A n-PROPILALKOHOL GŐZFÁZISU HETEROGÉN KATALITIKUS OXIDÁCIÓJÁNAK TANULMÁNYOZÁSA NiO KATALIZÁTOROKON

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Irta

és a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Karához benyújtja

DREVENI IRÉN

okl. vegyész

Készült a József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Intézetében

SZEGED

1969.

Diss. B 113

Tartalomjegyzék

I. A SZÉNHIDROGÉNEK HETEROGÉN KATALITIKUS OXIDÁCIÓJA.... 3

ALIFÁS ALKOHOLOK HETEROGÉN KATALITIKUS OXIDÁCIÓJA....12

II. KISÉRLETI METODIKA 16

III.KISÉRLETI EREDMÉNYEK 22

A konverzió és szelektivitás hőmérsékletfüggése....28

A konverzió és a kinetikai paraméterek változása a dotáló anyag A% -nak függvényében 33

A. Cr^{3+}-mal dotált NiO_{700} katalizátorokon kapott eredmények.....33

B. Mg^{2+}-mal dotált NiO_{900} katalizátorokon végzett mérések eredményei 38

C. Li^{+}-mal dotált NiO_{900} katalizátorokon végzett mérések eredményei 41

IV. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE 44

1. Tiszta NiO katalizátorokkal végzett vizsgálatok eredményeinek értékelése 44

2. Cr^{3+}-mal dotált NiO_{700} katalizátorokon végzett vizsgálatok eredményeinek értékelése 47

3. Mg^{2+}-mal dotált NiO_{900} katalizátorokon végzett vizsgálatok eredményeinek értékelése 51

4. Li^{+}-mal dotált NiO_{900} katalizátorokon végzett vizsgálatok eredményeinek értékelése 53

Összefoglalás 62

I. A SZÉNHIDROGÉNEK HETEROGÉN KATALITIKUS OXIDÁCIÓJA

Az utóbbi évtizedben nagylépésben haladt előre a heterogén katalitikus folyamatok tanulmányozása. Ezek között jelentős helyet foglal el a szénhidrogének gázfázisú heterogén katalitikus oxidációja.

Alkalmas katalizátorok kiválasztása igen nehéz feladat. Különböző szilárd anyagok hatásosak mint heterogén katalizátorok a szénhidrogének oxidációjánál, de legáltalánosabban alkalmazottak az átmeneti fémoxidok, vagy az átmeneti fémek, amelyek a kisérleti körülmények között a megfelelő fémoxid átmeneti rétegével vonódnak be. Ezek az oxidok félvezetők, és egészen jól kapcsolatba hozható katalitikus sajátságuk a félvezető karakterükkel. Általában a p-tipusú oxidok sokkal aktivabb oxidációs katalizátorok, mint az n-tipusúak. Az első táblázatban C.F. Cullis [1] által bemutatott néhány fémoxid katalitikus tulajdonságát tüntettük fel a szénhidrogének katalitikus oxidációjában. E táblázatból is jól látható, hogy a heterogén oxidációban az aktivitás és szelektivitás nem fut párhuzamosan, éppen úgy, mint a homogén oxidációban a legnagyobb aktivitású szabad gyökök, amelyek egyaránt támadják a reaktánst és a parciális termékeket, ugyanigy a p-tipusú oxidok is kicsi, vagy semmi szelektivitást nem mutatnak, mig az alacsony aktivitású n-tipusú oxidok egészen magas szelektivitásúak. Igy sem a p-, sem az n-tipusú oxidok önmagukban nem jó katalizátorai a szénhidrogének oxidációjának. Az sem látszik lehetségesnek, hogy nagy szelektivitást

és aktivitást érjünk el a két tipusú oxid kombinálásával. Mindamellett a legjobb eredményeket legalább két különböző fémet tartalmazó oxid alkalmazásával kapták.

I. Táblázat

oxid	oxigén adszorpció	katal. aktiv. CH oxidációnál	szelektivitás CH oxidációnál
Cu_2O p-tipus NiO fölös oxigén CoO a rácsban	nagy	nagy	általában alacsony
CuO MgO szigetelők Al_2O_3 sztöchio- Ag_2O metrikus Cr_2O_3 oxidok	nagyon alacsony	nagyon alacsony	...
ZnO TiO_2 n-tipusú V_2O_5 fém felesl- MoO_3 leg a rács- Fe_2O_3 ban	alacsony	alacsony	nagyon nagy

Az alapvető kémiai mechanizmus valamennyi katalizátoron olyan körülmények között, ahol nem az anyagtranszport a sebesség meghatározó, reprezentálható egy egészen egyszerü szkémával, amely magába foglalja az oxigénnek és a szénhidrogénnek az adszorpcióját is.

1. Reaktáns adszorpciója
2. Adszorbeált részek diffuziója az aktiv helyekre
3. Elektronátviteli folyamatok az aktiv helyeknél

a., $O_{2/adsz/} + e^- \longrightarrow O^-_{/adsz/} ; O^{2-}_{/adsz/} ; O^-_{2/adsz/}$

b., $RH_{/adsz/} \longrightarrow RH^+_{/adsz/} + e^-$

4. Semleges és töltéssel rendelkező részecskék közti kölcsönhatás

$$\left.\begin{matrix} RH_{/g/} \\ RH_{/adsz/} \\ RH^+_{/adsz/} \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} O_{2/g/} \\ O_{2/adsz/} \\ O^-_{2/adsz/} \\ O^-_{/adsz/} \\ O^{2-}_{/adsz/} \end{matrix}\right. \longrightarrow \text{aktivált komplex} \longrightarrow \text{adszorbeált termék}$$

5. Termék deszorpciója

Azt, hogy egy adott heterogén katalitikus rendszerben az oxidáció pontosan milyen részlépéseken keresztül játszódik le, nagyon nehéz megadni. Mig homogén oxidációnál a kinetikai vizsgálatok nagyban hozzájárulnak a reakció mechanizmus tisztázásához, addig itt a mechanizmus megállapitása számos egészen más tipusú vizsgálat elvégzését teszi szükségessé. Annyi azonban általánosan elfogadott, hogy azok a katalizátorok,

amelyek az oxigént atomosan kemiszorbeálják rendkivül aktivak, és ezek a szénhidrogének széndioxidig történő oxidációjának legjobb katalizátorai.

Többek között Yoshihiko Morooka és munkatársai [2,3] foglalkoztak különböző telitett és telitetlen szénhidrogének heterogén katalitikus oxidációjával. Tizenhét elemet - Ag, Pt, Pd, Cu, Co, Mn, Ni, Cd, Fe, V, Cr, Th, Al, Ce, Mg, Zn és Ba-t - alkalmaztak katalizátorként, legtöbbjüket oxid formában. A reakció sziliciumkarbidra felvitt katalizátor fölött áramlásos rendszerben oxigén és nitrogén megfelelő arányú elegyével hajtották végre. Meghatározták a reakció kinetikai paramétereit és kapcsolatba hozták azokat a fémoxid katalizátorok egy oxigén atomjára vonatkoztatott képződéshőjével /$\triangle H_0$ /. Azt találták, hogy a katalitikus aktivitás és a szénhidrogénre illetve oxigénre vonatkoztatott rendek is változnak a $\triangle H_0$ értékek változásával.

Továbbá néhány kisérletben vizsgálták a szénhidrogének kompetitiv oxidációját, és arra a következtetésre jutottak, hogy a szénhidrogének adszorbeált állapoton keresztül reagálnak. Az adszorpció erőssége következő sorrendben változott:

i-bután > acetilén > propilén > etilén > propán .

A kompetitiv oxidációnál kapott eredmények is alátámasztják azt az elképzelést, miszerint a katalizátor felületi állapota a következő lehet:

1. Alacsony $\triangle H_0$ értékü katalizátorokon / Pd, Pt / a szénhidrogén részrend negativ, az oxigén részrend megközelitőleg egy. Ebből következik, hogy a felület teljesen fedett szénhidrogénnel és az oxidáció lassú lépése az

oxigén kemiszorpciója a szénhidrogénnel fedett felületen.

2. Közepes ΔH_0-val rendelkező katalizátoroknál / CuO, Co_3O_4, NiO, Fe_2O_3 / a szénhidrogén részrend nulla, vagy kicsi pozitiv érték és feles az oxigénre vonatkozó rend. Ebből következik, hogy mindkettő jelen van a felületen, és a lassú lépés az adszorbeált részek közötti felületi reakció. A reakciórend alapján az látszik, hogy a felület szénhidrogénnel való fedettsége csökken és az oxigénnel való fedettség nő a ΔH_0 értékek növekedésével.

3. Magasabb ΔH_0 értékkel rendelkező katalizátorokat a szénhidrogénre első, az oxigénre nulla rend jellemzi, azaz a felület teljesen fedett oxigénnel. Az oxidáció lassú lépése ilyen tipusú katalizátorokon vagy a szénhidrogén kemiszorpciója, vagy a szénhidrogén reakciója az oxigénnel fedett felületen.

Összefoglalva tehát a ΔH_0 növekedésével, amely kifejezheti a fém - oxigén közti kötés erősségét nő a Θ_0 és csökken a Θ_{RH}. Az oxidáció lassú lépése ennek megfelelően áthelyeződik az oxigén kemiszorpciójáról a felületi reakcióra. A katalizátor aktivitása, amely a reakció sebességében jut kifejezésre, csökken a ΔH_0 növekedésével.

Hasonló következtetésre jutott G.K. Boreskov [4,5] oxigén izotóp cseréjének tanulmányozása során. A fémoxidokon végrehajtott homomolekuláris és heterogén cserereakció további értékes felvilágositással szolgál a katalizátor felületén lé-

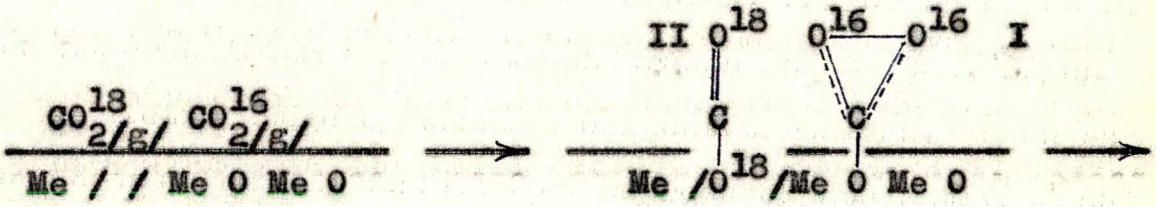
vő oxigén kötés formájára és erősségére vonatkozóan. Számos oxidnál megállapitották, hogy kétféle aktiv hely létezik, amely különböző katalitikus aktivitást mutat az izotóp csere-reakcióban. Az első tipusút akkor kapták, amikor az oxidokat magas hőmérsékleten oxigén atmoszférában izzitották, ilyen oxid felületi rétege egyensúlyi oxigént tartalmaz. Ebben az állapotban az oxidok stabilis és reprodukálható aktivitással rendelkeznek a homomolekuláris csereréakcióban, amely viszonylag magas hőmérsékleten játszódik le. A második tipusú aktiv helyet magas hőmérsékleten, vákuumban izzitott oxidnál kapták, amely már alacsony hőmérsékleten is kezdetben nagy, de rohamosan csökkenő katalitikus aktivitást mutat.
O^{18} izotópot tartalmazó oxidokon végrehajtva a cserét értékes információkat kaptak a homomolekuláris és heterogén csere sebességének összehasonlitásából a felületen kemiszorbeálódott oxigén kötésére és kötési energiájára vonatkozólag. Az egyensúlyi oxigén tartalmú oxidoknál / NiO, Co_3O_4, MnO_2, CuO / a heterogén és homomolekuláris csere sebességének egybeeséséből következtetni lehetett arra, hogy az oxigén és a katalizátor közötti kölcsönhatás tipusa ugyanaz ezeknél az oxidoknál, mint az oxid felületi rétegében az oxigén kötés tipusa, vagy másfelől az átmenet ezek között nagyon gyors lehet. Ezeknél az oxidoknál a csereréakcióban mutatott katalitikus aktivitás a felületi oxigén aktivitásának mértékéül szolgálhat, és ez jól kapcsolatba hozható ezen katalizátorok oxidációs reakciókban mutatott katalitikus aktivitásával és szelektivitásával. Valamely oxid oxidációs reakcióban mutatott aktivitása a csereréakció aktiválási energiájának növe-

kedésével csökken, a szelektivitása azonban nő / pl.: hidrogén vagy metanol oxidációja /.

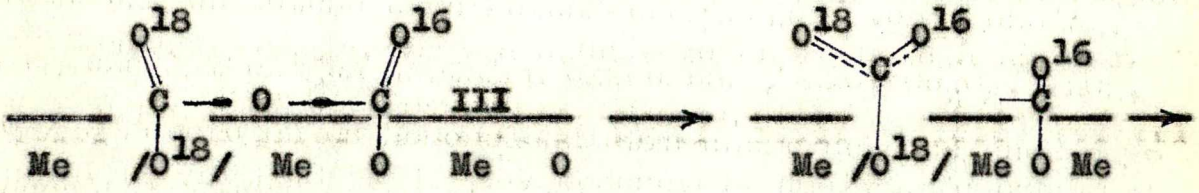
Szénhidrogének oxidációjában fő vagy melléktermékként CO_2 képződik. Ezért vizsgálták V.G. Amerikov, G.K. Boreskov és L.A. Kasatkina [6] CO_2 izotóp cserereakcióját Ni, Co és Fe-oxidokon, amely értékes felvilágositásokkal szolgált az adszorbeált CO_2 és az oxidfelület közötti kapcsolatra, valamint a heterogén oxidációs reakciók mechanizmusára vonatkozólag. Vákuumban izzitott, majd oxigén vagy széndioxid atmoszférában tartott oxidok felett játszatták le a cserét. Mind a homogén, mind a heterogén homomolekuláris cserereakció sebessége már szobahőmérsékleten is elég nagy. Igy rendkivül kis mennyiségü / 0,1 - 2 g / katalizátort alkalmazhattak, ami az oxigén cserereakciójával ellentétben nem tette lehetővé a heterogén csere, azaz a felület izotóp oxigénje és a CO_2 közti reakció sebességének mérését. A homomolekuláris cserereakció sebessége vákuumban izzitott oxidokon a legnagyobb, de időben állandóan csökken. Az oxigénnel kezelt, azaz egyensúlyi oxigént tartalmazó oxidokon a cserereakció sebessége nagyobb, mint a széndioxiddal kezelteken, de mindkettő kisebb mint a vákuumban izzitotté, viszont mindkét esetben a katalizátor stacionárius állapota - ahol a reakció sebessége időben nem változik - sokkal rövidebb idő alatt érhető el.

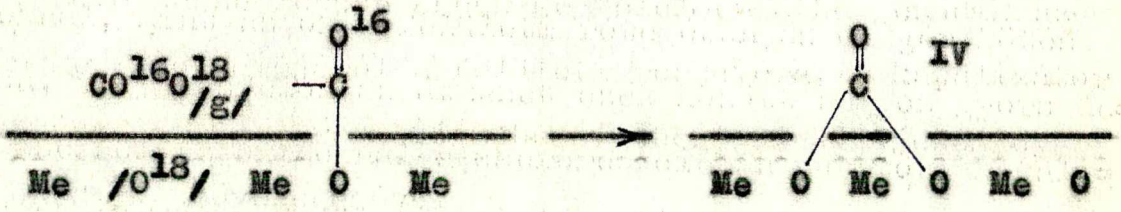
A homomolekuláris széndioxid cserereakció nagy sebessége az oxid felület oxigén ionja és a molekulárisan adszorbeálódott CO_2 között létrejövő karbonát komplexnek - I. - köszönhető, amelyben az oxigének egyenlő értékűek, és igy a komplex

szétesésekor a gázfázisban más izotóp összetételü széndioxid kerülhet vissza.



A vákuumban izzitott oxidokon kapott nagy sebesség az oxid felületén keletkezett anion hiányra vezethető vissza, amelyen a CO_2 karboxilát gyökion / II / formában kötődik meg, és közti komplex / III / képződésén keresztül reagál tovább, miközben az anion üreshely telitődik.





A felületen maradt karboxilát gyökionnak / II /, amely nem állandó képződmény, a felületi karbonát ionba / IV / való át-

menete felelős a csereréakció folyamán széndioxidban mutatott sebesség csökkenésért. Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok ugyanerre az eredményre vezettek.

A. Bielanski és munkatársai [7,12] szisztematikus vizsgálatokat végeztek tiszta és Li-mal illetve Fe-vel dotált NiO_{1000^oC} katalitikus tulajdonságainak felderitésére. Modell reakcióként a szénmonoxid oxidációját választották. A kinetikai méréseket cirkulációs rendszerben sztöchiometrikus, oxigén illetve szénmonoxid feleslegü reakcióeleggyel hajtották végre. A sztöchiometrikus és oxigén feleslegnél kapott görbék menete egészen hasonló lefutást mutat a katalizátor Li tartalmának növekedésével szemben.

A dotálás hatására a reakció kinetikai paramétereiben bekövetkező változások értelmezése a katalizátor fizikai tulajdonságainak széleskörü vizsgálatát tette szükségessé. Igy meghatározták a rácsparaméterek, a specifikus felület [8], a mágneses szuszceptibilitás [9] , az elektromos vezetőképesség, a termoelektromos erő [10] és a felületi potenciál [11] változását a dotáló ion A%-nak függvényében.

