

SZERVES MODELLVEGYÜLETEK ÁTALAKULÁSAINAK
VIZSGÁLATA GRAPHIMET KATALIZÁTOROKON

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Mastalir Ágnes

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM
SZERVES KÉMIAI TANSZÉK

SZEGED, 1988



TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
1. BEVEZETÉS, AZ ÉRTEKEZÉS CÉLKITŰZÉSE	1
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3
2.1. A grafit-rétegvegyületek kialakulása	3
2.2. A grafit-rétegvegyületek főbb típusai	5
2.2.1. Alkálifém-GIC-k	5
2.2.2. Fémhalogenid-GIC-k	7
2.2.3. Átmenetifém-GIC-k	9
3. KISÉRLETI RÉSZ	14
3.1. Graphimet katalizátorok és jellemzésük.....	14
3.2. Grafithordozós katalizátorok előállítása ...	14
3.3. Kísérleti technika	18
3.3.1. Impulzus mikroreaktor	18
3.3.2. Cirkulációs reaktor	21
3.3.3. Kromatográfiás vizsgálatok	22
3.4. Reaktánsok és előállításuk	24
3.5. Bomlástermékek azonosítása és összetételük meghatározása	29
3.6. A katalizátorok aktivitásának tanulmányozása	31
4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	33
4.1. Cu-tartalmú katalizátorok vizsgálata	33
4.1.1. A Cu-graphimet jellemzése	33
4.1.2. Tetrametil-oxirán átalakulása Cu-graphimet katalizátoron, impulzusreaktorban	34

II.

	Oldal
4.2. Ni-tartalmú katalizátorok vizsgálata	39
4.2.1. A Ni-graphimet jellemzése	39
4.2.2. A reaktánsok átalakulásai Ni-graphimet ka- talizátoron, impulzusreaktorban	41
4.2.3. Oxigénnel előkezelt Ni-graphimet katalizá- torminták vizsgálata	49
4.2.3.1. Az előkezelt minták jellemzése	49
4.2.3.2. 1-pentén átalakulása impulzusreaktorban	51
4.2.4. A Ni-graphimet katalitikus aktivitásának értelmezése	55
4.3. Pt-tartalmú katalizátorok vizsgálata	57
4.3.1. A Pt-graphimet jellemzése	57
4.3.2. A reaktánsok átalakulásai Pt-graphimet ka- talizátoron, impulzusreaktorban	58
4.3.3. Ciklohexén hidrogénezésének vizsgálata cir- kulációs reaktorban	69
4.3.3.1. Magas hőmérsékleten előkezelt Pt-graphi- met katalizátor tanulmányozása	69
4.3.3.2. Szobahőmérsékleten előkezelt Pt-graphimet katalizátor vizsgálata	71
4.3.3.3. A Pt-graphimet katalitikus aktivitásának értelmezése	74
5. ÖSSZEFOGLALÁS	78
IRODALOMJEGYZÉK	81

1. BEVEZETÉS, AZ ÉRTEKEZÉS CÉLKITŰZÉSE

Ismeretes, hogy a heterogén katalízis szakirodalma rendkívül összetett képet mutat. Minthogy világszerte széleskörűen tanulmányozott tudományterületről van szó, amelynek eredményei az iparban közvetlenül hasznosíthatók, kísérleti anyaga olyan mértékben halmozódik fel, amely nehezen követhető.

Az egyes katalizátorminták tanulmányozása során a különféle reaktánsok átalakulásai révén történő jellemzés mellett szükségszerűen mind nagyobb teret kapnak azok a módszerek, amelyek egyre modernebb és költségesebb berendezéseket vesznek igénybe a katalizátorok kristályszerkezetének, felületi sajátosságainak megismerése érdekében.

Az általunk tanulmányozott Cu-, Ni- és Pt-grafit-rétegvegyületek (graphimetek) irodalmának áttekintése alapján úgy tűnik, hogy szerkezeti felépítésük egyértelműen még nem tisztázott, katalitikus szempontból történő vizsgálatuk pedig éppen csak kialakulóban van. Eszerint számos további kutatás elvégzéséhez nyújthatnak ígéretes lehetőségeket.

Ezen lehetőségeket szem előtt tartva, a reálisan megvalósítható elképzelések határain belül végeztük el vizsgálatainkat, amelyek célja elsősorban az volt, hogy néhány alkalmas modellvegyület átalakítása révén kibővítsük a graphimetek katalitikus alkalmazásainak körét.

Az összehasonlító mérésekhez grafit-, és Cab-O-Sil hordozós fémkatalizátorokat használtunk fel. Kísérleti eredményeink alapján a grafit-rétegvegyületek szerkezetére vonatkozó következtetéseket is levonhatunk.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

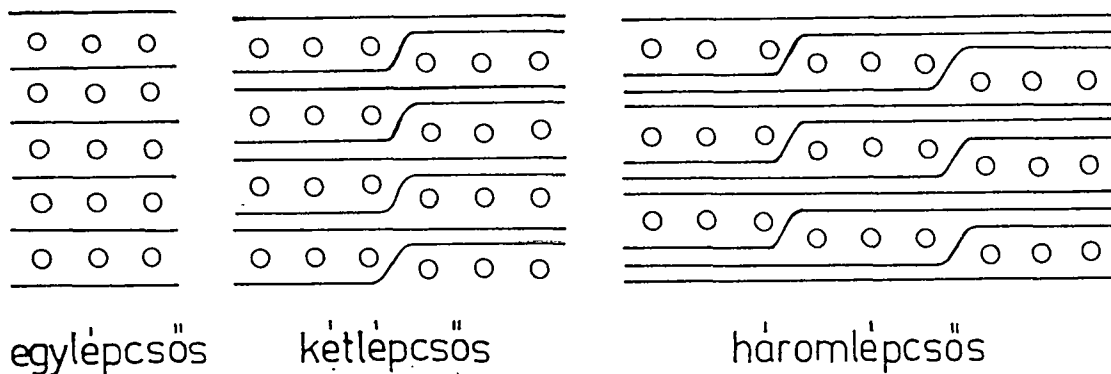
2.1. A grafit-rétegvegyületek kialakulása

A grafit, amely elektronszerkezete alapján a félfémek közé sorolható / 1 /; lemezes szerkezettel rendelkezik. Az egyes grafitcsíkok sp^2 -hibridizált szénatomokból álló, hattagú gyűrűkből tevődnek össze. A rétegeken belüli C-C távolság $1,41 \text{ \AA}$, amely hasonló az aromás szénhidrogénekre megadott értékhez. Eszerint a grafitcsíkok nagyméretű, aromás makromolekuláknak tekinthetők. A szénatomok fennmaradó elektronjai delokalizált π -pályára lépnek, amely a grafitrétegek között gyenge van der Waals-kölcsönhatásokat létesít / 2 /. A grafitcsíkok között ilyen módon jelentős kötéstávolság alakul ki - $3,35 \text{ \AA}$ -; amely lehetővé teszi a grafit-rétegvegyületek képződését / 3 /. Ezeket a vegyületeket a továbbiakban - az egyszerűség kedvéért - az irodalomban rendkívül elterjedt GIC-rövidítéssel fogjuk nevezni (graphite intercalated compounds). Kialakulásuk folyamán a grafit kristályrácsának rétegei közé idegen molekulák vagy atomok egy-egy rétege ékelődik be / 4 /. Az újonnan belépő részecskék az ún. "intercalate"-ok, amelyek a grafit amfoter karakteréből következően alkálifémek, fémhalogenidok, valamint Lewis-savak és -bázisok lehetnek / 5 /.

Ebert / 2 / szerint a GIC-k töltésátviteli folyamatok révén jönnek létre, amelyekben a rétegek közötti

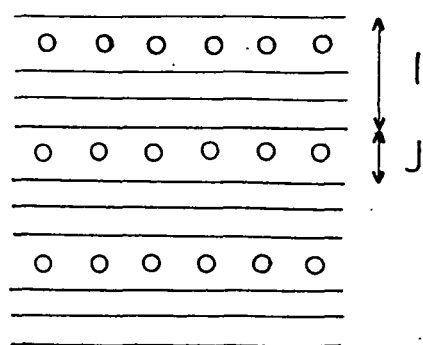
térbe ionok vagy semleges részecskék lépnek be anélkül, hogy a grafit eredeti lemezes szerkezete megváltozna. Katalitikus célokra leginkább azon rétegvegyületek alkalmasak, amelyekben az intercalate és a grafitáló közötti kölcsönhatás legalább formálisan reverzibilis, tehát valódi kovalens kötés nem alakul ki / 6 /.

A rétegvegyületek lépcsője ("stage"-e) a grafitrétegeknek a "vendég"-rétegekhez viszonyított számát jelenti, amely meghatározott periodicitásra utal. Aszerint, hogy az intercalate-tal kitöltött síkok hány grafitsíkot fognak közre; egylépcsős, kétlépcsős és háromlépcsős vegyületeket különböztethetünk meg.



— grafit
o -intercalate

1. ábra. A grafit-rétegvegyületek lépcsőinek ábrázolása Hérold / 7 / szerint.



I : azonossági periódus

J : kitöltött réteg vastagsága

2. ábra. Háromlépcsős GIC klasszikus ábrázolása Rüdorff szerint

Értelemszerűen az egylépcsős vegyület a legkoncentráltabb, mivel ebben minden rétegeközti üreg kitöltött. Ilyen szerkezet kialakulásával még a nagyon kis mennyiségű intercalate-ot tartalmazó rendszerek esetében is gyakran számolhatunk / 8 /.

Érdemes megemlíteni, hogy míg a tiszta grafitban két szomszédos szénsík hattagú gyűrűi egymáshoz képest eltolódva helyezkednek el, addig a GIC-kben az inzertált síkkal szomszédos grafitlemezeket alkotó egységek egymással mindig fedésben vannak / 1 /.

2.2. A grafit-rétegvegyületek főbb típusai

2.2.1. Alkálifém-GIC-k

A kétkomponensű alkálifém-GIC-k közvetlen szintézise már több, mint 50 éves múltra tekint vissza, amely Weintraub és Fredenhagen munkásságának köszönhető / 9-12 /.

Kialakulásuk során ún. donor típusú kölcsönhatás jön létre, amely részlegesen ionizált alkálifémrétegeket és elektronfelesleggel rendelkező szénrácsot eredményez / 1, 13 /. Megállapították, hogy az alkálifématomok a grafitrétegek széléről diffundálnak be a rétegközi térbe / 14 /. A "vendég"-rétegek és a grafitrétegek közötti elektroncsere nagymértékben reverzibilis / 15-17 /, ezáltal az alkálifém-intercalate-ok "folyadékszerű" rétegeket alakíthatnak ki, amelyekre nem jellemző a hosszútávú rendezettség / 18 /. Ez főként a magasabb lépcsőjű GIC-kre érvényes, amelyek kristályszerkezete nagymértékben függ a fizikai körülményektől / 19 /.

Az egy- és kétlépcsős alkálifém-grafit rétegvegyületek hidrogénkemisorpciójának mechanizmusát elektronspin-rezonancia vizsgálatokkal derítették fel / 20 /; egyszerű gázok szorpciójára pedig "molekulaszűrő" hatást tapasztaltak / 21 /, amelyet a gázmolekuláknak a grafitrétegek közötti elnyelődésével hoztak összefüggésbe / 22 /.

Ezen vegyületcsoport tagjai katalitikus célokra kiválóan alkalmazhatók. Elektronszerkezetük révén elsősorban azokat a reakciókat segítik elő, amelyek a katalizátorról a szubsztrátumra történő elektronátmenetet foglalják magukba, vagy anionos mechanizmussal mennek végbe / 13 /. Bizonyos polimerizációs reakciók esetében pl. a monomerek diffúziós jelenségek révén belép-

hetnek a grafitrétegek közti térbe, ahol egy vagy két grafitsíkkal kölcsönhatást alakíthatnak ki. Ezáltal egyrészt lehetséges, hogy több monomer közül csak egy-egyel menjen végbe specifikus kopolimerizáció / 23-25 /, másrészt adott monomer (pl. *L*-metil-sztirol) sztereospecifikus homopolimerizációja is megvalósítható / 23 /.

Számos olyan reakciót sorolhatnánk még fél, amelyekre az alkálifém-GIC-k hatásos katalizátoroknak bizonyultak. Ezek közül a legfontosabbak a következők:

- telítetlen vegyületek szelektív hidrogénezése / 26 / és izomerizációja / 27-30 /,
- aromás vegyületek alkilezett származékainak előállítása / 31-32 /,
- Fischer-Tropsch szintézis / 1, 33 /.

2.2.2. Fémhalogenid-GIC-k

Jellemző tulajdonságuk, hogy a fémhalogenid-intercalate és a grafitháló közötti kölcsönhatás akceptor típusú / 1, 34 /. Eszerint preferáltak azok a katalitikus reakciók, amelyek kationos mechanizmussal játszódnak le, vagy amelyekben a szubsztrátum elektrondonor sajátsgot mutat / 13 /. Minden esetben célszerű enyhe reakciókörülményeket alkalmazni, mivel a GIC bomlása, ill. deszorpciója már alacsony hőmérsékleten is végbemehet / 34 /. Egyes vizsgálatok szerint az intercalate nem folyamatosan, hanem szigetszerűen tölti ki a rétegek közti teret

/ 35-36 /, és így azonos lépcsőkhöz különböző rétegek közti távolságok tartozhatnak / 37 /.

Legjelentősebb képviselőik közül az SbF_5 -GIC hatásos fluorozó reagens, melyet gyakran alkalmaznak szerves fluoroszilán és fluorogermán származékok előállításában / 38 /. Emellett számos normál- és cikloalkán alacsony hőmérsékletű izomerizációjának szelektív katalizátora / 39-41 /. Ezekben a reakciókban a grafit oldószerként hat, amely mintegy "felhígítja" a szupersavat. Mivel az SbF_5 önmagában sokkal hevesebb reakciókat idéz elő; a grafit-rétegvegyületek segítségével elkerülhető a reakcióelegy túlmelegedése és ezáltal a nemkívánatos melléktermékek képződése / 40-41 /.

MoCl_5 -intercalate-ot tartalmazó rétegvegyületre megállapították, hogy a propén akroleinné történő oxidációját elősegítő orientált grafithordozós katalizátor prekursorának szerepét tölti be / 42-43 /.

A FeCl_3 -GIC elősegíti a benzol Friedel-Crafts típusú alkilezési folyamatait, valamint az ipari jelentőségű Fischer-Tropsch szintézist / 44 /. Az utóbbi reakciót nagyrészt kálium promotor jelenlétében hajtották végre, amely aktiválta a katalizátort / 45 /. Újabb eredmények szerint azonban a katalizátor áramló hidrogénnel végzett in situ (részleges) redukciója önmagában is elegendő ahhoz, hogy a reakcióban számottevő mennyiségű C_1 - C_4 telített szénhidrogénhomológ képződjön. A katali-

tikus aktivitás ekkor fémes vas jelenlétének tulajdonítható, amely részben a szénrétegek között helyezkedik el / 46-47 /, részben viszont a grafit felületén is megtalálható. 600 K feletti előkezelés hatására ugyanis a FeCl_3 -intercalate a grafitrétegek közül kivándorolhat, és így az eredeti lemezes szerkezet részben megszűnik / 48 /.

2.2.3. Átmenetifém-GIC-k

Mivel vizsgált katalizátoraink ebbe az utóbbi vegyületcsoportba tartoznak, szükségesnek tartjuk a rájuk vonatkozó irodalmi anyag részletesebb ismertetését.

Az előállításukra alkalmazott, szabadalmaztatott módszer lényege a következő: tiszta grafitpor és fémklorid keverékét klóráramban, 773 K-en hevítik néhány napig, ezáltal fémklorid-GIC-t nyernek. A reakciót 223 K-en, He-atmoszférában, lítium-bifenillel végzik. Ezt követően a kapott anyagot tetrahidrofuránnal, acetonnal és vízzel mossák, a terméket pedig vákuumban, 413 K-en szárítják.

A termék az ún. graphimet, amely az inzertált fémet "a grafitsíkok között, atomi diszperzió formájában tartalmazza". A graphimetek teljes fémtartalma alapján 5 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ -re becsülik az egyes fématomok közötti távolságot / 49 /.

Az átmenetifém-grafit rétegvegyületek szerkezetére az alábbiakat tétélezték fel:

- a.) grafit-fém komplexek,
- b.) fématomok egyszeres rétegei grafitrétegek között,

c.) fématomok aggregátumai a grafitrétegek között (háromdimenziós klaszterek).

Érdemes megjegyezni, hogy a fent említett lítium-bifenilén kívül a GIC-k előállítására egyéb redukálószer is alkalmazhatók - pl. NaBH_4 , LiAlH_4 , Na/folyékony NH_3 , aromás aniongyökök - amelyek a szerkezetet szintén befolyásolhatják / 3 /.

Az a.) szerkezetet Mo-GIC esetére röntgendiffrakciós (XRD)-, és mágneses szuszceptibilitás-mérésekkel sikerült igazolni / 3, 13 /. A redukált minta diamágneses szuszceptibilitásának extrém kis értéke ugyanarra a következtetésre vezetett, mint az XRD-mérések adatai. Ez utóbbiak szerint ugyanis a Mo-GIC kitöltött rétegvastagsága sokkal kisebbnek adódott, mint a fématom átmérőjének és a grafitáló van der Waals-sugarának összege. Eszerint a fém és a grafitrétegek között kémiai kölcsönhatás lép fel, és pedig bisz- π -arén típusú szendvicskomplex képződése várható / 13 /.

Fe-GIC vizsgálata során azt találták, hogy a minta előállítására alkalmazott redukálószerrel függően az a.) és b.) szerkezet egyaránt előfordulhat. A Na/folyékony NH_3 rendszerrel végzett redukció főként paramágneses vasat eredményezett, amelyből fém-grafit komplexek képződésére következtettek, s ezt Mössbauer-spektroszkópiás mérésekkel is igazolták / 3 /. A lítium-bifenilénrel redukált minták viszont túlnyomórésztben ferromágneses vasat

tartalmaztak; amely már a b.) szerkezeti forma kialakulására utal. Ezen minták transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM-mel) történő vizsgálatának adatai hasonlóképpen a b.) szerkezetet támasztják alá / 50 /, ahogy azok az eredmények is, amelyeket Co, Ni, Mn és Cu-GIC XRD-mérései szolgáltatnak / 3 /. Ez utóbbiakat azonban fenntartással kezelhetjük, mivel Ebert szerint az XRD-adatok nem adnak egyértelmű felvilágosítást a szerkezetre vonatkozóan. A módszer ugyanis nem tesz különbséget a fém-intercalate és a hordozó felületén jelenlevő, nagyszemcsés fémrészecskék között / 51 /.

A fentiek alapján az átmenetifém-graphimetek fém-tartalma szabad atomos állapotban, vagy gyengén kötött komplex formájában lehet jelen. A grafitrétegek megakadályozzák, hogy a fématomok tömbi fémmé aggregálódjanak. A kitöltött rétegek közötti rögzített távolság nagyfokú katalitikus szelektivitást eredményezhet / 3 /.

A c.) szerkezet kialakulását a GIC-minták hidrogénben történő előkezelése, vagy egyszerű hevítése után várhatjuk. TEM-mérések szerint a klaszterképződést előidéző fémagglomeráció nemcsak a rétegek közötti térben, hanem a grafit felületén is megfigyelhető / 13, 49 /. A grafit-rétegvegyületek ugyanis termikusan instabilak, ezért katalitikus körülmények között az intercalate-elemek könnyen eltávozhatnak a grafitrétegek közül / 48 /. Redukció folyamán például előfordulhat, hogy a kloridionok diffúziós áramlása a redukált fémet is magával ragadja / 13 /.

