

**A  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  és a  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  vegyes oxidok és szulfátozott  
származékaik savas és katalitikus tulajdonságai**

*PhD értekezés*

Barthos Róbert

*Témavezető:*

Dr. Valyon József

*a kémiai tudományok doktora*

MTA Kémiai Kutatóközpont Kémiai Intézet

Budapest

2002



# Tartalom

|                                                                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Bevezetés.....</b>                                                                                          | <b>3</b>  |
| <b>2. Irodalmi áttekintés .....</b>                                                                               | <b>5</b>  |
| 2.1. Előzmények .....                                                                                             | 5         |
| 2.2. A cirkónium-dioxid tulajdonságai .....                                                                       | 6         |
| 2.3. A szulfátozott cirkónium-dioxid előállítása .....                                                            | 6         |
| 2.3.1. <i>A szulfátozott cirkónium-dioxid előállítása kétlépéses módszerrel.....</i>                              | <i>6</i>  |
| 2.3.2. <i>A szulfátozott cirkónium-dioxid egy lépésben történő előállítása.....</i>                               | <i>7</i>  |
| 2.4. A katalitikusan aktív szulfátozott cirkónium-dioxid előállításának követelményei.....                        | 8         |
| 2.5. A szulfátozott cirkónium-dioxid savas és katalitikus tulajdonságai .....                                     | 10        |
| 2.5.1. <i>Erős savas centrumok kialakulása a szulfátozott cirkónium-dioxid felületén .....</i>                    | <i>10</i> |
| 2.5.2. <i>A savas helyek jellege és a katalitikus aktivitás közötti összefüggések .....</i>                       | <i>16</i> |
| 2.5.3. <i>Az izomerizációs reakciók mechanizmusa a szulfátozott cirkónium-dioxid katalizátorokon.....</i>         | <i>17</i> |
| 2.6. A szulfátozott cirkónium-dioxid gyakorlati alkalmazásai .....                                                | 21        |
| 2.7. A $ZrO_2-SiO_2$ és a $ZrO_2-TiO_2$ vegyes oxidok tulajdonságai .....                                         | 21        |
| 2.7.1. <i>Előzmények .....</i>                                                                                    | <i>21</i> |
| 2.7.2. <i>A vegyes oxidok szintézise.....</i>                                                                     | <i>23</i> |
| 2.7.3. <i>A <math>ZrO_2-SiO_2</math> és a <math>ZrO_2-TiO_2</math> vegyes oxidok jellemzése .....</i>             | <i>25</i> |
| 2.7.4. <i>A szulfátozott <math>ZrO_2-SiO_2</math> katalizátorok .....</i>                                         | <i>29</i> |
| 2.7.5. <i>A <math>ZrO_2-TiO_2</math> és a szulfátozott <math>ZrO_2-TiO_2</math> katalizátorok jellemzése.....</i> | <i>31</i> |
| <b>3. Kísérleti rész.....</b>                                                                                     | <b>35</b> |
| 3.1. A vizsgált katalizátorok előállítása és jellemzése.....                                                      | 35        |
| 3.2. Fajlagos felület meghatározások .....                                                                        | 36        |
| 3.3. Termogravimetriás mérések .....                                                                              | 36        |
| 3.4. Röntgendiffrakciós mérések.....                                                                              | 36        |
| 3.5. A minták összetételének meghatározása.....                                                                   | 37        |
| 3.6. Az ammónia hőmérséklet programozott deszorpciójának (TPD) mérése.....                                        | 37        |
| 3.7. Infravörös spektroszkópiai mérések (FT-IR) .....                                                             | 38        |
| 3.7.1. <i>Piridinadszorpció mérések .....</i>                                                                     | <i>38</i> |
| 3.7.2. <i>Ammóniaadszorpció mérések .....</i>                                                                     | <i>39</i> |
| 3.8. Frekvenciaválasz (FR) mérések.....                                                                           | 39        |

---

|                                                                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.9. Katalitikus tesztreakciók .....                                                                                                 | 41        |
| <b>4. Az eredmények ismertetése.....</b>                                                                                             | <b>43</b> |
| 4.1. Fajlagos felület mérések.....                                                                                                   | 43        |
| 4.2. Röntgendiffrakciós mérések.....                                                                                                 | 45        |
| 4.3. Termogravimetriás mérések .....                                                                                                 | 48        |
| 4.4. Infravörös spektroszkópai mérések .....                                                                                         | 52        |
| 4.5. Ammónia TPD mérések.....                                                                                                        | 62        |
| 4.6. Frekvenciaválasz mérések.....                                                                                                   | 64        |
| 4.7. Katalitikus tesztreakciók .....                                                                                                 | 68        |
| 4.8. A szulfátcsoportok szerkezete és stabilitása közötti összefüggések.....                                                         | 71        |
| <b>5. Az eredmények értékelése.....</b>                                                                                              | <b>73</b> |
| 5.1. A $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ és $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ vegyes oxidok homogenitása és savassága közötti összefüggések..... | 73        |
| 5.2. A szulfátzott cirkónium-dioxid és a H-ZSM-5 savasságának összehasonlítása.....                                                  | 77        |
| <b>6. Összefoglalás.....</b>                                                                                                         | <b>79</b> |
| <b>7. Summary .....</b>                                                                                                              | <b>79</b> |
| <b>8. Irodalomjegyzék.....</b>                                                                                                       | <b>79</b> |

## 1. Bevezetés

A fém-oxidokat számos vegyipari eljárásban alkalmazzák. Felhasználhatók hordozóként, és ismertek olyan alkalmazások is, amelyekben az oxidok a katalizátor szerepét töltik be. A két- vagy többkomponensű keverénoxidoknak is nagy jelentősége van, gazdasági és tudományos szempontból egyaránt.

Napjainkban az oxidkatalizátorok egyik legfontosabb alkalmazási területe a kőolaj-finomítás. A finomítás folyamatában fontos reakció az alacsony oktánszámú, egyenes szénláncú alkánok katalitikus izomerizációja. A reakció során nagyobb oktánszámú, elágazó szénláncú alkánok keletkeznek. Ez idő szerint a reakciót többnyire bifunkciós katalizátorokon valósítják meg. A katalizátorok szilárd sav hordozón (ami vagy zeolit, vagy más oxid) rendszerint platinát tartalmaznak.

Az amorf oxidok előnye a zeolitokkal szemben az, hogy nagyobb pórusméretük miatt nem jelentkezik sztérikus gátlás a nagyobb térigényű elágazó láncú szénhidrogének keletkezésénél, valamint, hogy ezek a katalizátorok már viszonylag alacsony hőmérsékleten is aktívak. Az alacsony hőmérséklet termodinamikai szempontból az elágazó láncú szénhidrogéneknek kialakulásának kedvez, és kedvezőtlen a nemkívánatos aromás vegyületek képződése szempontjából.

Napjainkban a klórozott  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hordozós Pt katalizátort használják a legelterjedtebben a katalitikus izomerizáció megvalósítására. Ezeknél a katalizátoroknál az aktivitás állandó értéken tartásához a távozó klórt állandóan pótolni kell. A klór káros környezeti hatása közismert. Olyan katalizátorra lenne szükség, amelynél nem kell az oxidhordozót klórozni.

A szulfátozott  $\text{ZrO}_2$ , és a különböző fémekkel (Mn, Fe, Ni) adalékolt szulfátozott  $\text{ZrO}_2$  katalizátorok nagy izomerizációs aktivitást mutattak, a reakció során azonban a szulfátcsoport redukálódott, és ennek hatására a katalizátor fajlagos felülete és aktivitása csökkent. Az aktivitás csökkenéséhez az is hozzájárult, hogy a reakció során policiklusos aromás vegyületek képződtek, és mérgezték az aktív alakulatokat.

A vegyes oxidok fajlagos felülete sok esetben meghaladja a hasonló körülmények között készített, tiszta komponensek bármelyikének fajlagos felületét, és felületük hőhatásra sokkal kevésbé csökken, mint az összetevőké. Számos eredmény arra utal, hogy a  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxid erősebb sav, mint az összetevők külön-külön. Általánosan elfogadott nézet, hogy a

savasságot a minták homogenitása határozza meg, azaz annál savasabb egy vegyes oxid, minél homogénebben tudjuk eloszlatni az egyik komponenst a másikban, azaz minél több Zr-O-Si kötést tudunk kialakítani. Az eddigi vizsgálatok során a  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  minták savasságát Hammett-indikátoros módszerrel és katalitikus tesztreakciókkal jellemezték, és azt a következtetést vonták le, hogy ezek a vegyes oxidok igen erős szilárd savak.

Tekintettel arra, hogy a szilárd savak savasságmérésénél a Hamett-indikátoros módszer megbízhatósága megkérdőjelezhető, az említett eredményeket erős fenntartásokkal fogadjuk. Mint munkámból a továbbiakban kitűnik, a tesztreakciók eredményei sem jogosítanak fel arra, hogy a vegyes oxidokat egyértelműen szupersavként minősíthessük.

Dolgozatom a  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  vegyes oxidok és szulfátozott származékaik termikus, savas és katalitikus tulajdonságaival foglalkozik. Választ keresek arra a kérdésre is, hogy a savkatalizálta reakciókban miért viselkedik erősebb savként a H-ZSM-5 mint a szulfátozott cirkónium-dioxid, noha egyes spektroszkópai vizsgálatok eredményei alapján éppen a fordított sorrendet várhatnánk.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Előzmények

A szulfátozott cirkónium-dioxid különleges katalitikus sajátságait először Holm és Bailey ismerték fel [1]. Platinát tartalmazó szulfátozott cirkónium-dioxid katalitikus tulajdonságait vizsgálva számos tekintetben jobb eredményeket értek el, mint az iparban széleskörűen elterjedt, klórozott alumínium-oxid hordozós platina katalizátorokkal. Mindezek ellenére a kutatók csaknem húsz év szünet után kezdtek el behatóbban foglalkozni a szulfátozott cirkónium-dioxiddal és származékaival. 1979-ben Arata és mtsi. [2, 3] megfigyelték, hogy ha a cirkónium-dioxidot kénsavval vagy ammónium-szulfáttal kezelik, akkor olyan erősen savas katalizátort kapnak, amelyen már szobahőmérsékleten lejátszódik a *n*-bután *izo*-butánná történő átalakulása. Ez egy egyedülálló tulajdonság, ugyanis a szilárd savakon általában magasabb hőmérséklet kell a reakció lejátszódásához. Hino és Arata [3] Hammett-indikátoros módszerrel végzett saverősség mérésekkel azt találták, hogy a szulfátozott cirkónium-dioxid savassága tízezerszeresen meghaladja a 100%-os kénsav savasságát [3]. Azokat a savakat, melyek saverőssége meghaladja a 100%-os kénsav saverősségét, szupersavaknak nevezik [4, 5]. A későbbiekben többen is megkérdőjelezték azt az állítást, hogy a szulfátozott cirkónium-dioxid a szupersavas katalizátorok közé sorolható [6, 7, 8, 9]. Megállapították, hogy a szulfátozott cirkónium-dioxid erős sav ugyan, de nem erősebb, mint a 100%-os kénsav. Ellentmondásos a szulfátozott cirkónium-dioxidon kialakuló erős sav aktív helyek szerkezetének azonosítása is. Egyes kutatók szerint a Brønsted-sav centrumokon [10, 11], míg mások szerint a Lewis-sav centrumokon [12, 13] indul az erős sav (vagy szupersav) helyeket igényelő alkán izomerizációs reakció. Megjelentek olyan elképzelések is, amelyek kétségbe vonják azt, hogy a szulfátozott cirkónium-dioxidon az alkánok a klasszikus sav-bázis mechanizmus szerint aktiválódnának. Vedrine [14] és Farcaşiu [15] szerint a reakció kezdő lépése egy redoxi reakció, amely egy teljesen új reakcióutat nyit meg.

## 2.2. A cirkónium-dioxid tulajdonságai

A cirkónium-dioxid mechanikai szilárdságát, hő- és korrózióállóságát tekintve a legellenállóbb anyagok közé sorolható [16]. Több kristálmódosulata ismert. Szobahőmérsékleten az elemi cellánként négy molekulát tartalmazó,  $C^{15}_4$ <sup>th</sup> szimmetriával leírható, monoklin forma a stabilis. (Ez a módosulat található a cirkónium-dioxid baddeleyite nevű ásványában is.) Az első fázisátalakulás 1420 K-en játszódik le. Ezen a hőmérsékleten a monoklin forma  $D^{15}_4$ <sup>th</sup> szimmetriával jellemezhető, elemi cellánként két molekulát tartalmazó, tetragonális formává alakul. 2620 K-en a cirkónium-dioxid egy újabb fázisátalakulás után fluorit szerkezetű ( $O^5_h$ ), köbös módosulatban kristályosodik, és 2950 K-en olvad [17, 18]. A fázisátalakulások folyamata termogravimetriás és röntgendiffrakciós mérésekkel jól követhető. Több kutatócsoport megfigyelte, hogy az amorf cirkónium-dioxid hevítésekor az alacsony hőmérsékleten stabilis monoklin módosulat helyett a metastabilis tetragonális forma jelenik meg először [19, 20, 21]. A metastabilis forma kialakulását termodinamikailag értelmezni lehetett [22, 23]. A későbbiekben látni fogjuk, hogy a jelenségnek katalitikus szempontból fontos szerepe van, valószínűsíthető ugyanis, hogy a tetragonális formával párosul a kimagaslóan nagy katalitikus aktivitás.

## 2.3. A szulfátozott cirkónium-dioxid előállítása

A szulfátozott cirkónium-dioxid katalitikus tulajdonságait jelentős mértékben befolyásolják az előállítás körülményei. Meghatározó lehet a szulfátozás folyamatának kivitelezése, azaz a szulfátforrás, a katalizátor szulfáttartalma, (amit nagymértékben befolyásol a szulfátozó oldat koncentrációja), a katalizátor aktiválásának hőmérséklete, stb. A szakirodalomban lényegében kétféle előállítási módszerrel találkozhatunk.

### 2.3.1. A szulfátozott cirkónium-dioxid előállítása kétlépéses módszerrel

A szulfátozott cirkónium-dioxid két lépésben történő előállítása a leggyakrabban használt módszer. Az első lépésben különböző cirkónium sók (mint például  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,

$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ) oldatából ammónia oldattal  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ -ot választanak le, a keletkezett csapadékot 383 K körüli hőmérsékleten szárítják.

A  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  előállításának egy másik módja a napjainkban mind jobban elterjedt szol-gél módszer. Ennek során cirkónium-n-propoxid vagy cirkónium-n-butoxid propanolos (butanolos) oldatából indulnak ki [24]. A szintézis során az alkoxi-vegyületet a megfelelő alkohollal és salétromsavval elegyítik. Ezt követi a hidrolizálás folyamata, amely során az alkoxi-vegyületet tartalmazó oldathoz alkohol-víz elegyet csöpögtetnek, 333 K körüli hőmérsékleten, állandó keverés mellett. Első lépésként, a hidrolízis folyamata során szol keletkezik. A második lépésben a szolból az oldószerek elpárolgása, valamint a kondenzációs reakciók eredményeképp egy térhálós szerkezetű gél képződik. A gél megfelelő körülmények közötti szárításával nagy fajlagos felületű  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  nyerhető. Az ily módon előállított  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  fajlagos felülete lényegesen nagyobb, mint a szervesetlen sókból ammónium hidroxiddal előállított anyagoké, ami a későbbiekben előnyt jelent a szulfátózás és az aktiválás során.

A második lépés a szárított  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  szulfátózása. A szulfátózáshoz legelterjedtebben kénsavat, vagy ammónium-szulfátot alkalmaznak. A szulfátózás első lépésében a szárított  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  minden grammjához 5-50 ml 0,5-1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vagy  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oldatot adnak, majd a szuszpenziót 30-180 percen át kevertetik 300-340 K közötti hőmérsékleten. Szűrés vagy beszárítás után a szulfátozott cirkónium-hidroxidot 823-923 K-en aktiválják [14, 25, 26, 27]. Az aktiválás során vízvesztés, és különféle szerkezeti átalakulások játszódnak le. A szulfátózás a kénsavon és az ammónium-szulfáton kívül egyéb kéntartalmú vegyületekkel, ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}$ ) is megvalósítható [10, 28, 29, 30]. A katalitikus aktivitás eléréséhez azonban elengedhetetlen, hogy a kén +6-os oxidációs állapotban legyen [10, 28], ami azt jelenti, hogy a  $\text{SO}_2$ , a  $\text{H}_2\text{S}$  vagy a  $\text{CS}_2$  megkötődését egy oxidációs lépésnek kell követnie.

### ***2.3.2. A szulfátozott cirkónium-dioxid egy lépésben történő előállítása***

A szulfátozott cirkónium-dioxid egy lépésben történő előállítását Ward és Ko valósította meg először [31]. Cirkónium-n-propoxid, salétromsav és kénsav elegyét adták propanol vizes oldatához, állandó keverés mellett. Ilyen körülmények között a hidrolízis során

keletkező cirkónium-hidroxid pillanatszerűen reagál a kénsavval. Ezzel a módszerrel a tömbi fázisba is beépíthető a szulfátcsoport, ami növeli a szulfátozott cirkónium-dioxid hőkezeléssel szembeni ellenállóságát, azaz kisebb mértékű lesz a szulfátvesztés, kevésbé csökken a fajlagos felület, és magasabb hőmérsékletre tolódik a katalitikus szempontból kedvezőtlen tetragonális-monoklin fázisátalakulás.

Nagy fajlagos felületű szulfátozott cirkónium-dioxid előállítására jól alkalmazható a Cheng és mtsi. [32] által kidolgozott szuperkritikus szárítás módszere. A módszer lényege az, hogy hidrolízis után kapott gél, az u. n. alkogélt, egy autoklávba helyezik, és kritikus állapotban lévő szén-dioxidot ( $20,7\text{--}24,7 \times 10^3$  kPa, 343 K) áramoltatnak át rajta. Ezzel a módszerrel elérhető az, hogy egy meghatározott idő után az alkoholos oldószer egésze kritikus állapotú szén-dioxiddra cserélődjön. Így elkerülhető, hogy a szárítás során folyadék-gőz határfelület alakuljon ki, és a fellépő felületi feszültség hatására összeomoljon a hidroxid-gél pórusrendszere. Az ezzel a módszerrel előállított gél aerogélnak, míg a hagyományos módon, levegőn szárított gél xerogélnak nevezik.

A szervesetlen cirkónium-sókból is lehet egy lépésben szulfátozott cirkónium-dioxidot nyerni: Knözinger és mtsi. [33]  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -t hidrolizáltak  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  jelenlétében.

Az egylépéses módszerek egy külön csoportját alkotják azok a szintézisek, melyekben a cirkónium-szulfát hőbontásával nyernek szulfátozott cirkónium-dioxidot [34, 35]. A hevítés során a  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{SO}_3$  reakció játszódik le, és a keletkező kén-trioxid megkötődik a cirkónium-dioxid felületén. Az ily módon megvalósított szintézis előnyei közé sorolható, hogy viszonylag nagy fajlagos felületű katalizátort nyerhető vele. Ha a későbbi aktiválás során nem haladják túl a hőbontás hőmérsékletét, nem kell számolni a zsugorodással és a szulfátvesztéssel. Platero és mtsi. [35] 1000 K-en történő izzítás után  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ -os fajlagos felületű katalizátort kaptak. Eljárásuk mégsem vált széles körben elfogadottá, ugyanis nehézkes vele a megkötött szulfát mennyiségének szabályozása.

#### **2.4. A katalitikusan aktív szulfátozott cirkónium-dioxid előállításának követelményei**

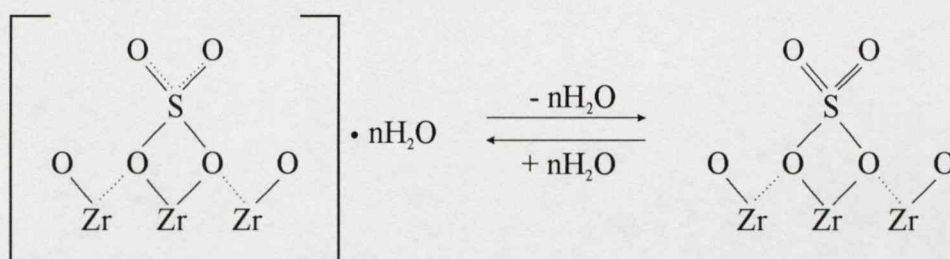
A szulfátozott cirkónium-dioxid akkor bizonyult erősen savasnak, ha amorf cirkónium-hidroxidból kiindulva állították elő [2, 14, 36, 37].

Ennek némileg ellentmondani látszik, hogy Ward és Ko [38] a szol-gél módszerrel előállított, szuperkritikus körülmények között szárított cirkónium-dioxidot, 773 K-es izzítást követő szulfatozás után is aktívnak találta az *n*-bután izomerizációjában. Több, különböző módon előállított cirkónium-dioxidot hasonlítottak össze, és megállapították, hogy azok, melyek infravörös spektrumán 3770  $\text{cm}^{-1}$ -nél OH-sávot találtak, a szulfatozás után erős savként viselkedtek. Ezzel ellentétben, azok a cirkónium-dioxidok, amelyek spektrumán csak 3660  $\text{cm}^{-1}$ -nél és 3500  $\text{cm}^{-1}$  környékén találtak OH-sávot, szulfatozás után is inaktívnak mutatkoztak a *n*-bután izomerizációjában. A fenn említett infravörös sávokat Agron és mtsi. [39] a következőképp azonosították: a 3770  $\text{cm}^{-1}$ -nél lévő sáv az egyetlen cirkóniumatomhoz kötődő hidroxilcsoport sávja, a 3680  $\text{cm}^{-1}$ -nél található sáv az egyidejűleg kettő, vagy több cirkónium atomhoz kötődő hidroxilcsoportéhoz, míg a 3500  $\text{cm}^{-1}$  környékén lévő széles, aszimmetrikus sáv a hidrogénhid kötésben résztvevő hidroxilcsoportokhoz rendelhető. Az eredményekből Ward és Ko [38] azt a következtetést vonták le, hogy a katalitikus aktivitás kialakulása szempontjából a felület hidroxil-borítottsága a döntő tényező. Kis felületi hidroxilcsoport koncentrációknál a kettő, vagy a kettőnél is több cirkóniumatomhoz koordinálódott, híd szerkezetű hidroxilcsoportok vannak többségben. Így válik lehetővé ugyanis, hogy minél több cirkóniumatom érje el a kívánatos nyolcas koordináltságot. A hidroxilcsoportok felületi koncentrációjának növekedésével növekszik a csak egy cirkónium atomhoz kötődő, u. n. terminális hidroxilcsoportok viszonylagos száma. A szulfatozás során utóbbi hidroxilcsoportok és a szulfatozószert közti reakció eredményeképp erős Zr-O-S kötések alakulnak ki. Az uralkodó nézetek szerint a szulfátcsoportban lévő S=O kettőskötés erős induktív hatást fejt ki a szomszédos Zr-OH csoportra, jelentősen növelve ezzel a hidroxilcsoport Brønsted-savasságát. Fentiek magyarázatot szolgáltatnak arra, hogy miért elsősorban az amorf cirkónium-dioxid felhasználásával lehetett erős savas tulajdonságokkal rendelkező katalizátorokat előállítani. Nyilvánvaló ugyanis, hogy az alacsonyabb hőmérsékleteken, pl. 373 K-en szárított cirkónium-hidroxid felületén jóval nagyobb hidroxil-borítottságot találunk, mint a magas hőmérsékleten kezelt, kristályos minták felületén. Belátható az is, hogy nagy jelentősége van a szintézis első lépésében előállított cirkónium-hidroxid fajlagos felületének is. Minél nagyobb a felület, annál nagyobb valószínűséggel képződhetnek rajta az erős savasság kialakulásához elengedhetetlen terminális -OH csoportok.

## 2.5. A szulfátozott cirkónium-dioxid savas és katalitikus tulajdonságai

### 2.5.1. Erős savas centrumok kialakulása a szulfátozott cirkónium-dioxid felületén

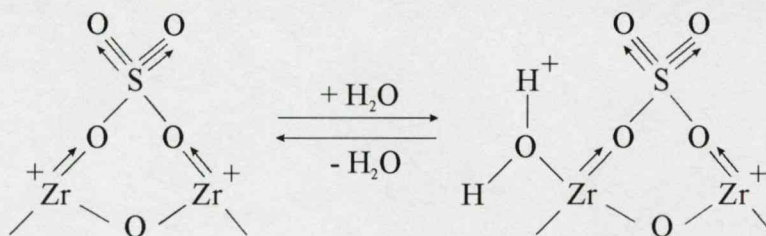
A következő fejezetben röviden áttekintjük, hogy miként magyarázzák a cirkónium-dioxid szulfátozása során kialakuló erős savasságot, és milyen felületi szulfátszerkezetek kialakulásával számolnak. Tanabe és mtsi. [13, 40] infravörös- és röntgenfotoelektron-spektroszkópiai (X-ray photoelectron spectroscopy = XPS) méréseik alapján egy kétfogú kelátszerkezet kialakulását valószínűsítik (1. ábra).



1. ábra: A szulfátozott cirkónium-dioxid szerkezete Tanabe szerint [13, 40]

Véleményük szerint víz jelenlétében a szerkezet a szervetlen szulfát-komplexek szerkezetéhez hasonlít. A víz eltávolítása után a szerves szulfátszármazékokban találhatóhoz hasonló szerkezet alakul ki, ami a S=O kettős kötés kovalens jellegének növekedésével jár együtt. Az erős savas tulajdonság kialakulását a fématomhoz kötődő szulfátcsoporthoz erős elektronvonzó tulajdonságával magyarázzák. A fématom kisebb elektronsűrűsége a Lewis-savasságának növekedésével jár együtt. Sohn és Kim [28] is hasonló módon értelmezik a szulfátozott cirkónium-dioxid savasságát.

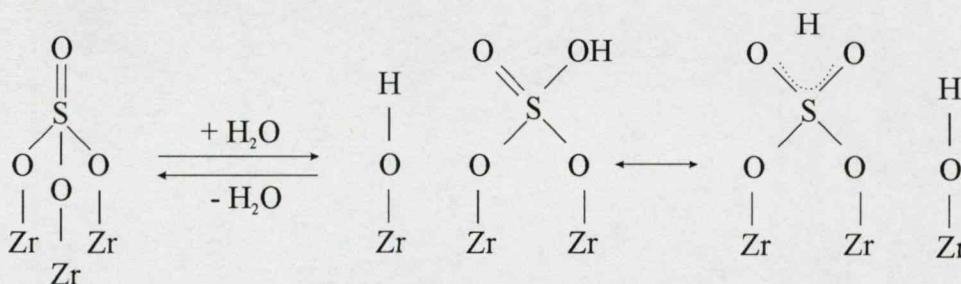
Arata [10] szintén egy kétfogú kelátszerkezetet javasolt. Ez annyiban tér el a Tanabe-féle szerkezettől (1. ábra), hogy ebben a szulfátcsoporthoz két cirkónium atomhoz kapcsolódik (2. ábra).



2. ábra: A szulfátózott cirkónium-dioxid Arata-féle modellje [10]

Arata [10] a piridinadszorpció infravörös spektroszkópiai vizsgálatokból arra következtetett, hogy a szulfátózott cirkónium-dioxid egyaránt tartalmaz Brønsted- és Lewis-savas helyeket. Az erős sav centrumok kialakulását, Tanabehoz hasonlóan, a szulfátcsoport induktív hatásával magyarázza. (Az elektronfelhő eltolódásának irányát az ábrán látható nyilak jelzik). Megfigyelte, hogy víz adszorpciója során a Lewis-savas helyek Brønsted-savas helyekké alakulnak. Arata modellje szerint az induktív hatás közvetett módon a Brønsted savasságot hordozó proton sűrűségét is növeli.

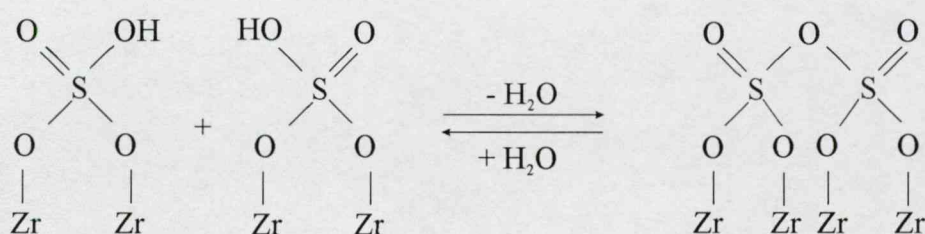
Lavalley és mtsi. [30, 41, 42] izotópcserés infravörös spektroszkópiai vizsgálatai alapján a 3. és 4. ábrán látható szerkezetek kialakulásával számoltak.



3. ábra: A kis szulfátborítottságoknál kialakuló monoszulfát szerkezet [30, 41, 42]

Megfontolásaik a következők voltak: ha a szulfátszerkezetben csak egy S=O kettős kötés található (3. ábra), akkor a szulfátcsoport  $1400\text{ cm}^{-1}$  környékén megjelenő infravörös sávjának körülbelül  $40\text{ cm}^{-1}$  értékkel az alacsonyabb hullámszámok felé kellene eltolódnia az  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  izotópcsere lejátszódása után. Az 50%-os izotópcsere után két nagyjából egyenlő

intenzitású infravörös sávnak kellene jelentkeznie 1400 és 1360  $\text{cm}^{-1}$  környékén. Ezzel ellentétben a kétfogú (4. ábra) szerkezet 50%-os izotópcseréjénél három infravörös sávnak kellene jelentkeznie, 1:2:1-es intenzitásarányral. Ez azzal magyarázható, hogy  $\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  és  $\text{S}^{18}\text{O}_2$  formák alakulhatnak ki, és az  $\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  forma kialakulásának statisztikai valószínűsége kétszer akkora, mint a másik kettőé külön-külön. Az  $\text{S}^{16}\text{O}_2$ -höz viszonyítva az  $\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  forma sávjának 20  $\text{cm}^{-1}$ -el, a  $\text{S}^{18}\text{O}_2$  forma sávjának pedig 40  $\text{cm}^{-1}$ -el alacsonyabb hullámszámnál kellene megjelenenie. A kísérletek a következő eredményeket szolgáltatották: az alacsony szulfáttartalmú mintáknál nem sikerült olyan szulfátcsoportot kimutatniuk, amely mind  $^{16}\text{O}$  és mind  $^{18}\text{O}$ -as izotópot is tartalmazott volna, hanem két sávot találtak, ami a 3. ábrán látható szerkezetre utal. Víz hatására az alacsony szulfáttartalmú mintáknál a harmadik ábrán látható szerkezeti átalakulás játszódik le, ami az S-O-H csoportok kialakulásával, és ebből következően a Brønsted-savasság megjelenésével jár együtt [41]. A nagyobb szulfáttartalmú minták esetében Lavalley és mtsi. a 4. ábrán látható diszulfát-szerkezet jelenlétét valószínűsítették.

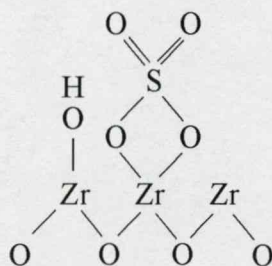


4. ábra: A nagy szulfátborítottságoknál kialakuló diszulfát szerkezet [30, 41, 42]

A piridinadszorpciós infravörös spektroszkópiai vizsgálatok alapján Morterra és mtsi. [36, 43] megállapították, hogy a hőkezelés során a Brønsted-savas centrumok a nagy szulfáttartalmú minták esetében is csaknem teljes mértékben eltűntek a katalizátor felületéről. Szobahőmérsékleten azonban, vízgőz hatására az ezek a Brønsted-savas centrumok teljes mértékben reprodukálódtak (4. ábra).

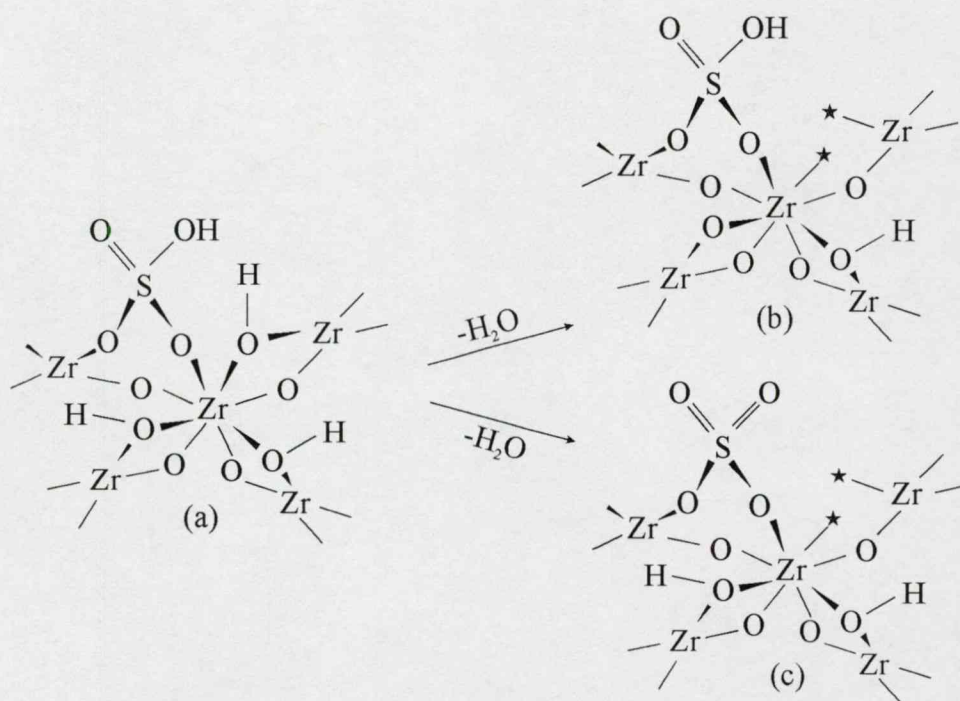
Ward és Ko [31] Tanabe [13, 40] elképzeléséhez (1. ábra) hasonló szulfátszerkezet kialakulását javasolják. A szulfátcsoport kénatomja két oxigénhídon keresztül egy cirkónium atomhoz kapcsolódik. Az S=O kettőskötések induktív hatására növekszik a pozitív

töltéssűrűség a szulfátcsoportot hordozó cirkóniumatomon, és ezzel egyidejűleg növekszik a szomszédos cirkóniumatomhoz kötődő hidroxilcsoport protonjának savassága (5. ábra).



