

1- ÉS 2-BUTÉN GÁZFÁZISÚ OXIDATÍV DEHIDROGÉNEZÉSE $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$
KEVERÉKOXID KATALIZÁTORON

ÜTVÖS FERENC

BEVEZETÉS

A petrokémiai iparban a különböző (termikus és katalikus) eljárásokat alkalmazó krakküzemek melléktermékeként, 4-10 %-os mennyiségben képződik a C_4 -frakció, melynek az egyedi komponensekre történő feldolgozása az elválasztás bonyolultsága miatt eléggé nehézkes és gazdaságtalan. A hazai olefinműben nyert C_4 -frakcióból jelenleg csak az izo-butént nyerik ki, a maradék elegyet exportálják vagy hőtermelésre hasznosítják.

A C_4 -frakció - mely főként normál és izo-buténeket, normál és izo-butánt, továbbá kisebb mennyiségben butadiént tartalmaz - gazdaságos hasznosításának egyik lehetősége a szelektív oxidáció, ugyanis ilyen reakciókkal az egyes komponensekből fontos ipari intermediereket és végtermékeket állítanak elő.

A C_4 -frakció legértékesebb komponense a butadién, aminek polimerizációjával és kopolimerizációjával (butadién-sztirol) különféle elasztomerek nyerhetők.

A butadién előállítására szolgáló modern eljárások a C_4 -szénhidrogének dehidrogénezésén alapulnak. A dehidrogénezés erősen endoterm folyamat, és csak magas hőmérsékleten játszódik le ($T=700\text{-}1000\text{ K}$). Ilyen körülmények között nagy az energiaigény és a bomlási melléktermékek mennyisége is igen jelentős.

A dehidrogénező eljárás nehézségei miatt újabban előtérbe kerültek azok az eljárások, amelyek a butadiént a krakk eljárásokban képződő C_4 -frakcióból nyerik ki, illetve ezt az alapanyagot dolgozzák fel oxidatív dehidrogénezéssel butadién-

né. Ebben az elegyben a jelenlévő komponensek közül az 1- és 2-butén már viszonylag alacsony hőmérsékleten, nagy szelektivitással alakítható át butadiénné.

Ezen dolgozat keretében - kapcsolódva a JATE Alkalmazott Kémiai Tanszékén folytatott szelektív oxidációs kutatásokhoz - a butének SnO_2 - Sb_2O_4 katalizátorokon lejátszódó oxidatív dehidrogénezésének vizsgálatával, ezen belül az optimális reakciókörülmények (katalizátorösszetétel, reakcióhőmérséklet, a reakciókomponensek aránya, stb.) meghatározásával kívánunk foglalkozni.

Munkánk célja továbbá a reakció kinetikai képének felderítése és a különböző lényeges kinetikai paraméterek meghatározása, valamint a katalizátorok tulajdonságainak értelmezése mellett képet próbálunk adni a butének oxidatív dehidrogénezésének mechanizmusáról is.

IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Ón-antimon keverékoksidok

Irodalmi adatok alapján ismeretes, hogy az SnO_2 - Sb_2O_4 keverékoksidok katalitikus hatást fejtenek ki a propén oxidációjában [1], [2] és ammoxidációjában [1], [2], [3]. A butének butadiénné végbemenő oxidatív dehidrogénezésében kifejtett hatását először szabadalmakban írták le [4], [5].

Az ón-antimon keverékoksidokat Lazukin ón(II)- és antimon(III)-hidroxidok 1323 K-en, levegőáramban történő hevítésével állították elő [6], Godin és munkatársai a tiszta oxidok mechanikai összekeverésével és együttes izzításával [7], míg az újabb munkák az együttes lecsapással történő előállítását tartják célszerűnek [9], [10]. Ez utóbbi eljárásról meg kell jegyezni, hogy bár észszerűnek látszik az a föltételezés, hogy az együttes lecsapással történő előállítás az ón és antimon bensőségeesebb keveredését idézheti elő, az elkészült katalizátoroknak a viselkedése oxidációs folyamatokban gyakorlatilag azonos.

Az ón-antimon keverékoksid rendszer szinte a teljes összetétel-tartományban tartalmaz aktív fázist. Az eddigi vizsgálatok szerint nem képződik biner kristályos fázis, csak az Sb_2O_4 szilárd oldata SnO_2 -ban [9], [11], bár Godin et al. [7] szerint még szilárd oldat sem, csupán SnO_2 , α - Sb_2O_4 és β - Sb_2O_4 .

inhomogén keveréke.

A keverénoxid rendszer szerkezeti tulajdonságait legrészletesebben Herniman et. al. [8] vizsgálták az előállítás, hőkezelés, a fázisok összetétele és a katalitikus tulajdonságok tekintetében. Megállapították, hogy a felületi összetétel magasabb hőmérsékleten ($T > 1000$ K) történő hőkezelés hatására a kiindulási összetételtől függetlenül azonos; a felületen antimon-dúsulás következik be, s az Sn(IV)-ionokkal oktaéderesen koordinált Sb(III)-ionok az aktív helyek.

Hasonló következtetésre jutott McAteer is [12], aki a felület sav-bázis tulajdonságait vizsgálta. Véleménye szerint a bázisos tulajdonságú Sb^{3+} -ionok felelősek a szelektív oxidációért, míg a savas centrumokon teljes oxidáció vagy kettős-kötés izomerizáció játszódik le.

Irwing és Taylor [13] viszont nem találtak kapcsolatot a sav-bázis tulajdonságok és a szelektív oxidációban mutatott katalitikus aktivitás között.

A butének ón-antimon keverénoxidokon butadiénné végbemenő oxidációjával kapcsolatban Sala és Trifiro [15] leírta, hogy az Sb_2O_4 -nek az SnO_2 -hoz történő adagolásának hatására a szelektivitás 40 %-ról 93 %-ra nőtt, és ez a maximum 5 % Sb jelenlétében tapasztalható. A szelektivitás növekedése mellett az izomerizáció sebességének növekedését is tapasztalták, amely egyébként a maximális savasságú katalizátorokon a legnagyobb.

A reakció kinetikája, több szerző adatai szerint, függ mind a butén, mind a dioxigén parciális nyomásától [15]-[17]. Brown és Patterson [18] véleménye szerint az Sn-Sb keverénoxidnál a rácsoxigén mozgékonyága kicsi, így a reakció nem jellemezhető a szelektív oxidációs folyamatokra általában alkalmazható redox mechanizmussal (Mars-van Krevelen [19]).

