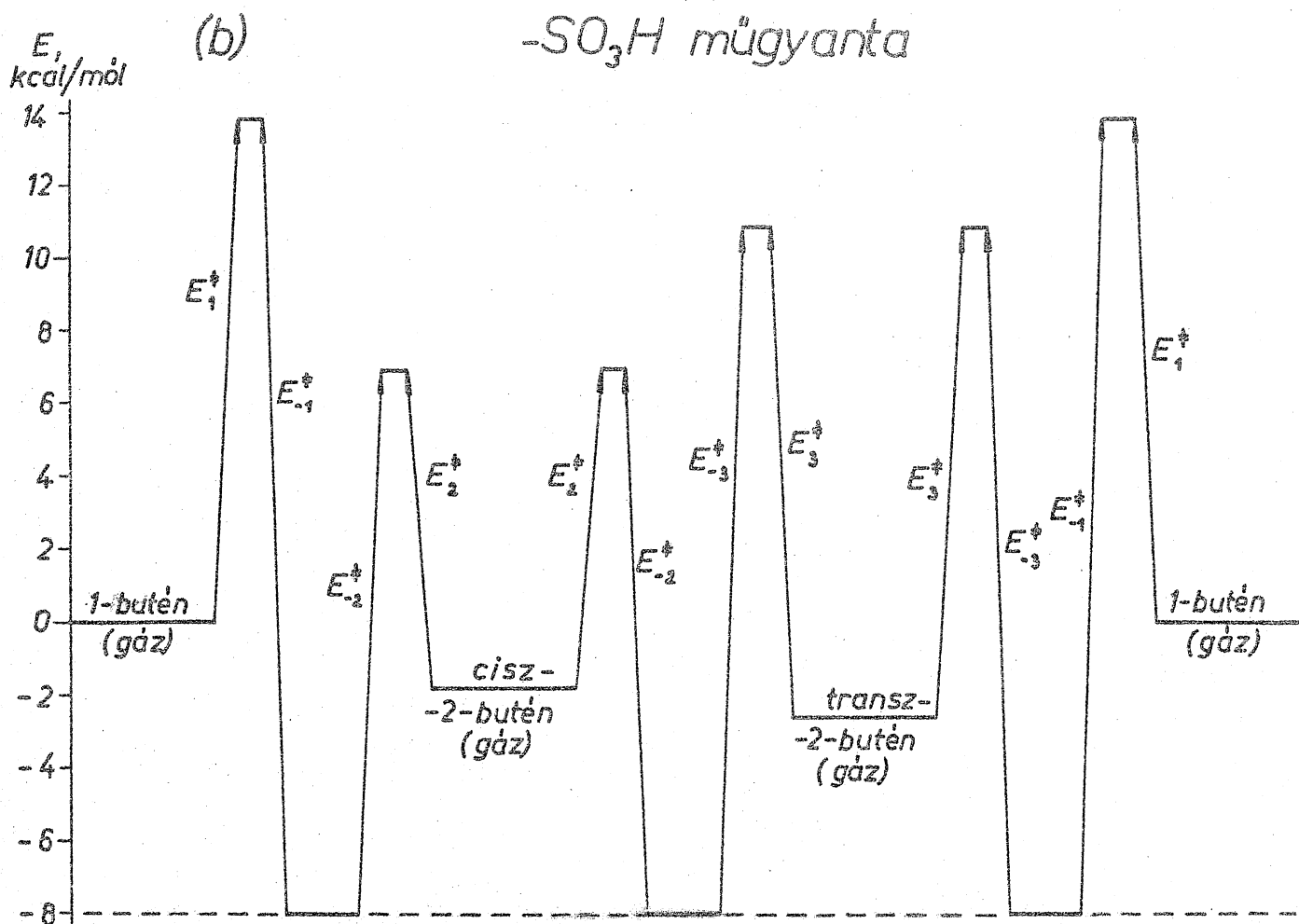
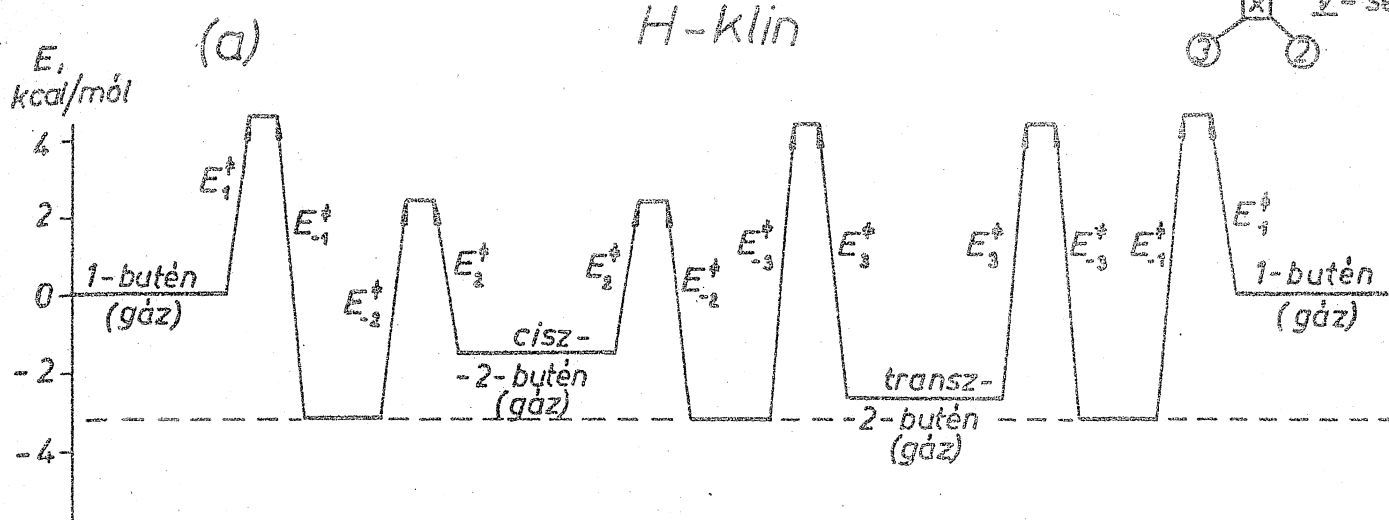
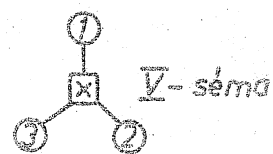
ÁBRAFELIRATOK

1. ábra: n-Butén-izomerizáció energiasémája

(a) H-klinoptiloliton;

(b) szulfosavas ioncserélő mügyantán.

2. ábra: n-Butén-izomerizáció energiasémája Ni-klinoptiloliton.



Az energialepcsók kcal/mól-ban:

$$E_1^\ddagger = 13,8$$

$$E_{-1}^\ddagger = 21,8$$

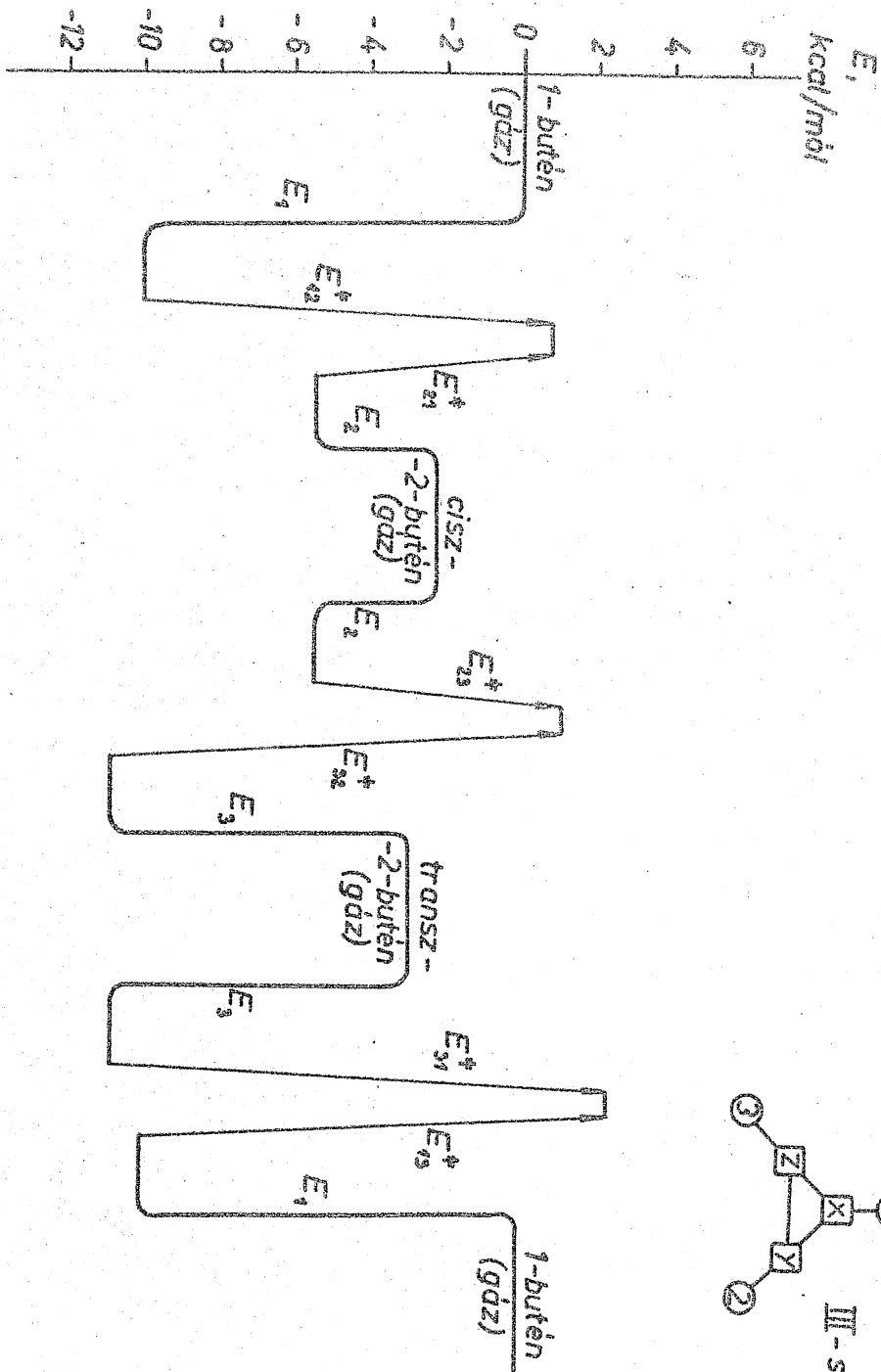
$$E_2^\ddagger = 13,8 - 5,1 = 8,7$$

$$E_{-2}^\ddagger = 21,8 - 6,9 = 14,9$$

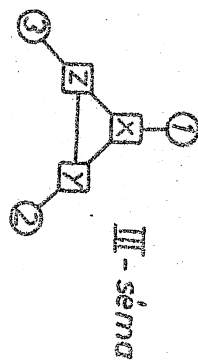
$$E_3^\ddagger = 13,8 - 0,4 = 13,4$$

$$E_{-3}^\ddagger = 21,8 - 3,0 = 18,8$$

2. ábra



Ni - kllin



SZÉNHIDROGÉNEK REAKCIÓI ZEOLIT KATALIZÁTOROKON

KALLÓ DÉNES

a kémiai tudományok kandidátusa

Ásványolajtermékek katalitikus átalakításai révén lehetőség nyílik egyrészt korszerű motorhajtóanyagok, másrészt különböző vegyipari alapanyagok, fontos intermedierek előállítására. Egy sor kőolajipari, ill. petrolkémiai katalitikus eljárásnak, mint paraffinok krakkolásának, olefinek oligomerizációjának, alifások és aromások alkilezésének, alkilaromások izomerizációjának, átalkilezésének, hidrokrakkolásának közös jellemzője, hogy mindegyiküknél az alkalmazott katalizátor savas karakterű, mint pl. az aluminoszilikátok, alumínium-oxid, foszforsav, kénsav; $\text{BF}_3 + \text{HF}$, $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ stb.

Vizsgálatainkhoz az aluminoszilikátokra esett választásunk, egyrészt azért, mert rendelkeznek a heterogén katalizátorok technikai előnyeivel, másrészt alkalmasak egy sor szénhidrogénreakció lejátztatására.

E jellegzetesen szigetelő típusú katalizátorok aktivitását a fémeektől és a félvezetőktől eltérően nem a szilárd test többé-kevésbé mozgékony elektronokból álló kollektív elektronrendszerének szerkezete határozza meg, hanem elsődlegesen a lokalizált, nemvezető elektronhibahelyek létrejötte [1]. A zavaratlan SiO_2 szerkezetben a négyértékű szilíciumot izomorfan háromértékű alumíniummal helyettesítve elektronhiány áll elő, amihez a készítéskor egy idegen atom vagy molekula elektronleadással ionizálódva kötődik. Negatív töltésű, alumíniumcentrumú alakulat jön tehát létre, amit egy kation kompenzál. A kation mobilitásának megfelelően cserélhető. Ha az ellenion proton, savas centrum keletkezik. Nyilvánvaló, hogy ennek erősségét, s így katalitikus aktivitását a rácsanion szerkezete széles határok között módosíthatja. Az amorf aluminoszilikátok helyett a kristályos aluminoszilikátok közül a zeolitokat alkalmazva el lehet érni, hogy azonos aktivitású centrumokat tartalmazó kontaktokat nyerjünk. Ez nemcsak a reakciómechanizmus felderítéséhez nyújt biztosabb alapot, hanem az átalakulások lényegesen jobb szelektivitását is eredményezi.

Kutatásaink az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetének Szénhidrogénkatalízis Osztályán már hosszabb ideje a zeolitok katalitikus sajátságainak behatóbb tanulmányozására irányultak.

I. Kísérleti rész

A felhasznált zeolitok

Vizsgálatainkat túlnyomórészt a Magyarországon nagy mennyiségben előforduló szedimentációs zeolitokkal, a klinoptilolittal és — az újabb feltárások eredményeképp — a mordenittel végeztük. Meghatároztuk a kőzetekben a 60—70% zeolit mellett a kísérő ásványokat és megállapítottuk, hogy ezek az adszorpciós és katalitikus tulajdonságokat nem befolyásolják.

Zárványzeolitok közül tanulmányoztuk az igen nagy tisztaságú hazai chabazitot és stilbitet.

Összehasonlító vizsgálatokhoz arizonai (USA), szovjet, bolgár klinoptilolittal, nevadai, ill. oregoni (USA) mordenitet, analcimot, szilicitet (California, Nev. USA) használtunk.

Szintetikus zeolitok közül Linde A-molekulaszitára, mordenitre (Norton, USA), faujazitra (szovjet, NDK, USA Y-molekulaszitára) terjedtek ki vizsgálataink.

Zeolitok vizsgálata

A zeolitok, ill. származékaik elemi-összetételén, kristályszerkezetének és textúrájának meghatározásán kívül vizsgáltuk az ioncseresajátságokat, az adszorpciós jellemzőket és a stabilitási viszonyokat.

Ez utóbbiak során nyomon követtük a különböző zeolitszármazékoknál, főleg a H-formáknál az aktív alakulatoknak, a kristályszerkezetnek változását a hőmérséklet függvényében.

Mindezek alapjául szolgáltak elementár analízisek, röntgendiffrakciós, elektronmikroszkópos vizsgálatok, adszorpciós mérések, termoanalitikai és infravörös spektroszkópiai vizsgálatok.

Katalitikus kísérletek

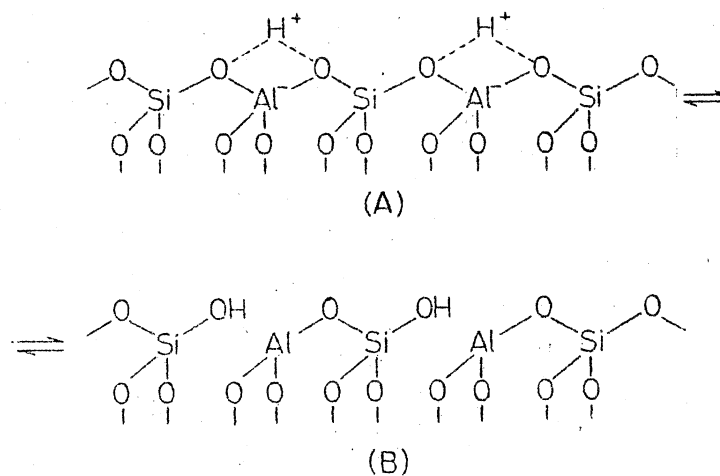
A katalitikus átalakulások nyomon követéséhez, a kinetikai mérésekhez két reaktortípust használtunk: az egyikben a reakció lefutását zárt, koncentráció-gradiens nélküli térben vizsgáltuk az idő függvényében, a másikban pedig átáramoltatás közben stacionárius állapotban tanulmányoztuk az átalakulást a „kontakt idő” változtatása mellett.

A reakciókat mindenkor olyan körülmények között játszottuk le, hogy a katalizátorszemcsén végbemenő folyamatról minél egyértelműbben tájékozódjunk, azaz transzport folyamatok ne zavarják az átalakulás kemizmusát.

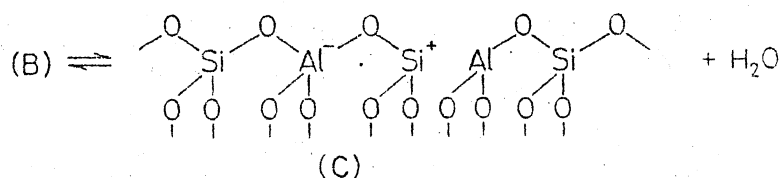
2. Zeolitkatalizátorok aktív alakulatai

A zeolitrácsot egymáshoz oxigéncsúcsaikon keresztül kapcsolódva SiO_4 és AlO_4^- tetraéderek építik fel. Különböző tagszámú gyűrűk jönnek így létre, melyek egymáshoz kapcsolódnak, s ezáltal szabályos, molekuláris méretű csatornákkal összekötött üreges kristályszerkezet alakul ki (lásd 1. ábrán a modernit kristályrácsát).

Katalitikusan aktív alakulat jön létre, ha az alumínium-centrumú tetraéderek negatív töltését proton, ill. két- vagy háromértékű fémion kompenzálja. Általánosan elterjedt az a nézet [2], hogy az így létrejövő centrumok csupán savas karakterük révén fejtik ki katalitikus hatásukat. Ez eléggé kézenfekvő a protonos centrumok esetén, melyek a zeolitok H-formáin Brönsted-savas alakulatokat képeznek úgy, hogy a proton és a rácsoxigén „savas hidroxil” csoportot hoz létre:



Dehidratálásukkal (= dehidroxilezésükkel) pedig Lewis-savas centrumok keletkezhetnek,



melyek mint kationmentes formák erős elektrofil sajátosságuk révén fejthetnek ki katalitikus hatást.

Kétértékű (s értelemszerűen háromértékű) fémionok környezetében is hasonló savas alakulat létrejöttét tételezik fel (lásd pl. [3]-ban), amikor is a kation erős elektrosztatikus terében a hidratvíz disszociál:

Katalitikusan aktív zeolitok előállításával kapcsolatban vizsgálataink arra irányultak, hogy

(1) a H-származékok és a dekaionizált formák előállítási lehetőségeit, stabilitási viszonyait tisztázzuk, mivel ezek az aktív alakulatok legegyszerűbb alaptípusait tartalmazzák;

(2) eldöntsük, kimerül-e a kétértékű fémionok szerepe a Brönsted-savas centrumok generálásában, vagy specifikus hatásaikkal is számolnunk kell.

3. H-zeolitok előállítása

Savas kezelés

A rendelkezésre álló alkáli- vagy alkáliföldfém-formákba a proton közvetlen ioncserés bevitele ásványi savas kezeléssel látszik a legkézenfekvőbbnek. Ilyenkor azonban elkerülhetetlen az alumínium kisebb-nagyobb mérvű kioldódása [4].

Csupán a klinoptilolit és a mordenit esetében lehetett így a kristályrács nagyobb károsodása nélkül a H-származékot előállítani. Mivel a savas kezelés a zeolit kristályszerkezetét fellazítja és a kísérő ásványokat is megtámadja, a H-formának ezt az előállítási módját nem tekinthetjük eléggé egyértelműnek.

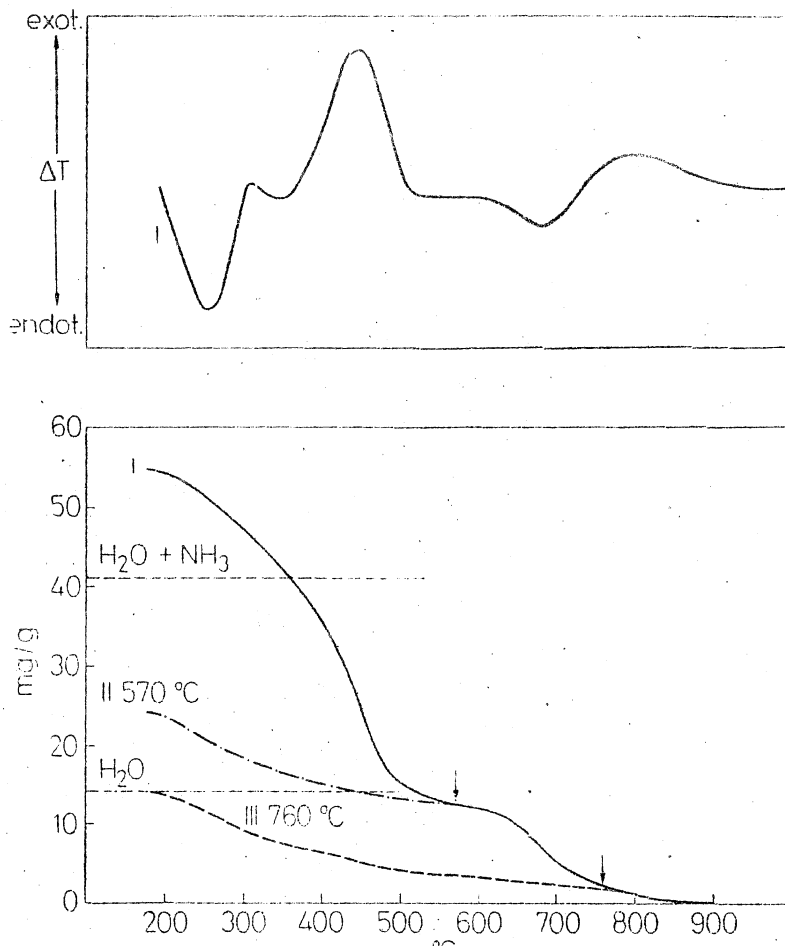
Dezammonizálás, dehidroxilezés

Ammóniumos ioncserét követően az ammónia termikus eltávolításával a rács negatív töltésű helyein proton marad vissza [5], és kialakul az előzőekben bemutatott savas hidroxilsoport.

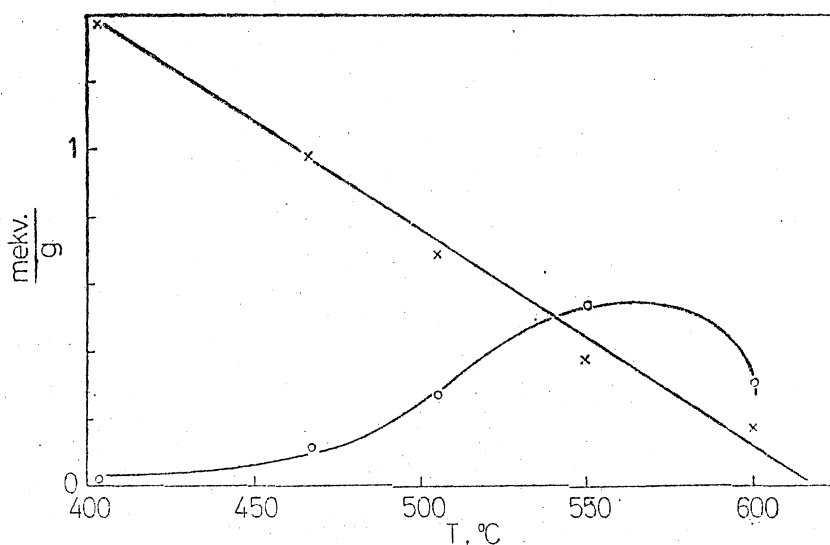
Az ammónia leszakadásának termogravimetrikus (TG) nyomonkövetését megnehezíti, hogy vele egyidejűen még végbemegy az ún. zeolitos víz deszorpciója is; a differenciál termoanalitikai (DTA) görbéken viszont a dezammonizálás exoterm csúcsként észlelhető az ammóniának a platina-minta-tartókon történő elégeése miatt (lásd a 2. ábrán a klinoptilolit termoanalitikai görbéit). A dezammonizálás esetenként több lépésben megy végbe. Az egyidejűen kialakuló savas hidroxilsoportokat infravörös spektroszkópiai úton is kimutattuk.

A dezammonizálás reverzibilis a vizsgált zeolitok mindegyikénél.

Az ammónia teljes eltávolítását követően tovább emelve a hőmérsékletet, hosszabb-rövidebb intervallum után további súlyvesztés következik be a savas hidroxilsoportokból történő vízkilépés miatt. A dezammonizálás vége és a dehidroxilezés kezdete közti hőmérséklet-tartomány — a H-formák stabilitási intervalluma — azonos körülmények mellett a legnagyobb a chabazitnál, rendre kisebb a mordenitnél, klinoptilolitnál, faujazitnál, stilbitnél.



2. ábra. Az NH_4 -klinoptilolit termoanalitikai vizsgálata: DTA-görbe (fent) és TG-görbe (lent); I: $180\text{ }^\circ\text{C}$ -on 90 perces előkezelés után; II: $570\text{ }^\circ\text{C}$ -ig történő felfűtés után, $20\text{ }^\circ\text{C}$ -os rehidratálást követően; III: $760\text{ }^\circ\text{C}$ -ig történő felfűtés után, $20\text{ }^\circ\text{C}$ -os rehidratálást követően



3. ábra. Klinoptiloliton a Brønsted-(x) és Lewis-(o) centrumok koncentrációjának változása a hőmérséklet függvényében

Úgy találtuk, hogy a dehidroxilezés irreverzibilis a vizsgált zeolitok mindegyikénél.

A Lewis-centrumok kialakulásával a rács deformálódik, lokálisan károsodik, majd amorffá válik, ami előbb a Lewis-centrumok eltűnéséhez (lásd a 3. ábrán), majd a rács összeomlásához vezet. A kristályszerkezettől, a Si/Al aránytól függ, hogy ezek az egymásutáni átalakulások milyen hőmérsékleteken következnek be, és milyen mértékben lapolnak át [6].

Átmenetifém-zeolitok redukciója

Könnyen redukálható fémionoknak, pl. ezüstnek ioncserés bevétele után redukálva a zeolitszármazékot, a fémionok helyét protonok foglalják el, és a fém a zeoliton kisebb-nagyobb agglomerátumokat képez [7].

Alacsony hőmérsékleten végzett hidrogénes redukció során még nyomnyi dehidroxileződés sem következik be, ami által ún. tiszta Brønsted-savas formához jutunk [8].

Réz(II)-zeolitnál 300 °C fölött a réz egyértékűvé redukálódik, miközben rácsoxigén szakad ki, és ún. tiszta Lewis-savas forma áll elő [9].

Legutóbbi vizsgálataink ezen a területen az egyes kationpozíciókban levő fémionok redukciójának, a fémagglomerátumok reoxidációjának számos részletére derítettek fényt. Katalitikus tulajdonságaik tanulmányozásának jelenleg kezdetén állunk.

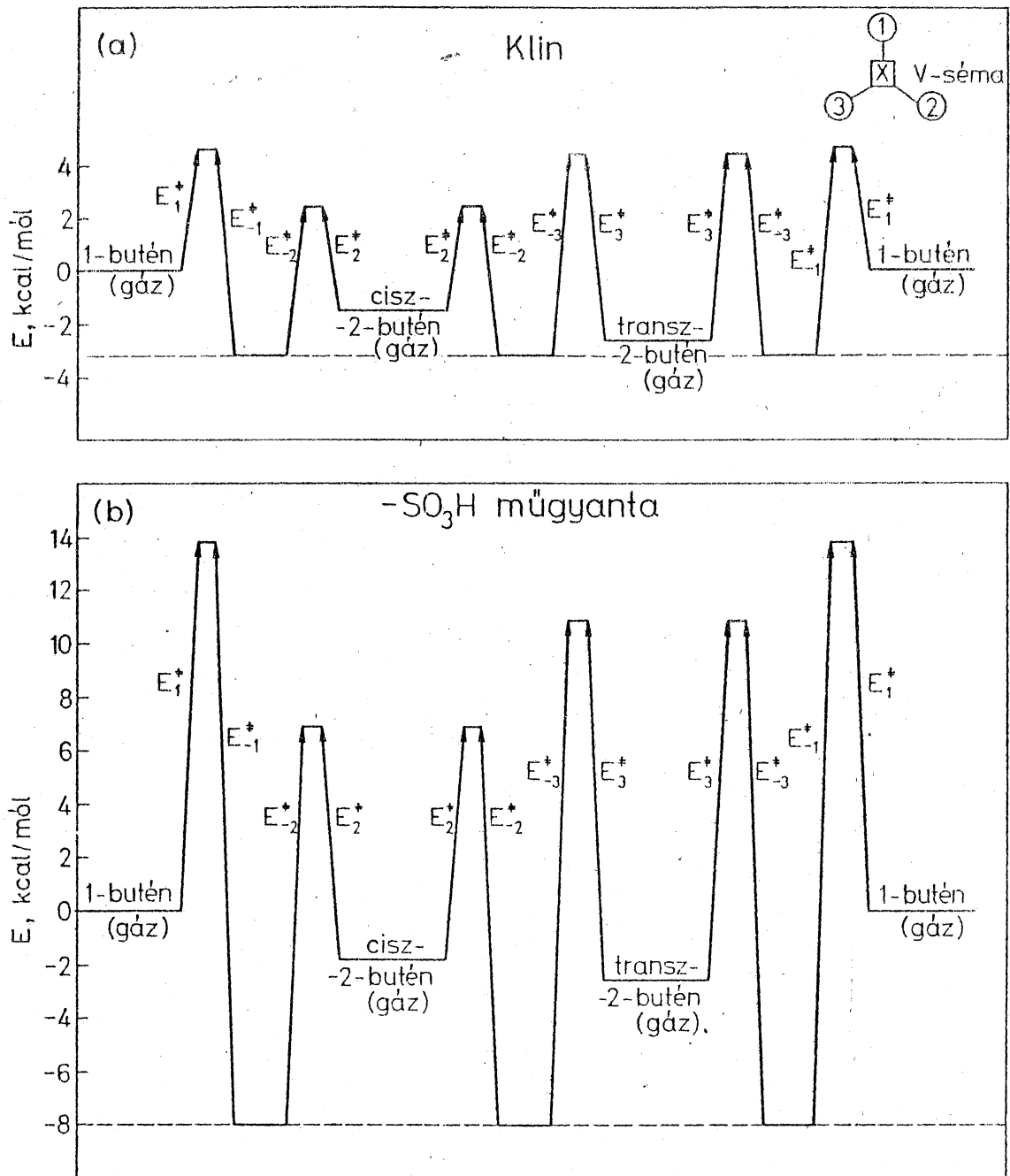
1. H-zeolitokon végbemenő szénhidrogénreakciók

A zeolitok Brønsted-savas alakulatai a katalitikus hatékonyság tekintetében ugyanolyanok, mint a jól ismert heterogén savkatalizátorok.

Szulfosavas ioncserélő műgyantán [10] és H-klinoptiloliton vizsgáltuk a bárom n-butén-izomer egymásbaalakulását. Megállapítottuk, hogy a reakció mechanizmusa mindkét katalizátornál azonos [11]: az izomerek átalakulása közös felületi köztiterméken keresztül megy végbe, felületi reakció közbejötté nélkül. Nemcsak izoterm kinetikai mérésekből, hanem az egyes ad- és deszorpciós lépések aktiválási energiáinak ismeretében megszerkesztett energiasémából is egyértelműen ugyanez a kinetikai kép adódik (4. ábra).

A H-klinoptilolit fokozatos dehidroxilezésekor csökken az aktivitás az 1-butén izomerizációjára nézve, miközben a cisz-2-butén/transz-2-butén képződési sebességének aránya nő. A reakció egyre inkább a lényegesen kisebb aktivitású Lewis-centrumokon játszódik le.

Hasonló jelenséget észleltünk a xilol izomerizációjakor is [12]. Megállapítottuk, hogy az átalakulás az o- \rightleftharpoons m- \rightleftharpoons p-xilol soros folyamat szerint megy végbe. m-Xilolból az o- és p-xilollá történő átalakulás sebességének aránya ugrásszerűen megnő a H-klinoptilolit dehidroxilezésekor, az aktivitás pedig egyidejűen csökken. Megjegyezzük, hogy míg H-klinoptilolit esetében fáradást nem észleltünk, a nagyobb aktivitású H-mordenitnél, melyet hasonló módon



4. ábra. A n-butén-izomerizáció energiasémája (a) H-klinoptiloliton (b) Amberlyst 15 szulfosavas ioncserélő műgyantán

készítettünk, erős volt a dezaktiválódás, ami a kristályszerkezet szerepére hívja fel a figyelmet, hiszen mindkét zeolit szilícium/alumínium aránya megegyezik.

i-Butén oligomerizációjakor viszont kizárólag a Brönsted-centrumok aktívak, a Lewis-centrumok teljesen hatástalanok.

Metanolnak dimetiléterre történő dehidratálásakor, szintén klinoptiloliton, ezzel szemben mind a Brönsted-, mind a Lewis-centrumok aktivitása teljesen egyenértékű; a Lewis-centrumok metanollal reagálva Brönsted-centrumokká alakulnak, melyeken szorbeált metanollal reagál azután sebességhatározó lépésben a gázfázisból támadó metanol dimetiléter képződése közben.

Propán, n- és i-bután krakkolásakor a primer reakcióknak, a C—C- és C—H-kötések felszakadásának viszonylagos sebessége ugyancsak változott a Brönsted-centrumok/Lewis-centrumok megoszlásával [13]. Azonos reaktánsnál azonos mindkét kötés felszakadásának aktiválási energiája a H-klinoptilolit dehidroxilezésétől függetlenül. Az eredmények pontosabb értékelése alapján kitűnt, hogy mind H-klinoptiloliton, mind Brönsted- és Lewis-savas faujaziton a C—C-kötés vicinális Brönsted- és Lewis-centrumokon, a C—H-kötés csak Lewis-centrumokon szakad fel.

5. Többértékű fémionokat tartalmazó zeolitkatalizátorok

Az alkálifém-zeolitok katalitikusan inaktívak.

Az alkáliföldfém-zeolitok katalitikus aktivitása hidratáltságukkal függ össze, mivel — mint láttuk — a kétértékű kationok erős elektrosztatikus terében a hidrátvíz savasan disszociál. Dehidratálással csökken ezeknek a zeolitoknak a katalitikus aktivitása. n-Butén izomerizációjakor ez jól nyomonkövethető H-, Be-, Mg-, Ca-, Sr-klinoptilolit esetében (5. ábra). Infravörös spektroszkópiai vizsgálataink alapján kitűnt azonban, hogy a klinoptilolit alkáliföldfém-származékai — szemben más zeolitokkal [14] — savas hidroxilcsoportokat nem tartalmaznak. Katalitikus aktivitásuk ennek ellenére összemérhető a H-származékéval nemcsak az l-butén-izomerizációban, hanem az i-butén-oligomerizációban is.

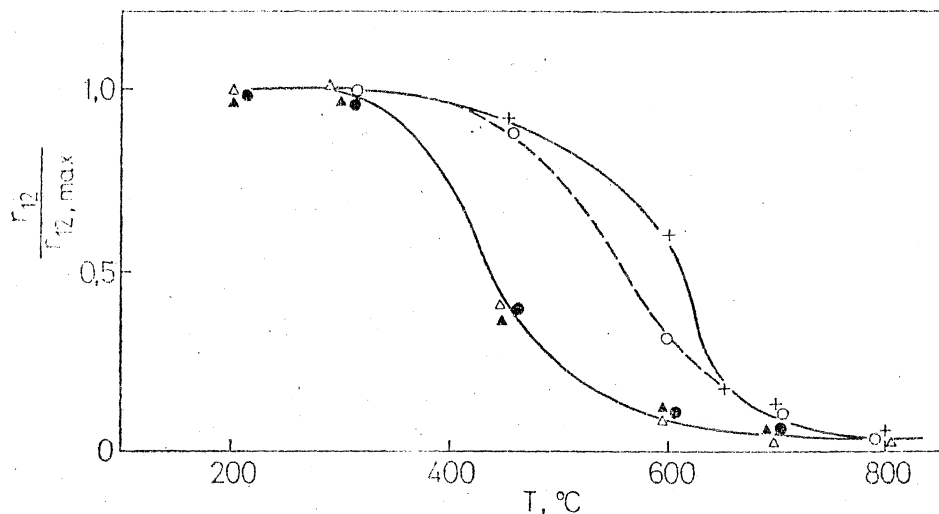
Az izomerizáció szelektivitása, a cisz- és transz-2-butén képződési sebességének aránya pedig függ a kétértékű kationok sugarától (6. ábra), azaz elektrosztatikus potenciáljától. Feltehetően egy olyan alakulat jön létre, melyben a kétértékű kation erőterében a hidrátvíz csupán polarizálódik.

A Brönsted- és Lewis-centrumokon kívül a katalitikusan aktív alakulatoknak klinoptilolit esetében tehát egy harmadik típusával is számolhatunk, ami a bemutatott kétértékű kationokhoz rendelhető. Az új típusú aktív alakulat megjelenésére mutat, hogy a n-butén-izomerizáció mechanizmusa is egészen más a Mg-származékon mint a H-formán [11].

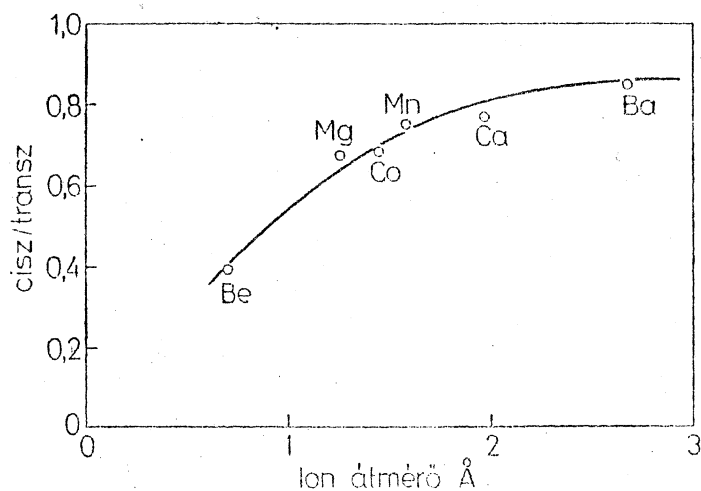
Alkáliföldfém-klinoptilolitnál a kationok dehidratálása irreverzibilis. A CaA-molekulaszita esetén viszont teljesen reverzibilis, amint erről az l-butén-izomerizációban és az i-butén-oligomerizációban mutatott aktivitások alapján meggyőződöttünk. Ugyanis ez is csak a hidratált formában aktív.

Ha a kalciumot kobalttal helyettesítjük, a hidratált forma aktivitása mind az l-butén-izomerizációban, mind az i-butén-oligomerizációban közel esik a CaA-molekulaszitééhoz; dehidratált állapotban viszont a CoA oligomerizációs aktivitása változatlanul megmarad, izomerizációs aktivitását azonban elveszti. Az oligomerizációkor a katalitikus kölcsönhatás a kobalt(II)-kation ligandumterével jön létre, ami természetesen kihat a reakció mechanizmusára.

Az átmenetifém-ionok specifikus szerepére mutat a Ni-klinoptiliton végbemenő n-butén-izomerizáció mechanizmusában észlelhető további változás a Mg-klinoptilolithoz képest: adszorpciós egyensúlyban levő izomerek között megy végbe a sebességmeghatározó felületi háromszögreakció [11].



5. ábra. NH_4^+ -(+), Be^{2+} -(o), Mg^{2+} -(Δ), Ca^{2+} -(\bullet) és Sr^{2+} -(\blacktriangle) klinoptilolit katalitikus aktivitásának változása n-butén-izomerizációban az előkezelési hőmérséklet függvényében. $r_{12}/r_{12\text{max}} = 1\text{-butén} \rightarrow 2\text{-butén}$ átalakulás normált sebessége



6. ábra. A klinoptilolit kétértékű fémszármarékain az 1-buténből képződő cisz/transz izomerarány (200 °C-on 100 Torr-on; 300 °C-on 1 órás vákuumos előkezelés után) a fémionok átmérőjének függvényében

Magas, 600 °C fölötti hőmérsékleteken a teljes dehidratálás eredményeképp a kétértékű alkálifém- (Ca-, Mg-) és a háromértékű földfém- (La-) klinoptilolithnál kialakuló, erősen elektrofil Lewis-centrumok száma arányos a kationok egyenértéknyi mennyiségével [15]. A keletkezett centrumok aktivitása a toluol hidrodemetilezésében egyforma és független attól, hogy milyen kation környezetében alakultak ki. Kinetikai vizsgálatainkból kitűnt, hogy az átalakulást a toluol egyensúlyi adszorpciója vezeti be, amit sebességmeghatározó

irreverzibilis felületi reakció követ, amikor is a gázfázisból támadó hidrogén reagál az adszorbeált toluollal gázfázisú metán és adszorbeált benzol keletkezése közben; a reakció befejező lépése a benzol egyensúlyi deszorpciója.

6. Diffúziós viszonyok

Katalitikus vizsgálatainkhoz 0,5 - 1 mm-es közetszemcséket használtunk, melyekben 0,1 μm -es klinoptilolitikristályok vannak beágyazva. A szemcseméretet változtatva 0,05 és 2 mm között, a mért reakciósebességek egymástól nem különböznek. A közet pórusrendszerében a diffúzió még 10^{-5} mól $\text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$ sebességű reakciók anyagtranszportját is teljes mértékben fedezi.

A klinoptilolitikristályon belül, a rács pórusrendszerében viszont teljes a diffúziós gátlás. Azoknak a molekuláknak, melyek a pórusokba egyáltalán behatolhatnak, diffúziós állandóját $10^{-12} - 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ -nek találtuk. A diffúziós állandók, a kristályméret és a reakciósebességek egybevetése alapján kitűnt, hogy a vizsgált reakciók kizárólag a klinoptilolitikristályok külső felületén mennek végbe. A centrumok aktivitásának egyneműségére ez a körülmény nincs befolyással, mivel a „külső” és „belső” felületek közti különbségeket csupán a harmadlagos szerkezet jelenti.

