B 1873

Dobrovolszky Andrásné

A CIKLOHEXANOLNAK ÉS A CIKLOHEXANONNAK A VIII. CSOPORT FÉMEIVEL ÉS RÉNIUMMAL KATALIZÁLT ÁTALAKULÁSA

Egyetemi doktori értekezés

Budapest

1980

József Attila Tudományegyetem Könyvtára
SZEGED
B 1873

TARTALOMJEGYZÉK

Old.

Bevezetés 1

I. Irodalmi áttekintés 3

I.1.a. Dehidrogénezés 3

I.1.b. Dehidratálás 11

I.1.c. A hidroxil csoport hidrogenolitikus lehasitása 13

I.2.a. Gyürühasadás és krakkolódás 15

I.2.b. Kondenzáció 16

II. A ciklohexanol fémek hatására bekövetkező átalakulásai 17

II.1. A munka célkitüzése 21

III. Kisérleti rész 24

III.1. A kisérletekhez felhasznált anyagok és tisztitásuk 24

III.2. A katalizátorok készitése, előkezelése és regenerálás 25

III.3. A kisérleti berendezés 30

III.3.a. A katalitikus reaktor leirása 30

III.3.b. Az elemzéshez használt készülék leirása 33

III.3.c. A radioaktivitás mérése 33

III.3.d. A reakcióelegy összetételének meghatározása 35

IV. Kisérleti eredmények 38

IV.1. A ciklohexanol és ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében nitrogén atmoszférában 40

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

Old.

IV.2. A ciklohexanol és ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében hidrogén atmoszférában 43

IV.3. A reakcióutak felderitése radioaktiv nyomjelzéses mérések segitségével 47

V. Az eredmények értékelése 60

V.1. A fémek katalitikus aktivitásának és szelektivitásának összehasonlitása 60

V.2. A termékek keletkezésének reakcióutjai 78

V.3. A katalitikus tulajdonságok összefüggése a fémek jellegével 93

Összefoglalás 101

Irodalomjegyzék 105

Ábrák (6.-45. ábra) 112

Köszönöm TÉTÉNYI PÁLnak, a Magyar Tudományos Akadémia tagjának, hogy munkámat végig figyelemmel és érdeklődéssel kisérte, értékes tanácsait, melyekkel munkám megvalósitását segitette.

Köszönöm PAÁL ZOLTÁNnak, a kémiai tudományok doktorának hasznos tanácsait, valamint kisérleti munkámban és a dolgozat összeállitásában nyujtott segitéségét.

Köszönöm az MTA Izotóp Intézete IGAZGATÓSÁGÁNAK, hogy munkám elvégzését az Intézetben lehetővé tették.

Köszönöm LŐRINCZ LÁSZLÓNÉnak a gyors és hibátlan gépelést.

Végül köszönöm valamennyi kedves kollégámnak a munkám során nyujtott segitségüket.

BEVEZETÉS

A szénhidrogéneknek fémek hatására bekövetkező katalitikus átalakulásai gyakorlati szempontból nagyfontosságú folyamatok, amelyek jelentőségét mutatja az e témakörben rendszeresen megjelenő tudományos publikációk nagy száma is. A kutatás jelentős hányadát a hatszénatomos gyürüs szénhidrogének és ezek származékainak vizsgálata teszi ki. Elméleti szempontból érdemes megvizsgálni, hogyan befolyásolja a telitett C_6-os szénhidrogén gyürühöz kapcsolódó alkoholos OH-csoport a molekula katalitikus átalakulásait. Az ilyen vizsgálatokat az elméleti megfontolások mellett a ciklohexanol igen széleskörü gyakorlati felhasználása is indokolja. A vegyiparban gyakran használják oldó-higitószerként, különböző lakkok, kenőanyagok előállitására. Jelentősége különösen megnőtt a müanyaggyártás megindulásával, mivel dehidrogénezett termékéből, a ciklohexanonból, több lépcsős folyamat eredményeként nyerik a kaprolaktámot [1], a széles körben felhasznált poliamid müanyagok egyik alapanyagát.

Az iparban a dehidrogénezést katalizátorok segitségével oldják meg. Mivel a nagy és szelektiv konverzió elérése a cél, behatóan tanulmányozták a reakció optimális körülményeit, kinetikai paramétereit, aktiválási energiáját [2,3]. Ehhez képest kisebb figyelmet szenteltek a reakciómechanizmusnak, a mellékreakcióknak és az egyes reakciólépések párhuzamos, ill. konszekutiv jellege felderitésének.

Ezt a hiányt igyekszik pótolni az a több tudományos közlemény, mely az utóbbi időben látott napvilágot a ciklohexanol-ciklohexanon-fenol rendszer katalizátor hatására bekövetkező változásairól.

Intézetünkben korábban már tanulmányozták a ciklohexanol különböző fémeken (Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag) történő átalakulásait. Összehasonlitva az izopropilalkohol és a ciklohexanol dehidrogénezési sebességét, az utóbbi jóval kisebbnek adódott az összes vizsgált katalizátoron [5].

Péter [6] rézen és nikkelen, Manninger [7] platinán részletesen vizsgálta a ciklohexanol reakcióit. Sikerült felderiteniük a reakcióutakat és egyes részfolyamatok sebessége közötti arányokat.

Jelen dolgozatunkban folytatni kivánjuk a megkezdett munkát és a kutatást kiterjesztjük a VIIIB csoport fémeire, valamint a réniumra. A cél egyrészt a ciklohexanol átalakulása során keletkező különböző termékek képződési utjának felderitése, másrészt a többnyire főtermékként jelentkező ciklohexanon átalakulásainak vizsgálata volt.

I. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A ciklohexanol heterogén katalitikus reakcióit két csoportba foglalhatjuk, aszerint, hogy az eredeti szénváz a reakció során milyen változást szenved:

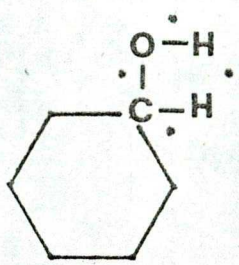
1. a hatszénatomos gyürü megmarad
   a) dehidrogénezés (karbonilcsoport- és gyürü dehidrogénezése);
   b) dehidratálás;
   c) OH-csoport hidrogenolitikus lehasitása;
2. az eredeti C_6 gyürüs szénváz megváltozik
   a) gyürühasadás és krakkolódás;
   b) kondenzáció.

A második csoportba tartozó reakciókkal nem kivánunk részletesen foglalkozni, mivel ez meghaladná a jelen munka kereteit.

1.a) Dehidrogénezés

A legáltalánosabb és gyakorlati szempontból legjelentősebb reakció a karbonil-csoport dehidrogénezése ketonná.

Ha a katalizátor felületén lehetőség nyilik a következő felületi komplex kialakulására:



akkor Balandin klasszikus multiplett elmélete szerint [8] a molekula dehidrogéneződik és első lépésben ciklohexanon keletkezik.

Az alkohol ipari dehidrogénezéséhez elsősorban rezet, cinket, vasat, nikkelt, illetve ötvözeteiket használják. Termodinamikailag a dehidrogénezés 423 K-től kezdve lejátszódhat, de termodinamikai szempontból csak 473 K feletti hőmérséklet kedvező a ciklohexanon képződésének. Ez viszont - mint látni is fogjuk - problémát okoz, mert ilyen hőmérsékleten már egyes katalizátorokon lehetőség nyilik a ciklohexanon továbbreagálására.

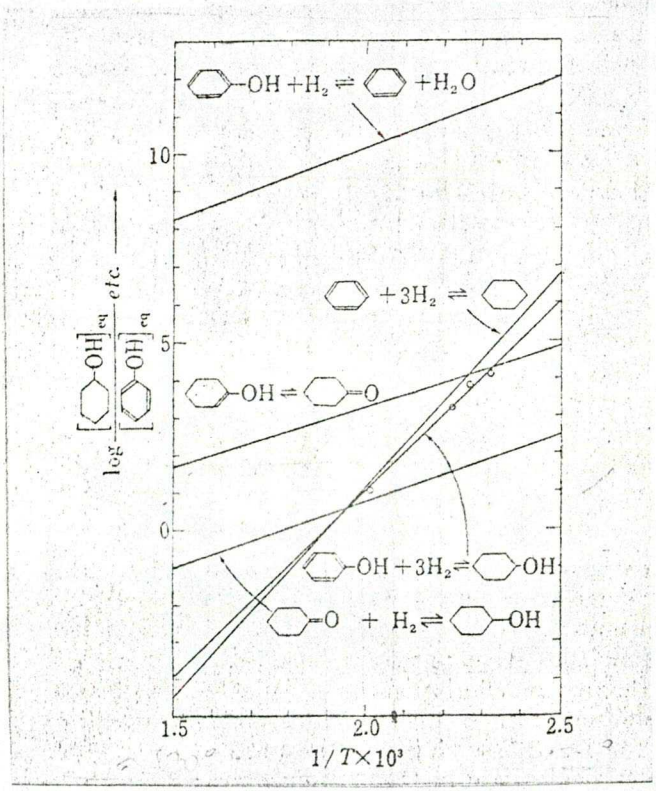
Japán kutatók [4] fenol hidrogénezését vizsgálva az 1. ábrán látható egyensulyi adatokat közölték.

Péter [9] mérései szerint hordozómentes nikkelen 423 K-on meginduló ciklohexanon keletkezés 473 K-on 50%-os maximumon halad át, majd 573 K-ig a felére csökken. 473 K-on a termékben 7% fenolt talált, melynek mennyisége a hőmérséklet növekedésével monoton nőtt és 573 K-on elérte a 63%-ot.

Az egyik leggyakrabban használt dehidrogénező katalizátor az iparban a réz [10,11].

A gyakorlati életben ritkán találkozunk egykomponensü réz katalizátorokkal. Igen kedvezően lehet a fémek katalitikus tulajdonságait befolyásolni egy, vagy több komponens hozzáadásával. Számos közlemény és szabvány jelent meg a réz

SZEGED



1. ábra

A fenol hidrogénezésekor lejátszódó rokonreakciók egyensulyi adatai

katalizátorok előállitási eljárásairól [12,13], a reakció paramétereiről [14,15], elsősorban szovjet kutatók tollából. Belszkaja és Kuznyecov [16] 568 K-on 100% szelektivitással nyert ciklohexanont 32,6% Cu-t tartalmazó Cu-Mg katalizátoron.

Nikiforova és munkatársai [17] különböző oxidhordozós réz katalizátoron a termékben ciklohexanont, fenolt, benzolt és ciklohexánt találtak. Az adott körülmények között a Cu/ZrO_2 rendszeren ment végbe a legnagyobb szelektivitással a ketonképződés.

Al- és Mg-oxid hordozóknak a réz dehidrogénezés reakciójára gyakorolt hatását vizsgálta Skrigan [18]. A dehidrogénezés legjobban a γ-Al_2O_3, MgO és $MgAl_2O_4$ spinelljein ment végbe.

Szulfátjaikból előállitott Mg- és Zn-oxid hordozós rézen különböző rézkoncentrációk mellett Belszkaja [19] a dehidrogénezéshez optimális összetételünek a 20% rezet tartalmazó MgO-t találta. 598 K-on 92%-os kitermeléssel 100% szelektivitással ment végbe a reakció.

Kozlov és munkatársainak [20] vizsgálatai szerint a MgO hordozós réz katalizátor aktivitását és hőstabilitását növeli a hordozóhoz adott Mg-Al spinell.

Promotorok hatására előnyösen változik a fémek katalitikus tulajdonsága. 30% rezet és 0,8% K_2O-t tartalmazó Cu-Si katalizátoron 575 K-on 90% kitermeléssel 100% szelektivitással nyerték [21] a ciklohexanont. Li_2O ugyancsak fokozza a Cu-Al spinell katalitikus aktivitását és stabilitását [22].

15% Cu-t tartalmazó Cu-Mg katalizátorhoz 1,1% Cr_2O_3 hozzáadása kedvezően befolyásolja a kitermelést [23].

Péter [9] hordozómentes rézen tanulmányozta a ciklohexanol dehidrogénezését. A nikkelen kapott eredményekhez viszonyitva a reakció magasabb hőmérsékleten indul meg, de a ketonra nézve nagyobb szelektivitással megy végbe. 573 K-on is csak 6% fenolt talált.

A ciklohexanol dehidrogénezésében népszerü réz mellett gyakran találkozunk nemesfémekkel katalizált reakciókkal is.

Richardson és Lu [24] szénhordozós platinán vizsgálta a ciklohexanol dehidrogénezését és aminálását. Adszorbeált hidrogén távollétében párhuzamosan keletkezik a keton és a fenol. Hidrogén jelenlétében ciklohexánt és benzolt mutattak ki. A katalizátor dezaktiválódását erősen kötött polimer anyagok okozták.

Manninger [25] 473 K-on és 633 K-on előkezelt hordozómentes platinán [26] vizsgálta a ciklohexanol reakcióit. A 473 K-on előkezelt platina jelenlétében az alkohol nagyobb konverzióval alakult át, mint a 633 K-on előkezelt katalizátoron, a főtermék benzol volt. A 633 K-on kezelt platinán a fenol hidrogenolizise kisebb sebességgel ment végbe, ami a katalizátor rosszabb hidrogénmegkötő képességével hozható összefüggésbe.

Sivasanker és Yeddanapalli [27] kétfunkciós Pt-Al_2O_3 katalizátoron a termékben ciklohexanont, fenolt, benzolt és jelentős mennyiségü ciklohexánt, valamint ciklohexént

talált. A fém a hidrogénezés-dehidrogénezésért, a savas Al_2O_3 a dehidratálásért felelős.

Japán kutatók [23] Pd/Sn-szilikagélen és Ni/Sn-szilikagélen vizsgálták a ciklohexanol dehidrogénezését és a katalizátor mérgezését szén-monoxiddal. Az ón mennyiségének növelésével a ketonképződés maximumon halad át. Az ónmentes Pd-szilikagélen és Ni-szilikagélen a szén-monoxid jobban adszorbeálódott, a dehidrogénezés során nagyobb volt a szénlerakódás. Növekvő óntartalommal csökkent az adszorbeált szén-monoxid mennyisége. Az ón nem pusztán higitja az aktiv fémet, hanem csökkenti az alkohol, valamint a CO adszorpciót.

A ciklohexanon gyártás során a fenolképződés nem kivánatos reakció, rontja a szelektivitást. A gyakorta felhasznált réztartalmu katalizátorok nagy népszerüsége egyéb előnyös tulajdonsága mellett kis fenolképző képességükkel is magyarázható [16,19,21].

Feltételezhető, hogy a keton továbbalakulását enolizáció előzi meg. Ennek nagysága függ a fém enolizáló képességétől is.

Grignard [29] a fenolnak Raney-nikkelen történő részleges hidrogénezésével ecetsavanhidrides közegben ciklohexenolt állitott elő, mely pár óráig stabilis volt. Ezt a megfigyelést később nem erősitették meg [30].

Gero [31] vizsgálatai szerint ciklikus ketonok enoltartalma nagyobb, mint a nyiltszénláncuaké. Szobahőmérsékleten pl. a ciklohexanon 1,18% enolt tartalmaz, mig a

2-hexanon csak 0,11%-ot. A gyürüs ketonok hidrogénezésében tehát nagyobb szerepet játszik az enolizáció.

Norman [32] más módszerrel vizsgálva az enoltartalmat a Gero által megadottnál jóval kisebb értékeket talált, sőt a ciklohexanon enolizációját egyáltalán nem észlelte.

Mint látjuk, számszerüségükben meglehetősen eltérő adatokkal találkozunk, mégis több közleményben a hidrogénezés-dehidrogénezés mechanizmusát a keto-enol átalakulással magyarázzák.

Swift és Bozik [33] ciklohexanol és ciklohexanon dehidrogénezését vizsgálták különböző összetételü Ni-Sn-szilikagél katalizátoron. Az óntartalom növekedésével nőtt a fenol mennyisége, melyet az enolizáció meggyorsulásával magyaráztak. A szilikagél felületén diszpergált ón-oxid formában jelentkező ón bázikus tulajdonsága révén megkönnyiti az enolizációt és stabilizálja az enol alakot.

Japán kutatók [34] ciklohexanon hidrogénezését tanulmányozták a VIII csoport fémeinek jelenlétében. A ciklohexanont 353 K-on folyadékfázisban deuterálták, Os, Ir és Pt katalizátorokon a keton csak a c_1 helyzetben deuterálódott. Rh, Ru, Pd-on a karbonil kötés deuterálását c_2 és c_6 helyzetben bekövetkezett csere is kisérte. Véleményük szerint ez azt jelenti, hogy ez utóbbi három fémen a reakció során a ciklohexanon egy része enolos formában volt jelen.

Anderson és Mac Naughton [35] platina, nikkel és rézkromit

katalizátorokon alifás karbonilek hidrogénezésében szobahőmérsékleten a ketonos mechanizmust, 423-523 K-on az enolos mechanizmust találta jelentősnek.

Friedman és Turkevich [36], valamint Kemball és Stoddart [37] vizsgálatai szerint alacsony hőmérsékleten a ketonos mechanizmus van tulsulyban.

Az eddig tárgyalt dehidrogénezési reakciókban a fenol a ciklohexanon további dehidrogénezésének a terméke. Balandin és munkatársai szerint [38] elvileg nem zárható ki a gyürü közvetlen aktiválásával végbemenő dehidrogénezés, de egyértelmü bizonyitékot nem találunk az irodalomban.

Az iparban megvalósitották a ciklohexanol ⟶ fenol reakciót [39], Ni-oxid-Cu-oxid-Al-oxid katalizátoron. Arra viszont nem kapunk feleletet, hogy a fenol milyen uton képződik.

Intézetünkben vizsgálatok folytak ennek a kérdésnek az eldöntésére. Radioaktiv nyomjelzéses mérések azt mutatták, hogy rézen és nikkelen a fenol kizárólag a ciklohexanon dehidrogénezésével keletkezik [6,9,40], mig platinán ciklohexanolból "közvetlenül" (gázfázisu köztitermék megjelenése nélkül) is keletkezik [7,25,41].

A gyakorlatban nagyobb jelentőségü a fenol ⟶ ciklohexanol reakció. Legfeljebb 20% Fe, Rh, Ru, Pd vagy Pt tartalmu Raney-nikkel jó katalizátora a folyamatnak [42].

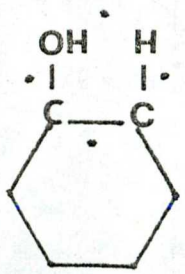
Ljubarszkij és Sztrelec [43] fenolt és ciklohexanont hidrogénezett Ni és Pd katalizátorokon. Ni-en a keton, Pd-on a fenol hidrogéneződött gyorsabban.

Indiai kutatók [44] Al_2O_3 hordozós Pt katalizátoron a hordozó savas jellegét találták meghatározónak a fenolból hidrogénezéssel nyert termék szelektivitásában. Erősen savas katalizátoron a keton volt tulsulyban, a ciklohexanol képződése visszaszorult. Ciklohexánt, ciklohexént és benzolt is találtak.

Sikerült előállitani olyan Pd és Pt katalizátorokat, melyeken a fenolból közvetlenül nyerhető a ciklohexanon [45,46]. A folyamat nemcsak iparilag, hanem elméletileg is jelentős, mivel valószinü, hogy a keton enolos alakján keresztül játszódik le a reakció.

1.b) Dehidratálás

A ciklohexanol molekula, ha az alábbi felületi komplex formájában adszorbeálódik a katalizátor felületére



a multiplett elmélet szerint [8] dehidratálást szenved.

A dehidrogénezést elsősorban fémek, a dehidratálást pedig főleg savas fémoxidok katalizálják. A reakcióhoz Al-oxidokat [47], vagy különböző Al-oxid tartalmu fémeket használnak. Savas tipusu természetes és mesterséges zeolitokkal is nagy konverzió érhető el [48].

Pines és Kobylinski [49] redukált Ni-oxid katalizátoron hidrogén atmoszférában különböző alkoholok reakcióit vizsgálta. Szerintük a dehidratálás a katalizátor savas és bázikus helyeinek együttes hatására megy végbe. Ha a katalizátorhoz 0,05-0,1% Na-iont adtak, megszünt a dehidratálás. A katalizátorban a savas centrumokat a nem teljes redukció folytán megmaradó Ni-oxid adja.

Spektroszkópiai mérések bizonyitják [50], hogy Al-oxidon és szilikagélen a felületi OH-csoportok is részt vesznek az adszorpcióban és dehidratációban.

A ciklohexanol dehidratálása kis mértékben fémeken is lejátszódik, ez ipari szempontból meglehetősen kellemetlen mellékreakciója a dehidrogénezésnek [3,9,17].

Intézetünkben korábban már vizsgálták a fémek dehidratáló képességét [5]. Kobalton, nikkelen és rézen keletkezett ciklohexén [6,9,40], platinán nem [25].

A dehidratálás során keletkezett ciklohexén a ciklohexanol dehidrogénezési körülményei között továbbreagálhat ciklohexánná, illetve benzollá [9,51,52].

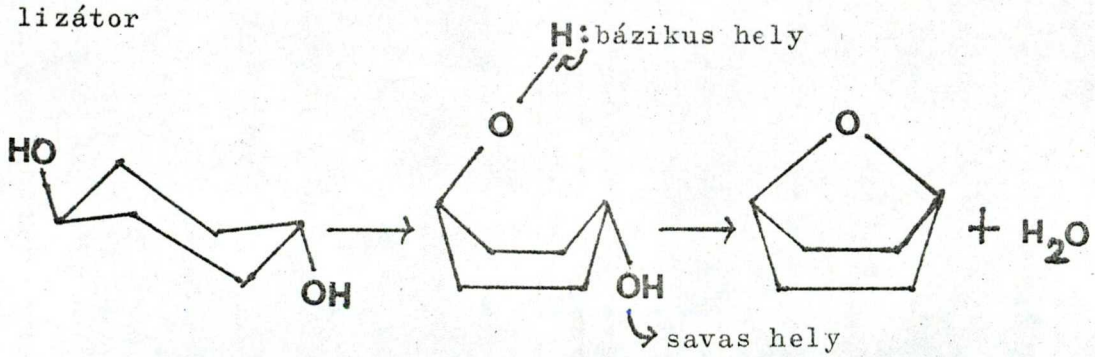
Réztartalmu katalizátorokon, kis mennyiségü bázikus adalékanyaggal, pl. 2% Na_2CO_3-val (a savas centrumok közömbösitésére) visszaszoritható a nem kivánatos dehidratá-

lás [53].

1.c) A hidroxilcsoport hidrogenolitikus lehasitása

Primer alifás alkoholok nikkel-kovaföld katalizátoron lejátszódó reakcióit vizsgálta Pines és Steingaszner [54]. Éterképződést, dehidroximetilezést és dehidroxilálást találtak. A katalizátor előállitási módja határozta meg, hogy a három reakció közül melyik kerül tulsulyba. Ugy tünik, hogy savas centrumok jelenléte szükséges az OH-csoport lehasitásához és az éter képződéséhez, Na-ionok közömbösitő hatása után a dehidroximetilezés lesz a domináns reakció.

Pines [55] kutatásai szerint a cis és transz 1,4-ciklohexanol nikkel-kovaföld katalizátoron hidrogenolizis és vizvesztés közben átalakul. A transz-diol nagyobb konverzióval alakul át, valamint több 1,4-epoxiciklohexánt ad, mint a cis. Ez arra enged következtetni, hogy transz-eliminációs reakcióval történik a dehidratálás, melyhez a katalizátor



savas és bázikus helyeinek együttes jelenléte szükséges. Ciklohexanol és ciklohexán valószinüleg az epoxiciklohexán hidrogenolizisével keletkezik.

Elvileg megtörténhet a ciklohexanol alkoholos OH-csoportjának hidrogenoli-zise is, a gyakorlatban azonban nem tapasztaltuk. Igaz, hogy Richardson és Lu [24] aktiv szén hordozós platinán a viszonylag nagy mennyiségben jelentkező ciklohexánt az alkohol hidrogenolizis termékének tekinti. Manninger és munkatársai véleménye szerint [51] azonban ez a jelenség a hordozónak tulajdonitható, mivel az aktiv szén képes az alkohol dehidratálására és a dehidratálás során képződő ciklohexén hidrogénezése vezethet a ciklohexán képződéshez.

Fém platinán nagyon kevés ciklohexán képződése figyelhető meg [25], mely elsősorban a benzol hidrogénezésével keletkezik, igen kis sebességgel.

Radioaktiv nyomjelzéses méréseink szerint rézen, nikkelen és platinán nem történik meg az alkoholos OH-csoport lehasitása [6,25].

Az aromás gyürühöz kapcsolódó fenolos OH-csoport hidrogenolizisét számos irodalmi adat bizonyitja. A ciklohexanol dehidrogénezés körülményei között a termékben megjelenő fenol mellett benzol is keletkezik [17,24,41].

Péter [9] mérései szerint a réz nem képes a fenolos OH-csoport lehasitását katalizálni. Nikkelen 1-5% benzolt talált. Annak eldöntésére, hogy a benzol fenolból keletkezik-e,

fenol-izopropanol elegyet reagáltatott a ciklohexanol dehidrogénezés körülményei között. Az izopropanolból felszabaduló hidrogén a ciklohexanol dehidrogénezése során keletkező hidrogénhez hasonló állapotu volt. A fenol ⟶ benzol átalakulás kb. 83 kJ /mól látszólagos aktiválási energiával ment végbe.

Fém platinán végzett mérések szerint [56], a benzolképződés egyetlen utja a fenol hidrogenolizise. A reakció nagy sebességgel megy végbe. A reakcióhoz szükséges hidrogént az első lépésként lejátszódó dehidrogénezés szolgáltatja.

Radioaktiv mérések szerint [9,25] laboratóriumi körülmények között nem megy végbe a ciklohexán, illetve a benzol hidroxilezése.

2.a) Gyürühasadási és krakkolódási folyamatok

A ciklohexanol fent emlitett reakcióihoz képest kevésbé tanulmányozott folyamat. Ipari szempontból káros, miután csökkenti az alapreakció során képződő termékek mennyiségét.

Az irodalomban többen észlelték kis szénatomszámu termékek keletkezését különböző katalizátorokon [9,57,58].

Manninger [25] mérései szerint platinán az alkoholos OH-csoport jelenléte megkönnyiti a gyürüfelnyilást, - mivel azonos körülmények között ciklohexán hidrogenolizise nem, vagy

legfeljebb nyomokban észlelhető [59] - ciklohexanolból ez 633 K-on nitrogén atmoszférában 5,5%; hidrogénben pedig eléri a 14%-ot. Valószinüleg a karbonilcsoport melletti α helyzetü szénatomok egyikénél megy végbe a kötésszakadás, mert az oxigén elektronszivó hatása folytán a C-C kötés lazitottá válik. A termékben n-hexanalt, n-hexanolt és C_6-nál kisebb szénatomszámu szénhidrogéneket lehetett kimutatni.

2.b) Kondenzációs reakciók

A ciklohexanol katalitikus átalakulása során keletkezett anyagok egymással és a kiindulási alkohollal reakcióba lépve C_6-nál nagyobb szénatomszámu termékekké kondenzálódhatnak.

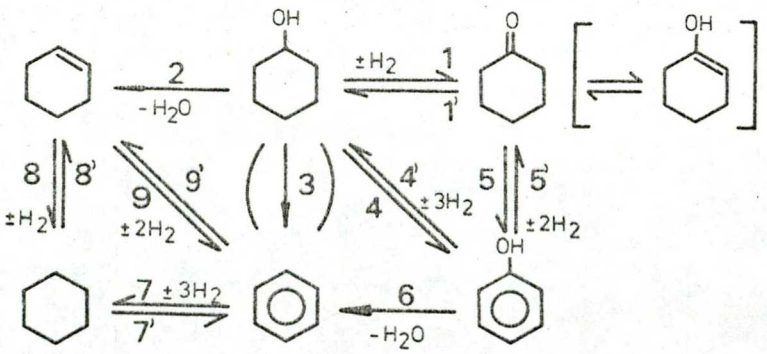
Badrian és munkatársai [60] ciklohexanolt dehidrogénezve Cu-Mg katalizátoron a keletkezett melléktermékek között legnagyobb mennyiségben a ciklohexanon telitett dimerjét (2-ciklohexilciklohexanon) és telitetlen dimerjeit (2-ciklohexilidén-ciklohexanon és 2-(1-ciklohexenil)-ciklohexanon) mutatták ki.

Különböző katalizátorokon megfigyelték a ciklohexanol intermolekuláris dehidratálásának eredményeként keletkező ciklohexilétert [61], a ciklohexanon és fenol reakciójával képződő ciklohexenil-fenolt [62] és ennek hidrogénezett formáját [62]. Ezek az anyagok kis mennyiségben keletkeznek.

II. A CIKLOHEXANOL FÉMEK HATÁSÁRA BEKÖVETKEZŐ ÁTALAKULÁSAI

Az eddig elmondottakból kiderül, hogy a ciklohexanol katalitikus átalakulása során több termék keletkezik. Az egyes anyagok megjelenése a katalizátumban több párhuzamos, konszekutiv és megfordítható elemi lépés eredménye.

A 2. ábrán vázoltuk a C_6-os gyürüt érintetlenül hagyó reakciókat:



2. ábra

A ciklohexanol C_6-os gyürüjének megmaradásával végbemenő reakciók összefoglalása*

* A továbbiakban az ábrán látható számozást használjuk az egyes reakciók jelölésére.

Természetesen ez nem azt jelenti, hogy adott katalizátoron az összes reakció lejátszódik. Nem azonos az egyes termékek keletkezésének utja sem a különböző fémeken.

Intézetünkben folyó többéves kutatás eredményeként rézen, nikkelen [9], és platinán [25] sikerült átfogó képet kapnunk a ciklohexanolnak e három fémen történő katalitikus átalakulásairól.

