

**Hierarchikus pórusrendszerű MCM-22 zeolit katalizátorok
előállítása, fizikai-kémiai és katalitikus tulajdonságai**

Ph. D. értekezés

Kollár Márton

Témavezető: Dr. Rosenbergné Mihályi Magdolna

**Környezettudományi Doktori Iskola
Szegedi Tudományegyetem**

**MTA, Kémiai Kutatóközpont
Nanokémiai és Katalízis Intézet
Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztálya
Budapest**

2011

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
Célkitűzés.....	4
2. Irodalmi áttekintés.....	6
2.1 Általánosságban a zeolitokról.....	6
2.2 A pórusszerkezet és a katalitikus hatékonyság.....	7
2.3 A zeolitok pórusdiffúziós ellenállásának csökkentése	11
2.3.1 Extra-nagy pórusú zeolitok.....	11
2.4 Mikro/mezopórusos zeolitok előállítása a zeolitok módosításával.....	12
2.4.1 Dezaluminálás és részleges szilícium eltávolítás.....	12
2.4.2 Eglyépeses szintézisek szilárd templát részecskék, valamint organoszilán vegyületek segítségével	14
2.4.3 Nanokristályos zeolitok	15
2.4.4 Zeolit tartalmú kompozit anyagok	17
2.5 MCM-22 típusú zeolit és származékai	19
2.6 Krakkolás, izomerizálás, alkilezés	22
2.7 Történeti áttekintés.....	24
2.8 Az <i>n</i> -heptán hidrokonzverziója bifunkciós katalizátorokon.....	26
2.9 A savas centrumok koncentrációjának és helyének meghatározása próbamolekulákkal.....	30
3. Kísérleti rész.....	32
3.1 Felhasznált anyagok	32
3.2 A katalizátorok szintézise	32
3.2.1 Az MCM-22 zeolit prekursorok szintézise	32
3.2.2 Az MCM-22 prekursor delaminálása	33
3.2.3 A kompozit anyagok szintézise.....	33
3.3 Vizsgálati módszerek	34
3.3.1 Atomabszorpciós spektrofotometria (AAS)	34
3.3.2 Röntgen pordiffraktometria (XRD)	35
3.3.3 NH ₃ hőmérséklet programozott deszorpciója (NH ₃ -TPD)	35
3.3.4 A fajlagos felület (BET) és a pórusméret-eloszlás meghatározása	35

3.3.5 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM).....	36
3.3.6 Termogravimetriás mérések (TG).....	36
3.3.7 Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR).....	36
3.3.8 ²⁷ Al MAS NMR spektroszkópia.....	37
3.4 Katalízis.....	37
3.4.1 Toluol diszproporcionálódás és 1,2,4-trimetilbenzol átalakítás.....	37
3.4.2 n-Heptán hidrokonzverziója bifunkciós katalizátorokon.....	38
4. Eredmények.....	39
4.1 A katalizátorok kémiai összetétele.....	39
4.2 Az MCM-22 és származékai szerkezeti, morfológiai és texturális tulajdonságai.....	40
4.3 Az MCM-22 és származékai savas tulajdonságai.....	48
4.3.1 Az MCM-22 zeolitok és származékainak savasság-vizsgálata FT-IR spektroszkópia segítségével.....	48
4.3.2 Az MCM-22 zeolitok és származékainak savasság-vizsgálata piridinadszorpcióval.....	49
4.3.3 Az NH ₄ ⁺ -formájú MCM-22 zeolitok és származékaik hőmérséklet- programozott NH ₃ deszorpciója (NH ₃ -TPD).....	52
4.3.4 Az MCM-22 zeolitok és származékainak savasság-vizsgálata 2,4-dimetil- kinolin adszorpciójával.....	55
4.4 ²⁷ Al MAS NMR mérések.....	58
4.5 A toluol diszproporcionálódása.....	61
4.6 Az n-heptán hidrokonzverziója bifunkciós katalizátorokon.....	72
5. Összefoglalás.....	81
6. Summary.....	85
7. Irodalom.....	89

1. Bevezetés

Célkitűzés

A zeolitok kristályos, térhálós aluminoszilikátok, melyekben a SiO_4 és az AlO_4 tetraéderek összekapcsolódásával a tér egy, két vagy mindhárom irányában molekuláris méretű, egységes mikropórusos csatornarendszer alakul ki. A zeolitokban, az oxigénatomokkal tetraéderesen koordinált alumíniumatom elektrontöbblete miatt a vázszerkezet negatív töltés hordozója, melyet kation kompenzál. Ha ez a kation nevezetesen proton (H^+), akkor a zeolitról, mint szilárd Brønsted-savról beszélhetünk. A zeolit savkatalizált reakciókban (fluidágyas katalitikus krakkolás, hidrokrakkolás, hidroizomerizáció, paraffinmentesítés, alkilezés, észterezés stb.) alkalmazható heterogén katalizátorként. Az említett átalakítások főképp nagyüzemi petrokémiai technológiákhoz kapcsolódnak, ahol már csekélynek tűnő fejlesztések is, mint pl. egy alig hatékonyabb katalizátor alkalmazása, jelentős ökológiai és gazdasági hasznot eredményezhetnek.

A zeolit katalizátorok mikropórusaiban az anyagtranszport gyakran gátolt, a reaktáns és a termék molekulák diffúziója lassú. Emiatt sok esetben a katalitikus folyamat sebességét nem a reakció, hanem a diffúzió sebessége szabja meg. A hatékonyságot növelni tudjuk, ha meggyorsítjuk a pórusokban a molekulák diffúzióját (pl. pórusátmérő megnövelésével), illetve ha lecsökkentjük a diffúziós úthosszt a mikropórusokban.

Hatékonyabb katalizátorok előállítása céljából a zeolitikémiában az elmúlt évtizedben kiemelt kutatási területté vált a hierarchikus pórusszerkezetű zeolitok szintézise, jellemzése és katalitikus viselkedésének tanulmányozása. Olyan zeolitok előállítása a feladat, melyekben a mikropórusos kristályokat mezo/makropórusok szelik át. A hierarchikus pórusrendszerű anyagok a zeolitok katalitikus felhasználás szempontjából kedvező tulajdonságait (nagy termikus és hidrotermális stabilitás, erős Brønsted- és Lewis-savas centrumok) ötvözik a mezo/makropórusok előnyös diffúziós sajátosságaival. Kutatómunkám ehhez a területhez kapcsolódik.

Munkám célja hierarchikus pórusszerkezetű, azaz mikro- és mezopórusokat tartalmazó katalizátor előállítása réteges szerkezetű MCM-22 zeolitból és MCM-41

típusú mezopórusos SiO₂-ből. Az volt a célom, hogy a mezopórusok kialakításával jó hidroizomerizációs szelektivitású bifunkciós zeolit katalizátort nyerjek.

Feladatomban volt újfajta, kétlépcsés szintézismódszer kidolgozása. A szintézis első lépésében a templát tartalmú MCM-22 prekursor delaminálásával az MCM-22 egyedi rétegeit eltávolítottam egymástól, majd a következő lépésben a rétegek közé, hidrotermális körülmények között MCM-41 szerkezetű mezopórusos szilícium-dioxidot szintetizáltam.

Vizsgálataim elsődleges célja az volt, hogy tisztázzam, miképpen változik a zeolitos fázis szerkezete, morfológiája, mint változnak fizikai-kémiai és texturális tulajdonságai a szintézis egyes lépéseiben, az alkalikus delaminálás közben, majd pedig az azt követő hidrotermális kezelés alatt. Tanulmányoztam azt is, hogy az MCM-22 prekursor kristálmérete miképpen befolyásolja ezeket a változásokat.

Meglehetősen kevés publikáció foglalkozik azzal, hogy a hierarchikus pórusszerkezet kialakítása milyen módosulást okoz a zeolit vázszerkezetében, elsősorban a vázalumínium környezetében. Rámutattam, hogy a szintézis körülményei között a MCM-22 delaminált rétegeiben miként változik a tetraédereken koordinált Al atomok kémiai környezete.

A toluol diszproporcionálódásának vizsgálatával a MCM-22 nagyüreges számának változásáról, a nagyobb méretű 1,2,4-trimetilbenzol (1,2,4-TMB) átalakításának vizsgálatával, pedig a katalizátor külső felületén és az MCM-22 felületi kelyheiben található savas centrumok hozzáférhetőségéről kaptam információt.

Ni/H-formájú bifunkciós katalizátorokat készítettem és n-heptán hidrokonzverziójában vizsgáltam, hogy a Ni koncentráció, valamint a mezopórusok jelenléte miképpen befolyásolja a katalitikus aktivitást, és a termék szelektivitást.

A szintetizált mikro/mezopórusos minták fizikai, fizikai-kémiai sajátosságát, katalitikus viselkedését összehasonlítottam a kiindulási MCM-22 zeolittal, a delaminált állapotú MCM-22 zeolittal, valamint az Al-tartalmú mezopórusos MCM-41 szilikáttal megfelelő sajátosságaival.

Kutatómunkám végső célja a mikro/mezopórusos katalizátorok szerkezeti, texturális, fizikai-kémiai és savasságbeli változásai és katalitikus viselkedése (aktivitás, szelektivitás) közötti összefüggések feltárása volt.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Általánosságban a zeolitokról

A pórusos szilikátok iránt jelentős tudományos és technológiai érdeklődés mutatkozik, mivel nagy fajlagos felületű anyagok, tehát adszorpciós és katalitikus célokra egyaránt alkalmasak. A zeolitok széles körben elterjedt katalizátorok, mert nagy fajlagos felületük mellett nagy a hő- és hidrotermális stabilitásuk, ennek következtében többnyire szerkezeti károsodás nélkül regenerálhatók. Erősen savas centrumokat is tartalmaznak és bizonyos reakciókban alakszelektív katalitikus tulajdonságokat mutatnak. A zeolitok kémiai összetétele és ezzel együtt a tulajdonságai az adott felhasználási célnak megfelelően módosítható a rácsszerkezet megváltozása nélkül.

A zeolitok elsődleges építőelemei a TO_4 ($T = Si^{4+}, Al^{3+}$) tetraéderek, melyek közös oxigén atomokon keresztül úgy kapcsolódnak egymáshoz, hogy - jelenlegi ismereteink szerint – 16-féle nagyobb egységet, ún. másodlagos építőelemet alkotnak. Ezekből a másodlagos építőelemekből épül fel a kristályszerkezet, oly módon, hogy a tér egy, két vagy mindhárom irányában molekuláris méretű csatornák és üregek jönnek létre. A zeolitok 0,4-1,2 nm-es pórusai az IUPAC besorolás szerint mikropórusok. Az oxigénatomokkal tetraéderesen koordinált Al^{3+} jelenléte miatt a vázszerkezet negatív töltés hordozója, amit rácskationok semlegesítenek. Amennyiben ez a kation proton (H^+), akkor a zeolit szilárd Brønsted-sav, savas katalizátorként különböző reakciókban alkalmazható, mint pl. a krakkolás, (hidro)izomerizáció, alkilezés, észterezés stb. Egyes eljárásokban a zeolitok kiválthatják a homogén fázisú savkatalizált reakciókban az ásványi savakat, jelentősen csökkentve az ásványi savak okozta környezeti terhelést. Fenti reakciók legnagyobb hasznosítója a petrokémiai ipar. Mivel az iparban nagy mennyiségben alkalmazzák ezeket a katalizátorokat igen nagy tömegű reaktáns átalakítására, a katalitikus tulajdonságok már látszólag kismértékű javításának is nagy lehet a gazdasági jelentősége.

A széleskörű katalitikus alkalmazás mellett sokrétű a zeolitok egyéb ipari és a mezőgazdasági felhasználása is. Elválasztási műveletekben szelektív ioncserélőként, és adszorbensként alkalmazzák őket. Használják még a zeolitokat környezeti ártalmak mérséklésére, mint pl. szennyezett víz, levegő és talaj tisztítására is.

Az adszorpciós és a katalitikus alkalmazásnál a zeolitok nyújtotta lehetőségeket sok esetben nem tudjuk teljes mértékben kihasználni, mert az adszorptívum, ill. a reaktáns és termék molekulák anyagtranszportja gátolt a mikropórusokban [1]. A reaktánsok először a zeolit részecske külső felületén adszorbeálódnak, majd pedig diffúzióval haladnak a csatornában a kémiai átalakulás helyszínére, a katalitikusan aktív centrumokhoz. A reakcióban képződő termék molekuláknak is meg kell tenniük ezt az utat, mégpedig az ellenkező irányba. Amennyiben a katalitikus reakció gyors, a viszonylag lassú diffúzió válik sebesség-meghatározó folyamattá.

2.2 A pórusszerkezet és a katalitikus hatékonyság

A mikro- és mezopórusos anyagokban az anyagtranszport diffúzióval megy végbe. A diffúzióknak nagyon fontos szerepe van mind az elválasztástechnikában, mind a katalízisben, hiszen pórusos anyagok esetében a molekulák mozgékonyasága határozza meg az adszorpciós, ill. a katalitikus folyamatok sebességét. A zeolitok pórusain belül a molekulák diffúziója valójában lassú, a diffúziós együttható 10^{-8} - 10^{-20} m²/g között változik, körülbelül 10 nagyságrenddel kisebb a Knudsen és Fick féle diffúziós anyagtranszport diffúziós együtthatójánál. A zeolitok pórusain belüli diffúziót Weisz konfigurációs diffúzióknak nevezte el [2]. A pórusok méretével közel megegyező méretű molekulák mozgása nehézkes, a csatornák falához és egymáshoz gyakran ütközve haladnak előre, sőt a reaktáns, ill. a termék molekulák haladási iránya ellentétes. A diffúzió hajtóereje a szemcsén belüli koncentrációkülönbség. A mikropórusokon belül a diffúzió korlátozott, a gyakorlatban ez azt jelenti, hogy a zeolit kristályoknak nem az egész térfogata, hanem csak egy része, a külső felülethez közeli térfogathányada vesz részt a katalitikus folyamatban.

A katalizátor szemcsék hatékonysága a hatásossági tényezővel (η) adható meg:

$$\eta = \tanh \Phi / \Phi \quad (1)$$

ahol Φ a dimenzió nélküli Thiele-modulus. A Thiele-modulus n-ed rendű, molszám változás nélküli, illetve molszám változásos, elsőrendű reakcióra kifejezhető a következő egyenlettel:

$$\Phi = L(k_v c^{n-1} / D_{\text{eff}})^{1/2} \quad (2)$$

ahol az L az effektív diffúziós úthossz (pl. a gömb alakú katalizátornál a szemcse sugara), a k_v a valódi sebességi állandó, c a reaktáns koncentrációja a gáztérben, D_{eff} pedig a pórusokon belüli átlagos diffúzivitás [3, 4, 5]. A Thiele-modulus kis értéke nagy katalizátor kihasználtságot jelent ($\Phi \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1$), míg a nagy Thiele-modulus esetén a katalizátor térfogat csak kis hányada dolgozik ($\Phi \rightarrow \infty$, $\eta \rightarrow 1/\Phi$). Például, ha a diffúziós ellenállás kicsi, és a reakció nem nagyon gyors, akkor a katalizátor szemcse teljes térfogata hatékony lehet, a $\eta=1$ [6]. A $\eta=0,25$ érték azt jelenti, hogy a katalizátor térfogat negyed része dolgozik. Baur és Krishna [7, 8] számítottak Thiele-modulust és hatásossági tényezőt különböző zeolitokra, mint pl. ZSM-5 zeolitra, reverzibilis izomerizációs reakcióban.

A gátolt anyagtranszport miatt a katalitikus sajátságok kedvezőtlenül alakulhatnak, a lehetségesnél kisebb a katalizátor aktivitása, előfordulhat, hogy a katalizátor fárad és romlik a szelektivitása.

A 2. egyenletből jól látható, hogy egy adott k_v sebességű reakcióban kétféle módon növelhető a katalitikus hatékonyság: vagy (i) a diffúziós úthossz (L) csökkentésével, és/vagy (ii) a póruson belüli diffúzivitás (D_{eff}) növelésével.

A fentiek szerint a pórusméret növelésével csökken a diffúziós ellenállás, tehát a zeolitnál nagyobb pórusú anyagok hatékonyabb katalizátorok lehetnek. Ez az elképzelés motiválja azokat az évtizedek óta folyó kutatásokat, melynek célja olyan pórusos szilikátok előállítása, melyek pórusmérete a mezopórusok (2-50 nm) tartományába tartozik.

Ebben a kutatási irányban mérföldkönek számított, amikor a Mobil kutatói [9, 10] 1992-ben elsőként számoltak be egy új, szilikát alapú egységes méretű pórusokat tartalmazó, amorf falú, mezopórusos molekulaszita család (M41S család: MCM-41, MCM-48, MCM-50 (MCM = Mobil Composite of Matter)) szintéziséről. Az anyagok szintézisét önszerveződő felületaktív molekulákból (alkil-trimetil-ammónium halogenid) kialakuló folyadékkristályos fázisok templátként történő alkalmazása teszi lehetővé. A M41S mezopórusos szilikátok szűk pórusméret-tartományú, szabályos, méhsejtszerű, hexagonális elrendezésű pórusok rendszerével jellemezhetőek. Pórusaik átmérője szabályozható a felületaktív molekula szénláncának hosszával az 1,5-10 nm-es

tartományban, fajlagos felületük meghaladhatja az 1000 m²/g-ot. Az MCM-41 felfedezésével egy időben Japán kutatócsoportok [11, 12] publikálták az MCM-41 mezopórusos szilikáttal analóg szilikátok, az ún. FSM (Folded Sheets Mesoporous Material) család szintézisét, a kanemit nevű réteges poliszilikát és alkil-trimetil-ammónium-klorid (az M41S család szintéziséhez is használt felületaktív molekula) interkalációjával.

A mezopórusos anyagok másik nagy csoportja az SBA (Santa Barbara) család. Az SBA anyagok hasonlóan az MCM-41-hez, kétdimenziós, hexagonálisan rendezett mezopórusokat tartalmaznak, faluk szintén amorf szilikát, de a mezopórusokat mikropórusok kötik össze [13]. A mezopórusok átmérője 3-50 nm-ig változtatható a szintéziséhez használt templát molekula, az amfifil tulajdonságú triblokk kopolimer ((poli(etilén-oxid)-poli(propilén-oxid)-poli(etilén-oxid)), kereskedelmi nevén: Pluronic 123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀)) szénláncá hosszának, és az esetlegesen alkalmazott szerves társ oldószer függvényében.

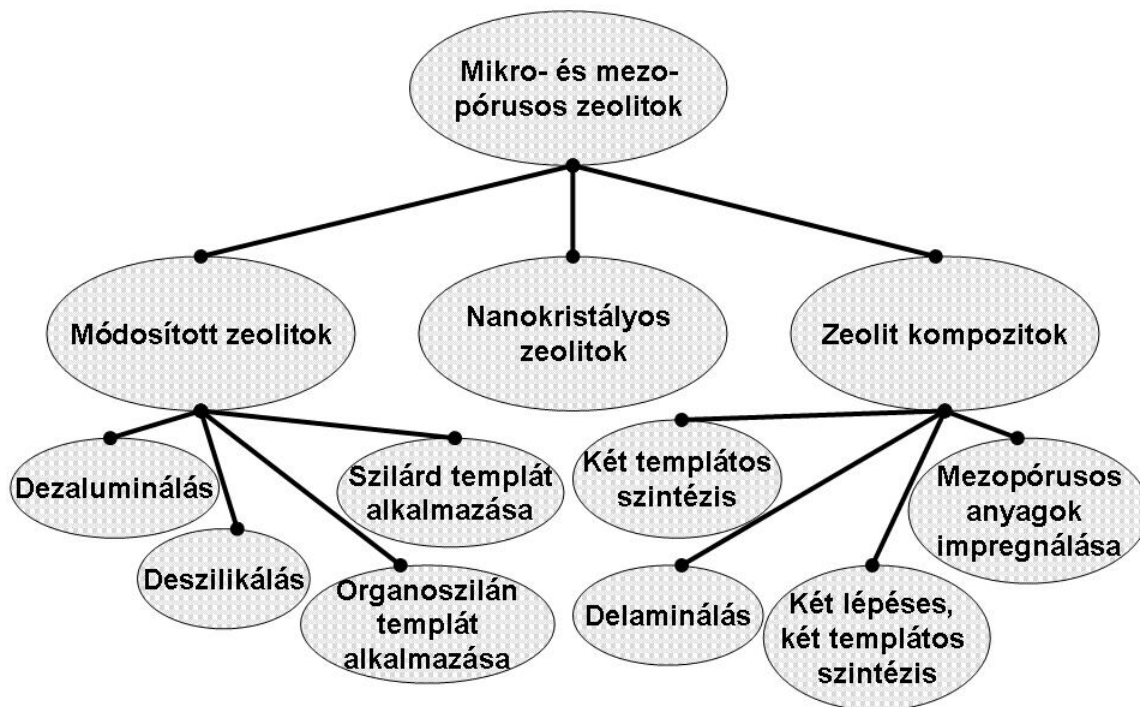
A mezopórusos anyagok sajnos nem váltották be a katalitikus tulajdonságaikkal kapcsolatos reményeket. A rendezett mezopórusokat tartalmazó szilikát vagy aluminoszilikát anyagok diffúziós tulajdonságai igaz jobbak, mint a zeolitoké, de faluk amorf, melyből olyan kedvezőtlen tulajdonságok adódnak, mint pl. a gyenge hidrotermális stabilitás. A szilikátváz forró vízben vagy vízgőzben összeomolhat. Az amorf szilikátvázba izomorf szubsztitúcióval beépült alumínium ugyan Brønsted-sav centrumok kialakulását eredményezi, de ezek a centrumok gyengébben savasak, mint a zeolitok savas centrumai. A mezopórusos aluminoszilikátok tehát nem alkalmazhatók erősen savas helyeket igénylő reakciókban [14]. Fenti tulajdonságaik gátolják széleskörű ipari elterjedésüket. Önmagukban eddig nem alkalmazták őket ipari katalizátorként, de van már arra példa, hogy MCM-41-et katalizátor adalékként (pl. FCC adalék) hasznosítják.

Alkalmazásuk hierarchikus pórusrendszerű kompozitokban a zeolitok mellett mezopórusos komponensként több kutatóban felmerült [15, 16, 17, 18].

A legkülönbözőbb szintézis utakon igyekeznek újfajta hierarchikus pórusrendszerű anyagokat előállítani. Olyan anyag szintetizálása a cél, amelyben a reaktáns molekulák a zeolit mikropórusaiban található aktív helyeket mezopórusokon

keresztül közelíthetik meg, a képződő termékek pedig ugyanezek a mezopórusokon át távozhatnak az aktív helyek környezetéből. Tehát a hierarchikus anyagokban a zeolitok aktív centrumainak környezetében található mezopórusok gyors anyagtranszportot biztosítanak, mind a reaktáns molekulák mind a képződő termékek számára. Ennek következtében az adott katalitikus folyamatban az aktivitás növekedése és a szelektivitás megváltozása várható. Az eddig elért eredményekről neves kutatók kiváló összefoglalókat jelentettek meg [19, 20, 21, 22, 23, 24].

A pórusdiffúziós ellenállás csökkentésére irányuló legfőbb törekvések az alábbiak szerint csoportosíthatóak: (i) extra-nagy pórusú zeolitok szintézise, (ii) mezopórusok kialakítása a zeolit kristályokon belül, (iii) zeolit kristályméretének csökkentése (nanokristályok), (iv) zeolit kompozitok szintézise (1. ábra).



1. ábra A pórusdiffúziós ellenállás csökkentésének lehetőségei a zeolitokban.

Az extra-nagy pórusú zeolitok és zeolit analógok ((i) csoport) nem tartoznak a hierarchikus pórusrendszerű anyagokhoz, mivel egységes méretű, 1,2 nm-nél tágabb mikropórusokat tartalmaznak. Ez azt jelenti, hogy csatornái és üregei 12, vagy annál több tetraéder $[\text{SiO}_4]$ összekapcsolódásával épülnek fel [25].

Az összes többi csoportban (ii-iv) található anyag a hierarchikus pórusszerkezetű zeolitok körébe tartozik. Lakes [26] hierarchikus anyagokkal kapcsolatos definícióját elfogadva, a zeolitoknál a hierarchikus pórusszerkezet azt jelenti, hogy a mikropórusokat mezo/makropórusok szelik át, előnyösen egyetlen kristályon belül. Ennek következtében a diffúziós úthossz a mikropórusokban lerövidül. Ily módon a hierarchikus pórusrendszerű anyagokban a mikropórusos anyagok előnyös katalitikus tulajdonságai társíthatók a mezopórusos anyagok kedvező diffúziós tulajdonságaival. Az így kialakított anyagoknak számos olyan tulajdonsága lehet, mely elsősorban a nagyobb molekulák katalitikus átalakításában lehet előnyös. A szakirodalom tanúsága szerint sokféle módon állítottak már elő mikro-/mezopórusos, mikro-/makropórusos, mezo-/makropórusos és mikro-/mezo-/makropórusos hierarchikus pórusrendszerű anyagokat [27]. A következő fejezetekben ezeket a szintézismódokat tárgyalom.

2.3 A zeolitok pórusdiffúziós ellenállásának csökkentése

2.3.1 Extra-nagy pórusú zeolitok

Napjainkig több mint 200 féle zeolit szerkezet ismert és igen nagy erőfeszítéssel folyik újabbak felfedezése. Kiemelkedő figyelem irányul olyan stabilis zeolit szerkezetek előállítására, melyekben nagyméretű pórusnyílások és csatornák vannak. A széles pórusnyílású aluminofoszfát molekulasziták [28] (AIPO) felfedezése után számos más, extra-nagy pórusú anyagot állítottak elő [29, 30]. Ezek a pórusos anyagok Si és Al mellett általában valamilyen heteroatomot is tartalmaznak, mint pl. P, Ga, Ge, Zn, stb. [31, 32, 33] (zeolitoknak csak azokat az anyagokat nevezhetjük, melyek T-atomként csak Si-t és Al-ot tartalmaznak). Néhány szilikát és germanát szerkezet kivételével a legtöbb extra-nagy pórusú mikropórusos anyag fém foszfátokból épül fel, csatornarendszere egydimenziós, és ráadásul a heteroatomok nem mindig helyezkednek el tetraédes koordinációban. Emiatt a vázszerkezetük kevésbé stabilis, mint a csak tetraédesen koordinált T-atomokból felépülő zeolit analógok vázszerkezete. Alacsony hő- és hidrotermális stabilitásuk miatt alkalmazásuk a 400 °C alatti hőmérsékletekre korlátozódik. Ugyanakkor az UDT-1, CIT-5, stb. anyagok [34, 35] termikus/hidrotermális stabilitása a közepes és nagy pórusú, csak szilíciumot tartalmazó zeolitok stabilitásához hasonló [36].

A fent említett extra-nagy pórusú anyagok széleskörű elterjedését gátolja, hogy szerkezetirányító vegyületeik (templátjaik) jóval drágábbak, mint a zeolitok szintéziséhez egyébként használt egyszerűbb templát molekulák.

2.4 Mikro/mezopórusos zeolitok előállítása a zeolitok módosításával

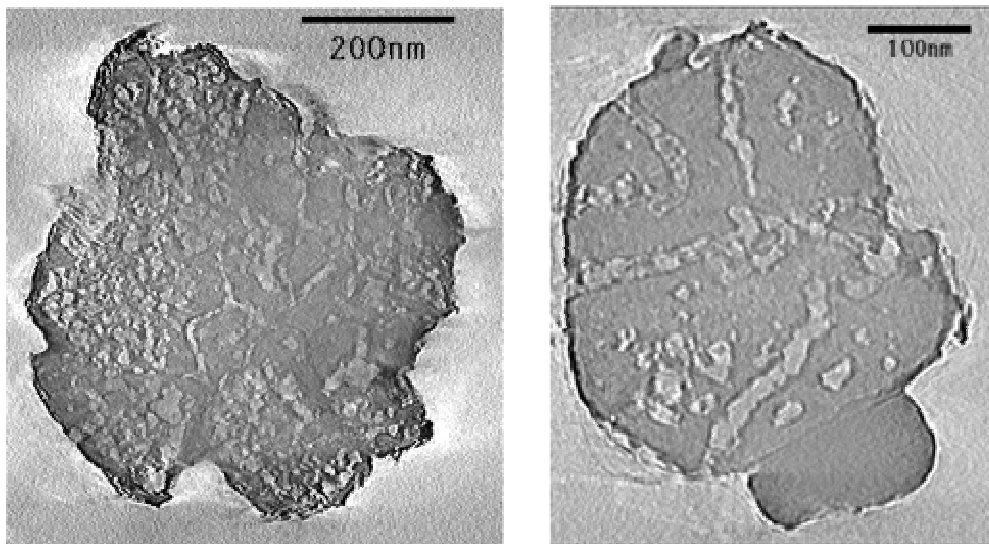
2.4.1 Dezaluminálás és részleges szilícium eltávolítás

A zeolitokon belüli mezopórusok előállításának legismertebb és leggyakrabban alkalmazott módja a dezaluminálás. McDaniel és Maher [37] 1968-ban számoltak be először a dezaluminálásról, amit számos újabb tanulmány követett. Barrer és Coughlan távolítottak el először Al-ot klinoptiolitból erős szerves sav segítségével a szerkezet összeomlása nélkül [38]. A dezaluminálásban elért eredményeket kiváló könyvekben és átfogó tanulmányokban foglalták össze [39, 40, 41, 42, 43].

Dezaluminálásnak nevezzük, amikor a tetraédesen koordinált alumínium egy részét különböző kezelésekkel eltávolítjuk a vázszerkezetből. Ez utóbbiak lehetnek, pl. magas hőmérsékletű hőkezelés, hidrotermális kezelés (vízgőzzel, magas hőmérsékleten), kémiai módosítás, pl. ásványi savval, lúggal, kelátképzővel stb., valamint az említettek kombinációja [41, 43]. Dezaluminálásakor az Al-O-Si kötések hidrolizálnak és üregek, ún. hidroxil fészkek jönnek létre a zeolitvázban. A hibahelyek egy részét a kristály távolabbi szilíciumatomjai „begyógyíthatják”, míg más hibahelyek összenőnek, üregeket és csatornákat alakítva ki. A dezaluminálásakor képződő csatornák jellemzően 10-20 nm átmérőjűek [44, 54, 45]. A Si/Al arány növekedésével (az Al mennyiségének csökkenésével) a zeolit rács stabilitása és savakkal szembeni ellenálló képessége is megnő. A (hidro)termális kezeléskor rácson kívüli alumínium alakulatok képződnek (Extra-Framework Aluminum = EFAl), mint pl. az erős Lewis-savas AlO^+ kation. Továbbá különálló alumínium-oxid fázis is kialakulhat, ami sokszor a csatornák eltömődését okozza, ezért általában a gőzölést egy gyenge savas mosás követi, hogy a pórusokból eltávolítsák a rácson kívüli alumíniumot. Erre a célra általában szerves savakat (pl. híg salétromsav) vagy komplexképző szerves savakat (pl. oxálsav, citromsav) használnak.

Az Y zeolit gőzölésével előállított ultrastabil Y zeolitnak (USY) kiemelkedő jelentősége van az ipari katalízisben. Az USY három évtizeddel ezelőtti első alkalmazása a fluid

katalitikus krakkolásban (FCC) mérőföldkőnek számít a petrokémiában. Az irodalomban számos zeolit típus gőzöléses dezaluminálására találunk példát, ZSM-5 [46, 47], mordenit [48, 49], Beta [50], MCM-22 [51], ferrierit [52], de utóbbi dezaluminált készítmények gyakorlati alkalmazása messze elmarad az USY zeolit felhasználásától. Hangsúlyozni kell, hogy a zeolitok csak H^+ vagy NH_4^+ kation formájukban dezaluminálhatóak hidrotermálisan. Az NH_4^+ forma a hidrotermális kezeléskor dezammonizálódik és hidrogénformává tud alakulni [53]. A 2. ábrán egy mezopórusos ultrastabilizált Y zeolit kristály 3D transzmissziós elektronmikroszkópiás technikával (3D-TEM) készített felvételei láthatók, melyeken megfigyelhetjük az összekapcsolódó mezopórusos csatornákat [54, 55].



2. ábra A Shell által forgalmazott mezopórusos ultrastabilizált Y zeolit kristályok 3D-TEM felvételei (High-Meso Very Ultra Stable Y).

Tekintettel arra, hogy a legtöbb zeolit kevesebb alumíniumatomot tartalmaz, mint amennyi szilíciumatomot, ezért mezopórusok kialakítására a szilícium részleges eltávolítása (deszilikálás) könnyebben megvalósítható eljárás, mint a dezaluminálás [56, 57, 58]. Kevés Si atom eltávolításakor a mikropórusok, és a vázalumínium nagy része érintetlen marad, ezért a Brønsted-savasság kevésbé változik a dezalumináláshoz képest. Ugyanakkor az erős lúgoldatos kezelés, azaz a nagymértékű Si eltávolítás tönkretelheti a kristályszerkezetet.

Az MFI típusú zeolitokra Groen és mtsai. [59] meghatároztak egy olyan optimális Si/Al tartományt ($\text{Si/Al} = 25\text{-}50$), melyen belül a mezopórusok szerkezetkárosodás nélkül alakíthatók ki. Amennyiben a Si/Al arány 25-nél kisebb volt, a Si atomok eltávolítását gátolta a nagyszámú szomszédos alumíniumatom. Az 50-nél nagyobb Si/Al arányú mintáknál, pedig a hatás ellentétes volt, makropórusok keletkeztek a nagymértékű Si kioldódás miatt. Ezenkívül, megfigyelték, hogy a rácson kívüli alumínium gátolta a mezopórusok kialakulását, mert a lúgos kezelés alatt az alumíniumatomok egy része beépült a vázszerkezetbe.

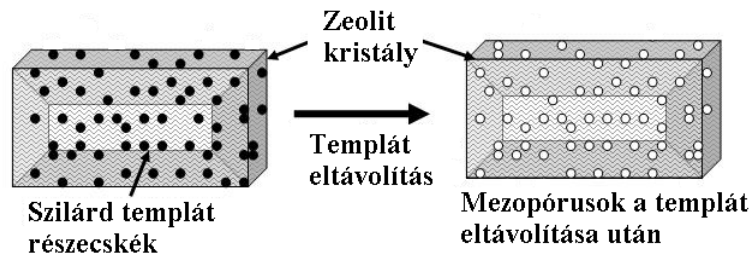
A deszilikált ZSM-5 zeolitot különböző reakciókban tesztelték, mint pl. a kumulon krakkolása [60], kis sűrűségű polietilén (LDPE) lebontása [61, 62], n-oktán krakkolása [63]. A szerzők a kiindulási és a deszilikált minták katalitikus aktivitása között nem tapasztaltak lényeges különbséget.