Az elektromos vezetőképesség és a termoelektromos erő változását a NiO kristály belsejében a dotálás következtében létrejött változásokhoz lehet rendelni, és ezen adatokból következtetni lehet a Fermi szint helyzetére a kristály belsejében. A felületi potenciál, amelyet a kontakt potenciál különbség / cpd / mérésével határoznak meg, jelzi a felületi rétegben a dotálás és az adszorpció hatására bekövetkező változásokat. Ismeretében az elektron kilépési munka és a felületi Fermi szint kiszámitható. Ilyen tipusú mérések e-

redményei nagyban hozzájárulnak a reakció kinetikájában bekövetkező változások értelmezéséhez.

ALIFÁS ALKOHOLOK HETEROGÉN KATALITIKUS OXIDÁCIÓJA

D.G. Klissourski és G.K. Bliznakov [13] tanulmányozta metanol formaldehidig történő oxidációját különböző oxid katalizátorok felett áramlásos rendszerben, oxigén és nitrogén elegyével. A folyamat iparilag legjobb katalizátorai a Fe_2O_3 - - MoO_3 vagy a MnO_2 - MoO_3 keverékek. Az utóbbit vizsgálták részletesebben és megállapitották, hogy a 20 s% MnO_2-ból és 80 s% MoO_3-ból álló katalizátor mutatja a legnagyobb aktivitást / konverzió: 92% ; T= 440°C / és szelektivitást a metanol formaldehidig történő oxidációjában. Megállapitották továbbá, hogy a magas katalitikus aktivitás és szelektivitás a MnO_2 és MoO_3 között lejátszódó szilárd fázisú reakcióban képződött $MnMoO_4$ - nek köszönhető.

A későbbiek során vizsgálták a IV. periódus fémoxidjainak katalitkus aktivitását és szelektivitását ugyanezen reakcióban. Megállapitották, hogy valamennyi oxid jelentős katalitikus aktivitást mutat 200 - 300 °C között. Két fő reakció megy végbe a katalizátor felületén:

1. A CO_2-ig futó teljes oxidáció

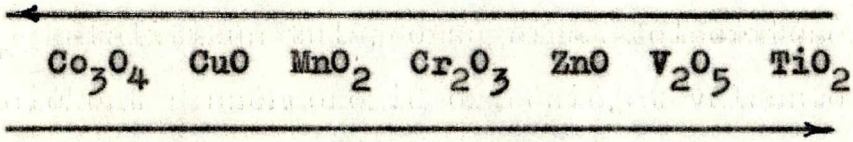
$$CH_3OH + 3/2O_2 = CO_2 + 2H_2O + Q_1$$

2. És a metanolnak formaldehidig történő részleges oxidációja

$$CH_3OH + 1/2O_2 = HCHO + H_2O + Q_2$$

Az oxidok aktivitása, amelyet e két út sebességéből számoltak, és a formaldehidre vonatkoztatott szelektivitás a következő sorrendben változott:

aktivitás nő



HCHO szelektivitás nő

A metanol oxidációjánál kapott katalitikus aktivitást és a formaldehidre vonatkoztatott szelektivitást kapcsolatba hozták ugyanezen oxidokon G.K. Boreskov [5] által az oxigén homomolekulás izotóp cserereakciójánál kapott aktiválási energia értékekkel. Az oxigén kicserélődés aktiválási energiája és a HCHO-ra vonatkozó szelektivitás a különböző oxidokon közel azonos módon változik. Az oxigén cserereakcióban legaktivabb oxidok, amelyeken kicsi e folyamat aktiválási energiája, a metanol és általában a szénhidrogének CO_2-ig történő oxidációjának legjobb katalizátorai, míg azok az oxidok, amelyeken a cserereakció aktiválási energiája viszonylag magas, az emlitett oxidációs reakciókban nagyon szelektivek. Tehát amennyiben az oxigén cserereakció függ az oxigén kötési energiájától az oxid felületén, úgy szintén létezik kapcsolat az oxid szelektivitása és az oxigén kötési energiája között valamely oxidációs reakcióban. Ebből következik, hogy az oxigén kötési energiájának ismerete jelentős segitséget nyújthat a megfelelő aktivitású és szelektivitású katalizátor kiválasztásában.

A katalitikus oxidáció mechanizmusa azonban ilyen tipusú

mérésekkel nem határozható meg. Az optikai spektroszkópiai módszerek, többek között az infravörös spektroszkópia lehetővé teszi katalitikus folyamatokban a reagáló anyagok átalakulásának és a katalizátor felületén létrejövő termékek keletkezésének tanulmányozását.

Yu.M. Shchekochikhin és munkatársai [15] végeztek ilyen vizsgálatokat NiO és Cr_2O_3 katalizátorok felett etilalkohol bontására és tiszta oxigénnel történő oxidációjára vonatkozóan. Megállapitották, hogy az etanol mindkét katalizátoron fizikai adszorpció mellett felületi éter / Me -O- C_2H_5 / képződése közben kemiszorbeálódik. Oxigénmentes közegben az α- helyzetü szénatomnak a felület hatására bekövetkező dehidrogéneződése folytán egyetlen terméket, az acetaldehidet figyelték meg. Oxigén jelenlétében azonban további dehidrogéneződés és a felületi oxigén bekötődése következtében számos magasabb oxidációs fokú termék keletkezett. 200 °C felett az infravörös spektrumban oxigén jelenlétében két új elnyelési sáv jelent meg, amelyek karboxil ionok /- C(=O)-O/- megjelenésének köszönhetők a katalizátor felületén. Ilyen körülmények között az etanol csak felületi éter formájában kemiszorbeálódik.

Mig a telitett és telitetlen szénhidrogének katalitikus oxidációjával igen sokan foglalkoztak, addig viszonylag kevés munka van amelyben alifás alkoholok heterogén katalitikus oxidációját tanulmányozzák. Ezért választottuk mi is a NiO katalitikus aktivitásának tanulmányozásához modell reakcióként a n-propilalkohol gőzfázisú oxidációját.

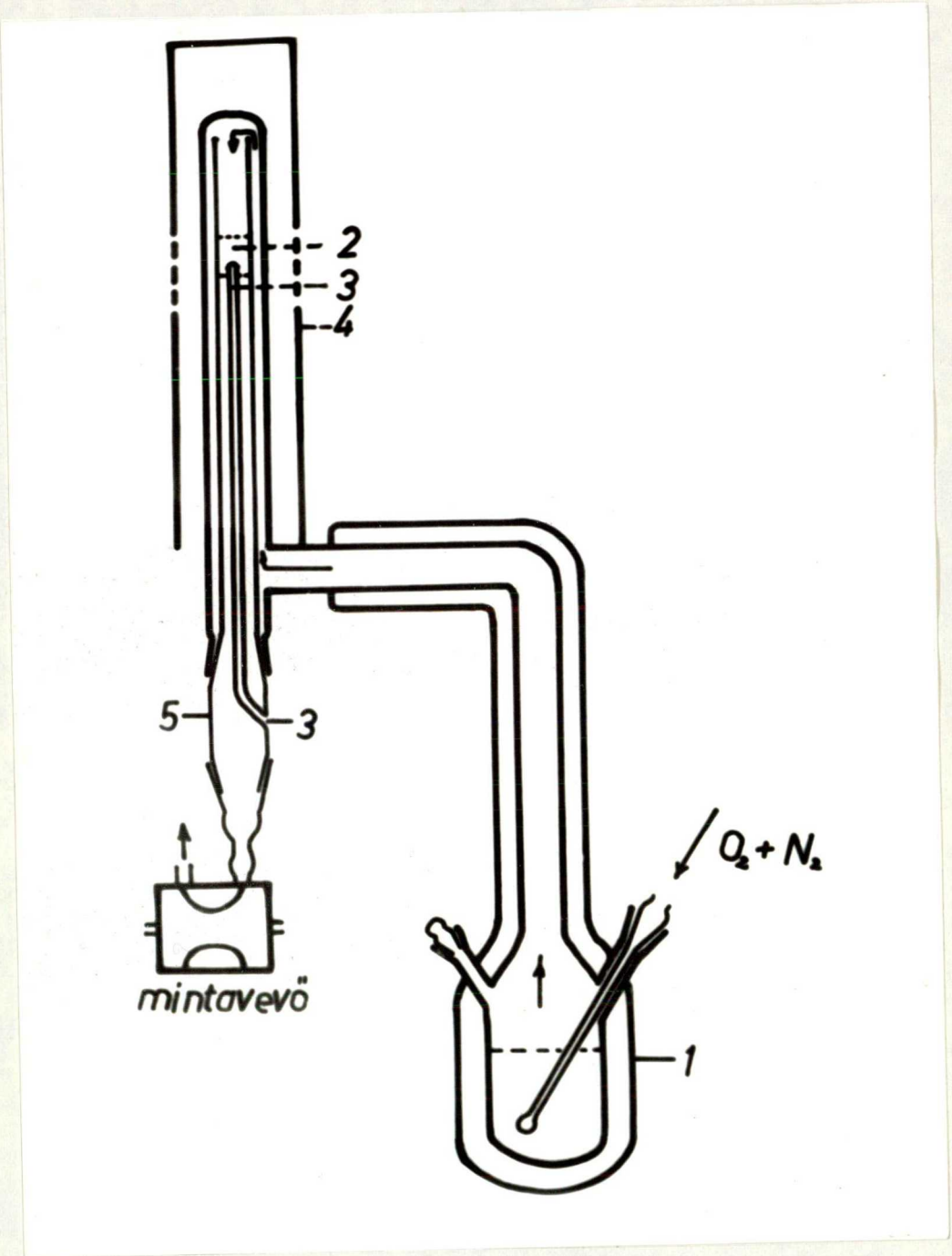
Célul tüztük ki, hogy megvizsgáljuk hogyan változik a NiO katalitikus aktivitása az izzitási hőmérséklet függvényében. Ezért meghatároztuk a különböző hőmérsékleteken izzitott NiO-on a reakció kinetikai paramétereit.
Megvizsgáltuk továbbá a Cr^{3+}, Mg^{2+}, Li^{+} ionok beépülésének a NiO katalitikus aktivitására és a reakció kinetikai paramétereire gyakorolt hatását.

II. KISÉRLETI METODIKA

A tiszta és különbözőképpen dotált NiO katalitikus aktivitásának vizsgálatához modell reakcióként a n-propilalkohol gőzfázisú oxidációját választottuk.

A kinetikus méréseket áramló rendszerben az 1. ábrán bemutatott készülékben végeztük. Az oxidációt atmoszférikus nyomáson oxigén és nitrogén egy - egy arányú elegyével hajtottuk végre, amely 1-nél lépett be az elpárologtatóba, ahol telitődött a megfelelő mennyiségü n-propilalkohollal. Az igy előállitott reakcióelegy beáramlott a reakcióedénybe, s mig a nyillal jelölt utat megtette felmelegedett a kivánt hőmérsékletre. A katalizátor teret - 2 - elérve lejátszódott az oxidáció. A reakció zónát elhagyva kb. 100 °C-ra fütött vezetéken - 5 - és Carlo Erba tipusú mintavevő csapon áthaladva -70 °C -on lévő csapdán keresztül a levegőbe távozott. A reakciótér hőmérsékletét elektromos fütésü kályha -4- biztositotta. A hőmérséklet mérésére vas - konstantán termoelemmel - 3 - történt. Az elpárologtató hőmérsékletét ultratermosztát segitségével tudtuk beállitani. Az oxigén és nitrogén áramlási sebességét pneumatikus nyomásszabályzóval állitottuk be külön - külön úgy, hogy a totál áramlási sebesség minden esetben 120 ml/perc volt.

A szerves komponensek analizisét házi készitésü gázkromatográf segitségével végeztük, amelynek wolfram szálas hővezetőképességi detektora a kolonnával együtt folyadék termosztátba merült.



1. ábra

1. elpárologtató ; 2. katalizátor ; 3. termoelem; 4. kályha ; 5. fütött vezeték

A szerves komponensek szétválasztásához 20 s% polietilénglikol 400-at tartalmazó termolittal töltött 3 m hosszú kolonnát alkalmaztunk 85,5 °C -on hidrogén vivőgázban, mely-

nek áramlási sebessége 10ml/8sec volt, 190 mA detektoráram intenzitás mellett. A kromatogram csúcsait retenciós térfogat alapján tiszta komponens bevitelével azonositottuk. A minta mennyiségét a csúcs alatti terület planiméterrel történő mérésével határoztuk meg.

Valamennyi esetben a reakcióelegy egy percig áramlott át a mintavevő spirálon analizis előtt. Igy az eredmények reprodukálhatósága kielégitő.

A gáztermékek analizisét 3 m hosszú o,15 - o,3o mm szemcsenagyságú szilikagéllel töltött kolonnán végeztük el, Carlo Erba Fractovap Mod. C. tipusú termisztoros detektorral ellátott gázkromatográf segitségével He vivőgázban, 45 °C -on.

Katalizátor készitése

A tiszta és dotált NiO-ot p.a. $NiCO_3$ levegőn, 500 °C-on, 5 órán át történő termikus bontásával állitottuk elő, majd további 5 órán át tartó hőkezelésnek vetettük alá 500, 700 illetve 900 °C -on. Az igy nyert oxidot 3 mm átmérőjü tablettákká préseltük / 2 atm, 30 sec /.

A dotáló fémek mennyiségét atomszázalékban adtuk meg / A%/, a különböző katalizátorok összetétele és készitésének körülményei az első táblázatban láthatók.

A dotálást a következőképpen végeztük: számitott mennyiségü jól oldódó só /[$Li_2/COO/_2$; $Cr/CH_3COO/_3.H_2O$; $Mg/CH_3COO/_2.4H_2O$] vizes oldatában szuszpendáltuk a megfelelő mennyiségü poritott $NiCO_3$ -ot, majd vizfürdőn bepároltuk, száritószekrényben 120 - 150 °C-on száritottuk, és az előzőekben

leirt módon termikus bontásnak vetettük alá.

Vizsgálatainkhoz Reanal gyártmányú p.a. tisztaságú n-propilalkoholt használtunk fel.

Az oxidációhoz a kereskedelemben kapható oxigént alkalmaztuk, amelyet a szintén kereskedelmi nitrogénnel együtt 30 %-os KOH oldaton, majd cc. H_2SO_4-en való átbuborékoltatással tisztitottunk, és -70 °C-ra hütött csapdán vezettük át a készülékbe való belépés előtt.

Kisérleti körülmények

Előzetes vizsgálatokat folytattunk a n-propilalkohol gőzfázisú heterogén katalitikus oxidációjára vonatkozólag, tiszta NiO katalizátoron. Az oxidációt tiszta oxigénnel hajtottuk végre. A reakció nagymértékben exoterm volta miatt azonban igen rövid idő alatt helyi felmelegedés következett be, amely a homogén oxidáció megindulásához, a katalizátor egyes részeinek vörös izzásához és a reakció robbanásig történő gyorsulásához is vezetett. Ezért vált szükségessé az oxidációt oxigén és nitrogén egy - egy arányú elegyével végezni. Ezek után lehetővé vált a kinetikai paraméterek izoterm körülmények között történő meghatározása.

Továbbá vizsgálatokat végeztünk különböző áramlási sebesség, kiindulási alkohol koncentráció és katalizátor mennyiség esetén. Ezen kisérletek alapján a későbbi vizsgálatoknál a totál áramlási sebességet minden esetben 120 ml/perc értéknek, a propilalkohol nyomását pedig 33,5 ; 47,5 és 62 Hgmm-nek választottuk. A katalizátor mennyisége 3,92 g.

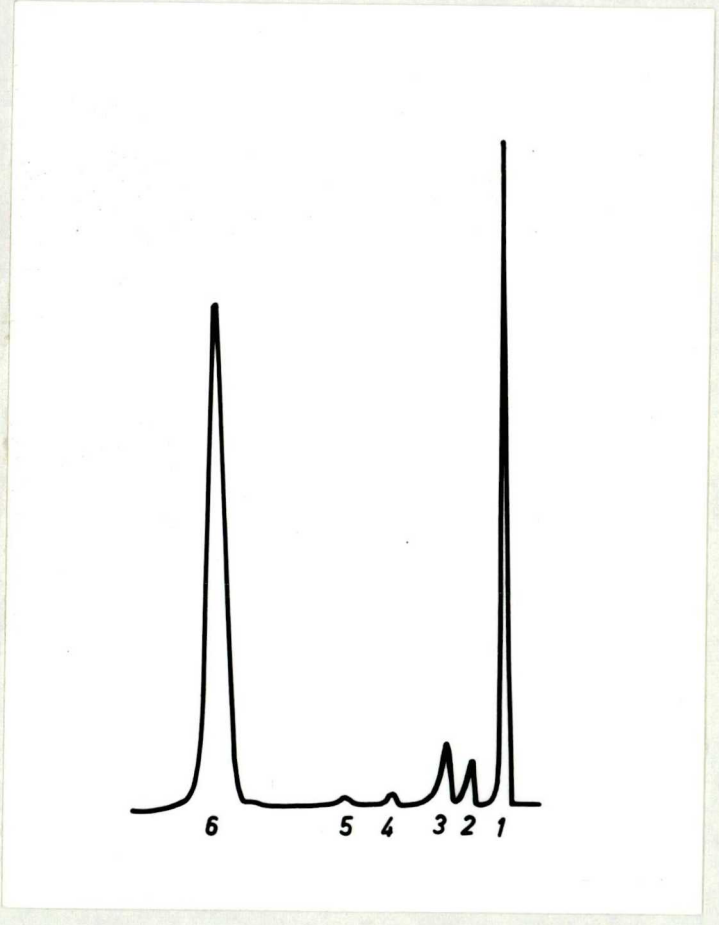
Más szerzőkkel megegyezően [2,4,5,6,12] megfigyeltük,

Katalizátor összetétele atom %	Stabilizálás időtartam 5h hőm. + °C	E meghat. P_{OH} = 33,5 Hgmm $O_2 : N_2 = 1 : 1$	n = reakciórend meghat. n_{OH} P_{OH} = 33,5 Hgmm 47,5 " 62,5 " $P_{O_2}:P_{N_2} = 1:1$	n_{O_2} P_{OH} = 33,5 Hgmm $P_{O_2}:P_{N_2}$ = 1:1 2:1 1:2
		t °C	t °C	
NiO	500	150 — 212	—	
NiO	700	190 — 235	225	
NiO	900	230 — 260	250	
NiO + 0,2 a% Cr 0,5 a% Cr 1 a% Cr 2 a% Cr 5 a% Cr	700	220 — 235	225	
NiO + 0,2 a% Mg 0,5 a% Mg 1 a% Mg 5 a% Mg 10 a% Mg	900	230 — 260	250	
NiO + 0,2 a% Li 0,5 a% Li 2 a% Li	900	230 — 260	240	

II. Táblázat

III. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

A n-propilalkohol katalitikus oxidációját a reakcióelegy gázkromatográfiás analizisével követtük. Meghatároztuk az alkohol kezdeti koncentrációját, a termék összetételt és az elreagált alkohol mennyiségét. A kapott kromatogram a 2. ábrán látható.