Jellemző termékösszetétel látható az 1. táblázatban.

1. táblázat

A ciklohexanolból keletkezett termék összetétele Cu, Ni és Pt katalizátorokon [9,25]

Katalizátor	T(K)	Összetétel						
								Egyéb***
Cu*	523	-	0,17	-	75,12	0,98	23,14	-
Ni*	523	0,20	0,60	2,30	31,00	44,80	19,00	2,00
Pt**	543	0,03	ny.	62,10	3,90	10,60	23,00	0,41

* Összetétel suly%-ban megadva;

** Összetétel mól%-ban megadva; 633 K-on előkezelt katalizátor;

*** Gyürühasadási termékek, ismeretlen anyagok.

Rézen a ciklohexanol nagy szelektivitással ketonná alakul. A ciklohexanonnak csak kis hányada dehidrogéneződik tovább fenollá. Dehidratálás nem számottevő.

Nikkelen is gyorsabb a ciklohexanol ciklohexanonná alakulása, mint a ciklohexanon további dehidrogénezése. A fenol hidrogenolizise benzollá kisebb sebességgel megy végbe, mint képződése. A leglassubb (szinte elhanyagolható) folyamat a dehidratálás. A dehidratálás eredményeként képződő ciklohexénnek benzollá történő átalakulása viszont a leggyorsabb részreakció. Ezt bizonyitja, hogy nikkelen a ciklohexén kvantitativ elreagál benzollá, valamint az a tény, hogy a ciklohexán ⟶ benzol átalakulás során a termékben nem jelenik meg a ciklohexén.

Platinán az alkohol dehidrogénezése ketonná és ennek továbbalakulása fenollá közel azonos sebességü folyamat. 573 K alatt a benzol képződése fenolból gyorsabb a fenol keletkezésének sebességénél, vagy közel azonos sebességü azzal. Dehidratálás nem észlelhető.

Noha mindhárom fémen igen gyorsan végbemegy az alkohol ⟶ keton átalakulás, jelentős különbségek vannak a keton továbbalakulás sebességében. Rézen a reakció gyakorlatilag megáll ciklohexanonnál. Nikkelen a ciklohexanonból jelentős mennyiségü fenol keletkezik, mely elhanyagolható sebességgel alakul tovább benzollá. Platinán elsősorban alacsony hőmérsékleten gyakran lezajlik a teljes ciklohexanol ⟶ ciklohexanon ⟶ fenol ⟶ benzol átalakulás, a főtermék benzol.

Radioaktiv nyomjelzéses mérésekkel bizonyitottuk az egyes termékek keletkezésének utját.

Rézen és nikkelen a fenol a ciklohexanon további dehidrogénezésének terméke. Platinán létezik egy un. közvetlen ut. A fenol egy része mintha a gyürü közvetlen dehidrogénezésével keletkezne, a ketonos köztitermék képződésének megkerülésével. A valóságban azonban valószinüleg itt is a ketonos mechanizmus érvényesül, csak nem jelenik meg a gázfázisban a ciklohexanon, hanem deszorpció nélkül tovább alakul.

Jelentős különbségek vannak a fémek OH-csoportot hidrogenolizáló képességében is. A réz nem katalizálja a fenolos OH-csoport lehasitását. A nikkel ugyan képes erre, de igen kis sebességgel. Platinán 573 K alatt a főtermék viszont benzol, ami azért figyelemreméltó, mert a platina a szénhidrogének hidrogenolizisét igen kevéssé katalizálja.

Benzol keletkezésére is több ut áll rendelkezésre. Nikkelen elsősorban a dehidratálás során keletkező ciklohexén dehidrogénezése játszhat szerepet. Platinán a fenolos OH-csoport lehasitása olyan gyors, hogy a fenol nem mutatkozik, igy a ciklohexanolból "egy lépésben" is keletkezik benzol [56].

A hidroxil-csoport lehasitása hidrogénfogyasztó folyamat. Sebessége tehát nagymértékben függ a katalizátor felületi hidrogénkoncentrációjától. A hőmérséklet növekedésével csökken a felületen rendelkezésre álló hidrogén mennyisége, a fenol hidrogenolizise lelassul. Az alkohol dehidrogénezése során felszabaduló hidrogén meghatározó szerepét bizonyitja, hogy a ciklohexanon reaktáns - bár nagyobb konverzióval alakul át - platinán, jóval kevesebb

benzolt ad. Igen fontos szerepet játszik a katalizátor hidrogénvisszatartó képessége is [63,64]. Itt elsősorban az előkezeléssel és a regenerálással bevitt hidrogénre gondolunk [65].

Egy esetben sem észlelhető a ciklohexanol ⟶ ciklohexán reakció. A termékben megjelenő ciklohexán nikkelen a dehidratáláskor keletkező ciklohexén, platinán a benzol hidrogénezett terméke.

Elsősorban magas hőmérsékleten kis százalékban keletkeztek C_6-nál kisebb szénatomszámu gyürühasadási termékek, továbbá nagy molekulasulyu, valószinüleg oxigéntartalmu vegyületek.

II.1. A munka célkitüzése

Az eddigiek ismeretében nem látszott érdektelennek tovább folytatni a megkezdett munkát, a kutatást kiterjeszteni ujabb fémekre és a már vizsgált fémeken is tisztázni egyes részleteket. Feltérképeztük a periódusos rendszer VIIIB oszlopát, hozzávéve még a réniumot. A rénium bevonását a szénhidrogénkémiai folyamatokban betöltött szerepe indokolja [66], elsősorban az a körülmény, hogy alkalmazása a reformáló katalizátorok egyik komponenseként terjed. Célunk elsősorban nem egy bizonyos reakcióirány optimális előfeltételeinek tanulmányozása volt, hanem az Intézetünkben több éve folyó szénhidrogén kutatásokhoz használt egykomponensü hordozómentes fémkatalizátorokon végbemenő különböző lehet-

séges átalakulások irányának, illetve egymáshoz való viszonyának, tehát a katalizátor szelektivitásának a vizsgálata. Eddig laboratóriumunkban elsősorban a VIII oszlop fémeinek aktivitását vizsgálták, és rendelkezésre állnak összehasonlító adatok a szénhidrogének izomerizációjára, ciklizációjára és hidrogenolizisére nézve is.

Célkitüzésünk ezen belül a következő részfeladatokat foglalja magában:

a) a különböző fémeken lejátszódó alkohol dehidrogénezés, dehidratálás és hidrogenolizis arányának meghatározása;

b) a gyürüdehidrogénezés utjának meghatározása;

c) szénhidrogének keletkezésének lehetséges reakcióutjai;

d) az alkoholos OH-csoport hidrogenolizise;

e) a reakció paramétereinek (hőmérséklet, higitógáz) hatása az egyes termékek keletkezésére;

f) a katalizátor előállitásának hatása a termékszelektivitásra (a kereskedelemben kapható kobalt por és a reaktorban reduktiv hidrogénezéssel előállitott kobalt korom katalitikus tulajdonságainak összehasonlitása);

g) ciklohexanon átalakulásának vizsgálata a ciklohexanollal analóg körülmények között.

A 2. ábrán feltüntetett bonyolult reakcióséma mutatja, hogy a ciklohexanolnak a fémkatalizátorok egy széles körén végzett vizsgálatától várhatunk áttekintő adatokat arra nézve, hogy a fém természete hogyan befolyásolja a katalizátor

szelektivitását, az egészen eltérő tipusu reakciók egymáshoz viszonyitott arányát.

III. KISÉRLETI RÉSZ

III.1. A kisérletekhez felhasznált anyagok és tisztitásuk

Az anyagok tisztaságát a III.3.A. fejezetben ismertetett módon gázkromatográfiás elemzéssel ellenőriztük.

Ciklohexanol: az EGA gyártmányu ciklohexanol 0,1% ciklohexánt és ~0,5% ciklohexanon szennyezést tartalmazott. A ciklohexánt desztillációval távolitottuk el. A ciklohexanont 2,4-dinitrofenilhidrazinnal kicsaptuk, majd a csapadékról a ciklohexanolt ledesztilláltuk. Az igy nyert ciklohexanol tisztasága 99,99%; 0,01% ciklohexanont tartalmazott.

Ciklohexanon: Merck készitmény, szennyezést nem tartalmazott, 100% tisztaságu volt.

Ciklohexán: Merck készitmény, szennyezést nem tartalmazott.

Ciklohexén: Schuchard gyártmány, szennyezésmentes volt.

Ciklohexanol-1-^{14}C: Intézetünkben készült, kimutatható szennyezést nem tartalmazott. Fajlagos radioaktivitása kb. 16,7 MBq/ml volt. Felhasználásával kb. 4,1 MBq /ml fajlagos radioaktivitásu 1:1 arányu elegyeket készitettünk:

ciklohexanol-1-^{14}C: ciklohexanon

ciklohexanol-1-^{14}C: ciklohexán

ciklohexanol-1-^{14}C: ciklohexén

Ciklohexán-^{14}C: Isocommerz GmbH-tól vásároltuk, szennyezést nem tartalmazott. Fajlagos radioaktivitása 37 MBq/ml.

Felhasználásával kb. 3,7 MBq/ml fajlagos radioaktivitásu ciklohexán-^{14}C:ciklohexanol elegyet készitettünk.

Ciklohexanon-^{14}C: Intézetünkben készült, szennyezést nem tartalmazott. Fajlagos radioaktivitása kb. 1,9 MBq/ml volt. Felhasználásával készült a kb. 0,9 MBq/ml fajlagos aktivitásu ciklohexanon-1-^{14}C:ciklohexanol elegy.

Hidrogén: a kereskedelemben kapható (elektrolizissel előállitott) hidrogént BASF készitésü Cu katalizátoron oxigénmentesitettük, Mallinckrodt Aquasorbon viztelenitettük.

Nitrogén: a kereskedelemben kapható nagytisztaságu ("lámpatiszta") nitrogént használtunk.

Hélium: Linde gyártmányu, 99,999% tisztaságu volt.

Metán: A kereskedelemben kapható metánból a széndioxidot és szén-monoxidot káliumhidroxid és nátronazbeszt segitségével, a vizet Aquasorbbal távolitottuk el.

III.2. A katalizátorok készitése, előkezelése és regenerálása

A kereskedelemben kapható, változtatás nélkül felhasznált katalizátorokat "fémpor" (metal powder) névvel illettük. Ilyen a Co-por és az ozmium. "Fémkoromnak" (metal black) neveztük a kereskedelemben kapható fémporok oldása után a fémkomplexek vizes oldatából formaldehides redukcióval előállitott katalizátorokat, illetve a fémeknek vegyületeiből (pl. oxid, oxalát) magas hőmérsékleten, hidrogénes reduk-

cióval a reaktorban előállitott katalizátorokat. A megkülönböztető "por" ill. "korom" jelölést a továbbiakban csak a kobalt esetében használjuk, ez az egyetlen katalizátor, amelynek mindkét változatát vizsgáltuk.

A nitrogénben végzett mérések előtt minden alkalommal regeneráltuk a katalizátorokat. A tiszta hidrogénben végzett kisérleteknél elegendőnek bizonyult csak minden 5-6 impulzus után regenerálni, a katalizátor aktivitása eközben nem csökkent számottevő módon.

Fe-katalizátor: A reaktorban állitottuk elő a $Fe(COO)_2 x2\ H_2O$-nak 673 K-on 1 óráig tartó hidrogén gázzal történő redukciójával. A méréseket csak hidrogén gázban végeztük.

Co-por: Schuchardt cég gyártmánya. Előkezelése 573 K-on 2 óra hidrogénezés. Regenerálása szintén 573 K-on történt 15 perc hidrogén árammal.

Co-korom: Merck gyártmányu alt. $Co(NO_3)_2$-ból ammóniumhidroxiddal $Co(OH)_3$-t csaptunk le. A kivált csapadékot szürtük, száritottuk, majd hevitéssel Co_2O_3-vá alakitottuk. A reaktorban ebből 90 percig tartó 683 K-on történő hidrogénes redukcióval állitottuk elő a katalizátort [67]. Regenerálása megegyezett a Co-pornál leirtakkal.

Ni-katalizátor: $Ni(NO_3)_2$-ból kapott $Ni(OH)_2$-nek a Co-kokormmal analóg redukciójával [67] állitottuk elő. Regenerálása megegyezett a Co-poréval.

Ru-katalizátor: Fém ruténiumot (Degussa gyártmány) 873 K-on nátriumklorid jelenlétében áramló klórgázzal oldható kloriddá alakitottuk [68]. A katalizátor előállitása és előkezelése megegyezett a platinánál alkalmazott módszerrel [65,69]. Regenerálása azonos a Co-poréval.

Rh-katalizátor: A fémet $RhCl_3x3\ H_2O$ vizes oldatából redukcióval nyertük. Előállitása, előkezelése és regenerálása megegyezik a platináéval [25,65,69].

Pd-katalizátor: Degussa cég által gyártott fémport királyvizben feloldottunk. A továbbiakban a platinával megegyező módon történt az előállitása, előkezelése és regenerálása [25,65,69].

Re-katalizátor: NH_4ReO_4 vizes oldatát MgO-val keverték össze, majd száritották, poritották és 770 K-on 3 órán keresztül hidrogén áramban redukálták. A MgO-t 20%-os HCl oldattal eltávolitották, ezután a katalizátort sósavmentesitették. Felhasználás előtt 24 órán keresztül 670 K-on hidrogénáramban tartották [70]. Regenerálás 673 K-on, 15 percen keresztül áramló hidrogéngázban történt.

Os-katalizátor: A Degussa cég által gyártott fémport változtatás nélkül használtuk fel. Előkezelése 573 K-on 1 óráig tartó hidrogénes öblitéssel történt. Regenerálása a Co-poréval egyezett meg.

Ir-katalizátor: A fémkormot a Degussa gyártmányu fémporból a ruténiumnál leirtakkal egyező módon állitottuk elő [68,69]. A továbbiakban a platinával azonos módon kezeltük [25,65].

Pt-katalizátor: Merck alt. $H_2PtCl_6x6\ H_2O$ fémre vonatkoztatott 0,6 g/ml-es koncentrációju oldatához milliliterenként 2,25-2,5 ml 40%-os formaldehidet adtunk. Az elegyhez cseppenként 50%-os KOH-t adagoltunk, 1 g fémre 7-8 ml lugot számoltunk. Az elegy hőmérsékletét 293-298 K-on tartottuk a redukció alatt. Ezután 1 óra hosszat 333 K-on vizfürdőn tartottuk, majd a kicsapódott platinát kétszer desztillált vizzel mostuk, egészen addig, mig a szemcsék rosszul ülepedővé váltak. Végül a platinakormot üvegszürőn leszürtük és exszikkátorban szilikagél és Aquasorb felett száritottuk [69].

A végleges szemcseméret kialakitása végett a kész katalizátort felhasználás előtt 633 K-on hőkezelésnek vetettük alá. Az előkezelés állandó hőmérsékleti program (Standard Thermal Cycle: STC) szerint történt [65].

30 perc alatt a katalizátort levegőben az előkezelés hőmérsékletére melegitettük. Ujabb 30 percig állandó hőmérsékleten levegőben tartottuk. Ezután 10 percen át 30 ml/min sebességü N_2 gázt vezettünk át rajta, majd változatlan hőmérsékleten 1 órán keresztül 70 ml/min sebességü hidrogén gázáramban tartottuk. Végül 50 percig tartó nitrogén áram után a fütést kikapcsolva szobahőmérsékletre hütöttük.

Az ily módon előkezelt platina szemcseméretе megközeliti a már sokat használt katalizátorét. A katalizátor végső szemcseméretének kialakulása végső soron a hidrogénes kezelés során történik [26]. Az STC-vel jelölt azonos hő-

kezelés mellett, de különböző közegben (héliumban, vákuumban, levegőben, hidrogénben, etilén impulzusokkal) végezve az előkezelést, a platina szemcseméretе a legjobban a hidrogén hatására nőtt meg. A katalizátorral ezután végzett szénhidrogénreakciók, dezaktiválódás, levegővel és hidrogénnel a reakció hőmérsékletén végzett regenerálás csak kismértékben növeli tovább a szemcseméretet.

A platina regenerálását 543 K-on végeztük. Három, egyenként 10 ml-es levegő impulzussal leégettük a szénlerakódásokat. 5 percig tartó nitrogénes öblités után ujabb 5 percig hidrogént vezettünk át rajta [25]. A gázsebességek minden esetben azonosak voltak a méréseknél használtakkal.

A fémek fajlagos felülete (N_2/BET) és röntgendiffrakcióval mért szemcseméretе a 2. táblázatban látható.

A kétféle kobalt katalizátor kristályszerkezete különböző volt. A "kobalt por" röntgendiffrakciós mérések alapján majdnem tiszta lapcentrált köbös rácsunak bizonyult. Ezt a szerkezetet többszörös felmelegités, lehütés, illetve hidrogénes kezelés ellenére is megtartotta. Ez annál inkább meglepő, mert ismeretes, hogy a kobaltnak ez a módosulata magasabb hőmérsékleten, 673 K felett stabilis.

A redukcióval előállitott "kobalt-korom" krisztallitjai nagyjából fele-fele arányban tartalmaztak lapcentrált köbös és hexagonális kobalt módosulatot. Ez az elegykristály szintén stabilisnak mutatkozott, hőkezelés során is megtartotta ezt az arányt.

2. táblázat

A katalizátorok fajlagos felülete és szemcseméretе

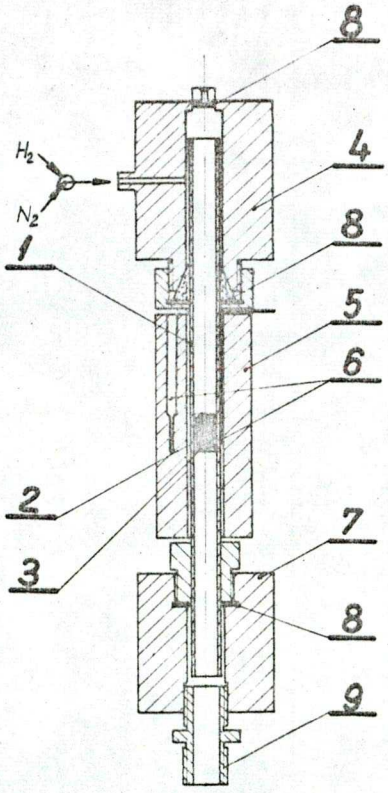
Fém	Fajlagos felület* $m^2\ g^{-1}$	Szemcseméret* Å
Co-por	2,5	600
Co-korom	10,8	220
Ni	4,6	450
Ru	30,0	900
Rh	1,8	300
Pd	3,7	340
Os	1,5	500
Ir	3,7	320
Pt	6,0	550
Re	7,0	220

* A röntgendiffrakciós mérések elvégzéséért köszönetet mondok dr. Kertész Lászlónak és dr. Manninger Istvánnak, a fajlagos felület meghatározásáért Tóth Lászlónak.

III.3. A kisérleti berendezés

A) A katalitikus reaktor leirása

A kisérleteket impulzus rendszerü reaktorban végeztük (3. ábra).



3. ábra

Az impulzus rendszerü reaktor vázlata

1. reaktorcső; 2. katalizátor; 3. kvarcgyapot dugó; 4. injektáló fej; 5. kemence; 6. hőmérsékletérzékelő; 7. a kromatográf injektáló feje; 8. tömités; 9. kolonnacsatlakozó

A reaktor kb. 27 cm hosszu, 4 mm belső átmérőjü üvegcső, melyben kvarcgyapot rétegen helyezkedett el a katalizátor. A reaktánsok adagolása és a vivőgázok bevezetése egy Hamilton 86810 tipusu füthető injektáló fejen keresztül történt. A reaktor fütését 100 mm hosszu, kis hőkapacitásu aluminium tömb kemence szolgáltatta, amelynek hőmérsékletét toroid transzformátorral $\pm$1 K pontossággal szabályoztuk. A katalizátor hőmérsékletét a reaktorcső külső köpenyén elhelyezett hőelemmel mértük és Comark digitális termométeren olvastuk le. A vivőgáz cseréjét fém-teflon zárásu csap segitségével oldottuk meg, melyet közvetlenül a bemérő fej gázbevezető nyilása elé tettünk. Készülékünk "dual" rendszerü lévén, a használaton kivüli lángionizációs detektor müködtetéséhez szükséges hidrogént a csap elforgatásával a reaktoron keresztül lehetett vezetni. A reaktorcsövet a készülék kolonnájához csatlakoztattuk egy T alaku idom közbeiktatásával, igy az injektálandó anyagok tisztaságának ellenőrzését a rendszer megbontása nélkül (üres reaktorcső behelyezése) el tudtuk végezni.

A kiindulási anyagokat folyadékállapotban Hamilton mikrofecskendővel 1 /ul-es impulzusokban injektáltuk.

A nitrogén és hidrogén vivőgáz áramlási sebessége 30 ml/min volt.

B) Az elemzéshez használt készülék leirása

Az impulzus reaktort egy Packard-Becker Model 419 tipusu gázkromatográfhoz kapcsoltuk. A mindenkori vivőgáz a reaktoron áthaladva jutott a készülékbe. Hidrogén vivőgáz használata esetén, a lángionizációs detektor zavartalan müködése érdekében az égőhöz nitrogént vezettünk. A készülék nagy érzékenysége és a radioaktiv mérések miatt a kolonna után a gázáramot 1:30 leosztásu splitterrel két részre osztottuk, melyből a kisebb részt vezettük tovább a detektorba.

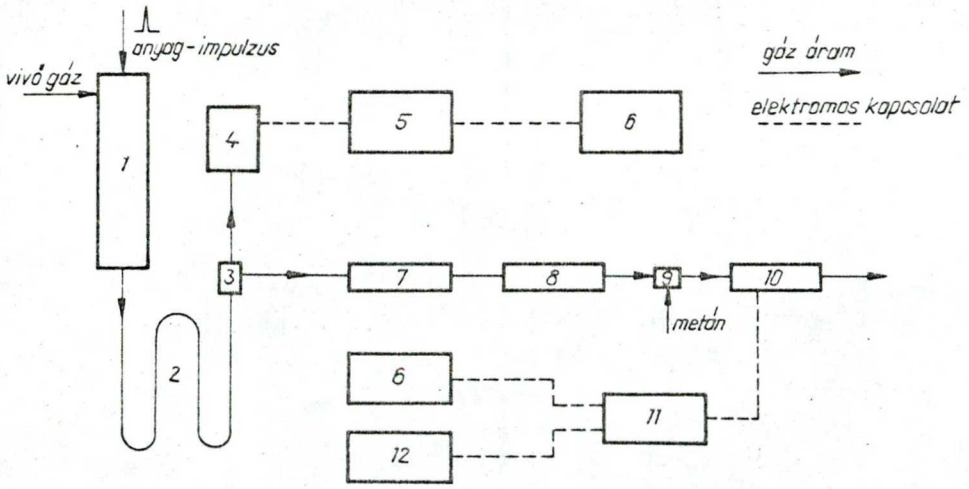
C) A radioaktivitás mérése

Az egyes komponensek radioaktivitását számlálóval határoztuk meg.

A splitter segitségével kettéosztott gázáram nagyobbik részét használtuk fel a radioaktiv méréshez. A termékeket nem lehetett közvetlenül a számlálócsőbe vezetni, mivel egyrészt az aromás és oxigéntartalmu vegyületek a mérést zavarják, másrészt a magas forráspontu anyagok a vezetékben ill. a számlálócsőben kondenzálnának. Ezért a gázáramot a leosztás után 873-973 K-re fütött rézoxiddal töltött kemencén vezettük át. A képződött vizet Aquasorbbal kötöttük meg. A minta CO_2 formájában került a 10 ml térfogatu átáramlásos proporcionális számlálócsőbe. Kioltó-

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

gáznak metánt használtunk, a nitrogén:metán = 1:2 összetételü elegynél a munkapont 3,35 kV-nál volt. A számlálócső jelét kvalitativ értékelés céljából Philips PW 4620 tipusu ratemeterrel, kvantitativ értékelés céljából pedig egyidejüleg Atomki NC-801 tipusu scalerrel is mértük. A ratemeter jelét kétcsatornás Servogor 2Sb iróval a lángionizációs detektorról jövő inaktiv kromatogrammal egyidejüleg rögzitettük, és feltüntettük az egyes csucsokhoz tartozó, a számlálóról közvetlenül leolvasott beütésszámot is. Az egész berendezés blokksémáját a 4. ábrán láthatjuk.



4. ábra

A berendezés blokksémája

1. reaktor; 2. gázkromatográfiás kolonna; 3. splitter; 4. lángionizációs detektor; 5. erősitő; 6. kompenzográf; 7. égető kemence; 8. vizmegkötő kolonna; 9. gázkeverő; 10. proporcionális számlálócső; 11. erősitő és rateméter; 12. scaler

D) A reakcióelegy összetételének meghatározása

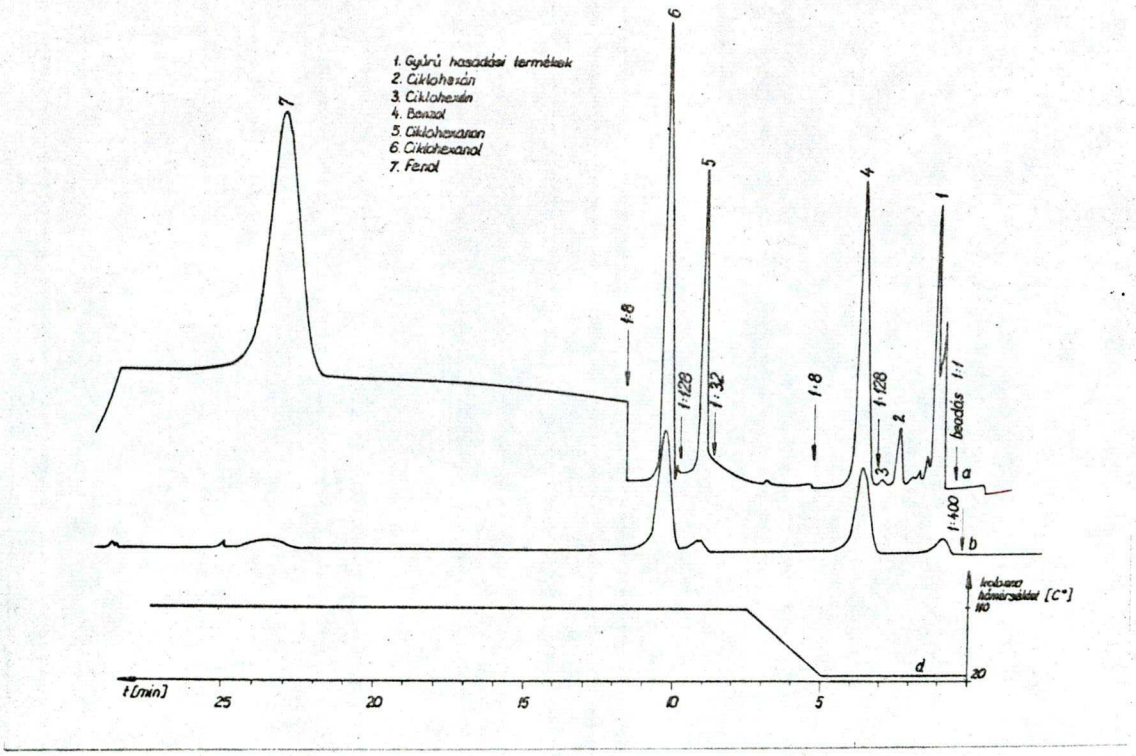
A ciklohexanol reakciója során kis szénatomszámu töredék szénhidrogének, C_6 gyürüs telitett és aromás szénhidrogének, gyürüs oxigéntartalmu vegyületek és nagy molekulasulyu dimerek keletkezésére számithattunk. Szétválasztásukat megnehezitik a forráspontokban mutatkozó nagy különbségek, valamint az a körülmény, hogy az apoláros telitett szénhidrogének mellett jelentős számban szerepelnek erősen poláros vegyületek is. Olyan kolonnatöltetet használtunk, amely alkalmas szobahőmérsékleten az alacsony forráspontu ciklohexán, ciklohexén és benzol jó szétválasztására, és mivel gázkromatográfunkon lehetőség van a hőmérséklet programozására, a nagy forráspontu fenolnak sem tul nagy a retenciója [25] (5. ábra).

A töltet kétféle folyadékfázissal nedvesitett hordozó mechanikus keveréke. Összetétele a következő:

40% 16%-os "szebacinsav-bis-etilhexilészter"
Chromosorb W-n (szénhidrogének szétválasztására)

60% 10%-os bis(2,3-dihidroxi-propil)éter
Chromosorb W-n (ciklohexanon-, ciklohexanol-, fenol szétválasztására).

1 m hosszu 1/4"-os kolonnát használtunk. A hőmérsékletprogram az 5. ábrán látható. Ahol szükséges volt a hidrogenolizis termékek pontos mennyiségi összetételének ismerete is, ott 2 m hosszu 14% squalánnal nedvesitett Chromosorb P-vel töltött kolonnán választottuk szét a szénhidrogéneket.



5. ábra

A ciklohexanol katalitikus reakciójakor keletkező termékről kapott gázkromatogram

a) lángionizációs detektorral kapott kromatogram; b) radiogázkromatogram; c) hőmérsékletprogram

E) A kromatogramok kiértékelése

A kromatogramok minőségi értékelése a retenciós idők alapján történt, standard anyagokkal való összehasonlitás utján, illetve - a kis szénatomszámu termékek esetében - retenciós táblázat segitségével.

Mennyiségi értékeléshez megmértük a csucsmagasságot és

a félérték-szélességet. Figyelembe véve az egyes komponensekhez tartozó korrigáló faktorokat, kiszámitottuk a csucs alatti területeket, majd azokat 100-ra normáltuk. A táblázatokban az igy számitott mól-százalékos összetételt tüntettük fel.