A reakció kinetikájának vizsgálata alapján a mechanizmus leírására felállított elméleti modellek [15], [20], [21] közül leginkább a Langmuir-Hinshelwood-mechanizmus alkalmazásával nyert egyenletek a legalkalmasabbak, ugyanis ezek a modellek írták le a legkisebb hibával a kísérleti adatokat. Trimm és Gabbay [14] ezen mechanizmusban sebességmeghatározó lépésként az adszorbeált butén és a disszociatíván adszorbeált oxigén közötti H-absztrakciós reakciót tételezik fel. Kísérleti eredményeik értékelése során megállapították, hogy a három butén

izomer hasonló terméket szolgáltat.

KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A katalizátorok előállítás

A butének oxidatív dehidrogénezését különböző összetételű ón-antimon keverénoxid katalizátorokon vizsgáltuk.

Az ón-dioxidot fém ónból, cc. HCl-ban való oldással, ammónium-hidroxiddal való lecsapással, szűréssel és szárítással állítottuk elő. Ezt követően 673 K-en 6 órán át izzítottuk.

Az Sb_2O_4 -ot Sb_2O_3 -nak cc. HNO_3 -mal végbemenő oxidációjával nyertük. A HNO_3 hatására a kiindulási oxid kritályszerkezete megváltozik, ami jelzi az átalakulást. A szuszpenziót ezután szűrtük, mostuk, majd 473 K-en 4 órán át szárítottuk.

A katalizátorként használt biner keverénoxidokat úgy állítottuk elő, hogy a megfelelő atomarányú keverékeket homogenizálás (mechanikai keverés) után 1073 K-en 6 órán át izzítottuk.

A hőkezelés hőmérsékletével és időtartamával kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy néhány szerző ezeket a paramétereket döntő jelentőségűnek tekinti a katalizátor tulajdonságainak szempontjából, mint ezt előzőleg bemutattuk. Saját előzetes termoeanalitikai és röntgendiffrakciós vizsgálataink során megállapítottuk, hogy 1073 K hőmérséklet fölött a katalizátor szerkezetében és összetételében nem történt változás, ezért választottuk hőkezelésre ezt a hőmérsékletet.

Összehasonlító vizsgálat céljára néhány Sn-Sb keverénoxidot együttes lecsapással is elkészítettünk, az SnCl_4 és SbCl_5 megfelelő arányú keverékeinek NH_4OH -oldatba történő csöpögtetésével, állandó keverés közben. A kivált csapadékot szűrtük, klorid- és NH_3 -mentesre mostuk és szárítottuk. Hőkezelésüket a fentiekben leírt módon végeztük.

Izzítás után a katalizátorokat kis nyomással tablettává préseltük, törtük és szitáltuk. A katalitikus vizsgálatokhoz a 0,1-0,3 mm-es szemcsefrakciót használtuk föl.

A vizsgálatokat az alábbi összetételű (atomarány) keverénoxidokon végeztük:

Sn:Sb=1:0, 5:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 0:1.

A katalizátorok fizikai-kémiai vizsgálata

A keverénoxid katalizátoroknál a hőkezelés hőmérsékletén szilárd fázisú reakciók játszódhatnak le, amelyek esetleg új, katalitikusan aktív fázisok kialakulását eredményezhetik. Ezért a katalizátorok fázisvizsgálatát röntgendiffraktometriás módszerrel követtük, amelyhez DRON-3 típusú, szovjet gyártmányú diffraktométert alkalmaztunk. Az alaposan elporított mintákról $2\theta = 3^{\circ} - 60^{\circ}$ szögterományban vettünk föl diffraktogramokat.

A keverénoxidok fajlagos felületét BET-módszerrel, cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén fölvelt nitrogén adszorpciós izotermákból határoztuk meg.

Kísérleti berendezések

A katalitikus tulajdonságok vizsgálatát mikrokatalitikus impulzusreaktorban végeztük. Ebben a reaktorban a keverénoxidok összetételének, a reakció hőmérsékletének és a kiindulási gázelegy összetételének hatását vizsgáltuk a katalizátor aktivitására és szelektivitására.

A részletes kinetikai vizsgálatokat az állandó anyagtartalmú sztatikus recirkulációs reaktorban végeztük.

A mikrokatalitikus impulzusreaktor

A készülék egy katalitikus reaktor és egy gázkromatográf sorbakapcsolásából állt. A gázelegy beadagolása mintabemérő csappal történt, a vivőgáz a mintát magával viszi a katalizátorra, ahol lejátszódik a reakció. A minta teljes mennyisége az elválasztó oszlopra kerül.

A kísérletekben alkalmazott impulzusreaktor egy nemesacél cső, amelynek belső átmérője 5 mm, hossza 40 mm. A reaktor hőmérsékletét $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ pontossággal lehetett beállítani.

A reaktorba minden kísérletnél 0,5 g katalizátort mérünk be. A kiindulási gázelegy összetételének beállítására vákuumberendezést használtunk. A mintabemérő csap térfogata 3 cm^3 , a beadott gázelegy nyomása 1,013 bar volt.

A sztatikus recirkulációs reaktor

A berendezés fő részei: a vákuumrendszer, a gázbemérő rendszer, maga a recirkulációs reaktor és az analízis céljaira szolgáló gázkromatográf.

A vákuumrendszerbe egy $2 \cdot 10^{-3}$ mbar végvákuumot tartó olajrotációs szivattyú tartozik.

A gázbemérő rendszerbe a kalibrált térfogatú bemérő gömbök és egyszáras higanymanométer tartozik.

A sztatikus reaktor fő részei a mágneses cirkulációs szivattyú (szállító teljesítménye $20 \text{ cm}^3/\text{s}$, légköri nyomáson) és a reaktor. A cirkulációs rendszer geometriai térfogata szobahőmérsékleten $259,8 \text{ cm}^3$, látszólagos térfogata 673 K hőmérsékleten pedig $220,2 \text{ cm}^3$ volt. A cirkuláló gázelegy egy spirális előmelegítő csövön át jut a katalizátorra, amelyet egy üvegszűrőn helyeztünk el. A katalizátor hőmérsékletét termoelemmel mértük, a hőmérsékletet $\pm 1 \text{ K}$ pontossággal tudtuk állandó értéken tartani. A reaktortér nyomását egyszáras higanymanométerrel mértük.

A gázelegy analízisét egy CHROMATRON GCHF 18.3 típusú gázkromatográfal végeztük. A gázmintavevő csap térfogata $0,5 \text{ cm}^3$ volt.

Analitikai módszerek

A kiindulási anyagok és a termékek analízisét gázkromatográfias úton végeztük el.