Az általános ismertetés után azokra a konkrét katalizátorokra térünk rá, amelyeket kísérleteink tárgyául választottunk; nevezetesen a Cu-, Ni- és Pt-graphimetekre.

A Cu- és Pt-GIC katalitikus tulajdonságaira vonatkozóan a következőket találtuk:

- a Cu-graphimet katalizátor aktívnak bizonyult alkoholok dehidrogénezési reakcióiban / 52 /,
- tanulmányozták a hidrogén oxidációjának mechanizmusát Pt-GIC katalizátoron / 33 /.

TEM-mérések alapján arra következtettek, hogy a Pt-graphimet szerkezete hasonló a nagydiszperzitású hordozós fémkatalizátorokéhoz / 6, 54 /.

Ni-graphimet katalizátorra a fentieknél valamivel több irodalmi adat áll rendelkezésre.

A NiCl_2 -GIC-ből lítium-bifenillel történő redukcióval / 3, 43 / előállított Ni-graphimet XRD-vizsgálata a grafit felületén Ni-fémrészecskéket és LiCl-t mutatott ki / 48 /. A felületi fém jelenlétét nagyfelbontású elektronmikroszkópiával (HREM-módszerrel) is sikerült igazolni / 1, 55 /. Másrészt mindeddig nem ismerünk olyan méréseket, amelyek számszerű adatokat szolgáltatnának a felületen levő fémnek az összes fémtartalomhoz viszonyított mennyiségére. A fentiek alapján tehát nem zárható ki az a lehetőség, hogy a Ni-GIC fémtartalmának jelentős része a grafitrétegek között helyezkedik el. Selig sze-

rint azonban katalitikus reakciókban a Ni-graphimet felületi fémtartalma válik meghatározóvá, ezért inkább a tényleges katalizátor prekursorának tekinthető / 4 /.

A Ni-grafit rétegvegyület katalitikus alkalmazásait illetően a következő reakciókat sorolhatjuk fel:

- hidrogén oxidációja / 53 /,
- alkoholok és hangyasav szelektív dehidrogénezése a dehidratáció teljes visszaszorításával / 1, 56 /,
- etilén hidrogénezése, amelyben aktívabbnak bizonyult, mint a Ni/grafit hordozós katalizátor, de kevésbé volt aktív, mint a Ni/SiO₂ / 48 /.

3. KISÉRLETI RÉSZ

3.1. Graphimet katalizátorok és jellemzésük

Méréseinkhez Alfa gyártmányú graphimet katalizátorokat használtunk, amelyek fémtartalma egyenként 2,4 % Cu, 10-20 % Ni és 1 % Pt volt.

A Pt-GIC fajlagos felületét sztatikus hidrogénkémisorpcióval / 57 /; a Ni-graphimetét H_2 -CO titrálással határoztuk meg / 58 /. Cu-GIC esetében pedig N_2O -os titrálást alkalmaztunk / 59, 60 /. A katalizátorok BET-felületeit 77 K-en felvett N_2 -adszorpciós izotermákból számítottuk.

A TEM-méréseket Hitachi H5004 és Jeol 100-8 típusú berendezéssel végeztük. A katalizátorok diszperzitásának számításánál az átlagos részecskeméretet vettük alapul; kubo- és oktaédereket, ill. oktaédereket feltételezve / 57, 61 /.

A graphimet minták röntgen-fotoelektron-spektroszkópiás (XPS) vizsgálata Kratos 300 ESCA készülékkel, XRD-analízise DRON-1 diffraktométerrel történt.

3.2. Grafithordozós katalizátorok előállítás

Hordozós katalizátorok készítésére az irodalomból ismeretes Bartholomew-Boudart módszert / 62 /, ill. annak némileg módosított változatát alkalmaztuk. Az eljárás lényege röviden a következő: az első lépésben a hor-

dozót 873 K-es égetőkemencében részlegesen oxidáltak, míg súlyának 50 %-át elveszítette. A kiégetéshez szükséges idő egy 30 g-os mintára közelítőleg 12 óra volt. A mintát 2-3 óránként eltávolították a kemencéből, hogy lemérjék és megkeverjék. A továbbiakban a hordozót a megfelelő fémet tartalmazó vegyülettel, abszolút etanolt és abszolút benzolt 1:4 arányban tartalmazó szerves oldószerkelegetben impregnáltak; 1 g hordozóra 50 cm^3 oldószert számítva. Ezután a sóoldat és a grafit keverékét mechanikusan rázták, miközben nitrogéngáz buborékolt át a rendszeren. A következő lépésben az anyagot szárazra párolták. 10 g katalizátorminta esetén 40-60 órás kezelést alkalmaztak. A minta szárítását vákuumban, 373-423 K-en végezték 12 órán át. Végül redukciót hajtottak végre 773 K-en hidrogénáramban, atmoszférikus nyomáson 7-10 óráig.

Vizsgálataink céljára Ni/grafit, Pt/grafit és Cu/grafit hordozós katalizátorokat készítettünk. A felhasznált hordozó Alfa gyártmányú, 20-60 mesh szemcseméretű grafitpor volt.

1.) 3 % Ni/grafit katalizátor

A hordozó kezdeti 50 %-os kiégetése után az impregnálást $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -val végeztük. A bemért anyagok és az oldószerkelet keverékét mágneses berendezéssel kevertettük, miközben nitrogéngázt buborékoltattunk át a berendezésen. A keverést addig folytattuk, míg az

oldat térfogata az eredetinek 1/8 részére csökkent. Ez 28 órás keverési időt vett igénybe. Ezután az oldószerfelesleget gyorsbepárlón, szobahőmérsékleten eltávolítottuk. A szárítást 393 K-en 10 óráig; a reakciót 773 K-en, $8,6 \text{ cm}^3/\text{perc}$ sebességű hidrogénáramban, 18 óráig végeztük.

2.) 15 % Ni/grafit katalizátor

Az előző ponthoz képest különbséget jelentett, hogy elhagytuk a hordozó kezdeti 50 %-os kiégetését. Az alkalmazott inert gáz ezúttal He volt, a kevertetés ideje pedig mindössze 5 óra. A szárítást és a redukciót a 3 %-os mintával azonos körülmények között végeztük.

3.) 1 % Pt/grafit katalizátor

A kiégetett grafithordozó impregnálása H_2PtCl_6 etanolos oldatával történt. A kevertetés 31 óráig, a szárítás 343 K-en, 12 óráig tartott. A redukciót kezdetben 583 K-en folytattuk 2 óráig, majd 773 K-en 20 óráig, $8,1 \text{ cm}^3/\text{perc}$ sebességű hidrogénáramban.

4.) 1 % Pt/grafit katalizátor

A 3.) pont alatti eljárást hajtottuk végre azzal a különbséggel, hogy elhagytuk a hordozó kezdeti 50 %-os kiégetését.

5.) 2,4 % Cu/grafit katalizátor

A kiégetett grafithordozó impregnálását vízmentes CuCl_2 -dal végeztük. A szuszpenzió kevertetése 28 óráig tartott, miközben He-gáz buborékolt át a rendszeren. Az oldószerfelesleget gyorsbepárlóval eltávolítottuk. A szárítást 353 K-en 12 óráig, a redukciót 623 K-en, 20 óráig végeztük $7,5 \text{ cm}^3/\text{perc}$ sebességű hidrogénáramban.

6.) 2,4 % Cu/grafit katalizátor

A fenti eljárást előkezelés nélküli grafithordozó alkalmazásával ismételtük meg.

A grafithordozós katalizátorok felületén elhelyezkedő fémrészecskéket elsősorban TEM-módszerrel, mikrodiffrakciós technikával vizsgálták / 63-65 /. A Bartholomew-Boudart módszerrel előállított Pt/grafit katalizátorra megállapították, hogy a hordozó fedésben levő mozaikokból áll, amelyek egymáshoz képest elfordulva helyezkednek el. A Pt-részecskék háromdimenziós alakja kuboctaédernek felel meg, amely csonka is lehet. A felületen kétfajta Pt-részecskét különböztettek meg. Egyikük oldalnézete szabályos hexagonális és (111) lapját fordítja a grafithordozó felé. A másik részecske hossz tengelye megnyúlt, és (110) lapjával kapcsolódik a grafithordozóhoz. Mindkét típus esetében a (111) és (110) lapok exponálódnak a reaktív gázfázis felé a ka-

talitikus reakcióban / 64- 65 /.

XRD-vizsgálattal is kimutattak olyan Pt-részecskéket, amelyek (111)-lapjukkal kapcsolódtak a grafithordozóhoz. Feltételezték, hogy hőkezelés hatására a Pt-részecskék olyan egyensúlyi alakot vesznek fel, amelynek fő felületi síkjait (111) lapok alkotják, valamint, hogy a Pt és a grafithordozó között gyenge kölcsönhatás alakul ki / 66 /.

A hordozó felületén levő, 3 nm-nél kisebb Pt-részecskéket pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópiával (STEM-módszerrel); nanodiffrakciós technikával tanulmányozták. Azt találták, hogy a kisméretű, orientált Pt-atomoknak a grafit fősíkjainak szénatomjaival történő egybeesése a feltétele annak, hogy a Pt-C részecskék között kémiai kölcsönhatás alakuljon ki. Ez a kölcsönhatás a részecskék összeolvadása révén közös kristallitok képződéséhez vezet, ezáltal a Pt-részecskék eredeti alakját jelentősen eldeformálja / 67 /.

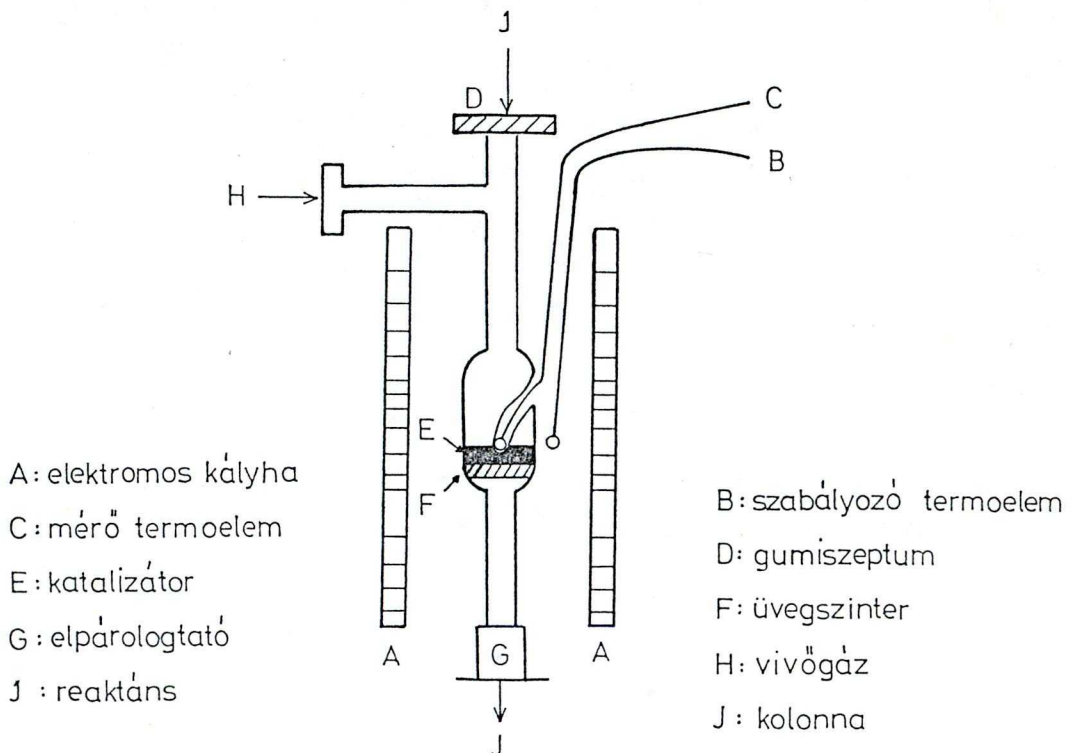
Kísérleti eredményeink értékelése során a megfelelő helyeken fogunk hivatkozni azokra a hordozós katalizátorokra, amelyek katalitikus aktivitása összevethető az azonos fémet tartalmazó rétegvegyületével.

3.3. Kísérleti technika

3.3.1. Impulzus mikroreaktor

Méréseink túlnyomó részét Rasotherm üvegből készült impulzus átáramlásos mikroreaktorban végeztük. A reaktor

végét CHROM 41 típusú gázkromatográf termosztátjában lévő kolonnához csatlakoztattuk.



3. ábra. Impulzusreaktor vázlatja

A minta beadása a szokásos módon, szeptumon keresztül, Hamilton-fecskendővel történt. A mikroreaktort elektromos kályhával fűtöttük, amelynek hőmérsékletét termoelemmel vezérelt, 0,1 K pontosságú hőmérsékletszabályozóval állítottuk be.

Vizsgálataink céljára majdnem minden esetben 10 mg-os katalizátormennyiségeket alkalmaztunk; a reaktánsok beadott mennyisége pedig 1 μ l volt. Az ettől eltérő adatokat a megfelelő helyen ismertetjük. A katalizátorok előkezelését az egyes minták fémtartalmától függően különbözőképpen végeztük.

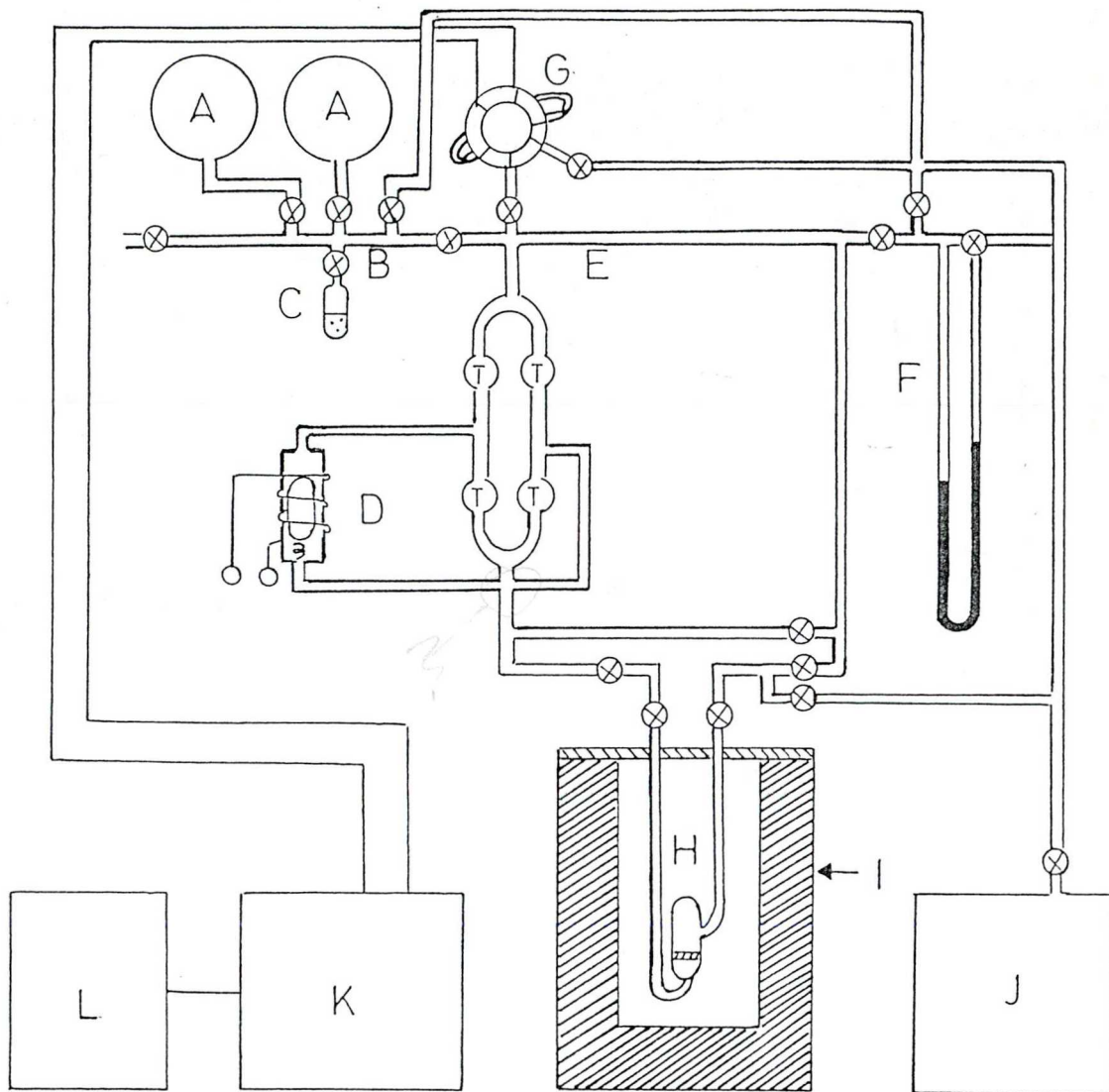
1. táblázat

Katalizátor	Aktiválás ideje (h)	Aktiválás T (K)
Cu-graphimet	1	473
Ni-graphimet	2	673
Pt-graphimet	1	573

Összehasonlító vizsgálataink alkalmával a rétegvegyület és az azonos fémet tartalmazó hordozós katalizátor előkezelését ugyanazon körülmények között hajtottuk végre.

A mérések kiértékelése Digint L80 típusú integrátorral történt.

3.3.2. Cirkulációs reaktor



A: hidrogéntároló gömbök
B: gáz, és mintabemérő
C: mintatartó edény
D: elektromágneses differenciális
cirkulációs pumpa
E: cirkulációs kör

F: manométer
G: mintavevő
H: reaktor
I: elektromos kályha
J: vákuumrendszer
K: gázkromatográf
L: integrátor

4. ábra. Cirkulációs reaktor vázolata

A cirkulációs kör térfogata 175 cm^3 ; a reaktoré $39,8 \text{ cm}^3$ volt. A reaktor ez esetben is Rasotherm üvegből készült. Fűtését légtermosztáttal végeztük, amelynek szabályozása $0,1 \text{ K}$ pontosságú, ellenálláshőmérővel vezérelt szabályozóval történt. A vákuumot VS 35 A típusú, rotációs pumpát és olajdiffúziós szivattyút tartalmazó berendezéssel állítottuk elő.

A mintavevő kapilláris térfogata $0,05 \text{ cm}^3$, a teljes mintavételé kb. $0,3 \text{ cm}^3$ volt. A mintavevő Carlo Erba Fractovap típusú gázkromatográfhoz csatlakozott. Vivőgázként nagy tisztaságú nitrogént alkalmaztunk. A kromatográf lángionizációs detektorában és a katalitikus vizsgálatokban egyaránt a Matheson generátor hidrogénjét használtuk. Az adatfeldolgozás Perkin-Elmer Sigma 10 típusú integrátorral történt.

3.3.3. Kromatográfiás vizsgálatok

Cirkulációs reaktor esetében az analízist lángionizációs detektorral felszerelt gázkromatográfal végeztük, amelyben a hidrogén áramlási sebessége $40 \text{ cm}^3/\text{perc}$, a levegőé $150 \text{ cm}^3/\text{perc}$ volt.

A mikroreaktorral történő vizsgálatokhoz hővezető-képességi detektorral rendelkező gázkromatográfot alkalmaztunk. A detektor hőmérsékletét 513 K -re, fűtőáramát 100 mA -re állítottuk be.