A radioaktiv kromatogramok kiértékeléséhez az egyes csucsokhoz tartozó és a számlálón leolvasott beütésszámból levontuk a háttérnek megfelelő beütésszám értéket. Az összbeütésszámot 100%-nak tekintve kiszámitottuk az egyes komponensek radioaktiv százalékát. Ezt elosztva a kromatográfiásan mért mólszázalékkal a komponensek fajlagos radioaktivitását önkényes r%/mól% egységekben kaptuk meg. Az összehasonlitás mindig relativ volt, igy nem okozott problémát az egység önkényes megválasztása.

A radiokémiai irodalom általában a fajlagos aktivitás kifejezést használja. A disszertációban mégis fajlagos radioaktivitás kifejezést használunk, mert igy kell megkülönböztetnünk ezt a fogalmat a fajlagos katalitikus aktivitástól (vagy fajlagos aktivitástól), amely kifejezések a katalitikus szakirodalomban elfogadtak.

IV. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

A ciklohexanol rézen, nikkelen és platinán történő átalakulásairól kapott korábbi részletes eredményeket [9,25] a II. fejezetben röviden összefoglaltuk. Mégis a VIII csoport fémei katalitikus viselkedésének összehasonlitása végett szükséges volt nikkellel és platinával ujból méréseket végezni. Ez elsősorban a nikkel esetében volt fontos, mivel Péter [9] átáramlásos csőreaktort használt. A termékeket a reaktor végén kifagyasztotta, majd ebből mintát véve két párhuzamosan müködő gázkromatográf segitségével külön határozta meg a szénhidrogén-frakció és külön a magasabb forráspontu oxigéntartalmu vegyületek összetételét. Ennek a módszernek elsősorban a nyomjelzéses méréseknél jelentkezett a hátránya, mivel a radioaktivitást mérő berendezés az egyik gázkromatográfhoz volt rögzitve, igy kolonnacserével és két egymásutáni injektálással lehetett csak részletes kromatogramot nyerni, a teljes anyagmérleg azonban - a krakktermékek miatt - igy is tartalmazhatott némi bizonytalanságot.

A platinával kapott eredmények abban az impulzusrendszerben születtek, amelyet Manninger [25] ismertetett. Ezt változtatás nélkül használtuk fel a mérésekhez.

A katalizátorok tömegét ugy választottuk meg, hogy nitrogén vivőgázban a konverzió legalább 30-50%-ot érjen el.

Erre azért volt szükség, mert a termékek többsége konszekutiv reakcióban keletkezik (v.ö. 2. ábra) (erre még részletesebben az V.2. fejezetben térünk ki), esetenként kis mennyiségben. Radioaktiv méréseknél a termékek fajlagos radioaktivitását csak akkor lehet meghatározni, ha az egyes termékre kapott beütésszám legalább kétszerese a háttérnek.

A ciklohexanol átalakulása során a vizsgált tizenegy különböző fémkatalizátoron ciklohexanon, fenol, hattagu gyürüs szénhidrogének, valamint kisebb-nagyobb mennyiségben töredékszénhidrogének és - valószinüleg oxigéntartalmu - gyürühasadási termékek, ill. dimerek keletkeztek.

A legtöbb esetben a gyürüs szénhidrogéneket a benzol képviselte a legnagyobb mennyiségben. Ezenkivül ciklohexánt és ciklohexént is találtunk.

A dehidrogénezés elsődleges terméke minden esetben a ciklohexanon. Ezért, valamint annak eldöntésére, hogy adott fémen az alkoholos OH-t, ill. az oxo-csoportot tartalmazó molekula a reakcióképesebb-e, továbbá azért, hogy a ciklohexanon szerepét felderithessük az aromás gyürühöz vezető dehidrogénezésben, a ciklohexanollal azonos körülmények között megvizsgáltuk a ciklohexanon átalakulásait is.

Megnéztük egy adott katalizátoron a hőmérséklet és gázatmoszféra (hidrogén ill. közömbös gáz) hatását is e két vegyület átalakulására.

IV.1. A ciklohexanol és ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, nitrogén atmoszférában

A méréseket általában 453-633 K közötti hőmérséklet-intervallumban végeztük; szükség esetén valamivel magasabb hőmérsékletről indultunk.

Összehasonlitva a tizenegy vizsgált katalizátoron keletkezett termékek összetételét, az észlelt hasonlóságok, ill. különbségek alapján a fémeket a ciklohexanolra kifejtett hatásukat illetően két főbb csoportba oszthatjuk.

Az első csoport-ba azok a fémek tartoznak, amelyek jelenlétében a dehidrogénezési reakció első lépésében keletkező ciklohexanon a főtermék. Az aromatizálás mértéke (pl. sebessége) kicsiny, a szénhidrogének jelentős hányadát ciklohexén alkotja. Ebbe a csoportba tartozik a két különböző (köbös, ill. hexagonális) módosulatu kobalt, ruténium, ozmium, rénium és a vas. (Vas katalizátoron csak hidrogén atmoszférában történtek mérések, lásd IV.2. fejezet.) Ezeket a fémeket összefoglalóan "dehidrogénező" fémeknek nevezhetjük.

Ozmium (6. és 7. ábra)*

A konverzió nagysága és a képződött ciklohexanon mennyisége alig változik a hőmérséklet függvényében. A ciklohexanon igen kis sebességgel alakul tovább fenollá (6. ábra).

---

* A 6.-45. számu ábra a dolgozat végén összegyüjtve található. Az ábrákon a főbb termékeket tüntettük fel.

A ciklohexanon (7. ábra) átalakulása legfeljebb 1-1,5%.

Kobalt poron (8. és 9. ábra) a főtermék ciklohexanon, a termékben nagyobb a fenol és a benzol hozama, mint ozmiumon (8. ábra). Ciklohexanonból is nagyobb a konverzió (9. ábra). A termékek között a legnagyobb mennyiségben a 2-ciklohexén-1-on van jelen. Ezt a vegyületet csak a ciklohexanon hidrogénszegény körülmények között végbemenő átalakulásánál lehetett kimutatni; kobalt poron keletkezett a legnagyobb mennyiségben.

Kobalt korom (10. és 11. ábra)

Jelentős mennyiségben találunk aromásokat a ciklohexanon mellett, a csoporton belül e katalizátor jelenlétében keletkezik a legtöbb fenol. A hattagu gyürüs szénhidrogéneket legnagyobb százalékban a ciklohexén képviseli (10. ábra). A ciklohexanon az előbbi két katalizátorhoz viszonyitva jóval nagyobb konverzióval alakul át, de a konverzió itt is elmarad a ciklohexanolétól (11. ábra).

E katalizátorral a méréseket hélium vivőgázban is elvégeztük, mivel magas hőmérsékleten a finom eloszlásu kobalt koromból esetleg felületi nitridek is keletkezhetnek.

Megnéztük a nitrogén és hélium atmoszféra hatását a kobalt porra is. Sem a konverzió nagyságában, sem a termék szelektivitásban nem volt számottevő különbség, igy ott az olcsóbb nitrogén gázt használtuk.

Rénium katalizátor (12. és 13. ábra)

A ciklohexanon mellett viszonylag nagy mennyiségben jelenik meg a ciklohexén. A csoporton belül a benzol és a ciklohexán hozama (12. ábra), valamint a ciklohexanon konverziója (13. ábra) ezen a katalizátoron a legnagyobb.

Ruténium katalizátor (14. és 15. ábra)

A termékben jelentős mennyiségü ciklohexén van, képződésének a hőmérséklet növekedése kedvez. 633 K-on a ciklohexén hozama még a ciklohexanonét is meghaladja (14. ábra). A ciklohexanon kis konverzióval alakul át (15. ábra).

A második csoport-ba azok a fémek tartoznak, amelyeknél a termékben a ciklohexanont meghaladó mértékben aromásokat (fenolt és benzolt) találunk. Ciklohexén általában nem mutatható ki. Ide soroltuk a nikkelt, palládiumot és platinát. Ez az "aromatizáló" fémek csoportjának nevezhető.

Nikkel (16. és 17. ábra)

A nikkel és az első csoport fémeinek katalitikus viselkedése között számos közös vonás van. Jelentős mennyiségü ciklohexanon keletkezik, a fenol csak magasabb hőmérsékleten jut tulsulyba. Megjelenik a ciklohexén is, igaz, hogy csak elenyésző mennyiségben (16. ábra). A ciklohexanon nagyobb konverzióval alakul át, noha a ciklohexanon és ciklohexanol reakciókészsége között itt is elég nagy a különbség. Az előző csoportra jellemző 2-ciklohexén-1-on is keletkezik (17. ábra).

Platina (18. és 19. ábra)

A ciklohexanon hozama kicsi, mivel ez nagy sebességgel fenollá dehidrogéneződik. A fenol mennyisége monoton nő (18. ábra). Nincs nagy különbség az alkohol, ill. keton reakciókészsége és a keletkezett termékek mennyiségi eloszlása között (19. ábra).

Palládium (20. és 21. ábra)

Az első csoportba tartozó ozmium ellenpólusa. A termékben a ciklohexanon az egész hőmérséklettartományban csak max. 2%-ban van jelen, mig a fenol hozama eléri a 70%-ot. A benzol mennyisége valamivel kisebb, mint platinán (20. ábra). A ciklohexanon reakciókészsége ezen a katalizátoron a legnagyobb (21. ábra), meghaladja a ciklohexanolét.

A két csoport között átmenetet képvisel a ródium (22. és 23. ábra) és iridium (24. és 25. ábra). A főtermék ciklohexanon mellett az első csoport fémeihez viszonyitva nagyobb az aromás termékek hozama, ciklohexén csak nyomokban fordul elő. A konverzió, illetve a termékösszetétel nem változik számottevően a hőmérséklet növekedésével.

IV.2. A ciklohexanol és ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában

A hidrogén szerepe a fémekkel katalizált szénhidrogén reakciókban korábban jelentősnek bizonyult [71], ezért megvizsgáltuk valamennyi katalizátor esetében a ciklohexanol

és ciklohexanon átalakulását hidrogénatmoszférában is, a nitrogén vivőgázban végzett kisérletekkel megegyező körülmények között (26.-45. ábra).

Hidrogénatmoszférában a ciklohexanol átalakulásának sebessége minden egyes katalizátoron változást mutat a nitrogénatmoszférában végzett mérésekhez viszonyitva (3. táblázat). Nem lehet semmi szabályszerüséget felfedezni az előbb emlitett csoportbeosztás és a konverzió növekvő ill. csökkenő irányban történő változásában.

3. táblázat

A ciklohexanol összkonverziója alacsony és magas hőmérsékleten

Fém	Konverzió, mól%			
	nitrogénben		hidrogénben	
	453 K-on	633 K-on	453 K-on	633 K-on
Os	31	25	16	47
Co(p)	89**	92	22**	88
Co(k)	79**	89	77**	99
Re	47*	93	32*	90
Ru	30**	78	29**	87
Rh	31	33	2	65
Ir	48	45	28	81
Ni	45*	78	10*	67
Pd	20*	96	5*	85
Pt	25	92	8	96

* T = 483 K

** T = 513 K

Hidrogénben alacsony hőmérsékleten visszaszorul a konverzió, csak ruténiumon és Co (k)-on marad gyakorlatilag változatlanul. Azokon a fémeken (elsősorban a Rh-on, Ir-on és Os-on), amelyeken a hőmérséklet növekedésével jelentősen nő a töredéktermékek mennyisége, ezzel együtt nő a konverzió is. A nitrogén vivőgázban végzett mérésekhez hasonlitva ródiumon kétszeres, ozmiumon és iridiumon másfélszeres az összkonverzió növekedése a hidrogénatmoszféra hatására. A többi fémen alig változik, ill. azokon a katalizátorokon csökken a konverzió, ahol a hidrogén hatására a dehidrogénezés mértékében beállott csökkenést nem kompenzálja a krakkoló hatás, ez elsősorban Pd-ra és Ni-re vonatkozik.

Az alkohol dehidrogénezése hidrogén vivőgázban nem szorul vissza minden fémkatalizátoron. Alacsony hőmérsékleten kevés ciklohexanont, ill. fenolt találunk. A hőmérséklet növekedésével azonban ezek mennyisége nő. Platinán (18. és 38. ábra) és palládiumon (20. és 40. ábra), 633 K-on a fenol a kétféle gázatmoszférában egyforma sebességgel keletkezik. A hidrogénatmoszféra hatására magas hőmérsékleten kobalt kormon (10. és 30. ábra) és ródiumon (22. és 42. ábra) csökken elsősorban a ciklohexanon hozama.

Hidrogén vivőgázban a ciklohexanol konverziója a hőmérséklet növekedésével valamennyi fémen nő, mig nitrogénatmoszférában e tekintetben szabályszerüség nem mutatható ki.

A ciklohexanon konverziója hidrogénben (4. táblázat) az egész hőmérséklettartományban palládium kivételével, nagyobb, mint közömbös gázban, ugyanis az alacsony hőmérséklet kedvez a keton⟶alkohol reakciónak, a magas hőmérséklet pedig a keton⟶fenol átalakulásnak (ez a második csoport fémeire jellemző); ill. a töredékszénhidrogének keletkezésének (első csoport, és a Rh, Ir).

4. táblázat

A ciklohexanon összkonverziója alacsony és magas hőmérsékleten

Fém	Konverzió, mól%			
	nitrogénben		hidrogénben	
	453 K-on	633 K-on	453 K-on	633 K-on
Os	1	2	69	32
Co(p)	1*	7	29*	18
Co(k)	17*	10	84*	84
Re	3*	22	60*	58
Ru	1**	4	32**	34
Rh	3	10	8	68
Ir	5	7	82	68
Ni	15*	29	31*	46
Pd	68*	100	12*	93
Pt	24	80	70	89

* T = 483 K

** T = 513 K

Nikkelen, ródiumon, palládiumon és platinán a hőmérséklet növekedésével nő a konverzió. A magas hőmérséklet a dehidrogénezésnek, ill. ródiumon a töredékszénhidrogének keletkezésének kedvez. A többi fémen a hőmérséklet növekedésével a ciklohexanon ⟶ ciklohexanol reakcióban bekövetkező csökkenést a dehidrogénezés ill. a krakkreakciók sebességének növekedése nem tudja kompenzálni, ezért a konverzió a hőmérséklet növekedésével csökken.

Néhány kisérletet végeztünk vas katalizátorral is, amelyet vas-oxalátnak a reaktorban hidrogénáramban történő bontásával nyertünk. A mérések egy részét közvetlenül a redukció után, hidrogéngáz-atmoszférában végeztük (5. táblázat).

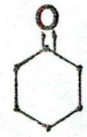
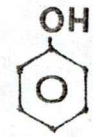
A termékben jelentős mennyiségü ciklohexént találtunk, amely valószinüleg közvetlen dehidratálás során keletkezett. A kilépő viz miatt a katalizátor felülete valószinüleg nem volt oxidmentes, ezért a vas jelenlétében kapott adatokat fenntartással kell kezelni. Szerepeltetése a továbbiakban csak tájékoztató jellegü lesz, ehhez a 2-vel jelölt mérés adatait használtuk. A termékeloszlás alapján a vas is az első csoport fémei közé sorolható.

IV.3. A reakcióutak felderitése radioaktiv nyomjelzéses mérések segitségével

A 2. ábrán látható, hogy a ciklohexanol katalitikus átalakulása során számos termék elvileg többféle reakcióuton

5. táblázat

Ciklohexanol és ciklohexanon katalitikus átalakulása vas katalizátoron, hidrogén vivőgázban

A mérés sorszáma	Reaktáns	Összetétel, mól%							
		$<C_6$							Ismeretlen*
1.	$C_6H_{11}OH$	2,29	11,35	22,95	0,64	43,58	15,55	2,37	1,26
2.	$C_6H_{11}OH$	2,39	8,51	16,42	0,44	50,15	19,44	1,87	0,78
3.	$C_6H_{11}OH$	2,19	10,98	20,64	0,28	46,03	16,75	2,00	1,12
4.	$C_6H_{10}O$	2,75	7,62	17,52	0,50	55,48	12,01	2,76	1,36

T = 573 K

1. mérés: közvetlenül az előkezelés után történt
2. mérés: regenerálás nélkül történt az injektálás
3. mérés: a katalizátor éjszaka H_2 áramban, szobahőmérsékleten állt, másnap 573 K-ra való felmelegités után a mérés előtt 50' keresztül ezen a hőfokon volt.
4. mérés: regenerálás nélküli mérés

* Közepes retenciójú oxigéntartalmu termékek + dimerek

is keletkezhet. A ciklohexanon keletkezése az egyetlen egyértelmü reakció. Fenol keletkezésére két ut kinálkozik: ciklohexanon köztiterméken keresztül, ill. a hattagu gyürü gázfázisu köztitermék megjelenése nélküli "közvetlen" dehidrogénezésével. Benzol keletkezhet a fenol OH-csoportjának hidrogenolitikus lehasitásával, a dehidratálás során keletkező ciklohexén, vagy a ciklohexanolból képződő ciklohexán további dehidrogénezésével. Ciklohexén elsősorban dehidratálással keletkezhet, de megjelenhet, mint a benzol ⟶ ciklohexán reakció köztiterméke is [59,72].

Ciklohexanol-1^{14}C és inaktiv ciklohexanon 1:1 arányu elegyének (I. elegy) reagáltatása, majd a termékek fajlagos radioaktivitásának összehasonlitása hasznos információt nyujt elsősorban a fenol képződési utjára, de felvilágositást ad a benzol és ciklohexén keletkezésének, ill. továbbreagálásának reakcióutjára is. Olyan, a mérések szempontjából optimális hőmérsékletet választottunk, amelynél a visszamaradt ciklohexanol és a termékek mennyisége ill. radioaktivitása jól értékelhető volt.

Amennyiben a fenol a ciklohexanolból csak közvetlen uton (2. ábra, 4. reakció) keletkezne, a fajlagos radioaktivitások [α], a következőképpen alakulnának:

α fenol > α ciklohexanol > α ciklohexanon

Ha a közvetlen ut mellett párhuzamosan lejátszódik a keton átalakulása is (2. ábra, 1. és 5. reakció), akkor a fajlagos radioaktivitások sorrendje a következő lenne:

α ciklohexanol > α fenol > α ciklohexanon

Végül, ha a fenol csak a ciklohexanon köztiterméken keresztül képződik (2. ábra, 1. és 5. reakció)

$$\alpha \text{ ciklohexanol} > \alpha \text{ ciklohexanon} \gtrsim \alpha \text{ fenol}$$

sorrend érvényesül.

A 46. ábrán a különböző fémeken keletkezett azon termékek fajlagos radioaktivitását tüntettük fel, amelyekből az elegy reagáltatásakor értékelhető radioaktiv csucsot lehetett kapni.

A fenol keletkezésének közvetlen utja megfigyelhető a palládium és platina esetében (4-es reakció) [25], mely utóbbinál a fenol elsősorban igy képződik.

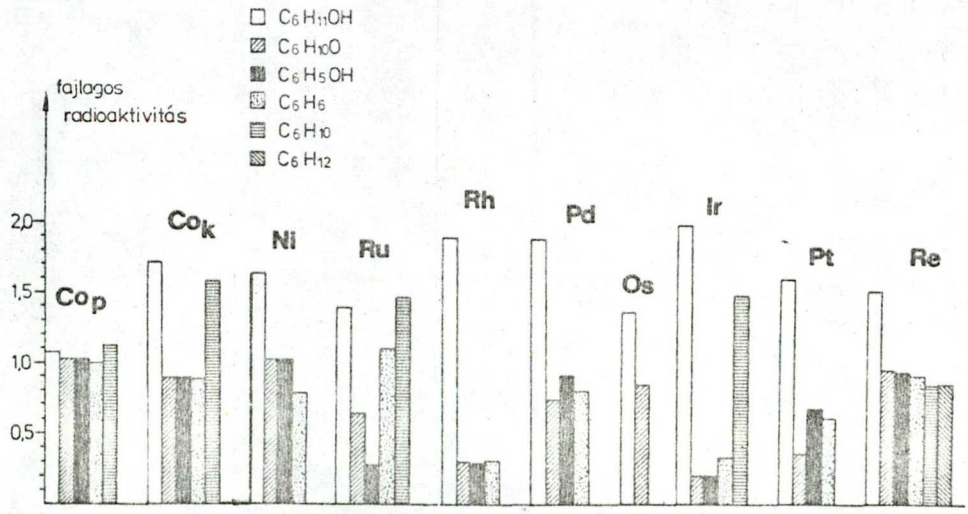
Ozmium jelenlétében az igen kis mennyiségben keletkezett aromás termékekből radioaktivitást megbizhatóan nem lehetett számolni.

A többi fémen

$$\alpha \text{ ciklohexanon} \gtrsim \alpha \text{ fenol}$$

sorrend észlelhető, a fenol tehát ciklohexanon köztiterméken keresztül keletkezik.

A benzol - ruténium kivételével - az összes fémen elsősorban a fenol hidrogenolizisével keletkezik, amit mutat fajlagos radioaktivitásának egyezése a fenoléval. Ruténium esetében a benzol fajlagos radioaktivitása nagyobb a fenolénál, a termékekben sok a radioaktiv ciklohexén. Ezen a fémen tehát a benzol elsősorban a dehidratálás során keletkező ciklohexénből képződik.



46. ábra

Ciklohexanol-1-^{14}C:inaktiv ciklohexanon elegy reakciójakor keletkező termékek fajlagos radioaktivitása (α)

Azokon a katalizátorokon játszódik le dehidratálás, ahol a termékben radioaktiv ciklohexén is keletkezik, és a következő sorrend figyelhető meg:

$$\alpha \text{ ciklohexanol} > \alpha \text{ ciklohexén} > \alpha \text{ benzol}$$

Ezek a fémek a következők: ruténium, Co-por, Co-korom és iridium. Annak ellenére, hogy iridiumon meglehetősen nagy fajlagos radioaktivitásu ciklohexén jelentkezett, az Ir mégsem sorolható a dehidratáló fémek közé. Ezt elsősorban az inaktiv kisérletekben mutatott viselkedése támasztja alá, másrészt az a tény, hogy a jelzett méréseknél ez a katalizátor már meglehetősen dezaktivált állapotban volt. Sajnos, friss katalizátor nem állt rendelkezésünkre, amellyel összehasonlitó méréseket lehetett volna végezni.

A dehidratálás egyértelmü bizonyitéka, hogy a ciklohexén radioaktivitása a benzolét meghaladja. Nem elegendő ugyanis a radioaktiv ciklohexén megjelenése a termékben, mivel a ciklohexén radioaktivitása a radioaktiv benzol hidrogénezésének az eredménye is lehet.

A ruténiumon kivül Co-poron és Co-kormon is kimutatható a dehidratálás, a benzol főtömege azonban a fenolból keletkezett, mivel fajlagos radioaktivitása nem haladja meg a fenolét.

A rénium katalizátor a többi katalizátorhoz viszonyitva eltérően viselkedett. A ciklohexanol átalakulásainak irányára ebből a méréssorozatból nem lehet megbizhatóan következtetni. Tárgyalására a fejezet végén visszatérünk.

Ugy tünik, hogy Co-poron a radioaktiv-inaktiv elegy komponensei egymással egyensulyba kerülve reagálnak tovább, mert a termékek és a kiindulási anyag fajlagos radioaktivitása között nincs éles különbség.

Nikkelen a benzol fajlagos radioaktivitása nem éri el a fenolét. Figyelembe véve, hogy a radioaktiv mérés hőmérsékletén az inaktiv ciklohexanonból a benzol nagyobb szelektivitással keletkezik, mint ciklohexanolból (11. és 12. táblázat, V.1. fejezet), megállapithatjuk, hogy elegy reagáltatásakor a benzol elsősorban az inaktiv ciklohexanonból keletkezik.

Ugyanez a jelenség tapasztalható ruténium esetében, ahol a fenol fajlagos radioaktivitása jóval kisebb a ciklohexanonénál. Itt is valószinüsithető, hogy a fenol elsősorban az inaktiv ciklohexanonból keletkezik. Az 11. és 12. táblázatból (V.1. fejezet) látható, hogy a ciklohexanonból jóval nagyobb szelektivitással keletkezik a fenol, mint az alkoholból. Az α fenol $<$ α benzol sorrendnek egyik oka az lehet, hogy a fenol $\longrightarrow$ benzol átalakulásnál a fenol köztitermék deszorpciója gátolt. Ebben az esetben

$$\alpha \text{ ciklohexanon} > \alpha \text{ benzol} > \alpha \text{ fenol}$$

sorrend lenne várható. Ez azonban nem teljesül. Ezért ugy tünik, hogy a benzol fő tömege a dehidratálásból keletkezett ciklohexénből származik.

A ciklohexanol dehidratálásának bizonyitására ciklohexanol-1-^{14}C és inaktiv ciklohexén 1:1 arányu elegyét reagáltattuk (II. elegy) (6. táblázat). Iridiummal nem tudtuk

6. táblázat

Ciklohexanol-1-^{14}C:inaktiv ciklohexén elegy reakciójakor keletkező termékek fajlagos radioaktivitása (α)

Fém	T (K)	Fajlagos radioaktivitás, r%/mól%			
		oxigéntartalmu vegyületek	C_6H_{12}	C_6H_{10}	C_6H_6
Kiind. elegy	-	2,25	-	-	-
Os	573	2,16	-	-	-
Co(p)	573	2,15	-	0,007	0,69
Co(k)	633	2,17	-	0,16	1,53
Re	603	2,25	0,68	0,14	0,64
Ru	633	2,20	-	0,23	0,12
Rh	603	2,27	-	-	0,17
Ni	603	2,22	-	-	0,05
Pd	573	3,53*	-	-	0,12
Pt	543	2,67**	-	-	0,25
	543	2,84**	-	-	0,11
	543	2,99**	-	-	0,05

* Kiindulási elegy α: 3,73

** [56] nyomán kiindulási elegy $\alpha_{C_6H_{10}O} = 11,4$; $\alpha_{C_6H_{11}OH} = 3,7$

elvégezni a kisérletet, a katalizátor dezaktiválódása miatt. A ciklohexén valamennyi fémen jól dehidrogéneződött. A termék benzoltartalmának nagy része ciklohexénből keletkezett, amit a radioaktivitásnak a felhigulás miatt bekövetkező csökkenése jelzett. Co-por, Co-korom, rénium és - legnagyobb fajlagos radioaktivitással - ruténim esetében radioaktiv ciklohexént is találtunk a termékben. Ezeken a katalizátorokon tehát bizonyitottnak tekinthető a ciklohexanol dehidratálása.

Az eddig ismertetett kisérletek során a rénium kivételével egyetlen egy fémen sem sikerült radioaktiv ciklohexánt találni a termékben. Annak eldöntésére, hogy kisérleti körülményeink között leszakitható-e a ciklohexanol alkoholos OH csoportja, ciklohexanol-1-^{14}C:inaktiv ciklohexán eleggyel (III. elegy) is végeztünk kisérleteket. Ha a hidrogenolizis valóban megtörténne, de a ciklohexánt gyors továbbalakulása miatt nem lehetne detektálni, ennek az elegynek a reagáltatásakor a kondenzátumban meg kell jelennie a radioaktiv ciklohexánnak. A 7. táblázatban látható, hogy ismét csak rénium esetében van radioaktivitás a ciklohexánban. A dehidratáló fémeken keletkezik radioaktiv ciklohexén, a többin az inaktiv ciklohexán dehidrogénezése során keletkező benzol higitja a fenolon keresztül keletkezett benzolt, ezért ez utóbbinak fajlagos radioaktivitása lecsökken. Iridiumon sajnos nem sikerült értékelhető méréseket végezni a katalizátor dezaktivált volta miatt.

7. táblázat

Ciklohexánol-1-^{14}C:inaktiv ciklohexán elegy reakciójakor keletkező termékek fajlagos radioaktivitása (α)

Fém	T(K)	Fajlagos radioaktivitás, r%/mól%			
		oxigéntartalmu vegyületek	C_6H_{12}	C_6H_{10}	C_6H_6
Kiind. elegy	-	2,16	-	-	-
Os	573	2,16	-	-	-
Co(p)	633	2,08	-	2,12	2,13
Co(k)	573	2,12	-	2,09	2,16
Re	603	2,18	0,051	1,84	1,75
Ru	603	2,04*	-	1,83	1,69
Rh	603	2,19	-	-	1,30
Ni	603	2,11	-	-	1,45
Pd	513	2,12	-	-	0,72
Pt	513	1,23**	-	-	1,41
	543	1,04**	-	-	1,11
	573	1,20**	-	-	0,87

* Kiindulási elegy α: 2,07

** [56] nyomán kiindulási elegy: $\alpha_{C_6H_{10}O} = 0,12$; $\alpha_{C_6H_{11}OH} = 1,38$

Végül a réniumnak a többi katalizátortól eltérő szokatlan viselkedésére térünk ki. Ha megnézzük az I. eleggyel végzett kisérleteket (46. ábra), rögtön szembetünik, hogy a termékek fajlagos radioaktivitása között gyakorlatilag nincs különbség. Az egyetlen kiugró érték maga a reaktánsként beadott aktiv ciklohexanol. Bár ez is higult, az eredeti értékéhez viszonyitva mégsem csökkent annyira, mint a Co-poron. Inaktiv méréseknél a termékben jelentős mennyiségü ciklohexén és ciklohexán található, jóval több, mint Co-kormon, amelyről bebizonyosodott, hogy dehidratáló fém. Ha viszont a Re ilyen jó dehidratáló készséggel rendelkezik, mi okozza, hogy a ciklohexén fajlagos radioaktivitása nem emelkedik a többi fölé? Felmerül a gondolat, hogy talán a fenol hidrogenolizisével keletkező benzol hidrogéneződik, igy ugyanis jogos lenne a fajlagos radioaktivitások azonos értéke. Inaktiv ciklohexanol:benzol-^{14}C eleggyel végzett méréseknél sem a ciklohexénben, sem a ciklohexánban nem mutatható ki radioaktivitás. A kérdést végül inaktiv ciklohexanol-ciklohexanon-^{14}C eleggyel végzett kisérletek alapján dönthetjük el (8. táblázat).