A mikrokatalitikus impulzusreaktorban képződött termékek analízisét CHROM-4 (Laboratory Pirstroje, Praha) típusú gázkromatográfal végeztük. Az analízis körülményei a következők voltak:

- kolonna: 2,5 m hosszú, 2,5 mm belső átmérőjű üvegkolonna
- töltet: 15 g/g % Carbowax 20 M, 5 % H_3PO_4 Chromosorb W hordozón
- vivőgáz: N_2 , áramlási sebessége $0,4 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- detektor: lángionizációs cella.

Az analízist hőmérsékletprogramozással végeztük: 7 percig 333 K -en történt a szétválasztás, majd 20 K/perc sebességgel 423 K -re fűtöttük a kolonnát.

A sztatikus recirkulációs berendezéshez GCHF 18.3 (Chromatron, Berlin) típusú gázkromatográfot kapcsoltunk.

Az analízis körülményei:

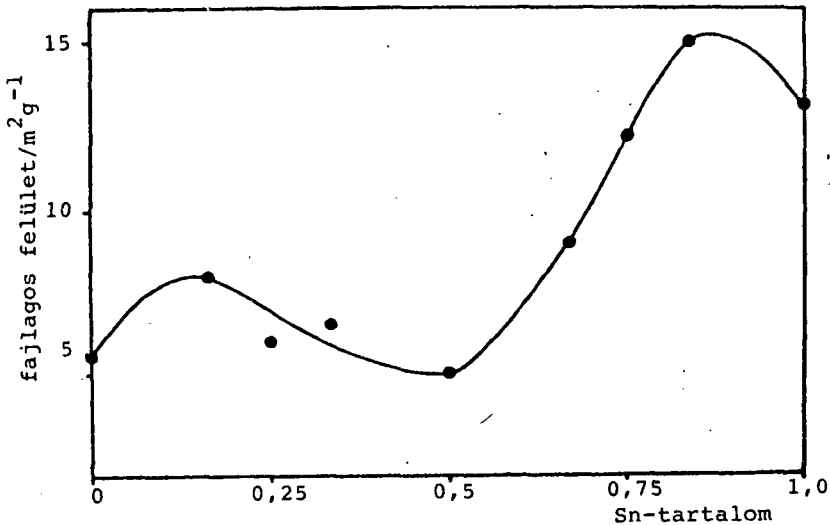
- kolonna: 5 m hosszú, 3 mm belső átmérőjű nemesacél oszlop
- töltet: 30 % dimetil-szulfolán, Chromosorb W hordozón
- vivőgáz: N_2 , áramlási sebessége $0,5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- detektor: lángionizációs cella
- hőmérséklet: $40 \text{ }^\circ\text{C}$, izoterm

A koncentráció meghatározásához minden anyagra kalibrációs görbét vettünk föl úgy, hogy elektronikus integrátorral (DIGINT-34 μ , Chinoin) mértük a kromatográfiás csúcs alatti területet.

KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A katalizátorok fajlagos felülete

Az 1073 K hőmérsékleten hőkezelt keverékok oxidok fajlagos felületének az összetételtől való függését az 1. ábra mutatja be.



1. ábra: A katalizátor fajlagos felülete az összetétel függvényében

Az ábra azt mutatja, hogy kis óntartalmú minták fajlagos felülete gyakorlatilag állandó ($\sim 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), majd az ónkoncentráció növelésével $\sim 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ értékig növekszik. Ez a változás azonban nem olyan mértékű, hogy az egyes oxidok eltérő katalitikus viselkedésének forrása legyen.

Az $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ keverékok oxidok fázisösszetételének vizsgálata

Az ón-antimon keverékok oxidok fázisösszetételét röntgendiffraktometriás módszerrel vizsgáltuk. A keverékok diffraktogramjain (2. ábra) nem találtunk olyan reflexiót, ami a tiszta komponensekétől különböző helyen jelent volna meg. Ez arra utal, hogy az ónoxid-antimonoxid rendszerben közös fázis vagy vegyület nem alakul ki. Ez természetesen nem zárja ki az irodalomban leírt szilárd oldatok [7], [11] vagy epitaxiás rétegek [22] képződésének lehetőségét.

Az oxidatív dehidrogénezés vizsgálata impulzusreaktorban

A mikrokatalitikus impulzusmódszerrel viszonylag egyszerű kísérleti körülmények között olyan információk nyerhetők, amelyek lehetővé teszik az adott folyamatban hatásos katalizátor kiválasztását, a reakcióhőmérséklet behatárolását, stb.

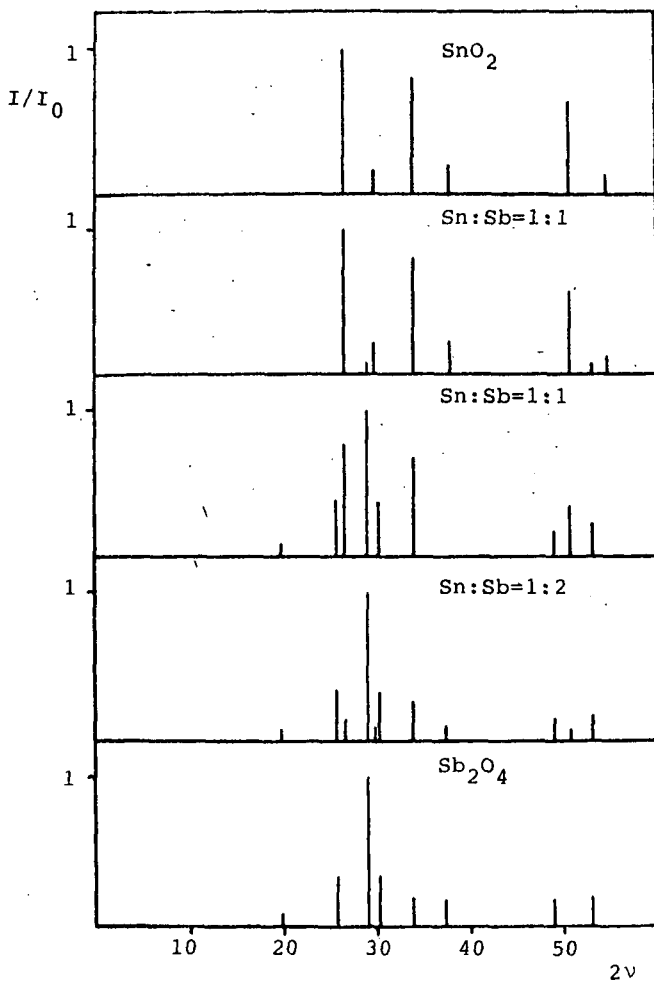
Az impulzusreaktornál alkalmazott kísérleti körülmények meghatározásakor tekintetbe kell venni a gázkromatográfiás analízis követelményeit is. A legjobb kromatográfiás elválasztást $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ vivőgáz sebesség mellett értük el, így a kontaktidő $1,25 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ volt.