A katalizátor előkezeléséhez és a kromatográfiás analízishez egyaránt szükséges nagytisztaságú hidrogén vívőgázt Matheson 8326 típusú generátor szolgáltatotta.

Az alábbi táblázat az elválasztás körülményeit mutatja be.

2. táblázat

Modellvegyület	Kolonna	Kolonna T(K)	Kolonna hossz (m)	H ₂ áramlási sebesség (cm ³ /perc)
allil-alkohol	PEG 20 M	343	1,2	22
2-propanol	LAC 296	353	3,6	22
aceton	LAC 296	353	3,6	22
2,3-dimetil-butén-1	LAC 296	303	3,6	25
2,3-dimetil-butén-2	LAC 296	303	3,6	25
metil-oxirán	Reoplex-ODPN	323	1,2	15
tetrametil-oxirán	LAC 296	373	3,6	30
ciklohexén	trikrezil- foszfát	381	2,4	22,5
1-pentén	trikrezil- foszfát-ODPN	303	3,6	25

3.4. Reaktánsok és előállításuk

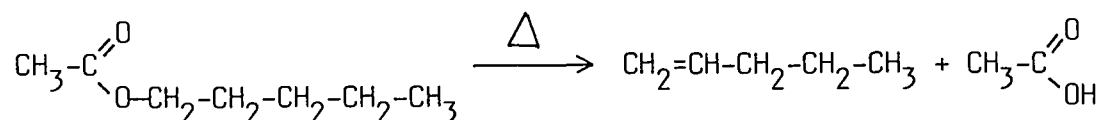
A felhasznált modellvegyületeket a következő táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Reaktáns	F _p (K)	d_4^{20} (kgdm ⁻³)	n_D^{20}	Kromatográfiás tisztaság (%)
allil-alkohol (MERCK)	370	0,852	1,4135	99,5
2-propanol (FLUKA)	355	0,7854	1,3774	100
aceton (FLUKA)	329	0,790	1,3587	100
metil-oxirán (FLUKA)	307	0,829	1,3660	99
1-pentén	304	0,641	1,3713	100
ciklohexén	356	0,810	1,4465	100
2,3-dimetil-butén-1	328	0,678	1,3907	99,8
2,3-dimetil-butén-2	347	0,702	1,4138	100
tetrametil-oxirán	367	0,8308	1,3998	99,5

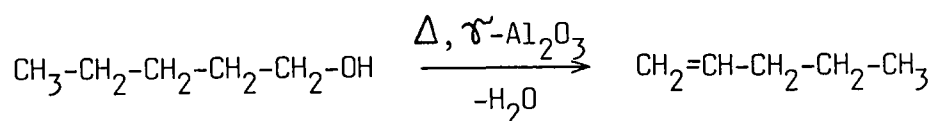
A táblázat második felében feltüntetett vegyületeket szintézis útján állítottuk elő. A termékek tisztaságáról minden esetben kromatográfiás vizsgálatokkal győződünk meg.

1a.) 1-pentén előállítása n-amil-acetát pirolízisével / 68 /



A reakciót nitrogén atmoszférában végeztük. A kiindulási vegyületet 90 cm hosszú, üveggyönggyel töltött, 723–743 K hőmérsékletű reaktoron engedték át. A folyamatos adagolást mikroadagoló pumpával oldottuk meg, amellyel 10–15 cm³/h adagolási sebességet állítottunk be. A termék sárga színű, homogén fázis volt, amely 1-pentén mellett főként átalakulatlan n-amil-acetátot és ecetsavat tartalmazott. Extraháltuk kétszer vízzel, utána telített NaHCO₃-oldattal, majd a nyersterméket desztilláltuk. A desztillációra 90 cm hosszú, üvegtöltetes kolonnát alkalmaztunk, mivel a termék kis mennyiségben izomer 2-penténeket is tartalmazott. Tiszta 1-pentént 16-os refluxarárnyal, többször ismételt frakcionálással sikerült előállítani.

1b.) 1-pentén előállítása n-amil-alkohol dehidratálásával / 69–70 /

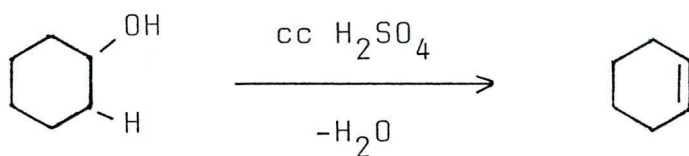


Üvegreaktorba 60 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ot mértünk be, amelyet 673 K-en, 0,5 óráig levegő átszívásával kezeltünk elő.

Ezután a reaktort 613 K-re hűtöttük le, majd megkezdjük a reaktáns beadagolását. A reakciót különböző hőmérsékleteken és térsebességeknél végeztük el. A legkedvezőbb izomerarányt (minimális mennyiségű 2-penténtartalmú terméket) 613 K-en, $32 \text{ cm}^3/\text{h}$ térsebességnél kaptuk. Ilyen körülmények között mintegy 500 cm^3 n-amil-alkoholt alakítottunk át 100 %-os konverzióval. A termék desztillációját vízmentes Na_2SO_4 -on történő szárítás után, az előző pontban említett módon végeztük. Az eljárás 1a.)-hoz képest lényegesen nagyobb mennyiségű tiszta 1-pentént eredményezett.

2.) ciklohexén előállítás

A vegyületet a hagyományos módon, ciklohexanol tömény kénsavval történő dehidratálásával készítettük el / 71-73 /.

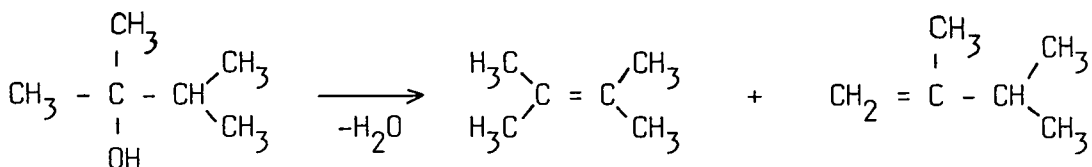
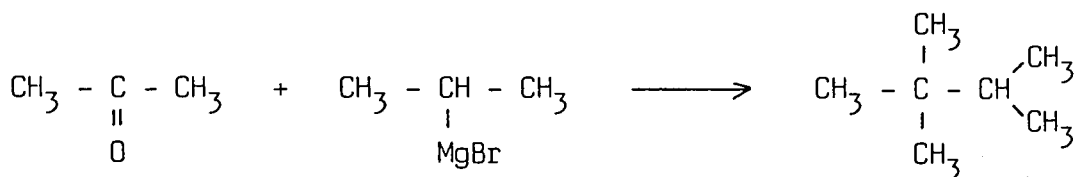
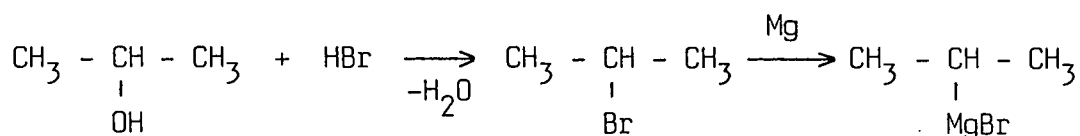


A nyersterméket desztilláció után nátriummal 6 óráig refluxáltuk, majd újra desztilláltuk / 74 /. A kapott anyag kimutatható szennyezést nem tartalmazott ugyan, de a cirkulációs reaktorral tervezett mérések céljára tovább tisztítottuk. Az esetlegesen jelenlevő peroxidszennyezések eltávolítása érdekében - amelyek a katalizátort mérgezik -

argon atmoszférában, Al_2O_3 -dal töltött oszlopon folytattuk át, majd levegőtől elzárva helyeztük fel a reaktor mintatartó edényébe.

3.) 2,3-dimetil-butén izomerek előállítása

A szintézist az alábbi reakcióegyenletek szerint végeztük:



Az első lépésben a Grignard-reagenst készítettük el / 75 /. A kapott nyers izopropil-bromidot tömény sósavval, vízzel és híg NaHCO_3 -oldattal extraháltuk, majd szárítás után ledesztilláltuk. A Grignard-reakciót abszolút éterben végeztük, 1 cm^3 metil-jodiddal indítottuk be és addig folytattuk, míg a magnézium túlnyomó része elreagált. Az acetonecsepegtetését intenzív hűtés (263 K) mellett végeztük. A reakcióterméket vizes NH_4Cl -oldattal bontottuk el, majd el-

különítettük az éteres fázist. A vizes fázis éteres extrakciója után az egyesített extraktumokat vízmentes K_2CO_3 -on szárítottuk, majd desztilláltuk. A tiszta 2,3-dimetil-2-butanol dehidratálását kétféleképpen valósítottuk meg.

a.) Dehidratálás oxálsavval / 76 /

24,5 g alkoholt 72 g vízmentes oxálsavval 373 K-re hevítettünk, majd a terméket ledesztilláltuk és $CaCl_2$ -on szárítottuk. A reakció elsődlegesen 2,3-dimetil-butén-2 képződését eredményezte.

b.) Dehidratálás γ - Al_2O_3 katalizátoron

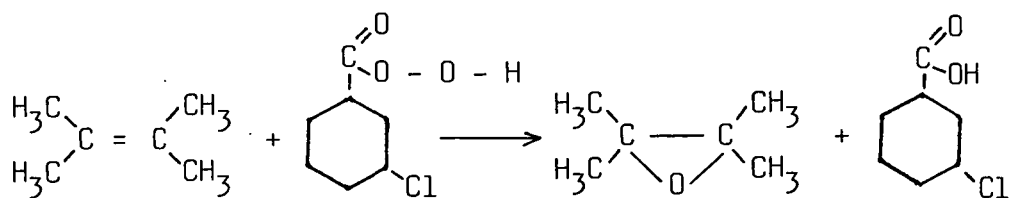
Az átalakulást átáramlásos üvegreaktorban hajtottuk végre. Egy méréshez 20 mg 0,25-0,4 mm szemcseméretű γ - Al_2O_3 -ot használtunk fel, amelyen 10 cm³ alkoholt alakítottunk át. A katalizátort 473 K-en 45 percig, levegő átszívásával aktiváltuk, majd a reakció hőmérsékletére, 573 K-re fűtöttük fel. A reaktáns beadagolását szinkronmotorral működtetett üvegfecskendővel; a hőmérséklet szabályozását termoelemes készülékkel végeztük. A termékeket a reaktor alján elhelyezett, hűtött szedőben gyűjtöttük össze. A vizes fázis elkülönítése és szárítás után a termékelegy túlnyomó részben 2,3-dimetil-butén-1-et tartalmazott.

Mivel a fenti katalitikus reakciót szükség szerint többször is megismételtük; megállapítottuk, hogy a katalizátor mennyiségének növelése nem befolyásolja lényegesen a konverziót, hanem a másik izomer keletkezését segíti elő.

Az izomerek elválasztását 90 cm-es üvegtöltetes kolonnán, 20-as refluxarány mellett, többször ismételt frakcionált desztillációval végeztük el.

4.) tetrametil-oxirán előállítása

A vegyületet az előző pontban feltüntetett 2,3-dimetil-butén-2 oxidációjával készítettük el / 77 /.



0,3 mol 2,3-dimetil-butén-2-t 500 cm³ éterben feloldotunk, majd az oldatot 273 K-re hűtöttük. Hozzáadtunk 0,29 mol 3-Cl-perbenzoesavat, és az elegyet 24 óráig 273 K-en tartottuk, közben időnként rázogattuk. A terméket 10 %-os NaOH-oldattal, majd vízzel semlegesre mostuk, MgSO₄-on szárítottuk, végül desztilláltuk. A tetrametil-oxirán 45 %-os konverzióval képződött.

3.5. Bomlástermékek azonosítása és összetételük meghatározása

Jelentős mennyiségű bomlástermék képződését tapasztaltuk allil-alkohol és metil-oxirán modellvegyületek Ni- és Pt-graphimeten történő átalakulásaiban. Kisebb mennyiségben keletkeztek melléktermékek ciklohexén konverziójában. Korábbi tapasztalatok alapján feltételeztük, hogy a bomlástermékek között kis szénatomszámú telített

és telítetlen szénhidrogének képződése várható. Kromatográfiás elválasztásuk körülményeit a következő táblázat mutatja be:

4. táblázat

Elválasztott vegyületek	Kolonna (l=1,5 m)	Előkezelés körülményei	Mérés T(K)	H ₂ áramlási sebessége (cm ³ /perc)
C ₁ -C ₃ alkánok és olefinek	szilikagél	413 K, 2 h és 363 K, 1 h	413	25
propén-bután	szilikagél	413 K, 2 h és 363 K, 1 h	338	15
CH ₄ -CO	5A zeolit	513 K, 3 h	323	25

Az egyes katalitikus reakciókban keletkező bomlástermékek összetételét a fenti kromatográfiás elválasztás segítségével határoztuk meg. Bután és CO jelenlétét egyik esetben sem mutattuk ki; eszerint a reaktánsok kötéshasadási folyamatai között dekarbonilezés nem fordul elő.

A ciklohexén bomlására nézve egyértelmű következtetést nem tudunk levonni. Magas hőmérsékleten (673 K) nagy mennyiségű metán képződését tapasztaltuk, amely mellett etán és etén elhanyagolhatóan kis mennyisége volt jelen. Valószínűnek tartjuk, hogy a ciklohexénmolekula gyors reakcióban, lépcsőzetesen elhasad, és a folyamat a legkisebb szénatomszámú terméknel fejeződik be.

A metil-oxirán és az allil-alkohol bomlására vonatkozó adatokat táblázatban gyűjtöttük össze. A méréseket

egységesen 573 K-en végeztük.

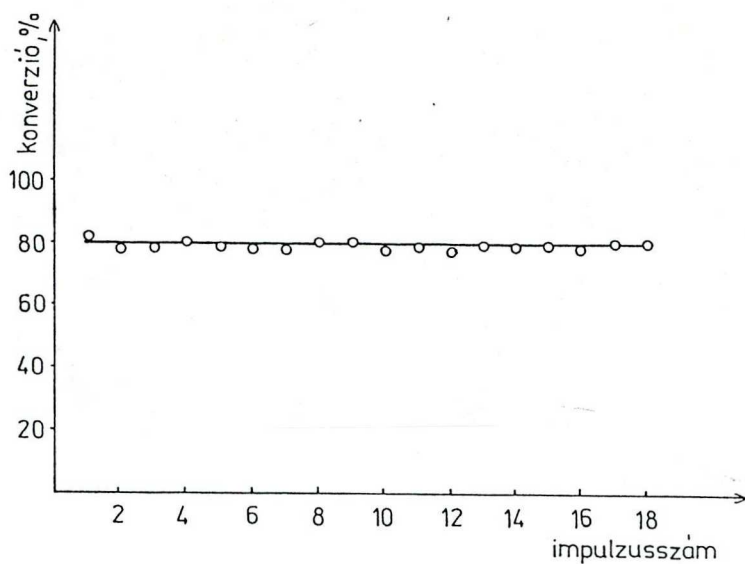
5. táblázat

Kiindulási vegyület	Katalizátor	Százalékos összetétel				
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
allil-alkohol	Ni-graphimet	43,84	19,7	17,7	2,8	15,96
metil-oxirán	Ni-graphimet	28,1	10,1	8,8	3,4	49,6
metil-oxirán	Pt-graphimet	26,4	29,9	3,7	30,9	9,1
allil-alkohol	Pt-graphimet	33,85	41,8	9,25	11,2	3,9

3.6. A katalizátorok aktivitásának tanulmányozása

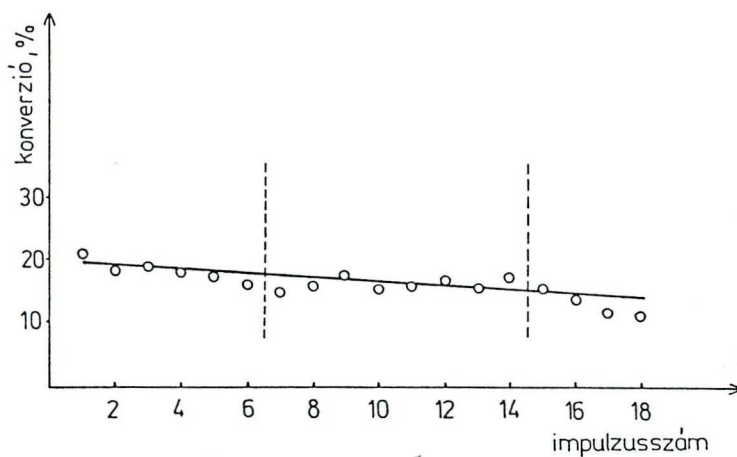
Az impulzusreaktorral végzett mérések reprodukálhatósága érdekében szükségesnek tartottuk, hogy minden reaktánsra és katalizátorra külön-külön megvizsgáljuk a konverzió változását az impulzusszám függvényében. A függvény alapján választottuk meg azt az impulzusszám-intervallumot, amelyben későbbi kísérleteinket végrehajtottuk. A fentiek arról is tájékoztatást adtak, hogy mely esetekben következhet be a katalizátor aktív centrumainak mérgeződése.

Számos példát találtunk arra, hogy a konverzió (katalitikus aktivitás) az impulzusok számával gyakorlatilag nem változott.



5. ábra. Allil-alkohol átalakulása Pt-graphimet katalizátoron

Előfordulhat azonban a katalitikus aktivitás kisméretű ingadozása, sőt lassú, egyenletes csökkenése is.



6. ábra. 2-Propanol konverziója Ni-graphimet katalizátoron

Ilyenkor kijelöltünk egy közelítőleg állandó aktivitású impulzusszám-intervallumot, amelyben a konverzió hőmérsékletfüggését reprodukálhatóan sikerült meghatároznunk.

4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. Cu-tartalmú katalizátorok vizsgálata

4.1.1. A Cu-graphimet jellemzése

A Cu-GIC katalizátor BET-felülete $9,2 \text{ m}^2/\text{g}$; diszperzitása N_2O -os titrálás alapján $5,72 \%$.

A minta elemi analízise a fémes réztartalom mellett 30% redukálatlan fémklorid jelenlétét mutatta ki; XRD-mérésekkel pedig a felületen CuCl_2 -ot és CuO -ot azonosítottunk. A diffrakciós jelek azonban gyengék és elmosódottak voltak, amely arra engedett következtetni, hogy az azonosított részecskék nagy diszperzitásúak és részben a grafitrétegek között lehetnek jelen. CuO előfordulását a felületen XPS-mérések is alátámasztották; argon-ionokkal történő bombázás hatására azonban a felület kémiai átalakulása révén a fémes réztartalom vált meghatározóvá. Az XPS-felvételek készítése során azt tapasztalták, hogy az alkalmazott vákuum hatására a katalizátor réztartalmának túlnyomó része a felületre vándorolt, sőt a mintatartó edényen is rézbevonat keletkezett. Ez összhangban áll azzal a kísérleti tapasztalatunkkal, hogy a minta hidrogénáramban 573 K fölé történő hevítése következtében rézbevonat vált ki a reaktor üvegfalára / 78 /.