A dezaluminálás és a részleges szilícium eltávolítás hátránya, hogy a kezeléskor felhasznált, erősen savas, ill. lúgos kémhatású oldatok semlegesítéséről, elhelyezéséről is gondoskodni kell, továbbá mindkét módszerrel szabálytalan alakú és nem egységes méretű mezopórusok alakulnak ki, ami sok esetben kedvezőtlenül befolyásolja a szelektivitást.

2.4.2 Egylépéses szintézisek szilárd templát részecskék, valamint organoszilán vegyületek segítségével

Az egylépéses szintézis lényege, hogy a zeolit hidrotermális szintézisekor a mikropórusok kialakulásával egy időben mezopórusok is képződnek. Ez történhet egyrészt úgy, hogy (i) szilárd, szénelapú anyagokat (pl. nanométeres széngyöngyök, szén nanocsövek, szén nanoszálak) vagy CaCO_3 -ot, másrészt pedig úgy, hogy (ii) mezopórusos szerkezetirányító templát molekulát adagolnak a szintéziselegyhez.

Az első esetben a mezopórusok úgy alakulnak ki, hogy a hidrotermális szintézis közben a zeolit csírák megtapadnak a nanoméretű szénrészecskék felületén, majd kristályokká fejlődnek és magukba zárják azokat (3. ábra). A szintézist követő hőkezelési lépésben a szénrészecskéket a zeolit szerkezetirányító molekulájával együtt kiegészítéssel távolítják el a szerkezetből, így mezopórusok maradnak vissza a kristályokon belül [64, 65].



3. ábra A zeolit kristály növekedése a szilárd szerves, ill. szervetlen templát köré.

Christensen és mtsai. [66] nanoméretű széngyöngy jelenlétében előállított mezopórusos ZSM-5 katalizátort alkalmaztak benzol alkilezésére etánnal. A képződő etil-benzol a sztírolgyártás fontos alapanyaga. Úgy tapasztalták, hogy mezopórusos zeoliton nagyobb volt az aktivitás és az etil-benzol szelektivitás, mint a csak mikropórusokat tartalmazó ZSM-5 katalizátoron.

Más kutatócsoportok CaCO_3 szilárd templát alkalmazásával állítottak elő 50-100 nm-es pórusokat szilikalit-1 kristályokban. A nanoméretű CaCO_3 -ot savas kioldással távolították el [67].

Ryoo és mtsai. [68, 69] szerves-szervetlen amfifil karakterű felületaktív anyagot ($[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}]\text{Cl}$), azaz 3-[(trimetoxiszilil)propil]hexadecil-dimetilammónium-klorid, kereskedelmi forgalomban kapható organoszilán vegyületet alkalmaztak mezopórusos zeolitok előállítására. Az organoszilánt hozzáadták a ZSM-5 szintézis elegyéhez. Az így előállított ZSM-5 zeolit 3-10 nm-es mezopórusokat tartalmazott. A kezeletlen mintához képest a mezopórusos katalizátor lassabban dezaktiválódott a vizsgált reakciókban (1,2,4-trimetilbenzol gázfázisú izomerizációja, kumul krakkolása és benzilalkohol észterezése hexanollal folyadékfázisban).

2.4.3 Nanokristályos zeolitok

A nanokristályos zeolitok azért szerepelnek a hierarchikus pórusszerkezetű zeolitok között, mert a nanoméretű (<100 nm) kristályok agglomerálódásával a krisztallitok között (interkristályos) mezopórusok alakulhatnak ki [21, 70, 71]. Ezek az anyagok sokszor hatékonyabb katalizátorok, mint a nagyméretű kristályokat tartalmazó zeolitok, mert a kristálméret csökkentésével rövidül a diffúziós úthossz a zeolit

csatornában. A nanokristályok fajlagos felületének nagyobb hányadát adja a külső felület, ami sok esetben szelektivitás változást eredményezhet a mikrokristályos katalizátorhoz képest.

A nanoméretű zeolitkristályok szintézise tiszta, homogén oldatokból lehetséges, kolloid vagy egyedi amorf szilícium részecskékből kiindulva. Egy átlagos szintézishez képest ebben az esetben általában nagy fölöslegben alkalmazzák a szerves templátmolekulát, a többnyire kvaterner ammónium hidroxidot. A templát egyben a szintézis gél szükséges lúgosságát is biztosítja. Az alkáli kation szintet nagyon alacsony értéken kell tartani, hogy megakadályozzuk a negatív töltésű (alumino)szilikát szubkolloid részecskék aggregálódását a szintézis alatt. Az aránylag alacsony kristályosítási hőmérséklet a csírák kialakulását segíti elő, nem pedig a kristályok növekedését [71]. Kevertetett reaktor alkalmazásával is kisebb méretű kristályokat kaphatunk, mint egy nem kevert üstreaktor alkalmazásával [71].

Nanoméretű zeolitkristályok egy inert mátrix mezopórusaiban (általában mezopórusos szén, carbon black) is szintetizálhatók, ahol a mezopórusok átmérője korlátozza a kristályméretet. Ilyen esetekben a szintézis elegyet kezdődő nedvesedésig történő impregnálási technikával (incipient wetness impregnation) juttatják a mezopórusokba. A szintézist követően az inert mátrixot eltávolítják, szén esetében kalcinálással, és a nanoméretű zeolit marad vissza. A részecskeméret eloszlás tükrözi a mátrix pórusméret eloszlását. A vázolt módszerrel többféle zeolitot állítottak már elő (ZSM-5 [72], Beta [73], X [74], A, szilikalit-1 [75] stb.). A részecskeméretet 7-100 nm között sikerült tartani. A módszer előnye, hogy a kristályméret eloszlás független a szintéziselegyet összetételétől, hátránya viszont, hogy nagy mennyiségű szerkezetirányító mátrixra van szükséges.

Katalizátorként leginkább a Beta zeolitot és a ZSM-5-öt vizsgálták [76, 77, 78, 79, 80], de találhatóak szakcikkek a nanoméretű A zeolit [81], illetve a nanoméretű Y zeolit [82] katalitikus alkalmazására is. A nanokristályos zeolitokat jellemzően polimer molekulák átalakítására alkalmazzák. Ilyenkor a külső felületen egy elsődleges krakkolási reakció játszódik le, kisebb fragmentumokra tördelve a polimert, mely fragmentumok további átalakuláson mehetnek keresztül a zeolit mikropórusaiban.

2.4.4 Zeolit tartalmú kompozit anyagok

Az MCM-41 típusú rendezett szerkezetű mezopórusos aluminoszilikát gyenge savassága és alacsony hidrotermális stabilitása miatt a legtöbb esetben nem alkalmazható petrolkémiai reakciók katalizátoraként. Elvileg az ilyen anyagok hidrotermális stabilitása és savassága növelhető lenne, amennyiben a pórusfaluk zeolitos építőegységekből épülne fel.

A legkézenfekvőbb eljárás az ilyen mikro/mezopórusos anyagok előállítására, ha a szintéziseleegyben együtt alkalmazzuk a zeolit és a mezopórusos szilikát szerves szerkezetirányító molekuláit. Az így előállított katalizátornak nagyobb a vízgőzzel szembeni stabilitása, valamint a mezopórusos aluminoszilikáthoz képest erősebben savas centrumokat tartalmaz. A gyakorlatban azonban ezek az anyagok általában nem mutattak hierarchikus szerkezetet, hanem azt találták, hogy inkább csak a zeolit és a mezopórusos anyag összetett aggregátuma alakult ki. A zeolit kristályok beágyazódtak a mezopórusos MCM-41 kristályai közé. Úgy tűnik, hogy a kétféle templát között a szintéziseleegyben versengés folyik a Si és az Al forrásért [83, 84]. A két fázis egymáshoz viszonyított mennyisége alakítható a szintézis idő változtatásával. A rövid szintézis idő a mezopórusos fázis kialakulásának, míg a hosszabb idő a zeolit keletkezésének kedvez. A versengés elkerülhető a templátok egymást követő adagolásával.

Zeolitból és mezopórusos szilikátból alapvetően kétféle módon állítható elő hierarchikus pórus szerkezetű anyag: (i) a zeolit kristályok átkristályosításával mezopórusos anyaggá, valamint (ii) a mezopórusos anyag amorf falának átkristályosításával zeolittá.

Gyakran alkalmaznak zeolit nanoprekurzorokat (előszeretettel nevezik őket zeolit csíráknak, protozeolitos nanoklasztereknek, zeolit nanoépítőköveknek), mint építőelemet hierarchikus mikro/mezopórusos anyag előállítására [85, 86, 87, 88]. Ezek mind többlépéses módszerek. Az első lépésben a zeolit kristályosítását meg kell szakítani, hogy a néhány nanométeres zeolit csírák tiszta oldatát kapjuk. Ezek a csírák általában röntgen amorfak. Ezek után a mezopórusos anyag szerkezetirányító molekulája a zeolit részecskéket rendezett mezopórusos anyag falaként rendezi el. Ezt a módszert először az Y zeolitnál alkalmazták, amikor a zeolit csírái segítségével a hexagonális szerkezetű MCM-41 analógját (MSU-S) állították elő, melynek vízgőzzel szembeni stabilitása

megfelelő volt [89]. A minta aktívabb volt a kumul krakkolásában, mint az Al-MCM-41. Termikusan stabilis, erősen savas MCM-41 és SBA-15 analógokat állítottak elő ZSM-5 és Beta zeolitokból is [90, 91]. Hasonló módon szintetizált aluminoszilikátot (MAS-5) vizsgáltak 1,3,5-triizopropilbenzol krakkolásában és 2-butén izobuténes alkilezésében. Az Al-MCM-41 mezopórusos anyaggal és a ZSM-5 zeolittal összehasonlítva a MAS-5 katalizátor aktívabb és szelektívebb volt, valamint a katalizátor élettartama is hosszabb volt mindkét reakcióban [92, 93]. Guo és mtsai. [94] Beta zeolit/MCM-41 kompozit anyagot szintetizáltak Beta zeolit csírákból, melynek tulajdonságait összehasonlították a két anyag fizikai keverékével. A kompozit anyag aktívabb volt a fizikai keveréknél a n-heptán átalakításában, valamint megnőtt az aktivitása használt pálmaolaj katalitikus krakkolásában [95] és benzol alkilezésében hosszú-láncú olefinekkel (1-oktén, 1-decén, 1-dodecén). A zeolit nanoprekurzorok szintézisének nehézségei hasonlóak a nanokristályos zeolitok előállításánál említettekkel.

Ezek az anyagok potenciális katalizátorai a nagy molekulák átalakításának, különösen kőolaj desztillátumok krakkolásának. A nagy szénhidrogén molekulák számára a csak mikropórusokat tartalmazó zeolit csatornáiban található aktív centrumok nem hozzáférhetők.

Vannak példák, amikor kristályos zeolitot használtak szilíciumforrásként hierarchikus szerkezetű zeolit/mezopórusos aluminoszilikát előállítására. Ezek az anyagoknak nagy a hidrotermális stabilitása és savasságuk is kielégítő, ami valószínűleg a mezopórusos aluminoszilikát falába beépült zeolit építőelemeknek tulajdonítható. Zhang és mtsai. [96] ilyen módon előállított Pd,Pt/Beta/MCM-41 bifunkciós kompozit katalizátort használtak naftalin hidrogénezésére 4,6-dimetil-dibenzo-tiofén jelenlétében és kizárásával. A katalizátor megnövekedett aktivitást és kén toleranciát mutatott.

Kloetstra és mtsai. [97] a ZSM-5 zeolit templátját arra használták, hogy az Al-MCM-41 falát részben zeolittá kristályosítsák át. A termék FT-IR spektrumában megjelentek a zeolit ötagú gyűrűinek rezgéseikhez rendelhető sávok az $550\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban, ami bizonyíték a zeolit egységek jelenlétére. Az előállított katalizátor aktivitása megnőtt a kumul krakkolásában. A transzmissziós elektron mikroszkópos felvételek (TEM) igazolták, hogy a kristályosítás során 3 nm-es ZSM-5 kristályok

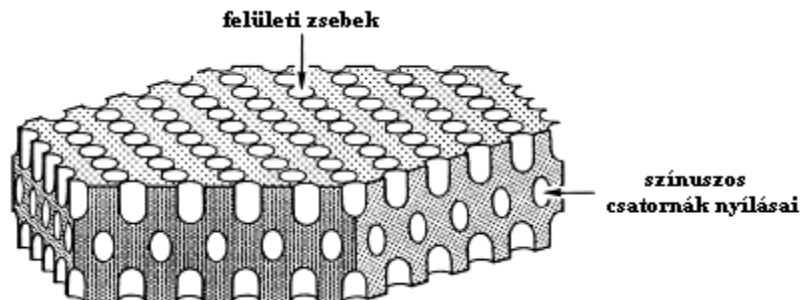
keletkeztek, miközben az MCM-41 hosszú távú rendezettsége lecsökkent [98]. Kalcináláskor azonban a ZSM-5 szerkezete összeomlott.

Protozeolitikus zeolit csírákat használtak SBA-15 típusú mezopórusos alumínoszilikát falának bevonására. A ZSM-5 nanoklaszterekkel bevont SBA-15 hidrotermális stabilitása megegyezett a zeolit stabilitásával [99, 100].

2.5 MCM-22 típusú zeolit és származékai

PhD munkámban MCM-22 típusú zeolit prekursorából állítottam elő hierarchikus pórusrendszerű anyagot, ezért ebben a fejezetben részletesen bemutatom ennek szerkezetét és a belőle előállítható egyéb származékokat.

1990-ben a Mobil kutatói, Rubin és Chu, szabadalmaztatták az MCM-22 zeolit szintézisét hexametilén imint használva szerkezetirányító molekulaként [101]. Az MCM-22 zeolit szintézisekor először a prekuzora (MCM-22(P)) alakul ki, majd kalcinálással kapjuk a végleges MCM-22 zeolit szerkezetet. Az MCM-22 zeolit az MWW (MCM-tWenty-tWo) [102] hárombetűs IZA (International Zeolite Association -Nemzetközi Zeolit Társaság) kódot kapta. Az MWW néven osztoznak a hasonló szerkezetű PSH-3 [103] zeolittal, az 1,3,5-trimetiladamantil ammóniumion és KOH jelenlétében szintetizált SSZ-25 [104] zeolittal, a bór analóg ERB-1-gyel [105], valamint az MCM-49 nevezetű zeolittal [106], ami tulajdonképpen közvetlen szintézissel (prekuzor állapot kihagyásával), a szintéziskörülmények kellő megválasztásával előállított MCM-22 zeolit. Az MCM-22 zeolit réteges szerkezetű alumínoszilikát. Kristályai vérelemezkekre emlékeztető formájúak [107, 108]. A kb. 2,5 nm vastagságú egyedi rétegekben egy 10-tagú elliptikus gyűrűnyílású (0,40 nm x 0,59 nm) kétdimenziós szinuszos csatornarendszer fut, a rétegek mindkét felületén, pedig nagy (0,71 nm átmérőjű és 0,70 nm mélységű) csészék (zsebek) helyezkednek el (4. ábra). A rétegek két oldalán helyet foglaló csészék hexagonális prizmán keresztül kapcsolódnak egymáshoz. E 6-tagú gyűrűk körül fut a szinuszos csatornarendszer.

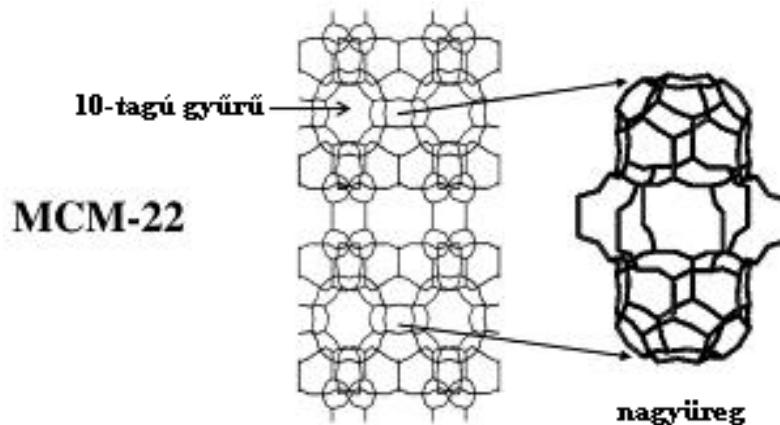


4. ábra Az MCM-22 zeolit egyedi rétegének ábrázolása a felületi zsebekkel és a szinuszos csatornarendszer nyílásaival.

Kalcináláskor a prekursor rétegeinek felületi OH csoportjai kondenzálódnak, Si-O-Si kötések jönnek létre és egy új pórusrendszer alakul ki a rétegek között, 10-tagú gyűrűjű nyílásokkal összekötött nagy üregekkel (0,71 nm x 0,71 nm x 1,82 nm). A nagyüregek belsejébe irányuló diffúzió csak a 10-tagú gyűrűkön (0,40 nm x 0,54 nm) keresztül lehetséges [109, 110]. Ez utóbbi pórusrendszer teljesen független a szinuszos csatornarendszertől. A kialakult MCM-22 zeolit kristályok (001) felületén továbbra is megmaradnak a 12-tagú gyűrűnyílású zsebek, melyekben elhelyezkedő, tetraédesen koordinált alumíniumatomok hasonlóan erősen Brønsted-sav helyeket tudnak kialakítani, mint amelyek a mikropórusokban találhatóak. Bizonyos katalitikus reakciókban, mint pl. a m-xilol izomerizációja, a n-hexán aromatiszációja, és a metanol átalakítása szénhidrogénekké, az MCM-22 zeolit inkább úgy viselkedik, mint egy nagypórusú 12-tagú gyűrűs zeolit, nem pedig, mint egy közepes pórusméretű, 10-tagú gyűrűs zeolit [111, 112], ezért különösen alkalmas nagy molekulák átalakítására.

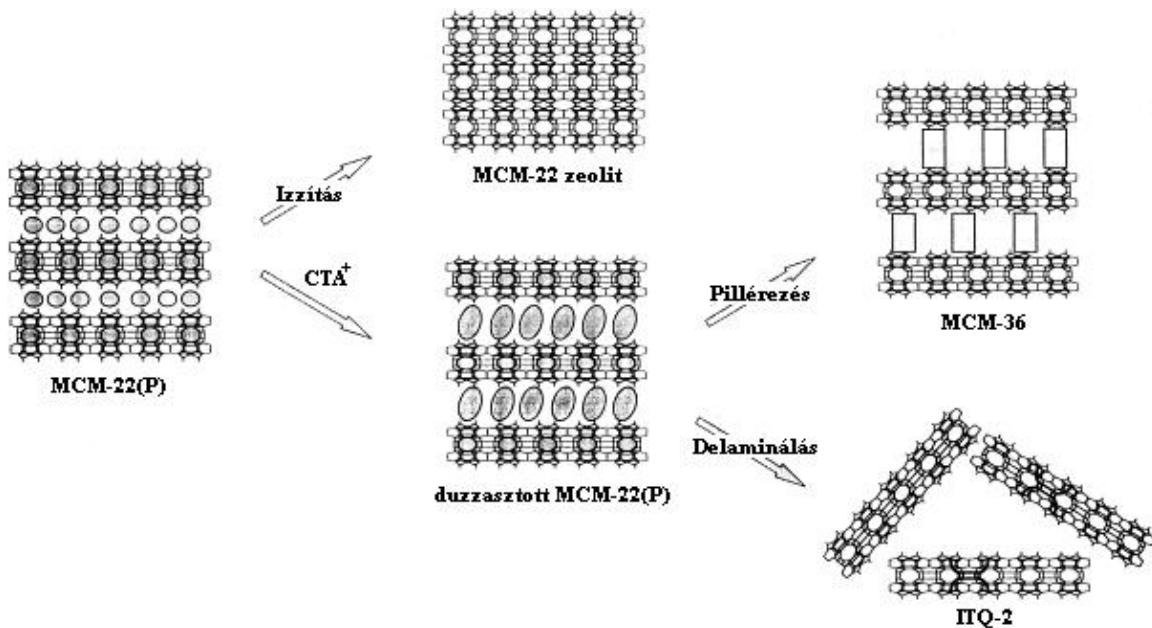
Az ipari alkalmazása is jelentős, mert az MCM-22 zeolit a benzol két legnagyobb mennyiségben előállított termékének, az etil-benzol és a kumol szintézisének [113, 114], a katalizátora. 1995-ben építették meg az első, az MCM-22 zeolitot alkalmazó Mobil-Badger EBMax technológiát alkalmazó üzemet Japánban (Chiba Styrene Monomer Co., Chiba). Az eljárásban benzolt alkileznek etilénnel folyadék fázisban 160-220°C-on. A katalizátor nagyon stabilis, 3 éves ciklusonként kell cserélni, a monoalkilezett termékre szelektívebb a Beta és az Y zeolitnál. Az alacsony üzemi hőmérséklet miatt a termék xilol tartalma 10 ppm-nél alacsonyabb [115]. Szintén a Mobil kutatói fejlesztették ki az MCM-22 tartalmú katalizátorra a folyadékfázisú kumol gyártást, amit Raytheon eljárás néven szabadalmaztattak. Ezek a katalizátorok vetekszenek a H-BEA (ENI és UOP) és a

H-MOR (Dow) bázisú, hasonlóan a folyadékfázisú alkilezésére kifejlesztett katalizátorokkal. Az MCM-22 bázisú katalizátorok kiválóan alkalmazhatóak fenol folyadék fázisú alkilezésére alkohollal (pl. a terc-butil-alkohol) [116].



5. ábra Az MCM-22 zeolit két rétege között kialakuló nagyüreg.

Prekurzor állapotban a rétegek felületaktív molekula segítségével (pl. cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTMABr)) eltávolíthatóak egymástól [117]. Ezt a műveletet nevezzük delaminálásnak. A delaminált prekurzorból előállíthatóak az MCM-22 zeolit származékai, mint például a Corma és munkatársai [118] által először előállított és elnevezett ITQ-2 (Instituto di Tecnología Química), amelyben a zeolitos tulajdonságú lapok kártyavárszerűen helyezkednek el (6. ábra). Másik származék az MCM-36 [119, 120], amely a megduzzasztott MCM-22 rétegek oxidos (pl. SiO_2 , MgO [121], Al_2O_3 stb.) pillérezésével állítható elő. Mindkét anyag katalitikus alkalmazásánál a reaktáns átalakulása főleg a lapok külső felületén elhelyezkedő zsebekben megy végbe [122].



6. ábra Az MCM-22 zeolit és a megduzzasztott prekuzorból pillérezéssel és delaminálással előállítható származékok [123].

A 6. ábrán az MCM-22(P) prekuzorból hőkezeléssel kapott MCM-22 zeolit és a megduzzasztott prekuzor pillérezésével és delaminálásával kapott zeolit szerkezetek láthatók.

2.6 *Krakkolás, izomerizálás, alkilezés*

Az üzemanyagok és a kenőanyagok iránti kereslet megduplázódott az elmúlt 30 évben, a gépjárművek rohamos elterjedése és a közúti teherszállítás növekedése miatt. Nagy a valószínűsége annak, hogy a következő évtizedekben is a kőolaj marad a fő üzemanyagforrás.

Szigorú környezetvédelmi előírások szabályozzák, hogy az üzemanyagok és a kenőanyagok, valamint a minőségjavító adalékok egészségkárosító hatása minél kisebb legyen. Különösképpen napjainkban szigorodik a szabályozás, megkövetelve az egyre tisztább és egyre jobb minőségű üzemanyagokat [124]. A törvényi szabályozás értelmében az autógyártóknak lépcsőzetesen tovább kell csökkenteniük a gépjárművek emisszióját, azaz minél tökétesebb égésre van szükség a motortérben, amit részben oxigéntartalmú üzemanyag komponensek adagolásával érhetnek el, továbbá törekedniük

kell az üvegházhatásért felelős gázok (elsősorban a széndioxid) mennyiségének csökkentésére is. Ezek a rendelkezések magukkal vonják az üzemanyagok összetételének változását is. Az egyre szigorúbb környezetvédelmi előírások hatására csökken a motorbenzinek előállítására alkalmas komponensek száma. A nagy oktánszámú aromás komponensek korlátozásával a benzin üzemanyagokban egyre több egyéb oktánszámnövelő összetevővel kell kiváltani. A vázizomerizált alkánok a legtisztább üzemanyag oktánszámnövelő komponensek.

Oktánszámnövelő adalékokat 1920 óta használnak a motorbenzinekben. Legnagyobb mennyiségben az ólom-tetraalkil vegyületeket alkalmazták, majd káros hatásuk miatt felhasználásukat az 1980-as évektől folyamatosan csökkentették, majd be is szüntették. Kiváltásukra napjainkban különböző oxigéntartalmú vegyületeket használnak. Legjelentősebb mennyiségben a metil-tercier-butil-étert (MTBE) és az etil-tercier-butil-étert (ETBE), de kutatócsoportok vizsgálják ezeknek a felszíni és a talajvízben könnyen felgyülemlő vegyületeknek az élőlényekre gyakorolt hatását. Amennyiben szabályozzák, esetleg be is tiltják az üzemanyagok MTBE és az ETBE tartalmát, akkor az üzemanyaggyártóknak más környezetbarát oktánszámnövelő anyagokat kell alkalmazniuk.

A szénhidrogének elsődleges forrása a metánt leszámítva a kőolaj. A kőolajfinomítás során a nyersolajból értékes termékeket állítanak elő. A kőolajfinomítás első lépése a desztilláció, melyben az olajat különböző forráspontú frakciókra választják szét, mint amilyen az LPG (Liquefied Petroleum Gas), benzin, kerozin, gázolaj, stb. Ezt követően a frakciókat kémiaiilag átalakítják, hogy eltávolítsák a nemkívánatos komponenseket, és bizonyos vegyületeket értékesebb termékekké alakítsanak. A legtöbb eljárást folyékony üzemanyagok előállítására dolgozták ki, mivel ezeknek van a legnagyobb gazdasági jelentősége. A legjelentősebb ilyen eljárások a katalitikus reformálás, a katalitikus krakkolás és az alkilezés. A katalitikus reformálás célja a benzin frakció minőségének javítása, amit kísérleti oktánszámmal (RON) mérünk. Az eljárásban a kis oktánszámú szénhidrogéneket (normál és ciklikus alkánok) magasabb oktánszámú komponensekké (izo-alkánok, aromások) alakítják át, tehát a reformálás fő reakciói az izomerizálás és aromatisálás. A katalitikus krakkolás során hosszú szénláncú szénhidrogének darabolásával szobahőmérsékleten cseppfolyós benzin és dízelfrakciókat

nyernek. Az alkilezéskor pedig C₃, C₄ szénhidrogéneket nagyobb, benzinként használható molekulákká alakítják át. Az izomerizálás, krakkolás és alkilezés savkatalizált reakciók. Tekintettel a modern világ hihetetlen mértékű olajéhségére (85 millió hordó naponta, 2006-os adat [125]), leszögezhetjük, hogy a szénhidrogének savkatalizált reakciói kiemelkedő jelentőségűek és számos tanulmány foglalkozik ezzel a területtel.

2.7 Történeti áttekintés

A XX. század elején a benzin, majd később a gázolaj utáni megnövekedett igény a termikus krakk eljárások kifejlesztéséhez vezetett. Napjainkban a gázolajfrakcióval szemben támasztott követelmények is jelentősen szigorodtak. Az Európai Unió területén forgalmazott gázolajok kéntartalma a 2010-es előírások alapján nem haladhatja meg az 50 ppm-et, ami nagy technológiai kihívást jelent. Hasonlóan égető probléma a dermedéspont csökkentése, ami adalékanyagokkal, valamint kéméletes izomerizálással érhető el.

A kőolajfinomításban mérőföldkőnek számító újítást vezetett be Houdry az 1930-as években, amikor aktivált agyagot kezdett el krakkoló katalizátorként alkalmazni, ami alacsonyabb üzemi hőmérsékletet és nyomást igényelt a termikus krakkhoz képest, azonkívül a kívánatos termékek hozama is megnövekedett. Később amorf aluminoszilikát katalizátort kezdtek el alkalmazni, ami a legelterjedtebb krakkoló katalizátor volt az 1960-as évek közepéig. Az 1930-as évek végén fejlesztették ki a katalitikus reformálást, a benzin minőségének javítása érdekében. Alumínium-oxid hordozóra felvitt molibdént használtak a normál alkánok izomerizálására és aromatisálására, ezzel növelve az oktánszámot. Az eljárások során nagy mennyiségű kokszt keletkezett a katalizátorokon, ami együtt járt a gyors dezaktiválódással. A kokszt keletkezés visszaszorításának érdekében nagy nyomású és hőmérsékletű hidrogén atmoszférát alkalmaztak, de a katalizátor stabilitása továbbra is gyenge volt. Az 1950-es évek elején nagy áttörést jelentettek a különböző katalizátorfejlesztő cégek által kifejlesztett katalitikus reformálási eljárások, melyekben alumínium-oxid ill. aluminoszilikát hordozóra felvitt platina volt a katalizátor (Universal Oil Products – Platforming [126]; The Atlantic Refining Company– Catforming [127, 128]; Houdry Process Corporation – Houdriforming [129]). Sikerük abban rejlett, hogy a Pt hidrogénezi a képződő kokszt, ezzel nagymértékben

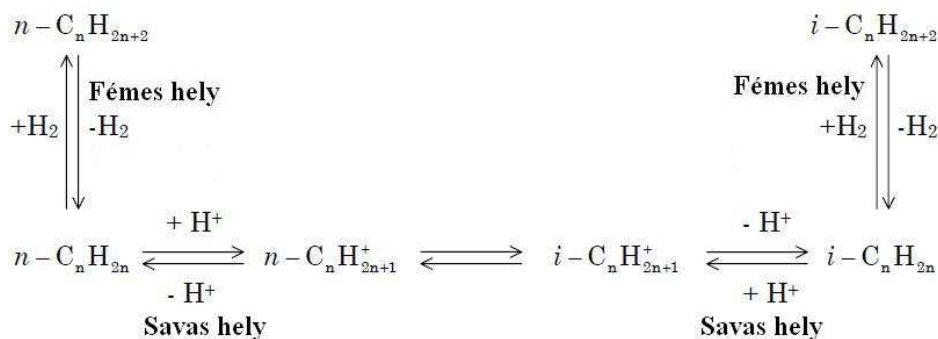
növelve a katalizátor élettartamát. Az eljárás hátránya, hogy az alumínium-oxid relatíve kis sűrűsége miatt, aránylag magas üzemi hőmérsékletet (400 °C) kell alkalmazni, ami a termékek oktánszáma szempontjából sem megfelelő [130]. Az 1960-as évek elején az Universal Oil Products és a BP vezetett be egy alacsonyabb hőmérsékletű (< 200 °C) eljárást. Ezt Pt tartalmú alumínium-oxiddal érték el, melynek a felületén erősen savas centrumokat hoztak létre hidrogén-kloridos kezeléssel [131, 132]. Mivel a klórozott alumínium-oxid érzékeny a betáplálás szennyezőire, ezért azokat előbb el kell távolítani, például vízmentesíteni.

Az 1960-as évektől kezdődően a Shell kutatói kezdtek el zeolitokat alkalmazni a hidroizomerizációs eljárásokban, majd szabadalmaztatták is Hysomer néven [130]. A zeolitok előnye a Pt tartalmú klórozott alumínium-oxiddal szemben, hogy ellenállóbb a szennyeződésekkel szemben, mint amilyen a víz, így szükségtelenné válik a drága vízmentesítő berendezések és eljárások alkalmazása. Továbbá nincs szükség a klórozott vegyületek folyamatos adagolására sem, nincs HCl a termékben és a korróziós gondok is csökkennek. A legfőbb előny viszont, hogy kisebb az üzemi hőmérséklet (~ 250 °C), ami kedvez a nagyobb oktánszámú komponensek keletkezésének.

Napjaink kőolaj-finomítói legelterjedtebben vagy a klórozott alumínium-oxid hordozóra felvitt Pt-át (pl. Penex eljárás [133]), vagy Pt/H-mordenitet (pl. Total Isomerization Package (TIP)) használnak. Az utóbbi eljárás a Shell Hysomer eljárásának és a Union Carbide ISOSIV eljárásának a keveréke. Az ISOSIV eljárás szelektív adszorpcióval köti meg CaA zeoliton az egyenes szénláncú paraffinokat, amit deszorpció után visszavezetnek az izomerizációs folyamatba.

A Pt-tartalmú katalizátorokat azért kezdték el alkalmazni, hogy csökkentsék a katalizátorok gyors koksizálódását. Az alkalmazást követően rövidesen megállapították, hogy a Pt tartalmú katalizátorok nagyon aktívak és szelektívek az alkánok izomerizálásában. Weisz és Swegler [134] 1957-ben ajánlottak egy mechanizmus elképzelést, amit ma gyakran klasszikus mechanizmus elméletnek neveznek (7. ábra). Az elméletük szerint az alkán először dehidrogéneződik a bifunkciós katalizátor fémes helyén és alkén valamint molekuláris hidrogén keletkezik. Második lépésben az alkén protonálódik a savas helyeken és a képződő alkil-karbéniumion izoalkil-karbéniumionná izomerizálódik. Ezt követően visszaad egy protont a katalizátornak és az olefin termék

hidrogéneződik egy fémes helyen. Később azt is kimutatták [135], hogy a Pt-tartalmú szilícium-dioxid és az aluminoszilikát keveréke sokkal aktívabb a n-hexán izomerizálásában, mint a komponensek egyenként.



7. **ábra** Az alkánok hidroizomerizációjának klasszikus bifunkciós mechanizmusképe.

Coonradt és Garwood [136] ajánlották, hogy az izomerizáció az átmeneti állapotban alkén protonálódásával kialakult karbéniumionon történik (7. ábra).

Megjegyezzük, hogy a kenőolaj viaszmentesítési eljárásokban az egyszeresen elágazó alkánok a kívánatos termékek, míg a benzin üzemanyagokban a többszörösen elágazó alkánok a magas oktánszámuk miatt. A n-heptán kísérleti oktánszáma nulla, míg a 2-metilhexané 53, a 2,3-dietilpentané 93. Az izomerizációs reakciókban bifunkciós katalizátorokat alkalmaznak, amik általában szilárd savas hordozókra (zeolitokra) felvitt nemes- vagy átmenetifémek.