Az optimális reakcióhőmérséklet meghatározására a reaktor hőmérsékletét 523 és 673 K között változtattuk.

A katalitikus tulajdonságok értelmezésére a konverziót (x), ami a katalizátor aktivitását jellemzi, és az egyes termékekre vonatkozó szelektivitást használtuk fel (y).

$$x = \frac{\text{átalakult butén (mól)}}{\text{kiindulási butén (mól)}} \cdot 100$$

$$y = \frac{\text{képződött termék (mól)}}{\text{átalakult butén (mól)}} \cdot 100$$

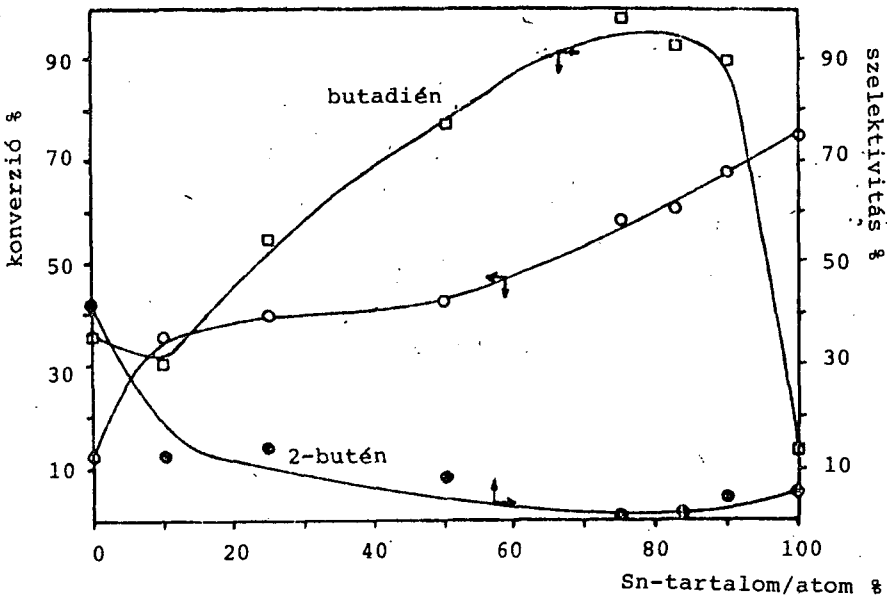


2. ábra. SnO_2 - Sb_2O_4 keverénoxidok röntgendiffraktometriás porfelvételei

A katalizátor tulajdonságainak függése az összetételétől

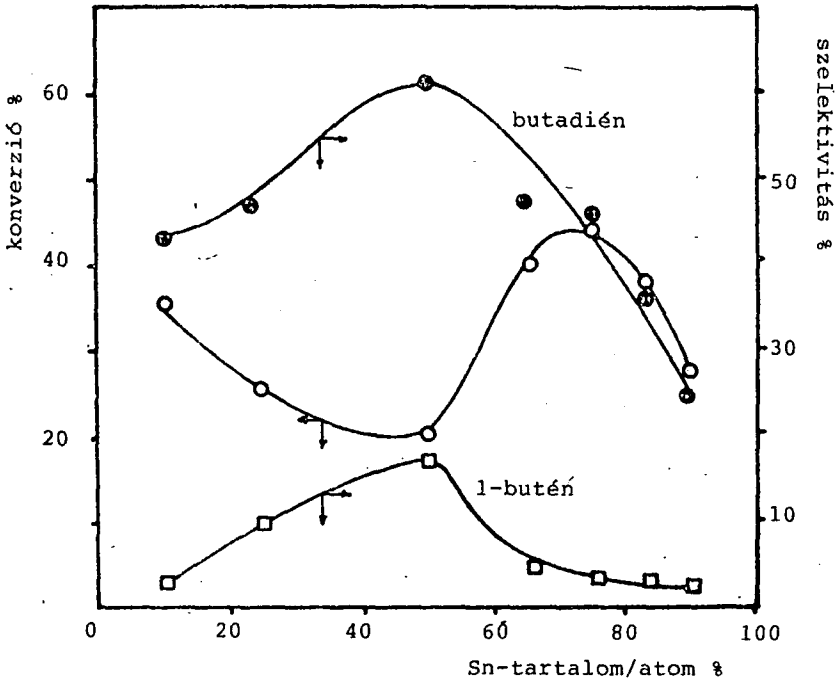
A katalizátor összetételének hatását 623 K hőmérsékleten, 1,013 bar nyomáson végzett mérések alapján mutatjuk be, ahol a kiindulási gázelegy összetétele a következő volt: 7,5 % C_4H_8 , 18,5 % O_2 és 74 % N_2 .

Az 1-butén oxidációjában (3. ábra) a tiszta Sb_2O_4 -től eltekintve a konverzió közel lineárisan nő az óntartalom növelésével, a butadiénre vonatkozó szelektivitás 75-90 % Sn jelenlétében maximális, közel 90 %. Legjelentősebb melléktermék a 2-butén (cisz + transz), valamint CO és CO_2 , amelyek a teljes oxidációban képződnek. Egyéb oxigéntartalmú termékek jelenlétét nem tapasztaltuk.



3. ábra. A konverzió és a szelektivitás függése a katalizátor összetételétől 1-butén oxidációjában

A 2-butén hasonló körülmények között végzett oxidációjában (4. ábra) a görbék jellege erősen eltér attól, amit az 1-butén-nél tapasztaltunk. A konverzió kb. 50 Sn-atomszázalékig csökken, és a butadién mellett 1-butén is képződik, közel egyensúlyi meny-



4. ábra. A konverzió és a szelektivitás függése a katalizátor összetételétől 2-butén oxidációjában