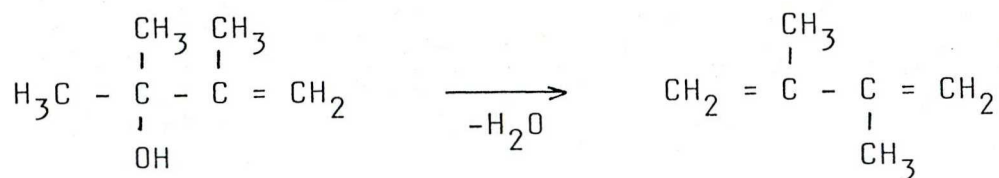
Korábban utaltunk már az intercalate mozgékonyására, amely termikus, vagy vákuumkezelés hatására az inzertált

részecskéknek a rétegek közül történő kivándorlását idézi elő. Konkrét példákat az irodalomban elsősorban fém-halogenid-GIC-kre ismertetnek / 4, 79-80 /, de a jelenleg az átmenetifém-grafit rétegvegyületek körében is előfordulhat, ha a katalitikus reakciót magas hőmérsékleten hajtják végre / 48 /.

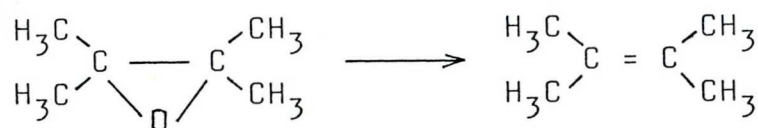
Kísérleteink alapján a Cu-intercalate mozgékonyága sokkal nagyobb mértékű, mint a Ni- és a Pt-részecskéké azonos körülmények között. A mozgékony Cu-intercalate könnyen elhagyhatja a grafitrácsot, és szabad állapotban fejtheti ki katalitikus aktivitását. A vizsgálatok során ezért lehetőleg enyhe kísérleti körülményeket kell alkalmazni.

4.1.2. Tetrametil-oxirán átalakulása Cu-graphimet katalizátoron, impulzusreaktorban

A Cu-graphimet katalizátor választott modellvegyületeink közül egyedül a tetrametil-oxirán átalakulását segítette elő. A katalizátor aktivitása nem függ az impulzusszámtól. A mérést 423-623 K hőmérséklet-intervallumban végeztük. A reakciótermékeket azonosító anyagok segítségével határoztuk meg.



A legkisebb mennyiségben előforduló termék az epoxidgyűrű dezoxigéneződése révén keletkező 2,3-dimetil-butén-2:



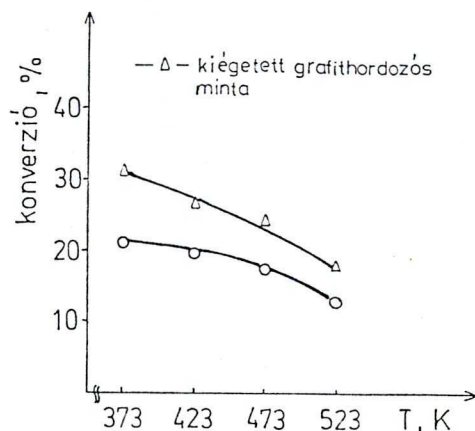
Feltehető, hogy a dezoxigéneződés révén kilépő oxigén a katalizátor aktív adszorpciós helyeit részlegesen oxidálja, s ezáltal CuO-centrumok alakulhatnak ki, amelyek elősegítik az epoxidgyűrű felnyílásával kapcsolatos reakciókat / 81 /.

A 7. ábráról látható, hogy a 2,3-dimetil-butén-2 szelektivitása az egész hőmérséklet-intervallumban változatlan; míg a többi termékre ez csak 523 K alatt vonatkozik. Magasabb hőmérséklet elősegíti az 1,3-hidrogénvándorlást, és ezáltal csökkenti a képződő dién mennyiségét. A 3,3-dimetil-2-butanon szelektivitásának csökkenése alapján a hőmérséklet növelése az 1,2-metilvándorlás sebességét kevésbé növeli meg, mint a többi átalakulását.

Mivel az átalakulás túlságosan nagy sebességgel játszódott le, megkíséreltük a konverzió csökkentését.

Lényeges változást azonban sem kisebb mennyiségű katalizátorbemerés alkalmazásával, sem a hőmérséklet csökkentésével nem értünk el. 343 K-en még közel 80 %-os konverzióval képződtek termékek.

A tetrametil-oxirán átalakítását 2,4 % Cu/grafit katalizátorokon is elvégeztük.



8. ábra. Tetrametil-oxirán átalakulása Cu/grafit hordozós katalizátorokon

Mindkét esetben lényegesen kisebb aktivitás mutatkozik, mint a Cu-intercalate-ot tartalmazó mintáé volt. Látható, hogy a kiégetett grafit-hordozós minta hatásosabban segíti elő a folyamatot.

Összehasonlítást végeztünk 6,8 % Cu/Cab-0-Sil hordozós katalizátorral is. A katalizátorok diszperzitása alapján meghatározott reakciósebességek az aktív felületi fématomokon egy impulzusban átalakult reaktánsmolekulák számának felelnek meg / 59 /.



6. táblázat

Katalizátor	T(K)	Konverzió (%)	Szelektivitások (%)				Reakciósebesség $\frac{\text{mol reaktáns}}{\text{Ats} \cdot \text{felületi fématom} \cdot \text{impulzus}}$
			Keton	alkohol	dién	olefin	
2,4 % Cu-graphimet	423	100	60,6	3	30,3	6,1	43,7
	473	100	59,2	3,8	30,8	5,9	43,7
	523	97,8	61,2	7,3	29,9	4,6	42,4
	573	96	52,9	15,5	27,9	4,6	42
	623	94,5	53,3	15,2	24,9	4,6	41,3
6,8 % Cu/Cab-0-Sil (bázisos réz-karbonát lecsapásával készült)	473	15	37	33	0	30	1,23
	523	33,5	34,7	29	7,3	29	2,75

Látható, hogy az egyes reakciósebességek között nagyságrendi különbség van, tehát a Cu-graphimet lényegesen aktívabb az átalakulásban. Ez a tény atomos diszperzitású réz, vagy réz(I)-ionok jelenlétére utal. Másrészt, a Cu-graphimet katalizátoron keletkező dién relatíve nagy mennyisége savas centrumok jelenlétére enged következtetni, amelyek a minta CuCl_2 -tartalmával hozhatók összefüggésbe. A 2,3-dimetil-3-butén-2-ol dehidratálása ugyanis elsősorban savas centrumokon mehet végbe, amelyek egyben az 1,2-metilvándorlást is elősegítik. Ez összhangban van azzal a megállapításunkkal, hogy a reaktáns nem mérgezi a katalizátor felületét, mivel - a felületi aktív fém-tartalomtól eltérően - az oxiránok a katalizátor savas

centrumait általában nem dezaktiválják.

Feltételezve, hogy 573 K felett az intercalate kivándorlása révén a rétegszerkezet részlegesen megszűnik, megállapíthatjuk, hogy ez a folyamat a reakciót alapvetően nem befolyásolja.

A fentiek alapján arra következtethetünk, hogy a Cu-intercalate részben a felületen, részben annak közelében helyezkedik el, és a reaktáns számára hozzáférhető aktív centrumokat létesít.

A minta rétegszerkezete folytán a felületen lényegesen nagyobb diszperzitás alakulhat ki, mint az általunk meghatározott diszperzitás-érték. Eszerint a Cu-graphimet más tulajdonságú katalizátornak tekinthető, mint a hordozós rézkatalizátor / 82 /.

4.2. Ni-tartalmú katalizátorok vizsgálata

4.2.1. A Ni-graphimet jellemzése

A katalizátor BET-felülete $3,3 \text{ m}^2/\text{g}$, diszperzitása $\text{H}_2\text{-CO}$ titrálás alapján 0,32 % volt. Az egyes katalizátorminták előkezelésének körülményei - 2 óráig történő hevítés hidrogénáramban, 673 K-en - a BET-felületet $13,6 \text{ m}^2/\text{g}$ -ra növelték meg.

Az elemi analízis szerint a Ni-graphimet teljes fémtartalma 16,2 %, amelyből 9 % tiszta nikkell, a többi pedig fémklorid formájában van jelen. XRD-vizsgálattal - a Cu-graphimethez hasonlóan - csak elmosódott fémes

Ni- és NiCl_2 -jeleket kaptunk, míg XPS-mérésekkel egyáltalán nem lehetett felületi Ni-tartalmat detektálni. A TEM-vizsgálatok ezzel szemben Ni-részecskéket mutattak ki a felületen, amelyek mérete széles tartományban, 20-600 Å között változott. Az átlagos részecskeméret 124 Å-nek adódott.



9. ábra. Ni-graphimet elektronmikroszkópos felvétele

A TEM-mérések alapján számított diszperzitásadatok azonban (7, ill. 10 %) ezen felül még jelentős mennyiségű rétegek közötti fémtartalomra engednek következtetni. Sztatikus hidrogénkémisorpcióval a diszperzitásra kisebb értékeket kaptunk (2-5,9 %); amely feltehetően a mérést megelőző

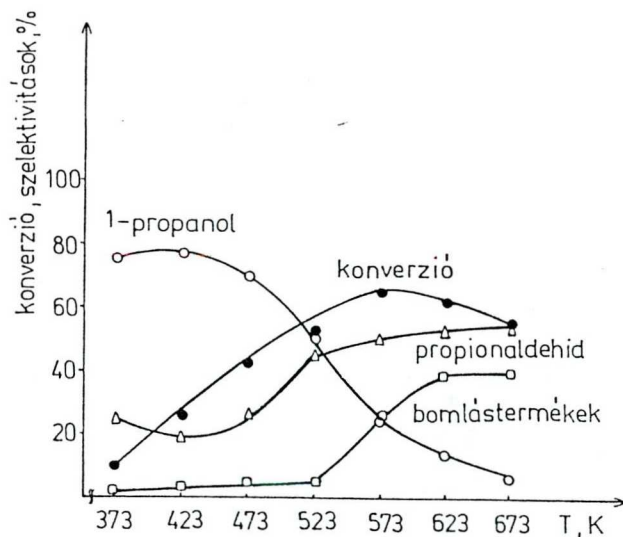
előkezelés erélyes körülményeire vezethető vissza (17 órás hevítés hidrogénáramban 673 K-en).

A fentiek alapján az előkezeletlen Ni-graphimet katalizátor fémtartalma a grafitrétegek között; elemi fém, ill. NiCl_2 formájában található. Mivel az atomosan diszpergált intercalate előfordulását energetikailag kedvezőtlennek tartják / 83 /; elképzelhető, hogy a Ni-részecskék bizonyos mértékben aggregálódnak a grafitlemezek között, s ezáltal kisméretű, 2 dimenziós fém-klasztereket alakítanak ki.

4.2.2. A reaktánsok átalakulásai Ni-graphimet katalizátoron, impulzusreaktorban

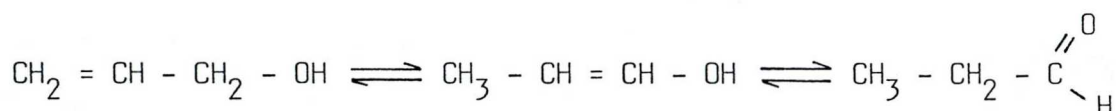
1.) allil-alkohol

A katalitikus aktivitás kismértékben függ az impulzusok számától; enyhe kezdeti csökkenés után azonban konstans értékre áll be. A mérést nyolc impulzus allil-alkohol beadása után, 373-673 K intervallumban végeztük el.

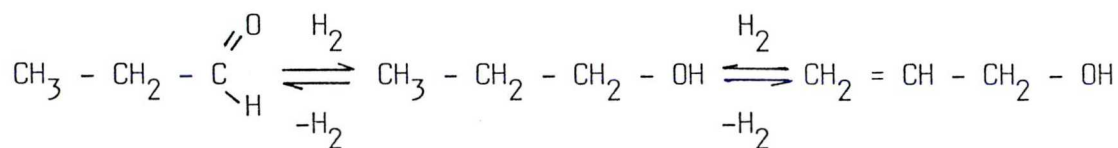


10. ábra. Allil-alkohol átalakulása Ni-graphimet katalizátoron

A konverzió maximuma 573 K-en megközelíti a 70 %-ot. A főtermékekhez vezető reakciók közül először az allil-alkohol izomerizációja megy végbe, amely propionaldehid képződését eredményezi. A folyamat mechanizmusára többféle elképzelés ismeretes. H-D cserereakciók révén megállapították, hogy a reakció intermolekuláris; és a legvalószínűbb, hogy a propionaldehid 1,3-hidrogénvándorlás, majd enol-oxo tautoméria révén jön létre / 84 /.

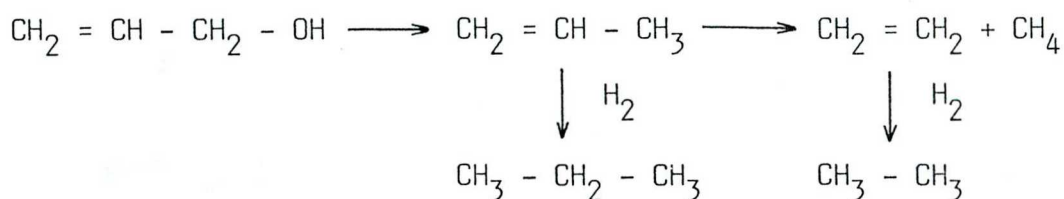


A képződő propionaldehid hidrogénfelvétellel 1-propanollá alakul; amely másrészt a reaktáns közvetlen hidrogénezésével is képződhet.

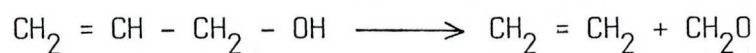


A hőmérséklet emelése a fenti reakcióegyensúly balrattolódását eredményezi. Ezáltal a reakcióelegyben megnő az átalakulatlan propionaldehid mennyisége.

A bomlástermékek képződése 423 K-en indul meg, 523 K felett pedig számottevővé válik. Kialakulásuk a következőképpen értelmezhető.

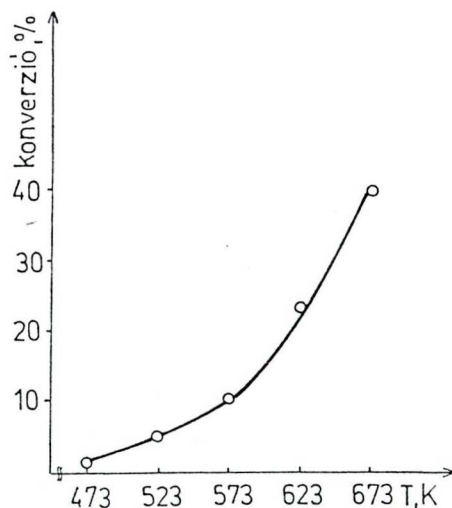


Az első folyamat C-O hidrogenolízis, amelynek terméke C-C hasadás révén alakul tovább. A képződő olefinek telített származékokká hidrogéneződhetnek. Ezáltal viszont a termékelegyben kimutatható etén és propén relatíve nagy mennyisége arra utal, hogy a szükséges mennyiségű felületi kemisorbeált hidrogén hiányában csak részben alakulnak át telített vegyületekké. Alternatív reakciómechanizmus lehet az allil-alkoholból történő formaldehidkilépés, amely közvetlenül etén képződéséhez vezet.



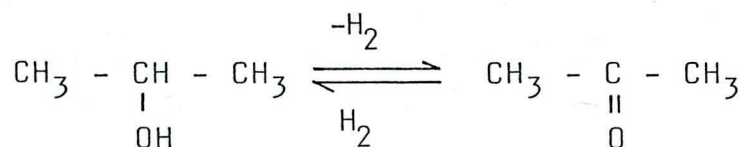
2.) 2-propanol

A reaktáns impulzusainak beadása a katalitikus aktivitásban enyhe csökkenést okozott, így a mérés elvégzésére ismét egy meghatározott impulzusszám-tartományt jelöltünk ki (7-14. impulzus). A konverziót 473-673 K hőmérséklet-tartományban vizsgáltuk.



11. ábra. 2-propanol átalakulása Ni-graphimet katalizátoron

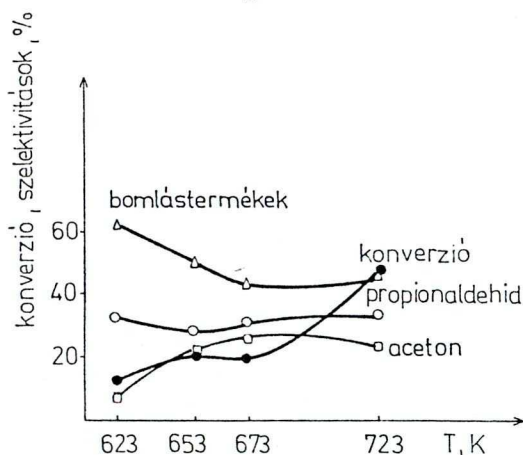
A konverzió a hőmérséklettel egyenletesen nő. 673 K-en az átalakulás 36 %-os. Bomlástermékek nem képződnek, az egyetlen termék a dehidrogéneződéssel, reverzibilis reakcióban keletkező aceton.



A hordozós Ni-katalizátorok közül a 3 % Ni/grafit mintán 673 K-en 13,1 %-os átalakulás ment végbe.

3.) metil-oxirán

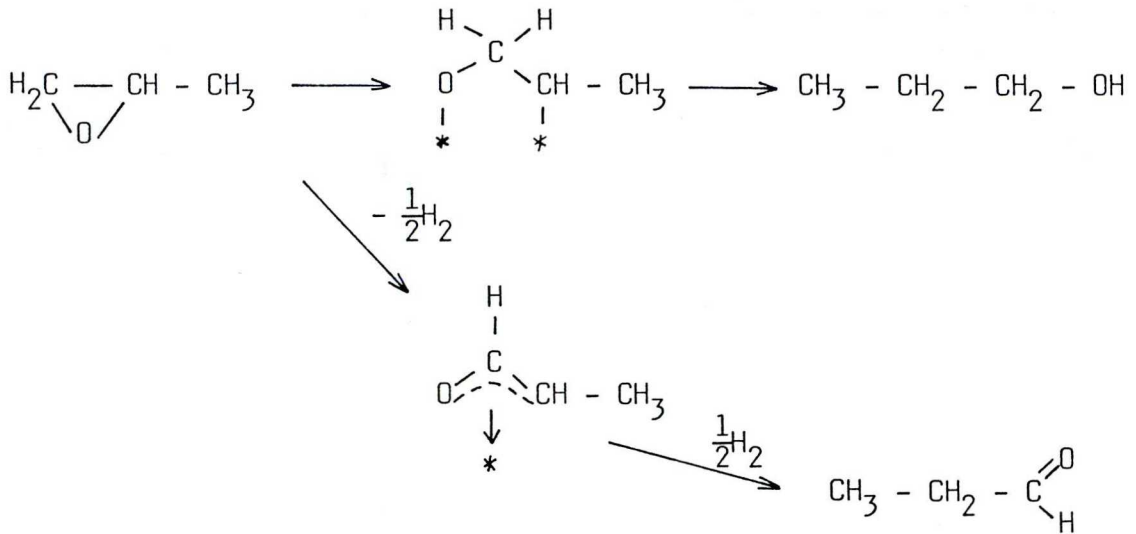
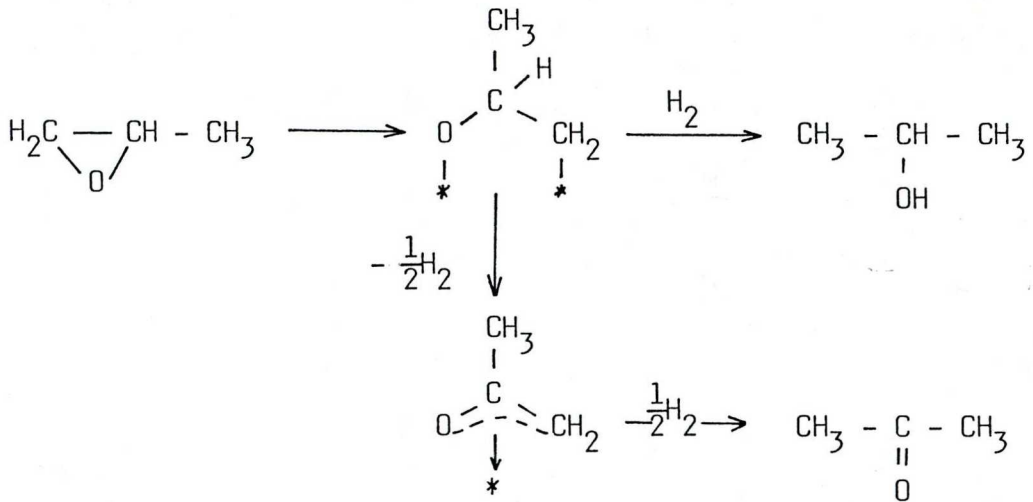
Méréseinket szűk hőmérséklet-intervallumban végeztük, mivel lényeges átalakulás mindössze 623-723 K között ment végbe. Mérgeződés jelenségét nem tapasztaltuk, amely vagy a magas reakcióhőmérsékletnek, vagy savas centrumok jelenlétének tulajdonítható.