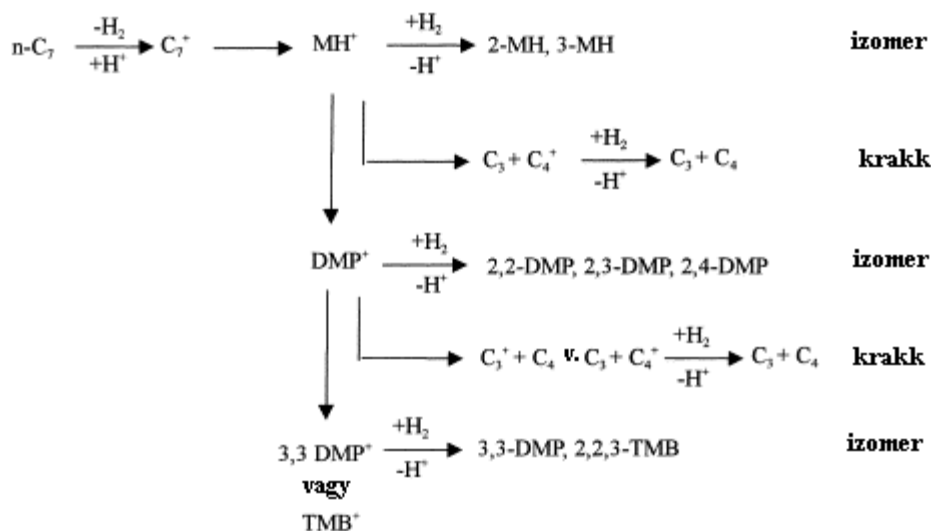
2.8 Az n-heptán hidrokonzverziója bifunkciós katalizátorokon

Ismert, hogy a bifunkciós katalizátorokon a szénhidrogének hidrokonzverziójában a reaktáns izomerjei és krakktermékek képződnek. Az izomerizációs termékek mennyisége különböző módon növelhető [137]:

- Erősen savas katalizátorok (zeolitok, szupersavak) alkalmazása, annak érdekében, hogy termodinamikailag az izomer termékek szempontjából kedvezőbb alacsony hőmérsékleten játszódjon le a reakció,

- Hidrid átvivő anyagokkal (pl. adamantil hidrid) a krakk reakció jelentősen visszaszorítható,
- A nagyméretű izomerek diffúziós gátlásának csökkentésével az izomer szelektivitás növelhető.

Nemesfém-zeolit bifunkciós katalizátorok, mint pl. a Pt- vagy Pd-tartalmú Beta, mordenit, Y zeolit katalizátorok különösen aktívak és szelektívek a n-alkánok hidroizomerizációs reakcióiban. n-Heptán izomerizációjában egy 3 dimenziós csatornarendszerű, 12-tagú gyűrű által határolt pórusnyílású (0,65 nm) Pt/Beta zeolit aktívabb és szelektívebb az izomer termékekre, mint az egydimenziós csatornarendszerű, 12-tagú gyűrű által határolt pórusnyílású Pt/mordenit [138, 139]. A mordenit izomerizációs szelektivitása jelentősen növelhető a H₂ nyomás és a Si/Al arány növelésével [140]. Különösen jó katalizátor az izomerizációs reakciókban a Pt/H-USY, a jelenlevő másodlagos pórusrendszer miatt [141, 142]. Pope és mtsai. [143] a Pt/H-USY katalizátoron n-heptán hidrokonzverziójában 94 %-os izomer-szelektivitást értek el 72 %-os konverzió mellett, míg egy mordenit alapú katalizátoron a krakkolás kerül előtérbe az izomerizációval szemben.



8. ábra A n-heptán lehetséges izomerizációs és krakk átalakulásai bifunkciós katalizátoron (MH = metil-heptán, DMP = dimetil-pentán, TMB = trimetil-bután).

A 8. ábrán a n-heptán lehetséges monomolekulás hidrokonzverziójának átalakulásait láthatjuk bifunkciós katalizátoron. Az alkil-karbéniumion kialakulásával kezdődik az átalakulás. Állandó H_2/CH aránynál kialakul egy heptán, heptén, hidrogén egyensúly. A H_2 parciális nyomásának növelésével a kokszolódás visszaszorul. A molekuláris hidrogén a parciális nyomás növelésével inhibitoroként működhet, úgy, hogy eltolja a heptán-heptén egyensúlyt a heptán felé, valamint verseng a fémek aktív helyekért a hepténnel.

A fentiekből következik, hogy a termékszelektivitást döntően a felületi alkil-karbéniumion tartózkodási ideje határozza meg. Ha rövid ideig tartózkodik a karbéniumion a savas centrum környezetében, akkor elsősorban izomerek képződnek, ha hosszabb a tartózkodási idő, akkor, pedig a krakktermékek hozama nagyobb. A hierarchikus pórusszerkezetű anyagok szintetizálásával az volt a célunk, hogy a mezopórusok kialakításával csökkentjük az alkilkarbénium tartózkodási idejét a zeolitos savas centrumok környezetében, és ezáltal növeljük az izomerizációs szelektivitást.

A bifunkciós katalizátorok aktivitása és szelektivitása nagymértékben függ a fémek helyek és a Brønsted-sav centrumok egymáshoz viszonyított mennyiségétől. Guisnet és mtsai. [144] felfigyeltek rá, hogy a Pt/H-Y katalizátoron a n_{Pt}/n_A arány növelésével, kis n_{Pt}/n_A arányoknál, ahol n_{Pt} a platina atomok, n_A pedig a savas helyek száma, a katalizátor aktivitása növekedett $n_{Pt}/n_A \geq 0,03$ -os értékig, de e fölött már nem változott. Ugyanerre a következtetésre jutottak a Pt/H-ZSM-5 katalizátorral is, de a főtermék még nagy n_{Pt}/n_A arányoknál is a krakk termékek voltak. Ezt az olefin köztitermékek lassú diffúziójával magyarázták. Pt/H-mordenit katalizátoron a $n_{Pt}/n_A > 0,015$ felett az aktivitás csökkent, amit a Pt részecskék póruseltömítésével magyaráztak. Ezt igazolta az a tény is, hogy kisebb értékeknél a szelektivitás hasonló volt a Pt/H-Y katalizátoron kapott szelektivitással.

Eswaramoorthi és mtsai. [145] vizsgálták, hogy hogyan változik az aktivitás és szelektivitás n-heptán hidrokonzverziójában, ha Pt/Beta és Pt/mordenit katalizátorokhoz különböző mennyiségű Ni-t adnak. Megállapították, hogy 0,1 m/m% Ni hozzáadásával a kétfémes katalizátorok, aktivitása és szelektivitása nőtt a többszörösen elágazó izomerek javára. Nagyobb mennyiségű Ni hozzáadásával az aktivitás viszont már csökkent.

Kísérleteinkben hidrogénező/dehidrogénező komponensként nikkelt használtunk, ezért a következő fejezetrészben az ezzel kapcsolatos irodalmat foglaljuk össze.

Lugstein és mtsai. [146] összevetették a bifunkciós Ni/ZSM-5 és Co/ZSM-5 katalizátorok aktivitását és szelektivitását n-heptán hidrokonzverziós reakciójában és arra a következtetésre jutottak, hogy a Co tartalmú katalizátoron a hidrogenolízis az uralkodó reakció, szemben a Ni tartalmú katalizátorral, amelyen a hidrokrakkolás dominált.

Romero és mtsai. [147] megállapították, hogy a H-ZSM-5 katalizátorba ioncserével bevitt Ni kiredukálva nagyobb diszperzitású, mint az impregnálással készített katalizátorokban. Ez jelentős hatással van az aktivitásra és szelektivitásra is. A nagyobb Ni részecskék eltömíthetik a csatornarendszert. Narayanan és mtsai. [148] a Ni^{2+} redukálhatóságát vizsgálták zeolit csatornarendszerekben. Megállapították, hogy nagyüregekben a Ni^{2+} már 360 °C-on kiredukálható és nagy diszperzitású 0,25 nm átmérőjű fém Ni részecskék keletkeznek. Magasabb hőmérsékleten (~500 °C-on) a hexagonális prizmákban lévő Ni is kiredukálódik.

De Lucas és mtsai. [149] vizsgálták a platina és a palládium tartalmú bifunkciós katalizátorok fémtartalmának hatását a n-oktán hidroizomerizációjának termékösszetételére és arra a következtetésre jutottak, hogy Beta zeoliton az izomer hozam megnőtt a hidrogénező komponens/ Brønsted-sav centrum arány növekedésével, majd pedig Pd-nál 0,15, Pt-nál pedig 0,20 arány felett állandósult. A nikkelt, kobalt és platina-tartalmú bifunkciós katalizátorok fémkoncentrációjának hatását Lugstein és mtsai. [150] tanulmányozták. Kísérleti eredményeik azt igazolták, hogy a Ni tartalom, azaz Ni/savas hely arány növelésével, 0 és 1 közötti tartományban, folyamatosan nő a n-alkánok átalakulásának aktivitása és az izomerképződés sebessége és körülbelül 1-es arány fellett már nem változik.

Blomsma és mtsai. [151, 152] igazolták, hogy erős Brønsted-sav bifunkciós katalizátorokon, kevés (0,1 m/m%) hidrogénező/dehidrogénező komponens jelenlétében az n-heptán átalakulás bimolekuláris mechanizmussal is játszódik. Ilyenkor a termékekben C3-C6 alkánok jelennek meg, míg a monomolekulás átalakulásnál krakktermékként C3 és C4 jelenik meg ekvimoláris mennyiségben.

Patrigeon és mtsai. [153] Pt tartalmú Y, ZSM-22, EU-1 és Beta zeolitokat, valamint pillérezett agyagásványokat alkalmazva n-heptán hidrokonzverziójában arra a

következtetésre jutottak, hogy a pórusszerkezet nyitottságának nagyobb jelentősége van a szelektivitásra, mint a savas helyek tulajdonságainak.

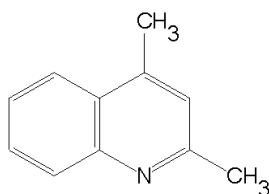
2.9 A savas centrumok koncentrációjának és helyének meghatározása próbamolekulákkal

Szilárd savas katalizátorokon (pl. zeolitok H-formáin) alapvetően kétfajta savas helyet különböztetünk meg: proton átadására képes Brønsted-sav helyeket, illetve elektron pár befogadására alkalmas, Lewis-sav helyeket. Általánosan elfogadott és a savas zeolitokra kísérletileg számos alkalommal bizonyított, hogy a savkatalizálta szénhidrogén reakciók túlnyomó többsége Brønsted-sav centrumokon, azaz proton átadására képes helyeken megy végbe [154]. A Lewis-sav helyek hatásmódja kevésbé tisztázott. Az elképzelések szerint a Lewis-sav helyek befolyásolják a közelükben lévő Brønsted-sav centrumok erősségét.

Zeolitok esetén a kétféle savas centrum megkülönböztetésére leggyakrabban alkalmazott módszer az aktivált savas katalizátoron piridin próbamolekula infravörös spektrumának vizsgálata. A piridin molekula Brønsted-sav centrumokon protonálódik, piridíniumionná alakul, amelynek abszorpciós sávjai jól megkülönböztethetőek az infravörös spektrumban a Lewis-savas helyeken koordinációsan megkötött piridin sávjaitól.

Bizonyos esetekben fontos lehet annak ismerete, hogy az aktív sav centrumok a pórusokban vagy a zeolit kristályok felületén helyezkednek-e el. Ilyen esetekben nagy, a mikropórusok átmérőjénél nagyobb kinetikus átmérőjű bázisokat, használnak a külső felületi savas helyek meghatározására. Ugyanezekkel a bázikus molekulákkal mérgezik le a külső savas helyeket, ha egy katalizátor alakszelektivitását szeretnék növelni, úgy, hogy a kívánatos reakciók csak a mikropórusokban játszódjanak le. Corma és mtsai. [155] 2,6-di-*terc*-butil piridin kemiszorpcióját vizsgálták ZSM-5 és mordenit külső savas helyeinek meghatározására. Ugyanez a molekula már nem alkalmas a 3D pórusrendszerű és relatíve nagy pórusátmérőjű Beta zeolit vizsgálatára. Thibault-Starzyk és mtsai. [156] különböző méretű próbamolekulákkal határozták meg egy hierarchikus pórusrendszerű ZSM-5 hozzáférhető savas helyeit. Vizsgálataikhoz piridint (0,57 nm), 2,6-lutidint (0,67 nm) és

2,4,6-kollidint (0,74 nm) használtak és bevezettek egy hozzáférhetőségi mutatószámot, ami gyakorlatilag azt hivatott kifejezni, hogy a piridinnel meghatározott összes savas helyből mennyi hozzáférhető a nagyobb kinetikus átmérőjű bázisos molekulák számára. Ayrault és mtsai. [157] szerint a 2,6-dimetil-kinolin (2,6-DMK) nem alkalmas az MCM-22 zeolit külső savas helyeinek meghatározására. Viszont a 2,4-DMK kinetikus átmérője már nagyobb, mint a zeolit mikropórusainak az átmérője, valamint bázisossága hasonló a piridinéhez.



9. ábra A 2,4-dimetil-kinolin (2,4-DMK) molekula szerkezete.

Ezért a 2,4-DMK adszorpció vizsgálata alkalmas arra, hogy meghatározzuk a kristallitok külső felületén és a pórusok bejáratánál található savas helyek mennyiségét. Az irodalomból tudjuk, hogy az erősen bázikus tulajdonságú 2,4-DMK-t a Beta, Y, ZSM-5 és mordenit [158] és MCM-22 [158] típusú zeolitok protonálják a szóban forgó nitrogén tartalmú, aromás kettősgyűrűs, bázisos molekulát és így alkalmas többek között az MCM-22 zeolit külső savas helyeinek meghatározására is. A külső felületi savas centrumok jellemzésére mi is ennek a nagyméretű molekulának az adszorpcióját vizsgáltuk infravörös spektroszkópiai módszerrel.

3. Kísérleti rész

3.1 Felhasznált anyagok

A szintézishez, valamint az ioncseréhez analitikai tisztaságú vegyszereket használtunk.

A zeolit szintéziséhez Si-forrásként a MOL Zrt. Által rendelkezésünkre bocsátott vízüveget használtuk, melynek kémiai összetétele a következő volt:

SiO₂: 4,36 mmol/g;

NaO₂: 1,26 mmol/g;

Al₂O₃: 0,01 mmol/g;

H₂O: 36,64 mmol/g

A használt további vegyszerek:

Hexametilén-imin (HMI), (*Aldrich*)

Cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTMABr) (*Aldrich*)

Tetrapropil-ammónium-hidroxid (TPAOH) (*Aldrich 20 m/m%, azaz 1M*)
cc. H₂SO₄ (*Reanal*)

Alumínium-szulfát alt. (Al₂(SO₄)₃ * 18 H₂O) (*Reanal*)

Nikkel(II)-acetát alt. (Ni(CH₃COO)₂* 4 H₂O) (*Reanal*)

2,4-Dimetil-kinolin alt. (2,4-DMK) (*Aldrich, 98 %*)

Toluol alt. (*Aldrich*)

1,2,4-Trimetil-benzol alt. (1,2,4-TMB) (*Aldrich*)

n-Heptán alt. (*Reanal*)

3.2 A katalizátorok szintézise

3.2.1 Az MCM-22 zeolit prekursorok szintézise

Az MCM-22 prekuzort (MCM-22(P) Ravishankar és mtsai. [111] leírása szerint szintetizáltuk. A zeolit prekuzor szintéziséhez Si-forrásként vízüveget, Al-forrásként alumínium-szulfátot, szerkezetirányító (templát) molekulaként hexametilén-imint (HMI) használtunk. A vízüveg Na-tartalmának csak igen kis hányada szükséges a zeolit szintéziséhez, ezért a fölösleget kénsavval semlegesítettük. A képződő Na₂SO₄ nem

zavarja a zeolit fázis kialakulását, a szintézis befejezése után desztillált vizes mosással eltávolítható. A szintézisgél moláris összetétele a következő volt: $1,0 \text{ SiO}_2 : 0,0361 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,0235 \text{ Na}_2\text{O} : 0,265 \text{ Na}_2\text{SO}_4 : 0,517 \text{ HMI} : 42,61 \text{ H}_2\text{O}$. A zeolit fázis kialakulása 145°C -on, autogén nyomás alatt 10 nap alatt játszódott le. A szintézist desztillált vizes mosás követte. Az MCM-22 prekursorok kétféle módon készültek: egyrészt (i) laboratóriumi körülmények között, kevertetés nélküli (statikus szintézis), 100 cm^3 -es reaktorban, másrészt (ii) ipari méretben, kevertetett, 10 m^3 -es autoklávban. A laboratóriumi szintézist magunk végeztük, míg az üzemi előállítás Százhalombattán, a MOL Zrt.-ben, az általunk kidolgozott eljárás szerint történt. A HMI templátot termikus bontással, azaz 550°C -on, 3 órás, levegőben végzett hőkezeléssel távolítottuk el a zeolit prekursorból. A templáteltávolítással egyidőben alakul ki a végleges háromdimenziós szerkezet. A minták Si/Al aránya 16,3 volt.

A vékony rétegben szétterített mintát lassan $1,5^\circ/\text{perc}$ sebességgel fűtöttük fel a hőkezelés hőmérsékletre (550°C), hogy elkerüljük a minták dezaluminálódását.

SEM felvételek mutatják, hogy a statikus szintézismódszerrel nagyméretű ($\sim 5 \times 5 \times 1 \mu\text{m}$) zeolit kristályokat (MCM-22(L)) kaptunk, míg a kevertetési eljárással, egy nagyságrenddel kisebb ($\sim 0,5 \times 0,5 \times 0,1 \mu\text{m}$) zeolit kristályok (MCM-22(S)) képződtek.

3.2.2 Az MCM-22 prekursor delaminálása

Az MCM-22 prekursor (9 g) rétegeinek szétválasztását CTMABr (36,5 g) és TPAOH (53 ml, 1 M) vizes oldatában végeztük ($\text{pH} = 14$), 85°C -on állandó kevertetés mellett refluxáltatva 31 órán keresztül, amit egy alapos desztillált vizes mosás és egy 30 órás ultrahangos kezelés követett. A delaminált MCM-22 katalizátort (dl-MCM-22) ebből a részfolyamatból kivett anyag kalcinálásával kaptuk (550°C -on kalcináltuk 3 órán keresztül, a felfűtési sebesség $1,5^\circ/\text{perc}$ volt) [117].

Mind a kisebb, mind, pedig a nagyobb kristálméretű MCM-22 zeolit prekuzort delamináltuk a fenti módszerrel. A továbbiakban dl-MCM-22(S)-sel jelöljük a kis kristályos delaminált MCM-22-t és dl-MCM-22(L)-lel a nagy kristályos MCM-22-t.

3.2.3 A kompozit anyagok szintézise

A delaminált MCM-22 zeolitból és az MCM-41 mezopórusos anyagból álló kompozitot (dl-MCM-22/MCM-41) úgy állítottuk elő, hogy a delaminált MCM-22 zeolit

jelenlétében szintetizáltuk a mezopórusos komponenst további szilíciumforrás (vízüveg) hozzáadásával. A delaminált MCM-22 prekursor szuszpenziójához hozzáadtuk az MCM-41 komponens szintéziséhez szükséges szintéziselegyet, melynek moláris összetétele a következő volt: 1,0 SiO₂ : 0,224 Na₂O : 0,065 Na₂SO₄ : 0,325 CTMABr : 38,8 H₂O. A hozzáadott Si mennyisége pontosan megegyezett a dl-MCM-22 prekursor Si tartalmával. A második hidrotermális szintézis 3 napig tartott 100 °C-on. A képződő anyagot desztillált vízzel mostuk és 70 °C-on szárítottuk. A kétféle templátot 3 órás 550 °C-os, levegőben végzett hőkezeléssel távolítottuk el. A felfűtési sebesség ebben az esetben is 1,5 °/perc volt.

A kalcinálás után kétszeri ammónium ioncsere következett, amihez 1 M-os NH₄NO₃ oldatot használtunk. A H-formát *in situ*, azaz az egyes reakciókat megelőzően az NH₄⁺-formák N₂ atmoszférában végzett 450 °C-os dezammonizálásával nyertük.

A továbbiakban az így előállított kis kristályos és nagy kristályos kompozitok rövidített elnevezését fogom használni, mint Kompozit(S) és Kompozit(L), illetve egyes esetekben a dl-MCM-22(S)/MCM-41 és dl-MCM-22(L)/MCM-41 elnevezést.

3.3 Vizsgálati módszerek

Az előállított minták kémiai összetételét, kristályosságát, textúráját, morfológiáját, ioncsre-kapacitását, savas centrumainak minőségét (Lewis- vagy Brønsted-sav), mennyiségét, az alumíniumatomok kémiai környezetét az alábbi kémiai és fizikai-kémiai módszerekkel jellemeztük.

3.3.1 Atomabszorpciós spektrofotometria (AAS)

A minták alumínium, nátrium, valamint a katalizátorok nikkeltartalmát HF és HCl oldatban végzett feltárását követően atomabszorpciós spektrofotometriai (AAS) módszerrel határoztuk meg. A minták kémiai összetételét 1g 1000 °C-on izzított anyagra vonatkoztatva adtuk meg. Mivel a szintéziseket nagytisztaságú, szennyeződéstől mentes vegyszerekkel végeztük, a minták SiO₂ tartalmát azonosnak tekintettük az analízissel meghatározott komponensek, azaz a nikkelt-oxid, nátrium-oxid és az alumínium-oxid össz mennyisége feletti mintamennyiséggel.

3.3.2 Röntgen pordiffraktometria (XRD)

A szintetizált minták azonosítását, kristályosságának ellenőrzését röntgen diffrakcióval végeztük.

A röntgen pordiffraktogramokat Philips 1810/1870 típusú diffraktométeren mértük grafitral monokromatizált $\text{CuK}_{\alpha 1+\alpha 2}$ sugárzás mellett ($\lambda(\text{átlag})=1,541862 \text{ \AA}$). Az adatgyűjtést $2\theta=0,02^\circ$ lépésközönként, $1,5-70^\circ$ -ig végeztük.

3.3.3 NH_3 hőmérséklet programozott deszorpciója (NH_3 -TPD)

Az NH_4^+ -cserélt anyagokat hőmérséklet programozott deszorpcióval (Temperature Programmed Desorption=TPD) jellemeztük $180-650^\circ\text{C}$ között. A hőmérséklet emelés hatásával felszabaduló ammóniát desztillált vízben nyelettük el és $0,1\text{M}$ -os HCl oldattal folyamatosan titráltuk, hogy meghatározzuk a mennyiséget és végeredményben a minták ioncsere-kapacitását (IEC).

3.3.4 A fajlagos felület (BET) és a pórusméret-eloszlás meghatározása

A templátmentesített, H-formájú, minták fajlagos felületét és pórusméret-eloszlását a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (-196°C) felvett nitrogén adszorpciós izotermákból Quantachrome Autosorb típusú automatizált gázadszorpciós készülékkel határoztuk meg. A mintákat a mérés előtt 350°C -on evakuálással kezeltük egy éjjelen át. Az izoterma adszorpciós és deszorpciós ágát is meghatároztuk. Az adszorpciós izoterma $0,05-0,35$ relatív nyomástartományából a BET egyenletből meghatároztuk a monomolekuláris borítottság eléréséhez szükséges nitrogén mennyiségét, majd a nitrogén molekula felületigényét ismerve kiszámítottuk a fajlagos felületet [159].

A pórusméret-eloszlást a Barrett-Joyner-Halenda (BJH) módszerrel [160] az adszorpciós ág alapján számoltunk, abból a megfontolásból, hogy elkerüljük a pórusméret eloszlás görbén bizonyos esetekben, $3,6 \text{ nm}$ körül megjelenő ún. Szellemcsúcsot, mely a deszorpciós ág használatához kapcsolódik [161, 162].

A pórustérfogat meghatározásához a Sing [163, 164] szerint ajánlott, α_s módszert használtuk. A tapasztalati módszer Halsey [165] ún. t-módszerének továbbfejlesztett változata.

3.3.5 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A szintetizált anyagok kristályméretét és morfológiáját pásztázó elektronmikroszkópos (Scanning Electron Microscopy = SEM) felvételekből határoztuk meg. A felvételeket az INCA energiadiszperzív elemanalizátorral felszerelt ZEISS EVO 40 XVP elektronmikroszkóppal készítettük.

3.3.6 Termogravimetriás mérések (TG)

A termogravimetriás méréseket Q-1500 D típusú derivatográfjal (MOM, Budapest) hajtottuk végre, levegőben végzett 10 °C/perc felfűtési sebesség mellett, 25-1000 °C között. A légszáraz mintákból általában 80-100 mg-ot mértünk be. Referenciaanyagként 1100 °C-on izzított α -alumínium-oxidot használtunk.

3.3.7 Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)

A minták Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiai vizsgálatát Nicolet Compact 400 típusú spektrométerrel végeztük transzmissziós üzemmódban. Préseléssel kb. 3-7 mg/cm² „vastagságú”, önhordó lapkákat (pelleteket) készítettünk, majd mintáinkat egy turbomolekuláris szivattyúhoz csatlakoztatott fémcellába helyeztük. A fémcella olyan kialakítású, hogy a minta a cellán kívülről mágnessel mozgatható egy felső kemencetér és egy alsó NaCl ablakokkal lezárt fényút között, tehát *in-situ* kezelhető. A Brønsted- és Lewis-savas centrumok kimutatására és a sáverősség vizsgálatára az adszorbeált piridin infravörös spektroszkópiai vizsgálatát alkalmaztuk. A 400 °C-on, nagyvákuumban ($\sim 1 \times 10^{-6}$ mbar) előkezelt mintára 200 °C-on 0,6 kPa nyomású piridint adszorbeáltattunk. A piridin gőzt és a mintát fél órán keresztül érintkeztettük. A minta visszahűtése után a piridint 100 °C-ról kezdve növekvő hőmérsékleteken, nagyvákuumos evakuálással deszorbeáltattuk. Minden deszorpciós lépés 30 percig tartott, majd utána szobahőmérsékleten felvettük a mintán adszorbeálva maradt piridin spektrumát. Az adatgyűjtést 4000 és 800 cm⁻¹ hullámszám-tartományban végeztük, általában 32 letapogatással (scan-nel). A mért abszorbanciákat 5 mg/cm² lemezvastagságra számítottuk át. A készülék felbontása 2 cm⁻¹ volt.

Az adszorbeált 2,4-dimetil-kinolin (2,4-DMK) spektroszkópiai vizsgálatát használtuk a krisztallitok külső felületén elhelyezkedő Brønsted-sav centrumok

jellemzésére. A H-formájú mintákból készült pelleteket 400 °C-os vákuumban egy órás előkezelést követően 120 °C-on érintkeztettük az 1 Pa gőznyomású 2,4-DMK-nal. Megjegyezzük, hogy a 2,4-DMK szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú és kicsi a gőznyomása, ~1 Pa. Méréseink és számításaink igazolták, hogy ennél a nyomásnál, ami a piridin adszorpciónál alkalmazott parciális nyomásnál is jóval kisebb, a savas centrumok számához képest többszörös mennyiségben van jelen a 2,4-DMK a cellában. A spektrumokat 120, 200 és 300 °C-on vettük fel, minden hőmérsékleten 30 perces evakuálást követően.

Az adszorbátum moláris extinkciós koefficiensét azonosnak tekintettük a mintákban, hiszen az adszorbenssel minőségileg azonos anyagból, MCM-22 zeolitból épülnek fel, a mérések mindegyike a H-formájú zeolitokon történt, valamint az előkezelések is minden esetben azonosak voltak. Az integrált abszorbancia értékekből, a moláris extinkciós együttható azonossága mellett a savasságra nézve kvantitatív következtetések is levonhatók.

3.3.8 ²⁷Al MAS NMR spektroszkópia

Az ²⁷Al mágneseles magrezonancia spektroszkópiái (²⁷Al MAS NMR) mérések az „Environmental Molecular Sciences Laboratory”-ban (EMSL) készültek a Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) intézet közreműködésével, Varian 900 MHz-es (21,1 Tesla) készüléken. A forgatási frekvencia 23 kHz volt, belső standardként Al(NO₃)₃ 1 M-os vizes oldatát alkalmaztuk.

3.4 Katalízis

3.4.1 Toluol diszproporcionálódás és 1,2,4-trimetilbenzol átalakítás

A savas helyek a delaminált és a kompozitban könnyebben megközelíthetőek a kialakuló mezo- és makropórusokon keresztül.

A toluol és az 1,2,4-TMB katalitikus átalakulását üvegből készült állóágys mikroreaktor alkalmazásával tanulmányoztam savas katalizátorokon (H-formákon), atmoszférikus nyomáson és 300 °C-on, különböző téridőket alkalmazva. A katalizátort tablettává préseltük, összetörtük és a 0,2-0,8 mm-es szitafrakciót használtuk a kísérletekhez. A reakciót megelőzően a katalizátorokat (50 mg) *in situ* előkezeltük 500

°C-on 180 percig száraz N₂ áramban (60 ml/perc), majd lehűtöttük a reakció hőmérsékletére. A reaktánsokat a toluollal, vagy 1,2,4-trimetilbenzollal megtöltött, megfelelő hőmérsékletű telítőn átbuborékolgatott N₂ vivőgázzal juttattuk be a reaktorba. A kétféle reaktáns azonos parciális nyomását (0,9 kPa) úgy biztosítottuk, hogy toluolnál a telítő hőmérséklete 0 °C volt, míg a 1,2,4-TMB-nál 44,5 °C.

A termékeket a reaktorral on-line kapcsolatban álló, 25 m-es FFAP kapilláris kolonnával és lángionizációs detektorral (FID) felszerelt HP (5890 Series II) gázkromatográfval elemeztük

3.4.2 *n*-Heptán hidrokonzverziója bifunkciós katalizátorokon

A készítmények ammóniumionos formáját részleges nikkell-acetát oldatos ioncserének vetettük alá. Az ioncserét úgy végeztük, hogy a Ni/IEC (IEC ≡ ioncsrekapacitás, az ammónium-forma NH₃ termodeszorpciójával meghatározott Brønsted-sav hely) arány megközelítőleg 0,25 legyen. A katalizátorok fémtartalmát AAS-val határoztuk meg (1. táblázat). A bifunkciós katalizátorokat a *n*-heptán hidrokonzverziójában teszteltük. A katalitikus méréseket állóágys, átáramlásos mikroreaktorban (belső átmérő 12 mm) végeztük. A kísérletekhez minden esetben 1,000 g formázott (0,315-0,630 mm-es frakció) katalizátort mértünk be a reaktorba, az eredményeket a katalizátor tömegre vonatkoztattuk és nem az aktív komponensre (nem a fém vagy a zeolittartalomra). A mintákat az előző fejezetben (3.4.1 fejezet) leírt módon formáztuk, kötőanyag, illetve más adalékanyag felhasználása nélkül. A Ni,NH₄⁺-formájú katalizátorokat *in situ* kezeltük H₂ áramban, 450 °C-on 5,0 bar nyomáson, 1 órán keresztül. A felfűtés sebessége 2 °C/perc volt. Ebben a lépésben egyrészt a Ni²⁺ kation fémes állapotig redukálódik, másrészt NH₄-forma termikusan bomlik. Mindkét reakcióban (redukálás és bomlás) H-forma képződik. A katalitikus heptán konverziónál először 0,245 g_{katal}g⁻¹_{C7}h téridőnél tanulmányoztuk változtatva a hőmérsékletet (210-280 °C). Az eredményekből kiválasztottuk a körülbelül 10 tömegszázalékos átalakulás hőmérsékletét (240 °C) és ezen a hőmérsékleten megvizsgáltuk, hogy hogyan változik a termékösszetétel a téridő változtatásával. A H₂ és az *n*-heptán betáplálási arányt állandó értéken tartottuk (H₂/*n*-C7 = 19,6), az össznyomás 5,0 bar volt. Rendszeresen

megismételtük a méréseket meghatározott hőmérsékleten, és téridőnél, hogy nyomon kövessük az aktivitás és a szelektivitás esetleges változását.

A termékösszetételt on-line vizsgáltuk. A termékelegyet Supelco Petrocol DH 50.2 kolonnán választottuk szét, hőmérsékletprogramot és lángionizációs detektorral (FID) felszerelt gázkromatográfot használva. A lángionizációs detektorral kapott jelek intenzitását korrigáltuk a különböző szénlánc-hosszúságokhoz, ill. C/H arányokhoz rendelhető, kísérleti úton meghatározott faktorokkal [166], hogy megkapjuk a termékösszetételt.

4. Eredmények

Kétlépéses szintézismódszert dolgoztunk ki. Az első lépésben a templát tartalmú MCM-22 prekursor delaminálásával az MCM-22 egyedi rétegeit eltávolítottuk egymástól, majd a következő lépésben a rétegek köré, hidrotermális körülmények között MCM-41 típusú mezopórusos SiO₂-ot szintetizáltunk. Az így kapott minta fizikai, fizikai-kémiai sajátosságát, katalitikus viselkedését minden esetben összehasonlítottuk a kiindulási MCM-22 zeolit, a delaminált állapotú MCM-22 zeolit, valamint az Al-tartalmú mezopórusos MCM-41 szilikát megfelelő sajátosságaival. Kétféle kristályméretű MCM-22 zeolit prekursorból indultunk ki, ezért vizsgáltuk azt is, hogy a kristályméret miképpen befolyásolja a fenti változásokat és tulajdonságokat.

2007-ben elsőként publikáltunk fenti összetételű kompozit anyagról közleményt [167]. Ugyanebben az évben jelent meg Yuping és mtsai. tanulmánya [168] egy MCM-22/MCM-41 kompozit anyag jellemzéséről. Xue és mtsai. [169] MCM-41 típusú mezopórusos SiO₂-ot szintetizáltak az MCM-22 zeolit kristályai köré és a kapott anyagot toluol alkilezésében vizsgálták.