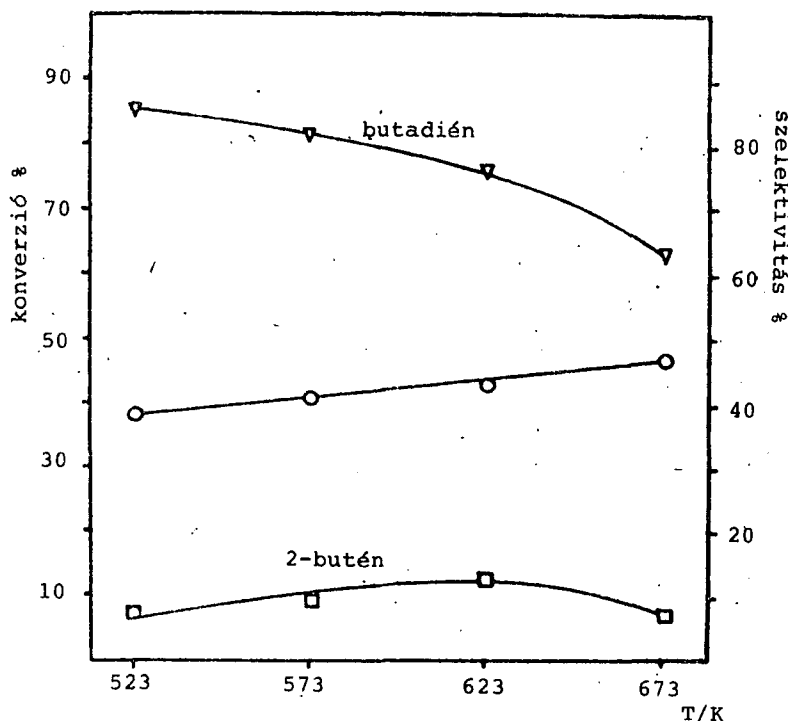
nyiségben. 50 %-nál több ón jelenlétében viszont a konverzió nő, a szelektivitás jelentős mértékben csökken, az izomerizációval együtt.

A hőmérséklet hatását az 1-butén oxidációjában Sn:Sb=3:1 összetételű katalizátoron végzett mérések alapján mutatjuk be (5. ábra).

A katalizátorok aktivitása, a várakozásnak megfelelően, növekszik a hőmérséklettel, míg a szelektivitás jelentős mértékben csökken. Ez arra utal, hogy magas hőmérsékleten ($T > 623$ K) a butadién is oxidálódik.

A 2-butén oxidációjában a kép hasonló, de a konverzió és a szelektivitás minden hőmérsékleten jelentős mértékben kisebb, mint az 1-butén esetében.

Jellemző, hogy 673 K-en már csak 40 % butadién képződik. Ez

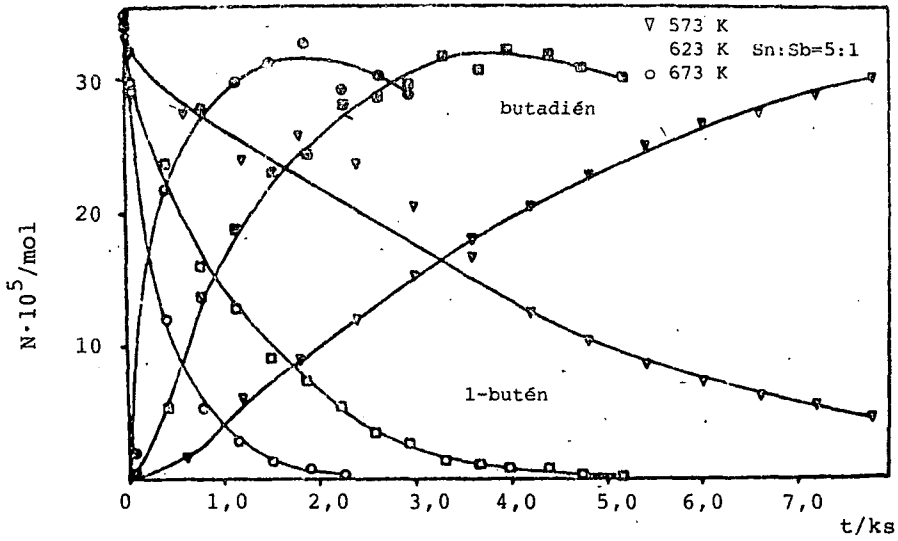


5. ábra. A hőmérséklet hatása az 1-butén oxidációjára Sn:Sb=3:1 összetételű katalizátoron

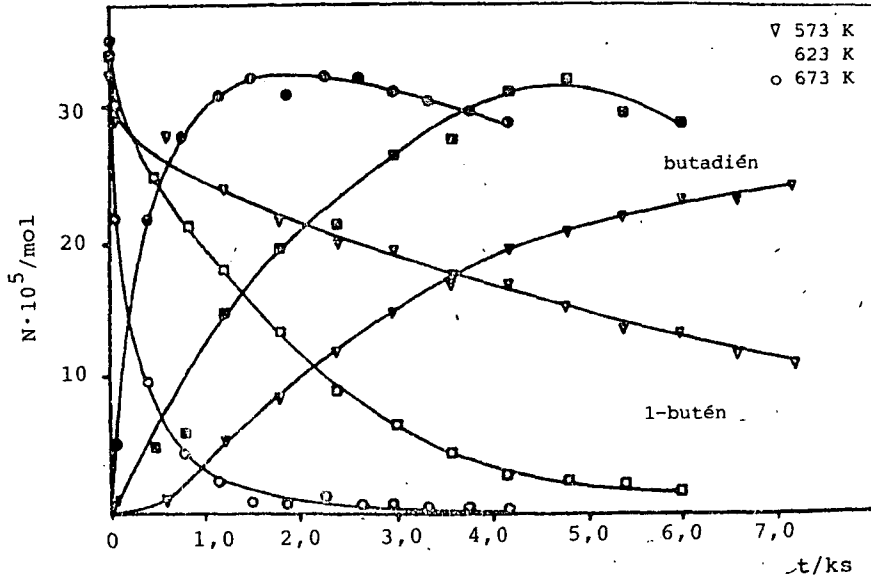
azzal magyarázható, hogy a butadién a kiindulási 2-buténnel összemérhető sebességgel lép reakcióba az oxigénnel, ami 1-butén esetén nem játszódik le, ugyanis a nagy reaktivitású 1-butén gyors reakcióban elfogyasztja az aktív oxigént, ami így nem tud a butadiénnel reagálni.

