

A CIKLOPROPÁN VÁZIZOMERIZÁCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA

MÓDOSÍTOTT NaY ZEOLITOKON

Doktori értekezés

Hannus István

okleveles vegyész

József Attila Tudományegyetem

Alkalmazott Kémiai Tanszéke

S z e g e d

1978



Tartalom

	oldal
1. Bevezetés	
2. Irodalmi áttekintés	3
2.1. A ciklopropán elektronszerkezete	3
2.2. A ciklopropán vázizomerizációja	6
2.2.1. Termikus izomerizáció	6
2.2.2. Katalitikus izomerizáció	7
2.3. Az alkálifém-zeolitok katalitikus centrumainak természete	9
3. Célkitűzések	13
4. Kisérleti rész	14
4.1. A kísérleti berendezés	15
4.2. A felhasznált anyagok	17
4.3. A katalizátor előkészítése	17
4.3.1. Az alkalmazott katalizátorminták	17
4.3.2. Tablettázás	19
4.3.3. A katalizátor aktiválása a reaktorban	19
4.4. A kinetikai mérések menete	20
5. Kisérleti eredmények	22
5.1. Előkísérletek az optimális reakció- körülmények kiválasztására	22
5.1.1. A katalizátor aktiválási hőmérsékletének hatása	22
5.1.2. A tablettázási nyomás és a szemcseméret hatása	23



	oldal
5.1.3. Kísérletek katalizátor porral	24
5.2. Kinetikai mérések	25
5.2.1. A ciklopropán vázizomerizációjának kinetikájáról	25
5.2.2. A Ca^{2+} -ionok hatása a NaY zeolit katalitikus aktivitására	26
5.2.3. Inaktív NaY készítése és alkalmazása	27
6. Az eredmények értékelése	31
6.1. A diffúzió szerepe	31
6.2. Kinetikai értékelés	33
7. Összefoglalás	41
8. Irodalom	42
Függelék /ábrák, táblázatok/	

1. Bevezetés

Jelen munka része az Alkalmazott Kémiai Tanszéken folyó katalitikus kutatásoknak, melyek különböző szénhidrogén reakciókban a zeolitok viselkedését hivatottak felderíteni.

Annak, hogy a zeolitok felületi tulajdonságait, kristálykémiaiáját és ezzel összefüggő katalitikus aktivitását vizsgáljuk különféle szerveskémiai átalakulásokban, a következő okai vannak:

- a zeolitok az utóbbi évtizedekben a petrokémiai ipar legfontosabb katalizátoráivá váltak és évi felhasználásuk jelenleg több százezer tonna,
- a vegyipar fejlődésére gyakorolt hatásuk a Haber-féle ammónia szintézisével és a Ziegler-Natta polimerizációs katalizátorok kidolgozásával vetekszik,
- szokatlanul magas katalitikus aktivitásuk és szelektivitásuk, amit elsősorban ioncserélő képességüknek és molekulaszűrő tulajdonságaiknak köszönhetnek, új távlatokat nyitott a heterogén katalízis területén,
- kémiai és termikus stabilitásuk lehetővé teszi gyártásuk és katalitikus aktivitásuk reprodukálhatóságát,
- a legalkalmasabb anyagok az Al-szilikát katalizátorok aktív helyei természetének tanulmányozására és az általuk katalizált, különböző szénhidrogén reakciókban a szerves molekulák aktiválási módjának meghatározására.

Azt pedig, hogy modell reakcióként a ciklopropán váz-izomerizációját választottuk, a következő indokok támasztják alá:

- a reakció egyike a legegyszerűbb heterogén katalitikus izomerizációs folyamatoknak, az ún. $A \rightleftharpoons B$ reakcióknak;
- az irodalomban elég sok információ található tesztreakcióként való alkalmazásáról;
- az unimolekulás homogén bomlás analógiájára közelítőleg látszólagos első renddel írható le a heterogén izomerizáció.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A ciklopropán elektronszerkezete

Mivel a kémiai viselkedést döntően a molekula elektroneloszlása határozza meg, érdemes megismerkedni a ciklopropán elektronszerkezetével. A ciklopropán molekula három C-atomjának konfigurációja jól definiált, hiszen egyoldalú háromszöget alkotnak. A szén - hidrogén kötések szöge viszont már nem ennyire egyértelmű. Elektron diffrakciós vizsgálatokból származó adatok 114° és 118° között változnak, Bastiensen és munkatársai például $115,1 \pm 1,0^\circ$ értéket adtak meg [1]. Walsh 1947-ben felvetette [2], hogy ez a kötésszög lényegében megfelel a szénatom sp^2 hibridizációjának. Mindegyik hidrogénatom felé egy-egy sp^2 hibridpálya irányul, a harmadik pedig a gyűrű közepe felé. A fennmaradó "p" pályák ennek megfelelően a gyűrű síkjában találhatóak és a szénatomokat összekötő egyeneseken kívüli térben kerülnek egymással fedésbe. Ezt illusztrálja az 1. ábra, melyen a hidrogén atomhoz vezető kötések nincsenek feltüntetve.

A modellnek megfelelően, a gyűrű belsejében átfedő három sp^2 pályán két elektron, a három külső "p" pályán négy elektron található. Emiatt a gyűrű síkjában, a szénatomok alkotta háromszögön kívül, nagy elektronsűrűség jelentkezik, míg a gyűrű közepét alkotó tér alkalmas további elektronok felvételére.

Coulson és Moffitt kifejlesztették a ciklopropán hajlított kötésű /"bent-bond"/ modelljét [3], eszerint a szén-atomok közötti pályák $sp^{4,12}$ hibridizációjúak, míg a szén-hidrogén kötések $sp^{2,28}$ hibridek. Az $sp^{4,12}$ hibrid pályák tengelyei 104° -ot zárnak be egymással, így az eltérés az idealizált 60° -tól, azaz a "hajlás", 22° .

Randic és Maksic számításaik eredményeként a szén-szén kötésekre sp^5 , a szén-hidrogén kötésekre sp^2 hibrid pályákat kaptak mint optimális konfigurációt.

Bernett megmutatta [5], hogy a Walsh-modell a "bent-bond" modellbe transzformálható és megkapjuk a Randic és Maksic által számított sp^5 hibrid pályákat. A szénatomoknak ez a kétféle hibridizációja látszik a 2. ábrán. Két sp^2 pálya fordítódik a szén-hidrogén kötésekre, a harmadik sp^2 és a "p" pálya lineáris kombinációjából megkapjuk a két sp^5 pályát, ami a szén-szén kötésekre használandó.

A ciklopropán elektroneloszlásának elméleti vizsgálata során minden szerző eljutott arra a következtetésre, hogy a legnagyobb mértékben betöltött molekulapályák "p" függvényei a gyűrű síkjában és a C-C tengelyen kívül fednek át; tehát a gyűrűn kívül viszonylag nagy elektronsűrűség található, és így a gyűrű belsejében viszonylagos elektronhiány lép fel.

Ezeknek a sajátságoknak az alátámasztására szolgálnak a különböző ciklopropán származékok konformációs vizsgálataiból [6] származó tapasztalatok. Így a ciklopropán-karboxaldehyd



két stabilis konformációja reprezentálja azt a két geometriai elrendeződést, amely a legelőnyösebb a karbonil csoport π -kötésű tere és a ciklopropil gyűrű külső, nagy elektronsűrűségű része közötti átfedés megvalósulása szempontjából. A ciklopropil-amin és ciklopropil-foszfin konformációs viselkedése pedig a gyűrű közepének kis elektronsűrűségére utal, mivel a kísérletileg megfigyelt konformációban a nitrogén illetve a foszfor magányos elektronpárja a gyűrű közepé fölé kerül.

2.2. A ciklopropán vázizomerizációja

A háromtagú ciklopropán gyűrű feszülési energiája /az a belsőenergia-többlet, ami a ciklo-hexánhoz képest az egy $-CH_2-$ csoportra jutó égéshőben jelentkezik/ $108,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, ezért a gyűrű könnyen felhasad, és irreverzibilisen propilén keletkezik. Ezt a vázizomerizációt, elsősorban elméleti jelentősége miatt, modell reakcióként, mind homogén fázisban, mind heterogén fázisban, különböző katalizátorokon részletesen vizsgálták.

2.2.1. Termikus izomerizáció

A ciklopropán termikus izomerizációjára vonatkozó első gondos kinetikai vizsgálat Chambers-től és Kistiakowsky-től származik [7]. Sztatikus rendszerben, $742,6-791,6 \text{ K}$ hőmérséklet-tartományban megállapították, hogy a reakció homogén és unimolekulás, az aktiválási energiája pedig 273 kJ mol^{-1} .

Azt, hogy az izomerizáció valóban egyetlen lépésben játszódik le Weston bizonyította [8]. Tríciummal jelzett ciklopropán reakciója során számottevő izotópeffektust észlelt, ami arra utal, hogy a termikusan gerjesztett molekulák átalakulása a C-C kötés hasadása mellett C-H kötések egyidejű felszakadásával is jár. Így az átalakulás primer terméke maga a végtermék propilén kell legyen, és nem egy

$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ biradikális, mely egyetlen C-C kötés felszakadásával képződhetne.

2.2.2. Katalitikus izomerizáció

A ciklopropán katalitikus izomerizációját már a század első éveiben vizsgálták fém platinán és alumíniumon [9].

Az első részletes vizsgálat Roberts-től származik 1959-ből, aki különféle szilárd savas katalizátorokon vizsgálta az izomerizációt [10]. Cirkóniumalumínium-szilikát katalizátoron meghatározta a látszólagos aktiválási energiát is, ami 373-408 K hőmérséklet-tartományban $79,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nek adódott. A reakció rendjét nem határozta meg. Feltételezte, hogy a keletkező propilénnek inhibíciós hatása van, és az izomerizáció n-propil karbónium ion közbenső terméken keresztül játszódik le. Nagy konverzióknál a propilénen kívül nagyobb C-atomszámú termékeket is talált, 1 % körüli mennyiségben. Ezek a termékek, véleménye szerint, a propilén dimerizációját követő diszproporcionálódás és hidrogén transzfer révén keletkeztek.

Habgood és munkatársai különböző X és Y típusú zeolitonokon vizsgálták az izomerizációt impulzustechnikával, mikrokatalitikus reaktorban. Ez a technika alkalmas a látszólagos első rend szerint lejátszódó heterogén katalitikus reakciók kinetikai értékelésére [11-13]. NaY-on a látszólagos sebességi állandók hőmérséklet függése alapján meghatározott látszólagos aktiválási energia $103,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nek, a ciklopropán kísérletileg mért adszorpciós hője pedig $40,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nek

adódott. A homogénfázisú reakció 273 kJ mol^{-1} aktiválási energiájával [7] a fenti két adat összege: $143,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ vethető össze.

Hall és munkatársai alumínium-szilikátokon tanulmányozták a ciklopropán vázizomerizációját. A reakció látványos rendje nulla és egy között változott a reaktáns nyomásától függően, és a hőmérséklet emelésével egyre inkább megközelítette az egységet. Mérési eredményeiket Langmuir-Hinshelwood kinetikával irták le [14]. Az izomerizáció mechanizmusának felderítésére izotóp nyomjelzéses vizsgálatot is végzett mindkét kutatócsoport /deutériummal/ [13, 14]. Megállapították, hogy az izomerizáció átmeneti komplexe egy nem-klasszikus alkil kation, ún. "élen" protonált ciklopropán, mely a 3. ábrán látható. A lehetséges protonált ciklopropánok közül ez a forma valószínűsíthető legjobban a molekula elektronszerkezete alapján, és a szemempirikus számítások is ezt találták energetikailag a legkedvezőbbnek [15, 16]. Az első kísérleti bizonyítékot Baird és Aboderin szolgáltatotta [17] a ciklopropán D_2SO_4 -os szolvólizálásával, amikor is a keletkezett 1-propanolban a deutérium eloszlását csak protonált ciklopropán köztitermékek feltételezésével tudták magyarázni.

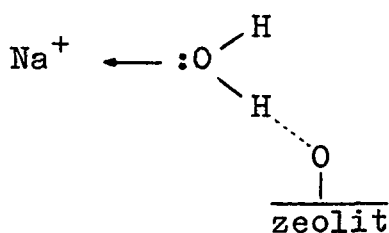
Ujában Curthoys és munkatársai tanulmányozták a ciklopropán adszorpcióját infravörös technikával HY-zeoliton, és kvalitatív megállapításokat is tettek a végbemenő reakciókra [18]. A HY-ban három OH-sávot figyeltek meg 3740, 3647 és

3547 cm^{-1} -nél. A 3740 cm^{-1} -nél lévő sáv a zeolit rácsot lezáró szilanol csoportoknak tulajdonítható [19]; a 3547 cm^{-1} -es sáv a ~~ke~~ szodalit cellát összekötő hexagonális prizmában elhelyezkedő és ezáltal hozzáférhetetlen OH-csoportoktól származik [20]; a 3647 cm^{-1} -nél jelentkező erősebb abszorpciós sáv a jól hozzáférhető OH-csoportok jellemzője. Véleményük szerint a ciklopropán ezekhez az OH-csoportokhoz kötődik H-hid kötéssel. Szobahőfokon dominál a fiziszorpció, mivel az adszorbeált ciklopropán jelentős része eltávolítható evakuálással. A hőmérséklet növelésekor /473 K-ig/ a fiziszorpció egyre inkább visszaszorult. A szobahőfokú adszorpciót követően, 423 K-en történő evakuálással eltávolítva és összegyűjtve a deszorbeált anyagot, tömegspektrométerrel sikerült megállapítani, hogy az főtömegében i-bután, melynek keletkezésére sajátos, CH_3^+ karbónium ion köztiterméket feltételező mechanizmust javasoltak. 473 K-en is vizsgálták a ciklopropán adszorpcióját. Az infravörös spektroszkópiás csúcsokból propilénre és aromás szénhidrogének jelenlétére is következtettek.

2.3. Az alkálifém-zeolitok katalitikus centrumainak természete

Habgood és munkatársai megállapították, hogy a ciklopropán izomerizációban az alkálifém-X és Y zeolitok katalitikus aktivitása viztartalmukkal változtatható [12], ami arra enged következtetni, hogy az izomerizáció Brönsted savcentrumokon

megy végbe. Véleményük szerint ugyanis végbemegy a következő kölcsönhatás:



Bár ez a kölcsönhatás ahhoz nem lehet elég erős, hogy infravörös spektroszkópiával kimutatható Brönsted centrumokat hozzon létre, mégis lehetséges protonforrás a szénhidrogén reakciókhoz. Elképzelésüket az a kísérleti tapasztalat támasztotta alá, hogy ciklopropán \rightarrow propilén izomerizációban a katalizátorok a következő aktivitási sorrendet mutatták: $\text{LiX} > \text{NaX} > \text{KX}$, ami egyezik az alkálifém ionok növekvő átmérőjének, illetve az ezáltal csökkenő polarizáló képességének sorrendjével.

A CaY zeolitokban a Brönsted centrumok kialakulásáért a kristályrácsban elhelyezkedő és túlnyomórészt a 4. ábra szerint hidrolizált Ca^{2+} -ionok a felelősek, amint azt Rabo és munkatársai már 1960-ban megállapították [21].