Kutatási tervek

A zeolitok szerkezetének, hatékonyságának ismeretében lehetőség kínálkozik nemcsak szénhidrogénreakciók katalitikus lejátszatására, hanem egy sor ún. heteroatomot tartalmazó szerves vegyület előállítására is. Az előbbi átalakulások a kőolajipar érdeklődését keltették fel, míg az utóbbiak — főleg az olefinek hasznosítása révén — fontos intermedierek előállítására nyújtanak lehetőséget. Ennek igényét a távlati koncepciók hiányában a jelenlegi fejlesztési elképzelések sajnos figyelmen kívül hagyják.

Csupán a teljesség kedvéért kell említést tenni arról, hogy a kutatási eredmények további, széles körű hasznosításának reális lehetőségeit kínálják a zeolitokkal megvalósítható adszorpciós eljárások; taglalásuk azonban már távol esne ennek az ismertetésnek a területétől.

IRODALOM

1. Contact Catalysis (Eds: Z. G. SZABÓ és D. KALLÓ) Akadémiai Kiadó, Budapest és Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1976. Vol. 1. Part 3. 415—7. oldal.
2. LIEGME, B. V., HALL, W. K.: Trans. Faraday Soc. 62, 3229 (1966).
3. WARD, J. W. J. Catalysis 10, 34 (1968).
4. BARRER, R. M., MAKKI, M. B. Can. J. Chem. 42, 1481 (1964).

5. UYTTERHOEVEN, J. B., CHRISTNER, L. G., HALL, W. K.: J. Phys. Chem. **69**, 2117 (1965).
6. BEYER, H., PAPP, J., KALLÓ, D.: Acta Chim. Budapest **84**, 7 (1975)
7. RABÓ, J. A., ANGELL, C. L., KASAI, P. H., SCHOMAKER, V.: Disc. Faraday Soc. **41**, 328 (1966).
8. BEYER, H., JACOBS, P. A., UYTTERHOEVEN, J. B.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. **72**, 674 (1976).
9. JACOBS, P. A., WILDE, W., SCHOONHEYDT, R. A., UYTTERHOEVEN, J. B., BEYER, H.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. **72**, 1221 (1976).
10. KALLÓ, D., PRESZLER, I., SCHAY, G.: Acta Chim. Budapest **64**, 211 (1970).
11. KALLÓ, D., DETREKŐY, E., SCHAY, G.: Acta Chim. Budapest (megjelenés alatt)
12. PAPP, J., KALLÓ, D., SCHAY, G.: Össz-szövetségi Heterogén Katalízis Konferencia Moszkva, 1974. No. 46.
13. BEYER, H., KALLÓ, D., SCHAY, G.: Revue Roumaine de Chimie **16**, 1,2 29 (1972)
BEYER, H.: Acta Chim. Budapest **84**, 25 (1975).
14. HANSFORD, R. C., WARD, J. W.: Adv. Chem. Ser. **102**, 354 (1971).
15. PAPP, J., KALLÓ, D., SCHAY, G.: J. CATALYSIS **23**, 168 (1971).

VITA

BOGNÁR REZSŐ, r. tag: Csak egy kérdésem volna. Utalás történt arra, hogy az ipar érdeklődést mutatott a heterociklikus vegyületek előállítására. Erről szeretnék valamit hallani.

KALLÓ DÉNES: Legyen szabad mindjárt válaszolnom. Azt hiszem, félreérthető volt az előadás. A kőolajipar érdeklődését a szénhidrogén-reakciók keltették fel. A hetero-atomot tartalmazó vegyületek előállítására csak utalás volt. Messze vagyunk attól, hogy heterociklikus vegyületek katalitikus előállítását ezen az úton megoldhassuk.

Az úgynevezett hetero-atomot tartalmazó vegyület említésekor különben egy sajátos petrokkémiai slangnek estem áldozatul; ez azt jelenti, hogy szénen és hidrogénen kívül más atomot is tartalmazó vegyületekről van szó. A heteroaromások is ide tartoznak, de ezek nagyon távol esnek attól, amire itt a lehetőségek katalitikus eljárással reálisak.

OSZTROVSZKI GYÖRGY, r. tag: Figyelemmel a magyar zeolit-vagyon előfordulására, van-e valami remény arra, hogy ebből katalizátorok ipari termelése legyen?

KALLÓ DÉNES: A zeolitok felhasználását illetően igen nagy volumeneket igényel a mezőgazdaság. Ennél kisebb volument igényel az ipar adszorpciós célokra, és még kisebbet igényel az ipar katalizátorok előállítására céljára.

A katalizátorok előállításával kapcsolatban a hazai zeolit-bázison az a helyzet, hogy reális lehetőségek csak kooperációban képzelhetők el, elsősorban az NDK-ban a Leuna Művekkel kiépített kooperáció keretében.

A katalizátor a beruházási költségnek 1, maximum 3 százalékát teszi ki; a zeolit katalizátorok 0,5%-át teszik ki a beruházási költségnek. Ilyen körü-

mények között tehát nagyon meg kell fontolni, hogy kitől hogyan veszünk és hogyan próbáljuk ki.

Az együttműködésünk ki van alakítva a Leunával. A felhasználás a KGST keretében természetesen lényegesen szélesebb, mintha csak a hazai lehetőségeket vesszük figyelembe.

Még egy kérdés merült fel a zeolitoknak nagy volumenű katalizátor felhasználására vonatkozóan. Az előadásban is érintett katalitikus krakk-üzem-beindításával kapcsolatban az a helyzet, hogy a kalkulációk szerint ennek az üzemnek katalizátorral való ellátása évi 2—3 millió dollárt, illetve 3—4 millió rubelt tenne ki. Ha itt sikerülne valami eredményt elérni a katalizátor-felhasználás terén, az rendkívül értékes volna.

Catalytic Properties of Hungarian Natural Zeolites

Beyer, H.K. - Detreköy, E. - Kalló, D. - Papp, J.

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian
Academy of Sciences, H-1025 Budapest, Hungary

ABSTRACT

Catalytically important properties of chabazite and stilbite, which occur as well developed crystal inclusions, and two sedimentary zeolites, clinoptilolite and mordenite, are described.

The deammoniation of NH_4 -derivatives is reversible. Thermal stability of H-forms in the absence and presence of water is investigated in detail and compared to each other. The structure of H-chabazite and H-stilbite is destroyed by water adsorption. The crystal lattice of dehydrated stilbite is stabilized by NH_4^+ and by acidic OH groups.

Dehydroxylation of H-forms is irreversible.

Isomerization of xylenes on H-clinoptilolite and H-mordenite, oligomerization of 2-Me-propene, dehydration of MeOH to di-Me-ether on H-clinoptilolite, isomerization of n-butene on H- and Me^{2+} -clinoptilolite are described. The

activity differences of Brönsted and Lewis acid sites are discussed.

Owing to slow diffusion in the channels of clinoptilolite n-butene isomerization and MeOH dehydration take place only on the external crystal surfaces.

As well known, zeolites are effective catalysts in a number of chemical reactions, mainly in hydrocarbon transformations [Venuto and Landis (1968)]. The negative charges of $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{Al} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right]^-$ tetrahedra of the zeolite lattice, are compensated by cations. This surface formation may be the active site if the charge compensating cation is a proton, a bivalent or trivalent cation. It was also proved for some zeolites [Liengme and Hall (1966)] that the catalytic effect of these sites can be mainly attributed to their acidic character.

Thus the basic forms of active centers are the protonic sites represented by the Brönsted acidic centers of H-zeolites, Lewis acidic centers are formed from the Brönsted sites by dehydration. They have a significant electrophilic character and consequently may have catalytic activity, too.

There are various methods for the preparation of H-derivatives from zeolites containing alkali or alkaline earth

cations:

(i) treatment with mineral acids results in the direct exchange of the original cations to protons mostly accompanied by simultaneous removal of aluminium from the lattice [Barrer and Makki (1964)];

(ii) heating of the NH_4^+ -exchanged form leads to evolution of NH_3 while H^+ remains in the lattice compensating the negative charge by forming an OH group with a lattice oxygen [Uytterhoeven, Christner and Hall (1965)];

(iii) some derivatives containing transition metal cations can be easily reduced with hydrogen; after reduction, zero valent metal and OH groups are formed [Rabó, Angell, Kasai and Schomaker (1966)].

Our investigations were restricted to natural zeolites occurring in Hungary.

The catalytic behaviour of sedimentary zeolites as clinoptilolite and mordenite, both occurring in large quantities, has been studied. Investigations were extended to high purity chabazite and stilbite occurring as inclusions in order to compare the stability of the H-forms of the zeolites obtained from NH_4^+ -derivatives.

We traced the thermal removal of NH_3 resulting in the formation of Brønsted acidic sites and subsequent dehydroxylation of the latter resulting in Lewis acidic sites,

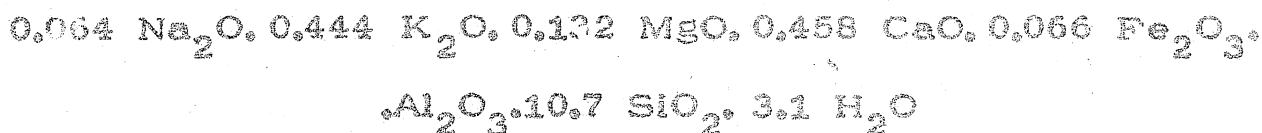
finally the destruction of the zeolite framework.

Most of the catalytic work was performed on H-zeolites, containing the basic form of the active sites.

EXPERIMENTAL

Zeolites

Clinoptilolite. The material used was from Hungary, Tokaj-Hills contained, in addition to clinoptilolite some quartz, feldspar and volcanic glass according to our X-ray and electronmicroscopic investigations [Papp and Kalló (1969)]. Its general chemical formula related to Al_2O_3 content was



Exchanging the cations of the natural form for NH_4^+ , alkali or alkaline-earth metal ions, respectively, we found that none of the sodium-ions and only a part of the potassium, magnesium and calcium ions can be mobilized.

The total ion exchange capacity was 1.4 meq/g, the clinoptilolite content was about 60% [Papp and Kalló (1969)].

The amount of clinoptilolite in our sedimentary rock was also determined related to a high purity reference clinoptilolite from Horseshoe Dam, Arizona, USA. After exhaustive NH_4^+ exchange of both clinoptilolite samples the

loss of weight on ignition ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ content) and the NH_3 adsorption capacities of the H-forms were determined (Table 1). It can be seen that both methods gave the same

Table 1

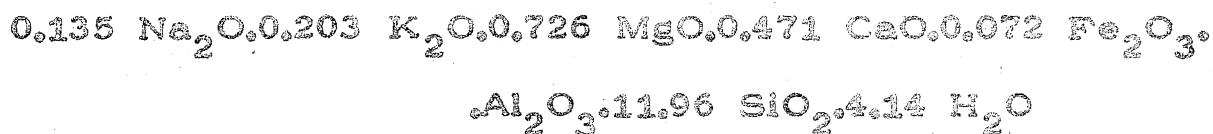
numerical value of clinoptilolite content. Also the initial rate of 1-butene \rightarrow 2-butene transformation on the H-form of the Hungarian sample was only 60% of that on the reference material. The ratio of the rates of formation of the two 2-butene isomers (cis- and trans-) was the same both for the Hungarian and for the reference material, indicating that the active sites in the clinoptilolite samples of different origin are identical and that the catalytic effect of the impurities in the Hungarian sample is negligible. Comparison of the surface areas, determined from krypton adsorption isotherms, showed somewhat higher clinoptilolite content in the Hungarian sample than that obtained by other methods. The mercury porosimetric surface area determinations resulted in nearly the same numerical values for both samples. The discrepancies can be attributed to the difference in the texture of the respective zeolites.

Mordenite. Our natural mordenite sample was obtained from the same source as the clinoptilolite sample (Hungary, Tokaj-Hills). The only crystalline impurity detected by our X-ray measurements was quartz. The electronmicrographs.

however, showed also the presence of amorphous impurities, in addition to mordenite crystals of 1-5 μm length and 0,2 μm diameter (Fig.1.)

Figure 1

The chemical composition of our mordenite sample related to Al_2O_3 content was



Ion exchange experiments at 100 °C and at room temperature have shown, that the sodium, potassium and calcium ions of our natural sample are partly exchangeable but not the magnesium indicating that the latter is located in the amorphous phase. The ion exchanging capacity of our sample is ~ 1.6 meq/g. This value as well as the results of adsorption capacities correspond to a mordenite content of 60-70%.

Chabazite. The chabazite sample consisting of transparent colourless or coloured (yellowish or greenish) crystals of 1-3 mm in biotite-andezite holes was obtained from Dunabogdány, Hungary [Reichert and Erdélyi (1935)]. The unit cell composition found was



Exchanging with 2 N NH_4Cl solution the NH_4^+ -form was obtained. Exhaustive exchange: 73%; NH_4^+ content: 3.41 meq/g.

Stilbite obtained from Nadap, Hungary, can be found as parallel, fibrous bundles in the fissures of the andezite rock. Unit cell composition found was



On exchange with 0.2 N NH_4Cl solution, the NH_4^+ form was obtained. Exhaustive exchange: 75%; NH_4^+ content: 3.12 meq/g.

Instrumental analysis

The surface area of the samples was determined by krypton adsorption at 78 K and by mercury porosimetry.

Thermoanalytical experiments were carried out in a MOM (Hungary) and in a Mettler (type TA1) thermobalance. The rate of heating was 4 °C/min. TG and DTA curves have been recorded.

For IR investigations platelets pressed from the powdered zeolite samples were placed in a cell fitted with CaF_2 windows and connected to a vacuum system. Spectra were recorded in the regions 1300-1700 cm^{-1} and 2600-3800 cm^{-1} on a Beckmann IR 12 double beam grating spectrometer.

Catalytic experiments

Methanol dehydration and n-butene isomerization were carried out in a closed static circulation reactor at 50-100 Torr and 140-200 °C, m-Xylene isomerization (at 350-400 °C and 10-80 atm) and 2-methyl-propene oligomerization (at 100-200 °C and atmospheric pressure) were performed in flow reactors. Pretreatment of the zeolite samples was carried out in situ in the reactor.

RESULTS AND DISCUSSION

Preparation of the H-form and their structural changes

Treatment with mineral acid. For preparation of the H-form the method was used only in the case of clinoptilolite and mordenite, because some aluminium removal from the lattice caused by the treatment does not impair the crystal structure.

An increase of the surface area from 26 m²/g (untreated sample) up to 150 m²/g was observed after pretreatment of clinoptilolite with 0.25 - 0.1 N hydrochloric acid.

Besides the increase of the surface area a change in the pore size was also observed in the case of mordenite.

nite due to treatments with 1-5 N hydrochloric acid [Papp, Czárán and Valyon (1975)]. The Si/Al ratio showed an increase from the original 5:1 to 20:1.

The number of the active sites decreases with the decrease of the aluminium content in the zeolitic phase. The dissolution of zeolitic and non-zeolitic aluminium can hardly be separated. H-forms, therefore, cannot be obtained unambiguously by exchange with mineral acids.

Deammoniation and dehydroxylation. Thermogravimetric analyses of different zeolites had already been performed by Beyer, Papp and Kalló (1975). Structural changes during dehydration, deammoniation and dehydroxylation of the Hungarian clinoptilolite, synthetic mordenite and faujazites were recorded by TG, DTA. In the present work the same method is applied to NH_4^+ forms of stilbite and chabazite.

The thermoanalytical curves of NH_4^+ -chabazite, NH_4^+ -stilbite are shown in Figs 2 and 3, respectively. Removal

Figures 2 and 3

of the water adsorbed and that of NH_3 partly overlap. Deammoniation of the NH_4^+ -stilbite takes place in two, eventually in three steps. The processes are better visualized by the DTA curves. The exothermic peaks are due to catalytic oxidation of the evolved NH_3 on the platinum sample

1362

holder. Deammoniation and dehydroxylation of chabazite can be well separated since H-chabazite is stable within a much larger temperature range than synthetic mordenite, Y-zeolites or clinoptilolite, where the two processes are partly overlapping [Beyer, Papp and Kalló (1975)]. The overlapping is mostly pronounced for stilbite.

Dehydroxylation of the H-stilbite is of a special character. On the TG curve two steps can be observed but only one exothermic peak at 560°C on the DTA curve. Such a behaviour was not observed for any other zeolite. A collapse of the crystal structure can be observed between $520\text{--}580^{\circ}\text{C}$ on the X-ray patterns of NH_4 -stilbite pretreated at different temperatures (Fig.4). This trans-

Figure 4

formation may be responsible for the exothermic DTA peak at 560°C . The rest of the structural water will then be attached to the amorphous phase with the formation of surface bordering OH groups. It seems probable, that in the second step of water elimination this type of OH groups, which are bound tighter to the surface than the acidic ones, are eliminated.

The formation of OH groups during deammoniation and their elimination during dehydroxylation was studied also with IR spectroscopy.

Figure 5

Fig.5 shows the spectra in the OH stretching vibration region for NH_4^+ -chabazite samples pretreated at different temperatures. At pretreatment temperatures lower than 300°C a band is observable at 3565 cm^{-1} due to surface hydroxyls. Between 300 and 350°C another OH band appears. This phenomenon is in good agreement with the results of DTA measurements illustrated in Fig.2, where two deammoniation steps can be observed. The separation of deammoniation and dehydroxylation can be well seen in the IR spectra, too. Intensity of the OH bands does not change between 350 and 450°C . A sharp decrease in intensity corresponding to dehydroxylation takes place only above 500°C .

The degree of deammoniation or dehydroxylation does not only depend on the temperature but also on the time of heating, too. This is why transformations proceed at substantially lower temperatures during the pretreatment of samples in vacuo for IR spectroscopic measurements than during non-isothermal thermogravimetric analysis.

Deammoniation was found to be reversible for all NH_4^+ -zeolites investigated.

H-chabazite obtained by heating the NH_4^+ -derivative at 560°C shows, after readsorption of NH_3 and water, the same TG and DTA curves as the original NH_4^+ form after ion exchange.

H-stilbite prepared from the NH_4^+ -form by deammoniation at 520°C re-adsorbs somewhat less NH_3 than the NH_3 content of the original NH_4^+ -form. The TG and DTA curves are, however, similar (curve Ia in Fig.3).

Dehydroxylation was found to be irreversible for all zeolites investigated.

The highly dehydroxylated chabazite can not be re-hydroxylated even at 200°C (curve III on Fig.2).

The heating of chabazite at temperatures higher than 500°C results in a decrease in adsorption capacity and crystallinity. At 650°C the material becomes amorphous having a surface area of $9.4\text{ m}^2/\text{g}$. Fig.5 shows a similar decrease of OH concentration with the increasing temperature. This phenomenon suggests a correlation between dehydroxylation and lattice collapse, that means, the dehydroxylated form is thermally unstable similar to clinoptilolite [Beyer (1975)] and contrary to mordenite, which was found to be crystalline above dehydroxylation temperatures, too [Beyer, Papp and Kailó (1975)].

Stability of H-chabazite and H-stilbite against water. The TG curves of H-chabazite and H-stilbite saturated with water vapour at room temperature, do not show the step characteristic of dehydroxylation, the curves decrease monotonously (curves II on Figs 2 and 3). After water treat-

ment the IR absorption bands at 3565 and 3635 cm^{-1} , which correspond to acidic lattice hydroxyl of H-chabazite, disappear indicating a structural change.

The crystallinity of both zeolites is preserved, however, at room temperature, but decreases sharply with increasing temperature (Figs 6 and 7). They are practically

Figures 6 and 7

amorphous above 120 °C. Similar structural change was observed in Y-zeolites, while the OH groups of H-mordenite and H-clinoptilolite are not affected by the same water treatment [Beyer, Papp and Kalló (1975)].

This phenomenon can be explained by the formation of mobile H_3O^+ ions from lattice protons and zeolitic water. These ions act like mineral acids dissolving aluminium from the lattice. This is in accordance with the observation that Y-zeolites are unstable against mineral acids. The stability of mordenite and clinoptilolite is due to the higher Si/Al ratio [Beyer, Papp and Kalló (1975)].

Stabilization of the stilbite structure. Coombs, Ellis, Fyfe and Taylor (1959) have found that epistilbite and wairikite are formed from stilbite at 250 °C. According to Pécsi-Donáth (1965) clinoptilolite or heulandite and wairikite are the products of transformation. Zeolitic water was assumed to play an important role in the stabilization of the struc-

ture cohering the lattice planes, because the collapse of the structure takes place when most of the water is removed from the lattice.

We found the stilbite structure to be stable in the NH_4^- or H-form up to 550°C . This observation modifies the explanation of the stabilizing effect of water. The electrostatic field of bivalent cations is weakened by hydration. The shielding effect decreases upon dehydration, hence the lattice of stilbite becomes unstable. The exchange of cations having a strong electrostatic field (e.g. Ca^{2+}) for other cations with a weaker field (e.g. NH_4^+) renders the structure more stable. In the H-form of the zeolites, however, the proton and the lattice oxygen form an OH group with a negligible electrostatic field.

Catalytic properties of clinoptilolite

H-clinoptilolite and H-mordenite, The results of Detrekőy, Jacobs, Kalló and Uytterhoeven (1974) show that H-clinoptilolite contains Brønsted acidic hydroxyl groups. The hydroxyl groups are transformed into Lewis acidic sites upon dehydroxylation and further increase of the temperature leads to the collapse of the crystal structure with disappearance of the Lewis sites. The concentrations of both kinds of sites were determined as a function of the

pretreatment temperature.

Isomerization of m-xylene under pressure was performed on H-clinoptilolite. The initial rate of m-xylene conversion was found to obey the equation

$$r = k \frac{Kp_{m-x}}{1 + Kp_{m-x}}$$

(where k is the rate constant, K is the adsorption equilibrium constant of m-xylene and p_{m-x} is the partial pressure of m-xylene).

The surface reaction is the rate determining step with an activation energy of 38 kcal/moles. 16 kcal/moles was found for the heat of adsorption of m-xylene. No deactivation of the catalyst could be observed.

The activity of natural H-mordenite in xylene isomerization is 10 times greater than that of H-clinoptilolite. The deactivation of the catalyst is, however, rapid regardless of the preparation methods. H-forms prepared by deammoniation as well as by acid treatment show similar behaviour.

The rate of isomerization decreases and selectivity changes with the dehydroxylation of H-clinoptilolite. This phenomenon indicates the role of another kind of active sites although less active, probably the presence of Lewis sites.

A similar change in catalytic activity and selectivity due to Brönsted site \rightarrow Lewis site transformation was observed by Beyer (1975), who investigated the cleavage of C-C and C-H bonds in propane and butane on H-clinoptilolite.

Upon oligomerization of 2-methyl-propene on H-clinoptilolite catalytic activity was found to be proportional to the concentration of the Brönsted centers i.e. the reaction proceeds exclusively on these sites.

A quite different behaviour was observed in the dehydration of methanol into dimethyl-ether. Brönsted and Lewis centers showed the same catalytic activity (see Fig. 8) and activation energy on the two different sites was

Figure 8

also the same.

Me²⁺-clinoptilolite. Breger, Chandler and Zubovic (1970) found that natural clinoptilolite, containing alkali and alkaline-earth metal cations does not contain acidic OH groups. In contrast to this, in the case of Y-zeolites the water molecules are dissociated in the strong electrostatic field of bivalent cations, which results in the formation of acidic OH groups according to Hansford and Ward (1971). Our studies carried out on a series of alkaline-earth derivatives of clinoptilolite support the finding of Breger and coworkers.

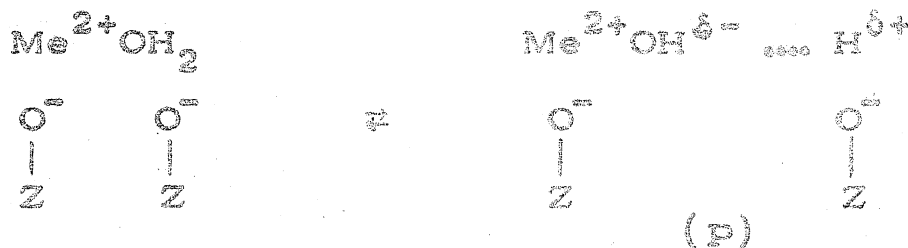
In spite of the absence of structural acidic OH groups - sources of catalytic activity in H-clinoptilolite - the partly hydrated clinoptilolite derivatives containing alkaline-earth metal ions were also active in different catalytic reactions.

The catalytic activity and selectivity of these forms depend on the nature of cation, Fig.9 shows the selectivity

Figure 9

of 1-butene isomerization (the ratio of the formation rates of cis- and trans-2-butenes) as a function of the diameter of the exchanged cation, i.e. of the strength of its electrostatic field.

As an explanation of the results we suppose, that, contrary to bivalent cation containing Y-zeolites, the electrostatic field of the bivalent cation cannot dissociate the water molecule attached to the cation, but it is able to polarize to some extent the strongly held water. The formation of this ensemble (the "P" site) can be visualized as follows:



The "P" center seems to be the active site in different catalytic reactions. In accordance with this assumption the removal of water leads to the deactivation of the zeolite catalyst.

Consequently besides the Brønsted and Lewis sites a third type of active sites may also exist in clinoptilolite in the presence of hydrated bivalent cations.

Monovalent metal derivatives of clinoptilolite and of other zeolites were found to be inactive in reactions studied by us.

Diffusion in clinoptilolite catalysts. The material used in the catalytic experiments consisted of grains of 0.5-1 mm in size. The clinoptilolite crystals of 0.1 μm were embedded in the grains. Varying the grain size between 0.05-2 mm no change in catalytic activity was observed indicating that the diffusion in the macropores of the rock cannot be the rate determining step even in reactions as fast as 10^{-5} moles $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$.

The diffusion in the zeolitic channel system was measured using IR spectroscopy and thermogravimetry. The intracrystalline diffusion coefficient obtained in this way was 10^{-12} - 10^{-13} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ for methanol and n-butenes. Comparing the mass transport of the zeolitic diffusion to that corresponding to the reaction rate, we have found that because

and methanol dehydration proceeds practically only on the external surface of the clinoptilolite crystals although the reactant molecules are able to penetrate the zeolitic channel system of clinoptilolite.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to express thanks to professor J.B. Uytterhoeven and Dr.P.A. Jacobs for fruitful discussions and to Dr.F. Koubowetz for the IR measurements of chabazite, Thanks are also due to Dr.J. Valyon for performing the surface area and adsorption measurements, and to Dr.E. Czárán for the electron microscopic work.

REFERENCES

- Barrer, R.M., Makkai, M.B.: *Can. J. Chem.* 42, 1481 (1964)
- Beyer, H.: *Acta Chim. Budapest* 84, 25 (1975)
- Beyer, H., Papp, J., Kalló, D.: *Acta Chim. Budapest* 84, 7 (1975)
- Breger, I.A., Chandler, J.C., Zubovic, P.: *Am. Mineral* 55, 825 (1970)
- Coombs, D.S., Ellis, A.J., Fyfe, W.S., Taylor, A.M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 17, 53 (1959)
- Detrekőy, E., Jacobs, P.A., Kalló, D., Uytterhoeven, J.B.: *J. Catalysis* 32, 442 (1974)
- Hansford, R.C., Ward, J.W.: *Adv. Chem. Ser.* 102, 354 (1971)
- Llengme, B.V., Hall, W.K.: *Trans. Faraday Soc.* 62, 3229 (1966)
- Papp J., Czárán Lné, Valyon J.: *Magyar Kémiai Folyóirat* 81, 442 (1975)
- Papp J., Kalló D.: *Magyar Kémiai Folyóirat* 75, 100 (1969)
- Pécsi-Donáth, E.: *Acta Geol. Hung.* 9, 235 (1965)
- Rabó, J.A., Angell, C.L., Kasai, P.H., Schomaker, V.: *Disc. Faraday Soc.* 41, 328 (1966)
- Reichert, B., Erdélyi, J.: *Tschernak's Min. Petr. Mitt.* 46, 237 (1935)
- Uytterhoeven, J.B., Christner, L.G., Hall, W.K.: *J. Phys. Chem.* 69, 2117 (1965)
- Venuto, P.B., Landis, P.S.: *Adv. Catalysis* 18, 259 (1968)

Table 1.

Comparison of USA and Hungarian clinoptilolite

	Hungarian clinoptilolite (A)	USA clinoptilolite (B)	$\frac{(A)}{(B)}$
loss of weight ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) on ignition of NH_4 -forms, wt%	10.33	18.0	0.57
adsorption of ammonia, meq/g	1.4	2.28 (2.4*)	0.61
isomerization rate of 1-butene (H-forms, 200 °C, 100 Torr), moles $\frac{1}{g_{\text{cat}}} \text{ s}^{-1}$;			
into cis-2-butene, r_{12}	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$6.2 \cdot 10^{-6}$	0.57
into trans-2-butene, r_{13}	$5.6 \cdot 10^{-6}$	$10.2 \cdot 10^{-6}$	0.55
selectivity, r_{12}/r_{13}	0.62	0.61	1.0
surface area, m^2/g by krypton adsorption	60	90	0.67
by mercury porosimetry	15.2	17.6	

*Theoretical value related to pure clinoptilolite, the formula of which is given by Breger, Chandler and Zubovic (1970).

LEGENDS TO FIGURES

Figure 1: Electron micrographs of the Hungarian natural mordenite.

Figure 2: TG (down) and DTA (up) curves of NH_4 -chebaziite (3.41 meq/g) after heating at 200°C for 90 minutes (the loss of weight is given in mg/g in parentheses); dotted lines represent the stoichiometric quantities of NH_3 and H_2O formed by deammoniation and dehydroxylation, respectively.

- I: without further pretreatment;
- II: after heating to 530°C followed by H_2O adsorption at room temperature;
- III: after heating to 750°C followed by H_2O adsorption at room temperature.

Figure 3: TG (down) and DTA (up) curves of NH_4 -stilbite (3.12 meq/g) after heating at 200°C for 90 minutes (the loss of weight is given in mg/g in parentheses); dotted lines represent the stoichiometric quantities of NH_3 and H_2O formed by deammoniation and dehydroxylation, respectively.

- I: without further pretreatment;
- Ia: after heating to 520°C followed by NH_3 adsorption at 20°C and then H_2O adsorption at room temperature;
- II: after heating to 520°C followed by H_2O adsorption at room temperature.

Figure 4: Relative intensities of the main lines in the X-ray powder pattern of NH_4 -stilbite.

- a: without pretreatment;
- b: heated at 420°C 2 hours in vacuo;
- c: " " 520°C " "
- d: " " 580°C " "

0375

after pretreatment NH_3 was adsorbed on each sample at room temperature.

Figure 5: Infrared spectra in the OH stretching region of H-chabazite after heating for 3 hours in vacuo of 10^{-5} Torr at different temperature
 a: 250 °C, b: 300 °C, c: 350 °C, d: 400 °C,
 e: 450 °C, f: 500 °C, g: 530 °C, h: 560 °C,
 i: 560 °C for 20 hours, k: 600 °C, l: 650 °C,
 m: 700 °C.

Figure 6: Relative intensities of some peaks in the X-ray powder patterns of NH_4 -chabazite (a), of H-chabazite saturated with water steam at room temperature without heating (b) and after 2 hours heating in air at 84 °C (c), 105 °C (d) and 124 °C (e).

Figure 7: Relative intensities of some peaks in the X-ray powder patterns of NH_4 -stilbite (a), H-stilbite after NH_3 (b) and H_2O (c) adsorption without subsequent heating, after NH_3 adsorption and heating at 200 °C (d).

Figure 8: Relative (Brönsted + 2x Lewis) acidity

$$\frac{c_{\text{LB}}^{\text{LB}}}{c_{450}^{\text{LB}}} (\Delta) \text{ and relative catalytic activity}$$

in methanol dehydration at 180 °C and 50 Torr

$$\frac{r_{\text{T}}}{r_{450}^{\text{T}}} (\square) \text{ of H-clinoptilolite as functions of}$$

the pretreatment temperature.

Figure 9: The selectivity of clinoptilolite derivatives exchanged with different bivalent cations in the catalytic isomerization of 1-butene to cis-2-butene and trans-2-butene at 200 °C and 100 Torr after pretreatment of the samples at 300 °C in vacuo.

Figure 2

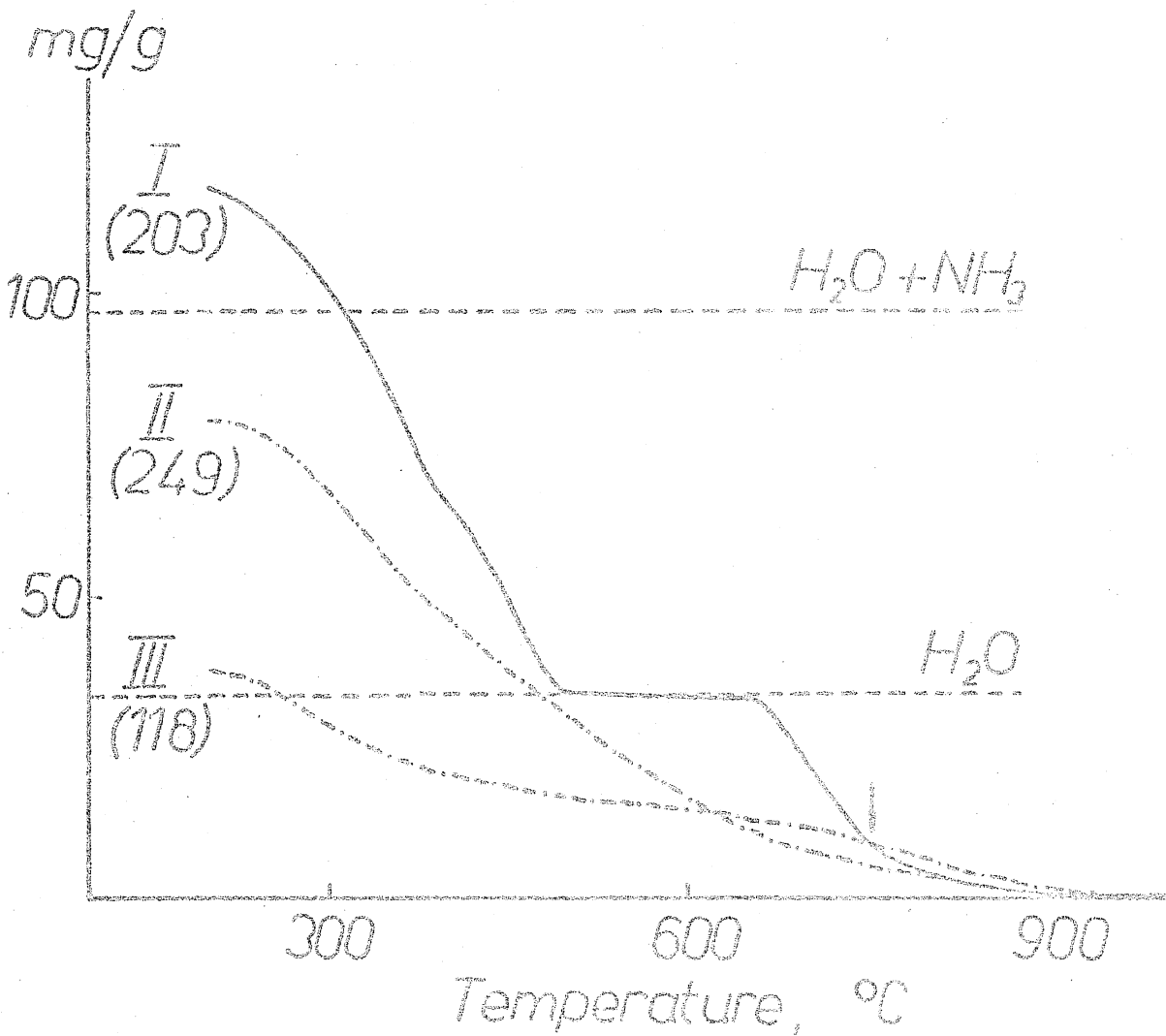
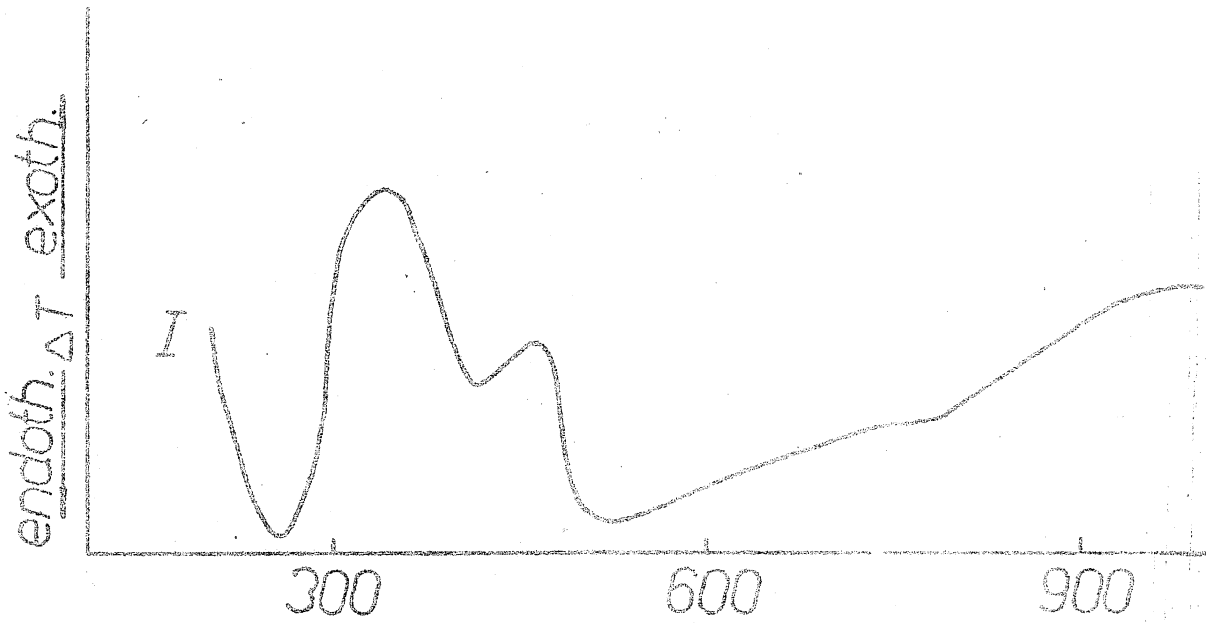
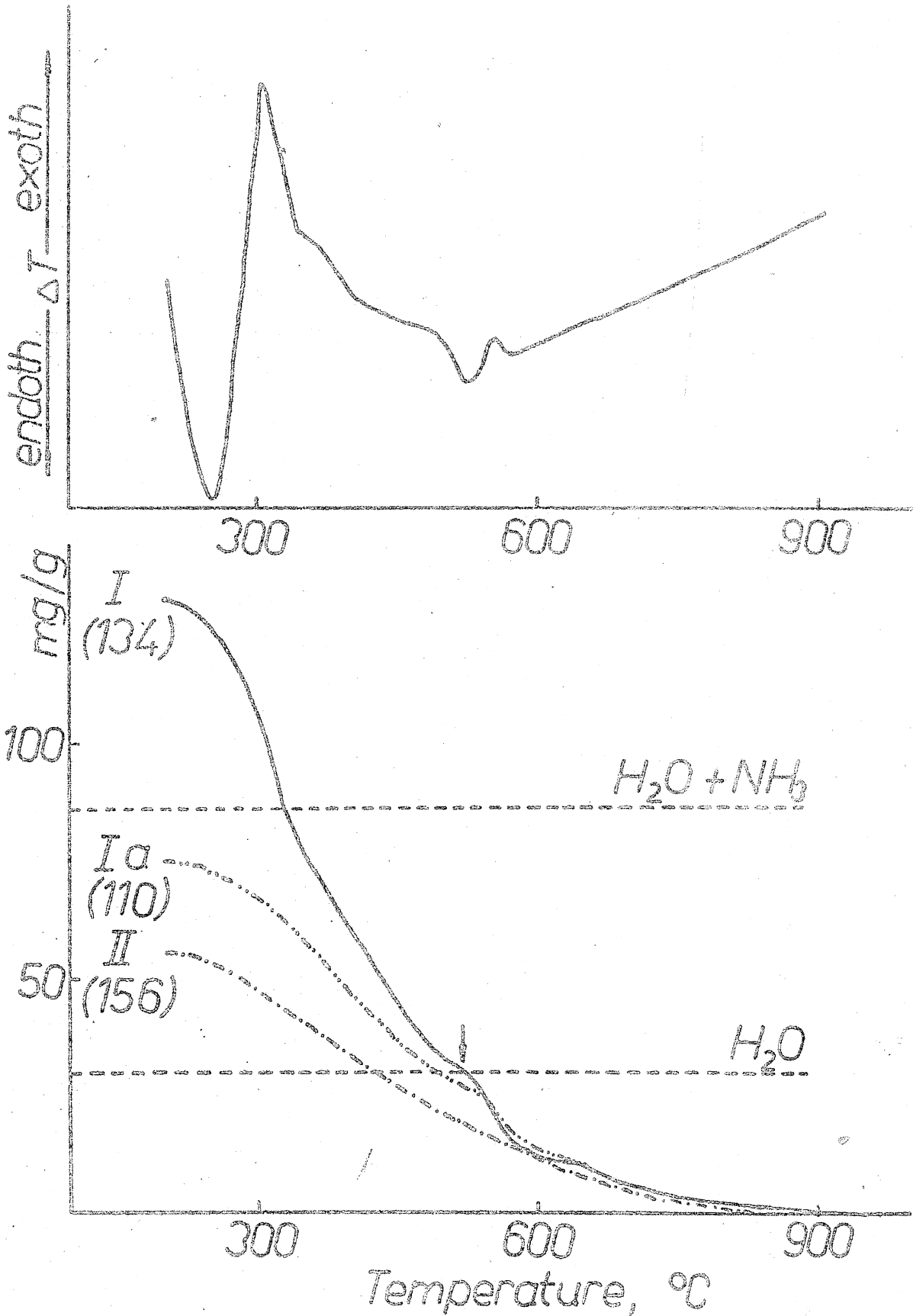