Kinetikai vizsgálatok sztatikus recirkulációs reaktorban

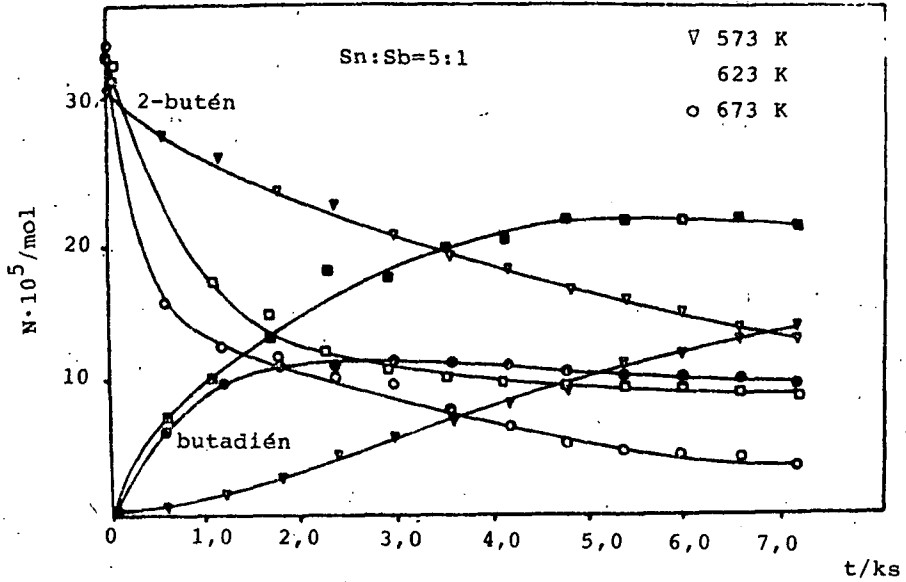
Az 1- és 2-butén oxidációjának kinetikáját sztatikus recirkulációs reaktorban, az előzőekben bemutatott vizsgálatok alapján optimálisnak talált Sn:Sb=3:1 és 5:1 összetételű keverékoxidokon, 573-673 K hőmérséklettartományban tanulmányoztuk. A reakcióelegy összetétele $C_4H_8:O_2=1:1$ (mólarány) volt. Az 1-butén oxidációjában kapott eredményeket a 6. és 7. ábra, a 2-butén oxidációjában nyert adatokat a 8. és 9. ábra mutatja.



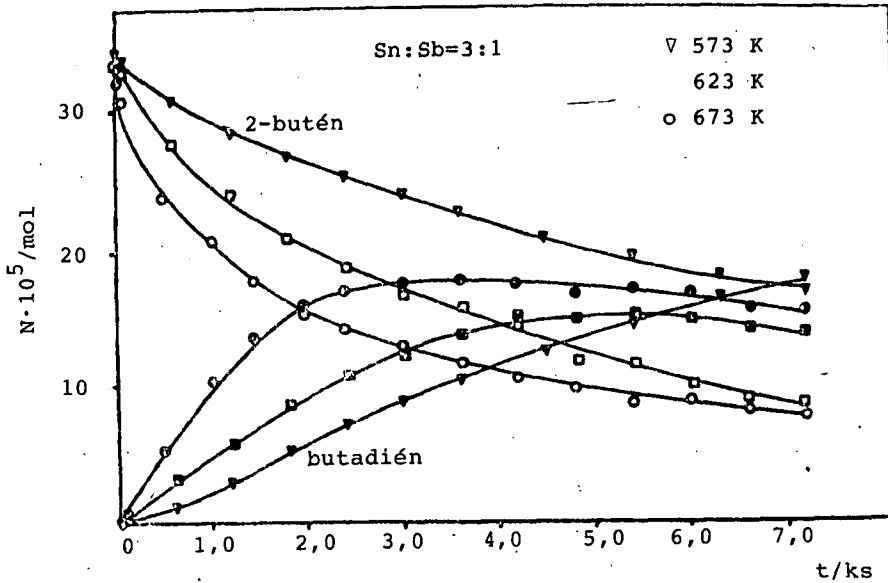
6. ábra. Az 1-butén oxidációjának kinetikai görbéi Sn:Sb=5:1 összetételű keverénoxidon



7. ábra. Az 1-butén oxidációjának kinetikai görbéi Sn:Sb=3:1 összetételű keverénoxidon



8. ábra. A 2-butén oxidációjának kinetikai görbéi Sn:Sb=5:1 összetételű keverékoxidon



9. ábra. A 2-butén oxidációjának kinetikai görbéi Sn:Sb=3:1 összetételű keverékoxidon

Az 1-butén oxidációja 673 K-en gyors reakció, felezési ideje mindkét katalizátoron 2 perc, s a 90 %-os konverzió eléréséig a képződő butadién nem lép további oxidációs reakcióba. 623 573 K reakcióhőmérsékleten az 1-butén felezési ideje 22 és 61 perc az Sn:Sb=3:1, illetve 15 és 52 perc az Sn:Sb=5:1 összetételű keverékkoxidon, tehát ez utóbbi katalizátoron a reakció nagyobb sebességgel játszódik le.

A szakirodalomban található egyéb, de hasonlóan ón-antimon keverékkoxid katalizátorokon végzett kinetikai mérésekről beszámoló közlemények [14], [17] adatai szerint a reakció sebessége (ami arányos a butadién parciális nyomásának idő szerinti deriváltjával) az alábbi összefüggéssel adható meg:

$$\frac{dp_{BD}}{dt} = k \cdot p_{\text{butén}}^n \cdot p_{O_2}^m$$

Irodalmi adatok szerint [16], [17] a részrend mindkét reaktánsra 0,5 körüli érték.

A kinetikai kép tisztázása érdekében az adott rendszerben meghatároztuk a részrendeket (10. és 11. ábra). A butén részrendjére az állandó dioxid nyomás mellett mért kinetikai görbék közül $\alpha = 0,92 \pm 0,1$ adódik. Föltétlenül meg kell azonban jegyeznünk, hogy $p_{\text{butén}}^0 : p_{O_2}^0 > 2$ esetben negatív részrend számítható.

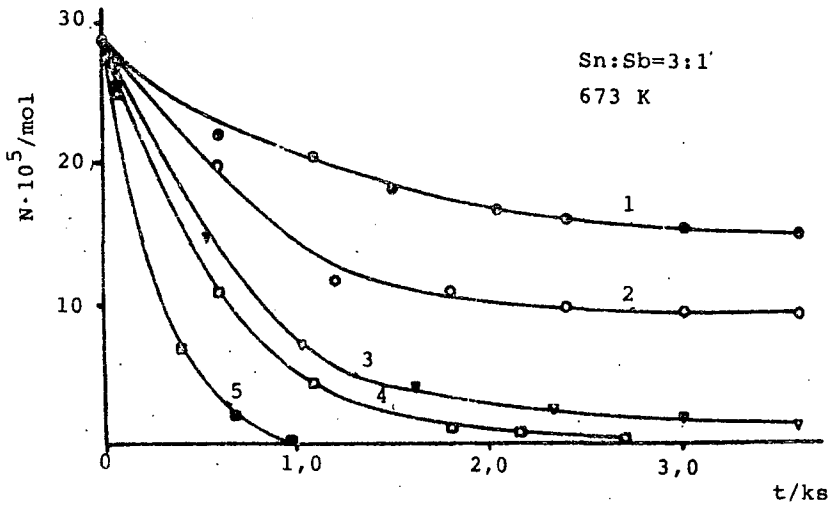
A dioxid részrendjének meghatározását állandó $p_{\text{butén}}^0$ mellett végeztük, s ez, az irodalmi adatokhoz hasonlóan [16], [17], $m = 0,55 \pm 0,05$ volt.