Hall és munkatársai arra a következtetésre jutottak, hogy a NaY-ban is a szennyezésként jelenlévő Ca^{2+} ionok, ill. a víz heterolitikus bomlásakor képződő és a rács O^{2-} ionjaihoz kötött H^+ ionok az aktivitás hordozói. A Ca^{2+} tartalmat csökkentve a NaY katalitikus aktivitása /melyet a butén-1 izomerizáció sebességével jellemeztek/ ugyancsak csökken és határ-

értékben zérushoz tart [22].

Habgood munkacsoportjának eredményei nem mondanak el-
lent az előzőeknek, mert ők is megjegyezték, hogy a nagy
tisztaságú minták kisebb aktivitásúak voltak. Továbbá azt
találták, hogy az adszorpciós helyek száma sokkal nagyobb,
mint a katalitikusan aktív helyek száma, mert a ciklopropán
retenciós térfogata nem változott a katalizátor aktivitásá-
val.

Flockhart és munkatársai dehidroxilezett HY mintákon
végzett kísérletek alapján arra a következtetésre jutottak,
hogy a Brönsted centrumokon kívül más jellegű /valószínűleg
Lewis típusú/ centrumok is katalizálni képesek a ciklopropán
izomerizációját [23]. Azt találták ugyanis, hogy az aktivitás
vs. aktiválási hőmérséklet görbén a 600 K-en jelentkező /és
Brönsted centrumoknak tulajdonított/ aktivitásmaximumon kívül
900 K környezetében egy második maximum is fellép. Ha a kísér-
leti eredmény helyességét nem is vonjuk kétségbe, a magyará-
zat eléggé elgondolkodtató, ugyanis az első maximum után el-
vileg monoton csökkenő görbét kellene kapni a magasabb hőmér-
sékleten bekövetkező rácsösszeomlásig.

Megjegyezzük, hogy Hall és munkatársainak Al-szilikáto-
kon végzett vizsgálatainak során is felmerült az a kérdés, hogy
vajon a Lewis centrumon, hidridion elvonással képződő $C_3H_5^+$
karbóniumion /alkenil kation/ vagy a Brönsted centrumon, pro-
tonfelvétellel kialakuló $C_3H_7^+$ ion játsza-e a köztitermék sze-

repét [14]. Nincs kizárva, hogy mindkét esetben $C_3H_7^+$ ion a köztitermék, mert a reakció kezdetén, a friss katalizátoron létrejövő "kocszos" képződmény protonforrásként szolgálhat, tehát a Flockharték kísérletében tapasztalt második aktivitásmaximumnak is ez lehet a magyarázata.

3. Célkitűzések

A ciklopropán vázizomerizációját tesztreakcióként használják különböző katalizátorok és reaktortípusok összehasonlítására. Ennek okai a következők:

- a reakcióelegyben elvileg csak két komponens van, melyek könnyen meghatározhatók;
- a reakció viszonylag alacsony hőmérsékleten, igen kis aktivitású katalizátoron is végbemegy;
- a reakciót Brönsted-savas csoportok katalizálják, tehát alkalmazhatók a közismerten jól definiált szerkezetű zeolitok;
- az izomerizáció látszólagos rendje ciklopropánra jó közelítéssel egységnyi.

Az irodalom áttekintése után nem nehéz arra a következtetésre jutni, hogy a helyzet ennél lényegesen bonyolultabb, mivel az izomerizáció több egymással összekapcsolt részfolyamat eredője. Jelen munka célkitűzése az alábbiakban összegezhető:

1. tisztázni kívántuk a ciklopropán vázizomerizációjának kinetikáját különféle Na/Ca/Y típusú katalizátorokon;
2. megvizsgálni, miként befolyásolja a reakció kinetikáját a tablettázott, letört és szitált katalizátor szemcse mérete ill. azzal összefüggő primer porozitása;
3. adatokat kívántunk szereznünk arról, hogy a katalizátor milyen centrumai aktívak a reakcióban;

- 4. ellenőrizni, hogy a reakció kinetikája összhangban van-e a látszólagos első renddel;
- 5. javaslatot kívántunk tenni olyan mechanizmusra, amivel magyarázhatók a kinetikai és egyéb vizsgálatokkal kapott eredmények.

4. Kísérleti rész

4.1. A kísérleti berendezés

A kísérleti berendezés vázlata az 5. ábrán látható.

A berendezés fő részei a következők:

4.1.1. A vákuumrendszer egy olajrotációs /A/ és egy higanydiffúziós /B/ szivattyúból áll, melynek segítségével két fokozatban érhető el a kívánt 10^{-2} Pa/ vákuum.

4.1.2. A gázbemérőrendszer tartalmazza a /C/ bemérőgömböket, melyek térfogatát a készülékbe való beépítés előtt kalibráltuk, a /D/ bemérőcsonkokat a higanyos lefújó szelepekkel és az /E/ kétszáras higanymanométert.

4.1.3. A sztatikus, cirkulációs reaktor két fő része az /F/ mágneses, cirkulációs szivattyú /szállítóteljesítménye $\sim 17 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, atmoszférikus nyomáson/ és a /G/ reaktor, melynek részletes rajza a 6. ábrán látható. A cirkuláló gázelegy egy spirális előmelegítő csövön keresztül jut a katalizátorra, melyet a reaktor aljába beforrasztott G1-es szűrőbetéten helyeztünk el, tablettatöredék formájában. A katalizátorágy hőmérsékletét a reaktorba bevezetett vas-konstantán termoelem segítségével mértük. A reaktort egy termosztátkályhába /H/ helyeztük, melyben 873 K-ig tudtuk a hőmérsékletet ± 1 K pontossággal állandó értéken tartani. A gázcirkulációs kör térfogatát gázvolumetrikus kalibrációval határoztuk meg /nitrogén felhasználásával/, A $0,19464 \text{ dm}^3$ ekvivalens térfogat /olyan rendszer térfogata, melynek anyagtartalma szobahőmérsékleten

megegyezik a reaktor-rendszer anyagtartalmával/ a szoba-hőmérsékleten lévő cirkulációs szivattyú és üvegvezetékek térfogatából /0,1257 dm³/, valamint a reakció hőmérsékletén lévő reaktortérfogatból /573 K-en 0,0707 dm³/ adódott össze.

A reaktortér nyomását egyszáras manométerrel /I/, illetve, a készülék átépítése után, Datametrics digitális kijelzésű nyomásmérővel mértük, melyeket előzőleg az /E/ két-száras higanymanométerhez kalibráltunk.

Néhány kísérletben nem szemcsés, hanem poralakú katalizátort mértünk a reaktorba. Ilyenkor a gázcsatornák kialakulásának megakadályozására, a reaktort laboratóriumi rázógéppel rezegtettük. Ebben az esetben a reaktor két szárát üvegspirál közbeiktatásával csatlakoztattuk /forrasztottuk/ a vákuumkészülékhez.

41.4. A mintaelemző rendszert lényegében egy gázkromatográf képezte. A reaktorban cirkuláltatott gázelegyből egy Carlo-Erba 128-3 típusú mintavevő csappal /K/ vettünk mintát. A 0,5 cm³ mintatérfogat többszöri mintavétel esetén nem hanyagolható el a cirkulációs kör térfogatához képest, ezért a kinetikai görbék pontos értékelésénél megfelelő korrekcióval figyelembe vettük az ebből adódó anyagtartalom csökkenést.

Tekintettel arra, hogy mintavételkor, a csapfordítás révén, a gázkromatográf N₂ vivőgáza bejut a reakciórendszerbe, a vivőgázt, a /kiindulási/ reakció elegybe adagolt N₂-hoz hasonlóan, aktivszénen és molekulaszűrőn átvezetve tisztítottuk.

Az elemzéseket 5710 A típusú Hewlett Packard gázkromatográf-fal végeztük, melynek vivőgázrendszerét úgy kellett alakítanunk, hogy alkalmas legyen az említett mintavető csap segítségével történő mintavételre is. Az analízishez lángionizációs detektort használtunk. A 4 m hosszú és 3 mm belső átmérőjű kromatográfiás kolonna celite töltetű volt, melyre 20 % BMEA-t (bis/2-metoxi-etil/-adipát) vittünk fel. Az elválasztást 313 K-en végeztük. A N_2 vivőgáz áramlási sebessége $0,5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ volt.

4.2. A felhasznált anyagok

A ciklopropán FLUKA gyártmányú 99,8 % tisztaságú volt /0,2 % propán/, melyet további tisztítás nélkül használtunk fel.

A propilén 99 % tisztaságú, a NaN_3 szintén p.a. minőségű MERCK készítmény volt.

Az ioncserékhez p.a. vegyszereket használtunk fel.

4.3. A katalizátor előkészítése

4.3.1. Az alkalmazott katalizátorminták

Vizsgálatainkban két alapkatalizátort használtunk, mindkettő az Union Carbide Corporation által gyártott SK 40 típusú NaY zeolit volt. Az 1. katalizátor gyártási száma: 1280-133, a 2.-é 3606-224. Az általunk használt 3.

számú katalizátort az 1.-ből készítettük $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú Na-acetát oldatban végrehajtott többszöri ioncserével, majd enyhén lúgos desztillált vízzel gondosan mostuk /pH = 10/.

A 4. katalizátort szintén az 1.-ből kiindulva kaptuk úgy, hogy annak Ca^{2+} -ion tartalmát 0,25 %-os CaCl_2 oldatban végrehajtott ioncserével növeltük. Az 5. egy szovjet NaY volt, amit L.I. Piguzova szintetizált /Inst.Neft.Prom., Moszkva/.

Az 1.-5. katalizátorok Ca^{2+} tartalmát EDAX /Energy Dispersion Analysis of X-rays/ és röntgen fluoreszcenciás analízissel /XFLA/ határoztuk meg.

A 6.-13. katalizátorok NaN_3 -dal módosított minták. A 6. katalizátor úgy készült, hogy $5 \cdot 10^{-3}$ kg exszikkátor száraz 2. katalizátorhoz $2 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3$ NaN_3 oldatot adtunk, /melynek koncentrációja $5 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3$ volt/, és azt infra-lámpa alatt állandó keverés közben szárítottuk.

A 7. katalizátor úgy készült, hogy a 2. katalizátort, melyet előzőleg 473 K-en kiszáritottunk, /mechanikusan/ összekevertük NaN_3 porral.

A 8.-13. katalizátor készítési módja a következő volt: $5 \cdot 10^{-3}$ kg 2. katalizátort /473 K-en végzett szárítás után/ $4 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3$ NaN_3 oldattal zárt edényben 353 K-en, 6 óra hosszát kezeltünk. A NaN_3 oldatok koncentrációja mintáról mintára változott. A zeolit mintákat a kezelés után G4-es üveg-szűrőn leszűrtük és szárítottuk. A zeolitok NaN_3 tartalmát az oldat koncentrációjának ismeretében, a nedves minta súly-

növekedése alapján számítottuk. A katalizátorok analitikai adatai az I. táblázatban láthatók.

4.3.2. Tablettázás

A fenti katalizátorok porát tablettákká préseltük, összetörtük és szitáltuk. Csak a megfelelő szemcseméretű szitafrakcióját mértük be a reaktorba. Kivételt képeztek a porkatalizátoros mérések, amikor a korábban már említett, speciálisan átalakított reaktorba az eredeti katalizátor por került.

A tablettázás standard körülményei a következők voltak: 10 mm átmérőjű hengeres présformába 0,7 g exszikkátor-száraz zeolitot mértünk be, és azt 30 s időtartamig a kívánt présnyomáson tartottuk.

Az alkalmazott présnyomások 0,3; 0,5; 0,7 és 1 GPa voltak. A tablettatörmelékből a 0,2-0,4; 0,4-0,6 és a 0,6-1,0 mm-es szitafrakciókat használtuk. A mérések túlnyomó részében a 0,5 GPa présnyomáson készült tabletták 0,4-0,6 mm-es szitafrakcióját alkalmaztuk.

4.3.3. A katalizátor aktiválása a reaktorban

Minden kísérletben friss katalizátormintát mértünk be a reaktorba. A kísérleti munka első szakaszában a katalizátort folyamatos szivás közben 673 K-re melegítettük a reaktorban, majd oxigént mértünk rá, és cirkuláltatva 2 óra hosz-

szat tartottuk ezen a hőmérsékleten. Ezt követően az oxigént elszívva, folyamatos szívás közben lehűtöttük a reakció hőmérsékletére.

A kísérleti munka további /hosszabb/ szakaszában a fentitől eltérő katalizátorelőkezelést végeztünk. Így a NaN_3 -os kísérletben, és az ezekkel való összehasonlíthatóság érdekében, a különböző Ca-tartalom hatásának vizsgálatára végzett kísérletekben magasabb aktiválási hőmérsékletet alkalmaztunk, oxigénes leégetés nélkül. A felfűtés folyamatos szívás közben /végső nyomás: 10^{-2} Pa/ történt, a hőkezelés 723 K-en 2 órán át tartott.

4.4. A kinetikai mérések menete

A ciklopropán vázizomerizációját az ismertett statikus, cirkulációs reaktorban /állandó anyagtartalmú tankreaktor/ tanulmányoztuk 523-623 K hőmérséklet-tartományban. A kiindulási reakcióelegy általában $6,814 \cdot 10^{-4}$ mól ciklopropánt és $6,066 \cdot 10^{-3}$ mól N_2 -t tartalmazott, a katalizátor $5 \cdot 10^{-4}$ kg tömegű volt. A N_2 hozzáadására a hatékonyabb cirkuláció érdekében volt szükség.

A katalizátor bemérése és előkezelése után beállítottuk a reakció kívánt hőmérsékletét, majd bevezettük a kiindulási reakcióelegyet a reaktorba. Az izomerizációs reakció előrehaladását gázkromatográfiás termékanalizissal követtük. Előre meghatározott időközökben a cirkulációs körből gázmintákat vettünk és a termékanalízis eredménye alapján megszerkesztettük

a kinetikai görbékét. Az egyszerűség kedvéért elsőrendű reakciót feltételezve, látszólagos sebességi állandóval jellemeztük az egyes kinetikai méréseket. Eme látszólagos sebességi állandó értékeket vagy a reakció felezési idejéből számoltuk, vagy a mérési adatokból határoztuk meg lineáris regresszióval.

5. Kísérleti eredmények

5.1. Előkísérletek az optimális reakciókörülmények kiválasztására

5.1.1. A katalizátor aktiválási hőmérsékletének hatása az izomerizáció sebességére

Először megvizsgáltuk, hogy ha a katalizátor mintát a reaktorban különböző hőmérsékleten kezeljük, hogyan változik a ciklopropán \rightarrow propilén izomerizáció sebessége /mint már korábban említettük minden kísérlethez friss katalizátort használtunk/.

Az eredmények a 7. ábrán láthatók.