2. ábra

A kromatogram csúcsai közül a következőket tudtuk azonositani: 1. levegő; 2. acetaldehid; 3. propionaldehid; 6. n-propilalkohol

Ezenkivül viz, továbbá néhány esetben nyomnyi mennyiségü ecet-

sav és propionsav is kimutatható volt. A gázminta analizise egyetlen terméket széndioxidot szolgáltatott, melynek mennyiségét csak a tiszta NiO-ok esetében határoztuk meg.

Az analizis eredményeiből közvetlenül számitható a n-propilalkoholra vonatkoztatott konverzió "X"

$$X = \frac{n_{OH}}{n_{OH_o}}$$

ahol n_{OH}: elreagált alkohol mólok száma

n_{OH_o}: a kezdeti alkohol koncentráció / mól/l /

melynek ismeretében az olefinek oxidációjához hasonló módon [2] a reakció sebessége a következő egyenlettel irható le:

$$V = \frac{F}{S} \cdot \frac{X}{1 + r} \qquad / 1 /$$

F: totál áramlási sebesség

S: katalizátor súlya

$$\text{az alkohol móltörtje} = \frac{1}{1 + r} = \frac{n_{OH_o}}{n_{OH_o} + n_{O_2} + n_{N_2}} =$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{n_{O_2} + n_{N_2}}{n_{OH_o}}}$$

Két reagáló gáz esetén a reakció sebesség általánosan a következőképpen adható meg:

$$V = k\, p_{O_2}^{m} \cdot p_{OH}^{n} \qquad / 2 /$$

Ha a n-propilalkohol teljes oxidációját tételezzük fel - amely a következő egyenlettel irható le -

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH + 4{,}5\ O_2 = 3\ CO_2 + 4\ H_2O$$

és ismerjük a n-propilalkoholra vonatkoztatott konverzió "X" értékét, továbbá ha a parciális nyomásokat a móltörtek és az össznyomás "P" segitségével adjuk meg, a sebességi egyenlet a következőképpen módosul:

$$V = k \frac{/\ 1 - 4{,}5X\ /^m}{/\ 1 + r_{O_2}\ /^m} \frac{/\ 1 - X\ /^n}{/\ 1 + r'/^n} P^{m+n} \qquad /\ 3\ /$$

ahol

$$r_{O_2} = \frac{n_{N_2} + n_{OH}}{n_{O_2}} \quad \text{és} \quad r' = \frac{n_{O_2} + n_{N_2}}{n_{OH}}$$ a reakció

lejátszódása után.

m: oxigénre vonatkozó részrend

n: alkoholra vonatkozó részrend

k: reakciósebességi állandó

Mivel $X \ll 1$ a következő egyszerüsités végezhető el:

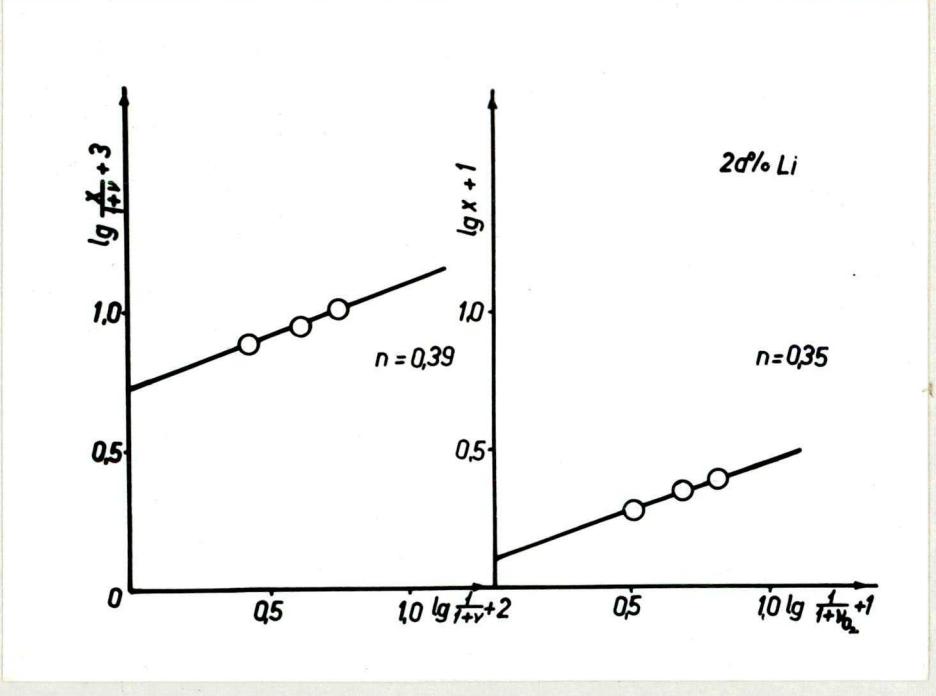
$$V = k \frac{1}{/\ 1 + r_{O_2}\ /^m} \frac{1}{/\ 1 + r'/^n} P^{m+n} \qquad /\ 4\ /$$

Ha "V" helyébe az / 1 / - nél megadott reakciósebességet helyettesitettük, a következő egyenletet kaptuk:

$$\frac{F}{S}\frac{X}{1+r} = k\,\frac{1}{/1+r_{O_2}/^m}\;\frac{1}{/1+r'/^n}\,p^{m+n} \qquad /5/$$

amelyet alkalmassá tettünk a kinetikai paraméterek meghatározására. Az alkohol részrendje "n" ha r_{O_2} = konstans, a

$\log \frac{X}{1+r}$ — $\log \frac{1}{1+r'}$ függvény iránytangense, az oxigén részrendje "m", ha r' = konstans pedig a log X — $\log \frac{1}{1+r_{O_2}}$ függvény iránytangense, amint az a 3. ábrán is látható.



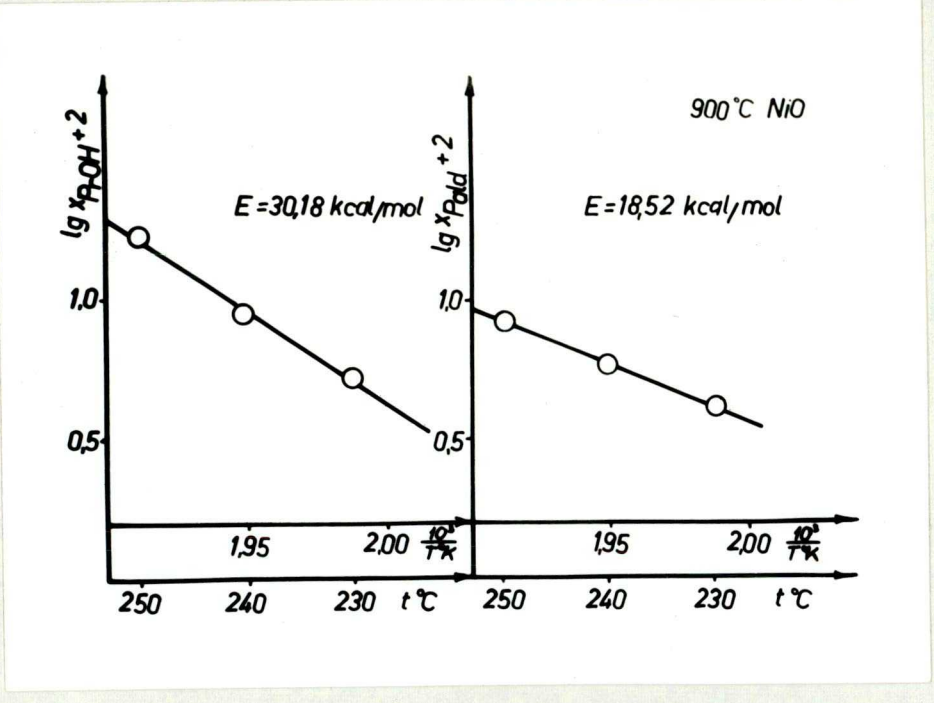
3. ábra

NiO_{900} + 2 A% Li ; T = 240 °C

Az "m" és "n" ismeretében a reakció látszólagos sebességi állandója az 5. egyenlet alapján számitható. A reakció aktiválási energiáját " E " a reakciósebesség hőmérséklet-függéséből az Arrhénius összefüggés alkalmazásával határoztuk meg:

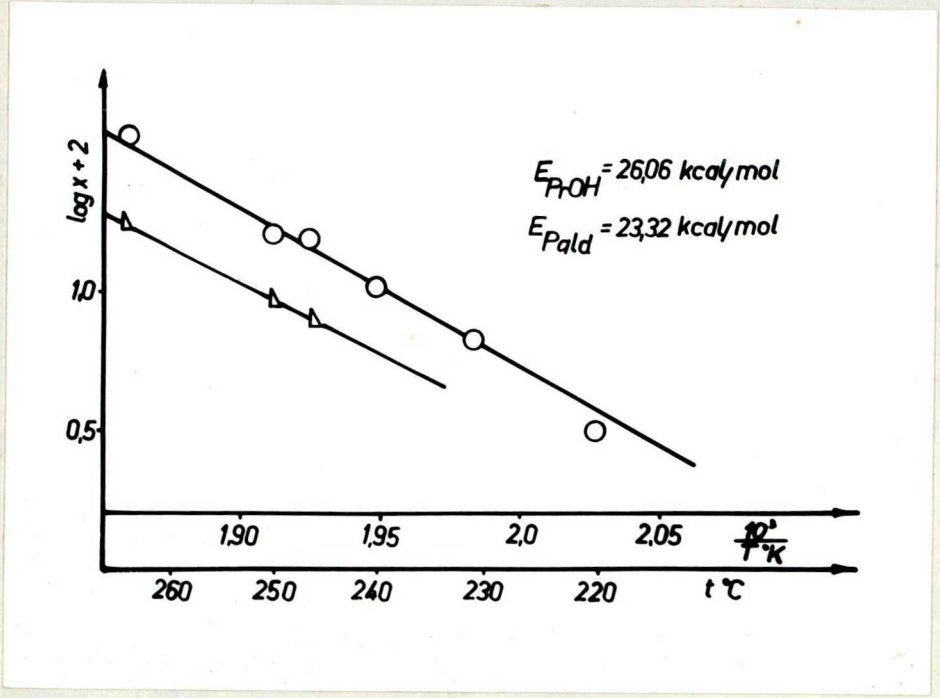
$$V = A\, e^{-E/RT} \qquad / 6 /$$

Mivel az / 1 / egyenlet értelmében a reakciósebesség arányos a mért konverzióval, a log X —— 1/T függvény irány-tangenséből az aktiválási energia kiszámitható. A görbe linearitása kielégitő, amint az a 4. és 5. ábrából is látható.



4. ábra

NiO_{900} ; P_{OH} = 33,5 Hgmm



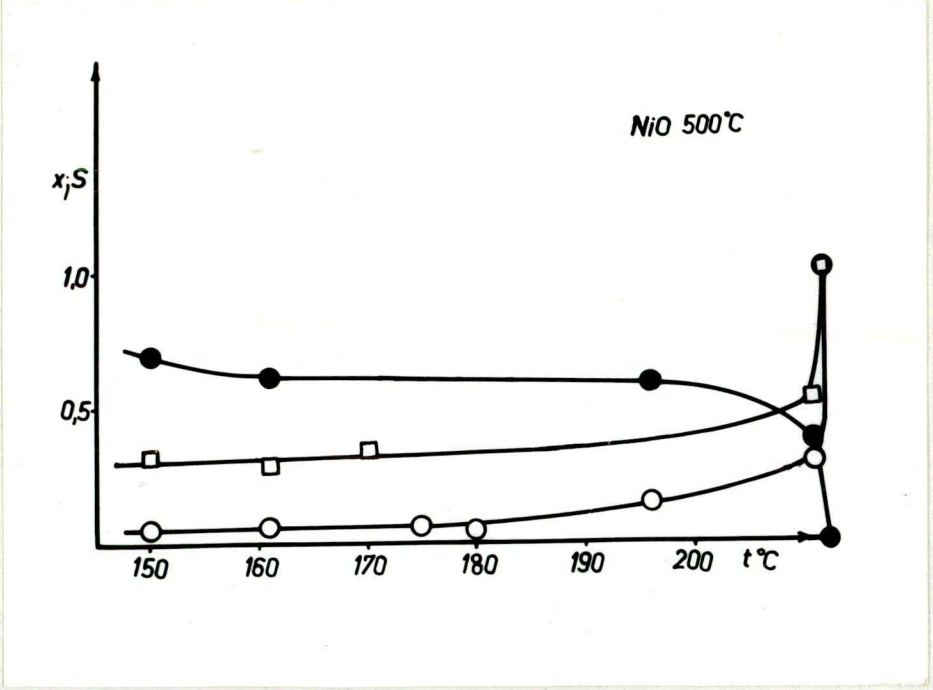
5. ábra

NiO_{900} + 0,5 A% Li ; P_{OH} = 33,5 Hgmm

A konverzió és szelektivitás hőmérsékletfüggése a tiszta és dotált NiO katalizátorokon

A különböző NiO katalizátorok katalitikus aktivitásának összehasonlitásához a n-propilalkohol gőzfázisú oxidációjában meg kellett határozni minden egyes katalizátoron a reakció kinetikai paramétereit, melynek alapfeltétele megfelelő konverzió mellett az izoterm körülmények biztositása. Ezért vizsgáltuk a különböző hőmérsékleteken izzitott NiO katalizátorokon a konverzió hőmérsékletfüggését minden esetben azonos körülmények között / p_{OH} = 33,5 Hgmm ; p_{O_2} : p_{N_2} = = 1 : 1 / .

Az 500 °C-on izzitott NiO -ra vonatkozó X,S —— t °C görbék a 6. ábrán láthatók.



6. ábra

ahol: X = n-propilalkohol konverzió [O]

S = propionaldehidre vonatkozó szelektivitás [●]

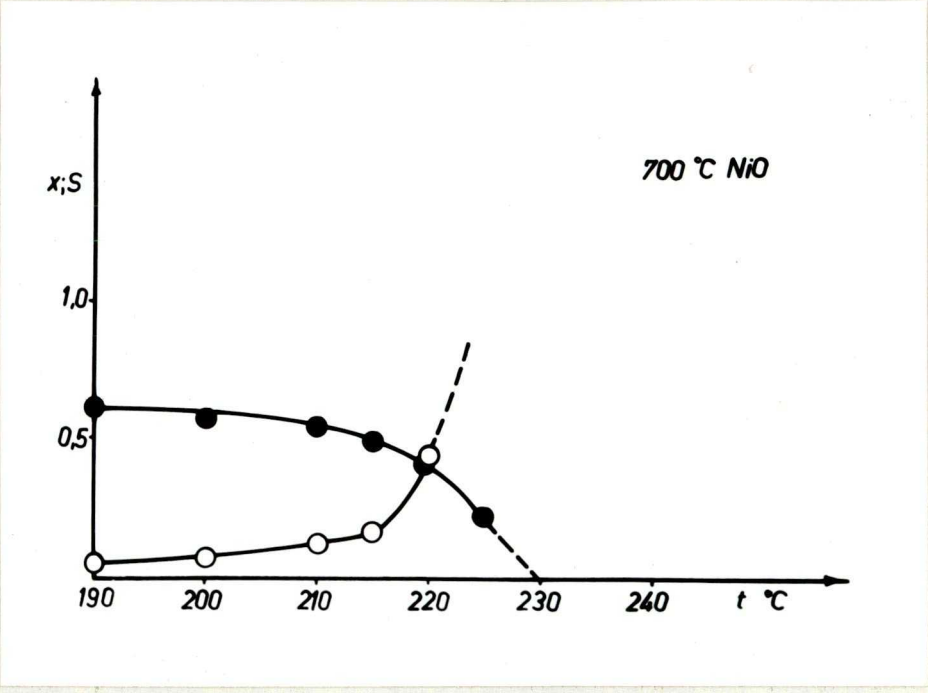
$S = n_{Pald} / n_{OH}$

□ = CO_2 -re vonatkozó szelektivitás = $\frac{1/3\ n_{CO_2}}{n_{OH}}$

Amint a görbe menetéből látható a konverzió 180 °C-ig igen alacsony, és gyakorlatilag nem változott, 180 °C felett azonban a katalizátor önhevülésével együtt emelkedett, majd 212 °C -nál hirtelen teljessé vált az oxidáció. A katalizátor egyes részei a felszabaduló hőtől igen rövid időn belül vörös izzásig hevültek. Az elmondottakból egyértelmüen következik, hogy az 500 °C -on izzitott NiO katalizátoron a kinetikai paraméterek meghatározásához szükséges állandó hőmérsékletet a katalizátor feltünően nagy aktivitása miatt biztositani megfelelően nagy konverzió mellett nem tudtuk. Az S —— t görbe menetéből kitünik, hogy a konverzió növekedésével a termékösszetétel mindinkább a széndioxid irányába tolódott el. X = 1 esetén csak széndioxidot és vizet találtunk.