Az eddigiek figyelembe vételével a butének oxidatív dehidrogénezésének sebességi egyenlete a következő kifejezéssel írható le:

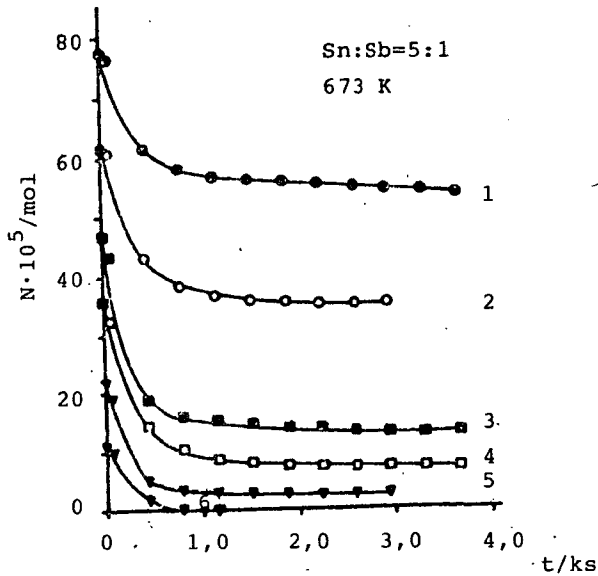
$$\frac{dp_{\text{butén}}}{dt} = -k \cdot p_{\text{butén}} \cdot p_{O_2}^{0,5}$$

Ebből az összefüggésből a felezési idők alapján a k látszólagos sebességi együtthatók a $p_{\text{butén}}^0 = p_{O_2}^0$ feltétel teljesülése esetén számíthatók.

Az ily módon meghatározott sebességi együtthatók, illetve ezek hőmérsékletfüggése alapján számított látszólagos aktiválási energiák és preexponenciális tényezők értékeit az I. táblázat tartalmazza.



10. ábra. A dioxidigén parciális nyomásának hatása az 1-butén oxidatív dehidrogénezésében; $p_{\text{butén}}^0 = 65,8$; $p_{\text{O}_2}^0 = 1:26,3$; 2:32,9; 3:65,8; 4:131,6; 5:263,2 mbar.



11. ábra. Az 1-butén parciális nyomásának hatása az oxidatív dehidrogénezésben; $p_{\text{O}_2}^0 = 65,8$; $p_{\text{butén}}^0 = 1:263,2$; 2:197,4; 3:131,6; 4:98,7; 5:65,8; 6:32,9 mbar

Az 1-butén oxidációjára meghatározott látszólagos aktiválási energiák és preexponenciális tényezők értékei megfelelnek a hasonló ón-antimon keverékkoxidok esetén közölt irodalmi adatoknak.

I. táblázat

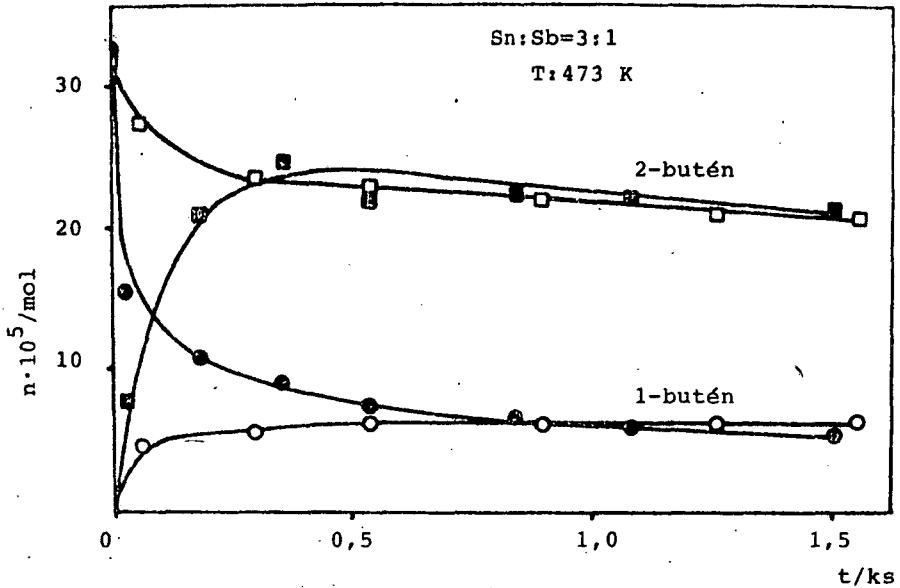
A butének oxidatív dehidrogénezésének kinetikai paraméterei

Kiindulási anyag	Katalizátor	T (K)	$t_{1/2}$ (s)	$k \cdot 10^3$ ($\text{mol}^{0,5} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	E^\ddagger (kJ/mol)	A ($\text{mol}^{-0,5} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)
1-butén	Sn:Sb=3:1	573	4560	8,87	108,5	$5,7 \cdot 10^7$
		623	1320	30,64		
		673	150	269,7		
	Sn:Sb=5:1	573	3120	12,96	103,6	$3,1 \cdot 10^7$
		623	900	44,94		
		673	120	337,0		
2-butén	Sn:Sb=3:1	573	7200	5,61	64,1	$3,5 \cdot 10^3$
		623	3300	12,27		
		673	960	42,13		
	Sn:Sb=5:1	573	6000	6,74	67,4	$8,4 \cdot 10^3$
		623	2700	14,98		
		673	720	56,2		

Az 1-butén oxidatív dehidrogénezésében képződő butadién 623 K és 673 K hőmérsékleten kis mértékben tovább oxidálódik, de 573 K-en nem lép reakcióba.

A 2-butén oxidációja (8. és 9. ábra) lényegesen lassúbb folyamat, mint az 1-butén hasonló reakciója, a megfelelő sebességi állandók értékei kb. egy nagyságrenddel kisebbek. A 2-butén két izomerjének viszonylagos mennyisége a reakció folyamán változik, s a kezdeti cisz:transz=3:1 arány a felezési idő környékén 2:1-re, később 1:1-re csökken, ami azt mutatja, hogy a cisz-2-butén oxidálódik nagyobb sebességgel. A reakció látszólagos aktiválási energiája kb. 30 kJ/mol értékkel kisebb, mint azt az 1-butén esetében tapasztaltuk. A két butén eltérő viselkedésének okát vizsgálva, a kettőskötés-izomerizáció lejátszódását tanulmányoztuk, Sn:Sb=3:1 összetételű keverékkoxidon, 473 K hőmérsékleten, gázfázisú oxigén távollétében. A mérési eredmények

(12. ábra) alapján megállapítható, hogy mindkét kiindulási anyag esetén viszonylag rövid idő ($t > 15$ perc) alatt a reaktánsok koncentrációi eléri a termodinamikai egyensúlynak megfelelő értéket.