Az irodalommal [23] összhangban azt találtuk, hogy 623 K kezelési hőmérséklet körül nagyobb aktivitás észlelhető, ami azzal magyarázható, hogy a viktartalom csökkenésével a Ca^{2+} ionok erőterében végbemegy a H_2O heterolizise, a jól ismert mechanizmus szerint, CaOH^+ és savas H^+ ionok keletkeznek. A görbéből az is látszik, hogy 673 és 823 K között a reakciósebesség kevésbé változik, tehát a jobb reprodukálhatóság érdekében ebben a tartományban célszerű kiválasztani a katalizátor aktiválási hőmérsékletét.

5.1.2. A tablettázási nyomás és a tablettatöredék szemcseméretének hatása az izomerizáció sebességére

A heterogén katalitikus vizsgálatokban elterjedt gyakorlat, hogy a különböző oxid-katalizátorok porából tablettát készítenek és ezek aprításával hoznak létre olyan szemcseméretű katalizátort, amely lehetővé teszi, hogy a katalizátortöltet aktivitása és hidrodinamikai ellenállása kedvező legyen. Az irodalomban nem találtunk kvantitatív adatokat arra nézve, hogy a présnyomás és a szemcseméret milyen hatást gyakorol a zeolit katalitikus aktivitására. A kívánt információt közvetlenül a ciklopropán-propilén izomerizáció, mint tesztreakció segítségével szereztük meg.

Megvizsgáltuk, hogy a 0,5 GPa présnyomással tablettázott katalizátor különböző szemcseméret frakcióiból vett mintáknál fellép-e pórusdiffúziós gátlás. A II. táblázatban látható az 1. és 5. katalizátorból készült 0,2-0,4; 0,4-0,6 és 0,6-1,0 mm-es szemcsefrakciókon kapott eredmény. Az izomerizáció sebessége /melyet a k látszólagos sebességi állandóval jellemeztünk/ egyértelműen csökken a szemcseméret növelésével.

A tablettázáshoz alkalmazott présnyomás hatásának vizsgálatához az 5. katalizátorból készítettünk tablettákat 0,3; 0,5; 0,7 és 1 GPa présnyomással. Az erre vonatkozó méréseket bemutató 8. ábrán látszik, hogy az azonos tömegű és szemcseméretű /0,4-0,6 mm/ katalizátorminták aktivitása rohamosan

csökken a tablettázási nyomás növelésével.

A katalitikus aktivitás csökkenésének egyik oka az lehetne, hogy a zeolit kristályrács összeomlik a nagy présnyomás hatására. Ezt a feltevést azonban el kellett vetnünk, mert a mintákat röntgenanalízisnek alávetve még a legnagyobb présnyomásnál is /1 GPa/ a zeolit minta teljes mértékben kristályosnak mutatkozott. A katalitikus aktivitás csökkenését okozhatja a katalizátort képező krisztallitok tömörödése is. Ez összhangban van azzal a megfigyeléssel, hogy a présnyomás növelésével az azonos tömegű és átmérőjű tabletták magassága /ill. térfogata/ egyre kisebb /ld. a III. táblázat/.

Mindebből egyértelműen következik, hogy a présnyomás növelésekor tapasztalható aktivitáscsökkenés a zeolit krisztallitok közötti járatok keresztmetszetének csökkenésével fokozódó pórusdiffúziós gátlásra vezethető vissza.

5.1.3. Kísérletek katalizátor porral

A pórusdiffúziós gátlás fentiek szerinti megnyilvánulásainak csökkentésére végeztünk olyan kísérleteket is, amelyekben a reaktorba az eredeti por alakú katalizátorból mértük be a tablettatöredékkel azonos mennyiséget. Hogy a finom porból álló katalizátor-rétegben elkerüljük a lokális tömörödést és a csatornaképződést /ami a katalizátor bizonytalan hányadát kizárná a reakcióból/, a reaktort rezegtettük. A mérések reprodukálhatóságát rontotta, hogy a por katalizátorból a rázás

hatására különböző méretű golyócskák képződtek, és azt sem tudtuk teljes mértékben kiküszöbölni, hogy a katalizátor por le rakodjék a reaktornak a gázcirkuláció szempontjából árnyékolt helyein.

- . -

Az előkísérletek alapján végeredményben a 0,5 GPa nyomással préselt tabletták 0,4-0,6 mm-es szitafrakcióját találtuk mérési körülményeink között a legalkalmasabbnak, és a továbbiakban ezt a katalizátor-készítési módot alkalmaztuk.

5.2. Kinetikai mérések

5.2.1. A ciklopropán vázizomerizációjának kinetikájáról

Ismereteink szerint a sztöchiometrikus, hibahelyeket nem tartalmazó és hőkezelt NaY zeolit nem tartalmaz Brönsted savcentrumokat, és így nem katalizálja a ciklopropán vázizomerizációját. Kísérleteinkben azonban /573 K-en/ jól mérhető izomerizációs sebességekben megmutatkozó katalitikus aktivitást tapasztaltunk a különböző NaY zeolitokon. Az 1. és 2. alapkatalizátoron kapott két tipikus mérés látható a 9. ábrán. Az ordinátán a ciklopropán /a,b/, a propilén /c,d/ mennyiségét és a kettő összegét /e,f/ tüntettük fel. A /g/ görbe az elméleti összanyagmennyiséget jelenti, csökkenése a mintavételből származó anyaghiányt fejezi ki. Az elméleti /g/ és a mért /e,f/ anyagmérleg-görbe közti különbség a

katalizátor felületén adszorbeált anyagmennyiség, ami az aktívabb katalizátornál /e/ jelentősebb. A kinetikai görbéken szembetűnő, hogy nem elsőrendű reakció képét mutatják. A ciklopropán fogyásgörbéje szorpciós effektusra utaló meredek csökkenéssel indul, majd indukciós periódusra jellemző lapos szakasz következik, ami ugyancsak jól látható a propilén képződésénél is. Ilyen jellegzetességek ismeretében csak nagyon durva közelítésként lehet az izomerizációt látszólagos elsőrendű sebességi állandóval jellemezni. Minthogy az irodalomban ilyen adatok találhatóak, az összehasonlíthatóság érdekében is kénytelenek voltunk ezt az utat követni.

A 10. ábrán a kiindulási reakcióelegyhez adott propilén hatása látszik. Itt a kinetikai kép valamivel egyszerűbb, de még mindig tekintélyes indukciós periódus jelentkezik. Még erőteljesebb az allén hozzáadás hatása, amely a következő ábrán látszik /11. ábra/.

A szokott módszert követve, három hőmérsékleten mért látszólagos sebességi állandóból meghatároztuk a látszólagos aktiválási energiát, ami $60,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nek adódott /ld. a 12. ábrát/.

5.2.2. A Ca^{2+} ionok hatása a NaY zeolit katalitikus aktivitására

Annak a szakirodalomból ismert elképzelésnek az alátámasztására, miszerint a NaY-ok katalitikus aktivitása elsősorban a bennük szennyezésként előforduló többértékű ionokra

vezethető vissza, ioncserével változtattuk a NaY Ca-tartalmát, és az így kapott katalizátorokon végrehajtottuk a ciklopropán vázizomerizációját. Az eredményeket a 13. ábrán tüntettük fel. Látszik, hogy a katalizátor aktivitása egyenesen arányos a Ca-tartalommal.

5.2.3. Inaktív NaY készítése és alkalmazása

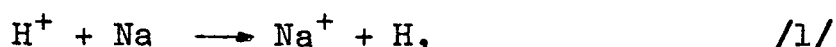
Teljesen inaktív NaY-t úgy lehet előállítani, hogy a Brönsted OH-kat valamilyen ágenssel reagáltatjuk. Erre a célra igen alkalmasak a Na-gőzök. Az irodalomban több cikk foglalkozik zeolitok Na-gőzös kezelésével [24, 25], melynek első, szó szerint látványos eredménye, hogy a belépő Na atom a zeolit rácsban lévő Na^+ ionokhoz kapcsolódik és így például az Y zeolitban képződő Na_4^{3+} ion könnyen gerjeszthető elektronja miatt, szines zeolitot kapunk. Rabo és munkatársai NaY Na-gőzös kezelésével mélybibor színű zeolitot állítottak elő [25].

Munkánkban, a gőzölés körülményessége miatt, NaN_3 bontásával magán a katalizátoron állítottuk elő a Na-gőzt. Ennek a módszernek másik nagy előnye, hogy a NaN_3 mennyiségének változtatásával a Na-gőz mennyisége elvileg egyértelműben változtatható.

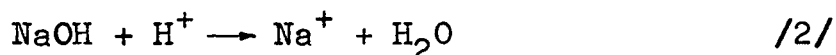
A NaN_3 623 K-en Na-ra és N_2 -re bomlik. A bomlási hőmérséklet valószínűleg függ a részecske méretétől, a szennyvezésektől és a környezet kémiai tulajdonságaitól is.

A zeolit üregeiben /6. katalizátor/ ez a hőmérséklet közel 60 K-nel magasabb a fenti irodalmi értéknél, amint jól látható a 14. ábrán. Itt a NaN_3 -dal kezelt zeolitról távozó gázok mennyisége és minősége látható a minta programozott felfűtése során. A H_2O és a N_2 analízise Balzers kvadrupol tömegspektrométerrel történt. A két maximum 400 és 430 K körüli hőmérsékleten a fiziszorbeált víznek és N_2 -nek tulajdonítható. A másik két N_2 csúcs /650 és 690 K-en/ feltételezhetően a katalizátor külső felületén ill. az üregeiben lévő NaN_3 bomlásából származik. Reaktorunkban is végeztünk hasonló kísérleteket. A felfűtés hatására állandó elszívási sebesség mellett előálló nyomásváltozás látható a 15. ábrán. A mérésekből kitűnt, hogy a NaN_3 megoszlása a NaY krisztallok külső részén ill. belsejében nagymértékben függ a NaN_3 -ot tartalmazó minta készítésének módjától. Sajnos, a NaN_3 felvitelére alkalmazott módszerek közül egyik sem mutatott kielégítő reprodukálhatóságot, viszonylag a 8.-13. minták készítési módja tekinthető a legelfogadhatóbbnak. Bonyolult, heterogén reakcióról lévén szó, a nehézségek nyilvánvalóak. A nátrium parciális nyomását, ill. a Na atomok és a H^+ ionok közötti kölcsönhatás idejét sok tényező befolyásolja /a NaN_3 tartalom, ennek eloszlása, a hőmérséklet program, a szívó teljesítmény stb./.

A NaY katalizátor mintákba a hőkezelés előtt növekvő mennyiségű NaN_3 -ot adagolva el tudtuk érni a H^+ ionok nagymértékű csökkenését, sőt /határértékként/ teljes eltűnését. A H^+ iontartalom csökkenését két reakció eredményezheti:



és a semlegesítési reakció:



/A NaOH az elemi Na-ból képződik, ha a katalizátorban lévő vízzel reagál./

Egyelőre nem sikerült egyértelműen eldönteni, hogy a fenti két reakciólehetőség közül melyik és milyen mértékben játszódik le a valóságban. A 14. és 15. ábrát szemlélve, úgy tűnik, hogy nyomnyi szennyezések jelenléte vagy hiánya hatással van a NaN_3 bomlási hőmérsékletére. Bár az azid bomlási hőmérséklete kb. 100 fokkal meghaladja a Na^+ ionok dehidratálását, alig hihető, hogy víz nincs a zeolit pórusaiban mialatt a Na felszabadul. Mennyisége azonban valószínűleg kevés, így joggal feltételezhető, hogy a H^+ ionok többsége az /1/ uton távozik a rácsból.

A 17. ábrán látható, hogy a kiindulási minta /a 2. katalizátor/ aktivitása két nagyságrenddel csökkent a NaN_3 tartalom növelésével, és ha a minták NaN_3 tartalma 1,12 mól kg^{-1} vagy ennél nagyobb, akkor a zeolit maradék aktivi-

tása gyakorlatilag zérus. Ez a nagyon lassú maradék reakció elvileg megfelel a ciklopropán unimolekulás homogén bomlásának, amit az irodalomban részletesen leírtak [7, 26].

6. Az eredmények értékelése

6.1. A diffúzió szerepe

A II. táblázat adataiból kitűnik, hogy a tablettá töredék formájában felhasznált katalizátor szemcseméretének növekedésével az izomerizáció sebessége csökken. Ugyanez a hatás látszik a 9. ábrán a tablettázási nyomás növelésének hatására. Mindkét effektus pórusdiffúziós gátlással magyarázható.

Az első esetben a szemcsét felépítő zeolit kristallitok /méretük 10^{-6} m nagyságrendű/ közötti pórusok hossza növekszik a szemcseméret növelésével, míg a második esetben azonos szemcseméretnél a kristallitok közötti pórusok átmérőjének csökkenése a felelős az egyre nagyobb pórusdiffúziós gátlásért.

Az 5. katalizátor különböző szemcseméretű frakcióira kapott látszólagos sebességi állandókat a szemcseátmérő függvényében tüntettük fel a Thiele-féle diagrammban, ahol látható az elsőrendű reakcióra érvényes $\eta(\psi)$ görbe is. /17. ábra/. A Thiele-féle transzformációt [27] elvégezve, méréseinkből az derült ki, hogy a pórusdiffúziótól mentes reakció látszólagos elsőrendű sebességi állandója:

$$k_{\max} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

A 8. ábrából látható, hogy 0,4-0,6 mm-es szemcsefrakciók katalitikus aktivitása zérus présnyomásnál kb.

$$k_{\max} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

értékre extrapolálható és mivel ez az érték nagyobb a Thiele módszerrel kapottnál, ezt célszerű elfogadni, mint pórusdiffúzió mentes, látszólagos sebességi együtthatót.

Ezek után kézenfekvő, volt kipróbálni az eredeti zeolit port, mivel ennek szemcséi az eredeti 10^{-6} m méretű/kristallitok. Ezekben a porkatalizátoros mérésekben kapott látszólagos sebességi állandó értéke

$$k_{\max} = 4,5 \pm 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

volt. Ez az érték megerősíti a zérus présnyomásra extrapolált értéket, tehát jó becslésnek tekinthető a

$$k_{\max} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

érték a diffúziógátlás nélküli reakció sebességi állandójára. Ez azt jelenti, hogy a 0,5 GPa nyomással készített tabletták 0,4-0,6 mm-es szemcsefrakcióján kapott értékek kétszeresével kell számolnunk.

Mérési eredményeinkből kitűnik, hogy a diffúzió szerepét igényes mechanizmus vizsgálatoknál nem szabad figyelmen kívül hagyni. A probléma gyakorlati megkerülésének útja a porkatalizátor alkalmazása lenne, ez azonban mérés technikailag eléggé nehezen járható, és a fluidizációs eljárások-

tól eltekintve iparilag is megvalósíthatatlan.

6.2. Kinetikai értékelés

A felezési időből illetve a ciklopropán fogyásgörbéjéből regresszióval számolt látszólagos sebességi állandók alkalmasak voltak arra, hogy a pórusdiffúzió szerepét vizsgáljuk. Ahhoz azonban, hogy a különböző kísérleti körülmények között végzett méréseket össze tudjuk hasonlítani /pl. saját méréseinket irodalmi adatokkal/, pontosabb sebességi állandó megadásra van szükség.