Figure 3



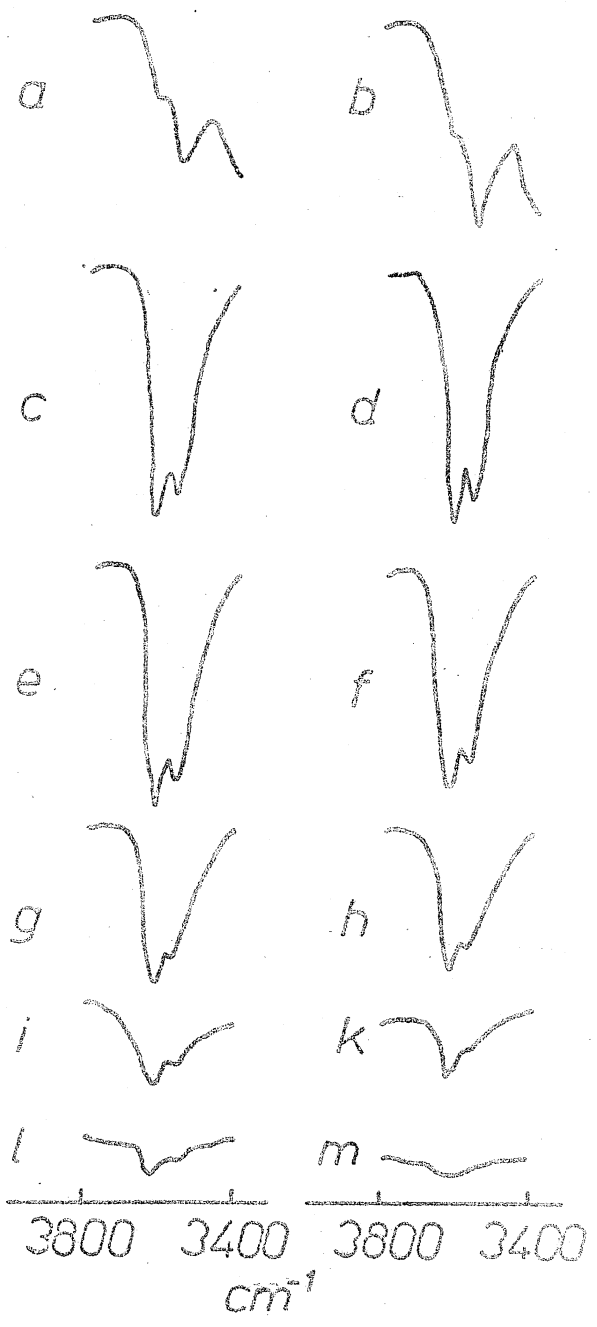
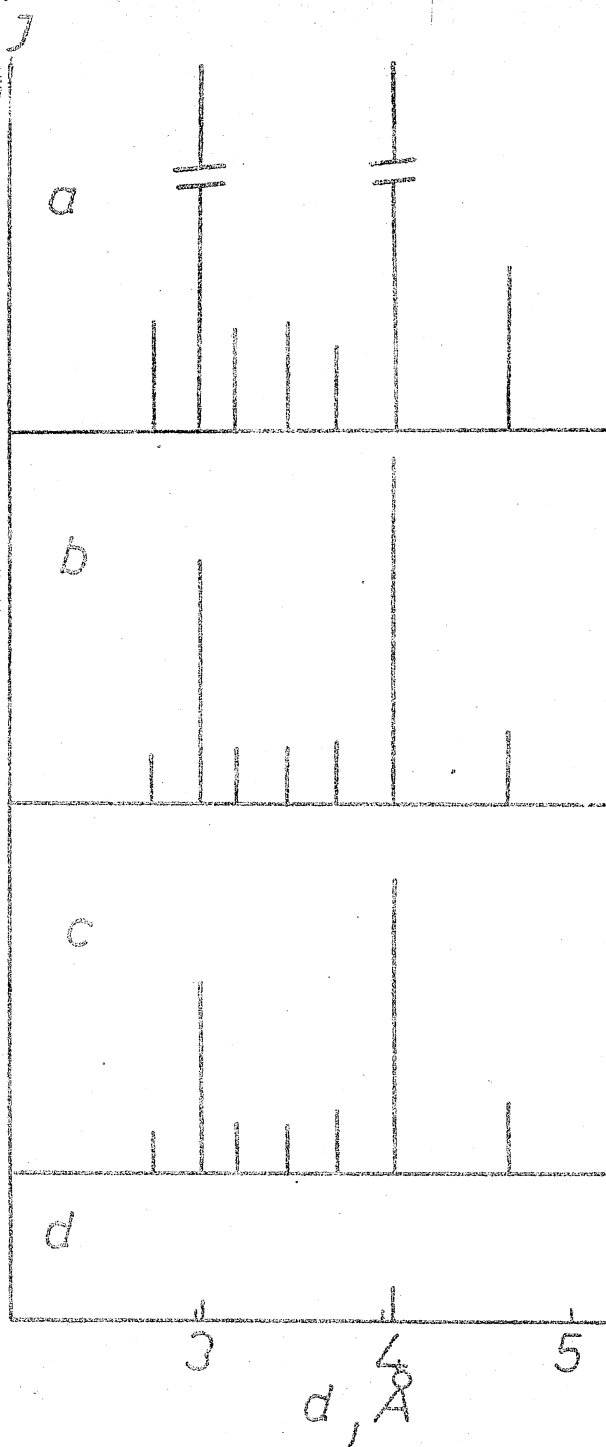


Figure 7

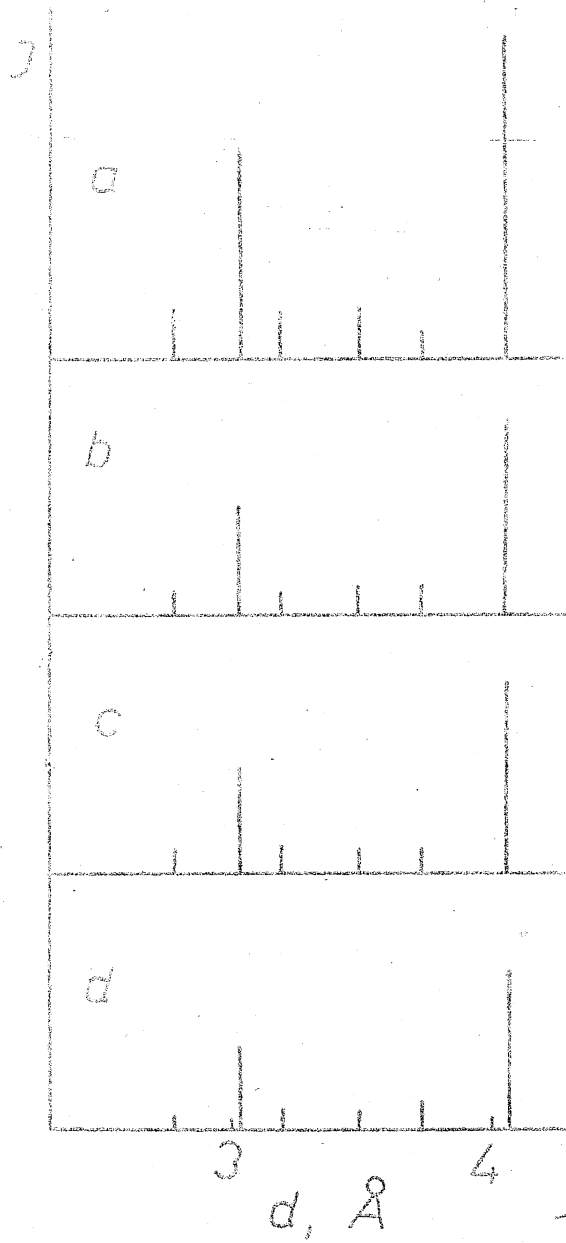


Figure 6

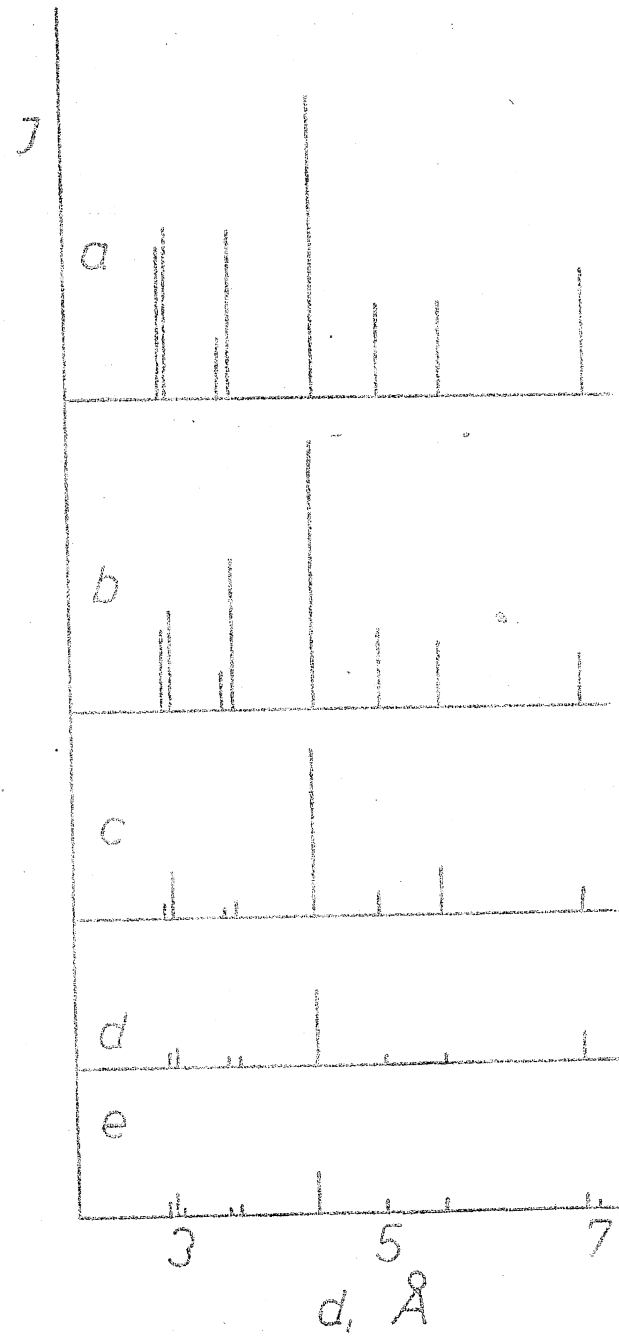


Figure 8

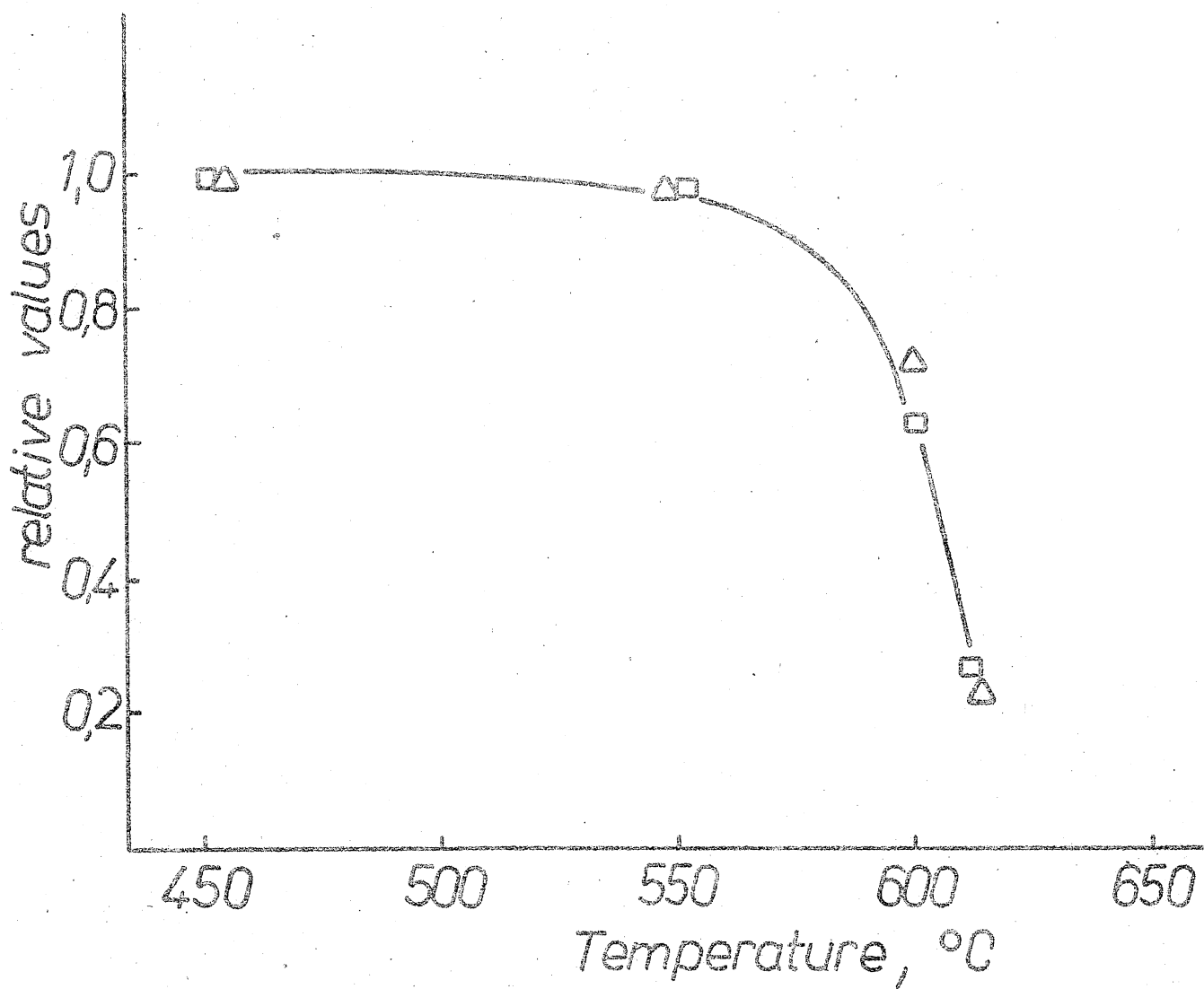
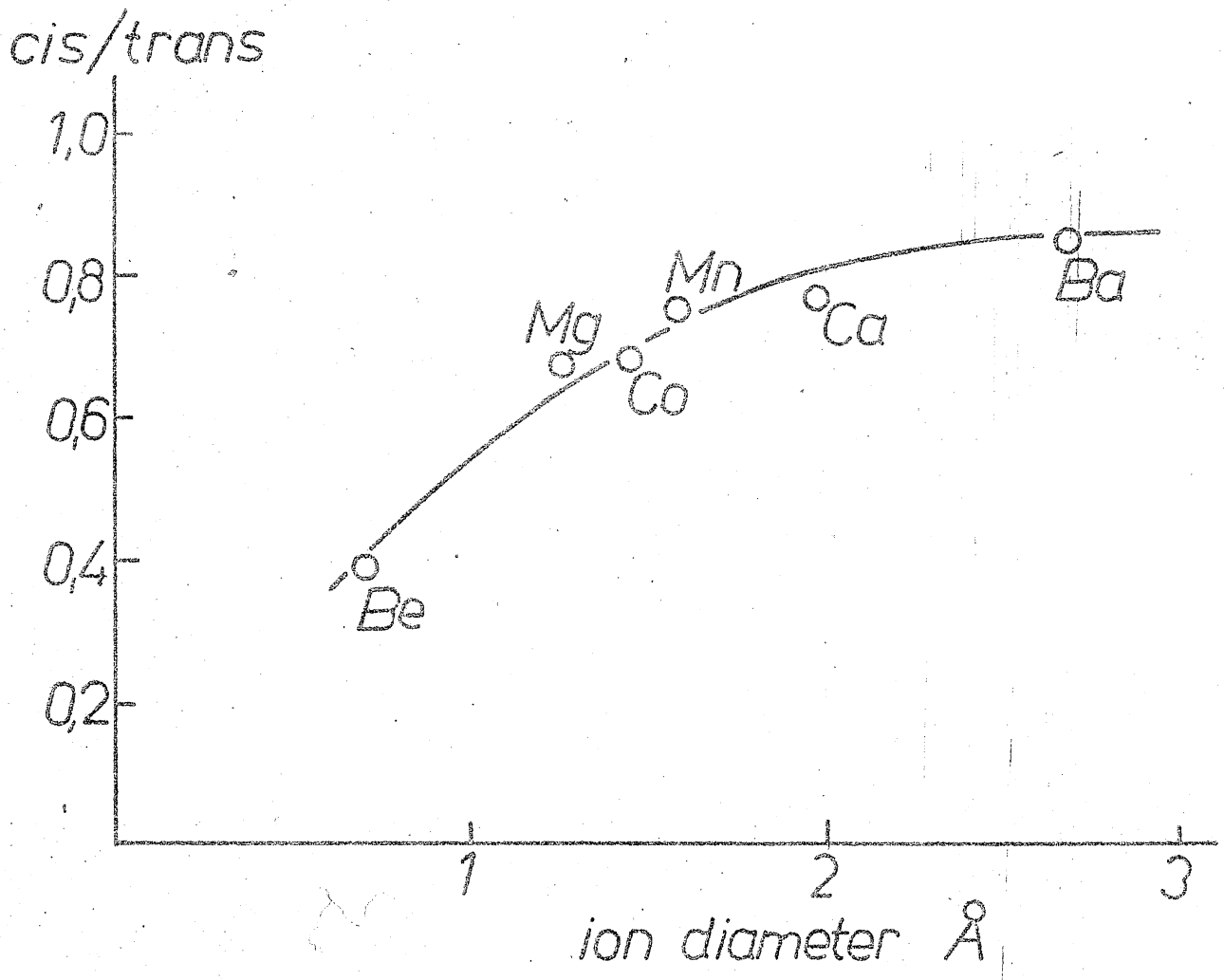


Figure 9



Modification in the Nature of Active Sites of Zeolites A by Co^{2+} Exchange

EMIL DETREKÖY and DÉNES KALLÓ

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences,
Budapest, Hungary

ABSTRACT

The isomerization of 1-butene to 2-butene and the oligomerization of 2-methyl-propene were investigated on K-A, Ca-A, Co,K-A, Co,Ca-A. Brönsted acidic sites associated with partly dehydrated bivalent cations are active in both reactions. The difference in the catalytic behaviour of the fully dehydrated Co^{2+} and Ca^{2+} forms in both reactions can be attributed to the effect of 3d electrons of Co^{2+} on the coordinated olefin molecules.

Introduction

Earlier studies showed that several zeolites exchanged with bi- or trivalent cations contain structural acidic hydroxyl groups generated from water molecules coordinated to the cation by the electrostatic field of the latter (1). The presence of OH groups and their acidity in transition metal containing Y zeolites was showed by Ward (2). Riley and Seff (3) obtained crystallographic evidence for the existence of OH groups in the hydrated, partially cobalt(II)-exchanged zeolite A.

The catalytic activity of the zeolites containing bivalent cations is explained by their structural hydroxyl groups (1) and by the polarizing effect of the cation on the reactant molecule (4).

If a zeolite containing transition metal cations is chosen, the role of the free coordination sites available for complexing of the reactant can be significant.

For the investigation of the different effects resulting from the catalytic activity of the transition metal ion exchanged zeolites, a comparative catalytic study of K^+ , Ca^{2+} and Co^{2+} containing zeolites A seemed

to be advantageous. The three metals are situated in the same row of the periodic table of the elements and the electron system around the Co^{2+} cation differs only in the presence of the $3d^7$ electrons from that of the Ca^{2+} ion.

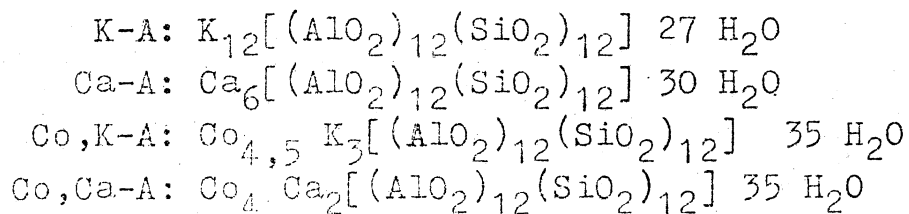
The cation positions in the lattice of the zeolite A and their change upon dehydration is nearly the same for both the Co^{2+} and Ca^{2+} cations and both derivatives are stable in their completely dehydrated forms (5-8).

In this study the formation and disappearance of different types of active sites of partially and fully dehydrated K^+ , Ca^{2+} and Co^{2+} exchanged zeolites A are traced in the isomerization of 1-butene and in the oligomerization of 2-methyl-propene.

The effects observed are related to the outer surface of the zeolite, which is supposed to represent the active sites of the intracrystalline pores. This approximation seems to be correct according to our present investigations. Our preliminary experiments and calculations showed that even in the case of n-butenes the mass transport in the pores is negligibly small compared to the rate of conversion observed, i.e., the effect of active sites in the intracrystalline pores can be neglected.

Experimental

Synthetic Linde A zeolite was used in its original and Co^{2+} -exchanged forms. The unit cell composition of the samples investigated corresponds approximately to the following formulas:



The 1-butene and 2-methyl-propene used were Fluka purum grade. Pyridine of uvasol quality was from Merck A. G. and dried with Linde 4A molecular sieve.

The isomerization of 1-butene and the reduction with hydrogen were performed in a closed static circulation system. The samples of 0,01-1 g were pretreated by heating for 1 hour at given temperatures in a vacuum of 10^{-3} Torr "in situ" in the reactor. The temperature of the isomerization was 200 °C, and the initial pressure of 1-butene 100 Torr. The rates (in $\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}} \text{s}}$) of con-

version of 1-butene to cis-2-butene and 1-butene to trans-2-butene, r_{12} and r_{13} , respectively, were determined.

The 2-methyl-propene oligomerization experiments were carried out in a conventional flow reactor. The pretreatment of the catalyst samples of 2-10 g was performed "in situ" in the reactor, passing a hydrogen flow of 400 ml/min for 1 hour at given temperatures. The moles per gramme feed of the monomer unconverted, n_A , and that of the dimer and trimer formed, n_B and n_C , respectively, were determined as a function of the reciprocal space velocity, W/F , given in $\frac{g_{cat}^s}{g_{feed}}$. The main

products of transformation are 2,4,4-trimethyl-pentene-1, 2,4,4-trimethyl-pentene-2 (dimers) and double bond isomers of 2,2,4,6,6- and 1,3,3,5,5-pentamethyl-heptenes (trimers).

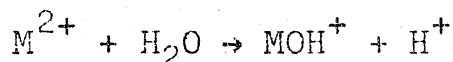
The water treatment of the samples preceding the isomerization of 1-butene was carried out for 5 minutes at 200 °C in a flow of nitrogen saturated with water vapour at room temperature.

The pyridine treatment was performed by introducing pyridine onto the catalyst bed at reaction temperature in an amount far above the surface chemisorption capacity of the sample.

Results and Discussion

Attempted Reduction of Co^{2+} Exchanged A-Zeolite. Co,K-A after dehydration at 350 °C and 10^{-3} Torr was kept for 1 hour in hydrogen stream at 300-600 °C and 760 Torr in a closed recirculation apparatus. No-consumption of hydrogen could be observed indicating that Co^0 was not formed.

Partly Dehydrated Co^{2+} Exchanged Zeolites A. In the case of partly dehydrated transition metal ion exchanged zeolites Y Ward (2) showed that the concentration of the Brönsted acidic sites increases linearly with the increasing ionization potential of the cations similarly as experienced with alkaline-earth zeolites (2a). The effect was attributed to the different strength of the electrostatic fields of the cations resulting in a different degree of fission of adsorbed water according to the following scheme:



No simple relationship was observed, however, between

the concentration of acid sites and catalytic activity (2)

It was shown for partially dehydrated Co,Na-A zeolite (3) that one Co^{2+} ion per unit cell resides in the sodalite unit while the other three are distributed at about equivalent sites on unit cell three fold axes and the latter cause the fission of the adsorbed water molecules. We have found that the partly dehydrated Ca-A, Co,K-A and Co,Ca-A samples were active both in 1-butene isomerization (Figure 1) and in 2-methyl-propene oligomerization (Figure 3) while K-A was inactive in both transformations.

As cited before (1-3), the catalytic activity in both reactions can be attributed to the Brönsted acidic OH groups in the partly dehydrated A zeolites containing bivalent cations:

The Effect of Dehydration and Rehydration. The 1-butene isomerization activity of the Ca-A sample decreases with dehydration and becomes zero for the completely dehydrated sample (Figure 1). It can be concluded that interaction between the charge of Ca^{2+} and the dipole induced in the 1-butene molecule is not sufficient for the activation of the latter.

The same kind of interaction results, however, in the activation of the 2-methyl-propene molecule as shown by the activity of the totally dehydrated Ca-A in the oligomerization reaction (Figure 3). The difference in activity of the dehydrated forms can be explained by a slight change in the position of the Ca^{2+} ion, moving along the three fold axis nearer to the centre of the sodalite cage and so becoming less accessible to the reactant.

The behaviour of samples containing Co^{2+} differs substantially from that of the Ca-A. While the activity of the Ca-A zeolite decreases both in 1-butene \rightarrow trans-2-butene and in 1-butene \rightarrow cis-2-butene transformations with increasing degree of dehydration, in the case of the Co^{2+} ion exchanged derivative the latter transformation seems to be independent of the dehydration between 200-600 °C (Figure 1). This phenomenon suggests that a reaction mechanism involving a common surface intermediate (carbonium ion) which is probable on the acidic forms is not dominating on the Co-forms. The two transformations may involve different surface intermediates which arise either on the same sites or on different sites. Since the activities of the Co-forms are independent of dehydration both in 1-butene \rightarrow cis-2-butene conversion and in 2-methyl-propene oligomerization, the two reactions may take place on the same active sites.

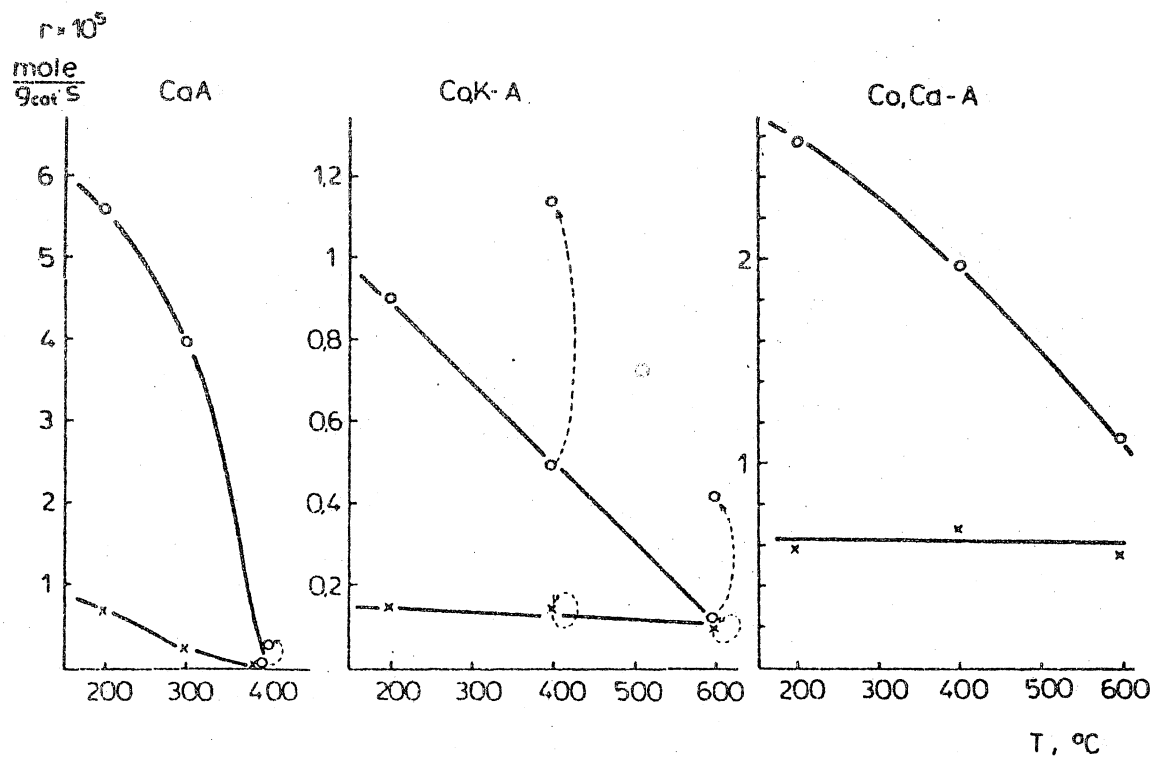


Figure 1. The rates of 1-butene \rightarrow cis-2-butene, r_{12} (x), and 1-butene \rightarrow trans-2-butene, r_{13} (o), transformations on Ca-A, Co,K-A, and Co,Ca-A zeolites as a function of the pre-treatment temperature. Dotted arrows show the effect of water readsorption on r_{12} and r_{13} .

It seems likely that the Co^{2+} ions are not equivalent. Some of them have the same position and the same degree of hydration or dehydration between 200 and 600 °C. It is also possible that hydrated as well as dehydrated Co^{2+} ions exhibit the same activity in these reactions.

Upon rehydration at 200 °C the 1-butene isomerization activities of the Ca-A and Co,K-A samples increase indicating a regeneration of the OH groups (Figure 1). The extensive rehydration of the Co,K-A in a 5 minutes period can be attributed to the high reactivity of the three-fold coordinated Co^{2+} ions similarly to that observed by Trifiro and coworkers (9) for the dehydrated Co,Na-A zeolite. Because of the relatively lower rate of rehydration of Ca-A, several hours were needed for the complete regeneration of the activity in the 2-methyl-propene oligomerization. This difference in the rate of rehydration is in agreement with the difference of the ionization potential of Ca and Co.

The Effect of Adsorbed Pyridine. Pyridine adsorption at 200 °C on Brönsted acidic hydroxyls decreases the catalytic activity in 1-butene isomerization of Ca-A, Co,K-A and Co,Ca-A (Figure 2), the oligomerization activity of Ca-A (Figure 4) while it does not influence the oligomerization activity of Co,K-A, independently of its dehydration (Figure 4). The lack of poisoning effect of pyridine indicates that 2-methyl-propene and its oligomers are adsorbed at 200 °C on the active sites stronger than pyridine, so that the Co^{2+} -cation — 2-methyl-propene interaction cannot be regarded as a simple Lewis acid-base interaction. It seems likely, therefore that the poisoning effect of pyridine in 1-butene \rightarrow cis-2-butene transformation may be attributed to the adsorption of pyridine on Co^{2+} cation, which is stronger than the adsorption of 1-butene.

The Kinetics of the Oligomerization on the Dehydrated Ca^{2+} and Co^{2+} Ions. Our earlier results (10) show that the mechanism of the 2-methyl-propene oligomerization on partially dehydrated Ca-A zeolite is of Rideal-Eley type and proceeds probably via carbonium ions like that observed in the same reaction on a Brönsted acidic synthetic ion exchange resin (11) where similarly a larger adsorption coefficient of the monomer than of the dimer was found.

The course of the reaction is quite different on partially dehydrated Ca-A and on fully dehydrated Co,K-A as can be seen in Figure 5. The product retardation on Co,K-A may be evidenced in contrast to Ca-A, where the

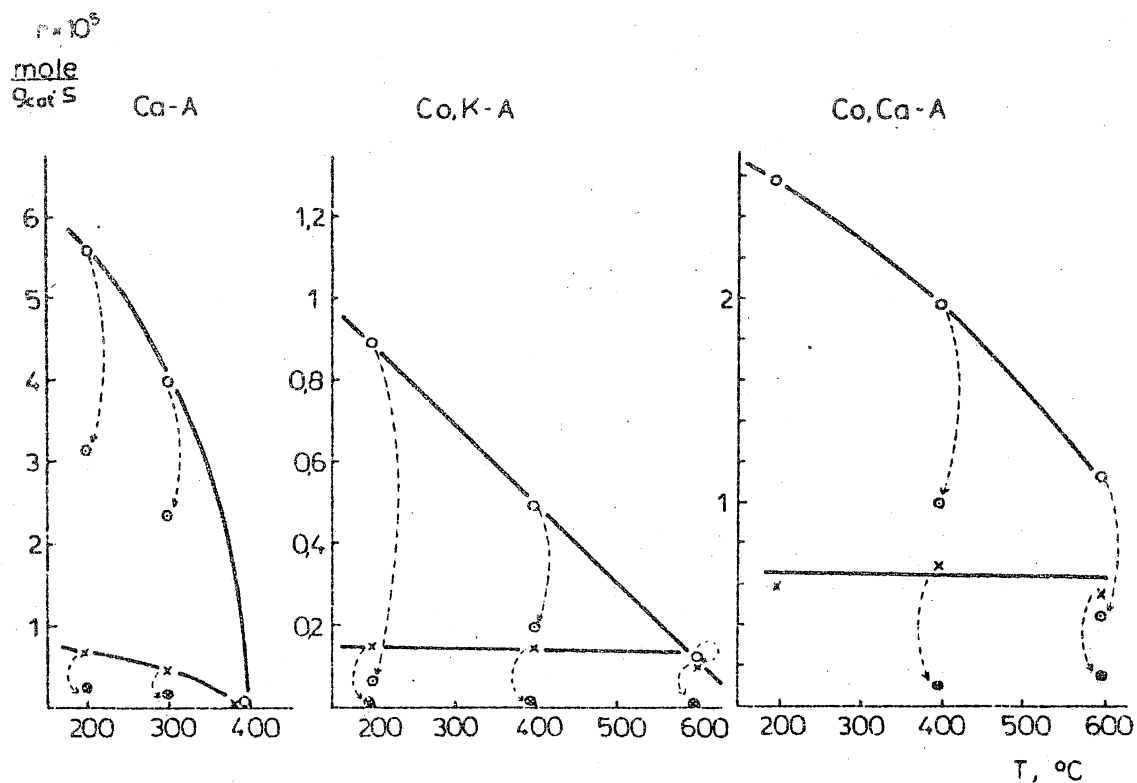


Figure 2. The effect of pyridine adsorption at 200°C on the 1-butene isomerization activity of Ca-A, of Co,K-A, and of Co,Ca-A zeolites. (×), r_{12} before pyridine adsorption; (⊗), r_{12} after pyridine adsorption; (○), r_{11} before pyridine adsorption; (⊙), r_{11} after pyridine adsorption.

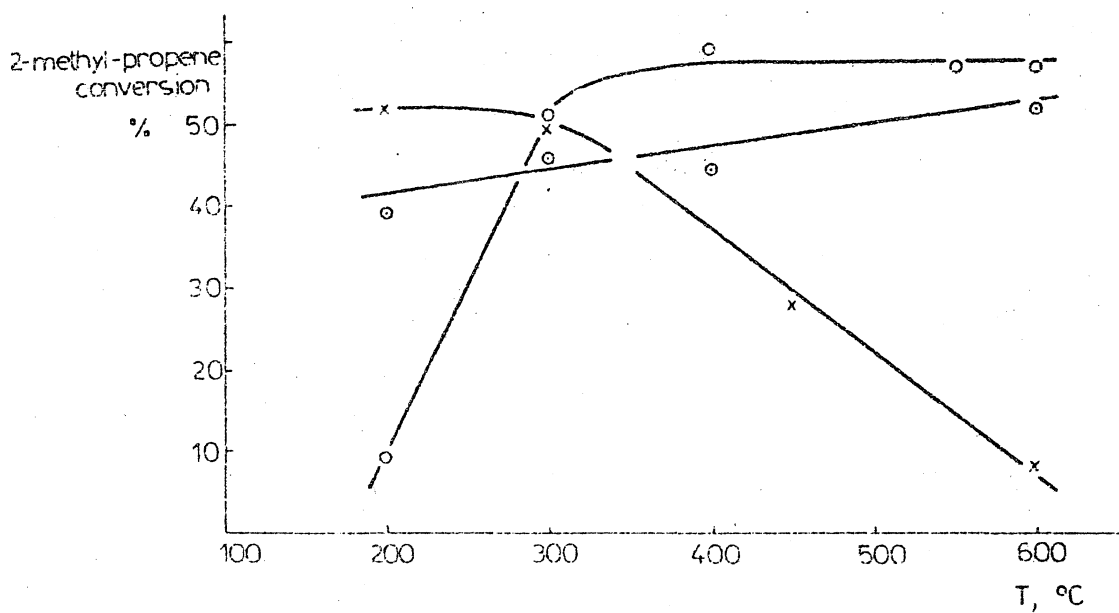


Figure 3. Conversion of 2-methylpropene at 200°C as a function of the pretreatment temperature on (×), Ca-A; (⊙), Co,K-A; and (○), Co,Ca-A zeolites; $W/F = 2.5 \cdot 10^3$ g_{cat} s g⁻¹ feed.

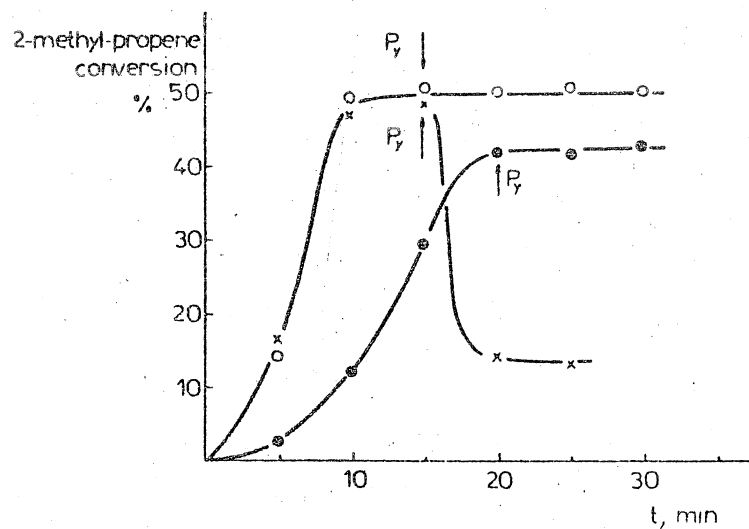


Figure 4. The effect of pyridine on the 2-methylpropene oligomerization activity of Co,K-A pretreated at 600°C (○), of the Co,K-A pretreated at 220°C (●), and of the Ca-A pretreated at 300°C (×). The temperature of the oligomerization 200°C. $W/F = 2.5 \cdot 10^3 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ s g}^{-1}_{\text{feed}}$.

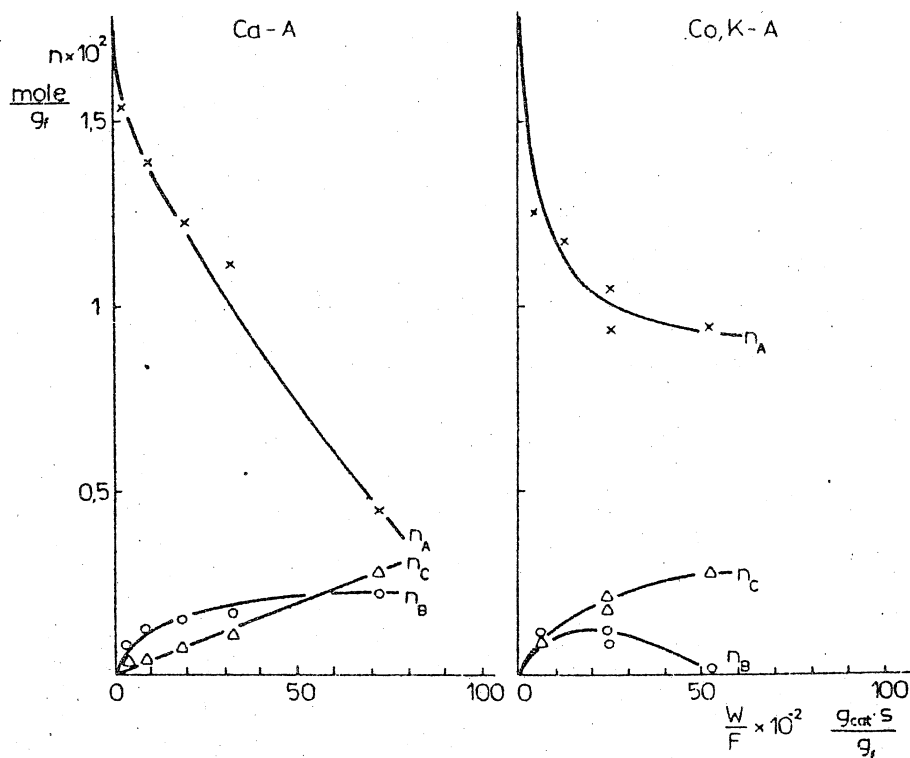


Figure 5. Conversion curves of 2-methylpropene oligomerization at 150°C on Ca-A pretreated at 300°C and on Co,K-A pretreated at 450°C; (×), n_A , moles of the monomer; (○), n_B , moles of the dimer; (Δ), n_C , moles of the trimer in 1 g of feed.

adsorption of the monomer is predominant.

The disappearance of the dimer from the gas phase at longer contact times on Co,K-A shows that the trimer forms from gas phase dimer and adsorbed monomer, too. From the rates of formation of the products it can be concluded that the higher the molecular weight, the stronger the adsorption.

Conclusions

It is known that the ability of a cation for complexing ligand molecules depends on its charge and size. In the fourth row of the periodic system the sequence of ionic radii is $K^+ > Ca^{2+} > Co^{2+}$.

Because of its small charge and big ionic radius the K^+ ion can neither dissociate the neighbouring water molecule nor form a reactive complex with olefin molecules and so can neither indirectly nor directly be a source of catalytic activity as it was in fact found for both reaction studied.

The difference in Ca^{2+} and K^+ ions both in ionic radius and in charge is significant, hence Brönsted acidic surface hydroxyls can be found in partly dehydrated Ca-A zeolite which proves catalytically active in the reactions investigated. Corresponding to its enhanced ability for complexing, the Ca^{2+} ion is able to activate olefin molecules of higher reactivity (2-methylpropene).

The complexing ability of the Co^{2+} is even higher. Its position in the framework of zeolite A is similar to that of the Ca^{2+} ion. In addition to the water fission, however, it is able to activate the less active olefins (e.g. 1-butene), too.

The replacement of Ca^{2+} ions by K^+ , results in the non-dissociation of the adsorbed water molecules, and a decrease in the catalytic activity. The catalytic activity in the isomerization is the sum of the activities of hydrated Ca^{2+} and Co^{2+} ions.

In the case of the totally dehydrated samples, both dehydrated K^+ and dehydrated Ca^{2+} ions are inactive by themselves. Surprisingly, in spite of this, a large difference was found between the 1-butene isomerization activities of the Co,K-A and Co,Ca-A derivatives although their Co^{2+} content was nearly the same. The possible unequal cation distribution cannot explain the high difference observed in the catalytic activities.

The supposed sources of the catalytic activity, the dehydrated Co^{2+} cations, are situated in S_{II} positions where the surrounding ligand field of D_{3h} symmetry of oxygen atoms has presumably a strong effect on

the complexing $3d^7$ electron system of the ion. This ligand field is probably significantly influenced by the nature of the neighbouring cations (K^+ , Ca^{2+}).