12. ábra. A butének kettőskötés-izomerizációja
Kiindulási anyag: 2-butén; o 1-butén

Az izomerizáció gázfázisú oxigén jelenlétében is lejátsszódik, de az 1-butén oxidációjában az oxigénnel végbemenő reakció gyorsabb, mint az izomerizáció. A 2-butén esetében viszont az izomerizáció gyorsabb, így az oxigén az egyensúlyi összetételű gázelegyben jelenlévő 1-buténnel lép reakcióba.

Az oxidatív dehidrogénezés mechanizmusa

A két butén-izomer viselkedését összevetve megállapítható, hogy a 2-butén oxidációjában mind a konverzió, mind a selektivitás messze alatta marad az 1-butén oxidációjában tapasztalt értékeknek, és a két reakció kinetikai paraméterei is jelentősen különböznek.

Véleményünk szerint a 2-butén oxidációját megelőzi egy kettőskötés-izomerizációs reakció (1-butén keletkezik), amely a katalizátor Brønsted savcentrumain játszódik le. Az izomerizáció az általunk alkalmazott rendszerben a maximális felületi savassággal rendelkező keverénoxidon (50 % Sn-tartalom) játszódik le a legnagyobb sebességgel. Az izomerizációs lépésben a 2-butén karbónium-kation köztterméken keresztül 1-buténné alakul, amely vagy deszorbeálódva és újból adszorbeálódva az oxidációs centrumon, vagy a felületen az oxidációs centrumhoz vándorolva képes π -allil köztterméken keresztül butadiénné alakulni.

Az a tapasztalat, hogy 623 K hőmérséklet fölött a 2-buténből képződő butadién továbboxidálódik, az 1-buténből képződő viszont nem, csak úgy magyarázható, hogy az 1-butén a gyors oxidációs reakcióban elfogyasztja felületi aktív oxigént, ezzel szemben a 2-butén lassúbb reakciójában a főlöszlegben maradó aktív oxigén reakcióba lép a butadiénnel is.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az 1- és 2-butének oxidatív dehidrogénezését különböző összetételű SnO_2 - Sb_2O_4 keverénoxidokon, 523-673 K között tanulmányoztuk mikrokatalitikus impulzusreaktorban és sztatikus recirkulációs reaktorban.

A keverénoxidok termikus és röntgendiffraktometriás vizsgálata új kristályos fázist vagy vegyületképződést nem mutatott ki; a fajlagos felület viszonylag kis mértékben függ az összetételtől.

Az 1-butén az 50 %-nál több ónt tartalmazó keverénoxidokon 573 és 623 K-en gyakorlatilag teljes mennyiségében butadiénné alakul, míg a 2-buténnél a konverzió nagy mértékben függ az összetételtől.

A továbbiakban meghatároztuk a látszólagos sebességi állandókat és a reakciók kinetikai paramétereit. Az 1-butén oxidációja 673 K-en gyors reakció. A 2-butén oxidációjában a megfelelő sebességi állandók kb. egy nagyságrenddel kisebbek, és a képződő butadién jóval nagyobb mértékben oxidálódik tovább, ami azzal magyarázható, hogy az el nem reagált oxigén a butadiénnel lép reakcióba.

Véleményünk szerint a két reakció sebességmeghatározó lé-

pése különböző. A 2-butén oxidációját megelőzi egy savas centrumokon lejátszódó izomerizációs lépés 1-buténné, amely azután oxidációs centrumokon π -allil felületi komplexen át butadiénné alakul.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton mondok köszönetet Dr. Fejes Pál tanszékvezető egyetemi tanárnak, mert lehetővé tette az Alkalmazott Kémiai Tanszéken dolgozatom elkészítését.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Halász János adjunktusnak és Dr. Varga Károly docensnek, témavezetőimnek, elméleti és gyakorlati tanácsaikért, melyek munkámhoz igen nagy segítséget nyújtottak, valamint Hernádi Klára tudományos segédmunkatársnak, aki sokat segített a gyakorlati munkák elvégzésében.

Végül külön köszönet illeti az Alkalmazott Kémiai Tanszék minden dolgozóját.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] D. J. Hucknall, *Selective Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, London, 1974.
- [2] F. J. Berry, *Adv. Catal.*, 30, 1981.
- [3] J. Halász, M. Rávai, K. Varga, P. Fejes, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 15, 1980.
- [4] J. L. Barclay, D. J. Hadley, *British Pat.*, 902.952, 1961.
- [5] J. R. Bethell, D. J. Hadley, *U. S. Pat.*, 3.094.565, 1963.
- [6] V. I. Lazukin, M. J. Rubanik, S. V. Zsigajlo, A. A. Kurganov, *Katal. Katal.*, 3, 1967.
- [7] G. V. Godin, C. C. McCain, E. A. Porter, *Proc. Intern. Congr. Catal.* 4th, 1, 1971.
- [8] H. J. Herniman, D. R. Pyke, R. Reid, *J. Catal.*, 58, 1979.
- [9] K. Wakabayashi, Y. Kamiya, N. Ohta, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, 40, 1967.
- [10] F. Sala, F. Trifiro, *J. Catal.*, 34, 1974.
- [11] J. E. Roginszkaja, D. A. Bublin, S. S. Sztoeva, N. V. Kulkova, A. I. Gelbstejn, *Kinet. Katal.*, 9, 1968.
- [12] J. C. McAteer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 75, 1979.
- [13] E. A. Irwing, D. Taylor, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 74, 1978.

- [14] D. L. Trimm, D. S. Gabbay, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1971.
- [15] F. Sala, F. Trifio, *J. Phys. Chem.*, 95, 1975.
- [16] J. M. Baksi, N. K. Danyilova, R. N. Gurjanova, A. I. Gelbstein, *Nyeftekhim.*, 12, 1971.
- [17] N. N. Szazanov, S. A. Venyaminov, G. K. Boseszkov, *Kinet. Katal.*, 15, 1974.
- [18] I. Brown, W. R. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 79, 1983.
- [19] P. Mars, D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.*, 3, 1954.
- [20] A. K. Avetiszov, J. M. Baksi, J. S. Sznagovszkij, A. I. Gelbstein, *Kinet. Katal.*, 15, 1974.
- [21] J. Cartlidge, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 52, 1974.
- [22] F. Sala, F. Trifiro, *J. Catal.*, 34, 1974.

Ötvös Ferenc

tudományos segédmunkatárs

Szeged, Pf. 105, 6701

MTA Reakciókinetikai Kutató Csoport