8. táblázat

Inaktiv ciklohexanol-ciklohexanon-1-^{14}C elegy reakciója során keletkező termékek fajlagos radioaktivitása (α) réniumon

T (K)	Fajlagos radioaktivitás (r%/mól%)					
603						
	1,09	1,25	1,27	0,96	1,01	1,15
Kiind. elegy	-	-	-	1,96	-	-

Az eredményekből kitünik, hogy a jelzett ciklohexanon igen gyorsan hidrogéneződik, majd az igy kialakult elegy reagál tovább. (A rénium jó hidrogénező készségét mutatja az is, hogy ciklohexénből még 603 K-on is 36%-ban ciklohexán keletkezik és csak 26%-ban benzol.) Ezt a feltevést alátámsztja az a tény is, hogy a nitrogénatmoszférában lejátszódó ciklohexanon konverzió során rénium esetében található a termékben a legtöbb ciklohexén és ciklohexán. A jelzett benzollal végzett mérések alapján biztosra mondhatjuk, hogy a ciklohexén csakis az alkohol dehidratálása során keletkezik.

Noha mindhárom eleggyel végzett mérésnél a termékben radioaktiv ciklohexánt találunk, mégsem biztos, hogy ez az alkoholos OH hidrogenolizisének az eredménye lenne. Valószinübb, hogy a dehidratálással keletkezett ciklohexén hidrogénezése utján képződik. A kérdést inaktiv ciklohexanol:ciklohexén-^{14}C eleggyel lehetett volna a legegyszerübben eldönteni. Ugyanis, ha a termékben a fajlagos radioaktivitások

$$\alpha \text{ ciklohexén} \leq \alpha \text{ ciklohexán}$$

sorrend szerint alakulnak, akkor a ciklohexán csak a ciklohexénen keresztül keletkezik; ha a sorrend

$$\alpha \text{ ciklohexén} > \alpha \text{ ciklohexán}$$

lenne ez bizonyitaná az alkohol OH csoportjának hidrogenolitikus lehasitását.

Sajnos nem állt rendelkezésünkre ciklohexén-^{14}C, ezért a kérdést inaktiv ciklohexanol-ciklohexán-^{14}C eleggyel próbáltuk megközeliteni (9. táblázat).

9. táblázat

Inaktiv ciklohexanol-ciklohexán-^{14}C elegy reakciójakor keletkező termékek fajlagos radioaktivitása (α) réniumon

T (K)	Fajlagos radioaktivitás (r%/mól%)					
573	1,59	0,16	0,56	-	-	-
Kiind. elegy.	1,82				-	

A ciklohexén és benzol ciklohexánhoz viszonyitott jóval kisebb fajlagos radioaktivitása mutatja, hogy noha a ciklohexán dehidrogéneződik, mégis a ciklohexén és benzol fő tömege dehidratálás, illetve azt követő dehidrogénezés utján keletkezik. A ciklohexán eredeti fajlagos radioaktivitása csökken, mutatván, hogy az inaktiv ciklohexén készségesen ciklohexánná hidrogéneződött. Valószinü tehát, hogy réniumon sem történik meg az alkoholos OH hidrogenolizise, ill. sebessége nem mérhető kisérleti körülményeink között.

V. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

1. A fémek katalitikus aktivitásának és szelektivitásának összehasonlitása

Az előző, IV. fejezetben a ciklohexanol fő reakciótermékeinek megoszlása alapján a fémeket két csoprotba: a "dehidrogénező" és "aromatizáló" fémekre osztottuk. Vizsgáljuk meg vajon ez a csoportositás érvényes marad-e más szempontokból is.

A 10. táblázat az egységnyi katalizátorfelületen átalakult ciklohexanol és ciklohexanon mennyiségét tünteti fel T = 573 K-on, a két különböző gázatmoszférában.

10. táblázat

A ciklohexanol és ciklohexanon konverziója 573 K-on

Fém	$C_6H_{11}OH$ konverzió x 10^{18} molekula m^{-2}		$C_6H_{10}O$ konverzió x 10^{18} molekula m^{-2}	
	nitrogénben	hidrogénben	nitrogénben	hidrogénben
Os	6,40	11,29	0,18	6,27
Co(p)	34,27	25,73	1,33	7,40
Co(k)	9,98	10,46	1,00	9,20
Re	18,79	17,11	2,68	11,50
Ru	2,77	3,33	0,08	1,50
Rh	15,30	26,00	1,25	34,44
Ir	6,88	11,67	1,36	9,48
Ni	18,52	13,43	6,91	6,17
Pd	12,05	8,14	15,46	9,51
Pt	8,52	8,00	7,77	6,82

A fémek aktivitására kapott sorrend a következő:

ciklohexanolból nitrogénben:

$$Co(p) > Re \gtrsim Ni > Rh > Pd > Co(k) > Pt > Ir > Os > Ru \quad (a_1)$$

és hidrogénben

$$Rh \gtrsim Co(p) > Re > Ni > Ir > Os > Co(k) > Pd > Pt > Ru \quad (a_2)$$

ciklohexanonból nitrogénben

$$Pd > Pt > Ni > Re > Ir \gtrsim Co(p) > Rh > Co(k) > Os > Ru \quad (b_1)$$

és hidrogénben

$$Rh > Re > Pd \gtrsim Ir > Co(k) > Co(p) > Pt > Os > Ni > Ru \quad (b_2)$$

A ciklohexanolra kapott aktivitási sorrend sem nitrogénben, sem hidrogénben nincs korrelációban a IV. fejezetben ismertetett csoportbeosztással. A kobalt por kiugróan nagy aktivitást mutat. Nitrogénben a ciklohexanon aktivitására kapott sorrendben felismerhető a csoportbeosztás. A ródiumnak hidrogén atmoszférában látható kiugróan nagy aktivitása összhangban van azon megfigyeléssel, hogy ródiumon hidrogénben ciklohexanolból és ciklohexanonból egyaránt meggyorsul a krakkreakció.

A két reaktáns konverzióját (ciklohexanon konverzió:ciklohexanol konverzió) nitrogénben összehasonlitva (11. és 12. táblázat):

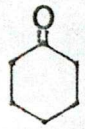
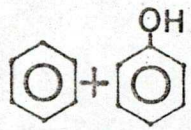
$$Pd > Pt > Ni > Rh > Ir > Re > Co(k) > Co(p) > Ru \approx Os \quad (c)$$

sorrendet kapjuk, mig hidrogénben (13.. és 14. táblázat):

$$Rh > Pd > Co(k) \gtrsim Pt \gtrsim Ir > Re > Fe \gtrsim Os > Ni > Ru > Co(p) \quad (d)$$

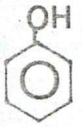
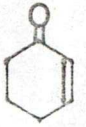
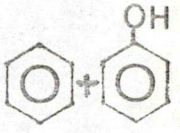
11. táblázat

Ciklohexanolból a termékszelektivitás 573 K-on, nitrogén atmoszférában

Fém	Konverzió mól%	$<C_6$						Ismeretlen	
Os	25,04	0,84	0,04	0,12	0,40	95,41	3,19	-	3,59
Co(p)	89,06	0,24	0,02	0,28	0,19	95,56	3,41	0,29	3,60
Co(k)	91,33	3,64	0,28	3,01	1,91	79,06	9,10	2,97	11,01
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Re	91,19	0,27	2,46	14,26	3,45	76,76	2,47	0,33	5,92
Ru	50,35	-	0,24	25,46	4,57	67,35	2,38	-	6,95
Rh	34,36	1,60	ny	0,03	0,90	79,25	17,69	0,49	18,59
Ir	39,33	19,81	0,05	0,02	3,94	65,65	10,12	0,41	14,06
Ni	73,89	2,07	-	0,18	2,86	43,19	46,85	4,85	49,71
Pd	77,28	0,75	-	-	18,13	1,37	79,68	0,05	97,81
Pt	88,64	0,61	0,03	-	36,12	10,98	52,27	-	88,39

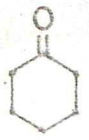
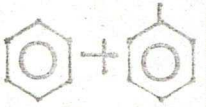
12. táblázat

Ciklohexanonból a termékszelektivitás 573 K-on, nitrogén atmoszférában

Fém	Konverzió mól%	<C_6						Ismeretlen		
Os	0,71	10,00	-	1,43	4,28	-	20,00	-	64,29	23,95
Co(p)	3,52	1,41	-	0,28	0,85	-	27,27	1,42	68,75	28,12
Co(k)	9,34	13,81	0,54	8,03	12,74	13,38	40,36	4,18	6,96	53,10
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Re	12,95	1,31	2,70	30,73	23,40	5,17	21,85	3,71	11,04	45,25
Ru	1,46	-	-	18,49	-	47,95	32,88	-	-	32,88
Rh	7,73	2,59	-	-	2,98	ny	90,94	1,55	1,94	93,92
Ir	7,72	37,82	-	-	8,03	ny	50,91	0,52	2,85	58,94
Ni	27,54	2,69	-	-	3,09	3,09	83,12	6,64	1,34	86,21
Pd	98,80	0,46	-	-	9,22	0,08	90,18	0,05	-	99,40
Pt	80,41	0,91	-	-	34,35	0,86	63,95	-	-	98,30

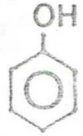
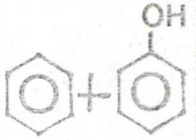
13. táblázat

Ciklohexanolból a termékszelektivitás 573 K-on, hidrogén atmoszférában

Fém	Konverzió mól%	$<C_6$						Ismeretlen		Konv.H_2 / Konv. N_2
Os	44,07	47,61	0,32	0,36	0,43	50,87	0,34	0,05	0,77	1,76
Co(p)	66,86	0,97	0,18	0,76	0,10	94,60	3,25	0,15	3,35	0,75
Co(k)	97,97	73,54	1,52	1,16	5,32	6,75	3,22	8,48	8,54	1,07
Fe	80,56	2,97	10,56	20,38	0,55	62,25	2,32	0,97	1,52	-
Re	83,02	17,88	17,06	14,72	1,84	46,74	1,40	0,42	3,24	0,91
Ru	60,66	31,00	1,43	2,29	9,48	50,69	5,11	-	14,59	1,20
Rh	40,58	74,30	-	-	17,77	3,82	3,65	0,44	21,42	1,18
Ir	66,81	46,28	0,24	-	10,01	23,11	19,86	0,49	29,87	1,70
Ni	53,56	4,46	-	-	3,62	62,79	28,02	1,10	31,64	0,72
Pd	52,12	-	0,29	-	9,13	29,80	60,76	-	69,89	0,67
Pt	83,20	1,18	1,13	-	24,16	26,56	46,97	-	71,13	0,94

14. táblázat

Ciklohexanonból a termékszelektivitás 573 K-on, hidrogén atmoszférában

Fém	Konverzió mól%	<C_6						Ismeretlen		Konv. H_2 / Konv. N_2
Os	24,41	77,39	0,57	0,49	0,66	19,95	0,78	0,12	1,44	34,38
Co(p)	19,13	6,74	0,73	2,98	1,25	73,39	13,96	1,15	15,21	5,43
Co(k)	85,85	74,90	1,39	2,03	4,48	4,04	4,04	9,10	8,52	9,19
Fe	44,52	6,18	17,12	39,35	1,12	26,98	6,20	3,05	7,32	-
Re	55,77	35,95	22,84	18,70	4,63	13,99	2,94	0,93	7,57	4,31
Ru	27,32	72,62	0,73	1,83	4,65	15,00	5,20	-	9,85	18,71
Rh	53,53	52,36	ny	-	20,23	1,21	25,44	0,73	45,67	6,92
Ir	54,05	51,67	0,24	-	13,78	9,07	24,59	0,63	38,37	7,00
Ni	24,44	6,55	-	-	4,46	43,99	43,41	1,55	47,87	0,89
Pd	60,78	-	0,31	-	8,62	6,15	84,90	-	93,52	0,62
Pt	70,62	1,15	1,23	-	23,59	14,85	59,11	0,06	82,70	0,88

A 12.-14. táblázatokban a termékszelektivitásokat tüntetjük fel egy kiválasztott hőmérsékleten, 573 K-on, nitrogén és hidrogén atmoszférában. (Termékszelektivitás % = $= \frac{\text{az illető termék \%-a a katalizátumban}}{\text{összkonverzió, \%}} \times 100.$)

Nitrogén atmoszférában ciklohexanolból a legnagyobb szelektivitással kobalt poron és ozmiumon keletkezett a ciklohexanon, a legkisebbel pedig palládiumon. E két szélső érték között a ketonképzés szelektivitására a fémek sorrendje a következő (11. táblázat):

$$Co(p) \approx Os > Rh \approx Co(k) > Re > Ru > Ir > Ni > Pt > Pd \quad (e$$

Természetes, hogy a második ("aromatizáló") csoportba tartozó fémek szelektivitása itt kicsi. Hidrogén atmoszférában a sorrend alaposan megváltozik (13. táblázat):

$$Co(p) > Ni \gtrsim Fe > Os \gtrsim Ru > Re > Pd > Pt > Ir > Co(k) > Rh \quad (f)$$

A ciklohexanon tovább dehidrogéneződik fenollá. Az aromástermékek (benzol és fenol) szelektivitására kapott sorrend az előbbinek a fordítottja kell, hogy legyen (11. táblázat):

Nitrogén atmoszférában:

$$Pd > Pt > Ni > Rh > Ir > Co(k) > Ru > Re > Co(p) \approx Os \quad (g)$$

Ez a sorrend hidrogén atmoszférában is alig változik (13. táblázat):

$$Pt > Pd > Ni > Ir > Rh > Ru > Co(k) > Co(p) \gtrsim Re > Fe > Os \quad (h)$$

Ciklohexanonból az aromástermékek (benzol és fenol) szelektivitására (12. táblázat) a sorrend nitrogénben:

$$Pd > Pt > Rh > Ni > Ir > Co(k) > Re > Ru > Co(p) > Os \quad (i)$$

és hidrogénben (14 . táblázat) nagyjából megfelel az előzőeknek:

$$Pd > Pt > Ni > Rh > Ir > Co(p) > Ru > Co(k) > Re \gtrsim Fe > Os \qquad (j)$$

Az aromástermékek képződésének szelektivitására kapott sorrend a gázatmoszférától függetlenül mindkét reaktánsnál csaknem azonos (g, h, i, j). Tekintve, hogy a fenol minden esetben a ciklohexanonból keletkezik (lásd V.2. fejezet), - és 573 K-on, ahol a ciklohexanon hidrogénezése nem versenyez a dehidrogénezésével - ez a sorrend várható. Az egyes fémek egymáshoz viszonyitott aromatizáló képességét a hidrogénkoncentráció nem befolyásolja lényegesen. A fémek csoportbeosztása kivétel nélkül érvényesül mind a négy esetben, csak az első ("dehidrogénező") csoport tagjainak csoporton belüli helycseréje látható.

A két reaktáns egymáshoz viszonyitott konverzióját - a (c) és (d) sorrendben - a gázatmoszféra jelentős mértékben befolyásolja.

A ciklohexanon közbülső terméke az aromásképződésnek, prekurzora a fenolnak, majd a benzolnak, valamint - az elsősorban hidrogén atmoszférában jelentkező - töredéktermékeknek. Az a tény, hogy hidrogénben a ciklohexanon képződés szelektivitására vonatkozó sorrend teljesen felborul, azt mutatja, hogy a hidrogén elsősorban a ciklohexanon továbbreagálási reakcióit segiti elő.

Ezt mutatja az is, hogy hidrogénben a ciklohexanon/ciklohexanol szelektivitási értékek sokkal közelebb esnek egymáshoz: a (c) sorrend két vége között a különbség jóval nagyobb, mint a (d) sorrendénél.

A teljes konverzióra vonatkoztatott szelektivitáson kivül az egyes termékek egymáshoz viszonyitott <u>aránya</u> is hasznos felvilágositással szolgálhat. Yamamoto és Kwan [4] a különböző fémek jellemzésére az egyes termékek egymáshoz viszonyitott mennyiségét ajánlották. Ezeket az értékeket a szelektivitástól való megkülönböztetés céljából "aránynak" fogjuk nevezni. A következő arányokat definiáltuk:

A (aromás-arány):

$$A = \frac{\text{fenol+benzol}}{\text{ciklohexanon}} \qquad \text{(15. táblázat);}$$

B (fenolos OH csoport hidrogenolizise):

$$B = \frac{\text{benzol}}{\text{fenol}} \qquad \text{(15. táblázat);}$$

A C arány azt jellemzi, hogy a hidrogén atmoszféra mennyiben mozditja elő a fenolos OH hidrogenolizisét:

$$C = \frac{\text{benzol/fenol hidrogénben}}{\text{benzol/fenol nitrogénben}} \qquad \text{(15. táblázat);}$$

D: a ciklohexanon és a ciklohexanol dehidrogénezésének aránya

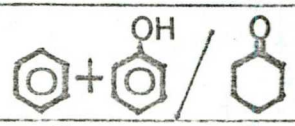
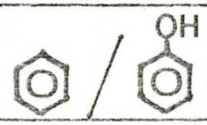
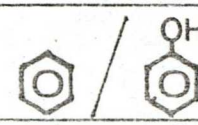
$$D = \frac{\text{fenol+benzol(ciklohexanonból)}}{\text{ciklohexanon+fenol+benzol(ciklohexanolból)}} \qquad \text{(16. táblázat);}$$

E: a ciklohexanon dehidrogénezésének és hidrogénezésének aránya

$$E = \frac{\text{fenol}}{\text{ciklohexanol}} \qquad \text{(16. táblázat);}$$

15. táblázat

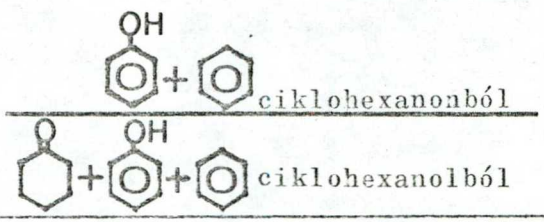
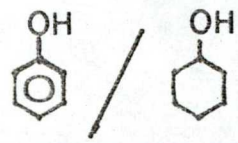
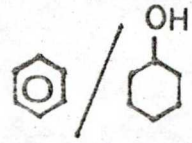
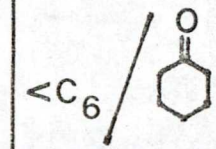
Ciklohexanolból az aromás arány (A); ciklohexanolból és ciklohexanonból a fenolos-OH csoport hidrogenolizise (B); és a fenolos-OH csoport hidrogenolitikus lehasitásának a gázatmoszférától való függése (C)

Fém	$C_6H_{11}OH$-ból					$C_6H_{10}O$-ból		
					bz/f H_2-ben / bz/f N_2-ben			bz/f H_2-ben / bz/f N_2-ben
	N_2	H_2	N_2	H_2		N_2	H_2	
Os	0,038	0,013	0,13	1,26	9,69	0,21	0,85	4,05
Co(p)	0,038	0,035	0,056	0,031	0,55	0,031	0,009	0,29
Co(k)	0,14	1,27	0,21	1,65	6,60	0,32	1,11	3,47
Fe	-	0,02	-	0,24	-	-	0,18	-
Re	0,038	0,069	1,40	1,31	0,94	1,07	1,57	1,47
Ru	0,10	0,29	1,92	1,86	0,97	-	0,89	-
Rh	0,23	5,61	0,051	4,87	95,49	0,032	0,80	25,00
Ir	0,21	1,29	0,39	0,50	1,28	0,16	0,56	3,50
Ni	1,15	0,50	0,061	0,13	2,13	0,037	0,10	2,70
Pd	71,39	2,35	0,23	0,15	0,65	0,10	0,10	1,00
Pt	8,05	2,68	0,69	0,51	0,74	0,54	0,40	0,80

A táblázat az II.-14. táblázatok adatainak a felhasználásával készült

16. táblázat

Ciklohexanon és ciklohexanol dehidrogénezésének aránya (D); ciklohexanonból képződött dehidrogénezett és hidrogénezett termékek aránya (E); ciklohexanonból hidrogénfelhasználással keletkező termékek aránya (F); ciklohexanolból a C-C kötés hidrogenolizis és a dehidrogénezés aránya (G)

Fém			$C_6H_{10}O$-ból			$C_6H_{11}OH$-ból
						
	N_2	H_2	N_2	H_2	H_2	H_2
Os	0,24	0,028	-	0,039	0,033	0,94
Co(p)	0,28	0,16	-	0,19	0,017	0,01
Co(k)	0,59	0,56	3,02	1,00	1,11	10,89
Fe	-	0,11	-	0,23	0,041	0,05
Re	0,55	0,15	4,23	0,21	0,33	0,38
Ru	0,44	0,15	0,69	0,35	0,31	0,61
Rh	0,96	1,81	-	21,02	16,72	19,45
Ir	0,74	0,72	-	2,71	1,52	2,00
Ni	0,93	0,51	26,90	0,99	0,10	0,07
Pd	1,00	0,94	1127,3	13,80	1,40	-
Pt	0,99	0,85	74,36	3,98	1,59	0,04

A táblázat az 11.-14. táblázatok adatainak a felhasználásával készült

F: a ciklohexanonból a két hidrogénfogyasztó termék (benzol és ciklohexanol) aránya

$$F = \frac{\text{benzol}}{\text{ciklohexanol}}$$ (16. táblázat);

G: ciklohexanolból a C-C kötés hasadásának és a dehidrogénezésnek az aránya

$$G = \frac{<C_6 \text{ termékek}}{\text{ciklohexanon}}$$ (16. táblázat)

A 17. táblázatban összefoglaljuk a fent emlitett szempontok alapján számolt arányokból a különböző fémekre adódó sorrendeket.

Az aromás-arány kvantitativ értékei között nagyságrendi különbségek vannak az első, ill. a második csoport fémeit illetőleg (15. táblázat). Hidrogénben a ródium látszólag az aromatizáló fémek közé lép. Valójában azonban a ciklohexanonképződés szelektivitása csökken, mivel a krakkreakciók igen számottevőekké válnak.

A fenolos OH csoport hidrogenolizisének sebessége egyrészt a fém aromatizáló képességétől, másrészt a rendelkezésre álló hidrogén mennyiségétől függ. Várható, hogy a B arány szerinti sorrendet e két tényező kombinációja szabja meg. Nitrogénben a legjobban aromatizáló platina és palládium (11. táblázat); ezek adják a legtöbb benzolt is. A B arány mégsem itt a legnagyobb, mivel a nevező - a fenol mennyisége - is tekintélyes. Az első helyet nitrogénben mindkét reaktánsnál dehidratáló fémek, ruténium és rénium foglalják el,

17. táblázat

A fémek sorrendje a különböző módon számolt arányok alapján

Kritérium	Arány		Reaktáns	Vivőgáz	Fémek sorrendje
Ciklohexanolból az aromás-arány	f+bz/CHon	A	$C_6H_{11}OH$	N_2	Pd≫Pt>Ni>Rh>Ir>Co(k)>Ru>Re≈Co(p)≈Os
				H_2	Rh>Pt>Pd>Ir≈Co(k)>Ni>Ru>Re>Co(p)>Fe>Os
Fenolos OH-csoport hidrogenolizise	bz/f	B	$C_6H_{11}OH$	N_2	Ru>Re>Pt>Ir>Pd≈Co(k)>Os>Ni>Co(p)≈Rh
				H_2	Rh>Ru>Co(k)>Re>Os>Pt≈Ir>Fe>Pd>Ni>Co(p)
			$C_6H_{10}O$	N_2	Re>Pt>Co(k)>Os>Ir>Pd>Ni≈Rh≈Co(p)
				H_2	Re>Co(k)>Ru≈Os>Rh>Ir>Pt>Pd≈Ni>Fe>Co(p)
A fenolos-OH hidrogenolizisére a gázatmoszféra hatása	bz/f H_2-ben / bz/f N_2-ben	C	$C_6H_{11}OH$ $C_6H_{10}O$		Rh≫Os>Co(k)>Ni>Ir>Ru≈Re>Pt>Pd>Co(p) Rh>Os>Ir≈Co(k)>Ni>Re>Pd>Pt>Co(p)
A ciklohexanon és a ciklohexanol dehidrogénezésének aránya	f+bz $C_6H_{10}O$-ból / CHon+f+bz $C_6H_{11}OH$-ból	D		N_2	Pd≈Pt>Rh>Ni>Ir>Co(k)>Re>Ru>Co(p)>Os
				H_2	Rh>Pd>Pt>Ir>Co(k)>Ni>Co(p)≈Ru≈Re>Fe>Os
A ciklohexanon dehidrogénezésének és hidrogénezésének aránya	f/CHol	E	$C_6H_{10}O$	N_2	Pd≫Pt>Ni>Re>Co(k)>Ru
				H_2	Rh>Pd>Pt>Ir>Co(k)≈Ni>Ru>Fe≈Re>Co(p)>Os
Ciklohexanonból a két hidrogénfogyasztó termék aránya	bz/CHol	F	$C_6H_{10}O$	H_2	Rh≫Pt≈Ir>Pd>Co(k)>Re≈Ru>Ni>Fe>Os>Co(p)
Ciklohexanolból C-C kötés hidrogenolizisének és a dehidrogénezésnek az aránya	$\frac{<C_6 \text{ term.}}{\text{CHon}}$	G	$C_6H_{11}OH$	H_2	Rh>Co(k)≫Ir>Os>Ru>Re>Ni>Fe>Pt>Co(p)>Pd

hiszen ezek benzolt adnak fenol nélkül, igy a B definició--egyenletében a számlálót növelik. Figyelemre méltó a ródium előrelépése az első helyre ciklohexanol hidrogénben végzett reakciójánál. Hidrogén távollétében ugyanis ez a fém nem képes a dehidrogénezés során képződött, reaktiv állapotu hidrogénből eleget felületén visszatartani. Ez utóbbi érvényes pl. a kobalt-por katalizátorra is: bár a legszelektivebb ketonképző katalizátor és igy felületén sok hidrogén szabadul fel, a benzol/fenol arány szempontjából mégis az utolsó helyek egyikére szorul.

A második csoport fémein az összkonverzióval együtt a benzol képződése is visszaszorul. Ugyanez vonatkozik a ciklohexanonból való benzolképződésre is. Ezeken ugyanis a visszatartott reaktiv hidrogén miatt már nitrogénben is elég nagy a konverzió.

Sivasanker [27] Pt-Al kétfunkciós katalizátor mérgezését CO-val, H_2S-vel, NH_3-val vizsgálta. Arra a következtetésre jutott, hogy az ammónia elsősorban a savas Al-t blokkolja, mig a CO és H_2S a fém aktiv helyeit. A savas hely a dehidratálási, izomerizációs- és krakkreakciók hordozója, mig a platina a hidrogénezés-dehidrogénezésért felelős. A katalizátor mérgezése után a ciklohexanolból keletkezett termékösszetételben változás állt be,

ciklohexanon < ciklohexán < benzol < fenol

sorrendben nő a katalizátor mérgezésére való érzékenység, vagyis a fenol mennyisége csökkent a leggyorsabban.

Vizsgálataink szerint a fémek dezaktiválódása az összkonverzió csökkenésével párhuzamosan, elsősorban az OH--csoport lehasitó képesség csökkenésében jut kifejezésre (18. táblázat). Három, különböző csoportba sorolt katalizátoron regenerálás nélkül, egymás után adott impulzusok termékeloszlásából látható, hogy a benzol mennyisége az első és harmadik impulzus között kb. 50-60%-kal csökkent, mig a fenolé palládiumon és ródiumon megnőtt. A legkevésbé aromatizáló kobalton a benzol hozamának csökkenése annak is tulajdonitható, hogy a keton $\longrightarrow$ fenol átalakulás lelassul.

Amennyiben az aromatizálás valóban (teljesen, vagy elsősorban) ciklohexanon köztiterméken keresztül játszódik le, ennek tükröződnie kell a ciklohexanol és ciklohexanon reakciója során keletkezett dehidrogénezett termékek egymáshoz viszonyitott arányának (D) és az aromás-aránynak (A) az összehasonlitásából. Valóban, nitrogénben a két sorrend gyakorlatilag megegyezik, a ródium-nikkel, ruténium-rénium helycsere nem befolyásolja a következtetéseket. Hidrogénben a platina és a palládium cserél helyet és az első csoporton belül is néhány helycsere észlelhető.

18. táblázat

Ciklohexanolból a reakciótermék változása a katalizátor dezaktiválódásával. T = 543 K, vivőgáz: nitrogén, termékösszetétel: mól%

Fém	Impulzus sorszáma	Termékösszetétel, mól%							
		<C_6							Ismeretlen
Pd	1	0,19	-	-	10,23	1,67	38,72	49,16	0,03
	3	0,04	-	-	4,44	0,94	42,99	51,57	0,02
Rh	1	0,26	ny	0,09	0,20	18,46	78,18	2,82	0,06
	3	0,04	-	ny	0,08	20,62	75,52	3,73	ny
Co(p)	1	0,01	ny	0,03	0,04	50,55	48,74	0,54	0,06
	3	0,01	ny	0,03	0,02	27,64	72,18	0,12	-

A ciklohexanon természetesen hidrogéneződik is. Ez a reakció elsősorban hidrogén vivőgázban jelentős. A ciklohexanon hidrogénezési hajlamát az (E)-vel jelölt aránnyal jellemeztük. Az ily módon nyert sorrend - az első csoport fémei között beálló helycsere kivételével - megegyezik az (A) aromás-aránynak a hidrogénben kapott sorrendjével. A ródium és a palládium kitünik az oxo-csoportot igen rosszul hidrogénező képességével (14. táblázat).