12. ábra. Metil-oxirán átalakulása Ni-graphimet katalizátoron

A főtermékek izomerizációs reakciókban keletkeznek.

A következő mechanizmusokat H-D cserereakciókkal igazolták / 85 /:

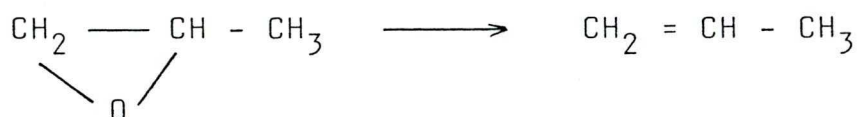


Az epoxid kétpontos adszorpciós kölcsönhatást létesít az aktív centrummal. Kevésbé térgátolt hasadás esetén az adszorbeált molakula egyrészt közvetlen hidrogénfelvétellel 2-propanollá alakul; másrészt hidrogénvesztéssel π -allil felületi komplexet képez, amely végül acetonná hidrogéne-

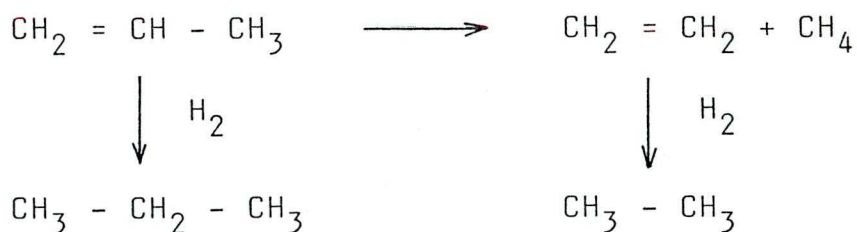
zódik. A térgátolt hasadás hasonló mechanizmusok révén 1-propanol, ill. propionaldehid képződéséhez vezet. A reakciótermékek között alkoholok nem fordultak elő. Ez nem meglepő, hiszen magas hőmérsékleten a termodinamikai egyensúly eltolódása a hidrogénezési folyamatok lejátszódását nem teszi lehetővé.

A 12. ábráról látható, hogy a kevésbé térgátolt hasadás mindvégig alárendelt jelentőségű, bár 673 K-en megközelíti a térgátolt hasadás mértékét: az acetone és a propionaldehid szelektivitása itt minimális eltérést mutat.

Szembeűnő, hogy a bomlástermékek mennyisége minden hőmérsékleten meghaladja az izomerizáció termékeit. Képződésük alapvető reakciója az epoxid dezoxigénezése, amely az első lépésben propén kialakulásához vezet.

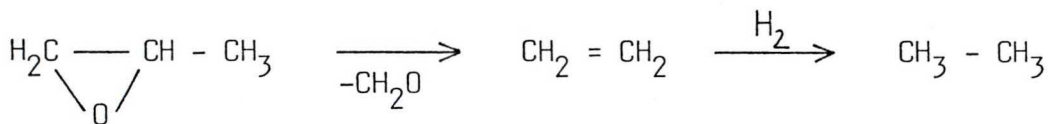
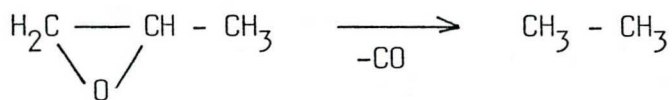


A továbbiakban C-C hasadás, majd hidrogénezés révén kis szénatomszámú alkánok keletkeznek.



A metil-oxirán bomlástermékei között a legnagyobb mennyiségben propén fordul elő (49,6 %). Ez ismét a Ni-graphimet alacsony hidrogénező aktivitására utal, amely nem teszi lehetővé a hidrogénfelvétellel járó folyamatok lejátszódását.

Az etán képződése a fentitől eltérő módon, az allil-alkohol dekarbonileződésével, ill. formaldehid kilépés, majd ezt követő hidrogénezés révén is történhet.



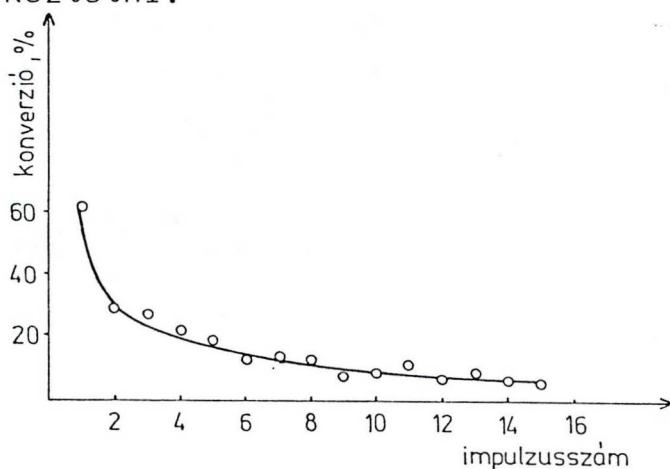
A 3 % Ni/grafit hordozós katalizátoron 673 K-en 12,4; 723 K-en 18,6 %-os konverziót mértünk. A bomlástermékek szelektivitása ezúttal kisebb, mint a főtermékeké; tehát a hordozós katalizátor nem kedvez a reaktáns dezoxigéneződésének.

7. táblázat

T (K)	Szelektivitások (%)		
	bomlástermék	propionaldehid	aceton
673	18,5	50,8	30,7
723	16,7	52,1	31,2

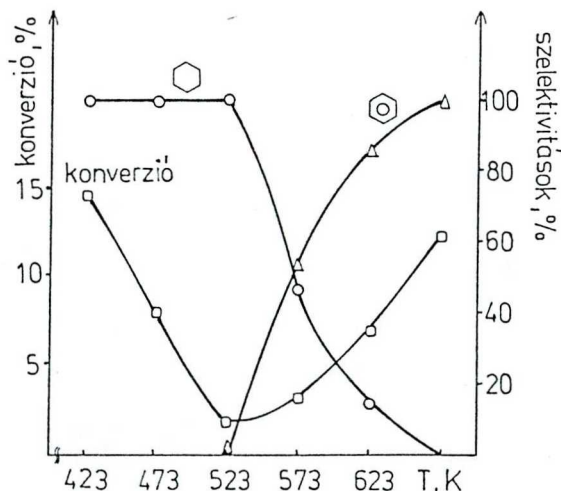
4.) ciklohexén

Előzetes tájékozódó jellegű méréseink szerint a ciklohexén konverzióját Ni-graphimet katalizátoron nehéz reprodukálni. Az aktivitás az impulzusszám függvényében jelentős csökkenést mutat, amely mérgeződés jelenségére enged következtetni.



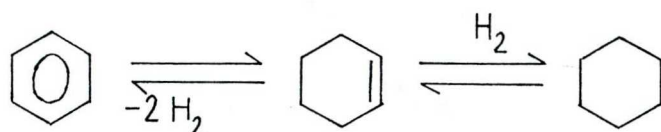
13. ábra. Ni-graphimet katalitikus aktivitásának változása a ciklohexén-impulzusok számával

Már az első impulzus elegendő az aktivitás mintegy 50 %-os csökkenéséhez. Nem meglepő tehát, hogy a konverzió hőmérsékletfüggésére alacsony értékeket kaptunk. A mérést végül nyolc impulzus beadása után végeztük el.



14. ábra. Ciklohexén átalakulása Ni-graphimet katalizátoron

A konverzió a hőmérséklettel minimumgörbe szerint változik. Az átalakulás ciklohexán és benzol képződéséhez vezet, amelyek a reaktáns hidrogénezése, ill. dehidrogénezése révén, egyensúlyi folyamatokban keletkeznek.



A hidrogénezésnek az alacsony hőmérséklet kedvez - 523 K-ig a ciklohexán 100 %-os szelektivitással keletkezik -; míg a hőmérséklet növelésével az egyensúly fokozatosan a benzolképződés irányába tolódik el. Másrészt, a benzol szelektivitásai alapján a dehidrogénezési folyamat reakciósebességének növekedésére is következtethetünk. 573 K körüli hőmérsékleten az egyensúlyi elegy a termékeket közel azonos mennyiségben tartalmazza. Bomlástermékek jelenlétét nem tapasztaltuk.

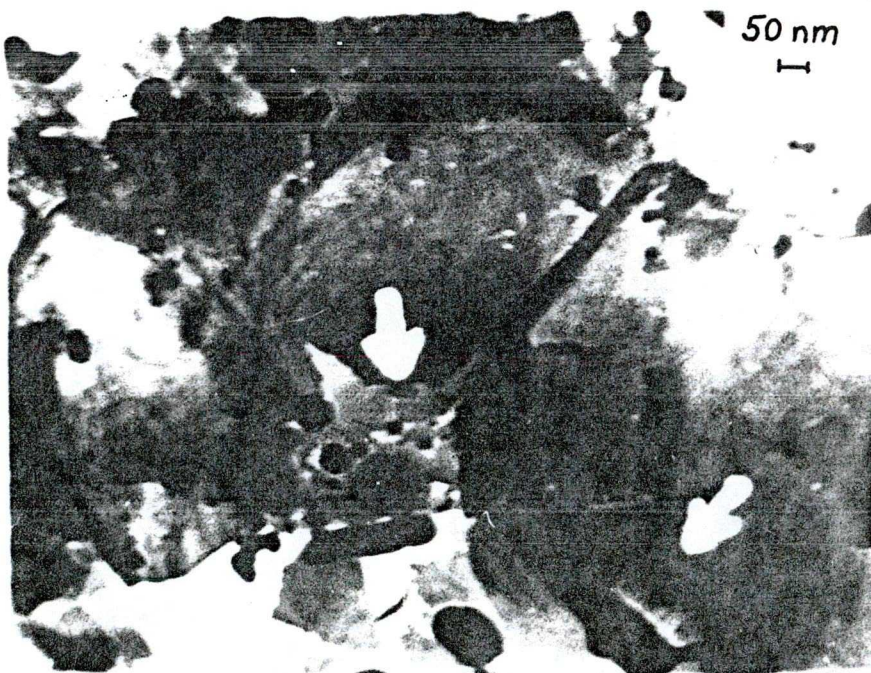
4.2.3. Oxigénnel előkezelt Ni-graphimet katalizátorminták vizsgálata

4.2.3.1. Az előkezelt minták jellemzése

Korábban már többször is utaltunk arra, hogy magas hőmérsékletű előkezelés az intercalate kivándorlása révén a katalizátor rétegszerkezetét részben vagy teljesen megszüntetheti / 48 /. Felmerül a kérdés, hogy az ilyen módon előidézett szerkezetváltozás hogyan befolyásolja a katalitikus sajátságokat. Hasonló vizsgálatok céljára

Ni-graphimet katalizátormintákat különböző ideig oxigén-áramban hevítettünk. Az előkezelést átáramlásos üvegreaktorban, 673 K-en, $15 \text{ cm}^3/\text{perc}$ sebességű oxigéngázzal végeztük. Az égetési idő 2-12 óra között változott. A rendelkezésünkre álló kísérleti módszerekkel a szerkezeti átalakulásokat illetően a következőket állapíthatjuk meg:

- XPS-mérések alapján az egyes minták felületi nikkeltartalma az égetési idővel arányosan nőtt / 78 /.
- A 6 óráig előkezelt Ni-katalizátor BET-felületére $19,7 \text{ m}^2/\text{g}$ értéket kaptunk, amely az eredeti katalizátorét lényegesen meghaladja.
- A 8 óráig égetett minta TEM-vizsgálata szerint a katalizátor felületén nagy kiterjedésű, aggregálódott fémrészecskék jelentek meg, amelyek átlagos mérete $1000-2000 \text{ \AA}$ volt.



15. ábra. 8 óráig oxigénnel kezelt Ni-graphimet minta elektronmikroszkópos felvétele

- az előkezelt Ni-GIC minták diszperzításaira H_2 -CO titrálással a következő értékek adódtak / 86 /:

8. táblázat

égetési idő (h)	diszperzítás (%)
0	0,32
2	0,37
4	0,61
6	0,78
8	0,58
12	0,49

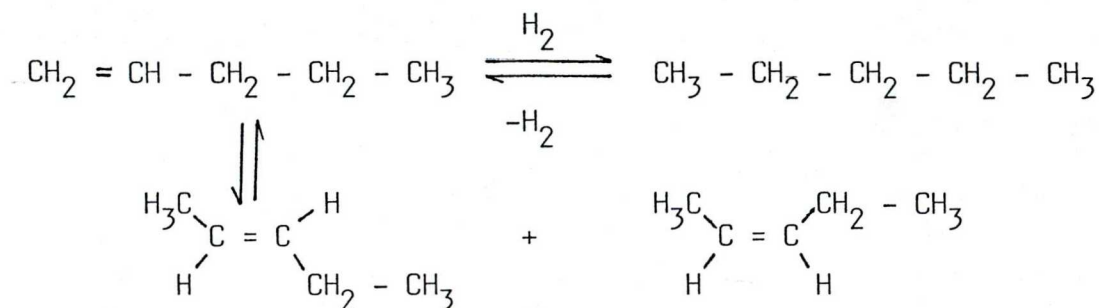
Látható, hogy az előkezelés idejének függvényében a diszperzítás nem egyenletesen, hanem maximumgörbe szerint változik, amelynek legmagasabb értéke a 6 óráig égetett mintához tartozik.

4.2.3.2. 1-pentén átalakulása impulzusreaktorban

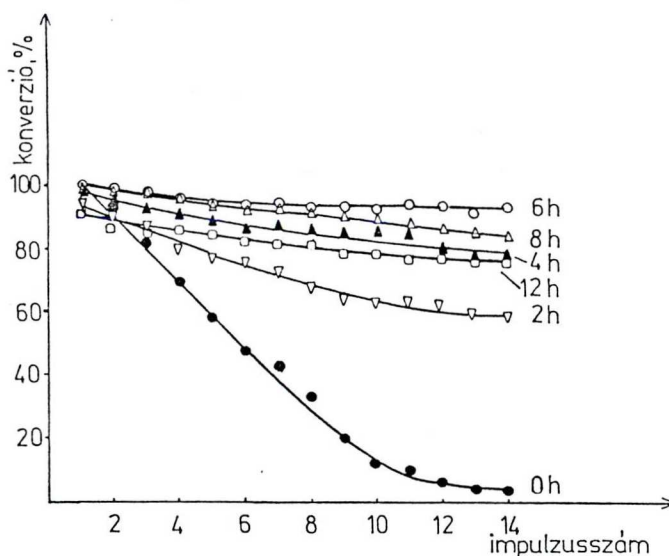
A kiégetett katalizátorok aktivitásának és szelektivitásának tanulmányozására az 1-pentén modellvegyületet választottuk. Közvetlenül a mérés előtt természetesen ezúttal is minden alkalommal elvégeztük a katalizátor 673 K-en, 2 óráig tartó redukcióját.

Az 1-pentén reaktáns átalakulása részben hidrogénezési, részben izomerizációs folyamatok révén történik.

Az utóbbiakban cisz-transz izomer 2-pentének keletkeznek.



Vizsgáltuk a reaktáns konverziójának impulzusszámfüggését a különböző mértékben kiégetett Ni-tartalmú katalizátorokon. A reakcióhőmérséklet 423 K, az 1-pentén impulzusok térfogata 2 μl volt.

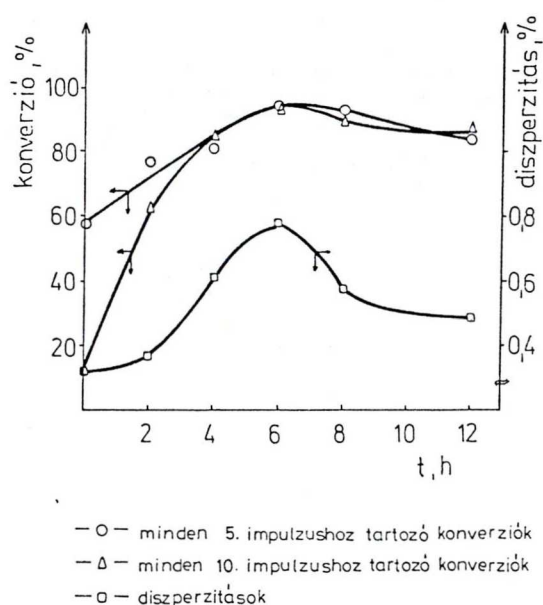


16. ábra. 1-pentén átalakulása oxigénben különböző ideig előkezelt Ni-graphimet katalizátorokon

Megállapíthatjuk, hogy az eredeti Ni-graphimet aktivitása az impulzusszámmal olyan nagymértékben csökken, hogy nem teszi lehetővé a konverzió hőmérsékletfüggésének meghatározását. Az oxigénben történő előkezelés viszont nem-

csak az aktivitás számottevő növekedését idézi elő, hanem stabilizálja is azt. Ez a legszembetűnőbben a 6 óráig kezelt mintánál mutatkozik meg, amelynek aktivitása már a 3. impulzus beadása után konstanssá válik.

A könnyebb áttekinthetőség érdekében minden katalizátorra kiválasztottuk az 5. és a 10. impulzushoz tartozó konverzióértékeket; és ezeket ábrázoltuk az égetési idő függvényében.



17. ábra. 1-pentén átalakulása és a diszperzitás változása az égetési idő függvényében

A konverzióra mindkét esetben maximumgörbét kaptunk; a maximumok pedig - akárcsak a diszperzitás esetében - a 6 órás égetési időhöz tartoznak.

A várakozásnak megfelelően tehát a legnagyobb fajlagos felületű minta bizonyult a legaktívabb katalizátornak 1-pentén konverziójában. Az oxigénben történő előkezelés megnöveli a reaktáns számára hozzáférhető aktív

centrumok számát, amelyek a Ni-intercalate felületre történő diffúziója révén kialakuló fém-klaszterek. A kiégetett Ni-tartalmú minták tehát hordozós katalizátornak tekinthetők. 6 órás égetési idő után azonban a felületi fémtartalom aggregálódása következtében csökken a diszperzitás, s ezzel párhuzamosan a katalitikus aktivitás.

Végül tekintsük át a termékek szelektivitásait.