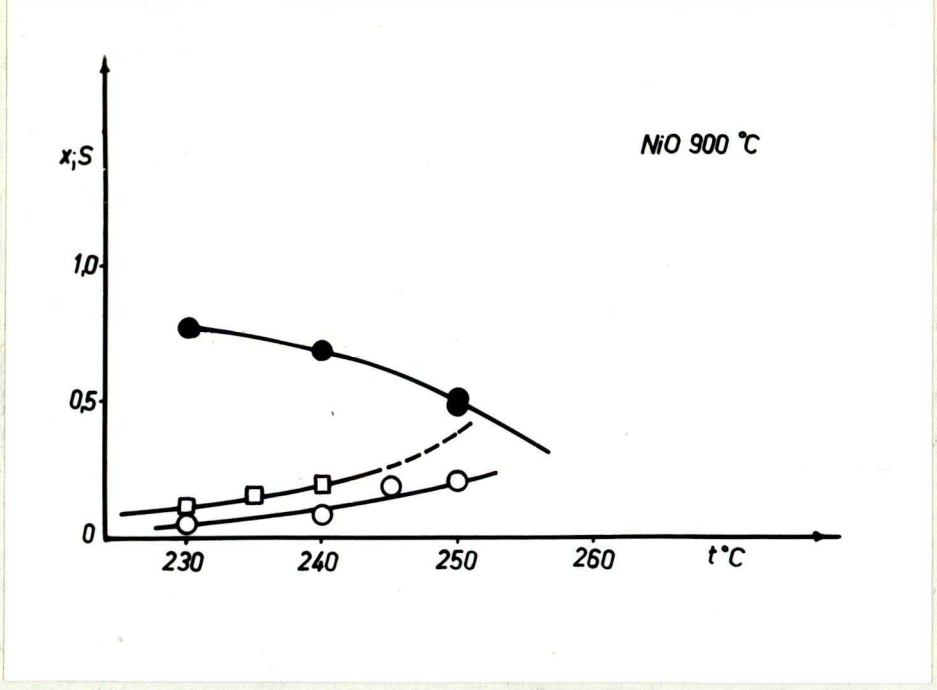
A 700 °C -on izzitott NiO katalizátoron végezve az oxidációt az X,S —— t °C görbe a 7. ábrán látható módon alakult. Az izzitási hőmérséklet emelésével a katalizátor aktivitása kis mértékben csökkent. A reakció 200 - 225 °C hőmérséklettartományban jól mérhető konverzióval izoterm körülmények között véghezvihető, 230 °C felett azonban itt is önhevülés következett be.

A 900 °C -on izzitott NiO -ot alkalmazva a reakció 230 - 260 °C között kényelmesen végezhető, 270 °C felett önhevülés megfigyelhető, de vörösizzás nem / 8. ábra / .



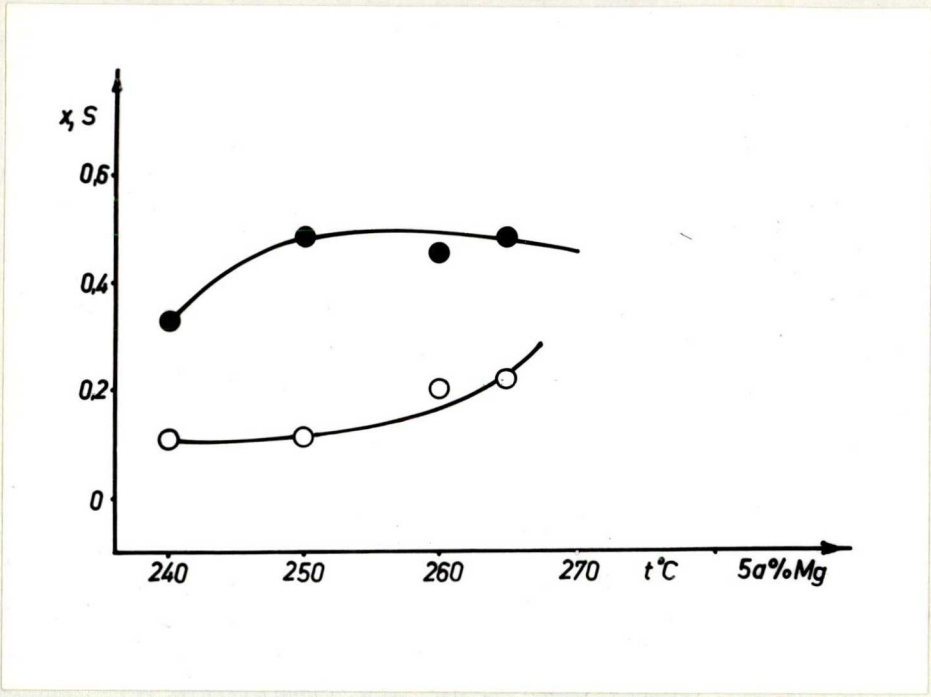
7. ábra

[○] PrOH konverzió ; [●] Pald szelektivitás



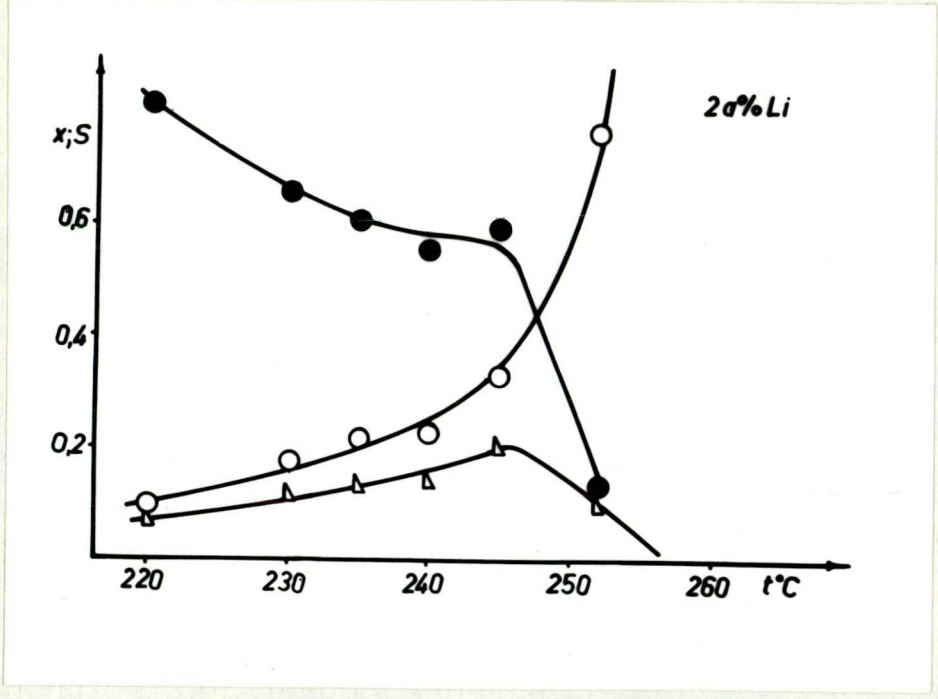
8. ábra

[○] PrOH konverzió ; [●] Pald szelektivitás ; [□] CO_2 szelekt.



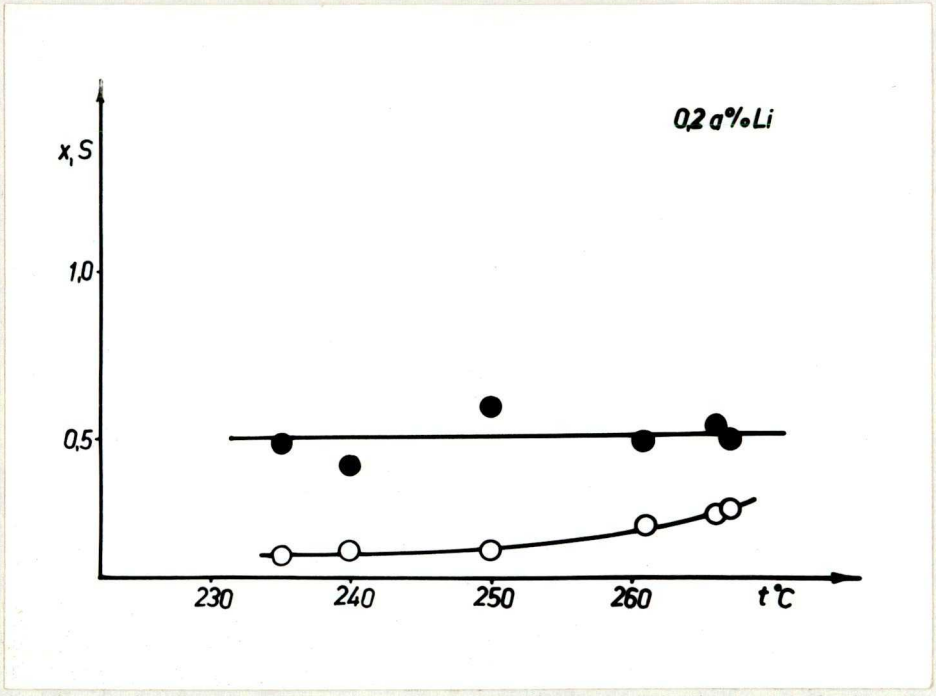
9. ábra

NiO_{900} + 5 A% Mg ; [○] PrOH konverzió; [●] Pald szelektivitás



10. ábra

NiO_{900} + 2 A% Li ; [○] PrOH konverzió; [△] Pald konverzió;
[●] Pald szelektivitás



11. ábra

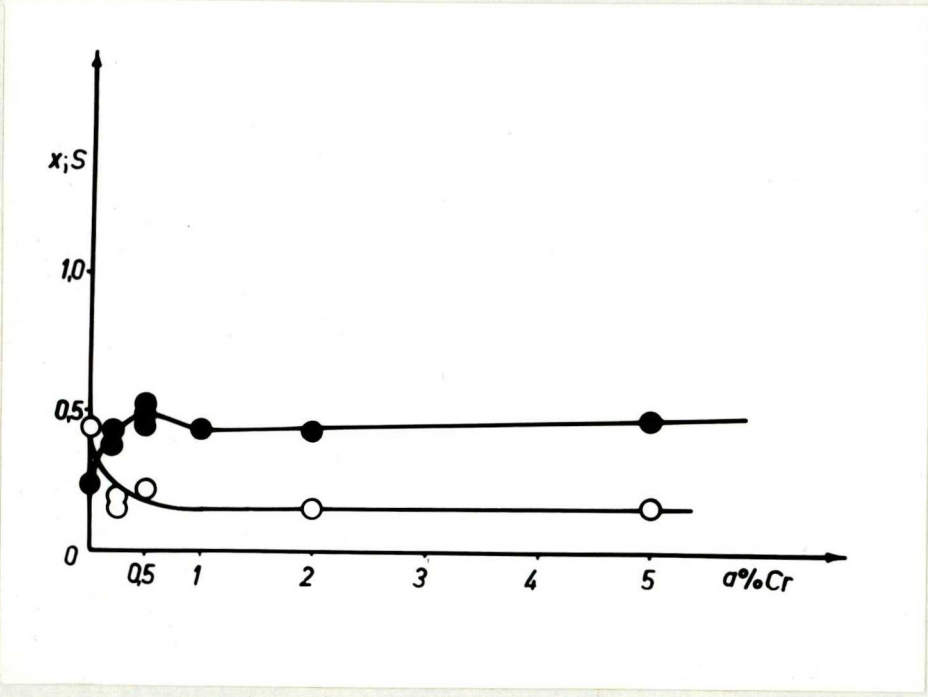
NiO_{900} + 0,2 A% Li ; [○] PrOH konverzió ; [●] Pald szelektivitás

A Cr-, Mg- és Li-mal dotált NiO katalizátorok jelenlétében végzett kisérletek során kapott X,S —— t görbék a tiszta NiO -on kapottakhoz hasonló lefutást mutatnak. Eltérő eredményhez csak a 0,2 A% Li tartalmú NiO_{900} katalizátor alkalmazásakor jutottunk - 11. ábra - , ahol a szelektivitás a konverzió növekedésével gyakorlatilag nem változott a vizsgált hőmérséklettartományban.

A konverzió és a kinetikai paraméterek változása a dotáló anyag atomszázalékának függvényében

A. Cr^{3+}-mal dotált NiO_{700} katalizátorokon kapott eredmények

a., A konverzió - X - és szelektivitás - S - változása a Cr atomszázalék függvényében a 12. ábrán látható.



12. ábra

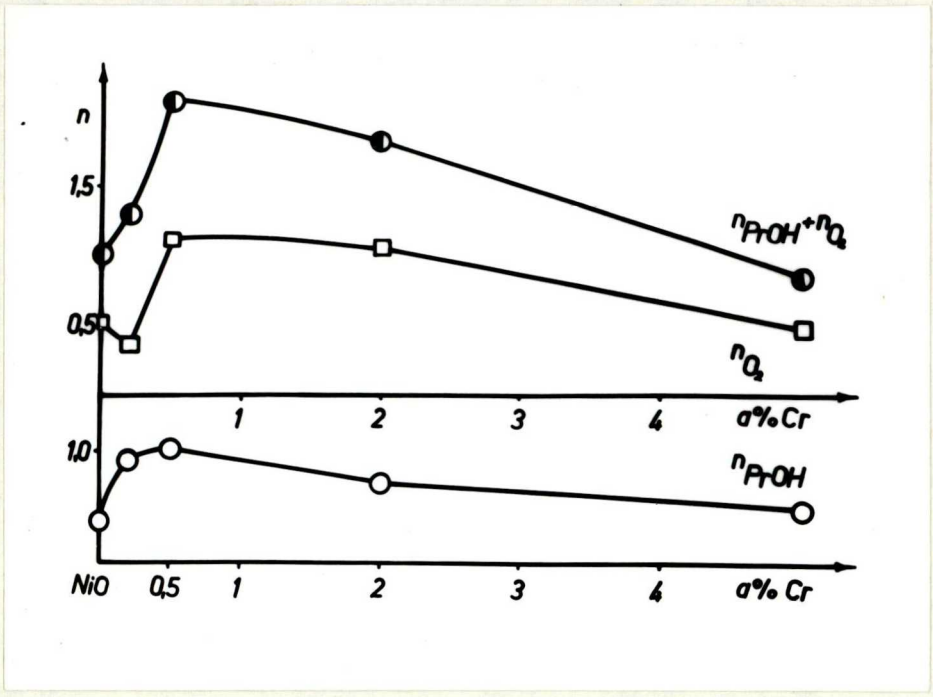
T = 225 °C ; P_{OH} = 33,5 Hgmm ; [○] PrOH konverzió ;
[●] Pald szelektivitás

A konverzió értéke 1 A% Cr tartalomig csökkent, majd gyakorlatilag nem változott. A Cr tartalmú minták szelektivitása azonban növekedett.

b., A reakciórend " n " változása a Cr A% függvényében

Az előzőekben már ismertetett módon meghatározva az alkoholra " n_{OH} " és oxigénre " n_{O_2} " vonatkozó részrendeket, va-

lamint a bruttórendet " $n_{O_2} + n_{OH}$ ", azok a Cr A% függvényében a következőképpen változnak:

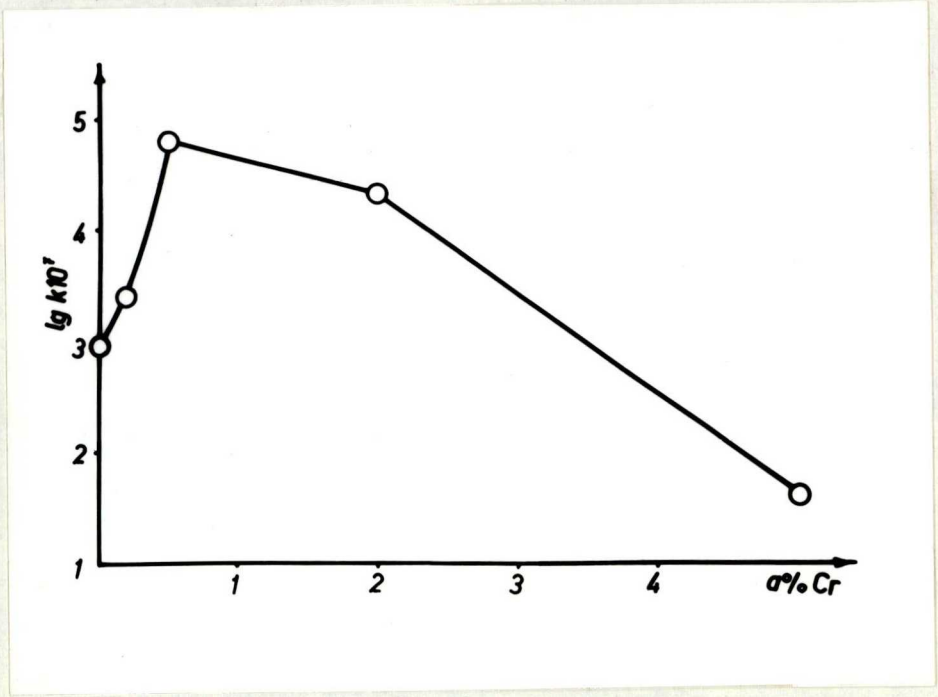


13. ábra

T = 225 °C ; [□] n_{O_2} ; [○] n_{OH} ; [◐] $n_{O_2} + n_{OH}$

1 A% Cr -ot tartalmazó katalizátor esetén a részrendeket meghatározni nem tudtuk, mert tiszta oxigén jelenlétében a reakció oly mértékben felgyorsult, hogy egy viszonylag kis erejü robbanás következett be. A tiszta NiO_{700} -ra vonatkozó rendeket 210 °C -on határoztuk meg a katalizátor nagy aktivitása miatt / 7. ábra /.

c., A látszólagos sebességi állandó " k " változása a Cr A% függvényében

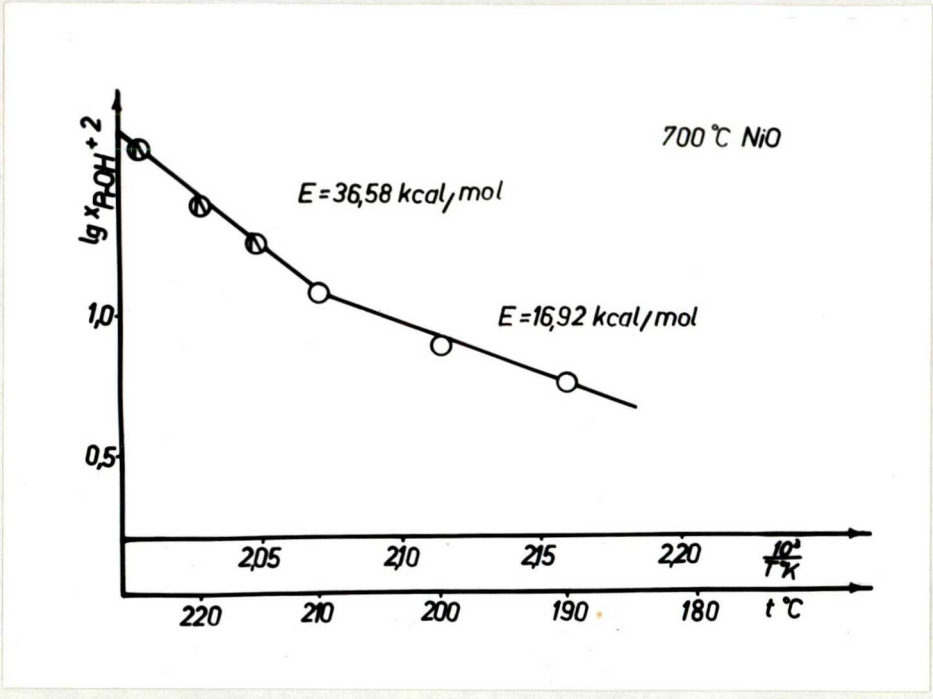


14. ábra

T = 225 °C

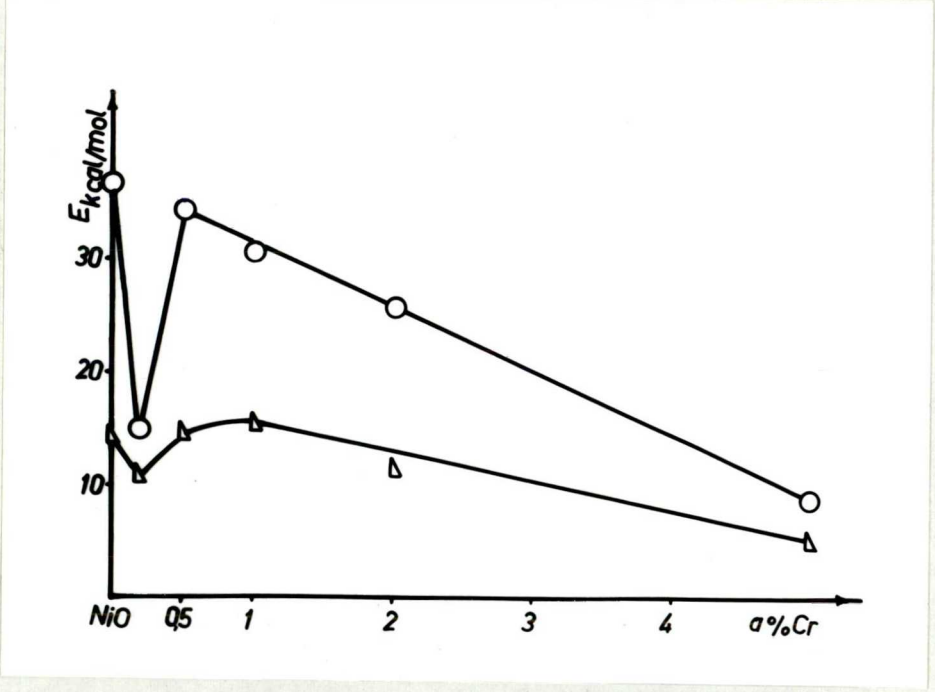
d., A látszólagos aktiválási energia " E " változása a Cr A% függvényében

A tiszta NiO_{700} esetén 190 - 225 °C között végezve a méréseket az Arrhénius függvényen törés mutatkozott. A 15. ábrán [○] -rel jelzett pontokat teljesen friss, a [△] -rel jelzetteket viszont kb. 40 órán át használt katalizátoron mértük. A különböző Cr tartalmú minták aktiválási energiáját 210 - 225 °C között határoztuk meg. A 16. ábra mutatja a n-propilalkoholra és a képződött propionaldehidre vonatkozó látszólagos aktiválási energiák változását a Cr A% függvényében.



15. ábra

NiO_{700}



16. ábra

[○] PrOH ; [△] Pald

A tiszta és Cr -mal dotált NiO_{700} katalizátorokkal végzett méréseink eredményét a III. táblázatban foglaltuk össze.

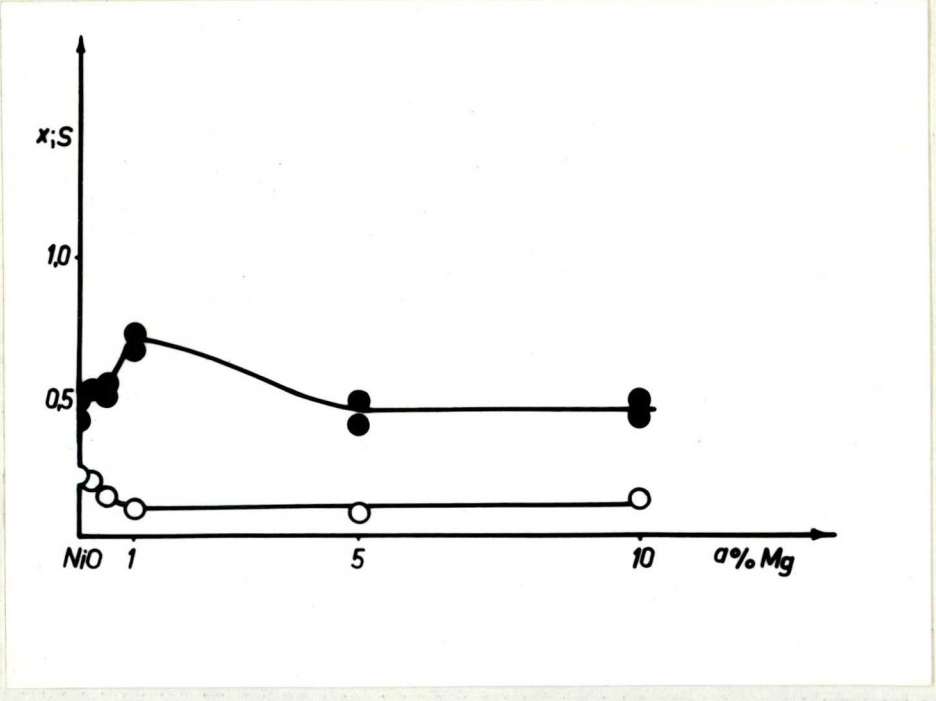
III. Táblázat

katalizátor	n_{OH}	n_{O_2}	$n_{OH} + n_{O_2}$	E_{OH} kcal mól^{-1}	E_{Pald} kcal mól^{-1}	logk + 7 mól$^{1-(m+n)}$ l^{m+n} s^{-1} g^{-1}
NiO_{700}	0,50	0,53	1,03	36,58	14,18	2,97700
0,2A% Cr	0,94	0,36	1,30	14,95	10,84	3,40160
0,5A% Cr	1,02	1,12	2,14	34,39	14,63	4,79960
+ 1,0A% Cr	-	-	-	30,87	15,55	-
2,0A% Cr	0,78	1,06	1,84	26,06	11,34	4,30160
5,0A% Cr	0,38	0,47	0,85	8,92	5,03	1,60810

B. Mg^{2+}-val dotált NiO_{900} katalizátorokon végzett mérések eredményei

a., A konverzió " X " és a szelektivitás " S " változása a Mg A% függvényében

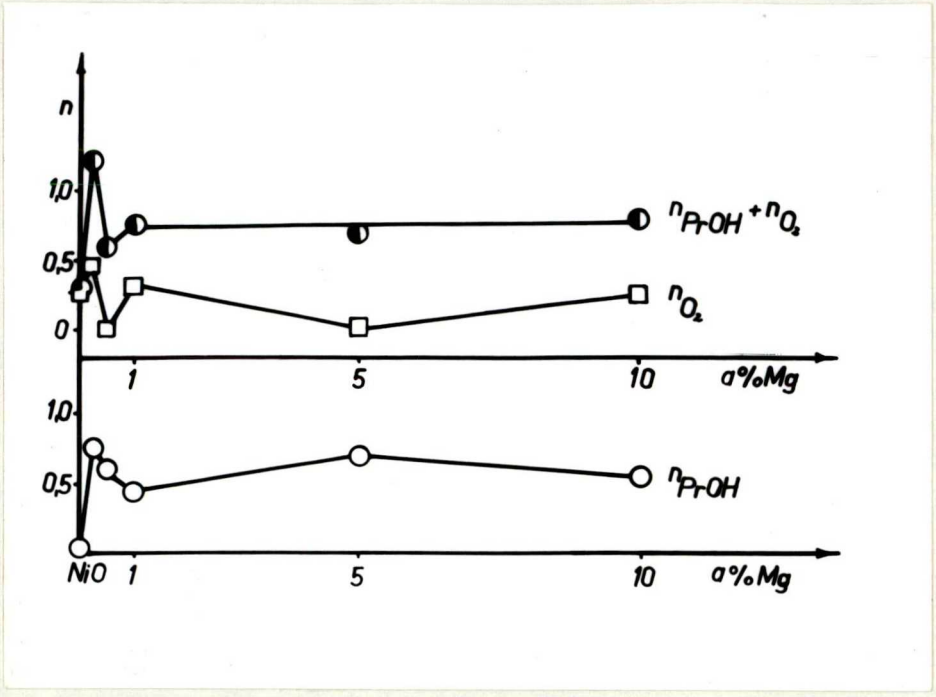
A tiszta és Mg -mal dotált NiO_{900} katalizátorokon végezve az oxidációt 250 °C -on a konverzió és szelektivitás a 17. ábra szerint változott a Mg A% függvényében. 240 °C -on viszont a konverzió értéke lényegesen nem változott.



17. ábra

T = 250 °C ; [○] PrOH konverzió ; [●] Pald szelektivitás

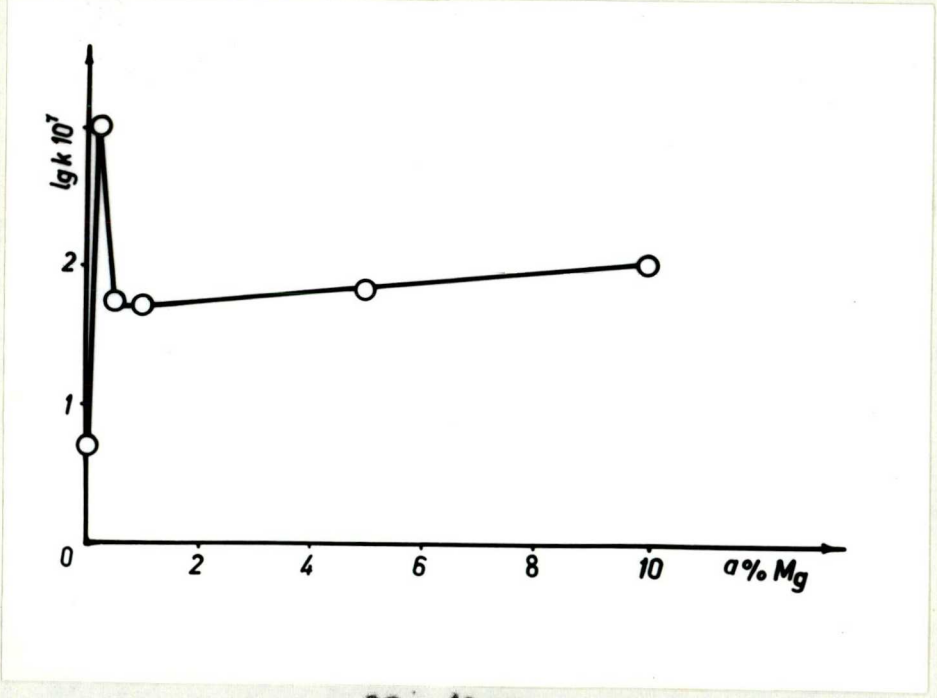
b., A reakciórend változása a Mg A% függvényében



18. ábra

T = 250 °C ; [□] n_{O_2} ; [○] n_{OH} ; [◐] $n_{O_2} + n_{OH}$

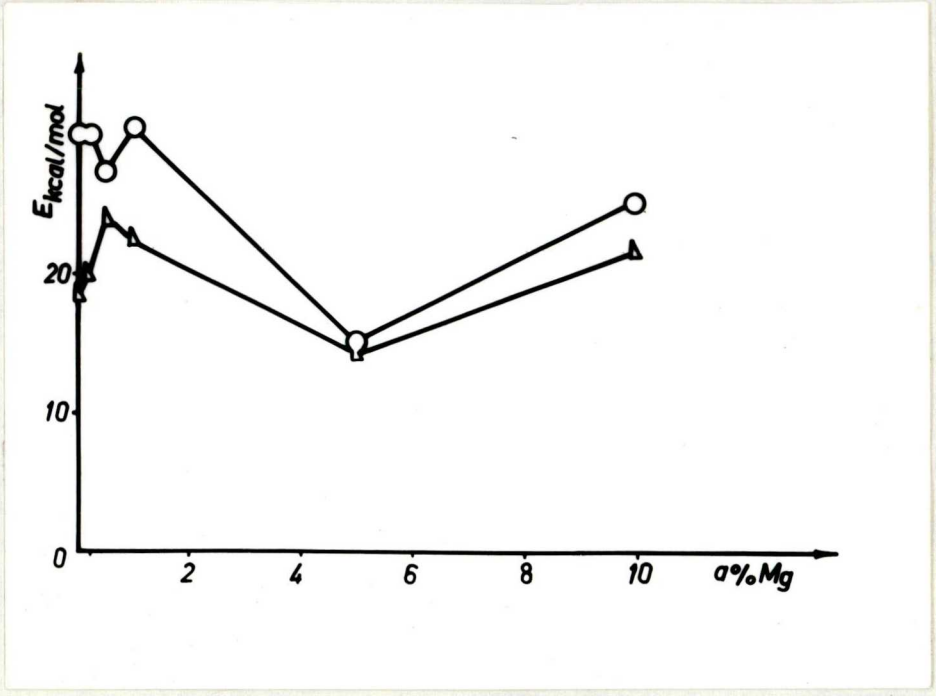
c., A látszólagos sebességi állandó változása a Mg A% függvényében



19. ábra

T = 250 °C

d., A látszólagos aktiválási energia változása a Mg A% függvényében



20. ábra

[○] " E_{PrOH}" ; [△] " E_{Pald}"

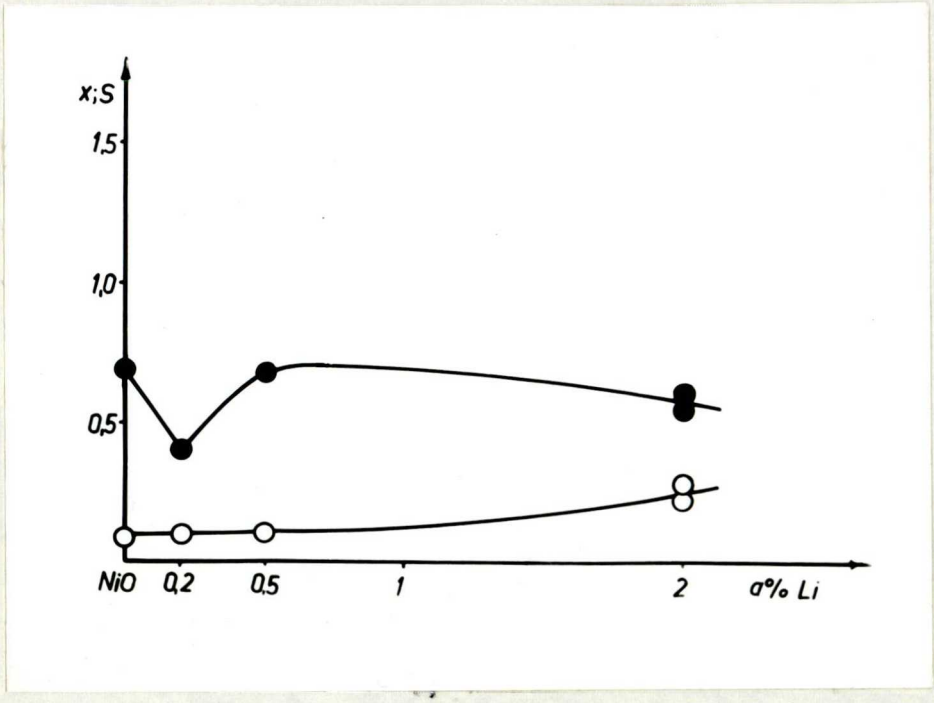
A tiszta és Mg -mal dotált NiO_{900} katalizátoron végrehajtott vizsgálatok eredményeit a IV. táblázatban foglaltuk össze.