Bartók [73] alifás ketonok hidrogénezését vizsgálta termolit hordozós platina-, ródium- és palládium katalizátoron. Az aktivitásra

$$Pt > Rh > Pd$$

sorrendet kapott. A palládium különböző hordozókon is inaktivnak bizonyult nemcsak a keton hidrogénezésében, hanem az alkohol dehidrogénezésében is.

Japán szerzők különböző szilíciumkarbid hordozós katalizátorokon fenol hidrogénezését vizsgálták impulzus rendszerben [4]. Palládiumon a termékben elsősorban ciklohexanon jelent meg, melynek további hidrogénezésében a Pd igen kis aktivitást mutatott. A fenolból kapott ciklohexanol/ciklohexanon arányra a sorrend a következő:

$$Co \gtrsim Ni > Ru > Ir > Pt > Rh \gtrsim Pd$$

Ez megegyezett a ciklohexanon és fenol konverziójának hányadosából kapott sorrenddel. Ez utóbbi az oxo-csoport reaktivitására jellemző. A palládiumot a fenolos OH hidro-

genolizisében inaktivnak találták.

A palládiumnak általunk tapasztalt - az idézett irodalmi adatoktól eltérő - viselkedése valószinüleg az eltérő előállitási móddal magyarázható.

Végül a két hidrogénfogyasztó reakció: a fenolos OH hidrogenolizisének és a keton hidrogénezésének összehasonlitása (F) mutatja, hogy ródium valóban igen kis aktivitást mutat a keto-csoport hidrogénezésében. Itt a palládium a platinával, iridiummal, és kobalt-korommal van egy sorban.

A C-C kötés hidrogenolizis-arányára (G) kapott sorrendben is a ródiumé a vezető szerep, mutatván, hogy ez a katalizátor a legaktivabb a C_6-os gyürü széthasitásában.

Ez megegyezik a 3-metil-pentán hidrogenolizisekor kapott eredménnyel, ahol szintén a ródium volt a legaktivabb [74]. Az ott kapott sorrend:

$$Rh > Ir > Ru > Os > Ni > Co(p) > Re > Pt > Pd$$

A fémeknek az etán C-C kötésének hidrogenolizisében mutatott aktivitási sorrendje [75]:

$$Rh > Ru > Ir > Ni > Co(p) > Pd > Pt$$

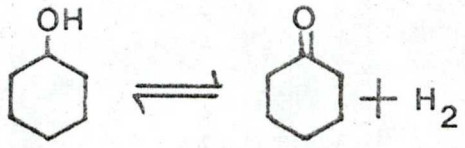
E két előbbi esetben az aktivitást a küszöbhőmérséklet* reciprokával jellemezték.

---

* Küszöbhőmérséklet: adott - kis - reakciósebesség eléréséhez szükséges hőmérséklet.

V.2. A termékek keletkezésének reakcióutjai

A kisérleti eredmények alapján a ciklohexanol fő reakciója valamennyi vizsgált katalizátoron nitrogén atmoszférában

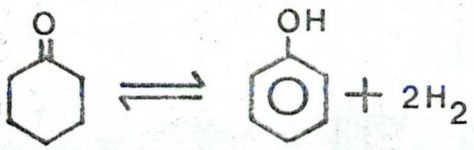


(1)

a dehidrogénezés ciklohexanonná, mely igen nagy sebességgel megy végbe.

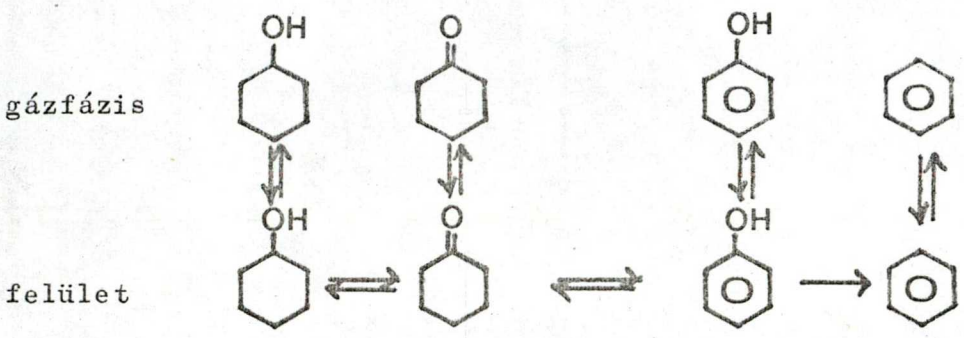
Tétényi és Schächter összehasonlitotta a ciklohexanol [5] és gyürüs szénhidrogének [67] dehidrogénezését több fém jelenlétében. A ciklohexanol dehidrogénezése ketonná az összes katalizátoron gyorsabb volt, mint a ciklohexán, ill. a ciklohexén dehidrogénezése. Ez elsősorban azzal magyarázható, hogy az OH-csoporton keresztül az alkohol könnyebben létesit kapcsolatot a katalizátorral, mint a fenti gyürüs szénhidrogének a kevésbé poláros C-H kötéseikkel.

A ciklohexanon dehidrogénezése fenollá



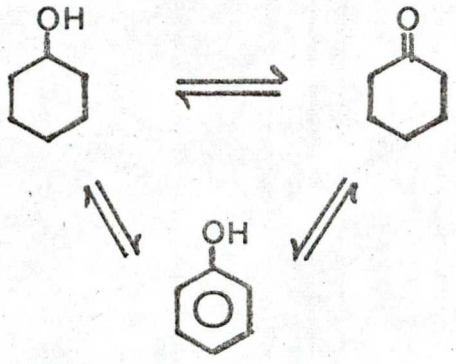
(2)

kimutatható az összes fémen. Nyilvánvaló, hogy a dehidrogénezés lépcsőzetes: a ciklohexanolból keletkezett fenol is valamilyen módon ciklohexanon köztitermék további dehidrogénezése utján keletkezik. A reakciókat a következő sémával ábrázolhatjuk. A ciklohexanol adszorbeálódva a felületen



dehidrogéneződik. A keton vagy deszorbeálódik, vagy deszorpció nélkül fenollá alakul. Jelentős különbségeket találunk a fémek között a (2) reakció sebességében. Nikkelen, palládiumon és platinán (azaz az ugynevezett második csoport fémein - lást IV.1. fejezet -) a ciklohexanon igen nagy sebességgel továbbalakul, a gázfázisban kevés keton jelenik meg. Valószinü, hogy e három fémen, elsősorban palládiumon és platinán a keton ⟶ fenol átalakulás nagyobb - de legalábbis összemérhető - sebességgel megy végbe, mint a keton deszorpciója. Ezzel a meggondolással összhangban vannak a nyomjelzéses mérések során kapott eredmények is.

A fenol keletkezésére elvileg két lehetőség van: közvetlenül az alkoholból, illetve ciklohexanon köztitermékeken keresztül:



A jelzett ciklohexanol-inaktiv ciklohexanon eleggyel végzett kisérletekben palládiumon és platinán a fenol fajlagos radioaktivitása meghaladta a ketonét (46. ábra). Ez azt mutatja, hogy a fenol közvetlenül az alkoholból is képződik. Valószinü azonban, hogy ez a közvetlen reakcióut csak látszólagos: az alkoholból képződött keton mielőtt fenollá alakulna, nem deszorbeálódik, a gázfázisban nem észlelhető.

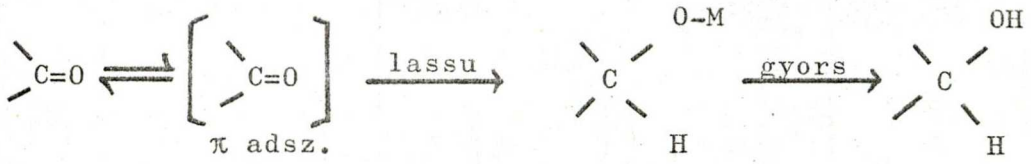
Ni, Pt és Pd katalizátoron a reaktánsként injektált ciklohexanon nagy konverzióval fenollá alakul.

Az első csoport fémein, valamint ródiumon és iridiumon - e fent emlitett három fémhez viszonyitva - a ciklohexanolból jóval kevesebb fenol keletkezik. Ezeken a katalizátorokon a fenol prekurzora a ciklohexanon, ez a gázfázisban is megjelenik, mivel a ketondeszorpció a felületről gyorsabb folyamat, mint átalakulása fenollá.

A ciklohexanon konverziója az alkoholéhoz viszonyitva jóval kisebb, a különbség két nagyságrend is lehet (lásd IV.1. és V.1. fejezet). Mégis, kivétel nélkül az összes katalizátoron ciklohexanonból nagyobb szelektivitással ke-

letkezik a fenol. Nem valószinü, hogy a ciklohexanon adszorpciója a sebességmeghatározó részlépés, hiszen a π-kötés reakciógyorsitó hatása a π-kötést tartalmazó vegyületek könnyebb adszorpciójával is magyarázható. A szelektivitásban észlelt különbség azt mutatja, hogy az alkohol és keton primer adszorpciója különböző.

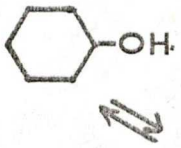
Geneste és munkatársai [76] ketonok hidrogénezését vizsgálták Pt/SiO_2 és Ru/SiO_2 katalizátorokon. A hidrogénenezésre az alábbi mechanizmust javasolták:



A sebességmeghatározó lépés a π-adszorbeált képződmény C atomjához a hidrogén kötődése. A C sp^2-ből sp^3 állapotba megy át, a molekula az oxigénen keresztül fém-alkoholát jellegü komplexet képez, amely ezt követően gyors lépésben alkohollá alakulhat.

A ciklohexanol reakcióra vezető kemiszorpciója során a hidroxilcsoport O-H kötésének felhasadásával fém-alkoholát jellegü felületi képződmény keletkezik. Ezután arról a szénatomról szakad le még egy hidrogén, amelyhez az oxigén kapcsolódik, mivel az oxigén elektronszivó hatása miatt ez a C-H kötés is gyengitett [25]:

gázfázis

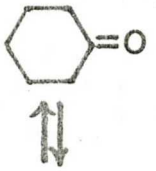


felület

I

Miután a molekula mindkét hidrogénjét elveszitette, ketonná alakul, mely a felületről vagy távozik, vagy kettős kötése és az oxigén magános elektronpárja révén a felületen kötve marad:

gázfázis



felület

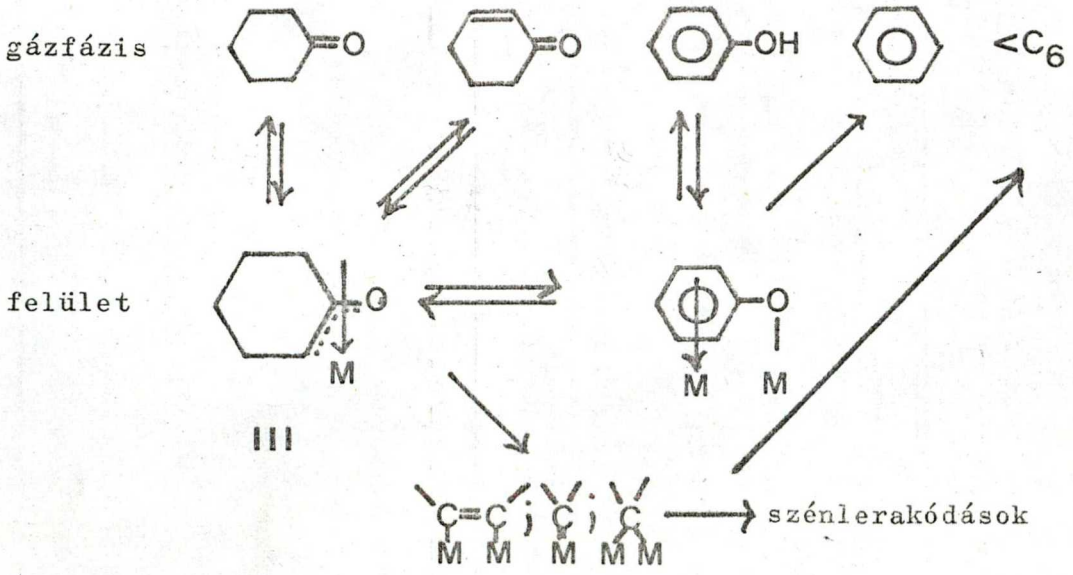
I II

A II-es felületi képződmény átalakulhat valamilyen, adszorbeált keton és enol közötti átmenetet képviselő π-allil tipusu felületi képződménnyé:

II III

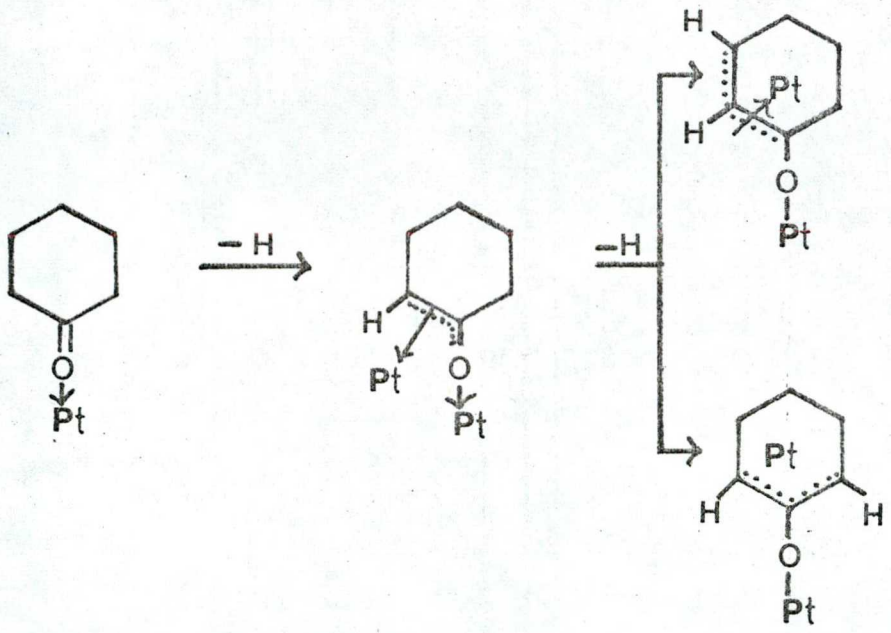
Ez ciklohexanol és ciklohexanon adszorpciójával egyaránt kialakulhat. E képződmény kialakulása meglehetősen független a fém jellegétől és a kisérleti körülményektől. További sorsa viszont döntő mértékben e tényezőktől függ. Többféle átalakulási lehetősége van, melynek alapján a fémeket jól elkülönülő két csoportba soroltuk.

A III. felületi képződményről ujabb hidrogénatomok szakadhatnak le, melynek eredményeként aromás gyürü alakul ki. A fémek egy részén (nikkelen, palládiumon és platinán) ez a folyamat nagy sebességgel játszódik le, ezeket "aromatizáló" fémeknek neveztük. Ezeken a hidrogenolizis nem számottevő. A másik tipusba sorolt fémeken (ozmiumon, a két különböző kobalton, vason, ruténiumon, réniumon, iridiumon és ródiumon) is megtörténik ugyan ez az átalakulás, de lényegesen kisebb sebességgel. Ezeken a fémeken a III. felületi komplex és a felület erős, többszörös szén-fém kötéssel járó kölcsönhatása folytán a gyürüben lévő szénatomok mindkét hidrogénjüket elveszitve, a molekula széttöredezik, hidrogenolizist szenved. A hidrogenolizis sebessége meghaladja a további - az aromás gyürühöz vezető - dehidrogénezés sebességét. Hidrogén atmoszférában a töredéktermékek a felületről távozni tudván megjelennek a gázfázisban, mig hidrogénszegény körülmények között (nitrogén, ill. hélium atmoszréfában) nagy részük a felületen marad (lásd a termékeloszlást nitrogén és hidrogén atmoszférában, IV.1. és IV.2. fejezetek; valamint a "G" arányt, 16. táblázat).



Elképzeléseinket infravörös spektroszkópiás mérések is alátámasztják [77]. Ciklohexanolból Pt/SiO_2-on szobahőmérsékleten pillanatszerüen két lépésben keton keletkezik, mely a SiO_2-n hidrogén kötésekkel, a platinán pedig π-elektronokkal és az oxigén magános elektronpárja révén kötődött. A reakció során nagymennyiségü viz képződött, mely a szilikagél dehidratáló hatásával hozható összefüggésbe, valamint elsősorban friss katalizátoron szén-monoxid is keletkezett, melynek megjelenése a keton hidrogenolizisével magyarázható. Deutérium jelenlétében az oxo-csoport melletti α-helyzetü szénatomok deuterálódtak. Magasabb hőmérsékleten, 393 K-on a karbonil-csoportra jellemző sáv frekvenciája csökkent és egy $C_{\pi}C_{\pi}O$ rendszerre jellemző sáv jelent meg. A spektrumban történt egyéb változások a C_6-os gyürü delokalizált kötésrendszerére utalnak, melyből a gyürü dehidrogénezésére lehet

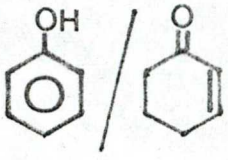
következtetni:



E séma realitására utal, hogy a fémek többségén ciklohexanon impulzusból nitrogénatmoszférában, magasabb hőmérsékleten 2-ciklohexen-1-on is keletkezik, amelynek mennyisége a hőmérséklet növekedésével általában nőtt. 633 K-on (19. táblázat) a következő értékeket kaptuk:

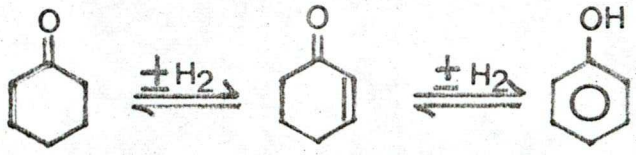
19. táblázat

A ciklohexanonból keletkezett 2-ciklohexen-1-on szelektivitása 633 K-on, nitrogénben

Fém	Szelektivitás, %		
			
Os	65,63	18,75	0,29
Co(p)	63,20	32,52	0,51
Co(k)	26,40	40,06	1,52
Re	10,92	40,39	3,70
Ru	-	11,37	-
Rh	3,64	86,49	23,76
Ir	5,38	40,41	7,51
Ni	3,24	84,19	26,00
Pd	-	81,79	-
Pt	-	68,85	-

Azokon a fémeken, ahol a keton ⟶ fenol dehidrogénezés gyors, a termékben kevés a 2-ciklohexen-1-on, a fenol/ciklohexenon arány nagy. Valószinü, hogy a keton-fenol átalakulás fentemlitett felületi köztiterméke a felületről deszorbeálódva

ciklohexenonként megjelenik a gázfázisban:



Platinán és palládiumon a dehidrogénezés nagy sebességgel végbemegy, köztitermék deszorpció nélkül; a többi fémen, ahogy csökken a fenolképződés sebessége, ugy jelenik meg a termékben a ciklohexenon. Ez analóg a ciklohexán dehidrogénezésekor megfigyelhető ciklohexén képződésével [59].

Ciklohexanolból Rh/SiO_2-n szobahőmérsékleten reagáltatva szén-monoxid nem keletkezett [78]. Viz és elsősorban ciklohexanon jelenlétét lehetett észlelni. Kimutatták a keton α-helyzetü szénatomjainak a felülettel való kölcsönhatását is. Nem jelentkeztek azonban a spektrumban sem az enolos szerkezetre, sem a delokalizált elektronrendszerre jellemző sávok, hanem nagy intenzitással a C=C kettőskötésre utaló elváltozások történtek. Ezzel egyidőben a gázfázisban megnőtt a nyomás. 393 K-on a spektrum csak az olefinkötésre jellemző állapotot mutatta. Mindez összhangban van a ródium erős hidrogenolizáló aktivitásával.

A ciklohexanol fő reakciója hidrogén atmoszférában is valamennyi katalizátoron a dehidrogénezés ciklohexanonná.

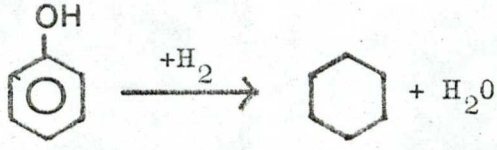
A dehidrogénezést a nagy hidrogén koncentrációnak vissza kellene szoritania. Platinán, palládiumon, nikkelen, kobalt poron és réniumon a konverzió valóban kisebb, mint nitrogénben. Ennek ellenére a többi fémen azonban mindkét reaktánsból megnő a könverzió (11.-14. táblázatok, V.1. fejezet). Ciklohexanolból ez a növekedés nem számottevő, hiszen a fő reakciónak, a dehidrogénezésnek kedvez a hidrogénszegény körülmény. Lényeges változás mutatkozik azonban a termékszelektivitásban. A keton szelektivitásában beálló csökkenést a töredéktermékek szelektivitásában bekövetkező növekedés kompenzálja. Ez a tény, valamint a ciklohexanon impulzusból keletkező nagy mennyiségü töredéktermék arra enged következtetni, hogy miután megtörténik a dehidrogénezés, a ciklohexanon aránylag könnyen bomlik molekulatöredékekké.

Ciklohexanont hidrogén vivőgázban vizsgálva, a nitrogénben végzett kisérletekhez viszonyitva nagy konverzió-növekedést tapasztalunk. A relativ növekedés ellenére - ródium és palládium kivételével - az összkonverzió sehol sem éri el a ciklohexanolból kapott értékeket. Az alkoholos OH csoport hidrogénjének lehasadásával képződő alkoholát komplex kialakulása tehát energetikailag valószinüleg kedvezőbb, mint a C=O kötésből alakuló felületi komplex létrehozása. Jelentősen megnő a töredéktermékek mennyisége. A konverzió növekedését a felületről távozni tudó töredék-

termékek okozzák (12. és 14. táblázat, V.1. fejezet). Hidrogénszegény körülmények között a felületen irreverzibilisen adszorbeált gyürühasadási termékek csak a katalizátor regenerálásával távolithatók el [25].

A ciklohexanon-konverzió növekedésének másik tényezője a hidrogénezéssel keletkezett ciklohexanol mennyiségének emelkedése, ami különösen az ugynevezett első csoport fémein jelentős (12. és 14. táblázat, V.1. fejezet). Ezeken a fémeken magasabb hőmérsékleten nitrogénben is végbemegy a ciklohexanon ⟶ ciklohexanol átalakulás, mivel a termékben van ciklohexán, illetve ciklohexén, de az alkohol nem jelenik meg a gázfázisban, hanem a felületen gyorsan átalakul.

A fenolos OH csoport hidrogenolizise

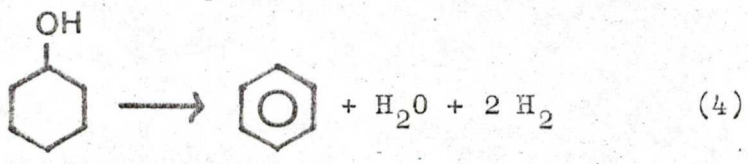


(3)

benzolt eredményez. Mivel ez hidrogénfogyasztó folyamat, a benzol keletkezésének sebességében meghatározó szerepet játszik a fém aromatizáló képessége mellett a hidrogén mennyisége és hozzáférhetősége is, amint ezt az V.1. fejezetben tárgyaltuk.

Nem tapasztaltuk a közvetlen

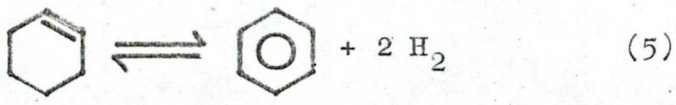
SZEGED



(4)

alkohol ⟶ benzol átalakulást. Manninger mérései szerint [56] platinán a benzol fajlagos radioaktivitása meghaladja a fenolét. Ugy tünik, hogy a benzol közvetlenül az alkoholból keletkezik. Valószinü azonban, hogy ez is csak "pszeudo-közvetlen" reakcióut: a benzol fenol köztiterméken keresztül keletkezik, de a fenol nem deszorbeálódik a felületről.

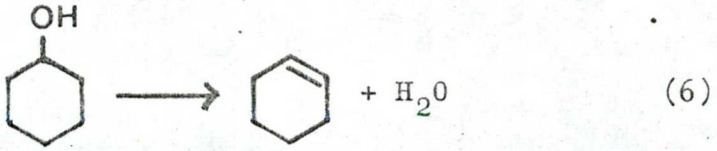
A benzol keletkezésére a másik lehetőség a dehidratálás során keletkező ciklohexén további dehidrogénezése:



(5)

Erre a reakcióra a dehidratálás tárgyalása után visszatérünk.

A ciklohexanol vizvesztéssel ciklohexénné alakulhat:



(6)

Palládium és platina kivételével a többi fémen a termékben ciklohexén jelent meg. Nagyobb mennyiségben vason, ruténiumon és réniumon keletkezett, még hidrogén atmoszférában is nagy szelektivitással.

Radioaktiv méréssel is bizonyitottuk a dehidratálás lejátszódását (lásd IV.3. fejezet). Az I., II. és III. jelü radioaktiv elegyekkel végzett mérések bizonyitják, hogy elsősorban ruténiumon, majd réniumon és a két különböző kobalton játszik szerepet a dehidratálás. Ozmiumon és vason kisérleti nehézségek miatt nem tudtuk nyomjelzéses mérésekkel eldönteni, hogy végbemegy-e ezeken a fémeken is ez a reakció. A vizsgált hőmérséklettartományban végig megjelenő ciklohexén azonban a dehidratálásra utal.

Kis sebességgel ugyan, de megtörténik a dehidratálás ródiumon, iridiumon és nikkelen is. Ezeken a fémeken olyan kis szerepet játszik a dehidrogénezés mellett végbemenő alkohol $\longrightarrow$ ciklohexén átalakulás, hogy radioaktiv méréssel nem is bizonyitható a reakció végbemenetele, megtörténtére az inaktiv kisérletek mutatnak.

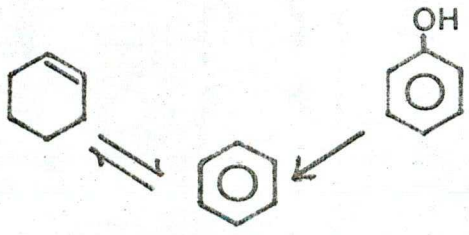
Abból a tényből, hogy platinán és palládiumon nem jelenik meg a ciklohexén a termékben, nem lehet még kizárni a dehidratálás megtörténtét. A ciklohexén lehet gyorsan átalakuló köztitermék is. Ebben az esetben a II. radioaktiv eleggyel (lásd IV.3. fejezet) végzett méréseknél a végtermékben jelentős radioaktivitásu ciklohexénnek kellene lennie.

Mivel sem palládiumon, sem platinán nem jelentkezett radioaktiv ciklohexén a termékben, igy bizonyos, hogy e két fém nem dehidratál.

A ciklohexén magas hőmérsékleten dehidrogéneződik, ilyen formában növeli a fenolból keletkezett benzol mennyiségét. A ciklohexanol-1-^{14}C:inaktiv ciklohexanon eleggyel (lásd IV.3. fejezet) végzett mérésekből látszik, hogy ruténiumon a benzol elsősorban igy keletkezik. Erre utal az a tény is, hogy nitrogén atmoszférában ciklohexanon reakciójakor nincs a termékben benzol.

Alacsony hőmérsékleten mind a benzol, mind a ciklohexén hidrogéneződik, ezzel biztositja a ciklohexán képződési utját valamennyi katalizátoron.

A benzol tehát két uton keletkezhet:



Az eddig felsorolt érvek, valamint a 46. ábra, ahol látható, hogy a benzol fajlagos radioaktivitása mindenütt igen közel áll a fenoléhoz (kivétel a fent emlitett ruténium), mind arra utal, hogy a benzolképződés fő utja a fenol hidrogenolizise. A dehidratálás jelentős szerepet játszik elsősorban ruténiumon, réniumon, és a két különböző tipusu kobalton.

A ciklohexén nemcsak a dehidratálási reakcióban keletkezhet, hanem a benzol ⟶ ciklohexán átalakulás köztiterméke is lehet [59,72]:

(7)

Alacsony hőmérsékleten nagy hidrogénkoncentráció mellett a reakció a felső nyil irányában van eltolva. 573 K körül az egyensuly a dehidrogénezés oldalán van. Ciklohexén legfeljebb nyomokban és csak bizonyos fémeken (pl. Co, Ni) keletkezik.

Keletkezhetne a ciklohexén az alkohol hidrogenolizisekor képződő ciklohexánból is. A ciklohexanol ⟶ ciklohexán reakció sebessége azonban olyan kicsiny - ha egyáltalán végbemegy -, hogy a keletkező ciklohexén mennyisége jelentéktelen.

V.3. A katalitikus tulajdonságok összefüggése a fémek jellegével

A ciklohexanol reakciója során a keletkezett aromás termékek szelektivitása, az aromás-arány, a fenolos OH csoportot hidrogenolizáló készség, a ciklohexanol és ciklohexanon relativ reakciókészsége alapján az egyes fémek két jól elkülönülő csoportba sorolhatók. Kevés eltéréssel ugyanez a

beosztás érvényes a ciklohexanon dehidrogéneződésének és hidrogéneződésének relativ arányára is. Az egyes csoportba sorolt fémek a periodusos rendszerben jól ekülönülő csoportot képeznek. A VIII/1 csoport fémei és a Co, Re kevéssé aromatizálnak, a Rh és Ir átmeneti helyzetet foglalnak el. A VIII/3 csoportba tartozó Ni, Pd és Pt az erősen aromatizáló fémek közé tartoznak. A két pólust a Fe és a részben "közvetlen" uton is aromatizáló Pt képviseli.