9. táblázat

Égetési idő (h)	n-pentán (%)		transz-2-pentén (%)		cisz-2-pentén (%)	
	a	b	a	b	a	b
0	70,97	100	18,12	0	10,91	0
2	94,82	94,07	2,90	3,54	2,28	2,39
4	96,36	95,27	2,40	3,30	1,24	1,43
6	95,13	95,02	3,08	3,06	1,79	1,92
8	95,29	93,72	3,17	3,90	1,54	2,38
12	95,38	94,17	2,84	3,29	1,78	2,54

a: ebben az oszlopban a szelektivitások számításánál minden 5. impulzust vettünk figyelembe

b: minden 10 impulzushoz tartozó szelektivitások.

A 9. táblázat alapján megállapíthatjuk, hogy

- oxigénben történő előkezeléssel elsősorban a Ni hidrogénező aktivitását növeltük meg,
- a kiégetett katalizátormintákra kapott szelektivitások sem az égetési idő, sem az impulzusszám függvényében nem mutatnak számottevő változást, tehát az égetési

időnek a szelektivitások szempontjából nincs jelentősége,

- 673 K-en már viszonylag rövid idő alatt (2 óra) kialakul a katalizátor szelektivitását meghatározó szerkezeti átrendeződés.

Összességében az átalakulás szempontjából a 6 órás előkezelést tartjuk optimálisnak, amely a legaktívabb katalizátor képződését eredményezte.

4.2.4. A Ni-graphimet katalitikus aktivitásának értelmezése

Az előkezeletlen Ni-graphimet fémtartalmának jelentős része nikkkel-oxid formában van jelen. Számos méréssel igazoltuk, hogy 673 K alatt az oxidot nem lehet ki-redukálni. (Alacsonyabb hőmérsékletű, hidrogénben történő előkezelést követően a minta semmiféle katalitikus aktivitást nem mutatott.) Ezért valójában lehetetlen, hogy méréseink során a katalizátor eredeti szerkezetét megőrizzük.

Megállapítottuk, hogy alapállapotban a Ni-graphimet rétegszerkezete számottevő mennyiségű fém- és fémkloridot tartalmaz. Másrészt, a felületén azonosított nikklerészecskék olyan nagyméretű aggregátumokat alakítanak ki, amelyek a katalitikus reakciók szempontjából biztosan nem jönnek számításba.

Katalitikus aktivitást csak 673 K-en történő redukció után tapasztaltunk. Ilyen körülmények között ugyanis az intercalate-elemek felületre történő diffúziója a

vegyület rétegszerkezetét megváltoztatja. Ugyanakkor a katalizátor alacsony aktivitása alapján arra következtethetünk, hogy a belső fémtartalom jelentős része nem hagyja el a grafitrétegek közti teret. A bennmaradó fém a rétegek közé olyan módon ágyazódik be, hogy a továbbiakban mind a reaktánsok, mind a hidrogén számára hozzáférhetetlenné válik. Más szóval, a magas hőmérsékletű redukció hatására a rétegszerkezet a belsejében levő fémrészecskéket magába zárja.

Az oxigénben történő előkezelés az eredeti szerkezetet lényegesen nagyobb mértékben deformálja. Ilyenkor a redukcióhoz képest sokkal több fém-intercalate hagyja el a rétegek közti teret; majd a felületen katalitikusan aktív krisztallitokat létesít.

Az aktív centrumok kialakulásának másik lehetséges módja a NiCl_2 -intercalate felületre történő diffúziója és azt követő redukciója / 78 /. Az oxigénáramban végzett előkezelés megnövelte a minták diszperzitását, amelyek a várakozásnak megfelelően az előkezeletlen Ni-graphimetnél lényegesen aktívabbnak bizonyultak.

A 6 órát meghaladó kezelés azonban a felületi fémrészecskék aggregációja révén a felületen extrém nagyméretű krisztallitok kialakulását, s ezáltal a felületi aktív fémtartalom és az aktivitás kismértékű csökkenését okozta.

Következtetések:

- A Ni-graphimet eredeti állapotában katalitikusan inaktív.
- Magas hőmérsékletű előkezelés hatására rétegek közti fémtartalma aktív felületi klaszterekké alakul.
- Katalitikus szempontból a vegyület grafithordozós nikkelkatalizátornak tekinthető, amely nagyobb diszperziós, mint az általunk készített Ni/grafit hordozós katalizátorok.

4.3. Pt-tartalmú katalizátorok vizsgálata

4.3.1. A Pt-graphimet jellemzése

A Pt-GIC minta elemi analízise kloridionok jelenlétét nem mutatta ki, tehát a katalizátor összes fémtartalma - eltérően a Cu- és Ni-graphimettől - elemi fém formájában van jelen. A minta BET-felületére $7,1 \text{ m}^2/\text{g}$ -ot kaptunk.

XPS-adatok szerint az előkezelés nélküli katalizátor felületén fémes Pt található, amelynek mennyisége azonban argon-ionbombázás hatására lényegesen nem változik meg / 78 /.

A TEM-vizsgálatokkal kimutatható felületi Pt-részecskék sokkal kisebbek és egységesebb méretűek voltak, mint Ni-graphimet esetében — nagyságuk $12\text{-}80 \text{ \AA}$ között változott; átlagosan pedig $32,6 \text{ \AA}$ -nak adódott. Feltehetően a felületi részecskék kis mérete indokolja, hogy a Pt-t XRD-vel nem lehetett azonosítani.

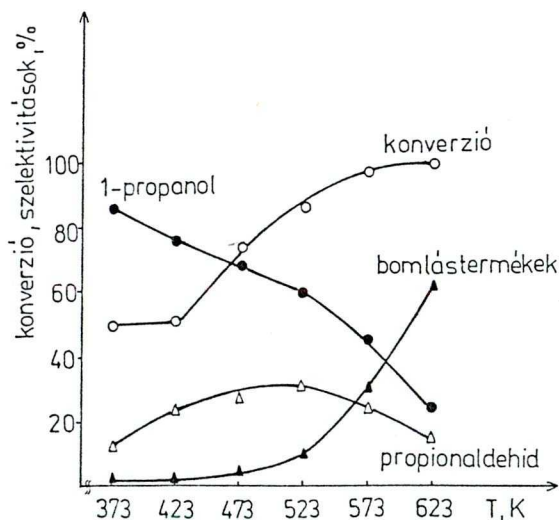
A TEM-adatok alapján számított diszperzitások kubo-
oktaéder-alakot feltételezve 24 %-nak; oktaédes a-
lak esetében 36 %-nak adódtak; és jó egyezést mutatnak
a hidrogénkemiszorpciós vizsgálatok révén meghatározott
értékkel, amely 36 % volt.

A fentiek alapján a Pt-graphimet katalizátor szer-
kezete figyelemreméltó hasonlóságot mutat a nagydisz-
perzitású hordozós fémkatalizátorokéval.

4.3.2. A reaktánsok átalakulásai Pt-graphimet katali- zátoron, impulzusreaktorban

1.) allil-alkohol

A katalizátorok aktivitásának tanulmányozása során
erre az átalakulásra hivatkoztunk akkor, amikor az akti-
vitást az impulzusok számától függetlennek találtuk.
Vizsgáltuk a konverzió hőmérsékletfüggését 373-623 K in-
tervallumban.

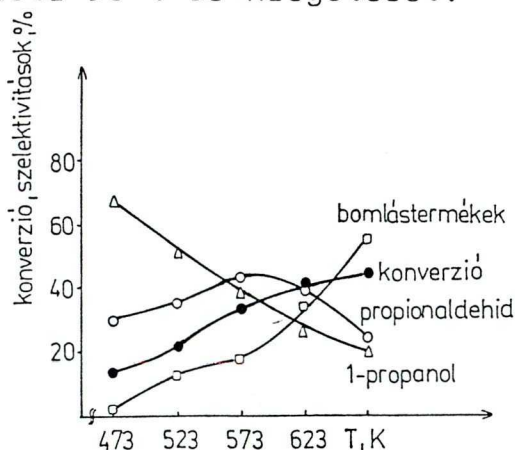


18. ábra. Allil-alkohol átalakulása Pt-graphimet
katalizátoron

A konverzió a hőmérséklet emelésével telítési görbe szerint változik. A főtermékekhez vezető maximális átalakulás 473 K-en megy végbe, magasabb hőmérsékleten ugyanis a bomlástermékek válnak meghatározóvá. Az 1-propanol szelektivitása a hőmérséklettel hasonlóan változik, mint Ni-graphimet esetében, a szelektivitások értékei azonban a Pt-tartalmú mintán rendre magasabbak. 523 K felett a reaktáns hidrogenolízise következtében a főtermékek szelektivitásainak csökkenését figyelhetjük meg.

A bomlástermékek relatíve nagy mennyiségű telített szénhidrogént tartalmaznak, amely szintén a katalizátor jelentős hidrogénező aktivitására utal.

Az allil-alkohol átalakulását 1 % Pt/grafit hordozós katalizátorokon is tanulmányoztuk. Említésre méltó aktivitást tapasztaltunk annál a mintánál, amelynél elhagytuk a hordozó kezdeti 50 %-os kiégetését.

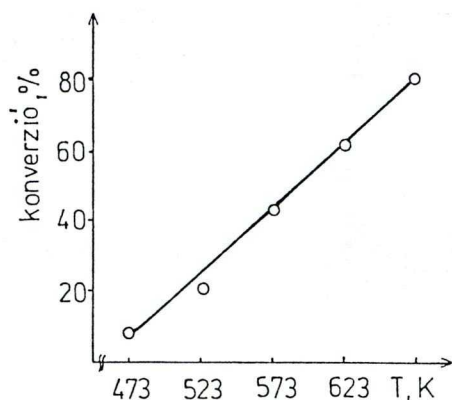


19. ábra. Allil-alkohol átalakulása Pt/grafit katalizátoron

A 19. ábra alapján a hordozós katalizátor a Pt-graphimetnél lényegesen mérsékeltebb hidrogénező aktivitással rendelkezik.

2.) 2-propanol

Mivel a reaktáns beadagolása a katalizátor aktivitásának kismértékű csökkenését idézte elő, a mérést 6 impulzus 2-propanol beadása után végeztük el.



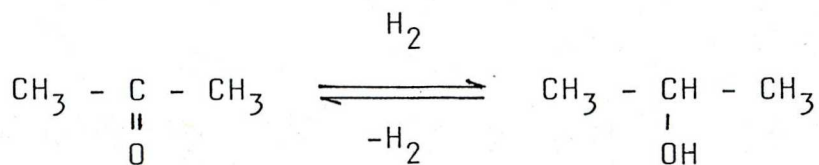
20. ábra. 2-propanol átalakulása Pt-graphimet katalizátoron

A konverzió 673 K-ig jó közelítéssel lineárisan változik a hőmérséklettel; utána telítési értékhez tart. Az acetonezzel is kizárólagos reakciótermék. Bomlástermékek magas hőmérsékleten sem képződnek.

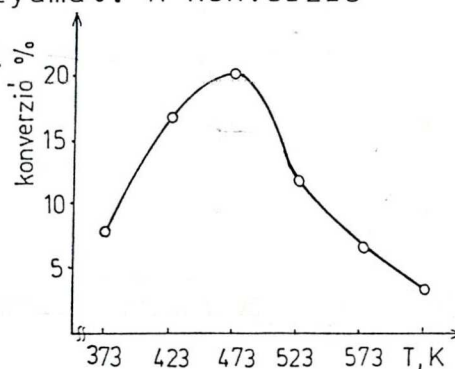
1 % Pt/grafit (kiégetett hordozós) katalizátorra a maximális konverzió 673 K-en 4,22 % volt, amely a fentieknek mintegy 1/20 része. 1 % Pt/grafit esetében ugyanilyen hőmérsékleten 35,6 %-os átalakulást tapasztaltunk.

3.) acetone

Az acetone kemiszorpciója semmiféle mérgeződést nem idéz elő a katalizátor aktív centrumain. A konverzió 373-623 K tartományban vizsgálható.



Kizárólagos reakció az aceton hidrogénezése 2-propanollá, amely láthatóan egyensúlyi folyamat. A konverzió maximumgörbéje jól reprodukálható.

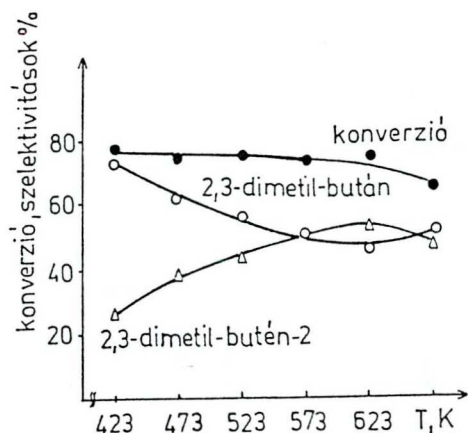


21. ábra. Aceton átalakulása Pt-graphimet katalizátoron

Az előző modellvegyületek hidrogénezési reakcióihoz képest a konverzióértékek meglepően alacsonyak. Ez arra utal, hogy a C=O kötés hidrogénezése lassú folyamat. Valószínű, hogy az aceton adszorpciós egyensúlyi állandója kicsi, s ezért nem létesít számottevő felületi borítottságot.

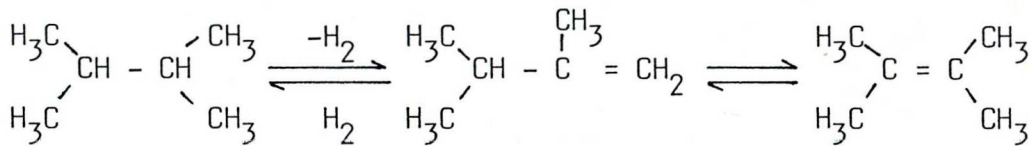
4.) 2,3-dimetil-butén-1

A konverziót 423-673 K hőmérséklet-intervallumban vizsgáltuk.



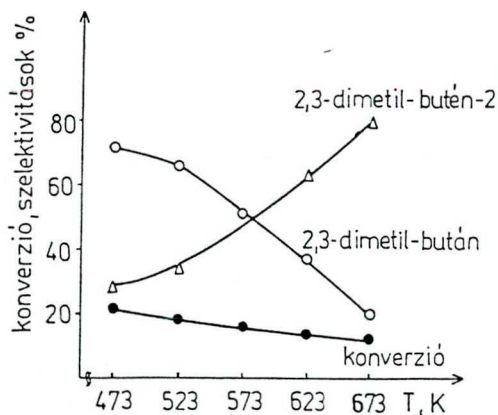
22. ábra. 2,3-dimetil-butén-1 konverziója Pt-graphimet katalizátoron

A termékek egyidejűleg végbemenő izomerizációs, ill. hidrogénezési reakciókban keletkeznek.



Alacsonyabb hőmérséklet a hidrogénezésnek, magasabb az izomerizációnak kedvez, 573 K felett azonban a szelektivitáskülönbségek nagyjából kiegyenlítődnek. A konverzióértékek alapján mindkét átalakulás nagy sebességgel játszódik le. Elvileg az izomerizációs reakcióban képződő olefin is tovább hidrogéneződhetne 2,3-dimetil-butánná, azonban a 2,3-dimetil-butén-2 metilcsoportjainak rotációja miatt ez a folyamat sztérikusan gátolt.

A 2,3-dimetil-butén-1 1 % Pt/grafit hordozós katalizátoron tapasztalt átalakulása számottevő a hordozós katalizátorok korábbi aktivitásához képest, de jelentéktelen a Pt-graphimethez viszonyítva.

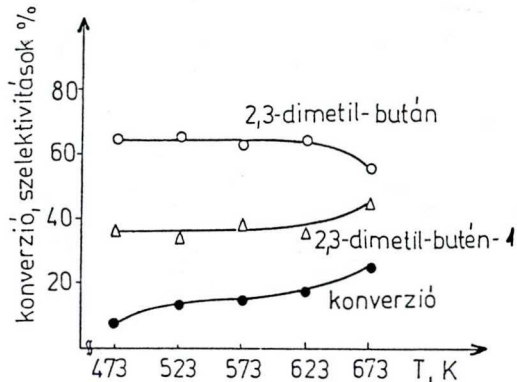


23. ábra. 2,3-dimetil-butén-1 átalakulása 1 % Pt/grafit katalizátoron

Ezúttal - a graphimet mintától eltérően - a szelektivitásfüggvények monoton változását figyelhetjük meg.

523 K felett a fenti reakcióegyensúly a 2,3-dimetil-butén-2 képződése irányába tolódik el.

5.) 2,3-dimetil-butén-2



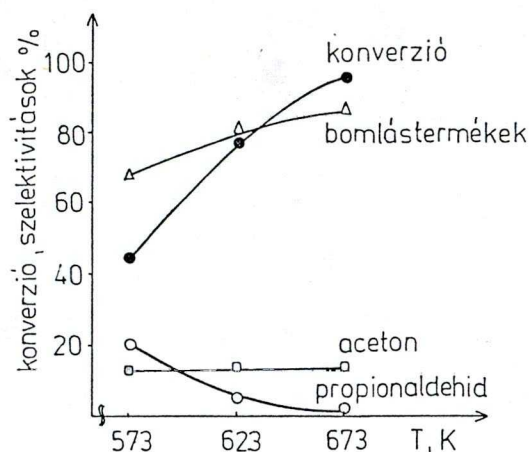
24. ábra. 2,3-dimetil-butén-2 átalakulása Pt-graphimet katalizátoron

A konverzió alacsony értékeit az előző pontban említett sztérikus okkal magyarázhatjuk. 623 K alatt a termékek szelektivitása állandó. A képződő izomer olefin részben telített vegyületté hidrogéneződik; az izomerizáció és a hidrogénezés tehát ez esetben konszekutív folyamatnak tekinthető.

6.) metil-oxirán

A Ni-graphimeten végzett vizsgálatok analógiájára megállapíthatjuk, hogy a reaktáns impulzusainak hatására nem csökken a katalizátor aktivitása, és számottevő átalakulás csak magas hőmérsékleten megy végbe.





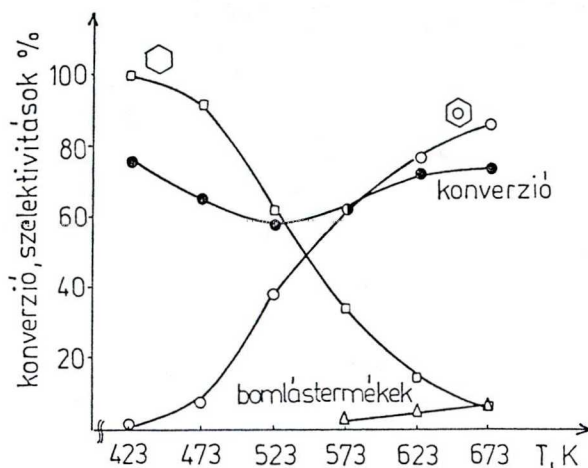
25. ábra. Metil-oxirán konverziója Pt-graphimet katalizátoron

Látható, hogy minden hőmérsékleten a bomlástermékek fordulnak elő legnagyobb mennyiségben; méghozzá szelektivitásuk lényegesen magasabb, mint Ni-katalizátoron. Az izomerizációs termékek közül a propionaldehyd mennyiségét a hőmérséklet emelkedése kedvezőtlenül befolyásolja. Az aldehid képződésének valószínűsége 673 K-en közel 0-ra csökken, ugyanis ilyen magas hőmérsékleten a térgátolt hasadás már bomlástermékek keletkezését is eredményezheti. Ugyanakkor a kevésbé térgátolt hasadás előfordulását a hőmérséklet alapvetően nem befolyásolja. Alkoholok képződését ez esetben sem tapasztaltuk. A bomlástermékek között - akárcsak allil-alkohol esetében - a legnagyobb mennyiségben etán és propán található; tehát a katalizátor nagyfokú hidrogénező aktivitása ismét megmutatkozik.