Literature Cited

1. Eberly, P. E., J. Phys. Chem. (1968), 72, 1042.
2. Ward, J. W., J. Catalysis (1971), 22, 237.
- 2a. Ward, J. W., J. Catalysis (1969), 14, 365.
3. Riley, P. E. and Seff, K., J. Phys. Chem. (1975), 79, 1594.
4. Pickert, P. E., Rabó, J. A., Dempsey, E. and Shomaker, V., "Proc. 3rd. Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam 1964". Vol I. p. 714, Wiley, New York (1965).
5. Breck, D. W., Eversole, W. G., Milton, R. M., Reed, T. B. and Thomas, T. L., J. Am. Chem. Soc., (1956), 78, 5963.
6. Seff, K., "Account of Chemical Research" Dep. of Chem. Univ. of Hawaii, Honolulu, Hawaii (1975).
7. Amaro, A. A., Kavacini, C.L., Kunz, K. B., Riley, P. E., Vance, T. B., Jr, Yanagida, R. Y. and Seff, K., "Mol. Sieves Proceedings on the Third Intern. Conf. on Molecular Sieves 1973". p. 113, Zurich, Switzerland, Leuven Univ. Press (1973).
8. Seff, K. and Shomaker, D.P., Acta Cryst. (1967), 22, 162.
9. Hoser, H., Krzyzanowski, S. and Trifiro, F., J. Chem. Soc. Faraday Transactions, I. (1975), 71, 665.
10. Detreköy, E. and Kalló, D., Third Intern. Conf. on Heterogeneous Catalysis, 1975, Varna, Bulgaria
11. Haag, W. O., Chem. Eng. Progress, Symposium Series (1967), 63, 140.

A KLINOPTILOLIT KÜLÖNBÖZŐ SAVAS CENTRUMAINAK KATALITIKUS HATÁSA A METANOL DEHIDRATÁLÁSÁBAN

Detrekőy Emil és Kalló Dénes

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

Ismeretes, hogy heterogén katalitikus reakciókban gyakran szoros összefüggés áll fenn a katalizátor savassága és aktivitása között. A katalizátor és a reaktáris közti kölcsönhatás viszonylagos savasságuk illetve bázicitásuk függvénye. Parera és munkatársai [1.] megfigyelték, hogy az amorf aluminoszilikát felületén lévő savas centrumok közül csak a legerősebbek aktívak a metanol dimetiléterrre történő dehidratálásában.

Stone és Agudo [2.] vizsgálatai alapján a különböző Y-molekulaszíták közül a H-forma a legaktívabb propán-2-ol dehidratálásában. A reakció aktív centrumai Gentry és Rudham [3.] szerint a Brönsted savas hidroxilcsoportok.

Noller és Senkyr [4.] kimutatta, hogy azok a Brönsted savas hidroxilcsoportok, amelyek a kétértékű kationokat tartalmazó, részlegesen dehidratált X- és Y-zeolitokban találhatóak, nem lépnek kölcsönhatásba metanollal az infravörös spektroszkópiai mérések tanúsága szerint.

Az n-butén izomerizációjakor klinoptilolitszármazékokon viszont azt tapasztalták, hogy a reakció nagyságrendileg ugyanolyan sebességgel megy végbe a különböző sáverősségeket reprezentáló H- és alkáliföldfém-formákon [5.], noha az alkáli-

földfém-tartalmú klinoptilolitszármazékok nem tartalmaznak szerkezeti hidroxilcsoportokat [6,7]. Annak ellenére tehát, hogy az utóbbi reakció savas centrumon megy végbe, sebességét a sáverősség számottevően nem befolyásolja.

Vizsgálataink célja az volt, hogy

- (1) a különböző klinoptilolitszármazékok savasságát jellemezzük a katalizátor sáverősségére érzékeny metanol-dehidratálás sebessége alapján;
- (2) a dehidratálás kinetikáját felderítsük;
- (3) a kísérletek eredményeivel összhangban valószínűsítsük az adszorbeált felületi közterméket.

A metanol adszorpcióját infravörös spektroszkópiai úton vizsgáltuk, a kinetikai méréseket sztatikus zárt cirkulációs reaktorban végeztük.

KISÉRLETI RÉSZ

A katalizátorok. A hazai előfordulású természetes klinoptilolittartalmú kőzet [8] 1-2 mm-es szemcsefrakciójából indultunk ki. Kimerítő ioncserével először a kálium-formát készítettük el, majd ebből további ioncserével kaptuk a megfelelő származékokat. Kísérletek előtt az egyes mintákat 10^{-3} Torr-on adott hőmérsékleten adott ideig aktiváltuk.

Az infravörös spektroszkópiai mérések. Az infravörös spektroszkópiai méréseket Beckman IR 12 spektroszkóppal végeztük (kétsugárutas spektroszkóp rácisos monokromátorral, felbontóképessége 1300-1700 cm^{-1} között 1,5 cm^{-1} , 2600-3800 cm^{-1} között 2,5 cm^{-1}). Az NH_4 -formába vitt mintát először megfelelő finomságú porrá őröltük, hogy belőle kb. 10 mg/cm^2 vastagságú lemezt préselhessünk, amelyet fűthető, leszivatható és gázbevezetővel ellátott mérőcellában vizsgáltunk. A lemezt magában a cellában kezeltük elő 60 percig 10^{-3} Torr nyomáson 400°C -on, amikor is az NH_4 -formából a H-forma keletkezett.

Kinetikai mérések. A metanol dehidratálását zárt, gradiens nélküli, recirkulációs reaktorban vizsgáltuk. (A rendszer térfogata 150 ml volt; mintavevő csapon keresztül közvetlenül gázkromatográfhoz csatlakozott.) A katalizátort a reaktorban 10^{-3} Torr-on 200 és 700°C között kezeltük elő. A reakció hőmérsékletét 140 - 260°C között változtattuk, a kezdeti metanolnyomást (p_A^0 -t) pedig 20 és 100 Torr között. Az egyes kísérletekhez $0,01$ - 1 g katalizátort mértünk be.

A rendszerből a mérés alatt vett minták gázkromatográfias elemzésének értékeiből meghatároztuk a metanolnak és a keletkezett dimetiléternek móltörtjét a gáztérben (x_A, x_E). A reakció lefutásának független változóját, a "kontakt idő"-t a következőképpen definiáltuk:

$$\tau = \frac{t_m}{n_A^0}$$

ahol t : a metanolnak a cirkulációs rendszerbe történő bemérésétől kezdve eltelt idő, s

m_c : a katalizátor tömege, g,

n_A^0 : a bemért metanol mennyisége, mól.

Tekintettel arra, hogy a $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-O-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ dehidratálási reakcióban a vízgőz a gáztérben marad, az összes gázmennyiség mindvégig n_A^0 , vagyis

$$x_E = \frac{n_E}{n_A^0} \quad \text{és} \quad x_A = \frac{n_A}{n_A^0}$$

Az összetartozó móltörtéket és τ értékeket ábrázolva kaptuk a konverziós görbéket, melyek kezdeti, lineáris szakaszának iránytangensei alapján meghatározott reakciósebességek:

$$r_E = \frac{\Delta x_E}{\Delta \tau} \left[\frac{\text{mól dimetiléter}}{\text{g}_{\text{kat}} \text{ s}} \right]$$

$$-r_A = \frac{\Delta x_A}{\Delta \tau} \left[\frac{\text{mól metanol}}{\text{g}_{\text{kat}} \text{ s}} \right]$$

$$r_A = -2r_E$$

Kísérleti eredmények

Metanol adszorbeáltatva H-klinoptiloliton 25°C -on és 6 Torr nyomásnál, a H-klinoptilolit savas hidroxilcsoportjainak tulajdonítható [7] νOH rezgési sáv 3620 cm^{-1} -nél eltűnik, és két új sáv jelenik meg 2950 cm^{-1} és 2840 cm^{-1} hullámszámnál, melyek $-\text{CH}$ vegyértékrezgéseknek felelnek meg. Szobahőmérsékleten leszivatva a küvetében lévő mintát, a két sáv intenzitása kb. 1/10-ére csökken, a νOH -ra jellemző 3620 cm^{-1} -es sáv

viszont nem jelenik meg. Fellehetően csak a gyengén adszorbeálódott metanol távozik a felületről.

Ha a fentiekhez hasonlóan a metanolt 160°C -on adszorbeáltatjuk, majd a mintát leszivatjuk, a νOH -ra jellemző sáv 3620 cm^{-1} -nél nem tűnik el teljesen (1. ábra), ugyanakkor

1. ábra

a 2840 cm^{-1} -es és 2950 cm^{-1} -es sáv intenzitása kisebb, mint a szobahőmérsékletű adszorpciót és szivatást követően.

400°C -os szivatással a metanol nagyrészt eltávolítható a felületről (1. ábrán c spektrum). A 2840 és 2950 cm^{-1} hullám-számú sávok maximuma kismértékben magasabb értékek felé tolódik el; az észlelt 2860 és 2960 cm^{-1} -es sávok minden valószínűség szerint felülethez kötődő metoxi csoportok jelenlétére utalnak; ui. Wu, White és Venuto ugyanezeknél a hullám-számoknál figyelt meg metoxi csoportokat [9], melyek tetrametil-ammonium-offretit 300 - 400°C -os bomlása után maradnak vissza a felületen.

A metanol dehidratálása különböző klinoptilolitszármazékokon

Az I. Táblázat mutatja a maximális aktivitást eredményező előkezelési hőmérsékleten szivatott klinoptilolitszármazékok aktivitási jellemzőit a metanol dehidratálásában.

Látható, hogy katalitikus aktivitás szempontjából a különböző klinoptilolitszármazékokat két csoportra oszthatjuk. Az

elsőbe a különbözőképp előállított H-formákat sorolhatjuk. A másikba az alkálifém- és alkáliföldfém-származékokat.

A H-formák aktivitása lényegesen nagyobb mint az lóbbiaké, amelyek közül csak a Be-formának kiugróan nagy az aktivitása. Ha a K-formát 0,1 N KOH-val hidegen mossuk, aktivitása még egy nagyságrenddel csökken. A savas kezeléssel előállított H-forma aktivitása a deammonizálással nyert H-formáéhoz képest azért kisebb, mert a proton savas kezeléssel történő bevitele kisebb mértékű mint az ammóniumos ioncsere [7].

Az NH_4 -klinoptilolit aktivitása 450°C -os előkezelési hőmérsékletig az OH-csoportok kialakulásával párhuzamosan nő, 560°C -ig közel állandó, majd meredeken csökken (2. ábra). A nyomás változtatva azt tapasztaltuk, hogy a metanol

2. ábra

kezdeti átalakulási sebessége lineárisan nő a metanol kezdeti parciális nyomásával (3. ábra). Ugyancsak kinetikus első

3. ábra

rendet kapunk a metanolra, ha a metanol konverziós görbójét az elsőrendű kinetikának megfelelően transzformáljuk (4. ábra).

4. ábra

Az NH_4 -formából különböző hőmérsékleteken végzett előkezeléssel kapott klinoptilolitszármazékokon meghatároztuk az elsőrendű dehidratálás látszólagos aktiválási energiáját 140 - 200°C hőmérsékletközben kapott mérési eredmények

alapján. Az 5. ábrán látható, hogy az aktiválási energia 200-600 °C-os előkezelési hőmérséklet között állandó, 700 °C-on

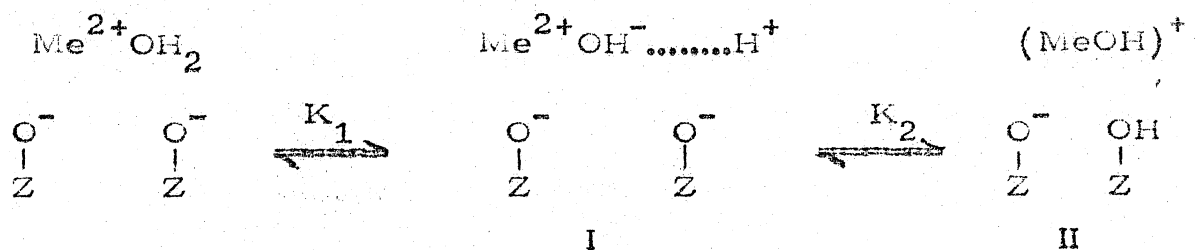
5. ábra

viszont lényegesen kisebb.

AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A katalitikusan aktív centrumok és az adszorbeált felületi species

Figyelemre méltó, hogy amíg az alkáliföldfém-klinoptilolitszármazékok aktivitása a n-butén-izomerizációban nagyjából megegyezik a H-klinoptilolit aktivitásával [10], addig a metanol-dehidratálásban az előbbieket aktivitása lényegesen kisebb. A metanol-dehidratálás föltehetően csak azokon az erősebben savas centrumokon megy végbe, melyek kialakulása az alkáliföldfém-zeolitoknál a következő sémával szemléltethető:



K_1 és K_2 egyensúlyi állandó függ a zeolitfajtától és a cserélhető fémkationtól (Me^{2+} -tól). A kétértékű kationokat tartalmazó klinoptilolitszármazékokban K_1 értéke nagy, tehát valamennyi hidratált fémkationból képződik az I-es típusú savas centrum. Ha nagyobb a kation elektrosztatikus potenciálja (pl.

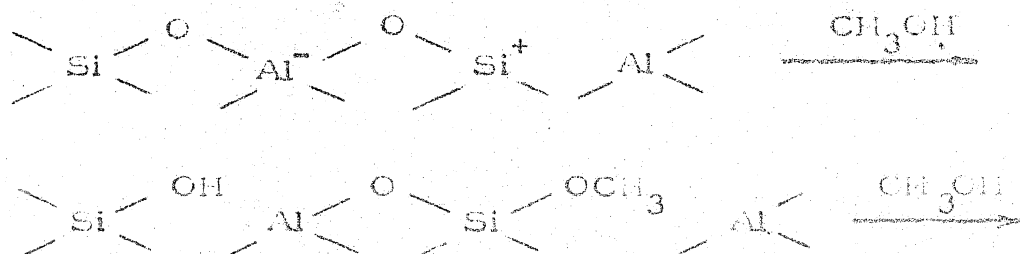
berillium esetén), K_2 értéke is nagyobb lesz, vagyis az aktívabb II centrum nagyobb számban áll elő. A diszkrét OH-csoportok koncentrációja azonban még a Be-klinoptilolit esetében sem éri el az infravörös spektroszkópiail kimutathatóság alsó határát [6,7].

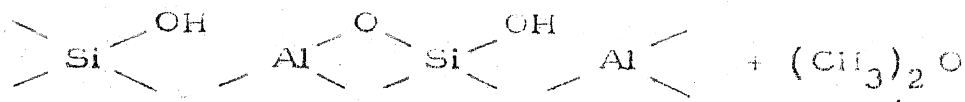
Érdekes, hogy a metanol dehidratálása a II-forma dehidroxilezésével (400°C -os előkezelési hőmérsékletek felett) létrejövő Lewis centrumokon is végbemegy. A reakció aktiválási energiája mindkét típusú centrumon ugyanaz (5. ábra) és az aktivitás arányos a Brönsted centrumok és a Lewis centrumok kétszeresének összegével (6. ábra).

6. ábra

Az aktiválási energiák egyezése a Brönsted és a Lewis alakulatokon arra mutat, hogy a reakció aktív centruma mindkét esetben ugyanaz.

Az infravörös spektroszkópiail vizsgálatok tanúsága szerint metoxi csoportok kialakulása csak a dehidratálási reakció hőmérsékleténél lényegesen magasabb hőmérsékleteken valószínűsíthető (1. ábra). Feltételezzük ezért, hogy a Lewis centrumok metanollal reagálva Brönsted centrumokká alakulnak át, amit szematikusan a következőképp szemléltethetünk:



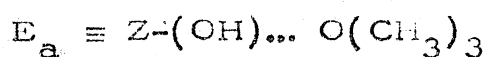
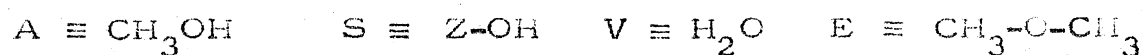


A reakció a továbbiakban a képződött Brönsted OH-csoportokon megy végbe. Ez az elképzelés összhangban van azzal a kísérleti megfigyeléssel is, hogy a katalitikus aktivitás arányos a Brönsted centrumok és a Lewis centrumok kétszeresének összegével.

A metanol feltehetően hidrogén-hidas szerkezet kialakulása révén kemisorbealódik az OH-csoporton: $Z-(\text{OH})\dots(\text{HO})-\text{CH}_3$.

A dehidratálás kinetikája

Az előbbiekkal egyezésben $Z-\text{CH}$ Brönsted savas centrumot és $Z-(\text{OH})\dots(\text{HO})-\text{CH}_3$ kemisorbeált metanolmolekulát feltételezve, a metanol katalitikus dehidratálására a következő két reakcióutat tekintjük lehetségesnek a Rideal-Eley mechanizmus alapján, az alábbi egyszerűsítő szimbólumok bevezetésével:

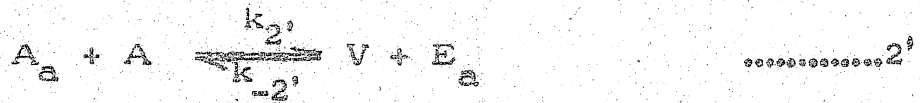


(I) amennyiben a víz erősebben adszorbealódik, mint a képződött éter





(II) amennyiben az éter erősebben adszorbeálódik, mint a képződött víz



A Langmuir-Hinshelwood mechanizmus lehetőségét kizárhatjuk, mivel a szomszédos OH-csoportok távolsága akkora, hogy nem teszi lehetővé a két vicinálisan kemisorbeált metanol-molekula közötti kölcsönhatást.

A rövidség kedvéért a kinetikai összefüggéseket csak a reálisabbnak tűnő (I) sémára adjuk meg; E- és V-, valamint 2- és 2'-, 3- és 3'-indexű mennyiségek egyszerű felcserélésével juthatunk a (II) sémára érvényes kifejezésekhez.

Az (I) reakcióút egyes lépéseinek sebessége:

$$r_1 = k_1 p_A^0 - k_{-1} \theta_A \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 p_A^0 \theta_A - k_{-2} p_E \theta_V \quad (2)$$

$$r_3 = k_3 \epsilon_V - k_{-3} p_V \theta_0 \quad (3)$$

(ahol p_A a metanol, p_E a dimetiléter és p_V a víz parciális

nyomása a gáztérben, θ_o az aktív centrumok borítatlan hányada, θ_A az aktív centrumok metanollal, θ_V pedig vízzel borított hányada).

Kvázistacionárius állapotot feltételezve, a boritottságok "kontakt idő" szerinti változása zérus, ami

$$\theta_A\text{-ra} \quad k_1 p_A \theta_o - k_{-1} \theta_A - k_2 p_A \theta_A + k_{-2} p_E \theta_V = 0 \quad (4)$$

$$\theta_o\text{-ra} \quad -k_1 p_A \theta_o + k_{-1} \theta_A + k_3 \theta_V - k_{-3} p_V \theta_o = 0 \quad (5)$$

θ_V -re ugyanez (4) és (5) összegeként adódik ki. A három ismeretlen θ érték meghatározásához szükséges harmadik független egyenlet:

$$\theta_A + \theta_V + \theta_o = 1 \quad (6)$$

(4), (5), (6) három ismeretlenes egyenletrendszerből meghatározott θ értékek egyszerűsítő jelölésekkel kifejezve a következők:

$$\theta_A = \frac{\delta_A}{\Sigma \delta} = \frac{k_1 p_{-2} p_A p_E + k_{-2} k_{-3} p_E p_V + k_1 k_3 p_A}{\Sigma \delta} \quad (7)$$

$$\theta_V = \frac{\delta_V}{\Sigma \delta} = \frac{k_{-1} k_{-3} p_V + k_1 k_2 p_A^2 + k_2 k_{-3} p_A p_V}{\Sigma \delta} \quad (8)$$

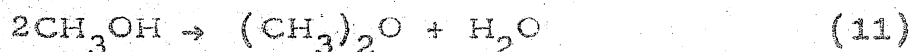
$$\theta_o = \frac{\delta_o}{\Sigma \delta} = \frac{k_{-1} k_3 + k_2 k_3 p_A + k_{-1} k_{-2} p_E}{\Sigma \delta} \quad (9)$$

$$\Sigma \delta = \delta_A + \delta_V + \delta_o$$

A fenti boritottságokat az (1), (2), (3) részfolyamat-sebességi egyenletek bármelyikébe is helyettesítsük, a stacionaritás miatt azonos kifejezést kapunk:

$$r = \frac{1}{\Sigma \delta} (k_1 k_2 k_3 p_A^2 - k_{-1} k_{-2} k_{-3} p_E p_V) \quad (10)$$

ami megadja a dehidratálás sebességét, (10)-et ezért a



bruttó átalakulás bármelyik komponensének sztöchiometriai együtthatójával osztva, megkapjuk az illető komponens képződési sebességét:

$$r = r_E = r_V = - \frac{r_A}{2} \quad (12)$$

Mint ahogy a (11) szerinti dehidratálás kísérleti körülményeink között irreverzibilis, 1., 2. vagy 3. részfolyamat valamelyikének mindenképpen irreverzibilisnek kell lennie, ami azt jelenti, hogy vagy k_{-1} , vagy k_{-2} vagy k_{-3} zérus [lásd II. Táblázat 1. oszlopában (1), (2), (3) eseteket].

Ha figyelembe vesszük ezek után, hogy az egyes részfolyamatok jellege egymástól messzemenően különbözik, akkor a kísérleti eredmények kinetikai értelmezésekor a következő feltételezésekkel élhetünk:

- (a) a részfolyamatok közül mindenkor csupán egyet tekinthetünk sebességmeghatározó lépésnek;

(b) ugyanezen meggondolásból adódóan nem kell egyidejűen az (I) és (II) sémát sem figyelembe vennünk, ui. a viz és az éter összemérhető adszorpciójának esete igen valószínűtlen.

Bármelyik részfolyamat is legyen irreverzibilis, sebességmeghatározó lehet akár az adszorpció, akár a felületi reakció, akár a deszorpció [lásd II. Táblázat 2.oszlopában (1.1)-(3.3) eseteket]. Ezeknek az eseteknek kritériumait a II. Táblázat

II. Táblázat

3.oszlopában adtuk meg. A különböző irreverzibilis lépések esetén a (10)-ből így kiadódó sebességi kifejezéseket a II. Táblázat 4.oszlopa tartalmazza. Érdekes itt rámutatni arra a törvényszerűsége, hogy akkor és csakis akkor egyezik meg az irreverzibilis és a balról jobbra menő reverzibilis átalakulás sebességi egyenlete, ha a sebességmeghatározó lépés azonos az irreverzibilis lépéssel; ha pedig az irreverzibilis lépés és a sebességmeghatározó lépés nem azonos, egyszerűbb kifejezésekhez jutunk, mint a reverzibilis átalakulásra érvényes sebességi egyenlet visszairányuló sebességet kifejező tagjának pusztán elhagyása után.

A Θ -kra érvényes

$$\Theta_i = \delta_i / \sum \delta_i \quad ; \quad i = A, V, o \quad (13)$$

alakú (7), (8), (9) egyenletekben a II. Táblázat 1. és 3.oszlopában megadott kritériumoknak megfelelően elhanyagolva egyes tagokat, a következő viszonylagos Θ_i értékeket, ill. (13) alap-

ján a következő borítottságokat kapjuk a különböző kinetikai esetekre [egyszerűség kedvéért a "közel egyenlő" (\approx) helyet az "egyenlő"-t (=) írva és a II. Táblázat jelöléseit használva]:

$$(1.1)\text{-nél} \quad \delta_A = k_{-2}^* k_{-3}^*; \quad \delta_V = k_2^* k_{-3}^*; \quad \delta_O = k_2^* k_3 \quad (14)$$

$$0 < \Theta_A, \Theta_V, \Theta_O < 1$$

$$(1.2)\text{-nél} \quad \delta_A = k_1^* k_3; \quad \delta_V = 0; \quad \delta_O = 0 \quad (15)$$

$$\Theta_A = 1; \quad \Theta_V = 0; \quad \Theta_O = 0$$

$$(1.3)\text{-nál} \quad \delta_A = k_1^* k_{-2}^*; \quad \delta_V = k_1^* k_2^*; \quad \delta_O = 0 \quad (16)$$

$$0 < \Theta_A, \Theta_V < 1; \quad \Theta_O = 0$$

$$(2.1)\text{-nél} \quad \delta_A = 0; \quad \delta_V = k_2^* k_{-3}^*; \quad \delta_O = k_2^* k_3 \quad (17)$$

$$\Theta_A = 0; \quad 0 < \Theta_V, \Theta_O < 1$$

$$(2.2)\text{-nél} \quad \delta_A = k_1^* k_3; \quad \delta_V = k_{-1}^* k_{-3}^*; \quad \delta_O = k_{-1}^* k_3 \quad (18)$$

$$0 < \Theta_A, \Theta_V, \Theta_O < 1$$

$$(2.3)\text{-nál} \quad \delta_A = 0; \quad \delta_V = k_1^* k_2^*; \quad \delta_O = 0 \quad (19)$$

$$\Theta_A = 0; \quad \Theta_V = 1; \quad \Theta_O = 0$$

$$(3.1)\text{-nél} \quad \delta_A = 0; \quad \delta_V = 0; \quad \delta_O = k_2^* k_3 \quad (20)$$

$$\Theta_A = 0; \quad \Theta_V = 0; \quad \Theta_O = 1$$

$$(3.2)\text{-nél} \quad \delta_A = k_1^* k_3; \quad \delta_V = 0; \quad \delta_O = k_{-1} k_3 \quad (21)$$

$$0 < \Theta_A < 1; \quad \Theta_V = 0; \quad 0 < \Theta_O < 1$$

$$(3.3)\text{-nál} \quad \delta_A = k_1^* k_{-2}^*; \quad \delta_V = k_1^* k_2^*; \quad \delta_O = k_{-1} k_{-2}^* \quad (22)$$

$$0 < \Theta_A, \Theta_V, \Theta_O < 1$$

Az így kapott Θ -értékek azok, amelyek a II. Táblázat 4.oszlopában feltüntetett sebességi kifejezések érvényessége esetén előadódhatnak (lásd 5., 6., 7. oszlopban).

Kísérleteink tanúsága szerint - amint láttuk - a dehidratálás kezdeti sebessége lineárisan nő a metanol kezdeti nyomásával (3. ábra) és egy adott kiindulási nyomásnál a metanol átalakulására nézve kinetikus első rendet kapunk (4. ábra). A termékeknek, az éternek és a víznek megjelenése tehát nem módosítja az első rendű kinetikát. A metanol-dehidratálást így olyan sebességi egyenlet írhatja le a kísérletekkel egybehangzóan, mely a metanol parciális nyomását az 1., az éter és a víz parciális nyomását a 0. hatványon tartalmazza.

A II. Táblázat 4. oszlopában az (1.2) és a (3.1) esetekben érvényes sebesség-kifejezések minden megkötöttség nélkül megfelelnek a kinetikai tapasztalatnak.

A következő esetek pedig bizonyos elhanyagolások mellett adhatnak a metanolra kinetikus első rendet:

$$(1.1), \text{ ha } k_{-3}^*/k_3 \ll 1 \text{ és } (k_{-2}^*k_{-3}^*)/(k_2^*k_3) \ll 1 \quad (23)$$

$$(2.1), \text{ ha } k_{-3}^*/k_3 \ll 1 \quad (24)$$

$$(2.2), \text{ ha } k_{-1}/k_1^* \ll 1 \text{ és } (k_{-1}k_{-3}^*)/(k_1^*k_3) \ll 1 \quad (25)$$

$$(3.2), \text{ ha } k_{-1}/k_1^* \ll 1 \quad (26)$$

Ilyen feltételek mellett a sebességre a II. Táblázat 8.-oszlopában feltüntetett egyszerű, p_A -ra nézve lineáris kifejezések lesznek érvényesek. Az előzőekben (II. Táblázat 5., 6., 7. oszlopában) megadott boritottságoknak pedig a szélső értékei állnak elő:

(1.1)-nél (13), (14) és (23) egybevetéséből látszik, hogy akkor

$$\theta_A/\theta_0 = \delta_A/\delta_0 = (k_{-2}^*k_{-3}^*)/(k_2^*k_3) \ll 1$$

és

$$\theta_V/\theta_0 = \delta_V/\delta_0 = k_{-3}^*/k_3 \ll 1$$

vagyis $\theta_A = 0; \quad \theta_V = 0; \quad \theta_0 = 1$

(2.1)-nél (13)-, (17)- és (24)-ből

$$\theta_V/\theta_0 = \delta_V/\delta_0 = k_{-3}^*/k_3 \ll 1$$

vagyis $(\theta_A = 0); \quad \theta_V = 0; \quad \theta_0 = 1$

(2.2)-nél (13)-, (18)- és (25)-ből

$$\theta_V/\theta_A = \delta_V/\delta_A = (k_{-1}k_{-3}^*)/(k_1^*k_3) \ll 1$$

$$c_o/c_A = \delta_o/\delta_A = k_{-1}/k_1^* \ll 1$$

vagyis $\theta_A = 1; \quad \theta_V = 0; \quad \theta_o = 0$

(3.2)-nél (13)-, (21)- és (26)-ból

$$\theta_o/\theta_A = \delta_o/\delta_A = k_{-1}/k_1^* \ll 1$$

vagyis $\theta_A = 1; \quad (\theta_V = 0); \quad \theta_o = 0$

p_A -ra nézve lineáris kinetika esetén tehát vagy θ_A vagy θ_o lehet közel 1 (lásd II. Táblázat 9. oszlopában).

A fennmaradó esetek [(1.3), (2.3), (3.3)] p_A -ra első, p_V -re, p_E -re pedig nulladrendű kinetikát semmilyen körülmények között sem adhatnak:

(1.3) esetén a sebesség független az össznyomástól, így a metanol kezdeti nyomásától is, csupán a metanol móltörtjétől, x_A -tól függ. A sebesség kifejezésébe ekkor

$$p_E/p_A = \frac{1-x_A}{2x_A} \cdot t$$

helyettesítve kapjuk, hogy

$$r = \frac{2k_2 k_3 x_A}{2k_2 x_A + k_{-2}(1-x_A)}$$

ami kezdetben, $x_A \approx 1$ -nél x_A -ra 0-ad rendű, az átalakulás végén, amikor $x_A \rightarrow 0$, x_A -ra elsőrendű;

(2.3) esetén mind a nyomástól, mind a konverziótól függetlenül állandó a sebesség;

(3.3) hasonlóképp zárható ki mint (1.3).

Összefoglalva, a dehidratálás kinetikája alapján kizárható, hogy a termékdeszorpció legyen sebességmeghatározó lépés; és hogy a felület vízzel (ill. "per analogiam", éterrel-lásd előbb) számottevően borítva lenne. Minthogy pedig a víz (ill. az éter) sem az érvényes sebességi egyenletekben, sem a boritottságokban nem szerepel, csak a metanol, meghatározhatatlan, hogy az átalakulás az (I) vagy a (II) séma szerint megy-e végbe.

Pusztán kinetikai módszerekkel ezeknél többet nem tudhatunk meg a dehidratálásról.

Miután spektroszkópiai vizsgálataink szerint a borítatlan felületi OH-koncentráció kicsi (1. ábra), valószínűbbek azok az esetek, amikor $\theta_A \approx 1$, azaz a felületi reakció a sebességmeghatározó lépés, és így kísérletileg annak a lépésnek sebességi állandóját határozzuk meg, amelyben az adszorbeált metanollal reagál a gázfázisból érkező metanol. Hogy ez adszorbeált víz vagy adszorbeált éter képződésére vezet-e, és hogy a három részfolyamat közül melyik irreverzibilis, változatlanul nyitott kérdés.

Csupán kémiai megfontolások szólnak amellet, hogy

- (1) a víz adszorpciója erősebb mint az éteré, vagyis a reakció az (I) úton megy végbe, továbbá
- (2) az éter reakciója az adszorbeált vízzel (a visszafelé irányuló felületi reakció) valószínűtlenebb, mint a metanol-adszorpció irreverzibilitása.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton fejezzük ki köszönetünket dr. F.A. Jacobs-nak és prof. J.B. Uytterhoeven-nek az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok során nyújtott segítségükért és Schay Géza akadémikusnak a cikkkel kapcsolatban tett értékes észrevételeiért.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Parera, J.M., Hillar, S.A., Vincenzini, J.C., Figoli, N.S.: J.Catal. 21, 70 (1971).
2. Stone, F.S., Agudo, A.I.: Z.Phys.Chem. (Frankfurt) 64, 161 (1969).
3. Gentry, S.j., Rudham, R.: J.Chem.Soc.Faraday Trans.I. 70, 1685 (1974).
4. Senkyr, G., Noller, H.: J.Chem.Soc.Faraday Trans.I. 71, 997 (1975).
5. Detrekóy, E., Kalló, D.: Bulg.Acad.of Sci,Comm.of the Dep. of Chem. Vol.VI. No.2, 331 (1973).
6. Papp J.: privát közlés
7. Detrekóy E.: Kandidátusi értekezés, 1976.
8. Nemezc E., Varjú Gy.: Földtani Közl. Agyagásvány füzet 93, 77 (1963).
9. Wu, E.L., White, T.E., Venuto, P.B.: J.Catalysis 21, 384 (1971).
10. Kalló, D., Detrekóy, E., Schay, G.: Acta Chim. Budapest (megjelenés alatt).

I. Táblázat

A metanol dehidratálási aktivitás és a látszólagos aktiválási energia különböző klinoptilolitszármazékokon ($p_A = 50$ Torr)

Kat. Dehidrat. seb. 13

a-katalizátor jele	dehidratálási aktivitás 200 °C-on, $\frac{r}{E}$ mól g ⁻¹ s ⁻¹	E [‡] kcal/mól
H-klinoptilolit (deammonizálással) *	$2,7 \cdot 10^{-5}$	16
H-klinoptilolit (savas kezeléssel) **	$7,0 \cdot 10^{-6}$	16
Be- klinoptilolit**	$3,4 \cdot 10^{-6}$	19
Mg-klinoptilolit **	$8,0 \cdot 10^{-8}$	20
Ca-klinoptilolit **	$1,8 \cdot 10^{-8}$	20
K-klinoptilolit * *	$1,3 \cdot 10^{-8}$	20

* előkezelés 450 °C-on, 10^{-3} Torr-on 1 órán át,

** előkezelés 300 °C-on, 10^{-3} Torr-on 1 órán át.

11. Feladat. A katalitikus metanol-dehidratálás sebességének kifejezése ($k_1^* \equiv k_{1P,A}$; $k_2^* \equiv k_{2P,A}$; $k_{-1}^* \equiv k_{-1P,E}$; $k_{-3}^* \equiv k_{-3P,V}$)

Inverzibilis lépés	sebességmeghatározó lépés	sebességmeghatározó lépés kriteriuma	sebességi kifejezés	r_A	r_V	r_O	Integrálható egyenlet	r_A	r_O
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
adszorpció (1)	adszorpció, (1.1)	$k_1^* \ll k_2^*, k_{-2}^*, k_3^*, k_{-3}^*$	$\frac{k_1^*}{1 + (k_{-3}^*/k_3^*)[1 + (k_{-2}^*/k_2^*)]}$	≈ 0	≈ 0	≈ 0	k_{-1}^*	≈ 0	≈ 1
	felületi reakció, (1.2)	$k_2^*, k_{-2}^* \ll k_1^*, k_3^*, k_{-3}^*$	k_2^*	≈ 1	≈ 0	≈ 0	k_{-1}^*	≈ 1	≈ 0
	deszorpció, (1.3)	$k_3^*, k_{-3}^* \ll k_1^*, k_2^*, k_{-2}^*$	$\frac{k_3^*}{1 + (k_{-2}^*/k_2^*)}$	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-	-	-
felületi reakció (2)	adszorpció, (2.1)	$k_1^*, k_{-1}^* \ll k_2^*, k_3^*, k_{-3}^*$	$\frac{k_1^*}{1 + (k_{-3}^*/k_3^*)}$	≈ 0	≈ 0	≈ 0	k_{-1}^*	≈ 0	≈ 1
	felületi reakció, (2.2)	$k_2^* \ll k_1^*, k_{-1}^*, k_3^*, k_{-3}^*$	$\frac{k_2^*}{1 + (k_{-1}^*/k_1^*)[1 + (k_{-3}^*/k_3^*)]}$	≈ 0	≈ 0	≈ 0	k_{-1}^*	≈ 1	≈ 0
	deszorpció, (2.3)	$k_3^*, k_{-3}^* \ll k_1^*, k_{-1}^*, k_2^*$	k_3^*	≈ 0	≈ 1	≈ 0	-	-	-
deszorpció (3)	adszorpció, (3.1)	$k_1^*, k_{-1}^* \ll k_2^*, k_{-2}^*, k_3^*$	k_1^*	≈ 0	≈ 0	≈ 1	k_{-1}^*	≈ 0	≈ 1
	felületi reakció, (3.2)	$k_2^*, k_{-2}^* \ll k_1^*, k_{-1}^*, k_3^*$	$\frac{k_2^*}{1 + (k_{-1}^*/k_1^*)}$	≈ 0	≈ 0	≈ 0	k_{-1}^*	≈ 1	≈ 0
	deszorpció, (3.3)	$k_3^* \ll k_1^*, k_{-1}^*, k_2^*, k_{-2}^*$	$\frac{k_3^*}{1 + (k_{-2}^*/k_2^*)[1 + (k_{-1}^*/k_1^*)]}$	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-	-	-

ÁBRAFEJELRATOK

1. ábra: CH_3OH adszorpciója H-klinoptiloliton.
 - a) a H-klinoptilolit spektruma,
 - b) 6 Torr metanol adszorpció 160°C -on, majd 5 perc szivatus 160°C -on,
 - c) b) után 25 perc szivatus 400°C -on.
2. ábra: Az NH_4 -klinoptilolit aktivitásának változása az előkezelési hőmérséklet növekedésével a metanol dehidratálásában. $T = 160^\circ\text{C}$, $p_A^\circ = 50$ Torr.
3. ábra: A H-klinoptilolit metanol dehidratálási aktivitása a kezdeti metanolnyomás (p_A°) függvényében ($T = 160^\circ\text{C}$).
4. ábra: A metanol móltörtjének változása a kontakt idő függvényében H-klinoptiloliton 160°C -on dehidratálása során $p_A^\circ = 50$ Torr kezdeti nyomásnál.
5. ábra: A metanol dehidratálás látszólagos aktiválási energiája különböző hőmérsékleteken előkezelt NH_4 -klinoptilolitminták esetében.
6. ábra: A 450°C -on előkezelt mintákon kapott értékekre vonatkoztatva a Brönsted-centrumok koncentrációjának és a Lewis centrumok kétszeres koncentrációjának összege, $C_t^{\text{BL}} / C_{450^\circ\text{C}}^{\text{BL}} (\Delta)$ és a metanol dehidratálás sebessége, $r_{A,t} / r_{A,450^\circ\text{C}} (\square)$ az előkezelési hőmérséklet függvényében.