Egy v_2 meleg T_2 hőmérsékletű/ térfogattal és v_1 szobahőmérsékletű T_1 / térfogattal jellemezhető állandó anyagtartalmú tankreaktorban végzett mérések alapján a ciklopropán izomerizációs sebességének látszólagos sebességi állandója a következő egyenlet alapján számítható:

$$-\frac{dP}{dt} = k_1 \cdot P \quad /3/$$

Ha olyan feltételezésekkel élünk, hogy a sebességmeghatározó lépés a nem-klasszikus karbónium ion átalakulása propil karbónium ionná vagy propilénné, és a savas centrumok csak részlegesen borítottak ciklopropánnal /vagy nem-klasszikus kationnal/, akkor a fenti sebességi állandó a következő egyenlet szerint bontható fel:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= \left[\left(\frac{k\lambda K\mathfrak{z}}{N} \right) \frac{\delta v}{\bar{v}} + k^{\#} \frac{v_2}{\bar{v}} \right] \frac{T_1}{T_2} = \\
 &= \left[k_2 \frac{\delta v}{\bar{v}} + k^{\#} \frac{v_2}{\bar{v}} \right] \frac{T_1}{T_2} \quad /4/
 \end{aligned}$$

ahol

k / s^{-1} : a heterogén átalakulás sebességi állandója,

$\delta v / dm^3$: az m tömegű katalizátor által elfoglalt látszólagos térfogat,

λ / kg^{-1} : a savas centrumok száma a katalizátor tömeg-egységére vonatkoztatva,

$\mathfrak{z} / kg \text{ dm}^{-3}$: az adott katalizátorminta sűrűsége
 ($\mathfrak{z} = m/\delta v$),

m / kg : a használt katalizátor tömege,

$K / dm^3 \text{ mol}^{-1}$: a szorpció egyensúlyi állandója,

N / mol^{-1} : az Avogadro állandó,

$k^{\#} / s^{-1}$: a homogén ciklopropán bomlás látszólagos elsőrendű sebességi állandója,

v_2 / dm^3 : a reaktor melegített részének a térfogata,

\bar{v} / dm^3 : a reaktorrendszer ekvivalens térfogata a környezet T_1 hőmérsékletére vonatkoztatva,

$$\bar{v} \equiv v_1 + v_2 \frac{T_1}{T_2} \quad /5/$$

v_1 / dm^3 : a reaktornak a környezet hőmérsékletén lévő térfogata /csövek, cirkulációs szivattyú/.

Ha ugyanezt a reakciót impulzusreaktorban hajtjuk végre, akkor a látszólagos sebességi állandó pontos kifejezése:

$$\bar{k}_1 \equiv \frac{k \lambda K \delta}{N} + k^* \equiv k_2 + k^* \quad /6/$$

ahol a jelölések ugyanazok mint az előbb.

Könnyű belátni, hogy a k_1 és \bar{k}_1 csak akkor egyenlő egymással, ha az egész reaktor azonos hőmérsékleten van / $v_1=0$, $T_1 \equiv T_2$ és következésképpen $\bar{v}=v_2$ /, és a katalizátor eloszlása a reaktor v_2 térfogatában egyenletes. Ez más szóval azt jelenti, hogy $m/\bar{v} = \delta$. Máskülönben a látszólagos sebességi állandók nagysága nagyon különböző lehet még ugyanolyan katalizátortömeg és azonos reakció esetén is, így összehasonlításuk lehetetlen /részletesen lásd [28]/.

A publikációkban többnyire nem közlik a reakciókörülményeket, amelyek szükségesek lennének egy ilyen összehasonlításhoz. Mindamellet az irodalmi adatok alapján

elég jól becsülhető a következő paraméterek értéke:
 λ : a katalizátor Ca^{2+} -tartalmából számolva, feltéve,
hogy a H^+ ionok az O^{2-} , O^{2-} és O^{2-} ionokkal vannak
/2/ /3/ /4/
kapcsolatban /OH frekvencia 3550 cm^{-1} -nél/, már viszony-
lag alacsonyabb hőmérsékleten /kb. 500 K/ mobilisak, e-
zért a legalacsonyabb alkalmazott reakcióhőmérsékleten
is reakcióképesek. K: a szorpció egyensúlyi állandója
/az impulzus reaktor ciklopropánra vonatkozó retenciós
adataiból/.

Ezáltal meg lehet becsülni a katalitikus reakció
különböző mérésekből /pl. impulzusreaktor, sztatikus
tankreaktor/ származó valódi sebességi állandójának leg-
alább a nagyságrendjét /k/. A homogén reakció sebességi
állandója $k^{\#}$ $T_2=573 \text{ K}$ -en, [7,26] szerint $k^{\#}=2,1 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$.
Az általunk üres reaktorban /katalizátor nélküli reaktor-
ban/ mért k_1 érték 573 K -en: $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Mivel $k_2=0$, eb-
ben az esetben a /4/ egyenlet alapján $k^{\#}=3,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, adó-
dik, jó egyezésben k_1 17. ábrán látható határértékével.
Ez a tény azt bizonyítja, hogy várakozásunknak megfelelő-
en a Na eltávolítja az összes aktív H^+ iont, ha $1,12 \text{ mmól}$
 NaN_3 -ot/g zeolit adunk hozzá. Nem teljesen világos, hogy
miért tér el 4 nagyságrenddel az irodalmi és az általunk
mért $k^{\#}$ sebességi állandó. Minden valószínűség szerint e-
zért az üveg falán lévő szennyezések és a nem kielégítő
vákuum /nem jobb, mint 10^{-2} Pa / a felelősek.

A /4/ egyenletet felhasználva k értékét is lehet becsülni. Amint a 17. ábrán látható, a 2. katalizátorra $k_1 = 1,53 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; a Ca^{2+} tartalomból /feltéve, hogy $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+ \approx 1$ és minden H^+ ion aktiv /ami valószínűleg messze nem így van!/
 $\lambda/N = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mól kg}^{-1}$; a szorpciós egyensúlyi állandó becsült értéke $K = 211 \text{ dm}^3 \text{ mól}^{-1}$, a tömegsűrűségé pedig $\rho = 0,375 \text{ kg dm}^{-3}$. Mindezekből következik, hogy heterogén ciklopropán átalakulás valódi sebességi állandója $k = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

A [12] cikk kivételével a katalizátort és a rendszert jellemző legfontosabb adatok hiányoznak.

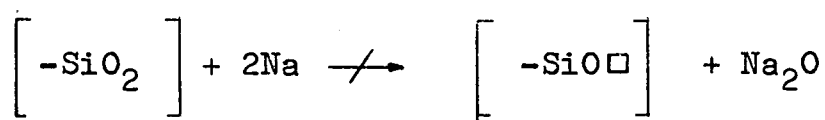
Habgood és George k_2 értékére /lásd /6/ egyenletet / impulzus reaktorban a következő eredményeket kapták:

$$k_2 = 10^{-2} \text{ s}^{-1} \quad \text{/ha a katalizátort 773 K-en hevítették/}$$

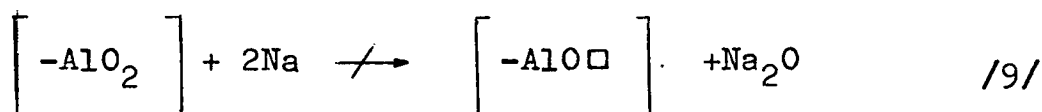
$$k_2 = 10^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{/ha a katalizátor vizet tartalmazott/.}$$

Ezek az adatok kitűnően egyeznek a méréseinkből számolt $k_2 = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ értékkel, különösen, ha figyelembe vesszük, hogy a két módszer körülményei nem pontosan ugyanazok: gázkromatográfiás impulzustechnikát alkalmazva a ciklopropán és a propilén többé vagy kevésbé elválik egymástól, ezért a ciklopropán mindig friss katalizátorral reagálhat. Tankreaktorban elegyadszorpció megy végbe és valószínűleg a termék propilén kemisorpciója erősebb, mint a ciklopropáné, ezáltal csökkentve a ciklopropán boritottságát.

A konstans határsebesség, amelyet 1,12 mól kg⁻¹-nél magasabb kezdeti NaN₃ koncentrációk esetén kaptunk azt mutatja, hogy /legalábbis az alkalmazott legmagasabb hőmérséklet és a rövididő alatt/ elemi Na-mal nem lehet anion hiányhelyeket létrehozni a zeolitrácsban:



vagy



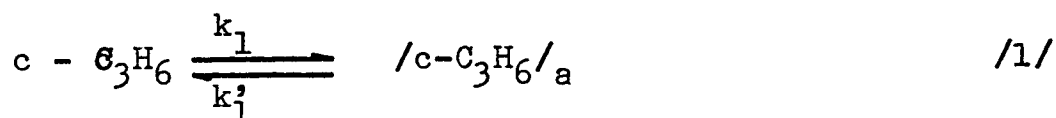
ahol \square az anion hiányhely szimbóluma.

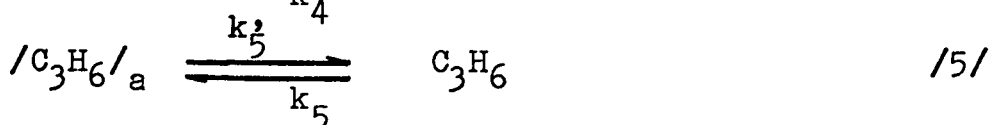
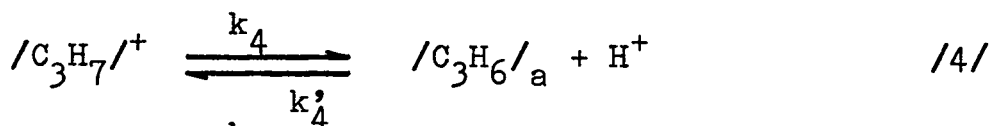
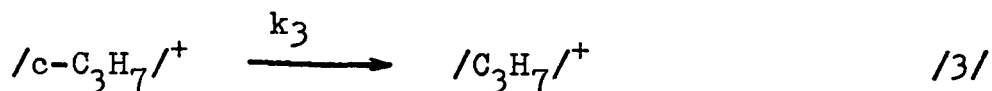
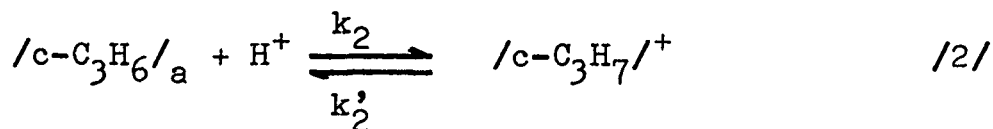
Ha ezek a reakciók végbemennének, a kicsiny határaktivitás elérése után újbóli aktivitás növekedés mutatkozna, feltéve, hogy Flockhart koncepciója [23] helyes. Ténylegesen nem tudunk aktivitásnövekedést megfigyelni.

A ciklopropán izomerizáció kinetikájának elemzése során a következő jellegzetes vonásokat figyeltük meg:

1. A reakcióban a gyors szorpciós lépés után néhány perces indukciós periódus figyelhető meg, ami arra utal, hogy vagy a nem-klasszikus karbónium ion képződése, esetleg további átalakulása lassú folyamat, vagy a H⁺ ionoknak csak egy része képes reakcióra az első percekben.

Irodalmi adatok és eme tapasztalataink alapján a következő mechanizmus állitható fel első közelítésben:



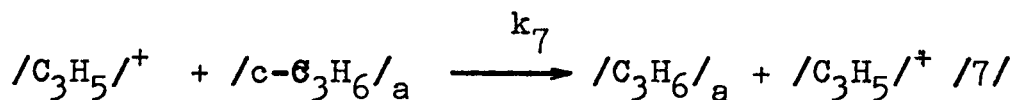
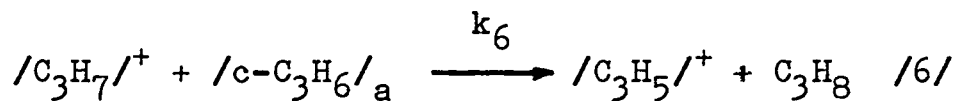


ahol "a" a fiziszorbeált állapotra utal,

$/c-C_3H_7/^+$: az élen protonált ciklopropán szimbóluma,

$/C_3H_7/^+$: a propil kationé.

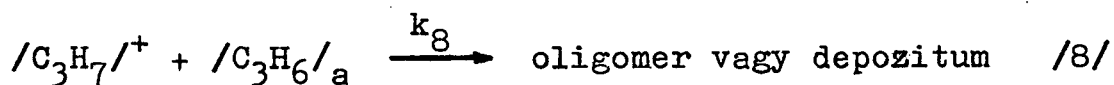
2. A reakció kezdetén adagolt propilén csökkenti az indukciós periódust, ami arra utal, hogy a propilén nem passzív reaktáns, amint azt az /1/-/5/ egyenletek sugallják, hanem aktívan vesz részt a folyamatban, pl. a következő módon:



ahol $/C_3H_5/^+$: a propenil kation szimbóluma; a fenti reakciólépés értelmében megnyílik az út egy molekuláris láncfolyamat előtt.

Azokban a kísérletekben azonban, ahol a kiindulási reakcióelegyhez tudatosan adtunk propilént /vagy n-butént/, propán /vagy bután/ nem volt fellelhető a termékek között. /Ez valószínűleg csak azt bizonyítja, hogy az aktiv centrumok száma λ -nak csupán jelentéktelen töredéke $/10^{-6}-10^{-10}$ -szorososa//. Az előbbi mechanizmus elképzelést az a tény erősíti meg, hogy allént adva a kiindulási elegyhez az indukciós periódus még erőteljesebben csökkent, mint propilén esetében.

3. Megfigyelhető a katalizátor folytonos dezaktiválódása. Előző munkákban már történt rá utalás, hogy ez a jelenség a propilén oligomerizációjának a következménye, amely a C-C kötés hasadását és hidrogén transzfer reakciót követve inaktív szenes maradékot hoz létre a felületen a H^+ ionok helyett [29-31], ami formálisan a



egyenlettel vehető figyelembe a modellben. Ez a reakció-lehetőség egyben a nem-kromatográfiás eredetű anyaghányra is magyarázatot szolgáltat. Számítógépi modellezést végezve, azt tapasztaltuk, hogy ciklopropán vázizomerizáció a fenti nyolc lépéses mechanizmussal kvalitatíve jól leírható. A paraméterek számítógépi becslését egyelőre nem végeztük el.

7. Összefoglalás

Az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között a ciklopropán izomerizáció, mint tesztreakció segítségével meghatároztuk az optimális katalizátor előkezelési módot.

Méréseink alapján meghatároztuk a pórusdiffúziós gátlás mértékét.

Bizonyítottuk, hogy a NaY zeolit katalitikus aktivitását az izomerizációban főleg a szennyező Ca^{2+} ionok okozzák.

Nátrium gőz kezeléssel /amely NaN_3 bomlásával keletkezett magában a reaktorban/ elértük, hogy az izomerizáció sebessége gyakorlatilag megegyezett a homogén bomlás sebességével, tehát a Brönsted-centrumok kiküszöbölésével a katalizátor inaktívává vált.