Ez a sorrend a fémek d-elektronszerkezetével rokonitható. Összehasonlitva a különböző fémek párositatlan d-elektronjainak átlagos számát (σ) [79]:

fém	Fe	Ru	Os	Co	Rh	Ir	Ni	Pd	Pt
σ		2,2		1,7	1,4	1,7		0,6	

ugy tünik, minél több d-elektronnal, azaz kevesebb betöltetlen d-hellyel rendelkezik a fém, annál inkább várható a felületi köztitermék további dehidrogénezése. A nagy elektronbőségü fémek ugy látszik kedveznek az aromás gyürü kialakulásának.

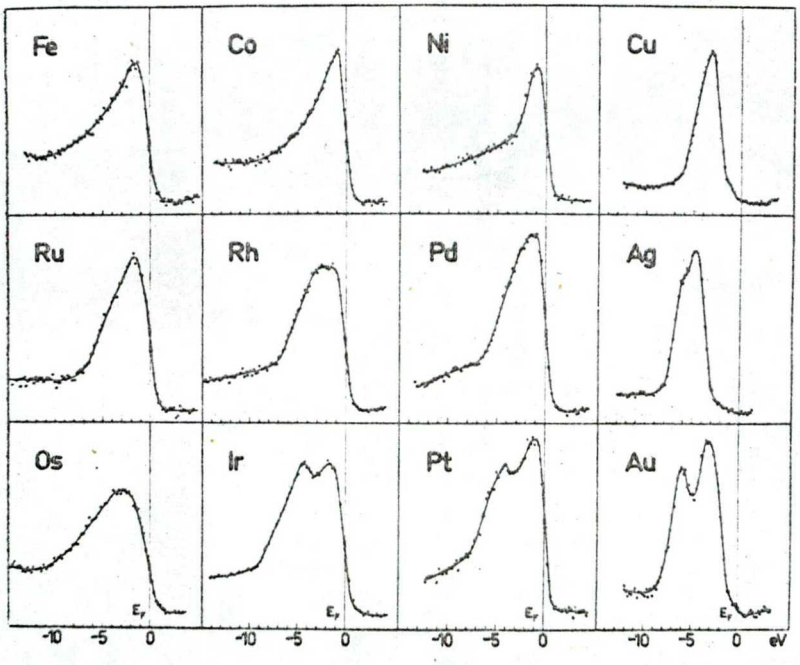
A réz elektronszerkezete szempontjából nem átmenetifémnek, hanem nemesfémnek tekinthető. Katalitikus aktivitása a dehidrogénező fémekével rokon: nagymérvü ciklohexanon-képződés és csekély fenolképződés észlelhető. Dehidratáló

aktivitása kicsiny, de észlelhető; a szénhidrogének közül viszont csak ciklohexén jelenik meg a termékek között: ez a kisérlet körülményei között nem alakul át észlelhető mértékben [6,9].

A fémek fentemlitett viselkedése némileg emlékeztet a ciklohexán dehidrogénezésénél megfigyelt jelenségekre. A ciklohexén köztitermék keletkezése (ill. deszorpciója) palládiumon és platinán elhanyagolható volt, ródiumon és iridiumon közepes mértékü, kobalton és nikkelen a legnagyobb. A réz rendkivül kis mértékben dehidrogénez [59,67].

Az elektronszerkezet puszta regisztrálása nem magyarázza az egymás alatt fekvő fémek viselkedésében észlelt különbségeket. Valamivel jobb korrelációt kapunk akkor, ha figyelembe vesszük a fémek elektronelméletéből levezethető azon következtetést, hogy az átmenetifémek d-sávjában a Fermi-szinthez közel eső elektronok lokalizált, a sáv alsó energianivóin elhelyezkedő elektronok viszont delokalizált jellegüek [80]. E két tipusu elektron arányáról közelitő felvilágositást adhat a szóbanforgó fémek fotoelektron-spektruma (47. ábra) [81].

Valamennyi átmenetifém Fermi-szintje nagy elektronpopulációval rendelkező nivókat metsz át, a nemesfémeké viszont betöltetlen nivóknál van. Ez igen lényeges - Knor [80] szerint döntő - a nevezett fémek katalitikus aktivitásának meghatározásában. Knor lokalizált-szabad elektron



47. ábra

A fémek vegyértéksávjának fotoelektron spektruma

kölcsönhatás modellje szerint a lokalizált elektronok kovalens jellegü ("erős") kötést létesitenek a reagáló molekulákkal, mig a delokalizált (szabad) elektronok gyengitik a hozzájuk közel jutó kémiai kötéseket (beleértve a molekula "indexen kivüli" kötéseit és magát a fém-reaktáns kötést is). A szabad elektronok bőségét a fotoelektron-spektrumon a kisebb energiáknál jelentkező második maximum jelzi. Ez elsősorban a jobb alsó sarokban található átmenetifémekre jellemző. Ezek a fémek azok, ahol vissza-donálásos kötések jönnek létre, ahol a leggyakoribbak a π-, ill. π-allil jellegü kötések; a bal felső sarok felé eső fémeken viszont erőteljes krakkolódás, C=O kötésszakadás a tipikus.

A ciklohexanon reakcióképessége szempontjából nyilvánvaló, hogy a fém felületére kerülő molekula elsősorban az oxigénatomján keresztül kapcsolódik ahhoz. Nagy delokalizált elektronsürüség esetén - lényegileg a Pd-on és a Pt-án - lehetőség van a szénhidrogén-gyürünek a felülethez történő kapcsolódására, delokalizált jellegü, π-tipusu kötésekkel. Ugy látszik, az erőteljes (köztitermék deszorpciója nélküli) fenolképződésnek ez a feltétele. Ez összhangban van azzal, hogy a VIII/3 csoporton belül is ugrásszerü különbség mutatkozik a $3d^8 4s^2$ szerkezetü Ni és a $4d^{10}$ szerkezetü Pd között: ez utóbbin a felületi köztitermék már deszorpció nélkül is továbbreagálhat. Pt-án ehhez az 5-ös héjban már 9 d-elektron is elegendő.

SZEGED

A fémek viselkedését a kisérleti körülmények hatása - elsősorban a rendelkezésre álló hidrogén mennyisége - csak árnyalja. Nyilvánvaló, hogy a kulcsfontosságu felületi köztitermék disszociációja során hidrogén szabadul fel. A fém és a hidrogén kölcsönhatásának jellege szabja meg az egyes fémeken már eleve jelenlevő hidrogén mennyiségét és azt, hogy ez mennyire tudja visszaszoritani a disszociált köztitermék kialakulását, vagy a vele történő reakcióban mennyire fogyasztja azt el. Feltünő pl. a nagyon rosszul hidrogénező Rh viselkedésének nagyfoku függése a hidrogén mennyiségétől. Nyilvánvaló, hogy a Rh hidrogén távollétében igen kevés mobilizálható hidrogént tartalmaz. A reaktáns disszociációja igy a felület blokkolása irányába tolja el az összfolyamatot. Hidrogénben a felületi köztitermék reaktivitása megnő. Kisebb mértékben érvényes ez az Ir-ra is.

Figyelemreméltó, hogy hidrogénben a Rh és az Ir viselkedése az "aromatizáló" Pd és a Pt felé tolódik el. Mivel a katalitikus aktivitás és szelektivitás Knor modellje szerint [80] szabad és a lokalizált elektronok arányától (nem pedig mennyiségétől) függ elsősorban, kézenfekvő annak feltételezése, hogy a hidrogén az erősen kölcsönható lokalizált elektronok nagy részét blokkolja, igy a fém ugy viselkedik, mintha a periódusos rendszerben jobbra tolódott volna.

Más szerepe van a felületi hidrogénnek, ahol a hidrogén résztvesz a reakció sztöchiometriai egyenletében, a fenol ⟶ benzol átmenetben. A hidrogén magas hőmérsékleten végbemenő termodeszorpciójával magyarázható pl. Pd-on és Pt-án a benzol/fenol aránynak igen erős hőmérsékletfüggése. Magas hőmérsékleten hiába lenne nagy a reakciósebesség, ha nem áll rendelkezésre elegendő felületi hidrogén.

Irodalmi adatokból kitünik (lásd I. fejezet), hogy a dehidratálási reakció elsősorban fém-oxidokra jellemző. Mind a regeneráláskor, mind pedig a fenol ⟶ benzol átalakuláskor a katalizátor felületén is keletkezik viz.

Tétényi és Schächter [82] korábbi vizsgálatai szerint korreláció van az izopropil-alkohol dehidratálása és a fémek oxidációs entalpiája között. A szelektiven dehidratáló katalizátorok oxidációs entalpiája 584 kJ /g atom-nál nagyobb. Ilyenek a Be, Ti, V, Zr, Mo és W. A többi fémen a dehidrogénezéssel párhuzamosan lejátszódó dehidratálás mértékére a következő sorrendet találták:

$$Ir > Co > Ru \gtrsim Rh > Pt > Ni > Pd$$

A magasabb oxidációs entalpiáju fémeknél a felületen képződő oxid-réteg nagyobb stabilitásu, nehezebben távolitható el hidrogénes redukcióval.

Nincs bizonyitékunk arra, hogy az alkalmazott előkezelési eljárás az oxigén utolsó nyomait is eltávolitotta volna a katalizátorok felületéről. Ugyanez lehet érvényes a réz esetére is [67]. Irodalmi adatok szerint [83] fémfelü-

leteket váltakozva H_2-O_2 adszorpciónak, ill. redukciónak vetve alá, szobahőmérsékleten a platinán adszorbeált összes O_2-t redukálja a hidrogén, ugyanakkor a réniumra adszorbeálódott O_2-nek csak 10%-a redukálható. A fémek által kemiszorbeált O_2 hidrogénes redukciójának sorrendje a következő irányban csökken:

$$Pt \gtrsim Ir >> Ru \approx Re$$

A dehidratálás tehát - ami csak néhány fémen bizonyitható - fémen, vagy fém-oxigén tartalmu aktiv helyen mehet végbe.

ÖSSZEFOGLALÁS

1. Ciklohexanol és ciklohexanon katalitikus átalakulását vizsgáltuk impulzus rendszerben nitrogén és hidrogén atmoszférában, a VIIIB csoport fémein és réniumon.

2. Ciklohexanolból a fő reakció a dehidrogénezés ciklohexanonná. Ez a reakció független a fém jellegétől és a kisérleti paraméterektől. Az igy keletkezett ciklohexanon a további reakciók köztitermékének tekinthető, továbbalakulására meghatározó a katalizátor jellege, a gázatmoszféra és a reakció hőmérséklete.

3. A termékszelektivitás alapján a fémeket két fő csoportra osztottuk. Szelektiven dehidrogénező fémeknek neveztük azokat, melyeken a dehidrogénezett termék, a ciklohexanon tekinthető a főterméknek (Os, Co, Fe, Re, Ru). Nitrogén atmoszférában a továbbalakulás irányában a hőmérséklet nem játszik szerepet.

Szelektiven aromásképző fémeknek azokat neveztük, amelyeken a reakció első lépésében keletkező ciklohexanon további dehidrogénezésével fenol és benzol a főtermék (Pd, Pt, Ni).

Rh és Ir a két csoport között átmeneti helyzetet foglal el.

4. Hidrogén atmoszférában a dehidrogénező fémek és Rh, Ir esetében a reakció hőmérséklete meghatározó a keton további sorsára. Alacsony hőmérsékleten a keton nagy része átalakulás nélkül jelenik meg a gázfázisban, magas hőmér-

sékleten viszont lehetőség nyilik a gyürü hidrogenolizisére és a töredéktermékek felületről való távozására.

Aromatizáló fémeken hidrogén atmoszférában is a gyürü aromássá történő dehidrogénezése a domináns reakció. Ni-en ugyan magasabb hőmérsékleten megnő a krakktermékek hozama, de nem éri el az aromástermékek mennyiségét.

5. A ciklohexanon átalakulásában meghatározó a fém jellege, a gázatmoszféra és a hőmérséklet. A kettősskötés a fémek többségén készségesen hidrogéneződik, ha megfelelő mennyiségü hidrogén áll rendelkezésre. Ennek a reakciónak az alacsony hőmérséklet kedvez. A további dehidrogénezésben a szubsztrátum viselkedése hasonló, akár ciklohexanol, akár ciklohexanon az eredeti kiindulási anyag. A két reaktáns között szignifikáns különbséget találtunk a konverzió nagyságában mindkét vivőgázban.

6. A termékek keletkezésének reakcióutjait radioaktiv nyomjelzéses méréssel bizonyitottuk. Pt-án és Pd-on a fenol egy része a ketonos köztitermék deszorpciója nélkül keletkezik. A benzol elsősorban a fenol hidrogenolizis terméke, egyedül Ru-on keletkezik a dehidratáláskor keletkező ciklohexénből is. A dehidratálást csekély fontosságunak találtuk: csak a dehidrogénező fémeken, ezen belül is elsősorban Ru-on és Re-on volt tapasztalható.

7. A C-C kötés hidrogenolizisét - elsősorban hidrogén vivőgázban - a dehidrogénező fémeken, valamint Rh-on, Ir-on jelentősnek találtuk.

8. A telitett C_6-os gyürü ⟶ aromás rendszer kialakulása ciklohexanolból általában gyorsabban megy végbe, mint ciklohexánból (7. táblázat). A fajlagos radioaktivitás arányok mutatják, hogy a benzol - Pd kivételével - elsősorban ciklohexanolból keletkezik.

A molekulán belül már meglévő kettőskötés reakciógyorsító hatását jól illusztrálja a ciklohexén ciklohexánt meghaladó dehidrogénezési sebessége. Ezt irodalmi adatok [67,82] és a 6. táblázat bizonyitja. A benzol valamennyi fémen (Co-korom kivételével) nagyobb sebességgel keletkezik ciklohexénből, mint ciklohexanolból.

9. A ciklohexanol megnövekedett reakciókészségét a C_6-os gyürühöz kapcsolódó OH csoport jelenlétével magyaráztuk. A reaktáns-felület kölcsönhatást a kemiszorpció során létrejövő O-H disszociáció megkönnyiti. Ezt a karbonil csoport C-atomjáról történő H lehasadás követi. A felülethez kötött C=O csoport π kötése megnöveli az α helyzetü H-atomok mozgékonyságát és aktiválja magát a gyürüt is.

10. A fémek egy részén, Pt-n, Pd-on, Ni-en delokalizált, π-komplex jellegü - a szabad és lokalizált elektronok arányával, illetve a betöltetlen d-helyek átlagos számával értelmezhető - szubsztrátum-felület kölcsönhatás következtében a gyürüben lévő C-atomok elvesztik hidrogénjüket aromás gyürü keletkezése közben.

A fémek másik csoportján (Os-on, Co-on, Re-on, Ru-on, Fe-on, Rh-on, Ir-on) lokalizált (σ-tipusu) szubsztrátum

- fém kölcsönhatás miatt - nemcsak a C-H, de a C-C kötések is fellazulnak, a gyürü széttöredezik.

A Cu szelektiven dehidrogénező katalizátor. A ciklohexanol molekula csak OH csoportján keresztül létesit kapcsolatot a felülettel, nem történik meg a gyürü dehidrogénezése, és hidrogenolizise sem.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Hlubuckova, M.: Polyamidi '75, Sb. Prednasek 11, (1975)

2. Balangyin, A.A., Tétényi, P.: MTA Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei, 2, 299 (1959)

3. Ljubarszkij, G.D., Sztrelec, M.M.: Him. Prom., 43, 481 (1967)

4. Yamamoto, H., Kwan, T.: Chem. Pharm. Bull., 17, 1081 (1969)

5. Tétényi, P., Schächter, K.: Acta Chim. (Budapest), 65, 253 (1970)

6. Paál, Z., Péter, A., Tétényi, P.: React. Kinet. Catal. Lett., 1, 121 (1974)

7. Manninger, I., Paál, Z., Tétényi, P.: Acta Chim. (Budapest), 97, 439 (1978)

8. Balandin, A.A.: Szovremennoje szosztojányije multipletnoj tyeorii geterogennovo kataliza, "Nauka" Kiadó, Moszkva 1968.

9. Péter, A.: Doktori disszertáció, Szeged, 1973.

10. Sputa, A., Kocarek, P., Rusek, L., Pasek, J.: Czech. 151, 166 (Cl. B 01j); C.A. 80, 145560 u (1974)

11. Medvegyeva, O.N., Mirovszkaja, B.M., Badrian, A.S., Kiperman, S.L.: 2-aja Vszesz. Konf. Kinet. Katal. Reakt., 2, 96 (1975)

12. Komarov, V.S., Belszkaja, R.I., Szkurko, O.F., Taborisszkaja, E.A.: Otkritija, Izobret., Prom. Obratci, Tov. Znaki, 51, 27 (1974)

13. Belszkaja, R.I., Makarova, E.A.: Vesztszi Akad. Navuk B. Sz.Sz.R., Szer. Him. Navuk, 4, 41 (1977)

14. Belszkaja, R.I., Golubev, N.A., Jursza, I.A., Rovszkij, V.A.: Dokl. Akad. Nauk B. Sz.Sz.R., 21, 31 (1977)

15. Nikiforova, N.V., Volk, A.A., Zsavnyerko, K.A., Kozlov, N.S.: Nyeftyehimija, 12, 475 (1972)

16. Belszkaja, R.I., Kuznyecov, G.P., Rovszkij, V.A., Krukova, S.A., Csicsagov, V.N., Joszeliani, E.G., Jursa, I.A.: Zavod. Lab., 42, 330 (1976)

17. Nyikiforova, N.V., Zsavnyerko, K.A.: Nyeftyehimija, 14, 116 (1974)

18. Szkrigan, E.A., Dimitrieva, L.P.: Vesztszi Akad. Navuk B. Sz.Sz.R. Szer. Him. Navuk, 2, 56 (1973)

19. Belszkaja, R.I., Komarov, V.S., Taborisszkaja, E.A., Szkurko, O.F.: Vesztszi Akad. Navuk B. Sz.Sz.R., Szer. Him. Navuk, 1, 21 (1975)

20. Kozlov, N.S., Mosztovaja, L.A., Szigyelceva, M.A., Gupalov, V.I.: Kinet. Katal., 17, 244 (1976)

21. Belszkaja, R.I., Alefirova, T.J., Taborisszkaja, E.A., Pauszkin, J.M.: Vesztszi Akad. Navuk B. Sz.Sz.R., Szer. Him. Navuk, 2, 97 (1975)

22. Belszkaja, R.I., Karpincsik, E.V., Komarov, V.S., Jefrosz, M.D., Taborisszkaja, E.A.: Dokl. Akad. Nauk. B. Sz.Sz.R., 19, 901 (1975)

23. Belszkaja, R.I., Makarova, E.A.: Vesztszi Akad. Navuk B. Sz.Sz.R., Szer. Him. Navuk, 1, 39 (1976)

24. Richardson, J.T., Lu, W.C.: J. Catal., 42, 274 (1976)

25. Manninger, I.: Doktori disszertáció, Veszprém 1975.

26. Baird, T., Paál, Z., Thomson, S.J.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 69, 50 (1973); 69, 1237 (1973)

27. Sivasanker, S., Yeddanapalli, L.M.: React. Kinet. Catal. Lett., 8, 167 (1978)

28. Masai, M., Honda, K.: J. Catal., 50, 419 (1977)

29. Grignard, V.: Bull. Soc. Chim. France, 43, 482 (1928)

30. Kohler, E.P., Thomson, D.: J. Am. Chem. Soc., 55, 3822 (1933)

31. Gero, A.: J. Org. Chem., 26, 3156 (1961)

32. Norman, L.A., Libby, W.: J. Org. Chem., 32, 1994 (1967)

33. Swift, H.E., Bozik, J.E.: J. Catal., 12, 5 (1968)

34. Takagi, Y., Teratani, S., Tanaka, K.: J. Catal., 27, 79 (1972)

35. Anderson, L.C., Mac Naughton, N.W.: J. Am. Chem. Soc., 64, 1456 (1942)

36. Friedman, L., Turkevich, J.: J. Am. Chem. Soc., 74, 1669 (1952)

37. Kemball, C., Stoddart, C.T.H.: Proc. Roy. Soc. Ser. A., 241, 208 (1957)

38. Balangyin, A.A., Levi, G.I., Braude, E.L.: Izvesztyija AN Sz.Sz.Sz.R., 4, 614 (1960)

39. Isbitsky, B., Solomon, J., Bluestein, B.: 3, 775, 487/Cl. 260-621 H; C 07c/; C.A., 80, 26935 k (1974)

40. Paál, Z., Péter, A., Tétényi, P.: Z. Phys. Chem., 91, 54 (1974)

41. Manninger, I., Péter, A., Paál, Z., Tétényi, P.: Kém. Közl., 44, 35 (1975)

42. Szokolszkij, D.V., Popov, N.I., Bizsanov, F.B., Bakanov, E., Szapakov, S., Ongarbajev, S.: Zs. Prikl. Him., 46, 2707 (1973).

43. Ljubarszkij, G.D., Sznagovszkij, U.S., Sztrelec, M.M.: Kinet. Katal., 16, 1191 (1975)

44. Sivasanker, S., Yeddanapalli, L.M.: Indian J. Technol., 11, 182 (1973)

45. Smeykal, K., Naumann, H., Schaefer, H., Veit, J., Becker, K., Block, A.: Ger. 1. 298, 098 /Cl.C 07c, B olj/, C.A. 71, 60834 c (1969)

46. Oberender, H., Shaefer, H., Timm, D., Baltz, H., Blume, H., Lunau, J., Meye, H.: Birt. 1, 332, 211 /Cl.C 07c, B olj/, C.A. 80, 36753 p (1974)

47. Guerrier, E., Politzer, M., Guillaume, R.: Bull. Soc. Chim. France, 2882 (1970)

48. Aresidze, K.H.J., Benaszvili, E.M., Kuraszvili, T.T.: AN Gruz., 44, 67 (1966)

49. Pines, H., Kobylinski, T.P.: J. Catal., 17, 375 (1970)

50. Zagyimov, V.V., Szmirnova, I.V., Topcsijeva, K.V.: Vesztn. Moszkv. Univ. Him., 17, 660 (1976)

51. Manninger, I., Paál, Z., Tétényi, P.: J. Catal., 48, 442 (1977)

52. Dobrovolszky, M., Manninger, I., Paál, Z., Tétényi, P.: Össz-szövetségi Katalizis Konferencia, 1979. jan., Moszkva.

53. Produzek, O., Janek, J.; Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Org. Technol., 11, 45 (1967)

54. Pines, H., Steingaszner, P.: J. Catal., 10, 60 (1968)

55. Pines, H., Kobylinski, T.P.: J. Catal., 17, 394 (1970)

56. Manninger, I., Paál, Z., Tétényi, P.: Magy. Kém. Foly., 82, 267 (1976)

57. Ipatieff, V.N., Thompson, W.W., Pines, H.: J. Am. Chem. Soc., 73, 553 (1951)

58. Osugi, J., Tetuo, M., Tedafumi, T.: Rev. Phys. Chem. Jap., 36, 8 (1966)

59. Tétényi, P., Paál, Z., Dobrovolszky, M.: Z. Phys. Chem., 102, 207 (1976)

60. Bardijan, A.S., Noganszen, A.V., Kurkcsi, G.A., Medvegyeva, O.N., Furman, V.M.: Nyeftyehimija, 13, 733 (1973)

61. Freidlin, L.K., Sarf, V.Z., Szmoljan, Z.S.: Zs. Prikl. Him., 32, 901 (1959)

62. Szanyina, N.L., Sihina, K.I., Matyejeva, G.N., Szmoljan, Z.S.: Him. Prom., 43, 891 (1967)

63. Taylor, G.R., Thomson, S.J., Webb, G.: J. Catal., 8, 388 (1967); 12, 191 (1968)

64. Altham, J.A., Webb, G.: J. Catal., 18, 133 (1968)

65. Paál, Z., Thomson, S.J.: Kém. Közl., 43, 463 (1975)

66. Pálfi, S.: Doktori disszertáció, Budapest 1976.

67. Tétényi, P., Schächter, K.: Acta Chim. (Budapest), 50, 129 (1966)

68. Náray-Szabó, I.: Szervetlen Kémia (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1958), 3, 394 és 406 oldal.

69. Kukina, A.I., Balangyin, A.A.: Praktyikum po organicsesz-komu katalizu, Moszk. Gosz. Univ., Moszkva 1966.

70. Pálfi, S., Sárkány, A., Tétényi, P.: közlés alatt

71. Paál, Z., Tétényi, P.: Dokl. AN. Sz.Sz.Sz.R., 201, 1119 (1971)

72.a) Derbencev, Y.I., Paál, Z., Tétényi, P.: Z. Phys. Chem., 80, 51 (1972);

b) Tétényi, P., Paál, Z.: Z. Phys. Chem., 80, 63 (1972)

73. Bartók, M.: Acta Phys. Chem. (Szeged), 20, 443 (1974)

74. Paál, Z., Tétényi, P.: Nature, 267, 234 (1977)

75. Tétényi, P., Guczi, L., Sárkány, A.: Acta Chim. (Budapest), 97, 221 (1978)

76. Geneste, P., Bonnet, M., Rodriguez, M.: J. Catal., 57, 147 (1979)

77. Szilágyi, T., Sárkány, A., Mink, J., Tétényi, P.: közlés alatt.

78. Szilágyi, T., Sárkány, A.: Közzé nem tett eredmények.

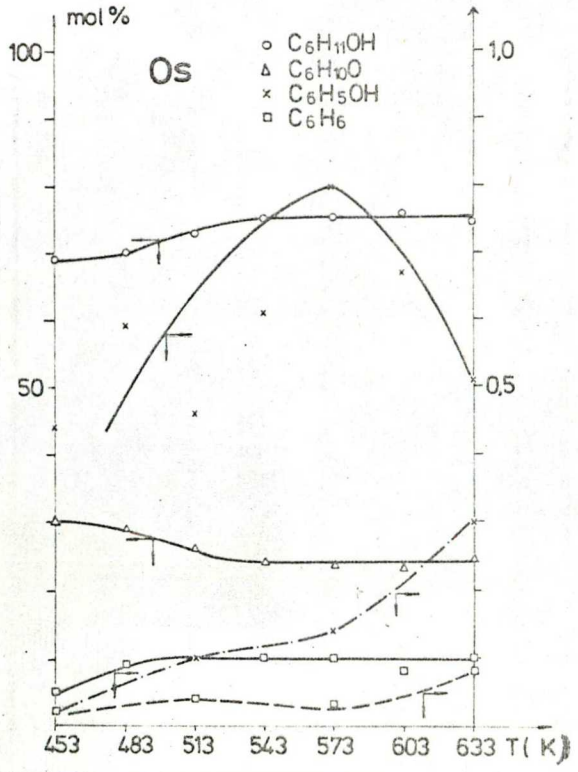
79. McKee, D.W., Norton, F.J.: J. Catal., 3, 252 (1964)

80. Knor, Z.: Az MTA Reakciókinetika és Katalizis Munkabizottság 1979. május 2-i ülésén elhangzott előadás. Közlés alatt: Kém. Közl.

81. Baer, Y., Hedén, P.F., Hedman, J., Klasson, M., Nordling, C., Siegbahn, K.: Physica Scripta, 1, 55 (1970)

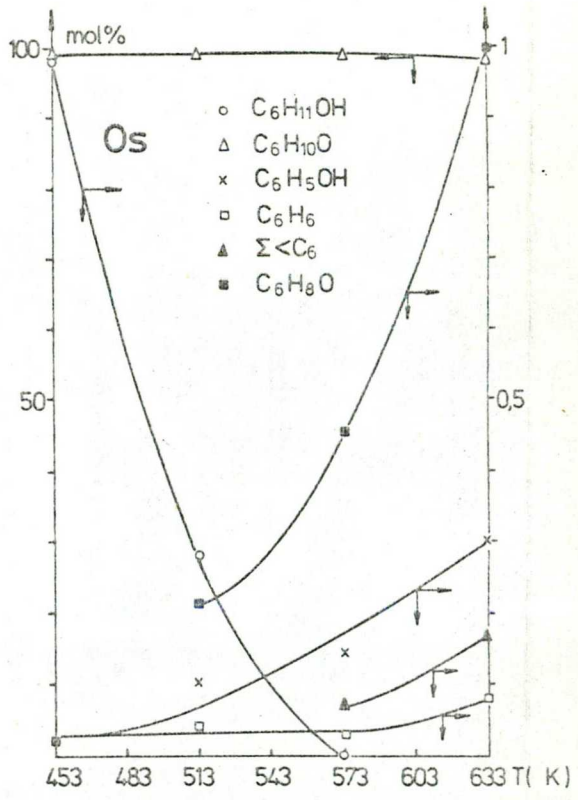
82. Tétényi, P., Schächter, K.: Acta Chim. (Budapest), 56, 141 (1968)

83. Charcosset, H.: Az MTA Reakciókinetika és Katalizis Munkabizottság 1978. szeptember 20-i ülésén elhangzott előadás.



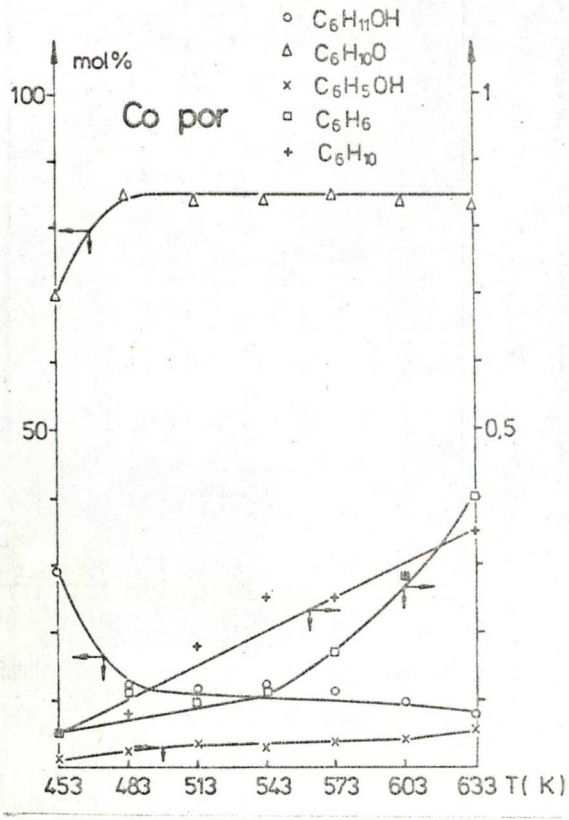
6. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében nitrogén atmoszférában, ozmium katalizátoron



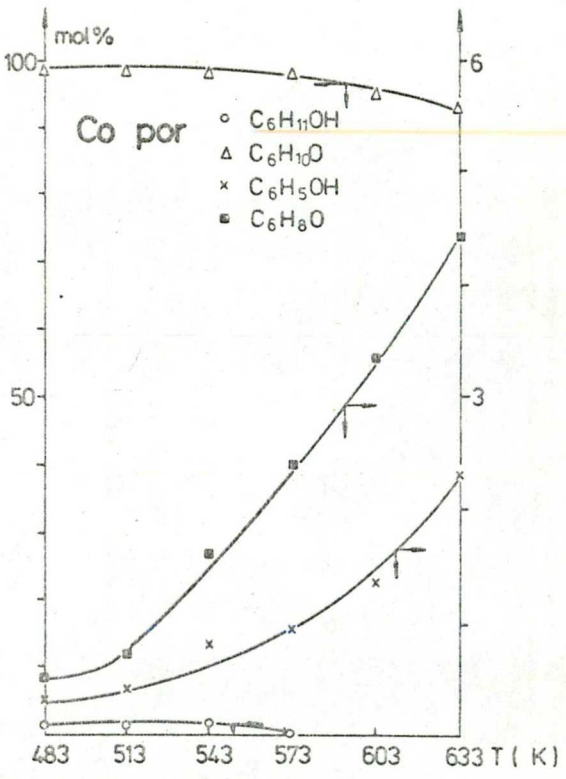
7. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében nitrogén atmoszférában, ozmium katalizátoron



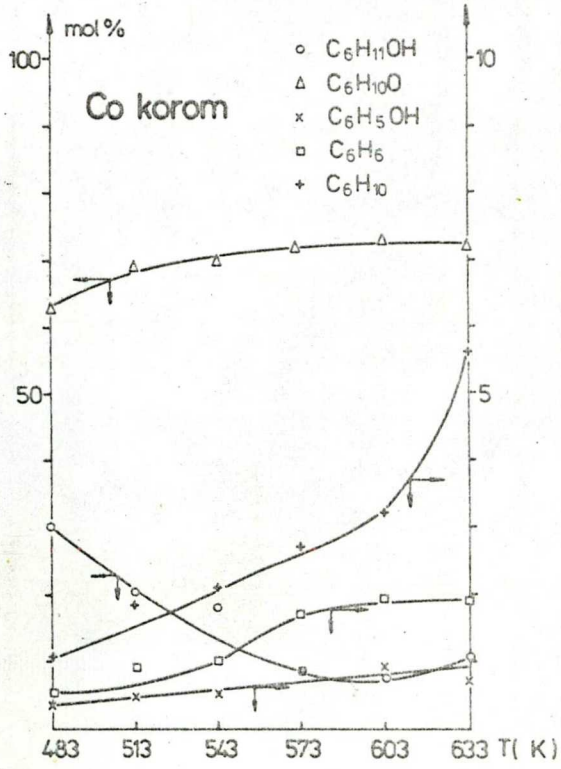
8. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében nitrogén atmoszférában, kobalt por katalizátoron



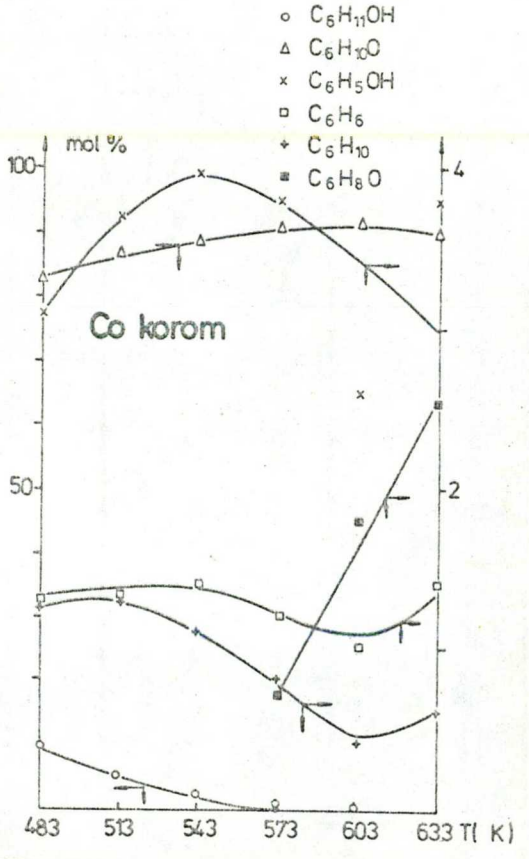
9. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében nitrogén atmoszférában, kobalt por katalizátoron



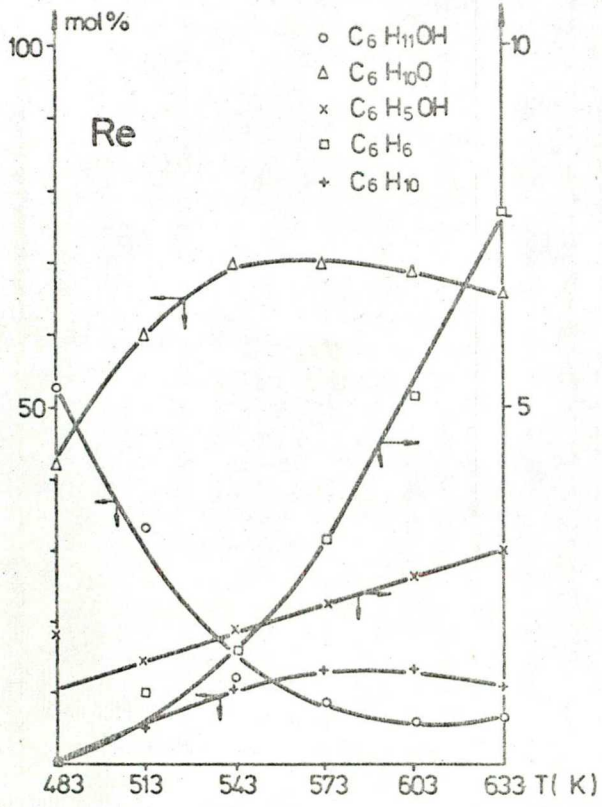
10. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében hélium atmoszférában, kobalt korom katalizátoron



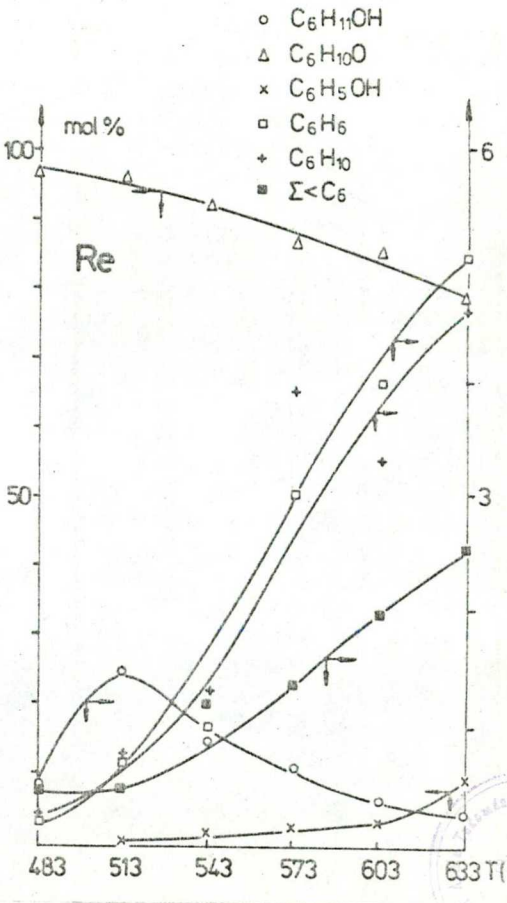
11. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében hélium atmoszférában, kobalt korom katalizátoron



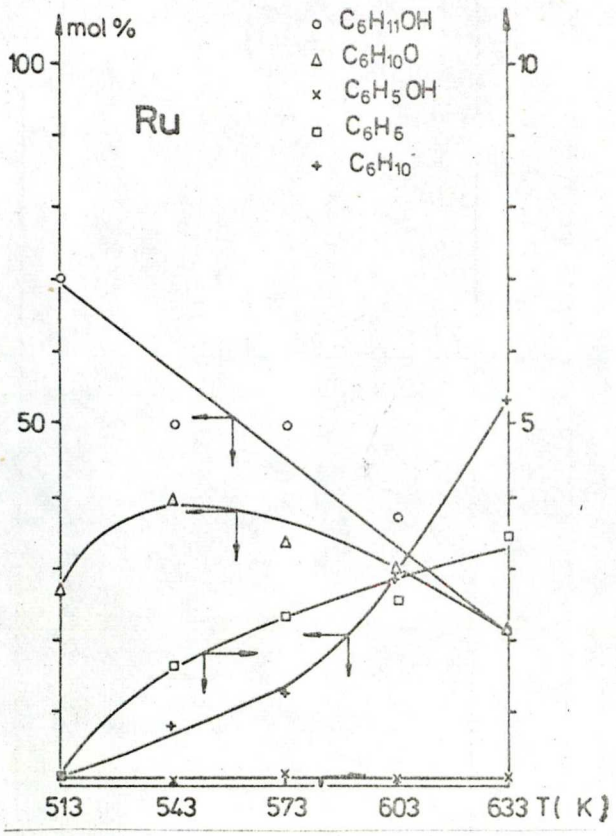
12. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, nitrogén atmoszférában, rénium katalizátoron



13. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében nitrogén atmoszférában, rénium katalizátoron

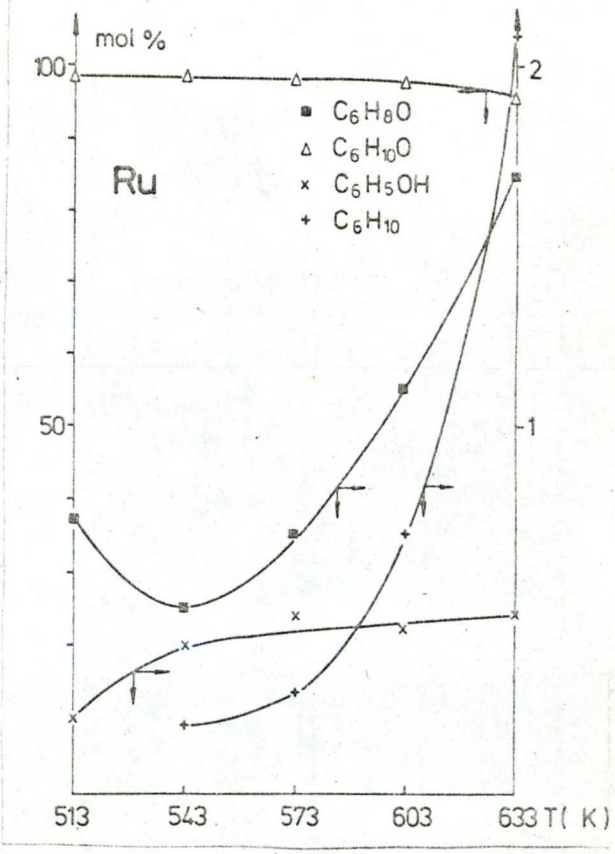


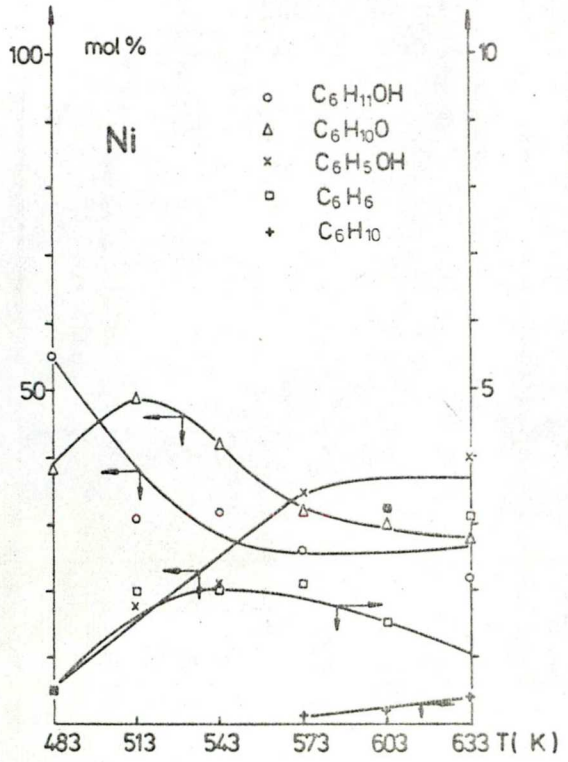
14. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében nitrogén atmoszférában, ruténium katalizátoron

15. ábra

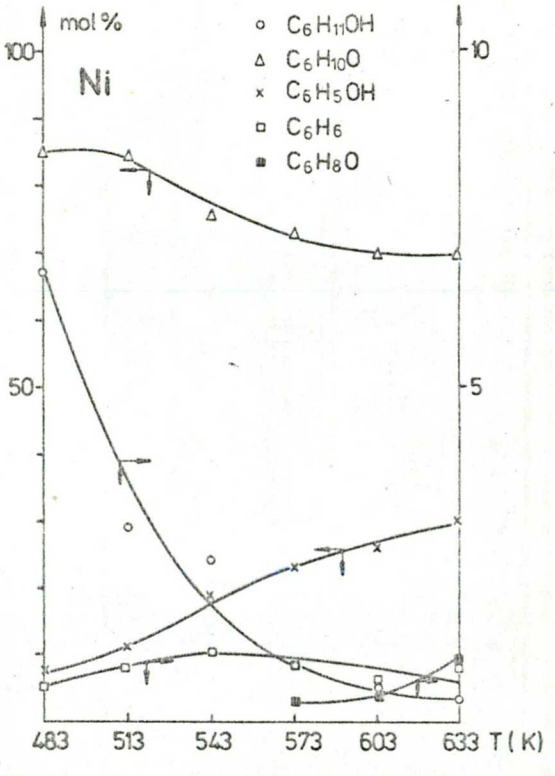
A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében nitrogén atmoszférában, ruténium katalizátoron





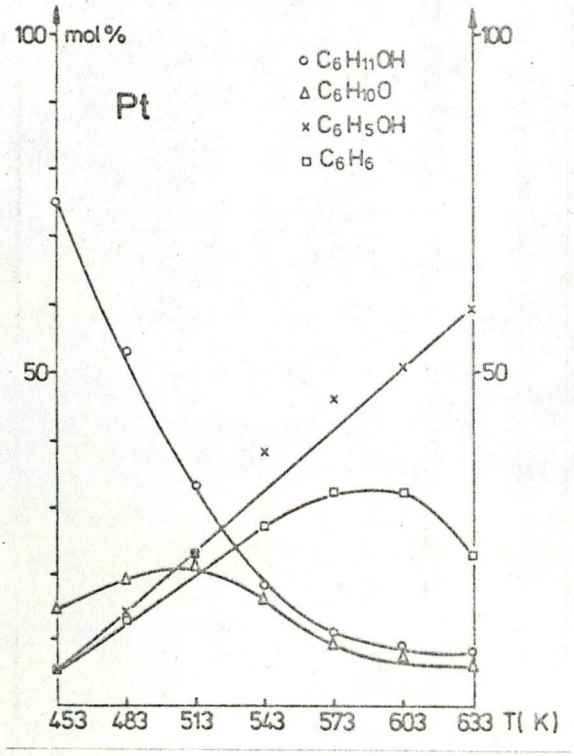
16. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, nitrogén atmoszférában, nikkel katalizátoron



17. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében nitrogén atmoszférában, nikkel katalizátoron

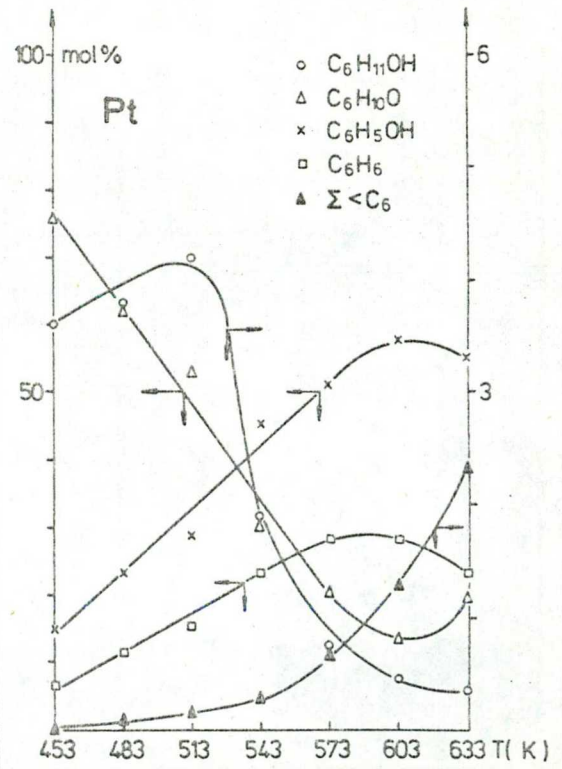


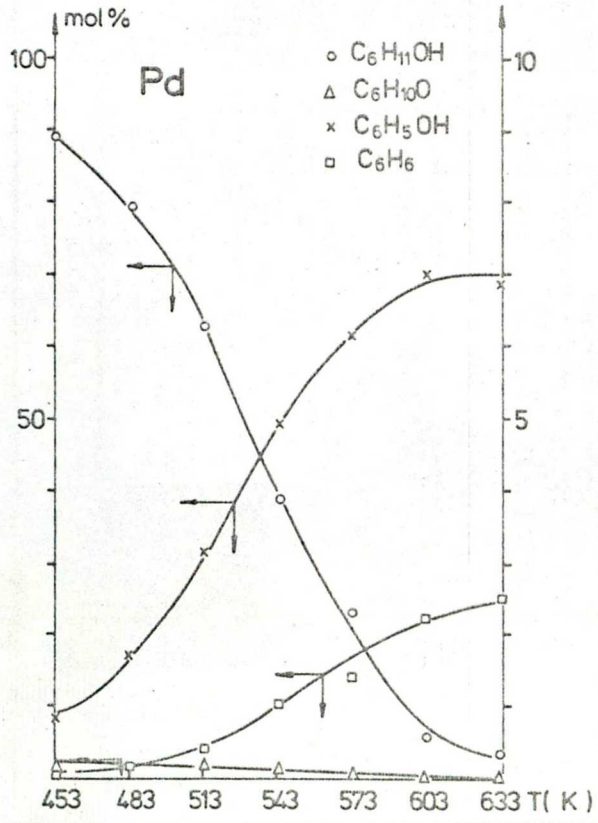
18. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, nitrogén atmoszférában, platina katalizátoron

19. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, nitrogén atmoszférában, platina katalizátoron



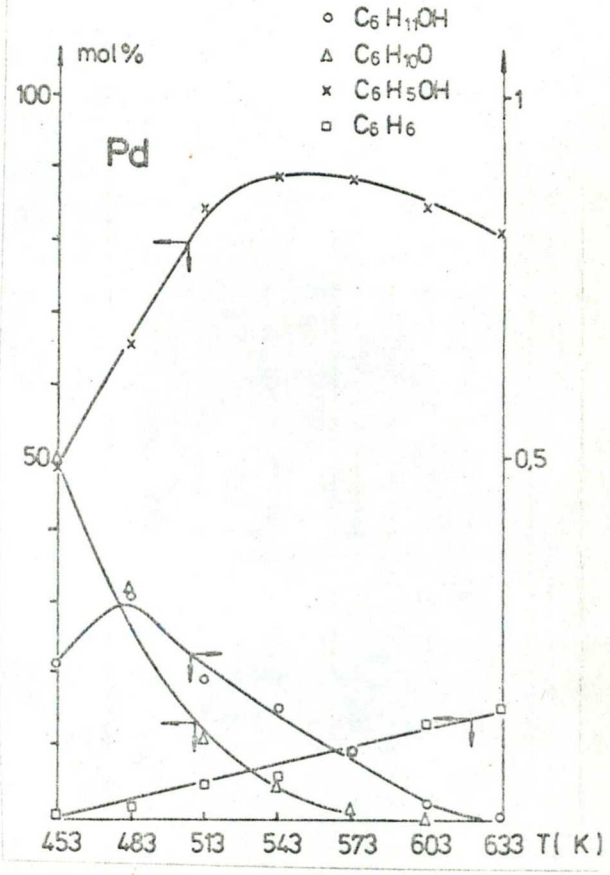


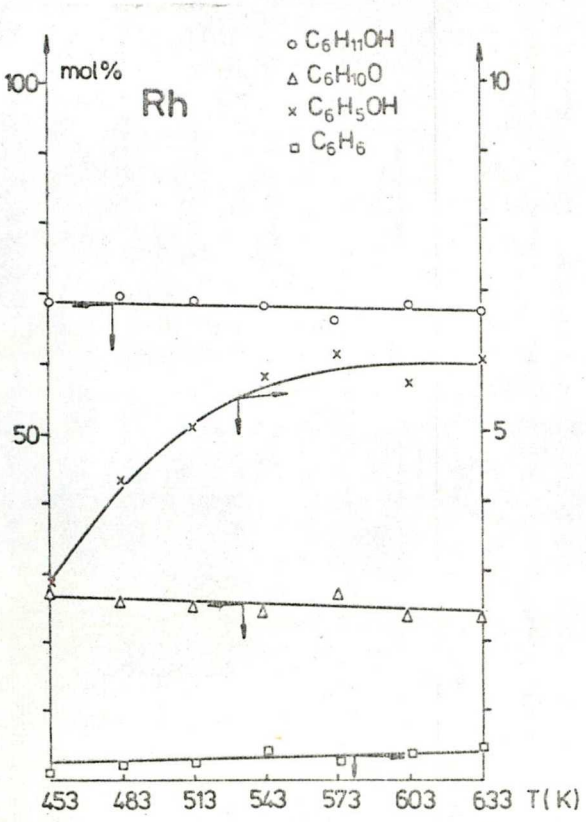
20. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, nitrogén atmoszférában, palládium katalizátoron

21. ábra

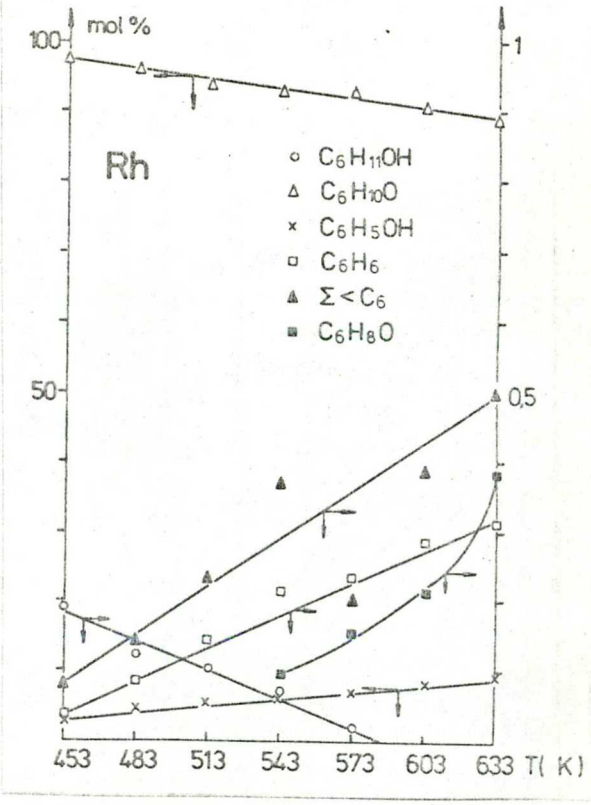
A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, nitrogén atmoszférában, palládium katalizátoron





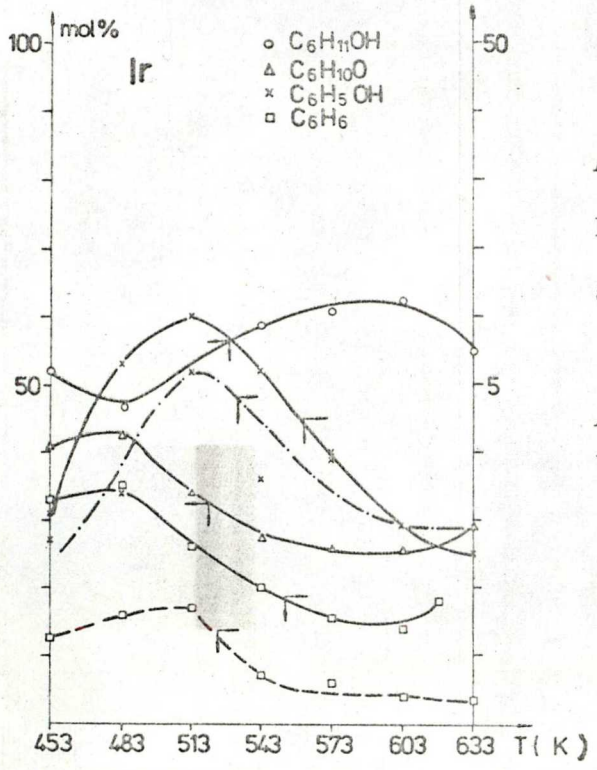
22. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében nitrogén atmoszférában, ródium katalizátoron



23. ábra

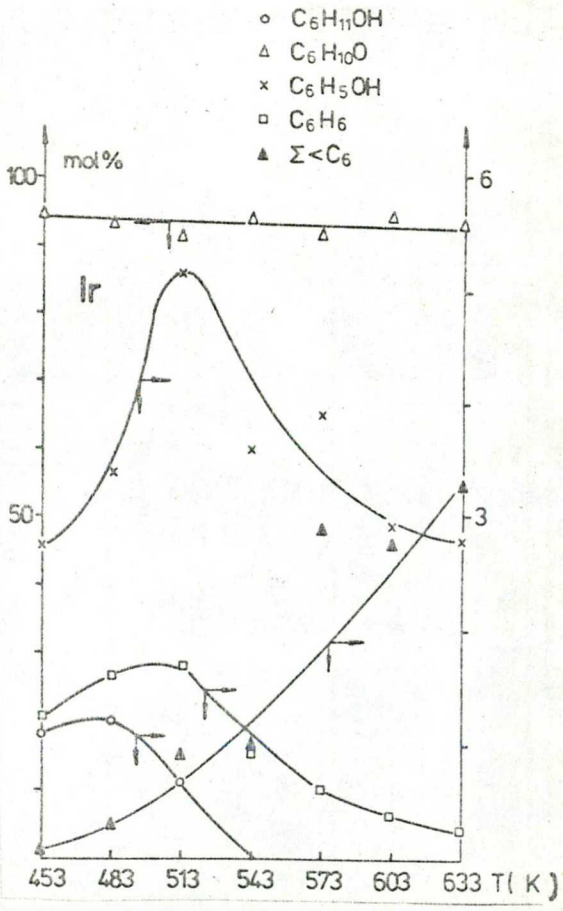
A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében nitrogén atmoszférában, ródium katalizátoron



24. ábra

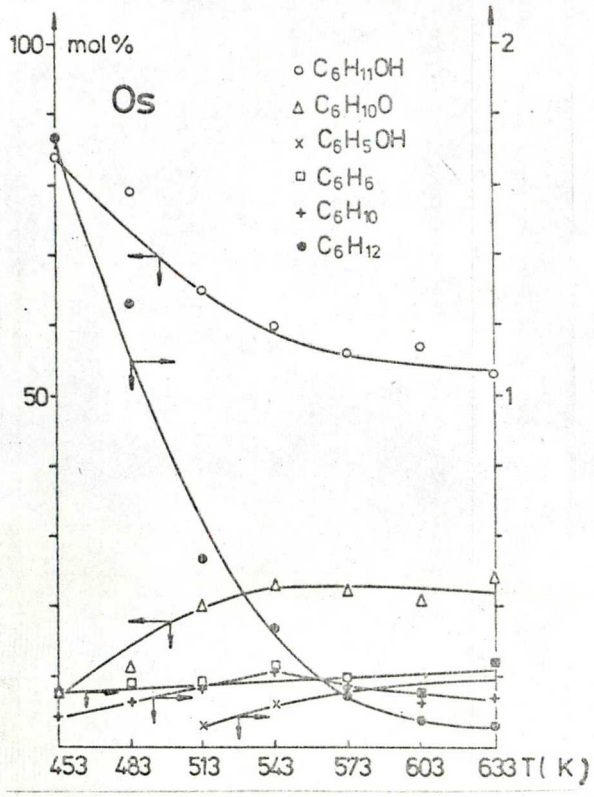
A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, nitrogén atmoszférában, iridium katalizátoron

A szaggatott vonal a ciklohexanonból keletkezett fenolt és benzolt jelzi



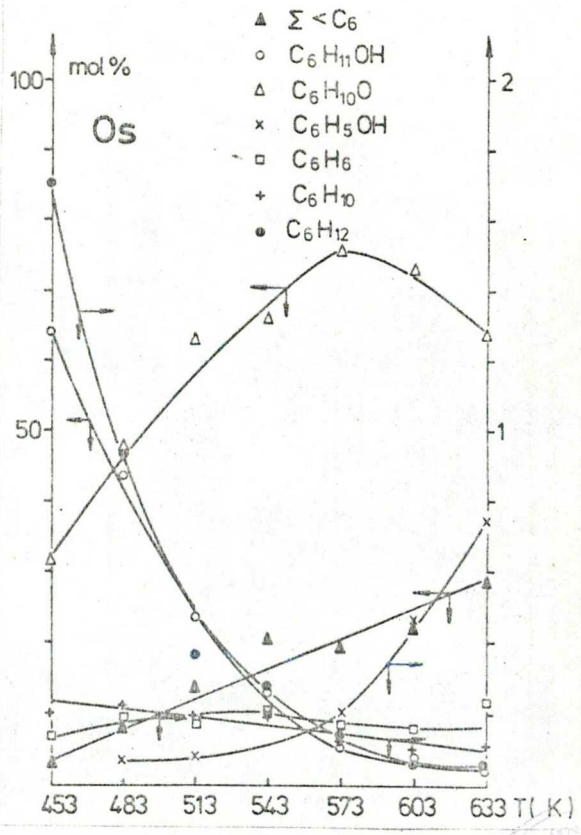
25. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, nitrogén atmoszférában, iridium katalizátoron



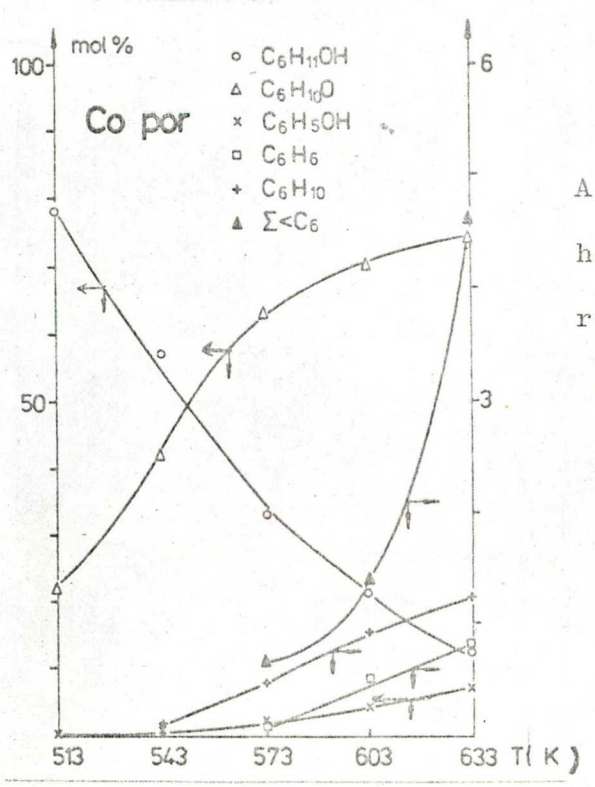
26. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, ozmium katalizátoron



27. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, ozmium katalizátoron

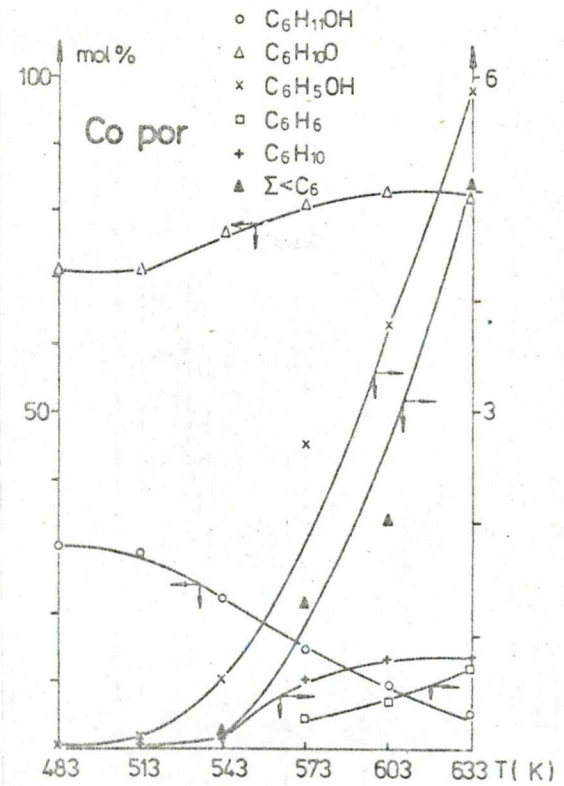


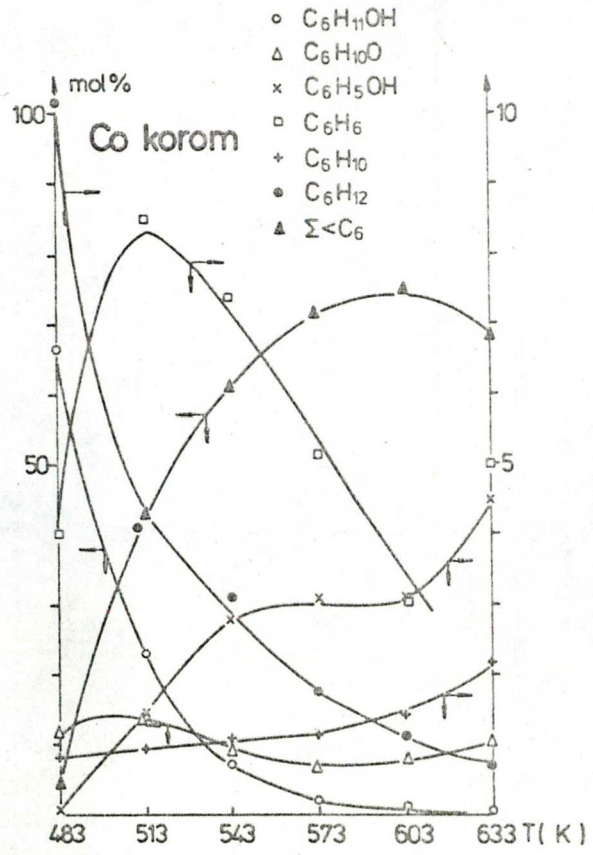
28. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, kobalt por katalizátoron

29. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, kobalt por katalizátoron



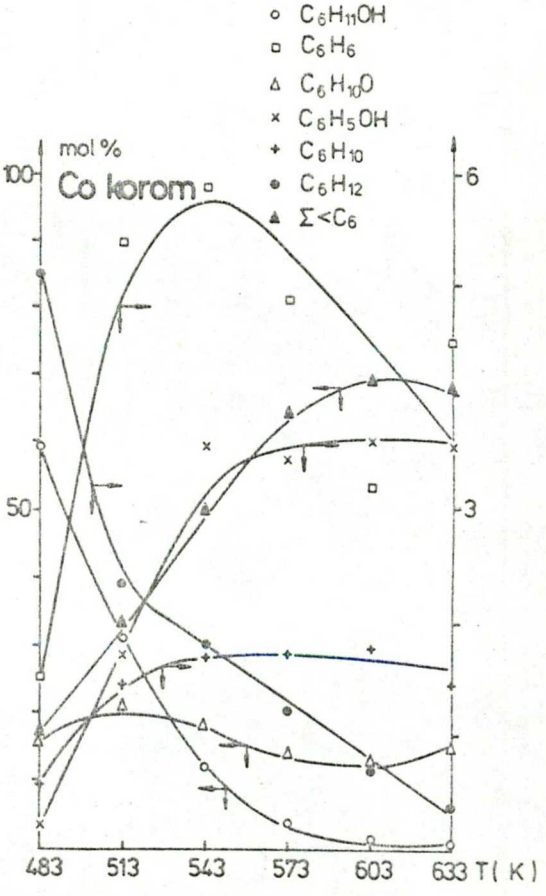


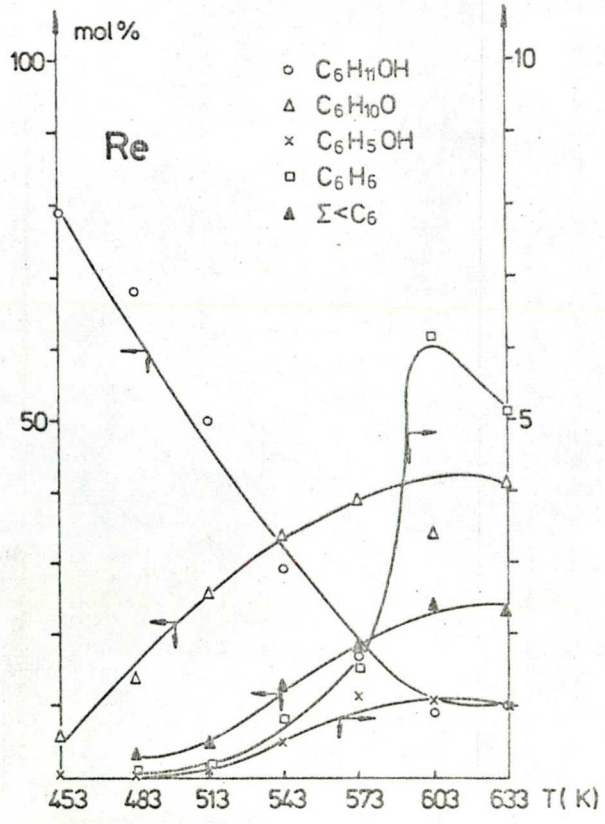
30. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, kobalt korom katalizátoron

31. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, kobalt korom katalizátoron



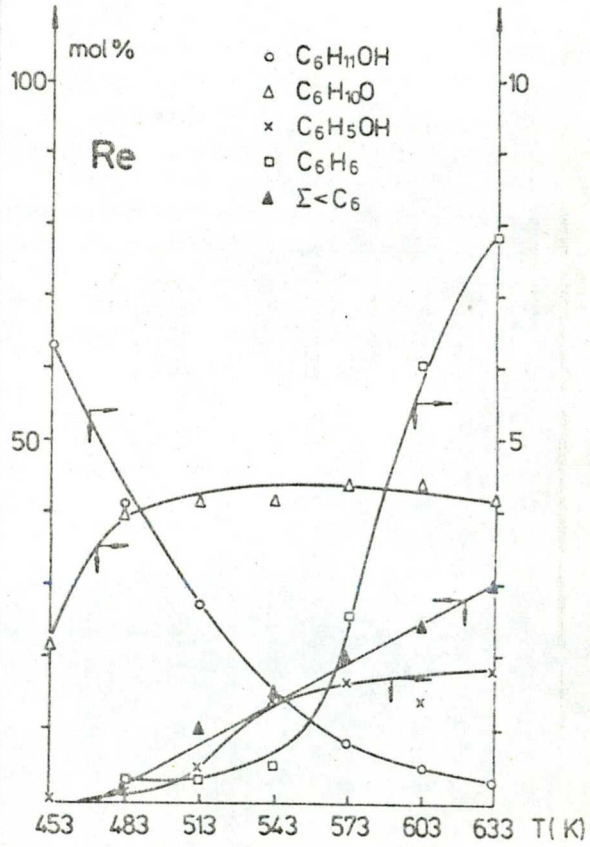


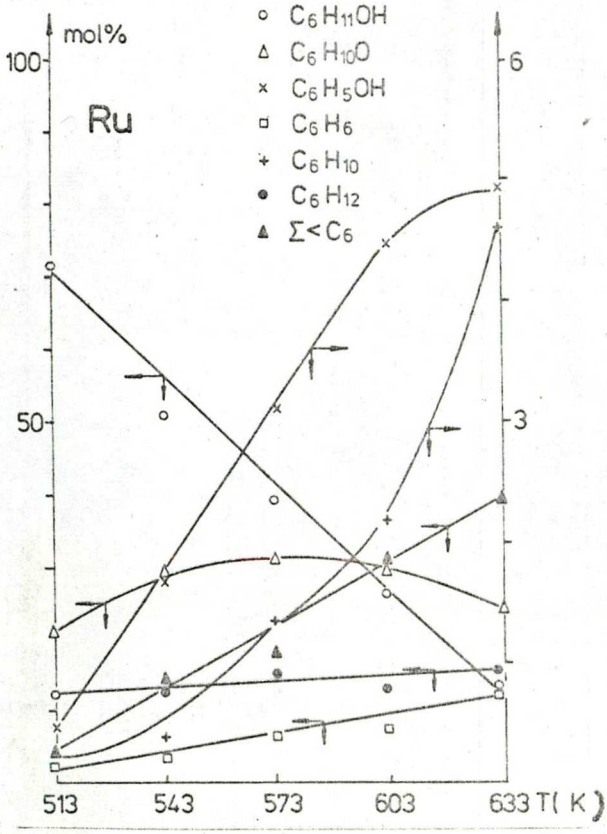
32. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, rénium katalizátoron

33. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, rénium katalizátoron



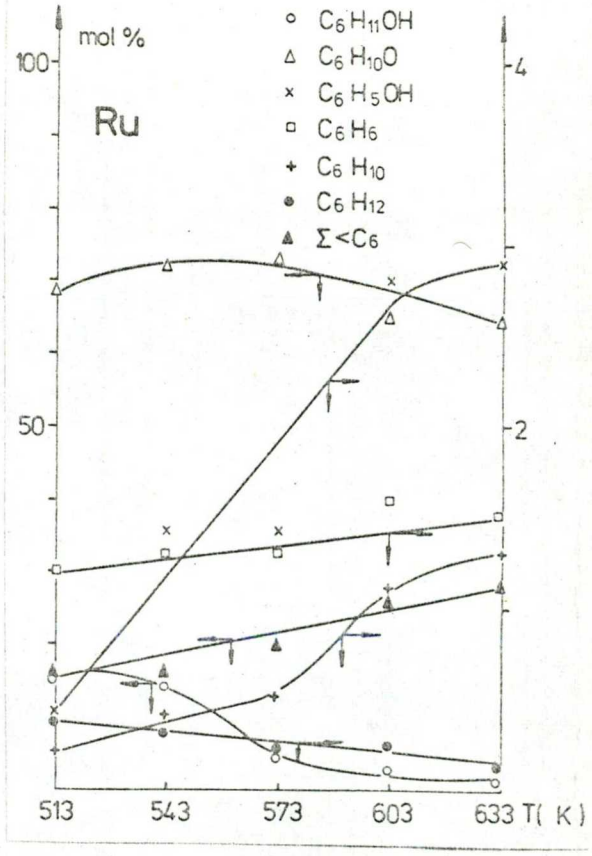


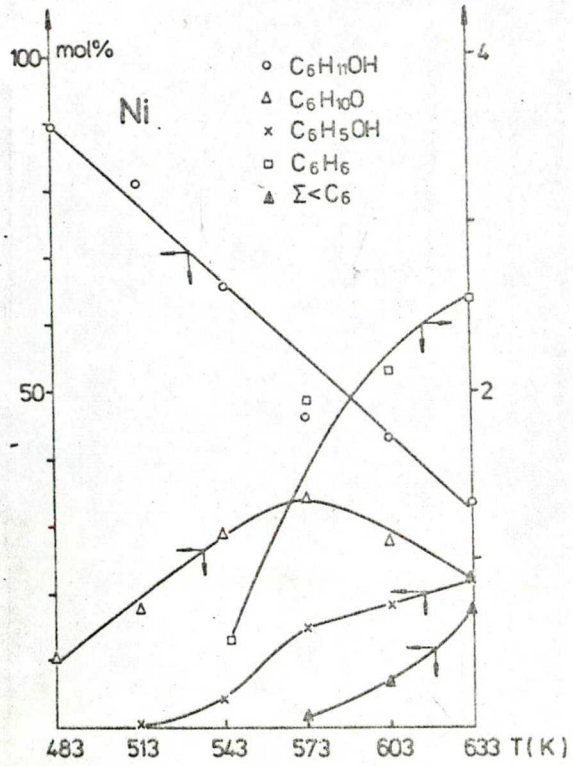
34. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, ruténium katalizátoron

35. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, ruténium katalizátoron



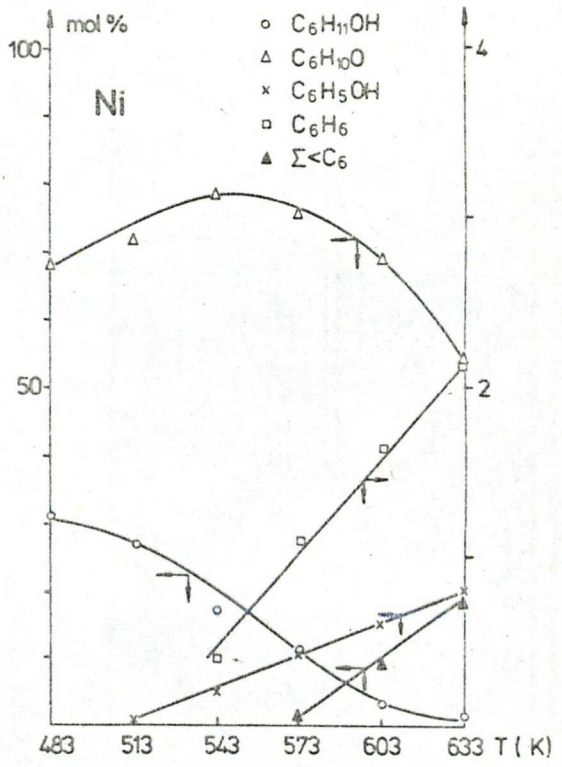


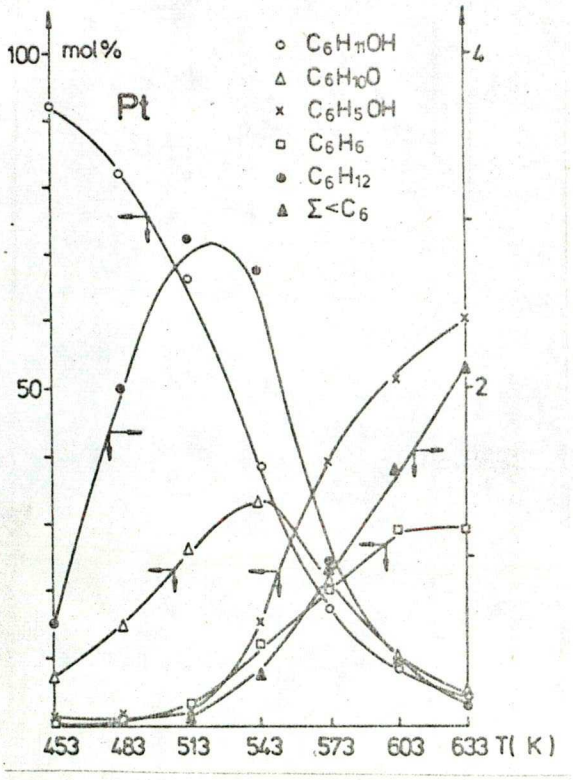
36. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, nikkel katalizátoron

37. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, nikkel katalizátoron



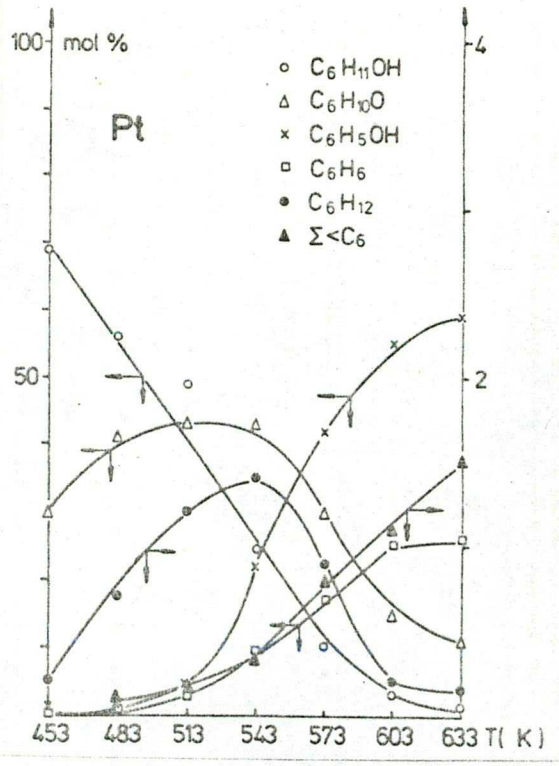


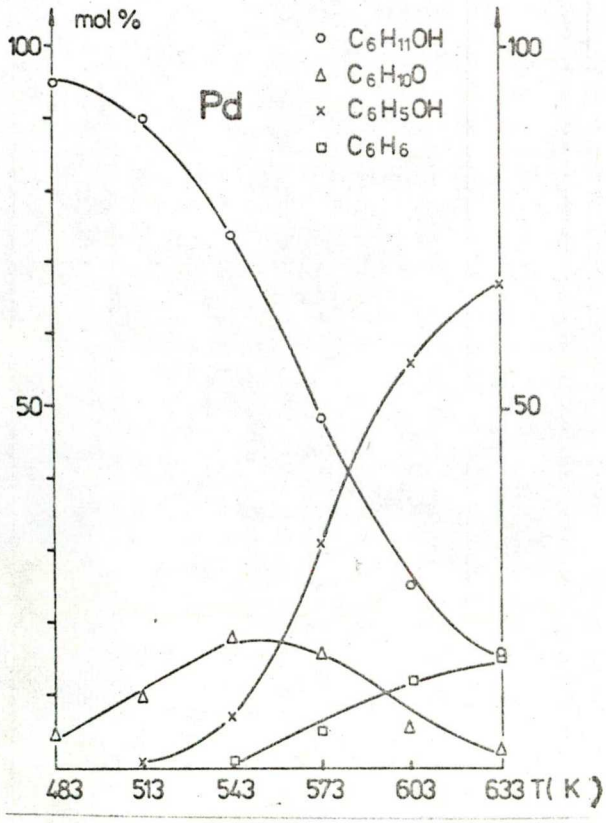
38. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, platina katalizátoron

39. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, platina katalizátoron



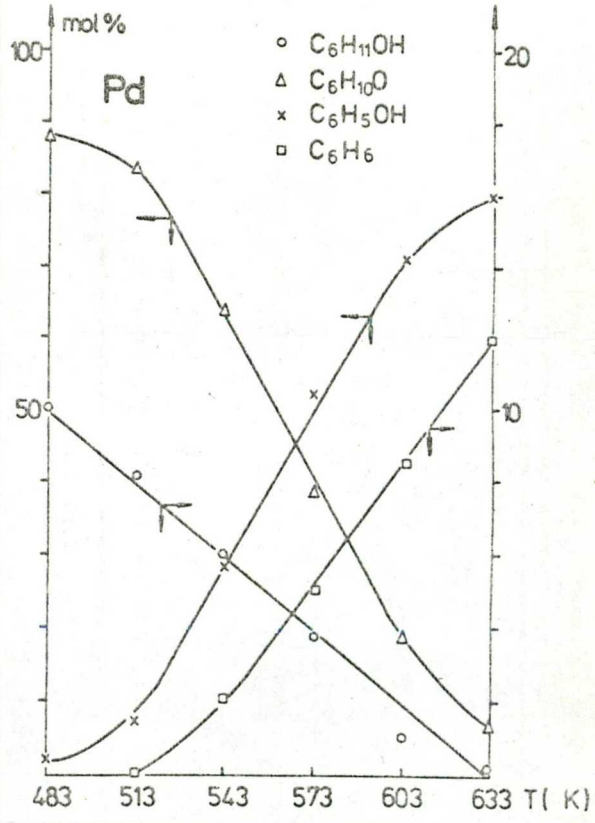


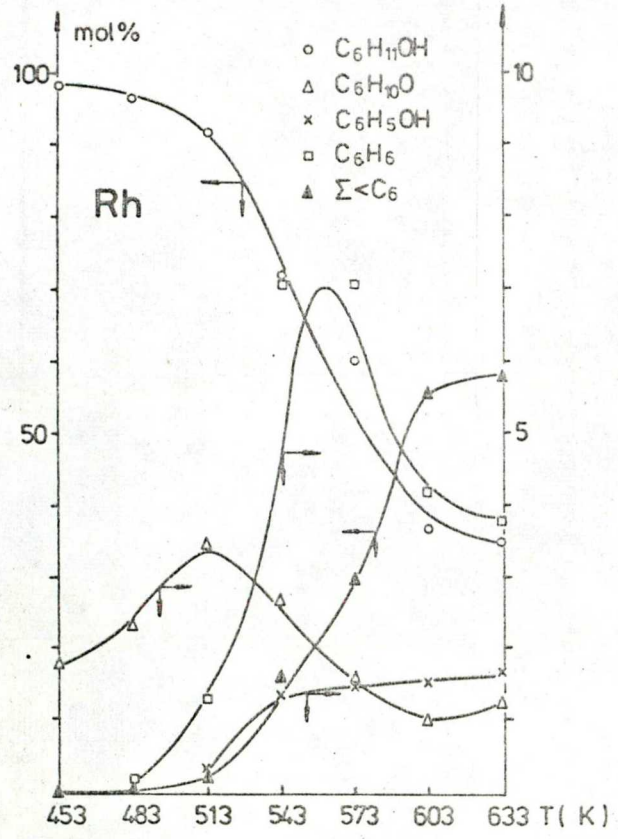
40. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, palládium katalizátoron

41. ábra

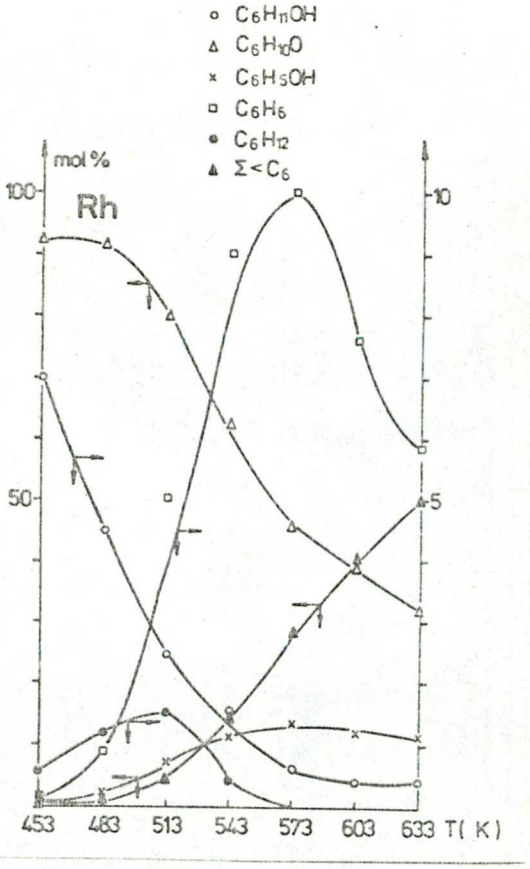
A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, palládium katalizátoron





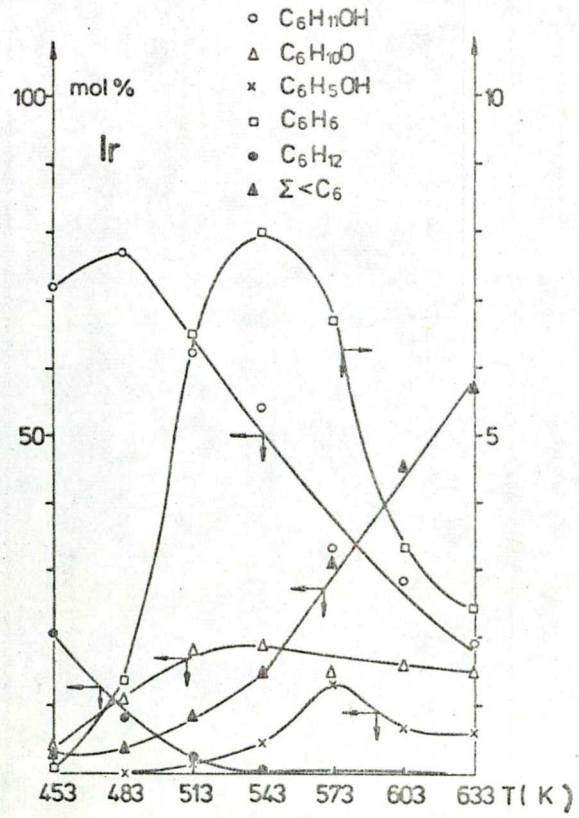
42. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, ródium katalizátoron



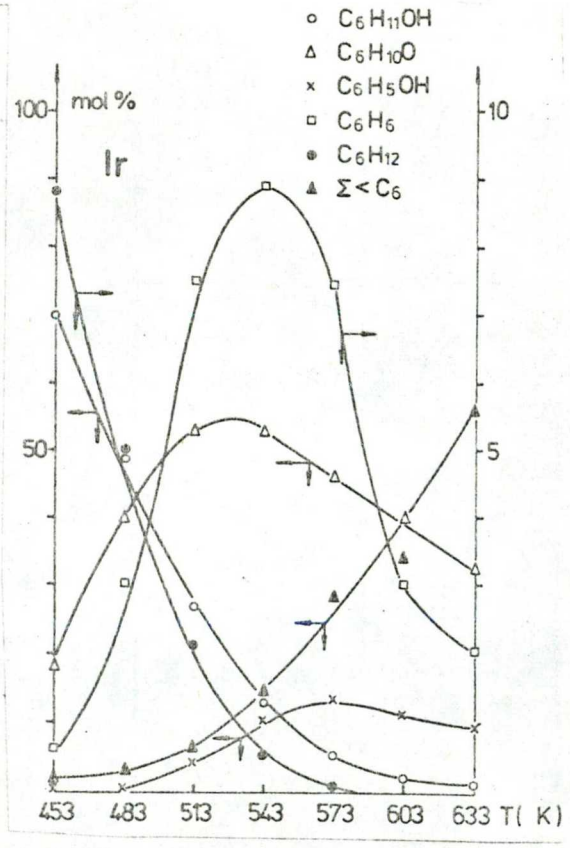
43. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, ródium katalizátoron



44. ábra

A ciklohexanol átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, iridium katalizátoron



45. ábra

A ciklohexanon átalakulása a hőmérséklet függvényében, hidrogén atmoszférában, iridium katalizátoron