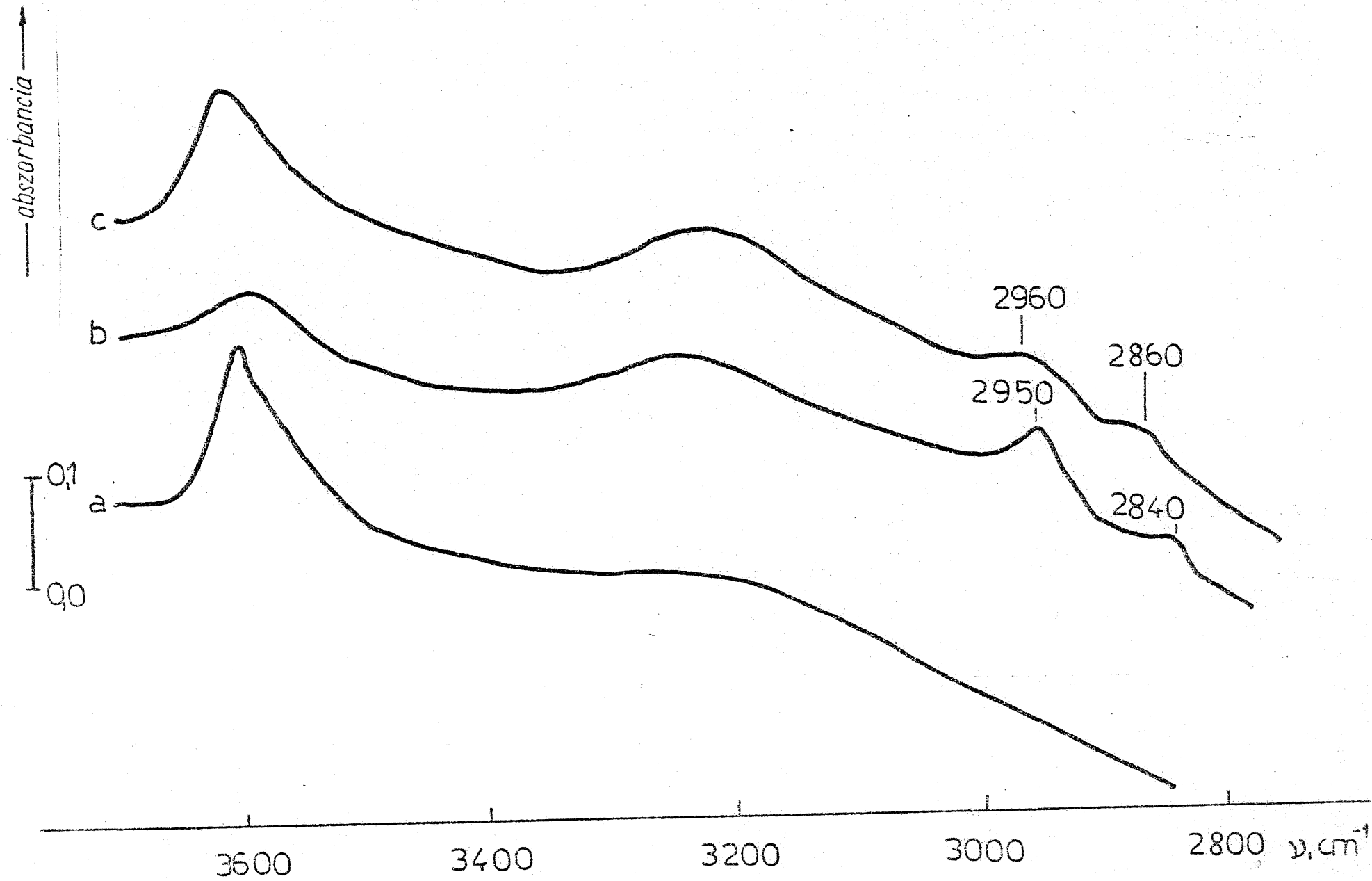


Fig. 1

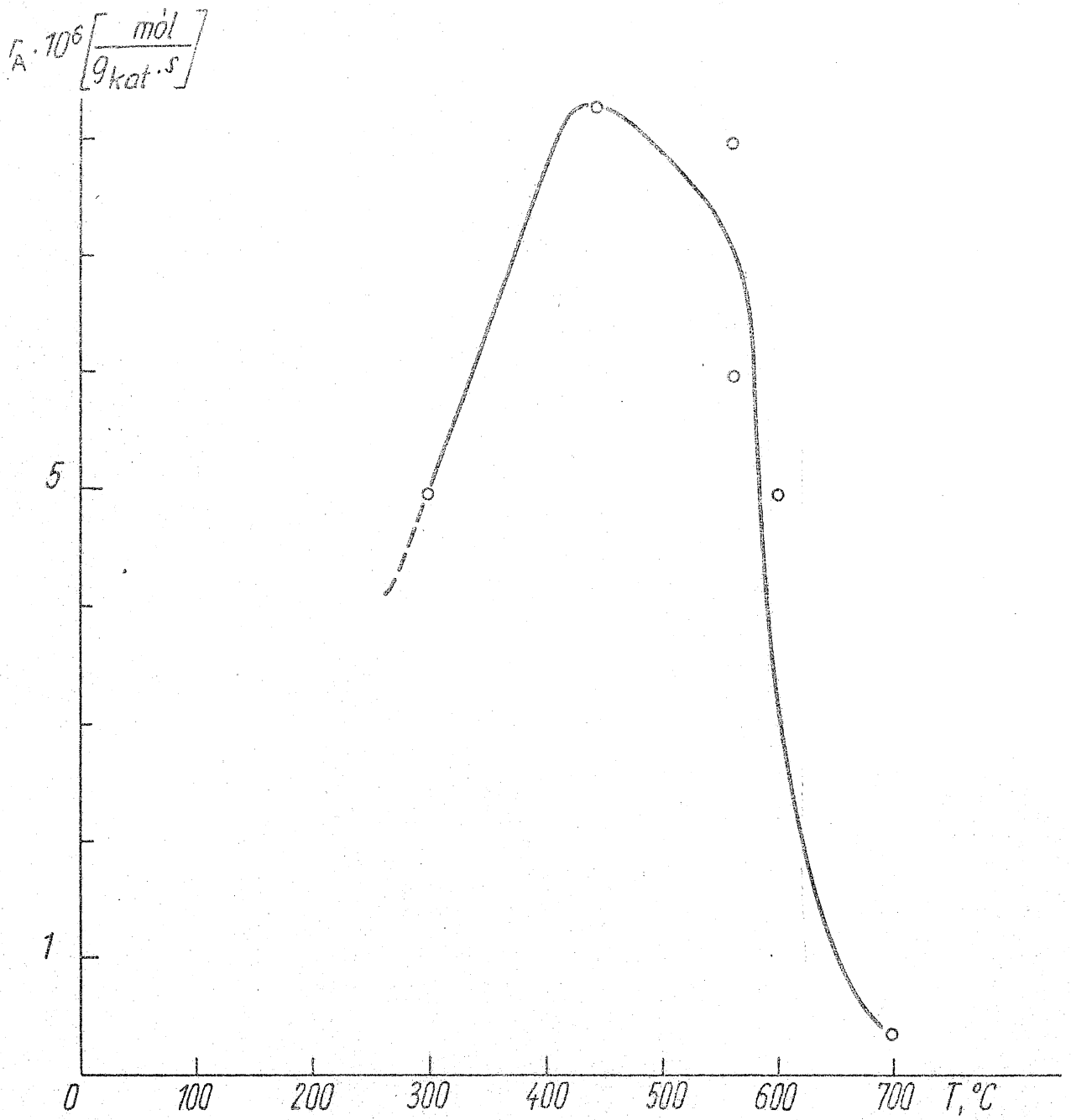


Fig. 2

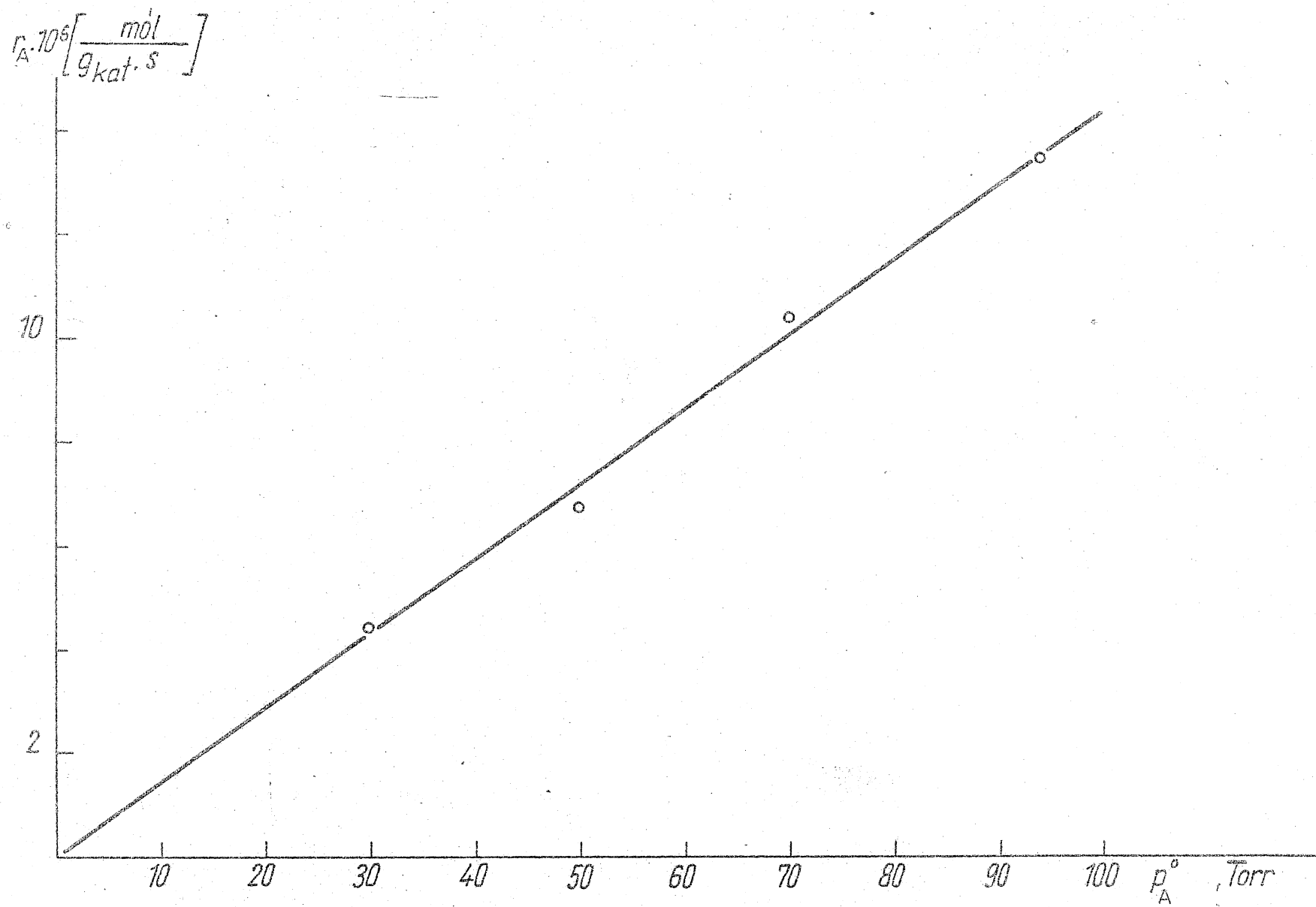


Fig. 3

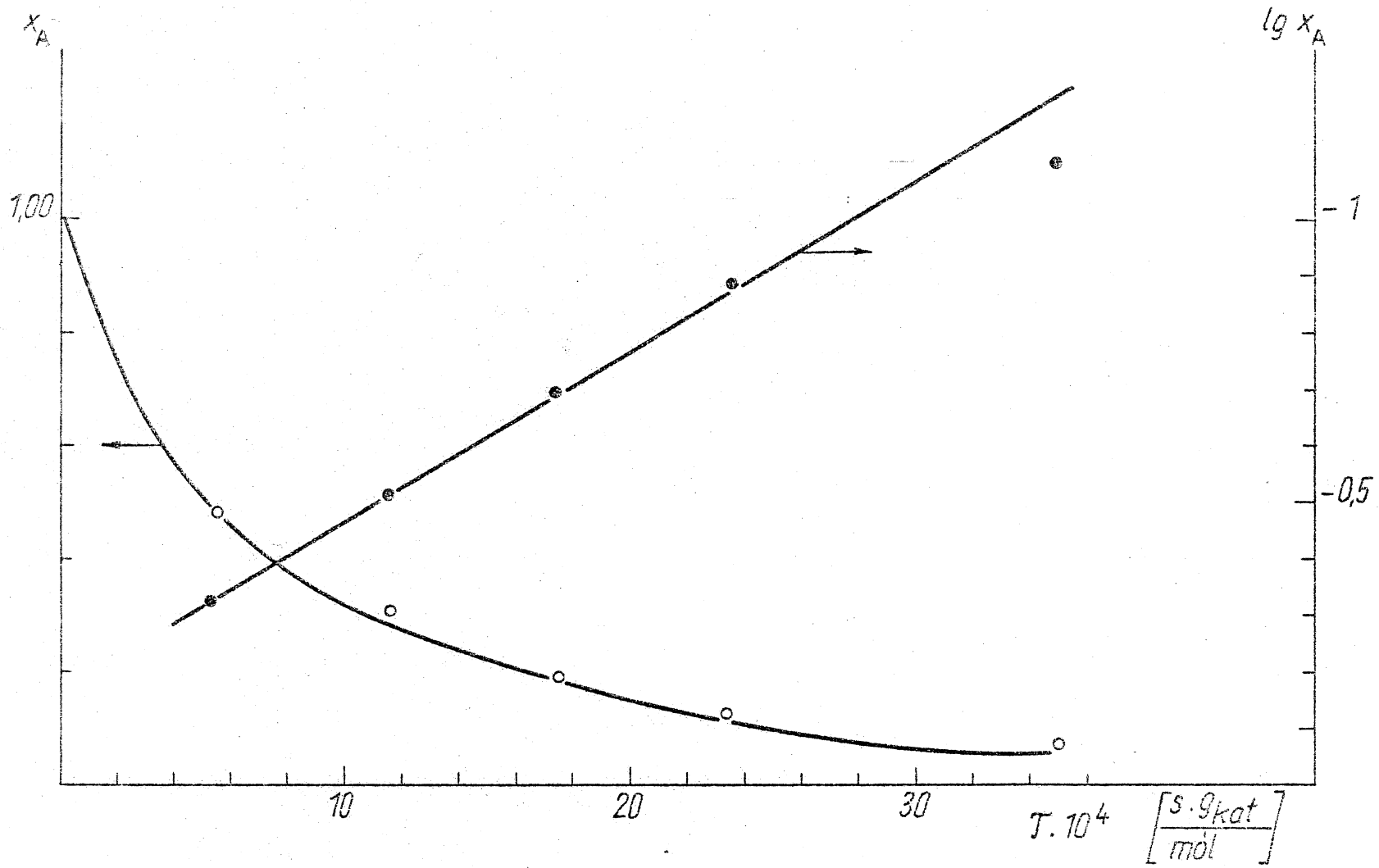


Fig. 4

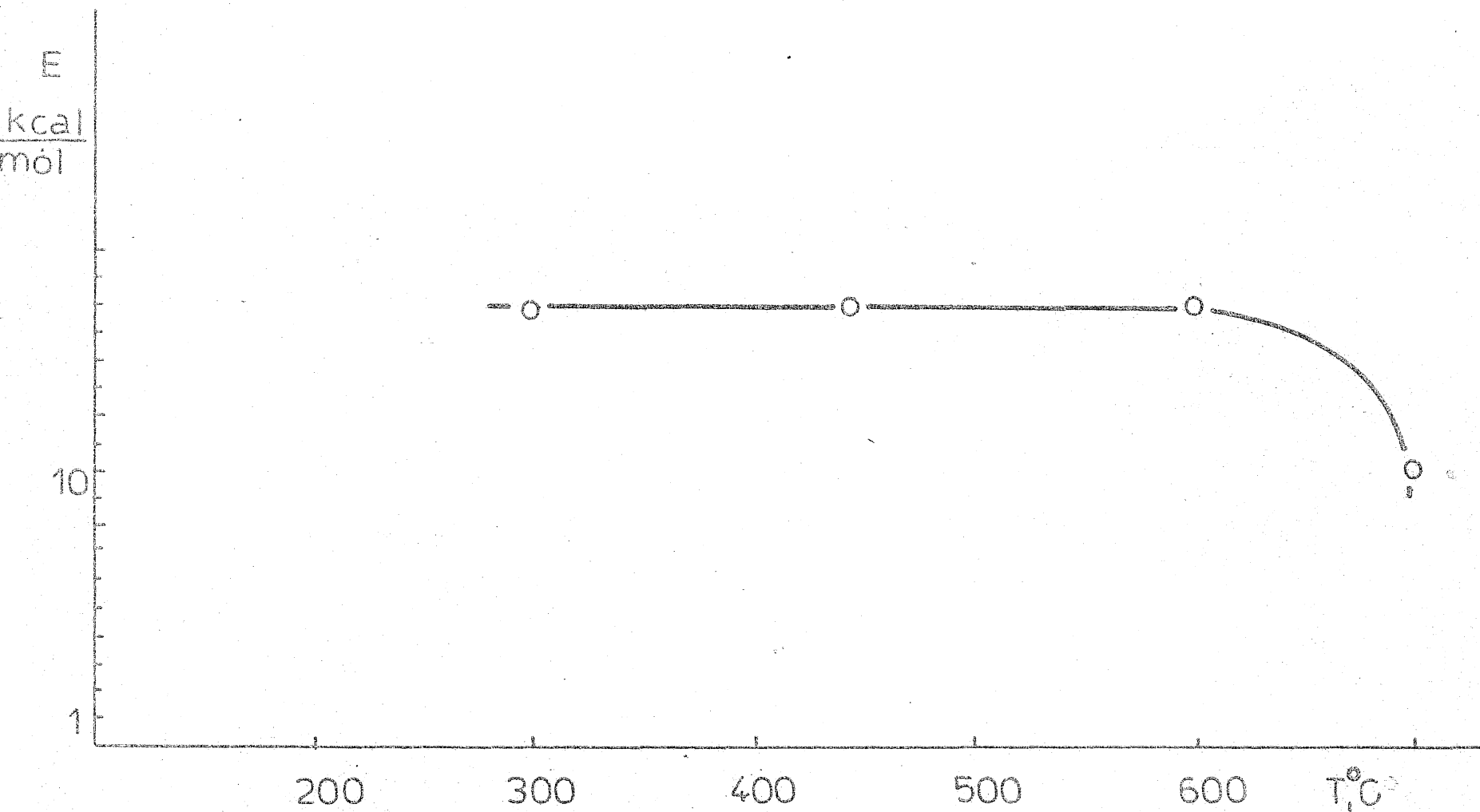


Fig. 5

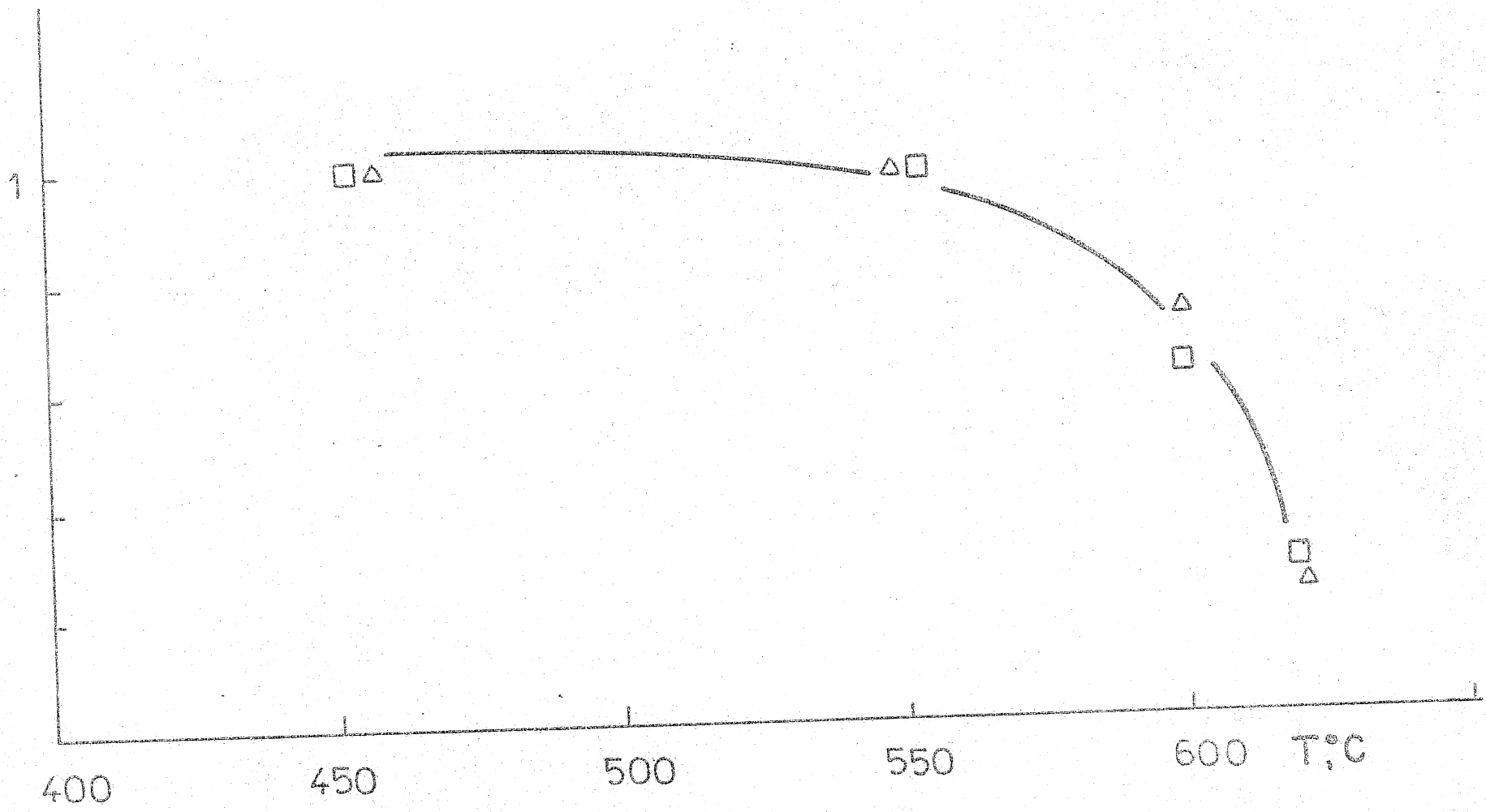


Fig. 6

28

111

Diffúzió a kilinoptilolit elemi csatornarendszerében.

Detreköy E., Kalló D.

/MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525-Budapest, Pf. 17/

A zeolitokat mint katalizátorokat ill. mint adszorbenseket utóbbi 1-2 évtizedben egyre elterjedtebben használják. Ezeknek a kristályos alumino-szilikátoknak pórusrendszere abban különbözik más, nagy fajlagos felületű anyagokétól, hogy felépítésük a kristályszerkezetből adódóan teljesen szabályos: a meghatározott alakú és méretű üregeket az elemi csatornák rendszere köti össze.

A természetes zeolitokban ez a pórusrendszer nem hozzáférhető, mivel benne a cserélhető kationok és víz foglalnak helyet, melyek részleges vagy teljes eltávolítása révén válik átjárhatóvá a pórusrendszer kisebb (3-10 Å kritikus átmérőjű) molekulák számára. A dehidratált zeolitokban az elemi pórusok szabad keresztmetszete a bennük levő cserélhető kation átmérőjétől függ, legnagyobb a H^+ -zeolitok esetében.

Mivel az elemi pórusok és a bennük közlekedő molekulák átmérője közti különbség igen kicsi, ezekben a pórusokban lejátszódó anyagtranszport a diffúzió különleges válfaja: olyan kristályban végbemenő diffúzió, ahol a diffundáló anyag mozgását elsősorban a csatorna falával való fizikai illetve kémiai kölcsönhatás befolyásolja.

Ilyen jellegű kölcsönhatásokkal minden gyakorlatban szóba jövő esetben számolnunk kell, hiszen csak olyan anyagok diffúziója tarthat számot érdeklődésre, melyeknek molekulái adszorpciós (katalitikus) kölcsönhatásba lépnek a zeolitpórusok "falával". A kristallit pórusába lépő molekulák tehát adszorbeálódnak a külső koncentrációhoz tartozó adszorpciós egyensulynak megfelelően. Mivel a pórusok molekulaméretűek, bennük a többé-kevésbé kötött molekulák láncszerűen helyezkednek el. Ezeknek a molekuláknak a migrációjával hatol egyre mélyebbre, a kristallit belseje felé a pórusok feltöltődése a diffúziós transzport révén. A diffúziót tehát a zeolitikristály telítődésével követhetjük nyomon, amit az elkövetkezőkben az egyszerűség kedvéért szorpciónak nevezünk.

A szó szoros értelmében ui. a folyamatot nem tekinthetjük adszorpciónak, hiszen a fluid-fázis molekulái nem közvetlenül kötődnek meg az üres belső pórusfelületeken, hanem a pórusok szájánál megkötött molekulák hatolnak egyre beljebb az üres pórusokba. A folyamat így inkább az abszorpcióhoz hasonlít. Hajtóereje mindenképp a zeolitikristályon belüli koncentráció-különbség.

Izotróp, homogén zeolit-egykrisztályt feltételezve, melyen belül bármely térirányban végbemenő diffúzióra érvényes, hogy

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D (\text{div grad} C)$$

(1)

ahol C az adszorbeátum koncentrációja (mennyisége a kristály térfogategységében) a kristály valamely pontjában;

D pedig a fenomenologikus diffúziós állandó.

Arra az esetre, ha a szorpció az adszorptívum állandó külső nyomása mellett megy végbe r_0 sugaru kristallitgömbökből álló zeoliton, amelyben D nem függ C -től, az (1) egyenlet megoldását Barrer adta meg a következő peremfeltételekkel [1]:

bármely kristallitra

$$C = C_{\infty} \text{ a kristallit külső felületi rétegében,} \\ \text{ha } t > 0$$

$$C = C_0 \text{ a kristallitban, ha } t = 0$$

Beállt szorpció egyensúly esetén a zeolit-kristály teljes térfogatában szorbeált anyagmennyiség Q_{∞} , amikor a kristály egészében a koncentráció C_{∞} ; a mérés kezdetétől számított t időben a szorbeált anyagmennyiség Q_t , amikor a kristályban a C koncentráció helyről-helyre változik; Q_0 pedig a mérés kezdetén szorbeált anyagmennyiség.

Ezekkel a mennyiségekkel az (1) egyenlet egyik sorfejtés szerinti megoldása [1]:

$$\frac{Q_t - Q_0}{Q_{\infty} - Q_0} = 1 - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (2)$$

Miután (2)-ben az egyes Q -értékek viszonylagos

különbségei fordulnak elő, helyettesíthetők akár több gömbalakú, r_0 sugarú (akár egymáshoz kötött) zeolit-kristályból álló mintákon szorbeált anyagmennyiséggel is.

(Dt/r_0^2) nagy értékeinél az első taghoz képest az exponenciális összeg minden további tagja elhanyagolható [1]:

$$\ln \frac{Q_\infty - Q_t}{Q_\infty - Q_0} = \ln \frac{6}{n^2} - \frac{Dn^2 t}{r_0^2} \quad (3)$$

Az egyenlet baloldalát t függvényében ábrázolva a kapott egyenes iránytangenséből r_0 ismeretében D értéke meghatározható. Az (1) egyenlet másik sorfejtés szerinti megoldása [2]:

$$\frac{Q_t - Q_0}{Q_\infty - Q_0} = \frac{6(Dt)^{1/2}}{r_0 n^{1/2}} - \frac{3Dt}{r_0^2} + \frac{12(Dt)^{1/2}}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{nr_0}{(Dt)^{1/2}} \quad (4)$$

ami $\sqrt{(Dt/r_0^2)}$ csökkenésének megfelelően

$$\frac{Q_t - Q_0}{Q_\infty - Q_0} = 6 \left(\frac{Dt}{nr_0^2} \right)^{1/2} - \frac{3Dt}{r_0^2} \quad (5)$$

majd

$$\frac{Q_t - Q_0}{Q_\infty - Q_0} = 6 \left(\frac{Dt}{nr_0^2} \right)^{1/2} \quad (6)$$

összefüggésekre egyszerűsödik (1). A baloldalt \sqrt{t} függvényében ábrázolva a kapott egyenes iránytangenséből r_0 ismeretében D értéke meghatározható.

Diffúziós méréseket ammóniával végeztünk különböző klinoptilolit-származékokon, valamint n-buténnel

és metanollal H-klinoptiloliton. E néhány vegyület diffúziójának ismerete elsősorban a katalitikus vizsgálatok szempontjából fontos. n-Butén izomerizációjakor [13], a metanol dehidratálásakor [14] kérdéses, hogy az észlelt katalitikus átalakulás a klinoptilolit-krisztallit pórusrendszerének milyen mélységéig terjed. A zeolitkatalizátorok aktiv alakulatainak vizsgálatánál pedig az ammónia-adszorpció ad fontos felvilágosítást [11]. Az ammóniával az adszorpció telítődés viszont ugyancsak diffúziós folyamat.

A szóbanforgó vegyületeknek mindemellett megvannak azok a jellegzetes tulajdonságai, melyek a zeolitpórusokban végbemenő diffúziót alapvetően befolyásolják. Vizsgálataink révén - a teljesség igénye nélkül - tájékozódhatunk a molekulaméretének hatásáról, a diffundáló molekula és a zeolitrács közti kölcsönhatás szerepéről, valamint a zeolitpórusok szabad méreteiről. A diffúziót kétféle módszerrel vizsgáltuk. Egyrészt gravimetrikusan a minta súlynövekedése alapján (NH_3 szorpciójakor), másrészt infravörös spektroszkópiail uton a H-formában jelenlevő és a szorbeálódó molekulákkal kölcsönhatásba lépő szerkezeti hidroxilcsoportok koncentrációjának nyomonkövetésével (metanol és n-butén szorpciójakor). A mérés technikából adódóan ammónia esetén a fiziszorpciót és a kemiszorpciót együttesen határoztuk meg, míg a metanol és a n-butén-izomerek esetén csak a kemiszorpciót mértük. Ez utóbbiaknál ui. csak a kémiai kölcsönhatás eredményeként bekövetkező OH-csoport-koncentráció-csökkenést regisztráltuk.

Tekintettel arra, hogy a klinoptilolit belső felület-
+ a külső felületének legalább tízszerese, a külső felület

KISÉRLETI RÉSZ

Felhasznált klinoptilolit-fajták

Kísérleteinkhez egyrészt hazai, másrészt Horseshoe Dam-ból (Egyesült Államok) származó és az arizonai Maricopa Co. által forgalomba hozott klinoptilolit-tartalmú kőzeteket használtuk. Ez előbbi (NK) klinoptilolit-tartalma 60-70 %, utóbbié gyakorlatilag 100 % volt. A hazai kőzet kísérőásványokként kvarcot, tridimitet, földpátot és kőzetüveget tartalmazott. A vizsgálatokhoz ezeket a kőzeteket porítottuk és frakcionáltuk. Származékaikat ioncserével állítottuk elő: 2M-os oldattal visszafolyó hűtő alatt forraltuk kétszer 3 órát át, a H-formát az NH_4 -formából deammonizálással nyertük "in situ" 1 órás szivatással 400°C -on.

Az alkalmazott adszorptívumok

A felhasznált három n-butén izomer Fluka "purum" tisztaságú volt, a metanol Reanal pro.anal. minőségű, az ammónia (J.T.Baker) szintén pro.anal. minőségű, 5 % iners szennyezéssel.

Gravimetrikus mérések

A termóanalitikai méréseket Mettler TA1 típusu termomérleggel végeztük. A mérleg mintatere gázzal öb-

lítható és leszivatható volt. Hőmérsékletét 25-600°C-ig lehetett változtatni, az elérhető legnagyobb vákuum 10^{-6} Torr volt. A mérleg érzékenysége az 50-60 mg-os minta esetén 0,01 mg. Párhuzamosan regisztráltuk az idő függvényében a TG, DTG és DTA görbéket, valamint a mintatérben uralkodó nyomást és hőmérsékletet. A minta tömegének az idő függvényében mért változását a szorpció során az 1. ábra mutatja. (Kezdeti szakaszán az inflexió onnan származik, hogy a termogravimetrikus mérés folyamán az adszorptívum bejuttatása az adszorbens-térbe nem volt pillanatszerű.)

1. ábra.

Infravörös spektroszkópiai mérések

Az infravörös spektroszkópiai méréseket Beckman IR 12 kétsugárutas, rácsos monokromátorral felszerelt spektrofotométerrel végeztük, amellyel közvetlenül az abszorpcia-hullámszám görbét kaptuk meg. A gázbevezető résszel felszerelt mérőcella leszivatható és fűthető volt.

A vizsgált minta klinoptilolit-porból préselt 25 mm átmérőjű és 10 mg/cm^2 vastagságú pasztilla volt.

A spektrumok mennyiségi kiértékelésénél úgy jártunk el, hogy a (kétsugárutas spektrofotométer által szolgáltatott) abszorbancia-hullámszám görbén az egyes sávok alatti területeket planiméterrel integráltuk. Egy adott rezgéshez tartozó sáv alatti területre (F) a

Lambert-Beer törvény Hughes és White [12] által használt integrált alakját alkalmazva:

$$F = c \cdot l \int \epsilon_{\nu}^{(a)} d\nu = \int \log(T_0/T)_{\nu} d\nu \quad (7)$$

ahol l a pasztillafelületre vonatkoztatott tömeg (g/cm^2), c az adott atomcsoport vagy adszorbeált molekula koncentrációja a pasztillában (mekv/g), F : az adott sáv integrált abszorbanciája (cm^{-1}), T_0 , T adott hullámszámnál az adszorbens-minta fényáteresztőképessége az adott komponens távollétében ($C = 0$ esetén) illetve jelenlétében, $\int \epsilon_{\nu}^{(a)} d\nu$: az integrált abszorpciós koefficiens ($\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{mekv}/\text{cm}^2}$). A zeolit szerkezeti OH-csoportjainak vegyértékrezgési sávja 3620 cm^{-1} -nél mutat maximumot. A méréseket értékelve kitűnt, hogy a sáv alatti terület arányos a sáv maximumának magasságával, ami ezáltal közvetlenül arányos a mintában az OH-csoport koncentrációjával.

Ez lehetővé tette, hogy a méréseket rögzített hullámhossz (3620 cm^{-1}) mellett végezzük és a mintatér gázzal való pillanatszerű feltöltését követően felvett sávmaximum-idő görbét, a maximális sávmagassághoz tartozó OH-koncentráció ismeretében, koncentráció-idő görbévé transzformáljuk és értékeljük (2. ábra). Az OH-koncentráció csökkenése egyenlő volt a H-híd képződéssel kemisorbeálódó metanol illetve a kemisorbeálódó n-butének koncentrációjának növekedésével a mintában. Ennek megfelelően Q_{∞} , ill. Q_t arányos a kezdeti OH-koncentrációra ($C_{\text{OH},0}$) vonatkoztatott OH-koncentrációcsökkenés maximális

t = ∞ időben, ill. valamely véges t időpontban mért értékével: $Q_{\infty} = (C_{OH,0} - C_{OH,\infty}) / C_{OH,0}$, ill. $Q_t = (C_{OH,0} - C_{OH,t}) / C_{OH,0}$ (Q_0 értéke valamennyi esetben zérus volt.)

A kísérleti eredmények és értékelésük

A kísérleti eredmények részletesebb értékelése előtt vizsgáljuk meg a felhasznált összefüggéseket és az alkalmazott közelítéseket.

A kiindulási (1) egyenlet (2) megoldása - mint láttuk - akkor érvényes, ha a mintában valamennyi zeolitkristallit r_0 sugaru gömb, amelyben a diffundáló anyag koncentrációja csak a középponttól való r távolság függvénye (gömbszimmetria) vagyis a kristallitokon belül nincs diffúziós anizotrópia, és a diffúziós állandó (D) nem függ a zeolitrácsban diffundáló anyag koncentrációjától sem.

Ugyanakkor ismeretes, hogy a klinoptilolitban, illetve a vele izostrukturális heulanditban a diffúziós sajátosságok a szerkezetből következően erősen irányfüggőek [3, 4], a kristallitok nem teljesen homodiszperzek és inkább anizodimenziósak mint gömbalakuak és feltehetően D is némileg függ C -től.

Kísérleteink értékelésénél ezeket az ideálistól mutató eltéréseket figyelmen kívül hagyjuk, mivel csupán a relatív értékek alapján kívánunk összehasonlításokat tenni, az abszolút értékeket illetően pedig megelégszünk nagyságrendi egyezéssel.

A (2) egyenlet attól függően, hogy kicsi vagy nagy ($D \cdot t$) értékekről, illetve adott D esetén "rövid" vagy "hosszu" diffúziós időkről van szó, (5) illetve (6) vagy (3) egyenletekre egyszerűsödik [1].

A kísérleti eredményeket mind a (3), mind a (6) egyenletnek megfelelően értékeltük. Az első esetben $\ln(Q_\infty - Q_t) / (Q_\infty - Q_0)$ -t ábrázoltuk az idő függvényében, az utóbbiban $(Q_t - Q_0) / (Q_\infty - Q_0)$ -t az idő négyzetgyökének függvényében. A kísérleti pontokon mindkét ábrázolás szerint nagyjából azonos hibával tudunk egyeneseket átfektetni. Az első ábrázolás szerint transz-2-buténre kapott D érték $14 \cdot 10^{-13}$, utóbbi alapján $3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Az iránytangensből kapott D értékek nagyságrendileg megegyeztek a kétféle közelítés esetében.

Egy közbülső D értéket véve megvizsgáltuk, hogy esetünkben a "rövid" vagy a "hosszu" idő közelítés a helyes-e.

A (2) egyenletet

$$\frac{Q_\infty - Q_t}{Q_\infty - Q_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (2a)$$

alakban írva és a jobb oldalon a sornak csak az első két tagját véve figyelembe

$$\frac{Q_\infty - Q_t}{Q_\infty - Q_0} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{r_0^2}\right) + \frac{6}{4\pi^2} \exp\left(-\frac{D4\pi^2 t}{r_0^2}\right) \quad (8)$$

Transz-2-butén szorpciója esetén H-klinoptilolitban D

értéke a kétféle közelítés alapján $-5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,
 $r_0 = 10^{-5} \text{ cm}$ és a minimális észlelési idő $t = 6 \text{ s}$.

(8)-ba helyettesítve ezeket az értékeket kapjuk, hogy

$$\frac{Q_{\infty} - Q_t}{Q_{\infty} - Q_0} = \frac{6}{\pi^2} \frac{1}{e^{0,3}} + \frac{6}{4\pi^2} \frac{1}{e^{1,2}} = 6 \cdot \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{1}{e^{0,3}} + \frac{1}{4e^{1,2}} \right) \quad (9)$$

Melynek jobb oldalán az első tag 0,72, a második tag 0,074. Látható, hogy minél hosszabb időket veszünk tekintetbe, a magasabb számú sortagok elhanyagolása annál inkább jogosult.

Vizsgáljuk meg ezután az (5) kifejezést. A kiinduló értékek ekkor: $D = 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $r_0 = 10^{-5} \text{ cm}$ és $t = 200 \text{ s}$ mint maximális mérési idő. Helyettesítésükkel (5) jobb oldalán

$$6 \left(\frac{Dt}{\pi r_0^2} \right)^{1/2} = 6 \left(\frac{5 \cdot 10^{-13} \cdot 200}{3,14 \cdot 10^{-10}} \right)^{1/2} = 3,4 \text{ az első tag értéke}$$

ami mellett a második tag,

$$- \frac{3Dt}{r_0^2} = \frac{3 \cdot 5 \cdot 10^{-13} \cdot 200}{10^{-10}} = -3 \text{ nem hanyagolható el. } t = 10$$

s-t helyettesítve az első tag

$$6 \left(\frac{Dt}{\pi r_0^2} \right)^{1/2} = 6 \left(\frac{5 \cdot 10^{-13} \cdot 10}{3,14 \cdot 10^{-10}} \right)^{1/2} = 0,78, \text{ ami mellett a}$$

$$- \frac{3Dt}{r_0^2} = - \frac{3 \cdot 5 \cdot 10^{-13} \cdot 10}{10^{-10}} = -0,15 \text{ még mindig nem hanyagolható el.}$$

golható el.

A fenti számítások eredményeit egybevetve megállapítható, hogy kísérleti körülményeink között a diffúziós folyamat leírására a (3) kifejezés kielégítően jó közelítéssel alkalmazható.

A vizsgált rendszerben szóbaeső $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ -es értékek meghatározására az általunk alkalmazott termogravimetrius és infravörös spektroszkópai módszer jól reprodukálható, megbízható eredményeket ad.

A kis apoláris molekulák diffúzióját kritikus átmérőjük és a zeolit kristályrács felépítése, valamint a fellépő kölcsönhatások szabják meg. Hélium és a neon diffúziójának aktiválási energiája kvarcban, tridimitben és krisztobalitban [5], valamint K-mordenitben [6] például rohamosan nő a kristályok sűrűségének növekvő sorrendjében.

Minél nagyobb átmérőjű és minél hosszabb a diffundáló molekula, annál kisebb D . További meghatározó tényező lehet a diffundáló hosszabb lánca molekula láncainak hajlékonysága, valamint a molekula és a zeolit közti "surlódás". Ezek a hatások elsősorban paraffinok diffúziójakor figyelhetők meg [1, 7].

A poláris molekulák diffúzióját az apolárisokéval ellentétben már nem elsősorban dimenzionális tényezők határozzák meg, hanem lényeges szerepet játszik a zeolitrács, illetve annak egyes kitüntetett helyei és a diffundáló molekulák közti kölcsönhatás.

Talán a legjellemzőbb a víz diffúziója. Azt ta-

lálták, hogy a zeolitrácsban diffundáló víz átmenetileg kötődik a kétértékű kationokhoz [1]. Ez abban nyilvánul meg, hogy még abban az esetben is, ha a diffúzió sztérikusan nem gátolt, az energiagátak magasabbak mint a vízben, de alacsonyabbak, mint a jégben mért értékek [8].

A poláris molekulák esetében mért kötődés olyan nagymértékű lehet, hogy ezek jóformán rögzítődnak a zeolitrácsban, ami csökkenti a zeolitrács átjárhatóságát másfajta molekulák számára.

Az 1. táblázat mutatja a 3-5. ábra alapján a (3) egyenlet szerint meghatározott D értékeket az n-butén-izomerek és a metanol diffúziójakor H-klinoptilolitban.

A H-klinoptilolit 4-féle különböző átmérőjű csatornát tartalmaz [9]. Az n-butén-izomerek, lévén kritikus átmérőjük 5 \AA felett, csak a legtágabb ($3,5 \times 7,9 \text{ \AA}$) csatornába juthatnak be. A diffundáló molekula kritikus átmérője a molekula bizonyos mértékű deformálhatósága miatt a szemügyre vett mérettartományban legfeljebb 10%-kal lehet nagyobb a zeolit csatornaméreténél. Érdekes, hogy minél jobban közelíti meg a molekulaméret a maximális értéket, annál rohamosabban csökken a diffúziós állandó (1. táblázat): a transz-2-butén ($5,1 \text{ \AA}$), és a cisz-2-butén ($5,6 \text{ \AA}$) közötti $0,5 \text{ \AA}$ átmérőnövekedés a diffúziós állandót mintegy 1/5-ére csökkenti, míg a metanol ($4,4 \text{ \AA}$) a transz-2-butén közötti $0,7 \text{ \AA}$ növekedés lényegében már nem változtatja meg a diffúziós állandót, sőt a CH_3OH diffúziós állandója valamivel kisebb is mint a

transz-2-buténé. Ez utóbbi jelenség magyarázatánál azonban nem hagyható figyelmen kívül, hogy gátolt diffuziót feltételezve, energiagátakat nemcsak sztérikus tényezők, hanem szorpciós kölcsönhatások is okozhatnak, amelyek szintén meghatározólag hatnak a diffúzió állandó nagyságára. Így a poláris metanol esetében feltehetően ilyen "adszorpciós energiagátak" csökkentik a kisebb átmérőnek megfelelő nagyobb mozgékonyt. (Kisebb méreténél fogva a pórusok kevésbé hozzáférhető részén levő aktív helyet is elfoglalhatta, s ezért kemiszorpciója is nagyobbak adódott.)

A 4. ábrán látható, hogy a transz-2-butén esetében D lényegében nem változik a hőmérséklettel, ami a potenciálgátak kis magasságára utal. A vizsgált intervallumban nyomásfüggés sem tapasztalható, hiszen a diffúzió a pórusokon belüli migrációval megy végbe; ha pedig az adott nyomás közben a borítottság nem változik, úgy még D koncentráció-függése esetén sem változik a diffúzió a nyomással.

A cisz-2-butén esetében (5. ábra) D a hibahatárokon belül ugyancsak függetlennek adódott a hőmérséklettől $100-150^{\circ}\text{C}$ között.

Mivel a zeolitokban a különböző molekulák diffúziója aktiválási energiát igénylő folyamat [1], a diffúziós állandónak elvileg növekednie kellene a hőmérséklettel. A gyakorlatban viszont - más szerzők tapasztalataival egyezésben - D értéke közel független a hőmér-

séklettől (pl. propán és bután diffúziójakor Na-mordevitben 25-140°C között [10]).

A látszólagos hőmérsékletfüggetlenség oka feltehetően az, hogy az aktiválási energia olyan kicsi, ami már a mérés hibahatárán belül van.

Az NH_3 -molekula 2,86 Å-ös kritikus átmérőjével "bőven" elfér a H-klinoptilolit valamennyi csatornatípusában. A helyettesített származékokban a szabad csatornaátmérő csökken és egyes csatornák átjárhatatlanná válnak az NH_3 számára.