1 % Pt/grafit (kiégetett hordozós) minta esetében metil-oxiránra 673 K-en 8,6 %-os átalakulást tapasztaltunk.

7.) ciklohexén

A mérést 3 impulzus ciklohexén beadása után végeztük el.



26. ábra. Ciklohexén átalakulása Pt-graphimet katalizátoron

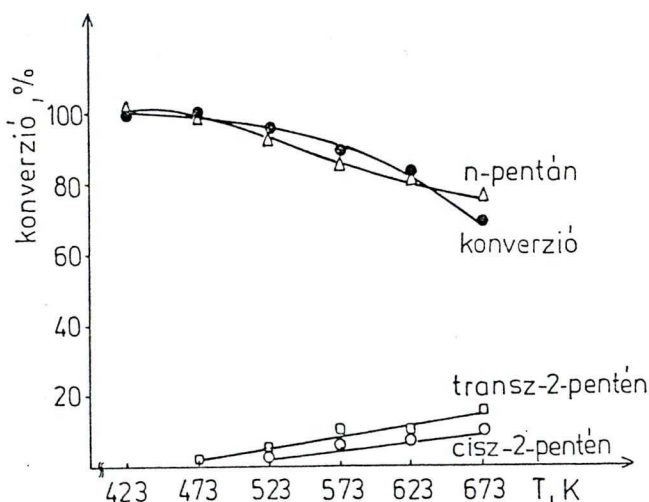
Akárcsak Ni-graphimet katalizátoron; a konverzió ezúttal is minimumgörbe szerint változik, és a minimális átalakulást 523 K-en tapasztaltuk. Másrészt a katalitikus aktivitásban szélsőséges eltérés mutatkozik meg a Pt-tartalmú minta javára. A különbséget a katalizátorok felületén kemisorbeált hidrogén mennyiségére vezethetjük vissza, amely Pt jelenlétében alapvetően nagyobb. A reakcióirányok mindkét graphimet esetében hasonlóan alakulnak, bár a 26. ábráról látható, hogy Pt-katalizátoron a dehidrogénezési folyamat lényegesen nagyobb sebességgel mehet végbe.

573 K fölött kis mennyiségű bomlástermék jelenik meg a reakciótermékek között, amely főként metánt tartalmaz. Valószínű, hogy magas hőmérsékleten a reaktánsmolekula

gyors egymásutánban végbemenő C-C hidrogenolízisek révén elhasad. Ez a reakcióút azonban a főreakciókhoz képest elhanyagolhatóan kevés mellékterméket eredményez.

8.) 1-pentén.

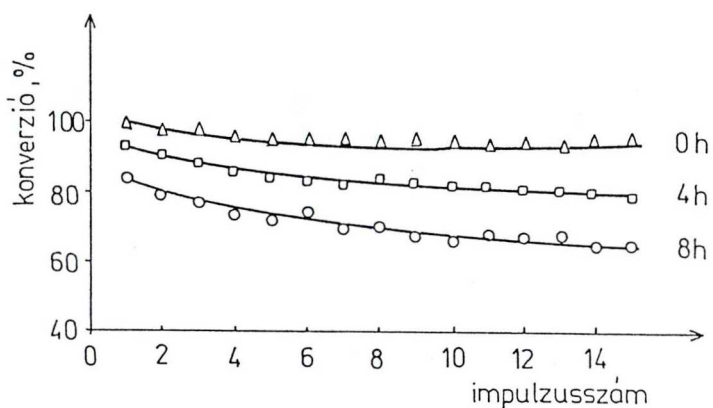
A mérést 5 mg katalizátoron, 2 μ l 1-penténnel végeztük. A korábbi mennyiségek alkalmazása ugyanis minden hőmérsékleten a reaktáns 100 %-os konverzióval történő hidrogénezését eredményezte. A konverzió impulzus-számfüggése a katalizátor nagymértékű stabilitására engedett következtetni.



27. ábra. 1-pentén átalakulása Pt-graphimet katalizátoron

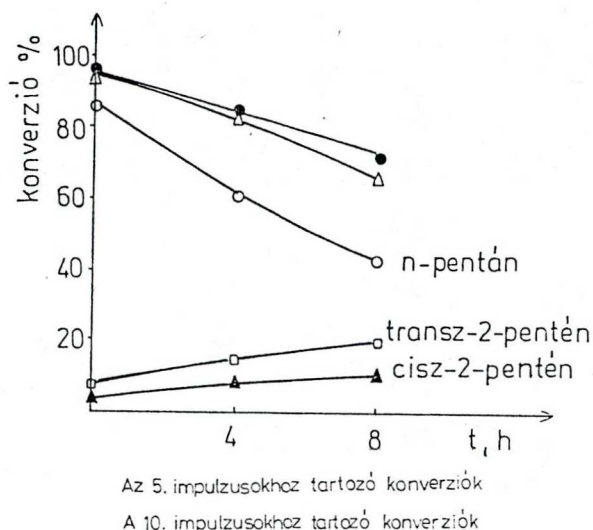
Az adott hőmérséklet-intervallumban a Pt-graphimet mindig igen magas hidrogénező aktivitást tanúsított. Ehhez képest izomerizációs aktivitása lényegesen alacsonyabb volt, és - hasonlóan a metil-oxirán átalakulásához - csak magasabb hőmérsékleten mutatkozott meg.

Az előző fejezetben (4.2.3.) Ni-graphimetre ismertett, oxigénáramban 673 K-en történő előkezelést Pt-tartalmú katalizátoron is elvégeztük. Megvizsgáltuk a konverzió impulzusszámtól való függését 1-pentén reakciójában; 5 mg-os katalizátorbemérésekkel és 2 μ l-es impulzusokkal. Méréseinkhez 4 és 8 óráig előkezelt Pt-graphimet mintákat alkalmaztunk.



28. ábra. 1-pentén átalakulása oxigénnel előkezelt Pt-graphimet katalizátorokon

A 28. ábra alapján szembeötlő, hogy a konverzióértékek ezúttal a Ni-katalizátorhoz képest ellentétes változást mutatnak. Az előkezelés a katalizátorok stabilitását is kedvezőtlenül befolyásolja, minthogy az előkezelt mintákon mért konverzió az impulzusszám függvényében is csökken. A következő ábrán a konverziógörbékén kívül az 5. impulzusokhoz tartozó termék-szelektivitásokat is feltüntetjük.



29. ábra. 1-pentén átalakulása az égetési idő függvényében

Látható, hogy a hidrogénező aktivitásnak az előkezelési idő függvényében tapasztalt jelentős csökkenése a konverzió alakulását alapvetően meghatározza. Egyidejűleg a kiégetett minták izomerizációs aktivitásának növekedését is megfigyelhetjük.

A fentiek alapján arra következtethetünk, hogy az oxigénben 673 K-en végzett előkezelés a felületi fémtartalom aggregációja révén a katalizátort részlegesen deaktiválja. Az előkezelési idő növelése fokozott aggregálódást idéz elő. Ezáltal olyan felületi Pt-krisztallitok alakulnak ki, amelyek izomerizációs reakciókban nagyobb, hidrogénezésben kisebb aktivitást tanúsítanak, mint az eredeti katalizátor aktív centrumai.

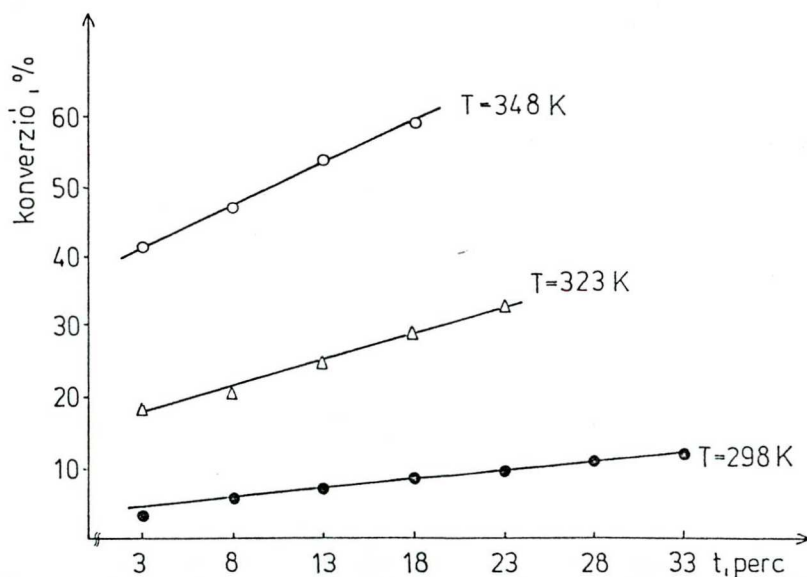
4.3.3. Ciklohexén hidrogénezésének vizsgálata cirkulációs reaktorban

4.3.3.1. Magas hőmérsékleten előkezelt Pt-graphimet katalizátor tanulmányozása

A minta diszperzitásának meghatározása során, a sztatikus hidrogénkémisorpciós mérést megelőzően 573 K-en 2 óráig tartó, hidrogénáramban történő előkezelést alkalmaztunk. A katalizátor előkezelését ugyanilyen körülmények között, 100 torr hidrogén jelenlétében végeztük.

A minta tömege 5 mg, a ciklohexén parciális nyomása 13 torr, a hidrogéné 76 torr volt. A reaktánsok bemérése után a cirkulációs körbe 671 torr argongázt engedünk be.

A konverzió időfüggését 298, 323 és 348 K hőmérsékleteken vizsgáltuk. Ilyen körülmények között a reaktáns 100 %-os szelektivitással ciklohexánná hidrogéneződik.



30. ábra. Ciklohexén átalakulása Pt-graphimet katalizátoron, cirkulációs reaktorban

A mérési pontokra lineáris regresszióval egyenest illesztettünk. Az egyes hőmérsékletekhez tartozó reakciósebességeket az iránytangensek alapján határoztuk meg; figyelembevétel, hogy $t=0$ időpontban a cirkulációs körben levő ciklohexénmolekulák száma $7,34 \cdot 10^{19}$ volt. A turnover frekvencia az aktív Pt-atomokon időegység alatt átalakult molekulák számát fejezi ki.

10. táblázat

T (K)	$r \cdot 10^{-15}$ (molekula/s)	turnover frekvencia (s^{-1})
298	3,093	0,056
323	8,972	0,162
348	14,59	0,265

A reakció aktiválási energiájának számítására a közismert Arrhenius-egyenletet alkalmaztuk. Mivel a reakció nulladrendű, ezért a reakciósebesség nem függ a koncentrációtól, tehát:

$$k = r = A \cdot e^{-\Delta E/RT}$$

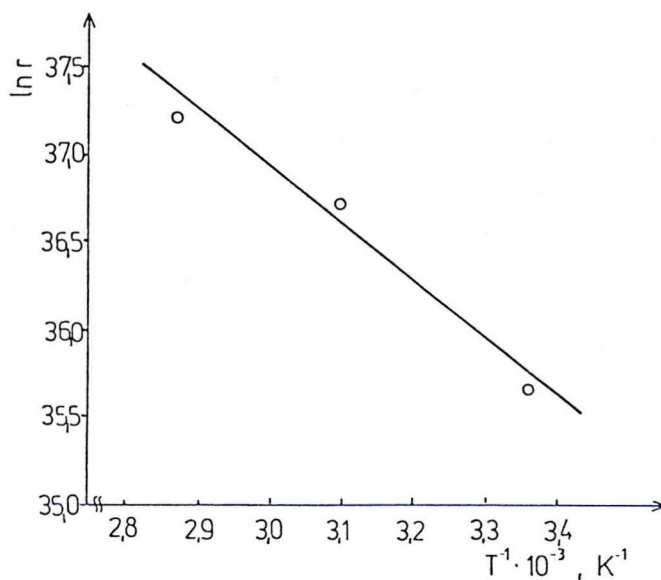
$$\ln r = \ln A - \Delta E/RT$$

Az aktiválási energia az $\ln r \leftrightarrow 1/T$ ábrázolás iránytangenséből számítható:

$$\Delta E = -R \frac{\partial \ln r}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}$$

11. táblázat

$T^{-1} \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\ln r$
3,36	35,67
3,096	36,73
2,87	37,22



31. ábra. A reakciósebességek ábrázolása az Arrhenius-egyenlet alapján

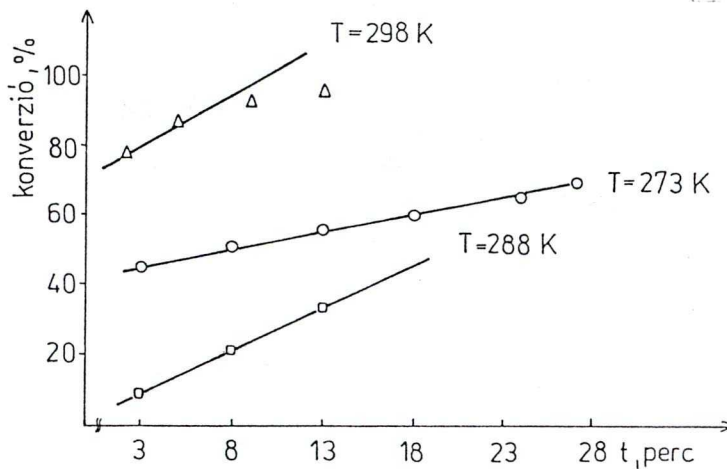
Az ábrázolt egyenes korrelációs együtthatójára $-0,986$ -ot; iránytangensére $-3189,67$ -et kaptunk. A reakció aktiválási energiája $26,52 \text{ kJmol}^{-1}$.

4.3.3.2. Szobahőmérsékleten előkezelt Pt-graphimet katalizátor vizsgálata

A katalizátor előkezelését ezúttal 298 K -en, 2 óráig, 100 torr hidrogénben végeztük. Az aktiválás körülményeit azért változtattuk meg, hogy méréseink során a katalizátor

eredeti szerkezetét megőrizzük. A katalizátor tömege, a reaktánsok parciális nyomása és a cirkulációs kör össznyomása ugyanaz volt, mint az előző mérésünk alkalmával.

Ezúttal azonban a katalizátor lényegesen aktívabbnak bizonyult, ezért a reakciósebességi méréseket alacsonyabb hőmérsékleteken - 273, 288 és 298 K-en - hajtottuk végre.



32. ábra. Ciklohexén átalakulása alacsony hőmérsékleten előkezelt Pt-graphimet katalizátoron

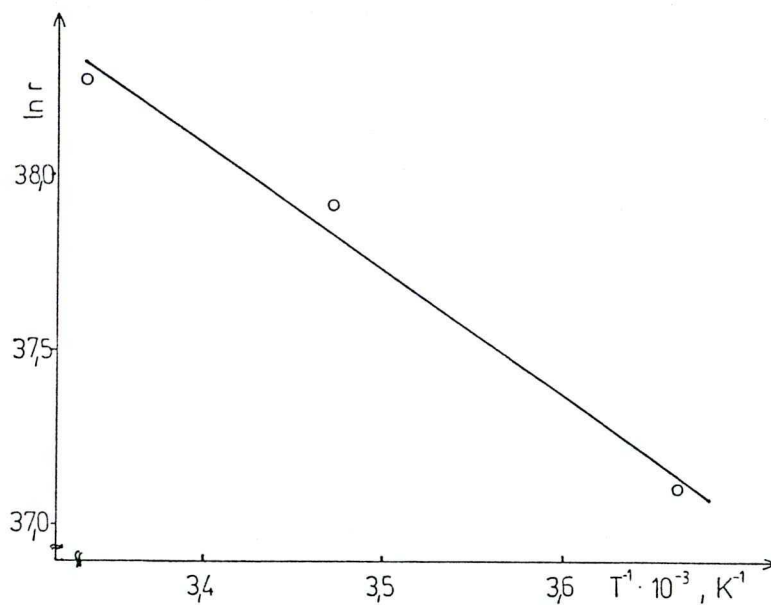
A 298 K-en történő mérés esetében az egyenest csak az első 2 pontra illesztettük, mert a konverzió igen rövid idő alatt elérte a 100 %-ot, tehát a függvény telítési görbébe ment át.

12. táblázat

T (K)	$r \cdot 10^{-16}$ (molekula/s)	$\tau^{-1} \cdot 10^3$ (K ⁻¹)	lnr
273	1,148	3,66	37,11
288	2,929	3,47	37,92
298	4,243	3,356	38,29

Turnover frekvenciákat itt nem számolhatunk, mivel a Pt-graphimet diszperzitását magas hőmérsékletű előkezelés után határoztuk meg, amely a jelenlegi katalizátor diszperzitásától minden bizonnyal különbözik.

A mérést azonos kísérleti körülmények között, különböző katalizátorbemérésekkel is elvégeztük. Az $\ln r \leftrightarrow \frac{1}{T}$ ábrázolás korrelációs együtthatójára azonban lényegesen alacsonyabb értéket kaptunk, mint azonos bemérés esetén. Ezért az aktiválási energiát a 11. táblázat adatai alapján meghatározott egyenes iránytangensből számítottuk.



33. ábra. A reakciósebességek Arrhenius-egyenlet szerinti ábrázolása

A korrelációs együttható $-0,998$; a meredekség $-3861,87$ volt. A reakció aktiválási energiájára $32,11 \text{ kJmol}^{-1}$ értéket kaptunk.

4.3.3.3. A Pt-graphimet katalitikus aktivitásának értelmezése

Beláttuk, hogy a Pt-graphimet katalizátort már szobahőmérsékleten lehet redukálni, tehát a minta magas hőmérsékletű előkezelése nem indokolt. 573 K-en történő előkezelés hatására a katalitikus aktivitás csökken; tehát a katalizátor valamely formában átalakul. Ennek lehetőségei a következők:

- 1.) Feltéve, hogy az intercalate a grafitrétegek között létesít aktív centrumokat és a reaktáns beléphet a rétegek közti térbe, 573 K-en bekövetkezik a rétegszerkezet összeomlása, amely a Pt-tartalom egy részét a rétegek közé zárja, ezáltal lecsökkenti a reaktáns számára hozzáférhető aktív centrumok számát.
- 2.) A katalizátor aktív centrumainak túlnyomó része a felületén helyezkedik el nagydiszperzitású Pt-kristallitok formájában, amelyek jelentős hidrogénező aktivitással rendelkeznek. 573 K-en viszont a felületi fématomok aggregálódása révén a minta diszperzitása, s ezáltal katalitikus aktivitása is csökken.

(Hordozós Pt-katalizátorok TEM-vizsgálataival már korábban kimutatták, hogy redukciójuk során a felületi fémrészecskék aggregációja 573 K-en kezdődik meg / 87-88 /).

Mielőtt állást foglalnánk, eddigi ismereteinket néhány újabb szemponttal kell kiegészítenünk.

A ciklohexén hordozós Pt-katalizátorokon végbemenő

hidrogénezésére Boudart már korábban kimutatta, hogy a reakció szerkezet-érzéketlen / 89 /. Erre az átalakulásra a fenti cirkulációs mérésekkel teljesen azonos kísérleti körülmények között 56 %-os diszperzitású, 0,53 %-os Pt/SiO₂ katalizátoron, 295 K-en 2,65-ös turnover frekvenciaértéket határozott meg / 90 /.

Feltéve, hogy 573 K-es előkezelés hatására a Pt-graphimet diszperzitása nem változik meg, a turnover frekvenciákat a szobahőmérsékleten előkezelt mintára is kiszámolhatjuk.