Egyenleteket adtunk meg, melyek segítségével saját, sztatikus, tankreaktorban végzett méréseink összehasonlíthatók más típusú, pl.: impulzus reaktorban végzett mérésekkel.

Felállítottunk egy lehetséges mechanizmust a ciklopropán vázizomerizációjára.

8. Irodalom

- [1] O.BASTIENSEN, F.N. FRITSCH, K. HEDBERG, Acta Cryst.,
17 /5/ 529, /1964/
- [2] D.WALSH, Trans.Faraday Soc., 45, 179 /1949/
- [3] C.A.COULSON, W.E.MOFFITT, Philos.Mag., 40, 1 /1949/
- [4] M.RANDIC, Z.MAKSIC, Theoret.Chim.Acta., 3, 59 /1965/
- [5] W.A.BERNETT, J.Chem.Ed. 44, 17 /1967/
- [6] J.E.BOGGS, Kémiai Közlemények., 42, 19 /1974/
- [7] T.S.CHAMBERS, G.B.KISTIAKOWSKY, The Journal, 56,
399 /1934/
- [8] R.E.WESTON., J.Chem.Phys., 23, 988 /1955/
- [9] V.N.IPATIEFF, W.HUHN, Ber., 36, 2014 /1903/
- [10] R.M.ROBERTS, J.Phys.Chem., 63, 1400 /1959/
- [11] D.W.BASSETT, H.W.HABGOOD, J.Phys.Chem., 64, 769 /1960/
- [12] H.W.HABGOOD, Z.M.GEORGE, Molecular Sieves /Conference/
Society of Chemical Industry, London, 130.o.
- [13] Z.M.GEORGE, H.W.HABGOOD, J.Phys.Chem., 74, 1502 /1970/
- [14] J.W.HIGHTOWER, W.K.HALL, JACS, 90, 851 /1968/
J.Phys.Chem. 72, 4555 /1968/
- [15] N.BODOR, M.J.S.DEWAR, JACS, 93, 6685 /1971/
- [16] N.BODOR, M.J.S.DEWAR, D.H.LO, JACS, 94, 5303 /1972/
- [17] R.L.BAIRD, A.A.ABODERIN, JACS, 86, 252 /1964/
JACS, 86, 2300 /1964/
- [18] NGUYEN THE TAM, R.P.COONEY, G.CURTHOYS, J.Catal.,
44, 81 /1976/
- [19] J.W.WARD, Advan.Chem.Ser. 101, 380 /1971/
- [20] D.W.BRECK, Zeolite Molecular Sieves, 460-483 o.
Wiley /Interscience/, New York, 1974

- [21] J.A.RABO, P.E.PICKERT, D.N.STAMIREN , J.E.BOYLE,
2nd International Congress on Catalyse, Paris
- [22] E.A.LOMBARDO, G.A.SILL, W.K.HALL, J.Catal. 22, 54 /1971/
- [23] B.D.FLOCKHART, L.MCLOUGHLIN, R.C.PINK, Chem.Comm.,
13, 818 /1970/
- [24] R.M.BARRER, J.F.COLE, J.Phys.Chem.Solids, 29, 1755 /1968/
- [25] J.A.RABO, C.L.ANGELL, P.H.KASAI, V.SCHOMAKER, Disc.
Faraday Soc. 41, 328 /1966/
- [26] I.PRITCHARD, P.SOWDEN, A.F.TROTMAN-DICKENSON, Proc.
Roy.Soc. 217, 563 /1953/
- [27] SZABÓ ZOLTÁN, Kontakt Katalizis, Akadémiai Kiadó Bp. 407.o.
- [28] P.FEJES, I.HANNUS, I.KIRICSI, K.VARGA, nyomtatásban
- [29] O. ÓRHALMI, P.FEJES, Proc. of "Symp. on the Mech. of
Hydrocarbon Reactions" Siófok, Hungary, 1973
- [30] KIRICSI I., Magyar Kémikusok Lapja 32, 605 /1977/
- [31] HANNUS I, Magyar Kémikusok' Lapja 32, 594 /1977/

Ezúton mondok köszönetet Dr. Fejes Pál tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy az általa vezetett tanszéken lehetővé tette számomra doktori értekezésem elkészítését. Külön köszönöm elméleti és gyakorlati tanácsait, melyek munkámhoz igen nagy segítséget nyújtottak.

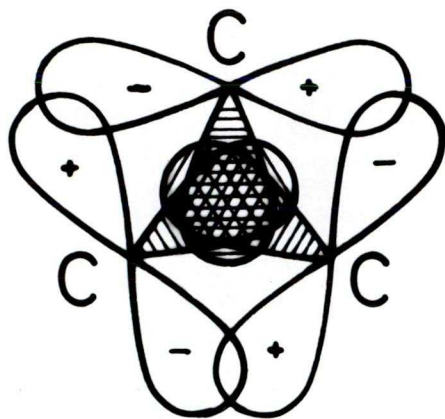
Köszönetemet fejezem ki Dr. Varga Károly egyetemi docensnek azért, hogy munkámat végig figyelemmel kísérte és sokoldalúan támogatta.

Köszönöm Dr. Kiricsi Imre tanársegédnek a kísérleti munka során nyújtott, mindenre kiterjedő segítségét.

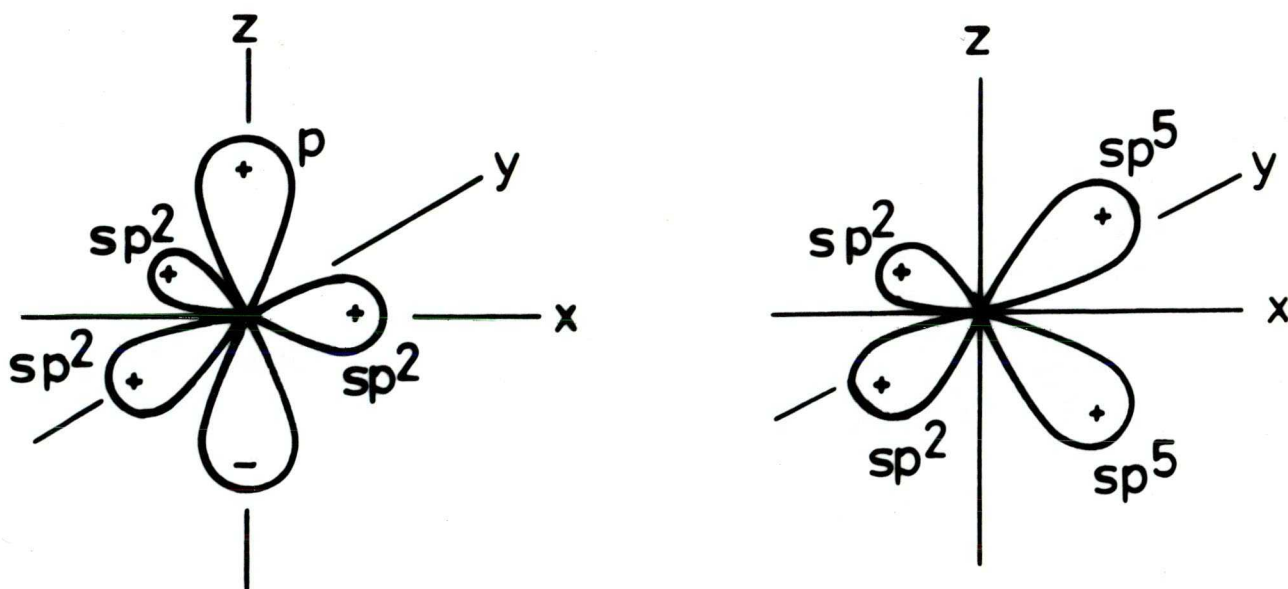


F Ü G G E L É K

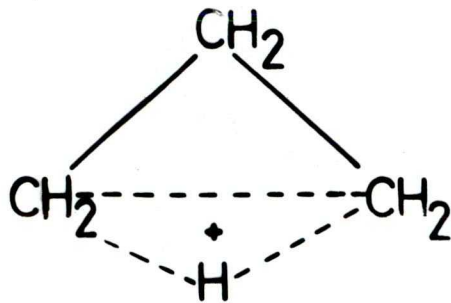
Ábrák, táblázatok



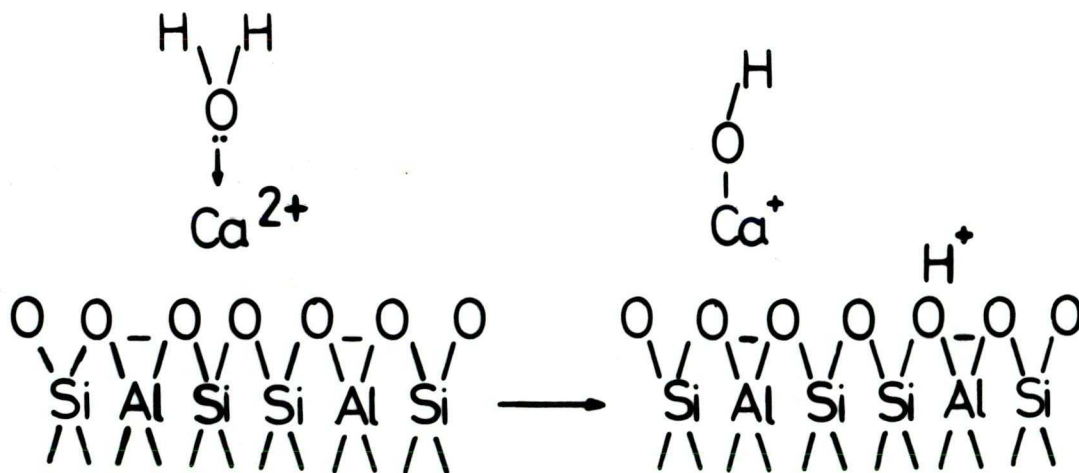
1.ábra. A ciklopropán Walsh modellje; az sp^2 pályák átfedése látszik a gyűrűn belül és a p pályák átfedése a gyűrűn kívül. A hidrogén atomokhoz vezető sp^2 pályák, melyek a gyűrű síkja alatt ill. felett helyezkednek el, nincsenek feltüntetve.



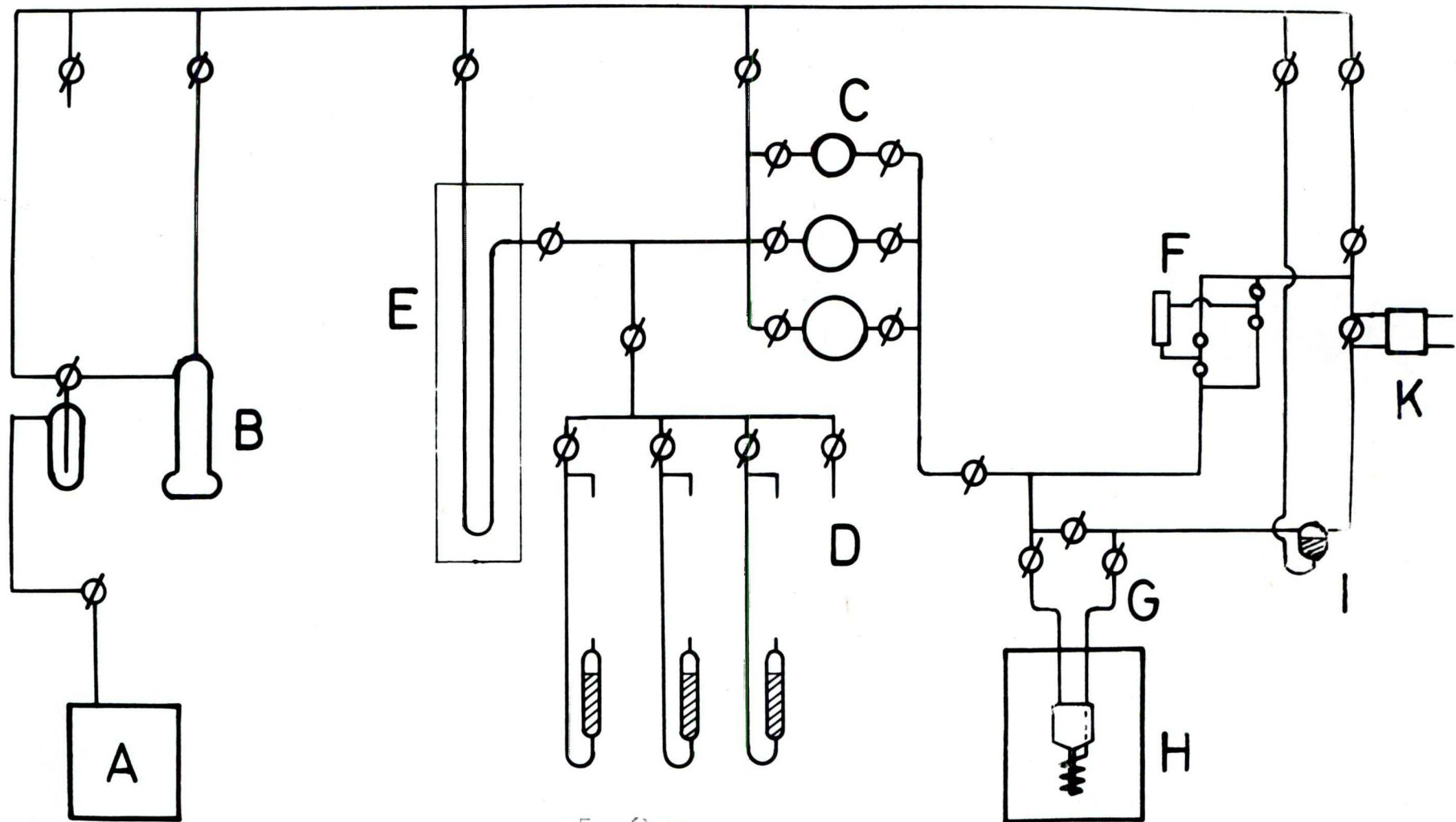
2.ábra. A szén atom hibridizációja a Walsh ill. a bent-bond modell szerint.



3.ábra. Az izomerizáció közbenső terméke, "élen" protonált ciklopropán.



4.ábra. A Brønsted centrumok kialakulásának mechanizmusa CaY-zeolitokban.



5. ábra.