4.1 A katalizátorok kémiai összetétele

A templátmentesített minták ioncsre-kapacitását, kémiai összetételét és a bifunkciós, Ni/H-formájú katalizátorok Ni tartalmát az 1. táblázatban foglaltuk össze. A minták ioncsere-kapacitását az NH₄⁺-forma hőmérséklet-programozott ammónia deszorpciójával határoztuk meg. A táblázatból látható, hogy a minták ioncsre-kapacitása

jó egyezést mutat az atomabszorpciós spektroszkópiával meghatározott Al-tartalommal. Jelentősebb különbségek a delaminált mintáknál figyelhetők meg. Azt tapasztaltuk, hogy az Al-tartalom megnövekedett a kiindulási zeolithoz képest. Tulajdonképpen nem az Al-tartalom nőtt, hanem a minták Si-tartalma csökkent, ugyanis a lúgos kezelés hatására a szilícium egy része kioldódott (deszilikálás) a mintánkból. Schenkel és mtsai. [170], valamint Frontera és mtsai. [171] is erre a következtetésre jutottak. Azt tapasztalták, hogy a nagyobb Si/Al arányú MCM-22 minták jelentős deszilikáláson mennek át a lúgos reakcióelegy és az ultrahangos kezelés hatására. A zeolit rács szerkezete roncsolódott, szilikát egységek távoztak a szerkezetből, és egy mezopórusokból álló másodlagos pórusrendszer alakult ki [59, 56].

1. táblázat A minták ioncsre-kapacitása és kémiai összetétele,

Minta	IEC ^a ≡H ⁺ (mmol/g)	H-forma		Ni-forma	
		Al (mmol/g)	Na (mmol/g)	Ni (mmol/g)	Ni/H ⁺
MCM-22(S)	0,96	0,97	0,02	0,24	0,25
dl-MCM-22(S)	0,96	1,27	0,01	0,31	0,32
dl-MCM-22(S)/MCM-41	0,86	0,90	0,02	0,25	0,28
MCM-22(L)	0,94	1,21	0,01	-	-
dl-MCM-22(L)	0,96	1,28	0,01	-	-
dl-MCM-22(L)/MCM-41	0,41	0,72	0,02	-	-
Al-MCM-41	0,85	1,36	0,41	0,31	0,36

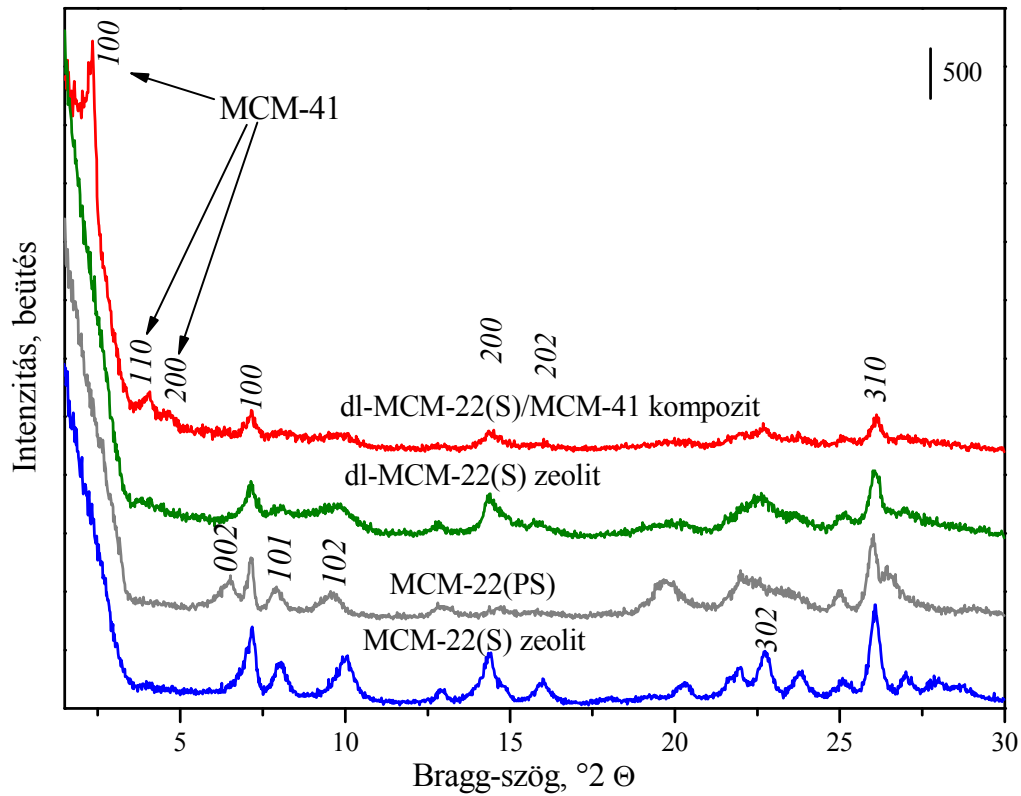
Megjegyzés: Az adatokat a 700 °C-on hőkezelt minta 1g-jára vonatkoztattuk.

^a A minták incsere kapacitását (IEC) az ammónium-forma hőmérséklet programozott ammónia deszorpciós görbe alatti területéből határoztunk meg, 180-650 °C hőmérséklet tartományban.

4.2 Az MCM-22 és származékai szerkezeti, morfológiai és texturális tulajdonságai

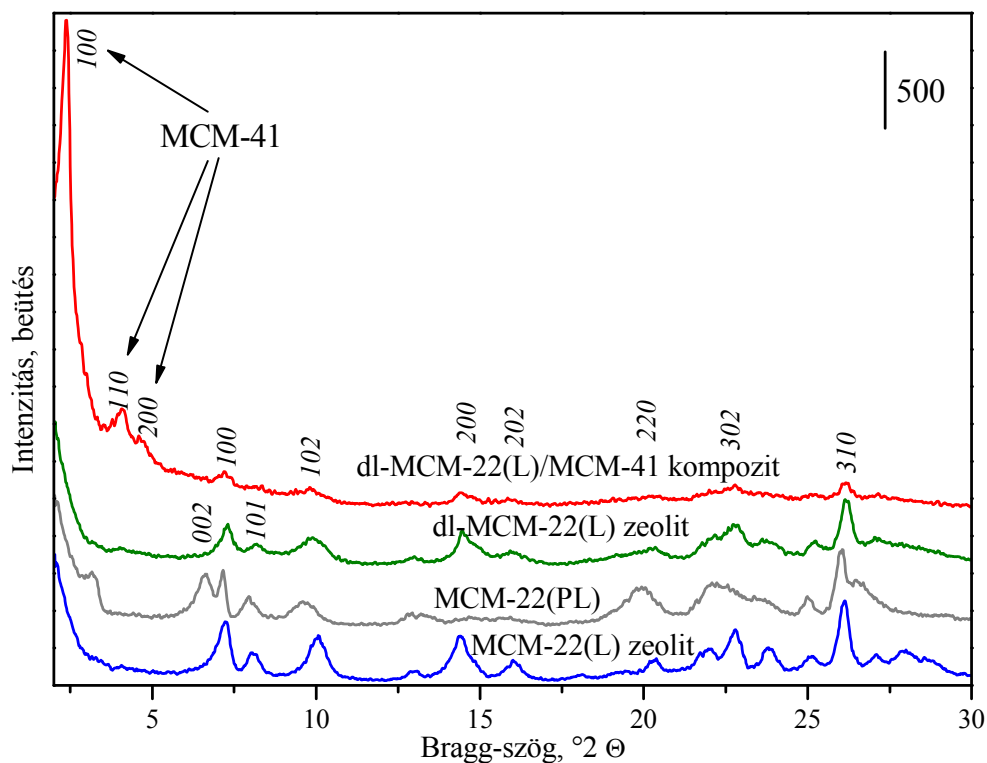
Az anyagokról a szintézis minden egyes fázisában felvettük a röntgen pordiffraktogramjukat. Megállapítottuk, hogy a kiindulási MCM-22 zeolit minta idegen kristályos fázist nem tartalmazott.

A 10. és 11. ábrán bemutatott röntgendiffraktogramok az MCM-22 zeolit prekursorának kivételével mind kalcinált mintákról készültek.



10. ábra A kis kristályos minták röntgendiffraktogramjai.

A kis kristályos (10. ábra) és a nagy kristályos (11. ábra) anyagok megfelelő diffraktogramja között csak kis eltérések vannak. Intenzitásbeli különbségek figyelhetők meg a kompozit-összetevő MCM-41, hexagonálisan rendezett mezopórusos csatornáinak kis Bragg-szögeknél megjelenő, reflexiói között. A diffraktogramok alapján a Kompozit(L)-ben az MCM-41 komponens rendezettebb szerkezetű, mint a Kompozit(S)-ben. Az MCM-22 zeolitok és prekursorainak diffraktogramján az MCM-22 zeolitra és prekursorára jellemző vonalak láthatók.



11. ábra A nagy kristályos minták röntgendiffraktogramjai.

Kalcinálást követően a reflexiók élesebbé válnak, ami abból adódik, hogy a kétdimenziós prekursor kondenzációs reakció révén rendezettebb háromdimenziós MCM-22 zeolit szerkezetté alakult [107].

A 10. és a 11. ábrán jól látható, hogy a rétegek delaminálásakor a hexagonális ($P6/mmm$) kristályrendszerben kristályosodó [172] MCM-22 zeolit prekursor jellegzetes (001) és (002) reflexiói $3,1$ és $6,5$ $^{\circ}2\Theta$ -nál, amelyek az MCM-22 prekursor $2,5$ nm-es periodicitásának jellemző vonalai, eltűntek. Az (101) ($2\Theta = \sim 7,9$ $^{\circ}$) és (102) ($2\Theta = \sim 10,0$ $^{\circ}$) reflexiók kiszélesedtek, ami szintén delaminálódásra utaló jel. Az (100), (220) és a (310) Miller-indexű kristálysíkokhoz rendelhető reflexiók, intenzívek maradtak, jelezve, hogy a zeolit rétegek nem károsodtak, viszont a c krisztallográfiai irányban a rendezettség lecsökkent. Az eredmények megegyeznek a Roth és mtsai. [173, 174, 175] által publikált eredményekkel. Roth és mtsai. szerint a delaminált, majd kalcinált mintánk szerkezete inkább hasonlít a c -irányban rendezetlenséget mutató, réteges MCM-56 szerkezetéhez, mint a „kártyavár” szerkezetű ITQ-2-höz. Ezt a feltételezést támasztják alá a N_2 adszorpciós mérési eredmények is. A delaminált anyagok fajlagos felülete kisebb,

mint a megfelelő kalcinált MCM-22 zeolitok fajlagos felülete (az adszorpciós kapacitással egyenértékű fajlagos felület), ami szintén arra utal, hogy a hőkezelés hatására MCM-56 alakult ki (2. táblázat). Az MCM-56-ban az egyedi rétegek csak „elcsúsznak” egymáshoz képest, lapjaikon létesítenek kondenzálódással kötéseket, de rendezetlenek maradnak a *c* tengely irányában. Ezzel szemben az ITQ-2-ben az egyedi rétegek (lapkák) jóval távolabb vannak egymástól és a lapkák túlnyomórészt az éleknél kapcsolódnak össze, kialakítva az említett kártyavár szerkezetet.

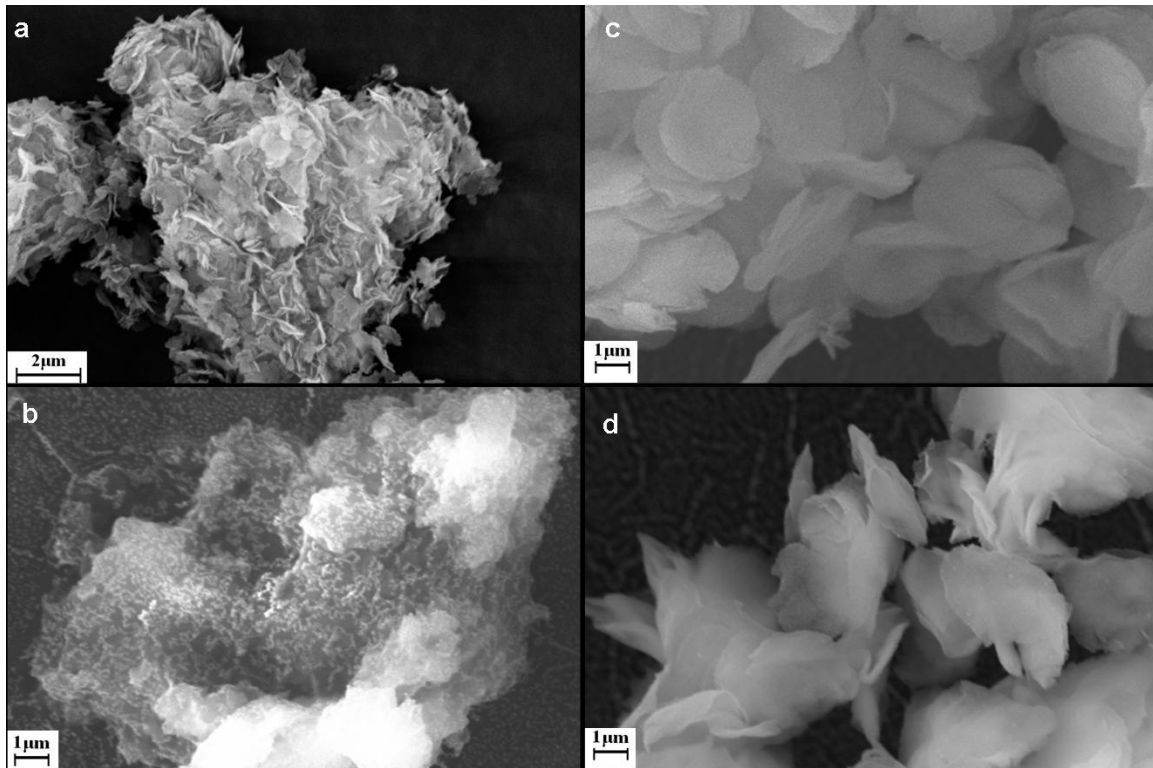
Korábbi tanulmányokban már megállapítást nyert, hogy a kisebb Al-tartalmú MCM-22 zeolitokat könnyebb delaminálni, mint a nagyobb Al-tartalmúakat [176]. Esetünkben a delaminálás korlátozott mértéke adódhat az MCM-22 prekursor viszonylag magas Al-tartalmából ($\text{Si}/\text{Al}=16,3$). Schenkel és mtsai. [170] megfigyelték, hogy a prekursor alumínium tartalmának csökkenésével delamináláskor nőtt az amorfizáció és a deszilikálás mértéke. Megállapították, hogy a delaminálás a 20-nál nagyobb Si/Al arányú mintáknál volt leginkább megfigyelhető, de velünk ellentétben a szerzők ezeket a részben delaminált MCM-22 zeolit mintákat nem azonosították az MWW család tagjaként.

Lúgos duzzasztáskor a minták csak csekély hányada vált amorffá.

Attól függően, hogy a szintézist kevertetés nélküli, vagy kevertetett autoklávban végeztük, végtermékként különböző méretű zeolit kristályokat kaptunk előbbi esetben nagyobb ($\sim 5 \times 5 \times 1 \mu\text{m}$) zeolit kristályokat (MCM-22(L)), amíg utóbbiban egy nagyságrenddel kisebb ($\sim 0,5 \times 0,5 \times 0,1 \mu\text{m}$) kristályokat (14. ábra a, c felvételek). Güray és mtsai. [177] is hasonló következtetésre jutottak. Az MCM-22 zeolit szintézisét tanulmányozták, kevertetett és nem kevert, statikus, körülmények között, különböző szilícium forrásokból kiindulva, változó összetételnél. Kevertetett autoklávban kisebb méretű zeolit kristályokat kaptak, mint statikus körülmények között. Azt is megfigyelték, hogy kevertetéskor nagyobb a zeolit kristályossági foka, rövidebb a szintézis ideje, nem szükséges öregíteni a reakcióelegyet, valamint a szintézis reprodukálhatósága is jobb a statikus szintézishez képest. Utóbbi esetben könnyen keletkezhetnek más fázisok is (pl. mordenit, ferrierit).

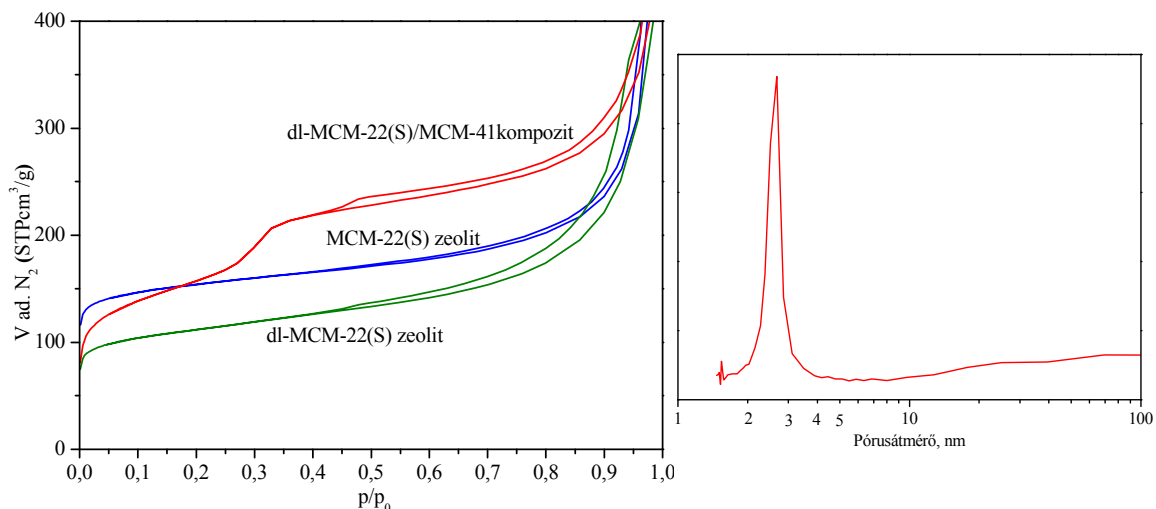
A 12. ábra a és c felvételein jól azonosítható a különböző kristálméretű MCM-22 zeolitminták morfológiája. Mindkét felvételen vörös vérlémezekre emlékeztető, tányér

(korong) alakú kristályokat figyelhetünk meg. Ez a morfológia megegyezik a szakirodalomban publikált morfológiával [177, 178].



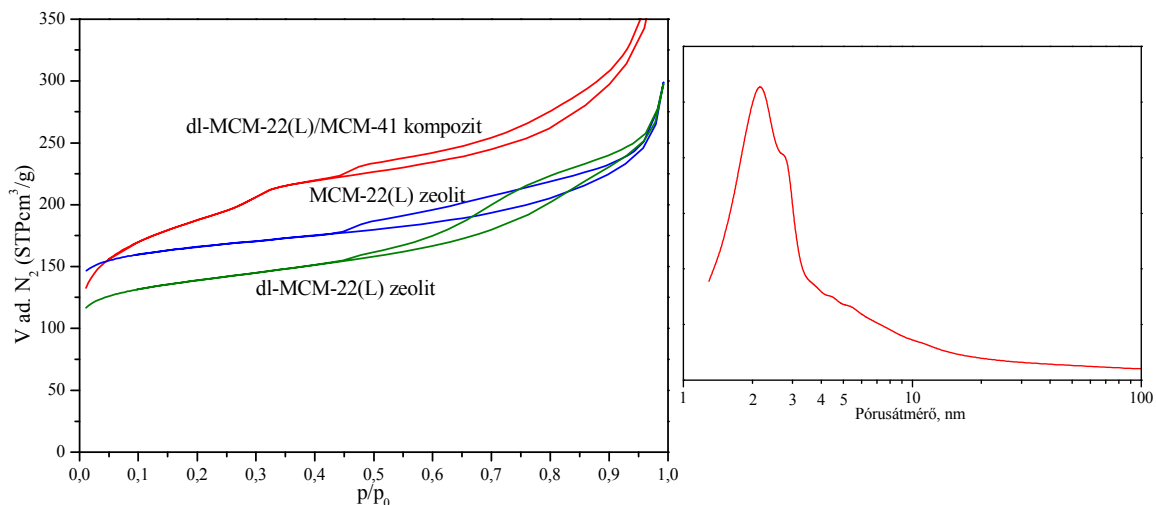
12. ábra A templátmentesített minták SEM felvétele; a) kis kristályos MCM-22 zeolit (MCM-22(S)), b) kis kristályos delaminált MCM-22 zeolit (dl-MCM-22(S)), c) nagy kristályos MCM-22 zeolit (MCM-22(L)), d) nagy kristályos delaminált MCM-22 zeolit (dl-MCM-22(L)).

A duzzasztás, a delaminálás a kiindulási zeolit morfológiáját jelentősen megváltoztatta. Delamináláskor a nagy kristályos zeolit lemez alakú kristályai elvékonyodtak (12. ábra d felvétel). Még szembetűnőbb a kis kristályos zeolit morfológiájának a változása. A delaminált mintában a korong alakú kristályok nem láthatók, ebben a nagyításban a mintának nincs jól definiált egységes morfológiája (dl-MCM-22(S), (12. ábra b felvétel).



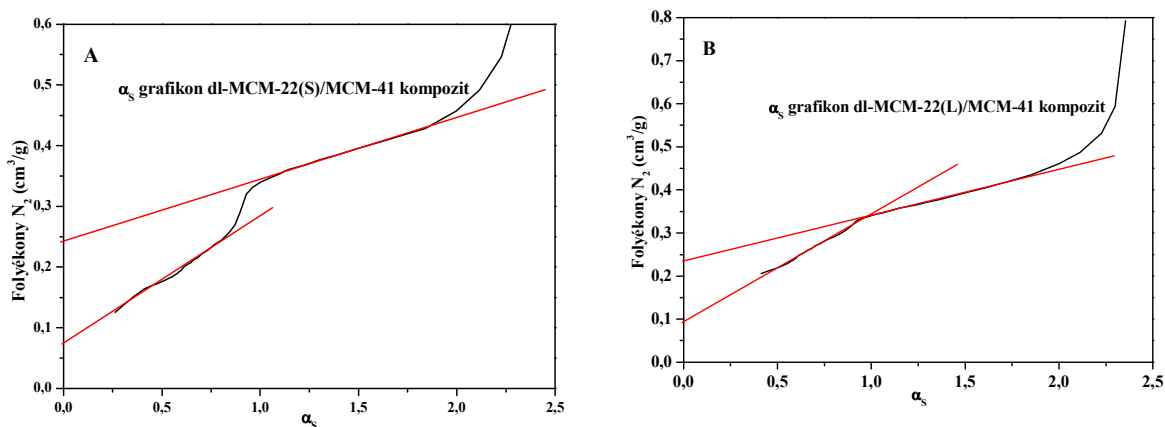
13. ábra A kis kristályos zeolit és származékainak N₂ adszorpciós izotermája és (jobbra) a dl-MCM-22(S)/MCM-41 kompozit pórusméret-eloszlás görbéje.

Mindegyik mintánál megfigyelhetjük a nagy N₂ felvételt kis relatív nyomásoknál, ami jellemző a mikropórusos anyagokra (13. ábra). A Kompozit(S) N₂ adszorpciós izotermája IUPAC besorolás szerint a VI. típusú izotermának felel meg [179]. Ez az izoterma típus egyesíti a mikropórusos és a mezopórusos anyagok izotermáinak karakterisztikus vonásait. Kis relatív nyomásoknál a mikropórusok telítődnek, körülbelül 0,3 relatív nyomásoknál, pedig az MCM-41-re jellemző kapillárkondenzációs adszorpciós lépcsőt figyelhetjük meg. A BJH módszerrel számolt pórusméret eloszlás görbén megjelenik egy éles csúcs 2 és 3 nm-es pórusátmérőnél, ami az MCM-41 pórusátmérőjének felel meg. A 0,4-nél nagyobb relatív nyomásoknál megjelenő hiszterézis a szemcsék közötti, másodlagos nanopórusok feltöltődésére utal. Ez a hiszterézis hurok mindegyik anyag izotermájában megfigyelhető. Szélesebb (kövérebb) a delaminált mintáé.



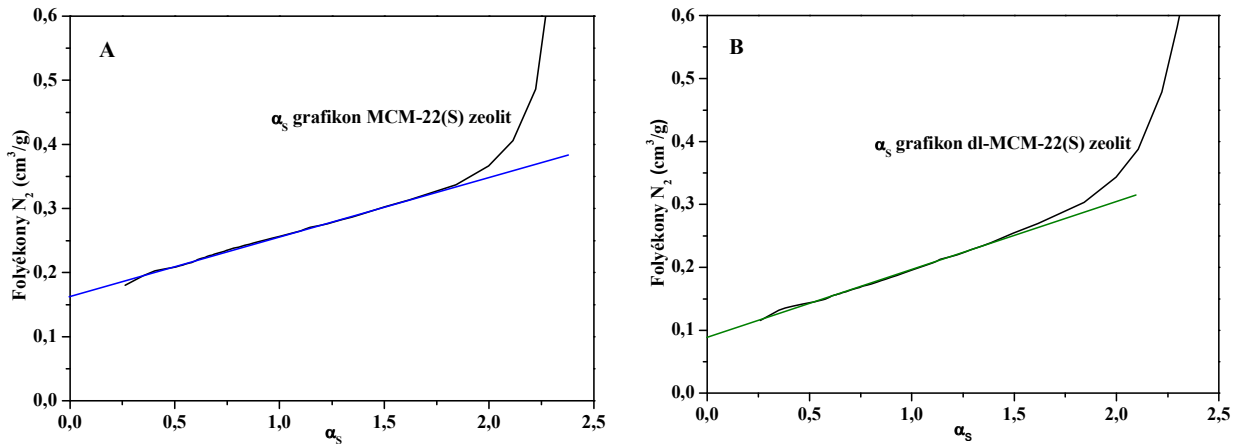
14. ábra A nagy kristályos zeolit és származékainak N_2 adszorpciós izotermája és (jobbra) a dl-MCM-22(L)/MCM-41 kompozit pórusméret-eloszlás görbéje.

A mikropórusok tartományának telítődését követően az adszorbeált mennyiség a Kompozit(L) mintán a relatív nyomás növekedésének hatására folyamatosan növekszik (14. ábra). Az izotermán kisebb az MCM-41-re jellemző kapillárkondenzációs lépcső, mint a kis kristályos Kompozit(S)-nél, viszont az adszorpciós ágból BJH módszerrel számolt pórusméreteloszlás görbén egy éles maximum van 2 és 3 nm közötti pórusátmérőnél. A pórusméret-eloszlás görbén továbbá megfigyelhető, hogy a mezopórus tartományban (2-50 nm) is vannak pórusok. A kis kristályos Kompozit(S)-nek hasonló pórusai nincsenek (13. ábra).



15. ábra A kis (A) és a nagy (B) kristályos dl-MCM-22/MCM-41 kompozit α_S görbéje.

A minták mikropórus és mezopórus térfogatát az α_s -módszer segítségével határoztuk meg. Mindkét kompozit mezopórus térfogata 2-3-szorosa a mikropórus térfogatnak (15. ábra).



16. ábra (A) A kis kristályos MCM-22 zeolit (MCM-22(S)) és (B) a delaminálás utáni minta (dl-MCM-22(S)) α_s görbéje.

2. Táblázat A minták BET módszerrel mért fajlagos felülete és α_s módszerrel meghatározott mikropórus és mezopórus térfogata.

Minta	Fajlagos felület (m ² /g) ^a	Mikropórus térfogat (cm ³ /g) ^a	Mezopórus térfogat (cm ³ /g) ^a
MCM-22(S)	553	0,16	-
dl-MCM-22(S)	463	0,09	-
dl-MCM-22(S)/MCM-41	565	0,065	0,24
MCM-22(L)	558	0,16	-
dl-MCM-22(L)	509	0,14	-
dl-MCM-22(L)/MCM-41	684	0,08	0,46
Al-MCM-41	1038	-	0,70

^a Az értékeket az 1000 °C-on hőkezelt anyag 1 g-jára vonatkoztattuk.

Delaminálás után a minták mikropórus térfogata lecsökkent, ugyanis ebben a lépésben a nagyüregekből felületi kelyhek lesznek. A mikropórus térfogat csökkenése arra is utalhat, hogy a minta részben amorffá válhatott.

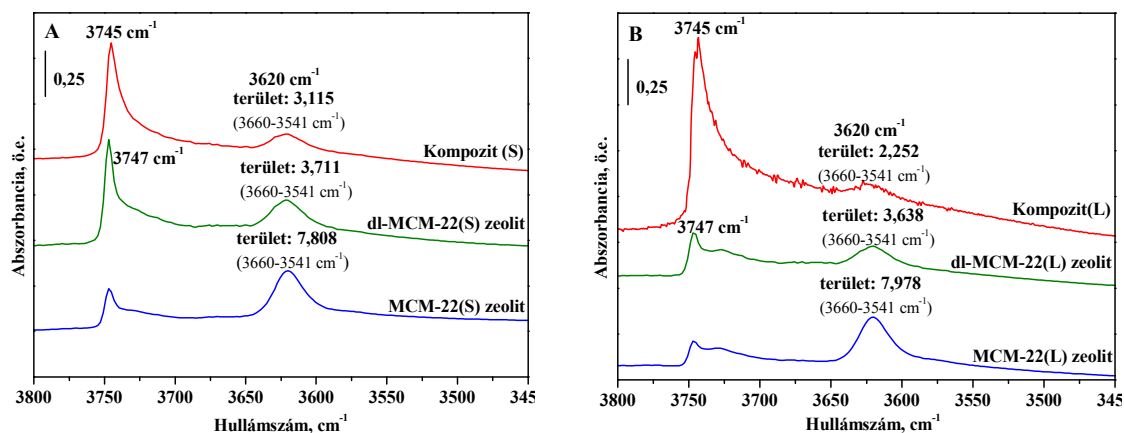
4.3 Az MCM-22 és származékai savas tulajdonságai

A szilárd savkatalizátorok katalitikus és savasság vizsgálatának eredményeire összefüggések alapozhatók, feltárható a savasság, és a katalitikus tulajdonságok közötti kapcsolat egy megvalósítani kívánt katalitikus reakcióban. A katalizátorok savasságának a vizsgálata tehát elengedhetetlen az optimális katalizátor kiválasztásához és kialakításához.

Kétféle savasság-vizsgálati módszert alkalmaztam. Egyrészt tanulmányoztam az OH vegyértékrezgéseket, valamint a piridin és a szilárd savkatalizátorok közötti kölcsönhatásokat infravörös spektroszkópiával. Másrészt az NH_4^+ -forma NH_3 termodeszorpciójával is meghatároztam az NH_4^+ koncentrációt, adott esetben a Brønsted-sav centrumok számát (lásd utóbb).

4.3.1 Az MCM-22 zeolitok és származékainak savasság-vizsgálata FT-IR spektroszkópia segítségével

A H-formájú mintából készített önhordó pelleteket vákuumban 400 °C-on előkezeltük egy órán át, ezt követően, pedig szobahőmérsékleten felvettük FT-IR spektrumukat (17. ábra). A 400 °C-on evakuált minták spektrumának OH vegyértékrezgési tartományban egy éles sáv jelenik meg 3745 cm^{-1} -nél, amely a gyengén savas karakterű, terminális OH csoportok (szilanol csoportok) rezgéséhez rendelhető. Az MCM-22 zeolitokban kicsi a terminális OH-k koncentrációja, delamináláskor ezek mennyisége megnőtt, ahogy az várható is volt, mert nőtt a minták külső felülete. Megfigyelhetjük, hogy a kis kristályos dl-MCM-22 zeolitban a szilanos OH-k koncentrációja nagyobb, ami arra utalhat, hogy a delaminálás nagyobb mértékű volt, mint a nagy kristályos mintában. Ezt az eredményt vártuk, hiszen a kisebb méretű lapokat kevesebb kötés tartja össze, ami megkönnyíti a delaminálást.



17. ábra A 400 °C-on, 1 órán át hőkezelt, kis (A) és nagy (B) kristályos MCM-22 zeolit, valamint a felhasználásukkal előállított FT-IR spektruma az OH vegyértékrengési tartományban.

A kompozitok spektrumaiban jelentősen nagyobb a 3745 cm⁻¹-es sáv intenzitása, amit a mezopórusos, amorf falú MCM-41 összetevő hidroxilcsoportjainak tulajdoníthatunk. A röntgen pordiffrakciós mérések szerint a Kompozit(L)-ben a mezopórusos MCM-41 mennyisége több mint a Kompozit(S)-ben, ami magyarázatot ad a 3745 cm⁻¹-es sáv intenzitásában fennálló különbségekre. Az eredmények arra utalnak, hogy a kisebb méretű, nagyobb mértékben delaminált zeolitkristályok jelenlétében a mezopórusos fázis kialakulása bizonyos mértékig gátolt.

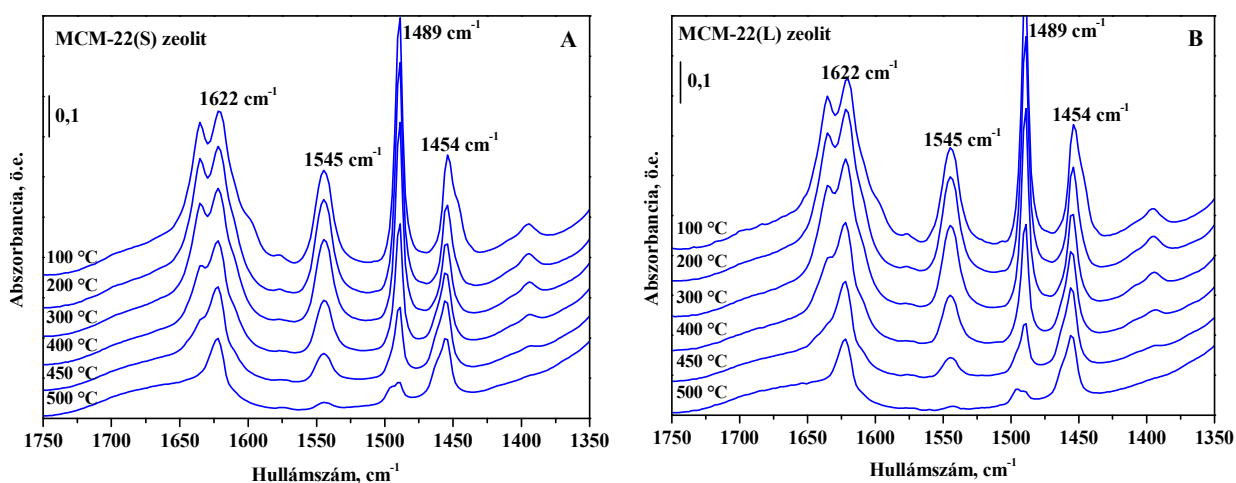
A Brønsted-sav hidroxilcsoportok koncentráció változása jól követhető a 3520-3650 cm⁻¹ közötti sáv intenzitásának mérésével. A híd szerkezetű (bridging) OH csoport vegyértékrengéséhez rendelhető.

Jól látszik, hogy a delaminált mintákban (dl-MCM-22) a Brønsted-sav centrumok száma kisebb, mint a kiindulási MCM-22 zeolitban, és még kisebb a kompozitokban.

4.3.2 Az MCM-22 zeolitok és származékainak savasság-vizsgálata piridinadszorpcióval

A 18-21. ábrákon a kis és nagy kristályos MCM-22 zeoliton (18. ábra), a delaminált zeoliton (19. ábra) és a kompozitokon (20. ábra) adszorbeált piridin gyűrűrengéséhez rendelhető infravörös abszorpciós sávok láthatóak. A piridin adszorpciójakor

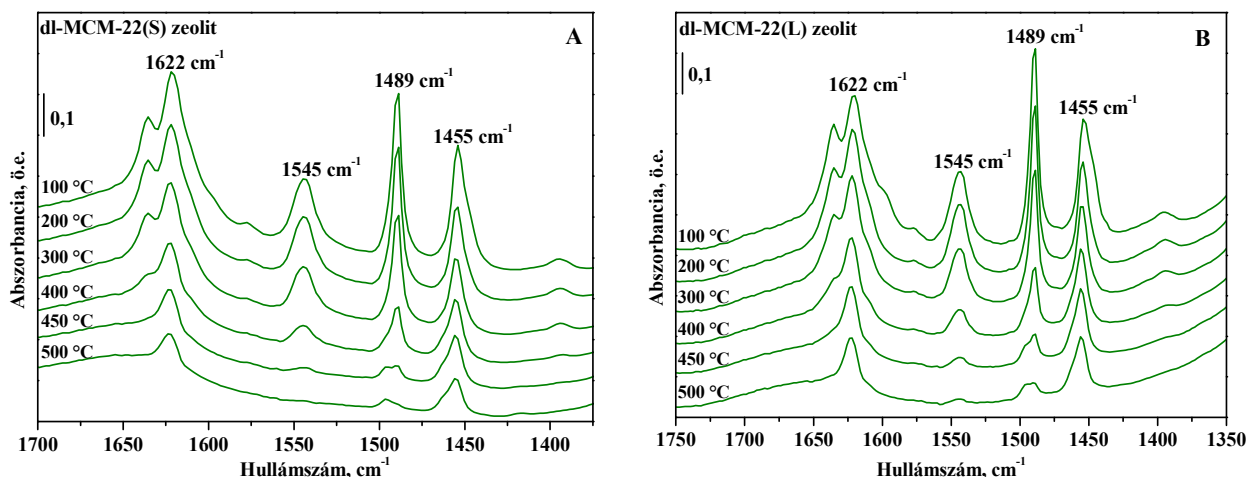
a hidas szerkezetű OH vegyértékrezgésére jellemző, 3620 cm^{-1} -es sáv eltűnt. Ezzel egy időben a piridíniumionok (pyH^+) 19b és 8a gyűrűrezgéseire jellemző sávok jelentek meg 1545 cm^{-1} -nél és 1635 cm^{-1} -nél. Az 1454 cm^{-1} -nél (valamint 1622 cm^{-1} -nél) megjelenő sávokat a Lewis-savas centrumokhoz, mint pl. vázon kívüli Al alakulathoz (EFAI, pl. AlO^+ kation), vagy pedig trigonális vázalumíniumhoz kötött piridin gyűrűrezgése adja. Az említett sávok intenzitása csak kis mértékben csökken a hőmérséklet emelésével, jelezve, hogy a piridin erősen, erős savas alakulatokon adszorbeálódott. A spektrumokban az 500°C -os evakuálás után is megmaradnak az $1454(1622)\text{ cm}^{-1}$ -es sávpárok, míg az 1545 cm^{-1} -es sáv teljesen eltűnik.



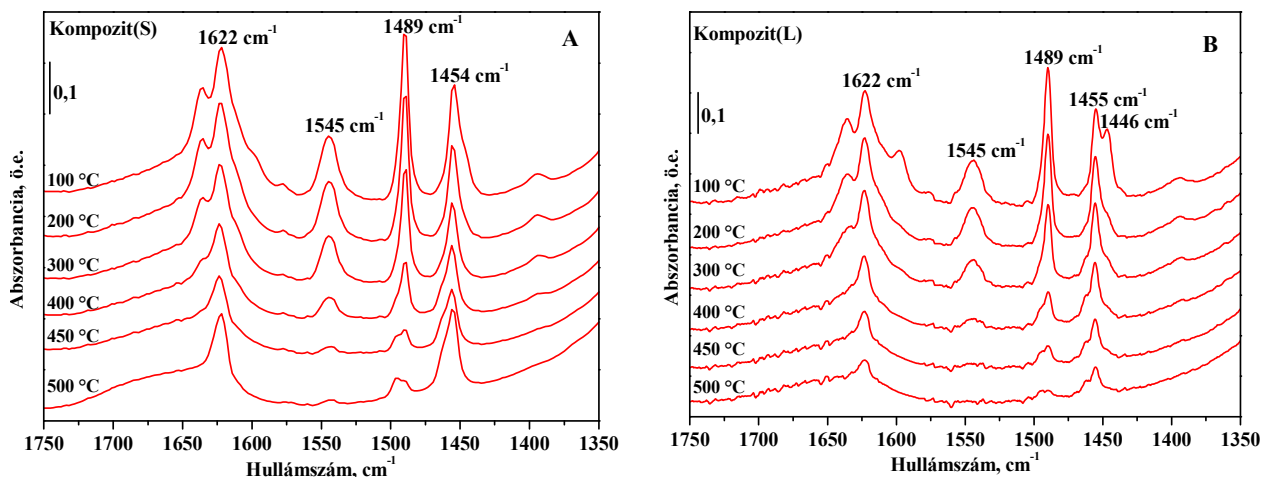
18. ábra A kis (A) és a nagy (B) kristályos NH_4^+ -MCM-22(S/L) zeoliton az előkezelés után adszorbeált piridin FT-IR spektruma a gyűrűrezgések tartományában. Az előkezelést, azaz a dehidratálást és az ammónium-forma dezammonizálását 450°C -on, nagy vákuumban (1×10^{-6} mbar) 1 órán keresztül végeztük. Ezt követően 200°C -on 5 mbar gőznyomású piridint adszorbeáltattunk a pelletre, majd piridin jelenlétében visszahűtöttük 100°C -ra és 0,5-0,5 órán keresztül evakuáltuk a cellát növekvő mintahőmérsékleten. Minden egyes evakuálás után felvettünk egy spektrumot szobahőmérsékleten.

A 200°C -os evakuálás utáni piridínium sáv (1545 cm^{-1}) integrált abszorbanciájából $1,13\text{ cm}^{-1}/\mu\text{mol}$ moláris extinkciós együtthatóval számolva [170] meghatároztuk a mintákban a Brønsted-sav centrumok számát (3. Táblázat).

A kis és a nagy kristályos zeolitok spektrumán megjelenő, hasonló intenzitású (területű) 1545 cm^{-1} -es sáv azt mutatja, hogy a kiindulási zeolitok Brønsted-savassága közel azonos (18. ábra és 3. táblázat). A nagy kristályos zeolit spektrumában az 1454 cm^{-1} -es sáv nagyobb intenzitása arra utal, hogy a mintában több a Lewis-savas centrum.



19. ábra A kis(A) és a nagy kristályos (B) delaminált NH_4^+ -dl-MCM-22(S/L) mintákon az előkezelés után adszorbeált piridin FT-IR spektruma a gyűrűrezgések tartományában. Az előkezelést, azaz a dehidratálást és az ammónium-forma dezammonizálását 450 °C-on, nagy vákuumban (1×10^{-6} mbar) 1 órán keresztül végeztük. Ezt követően 200 °C-on 5 mbar gőznyomású piridint adszorbeáltattunk a pelletre, majd piridin jelenlétében visszahűtöttük 100°C-ra és 0,5-0,5 órán keresztül evakuáltuk a cellát növekvő mintahőmérsékleten. Minden egyes evakuálás után felvettünk egy spektrumot szobahőmérsékleten.



20. ábra A kis (A) és nagy kristályos (B) Kompozit(S/L) mintákon, az előkezelés után adszorbeált piridin FT-IR spektruma a gyűrűrezgések tartományában. Az előkezelést, azaz a dehidratálást és az ammónium-forma dezammonizálását 450 °C-on, nagy vákuumban (1×10^{-6} mbar) 1 órán keresztül végeztük. Ezt követően 200 °C-on 5 mbar gőznyomású piridint adszorbeáltattunk a pelletre, majd piridin jelenlétében visszahűtöttük 100°C-ra és 0,5-0,5 órán keresztül evakuáltuk a cellát növekvő mintahőmérsékleten. Minden egyes evakuálás után felvettünk egy spektrumot szobahőmérsékleten.

A delaminálás hatására az 1545 cm⁻¹-es sávok intenzitása jelentős mértékben csökkent (19. ábra), ami azt jelzi, hogy delaminálás közben a tetraéderesen koordinált alumínium koncentrációja, és így a minták Brønsted-savassága csökkent. A Lewis-savasság ezzel szemben a delaminálás hatására növekedett, amit igazol az 1454 cm⁻¹-es sáv növekedése. Más szerzők is beszámoltak már arról, hogy a delaminálás a Brønsted-savasság csökkenéshez vezet. [180, 181].

A kompozitoknál az 1545 cm⁻¹-es sáv intenzitása azért csökkent, mert csökkent a minták zeolit tartalma (20. ábra).

3. Táblázat A H-formák 1545 cm⁻¹-es piridínium sávjából számított Brønsted-savassága, és ASS-val meghatározott Al- tartalma

Minta	C _{py+} ^a (mmol/g)	Al ^b (mmol/g)
MCM-22(S)	0,92	0,97
dl-MCM-22(S)	0,55	1,27
Kompozit(S)	0,48	0,90
MCM-22(L)	0,94	1,21
dl-MCM-22(L)	0,61	1,28
Kompozit(L)	0,39	0,72

^a A Brønsted-savas helyek mennyisége az 1545 cm⁻¹-es 200°C-os evakuálás utáni piridínium abszorpciós sáv integrált abszorbanciájából 1,13 cm⁻¹/μmol moláris extinkciós együtthatóval számolva [170].

^b Al tartalom AAS-val meghatározva.

4.3.3 Az NH₄⁺-formájú MCM-22 zeolitok és származékaik hőmérséklet-programozott NH₃ deszorpciója (NH₃-TPD)

A zeolitok Brønsted-savasságát a tetraéderesen koordinált, negatív töltésű vázalumínium töltéskompenzáló protonja adja. Ez a proton könnyen lecserélhető más kationra, például ammóniumionra. A NH₄⁺-zeolitokból hő hatására NH₃ szabadul fel (ennek mennyisége adja az ioncsre-kapacitást, IEC-et is) és ekvivalens mennyiségű

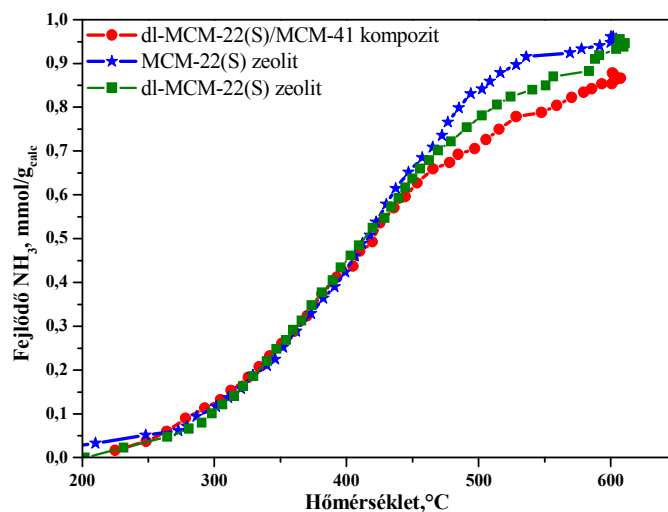
proton marad vissza a zeolitban. Az NH₃-TPD mérésből tehát megtudhatjuk a savas helyek koncentrációját, a TPD görbe inflexiós pontjának hőmérséklete, pedig a savas helyek erősségéről nyújt információt. Az inflexiós pont helyét a saverősségen kívül természetesen az alkalmazott kísérleti körülmények is befolyásolják, pl. felfűtési sebesség, katalizátorágy térfogata, vivőgáz áramlási sebessége stb. Ebből következik, hogy csak azonos, ill. közel azonos körülmények között végzett vizsgálatokból lehetséges következtetéseket levonni a különböző minták saverősségére.

A kis és a nagy kristályos MCM-22 zeolitban az NH₄⁺ ioncsere-kapacitás közel azonos volt, 0,96 és 0,94 mmol/g_{KAT}. Ezt az értéket a zeolitok atomabszorpciós spektroszkópiával meghatározott Al-tartalmával összehasonlítva (1. Táblázat) megállapíthatjuk, hogy a nagy kristályos MCM-22 zeolitban kevesebb vázon kívüli Al (Extra-Framework Aluminum = EFAl) van.

A 24. ábrán a kis kristályos MCM-22(S) a dl-MCM-2(S) és a dl-MCM-22(S)/MCM-41 kompozit NH₃-TPD görbéje látható. Az ammónia termodeszorpciós görbék alapján úgy tűnik, hogy mind a delaminált mintában, mind a Kompozit(S)-ben közel annyi savas centrum van, mint a kiindulási MCM-22(S) zeolitban, ami nehezen magyarázható, hiszen a Kompozit anyag szintézisének a delaminált prekursorhoz a zeolit szilíciumtartalmával megegyező mennyiségű további szilíciumforrást adtunk. A Kompozitban az ioncsere-kapacitásnak közel a felére kellett volna csökkennie a kiindulási zeolit kapacitásához képest.

Ugyanakkor a H-forma piridin adszorpciós infravörös spektroszkópiai vizsgálatokor (lásd előző 4.3.2 fejezet, 3. Táblázat) azt tapasztaltuk, hogy a savasság a várakozásnak megfelelően kisebb a dl-MCM-22(S) (0,55 mmol/g) mintában és a Kompozit(S)-ben (0,48 mmol/g), mint a kiindulási zeolitban, MCM-22(S) (0,92 mmol/g).

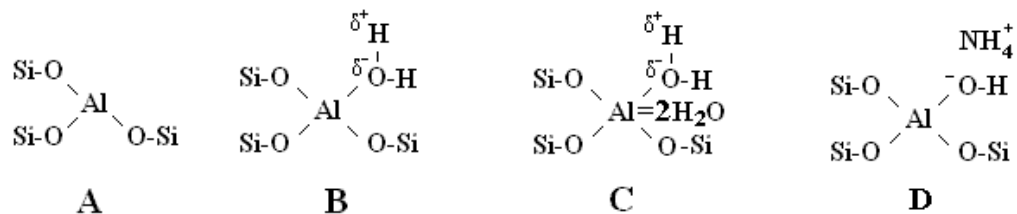
Látszik tehát, hogy a dl-MCM-22(S) és a dl-MCM-22(S)/MCM-41 mintákban az NH₄⁺ IEC nincs összhangban a zeolit piridinnel mért Brønsted-savasságával (3. táblázat). Véleményünk szerint ez két folyamat eredőjeként áll elő. Egyrészt a kezelésekre hatására az alumínium látszólag feldúsul a mintákban, mert a szilícium jelentős hányada lúgos körülmények között vízóldható Na-szilikátokká alakul és a szintézis után desztillált vizes mosáskor eltávozik a mintából. Erről már részletesen beszámoltunk a 4.1. fejezetben.



21. ábra Az ammónia cserélt kis kristályos minták hőmérséklet programozott NH₃ termodeszorpciós görbéje.

Ugyanakkor az enyhén lúgos delaminálási kezelés, illetve az azt követő, szintén enyhén lúgos hidrotermális kezelés közben a zeolitban az alumínium egy részének tetraédes környezetébe megsérülhetett, ami a Brønsted-savasság csökkenésével jár.

A Si eltávolítás trigonális vázalumíniumot eredményez, azaz az Al atom csak 3 szilíciumatomhoz kötődik (1. séma, A konfiguráció). Ezt a konfigurációt korábban Viale és mtsai. [182] is feltételezték. Hidratált állapotban a 3 Si-atommal körülvevett Al-atomok koordinációs szférájában 1, ill. 3 vízmolekulát megkötve tetraédes és oktaédes konfigurációjúvá válnak (1. séma, B és C). Ez a két forma egyensúlyban van egymással. A formák egyensúlyi koncentrációja a hőmérséklettől és a víz parciális nyomásától függ.



1. séma A trigonális koordinációjú alumínium koordináció változásai víz ill. víz és NH₄⁺-ionok jelenlétében.

A hármas koordinációjú alumínium nagy elektronaffinitása miatt a vízmolekulák erősen polarizáltak (B konfiguráció), azaz Brønsted-bázis molekulákkal szemben savként viselkednek (D konfiguráció). A koordinált vizet erősebb bázis, például NH_4OH , lecseréli.

Hasonló következtetésre jutottak Kuehl és mtsai. [183] a beta zeolit dezaluminálásakor. A H-formájú minta oktaéderesen koordinált Al-ot tartalmazott, míg az NH_4^+ formájú nem. Ezt ők is úgy magyarázták, hogy az Al egy része igaz ugyan, hogy a vázban van, de nem 4 Si-atomhoz kötődik, hanem háromhoz és/vagy kettőhöz, ezért Lewis-savas centrum, s így a kemisorbeált víz pszeudo-tetraéderes, ill. pszeudo-oktaéderes konfiguráció kialakulását eredményezi. Ammóniumionok a hidratálódást visszaszorítják, s tisztán a tetraéderes konfiguráció alakul ki.

Folyamatban vannak azok az ^{27}Al NMR vizsgálatok, amelyek további bizonyítékokat szolgáltatnak a fent vázolt képre.

Megállapíthatjuk, hogy amennyiben a zeolitban a vázalumínium környezete sérült, a vázhoz tartozó trigonális Al atom koordinációja a folyadékfázisú NH_4^+ -ioncsere alatt tetraéderessé alakulhat, így NH_3 termodeszorpciós méréssel a minta Brønsted-savasságát túlbecsüljük.

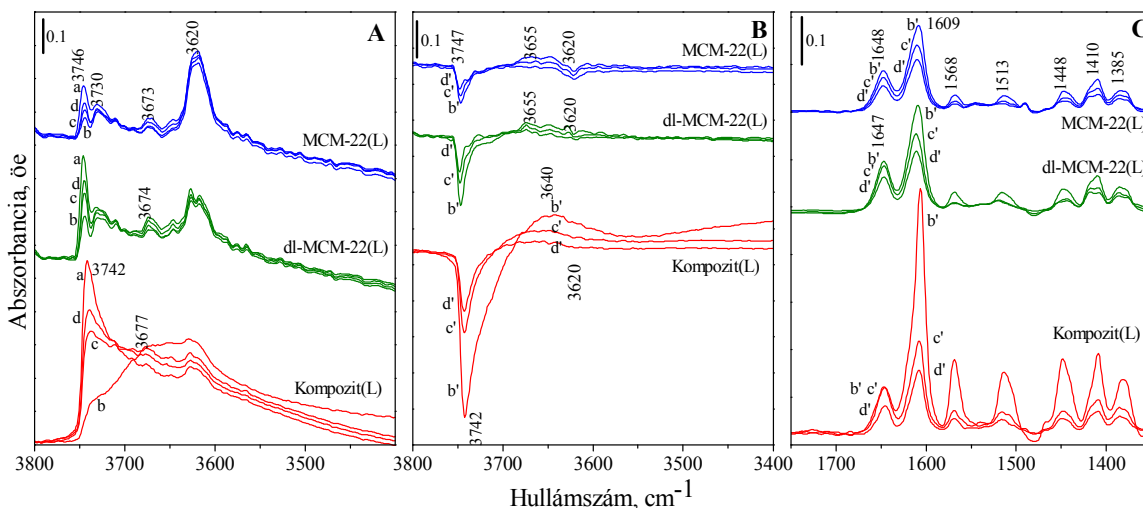
Reálisabb képet kapunk a minták savasságáról az infravörös spektroszkópiás kísérletekkel, melyben a minták H-formáját tanulmányozzuk, adott esetben bázikus molekulákkal kölcsönhatásban. A savkatalizált reakciókban tapasztalt viselkedés is ezekkel az eredményekkel van összhangban.

Hangsúlyoznunk kell, hogy sértetlen zeolit szerkezeteknél ilyen anomália nem tapasztalható.

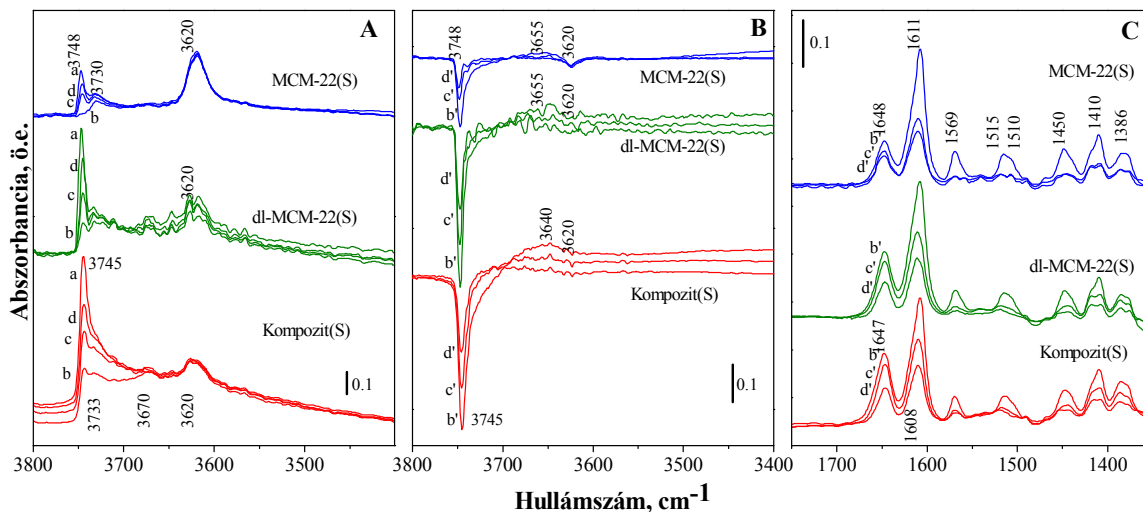
4.3.4 Az MCM-22 zeolitok és származékainak savasság-vizsgálata 2,4-dimetilkinolin adszorpciójával

Annak érdekében, hogy összehasonlítsuk a zeolit származékokban a külső savas helyek koncentrációját, tanulmányoztuk az adszorbeált 2,4-dimetilkinolin (2,4-DMK) infravörös spektrumát. A 2,4-DMK-t $120\text{ }^\circ\text{C}$ -on, 1 Pa nyomáson, érintkeztettük az előzőleg vákuumban $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on aktivált pellettel, majd pedig vákuumban, szakaszosan felfűtve a pelletet több hőmérsékleten (120 , 200 és $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on) felvettük a FT-IR

adszorpciós spektrumot (23-24. ábra). Megállapíthatjuk, hogy az infracellában 1 Pa parciális nyomásnál is nagy feleslegben volt jelen a 2,4-DMK a minta savas centrumaihoz képest, továbbá, hogy az MCM-22 zeolit Brønsted-sav alakulata elég erős protonsav ahhoz, hogy protonálja az erős Lewis-bázis molekulát.



23. ábra A nagy kristályos minták FT-IR spektrumai az OH rezgések tartományában (A) vákuumban, 400 °C-os előkezelést után (a), majd a 120 °C-os 1 Pa nyomású 2,4-DMK adszorpciót követő 120 °C-os (b), 200 °C-os (c) és 300 °C-os evakuálás után, valamint a különbségspektrumok ($b=b-a$; $c=c-a$; $d=d-a$) az OH rezgések tartományában (B) és a gyűrűrezgések tartományában (C).



24. ábra A kis kristályos minták FT-IR spektrumai az OH rezgések tartományában (A) vákuumban, 400 °C-os előkezelést után (a), majd a 120 °C-os 1 Pa nyomású 2,4-DMK adszorpciót követő 120 °C-os (b), 200 °C-os (c) és 300 °C-os evakuálás után, valamint a különbségspektrumok ($b=b-a$; $c=c-a$; $d=d-a$) az OH rezgések tartományában (B) és a gyűrűrezgések tartományában (C).

Az adszorpciót, és még a 120 °C-os deszorpciót követően is a 3748 cm⁻¹-es sáv intenzitása jelentősen kisebb, mint a kiindulási minta megfelelő sávjáé (23A és 24A ábrák), sőt a kis kristályos zeolit (MCM-22(S)) 3748 cm⁻¹-es sávja teljesen eltűnt. Ennek oka, hogy a 3748 cm⁻¹-nél sávot adó terminális (Si-OH) csoportokkal kölcsönhatásba lépett a 2,4-DMK molekula. A minták különbségspektrumain jól látható, hogy a 3747 cm⁻¹-es negatív sáv megjelenésével párhuzamosan, egy pozitív sáv is megjelent alacsonyabb hullámszámnál, 3655 cm⁻¹-nél (23B és 24B ábrák). Ez a sáv a szilanol csoport sávjának adszorpció hatására bekövetkező eltolódásából származik.

Az evakuálás hőmérsékletének emelése hatására a szilanol sávok intenzitása megnő és közel az eredeti értékre áll vissza (c és d spektrumok a 23A és a 24A ábrákon). Ez a változás a különbségspektrumok OH tartományában is megfigyelhető (23B és 24B ábrák). Az eredmények arra utalnak, hogy viszonylag gyenge a kölcsönhatás a 2,4-DMK és a terminális Si-OH csoportok között.

Az 1611 cm⁻¹-nél megjelenő erős sáv a szilanol csoportokhoz koordinálódott 2,4-DMK gyűrűrezgéséhez rendelhető. A hőmérséklet emelésekor az 1611 cm⁻¹-es sáv intenzív csökkenése és a kisebb hullámszámoknál jelentkező, a 2,4-DMK vázrezgéséhez rendelhető további sávok (1569, 1515, 1510, 1450, 1410, 1386 cm⁻¹) eltűnése figyelhető meg (23C és 24C ábrák).

Meg kell jegyeznünk, hogy az ún. belső Si-OH csoportokhoz nem fér hozzá a 2,4-DMK molekula, ezért a belső szilanol csoportokhoz rendelhető 3730 cm⁻¹-es sávok intenzitása nem változik az adszorpció hatására.

Az 1648 cm⁻¹-nél megjelenő sáv a Brønsted-sav centrumok által protonált 2,4-dimetil-kinolíniumionok (2,4-DMK⁺) vázrezgéséhez tartozik. A 300 °C-os deszorbeáltatást követően is csak a sáv mérsékelt intenzitáscsökkenése figyelhető meg, ami arra utal, hogy a Brønsted-sav centrumok és a bázikus 2,4-DMK molekula között erős a kölcsönhatás. A különbségspektrumokon látható (főképp az MCM-22(S) és MCM-22(L) mintákon), hogy a 3620 cm⁻¹-es sáv intenzitása nem változik a hőmérséklettel, tehát feltehetően a felületi kelyhekben, valamint a 10-tagú gyűrűk által határolt csatornák és a nagyüregek bejáratának savas centrumai járultak hozzá az 1648 cm⁻¹-es sávhoz rendelhető adszorbeált képződmény kialakulásához.

Az MCM-22(S) zeolit spektrumában megjelenő 1648 cm^{-1} -es sáv intenzívebb, mint az MCM-22(L) zeolit megfelelő sávja, aminek a magyarázata, hogy az előbbi mintának nagyobb a külső felülete.

Mind a kis, mind a nagy kristályos delaminált mintáknál (dl-MCM-22) és a kompozitoknál a $2,4\text{-DMK}^+$ sáv intenzitása 1648 cm^{-1} -nél sokkal nagyobb, mint az MCM-22 zeolitinál (23C és 24C ábrák), igazolva, hogy a külső felület és ezzel együtt a külső felületen elhelyezkedő savas helyek mennyisége növekedett a megfelelő tulajdonságú zeolit katalizátorhoz képest, alátámasztva ezzel a várakozásainkat. A kevesebb zeolit komponenst tartalmazó Kompozit(L)-nél, az 1648 cm^{-1} -es sáv területe nem változik az MCM-22(L)-hez képest.

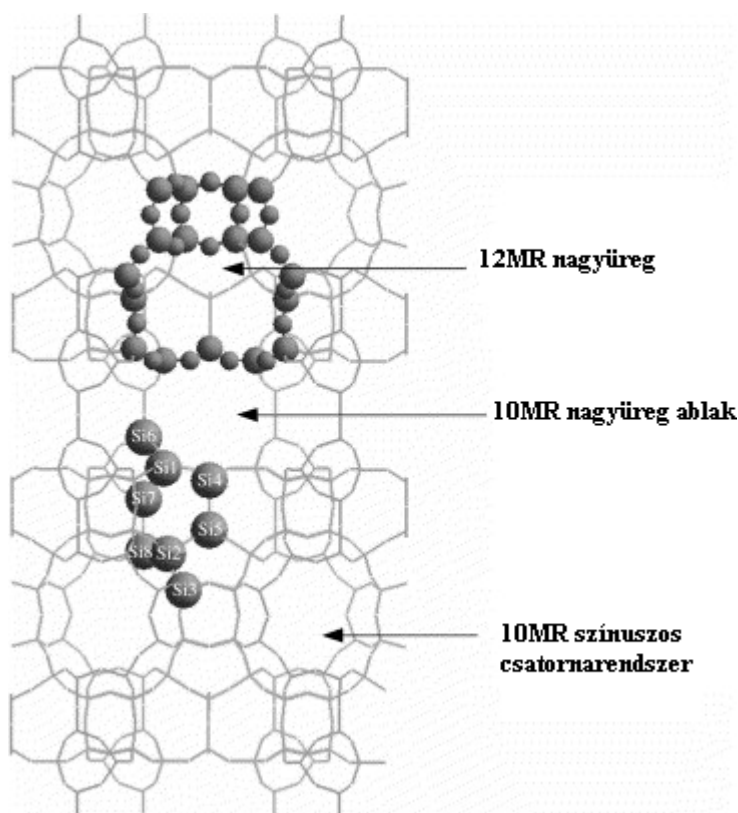
Megállapíthatjuk, hogy a delaminálást és a kompozit készítést követően megnövekedett a külső felület és ezzel együtt a nagy átmérőjű kelyhekben az erős Brønsted-sav centrumok száma is.

4.4 ²⁷Al MAS NMR mérések

Az MCM-22 zeolitban 8 különböző környezetű T atom van (25. ábra). Ezek nyolc, ideális esetben elkülönülő tetraéderes Al-hoz rendelhető NMR jelet adnak. Legtöbbször csak két rezonancia vonalra különülnek el a jelek, és csak igen nagy ($17,6\text{ T}$ -nél nagyobb) térerőnél figyelhető meg egy harmadik rezonanciajel is. Elsőként Hunger és mtsai. [184] figyeltek meg hasonlót a dezaluminált MCM-22 zeolit, valamint később Lawton és mtsai. [185, 186] a kalcinált MCM-22 zeolit NMR spektrumában. Mériaudeau és mtsai. [187] az eredetileg Frydman és mtsai. [188] által használt, majd Fernandez és mtsai. [189] által továbbfejlesztett, 2D-5Q MAS NMR néven ismert projekciós módszert alkalmazták az MCM-22 zeolit vizsgálatára. A módszer nagyobb felbontást eredményez, mint a hagyományos MAS NMR módszer, mivel a másodlagos kvadrupólusos kiszélesedést eltávolítja, a kémiai eltolódás szórását pedig erősíti. A módszer alkalmazása, minden előnye ellenére is, csak három jól elkülönülő tetraéderes Al-jelet adott. Unverricht és mtsai. [190] számoltak be először arról, hogy MCM-22 zeolit ²⁷Al MAS NMR spektrumán a tetraéderes Al tartományban megjelenő rezonancia jelek

szimmetrikus Gauss görbékkel négy sávra bonthatók fel. Nem vették figyelembe, hogy esetleg aszimmetrikus NMR jelek is lehetnek.

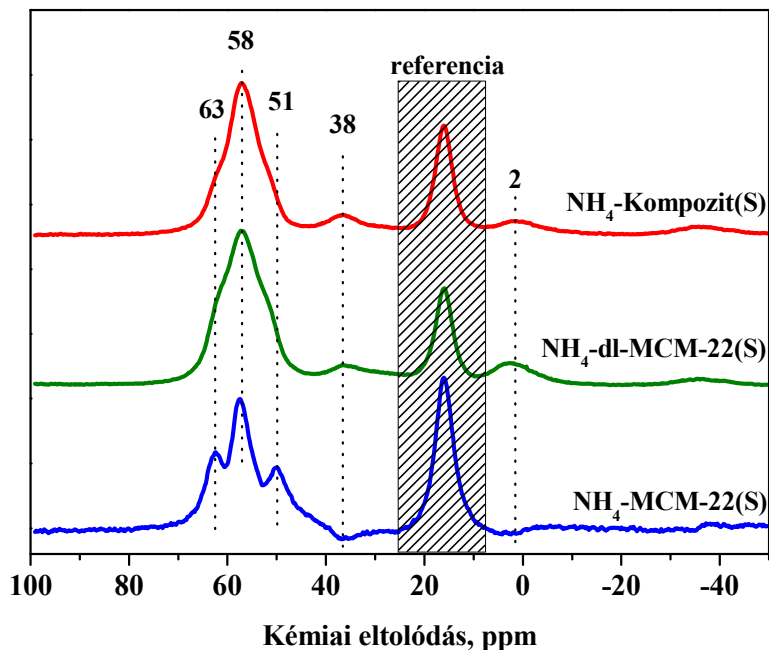
A 26. ábrán az ioncserével előállított NH_4^+ -formájú MCM-22(S) zeolit, a dl-MCM-22(S) és a Kompozit(S) 21,1 T térerőnél felvett ^{27}Al MAS NMR spektrumai láthatóak. Az 48-68 ppm tartományban megjelenő jelek a tetraéderez Al atomhoz rendelhetőek. A delaminált zeolitot tartalmazó dl-MCM-22(S) és Kompozit(S) mintákban 0 ppm-nél megjelenik még az oktaéderez koordinációban, vázon kívül elhelyezkedő Al atomok jele, a 38 ppm-nél jelentkező kis intenzitású jel pedig a trigonális Al-hoz rendelhető. Mintáink tetraéderez Al rezonanciajelének legalább három jól elkülönülő összetevője van, 51, 58 és 63 ppm-nél. A 63 ppm-nél megjelenő jelet nagyon kevesen tudták eddig megfigyelni. Az összetevők a kiindulási MCM-22(S) zeolit NMR spektrumában különülnek el leginkább.



25. ábra Az MCM-22 zeolit szerkezete a nyolc különböző T helyyel. A számozás Zeolit Atlasz szerint (Meier) [191].

A delaminált és a Kompozit minták NMR spektrumában a tetraéderez Al három jele átfed egymással. Az 58 ppm-es rezonancia jel éles, míg az 51 és 63 ppm-es jelek előbbin

vállként jelennek meg. Ennek az oka, hogy az 58 ppm-es jel kiszélesedik, valamint az 51 és 63 ppm-es rezonanciajelek intenzitása lecsökken.



26. ábra Az NH_4^+ -formájú MCM-22(S) zeolit, a dl-MCM-22(S) és a Kompozit(S) ^{27}Al MAS NMR spektrumai, 21,1 T térerőnél.

Lippmaa és mtsai. [192] mutatták ki, hogy összefüggés van a tetraéderez Al NMR jelének kémiai eltolódása és az Al-O-Si kötőszögek között a zeolitvázban. A 4. táblázatban az átlagos T-O-T kötőszögek, a krisztallográfiaileg lehetséges különböző helyek betöltöttsége és a ^{27}Al kémiai eltolódásai láthatóak. Az adatok szerint minél kisebb a kémiai eltolódás, annál nagyobb az Al-O-Si szög. A delaminált minta spektrumában az 51 és 63 ppm-nél megjelenő rezonancia jelek intenzitás csökkenéséből arra következtettünk, hogy delamináláskor nagy valószínűséggel a T6, T7, T4, T1 és T2 (Meier hozzárendelése szerint, 4. táblázat) pozíciókban elhelyezkedő tetraéderez Al atomok környezete sérült. A T6, T1, T4 (Meier hozzárendelése szerint) pozíciók a nagyüregek feleződésével nyert kelyhek nyílásának közelében találhatóak (25. ábra). A T1 és T2 pozíciók, pedig azért sérülhetnek, mert a 10-tagú gyűrűnyílású csatornákból is könnyen hozzáférhetőek. A tetraéderez környezetű Al atomok trigonálissá váltak, amire már az NH_3 -TPD méréseknél utaltunk (4.3.3 fejezet). A mezopórusos MCM-41

összetevő előállításakor a tetraéderesen koordinált Al atom környezetében már nincs jelentős változás, a trigonális Al atomok száma kismértékben nő.

4. Táblázat Az MCM-22 zeolit szerkezeti és ^{27}Al MAS NMR adatai [186]

T pozíció ^a	T pozíció ^b	Helyek betöltöttsége	Al-O-Si kötésszög	Számított ^{27}Al eltolódás ^c (ppm)
T6	T5	3	161,5	51
T7	T2	3	158,5	52
T8	T3	3	154,8	55
T5	T8	1	154,5	55
T4	T7	1	153,8	55
T1	T6	1	153,8	55
T3	T4	3	150,5	57
T2	T1	3	143,0	61

^aLawton [185] hozzárendelése

^bMeier [172] hozzárendelése

^cAl-O-Si kötésszög és a kémiai eltolódás közötti empirikus összefüggés alapján meghatározott érték

4.5 A toluol diszproporcionálódása

A toluol diszproporcionálódásának vizsgálatára a katalizátorok H-formáját használtuk, amit a reakciókat megelőzően *in-situ* állítottunk elő a reaktorban az ammónia-forma dehidratálásával és dezammonizálásával. A reaktorba mindig azonos mennyiségű katalizátort mértünk be. A reakcióban, függetlenül az alkalmazott katalizátortól kizárólag benzol és xilolok keletkeztek, 1:1 molarányban.

A toluol diszproporcionálódása benzollá és xilollá bimolekuláris reakciómechanizmus szerint történik egy viszonylag nagyméretű difenil-metán típusú köztiterméken keresztül [193, 194]. A H-ZSM-5, melynek csatornaméretét 10 tetraéderből álló gyűrűk mérete határozza meg, aktivitása a fenti reakcióban, 300 °C-on, nagyon kicsi, mivel a csatornarendszerben nem tud kialakulni a difenil-metán típusú köztitermék [196]. Wu és mtsai. [196] vizsgálták a toluol diszproporcionálódását dezaluminált MCM-22 zeoliton. A katalizátor igen aktív volt. Arra a következtetésre jutottak, hogy a diszproporcionálódás elsődlegesen a nagyüregekben játszódik le, ahol a legerősebb savas

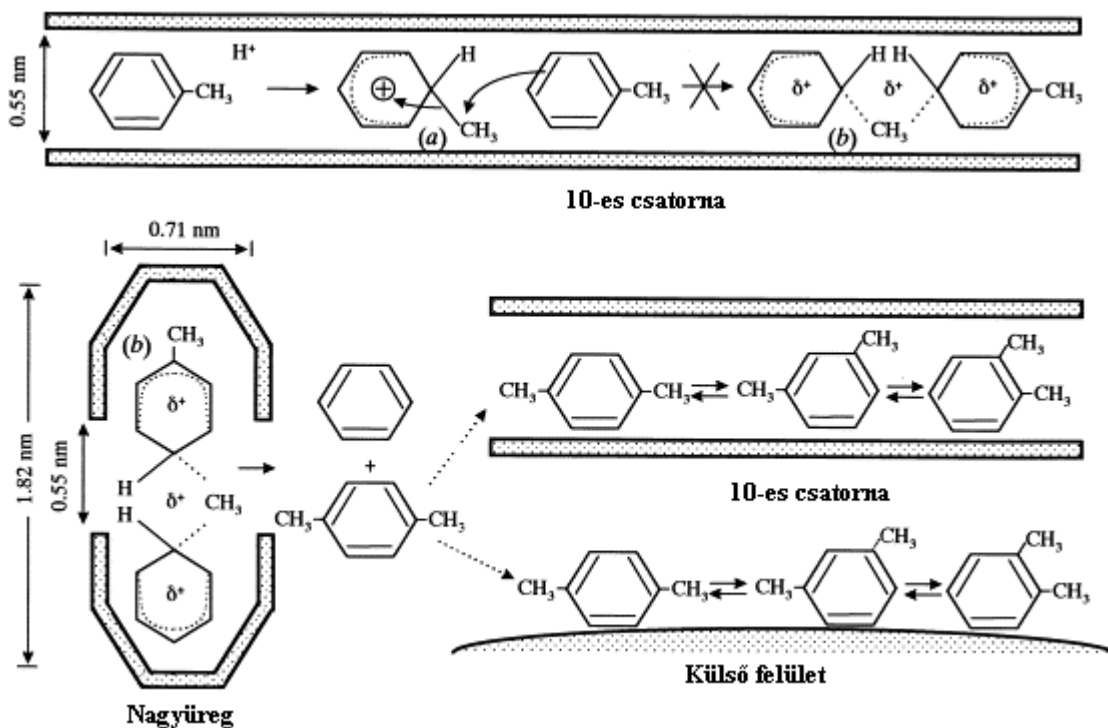
helyek találhatóak és van elegendő tér a köztitermék képződéséhez. A nagyüregből a 10-tagú gyűrűk által határolt pórusokon keresztül (10-es csatornákon át) csak a p-xilol tud kidiffundálni.

5. Táblázat. A metil-benzolok kritikus van der Waals átmérője, nm-ben [195]

Benzol	Toluol	o-Xilol	m-Xilol	p-Xilol	1,2,4- Trimetil- benzol	1,2,3,4- Tetrametil- benzol	1,2,3,5- Tetrametil- benzol
0,67	0,67	0,74	0,74	0,67	0,86	0,86	0,74

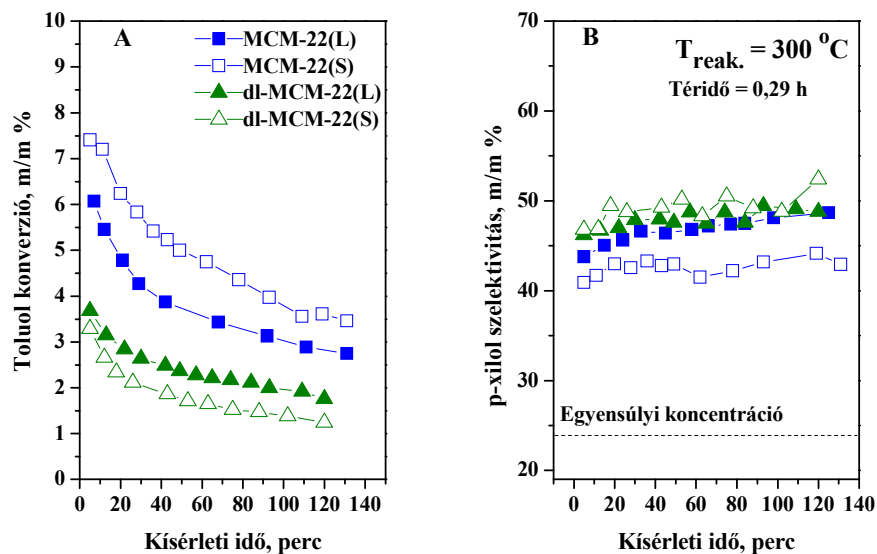
A másodlagos xilol izomerizációs reakciók a kétdimenziós 10-tagú gyűrűk által határolt zeolit krisztallitokban és a külső felületi savas helyeken játszódhatnak le [196, 197]. A 27. ábrán a toluol diszproporcionálódásának egyszerűsített sémáját mutatjuk be az MCM-22 nagyüregekben. A diszproporcionálódás korlátozott a 10-tagú gyűrűk által határolt pórusokban, viszont a másodlagos reakciók, nevezetesen a xilolok izomerizációja lejátszódik ezekben a 0,55 nm átmérőjű csatornában. Itt, mivel a p-xilol diffúziós állandója az o-, ill. m-xilolnak kb. 1000-szerese [198], a pórusokat elhagyó termékegyben a p-xilolnak kell feldúsulnia. Ezzel szemben a felületi kelyhekben lejátszódó izomerizációnál, a termodinamikai termékösszetétel határozza meg az izomer összetételt.

Az 1D csatornákat és a csatornában üreget tartalmazó SSZ-35 és MCM-58 típusú zeolit katalizátorokat vizsgálva hasonló megállapításokra jutottak Zilkova és mtsai. [199] is.



27. ábra A toluol diszproporcionálódásának lehetséges mechanizmusa az MCM-22 zeolit csatornáiban. A toluol diszproporcionálódás fő helyszíne a nagyüreg, mely a 10-es csatornában a lassú xilol diffúzió miatt korlátozott a diszproporcionálódáskor. A xilol termékek izomerizációja a külső felületen lehetséges. A 10-es csatornában, sztérikus okok miatt a para-xilol képződés a kedvezményezett reakció [196].

Az MCM-22-ben a nagyüregek a delaminálással megfeleződnek, és felületi kelyhek, csészék, alakulnak ki a delaminálás mértékétől függő mennyiségben [180]. A Brønsted-savasság csökkenése és a nagyüregek részleges megszűnése lehet a delaminált és a kompozit mintáink aktivitásvesztésének fő oka. Gora-Marek és Datka [200] különböző Si/Al arányú MCM-22 zeolitokon és az ITQ-2 származékokon végzett IR vizsgálata kimutatták, hogy delaminálás következtében a nagyüregek feleződésével képződött felületi kelyhek savas centrumai gyengébben savasak, mint a nagyüregekben található centrumok. Az MCM-22(S) és MCM-22(L) katalizátorok savassága közel azonosnak adódott az ammónia ioncsere-kapacitás és FT-IR piridin adszorpciós mérésekkel is, ennek ellenére az MCM-22(S) katalizátor aktívabb a toluol átalakításában (28. ábra). Ennek az lehet az oka, hogy kisebbek a zeolit kristallitok és a rövidebb diffúziós úthossz miatt a katalizátorszemcsék nagyobb hányada vesz részt a reakcióban.



28. ábra A toluol konverziója (A) és a termékek para-xilol szelektivitása (B) a H-formájú MCM-22(S), MCM-22(L), dl-MCM-22(S) és dl-MCM-22(L) katalizátorokon a kísérleti idő függvényében, 0,29 h téridőnél, 300 °C-on.

A zeolitokon a dezaktivizálódás mértéke a kísérlet kezdetén jelentősebb, mint a delaminált katalizátorokon, a kísérleti idővel az aktivitás csökkenés minden katalizátoron lelassul.

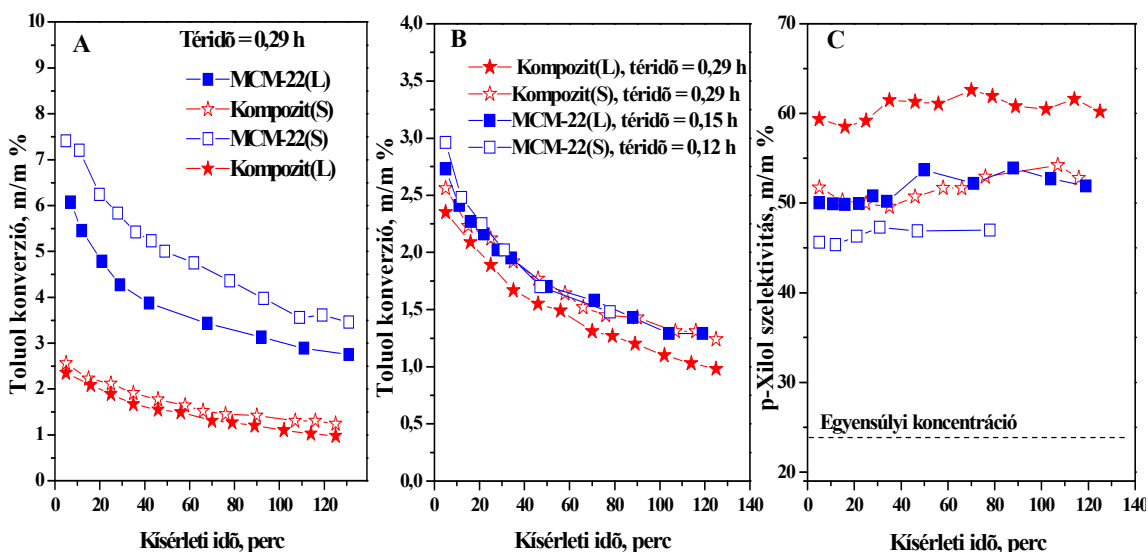
A delaminált katalizátorok aktivitása kisebb volt, mint az MCM-22 zeolité. A dl-MCM-22(S) katalizátor aktivitása megközelítőleg fele olyan nagy volt, míg a dl-MCM-22(L) katalizátoroknál a különbség kisebb volt (28A ábra). Ennek oka, hogy a nagyobb kristályok delaminálása kevésbé volt hatásos, mint a kis kristályoké. Az aktivitás és a piridin adszorpcióval kapott Brønsted-savasság között szoros kapcsolat figyelhető meg. Az MCM-22(S)-ben a Brønsted-savas helyek mennyisége 0,92 mmol/g-ról 0,55 mmol/g-ra, míg az MCM-22(L)-ben az eredeti 0,94 mmol/g-os koncentráció, kisebb mértékben, 0,61 mmol/g-ra csökkent a delaminálás következtében. A delaminált katalizátorok aktivitása a toluol diszproporcionálódási reakciójában jelentősen, a Brønsted-sav centrumok csökkenésével arányos mértékben csökkent.

Ugyanakkor Aguilar és mtsai. [201] azt tapasztalták, hogy a m-xilol izomerizációjában és a benzol alkilezési reakciójában az ITQ-2 aktivitása nagyobb, mint a megfelelő MCM-22 zeolité. A delaminálással kapott felületen az alkil-aromások adszorpciója nagyobb mértékű és ezzel együtt a katalitikus aktivitás is. Viszont, ha a toluol

diszproporcionálódás köztiterméke főképp a nagyüregekben tud kialakulni, akkor már nem is olyan meglepőek fenti eredményeink.

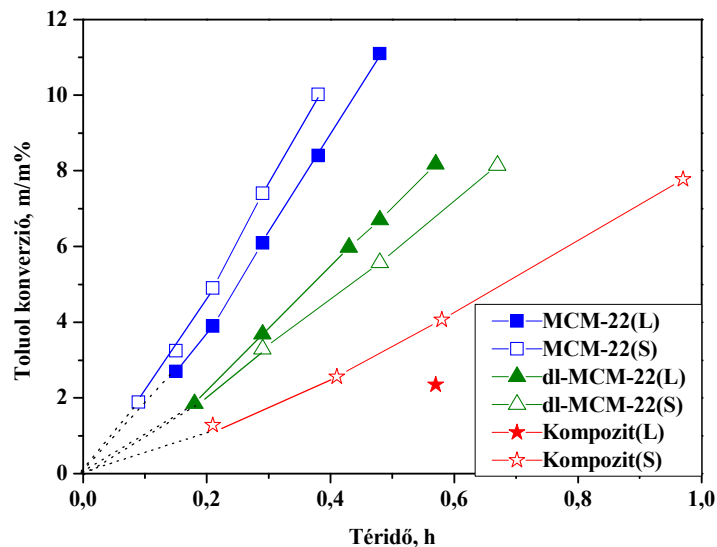
Az 28B ábrán a toluol diszproporcionálódási reakciójában a para-xilol szelektivitását ábrázoltuk (különböző konverzióknál). A p-xilol szelektivitás magasan az egyensúlyi koncentráció (~24 %) felett van és hasonlóan adódott a zeolitokon és a delaminált zeolitokon. A közel azonos szelektivitás a katalizátorokon azt támasztja alá, hogy a rétegekben a 10-es átmérőjű csatornarendszer ép maradt. Corma és mtsai. [123] mutatták ki, hogy MCM-22 zeolitban az elsődlegesen keletkezett xilolok izomerizációja p-xilollá ezekben a csatornában történik. Állításukat m-xilol izomerizációjának vizsgálatával igazolták MCM-22 és ITQ-2 katalizátorokon.

A 29A ábrán a kis és a nagy kristályos zeolitok és a belőlük készült Kompozit katalizátorok aktivitását hasonlítottuk össze a toluol diszproporcionálódási reakciójában, az előző kísérletek körülményei között (300 °C-on, 0,29 h téridőnél). A Kompozit katalizátorok aktivitása a kiindulási zeolitokhoz képest a piridin adszorpcióval mért Brønsted-savassággal arányosan, a Kompozit(S)-en viszont annál kissé nagyobb mértékben csökkent.



29. ábra A toluol konverziója 0,29 h téridőnél (A), közel azonos toluol konverzióknál, különböző téridőknél (B) és a termékek para-xilol szelektivitása közel azonos toluol konverzióknál (C) a H-formájú MCM-22(S), MCM-22(L), dl-MCM-22(S) és dl-MCM-22(L) katalizátorokon a kísérleti idő függvényében, 300 °C-on.

Azonos konverzióknál a Kompozitokon a p-xilol szelektivitás nagyobb, mint a zeolitokon. A Kompozit(L)-en a para-xilol szelektivitás mintegy 10 %-kal nagyobb a többi vizsgált katalizátor szelektivitásához képest. Továbbá azt is megfigyelhetjük, hogy a Kompozit(L) szelektivitása nagyobb, mint a Kompozit(S)-é. Ez az eredmény arról tanúskodik, hogy a Kompozit(L) katalizátor delaminálása kevésbé volt sikeres, több nagyüreg maradt ép, mint a Kompozit(S)-ben. Ugyanakkor a kompozit katalizátorok nagyobb hányada működik a reakcióban, mint a zeolitoké. A lúgos közegű delaminálás és a hidrotermális kezelés során kioldott Si és Al atomok miatt a nagyüregek rendszere átjárhatóvá vált a külső felület és kisebb mértékben a szinuszos csatornarendszer felé is. A 10-tagú gyűrű bejáratú csatornarendszer lerövidült, az itt keletkezett p-xilol izomer rövidebb diffúziós utat kell, hogy megtegyen a külső felületig. A diffúziósebesség állandó növekedéséhez a mezopórusos csatornarendszer is hozzájárul.



30. ábra A toluol konverziója a téridő függvényében, 300 °C-on 5 perc reakcióidő után.

A toluol konverziója különböző téridőknél mérve, 300 °C-on, 5 perccel a reakció kezdete után is azt mutatja, hogy az MCM-22 zeolitok katalitikus aktivitása nagyobb a delaminált származékokhoz képest. A fenti eredmények is alátámasztják azt, hogy a delaminálás során sérül a szerkezet, csökken a katalitikus aktivitáshoz szükséges erősen savas helyek száma, valamint nagy számban sérülnek a dimer átmeneti termék keletkezésének fő helyszínei, a nagyüregek. A kompozitok aktivitás csökkenésének mértéke a delaminált

mintákhoz viszonyítva arányos az inert mezopórusos anyag mennyiségével, ezért aktívabb a Kompozit(S), mint a Kompozit(L).

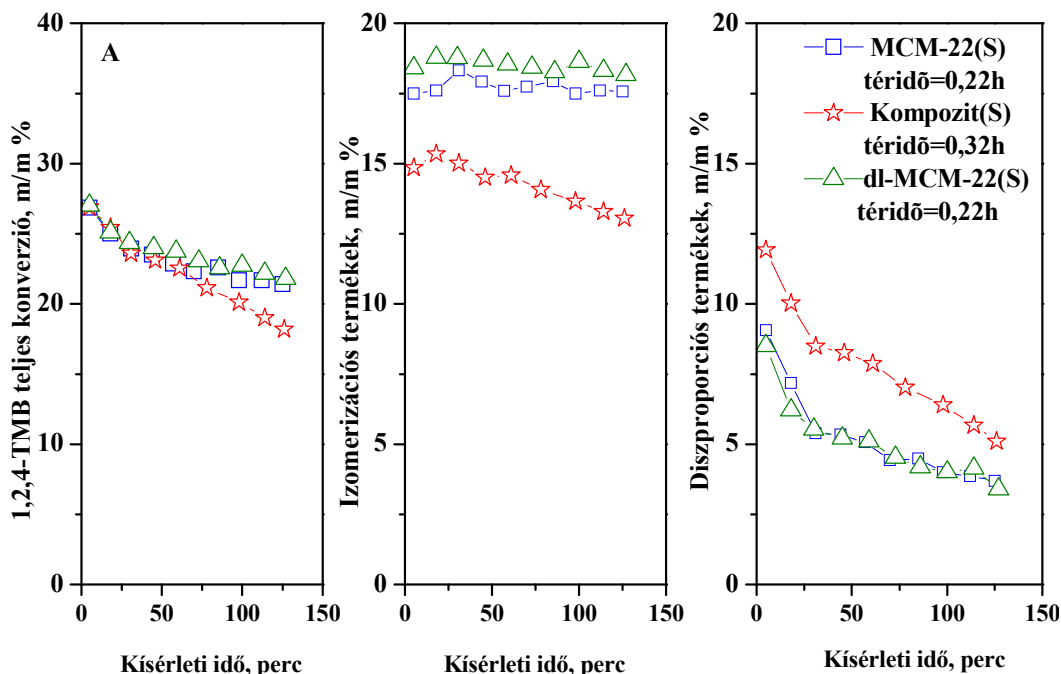
A toluol konverziójában a nagyüregek és az aktív savas helyek számának csökkenését a tiszta zeolithoz képest a Kompozit(S)-nél részben ellensúlyozza a gyorsabb anyagtranszport a mezopórusos komponens pórusaiban. Mivel a Kompozit(L) katalizátor nagyobb részét alkotja a mezopórusos összetevő és ezáltal kevesebb az aktív savas helyet tartalmazó zeolit komponens ez a kompenzálás kevésbé figyelhető meg. Feltételezzük, hogy a duzzasztás, delaminálás és az azt követő hidrotermális szintézis közben a kisebb kristályméretű zeolit prekursor a lúgos hatásra jelentősebb változáson ment át, mint a nagy kristályos zeolit prekursor. Szerepe lehet, annak a van Miltenburg és mtsai. [202, 203] által megfigyelt jelenségnek is, miszerint a lúgosan kezelt MCM-22 zeolit származékokban új pórusrendszer jön létre, ill. a szinuszos 10-tagú gyűrű bejáratú csatornák a kioldódó Si miatt átjárhatóvá válnak a nagyüregek felé, ami növelheti a toluol és a termékek diffúzióját és így hozzájárulhat az aktivitásnövekedéséhez.

A Kompozitoknál további aktivitáscsökkenés figyelhető meg a delaminált katalizátorokhoz képest, különösen a nagy kristályos zeolitból készült anyagoknál. Ez a katalitikus szempontból inaktív MCM-41 komponens jelenlétének tulajdonítható, aminek a mennyisége a Kompozit(L)-ben nagyobb, mint a Kompozit(S)-ben, ahogy azt a N₂ és piridin adszorpciók, és a röntgen diffrakciós mérésekből is láthattuk.

Megvizsgáltuk egy nagyobb kinetikus átmérőjű szerves molekula, az 1,2,4-TMB, konverzióját a kis kristályos katalizátorokon, abból a megfontolásból, hogy a delaminált mintákon és a származékaikon a könnyebben hozzáférhető savcentrumok és a megkönnyített anyagtranszport miatt különbségek mutatkozhatnak a kiindulási MCM-22 zeolitokhoz képest.

A közel azonos konverziókat a téridő változtatásával állítottuk be. A Kompozit katalizátoron a téridő kismértékű növelésére azért volt szükség, mert - mivel csak egy része az aktív zeolit komponens – az azonos konverzió eléréséhez a téridőt növelni kellett. Az izomerizációs termékek szelektivitása a kiindulási MCM-22 zeoliton és a delaminált változaton közel azonosak, viszont a Kompozit(S) katalizátoron az izomerek szelektivitása kisebb. A diszproporcionálódási termékek szelektivitását tekintve a kép fordított: nagyobb szelektivitás érhető el a Kompozit katalizátoron, mint a kiindulási

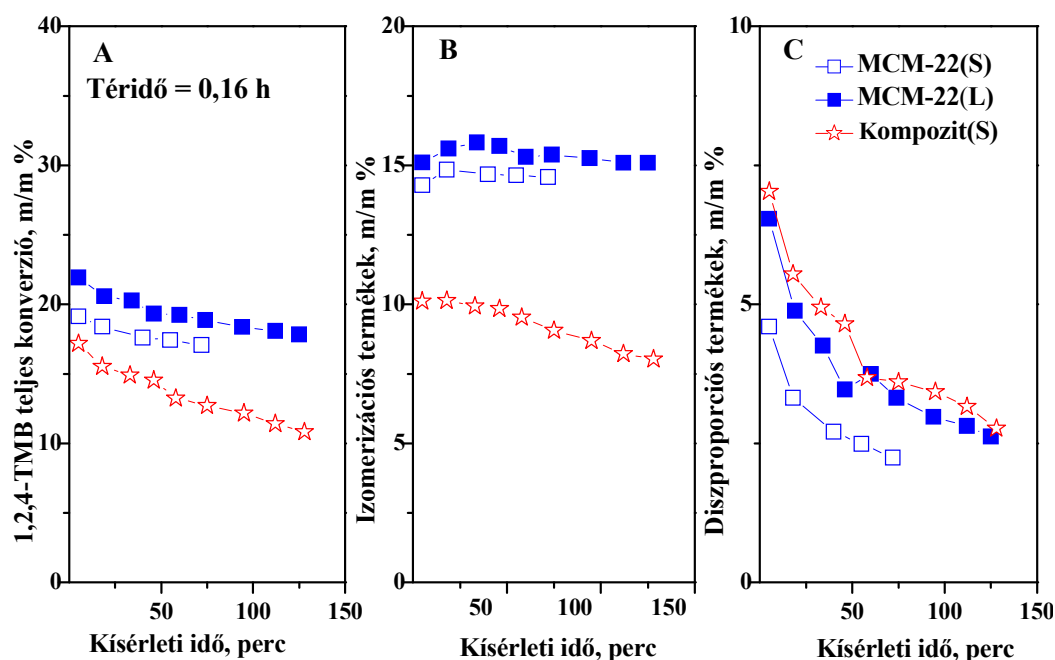
zeoliton, ill. a delaminált változaton, mely utóbbiakon közel egyforma volt a diszproporciós szelektivitás.



31. ábra Az 1,2,4-TMB konverziója, valamint szelektivitása az izomerizációs és diszproporcionálódási termékekre különböző téridőknél, a kísérleti idő függvényében a kis kristályos katalizátorokon (Reakcióhőmérséklet 300 °C).

A szakirodalomból tudjuk, hogy az 1,2,4-TMB diffúziója az MCM-22 pórusaiban korlátozott, ezért átalakulása, különösen diszproporcionálódása, főképp a külső felületek savas helyein játszódik le [204, 205]. Az eredményekből levonhatjuk azt a következtetést, hogy delamináláskor a savas helyek környezete sérül (nagyüreges feleződnek el, és a tetraédereken koordinált Al atomok számának csökkenése is lejátszódik), ezért kevésbé aktívak a toluol átalakításában, azonban a megmaradó centrumok erőssége még elegendő a bázikusabb TMB átalakulásának kiváltásához.

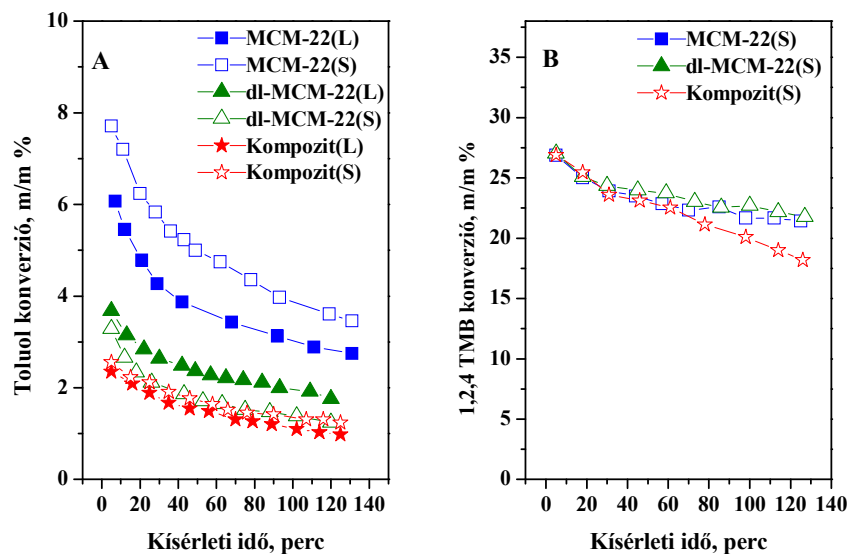
Azonos téridőknél (0,16 h) vizsgálva a katalizátorokat, megállapíthatjuk, hogy annak ellenére, hogy az MCM-22(L)-nek kisebb a külső felülete, aktívabb a TMB átalakításában, mint az MCM-22(S).



32. ábra Az 1,2,4-TMB konverziója, valamint szelektivitása az izomerizációs és diszproporcionálódási termékekre különböző téridőknél, a kísérleti idő függvényében (Reakcióhőmérséklet 300 °C).

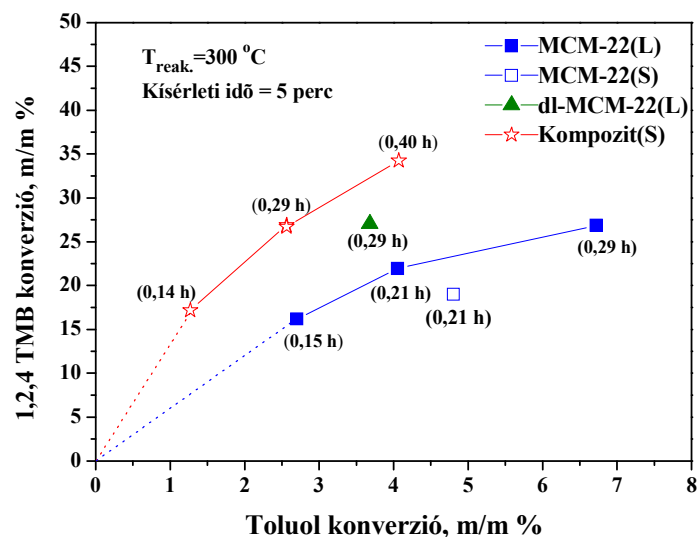
A Kompozit(S)-en a konverzió kis mértékben csökken a zeolitokhoz viszonyítva a kevesebb aktív hely miatt. Az izomerizációs szelektivitás jelentősen lecsökkent, viszont a diszproporciós szelektivitás közel azonos a zeolitok szelektivitásával, annak ellenére, hogy a Kompozit nagy részét inert MCM-41 komponens alkotja.

A dezaktiválódás mértéke nagyobb a kompozit katalizátorokon, ami lényegében a diszproporcionálódási termékek képződésének gyorsabb csökkenésében nyilvánul meg.



33. ábra A toluol (A) és az 1,2,4-TMB (B) konverziója a kísérleti idő függvényében a jelzett katalizátorokon, 300 °C-on (téridő = 0,29 h).

Az 33. ábrán a toluol (A) és az 1,2,4-TMB (B) konverzióját ábrázoltuk a kísérleti idő függvényében. A toluol diszproporcionálódásában a dl-MCM-22 minták és a Kompozitok aktivitása kisebb, mint kiindulási MCMC-22 zeolit, míg az 1,2,4-TMB átalakításában azonos. Látható, hogy a zeolit csatornáiba behatolni képes molekula (toluol) reakciója jól tükrözi a mikropórusos zeolit szerkezeti és savasságbeli változásait. Amennyiben nagyobb méretű molekulát (1,2,4-TMB) használunk reaktánsként, mely csak a felületi savcentrumokon képes átalakulni, az aktivitás már nem mutatja a zeolit mikropórusaiban végbemenő módosulásokat. Lényeges felismerésünk, hogy, amikor a zeolitos mikropórusok környezetében mezopórusokat alakítunk ki, igen nagy valószínűséggel sérülnek a zeolit aktív alakulatai.



34. ábra A felületi aktivitás (1,2,4-TMB konverzió) a teljes aktivitás (toluol konverzió) függvényében növekvő térdőknél, a reakciók ötödik percében, 300 °C-on.

Az 34. ábrán a felületi aktivitást (1,2,4-TMB konverzió) ábrázoltuk a teljes aktivitás (toluol konverzió) függvényében különböző térdőknél a reakciók ötödik percében, 300 °C-on. Az adatokból levonható az a következtetés, hogy a delaminált és még inkább a kompozit katalizátorok előnyösebbek a nagyméretű 1,2,4-TMB molekula átalakításában, mint az alap MCM-22 zeolitok. (Míg a toluol konverzió 4%-ra nő, addig az 1,2,4-TMB konverziója zeoliton ~25%-ra, a kompoziton pedig ~35%-ra.)

4.6 Az n-heptán hidrokonzverziója bifunkciós katalizátorokon

Munkám célja a zeolit kedvező savas és a MCM-41 szerkezetű mezopórusos SiO₂ kedvező diffúziós jellemzőit egy célszerűen hierarchikus pórus szerkezetű kompozit anyagban integráljam és ezzel az egyedi komponensek kedvező tulajdonságait ötvöző anyagot állítsak elő. A kis kristályos anyagokat savas tulajdonságú hordozóként alkalmaztuk bifunkciós katalizátorok előállítására, melynek hidrogénező/dehidrogénező komponense a fém Ni volt. A katalizátorok működését a n-heptán hidrokonzverziójában hasonlítottuk össze. A hidrokonzverzió és azon belül is legfőképp a hidroizomerizáció fontosságát nem lehet elégszer hangsúlyozni, mivel a kőolajfinomítás és azon belül a benzinfrafrakció oktánszámnövelésének és a gázolajok dermedéspont-csökkentésének egyik, legfontosabb művelete.

Ismert, hogy a bifunkciós katalizátorok aktivitása és szelektivitása nagymértékben függ a fémes helyek és a Brønsted-sav centrumok egymáshoz viszonyított mennyiségétől. A 6. táblázatban a kompozit és a kiindulási zeolit katalizátorokon képződött termékek hozamát tüntettük fel két különböző heptán konverziónál. A táblázat adatai azt mutatják, hogy a Kompozit izomerizációs szelektivitása jóval nagyobb, mint a kiindulási zeolité. A táblázatból jól látható, hogy a reakcióban nem képződött sem metán sem etán, azaz nem játszódtott le hidrogenolízis. Továbbá nem képződött a heptánnál hosszabb szénláncú szénhidrogén molekula sem, tehát a bimolekulás átalakulás is kizárható.

Mivel esetünkben az NH₃-TPD alapján meghatározott savas helyek száma nagyobbak adódtak, mint az FTIR spektroszkópiával meghatározott Brønsted-sav centrumok mennyisége, feltételezhetjük, hogy a mintákban valójában nem azonos a Ni/aktív savcentrum arány és akár ez is okozhatja a szelektivitásbeli különbségeket. A vázolt ellentmondások miatt ioncserével, megfelelő koncentrációjú Ni-acetát oldatból készítettünk egy nagyobb Ni tartalmú zeolit katalizátort is. Az MCM-22(S) zeolit katalizátorban a nikkeltartalmat a duplájára növeltük ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,50$).

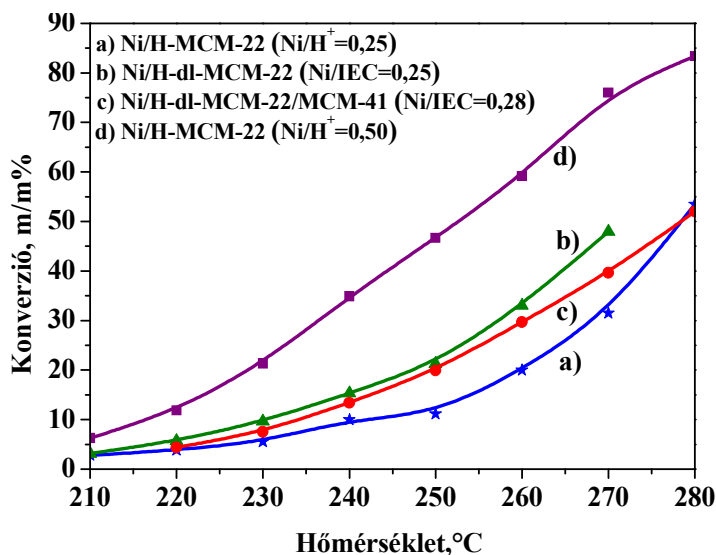
6. Táblázat Az n-heptán hidrokonzverziójában képződő termékek hozama két különböző konverziónál, a Ni/H-Kompozit(S) (Ni/IEC = 0,28)^a és Ni/H-MCM-22(S) (Ni/H⁺ = 0,25)^b katalizátorokon, 240 °C-on.

	Ni/H- Kompozit(S)	Ni/H-MCM- 22(S)	Ni/H- Kompozit(S)	Ni/H-MCM- 22(S)
Téridő, h	0,45	0,49	1,35	1,47
Hőmérséklet, °C	240	240	240	240
Konverzió, %	25,9	26,3	51,8	54,2
Hozam, %				
Metán + etán	0	0	0	0
Propán	0,93	3,44	2,93	9,94
i-Bután	1,37	4,44	3,22	13,04
n-Bután	0,01	0,28	0,02	0,81
i-Pentán	0	0	0	0
n-Pentán	0	0	0	0
Σ Krakk	2,31	8,16	6,17	23,79
2,2-Dimetil-pentán	0	0,27	0,59	0,63
2,4-Dimetil-pentán	0,77	1,04	2,13	2,24
2-Metil-hexán	11,64	7,72	21,05	12,37
2,3-Dimetil-pentán	0,74	0,87	1,34	1,38
3-Metil-hexán	9,93	7,78	19,43	12,78
3-Etil-pentán	0,51	0,47	1,04	0,97
n-Heptán	70,10	73,69	48,25	45,84
Σ Heptán izomerek	23,6	18,2	45,6	30,4
Szelektivitás, %				
Krakk	8,91	31,03	11,92	43,93
Heptán izomerek	91,09	68,97	88,08	56,07

^a A kompozitnál IEC ≠ H⁺

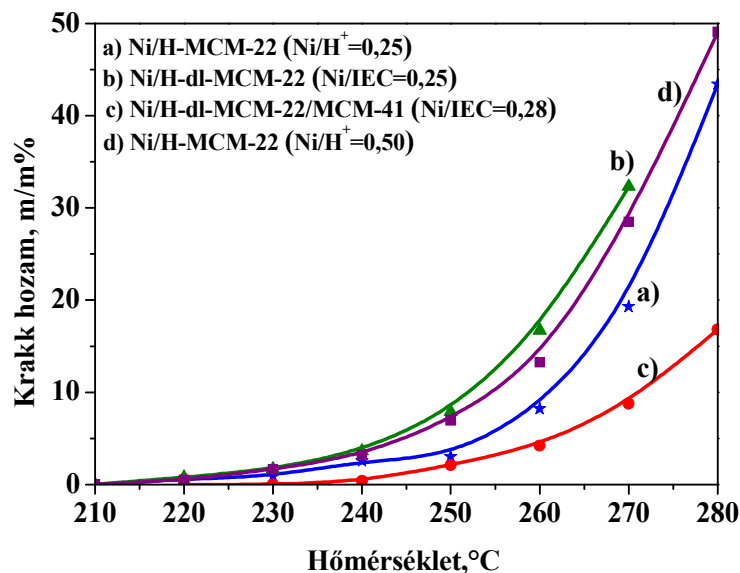
^b A Ni/H⁺(IEC) arányt az NH₃-TPD mérésekre alapozva állítottuk be.

A 35. ábrán a n-heptán hidrokonverziójának hőmérsékletfüggése látható a kis kristályos zeolitból készült katalizátorokra. A hasonló nikkeltartalmú katalizátorokra a delaminált és a kompozit katalizátorok aktivitása nagyobb, mint a zeolit katalizátoré, annak ellenére, hogy a Kompozit egy részét az inert mezopórusos MCM-41 alkotja. A nagyobb nikkeltartalmú zeolit katalizátoron (Ni/H-MCM-22(S) ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,50$)) a legnagyobb mértékű az átalakulás valamennyi hőmérsékleteken.

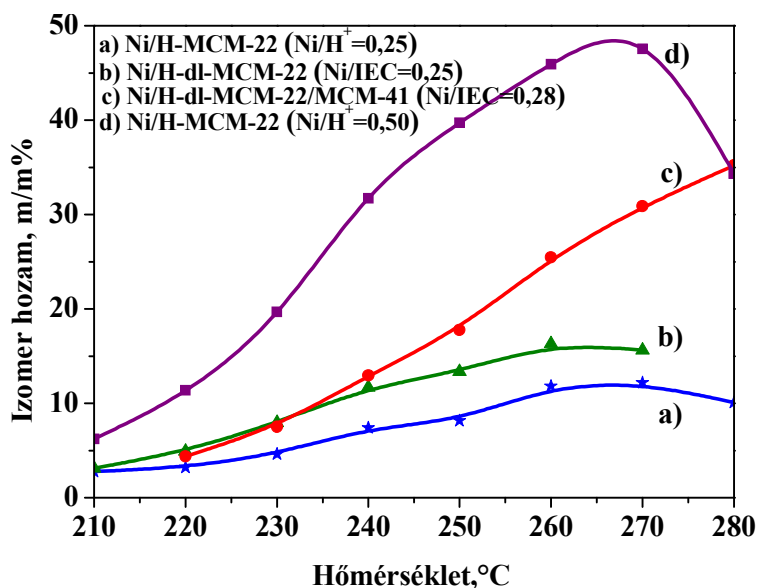


35. ábra A n-heptán konverziója a reakcióhőmérséklet függvényében a: a) Ni/H-MCM-22(S) ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,25$), b) Ni/H-dl-MCM-22(S) ($\text{Ni}/\text{IEC} = 0,25$), c) Ni/H-dl-MCM-22(S)/MCM-41 ($\text{Ni}/\text{IEC} = 0,28$) és d) Ni/H-MCM-22(S) ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,50$) katalizátorokon 0,245 $\text{g}_{\text{KAT}}\text{g}^{-1}\text{c}_7\text{h}$ téridőnél. (A kompozit és a delaminált katalizátornál $\text{IEC} \neq \text{H}^+$).

A hőmérséklet emelésével a krakktermékek hozama minden katalizátoron nő. Legkevesebb krakktermék a Ni/H-dl-MCM-22(S)/MCM-41 ($\text{Ni}/\text{IEC} = 0,28$) kompozit katalizátoron keletkezik. A legmagasabb vizsgált hőmérsékleten, 280 °C-on, is csak 15 m/m%, miközben a referenciaként vizsgált Ni/H-dl-MCM-22 ($\text{Ni}/\text{IEC} = 0,25$) és a Ni/H-MCM-22(S) ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,25$) zeolit katalizátorokon már alacsonyabb hőmérsékleteken is nagyobb mértékű a krakkolás (36. ábra). A nagyobb nikkeltartalmú zeolit katalizátoron (Ni/H-MCM-22(S) ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,50$)) a krakktermékek hozama hasonlóan alakul, mint a referencia katalizátorokon (Ni/H-MCM-22 ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,25$)) és Ni/H-dl-MCM-22 ($\text{Ni}/\text{IEC} = 0,25$)), azaz a krakktermékek mennyisége csak kismértékben nőtt a Ni tartalommal.



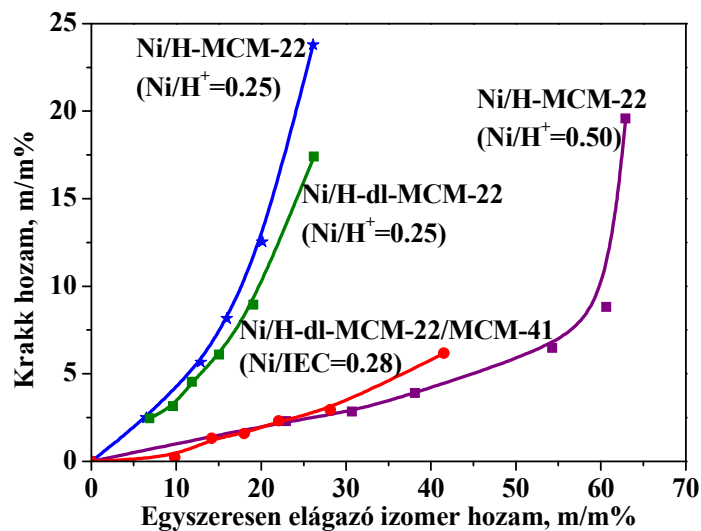
36. ábra A krakktermékek hozama a reakcióhőmérséklet függvényében a: a) Ni/H-MCM-22(S) (Ni/H⁺ = 0,25), b) Ni/H-dl-MCM-22(S) (Ni/IEC = 0,25), c) Ni/H-dl-MCM-22(S)/MCM-41 (Ni/IEC = 0,28) és d) Ni/H-MCM-22(S) (Ni/H⁺ = 0,50) katalizátorokon 0,245 g_{KAT}g⁻¹ c₇h téridőnél.



37. ábra A heptán izomerek hozama a hőmérséklet függvényében a: a) Ni/H-MCM-22(S) (Ni/H⁺ = 0,25), b) Ni/H-dl-MCM-22(S) (Ni/IEC = 0,25), c) Ni/H-dl-MCM-22(S)/MCM-41 (Ni/IEC = 0,28) és d) Ni/H-MCM-22(S) (Ni/H⁺ = 0,50) katalizátorokon 0,245 g_{KAT}g⁻¹ c₇h téridőnél.

Az izomer termékek hozama, összehasonlítva a referencia katalizátorokkal, a Kompoziton a legnagyobb (37. ábra). A nagyobb nikkeltartalom miatt a Ni/H-MCM-

22(S) ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,50$) zeolit katalizátoron az izomer termékek mennyisége jelentősebb, és maximumgörbe szerint alakul a hőmérséklet függvényében. Ez a maximum a Kompozit kivételével a többi katalizátoron is megfigyelhető, függetlenül a hozamok nagyságától. Azért van maximuma a hozamgörbéknek 270°C körül, mert ennél magasabb hőmérsékleteken már elindulnak a másodlagos krakkreakciók, azaz az izomertermékek is elkrakkolódnak. A zeolit katalizátorokkal ellentétben, a Ni/H-dl-MCM-22(S)/MCM-41 ($\text{Ni}/\text{IEC} = 0,28$) kompozit katalizátoron az izomertermékek hozama lineárisan nő a vizsgált hőmérséklettartományban, maximuma e tartományon kívül, azaz 280°C felett van. Ez az eredmény is alátámasztja a feltételezéseinket, miszerint a nagyobb kinetikus átmérőjű izomerek a Kompozit mezopórusain keresztül könnyebben el tudják hagyni az aktív (savas) centrumok környezetét.

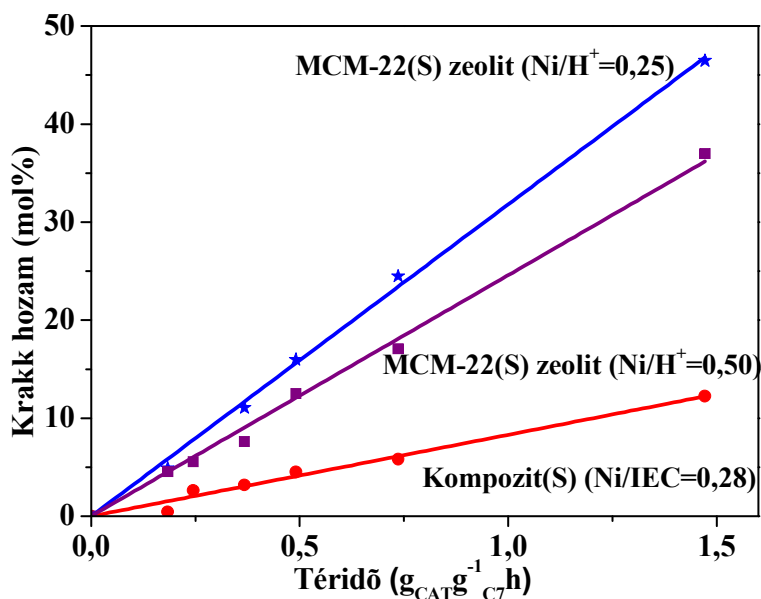


38. ábra A krakktermékek hozama az egyszerűen elágazó izomerek hozamának függvényében különböző téridőknél, 240°C -on.

A 38. ábrán a krakk termékek hozama látható az egyszerűen elágazó izomer termékek hozamának függvényében, 240°C -on. A görbék pontjai a növekvő téridőknél mért hozamok. A referenciaként használt Ni/H-MCM-22(S) ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,25$) és Ni/H-dl-MCM-22(S) ($\text{Ni}/\text{IEC} = 0,25$) katalizátorok görbéi együtt futnak. Hasonlóképpen a Ni/H-dl-MCM-22(S)/MCM-41 ($\text{Ni}/\text{IEC} = 0,28$) és Ni/H-MCM-22(S) ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,50$) katalizátorokon kapott görbék is, ami azt jelenti, hogy az előbbi és utóbbi két katalizátor

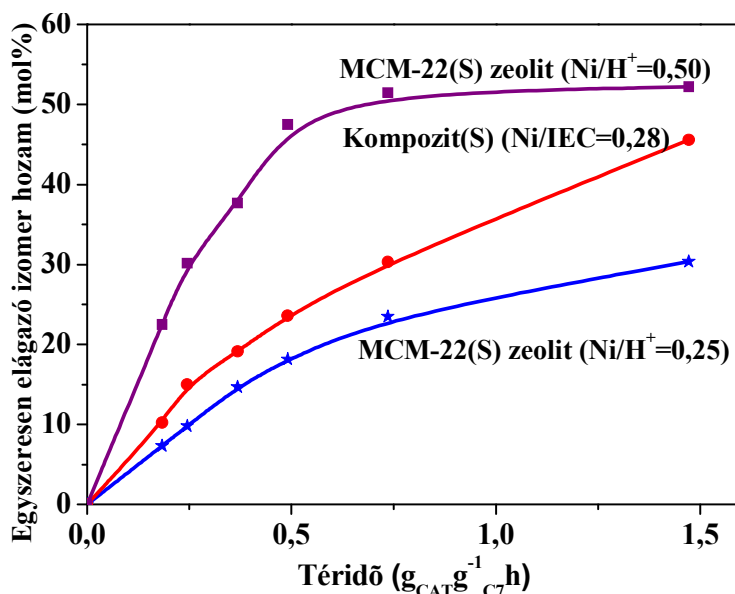
szelektivitása hasonló. Ezekből az eredményekből levonhatjuk a következtetést, miszerint, ha a fémes és Brønsted-sav centrumok aránya egyforma és hasonló minőségűek a savas alakulatok, akkor a katalizátorok szelektivitása is közel egyforma lesz. Ezt láthatjuk a 0,25 Ni/Brønsted-sav centrum arányú zeoliton és a vele megegyező szelektivitást mutató delaminált zeoliton. Megfigyelhetjük, hogy a nagyobb Ni tartalmú zeolit katalizátorok szelektivitása eltér a kisebb Ni tartalmú zeolitokétól, de hasonlóan alakul, mint a kompozit katalizátoré. Ez arra a megállapításra enged következtetni, hogy a reakcióban csak az IR spektroszkópiával kimutatható Brønsted-sav centrumok vesznek részt a reakcióban. A fenti eredmény is megerősíti megállapításunkat, miszerint az NH_4^+ ioncsere-kapacitás a delaminált zeolit és a hierarchikus pórusrendszerű Kompozit esetében nem ad pontos információt a Brønsted-sav centrumok számáról.

Az n-heptán hidrokonzverziójának alakulását megvizsgáltuk a téridő függvényében is. A 240 °C-os reakció hőmérsékletet úgy választottuk ki, hogy a konverzió kb. 10 m/m% legyen. A téridő függvényében ábrázoltuk a krakk termékek hozamát és az egyszeresen elágazó izomer termékek hozamát. Így a kapott pontokra illesztett, az origóból induló egyenes meredeksége megadja a reakciók kezdeti sebességét. A termékösszetételt a felületi karbéniumion tartózkodási ideje határozza meg az aktív helyeken, ami függ a katalizátor savasságától és az anyagtranszport sebességétől.



39. ábra A megnövelt Ni-tartalmú zeolit bifunkciós katalizátoron végzett n-heptán hidrokonzverzió kezdeti sebességei összehasonlítva a kisebb Ni-tartalmú Kompozit és zeolit katalizátorok aktivitásával, 240 °C-on.

A Kompozit katalizátoron a krakk reakciók sebessége jelentősen lecsökkent a kiindulási zeolit katalizátoron (Ni/H-MCM-22(S) ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,25$)) és a megnövelt Ni-tartalmú zeolit bifunkciós katalizátoron (Ni/H-MCM-22(S) ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,50$)) mért sebességhez képest (40. ábra).



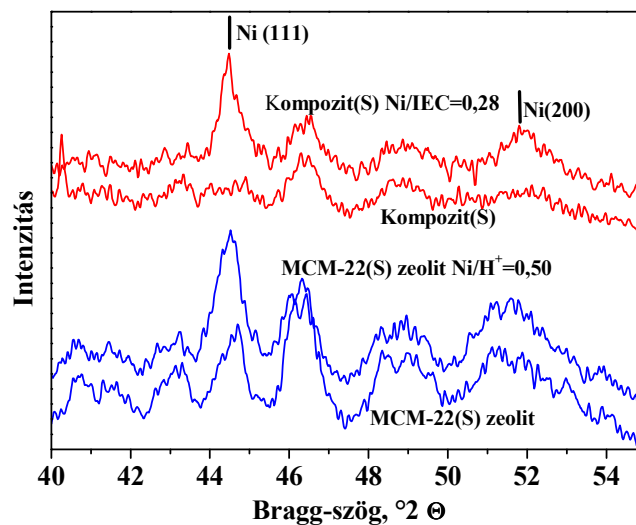
40. ábra A megnövelt Ni-tartalmú zeolit bifunkciós katalizátoron végzett n-heptán hidrokonzverzió kezdeti sebességei összehasonlítva a kisebb Ni-tartalmú Kompozit és zeolit katalizátorok aktivitásával, 240 °C-on.

A Kompozit katalizátoron, párhuzamosan a krakktermékek hozamának csökkenésével az egyszerűen elágazó izomerek hozama megnőtt (42. ábra), azaz az izomerek képződési sebessége nagyobb, mint a referencia MCM-22 zeolit ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,25$) katalizátoron, viszont alacsonyabb, mint az MCM-22 zeolit ($\text{Ni}/\text{H}^+ = 0,50$) katalizátoron. Ez azt jelenti, hogy az egyszerűen elágazó felületi karbéniumion tartózkodási ideje az aktív helyeken rövid és ezért alacsony a krakk reakciók sebessége a Kompoziton. Tehát a termékek a mezopórusokon keresztül gyorsan el tudják hagyni az aktív centrumokat, még mielőtt ott krakkolódnának. Zeolit esetében, pedig lassú a diffúzió, hosszabb ideig tartózkodik a reaktáns és a termékek az aktív hely környezetében, ezért nagyobb a krakk reakciók lejátszódásának valószínűsége.

A nagyobb Ni-tartalom valóban megnövelte az aktivitást valamint az izomer termékek képződési sebességét (40. ábra), de a krakk termékek képződési sebessége nem csökkent jelentős mértékben a referencia zeolitikatalizátor aktivitásához képest (39. ábra).

A mezopórusos komponens katalitikus hatását is megvizsgáltuk. Szintetizáltunk egy a zeolitkatalizátorhoz hasonló vázalumínium tartalmú MCM-41 mezopórusos aluminoszilikátot, amit nikkel-acetáttal ioncseréltünk, majd pedig teszteltünk a fenti heptán hidrokonzverzióban. A bifunkciós MCM-41 katalizátor a reakció körülményei között teljesen inaktív volt és csak 300 °C felett mutatott katalitikus aktivitást, ahol a fő reakció a hidrogenolízis volt, jóformán csak metán és etán képződött. Tehát a Kompozit megnövekedett hidroizomerizációs aktivitása nem az MCM-41 komponens katalitikus aktivitásának tulajdonítható, mivel az MCM-41 komponens aktivitást tekintve teljesen inert volt.

Megjegyezzük, hogy a vizsgálati körülmények között a katalizátorok fáradását nem tapasztaltuk.



41. ábra A katalizátorok röntgendiffraktogramjai a Ni vonalak tartományában.

A használt Ni-katalizátorok röntgendiffraktogramjait is felvettem, hogy megvizsgáljam a Ni részecskék diszperzitását (41. ábra). Mind a nagyobb Ni-tartalmú zeolit katalizátor, mind a Kompozit diffraktogramján megjelent a fém Ni legintenzívebb (111) Miller-indexű síkjához rendelhető diffrakciós vonala és hasonló mértékű volt a vonal kiszélesedése. A vonal kiszélesedéséből, a Scherrer-egyenlet segítségével, kristallit méretet is számoltam. A fém Ni szemcsék mérete ~19-20 nm-nek adódott, és a diszperzitása közel azonos volt a két katalizátoron.

Megállapítható, hogy a megnövekedett izomerszelektivitás a pórusszerkezetnek tulajdonítható, az egyszeresen elágazást tartalmazó izomerek a mezopórusokon keresztül könnyen el tudják hagyni az aktív helyek környékét, mielőtt azokon elkrakkolódnának.

5. Összefoglalás

A zeolit katalizátorok hatékonysága növelhető, ha mezo/makropórusokat alakítunk ki a mikropórusok környezetében. Ezeket az anyagokat hierarchikus pórusszerkezetű zeolitoknak nevezzük. A hierarchikus pórusrendszerű anyagok a zeolitok katalitikus alkalmazás szempontjából kedvező tulajdonságait (nagy termikus és hidrotermális stabilitás, erős Brønsted- és Lewis-sav centrumok) ötvözik a mezo/makropórusok előnyös diffúziós sajátságaival.

Kísérleti munkánkban delaminált réteges szerkezetű MCM-22 prekurzorból és MCM-41 típusú mezopórusos szilícium-dioxidból hierarchikus pórusrendszerű anyagokat szintetizáltunk. Kétlépéses szintézismódszert dolgoztunk ki. Kétféle, nagy és kis kristályos MCM-22 prekurzonnal dolgoztunk, melyek keverés nélküli (statikus) és kevertetett autoklávban készültek.

A fázisazonosítást és a minták szerkezeti változásainak követését röntgen pordiffrakcióval (XRD) végeztük. A minták kémiai összetételét atomabszorpciós spektrofotometriai (AAS) módszerrel határoztuk meg. A morfológiai változásokat pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) tanulmányoztuk. A templátmentesített minták fajlagos felületét, pórustérfogatát és pórusméret-eloszlását nitrogénadszorpciós izotermájukból számítottuk. Az Al atomok kémiai környezetét ^{27}Al -MAS-NMR spektroszkópiai módszerrel tanulmányoztuk.

A savas centrumok számára, típusára, (Brønsted, Lewis) és a centrumok saverősségére az NH_4 -formák hőmérséklet-programozott ammónia deszorpciójából (NH_3 -TPD), valamint a H-formákon adszorbeált piridin Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiai (FT-IR) vizsgálatának eredményeiből következtettünk. A mikropórusokon kívüli savas centrumok jellemzésére egy nagyobb kinetikai átmérőjű bázikus molekula, a 2,4-dimetil-kinolin adszorpcióját vizsgáltuk.

A toluol diszproporcionálódásának vizsgálatával az MCM-22 nagyüregek számának változásáról, a nagyobb méretű 1,2,4-trimetilbenzol (1,2,4-TMB) átalakításának vizsgálatával pedig a katalizátor külső felületén és az MCM-22 felületi kelyheiben található savas centrumok hozzáférhetőségéről kaptunk információt.

Ni/H-formájú bifunkciós katalizátorokat készítettünk és n-heptán hidrokonzverziójában vizsgáltuk, hogy a Ni koncentráció, valamint a mezopórusok jelenléte miképpen befolyásolja a katalitikus aktivitást, és a termék szelektivitást.

A szintetizált mikro/mezopórusos minták fizikai, fizikai-kémiai sajátosságát, katalitikus viselkedését összehasonlítottuk a kiindulási MCM-22 zeolit, a delaminált állapotú MCM-22 zeolit, valamint az Al-tartalmú, mezopórusos MCM-41 szilikát megfelelő sajátosságaival.

Megállapítottuk, hogy két szintézislépésben, delaminált réteges szerkezetű MCM-22 zeolit prekurból és MCM-41 típusú mezopórusos szilícium-dioxidból álló, hierarchikus pórusrendszerű kompozit anyag (dl-MCM-22/MCM-41) állítható elő. Az első lépésben az MCM-22 zeolit prekurbának egyedi rétegeit tetrapropilammónium-hidroxiid és cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTMABr) segítségével eltávolítottuk egymástól, azaz delamináltuk. A második szintézislépésben a rétegek közé további szilíciumforrás, és CTMABr hozzáadása után, hidrotermális körülmények között MCM-41 szerkezetű mezopórusos SiO₂-ot szintetizáltunk.

Delamináláskor a kristálytani c-irányú rendezettség lecsökken. A prekurbor zeolitos rétegei megőrződtek, duzzasztáskor csak kis mértékben váltak amorffá. A delaminált, majd kalcinált mintánk szerkezete inkább hasonlít a c-irányban rendezetlenséget mutató, réteges MCM-56 szerkezetéhez, mint a „kártyavár” szerkezetű ITQ-2-höz. Ezt alátámasztja, hogy a diffraktogramokban a (*hk0*) Miller-indexű vonalak intenzitása alig változott, míg az (*101*) és (*102*) vonalak kiszélesedtek, intenzitásuk pedig lecsökkent. Erre utal továbbá a N₂ adszorpciós izotermákból számolt fajlagos felület és a mikropórus térfogat csökkenése is az MCM-22 zeolit megfelelő tulajdonságához képest.

Delamináláskor az MCM-22 zeolit nagyüregeinek száma lecsökken. Erre a toluol diszproporcionálódás sebességének csökkenéséből következtethettünk, mivel ismert, hogy a reakció az MCM-22 zeolit nagyüregeiben található Brönsted-sav centrumokon játszódik le. A kémiai elemzések azt mutatták, hogy lúgos kezeléskor az MCM-22 prekurbor részleges deszilikálódása is végbement.

Az MCM-22 prekurbor delaminálhatósága nagymértékben függ a kristallit mérettől. A kis kristályos (~0,5 x 0,5 x 0,1 μm) MCM-22 prekurbor rétegei, a kevesebb rétegek közötti kötés miatt könnyebben eltávolíthatóak egymástól. Igazoltuk azt is, hogy

a kis kristályos delaminált zeolit prekursor gátolja a mezopórusos MCM-41 összetevő képződését.

A dl-MCM-22/MCM-41 kompozit anyagban a vázalumínium egy része hármaskoordinációjú. Az enyhén lúgos delamináláskor, és a mezopórusos összetevő kialakításakor a zeolitban az alumínium tetraédres környezete megsérülhet, ami a Brønsted savasság csökkenésével jár. Megállapítottuk, hogy a delaminált mintában és a kompozitban a vázhoz tartozó trigonális Al atom koordinációja a folyadékfázisú NH_4^+ -ioncsere alatt, NH_4^+ -ion koordinálódása révén, tetraéderessé alakulhat, ezért NH_3 termodeszorpciós méréssel a minták Brønsted savasságát túlbecsüljük. A katalitikus tulajdonságokkal összhangban álló képet kapunk a savasságról, amennyiben a minták H-formáját tanulmányozzuk infravörös spektroszkópiai módszerrel, például bázikus molekulákkal, piridinnel vagy 2,4-dimetil-kinolinnal, kölcsönhatásban.

A minták toluol diszproporcionálódási reakcióban mért aktivitása a piridin adszorpcióval meghatározott Brønsted savassággal arányos mértékben csökkent. Piridin adszorpciós vizsgálataink arra utaltak, hogy delamináláskor a Brønsted-sav centrumok száma csökken a Lewis-sav centrumoké, pedig megnő. ^{27}Al -MAS-NMR spektroszkópiával is kimutattuk, hogy a tetraédres Al atom kémiai környezete megváltozik, főképp delamináláskor, és trigonális Al atomok alakulnak ki.

Lényeges felismerésünk, hogy, amikor a zeolitos mikropórusok környezetében mezopórusokat alakítunk ki, igen nagy valószínűséggel sérülnek a zeolit aktív alakulatai.

Az adszorbeált 2,4-dimetil-kinolin infravörös spektroszkópiai vizsgálatának eredményei azt mutatják, hogy a delaminálást és a kompozit készítést követően megnövekedett a külső felület és ezzel együtt a nagy átmérőjű kelyhekben hozzáférhető erős Brønsted-sav centrumok száma is. Ennek eredményeképpen az 1,2,4-TMB molekula átalakításában a kompozit aktivitása megegyezett a kiindulási zeolit aktivitásával, noha a kompozit zeolittartalma lényegesen kisebb volt. Szelektivitás változást is tapasztaltunk ebben a reakcióban. Az 1,2,4-trimetilbenzol diszproporcionálódása jelentősebb a kompozit katalizátoron, mint a kiindulási, vagy a delaminált zeoliton. Ez a mezopórusok jelenlétére utal, ami kedvez a nagy molekulák kialakulásának.

A bifunkciós katalizátoroknál a Ni/Brønsted-sav centrum arány 0,5-1,0 tartományban jelentősen befolyásolja a n-heptán hidrokonzverzióját. A Ni tartalom

növelésével nő az aktivitás és a heptán izomer termékek képződési sebessége, miközben csökken a krakktermékek képződési sebessége.

A dl-MCM-22/MCM-41 kompozit katalizátoron tapasztalt nagyobb heptánizomer szelektivitás a diffúzió szempontjából előnyösebb pórusszerkezetnek köszönhető. Az egyszerűen elágazó heptán izomerek a mezopórusokon keresztül gyorsan, még mielőtt krakkolódnának, el tudják hagyni az aktív katalizátor szemcséket.

A Ni/Al-MCM-41 minta a n-heptán hidrokonzverziójában katalitikusan inaktív. Magasabb hőmérsékleteken (>300 °C) válik aktívvá elsődleges reakcióként lejátszódó hidrogenolízisben. Bebizonyítottuk, hogy Al mezopórusokba építésével nem lehet olyan erős Brønsted-sav centrumokat kapni, mint amilyenek a zeolit mikropórusaiban kialakulnak.

6. Summary

The hierarchical porous zeolite materials are expected to integrate the advantageous catalytic properties of zeolites (high thermal and hydrothermal stability, strong Lewis and Brønsted acid centers) with the favorable diffusional characteristics of meso and macropores. A possible approach of the problem is to synthesize microporous zeolite containing meso/macropores running across the zeolite crystallites. Our work focused on the latter research topic.

Part of our research concerned the preparation of catalyst with micro and mesopores consisting of layered MCM-22 type zeolite and MCM-41 type mesoporous silica. A novel, two-step preparation method was developed applying first a delamination step on an MCM-22 precursor under alkaline condition, which step was followed by the hydrothermal synthesis of the MCM-41 component. Two different MCM-22 precursor materials were used in the experiments. One of them consisted of small crystallites prepared in a stirred reactor, the other precursor contained large crystallites and was made in a non-stirred (static) reactor.

Structural changes were followed by X-ray powder diffraction (XRD). Chemical composition of the samples was determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS). Morphological changes were studied by scanning electron microscopy (SEM). The specific surface area, pore size distribution, and the pore volume of the template-free catalysts were determined from the isotherms of nitrogen physisorption. The chemical environment of aluminum atoms were investigated by ^{27}Al -MAS-NMR spectroscopy.

The number, type and strength of acid centers (Brønsted, Lewis) was determined either by temperature-programmed ammonia desorption, using the NH_4^+ -forms of the zeolites (NH_3 -TPD). Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was also applied to examine the adsorption of pyridine on the H-form of the zeolites. In order to get information about the acid centers, out of the micropores the FT-IR was applied to study the adsorption of a molecule with kinetic diameter larger than the micropore size, such as, 2,4-dimethylquinoline.

The activity in the disproportionation of toluene can inform us about the number of MCM-22 supercages, which cages were substantiated as active locations of the reaction. The conversion of a larger molecule, such as, 1,2,4-trimethylbenzene (1,2,4-TMB) provides information about the acid centers accessible on the outer surface of the catalysts, including the cup-shape pores on the surface of the MCM-22 crystallites.

Ni/H-form bifunctional catalysts were prepared and investigated in the hydroconversion of n-heptane, in order to learn about the influence of Ni concentration and the presence of mesopores on the catalytic activity and product selectivity.

The physico-chemical properties and catalytic behavior of micro/mesoporous samples were compared with those of the parent MCM-22 zeolite, the delaminated MCM-22, and the aluminum-containing mesoporous MCM-41 silica.

It was found that a composite material (dl-MCM-22/MCM-41) with hierarchical pore system can be obtained applying a two-step preparation method. In the first step the layered-structure MCM-22 precursor material was delaminated by treatment with tetrapropylammonium hydroxide and cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr). In the second synthesis step mesoporous MCM-41 silica was synthesized by hydrothermal method in the presence of the delaminated MCM-22, additional silica source, and CTMABr.

It was pointed out that upon delamination most of the individual zeolitic layers of the MCM-22 precursor material remains intact and only a small fraction becomes amorphous during the swelling procedure. It was also found that the structure of our delaminated and calcined sample resembles rather to the MCM-56 type material, disordered in direction c , than to the ITQ-2, having a 'house-of-cards' structure. The MCM-56 structure was evidenced by XRD results. The XRD pattern showed that the long-range order in the crystallographic c direction decreased. The intensity of reflections, having Miller indices of $(hk0)$ hardly changed, whereas the (101) and (102) lines were broadened and decreased in intensity. The decreased specific surface area and micropore volume relative to those of the parent MCM-22 also support the structural assignment of the delaminated and calcined product to MCM-56.

It was shown that the delaminated zeolite MCM-22 contains a smaller number of supercages than the zeolite MCM-22. This conclusion was supported by the decreased

rate of toluene disproportionation, known to proceed on the acidic centers in the supercages of MCM-22. It was also shown, that partial desilication occurs as a result of treatment in alkaline media.

The extent of delamination strongly depends on the crystal size of the zeolite MCM-22 precursor. Due to fewer bonds between the individual layers of smaller crystals ($\sim 0,5 \times 0,5 \times 0,1 \mu\text{m}$) the delamination is more effective. It was also found that the presence of very small crystals, like those obtained by delamination, hinder the formation mesoporous MCM-41 in the synthesis mixture of the second preparation step.

It was found that a fraction of the framework aluminum in the delaminated MCM-22 and the composite material is three-coordinated. During alkaline delamination and in the following hydrothermal treatment the tetrahedral coordination of the framework aluminum atoms become damaged, resulting in decreased Brønsted acidity. It was shown that the trigonally coordinated framework Al atoms become tetrahedrally coordinated upon liquid-phase NH_4^+ ion exchange by taking up NH_4^+ ion into their coordination sphere. Thus, the Brønsted acidity of these samples is overestimated by temperature-programmed NH_3 desorption measurements (NH_3 -TPD). However, the Brønsted acidity of the H-form catalysts determined by FT-IR spectroscopic investigations of adsorbed basic molecules, such as pyridine and 2,4-dimethylquinoline, correlates well with the catalytic properties of the samples.

The activity decrease in toluene disproportionation was proportional with the decrease in the Brønsted acidity determined by pyridine adsorption. The FT-IR examination of adsorbed pyridine shows that the number of Brønsted acidic sites increased, and the Lewis-sites decreased upon delamination. Results of ^{27}Al -MAS-NMR investigations proved that local environment of the framework aluminum was modified and trigonal aluminum was formed.

Our salient conclusion is that intersecting the zeolite channels by either mesopores or macropores results in partially damaged zeolite active sites.

Results of infrared spectroscopic investigation of adsorbed 2,4-dimethylquinoline shows that the outer crystal surface and the number of external Brønsted acid sites was increased by delamination and the additional MCM-41 synthesis. Thus, in 1,2,4-TMB conversion the composite shows the same activity as the parent zeolite, although the

composite contains much lower amount of zeolite. Selectivity changes were also observed in this reaction. It was shown that in the disproportionation of 1,2,4-trimethylbenzene the composite catalyst was more active than the parent or the delaminated zeolite. It indicates that the presence of mesopores favors the transformation of larger molecules.

It was evidenced that the Ni/Brønsted acid site ratio in bifunctional catalysts significantly influences the hydroconversion of n-heptane in the range of 0.5-1.0. With increasing nickel content the activity and the rate of isomer formation is increasing, whereas the formation rate of cracking products becomes suppressed.

We pointed out that the heptane isomer selectivity of the composite catalyst (dl-MCM-22/MCM-41) relative to that of the zeolite MCM-22 is higher due to its lower diffusion resistance. The monobranched heptane isomers can leave the active catalyst particles through the mesopores before getting cracked.

It was found that Ni/Al-MCM-41 is not active in the hydroconversion of n-heptane. It becomes active over 300 °C, and are active mainly in hydrogenolysis. It was proved that strong Brønsted acidic centers like those in the micropores of zeolites can not be obtained by incorporating aluminum into mesoporous silica.

7. Irodalom

- 1 Kärger, J., Ruthven, D.M., *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley and Sons, **1992**, New York
- 2 Weisz, P.B., *Chemtech*, **1973**, 3, 498.
- 3 Szabó, Z., Kalló, D., *Kontakt Katalízis*, Akadémiai Kiadó, **1966**, Budapest
- 4 Pérez-Ramírez, J., Christensen, C.H., Egeblad, K., Christensen, C.H., Groen, J.C., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2530-2542.
- 5 Szegedi, Á., Valyon, J., Nanopórusos anyagok: Eds.: Csanády, A., Kálmán, E., Konczos, G.: *Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába*, ELTE Eötvös Kiadó, **2009**, Budapest, 62.
- 6 Thiele, E.W., *Ind. Eng. Chem.*, **1939**, 31, 916.
- 7 Baur, R., Krishna, R., *Chem. Eng. J.*, **2004**, 99, 105.
- 8 Baur, R., Krishna, R., *Catal. Today*, **2005**, 105, 173.
- 9 Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S., *Nature*, **1992**, 359, 710.
- 10 Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T-W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.
- 11 Inagaki, S., Fukushima, Y., Kuroda, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 680.
- 12 Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., Kato, Ch., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 988.
- 13 Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chamelka, B.F., Stucky, G.D., *Science*, **1998**, 279, 548.
- 14 Zhao, X.S., Lu (Max), G.Q., Millar, G.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 2075.
- 15 Inagaki, S., Ogura, M., Inami, T., Sasaki, Y., Kikuchi, E., Matsukata, M., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, 74, 163.
- 16 Goto, Y., Fukushima, Y., Ratu, P., Imada, Y., Kubota, Y., Sugi, Y., Ogura, M., Matsukata, M., *J. Por. Mater.*, **2002**, 9, 43.

-
- 17 Bordoloi, A., Devassy, B.M., Niphadkar, P.S., Joshi, P.N., Halligudi, S.B., *J. Mol. Catal. A*, **2006**, 253, 239.
- 18 Agunoz, J., Díaz, I., Márquez-Alvarez, C., Sastre, E., Pérez-Pariente, J., Proceedings: 14th International Zeolite Conference, van Steen, E., et al (Eds.), **2004**, 2907.
- 19 Čejka, J., Mintova, S., *Catal. Rev.*, **2007**, 49, 457.
- 20 Egeblad, K., Christensen, C.H., Kustova, M., Christensen, C.H., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 946-960.
- 21 Kooyman, P.J., *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges*, Proc. of the 4th FEZA Conference, Gédéon, A., Massiani, P., Babonneau, F. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2008**, 174A, 91.
- 22 Tao, Y., Kanoh, H., Abrams, L., Kaneko, K., *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 896.
- 23 Pérez-Pariente, J., Díaz, I., Agúndez, J., *C. R. Chimie*, **2005**, 8, 569.
- 24 Pérez-Ramirez, J., Christensen, C.H., Egeblad, K., Christensen, C.H., Groen, J.C., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2530.
- 25 Davis, M.E., Saldarriaga, C., Montes, C., Garces, J., Crowder, C., *Nature*, **1988**, 331, 698.
- 26 Lakes, R., *Nature*, **1993**, 361, 511.
- 27 Vantomme, A., Léonard, A., Yuan, Z.-Y., Su, B.-L., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2007**, 300, 70.
- 28 Wilson, S.T., Lok, B.M., Messina, C.A., Cannan, T.R., Flanigen, E.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1146.
- 29 Davis, M.E., *Nature*, **2002**, 417, 813.
- 30 Davis, M.E., Montes, C., Hathaway, P.E., Arhancet, J.P., Hasha, D.L., Garces, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3919.
- 31 Estermann M., McCusker, L.B., Baerlocher, Ch., Merrouche, A., Kessler, H., *Nature*, **1991**, 352, 320.
- 32 Zhou, Y., Zhu, H., Chen, Z., Chen, M., Xu, Y., Zhang, H., Zhao, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2166.
- 33 Yang, G.-Y., Sevov, S.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8389.

-
- 34 Lobo, R.F., Tsapatsis, M., Freyhardt, C.C., Khodabandeh, S., Wagner, P., Chen, C.-Y., Balkus Jr., K.J., Zones, S.I., Davis, M.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8474.
- 35 Yoshikawa, M., Wagner, P., Lovallo, M., Tsuji, K., Takewaki, T., Chen, C.-Y., Beck, L.W., Jones, C., Tsapatsis, M., Zones, S.I., Davis, M.E., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 7139.
- 36 Lobo, R.F., Tsapatsis, M., Freyhardt, C.C., Khodabandeh, S., Wagner, P., Chen, C.-Y., Balkus Jr., K.J., Zones, S.I., Davis, M.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8474.
- 37 McDaniel, C.V., Maher, P.K., *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, **1968**, London, 186.
- 38 Barrer, R.M., Coughlan, B., *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, **1968**, London, 141.
- 39 Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., Chen, J., *Chemistry of Zeolites and Related Materials*, **2007**, Wiley-Interscience, 361.
- 40 Scherzer, J., *Octane-enhancing Zeolitic FCC Catalysts*, Marcel Dekker, **1990**, New York, 21.
- 41 Nagy, J.B., Bodart, P., Hannus, I., Kiricsi, I., *Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials*, **1998**, DecaGen, Szeged, 133.
- 42 Beyer, H.K., Post-Synthesis Modification I, Karge, H.G., Weitkamp, J. (Eds.) *Molecular Sieves and Technology 3*, **2002**, Springer, Berlin, 203.
- 43 Van Donk, S., Janssen, A.H., Bitter, J.H., de Jong, K.P., *Catal. Rev.*, **2003**, 45, 279.
- 44 Von Ballmoos, R., The 18O-exchange method in zeolite chemistry: synthesis, characterization and dealumination of high silica zeolites, **1981**, Dalle and Sauerländer, Frankfurt/Aarau
- 45 Corma, A., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373.
- 46 Lago, R.M., Haag, W.O., Mikovsky, R.J., Olson, D.H., Hellring, S.D., Schmitt, K.D., Kerr, G.T., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1986**, 28, 677.
- 47 Lin, X., Fan, Y., Liu, Z., Shi, G., Liu, H., Bao, X., *Catal. Today*, **2007**, 125, 185.
- 48 Beyer, H.K., Belenykaja, I.M., Mishin, I.W., Borbely, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1984**, 18, 133.
- 49 Moreno, S., Poncelet, G., *Micropor. Mater.*, **1997**, 12, 197.

-
- 50 Marques, J.P., Gener, I., Ayrault, P., Bordado, J.C., Lopes, J.M., Ribeiro, F.R., Guisnet, M., *C. R. Chimie*, **2005**, 8, 399.
- 51 Ma, D., Deng, F., Fu, R., Han, X., Bao, X., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1770.
- 52 Pellet, R.J., Casey, D.G., Huang, H.-M., Kessler, R.V., Kuhlman, E.J., O'Young, C.-L., Sawicki, R.A., Ugolini, J.R., *J. Catal.*, **1995**, 157, 423.
- 53 Debras, G., Gourgue, A., Nagy, B.J., de Clippeleir, G., *Zeolites*, **1986**, 6, 241.
- 54 Janssen, A.H., Koster, A.J., de Jong, K.P., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 11905-11909.
- 55 Janssen, A.H., Talsma, H., van Steenbergen, M.J., de Jong, K.P., *Langmuir*, **2004**, 20, 41.
- 56 Groen, J.C., Zhu, W., Brouwer, S., Huynink, S.J., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Pérez-Ramírez, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 355.
- 57 Groen, J.C., Peffer, L.A.A., Moulijn, J.A., Pérez-Ramírez, J., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4983.
- 58 Groen, J.C., Abelló, S., Villaescusa, L.A., Pérez-Ramírez, J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, 114, 93.
- 59 Groen, J.C., Moulijn, J.A., Pérez-Ramírez, J., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2121.
- 60 Ogura, M., Shinomiya, S., Tateno, J., Nara, Y., Nomura, M., Kikuchi, E., Matsukata, M., *Appl. Catal. A*, **2001**, 219, 33.
- 61 Zhou, Q., Wang, Y.Z., Tang, C., Zhang, Y.-H., *Polym. Degrad. Stab.*, **2003**, 80, 23.
- 62 Pérez-Ramírez, J., Abelló, S., Bonilla, A., Groen, J.C., *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 164.
- 63 Jung, J.S., Park, W.J., Seo, G., *Appl. Catal. A*, **2005**, 288, 149.
- 64 Hartmann, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5880.
- 65 Jacobsen, C.J.H., Madsen, C., Houzvicka, J., Schmidt, I., Carlsson, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7116.
- 66 Christensen, C.H., Johannsen, K., Schmidt, I., Christensen, C.H., *Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13370.
- 67 Zhu, H., Liu, Z., Wang, Y., Kong, D., Yuan, X., Xie, Z., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1134.
- 68 Choi, M., Srivastava, R., Ryoo, R., *Chem. Commun.*, **2006**, 4380.

-
- 69 Srivastava, R., Choi, M., Ryoo, R., *Chem. Commun.*, **2006**, 4489.
- 70 Larsen, S.C., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 18464.
- 71 Tosheva, L., Valtchev, V.P., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2495.
- 72 Madsen, C., Jacobsen, C.J.H., *Chem. Commun.*, **1999**, 673.
- 73 Schmidt, I., Madsen, C., Jacobsen, C.J.H., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2279.
- 74 Fan, W., Snyder, M.A., Kumar, S. Lee, P.-S., Yoo, W.C., McCormick, A.V., Penn, R.L., Stein, A., Tsapatsis, M., *Nature*, **2008**, 7, 984-991.
- 75 Jacobsen, C.J.H., Madsen, C., Janssens, T.V.W., Jacobsen, H.J., Skibsted, J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, 39, 394.
- 76 Mastral, J.F., Berrueco, C., Gea, M., Ceamanos, J., *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, 91, 3330.
- 77 Serrano, D.P., Aguado, J., Escola, J.M., Rodríguez, J.M., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2004**, 74, 353.
- 78 Lee, Y.J., Kim, S.H., Hong, S.B., Seo, G., *Appl. Catal. B*, **2008**, 83, 160.
- 79 Aguado, J., Serrano, D.P., San Miguel, G., Escola, J.M., Rodríguez, J.M., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2007**, 78, 153.
- 80 Cambor, M.A., Corma, A., Valencia, S., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 25, 59.
- 81 Mintova, S., Olson, N.H., Valtchev, V., Bein, T., *Science*, **1999**, 283, 958.
- 82 Song, W., Li, G., Grassian, V.H., Larsen, S.C., *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 1214.
- 83 Karlsson, A., Stöcker, M., Schmidt, R., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 27, 181.
- 84 Huang, L., Guo, W., Deng, P., Xue, Z., Li, Q., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 2817.
- 85 Kirschhock, C.E.A., Buschmann, V., Kremer, S., Ravishankar, R., Houssin, C.J.Y., Mojet, B.L., van Santen, R.A., Grobet, P.J., Jacobs, P.A., Martens, J.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2637.
- 86 Ramanan, H., Kokkoli, E., Tsapatsis, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4558.
- 87 Kirschhock, C.E.A., Liang, D., Aerts, A., Aerts, C.A., Kremer, S.P.B., Jacobs, P.A., van Tandeloo, G., Martens, J.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4562.
- 88 De Moor, P.-P.E.A., Beelen, T.P.M., van Santen, R.A., Beck, L.W., Davis, M.E., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 7600.
- 89 Liu, Y., Zhang, W., Pinnavaia, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 8791.

-
- 90 Liu, Y., Pinnavaia, T.J., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 3179.
- 91 Liu, Y., Pinnavaia, T.J., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 3.
- 92 Zhang, Z.T., Han, Y., Xiao, F.S., Qiu, S.L., Zhu, L., Wang, R.W., Yu, Y., Zhang, Z., Zou, B.S., Wang, Y.Q., Sun, H.P., Zhao, D.Y., Wei, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5014.
- 93 Zhang, Z.T., Han, Y., Zhu, L., Wang, R.W., Yu, Y., Qiu, S.L., Zhao, D.Y., Xiao, F.-S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1258.
- 94 Guo, W., Huang, L., Deng, P., Xue, Z., Li, Q., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 44-45, 427.
- 95 Ooi, Y.-S., Zakaria, R., Mohamed, A.R., Bhatia, S., *Appl. Catal. A*, **2004**, 274, 15.
- 96 Zhang, H., Li, Y., *Powder Tech.*, **2008**, 183, 73.
- 97 Kloetstra, K.R., van Bekkum, H., Jansen, J.C., *Chem. Commun.*, **1997**, 2281.
- 98 Verhoef, M.J., Kooyman, P.J., van der Waal, J.C., Rigutto, M.S., Peters, J.A., van Bekkum, H., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 683.
- 99 Do, T.-O., Kaligauine, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1036.
- 100 Do, T.-O., Nossov, A., Springuel-Huet, M.-A., Schneider, C., Bretherton, J.L., Fyfe, C.A., Kaliaguine, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14324.
- 101 Rubin, M.K., Chen, P., *US Patent* 4954325, **1990**.
- 102 Baur, W.H., Fischer, R.X., Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry: Zeolite-Type Crystal Structures and their Chemistry. Framework Type Codes LTA to RHO, Springer Berlin Heidelberg, **2006**, Vol. 14D, 1.
- 103 Puppe, L., Weisser, J., *US Patent* 4439409, **1984**.
- 104 Zones, S.I., Holterman, D.I., Innes, R.A., Pecoraro, D.A., Santilli, D.A., Ziemer, J.N., *US Patent* 4826667, **1989**.
- 105 Belussi, G., Perego, G., Clerici, M.G., *Eur. Patent* 293032, **1988**.
- 106 Bennett, J.M., Chang, C.D., Lawton, S.L., Leonowicz, M.E., Lissy, D.N., Rubin, M.K., *US Patent* 5 326 575, **1993**.
- 107 Leonowicz, M.E., Lawton, J.A., Lawton, S.L., Rubin, M.K., *Science*, **1994**, 264, 1910.
- 108 Kennedy, G.J., Lawton, S.L., Rubin, M.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11000.

-
- 109 Lawton, S.L., Leonowicz, M.E., Partridge, R.D., Chu, P., Rubin, M.K., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 23, 109.
- 110 Corma, A., Corell, C., Pérez-Pariente, J., Guil, J.M., Guil-López, R., Nicolopoulos, S., Calbet, J.G., Vallet-Regi, M., *Zeolites*, **1996**, 16, 7.
- 111 Ravishankar, R., Bhattacharya, D., Jacob, N.E., Sivasanker, S., *Micropor. Mater.*, **1995**, 4, 83.
- 112 Roque-Malherbe, R., Wendelbo, R., Mifsud, A., Corma, A., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 14064.
- 113 Čejka, J., Wichtlerová, B., *Catal. Rev.*, **2002**, 375.
- 114 Perego, C., Ingallina, P., *Catal. Today*, **2002**, 73, 3.
- 115 Degnan Jr., T.F., Morris Smith, C., Venkat, C.R., *Appl. Catal. A*, **2001**, 221, 283.
- 116 Dumitriu, E., Meloni, D., Monaci, R., Solinas, V., *C.R. Chim.*, **2005**, 8, 441.
- 117 Corma, A., Fornés, V., Pergher, S.B., Maesen, Th.L.M., Buglass, J.G., *Nature*, **1998**, 396, 353.
- 118 Corma, A., Fornés, V., Martínez-Triguero, J., Pergher, S.B., *J. Catal.*, **1999**, 186, 57.
- 119 Kresge, C.T., Roth, W.J., Simmons, K.G., Vartuli, J.C., *US Patent* 5229341, **1993**
- 120 Roth, W.J., Kresge, C.T., Vartuli, J.C., Leonowicz, M.E., Fung, A.S., McCullen, S.B., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 94, 301.
- 121 Barth, J.-O., Kornatowski, J., Lercher, J.A., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 369.
- 122 Laforge, S., Ayrault, P., Martin, D., Guisnet, M., *Appl. Catal. A*, **2005**, 279, 79.
- 123 Corma, A., Fornés, V., Guil, J.M., Pergher, S., Maesen, Th.L.M., Buglass, J.G., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, 38, 301.
- 124 Akhmedov, V.M., Al-Khowaiter, S.H., *Catal. Rev.*, **2007**, 49, 33.
- 125 http://en.wikipedia.org/wiki/Peak_oil
- 126 Haensel, V., Donaldson, G.R., *Ind. Eng. Chem.*, **1951**, 43, 2102.
- 127 Faulkner, C.S., Milner, B.E., Grebe, H.A., *Oil Gas J.*, **1952**, 51, 116.
- 128 Faulkner, C.S., Milner, B.E., Grebe, H.A., *Oil Gas J.*, **1952**, 51, 127.
- 129 Heinemann, H., Mills, G.A., Hattman, J.B., Kirsch, F.W., *Ind. Eng. Chem.*, **1953**, 45, 130.

-
- 130 Kouwenhoven, H.W., Van Zijll Langhout, W.C., *Chem. Eng. Progr.*, **1971**, 67 (4), 65.
- 131 Burbidge, B.W., Rolfe, J.R.K., *Hydrocarbon Processing*, **1966**, 45 (8), 168.
- 132 Erickson, R.A., Asselin, G.F., *Chem. Eng. Progr.*, **1965**, 61 (3), 53.
- 133 <http://www.uop.com/objects/TSPenexProcess.pdf>
- 134 Weisz, P.B., Swegler, E.W., *Science*, **1957**, 126, 31.
- 135 Weisz, P.B., *Adv. Catal.*, **1962**, 13, 137.
- 136 Coonradt, H.L., Garwood, W.E., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1964**, 3, 38.
- 137 Iglesia, E., Soled, S.L., Kramer, G.M., *J. Catal.*, **1993**, 144, 238.
- 138 Chao, K.-J., Wu, H.-C., Leu, L.-J., *App. Catal. A*, **1996**, 143, 223.
- 139 Chica, A., Corma, A., *J. Catal.*, **1999**, 187, 167.
- 140 Chao, K.-J., Lin, C.-C., Lin, C.H., Wu, H.C., Tseng, C.-W., Chen, S.-H., *Appl. Catal. A*, **2000**, 203, 211.
- 141 Martens, J.A., Parton, R., Uytterhoeven, L., Jacobs, P.A., *App. Catal.*, **1991**, 76, 95.
- 142 Martens, J.A., Jacobs, P.A., Weitkamp, J., *App. Catal.*, **1986**, 20, 239.
- 143 Pope, T.D., Kriz, J.F., Stanciulescu, M., Monnier, J., *App. Catal. A*, **2002**, 233, 45.
- 144 Guisnet, M., Alvarez, F., Giannetto, G., Perot, G., *Catal. Today*, **1987**, 1, 415.
- 145 Eswaramoorthi, I., Geetha Bhavani, A., Lingappan, N., *Appl. Catal. A*, **2003**, 253, 469.
- 146 Lugstein, A., Jentys, A., Vinek, H., *Appl. Catal. A*, **1997**, 152, 93.
- 147 Romero, M.D., de Lucas, A., Calles, J.A., Rodríguez, A., *Appl. Catal. A*, **1996**, 146, 425.
- 148 Narayanan, S., *J. Sci. Ind. Res.*, **1985**, 44, 319.
- 149 De Lucas, A., Sánchez, P., Dorado, F., Ramos, M.J., Valverde, J.L., *Appl. Catal. A*, **2005**, 294, 215.
- 150 Lugstein, A., Jentys, A., Vinek, H., *Appl. Catal. A*, **1998**, 166, 29.
- 151 Blomsma, E., Martens, J.A., Jacobs, P.A., *J. Catal.*, **1996**, 159, 323.
- 152 Blomsma, E., Martens, J.A., Jacobs, P.A., *J. Catal.*, **1997**, 165, 241.
- 153 Patrigeon, A., Benazzi, E., Travers, Ch., Bernhard, J.Y., *Catal. Today*, **2001**, 65, 149.
- 154 Jacobs, P.A.: *Carboniogenic activity of zeolites*, Elsevier, **1977**.

-
- 155 Corma, A., Fornes, V., Forni, L., Marquez, F., Martinez-Triguero, J. Moscotti, D., *J. Catal.*, **1998**, 179 451.
- 156 Thibault-Starzyk, F., Stan, I., Abelló, S., Bonilla, A., Thomas, K., Fernandez, Ch., Gilson, J.-P., Pérez-Ramirez, J., *J. Catal.*, **2009**, 264, 11.
- 157 Ayrault, P., Datka, J., Laforge, S., Martin, D., Guisnet, M., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108. 13755.
- 158 Kim, J.-H., Ishida, A., Niwa, M., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1999**, 67, 281.
- 159 Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
- 160 Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
- 161 Groen, J.C., Peffer, L.A.A., Pérez-Ramírez, J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003**, 60, 1.
- 162 Groen, J.C., Peffer, L.A.A., Pérez-Ramírez, J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2002**, 51, 75.
- 163 Sing, K.S.W., *Surface Area Determination*, Everett, D.H., Ottewill, R.H (Eds.) Butterworths, London **1970**, 25.
- 164 Sing, K., *Colloids and Surfaces A*, **2001**, 187-188, 3.
- 165 Halsey, G.D., *J. Chem. Phys.*, **1948**, 16, 931.
- 166 Kaiser, R., *Chromatographie in der Gasphase*, Bibliographisches Institut, **1962**, Mannheim
- 167 Kollár, M., Mihályi, R.M., Pál-Borbély, G., Valyon, J., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, 99, 37.
- 168 Yuping, L., Wei, Z., Xiaoli, W., Tao, D., Kechang, X., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, 165, 487.
- 168 Roth, W.J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2005**, 158, 19.
- 169 Xue, B., Xu, J., Xu, C., Wu, R., Li, Y., Zhang, K., *Catal. Comm.*, **2010**, 12, 95-99.
- 170 Schenkel, R., Barth, J.-O., Kornatowski, J., Lercher, J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2002**, 142A, 69.
- 171 Frontera, P., Testa, F., Aiello, R., Candamano, S., Nagy, J.B., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2007**, 106, 107.

-
- 172 Baerlocher, Ch., Meier, W.M., Olson, D.H.: *Atlas of Zeolite Framework Types*, **2001**, Elsevier, Amsterdam, 202.
- 173 Roth, W.J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, 168, 221.
- 174 Roth, W.J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2005**, 158, 19.
- 175 Fung, A.S., Lawton, S.L., Roth, J., *US Patent 5,362,697*, **1994**
- 176 Onida, B., Borello, L., Geobaldo, F., Garrone, E., *J. Catal.*, **2003**, 214, 191.
- 177 Güray, I., Warzywoda, J., Bac, N., Sacco Jr. A., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 31, 241.
- 178 Cheng, M., Tan, D., Liu, X., Han, X., Bao, X., Lin, L., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 42, 307.
- 179 Donohue, M.D., Aranovich, G.L., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 76-77., 137.
- 180 Corma, A., Diaz, U., Fornes, V., Guil, J.M., Martinez-Triguero, J., Creyghton, J., *J. Catal.*, **2000**, 191, 218.
- 181 Sastre, G., Richard, C., Catlow, A., Chica, A., Corma, A., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 416.
- 182 Viale, S., Garrone, E., Di Renzo, F., Chiche, B., Fajula, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 105, 533.
- 183 Kuehl, G.H., Timken, H.K.C.: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, 35-36, 521.
- 184 Hunger, M., Ernst, S., Weitkamp, J., *Zeolites*, **1995**, 15, 188.
- 185 Lawton, S.L., Fung, A.S., Kennedy, G.J., Alemany, L.B., Chang, C.D., Hatzikos, G.H., Lissy, D.N., Rubin, M.K., Timken, H.-K.C., Steuernagel, S., Woessner, D.E., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 3788.
- 186 Kennedy, G.J., Lawton, S.L., Fung, A.S., Rubin, M.K., Steuernagel, S., *Catal. Today*, **1999**, 49, 385.
- 187 Mériaudeau, P., Tuel, A., Vu, T.T.H., *Catal. Letters*, **1999**, 61, 89.
- 188 Medek, A., Harwood, J.S., Frydman, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5367.
- 189 Fernandez, C., Amoureux, J.P., *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 242, 449.
- 190 Unverricht, S., Hunger, M., Ernst, S., Karge, H.G., Weitkamp, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84A, 37.

-
- 191 Wang, Y., Zhou, D., Yang, G., Liu, X., Ma, D., Liang, D.B., Bao, X., *Chem. Phys. Letters*, **2004**, 388, 363.
- 192 Lippmaa, E., Samoson, A., Mägi, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1730.
- 193 Xiong, Y., Rodewald, P.G., Chang, C.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9427.
- 194 Kaeding, W.W., Chu, C., Young, L.B., Butter, S.A., *J. Catal.*, **1981**, 69, 392.
- 195 Barrer, R.M., *Zeolites and clay minerals*, Academic Press, **1978**, London
- 196 Wu, P., Komatsu, T., Yashima, T., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 22, 343.
- 197 Sastre, G., Fornes, V., Corma, A., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 4349.
- 198 Kalló, D., Lónyi, F., *Magyar Kémikusok Lapja*, **1989**, 10, 454.
- 199 Žilková, N., Bejblová, M., Gil, B., Zones, S.I., Burton, A.W., Chen, C-Y., Musilová-Pavlačová, Z., Košová, G., Čejka, J., *J. Catal.*, **2009**, 266, 79.
- 200 Gora-Marek, K., Datka, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2005**, 158, 837.
- 201 Aguilar, J., Pergher, S.B.C., Detoni, C., Melo, F.V., Sastre, E., *Catal. Today*, **2008**, 133-135, 667.
- 202 van Miltenburg, A., Pawlesa, J., Bouzga, A.M., Žilková, N., Čejka, J., Stöcker, M., *Top. Catal.*, **2009**, 52, 1190.
- 203 Van Miltenburg, A., Pawlesa, J., Bouzga, A.M., Čejka, J., Stöcker, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2008**, 174B, 937.
- 204 Park, S.-H., Rhee, H.-K., *Catal. Today*, **2000**, 63, 267.
- 205 Čejka, J., Krejčí, A., Hanika, J., Kiricsi, I., Pál-Borbély, G., Nagy, J.B., Karge, H.G., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, 125, 351.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőmnek, *Dr. Rosenbergné Mihályi Magdolnának*, hogy segítséget nyújtott munkám minden területén, eredményeim értelmezésében és publikálásában. Köszönöm *Dr. Valyon Józsefnek* amiért lehetővé tette számomra, hogy a Magyar Tudományos Akadémia, Nanokémiai és Katalízis Intézetében végezhessem doktori disszertációm megírásához szükséges munkámat, továbbá köszönettel tartozom munkám során nyújtott segítségéért és számtalan építő jellegű tanácsáért. Ezúton szeretnék köszönetet mondani *Dr. Szegedi Ágnesnek* a kutatásaim során nyújtott segítségéért és hasznos tanácsaiért. Nélkülük soha nem jutottam volna idáig, döntően meghatározták egész eddigi pályafutásom, folyamatos támogatásuk, hihetetlen türelmük és legfőképpen a kitartásuk ösztönzött és én hálás szívvel köszönöm ezt Nekik.

Külön köszönöm a Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai tanszék oktatóinak, különösen *Dr. Halász Jánosnak*, hogy megszerettették velem a zeolitokat és a katalízist.

Természetesen köszönöm a Mikropórusos és Mezopórusos Anyagok Osztálya *összes dolgozójának* a barátságos légkört és a legkülönfélébb segítséget és tanácsokat, amelyet munkám során nyújtottak. Különösen hálával tartozom *Dr. Kalló Dénesnek, Pálné Dr. Borbély Gabriellának, Erdei Máriának és Virágh Tibornak*. Segítségük és kitartó ösztönzésük nélkül ez a munka nem készülhetett volna el.

Szeretnék köszönetet mondani a Nanokémiai és Katalízis Intézet kutatóinak, akik segítségemre voltak a különféle vizsgálatok kivitelezésében és értelmezésében, ami mind előremozdította doktori munkámat.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani *családomnak, barátnőmnek, nagynénéméknek és barátaimnak* tanulmányaim során nyújtott támogatásukért.