13. táblázat

T (K)	TOF (s ⁻¹)
273	0,208
288	0,530
298	0,768

A Boudart által meghatározott értékhez képest a 298 K-hez tartozó turnover frekvencia ezáltal lényegesen kisebbnek adódott. Ha a 4.3.3.1. pontban 298 K-re megadott értéket vesszük figyelembe, az eltérés eléri a másfél nagyságrendet.

A Pt-graphimet katalizátorhoz tartozó TOF-értékeket 36 %-os diszperzitás esetében számoltuk ki. Tegyük fel, hogy a Pt-GIC és Boudart hordozós katalizátora egyaránt 100 %-os diszperzitású. Ez esetben a Boudart katalizátorára vonatkoztatott turnover frekvenciák meg-

adják a Pt-graphimet hozzáférhető aktív fémtartalmát, különböző előkezelés esetén. Azt kaptuk, hogy 573 K-es előkezelés után a katalizátor fémtartalmának 0,8 %-a; szobahőmérsékletű előkezelést követően pedig 10 %-a létesít a reaktáns számára hozzáférhető aktív centrumokat. Más szóval: 573 K hőmérséklet hatására a Pt-grafit rétegvegyület katalitikus aktivitása az eredeti mintához képest $\frac{1}{10}$ -ére csökkent. Ez olyan jelentős eltérés, amely a 2.) pontban említett felületi fémtartalom aggregációjával nem értelmezhető. Ha ugyanis elfogadjuk a TEM, ill. hidrogénkemiszorpciós vizsgálatok alapján egybehangzóan megadott 36 %-os diszperzítésértéket - amelyet 573 K-en történő előkezelés után határoztak meg -, akkor a szobahőmérsékleten redukált Pt-graphimet aktivitása az 573 K-en előkezelt mintáénak maximálisan háromszorosára nőhetne, hiszen a diszperzítés 100 %-ot meghaladó érték nem lehet. A fenti nagyságrendi eltérés csak úgy értelmezhető, ha a kezdetben felvetett lehetőségek közül az elsőt fogadjuk el, amely szerint a katalitikus reakcióban a rétegszerkezeten belüli aktív centrumok jöhetnek számításba.

Tekintsük most az aktiválási energiák értékeit. A fent említett Pt/SiO₂ katalizátor esetében Boudart a diffúziós kontroll lehetőségének kizárásával az aktiválási energiára 33,5 kJmol⁻¹ értéket kapott / 90 /. Az általunk megadott aktiválási energiaértékek - 26,52, ill. 32,11 kJmol⁻¹ - ettől lényeges eltérést nem mutatnak.

Eszerint diffúziós gátlás a Pt-graphimet esetében sem léphet fel. A reaktánsok beléphetnek a grafitrétegek közötti térbe, ha a rendelkezésükre álló hely elég nagy ahhoz, hogy az aktív centrumokat gyors diffúziós folyamatban közelítsék meg.

Következtetések:

- A katalizátorra meghatározott diszperzitásérték nem függ össze az aktív fémtartalommal.
- A katalizátor aktív centrumainak túlnyomó része a grafitrétegek között helyezkedik el a reaktáns számára hozzáférhető formában.
- 573 K-es előkezelés hatására a grafitszerkezet deformálódása révén a külső térbe vezető nyílásai elzáródnak, ezáltal a rétegek közti fématomok a továbbiakban már nem játszanak szerepet a katalitikus átalakulásban.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Az irodalmi áttekintés alapján nem alakult ki egységes kép a fémtartalmú grafit-rétegvegyületek szerkezetét és katalitikus tulajdonságait illetően. Célunk az volt, hogy a meglevő képet kiegészítsük, s egyúttal némileg áttekinthetőbbé tegyük.

A vizsgálataink tárgyául választott Cu-, Ni- és Pt-graphimetekre megállapítottuk, hogy szerkezetük és katalitikus aktivitásuk lényeges különbséget mutat. Egy-mástól való eltéréseik ellenére adott katalitikus reakcióban mindegyikük aktívabbnak bizonyult, mint az azonos fémet tartalmazó hordozós katalizátorok.

Katalitikus átalakulások céljára legkevésbé a Cu-graphimet alkalmazható, amely modellvegyületeink közül mindössze a tetrametil-oxirán átalakulását segítette elő, és izomerizációs aktivitásában feltehetően CuCl_2 - és CuO-tartalma is szerepet játszott.

A Ni-grafit rétegvegyület már számos reaktáns konverziójában tanúsított hidrogénező és izomerizációs aktivitást, ehhez azonban minden esetben magas hőmérsékletű előkezelést kellett alkalmazni. Az oxigénáramban történő hevítés a katalizátor hidrogénező aktivitását és stabilitását egyaránt kedvezően befolyásolta.

Az előbbiekhöz képest a Pt-graphimet kiemelkedő katalitikus aktivitást tanúsított, amely elsődlegesen a reaktánsok hidrogénezési reakcióiban érvényesült. Az izomerizációs folyamatokat kisebb mértékben ugyan, de

szintén elősegítette. Erélyes (oxidatív) előkezelési körülmények alkalmazása a minta aktivitásának és stabilitásának csökkenését okozta.

A katalizátorok szerkezetére megállapítottuk, hogy a rétegek közti fém-intercalate jelenléte egyikük esetében sem zárható ki; de a katalitikus reakciók szempontjából a grafitlemezek közötti fémtartalom egyedül a Pt-graphimet esetében jöhet számításba.

A Cu-graphimet szerkezete az intercalate nagyfokú mozgékonyága miatt instabil, s ezáltal fémtartalma már enyhe körülmények között a felületre vándorol.

A Ni-graphimet rétegszerkezete alapvetően nagy mennyiségű fémet és fémkloridot tartalmaz; katalitikus körülmények között azonban a fentihez hasonló szerkezeti átrendeződése minden további nélkül bekövetkezhet. Ezáltal fémtartalmának jelentős része a felületre diffundál. Az oxigénben végzett előkezelés a diffúziós folyamatokat elősegíti, és megnöveli a grafit felületén kialakuló aktív Ni-klaszterek mennyiségét. A katalitikus aktivitást teljes mértékben az utóbbiak határozzák meg, mivel a visszamaradó intercalate-ot a grafitszerkezet deformálódása külső reaktáns számára hozzáférhetetlenné teszi.

A Pt-graphimeten végzett katalitikus reakciók hatására a katalizátor szerkezete lényegesen megváltozott, minthogy aktív fémtartalma eredetileg túlnyomórészben a grafitlemezek között helyezkedett el. 573 K-es előkezelés következtében azonban a grafitszerkezet a rétegek közti

aktív Pt-részecskéket magába zárja, s ezáltal az átalakulások szempontjából a minta felületi fémtartalma válik meghatározóvá. Az oxigénáramban végzett magas hőmérsékletű előkezelés már csak a felületi Pt-krisztallitokat érintheti, melyeknek jelentős mértékű aggregációját idézi elő.

Megállapíthatjuk, hogy tanulmányozott katalizátoraink fémtartalma részben a felületen, részben a grafitrétegek között található. Cu- és Ni-graphimet esetében a katalitikus átalakulásokat illetően kizárólagosan a felületi fémtartalom jöhet számításba; katalitikus szempontból tehát hordozós fémkatalizátoroknak tekinthetők. A Pt-grafit rétegvegyület azonban alkalmas arra, hogy elősegítse a grafitlemezek közötti térben végbemenő kémiai átalakulásokat, ha azokat megfelelően enyhe körülmények között valósítjuk meg.

IRODALOMJEGYZÉK

- 1 Csuk, R., Glänzer, B.I., Fürstner, A., Adv. Organomet. Chem., 28, 85 (1988).
- 2 Ebert, L.B., J. Mol. Catal., 15, 275 (1982).
- 3 Vol'pin, M.E., Novikov, N., Lapkina, N.D., Kasatochkin, V.I., Struchkov, T., Kazakov, M.E., Stukan, R.A., Povitskij, V.A., Karimov, S., Zvarikina, A.V., J. Am. Chem. Soc., 97, 3366 (1975).
4. Selig, H., Ebert, L.B., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 23, 281 (1980).
- 5 Ebert, L.B., Annu. Rev. Mater. Sci., 6, 181 (1976).
- 6 Setton, R., Beguin, F., Piroelle, S., Synth. Met. 4, 299 (1982).
- 7 Hérold, A., Vogel, F.L., Mater. Sci. Eng., 31, (1977): Proceedings of the Franco-American Conference on Intercalation Compounds of Graphite.
- 8 Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Adv. Phys. 30, 139 (1981).
- 9 Fredenhagen, K., Cadenbach, G., Z. Anorg. Allg. Chem., 158, 249 (1926).
- 10 Rüdorff, W., Angew. Chem., 71, 487 (1959).
- 11 Schäfer-Stahl, H., Knoll, K., Carbon 22, 183 (1984).
- 12 Weintraub, E., U.S. Patent 922.645, Chem. Abstr. 3, 2040 (1909).
- 13 Novikov, N., Vol'pin, M.E., Physica 105 B, 471 (1981).
- 14 Wu, N.J., Ignatiev, A., Phys. Rev. B. 28, 7288 (1983).
- 15 Setton, R., J. Mol. Catal., 27, 263 (1984).

- 16 Parry, G.S., Physica Ser., B 105, 261 (1985).
- 17 Rousseaux, F., Tchoubar, D., Tchoubar, C., Guerard, D., Lagrange, P., Hérold, A., Moret, R., Synth. Met., 7, 221 (1983).
- 18 Hérold, A., Springer Ser. Solid State Sci., 38, 7 (1981).
- 19 Estrade-Szwarczopf, H., Helv. Phys. Acta, 58, 139 (1985).
- 20 Enoki, T., Sano, M., Inokuchi, H., J. Chem. Phys., 4, 2017 (1983).
- 21 Guerard, D., Takoudjou, C., Rousseaux, F., Synth. Met., 7, 43 (1983).
- 22 Watanabe, K., Kondow, T., Soma, M., Onishi, T., Tamaru, K., Proc. R. Soc. London Ser., A 333, 51 (1973).
- 23 Gole, J., Merle, G., Pascault, J.P., Synth. Met., 7, 85 (1983).
- 24 Gole, J., Mater. Sci. Eng., 31, 309 (1977).
- 25 Loria, E., Merle, G., Pascault, J.P., Rashkov, I.B., Polimer, 22, 95 (1981).
- 26 Ichikawa, M., Soma, M., Onishi, T., Tamaru, K., J. Catal., 9, 418 (1968).
- 27 Tsuchiya, S., Misumi, T., Ohyye, N., Imamura, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55/10/, 3089 (1982).
- 28 Tsuchiya, S., Yamamoto, S., Imamura, H., Synth. Met., 6/1/, 1 (1983).
- 29 Ottmers, D.M., Rase, H.F., Ind. Eng. Chem. Fundam., 5, 302 (1966).

- 30 Lalancette, J.M., Rollin, G., Dumas, P., Can. J. Chem., 50, 3058 (1972).
- 31 Podall, H., Foster, W.E., J. Org. Chem., 23, 401 (1958).
- 32 Foster, W.E., U.S. Patent 3.160.670 (1964).
- 33 Mashinskii, V.I., Postnikov, V.A., Novikov, Y.N., Lapidus, A.L., Vol'pin, M.E., Eidus, Y.T., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 9, 2018 (1976).
- 34 Hérold, A., "Intercalated Materials" (F. Levy, Ed.), pp. 323-421 Reidel, Dordrecht, 1979.
- 35 Wertheim, G.K., Solid State Commun., 38, 633 (1981).
- 36 Flandrois, S., Masson, J.M., Rouillon, J.C., Gaultier, J., Hauw, C., Synth. Met., 3, 1 (1981).
- 37 Kalnin, J.L., Goldberg, H.A., Extr. Abstr. Program - - Bienn. Conf. Carbon, 1981, 15th, 367.
- 38 Corriu, R.J.P., Fernandez, J.M., Guérin, C., J. Organomet. Chem., 192, 347 (1980).
- 39 Le Normand, F., Fajula, F., Gault, F., Sommer, J., Nouv. J. Chim., 6/9/, 417 (1982).
- 40 Imamura, H., Tsuchiya, S., Zeitschr. Phys. Chem. Neue Folge, 125, 251 (1981).
- 41 Sommer, J., "Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems" (R. Setton, Ed.), pp. 411-419. Reidel, 1986.
- 42 Volta, J. C. Desquesnes, W., Moraweck, B., Coudurier, G., React. Kinet. Catal. Lett., 12/3/, 241 (1979).
- 43 Volta, J.C., Synth. Met., 4, 319 (1982).

- 44 Vaishnava, P.P., Montano, P.A., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1983, 20 (Intercalated Graphite), 397-402.
- 45 Ichikawa, M., Naito, S., Kawase, K., Kondo, T., Tamaru, T., Offenlegungsschrift, 2, 149 (1972).
- 46 Kikuchi, E., Ino, T., Morita, Y., J. Catal., 57, 27 (1979).
- 47 Kikuchi, E., Koizumi, A., Aranishi, Y., Morita, Y., Sekiyu Gakkaishi, 25/6/, 360 (1982).
- 48 Aika, K., Yamaguchi, T., Onishi, T., Appl. Catal., 23, 129 (1986).
- 49 Vol'pin, M.E., Novikov, N., Kopylov, V.M., Khananashvili, L.M., Kakuliya, B., Synth. Met., 4, 331 (1982).
- 50 Saunders, K.G., Fryer, J.R., Proc. London Int. Carbon Conf., 5th 2, 738-744 (1978).
- 51 Ebert, L.B., Preprints, Div. Petr. Chem., Amer. Chem. Soc., 22/1/, 69 (1977).
- 52 Novikov, Y.N., Lapkina, N.D., Vol'pin, M.E., Kinet. Katal., 17, 1537 (1976).
- 53 Ilchenko, N.I., Maksimovich, N.P., Novikov, Y.N., Golodets, G.I., Vol'pin, M.E., Kinet. Katal., 21/6/, 1463 (1980).
- 54 Freeman, L.A., Smith, D.J., Fischer, R.M., Inst. Phys. Conf. Ser., (1979), (Published 1980) 52, Elec. Microsc. Anal., 439-440.
- 55 Smith, J.D., Fischer, R.M., Freeman, L.A., J. Catal., 72, 51 (1981)

- 56 Slinkin, A.A., Novikov, Y.N., Pribitkova, N.A.,
Leznover, L.J., Rubinstein, A.M., Vol'pin, M.E.,
Kinet. Katal., 14, 633 (1973).
- 57 Smith, G.V., Molnár, Á., Khan, M.M., Ostgard, D.,
Yoshida, N., J. Catal., 98, 502 (1986).
- 58 Notheisz, F., Zsigmond, G.Á., Bartók, M., J. Chromatog.,
241, 101 (1982).
- 59 Evans, J.W., Wainwright, M.S., Bridgewater, A.J.,
Young, D.J., Appl. Catal., 7, 75 (1983).
- 60 Bartók, M., Molnár, Á., Bucsi, I., 8th Int. Congress
on Catalysis, Berlin (West), 1984.
- 61 van Hardeveld, R., Hartog, F., Adv. Catal., 22, 75
(1972).
- 62 Bartholomew, C.H., Boudart, M., J. Catal., 25, 173
(1972).
- 63 Yacamán, M.J., Ocana, T., Phys. Stat. Sol., 47, 671
(1977).
- 64 Yacamán, M.J., Dominguez, J.M., J. Catal., 64, 213
(1980).
- 65 Dominguez, J.M., Yacamán, M.J., J. Catal., 64, 223
(1980).
- 66 Wu, L.N., Phillips, J., Surf. Sci., 183, 463 (1987).
- 67 Gallezot, P., Leclercq, C., Mutin, I., Nicot, C.,
Richard, D., J. Microsc. Spectrosc. Electron., 10,
479 (1985).
- 68 Geldof, H., Wibaut, J.P., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas,
67, 110 (1948).

- 69 Egloff, G., Morrell, J.C., Thomas, G.L., Bloch, H.S.,
J. Am. Chem. Soc., 61, 3571 (1939).
- 70 Ewell, R.H., Hardy, P.E., J. Am. Chem. Soc., 63 3465
(1941).
- 71 Senderens, J.B., Compt. Rend., 176, 813; 177, 15
(1923).
- 72 Marvel, C.S., Org. Synth. 5, Wiley, New York 1925.
- 73 Hershberg, E.B., Ruhoff, J.R., Org. Synth., 17, 27
(1937).
- 74 Waterman, H.I., Van Westen, H.A., Rec. Trav. Chim.
Pays-Bas, 48, 637 (1929).
- 75 Kistiakowsky, G.B., Ruhoff, J.R., Smith, R.A.,
Vaughan, W.E., J. Am. Chem. Soc., 58, 137 (1936).
- 76 Schurman, J., Boord, C.E., J. Am. Chem. Soc., 55,
4932 (1933).
- 77 Prileshajew, L., Zentralblatt, I. 1280 (1911).
- 78 Sirokmán, G., Mastalir, Á., Molnár, Á., Bartók, M.,
Schay, Z., Guzzi, L., (közlemény megjelenés alatt).
- 79 Boersma, M.A.M., "Advanced Materials in Catalysis",
Academic Press, New York (1977).
- 80 Olah, G.A., Kaspi, J., Bukala, J., J. Org. Chem.,
42, 4187 (1977).
- 81 Bartók, M., Molnár, Á., Notheisz, F., Zsigmond, G.Á.,
9th N. Am. Meeting. Catal. Soc., Houston (1985), B-23.
- 82 Molnár, Á., Mastalir, Á., Bartók, M., (közlemény meg-
jelenés alatt).
- 83 Bewer, G., Wichman, N., Boehm, H.P., Mater. Sci. Eng.
31, 73 (1977).

- 84 Vara Prasad, J.V.N., Samuelson, A.G., Pillai, C.N.,
J. Catal., 75, 1 (1982).
- 85 Notheisz, F., Kandidátusi értekezés, Szeged (1982).
- 86 Sirokmán, G., Mastalir, Á., Molnár, Á., Bartók, M.,
Schay, Z., Gucci, L., 18th Bienn. Conf. Carbon,
Worcester, Mass. 1987, Proc., pp. 127-128.
- 87 Flynn, P.C., Wanke, S.E., J. Catal., 37, 432 (1975).
- 88 Ehrburger, P., Mahajan, O.P., Walker, P.L., J. Catal.,
43, 61 (1976).
- 89 Boudart, M., Advanc. Catal. Relat. Subj., 20, 153
(1969).
- 90 Segal, E., Madon, R.J., Boudart, M., J. Catal., 52,
45 (1978).

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Hálás köszönetemet fejezem ki témavezetőimnek, DR. BARTÓK MIHÁLY tanszékvezető egyetemi tanárnak és DR. MOLNÁR ÁRPÁD egyetemi docensnek, amiért lehetővé tették számomra az értekezés elkészítését; munkámat mindvégig figyelemmel kísérték, és értékes elméleti és gyakorlati tanácsaikkal támogatták.

Köszönet illeti DR. SIROKMÁN GÉZA egyetemi adjunktust az XPS-mérések elvégzéséért, valamint hasznos észrevételeiért.

Megköszönöm DR. NOTHEISZ FERENC egyetemi docens ösztönző szakmai támogatását, amellyel elősegítette az értekezés elkészülését.

Köszönettel tartozom OCSKÓ JÓZSEF technikusnak a kísérleti munkában nyújtott segítségéért.