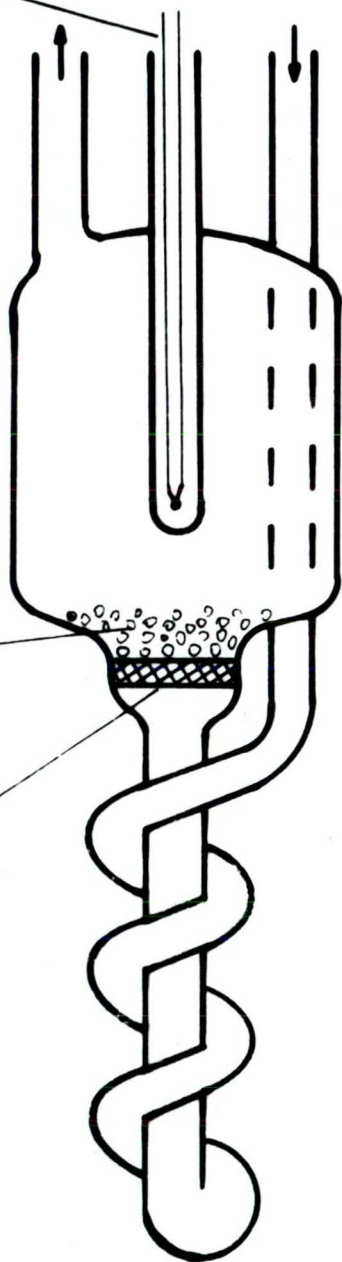
A kísérleti berendezés vázlatos rajza.

vas - konstantán
termoelem

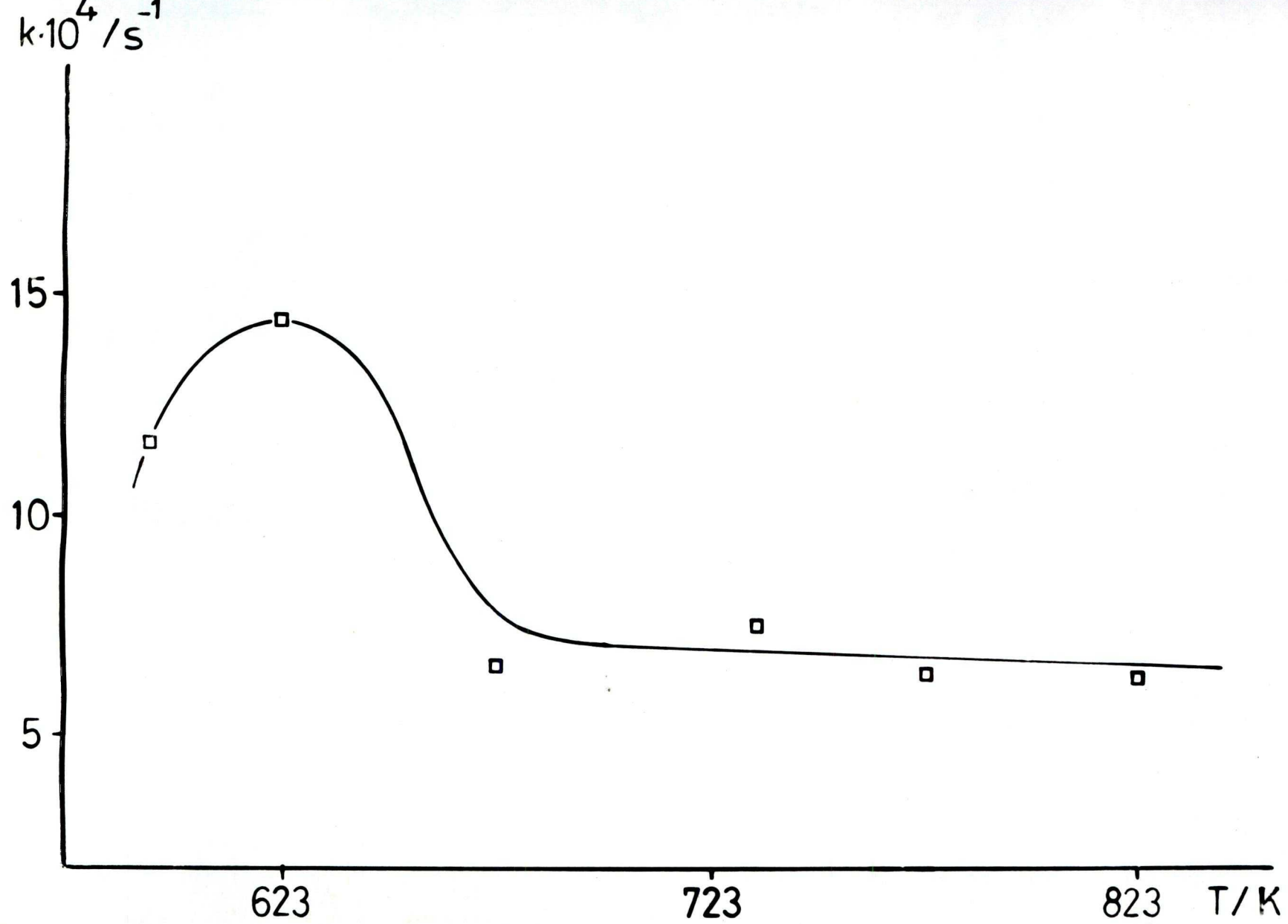
a gáz áramlási
iránya

katalizátor

G1-es szűrőbetét

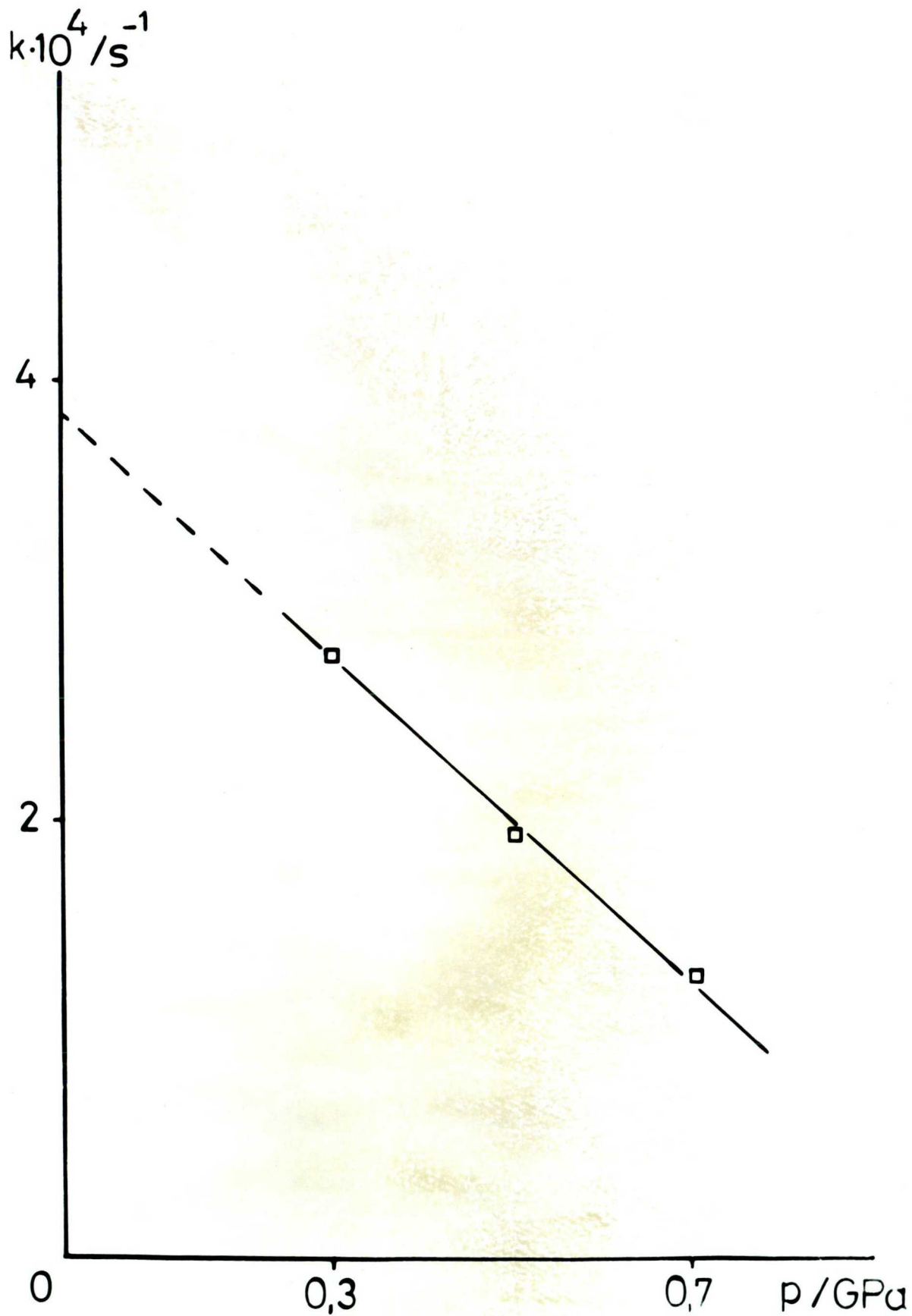


6. ábra.
A reaktor.



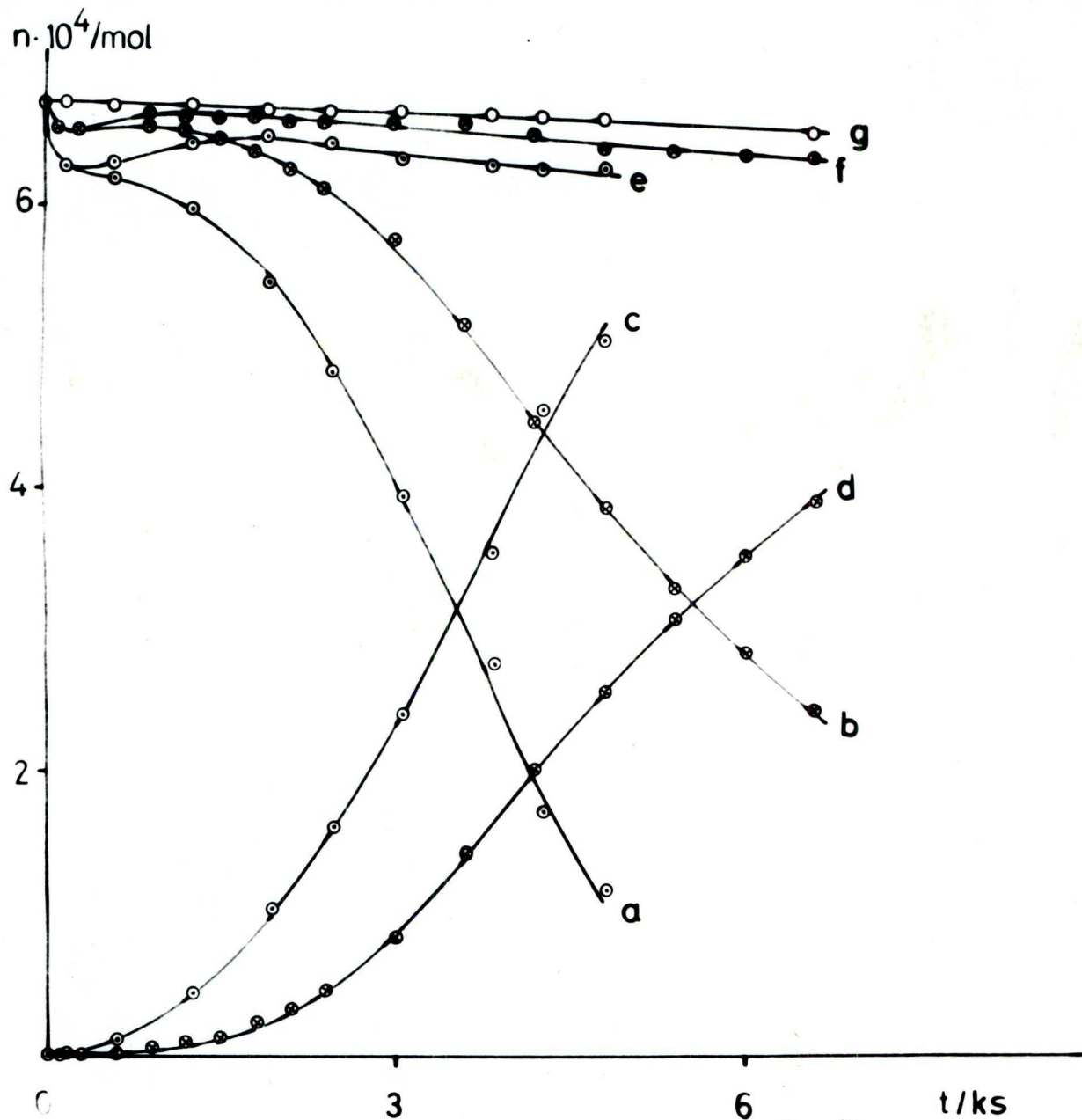
7. ábra.

A katalizátor aktiválási hőmérsékletének hatása az izomerizáció sebességére.



8. ábra.

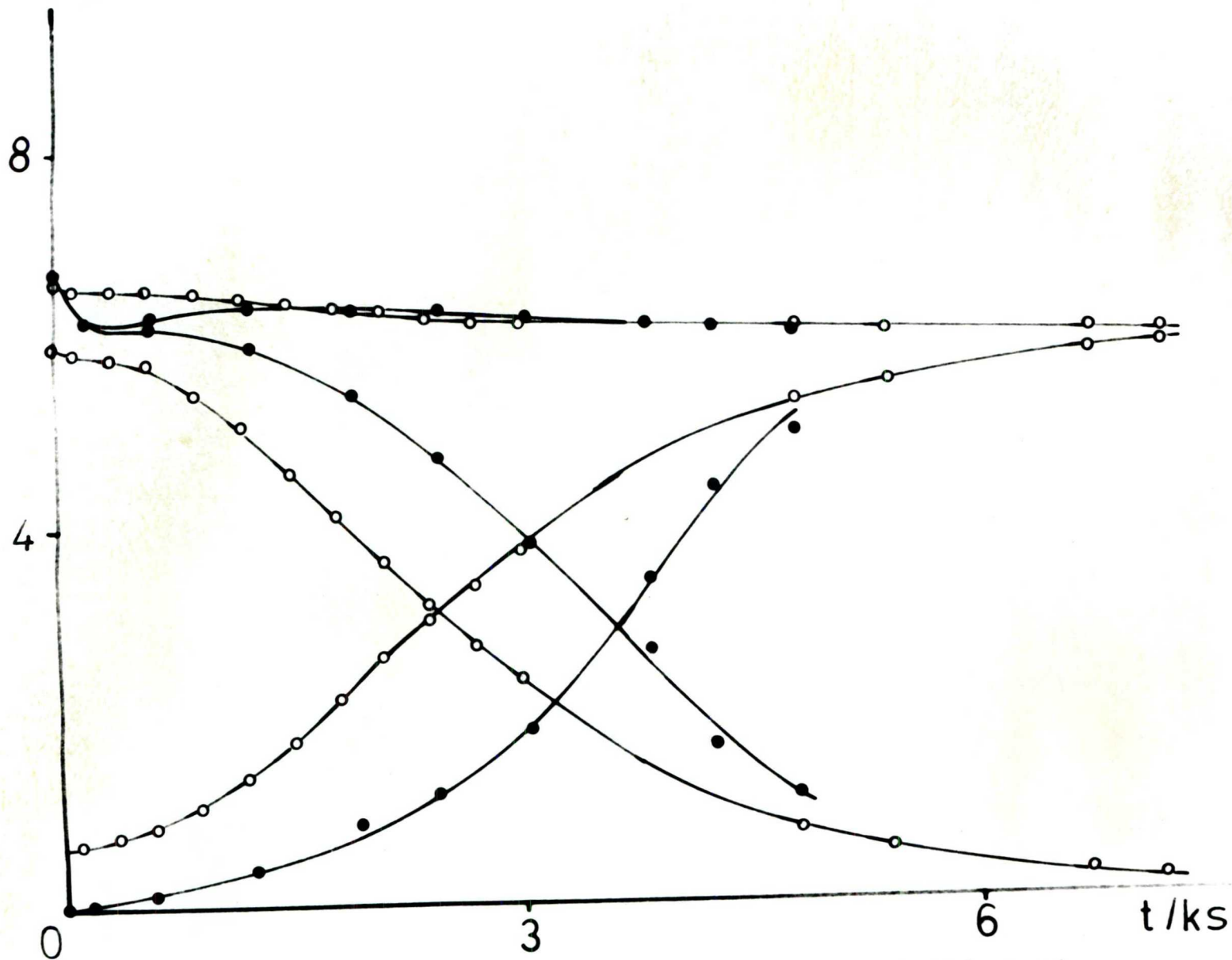
A tablettázási nyomás hatása az izomerizáció sebességére.