Az ammónia diffúzióját illetve szorpcióját a különböző klinoptilolit származékokban a 6-8. ábra szemlélteti. A kísérletek során kapott eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

Ha a hazai és az amerikai természetes klinoptilolitot hasonlítjuk össze (2. táblázat) azt találjuk, hogy a maximálisan szorbeált NH_3 mennyiségek (Q_m) aránya 0,67, ami megfelel a hazai minta más módszerekkel meghatározott klinoptilolittartalmának, azaz a nem-zeolitos fázis szorpcióképessége elhanyagolható.

A kapott Q_m értékek az ioncserélő kapacitásának megfelelő kemiszorbeálható ammóniamennyiség 3-4-szeresét teszik ki, ami azt jelenti, hogy fizikai és kémiai szorpció játszódik le egymás mellett.

Mivel a szorpció nem egységes, kvantitatív értékelése igen nagy nehézségekbe ütköznék. A kísérleti ada-

tok alapján mindemellett bizonyos elképzeléseket alakíthatunk ki a zeolit-pórusokban fellépő kölcsönhatásokról.

Ha a részlegesen dehidrált természetes klinoptilolitra és a H-klinoptilolitra kapott Q_m értéket összevetjük (a 2. táblázat 1. és 2. sorában) látható, hogy a H-formán a szorpció nagyobb mértékű. Tekintettel arra, hogy a H-formában a fémkationok távolléte miatt nagyobb a csatornában rendelkezésre álló tér, a jelenség nem meglepő, ugyanakkor azonban a protonokon az NH_3 kemisorpciója is növelheti az össz-szorpciót. Ez utóbbit látszik alátámasztani az a megfigyelés, hogy a dehidroxilezés Q_m csökkenéséhez vezet (v.ö. 2. táblázat 2. és 3. sorát). Az így kiadódó különbség ugyan kisebb a várt-nál (0,8 mekv/g szemben 1,4 kekv/g-mal), de ez az értékelés feszítetttségével indokolható.

A természetes klinoptilolitból 400-600°C között eltávozó kationhoz kötött víz nem befolyásolja a szorpció kapacitást amint azt a Q_m értékek egyezése mutatja (v.ö. 2. táblázat 4. 5. sorát).

Az amerikai természetes klinoptilolittal végzett kísérletek azt bizonyítják, hogy - amint az várható - a vizeztartalom csökkenése (magasabb előkezelési hőmérséklet esetén) D növekedéséhez vezet (2. táblázat 4.-5. sora). Az is látható, hogy a teljesen dehidratált (azaz 600°C-on előkezelt [11]) természetes klinoptilolit, vagyis a csak fémkationokat tartalmazó forma esetében mért D ér-

ték valamivel nagyobb a teljesen dehidratált (300°C fölött kezelt [11]) H-forma esetében kapott értéknél (v.ö. 2. táblázat 5. és 2. sorát). Ez azt jelenti, hogy a teljesen dehidratált, cserélhető kationok nem jelentenek akkora akadályt a diffúzióval szemben, mint a savas OH-csoportok, melyeken az ammónia keszisorbeálódhat. A kationok feltehetően úgy helyezkednek el, hogy a csatornaátmérő a szűkebb csatornában sem csökken $\sim 3,0 \text{ \AA}$ alá. Valószínűen a kationok vagy csak a legtágabb csatornában foglalnak helyet, vagy - ami még valószínűbb - mindkét csatornába benyulva, két csatorna határán találhatók.

Az 1. és 2. táblázatot egybevetve szembetűnő, hogy a $2,86 \text{ \AA}$ kritikus átmérőjű NH_3 -molekulára kapott diffúziós állandó értéke kisebb mint az $5,6 \text{ \AA}$ -ös cisz-2-buténé. A jelenség az NH_3 -molekula és a zeolitrács erős kölcsönhatásával magyarázható. A cisz-2-butén esetében a kölcsönhatás sokkal gyengébb, amit az is bizonyít, hogy a hőmérséklet hatása D értékére elhanyagolható.

ÖSSZEFOGLALÁS

Cisz- és transz-2-buténnek, metanolnak és ammóniának a diffúzióját követték nyomon infravörös spektroszkópiai és gravimetrikus úton. A diffúzióval végbemenő adszorpció telítődés időbeli leírására alkalmasnak találtuk azt az összefüggést, melyet Barrer vezetett le izotróp egykristályban az anyagtranszportra. A meghatározott diffúziós állandók egymáshoz viszonyított értékei összhangba hozhatók a diffundáló molekulák méretével, valamint a molekulák és a zeolitpórus között fellépő kölcsönhatással, a pórusok szabad méretével.

SUMMARY

The diffusion of different gaseous molecules in the pore system of clinoptilolite was studied with IR spectroscopic and thermogravimetric methods. It has been found that the equation given by Barrer, derived for the mass transport in isotropic monocrystals can be applied also for the mass transport in the structural channel system of clinoptilolite. From the numerical values of the diffusion constant conclusion were drawn in connection with the strength and nature of the interaction between the sorbate molecules and the functional groups, other molecules and cations in the channels of the different clinoptilolite derivatives.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Barrer, R.M.: 2nd International Conference on Molecular Sieves, Workester Mass /1970/
2. Carslaw, H.S. and Jaeger, J.C.: Conduction of Heat in Solids /Sec.Ed.Oxford Univ. Press, 1947/ 234. o.
3. Tiselius, A.: Z.Phys.Chem. A 169, 425 /1934/
4. Tiselius, A.: Z.Phys.Chem. A 174, 401 /1935/
5. Barrer, R.M., Vaughan, D.E.W.: Trans.Faraday Soc. 40, 207 /1944/
6. Barrer, R.M., Brook, D.W.: Trans.Faraday Soc. 49, 1049 /1953/
7. Barrer, R.M., Ibbitson, D.A.: Trans.Faraday Soc. 40, 207 /1944/
8. Dyer, A., Molyneux, A.: J.Inorg.Nucl.Chem. 30, 829 /1968/
9. Barrer, R.M., Papadopoulos, R., Rees, L.V.C.: J.Inorg. Nucl.Chem. 29, 2047 /1967/
10. Frabetti, A.I.: Ph.D.Thesis M.I.T. /1965/
11. Detrekőy, E.J., Jacobs, F.A., Kalló, D., Uytterhoeven, J.B.: J.Catalysis 32, 442 /1974/
12. Hughes, T.R., White, H.M.: J.Phys.Chem. 71, 2129 /1967/
13. Kalló, D., Detrekőy, E., Schay, G: Acta Chim. Budapest /megjelenés alatt/
14. Detrekőy, E., Kalló, D.: Acta Chim. Budapest /megjelenés alatt/

1. táblázat.

Szerves molekulák diffúziója és szorpciója H-klinoptiloliton az infravörös spektroszkópiai mérések alapján.

(D értékének bizonytalansága ±1 a második értékes számjegyben)

Az adszorptívum	$Q_{\infty} = \frac{C_{OH,o} - C_{OH,\infty}}{C_{OH,o}}$	D $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	A szorpció körülményei	
			Torr	$^{\circ}\text{C}$
metanol	0,65	$11 \cdot 10^{-13}$	6	160
transz-2-butén	0,15		25	150
transz-2-butén	0,23		23	125
transz-2-butén	0,36	$14 \cdot 10^{-13}$	24	100
transz-2-butén	0,4		9	100
transz-2-butén	0,4		51	100
cisz-2-butén	0,14	$3,0 \cdot 10^{-13}$	25	150
cisz-2-butén	0,23	$4,3 \cdot 10^{-13}$	30	127
cisz-2-butén	0,36	$3,3 \cdot 10^{-13}$	23	100
1-butén	0,23	*	21	150

* a diffúziós állandót nem határoztuk meg

2. táblázat.

NH₃ diffúziója és szorpciója 25°C-on különböző klinoptilolit-szár-
mazékokon a termogravimetrikus mérések alapján.

$$T = 25^{\circ}\text{C};$$

$$P_{\text{NH}_3} = 760 \text{ Torr}$$

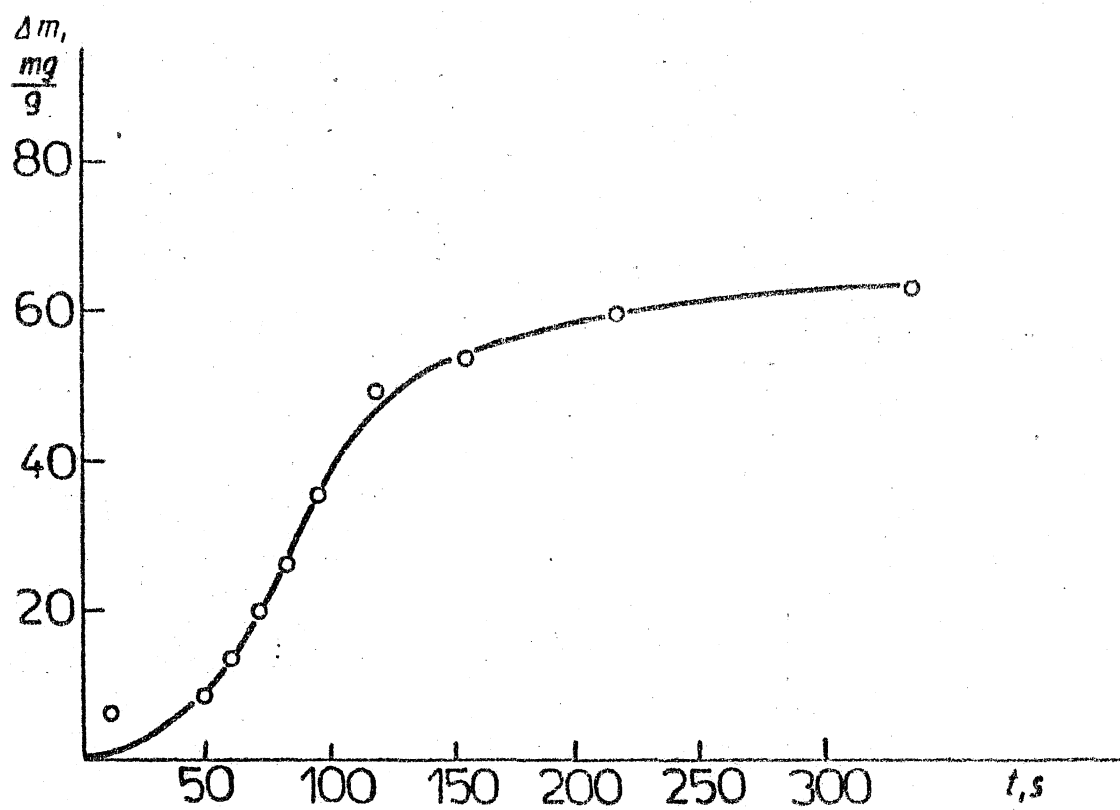
(D értékének bizonytalansága ± 1 a második értékes számjegyben)

A zeolit		Az alkalmazott előkezelés	Q_{∞} (mekv/g)	D $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
természetes klin. (hazai)	1 ^h	400°C	3,5	$2,0 \cdot 10^{-13}$
H-klinoptilolit (hazai)	1 ^h	400°C	4,3	$2,0 \cdot 10^{-13}$
H-klinoptilolit dehidroxilezett (hazai)	1 ^h	550°C	3,5	$1,9 \cdot 10^{-13}$
természetes klinoptilolit (amerikai)	1 ^h	400°C	5,2	$2,0 \cdot 10^{-13}$
természetes klinoptilolit (amerikai)	1 ^h	600°C	5,1	$2,7 \cdot 10^{-13}$

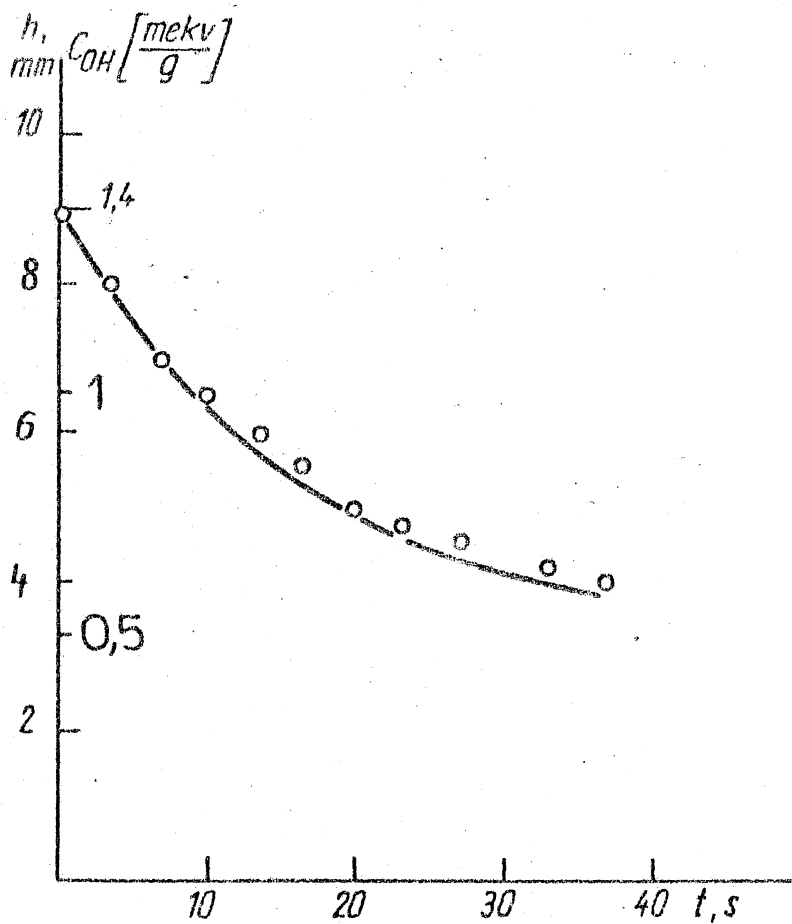
ÁBRAFELÍRATOK

1. ábra: A szorbeált ammónia tömege az idő függvényében $P_{\text{NH}_3} = 760$ Torr-on 25°C -on hazai természetes klinoptiloliton; előkezelés: 10^{-6} Torr-on 400°C -on 1 órán át.
2. ábra: Metanol szorpciójaker a 3620 cm^{-1} -es sáv csúcsmagasságának illetve az ennek megfelelő rácshidroxil-koncentrációjának, C_{OH} -nak változása az idő függvényében. $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 6$ Torr mellett 160°C -on hazai H-klinoptiloliton.
3. ábra: A metanol-szorpció (3) szerint értékelve $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 6$ Torr-on 160°C -on hazai H-klinoptiloliton.
4. ábra: Transz-2-butén-szorpció (3) szerint értékelve hazai H-klinoptiloliton; x: 100°C , 9 Torr; o: 100°C , 24 Torr; e: 125°C , 23 Torr; e: 150°C , 25 Torr.
5. ábra: Cisz-2-butén-szorpció (3) szerint ábrázolva hazai H-klinoptiloliton. x: 100°C , 23 Torr, e: 127°C , 30 Torr; o: 150°C , 25 Torr.
6. ábra: Ammónia-szorpció (3) szerint ábrázolva 550°C -on részlegesen dehidroxilezett hazai H-klinoptiloliton; $P_{\text{NH}_2} = 760$ Torr, 25°C .
7. ábra: Ammónia-szorpció (3) szerint ábrázolva természetes amerikai klinoptiloliton; $P_{\text{NH}_3} = 760$ Torr, 25°C ; e: 400°C -on szivatva, o: 660°C -on szivatva.
8. ábra: Ammónia-szorpció (3) szerint ábrázolva hazai klinoptilolit származékokon; $P_{\text{NH}_3} = 760$ Torr, 25°C ; e: természetes forma 400°C -on szivatva; o: H-forma.

1. Ábra.

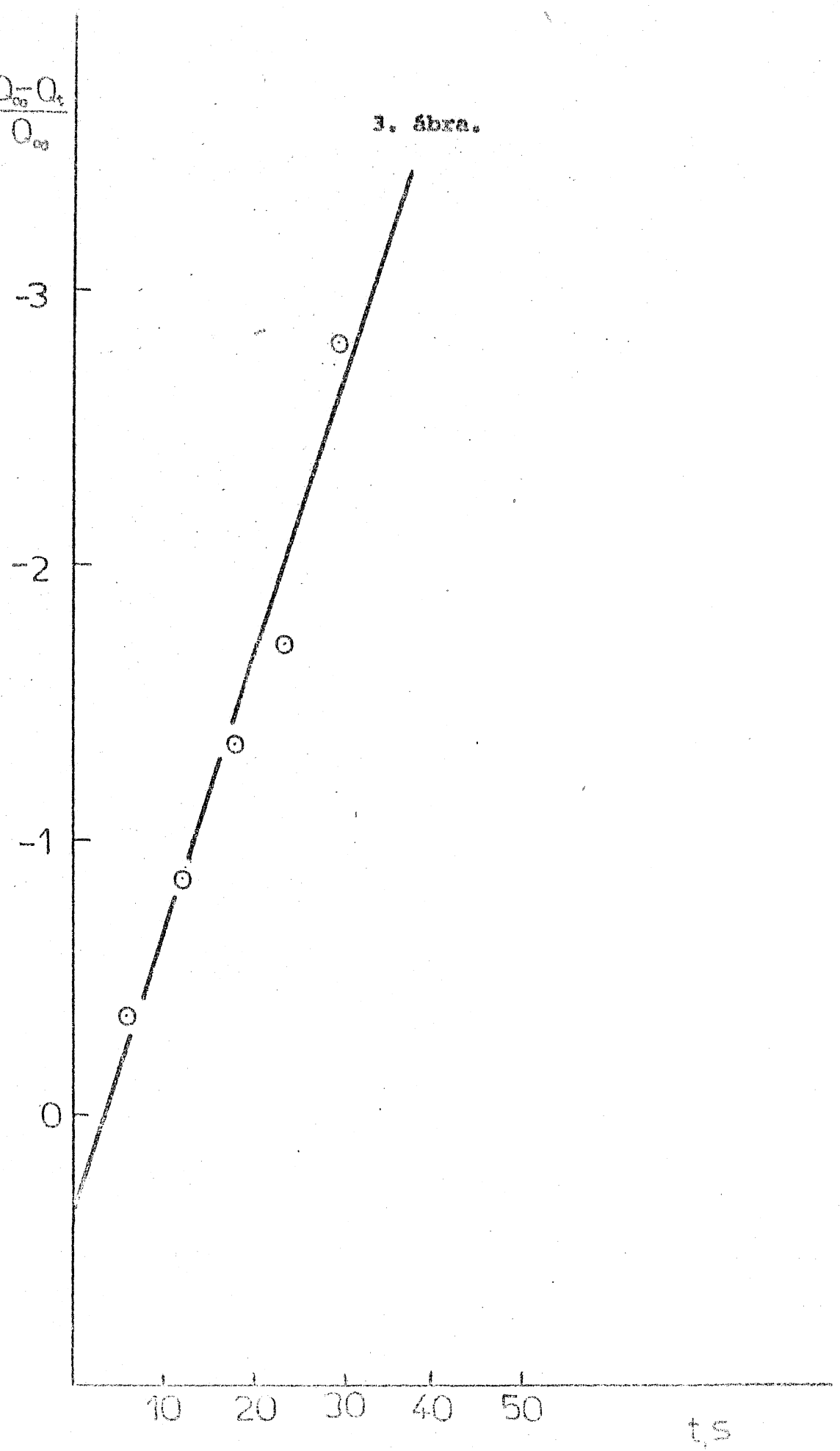


2. ábra.

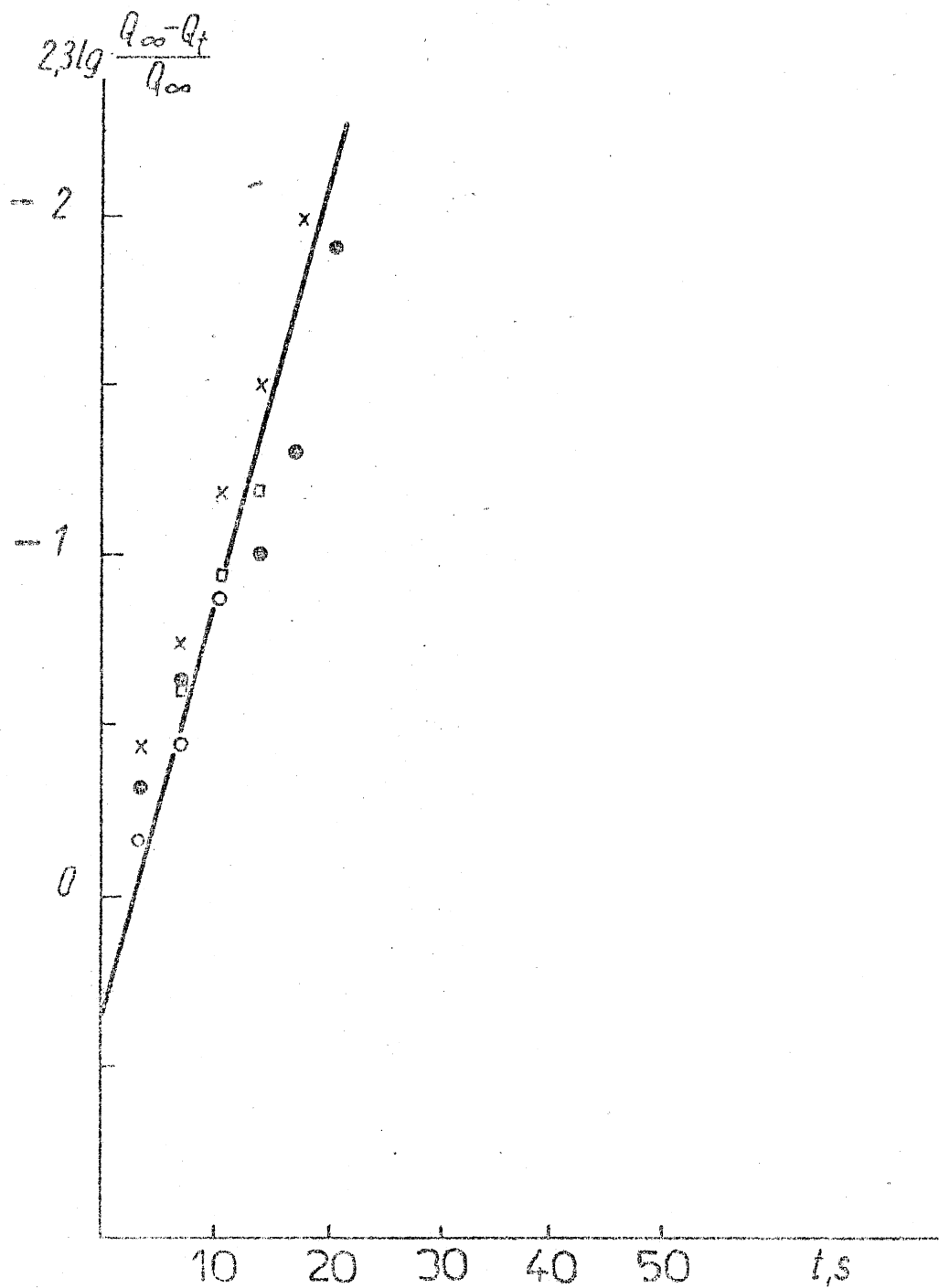


$$2.3 \lg \frac{Q_{\infty} - Q_t}{Q_{\infty}}$$

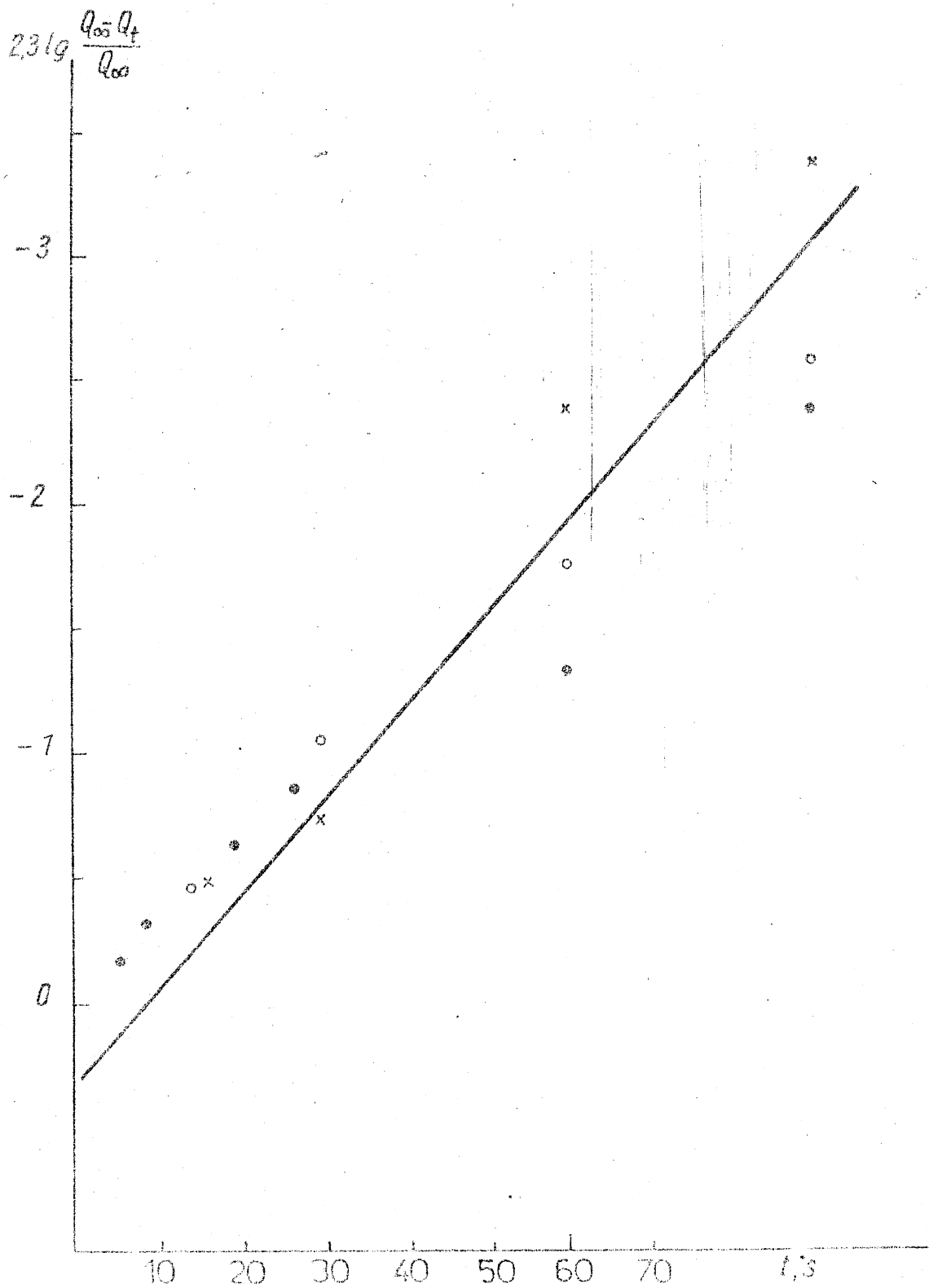
3. abra.



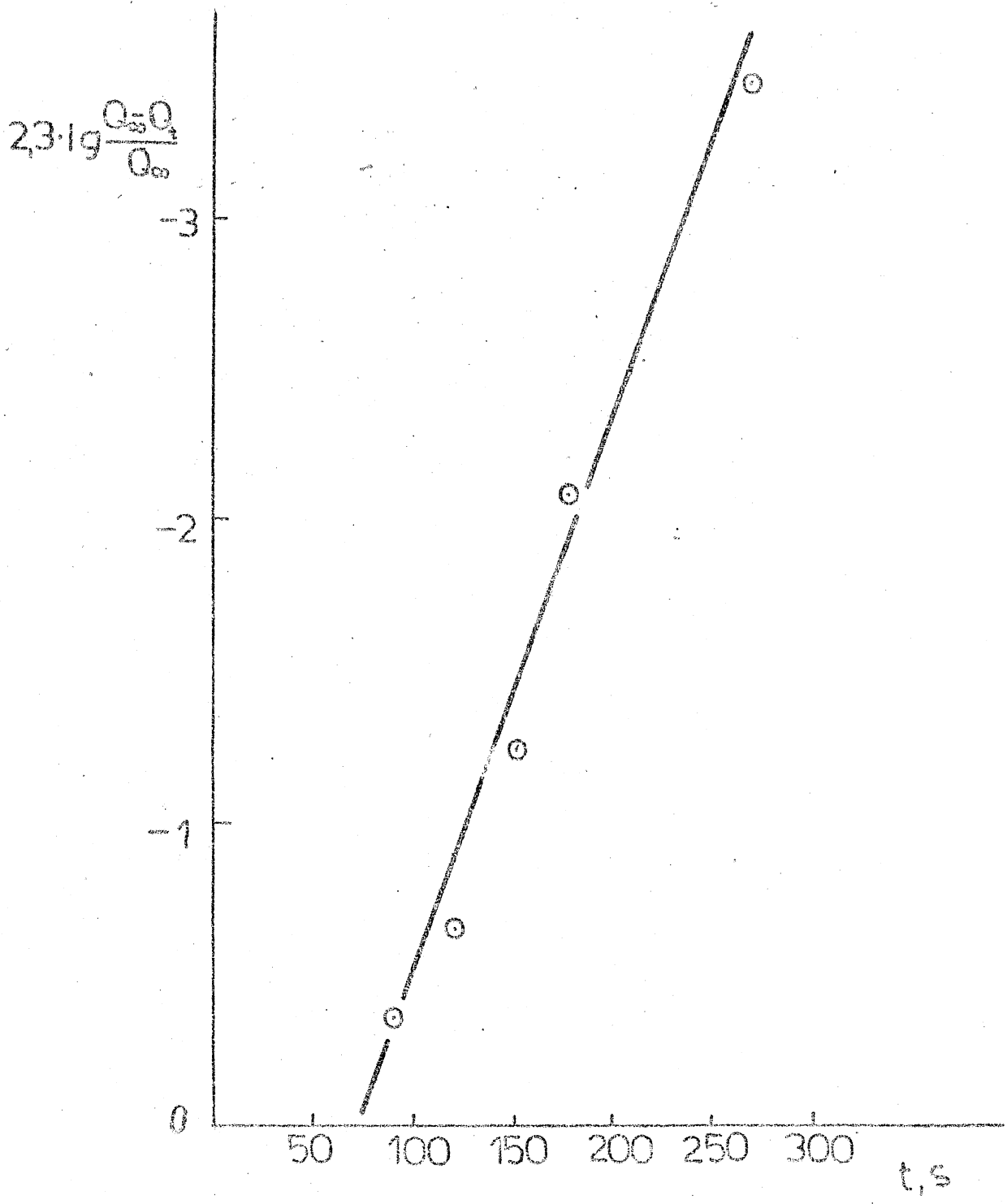
4. ábra.



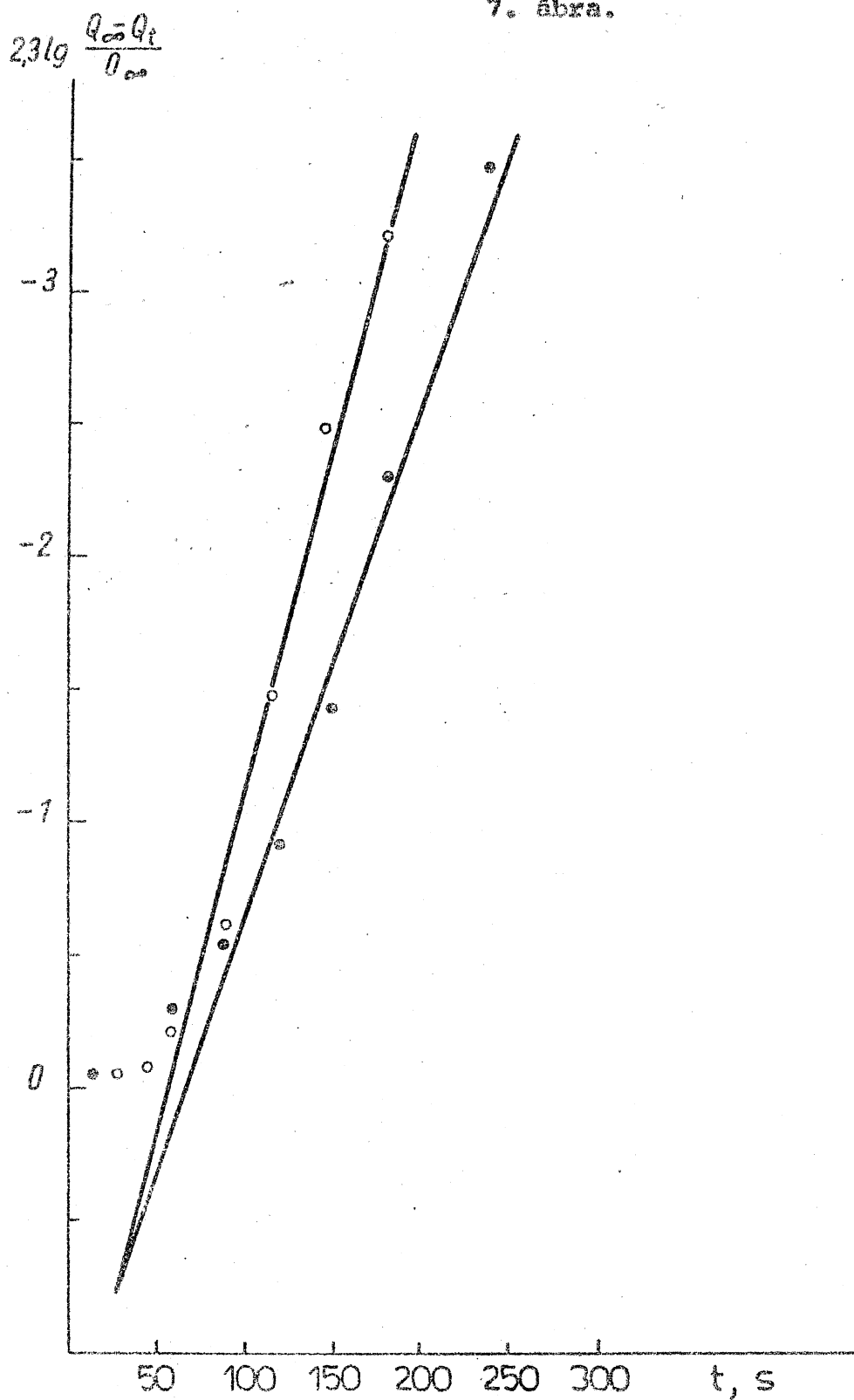
5. ábra.



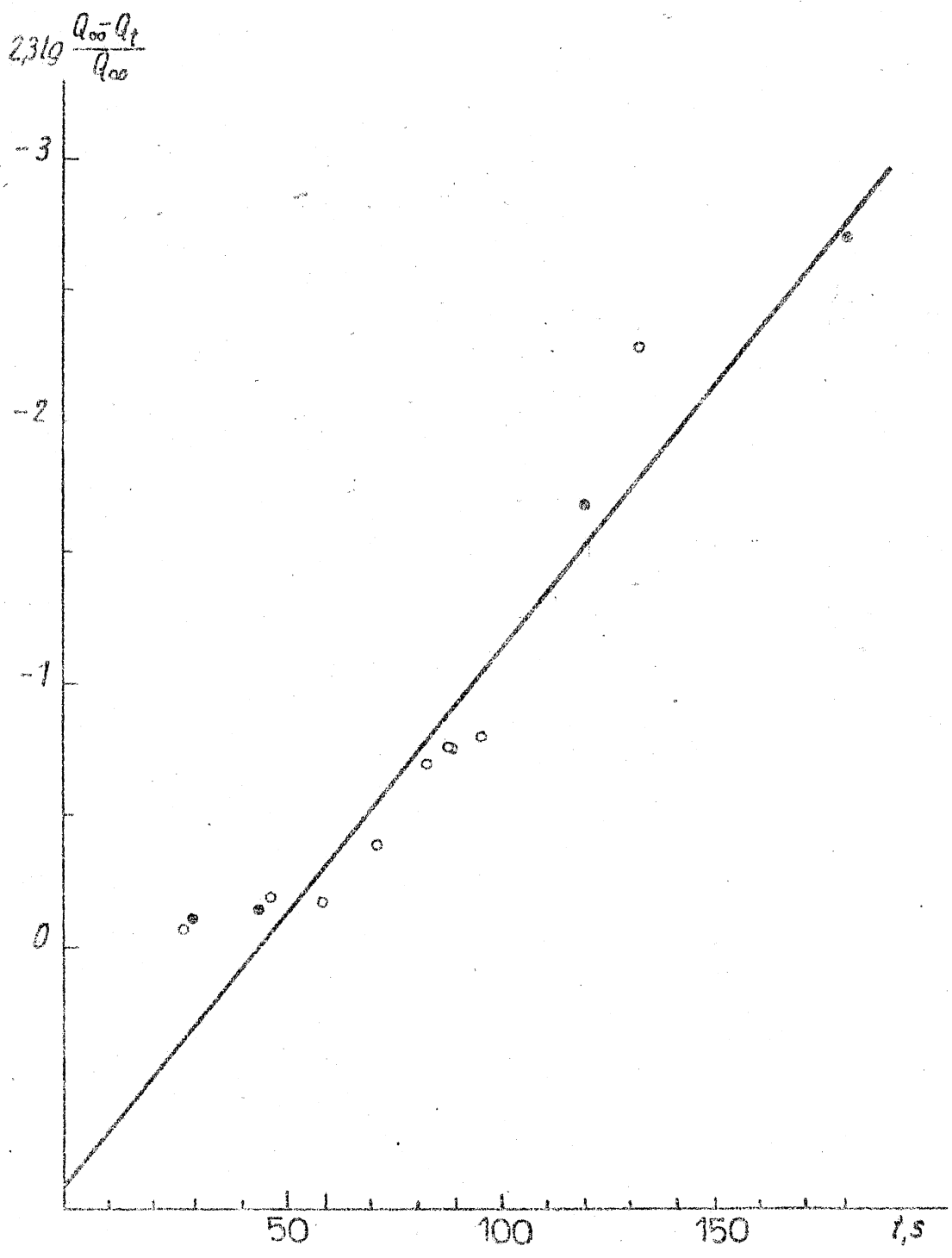
6. fibra.



7. ábra.



8. ábra.



Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszt megbízásából végzett
kutatás.

A xilolok izomerizációja szigetelő katalizátorokon

(irodalmi áttekintés)

A m-xilol izomerizációját amorf alumino-szilikát (Houdry S-45) katalizátoron atmoszférikus és ennél kisebb nyomáson Boedeker és Erner [2] vizsgálta. Megállapították, hogy a kísérletek hőmérsékletén, 515°C-on a mellékreakció, azaz a xilolok diszproporcionálódása a nyomás csökkenésével visszaszorítható, illetve egészen kis boritottságok esetén teljesen kiküszöbölhető.

Topcsiev és munkatársai [3, 4] o-xilol izomerizációját és demetileződését tanulmányozták benzol jelenlétében szintetikus alumino-szilikát katalizátoron. A hőmérséklet, a nyomás és a térsebesség változtatásával a toluolképződés optimális reakciókörülményeit keresték. 450-525°C között, 5-15 atm nyomáson három különböző reakció játszódik le, ezek az o-xilol izomerizálódása m- és p-xilollá, az o-xilol diszproporcionálódása toluollá és trimetil-benzolokká és az o-xilol demetileződése illetve a benzol alkilezése. Hidrogén jelenlétében a fenti reakciókon kívül az o-xilol hidrodemetileződése is végbemegy.

Holm és Clark [5] alumino-szilikátok összetételét - az Al_2O_3/SiO_2 arányát - szisztematikusan változtatta és különböző modellreakciók segítségével vizsgálta e katalizátorok aktivitásának alakulását az Al_2O_3 -tartalom függvényében. Megfigyelték, hogy az o-xilol izomerizálása során maximális aktivitással a 17-18 s% Al_2O_3 -ot tartal-

mazó katalizátorok rendelkeznek. Több savas katalizátoron lejátszódó reakciót vizsgálva arra az általános következtetésre jutottak, hogy 15-25 s% Al_2O_3 és 75-85 s% SiO_2 -tartalom jelenti az optimális összetételt.

Silvestri és Prater [6] 9,8 s% Al_2O_3 -ot tartalmazó alumino-szilikát-katalizátorral 510°C -on, 14 atm nyomáson, 10:1 hidrogén:szénhidrogén molarány mellett végezte méréseit. Ilyen körülmények között a mellékreakció mértéke - tehát a xilolok diszproporcionálódása - eléri a 10 %-ot; megállapították, hogy a három xilol izomer közül a p-xilol diszproporcionálódik a legkönnyebben. A xilolok izomerizálódása monomolekuláris reakció, a xilolok diszproporcionálódása viszont bimolekulás mechanizmus szerint megy végbe.

MacIver és munkatársai [7] η - és γ - Al_2O_3 aktivitását vizsgálták. A p-xilol izomerizáció során az η - Al_2O_3 sokkal aktívabbnak bizonyult, mint a γ - Al_2O_3 , amit azzal magyaráznak, hogy az η - Al_2O_3 erősebb sav mint a γ - Al_2O_3 . Az Al_2O_3 katalitikus tulajdonságait az alumino-szilikáttal és szilícium-oxid/magnézium-oxiddal összevetve megállapítható, hogy az alumino-szilikátok kisebb aktivitással rendelkeznek mint a η - Al_2O_3 , de stabilisabbak, a szilícium-oxid/magnézium-oxid pedig gyakorlatilag inaktív.

Matsumoto és munkatársai [8] 13 s% Al_2O_3 -ot tartalmazó alumino-szilikáton különböző dialkilbenzolok (p- és

m-xilol, p-etil-toluol, p-izopropil-toluol stb.) reaktivitását határozták meg. Az összehasonlító mérések 400°C -on történtek. Az un. lineáris szabadenergia összefüggés alkalmazhatóságát vizsgálták az alkilcsoport migrációjára vonatkozóan. Azt találták, hogy az alkilcsoport gyűrűmenti vándorlási sebességének - azaz a reakció sebességének - logaritmusa és az alkilcsoportnak megfelelő paraffin hidridion-absztrakciója során bekövetkező entalpiaváltozás között a kapcsolat lineáris. Az o- és p-xilol izomerizációja megközelítően elsőrendű reakció, a sebességmeghatározó lépés a felületi reakció [9, 10].