IV. Táblázat

katalizátor	n_{OH}	n_{O_2}	$n_{OH} + n_{O_2}$	E_{OH} kcal mól^{-1}	E_{Pald} kcal mól^{-1}	$\frac{\log k + 7}{\text{mól}^{1-(m+n)} \cdot l^{m+n} s^{-1} g^{-1}}$
NiO_{900}	0,04	0,26	0,30	30,18	18,52	0,71130
0,2A% Mg	0,76	0,46	1,22	30,18	20,12	3,14983
0,5A% Mg	0,60	0,00	0,60	27,44	24,24	1,74155
+ 1,0A% Mg	0,44	0,32	0,76	30,64	22,41	1,71073
5,0A% Mg	0,70	o,00	0,70	15,09	14,18	1,83264
10,0A% Mg	o,55	0,24	0,79	25,07	21,49	2,04766

C. Li-mal dotált NiO_{900} katalizátorokon végzett mérések eredményei

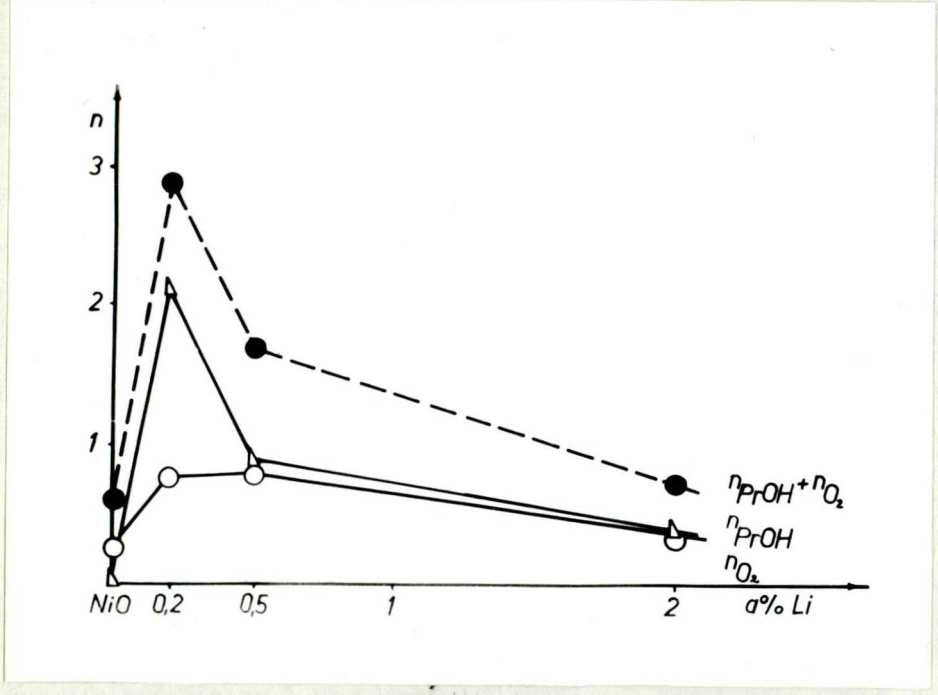
a., Az " X " és " S " változása a Li A% függvényében



21. ábra

T = 240 °C ; [○] PrOH konverzió ; [●] Pald szelektivitás

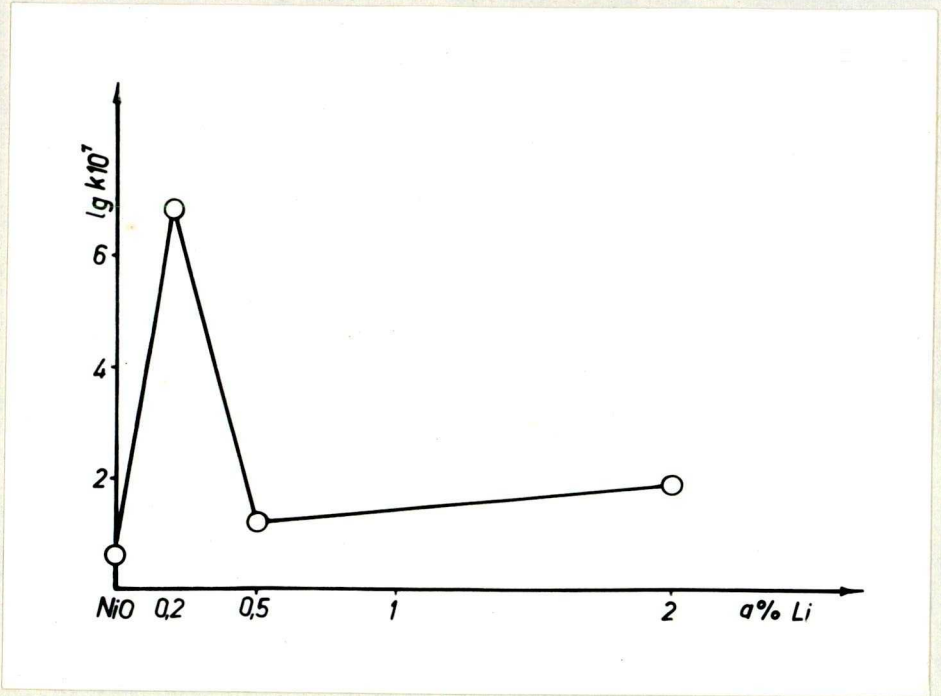
b., A reakciórend változása a Li A% függvényében



22. ábra

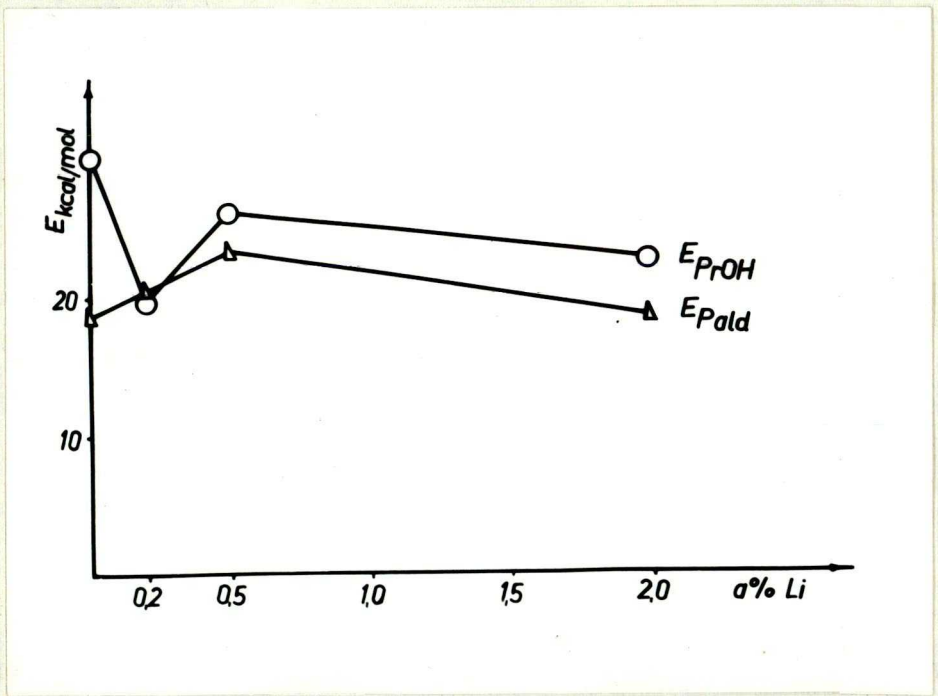
T = 240 °C ; [△] n_{OH} ; [○] n_{O_2} ; [●] $n_{OH}+ n_{O_2}$

c., A látszólagos sebességi állandó változása a Li A% függvényében



23. ábra
T = 240 °C

d., A látszólagos aktiválási energia változása a Li A% függvényében



24. ábra

A tiszta és Li -mal dotált NiO_{900} katalizátorokon kapott mérési eredmények az V. táblázatban láthatók.

V. Táblázat

katalizátor	n_{OH}	n_{O_2}	$n_{OH} + n_{O_2}$	E_{OH} kcal $mól^{-1}$	E_{Pald} kcal $mól^{-1}$	$logk + 7$ $mól^{1-(m+n)} l^{m+n} s^{-1} g^{-1}$
NiO_{900}	0,04	0,26	0,30	30,18	18,52	0,71130
0,2A% Li	2,12	0,77	2,89	19,66	20,58	6,85974
+ 0,5A% Li	0,05	0,79	0,84	26,06	23,32	1,22453
2,0A% Li	0,39	0,35	0,74	22,40	18,29	1,95809

IV. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

1. Tiszta NiO katalizátorokkal végzett vizsgálatok eredményeinek értékelése

Különböző hőmérsékleteken izzitott NiO katalitikus aktivitását vizsgáltuk a n-propilalkohol gőzfázisú oxidációjában fölös oxigént tartalmazó reakcióelegy esetén. Számos kutatóval [2,5,13,15,21] megegyezésben azt találtuk, hogy a NiO nagy katalitikus aktivitást és kis szelektivitást / 6., 7. és 8. ábra / mutat.

A NiO, mint p-tipusú félvezető oxigén felesleggel bir, amely az izzitási hőmérséklet emelésével csökken. Az O/Ni arány változására a katalizátor színéből is következtethetünk. Az 500 °C -on izzitott, nagy oxigén feleslegü NiO fekete, a 700 °C -on izzitott zöldesszürke és a NiO_{900} szürkészöld volt.

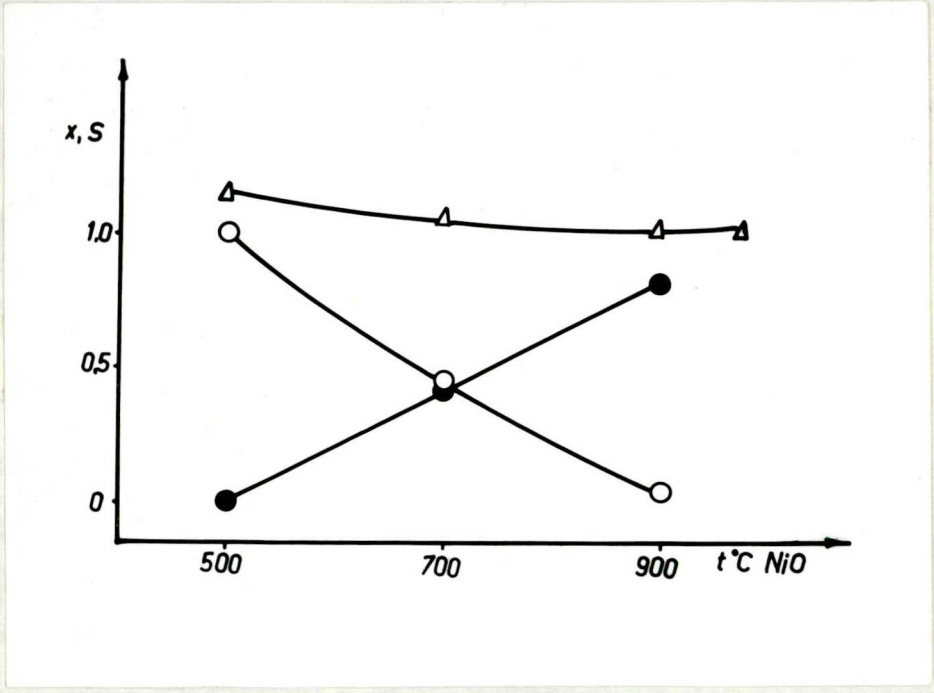
Többek között F. Solymosi [25] illetve G. Bliznakov [17] vizsgálta az O/Ni arány változását az izzitási hőmérséklettel, és [17] azt a következőnek találta:

t °C	O/Ni
500	1,15
700	1,06
900	1,01
1000	1,00

A különböző hőmérsékleteken izzitott NiO katalizátorokon végezve az oxidációt azt tapasztaltuk, hogy az izzitási hőmérséklet emelésével a katalizátor aktivitása csökkent, a pro-

pionaldehidre vonatkoztatott szelektivitás pedig kis mértékben nőtt. A katalizátor müködési tartománya - ahol a reakció kényelmesen végrehajtható - a magas hőmérsékletek irányába tolódott el.

A 25. ábrán látható a különböző hőmérsékleteken izzitott NiO katalizátorokon 220 °C -on és 33,5 Hgmm n-propilalkohol nyomásnál kapott konverzió és szelektivitás értéke. A △-gel jelzett görbe az O/Ni arány változását mutatja [17] mérései alapján.



25. ábra

[○] PrOH konverzió ; [●] Pald-ra vonatkozó szelektivitás ;
[△] O/Ni; T = 220 °C

Mindhárom oxid esetén meghatároztuk az alkoholra és propionaldehidre vonatkozó látszólagos aktiválási energiát, amely az izzitási hőmérséklet emelésével növekedett, mig a reakció sebességi állandója és az oxigénre illetve alkoholra vonatkoz-

tatott részrend csökkent.

A reakció látszólagos aktiválási energiájának meghatározásánál NiO_{700} -on az Arrhénius függvényen 205 - 210 °C között törés mutatkozott / 15. ábra /, amely igen jó egyezést mutat [17] eredményeivel, akik vizsgálták különböző oxigén felesleggel biró tiszta és dotált - Li, Cr - NiO szénmonoxid oxidációjában mutatott katalitikus aktivitását, valamint a katalizátorok mágneses sajátságát.

Más szerzőkkel egyetértésben megállapitották, hogy a NiO mágneses szuszceptibilitása változott az izzitási hőmérséklet emelésével, illetve az O/Ni arány csökkenésével.

Ha $t°C < 500$ és az O/Ni 1,15 , akkor <u>paramágneses</u>,
ha $t°C > 500$ és az O/Ni 1,15 , akkor <u>antiferromágneses</u>
az oxid.

A reakció hőmérsékletének emelésével az antiferromágneses NiO a Neel pontnak megfelelő hőmérséklettartományban / 200 -240 °C/ paramágnesesbe megy át, amely jó egyezést mutat NiO_{700} -nál az Arrhénius függvényen általuk megfigyelt töréssel / 200 - 210 °C / . Antiferromágneses NiO -on az aktiválási energia kicsi, paramágneses állapotban pedig nagy. Megállapitották továbbá, hogy antiferromágneses állapotban a gázadszorpció, amely a mágneses ion vegyérték változásával jár / $Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+}$ /, különbözik a paramágneses állapotban bekövetkező adszorpciótól. A kemiszorpció jellegének megváltozásával magyarázta Yunko Kondo [22] is az általa szintén megfigyelt törést, amikor hasonló reakció kapcsán NiO felületi heterogenitását vizsgálta CO_2 Flash deszorpcióján keresztül.

Az előzőek alapján megállapitható, hogy a katalitikus aktivitás és a reakciósebességi állandó csökkenése, valamint a látszólagos aktiválási,energiák növekedése az izzitási hőmérséklettel elsősorban az O/Ni arányban bekövetkező csökkenéshez rendelhető, amely a különböző fizikai tulajdonságok, pl. mágnesesség megváltozásában is kifejezésre jut, és ez az Arrhénius függvény törését okozza.

A NiO_{900} kis aktivitása nem tette lehetővé elég széles hőmérséklettartományban a mérések elvégzését és igy a törés észlelését.

2. Cr^{3+}-val dotált NiO_{700} katalizátorokon végzett vizsgálatok eredményeinek értékelése

Azt már az előzőkben is láttuk, hogy a tiszta NiO összetétele, elektromos és mágneses sajátsága, valamint katalitikus aktivitása érzékenyen változik az izzitási hőmérséklet emelésével, amely a NiO hibahely szerkezetének módosulását vonja maga után.