9. ábra.

Az 1. és 2. alapkatalizátoron kapott tipikus kinetikai görbék.

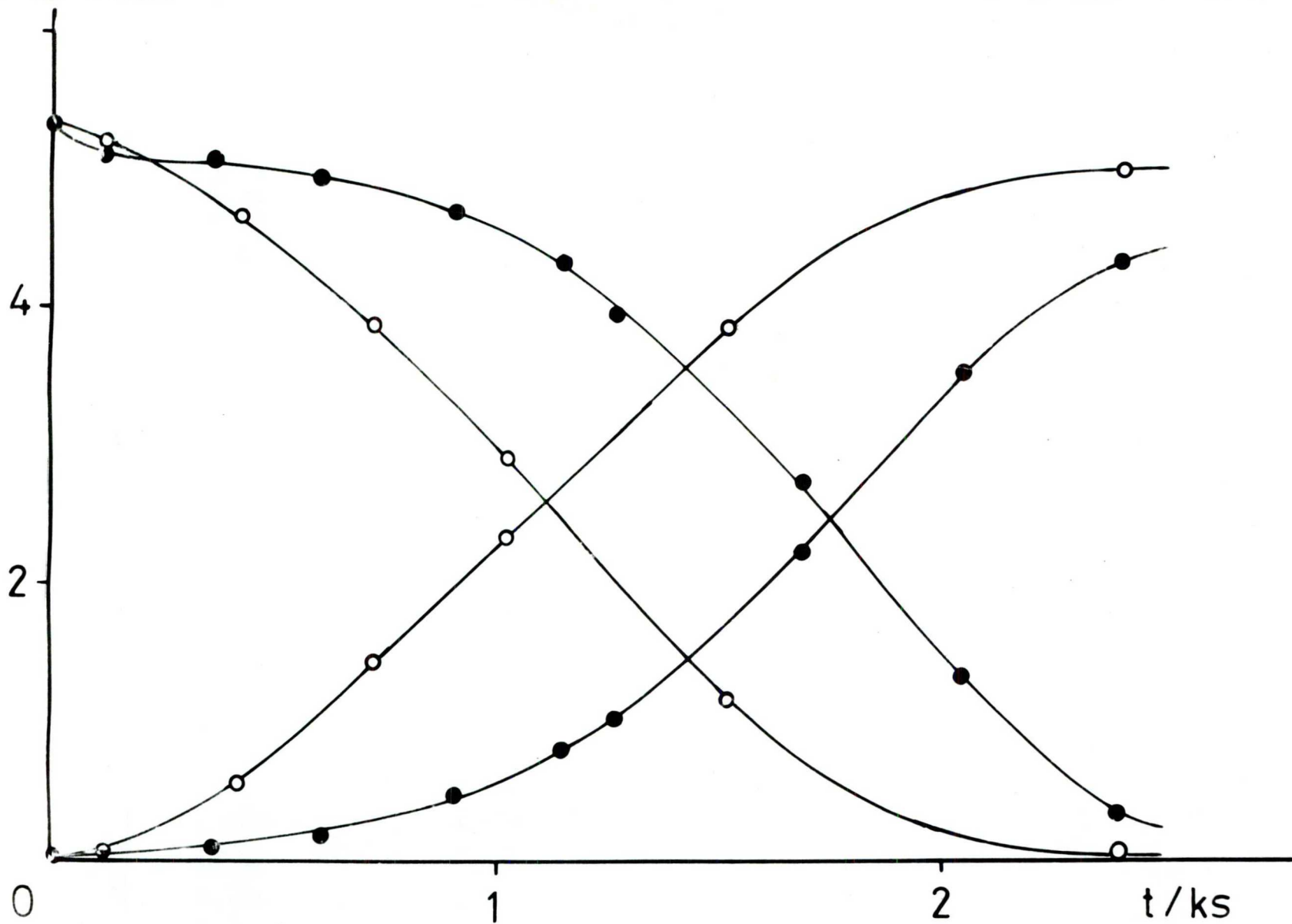
$n \cdot 10^4 / \text{mol}$



10. ábra. A kiindulási reakcióelegyhez adott propilén hatása

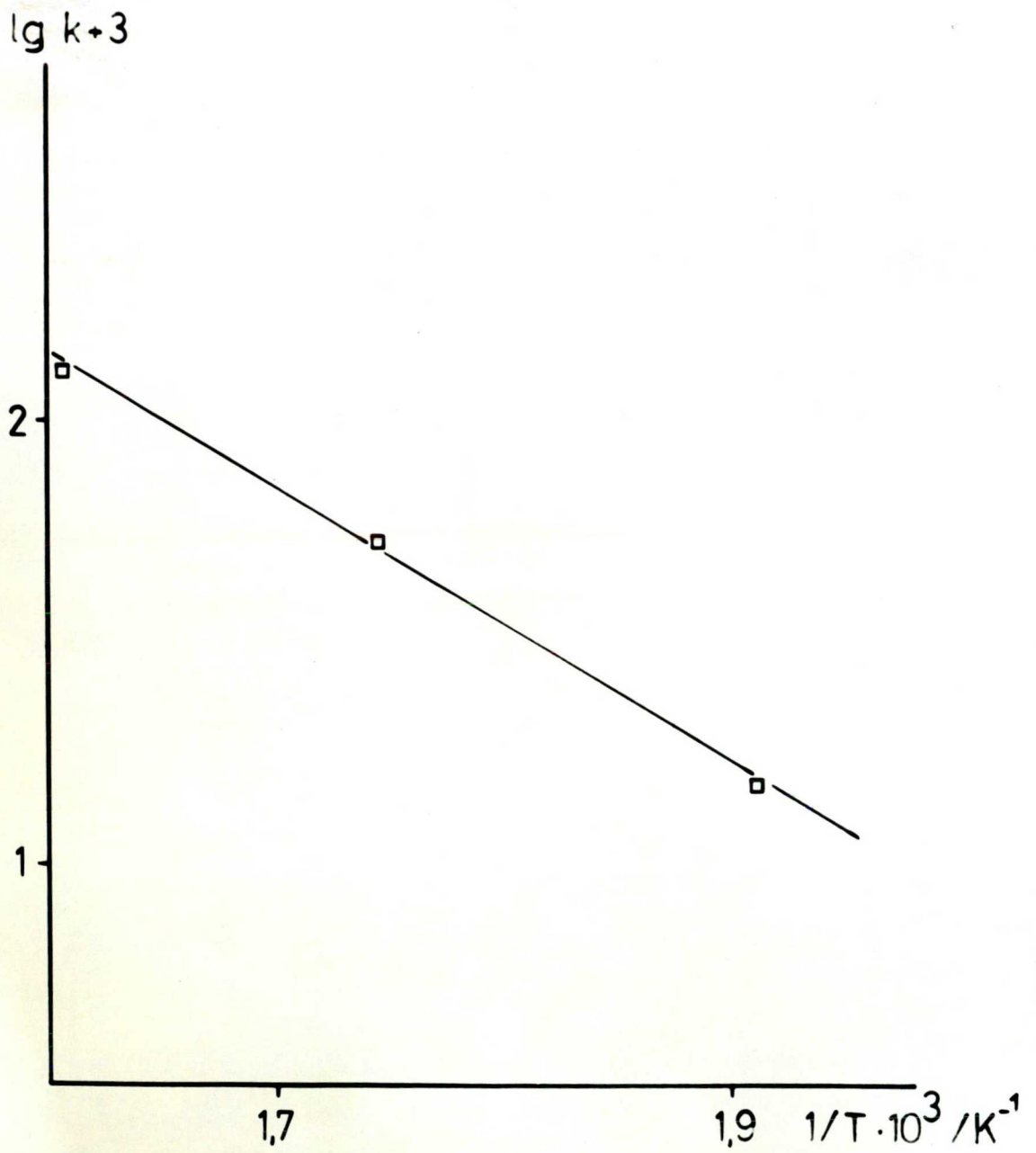
o: propilén adalék
•: propilén adalék nélkül

$n \cdot 10^{-7} / \text{mol}$



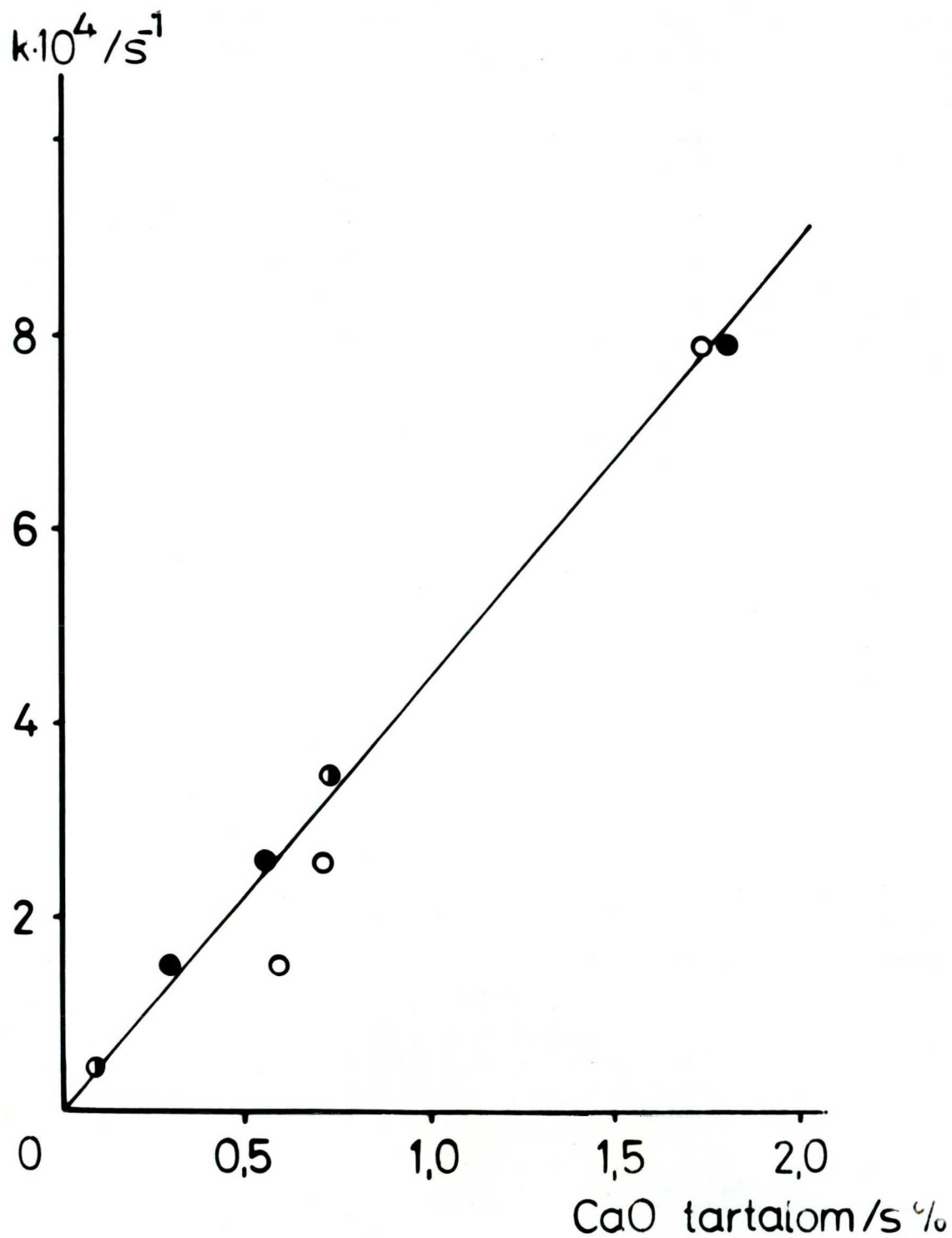
11. ábra. A kiindulási reakcióelegyhez adott allén hatása

o: allén adalék
•: allén adalék nélkül



12. ábra.

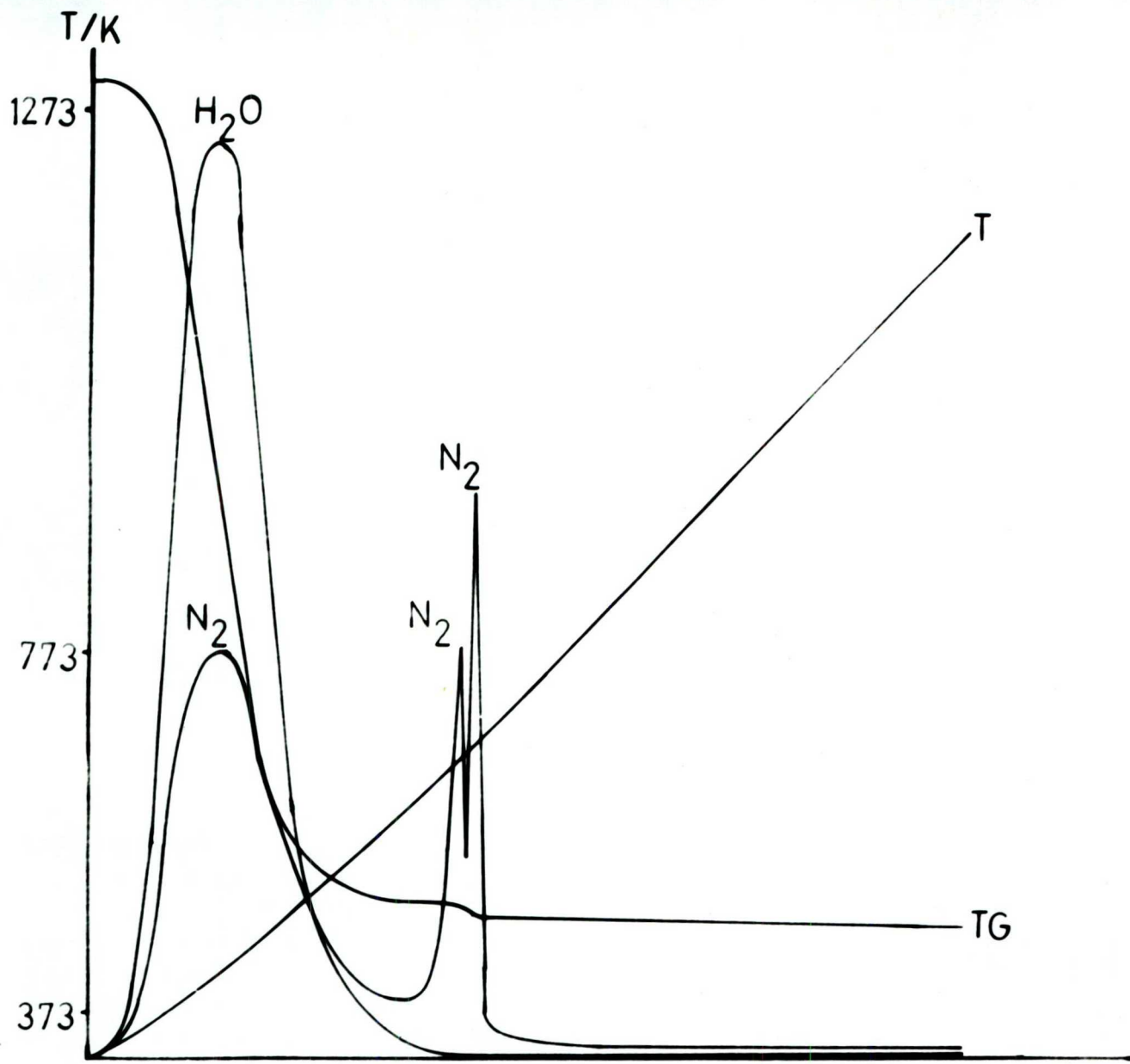
Az aktiválási energia meghatározása.