Az alumino-szilikát katalizátorok aktiv centrumainak beható megismerése a célja Ward és Hansford [11] munkájának. Lineáris kapcsolatot találtak a Brönsted-savasság és a xilol-izomerizációs aktivitás között, ha az Al_2O_3 tartalom nem haladta meg a 14 s%-ot. A Brönsted-savasság minőségi és mennyiségi meghatározása a kemisorbeált piridin infravörös-spektroszkópiai vizsgálata alapján történt. Az Al_2O_3 -tartalom és a Brönsted-savasság, illetve az ioncserélő kapacitás között az összefüggés azonban nem lineáris.

A szigetelő katalizátorok családján belül az utóbbi másfél évtizedben a zeolitok - a kristályos alumino-szilikátok - egyre növekvő jelentőségét figyelhettük meg. Az amorf alumino-szilikát katalizátorokhoz viszonyítva aktivitásuk esetenként több nagyságrenddel nagyobb, ezért mind elméleti, mind pedig gyakorlati szempontból az érdek-

lődés a zeolit-katalízis felé fordult. Kristályos szerkezetükből adódik, hogy az aktív centrumok geometriai és energetikai eloszlása egységesebb mint az amorf alumino-szilikátok esetében, ezáltal a zeolitok hatásmechanizmusának megismerésére is jobbak a feltételek, ami viszont a katalitikus reakció kemizmusának tisztázását nagyban elősegítheti. A zeolitok régóta ismeretesek mint szervesetlen ioncserélők és szelektív adszorbensek. Katalitikus tulajdonságaikra Rabó [12] és Weisz [13] mutatott rá először. A különböző típusu zeolit-katalizátorok az alkilaromás szénhidrogének heterogén katalitikus átalakítására is alkalmasnak bizonyultak [14]. A következőkben csak azokat a xilol-izomerizálással kapcsolatos munkákat fogjuk áttekinteni, amelyekben a zeolitok különböző ioncserélt származékainak katalitikus vizsgálata szerepel.

Hansford és Ward [15] X-, Y- és mordenittipusu zeolitok, valamint 13 s% Al_2O_3 -ot tartalmazó amorf alumino-szilikát katalizátorok aktivitását vetették össze egymással. Az X-molekulaszítának a Mn-, Ca-, Mg- és Zn-formáját, az Y-molekulaszítának a Ca-, Sr-, Mg-, H-, ritkaföldfém (Ce, La, Nd, Gd), a mordenitnek pedig a H-származékát vizsgálták. Az ioncsere mértéke két esettől - a Mg-X és Mg-Y esetétől - eltekintve meghaladta a 90 %-ot. Modellreakcióként átáramlásos reaktorban az o-xilol izomerizációját vizsgálták. A különböző típusu és kationtartalmu zeolit-katalizátorok aktivitásában negyvenezeres (40 000!) különbség adódott. A reakció valamennyis eset-

ben elsőrendű, így az azonos hőmérsékleten mért sebességi állandók az aktivitásra jellemző értékek. (A reakció körülmények minden esetben olyanok voltak, hogy diffúziós gátlással nem kellett számolni.) A legkisebb aktivitásu a Mn-X, a legnagyobb pedig a H-mordenit. Ezen túlmenően a katalizátorok aktivitására vonatkozóan megfigyelhető volt az az általános tendencia, hogy a kationok sugarának csökkenésével - azonos töltés mellett - az aktivitás növekszik, továbbá a katalizátorok aktivitása a savassággal párhuzamosan változik.

A zeolitokban a Si/Al arány, illetve az Al-tartalom - az elektroneutralitás elve értelmében - meghatározza a kationok számát. A Si/Al arány, az ioncsere mértéke, illetve az ionok sugara és töltése, továbbá az aktiválás hőmérséklete azok a tényezők, amelyek segítségével a zeolitok aktivitása befolyásolható. Az összefüggések az említett jellemzők között azonban nem mindig lineárisak és nem általánosíthatók minden zeolitra vonatkozóan. A faujazit molekulaszita esetében a Si/Al arány bizonyos intervallumon belül (1,3-2,7-ig) változhat. Ward [16] vizsgálat tárgyává tette, hogy hogyan változik a faujazit (X és Y) Mg- és Ca-származékának aktivitása és savassága a Si/Al arány függvényében. Megállapította, hogy a faujazitok esetében a Si/Al arány növekedésével a Brönsted-savasság is növekszik. A Mg-forma minden esetben savasabb mint a megfelelő Ca-származék. A megvizsgált katalizátorok izomerizációs aktivitását összevetve a savassági adatokkal látható, hogy a sa-

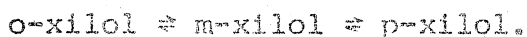
vassággal párhuzamosan változik a katalizátorok aktivitása és ez arra enged következtetni, hogy a xilolok izomerizációja a Brönsted-centrumokon játszódik le.

A zeolit-katalizátorokon a savas centrumokat, az ún. szerkezeti hidroxilcsoportokat, infravörös-spektroszkópia segítségével lehet identifikálni. Erre azért van lehetőség, mert a zeolitokon mindössze két vagy három fajta hidroxilcsoport alakulhat ki, amelyek rendszerint pozicionálisan különböznek egymástól, és hozzájuk diszkrét abszorpciós sáv rendelhető. Na-Y-ból kiindulva Ward és Hansford [17] az ioncsere mértékének függvényében a 3640 és 3540 cm^{-1} hullámszámu -OH csoportok kialakulását vizsgálta. A Na-ionok 50 %-os cseréjéig gyakorlatilag csak a 3640 cm^{-1} hullámszámu hidroxilcsoport jelenik meg. A xilol izomerizáció során Brönsted-savas centrumként elsősorban a 3640 cm^{-1} -es OH-csoportok vesznek részt a reakcióban. A Na-tartalom és az aktivitás között nem lineáris a kapcsolat.

Az egy centrumra vonatkoztatott maximális aktivitású zeolit-katalizátorok nem a maximális hidroxilborított-ságú zeolitok. Lanewala és Bolton [18] részben (50 %-ig) dekationizált Y-molekulaszitát vizsgált, amely 45 %-ban ritkaföldfém-kationokat tartalmazott. Megállapították, hogy az izomerizációt mindig a xilolok diszproporcionálódása kíséri. Egyensúlyi xilol konverzió esetén 50 %-os a transzalkilezési reakció részvétele az átalakulásban. A trimetil-benzollal és benzollal végrehajtott "ellenkisé-

letek" arra mutatnak, hogy a transzalkilezés - a xilolok diszproporcionálódása - bimolekulás mechanizmus szerint játszódik le.

A ritkaföldfém-kationokat tartalmazó faujazitnál jóval szelektivebb és aktívabb katalizátort állítottak elő a Mobil Chemical Co. kutatói [19, 20]. Az új AP jelű katalizátorról csak annyi ismeretes, hogy zeolit-bázisú. A xilol-izomerizáció 200-260°C-on, 20 atm nyomáson egyensúlyi konverzióig (24 s% p-, 55 s% m- és 21 s% o-xilol) megy végbe. A katalizátor könnyen regenerálható, élettartama 2 év. Az AP jelű katalizátoron tanulmányozták a folyadékfázisú heterogén katalitikus xilol-izomerizáció kinetikáját is. Megállapították, hogy a három izomer között az átalakulás nem a háromszög-séma szerint játszódik le, hanem a következő sorral jellemezhető:



A különböző krisztallit méretű (0,2-4 μm) katalizátorokkal végzett mérésekkel a diffúziós gátlás hatását vizsgálták a szelektivitás megváltozására. o-Xilolból kiindulva a szelektivitás p-xilolra nézve annál nagyobb, minél nagyobbak a krisztallitok.

Bremer és Werdlandt [21] a xilolok izomerizációját 250-500°C közötti hőmérsékleten HY és Mg-Y katalizátoron tanulmányozta. Megállapították, hogy az o-xilol izomerizálása reverzibilis, konzekutív reakció, a metilcsoport lépcsőzetesen, ugrás nélkül vándorol a gyűrű mentén. Tiszta m-xilolból kiindulva egyidejűleg képződik az o- és p-xilol, ebben az esetben tehát párhuzamos reakcióval van dolgunk. Az ioncsere mértéke, a Brönsted-savasság és az aktivitás közötti összefüggések vizsgálata az irodalomban ta-

lálható - ebben az összefoglalásban is már említett -
adatokkal egybevág.

A zeolitok közül az utóbbi időben a figyelem egyre inkább a magas szilíciumtartalmu fajtákra irányul. Az ún. "ultrastabil faujazit" - ami feltehetően több szénhidrogénreakció ipari katalizátora - tulajdonképpen az Y-molekulaszítának szilíciumban gazdagabb változata, a mordenitben és a klinoptilolitban pedig már eredendően a legkisebb az Al-koncentráció az összes ismert zeolitok közül. (E két utóbbi zeolit fajta a természetben - hazánkban is - nagy mennyiségben megtalálható.) A mordenit megfelelő ioncseréltetett származéka a benzol és az alkil-aromások alkilezését, dezalkilezését, diszproporcionálódását és a xilolok izomerizálását is jól katalizálja [15, 22, 23]. A klinoptilolitból készített katalizátorok pedig - saját korábbi vizsgálataink szerint - több szénhidrogénreakció kiváló katalizátorának bizonyultak [24, 25, 26].

IRODALOMJEGYZÉK

1. Baddaley, G., Holt, G., Voss, D.: J.Chem.Soc. 100 (1952)
2. Boedeker, E.R., Erner, E.W.: J.Am.Chem.Soc. 76 3591 (1954)
3. Topcsiev, A.V., Mamedaliev, G.M., Mamedaliev, J.G.: Izv. Akad.Nauk.Sz.Sz.Sz.R. Otyyel.Khim.Nauk 1390 (1956)
4. Mamedaliev, J.G., Topcsiev, A.V., Mamedaliev, G.M., Szulejmanov, G.N.: Dokl.Akad.Nauk Sz.Sz.Sz.R. 106, 1027 (1956)
5. Holm, V.C.F., Clark, A.J.: J.Catalysis 2, 16 (1963)
6. Silvestri, A.J., Prater, D.J.: J.Phys.Chem. 68, 3268 (1964)
7. MacIver, D.S., Wilmot, W.H., Bridges, J.M.: J.Catalysis 3, 502 (1964)

8. Matsumoto, H., Jun-Ichiro Taka, Yoned, Y.: J.Catalysis 11, 211 (1968)
9. Anemiyu, T., Tsunetomi, E., Nakamura, E., Nakagawa, T.: Bull. Japan Petrol. Inst. 3, 813 (1960)
10. Izumi, A., Shiba, T.: J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect. 67, 559 (1964)
11. Ward, J.W., Hansford, R.C.: J.Catalysis 13, 154 (1969)
12. Rabo, J.A., Pickert, P.E., Stamires, D.N., Boyle, J.E.: Proc. 2nd. Intern. Congr. Catalysis, Paris, 2055 (1960)
13. Weisz, P.B., Frilette, V.J.: J. Phys. Chem. 64, 382 (1960)
14. Venuto, P.B., Landis, P.S.: Advances in Catalysis 18, 259 (1968)
15. Hansford, R.C., Ward, J.W.: J.Catalysis 13, 316 (1969)
16. Ward, J.W.: J.Catalysis 17, 355 (1970)
17. Ward, J.W., Hansford, R.C.: J.Catalysis 13, 364 (1969)
18. Lanewala, M.A., Bolton, P.A.: J. Org. Chem. 34, 3107 (1969)
19. Grandio, P., Schneider, F.H.: The Oil and Gas Journal 69, 62 (1971)
20. Chutoransky, P., Dwyer, F.G.: Advances in Chem. Series 121, 540 (1973)
21. Bremer, H., Wandlandt, K.P.: Symp. on the Mechanism of Hydrocarbon Reactions, Preprint 38. Siófok, 1973
22. Usov, J.N., Vedenjaeva, A.G.: Neftekhimija 13, 41 (1973)
23. Burszjan, N.R., Savandin, J.A., Volnuhina, N.K.: Zurn. Prikl. Khim. (Leningrad) 47, 146 (1974)
24. Papp J., Kalló, D., Schay, G.: J.Catalysis 23, 168 (1971)
25. Beyer, H.: Acta Chim. (Budapest) 73, 313 (1972)
26. Kalló D., Detrekőy E., Schay G.: Kémiai Közlemények 36, 237 (1971)

Országos Kőolaj- és Gázipari Törszét megbízásából végzett
kutatás.

A p- és az o-xilol izomerizációjának tanulmányozása

H-klinoptiloliton

A p- és o-xilol izomerizációját az ammónium-formából 550°C -os deammonizálással előállított H-klinoptiloliton tanulmányoztuk nagynyomású integrális csőreaktorban. A kísérletek során vizsgáltuk a térsebességnek, az össznyomásnak, a xilol parciális nyomásának és a hidrogén/xilol mólaránynak az átalakulásra, a szelektivitásra és a katalizátor fáradására kifejtett hatását. Ezen túlmenően a p-xilol izomerizációja esetében megvizsgáltuk a katalizátor szemcseméretének változtatásával az esetleges pórusdiffúziós gátlás szerepét. Az utóbbi mérésekből megállapítottuk, hogy az alkalmazott 0,5-2 mm-es szemcseméret-tartományban pórusdiffúziós gátlással nem kell számolni (a közetbe ágyazott $\sim 1 \mu\text{m}$ -es zeolit-krisztallitok pórusaiba a xilolmolekula méreténél fogva nem hatolhat be).

A p-xilol izomerizációját négy különböző hőmérsékleten - 352 , 370 , 388 és 406°C -on - $1,5$ - $46,2$ atm össznyomás intervallumon belül, $2:1 = \text{H}_2$:xilol mólarány mellett vizsgáltuk, miközben a p-xilol parciális nyomása $0,5$; $5,4$; $10,40$ és $15,40$ atm volt. Az Ia,b táblázatban összefoglalóan megadjuk a fentebb említett kísérleti körülmények között kapott átalakulási értékeket a fő- (az izomerizálódás) és a mellékreakció (a diszproporcionálódás)

vonatkozásában egyaránt.

Az Ia,b táblázatban összefoglalt mérési eredmények arra mutatnak, hogy a p-xilol átalakulása során a metilcsoport vándorlása a benzolgyűrű mentén szénatomról szénatomra történik, tehát a p-xilolból az o-xilol konszekutív reakció eredményeként keletkezik. Különösen jól látható ez az alacsony p-xilol parciális nyomáson kapott adatokból is. ekkor az o-xilol a termékben gyakorlatilag nem volt kimutatható. A mellékreakció, azaz a p-xilol toluollá és trimetil-benzolokká történő diszproporcionálódásának mértéke a hőmérséklet emelésével fokozatosan növekszik, de még 406°C -on és 15,4 atm xilol nyomás mellett sem haladja meg az 5 s%-ot. A különböző xilol parciális nyomáson és azonos hőmérsékleten, továbbá azonos H_2 :xilol mólarány mellett végzett kísérletek adatai alapján megállapítható, hogy a xilol parciális nyomásának növelésével az adott hőmérséklet-intervallumon belül az átalakulás mértéke jelentősen fokozható. A magasabb xilol parciális nyomáson és hőmérsékleten végzett időtartam kísérletek azonban arra mutatnak, hogy ilyen esetben már a katalizátor fáradásával, dezaktiválódásával is számolni kell. A katalizátor viszonylag egyszerű oxigénes kezeléssel reaktiválható, amiből arra következtethetünk, hogy nem az aktív centrumok számának csökkenése idézi elő a fáradást, hanem ezek blokkolódása, azaz széndepozitumok kialakulása tehető felelőssé a dezaktiválódásért.

A különböző H_2 :xilol mólarány és közel azonos xilol parciális nyomás mellett végzett mérésekkel azt kívántuk tisztázni, hogy a hidrogénnek azon tulmenően, hogy a dezaktiválódást bizonyos mértékben gátolja, van-e szerepe a reakcióban. A savas szigetelő katalizátorokon, így a különböző zeolitkatalizátorokon nem várható, hogy a hidrogén kemisorbeálódjék, a hidrogénmolekula indirekt módon történő aktiválása azonban nem zárható ki. Az öt különböző H_2 :xilol mólarány mellett (1:1-től 5:1-ig) és két hőmérsékleten (352 és 405°C-on) végzett mérések arra mutatnak, hogy a reakciósebesség független a hidrogén parciális nyomásától.

Az o-xilol izomerizációját H-klinoptiloliton szintén négy különböző hőmérsékleten - 356, 384, 410 és 435°C-on - 1:1 hidrogén:xilol mólarány mellett, 40 atm össznyomáson tanulmányoztuk. A mérési adatokat a II. táblázatban foglaltuk össze.

Ia. táblázat.

A p-xilol konverzió értékei a H-klinoptilolit-katalizátoron.

$1/s \cdot 10^{-3}$	352°C					370°C			
	$g_{kat} \cdot g_X^{-1}$	$1-X_p$	X_m s%	X_o	ΣD	ΣX_p	X_m	X_o s%	ΣD
$H_2:X_p = 2:1; \quad p_o = 1,5 \text{ atm}; \quad p_X = 0,5 \text{ atm}$									
3,78	9,91	9,91	-	-	14,27	14,09	0,18	-	-
1,94	5,76	5,76	-	-	10,09	10,09	-	-	-
1,29	1,59	1,59	-	-	5,71	5,71	-	-	-
0,97	1,06	1,06	-	-	4,28	4,28	-	-	-
$H_2:X_p = 2:1; \quad p_o = 16,2 \text{ atm}; \quad p_X = 5,4 \text{ atm}$									
3,85	20,78	19,8	0,42	0,56	41,32	37,73	2,39	1,20	-
1,95	12,61	12,01	0,33	0,27	20,88	19,66	0,86	0,36	-
1,29	7,82	7,82	-	-	17,20	16,58	0,46	0,15	-
0,97	4,72	4,72	-	-	13,24	12,90	0,18	0,15	-
$H_2:X_p = 2:1; \quad p_o = 31,2 \text{ atm}; \quad p_X = 10,4 \text{ atm}$									
3,83	27,83	25,92	0,93	0,98	43,24	38,42	2,89	1,93	-
1,95	16,77	16,10	0,33	0,35	30,29	27,35	1,60	1,34	-
1,29	12,24	11,75	0,18	0,31	25,34	23,62	0,94	0,78	-
0,97	9,65	9,33	0,11	0,20	20,61	19,61	0,54	0,45	-
$H_2:X_p = 2:1; \quad p_o = 46,2 \text{ atm}; \quad p_X = 15,4 \text{ atm}$									
3,86	24,65	22,46	1,31	0,88	36,58	31,34	3,03	3,21	-
1,93	18,56	17,44	0,89	0,23	29,64	27,33	1,09	1,22	-
1,32	13,07	12,54	0,29	0,24	24,97	23,20	0,66	1,10	-
0,98	10,29	9,92	0,12	0,26	20,60	19,38	0,58	0,65	-

Ib. táblázat.

A p-xilol konverzió értékei a H-klinoptilolit-katalizátoron.

$1/S \cdot 10^{-3}$	388°C				406°C			
	$g_{\text{kat}} \cdot s \cdot g_X^{-1}$	$1-X_p$	X_m s%	X_o s%	ΣD	ΣX_p	X_m s%	X_o s%
	$H_2:X_p = 2:1;$		$p_{\text{ö}} = 1,5 \text{ atm};$		$p_X = 0,5 \text{ atm}$			
3,78	28,25	27,0	1,03	0,22	33,40	31,49	1,53	0,38
1,94	12,66	12,66	-	-	14,01	13,77	0,13	0,10
1,29	9,16	9,16	-	-	10,40	10,33	0,06	-
0,97	6,36	6,36	-	-	9,38	9,38	-	-
	$H_2:X_p = 2:1;$		$p_{\text{ö}} = 16,2 \text{ atm};$		$p_X = 5,4 \text{ atm}$			
3,85	50,72	42,84	5,05	2,82	55,80	46,15	7,23	2,42
1,95	41,97	36,27	3,10	2,60	41,48	37,10	3,19	1,19
1,29	29,44	27,21	1,43	0,95	33,98	31,15	2,00	0,84
0,97	21,08	19,47	0,88	0,73	25,19	23,84	0,99	0,36
	$H_2:X_p = 2:1;$		$p_{\text{ö}} = 31,2 \text{ atm};$		$p_X = 10,4 \text{ atm}$			
3,83	55,84	43,46	7,03	5,35	59,95	46,67	9,51	3,77
1,95	42,32	36,34	3,41	2,57	48,02	41,05	4,48	2,50
1,29	37,64	33,34	2,64	1,66	35,68	32,18	2,40	1,10
0,97	27,38	24,81	1,32	1,25	29,99	27,63	1,50	0,86
	$H_2:X_p = 2:1;$		$p_{\text{ö}} = 46,2 \text{ atm};$		$p_X = 15,4 \text{ atm}$			
3,86	49,54	38,62	5,94	4,94	53,39	40,25	8,19	4,95
1,93	41,68	35,46	3,87	2,35	50,41	41,58	5,59	3,24
1,32	38,21	33,79	2,48	1,94	46,11	39,29	4,42	2,47
0,98	36,44	32,85	1,95	1,64	37,00	32,75	2,58	1,67

Jelmagyarázat az I. táblázatokhoz

- $1-X_p$ = átalakult p-xilol, móltört
- X_m = m-xilol, móltört
- X_o = o-xilol, móltört
- ΣD = a diszproporcionálódás termékei, súlytört
- S = térsebesség
- $p_{\text{ö}}$ = össznyomás
- p_X = xilol parciális nyomás

II. táblázat

Az o-xilol konverzió értékei H-klineptilolit-katalizátoron.

Hőmérséklet °C	$l/S \cdot 10^{-3}$ $g_{kat} \cdot g_X^{-1}$	Termékösszetétel, s%					
		X_o	X_m	X_p	X_{toluol}	Összkon- verzió %	mellék- reakció %
356	2,76	79,32	16,67	3,24	0,38	20,68	0,76
356	0,921	89,53	8,93	1,11	0,20	10,47	0,40
384	2,58	69,70	22,66	5,84	0,90	30,30	1,80
384	0,723	83,27	13,79	2,35	0,28	16,73	0,56
410	2,79	58,90	28,93	8,62	1,66	41,10	3,32
410	0,726	76,0	19,11	3,83	0,53	24,0	1,0
435	2,63	52,39	31,58	10,58	2,72	47,61	5,44
435	1,40	59,72	29,0	8,32	1,50	40,28	3,0
435	0,967	66,0	24,82	6,60	1,03	37,0	2,06
435	0,726	69,45	22,93	5,89	0,86	30,55	1,72

165

Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszt megbízásából végzett kutatás.

m-Xilol izomerizációja különbözőképpen előállított H-mordenit- és H-klinoptilolit-katalizátorokon.

Kísérleteink során a m-xilol izomerizációját tanulmányoztuk a természetes mordenit és klinoptilolit H-származékain, melyeket az NH_4^+ -forma reaktorban történő "in situ" 550°C -os dezammonizálásával ill. az Ag^+ -forma 400°C -os hidrogénes redukciójával állítottunk elő. Tájékoztató kinetikai méréseket csak az Ag-mordenitből ill. - korábban - az NH_4 -klinoptilolitből kapott H-formánál végeztünk.

Az NH_4 -mordenitből kialakított H-mordeniten ui. monoton fáradást észleltünk a teljes dezaktiválódásig, míg NH_4 -klinoptilolitből kiindulva volt a kezdeti szakasz után egy kb. 20 órás periódus, mialatt az aktivitás alig változott (1. ábra).

A katalizátor fáradásának csökkentése, esetleg kiküszöbölése érdekében magasabb hőmérsékleten végzett előkezeléssel csökkentettük az aktiv centrumok számát. Irodalmi adatok alapján feltételeztük, hogy így kisebb aktivitásu, de stabilisabb katalizátorok állíthatók elő. Mérési eredményeink azonban ezt nem bizonyították, az ilyen módon előállított zeolit-katalizátorok gyakorlatilag azonos mértékben dezaktiválódnak, mint a nagyobb hidroxilborítottoságú katalizátorok (a savas kezeléssel előállított H-formák is ugyanígy fáradtak, noha Brönsted centrumaik

száma még fele annyi sem volt, mint amennyit az ammóniumos formákból maximálisan kialakíthatunk).

A katalizátorok dezaktiválódása során, a m-xilol izomerizációjakor vizsgáltuk a szelektivitás, azaz a képződő p-xilol/o-xilol arány változásának alakulását. Mérési adataink szerint a szelektivitás nem változik, tehát valószínű, hogy mindvégig azonos típusu centrumokon megy végbe a reakció.

Az Ag^+ -ioncserével előállított H-formájú katalizátorokon nem észleltünk fáradást, az aktivitás mindemellett lényegesen nagyobb volt, ami abból látszik, hogy azonos körülmények között jóval nagyobbak az átalakulások, ill. nagyjából azonos átalakulásokat jóval alacsonyabb hőmérsékleten értünk el (ld. I., II. táblázat). Valószínűleg az alacsony reakció hőmérsékletnek tulajdonítható, hogy a diszproporcionálódás sem érte el az Ag-formákból kiindulva az 1 s%-ot.

Az ezüst-formán és az ammónium-formán keresztül előállított H-származékok nagy aktivitás-különbsége (I. és II. táblázat) valószínűleg az ioncserével, végeredményben a katalizátorok hidroxilboritottságával van összefüggésben. Az NH_4^+ H-mordenit katalizátor esetében a mordenithez tartozó Na-, K- és Ca-ionok közül a Na gyakorlatilag teljesen, a K-nak 50 %-a, a Ca-nak pedig kb. 90 %-a cserélődött NH_4^+ -ionokra. Az 1 n sósavval való kezelés során a Na teljes mértékben, a K csupán 20 %-ban, a Ca pedig csak 66 %-ban volt eltávolítható. Az Ag^+ -ioncsere so-

rán viszont valamennyi nátrium-, kálium- és kalcium-ion ezüstre cserélődött. A katalitikus sajátságokban megmutatókozó nagy különbségek viszont arra mutatnak, hogy a teljesebb ioncsere révén és az ezüstionok kvantitatív redukciója* következtében minőségileg új alakulatok, igen kedvező hidroxil-pozíciók jönnek létre a zeolit-krisztallitok külső, a reakció számára hozzáférhető felületén.

Tájékoztató kinetikai vizsgálatokat a legaktívabb Ag-mordenittel végeztünk. Megállapítottuk, hogy a redukció után visszamaradó Ag^0 katalitikusan inaktív, mivel Na^+ -mal ioncserélve a H^+ -t, inaktív mordenithez jutunk.

Az Ag-mordenit katalizátoron a m-xilol izomerizációját három hőmérsékleten (260, 275 és 290°C-on), különböző hidrogén/xilol mólarány (1:1-től 5:1-ig) és különböző térsebesség mellett vizsgáltuk. A hidrogén ekkor is inersnek bizonyult. A mért átalakulások alapján kapott integrális konverziós görbék deriválásával meghatároztuk a m-xilol-átalakulás kezdeti sebességét. A kezdeti sebességekre kielégítő pontossággal alkalmazható volt a sebességmeghatározó felületi reakció esetére érvényes

$$w_o = k \frac{K_a p_o}{1 + K_a p_o}$$

egyenlet

(melyben k: az o- és p-izomer képződésére vezető kétirányú felületi reakció sebességi állandója,

K_a : a m-xilol adszorpciós egyensúlyi állandója,

p_o : a m-xilol parciális nyomása).

* Ld. Beyer, H.K., Jacobs, P.A.: Reduction and Reoxidation of Silver-Mordenite. ACS Symposium Ser. No. 40. Molecular Sieves-II. 493-505 old. (1977).

A linearizált sebességi egyenlet szerint ábrázolva mutatja a kísérleti értékeket a 2. ábra, a kapott állandókat pedig a III. táblázat. A. táblázatban k sebességi állandó tulajdonképpen két átalakulás sebességi állandójának összege; mivel a m -xilol párhuzamosan alakul át o - és p -xilollá, így $k = k_{o-x} + k_{p-x}$. k_{o-x} és k_{p-x} aránya nem vagy csak alig változik a hőmérséklettel, mivel a szelektivitás, a m -xilol o - és p -xilollá történő átalakulásának kezdeti aránya is független a hőmérséklettől (IV. táblázat) ugyanugy, mint az ammónium-formából előállított H-klinoptilolitnál.

A sebességi és adszorpciós egyensúlyi állandók hőmérsékletfüggéséből - az Arrhenius egyenlet alapján - meghatároztuk a felületi átalakulás aktiválási energiáját, amely 26 kcal/mól-nak adódott, az adszorpciós hő értéke pedig 6 kcal/mólnak. Az ammónium-formából előállított H-klinoptilolitnál ugyanezek az értékek 38 kcal/mól-t ill. 16 kcal/mól-t tettek ki. A látszólagos aktiválási energia Ag-mordenitnél $26 - 6 = 20$ kcal/mól, klinoptilolitnál $38 - 16 = 22$ kcal/mól, azaz igen közeli értékek. Az irodalomban közölt aktiválási energia értékek is ezekhez esnek közel (V. táblázat).

I.a. táblázat.

m-Xilol-átalakulás NH_4 -formából előállított H-klinoptiloliton.

Reakciókörülmények				Termékösszetétel, mól %					
Hőm. °C	$p_{\text{össz}}$, atm	$p_{\text{H}}/p_{\text{m-x}}$	$\frac{1/s}{g_k g_x^{-1} s}$	p-x	m-x	o-x	toluol	diszpr.	izomer.
352	60	2:1	$3,6 \cdot 10^3$	8,2	88,8	2,7	0,2	0,4	10,9
352	60	2:1	$1,9 \cdot 10^3$	6,2	91,5	2,1	0,1	0,2	8,3
352	60	2:1	$1,3 \cdot 10^3$	4,8	93,8	1,3	0,05	0,1	6,1
352	60	2:1	$1,0 \cdot 10^3$	3,6	95,8	0,6	-	-	4,2
370	60	2:1	$3,6 \cdot 10^3$	11,3	82,9	5,2	0,3	0,6	16,5
370	60	2:1	$1,9 \cdot 10^3$	8,2	88,3	3,3	0,1	0,2	11,5
370	60	2:1	$1,3 \cdot 10^3$	7,8	89,2	2,8	0,1	0,2	10,6
370	60	2:1	$1,0 \cdot 10^3$	5,3	92,6	2,2	-	-	7,5
388	60	2:1	$3,6 \cdot 10^3$	15,7	72,9	9,8	0,8	1,6	25,5
388	60	2:1	$1,9 \cdot 10^3$	13,4	79,1	7,0	0,3	0,6	20,4
388	60	2:1	$1,3 \cdot 10^3$	11,6	82,4	5,5	0,3	0,6	17,1
388	60	2:1	$1,0 \cdot 10^3$	9,7	85,5	4,6	0,1	0,2	14,3
406	60	2:1	$3,6 \cdot 10^3$	15,7	71,8	10,9	0,8	1,6	26,6
406	60	2:1	$1,9 \cdot 10^3$	13,7	77,6	8,2	0,2	0,4	21,9
406	60	2:1	$1,3 \cdot 10^3$	13,3	78,6	7,6	0,2	0,4	20,9
406	60	2:1	$1,0 \cdot 10^3$	11,2	83,1	5,4	0,1	0,2	16,6

I.b. táblázat.

m-Xilol-átalakulás Ag-formából előállított H-klinoptiloliton.

Reakciókörülmények				Termékösszetétel, mól %					
Hőm, °C	p _{össz} , atm	p _H /p _X	$\frac{1}{s},$ $\frac{-1}{g_k g_x s}$	p-x	m-x	o-x	toluol	diszpr.	izomer.
380	20	1:1	$1,3 \cdot 10^3$	19,6	62,8	14,6	1,5	3	34,2

II.a. táblázat.

m-Xilol-átalakulás NH_4 -formából előállított H-mordeniten (tájékoztató értékek a kat. fáradás miatt; a mérések összydőtartama ui. 15 óra volt)

Reakciókörülmények			Termékösszetétel, mól %						
$H_{\text{öm}}, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{össz}}, \text{atm}$	$p_{\text{H}}/p_{\text{m-x}}$	$\frac{l/s}{g_k g_x^{-1} s}$	p-x	m-x	o-x	toluol	diszpr.	izomer.
300	40	1:1	$3,6 \cdot 10^3$	4,8	91,1	4,0	-	-	8,9
300	40	1:1	$1,9 \cdot 10^3$	3,2	94,1	2,7	-	-	5,9
300	40	1:1	$1,3 \cdot 10^3$	2,4	95,5	2,1	-	-	4,5
300	40	1:1	$1,0 \cdot 10^3$	2,1	96,1	1,8	-	-	3,9
330	40	1:1	$3,6 \cdot 10^3$	10,1	80,5	8,8	0,3	0,6	18,9
330	40	1:1	$1,9 \cdot 10^3$	6,9	87,1	5,9	0,1	0,2	12,8
330	40	1:1	$1,3 \cdot 10^3$	4,9	90,8	4,1	0,1	0,2	9,0
330	40	1:1	$1,0 \cdot 10^3$	4,4	91,5	4,1	-	-	8,5
360	40	1:1	$3,6 \cdot 10^3$	14,7	70,7	13,2	0,8	1,6	17,9
360	40	1:1	$1,9 \cdot 10^3$	13,1	75,1	11,1	0,3	0,6	24,2
360	40	1:1	$1,3 \cdot 10^3$	10,7	80,2	8,8	0,2	0,4	19,5
360	40	1:1	$1,0 \cdot 10^3$	9,8	81,5	8,4	0,2	0,4	18,2
380	40	1:1	$1,9 \cdot 10^3$	16,6	67,0	15,2	0,6	1,2	31,8
380	40	1:1	$1,3 \cdot 10^3$	14,4	72,3	12,5	0,4	0,8	26,9
380	40	1:1	$1,0 \cdot 10^3$	12,5	76,3	10,7	0,2	0,4	23,2

II.b. táblázat.

m-Xilol-átalakulás Ag-formából előállított H-mordeniten.

Reakciókörülmények				Termékösszetétel, mól %					
Hőm, °C	p _{össz} , atm	p _H /p _{m-x}	$\frac{1}{g_k g_x^{-1} s}$	p-x	m-x	o-x	toluol	diszpr.	izomer.
260	40	1:1	$3,6 \cdot 10^3$	7,7	85,8	6,6	-	-	14,3
260	40	1:1	$1,8 \cdot 10^3$	7,2	86,9	5,8	0,1	0,2	13,0
260	40	1:1	$1,3 \cdot 10^3$	3,3	94,2	2,5	-	-	5,8
260	40	1:1	$1,0 \cdot 10^3$	2,9	94,8	2,3	-	-	5,2
273	40	1:1	$3,6 \cdot 10^3$	11,2	79,1	9,3	0,2	0,4	20,5
320	40	1:1	$1,3 \cdot 10^3$	18,1	63,6	16,5	0,8	1,6	34,6

III. táblázat.

Az Ag-mordeniten kapott sebességi állandók (k) és a m-xilol adszorpciós egyensúlyi állandói (K).

Hőmérséklet, °C	$k \cdot 10^7,$ $\text{mól} \cdot \text{g}_k^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	K, atm^{-1}
260	4,4	1,3
275	7,5	1,1
290	15	0,9

IV. táblázat.

o- és p-xilolképződés kezdeti aránya redukált Ag-mordeniten.

Hőmérséklet °C	k_{p-x}/k_{o-x}
260	1,40 ± 0,1
275	1,28 ± 0,03
290	1,23 ± 0,03
305	1,20 ± 0,03

V. táblázat.

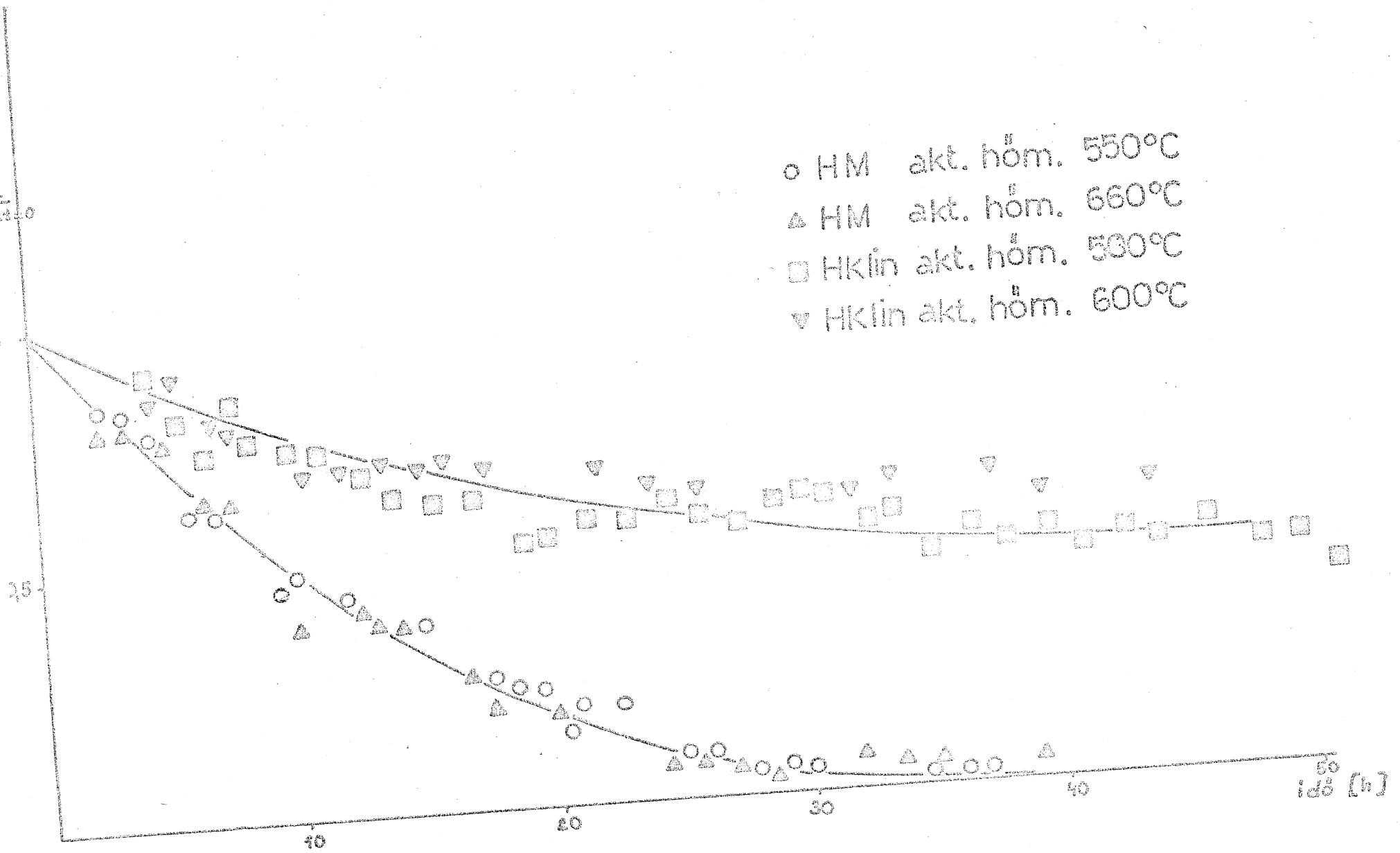
Látszólagos aktiválási energia-értékek a xilolizomerizációra.

Xilolizomer	katalizátor	látsz.akt. energia kcal mól ⁻¹	hiv.
orto-	alumino-szilikát	25	[1]
meta-	H-klinoptilolit	22	[2]
meta-	H-mord.szint.	27	[3]
meta-	H-mord.szint.	22	[4]
meta-	H-mord.term.	20	[5]

1. Hanson, K.L., Engel, A.J.: A.I.Ch.E. 13, 260 (1967)
2. Papp, J., Kalló, D., Schay, G.: Vseszoj.Konf. Mekh.Cet. Kat.Reak. Moszkva, 1974. No 46
3. Normann, G.H., Shigemura, D.S., Hopper, J.R.: Ind.Eng.Chem. Prod.Res.Dev. 15, 41 (1976)
4. Usov, Yu.N., Vedenjaeva, A.G.: Neftekhim. 13, 41 (1973)
5. III. táblázat értékeiből meghatározva (kK) hőmérsékletfüggése alapján.

Ábrafeliratok

1. ábra: Különböző hőmérsékleten előkezelt NH_4 -mordenit (HM) és NH_4 -klinoptilolit (HKlin) aktivitásának viszonylagos változása az időben, változatlan reakciókörülmények mellett: 40 atm össznyomás, 1:1 hidrogén/xilol mólarány, $1,3 \cdot 10^3 \text{ g}_{\text{kat}} \text{ g}_{\text{m-x}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ rec. tőrseb., reakcióhőmérséklet 350°C HM-nél, 380°C HKlin-nál.
2. ábra: Redukált Ag-mordeniten a m-xilol-izomerizáció kezdeti sebességének reciproka a parciális nyomás reciprokának függvényében.