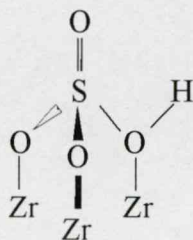
5. ábra: A szulfátzott cirkónium-dioxid szerkezete Ward és Ko szerint [31]

Clearfield és mtsi. [44] a cirkónium-hidroxid és a cirkónium-szulfát szerkezetét vizsgálva kizárták annak a lehetőségét, hogy a szulfátcsoport egyetlen cirkóniumatomhoz kötődhetne, ugyanis ebben az esetben a cirkóniumatom a nyolcas koordinációs számot elérve koordinációsan telítetté válna, és nem viselkedhetne Lewis-savas központként. Ebből a megfontolásból kiindulva inkább a 6. ábrán látható szerkezet kialakulását tartják valószínűnek. A 6/a. ábrán a hőkezelés előtti állapotot láthatjuk. Ebben a szerkezetben két, egymástól különböző hidroxilcsoportot különböztethetünk meg. Az egyik a hidrogén-szulfát részeként ( $\text{HSO}_4^-$ ), a másik pedig két szomszédos cirkóniumatomot összekötő hidroxilhídként jelenik meg. A hőkezelés során a szulfátzott cirkónium-dioxid vizet veszít. Ez kétféle módon valósulhat meg (6/b és 6/c ábra). A szerzők szerint különösen érdekes a 6/b ábrán látható szerkezet, ott ugyanis megmarad a hidrogénszulfát csoport hidroxilcsoportja, a hidrogén-szulfát csoport közvetlen szomszédságában, a vízkiválás következményeképp pedig Lewis-savas hely képződik (az ábrán csillag jelöli). A szerzők szerint az erős Brønsted-savasság kialakulásáért a Lewis-savas központ és az S-O-H közötti kölcsönhatás a felelős. Ennek során a koordinációsan telítetlen cirkóniumatom csökkenti a hidrogén-szulfát csoport elektronsűrűségét, gyengítve ezzel az SO-H kötés erősségét, ami a proton savasságának növekedésével jár.



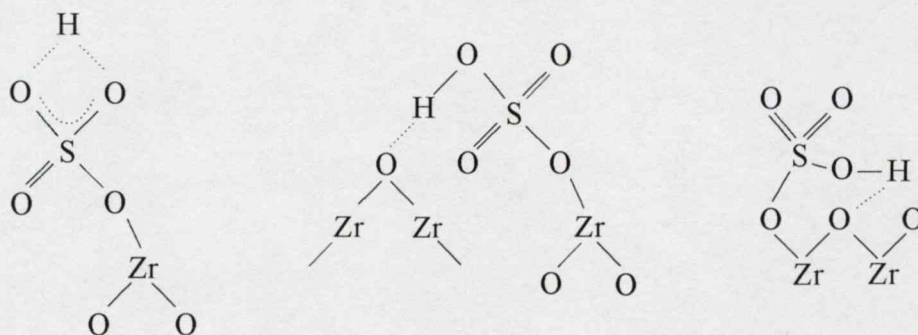
6. ábra: A szulfátosított cirkónium-dioxid szerkezetének Clearfield-féle modellje [44]

Reimer és mtsi. [45] Raman spektroszkópiával nyert eredményekből a 7. ábrán látható szerkezet kialakulására következtettek. Az erős Brønsted-sav helyek kialakulását a hidrogén-szulfát csoport hidroxilcsoportjai, és a szomszédos, nagy elektronegativitású  $\text{Zr}^{4+}$ -ionok közötti kölcsönhatással magyarázzák.



7. ábra: Az Brønsted-savas helyek kialakulásának értelmezése Reimer szerint [45]

Kustov és mtsi. [7], valamint Adeeva és mtsi. [8] egymástól függetlenül a 8. ábrán látható szerkezeteket javasolták a szulfátozott cirkónium-dioxid savasságának értelmezésére. Ezekben a modellekben is megtalálható a hidrogén-szulfát csoport. Mint az látható a szerzők véleménye szerint a  $\text{HSO}_4^-$  csoportok protonjai hidrogénhíd kötést alakítanak ki a cirkónium-oxid rács felületén található oxigénatomokkal.



8. ábra: A szulfátozott cirkónium-dioxid szerkezete Kustov és Adeeva szerint [7, 8]

Kustov szerint [7] a szulfátozás hatására a következő okok miatt növekszik a cirkónium-dioxid savassága:

(a) A szulfát megkötődése során eltűnnek a terminális  $\text{Zr-OH}$  csoportok, és növekszik a híd szerkezetben lévő  $(\text{Zr})_2\text{-OH}$  csoportok sűrűsége.

(b) A szulfátcsoport elektronvonzó képességének hatására növekszik a hármas koordinációban lévő cirkónium-atom elektronbefogadó készsége, azaz a Lewis-savassága.

Az ismertetett elképzelések alapján megállapíthatjuk, hogy a szulfátozás során a következő módon alakulnak ki az erős savas centrumok a szulfátozott cirkónium-dioxid felületén: a megkötődő szulfát- vagy hidrogén-szulfát csoportok erős elektronvonzó képessége folytán növekszik a cirkónium-ionok Lewis-savassága, és az erős Lewis-savas centrumok pedig megnövelik a közvetlen szomszédságukban lévő hidroxil-csoportok protonjainak savasságát. Ezek a hidroxil-csoportok vagy a felületi hidrogén-szulfát csoportokban találhatók, vagy a két szomszédos cirkónium-atomot összekötő hidroxil-hidat alkotják. Fontos kiemelni a felületen adszorbeált víz szerepét is. A vízvesztés során a Brønsted-savas helyek száma csökken, miközben a Lewis-savas centrumoké növekszik. Vízfelvételkor pedig az ellentétes folyamat játszódhat le.

### 2.5.2. A savas helyek jellege és a katalitikus aktivitás közötti összefüggések

Sokat vitatott kérdés, hogy az erős savas helyeket igénylő katalitikus reakciókban a cirkónium-dioxid Lewis- vagy a Brønsted-savas alakulatai-e az aktív centrumok. Néhány kutató azt találta, hogy a katalitikus aktivitásért kizárólag a Lewis-savas helyek a felelősek. Morterra és mtsi. [24] az *n*-bután izomerizációs reakcióját vizsgálta, 423 K-en. A választott kísérleti körülmények között a reakció kezdeti szakaszában 40%-os konverziót mértek. Az állandó aktivitás mintegy 30 perc elteltével állt be, 20% körüli konverziónál. Amikor az állandó aktivitás beállta után vizet juttattak a reagáló rendszerbe, azt tapasztalták, hogy az *n*-bután konverziója jelentősen csökkent. A csökkenés mértékét a víz mennyiségével arányosnak találták. Bizonyos mennyiségű víz betáplálása után a konverzió nullára esett. Számításaik szerint ehhez annyi vízre van szükség, amennyi a felületi szulfátcsoportok 75%-ával egyenértékű. Infravörös spektroszkópiai módszerrel kimutatták, hogy a konverzió csökkenésével egyidejűleg jelentősen csökkent az  $1370\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő infravörös sáv is. Ez a sáv az erős Lewis-savasságot hordozó, fokozottan kovalens jellegű S=O kötéshez rendelhető. Az aktivitás megszűnésével ez az infravörös sáv is eltűnt. Érdemes megjegyezni, hogy a katalizátor az újraaktiválás során (773 K-es izzítás, száraz levegőben), visszanyerte az eredeti aktivitását.

Davis és mtsi. [26] a piridínium-szulfát, a cirkónium-dioxid hordozóra felvitt piridínium-szulfát, és a szulfátozott cirkónium-dioxidra felvitt piridin tulajdonságait vizsgálták tömegspektrométerrel összekapcsolt derivatográf-fal. Megfigyelték, hogy hevítés során a piridínium-szulfát piridinre és kénsavra bomlik, amelyek ezután reakcióba lépnek egymással és szén-dioxiddá, valamint kén-dioxiddá alakulnak. A cirkónium-dioxid hordozóra felvitt piridínium-szulfát szintén piridinre és kénsavra bomlik. Ezt követően a piridin eltávozik a hordozóról, míg a kénsav reakcióba lép a cirkónium-dioxiddal. A szulfátozott cirkónium-dioxidra felvitt piridint a felfűtés során már nem sikerült visszanyerniük, csupán az oxidációs termékek jutottak el a tömegspektrométerbe. Mindezek mellett azt találták, hogy a két cirkónium-dioxid hordozós katalizátor nagyjából egyforma aktivitással katalizálja a *n*-hexadekan hidrozomerizációját. A szerzők ebből arra következtettek, hogy az izomerizációs reakció nem a Brønsted-savas helyeken játszódik le, mivelhogy a szulfátozott cirkónium-

dioxidra felvitt piridin nem úgy bomlik, mint ahogyan azt egy Brønsted-sav sójától elvárható lenne, hanem ehelyett oxidációs-redukciós reakcióba lép a katalizátorral.

A fentiekkel ellentétben Shimizu és mtsi. [46] szerint a *n*-bután izomerizációja a Brønsted-savas centrumokon játszódik le. Munkájuk során különböző hőmérsékleten (723 és 923 K között) aktivált mintákat hasonlítottak össze. Ők Hughes és White módszerét [47] alkalmazva, piridinadszorpciós infravörös spektroszkópai mérésekkel követték, hogy miként változik a katalizátorok felületén a Lewis- és a Brønsted-savas helyek száma az aktiválás hőmérsékletének függvényében. Azt találták, hogy a hőmérséklet emelésével növekszik a Lewis-savas helyek száma, azonban nem találtak összefüggést a Lewis-savas helyek száma és a katalitikus aktivitás között. Ezzel szemben, amikor a Brønsted-savas helyek számát és a *n*-bután konverzióját követték az aktiválás hőmérsékletének függvényében, akkor teljesen azonos lefutású görbéket kaptak, amiből arra következtettek, hogy a Brønsted-savas helyeknek van döntő szerepük a katalitikus folyamatban.

A kérdés bonyolultságát mutatják Nascimento és mtsi. [48] eredményei. Megállapították, hogy az *n*-bután izomerizációja azon a katalizátoron játszódott le a legnagyobb konverzióval, melynél a piridinadszorpció infravörös spektroszkópai vizsgálatánál a Brønsted-savas helyekre jellemző infravörös sáv ( $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ ) intenzitása megegyezett a Lewis-savas helyekre jellemző infravörös sáv intenzitásával ( $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ ). Meg kell jegyezni, hogy az abszorpciós együtthatók különbözősége miatt nem 1:1 Brønsted-savas hely/Lewis-savas hely arányt jelent. Az előző fejezetben bemutatott szulfát-szerkezetek is a két csoport együttes hatását valószínűsítik.

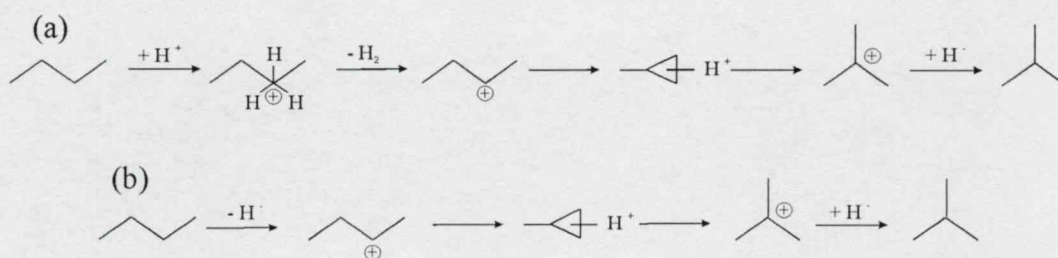
### ***2.5.3. Az izomerizációs reakciók mechanizmusa a szulfátozott cirkónium-dioxid katalizátorokon***

A szulfátozott cirkónium-dioxid szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleteken képes katalizálni a *n*-bután  $\rightarrow$  *i*-bután izomerizációs reakciót [2, 3]. A reakcióban képződő *i*-butánnak iparilag is nagy jelentősége van, pl. az oktánszámnövelőként használatos metil-terc-butil-éter szintézisében. A butánizomerizáció elméleti szempontból is fontos reakció, megismerése ugyanis segíthet megérteni, hogy milyen mechanizmus szerint játszódik le a hosszabb szénláncú szénhidrogének izomerizációja. A szilárd savak saverősségének

jellemzésére is elterjedten használják, ugyanis a monomolekulás mechanizmus szerinti szerint történő lejátszódása a szupersavasság egyik lehetséges kritériuma.

### 2.5.3.1. Az izomerizáció mechanizmusa szupersavas katalizátorokon

A szulfátozott cirkónium-dioxid vizsgálatának kezdeti szakaszában mindenki egyetértett azzal, hogy ezek a katalizátorok a szupersavak csoportjába tartoznak [2, 3, 12], és rajtuk a butánizomerizációs reakció az Oláh-féle [5] unimolekulás mechanizmus szerint játszódik le. A bután aktiválódása elvben a Brønsted- és Lewis-savas helyen is megtörténhet.

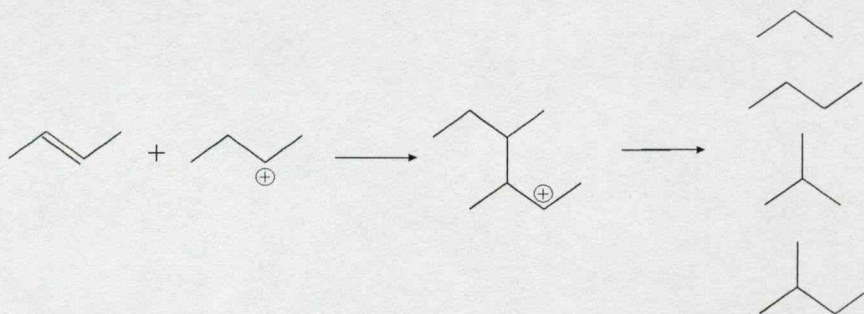


9. ábra: A *n*-bután izomerizációjának mechanizmusa szupersavas katalizátorokon

A Brønsted-savas helyeken lejátszódó reakció első lépéseként a Brønsted-savas hely protonja támad egy C-H kötés mentén, és kialakul az ötös koordinációjú szénatomot tartalmazó karbóniumion. Egy hidrogénmolekula kilépésével a karbóniumion karbéniumionná alakul, amit az izomerizációs lépés követ. Az izomerizációs lépés hajtóerejét a terciér-karbénium ion és a szekunder karbénium-ion stabilitása közötti különbség szolgáltatja. Az izomer hidridion absztrakció révén válik szabaddá, amikor is az *i*-bután mellett egy újabb karbénium-ion keletkezik, biztosítva ezzel, hogy a reakció láncmechanizmus szerint folytatódjék (9/a ábra). A Lewis savas helyeken a reakció hidridion absztrakcióval indul (9/b. ábra). Az izomerizáció feltehetően mindkét esetben protonált ciklopropán köztterméken keresztül játszódik le. A reakciólánc végetér, ha a karbóniumion megsemmisül, pl. ha protonleadással olefin képződik belőle, vagy ha egy Lewis-savas helytől a hidridiontól visszaveszi és alkánná alakul.

### 2.5.3.2. A bimolekulás izomerizáció mechanizmusa

Az utóbbi években többen arra a következtetésre jutottak, hogy a szulfátozott cirkónium-dioxid nagyon erős szilárd sav ugyan, de nem sorolható a szupersavak közé [49, 50]. Sachtler és mtsi. [51] jelzett szénatomokat tartalmazó *n*-butánnal kísérletezve bizonyították, hogy az izomerizáció döntően bimolekulás mechanizmus szerint játszódik le. A reakció kezdő lépése ebben az esetben egy telítetlen szénhidrogén (esetünkben butén) képződése, ami nem igényel erős savas helyeket [52]. A következő lépésben az alkén addíciós reakcióba lép egy karbéniumionnal (nevezetesen egy buténiumionnal, ami buténből könnyen képződik). Dimer karbéniumion keletkezik, amely metilcsoport vándorlással izomerizálódhat, és végül pedig  $\beta$ -hasadással különböző szénatomszámú termékeket adhat.



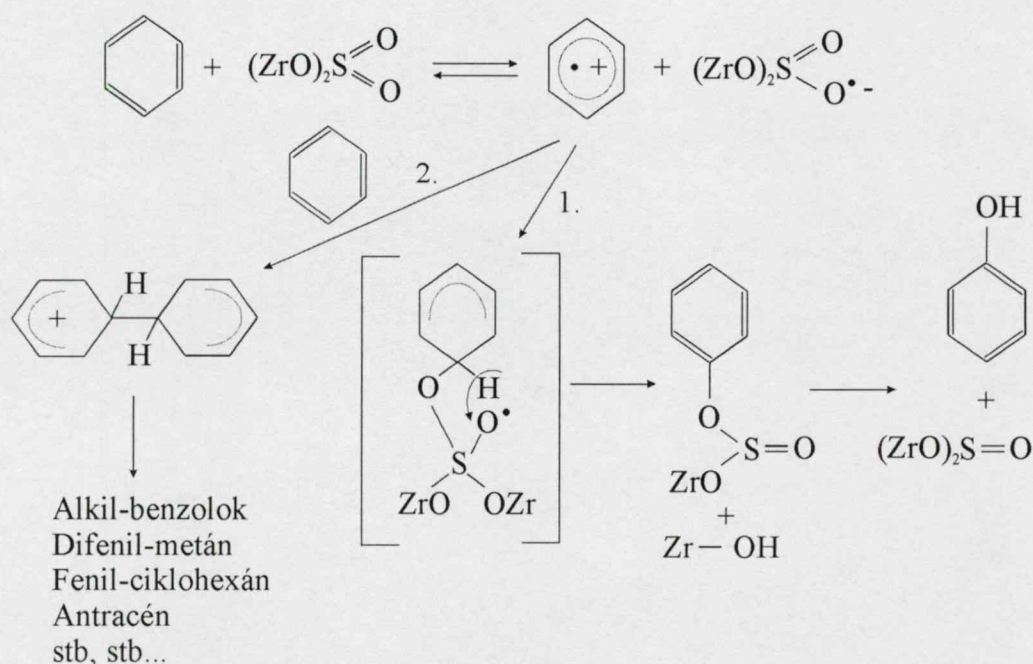
10. ábra: Az *n*-bután bimolekulás mechanizmus szerinti izomerizációja [52]

Ezt a mechanizmust alátámasztani látszik az a megfigyelés is, hogy a platínával vagy a króm-oxiddal (ami az egyik legjobb dehidrogénező katalizátor) adalékolt szulfátozott cirkónium-dioxid lényegesen nagyobb aktivitást mutat az *n*-bután izomerizációban, mint az adalék nélküli katalizátorok [53, 54].

### 2.5.3.3. A redoxi mechanizmus szerint lejátsszó izomerizáció

A szénhidrogének egyelektronos oxidációval történő aktiválódásának gondolata Farcaşiu nevéhez fűződik [55, 56]. Farcaşiu a benzol és a piridin hőmérséklet programozott deszorpcióját vizsgálta, vassal és mangánnal adalékolt szulfátozott cirkónium-dioxid

katalizátorokon. Mindkét anyag esetében ugyanazon a hőmérsékleten (840 K) jelentkeznek deszorpciós csúcsok, noha a két molekula bázicitásának aránya  $10^{26}$  [55]. Tömegspektrométerrel kimutatta, hogy a katalizátorok felületéről nem benzol vagy piridin, hanem szén-dioxid és kén-dioxid távozik [26]. Ha a benzolt a deszorpció hőmérséklete alatt (840 K) adszorbeáltatta a szulfátozott cirkónium-dioxid felületén, majd ezt követően a termékeket dietil-éterrel extrahálta, akkor igen sokszínű termékeloszlást sikerült kimutatnia.



11. ábra: A benzol átalakulása a szulfátozott cirkónium-dioxid felületén [55]

A termékegyben oxidációs termékeket (pl. fenol, trifenil-metanol, difenil-ke-ton), rekombinációs termékeket (pl. difenil-metán, toluol, etil-bezol, xilolok, difenil, fenil-ciklohexán), valamint kondenzációs termékeket (pl. antracén) talált.

Ezek a megfigyelések azt támasztják alá, hogy a benzol és a piridin nem sav-bázis reakció eredményeképp adszorbeálódik a szulfátozott cirkónium-dioxid felületén. Ezt erősíti az is, hogy Védrine és mtsi. [14] elektronspinrezonancia-spektroszkópiái (ESR) mérésekkel  $C_6H_6^{\bullet+}$  kationgyököt tudtak kimutatni a benzol szulfátozott cirkónium-dioxidon történő adszorpcióját követően. Farcaşiu a következő reakciómechanizmust ajánlja a benzol és a szulfátozott cirkónium-dioxid között lejátszódó reakcióra (11. ábra): az 1. számmal jelzett

úton a gyökpárból egy felületi fenil-észter keletkezik, amely aztán hidrogén-vándorlás és vízvesztés után fenollá és felületi szulfitscsoporttá alakul. A benzol kationgyök a benzol felesleggel is reakcióba léphet, és difenil-kationgyök keletkezik mely aztán gyökláncreakciókon keresztül különféle termékeket ad (2. út). Farcaşiu a szulfátozott cirkónium-dioxid nagy katalitikus aktivitását azzal magyarázza, hogy az egyelektronos oxidáció során kialakuló felületi észter ionizációjával jóval könnyebben keletkezik karbokation, mint abban az esetben, amikor a savas katalizátornak kell aktiválnia a szénhidrogén-molekulát, hidridabsztrakcióval vagy protonálással.

## 2.6. A szulfátozott cirkónium-dioxid gyakorlati alkalmazásai

A szulfátozott cirkónium-dioxid katalizátort napjainkban még nem alkalmazzák ipari méretekben. Laboratóriumi körülmények között azonban már sok gazdasági szempontból fontos reakciót sikerült megvalósítani használatával. Így például a már részletesen tárgyalt izomerizációs reakciók mellett aktívnak bizonyult különböző kondenzációs, alkilezési, észtesítési, éteresítési, acilezési stb. reakciókban. Megvalósítható vele a Fischer-Tropsch szintézis, a metanol kis szénatomszámú olefinekké alakítása és a metán  $C_2$  szénhidrogenekké alakítása is [57, 58, 59, 60].

## 2.7. A $ZrO_2-SiO_2$ és a $ZrO_2-TiO_2$ vegyes oxidok tulajdonságai

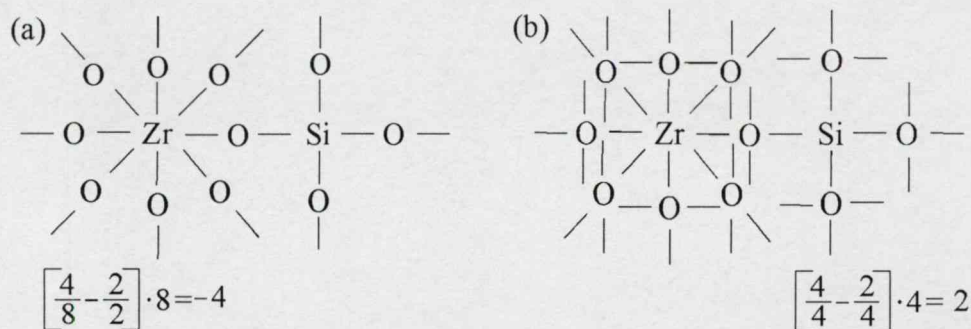
### 2.7.1. Előzmények

Az előző fejezetekben bemutattuk, hogy a szulfátozott cirkónium-dioxid katalizátorok több tekintetben is előnyösebb katalizátorok, mint a napjainkban használatos ipari katalizátorok. A kedvező tulajdonságok mellett azonban több hátrányos tulajdonságuk is van. (i) a cirkónium-dioxid lényegesen drágább, mint a többi savas katalizátorként használt oxid; (ii) fajlagos felülete viszonylag kicsi ( $30-50 \text{ m}^2/\text{g}$ ); (iii) érzékeny a hőkezelésre (szulfátvesztés, zsugorodás) [61]. Ismert, hogy a vegyes oxidok általában erősebb savas tulajdonságokkal rendelkeznek, mint az összetevő oxidkomponensek külön-külön. A vegyes

oxidokban keletkező savasság természetére a Tanabe által kidolgozott, széles körben elfogadott elmélet alapján lehet következtetni [62]. Az elmélet a következő feltételekből indul ki:

- az  $AO_x$  és  $BO_y$  oxidokból képződő vegyes oxidokban a pozitív összetevők (A és B kationok) koordinációs száma az elegyítés után nem változik.
- az összes oxigén koordinációs száma ugyanannyi lesz, mint amennyi a nagyobb mennyiségben lévő oxidban volt.

A vegyes oxidokban keletkező savasságot az előbbi két pontban leírtak alapján felállított modellszerkezetből számítható pozitív, vagy negatív töltésfelesleggel lehet jellemezni. (A pozitív töltésfelesleg Lewis-savasság kialakulását feltételezi, míg a negatív töltésfelesleg Brønsted-savasság kialakulását vetíti előre.)



12. ábra: Az új savas helyek kialakulása a  $ZrO_2$ - $SiO_2$  vegyes oxidokban [62]

Az elméleti megfontolások eredményei 90%-ban megegyeznek a kísérleti eredményekkel. Az elmélet hiányossága az, hogy nem tud magyarázatot szolgáltatni például az 50-50 mólszázalékos vegyes oxidok viselkedésére. A 12. ábrán látható, hogy az elmélet a  $ZrO_2$ - $SiO_2$  vegyes oxidokban Brønsted-savasság kialakulásával számol akkor, ha szilícium-dioxid van nagyobb mennyiségben (12/a. ábra), és Lewis-savas tulajdonságok kialakulását valószínűsíti abban az esetben, ha a vegyes oxid cirkónium-dioxidból tartalmaz többet (12/b. ábra).

A vegyes oxidokban kialakuló savasság előre jelzésére Kung is kidolgozott egy módszert. A módszer szerint az eredő savasságot a mátrixba beékelődő kation helyén indukálódó elektrosztatikus potenciálból lehet számítani [63]. A módszer több esetben csődöt mondott,

ami arra utal, hogy ezek a túlzottan általánosító és egyszerűsítő modellek nem tudják értelmezni a feltehetően nagyon bonyolult molekuláris szintű rendezettséggel jellemezhető vegyes oxidok szerkezetét [64]. A cirkónium-dioxidot tartalmazó vegyes oxidok vizsgálata rámutatott arra, hogy az oxidok keverése az új savas helyek megjelenése mellett további előnyös tulajdonságokat is eredményez. Így például a vegyes oxidok jóval nagyobb fajlagos felületűek, mint a tiszta cirkónium-dioxid, és jóval ellenállóbbak a hőkezeléssel szemben is [65]. A cirkónium-dioxid vegyes oxidjainak behatóbb vizsgálatát tehát az a meggondolás motiválta, hogy ezek az anyagok olcsóbbak, ellenállóbbak a magas hőmérsékleten végzett hőkezelésekkel szemben, és nagyobb fajlagos felületüknél fogva jóval több cirkóniumot juttatnak a felületi rétegbe. Nagyon kedvezőnek tűnt az a lehetőség, hogy a nagyobb felületi cirkónium koncentráció több szulfátcsoport megkötődését teszi majd lehetővé, nem beszélve arról, hogy ezek a szulfátcsoportok a vegyes oxidok savas centrumainál (amelyek erősebbek, mint a tiszta cirkónium-dioxid savas centrumai) még fokozottabb savasságnövekedést tudnak majd elérni.

### 2.7.2. *A vegyes oxidok szintézise*

A vegyes oxidok hagyományos módon történő szintézise során vagy az összetevő oxidok, vagy az oxidok prekursorainak egymásban jól elosztatott mechanikai keverékét hevítik magas hőmérsékleten. Ily módon nagy homogenitású vegyes oxidokat lehet nyerni, azonban ezek az anyagok katalitikus szempontból nem kifejezetten jók, ugyanis kicsi a fajlagos felületük, és általában a pórusméreteloszlásuk sem megfelelő [66]. Egy másik lehetséges megoldás a vegyes oxid komponensek hidroxid-oldatainak együttlécsapása. Ennél a módszernél az a probléma merül fel, hogy a különböző kationok hidroxidjai különböző pH-értékeknél csapódnak le, ami lehetetlenné teszi a molekuláris szinten homogén vegyes oxid előállítását [67]. A nagy fajlagos felületű, nagy homogenitású és a katalízis kívánalmainak megfelelő pórusméreteloszlású vegyes oxidok szintézisében is a szol-gél módszer hozta meg az áttörést [21]. A szol-gél módszer nagy előnye, hogy a kiindulási alkoxid vegyületek egymáshoz viszonyított reaktivitásainak változtatásával jól szabályozható a készítendő vegyes oxid homogenitása. A kevésbé reaktív alkoxi-vegyület lassabban hidrolizál, és

zárványba foghatja a reaktívabb reakciópartnert. A szol-gél módszer több lehetőséget is kínál a reaktánsok egymáshoz viszonyított reaktivitásának megváltoztatására:

- a legtöbb fématomból többféle alkoxi-vegyület is készíthető. A különböző alkoxi-csoportok egymástól különböző térgátló hatása, és eltérő induktív hatása alapján várható, hogy ugyanazon fématom különböző alkoxidjai eltérő reaktivitást mutatnak. Ezt támasztja alá Miller és mtsi. [21] eredménye, akik nagyobb homogenitású  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidot tudtak előállítani akkor, ha a cirkónium-n-propoxidhoz tetraetoxi-szilán helyett tetrametoxi-szilánt adtak.

- a reaktivitás megváltoztatására jól bevált módszer a kevésbé reaktív partner előhidrolizálása. Az előhidrolizálás során a kevésbé reaktív alkoxidot (a  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxid esetében a szilícium-vegyület a kevésbé reaktív) meghatározott ideig vízzel reagáltatják, és csak ezután adagolják a reakcióelegyhez a reaktívabb reagenst [68].

- a reaktívabb komponens reaktivitása csökkenthető úgy, hogy az alkoxi-csoportokat más ligandumokra cserélik [69]. A legelterjedtebben ecetsavat vagy acetyl-acetont használnak erre a célra.

- a különböző alkoxidok hidrolízis-sebességének hőmérsékletfüggése is különböző. Ebből következik, hogy található olyan hőmérséklet, amelyen a két reaktáns nagyjából azonos sebességgel hidrolizál.

Bosman és mtsi. [70] egy teljesen új módszert választottak a  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidok előállítására. Kiindulási anyagként  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  és  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  vizes oldatait használták. A szintézis során egy állandóan kevert, vizet tartalmazó, szobahőmérsékleten tartott reaktorba pumpálták a  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  és  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  oldatokat, miközben ammónia oldattal pH=9,0-re állították a reakcióelegy pH-ját. A két reakciópartner közel azonos reaktivitása nagy homogenitású vegyes oxid előállítását tette lehetővé. A szintézismódszer bonyolultsága miatt mégsem vált széles körben alkalmazottá. A nehézségek közé tartozik az, hogy  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ -ot cirkónium-hidroxid és hidrogén-fluorid reakciójával kell előállítani, továbbá a kereskedelemben kapható  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ -oldatot pedig egy bonyolult kénsavas kezeléssel lehet megtisztítani a benne található szilícium-fluorid és hidrogén-fluorid szennyeződésektől. A szintézismódszerrel kapcsolatban feltétlenül meg kell említeni, hogy a szerzők röntgenfotoelektron-spektroszkópiai (XPS) mérésekkel 1 mól%-os felületi fluorid koncentrációt mutattak ki. Ez

azért lényeges, mert a fluoridionok is fontos szerepet játszhatnak az ily módon előállított katalizátorok savas és katalitikus tulajdonságaiban.

### 2.7.3. *A $ZrO_2-SiO_2$ és a $ZrO_2-TiO_2$ vegyes oxidok jellemzése*

#### 2.7.3.1. *A $ZrO_2-SiO_2$ vegyes oxidok tulajdonságai*

##### 2.7.3.1.1. Infravörös spektroszkópia

Az irodalmi bevezetésből kiderül, hogy a cirkónium-tartalmú vegyes oxidok új, és katalitikus szempontból egyértelműen kedvező tulajdonságokkal rendelkeznek a tiszta cirkónium-dioxiddal összehasonlítva. A minőségi változások szempontjából nagyon hasznos információkat hordoz a minták vázrezgéseinek tartománya ( $400-1200\text{ cm}^{-1}$ ), ami infravörös spektroszkópia segítségével jól követhető. A tiszta komponensek spektrumán a következő sávokat találhatjuk [19, 20, 70, 71, 72]:

- a Si-O-Si kötések sávjai  $1170$ ,  $1100$  és  $810\text{ cm}^{-1}$  környékén jelentkeznek
- a Zr-O-Zr kötések sávjait pedig  $730\text{ cm}^{-1}$  és  $420\text{ cm}^{-1}$ -nél találhatjuk

A különböző összetételű  $ZrO_2-SiO_2$  vegyes oxidok spektrumait vizsgálva azt tapasztalhatjuk, hogy az  $1100\text{ cm}^{-1}$  környékén található sáv a cirkónium-tartalom növekedésével fokozatosan az alacsonyabb hullámszámok felé tolódik. A jelenséget először Makarov és mtsi. [73] figyelték meg. Azonosításukat elfogadva a szakirodalomban a  $960-980\text{ cm}^{-1}$  között jelentkező infravörös sávot a Zr-O-Si kötések kialakulásával magyarázzák. Ennek a jelentőségét akkor láthatjuk igazán, ha figyelembe vesszük a fejezet elején ismertetett elméleteket, amelyek a vegyes oxidokban keletkező új savas helyek kialakulását az összetevők atomi szintű keveredésével magyarázták. A sáv hozzárendelésének megalapozottságát bizonyítja, hogy a cirkónium-tartalom növelésével az  $1100\text{ cm}^{-1}$ -nél található, a szilícium-dioxidhoz rendelt sáv intenzitása csökken a cirkónium-tartalom növekedésével, és eközben növekszik a  $960-980\text{ cm}^{-1}$ -es sáv. [71]. Hasonló jelenséget figyeltek meg a zeolitoknál is, ahol az alumínium mennyiségének növekedésével összhangban csökken az  $1100\text{ cm}^{-1}$ -es, szilícium-dioxidra jellemző sáv. Ebben az esetben is

megjelenik az alacsonyabb hullámszámnál egy új sáv, amelyet az alumínium beépülése során kialakuló Si-O-Al kötésekhez rendelnek [74].

A  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidok –OH vegyértékrezgési tartományának ( $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ ) vizsgálata is közelebb vezethet bennünket az új savas helyek kialakulásának megértéséhez. A tiszta komponensek spektrumain a következő sávokat találhatjuk [75, 76]:

- Si-OH:  $3740\text{ cm}^{-1}$  (éles csúcs) a terminális hidroxil-csoportokhoz,  $3660\text{ cm}^{-1}$  (széles sáv), a tömbi fázisban lévő hidroxil-csoportokhoz rendelhető),  $3550\text{ cm}^{-1}$  (váll a  $3660\text{ cm}^{-1}$ -es sávon), az egymással kölcsönhatásban lévő hidroxil-csoportokhoz rendelhető);

- Zr-OH:  $3770\text{ cm}^{-1}$  (széles csúcs) az egyetlen cirkóniumatomhoz kötődő hidroxilcsoport sávja, a  $3680\text{ cm}^{-1}$  (széles csúcs), pedig az egyidejűleg kettő vagy több cirkóniumatomhoz kötődő hidroxilcsoportra jellemző sáv.

Ha a vegyes oxidok spektrumának –OH vegyértékrezgési tartományát vizsgáljuk a hőmérséklet és az összetétel változásának a függvényében, akkor az alacsony hőmérsékleteken ( $423\text{ K}$ -ig) egy éles sávot láthatunk  $3740\text{ cm}^{-1}$  környékén, amihez egy széles, egészen  $3300\text{ cm}^{-1}$ -ig elnyúló sáv társul. A  $3740\text{ cm}^{-1}$ -nél található sáv intenzitása a szilícium-tartalom növekedésével növekszik, míg a széles sávot az jellemzi, hogy a cirkónium-tartalom növekedésével az alacsonyabb hullámszámok felé eső része egyre jobban kiszélesedik [64]. A magasabb hőmérsékleten ( $773\text{ K}$ ) kezelt minták spektrumain a következő változások figyelhetők meg: a széles sáv teljesen eltűnik, ami az adszorbeált vízmolekulák távozásával magyarázható. A  $3740\text{ cm}^{-1}$ -es sáv a 9 mól% cirkónium-dioxidot tartalmazó mintától kezdve a cirkónium-tartalom növekedésével arányosan növekszik. (A szerzők a 9 mól% cirkónium-dioxid tartalomig nem tudtak hidroxilcsoportokat kimutatni a vegyes oxidok felületén.) Ez a megfigyelés arra utal, hogy a cirkónium-dioxid valamilyen módon stabilizálni képes a szilícium-dioxid hidroxil-csoportjait. Feltételezhető, hogy ezek a megváltozott tulajdonságú hidroxil-csoportok is résztvesznek a vegyes oxidokban kialakuló új savas központok képződésében.

## 2.7.3.1.2. Röntgenfotoelektron-spektroszkópai és EXAFS mérések

A vegyes oxidok felületi rétegeinek felépítéséről megbízható információk szerezhetők röntgenfotoelektron-spektroszkópai és EXAFS-mérésekkel (Extended X-ray Absorption Fine Structure = EXAFS). Anpo és mtsi. [77] a tiszta cirkónium-dioxid, és a különböző összetételű vegyes oxidok EXAFS spektrumait összevetve azt találták, hogy a Zr-O kötésre jellemző EXAFS-csúcs intenzitása jelentősen csökken a cirkónium-tartalom csökkenésével. Ebből azt a következtetést vonták le, hogy a szilícium-tartalom növekedésével csökken a cirkóniumatomok koordinációs száma. Míg a tiszta cirkónium-dioxidnál 7-es koordinációs számot állapítottak meg, addig a 67 tömeg% cirkónium-dioxidot tartalmazó mintánál 6-os koordinációt, a 9,3 tömeg%-os vegyes oxidban pedig csak 5-ös koordinációt tudtak kimutatni. A Zr-Zr kötésekhez rendelhető sávot a 17 tömegszázalék cirkónium-dioxidot tartalmazó mintánál tudták először megfigyelni. Úgy vélték, hogy ennél kisebb cirkónium-tartalomnál a cirkónium részecskék nagy diszperzitással oszlanak el a szilícium-dioxid mátrixban, és csak egy bizonyos küszöbérték túllépése után kezdenek kialakulni a cirkónium-dioxid szigetek. Bosman és mtsi. [78] a vegyes oxidok röntgenfotoelektronspektroszkópai vizsgálata során a következőket figyelték meg:

- a 75 tömeg%-nál kevesebb cirkónium-dioxidot tartalmazó vegyes oxidokban a cirkónium atomok nagyobb pozitív töltést hordoznak, mint a tiszta cirkónium-dioxidban;
- a vegyes oxidokban a szilíciumhoz kötött oxigénatomokon növekszik az elektronsűrűség (csökken az oxigén 1s pályájának kötési energiája) a tiszta szilícium--dioxidhoz képest. Ezzel egyidejűleg csökken az oxigénatomhoz kötődő szilícium 2p pályájának a kötési energiája is;
- a vegyes oxidok felülete cirkóniumban szegény. A felületi cirkónium koncentráció mintegy fele a tömbi fázisban meghatározott cirkónium koncentrációnak.

Ezek az eredmények újabb magyarázatokat szolgáltatnak a vegyes oxidok megnövekedett savasságának értelmezéséhez. A cirkóniumatomon mért pozitív töltésnövekedés ugyanis a Lewis-savasság növekedését vonja maga után, az egymáshoz kötődő szilícium és oxigén atomokon egyidejűleg lejátszódó elektronsűrűség növekedés pedig a Si-O kötés kovalens jellegét növeli, amivel együtt jár a Brønsted-savas helyek számának és erősségének növekedése is.

### 2.7.3.1.3. Magnágneses rezonancia (NMR) mérések

Anderson és mtsi. [64] a  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  vegyes oxidok homogenitását vizsgálták  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR mérésekkel (Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance = MAS-NMR). Az NMR-spektrumokon egy -75-től -125 ppm-ig elnyúló széles sávot találtak, amit matematikai módszerrel három sávra (-110, -100 és -90 ppm) bontottak. A legnagyobb kémiai eltolódást a  $\text{Si}(\text{-O-Si})_4$  egységekhez, a -100 ppm-nél lévő csúcsot a  $(\text{Si-O})_3\text{-Si}(\text{OX})$ , a -90 ppm-nél lévő pedig a  $(\text{Si-O})_2\text{-Si}(\text{OX})_2$  egységekhez rendelték. A  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  vegyes oxidok vizsgálata során nyert eredményeik alapján [79], és az illesztések jóságát figyelembe véve, a Si-O-H és a Si-O-Zr kötések esetében egyforma kémiai eltolódásokkal számoltak (azaz X egyaránt jelenthet cirkóniumatomot vagy protont). A várakozásoknak megfelelően azt találták, hogy a cirkónium mennyiségének növekedésével csökkent a  $\text{Si}(\text{-O-Si})_4$  egységek száma, amiből arra következtettek, hogy a csak szilícium-dioxidot tartalmazó szigetek mérete csökkent a második komponens hozzáadásával, ami a Zr-O-Si kötések kialakulásával, vagy pedig a Si-OH és az  $\text{Si}(\text{OH})_2$  részecskék kialakulásával magyarázható.

### 2.7.3.2. A $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ vegyes oxidok savassága

A különböző spektroszkópai módszerek eredményeit összegezve megállapíthatjuk, hogy a Zr-O-Si kötések létrejötte meghatározó az új savas helyek kialakulásában. A szilíciumhoz kötődő terminális hidroxil-csoportok nagyobb hőstabilitást és ezzel párhuzamosan Brønsted savas tulajdonságot nyernek, míg a cirkóniumatomok koordinációs számának csökkenése, és rajtuk lévő pozitív töltéssűrűség növekedése a Lewis savasság növekedését vonja maga után. A savas helyek erősségének meghatározásánál a Hammett-indikátoros módszer használata ellentmondásokhoz vezetett. Sohn és Jang [20] méréseik során a 85 mól% cirkónium-dioxidot tartalmazó minták savasságára  $\text{H}_0 \leq -8,2$ -es értéket mértek, ami arra utal, hogy a vegyes oxid erős sav ugyan, de nem sorolható a szupersavak családjába. Bosman és mtsi. [70] ugyanakkor azt találták, hogy a vegyes oxidok savassága  $-11,4 \geq \text{H}_0 \geq -13,8$ -as értékkel jellemezhető, ami a szupersavak csoportjába emeli ezeket a katalizátorokat. Meg kell említenünk azonban, hogy Bosman és csoportja fluorid-tartalmú vegyületekből kiindulva készítették katalizátoraikat, és ez igen jelentős (kb. 1 mólszázalékos) felületi fluorid

koncentrációt eredményezett, ami feltételezhetően együtt jár a sáverősség növekedésével. Az is elgondolkodtató, hogy a szerzők a ciklohexanol dehidratálásával tesztelték katalizátoraikat, annak ellenére, hogy ez a reakció már  $H_0 \leq +2,8$ -as savasságot mutató katalizátorokon is lejátszódik. A savas helyek jellegét Bosman és mtsi. [78] röntgenfotoelektron-spektroszkópiával is vizsgálták, és azt találták, hogy a szilícium-dioxid hozzáadásával a cirkónium-dioxidhoz rendelhető Lewis-savas helyek száma és erőssége lényegesen megnőtt, míg a Brønsted-savas helyek száma és erőssége csak enyhén emelkedett. Miller és Ko [80] az 1-butén és a *n*-bután izomerizációs reakcióinak vizsgálatával jellemezték a különböző összetételű  $ZrO_2-SiO_2$  vegyes oxidokat. Megállapították, hogy a szilíciumtartalom növekedésével (23 mól%  $SiO_2$ -tól kezdődően) 1-butén izomerizációját katalizálni képes Brønsted savas helyek képződnek a katalizátorok felületén. Mint ismert, ha az 1-butén izomerizációs reakciójában egyhez közel eső *cisz*-2-butén/*transz*-2-butén arányt találunk, akkor bizonyítottan tekinthető, hogy a reakció Brønsted savas centrumokon játszódik le [81]. A *n*-bután izomerizációját vizsgálva nem találtak mérhető aktivitást, ami arra utal, hogy a  $ZrO_2-SiO_2$  vegyes oxidok nem sorolhatók a szupersavak közé. Anderson és mtsi. [64] piridinadszorpciós infravörös mérésekkel, valamint az ammónia adszorpciós hőjének mérésével vizsgálták a  $ZrO_2-SiO_2$  vegyes oxidokat. Az infravörös spektroszkópiai mérések azt mutatták, hogy a cirkónium-tartalom növekedésével egyenes arányban nőtt a Lewis-savas helyek száma, a Brønsted-savas helyek száma pedig 20 mól% cirkóniumtartalomnál érte el maximumát. Az ammónia differenciális moláris adszorpciós hőjét vizsgálva azt találták, hogy kis borítottságoknál az 50 mól% cirkónium-dioxidot tartalmazó mintán lejátszódó adszorpció során szabadul fel a legtöbb hő (~130 kJ/mól), míg a többi katalizátoron a hőfejlődés mintegy 15 kJ/mól értékkel kevesebb volt. Az 1:1 molarányú mintán csökkent a legkevésbé az adszorpciós hő a borítottság növekedésével.

#### 2.7.4. A szulfátózott $ZrO_2-SiO_2$ katalizátorok

A szulfátózott  $ZrO_2-SiO_2$  katalizátorok előállításának lépései teljes mértékben megegyeznek a vegyes oxidok és a szulfátózott cirkónium-dioxid előállításánál ismertetett lépésekkel. A kétlépéses módszereknél az első lépésben nagy fajlagos felületű vegyes oxidot

állítanak elő, amit aztán 383 K-en szárítanak, majd ezt követi a hidroxilcsoportokban gazdag minta szulfátozása [20, 72, 82, 83]. Az egy lépéses módszer során a kiindulási cirkónium- és szilíciumtartalmú vegyületek elegyét kénsavat tartalmazó oldathoz adagolják [80]. Ismert egy harmadik módszer is, melynek során a cirkónium-dioxidot nagy fajlagos felületű szilícium-dioxid felületére impregnálják, és ezt követi a szulfátozás lépése [84, 85]. Az így módon előállított katalizátorok a cirkónium-tartalomtól függően vagy a szulfátozott vegyes oxidokhoz, vagy a szulfátozott cirkónium-dioxidhoz állnak közelebb. (Meg kell jegyezni, hogy a szilícium-dioxid nem képes erősen megkötni a szulfát-csoportokat.)

Különböző kutatócsoportok véleménye megegyezik abban, hogy a szulfátozás hatására növekszik a  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidok savassága. Infravörös spektroszkópai mérésekkel kimutatták, hogy a szulfátcsoport beépülése során a Lewis-savas helyek száma csökken, míg a Brønsted-savas helyek száma növekszik [80, 82]. A savas helyek erősségét illetően egymásnak ellentmondó adatokat találhatunk a szakirodalomban. Sohn és Jang [20] a különböző összetételű vegyes oxidokat vizsgálva azt találták, hogy a 85 mól% cirkónium-dioxidot tartalmazó minta szupersavas tulajdonságú, ugyanis képes kiváltani a 2,4 dinitrofluorbenzol indikátor színváltozását, ami  $H_0 \leq -14,5$ -ös értékről tanúskodik. Ishida és mtsi. [84] a szilícium-dioxid hordozóra felvitt cirkónium-dioxid szulfátozásával előállított katalizátorokon reprodukálni tudták ezt a mérést. Lopez és mtsi. [72] alacsony cirkónium-dioxid tartalmú mintákat vizsgáltak (0,6; 2 és 3,4 mól%) és piridin TPD mérésekből arra következtettek, hogy a mintáik igen erős sav helyeket tartalmaznak, ugyanis csak 773 K felett tudtak piridindeszorpciót kimutatni. A savas helyek számát vizsgálva pedig azt találták, hogy a szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidokon megközelítőleg annyi savas hely található, mint a HY zeoliton (1,7 mekv/g) [72]. Tesztreakciónak a *n*-hexán izomerizációját választották. Az 526 K-en kivitelezett mérések során igen nagy aktivitást tapasztaltak. Meg kell azonban jegyezni, hogy a szulfátozott vegyes oxid katalizátorokhoz platinázott  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ot is adtak (1:3-as és 1:4-es vegyes oxid:Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  tömegarányban), ami jelentős mértékben megváltoztatta az izomerizációs reakció mechanizmusát, ezért feltehetően nem kizárólag a szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  savassága volt meghatározó a mért konverzió- és szelektivitás értékeknél. Navio és mtsi. [82, 83] a ciklohexén izomerizációját vizsgálták az aktiválás hőmérsékletének függvényében, 14 mól% cirkónium-dioxidot tartalmazó, szulfátozatlan és szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  katalizátorokon: a szulfátozott mintáknál rendre magasabb

konverziókat találtak, azonban a konverzió növekedése magával hozta a szelektivitás csökkenését is, ami abban mutatkozott meg, hogy csökkent a keletkező 1-metil-ciklopentén és a 3-metil-ciklopentén mennyisége, miközben növekedett a hidrogénezett termékek (ciklohexán és metil-ciklopentán) koncentrációja a termékegyben. Morrow és mtsi. [85] a metán és az etilén kapcsolódási reakcióját vizsgálták 550 K-en. Megállapították, hogy a szilícium-dioxid hordozós cirkónium-dioxid katalizátorok csak a szulfátcsoportok felvitele után tudják kiváltani ezt a reakciót. Megfigyelték azt is, hogy a reakció során a katalizátorok oligomerizációs termékek keletkezése közben gyorsan elveszítik aktivitásukat. Miller és Ko [80] a cirkónium-dioxidot, a szulfátozott cirkónium-dioxidot (773K-en, 823K-en és 923 K-en aktivált minták) és különböző összetételű, szulfátozott és szulfátozatlan  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidokat (50, 67, és 95 mól% cirkónium-dioxid tartalommal) rangsorolták a Brønsted-savas helyeik sűrűsége szerint. Megvizsgálták, hogy ezek a katalizátorok képesek-e protonálni az 1-butént, milyen hőmérsékleten kötik meg reverzibilisen a piridint (423 vagy 553K), és aktívak-e a *n*-bután izomerizációjában 553K-en? A következőket sikerült megállapítaniuk:

- a kezeletlen cirkónium-hidroxid nem tartalmaz Brønsted-savas helyeket;
- a 773K-en hőkezelt, szulfátozott cirkónium-dioxid képes protonálni az 1-butént;
- a 773K-en hőkezelt 50 és 67 molszázalék cirkónium-dioxidot tartalmazó, szulfátozatlan vegyes oxidok 423 K-en irreverzibilisen adszorbeálják a piridint;
- a 923K-en hőkezelt 50 és 67 molszázalék cirkónium-dioxidot tartalmazó, szulfátozott vegyes oxidok 553 K-en irreverzibilisen adszorbeálják a piridint.
- a 823K felett hőkezelt, szulfátozott cirkónium-dioxid, és a 923K-en hőkezelt, 95 molszázalék cirkónium-dioxidot tartalmazó minták aktívak a *n*-bután izomerizációjában, 553K-en.

## 2.7.5. *A $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ és a szulfátozott $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ katalizátorok jellemzése*

### 2.7.5.1. *Előzmények*

A cirkónium-dioxid titán-dioxiddal alkotott vegyes oxidjairól is ismert, hogy erősebb savak, mint az összetevők külön-külön [62]. Az is tudott, hogy a szulfátcsoportok beépítése

után a vegyes oxidok savassága jelentősen megnövekszik [86, 87]. A  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  és a szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizátorok heterogén katalitikus aktivitását a *n*-hexán izomerizációjában [86] és a freonok vízgőz jelenlétében történő bontásában vizsgálták [87, 88]. A  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  vegyes oxidokat hordozóként is alkalmazták. Weissman és csoportja a hidrogénező kéntelenítési és a hidrogénező nitrogénmentesítési reakcióban minősítették molibdént és nikkelt együttesen tartalmazó  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  hordozós katalizátorokat [89], Lakshmi és mtsi. pedig az etanol parciális oxidációját vizsgálták  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizátoron [90].

#### 2.7.5.2. *A $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ és a szulfátozott $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ katalizátorok szerkezeti sajátosságai*

A titán-dioxidnak kétféle kristálymódosulata, az anatáz és a rutil, tetragonális formában kristályosodik. Az anatáz termodinamikailag metastabilis forma, és hőkezelés hatására egy exoterm folyamat során irreverzibilisen rutillá alakul [91, 92]. Az anatáz-rutil átalakulás katalitikus szempontból nagyon fontos jelenség, ugyanis a két módosulat aktivitása jelentős mértékben eltér egymástól. Ásványi formában a titán-dioxid egy rombos módosulata is megtalálható, melyet brookitnak neveznek [93].

A  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  vegyes oxidok érdekes tulajdonsága az, hogy ha bármelyik komponens mennyisége meghaladja a 10 mól%-ot, akkor az stabilizálni tudja a másik komponens metastabilis állapotát [86, 87]. A két komponenst közel azonos mennyiségben tartalmazó vegyes oxidok hevítés során, 923 K körüli hőmérsékleten, cirkónium-titanáttá ( $\text{ZrTiO}_4$ ) alakulnak [88, 92, 94], amely érdekes katalitikus tulajdonságokat mutat.

A tiszta cirkónium-dioxidhoz hasonlóan, a szulfátcsoport a tiszta titán-dioxid esetében is stabilizálja a metastabilis kristálymódosulatot. A szulfátvesztés azonban a titán-dioxid esetében jóval alacsonyabb hőmérsékleten (723 K) lejátszódik, mint cirkónium-dioxidnál (1035 K), amit aztán a metastabilis állapot fokozatos átkristályosodása követ [94].

### 2.7.5.3. *A $ZrO_2$ - $TiO_2$ és a szulfátozott $ZrO_2$ - $TiO_2$ katalizátorok savas és katalitikus tulajdonságai*

Tanabe elmélete szerint abban az esetben, ha a  $ZrO_2$ - $TiO_2$  vegyes oxidok cirkónium-dioxidban gazdagok, akkor Lewis-savas helyek, ha titán-dioxidban gazdagok, akkor Brønsted-savas helyek keletkeznek a két komponens keveredése során [62]. A kísérleti eredmények azonban túlnyomórészt azt bizonyítják, hogy az összetételtől függetlenül a  $ZrO_2$ - $TiO_2$  vegyes oxidok csak Lewis-savas helyek tartalmazzak [86, 88]. Meg kell jegyezni, hogy Tajima és mtsi. [88] kis mennyiségű víz adszorpciója után Brønsted-savas helyeket is azonosítani tudtak a  $ZrO_2$ - $TiO_2$  vegyes oxidok felületén. A szulfátozás hatására a katalizátorok felületén új Lewis- és Brønsted-savas helyek keletkeznek, és ezek erőssége nagyságrendekkel meghaladja a szulfátozatlan minták savas helyeinek erősségét. Ezt az állítást alátámasztja az a megfigyelés, amely szerint a szulfátozás után a  $ZrO_2$ - $TiO_2$  vegyes oxidok, 823 K-en aktívnak mutatkoztak a *n*-hexán izomerizációjában [86]. A reakció részletes vizsgálata rámutatott arra, hogy a katalitikus aktivitás a cirkóniumatomokhoz kötött szulfátcsoportokhoz, a fajlagos felület stabilizálása pedig a titán-dioxidhoz köthető. A termékelegy összetételének elemzése pedig azt mutatta, hogy a titántartalom növekedésével növekszik a krakk reakcióban keletkező termékek mennyisége, miközben az izomerizációs reakció visszaszorul. Ebből arra lehet következtetni, hogy a titántartalom növekedésével (ami együtt jár a fajlagos felület növekedésével is) növekszik az erős savas helyek száma. Az egyszerűen elágazó és a kétszeresen elágazó hexánizomerek aránya sem a titántartalommal, sem a szulfáttartalommal nem változik, ami arra mutat, hogy a savas helyek erőssége nem függ ettől a két tényezőtől.

A freonok vízgőz jelenlétében történő bontása is megvalósítható a  $ZrO_2$ - $TiO_2$  és a szulfátozott  $ZrO_2$ - $TiO_2$  katalizátorokon [87, 88]. Tajima és mtsi. az 58 és 90 mólszázalék közötti titán-dioxid tartalmú vegyes oxidokat vizsgálva megfigyelték, hogy a katalitikus aktivitás növekszik a cirkónium-titanát fázis mennyiségének növekedésével [88]. Ezzel összhangban az 58 mólszázalék titán-dioxidot tartalmazó mintát találták a legaktívabbnak. Megállapításaik szerint a katalizátorok aktivitása a víz adszorpciója során keletkező Brønsted-savas helyekkel hozható összefüggésbe. Említésre méltó, hogy az 1,1,1-trikloro-1,2,2 triflouro-metán (CFC113) bontását 773 K-en vizsgálva még 20 óra eltelte után is 100%-os konverziót találtak, és 120 óra eltelte után is csak 10%-kal csökkent a konverzió.

(A H-Mordeniten 2 óra eltelté után 98%-os, 20 óra eltelté után pedig csak 56%-os konverziót mértek.) Lai és csoportja a diklór-difluor-metán (CFC-12) katalitikus hidrolízisét vizsgálták 70 mólszázalék titán-dioxidot tartalmazó szulfátozott, és szulfátozatlan  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizátorokon [88]. Megállapították, hogy a szulfátcsoportok bevitele növelte a katalizátorok savasságát és ezzel egyidejűleg az aktivitását is. A legnagyobb aktivitást azok a minták mutatták, amelyek tisztán csak anatázt tartalmaztak. Ezekről a katalizátorokról is elmondható, hogy nagyon lassan veszítenek aktivitásukból: a 98%-os kénsavval szulfátozott mintán 553 K-en (ez a legkisebb hőmérséklet, amelyen a katalizátor 100%-os konverzió mellett dolgozik) 212 óra eltelté után is 100%-os konverziót mértek. Eredményeikből ők is arra következtettek, hogy a freonok katalitikus bomlása a Brønsted-savas helyeken játszódik le.

### 3. Kísérleti rész

#### 3.1. A vizsgált katalizátorok előállítása és jellemzése

A  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  katalizátorokat tetraetoxi-szilánból (98 tömeg%-os oldat, Aldrich-termék) és cirkónium-n-propoxidból (70 tömeg%-os oldat, 1-propanolban, Aldrich-termék) állítottuk elő, együttlécslapás módszerével. Az alkoxidok számított mennyiségének homogén elegyét 343 K-es,  $1,5 \text{ mol/dm}^3$ -es ammónia oldathoz csepegtettük, miközben az elegyet mágneses keverővel állandóan kevertettük. Az ammónia mennyiségét úgy választottuk meg, hogy a  $\text{Si+Zr/NH}_3$  molarány 1:1 legyen. Az ammónia oldat pH-ja az alkoxidok hozzáadása során a kezdeti 10-es értékről 9-re csökkent. Az alkoxid elegy hozzáadása után a kevertetést addig folytattuk, amíg gélszerű anyagot nem kaptunk. A keletkezett gél 383 K-en szárítottuk. A további hőkezeléseket 723, 823, 923, 1023 és 1123 K-en végeztük, levegőn, 3 órán keresztül. A szulfatozás során a 383 K-en szárított gél minden grammjához  $50 \text{ cm}^3$   $0,5 \text{ mol/dm}^3$ -es kénsav oldatot adtunk, és szobahőmérsékleten, egy órán át kevertettük mágneses keverővel. A terméket mosás nélkül szűrtük, 383 K-en szárítottuk, majd magasabb hőmérsékleten, levegőn izzítottuk. A cirkónium-dioxid felületének monomolekulás szulfátréteggel történő borításához  $4 \times 10^{18} \text{ ion/m}^2$  szükséges [95]; az általunk használt szulfát mennyisége 10-100-szorosa ennek a mennyiségnek. Ennek ellenére a szulfatozatlan minták fajlagos felületére vonatkoztatott szulfát mennyiség csak a cirkónium-dioxidban gazdag minták esetében haladta meg a monomolekulás borítottságot (1,3-5,8 réteg), míg a szilícium-dioxidban gazdag mintákban egynél kisebb értéket mértünk.

A  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizátorokat cirkónium-n-propoxid (70 tömeg%-os oldat, 1-propanolban, Aldrich-termék) és titán-i-propoxid (>97%-os tisztaságú, Kanto Chemicals, Japán) homogén elegyének együttlécslapásával készítettük, az előbb ismertetett eljárással. A szulfatozást  $0,25 \text{ mol/dm}^3$ -es kénsav oldattal végeztük.

A H-ZSM-5 katalizátort az  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  *in situ* hőbontásával nyertük. A kiindulási  $\text{NH}_4^+$ -forma elemi cellájának összetétele  $(\text{NH}_4)_{4,6}\text{Na}_{0,03}\text{Al}_{5,8}\text{Si}_{90,2}\text{O}_{192}$ , azaz az alumínium 80%-a zeolitvázban foglal helyet.

### 3.2. Fajlagos felület meghatározások

A katalizátorok fajlagos felületét a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén (78 K-en) felvett nitrogénadszorpciós izotermákból számítottuk. A számításokhoz a BET-módszert alkalmaztuk. Az izoterma 0,05-0,35 relatív nyomástartományából meghatároztuk a monomolekuláris borítottság eléréséhez szükséges nitrogén mennyiségét, majd a nitrogén molekula felületigényét ismerve kiszámítottuk a fajlagos felületet. A mérések előtt a frissen előállított, szárított, katalizátorokat egy éjszakán át oxigénáramban, 723 K-en aktiváltuk, majd fél órán át evakuáltuk, ugyanezen a hőmérsékleten. A félórás kezelés után a mintát a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletére hűtöttük, és térfogatos adszorpciós mérőberendezést (BET-készüléket) alkalmazva meghatároztuk a nitrogénadszorpciós izotermákat.

### 3.3. Termogravimetriás mérések

A termogravimetriás méréseket Q-1500 D típusú derivatográfval (MOM, Budapest) végeztük, 10 fok/perc felfűtési sebesség mellett, 298-1273 K között. A kísérletek során az előzetesen 383 K-en hőkezelt, légszáraz mintákból mértünk be 200-400 mg-ot. Referenciaanyagként 1373 K-en izzított  $\alpha$ -alumínium-oxid szolgált. Azoknál a méréseknél, amelyeknél a mérhetőhöz képest túl nagy exoterm hatást tapasztaltunk, a mintát 1:1 arányban  $\alpha$ -alumínium-oxiddal hígítottuk.

### 3.4. Röntgendiffrakciós mérések

A por-röntgendiffraktogramokat Seifert 350 Debyflex 200 típusú diffraktométeren vettük fel, szobahőmérsékleten. A felvételeknél Mo  $K_{\alpha}$  sugárzást ( $\lambda = 0,7093$  nm) használtunk. A spektrumok felvétele előtt a mintákat három órán át kemencében, 723-1123 K-en izzítottuk.

### 3.5. A minták összetételének meghatározása

A minták cirkónium tartalmát röntgenfluoreszcenciás (X-Ray-Fluorescence = XRF) módszerrel határoztuk meg. A kalibráláshoz és a cirkónium tartalom meghatározásához kálium-kloriddal hígított pasztillákat készítettünk. A hígítás arányát úgy választottuk meg, hogy a detektorra érkező jel a koncentráció-jelintenzitás görbe lineáris tartományába essen.

A szulfáttartalom meghatározásához EA 1108 CHNS-O (FISONS Instruments, Olaszország) típusú készüléket használtunk. A szulfáttartalmat meghatároztuk a termogravimetriás mérések TG görbéinek szulfátvesztéshez rendelhető lépcsőjéből is.

### 3.6. Az ammónia hőmérséklet programozott deszorpciójának (TPD) mérése

Az ammónia hőmérséklet programozott deszorpciójának (Temperature-Programmed Desorption = TPD) mérését áramlásos reaktor alkalmazásával végeztük. A hőmérsékletemelés hatására a katalizátorok felületéről távozó ammónia mennyiségének mérésére hővezető-képességi (TC) detektort használtunk. A reaktor egy vákuumrendszerhez csatlakozott, ami lehetővé tette a minta evakuálását valamint azt, hogy kívánt nagyságú ammónianyomást tudjunk kialakítani a reaktortérben. A bemért katalizátor tömege minden esetben 600 mg volt. A mintát először 773 K-en, oxigénáramban aktiváltuk egy órán keresztül, ezután 30 percen keresztül evakuáltuk, majd szobahőmérsékletre hűtöttük, és 13,3 kPa nyomású ammóniát vezettünk rá. Az egyensúly beállta után 30 perces, 423 K-en történő evakuálással eltávolítottuk a katalizátor felületén gyengén kötött ammóniát. A mintát 10 K/perces fűtési sebességgel fűtöttük fel, 20 cm<sup>3</sup>/perces sebességgel héliumáramban. A reaktorból kilépő gázelegyet először egy szárazjéggel hűtött csapdán vezettük át, amit a hővezető képességi detektor követett. A detektor jelet másodpercenként hatszor számítógéppel rögzítettük. A TPD görbe alatti területből, előzetes kalibráció alapján kiszámítottuk a katalizátorok felületéről deszorbeálódott ammónia mennyiségét.

### 3.7. Infravörös spektroszkópiai mérések (FT-IR)

Az infravörös spektrumokat Nicolet 5 PC FT-IR készülékkel vettük fel. A méréseket minden esetben transzmissziós módszerrel végeztük. A piridinadszorpciót szobahőmérsékleten, míg az ammónia adszorpcióját fűthető mintatartót tartalmazó fém cellát használva 373, 473, 573 és 673 K-en vizsgáltuk. A vázrezgések tartományának vizsgálatához kálium-bromiddal hígított mintából, préseléssel pasztillákat készítettünk. A spektrumok felvétele során minden esetben 500-szor pásztáztuk végig a  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  közötti tartományt,  $4\text{ cm}^{-1}$ -es felbontás mellett.

#### 3.7.1. Piridinadszorpció mérések

A piridinadszorpció mérésekhez a poralakú mintákból préseléssel  $8\text{--}10\text{ mg/cm}^2$  vastagságú önhordó lapkákat készítettünk. A lapkákat ezután egy kvarcüvegből készített mintatartóba helyeztük. A mintatartót és a mintát a KBr ablakkal felszerelt üveg infracellán belül az infravörös fény útjába, vagy egy *in situ* hőkezelést lehetővé tevő kemencébe tudtuk emelni. Az aktiválás során a katalizátorokat egy éjszakán keresztül, 773 K-en, oxigénáramban kezeltük. A mérés kezdete előtt 30 perccel az oxigén áramot hélium áramra váltottuk, majd félórás öblítés után a mintát szobahőmérsékletre hűtöttük, és felvettük a spektrumát. Ezt követően adszorbeáltattuk a piridint, oly módon, hogy héliumáramot 273 K-re hűtött, piridint tartalmazó edénybe vezettük, ily módon biztosítva, hogy a piridin parciális nyomása a héliumban állandó ( $0,8\text{ kPa}$ ) legyen. Öt perc múltán ismét tiszta héliumra váltottunk és 30 perces öblítés után felvettük a lapka és az adszorbeálódott piridin együttes spektrumát. Ezután a mintát a kemence magasságába emeltük és 423, 523 valamint 573 K-en kezeltük 30-30 percig. Minden egyes hőkezelés után szobahőmérsékletre hűtöttük a mintát, majd rögzítettük a spektrumot. A lapkák eltérő vastagságára való tekintettel az összes spektrumot  $10\text{ mg/cm}^2$ -es lapka vastagságra számítottuk át.

### 3.7.2. Ammóniaadszorpciós mérések

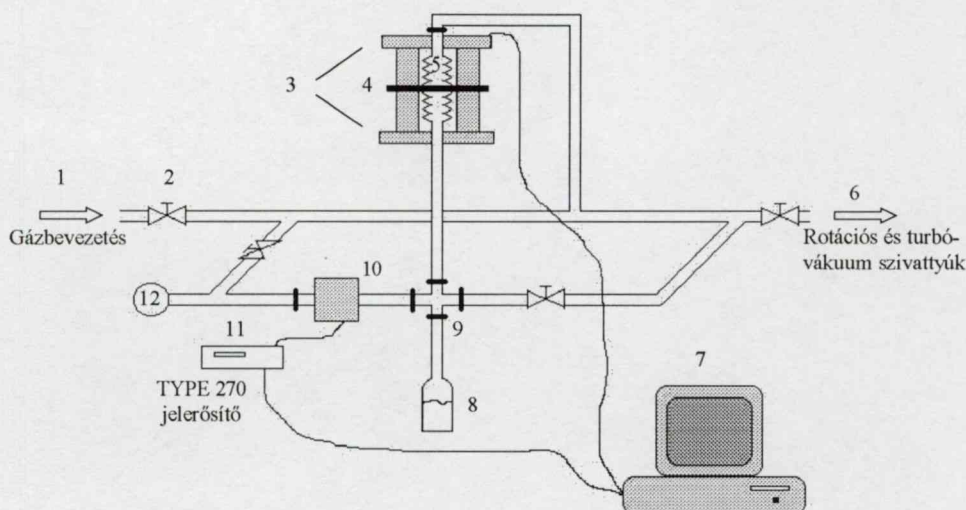
Az ammóniaadszorpciós mérésekhez szintén  $8\text{--}10\text{ mg/cm}^2$  vastagságú önhordó lapkákat használtunk. A mintákat egy  $\text{CaF}_2$  ablakokkal ellátott, fűthető infravörös cellába helyeztük, majd egy órán át, oxigén áramban,  $773\text{ K}$ -en aktiváltuk. Az aktiválást 30 perces evakuálás követte, majd a mintát szobahőmérsékletre hűtöttük, és felvettük a katalizátorok alapspektrumát. Ezt követően a katalizátorokat  $133\text{ Pa}$  nyomású ammóniával érintkeztettük, majd az ammóniát tartalmazó cellát lezártuk, a lapkát a kívánt hőmérsékletre ( $373, 473, 573, 673\text{ K}$ ) fűtöttük, és felvettük az egysugarú (single-beam) spektrumokat. A háttérpektrumok felvételekor a mintát eltávolítottuk a fény útjából. A katalizátor és az adszorbeált ammónia együttes spektrumát az adott hőmérsékleten felvett egysugarú spektrum és a háttér spektrumának arányából nyertük. Az egymásba olvadó csúcsokat csúcsfelbontással választottuk szét.

### 3.8. Frekvenciaválasz (FR) mérések

Az ammónia-TPD-hez hasonlóan a frekvenciaválasz (Frequency Response = FR) is dinamikus vizsgálati módszer. Előnyei közé sorolható, hogy alkalmazásával, adott hőmérsékleten, egyensúlyhoz közeli állapotokban követhetők az adszorpciós-deszorpciós folyamatok.

A frekvenciaválasz spektrumok felvételére alkalmas berendezés vázlatát a 13. ábrán láthatjuk. Röviden összefoglalva, a módszer a következő lépésekből áll: A vizsgálandó mintát a reaktortérbe helyezzük, aktiváljuk, majd állandó hőmérsékleten egyensúlyba hozzuk az adszorbeálandó gázzal. Ezután a reaktortérfogatot egy változtatható frekvenciájú négyszög hullám szerint perturbáljuk. Minden adott frekvenciánál mérjük a nyomásváltozást az idő függvényében (a nyomáshullámot). Háttérként mérjük az üres reaktorban lejátszódó nyomásváltozást az idő függvényében. A két nyomás-idő függvény fáziskülönbségéből és az amplitúdóik arányából meghatározunk egy komplex válaszfüggvényt. A válaszfüggvény valós és képzetes részét a perturbálás frekvenciájának függvényében ábrázolva kapjuk a frekvenciaválasz spektrumot. A spektrum valós részében egy lépcső, a képzetes részében pedig egy csúcs jelenik meg azoknál a frekvenciáknál, melyeknél a sebességmeghatározó transzportfolyamat karakterisztikus ideje közel azonos a periodikus perturbáció

karakterisztikus idejével. Ezt a frekvenciaértéket rezonanciafrekvenciának nevezzük. Egy gyengén kötött molekula esetében, melynek a deszorpciós sebessége viszonylag nagy, a rezonancia magas frekvenciaértékeknél várható. A válaszfüggvény intenzitása a térfogatváltozás (nyomásváltozás) hatására bekövetkező adszorpciós kapacitás változással, azaz az adszorpciós izoterma meredekségével arányos.



13. ábra: Az FR készülék vázlatos rajza

1. gázbevezetés, 2: szelep, 3: elektromágnesek, 4: mozgó lemez, 5: fűtató,  
6: rotációs és turbóvákuum szivattyúk, 7: számítógép A/D és D/A kártyával, 8: reaktortér, az üveggyapotban elosztatott mintával, 9: vákuum csatlakozások, 10: elektronikus vákuummérő, 11: jelerősítő, 12: referencianyomás

A frekvenciaválasz méréseket 500 mg-nyi, gondosan elporított, üveggyapotban elosztatott mintákon végeztük. A mintát a frekvenciaválasz mérésére kialakított speciális kamrába helyeztük, és ezt követően 133 Pa nyomású ammónia gázzal érintkeztettük.

Az adszorpciós egyensúly beállta után a kamra térfogatát egy változó frekvenciájú, periodikus négyszöghullám szerint változtattuk, és mértük a kamrában észlelhető nyomásváltozást. A maximális térfogatváltozás a kamra össztérfogatának  $\pm 1\%$ -a volt. A perturbáló frekvencia 0,01 és 10 Hz között változott. A válaszfüggvények Fourier-transzformációjából kapott felharmonikusok kiszámításával 90 Hz-es frekvenciáig meghatározható a válaszfüggvény.

A kísérletileg meghatározott frekvenciaválasz függvényekhez elméleti modellből levezetett frekvenciaválasz függvényeket illeszthetünk. A legjobban illeszkedő elméleti frekvenciaválasz spektrumból a szorpciós folyamat, vagy a párhuzamosan lejátszódó szorpciós folyamatok időállandóit megkaphatjuk. Az ammóniaadszorpcióra kapott FR spektrumokat jól lehetett illeszteni olyan elméleti válaszfüggvénnyel, melyet Yasuda [96] sebességhatározó adszorpciós/desorpciós lépést feltételezve vezetett le. Méréseink során 373 és 673 K között vizsgáltuk a hőmérséklet hatását.

### 3.9. Katalitikus tesztreakciók

Kísérleteink során a ciklopropán és a *n*-hexán katalitikus izomerizációját vizsgáltuk. A kétféle próbamolekula választását az indokolja, hogy a ciklopropán izomerizációja már viszonylag gyenge sav Brønsted-centrumokon is lejátszódik, míg a *n*-hexán izomerizációja erős Brønsted-savas helyeket igényel. Így lehetőségünk nyílt arra, hogy különbséget tegyünk a gyenge és az erős Brønsted-savas helyeket tartalmazó katalizátorok között. A reakciókat átáramlásos mikroreaktorban, légköri nyomáson tanulmányoztuk. Ahhoz, hogy egymással összehasonlítható, 40% alatti konverziókat mérhessünk, a ciklopropán átalakulását két különböző hőmérsékleten vizsgáltuk. A szulfátozatlan mintáknál 453 K-en, míg a szulfátozott mintáknál 333 K-en végzett mérések feleltek meg ezeknek a feltételeknek. A reaktorba bemért katalizátor tömegének változtatásával a ciklopropán térsebességét is változtattuk,  $0,87 \cdot 10^{-6}$  és  $17,3 \cdot 10^{-6}$  mol  $g_{\text{kat}}^{-1} s^{-1}$  értékek között. A *n*-hexán átalakulását  $4,16 \cdot 10^{-8}$  mol  $g_{\text{cat}}^{-1} s^{-1}$  térsebesség mellett, 423 K-en vizsgáltuk. A mérések során először a poralakú katalizátorokból pasztillákat készítettünk, ezeket aprítottuk, majd szitálással elválasztottuk a 0,25-0,50 mm közötti szemcseátmérővel jellemezhető frakciót. A szemcsékből 20-400 mg-ot mértünk be egy 4 mm átmérőjű, U-alakú kvarcreaktorba. A katalizátorágy megfelelő geometriájának kialakításához a szulfátozott mintákat, melyekből a nagyobb aktivitásuk miatt kisebb mennyiségeket használtunk, 50 mg Chromosorb W/AW DMCS (Fluka AG) kromatográfiás töltettel hígítottuk. Előzőleg meggyőződünk arról, hogy a hígító anyag a vizsgálati körülmények között inaktív. A mintákat egy éjszakán át oxigénáramban (773 K, 20 cm<sup>3</sup>/perc) aktiváltuk, majd héliumban a mérés hőmérsékletére hűtöttük. Ezt követte a tesztreakciók kivitelezése, melyek során 5 cm<sup>3</sup>/perces áramlási

sebességgel vezettük a katalizátorágyra a 10% ciklopropán/hélium vagy 6% n-hexán/hélium összetételű gázelegyet. A reaktorból kilépő termékelegyet gázkromatográffal elemeztük. A gázelegy szétválasztására Petrocol DH kapilláris oszlopot használtunk. Az első mintavétel a reakció ötödik percének leteltekor történt. A reaktánsfogyásból számított konverziókból reakciósebességet határoztunk meg. A különböző katalizátorokat a reakciósebességek alapján hasonlítottuk össze.

## 4. Az eredmények ismertetése

### 4.1. Fajlagos felület mérések

Az 1. táblázatban a minták BET-módszerrel meghatározott fajlagos felületét, valamint ammónia adszorpciós kapacitását adjuk meg. A továbbiakban a minták elnevezése a következő szabályok szerint történik: pl. a Z és az S betűk a katalizátorokban lévő oxid komponensekre ( $\text{ZrO}_2$  és  $\text{SiO}_2$ ) utalnak, a jelölés elején látható szám a minták cirkónium-dioxid tartalmát jelöli mól%-ban, míg a jelölés végén látható -S a szulfátozott mintákat jelöli.

1. táblázat

A szulfátozatlan minták összetétele, fajlagos felülete és  
NH<sub>3</sub> adszorpciós kapacitása

| A minták<br>elnevezése | Fajlagos<br>felület <sup>a</sup><br>(m <sup>2</sup> /g) | NH <sub>3</sub> adsz.<br>kapacitás <sup>b</sup><br>(mmol/g) |
|------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| S                      | 307                                                     | 0                                                           |
| 13ZS                   | 94                                                      | 0,223                                                       |
| 36ZS                   | 326                                                     | 0,454                                                       |
| 46ZS                   | 361 (218) <sup>c</sup>                                  | 0,533 (0,117) <sup>c</sup>                                  |
| 73ZS                   | 134                                                     | 0,331                                                       |
| 84ZS                   | 164                                                     | 0,165                                                       |
| Z                      | 34                                                      | 0,130                                                       |
| 50ZT                   | 77                                                      | 0,367                                                       |

<sup>a</sup> A mintákat egy éjszakán át, 773K-en, oxigénáramban aktiváltuk. A fajlagos felületeket a nitrogénadszorpciós izotermákból számítottuk, a BET módszer alkalmazásával.

<sup>b</sup> TPD mérésekből meghatározott értékek. Az ammóniával telített mintát 1 órán át szívattuk, majd az adszorbeálva maradt ammóniát programozott felfűtés mellett deszorbeáltattuk, és mennyiségét mértük. Az előkezelés 823K-en történt.

<sup>c</sup> A mintát az aktiválás előtt 3 órán át, levegőn, 1073 K-en izzítottuk.

Megállapítható, hogy a vegyes oxidok fajlagos felülete minden esetben nagyobb a tiszta cirkónium-dioxid fajlagos felületénél, és két esetben (46 ZS és 36 ZS) a tiszta SiO<sub>2</sub> fajlagos felületét is túlszárnyalja. Ez azt bizonyítja, hogy a vegyes oxidok felépítésüket és szerkezetüket tekintve az egyszerű mechanikai keveréktől különböző anyagok. Mint azt a 2. táblázatból láthatjuk, a szulfatózás hatására a minták fajlagos felülete, két kivételtől eltekintve (Z-S és 13ZS-S) csökkent.

2.táblázat

A szulfatózott minták összetétele, fajlagos felülete és NH<sub>3</sub> adszorpció kapacitása

| A minták<br>elnevezése | Fajlagos<br>felület <sup>a</sup><br>(m <sup>2</sup> /g) | NH <sub>3</sub> adsz.<br>Kapacitás <sup>b</sup><br>(mmol/g) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>c</sup><br>(tömeg %) | Zr/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>d</sup> |
|------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| S-S                    | 306                                                     | 0                                                           | 0 (0)                                                   | -                                             |
| 13ZS-S                 | 112                                                     | 0,276                                                       | 5,8 (8,1)                                               | 2,9                                           |
| 36ZS-S                 | 40                                                      | 0,111                                                       | 8,6 (-)                                                 | 2,7                                           |
| 46ZS-S                 | 195                                                     | 0,173                                                       | 15,3 (12,3)                                             | 2,7                                           |
| 73ZS-S                 | 18                                                      | 0,026                                                       | 14,3 (-)                                                | 3,9                                           |
| 84ZS-S                 | 110                                                     | 0,197                                                       | 13,8 (16,8)                                             | 4,5                                           |
| Z-S                    | 49                                                      | 0,135                                                       | 12,8 (15,3)                                             | 5,3                                           |
| 50ZT-S <sup>e</sup>    | 258                                                     | 0,560                                                       | 9,6 (-)                                                 | 4,5                                           |

<sup>a</sup> A mintákat egy éjszakán át, 773K-en, oxigénáramban aktiváltuk. A fajlagos felületeket a nitrogénadszorpció izotermákból számítottuk, a BET módszer alkalmazásával.

<sup>b</sup> TPD mérésekből meghatározott értékek.

<sup>c</sup> A termogravimetriás mérések TG görbéiből határoztuk meg. A zárójelben található értékeket automata mikroanalizátorral határoztuk meg.

<sup>d</sup> Mólarány

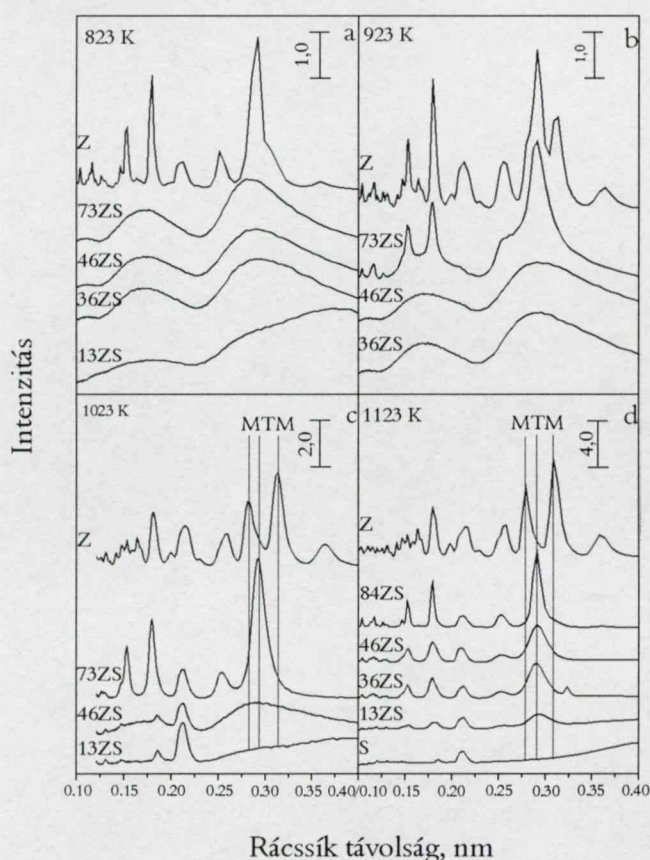
<sup>e</sup> A szulfatózás során minden gramm katalizátorhoz 5 cm<sup>3</sup> 0,25 mol/dm<sup>3</sup>-es kénsavoldatot adtunk

Ez a megfigyelés összhangban van az irodalomban található eredményekkel. A fajlagos felület csökkenését a kénsavoldattal történő érintkeztetés során lejátszódó szerkezeti átalakulások magyarázzák. Ekkor ugyanis lejátszódhat a 383 K-en szárított hidroxidok további agglomerizációja, aminek során a nagyobb méretű részecskék száma növekszik a kisebb méretű részecskék rovására, csökkentve ezzel a minták fajlagos felületét. A fajlagos

felület csökkenésének további előidézője lehet még a megkötődő szulfátcsoport is. A szulfátcsoportok ugyanis eltömhetik azokat a pórusokat, melyek a szulfátózás előtt hozzáférhetőek voltak az adszorbeálódó nitrogén számára.

## 4.2. Röntgendiffrakciós mérések

Az 14. ábrán a szulfátozatlan minták röntgendiffrakciós felvételei láthatók. Az 14/a ábrán, amelyen a 823 K-en, 3 órán át levegőn hőkezelt minták röntgendiffraktogramjai láthatók, megfigyelhető, hogy a tiszta  $\text{ZrO}_2$  ezen a hőmérsékleten már szinte teljes mértékben a tetragonális módosulatában [ $d = 0,291 \text{ nm}$ ; hkl (111)] kristályosodik, és emellett vállként megjelenik a monoklin kristálmódosulatra jellemző [ $d = 0,308 \text{ nm}$ , hkl (-111)] csúcs is.



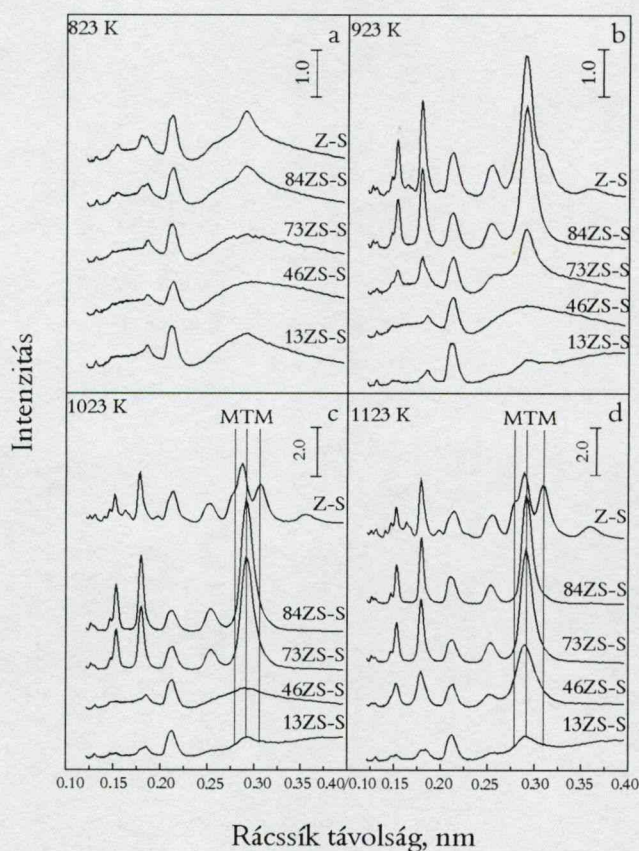
14. ábra: A szulfátozatlan minták por-röntgendiffraktogramjai. A mintákat három órán át izzítottuk a megadott hőmérsékleten. Az M a monoklin, a T a tetragonális fázisra jellemző reflexiókat jelöli.

Megállapíthatjuk tehát, hogy már viszonylag alacsony hőmérsékleten megindul a tetragonális fázis monoklinná történő átkristályosodása.

Ha a szilíciumot is tartalmazó vegyes oxidok spektrumait vizsgáljuk, akkor két széles sávot figyelhetünk meg, ami arra utal, hogy ezekben a mintákban nem jelentkezik hosszú távú rendezettség, vagyis a mintákban lévő  $\text{ZrO}_2$  kis hányada van csak kristályos állapotban. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a  $\text{SiO}_2$  hozzáadása stabilizálni tudja a  $\text{ZrO}_2$  amorf módosulatát. A kezelési hőmérséklet további emelésekor a tiszta  $\text{ZrO}_2$  esetében a monoklin kristálymódosulatra jellemző reflexiós sávok további növekedését figyelhetjük meg, és előbb vállként (14/b ábra), majd jól kifejtett csúcsként (14/c ábra) megjelenik a monoklin módosulatra jellemző második legintenzívebb sáv is [ $d = 0.279$  nm, hkl (111)].

Az 1023 K-en történő hőkezelés után a tiszta  $\text{ZrO}_2$  mintáknál már csak monoklin  $\text{ZrO}_2$ -ot találunk. A szilíciumot tartalmazó vegyes oxidok röntgendiffraktogramjait vizsgálva azt figyelhetjük meg, hogy a kristályosodás a nagyobb  $\text{ZrO}_2$ -tartalmú mintáknál indul meg alacsonyabb hőmérsékleten. Így a 73ZS mintánál már a 923 K-es hőkezelés után a mintákban lévő  $\text{ZrO}_2$  jelentős része már tetragonális formában van jelen. A kezelési hőmérséklet további emelésekor azt tapasztaljuk, hogy a többi mintában is megjelenik a tetragonális módosulatú  $\text{ZrO}_2$ . Észrevehető, hogy nagyobb cirkónium tartalmú mintáknál a sávok intenzitása is nagyobb. A vizsgált hőmérséklettartományban a vegyes oxidok egyikénél sem figyelhető meg a monoklin fázis kialakulása, ami arra utal, hogy már kis mennyiségű szilícium is stabilizálni tudja a  $\text{ZrO}_2$  metasabilis, tetragonális módosulatát.

A 15. ábrán szulfátozott minták XRD spektrumait ábrázoltuk. A 15/a ábrán a 823 K-en kezelt minták spektrumai láthatók. Ezen a hőmérsékleten a mintákban lévő  $\text{ZrO}_2$  szinte teljes egészében amorf formában van. A nagyobb cirkónium tartalmú mintáknál kis intenzitással már jelentkezik a tetragonális módosulat  $d = 0.291$  nm rácssíktávolságra jellemző csúcsa. A 923 K-en izzítás után a szulfátozott cirkónium-dioxidnál és a 84ZS-S mintánál ez a csúcs már teljesen kifejlődik, sőt a Z-S-nél vállként megjelenik a monoklin módosulat legintenzívebb [ $d = 0.308$  nm, hkl (-111)] csúcsa is. Ha összevetjük az azonos hőmérsékleten kezelt szulfátozott és szulfátozatlan minták spektrumait, akkor megállapíthatjuk, hogy az ugyanolyan összetételű szulfátozatlan mintáknál minden esetben kisebb a kristályos fázis mennyisége, mint a szulfátozottaknál (lásd 73ZS és 73ZS-S, 46ZS és 46ZS-S).



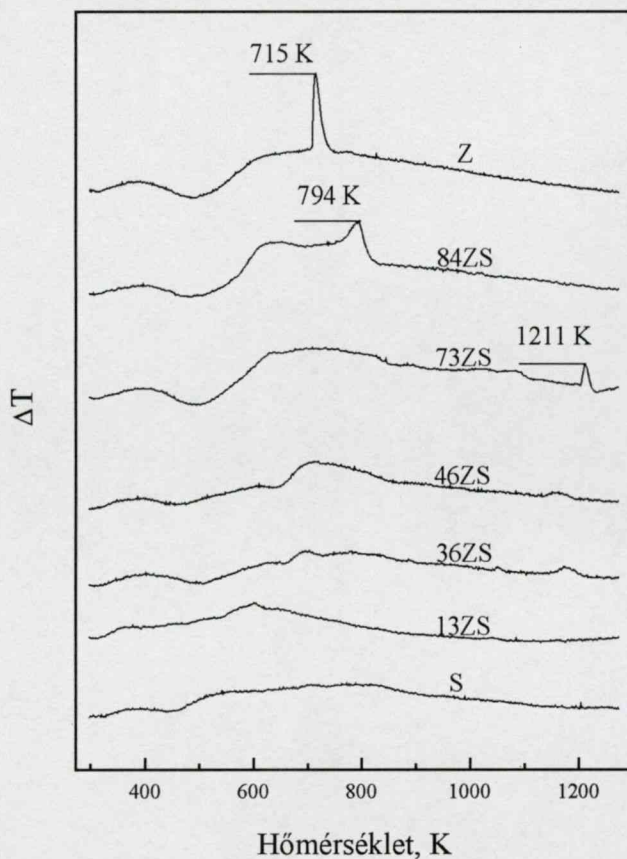
15. ábra: A szulfátozott minták por röntgendiffraktogramjai. A mintákat három órán át izzítottuk a megadott hőmérsékleteken. Az M a monoklin, a T a tetragonális fázisra jellemző reflexiókat jelöli.

Az is megfigyelhető, hogy a tiszta cirkónium-dioxid esetében a szulfát bevitelével magasabb hőmérsékleten kezdődik a tetragonális–monoklin fázisátalakulás. A magasabb hőmérsékleten történő hőkezelések során elindul a szulfátvesztés folyamata (lásd 17. ábra). Az 1123 K-en izzított Z-S mintánál is megfigyelhetők még a tetragonális fázisra jellemző reflexiók. Ez összhangban van Ward és Ko eredményeivel [31]. Termogravimetriás méréseik során 973 és az 1073 K közötti szulfátvesztés csúcsán kívül 1148 K-nél is találtak egy csúcsot, ami feltehetően az éleken kötött szulfátcsoportok bomlásához rendelhető. Eredményeik szerint 1173 K-es hőkezelés után távozik az összes szulfát a felületről, és csak ezután alakulhat ki a cirkónium-dioxid monoklin kristálmódosulata. Ezzel magyarázható, hogy amíg a szulfátotlan cirkónium-dioxidnál 1123 K-es hőkezelés után csak monoklin módosulatot tudtunk megfigyelni, addig a szulfátozott mintáknál a monoklin módosulat

mellett még jelentős a tetragonális fázisra jellemző reflexiók intenzitása. A monoklin fázis megjelenését azzal magyarázzuk, hogy a mi mintáinknál valamivel alacsonyabb hőmérsékleten játszódik le az éleken kötött szulfát bomlása, vagyis az 1123 K-es hőkezelés hatására már az éleken kötött szulfát jelentős része eltávozik, és a visszamaradt kevés szulfát már nem tudja teljes mértékben stabilizálni a tetragonális módosulatot.

#### 4.3. Termogravimetriás mérések

A 16. ábrán a szulfátozatlan minták DTA görbéi láthatók. A felfűtés során először a fiziszorbeált víz és oldószermolekulák távoznak 400-500 K között, amit endoterm hőeffektus kísér.



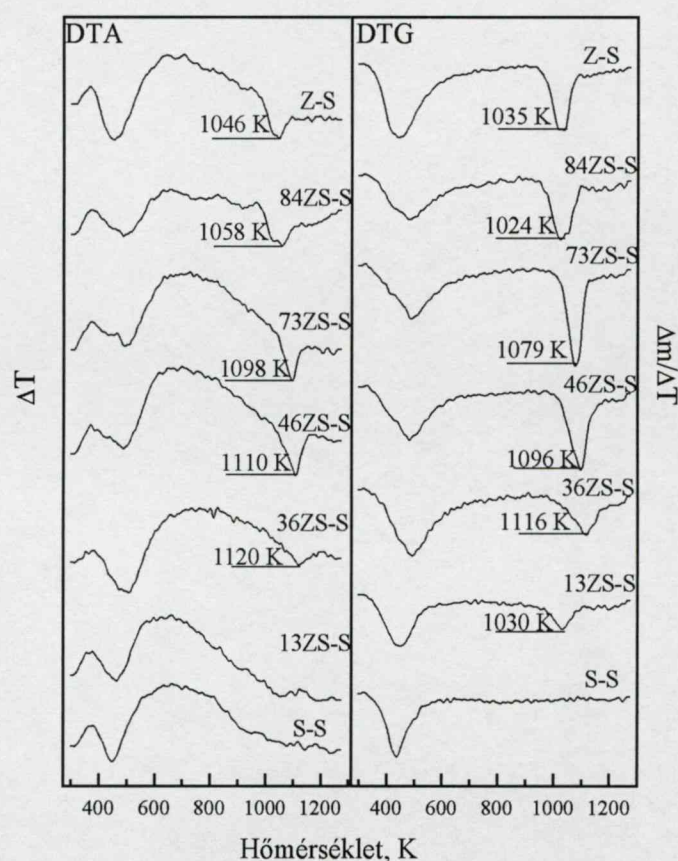
16. ábra: A szulfátozatlan minták DTA görbéi. A bemért minták tömege 200-400 mg volt. A spektrumokat 10 K/perc felfűtési sebesség mellett vettük fel.

Ennél valamivel magasabb hőmérsékleten lejátsszódik az előállítás során visszamaradt szerves molekulák oxidációja és a hidroxil-csoportok kondenzációs polimerizációja. A két folyamat együttes hatásának eredménye a 600 K körüli széles exoterm sáv. A felső három spektrumon (Z, 84ZS és 73ZS) a 715, 794 és 1211 K-en jelentkező éles exoterm csúcs a cirkónium-dioxid fázisátalakulásához rendelhető. Megjelenésükért az amorf fázis tetragonálissá történő kristályosodásakor felszabaduló hő a felelős. Méréseink során végig a monoklin fázis kialakulásának kedvező hőmérséklettartományban dolgoztunk. Az alacsony hőmérsékleten megfigyelt metastabilis tetragonális fázis megjelenésének magyarázata a következő: a monoklin fázis nem a felfűtés vagy az izzítás, hanem a hűlés során alakul ki [57]. A felfűtés során el kell érni egy kritikus hőmérsékletet, amelyről lehűlve a metastabilis tetragonális fázis a stabilis monoklin formává alakulhat. Ha azonban a cirkónium-dioxid mellett más komponens is jelen van (szilícium-dioxid, szulfát csoport), akkor ez a hőmérsékletkülöbség magasabb értékre tolódik. A 46ZS és az ennél nagyobb szilícium-dioxid tartalmú minták DTA görbéin nem látható az éles exoterm csúcs, amivel összhangban van az, hogy az 14. ábrán látható XRD spektrumokon sem találunk kristályos fázisra utaló reflexiókat. Az 1123 K-en,  $d=0,291$  nm-nél megjelenő kis intenzitású csúcsok megjelenését a három órán át tartó, folyamatos hőhatás magyarázza, ugyanis a termogravimetriás mérések során csak a felfűtési program szerinti rövid ideig van ilyen magas hőmérsékleten a minta, ami nem elegendő az átrendeződések lejátsszódásához.

A termogravimetriás mérések is alátámasztják tehát azt a feltételezést, hogy a szilícium-dioxid stabilizálni tudja cirkónium-dioxid amorf módosulatát. A szilícium molarányának növekedésével az amorf-tetragonális átalakulás magasabb hőmérsékletre tolódik, miközben csökken az exoterm csúcs alatti terület. A nagyobb szilícium-dioxid tartalmú mintáknál ez a csúcs meg sem jelenik a vizsgált hőmérséklettartományban.

A 17. ábrán a szulfátozott minták DTA és DTG görbéit ábrázoltuk. A DTA görbék alacsony hőmérsékletű szakaszán, 450 K környékén, a vízvesztés endoterm csúcsa látható. Ezt követi az 550 K-től 700 K-ig húzódó széles exoterm csúcs, mely a fentiekhez hasonlóan itt is a kondenzációs- valamint a visszamaradt szerves molekulák oxidációs reakcióihoz rendelhető. Az 1040-1120 K közötti éles endoterm csúcsok a szulfátvesztés csúcsai. A szulfáttal kezelt szilícium-dioxidnál (S-S) hiányzik a magas hőmérsékletű endoterm csúcs, ami arra utal, hogy a tiszta szilícium-dioxid felületén nem kötődnek meg a szulfátcsoportok.

A csúcsok helye a szilíciumtartalom növekedésével magasabb hőmérséklet felé tolódik. Ennek a magyarázata a következő: a szilícium bevitelével a szulfát megkötésére képes cirkónium-dioxid szigetecskék egymástól távolabb kerülnek és a fajlagos felület növekedésével (lásd az 1. és 2. táblázatot) felületegységre jutó szulfátcsoportok száma is csökken. Bedilo és csoportja különböző mennyiségű szulfátot tartalmazó szulfátzott cirkónium-dioxid sorozatot vizsgálva megállapította, hogy a szulfát mennyiségének növekedésével alacsonyabb hőmérsékletre tolódik a szulfátvesztéshez rendelhető csúcs [97]. Ebből az a következtetés vonható le, hogy a kisebb felületi szulfátsűrűség következményeként nehezebbé válik a kén-dioxid eltávozása a felületről, ami azzal magyarázható, hogy a kén-dioxid eltávozásakor keletkező hibahelyek könnyebben rekombinálódnak szulfátban gazdag környezetben.



17. ábra: A szulfátzott minták DTA és DTG görbéi. A bemérés 200-400 mg volt. A spektrumok felvételénél 10 K/perc felfűtési sebességet alkalmaztunk.

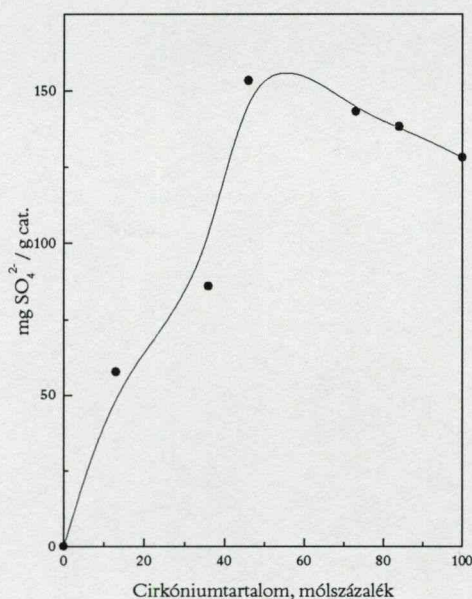
Az is nyilvánvaló, hogy az a szulfátcsoport, amelyik olyan cirkónium atomhoz kötődik amelynek szilícium a szomszédja, más kémiai környezetben van, mint egy tömbi fázisban lévő cirkónium atomhoz kötött szulfátcsoport.

A szilíciumtartalom növekedésével növekszik a cirkónium diszperzitása a rendszerben, ugyanis növekszik a szilícium szomszédokkal rendelkező cirkónium atomok száma. A kísérleti eredményekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az ilyen környezetben lévő cirkónium erősebben köti a szulfátcsoportot, aminek eredményeképpen a szulfátvesztés magasabb hőmérsékleten játszódik le.

A DTG görbéken két csúcs látható. A 400-600 K között látható csúcs az adszorbeált víz távozásával járó tömegvesztéshez, míg az 1030-1120 K közötti csúcs a szulfátvesztéshez rendelhető. A szulfáttal kezelt szilícium-dioxidnál a DTA görbéhez hasonlóan itt sem látható magas hőmérsékletű csúcs. A 13ZS-S mintánál viszonylag alacsony hőmérsékleten, 1030 K-nél távozik a szulfát. Ezt azzal magyarázzuk, hogy az alacsony cirkónium-dioxid tartalomtól kifolyólag ennél a mintánál a szulfátcsoportok gyengébben és más módon kötődnek (pl. két fog helyett egy foggal) mint a több cirkónium-dioxidot tartalmazó minták esetében. A kisebb kötéserősség és a kevés megkötött szulfát (kb. 60 mg/g<sub>kat</sub>) eredményezi azt, hogy a DTA

mérésnél ennél a mintánál nem tapasztaltuk a szulfátvesztéshez kapcsolódó endoterm csúcsot. Az alacsony felületi szulfátkoncentrációval magyarázzuk azt is, hogy a Z-S DTG görbéjén nem látható az 1123K feletti, az éleken kötött szulfát távozásához rendelhető csúcs.

A 18. ábrán a ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> katalizátorok felületén megkötött szulfát tömegét ábrázoltuk a cirkónium tartalom függvényében. A megkötött szulfát mennyiségét a TG görbékből számítottuk. Az ábrán jól látható, hogy a cirkónium molarányának növekedésével növekszik a megkötött szulfát mennyisége. A 46 ZS-S mintánál eléri a kb. 150 mg/g<sub>kat</sub> értéket, és ezután már lényegében nem változik. A minták



18. ábra: A különböző összetételű vegyes oxidok szulfáttartalma, a TG mérésekből számítva.

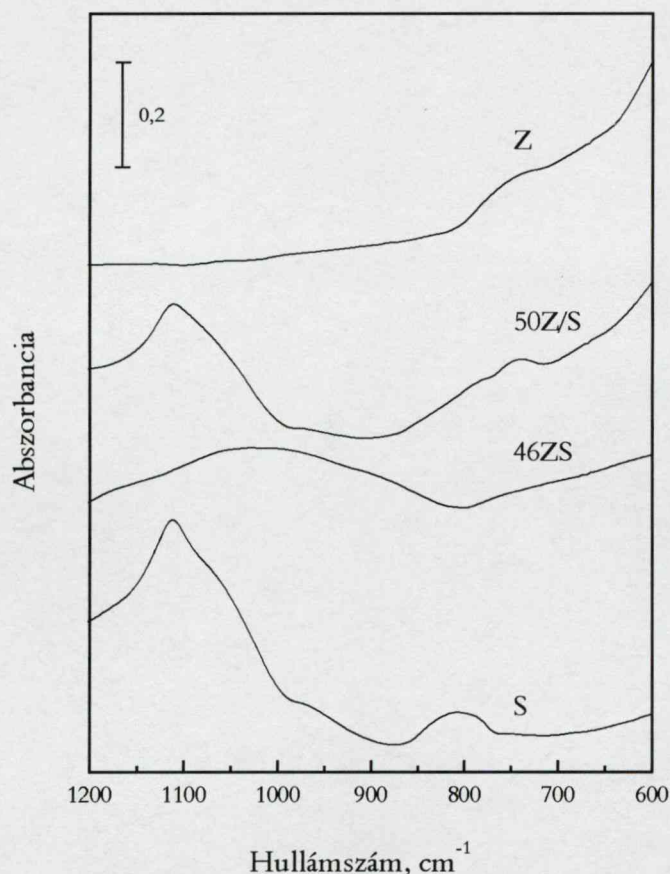
szulfátozás előtti fajlagos felületét valamint a szulfátozási lépésben alkalmazott nagy szulfátfelesleg tényét figyelembe véve azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a  $150 \text{ mg/g}_{\text{kat}}$  érték a megköthető szulfátmennyiség maximumát jelenti. Alacsonyabb cirkónium-dioxid tartalomnál a nagyobb fajlagos felület biztosítja azt, hogy megfelelő mennyiségű szulfátmegkötésre alkalmas központ kerüljön hozzáférhető helyre. A tiszta cirkónium-dioxidnál pedig a kis fajlagos felület és a megkötött szulfátalakulatok térigénye szab határt a megkötődő szulfát mennyiségének.

#### 4.4. Infravörös spektroszkópai mérések

Az infravörös spektrumok  $600\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  közötti tartományát felölelő részén a kation-oxigén kötések vegyértékrezgéseinek és a kation-oxigén-kation kötések deformációs rezgéseinek sávjai találhatók.

A 19. ábrán a tiszta cirkónium-dioxid (Z), a tiszta szilícium-dioxid (S), az együttlesapással előállított, és a két komponenst hozzávetőlegesen ugyanabban a mennyiségben tartalmazó vegyes oxid (46ZS), valamint a két tiszta komponensből mechanikai keveréssel előállított 50-50 mól százalékos tartalmú minta (50 Z/S) infravörös spektrumának vázrezgéseket tartalmazó részét láthatjuk. A szakirodalomban közöltekkel összhangban a szilícium-dioxid spektrumán  $1170$ ,  $1100$  és  $810 \text{ cm}^{-1}$ -nél találtunk sávokat, míg a cirkónium-dioxid esetében az egyetlen,  $735 \text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező sávot figyeltünk meg. Az ábrából kitűnik, hogy az együttlesapással és a mechanikai keveréssel előállított vegyes oxidok spektrumai egymástól teljesen eltérő képet mutatnak. Míg a mechanikai keverék spektruma közelítőleg a két tiszta komponens spektrumának az összegeként értelmezhető, addig az együttlesapással nyert vegyes oxid spektrumáról teljesen hiányoznak az összetevők jegyei, és egy elnyúló, széles sávot láthatunk  $800\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$  között. Ez a megfigyelés alátámasztja, hogy az általunk választott előállítási mód alkalmazásával homogén összetételű vegyes oxidokat sikerült előállítanunk, melyekben az egyszerű mechanikai keverékekben található Si-O-Si és Zr-O-Zr kötésekön kívül Si-O-Zr kötések is megtalálhatók, ami új fizikai-kémiai tulajdonságokat ad a vegyes oxidoknak. Meg kell jegyezni, hogy az

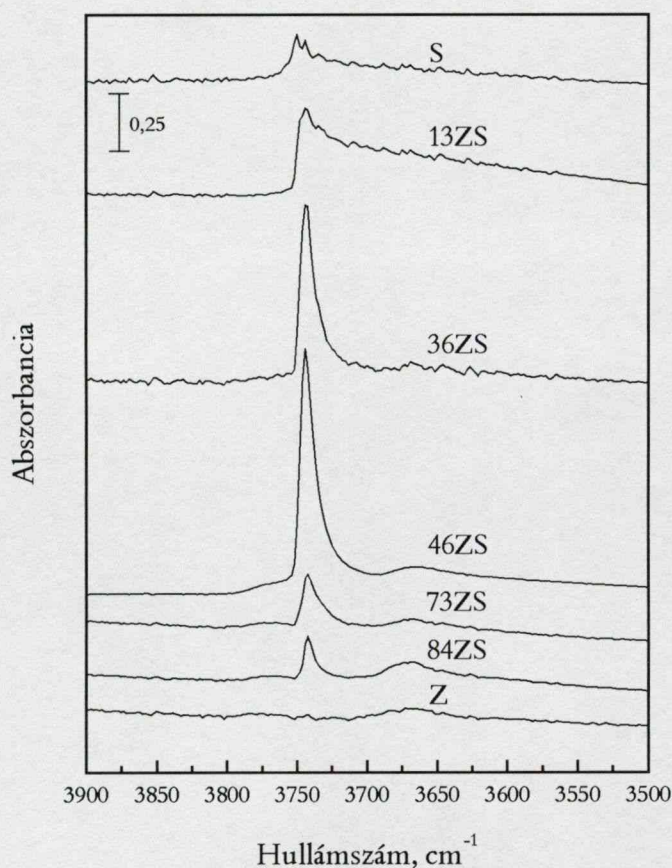
irodalomban egymástól eltérő vélemények alakultak ki a Zr-O-Si kötéshez rendelhető sáv helyéről ( $1070\text{ cm}^{-1}$ ,  $980$ ,  $945\text{ cm}^{-1}$ ). Mi ebben a tartományban éles sávot nem találtunk.



19. ábra: A tiszta komponensek (Z,S), valamint az együttelecsapással (46ZS) és a mechanikai keveréssel előállított(50Z/S) vegyes oxidok IR spektrumai.

A 20. ábrán a szulfátozatlan katalizátorok  $-\text{OH}$  vegyértékrezgési tartományának infravörös spektrumait láthatjuk. Az összes szilícium-dioxidot tartalmazó minta spektrumán megfigyelhető az izolált szilanol csoportokhoz rendelhető  $3740\text{ cm}^{-1}$  körüli sáv. A tiszta cirkónium-dioxidnál  $3670\text{ cm}^{-1}$ -nél találunk egy csúcsot, amely a kettő vagy több cirkóniumatomhoz kötődő hidroxilcsoportokhoz rendelhető. Ez a sáv csak a tiszta cirkónium-dioxid, valamint a magas cirkónium-dioxid tartalmú minták spektrumain található meg. A szilanol csúcsok területét a cirkónium-tartalom függvényében ábrázolva

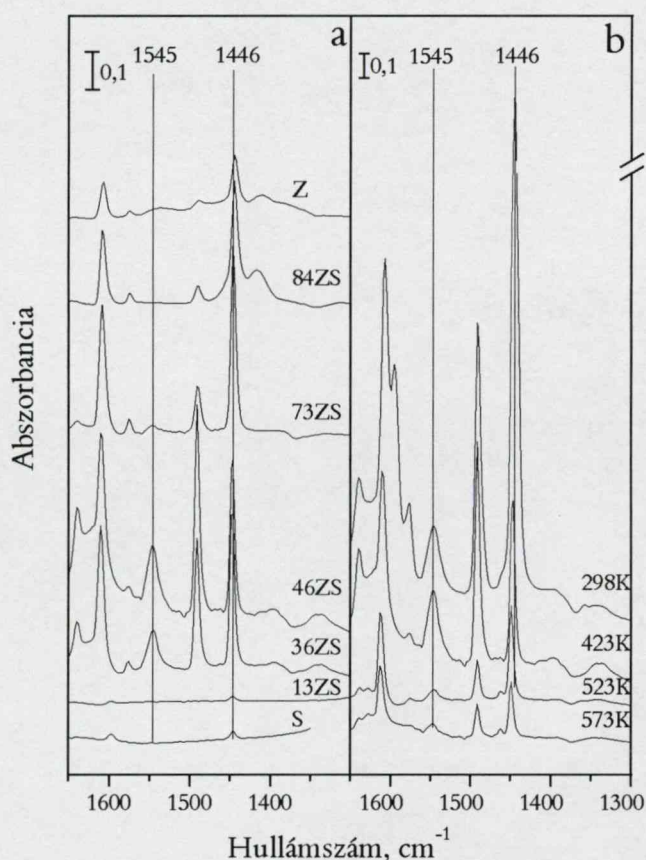
megállapíthatjuk, hogy az a 46ZS jelzésű mintánál éri el a legmagasabb értéket, vagyis nem arányos a minták szilícium-dioxid tartalmával. Azt is megfigyelhetjük, hogy a hidroxilsáv intenzitása és a minták fajlagos felülete között sincs egyszerű lineáris összefüggés.



20. ábra: A  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidok hidroxil sávjainak vegyértékrezgési tartománya. A mintákat egy éjszakán keresztül, 773K-en, oxigénáramban aktiváltuk. Minden spektrumot  $10 \text{ mg/cm}^2$  mintavastagságra számítottunk át.

Az oxidfelületeken adszorbeálódott piridinre jellemző sávok az  $1300\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$  közötti tartományban jelentkeznek, és frekvenciájuk egyértelműen meghatározza, hogy milyen típusú kölcsönhatás alakult ki a felület és az adszorbeált piridin molekula között. A Lewis-savas helyekhez koordinált piridinnek  $1620, 1557, 1490$  és  $1445 \text{ cm}^{-1}$  környékén jelennek meg sávjai. A Brønsted-savas helyek által protonált piridinre jellemző sávok  $1638, 1620, 1545$  és  $1490 \text{ cm}^{-1}$ -nél láthatók, míg a felülethez gyengén, hidrogénhidas kölcsönhatással kapcsolódó piridin sávjait  $1614, 1593, 1490$  és  $1438 \text{ cm}^{-1}$ -nél találjuk.

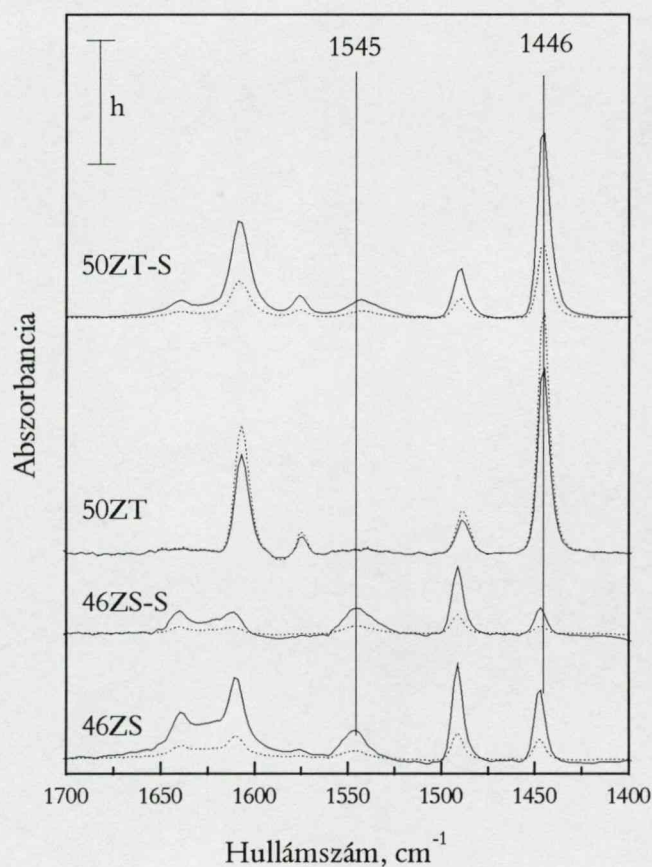
A 21/a. ábrán a tiszta komponensek és a különböző összetételű vegyes oxidokon adszorbeált piridin infravörös spektrumait mutatjuk be.



21. ábra: A piridin infravörös spektrumának változása a vegyes oxidok összetételének (a) és a héliumos öblítés hőmérsékletének (b) függvényében. Az (a) ábrán látható spektrumokat félórás, 423 K-es öblítés után rögzítettük. A (b) ábrán a 46ZS minta spektrumai láthatók. A mintákat 773 K-en, oxigénáramban aktiváltuk egy éjszakán át. A piridint szobahőmérsékleten adszorbeáltattuk, öt percig, 0,8 kPa nyomáson, amit 30 perces héliumos öblítés követett a megadott hőmérsékleten. A spektrumokat minden esetben szobahőmérsékleten vettük fel.

A 21/b ábrán pedig a piridinadszorpciót követő héliumos öblítés hőmérsékletének hatását vizsgáltuk, egy adott összetételnél (46ZS). Megállapítható, hogy a tiszta oxidok, valamint a szilíciumban és a cirkóniumban leggazdagabb vegyes oxidok (84ZS és 13ZS) nem képesek protonálni a piridint az általunk választott kísérleti körülmények között. A többi minta spektrumán 1545 cm<sup>-1</sup>-nél egy új csúcs jelenik meg, ami azt bizonyítja, hogy a köztes

összetételű vegyes oxidokon, a szintézis során Brønsted-savas helyek képződtek. A tiszta  $\text{SiO}_2$  és a 13ZS minták kivételével az összes mintán éles sávot láthatunk  $1446\text{ cm}^{-1}$ -nél, ami a Lewis-savas centrumok jelenlétére utal. A jellemző sáv intenzitása arra utal, hogy a legtöbb Brønsted-savas hely a 46ZS mintán van. Mint az a 21/b ábrán látható, ennél a katalizátornál az 573 K-en történő, harminc perces héliumos öblítés után is megtalálható az  $1545\text{ cm}^{-1}$ -es sáv. A szobahőmérsékletű öblítés után még a hidrogénhidas kötéssel kapcsolódó piridin sávját is megtaláljuk  $1593\text{ cm}^{-1}$ -nél, azonban ez a sáv a 423 K-es öblítést követően már teljesen eltűnik.



22. ábra: A szulfátozatlan és a szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  és  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  vegyes oxidokon adszorbeált piridin infravörös spektruma. A kísérleti körülmények ugyanazok voltak, amiket a 21/a ábrán látható spektrumok felvétele közben alkalmaztunk. Az abszorbancia értékeket  $10\text{ mg/cm}^2$  mintavastagságra (folytonos vonalak,  $h=0,5$ ), illetve  $1\text{ m}^2/\text{g}$  fajlagos felületre számítottuk át (szaggatott vonalak,  $h=0,005$ ).

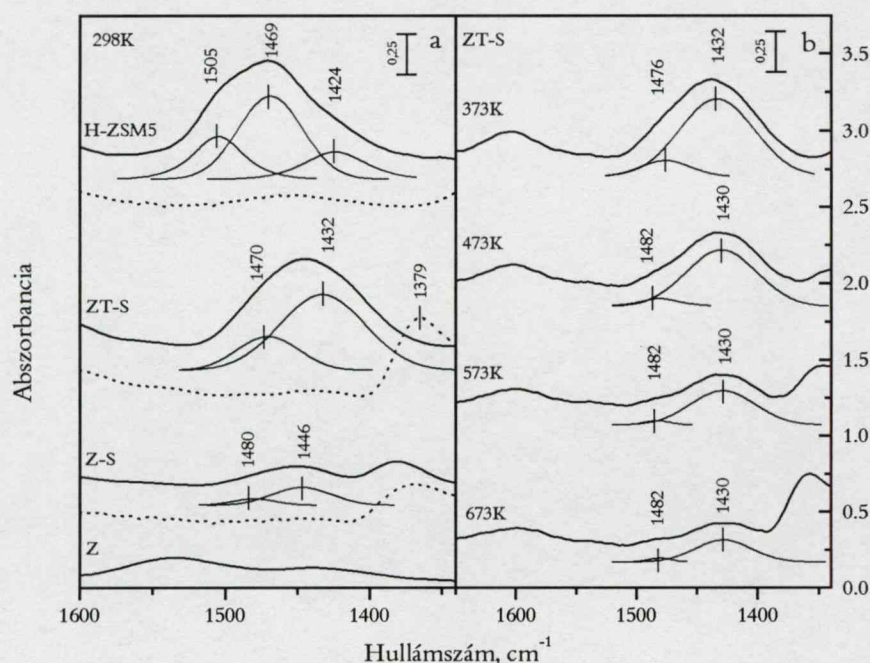
Az 523 és az 573 K-en történő öblítés hatására a Brønsted- és a Lewis-savas helyekhez koordinált piridin sávjának intenzitása egyaránt csökkent, de kis intenzitással mindkét sáv megmaradt.

A 22. ábrán az 50ZT és a 46ZS valamint szulfátozott származékaik piridinadszorpciós infravörös spektrumait láthatjuk. Az  $1446\text{ cm}^{-1}$ -nél látható csúcsok arra utalnak, hogy mind a négy katalizátor Lewis-savas helyeket tartalmaz. Érdekes megfigyelni, hogy a vegyes oxidok közül csak 46ZS mintánál jelentkezik a Brønsted-savas helyekre jellemző,  $1545\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező sáv. A szulfátcsoportok bevitele után az 50ZT-S katalizátoron is kialakulnak a Brønsted-savas helyek. A 22. ábrán szaggatott vonallal megrajzolt spektrumok az azonos fajlagos felületre vonatkoztatott abszorbanca értékeket mutatják. Az eredmények azt mutatják, hogy a szulfátozás hatására az 50ZT mintán a Brønsted savas helyek kialakulásával párhuzamosan jelentős mértékben csökken a Lewis-savas helyeken kötött piridin koncentrációja. A 46ZS minta esetében a szulfátozásnak nincs jelentős hatása a felületi piridin koncentrációra.

A 23. ábrán a tiszta  $\text{ZrO}_2$ , a szulfátozott  $\text{ZrO}_2$ , a szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  és a H-ZSM-5 minták ammóniaadszorpció után rögzített infravörös spektrumai láthatók. A szulfátozott mintáknál  $1379\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkezik a szulfát csoportok deformációs rezgéséhez rendelhető sáv (szaggatott vonal). A H-ZSM-5 spektrumán ebben a hullámszámtartományban nem találtunk sávot. Az ammónia adszorpcióját követően egy  $1350\text{ cm}^{-1}$ -től  $1550\text{ cm}^{-1}$ -ig elnyúló, széles sávot találtunk. Ez a sáv az ammóniumionokban lévő N-H kötések deformációs rezgéseire is rendelhető. Az ammónia adszorpciója után a szulfátsáv az irodalomban közöltekkel összhangban, alacsonyabb hullámszámok felé tolódott [35, 86]. A jelenség magyarázata a következő: az ammóniamolekula adszorpciója megnöveli az elektronsűrűséget az oxid felületén, és ennek következtében csökken az S=O kötés kötésrendje. A hőmérséklet emelésével csökken az egyensúlyi ammóniaboritottság, és a szulfátsáv fokozatosan a nagyobb hullámszámok felé tolódik. A ZT-S mintánál az ammónia 298 K-en történő adszorpcióját követően a szulfátsáv teljes egészében az alacsonyabb hullámszámok felé tolódik, míg a Z-S mintánál az eltolódott sáv mellett az eredeti hullámszámnál is található egy kisebb intenzitású sáv (az eltolódott sáv kívül esik a 23. ábrán ábrázolt hullámszám tartományon, és  $1310\text{ cm}^{-1}$  környékén jelentkezik). Ez a jelenség úgy

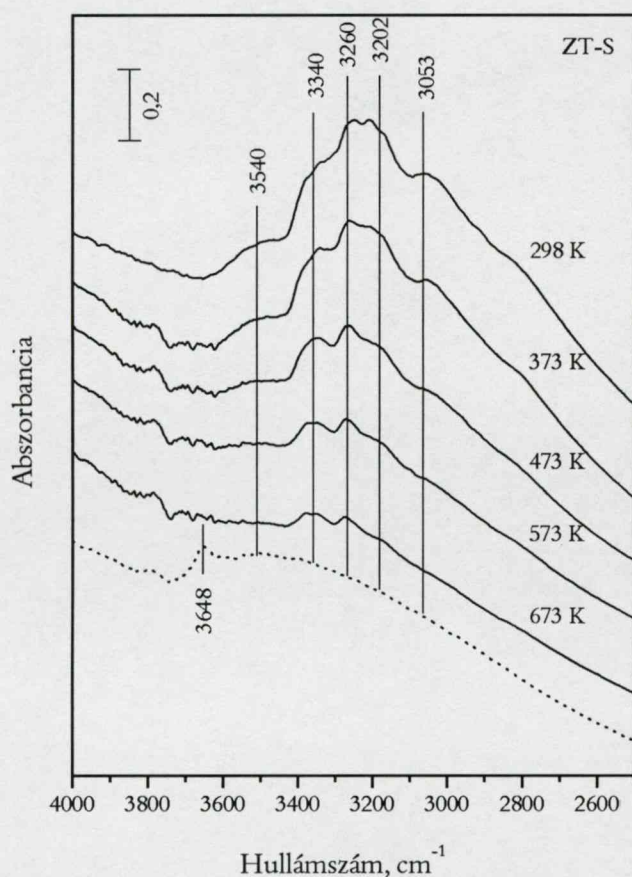
magyarázható, hogy a Z-S minták tömbi fázisában olyan szulfátcsoportok találhatók, melyekre a felületen adszorbeálódott ammónia nem tud hatást kifejteni.

Az  $1350\text{ cm}^{-1}$ -től  $1550\text{ cm}^{-1}$  közötti széles sávot egy számítógépes program segítségével összetevőire bontottuk. A mérések során alkalmazott legmagasabb hőmérsékleten,  $673\text{ K}$ -en, ahol a legkisebb az egyensúlyi ammónia borítottság, a széles sávot a H-ZSM-5-nél két sávra ( $1400$  és  $1450\text{ cm}^{-1}$ ) tudtuk bontani, míg a Z-T-S és a ZT-S esetében csak egy  $1430\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező sávot találtunk. Alacsonyabb hőmérsékleteken, azaz magasabb ammónia borítottságoknál, az összes mintánál egy újabb összetevőt találtunk,  $1480$ - $1505\text{ cm}^{-1}$  között. Értelmezésünk szerint a felbontással nyert csúcsok az N-H kötések deformációs rezgéseire rendelhetők. A csúcs helyzetét az határozza meg, hogy a N-H kötés protonja milyen erősségű hidrogénhid kölcsönhatásban vesz részt.



23. ábra: Az adszorbeált ammónia infravörös spektrumai. Az (a) ábrán a különböző katalizátorok szobahőmérsékleten felvett spektrumai, a (b) ábrán pedig a szulfátzott  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  különböző hőmérsékleteken felvett spektrumai láthatók. A mintákat oxigénáramban, 60 percig aktiváltuk, majd 30 percig evakuáltuk. Ezután szobahőmérsékleten,  $133\text{ Pa}$  nyomású ammóniával érintkeztettük az adszorpció egyensúly beálltáig, majd az adott hőmérsékleten felvettük a spektrumokat. A szaggatott vonalakkal a katalizátorok alapspektrumát ábrázoltuk. Az ábrán láthatók még a széles sávok felbontásával nyert csúcsok is (vékony vonalak).

Mint az a 23. ábrán megfigyelhető az  $1480\text{--}1505\text{ cm}^{-1}$  között látható sáv intenzitása gyorsan csökken, amint a hőmérséklet emelésével csökken az egyensúlyi ammónia borítottság. Ennek fényében ezt a sávot azon N-H csoportok deformációs rezgéseirez rendeljük, melyek a második adszorpciós rétegben lévő ammóniamolekulák nitrogénjeinek nemkötő elektronpárjával létesítenek hidrogénhid kötést. Ismert, hogy az asszociáció mértékének növekedésével az N-H kötés deformációs rezgéséhez rendelhető sávok hullámszáma növekszik, míg a vegyértékrezgésekhez rendelhető sávok hullámszáma csökken. A 24. ábrán a ZT-S mintán különböző hőmérsékleteken felvett ammónia adszorpciós spektrumok N-H vegyértékrezgési tartományát ábrázoltuk.



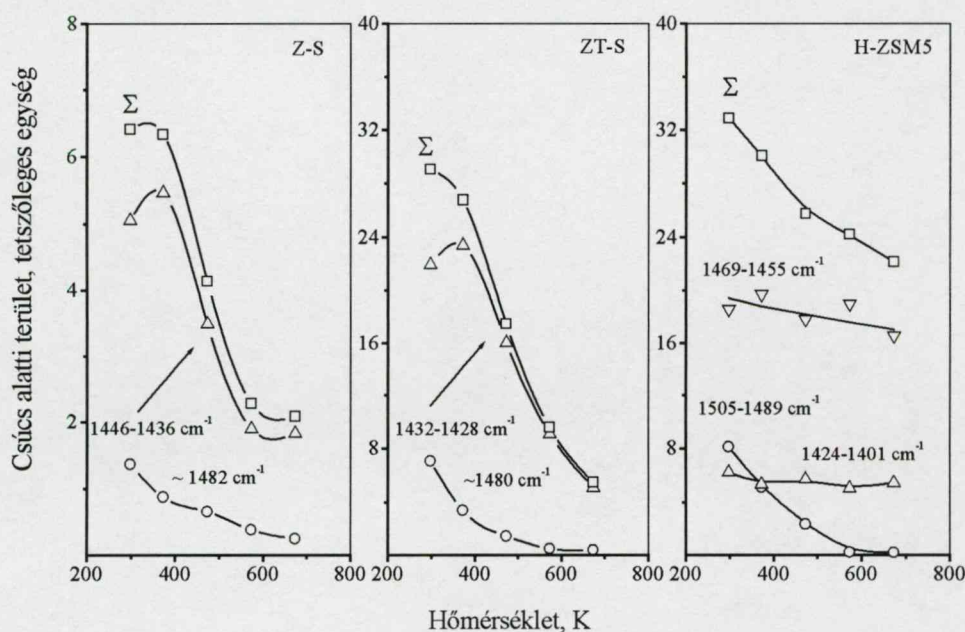
24. ábra: A szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$  katalizátoron adszorbeálódott ammónia N-H vegyértékrezgéseinek infravörös spektruma (a 23/b ábrán látható spektrum egy másik részlete, a mérés körülményit lásd ott).

Megfigyelhető, hogy a  $3053\text{ cm}^{-1}$ -nél talált csúcs, és a sávfelbontás során a deformációs rezgések tartományában  $1480\text{--}1505\text{ cm}^{-1}$  közötti csúcs a hőmérsékletemelés hatására gyorsan veszít intenzitásából, és már viszonylag alacsony hőmérsékleten ( $473\text{ K}$ ) mindkettő teljesen eltűnik. Ebből arra következtettünk, hogy ezek a sávok egyazon képződményhez tartoznak. A képződmény kis termikus stabilitása alátámasztani látszik azt a feltételezésünket, hogy megjelenésük a második adszorpciós rétegben lévő ammóniamolekulák és az ammóniumionok közötti perturbáció következménye.

A  $673\text{ K}$ -es hőkezelés során a második koordinációs szférában kötött ammónia teljes mértékben deszorbeálódik. Így ezen a hőmérsékleten a felületi oxidionokkal kölcsönhatásban lévő  $\text{NH}_4^+$ -ionok rezgéseinek spektrumát láthatjuk. A H-ZSM-5 spektrumán  $1424\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő sáv a leggyengébb báziserősségű felületi oxidionnal kölcsönhatásban lévő N-H csoportok deformációs rezgéseire rendelhető ( $\text{N-H}\cdots\text{O-Zeol}$ ). A legkevésbé bázikus oxid ionok a legerősebb Brønsted-savas helyek konjugált bázisai. A többi felületi oxidion erősebb bázis, ami azt eredményezi, hogy az N-H csoportokkal erősebb hidrogénhidas kölcsönhatást tudnak kialakítani. Az  $1469\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező sávot az ezekkel az oxidionokkal kölcsönhatásban lévő N-H csoportok deformációs rezgéseire rendeljük. A vonatkozó irodalomban Fripiat és mtsi. [98] hasonló módon értelmezték a zeolit felületek és a rajtuk adszorbeálódott ammónia kölcsönhatását. A szulfátzott oxidok spektrumát felbontva csak egy sávot találtunk,  $1430\text{ cm}^{-1}$  környékén. Ez úgy értelmezhető, hogy a szulfátzott oxidok felületén csak egyféle báziserősséggel jellemezhető oxidion található, melynek erőssége a zeolit felületén lévő kétféle oxidion báziserőssége közé esik (lásd a 23. ábrát).

Az oxidfelületeken adszorbeált  $\text{NH}_3$  és  $\text{NH}_4^+$ -ionok deformációs rezgése az  $1600\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$  közötti tartományban, valamint  $1680\text{ cm}^{-1}$  környékén is jellemző adszorpciós sávokat adnak. Ezek a sávok azonban nem elég intenzívek ahhoz, hogy egyértelmű következtetésekre juthassunk belőlük. A spektrumok  $1300\text{ cm}^{-1}$  alatti tartománya nem tartalmaz érdemleges információkat, ugyanis ebben a tartományban az oxidok elnyelése olyan nagy, hogy lehetetlenné teszi adszorbeált molekulák rezgéseinek követését. Ez alól csak a tiszta cirkónium-dioxid kivétel, melynél  $1125$  és  $1214$  és  $1600\text{ cm}^{-1}$  környékén találtunk az adszorbeált ammónia molekula N-H kötéseinek deformációs rezgéseire rendelhető sávokat.

A 25. ábrán a H-ZSM-5, a ZT-S és a Z-S minták infravörös spektrumainak 1400-1505  $\text{cm}^{-1}$  között azonosított sávjainak integrált abszorbanciáját ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében. Az infravörös, az  $\text{NH}_3$ -TPD és a frekvenciaválasz mérések eredményei (az utóbbi kettőt lásd később) alátámasztják, hogy 133 Pa-os egyensúlyi ammónianyomás mellett 573 K-ig a H-ZSM-5 csaknem mindegyik Brønsted-savas protonja ammóniához kötött, azaz  $\text{NH}_4^+$  formában van jelen. A 25. ábrán megfigyelhetjük, hogy a H-ZSM-5 spektrumán az 1469-1455 és a 1424-1401  $\text{cm}^{-1}$  közötti sáv integrális abszorbanciája nem változik számottevően a hőmérsékletemeléskor hatására. Ez egy érdekes jelenség, ugyanis a második koordinációs szférában lévő ammónia távozásával (1480-1505  $\text{cm}^{-1}$  közötti tartomány) növekszik a koordinációban részt nem vevő N-H csoportok száma, és ennek pedig intenzitásnövekedést kéne eredményeznie az alacsonyabb hullámszámoknál lévő



sávoknál. Azt, hogy ez mégsem következik be, azzal magyarázzuk, hogy az asszociáció mértékének csökkenésével csökken az N-H csoportok abszorpciós együtthatója is.

25. ábra: Az ammónia adszorpcióját követően az 1300 és 1600  $\text{cm}^{-1}$  között jelentkező széles csúcs integrált abszorbanciájának változása a hőmérsékletváltozás függvényében. A mérés körülményei megegyeznek a 23. ábránál ismertetettekkel.

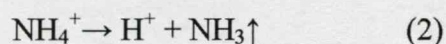
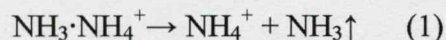
Az ammónia borítottság csökkenésével tehát egy olyan forma koncentrációja növekszik, melynek kisebb az abszorpciós együtthatója, és a két hatás összege eredményezi azt, hogy a vizsgált hőmérséklet tartományban nem változik az integrális abszorbancia nagysága. A szulfatózott oxidok esetében az integrális abszorbancia hőmérsékletfüggése teljesen eltérő képet mutat. Az  $1480\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő sáv intenzitása ezeken a katalizátorokon is gyorsan csökken a hőmérséklet emelése során. Ezzel szemben az  $1430\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő sáv  $373\text{ K}$ -ig növekszik, majd fokozatosan csökken.

Ebben az esetben is csökken az  $\text{NH}_3$ -val kölcsönhatásban lévő N-H csoportok száma, miközben az asszociációs kölcsönhatásban nem lévő N-H csoportok koncentrációja növekszik. Valószínűnek látszik azonban, hogy az abszorpciós együttható csökkenésének hatása nem tudja ellensúlyozni a koncentrációnövekedés hatását, ami integrált abszorbancia növekedését eredményezi. A magasabb hőmérsékleteken megfigyelt intenzitáscsökkenés magyarázata az, hogy távozik a felületről a Brønsted-savas helyeken adszorbeált ammónia. Az  $1430\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő sáv azonban még  $673\text{ K}$ -nél sem tűnik el teljesen, ami azt bizonyítja, hogy még ilyen magas hőmérsékleten is marad a szulfatózott cirkónium-dioxid felületén protonált ammónia.

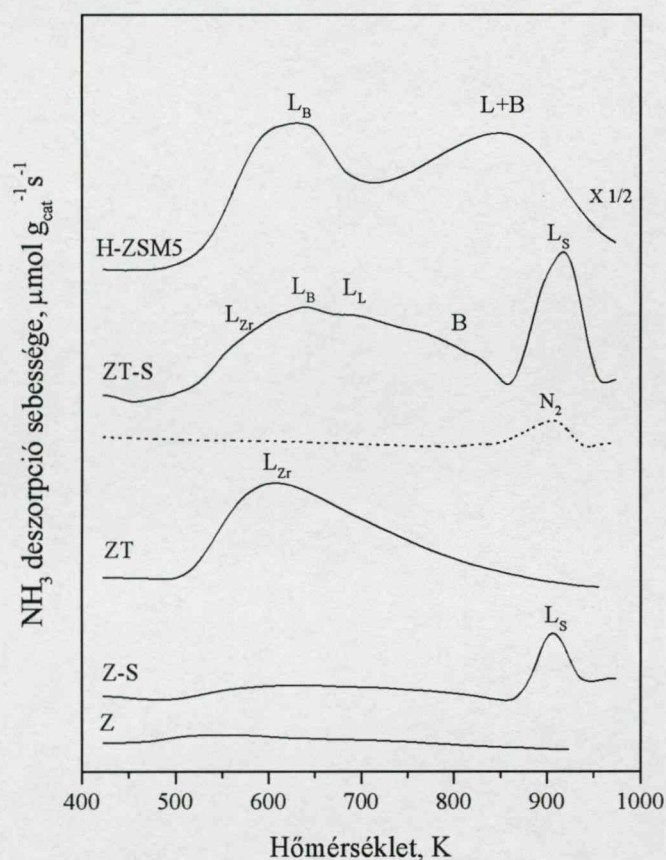
#### 4.5. Ammónia TPD mérések

A  $\text{ZrO}_2$  és a  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  gyengén Lewis-savas tulajdonságú anyagok [25, 28, 86]. Ennek megfelelően az ammónia TPD görbéiken (26. ábra) egy alacsony hőmérsékleten ( $500\text{-}700\text{ K}$ ) jelentkező, széles sávot figyelhetünk meg ( $L_{\text{Zr}}$ ). A ZT minta lényegesen több ammóniát tud megkötni, mint a tiszta cirkónium-dioxid. Ez a fajlagos felületeikben mutatkozó nagy eltéréssel magyarázható. A szulfatózott oxidok és a H-ZSM-5 ammónia TPD görbéi más lefutást mutatnak, és új csúcsokat figyelhetünk meg rajtuk (26. ábra). A H-ZSM-5 alacsony hőmérsékletű deszorpciós csúcsából számított ammónia mennyisége csaknem megegyezik a rácsalumíniumok számával ( $0,8\text{ mmol/g}$ ). A magas hőmérsékleten távozó ammónia mennyisége pedig megegyezik a minta összes alumínium tartalmával ( $1\text{ mmol/g}$ ). Ebből, valamint a frekvenciaválasz és az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok eredményeiből (lásd a 3.7.2 és 3.8 fejezeteket) arra következtethetünk, hogy a felfűtés kezdetekor a H-ZSM-5 mintán két különböző alakzat található. Ezek közül az egyik a zeolitács negatív

töltését ellensúlyozó protonált ammónia dimer ( $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4^+$ ), míg a másik a rácson kívüli alumíniumhoz kötött ammónia. Az ammónia dimer ammóniavesztése két egymást követő lépésben játszódik le:



Az (1) egyenlet szerinti reakcióhoz tartozó TPD csúcsot 600 K körül láthatjuk ( $L_B$ ). Az ammónium-ion bomlása [(2) egyenlet] lényegesen magasabb hőmérsékleten játszódik le, és ezzel a folyamattal párhuzamosan távozik az erős Lewis-savas központokhoz kötött ammónia is ( $L+B$  csúcs, 860 K környékén).



26. ábra: Az ammónia hőmérséklet programozott deszorpciós spektrumai ( $\text{NH}_3$ -TPD). A bemért kb. 600 mg tömegű katalizátorokat 773 K-en, oxigénáramban 1 óráig aktiváltuk, majd 13,3 kPa nyomású ammóniával érintkeztettük, az egyensúly beálltaig. Ezután a gyengén kötött ammónia eltávolítása céljából 373 K-en, 30 percig szívattuk a mintákat. A TPD spektrumokat 10 K/perces felfűtési sebességgel vettük fel. Vivőgázként héliumot

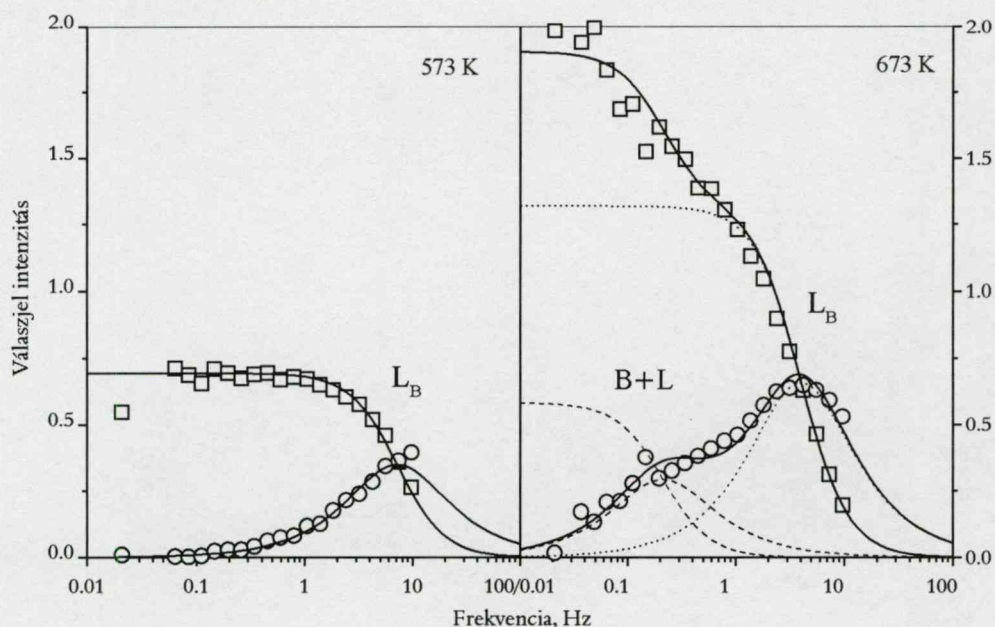
alkalmaztunk (20 ml/perc). A szaggatott vonallal ábrázolt spektrum felvételekor cseppfolyós nitrogénes kifagyasztást alkalmaztunk, és a terméket nitrogénként azonosítottuk.

A Z-S és a ZT-S minták ammónia TPD görbéi jelentősen eltérnek a szulfátozatlan minták görbéitől, ugyanis a szulfátcsoportok erős Brønsted- és Lewis-savas helyeket alakítanak ki. A legerősebben savas ( $L_S$ ) helyekről 900 K környékén távozik az ammónia. Az irodalomban a szulfátozás során kialakuló legerősebben savas alakulatot Lewis-savas centrumként azonosították. A 26. ábrán szaggatott vonallal ábrázolt TPD görbe mérése során egy cseppfolyós nitrogént tartalmazó kifagyasztót helyeztünk a reaktor és a hővezetőképességet mérő detektor közé. Ilyen körülmények között is találtunk csúcsot 900 K-nél, ami arra utal, hogy ezen a hőmérsékleten a szulfátcsoportok nitrogénfejlődés közben oxidálják az ammóniát. A 900 K alatti széles csúcs több egymással átfedésben lévő csúcs összegeként értelmezhető. A ZT-S minta esetében a jóval nagyobb a fajlagos felületnek köszönhetően könnyebben értékelhető TPD-görbét kaptunk. Az infravörös és a frekvenciaválasz mérések eredményeiből arra következtettünk, hogy alacsony hőmérsékleteken a koordinatív telítetlen cirkóniumionokhoz kötött ammónia ( $L_{Zr}$ ) és a szulfátozás során kialakult erős Brønsted-savas centromokhoz kapcsolódó ammónia-dimerből kilépő ammónia ( $L_B$ ) deszorpciós csúcsát láthatjuk. A 680 K-nél jelentkező csúcs ( $L_L$ ) a szulfátozás során kialakult erős Lewis-savas helyeken adszorbeált ammóniához kötött ammónia deszorpciójához tartozhat. Ebben a hőmérséklettartományban, de valamivel magasabb hőmérsékleten távozik az erős Brønsted-savas helyeken kötött ammónia is (B).

#### 4.6. Frekvenciaválasz mérések

A frekvenciaválasz módszer olyan szorpciós helyek vizsgálatára alkalmas, amelyek borítottsága változik a perturbáló térfogatváltozás hatására, azaz az adott hőmérséklethez tartozó adszorpciós izotermájuk meredeksége nem zérus. A 27. ábrán a H-ZSM-5 két különböző hőmérsékleten felvett frekvenciaválasz spektrumát láthatjuk. A spektrumokat összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy azok a szorpciós helyek, amelyek 573 K-en teljesen borítottak, 673 K-en már vizsgálhatóak lesznek a frekvenciaválasz módszerrel. A szorpciós folyamat időállandója és a deszorpció sebességi állandója egymással arányosságban lévő mennyiségek [99]. Így 673 K-en legalább két olyan szorpciós folyamatot különböztethetünk

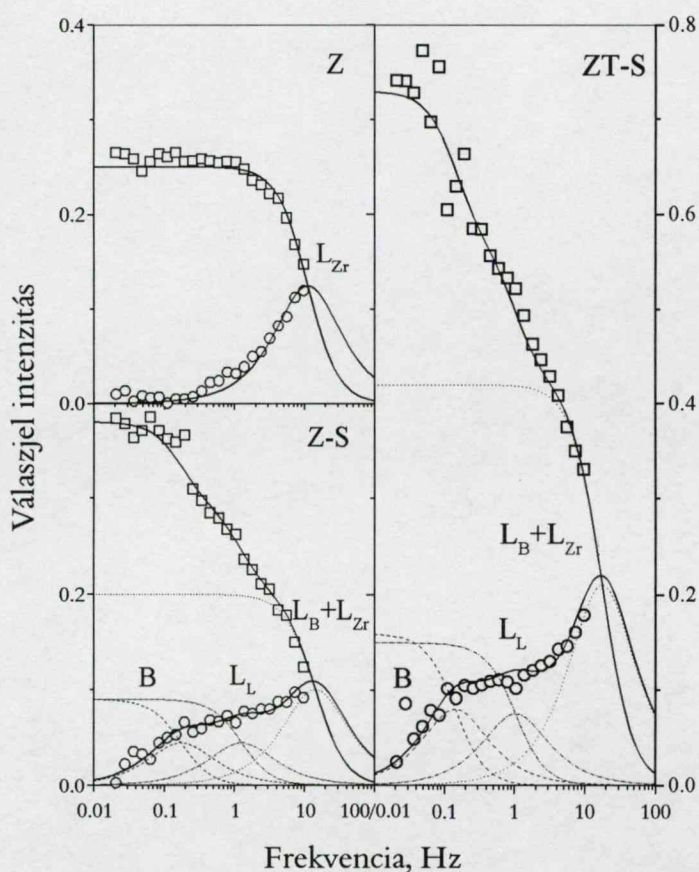
meg, amelyek különböző deszorpciós aktiválási energiával rendelkeznek. Ez azt jelenti, hogy a H-ZSM-5-ön legalább két különböző ammóniakötő hely létezik. A magasabb frekvenciánál jelentkező rezonancia egy gyenge szorpciós kölcsönhatáshoz rendelhető. Ez a kölcsönhatás feltehetően a Lewis-savas tulajdonságokkal rendelkező ammónium-ionokon kötött ammónia térfogatváltozásra lejátszódó adszorpciója és deszorpciója ( $L_B$ , lásd a 26. ábrát is). Az alacsonyabb hőmérsékleten csak ez a szorpciós hely mutat aktivitást, ugyanis az ettől erősebb savas tulajdonságokkal rendelkező helyek ammóniával telítettek és nem vesznek részt az adszorpciós-deszorpciós folyamatokban.



27. ábra: A H-ZSM-5-ön adszorbeáltatott ammónia frekvenciaválasz spektrumai. A (□) és a (○) szimbólumok jelzik a válaszfüggvény valós ill. képzetes részének értékét. A folytonos vonallal megadott spektrumok az elméleti modellből számított, a kísérleti eredményekhez legjobban illeszkedő spektrumok. A szaggatott vonallal megadott spektrumok a szorpciós folyamatokat alkotó párhuzamos folyamatok részspektrumai. A bemért 50 mg katalizátort 773 K-en 1 óráig szívattuk. Ezután a mintát a mérés hőmérsékletére (673 vagy 573 K hűtöttük, majd 133 Pa nyomású ammóniával érintkeztettük az egyensúly beálltáig.

A hőmérséklet emelésével azonban az erősebb savas helyek is aktiválódnak, ami egy új, alacsony frekvenciájú csúcs megjelenését eredményezi 0,2 Hz környékén (L+B).

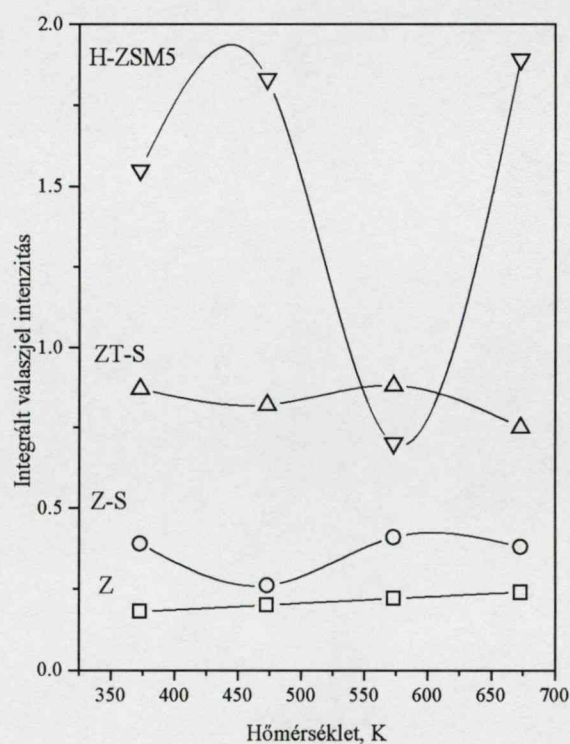
A 28. ábrán a  $\text{ZrO}_2$ , a szulfátozott  $\text{ZrO}_2$  és a szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  673 K-en felvett frekvenciaválasz spektrumai láthatók. A  $\text{ZrO}_2$  spektrumán csak a 10 Hz környékén jelentkező, magas frekvenciájú csúcs látható, amit a koordinatív telítetlen, Lewis-savas tulajdonságú felületi cirkónium atomokon kötött ammóniához rendelünk ( $L_{\text{Zr}}$ ). Szulfátozás után egy új, alacsony frekvenciánál ( $\sim 0,15$  Hz) jelentkező széles csúcsot figyelhetünk meg, ami a szulfátozás során, a cirkónium-dioxid felületén kialakuló erős Brønsted- és Lewis savas helyekre jellemző. Mint az a 26. ábrán látható, a szulfátozás során kialakuló erős Lewis-savas helyekről 800 K környékén kezd távozni az ammónia, miközben egy része nitrogénné oxidálódik (L és  $\text{N}_2$  csúcs).



28. ábra: A  $\text{ZrO}_2$ , a szulfátozott  $\text{ZrO}_2$ , és a szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  frekvenciaválasz spektrumai. A bemérés minden esetben 100 mg volt. A mintákat 773 K-en 1 óráig szívattuk, majd a mintákat 673 K-re hűtöttük, és 133 Pa nyomású ammóniával érintkeztettük az egyensúly beálltaig.

A mérési körülmények között, azaz 673 K-en és 133 Pa ammónia nyomás mellett ezeket a savas alakulatokat teljes mértékben ammónia fedi, azaz ezek a helyek nem vehetnek részt a szorpciós folyamatokban. Ebből az következik, hogy a 0,15 Hz-nél kialakuló rezonancia a szulfatózás hatására kialakult erős Brønsted- savas helyeken kötött ammónia szorpciós folyamatainak következménye. A 2 Hz környékén megfigyelhető csúcs az erős Lewis-savas helyekhez kötődő ammóniához kötött ammóniához tartozhat ( $L_L$ ). A 10 Hz környékén jelentkező csúcs pedig a koordinatív telítetlen cirkónium atomokon, mint Lewis-savas helyeken és a Brønsted-savas helyeken adszorbeálódó ammónia hatására kialakuló  $NH_4^+$ -ionokon, mint Lewis-savas helyeken fellépő rezonancia együttes csúcsa ( $L_b + L_{Zr}$ ). A ZT-S minta frekvenciaválasz spektruma hasonló lefutást mutat, mint a Z-S spektruma. A ZT-S spektrumán azonban azonos mértékű nyomásváltozásra nagyobb intenzitásokat találtunk, ami a vegyes oxid nagyobb fajlagos felületével, és az ebből eredő nagyobb adszorpciós kapacitásával magyarázható.

Egy adott egyensúlyi nyomás és térfogatváltozás (nyomásváltozás) mellett a frekvenciaválasz jel intenzitása a hőmérséklettől függ. A 29. ábrán a frekvenciaválasz jel intenzitását ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében.



29. ábra: A frekvenciaválaszjel intenzitásának változása a hőmérséklet függvényében. A mérés körülményeit lásd a 27. és a 28. ábrák feliratánál

A H-ZSM-5 esetében egy maximum jelentkezik 450 K-nél, valamint egy minimum figyelhető meg 570 K-nél. A cirkónium-tartalmú mintáknál a jelintenzitás nem változik számottevő mértékben a hőmérséklet változásával. Matematikai módszerrel bizonyítható, hogy a Langmuir egyenlettel leírható szorpciós folyamatok esetén, állandó nyomás mellett, a frekvenciaválasz intenzitás hőmérsékletfüggése maximumgörbével írható le [99].

A maximum érték ahhoz a hőmérséklethez tartozik, amelynél a folyamatban aktív szorpciós helyek borítottsága 50%-os. A H-ZSM-5 spektrumán megfigyelt két maximum arra utal, hogy a vizsgált hőmérséklettartományban két egymástól eltérő erősségű szorpciós hely aktív. Alacsony hőmérsékleten az ammónium-ionokat borító ammónia ( $0,5 < \Theta_{\text{NH}_4^+} < 1$ ), míg magasabb hőmérsékleten, ahol az ammónium-ionok ammónia borítottsága 0,5 alá csökken, a Brønsted savas helyen kötött ammónia aktiválódik. A cirkónium-tartalmú minták jelintenzitás-hőmérséklet függvényének maximum nélküli lefutása arra utal, hogy a felületük energetikailag heterogén, azaz minden mérési hőmérsékleten hozzávetőlegesen állandó az aktív savas centrumok száma.

#### 4.7. Katalitikus tesztreakciók

Kísérleteink során a *n*-hexán és a ciklopropán átalakulását vizsgáltuk. Mint ismert a *n*-hexán izomerizációja erős savas helyeket igényel, a ciklopropán gyűrűfelfnyílása pedig már gyengén savas katalizátorokon is lejátszódik. A katalizátorok különböző összetétele miatt nem mutatkozott célravezetőnek, hogy a tömegegységre vagy a fajlagos felületekre vonatkoztatott aktivitások alapján végezzük az összehasonlítást. A legjobb megoldásnak azt találtuk, hogy az  $\text{NH}_3$ -TPD-ből meghatároztuk, hogy az egységnyi tömegű katalizátor mennyi ammóniát képes megkötni, és erre a mennyiségre vonatkoztattuk a reaktánsok átalakulásának sebességét. Ez a módszer magába foglalja azt a feltételezést, hogy a katalizátor aktív helyeinek száma arányos a megkötődött ammónia mennyiségével. A *n*-hexán és a ciklopropán átalakulásának sebességét a reakció ötödik percében mért konverzióból számítottuk (30. ábra, 3. táblázat). A saverősség jellemzésére az egy

adszorbeált ammóniára vonatkoztatott, egységnyi idő alatt lejátszódó átalakulások számát használtuk. A szakirodalomban ezt a mennyiséget látszólagos átalakulási számnak, angolul turnover frequency-nek (TOF) nevezik. A n-hexán izomerizációs reakcióját 423 K-en vizsgálva, csak a szulfátozott mintákon találtunk mérhető aktivitást. Ebből arra következtethetünk, hogy a katalizátorok jellemzésére végzett előbbi kísérletekkel összhangban, a szulfátozott katalizátorok savas centrumai jóval erősebbek, mint a szulfátozatlanoké.

### 3. táblázat

A ciklopropán és a n-hexán konverziója a szulfátozott  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  és  $\text{ZrO}_2\text{ SiO}_2$  katalizátorokon<sup>a</sup>

| Elnevezés | A ciklopropán konverziója <sup>b</sup> |                  | A n-hexán konverziója <sup>c</sup> |                                |
|-----------|----------------------------------------|------------------|------------------------------------|--------------------------------|
|           | (mol%)                                 | TOF <sup>d</sup> | (mol%)                             | TOF $\times 10^3$ <sup>e</sup> |
| Z-S       | 29,37                                  | 0,38             | 5,3                                | 2,2                            |
| 50ZT-S    | 37,65                                  | 0,31             | 20,0                               | 1,5                            |
| 46ZS-S    | 40,00                                  | 0,40             | 1,8                                | 0,3                            |

<sup>a</sup> A konverziókat a reakció ötödik percében mértük.

<sup>b</sup> A mérést légköri nyomáson végeztük, kvarcreaktorban, 333 K-en, 5 cm<sup>3</sup>/perc áramlási sebesség mellett. A reakció során gázelegy 10% ciklopropán/He összetételű gázelegyet használtunk. A Z-S és ZS-S mintáknál  $1,73 \times 10^{-6}$  mol g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, míg a ZT-S mintánál  $4,62 \times 10^{-6}$  mol g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> volt a térssebesség.

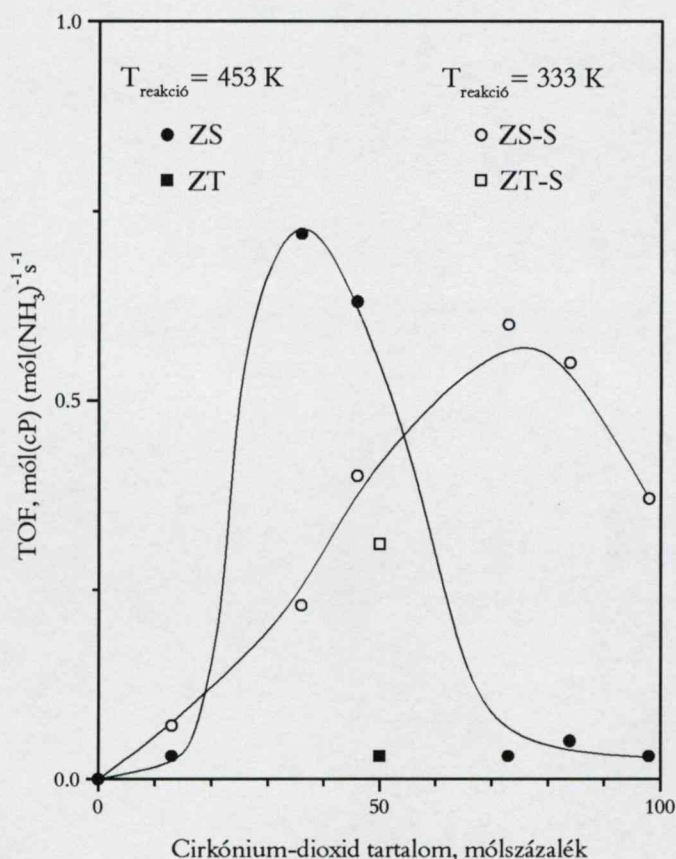
<sup>c</sup> A mérést légköri nyomáson végeztük, kvarcreaktorban, 423 K-en. A reagáló gázelegy összetétele 6% n-hexán/He volt. A térssebesség  $4,16 \times 10^{-8}$  mol g<sub>kat</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> volt

<sup>d</sup> A reakciósebességeket az NH<sub>3</sub> szorpciós helyek számára vonatkoztattuk (mól ciklopropán) (mól NH<sub>3</sub> szorpciós hely)<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

<sup>e</sup> A reakciósebességeket az NH<sub>3</sub> szorpciós helyek számára vonatkoztattuk (mól n-hexán) (mól NH<sub>3</sub> szorpciós hely)<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

A 3. táblázat adataiból arra következtethetünk, hogy a Z-S és a ZT-S minták savassága egymással összemérhető, és egyben ez a két katalizátor jóval erősebb sav, mint a ZS-S (lásd TOF $\times 10^3$  oszlop). Érdekes megfigyelni, hogy a ciklopropán izomerizációjában mindhárom katalizátoron hasonló konverziót mértünk. Ismert, hogy a ciklopropán gyűrűfelnnyílásának első lépésében a Brönsted-savas centrumok protonálják a ciklopropán-gyűrűt [100, 101]. A reakció nem igényel különösen erős savas centrumokat, és így lehetővé

válí a gyengén savas  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidok saverősségének összehasonlítása. A szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  minták aktivitását is vizsgáltuk a ciklopropán gyűrűfelnyílással járó



izomerizációs reakciójában (30. ábra). Két katalizátorcsoport egymástól jelentősen eltérő savassága miatt két különböző hőmérsékleten végeztük a méréseket.

30. ábra: A ciklopropán látszólagos átalakulási száma (TOF) a szulfátozatlan és a szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  és  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  katalizátorokon, valamint a tiszta komponenseken ( $\text{ZrO}_2$  és  $\text{SiO}_2$ ). A katalizátorokat egy éjszakán át aktiváltuk, oxigénáramban, 773K-en, majd He áramban a mérés hőmérsékletére hűtöttük őket. A ciklopropán térsebességét  $0,86 \cdot 10^{-6}$  és  $17,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  között változtattuk. A TOF értékeket a reakció ötödik percében mért konverziókból számítottuk.

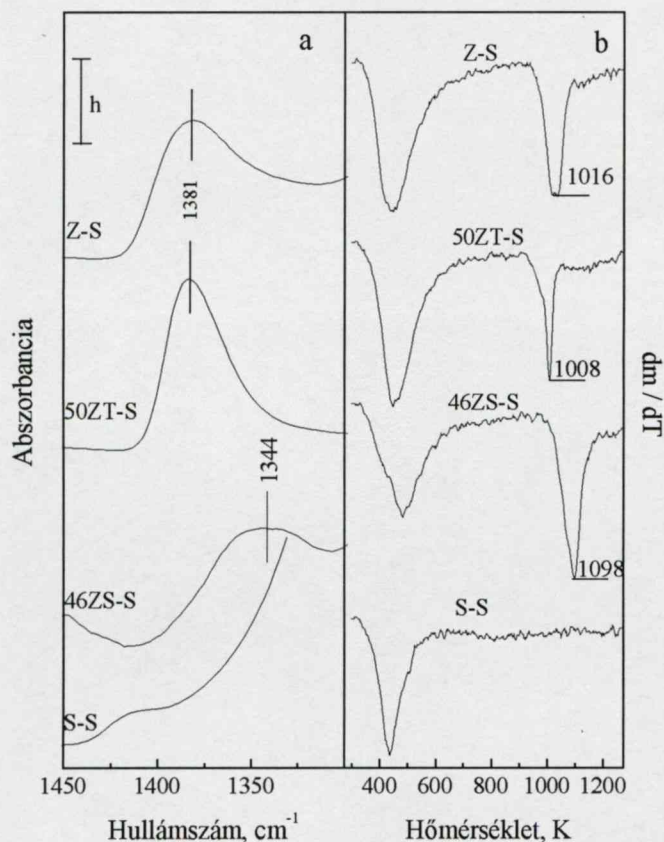
A szulfátozatlan minták esetében 453 K-en, míg a szulfátozott minták esetében jóval alacsonyabb hőmérsékleten, 333 K-en vizsgáltuk a reakciót. A 30. ábrán megfigyelhetjük, hogy a szulfátozatlan minták közül a két tiszta komponens ( $\text{ZrO}_2$  és  $\text{SiO}_2$ ) valamint a kevés

ZrO<sub>2</sub>-ot vagy SiO<sub>2</sub>-ot tartalmazó minták nem mutatnak katalitikus aktivitást. Ezzel ellentétben a két komponenst hozzávetőlegesen ugyanabban a mennyiségben tartalmazó mintákon lejátszódik a ciklopropán izomerizációja. A 21. ábrán látható, hogy a piridinadszorpciós mérések szerint ezek a katalizátorok Brønsted-savas centrumokat tartalmaznak. Az aktív helyeken egységnyi idő alatt végbemenő átalakulások számát tekintve is ezeken a katalizátorokon találtuk a legnagyobb értékeket, ami azt támasztja alá, hogy a savas helyek erőssége is rajtuk a legnagyobb. Az 50ZT és az 50ZT-S mintákat vizsgálva azt találtuk, hogy a szulfátcsoportok beépülése után, a Brønsted-savas centrumok megjelenésének köszönhetően, jelentősen nagyobb a katalitikus aktivitás.

#### 4.8. A szulfátcsoportok szerkezete és stabilitása közötti összefüggések

A 31. ábrán az S-S, a Z-S, az 50ZT-S és a 46ZS-S infravörös spektrumainak 1300 és 1450 cm<sup>-1</sup> közötti részletét, valamint ugyanezen minták DTG-görbéit láthatjuk. A Z-S és a ZT-S minták felületén kötött szulfátcsoport infravörös sávja 1381 cm<sup>-1</sup>-nél, míg a ZS-S minta esetében ez a sáv 1344 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkezik (31/a ábra).

A DTG-görbéken két csúcsot tudunk megkülönböztetni. A 300 és 600 K közötti csúcs a fiziszorbeált víz távozásával magyarázható. A magasabb hőmérsékleteknél, azaz a 900 és 1200 K között jelentkező csúcs pedig a szulfátvesztés folyamatának az eredménye (31/b ábra). A S-S DTG-görbéjén ez a második csúcs nem figyelhető meg, ami arra utal, hogy a szilícium-dioxid felületén a szulfátcsoport gyakorlatilag nem tud megkötődni. A két ábrát összevetve megállapíthatjuk, hogy az 1344 cm<sup>-1</sup>-es infravörös sávval jellemezhető szulfátcsoport termikus stabilitása nagyobb az 1381 cm<sup>-1</sup>-nél sávot adó szulfátcsoporténál. Az irodalmi áttekintésben láthattuk, hogy a szulfátzott cirkónium-dioxid esetében egy nagy hullámszámnál (1380-1400 cm<sup>-1</sup>) és egy alacsony hullámszámnál (1340-1380 cm<sup>-1</sup>) jelentkező szulfátsávot lehet megkülönböztetni. A magasabb hullámszámoknál jelentkező szulfátsáv a diszulfát csoportokhoz, az alacsonyabb hullámszámoknál jelentkező pedig a monoszulfát csoportokhoz rendelhető. A sáv tényleges helyét számos tényező, így például a szulfátborítottság nagysága, a felület heterogenitása, stb. befolyásolhatja [30, 35, 36].



31. ábra: A tiszta komponensek ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) és a vegyes oxidok ( $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ ) felületén kötött szulfátcsoportok jellemzése infravörös spektroszkópiás és termogravimetriás mérésekkel. Az infravörös spektrumokat 298 K-en rögzítettük. A mérések előtt a mintákat oxigénáramban, 773 K-en aktiváltuk, egy egész éjszakán keresztül. A DTG görbéket 383 K-en szárított minták felhasználásával mértük. A fűtési sebesség 10 K/perc volt. (A Z-S és a ZT-S spektrumán  $h=0,6$ , az S-S és ZS-S spektrumán pedig  $h=0,3$ )

Ezek ismeretében azt a következtetést vonhatjuk le, hogy mintáink közül a ZS-S felületén monoszulfát csoportok, a Z-S és a ZT-S minták felületén pedig diszulfát csoportok találhatók a legnagyobb mennyiségben. Az is nyilvánvaló, hogy a monoszulfát csoportok termikus stabilitása nagyobb, mint a diszulfát csoportoké.

## 5. Az eredmények értékelése

### 5.1. A $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ és $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ vegyes oxidok homogenitása és savassága közötti összefüggések

Annak ellenére, hogy a  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidok erős szilárd savak [20, 70], és a savasságuk a szulfatózás hatására jelentősen megnövekszik [20, 72, 84], a legtöbb figyelem mégis inkább a szulfatózott cirkónium-dioxid savas és katalitikus tulajdonságainak megismerése felé fordult. A témakörben született számos eredmény sem segített abban, hogy egyértelmű magyarázatot sikerüljön találni a cirkónium-dioxid szulfatózása során keletkező új savas helyek kialakulásának módjára. A savas helyek erősségének mértéke is heves vita tárgyát képezi mind a mai napig. Abban azért egyetértés alakult ki, hogy a szulfatózott cirkónium-dioxid saverőssége közel ugyanakkora, mint a 100%-os kénsavé [6, 7, 25].

Erős savas tulajdonságaiknál fogva a  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidokat és szulfatózott származékaikat is sikerrel alkalmazhatnánk különböző savas katalizátorokat igénylő reakciók megvalósításánál. Erre igazán akkor nyílna lehetőség, ha a vegyes oxidok savas és katalitikus tulajdonságait tekintve hasonló, vagy jobb katalizátorként viselkednének, mint a szulfatózott cirkónium-dioxid.

Az irodalmi áttekintésben láttuk, hogy az oxidkészítés első lépésében keletkező gélek tulajdonságai jelentős mértékben függenek az előállítás körülményeitől. Ezek a tulajdonságok a későbbiekben nagymértékben meghatározzák a belőlük készülő katalizátorok jellemzőit.

E munka elsődleges célja egy egyszerű szintézismódszerrel előállított katalizátorsorozat felületi és tömbi homogenitásának vizsgálata, valamint a homogenitás és a katalitikus aktivitás között összefüggések feltárása volt.

A homogenitás nagyon nehezen definiálható és mérhető sajátság [21]. A vegyes oxidok kémiai homogenitását annak a legkisebb atomhalmaznak a méretével definiálhatjuk, amely összetétele a vegyes oxid bármely szegmensének összetételével megegyezik. (Ezt az atomhalmazt a kristálytanban definiált elemi cellának megfelelő egységként lehet értelmezni.) A kémiaiilag teljesen homogén, 50ZT összetételű mintánál például ez az egység

hat atomot tartalmaz, és  $\text{ZrTiO}_4$  formában írható fel. Nyilvánvaló, hogy az atomhalmaz mérete gyorsan növekszik, amint távolodunk az 50-50 mólszázalékos összetételtől. A 13ZS összetételű minta esetében, amely felírható  $(\text{ZrO}_2)(\text{SiO}_2)_{6,7}$  alakban is, teljes homogenitást feltételezve ez az egység már 23 atomból épül fel. Az inhomogenitás mértékét kifejezhetjük az inhomogén szegmens méretének és a kémiaiilag teljesen homogén szegmens méretének az arányával.

A rendelkezésünkre álló eredmények alapján nem áll módunkban számszerűen meghatározni a vizsgált minták homogenitását. Ezért a komponensek keveredésének mértékét a minták fizikai és katalitikus tulajdonságainak vizsgálatával próbáljuk jellemezni.

A minták molekuláris szintű keveredését több kísérleti eredmény is alátámasztja. A 14. ábrán látható, hogy már kis mennyiségű szilícium-dioxid jelenléte is gátolja a cirkónium-dioxid amorf-tetragonális és a tetragonális-monoklin fázisátalakulásait. A homogén keveredés egy másik bizonyítéka az, hogy a vegyes oxidok infravörös spektrumain nem láthatók az összetevőkre jellemző sávok (19. ábra).

A vegyes oxidok O-H vegyértékrezgési tartományának infravörös spektroszkópiai vizsgálata azt mutatja, hogy a tömbi fázis homogenitása hatással van a felületi réteg szerkezetére. Ez abban nyilvánul meg, hogy a vegyes oxidok jóval nehezebben dehidroxileződnek, mint a tiszta szilícium-dioxid. A jelenség lehetséges magyarázata a következő: a cirkónium-dioxid beépülésével a szilícium-dioxidhoz kapcsolódó hidroxilcsoportok térben eltávolodnak egymástól, és így lehetetlenné válik, hogy reakcióba lépjenek egymással, és víz formájában távozzanak a felületről. Ez csak úgy valósulhat meg, ha a két oxid atomi szinten keveredik egymással, ami azt jelenti, hogy a vegyes oxidokban nagy számban találhatók Zr-O-Si kötések. A vegyes oxidokban keletkező savas helyek kialakulását az M-O-M' kötések mentén kialakuló egyenetlen töltéseloszlással magyarázzák. A 21. ábrán látható, hogy a cirkónium-dioxid és a szilícium-dioxid is gyenge Lewis savként viselkedik a piridinnel szemben (Z és S spektrumok). Megfigyelhető, hogy a tiszta komponensekkel ellentétben a vegyes oxidokon megjelennek a Brønsted-savas helyeken kötött piridinre jellemző sávok (pl.  $1545\text{ cm}^{-1}$ -nél). Azokban a vegyes oxidokban, amelyekben az egyik komponens nagy feleslegben van (pl. az M-mel jelölt), akkor kicsi a valószínűsége annak, hogy a kis koncentrációban jelen lévő komponens nagyszámú M'-O-M' kötést tudjon kialakítani. Ez a megfontolás arra enged következtetni, hogy ebben

az esetben a minták kémiai homogenitása meglehetősen nagy lesz. A kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy az ilyen összetételű katalizátorokon nem alakulnak ki Brønsted-savas centrumok. Ennek egyenes következménye az, hogy ezek a katalizátorok a ciklopropán izomerizációs reakciójában is csak kis aktivitásúak (30. ábra). Megállapíthatjuk tehát, hogy a kémiai homogenitás nem elsődleges fontosságú a Brønsted savasság kialakulásában.

A két komponenst közel azonos mennyiségben tartalmazó minták (36ZS, 46ZS) fajlagos felülete és termikus stabilitása jelentős mértékben felülmúlja a többi mintáét. Ezek a legerősebb Brønsted savas helyeket hordozó katalizátorok sem mutattak azonban katalitikus aktivitást a *n*-hexán izomerizációjában, 423 K-en. Ismert, hogy a zeolitok ezen a hőmérsékleten már aktívak ebben a reakcióban [86].

A szulfátózás hatását bemutató eredményeinkből megállapíthatjuk, hogy a cirkóniumtartalom növekedésével növekszik a katalizátorok aktivitása a ciklopropán izomerizációjában (30. ábra). Ebből arra következtethetünk, hogy a cirkónium mennyiségének növekedése egyre több, a tiszta cirkónium-dioxid szerkezetével azonos felépítésű sziget kiépülését teszi lehetővé, amelyeken ugyanolyan módon kötődnek meg a szulfátcsoportok, mint a tiszta cirkónium-dioxid felületén. A szilícium-dioxid és a szilícium-dioxidban gazdag minták szulfátózása nem eredményezett említésre méltó aktivitásnövekedést. Ezzel ellentétben a 36ZS és a 46ZS minták aktivitása jelentősen megnőtt a kénsavas kezelés után. A 2. táblázatban láthatjuk, hogy ezeknél a mintáknál a  $Zr/SO_4^{2-}$  arány 3 körüli értéket mutat, amiből arra következtethetünk, hogy gyakorlatilag az összes cirkóniumatomhoz szulfátcsoport kapcsolódik. Ez oly módon valósulhat meg, hogy a cirkónium-dioxid kis szigetek formájában oszlik el ezekben a mintákban. A szulfátozatlan mintákban kialakuló Brønsted savasságot pedig a cirkónium-dioxid és a szilícium-dioxid szigetek kapcsolódásánál kialakuló Zr-O-Si kötések jelenlétével magyarázhatjuk. A cirkónium-dioxidban gazdagabb mintáknál a  $Zr/SO_4^{2-}$  arány nagyobb, 4-5 körüli értéket ért el (2. táblázat), ugyanis a cirkónium-dioxid mennyiségének növekedésével párhuzamosan növekszik a cirkónium-dioxid szigetek nagysága, és csökken a minták fajlagos felülete. Így egyre több cirkóniumatom válik elérhetetlenné a szulfátcsoportok számára, ami a  $Zr/SO_4^{2-}$  arány növekedését vonja maga után. Feltételezhető, hogy ezeknél a mintáknál a homogenitás akkora, hogy a minta egészét képviselni tudó atomhalmaz párszáz atomból épül fel. Ezen

eredmények alapján azt is kizárhatjuk, hogy az általunk választott szintézismódszer szilícium-dioxiddal borított cirkónium-dioxidot eredményezett volna.

Az 50ZT összetételű minta nem mutat Brønsted savas tulajdonságokat, és ezzel összhangban nem is katalizálja a ciklopropán izomerizációját. Szulfátozás után a  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (50ZT-S) a Brønsted savas helyek kialakulásának köszönhetően a szulfátozott cirkónium-dioxidhoz és a szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ -hoz hasonló mértékű aktivitást mutat. A korábbi eredményekkel összhangban [86] ez arra utal, hogy az 50ZT összetételű minta homogenitása nem éri el azt a szintet, amit  $\text{ZrTiO}_4$ -ként lehetne jellemezni. Ehelyett inkább valószínű, hogy nagyobb méretű cirkónium-dioxid illetve titán-dioxid szigetekből épül fel.

A *n*-hexán izomerizációjában az egy aktív helyre vonatkoztatott átalakulások számát (TOF) tekintve a szulfátozott cirkónium-dioxid és a szulfátozott  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  egymáshoz hasonló aktivitást mutatnak. Ez az eredmény is alátámasztja azt a nézetet, amely szerint a  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  vegyes oxidok  $\text{ZrO}_2$  és  $\text{TiO}_2$  szigetekből épülnek fel, és a minták katalitikus aktivitása pedig a felületi  $\text{ZrO}_2$  fázis tulajdonságaitól függ. A szulfátozott 46ZS-S minta sokkal kisebb aktivitást tud felmutatni a *n*-hexán izomerizációjában mint az előző kettő, noha a ciklopropán izomerizációjában a három katalizátor nagyjából azonos fajlagos aktivitású volt (3. táblázat). Ez azzal magyarázható, hogy a két reakció egymástól nagymértékben különböző sűrűségű aktív helyek jelenlétét követeli meg. Az alkánok izomerizációhoz lejátszódásához  $H_0 < -11,6$  savasságú helyekre van szükség [102]. A ciklopropán izomerizációja ennél jóval gyengébb savas helyeken is le tud játszódni. A 3. táblázatból látható, hogy téves következtetésekhez juthatunk, ha olyan katalitikus tesztreakciót választunk a mintáink jellemzéséhez, amely nem tud különbséget tenni a gyengén és az erősen savas aktív helyek között.

A szulfátozás növelte az összes cirkónium-dioxid tartalmú minta katalitikus aktivitását. Felmerül a kérdés, hogy a szulfátozás savasságnövelő hatása miért kisebb a  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidok esetében, mint a másik két katalizátornál (ZT-S és Z-S)? A szulfátozott cirkónium-dioxid katalizátorok esetében láthattuk, hogy az erős savas helyek kialakulásához elengedhetetlen az erősen kovalens jellegű diszulfátcsoportok megjelenése [35, 59, 60]. A 31. ábrán láthatjuk, hogy míg a Z-S és a 50ZT-S minták felületén diszulfát csoportokat tudtunk azonosítani ( $1381\text{ cm}^{-1}$ ), addig a 46ZS-S mintán csak monoszulfát csoportokat találtunk ( $1344\text{ cm}^{-1}$ ). Az 50ZT-S és a 46ZS-S minták több szempontból is hasonlítanak

egymáshoz: hasonló a fajlagos felületük, a cirkóniumtartalmuk és mindkettőre jellemző, hogy a második oxidkomponens ( $\text{SiO}_2$  és  $\text{TiO}_2$ ) a szulfátozás után sem mutat savas tulajdonságokat. Véleményünk szerint a vegyes oxidok homogenitása a meghatározó tényező abban, hogy a szulfátozás során ki tud-e alakulni az erős savas tulajdonságokkal bíró, cirkóniumatomokhoz kötődő diszulfát csoport. A tiszta cirkónium-dioxid felületén nincs akadálya a diszulfát csoportok kialakulásának ( $\text{Zr}/\text{SO}_4^{2-} = 5,3$ ). Ahhoz, hogy a vegyes oxidok felületén is ki tudjon alakulni a diszulfát csoport, megfelelő nagyságú cirkónium-dioxid szigetek kellenek. Az 50ZT-S minta eleget tesz ennek a követelménynek ( $\text{Zr}/\text{SO}_4^{2-} = 4,5$ ). A 46ZS-S minta felületén, a nagyobb homogenitás miatt kisebb cirkónium-dioxid szigetek keletkeznek ( $\text{Zr}/\text{SO}_4^{2-} = 2,7$ ), melyeken csak monoszulfát csoportok tudnak megkötődni.

## 5.2. A szulfátozott cirkónium-dioxid és a H-ZSM-5 savasságának összehasonlítása

A továbbiakban a szulfátozott cirkónium-dioxid és a H-ZSM-5 savassága között tapasztalt különbségek okait keressük. A 23. és 24. ábrákon látható, hogy az adott kísérleti körülmények között mindkét katalizátor protonálja az ammóniát. Ennek következményeként a minták infravörös spektrumairól eltűnnek a hidroxil csoportok vegyértékrezgéseihhez rendelhető sávok, és megjelennek az adszorbeált ammóniumion infravörös sávjai. Mindkét katalizátornál megfigyelhetők a Lewis savas helyeken kötött ammónia sávjai is. Fontos megfigyelés az is, hogy az első adszorpciós rétegben megkötött ammónia molekulákhoz a gáztérből újabb ammóniamolekulák tudnak koordinálódni. Így a Brønsted savas helyeken kötött ammónia ( $\text{NH}_4^+$ ) másodlagos Lewis savas helyként viselkedik, és a Lewis savas helyeken erősen kötött ammónia is újabb Lewis savas központokat képezhet. Megállapítottuk azt is, hogy ezek a másodlagos savas helyek viszonylag magas hőmérsékleteken is meg tudják tartani az ammóniát. Az ammóniamolekula  $[\text{NH}_4 \cdot n\text{NH}_3]^+$  asszociátumokat képez a Brønsted-savas helyeken. Az asszociáció stabilizálja a protonált formát. Így összesen négy különböző erősségű Lewis savas helyet tudunk megkülönböztetni (26., 27., és 28. ábra). Ezekből kettő a szulfátozott cirkónium-dioxid felületén található ( $L_{\text{Zr}}$  és  $L_{\text{s}}$ ), kettő pedig az ammónia adszorpciója során kialakuló másodlagos savas hely ( $L_{\text{L}}$  és  $L_{\text{B}}$ ). A négy közül a legnagyobb savasságot a szulfátcsoport beépülése során kialakuló helyek ( $L_{\text{s}}$ ) hordozzák. A másik három Lewis savas hely egy széles ammóniadészorpciós csúcsban jelenik meg

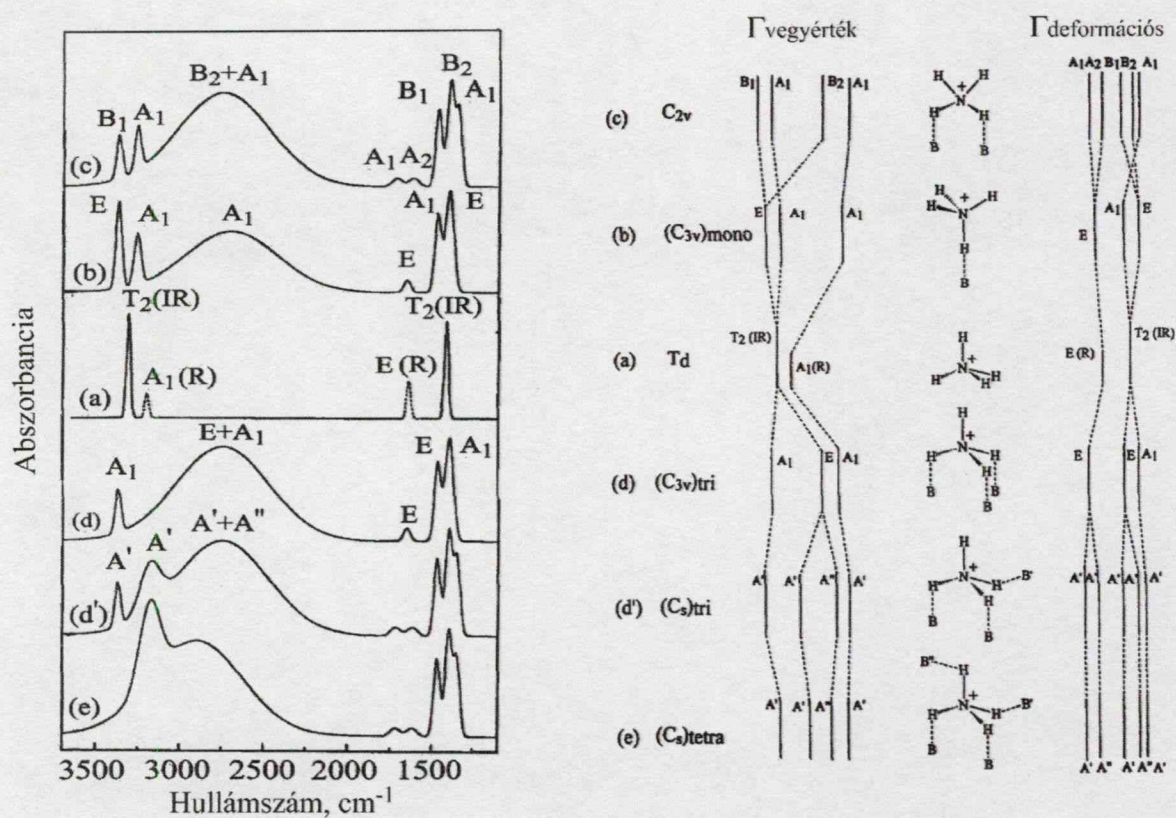
(26. ábra). A szorpciós helyek kötési erősség szerinti sorrendje a következő: legerősebb az erős Lewis-savas helyeken adszorbeálódott ammónia ( $L_L$ ), majd a Brønsted-savas helyeken adszorbeálódott ammónia következik ( $L_B$ ), a leggyengébbek pedig a koordinatív telítetlen cirkónium atomokhoz köthető Lewis-savas helyek ( $L_{Zr}$ ), melyek a szulfátotlan mintákon is megtalálhatók.

A Brønsted-savas helyek is széles deszorpciós sáv formájában jelennek meg az ammónia hőmérsékletprogramozott deszorpciós spektrumán. A széles sáverősség-eloszlás kiváltó oka az, hogy az ammónia Brønsted-savas helyeken való adszorpciója során kialakuló ammóniumionok többféle, energetikailag egymástól jelentős mértékben eltérő felületi helyeken stabilizálódnak. A szulfátzott cirkónium-dioxid és a H-ZSM-5 Brønsted-savas centrumainak erősségét összehasonlítva azt mondhatjuk, hogy a szulfátzott cirkónium-dioxid legerősebb savas helyei megközelítik ugyan a zeolit Brønsted savas helyeinek erősségét, de a többségük csak gyengébben savas tud felmutatni. Az adszorbeált ammónia infravörös spektrumain láthattuk, hogy a H-ZSM-5 felületén is kialakulnak az ammónia asszociátumok. A vizsgált katalizátorok jelentősen különböznek abban is, hogy a szulfátzott cirkónium-dioxid esetében az asszociátumok megszűnésével párhuzamosan a Brønsted savas helyeken kötött ammónia is távozik a felületről, míg ezzel szemben a zeoliton az ammóniafelesleg távozása után is megmarad a zeolitvázanion-ammóniumkation ionpár-komplex.

Az ammónia asszociátumok kialakulását az infravörös spektrumok részletes elemzésével bizonyíthatjuk. Az adszorbeált ammóniumion infravörös spektrumának vegyértékrezgési tartománya a következő módon értelmezhető: az adszorbeált ammóniumion N-H kötési különböző erősségű hidrogénhid kötések alakítanak ki, attól függően, hogy a katalizátorok oxidionjaihoz vagy az ammónia asszociátumokban lévő ammóniához kötődnek-e. Az ammóniumion szimmetriaviszonyainak megismerése, és az ebből számítható normálrezgések számának meghatározása sokat segíthet az ionpár kölcsönhatások, és ezen keresztül a vizsgált katalizátorok savas tulajdonságainak megismerésében [103, 104].

A hidrogénhid kötésekben részt nem vevő ammóniumion  $T_d$  szimmetriával rendelkezik. Így a Raman spektrumán egy vegyértékrezgéshez és egy kétszeresen degenerált deformációs rezgéshez tartozó csúcsot várhatunk. A szabad ammóniumion infravörös spektrumában pedig egy-egy háromszorosan degenerált vegyértékrezgéshez ( $3310\text{ cm}^{-1}$ ) és deformációs

rezgéshez ( $1418\text{ cm}^{-1}$ ) rendelhető csúcsnak kell megjelenennie [105]. A hidrogénhid kölcsönhatások csökkentik az ammóniumion szimmetriáját, aminek következtében az összes rezgés infravörös aktív lesz. A szimmetriától függően a degenerált sávok legfeljebb kilenc új sávra hasadhatnak fel (32. ábra). Közülük négy a vegyértékrezgések tartományban, öt pedig a deformációs rezgések tartományában jelenik meg. Ezek felül a frusztrált rotációk és a deformációs rezgések összegződésének eredményeképp két gyenge sáv jelenik meg  $2250$  és  $1700\text{ cm}^{-1}$  között [104].



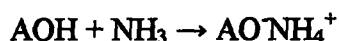
32. ábra: Az ammóniumion sávjainak felhasadása a megkötődés szimmetriájának függvényében [104]

A N-H kötések vegyértékrezgéseinek tartományában egy széles, és nehezen értelmezhető sávot találhatunk. A sáv bonyolultságát a vegyértékrezgések és a deformációs rezgések felharmonikusai között létrejövő Fermi-rezonancia okozza.

Ezzel szemben a deformációs rezgések tartománya ( $1550\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ ) sokkal egyértelműbb információkat hordoz. Az ammóniumionnak a szimmetriájától függően kettő ( $C_{3v}$ ), vagy három ( $C_{2v}$  és  $C_s$ ) infravörösaktív normálrezgése van ebben a tartományban, ami kettő vagy három infravörös sávot eredményez. Ennek ellenére, ha kettő vagy több infravörös sávot tudunk azonosítani ebben a tartományban, még nem bizonyos, hogy ennyi, különböző Brønsted-savas helyet tartalmaz a minta. Sauer és mtsi. [105] a harmonikus közelítést alkalmazva, *ab initio* számításokkal három infravörös sáv megjelenését látták előre ( $1518$ ,  $1421$  és  $1324\text{ cm}^{-1}$ ) abban az esetben, amikor az ammóniumion két hidrogénhid kötéssel koordinálódik a zeolitrácshoz. A H-faujazit esetében is három sáv jelenik meg,  $1480$ ,  $1430$  és  $1370\text{ cm}^{-1}$ -nél [103]. Kis boritottságoknál hasonló triplett figyelhető meg az ammónia adszorpcióját követően a H-ZSM-5, a H- $\beta$  és a H-SAPO-34 infravörös spektrumán is. Ezzel szemben a H-mordenit esetében csak egy széles sávot lehet megfigyelni [104]. Az ammóniumion egy, kettő, három vagy négy hidrogénhid kötését is kialakíthat az adszorpció során, ami több forma együttes előfordulását valószínűsíti. Ez egy elnyúló, széles sáv megjelenését vonja maga után. A széles sáv az egymással átfedésben lévő csúcsok összegeként értelmezhető. Még abban az esetben sem várható a csúcsok szétválása, ha az összes adszorbeált ammóniumion egyforma szimmetriát vesz fel, ugyanis a sávok helye nagymértékben függ attól is, hogy milyen a hidrogénhid kölcsönhatás erőssége. A kölcsönhatás mértéke pedig attól függ, hogy mennyire erős bázishoz koordinálódik az ammóniumion. Abban az esetben, ha az oxidrács oxidionjainak bázikussága széles eloszlású, akkor a csúcsok nem válnak el egymástól. Feltehetően ez a helyzet a H-mordenit esetében [104], és az általunk vizsgált katalizátorok esetében is.

A Brønsted-savas helyek saverősségének meghatározására különböző termodinamikai mennyiségek meghatározása tűnik a legmegfelelőbbek. Jól alkalmazható a savas hely deprotonálódási energiájának (DE) meghatározása, vagy a különböző bázisok adszorpciós hőjének mérése ( $\Delta H^{\text{adsz}}$ ). Értelemszerű, hogy amíg a deprotonálódási energia független bármiféle sav-bázis kölcsönhatástól, addig az adszorpciós hő nagysága nagymértékben függ a sav-bázis kölcsönhatás mértékétől, ami magában foglalja a közeg stabilizáló hatását is. Eredményeink értelmezésénél figyelembe vesszük mindkét hatást, azaz a protonvándorlás és az ionpár komplex kialakulása során történő energiaváltozások eredőjének nagyságával írjuk le a vizsgált minták savasságát.

Az ammónia Brønsted savas helyen lejátszódó adszorpciója és protonálódása exoterm folyamat:



ahol az AOH a felületen található savas központot, az  $\text{AO}^-$  pedig ennek a konjugált bázisát jelöli.

Az adszorpciós hő nagysága ( $\Delta H^{\text{adsz}}$ ) mérhető, vagy kiszámítható a következő képlet segítségével:

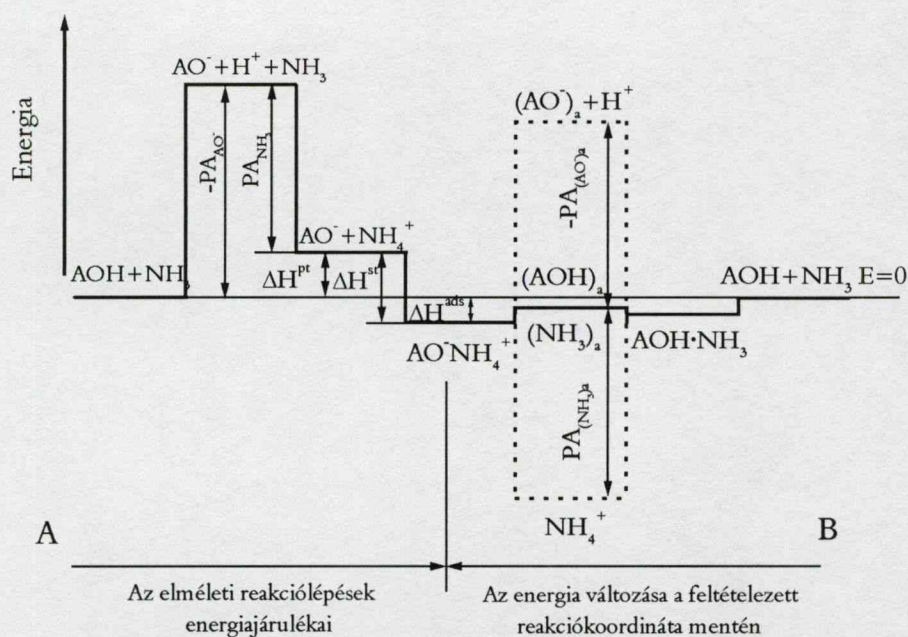
$$\Delta H^{\text{adsz}} = \Delta H^{\text{st}} + \Delta H^{\text{pv}}$$

ahol a  $\Delta H^{\text{st}}$  az ionpár komplex stabilizálódási energiáját, a  $\Delta H^{\text{pv}}$  pedig a protonvándorlás energiáját jelöli.

A protonvándorlás energiája a Brønsted savas hely deprotonálódási energiájának és az ammónia gázfázisban történő protonálódási energiájának az összege. A Brønsted savas hely deprotonálódási energiáját értelmezhetjük úgy, mint az  $\text{AO}^-$  ion negatív protonaffinitását ( $\text{DE} = -P_{\text{AO}^-}$ ). Az ammónia gázfázisú protonálódási energiája pedig ugyanaz a mennyiség, mint az ammónia protonaffinitása ( $P_{\text{NH}_3}$ ). Az oxidrács protonaffinitását kísérleti úton vagy elméleti számításokkal lehet meghatározni.

Kazansky [106] kvantumkémiai számításokat alkalmazva meghatározta a H-faujazit és a H-mordenit deprotonálódási energiáját, és mindkét zeolit esetében 1200 kJ/mól körüli értéket talált. Datka és mtsi. [107] különböző próbamolekulák adszorpcióját követő infravörös spektroszkópiai mérésekkel hasonló deprotonálódási energiát tudtak meghatározni a H-ZSM-5 esetében is. Eredményeik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a H-ZSM-5 ötféle hidroxilcsoportot tartalmaz, melyek deprotonálódási energiája 1200 és 1320 kJ/mól közé esik. Adeeva és mtsi. [8]  $^1\text{H}$ -NMR mérésekkel szintén hasonló értékeket találtak. Az ammónia gázfázisban meghatározott protonálódási energiája 820-900 kJ/mól körüli érték [108, 109, 110]. A zeolitok deprotonálódási és az ammónia protonálódási energiáit összevetve megállapíthatjuk, hogy a közeg stabilizáló hatásának legalább 300 kJ/mól energiát kell szolgáltatnia ahhoz, hogy a protonvándorlás energetikailag kedvezményezett legyen (33/A. ábra). Az ammónia H-ZSM-5-ön lejátszódó protonálódása 150 kJ/mól értékkel exoterm folyamat, ami azt mutatja, hogy a zeolitrács stabilizáló hatása 450 kJ/mól-hoz közeli érték.

Ha az adszorpció folyamatát két részre választjuk, akkor külön-külön számíthatjuk a két lépés entalpiáját. Az első lépés során a protont a katalizátortól végtelenül távolra vesszük, a másodikban pedig egy végtelen távolságban lévő ammóniumiont adszorbeáltatunk a szilárd sav konjugált bázisán. A fenti számításokból következik, hogy a közeg stabilizáló hatásának  $[\Delta H^{\text{st}}]$  energijáruléka nélkül ez az ammónia protonálódása energetikailag nem kedvezményezett.



33. ábra: Az ammónia és a szilárd Brønsted sav kölcsönhatása során kialakuló ionpár komplex energiadiagramja.

A protonvándorlás folyamata egy nagyon bonyolult reakciókoordináta mentén játszódik le. Az első lépésben egy  $[\text{AOH} \cdots \text{NH}_3]$  komplex alakul ki. Ez az állapot egy helyi energiaminimumot jelent a protonálódás folyamatában. Ezután a rendszernek egy energiagáton kell áthaladnia. Ha sikerül átjutnia rajta, akkor kialakul az  $[\text{AO}^- \text{NH}_4^+]$  ionpár komplex. Ellenkező esetben nem játszódik le az adszorpció. A protonvándorlás folyamata során a savas hely deprotonálódási energiája és az ammónia protonaffinitása egyidejűleg változik, mindaddig, amíg a  $\text{PA}_{(\text{NH}_3)_a} \leq -\text{DE}_{(\text{AOH})_a} \equiv \text{PA}_{(\text{AO}^-)_a}$ , ahol az  $(\text{AOH})_a$  és az  $(\text{NH}_3)_a$  azt jelöli, hogy a reakciópartnerek az átmeneti komplex állapotban vannak (33/B ábra).

Kyrlidis és mtsi. klaszterszámításokkal azt találták, hogy a H-ZSM-5 esetében az ionos forma adszorpciója csak mintegy 10 kJ/mól értékkel kedvezőbb a semleges forma adszorpciójánál [111]. A protonvándorlás mechanizmusát egy olyan folyamatként lehet értelmezni, amely során a felszakadó és a kialakuló kötések energijárulékai a lehető legnagyobb mértékben igyekeznek kiegyenlíteni egymást. Kazansky is hasonló mechanizmust ajánl az zeolitok felületén lejátszódó alkoxidképződésre [106].

Ismert, hogy a közeg (az oldószer) befolyásolja a protonaffinitást. Így például az  $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$  komplexben, gázfázisban csak hidrogénhidkötések találhatók [112], de alacsony hőmérsékleten, nitrogén vagy argon mátrixban, részleges protonvándorlás mutatható ki [113, 114, 115, 116]. Az ammónia klaszterek protonaffinitása is meghaladja a magányos ammóniamolekula protonaffinitását. Míg az ammóniamolekula protonaffinitása -850 kJ/mól, addig az  $(\text{NH}_3)_2$  ammónia dimeré -950 kJ/mól, az  $(\text{NH}_3)_5$  alakulaté pedig már -1056 kJ/mól [109].

Mint láthattuk, a H-ZSM-5 katalizátorokon az ammónia a Brønsted savas helyek alacsony borítottságainál is ( $\Theta_{\text{H}^+} \ll 1$ ) protonálódik. Ebből arra következtethetünk, hogy a zeolitrácscsal hidrogénhid kötésben lévő ammónia protonaffinitása abszolút értékét tekintve nagyobb (nagyobb negatív szám), mint a szabad ammóniamolekuláé. Klaszterszámítások azt mutatják, hogy az ammónia koordinációja egyben csökkenti a zeolitrács protonaffinitását is. Bizonyított, hogy a zeolitokban a  $\text{T}-\text{O}(\text{H})-\text{T}$  tetraéderes helyekhez kötött proton deprotonálódási energiája növekszik a  $\text{T}-\text{O}$  kötések erősségének növekedésével és a  $\text{T}-\text{O}-\text{T}$  kötések szögének csökkenésével ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ ) [105, 110, 117, 118]. Számításokkal bizonyították azt is, hogy az ionizált állapotban lévő  $\text{T}-\text{O}-\text{T}$  egységekben a kötésszögek nagyobbak, mint a protonált,  $\text{T}-\text{O}(\text{H})-\text{T}$  egységekben [110, 111]. Könnyen belátható, hogy az ammónia  $\text{T}-\text{O}(\text{H})-\text{T}$  helyekhez történő koordinációja az ionos formában lévő értékek felé tolja a kötésszögek és kötéshosszak értékeit, csökkentve ezzel a  $\text{T}-\text{O}(\text{H})-\text{T}$  deprotonálódási energiáját.

Az ammónia asszociátumok protonaffinitása növekszik az asszociáció mértékének növekedésével, amiből következik, hogy az ammóniumionok stabilitása is növekszik, ha ammónia asszociátumokba kerülnek. A stabilizáló energia nagyságát az ionos  $\text{NH}_4^+ + (\text{NH}_3)_n \rightarrow [\text{NH}_4 \cdot n(\text{NH}_3)]^+$  és a semleges asszociátumok  $(n + 1) \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_3)_{n+1}$  képződési entalpiáinak különbsége határozza meg. Más módon megfogalmazva: a rendszer az

asszociáció során energetikai szempontból kedvezőbb állapotba kerül, és ennek mértéke a klaszter protonaffinitásának és a magános ammóniamolekula protonaffinitásának különbségével ( $PA_{NH_3(n+1)} - PA_{NH_3}$ ) lesz egyenlő. Miközben az asszociátumokból ammónia távozik, a stabilizáló energia egy része elvész. Ha az összes ammónia távozása után az ammóniumion és a katalizátor közötti koordináció energiája nem elegendő a rendszer stabilizálásához, akkor az ionpár komplex ammóniumionjáról a proton visszavándorol az oxidrácsra.

A 25. ábrán látható, hogy a szulfátozott cirkónium-dioxid és a szulfátozott  $ZrO_2$ - $TiO_2$  vegyes oxid katalizátorokon az ammóniaborítottság csökkenése magával vonja az ammóniumionok bomlását is. Ezzel ellentétben a H-ZSM-5 felületén, az összes gyengén kötött ammónia eltávozása után sem csökken jelentős mértékben a felületi ammóniumion koncentráció. A két megfigyelést összevetve arra következtethetünk, hogy a H-ZSM-5 pórusaiban sokkal jobban stabilizálódnak az ammóniumionok, mint a  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  vagy a  $ZrO_2$ - $TiO_2/SO_4^{2-}$  felületén.

A szakirodalomban nem található számszerű érték a szulfátozott cirkónium-dioxid deprotonálódási energiájának nagyságáról. Ennek ellenére  $^1H$  NMR mérések eredményei alapján mégis lehetőségünk nyílik arra, hogy egy relatív skálán összehasonlíthassuk a  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  és a H-ZSM-5 deprotonálódási energiáit, ugyanis a spektrumokon jelentkező kémiai eltolódások nagysága ( $\delta_H$ ) arányos ezzel a mennyiséggel [8, 119, 120]. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a szulfátozott cirkónium-dioxidnál a kémiai eltolódás mértéke lényegesen nagyobb, mint a H-ZSM-5-nél, ami arra utal, hogy a  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  olyan savas helyeket tartalmaz, melyek deprotonálódási energiája kisebb, mint a H-ZSM-5 savas helyeie [8, 45]. Ebből pedig arra következtettek, hogy szulfátozott cirkónium-dioxid erősebb sav, mint a H-ZSM-5 [45]. Bázisokkal szemben mutatott viselkedésük [6, 7, 8] vagy erős savas helyeket igénylő katalitikus tesztreakcióban mutatott aktivitásuk alapján [86] azonban mindig a H-ZSM-5 bizonyult savasabbnak.

Az ellentmondás lehetséges magyarázata a következő: bármekkora legyen is a deprotonálódási energia nagysága (DE), mindig nagyobb lesz, mint az ammónia negatív protonaffinitása ( $-PA_{(NH_3)}$ ). Ahhoz, hogy a Brønsted sav protonálni tudja a vele kölcsönhatásba kerülő ammóniát, még egy energiatag hozzájárulása szükséges. Ezt az energia az úgynevezett stabilizálódási energia.

Eredményeink azt mutatják, hogy a H-ZSM-5 pórusszerkezete erősebb stabilizáló hatást tud kifejteni, mint a szulfatozott cirkónium-dioxid felülete. Ebből kifolyólag a H-ZSM-5 bázisokkal szemben mindig erősebb savként fog viselkedni, mint a szulfatozott cirkónium-dioxid. Megállapíthatjuk tehát, hogy egy szilárd sav savasságát, mindig egy bázissal szembeni viselkedésével célszerű vizsgálni. A savasság mértékét pedig döntően az fogja meghatározni, hogy a bázis oxidrács milyen mértékben tudja stabilizálni a protonálódással képződő konjugált savpárját. Az oxidráccsal való kölcsönhatás meg tudja növelni az adszorbeálódó gyenge bázisok (pl. szénhidrogének) protonaffinitását, erősítve ezzel a katalizátor protonja és a bázis közötti hidrogénhid kötés erősségét, ami együtt jár az O-H kötés gyengülésével. A kötéserősség változása különböző spektroszkópai módszerek segítségével jól követhető. A mért mennyiségek (pl. az  $^1\text{H}$ -NMR-nél a kémiai eltolódás mértéke ( $\Delta\delta_{\text{H}^+}$ ), infravörös spektroszkópiában a hidroxilcsoportok vegyértékrezgésének hullámszámváltozása ( $\Delta\nu_{\text{OH}}$ )) arányosak a katalizátorok deprotonálódási energiájának nagyságával. Különböző katalizátorok összehasonlításakor ezek a mennyiségek csak akkor lehetnek mértékadók, ha a katalizátorokon a bázis próbamolekula stabilizálódási energiája is azonos. A szulfatozott cirkónium-dioxid és a H-ZSM-5 összehasonlításakor ez a követelmény nem teljesül, és ez ellentmondásos eredményekhez vezet.

Az ammónia adszorpciójának hatására a szilárd savakon növekszik az elektronsűrűség. Az O-H kötések hasadásának, és a stabilis ionpár komplex kialakulásának is ugyanilyen hatása van. A szulfatozott cirkónium-dioxid esetében a szulfátcsoportok vegyértékrezgési sávjának eltolódása jól követhetővé teszi ezt a folyamatot. Ez a sáv az elektronsűrűség növekedésével az alacsonyabb hullámszámok felé tolódik, ami arra utal, hogy csökken az S=O kötés kötésrendje. Az oxidrács szerkezetétől függően a negatív töltésfelesleg bizonyos mértékben delokalizálódhat. A delokalizáció pedig növeli az ionpár komplex stabilitását. Ebből következik az is, hogy a bázis adszorpciójának hatására növekszik a még át nem alakult hidroxilcsoportok kötéserőssége és ennek megfelelően a deprotonálódási energiája is. A 33/A. ábrán látható, hogy a borítottság növekedésével az adszorpció hő ( $\Delta H^{\text{adsz}}$ ) csökken, feltéve ha a stabilizálódási energia ( $\Delta H^{\text{st}}$ ) nem változik. A H-ZSM-5 katalizátor esetében az adszorpció hő nagy borítottságokig állandó, ami arra utal, hogy a deprotonálódási energia növekedésével párhuzamosan növekszik a stabilizálódási energia is.

## 6. Összefoglalás

A szilárd sav katalizátorok fontos szerepet töltenek be számos vegyipari eljárásban. Jelentőségük egyre növekszik, ugyanis környezetvédelmi szempontból fontos lenne a ma még használt cseppfolyós sav katalizátorok helyettesítése szilárd savval. Egy alkalmasnak látszó katalizátor az erős sav tulajdonságokat mutató szulfátozott cirkónium-dioxid, melyet gyakran a szilárd szupersavak körébe sorolnak. Ígéretes továbbá néhány vegyes oxid, elsősorban azok, melyek erősebb savak, mint oxid komponensei. Jelen dolgozatban a tiszta  $\text{ZrO}_2$ , valamint a tiszta  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  és  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  vegyes oxidok, valamint szulfátozott származékaik savas és katalitikus tulajdonságainak részletesebb leírását tűztük ki célul. A szulfátozott cirkónium-dioxid saverősségét a H-ZSM-5 zeolit saverősségével összehasonlítva vizsgáltuk.

Munkánk során a fémek alkoxidjaiból az együttelecsapatás módszerét alkalmazva különböző összetételű  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  és  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  vegyes oxid katalizátorokat készítettünk. A szulfátozott mintákat az oxidok kénsavas kezelésével állítottuk elő. A katalizátorokat fajlagos felületükkel (BET), hőmérséklet-programozott ammónia deszorpció (TPD) mérésekkel, valamint röntgendiffrakció (XRD), termogravimetriás (TG) és Fourier transzformációs infravörös spektroszkópi (FT-IR) módszerek alkalmazásával jellemeztük. A készítmények katalitikus aktivitását a ciklopropán izomerizációs reakcióban vizsgáltuk, mely reakció nem igényel erősen protonsavas katalizátort, valamint az *n*-hexán átalakításában, mely reakcióról ismert, hogy erős Brønsted sav aktív helyeken játszódik le.

A mechanikai keveréssel és az együttelecsapatással előállított vegyes oxidok infravörös spektrumainak vázrezgéseket felölelő része arra utalt, hogy a kémiai keverékképzés, azaz az együttelecsapatás, molekuláris szintű keveredést eredményezett. A második oxidkomponens bevitelével növelte a cirkónium-dioxid hőkezeléssel szembeni stabilitását, azaz gátolta, magasabb hőmérsékletekre tolt, a cirkónium-dioxid felületcsökkenéssel járó fázisátalakulásait.

Piridinadszorpció infravörös spektroszkópi mérésekkel kimutattuk, hogy a 30-80 mól%  $\text{ZrO}_2$ -ot tartalmazó  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidok szilárd Brønsted savak. Ezzel szemben a tiszta oxidok és a  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  vegyes oxidok felületén csak Lewis-savas centrumokat tudtunk

azonosítani. A szulfátozott  $\text{ZrO}_2$  és a szulfátozott vegyes oxidok felülete Brønsted- és Lewis-sav piridinadszorpciós helyeket egyaránt tartalmazott.

Az  $\text{NH}_3$ -TPD vizsgálatok eredményei arra engedtek következtetni, hogy a szulfát csoportok erős sav helyeket hoztak létre mind a  $\text{ZrO}_2$ , mind a  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  felületén. A két komponenst nagyjából egyforma mennyiségben tartalmazó  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  vegyes oxidokon, melyek gyenge Brønsted-savas tulajdonságokat mutattak, szulfátcsoportok bevitelével sem lehetett erős protonsavas helyeket létrehozni. Valószínűnek látszik, hogy csak a  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  vegyes oxidokban vannak olyan méretű cirkónium-dioxid szigetek, amelyeken kialakulhatnak az erős savas tulajdonságok kialakításához szükséges felületi diszulfát csoportok. A Brønsted-savas helyek kialakulásának tehát bizonyára nem elengedhetetlen követelménye az oxidkomponensek molekuláris szintű keveredése. Erős szilárd savat inkább az egymásban eloszlott oxidkomponensek optimális diszperzitása mellett kaphatunk.

A vizsgált katalizátoroknak más volt a fajlagos felülete és jelentős mértékben különböztek a savas helyek természetét (Brønsted- és Lewis sav), erősségét, eloszlását és koncentrációját tekintve is. Feltételeztük hogy a katalitikusan aktív helyek száma arányos a minta ammónia kemiszorpciós kapacitásával. A katalitikus aktivitások összehasonlításához a reakciósebességet az ammónia adszorpciós kapacitására vonatkoztattuk, azaz látszólagos átalakulási számokat hasonlítottunk össze. Az eredmények arra utaltak, hogy a saverősségükben különböző katalizátorokat a *n*-hexán átalakításban mutatott fajlagos aktivitása alapján meg lehet különböztetni. Ezzel szemben a ciklopropán izomerizációs aktivitás a katalizátorok saverősségben meglévő különbségekre érzéketlen.

A szulfátozott cirkónium-dioxid és a H-ZSM-5 savas tulajdonságainak összehasonlítását  $\text{NH}_3$ -TPD-vel, frekvenciaválasz módszerrel (FR) és FT-IR spektroszkópai mérésekkel végeztük. Kimutattuk, hogy az ammónia adszorpcióját követően mindkét katalizátoron egy ionpár komplex alakul ki, melynek anionja a szilárd sav konjugált bázisa, kationja pedig egy hidrogénhid kötésekkel összekapcsolódó  $[\text{NH}_4 \cdot n\text{NH}_3]^+$  asszociátum. Az asszociáció mértéke a hőmérséklet emelésének hatására csökken. A szulfátozott cirkónium-dioxid mintánál azt tapasztaltuk, hogy az ionpár komplex is elbomlik, vagyis a proton az asszociátumokból visszakerül a szilárd sav oxidrácsára. Arra következtettünk, hogy az asszociáció energiája jelentős mértékben hozzájárul az ionpár komplex stabilizálásához. A H-ZSM-5 esetében egész magas hőmérsékleteken (673 K), az összes asszociált ammónia távozása után is kimutatható

volt a zeolithoz kötött ammónium-ion, ami arra utal, hogy a zeolit – ammónium-ion kölcsönhatás jobban stabilizálja az ionpár komplexet, mint a szulfátozott cirkónium-dioxid és az ammónium-ion közötti kölcsönhatás. A Brønsted-savas helyek erősségét a hidroxil-csoport deprotonálódási energiája és a közeg stabilizáló hatása együtt határozza meg. A deprotonálódási energia, vagy bármely más, az O-H kötés erősségével kapcsolatos spektroszkópai adat nem elegendő az egymástól jelentős mértékben eltérő szerkezetű szilárd savak savasságának összehasonlításához. A sav-bázis reakciókban a H-ZSM-5 minden esetben erősebb savként viselkedik, mint a szulfátozott cirkónium-dioxid, ugyanis a zeolit csatornái nagyobb mértékben tudják stabilizálni az adszorbeálódott bázist, mint a szulfátozott cirkónium-dioxid felülete.

Az infravörös spektroszkópai és a frekvenciaválasz mérésekből megállapítottuk, hogy a szulfátozott cirkónium-dioxid felületén kétféle, egymástól jól elkülönülő Lewis-savas központ található. Brønsted-savasságát vizsgálva arra következtettünk, hogy széles saverősség eloszlással jellemezhető, és csak a legerősebb sav alakulatok savassága közelíti meg a H-ZSM-5 saverősségét.

A szulfátozott cirkónium-dioxid, valamint a  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  és a cirkónium-dioxidban gazdag  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  vegyes oxidok szulfátozott származékai a jövőben jelentős szerepet játszhatnak ipari és környezetvédelmi szempontból is előnyös tulajdonságú katalizátorok kifejlesztésében.

## 7. Summary

Solid acids are the most important among the different catalysts used by the oil and chemical industries. Due to environmental concerns there is a significant interest in abandoning catalytic processes that involve the use strong liquid acids, and to replace them with new technologies applying very strong solid acid catalysts. A potential catalyst is the strong solid acid sulfate-promoted zirconium oxide; often referred to as superacid. Some of the mixed oxides are also promising catalysts, especially those, which show greatly enhanced acidity relative to that of the individual component oxides. The present thesis work focus on the acidic and catalytic properties of zirconia, zirconia-titania, and zirconia-silica mixed oxides, and their sulfate-modified derivatives. The acid strength of sulfated zirconia was defined in comparison with that of zeolite H-ZSM-5.

$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  mixed oxides of different compositions were prepared from the alkoxides of the metals using the co-precipitation method. The oxides were treated by sulfuric acid to obtain sulfated samples. Preparations were characterized by specific surface area (BET), and temperature-programmed ammonia desorption ( $\text{NH}_4\text{-TPD}$ ) measurements, furthermore, by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric (TG), and Fourier-transform infrared spectroscopic (FT-IR) methods. The catalytic activities of the preparations were tested in the isomerization reaction of cyclopropane, not demanding strong protonic acidity, and in the conversion of *n*-hexane, which reaction is known to require strong Brønsted acid active sites.

The mid-IR spectra of a mechanical oxide mixture and a corresponding sample, made by co-precipitation, were compared. Results substantiated extensive mixing in the preparation, made by chemical mixing, i.e., by co-precipitation. When the oxide components were intimately mixed the phase transformation of the zirconia component was found to be inhibited. Therefore, the zirconia phase change and the corresponding surface area loss of the sample occurred at higher temperature than in the pure zirconia.

The IR spectra of the species formed from the adsorption of pyridine showed that the  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  samples, containing about 30-80 mol %  $\text{ZrO}_2$  are solid Brønsted acids. In contrast, only the Lewis acid sites were detected on the surface of the pure oxides and the

ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> samples. Sulfated zirconium oxide and sulfated mixed oxides had both Brønsted and Lewis acid sites for pyridine adsorption.

The NH<sub>3</sub>-TPD results suggested that the sulfate groups induced very strong acidity on the surface of ZrO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. It was found that some ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> were weak Brønsted acids, moreover, that strong protonic acidity could not be generated in these samples by introducing sulfate ions. This result can be interpreted supposing that only on surface of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> are present large enough zirconium oxide domains, whereon disulfate species can be formed. The surface-bound disulfate species was considered to induce the strong acidity. Thus, we may say that the homogeneity on a molecular level is not a necessary requirement to generate Brønsted acidity by mixing two oxides; rather the homogeneity is to be optimized to get a more acidic system.

All the studied preparations were of the different surface area and carried acid sites different in nature, strength and concentration. We assumed that the number of the active catalytic sites is proportional with the ammonia adsorption of the sample. Relating the reaction rates and the amount of ammonia adsorption apparent turnover frequencies were determined to get a reasonable comparison of the activities. Results suggested that the catalysts having different acid strengths could be distinguished by their specific activity in the *n*-hexane isomerization, while, in this respect, the activity in the cyclopropane isomerization was not diagnostic.

Comparison between acid strengths of sulfated zirconium oxide and H-ZSM-5 was made by means of NH<sub>3</sub>-TPD, FT-IR and frequency-response (FR) spectroscopy. We have shown that ion-pair complexes comprising the conjugated base sites of the solid Brønsted acid and H-bonded [NH<sub>4</sub>·*n*NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> associations were formed. Smaller associations or NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions of higher acid strengths were obtained as NH<sub>3</sub> coverage decreased at higher temperatures. Desorption of NH<sub>3</sub> was accompanied by proton back-transfer from the cations to the sulfated zirconium oxide, indicating that the association contributed significantly to the energy stabilizing to the ion pair. In the NH<sub>3</sub>/H-ZSM-5 system, virtually all the protons remained localized in the associations or NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions up to 673 K. Thus, the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion – zeolite framework interaction stabilizes the ion pair more effectively than the interaction of the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion with the sulfated zirconium oxide. The deprotonation energy of the acid sites and also the stabilization (media) effect determine the efficiency of the acid, protonating a base,



i.e., the acid strength. Results suggest that deprotonation energy alone, or any spectroscopic parameter reflecting the strength of the O-H bond, is not sufficient for comparing the acidity of solids that are chemically and structurally as different as sulfated zirconium oxide and zeolite. In acid-base interactions, H-ZSM-5 exhibits stronger acidity than sulfated zirconia due to the better stabilization of the adsorbed base or the ion pair in the zeolite channels than on the surface of zirconium oxide.

The surface of sulfated zirconium oxide contains two kinds of Lewis acid sites of distinctly different acid strengths and Brønsted sites with a broad acid strength distribution. Only the strongest Brønsted acid sites of sulfated zirconium oxide were of acidity comparable to the acidity of the sites on H-ZSM-5.

We concluded that sulfated zirconia catalysts offer new opportunities for developing environmentally benign processes and for producing environmentally friendly fuels and chemicals. The sulfated forms of  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  and sulfate rich  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  can be considered as a potential acidic components of a bifunctional catalysts for low-temperature alkane isomerization.

## 8. Irodalomjegyzék

1. Holm, V. C. F., és Bailey, G. C., Az Amerikai Egyesült Államokban 3032599 számmal bejegyzett szabadalom, (1962).
2. Hino, M., Kobayashi, S., és Arata, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6439 (1979).
3. Hino, M., és Arata, K., *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, 851 (1980).
4. Gillespie, R., J., *Acc. Chem. Res.*, **1**, 202 (1968).
5. Oláh, G. A., Prakash, K. S., és Sommer, J., *Superacids*, John Wiley & Sons, New York, (1985).
6. Umansky, B., Engelhardt, J., és Hall, W. K., *J. Catal.*, **127**, 128 (1991).
7. Kustov, L. M., Kazansky, V. B., Figueras, F., és Tichit, D., *J. Catal.*, **150**, 143 (1994).
8. Adeeva, V., de Haan, J. W., Janchen, J., Lei, G. D., Schünemann, G., van de Ven, L. J. M., Sachtler, W. M. H., és van Santen, R. A., *J. Catal.*, **151**, 364 (1995).
9. Babou, F., Bigot, B., Coudurier, G., Sautet, P., és Védrine, J. C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **90**, 519 (1994).
10. Arata, K., *Adv. Catal.*, **37**, 165 (1990).
11. Yaluris, G., Larson, R. B., Kobe, J. M., Gonzalez, M., R., Fogash, K. B., és Dumesic, J.A., *J. Catal.*, **158**, 336 (1996).
12. Yamaguchi, T., *Appl. Catal.*, **61**, 1 (1990).
13. Jin, T., Yamaguchi, T., és Tanabe, K., *J. Phys. Chem.*, **90**, 4794 (1986).
14. Chen, F. R., Coudurier, G., Joly, J.-F., és Védrine, J. C., *J. Catal.*, **143**, 616 (1993).
15. Farcașiu, D., Ghenciu A., és Li, J. Q., *J. Catal.*, **158**, 116 (1996).
16. Salas, P., Montoya, J., Castaño, V. M., és Rodríguez R., *Mat. Res. Innovat.*, **3**, 205 (2000).
17. McCulloch, J. D., és Trueblood, K. N., *Acta Cryst.*, **12**, 507 (1959).
18. Perry, C. H., Liu, D. W. és Ingel, R. P., *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C184 (1985).
19. Parashar, V. K., Raman, V., és Bahl, O.P., *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1625 (1996).
20. Sohn, J. R., és Jang, H. J., *J. Mol. Catal.*, **64**, 349 (1991).
21. Miller, J. B., Rankin, S. E., és Ko, E. I., *J. Catal.*, **148**, 673 (1994).
22. Garvie, R. C., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1283 (1965).
23. Garvie, R. C., *J. Phys. Chem.*, **82**, 218 (1978).

24. Morterra, C., Cerrato, G., Pinna, F., Signoetto, M., és Strukul, G., *J. Catal.*, **149**, 181 (1994).
25. Babou, F., Coudurier, G., és Védrine, J. C., *J. Catal.*, **152**, 341 (1995).
26. Srinivasan, R., Keogh, R. A., Ghenciu, A., Fărcașiu, D., és Davis, B. H., *J. Catal.*, **158**, 502, (1996).
27. Paál, Z., Wild, U., Muhler, M., Manoli, J-M., Potvin, C., Buchholz, T., Sprenger, S., és Resofszki, G., *Appl. Catal. A*, **188**, 257 (1999).
28. Sohn, J. R., és Kim, H. W. J., *J. Mol. Catal.*, **52**, 361 (1989).
29. Bensitel, M., Saur, O., Lavalley, J. C., és Mabilon, G., *Mater. Chem. Phys.*, **17**, 249 (1987).
30. Bensitel, M., Saur, O., Lavalley, J. C., és Morrow, B. A., *Mater. Chem. Phys.*, **19**, 147 (1988).
31. Ward, D. A., és Ko, E. I., *J. Catal.*, **150**, 18 (1994).
32. Cheng, C-P., Iacobucci, P. A., és Walsh, E. N., Az Amerikai Egyesült Államokban 4619908 számmal bejegyzett szabadalom, (1986).
33. Stichert, W., Schüth, F., Kuba, S., és Knözinger, H., *J. Catal.*, **198**, 277 (2001).
34. Arata, K., Hino, M., és Yamagata, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 244 (1990).
35. Platero, E. E., Mentrut, M. P., Areán, C. O., és Zecchina, A., *J. Catal.*, **162**, 268 (1996).
36. Morterra, C., Cerrato, G., Emanuel, G., és Bolis, V. J., *J. Catal.*, **142**, 349 (1993).
37. Comelli, R. A., Vera, C. R., és Parera, J. M., *J. Catal.*, **151**, 96 (1995).
38. Ward, D. A., és Ko, E. I., *J. Catal.*, **157**, 321 (1995).
39. Agron, P., Fuller, E. L., és Holmes, H. F., *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 553 (1975).
40. Yamaguchi, T., Jin, T., és Tanabe, K., *J. Phys. Chem.*, **90**, 3148 (1986).
41. Saur, O., Bensitel, A. B. M., Lavalley, J. C., Tripp, C. P., és Morrow, B. A., *J. Catal.*, **99**, 104, (1986).
42. Morrow, B. A., Mc Farlane, R. A., Lion, M., és Lavalley, J. C., *J. Catal.*, **107**, 232, (1987).
43. Morterra, C., Cerrato, G., Pinna, F., és Signoetto, M., *J. Phys. Chem.*, **98**, 12373 (1994).
44. Clearfield, A., Serrette, G. P. D., és Khazy-Syed, A. H., *Catal. Today*, **20**, 295 (1994).
45. Riemer, T., Spielbauer, D., Hunger, M., Mekhemer, G. A. H., és Knözinger, H., *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, 1181 (1994).

46. Shimizu, K., Kounami, N., Wada, H., Shishido, T., és Hattori H., *Catal. Lett.*, **54**, 153 (1998).
47. Hughes, T. R., és White, H. M., *J. Phys. Chem.*, **71**, 2192 (1967).
48. Nascimento, P., Akrapoulou, C., Oszagyan, M., Coudurier, G., Travers, C., Joly, J. F., és Védrine, J. C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **75**, 1185 (1993).
49. Xu, B., és Sachtler, W. M. H., *J. Catal.*, **162**, 125 (1997).
50. Sassi, A., és Sommer, J., *Appl. Catal. A Gen.*, **188**, 155 (1999).
51. Adeeva, V., Lei, G. D., és Sachtler, W. M. H., *Catal. Lett.*, **33**, 135 (1995).
52. Coelho, M. A., Resasco, D. E., Sikabwe, D. E., és White, R. L., *Catal. Lett.*, **32**, 256 (1995).
53. Signoretto, M., Pinna, F., Strukul, G., Cerrato, G., és Morterra, C., *Catal. Lett.*, **36**, 129 (1996).
54. Song, X., Reddy, K. R., és Sayari, A., *J. Catal.*, **161**, 206 (1996).
55. Ghenciu, A., és Farcaşiu, D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 169 (1996).
56. Farcaşiu, D., *Catal. Lett.*, **71**, 95 (2001).
57. Davis, B. H., Keogh, R. A., és Srinivasan, R., *Catal. Today.*, **20**, 219 (1994).
58. Corma, A., *Chem. Rev.*, **95**, 559 (1995).
59. Song, X., és Sayari, A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **38** (3), 329 (1996).
60. Yadav, G. D., és Nair, J. J., *Mic. & Mesop. Mater.*, **33**, 1 (1999).
61. Anderson, B. G., Dang, Z., és Morrow, B. A., *J. Phys. Chem.*, **99**, 14444 (1995).
62. Tanabe, K., *Catalysis-Science and Technology*, Vol 2., Akademie Verlag, Berlin, 231 (1983).
63. Kung, H. H., *J. Solid State Chem.*, **52**, 191 (1984).
64. Anderson, J. A., Fergusson, C., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, R., *J. Catal.*, **192**, 344 (2000).
65. Lopez, T., Gomez, R., Ferrat, G., Dominguez, J. M., és Schifter, I., *Chem. Lett.*, 1941 (1992).
66. Courty, P. és Marcilly, C., *Preparation of Catalysts*, Elsevier, Amsterdam, 119 (1996).
67. Ingemar Odenbrand, C., Andersson, S., Andersson, L., Brandin, J., és Busca, G., *J. Catal.*, **125**, 541 (1990).
68. Miller, J. B., és Ko, E. I., *J. Catal.*, **153**, 194 (1995).

69. Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., és Babonneau, F., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 65 (1998).
70. Bosman, H. J. M., Kruissink, E. C., van der Spoel, J., és van den Brink, F., *J. Catal.*, **148**, 660 (1994).
71. Navio, J. A., Macias, M., Colón, G., és Sánchez-Soto, P. J., *Appl. Surf. Sci.*, **70/71**, 226 (1993).
72. Lopez, T., Navarrete, J., Gomez, R., Novaro, O., Figueras, F., és Armendariz, H., *Appl. Catal., A Gen.*, **125**, 217 (1995).
73. Makarov, A. D., Borekov, G. K., és Dzis'ko, V. A., *Kinet. Katal.*, **2**, 84 (1961).
74. Flemingen, E., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph 171, Am. Chem. Soc., Washington D. C. (1976).
75. Böhm, H. P., Knözinger, H., *Catalysis-Science and Technology*, Vol 4., Springer-Verlag, Berlin 39 (1983).
76. Dang, Z., Anderson, B. G., Amenomiya, Y., és Morrow, B. A., *J. Phys. Chem.*, **99**, 14473 (1995).
77. Moon, S-C., Fujino, M., Yamashita, H., és Anpo, M., *J. Phys. Chem., B* **101**, 369 (1997).
78. Bosman, H. J. M., Pijpers, A. P., és Jaspers, A. W. M. A., *J. Catal.*, **161**, 551 (1996).
79. Walther, K. L., Wokaun, A., Handy, B. E., és Baiker, A., *J. Non-Cryst. Solids*, **134**, 47 (1991).
80. Miller, J. B., és Ko, E. I., *Chem. Eng. J.*, **64**, 273 (1996).
81. Goldwasser, J., Engelhardt, J., és Hall, W. K., *J. Catal.*, **71**, 381 (1981).
82. Navio, J. A., Colón, G., Macías, M., Campelo, J. M., Romero, A. A., és Marinas, J. M., *J. Catal.*, **161**, 605 (1996).
83. Navio, J. A., Colón, G., Macías, M., Campelo, J. M., Romero, A. A., és Marinas, J. M., *J. Mol. Catal., A*, **135**, 155 (1998).
84. Ishida, T., Yamaguchi, T., és Tanabe, K., *Chem. Lett.*, 1869 (1988).
85. Anderson, B. G., Dang, Z., és Morrow, B. A., *J. Phys. Chem.*, **99**, 14444 (1995).
86. Lónyi, F., Valyon, J., Engelhardt, J., és Mizukami, F., *J. Catal.*, **160**, 279 (1996).
87. Lai, S. Y., Pan, W., és Ng, C. F., *Appl. Catal. B*, **24**, 207 (2000).
88. Tajima, M., Niwa, M., Fujii, Y., Koinuma, Y., Aizawa, R., Kushiya, S., Kobayashi, S., Mizuno, K., és Ohuchi, H., *Appl. Catal. B*, **12**, 263 (1997).

89. Weissman, J. G., Ko, E. I., és Kaytal, S., *Appl. Catal. A*, **94**, 45 (1993).
90. Lakshmi, J. L., Ihasz, N. J., és Miller, J. M., *J. Mol. Catal. A*, **165**, 199 (2001).
91. Yang, J., és Ferreira, J. M. F., *Mat. Res. Bull.*, **33**, 389 (1998).
92. Daturi, M., Cremona, A., Miella, F., Busca, G., és Vogna, E., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1079 (1998).
93. Lengyel, B., Proszt, J., és Szarvas, P., *Általános és szervetlen kémia*, Tankönyvkiadó, Budapest, 655 (1959).
94. Lónyi, F., és Valyon, J., *J. Therm. Anal.*, **46**, 211 (1996).
95. Tran, M. T., Gnep, N. S., Szabo, G., és Guisnet, M., *Appl. Catal. A*, **171**, 207 (1998).
96. Yasuda, Y., *Heterog. Chem. Rev.*, **1**, 103 (1994).
97. Bedilo, F., és Klabunde, K. J., *J. Catal.*, **176**, 448 (1998).
98. Yin, F., Blumenfeld, A. L., Gruver, V., és Fripiat, J. J., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1824 (1997).
99. Valyon, J., Onyestyák, Gy., és Rees, L. C., *Langmuir*, **16**, 1331 (2000).
100. Gerberich, H. R., Hightower, J. V., és Hall, W. K., *J. Catal.*, **8**, 391 (1967).
101. Hightower, J. V., és Hall, W. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 851 (1968).
102. Jacobs, P. A., *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, szerk: Delannay, F., Dekker, New York, 8. fejezet (1984).
103. Earl, W. L., Fritz, P. O., Gibson, A. A. V., és Lunsford, J. H., *J. Phys. Chem.*, **91**, 2091 (1987).
104. Zecchina, A., Marchese, L., Bordiga, S., Paze, C., és Gianotti, E., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10128 (1997).
105. Sauer, J., Ugliengo, P., Garrone, E., és Saunders, V. R., *Chem. Rev.*, **94**, 2095 (1994).
106. Kazansky, V. B., *Acc. Chem. Res.*, **24**, 379 (1991).
107. Datka, J., Boczar, M., és Rymarowicz, P., *J. Catal.*, **114**, 368 (1996).
108. Bartmess, J. E., és McIver, R. T., *Gas Phase Ion Chemistry*, szerk: Bowers, M. T., Academic, New York, 2. kötet, 11. fejezet (1979).
109. Chesnovsky, O., és Leutwyler, S., *J. Chem. Phys.*, **88**, 4127 (1988).
110. Teunissen, E. H., van Duijneveldt, F. B., és van Santen, R. A., *J. Phys. Chem.*, **96**, 366 (1992).

111. Kyrilidis, A., Cook, S. J., Chakraborty, A. K., Bell, A. T., és Theodoru, D. N., *J. Phys. Chem.*, **99**, 1505 (1995).
112. Brciz, A., Karpfen, A., Lischka, H., és Schuster, P., *Chem. Phys.*, **89**, 337 (1994).
113. Ault, B. S., és Pimentel, G. C., *J. Chem. Phys.*, **77**, 1649 (1973).
114. Ault, B. S., Steinbeck, E., és Pimentel, G. C., *J. Chem. Phys.*, **79**, 615 (1975).
115. Barnes, A. J., Beech, T. R., és Mielke, Z., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **80**, 455 (1984).
116. Barnes, A. J., Kuzniorski, J. N. S., és Mielke, Z., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **80**, 465 (1984).
117. Rabó, J. A., és Gajda, G. J., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **31**, 385 (1989-1990).
118. Brand, H. V., Curtiss, L. A., és Iton, L. E., *J. Phys. Chem.*, **96**, 7725 (1992).
119. Freude, D., Hunger, M., és Pfeifer, H., *Z. Phys. Chem. (Münich)*, **152**, 171 (1987).
120. Haw, J. F., Hall, M. B., Alvarado-Swaisgood, A. E., Munson, E. J., Lin, Z., Beck, L. W., és Howard, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7308 (1994).

## *Köszönetnyilvánítás*

Mindenek előtt köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Valyon Józsefnek, aki lehetővé tette, hogy ez a dolgozat megszülessen. Örök hálával tartozom neki azért a szemléletmódért, melyet együttműködésünk ideje alatt sikerült elsajátítanom tőle, és ami azóta is nagy segítségemre szolgál úgy a kémia, mint az élet egyéb területein felmerülő kérdések megoldásánál.

Köszönettel tartozom Dr. Engelhardt Józsefnek, Dr. Lónyi Ferencnek, Dr. Onyestyák Györgynek, Zsinka Lászlónénak és Korompay Lászlónénak, akik munkájukkal és tanácsaikkal rengeteg segítséget nyújtottak nekem.

Köszönet illeti a Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Kutatócsoportjának vezetőit és tagjait is, akik sokat segítettek, és nagy türelmet tanúsítottak a dolgozat megszületése során.