13. ábra.

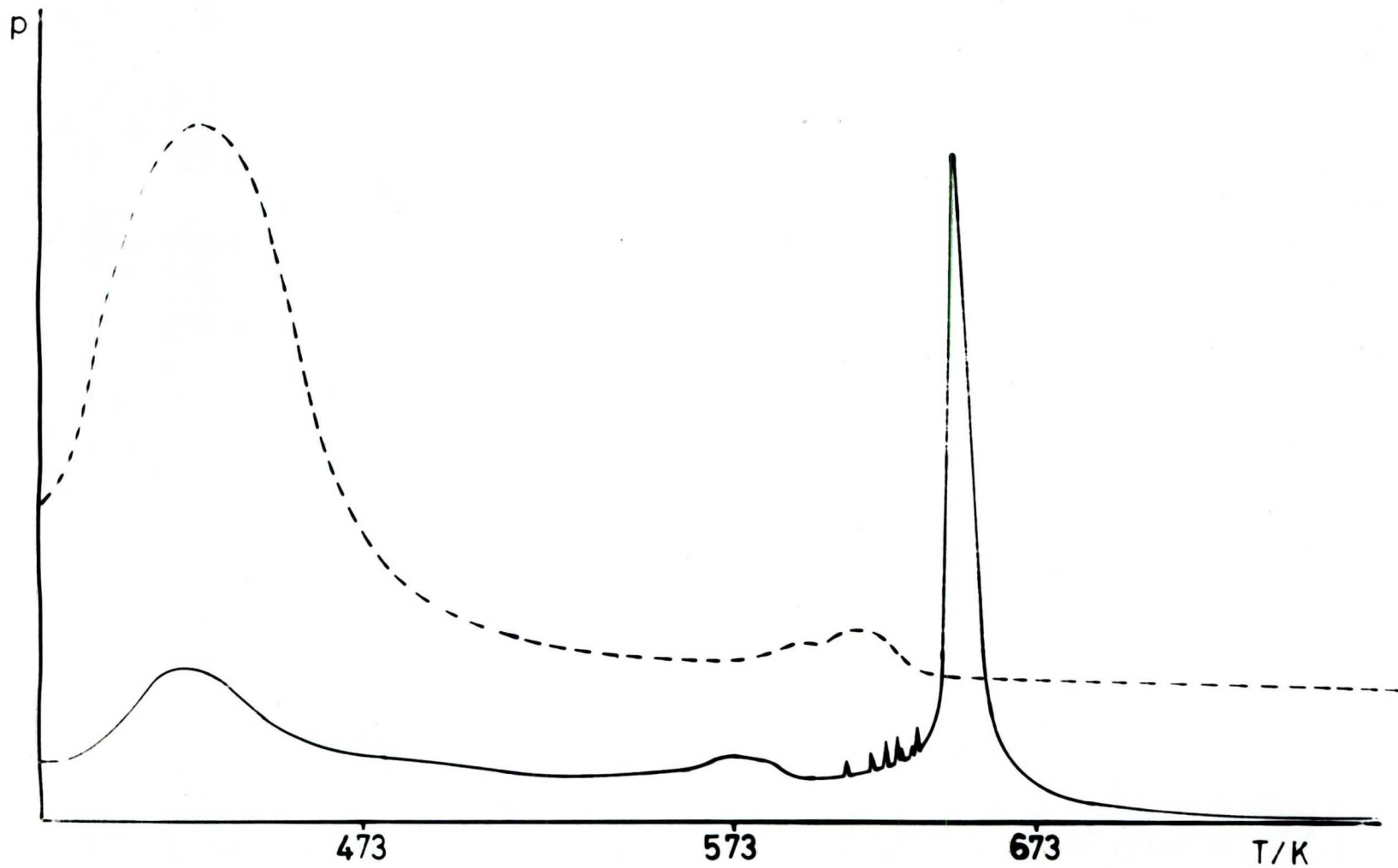
A NaY-zeolítot szennyező Ca^{2+} ionok hatása az izomerizáció sebességére.

- : CaO tartalom EDAX analízis alapján
- : CaO tartalom XFLA analízis alapján



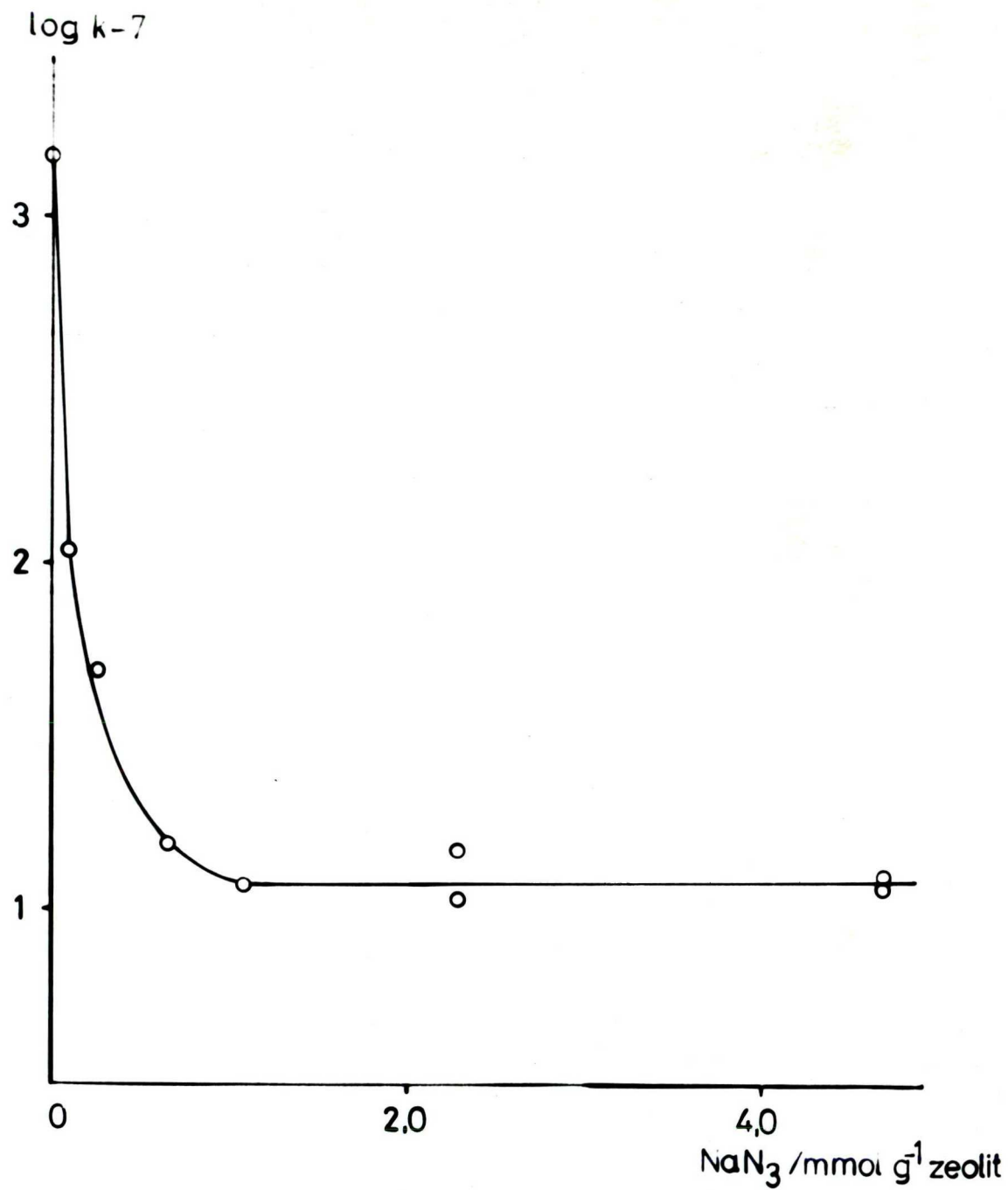
14. ábra.

NaN_3 -dal kezelt zeolit termodeszorpciójának termékei tömegspektrometriás analízissel.



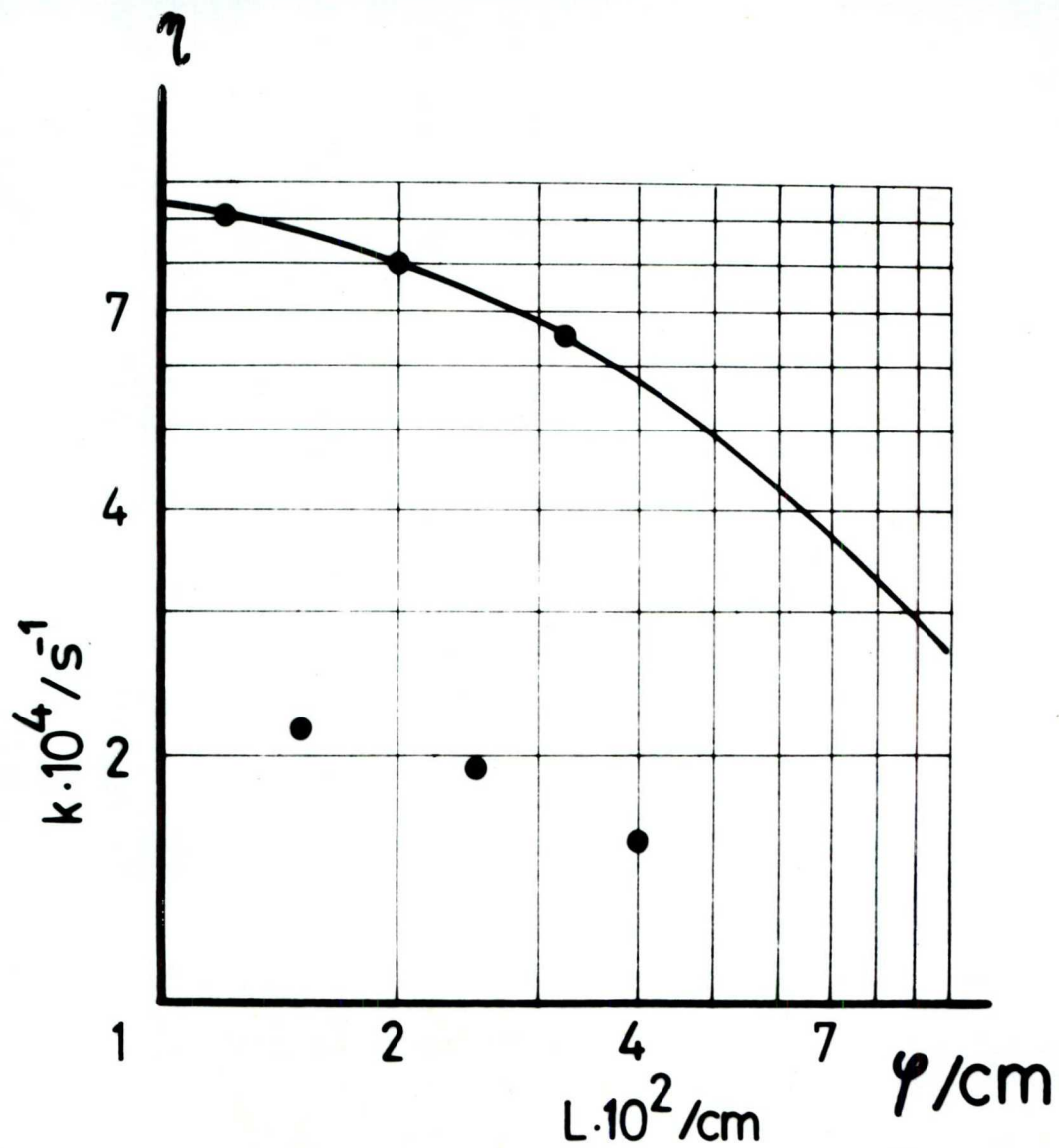
15. ábra.

A NaN_3 -dal kezelt zeolit hőkezelése a sztatikus, cirkulációs reaktorban.



16. ábra.

A 2. alapkatalizátor aktivitásának csökkenése az izomerizációban a NaN_3 -os kezelés hatására.



17. ábra.

A pórusdiffúziós gátlás vizsgálata Thiele-diagramban a mérési pontok eltolásával az elméleti görbére.

I. táblázat

A használt katalizátorok elemi cella összetétele

No.	Összetételek EDAX analízis alapján						CaO tartalom	
	Na	Ca	Al	Si	O	Egyéb	EDAX s %	XFLA s %
1	55,0	1,7	59,5	132,5	384	0,43	0,7	0,7
2	58,5	0,8	60,9	131,1	384	0,31	0,32	0,6
3	52,5	1,2	55,2	136,8	384	0,2	0,53	0,68
4	48,2	4,1	57,5	134,5	384	0,4	1,8	1,74
5	58,1	0,3	60,7	131,3	384	0,76	0,12	0,09

Egyéb: Fe, Ti, K

A nátriumazid tartalmu minták összetétele

No.	6	7	8	9	10	11	12	13
NaN_3 s %	1,28	1,28	0,69	1,83	4,17	6,76	13,1	23,4

II. táblázat

A katalizátor szemcseméretének hatása az izomerizáció sebességére.

Szemcseméret /mm		0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-1,0
$k \cdot 10^4 / s^{-1}$	Katalizátor 1.	6,60	5,37	4,71
	5.	2,17	1,93	1,57

III. táblázat

A tablettázási nyomás hatása az izomerizáció sebességére

P / GPa	0,3	0,5	0,7	1,0
Tabletta magasság /mm	6,2	5,7	5,2	4,3
$k \cdot 10^4 / s^{-1}$	2,75	1,93	1,27	-