Számos kutató vizsgálta különböző vegyértékü idegen ionok beépülésének hatását a NiO katalitikus aktivitására, elektromos és mágneses sajátságára. A magasabb vegyértékü ionok közül a Cr^{3+} hatását többek között G. Bliznakov [17] , G. Parravano [18] , N.P. Keier [19] , M. Dry [20] és N. Giordano [21] , az In^{3+} hatását V.I. Gorgoraki és G.K. Boreskov [4] vizsgálták, és meglehetősen eltérő eredményeket kaptak. Valamennyien megegyeztek azonban abban, hogy a Cr^{3+} ion beépülése a következő egyenletek szerint képzelhető el:

$$Cr_2O_3 + 3O^{2-} + 2Ni^{3+} \longrightarrow 2Ni^{2+} + 2Cr^{3+} + 5O^{2-} + 1/2O_{2/g/}$$

vagy a Schottky féle jelölésmódot alkalmazva

$$Cr_2O_3 + 2 + \longrightarrow 2Cr^{\bullet}(Ni) + 2NiO + 1/2O_{2/g/}$$

Az egyenletekben látható módon és [4] számitásaival megegyezésben a Cr^{3+} beépülésével a Ni^{3+} hibahelyek száma és a fölös oxigén mennyisége csökken, amely különben azonos kezelési körülmények között a p-tipus jelleg, az elektromos vezetőképesség és a katalitikus aktivitás csökkenéséhez, valamint a mágneses sajátságok megváltozásához kell, hogy vezessen. Ahhoz azonban, hogy a közel azonos rádiuszú Cr^{3+} / 0,64 Å / a Ni iont / Ni^{2+} 0,74 Å / helyettesiteni tudja az szükséges, hogy az izzitási hőmérséklet a Tamman hőmérséklet közelében legyen / kb. 925 °C / ahol az ionok vándorlása a kristályon belül megindul.

A Cr^{3+}-mal dotált NiO_{700} katalizátorokon végezve a n-propilalkohol oxidációját a konverzió a Cr A% függvényében kezdetben erősen csökkent, majd 1 A% Cr tartalom után gyakorlatilag nem változott / 12. ábra /. Hasonló eredményhez jutottak szénmonoxid oxidációja [17, 19] és oxigén homomolekuláris cserereakciója [4] alkalmával, és ellenkező irányú, de közel azonos menetü változást figyelt meg [21] ugyanilyen Cr tartalmú NiO_{900} mintákon ammónia oxidációjánál. Az elektromos vezetőképesség azonban az elméletnek megfelelően valamennyiüknél csökkent.

Többek között [4, 17, 18, 19 és 20] megvizsgálták a reakció aktiválási energiájának a Cr^{3+} illetve In^{3+} tartalomtól való függését, az eredmények azonban ellentmondóak voltak. Mig [18 és 4] szerint a Cr^{3+} nem változtatta meg, vagy csak kis

mértékben csökkenti az aktiválási energiát, addig [20 és 21] szerint az kis mértékben nő.

[17]-ben megvizsgálták antiferromágneses / t = 60 - 120 °C / és paramágneses NiO_{700} katalitikus aktivitásának és a reakció aktiválási energiájának változását a dotáló ion / Cr^{3+} vagy Li^{+} / koncentrációjának függvényében. Megállapitották, hogy antiferromágneses NiO katalizátoron a Cr A% növekedésével a reakció aktiválási energiája egy minimumon át / 0,4 A% / csökken, paramágneses állapotban azonban kezdetben nő, majd a tiszta NiO_{700} értékére esik vissza. Mivel a Cr A% növekedésével a NiO_{700} minta fölös oxigén tartalma csökkent, amely az antiferromágneses jelleg erősödését vonta maga után, a Neel pont hőmérséklete és az Arrhénius függvényen megfigyelt törés is a magasabb hőmérsékletek irányába tolódott el.

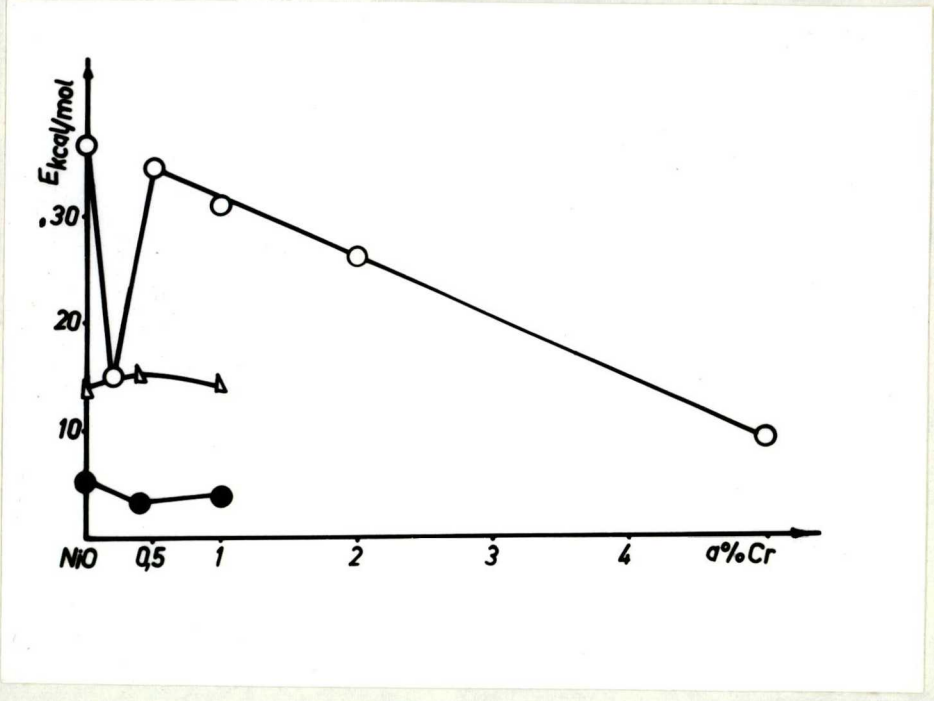
E munkában alkalmazott katalizátorok állnak legközelebb a mi általunk vizsgáltakhoz. Mig azonban a szénmonoxid modell anyag lehetővé tette a kisérleteket széles hőmérséklettartományban végrehajtahi, és igy a magnetokatalitkus effektust a félvezető effektustól szétválasztani, addig a mi esetünkben csak igen szük hőmérséklettartomány állt rendelkezésre, amely többé-kevésbbé egybe esett a Neel féle hőmérséklettartománnyal.

A n-propilalkohol oxidációjának sebességi állandója és látszólagos aktiválási energiája a 14. és 16. ábrán látható módon változott a Cr A% növekedésével. A NiO_{700} az alkalmazott reakció hőmérsékleteken már paramágneses oxidnak tekinthető, melyhez nagy aktiválási energia rendelhető / 15. ábra / . 0,2 A% Cr hatására az aktiválási energia egy minimumig csökkent, amely egybe esik az n_{O_2} legalacsonyabb értékével.

Attila Tudományegyetem Könyvtára SZEGED

A sebességi állandó értéke ennek megfelelően kb. 1 A% Cr tartalomig nőtt.

Bliznakov reredményeivel összevetve a mi méréseinket / 26. ábra / látható, hogy az antiferromágneses állapotban kapott görbe menetével az jó egyezést mutat.



26. ábra

[●] antiferromágneses oxid (60-120 °C)
[△] paramágneses oxid (250 °C felett) Bliznakov mérései
[○] PrOH -ra vonatkozó aktiválási energia

A kezdeti minimumra azonban semmit sem mondanak. A Cr A% további növelésével / 1 - 5 A% / mind az aktiválási energia, mind a sebességi állandó értéke monoton csökkent. Az aktiválási energia és a sebességi állandó egyirányú változása a következőképpen képzelhető el. A Cr A% növekedésével a katali-

zátor fölös oxigén tartalma csökkent, amely maga után vonta egyrészt az antiferromágneses jelleg erősödését és ezáltal a látszólagos aktiválási energia jelentős csökkenését, másrészt a katalitikus aktivitás csökkenésén keresztül / 12. ábra / a sebességi állandó értékének csökkenéséhez vezetett.

A Cr^{3+} hatásának tisztázása érdekében szükséges lesz a méréseket 900 °C -on izzitott NiO -on is elvégezni, ahol az izzitási hőmérséklet már biztositani tudja a Cr^{3+} ionok homogén beépülését és a reakció Neel pont fölötti hőmérsékleten történő vizsgálatát.

3. Mg^{2+} -val dotált NiO_{900} katalizátorokon végzett vizsgálatok eredményeinek értékelése

N.P. Keier, S.Z. Roginskii és I.S. Sazonova [19] vizsgálták 2, 10 és 45 A% Mg^{2+} tartalmú NiO_{900} katalitikus aktivitását a szénmonoxid oxidációjában szobahőmérséklettől 350 °C-ig. Megállapitották, hogy a katalitikus aktivitás kis mértékben csökken, az aktiválási energia nem változik, vagy gyengén nő. A MgO tartalom növelésével [19] a katalitikus aktivitás tovább csökken, a reakció aktiválási energiája viszont nő. A tiszta MgO teljesen hatástalan ilyen körülmények között. Az utóbbi vizsgálatokat 350 °C -on vákuumban / 10^{-4} Hgmm / előállitott katalizátorokon 150 - 170 °C hőmérséklettartományban végezték. A reakció rendüségét sztöchiometrikus keverék esetén valamennyi katalizátoron közelitőleg 0,5 -nek találták.

Az általunk vizsgált MgO tartalmú NiO_{900} katalizátorok aktivitása 240 °C -on nem változott, 250 °C -on kis mértékben

csökkent, 1 - 10 A% Mg tartalom között pedig alig változott / 17. ábra /. A propionaldehidre vonatkoztatott szelektivitás az 1 A% Mg tartalmú minta kivételével nem változott. A reakció bruttórendje a tiszta NiO_{900}-hoz viszonyitva valamennyi esetben megnőtt / 18. ábra /. 0,2 A% Mg tartalomnál maximumot ért el (n = 1), majd 0,6 -ra csökkent és 1 A% -tól kezdve nem változott. A propanolra vonatkozó részrend a Mg tartalmú katalizátorok esetén 0,5 , amely jó egyezést mutat [23] - mal. Az n_{O_2} értéke 0 és 0,5 között változott. A reakció sebességi állandója 0,2 A% Mg tartalomnál maximumot ért el, majd 0,5 A%-ig csökkent, további Mg hatására gyakorlatilag nem változott / 19. ábra /.

A látszólagos aktiválási energia a 20. ábrán látható módon változik a Mg koncentráció növekedésével. A görbe menete közel azonos az oxigén részrend változásával. Az aktiválási energia ott a legkisebb, ahol az $n_{O_2} = 0$. Az izzitási hőmérséklet valamint a Mg^{2+} ion rádiusza / 0,74 Å / lehetővé teszi MgO beépülését, amely a következő egyenlettel adható meg:

$$MgO \longrightarrow Mg\bullet(Ni) + NiO$$

Az általunk végzett kinetikus vizsgálatok alapján a 0,2 A% Mg tartalomnál megfigyelt sebességi állandó maximumot, valamint az aktiválási energiák meglepő változását értelmezni nem lehetett kielégitően. Feltehető azonban, hogy szoros kapcsolatban áll a Mg^{2+} beépülése során a Ni^{2+} Fermi szintjében bekövetkező változással, melynek eldöntése a katalizátorok elektromos sajátságainak meghatározását teszi szükségessé.

4. Li^+ -mal dotált NiO_{900} katalizátorokon kapott eredmények értékelése

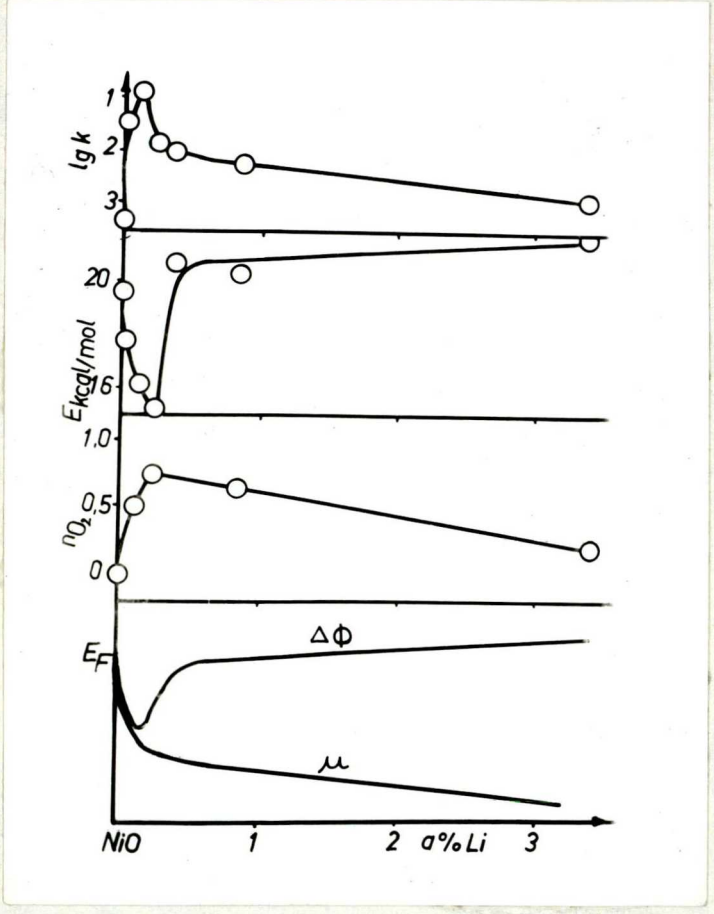
Számos kutató tanulmányozta a Li^+ beépülésének hatását a NiO katalitikus aktivitására, elektromos és mágneses sajátságaira. Mig G.K. Boreskov [4], G. Parravano [18], N.P. Keier [19] és N. Giordano [21] szerint Li^+ beépülése megnöveli, addig G.M. Schwab és J. Block [24] valamint N. Dry és F.S. Stone [20] azt találta, hogy csökkenti az aktiválási energiát.

A. Bielanski és munkatársai igen részletesen vizsgálták a tiszta és Li -mal dotált NiO_{1000} szénmonoxid oxidációjában [7,12] mutatott katalitikus aktivitását, valamint ugyanezen minták specifikus felületét [8], mágneses szuszceptibilitását [9] és elektromos sajátságait [10,11].

A kinetikai paraméterek sztöchiometrikus és oxigén felesleggel biró reakcióelegy esetén a Li A% függvényében ugyanúgy 0,2 A% Li tartalomnak megfelelő szélső értéken mennek át, mint pl. az elektromos sajátságok, amelyek változása közvetlen kapcsolatba hozható a NiO Fermi szintjében bekövetkező változással. Igy a termoelektromos erő mérése alapján J. Deren [10] számolta a Fermi szint helyzetét a Ni ion d^8 -as hélyára vonatkozóan, amely változott a Li A% növekedésével. Az eredmények gyakorlatilag függetlenek az oxigén nyomástól, melyből arra a következtetésre jutottak, hogy az a katalizátor belsejében jelzi a Fermi szint helyzetét / 27. ábra, μ görbe /.

A minták kontakt potenciál különbségének / cpd / meghatározásából Deren [11] számolta az elektron kilépési munkáját,

melyből a felületi Fermi szint helyzetére kapott felvilágosítást ($\Delta\phi$). Oxigénnel fedett NiO-on $\Delta\phi$ értéke 0,7 eV-tal nagyobb valamennyi katalizátoron, de a görbe menete nem változott ($\Delta\phi$ - Li A%).



27. ábra

A 27. ábrán feltüntettük a sztöchiometrikus keverék esetén általuk kapott kinetikai paraméterek, a NiO felületén és a kristály belsejében a Fermi szint változását a Li A% függvényében [26]. A $\Delta\phi$ és μ kezdetben paralel csökkent 0,13 - 0,2 A% Li tartalomig, amely akceptor centrumok képződéséhez rendelhető. Ebben az esetben a Li beépülése a következő egyen-

lettel adható meg:

$$1/2\ O_2 + Li_2O \longrightarrow 2\ NiO + 2\ Li\bullet'(Ni) + 2\oplus \qquad /1/$$

További Li hatására a csökkenése az akceptor centrumok növekedését jelezte a kristály belsejében.

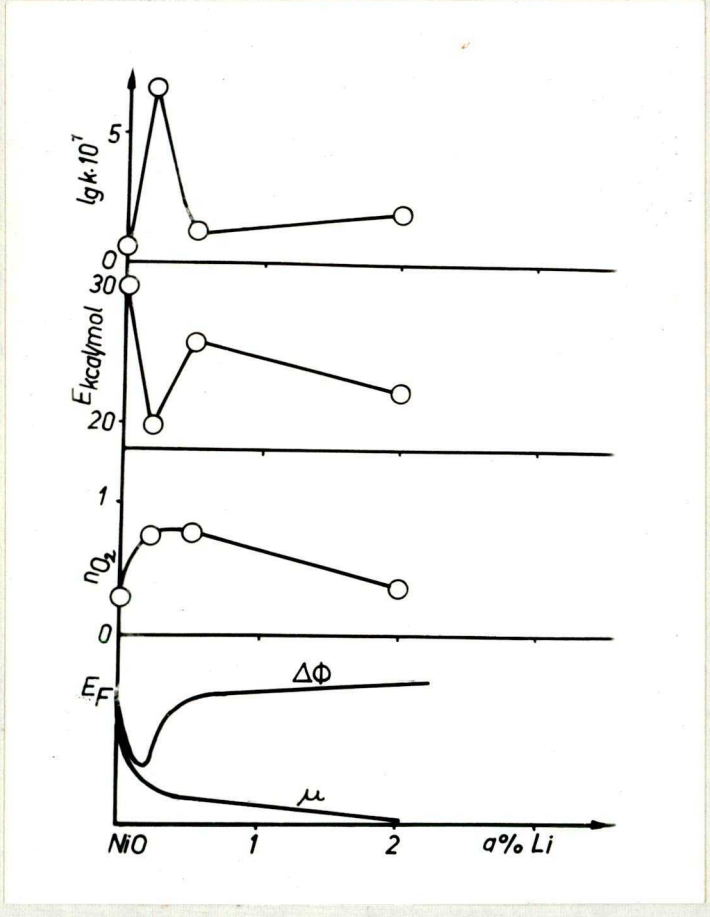
azaz a felület Fermi szintjének emelkedése azonban donor tipusú centrumok képződésére enged következtetni. Ezek szerkezete még ez idő szerint nem tisztázott. Elképzelhető azonban a következő reakció:

$$\text{nulla} = 1/2\ O_2 + O\square^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus \qquad /2/$$

amely szerint anion üreshelyek képződnének azokon vagy a szomszédos rácshelyeken lokalizált elektronokkal. Hasonló eredményre jutott Keier [19] is, aki szerint a Li tartalom növekedésével az anion üreshelyek száma nő a felületen .