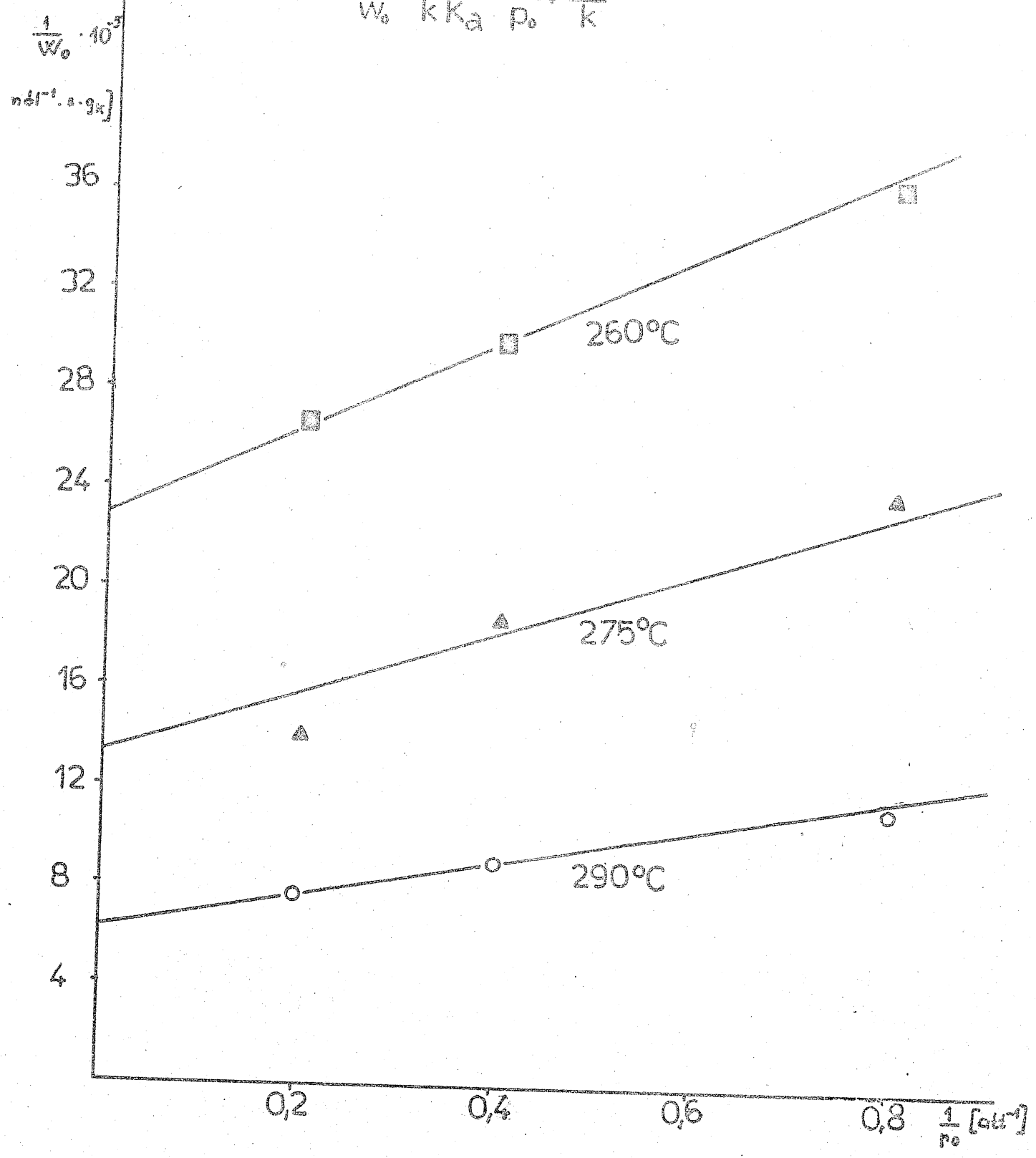


1. åbra

111

$$W_0 = \frac{k \cdot K_a p_0}{1 + K_a p_0}$$

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{k K_a} \frac{1}{p_0} + \frac{1}{k}$$



2. obra

Elektronmikroszkópos vizsgálatok

Különböző természetes és mesterséges zeolitok texturájáról elektronmikroszkóp segítségével kívántunk felvilágosítást kapni. Vizsgálatokat végeztünk átvilágításos és pásztázó elektronmikroszkóppal.

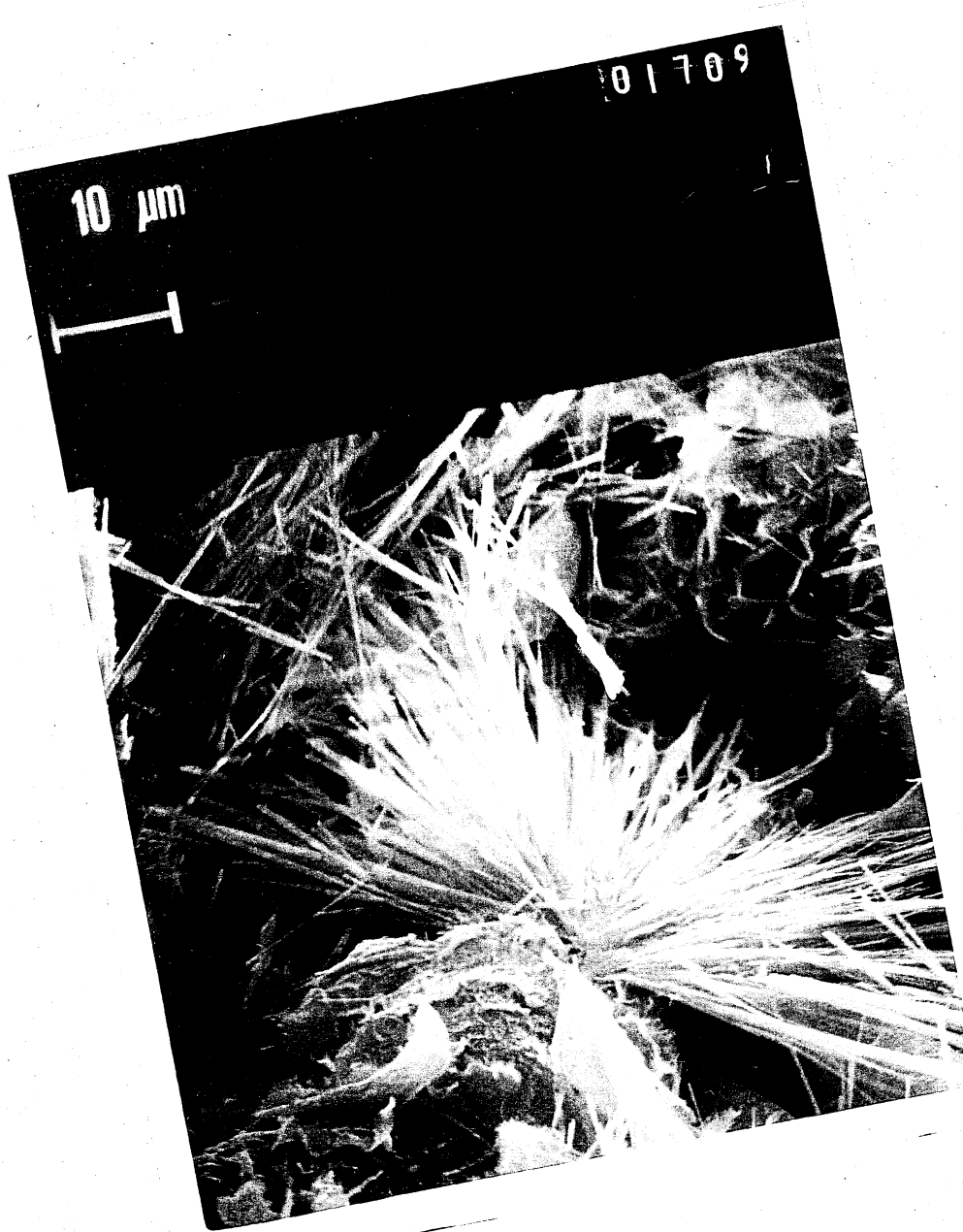
Az átvilágításos vizsgálatokhoz a minta preparálásánál a vékony metszet-készítés technikája nem alkalmazható a kőzetek nagymértékű heterogenitása és az elegyrészek igen eltérő keménysége miatt. A mintákról ezért árnyékolt szénlenyomatot készítettünk. A preparációs technika természetéből adódóan a mélységben rendkívül tagolt felületű minták strukturáltságát nem lehetett azonban kellő hűséggel regisztrálni.

A nagy mélységőlességű pásztázó elektronmikroszkóppal (Cambridge Stereoscan S4-10, Müanyagipari Kutató Intézet) lényegesen reálisabb, térhatású képet kaphatunk közvetlenül az agglomerátum törési felületéről. Csupán a két legfontosabb hazai természetes zeolittartalmu kőzetről készült felvételeket mutatjuk be s ezeknél is csak a legjellemzőbb megjelenési formák szemléltetésére szorítkozunk.

1. (a), (b) és (c) ábrán a Tokajhegységben Mezőzombor-Harcsatetőről származó mordenites kőzetet láthatjuk; mordenittartalma több mint 60 %. Ásványi szennyezésként főleg kvarcot és amorf kőzetüveget tartalmaz. (a) és (b) ábrán szembetűnk a tüalaku mordenit kristályok köteges

kinövése az anyakőzetből; (b) ábrán emellett jól kivehető még a kristályos elegyrészek is. (c) ábra nagyobb nagyításban mutatja a mordenit túalaku kristályait.

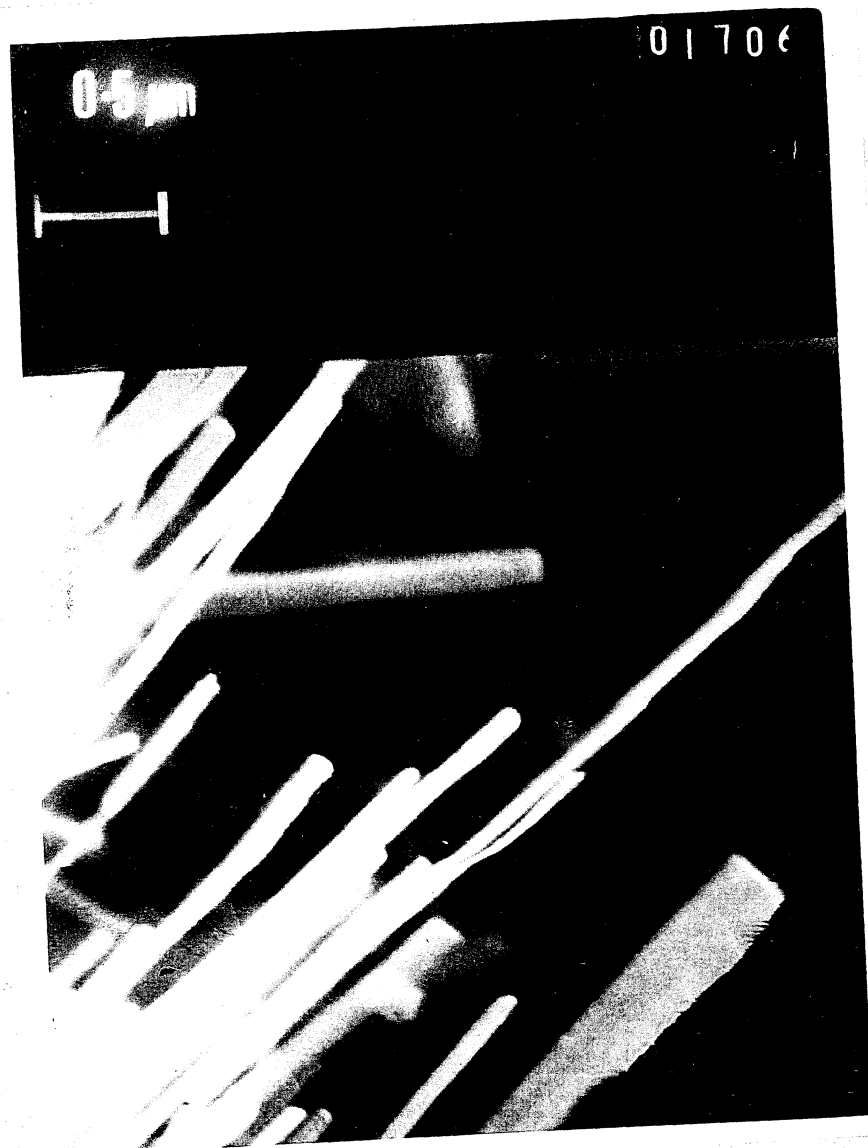
2. (a) és (b) ábrán a Tokajhegységben a rátkai un. régi bányában fejtett klinoptilolitos kőzetről készült felvételeket láthatjuk. A kőzet klinoptilolittartalma 70 % körüli, a maradék 30 %-ot kvarc, földpát és kőzetüveg teszi ki. (a) ábra kisebb nagyításban mutatja a klinoptilolittartalmu kőzetre jellemő eres szerkezetet, míg (b) ábrán nagyobb nagyításban a klinoptilolitra ugyancsak jellemző megjelenési forma, a gömbölyded kristályagglomerátumok együttese tűnik szembe.



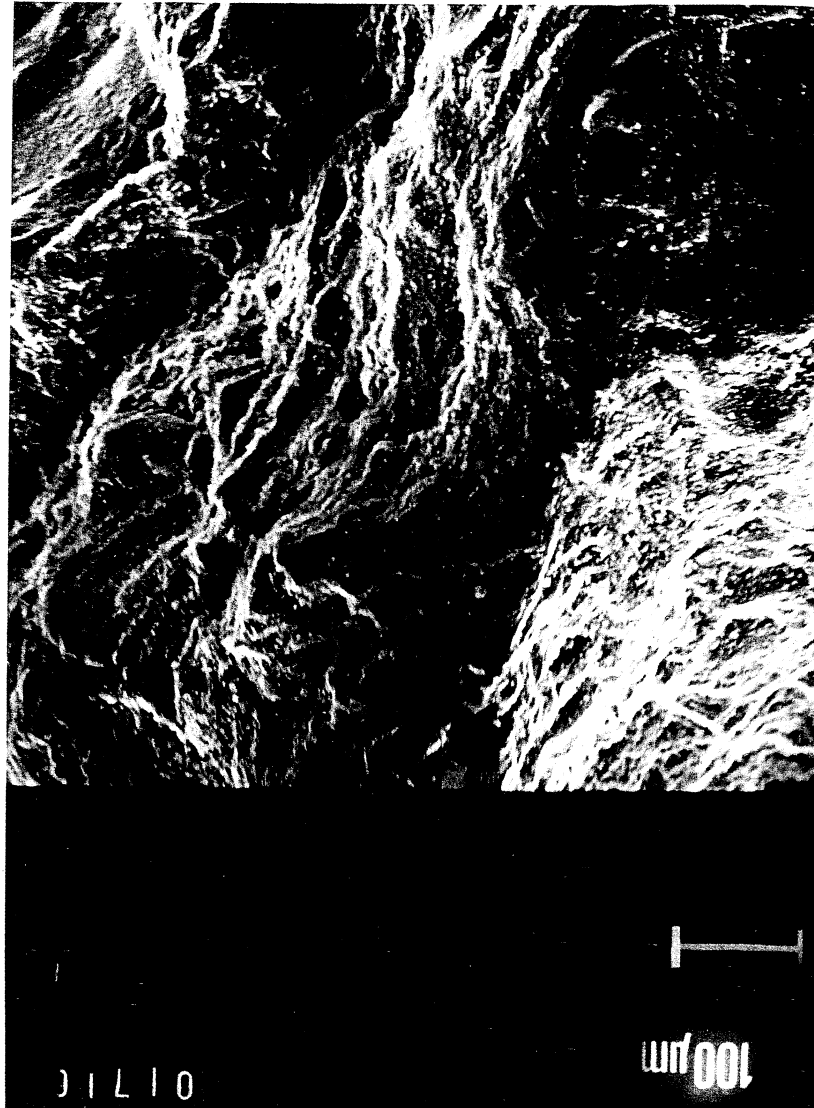
1.(a) ábra: Hazai természetes mordenittartalmu kőzet pásztázó elektronmikroszkópos képe 1150 x-es nagyításban.



1.(b) ábra: Hazai természetes mordenittartalmu kőzet pásztázó elektronmikroszkópos képe 1150 x-es nagyításban.



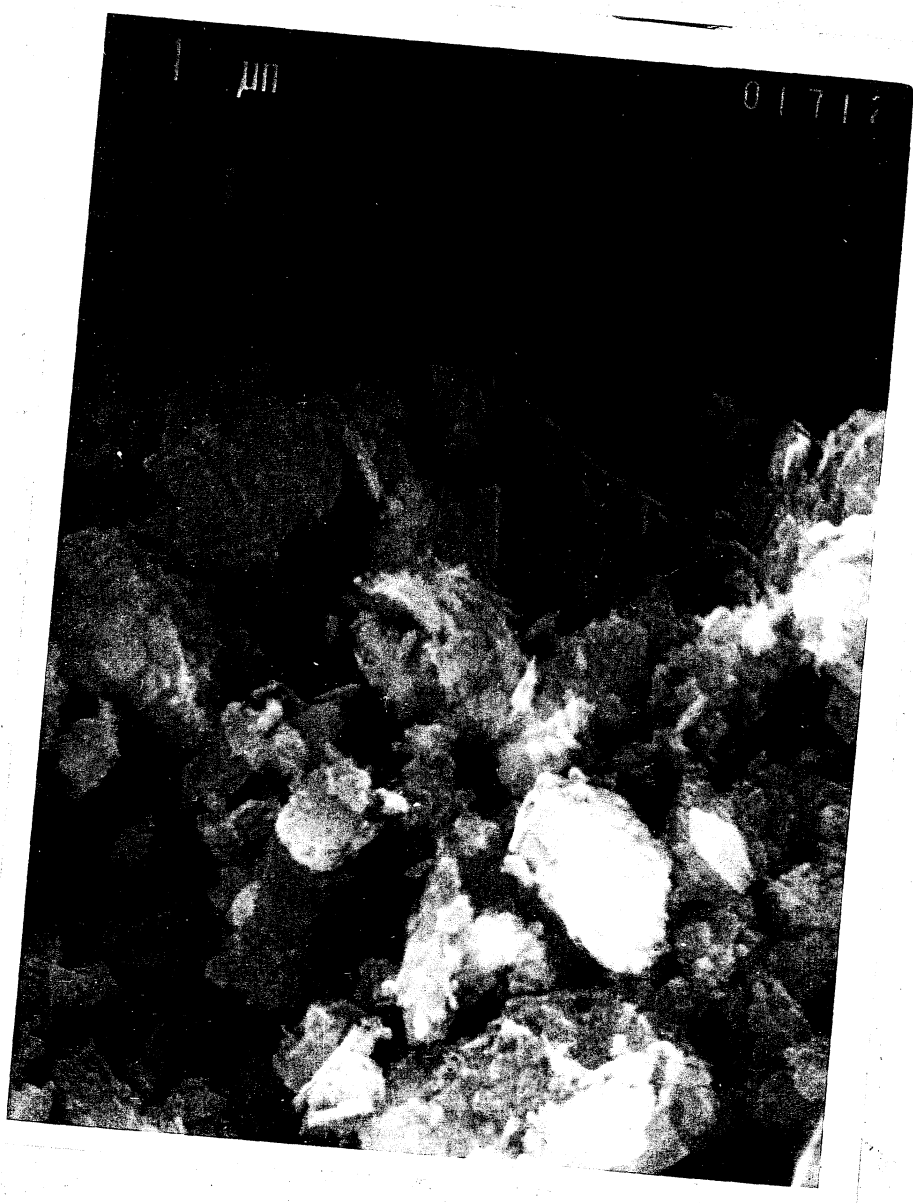
1.(c) ábra: Hazai természetes mordenittartalmu kőzet pásztázó elektronmikroszkópos képe 22100 x-os nagyításban (a pásztázó elektronsugár hatására a szabadon álló kristályok elmozdulnak).



2.(a) ábra: Hazai természetes klinoptilolittartalmu kőzet
pásztázó elektronmikroszkópos képe 125 x-ös
nagyításban.

486

- 7 -



2.(b) ábra: Hazai természetes klinoptilolittartalmu kőzet
pásztázó elektronmikroszkópos képe 10000 x-es
nagyításban.

Nehézipari Minisztérium megbízásából végzett kutatás

i-Butén oligomerizációja H-klinoptiloliton

A kísérleteket a már korábban ismertetett [Kalló D.: n-Butén reakciók tanulmányozása alumínoszilikát katalizátoron. Kandidátusi értekezés, Budapest, 1961] átáramoltató készülékben végeztük, azzal a módosítással, hogy a reaktor után az oligomerizátum szedőedényéből távozó gázelegyet egy 0°C-on tartott deflegmátoron vezettük át. A szedőedényt szobahőmérsékleten tartottuk. Ilyen körülmények között az oligomerizátumban visszamaradó i-butén mennyisége elhanyagolhatóan kicsi, a deflegmátorból pedig gyakorlatilag csak az át nem alakult i-butén távozik. A reaktor előtt a belépő és a deflegmátorból kilépő i-butén térfogatsebességének különbségéből közvetlenül az oligomerizációs átalakulást számíthattuk ki.

A cseppfolyós termékben gázkromatográfiás elemzéssel meghatároztuk egyrészt a dimer és trimer mennyiségét, másrészt a dimer izomer-összetételét.

A katalizátort egy olyan hazai kőzetből készítettük, melynek klinoptilolit-tartalma 60 %. Benne a 0,1 µm-es klinoptilolit-krisztallitokat a kísérő ásványok (főleg a vitrit) rögzítik a kőzet szövetében [Nemecz E., Varju Gy.: Földtani Közl. Agyagász. Füzet. 93, 77 (1963)]. Örleményének 0,5-1 mm-es szemcsefrakcióját használtuk. Ioncserével állítottuk elő a klinoptilolit ammónium-származékát. Az

NH₄-klinoptilolitot a reaktorban "in situ" kezeltük elő különböző hőmérsékleteken 1 órán át nitrogénáramban, amikor is az ammónia eltávozása után a H-forma maradt vissza.

Az oligomerizáció kezdeti sebességét 200°C-on 1 atm i-butén nyomás mellett különböző előkezelési hőmérsékletek esetén az alábbi táblázat mutatja:

előkezelési hőm., °C	oligom.seb., mól _{i-C₄H₈} g ⁻¹ kat s ⁻¹
200	1,5 · 10 ⁻⁵
300	3,8 · 10 ⁻⁵
450	6,4 · 10 ⁻⁵
600	2,5 · 10 ⁻⁵

450°C előkezelési hőmérsékletig nő a katalitikus aktivitás a dezammonizálás előrehaladtának, azaz a H-klinoptilolit kialakulási mértékének megfelelően, 600°C-os előkezelés után pedig erősen lecsökken; a két aktivitás aránya, 6,4:2,5 = 2,6.

400°C-os előkezelés után a H-formán Brönsted savas centrumok, un. savas szerkezeti OH-csoportok jönnek létre. Magasabb hőmérsékleteken ezekből vizkilépéssel, azaz dehidroxileződéssel közvetlenül Lewis centrumok keletkeznek [Barrer, R.M, Makki, M.B.: Can.J.Chem. 42, 1481 (1964); Papp J., Kalló D.: Magyar Kémiai Folyóirat 75, 99 (1969); Ward, J.W: Adv.Chem.Ser. 101, 380 (1971)].

Kapcsolatot kerestünk ezek után az aktivitás csökke-

nése és a Brönsted, valamint a Lewis centrumok koncentrációja között. Mivel az i-butén-oligomerizáció sztérikus okokból csak a klinoptilolit-krisztallitok külső felületén megy végbe, az aktivitás-csökkenést a Brönsted, valamint a Lewis centrumok felületi koncentrációjának alakulásával vetettük egybe. Az utóbbiak meghatározására a piridinadszorpció utáni infravörös spektrum felvétele ad lehetőséget [Detreköy, E., Jacobs, P.A., Kalló, D., Uytterhoeven, J.B.: J.Catalysis 32, 442 (1974)]: a piridin ui. nem hatol a zeolitpórusokba, Brönsted centrumon megkötődve 1545 cm^{-1} -nél, Lewis centrumon 1450 cm^{-1} -nél ad jellemző abszorpciós sávot. A sávintenzitásokból kapott mennyiségi értékek a következők:

előkezelési hőm., °C	Brönsted centrumok koncentrációja, meq/g	Lewis centrumok koncentrációja, meq/g
400 5 400	0,12	0,02
600	0,04	0,06

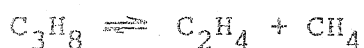
A felületi Brönsted centrumok számaránya $0,12:0,04 = 3$, - meghatározásának pontosságát tekintve - jó közelítéssel megegyezik az aktivitások arányaival; a Lewis centrumok koncentrációjának változása pedig ellentétes az aktivitások változásával. Az oligomerizáció tehát kizárólag a Brönsted centrumokon mehet végbe.

A KATALITIKUS PROPÁNBOMLÁS KINETIKÁJA

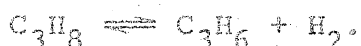
(Kiegészítő értékelés)

1. Kísérleti megfigyelések

NH_4^+ -formából termikus dezammonizálással kapott H-klinoptiloliton tanulmányoztuk a propán-krakkolás két primer reakcióját [1, 2]: a C-C-kötésfelszakadást,



és a C-H-kötésfelszakadást,



Cirkulációs reaktorban a katalizátorágyon egyszeri áthaladás után képződött olefineket folyamatosan eltávolítottuk a rendszerből. Azt találtuk, hogy a propán mindkét párhuzamos átalakulása kinetikusan elsőrendű és az aktiválási energia mind a két reakcióra azonos. A katalizátor hőkezelésével (dehidroxilezésével) csökken az aktivitás, és pedig a C-C-kötésfelszakadásra nagyobb mértékben, mint a C-H-kötésfelszakadásra. Az aktiválási energia ezalatt azonban nem változik és az átalakulások változatlanul elsőrendűek.

2. Kinetikai összefüggések

A megfigyelések kinetikailag a következőképp értelmezhetők.

Az egyes részfolyamatok egyszerűsített jelölés-
ekkel:

(A: propán	LL: két vicinális Lewis centrum
C': propilén; C: hidrogén	LB: vicinális Lewis és Brønsted centrum)
D': etilén; D: metán	

- (1) $A + LL \rightleftharpoons ALL$
- (2) $A + LB \rightleftharpoons ALB$
- (3) $ALL \rightleftharpoons C'LL + C$
- (4) $ALB \rightleftharpoons D'LB + D$
- (5) $C'LL \rightleftharpoons C' + LL$
- (6) $D'LB \rightleftharpoons D' + LB$

A részfolyamatok sebességi egyenletei

$(k_{(a)}, k_{(d)})$: A-nak L-en végbemenő ad- ill. deszorpciós sebességi állandója;
ugyanaz LL-en mint LB-n

$k_{(i)}$: részátalakulás sebességi állandója

p: parciális nyomás

n: aktiv centrumok száma a katalizátor tömeg-egységén

v: borítatlan ill. borított aktiv centrumok száma a katalizátor tömegegységén)

$$r_{(1)} = k_{(a)} p_A^v v_{LL} - k_{(d)} v_{ALL} \quad (1)$$

$$r_{(2)} = k_{(a)} p_A^v v_{LB} - k_{(d)} v_{ALB} \quad (2)$$

$$r_{(3)} = k_{(3)} v_{ALL} - k_{-(3)} p_C^v v_{C'LL} \quad (3)$$

$$r(4) = k(4)v_{ALB} - k_{-(4)}P_D v_{D'LB} \quad (4)$$

$$r(5) = k(5)v_{C'LL} - k_{-(5)}P_{C'} v_{LL} \quad (5)$$

$$r(6) = k(6)v_{D'LB} - k_{-(6)}P_D v_{LB} \quad (6)$$

Az (1), (3), (5) egyenletben a három ismeretlen v érték meghatározására felhasználható három független egyenlet:

a kvázi-stacionaritásból adódóan:

$$\dot{v}_{LL} = -r(1) + r(5) = 0$$

$$\dot{v}_{ALL} = r(1) - r(3) = 0$$

és az LL centrumok megoszlásából adódóan:

$$n_{LL} = v_{LL} + v_{ALL} + v_{C'LL}$$

r -ek helyettesítése után e három egyenletből kifejezzük az egyes v értékeket. Ezeket $r(1)$, $r(3)$, $r(5)$ sebességi egyenlet bármelyikébe helyettesítve kapjuk a C-H-kötésfelszakadás sebességi egyenletét:

$$r_{CH} = \frac{n_{LL}}{D_{LL}} (k(a)k(3)k(5)P_A - k(d)k_{-(3)}k_{-(5)}P_C P_{C'}) \quad (7)$$

melyben

$$D_{LL} = k(a)k(3)P_A + k(a)k_{-(3)}P_A P_C + k(a)k(5)P_A + \quad (8)$$

$$+ k(d)k_{-(3)}P_C + k(d)k(5) + k(d)k_{-(5)}P_{C'} +$$

$$+ k(3)k(5) + k(3)k_{-(5)}P_{C'} + k_{-(3)}k_{-(5)}P_C P_{C'}$$

Mint hogy az (1), (3), (5) egyenletrendszer (2), (4), (6) egyenletrendszerbe átvihető a következő he-

lyettesítések révén

$$k_{(a)} \rightarrow k_{(a)}, \quad k_{(d)} \rightarrow k_{(d)}$$

$$k_{(3)} \rightarrow k_{(4)}, \quad k_{-(3)} \rightarrow k_{-(4)}$$

$$k_{(5)} \rightarrow k_{(6)}, \quad k_{-(5)} \rightarrow k_{-(6)}$$

$$v_{LL} \rightarrow v_{LB}, \quad v_{ALL} \rightarrow v_{ALB}, \quad v_{C'LL} \rightarrow v_{D'LB}$$

$$P_A \rightarrow P_A, \quad P_C \rightarrow P_D, \quad P_{C'} \rightarrow P_{D'}$$

igy (7)- és (8)-ből a C-C-kötésfelszakadás sebességére írhatjuk (n_{LL} helyett értelemszerűen n_{LB} -t véve)

$$r_{CC} = \frac{n_{LB}}{D_{LB}} (k_{(a)} k_{(4)} k_{(6)} P_A - k_{(d)} k_{-(4)} k_{-(6)} P_D P_{D'}) \quad (9)$$

melyben

$$\begin{aligned} D_{LB} = & k_{(a)} k_{(4)} P_A + k_{(a)} k_{-(4)} P_A P_D + k_{(a)} k_{(6)} P_A + \\ & + k_{(d)} k_{-(4)} P_D + k_{(d)} k_{(6)} + k_{(d)} k_{-(6)} P_{D'} + \\ & + k_{(4)} k_{(6)} + k_{(4)} k_{-(6)} P_{D'} + k_{-(4)} k_{-(6)} P_D P_{D'} \end{aligned} \quad (10)$$

Mint hogy a kísérletek folyamán a képződött olefineket eltávolítottuk [1, 2], felhalmozódásuk a rendszerben olyan alacsony szinten ingadozott, ami az átalakulásokra semmiféle hatással nem volt, $p_{C'}$ -t, $p_{D'}$ -t (7)-(10)-ben 0-nak tekinthetjük.

Amennyiben A adszorpciója a sebességmeghatározó lépés,

$$\begin{aligned} k_{(a)} P_A, \quad k_{(d)} \ll k_{(3)}, \quad k_{-(3)} P_C, \quad k_{(5)} \text{ valamint} \\ k_{(a)} P_A, \quad k_{(d)} \ll k_{(4)}, \quad k_{-(4)} P_D, \quad k_{(6)}; \end{aligned}$$

ezekkel a feltételekkel (7) kifejezésből (8) helyettesítéssel

$$r_{CH} = n_{LL} k_{(a)} P_A \quad (11)$$

a C-H-kötésfelszakadás; valamint (9) kifejezésből (10) helyettesítéssel

$$r_{CC} = n_{LB} k_{(a)} P_A \quad (12)$$

a C-C-kötésfelszakadás sebességi egyenlete.

Sebességmeghatározó felületi reakció esetén

$$k_{(3)} , k_{-(3)} P_C \ll k_{(a)} P_A , k_{(d)} , k_{(5)} \quad \text{valamint}$$

$$k_{(4)} , k_{-(4)} P_D \ll k_{(a)} P_A , k_{(d)} , k_{(6)}$$

(7) kifejezés (8) helyettesítéssel

$$r_{CH} = n_{LL} k_{(3)} \frac{K_{(a)} P_A}{1 + K_{(a)} P_A} ; \quad K_{(a)} = \frac{k_{(a)}}{k_{(d)}} \quad (13)$$

(9) kifejezés (10) helyettesítéssel pedig

$$r_{CC} = n_{LB} k_{(4)} \frac{K_{(a)} P_A}{1 + K_{(a)} P_A} \quad (14)$$

alakban adja meg a vonatkozó sebességeket.

Ha a deszorpció a sebességmeghatározó lépés,

$$k_{(5)} \ll k_{(a)} P_A , k_{(d)} , k_{(3)} , k_{-(3)} P_C \quad \text{valamint}$$

$$k_{(6)} \ll k_{(a)} P_A , k_{(d)} , k_{(4)} , k_{-(4)} P_D ,$$

akkor (7) kifejezés (8) helyettesítéssel

$$r_{CH} = n_{LL} k_{(5)} \frac{1}{1 + \frac{P_C}{K_{(3)}} \left(1 + \frac{1}{K_{(a)} P_A}\right)} ; \quad K_{(3)} = \frac{k_{(3)}}{k_{-(3)}} \quad (15)$$

(9) kifejezés (10) helyettesítésse pedig

$$r_{CC} = n_{LB} k_{(6)} \frac{1}{1 + \frac{P_D}{K_{(4)}} \left(1 + \frac{1}{K_{(a)} P_A}\right)} ; K_{(4)} = \frac{k_{(4)}}{k_{-(4)}} \quad (16)$$

alakban adja meg a vonatkozó sebességeket.

(11)-(16) kifejezésekből látszik, hogy p_A -ra a tapasztalattal egyező kinetikus elsőrend sebességmeghatározó adszorpció esetén szükségszerűen kiadódik, sebességmeghatározó felületi reakció esetén csak akkor, ha $K_{(a)} P_A \ll 1$, sebességmeghatározó deszorpció esetén pedig sohasem lehetséges.

A propán kétirányu átalakulásának egymással egyező aktiválási energiái arra mutatnak, hogy a legnagyobb valószínűség szerint (11) és (12) sebességi egyenlet az érvényes.

Ilyen körülmények között a C-H-kötésfelszakadás és a C-C-kötésfelszakadás szelektivitását a vicinális Lewis-Lewis és Lewis-Brönsted centrumok számának hányadosa szabja meg:

$$S = \frac{r_{CH}}{r_{CC}} = \frac{n_{LL}}{n_{LB}} \quad (17)$$

míg a propán bomlásában megmutatkozó un. összaktivitás a kétféle centrupár számának összegével arányos:

$$a \sim n_{LL} + n_{LB} \quad (18)$$

E felismerés még kevés ahhoz, hogy pusztán ennek alapján az egyes lépések során fellépő kölcsönhatá-

sokról, végbemenő kötésátrendeződésekről pontos képet nyerjünk.

3. Az aktiv alakulatok

A hőkezelés hatására az aktiv centrumok (pontosabban centrumpárok) számának ill. számarányának alakulását - amit mind az aktivitás, mind a szelektivitás szempontjából meghatározónak tekinthetünk - a következőképp értékelhetjük.

A katalizátoron a dezammonizálás eredményeképp Brönsted centrumok (B) keletkeznek. Dehidratálásukkal jutunk a Lewis centrumokhoz (L) a következő átalakulásnak megfelelően: $2B \rightarrow L + H_2O$ [3]. A képződött Lewis centrumok azonban inaktív formációkká alakulhatnak, a hőkezelés erősségének (időtartamának, hőmérsékletének) fokozódásával egyre nagyobb mértékben [3]. Ha egy adott katalizátoron tehát n_B és n_L centrum van jelen, azt úgy tekinthetjük, mintha - a fenti átalakulás sztöchiometriája értelmében - összesen $N_B = n_B + 2n_L$ centrumot tartalmazna és N_B ezután az a centrumszám, ami csökken a hőmérséklettel. N_B -t aktuális centrumszámnak is nevezhetjük, aminek maximális értékét a katalizátor összetétele, közelebbről az alumíniumcentrumu, negatív töltésű rácstetraéderek száma adja meg.

Ha N_B -nek η hányada dehidroxileződik, úgy jön létre

$$n_L = \frac{nN_B}{2} \text{ és marad } n_B = (1-n)N_B$$

Hogy B vagy L koordinációs szférájába B essék, annak valószínűsége $(1-n)$, hogy L essék, annak valószínűsége $\frac{n}{2}$; az LB párok száma:

$$n_{LB} = n_L(1-n) = \frac{N_B}{2} n(1-n) \quad (19)$$

míg az LL párok száma:

$$n_{LL} = \frac{1}{2}^* n_L \frac{n}{2} = \frac{1}{2}^* \frac{N_B}{4} n^2 \quad (20)$$

(17)-ben definiált szelektivitás ezekután (19) és (20) hányadosaként

$$S = \frac{1}{4} \frac{n}{(1-n)} \quad (21)$$

* A párok számának képzésekor $\frac{1}{2}$ -del azért kell szorozni mert ugyanazt a párt kapjuk, ha egyik L-et egy másik L-lel párosítjuk, mintha a másik L-et az egyik L-lel. Ugyanis nem a párképződés variációinak a számát kell figyelembe vennünk, hanem a párok effektív számát, amivel a reakcióban számolhatunk. Ugyanilyen ok miatt nem vettük tekintetbe az irodalomtól eltérően [4] azt sem, hogy egy aktív centrum s számú koordinációs helyével jöhet létre párképződés, ami pl. az LB párok képződésére esetünkben $n_L(1-n)s$ értékeket adna [4] szerint. Könnyű belátni, hogy ekkor szintén a párképződés variációinak számát és nem a párok effektív számát kapjuk meg; ha ui. egyszerűség kedvéért 6 azonos centrumból kettős koordináció ($s=2$) mellett tekinthetjük a párképződést annak $\frac{1}{2} \times 6 \times 2$ esete állhat elő, míg ténylegesen csak $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ pár létezik.

vagyis a dehidroxileződés n mértékével így tolódik el a propán bomlás a dehidrogénezés irányába.

Az összaktivitás, $a = r_{CH} + r_{CC}$, (18) szerint arányos az LL és LB centrumpárok számával, amit (19) és (20) ad meg:

$$a \sim n_{LL} + n_{LB} = \frac{N_B}{2} n(1-n) + \frac{N_B}{8} n^2 = N_B \left(\frac{1}{2} n - \frac{3}{8} n^2 \right) \quad (22)$$

(21) alapján S ismeretében n -t meghatározhatjuk; (22) szerint pedig $a / \left(\frac{1}{2} n - \frac{3}{8} n^2 \right) = N_B$ -vel, az aktuális centrumszámmal, ami lehetővé teszi, hogy N_B viszonylagos értékeit megkapjuk.

A kísérletekből [1, 2] ismerjük - a katalizátor előkezelésétől eltekintve - egyébként azonos körülmények között a dehidrogénezés, k_{CH} , és a krakkolás, k_{CC} , sebességi állandóját. Hányadosuk megadja a selektivitást:

$$\frac{k_{CH}}{k_{CC}} = S$$

összegük pedig az összaktivitást

$$k_{CH} + k_{CC} = a$$

S és a ismeretében a kísérleti adatoknak a fentiek szerinti értékelését a következő táblázat tartalmazza.

Kinetikai eredmények értékelése

Hiv.	Mat.elők. °C	k_{CC} 10^{-10} mól Torr ⁻¹ s ⁻¹ -ben	k_{CH} 10^{-10} g _{kat} ⁻¹ s ⁻¹ -ben	a	S	η	$\sim N_B$ $\times 10^{10}$	$N_{B,rel}$
[1]	540	3,69	0,73	4,42	0,20	0,44	30,0	1
	540*	2,28	0,59	2,87	0,26	0,51	18,2	0,61
	630	0,55	0,31	0,86	0,56	0,69	5,2	0,17
[2]	462	5,50	0,81	6,31	0,15	0,38	46,4	0,83***
	494	6,65	0,98	7,63	0,15	0,38	56,2	1
	532	5,94	0,94	6,88	0,16	0,39	49,9	0,89
	496**	5,47	0,84	6,31	0,15	0,38	46,4	0,83
	536	5,25	0,85	6,10	0,16	0,39	44,2	0,79
	581	4,19	0,79	4,98	0,19	0,43	34,2	0,61
	624	2,13	0,51	2,64	0,24	0,49	17,0	0,30
	690	0,37	0,15	0,52	0,41	0,62	3,1	0,06
	531**	0,53	0,14	0,67	0,26	0,51	4,3	0,08
	681	0,115	0,061	0,176	0,53	0,68	1,06	0,02

[1]-ben: Egyazon katalizátoron végzett kísérletsorozat; minden 460°C-os krakk-kísérlet előtt 540°C-on O₂-vel, majd H₂-vel kezelve, 4 órán át megadott hőmérsékleten szivattva;* 5 előkezeléses krakk-kísérlet után.

[2]-ben: Egyazon katalizátoron végzett kísérletsorozat; minden 450°C-os krakk-kísérlet előtt 2 órán át a megadott hőmérsékleten szivattva,** előkezelés előtt szobahőmérsékleten vízadszorpciós telítés;*** tökéletlen dezammonizálás.

Ha ez az értékelés a viszonyok szükségszerű idealizálása miatt nem is ad mennyiségileg pontos eredményeket, a trendeket mégis jól tükrözi: az aktuálisan jelenlevő centrumok száma (N_B , ld. előbb) csökken az előkezelési hőmérséklettel, s ezalatt dehidroxilezésük (η) is fokozódik, azonban az utóbbi még akkor sem válik teljessé, midőn az aktuális centrumszám már igen kicsi; ez pedig egybevág [3]-ban kapott vizsgálatok eredményeivel: 600°C-nál magasabb hőmérsékleteken 1 órán át szivatott H-klinoptiloliton egyaránt csökken mind a Brönsted, mind a Lewis centrumok száma. A dehidroxileződés csupán egy bizonyos szintig játszódhat le anélkül, hogy a képződött Lewis centrumok még ne roncsolódjanak. Ezután egyidejűen megy végbe a dehidroxileződés és a roncsolódás, és pedig úgy, hogy mielőtt a Brönsted és Lewis centrumok száma a roncsolódás miatt nagy mértékben csökken, az aktuálisan jelenlevő Brönsted és Lewis centrumok aránya csak kis mértékben csökken.

A táblázatban látható értékelésből az is kitűnik, hogy még mielőtt a dezammonizálás teljessé vált volna, végbemegy már egy bizonyos fokú dehidroxileződés is (aminek mértéke idealizált rendszerünkben 38 %-nak adódott). Alátámasztja ezt a következtetést Mettler termomérlegén végzett dezammonizálási vizsgálat is (az MTA Szervetlen Kémiai Kutató Laboratóriumával kooperációban végzett munka): az eluált gázok összetételének alakulásából megállapítható, hogy az ammóniával egyide-

504

jűen vele arányos mennyiségben viz is leszakad, mint-
egy 50 %-os dehidroxileződésnek megfelelő mértékben.
Ennél nyilván sokkal kisebb a dehidroxileződés, ha a
dezammonizálás statikus körűlmények között történik
(mint a krakk-kísérletekkor [1, 2], vagy a H-klinopti-
lilit dehidroxilezésének vizsgálatakor [3]).

IRODALOM

1. Beyer, H., Kalló, D., Schay, G.: *Revue Romain de Chimie* 17, No. 1, 2. 29 (1972)
2. Beyer, H., Detrekőy, E., Kalló, D., Papp, J.: *Dehydroxylation and Catalytic Activity of Some H-Zeolites.* (Mechanisms of Hydrocarbon Reactions. Eds: F. Márta, D. Kalló) Akad. Kiadó, Budapest és Elsevier Publ. Co. Amsterdam 1975. 369. old.;
Beyer, H.: *Acta Chim. Budapest* 84, 25 (1975)
3. Detrekőy, E., Jacobs, P.A., Kalló, D., Uytterhoeven, J.B.: *J. Catalysis* 32, 442 (1974)
4. Hougen, O.A., Watson, K.M.: *Chemical Process Principles.* John Wiley, New York 1950. 912-3 old.