A 27. ábrából jól látható, hogy a kinetikai paraméterek, igy az oxigén részrend - n_{O_2} - , a látszólagos aktiválási energia - E - és a sebességi állandó - k - szoros kapcsolatban van a felület Fermi szintjében a Li dotálás hatására bekövetkező változással. A szénmonoxid felesleggel rendelkező reakcióelegy esetén azonban az aktiválási energia a μ görbéhez hasonló lefutást mutatott. Ez is alátámasztja azt a véleményt, miszerint a felületi Fermi szint változása szoros kapcsolatban van annak oxigén tartalmával. Ha ugyanis a felület fedettsége nagy, a Fermi szint emelkedik, ha azonban a Θ_O csökken, a Fermi szint is csökken.

A n-propanol katalitikus oxidációját [7] -hoz hasonló módon előállított katalizátorokon végeztük. Az izzitási hőmérsékletben levő 100 °C különbség itt már az O/Ni arányban lényeges változást nem okozott. Ezért megkíséreltünk kapcsolatot teremteni a mi kinetikai paramétereink és az általuk [26] meghatározott Fermi szint értékek között.



28. ábra

A 28. ábrán bemutatjuk a sebességi állandó logaritmusa, a n-propilalkoholra vonatkoztatott látszólagos aktiválási energia, az oxigén részrend és a NiO_{1000} Fermi szintjének a Li koncentrációtól való függését. A kinetikai görbék szélső

értéke jól egybeesik a felületi Fermi szint minimumával.

Az oxigén részrend a [7] -hez hasonló módon változott / 27. és 28. ábra / a Li A% függvényében. Ez szoros kapcsolatban van a felületi Fermi szint helyzetében a dotálás hatására bekövetkező változással. Tiszta NiO -on az oxigén részrend 0,26 , a felület majdnem teljesen fedett oxigénnel és a Fermi szint magasan helyezkedik el. Kis mennyiségü / 0,2 A% / Li akceptor tipusú beépülése a katalizátor oxigén tartalmának növekedéséhez és a Fermi szint csökkenéséhez, ez azonban az oxigén részrend növekedéséhez vezetett. Hasonló a helyzet tiszta NiO_{700} és NiO_{900} katalizátorokon kapott oxigén részrendekkel is, ahol az izzitási hőmérséklet emelésével az O/Ni arány csökkenése a felület oxigént adszorbeáló képességének növekedését és az oxigén részrend 0,5 -ről 0,26 -ra való csökkenését eredményezte.

A Li koncentráció további emelése azonban ellentétes hatást fejtett ki. A $\Delta\phi$ nőtt, az n_{O_2} viszont csökkent. Az előzőek alapján ezzel egyidejüen a felületi réteg oxigén tartalmának csökkenie kell, amely jól elképzelhető a Li donor tipusú beépülésekor a [/ 2 / egyenlettel leirt oxigén üreshely képződésén keresztül.

Az alkoholra vonatkoztatott részrend 0,2 A% Li -nál maximumot ért el / 18. ábra /, ellentétben a szénmonoxid oxidációjánál [7] kapott részrenddel, amely 1 -ről hirtelen 0,3-ra csökkent és 0,24 A% Li tartalom felett nem változott. Mig azonban a szénmonoxid oxidációja egyszerüen értelmezhető az adszorbeált szénmonoxid és oxigén atom közötti kölcsönhatással, addig a n-propilalkohol oxidációja számtalan egymást követő, vagy

párhuzamos lépésen keresztül mehet végbe. Igy a rendelkezésünkre álló adatok alapján nem tudtuk az alkohol részrend változását oly mértékben kapcsolatba hozni a felület fedettségével, mint ahogy az a szénmonoxid esetén megtehető volt.

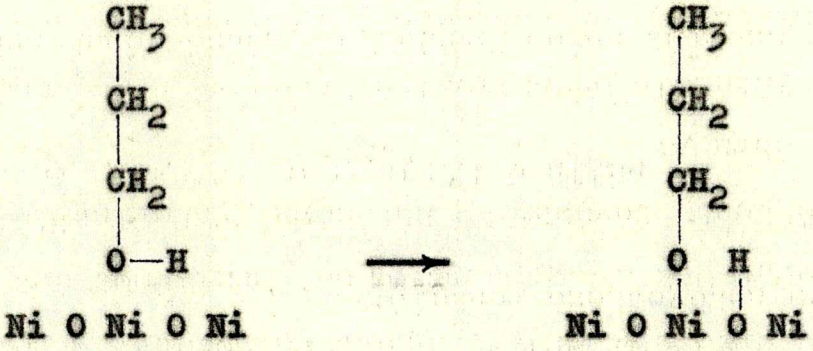
A n-propilalkohol oxidáció sebessége a katalizátor akceptor jellegének erősödésével növekedett. A bruttó aktiválási energia ennek megfelelően csökkent. A reakció pedig a széndioxid képződés irányába tolódott el, amely jól látható a 21. ábrán, ahol a propionaldehidre vonatkoztatott szelektivitás 0,2 A% Li tartalomnál minimumot ért el. Az akceptor jelleg csökkenésével a sebességi állandó csökkent, és az aktiválási energia emelkedett. A reakciótermékben a propionaldehid mennyisége megnőtt.

További Li beépülése a donor jelleg erősödését és az oxidáció sebességének csökkenését eredményezte szénmonoxid oxidációjában. A mi esetünkben azonban 2 A% Li -nál a sebességi állandó - lényegesen kisebb mértékben, mint 0,2 A% Li tartalomnál - emelkedett, az aktiválási energia pedig csökkent. Ez érthető ha meggondoljuk, hogy a donor jelleg erősödésével az oxidáló képesség ugyan csökken, de a Θ_O viszont nő, s ha e két hatás közül az utóbbi dominál, az a propionaldehid további oxidációját teszi lehetővé, amely viszont a sebesség növekedését és az aktiválási energia csökkenését eredményezheti. Ezt az elképzelést valószinüsiti a propionaldehidre vonatkoztatott szelektivitás csökkenése / 21. ábra /.

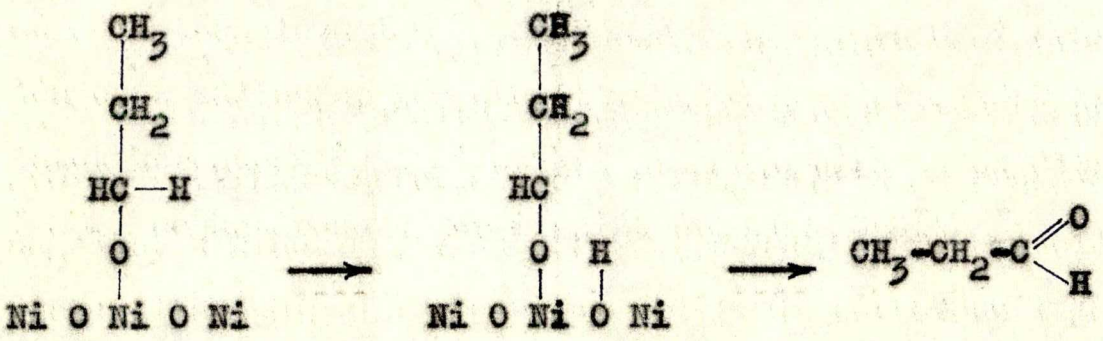
A kapott kinetikus görbék mélyebb értelmezése azonban további vizsgálatokat tesz szükségessé.

A mi kinetikai vizsgálataink alapján a felületi reakció mechanizmusára következtetni nem tudtunk. A termékek gázkromatográfiás analizisével azonban propionaldehid, acetaldehid, széndioxid, viz esetenként nyomnyi mennyiségü propionsav, ecetsav valamint két magasabb C-atomszámú oxo-vegyület volt kimutatható. Az oxidáció folyamán első termékként propionaldehid majd annak további oxidációjából acetaldehid és széndioxid keletkezett.

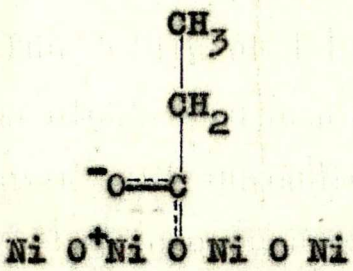
A felületi reakció mechanizmusa Yu.M. Shchekochikhin [15] vizsgálatai alapján a következőképpen képzelhető el. A tiszta NiO -on az etanol - esetünkben a n-propanol - az infravörös elnyelési spektrumok tanúsága szerint felületi éter formájában kemiszorbeálódik:



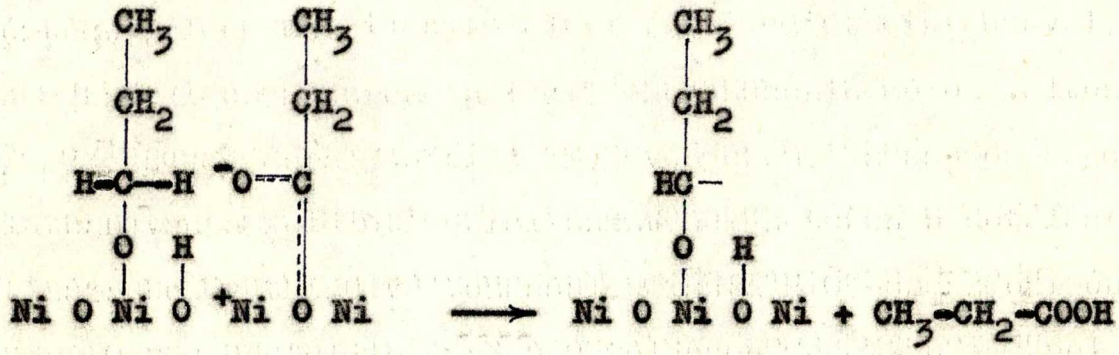
Az oxigénre viszont általánosan elfogadott, hogy ilyen körülmények között atomosan ad - illetve kemiszorbeálódik a NiO felületén. 200 °C felett oxigén jelenlétében a felületi éter α helyzetü C atomja részben vagy egészen dehidrogéneződik, amely propionaldehid,



vagy felületi karboxil ion képződéséhez vezet úgy, hogy a fent említett szén és a felület oxigénje között kötés jön létre:



Ha a felületen erős proton akceptorok vannak jelen, akkor az oxidáció teljesen végbe mehet. Ilyen proton akceptorok a felületen adszorbeálódott oxigén atomok. A β helyzetü C atom részleges dehidrogéneződése és a széndioxid lehasadása vezethet acetaldehid képződéséhez. A nyomnyi mennyiségben jelen levő savak képződése [15] szerint a következő módon képzelhető el :



A viszonylag kis mennyiségü nem azonositott, de valószinü hosszabb C láncú két oxo-vegyület is hasonló módon két valamilyen mértékben oxidálódott alkohol molekula kapcsolódása révén képződhet.

ÖSSZEFOGLALÁS

Feladatom a n-propilalkohol heterogén katalitikus oxidációjának vizsgálata volt áramlásos rendszerben tiszta, Cr, Mg, és Li -mal dotált NiO katalizátorokon. A különböző hőmérsékleten izzitott NiO -ok nagy katalitikus aktivitást és alacsony szelektivitást mutattak, amely az izzitási hőmérséklet emelésével kis mértékben növekedett.

Reakciótermékként propionaldehidet, acetaldehidet, széndioxidot, vizet valamint nyomnyi mennyiségü savakat és két pontosan nem azonositott oxo-vegyületet kaptunk.

Dotálás hatására a termék összetételben lényeges változás nem következett be.

A Cr^{3+}-mal dotált katalizátorok aktivitása csökkent, Mg^{2+} hatására alig változott, vagy kis mértékben csökkent, Li^{+} azonban megnövelte a katalitikus aktivitást. Mindhárom dotáló ion esetén lényeges változás 0 és 1 A% dotáló ion tartalom között volt megfigyelhető.

A katalitikus aktivitásban észlelt változás az oxidok elektromos és mágneses sajátságaiban a dotálás hatására bekövetkező változásnak tulajdonitható. Ezért az eredményeink mélyebb értelmezése a katalizátorok elektromos és mágneses tulajdonságainak vizsgálatát teszi szükségessé.

E helyen fejezem ki köszönetemet Dr. Márta Ferenc tanszékvezető egyetemi tanárnak, aki e téma kidolgozását számomra lehetővé tette, és munkámat végig figyelemmel kísérte.

Köszönetemet fejezem ki továbbá dr. Novák Mihály adjunktusnak, munkám során kifejtett segitségéért, - valamint Tranger Béláné vegyésztechnikusnak, a kisérletek végrehajtásában végzett megbizható, pontos munkájáért.

Irodalomjegyzék

[1.] C.F.CULLIS: Ind.Eng.Chem. 59, 19 (1967/12)

[2.] YOSHIHIKO MOROOKA, ATSUMU OZAKI:
J.Cat. 5, 116-124 (1966)

[3.] YOSHIHIKO MOROOKA, YUTAKA MORIKAWA, ATSUMU OZAKI:
J.Cat. 7, 23-32 (1967)

[4.] G.K.BORESKOV, V.I.GORGORAKI, L.A.KASATKINA:
Kin.i kat. 7, /2/ 266-273 (1966)

[5.] G.K.BORESKOV: Disc.Far.Soc. 41, 263-276 (1966)

[6.] V.G. AMERIKOV, G.K.BORESKOV, L.A.KASATKINA:
Kin.i kat. VIII. 3, 646-653 (1967)

[7.] A.BIELANSKI, R.DZIEMBAJ, J.SLOCZYNSKI: Bull.Acad.Polon.
Sci., Sér.sci.chim., 14, 569 (1966)

[8.] A.BIELANSKI, K.DYREK, Z.KLUZ, I.SLOCZYNSKI, T.TOBIASZ:
Bull.Acad.Polon.Sci., Sér.sci.chim.,
12, 675 (1964)

[9.] A.BIELANSKI, K.DYREK, Z.KLUZ: Bull.Acad.Polon.Sci.,
Sér.sci.chim., 13, 285 (1965)

[10.] J.DEREN, J.ZIOLKOWSKI: Bull.Acad.Polon.Sci.,
Sér.sci.chim., 14, 443 (1966)

[11.] J.DEREN, J.NOVOTNY: Bull.Acad.Polon.Sci.,
Sér.sci.chim., 15, 115 (1967)

[12.] A.BIELANSKI, R.DZIEMBAJ, J.SLOCZYNSKI: Bull.Acad.Polon.
Sci., Sér.sci.chim., 12, 609 (1967)

[13.] D.G.KLISSOURSKI, G.K.BLIZNAKOV: Compt.rend.Acad.bulg.
Sci. 6, 18 (1965)

[14.] D.G.KLISSOURSKI: Compt.rend.Acad.bulg.Sci. 12, 19 (1966)

[15.] YU.M.SHCHEKOCHIKHIN: Metody Issled.Katal.Katal.Reakts. Akad.Nauk.SSSR., Sib.Otd., Inst.Katal. 1, 14-19 (1965)

[16.] E.I.NEWITT: Kinet.of Comb.reac. 559 (1965)

[17.] G.BLIZNAKOV, D.MEHANDIEV, B.DIAKOVA: Kin.i kat. 9, /2/ 269-277 (1968)

[18.] G.PARRAVANO: J.Am.Chem.Soc. 75, 1448-1452 (1953)

[19.] N.P.KEIER, S.Z.ROGINSKI, I.S.SAZONOVA: Dokl.Akad.Nauk. SSSR 106, 859 (1956)

[20.] M.DRY, F.S.STONE: Disc.Far.Soc. 12, 28 (1959)

[21.] N.GIORDANO, E.CAVATERRA, D.ZEMA: J.Cat. 5, 325-331 (1966

[22.] YUNKO KONDO, TOSHIO UCHIJIMA, YUKIO YONEDA: Bull.Chem. Soc.Japan 40, 1040-1044 (1967)

[23.] S.Z.ROGINSKII, V.A.SELEZNEV: Kin.i kat. VIII. 6, 1342 (1967)

[24.] G.M.SCHWAB, I.BLOCK; Z.Elektrochem. 58, 756 (1954)

[25.] F.SOLYMOSI: MTA Kémiai Oszt.Közl. 24, 357-377 (1965)

[26.] A.BIELANSKI, R.DZIEMBAJ: Bull.Acad.Polon.Sci., Sér.sci.chim., 5, 269-274 (1968)

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED